



Technische Universität München

Fakultät für Physik

Lehrstuhl für Technische Physik E19

Untersuchung von Verlustmechanismen in Vanadium-Flussbatterien

Holger Fink

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:		apl. Prof. Dr. Norbert Kaiser
Prüfer der Dissertation:	1.	Prof. Dr. Ulrich Stimming
	2.	Prof. Dr. Aliaksandr Bandarenka

Die Dissertation wurde am 22.02.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 25.07.2019 angenommen.

Für meine Familie.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von März 2009 bis Februar 2019, zunächst am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung in Garching (bis März 2014), dann in Heimarbeit. Wichtige Meilensteine dabei waren zwei Veröffentlichungen in 2015 und 2016 sowie das Verfassen dieser Arbeit bis Dezember 2017. Da ich dem Thema „Flussbatterien“ auch im weiteren Verlauf meines Berufslebens treu geblieben bin, war die fachliche Auseinandersetzung mit dieser Technologie stets aktuell. Schließlich verfasse ich nun die finale Version – es ist Februar 2019.

Mein herzlicher Dank gilt allen, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben!

Vielen Dank an Herrn Professor Ulrich Stimming: Sie haben mich als Doktorand aufgenommen, mir dieses spannende Thema „Redox Flow Batterien“ übergeben und großen Freiraum bei dessen Ausgestaltung gelassen. Vielen Dank für die Möglichkeit zur Promotion und für Ihre wissenschaftliche Anleitung.

Mein herzlicher Dank gilt dem Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung für die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten und besonders für die kooperative und herzliche Mitarbeiterschaft. Hier möchte ich mich besonders bei den Herren Dr. Andreas Hauer und Wolfgang Schölkopf für die Einführung in das operative Geschäft des Instituts, die übertragene Verantwortung und das damit verbundene Vertrauen bedanken, ebenso wie bei den vielen lieben Kollegen für die schöne Zeit beim Kaffeetrinken, Klettern, Schwimmen, Essen, Feiern ... und natürlich beim Arbeiten.

Dr. Matthias Rzepka: Vielen Dank für Deine Anleitung, Deine Unterstützung und Deinen Pragmatismus – ich konnte viel von Dir lernen. Dr. Gudrun Reichenauer und Dr. Matthias Wiener vom ZAE Würzburg: Vielen Dank für die freundschaftliche, professionelle und erfolgreiche wissenschaftliche Zusammenarbeit. Dr. Jochen Friedl: Vielen Dank für die freundschaftliche Zusammenarbeit und unser erfolgreiches, gemeinsames Veröffentlichungs-Projekt. Petra Dotzauer: Vielen Dank für die gute Zusammenarbeit und den fortlaufenden Austausch zum Thema „Flussbatterien“.

Weiterhin danke ich folgenden Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit in unterschiedlicher Weise beigetragen haben: Dr. Rainer Bussar, Dr. Rüdiger Schweiss (SGL Carbon), Dr. Markus Trampert und Dr. Adam Whitehead (Cellstrom), Thomas Beyer (GfE), Dr. Tomas Klicpera (Fumatech), Prof. Dr. Andreas Jossen, Prof. Dr. Hubert Gasteiger.

Großer Dank geht an folgende Einrichtungen an und um die TUM für „handfesten Input“: Fakultät für Physik Zentralwerkstatt (Manfred Pfaller) und Lehrstuhlwerkstatt E19 (Markus Hass); Fakultät für Maschinenbau Medizintechnik-Werkstatt (Uli Ebner); Glasbläserei Jürgen Höhn, Garching.

Schließlich gilt herzlichster Dank meiner Familie, insbesondere meiner Frau, Dr. Kathrin Fink, für ihre liebevolle Unterstützung bei diesem Unterfangen und anderen.

Kurzfassung / Abstract

Vanadium-Flussbatterien (Redox Flow Batterien) sind elektrochemische Energiespeicher, die sich aufgrund des kostengünstigen Aktivmaterials insbesondere zur Speicherung großer Energiemengen eignen. Kostentreiber ist bisher aufgrund der relativ geringen Leistungsdichte die Wandlereinheit. In dieser Arbeit wurden daher die maßgeblichen Verlustmechanismen im Wandler von Vanadium-Flussbatterien detailliert untersucht, um darauf aufbauend diese Systemkomponente optimieren zu können. Ziel war es, wirkungsvolle Hebel für eine deutliche Kostenreduktion (€/kW) zu identifizieren.

Im Zuge dieser Arbeit wurden dafür unterschiedliche Ansätze untersucht: Modifikation der Elektrodenstruktur, Aktivierung der Elektrodenoberfläche, Analyse von Stofftransportverlusten, Optimierung der Elektrodendicke sowie Minimierung der Shunt-Ströme.

Durch Modifikation der Standardelektrode in ein Komposit-Elektrodenmaterial mit deutlich vergrößerter Reaktionsoberfläche, aber nur geringfügig reduzierter Permeabilität, eröffnete sich ein vielversprechender Ansatz zur Steigerung der Leistungsdichte von (Vanadium-)Flussbatterien. Dies wird mit in dieser Arbeit bestimmten Materialeigenschaften und Leistungsdaten untermauert. Im weiteren Kontext werden Materialeigenschaften und deren Implikationen auf die Systemeigenschaften diskutiert.

Eine Aktivierung der Elektrodenoberfläche ändert neben der katalytischen Aktivität auch deren Benetzbarkeit. Zur systematischen Untersuchung dieses Effekts wurde die Kinetik beider Redoxreaktionen an nicht aktivierten sowie an aktivierten Graphitfilzelektroden bestimmt. Dabei konnten die leistungsrelevanten Effekte Katalyse und Benetzung separiert werden.

Die Modellierung des Batteriesystems in unterschiedlicher Detailtiefe zeigt weiteres Optimierungspotential. Insbesondere die Variation der Elektrodendicke im Einzelzellmodell stellt diese als Hebel zur Kostenreduktion heraus. Im Gesamtsystemmodell wird der Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung und Ladezustand abgebildet, die Elektrolytzusammensetzung als maßgebliche Systemeigenschaft definiert und daraus Alterungsfaktoren für Kapazität und Leistung abgeleitet.

Vollzellenexperimente zeigen die negative Elektrode als geschwindigkeitsbestimmend und die Verluste der untersuchten Vanadium-Flussbatterien als hauptsächlich durch ohmsche Anteile dominiert.

Insbesondere für große Zellstapel stellen Shunt-Ströme einen wesentlichen Verlustmechanismus dar. Zur quantitativen Analyse wurde ein mathematisches Modell mit veränderbarer Zahl seriell verschalteter Einzelzellen erstellt und mit umfangreichen experimentellen Messungen verglichen. Dies erlaubt, gezielt die Geometrie der Medienverteilung in großen Zellstapeln zu optimieren.

Vanadium flow batteries (redox flow batteries) are electrochemical energy storage systems which are particularly suitable for storing large amounts of energy due to their low-cost active material. Cost driver is the converter unit due to the relatively low power density. In this thesis, the relevant loss mechanisms in the converter of vanadium flow batteries were investigated in detail in order to optimize this system component. The aim was to identify effective levers for a significant cost reduction (€/kW).

In the course of this work different approaches were investigated: Modification of the electrode structure, activation of the electrode surface, analysis of mass transport losses, optimization of the electrode thickness and minimization of shunt currents.

By modifying the standard electrode into a composite electrode material with a significantly enlarged reaction surface area but only slightly reduced permeability, a promising approach for increasing the power density of (vanadium) flow batteries was opened. This is supported by material properties and performance data determined in this work. In the broader context, material properties and their implications for system properties are discussed.

An activation of the electrode surface changes not only the catalytic activity but also its wettability. In order to systematically investigate this effect, the kinetics of both redox reactions on non-activated and activated graphite felt electrodes were determined. The performance-relevant effects of catalysis and wetting were separated.

The modelling of the battery system in different levels of detail shows further optimization potential. In particular, the variation of the electrode thickness in the single cell model highlights this as a lever for cost reduction. In the overall system model, the relationship between open circuit voltage and state of charge is depicted, the electrolyte composition is defined as a decisive system property and ageing factors for capacity and power are derived from this.

Full cell experiments show the negative electrode as rate determining and the losses of the investigated vanadium flow batteries as mainly dominated by ohmic components.

Especially for large cell stacks shunt currents represent an essential loss mechanism. For quantitative analysis, a mathematical model with a variable number of serially connected single cells was created and compared with extensive experimental measurements. This allows to optimize the geometry of the media distribution in large stacks.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung / Abstract	V
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Tabellenverzeichnis.....	XV
Abkürzungsverzeichnis.....	XVII
1 Einleitung.....	1
2 Flussbatterien als stationäre Energiespeicher	3
3 Aufbau und Funktionsweise einer Flussbatterie	5
3.1 Einzelzelle	5
3.1.1 Aufbau und Funktion.....	5
3.1.2 Beschaffenheit der dreidimensionalen Elektrode als Reaktionsraum	8
3.1.3 Makroskopischer Stofftransport	8
3.1.4 Mikroskopischer Stofftransport	10
3.1.5 Redoxreaktionen der Vanadium-Flussbatterie	11
3.1.6 Ladungstransport	13
3.2 Stack und System.....	14
4 Material und Methoden	16
4.1 Elektrodenmaterial.....	16
4.1.1 Stand der Technik.....	16
4.1.3 Neuer Ansatz mit Kompositelektroden	23
4.1.4 Eigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien	25
4.2 Bestimmung von Materialeigenschaften	27
4.2.1 Bestimmung von Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit des Vanadium-Elektrolyten..	27
4.2.2 Bestimmung von Permeabilitäten der Elektrodenmaterialien	28
4.2.3 Bestimmung von elektrischen Leitfähigkeiten der Kohlenstoffmaterialien.....	30
4.3 Bestimmung des Ladezustandes	31
4.3.1 Herleitung der Bestimmungsgleichung	33
4.3.2 Auswirkung von Nebenreaktionen.....	35
4.3.3 Zusammensetzung eines technischen Vanadium-Elektrolyten.....	38
4.4 Halbzellenuntersuchungen.....	39
4.5 Vollzellenuntersuchungen.....	42

4.6	Wirkungsgrade	48
4.7	Mini-Stack und Modell zur Untersuchung von Shunt-Strömen	49
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Materialeigenschaften von Batteriekomponenten.....	52
5.1.1	Dichte und Viskosität des Vanadium-Elektrolyten	52
5.1.2	Permeabilitäten der Elektrodenmaterialien	55
5.1.3	Elektrische Leitfähigkeit des Vanadium-Elektrolyten.....	57
5.1.4	Elektrische Leitfähigkeiten der Kohlenstoffelektroden.....	58
5.2	Reaktionsverluste	60
5.2.1	Abschätzung der Reaktionskonstanten der beiden Vanadium-Redoxreaktionen	60
5.2.2	Überlegungen zur Interpretation der Form der Strom-Spannungs-Kurve	65
5.3	Mikroskopische Stofftransportverluste.....	68
5.3.1	Verluste durch Reaktantentransfer an die Elektrodenoberfläche	68
5.3.2	Verluste durch Reaktantenabreicherung beim Zelldurchlauf (Ladungseffekt).....	72
5.4	Verluste durch Ladungstransport.....	74
5.5	Auswirkungen von Lade- und Gesundheitszustand des Vanadium-Elektrolyten.....	81
5.5.1	Elektrolytzusammensetzung und Ladezustandsbestimmungsgleichung	81
5.5.2	Auswirkung des Gesundheitszustandes auf die Kapazität	84
5.5.3	Auswirkung des Gesundheitszustandes auf die Leistungsfähigkeit	87
5.6	Untersuchung der Verluste einer Vollzelle.....	90
5.6.1	Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Elektroden	91
5.6.2	Halbzellenaufgelöste und volumenstromabhängige Spannungsauslenkung.....	93
5.6.3	Untersuchung von Lade- und Entladezyklen	95
5.7	Makroskopische Stofftransportverluste.....	99
5.8	Verluste durch Shunt-Ströme.....	102
6	Zusammenfassende Diskussion.....	106
7	Ausblick.....	115
8	Literaturverzeichnis.....	116
Anhang	125

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3-1: Schemazeichnung der Komponenten einer Flussbatterie zelle bestehend aus I: Membran (Separator); II: Elektrode; III: Bipolarelement; jeweils mit den korrespondierenden Dicken d und der Länge l 6
- Abbildung 3-2: Funktionen der Flussbatterie zelle im Auge des externen Betrachters. Volumenströme ($dV_{a,k}/dt$) für Anolyt und Katholyt sowie elektrischer Strom ($I=dQ/dt$; Q : Ladung, t : Zeit) (hier: technische Stromflussrichtung beim Entladen). 7
- Abbildung 3-3: Schemazeichnung eines Zellausschnittes zur Definition einzelner Kenngrößen der Elektrode: Volumen V , Masse m und Dichte ρ ; massen- S_m bzw. volumenspezifische Oberfläche S_v ; Reaktionsoberfläche A_R und geometrischer Oberfläche A_{geo} ; Elektrodendicke d_{II} 8
- Abbildung 3-4: Darstellung wichtiger Größen für die Durchströmung einer Einzelzelle: Drücke p und Fließgeschwindigkeit v ; Permeabilität K und Porosität ϵ der Elektroden; Elektrodenraumvolumen von durchflossener Länge l mal angeströmter Querschnitt A_Q (Dicke d_{II} mal Breite b); Viskosität des Speichermediums η (a : Anolyt, k : Katholyt). 9
- Abbildung 3-5: Darstellung von Geschwindigkeits- (v) und Konzentrationsverteilung (c) vor einem Punkt der Oberfläche einer Faser des Elektrodenfilzes innerhalb der Batterie zelle [19]. Das Subskript ∞ bezeichnet die jeweiligen Werte im Volumen hinreichend weit von der Oberfläche entfernt. Definition der Dicken von Nernstscher Diffusionsschicht δ_N sowie Prandtl'schen Grenzschicht δ_P 11
- Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Widerstandsverbundes auf dem Weg des Stromes (gelber Pfeil) durch eine Halbzelle. S steht hier für die feste Phase, R für die Reaktion und L für die flüssige Phase (inkl. Membran). I: Membran; II: Elektrode; III: Bipolarelement; IV: Stromabnehmer. 14
- Abbildung 3-7: Schemazeichnung eines beispielhaften Zellstapels (Stack) mit sieben Zellen (links) und Darstellung der Komponenten eines vollständigen Flussbatteriesystems (rechts). 15
- Abbildung 4-1: Zustände der Kohlenstoffoberfläche nach [72]: (A) polierte GC-Oberfläche, (B) von Monolagen-Adsorbat bedeckte GC-Oberfläche und (C) sauerstofffreie GC-Oberfläche. (GC: Glaskohlenstoff). 21
- Abbildung 4-2: Darstellung des qualitativen Zusammenhangs zwischen Reaktionskonstante und Oberflächenbeschaffenheit der $V(V)/V(IV)$ - (a) sowie der $V(III)/V(II)$ -Redoxreaktion (b). Die Dicke der Pfeile indiziert die Höhe der Reaktionsrate [4]. 22
- Abbildung 4-3: Schema der Synthese des reinen Xerogel-Materials (hier ohne Matrixmaterial gezeigt) [74]. 24

- Abbildung 4-4: Schematische Skizze eines Kohlenstoff-Xerogels. Links: Dreidimensional vernetzte sphärische Primärpartikel mit dazwischen liegenden Meso- oder Makroporen. Rechts: Primärpartikel bestehend aus graphitischen Mikrokristalliten und dazwischen liegenden Mikroporen [74]. 24
- Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen eines unbeschichteten und eines mit Xerogel beschichteten GFD-Filzes [73]. 27
- Abbildung 4-6: Versuche zur Permeabilitätsbestimmung: (a) mit Dosierpumpe als Pumpe inkl. „Volumenstromsensor“, Temperatur- und Drucksensoren; (b) manuell mit Stoppuhr und Messzylinder. 29
- Abbildung 4-7: Darstellung der Leitfähigkeitsmessapparatur (links) und eines beispielhaften, qualitativen Potentialverlaufs (rechts). Die Potentiale der Spannungskontakte (schmal) weichen von denen der Stromkontakte (breit) ab. 31
- Abbildung 4-8: Gegenüberstellung von Potentialverlauf und Elektrolytzusammensetzung (Konzentrationen c_{Vi} der einzelnen Vanadium-Ionen mit $i=\{2, 3, 4, 5\}$) in Anolyt (A) und Katholyt (K) bei v_{er} : 0,5 (a) und 0,6 (b). c_V bezeichnet die totale Vanadiumkonzentration im Vanadiumelektrolyten. 37
- Abbildung 4-9: Skizze der einzelnen Präparationsschritte der Elektrodenproben [4]. Die Proben werden ausgestanzt, ausgeblasen, infiltriert, mit einer Bleistiftmine kontaktiert und dann ins Halbzellenexperiment eingebracht. WE, CE und RE: Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. 40
- Abbildung 4-10: Ergebnisansichten aus EC-Lab: Darstellung von Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts) einer Impedanzmessung an einem unbehandelten GFD-Filzstück (\varnothing 6 mm) in Katholytlösung (50 mM V(IV) / 50 mM V(IV), 2 M Schwefelsäure). Zusätzlich ist links das Ersatzschaltbild gezeigt, nach welchem die Daten gefittet wurden. 41
- Abbildung 4-11: Abbildung der Testbatterie und ihres Funktionsschemas für die Vollzellenuntersuchungen. (1): Testzelle, Druck- (p) und Temperatursensoren (ϑ), Anschlussmöglichkeit für Referenzelektrode (RE); (2): OCV-Zelle; (3): Fluidsystem mit Dosierpumpe; (4): Tankflaschen mit Ar-Begasung und Temperatursensor; das Funktionsschema zeigt nur eine Halbzellenseite. 43
- Abbildung 4-12: Explosionsmodell und Darstellung der Komponenten der Einzelzelle (links). Foto einiger VFBXF-Elektroden (Zuschnitte für die Einzelzelle) mit einer Kantenlänge von ca. 50 mm (rechts). 44
- Abbildung 4-13: Foto des Mini-Stacks im Vollzellenteststand (links) und Skizze des dazugehörigen Ersatzschaltbildes (rechts) [5]. Abkürzungen: U, I und R: entsprechende elektrischen Größen; P: Primärkanal; S: Sekundärkanal; A: Anolyt; C: Katholyt; Z: Zelle. 50

Abbildung 5-1: Dichte von Anolyt (A) und Katholyt (K) eines technischen Vanadium-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur und Ladezustand (SOC).....	53
Abbildung 5-2: Dynamische Viskosität von Anolyt (A) und Katholyt (K) eines technischen Vanadium-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur und Ladezustand (SOC).	54
Abbildung 5-3: Permeabilitäten verschiedener Elektrodenmaterialien (<i>ex situ</i> bestimmt). Die roten Balken geben die Kompressionsrate (Kompression um...) der Probe während der Messung an. Hier wurden GFD-Proben der Charge 1 vermessen.	56
Abbildung 5-4: Staudruckkennlinie über GFD-Elektroden einer Einzelzelle; Ableitung der Permeabilitäten (<i>in situ</i> bestimmt, in Darcy) unter Berücksichtigung der jeweiligen Viskositäten.	56
Abbildung 5-5: Elektrische Leitfähigkeiten von Anolyt und Katholyt als Funktion des Ladezustandes (SOC) bei (23 ± 2) °C mit ihren jeweiligen Ausgleichsgeraden und Mittelwerten bei SOC 50 %.....	58
Abbildung 5-6: Korrekturfaktoren für den Leitfähigkeitsrohwert (σ) als Funktion der Probendicke unter Berücksichtigung der Dimensionen sowie der Fertigungsgenauigkeit der Messapparatur (Toleranzfeld der Isolationsdicke zwischen Strom- und Spannungskontakt von 0,25 bis 1,00 mm).	59
Abbildung 5-18: Reaktionskonstanten bzw. Elektronentransferkonstanten k_0 an verschiedenen porösen Elektroden. Die Elektroden wurden in die Kategorien oxidiert, unbehandelt und reduziert eingeteilt. (a) V(V)/V(IV)-Reaktion. (b) V(III)/V(II)-Reaktion. Aus Friedl und Stimming [109].	61
Abbildung 5-19: Inverser Ladungsdurchtrittswiderstand ($1/R_{ct}$) als Funktion der Probenmasse für unbehandelte (links) und aktivierte (rechts) Graphitfilzelektroden (GFD und GFA); schwarze Linien sind die jeweiligen Regressionsgeraden.	62
Abbildung 5-20: Strom-Spannungskurve einer VFB-Elektrode (GFD aktiviert) mit in dieser Arbeit ermittelten Werten für k_m und k_0 bei SOC 50 %. Die gestrichelten Kurven stellen dabei die Butler-Volmer-Gleichung bei unveränderter Oberflächenkonzentration (c_s) dar (c_0 : Konzentration im Volumen).....	66
Abbildung 5-21: Sensibilitätsanalyse der Strom-Spannungs-Kurven für maximale (oben; $k_m = 10^{-5}$ m/s und $k_0 = 10^{-5}$ m/s) und minimale (unten, $k_m = 10^{-6}$ m/s und $k_0 = 10^{-9}$ m/s) Werte für Stofftransport- k_m und Reaktionskonstante k_0 . Die gestrichelten Kurven stellen dabei die Butler-Volmer-Gleichung bei unveränderter Oberflächenkonzentration (c_s) dar (c_0 : Konzentration im Volumen). Die Graphen rechts sind jeweils Vergrößerungen um den Koordinatenursprung.	67

- Abbildung 5-16: Visualisierung des Ladungseffektes als Spannungsdifferenz ΔU_{LE} , welche auf die SOC- bzw. OCV-Änderung des Elektrolyts beim Durchlauf durch die Zelle der Länge l zurückzuführen ist (in linearer Näherung). OCV: Leerlaufspannung. 73
- Abbildung 5-17: Spannungsauslenkung mit und ohne Ladungseffekt an einer aktivierten GFD-Elektrode bei SOC 50 % als Funktion des spezifischen Volumenstroms (λ : jeweiliges Stöchiometrieverhältnis). 74
- Abbildung 5-22: (a) Ersatzschaltbild für Widerstandsmodell (Darstellung einer Halbzelle): (I) Membran; (II) Elektrode; (III) Bipolarelement; (IV) Stromabnehmer (mit ihren jeweiligen Ersatzwiderständen; Erläuterung siehe Text). (b) Erweiterung um Doppelschichtkapazität C_{dl} für Impedanz-Berechnung. 75
- Abbildung 5-23: Ergebnisse aus der Berechnung des Widerstandsmodells der Einzelzelle (rot: positive Elektrode; blau: negative Elektrode; hell: flüssige Phase; dunkel: feste Phase). Die Skala der Abszisse von Null bis 100 steht für den Abstand vom Bipolarelement von Null bis 3,9 mm. 79
- Abbildung 5-24: Ergebnisse aus der frequenzabhängigen Berechnung des Widerstandsmodells der Einzelzelle (Impedanzspektrum in Bode- und Nyquist-Darstellung). 80
- Abbildung 5-7: Zusammensetzung von Anolyt und Katholyt: Konzentrationen der einzelnen Vanadium-Spezies sowie der H^+ -Ionen. Für den Fall $ver=0,6$ kann nicht die volle Kapazität ausgenutzt werden. Das zwingende Ende eines Ladevorgangs ist bei $c(V(V))=1,6$ M erreicht. 82
- Abbildung 5-8: (Links) Leerlaufspannung (OCV) im Idealfall (technischer Elektrolyt, 25 °C, $SOHc=1$) sowie unter Variation der Anfangsprotonenkonzentration cH_0 (1 M ... 5 M) und der Temperatur T (bzw. ϑ : 5 °C ... 40 °C). (Rechts) SOC-Abweichung in Abhängigkeit der Messgenauigkeit der Leerlaufspannung. SOC: Ladezustand. 83
- Abbildung 5-9: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten OCV(SOC)-Kurve mit der Literatur [79, 79, 80, 106, 107]. Die Kurven wurden entweder mit den Bestimmungsgleichungen der Quellen für die Zusammensetzung eines technischen Elektrolyten berechnet (Heintz, Sukkar, Knehr) oder direkt von einem solchen bestimmt (Schreiber). SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung. 84
- Abbildung 5-10: (Links) Darstellung des Verlaufes der Leerlaufspannung (OCV) für einen kompletten Ladevorgang (Beispiel $ver=0,6$) und Bezeichnung der jeweiligen Bereiche. Abszisse: Ladezustand (SOC) oder transferierter Ladungsanteil Q/Q_{100} . (Rechts) Zusammenhang zwischen ver und Gesundheitszustand $SOHc$ als den Anteil der noch nutzbaren Kapazität. 85

Abbildung 5-11: Konditionierung mit Laden bis SOC 90 % sowie Entladen auf SOC 1 %; im Potentialsprungbereich ist eine deutliche Schulter ausgebildet. SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.	86
Abbildung 5-12: Konditionierung nach Präparation mit Laden bis SOC 90 % sowie Entladen auf SOC 1 %; die Schulter im Potentialsprungbereich ist nahezu verschwunden. SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.	87
Abbildung 5-13: (Links) Korrekturfaktoren für die Austauschstromdichten der Redoxreaktionen der jeweiligen Elektroden als Funktion des Ladezustandes (SOC). (Rechts) Korrekturfaktoren für den gesamten Aktivierungsanteil beider Batteriereaktionen für die Fälle: gleiche Aktivierungsanteile sowie Akt. Anode = 4*Akt. Kathode. ckorr(SOHC=1) (in grün) bezeichnet die notwendige Korrektur der Aktivierungsanteile für einen idealen VEL in Folge ihrer Konzentrationsabhängigkeit ausgehend von ihrem Wert bei SOC 50 %.....	89
Abbildung 5-25: UI-Kennlinie und abgeleitete Zellwiderstände der untersuchten Proben bei SOC 50 % und 3,2 ml/(min·cm ²).....	91
Abbildung 5-26: Zellwiderstände (R _z) der drei untersuchten Elektroden in der Vollzelle als Funktion des spezifischen Volumenstromes.	94
Abbildung 5-27: Spannungsauslenkungen der drei untersuchten Elektroden für die verschiedenen Messstellen (siehe Skizze im jeweiligen Graphen) beim Laden (L) bzw. Entladen (EL, gestrichelte Linien) für eine Stromdichte von ± 80 mA/cm ² bei unterschiedlichen spezifischen Volumenströmen. Erläuterungen siehe Text.	94
Abbildung 5-28: Aufteilung der Verluste für die Elektroden GFD-akt und VFBXF-akt, welche aus halbzellenaufgelöster UI-Kennlinie bestimmt wurden. Hier gezeigt für zwei verschiedene Volumenströme sowie jeweils den Lade- und Entladevorgang bei ± 80 mA/cm ² und SOC 50 % (jeweils normiert auf 100 %).	95
Abbildung 5-29: Spannungsverlauf bei Zyklentests für die Elektroden GFD-akt (oben) und VFBXF-akt (unten). Blau: Zellspannung; Grün: OCV.....	97
Abbildung 5-30: Verlauf der Zellwiderstände von den Elektroden GFD-akt (links) und VFBXF-akt (Mitte) als Funktion des Ladezustandes beim Ladevorgang sowie beim Entladevorgang (rechts); Darstellung der Fit-Funktionen mit den dazugehörigen Parametern R1 und R2.	98
Abbildung 5-14: Resultierende Staudrücke (p) als Funktion der durchströmten Elektrodenlänge (l) für beispielhafte Permeabilitäten und spezifische Volumenströme. GFD-Elektrode mit 118 Darcy; Xerogel-beschichtete GFD-Elektrode mit 92 Darcy.	101

- Abbildung 5-15: Resultierende Pumpverluste (Pumpenwirkungsgrad 1) als Funktion der durchströmten Elektrodenlänge (l) für zwei untersuchte Elektroden in einem möglichen Betriebszustand: (schwarz) GFD-Elektrode mit 118 Darcy; (rot) Xerogelbeschichtete GFD-Elektrode mit 92 Darcy..... 101
- Abbildung 5-31: Links oben: Schemazeichnung der Shunt-Ströme in den Zellen (Z), einem Sekundärkanal (S) und einem Primärkanal (P); gezeigt für einen 5-Zeller. Der Stack ist galvanisch getrennt; in Gelb ist der mögliche Entladestrom angedeutet. Die roten Pfeile verweisen auf die jeweiligen Potentialverteilungen und Ströme für einen beispielhaften 40-Zeller. Unten links ist die Potentialverteilung in diesem 40-Zeller gezeigt..... 103
- Abbildung 5-32: Messungen am Mini-Stack mit fünf Zellen. Oben: Selbstentladung durch Shunt-Ströme (Pumpen aus); Unten: Ladungshaltung zunächst mit geschlossenen, dann mit geöffneten Sekundärkanälen (Pumpen aus) [5]. Die Peaks sind kurze stromlose Messintervalle und ohne Bedeutung. OCV: Leerlaufspannung..... 104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Eigenschaften und Kenngrößen für Elektroden für Vanadium-Flussbatterien	17
Tabelle 4-2: Materialeigenschaften der untersuchten Filzelektroden (vgl. [75]).	26
Tabelle 4-3: Materialeigenschaften der untersuchten Xerogel-Elektroden (Proben für Vorversuche wurden nicht näher untersucht bzw. lagen in anderer Form vor).	26
Tabelle 4-4: Übersicht Kohlenstoffhaltige Wirkmaterialien einer Flussbatterie.....	30
Tabelle 4-5: Ideale Zusammensetzung des Vanadium-Elektrolyten zu bestimmten Ladezuständen (SOC).	33
Tabelle 4-6: Übersicht über mögliche Nebenreaktionen in einer VFB.....	38
Tabelle 4-7: Steckbrief für Versuchsparameter der Vollzellenuntersuchungen.	45
Tabelle 4-8: Daten der in der Vollzelle untersuchten Elektrodenproben.	47
Tabelle 5-1: Übersicht über die Verlustmechanismen einer Flussbatterie, den dazugehörigen Einflussgrößen sowie den in dieser Arbeit verwendeten Literaturquellen.	51
Tabelle 5-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dichtemessungen des Vanadium-Elektrolyten (VEL). Die Abweichungen berücksichtigen die Temperatur- und ladezustandsbedingten Änderungen im untersuchten Messbereich.....	54
Tabelle 5-3: Viskositätswerte für Anolyt und Katholyt bei 20 und 25 °C. Die Angaben beziehen sich auf den Wert bei SOC 50 %; die Änderungen beziehen sich auf deren SOC-Abhängigkeit bei der jeweiligen Temperatur.	55
Tabelle 5-4: Elektrische Leitfähigkeiten (LF) von Anolyt und Katholyt: Bestimmungsgleichungen und Werte bei SOC 50 % aus Ergebnissen von Abbildung 5-5.....	58
Tabelle 5-5: Ergebnisse der Bestimmungen von Leitfähigkeit und Flächenwiderstand für die Elektrodenproben GFA, GFD und VFBXF (z-Richtung, <i>through plane</i>).	60
Tabelle 5-10: Linker Teil: Zusammenfassung der Ergebnisse der Halbzellencharakterisierung der Elektrodenmaterialien GFD und GFA, unbehandelt (unbeh) und aktiviert (akt). Eine Aktivierung erhöht alle gezeigten Kenngrößen der V(III)/V(II)-Reaktion; bei der V(V)/V(IV)-Reaktion wird durch die Aktivierung jedoch nur die Doppelschichtkapazität erhöht, $(R_{ct} C_d)^{-1}$ wird hingegen verringert. Rechter Teil: Abschätzung der Reaktionskonstanten k_0 und der Durchtrittswiderstände $R_{ct,m}^{tech}$ für eine Batteriezelle mit VEL in technischer Konzentration.	63
Tabelle 5-7: Diffusionskoeffizienten der Vanadiumionen bei ca. 20 °C und SOC 50 %.....	71
Tabelle 5-8: Diffusionskoeffizienten für V(IV) im VEL unterschiedlicher Zusammensetzung (Wen <i>et al.</i> [35]).....	71
Tabelle 5-9: Gemäß Gleichung (5-19) berechnete Werte für k_m	72

Tabelle 5-11: Modelleingangsgrößen für Widerstände der festen Phase sowie der Membran, Herleitung der Widerstände für die flüssige Phase, Durchtrittswiderstände und Doppelschichtkapazität. Die flächenspezifischen Werte sind gültig für 1 cm ² Wirkfläche und eine Elektrodendicke von 4,6 mm. Eine geringere Elektrodendicke im Einbauzustand wird im Modell automatisch berücksichtigt. (Erläuterungen siehe Text).	77
Tabelle 5-6: Genutzter SOC-Bereich bei festen OCV-Regelgrenzen für den Batteriebetrieb in Abhängigkeit von <i>ver.</i> SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.	86
Tabelle 5-12: Ergebnisübersicht der drei untersuchten Elektrodenproben (Mittelwerte aus mehreren Messungen). $R_{s_Ω}$ bezeichnet den ohmschen Widerstand einer trockenen, ohne Membran aufgebauten Zelle; HFR bezeichnet den Hochfrequenzwiderstand und R_z den Zellwiderstand einer Vollzelle mit dem jeweiligen Elektrodenmaterial bei Ladezustand 50 % bzw. spezifischem Volumenstrom von 3,2 mL/(min·cm ²).	92
Tabelle 5-13: Aufgeschlüsselte Zykleneffizienzen für die Elektroden GFD-akt und VFBXF-akt. η_c : Coulomb-Effizienz; η_E : Energieeffizienz; η_V : Spannungseffizienz.	97
Tabelle 5-14: Zusammenhang zwischen Größe der Wirkfläche und Coulomb-Effizienz eines Beispiels-Stacks.	105
Tabelle 7-1: Literaturwerte für k_0 der Vanadium-Redoxreaktionen.	127

Abkürzungsverzeichnis

Arabisch		<i>D</i>	Diffusionskonstante
+	Index für positive Halbzelle	d_I	Dicke der Membran
-	Index für negative Halbzelle	d_{II}	Dicke der Elektrode
0	Index für Ausgangswert, Volumenwert	d_{III}	Dicke des Bipolarelements
		d_{dl}	Dicke der Doppelschicht
A		E	
a, A	Anode, Anolyt, negative Elektrode	<i>E</i>	Elektrisches Feld
<i>a</i>	Aktivität	EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
A_{geo}	Geometrische Elektrodenfläche	F	
akt	Zeigt an, dass Probe aktiviert wurde	<i>F</i>	Faradaykonstante
<i>aq</i>	Index für in Wasser gelöste Substanz	<i>f</i>	$R \cdot T / (n \cdot F)$
A_Q	Angeströmter Querschnitt	G	
A_R	Reaktionsfläche	<i>g</i>	Index für gasförmige Substanz
B		GFA	Probenabkürzung für Viskose- basiertes Graphitfilz
<i>b</i>	Elektrodenbreite	GFD	Probenabkürzung für Polyacrylnitril-basiertes Graphitfilz
BET	Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen	H	
C		HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion
<i>c</i>	Konzentration	HFR	Hochfrequenzwiderstand
C	Katalysator	HZ	Superskript für Halbzelle
<i>cH0</i>	Anfangsprotonenkonzentration	I	
C_{dl}	Doppelschichtkapazität	<i>i</i>	Index für nähere Beschreibung
$C_{dl,A_{geo}}$	Auf geometrische Fläche bezogene Doppelschichtkapazität	<i>I</i>	Strom
$C_{korr,i}$	Korrekturfaktor für jeweilige Austauschstromdichte	I_L	Diffusionsgrenzstrom
c_V	Gesamtvanadiumkonzentration	Im	Imaginärteil
D		J	
<i>d</i>	Dicke	<i>j</i>	Stromdichte
		<i>J</i>	Stoffstrom
		j_0	Austauschstromdichte
		j_L	Diffusionsgrenzstromdichte

K			Primärkanäle
k, K	Kathode, Katholyt, positive Elektrode	P_{Pump}	Pumpleistung
		PE	Polyethylen
K	Permeabilität der Elektrode	PP	Polypropylen
k_0	Reaktionskonstante, Elektronentransferkonstante	PTFE	Polytetrafluorethylen
		PVC	Polyvinylchlorid
k_1	Konstante 1 für Stofftransportkonstante	Q	
		Q	Ladung
k_2	Konstante 2 für Stofftransportkonstante	\dot{Q}	Strom, Ladungsänderung
		Q_{100}	Idealerweise maximal transferierbare Ladung
k_m	Stofftransportkonstante	$Q_{Schulter}$	Zwischen unteren Potentialsprüngen transferierte Ladung
L			
l	Länge, Durchflusslänge		
L	Index für den Wert in flüssiger Phase		
LF	Leitfähigkeit	R	
M		R	Je nach Kontext: Allgemeine Gaskonstante, Resorcin, Widerstand
m	Masse		
M	Je nach Kontext: Einheit mol/L, Masseverhältnis, Index für Membran	R_{\square}	Flächenwiderstand
		$R_{1,2}$	Parameter für Zellwiderstandsgleichung
N		R_{cbk}	Ersatzwiderstand für Stromabnehmer, Bipolarelement und die dazugehörigen Kontaktwiderstände
n	Je nach Kontext: Zähler für transferierte Elektronen, Oxidationsstufe, Zellenzahl		
N117	Nafion-Membranbezeichnung	R_{ct}	Durchtrittswiderstand
NHE	Normalwasserstoffelektrode	R_{ct}^{AR}	Durchtrittswiderstand in Bezug auf die Reaktionsoberfläche
O			
OCV	Leerlaufspannung	$R_{ct,A_{geo}}$	Auf geometrische Fläche bezogener Durchtrittswiderstand
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion		
Ox	Index für oxidierte Spezies	$R_{ct,m}$	Massespezifischer Durchtrittswiderstand
\overline{OZ}	Mittlere Oxidationszahl		
P		$R_{ct,m}^{tech}$	Durchtrittswiderstand für eine Batteriezelle mit Vanadium-Elektrolyt in technischer
p	Druck		
P	Je nach Kontext: Leistung,		

	Konzentration.	\dot{V}_{spez}	Flächenspezifischer Volumenstrom
RE	Referenzelektrode	VZ	Superskript für Vollzelle
Re	Reynolds-Zahl	Z	
Re	Realteil	z	Ladungszahl
Red	Index für reduzierte Spezies	Z	Je nach Kontext: Imaginäre Zahl,
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop		Impedanz, Index für Zelle
R_H	Hydraulischer Widerstand	ZAE	(Bayerisches) Zentrum für
R_Z	Zellwiderstand		Angewandte Energieforschung
S			
S	Je nach Kontext: Index für Wert an der Oberfläche, oder für den Wert in fester Phase, Sekundärkanäle	Griechisch	
Sh	Sherwood-Zahl	α	Durchtrittsfaktor
SOC	Ladezustand	δ_N	Nernstsche Diffusionsschichtdicke
SOH_C	Gesundheitszustand der Kapazität	δ_{Pr}	Prandtlsche Grenzschichtdicke
SOH_P	Gesundheitszustand der Leistung	ϵ	Porosität der Elektrode
S_m	Massenspezifische Oberfläche	ϵ_0	Permittivität des Vakuums
S_V	Volumenspezifische Oberfläche	ϵ_r	Stoffabhängige, relative Permittivität
T		η	Je nach Kontext: dynamische Viskosität, Überspannung, Effizienz
t	Zeit	η_C	Coulomb-Effizienz
T	Absolute Temperatur (Kelvin)	η_{Diff}	Diffusionsüberspannung
U		η_E	Energieeffizienz
U	Spannung	η_{konz}	Konzentrationsüberspannung
UI	Strom-Spannungs-(Kennlinie)	η_{Sys}	Systemeffizienz
V		η_V^*	Momentane Spannungseffizienz
v	Strömungsgeschwindigkeit	ϑ	Temperatur (Celsius)
V	Volumen	λ	Stöchiometrieverhältnis
\dot{V}	Volumenstrom	ν	Je nach Kontext: Kinematische Viskosität, Stöchiometriefaktor
VEL	Vanadium-Elektrolyt		
$V_{VEL\ tot}$	Gesamtes Volumen des Vanadium-Elektrolyten (beide Halbezellen)	ρ	Je nach Kontext: Dichte, spezifischer Widerstand
ver	Konzentrationsfaktor $c(V^{A+})/c_V$	σ	Spezifische Leitfähigkeit
VFB	Vanadium-Flussbatterie	σ_{eff}	Korrigierte Elektrolytleitfähigkeit in poröser Elektrode
VFBXF	Probenabkürzung für Xerogel-beschichtetes GFD-Filz	Φ	Potential

1 Einleitung

Energiespeicher werden als wichtiger Baustein für eine Energieversorgung mit naturgemäß fluktuierenden erneuerbaren Energien angesehen. Als hierfür vielversprechende Speichertechnologie kann die sogenannte Flussbatterie- oder Redox-Flow-Technologie als elektrochemischer Speicher zum Einsatz kommen. Ihr Speichermedium besteht aus zwei Flüssigkeiten. Dies ermöglicht zum einen die Entkopplung von Ort der Wandlung und Ort der Speicherung der Energie. Zum anderen bedeutet dieser Umstand den Wegfall bestimmter Alterungsmechanismen, welche anderen Batterietechnologien mit festem Speichermedium wie Blei-Säure- oder Interkalationsbatterien wie Lithium-Ionen-Batterien inhärent sind. Aufgrund ihres Aufbaus eignen sich Flussbatterien zur Realisierung großskaliger Energiespeichersysteme (bis in den MW/MWh-Bereich). Flussbatterien stellen komplexe, multiphysikalische Systeme dar. Neben Aspekten wie Strom, Spannung und Kapazität eröffnen die auf den Betriebszustand abzustimmenden verfahrenstechnischen Parameter bzw. hydraulischen Aspekte (das Speichermedium zirkuliert im Betrieb durch die Wandlereinheit) eine Vielzahl zusätzlicher Freiheitsgrade für den Batteriebetrieb.

In dieser Arbeit werden Verlustmechanismen in Vanadium-Flussbatterien untersucht. Dabei handelt es sich um eine Flussbatterie, in der Vanadium-Spezies in beiden Halbzellen als elektrochemisch aktive Substanz genutzt werden. Es wird herausgearbeitet, welche Verlustmechanismen in welchem Umfang auftreten. Insbesondere wird ein neuartiges Elektrodenmaterial mit Potential zur Steigerung der Leistungsdichte untersucht (Entwicklung am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung; Patentanmeldung [1]). Ziel dieser Arbeit ist ein Erkenntnisgewinn, welcher zur Kostenreduktion (€/kW) der leistungsbestimmenden Wandlereinheit von Flussbatterien beitragen kann. Es sollen unter anderem folgende Fragen beantwortet werden:

Welche Werte haben die leistungsbestimmenden Materialeigenschaften? Welche Elektrode ist geschwindigkeitsbestimmend? Wie gestalten sich mikroskopische (Diffusion) und makroskopische Stofftransportverluste (Konvektion) in den Elektroden? Wo ist der Reaktionsschwerpunkt lokalisiert? Wie können Lade- und Gesundheitszustand des Speichermediums und deren Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Wandlereinheit quantifiziert werden? In welcher Höhe und welcher Zusammensetzung treten Stofftransport-, Reaktions- und Ladungstransportverluste auf? Kann die Leistungsdichte durch ein neuartiges Elektrodenmaterial gesteigert werden? Wie können Shunt-Strom-Verluste auf Systemebene verstanden und berechnet werden?

Das hier untersuchte, neuartige Elektrodenmaterial besteht aus einem Graphitfilz mit einer Kohlenstoff-Xerogel-Beschichtung. Durch diese zusätzliche Kohlenstoffphase mit hoher intrinsischer Oberfläche soll die Größe der Reaktionsoberfläche und somit auch die abrufbare Leistungsdichte deutlich erhöht werden. Gleichzeitig sollen die Pumpverluste durch Beibehaltung der

Makroporenstruktur des ursprünglichen Filzes nur unwesentlich ansteigen. Dieser materialtechnische Ansatz bietet neben dem günstigen Herstellungsverfahren ein sehr breites Spektrum an einstellbaren Eigenschaften wie z. B. Porosität, Porengröße und Schichtdicke der Beschichtung. Die Suche nach Elektrodenmaterialien, welche eine hohe Leistungsdichte ermöglichen, macht einen bedeutenden Teil der Flussbatterieentwicklung aus. Als eine Vergleichsgröße kann dabei der Zellwiderstand einer Batteriezelle herangezogen werden; Werte $\leq 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sind sehr gut. So berichten Wei *et. al.* [2] für eine Nanopartikel-beschichtete Graphitfilzelektrode von einem Zellwiderstand von $1,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Aaron *et. al.* [3] berichten für Kohlenstoffpapier-Elektroden von einem Zellwiderstand von $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Beide verwendeten in ihren Testzellen strukturierte Bipolarplatten mit Flusskanälen, sehr hohe Durchströmungen und dünne Elektroden (ca. 1 bis 1,5 mm). Das in der hier vorliegenden Arbeit untersuchte Elektrodenmaterial hat eine Dicke von ca. 4 mm und wird ohne Kanäle einfach durchströmt. Eine Anpassung von Elektrodendicke, Durchströmung sowie die Anpassung einzelner Materialparameter an das Optimum für den Einsatz in einer Vanadium-Flussbatterie liegt außerhalb des Umfangs dieser Arbeit.

Um die Leistungsfähigkeit der für Vanadium-Flussbatterien untersuchten Elektroden bewerten zu können, sind ihre physikochemischen Eigenschaften zu bestimmen, Materialparameter zu analysieren sowie elektrochemische Messungen in Halb- und Vollzelle durchzuführen. Hierfür wurden für diese Arbeit eigene Prüfstände bzw. Apparate gebaut. Weiterhin wurden Berechnungsprogramme geschrieben, um einzelne Sachverhalte näher untersuchen zu können: z. B. der Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung und Ladezustand, die Potentialverteilung in einer eindimensionalen Zelle und Shunt-Strom-Effekte in einem Mehrzeller. Die Inhalte dieser Arbeit werden durch zwei eigene Veröffentlichungen ergänzt: Bestimmung kinetischer Parameter in der Halbzelle [4] sowie Untersuchung von Shunt-Strömen [5].

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst wird eine Einführung in Vanadium-Flussbatterien als stationäre Energiespeicher sowie deren Aufbau und Funktionsweise gegeben. Daran schließt sich eine ausführliche Darstellung des Elektrodenmaterials als ein Schwerpunkt dieser Arbeit sowie der verwendeten Charakterisierungsmethoden an. Im Hauptteil werden zunächst die Ergebnisse der Bestimmung wichtiger Materialeigenschaften beschrieben. Danach werden die einzelnen Verlustmechanismen näher betrachtet: Reaktionsverluste, mikroskopische Stofftransportverluste sowie Verluste durch Ladungstransport. Es folgt eine Auseinandersetzung mit Lade- und Gesundheitszustand des Vanadium-Elektrolyten. Schließlich werden die Verluste einer Vollzelle untersucht – hier zeigt sich direkt, welche Leistungsdichte aus einer gegebenen Zellkonfiguration abgerufen werden kann. Nach einer Ausführung zu makroskopischen Stofftransportverlusten bildet die Betrachtung von Shunt-Strömen als Verlustmechanismus auf Zellstapelebene den Abschluss des Ergebnisteils. Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Diskussion der Ergebnisse und einem Ausblick.

2 Flussbatterien als stationäre Energiespeicher

Flussbatterien oder Redox-Flow-Batterien sind wiederaufladbare Batterien, in denen beide Aktivmaterialien flüssig sind bzw. die elektrochemisch aktiven Redox-Paare stets in Lösung vorliegen [6, 7]. Dieses Speicherprinzip ermöglicht es, Wandler und Speicher der Batterie zu separieren und damit unabhängig zu skalieren. Der Wandler besteht aus elektrochemischen Zellen, welche zu Zellstapeln (engl. *Stacks*) zusammengefasst sind und von den beiden Lösungen durchströmt werden. Im Wandler werden die Oxidationsstufen der durchströmenden Redox-Spezies der beiden Lösungen durch Lade- bzw. Entladereaktionen geändert. Der Speicher besteht aus zwei Tanks mit angeschlossenem Fluidsystemen, in denen die beiden Lösungen gelagert werden bzw. zirkulieren. Flussbatterien weisen eine relativ geringe Energiedichte von wenigen 10 Wh/L bzw. Wh/kg auf. Dies ist auf das Speichermedium zurückzuführen, welches in Form von Elektrolytlösungen statt in Form von Feststoff-Elektroden vorliegt. Flussbatterien sind daher zunächst für den stationären Einsatz vorgesehen.

Das Interesse an Flussbatterien ist aufgrund einiger systemspezifischer Vorteile groß: Leistung und Energie sind unabhängig voneinander skalierbar, eine hohe Zyklenlebensdauer ist möglich, das Batteriesystem kann bis in den MW-Maßstab skaliert und es können kostengünstige Speichermedien eingesetzt werden. Das originäre Prinzip von Flussbatterien wurde bereits 1949 von Walter Kangro formuliert [8, 9]. Im Jahre 1986 publizierte Maria Skyllas-Kazacos erstmals über das Voll-Vanadium-System mit Vanadium-Redox-Spezies in beiden Halbzellen [10]. Nach Ablauf wesentlicher Schutzrechte und motiviert durch die fortschreitende Transformation des Energieversorgungssystems hin zu erneuerbaren Energien sind die Forschungs- und Unternehmensaktivitäten zum Thema Flussbatterien seit den frühen 2000er Jahren deutlich angestiegen.

Flussbatterien eignen sich wegen der Grundkomplexität des Systems weniger für Heimspeicheranwendungen im einstelligen kW-Bereich. Auf der anderen Seite des Spektrums jedoch können gerade mit Flussbatterien Speichersysteme im Multi-MW-Bereich realisiert werden. Hier kann diese Technologie Vorteile ausspielen: ein Flussbatteriesystem ist eine verfahrenstechnische Anlage und keine aus kleinen Einzelzellen aufgebaute Batterie; ein Flussbatteriesystem bietet Sicherheitsvorteile – so ist beispielsweise das Speichermedium für gewöhnlich nicht entflammbar (wässrige Lösung). Aufgrund der Kostenstruktur von Flussbatterien – „teure“ Wandlereinheit, „günstiges“ Speichermedium – ist es sinnvoll, Flussbatteriesysteme zur Speicherung von Energie über mehrere Stunden auszulegen (z. B. ≥ 4 h). Eine Einordnung der Flussbatterien in die Reihe möglicher Energiespeichertechnologien, insbesondere andere Batterietechnologien, soll hier nicht vorgenommen werden. Die technische und besonders ökonomische Optimierung eines Energie-

versorgungssysteme mit einem hohen Anteil an erneuerbaren Energien ist Gegenstand aktueller Entwicklung.

Weltweit wurde bereits eine Vielzahl von Flussbatterieprojekten realisiert – schwerpunktmäßig im asiatischen Raum. Dabei ist das Voll-Vanadium-System die am meisten verbreitete Flussbatterietechnologie. Die Firma Sumitomo Electric Industries (SEI) errichtet in Japan bereits seit den 1990er Jahren Flussbatteriesysteme. Ein großes von SEI im Jahre 2005 auf der japanischen Insel Hokkaido realisiertes Flussbatterieprojekt stellt 4 MW und 6 MWh bereit. Das aktuell größte im Aufbau befindliche Flussbatterieprojekt soll von der Firma Dalian Rongke Power in Dalian, China, mit 200 MW und 800 MWh realisiert werden. In Europa ist der Anbieter Enerox GmbH mit seinen modularen Containerlösungen („cellcube“) bis 200 kW und 1600 kWh am Markt¹.

Die Weiterentwicklung von Flussbatteriesystemen gliedert sich in verschiedene Untersuchungsbereiche: Flussbatteriesystem als Komponente eines Energieversorgungssystems, Wandlereinheit und der in ihr eingesetzten Wirkmaterialien, Art und Zusammensetzung des Speichermediums. Bei der Weiterentwicklung des Speichermediums reicht das Spektrum von der Optimierung des kostengünstigen Zink-Brom-Systems (Hybrid-Flussbatterie) oder des Voll-Vanadium-Systems mit Basiselektrolyten aus Schwefel- und Salzsäurelösung [11] bis hin zur Entwicklung neuartiger organischer Elektrolyte [12] mit Potential für niedrigere Kosten in €/kWh im Vergleich zu metallhaltigen Elektrolyten.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung von Verlustmechanismen in einem Voll-Vanadium-System. Der Einsatz von Vanadium-Redox-Spezies in beiden Halbzellen ergibt einige Vorteile: Querkontaminationen über den Separator sind reversibel, führen nur zur Selbstentladung und nicht zu dauerhaftem Kapazitätsverlust; die Spannungsdifferenz der beiden Redox-Paare V(III)/V(II) und V(V)/V(IV) liegt im Mittel bei ca. 1,4 V; die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode sowie die Korrosion an der positiven Elektrode sind technisch beherrschbar. Ziel dieser Arbeit ist es, „Stellschrauben“ zur Reduktion der Verluste im Batteriebetrieb zu identifizieren. Mit deren Kenntnis soll dann die Effizienz bzw. die flächenspezifische Leistungsdichte erhöht werden können. Daraus abgeleitet sollen die Kosten für die Wandlereinheit (€/kW) reduziert werden können.

¹ Quellen: Firmen-Homepages (eingesehen am 20.12.2018)

3 Aufbau und Funktionsweise einer Flussbatterie

Im folgenden Abschnitt werden Aufbau und Funktionsweise einer Vanadium-Flussbatterie (VFB) erläutert. Dabei wird zunächst auf die Einzelzelle als kleinste elektrochemische Einheit einer Flussbatterie eingegangen. Diese Einzelzellen werden in technischen Systemen zu Zellstapeln zusammengesetzt (elektrisch in Serie, hydraulisch parallel), welche wiederum Bestandteil eines mehrkomponentigen Batteriesystems sind; hierzu findet sich eine kurze Einordnung am Ende dieses Abschnittes.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Voll-Vanadium-System untersucht. So wird hier dessen Funktionsweise erklärt; viele getroffene Aussagen beispielsweise bezüglich des Aufbaus beziehen sich jedoch allgemein auf Flussbatterien und haben daher auch Gültigkeit für andere Flussbatterie-Chemien. Viele hier erläuterte Grundlagen können entsprechenden Standardwerken aus den Themengebieten Elektrochemie [13, 14], Physikalische Chemie [15] und in Anlehnung an die Brennstoffzellentechnologie [16] entnommen werden.

3.1 Einzelzelle

Dieser Abschnitt enthält eine allgemeine Erklärung zu Aufbau und Funktion einer Flussbatterie (Einzelzelle). Es werden grundlegende Definitionen zur Beschreibung von Elektrodeneigenschaften gegeben. Weiterhin erfolgt in den Abschnitten über die makroskopischen und mikroskopischen Aspekte des Stofftransportes eine detaillierte Erläuterung des Themas Stofftransport, welches für Flussbatterien aufgrund ihrer prinzipiellen Funktionsweise eine herausragende Bedeutung hat. Hierbei wird die Unterscheidung makroskopisch – erzwungene Konvektion, Versorgung der Zelle – und mikroskopisch – Diffusion, Versorgung der Reaktionsoberfläche – getroffen. Die Abschnitte über Redoxreaktionen und Ladungstransport vervollständigen diese technische Einführung.

3.1.1 Aufbau und Funktion

Die kleinste Einheit einer Flussbatterie ist eine elektrochemische Einzelzelle. Diese besteht prinzipiell aus drei verschiedenen Komponenten, wie die Schemazeichnung in Abbildung 3-1 zeigt: Separator I, Elektrode(n) II und Bipolarelement(e) III. Der Separator leitet ionischen Strom und trennt die Einzelzelle hydraulisch in zwei Halbzellen, welche üblicherweise aus porösen, offenporigen, dreidimensionalen Elektroden bestehen. Diese Elektroden stehen im elektrischen Kontakt zum jeweiligen Bipolarelement, welches wie der Separator die Aufgabe einer hydraulischen Barriere hat, jedoch statt ionischen Strom einen elektronischen Strom leitet.

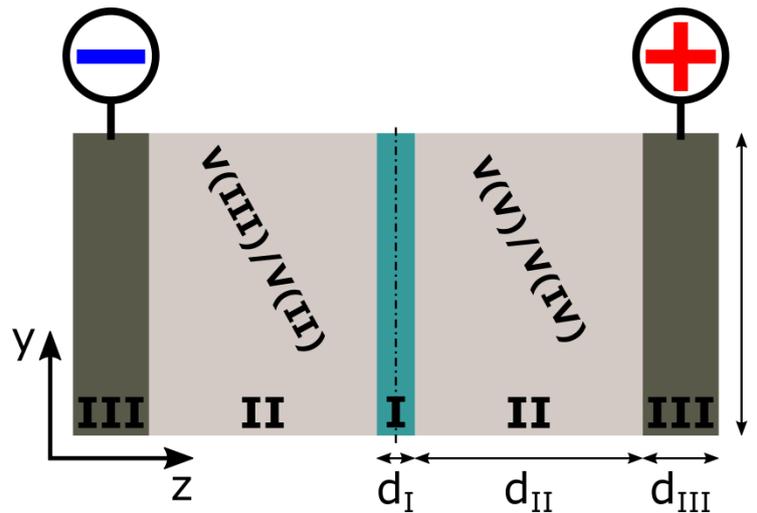


Abbildung 3-1: Schemazeichnung der Komponenten einer Flussbatteriezelle bestehend aus I: Separator (Membran); II: Elektrode; III: Bipolarelement; jeweils mit den korrespondierenden Dicken d und der Länge l .

Die beiden Halbzellen sind an separate Fluidkreisläufe angeschlossen. Durch die negative Halbzelle fließt eine $V(\text{III})/V(\text{II})$ -haltige, durch die positive Halbzelle eine $V(\text{V})/V(\text{IV})$ -haltige Elektrolytlösung. Die Polarität wird durch die Potentiallage der Redoxpaare ausgebildet. Beim Entladen kann die $V(\text{III})/V(\text{II})$ -Seite als Anode mit Anolyt-Lösung und die $V(\text{V})/V(\text{IV})$ -Seite als Kathode mit Katholyt-Lösung bezeichnet werden. Die Begriffe Anode und Kathode sind jedoch Funktionsdefinitionen und kehren sich beim Laden der Batterie um. Daher ist nur die Bezeichnung der Elektroden nach ihrer Polarität eindeutig. Sollte im weiteren Verlauf dieser Arbeit von Anode bzw. Anolyt oder Kathode bzw. Katholyt die Rede sein, beziehen sich diese Begriffe immer auf den Entladefall.

