



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
*Hamburg University of Applied Sciences*

## **Bachelorarbeit**

Kai Burhenne

# **Effektive Crossover-Modellierung in Vanadium-Redox-Flow-Batterien**

*Fakultät Technik und Informatik  
Department Maschinenbau und Produktion*

*Faculty of Engineering and Computer Science  
Department of Mechanical Engineering and  
Production Management*

**Kai Burhenne**

**Effektive Crossover-Modellierung in  
Vanadium-Redox-Flow-Batterien**

Bachelorarbeit eingereicht im Rahmen der Bachelorprüfung

im Studiengang Maschinenbau/Energie- und Anlagensysteme  
am Department Maschinenbau und Produktion  
der Fakultät Technik und Informatik  
der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Erstprüfer: Prof. Dr. Thorsten Struckmann  
Zweitprüfer: Prof. Dr. Achim Schmidt

Abgabedatum: 18.06.2022

# Zusammenfassung

**Kai Burhenne**

## Thema der Bachelorthesis

Effektive Crossover-Modellierung in Vanadium-Redox-Flow-Batterien

## Stichworte

Modellbildung, Crossover, Vanadium-Redox-Flow-Batterien

## Kurzzusammenfassung

Elektrolyt Crossover führt im Betrieb einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) zu Kapazitätsverlust und Selbstentladung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein 0-D Crossover-Modell einer VRFB von einem 2-D Referenzmodell aus der Forschung abgeleitet. Das erarbeitete Modell bildet Crossover durch Diffusion und Migration ab. Die Qualität der Modellergebnisse wurde im Rahmen einer Verifizierung und Validierung nachgewiesen. Es wurden Kontrollvariablen eingeführt, die verifizieren, dass die Migration und Diffusion nach einer vereinfachten 0-D Version der Nernst-Planck-Gleichung die Prinzipien der Ladungserhaltung, Elektroneutralität und Massenerhaltung erfüllen. Abweichungen zum Referenzmodell wurden im Rahmen der Validierung untersucht. Für den überwiegenden Teil der Elektrolytbestandteile lag die relative Abweichung der Stoffmengenflüsse des erarbeiteten Modells zum Referenzmodell bei unter 10 %. Künftig kann das Crossover-Modell dazu genutzt werden, Messergebnisse zu validieren und empirische Crossover Größen zu bestimmen.

**Kai Burhenne**

## Title of the paper

Effective crossover modeling in vanadium redox flow batteries

## Keywords

Modeling, crossover, vanadium redox flow batteries.

## Abstract

Electrolyte crossover leads to capacity loss and self-discharge during operation of a vanadium redox flow battery (VRFB). In this work, a 0-D crossover model of a VRFB was developed based on a 2-D reference model from research. The developed model includes crossover by diffusion and migration. The quality of the model results was demonstrated during a verification and validation process. Control variables were introduced to verify that migration and diffusion satisfy the principles of charge conservation, electroneutrality, and mass conservation according to a simplified 0-D version of the Nernst-Planck equation. Deviations from the reference model were investigated during validation. For the majority of the electrolyte constituents, the relative deviation of the mass fluxes of the developed model from the reference model was less than 10%. In the future, the crossover model can be used to validate measurement results and to determine empirical crossover quantities.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Vanadium-Redox-Flow-Batterien . . . . .	2
1.2. Motivation und Zielsetzung . . . . .	3
1.3. Aufbau der Arbeit . . . . .	3
<b>2. Elektrochemie der Vanadium-Redox-Flow-Batterie</b>	<b>4</b>
2.1. Chemische Reaktionen . . . . .	4
2.2. Faradaysches Gesetz . . . . .	5
2.3. Nernstpotential . . . . .	5
2.4. Ladezustand und Konzentrationen . . . . .	6
2.5. Überspannung . . . . .	8
2.6. Crossover . . . . .	8
2.7. Dissoziationsgleichgewicht . . . . .	10
2.8. Elektrolytformierung . . . . .	12
<b>3. Effektive Modellierung einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie</b>	<b>14</b>
3.1. Modellannahmen . . . . .	14
3.1.1. Bilanzräume . . . . .	15
3.1.2. Massenerhaltung . . . . .	16
3.1.3. Ladungserhaltung . . . . .	19
3.2. Programmaufbau und Datenstruktur . . . . .	21
3.3. Funktion der Hauptmodule des VRFB Crossover-Modells . . . . .	23
3.3.1. Eingangsgrößen . . . . .	24
3.3.2. Zellbetrieb . . . . .	28
3.4. Crossover-Modellierung . . . . .	35
3.5. Simulationsmöglichkeiten . . . . .	40

<b>4. Modellergebnisse</b>	<b>42</b>
4.1. Verifizierung . . . . .	42
4.1.1. Zellbetrieb ohne Crossover . . . . .	42
4.1.2. Crossover . . . . .	47
4.2. Validierung . . . . .	49
4.2.1. Quantitativer Vergleich der Stoffmengenflüsse durch Crossover . . . . .	49
4.2.2. Qualitativer Vergleich der Vanadiumstoffmengen in den Halbzellen . . . . .	54
<b>5. Fazit und Ausblick</b>	<b>58</b>
5.1. Fazit . . . . .	58
5.2. Ausblick . . . . .	59
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>60</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>i</b>
A.1. Analytische Handrechnung Crossover Verifizierung . . . . .	i
A.2. Daten des VRFB Crossover-Modells . . . . .	iv

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## a) Symbole

Symbol	SI-Einheit	Beschreibung
$a_i$	$[mol\ m^{-3}]$	Aktivität
$A_m$	$[m^2]$	Membranfläche
$ASR$	$[\Omega\ m^2]$	Widerstand der VRFB bezogen auf $A_m$
$c_i$	$[mol\ m^{-3}]$	Konzentration von $i$
$d_m$	$[m]$	Membrandicke
$D_i$	$[m^2\ s^{-1}]$	Membrandiffusionskoeffizient von $i$
$E_{pos/neg}^{00}$	$[V]$	Standardpotential der Halbzelle
$E_{pos/neg}$	$[V]$	Potential der Halbzelle
$E_{Donnan}$	$[V]$	Donnanpotential
$f_i$	$[-]$	Aktivitätskonstante von $i$
$i$	$[A\ m^{-2}]$	Stromdichte
$i_0$	$[A\ m^{-2}]$	Austauschstromdichte
$i_{lim}$	$[A\ m^{-2}]$	Limitierende Stromdichte
$I$	$[A]$	Strom
$k_d$	$[s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante
$m_i$	$[kg]$	Masse von $i$
$M_i$	$[kg\ mol]$	Molare Masse von $i$
$n_i$	$[mol]$	Stoffmenge von $i$

## Inhaltsverzeichnis

---

$N_i$	$[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$	Stoffmengenfluss von $i$
$OCV$	$[V]$	Leerlaufspannung
$Q$	$[C]$	Ladung der VRFB
$S_i$	$[mol\ m^{-2}\ s^{-1}]$	Quellterm von $i$
$SoC$	$[-]$	Ladezustand
$t$	$[s]$	Zeit
$T$	$[K]$	Temperatur
$U$	$[V]$	Zellspannung
$U_{low}$	$[V]$	Untere Spannungsgrenze
$U_{high}$	$[V]$	Obere Spannungsgrenze
$\vec{v}$	$[m\ s^{-1}]$	Geschwindigkeitsvektor der Konvektion
$V$	$[m^3]$	Volumen
$z$	$[-]$	Anzahl Elektronen pro Reaktion
$z_i$	$[-]$	Ladungszahl von $I$
$\alpha$	$[-]$	Ladungstransferkoeffizient
$\beta$	$[-]$	Dissoziationskonstante
$\Delta c_i$	$[mol\ m^{-3}]$	Konzentrationsdifferenz von $i$
$\Delta E_{Nernst}$	$[V]$	Nernstpotential
$\Delta \tilde{n}_i$	$[mol]$	Stoffmengenänderung von $i$
$\Delta n_i$	$[mol]$	Änderungsanteil von $i$ an $\Delta \tilde{n}_i$
$\Delta t$	$[s]$	Zeitschrittweite
$\Delta Q$	$[C]$	Ladungsänderung der VRFB
$\Delta T$	$[s]$	Pausenzeit
$\Delta \phi_l$	$[V]$	Elektrolytpotentialdifferenz
$\nabla \phi_l$	$[V]$	Gradient des Elektrolytpotentials
$\nabla p$	$[Pa]$	Druckgradient
$\kappa_p$	$[m^2]$	hydraulische Permeabilität

$\kappa_\phi$	$[m^2]$	elektrokinetische Permeabilität
$\eta$	$[V]$	Überspannung
$\eta_{act}$	$[V]$	Aktivierungsüberspannung
$\eta_{conc}$	$[V]$	Konzentrationsüberspannung
$\eta_{ohm}$	$[V]$	Ohmsche Überspannung
$\mu_i$	$[Pa\ s]$	Dynamische Viskosität von $i$

## b) Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Vollständige Form</b>
AEM	Anionenaustauschermembran
CEM	Kationenaustauschermembran
MSE	Mittlere quadratische Abweichung
NHZ	Negative Halbzelle
OCV	Leerlaufspannung
PHZ	Positive Halbzelle
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SoC	Ladezustand
SoH	Gesundheitszustand
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

## c) Physikalische Konstanten

<b>Bezeichnung</b>	<b>Formelzeichen und Wert</b>
Faradaysche Konstante	$F = 96485\ As\ mol^{-1}$
Allgemeine Gaskonstante	$R = 8.31\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

# 1. Einleitung

In Zeiten des Klimawandels ist der Ausbau der erneuerbaren Energien und die Weiterentwicklung von Speichertechnologien notwendig. Durch diesen Ausbau kann die speziell durch den Ukraine Krieg in den Fokus gerückte Energieabhängigkeit reduziert werden. Da mit steigendem Anteil der erneuerbaren Energien die Stromerzeugung volatiler wird, also beispielsweise durch Windenergieanlagen und Photovoltaik keine konstante Energieversorgung zu jedem Zeitpunkt bereitgestellt werden kann, stellt die Stromspeicherung eine wichtige Ergänzung des Energiesystems der Zukunft dar [1]. Dies erlangt eine erhöhte Bedeutung, da neben dem Stromsektor auch die Bereiche Wärme und Mobilität zunehmend elektrifiziert werden [2]. Aufgrund der hohen Energiedichte ist das Lithium-Ionen-Akku im Vergleich zu anderen Speichern besonders für mobile Anwendungen im Bereich der Elektromobilität geeignet [3]. Im Bereich der stationären Anwendung, wo das Gewicht und die Dimensionen eines Speichers eine untergeordnete Rolle spielen, stellt die Vanadium-Redox-Flow Batterie (VRFB) eine alternative Speichertechnologie dar. Die Vorteile einer VRFB sind unter anderem eine lange Lebensdauer sowie die Skalierbarkeit der Kapazität, wodurch eine zentrale wie auch dezentrale Anwendung ermöglicht wird [4]. In China beispielsweise wird aktuell der größte Batteriespeicher der Welt, in Form einer VRFB, mit einer Leistung von 200 MW und einer Energiespeicherkapazität von 800 MWh installiert [5]. Auch in Deutschland sind kleinere VRFB-Speicherkraftwerke bereits in Betrieb [6] und es findet Forschung zu VRFB statt. An der HAW Hamburg im Department M&P der Fakultät T&I betreut die Forschungsgruppe Batterie- und Brennstoffzellentechnik verschiedene Projekte aus dem Bereich Elektrochemie. Im Projekt VaMoS wird die Entwicklung eines online Monitoring Systems zur Bestimmung des Ladezustands (SoC) und des Gesundheitszustands (SoH) von VRFBs angestrebt. Der SoC beschreibt die momentane Ladung, die in einer VRFB enthalten ist. Über den SoH werden Alterungseffekte in Form des Kapazitätsverlusts ausgedrückt.

## 1.1. Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Der Aufbau einer VRFB ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Eine VRFB besteht aus einer positiven (PHZ) und negativen Halbzelle (NHZ), die durch eine Membran separiert sind. Der Elektrolyt wird jeweils aus den Tanks durch die Halbzellen gepumpt. Der Elektrolyt ist eine wässrige Lösung, bestehend aus Schwefelsäure und Vanadium-Salzen.

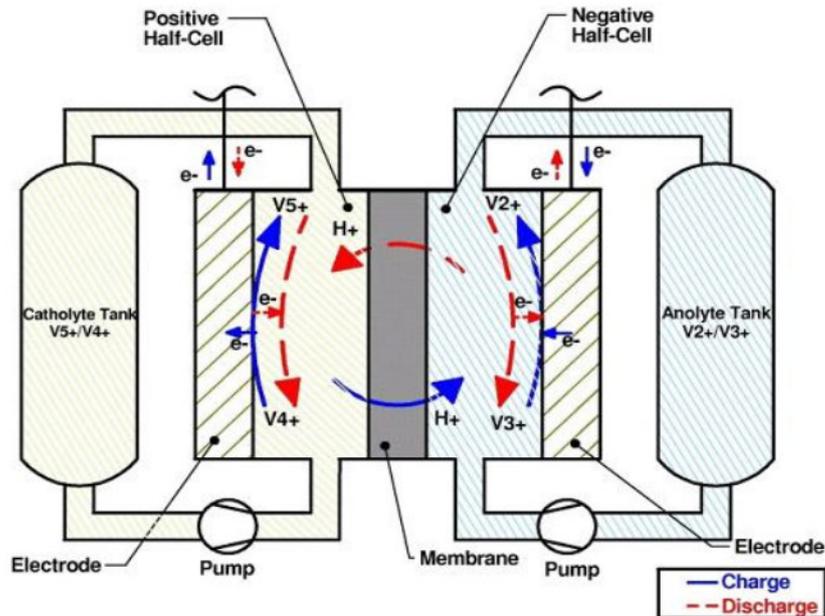
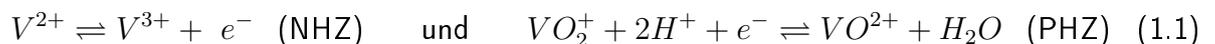


Abbildung 1.1.: Darstellung des Aufbaus und der Komponenten einer VRFB [7]

Die Zellreaktion, im folgenden Hauptreaktion genannt, findet an den Elektroden statt:



Für den Ladebetrieb der VRFB wird in der NHZ  $V^{3+}$  zu  $V^{2+}$  reduziert. In der PHZ wird  $VO^{2+}$  zu  $VO_2^{+}$  oxidiert. Das durch die Oxidation frei gewordene Elektron  $e^{-}$  wird von der PHZ in die NHZ transportiert und dient dort zur Reduktion von  $V^{3+}$ . Zum Ladungsausgleich wird für jedes  $e^{-}$  ein  $H^{+}$  durch die Membran transportiert. Im Entladebetrieb kehren sich die Reaktionen um. Neben dem Ionenaustausch als Folge der Hauptreaktion finden weitere als Crossover bezeichnete Transportprozesse durch die Membran statt. Crossover teilt sich auf in die Teilprozesse Diffusion, Migration und Konvektion, die in Kapitel 2 erläutert werden. Als Folge des Crossover kommt es zu einem Ungleichgewicht in der Elektrolytverteilung [4]. Dies führt zu einem Kapazitätsverlust und einer Selbstentladung der VRFB.