Die von extern zu beobachtende Funktion der Einzelzelle ist in Abbildung 3-2 skizziert: Die Elektroden werden von Anolyt bzw. Katholyt mit den jeweiligen Volumenströmen \dot{V}_a bzw. \dot{V}_k durchflossen. Durch entsprechende Potentiallage können Lade- oder Entladereaktionen ablaufen, welche mit einem Stromfluss I verbunden sind. Ein an die Batterie angeschlossenes Strommessgerät nimmt einen positiven Ladestrom und einen negativen Entladestrom außerhalb der Batterie auf. Der Stromfluss innerhalb der Batterie schließt den Stromkreis und ändert die Ladungsverteilung \dot{Q} des Systems - die Oxidationsstufen der Vanadium-Ionen auf beiden Seiten ändern sich entsprechend ihrer Redoxreaktionen.

Folgende Übersicht soll Funktion und Dimension der einzelnen Komponenten aufzeigen (vgl. Abbildung 3-1):

Separator: trennt die beiden Fluidkreisläufe hydraulisch; soll mit hoher elektrischer Leitfähigkeit selektiv Leitionen (z. B. H^+ -Ionen) durch leiten; als Separator kann beispielsweise eine protonenleitende Membran verwendet werden; Dicke d_I ca. 0,1 mm.

Elektrode: bildet einen offenporigen, dreidimensionalen Raum mit möglichst großer Reaktionsoberfläche für die Redoxreaktionen; soll einen geringen hydraulischen Widerstand für den durchströmenden Elektrolyten bilden; soll eine hohe Reaktionsrate für die Redoxreaktionen aufweisen; soll hohe Überspannungen für Nebenreaktionen besitzen; soll eine hohe elektrische Leitfähigkeit haben; sollen gut benetzbar sein; als Elektroden werden typischerweise Graphitfilze verwendet; Dicke d_{II} ca. 4 mm.

Bipolarelement: schließt eine Einzelzelle hydraulisch ab bzw. trennt zwei Fluidkreisläufe einer elektrischen Serienschaltung von Einzelzellen hydraulisch voneinander; leitet elektrischen Strom mit hoher Leitfähigkeit; besitzt einen guten elektrischen Kontakt zur Elektrode; als Bipolarelement kann z. B. ein Kohlenstoff-Polymer-Kompositmaterial zum Einsatz kommen; Dicke d_{III} ca. 1 mm.

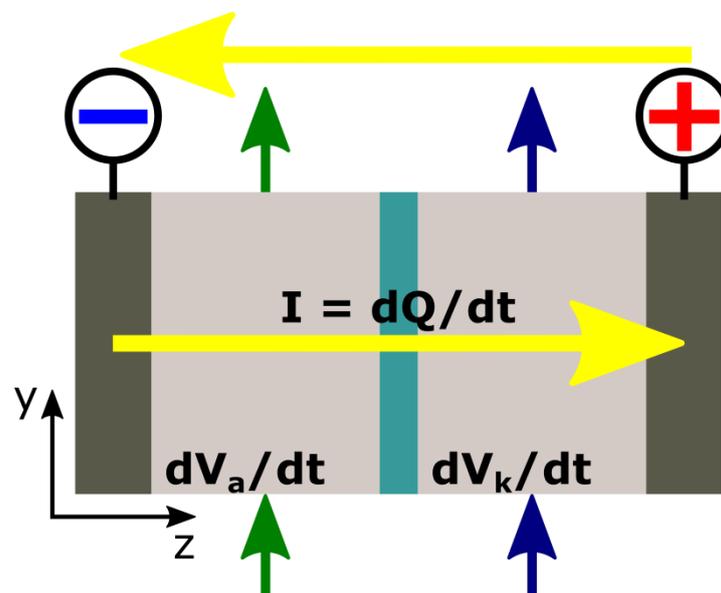


Abbildung 3-2: Funktionen der Flussbatterie-Zelle im Auge des externen Betrachters. Volumenströme ($dV_{a,k}/dt$) für Anolyt und Katholyt sowie elektrischer Strom ($I=dQ/dt$; Q: Ladung, t: Zeit) (hier: technische Stromflussrichtung beim Entladen).

Allen oben genannten Komponenten ist gemein, dass sie im Kontakt zum korrosiven Speichermedium (hier: Vanadiumsalze gelöst in Schwefelsäure) chemisch stabil sein müssen, d. h. sich nicht zersetzen oder anderweitig reagieren dürfen. Weiterhin müssen sie den auftretenden mechanischen Belastungen standhalten. Die erwähnten Redoxreaktionen in Anolyt und Katholyt sind in Abschnitt 3.1.5 näher beschrieben. Abbildung 3-1 zeigt eine zweidimensionale Darstellung der Einzelzelle. Die Länge l sowie die Ausdehnung in die dritte Raumrichtung (x) sind abhängig von der gewählten Dimensionierung und können einige Zentimeter bis hin zu wenigen Metern groß sein.

3.1.2 Beschaffenheit der dreidimensionalen Elektrode als Reaktionsraum

Um genügend Reaktionsoberfläche für die elektrochemischen Reaktionen bereitzustellen, werden in Flussbatterien dreidimensionale, offenporige, poröse Elektroden eingesetzt. Zur Charakterisierung einer solchen Elektrode sind mehrere Größen relevant. Zunächst soll der im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendete Begriff der Wirkfläche definiert werden. Die Wirkfläche ist gleichbedeutend mit derjenigen geometrische Fläche A_{geo} , auf welcher die Membran von beiden Elektroden überdeckt wird. Sie ist der bekannte Querschnitt der Zelle, über welchen die Batteriereaktion abläuft – siehe Abbildung 3-3. Die tatsächliche Reaktionsfläche A_R indes bezeichnet die gesamte Oberfläche einer Elektrode, welche für die Redoxreaktionen zugänglich ist. Dies ist die vom Elektrolyt benetzte Oberfläche der Elektrode; ihre genaue Größe ist jedoch unbekannt. Absolute Größen hinsichtlich der Elektrodenoberfläche sind deren massenspezifische Oberfläche S_m bzw. volumenspezifische Oberfläche S_V . Diese sind stets anhängig von der zu ihrer Bestimmung eingesetzten Messmethode und können größer als und unkorreliert zur Reaktionsfläche A_R sein. Weitere Eigenschaften der Elektrode sind ihr Volumen V , ihre Masse m , ihre Dichte ρ sowie ihre Dicke d_{II} . Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass beide Elektroden einer Zelle identische Eigenschaften besitzen.

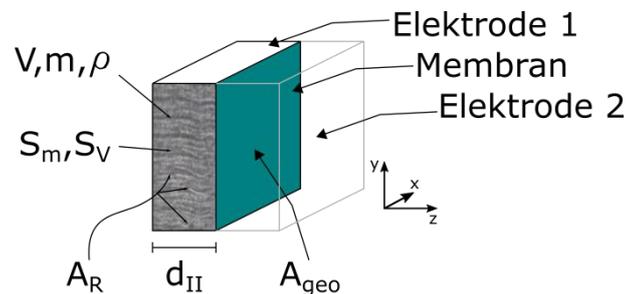


Abbildung 3-3: Schemazeichnung eines Zellausschnittes zur Definition einzelner Kenngrößen der Elektrode: Volumen V , Masse m und Dichte ρ ; massen- S_m bzw. volumenspezifische Oberfläche S_V ; Reaktionsoberfläche A_R und geometrischer Oberfläche A_{geo} ; Elektroden Dicke d_{II} .

3.1.3 Makroskopischer Stofftransport

Während des Betriebs müssen beide Elektroden stets mit neuer Elektrolytlösung durchströmt werden, damit genügend Reaktanten für die Batteriereaktionen vorliegen. Anode und Kathode werden dabei gegebenenfalls unterschiedlich durchströmt. Die jeweiligen Volumenströme \dot{V}_i ($i = \{a, k\}$ bezeichnet Anode /Anolyt bzw. Katholyt/Kathode) werden vom Druckgradienten bzw. der Druckdifferenz $\Delta p_i = p_{1,i} - p_{2,i}$ zwischen Vorlauf und Rücklauf getrieben. Die (mittleren) Strömungsgeschwindigkeiten $v_{s,i} = \dot{V}_i / (\epsilon \cdot A_Q)$ liegen im laminaren Strömungsbereich, d. h. $\Delta p_i \propto v_{s,i}$. Abbildung 3-4 stellt die Gegebenheiten in der Einzelzelle in Bezug auf die Durchströmung dar. Die

Für die Durchströmung der Elektroden muss also eine Druckdifferenz über die Elektrode geschaffen werden. Die Höhe der auftretenden Drücke sollte nicht zu hoch sein, da dies technische Probleme (Undichtigkeit; Sicherheit) nach sich ziehen kann. Für einen ausreichend hohen Volumenstrom müssen daher der hydraulische Widerstand bzw. die Viskosität hinreichend klein sein. Für die Durchströmung sollte insgesamt wenig Energie benötigt werden, da Verlustenergie bzw. -Leistung die Gesamteffizienz des Systems reduziert.

3.1.4 Mikroskopischer Stofftransport

Ein wesentlicher Mechanismus für den Stofftransport in der Elektrode ist die erzwungene Konvektion des Elektrolyten wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Über diesen Stofftransportmechanismus gelangen die Reaktanten jedoch nicht direkt an die Elektrodenoberfläche. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Oberfläche bzw. deren Struktur und Fluid bildet sich an der Elektrodenoberfläche eine hydrodynamische Grenzschicht, die sogenannte Prandtl'sche Grenzschicht aus [18]. In dieser nimmt die Strömungsgeschwindigkeit des Fluides von 100 % des Wertes im freien Volumen auf Null ab. Die Ausdehnung der Grenzschicht reicht dabei *per definitionem* von der Struktur Oberfläche bis zu der Stelle, an dem die Strömungsgeschwindigkeit wieder 99 % beträgt. Nach Vielstich [13, 19] besteht wiederum ein Zusammenhang zwischen dieser Prandtl'schen Grenzschicht δ_{Pr} und der sogenannten Nernst'schen Diffusionsschicht δ_N , welche die Konzentrationsverteilung in Elektrodennähe betrifft (siehe Abbildung 3-5). Für laminare Strömung, wie sie in einer Flussbatteriezelle vorherrscht, ist dieser Zusammenhang unabhängig von der Elektrodengeometrie und der Rauigkeit der Oberfläche. Die Ausdehnung von δ_N ist durch den Schnittpunkt der Tangente an das Konzentrationsprofil mit der Konzentrationsgeraden der Konzentration im freien Volumen definiert.

Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht ist für den Transport von Reaktanten an die Elektrodenoberfläche entscheidend (Stoffstrom J): die letzten μm vor der Elektrodenoberfläche werden nur durch Diffusion zurückgelegt; die Dicke von δ_N und die jeweiligen Diffusionskoeffizienten D der Vanadium-Spezies sind somit die bestimmenden Parameter für die Rate des Stofftransports k_m an die Oberfläche. Dies wird durch Betrachtung des ersten Fickschen Gesetzes klar – siehe Gleichung (3-3). Treibende Kraft ist der Konzentrationsunterschied zwischen Volumen c_0 und Oberfläche c_s . Die tatsächliche Größe von δ_N vor der Elektrodenoberfläche ist unbekannt. Mit einer Abschätzung könnte die Rate k_m berechnet und diese dann mit der Reaktionsrate k_0 verglichen werden – hieraus wäre ersichtlich, ob für die jeweilige Vanadium-Reaktion Stofftransport oder Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sind; dies ist wichtig für die Auslegung des Reaktionsraumes.

$$J = -D/\delta_N (c_0 - c_s) = -k_m \cdot \Delta c \quad (3-3)$$

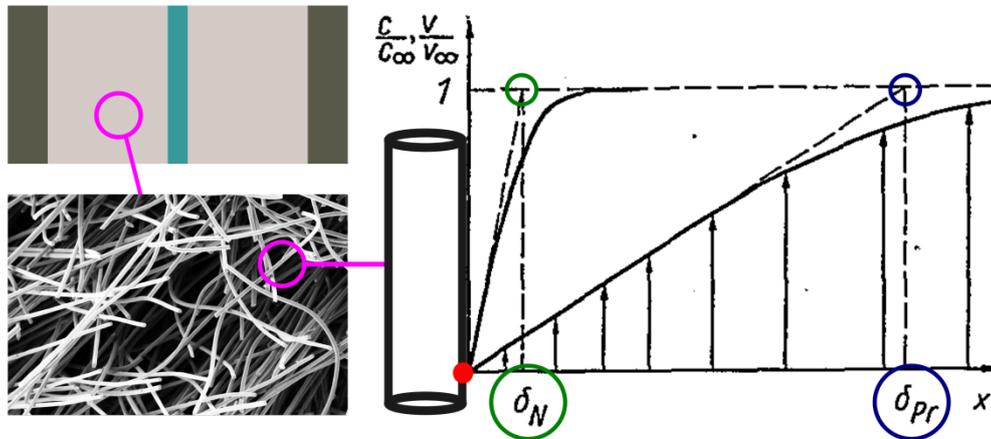
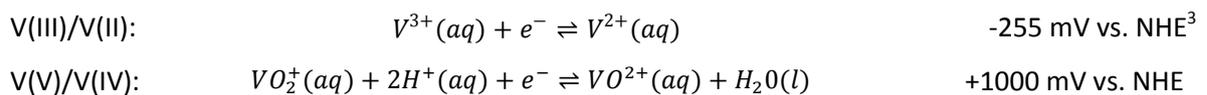


Abbildung 3-5: Darstellung von Geschwindigkeits- (v) und Konzentrationsverteilung (c) vor einem Punkt der Oberfläche einer Faser des Elektrodenfilzes innerhalb der Batteriezelle [19] und Definition der Dicken von Nernstscher Diffusionsschicht δ_N sowie Prandtl'schen Grenzschicht δ_{pr} . Das Subskript ∞ bezeichnet die jeweiligen Werte im Volumen hinreichend weit von der Oberfläche entfernt.

3.1.5 Redoxreaktionen der Vanadium-Flussbatterie

Die zwei zur Speicherung elektrochemischer Energie genutzten Redoxreaktionen in einer Vanadium-Flussbatterie und ihre thermodynamischen Standardpotentiale sind in folgender Übersicht dargestellt [20]:



Die beiden Redoxpaare bilden eine Zellspannung von über 1 V aus. In den realen Konzentrationsverhältnissen einer technischen Vanadium-Elektrolytlösung liegt die Gleichgewichtsspannung bei Ladezustand 50 % bei ca. 1,4 V.

Die Reaktionen werden an der Phasengrenze zwischen Elektrode (Potential Φ_S) und Elektrolyt (Potential Φ_L) durch die Potentialdifferenz $\eta = \Phi_S - \Phi_L$ getrieben. η wird in diesem Zusammenhang als Überspannung bezeichnet. Es ist wichtig zu beachten, dass η ausschließlich für die Potentialdifferenz an der Phasengrenze einer Elektrode steht und keine weiteren Spannungsanteile wie z. B. Spannungsabfälle an ohmschen Widerständen enthält. Der Zusammenhang zwischen Überspannung und Reaktionsstromdichte j (bezogen auf die Reaktionsoberfläche) wird üblicherweise durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

³ NHE: Normalwasserstoffelektrode als Bezugs-elektrode.

$$j = j^+ + j^- = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] \right\} \quad (3-4)$$

j^+ und j^- bezeichnen die Reaktions- bzw. Durchtrittsströmdichte in die jeweilige Richtung (Ox., Red.; s.u.). j_0 bezeichnet die sogenannte Austauschstromdichte – eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Reaktivität einer Redoxreaktion. Die weiteren Komponenten der Gleichung bedeuten: Durchtrittsfaktor α , bei $\alpha = 0,5$ verlaufen j^+ und j^- punktsymmetrisch; Anzahl der bei Reaktion transferierten Elektronen n , Faradaykonstante F , allgemeine Gaskonstante R und Temperatur T .

Oben genannte Gleichung gilt jedoch nur, wenn die Konzentration der Reaktanten unmittelbar an der Oberfläche nicht von derjenigen im Volumen abweicht – für eine exakte Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse muss Gleichung (3-4) erweitert werden:

- Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Reaktionsstromdichte von den Konzentrationen der Reaktanten abhängig.
- Diese Konzentrationsabhängigkeit bezieht sich auf die Konzentration unmittelbar an der Elektrodenoberfläche. Eine entsprechende Anpassung ist erforderlich, wenn die Butler-Volmer-Gleichung mit der Austauschstromdichte j_0 (siehe (3-5)) formuliert wird.
- Eine weitere Konzentrationsabhängigkeit steckt implizit in η , da dies die Spannungsauslenkung aus dem konzentrationsabhängigen Gleichgewichtspotential ist (vergleiche Nernst-Gleichung).
- Streng genommen müssten statt der Konzentrationen die jeweiligen Aktivitäten eingesetzt werden [13, 15].

$$j_0 = F \cdot k_0 \cdot c_{Ox}^0{}^\alpha \cdot c_{Red}^0{}^{(1-\alpha)} \quad (3-5)$$

$$j = j_0 \cdot \left\{ \frac{c_{Red}^S}{c_{Red}^0} \cdot \exp \left[\alpha \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] - \frac{c_{Ox}^S}{c_{Ox}^0} \cdot \exp \left[-(1 - \alpha) \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] \right\} \quad (3-6)$$

Gleichung (3-6) beschreibt die Reaktionsstromdichte, unter anderem abhängig von der Reaktionskonstante k_0 und den Konzentrationen der oxidierten c_{Ox}^0 bzw. reduzierten c_{Red}^0 Spezies im Volumen, sowie deren Konzentrationen c_{Ox}^S und c_{Red}^S unmittelbar an der Elektrodenoberfläche.

Die Vorzeichenkonvention der Ströme lautet nach [13] wie folgt: „anodischer Strom“ (Oxidation; Elektronen verlassen die Elektrolytlösung) ist positiv, „kathodischer Strom“ (Reduktion; Elektronen treten in die Elektrolytlösung) ist negativ. Beim Laden bzw. beim Entladen laufen entgegengesetzte Reaktionen ab. Spricht man bei einer Batterie von „Anode“ und „Kathode“, dann bezieht sich dies auf die Situation bei der freiwillig ablaufenden Entladung.

Stark vereinfacht kann man aus der Butler-Volmer-Gleichung einen Ausdruck für den sogenannten Durchtrittswiderstand R_{ct}^{AR} ableiten:

$$j = j_0 \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \rightarrow R_{ct}^{AR} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot j_0} \quad (3-7)$$

Das Superskript soll anzeigen, dass sich dieser Durchtrittswiderstand auf die Reaktionsoberfläche A_R bezieht. R_{ct}^{AR} hat also die Dimension Widerstand mal Fläche. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen: die Oberflächenkonzentration stimmt mit der im Volumen überein; die Überspannung ist sehr klein ($\eta < 10$ mV; Näherung für Exponenten $\exp(x) = 1 + x$).

3.1.6 Ladungstransport

Der Strom fließt auf seinem Weg durch die Batteriezelle durch die Phasen fest-flüssig-fest. Dabei fließen in fester Phase Elektronen und in flüssiger Phase Ionen. Der Durchtritt durch die zwei Phasengrenzen fest-flüssig an den beiden Elektroden erfolgt dabei über die jeweilige elektrochemische Reaktion. Der Separator wird der flüssigen Phase zugeordnet; hier werden Ionen geleitet, jedoch mit anderen Transportbedingungen als im Volumen der beiden Elektrolytlösungen.

Der Ladungstransport in fester Phase wird durch das ohmsche Gesetz beschrieben (Gleichung (3-8); Stromdichte \vec{J}_S , spezifische Leitfähigkeit σ , elektrisches Feld \vec{E} , Potential ϕ_S in fester Phase):

$$\vec{J}_S = \sigma \cdot \vec{E} = -\sigma \cdot \nabla \phi_S \quad (3-8)$$

Spezifische Leitfähigkeit σ , spezifischer Widerstand ρ und Widerstand R können für die Zelle oder ihre Komponenten sinnvollerweise durch den sogenannten Flächenwiderstand R_{\square} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ergänzt werden (siehe Gleichung (3-9)). Dieser bezieht sich auf die geometrische Fläche der Zelle A_{geo} , deren laterale Ausdehnung gewöhnlich wesentlich größer als deren Dicke d ist. d und A_{geo} sind dabei durchflossene Länge und durchflossener Querschnitt.

$$R = \rho \cdot \frac{d}{A_{geo}} \rightarrow R \cdot A_{geo} = \rho \cdot d \rightarrow R_{\square} = \rho \cdot d = 1/\sigma \cdot d \quad (3-9)$$

Zur Beschreibung des Ladungstransports in flüssiger Phase über den Massentransport J in der Elektrolytlösung kann die Nernst-Planck-Gleichung verwendet werden. In ihr sind mit den jeweiligen Termen die Transportmechanismen Diffusion, Migration und Konvektion der Spezies i berücksichtigt [14]:

$$J_i = -D_i \cdot \nabla c_i - \frac{z_i \cdot F}{R \cdot T} \cdot D_i \cdot c_i \cdot \nabla \phi_L + c_i \cdot v \quad (3-10)$$

Hierin sind z_i die Ladungszahl des betrachteten Ions, $\nabla\phi_L$ der Potentialgradient im Elektrolyten und v die Strömungsgeschwindigkeit. Die Stromdichte j_L des Ionenstroms ergibt sich durch Multiplikation von Gleichung (3-10) mit z_i . Die Konzentrationen der Vanadiumionen liegen in gleicher Größenordnung wie die der Leitionen in Form von H^+ -Ionen der Schwefelsäure vor. Daher kann der Migrationsbeitrag ersterer zur Leitfähigkeit nicht vernachlässigt werden.

Eine weitere wichtige Bedingung für den Ladungstransport in flüssiger Phase ist die Elektroneutralitätsbedingung für jedes Volumenelement (Gleichung (3-11)). Transportmechanismen durch die Membran sollen nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Zur Modellierung kann man vereinfacht einen Wert für die Leitfähigkeit der Membran ansetzen.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3-11)$$

In Abbildung 3-6 sind die einzelnen Widerstände angedeutet, welche der als gelber Pfeil dargestellte Strom überwindet: Die Widerstände sind hier in dunkelgrau: Kontaktwiderstand Stromabnehmer-Bipolarelement, Bipolarelement, Kontaktwiderstand Bipolarelement-Filz, Filz; in magenta: Ladungsdurchtrittswiderstand, in cyan Widerstand der Elektrolytlösung, Widerstand der Membran. Als neue Komponente ist hier mit IV der Stromabnehmer (Metall in Kontakt mit dem endständigen Bipolarelement) eingezeichnet. Die drei Fragezeichen sollen andeuten, dass der genaue Ort des Durchtritts variiert und damit die effektive Länge, die der Strom durch die feste bzw. durch die flüssige Phase zurücklegt. Dieser Sachverhalt ist ein Untersuchungsgegenstand der hier vorliegenden Arbeit (siehe Abschnitt 5.4).

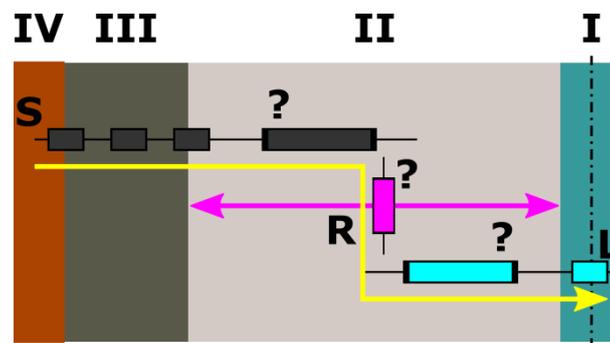


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Widerstandsverbundes auf dem Weg des Stromes (gelber Pfeil) durch eine Halbzelle. S steht hier für die feste Phase, R für die Reaktion und L für die flüssige Phase (inkl. Membran). I: Membran; II: Elektrode; III: Bipolarelement; IV: Stromabnehmer.

3.2 Stack und System

In Flussbatteriesystemen kommen keine Einzelzellen, sondern Zellstapel (engl. *Stack*) zum Einsatz. In einem Zellstapel sind mehrere Einzelzellen elektrisch in Serie verbunden (vgl. Abbildung 3-7). An beiden Stapelenden befinden sich Stromabnehmer. Der Stapel beinhaltet Strukturkomponenten,

welche den Stapel mechanisch zusammenhalten und die beiden Elektrolytlösungen durch die jeweiligen Fluidkreisläufe führen. Dabei werden die Zellen hydraulisch parallel durchströmt.

Aus diesem grundlegenden Aufbau ergeben sich folgende Eigenschaften für den Stapel: Durch jede Zelle fließt der gleiche elektrische Strom; in den beiden Fluidkreisläufen ist die Druckdifferenz zwischen Vorlauf und Rücklauf jeweils gleich. Der Gesamtvolumenstrom teilt sich in den Strukturkomponenten (den Flussrahmen) idealerweise gleichmäßig auf die Einzelzellen auf. Ein technisch sinnvoller spezifischer Volumenstrom \dot{V}_{spez} ist hierbei z. B. $0,4 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ (bezogen auf die geometrische Fläche der Zelle; liefert ausreichende Stoffversorgung bei moderaten Staudrücken). Daraus folgt für eine 1.000 cm^2 große Zelle ein Volumenstrom von $400 \text{ ml}/\text{min}$ und entsprechend für einen Stapel aus 20 Zellen ein Volumenstrom von $8 \text{ L}/\text{min}$ pro Fluidkreislauf.

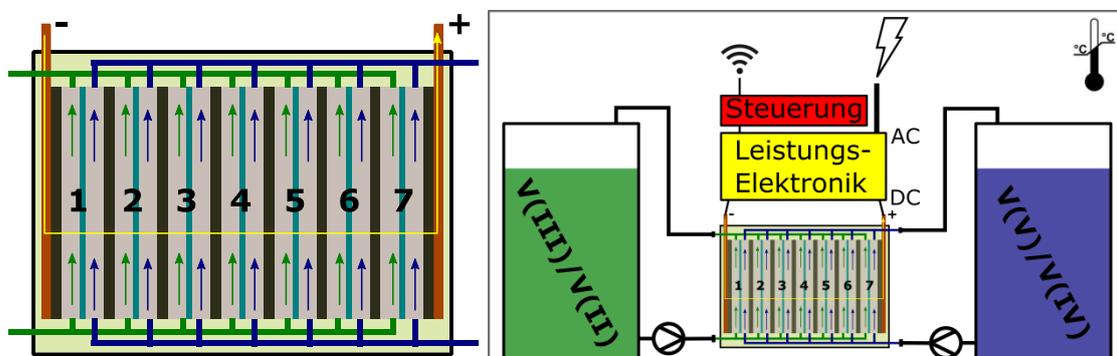


Abbildung 3-7: Schemazeichnung eines beispielhaften Zellstapels (Stack) mit sieben Zellen (links) und Darstellung der Komponenten eines vollständigen Flussbatteriesystems (rechts).

Die Notwendigkeit der Versorgung der einzelnen Zellen mit frischen Elektrolytlösungen während des Betriebs und die Art und Weise, wie dies im gängigen Stapel-Design gelöst ist, bilden im Fluidsystem Nebenschlussverbindungen (engl. *Shunt*) zwischen den einzelnen Zellen. Diese elektrisch leitfähigen Pfade durch die Elektrolytlösungen führen zusammen mit den Spannungsgradienten zwischen den Zellen zu Verlustströmen (sogen. *Shunt*-Ströme, vgl. Abschnitt 4.7).

Die Komponenten eines vollständigen Flussbatteriesystems sind in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt: Zwei Tanks mit den beiden Elektrolytlösungen, Pumpen und Fluidsystem speisen den Stapel. Leistungselektronik (AC/DC Wandler) und Steuerung (Batteriemanagementsystem) sind über dem Stapel angedeutet. Schnittstellen nach außen sind Netzanschluss und Kommunikationsverbindung. Um die Batterie zur Vermeidung von Schäden und zur Aufrechterhaltung ihrer Betriebsfähigkeit in einem bestimmten Temperaturbereich zu halten, kann weiterhin eine Klimatisierung notwendig sein. Mit jeder aktiven Komponente im System sind auch entsprechende Energieverluste verbunden. Dies stellt hohe Anforderungen an die Auslegung eines effizienten Flussbatteriesystems.

4 Material und Methoden

Im Folgenden werden für diese Arbeit grundlegende Sachverhalte beschrieben. Zunächst wird zum Thema Material eine ausführliche Darstellung des Elektrodenmaterials als einen Hauptgegenstand dieser Arbeit gegeben. Dann werden die Grundlagen zur Bestimmung von Materialeigenschaften der Wirkmaterialien einer Batteriezelle sowie die Bestimmung des Ladezustandes des Speichermediums erläutert. Es folgen zum Thema Methoden die Erklärungen zu den in Halbzelle sowie Vollzelle durchgeführten Experimenten. Weiterhin werden die das Batteriesystem charakterisierenden Effizienzen definiert. Zuletzt wird als Ausblick auf ein technisches System (Zellstapel bzw. Stack statt Einzelzelle) das Phänomen der Shunt- bzw. Nebenschlussströme als ein systemischer Verlustmechanismus vorgestellt.

4.1 Elektrodenmaterial

In diesem Abschnitt geht es um Elektrodenmaterialien als einen der Untersuchungsschwerpunkte dieser Arbeit. Zunächst werden die gewünschten Eigenschaften für Elektroden für Vanadium-Flussbatterien (VFB) diskutiert. Wichtig ist hier besonders die erzielbare Leistungsdichte in Bezug zu den Kosten der Wandlereinheit. Es wird ein Überblick über den Stand der Technik gegeben und die Aktivierung der Elektrodenoberfläche als leistungssteigernde Maßnahme diskutiert.

Ein neuer, in dieser Arbeit verfolgter Ansatz zur Erhöhung der Leistungsdichte wird vorgestellt: durch die Beschichtung einer Standard-Elektrode (Graphitfilz) mit einer zusätzlichen Kohlenstoffphase hoher intrinsischer Oberfläche (Kohlenstoff-Xerogel) soll deren Reaktionsoberfläche vergrößert und damit die Leistungsdichte der so entstandenen Komposit-Elektrode erhöht werden. Zuletzt werden die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenmaterialien beschrieben.

4.1.1 Stand der Technik

Zunächst gilt es, die Anforderungen an Elektroden für die VFB festzustellen. Dafür sind die wichtigsten Eigenschaften und die dazugehörigen physikalischen Größen, welche zur Quantifizierung dienen können, in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

An den Elektroden der VFB müssen die Redoxreaktionen der Vanadiumionen, V(II) zu V(III) an negativen Elektrode und V(V) zu V(IV) an der positiven Elektrode, schnell und reversibel ablaufen.

Dazu dürfen keine⁴ Nebenreaktionen stattfinden, wie die Wasserstoffentwicklungs- (HER) oder die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), welche den Basiselektrolyten zersetzen, das Ladungsgleichgewicht zwischen Anolyt und Katholyt stören und den Coulomb-Wirkungsgrad senken. Insbesondere die positive Elektrode muss eine genügend hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen, um bei den hohen Ladespannungen nicht oxidiert zu werden.

Tabelle 4-1: Eigenschaften und Kenngrößen für Elektroden für Vanadium-Flussbatterien

<i>Eigenschaften</i>	<i>Kenngrößen</i>
Gute Reaktionskinetik / Reversibilität	Austauschstromdichte bzw. Reaktionskonstante, Symmetriefaktor, Durchtrittswiderstand (EIS ⁵)
Hohe Überspannung für Wasserstoff- (HER) und Sauerstoff- (OER) Entwicklungsreaktion	Spannung, bei der signifikanter Stromfluss für Nebenreaktionen einsetzt
Korrosionsbeständigkeit	Oberflächenzusammensetzung (z. B. C/O-Verhältnis) (XPS ⁶), Massenverlust (TGA ⁷)
Hohe spezifische Oberfläche für Reaktion und gute Benetzbarkeit	BET-Oberfläche ⁸ , Doppelschichtkapazität, Wasseradsorption
Geringer Durchflusswiderstand	Ebendieser, Permeabilität der Elektrode
Gute elektronische Leitfähigkeit	Ebendiese
Mechanische und chemische Stabilität	n. n.
Geringe Kosten	Leistungsspezifische Materialkosten

Ein bedeutender Parameter für eine hohe Leistungsdichte der Elektroden und dem damit verbundenen Materialeinsatz für die Batterie ist die spezifische, für die Redoxreaktion verfügbare Elektrodenoberfläche. Dies ist die effektive Reaktionsoberfläche, an die während des Betriebs

⁴ Nebenreaktionen werden immer ablaufen, deren Reaktionsraten sollten jedoch technisch unbedeutend bleiben.

⁵ EIS: Elektrochemische Impedanzspektroskopie, siehe z. B. [21].

⁶ XPS: Röntgenphotoelektronenspektroskopie, siehe z. B. [22].

⁷ TGA: Thermogravimetrische Analyse.

⁸ BET-Messung: Brunauer Emmett Teller (Erfinder), Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen mittels Gasadsorption.

ausreichend viel frischer Elektrolyt nachgeführt wird. Wurden in der Anfangszeit der VFB noch zweidimensionale Elektroden, an denen der Elektrolyt vorbeiströmt, erprobt, so wurde schnell deutlich, dass für technische Anwendungen eine dreidimensionale, poröse Elektrode, die vom Elektrolyten durchströmt wird, notwendig ist [23 bis 25]. Dabei ist abzuwägen, einerseits die volumenspezifische Elektrodenoberfläche beispielsweise durch kleine Poren zu vergrößern, aber andererseits den Durchflusswiderstand und die damit verbundenen Verluste durch das Pumpen des Elektrolyten nicht zu groß werden zu lassen.

Natürlich muss die Elektrode über eine gute elektronische Leitfähigkeit verfügen, da sie die Elektronen aus der Redoxreaktion an ihrer Oberfläche an den Stromabnehmer ableiten soll. Eine hinreichende mechanische und chemische Stabilität ist aus praktischen Gesichtspunkten wichtig. Schließlich muss für einen wirtschaftlichen Einsatz auch ein kostengünstiges Material (Verhältnis Materialkosten zu Leistung) eingesetzt werden.

Das Elektrodenmaterial der Wahl ist Kohlenstoff in Form von Graphitfilzen. Metalle scheiden aus unterschiedlichen Gründen aus: die HER (ca. 0 V vs. NHE) und die OER (ca. 1,5 V inkl. geringer Überspannung) laufen gut an ihnen ab und daher ist der nötige Potentialbereich für die VFB-Reaktion nicht gegeben, sie korrodieren im Elektrolyten oder sind als Elektrodenmaterial mit der notwendigen Oberfläche zu teuer. Ein prinzipiell geeignetes aber mit hohen Materialkosten verbundenes Material ist die sogenannte dimensionsstabilisierte Elektrode (Anode), kurz DSA (Dimensionsstabile Anode) [26]. Zur Weiterentwicklung des Elektrodenmaterials für VFB gibt es vielfältige Ansätze. Im Folgenden soll über den aktuellen Entwicklungsstand eine Übersicht gegeben werden. Die Untersuchungen von Elektrodenmaterialien gliedern sich dabei prinzipiell in zwei Bereiche:

Zum einen wurde ein Elektrodenmaterial als Modellsystem gesucht, an dem die Redoxreaktionen des Vanadiums im Einzelnen untersucht werden können. Eingesetzte Kohlenstoffmaterialien hierfür sind Glaskohlenstoff und pyrolytischer Graphit. Die Reproduzierbarkeit hängt dabei aber stark von der Präparation der Proben (Reinigung, Polieren etc.) ab. Untersuchungen hierzu mit dem Schwerpunkt auf dem Elektrodenmaterial sind [27, 28]. Die Arbeiten [29 bis 35] beschäftigen sich mit Reaktionskinetik und Diffusion des Vanadiums. Die Übertragbarkeit der hier gewonnenen Erkenntnisse auf technische Elektroden ist jedoch aufgrund der Variabilität an Struktur- und Oberflächeneigenschaften und deren (eingeschränkter) Reproduzierbarkeit schwierig.

Zum anderen wurde nach einem geeigneten Elektrodenmaterial für die technische Anwendung gesucht, was auf die Untersuchung verschiedener Graphitfilze und ihrer Präparation hinauslief [27, 36 bis 40]. Weiterhin wurden mögliche Katalysatoren getestet, wobei Iridium (elektrochemisch abgeschieden) die Reaktion im Vergleich zum unbehandelten Filz verbesserte [41]. Aus einer weiteren Studie [42] geht hervor, dass die Beschichtung mit Iridium primär den elektrischen

Widerstand des Elektrodenmaterials reduziert und dadurch eine Leistungssteigerung der Elektrode bewirkt. Ein bedeutender Nachteil dieser Strategie sind aber die an der Iridium-Metalloberfläche ablaufenden Nebenreaktionen (Wasserstoff- und auch Sauerstoffentwicklung), welche den Coulomb-Wirkungsgrad signifikant erniedrigen.

In jüngeren Arbeiten wurden verschiedene Kohlenstoffmaterialien bzw. Präparationen getestet, die zum Teil deutlich schnellere Vanadium-Reaktionen zeigten, aber letztlich noch nicht in der Vollzelle evaluiert wurden. Neue Ansätze für das Kohlenstoffmaterial waren eine Mischung aus Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhrchen [43], Graphen-Oxid-Nanoplättchen [44] sowie einer Mischung aus Graphit und Graphit-Oxid [45]. Auch aus der Gasphase abgeschiedenes und thermisch reduziertes Graphit-Oxid wurde untersucht [46]. Eine neue Materialklasse, die derzeit als Elektrodenmaterial für Flussbatterien untersucht wird, sind sogenannte elektrogessponnene Kohlenstoff-Nanofaser-Netze [47 bis 51].

Eine Beschichtung des bestehenden Elektrodenfilzes mit Bismut-Partikeln führte in [52] zu einer schnelleren Redoxreaktion. Weiterhin wurde eine Beschichtung des Graphitfilzes mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen getestet [53]. Eine Beschichtung mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen, welche über eine Nafion-Phase an den Trägerfilz gehaftet wurden, stellte [54] vor. Hier wurde ein erhöhter Spannungswirkungsgrad gegenüber dem blanken Filz festgestellt. Die Nanoröhrchen haften nach Aussagen des Autors stabil an den Fasern des Filzes. Allerdings ist die Verwendung von Nafion als Bindemittel ungünstig, da es durch seinen hydrophoben Charakter Teile der Reaktionsoberfläche blockiert und elektrisch nicht leitend ist. Eine deutliche Steigerung der Leistungsdichte durch Beschichtung eines Graphitfilzes mit Kohlenstoff-Nanopartikeln wurde in [2] gezeigt. Hier konnte ein Zellwiderstand von $1,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht werden.

Ein weiterer wichtiger Untersuchungsgegenstand und Ansatz zur Erhöhung der Leistungsdichte von Elektrodenmaterialien ist eine Aktivierung, welche meist dem Herstellungsprozess nachgelagert wird (siehe hierzu Abschnitt 4.1.2).

Für das Zusammenführen von mehreren Einzelzellen zu einem Zellstapel ist es notwendig, benachbarte Halbzellen durch eine flüssigkeits- und gasdichte sowie elektronisch leitfähige Schicht mit geringem Leitungswiderstand zu verbinden. Dies kann mit einer dünnen Bipolarplatte (wie in Brennstoffzellen, nur ohne Flussfeld) geschehen, oder durch das dichte und leitfähige Verkleben zweier Filze. Dabei wird beispielsweise ein Kohlenstoffpulver (Ruß)-Polymer (Thermoplast)-Komposit (z. B. PE, PP, PVC) verwendet [36, 55, 56]. Die Leitfähigkeit dieses Kompositmaterials ist aber geringer als die einer Bipolarplatte. Dafür ist eine solche Schicht weniger permeabel für den Elektrolyt. Ein alternativer Ansatz für die Serienschaltung mehrerer Zellen ist die reine Abdichtung der Halbzellen durch Verkleben mit einer impermeablen Polymer-Schicht, wobei die elektrische Verbindung durch

den direkten Kontakt (Überlappung) der benachbarten Filze zustande kommt [57]. Dieses Konzept wurde in der Arbeit von [58] erneut aufgegriffen und fertigungstechnisch weiterentwickelt. Die Verknüpfung der Konzepte Bipolarplatte und Komposit ermöglicht es, beider Vorteile zu nutzen [59]. Hier wurde eine dünne Bipolarplatte mit einer dünnen Komposit-Schicht, durch welche beide Filze fixiert werden, eingesetzt. Die Bipolarplatte wäre für sich alleine permeabel, bietet aber eine hohe Leitfähigkeit. Das Komposit fügt Filz und Bipolarplatte zusammen und ermöglicht einen guten elektrischen Kontakt.

Üblicherweise wird die zwischen Membran und Bipolarelement eingeklemmte Elektrode unmittelbar und vollständig vom Elektrolyten durchströmt (wie in Kapitel 3 beschrieben). Dieser Ansatz wird als *Flow-Through-Design* bezeichnet. Ein alternativer Ansatz zur Elektrolytversorgung der Elektrode in engerer Anlehnung an die Zellarchitektur der Brennstoffzellen stellt der Versuch von [3] dar, in dem statt der Filzelektrode weniger permeables Kohlenstoff-Papier eingesetzt wurde, welches von hinten über ein in die Bipolarplatte eingefrästes Flussfeld mit Elektrolyt versorgt wird (*Flow-By*). Damit wurde ein Zellwiderstand von $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht.

Die Untersuchung des Stofftransportes als mitbestimmender Parameter für die erzielbare Leistungsdichte der Flussbatteriezelle ist in jüngeren Arbeiten zunehmend in den Fokus gerückt. Der Zusammenhang zwischen Strömungsmechanik und Elektrochemie innerhalb der Zelle in Abhängigkeit des gewählten Systems (Elektrodenmaterial, Elektrolytchemie, etc.) stellt hierbei ein vielschichtiges Optimierungsproblem dar. Eine Untersuchung von Flussfeldern bzw. Kanälen in Bipolarplatten ergab die höchste Effizienz bei serpentinartigen Kanälen, wobei vergleichend unterbrochene Kanäle sowie das einfache *Flow-Through-Design* untersucht wurden [60]. Ein Ansatz mit dem Flussfeld innerhalb der Elektroden ergab die besten Ergebnisse für unterbrochene Kanäle [61]. Weiterhin zeigt die Arbeit von Houser et al. [62] für Zellen höherer Leistung, dass Staudruck und Pumpverluste hier eine untergeordnete Rolle spielen. Die Empfehlung zur Erhöhung der Leistungsdichte ist hierbei ein neues Flussfeld-Design, welches den Elektrolytstromlinien durch die Zelle gleiche Weglängen ermöglicht.

4.1.2 Aktivierung der Elektrodenoberfläche

Kohlenstoffelektroden für Flussbatterien werden üblicherweise aktiviert. Hierzu gibt es mehrere Methoden. Bei der Aktivierung werden zum einen funktionelle Oberflächengruppen gebildet und zum anderen die Oberfläche durch Oxidation von Kohlenstoffatomen an Kanten graphitischer Bereiche im Festkörper bzw. der Mikroporen vergrößert (Oxidation zu CO oder CO₂). Ziel ist die Verbesserung der Benetzbarkeit (Benetzung) und Erhöhung der Reaktivität der Batteriereaktionen an den Elektrodenoberflächen (Katalyse). Folgende Methoden sind hierfür geeignet:

- Thermische Behandlung im Ofen unter Luft- bzw. Sauerstoffatmosphäre (z. B. bei 400 °C (< 500 °C) für 20 bis 30 h) [37, 63 bis 65];
- Chemische Behandlung (z. B. in heißer konzentrierter Schwefelsäure 100 °C für 5 min bis 5 h; oder in anderen Säure- / Oxidationsmittelgemischen) [38, 66, 67];
- Behandlung im Sauerstoffplasma (z. B. in 1 mbar Sauerstoffatmosphäre für 2 min) [68, 69];
- Behandlung im Wasserdampf [70] oder mit Ammoniak [71].

Im Folgenden wird auf die Aspekte Benetzung und Katalyse näher eingegangen. Die beiden Aspekte sind zunächst in der Vollzelle nicht voneinander zu unterscheiden. Mit der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Methode der Halbzellenuntersuchung mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wird diese Unterscheidung dann jedoch möglich (Ergebnisse siehe Abschnitt 5.2).

Benetzung

Nur an benetzter und im Betrieb stets mit frischer Elektrolytlösung versorgter Elektrodenoberfläche kann die Batteriereaktion ablaufen. Durch eine Aktivierung bilden sich an der Oberfläche polare Oberflächengruppen wie Hydroxyl- (-OH), Carbonyl- (-C=O) oder Carboxyl-Gruppen (-COOH) (siehe Abbildung 4-1). Dadurch wird die Oberflächenenergie erhöht und die Benetzbarkeit mit Elektrolytlösung begünstigt.

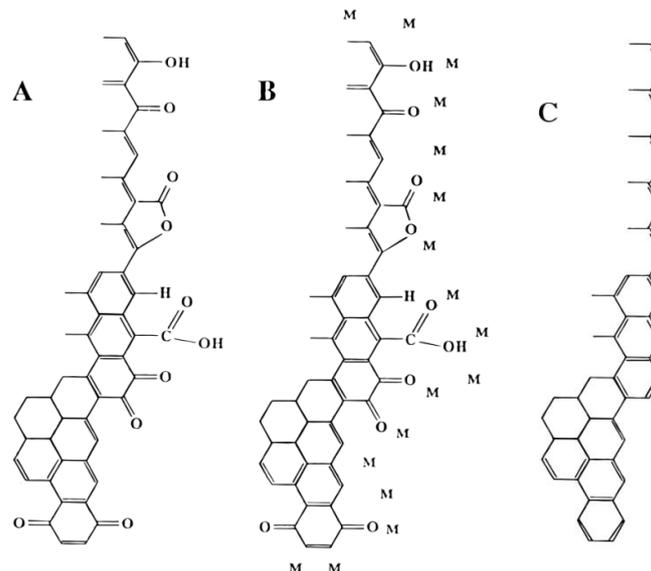


Abbildung 4-1: Zustände der Kohlenstoffoberfläche nach [72]: (A) polierte GC-Oberfläche, (B) von Monolagen-Adsorbat bedeckte GC-Oberfläche und (C) sauerstofffreie GC-Oberfläche. (GC: Glaskohlenstoff).

Eine gute Benetzbarkeit ist nicht nur während der Initialbefüllung der Elektroden wichtig, sondern auch während des Betriebs der Batterie. Zum einen kann der Elektrolyt-Spiegel im Wandler absinken und so erneut Luft bzw. Gas in die Zwischenräume der Elektroden gelangen. Es können auch

Gasblasen im Vorlauf antransportiert werden. Zum anderen können sich durch Nebenreaktionen (HER, CO_2 -Bildung) Gasbläschen an der Elektrodenoberfläche selbst bilden, welche gut abtransportiert bzw. ausgetragen werden müssen.

Katalyse

Funktionellen Oberflächengruppen auf den Kohlenstoffelektroden wird eine katalytische Wirkung, d. h. eine Verbesserung der Reaktionskinetik, bei beiden Vanadium-Halbzellenreaktionen zugeschrieben [37, 38]. Aufgrund der Komplexität der Oberfläche der untersuchten Kohlenstoffproben und der Tatsache, dass Oberflächengruppen gleichzeitig die Benetzbarkeit der Oberfläche verbessern, war noch nicht zweifelsfrei geklärt, ob die beobachtete Leistungssteigerung wirklich auch auf einem katalytischen Effekt beruht oder auf der bloßen Vergrößerung der benetzten Oberfläche. Dieser Sachverhalt wird in der Arbeit von Fink *et al.* [4] sowie im Abschnitt 5.2 der hier vorliegenden Arbeit diskutiert.

Funktionelle Gruppen vergrößern die benetzte Oberfläche der Elektrode. Sie werden vorzugsweise an den Ecken und Kanten der Kohlenstoffmikrokristallite gebildet. Je graphitischer die Kohlenstoffoberfläche der Elektrode ist, desto weniger Ecken und Kanten liegen vor. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionskonstante von V(V)/V(IV) durch Oberflächengruppen herabgesetzt und durch graphitischen Kohlenstoff an der Oberfläche erhöht wird. Für beide Zusammenhänge umgekehrt verhält es sich mit der Reaktionskonstante von V(III)/V(II). In Abbildung 4-2 ist dieser Zusammenhang qualitativ dargestellt. Auf der V(V)/V(IV)-Elektrode wird die Bildung von passivierenden Vanadium-Chemisorbaten angenommen [4].

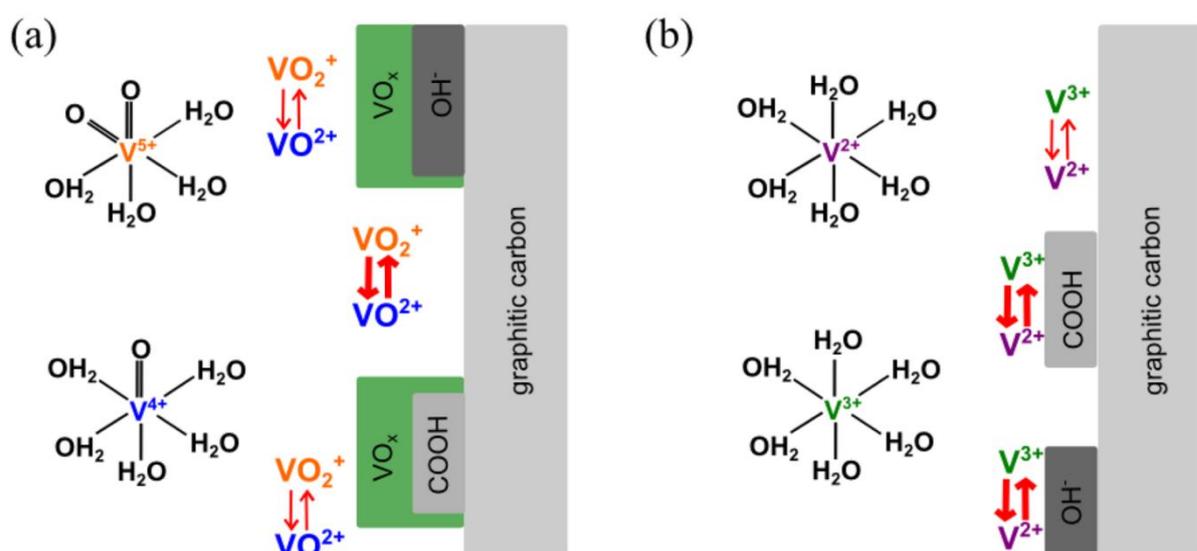


Abbildung 4-2: Darstellung des qualitativen Zusammenhangs zwischen Reaktionskonstante und Oberflächenbeschaffenheit der V(V)/V(IV)- (a) sowie der V(III)/V(II)-Redoxreaktion (b). Die Dicke der Pfeile indiziert die Höhe der Reaktionsrate [4].

4.1.3 Neuer Ansatz mit Kompositelektroden

Die Leistung einer Zelle bzw. eines Zellstapels (der Wandlereinheit) und damit der notwendige leistungsspezifische Materialeinsatz (Filze, Membranen, Bipolarplatten, Flussrahmen etc.) ist von der Größe der für die Redoxreaktionen verfügbaren inneren Oberfläche der dreidimensionalen, porösen Elektroden und deren Dimensionierung in der Zelle direkt abhängig. Diese Größe kann, bezogen auf die membranseitige, geometrische Oberfläche A_{geo} , als spezifische Oberfläche der Elektrode angegeben werden (A_R/A_{geo}). Ein Material mit höherer Leistungsdichte bzw. spezifischer Oberfläche würde daher einerseits den Materialeinsatz und somit die Kosten für die Zellen senken und es andererseits erlauben, den Wandler kompakter ausulegen. Als Elektrodenmaterial wird aufgrund seiner chemischen Stabilität, seiner guten Reaktionskinetik und seines geeigneten Spannungsbereiches faserförmiger Kohlenstoff eingesetzt. Bisher ist die Leistungsdichte durch die als Elektroden eingesetzten Graphitfilze und deren spezifische Oberfläche limitiert.

Ein neuer, in dieser Arbeit verfolgter Ansatz zur Verbesserung der Elektrodenleistung besteht in der Beschichtung einer ausgewählten Filzmatrix mit einer Kohlenstoffkomponente hoher intrinsischer spezifischer Oberfläche [1], wodurch eine sogenannte Kompositelektrode entsteht. Damit wird trotz Oberflächenvergrößerung sichergestellt, dass die notwendige dreidimensionale Elektrodenstruktur erhalten bleibt, welche für einen guten Stofftransport wesentlich ist [73]. Der hier verwendete Ansatz, die Fasern des Filzes mit einem Kohlenstoff-Xerogel zu beschichten, bietet in besonderem Maße Freiheitsgrade bei der Einstellung der Porosität, der Porengröße und der damit verbundenen spezifischen Oberfläche.

Weiterhin bietet der hier verfolgte Ansatz der Beschichtung eines Matrixmaterials mit einer Kohlenstoff-Xerogel-Phase viele Möglichkeiten bei der Einstellung der Elektrodeneigenschaften, eine einfache Synthese über einen Sol-Gel-Prozess mit unterkritischer Trocknung und Pyrolyse bzw. Infiltration, Härtung und Pyrolyse. Bisher fehlen systematische Untersuchungen, um die wesentlichen Einflussparameter für die Elektrodenleistung in einer Flussbatterie zu identifizieren.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Kohlenstoff-Xerogel-Beschichtungen basieren auf einer wässrigen Lösung von Resorcin, Formaldehyd (als methanolstabilisierte Lösung) und Natriumcarbonat (als basischer Katalysator für die chemische Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd). Mit dieser Lösung wird ein Graphitfilz getränkt. Bei der chemischen Reaktion von Resorcin und Formaldehyd bilden sich (katalytisch unterstützt) in der Lösung zunächst kleine Polymerpartikel (in diesem Stadium spricht man von einem Sol), welche bei fortschreitendem Wachstum ein zusammenhängendes dreidimensionales Netzwerk bilden. Die Zwischenräume der Partikel (Poren) sind dabei noch mit Lösungsmittel (im Wesentlichen Wasser) gefüllt (in diesem Stadium spricht man von einem (Nass-)Gel). Das heißt nach dem Sol-Gel-Prozess ist das Xerogel-Material in den Faserzwischenräumen des Filzes geliert. Im nächsten Schritt wird das Wasser im Nassgel durch

Ethanol ausgetauscht. Anschließend wird die Probe an Luft getrocknet. Dabei schrumpft das Gelmaterial auf die Fasern und bildet einen offenporösen, organischen Überzug. Im letzten Herstellungsschritt wird die organische Vorstufe pyrolysiert und so in ein Kohlenstoff-Xerogel überführt (siehe Abbildung 4-3). Dabei bleibt das offenporöse 3D-Partikelgerüst erhalten und es entstehen in den Partikeln zusätzlich noch Mikroporen (= Poren < 2 nm gemäß Definition IUPAC⁹). Abbildung 4-4 veranschaulicht den Aufbau des reinen Kohlenstoff-Xerogels [74].

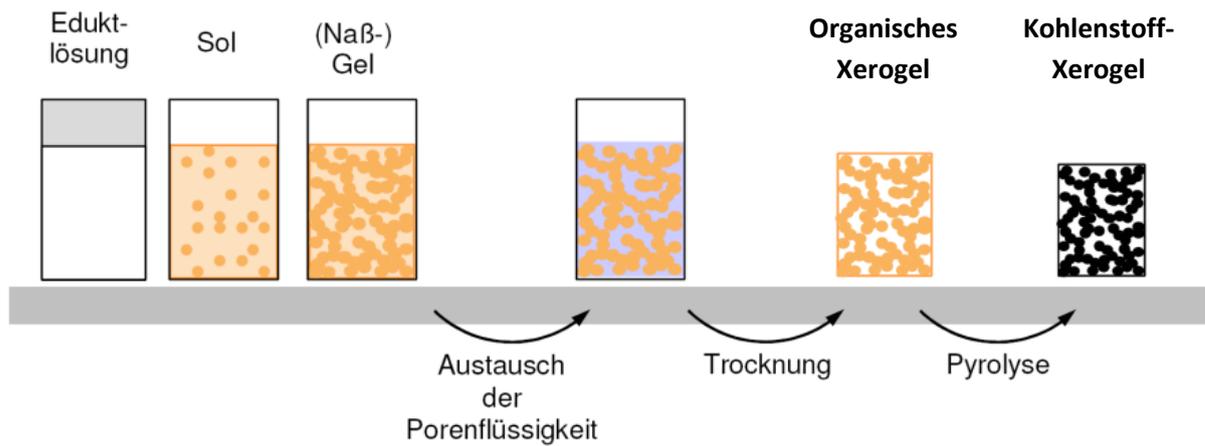


Abbildung 4-3: Schema der Synthese des reinen Xerogel-Materials (hier ohne Matrixmaterial gezeigt) [74].