## 1.2. Motivation und Zielsetzung

Der Betrieb einer VRFB sollte so gestaltet werden, dass die Kapazitätsverluste und Selbstentladungsprozesse als Folge des Crossovers möglichst gering ausfallen. Neben der Sensor-konzeptionierung ist die Abschätzung der Crossover-Effekte Teil des Projekts VaMoS [8]. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein 0-D Crossover-Modell einer VRFB in MATLAB® [9] erarbeitet werden, welches den Zellbetrieb und Crossover-Effekte durch Diffusion und Migration abbildet. Im Rahmen einer Doktorarbeit innerhalb des Projektes VaMoS soll das erarbeitete VRFB Crossover-Modell genutzt werden, um Messergebnisse zu validieren und empirische Crossover-Größen zu bestimmen. Das VRFB Crossover-Modell soll als zeitlich diskretes Modell entwickelt werden, welches den Stofftransport von Vanadium-Ionen verschiedener Oxidationsstufen und der im Elektrolyt enthaltenen Ionen der Säure durch die Membran als Folge von Diffusion und Migration darstellt. Zusätzlich soll eine spätere Implementierung des Stofftransports durch Konvektion vorgesehen werden. Um eine nachträgliche Implementierung unkompliziert zu ermöglichen, erfolgt der Aufbau des Modells modular. Die Simulationsparameter sollen flexibel wählbar sein. Die Implementierung des VRFB Crossover-Modells in 0-D soll eine Abstraktion des in [10] und [11] erarbeiteten 2-D-Modells darstellen. Für den Zellbetrieb und die Crossover-Effekte des VRFB Crossover-Modells soll eine Verifizierung stattfinden. Der Zellbetrieb soll anhand des Modells der Forschungsgruppe Batterietechnik aus [12] verifiziert werden. Die Verifizierung der Crossover-Effekte soll eine Kontrolle der mathematisch korrekten Implementierung der Modellannahmen ermöglichen. Außerdem soll eine Validierung anhand des Modells aus [10] und [11] erfolgen. Die resultierenden Stoffmengenflüsse des Crossovers sollen quantitativ verglichen und Abweichungen diskutiert werden.

## 1.3. Aufbau der Arbeit

Beginnend mit den Grundlagen wird in Kapitel 2 die Elektrochemie der VRFB erläutert. Basierend auf den eingeführten Gleichungen aus Kapitel 2 werden in Kapitel 3 die Modellannahmen, der Programmaufbau und die Funktionalität der wichtigsten Module des VRFB Crossover-Modells erläutert. In Kapitel 3 werden die Simulationsmöglichkeiten des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells in MATLAB® vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse der Verifizierung sowie der Validierung diskutiert. Abschließend folgt in Kapitel 5 die Zusammenfassung der Ergebnisse und der Ausblick.

## 2. Elektrochemie der Vanadium-Redox-Flow-Batterie

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Grundlagen der VRFB beschrieben. Es werden die für die Modellierung des VRFB Crossover-Modells relevanten Gleichungen eingeführt und erläutert. Die Grundlagen umfassen die chemischen Reaktionen der VRFB, die Beschreibung der Ladungsänderung über das Faradaysche Gesetz, das Nernstpotential, den Ladezustand und die Vanadiumkonzentrationen, die Überspannungen, eine Beschreibung des Crossovers, das Dissoziationsgleichgewicht der Säure sowie die Formierung des Elektrolyts. Die in den nachfolgenden Abschnitten eingeführten Gleichungen und Zusammenhänge sind hauptsächlich aus [13] entnommen. Bei Verwendung abweichender Quellen werden diese explizit kenntlich gemacht.

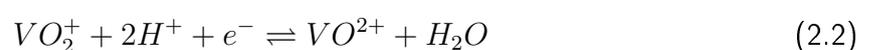
### 2.1. Chemische Reaktionen

Die Hauptreaktion der VRFB stellt eine Redoxreaktion dar. Eine Redoxreaktion teilt sich in eine Oxidation und eine Reduktion auf. Als Folge der Oxidation findet ein Elektronentransport und ein Ladungsausgleich zwischen den Halbzellen statt. Der Ladungsausgleich erfolgt durch den Transport von Wasserstoffionen ( $H^+$ -Ionen) durch die Membran, die die Halbzellen voneinander separiert. Bei der Oxidation gibt ein Stoff, das Reduktionsmittel, Elektronen ab und wird oxidiert. Bei der Reduktion nimmt ein anderer Stoff, das Oxidationsmittel, Elektronen auf und wird reduziert. Die Hauptreaktion der VRFB lässt sich jeweils für die positive und negative Halbzelle aufstellen. Für die Halbzellen ergeben sich die Reaktionen wie nachfolgend dargestellt:

NHZ:



PHZ:



Für den Ladebetrieb der VRFB gilt, dass die Reduktion in der NHZ und die Oxidation in der PHZ stattfindet. Es wird  $VO^{2+}$  mittels  $H_2O$  zu  $VO_2^+$  oxidiert. Die dabei frei werdenden Elektronen werden in die NHZ transportiert. Hier wird  $V^{3+}$  durch den Elektronentransport zu  $V^{2+}$  reduziert. Im Entladebetrieb kehrt sich die Richtung des Elektronentransports um und die Reduktion findet in der PHZ und die Oxidation in der NHZ statt.

## 2.2. Faradaysches Gesetz

Das Faradaysche Gesetz beschreibt den Zusammenhang von Stoffmenge und Ladung. Es lässt sich durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$Q = z \cdot n \cdot F = I \cdot t \quad (2.3)$$

$Q$  stellt die Ladung und  $z$  die Anzahl an Elektronen dar, die für die Reaktion der Stoffmenge der aktiven Spezies  $n$  durch die Membran transportiert werden. Die aktive Spezies der NHZ ist  $V^{2+}$  und der PHZ  $VO_2^+$ .  $F$  beschreibt die Faraday Konstante. Die Ladung ist proportional zum Produkt aus Strom  $I$  und Zeit  $t$ . Somit kann die Änderung der Ladung sowohl über die Änderung der Stoffmenge  $n$  als auch über den Strom ausgedrückt werden:

## 2.3. Nernstpotential

In diesem Abschnitt wird das Nernstpotential eingeführt. Das Nernstpotential setzt sich aus der Differenz der Halbzellenpotentiale und dem Donnanpotential zusammen. Die Halbzellenpotentiale für die NHZ und PHZ sind allgemein wie folgt definiert:

$$E_{pos,neg}^0 = E_{pos,neg}^{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{Ox}^{\vartheta_{Ox}}}{a_{Red}^{\vartheta_{Red}}}\right) \quad (2.4)$$

$E_{pos,neg}^{00}$  beschreibt das Standardzellpotential. Dieses kann nicht direkt gemessen werden. Daher wird es relativ zur Standardwasserstoffelektrode (SHE) gemessen. Das Potential der SHE liegt per Definition bei  $0V$ . Für die NHZ liegt  $E_{neg}^{00}$  relativ zur SHE bei  $-0.26V$ . Für die PHZ ergibt sich  $E_{pos}^{00} = 1.004V$ . Die Größe  $R$  in 2.4 stellt die allgemeine Gaskonstante dar,  $T$  die Temperatur.  $F$  und  $z$  ergeben sich analog zu Gleichung 2.3. Die im natürlichen Logarithmus dividierten Aktivitäten der Oxidation  $a_{Ox}^{\vartheta_{Ox}}$  und der Reduktion  $a_{Red}^{\vartheta_{Red}}$  können allgemein durch die nachfolgende Gleichung beschrieben werden:

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (2.5)$$

$f_i$  stellt die Aktivitätskonstante und  $c_i$  die Konzentration eines im Elektrolyt enthaltenen Ions dar. Vereinfachend wird in dieser Arbeit angenommen, dass die Aktivitäten aller Ionen bei  $f_i = 1$  liegen. Somit hängen die Halbzellenpotentiale direkt von den Konzentrationen ab. Für die VRFB ergeben sich resultierend aus 2.4 und 2.5 die nachfolgenden Gleichungen:

NHZ:

$$E_{neg}^0 = E_{neg}^{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_V^{3+}}{c_V^{2+}}\right) \quad (2.6)$$

PHZ:

$$E_{pos}^0 = E_{pos}^{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{VO_2^+} \cdot (c_{H^+_{PHZ}})^2}{c_{VO_2^+}}\right) \quad (2.7)$$

Wie zu Beginn dieses Abschnitts eingeführt, ergibt sich das Nernstpotential aus der Differenz der in 2.6 und 2.7 eingeführten Halbzellenpotentiale. In Erweiterung wird das Nernstpotential mit dem Donnanpotential vervollständigt. Das Donnanpotential lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$E_{Donnan}^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{H^+_{PHZ}}}{c_{H^+_{NHZ}}}\right) \quad (2.8)$$

Das Donnanpotential entsteht als Folge von ungleichen  $H^+$ -Konzentrationen in den Halbzellen der VRFB als Folge der Formierung des Elektrolyts [14]. Resultierend aus den Gleichungen 2.6, 2.7 und 2.8 ergibt sich das vervollständigte Nernstpotential in Gleichung 2.9.

$$\Delta E_{Nernst} = E_{pos}^0 - E_{neg}^0 + E_{Donnan}^0 \quad (2.9)$$

Das Nernstpotential  $\Delta E_{Nernst}$  beschreibt die Zellspannung im Leerlauf und wird im Englischen deswegen auch als Open Circuit Voltage (*OCV*) bezeichnet. Im Folgenden wird die Bezeichnung *OCV* als Abkürzung des Nernstpotentials verwendet werden.