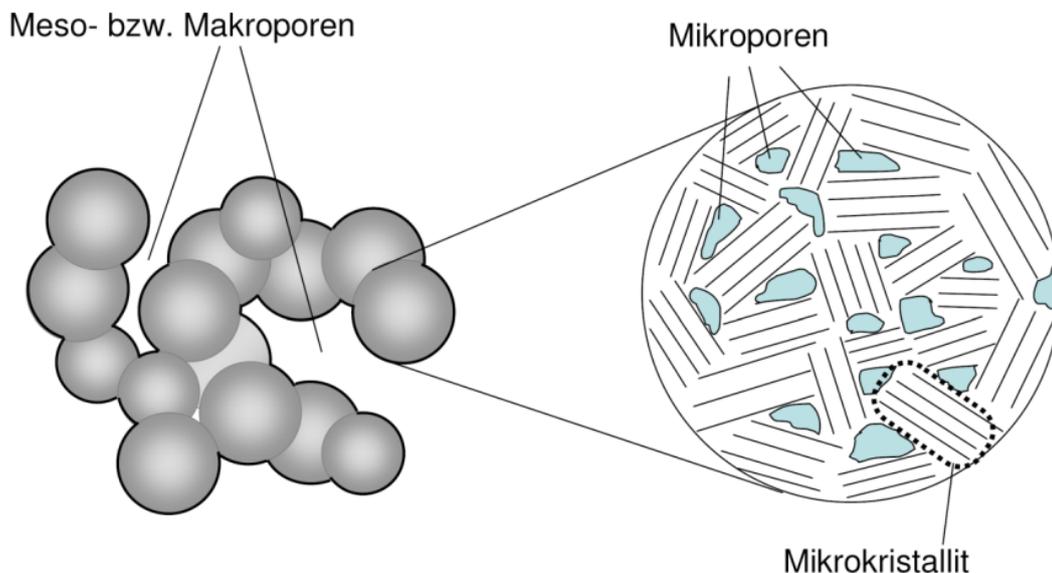


Abbildung 4-4: Schematische Skizze eines Kohlenstoff-Xerogels. Links: Dreidimensional vernetzte sphärische Primärpartikel mit dazwischen liegenden Meso- oder Makroporen. Rechts: Primärpartikel bestehend aus graphitischen Mikrokristalliten und dazwischen liegenden Mikroporen [74].

⁹ International Union of Pure and Applied Chemistry; Internationale Union für reine und angewandte Chemie

Für dieser Arbeit wurden gezielt wie oben beschriebene Kompositelektroden hergestellt, charakterisiert (Arbeitsgruppe Nano-Materialien, ZAE Bayern¹⁰) und anhand dieser der neuentwickelte Ansatz geprüft. Dabei ging es um den Nachweis, dass dieser materialtechnischer Ansatz prinzipiell als Elektrodenmaterial für VFB geeignet ist und zu einer Leistungssteigerung führen kann.

Eine Anpassung einzelner Materialparameter wie z. B. Porosität, Porengröße und Schichtdicke des Überzuges an das Optimum für den Einsatz in einer Vanadium-Flussbatterie liegt außerhalb des Umfangs dieser Arbeit. Art und Eigenschaften der untersuchten Kompositelektroden und Vergleichselektroden sind im folgenden Kapitel dargestellt.

4.1.4 Eigenschaften der untersuchten Elektrodenmaterialien

Als Elektrodenmaterial wurden in dieser Arbeit die Graphitfilme GFA und GFD der Firma SGL Carbon untersucht. Weiterhin wurden reine Xerogel-Elektroden sowie mit Xerogel beschichtetes GFD (Elektrodenbezeichnung VFBXF) untersucht.

Bei GFA wird Viskose (Rayon) als natürliche Ausgangsfaser verwendet, bei GFD kommt eine PAN-Kunstfaser (Polyacrylnitril) als Basismaterial zum Einsatz. Die Ausgangsfasern werden in einem textilen Prozess zum Filz geformt und durch die Ebene quervernadelt (dies beeinflusst die Leitfähigkeit durch die Ebene, z-Richtung). Als Zwischenprodukt entsteht hieraus das sogenannte Grünfilz. Dieses wird in thermischen Prozessen zunächst carbonisiert und dann graphitisiert (der Grad der Graphitisierung wird durch die Behandlung bei hohen Temperaturen z. B. > 2000 °C bestimmt)¹¹. Dabei verliert es an Masse, schrumpft und zurück bleiben Filze, die aus Kohlenstofffasern bestehen. Der Kohlenstoff liegt dabei je nach Behandlung eher amorph oder graphitisch vor.

Die verwendeten Xerogel-Elektroden wurden wie in Abbildung 4-3 dargestellt, ohne und mit GFD-Matrix hergestellt. Im Falle der GFD-Matrix wurde diese über einen Infiltrationsprozess mit der Eduktlösung befüllt. Als Eduktlösung wurde Natriumcarbonat-katalysierte Resorcin/Formaldehyd (RF)-Lösung verwendet. „Die Porosität (bzw. die Dichte), die mittlere Partikel- und Porengröße des resultierenden Gels lässt sich in einem Bereich von einigen Nanometern bis einigen Mikrometern gezielt über die Eduktzusammensetzung, den Eduktanteil in der Ausgangslösung (Verdünnungsgrad) und der Synthesedauer und -temperatur einstellen. Über die Katalysatormenge in der Ausgangslösung (molares Verhältnis von Resorcin (R) zu Katalysator (C) bzw. R/C-Verhältnis) lässt sich die Partikelgröße einstellen; bei hohen Katalysatorkonzentrationen beginnt das Partikelwachstum gleichzeitig an vielen Stellen in der Lösung. Daraus resultieren bei gegebener RF-Konzentration viele kleine Partikel. Im Gegensatz dazu führt eine geringe Katalysatorkonzentration in der Ausgangslösung

¹⁰ Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung; ZAE Bayern.

¹¹ Die genaue Prozedur und die verwendeten Temperaturen sind nur dem Hersteller bekannt.

zu einer niedrigen Konzentration an Keimen für das Partikelwachstum und damit zu wenigen großen Partikeln. Der Grad der Verdünnung bzw. der prozentuale Massenanteil von Resorcin und Formaldehyd an der Eduktlösung (Masseverhältnis M) bestimmt die Dichte bzw. Porosität des Xerogels und – bei gegebener Partikelgröße – damit auch die mittlere Größe der Poren. Eine gebräuchliche Nomenklatur von RF-Aerogelen beinhaltet diese Syntheseparameter.“[74]. Das molare Verhältnis von Resorcin zu Formaldehyd betrug bei den hier untersuchten Xerogelproben 1:2, das Masseverhältnis M betrug 28. Die Pyrolysetemperatur betrug 1000 °C. Das R/C/M-Verhältnis wird für die Proben explizit angegeben.

Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Graphitfilz- und Xerogel-Elektrodenmaterialien sind in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 dargestellt. Ein Teil der Xerogel-Proben wurde nur für Vorversuche verwendet und ist daher nicht mit allen Eigenschaften angegeben. Zur Bestimmung der massenspezifischen Oberfläche wurden BET-Messungen durchgeführt (Entwickler: Brunauer, Emmett, Teller; Auswertung einer Sorptionsmessung (hier) mit Stickstoff). Die strukturelle Untersuchung der Elektroden wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen (Raster-Elektronen-Mikroskop) durchgeführt. Abbildung 4-5 zeigt die REM-Aufnahmen eines unbeschichteten sowie eines mit Xerogel beschichteten GFD-Graphitfilzes.

Tabelle 4-2: Materialeigenschaften der untersuchten Filzelektroden (vgl. [75]).

<i>Filzprobe</i>	<i>Dicke in (mm)</i>	<i>Dichte in (kg/m³)</i>	<i>Flächengewicht in (kg/m²)</i>	<i>Porosität in (%)</i>	<i>Faserdurchmesser in (µm)</i>	<i>BET- Oberfläche in (m²/g)</i>
GFA	5,8	ca. 84	ca. 0,49	95	8	≤ 0,8
GFD	4,6	ca. 94	ca. 0,43	94	10	≤ 0,5

Tabelle 4-3: Materialeigenschaften der untersuchten Xerogel-Elektroden (Proben für Vorversuche wurden nicht näher untersucht bzw. lagen in anderer Form vor).

<i>Xerogel- proben</i>	<i>Dicke in (mm)</i>	<i>Dichte in (kg/m³)</i>	<i>Flächengewicht in (kg/m²)</i>	<i>R/C/M</i>	<i>Partikelgröße (µm)</i>	<i>BET- Oberfläche in (m²/g)</i>
Xerogel I	-	-	-	5000 /28	< 1	> 500
Xerogel II	-	-	-	8000 /28	ca. 1	> 300
VFBXF (GFD)	4,1	ca. 228	ca. 0,93	8000 /28	ca. 1	> 300

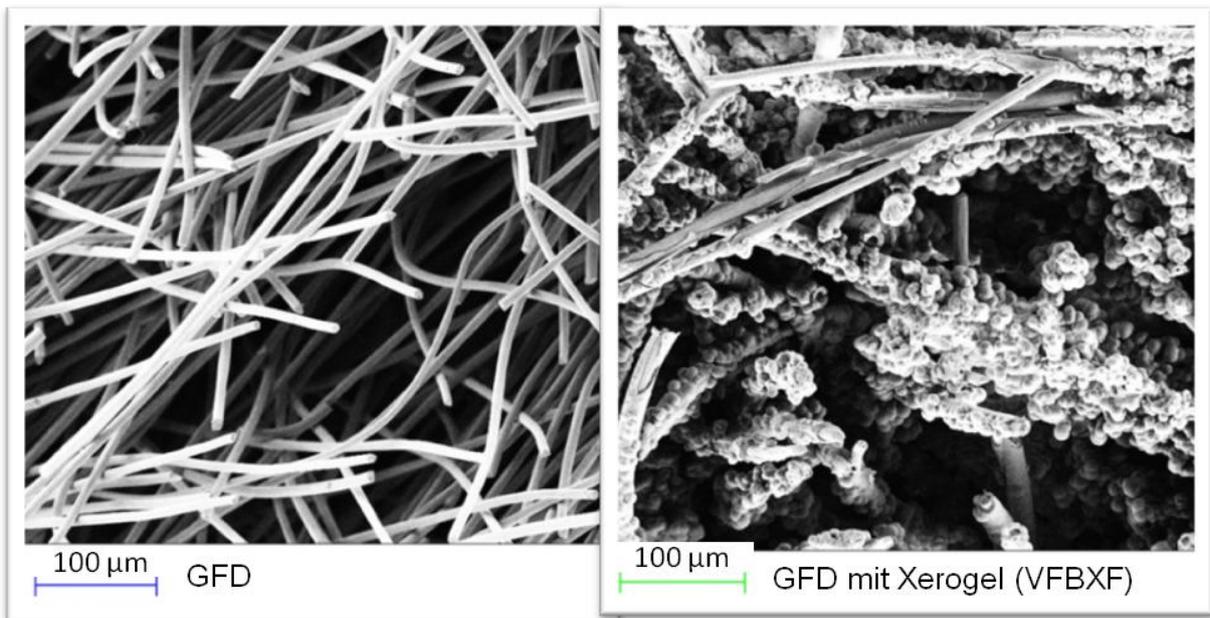


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen eines unbeschichteten und eines mit Xerogel beschichteten GFD-Filzes [73].

4.2 Bestimmung von Materialeigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen zur Bestimmung der folgenden Materialeigenschaften beschrieben: Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit des Vanadium-Elektrolyten (VEL); Permeabilitäten der Elektrodenmaterialien; elektrische Leitfähigkeiten der Kohlenstoffmaterialien.

4.2.1 Bestimmung von Dichte, Viskosität und Leitfähigkeit des Vanadium-Elektrolyten

Hier wurden die Eigenschaften eines technischen Vanadium-Elektrolyten untersucht. Dabei wurde der VEL (Anolyt und Katholyt) zu den Ladezuständen 20, 50 sowie 80 % aus einem Einzelzellteststand, in welchem der Ladezustand eingestellt wurde, entnommen. Die Zusammensetzung des VEL ist dabei nicht nur vom Ladezustand abhängig, sondern auch von der eingesetzten Membran, welche in Form von Querkontamination ebenfalls auf die Zusammensetzung des VEL wirkt. Da alle hier bestimmten Eigenschaften eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, wurde besonders auf eine entsprechende Temperaturkontrolle geachtet.

Die **Dichte** des VEL wurde mit Hilfe eines Dichtemessgerätes (Biegeschwinger-Messgerät, Firma Anton Paar) bestimmt. Dazu wurde eine Vorlage von wenigen mL VEL ins Gerät gegeben. Das Gerät fährt dabei die gewünschten Messtemperaturen automatisch an.

Die **Viskosität** des VEL wurde mit Hilfe eines Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeters (Firma Schott) bestimmt. Dabei wird die Durchlaufzeit eines bestimmten Volumens einer newtonschen Flüssigkeit durch eine dünne Kapillare gemessen. Zur genaueren Zeitmessung wurde hierfür ein elektronisches Zeitmessgerät (VisoClock, Firma SI Analytics) eingesetzt. Die Temperatur des Experimentes wurde durch einen Bad-/Umwälzthermostat (Firma Lauda) kontrolliert.

Die **Leitfähigkeit** des VEL wurde mit einem „SG78 - SevenGo Duo pro“ (Firma Mettler Toledo) aufgenommen. Der Messaufsatz verfügt über einen integrierten Temperatursensor. Das Gerät wurde vor einer Messreihe entsprechend der Anleitung kalibriert. Die Messung erfolgte an einer VEL-Menge von ca. 100 mL in einem Becherglas.

4.2.2 Bestimmung von Permeabilitäten der Elektrodenmaterialien

Neben der Viskosität des Speichermediums ist die Permeabilität des Elektrodenmaterials ausschlaggebend für die hydraulischen Verluste in der Zelle. Die Permeabilität ist ein Maß für die Durchlässigkeit eines porösen Materials gegenüber Fluiden (Flüssigkeiten oder Gasen). Jede Zelle einer Flussbatterie muss während des Betriebs kontinuierlich mit frischem Elektrolyten versorgt werden. Die dafür notwendige Leistung (Pumpenleistung) soll jedoch so gering wie möglich sein. Daher können nur Elektroden mit hinreichend hoher Permeabilität eingesetzt werden¹². Zugrundeliegender Formalismus und Gültigkeitsbereich wurden bereits in Abschnitt 3.1.3 dargestellt. Im Folgenden wird das Vorgehen zur Bestimmung der Permeabilität von Elektrodenmaterialien erläutert.

Zur Bestimmung der Permeabilität müssen Druckdifferenz und Volumenstrom der Strömung durch die betrachtete Elektrode aufgenommen werden. Dazu ist es wichtig, auch die Temperatur des Fluides zu messen, da dessen Viskosität eine Funktion der Temperatur ist. Die Messung kann *in situ*¹³ oder in einem separaten Experiment erfolgen.

Luftblasen in der Probe sowie Nebenschlussströme des Fluides verfälschen das Ergebnis und sind daher zu vermeiden. Auch ist bei der Anordnung des Fluidsystems auf hydrostatische Drücke zu achten, welche die Druckmessung beeinflussen. Die Permeabilität eines Elektrodenmaterials ist von dessen Kompressionsrate im Einbauzustand abhängig.

Vorgehen bei der Messung:

1. Bestimmung mehrerer Druckverlust- (Δp) und Volumenstrom- (\dot{V}) Wertepaaren bei gleichzeitiger Kontrolle der Temperatur ϑ .

¹² Ist abhängig von der Dimensionierung und dem Flusskonzept (Durchfluss oder Nebenfluss).

¹³ Hier muss auf die Lage der Drucksensoren geachtet werden - es können entsprechend noch andere Strömungselemente erfasst werden (Rohrleitung, Winkelstücke, Flusskanäle etc.).

2. Ableitung des hydraulischen Widerstandes $R_H = \Delta p / \dot{V}$ (Kontrolle des Gültigkeitsbereichs).
3. Berechnung der Permeabilität K unter Berücksichtigung der Probendimensionen¹⁴ sowie der Viskosität $\eta(\vartheta)$ des verwendeten Fluides: $K = (\dot{V} \cdot \eta \cdot l) / (\Delta p \cdot A_Q)$.

Randbedingungen:

- Der Druckverlust in der restlichen Apparatur wird vernachlässigt.
- Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird berücksichtigt.
- Bei Versuchen ohne Pumpe bleibt die Höhe der Wassersäule Δh (zwischen Einlass und Auslauf) konstant¹⁵.

Die SI-Einheit¹⁶ der Permeabilität ist m^2 ; es ist jedoch praktischer sie in Darcy anzugeben wobei gilt: $1 \text{ Darcy} = 9,86923 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \approx 10^{-12} \text{ m}^2$. In dieser Arbeit wurden die Permeabilitäten von Elektrodenmaterialien auf beide in Abbildung 4-6 skizzierte Arten bestimmt. Dabei wurde überwiegend mit Wasser in einzelnen Messungen auch mit VEL gearbeitet.

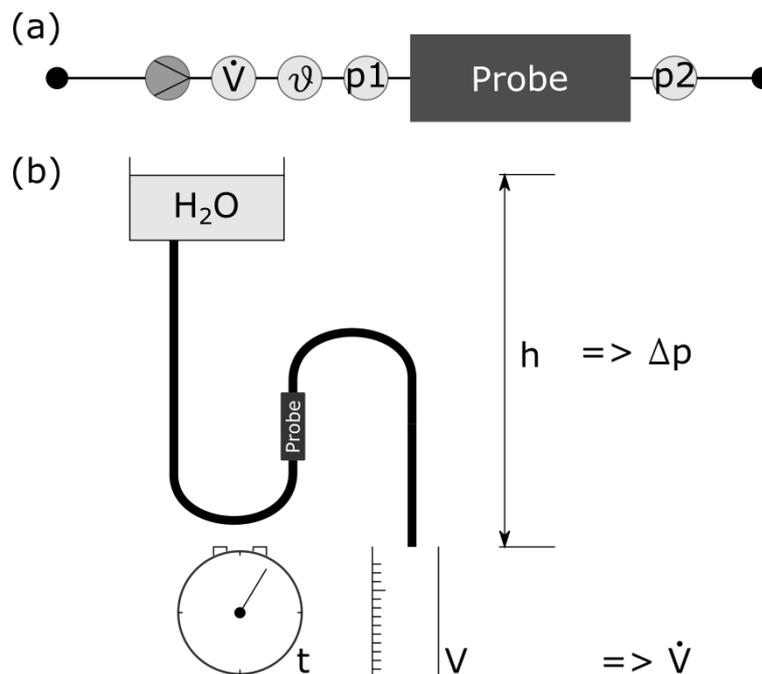


Abbildung 4-6: Versuche zur Permeabilitätsbestimmung: (a) mit Dosierpumpe als Pumpe inkl. „Volumenstromsensor“ $\dot{V} (= \Delta V / \Delta t)$, Temperatur- ϑ und Drucksensoren p ; (b) manuell mit Stoppuhr und Messzylinder – hier sorgt die Höhe h der Wassersäule für die Druckdifferenz Δp über die Probe. Druckabfälle im Leitungssystem der Messstrecke können aufgrund geeigneter Auslegung vernachlässigt werden.

¹⁴ l : Durchströmte Länge der Elektrode; A_Q : Angeströmter Querschnitt der Probe; es wird von einer quaderförmigen Probe ausgegangen.

¹⁵ Bei diesem Vorgehen werden Druckdifferenz ($\Delta p = \rho \cdot g \cdot \Delta h$; mit Dichte des Fluides ρ und Ortsfaktor g) und Volumenstrom $\dot{V} = \Delta V / \Delta t$ (durchströmtes Volumen ΔV pro Zeit Δt) berechnet.

¹⁶ SI: Internationales Einheitensystem

4.2.3 Bestimmung von elektrischen Leitfähigkeiten der Kohlenstoffmaterialien

Als elektronisch leitfähige Materialien kommen in der Flussbatterie Kohlenstoffmaterialien zum Einsatz. Metalle können aufgrund der korrosiven Umgebung in der Batteriesäure und der geringen Wasserstoff-Überspannung nicht eingesetzt werden. Zwei Komponenten der Flussbatterie sind aus Kohlenstoff bzw. kohlenstoffhaltig: Elektrode und Bipolarelement.

Tabelle 4-4: Übersicht Kohlenstoffhaltige Wirkmaterialien einer Flussbatterie.

<i>Material</i>	<i>Dicke</i>
Graphitfilz	2 bis 6 mm
Graphitfolie mit Polymerbinder oder Kohlenstoffgefülltes Polymer	ca. 0,5 bis 3 mm (auch dicker, wenn Kanäle eingefräst werden)

Relevante Materialien sind in ihrer elektrischen Leitfähigkeit oft anisotrop. Entscheidend ist die Komponente in z-Richtung, also durch die Ebene (*through plane*). Die z-Komponente der spezifischen Leitfähigkeit ist jedoch schwierig zu bestimmen. Um die Probe ohne Kontaktwiderstände zu vermessen, muss mit vier Kontakten (Strom- und Spannungskontaktpaar; Vier-Punkt-Messung) gearbeitet werden. Die separaten, nicht stromdurchflossenen Spannungskontakte inklusive ihrer Isolierspalte zwischen Spannungs- und Stromkontakten verfälschen den Feldverlauf in der Probe und müssen entsprechend berücksichtigt werden. Weiterhin muss die Stromeinprägung in die Probe homogen erfolgen. Hier beeinflusst der Kontaktwiderstand zwischen Stromkontakt und Probe erneut das Messergebnis, wenn er nicht über die gesamte Kontaktfläche hinweg homogen ist.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der elektronisch leitenden Komponenten der Flussbatterie wurde die in Abbildung 4-7 gezeigte Messapparatur aufgebaut. Sie hat einen quadratischen Querschnitt von 60 x 60 mm für die Stromkontaktierung sowie zentrale, kreisförmige Messkontakte von $\varnothing 3,0$ mm für den Spannungsabgriff. Die Kontakte bestehen aus vergoldetem Kupfer. Dadurch bleibt der Kontaktwiderstand zum Prüfkörper möglichst gering und es können neben der Vier-Punkt-Messung auch Zwei-Punkt-Messungen durchgeführt werden. Bei der Vier-Punkt-Messung wird die Spannung über separate Kontakte hochohmig abgegriffen, so dass kein Strom über diese Messkontakte fließt und damit der Kontaktwiderstand zwischen Probe und Messapparatur nicht mitgemessen wird. So wird die Messgenauigkeit insbesondere für Proben mit kleinem elektrischen Widerstand erhöht. Hiermit können die Leitfähigkeit in z-Richtung (S/m) bzw. der flächen-spezifische¹⁷, ohmsche Widerstand ($\Omega \cdot cm^2$) bestimmt werden.

¹⁷ Generell bezieht sich die Flächenangabe auf die geometrische, membranseitige Fläche der Elektrode A_{geo} (vgl. Abschnitt 3.1.2).

Über die Spannungskontakte wird der durch die Stromkontakte in die Probe eingeprägte Feldverlauf bzw. Potentialverlauf abgegriffen. Allerdings wird dieser Potentialverlauf durch die Spannungskontakte selbst verfälscht (siehe Abbildung 4-7). Die Potentiale der in der Mitte liegenden Spannungskontakte sollten eigentlich die selbe Farbe wie die jeweils umliegenden Stromkontakte haben, um die z-Komponente der Leitfähigkeit direkt richtig zu messen. Dass dies nicht der Fall ist liegt an der geringen Dicke der Probe, welche von wenigen mm bis 0,1 mm reicht und damit in gleicher Größenordnung wie die Ausdehnung der Spannungskontakte liegt (\varnothing 3,0 mm zzgl. Isolationsspalt). Die Bestimmung der z-Komponente der Leitfähigkeit einer dünnen Probe ist somit nicht trivial, d. h. der Messwert muss mit einem Faktor korrigiert werden, um die elektrische Leitfähigkeit möglichst genau zu ermitteln (siehe Abschnitt 5.1.4).

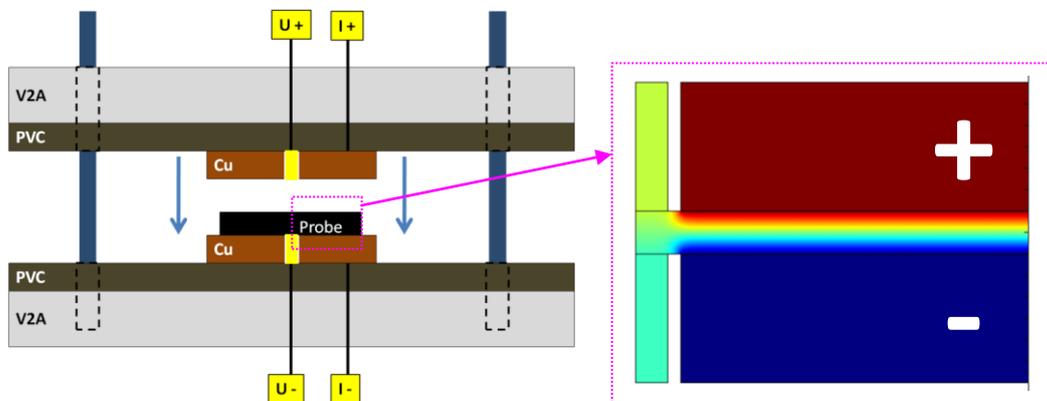


Abbildung 4-7: Darstellung der Leitfähigkeitsmessapparatur (links) und eines beispielhaften, qualitativen Potentialverlaufs (rechts). Die Potentiale der Spannungskontakte (schmal) weichen von denen der Stromkontakte (breit) ab.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der in der Batterie eingesetzten Kohlenstoffkomponenten ist deren (gewünschte) hohe elektrische Leitfähigkeit. Damit muss die Messtechnik niedrige Widerstände detektieren. Als Messinstrument wurde für die hier durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen ein Autolab PGStat302N mit 20 A-Booster (Firma Metrohm) eingesetzt. Es wurde ein DC-Strom von 5 A als Messtrom gewählt. Durch das Federverhalten der untersuchten Graphitfilelektroden musste eine gewisse Relaxationszeit zwischen Kompression und Messung abgewartet werden.

4.3 Bestimmung des Ladezustandes

Der Ladezustand (SOC: engl. *state of charge*) ist eine Eigenschaft des Speichermediums – in (Vanadium-) Flussbatterien also die Eigenschaft der beiden Elektrolytlösungen mit den aktiven

Redoxspezies. Er ist eine Systemgröße, welche direkt von den Konzentrationen der aktiven Vanadium-Spezies $c(V^{n+})$ in Bezug zur Gesamtvanadiumkonzentration des Elektrolyten c_V abhängt (siehe Gleichung (4-1))¹⁸. Die Konzentrationen der unterschiedlich geladenen Vanadiumionen sind dabei wiederum Größen der jeweiligen Halbzelle: V(III), V(II) auf der negativen und V(V), V(IV) auf der positiven Elektrodenseite (im vermischten Grundzustand des Elektrolyten liegt auch V(IV) auf der negativen sowie V(III) auf der positiven Elektrodenseite vor). Der Ladezustand gibt an, wie viel Ladung vom Speichermedium noch aufgenommen oder abgegeben werden kann. Diese Ladung multipliziert mit der Spannung, bei der diese Aufnahme oder Abgabe stattfindet, ergibt die umgesetzte Energie.

$$SOC = \frac{c(V^{2+})}{c_V} = 1 - \frac{c(V^{3+})}{c_V} = 1 - \frac{c(V^{4+})}{c_V} = \frac{c(V^{5+})}{c_V} \quad (4-1)$$

Aufgrund des Funktionsprinzips von Flussbatterien – nämlich der räumlichen Trennung von Speicher und Wandler – kann der Ladezustand *ex situ* bestimmt werden, also außerhalb der Wandlereinheit sowie in Echtzeit während des Batteriebetriebs. Zur Bestimmung des Ladezustands können prinzipiell alle physikalischen Eigenschaften herangezogen werden, deren Größe sich in Abhängigkeit des Ladezustands ändert (sowie dieser Zusammenhang bekannt ist). Diese Eigenschaften können zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit [76] oder optische Eigenschaften der Elektrolytlösungen [76 bis 78] sein. Prinzipiell können auch Dichte und Viskosität als Indikatoren für den SOC verwendet werden; jedoch ist deren Bestimmung in einem Batteriesystem nicht praktikabel und beide Größen besitzen eine starke Temperaturabhängigkeit. Zusätzlich kann auch die im Verlauf des Batteriebetriebs umgesetzte Ladung bilanziert werden, wobei hier die Selbstentladungsströme (Querkontamination, Shunt-Ströme, Nebenreaktionen) bekannt sein müssen. Generell gilt, dass sich die jeweiligen Zusammenhänge durch Alterung des Elektrolyten verändern können.

Eine einfache Möglichkeit der Ladezustandsbestimmung ist die Messung der Leerlaufspannung (OCV: engl. *open circuit voltage*) beispielsweise in einer separaten, vor- oder nebengeschalteten Einzelzelle. Diese Leerlaufspannung ist von Temperatur, Elektrolytzusammensetzung sowie vom Volumenverhältnis zwischen Anolyt und Katholyt abhängig. Der Zusammenhang zwischen Ladezustand und Leerlaufspannung, $OCV(SOC)$, ist durch die Nernst-Gleichung gegeben. Mit einer detaillierten Nernst-Gleichung, welche die vorgenannten Parameter berücksichtigt, kann mit Hilfe der Leerlaufspannung eine hinreichend genaue Ladezustandsbestimmung erfolgen. In dieser Arbeit wurde die Funktion $OCV(SOC)$ im Detail untersucht und ein mathematisches Modell abgeleitet. Mit

¹⁸ Zur besseren Lesbarkeit werden die Oxidationsstufen der Vanadiumionen sowohl in römischen als auch mit arabischen Ziffern angegeben.

Hilfe dieses Modells kann die Funktion $OCV(SOC)$ in Abhängigkeit von Elektrolytzusammensetzung und Temperatur ausgegeben werden. Im Folgenden wird die entsprechende Herleitung beschrieben. Weiterhin wird auf die Auswirkung von Nebenreaktionen und die Zusammensetzung eines technischen Vanadium-Elektrolyten eingegangen.

4.3.1 Herleitung der Bestimmungsgleichung

Es gibt drei relevante Redoxreaktionen in einer Vanadium-Flussbatterie. Die V(III)/V(II)- und die V(V)/V(IV)-Reaktionen repräsentieren die bekannten Batteriereaktionen im Speicherbetrieb. Die V(IV)/V(III)-Reaktion ist nur aktiv, wenn der Vanadium-Elektrolyt (VEL) aus dem Lieferzustand bzw. dem komplett vermischten Zustand heraus konditioniert wird. In diesem Zustand sind Anolyt und Katholyt komplett miteinander vermischt und genau hälftig auf beide Halbzellenseiten der Batterie aufgeteilt. Dieser Zustand wird hier als Grundzustand bezeichnet. Der VEL hat dann idealerweise eine mittlere Oxidationsstufe von V(3,5+). Diese leitet sich von einer 1:1-Mischung von V(III) und V(IV) in beiden Halbzellen ab und entspricht einem SOC von -50 %. Ein Ladezustand von -50 % bedeutet, dass erst 50 % der Ladung im Speichermedium umgesetzt sind, bevor der eigentliche SOC-bezogene Betriebsbereich der Batterie erreicht ist. Mit Ausnahme der V(III)/V(II)-Reaktion sind stets auch H^+ -Ionen an den Redoxreaktionen beteiligt. Eine Übersicht der Redoxreaktionen wird im Folgenden [20] gegeben. Die ideale Zusammensetzung des VEL bei bestimmten Ladezuständen ist in Tabelle 4-5 dargestellt.

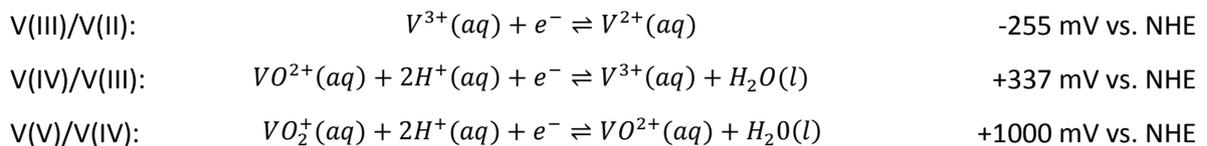


Tabelle 4-5: Ideale Zusammensetzung des Vanadium-Elektrolyten zu bestimmten Ladezuständen (SOC).

	SOC -50 %	SOC 0 %	SOC 100 %
<i>Zusammensetzung Anolyt</i>	1:1 V(III) und V(IV)	V(III)	V(II)
<i>Zusammensetzung Katholyt</i>	1:1 V(III) und V(IV)	V(IV)	V(V)

In der VFB wird die Gleichgewichtsspannung einer Zelle durch die Differenz beider Halbzellenpotentiale gebildet. Diese Halbzellenpotentiale hängen von den vorliegenden Redoxspezies ab. Während der Konditionierung (= Erstladung aus dem Grundzustand heraus) von SOC -50 % wird ein Übergang von V(IV)/V(III) auf beiden Halbzellenseiten zu V(III)/V(II) auf der negativen (Anolyt) sowie V(V)/V(IV) auf der positiven Halbzellenseite (Katholyt) stattfinden. Erst

wenn der jeweilige Übergang auf beiden Halbzellenseiten erfolgt ist, bildet sich die bekannte Zellspannung für den Betriebsbereich einer VFB von ca. 1,2 bis 1,6 V aus.

In dieser Arbeit wird die Funktion $OCV(SOC)$ wie folgt bestimmt: das Potential einer jeden Halbzelle wird entsprechend ihrer aktuellen Elektrolytzusammensetzung und auf Grundlage der Basistheorie berechnet; zu jedem Zeitpunkt gibt es nur ein aktives Redoxpaar pro Halbzelle. Findet ein Übergang zu einem anderen Redoxpaar statt (z. B. im Anolyt von V(IV)/V(III) auf V(III)/V(II), wenn kein V(IV) mehr vorliegt), wird dies entsprechend berücksichtigt. Das OCV wird aus der Summe beider Halbzellenpotentiale berechnet. Für alle Berechnungen wurde das Programm *Mathematica* (Computeralgebra, Numerik-Software) verwendet.

Wie bereits festgestellt wurde, kann die Funktion $OCV(SOC)$ mit Hilfe der Nernst-Gleichung [13, 14] gebildet werden. Um eine möglichst exakte Korrelation zwischen OCV und SOC zu bekommen, müssen alle relevanten Aspekte berücksichtigt werden:

- Alle Reaktanten der Redoxreaktionen müssen berücksichtigt werden; dies beinhaltet die H^+ -Ionen bei den V(V)/V(IV)- und V(IV)/V(III)-Reaktionen [13, 79].
- Das durch die unterschiedlichen Protonenkonzentrationen auf beiden Halbzellenseiten entstehende Donnan-Potential muss berücksichtigt werden [13, 80].
- Nur die freien H^+ -Ionen im VEL sollten berücksichtigt werden – nicht die aus der Gesamtkonzentration der Schwefelsäure, da diese nicht vollständig dissoziiert ist.
- Genau genommen ist die Verwendung der Konzentrationen nicht korrekt, da es sich beim VEL um eine hochkonzentrierte Lösung handelt. Die Ionen werden sich also gegenseitig beeinflussen und so weichen deren Aktivitäten von deren Konzentrationen ab.
- Ungleichgewichte der VEL-Zusammensetzung im (Langzeit-) Betrieb müssen berücksichtigt werden.
- Unterschiedliche Volumina von Anolyt und Katholyt haben ebenfalls einen Einfluss auf $OCV(SOC)$ ¹⁹.

Das Gleichgewichtspotential einer Halbzelle U_0 wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben (siehe Gleichung (4-2)); darin sind U_{00} das Standardpotential, a die Aktivität, und ν der Stöchiometriefaktor der Spezies i . Für die Konstante f gilt $f = RT/(nF)$; mit allgemeiner Gaskonstante R , Temperatur des VEL T , Anzahl der transferierten Elektronen ($n = 1$ für alle hier betrachteten Redoxreaktionen) und Faraday-Konstante F . Die Leerlaufspannung der Zelle ($OCV = U_0^{Zelle}$) ist die Differenz beider Halbzellengleichgewichtspotentiale $U_0^K - U_0^A$ (K: pos. Elektrode; A: neg. Elektrode). Aufgrund der unterschiedlichen Protonenkonzentrationen beiderseits der ionenleitenden Membran bildet sich als

¹⁹ Die beiden Volumina von Anolyt und Katholyt kommen zwar nicht direkt in der Nernst-Gleichung vor, wirken jedoch auf die Änderung der Konzentrationsverteilung der Vanadium-Spezies während des Betriebs.

zusätzliche Potentialdifferenz, das sogenannte Donnan-Potential ΔU_D , aus. Dieses muss entsprechend Gleichung (4-3) in Abhängigkeit der Protonenaktivitäten in Anolyt $a_{H^+}^A$ und Katholyt $a_{H^+}^K$ berücksichtigt werden [13].

$$U_0 = U_{00} + f \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (4-2)$$

$$\Delta U_D = f \cdot \ln \frac{a_{H^+}^K}{a_{H^+}^A} \quad (4-3)$$

In den Gleichungen (4-2) und (4-3) sind jeweils die Aktivitäten a_i einzusetzen. Bekannt sind jedoch nur die Konzentrationen c_i , welche aufgrund des hochkonzentrierten VEL nicht mit den Aktivitäten übereinstimmen. Aktivität und Konzentration sind über den Aktivitätskoeffizienten γ_i verknüpft (Gleichung (4-4)). Die Unkenntnis von a_i bzw. γ_i kann in guter Näherung durch Einführung einer Versatzspannung U_{offset} überwunden werden, welche gemäß Gleichung (4-5) alle γ_i berücksichtigt. In hier beschriebener Berechnung wird U_{offset} nur im Betriebsspannungsbereich verwendet (also für $OCV > 1 V$).

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (4-4)$$

$$\ln \prod_i a_i = \ln \left(\prod_i (\gamma_i \cdot c_i) \right) = \ln \prod_i \gamma_i + \ln \prod_i c_i = U_{offset}/f + \ln \prod_i c_i \quad (4-5)$$

Nun kann der Zusammenhang $OCV(SOC)$ für die VFB im Betriebsbereich $SOC > 0 \%$ hergeleitet werden: Gleichung (4-6). Die Gleichungen, welche das V(IV)/V(III)-Redoxpaar berücksichtigen, können analog hergeleitet werden und sind hier zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Gleichung (4-6) gilt in dieser Form für den Betriebsspannungsbereich einer VFB.

$$\begin{aligned} OCV = U_0^{Zelle} &= U_0^K - U_0^A + \Delta U_D = \\ &= (U_{00}^K - U_{00}^A) + f \cdot \ln \left[\frac{a(V^{5+}) \cdot a(H_K^+)^2 / c_{\dagger}^2}{a(V^{4+})} \cdot \frac{a(V^{2+})}{a(V^{3+})} \cdot \frac{a(H_A^+)}{a(H_A^+)} \right] = \\ &= (U_{00}^K - U_{00}^A) + U_{offset} + f \cdot \ln \left[\frac{c(V^{5+}) \cdot c(H_K^+)^2 / c_{\dagger}^2}{c(V^{4+})} \cdot \frac{c(V^{2+})}{c(V^{3+})} \cdot \frac{c(H_K^+)}{c(H_A^+)} \right] \end{aligned} \quad (4-6)^{20}$$

4.3.2 Auswirkung von Nebenreaktionen

Treten Nebenreaktionen auf, wie Wasserstoffentwicklung oder Oxidation von V(II) und V(III) durch Sauerstoff innerhalb des Tank- oder Fluidsystems, verschiebt sich die mittlere Oxidationsstufe des VEL zu höheren Oxidationsstufen (> 3,5). Zur Beschreibung dieses Sachverhaltes wird die mittlere

²⁰ $c_{\dagger} = 1 M$, macht den quadratischen Term dimensionslos.

Oxidationsstufe bzw. Oxidationszahl \overline{OZ} eingeführt (Gleichung (4-7), n bezeichnet hier die Oxidationsstufe der Vanadium-Spezies) (4-9).

$$\overline{OZ} = \frac{1}{2 \cdot c_V} \cdot \sum_n c(V^{n+}) \cdot n \quad (4-7)$$

Es kann beispielsweise vorkommen, dass zwei V(IV) im Katholyten oxidiert werden, ohne dass ein V(III) im Anolyten reduziert wird; stattdessen werden zwei H^+ (aq) zu H_2 (g) reduziert. Die Implikationen davon sind:

- Eine Herabsetzung der nutzbaren Kapazität bzw. des Gesundheitszustandes SOH_C des VEL; die transferierbare Ladungsmenge zwischen Anolyt und Katholyt ist reduziert.
- Die erzielbare Leistung bzw. der Gesundheitszustand der Leistung SOH_P nimmt ab; die Menge an Reaktanten, welche für die Redoxreaktionen zur Verfügung stehen, ist reduziert (Massenwirkungsgesetz).

Der Gesundheitszustand von Kapazität oder Leistung ist dabei definiert als Faktor zwischen 0 und 1, mit dem die jeweilige Größe multipliziert wird. Beide Größen nehmen bei Alterung der Batterie ab. Um diesen Sachverhalt zu quantifizieren, muss der VEL zunächst in den oben definierten Grundzustand gebracht werden. Von diesem Startpunkt aus wird der VEL konditioniert, d. h. von $OCV = 0 \text{ V}$ zu $OCV > 1 \text{ V}$ bzw. Richtung SOC 100 % geladen.

Eine Verschiebung von \overline{OZ} zu höheren Werten bedeutet beispielsweise, dass im vollgeladenen Zustand im Katholyt alles Vanadium als V(V), während im Anolyten neben V(II) auch noch eine signifikante Menge an V(III) vorliegt. Diese Verschiebung bedeutet weiterhin, dass es im Bereich um SOC 0 % nun nicht mehr einen Potentialsprung von $< 0.5 \text{ V}$ zu $> 1 \text{ V}$ gibt, sondern zwei kleinere Sprünge (vergleiche Abbildung 4-8). Der zusätzliche Potentialsprung kommt im hier genannten Beispiel von der Potentialpaarung von V(V)/V(IV) im Katholyten mit V(IV)/V(III) im Anolyten. Der Bereich zwischen den beiden Potentialsprüngen wird im Weiteren als (Potential-) Schulter bezeichnet.

Zur Beschreibung des Ungleichgewichtes bzw. der Abweichung von \overline{OZ} vom Wert 3,5 wird die Größe ver eingeführt (Gleichung (4-8); c_V bezeichnet hierbei die Gesamtvanadiumkonzentration des VEL). ver und \overline{OZ} hängen gemäß Gleichung (4-9) zusammen.

$$ver := \frac{c(V^{4+})}{c_V} \text{ im Grundzustand} \quad (4-8)$$

$$\overline{OZ} = 3 + ver \quad (4-9)$$

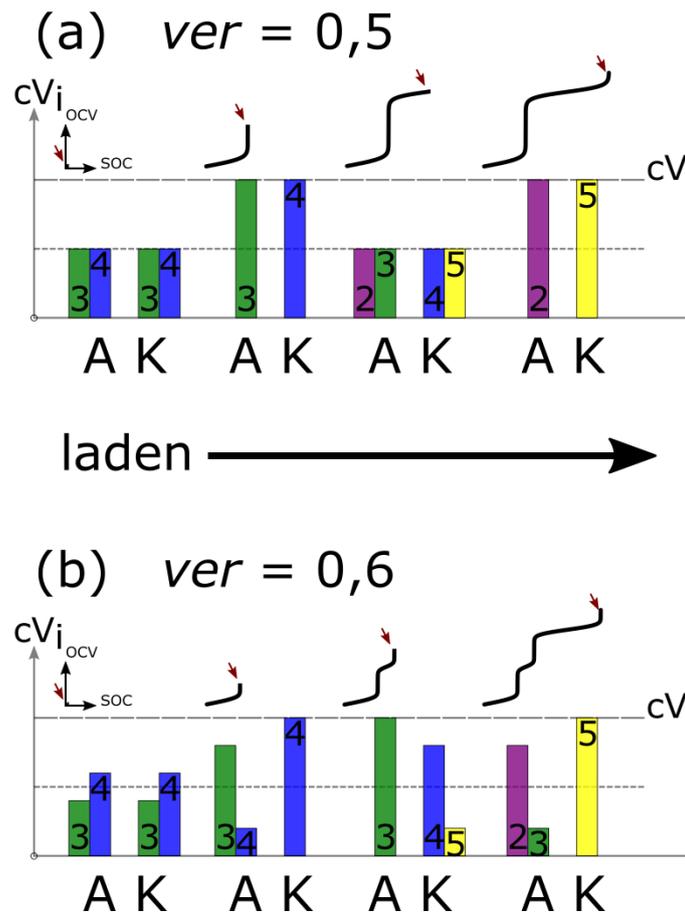


Abbildung 4-8: Gegenüberstellung von Potentialverlauf und Elektrolytzusammensetzung (Konzentrationen cV_i der einzelnen Vanadium-Ionen mit $i=\{2, 3, 4, 5\}$) in Anolyt (A) und Katholyt (K) bei $ver = 0,5$ (a) und $0,6$ (b). cV bezeichnet die totale Vanadiumkonzentration im Vanadiumelektrolyten. $ver=cV_4/cV$ im Grundzustand.

Eine Verschiebung des VEL zu höheren Oxidationsstufen bedeutet eine Verschiebung von $ver = 0,5$ ($SOH_C = SOH_P = 1$) zu $ver > 0,5$ ($SOH_C < 1$ und $SOH_P < 1$). Durch Analyse der oben beschriebenen Schulter bei Konditionierung bzw. Erstladung des VEL aus dem Grundzustand heraus kann die Größe ver bestimmt werden. Dazu wird die im Zeitbereich der Schulter transferierte Ladung der theoretisch möglichen Gesamtladung gegenübergestellt. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell können dann die Implikationen für $ver > 0,5$ bestimmt werden²¹.

In VFB können Nebenreaktionen ablaufen; die bedeutendsten Nebenreaktionen sind die Wasserstoffentwicklung (HER) und die Sauerstoffentwicklung (OER). In Tabelle 4-6 sind mögliche Nebenreaktionen als Gesamtreaktionsgleichungen (bestehend aus HER oder OER und der dazu ablaufenden Vanadium-Reaktion) für beide Elektroden zusammengefasst. Dabei sind die fett markierten Reaktionen die wahrscheinlichsten – die anderen spielen aufgrund des Potentialbereiches oder langsamer Kinetik eine untergeordnete Rolle.

²¹ In dieser Arbeit wird nur der Fall $ver \geq 0,5$ betrachtet - die Ableitung für $ver < 0,5$ ist analog.

Tabelle 4-6: Übersicht über mögliche Nebenreaktionen in einer VFB.

Nebenreaktionen an den Grenzen des Stabilitätsbereiches eines wässrigen Elektrolyten

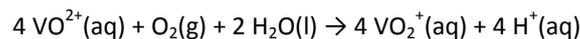
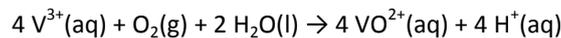
Wasserstoffentwicklung: $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ 0 mV vs. NHE

Sauerstoffentwicklung: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$ +1229 mV vs. NHE[20]

HER (an negativer Elektrode) als unerwünschte Reduktionsreaktion für die V(III)- und V(IV)-Oxidation (an positiver Elektrode)



V(II)-,V(III)- (an negativer Elektrode) und V(IV)-Oxidation (an positiver Elektrode) durch elementaren Sauerstoff



Die Konsequenz oben aufgeführter Nebenreaktionen ist in allen Fällen der Verlust von Vanadium-Ionen, welche vollumfänglich an den Batteriereaktionen teilnehmen können. Außerdem verschiebt sich \overline{OZ} zu höheren Werten und mit jedem in diesem Sinne „verlorenen“ Vanadium-Ion geht auch ein Proton verloren (in Bezug auf die ursprüngliche Zusammensetzung des VEL). Eine mit den Nebenreaktionen verbundene Veränderung des Wassergehaltes des VEL wird hier vernachlässigt.

4.3.3 Zusammensetzung eines technischen Vanadium-Elektrolyten

Für diese Arbeit wurde technischer Vanadium-Elektrolyt mit einer Vanadiumkonzentration c_V von 1,6 M verwendet. Dieser kann beispielsweise von der Firma GfE Metalle und Materialien GmbH, Deutschland, bezogen werden. Die Zusammensetzung des VEL ist dann:

$c_V = 1,6$ M Vanadium ($\overline{OZ} = 3,5$), 2 M H_2SO_4 (Schwefelsäure) und 0,05 M H_3PO_4 (Phosphorsäure). Im Lieferzustand bzw. im idealen Grundzustand ($SOH_C = 1$) liegt das Vanadium als 0,8 M V(IV) und 0,8 M V(III) vor, was einem Ladezustand von -50 % entspricht.

Um die Anfangskonzentration c_{H^+} der freien H^+ -Ionen im VEL zu bestimmen, müssen die Dissoziationskonstanten beider Säuren berücksichtigt werden. Für die Schwefelsäure liegen anfänglich $c_{H^+} = 2,6$ M vor (erste Dissoziationsstufe vollständig, zweite zu 30 % [81]); der Beitrag der Phosphorsäure ist vernachlässigbar (Dissoziation $\ll 0,1$ %).

Die Gesamtvanadiumkonzentration c_V und die Anfangsprotonenkonzentration c_{H^+} sind zwei Basisparameter für die Bestimmungsgleichung $OCV(SOC)$.

4.4 Halbzellenuntersuchungen

Das für Vanadium-Flussbatterien eingesetzte Elektrodenmaterial basiert auf Kohlenstoff, z. B. in Form von Graphitfilzen. Kohlenstoff ist äußerst vielseitig, sowohl in Bezug auf seine Modifikation/Morphologie als auch seine Oberflächenchemie. Um genügend Reaktionsoberfläche in der Zelle verfügbar zu machen, werden dreidimensionale, offenporige Kohlenstoffmaterialien verwendet. Als Maßnahme zur Verbesserung der Benetzbarkeit und zur Erhöhung der Reaktivität können die Kohlenstoffmaterialien einer Aktivierung (*ex situ*) unterzogen werden. Für Flussbatterien relevante Elektrodenmaterialien werden beispielsweise durch Pyrolyse organischer oder synthetischer Vorstufen gewonnen und unterliegen unvermeidlichen Qualitätsschwankungen. Diese Aufzählung soll nahelegen, dass eine reproduzierbare Charakterisierung und ein prozesssicherer, vergleichbarer experimenteller Zugang zu interessanten Leistungsgrößen nicht ohne weiteres möglich ist. Der Zustand der Probe zum Messzeitpunkt sowie die Auswirkung des Messverfahrens auf die vom Elektrolyten durchtränkte 3D-Elektrode müssen hinreichend bekannt sein.

In dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Charakterisierung von porösen 3D-Elektroden entwickelt [4]. Sie basiert auf der Methode von Friedl *et al.* [82] und erweitert diese durch sichere Befüllung und Kontaktierung der porösen Elektroden, wie beispielsweise den in Flussbatterien üblicherweise eingesetzten Graphitfilzen. Über elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS; vgl. z. B. [21]) werden in Halbzellenexperimenten mit sogenannter Drei-Elektroden-Anordnung kinetische Kenngrößen sowie die Doppelschichtkapazität verschiedener Elektrodenmaterialien bestimmt. Dabei werden Elektrodenproben $\leq 1 \text{ cm}^2$ geometrischer Fläche vermessen. Im Folgenden werden genaue Versuchsanordnung, Ausrüstung und Vorgehen erläutert.

Das Glasgefäß für die Halbzellenexperimente besteht aus einem Hauptgefäß für Arbeits- und Gegenelektrode sowie einem Nebengefäß für die Referenzelektrode (WE: *working electrode*; CE: *counter electrode*; RE: *reference electrode*) (siehe Abbildung 4-9). Das Nebengefäß ist über eine schmale Kapillare (Luggin-Kapillare), welche bis kurz vor die Oberfläche der im Hauptgefäß mittig installierten Arbeitselektrode reicht, mit dem Hauptgefäß verbunden. Ebenfalls im Hauptgefäß, auf der gegenüberliegenden Seite der Kapillare, befindet sich die Gegenelektrode.

Die Arbeitselektrode besteht aus der zu untersuchenden Elektrodenprobe. Als Gegenelektrode kamen eine Goldblechelektrode (für Katholytlösung) bzw. eine Graphitfilzelektrode (für Anolytlösung) jeweils ca. 10 cm^2 groß zum Einsatz. Als Referenzelektrode wurde eine

Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode gefüllt mit 2 M Schwefelsäure verwendet. Während die Elektrolytlösung im Gefäß der Referenzelektrode stets aus zwei molarer Schwefelsäure (Basiselektrolyt) besteht, befindet sich im Hauptgefäß zusätzlich zum Basiselektrolyten ein Redoxsystem (z. B. Vanadium V(III)/V(II) oder V(V)/V(IV)). Dabei betragen die Konzentrationen jeweils 50 mM V(III), V(II), V(V) und V(IV), was eine Gesamtvanadiumkonzentration von jeweils 100 mM ergab. Bei dieser Konzentration lagen die Messgrößen in einem günstigen Messbereich.

Um Nebenreaktionen mit Sauerstoff im Experiment zu verhindern, muss die Elektrolytlösung vorher mit Inertgas (z. B. Stickstoff oder Argon) ausreichend lange (ca. 15 bis 30 min je nach Flüssigkeitsvolumen) gespült werden, damit kein freier Sauerstoff mehr vorliegt, wenn die Messung beginnt. Hierfür sind in der Halbzelle zwei Einlässe vorgesehen: einer in der Flüssigkeit und einer im Raum darüber. Erstere wird für die Konditionierung der Elektrolytlösung verwendet und während der Messung ausgeschaltet, um die Flüssigkeitsoberfläche zu beruhigen und die Kontaktfläche zur Arbeitselektrode nicht zu verändern.

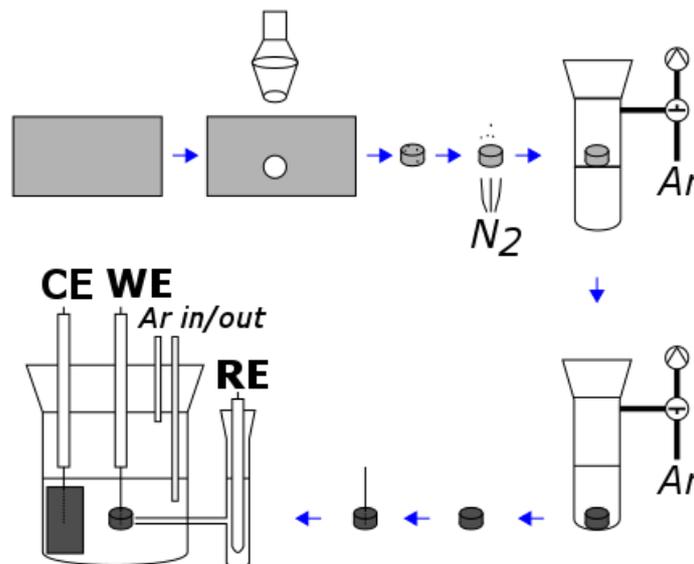


Abbildung 4-9: Skizze der einzelnen Präparationsschritte der Elektrodenproben [4]. Die Proben werden ausgestanzt, ausgeblasen, infiltriert, mit einer Bleistiftmine kontaktiert und dann ins Halbzellenexperiment eingebracht. WE, CE und RE: Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode.

Die untersuchten Elektrodenproben wurden mit Hilfe eines Locheisens aus größeren Filzstücken ausgestanzt. Dabei wurden die Durchmesser 6, 8, 10 und 12 mm gewählt. Die ausgestanzten Probenstücke wurden ausgeblasen, um Faserbruch und Staub zu entfernen. Die Proben wurden in Elektrolytlösung untergetaucht und über Vakuumfiltration mit dieser befüllt. Dazu wurde das Glasgefäß mehrfach evakuiert und mit Inertgas bedrückt, bis sich eine vollständige Befüllung (Probe sinkt auf den Boden; es entweichen keine weiteren Gasblasen mehr aus der Probe) eingestellt hatte. Zur elektrischen Kontaktierung wurden sie jeweils mittig mit einer Bleistiftmine (Staedtler, Mars Micro Carbon, HB, \varnothing 0,7 mm) durchgehend aufgespießt.

Mit einem SP-240 Potentiostaten wurde an den Proben eine elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt und mit der Software EC-Lab ausgewertet (beide Produkte von Bio-Logic Science Instruments). Dazu wurden die Messdaten mit der Funktion eines geeigneten Ersatzschaltbildes gefittet und hieraus die entsprechenden Parameter abgeleitet (siehe Abbildung 4-10).

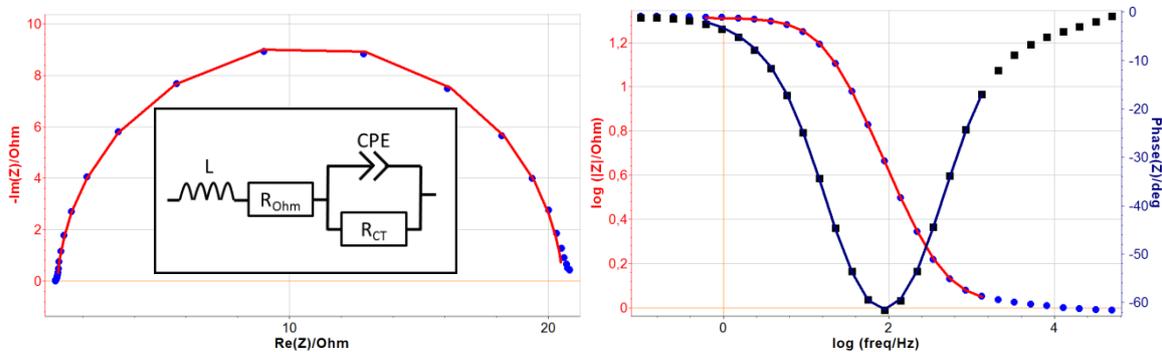


Abbildung 4-10: Ergebnisansichten aus EC-Lab: Darstellung von Nyquist- (links) und Bode-Plot (rechts) einer Impedanzmessung an einem unbehandelten GFD-Filzstück (\varnothing 6 mm) in Katholytlösung (50 mM V(IV) / 50 mM V(IV), 2 M Schwefelsäure). Zusätzlich ist links das Ersatzschaltbild gezeigt, nach welchem die Daten gefittet wurden²².

Die kinetische Information lässt sich aus der Theorie wie folgt ableiten: Sowohl der Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} (Messwert in Ω) als auch die Doppelschichtkapazität C_{dl} sind abhängig von der benetzten Oberfläche der Probe A_R (vgl. Abbildung 3-3). Beide Größen werden über die Messung bestimmt.

$$R_{ct} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot j_0 \cdot A_R} \quad (4-10)$$

$$C_{dl} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A_R}{d_{dl}} \quad (4-11)$$

Somit gilt $R_{ct}^{-1} \propto C_{dl}$:

$$R_{ct}^{-1} = \frac{n \cdot F \cdot d_{dl}}{R \cdot T \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \cdot j_0 \cdot C_{dl} \quad (4-12)$$

Hierin sind ε_r die stoffabhängige relative Permittivität, ε_0 die Permittivität des Vakuums sowie d_{dl} die Dicke der Doppelschicht. Die Steigung von Gleichung (4-12) enthält also die kinetische Information von j_0 welche wiederum proportional zu Reaktionskonstante k_0 ist. Im Experiment werden R_{ct}^{-1} sowie C_{dl} direkt bestimmt, woraus vorgenannte Steigung aus $(R_{ct} \cdot C_{dl})^{-1}$ berechnet werden kann. $(R_{ct} \cdot C_{dl})^{-1}$ hat die Dimension s^{-1} und kann als charakteristische Rate der jeweiligen Reaktion bezeichnet werden.

²² L steht hierbei für die Induktivität der Messstrecke; CPE steht für *constant phase element*. Aus letzterem wurden nach [83] (Oberflächenverteilung der Zeitkonstanten und endlicher Ladungsdurchtrittswiderstand) die Doppelschichtkapazitäten berechnet. R_{Ohm} und R_{CT} stehen für ohmschen bzw. Ladungsdurchtrittswiderstand.

4.5 Vollzellenuntersuchungen

Bei der Suche nach Flussbatteriekomponenten mit verbesserten Eigenschaften ist es unerlässlich, diese auch in einer Wandlereinheit unter realistischen Betriebsbedingungen zu testen. Die kleinste Wandlereinheit, welche hierfür in Frage kommt, ist die Vollzelle bzw. die Einzelzelle. Hiermit ist bereits ein realistischer Batteriebetrieb möglich und es können leistungsspezifische Kenngrößen ermittelt werden. Die Erweiterung zu einem Stapel mit mehreren Zellen wäre dann der nächste Schritt, um weitergehende Fragestellungen wie z. B. Homogenität oder Nebenschlussströme näher zu untersuchen.

Um die in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchten Elektrodenmaterialien miteinander vergleichen und bewerten zu können, wurde ein Vollzellenteststand aufgebaut. Ziel dabei war es, die Funktion der Komponenten im System abzubilden. Hierbei ist entscheidend, die Funktion des Systems sowie die auftretenden Effekte und ihr Zusammenspiel genau zu verstehen, um letztlich die gesuchten Zielgrößen unverfälscht bestimmen zu können. Die gewonnenen Ergebnisse können je nach Qualität bzw. Informationsgehalt des Versuches auf zwei Ebenen genutzt werden: zum einen für eine vergleichende Aussage von Vollzellenmessungen untereinander, zum anderen zu einer Aussage in Bezug zu beispielsweise *ex situ* bestimmten Größen (wie der Leitfähigkeit von Einzelkomponenten).

Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden die Versuchsbedingungen der durchgeführten Vollzellenexperimente beschrieben: Aufbau des Testsystems, Präparation der Messzelle und ihrer Komponenten, Charakterisierungsmessungen bzw. -Routinen, Versuchsbedingungen.

Der in dieser Arbeit aufgebaute Vollzellenteststand ist mit Bild und Schema in Abbildung 4-11 gezeigt. Ein Steckbrief (siehe Tabelle 4-7, Seite 45) enthält die entsprechenden Versuchsparameter als Übersicht. Das Testsystem (bzw. die Testbatterie) besteht aus einer Einzelzelle, einem Fluid- und Tanksystem, Sensoren zur Überwachung verfahrenstechnischer Parameter sowie einigen optionalen Messstellen (siehe Abbildung 4-11). Für die beiden Elektrolytlösungen stehen je zwei Tankflaschen pro Halbzellenseite zur Verfügung. Zelle und Tankflaschen sind über ein Fluidsystem verbunden; die Elektrolytlösungen werden mittels manuell oder PC-gesteuerten Dosierpumpen gefördert. Bevor die Elektrolytlösungen die Testzelle erreichen, durchlaufen sie eine kleine Zelle, in welcher die Leerlaufspannung gemessen und damit der Ladezustand bestimmt wird (OCV-Zelle). Zur Ermittlung und Steuerung von Betriebszustand und verfahrenstechnischer Versuchsparameter sind verschiedene Messstellen in der Apparatur installiert. Optional können an die Testzelle in Vor- und Rücklauf Referenzelektroden, Druckdifferenzsensoren und Pulsationsdämpfer eingebaut werden. An der Einzelzelle wird über einen Potentiostaten / Galvanostaten (Metrohm Autolab PGStat302N) mit zwei separaten Kontaktpaaren Spannung und Strom kontrolliert bzw. gemessen.

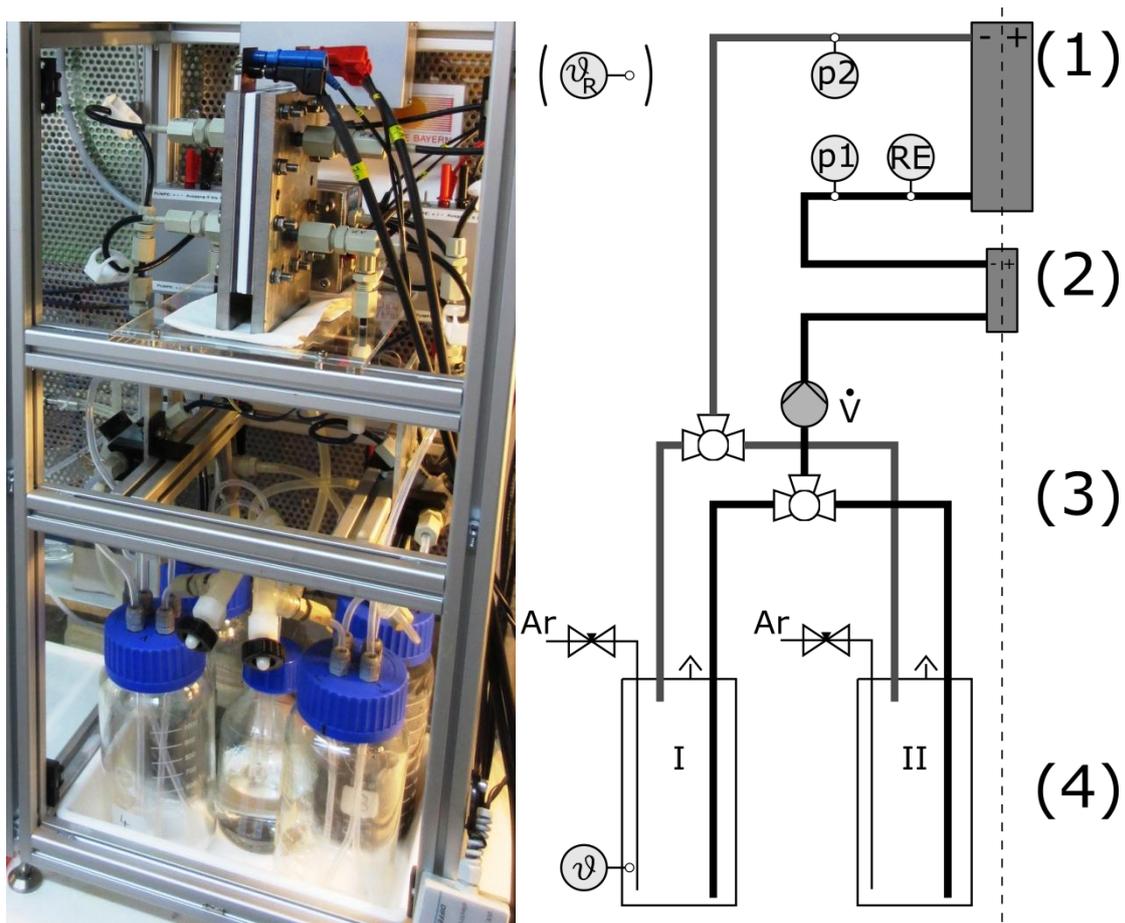


Abbildung 4-11: Abbildung der Testbatterie und ihres Funktionsschemas für die Vollzellenuntersuchungen. (1): Testzelle, Druck- (p) und Temperatursensoren (ϑ), Anschlussmöglichkeit für Referenzelektrode (RE); (2): OCV-Zelle; (3): Fluidsystem mit Dosierpumpe; (4): Tankflaschen mit Ar-Begasung und Temperatursensor; das Funktionsschema zeigt nur eine Halbzellenseite.

Das Herz der Testbatterie ist die Testzelle, also ihre Wandlereinheit. Die Testzelle ist für Elektroden mit einer geometrischen Oberfläche von 25 cm^2 ($50 \times 50 \text{ mm}^2$) ausgelegt. Sie besteht (von außen nach innen gesehen) aus (siehe Abbildung 4-12):

- Endplatten (aus Edelstahl oder PVC) und Verschraubungen, als Strukturmaterial zum Zusammenpressen der Zelle;
- Isolierfolie (PTFE), zur galvanischen Trennung von Endplatten und Stromabnehmern (bei Edelstahl-Endplatten);
- Kupferblech (vergoldet), als Stromabnehmer für negative und positive Elektrode;
- Bipolarplatte²³ (Graphit-Polymer-Komposit), als elektrische Kontaktierung der Elektroden;

²³ Diese Komponente (für den Bau von Zellstapeln) wird üblicherweise als „Bipolarplatte“ bezeichnet, wobei sie in einer Einzelzelle der Funktion nach eine „Monopolarplatte“ ist. In dieser Arbeit wird dennoch der Begriff „Bipolarplatte“ verwendet.

- Flussrahmen, als Kavität für die Elektroden und zur dichten Abschließung des Batterieinnenraumes; das Material der Flussrahmens muss aus einem chemisch beständigen und elektrisch isolierendem Kunststoff bestehen. Dieser dichtet entweder selbsttätig oder wird um ein flexibles Dichtmaterial ergänzt (hier ist in jedem Fall auf die Enddicke des Flussrahmens zu achten, um die Elektrode kontrolliert zu verpressen);
- Elektroden, als eigentlicher Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit;
- Ionenleitende Membran zwischen den Halbzellen, als elektronischer Isolator und Barriere für die beiden Elektrolytlösungen.

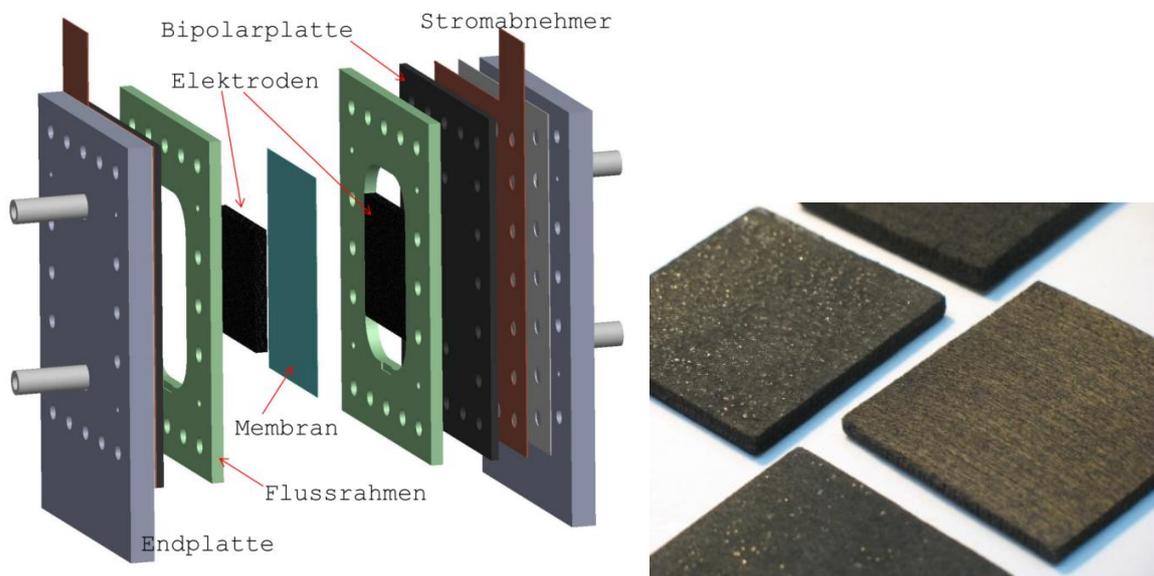


Abbildung 4-12: Explosionsmodell und Darstellung der Komponenten der Einzelzelle (links). Foto einiger VFBXF-Elektroden (Zuschnitte für die Einzelzelle) mit einer Kantenlänge von ca. 50 mm (rechts).

Stromabnehmer und Bipolarelement werden vollflächig aufeinander gepresst. Ihre Kontaktflächen wurden vorher mit einem feinen Schleifpapier (P1000) von Oxiden / Verunreinigungen befreit. Die Membran hat seitlich ca. 5 bis 10 mm Übermaß über die Öffnung der Flussrahmenkavität. Die Elektroden werden durch Zuschnitt mit Hilfe einer Schablone bzw. durch iteratives, flächiges Schleifen auf Endmaß gebracht. Die Breite der Elektrode (Dimension senkrecht zum Durchfluss) wird um einige 0,1 mm größer als die Kavität eingestellt, damit sich keine hydraulischen Nebenschlussströme ausbilden können. Um das Entweichen von Gasbläschen beim Durchspülen der Elektroden mit Elektrolytlösung zu erleichtern, werden diese von unten nach oben durchströmt.

Tabelle 4-7: Steckbrief für Versuchsparameter der Vollzellenuntersuchungen.*Parameter der Einzelzelle*

A_{geo} : Geometrische Zellfläche	25 cm ²	50 mm x 50 mm
h_{FR} : Flussrahmenhöhe	3,9 mm ± 0,1 mm	Höhe der Kavität
BPE: Bipolarelement	Schunk FU 6369, Dicke 3,0 mm	
MEM: Membran	1. Nafion N117 (DuPont)	

Verfahrenstechnische Parameter

$\dot{V}_{A,K}$: Volumenstrom	1 bis 90 mL/min	Membrandosierpumpen KNF
$\vartheta_{A,K}$: Tanktemperatur Anolyt / Katholyt		Pt100
ϑ_{RT} : Raumtemperatursensor		Pt1000
$\Delta p_{A,K}$: Druckabfall über Elektrode	0 bis 1 bar	

Elektrische Parameter

U : Spannung	0 bis 10 V	
I : Stromstärke	0 bis 2 A (mit Booster 20 A)	
OCV : Leerlaufspannung	0 bis 10 V	Gemessen an OCV-Zelle im Vorlauf

Vollzellenexperimente sind unter Einhaltung bzw. Angabe bestimmter Betriebsbedingungen vergleichbar. Zellen, die dem Stand der Technik entsprechen, zeigen bereits von kleinen Stromdichten an eine näherungsweise lineare UI-Kennlinie (Strom-Spannungs-Kennlinie). Aus ihrer Steigung ergibt sich eine wichtige Kenngröße: der Zellwiderstand R_Z in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) der Testzelle. Einen linearen Verlauf der UI-Kennlinie vorausgesetzt ist R_Z definiert als der Quotient von Spannungsauslenkung²⁴ aus dem Gleichgewicht ΔU und der Stromdichte j :

$$R_Z = \frac{|\Delta U|}{j} \quad (4-13)$$

Der Stofftransport beeinflusst die Zellreaktion in zweierlei Hinsicht: zum einen wirkt er bei starkem Stoffumsatz limitierend, zum anderen beeinflusst er über den Umsetzungsgrad die Zellspannung. Weiterhin sind erreichbare Strom- bzw. Leistungsdichten, bezogen auf die geometrische Oberfläche, sowie Wirkungsgrade (Spannung, Coulomb, Energie) von Interesse.

²⁴ Die Betragsfunktion stellt sicher, dass R_Z sowohl für den Lade- als auch für den Entladefall positiv ist.

Folgende Größen müssen bekannt sein, um eine Testzelle in ihrer Leistungsfähigkeit eindeutig zu beschreiben:

- verwendete Zellkomponenten,
- Betriebsstromdichte,
- Spannungswirkungsgrad / Spannungsauslenkung,
- Ladezustand und Konzentrationen der Vanadiumelektrolytlösung,
- Betriebsrichtung (Laden / Entladen),
- Geometrische Elektrodenfläche,
- (spezifischer) Volumenstrom eines jeden Fluidkreislaufs,
- Temperatur.

Zielgrößen sind Zellwiderstand oder Spannungswirkungsgrad bei bestimmter Stromdichte (Punktmessung bei fixem SOC). Ebenfalls ist die Zusammensetzung des Zellwiderstandes hinsichtlich ohmschen, Aktivierungs- und Stofftransport-Anteilen von Interesse. Das Zyklieren der Zelle über mehrere Lade-/Entladezyklen ermöglicht die Bestimmung von Spannungs-, Coulomb- und Energiewirkungsgrad und zeigt zudem die Stabilität bzw. Veränderung im Laufe mehrerer Zyklen. Der Systemwirkungsgrad ist immer abhängig vom Energieverbrauch der Hilfsaggregate, aber auch von der Betriebsführung und den Umgebungsbedingungen, welche beide stark schwanken können.

Es gibt drei wichtige Messroutinen zur Charakterisierung einer Vollzelle bzw. den Elektroden als deren wesentliche Komponente:

1. Aufnahme der UI-Kennlinie (Polarisationskurve) bei SOC 50 %.

Hier ist darauf zu achten, dass der Stofftransport hinreichend gut ist, d. h. die Ladezustandsänderung eines den Wandler durchlaufenden Volumenelements idealerweise kleiner als 1 bis 2 % ist. Unter dieser Bedingung können Ladungseffekte und Stofftransport-limitierungen vernachlässigt werden.

Zielgröße: Zellwiderstand ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) im linearen Bereich der UI-Kennlinie

2. Zyklieren der Vollzelle (Laden/Entladen) im vorgegebenen Ladezustandsbereich (z. B. SOC 10 bis 90 %).

Hier spielen strenggenommen der Volumenstrom bzw. die Ladezustandsänderung bei einem Durchlauf und die Schichtung bzw. Vermischung des zurückgepumpten Elektrolyten eine Rolle. Außerdem ist ein niedriger Zellwiderstand bzw. eine gute Reaktionskinetik für die gewünschten Batteriereaktionen wichtig, damit bei sehr hohen und sehr niedrigen Ladungszuständen unerwünschte Nebenreaktionen gering bleiben.

Zielgrößen: Coulomb-, Energie- und Spannungseffizienz; „Zellwiderstand als Funktion des Ladezustandes“ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

3. Ermittlung des Hochfrequenzwiderstandes der Einzelzelle mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie.

Zielgröße: Hochfrequenzwiderstand²⁵ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Alle in dieser Arbeit gezeigten Vollzellenmessungen wurden in PTFE-Flussrahmen mit einer Kavitätshöhe von $(3,9 \pm 0,1)$ mm sowie einer Kavitätsbreite von $(50,3 \pm 0,1)$ mm durchgeführt. Der Zuschnitt der Elektroden erfolgte mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,2$ mm. Die Breitseite wurde mit Übermaß ausgeführt, damit seitliche Bypass-Ströme von Anolyt und Katholyt ausgeschlossen werden können. Vor dem Einbau wurden alle Elektroden mit VEL (SOC 50 %) infiltriert, um die Einfahrzeit (Austragen von Luftblasen) für die Versuche zu verkürzen. Die Zelle bestand weiterhin aus Bipolarplatten BPP FU6369 (Firma Schunk), einer Nafion-Membran N117 (Firma DuPont) sowie vergoldeten Stromabnehmern. Vor der Versuchsserie wurde frischer VEL (Firma GfE) in die Testbatterie eingefüllt (ca. 100 mL pro Halbzellenseite).

In Tabelle 4-8 sind die genauen Versuchsdaten der untersuchten Elektrodenproben aufgelistet. Im Versuchsaufbau wurden lediglich die Elektroden variiert. Untersucht wurden Viskose-basiertes GFA-Graphitfilz (GFA-akt) (Firma SGL Carbon), Polyacrylnitril-basiertes GFD-Graphitfilz (GFD-akt) (Firma SGL Carbon) sowie ein mit Kohlenstoff-Xerogel beschichtetes GFD-Graphitfilz (VFBXF-akt) (Hergestellt am ZAE Bayern).

Tabelle 4-8: Daten der in der Vollzelle untersuchten Elektrodenproben.

GFA-akt	<i>Negative Elektrode</i>	<i>Positive Elektrode</i>
Elektrodenmaße (lxbxh):	50,0 x 52,0 x 5,8 mm	50,0 x 52,0 x 5,8 mm
Masse:	1,261 g	1,263 g
Aktivierung:	1h @ 400 °C Luft (Muffelofen Nabertherm)	
GFD-akt	<i>Negative Elektrode</i>	<i>Positive Elektrode</i>
Elektrodenmaße (lxbxh):	50,3 x 52,0 x 4,6 mm	50,4 x 52,0 x 4,6 mm
Masse:	1,100 g	1,157 g
Aktivierung:	20h @ 400 °C Luft (Muffelofen Nabertherm)	
VFBXF-akt	<i>Negative Elektrode</i>	<i>Positive Elektrode</i>
Elektrodenmaße (lxbxh):	50,3 x 50,5 x 4,0 mm	50,4 x 50,5 x 4,1 mm
Masse:	2,322 g	2,368 g
Aktivierung:	1h @ 400 °C Luft (Muffelofen Nabertherm)	

²⁵ Hochfrequenter Schnittpunkt des Halbkreises mit Realteilachse im Nyquist-Plot (vergleiche z. B. [21]).

Die Volumenströme für Anolyt- und Katholytkreislauf waren jeweils gleich und über eine Messung hinweg konstant. UI-Kennlinien wurden üblicherweise mit hoher Durchströmung von 3,2 ml/(min·cm²) (spezifischer Wert für 25 cm² geometrische Elektrodenfläche) aufgenommen. In bestimmten Messreihen wurden die spezifischen Volumenströme zur Aufnahme der UI-Kennlinien von 3,2 bis 0,2 ml/(min·cm²) variiert. Bei den Zyklenmessungen wurde stets ein technischer Volumenstrom von 0,4 ml/(min·cm²) eingestellt, um ein für reale Systeme realistischeres Ergebnis zu erzielen. Die Temperatur wurde in keinem der hier durchgeführten Experimente kontrolliert, aber stets in beiden Elektrolyttanks sowie im Raum unmittelbar am Testsystem aufgezeichnet (Raumtemperatur). UI-Kennlinien wurden bei SOC 50 % aufgenommen (entspricht OCV 1,411 V); die Zelle wird galvanostatisch ausgelenkt. Zyklenmessungen liefen zwischen SOC 20 % und SOC 80 % (OCV 1,337 V bis OCV 1,489 V).

4.6 Wirkungsgrade

Die Leistungsdichte einer Einzelzelle oder eines Stacks alleine reicht nicht für eine Bewertung aus. Vielmehr muss auch die mit dieser Leistungsdichte verbundene Effizienz bekannt sein, um die Wandlereinheit bzw. die getauschte Komponente im Vergleich bewerten zu können. Es können zwei Arten von Effizienzen für die untersuchte Flussbatterie angegeben werden: die momentane Spannungseffizienz η_V^* in einem bestimmten Betriebspunkt sowie die globalen Effizienzen für Ladung η_C (Coulomb-Effizienz), Energie η_E und Spannung η_V über einen bestimmten Lade-Entlade-Zyklus hinweg.

$$\eta_V^* = \frac{U_{EL}}{U_L} = \frac{OCV - \Delta U}{OCV + \Delta U} \quad (4-14)$$

$$\eta_C = \frac{Q_{EL}}{Q_L} = \frac{\int I_{EL} dt}{\int I_L dt} \quad (4-15)$$

$$\eta_E = \frac{E_{EL}}{E_L} = \frac{\int P_{EL} dt}{\int P_L dt} = \frac{\int U_{EL} \cdot I_{EL} dt}{\int U_L \cdot I_L dt} \quad (4-16)$$

$$\eta_V = \frac{\eta_E}{\eta_C} \quad (4-17)$$

$$\eta_{sys} = \frac{\int (P_{EL} - P_{Hilfe}) dt}{\int (P_L + P_{Hilfe}) dt} \quad (4-18)$$

Die momentane Spannungseffizienz wird aus der Leerlaufspannung OCV und der Spannungsauslenkung ΔU im betrachteten Betriebspunkt gebildet (Gleichung (4-14)). Dabei wird angenommen, dass sich ΔU für Lade- und Entladefall näherungsweise entsprechen. Coulomb- und

Energieeffizienz werden über die entsprechenden Zeitintegrale der Ladung Q bzw. der Leistung P gemäß den Gleichungen (4-15) und (4-16) für die jeweiligen Abschnitte im betrachteten Zyklus berechnet. Eine globale Spannungseffizienz η_V kann dann gemäß Gleichung (4-17) berechnet werden.

Die **Spannungseffizienz** ist in erster Linie von der Leistungsfähigkeit des Wandlers abhängig – hier wird sie durch Verluste an ohmschen Widerständen und durch Reaktions- sowie Stofftransportverluste herabgesetzt; sie wird aber ebenso vom Stöchiometrieverhältnis im Betrieb (Ladungseffekt) sowie vom Ausmaß der beim Zyklieren genutzten SOC-Randbereiche beeinflusst.

Die **Coulomb-Effizienz** wird in erster Linie durch die Querkontamination über den eingesetzten Separator sowie über auftretende Nebenschlussströme (im Mehrzeller / Stack) verringert. Aber auch Nebenreaktionen (z. B. HER, OER) sowie Schäden innerhalb des Wandlers (Loch in Membran, lokaler Kurzschluss) schlagen sich hier negativ nieder. η_C ist indirekt von der Betriebsstromdichte abhängig; je höher diese und je kürzer damit der Zyklus ist, desto höher ist η_C .

Die **Energieeffizienz** ist das Produkt der entsprechenden Spannungs- und Coulomb-Effizienz.

Die **Systemeffizienz** η_{sys} (Gleichung (4-18)) ist – neben allen oben aufgeführten Einflüssen – auch von allen Verbrauchern für Maßnahmen zur Herstellung des Batteriebetriebs abhängig (Leistung aller Hilfsaggregate P_{Hilfe}). Hier kommt es zunächst auf die betrachteten Systemgrenzen an. Bleibt man bei den Basisfunktionen einer Flussbatterie, so wird die für das Pumpen der beiden Elektrolytlösungen benötigte Energie mit in die Energiebilanz aufgenommen. Hierauf werden sich die Betrachtungen dieser Arbeit beschränken. In letzter Instanz wird η_{sys} noch von Verlusten durch Standby, Klimatisierung und Wandlungsverlusten in der Leistungselektronik etc. reduziert.

4.7 Mini-Stack und Modell zur Untersuchung von Shunt-Strömen

Als Erweiterung zu den Untersuchungen der Einzelzelle wurde ein Fünfzeller / Mini-Stack aufgebaut und charakterisiert. Hiermit sollten die in Mehrzellern auftretenden Shunt-Strom-Effekte bzw. Nebenschlussstrom-Effekte näher untersucht werden. Dazu wurde an diesem Mini-Stack ein externes Fluidsystem aus flexiblen Schläuchen realisiert, welches die sonst im Flussrahmen integrierten Verteilerkanäle bildet. Hierdurch werden drei Untersuchungsmöglichkeiten eröffnet: die auftretenden Shunt-Ströme können direkt gemessen werden; die Kanäle können bei ausgeschalteten Pumpen unterbrochen werden; die Länge der Kanäle und damit deren Widerstände können variiert werden (in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt).

In Ergänzung zum experimentellen Ansatz wurde ein mathematisches Modell zur Berechnung eines Ersatzschaltbildes bzw. Widerstandsnetzwerkes des Mini-Stacks und weiterer Konfigurationen

erstellt. Der Mini-Stack wurde im Vollzellenteststand (Abschnitt 4.5) betrieben. Als erweiterte Messtechnik kam hierbei ein weiterer Potentiostat/Galvanostat (SP-240, Bio-Logic Science Instruments) zur Messung der Einzelzellspannungen zum Einsatz. Mini-Stack und Ersatzschaltbild²⁶ sind in Abbildung 4-13 dargestellt.

Der Mini-Stack wurde zyklisiert und es wurden Ladungshaltungsmessung mit und ohne Shunt-Ströme durchgeführt. Parallel dazu wurden die entsprechenden Funktionalitäten (Stack galvanisch getrennt, Stack unter Ladungshaltung) im Modell realisiert und die Shunt-Ströme sowie deren Auswirkungen damit berechnet. Messergebnisse und Modellaussagen sind in guter Übereinstimmung [5]. Hiermit wurden Werkzeuge geschaffen, um den auf Systemebene – für einen Stack als technische Wandlereinheit – wichtigen Verlustmechanismus der Shunt-Ströme untersuchen zu können.

Shunt-Ströme oder Nebenschlussströme sind parasitäre, elektrische Ströme über die hydraulischen Verbindungen der Einzelzellen eines Zellstapels bzw. Stacks. Da die Elektrolytlösungen eine endliche Leitfähigkeit besitzen (im Mittel für VFB ca. 32 S/m) können Ströme fließen. Getrieben werden diese Ströme durch die Spannungsdifferenzen, welche durch die Serienschaltung der Zellen erzeugt werden. Das Widerstandsnetzwerk (vergleiche Abbildung 4-13) führt zu einer Absenkung von Zellpotentialen und damit zum Ablaufen der Entladereaktionen (negative Elektrode $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$; positive Elektrode $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$); die Stromkreise werden durch die Shunt-Ströme über die Nebenschlussverbindungen geschlossen. Die Folge ist unter anderem eine Reduktion der Coulomb-Effizienz.

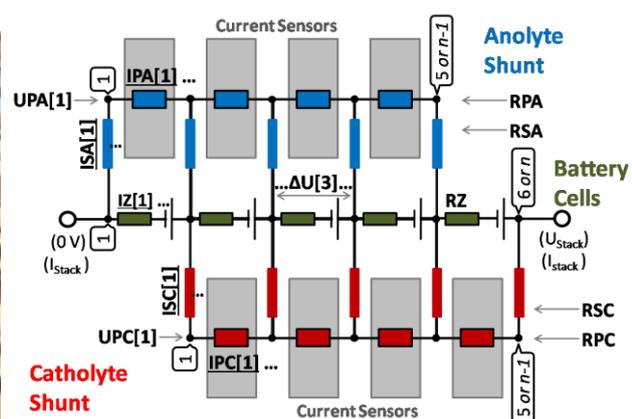


Abbildung 4-13: Foto des Mini-Stacks im Vollzellenteststand (links) und Skizze des dazugehörigen Ersatzschaltbildes (rechts) [5]. Abkürzungen: U, I und R: entsprechende elektrische Größen; P: Primärkanal; S: Sekundärkanal; A: Anolyt; C: Katholyt; Z: Zelle.

²⁶ Das Ersatzschaltbild zeigt nur jeweils eine hydraulische Verbindung der Zellen für Anolyt und Katholyt. Vor- und Rücklauf der beiden Seiten werden rechnerisch (halber Widerstand) berücksichtigt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Es gibt eine Reihe von Verlustmechanismen, welche die Effizienz einer Flussbatterie verringern. Im Folgenden sollen einige dieser Verlustmechanismen näher untersucht und die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse vorgestellt werden. Zunächst werden Materialeigenschaften von Batteriekomponenten quantifiziert. Es folgen Ausführungen zu Reaktionsverlusten, zu Verlusten durch mikroskopischen Stofftransport sowie zu Verlusten durch Ladungstransport (ohmsche Verluste). Im Weiteren werden die Auswirkungen von Lade- und Gesundheitszustand des Vanadium-Elektrolyten näher untersucht. Es werden dann die Ergebnisse der Analyse der Verluste einer Vollzelle und die Ausbildung makroskopischer Stofftransportverluste präsentiert. Das Kapitel schließt mit der Diskussion der Verluste durch Shunt-Ströme als einen im Zellverbund wirkenden Verlustmechanismus. Tabelle 5-1 gibt eine Übersicht über die Verlustmechanismen einer Flussbatterie, die in dieser Arbeit untersuchten Aspekte sowie Verweise auf die entsprechende Literatur.

Tabelle 5-1: Übersicht über die Verlustmechanismen einer Flussbatterie, den dazugehörigen Einflussgrößen sowie den in dieser Arbeit verwendeten Literaturquellen.

<i>Prozess</i>	<i>„Verlustform“</i>	<i>Einflussgrößen</i>	<i>Verweise</i>
Stofftransport makroskopisch	Energie für Pumpen	$K, \eta, l, A_Q, \eta_{Pump}$	[60 bis 62, 84 bis 87]
Stofftransport mikroskopisch	Spannung	$\delta_{Pr}, \delta_N, D, k_m$	[13, 19, 20, 35, 88 bis 100]
Reaktion	Spannung	k_0, A_R, c	[4, 13, 37, 38, 63, 66 bis 68, 70 bis 72]
Ladungstransport	Spannung	σ, d	[101]
Shunt-Ströme	Ladung	# Zellen im Stapel, R_{Sh}	[5, 102, 103]
Querkontamination	Ladung	Selektivität der Membran	n. n.
AC/DC-Wandlung	Energie	Wirkungsgrad der Leistungselektronik	n. n.
Klimatisierung	Energie	Betriebs- und Umgebungstemperatur	n. n.
Hilfsaggregate	Energie	...	n. n.

Flussbatterien werden oftmals vergleichend zu Brennstoffzellen diskutiert. Ähnlichkeiten beim Aufbau stehen insbesondere deutliche Unterschiede bezüglich des Stofftransports gegenüber. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Brennstoffzellen und Flussbatterien sind die deutlich unterschiedlichen Diffusionskonstanten der Reaktanten: in der Wasserstoffbrennstoffzelle sind diese beispielsweise um sechs Größenordnungen größer als in einer Vanadium-Flussbatterie (VFB) (10^{-5} statt 10^{-11} m²/s; [16], diese Arbeit). In einer VFB wiederum ist der Stofftransport durch Konvektion (makroskopischer Stofftransport) um drei Größenordnungen schneller (10^{-3} statt 10^{-6} mol·s⁻¹·m⁻²) als derjenige durch Diffusion (mikroskopischer Stofftransport). Dies beeinflusst zusammen mit der Reaktivität der Elektroden die prinzipielle Zellarchitektur, um nun einerseits Pumpverluste gering zu halten und andererseits eine hinreichend große Reaktionsoberfläche mit frischem Elektrolyt zu versorgen.

5.1 Materialeigenschaften von Batteriekomponenten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Materialuntersuchungen einzelner Komponenten der Vanadium-Flussbatterie präsentiert. Zunächst werden Dichte und Viskosität des Vanadium-Elektrolyten (VEL) sowie die Permeabilität der Elektrodenmaterialien als hydraulische Eigenschaften behandelt. Dann werden die elektrischen Eigenschaften in Form der Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen und Kohlenstoffelektroden gezeigt. Materialeigenschaften der Elektrolytlösungen sind von deren Zusammensetzung bezüglich der jeweiligen Konzentrationen ihrer Inhaltstoffe abhängig. Statt von den einzelnen Konzentrationen können die Materialeigenschaften jedoch auch in Abhängigkeit der Systemgröße Ladezustand (SOC) angegeben werden²⁷.

5.1.1 Dichte und Viskosität des Vanadium-Elektrolyten

In Flussbatterien kann das Speichermedium von der Wandlereinheit separiert werden. Während des Betriebes muss frisches Speichermedium durch die Wandlereinheit gepumpt werden, was zu hydraulischen Verlusten führt (Pumpverluste, siehe 5.7). In diesem und folgendem Abschnitt werden die Eigenschaft des Speichermediums bzw. der Elektrolytlösungen und die Eigenschaft der Elektroden behandelt, welche diese hydraulischen Verluste maßgeblich beeinflussen: dynamische Viskosität (Fluid) und Permeabilität (Elektrode).

²⁷ Der Zusammenhang zwischen Konzentrationen und SOC wird durch Gleichung (4-1) beschrieben; die Eigenschaften der Elektrolytlösungen wurden an nicht gealterten Elektrolytlösungen mit bekannter Zusammensetzung untersucht.

Die Viskositäten von Anolyt und Katholyt sind sowohl von der Temperatur als auch vom Ladezustand²⁸ abhängig. Weiterhin werden sie von der Zusammensetzung der beiden Elektrolytlösungen beeinflusst, welche zu Beginn vom verwendeten Speichermedium abhängt, sich aber im Betrieb ändert. Die Änderung im Betrieb wird im Wesentlichen durch die Querkontamination und den Transport der Leitionen (z. B. H^+ -Ionen mit Solvathülle) durch die eingesetzte Membran bestimmt. Für die hier aufgeführten Ergebnisse wurde eine Nafion N117 Membran verwendet (Kationenaustauschmembran). Die Viskositäten und die Dichten wurden unter Temperaturkontrolle bestimmt (siehe 4.2.1). Hierbei wird zunächst die kinematische Viskosität ν ermittelt. Mit Hilfe der Dichte ρ der betrachteten Elektrolytlösung kann dann die dynamische Viskosität η über $\eta = \rho \cdot \nu$ berechnet werden. Für einen technischen Vanadium-Elektrolyten (vergleiche 4.3.3) wurden folgende Werte für Dichte (Abbildung 5-1) und dynamische Viskosität (Abbildung 5-2) bestimmt:

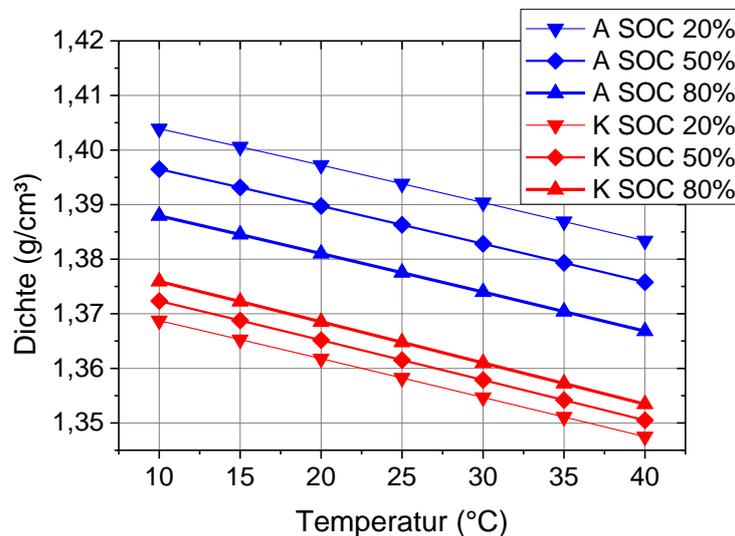


Abbildung 5-1: Dichte von Anolyt (A) und Katholyt (K) eines technischen Vanadium-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur und Ladezustand (SOC).

Die Dichte des Anolyts ist um ca. 1 % höher als die des Katholyts. Beide Dichten steigen mit abnehmender Temperatur; die Dichte des Anolyts nimmt mit steigendem SOC leicht ab, die des Katholyts leicht zu. Die SOC-bedingte Änderung der Dichten liegt deutlich unterhalb 1 %. Die Mittelwerte und Abweichungen zwischen den maximalen und minimalen Dichtewerten sowie über Anolyt und Katholyt gemittelt sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Die Genauigkeit der Dichtemessung selbst liegt bei $\pm 5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Die Dichten wurden wie in Abbildung 5-1 gezeigt zur Berechnung der dynamischen Viskosität η herangezogen. Für eine darüber hinaus gehende Betrachtung des VEL ist

²⁸ Die Eigenschaften des Speichermediums sind in erster Linie von dessen Zusammensetzung abhängig, also von den Vanadium- und Protonenkonzentrationen. Diese Abhängigkeit kann auf den Ladezustand als Systemgröße übertragen werden.

die Änderung der Dichte von ca. 1 % jedoch sehr gering, so dass sie daher näherungsweise als konstant betrachtet werden kann.

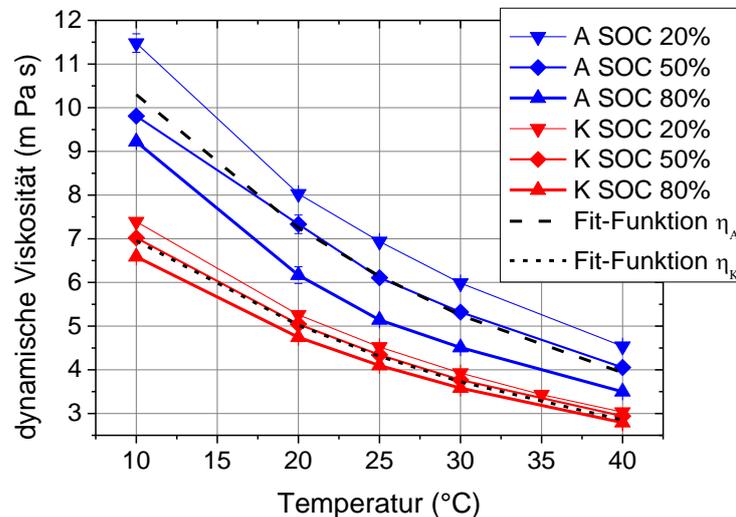


Abbildung 5-2: Dynamische Viskosität (η) von Anolyt (A) und Katholyt (K) eines technischen Vanadium-Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur und Ladezustand (SOC).

Tabelle 5-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Dichtemessungen des Vanadium-Elektrolyten (VEL). Die Abweichungen berücksichtigen die Temperatur- und ladezustandsbedingten Änderungen im untersuchten Messbereich.

Anolyt ρ_A in (g/cm ³)	Katholyt ρ_K in (g/cm ³)	Mittelwert für $\rho(VEL)$ in (g/cm ³)
1,386 ± 0,019 (± 1 %)	1,362 ± 0,015 (± 1 %)	1,374 ± 0,030 (± 2 %)

In Abbildung 5-2 sind die Ergebnisse der Viskositätsbestimmung gezeigt. Die Viskosität des Anolyts ist höher als die des Katholyts. Daher sind auf Anolytseite auch höhere Pumpverluste zu erwarten. Die Viskositäten nehmen mit fallender Temperatur stark zu. Weiterhin erhöhen sich beide Viskositäten, wenn der Ladezustand abnimmt. Tabelle 5-3 zeigt ausgewählte Viskositätswerte von Anolyt und Katholyt bei 20 bzw. 25 °C. Die angegebene Änderung bezieht sich auf die untersuchten Ladezustände (SOC 20, 50 und 80 %) bei einer Temperatur. Die Änderung der Werte des Anolyts ist mit ± 16 % deutlich höher als die des Katholyts mit ± 6 %, d. h. die dynamische Viskosität des Anolyts wird stärker vom Ladezustand beeinflusst.

Tabelle 5-3: Viskositätswerte für Anolyt und Katholyt bei 20 und 25 °C. Die Angaben beziehen sich auf den Wert bei SOC 50 %; die Änderungen beziehen sich auf deren SOC-Abhängigkeit bei der jeweiligen Temperatur.

	Anolyt η_A in (mPas)	Katholyt η_K in (mPas)
SOC 50 %, 20 °C	7,332 ± 1,165 (± 16 %)	5,044 ± 0,299 (± 6 %)
SOC 50 %, 25 °C	6,108 ± 0,967 (± 16 %)	4,342 ± 0,243 (± 6 %)

Der temperaturabhängige Verlauf der Viskositäten ist Arrhenius-förmig und kann mit einer Funktion $y = A \cdot e^{B/x}$ mit $x = T = \vartheta + 273,15 \text{ K}$ (ϑ : Elektrolyttemperatur in °C) angenähert werden. Mit dieser Funktion sowie einer geeigneten Skalierung der SOC-Abhängigkeit wurden zwei Bestimmungsgleichungen für die dynamischen Viskositäten von Anolyt (Gleichung (5-1)) und Katholyt (Gleichung (5-2)) abgeleitet. Die dynamische Viskosität von Wasser beträgt im Vergleich dazu 1,00 mPas bei 20 °C und 0,89 mPas bei 25 °C [20].

$$\eta_A(\vartheta/^\circ\text{C}, \text{SOC}/1) = 6,115 \cdot 10^{-4} \cdot e^{2785/(\vartheta+273,15)} - (3,765 - 0,068 \cdot (\vartheta - 10)) \cdot (\text{SOC} - 0,2) \quad (5-1)$$

$$\eta_K(\vartheta/^\circ\text{C}, \text{SOC}/1) = 5,702 \cdot 10^{-4} \cdot e^{2680/(\vartheta+273,15)} - (1,337 - 0,031 \cdot (\vartheta - 10)) \cdot (\text{SOC} - 0,2) \quad (5-2)$$

5.1.2 Permeabilitäten der Elektrodenmaterialien

Die Permeabilität der Elektroden muss hinreichend hoch sein, um Staudruck vor diesen und hydraulische Verluste über diese gering zu halten. In 4.2.2 wird das Vorgehen zur Bestimmung der Permeabilität beschrieben. Die Permeabilität bzw. die Durchlässigkeit der Elektrode für ein Fluid ist allein von der Beschaffenheit der Elektrode abhängig (newtonsche Flüssigkeit und laminare Strömung vorausgesetzt). Bei der Bestimmung der Permeabilität im Experiment muss die Viskosität des Testfluids bekannt sein, um diese in der Berechnung entsprechend berücksichtigen zu können. Die im folgenden aufgeführten Ergebnisse (Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4) wurden sowohl *ex situ* als auch *in situ* (also innerhalb einer Vollzelle) ermittelt.

Kernaussage der Ergebnisse ist, dass das Xerogel-beschichtete GFD-Filz (VFBXF, GFD-Filz aus Charge 1) eine mit unbeschichteten GFD-Filz (Charge 1) vergleichbare Permeabilität aufweist. Das heißt, durch den Ansatz der Beschichtung eines Matrixmaterials hat die Einbringung der zweiten Kohlenstoffphase (des Xerogels) die Permeabilität nicht signifikant beeinträchtigt. Die Permeabilitäten reiner Xerogel-Strukturen sind im Vergleich hierzu deutlich niedriger und daher für einen Einsatz in einer Flussbatterie weniger geeignet. Das GFA-Filz hat eine deutlich höhere

Permeabilität als das GFD-Filz. Ob deshalb GFA zum Elektroden- oder Matrixmaterial der Wahl wird, ist jedoch von einer Vielzahl anderer Faktoren abhängig.

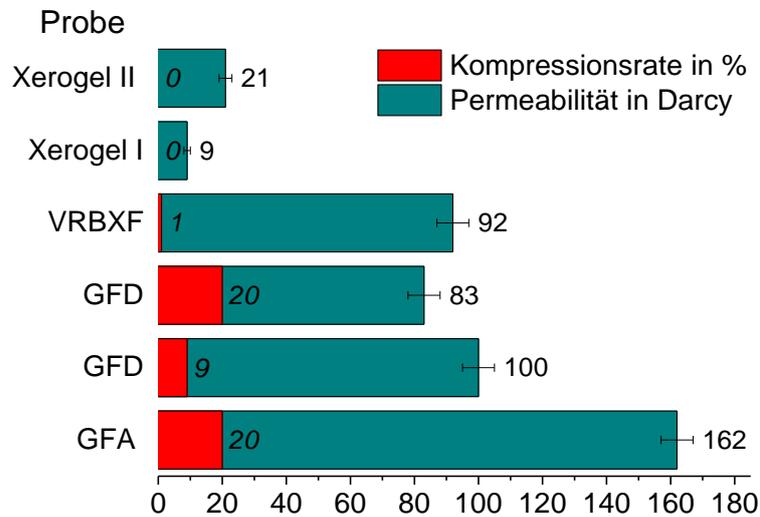


Abbildung 5-3: Permeabilitäten verschiedener Elektrodenmaterialien (*ex situ* bestimmt)²⁹. Die roten Balken geben die Kompressionsrate (Kompression um...) der Probe während der Messung an. Hier wurden GFD-Proben der Charge 1 vermessen.

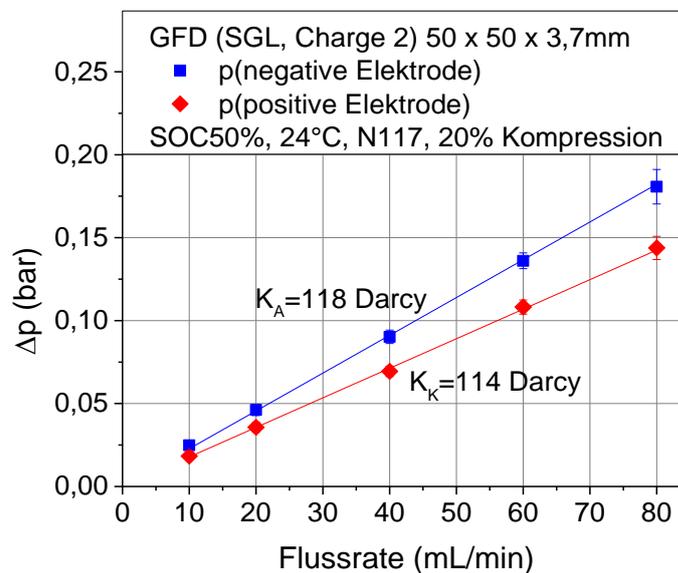


Abbildung 5-4: Staudruckennlinien (p) über GFD-Elektroden einer Einzelzelle (negative Elektrode = $_A$; positive Elektrode = $_K$); Ableitung der Permeabilitäten (K) (*in situ* bestimmt, in Darcy) unter Berücksichtigung der jeweiligen Viskositäten.

²⁹ Vergleiche Probenbenennung mit Abschnitt 4.1.4, Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3.

In dieser Arbeit wurde als Basis-Elektroden- (als Vergleichselektrode) und Basis-Matrixmaterial (für die Xerogel-Beschichtung) das GFD-Filz gewählt. Die unterschiedlichen Kompressionen in Abbildung 5-3 – die Werte geben an, um wie weit in Bezug zur Anfangsdicke die einzelnen Proben für die Messung komprimiert wurden – liegen im Fall der reinen Xerogele an der Einspannung im Versuch, im Fall der restlichen Proben an der Einbringung in eine Flussrahmen-Kavität. Das Xerogel-beschichtete Material ist deutlich steifer als das reine Graphitfilz und kann bzw. muss daher (um einen guten elektrischen Kontakt zum Bipolarelement herzustellen) nicht so stark komprimiert werden.

Die ermittelten Permeabilitäten für die GFD-Filze – Charge 1 und Charge 2 – unterscheiden sich deutlich (Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4). Dies wird durch die zwischen diesen Chargen abweichenden Dichten von ca. 104 kg/m^3 für Charge 1 und ca. 80 kg/m^3 für Charge 2 erklärt. Auf Grundlage dieser Beobachtung wird angenommen, dass für das Elektrodenmaterial ein Zusammenhang zwischen Dichte und Permeabilität besteht. Ein solcher wäre prinzipiell von der Struktur des jeweiligen Elektrodenmaterials abhängig. Für gleichartige Materialien könnte dieser Zusammenhang jedoch näher untersucht und gegebenenfalls als Hilfe zur Qualitätskontrolle herangezogen werden. Eine typische Permeabilität von Filzelektroden liegt in der Größenordnung von 100 Darcy [104, 105]. Die Permeabilität der Elektrode bestimmt zusammen mit der Viskosität des Elektrolyten maßgeblich die Pumpverluste einer VFB (siehe Abschnitt 5.7).

5.1.3 Elektrische Leitfähigkeit des Vanadium-Elektrolyten

Die elektrische – genauer gesagt die ionische – Leitfähigkeit der beiden Elektrolytlösungen des Vanadium-Elektrolyten wurde mit einem geeigneten Messgerät bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Leitfähigkeiten von Anolyt und Katholyt sind vom Ladezustand sowie von der Temperatur abhängig. Die Temperaturabhängigkeit wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. Abbildung 5-5 zeigt die Leitfähigkeit der beiden Elektrolytlösungen als in guter Näherung lineare Funktionen des Ladezustands (veröffentlicht in [5]).

Tabelle 5-4 enthält die dazugehörigen Leitfähigkeitswerte; es wurde bei Elektrolytttemperaturen von $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Der Katholyt weist eine deutlich höhere Leitfähigkeit als der Anolyt auf, was der höheren H^+ -Ionen-Konzentration im Katholyten zugeschrieben wird. Die Abweichung zwischen den beiden gezeigten Messungen ist auf den Zustand des VEL zurückzuführen – es wurde ein nicht-idealer VEL vermessen ($SOH_c \neq 1$). Die Abweichungen für Anolyt und Katholyt entsprechen einander; die Kontrollsumme beider Leitfähigkeiten ist für beide Messungen nahezu identisch; dies deutet auf eine Verschiebung von Leitionen zwischen den Halbzellenlösungen hin.

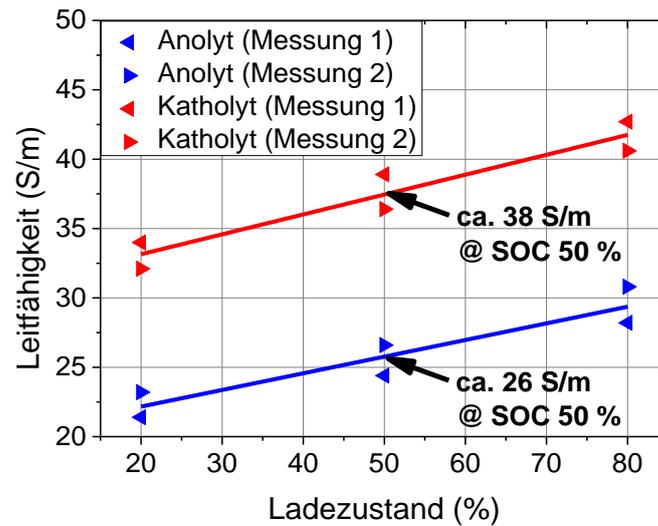


Abbildung 5-5: Elektrische Leitfähigkeiten von Anolyt und Katholyt als Funktion des Ladezustandes (SOC) bei (23 ± 2) °C mit ihren jeweiligen Ausgleichsgeraden und Mittelwerten bei SOC 50 %.

Tabelle 5-4: Elektrische Leitfähigkeiten (LF) von Anolyt und Katholyt: Bestimmungsgleichungen und Werte bei SOC 50 % aus Ergebnissen von Abbildung 5-5.

	Bestimmungsgleichungen in (S/m) (Regressionsgeraden mit Unsicherheiten ³⁰)	Leitfähigkeitswerte in (S/m) bei SOC 50 %
LF Anolyt	$(19,76 \pm 1,28) + (12 \pm 2) \cdot \text{SOC}$	$25,8 \pm 1,4$ (± 5 %)
LF Katholyt	$(30,28 \pm 1,25) + (14 \pm 2) \cdot \text{SOC}$	$37,5 \pm 1,4$ (± 4 %)

5.1.4 Elektrische Leitfähigkeiten der Kohlenstoffelektroden

Zuletzt soll hier noch beschrieben werden, welche Größen die Leitfähigkeiten bzw. Flächenwiderstände der elektronisch leitfähigen Komponenten einer Flussbatterie aufweisen. Zur Bestimmung dieser Größen wurde die in Abschnitt 4.2.3 beschriebene Apparatur eingesetzt. Weiterhin wurde der Widerstand einer kompletten, trockenen, ohne Membran aufgebauten Zelle bestimmt (vgl. Tabelle 5-12). Wie bereits ausgeführt, müssen die Messwerte der Leitfähigkeitsmessapparatur aufgrund der auftretenden Potentialverschiebung um die Spannungskontakte korrigiert werden. Hierfür wurde mit dem FEM³¹-Programm COMSOL Multiphysics diese Potentialverschiebung in einer elektrostatischen Simulation nachgebildet und daraus ein

³⁰ Regressionsgerade nach Schema: $y(x) = t + m \cdot x$.

³¹ FEM: Finite-Elemente-Methode, ein numerisches Verfahren

leitfähigkeitsunabhängiger, geometrieabhängiger Korrekturfaktor für den Leitfähigkeitsrohwert abgeleitet (siehe Abbildung 5-6). Der Korrekturfaktor für den Leitfähigkeitsrohwert liegt also etwa bei 0,5 bzw. bei Faktor 2 für den entsprechenden Flächenwiderstand. Der Leitfähigkeitsrohwert überschätzt also die tatsächliche Leitfähigkeit der Probe.

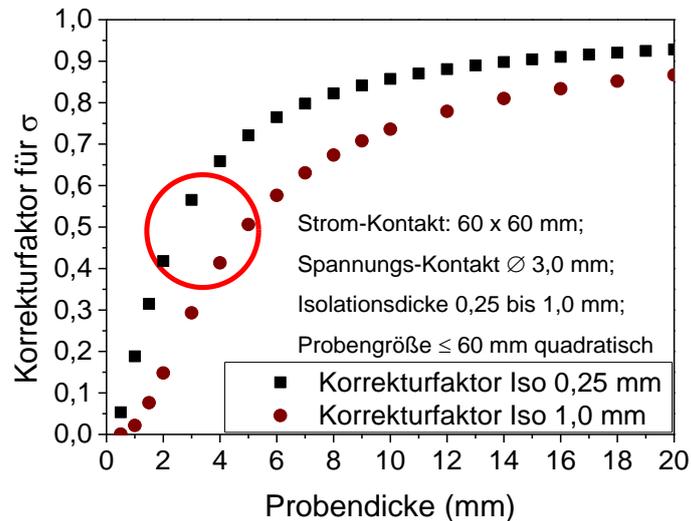


Abbildung 5-6: Korrekturfaktoren für den Leitfähigkeitsrohwert (σ) als Funktion der Probendicke unter Berücksichtigung der Dimensionen sowie der Fertigungsgenauigkeit der Messapparatur (Toleranzfeld der Isolationsdicke zwischen Strom- und Spannungskontakt von 0,25 bis 1,00 mm).