## 2.4. Ladezustand und Konzentrationen

Der Ladezustand (*SoC*) einer VRFB lässt sich in Abhängigkeit von den Vanadiumstoffmengen ausdrücken. Dieser gibt an, wie viel Ladung in einer VRFB enthalten ist. Im vollständig geladenen Zustand beträgt der  $SoC = 1$  bzw. in Prozent ausgedrückt 100%. Vollständig entladen

würde der Ladezustand bei  $SoC = 0$  oder 0% liegen. Der  $SoC$  kann sowohl für jede Halbzelle als auch die gesamte Zelle bestimmt werden. Für die Halbzellen ergibt sich der Ladezustand wie folgt:

NHZ:

$$SoC_{NHZ} = \frac{n_{V^{2+}}}{n_{V^{2+}} + n_{V^{3+}}} \quad (2.10)$$

PHZ:

$$SoC_{PHZ} = \frac{n_{VO_2^+}}{n_{VO_2^+} + n_{VO^{2+}}} \quad (2.11)$$

$n_i$  stellt in den Gleichungen 2.10 und 2.11 jeweils die Stoffmenge der Vanadiumspezies dar. Für die PHZ gilt die Stoffmenge von  $V^{2+}$  als aktive Spezies und der  $SoC$  ist somit relativ zur Stoffmenge  $n_{V^{2+}}$ . Analog gilt für den Ladezustand  $SoC_{PHZ}$  der PHZ, dass dieser durch die Stoffmenge  $n_{VO_2^+}$  definiert wird. Der Nenner beschreibt jeweils die Summe der Stoffmenge aller Vanadiumspezies in einer Halbzelle. Der  $SoC$  der gesamten VRFB ergibt sich als Summe der aktiven Spezies,  $n_{V^{2+}}$  und  $n_{VO_2^+}$ , dividiert durch die gesamte Stoffmenge Vanadium in beiden Halbzellen und kann wie folgt ausgedrückt werden:

Gesamte VRFB:

$$SoC_{Ges} = \frac{n_{V^{2+}} + n_{VO_2^+}}{n_{V^{2+}} + n_{VO_2^+} + n_{V^{3+}} + n_{VO^{2+}}} \quad (2.12)$$

Abgeleitet aus den Stoffmengen lassen sich die Konzentrationen der Vanadiumspezies in Abhängigkeit vom  $SoC$  einführen.

Die Konzentration  $c$  ist allgemein wie folgt definiert:

$$c = \frac{n}{V} \quad (2.13)$$

Dabei stellt  $V$  das Volumen dar, in dem die Stoffmenge  $n$  enthalten ist. Für die VRFB ergeben sich die Vanadiumkonzentrationen der Spezies aus dem  $SoC$  und der Gesamtkonzentration des Vanadium  $c_V$  wie folgt:

Für  $V^{2+}$  und  $VO_2^+$ :

$$c_{V^{2+}} = SoC_{NHZ} \cdot c_V \quad \text{bzw.} \quad c_{VO_2^+} = SoC_{PHZ} \cdot c_V \quad (2.14)$$

Für  $V^{3+}$  und  $VO^{2+}$

$$c_{V^{3+}} = (1 - SoC_{NHZ}) \cdot c_V \quad \text{bzw.} \quad c_{VO^{2+}} = (1 - SoC_{PHZ}) \cdot c_V \quad (2.15)$$

## 2.5. Überspannung

Wie in Abschnitt 2.3 eingeführt, stellt die *OCV* die Zellspannung für den Leerlauf dar. Im Zellbetrieb, also beim Laden und Entladen, kommt es zur Bildung einer Überspannung, welche die Zellspannung von der *OCV* abweichen lässt. Die Überspannung  $\eta$  kann durch die Butler-Volmer Gleichung 2.16 ausgedrückt werden, sofern die Transportgeschwindigkeit des Elektrolyten zur Doppelschicht als sehr schnell betrachtet wird [13].

$$i = i_0 \cdot \left[ \frac{C_{red}^s}{C_{red}} \cdot e^{\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta} - \frac{C_{ox}^s}{C_{ox}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta} \right] \quad (2.16)$$

$\alpha$  beschreibt den Ladungstransferkoeffizienten,  $C_{red,ox}^s$  die Konzentration des Produkts bzw. Edukts aus der Hauptreaktion an der Oberfläche der Elektrode und  $C_{red,ox}$  die Konzentration innerhalb des Elektrolyten.  $i$  stellt die Stromdichte und  $i_0$  die Austauschstromdichte dar [15].

## 2.6. Crossover

Als Crossover wird der Austausch von Ionen der Halbzellen durch die Membran bezeichnet, die nicht dem Ladungsausgleich des Elektronenflusses der Hauptreaktion dienen. Der Crossover-Transportprozess lässt sich in einen Diffusions-, Migrations- und Konvektionsanteil aufteilen und über die nachfolgend näher erläuterte Nernst-Planck-Gleichung ausdrücken. Man unterscheidet beim Crossover den Transport durch unterschiedliche Membrantypen. Bei einer Kationenaustauschermembran (CEM) werden ausschließlich positiv geladene Ionen durch die Membran transportiert. Bei einer Anionenaustauschermembran (AEM) kommt es ausschließlich zu einem Transport negativ geladener Ionen. Eine vereinfachte Übersicht der Crossover-Transportprozesse für beide Membrantypen in Abhängigkeit vom Batteriebetrieb gibt Abbildung 2.1. Die Richtung der Migration und elektroosmotischen Konvektion hängen vom Betrieb ab. Die Transportanteile in Form der Diffusion, Migration und Konvektion sind über Pfeile dargestellt. Die in den Halbzellen enthaltenen Ionen sind ebenfalls eingezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Crossover-Transportprozesse ausschließlich für CEM betrachtet. Wie in 1.1 bereits erläutert, kommt es durch Crossover zu einem Ungleichgewicht in der Elektrolytverteilung und somit zu einem Kapazitätsverlust der VRFB. Als Folge des Crossovers stellen sich Nebenreaktionen ein, die zur Selbstentladung der Halbzellen führen. Für den Betrieb einer VRFB wird deswegen angestrebt, die Crossover-Effekte so gering wie möglich zu halten. Der Ionentransport durch Crossover lässt sich über die Nernst-Planck-Gleichung, die in 2.17

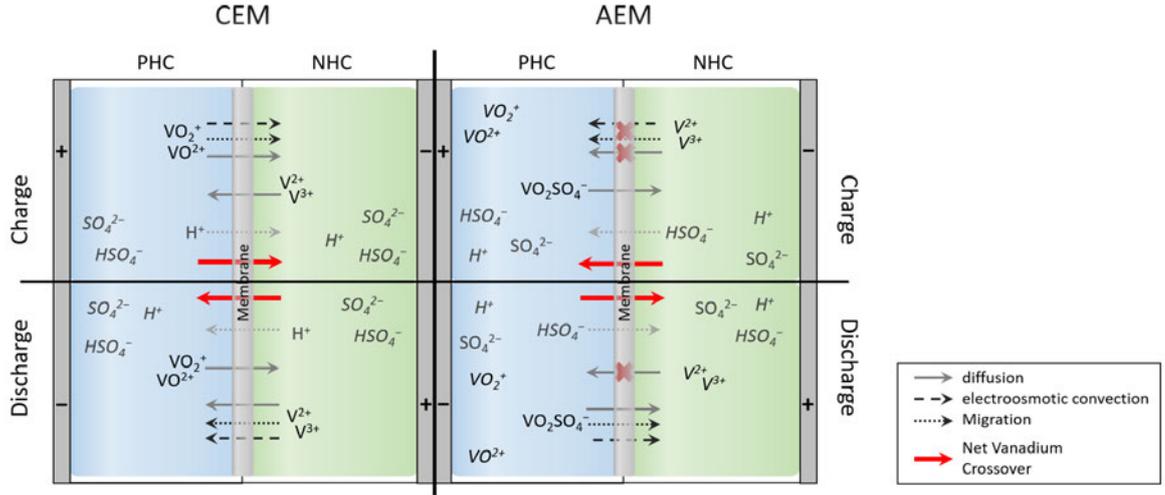


Abbildung 2.1.: Vereinfachte Darstellung der Crossover-Transportprozesse in Abhängigkeit vom Membrantyp (CEM und AEM) und Batteriebetrieb [16].