Im Folgenden werden die für die Flussbatterie zelle relevanten Leitfähigkeiten bzw. Flächenwiderstände erläutert. Dabei wird die Leitfähigkeit als Materialeigenschaft verwendet; für den späteren Gebrauch und den Bezug auf die Wirkfläche werden die meisten Größen jedoch als Flächenwiderstand angegeben. Als elektronisch leitende Phasen kommen metallischer Stromabnehmer (hier vergoldetes Kupfer), Bipolarplatte (FU 6369, Firma Schunk) und Graphitfilze bzw. Elektroden (GFA, GFD, Xerogel-beschichtetes GFD) zum Einsatz. Weiterhin sind hier die Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Bipolarplatte sowie zwischen Bipolarplatte und Stromabnehmer wichtig. Die Flächenwiderstände des Stromabnehmers sowie der Bipolarplatte sind zu gering, um mit der hier verfügbaren Methode bestimmt zu werden, und werden daher mit $\text{Null } \Omega \cdot \text{cm}^2$ angenommen. Die Ergebnisse der Vermessung der Elektroden sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst. Alle weiteren Widerstände werden in Abschnitt 5.4 diskutiert. Vergleichbare Leitfähigkeitswerte von hier gezeigten Proben in gleicher Messkonfiguration wurden in der Literatur nicht gefunden, was daran liegt, dass es noch keine einheitliche Messmethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit in z-Richtung gibt.

Tabelle 5-5: Ergebnisse der Bestimmungen von Leitfähigkeit und Flächenwiderstand für die Elektrodenproben GFA, GFD und VFBXF (z-Richtung, *through plane*).

<i>Probe</i>	<i>Probendicke und Einbausituation</i>	<i>Leitfähigkeit in (S/m)</i>	<i>Flächenwiderstand in ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)</i>
<i>GFA</i>	Probendicke 5,8 mm Kompression auf 3,9 mm (um 33 %)	98 ± 24 (± 25 %)	$0,40 \pm 0,10$ (± 25 %)
<i>GFD</i>	Probendicke 4,6 mm Kompression auf 3,9 mm (um 15 %)	813 ± 203 (± 25 %)	$0,048 \pm 0,012$ (± 25 %)
<i>VFBXF</i>	Probendicke 4,1 mm Kompression auf 3,9 mm (um 5 %)	1219 ± 305 (± 25 %)	$0,032 \pm 0,008$ (± 25 %)

5.2 Reaktionsverluste

In diesem Abschnitt werden auf Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Halbzellenmessungen die Reaktionskonstanten der beiden Vanadium-Redoxreaktionen V(III)/V(II) und V(V)/V(IV) abgeschätzt. Insbesondere wird die Auswirkung der Aktivierung der Elektroden auf die beiden Redoxreaktionen untersucht. Anschließend werden Überlegungen zur Interpretation der Form der Strom-Spannungs-Kurve präsentiert. Es wird gezeigt werden, dass im Betriebsbereich einer hinreichend guten Flussbatterie zelle die Strom-Spannungs-Kurve in guter Näherung linear verläuft.

5.2.1 Abschätzung der Reaktionskonstanten der beiden Vanadium-Redoxreaktionen

Die tatsächlichen Reaktionsverluste in einer Flussbatterie zelle sind nicht ohne Weiteres von anderen Verlustformen zu trennen; so gibt es Beiträge von Konzentrationsverlusten (vergleiche Abschnitt 5.3) und Leitungsverlusten (vergleiche Abschnitt 5.4), welche von Ort und Zeit in jedem Punkt der Zelle abhängen. Mit der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Methode sollen die Reaktionskonstanten beider Halbzellenreaktionen (V(III)/V(II) und V(V)/V(IV)) an unterschiedlichen Kohlenstoffproben untersucht und miteinander verglichen werden. In der Literatur gibt es hierzu eine hohe Schwankungsbreite der veröffentlichten Werte; zusätzlich ist bisher selbst die Frage, welche der beiden VFB-Halbzellenreaktionen die schnellere Reaktion darstellt, nicht zweifelsfrei geklärt [4, 106] – siehe hierzu auch Abbildung 5-7. Ziel dieser Arbeit war der quantitative Vergleich der Reaktionskonstanten beider Halbzellenreaktionen von zwei kommerziell verfügbaren Kohlenstofffilzen in unbehandeltem und aktiviertem Zustand.

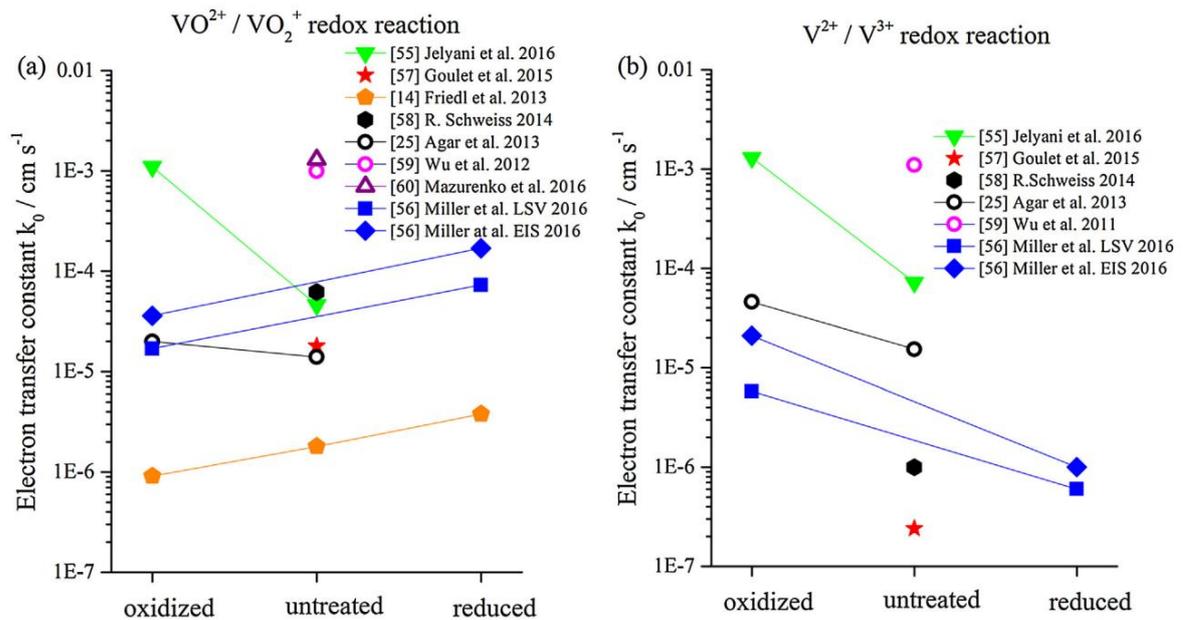


Abbildung 5-7: Reaktionskonstanten bzw. Elektronentransferkonstanten k_0 an verschiedenen porösen Elektroden. Die Elektroden wurden in die Kategorien oxidiert, unbehandelt und reduziert eingeteilt. (a) $V(V)/V(IV)$ -Reaktion. (b) $V(III)/V(II)$ -Reaktion. Aus Friedl und Stimming [106].

In den durchgeführten Halbzellenexperimenten wurden Massen, Ladungsdurchtrittswiderstände und Doppelschichtkapazitäten für die kommerziell verfügbaren Graphitfilze GFA und GFD der Firma SGL Caron bestimmt; hierbei wurden unbehandelte und thermisch aktivierte Filze (1h bzw. 20h @ 400 °C an Luft) unterschiedlicher Probengrößen in verdünnter Anolyt- ($V(III)/V(II)$) und Katholyt-Lösung ($V(V)/V(IV)$)³² untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-8 und Tabelle 5-6 dargestellt. Es wurde der inverse, massenspezifische Durchtrittswiderstand $R_{ct,m}^{-1}$ bestimmt. Die Masse einer Probe ist direkt bestimmbar und bietet sich daher als Bezugsgröße an. Als Steigung einer R_{ct}^{-1} gegen C_{dl} Auftragung (hier nicht gezeigt, vergleiche [4]) resultiert eine für Reaktion und Probe charakteristische Reaktionsrate $(R_{ct} \cdot C_{dl})^{-1}$, welche proportional zur gesuchten Reaktionskonstante k_0 ist. Die bestimmte Doppelschichtkapazität C_{dl} ist ein Maß für die Größe der Reaktionsoberfläche A_R . Sie ist jedoch von der Potentiallage der untersuchten Redoxreaktion abhängig. Dies wurde bei den in Tabelle 5-6 angegebenen $C_{dl,m}^*$ -Werten berücksichtigt. Hierfür wurde die Potentialabhängigkeit von C_{dl} für jede Probe in separaten Messungen in 2 M Schwefelsäurelösung über den gesamten Potentialbereich beider Redoxreaktionen aufgenommen und ein Korrekturfaktor für die Normierung auf den jeweiligen $V(III)/V(II)$ -Wert ermittelt (vergleiche [4]). Bis auf einen Ausreißer für $C_{dl,m}^*$ für aktiviertes GFA im Katholyt (wegen Probeninhomogenität oder Messungenauigkeit) entsprechen sich die Werte der gleichen Proben in Anolyt und Katholyt.

³² Konzentrationen jeweils 50 mM $V(III)$, $V(II)$, $V(V)$ und $V(IV)$; Gesamtvanadiumkonzentration damit jeweils 100 mM.

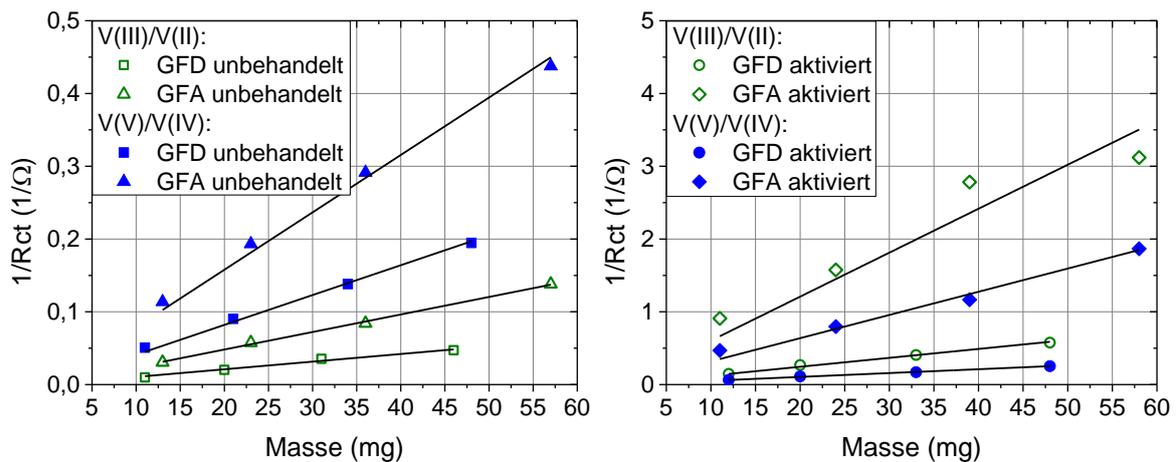


Abbildung 5-8: Inverser Ladungsdurchtrittswiderstand ($1/R_{ct}$) als Funktion der Probenmasse für unbehandelte (links) und aktivierte (rechts) Graphitfilzelektroden (GFD und GFA); schwarze Linien sind die jeweiligen Regressionsgeraden.

Es kann gezeigt werden, dass die Reaktionsraten beider Halbzellenreaktionen in gleicher Größenordnung liegen; welche jedoch den höheren Wert besitzt, ist von der Beschaffenheit des Elektrodenmaterials abhängig. Oberflächengruppen (Hydroxyl-, Carbonyl- sowie Carboxyl-Gruppen) vergrößern die benetzte Oberfläche und katalysieren die $V(III)/V(II)$ -Reaktion, wogegen die $V(V)/V(IV)$ -Reaktion gehemmt wird. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung sind:

1. der Verlustanteil der jeweiligen Redoxreaktion kann nun bezogen auf die Masse der Filzelektrode quantifiziert werden;
2. es kann zwischen dem Effekt der benetzten Oberfläche und einem katalytischen Effekt unterschieden werden;
3. GFA ist reaktiver als GFD;
4. die Reaktionsrate für die $V(III)/V(II)$ -Reaktion wird durch Aktivierung größer;
5. die Reaktionsrate für die $V(V)/V(IV)$ -Reaktion wird durch Aktivierung kleiner;
6. der inverse Ladungsdurchtrittswiderstand sowie die Größe der benetzten Oberfläche sind für aktivierte Filze stets höher als für unbehandelte;
7. im Falle der $V(V)/V(IV)$ -Reaktion kann dies jedoch nicht auf einen katalytischen Effekt zurückgeführt werden, sondern alleine auf die Vergrößerung der benetzten Oberfläche (der inverser Ladungsdurchtrittswiderstand wird größer, obwohl die Reaktionsrate abnimmt).

Tabelle 5-6: Linker Teil: Zusammenfassung der Ergebnisse der Halbzellencharakterisierung der Elektrodenmaterialien GFD und GFA, unbehandelt (unbeh) und aktiviert (akt). Eine Aktivierung erhöht alle gezeigten Kenngrößen der V(III)/V(II)-Reaktion; bei der V(V)/V(IV)-Reaktion wird durch die Aktivierung jedoch nur die Doppelschichtkapazität erhöht, $(R_{ct} C_{dl})^{-1}$ wird hingegen verringert. Rechter Teil: Abschätzung der Reaktionskonstanten k_0 und der Durchtrittswiderstände $R_{ct,m}^{tech}$ für eine Batteriezelle mit VEL in technischer Konzentration.

Probe	$R_{ct,m}^{-1}$	$(R_{ct} \cdot C_{dl})^{-1}$	$C_{dl,m}^*$	k_0	$R_{ct,m}^{tech}$
	in $(1/(\Omega \cdot g))^{33}$	in $(1/s)^{34}$	in $(mF/g)^{35}$	in $(m/s)^{36}$	in $(\Omega \cdot mg)^{37}$
gültig @ SOC50 % und $c_i=50 \text{ mM}$					gültig @ SOC 50 % und $c_i=800 \text{ mM}$
Analyt V(III)/V(II)					
GFD unbeh Analyt	1,05 ± 0,09	87,6	12,8	$1 \cdot 10^{-8}$	59,52
GFD akt Analyt	12,25 ± 0,25	443,0	27,2	$6 \cdot 10^{-8}$	5,10
GFA unbeh Analyt	2,41 ± 0,03	142,5	17,8	$2 \cdot 10^{-8}$	25,93
GFA akt Analyt	60,42 ± 4,92	482,0	123	$6 \cdot 10^{-8}$	1,03
Katholyt V(V)/V(IV)					
GFD unbeh Katholyt	4,1 ± 0,07	138,5	13,1	$4 \cdot 10^{-8}$	15,24
GFD akt Katholyt	5,28 ± 0,07	101,2	34,7	$2 \cdot 10^{-8}$	11,84
GFA unbeh Katholyt	7,89 ± 0,17	175,6	18,2	$5 \cdot 10^{-8}$	7,92
GFA akt Katholyt	31,89 ± 1,13	73,7	219	$2 \cdot 10^{-8}$	1,96

Als nächste Information sollen aus den Messdaten für die untersuchten Proben die Reaktionskonstanten k_0 ermittelt werden. Hier besteht jedoch folgendes Problem: Die in der Butler-Volmer-Gleichung verwendeten Stromdichten j und j_0 bzw. die dazugehörigen Ladungsdurchtritts-

³³ Steigungen aus den beiden Graphen in Abbildung 5-8.

³⁴ Für Reaktion und Elektrode charakteristische Rate; Daten aus eigener Arbeit Fink *et. al.* [4].

³⁵ Die in dieser Messreihe bestimmten Werte von $C_{dl,m}^*$ wurden auf das V(III)/V(II)-Gleichgewichtspotential normiert (dann $C_{dl,m}^*$; vergleiche [4]), um den potentialabhängigen Unterschied der Doppelschichtkapazitäten bei den jeweiligen Redoxpotentialen auszublenden.

³⁶ Berechnung gemäß Gleichungen (5-3) und (5-4); A_R - bzw. S_m -Zunahme durch Aktivierung wurde über $C_{dl,m}^*$ -Zunahme rechnerisch berücksichtigt.

³⁷ Hier wurde $R_{ct,m}^{-1}$ wegen des Konzentrationsunterschieds zwischen Halbzelle und technischer Vollzelle mit dem Korrekturfaktor $800/50 = 16$ multipliziert und anschließend invertiert.

widerstände R_{ct}^{AR} (siehe Gleichung (3-7)) sind üblicherweise auf die Reaktionsoberfläche A_R bezogen. Diese ist jedoch unbekannt. Auch die sogenannte BET-Oberfläche entspricht nicht der tatsächlich benetzten Reaktionsoberfläche. Weiterhin ist die spezifische Oberflächenkapazität der Probe in der Elektrolytlösung unbekannt, so dass A_R auch nicht über C_{dl} bestimmt werden kann.

Um dennoch eine Abschätzung für k_0 vornehmen zu können, wurden die in Tabelle 4-2 angegebenen Werte für die BET-Oberflächen von GFA und GFD (beide unbehandelt) als Maß für die Reaktionsoberfläche herangezogen, um den experimentell bestimmten Wert für den massenspezifischen Durchtrittswiderstand $R_{ct,m}$ in R_{ct}^{AR} umzurechnen (siehe Gleichung (5-3)). Dabei beschreibt die BET-Oberfläche die massenspezifische Oberfläche S_m der Probe in (m^2/g). Aus R_{ct}^{AR} kann dann über Gleichung (5-4)³⁸ (hergeleitet aus den Gleichungen (3-7) und (3-5)) k_0 berechnet werden.

$$R_{ct}^{AR} = S_m \cdot R_{ct,m} \quad (5-3)$$

$$k_0 = \frac{f}{F} \cdot \frac{1}{R_{ct}^{AR}} \cdot \frac{1}{c_{Ox}^0 \cdot \alpha \cdot c_{Red}^0 (1-\alpha)} \quad (5-4)$$

Die Ergebnisse für die Reaktionskonstanten k_0 der untersuchten Proben sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, dass es sich aufgrund der Unsicherheit der Bezugsfläche nur um eine Abschätzung handelt: Die experimentell bestimmte BET-Oberfläche entspricht nicht zwangsläufig der benetzten Reaktionsoberfläche; es lagen nur Werte für die BET-Oberflächen der unbehandelten Proben vor; besonders bei den Filzelektroden mit ihren verhältnismäßig geringen spezifischen Oberflächen sind die BET-Messungen stark fehlerbehaftet (untere Nachweisgrenze). Die Zunahme der Reaktionsoberfläche durch die Aktivierung wurde rechnerisch über die jeweilige Zunahme der ermittelten Doppelschichtkapazitäten berücksichtigt. Die Unsicherheit wirkt sich auf die absolute Größe der k_0 -Werte, jedoch nicht auf die relative, qualitative Interpretation der Messergebnisse aus.

Die ermittelten k_0 -Werte sind für beide Elektroden, GFD und GFA, unbehandelt und aktiviert, für die jeweilige Redoxreaktion nahezu gleich. Auf den aktivierten Proben läuft die Reaktion im Anolyten (negative Elektrode), auf den unbehandelten Proben die Reaktion im Katholyten (positive Elektrode) schneller ab. Die für aktivierte GFD-Elektroden in der Halbzelle ermittelten Reaktionskonstanten liegen für die negative Elektrode (V(III)/V(II); im Anolyt) bei ca. $6 \cdot 10^{-8}$ m/s und für die positive Elektrode (V(V)/V(IV); im Katholyt) bei ca. $2 \cdot 10^{-8}$ m/s.

In der Literatur liegen die k_0 -Werte in einem breiten Größenordnungsbereich von 10^{-9} bis 10^{-5} m/s (vergleiche Abbildung 5-7 und Anhang A.3). Die k_0 -Werte sind stark von der Vorbehandlung der

³⁸ zur besseren Übersicht: $f = R \cdot T / (n \cdot F)$; Annahme zur Vereinfachung: $\alpha = 0,5$.

Elektroden abhängig; von deren Aktivierung, von der mechanischen Oberflächenbehandlung und möglicherweise auch von der Zeit, welche sie der Elektrolytlösung ausgesetzt sind. Weiterhin kann auch eine Abhängigkeit von der Vanadiumkonzentration im Elektrolyten nicht ausgeschlossen werden.

Als letzte Information sollen aus den Messdaten für die untersuchten Proben die massenspezifischen Ladungsdurchtrittswiderstände $R_{ct,m}^{tech}$ für eine Vanadiumelektrolytlösung in technischer Konzentration (1,6 M Vanadium) ermittelt werden. Dabei ist der Unterschied zwischen den Vanadiumkonzentrationen im Halbzellenexperiment c_i^{HZ} bei 50 mM und im realen System bzw. der Vollzelle c_i^{VZ} bei 800 mM zu beachten (beide Werte bei SOC 50 %; $R_{ct,m}^{-1} \propto c_{Ox}^0{}^\alpha \cdot c_{Red}^0{}^{(1-\alpha)}$).

Die Ergebnisse für die Durchtrittswiderstände $R_{ct,m}^{tech}$ der untersuchten Proben sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Möglicherweise besteht eine Unsicherheit aufgrund einer Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionskonstanten und die durchgeführte Umrechnung ist zu vereinfacht. Eine derartige Konzentrationsabhängigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die hier gewonnenen Werte für $R_{ct,m}^{tech}$ können als Eingangsgrößen für Simulationsrechnungen eingesetzt werden beispielsweise für die Simulation einer Vollzelle wie in Abschnitt 5.4 durchgeführt.

Für die Xerogel-beschichteten Elektroden konnten keine kinetischen Daten ermittelt werden, da es nicht möglich war, die Messwerte aus der EIS-Messung unter den gegebenen Bedingungen korrekt zu fitten. Es konnte kein eindeutiger Halbkreis im Nyquist-Diagramm angenähert werden. Weiterhin wurde, vermutlich durch Benetzungseffekte der mikroporösen Oberfläche, eine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Probe detektiert, was keinen reproduzierbaren Messzustand zuließ.

5.2.2 Überlegungen zur Interpretation der Form der Strom-Spannungs-Kurve

Als nächstes soll den Fragen nachgegangen werden, welchem Bereich der Strom-Spannungs-Kurve der übliche Betriebszustand der VFB zuzuordnen ist und ob Stofftransport oder Reaktion in der VFB geschwindigkeitsbestimmend sind. Tatsächlich wurde in der Mehrzahl der aufgenommenen UI-Kennlinien ein durchgehend lineares Verhalten beobachtet (vergleiche Abschnitt 5.6.1). Nur bei Elektroden mit Zellwiderständen deutlich über $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ war die Form einer Exponentialkurve des Aktivierungsanteils in der UI-Kennlinie sichtbar (zusammen mit Stromdichten $> 40 \text{ mA/cm}^2$).

Um den Zusammenhang zwischen Verlusten durch Kinetik und durch Stofftransport (Diffusion) über den gesamten relevanten Spannungsbereich zu untersuchen, wurde der in Abschnitt 5.3 beschriebene Ansatz (Butler-Volmer-Gleichung unter Berücksichtigung der tatsächlichen Oberflächenkonzentrationen) mit Hilfe von *Mathematica* gelöst (Quelltext siehe Anhang A.4). Dabei

wurden die in dieser Arbeit ermittelten Werte für k_m und k_0 für die beiden Halbzellenreaktionen der VFB zur Berechnung herangezogen. Für eine aktivierte GFD-Elektrode liegen folgende Werte vor: $k_{m,A} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ m/s; $k_{m,K} = 5,7 \cdot 10^{-6}$ m/s (beide k_m -Werte bei einem technischen spezifischen Volumenstrom von $0,4$ ml/(min·cm²); siehe Abschnitt 5.3.1); $k_{0,A} = 6 \cdot 10^{-8}$ m/s; $k_{0,K} = 2 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Abbildung 5-9 zeigt die Strom-Spannungskurven für beide Redoxreaktionen einer VFB an einer aktivierten GFD-Elektrode. Der (mikroskopische) Stofftransport wurde berücksichtigt und äußert sich im Hauptgraphen in den Stromplateaus der Diffusionsgrenzströme bei betragsmäßig hohen Überspannungen. Der Innengraph zeigt die Strom-Spannungskurve für Überspannungen von wenigen 10 mV. Hier ist ein nahezu linearer Verlauf für Überspannungsanteil und Stofftransport zu sehen. Schätzt man den Spannungsabfall für den Reaktionsteil einer Elektrode ab, so wird man bei Elektroden mit geringen Zellwiderständen (ca. $< 2 \Omega \cdot \text{cm}^2$) auf entsprechende Spannungswerte in diesem linearen Bereich kommen. Für diese Abschätzung sind die Aufteilung der Verluste in der Zelle (vgl. Abbildung 5-26), darin enthaltene ohmsche Anteile (vgl. Abschnitt 5.4) sowie Spannungsanteile des Ladungseffekts (vgl. Abbildung 5-12) verbunden mit der unten gemachten Aussage zur Größe der Reaktionsfläche zu beachten. Dies ist die Erklärung für den beobachteten linearen Verlauf der UI-Kennlinie und erlaubt die Verwendung der Größe „Zellwiderstand“ (vergleiche Gleichung (4-13)).

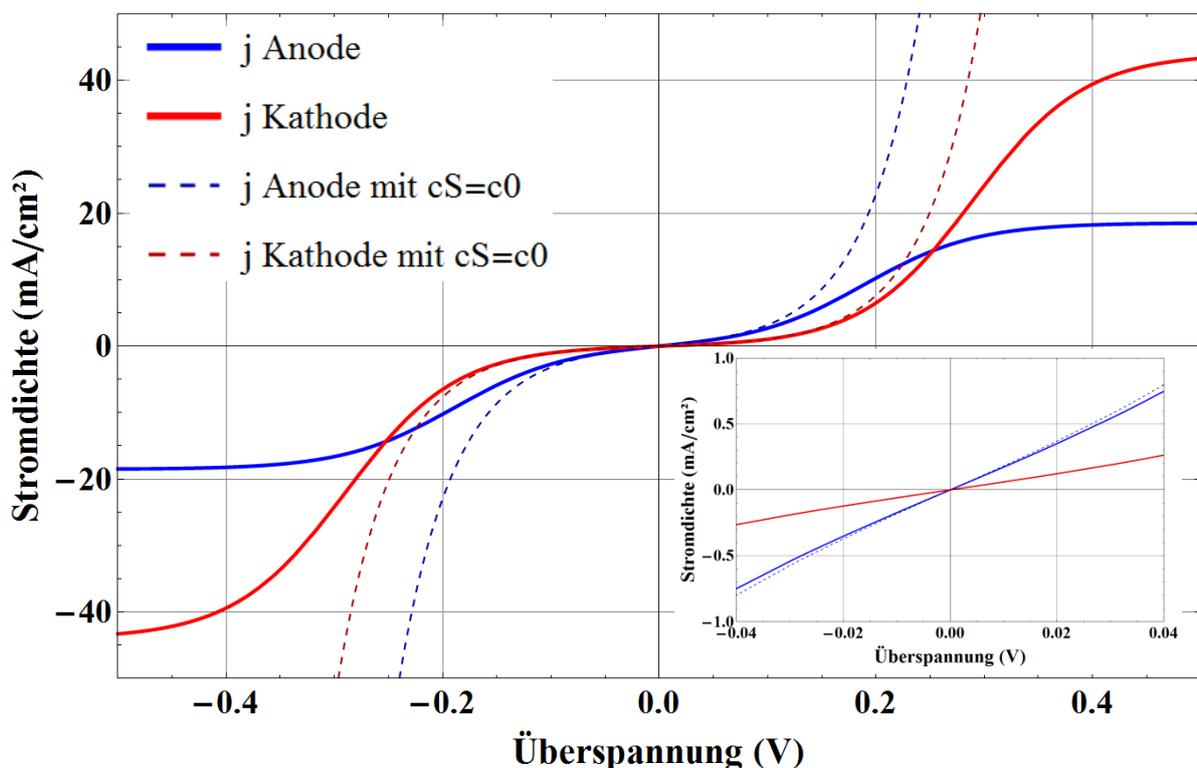


Abbildung 5-9: Strom-Spannungskurve einer VFB-Elektrode (GFD aktiviert) mit in dieser Arbeit ermittelten Werten für k_m (Stofftransportkonstante) und k_0 (Reaktionskonstante) bei SOC 50 %. Die gestrichelten Kurven stellen dabei die Butler-Volmer-Gleichung bei unveränderter Oberflächenkonzentration (c_s) dar (c_0 : Konzentration im Volumen; j : Stromdichte als Funktion der Überspannung).

Abbildung 5-10 zeigt eine Sensibilitätsanalyse für die maximalen und minimalen Werte für k_m und k_0 , entsprechend der in diesem und in Abschnitt 5.3.1 dokumentierten Bandbreite. Zur Interpretation dieser Graphen ist noch folgende Information erforderlich: die angegebenen Stromdichten beziehen sich auf die tatsächliche Reaktionsoberfläche; in der Vollzelle wird üblicherweise die geometrische Oberfläche (die Wirkfläche, vergleiche Abbildung 3-3) als Bezugsgröße verwendet; hinter 1 cm² geometrischer Oberfläche befinden sich größenordnungsmäßig 100 cm² Reaktionsoberfläche (in den hier untersuchten Zellkonfigurationen). Möchte man einen Betriebszustand der Vollzelle von z. B. 80 mA/cm² (bezogen auf die geometrische Fläche) einstellen, so kann man Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 die notwendige Spannungsauslenkung entnehmen (exklusive der Leitungsverluste etc.). Elektroden mit hinreichend hoher Reaktivität (k_0) liegen für diese Stromstärke folglich im linearen Bereich der Strom-Spannungskurve.

Die Frage, ob nun Stofftransport oder Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sind lässt sich hier nicht abschließend klären. Vergleicht man die Schwankungsbreiten dieser beiden Kenngrößen und die in dieser Arbeit berechneten Werte, so kann k_0 deutlich unter k_m liegen – somit wäre dann der Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend. Die Werte für k_0 hängen indes nicht nur von der Art der Elektrode, sondern auch stark von deren Vorbehandlung ab.

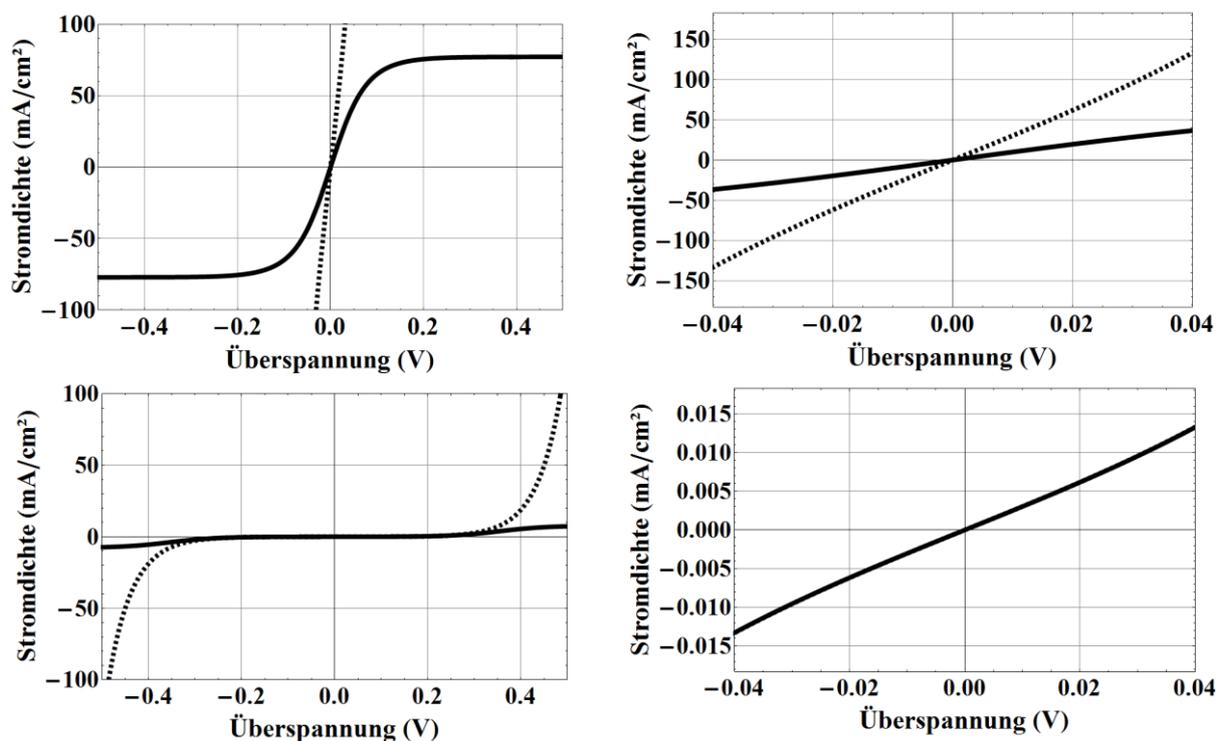


Abbildung 5-10: Sensibilitätsanalyse der Strom-Spannungskurven für maximale (oben; $k_m = 10^{-5}$ m/s und $k_0 = 10^{-5}$ m/s) und minimale (unten, $k_m = 10^{-6}$ m/s und $k_0 = 10^{-9}$ m/s) Werte für Stofftransport- k_m und Reaktionskonstante k_0 . Die gestrichelten Kurven stellen dabei die Butler-Volmer-Gleichung bei unveränderter Oberflächenkonzentration (c_s) dar (c_0 : Konzentration im Volumen). Die Graphen rechts sind jeweils Vergrößerungen um den Koordinatenursprung.

5.3 Mikroskopische Stofftransportverluste

Als mikroskopische Stofftransportverluste werden hier diejenigen Verluste bezeichnet, welche durch den Nachtransport von Reaktanten an die Elektrodenoberfläche bzw. vom Abweichen der Oberflächenkonzentration der Reaktanten von deren Konzentration im Volumen verursacht werden. Die resultierenden Veränderungen der Konzentrationen innerhalb der Zelle durch die elektrochemischen Reaktionen an den Oberflächen der beiden Elektroden haben weitreichende Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Verluste:

- es resultiert eine Überspannung aus dem Nachtransport der Reaktanten an die Reaktionsoberfläche;
- durch die Abreicherung der Reaktanten beim Durchlauf durch die Zelle ändert sich der Ladezustand und somit die Gleichgewichtsspannung; dies führt zu einer Spannungsdifferenz, welche als systemischer Verlust der untersuchten Zelle registriert wird; im Folgenden wird dies unter dem Begriff Ladungseffekt näher erläutert;
- durch die zeitliche und räumliche Veränderung der Konzentrationsverhältnisse innerhalb der Zelle verändern sich auch die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen sowie die Reaktionsschwerpunkte³⁹ in den beiden Elektroden; hiermit ändert sich auch der ohmsche Widerstand der Zelle (siehe 5.4).

5.3.1 Verluste durch Reaktantentransfer an die Elektrodenoberfläche

Bei der Überspannung durch Nachtransport von Reaktanten an die Reaktionsoberfläche spricht man von einer Konzentrationsüberspannung bzw. einer Diffusionsüberspannung (vgl. [13]). Gleichung (5-5) für die Konzentrationsüberspannung gilt im Übergangsbereich zwischen Durchtritts- und Diffusionshemmung. Es wird eine hinreichend hohe Überspannung angenommen, um den Term für die Rückreaktion in der Butler-Volmer-Gleichung zu vernachlässigen. Die Konzentrationsüberspannung η_{Konz} ergibt sich aus näherer Betrachtung der Terme der nach der Überspannung aufgelösten, konzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung.

$$\eta_{Konz} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{red}^0}{c_{red}^S} \quad (5-5)$$

Im Bereich sehr großer Überspannungen, im sogenannten Grenzstrombereich, wird angenommen, dass die Gesamtüberspannung näherungsweise nur aus der Diffusionsüberspannung η_{Diff} besteht und die Durchtrittsüberspannung sowie Spannungsabfälle an ohmschen Widerständen dagegen

³⁹ Unter Reaktionsschwerpunkt wird der Schwerpunkt in Bezug auf den Reaktionsstrom im Abstand von der Membran verstanden. Von dessen Lage abhängig verändert sich das Verhältnis von ionischer zu elektronischer Stromweglänge in der Zelle.

vernachlässigt werden können. Die Herleitung von η_{Diff} erfolgt über die Differenz zwischen den konzentrationsabhängigen Gleichgewichtspotentialen für c_i^0 und c_i^S einer jeden an der Reaktion beteiligten Redoxspezies i (Gleichung (5-6)).

$$\eta_{Diff} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \sum_i \nu_i \cdot \ln \frac{c_i^S}{c_i^0} \quad (5-6)$$

Wie in den Abschnitten 5.2.2 und 5.6.1 gezeigt wird, verläuft die UI-Kennlinie im betrachteten Bereich linear. Dies liegt nicht nur an der Dominanz der ohmschen Verluste, sondern auch daran, dass die Verlustanteile an Reaktion und mikroskopischem Stofftransport in diesem Bereich ebenfalls linear sind. In diesem linearen Bereich gilt keine der Bedingungen der vorgenannten Überspannungsausdrücke von η_{Konz} bzw. η_{Diff} . Es muss daher der vollständige Ausdruck für den Zusammenhang von Stromdichte und kombinierter Überspannung von Reaktion und mikroskopischem Stofftransport hergeleitet werden (vergleiche z. B. [88, 89]): Für eine Reaktion (an negativer oder positiver Elektrode) entspricht die Teilchenstromdichte J durch Diffusion der Reaktionsstromdichte (bezogen auf die Reaktionsoberfläche) – Gleichung (5-7). Für die Diffusion gilt das 1. Ficksche Gesetz – Gleichung (5-8). Aus der Kombination beider Gleichungen (5-7) und (5-8) zusammen mit der konzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung (3-6) und dem Ausdruck für die Austauschstromdichte (3-5) ergeben sich die Ausdrücke $c_i^S = f(k_0, k_m, c_i^0, \alpha, \eta)$, mit denen die Oberflächenkonzentrationen der Spezies i berechnet werden können.

$$J = \frac{j}{n \cdot F} \quad (5-7)$$

$$J_i = D_i \cdot \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) = D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{\delta_N} = D_i \cdot \frac{c_i^0 - c_i^S}{\delta_N} = k_m \cdot (c_i^0 - c_i^S) \quad (5-8)$$

$$c_i^S = c_i^0 - \frac{j}{n \cdot F \cdot k_m} = c_i^0 \cdot \left(1 - \frac{j}{j_{lim,i}} \right) \quad (5-9)$$

Diese Ausdrücke für c_i^S (5-9) werden wiederum in die konzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung (3-6) eingesetzt. Somit kann die resultierende Stromdichte als Funktion der Überspannung unter Berücksichtigung des mikroskopischen Stofftransportes berechnet werden (ausgeführt in Abschnitt 5.2.2 und Anhang A.4). Die neben den Volumenwerten der Konzentration c_i^0 wichtigsten Parameter sind die Reaktionskonstante k_0 und die Stofftransportkonstante k_m (lokaler Massentransferkoeffizient).

k_0 wurde im Kapitel 5.2 behandelt. k_m in (m/s) ist die charakteristische Größe des mikroskopischen Stofftransportes. Sie beschreibt den Effekt des Transports der Spezies vom Volumen des Elektrolyten an die Oberfläche der Elektrode und ist von den momentan vorherrschenden Strömungsbedingungen abhängig. Für die Betrachtung einer planaren Elektrode gilt: $k_m = D/\delta_N$

(z. B. [90]). Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N ist mit der Strömungsgrenzschicht bzw. Prandtlschen Grenzschicht δ_{Pr} korreliert [19]. Die exakten Strömungsbedingungen in der porösen, dreidimensionalen Elektrode sind nicht bekannt; ebenso unterscheidet sich die Grenzschichtausdehnung zwischen bspw. der strömungszu- und abgewandten Seite einer Kohlenstofffaser. Auch die Diffusionskonstante kann sich in Abhängigkeit der Mikrostruktur der Elektrode ändern, wenn bspw. durch Poren diffundiert wird. Es kann also stets nur ein Mittelwert für k_m für reale Elektroden angegeben werden. Näherungsweise kann k_m aus dieser mikroskopischen Betrachtung mit den jeweiligen Diffusionskonstanten sowie einem geschätzten δ_N berechnet werden ($k_m = D/\delta_N$).

Ein weiterer Ansatz ist die Bestimmung der Stofftransportkonstante k_m in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit v [90] – siehe Gleichung (5-10). Hierbei wird automatisch über die betrachtete Elektrode gemittelt.

$$k_m = k_1 \cdot v^{k_2} \quad (5-10)$$

Dabei ist die Konstante k_1 abhängig von Elektrolyt, Elektrode und Flussbedingungen; k_2 ist abhängig von Elektrodengeometrie und Flussregime (laminar / turbulent). Nach You *et. al.* [89] oder Ma *et. al.* [91] gilt $k_m = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot v^{0,440}$. Auf diesen Ansatz wird zur Berechnung von k_m im folgenden Teil dieser Arbeit zurückgegriffen. Nach Schmal *et. al.* [92] kann k_m mit der Sherwood-Zahl $Sh = \frac{k_m \cdot l}{D}$ sowie der Reynolds-Zahl $Re = \frac{v \cdot l}{\nu} = \frac{v \cdot l \cdot \rho}{\eta}$ gemäß Gleichung (5-11) berechnet werden. Ein experimenteller Zugang zu k_m besteht über die Bestimmung der Diffusionsgrenzstromdichte j_L bzw. des Diffusionsgrenzstromes I_L an der Reaktionsoberfläche A_R : $k_m = \frac{I_L}{n \cdot F \cdot c^0 \cdot A_R}$ (vergleiche z. B. [93]). Derartige Experimente wurden jedoch im Umfang dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Eine Abschätzung von k_m für die Vanadium-Flussbatterie wird im Folgenden durch literaturverfügbare oder selbst bestimmte Größen und die entsprechenden Berechnungen vorgenommen.

$$k_m = Sh \cdot \frac{D}{l} = 7 \cdot (Re)^{0,4} \cdot \frac{D}{l} = 7 \cdot \left(\frac{v \cdot l \cdot \rho}{\eta} \right)^{0,4} \cdot \frac{D}{l} \quad (5-11)$$

In Tabelle 5-7 sind Diffusionskoeffizienten für die Vanadiumionen angegeben. Diejenigen von Yamamura *et al.* [94] wurden korrigiert, um die höhere Viskosität in einem technischen VEL zu berücksichtigen. Die Diffusionskoeffizienten wurden in einem anders zusammengesetzten Elektrolyten bestimmt und sind in einem höher viskosen VEL entsprechend niedriger: $D \propto 1/\eta$. Für den Anolyt wurde eine Viskosität von 7,24 mPas, für den Katholyt von 5,02 mPas angesetzt (vergleiche Abbildung 5-2). Eine weitere Quelle für Diffusionskoeffizienten ist die Arbeit von Wen *et*

⁴⁰ Originalquelle: [92] – hier $Sh = 7 \cdot Re^{0,4}$ „für Faser und in erster Näherung für Filz“; berechnet (Viskosität 4,928 mPas; Faserdurchmesser 17,6 μm ; Diffusionskoeffizienten von [94]).

al. [35] in Tabelle 5-8. Hier wurden die Diffusionskoeffizienten von V(IV) in unterschiedlicher VEL-Zusammensetzung ermittelt. Die vergleichbaren Werte für $D_{V(IV)}$ aus Wen *et al.* [35] von ca. 8 bis $9 \cdot 10^{-11}$ m²/s entsprechen den korrigierten Werten von Yamamura *et al.* [94]. Für die weiteren Berechnungen werden die korrigierten Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 5-7 verwendet.

Die anhand der vorliegenden Eingangsgrößen mit Hilfe von Gleichung (5-11) berechneten Stofftransportkonstanten k_m liegen in der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} m/s. Dabei wurde in Tabelle 5-9 mit dem Strömungsbereich gerechnet, welcher in der quadratischen 25 cm² Testzelle für die Vollzellenuntersuchungen verwendet wurde. Hierfür ergeben die Berechnungen weiterhin, dass wegen $Re \ll 1$ stets eine laminare Strömung vorherrscht. Die Konstante k_1 gemäß $k_m = k_1 \cdot v^{0,4}$ ist dann für den Anolyt $3,9 \cdot 10^{-5}$ (m/s)^{0,6} und für den Katholyt $9,1 \cdot 10^{-5}$ (m/s)^{0,6}.

Tabelle 5-7: Diffusionskoeffizienten der Vanadiumionen bei ca. 20 °C und SOC 50 %.

Spezies	Korrigierte Diffusionskoeffizienten von Yamamura <i>et al.</i> [94] in (m ² /s)	Diffusionskoeffizienten Yamamura <i>et al.</i> [94] ⁴¹ in (m ² /s)	Diffusionskoeffizienten Oriji <i>et al.</i> [33] ⁴² in (m ² /s)
V(II)	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
V(III)	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$0,57 \cdot 10^{-10}$
V(IV)	$9,3 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$
V(V)	$9,3 \cdot 10^{-11}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 5-8: Diffusionskoeffizienten für V(IV) im VEL unterschiedlicher Zusammensetzung (Wen *et al.* [35])⁴³.

Diffusionskoeffizient von V(IV) in 3,0 M Schwefelsäure als Funktion der V(IV)-Konzentration		Diffusionskoeffizient von V(IV) in Konzentration 2,0 M als Funktion der Schwefelsäurekonzentration	
Konzentration V(IV) in (M)	Diffusionskoeffizient in (m ² /s)	Konzentration H ₂ SO ₄ in (M)	Diffusionskoeffizient in (m ² /s)
0,5	$1,37 \cdot 10^{-10}$	1	$1,37 \cdot 10^{-10}$
1,0	$1,21 \cdot 10^{-10}$	2	$0,89 \cdot 10^{-10}$
1,5	$0,83 \cdot 10^{-10}$	3	$0,50 \cdot 10^{-10}$
2,0	$0,50 \cdot 10^{-10}$	4	$0,36 \cdot 10^{-10}$

⁴¹ Yamamura *et al.* [94]; D_i gemessen in 1 M H₂SO₄-Lösung (1,2 mPas @ 20°C; [20])

⁴² Oriji *et al.* [33]; ca. 30 mM Vanadium in 5 M H₂SO₄ (Viskosität ca. 2,6 mPas @ 20°C nach [20]; Angabe im Artikel jedoch 7,7 mPas)

⁴³ Y.-H. Wen, Chin. [35] (Raumtemperatur / keine Angabe)

Tabelle 5-9: Gemäß Gleichung (5-11) berechnete Werte für die Stofftransportkonstante k_m .

\dot{V}_{spez} in (ml/(min.cm ²))	v in (m/s) ⁴⁴	$k_m \sqrt{2/3}$ in (m/s)	$k_m \sqrt{4/5}$ in (m/s)
0,2	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
0,4	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
0,8	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
1,6	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$
3,2	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

5.3.2 Verluste durch Reaktantenabreicherung beim Zelldurchlauf (Ladungseffekt)

Im Folgenden wird der als systemischer Verlust der Zelle registrierte Ladungseffekt näher untersucht und ein Formalismus zu seiner Abschätzung hergeleitet.

Wie bereits eingangs zu diesem Kapitel festgestellt, verändert sich der Ladezustand durch die Abreicherung der Reaktanten beim Durchlauf durch die Zelle und somit das Profil der Gleichgewichtsspannung $OCV(y)$ über die Zelle hinweg. Im Experiment wird die Spannungsauslenkung ΔU der Zelle als Differenz zwischen Zellspannung U_Z und Gleichgewichtsspannung des Elektrolyts im Vorlauf OCV_{ein} bestimmt (bspw. bei der Aufnahme einer UI-Kennlinie). OCV_{ein} als Bezugswert berücksichtigt aber nicht die Ladezustandsänderung des Elektrolyts bei seinem Durchlauf durch die Zelle. Ein Teil der derart bestimmten Spannungsauslenkung ΔU ist in einer Zelle endlicher Ausdehnung also auf diese Ladezustandsänderung zurückzuführen - dies wird im Folgenden als Ladungseffekt bezeichnet, welcher mit der Spannungsdifferenz ΔU_{LE} gleichgesetzt wird. In Abbildung 5-11 wird dieser Effekt erläutert. ΔU_{LE} ist also die Differenz zwischen einer mittleren Gleichgewichtsspannung \overline{OCV} in der Zelle und derjenigen im Vorlauf $OCV_{ein} = OCV(y = 0)$ (Gleichung (5-12)).

Der VEL verändert beim Durchlauf durch die Zelle seinen Ladezustand – Gleichung (5-13). Die Änderung des Ladezustandes ist vom Stöchiometrieverhältnis λ des Betriebszustandes abhängig – Gleichung (5-14)⁴⁵. Mit Gleichung (5-15) kann die Gleichgewichtsspannung des VEL (mit $SOH_C = 1$; vereinfachte Form von Gleichung (5-18)) als Funktion des SOC berechnet werden (aus in 4.3.1 entwickeltem Formalismus und eigenen Messdaten bestimmt). Es wird nun angenommen, dass das Konzentrationsprofil bzw. der Ladezustand über die Zelle hinweg linear verläuft und der nahezu

⁴⁴ Für die Strömungsgeschwindigkeit v im Filz gilt: $v = \dot{V}_{spez} \cdot A_{geo} / (A_Q \cdot \epsilon)$.

⁴⁵ λ bezieht sich auf „freies Vanadium“ im einströmenden VEL und dessen Umsetzung; d. h. der resultierende SOC muss unter Berücksichtigung von SOC_{ein} und λ berechnet werden. Ist z. B. $SOC_{ein} = 0,6$, dann bezieht sich λ auf die verbliebenen $0,4 = 1 - SOC_{ein}$. ACHTUNG: Fallunterscheidung zwischen Lade- und Entladevorgang notwendig und Vorzeichenwechsel von ΔSOC . „SOC“ beim Entladen; „1-SOC“ beim Laden.

lineare Bereich der OCV(SOC)-Kurve vorliegt. Dann lässt sich eine mittlere Gleichgewichtsspannung \overline{OCV} für den VEL innerhalb der Zelle ableiten – Gleichung (5-16).

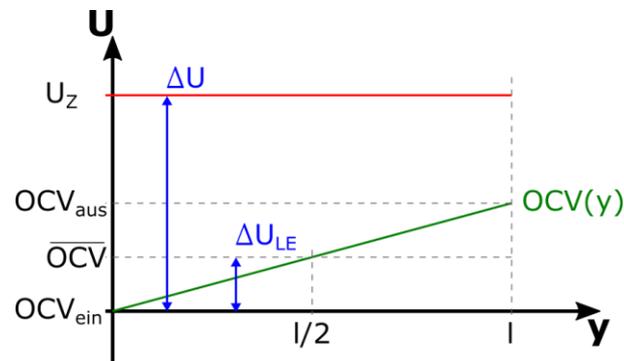


Abbildung 5-11: Visualisierung des Ladungseffektes als Spannungsdifferenz ΔU_{LE} , welche auf die SOC- bzw. OCV-Änderung des Elektrolyts beim Durchlauf durch die Zelle der Länge l zurückzuführen ist (in linearer Näherung; ein: Eintritt; aus: Austritt). OCV: Leerlaufspannung; U_z : Zellspannung.

$$\Delta U_{LE} = \overline{OCV} - OCV_{ein} \quad (5-12)$$

$$SOC_{aus} = SOC_{ein} + \Delta SOC \quad (5-13)$$

$$\Delta SOC = (1 - SOC_{ein}) \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (5-14)$$

$$OCV(SOC) := 1,411V + 0,1245V \cdot \text{Log}_{10}[SOC/(1 - SOC)] \quad (5-15)$$

$$\overline{OCV} = (OCV_{ein} + OCV_{aus})/2 \quad (5-16)$$

Die Bedeutung des Ladungseffektes erschließt sich, wenn man beispielsweise eine UI-Kennlinie für verschiedene Volumenströme aufzeichnet. Je niedriger der Volumenstrom bei gleicher Stromstärke ist, also je geringer das Stöchiometrieverhältnis des Betriebszustandes ist, desto höher ist die für diese Stromstärke notwendige Spannungsauslenkung. Ein Teil dieser Spannungsauslenkung ist nun jedoch der einfachen Tatsache zuzuschreiben, dass sich der Ladezustand des VEL beim Zelldurchlauf ändert. Die Spannungsauslenkung wird auf die Gleichgewichtsspannung im Vorlauf der untersuchten Zelle bezogen. Um nun den Ladungseffekt zumindest näherungsweise auszublenden⁴⁶ muss ΔU_{LE} berechnet und von ΔU abgezogen werden. Abbildung 5-12 gibt hierfür ein Beispiel: für eine aktivierte GFD-Elektrode wurde bei SOC 50 % der (spezifische) Volumenstrom⁴⁷ variiert und der auftretende Ladungseffekt korrigiert. Dabei ist zu sehen, dass die in der UI-Kennlinie ermittelte Spannungsauslenkung besonders bei geringeren Volumenströmen stark ansteigt. Korrigiert man jedoch den Ladungseffekt, so fällt die für die jeweilige Stromdichte notwendige

⁴⁶ Annahmen: lineares Konzentrationsprofil, lineare Funktion OCV(SOC), alle anderen Verlustanteile bleiben näherungsweise konstant.

⁴⁷ Das Stöchiometrieverhältnis hängt vom spezifischen Volumenstrom wie folgt ab: $\lambda = \dot{V}_{spez} \cdot F \cdot (1 - SOC) \cdot c/j$ (beim Laden).

Spannungsauslenkung deutlich geringer aus. Dieser Sachverhalt spielt bei der Charakterisierung von Testzellen endlicher Größe (schon ab wenigen cm Durchflusslänge) immer eine Rolle. Im hier vorliegenden Fall wurde eine 50 x 50 mm große Wirkfläche innerhalb der Testzelle untersucht.

Der Ladungseffekt hat den Anteil ΔU_{LE} an der für eine bestimmte Stromdichte erforderliche Spannungsauslenkung der Zelle und stellt somit einen Verlust dar. Dieser Verlust ist jedoch kein prinzipieller Verlust („Ohm, Kinetik, Stofftransport“) sondern ein systemischer Verlust der untersuchten Zelle in Abhängigkeit deren Dimensionierung und des gewählten Betriebszustandes. In der hier angestellten Betrachtung wurde für das Potentialprofil der Zelle, die Auswirkung der Ladezustandsänderung sowie für den Zusammenhang $OCV(SOC)$ linear genähert, um den Effekt analytisch beschreiben zu können. Ziel dieser Betrachtung ist es, den Ladungseffekt als systemischen Verlust von den anderen Verlustanteilen zu trennen.

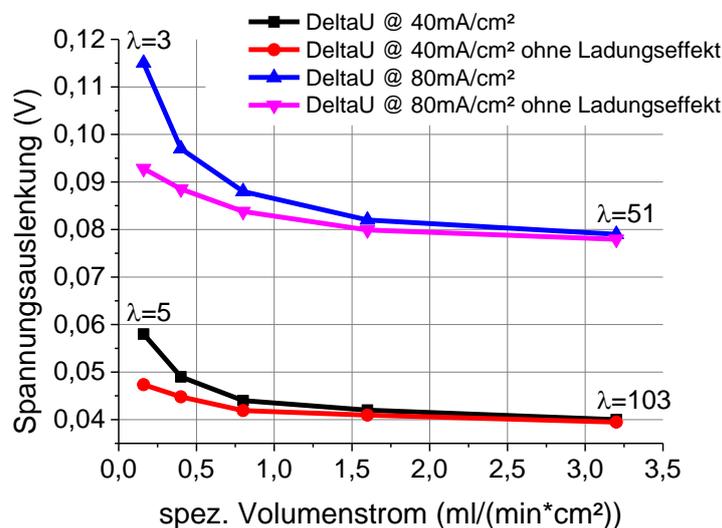


Abbildung 5-12: Spannungsauslenkung (DeltaU) mit und ohne Ladungseffekt an einer aktivierten GFD-Elektrode bei SOC 50 % als Funktion des spezifischen Volumenstroms (λ : jeweiliges Stöchiometrieverhältnis).

5.4 Verluste durch Ladungstransport

Ein bedeutender Verlustanteil innerhalb der Flussbatterie zelle sind die ohmschen Verluste, also Wärmeverluste durch Ladungstransport über ohmsche Widerstände. Sie werden allgemein durch die endlichen Widerstände der elektronischen oder ionischen Phasen bestimmt, durch welche der Zellstrom fließt. Allerdings ist der Weg, welchen der Zellstrom durch die Zelle nimmt, und somit auch der ohmsche Widerstand der Zelle von den Durchtrittswiderständen, vom Stofftransport und den Konzentrationsbedingungen in den beiden Elektroden abhängig (vergleiche Abbildung 3-6). Die ohmschen Verluste werden also nicht nur durch die jeweiligen Leitfähigkeiten bestimmt, sondern

auch durch den Betriebszustand im betrachteten Zellabschnitt. Dieser Zusammenhang soll in diesem Abschnitt anhand eines vereinfachten Rechenmodells näher untersucht werden.

Zunächst werden das mathematische Modell sowie die Ableitung der jeweiligen Modell-eingangsgroößen anhand der hier als Beispielmaterial gewählten aktivierten GFD-Elektrode (GFD-akt) erklärt. Dann werden die Auswirkungen für die Stromdichteverteilung innerhalb der Zelle anhand dieses Modells erläutert. Es wird gezeigt, welcher Widerstand in Form des Hochfrequenzwiderstandes aus einer EIS-Messung bestimmt wird. Abschließend werden die Ergebnisse und ihre Implikationen diskutiert.

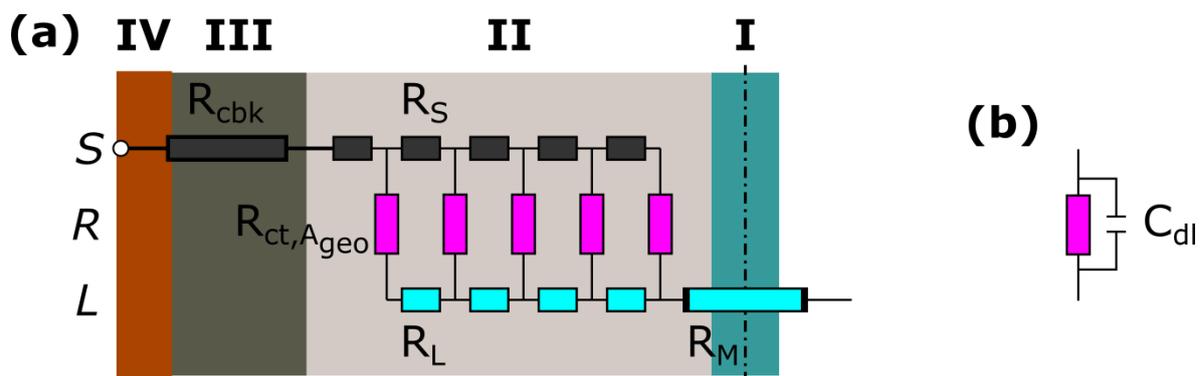


Abbildung 5-13: (a) Ersatzschaltbild für Widerstandsmodell (Darstellung einer Halbzelle; S: feste Phase, R: Reaktion, L: flüssige Phase): (I) Membran; (II) Elektrode; (III) Bipolarelement; (IV) Stromabnehmer; Ersatzwiderstände: Membranwiderstand R_M , Elektrolytwiderstand R_L , Reaktionswiderstand $R_{ct,A_{geo}}$, Elektrodenwiderstand R_S , R_{cbk} restlicher Widerstand der festen Phase. (b) Erweiterung um Doppelschichtkapazität C_{dl} für Impedanz-Berechnung.

Das mathematische Modell basiert auf dem in Abbildung 5-13 gezeigtem Ersatzschaltbild. Der Weg, welchen der Zellstrom durch dieses eindimensionale Widerstandsnetzwerk nimmt, ist abhängig vom Größenverhältnis der einzelnen Ersatzwiderstände: R_S für die feste Phase S der Elektrode, $R_{ct,A_{geo}}$ für die Reaktion R bzw. deren Durchtrittswiderstände sowie R_L für die flüssige Phase L der Elektrolytlösung. R_{cbk} steht für die Widerstände von Bipolarelement und Stromabnehmer sowie den Kontaktwiderständen zwischen diesen und zwischen dem Bipolarelement und Elektrode. R_M steht für den Widerstand der Membran. Es ist wichtig zu beachten, dass dieses Widerstandsmodell nur für kleine Überspannungen an den Durchtrittswiderständen (linearer Bereich) gültig ist. Außerdem berücksichtigt es zur Vereinfachung keine räumlichen oder zeitlichen Änderungen der Konzentrationen innerhalb der Elektrode. Alle Ersatzwiderstände werden auf die geometrische Fläche A_{geo} bezogen. Das Ersatzschaltbild (Abbildung 5-13 (a)) wird bei fixer Spannungsauslenkung sowie in Erweiterung mit RC-Glied (Abbildung 5-13 (b)) als Impedanzspektrum berechnet.

BESTIMMUNG DER ERSATZWIDERSTÄNDE IN FESTER PHASE

Die Umrechnung der Volumengröße Leitfähigkeit σ (S/m) in die Flächengröße Flächenwiderstand R_{\square} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) erfolgt in Anlehnung an Gleichung (3-9): $R_{\square} = 1/\sigma \cdot l$; der Widerstand für das betrachtete Zellsegment ergibt sich dann aus $R_S = R_{\square} \cdot A_{geo}$. Die feste Phase der Zelle kann als Serienschaltung von Widerständen dargestellt werden. Für die einzelnen Ersatzwiderstände im Modell gilt dann: $R_i = R_S/n$; dabei stellt n die Auflösung bzw. Unterteilung des Modells in z-Richtung dar.

Die Modelleingangsgrößen für die Elektrodenprobe GFD-akt sind in Tabelle 5-10 zusammengestellt. Sie wurden gerundet aus Ergebnissen für die Filzleitfähigkeiten (Tabelle 5-5) sowie aus Ergebnissen der Trockenvermessungen einer Zelle (Tabelle 5-12). Dabei wurden folgende Annahmen getroffen: der Widerstand zwischen den zwei Elektroden bei der Trockenvermessung wurde vernachlässigt; der Wert wurde abzüglich der beiden Filzwiderstände R_S auf beide Elektrodenseiten zu R_{cbk} aufgeteilt. Alle vorgenannten Widerstände sind stark von der Einbausituation (die aus der Kompressionsrate der Elektrode resultierende Kontaktpressung zum Bipolarelement bestimmt die Kontaktwiderstände) und nahezu nicht von der Temperatur im zu betrachtenden Bereich⁴⁸ abhängig. Zur Vereinfachung werden alle Kontaktwiderstände als konstant und R_S als näherungsweise unabhängig von der Elektrodenkompression angesehen.

BESTIMMUNG DES MEMBRANWIDERSTANDES

Die Differenz zwischen dem Widerstandswert der Trockenvermessung und dem Hochfrequenzwiderstand wurde als Membranwiderstand R_M interpretiert: $R_M = 0,4 \Omega$ (vergleiche Abschnitt 5.6.1; Tabelle 5-12). Der Membranwiderstand hängt selbstverständlich von verwendeten Membran ab (Typ, Dicke etc.; hier Nafion N117, Kationenaustauschmembran, ca. 180 μm). Weiterhin wird der Membranwiderstand in geringem Umfang auch von der Zusammensetzung des Elektrolyts (somit auch vom Ladezustand) und von der Temperatur abhängig sein. Derartige Abhängigkeiten wurden in dieser Arbeit nicht näher untersucht.

BESTIMMUNG DER ERSATZWIDERSTÄNDE IN FLÜSSIGER PHASE

Für die flüssige Phase gilt im Prinzip der gleiche Ansatz wie für die feste Phase (s. o.). Die für ein freies Volumen gültigen Leitfähigkeiten wurden durch direkte Messung bestimmt (siehe Tabelle 5-4). Betrachtet man den Stromfluss durch die Elektrode (in z-Richtung) und nicht nur unmittelbar vor einem Abschnitt der mikroskopischen Reaktionsoberfläche, so müssen diese Leitfähigkeiten σ noch korrigiert werden: die flüssige Phase ist in eine poröse Struktur der Porosität⁴⁹ ϵ eingebettet und der

⁴⁸ Die VFB wird bei Raumtemperatur bzw. in einem Temperaturbereich von ca. 10 bis 40°C betrieben.

⁴⁹ Die Porosität muss hier als isotrope Eigenschaft für die betrachtete Elektrode angenommen werden.

ionische Stromfluss wird durch diese Struktur gehemmt (seine Wege werden länger) – dies kann mit der sogenannten Bruggeman-Korrektur [107] berücksichtigt werden (Gleichung (5-17)):

$$\sigma_{eff} = \epsilon^{3/2} \cdot \sigma \quad (5-17)$$

Die Porosität einer GFD-Elektrode beträgt im unkomprimierten Zustand ca. 94 %, im komprimierten Zustand (Kompression von 4,6 auf 3,9 mm) ca. 93 %. Die Leitfähigkeiten der beiden Elektrolytlösungen ist stark von deren Zusammensetzung, insbesondere vom Ladezustand sowie von der Temperatur abhängig. Für die hier gezeigten Berechnungen wurde stets mit den Werten für SOC 50 % und Raumtemperatur gerechnet.

Tabelle 5-10: Modelleingangsgrößen für Widerstände der festen Phase (R_S, R_{cbk}) sowie der Membran (R_M), Herleitung der Widerstände für die flüssige Phase ($R_{L,A}, R_{L,K}$), Durchtrittswiderstände (R_{ct}) und Doppelschichtkapazität (C_{dl}). Die flächenspezifischen Werte (A_{geo}) sind gültig für 1 cm² Wirkfläche und eine Elektrodendicke von 4,6 mm. Eine geringere Elektrodendicke im Einbauzustand wird im Modell automatisch berücksichtigt.

Probe/Bereich	R_S in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) jeweils eine Elektrode	R_{cbk} in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) jeweils eine Elektrodenseite	R_M in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) Membran
GFD akt	0,05	0,07	0,4

Probe/Bereich	σ in (S/m)	σ_{eff} in (S/m) (für ϵ in GFD korrigiert)	$R_{L,A}$ oder $R_{L,K}$ in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) jeweils eine Halbzellenseite ⁵⁰
Anolyt	26	23	1,9
Katholyt	38	34	1,3

Probe/Bereich	$R_{ct,m}^{tech}$ in ($\Omega \cdot \text{mg}$) ⁵¹	$R_{ct,A_{geo}}$ in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ⁵²	$C_{dl,A_{geo}}$ in (mF/cm ²)
Reaktion negative Elektrode	5,1	0,12	1,3
Reaktion positive Elektrode	12	0,28	

⁵⁰ Hier wird für eine Elektrodendicke von 4,6 mm (entspannter Filz) gerechnet. Die Anpassung an die Einbaudicke der Elektrode erfolgt dann im Modell.

⁵¹ Für technische VEL-Konzentration mit 1,6 M Vanadium-Gehalt (vergleiche Tabelle 5-6).

⁵² GFD-akt: Flächengewicht ca. 43 mg/cm² (vgl. Tabelle 4-2); $C_{dl,m}$ ca. 30 mF/g (vgl. Tabelle 5-6).

BESTIMMUNG DER ERSATZWIDERSTÄNDE FÜR DIE REAKTIONSWIDERSTÄNDE

Auch die Reaktionswiderstände sollen bezogen auf die Wirkfläche in ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) angegeben werden. Hierbei ist die Bezugsdicke des betrachteten Elektrodenmaterials jeweils fix vorzugeben. Das Verhältnis von tatsächlicher Reaktionsoberfläche A_R zur Wirkfläche A_{geo} beträgt für GFD größenordnungsmäßig $100 \text{ cm}^2/1 \text{ cm}^2$. Im folgenden Rechenbeispiel sollen die Reaktionswiderstände gemäß der in Abschnitt 5.2 in Tabelle 5-6 bestimmten Ergebnisse abgeleitet werden. Hierzu werden die massenspezifischen Durchtrittswiderstände der Probe GFD-akt für negative und positive Elektrodenreaktion mit dem Flächengewicht (siehe Tabelle 4-2) der Elektrode verrechnet (siehe Tabelle 5-10): $R_{ct,m}$ wird mit dem Flächengewicht (g/cm^2) zu einem auf die Wirkfläche bezogenen Flächenwiderstand $R_{ct,A_{geo}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) umgerechnet (Flächengewicht GFD: ca. $43 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Die Reaktionswiderstände der jeweiligen Halbzelle können als Parallelschaltung von Widerständen dargestellt werden. Für die einzelnen Ersatzwiderstände im Modell gilt dann: $R_i = R_{ct,A_{geo}} \cdot n$; dabei stellt n die Auflösung bzw. Unterteilung des Modells in z-Richtung dar. Die in Abschnitt 5.2 bestimmten Werte von $R_{ct,m}$ gelten nur für den betrachteten Betriebsbereich (SOC 50 %, Raumtemperatur, ohne Stofftransporteffekte). Darüber hinaus sind sie mit der Unsicherheit der Konzentrationsumrechnung behaftet. Die Doppelschichtkapazitäten, welche zur näheren Betrachtung der Frequenzabhängigkeit bzw. des über EIS bestimmten Hochfrequenzwiderstandes von Bedeutung sind, werden ebenfalls aus den Ergebnissen von Abschnitt 5.2 abgeleitet. Für die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen reicht ihr ungefährender Wert von ca. $1,3 \text{ mF}/\text{cm}^2$ aus Tabelle 5-10.

ERGEBNISSE DER BERECHNUNGEN

Im Modell wurde 1 cm^2 einer Testzelle mit in Tabelle 5-10 aufgeführten Eingangsgrößen für eine Einzelzelle mit $3,9 \text{ mm}$ hoher Elektrodenkavität untersucht. Abbildung 5-14 zeigt hierfür die Verläufe von Stromdichten und Potentialen senkrecht zur Wirkfläche für negative (blau) und positive (rot) Elektrode sowie für flüssige (heller) und feste (dunkler) Phase (also Elektrolyt oder Kohlenstoffelektrode). Jede Halbzellenseite wurde in 100 Segmente unterteilt; die Membranseite ist stets rechts auf der Linie $x = 100$. Für die Berechnungen wurde die Zelle mit einer Spannungsauslenkung von 74 mV beaufschlagt (entspricht einer Spannungseffizienz von 90 % bei Ladezustand 50 %). Weiterhin wurde das Impedanzspektrum für einen Frequenzbereich von 2 MHz bis 10 MHz berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 gezeigt und werden mit zusätzlich berechneten Kenngrößen im Folgenden diskutiert.

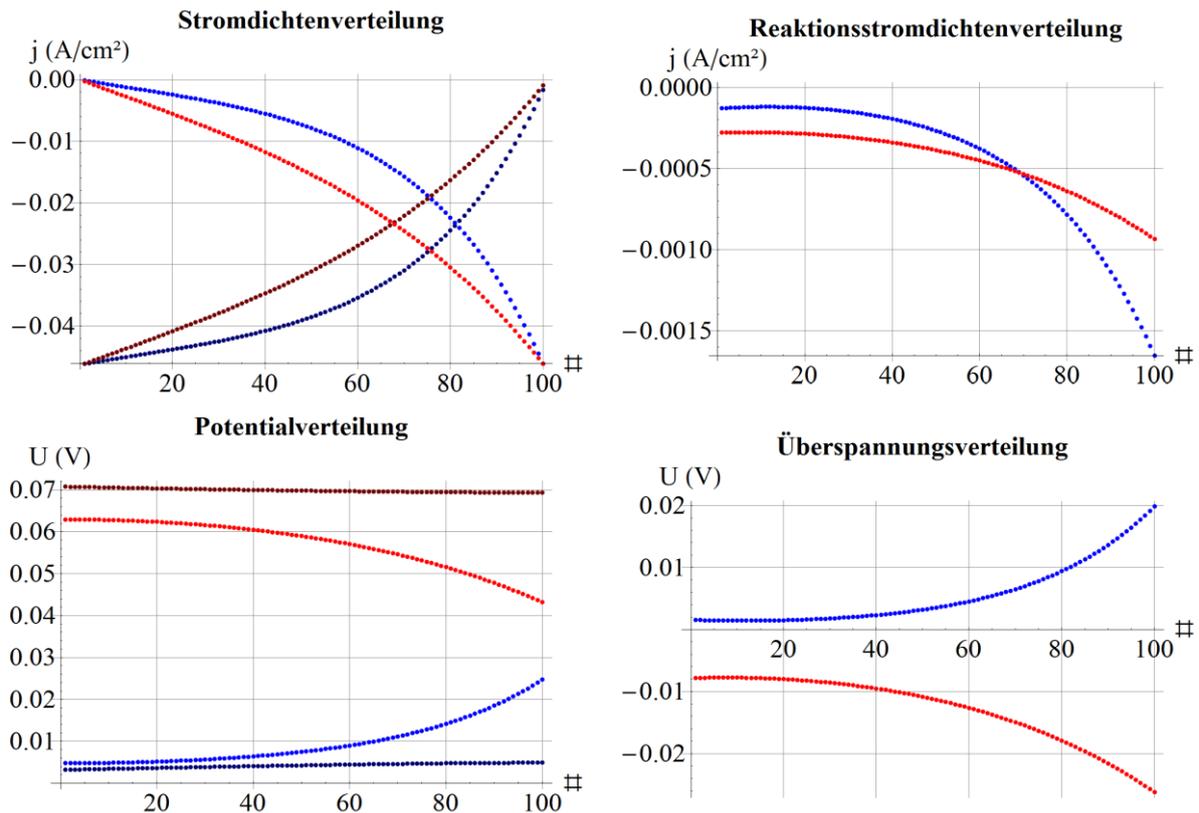


Abbildung 5-14: Ergebnisse aus der Berechnung des Widerstandsmodells der betrachteten Einzelzelle (rot: positive Elektrode; blau: negative Elektrode; hell: flüssige Phase; dunkel: feste Phase). Die Skala der Abszisse von Null bis 100 steht für den Abstand vom Bipolarelement von Null bis 3,9 mm.

Der Zellwiderstand der betrachteten Einzelzelle beträgt $1,60 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Impedanzberechnung ergibt einen Hochfrequenzwiderstand von $0,64 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Im Modell wurden aus allen als Eingangsgrößen vorgegebenen Widerstände mit den dazugehörigen, berechneten Strömen die jeweiligen Verlustleistungen ermittelt. Diese wurden zu gleichartigen Verlustarten aufsummiert und mit oben angeführtem Zellwiderstand zur Bestimmung der äquivalenten Widerstandsanteile verwendet. Der totale ohmsche Widerstand beträgt $1,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und ist damit deutlich größer, als der ermittelte Hochfrequenzwiderstand von $0,64 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Dies liegt darin begründet, dass die Impedanzspektroskopie den Hochfrequenzwiderstand nur als Widerstandskette $R_{cbk} - R_S - R_M - R_S - R_{cbk}$ detektiert (bei hohen Messfrequenzen), wohingegen der totale ohmsche Widerstand von der Stromdichteverteilung im Betriebszustand und damit dem tatsächlichen Umfang des Ladungstransportes durch die feste oder flüssige Phase abhängt. Der totale ohmsche Widerstand setzt sich aus $0,33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die negative sowie $0,35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die positive Halbzelle zusammen (jeweils flüssige und feste Phase zusammen); hinzu kommen noch die $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ der Membran. Der Aktivierungsanteil am Zellwiderstand beträgt 33 % und teilt sich zu $0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die negative und $0,32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die positive Elektrode auf. Damit konnten die Verlustanteile der betrachteten Einzelzelle (ohne Stofftransporteffekte) detailliert aufgelöst werden.

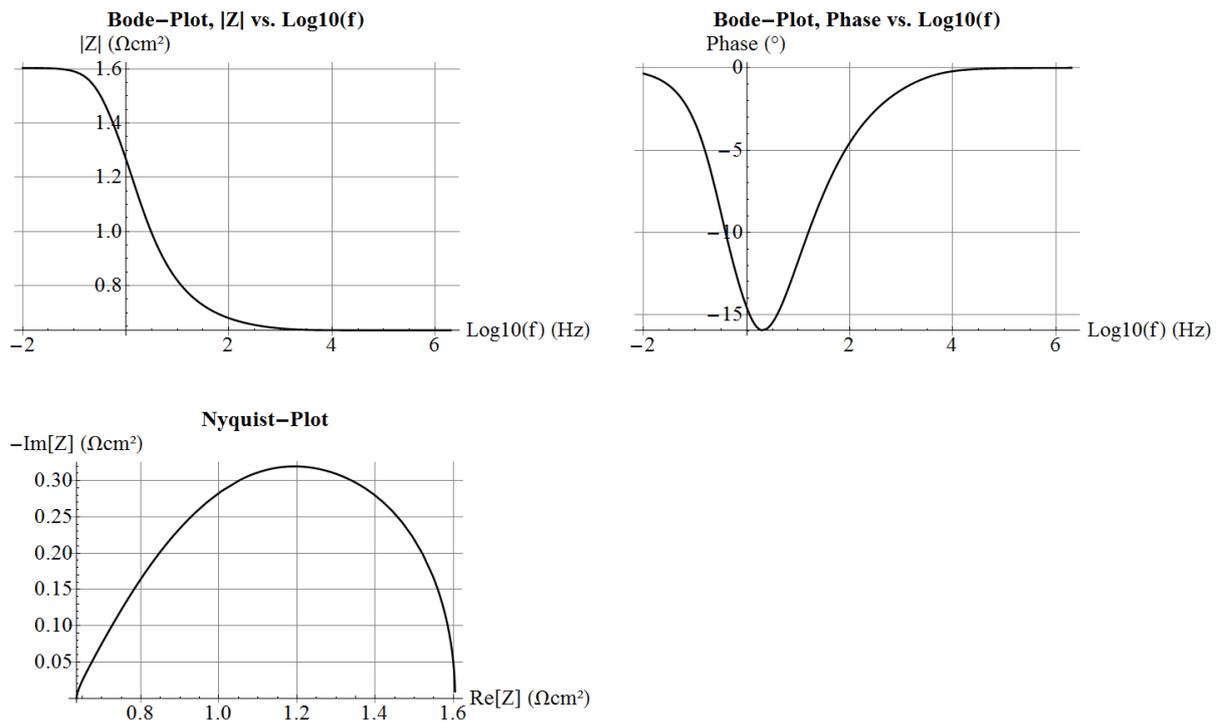


Abbildung 5-15: Ergebnisse aus der frequenzabhängigen Berechnung des Widerstandsmodells der betrachteten Einzelzelle (Impedanzspektrum in Bode- und Nyquist-Darstellung, Z : Impedanz, f : Frequenz).

Ein wichtiges Ergebnis ist weiterhin die Beantwortung der Frage, wo die Reaktion innerhalb der Elektrode schwerpunktmäßig stattfindet: aus Abbildung 5-14 geht deutlich hervor, dass der Reaktionsschwerpunkt in Membrannähe liegt. Der Schnittpunkt der Stromverläufe für flüssige und feste Phase liegt für die negative Elektrode ca. 0,7 mm sowie für die positive Elektrode ca. 1,2 mm von der Membran entfernt. Diese Schnittpunkte zeigen an, welchen Weg der Zellstrom schwerpunktmäßig durch die flüssige bzw. feste Phase der Zelle nimmt – die Leitfähigkeit der festen Phase ist dabei deutlich höher als die der flüssigen.

Die Lage der Schnittpunkte wird weiterhin durch die Reaktivität der Elektrode bestimmt – somit beeinflussen die kinetischen Parameter ebenfalls die Ausprägung der ohmschen Verlustanteile. Zahlenmäßig wird dies deutlich, wenn man die totale ohmsche Widerstand von $0,33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die negative sowie von $0,35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die positive Halbzelle näher betrachtet. Der Wert für die positive Halbzelle ist höher, obwohl der Ersatzwiderstand des Katholyten niedriger ist als der des Anolyten ($R_{L,K} < R_{L,A}$) (Elektrodenwiderstände sind gleich). Ursächlich hierfür sind die höheren Reaktionsverluste der positiven Elektrode ($R_{ct,A_{geo,K}} > R_{ct,A_{geo,A}}$) und die damit verbundene Potentialverteilung.

Ein weiteres Ergebnis folgt aus der beispielhaften Berechnung einer Zelle mit halbiertem Elektrodendicke, also 2,3 mm statt 4,6 mm (Flussrahmenhöhe dann 2,0 mm statt 3,9 mm). Hierdurch

steigt der Zellwiderstand lediglich geringfügig von $1,60 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $1,76 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Eine Einsparung von 50 % des Elektrodenmaterials führt also zu einer Reduktion der Zelleistung von weniger als 10 % und kann daher wirtschaftlich interessant sein.

5.5 Auswirkungen von Lade- und Gesundheitszustand des Vanadium-Elektrolyten

In diesem Abschnitt wird der Frage nachgegangen, in wie weit sich Ladezustand und Gesundheitszustand des Vanadium-Elektrolyten (VEL) auf Kapazität und vor allem Leistung der Batterie auswirken. Insbesondere soll abgeschätzt werden, wie vermieden werden kann, dass durch den Zustand des VEL Unsicherheiten bei der Charakterisierung der Wandlereinheit entstehen.

Hierzu wurde wie in 4.3 beschreiben ein mathematisches Modell in der Software *Mathematica* erstellt, mit dem die Zusammensetzung des VEL, die Funktion OCV(SOC) sowie die Auswirkungen von Nebenreaktionen berechnet werden können.

Es werden folgende Punkte diskutiert: Zusammensetzung des VEL; Bestimmungsgleichung OCV(SOC), deren Genauigkeit sowie der Vergleich mit Literaturdaten; Gesundheitszustand und dessen Auswirkungen auf die Kapazität in Verbindung mit experimentellen Daten; Gesundheitszustand und dessen Auswirkungen auf die Leistung sowie daraus zu erwartende Einflüsse auf die Charakterisierung der Wandlereinheit.

5.5.1 Elektrolytzusammensetzung und Ladezustandsbestimmungsgleichung

Das im Folgenden präsentierte Modell basiert auf der Zusammensetzung des VEL in Bezug auf die jeweiligen Konzentrationen der relevanten Elektrolytbestandteile. Diese können sich aufgrund von Nebenreaktionen verändern – der VEL altert. In Abbildung 5-16 sind die Konzentrationen der einzelnen Vanadium-Spezies sowie der H^+ -Ionen in Anolyt und Katholyt gezeigt. Die Daten gelten zum einen für den Idealfall, also den Fall Gesundheitszustand $SOH_C = 1$ (entspricht $ver = 0,5$), und zum anderen für einen gealterten Elektrolyten mit $SOH_C = 0,8$ (entspricht $ver = 0,6$) (Zusammenhang zwischen SOH_C und ver siehe 5.5.2). Diese Konzentrationen sind abhängig vom Ausgangszustand (ver) und dem Ladezustand (SOC) (vergleiche 4.3.2 und Anhang A.1).

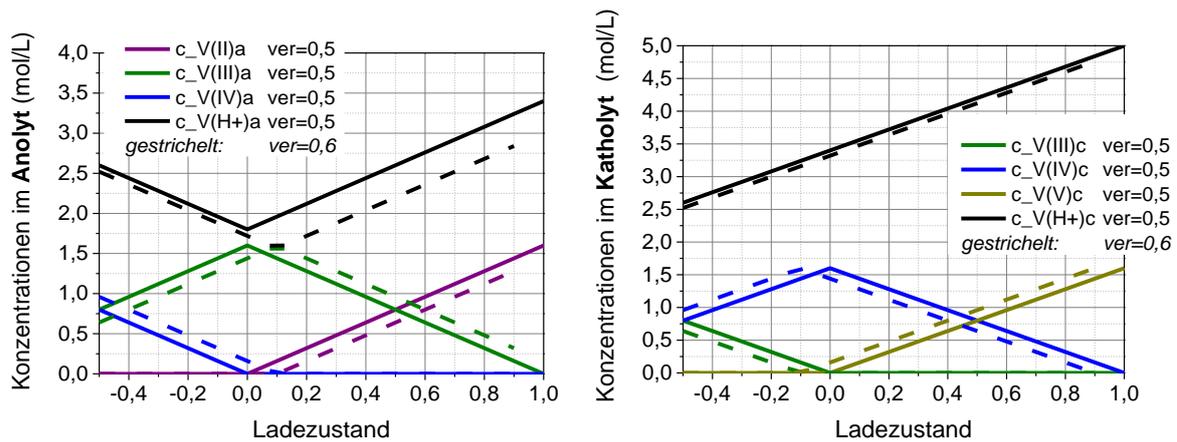


Abbildung 5-16: Zusammensetzung von Anolyt und Katholyt: Konzentrationen c der einzelnen Vanadium-Spezies sowie der H^+ -Ionen. Für den Fall $ver=0,6$ kann nicht die volle Kapazität ausgenutzt werden. Das zwingende Ende eines Ladevorgangs ist bei $c(V(V))=1,6$ M erreicht.

Aus der so beschriebenen Zusammensetzung des VEL folgt mit Gleichung (4-6) die Gleichung zur Beschreibung der Leerlaufspannung als Funktion des Ladezustandes: Gleichung (5-18). Die Eingangsgrößen sind hierbei der Ladezustand SOC , die Gesamtvanadiumkonzentration c_V , die Anfangsprotonenkonzentration $cH0$, die Temperatur T sowie die Größe ver , welche das Verhältnis von $c(V(IV))$ zu c_V im Grundzustand angibt (siehe Gleichung (4-8)). U_{offset} (70 mV) wurde hierbei empirisch durch Anpassen der berechneten OCV(SOC)-Kurve an experimentelle Daten bestimmt. Gleichung (5-18) ist gültig für $SOC > 0$ % oder aber ab einer höheren SOC-Schwelle, wenn $ver > 0,5$ ist.

$$\begin{aligned}
 OCV(SOC, c_V, cH0, T, ver) &= \\
 &= 1,255 \text{ V} + 0,070 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V} \cdot T}{298,15 \text{ K}} \\
 &\cdot \text{Log}_{10} \left[\frac{(SOC + ver - 0,5) \cdot (cH0 - c_V \cdot (0,5ver - SOC - 0,75))^2 / c_{\dagger}^2}{(1 - SOC - ver + 0,5)} \right] \\
 &\cdot \frac{(SOC - ver + 0,5)}{(1 - SOC + ver - 0,5)} \cdot \frac{(cH0 - c_V \cdot (0,5ver - SOC - 0,75))}{(cH0 - c_V \cdot (2,5ver - SOC - 0,75))} \quad (5-18)
 \end{aligned}$$

Im Folgenden wird stets die OCV(SOC)-Kurve im Idealzustand (für $c_V = 1,6$ M, $cH0 = 2,6$ M, $T = 298,15$ K (25°C), $ver = 0,5$ also $SOH_C = 1$) als Basis verwendet. Abbildung 5-17 zeigt diese Basis-OCV(SOC)-Kurve für den idealen, technischen Elektrolyten (vgl. Abschnitt 4.3.3) sowie den Einfluss der Variation von Anfangsprotonenkonzentration $cH0$ und Temperatur T . Beide Parameter

⁵³ $c_{\dagger} = 1$ M, mach den quadratischen Term dimensionslos. Die Quotienten im Term des Logarithmus betreffen die Konzentrationen im Katholyt V(V)/V(IV), im Anolyt V(II)/V(III) sowie die unterschiedlichen Protonenkonzentrationen (wg. Donnan-Potential) zwischen den beiden Halbzellen cHA/cHK.

heben die OCV(SOC)-Kurve an, wenn sie zunehmen. Die berechnete Bandbreite von OCV(SOC) liegt in Abhängigkeit von c_{H_0} im mittleren SOC-Bereich bei etwa 30 mV ($c_{H_0} = 1 \dots 5 \text{ M}$; bei SOC 50 %); der Einfluss von T wird bei hohen Ladezuständen wichtig und kann hier eine OCV-Verschiebung von etwa 24 mV (5...40 °C; bei SOC 90 %) bewirken. c_V beeinflusst die OCV(SOC)-Kurve lediglich über die Protonenkonzentration, wie anhand Gleichung (5-18) nachzuvollziehen ist⁵⁴. Auf dieser Basis ist ebenfalls in Abbildung 5-17 der SOC-Fehler in Abhängigkeit der Messgenauigkeit des OCV-Wertes (± 1 , ± 5 und $\pm 10 \text{ mV}$) über den gesamten OCV-Bereich gezeigt (Berechnung: $\partial SOC(OCV)/\partial OCV \cdot \text{Messfehler OCV}$). Demnach führt eine Messgenauigkeit von $\pm 5 \text{ mV}$ zu einem maximalen SOC-Fehler von etwa 5 %.

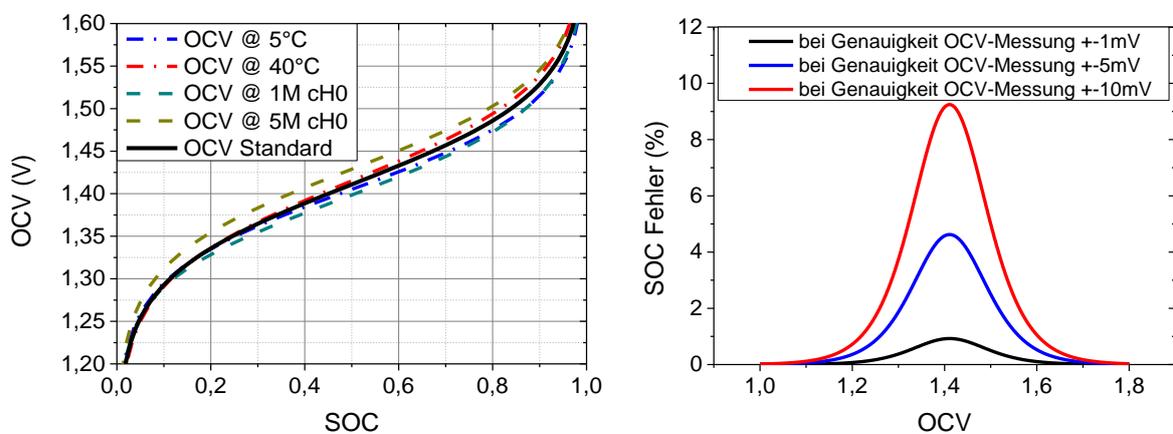


Abbildung 5-17: (Links) Leerlaufspannung (OCV) im Idealfall (technischer Elektrolyt, 25 °C, SOHc=1) sowie unter Variation der Anfangsprotonenkonzentration c_{H_0} (1 M ... 5 M) und der Temperatur T (bzw. Δ : 5 °C ... 40 °C). (Rechts) SOC-Abweichung in Abhängigkeit der Messgenauigkeit der Leerlaufspannung. SOC: Ladezustand.

Es gibt mehrere Publikationen, welche die Nernst-Gleichung und eine OCV-Referenzzelle zur Bestimmung des SOC heranziehen [79, 80, 108, 109]. Alle abgeleiteten Bestimmungsgleichungen zeigen gewisse Abweichungen von der OCV(SOC)-Kurve eines technischen VEL (siehe Abbildung 5-18). Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass einige Terme nur in Näherung gültig sind. Zudem wurden Bestimmungsgleichungen bisher nur für den Fall $SOH_C = 1$ aufgestellt. Ngamsai und Arpornwihanop [110] untersuchten VEL-Lösungen mit bekannten Ungleichgewichten, berücksichtigen diese aber nicht in einer entsprechenden Bestimmungsgleichung. Die in dieser Arbeit abgeleitete Bestimmungsgleichung (5-18) berücksichtigt die aktuelle Zusammensetzung des VEL. Ferner konnten mit dem um sie entwickelten Formalismus im Modell weitere Aussagen über VEL-Zusammensetzung und deren Implikationen abgeleitet werden, wie im Folgenden dargelegt wird.

⁵⁴ Vorausgesetzt die Änderung von c_V hat keinen Einfluss auf die Aktivitäten.

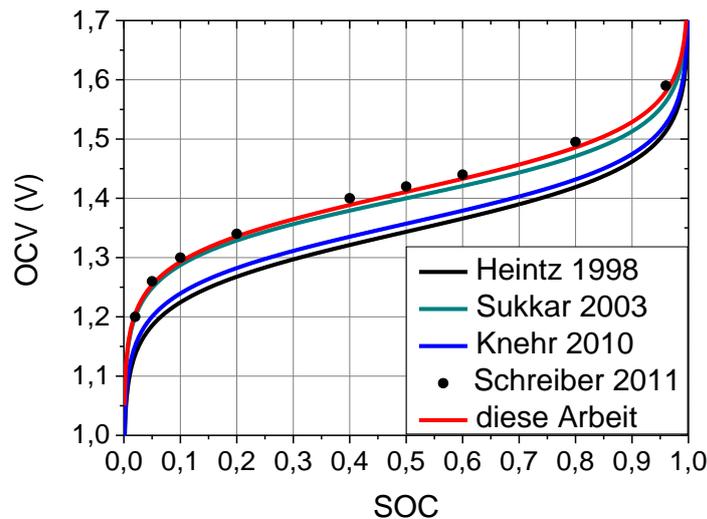


Abbildung 5-18: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten OCV(SOC)-Kurve mit der Literatur [79, 79, 80, 108, 109]. Die Kurven wurden entweder mit den Bestimmungsgleichungen der Quellen für die Zusammensetzung eines technischen Elektrolyten berechnet (Heintz, Sukkar, Knehr) oder direkt von einem solchen bestimmt (Schreiber). SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.

5.5.2 Auswirkung des Gesundheitszustandes auf die Kapazität

Durch Nebenreaktionen kann sich die mittlere Oxidationsstufe \overline{OZ} bzw. die Größe ver des VEL (üblicherweise zu höheren Werten) verschieben. Als Konsequenz wird die nutzbare Kapazität geringer und es verändert sich die Korrelation zwischen OCV und SOC. Im Idealzustand gilt: $\overline{OZ} = 3,5$ und $ver = 0,5$. Im Folgenden wird beschrieben, wie ver bestimmt werden kann und wie ver und der Gesundheitszustand SOH_C des VEL zusammenhängen.

Q_{100} soll für die theoretisch maximale Kapazität einer VFB stehen, welche zwischen SOC 0 % und SOC 100 % übertragen werden kann. Q_{100} wird gemäß Gleichung (5-19) definiert; mit der Vanadiumkonzentration c_V , der Faradaykonstante F sowie dem gesamten VEL-Volumen $V_{VEL\ tot}$ (wird durch zwei geteilt, um Aufteilung auf Halbzellen zu berücksichtigen). Die maximal transferierbare Ladung bzw. maximal nutzbare Kapazität wird von Q_{100} abweichen, wenn $SOH_C < 1$ wird. Gleichung (5-20) und Abbildung 5-19 beschreiben, wie die Größe ver bestimmt werden kann: die transferierte Ladung $Q_{Schulter}$ wird im Bereich zwischen den beiden Potentialsprüngen bestimmt und in Bezug zu Q_{100} gesetzt. SOH_C wird dann gemäß Gleichung (5-21) definiert. SOH_C gibt den Anteil an Q_{100} an, der theoretisch als Kapazität der Batterie genutzt werden kann. Die Abszisse ist stets auf den Idealfall $SOH_C = 1$ bezogen.

$$Q_{100} := c_V \cdot F \cdot V_{VEL\ tot}/2 \quad (5-19)$$

$$ver = 0.5 \cdot Q_{Schulter}/Q_{100} + 0.5 \quad (5-20)$$

$$SOH_c(ver) = 1 - 2 \cdot |ver - 0.5| = 1 - Q_{Schulter}/Q_{100} \quad (5-21)$$

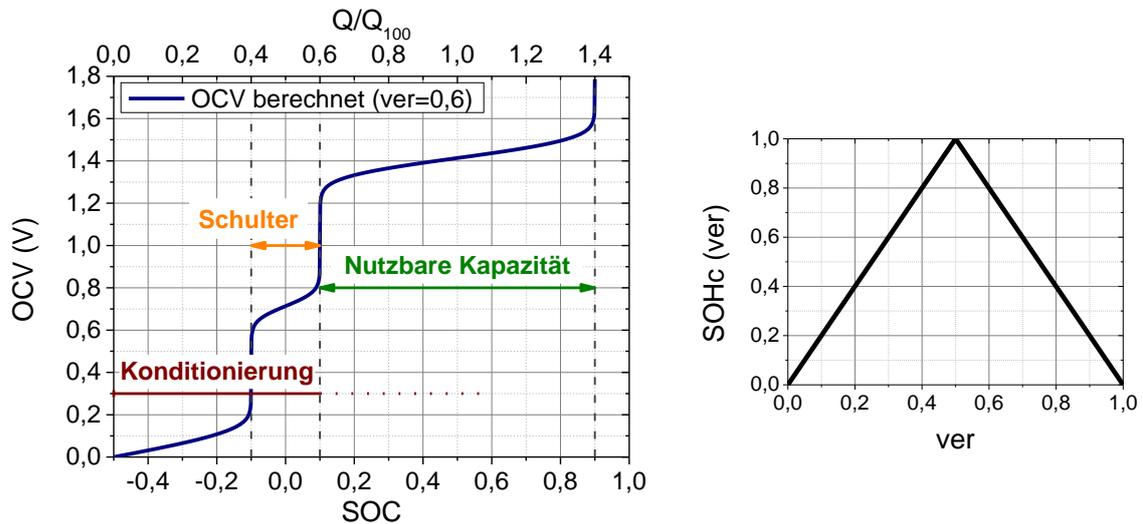


Abbildung 5-19: (Links) Darstellung des Verlaufes der Leerlaufspannung (OCV) für einen kompletten Ladevorgang (Beispiel $ver=0,6$) und Bezeichnung der jeweiligen Bereiche. Abszisse: Ladezustand (SOC) oder transferierter Ladungsanteil Q/Q_{100} . (Rechts) Zusammenhang zwischen ver und Gesundheitszustand SOH_c als den Anteil der noch nutzbaren Kapazität.

Es wird also die nutzbare Kapazität der Flussbatterie verringert, wenn die mittlere Oxidationsstufe durch Nebenreaktionen verschoben wird. Bei einem derartigen Altern des VEL ändert sich neben der Kapazität auch der Zusammenhang zwischen OCV und SOC. Dies hat zur Folge, dass bei Kontrolle des Ladezustandes über eine OCV-Messung und Beibehaltung der gleichen Grenzwerte (min. OCV bzw. SOC und max. OCV bzw. SOC) der genutzte SOC-Bereich geringer wird, wie in Tabelle 5-11 beispielhaft gezeigt wird. Eine nicht angepasste Ladezustandsbestimmung führt also zu reduzierter Kapazitätsausnutzung.

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung des Gesundheitszustandes des VEL setzt die Herstellung eines definierten Anfangszustandes (Grundzustand) und eine kontrollierte Erstladung mindestens bis in den Betriebsspannungsbereich voraus. Im realen Batteriesystem müsste hierfür nicht notwendigerweise der komplette Inhalt eines Tankpaares von Anolyt und Katholyt vermischt werden; vielmehr kann auch eine entsprechende Probemenge aus beiden Tanks (komplett vermischt) verwendet werden. Um die beschriebene Bestimmung mit möglichst hoher Genauigkeit durchzuführen ist weiterhin noch darauf zu achten, dass die Coulomb-Effizienz bei der Konditionierung entsprechend berücksichtigt wird. Bei der Entnahme von Probenmengen ist auf exakt

gleiche Volumina zu achten. Bei der Vermischung der kompletten Tankinhalte ist ebenfalls darauf zu achten, dass die Volumina von Anolyt und Katholyt exakt gleich sind. Eine ungleiche Volumenverteilung kann in ähnlicher Weise die hier beschriebenen Alterungserscheinungen bewirken – eine nähere Betrachtung dieses Zusammenhanges soll aber nicht mehr im Umfang dieser Arbeit liegen.

Tabelle 5-11: Genutzter SOC-Bereich bei festen OCV-Regelgrenzen für den Batteriebetrieb in Abhängigkeit von *ver*. SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.

<i>ver</i>	SOC @ <u>OCV 1,336 V</u> (\cong SOC ideal 20 %)	SOC @ <u>OCV 1,486 V</u> (\cong SOC ideal 80 %)	genutzter SOC-Bereich
0,50	0,20	0,80	0,60
0,60	0,21	0,78	0,57
0,70	0,26	0,72	0,46
0,80	0,32	0,65	0,33
0,90	0,41	0,58	0,17

Die Übereinstimmung der OCV(SOC)-Gleichung (5-18) mit experimentellen Daten wurde geprüft. In Abbildung 5-20 wurde nach kompletter Vermischung von Anolyt und Katholyt sowie hälftiger Aufteilung des gesamten VEL-Volumens (auf 800 mL/Halbzelle) eine Konditionierung bzw. Erstladung des VEL aus dem Grundzustand (SOC -50 %) durchgeführt. Das System wurde auf SOC 90 % geladen und sofort wieder auf SOC 1 % entladen. Die berechnete OCV(SOC)-Kurve stimmt dabei gut mit den experimentellen Daten überein. Der Elektrolyt befindet sich in einem Zustand mit $ver = 0,545$ und $SOH_C = 91$ %.

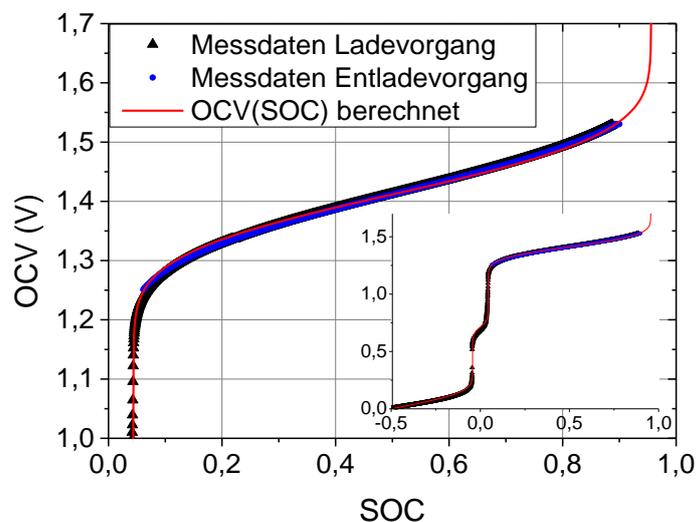


Abbildung 5-20: Konditionierung mit Laden bis SOC 90 % sowie Entladen auf SOC 1 %; im Potentialsprungbereich ist eine deutliche Schulter ausgebildet. SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.

In Abbildung 5-21 wurde unter Berücksichtigung der Schulter des vorangegangenen Experiments eine entsprechende Menge an Katholyt zu einem definierten Ladezustand entfernt, um näherungsweise wieder den Zustand $SOH_C = 1$ herzustellen. Mit der Entnahme von Katholyt hoher Oxidationsstufe sollte für das gesamte VEL-Volumen insgesamt die mittlere Oxidationsstufe \overline{OZ} gesenkt werden (vergleiche Gleichung (4-7)). Der oben beschriebene Versuch wurde wiederholt (jetzt mit 774 mL/Halbzelle). Die genauen Versuchsparameter sind im Anhang A.2 dargestellt. Theorie und Experiment stimmen gut überein. Der Elektrolyt befindet sich nun in einem Zustand mit $ver = 0,506$ und $SOH_C = 99\%$.

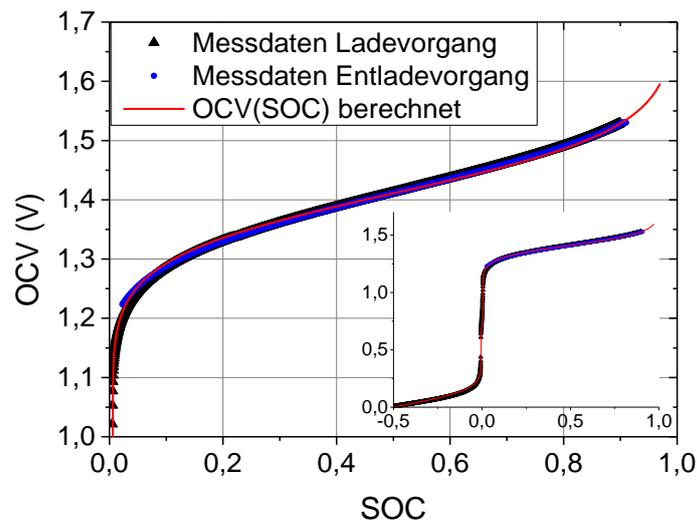


Abbildung 5-21: Konditionierung nach Präparation mit Laden bis SOC 90 % sowie Entladen auf SOC 1 %; die Schulter im Potentialsprungbereich ist nahezu verschwunden. SOC: Ladezustand; OCV: Leerlaufspannung.

5.5.3 Auswirkung des Gesundheitszustandes auf die Leistungsfähigkeit

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, in wie weit die Leistungsdichte⁵⁵ des Wandlers von der Zusammensetzung des Speichermediums beeinflusst wird. Das Ziel ist die Bestimmung eines leistungsbezogenen Gesundheitszustandes, welcher hier als SOH_P bezeichnet wird. Weiterhin soll untersucht werden, wie der Zustand des Speichermediums die Leistung im für die Zellcharakterisierung vorzugsweise verwendeten Betriebspunkt bei Ladezustand 50 % beeinflusst.

Die Quantifizierung der Auswirkung der Größe ver des Speichermediums auf die Leistungsdichte ist nicht direkt möglich, da die Zusammensetzung des Speichermediums sich unterschiedlich auf die jeweiligen Verlustmechanismen auswirkt. Es muss daher die Zusammensetzung der Verlustanteile von Reaktion, Stofftransport und ohmschen Verluste für beide Halbzellenseiten berücksichtigt

⁵⁵ Leistungsdichte wird bezogen auf die geometrische Elektrodenfläche in einem bestimmten Betriebspunkt.

werden. Die Leistungsdichte ist von vier Aspekten abhängig, welche von der Konzentration beider Redoxpaare (sowie der H^+ -Ionen) in Anolyt und Katholyt beeinflusst werden:

- Reaktionsverluste, welche indirekt proportional zur Austauschstromdichte j_0 sind, welche wiederum proportional zu $(c_{ox}^\alpha \cdot c_{red}^{1-\alpha})$ ist;
- die Zusammensetzung von Anolyt und Katholyt beeinflusst deren Leitfähigkeit und darüber die Höhe der ohmschen Verluste;
- (mikroskopische) Stofftransportverluste über die Konzentrationen der Reaktanten in unmittelbarer Umgebung der Elektrodenoberfläche;
- Ladungseffekt, also die dynamische SOC-Änderung und damit die Änderung der lokalen Überpotentiale des Elektrolyts beim Durchströmen der Elektrode.

Von diesen vier Aspekten soll in dieser Arbeit nur der erste näher untersucht und der Einfachheit halber nur die durch $ver > 0,5$ bewirkte Änderung der Reaktionsverluste (Aktivierungsanteile) berücksichtigt werden⁵⁶. j_0 ist von den Konzentrationen der jeweiligen Redoxpaare abhängig (vergleiche Gleichung (3-5)); diese Konzentrationen und somit auch j_0 sind eine Funktion des SOC und ver . Die Abweichung von j_0 (jeweils für Anolyt und Katholyt separat) für veränderte Konzentrationsbedingungen $c(SOC, ver)$ im Vergleich zur Idealbedingung $c(SOC = 0,5, ver = 0,5)$ ⁵⁷ kann mit Hilfe des Korrekturfaktors $c_{korr,i}(SOC, ver)$ berechnet werden (siehe Gleichung (5-22) und Abbildung 5-22; i steht für Anolyt oder Katholyt). Die hier eingeführten Korrekturfaktoren sind normiert auf vorgenannte Idealbedingung und mit der jeweiligen Austauschstromdichte der negativen (A) bzw. der positiven (K) Halbzellenreaktion zu multiplizieren.

$$c_{korr,i}(SOC, ver) = \frac{c_i(SOC, ver)_{ox}^\alpha \cdot c_i(SOC, ver)_{red}^{1-\alpha}}{c_i(0,5,0,5)_{ox}^\alpha \cdot c_i(0,5,0,5)_{red}^{1-\alpha}} \quad (5-22)$$

$$c_{korr,i,SOH_C=1}(SOC) = 2 \cdot \sqrt{SOC \cdot (1 - SOC)} \quad (5-23)$$

Aufgrund der Konzentrationsveränderungen in Abhängigkeit des Ladezustandes ändern sich die Größen der Austauschstromdichten j_0 der beiden Halbzellenreaktionen, auch für den Fall $SOH_C = 1$ bzw. $ver = 0,5$. In Abbildung 5-22 sind die Korrekturfaktoren für j_0 dargestellt: alle Korrekturfaktoren sind auf den Zustand $SOH_C = 1$ bei $SOC = 0,5$ normiert. In grün dargestellt ist der Korrekturfaktor $c_{korr,(i),SOH_C=1}(SOC)$, welcher für beide Halbzellenreaktionen gleichermaßen gilt (siehe Gleichung (5-23)). Die Redoxreaktionen in den Randbereichen des SOC laufen deutlich

⁵⁶ Es wird angenommen, dass der Anteil der Reaktionsverluste hierbei die weitaus größte Rolle spielt. Der Symmetriefaktor α wird für beide Halbzellenreaktionen als 0,5 angenommen.

⁵⁷ $ver = 0,5$ ist gleichbedeutend mit $SOH_C = 1$; Der Grund, warum beide Größen verwendet werden ist, dass das Modell auf ver als Variable ausgelegt ist, wohingegen SOH_C einen Zustand anschaulicher beschreibt.

langsamer ab (deutlich geringere Stromdichte bei gleicher Überspannung). In blau und rot dargestellt sind nun die für die beiden Halbzellenreaktionen individuellen Korrekturfaktoren $c_{korr,A}(SOC, ver)$ und $c_{korr,K}(SOC, ver)$. Hier fällt auf, dass der nutzbare SOC-Bereich durch $ver = 0,6$ deutlich eingeschränkt ist (vergleiche Abbildung 5-16 und Abbildung 5-19).

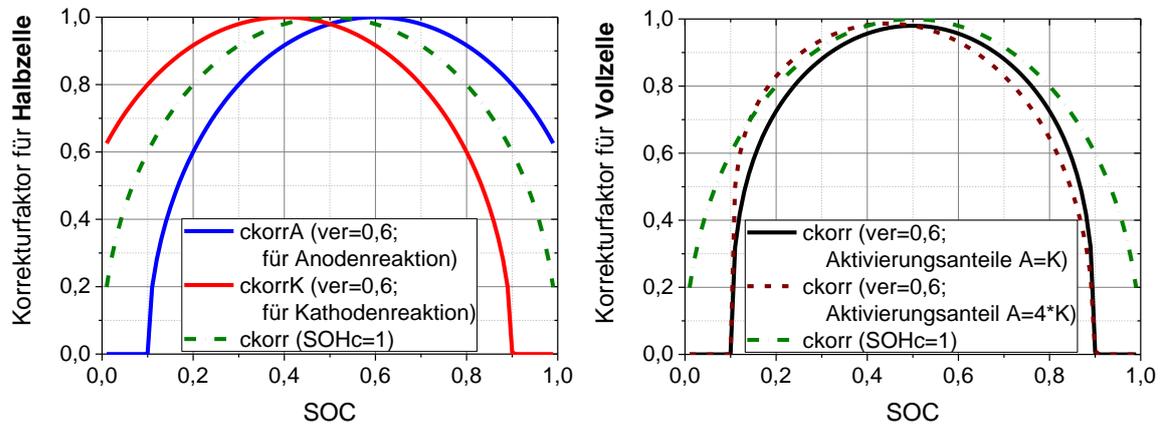


Abbildung 5-22: (Links) Korrekturfaktoren für die Austauschstromdichten der Redoxreaktionen der jeweiligen Elektroden als Funktion des Ladezustandes (SOC). (Rechts) Korrekturfaktoren für den gesamten Aktivierungsanteil beider Batteriereaktionen für die Fälle: gleiche Aktivierungsanteile sowie Akt. Anode = $4 \cdot$ Akt. Kathode. $c_{korr}(SOHc=1)$ (in grün) bezeichnet die notwendige Korrektur der Aktivierungsanteile für einen idealen VEL in Folge ihrer Konzentrationsabhängigkeit ausgehend von ihrem Wert bei SOC 50 %.

Der rechte Teil von Abbildung 5-22 fasst die Korrekturfaktoren für den gesamten Aktivierungsanteil beider Halbzellenreaktionen zusammen – hier muss jedoch berücksichtigt werden, in welchem Verhältnis die beiden Aktivierungsanteile von Anode und Kathode stehen. Es kann eine Verschiebung des Maximums der Austauschstromdichte (bzw. des Minimums der Reaktionsverluste) weg von $SOC = 0,5$ erfolgen, wie anhand des Beispiels mit vierfach höheren Aktivierungsverlusten an der Anode im Vergleich zur Kathode sichtbar wird.

Der Gesamteinfluss von ver auf die Leistung der Wandlereinheit ist davon abhängig, wie groß der Anteil der Reaktionsverluste in beiden Halbzellen in Bezug auf die Gesamtverluste ist. Die Auswirkung auf den Zellwiderstand ist in Abschnitt 5.6.3 Abbildung 5-28 und Gleichung (5-25) anhand dieser Überlegungen in reziproker Form wiederzufinden. Für die Ableitung eines leistungsbezogenen Gesundheitszustandes SOH_p als Funktion des Zustands des Speichermediums müssen die Anteile der Reaktionsverluste beider Halbzellenreaktionen bekannt sein. Diese sind dafür empirisch zu bestimmen. Die hier gezeigte Abschätzungsrechnung nimmt an, dass die komplette Verringerung der Leistung auf die konzentrationsbedingte Verringerung der Austauschstromdichten zurückzuführen ist. Dies trifft jedoch nur näherungsweise zu.

Für $SOC = 0,5$ gilt $c_{korr,A} = c_{korr,K}$. In diesem charakteristischen Betriebspunkt, in welchem die UI-Kennlinien dieser Arbeit aufgenommen wurden, konnte der analytische Ausdruck in Form von Gleichung (5-24) für die entsprechenden Korrekturfaktoren als Funktion von ver abgeleitet werden:

$$c_{korr,A}(SOC = 0,5, ver) = c_{korr,K}(SOC = 0,5, ver) = 2 \cdot \sqrt{ver \cdot (1 - ver)} \quad (5-24)$$

Für die Stromdichte bzw. den Anteil der Reaktionsverluste muss also beispielsweise bei $ver = 0,6$ ein Korrekturfaktor von ca. 0,98 bzw. der Kehrwert von 1,02 für die Verluste berücksichtigt werden. Für $ver = 0,7$ betragen diese Werte ca. 0,92 bzw. 1,09. Beide hier aufgeführten ver -Werte beschreiben ein signifikant gealtertes Speichermedium.

Hiermit kann die Frage beantwortet werden, wie sich der Gesundheitszustand des Speichermediums auf das Ergebnis der UI-Charakterisierung bei $SOC = 0,5$ auswirkt. Die Abweichung des Ergebnisses aufgrund der Erhöhung der Reaktionsverlustanteile ist $\leq 1\%$ (Abschätzung für: $ver = 0,6$; Reaktionsverluste machen die Hälfte der Gesamtverluste aus). Erst bei stärker gealtertem VEL wie $ver > 0,6$ (entspricht $SOH_c < 0,8$; siehe Gleichung (5-21)) oder deutlich dominierenden Reaktionsverlustanteil muss der Gesundheitszustand für eine genaue Charakterisierung der Zelle bekannt sein und berücksichtigt werden.

5.6 Untersuchung der Verluste einer Vollzelle

Eine Auswahl von Elektroden, nämlich die Graphitfilze GFA und GFD sowie ein Xerogel-beschichtetes GFD, wurden in der Vollzelle untersucht. Ziel der Untersuchungen war der Vergleich der Elektroden hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit (erzielbare Stromdichte für bestimmte Spannungsauslenkung bzw. Spannungseffizienz). Dabei ging es um den Nachweis, dass der hier verfolgte materialtechnischer Ansatz der Xerogel-beschichteten Graphitfilzelektrode prinzipiell als Elektrodenmaterial für VFB geeignet ist und zu einer Leistungssteigerung führen kann.