ausgeführt ist, ausdrücken [11]:

$$\vec{N}_i^m = -D_i^m \nabla c_i^m - z_i \frac{F}{RT} D_i^m c_i^m \nabla \phi_l^m + \vec{v}^m c_i^m \quad (2.17)$$

Der Diffusionsanteil des Stoffmengenflusses eines Ions setzt sich aus dem Membrandiffusionskoeffizienten  $D_i^m$  und dem Konzentrationsgradienten  $\nabla c_i^m$  zusammen. Die Migration eines Ions wird durch die Ladungszahl  $z_i$ , die Faradaysche Konstante  $F$ , die allgemeine Gaskonstante  $R$ , die Temperatur  $T$ ,  $D_i^m$ , die Konzentration des Ions in der Membran  $c_i^m$  sowie durch den Gradienten des Elektrolytpotentials  $\nabla \phi_l^m$  beschrieben. Die Konvektion wird durch Multiplikation eines Geschwindigkeitsvektors in der Membran  $\vec{v}^m$  mit der Konzentration des Ions in der Membran beschrieben. Der Index  $i$  steht dafür, dass Gleichung 2.17 den Stofftransport für alle Ionen des Elektrolyten beschreiben kann. Mit dem Index markierte Koeffizienten sind charakteristisch für das jeweilige Ion. Die treibende Kraft der Migration stellt der Konzentrationsgradient  $\nabla c_i^m$  dar. Durch diesen wird die Richtung des Crossovers durch Diffusion bestimmt. Für die Migration stellt der Gradient des Elektrolytpotentials  $\nabla \phi_l^m$  die treibende Kraft dar. Die Konvektion teilt sich in einen osmotischen und einen elektroosmotischen Anteil auf [16]. Der Vektor  $\vec{v}^m$  aus 2.17 lässt sich wie folgt ausdrücken:

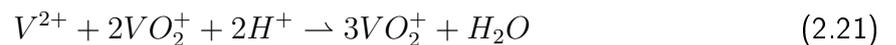
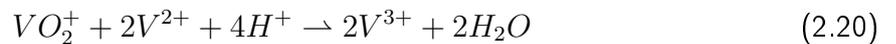
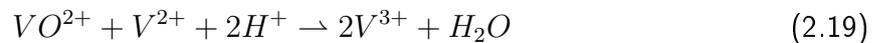
$$\vec{v}^m = -\frac{\kappa_p}{\mu_w} \nabla p - \frac{\kappa_\phi}{\mu_w} c_f F (\nabla \phi_l^m + \frac{RT \sum z_i D_i^m \nabla c_i^m}{F \sum z_i^2 D_i^m c_i^m}) \quad (2.18)$$

$\kappa_p$  stellt die hydraulische Permeabilität,  $\kappa_\phi$  die elektrokinetische Permeabilität,  $c_f$  die fixe

Säurekonzentration in der Membran und  $\nabla p$  das Druckpotential zwischen den Halbzellen dar. Die treibende Kraft des osmotischen Konvektionsanteils ist  $\nabla p$ . Das Druckpotential resultiert aus den Viskositätsunterschieden des Elektrolyten in den Halbzellen. Die treibende Kraft der elektroosmotischen Konvektion ist, wie für die Migration, der Gradient des Elektrolytpotentials  $\nabla \phi_l^m$ . Die treibenden Potentiale der Crossover Anteile sind abhängig vom *SoC* [16].

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts eingeführt, kommt es in Folge des Ionenaustauschs durch Crossover zu einem Kapazitätsverlust der VRFB. Abbildung 2.1 zeigt, dass sich für den Vanadium Crossover eine resultierende Richtung ergibt. In Folge dessen wird sich in einer Halbzelle die Konzentration des Vanadiums erhöhen, während die Konzentration in der anderen Halbzelle abnehmen wird. Die Hauptreaktion der VRFB hängt davon ab, dass in einer Halbzelle die Reduktion und in der anderen Halbzelle die Oxidation stattfindet. Da in einer Halbzelle, als Folge des Crossovers, weniger Vanadium für die Reaktion zur Verfügung steht, wird die Hauptreaktion durch die Halbzelle limitiert, die eine geringere Vanadiumkonzentration besitzt.

Aus dem Ionentransport durch Crossover resultieren Nebenreaktionen, die zu einer Selbstentladung der Halbzellen führen [17]. Die Nebenreaktionen in der NHZ sind in den Gleichungen 2.19 und 2.20 und die Nebenreaktionen in der PHZ in den Gleichungen 2.21 und 2.22 dargestellt:



Die durch Crossover transportierten Ionen reagieren mit den aktiven Vanadiumspezies zur inaktiven Spezies der jeweiligen Halbzelle. Somit kommt es zu einer Reduzierung des *SoC*, die als Selbstentladung bezeichnet wird.

## 2.7. Dissoziationsgleichgewicht

Das Dissoziationsgleichgewicht beschreibt den Zustand, der sich zwischen den Ionen der Schwefelsäure im Elektrolyt der VRFB einstellt. Das Dissoziationsgleichgewicht, nachfolgend auch als Säuregleichgewicht bezeichnet, lässt sich in zwei Reaktionsschritte einteilen. Der erste Schritt

der Dissoziation wird als vollständig ablaufend angenommen [10] und über Gleichung 2.23 ausgedrückt:



Vollständig ablaufend bedeutet, dass die Schwefelsäure  $H_2SO_4$  vollständig zu  $H^+$ - und  $HSO_4^-$ -Ionen dissoziiert. Der zweite Schritt der Dissoziation wird als Gleichgewicht formuliert und ist in Gleichung 2.24 dargestellt:



Die Säure-Ionen im Elektrolyt umfassen die  $H^+$ -,  $HSO_4^-$ - und  $SO_4^{2-}$ -Ionen. Die Dissoziationskonstante  $\beta$  ist ein Faktor, der festlegt, ob sich das Gleichgewicht aus Gleichung 2.24 in Richtung der Produkte oder in Richtung der Edukte einstellt. Das Verhältnis der Konzentrationen der  $H^+$ - zu den  $HSO_4^-$ -Ionen ist in [10] über Gleichung 2.25 ausgedrückt:

$$S_d = k_d \cdot \left( \frac{c_{H^+} - c_{HSO_4^-}}{c_{H^+} + c_{HSO_4^-}} - \beta \right) \quad (2.25)$$

$S_d$  beschreibt den Quellterm der Dissoziation und  $k_d$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Befinden sich die Konzentrationen im Gleichgewicht, gilt für den Quellterm  $S_d$ , dass dieser entfällt und den Wert null annimmt. Entsprechend können für den Gleichgewichtsfall, in Abhängigkeit von  $\beta$ , die Konzentrationsverhältnisse der  $H^+$ - und  $HSO_4^-$ -Ionen bestimmt werden.

$$\frac{c_{H^+}}{c_{HSO_4^-}} = \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \quad (2.26)$$

Das Verhältnis für den Gleichgewichtsfall ergibt sich, wie in Gleichung 2.26 dargestellt.