Weiterhin sollten die einzelnen Verlustanteile möglichst detailliert identifiziert werden (Verlustarten und Aufteilung auf Halbzellen). Mit Verlusten sind hier zunächst die drei üblichen Verlustarten gemeint: ohmsche Verluste, Stofftransportverluste (mikroskopisch) und Reaktionsverluste. Die Schwierigkeit liegt dabei darin begründet, dass mit der Vollzelle das Gesamtsystem mit all seinen Einflussgrößen untersucht wird. Die durchgeführten Experimente müssen daher in hohem Maße kontrolliert ablaufen, um die Ergebnisse richtig interpretieren zu können.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus Vollzellenuntersuchungen der Proben GFA-akt, GFD-akt sowie VFBXF-akt präsentiert. Im Detail werden dann nur die beiden leistungsstärkeren

Proben GFD-akt und VFBXF-akt miteinander verglichen. Zunächst werden die UI-Kennlinien der Proben gezeigt und aus deren linearen Verläufen der jeweilige Zellwiderstand abgeleitet. Weiterhin wird die Spannungsauslenkung als Funktion des Volumenstroms durch die Vollzelle untersucht. Zusätzlich werden mit Hilfe von zwei Referenzelektroden in den beiden Elektrolytkreisläufen die Verlustanteile der beiden Halbzellen aufgelöst. Schließlich werden die Ergebnisse aus Zyklentests gezeigt und daraus abgeleitete Erkenntnisse diskutiert.

5.6.1 Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Elektroden

Untersucht wurden Viskose-basiertes GFA-Graphitfilz (GFA-akt) (Firma SGL Carbon), Polyacrylnitril-basiertes GFD-Graphitfilz (GFD-akt) (Firma SGL Carbon) sowie ein mit Kohlenstoff-Xerogel beschichtetes GFD-Graphitfilz (VFBXF-akt) (Hergestellt am ZAE Bayern) – siehe Tabelle 4-8. Abbildung 5-23 zeigt die UI-Kennlinien für die drei untersuchten Elektrodenproben. Der lineare Verlauf im untersuchten Stromdichtebereich tritt deutlich zu Tage. Daraus abgeleitet lassen sich für die Zellen der einzelnen Elektrodenproben Zellwiderstände (bezogen auf die geometrische Zellfläche bzw. die Wirkfläche) berechnen. Diese Zellwiderstände können wiederum geteilt durch die Wirkfläche als Innenwiderstände der Batterie (-zelle) angegeben werden.

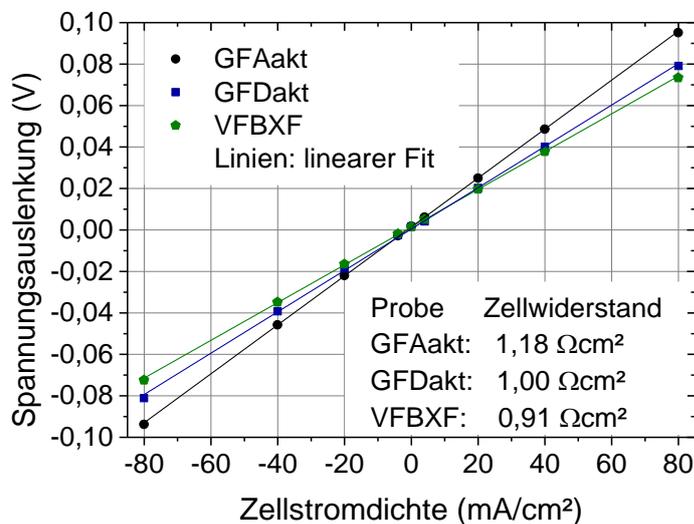


Abbildung 5-23: UI-Kennlinie und abgeleitete Zellwiderstände der untersuchten Proben bei SOC 50 % und 3,2 ml/(min·cm²) (sehr hohe Durchströmung).

Tabelle 5-12 bietet eine Übersicht über die aus oben gezeigten UI-Kennlinien abgeleiteten Zellwiderstände für GFA, GFD und das Xerogel-beschichtete GFD. Darüber hinaus sind hier auch die via Impedanzspektroskopie bestimmten Hochfrequenzwiderstände (HFR), also die rein ohmschen Anteile am Zellwiderstand gelistet. Zur näheren Untersuchung der Zusammensetzung der

Zellwiderstände sind ebenfalls Widerstandswerte gezeigt, welche in einer trocken und ohne Membran aufgebauten Testzelle bestimmt wurden (rein ohmsche Widerstände).

Tabelle 5-12: Ergebnisübersicht der drei untersuchten Elektrodenproben (Mittelwerte aus mehreren Messungen). $R_{s_Ω}$ bezeichnet den ohmschen Widerstand einer trockenen, ohne Membran aufgebauten Zelle; HFR bezeichnet den Hochfrequenzwiderstand und R_z den Zellwiderstand einer Vollzelle mit dem jeweiligen Elektrodenmaterial bei Ladezustand 50 % bzw. spezifischem Volumenstrom von 3,2 mL/(min·cm²).

	$R_{s_Ω}$ in ($Ω\cdot\text{cm}^2$) Inkl. Wid. Elektrode-Elektrode	HFR in ($Ω\cdot\text{cm}^2$) @ SOC 50 %	R_z in ($Ω\cdot\text{cm}^2$) @ SOC 50 % und 3,2 mL/(min·cm ²)
GFA-akt	0,85	0,93	1,22
GFD-akt	0,23	0,63	1,00
VFBXF-akt	0,11	0,53	0,90

Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu: den niedrigsten Zellwiderstand weist der Aufbau mit der Xerogel-beschichteten, aktivierten GFD-Elektrode auf (VFBXF-akt). Die aktivierte GFD-Elektrode (GFD-akt) hat einen um 0,1 $Ω\cdot\text{cm}^2$ höheren Zellwiderstand. Um den gleichen Betrag ist der HFR von GFD-akt höher als der von VFBXF-akt. Somit ist diese Verringerung des Zellwiderstandes einer verbesserten Leitfähigkeit oder verringerten Kontaktwiderständen zuzuschreiben. Die um zwei Größenordnungen höhere BET-Oberfläche der VFBXF-Elektrode im Vergleich zur GFD-Elektrode (Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3) steht also mit der Beschaffenheit (Oberflächenmorphologie, Partikelgröße etc.) der hier untersuchten VFBXF-Elektrode keineswegs vollumfänglich als Reaktionsoberfläche zur Verfügung. Das heißt die Reaktionsanteile am Zellwiderstand wurden nicht signifikant reduziert. Dennoch liegt das neuartige Elektrodenmaterial gleichauf mit einer aktivierten GFD-Elektrode (als Stand der Technik) und führt im Vergleich zu dieser in einigen Betriebspunkten zu einer Leistungssteigerung. Der hier verfolgte Ansatz eines Xerogel-beschichteten Graphitfilzes ist somit prinzipiell als Elektrodenmaterial für VFB geeignet; durch eine optimierte Elektrodenstruktur, Aktivierung⁵⁸ sowie Anpassung von Elektrodendicke und Durchströmung besteht Potential für weitere Leistungssteigerungen.

Die Differenz von 0,1 $Ω\cdot\text{cm}^2$ spiegelt sich auch im Wert für $R_{s_Ω}$, dem ohmschen Widerstand der elektronisch leitenden, festen Phase wieder. Vernachlässigt man hier den Kontaktwiderstand Elektrode-Elektrode (die Membran wurde hier nicht eingebaut und dieser Kontaktwiderstand tritt in

⁵⁸ Die Aktivierungsprozedur für GFD-Elektroden wurde bereits ausführlich getestet; die Aktivierung des Xerogel-beschichteten GFD-Filzes wurde jedoch noch nicht systematisch untersucht. Die hier verwendete Aktivierung war die beste Methode im Ergebnis weniger Versuche.

der Vollzelle nicht auf), dann bleibt für den ohmschen Widerstandsanteil der Elektrolytphase etwa ein Wert von $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ übrig. Diese $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ werden vermutlich größtenteils von der Membran verursacht. Der Grund für ein abweichendes Verhalten der $R_{s_}\Omega$ - und HFR-Werte für die Probe GFA-akt wird hier im deutlich größeren Kontaktwiderstand Elektrode-Elektrode des schlechter leitfähigen und weicheren GFA-Filzes gesehen.

5.6.2 Halbzellenaufgelöste und volumenstromabhängige Spannungsauslenkung

In einer weiteren Messreihe wurden UI-Kennlinien bei verschiedenen spezifischen Volumenströmen sowie mit Referenzelektroden in beiden Halbzellenkreisläufen durchgeführt. Damit soll zum einen bei gegebener Stromdichte die Abhängigkeit der Spannungsauslenkung von der Durchströmung und zum anderen die Aufteilung dieser Spannungsauslenkung auf die beiden Halbzellen untersucht werden.

Abbildung 5-24 zeigt die aus einzelnen UI-Kennlinien (bis $\pm 80 \text{ mA/cm}^2$) bestimmten Zellwiderstände (hinreichende Linearität liegt vor) der drei Elektrodenproben (GFA-akt, GFD-akt, VFBXF-akt) als Funktion des spezifischen Volumenstromes. Ein Wert von $3,2 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ stellt eine sehr hohe Durchströmung (Maximalwert der Messapparatur) dar und wurde sonst standardmäßig zur Aufnahme von UI-Kennlinien eingestellt. $0,4 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ stellt eine technisch sinnvolle Durchströmung für reale Systeme dar; $0,2 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ als die Hälfte dessen stellt die untere Grenze für diese Untersuchungen dar. Es zeigt sich, dass für alle Proben ab ca. $1,5 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ hin zu kleineren Werten ein deutlicher Anstieg des Zellwiderstandes einsetzt. Die Proben GFD-akt sowie VFBXF-akt haben deutlich niedrigere Zellwiderstände als die Probe GFA-akt. Für hohe Durchströmungen liegt VFBXF-akt unterhalb von GFD-akt, was sich jedoch für spezifische Volumenströme unter ca. $1 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ relativiert; hier hat die Probe GFD-akt für $0,2 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ und $0,4 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ sogar den niedrigeren Zellwiderstand.

In Abbildung 5-25 sind die einzelnen Spannungsauslenkungen für die unterschiedlichen Spannungsabgriffe gezeigt. Der Graph A) zeigt die Gesamtspannungsauslenkung. Der Graph B) zeigt die Spannungsauslenkung der Anode, welche zwischen der im Anolyt-Rücklauf unmittelbar hinter der Zelle platzierten Referenzelektrode sowie der negativen Elektrode der Testzelle (Stromabnehmer) gemessen wurde; der Graph C) zeigt den entsprechenden Wert der positiven Elektrode. Schließlich zeigt Graph D) den zwischen den beiden Referenzelektroden gemessenen Spannungsabfall, welcher überwiegend dem Spannungsabfall an der Membran entspricht und nahezu konstant bleibt; es ergibt sich rechnerisch ein Widerstandswert von etwa $0,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, was oben abgeschätztem Membranwiderstand entspricht. Die geringen Abweichungen hiervon sind vermutlich auf Messunsicherheiten zurückzuführen.

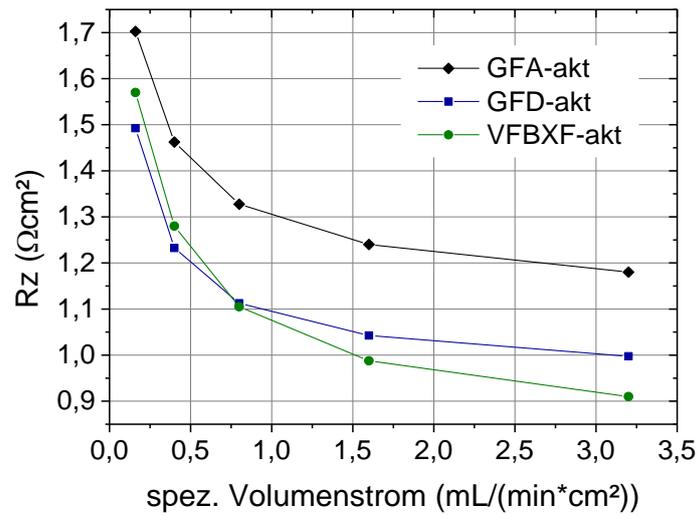


Abbildung 5-24: Zellwiderstände (R_z) der drei untersuchten Elektroden in der Vollzelle als Funktion des spezifischen Volumenstromes.

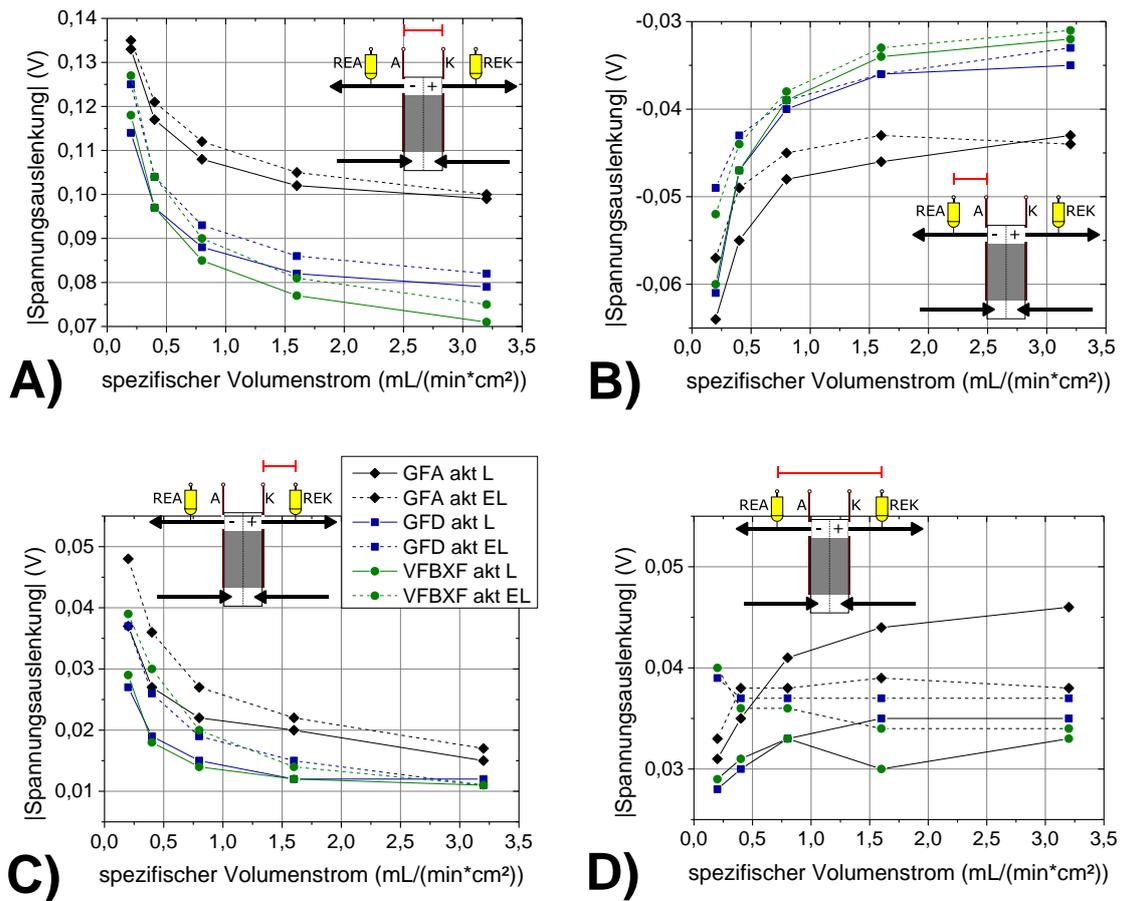


Abbildung 5-25: Spannungsauslenkungen der drei untersuchten Elektroden für die verschiedenen Messstellen (siehe Skizze mit roter Kennzeichnung im jeweiligen Graphen; RE: Referenzelektrode; A: negative, K: positive Elektrode) beim Laden (L) bzw. Entladen (EL, gestrichelte Linien) für eine Stromdichte von $\pm 80 \text{ mA/cm}^2$ bei unterschiedlichen spezifischen Volumenströmen.

In Abbildung 5-26 ist die Aufteilung der Widerstandsanteile bzw. der Verlustanteile auf negativer und positiver Elektrode sowie auf den Membranwiderstand gezeigt (jeweils normiert auf 100 %). Die Angabe des ohmschen Anteils entspricht hier messbedingt überwiegend dem Membranwiderstand. Wie in Abschnitt 5.4 jedoch ausgeführt wurde und die logische Folge von $HFR > R_M$ ist, stecken in den Anteilen der beiden Elektroden weitere ohmsche Anteile. Die Verlustanteile der Elektroden bestehen jedoch überwiegend aus Reaktions- und Stofftransportverlusten. Von beiden Elektrodenvarianten (GFD-akt und VFBXF-akt) erzeugt jeweils die negative deutlich höhere Verluste, als die positive. Den zweitgrößten Verlustanteil bilden die ohmschen Verluste, insbesondere die der Membran. Bei geringeren Durchströmungen erhöht sich der Anteil der Stofftransportverluste an den beiden Elektroden. Allerdings ist ein Teil hiervon auch dem in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Ladungseffekt zuzuschreiben, also der einfachen Abreicherung der Reaktanten beim Durchlauf durch die Zelle.

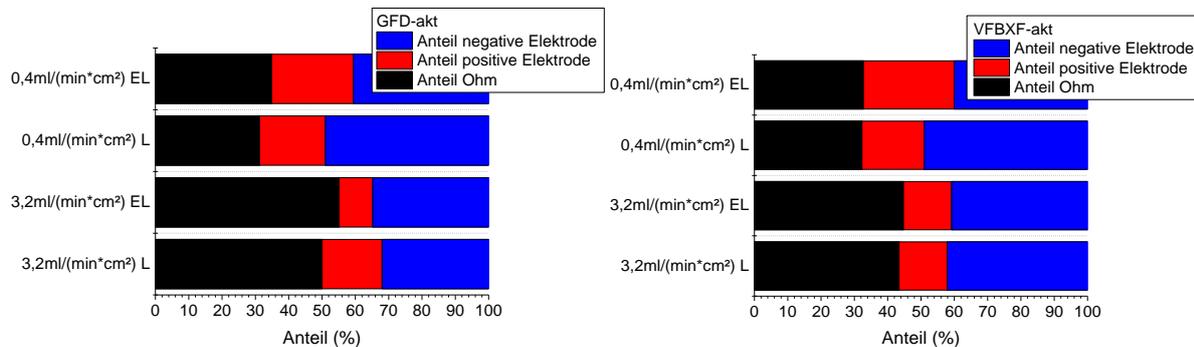


Abbildung 5-26: Aufteilung der Verluste für die Elektroden GFD-akt und VFBXF-akt, welche aus halbzellen-aufgelöster UI-Kennlinie bestimmt wurden. Hier gezeigt für zwei verschiedene Volumenströme sowie jeweils den Lade- und Entladevorgang bei $\pm 80 \text{ mA/cm}^2$ und SOC 50 % (jeweils normiert auf 100 %).

5.6.3 Untersuchung von Lade- und Entladezyklen

Neben den Vergleichsmessungen der UI-Kennlinien wurden die Proben GFD-akt und VFBXF-akt auch Lade- / Entladezyklen unterzogen. Der Umfang der durchgeführten Untersuchungen in Bezug auf Zyklenzahl bzw. Dauer reicht jedoch nur für eine erste Einschätzung der Proben aus. Allgemeine Aussagen beispielsweise über Zyklusstabilität bzw. Lebensdauer der Zellen oder der eingesetzten Elektroden können mit den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden. Hierfür sind dezidierte und umfangreichere Untersuchungen erforderlich. Die Zykletests wurden durchgeführt, um einerseits die jeweilige Vollzelle im realen Betrieb zu testen und zum anderen neben der Spannungseffizienz auch noch einen Eindruck von der Coulomb-Effizienz und der aus diesen beiden Werten resultierenden Energieeffizienz zu bekommen.

Bei der Aufnahme einer UI-Kennlinie kann lediglich eine Aussage über die momentane Spannungseffizienz in einem bestimmten Betriebszustand getroffen werden. Erst beim Zyklieren einer Flussbatterie kommt der Effekt der Coulomb-Effizienz mit zum Tragen. Einen weiteren, unmittelbar mit dem Betrieb der Flussbatterie zusammenhängenden Verlustmechanismus stellen die Pumpverluste durch die kontinuierliche Förderung der beiden Elektrolytlösungen in den beiden Fluidkreisläufen dar. Wie in Abschnitt 5.7 herausgearbeitet wurde, sind der Unterschied zwischen den Proben GFD (-akt) und VFBXF (-akt) und die Ausprägung bzgl. ihrer Pumpverluste für die hier vorliegende Testzelle jedoch äußerst gering. Die Pumpverluste wurden daher für die im Folgenden gezeigten Vergleichsmessung ausgeblendet.

Beim Zyklieren einer Flussbatterie hat das Verhalten des gesamten Systems Einfluss auf das Ergebnis:

- Dies betrifft erstens die verfahrenstechnischen Parameter wie Durchströmung (wird von sich ändernden Viskositäten beeinflusst) und Temperatur (wird von Umgebungstemperatur und Verlustleistung beeinflusst);
- Zweitens kommt es durch die Querkontamination über die Membran zu Volumenverschiebungen und Änderungen der Zusammensetzungen der beiden Elektrolytlösungen. Letztere kann gegebenenfalls auch von Nebenreaktionen verursacht werden;
- Drittens sind die durch zwei SOC-Werte vorgegebene Betriebsgrenzen nicht scharf; so ergeben sich hier Unsicherheiten durch die Methode der SOC-Bestimmung, die Position der OCV-Zelle im System sowie mögliche Schichtung der Elektrolytlösungen in ihren Tanks.

Es existieren also mehrere Störgrößen bei den Zyklientests. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde die Durchströmung für beide Halbzellen bei $0,4 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ konstant gehalten. Die Temperatur wurde nicht aktiv gesteuert, aber über den gesamten Messzeitraum aufgenommen – sie lag für alle Messungen im Bereich $(24 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$. Die Zyklientests dauerten pro Probe ca. 1 bis 2 Tage. Es wurde nach den zehn Zyklen keine deutliche Volumenverschiebung beobachtet. Eine gesetzte Ladeschlussspannung von $1,6 \text{ V}$ wurde nicht erreicht. Abbildung 5-27 zeigt die Spannungsverläufe der Zyklientests für die Proben GFD-akt und VFBXF-akt im galvanostatischen Betrieb mit $\pm 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zwischen SOC 20 % (OCV $1,337 \text{ V}$) und SOC 80 % (OCV $1,489 \text{ V}$). Tabelle 5-13 gibt die dazugehörige Übersicht über die Zykleneffizienzen.

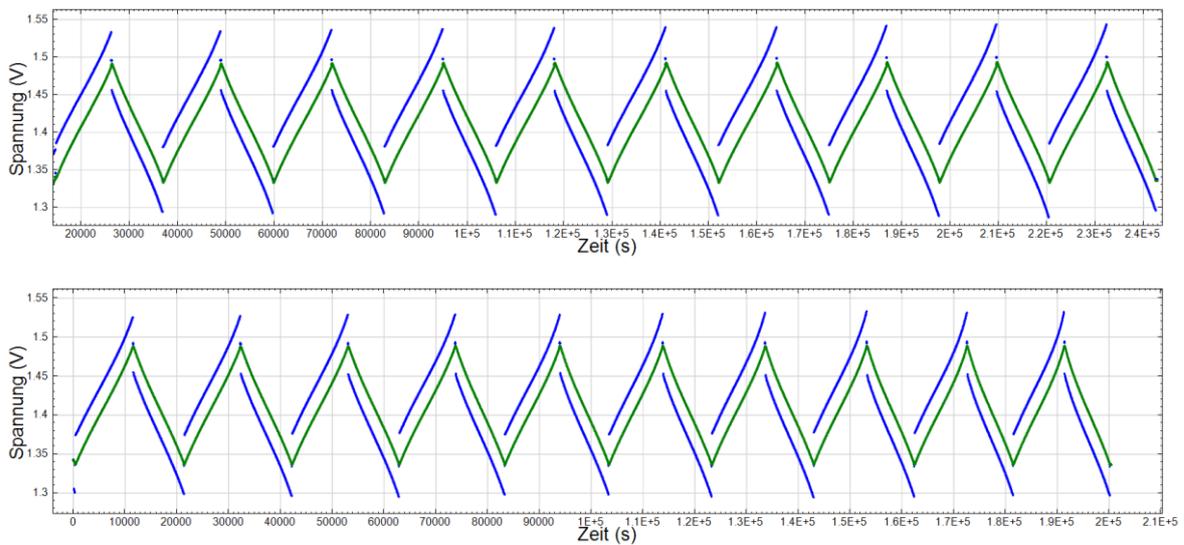


Abbildung 5-27: Spannungsverlauf bei Zyklentests für die Elektroden GFD-akt (oben) und VFBXF-akt (unten). Blau: Zellspannung; Grün: OCV.

Tabelle 5-13: Aufgeschlüsselte Zykleneffizienzen für die Elektroden GFD-akt und VFBXF-akt. η_C : Coulomb-Effizienz; η_E : Energieeffizienz; η_V : Spannungseffizienz.

Zyklus	GFD-akt			VFBXF-akt		
	η_C	η_E	η_V	η_C	η_E	η_V
# 1	91 %	86 %	94 %	88 %	84 %	95 %
# 2	90 %	85 %	94 %	91 %	86 %	95 %
# 3	90 %	85 %	94 %	91 %	86 %	95 %
# 4	91 %	85 %	94 %	88 %	83 %	95 %
# 5	90 %	85 %	94 %	89 %	84 %	95 %
# 6	90 %	85 %	94 %	91 %	86 %	95 %
# 7	90 %	84 %	94 %	91 %	86 %	95 %
# 8	91 %	86 %	94 %	89 %	85 %	95 %
# 9	91 %	86 %	94 %	88 %	83 %	95 %
# 10	85 % ⁵⁹	80 %	94 %	89 %	85 %	95 %
Mittelwert	90 %	85 %	94 %	89 %	85 %	95 %
Abweichung	± 0,5 %	± 0,4 %	± 0,1 %	± 1,1 %	± 1,0 %	± 0,1 %

⁵⁹ Die Daten von Zyklus # 10 für die GFD-akt-Probe wurden nicht berücksichtigt; hier wurde durch einen starken Temperaturanstieg im Labor (auf ca. 29°C) der Entladezyklus verkürzt.

Aus Tabelle 5-13 geht hervor, dass die Proben GFD-akt und VFBXF-akt bzgl. ihrer Energieeffizienz im Mittel gleich sind. Die Spannungseffizienz der Probe VFBXF-akt scheint geringfügig höher zu liegen als die von GFD-akt. Beide Proben haben mit 94 bzw. 95 % Spannungseffizienz einen hohen Effizienzwert. Die niedrige Coulomb-Effizienz von ca. 90 % ist der eingesetzten Membran (Nafion N117) geschuldet.

Über die aufgenommenen Zyklen der Proben GFD-akt und VFBXF-akt wurde der aus dem Wertepaar Stromdichte und Spannungsauslenkung ableitbare Zellwiderstand der jeweiligen Vollzelle näher untersucht. Dabei konnte für die Zellwiderstände festgestellt werden, dass ihr Minimum bei SOC 50 % liegt und sie in den Randbereichen des SOC größer werden – vergleiche Abbildung 5-28. Dieser Umstand ist den jeweiligen Konzentrationsverhältnissen des VEL in Abhängigkeit des SOC geschuldet. Demnach wirken sich die Konzentrationsverhältnisse auf die Austauschstromdichte und damit auf den Anteil der kinetischen Verluste am Zellwiderstand aus (vergleiche Gleichung (3-5)). In guter Näherung kann dieses Verhalten mit Gleichung (5-25) beschrieben werden⁶⁰. Darin ist R_1 der Basiswiderstand, welcher einem ohmschen Widerstandsanteil entspricht. R_2 stellt den kinetischen Verlustanteil dar, zuzüglich der Anteile der Stofftransportverluste, welcher sich mit dem Ladezustand ändert.

$$R_Z(SOC) = R_1 + R_2 \cdot \frac{0,5}{\sqrt{SOC \cdot (1 - SOC)}} \quad (5-25)$$

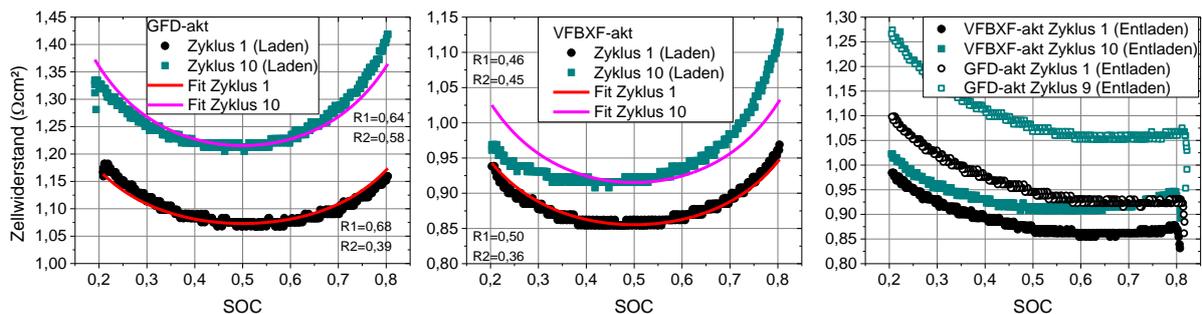


Abbildung 5-28: Verlauf der Zellwiderstände von den Elektroden GFD-akt (links) und VFBXF-akt (Mitte) als Funktion des Ladezustandes beim Ladevorgang sowie beim Entladevorgang (rechts); Darstellung der Fit-Funktionen mit den dazugehörigen Parametern R_1 und R_2 .

Überraschenderweise sind die Zellwiderstandskurven beim Entladevorgang (siehe Abbildung 5-28) nicht mit Gleichung (5-25) beschreibbar. Diese Beobachtung wurde hier nicht weiter untersucht. Weiterhin geht aus diesen Darstellungen der Zellwiderstände hervor, dass sie sich über die

⁶⁰ Voraussetzung ist hierbei ein VEL mit $SOH_c=1$.

Versuchsdauer zu höheren Werten hin ändern. Dies wird einer graduellen Veränderung des VEL im Testsystem zugeschrieben. Wahrscheinlicher als Alterung ist hierbei über die kurze Versuchsdauer eine Veränderung der Elektrolytzusammensetzung aufgrund von ungleicher Querkontamination über die Membran (Kationenaustauschmembran). Damit zeigen sich wieder die eingangs erwähnten Herausforderungen bei der Gestaltung des Experimentes bzw. bei der Kontrolle des Systemzustandes während des Versuchs.

Die in Abbildung 5-28 gezeigten Widerstandswerte für R_1 stimmen gut mit den Hochfrequenzwiderständen aus Tabelle 5-12 überein (ca. $0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für GFD-akt und ca. $0,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für VFBXF-akt). Der restliche Widerstandsanteil R_2 scheint gleichermaßen von den Konzentrationen der Vanadium-Ionen (und H^+ -Ionen) im VEL bzw. vom Ladezustand als Systemgröße abhängig zu sein.

5.7 Makroskopische Stofftransportverluste

Für den Batteriebetrieb muss frische Elektrolytlösung durch die Elektroden gepumpt werden. Dies kostet Energie, welche in die Bilanz als Pumpverlust bzw. als makroskopischer Stofftransportverlust eingeht. Jede Elektrode stellt einen hydraulischen Widerstand dar, ebenso die Rohrleitungen und die Strukturkomponenten der Zelle bzw. des Zellstapels. Es herrscht ein laminares Strömungsregime vor (kleine Reynoldszahl). Um den gewünschten Volumenstrom zu erzeugen, muss eine Pumpe die entsprechende Druckdifferenz zwischen Vorlauf und Rücklauf aufbauen. Die dafür notwendige Leistung wird in Wärme umgewandelt und reduziert den Gesamtwirkungsgrad. Zum einen wird das Fluid beim Durchlauf durch die Pumpe erwärmt (abhängig vom Pumpenwirkungsgrad η_{Pump}), zum anderen entsteht Wärme durch den Volumenstrom über die hydraulischen Widerstände $R_{H,i}$.

Den größten Anteil am hydraulischen Widerstand $R_{H,i}$ hat die Elektrode (i steht für Anolyt- oder Katholytkreislauf). Im Folgenden wird nur der hydraulische Widerstand der Elektrode berücksichtigt. Für die makroskopischen Stofftransportverluste (Pumpverluste) sind ihre folgende Eigenschaften relevant: Permeabilität K , durchflossene Strecke l sowie angeströmter Querschnitt A_Q . Die Porosität ϵ der Elektrode steckt für diese Betrachtung bereits in K . Die dynamische Viskosität des Fluids ist ein weiterer Einflussfaktor für $R_{H,i}$. Die für den Betrieb interessanten Größen sind nun: Volumenstrom \dot{V}_i (Gleichung (5-26)), Staudruck $p_{1,i}$ (der Druck im Rücklauf wird auf Null gesetzt, da hier das Fluid nahezu frei fließen kann: $p_{2,i} \stackrel{\text{def}}{=} 0$; Gleichung (5-27)) und Pumpleistung $P_{Pump,i}$ (Gleichung (5-28))⁶¹.

Bei laminarer Strömung können die hydraulischen Größen analog zu den Größen eines elektrischen Stromkreises formuliert werden. Der Zusammenhang zwischen Staudruck und

⁶¹ Vergleiche hierzu auch Abbildung 3-4.

Volumenstrom kann anhand eines einzelnen Fluidkreislaufs beschrieben werden; in der Gesamtbetrachtung müssen dann selbstverständlich beide Fluidkreisläufe berücksichtigt werden.

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{spez} \cdot A_{geo} = \dot{V}_{spez} \cdot l \cdot b \quad (5-26)$$

$$p_{1,i} = R_{H,i} \cdot \dot{V}_i \quad (p_{2,i} \stackrel{\text{def}}{=} 0) \quad (5-27)$$

$$P_{Pump,i} = R_{H,i} \cdot \dot{V}_i^2 \cdot \eta_{Pump}^{-1} \quad (5-28)$$

Somit können die Pumpverluste folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Der Staudruck $p_{1,i}$ treibt den gewünschten Volumenstrom \dot{V}_i . Er darf für Sicherheit und Dichtigkeit des Gesamtsystems nicht zu hoch sein (idealerweise < 1 bar).
- Die Pumpverluste sind abhängig von Permeabilität der Elektrode $\propto 1/K$ und Viskosität des Fluids $\propto \eta_i$; entscheidend werden sie von der Dimensionierung der Elektrode beeinflusst – hier gilt $\dot{V}_i \propto l$, $p_{1,i} \propto l^2$ und $P_{Pump,i} \propto l^3$.
- Die Pumpleistung (unter Vernachlässigung der elektrischen Verluste außerhalb des Fluidsystems) erwärmt das Fluid überwiegend beim Durchlaufen der Pumpe sowie der Elektrode und reduziert den Gesamtwirkungsgrad.

In Abbildung 5-29 sind die vor der Elektrode auftretenden Staudrücke (das restliche Fluidsystem wurde ausgeblendet) gegen die durchströmte Länge der Elektrode aufgetragen (Elektrodenhöhe 3,9 mm). Es wurde mit der besten gemessenen Permeabilität für ein GFD-Filz sowie mit dem Wert für die Xerogel-beschichtete GFD-Elektrode gerechnet; weiterhin wurde für den spezifischen Volumenstrom⁶² \dot{V}_{spez} einmal mit 0,4 ml/(min·cm²) (technischer Wert) und einmal mit 3,2 ml/(min·cm²) (experimenteller Wert für weit überstöchiometrischen Volumenstrom) gerechnet; als dynamische Viskosität wurde 6 mPas angesetzt. Die durchströmte Länge der Testzelle wurde markiert. Die resultierenden Staudrücke für diese Testzelle liegen stets unter 300 mbar. Aus dem Anstieg des Staudruckes mit zunehmender durchströmter Länge ist ersichtlich, dass diese in einem Stack sorgfältig gewählt werden muss, um die mechanische Belastung durch den hydraulischen Druck gering zu halten.

In Abbildung 5-30 wurden die Pumpverluste des GFD-Filzes mit einer Permeabilität von 118 Darcy sowie für die Xerogel-beschichtete GFD-Elektrode mit 92 Darcy in Abhängigkeit der durchströmten Länge mit technischem Volumenstrom berechnet (Elektroden dicke 3,9 mm; Viskosität auf beiden Halbzellenseiten 6 mPas). Bezogen wurden die Verluste auf die elektrische Leistung bei 80 mA/cm² multipliziert mit der Gleichgewichtsspannung bei SOC 50 %: 1,411 V. Für Elektrodenlängen unter

⁶² \dot{V}_{spez} bezieht sich auf die geometrische Fläche A_{geo} der Elektrode (vergleiche Abbildung 3-3).

250 mm liegen die Verluste in diesem Betriebszustand unter 1 % (ohne die Effizienzverluste der Pumpen selbst). Wie aus Abbildung 5-30 weiterhin hervorgeht, können die Pumpverluste im Stack einer Flussbatterie im niedrigen einstelligen Prozentbereich liegen; ebenso liegen die Staudrücke üblicherweise unter 1 bar (vergleiche Abbildung 5-29; [61, 84, 85]).

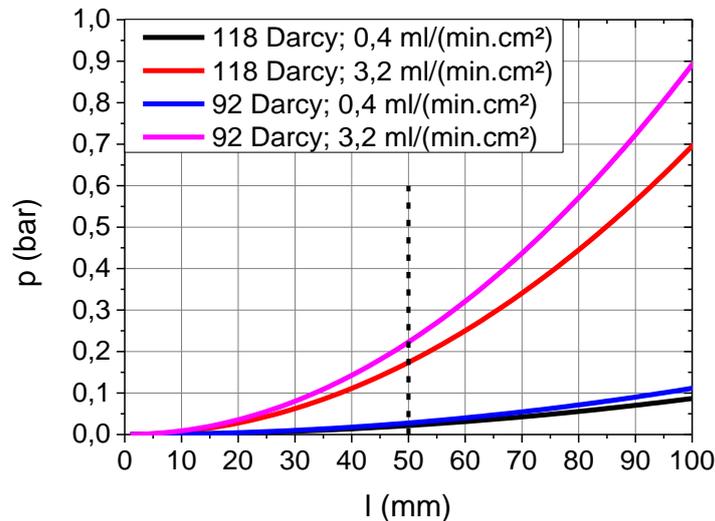


Abbildung 5-29: Resultierende Staudrücke (p) als Funktion der durchströmten Elektrodenlänge (l) für beispielhafte Permeabilitäten und spezifische Volumenströme. GFD-Elektrode mit 118 Darcy; Xerogel-beschichtete GFD-Elektrode mit 92 Darcy.

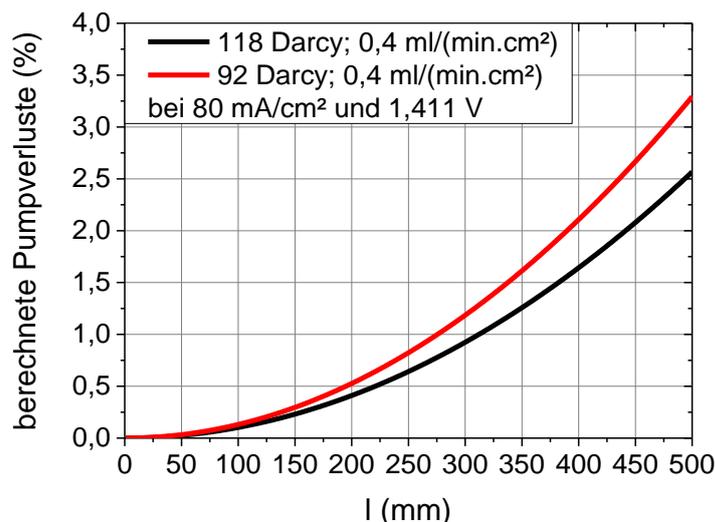


Abbildung 5-30: Resultierende Pumpverluste (bei Pumpenwirkungsgrad 100%) als Funktion der durchströmten Elektrodenlänge (l) für zwei untersuchte Elektroden in einem möglichen Betriebszustand: (schwarz) GFD-Elektrode mit 118 Darcy; (rot) Xerogel-beschichtete GFD-Elektrode mit 92 Darcy.

Der hydraulische Widerstand der Elektrode ist für gewöhnlich dominierend – für eine vollständige Betrachtung müssen noch die hydraulischen Widerstände der Flussrahmen (Kanäle) und der Pumpenwirkungsgrad berücksichtigt werden. Die Zellen eines Stacks werden hydraulisch parallel durchströmt, so dass der Druckverlauf über die Elektroden in jeder Zelle gleich ist. Die höheren Pumpverluste des Xerogel-beschichteten GFD-Filzes im Vergleich zum unbeschichteten Filz sind $\ll 1\%$. Somit ist die Effizienzreduktion für die vergrößerte Reaktionsoberfläche durch Verringerung der Permeabilität und damit höheren Pumpverlusten gering.

Für Flussbatterien bringt der hydraulische Aspekt der Batteriefunktion zusätzliche Freiheitsgrade in ihre multiphysikalische Beschreibung. Die Durchströmung der Elektroden kostet Energie. Um die so entstehenden Verluste gering zu halten, werden große Anforderungen an Auslegung von Wandlereinheit und Fluidsystem, Homogenität der Elektrodenmaterialien und Betriebsführung gestellt. So können für die Steuerung der Durchströmung Ladezustand, Temperatur, Betriebsstromdichte und Pumpenkennlinie als Freiheitsgrade zur Findung des jeweils optimalen Betriebspunktes herangezogen werden. Diese Betrachtungen liegen außerhalb des Umfangs dieser Arbeit.

5.8 Verluste durch Shunt-Ströme

Diese Arbeit beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit Verlustmechanismen auf Zellebene. Um jedoch das Spektrum hin zum Gesamtbatteriesystem zu erweitern, wurden auch Betrachtungen zu den Verlusten durch sogenannte Shunt-Ströme angestellt. Shunt-Ströme sind parasitäre Ströme zwischen den Zellen eines Stacks. Die Lösung der Shunt-Strom-Problematik ist eine entscheidende Aufgabe bei der Auslegung von Flussbatterie-Stacks. In dieser Arbeit werden folgende Aspekte betrachtet: Ursache und Auswirkung von Shunt-Strömen; Ladungshaltung; Coulomb-Effizienz.

Zur Untersuchung der Shunt-Ströme wurde zum einen ein Mini-Stack mit fünf Zellen aufgebaut und betrieben. Zum anderen wurde ein mathematisches Modell basierend auf einem Ersatzschaltbild für einen Zellenstapel erstellt (siehe Abschnitt 4.7). Experimentelle und berechnete Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung (siehe [5]).

Zunächst soll im Folgenden die Ursache und die Ausprägung der Shunt-Ströme näher betrachtet werden. Für einen Stack kann ein repräsentatives Widerstandsnetzwerk erstellt werden. Es besteht aus Innenwiderständen der Zelle (Z), Ersatzwiderständen der Sekundärkanäle (S) (Verzögerungsstrecken in jedem Flussrahmen) sowie Ersatzwiderständen der Primärkanäle (P) (Hauptversorgungs-kanäle der einzelnen Zellen) (vergleiche Abbildung 4-13). Das Übersprechen der im Stack ansteigenden Zellpotentiale über dieses Widerstandsnetzwerk führt zur Ausbildung der Shunt-

Ströme. Abbildung 5-31 zeigt die Skizze eines Fünzellers (Ausschnitt mit nur einem Primär- und Sekundärkanal) mit den technischen Stromflussrichtungen der einzelnen Ströme. Zusätzlich sind die jeweiligen berechneten Potentiale und Ströme eines beispielhaften Stacks mit 40 Zellen dargestellt (Eingangsgrößen: Zellwiderstand von $2 \Omega\text{-cm}^2$, Primärkanalwiderstand von $0,5 \Omega$, Sekundärkanalwiderstand von 400Ω , Einzelzellpotential von $1,41 \text{ V}$, Leitfähigkeit von 32 S/m). Es wird für den Fall eines galvanisch getrennten Stacks gerechnet.

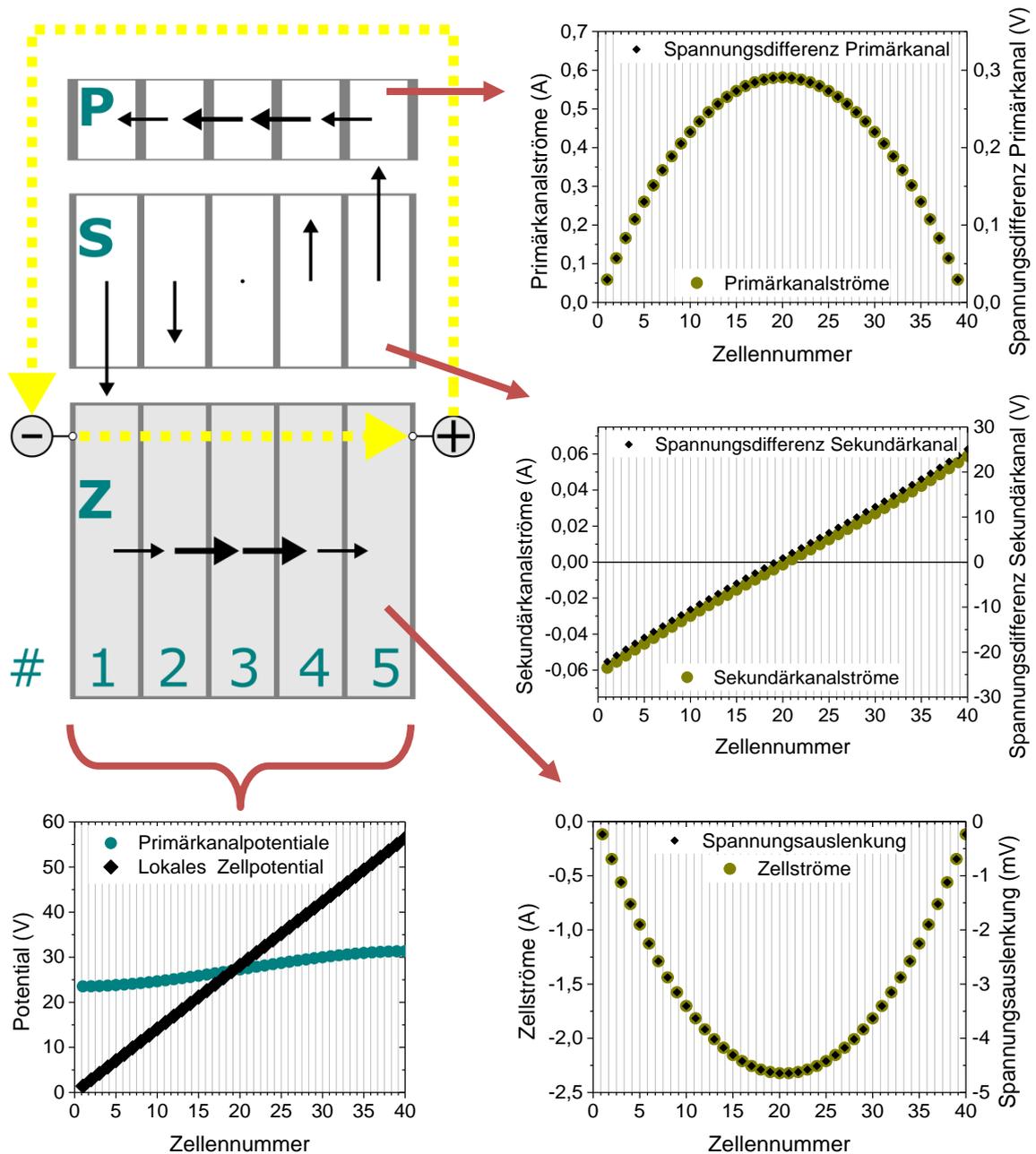


Abbildung 5-31: Links oben: Schemazeichnung der Shunt-Ströme in den Zellen (Z), einem Sekundärkanal (S) und einem Primärkanal (P); gezeigt für einen 5-Zeller. Der Stack ist galvanisch getrennt; in Gelb ist der mögliche Entladestrom angedeutet. Die roten Pfeile verweisen auf die jeweiligen Potentialverteilungen und Ströme für einen beispielhaften 40-Zeller. Unten links ist die Potentialverteilung in diesem 40-Zeller gezeigt.

Die Nebenschlussverbindungen über das Fluidsystem ermöglichen also Entladereaktionen, wobei die Shunt-Ströme die Stromkreise Stack-intern schließen. Ein Gesamt-Shunt-Strom zur Berechnung der Ladungsverluste entspricht nun der Summe aller Zellströme oder gleichbedeutend der Summe aller Primärkanalströme (für alle vier Kanäle). Die Verlustleistung kann durch die Summe aller Wärmeverluste ($R_{i,n} \cdot I_{i,n}^2$ mit $i = \{Z, P_A, P_K, S_A, S_K\}$ und Zellennummer n) innerhalb der Zellen sowie der vier Nebenschlussverbindungen von Anolyt- und Katholyt-Kreislauf berechnet werden.

Prinzipiell führen Shunt-Ströme zur Selbstentladung der Zellen eines Stacks. Diese erfolgt aber nicht gleichmäßig; vielmehr werden die inneren Zellen schneller entladen, als die außen liegenden. In der Folge werden die einzelnen Zellen eines Stacks ungleichmäßig belastet. Weiterhin ist aufgrund der ungleichen Entladung bzw. Shunt-Strom-Verteilung zwischen den Zellen keine elektrische Ladungshaltung sinnvoll (bei ausgeschalteten Pumpen). Eine am Stack angelegte Ladungshaltungsspannung würde die äußeren Zellen laden und gleichzeitig die Entladung der inneren Zellen nicht verhindern können (siehe Abbildung 5-32), wie die hier durchgeführte Untersuchung zeigt.

Soll dennoch der Ladezustand gehalten werden, muss dies im normalen Betrieb, also mit laufenden Pumpen und damit verbundener Zyklierung der Elektrolytlösungen geschehen. Hier wirkt die Selbstentladung jedoch auf das gesamte Elektrolytvolumen (nicht nur auf den Anteil im Stack) und es muss nicht nur Energie zur Umkehrung der Selbstentladung, sondern auch zum Betrieb der Pumpen investiert werden. Der Energiebedarf für die Pumpen erhöht zusätzlich die bilanzielle Selbstentladungsrate.

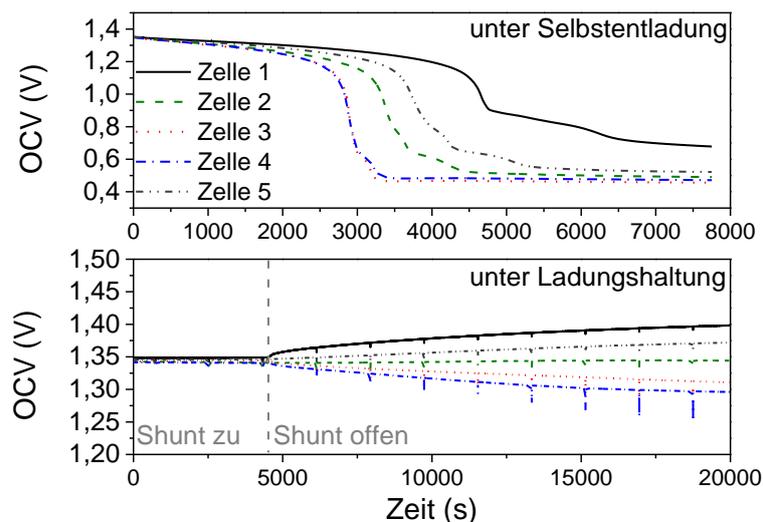


Abbildung 5-32: Messungen am Mini-Stack mit fünf Zellen. Oben: Selbstentladung durch Shunt-Ströme (Pumpen aus); Unten: Ladungshaltung zunächst mit geschlossenen, dann mit geöffneten Sekundärkanälen (Pumpen aus) [5]. Die Peaks sind kurze stromlose Messintervalle und ohne Bedeutung. OCV: Leerlaufspannung.

Als Besonderheit von Flussbatterien kann der Ladezustand im Stack auch einfach durch den Austausch der Elektrolytvolumina eingestellt werden. Das heißt, im Stack wird das selbstentladene Elektrolytvolumen durch frisches ersetzt. Eine mögliche elektrische Antwortzeit der Batterie wird dann aber durch die Zeitskala, auf welcher die Pumpen anlaufen, bestimmt. Dem hier geschilderten Sachverhalt muss mit entsprechenden Mitteln des Batteriemangements begegnet werden, um einen auch auf Systemebene effizienten Batteriebetrieb zu ermöglichen (z. B. [102]).

Ein wesentlicher Parameter, welcher die Auswirkung der Shunt-Ströme auf die Coulomb-Effizienz eines Stacks bestimmt, ist die in ihm verbaute Wirkfläche. Unter der Voraussetzung sonst gleicher Bedingungen ist der Zusammenhang zwischen Wirkflächengröße und Coulomb-Effizienz wie in Tabelle 5-14 gezeigt. Dabei wurde zur Berechnung mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell ein Stack mit 40 (bzw. 80) Zellen, einem Zellwiderstand von $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, einem Primärkanalwiderstand von $0,5 \Omega$ sowie einem Sekundärkanalwiderstand von 400Ω angesetzt. Die Effizienz bezieht sich auf einen Betriebszustand mit 40 mA/cm^2 und $1,41 \text{ V}$ pro Einzelzelle.

Tabelle 5-14: Zusammenhang zwischen Größe der Wirkfläche und Coulomb-Effizienz eines Beispiels-Stacks.

Wirkfläche in (cm^2)	100	1000	2000	5000	10.000
η_C bei 40 Zeller	44,8 %	92,5 %	96,2 %	98,4 %	99,2 %
η_C bei 80 Zeller	1,0 %	81,1 %	90,1 %	95,9 %	97,9 %

Jedoch führt schlichtweg eine Vergrößerung der Wirkfläche eines Stacks nicht zur Marginalisierung der Auswirkungen von Shunt-Strömen. Zwar erhöht sich wie gezeigt die Coulomb-Effizienz und auch dann, wenn durch Verdopplung der Zellenzahl im Stack deutlich höhere Shunt-Ströme auftreten (weit über 300 A statt etwa 60 A). Die größere Wirkfläche aber muss auch mit ausreichend frischem Elektrolyt versorgt werden. Der notwendige Volumenstrom pro Zelle erhöht sich mit der Wirkfläche. Somit ist fraglich, ob oben getroffene Annahmen über die Beschaffenheit der Fluidkanäle für eine Wirkfläche sehr viel größer als 1000 cm^2 noch geeignet sind, oder wiederum die Pumpverluste stark ansteigen. Weiterhin muss beachtet werden, dass die Shunt-Ströme nicht zu einer kritischen Erwärmung insbesondere des Katholyts in einem undurchströmten Stack führen. Die Auflösung dieses Spannungsbereiches ist Gegenstand aktueller Stack-Entwicklung in Forschung und Industrie.

6 Zusammenfassende Diskussion

In dieser Arbeit werden Verlustmechanismen in Vanadium-Flussbatterien betrachtet. Insbesondere wurde ein neuartiges Elektrodenmaterial mit Potential zur Steigerung der Leistungsdichte untersucht. Ziel dieser Arbeit ist es, Erkenntnisse zu gewinnen, welche zur Kostenreduktion (€/kW) der leistungsbestimmenden Wandlereinheit von Flussbatterien beitragen können. Für die durchgeführten Experimente wurden ein Vollzellenteststand sowie mehrere kleinere Versuchsaufbauten realisiert (z. B. Halbzellenversuch, Leitfähigkeitsmessapparatur). Ergänzend wurden mit Hilfe des Computeralgebra-Programmes *Mathematica* mathematische Modelle zur Beschreibung von Elektrolytzusammensetzung und Ladezustand, Spannungs- und Stromdichteverteilung innerhalb einer Zelle sowie ein Modell zur Beschreibung von Shunt-Strömen und ihren Auswirkungen entwickelt.

Diese Arbeit strebt eine angewandte, umfassende Betrachtung einer Vanadium-Flussbatterie an. Es wird versucht, eine Verbindung zwischen experimentellen und theoretischen Untersuchungen herzustellen. Damit sollen die in beiden Bereichen verfügbaren Werkzeuge in geeigneter Weise für einen möglichst hohen Erkenntnisgewinn kombiniert werden. Dies bedeutete einen erweiterten Umfang beispielsweise im Vergleich zur Untersuchung einzelner Reaktionsprozesse an Modellmaterialien oder zu rein theoretischen Übersichtsarbeiten wie z. B. von Blanc [111]. Weiterhin wird angestrebt, die eingangs formulierten Fragen (siehe 1. Einleitung) zu beantworten und dafür an gezielten Punkten tiefer ins Detail einzusteigen. Nicht Bestandteil dieser Arbeit sind Betrachtungen von Membranen oder Membran-bezogenen Effekten (z. B. Querkontamination), Variationen von Elektrodendicke oder -Durchströmungskonzept, FEM⁶³-Simulation einer kompletten Batteriezelle, oder die Systembetrachtung für ein reales Batteriesystem inklusive Hilfsaggregaten.

Um die Motivation dieser Arbeit noch einmal hervorzuheben, seien hier noch einige grundsätzliche Gedanken angeführt: Flussbatterien sind vielversprechende elektrochemische Energiespeicher für stationäre Anwendungen. Technisch vielversprechend, da z. B. durch den ständigen Austausch ihrer stets flüssigen Speichermedien in der Wandlereinheit Alterungseffekte und Kapazitäts-induzierte Ungleichgewichte, welche wiederum zu beschleunigter Alterung führen können, entfallen. Wirtschaftlich vielversprechend, da ihnen eine hohe Lebensdauer insbesondere der Speichermedien nachgesagt wird⁶⁴ und zumindest anorganische Elektrolyte, wie der Vanadium-Elektrolyt, theoretisch unbegrenzt lange verwendbar sind. Vanadium-Flussbatterien sind bisher das am weitesten kommerzialisierte Flussbatteriesystem weltweit. Dazu haben Eigenschaften wie die Verwendung von Vanadium auf beiden Halbzellenseiten und eine gute Potentiallage geführt (deutlich über 1 V und mit

⁶³ Finite-Elemente-Methode, numerisches Verfahren.

⁶⁴ > 10 Jahre und > 10.000 Zyklen sollen möglich sein (Quelle: Sumitomo Electric, Japan, [112]).

den verwendeten Wirkmaterialien hinreichend weit von den Stabilitätsgrenzen des wässrigen Basis-elektrolyten entfernt). Dieses System besser zu verstehen und Ansätze zu seiner Optimierung zu finden, sind Ziele dieser Arbeit. Hier gewonnene Erkenntnisse am Voll-Vanadium-System können aber aufgrund der Funktionsähnlichkeit von Flussbatterien auch auf andere Redox-Systeme übertragen werden. Die Motivation für diese Arbeit ist somit, einen Beitrag zur Weiterentwicklung von Flussbatterien zu leisten – stets im Hinblick auf die Verbesserung der Technik und die Senkung der Kosten.

Die Ermittlung leitungsbestimmender Materialeigenschaften in Abschnitt 5.1 bringt folgende Ergebnisse: Die Viskosität des Anolyten ist stets höher als die des Katholyten. Damit sind die Pumpverluste auf der negativen Elektroden-seite die höheren und müssen bei der hydraulischen Betriebsführung vorrangig beachtet werden. Dagegen ist die elektrische Leitfähigkeit des Katholyten stets höher als die des Anolyten, so dass der Katholyt-Kreislauf im Mehrzeller in Hinblick auf die Shunt-Ströme der kritischere ist. Generell ist die elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials deutlich höher als die des Elektrolyten (um über eine Größenordnung). Die elektrische Leitfähigkeit des Xerogel-beschichteten Graphitfilzes ist ca. 50 % höher als die des Basisfilzes, seine Permeabilität aufgrund des zusätzlich eingebrachten Kohlenstoffs ist jedoch ca. 10 bis 20 % niedriger.

Die Viskosität der Elektrolytlösungen zusammen mit der Permeabilität der Elektrode und deren durchströmten Länge sind die entscheidenden hydraulischen Parameter für den Betrieb einer Flussbatterie. Aus ihnen ergibt sich das zulässige Betriebsfenster für ein technisches System in Abhängigkeit der zulässigen Staudrücke am Stack bzw. im Fluidsystem. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass der Anolyt-Kreislauf aufgrund der höheren Viskosität hier die maximale Durchströmung und damit in Kombination mit dem elektrischen Betriebsstrom auch das maximal mögliche, von Temperatur, Ladezustand und elektrischer Stromflussrichtung abhängige Stöchiometrie-verhältnis vorgibt. Weder in der Literatur noch nach Angaben des Elektrolyt-Herstellers sind Daten für diese Zusammenhänge bisher verfügbar.

Die in Abschnitt 5.1.3 bestimmte elektrische Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen (veröffentlicht in [5]) ist für Flussbatterien mit Vanadium-System die entscheidende Basisgröße für die Auslegung der Flusskanäle zur Reduktion von Shunt-Strömen im Stack. So haben beispielsweise (Hybrid-) Flussbatterien wie Zink-Brom-Batterien oder Flussbatterien mit organischen Elektrolyten eine im Vergleich zum sauren Vanadium-Elektrolyten geringere Leitfähigkeit (z. B. [12, 113]), was folglich zu geringeren Shunt-Strömen in diesen Systemen führt. Wie die hier gezeigten Messdaten der Leitfähigkeit erkennen lassen, sind Leitfähigkeit und Ladezustand korreliert. Damit kann der Ladezustand auch über die elektrische Leitfähigkeit von Anolyt und Katholyt bestimmt werden (vergleiche z. B. [114]). Da dann jede Halbzellen-Lösung für sich vermessen wird, können mit

geeigneten Bezugsdaten auch Ungleichgewichte im Speichermedium detektiert und ausgewertet werden. Mit Kenntnis dieses Sachverhaltes und der in dieser Arbeit entwickelten Berechnungshilfe für die Zusammensetzung der Elektrolytlösungen soll der Einsatz von *in situ* Leitfähigkeitsmessungen für die praktische Anwendung in Flussbatteriesystemen angeregt werden.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung der (spezifischen) elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Kohlenstoffmaterialien (Elektroden, Bipolarelemente) in Abschnitt 5.1.4 tritt die Schwierigkeit der Bestimmung der Leitfähigkeit in z-Richtung (durch die Zellebene in elektrischer Stromflussrichtung) deutlich zutage. Sowohl bei den eingesetzten Graphitfilzen als auch bei den Kohlenstoff-Kompositmaterialien (Bipolarelementen) ist die elektrische Leitfähigkeit anisotrop. Relevant ist der Wert der Leitfähigkeit in z-Richtung, da dies der Stromflussrichtung in der Zelle entspricht. Für diesen Wert gibt es jedoch kein standardisiertes Messverfahren. Graphitfilze haben Dicken von gewöhnlich wenigen mm. Bipolarelemente können sogar nur wenige 0,1 mm dick sein. Nun treten folgende zwei Probleme auf: Erstens ist eine Vierpunktmessung, um die Leitfähigkeit ohne Kontaktwiderstände zu ermitteln, nicht ohne Weiteres möglich, da bei der vorliegenden Messanordnung (dünne Probe, flächige Durchströmung) die Äquipotentialflächen am Spannungskontakt verschoben sind (vergleiche Abbildung 4-7). Die Potentialverschiebung ist von der Probenhöhe sowie von den Leitfähigkeitswerten in x- und y-Richtung (also in der Ebene) abhängig. Es kann zwar ein Korrekturfaktor berechnet werden (vergleiche Abbildung 5-6), dieser führt jedoch für Kontaktgrößen im mm-Bereich besonders bei dünnen Proben (etwa < 2 mm) zu deutlichen Messunsicherheiten. Ein Ausweg wären in diesem Fall mikrostrukturierte Kontakte für Strom und Spannung mit den dazugehörigen Korrekturfaktoren. Die dafür notwendigen Leitfähigkeitswerte für die Ebene können im Vorfeld durch die in DIN EN ISO 3915⁶⁵ beschriebenen Methode bestimmt werden. Das zweite Problem bei der Bestimmung der z-Komponenten der elektrischen Leitfähigkeit ist der Kontakt zwischen einer steifen Probe (z. B. Bipolarplatte) und dem metallischen Stromkontakt. Hierfür gibt es für einzelne Labore bewährte Vorgehensweisen aber noch kein standardisiertes Verfahren. Eingesetzte Techniken für dieses Problem sind vergoldete Kontaktoberflächen oder Quecksilber als Stromkontakt sowie starke Verpressung der Probe in der Apparatur vor Messbeginn (z. B. bis zu 30 bar wie am ZBT⁶⁶).

Mikrostrukturierte Kontakte zusammen mit der Ermittlung geeigneter Korrekturfaktoren, wie in dieser Arbeit vorgeschlagen, könnten Bausteine einer neuen Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit durch die Ebene flächiger, elektronisch leitfähiger Wirkmaterialien für Flussbatterien (und Brennstoffzellen) sein.

⁶⁵ DIN: Deutsches Institut für Normung; EN: Europäische Normen; ISO: *International Organization for Standardization*.

⁶⁶ Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Duisburg; <http://www.zbt-duisburg.de/dienstleistung/messen-und-pruefen/ec-komponenten-ex-situ/el-leitwerte/>; eingesehen am 23.11.2017

In Abschnitt 5.2.1 gezeigte Halbzellenuntersuchungen, in denen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) die kinetischen Parameter der beiden Vanadium-Redoxreaktionen $V(III)/V(II)$ und $V(V)/V(IV)$ bestimmt wurden, brachten folgende Ergebnisse: Die Reaktionskonstante für die $V(III)/V(II)$ -Reaktion wird durch Aktivierung größer. Die Reaktionskonstante für die $V(V)/V(IV)$ -Reaktion wird durch Aktivierung kleiner. Der inverse Ladungsdurchtrittswiderstand sowie die Größe der benetzten Oberfläche sind für aktivierte Elektroden stets höher als für unbehandelte. Im Falle der $V(V)/V(IV)$ -Reaktion kann dies jedoch nicht auf einen katalytischen Effekt zurückgeführt werden, sondern alleine auf die Vergrößerung der benetzten Oberfläche (der inverse Ladungsdurchtrittswiderstand wird größer, obwohl die Reaktionskonstante abnimmt).

Die hierzu durchgeführten Arbeiten haben zwei wichtige Implikationen: Erstens wird damit klar, welche Auswirkungen Katalyse und Benetzung für die beiden Vanadium-Redoxreaktionen haben – dies wird in der Literatur kontrovers diskutiert (ausgeführt in [4]; so wird beispielsweise für die $V(V)/V(IV)$ -Reaktion ebenfalls eine katalytische Unterstützung durch Oberflächengruppen angenommen [37]). Zweitens wird hiermit eine Methode eingeführt, mit der kinetische Parameter von dreidimensionalen, offenporigen Elektroden, wie sie in Flussbatterien vorwiegend zum Einsatz kommen, direkt bestimmt und miteinander verglichen werden können, ohne dass die Elektrodenstruktur als solches einen Einfluss auf die Messergebnisse hat (wie dies beispielsweise bei der zyklischen Voltametrie der Fall ist [106]).

Aus den Halbzellenuntersuchungen geht weiter hervor, dass die negative Elektrode eine schnellere Kinetik als die positive aufweist. Eine gegensätzliche Beobachtung wurde bei den Untersuchungen der Vollzelle gemacht: hier ist die negative $V(III)/V(II)$ -Elektrode die langsamere bzw. diejenige Elektrode, an welcher der größere Verlustanteil anfällt (Abschnitt 5.6). Dieser Widerspruch konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr aufgeklärt werden. Es wird vermutet, dass die EIS-Aufnahme der Halbzelle aufgrund der kurzen Messdauer lediglich eine Momentaufnahme der Elektrode mit der dann gerade vorhandenen Oberflächenbeschaffenheit darstellt. Unter Umständen kann sich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der negativen Elektrode aufgrund ihrer Potentiallage (Reduktion von Oberflächengruppen) im Vollzellenexperiment anfänglich noch ändern. Fest steht, dass die negative Elektrode in einer Vielzahl von halbzellenaufgelösten Vollzellenmessungen für unterschiedliche Elektroden stets als diejenige mit dem höheren Verlustanteil bestimmt worden ist.

Die hier gemachte, widersprüchliche Beobachtung wäre ein Untersuchungsgegenstand für künftige Arbeiten. Im Fokus sollte dabei die Stabilität polarer Oberflächengruppen auf der negativen Elektrode stehen. Diese wurden durch Oxidationsreaktionen gebildet, um die Benetzbarkeit und im Falle der $V(III)/V(II)$ -Reaktion auch die Reaktivität zu erhöhen. Während des Betriebs (Einfahrprozess oder normaler Batteriebetrieb) ändert sich die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, was insbesondere die negative Elektrode nachteilig beeinflusst. Hier wären zum einen Alterungsunter-

suchungen im Zeitregime der ersten Betriebsminuten bis hin zu mehreren Monaten sinnvoll; zum anderen legt dieses Ergebnis eine separate Elektrodenentwicklung für negative und positive Elektrode nahe.

Aufgrund der Transportbedingungen auf dem Weg der Reaktanten an die Reaktionsoberfläche der Elektrode in einer Flussbatterie muss diese Elektrode eine dreidimensionale, offenporige Struktur mit hoher spezifischer Oberfläche aufweisen (siehe Abschnitt 5.3). Hier entstehen zwei gegenläufige Trends: Eine möglichst große, spezifische Reaktionsoberfläche ist für geringe Reaktionsverluste in der Zelle wünschenswert. Diese Oberfläche geht jedoch üblicherweise mit mehr Material und damit letztlich mit einem höheren hydraulischen Widerstand für die durchfließende Elektrolytlösung einher (dies entspricht einer geringeren Permeabilität der Elektrode). Um diesen ungünstigen Zusammenhang zu überwinden wurde in dieser Arbeit ein neues Elektrodenkonzept entwickelt: Die offenporige Matrix eines Graphitfilzes wird beibehalten; die Fasern dieses Filzes werden nun aber mit einer zusätzlichen Kohlenstoffphase (Kohlenstoff-Xerogel) hoher intrinsischer Oberfläche beschichtet (Abschnitt 4.1.3). Auf diese Weise steigt der hydraulische Widerstand nur geringfügig an, die zusätzliche Reaktionsoberfläche nimmt aber deutlich zu. Die Zunahme der Pumpverluste des Xerogel-beschichteten im Vergleich zum unbeschichteten Filz ist $\ll 1\%$ für eine durchflossene Länge von wenigen 10 cm. Somit ist die Effizienzreduktion aufgrund höherer Pumpverluste durch Verringerung der Permeabilität für die gewonnene Reaktionsoberfläche gering (vergleiche Abschnitt 5.7).

Wie in Abschnitt 5.3.2 herausgearbeitet wird, ändert sich durch die Abreicherung der Reaktanten beim Durchlauf durch die Zelle der Ladezustand und somit die Gleichgewichtsspannung; dies führt zu einer Spannungsdifferenz, welche als systemischer Verlust der untersuchten Zelle registriert wird (Ladungseffekt). Dieser Verlust ist jedoch kein prinzipieller Verlust („Ohm, Kinetik, Stofftransport“), sondern ein systemischer in Abhängigkeit der Dimensionierung der untersuchten Zelle und des gewählten Betriebszustandes.

Es wurde ein eindimensionales Modell einer Einzelzelle als Widerstandsnetzwerk von Ladungsdurchtrittswiderständen sowie Widerständen von fester und flüssiger Phase entwickelt. Das Modell zeigte deutlich, welche Verteilung der Reaktionsstromdichte innerhalb der Zelle zu erwarten ist und dass die Reaktion (für die hier vorliegenden Parameter) vorzugsweise in Membrannähe abläuft (siehe Abschnitt 5.4). Dies liegt daran, dass die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen deutlich niedriger als die der Kohlenstoffelektroden ist, was sich entsprechend auf den Weg des Stromes durch die Zelle auswirkt. Ein weiteres Ergebnis folgt aus der beispielhaften Berechnung einer Zelle mit halbiertes Elektrodendicke. Hierdurch steigt der Zellwiderstand lediglich geringfügig – eine Einsparung von 50 %

des Elektrodenmaterials führt zu einer Reduktion der Zelleistung von weniger als 10 % und kann somit wirtschaftlich interessant sein.

Die hier durchgeführte Berechnung zeigt, dass die Elektrodendicke in Flussbatterien ein weiterer, wichtiger Faktor für Zelleistung und dafür erforderlichen Materialeinsatz ist. In Erweiterung mit Strukturelementen, welche die Elektrolyt-Strömung beeinflussen, sind die Elektrodendicke sowie die Beantwortung der Fragen, welcher Bereich der Elektrode vorwiegend für die Redoxreaktionen genutzt wird und wie viel Material tatsächlich eingesetzt werden muss, weitere Hebel zur Optimierung einer Flussbatteriezelle. Als zusätzliches Ergebnis zeigt diese Modellrechnung auf, wo (in z-Richtung durch die Zelle) die Redoxreaktionen – bestimmt durch die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode und des Elektrolyts sowie den Durchtrittswiderstand – schwerpunktmäßig ablaufen. Für detailliertere Berechnungen der Vorgänge in einer Flussbatteriezelle sind umfangreichere, multiphysikalische Simulationsrechnungen nach der Finite-Elemente-Methode erforderlich.

Mit Hilfe eines mathematischen Modelles zur Berechnung der Elektrolytzusammensetzung und der daraus resultierenden Leerlaufspannung wird in Abschnitt 5.5 der Frage nachgegangen, in wie weit sich Gesundheits- und Ladezustand des Vanadium-Elektrolyten auf die Kapazität und vor allem auf die Leistung der Batterie auswirken. Es werden Größen zur Quantifizierung der Elektrolyt-Alterung und eine Prozedur, um diese zu bestimmen, definiert. Eine Alterung des Elektrolyten reduziert die nutzbare Kapazität und verändert den Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung und Ladezustand, was in den Randbereichen kritische Folgen für den Batteriebetrieb haben kann. Um den Einfluss auf die Leistung quantifizieren zu können, muss die Zusammensetzung der Verluste in konzentrationsunabhängige und -abhängige Bestandteile beider Halbzellenseiten bekannt sein. Dabei ist das wichtige Ergebnis für diese Arbeit, dass bei Charakterisierungsmessungen bei einem Ladezustand von 50 % eine deutliche Alterung des Elektrolyten vorliegen muss, um die Ergebnisse zu verfälschen ($SOH_C = 80\%$ entspricht hier $SOH_p = 98\%$ bei 100 % konzentrationsabhängigen Verlustanteilen).

Ein zuverlässig bestimmter Ladezustand ist generell eine wichtige Information für den Batteriebetrieb. In Flussbatterien kann der Ladezustand als Eigenschaft des flüssigen Speichermediums *ex situ* bestimmt werden. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Berechnungsmodell kann der Zusammenhang zwischen Ladezustand und Leerlaufspannung unter Berücksichtigung von Alterung und Volumenunterschieden (dies wurde hier nicht näher ausgeführt) zwischen Anolyt und Katholyt hergestellt werden. Hiermit konnte im Vergleich zur Literatur [79, 80, 108, 109] für einen technischen Vanadium-Elektrolyten eine genauere Kennlinie ermittelt werden. Auf dieser Grundlage wurden Methoden zur Bestimmung des Gesundheitszustandes insbesondere der Kapazität aber auch der Leistung einer (Vanadium-) Flussbatterie entwickelt und in dieser Arbeit vorgestellt. In weiteren

experimentellen Untersuchungen sind diese Methoden zu prüfen und ihr praktischer Nutzen in technischen Flussbatteriesystemen zu demonstrieren.

Die wichtigsten, technischen Kenngrößen einer Batteriezelle sind Leistungsdichte, Wirkungsgrad und Lebensdauer. Diese Kenngrößen sind wiederum mit materialspezifischen Parametern (wie z. B. der Permeabilität des Elektrodenmaterials) verknüpft. Um erstgenannte Kenngrößen zu optimieren, können diese Parameter folglich *ex situ* oder in angepassten Versuchsapparaten (z. B. in einem Fluidkreislauf zur Bestimmung der Permeabilität) bestimmt werden. Letztlich kann die verlässlichste Aussage über die Eignung eines Wirkmaterials oder dessen Modifikation jedoch erst nach der Vermessung einer Einzelzelle (oder – für den industriellen Maßstab – eines Stacks) getroffen werden. Das Problem dabei ist, dass hier ein komplexes Zusammenspiel einer Vielzahl von Parametern vorliegt und eine dezidierte Aussage über die Ursache des Messergebnisses nur bei umfassender Kontrolle des Versuchs sowie detaillierter Kenntnis des Gesamtsystems möglich ist. Dies gilt für die eigenen Experimente sowie für jeden Vergleich der Charakterisierungsergebnisse einer Einzelzelle mit der Literatur. Ein direkter Vergleich mit der Literatur wird in diesem Zusammenhang oft erschwert, da Versuchsbedingungen mit Auswirkungen auf die Messergebnisse nicht vollständig angegeben werden. Hierzu zählen insbesondere der spezifische Volumenstrom sowie die Temperatur der Elektrolytlösungen. Eine weitere Einflussgröße ist der Kontakt zum Stromabnehmer, welcher durch Anziehungsmomente der Befestigungsschrauben oder durch Verunreinigungen der Metalloberfläche beeinflusst wird. Hier ist es wichtig, neben praktikabler Zellkonstruktion und Vorgehensweise bei der Montage, den Hochfrequenzwiderstand der Zelle zu bestimmen, da sich vorgenannte Einflüsse in diesem niederschlagen. Ein weiterer Aspekt für Einflussgrößen bei der Einzelzellcharakterisierung ist der in dieser Arbeit beschriebene Ladungseffekt. Insbesondere beim Vergleich von Zellen mit unterschiedlich großer Durchflusslänge soll diese Betrachtung für generische Unterschiede in den Messergebnissen und damit eingeschränkte Vergleichbarkeit sensibilisieren.

Die genaue Aufteilung der Verlustanteile ist stark von betrachteter Zellgröße und Betriebszustand abhängig. Generell scheint der ohmsche Anteil zu dominieren. In Abschnitt 5.4 wird gezeigt, dass der tatsächliche, von ohmschen Widerständen verursachte Verlustanteil höher ist, als beispielsweise aus dem Hochfrequenzwiderstand (EIS-Messung) hervorgeht. Dies liegt darin begründet, dass der Strom im Batteriebetrieb einen anderen Weg durch die Zelle nimmt, als bei der EIS-Messung. Weiterhin ist die Höhe des ohmschen Verlustanteils auch von der Reaktionskinetik der Redoxreaktionen abhängig: je schneller die Reaktionskinetik einer Halbzelle ist, desto näher liegt der Reaktionsschwerpunkt an der Membranseite der Elektrode und desto kürzer ist der kumulierte Weg des Zellstroms durch die deutlich schlechter leitfähige flüssige Phase, woraus ein geringerer Gesamt Widerstand resultiert. In Zellen mit längerer Durchflusslänge bzw. bei Betrieb mit kleinem Stöchiometrieverhältnis erhöht sich

der Ladezustand des durchlaufenden Vanadium-Elektrolyts signifikant und damit der dem Ladungseffekt zuzuschreibende, zusätzliche Verlustanteil.

Aus diesen Beobachtungen wird abgeleitet, dass ein enges Zusammenspiel zwischen experimentellen Untersuchungen und Simulationsrechnungen unabdingbar ist, um die bestmögliche Materialwahl und Auslegung für eine Flussbatteriezelle zu ermitteln. Dafür ist eine möglichst exakte Bestimmung der Eingangsgrößen für die Simulation selbstverständlich wichtig. Je detaillierter die Informationen sind, welche das Experiment liefert, desto eher kann eine realitätsnahe Simulation erzeugt werden. Mit einer solchen können dann neue Auslegungshypothesen entwickelt werden, welche wiederum im Experiment zu prüfen sind. Detailliertere Informationen aus dem Experiment zu erhalten bedeutet beispielsweise Referenzelektroden einzusetzen, um halbzellenaufgelöste Potentialwerte aus einem Vollzellenexperiment zu erhalten, wie in dieser Arbeit bereits vorgenommen. Ein weiterer Ansatz sind strukturierte Leiterplatten als Stromabnehmer, um über die Zellfläche ortsaufgelöste Spannungsinformationen zu erhalten.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Shunt-Strömen in Flussbatterie-Stacks (Abschnitt 5.8). In Stacks sind mehrere Einzelzellen elektrisch seriell und hydraulisch parallel zusammengefasst. Die Spannungserhöhung innerhalb des Stacks durch die elektrische Serienschaltung zusammen mit den Nebenschlussverbindungen zwischen den Zellen durch die elektrisch leitfähigen Elektrolytlösungen verursachen unerwünschte Entladeströme. Zunächst wurde ein Fünzfzeller als Versuchsträger aufgebaut und das lineare Gleichungssystem für das dazugehörige (Ersatz-) Widerstandsnetzwerk gelöst [5]. Auf dieser Grundlage wurde ein detailliertes Verständnis der Shunt-Strom-Problematik erarbeitet. Das lineare Gleichungssystem ist auf beliebig viele Zellen erweiterbar und kann die Ausgestaltung der Fluidkanäle sowie die Leitfähigkeiten der beiden Elektrolytlösungen berücksichtigen. Damit wurde ein Werkzeug geschaffen, um über den Umfang dieser Arbeit hinaus die Auslegung von Stacks im industriellen Maßstab zu unterstützen.

Das Phänomen der Shunt-Ströme insbesondere in Wandlereinheiten für Flussbatterien ist schon lange bekannt (siehe beispielsweise die Arbeit von Prokopius aus dem Jahre 1976 [115]), ebenso mögliche Wege für ihre Berechnung. Das Neue an dem hier präsentierten Ansatz ist die Möglichkeit der dynamischen Berechnung beliebig gestalteter Zellkonfigurationen mit Hilfe eines Berechnungsprogrammes in *Mathematica*. Damit wird zum einen der Aufwand zur Berechnung von Shunt-Strömen in Abhängigkeit einzelner Kanalgeometrien (in den Flussrahmen) und Zellanzahlen drastisch reduziert, zum anderen können wichtige Kenngrößen wie beispielsweise die Coulomb-Effizienz im größeren Zusammenhang als Funktion einzelner Design-Parameter rechnerisch untersucht werden. Für die Lebensdauer einer Flussbatterie können thermische Effekte und insbesondere Korrosionseffekte, welche mit Shunt-Strömen zusammenhängen, kritisch sein. Unterstützt durch ent-

sprechende Berechnungen sind hier gezielte Experimente beispielsweise zur thermischen Situation eines geladenen Stacks nach Abschalten der Pumpen oder zur Untersuchung der Korrosionssituation an Wirkmaterialien im Stack (wie z. B. in [103]) sinnvoll.

7 Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein GFD-Graphitfilz mit einem Kohlenstoff-Xerogel hoher intrinsischer Oberfläche beschichtet. Daraus entstand ein neuartiges Elektrodenmaterial mit vergleichbarer Permeabilität und deutlich vergrößerter Oberfläche im Vergleich zum Basisfilz. Die BET-Oberfläche wurde um zwei Größenordnungen vergrößert. Tatsächlich zeigt das neue Elektrodenmaterial eine gegenüber Vergleichselektroden erhöhte Leistungsdichte. Damit scheint dieser materialtechnische Ansatz vielversprechend zu sein, um die Leistungsdichte in Flussbatterien zu steigern. Allerdings hat sich die Leistungsdichte nicht entsprechend des bestimmten BET-Oberflächenzuwachses erhöht, was daran liegt, dass nur ein Teil der zugewonnenen Oberfläche tatsächlich benetzt ist und für die Redoxreaktionen zur Verfügung steht. Die Möglichkeiten bei der Gestaltung dieses Elektrodenmaterials zur Leistungssteigerung von Flussbatterien auszunutzen ist Aufgabe künftiger Arbeiten: Derzeit läuft hierzu das Förderprojekt „Entwicklung innovativer Elektroden zur Leistungs- und Effizienzsteigerung von Vanadium Redox-Flow Batterien“ (kurz: ELVABATT, Förderkennzeichen 0325914, Projektträger Jülich, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie).

Das Übersprechen der im Stack ansteigenden Zellpotentiale über die Nebenschlusswiderstände der hydraulischen Verbindungen zwischen den Zellen führt zur Ausbildung von Shunt-Strömen. Mit dem hier entwickelten Berechnungsmodell wurde ein Werkzeug geschaffen, um den auf Systemebene – für einen Stack als technische Wandlereinheit – wichtigen Verlustmechanismus der Shunt-Ströme künftig detailliert untersuchen zu können.

Während dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass es insbesondere bei Vollzellenexperimenten sinnvoll wäre, mehrere Teststände zur Verfügung zu haben, um einerseits parallel arbeiten zu können (höherer Durchsatz an Prüflingen, statistische Untersuchung gleichartiger Prüflinge) und andererseits auch Kapazität für Langzeitversuche zu haben. Die in dieser Arbeit an einem Teststand durchgeführten Vollzellenmessungen hatten eine maximale Ausdehnung von wenigen Tagen und lassen damit keine Aussagen über das Langzeitverhalten beispielsweise der untersuchten Elektroden zu.

Bezüglich der Systemkosten von Flussbatteriesystemen ist eine Steigerung der Leistungsdichte durch die Reduktion von Verlusten oder den Einsatz eines optimierten Elektrodenmaterials ein wichtiger Hebel zur Reduktion der leistungsspezifischen Kosten in €/kW. Jüngste Entwicklungen neuer Elektrolytsysteme wie z. B. organischer Elektrolyte versprechen bezüglich der kapazitätsspezifischen Kosten in €/kWh großes Einsparungspotential im Vergleich zum Voll-Vanadium-System. Mit einer erhöhten Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies oder schnellerer Reaktionskinetik kann der verwendete Elektrolyt außerdem auch höhere Leistungsdichten ermöglichen und so ebenfalls die leistungsspezifischen Kosten senken.

8 Literaturverzeichnis

- [1] DE102010033380A1
- [2] Wei, L., Zhao, T. S., Zhao, G., An, L. u. Zeng, L.: A high-performance carbon nanoparticle-decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. *Applied Energy* 176 (2016), S. 74–79
- [3] Aaron, D. S., Liu, Q., Tang, Z., Grim, G. M., Papandrew, A. B., Turhan, A., Zawodzinski, T. A. u. Mench, M. M.: Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture. *Journal of Power Sources* 206 (2012), S. 450–453
- [4] Fink, H., Friedl, J. u. Stimming, U.: Composition of the Electrode Determines Which Half-Cell's Rate Constant is Higher in a Vanadium Flow Battery. *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 29, S. 15893–15901
- [5] Fink, H. u. Remy, M.: Shunt currents in vanadium flow batteries: Measurement, modelling and implications for efficiency. *Journal of Power Sources* 284 (2015), S. 547–553
- [6] Ponce de León, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A. u. Walsh, F. C.: Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1, S. 716–732
- [7] Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T. u. Liu, Q.: Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry* 41 (2011) 10, S. 1137
- [8] DE000000914264B
- [9] Kangro, W. u. Pieper, H.: Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten. *Electrochimica Acta* 7 (1962) 4, S. 435–448
- [10] Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R. G., Fane, A. G. u. Green, M. A.: New All-Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986) 5, S. 1057–1058
- [11] Li, L., Kim, S., Wang, W., Vijayakumar, M., Nie, Z., Chen, B., Zhang, J., Xia, G., Hu, J., Graff, G., Liu, J. u. Yang, Z.: A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 3, S. 394–400
- [12] Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D. u. Schubert, U. S.: Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017) 3, S. 686–711
- [13] Hamann, C. H. u. Vielstich, W.: *Elektrochemie*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. 2005
- [14] Bard, A. J. u. Faulkner, L. R.: *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. New York: Wiley 2001
- [15] Atkins, P. W. u. Paula, J. de: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1. Weinheim: Wiley-VCH 2014
- [16] O'Hayre, R. P.: *Fuel cell fundamentals*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc 2016

- [17] Whitaker, S.: Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law. *Transport in Porous Media* 1 (1986) 1, S. 3–25
- [18] Schlichting, H., Gersten, K. u. Krause, E.: *Grenzschicht-Theorie*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006
- [19] Vielstich, W.: Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 57 (1953) 8, S. 646–655
- [20] Haynes, W. M. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*. Boca Raton, London, New York: CRC Press 2017
- [21] Orazem, M. E.: *Electrochemical impedance spectroscopy. Electrochemical Society Series*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc 2017
- [22] Henzler, M. u. Göpel, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers. Teubner Studienbücher Physik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag 1994
- [23] Newman, J. u. Tiedemann, W.: Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal* 21 (1975) 1, S. 25–41
- [24] NASA Redox Storage System Development Project. Final report, Hagedorn, N. H., United States 1984
- [25] Bartolozzi, M.: Development of redox flow batteries. A historical bibliography. *Journal of Power Sources* 27 (1989) 3, S. 219–234
- [26] Rychcik, M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell. *Journal of Power Sources* 19 (1987) 1, S. 45–54
- [27] Kaneko, H., Nozaki, K., Wada, Y., Aoki, T., Negishi, A. u. Kamimoto, M.: Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta* 36 (1991) 7, S. 1191–1196
- [28] Zhong, S. u. Skyllas-Kazacos, M.: Electrochemical behaviour of vanadium(V)/vanadium(IV) redox couple at graphite electrodes. *Journal of Power Sources* 39 (1992) 1, S. 1–9
- [29] Sum, E., Rychcik, M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. *Journal of Power Sources* 16 (1985) 2, S. 85–95
- [30] Sum, E. u. Skyllas-Kazacos, M.: A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. *Journal of Power Sources* 15 (1985) 2–3, S. 179–190
- [31] Gattrell, M., Park, J., MacDougall, B., Apte, J., McCarthy, S. u. Wu, C. W.: Study of the Mechanism of the Vanadium 4+/5+ Redox Reaction in Acidic Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) 1, A123-A130
- [32] Gattrell, M., Qian, J., Stewart, C., Graham, P. u. MacDougall, B.: The electrochemical reduction of VO₂⁺ in acidic solution at high overpotentials. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 3, S. 395–407

- [33] Oriji, G., Katayama, Y. u. Miura, T.: Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 19, S. 3091–3095
- [34] Oriji, G., Katayama, Y. u. Miura, T.: Investigations on V(IV)/V(V) and V(II)/V(III) redox reactions by various electrochemical methods. *Journal of Power Sources* 139 (2005) 1–2, S. 321–324
- [35] Wen, Y.-H., Zhang, H.-M., Qian, P., Ma, H.-P., Yi, B.-L. u. Yang, Y.-S.: Investigation on Concentrated V(IV)/V(V) Redox Reaction by Rotating Disc Voltammetry. *Chinese Journal of Chemistry* 25 (2007) 3, S. 278–283
- [36] Kazacos, M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in the All-Vanadium Redox Cell. *Journal of The Electrochemical Society* 136 (1989) 9, S. 2759–2760
- [37] Sun, B. u. Skyllas-Kazacos, M.: Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment. *Electrochimica Acta* 37 (1992) 7, S. 1253–1260
- [38] Sun, B. u. Skyllas-Kazacos, M.: Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments. *Electrochimica Acta* 37 (1992) 13, S. 2459–2465
- [39] Zhong, S., Padeste, C., Kazacos, M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes. *Journal of Power Sources* 45 (1993) 1, S. 29–41
- [40] Mohammadi, F., Timbrell, P., Zhong, S., Padeste, C. u. Skyllas-Kazacos, M.: Overcharge in the vanadium redox battery and changes in electrical resistivity and surface functionality of graphite-felt electrodes. *Journal of Power Sources* 52 (1994) 1, S. 61–68
- [41] Sun, B. u. Skyllas-Kazacos, M.: Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution. *Electrochimica Acta* 36 (1991) 3–4, S. 513–517
- [42] Wang, W. H. u. Wang, X. D.: Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 24, S. 6755–6762
- [43] Zhu, H. Q., Zhang, Y. M., Yue, L., Li, W. S., Li, G. L., Shu, D. u. Chen, H. Y.: Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery. Selected papers from the: International Battery Materials Association 2007 Conference. In Memoriam of Juergen Besenhard 184 (2008) 2, S. 637–640
- [44] Han, P., Yue, Y., Liu, Z., Xu, W., Zhang, L., Xu, H., Dong, S. u. Cui, G.: Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards VO₂⁺/VO₂⁺ redox couples for vanadium redox flow batteries. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 11, S. 4710–4717
- [45] Li, W., Liu, J. u. Yan, C.: Graphite-graphite oxide composite electrode for vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta* 56 (2011) 14, S. 5290–5294

- [46] González, Z., Botas, C., Álvarez, P., Roldán, S., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M. u. Menéndez, R.: Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries. *Carbon* 50 (2012) 3, S. 828–834
- [47] Xu, C., Yang, X., Li, X., Liu, T. u. Zhang, H.: Ultrathin free-standing electrospun carbon nanofibers web as the electrode of the vanadium flow batteries. *Journal of Energy Chemistry* 26 (2017) 4, S. 730–737
- [48] Xu, C., Li, X., Liu, T. u. Zhang, H.: Design and synthesis of a free-standing carbon nano-fibrous web electrode with ultra large pores for high-performance vanadium flow batteries. *RSC Adv* 7 (2017) 73, S. 45932–45937
- [49] Fetyan, A., Derr, I., Kayarkatte, M. K., Langner, J., Bernsmeier, D., Kraehnert, R. u. Roth, C.: Electrospun Carbon Nanofibers as Alternative Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries. *ChemElectroChem* 2 (2015) 12, S. 2055–2060
- [50] Wei, G., Fan, X., Liu, J. u. Yan, C.: Investigation of the electrospun carbon web as the catalyst layer for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 270 (2014) Supplement C, S. 634–645
- [51] Wei, G., Liu, J., Zhao, H. u. Yan, C.: Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward VO₂⁺/VO₂⁺ redox couple for vanadium flow battery. *Journal of Power Sources* 241 (2013) Supplement C, S. 709–717
- [52] González, Z., Sánchez, A., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R. u. Santamaría, R.: Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 12, S. 1379–1382
- [53] Wang, S., Zhao, X., Cochell, T. u. Manthiram, A.: Nitrogen-Doped Carbon Nanotube/Graphite Felts as Advanced Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 16, S. 2164–2167
- [54] Wei, G., Jia, C., Liu, J. u. Yan, C.: Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources* 220 (2012), S. 185–192
- [55] Haddadi-Asl, V., Kazacos, M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Conductive carbon-polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 1, S. 29–33
- [56] Haddadi-Asl, V., Kazacos, M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Carbon-polymer composite electrodes for redox cells. *Journal of Applied Polymer Science* 57 (1995) 12, S. 1455–1463
- [57] Hagg, C.M. u. Skyllas-Kazacos, M.: Novel bipolar electrodes for battery applications. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 10, S. 1063–1069

- [58] Lim, J. W. u. Lee, D. G.: Carbon fiber/polyethylene bipolar plate-carbon felt electrode assembly for vanadium redox flow batteries (VRFB). *Composite Structures* 134 (2015), S. 483–492
- [59] Qian, P., Zhang, H., Chen, J., Wen, Y., Luo, Q., Liu, Z., You, D. u. Yi, B.: A novel electrode-bipolar plate assembly for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Power Sources* 175 (2008) 1, S. 613–620
- [60] Kumar, S. u. Jayanti, S.: Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 307 (2016), S. 782–787
- [61] Bhattarai, A., Wai, N., Schweiss, R., Whitehead, A., Lim, T. M. u. Hng, H. H.: Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 83–90
- [62] Houser, J., Pezeshki, A., Clement, J. T., Aaron, D. u. Mench, M. M.: Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 351 (2017), S. 96–105
- [63] Pezeshki, A. M., Clement, J. T., Veith, G. M., Zawodzinski, T. A. u. Mench, M. M.: High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation. *Journal of Power Sources* 294 (2015), S. 333–338
- [64] Rabbow, T. J., Trampert, M., Pokorny, P., Binder, P. u. Whitehead, A. H.: Variability within a single type of polyacrylonitrile-based graphite felt after thermal treatment. Part I. Physical properties. *Electrochimica Acta* 173 (2015), S. 17–23
- [65] Rabbow, T. J., Trampert, M., Pokorny, P., Binder, P. u. Whitehead, A. H.: Variability within a single type of polyacrylonitrile-based graphite felt after thermal treatment. Part II. Chemical properties. *Electrochimica Acta* 173 (2015), S. 24–30
- [66] Li, X.-g., HUANG, K.-l., LIU, S.-q., TAN, N. u. CHEN, L.-q.: Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007) 1, S. 195–199
- [67] Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L. u. Xing, L.: Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon* 48 (2010) 11, S. 3079–3090
- [68] Dixon, D., Babu, D. J., Langner, J., Bruns, M., Pfaffmann, L., Bhaskar, A., Schneider, J. J., Scheiba, F. u. Ehrenberg, H.: Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application. *Journal of Power Sources* 332 (2016), S. 240–248
- [69] Chen, J.-Z., Liao, W.-Y., Hsieh, W.-Y., Hsu, C.-C. u. Chen, Y.-S.: All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets. *Journal of Power Sources* 274 (2015), S. 894–898

- [70] Kabtamu, D. M., Chen, J.-Y., Chang, Y.-C. u. Wang, C.-H.: Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 341 (2017), S. 270–279
- [71] Shao, Y., Wang, X., Engelhard, M., Wang, C., Dai, S., Liu, J., Yang, Z. u. Lin, Y.: Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 13, S. 4375–4379
- [72] Chen, P. u. McCreery, R. L.: Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. *Anal. Chem.* 68 (1996) 22, S. 3958–3965
- [73] Fink, H.: Advanced Electrodes for Vanadium Flow Batteries. 3. International Flow Battery Forum. München, DE 2012
- [74] Wiener, M.: Synthese und Charakterisierung Sol-Gel- basierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung, Bayerische Julius Maximilians Universität Würzburg Dissertation. Würzburg 2009
- [75] Schweiss, R.: Carbon Materials for Flow Batteries. An Industrial Perspective. 3. International Flow Battery Forum. München 2012
- [76] Skyllas-Kazacos, M. u. Kazacos, M.: State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 20, S. 8822–8827
- [77] Le Liu, Xi, J., Wu, Z., Zhang, W., Zhou, H., Li, W. u. Qiu, X.: State of charge monitoring for vanadium redox flow batteries by the transmission spectra of V(IV)/V(V) electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry* 42 (2012) 12, S. 1025–1031
- [78] Rudolph, S., Schröder, U., Bayanov, I. M., Blenke, K. u. Hage, D.: High resolution state of charge monitoring of vanadium electrolytes with IR optical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 694 (2013), S. 17–22
- [79] Heintz, A. u. Illenberger, C.: Thermodynamics of Vanadium Redox Flow Batteries - Electrochemical and Calorimetric Investigations. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 102 (1998) 10, S. 1401–1409
- [80] Knehr, K. W. u. Kumbur, E. C.: Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments. *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 4, S. 342–345
- [81] Knopf, D. A., Luo, B. P., Krieger, U. K. u. Koop, T.: Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures. *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 21, S. 4322–4332
- [82] Friedl, J., Bauer, C. M., Rinaldi, A. u. Stimming, U.: Electron transfer kinetics of the VO₂⁺/VO₂⁺ – Reaction on multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 63 (2013), S. 228–239

- [83] Hirschorn, B., Orazem, M. E., Tribollet, B., Vivier, V., Frateur, I. u. Musiani, M.: Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 21, S. 6218–6227
- [84] Skyllas-Kazacos, M. u. Menictas, C. (Hrsg.): The vanadium redox battery for emergency back-up applications. *Proceedings of Power and Energy Systems in Converging Markets*. 1997
- [85] Tang, A., Bao, J. u. Skyllas-Kazacos, M.: Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 248 (2014), S. 154–162
- [86] Bohl, W. u. Elmendorf, W.: Technische Strömungslehre. Stoffeigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen, Hydrostatik, Aerostatik, Inkompressible Strömungen, Kompressible Strömungen, Strömungsmesstechnik. Vogel Fachbuch Kamprath-Reihe. Würzburg: Vogel 2014
- [87] Bear, J.: *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: Dover Publ 2013
- [88] Shah, A. A., Watt-Smith, M. J. u. Walsh, F. C.: A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 27, S. 8087–8100
- [89] You, D., Zhang, H. u. Chen, J.: A simple model for the vanadium redox battery. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 27, S. 6827–6836
- [90] Walsh, F. C.: *A first course in electrochemical engineering*. Romsey: Electrochemical Consultancy 1993
- [91] Ma, X., Zhang, H. u. Xing, F.: A three-dimensional model for negative half cell of the vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta* 58 (2011), S. 238–246
- [92] Schmal, D., van Erkel, J. u. van Duin, P. J.: Mass transfer at carbon fibre electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 16 (1986) 3, S. 422–430
- [93] Kinoshita, K.: Mass-Transfer Study of Carbon Felt, Flow-Through Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 129 (1982) 9, S. 1993
- [94] Yamamura, T., Watanabe, N., Yano, T. u. Shiokawa, Y.: Electron-Transfer Kinetics of $\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}$, $\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^{2+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, and $\text{VO}_2^{+}/\text{VO}_2^{+}$ at Carbon Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) 4, A830
- [95] Baerns, M., Hofmann, H. u. Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik. Lehrbuch der technischen Chemie, / hrsg. von M. Baerns. ; Bd. 1*. Weinheim: Wiley-VCH 1999
- [96] Damköhler, G.: Die laminare Grenzschicht beim Stofftransport von und zur längs angeströmten ebenen Platte. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48 (1942) 4, S. 178–181
- [97] Truckenbrodt, E.: *Fluidmechanik*. Berlin: Springer 2008
- [98] Vatistas, N., Marconi, P. F. u. Bartolozzi, M.: Mass-transfer study of the carbon felt electrode. *Electrochimica Acta* 36 (1991) 2, S. 339–343

- [99] Carta, R., Palmas, S., Polcaro, A. M. u. Tola, G.: Behaviour of a carbon felt flow by electrodes Part I. Mass transfer characteristics. *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 9, S. 793–798
- [100] Delanghe, B., Tellier, S. u. Astruc, M.: Mass transfer to a carbon or graphite felt electrode. *Electrochimica Acta* 35 (1990) 9, S. 1369–1376
- [101] Gerthsen, C. u. Meschede, D.: Physik. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer 2006
- [102] US000008568912B2
- [103] Darling, R. M., Shiau, H.-S., Weber, A. Z. u. Perry, M. L.: The Relationship between Shunt Currents and Edge Corrosion in Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) 11, E3081-E3091
- [104] Skyllas-Kazacos, M., Kasherman, D., Hong, D. R. u. Kazacos, M.: Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery. *Journal of Power Sources* 35 (1991) 4, S. 399–404
- [105] Bromberger, K., Kaunert, J. u. Smolinka, T.: A Model for All-Vanadium Redox Flow Batteries: Introducing Electrode-Compression Effects on Voltage Losses and Hydraulics. *Energy Technology* 2 (2014) 1, S. 64–76
- [106] Friedl, J. u. Stimming, U.: Determining Electron Transfer Kinetics at Porous Electrodes. *Electrochimica Acta* 227 (2017) Supplement C, S. 235–245
- [107] Bruggeman, D. A. G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik* 416 (1935) 7, S. 636–664
- [108] Sukkar, T. u. Skyllas-Kazacos, M.: Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science* 222 (2003) 1-2, S. 235–247
- [109] Schreiber, M. u. Harrer, M.: Lifetime of Vanadium Redox Flow Batteries. *Electrical Energy Storage Applications and Technologies or EESAT Conference*. San Diego, USA 2011
- [110] Ngamsai, K. u. Arpornwichanop, A.: Analysis and measurement of the electrolyte imbalance in a vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 282 (2015), S. 534–543
- [111] Blanc, C.: Modeling of a Vanadium Redox Flow Battery Electricity Storage System. THÈSE N O 4277 (2009), ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE Dissertation. Lausanne 2009
- [112] Tokuda, N., Kanno, T., Hara, T., Shigematsu, T., Tsutsui, Y., Ikeuchi, A., Itou, T. u. Kumamoto, T.: Development of a Redox Flow Battery System. *SEI Technical Review* (2000) 50, S. 88–94
- [113] Wu, M., Zhao, T., Jiang, H., Zeng, Y. u. Ren, Y.: High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode. *Journal of Power Sources* 355 (2017)

- [114] Corcuera, S. u. Skyllas-Kazacos, M.: State-of-Charge Monitoring and Electrolyte Rebalancing Methods for the Vanadium Redox Flow Battery. 511-519 Pages / European Chemical Bulletin, Vol 1, No 12 (2012): European Chemical Bulletin (2012)
- [115] Model for Calculating Electrolytic Shunt Path Losses in Large Electrochemical Energy Conversion Systems NASA TM X-3359, Prokopius, P. R., Washington, D. C. 1976

Anhang

A.1 Berechnung der einzelnen Vanadium-Ionen-Konzentrationen

$$cV2 = cV \cdot (SOC - ver + 0.5) \quad (29)$$

$$cV3 = cV \cdot (1 - SOC + ver - 0.5) \quad (30)$$

$$cV4 = cV \cdot (1 - SOC - ver + 0.5) \quad (31)$$

$$cV5 = cV \cdot (SOC + ver - 0.5) \quad (32)$$

$$cHA = cH0 - cV \cdot (2.5 ver - SOC - 0.75) \quad (33)$$

$$cHK = cH0 - cV \cdot (0.5 ver - SOC - 0.75) \quad (34)$$

A.2 Versuchsbedingungen der gezeigten experimentellen Daten in Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21

Nachmessungen II: 2016-01-06_EZ_Z003_04-Erstladung-LSOC90-ELSOC01-NOVA-vP,P --- Laden und Entladen* (Ergebnisse mit ausgeprägter Schulter)

VEL: GfE2014, 800mL/HZ Zugabe 02.01.2016; VEL-Temperatur (25+-1) °C; **Membran:** Fumatech FAP-PP-475 (2); **Breite der Schulter** (abgelesen): 11200 As = 3.011 Ah [Abgelesen aus NOVA Daten]; Breite der Schulter (nach etaCA): 10528 As; **Kapazität (Qlok):** 123501 As = 34.306 Ah [Berechnet aus V(VEL) = 800ml/HZ mit Annahme cV = 1,6 M]; **ver:** 0.545 [ver = 0.5 * Q(Schulter)/Q(max SOC 0 bis 100 %) + 0.5]; **etaC:** 101840 As/ 103582 As = 0.983 [Q(EL)/Q(L) abgelesen aus NOVA Daten zwischen max. Ladezustand und gleichwertigen Entladezustand]; **cH0[ver,Vermischt]:** 2.564 M [mit hier bestimmten ver über *Mathematica* berechnen: (NH0-NH0Verlust[0.545,vkorr])/NA]; **T:** 298,15 K [die Temperatur hat keinen bedeutenden Einfluss...]; **Anfangsladezustand SOClOk:** -0.500 [Berechnet aus der transferierten Ladung, bis OCP-Zelle 0mV anzeigt (diese ist zunächst im Minus), und Qlok]; **Anfangsladezustand Entladevorgang SOClOkEL:** 0.89 [Abgelesen aus Tabelle SOC-OCP(norm und mit aktuellem ver) - Wahl des SOC, mit naheliegendem OCP-Wert aus "ver aktuell Spalte"]; **anzupassende Funktion:** EZsoc[SOC,ver,NH0,T,vkorr,Zustand]

Nachmessungen II: 2016-01-15_EZ _2003 _13-Erstladung-LSOC90-ELSOC01 --- Laden und Entladen (Ergebnis mit minimaler Schulter)

VEL: GfE2014, ursprünglich 800mL/HZ Zugabe 02.01.2016 dann reduziert auf 774mL/HZ (siehe unten); Laden auf SOC 80 % (bei $ver=0.544 \Rightarrow 1.488 \text{ V OCP}$); unmittelbare Entnahme von 52ml Katholyt bei diesem Ladezustand (siehe Berechnung unten und unter 7. Regeneration); Unsicherheit: wenn $VolA=VolK-10\text{ml}$, dann $ver=0,517$, wenn $VolA=VolK-5\text{ml}$, dann $ver=0,509$, wenn $VolA=VolK+10\text{ml}$, dann $ver=0,484$; VEL-Temperatur (25+-1) °C; **Membran:** Fumatech FAP-PP-475 (2); **Breite der Schulter:** 1361 As = 0.38 Ah [Abgelesen aus NOVA Daten]; **Kapazität (Qlok):** 119487 As = 33.19 Ah [Berechnet aus $V(VEL) = 774\text{ml}/\text{HZ}$ mit Annahme $cV = 1,6 \text{ M}$]; **ver:** 0.506 [$ver = 0.5 * Q(\text{Schulter})/Q(\text{max SOC 0 bis 100 \%}) + 0.5$]; **etaC:** 104140 As/ 106068 As = 0.982 [$Q(EL)/Q(L)$ abgelesen aus NOVA Daten zwischen max. Ladezustand und gleichwertigen Entladezustand]; **ch0[ver,Vermischt]:** 2.5952 M [mit hier bestimmten ver über *Mathematica* berechnen: $(NH0-NH0\text{Verlust}[0.544,v\text{korr}])/NA$]; **T:** 298,15 K [die Temperatur hat keinen bedeutenden Einfluss...]; **Anfangsladezustand Ladevorgang SOClok:** 0.02 (OCP=1,212 V) [Abgelesen aus Tabelle SOC-OCP(norm und mit aktuellem ver) - Wahl des SOC, mit naheliegenderstem OCP-Wert aus "ver aktuell Spalte"]; **Anfangsladezustand Entladevorgang SOClokEL:** 0.90 (OCP=1,530 V) [Abgelesen aus Tabelle SOC-OCP(norm und mit aktuellem ver) - Wahl des SOC, mit naheliegenderstem OCP-Wert aus "ver aktuell Spalte"]; **anzupassende Funktion:** EZsoc[SOC,ver,NH0,T,vkorr,Zustand]

A.3 Weitere Literaturwerte für Reaktionskonstanten der Vanadium-Redoxreaktionen

Tabelle 8-1: Literaturwerte für k_0 der Vanadium-Redoxreaktionen.

Veröffentlichung	Elektrolyt-Präparation	Elektrode	Messmethode	k_0 [m/s]
Anolyt				
Yamamura, 2005 [94]	V^{2+}/V^{3+} : 0,05 M V(III) in 1 M H_2SO_4	PFC (plastic formed carbon) Elektrode	cyclic voltammetry (CV)	$5,30 \cdot 10^{-6}$
		PG (pyrolytic graphite c-plane) Elektrode	CV	$5,50 \cdot 10^{-6}$
Sum, 1985 [30]	V^{2+}/V^{3+} : 0,12 M VCl_3 in 0,5 M H_2SO_4 + 1,04 M Na_2SO_4 (1mol/l H^+ , pH=0)	GC (glassy carbon) Elektrode	CV	$1,70 \cdot 10^{-7}$
Orij, 2005	V^{2+}/V^{3+} : 0,03 M V(III)/V(II) in 4,2 M H_2SO_4	GC (9 h vor Messung in Elektrolyt getaucht)	potentostatic polarization	$1,00 \cdot 10^{-8}$
Katholyt				
Yamamura, 2005 [94]	VO^{2+}/VO_2^+ : 0,05 M V(IV) mit 1 M H_2SO_4	PFC Elektrode	CV	$8,50 \cdot 10^{-6}$
		PG c-plane Elektrode	CV	$1,30 \cdot 10^{-6}$
		GC	CV	$6,80 \cdot 10^{-7}$
Sum, 1985 [29]	VO^{2+}/VO_2^+ : 0,055 M V(V) in 1,8 M H_2SO_4	GC	CV	$7,50 \cdot 10^{-6}$
Gattrell, 2004 [31]	VO^{2+}/VO_2^+ : 0,1 M VO_2^+ und 1 M VO^{2+} in 1 M H_2SO_4	Graphitelektrode	rotating disc voltammetry	$3,00 \cdot 10^{-9}$

A.4 Berechnung der oberflächenkonzentrationsabhängigen Butler-Volmer-Gleichung in Abschnitt 5.2.2

(*Berechnungshilfen: *)

$$A2real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0a/kma ((c0*(1 - soc))/(c0*soc))^{\alpha} \text{Exp}[\alpha*39*u]$$

$$A3real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0a/kma ((c0*(1 - soc))/(c0*soc))^{\alpha} \text{Exp}[\alpha*39*u]$$

$$A4real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0k/kmk ((c0*soc)/(c0*(1 - soc)))^{\alpha} \text{Exp}[\alpha*39*u]$$

$$A5real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0k/kmk ((c0*soc)/(c0*(1 - soc)))^{\alpha} \text{Exp}[\alpha*39*u]$$

$$B2real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0a/kma ((c0*soc)/(c0*(1 - soc)))^{(1 - \alpha)} \text{Exp}[-(1 - \alpha)*39*u]$$

$$B3real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0a/kma ((c0*soc)/(c0*(1 - soc)))^{(1 - \alpha)} \text{Exp}[-(1 - \alpha)*39*u]$$

$$B4real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0k/kmk ((c0*(1 - soc))/(c0*soc))^{(1 - \alpha)} \text{Exp}[-(1 - \alpha)*39*u]$$

$$B5real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := k0k/kmk ((c0*(1 - soc))/(c0*soc))^{(1 - \alpha)} \text{Exp}[-(1 - \alpha)*39*u]$$

(*Oberflächenkonzentrationen: *)

$$c2real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := ((1 + B2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (c0*soc) + B2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] (c0*(1 - soc)))/((1 + A2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (1 + B2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) - A2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]*B2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk])$$

$$c3real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := ((1 + A2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (c0*(1 - soc)) + A2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] (c0*soc))/((1 + A2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (1 + B2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) - A2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]*B2real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk])$$

$$c4real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := ((1 + B5real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (c0*(1 - soc)) + B4real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] (c0*soc))/((1 + A4real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (1 + B5real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) - A5real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]*B4real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk])$$

$$c5real[c0_, soc_, \alpha_, u_, k0a_, k0k_, kma_, kmk_] := ((1 + A4real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) (c0*soc) + A5real[c0, soc, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] (c0*(1 - soc)))/((1 +$$

$A4_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] (1 + B5_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]) - A5_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] * B4_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk]$

(*Austauschstromdichte für Anode und Kathode [mA/cm²])

$j0_{\text{anodereal}}[\alpha, c0, \text{soc}, k0a] := 96485 * k0a * (c0 * (1 - \text{soc}))^{\alpha} (c0 * \text{soc})^{(1 - \alpha)} / 10 * 1000$

$j0_{\text{kathodereal}}[\alpha, c0, \text{soc}, k0k] := 96485 * k0k * (c0 * \text{soc})^{\alpha} (c0 * (1 - \text{soc}))^{(1 - \alpha)} / 10 * 1000$

(*tatsächliche Stromdichte an Anode und Kathode [mA/cm²])

$janodereal[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] := j0_{\text{anodereal}}[\alpha, c0, \text{soc}, k0a] * (c2_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] / (c0 * \text{soc}) \text{Exp}[\alpha * 39 * u] - c3_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] / (c0 * (1 - \text{soc})) \text{Exp}[-(1 - \alpha) * 39 * u])$

$jkathodereal[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] := j0_{\text{kathodereal}}[\alpha, c0, \text{soc}, k0k] * (c4_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] / (c0 * (1 - \text{soc})) \text{Exp}[\alpha * 39 * u] - c5_{\text{real}}[c0, \text{soc}, \alpha, u, k0a, k0k, kma, kmk] / (c0 * \text{soc}) \text{Exp}[-(1 - \alpha) * 39 * u])$

(*Vergleichswerte: Stromdichten für unveränderte \ Oberflächenkonzentration $c0=cS$)

$janodebulkreal[\alpha, c0, \text{soc}, u, k0a] := j0_{\text{anodereal}}[\alpha, c0, \text{soc}, k0a] * (\text{Exp}[\alpha * 39 * u] - \text{Exp}[-(1 - \alpha) * 39 * u])$

$jkathodebulkreal[\alpha, c0, \text{soc}, u, k0k] := j0_{\text{kathodereal}}[\alpha, c0, \text{soc}, k0k] * (\text{Exp}[\alpha * 39 * u] - \text{Exp}[-(1 - \alpha) * 39 * u])$