Für ein konstantes Volumen kann das Gleichgewicht aus Gleichung 2.26 für die Stoffmengen wie folgt definiert werden:

$$\frac{n_{H^+}}{n_{HSO_4^-}} = \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \quad (2.27)$$

Bedingt durch die Hauptreaktion der VRFB aus Gleichung 2.2 und die crossoverbedingten Nebenreaktionen 2.19, 2.20 und 2.21 kommt es zu einer Änderung der  $H^+$ -Stoffmenge von  $\Delta \tilde{n}_{H^+}$

in den Halbzellen. Resultierend aus der Dissoziation besteht die Änderung  $\Delta\tilde{n}_{H^+}$  zu einem Teil aus einer tatsächlichen Änderung der  $H^+$ -Stoffmenge  $\Delta n_{H^+}$ . Der andere Teil führt, resultierend aus der Dissoziation der Säure, zu einer Änderung der  $HSO_4^-$ -Stoffmenge  $\Delta n_{HSO_4^-}$ :

$$\Delta\tilde{n}_{H^+} = \Delta n_{H^+} + \Delta n_{HSO_4^-} \quad (2.28)$$

Zur Bestimmung, wie sich die Änderungsanteile aus Gleichung 2.28 im Verhältnis zur Änderung  $\Delta\tilde{n}_{H^+}$  verhalten, wird Gleichung 2.27 in 2.28 eingesetzt:

$$\frac{\Delta n_{H^+}}{\Delta\tilde{n}_{H^+}} = \frac{\Delta n_{H^+}}{\Delta n_{H^+} + \Delta n_{HSO_4^-}} = \frac{\Delta n_{H^+}}{\Delta n_{H^+} + \frac{1-\beta}{1+\beta} \cdot \Delta n_{H^+}} = \frac{1}{1 + \frac{1-\beta}{1+\beta}} \quad (2.29)$$

Die Bestimmung des Verhältnisses für  $\Delta n_{HSO_4^-}$  erfolgt analog:

$$\frac{\Delta n_{HSO_4^-}}{\Delta\tilde{n}_{H^+}} = \frac{\Delta n_{H^+}}{\Delta n_{H^+} + \Delta n_{HSO_4^-}} = \frac{\Delta n_{HSO_4^-}}{\Delta n_{HSO_4^-} + \frac{1+\beta}{1-\beta} \Delta n_{HSO_4^-}} = \frac{1}{1 + \frac{1+\beta}{1-\beta}} \quad (2.30)$$

Die Herleitung der Gleichungen 2.28 bis 2.30 erfolgte in Rücksprache mit Prof. Dr. Thorsten Struckmann. Alle Gleichungen zur Änderung der Stoffmengen und Darstellung der Verhältnisse basieren auf Gleichung 2.25 aus [10].

## 2.8. Elektrolytformierung

Die Formierung stellt die Vorbereitung des Elektrolyts in den Halbzellen der VRFB dar. Es existieren verschiedene Methoden zur Formierung des Elektrolyts. In [14] ist die Schwebepulverelektrolyse von Vanadiumpentoxid und die Methode der Aufladung von Vanadylsulfat ( $VOSO_4$ ) erläutert. Bei der Aufladung von Vanadylsulfat wird 2-molares  $VOSO_4$  in 2-molarer Schwefelsäure gelöst.  $VOSO_4$  dissoziiert daraufhin zu  $VO^{2+}$  und  $SO_4^{2-}$ . Die Lösung wird in die negative und die positive Halbzelle gefüllt. Danach wird die VRFB geladen und es kommt in der PHZ zur Oxidation von  $VO^{2+}$  zu  $VO_2^+$ . In der NHZ findet die Reduktion von  $VO^{2+}$  zu  $V^{3+}$  statt. Ist die VRFB vollständig geladen, wird das Elektrolyt aus der PHZ entfernt und die ursprüngliche Lösung, die vor der Aufladung in den Halbzellen enthalten war, eingefüllt. Als Resultat enthält die PHZ  $VO^{2+}$  und die NHZ  $V^{3+}$ .  $VO^{2+}$  und  $V^{3+}$  stellen die inaktiven Vanadium-Ionen der jeweiligen Halbzelle dar. Die Verteilung der Vanadium-Ionen nach Abschluss der Formierung entspricht einem Ladezustand von  $SoC = 0$  [14].

Die Anfangskonzentration der  $H^+$ -Ionen in der NHZ und PHZ hängt von der Formierungsmethode ab. Im Crossover-Modell aus [10] und [11] wird die Methode zur Aufladung von  $VOSO_4$  verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Simulationsergebnisse des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells mit denen aus [10] und [11] verglichen werden. Entsprechend wird zur Berechnung der Anfangskonzentration der  $H^+$ -Ionen in den Halbzellen die Methode zur Aufladung des Vanadylsulfats vorausgesetzt. Die Berechnung der Anfangskonzentration der  $H^+$ -Ionen ist in den Gleichungen 3.16, 3.17 und 3.20 in Abschnitt 3.3.1 erläutert. In den Prüfständen der Forschungsgruppe Batterietechnik an der HAW Hamburg wird die Formierungsmethode *V3,5* zur Vorbereitung des Elektrolyts angewandt. Für die Simulation des VRFB Crossover-Modells zur Verifizierung des Zellbetriebs in Abschnitt 4.1.1 erfolgt ein Vergleich mit dem Modell der Forschungsgruppe aus [12]. Entsprechend erfolgt die Berechnung der Anfangskonzentrationen der  $H^+$ -Ionen für diese Simulation angepasst an die Formierungsmethode nach Gleichung 3.18, 3.19 und 3.20.

## 3. Effektive Modellierung einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie

In diesem Kapitel wird das erarbeitete VRFB Crossover-Modell eingeführt. In Abschnitt 3.1 wird ein Überblick über die Modellannahmen gegeben. Anschließend werden in Abschnitt 3.2 der modulare Programmaufbau und die Datenstruktur erläutert. Abgeleitet aus dem modularen Aufbau wird in Abschnitt 3.3 die Funktion der Hauptmodule mit den Eingangs- und Ausgangsvariablen erläutert. In Abschnitt 3.4 erfolgt analog zu 3.3 die Erläuterung der Funktionalität für die Module des Crossovers. Abschließend wird ein Überblick über die Simulationsmöglichkeiten des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells für die Anwendung in MATLAB® in Abschnitt 3.5 gegeben.

### 3.1. Modellannahmen

In diesem Abschnitt werden die Modellannahmen eingeführt. Es wird erläutert, welche Vereinfachungen von der 2-D-Modellierung aus [10] und [11] zum erarbeiteten 0-D VRFB Crossover-Modell führen.

Unter Modellbildung bzw. einem Modell wird in dieser Arbeit die Programmierung eines definierten Funktionsumfangs einer VRFB verstanden. Dabei soll das entstehende Programm ein vereinfachendes Abbild der Realität darstellen. Das VRFB Crossover-Modell wird außerdem als mathematisches bzw. informatisches Modell verstanden. Die Modellierung bezeichnet dabei die formale Herleitung und Analyse des mathematischen Modells, welches den definierten Funktionsumfang einer VRFB aus der Zielsetzung abbildet. [18]

Die Modellierung des VRFB Crossover-Modells erfolgt in 0-D. Das bedeutet, dass die Eigenschaften der VRFB zeitabhängig und ortsunabhängig modelliert werden. Die VRFB aus Abbildung 1.1, welche aus den Komponenten Halbzelle, Tank, Membran, Pumpe und Elektrode besteht, wird auf die in Abbildung 3.1 dargestellte Form vereinfacht. Als Bilanzräume werden die NHZ und die PHZ betrachtet. Bilanzräume beschreiben in dieser Arbeit Reaktionsräume,

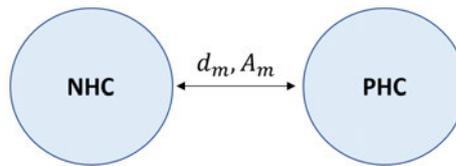


Abbildung 3.1.: Skizze zur nulldimensional modellierten VRFB

die durch eine Systemgrenze von der Umgebung abgegrenzt werden. Für die Bilanzräume werden Bedingungen definiert, die beim Austausch mit der Umgebung und für Prozesse innerhalb der Systemgrenze gelten. Die Membran wird, abweichend zu [10], nicht als Bilanzraum modelliert. Für das erarbeitete VRFB Crossover-Modell werden die Eigenschaften der Membran in Form der Dicke  $d_m$  und der Fläche  $A_m$  als Parameter modelliert.

Die Halbzellen der VRFB werden als Punkte definiert, die durch einen Abstand  $d_m$  voneinander entfernt liegen. In Abbildung 3.2 in Abschnitt 3.1.1 erfolgt eine Charakterisierung der Grenzen der Bilanzräume sowie der in den Bilanzräumen stattfindenden Reaktionen. In den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 werden die Gesetze zur Erhaltung der Masse und der Ladung innerhalb der Bilanzgrenzen erläutert.

### 3.1.1. Bilanzräume

In Abbildung 3.2 werden die Bilanzräume des VRFB Crossover-Modell, die verwendeten Gleichungen und Stoffmengenflüsse durch Crossover dargestellt.

Die Bilanzräume sind in blau eingefärbt und umfassen die NHZ sowie die PHZ. Gold hinterlegt sind die Stoffmengenflüsse  $N_i$  durch Crossover. Eine Erläuterung, wie die Flüsse  $N_i$  im VRFB Crossover-Modell aus der Nernst-Planck Gleichung ermittelt werden, folgt in Abschnitt 3.4. Die in graublau hinterlegte Gleichung beschreibt die in 2.1 und 2.2 eingeführte Hauptreaktion des Zellbetriebs. Der externe Strom  $i_{ext}$  beschreibt den Elektronentransport als Folge der Hauptreaktion zwischen den Halbzellen. In grün hinterlegt sind die crossoverbedingten Nebenreaktionen aus den Gleichungen 2.19 bis 2.22. Orange markiert ist das Dissoziationsgleichgewicht der Säure aus Abschnitt 2.7. Die Grenzen der Bilanzräume, d.h. der PHZ und NHZ, wurden durch Strichpunktlinien markiert. Die äußere Systemgrenzen umfasst beide Halbzellen. Nur  $i_{ext}$  verlässt die äußere Systemgrenze des VRFB Crossover-Modell.

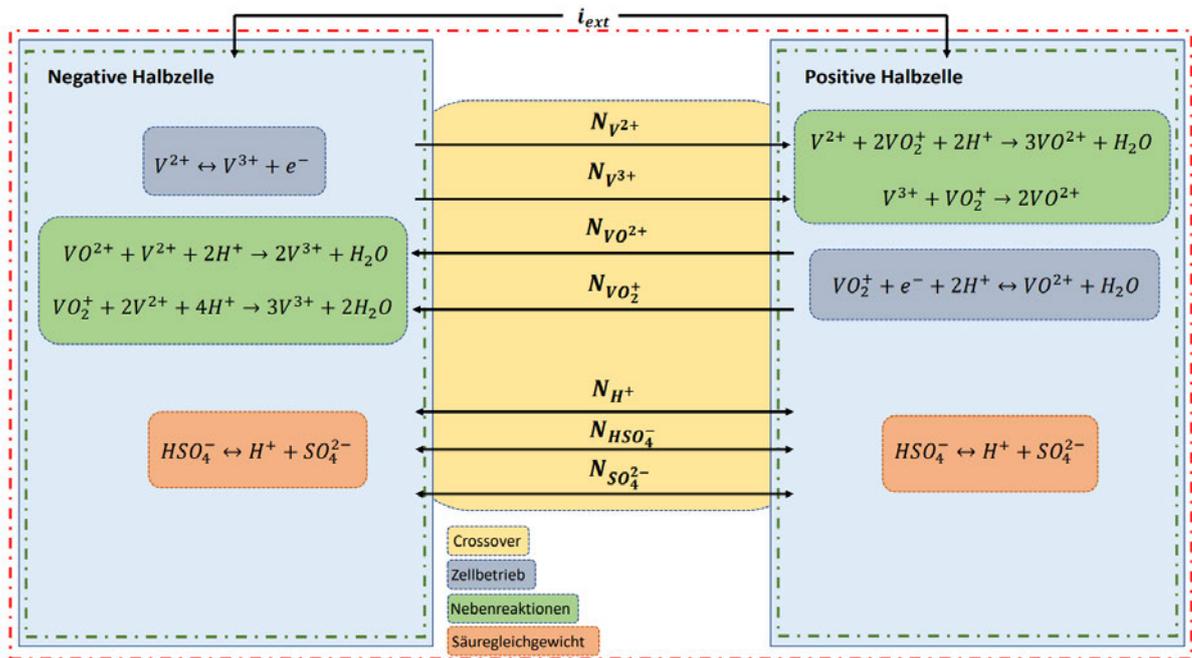


Abbildung 3.2.: Modellskizze mit Bilanzräumen, Gleichungen und Stoffmengenflüssen durch Crossover für das erarbeitete VRFB Crossover-Modell

### 3.1.2. Massenerhaltung

Für das VRFB Crossover-Modell gilt, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, dass ein Stoffaustausch ausschließlich zwischen den Halbzellen stattfindet. Es wird keine Masse über die äußere in Abbildung 3.2 in rot dargestellte Systemgrenze der gesamten VRFB transportiert. Entsprechend darf sich die Gesamtmasse des Systems nicht ändern. Das bedeutet, dass die Summe der Massen aller im Elektrolyt der PHZ und NHZ enthaltenen Stoffe konstant ist. Für die Änderung der Stoffmengen ergeben sich für die negative Halbzelle die in Abbildung 3.3 dargestellten Gleichungen.

Der Farbcode ist analog zu Abbildung 3.2 gewählt. Um nachvollziehen zu können, aus welchen Anteilen sich eine Stoffmengenänderung ergibt, sind in jedem Term die jeweiligen Anteile farblich markiert. Die Stoffmengenflüsse durch Crossover gemäß Gleichung 2.17 aus Abschnitt 2.6 sind in Gold hinterlegt dargestellt. Die grün markierten Anteile der Nebenreaktionen ergeben sich aus den Gleichungen 2.19 bis 2.22. Die graublau hinterlegten Quellterme  $S_i$  stellen die Stoffmengenänderung durch die Hauptreaktion der VRFB dar. Für die Änderung von  $V^{2+}$  ergibt sich der Quellterm wie folgt:

**Stoffmengenänderungen in der negativen Halbzelle**

$$\frac{dn_{V^{2+}}}{dt} = (-N_{V^{2+}} + N_{VO^{2+}} + 2 \cdot N_{VO_2^+}) + S_{V^{2+}} \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{V^{3+}}}{dt} = (-N_{V^{3+}} - 2 \cdot N_{VO^{2+}} - 3 \cdot N_{VO_2^+}) + S_{V^{3+}} \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{H^+}}{dt} = \frac{5}{8} \cdot (N_{H^+} - (2 \cdot N_{VO^{2+}} + 4 \cdot N_{VO_2^+}) + N_{HSO_4^-}) \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{HSO_4^-}}{dt} = \frac{3}{8} \cdot (N_{H^+} - (2 \cdot N_{VO^{2+}} + 4 \cdot N_{VO_2^+}) + N_{HSO_4^-}) \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = (N_{VO^{2+}} + 2 \cdot N_{VO_2^+}) \cdot A_m$$

Crossover

Zellbetrieb

Nebenreaktionen

Säuregleichgewicht

Abbildung 3.3.: Gleichungen zur zeitlichen Änderung der Stoffmengen aller in der negativen Halbzelle enthaltenen Stoffe

$$S_{V^{2+}} = \frac{i}{z \cdot F} \quad (3.1)$$

Für  $V^{3+}$  ergibt sich der Quellterm in Abhängigkeit von der Stromdichte entsprechend:

$$S_{V^{3+}} = \frac{-i}{z \cdot F} \quad (3.2)$$

Befindet sich die Zelle im Ladebetrieb, ist die Stromdichte positiv und entsprechend nimmt die Stoffmenge  $n_{V^{2+}}$  zu und  $n_{V^{3+}}$  ab. Im Entladebetrieb ergibt sich eine umgekehrte Änderung der Stoffmengen.

Für die Ionen der Säure in Form der  $H^+$ - und  $HSO_4^-$ -Ionen sind die Faktoren der Änderungsanteile von  $\Delta \tilde{n}_{H^+}$  orange markiert dargestellt. Diese resultieren aus den Gleichungen 2.29 und 2.30 und gelten für eine Dissoziationskonstante von  $\beta = 0.25$ .

Die Gleichungen der Stoffmengenänderung für die positive Halbzelle können Abbildung 3.4 entnommen werden.

Die farblichen Markierungen ergeben sich analog zur NHZ aus Abbildung 3.3. Der Quellterm für die Änderung von  $VO^{2+}$  ergibt sich wie folgt:

**Stoffmengenänderungen in der positiven Halbzelle**

$$\frac{dn_{VO^{2+}}}{dt} = (-N_{VO^{2+}} - 3 \cdot N_{V^{2+}} - 2 \cdot N_{V^{3+}} + S_{VO^{2+}}) \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{VO_2^+}}{dt} = (-N_{VO_2^+} + 2 \cdot N_{V^{2+}} + N_{V^{3+}} + S_{VO_2^+}) \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{H^+}}{dt} = \frac{5}{8} \cdot (-N_{H^+} - (2 \cdot N_{VO^{2+}} + 4 \cdot N_{VO_2^+}) - N_{HSO_4^-} + S_{H^+}) \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{HSO_4^-}}{dt} = \frac{3}{8} \cdot (-N_{H^+} - (2 \cdot N_{VO^{2+}} + 4 \cdot N_{VO_2^+}) - N_{HSO_4^-} + S_{H^+}) \cdot A_m$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = (N_{V^{2+}} + S_{H_2O}) \cdot A_m$$

Crossover

Zellbetrieb

Nebenreaktionen

Säuregleichgewicht

Abbildung 3.4.: Gleichungen zur zeitlichen Änderung der Stoffmengen aller in der positiven Halbzelle enthaltenen Stoffe

$$S_{VO^{2+}} = \frac{-i}{z \cdot F} \quad (3.3)$$

Für  $VO_2^+$  ergibt sich der Quellterm  $S_{VO_2^+}$ :

$$S_{VO_2^+} = \frac{i}{z \cdot F} \quad (3.4)$$

Im Unterschied zur NHZ ist  $H^+$  in der PHZ an der Hauptreaktion aus Gleichung 2.2 beteiligt. Entsprechend ergibt sich der Quellterm  $S_{H^+}$  wie folgt:

$$S_{H^+} = \frac{2 \cdot i}{z \cdot F} \quad (3.5)$$

Da eine Änderung von  $H^+$  einen Einfluss auf die Änderung von  $HSO_4^-$  ausübt, ist der Quellterm entsprechend auch im Änderungsterm von  $HSO_4^-$  berücksichtigt. Neben  $H^+$  ist auch Wasser, wie in Gleichung 2.2 eingeführt, Teil der Hauptreaktion der PHZ. Entsprechend ergibt sich der Quellterm für Wasser wie folgt:

$$S_{H_2O} = \frac{-i}{z \cdot F} \quad (3.6)$$

Die Modellierung der Hauptreaktion im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell über Quellterme auszudrücken, ist in Anlehnung an das Modell aus [10] entstanden. Die Massenerhaltung über Teilchenbilanzterme zu formulieren, die die jeweilige Stoffmengenänderung beschreiben, ist in [19] für Vanadium erfolgt. Die Darstellung der Massenerhaltung im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell ist demnach in Anlehnung an die Darstellungen aus [10] und [19] entstanden.

Die Konzentration von  $SO_4^{2-}$  im Elektrolyten einer Halbzelle wird so bestimmt, dass Gleichung 3.7 erfüllt wird [10]. Alle übrigen Konzentrationen ergeben sich aus den Gleichungen zur Stoffmengenänderung gemäß den Abbildungen 3.3, 3.4 und Gleichung 2.13.

$$\sum_{i=1} z_i \cdot c_{i,HC} = 0 \quad (3.7)$$

Abgeleitet aus den Gleichungen der Stoffmengenänderung gemäß Abbildung 3.3 und 3.4 lässt sich die Massenerhaltung wie folgt definieren:

$$\sum_{i=1} \frac{dn_i}{dt} \cdot M_i = 0 \quad (3.8)$$

Um die Änderung der Masse des Gesamtsystems zu bestimmen, wird für jeden Stoff die jeweilige Stoffmengenänderung  $\frac{dn_i}{dt}$  mit der entsprechenden molaren Masse  $M_i$  multipliziert und die Summe gebildet. Beträgt die Summe null, wird die Massenerhaltung im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell als erfüllt angesehen.

### 3.1.3. Ladungserhaltung

Der Ladungstransport durch die Crossover-bedingten Stoffmengenflüsse wird im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell ladungsneutral modelliert. Der resultierende Ladungstransport durch die Summe der Stoffmengenflüsse  $N_i$  wird im Folgenden durch  $i_{Ges}$  ausgedrückt. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, findet ein Transport negativer Ladungen statt, der durch  $i_{ext}$  ausgedrückt wird.

Die Berechnung eines ladungsneutralen, ionischen Stroms  $i_{Ges}$  erfolgt über die Elektrolytpotentialdifferenz  $\Delta\phi_l$ . Die Elektrolytpotentialdifferenz stellt eine Abstraktion des Gradienten des Elektrolytpotentials  $\nabla\phi_l$  für die 0-D Modellierung der Nernst-Planck Gleichung dar. Ziel ist, dass der gesamte ionische Strom  $i_{Ges}$  die gleichen positiven Ladungen in gleicher Richtung

wie  $i_{ext}$  negative Ladungen transportiert. Die Berechnung von  $i_{Ges}$  kann wie folgt beschrieben werden:

$$i_{Ges} = F \cdot \sum_{i=1} z_i \cdot N_{i,Ges} \quad (3.9)$$

$N_{i,Ges}$  stellt den gesamten Stoffmengenfluss, als Folge von Diffusion und Migration, durch Crossover dar. Der gesamte ionische Strom setzt sich, wie in Gleichung 3.10 beschrieben, aus einem Diffusionsanteil  $i_{Diff}$  und einem Migrationsanteil  $i_{Migr}$  zusammen.

$$i_{Ges} = i_{Diff} + i_{Migr} = i_{ext} \quad (3.10)$$

Betrachtet man die Anteile des ionische Stroms, so ergibt sich für den Diffusionsanteil:

$$i_{Diff} = F \cdot \sum_{i=1} z_i \cdot D_i \cdot \Delta c_i \quad (3.11)$$

Die Koeffizienten  $D_i$ ,  $z_i$  und  $\Delta c_i$  sind bekannt und nicht zum Erreichen eines ladungsneutralen Stroms  $i_{Ges}$  veränderbar.  $\Delta c_i$  stellt die 0-D Abstraktion vom Konzentrationsgradienten  $\nabla c_i$  aus der Nernst-Planck Gleichung dar. Für den ionischen Strom durch Migration  $i_{Migr}$  ergibt sich:

$$i_{Migr} = F \cdot \sum_{i=1} z_i^2 \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot D_i \cdot \frac{c_{i,PHZ} + c_{i,NHZ}}{2} \cdot \Delta \phi_l \quad (3.12)$$

In Gleichung 3.12 sind, bis auf  $\Delta \phi_l$ , alle Koeffizienten determiniert. Da der Bilanzraum Membran im erarbeiteten Zellmodell nicht existiert, wird an Stelle der Konzentration eines Stoffes in der Membran, wie in Gleichung 2.17 formuliert, der Mittelwert der Konzentration eines Stoffes über den Halbzellen gebildet. Setzt man Gleichung 3.12 in 3.10 ein und löst die Gleichung nach  $\Delta \phi_l$ , so ergibt sich:

$$\Delta \phi_l = \frac{i_{ext} - i_{Diff}}{\frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{d} \cdot \sum_{i=1} z_i^2 \cdot \frac{c_{i,PHZ} + c_{i,NHZ}}{2} \cdot D_i} \quad (3.13)$$

Mit dem in Gleichung 3.13 bestimmten Koeffizienten  $\Delta \phi_l$  ergibt sich ein ladungsneutraler Stoffmengenfluss durch Crossover. Der negative Ladungstransport von Elektronen in Folge der Hauptreaktion wird somit durch den positiven Ladungstransport der Stoffmengenflüsse

ausgeglichen. Das Vorgehen zur Implementierung der Ladungserhaltung erfolgte in Absprache mit Prof. Dr. Thorsten Struckmann.

Damit für die Bilanzräume der Halbzellen Elektroneutralität gilt, wird die Konzentration von  $SO_4^{2-}$ , wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben bestimmt [10].

## 3.2. Programmaufbau und Datenstruktur

In diesem Abschnitt werden basierend auf den Überlegungen zur 0-D-Modellierung in Abschnitt 3.1 der Programmaufbau und die Datenstruktur erläutert. Die Erarbeitung des VRFB Crossover-Modells erfolgt in MATLAB®. Der Aufbau ist modular gewählt und, vereinfacht auf die wesentlichen Module, in Abbildung 3.5 dargestellt.

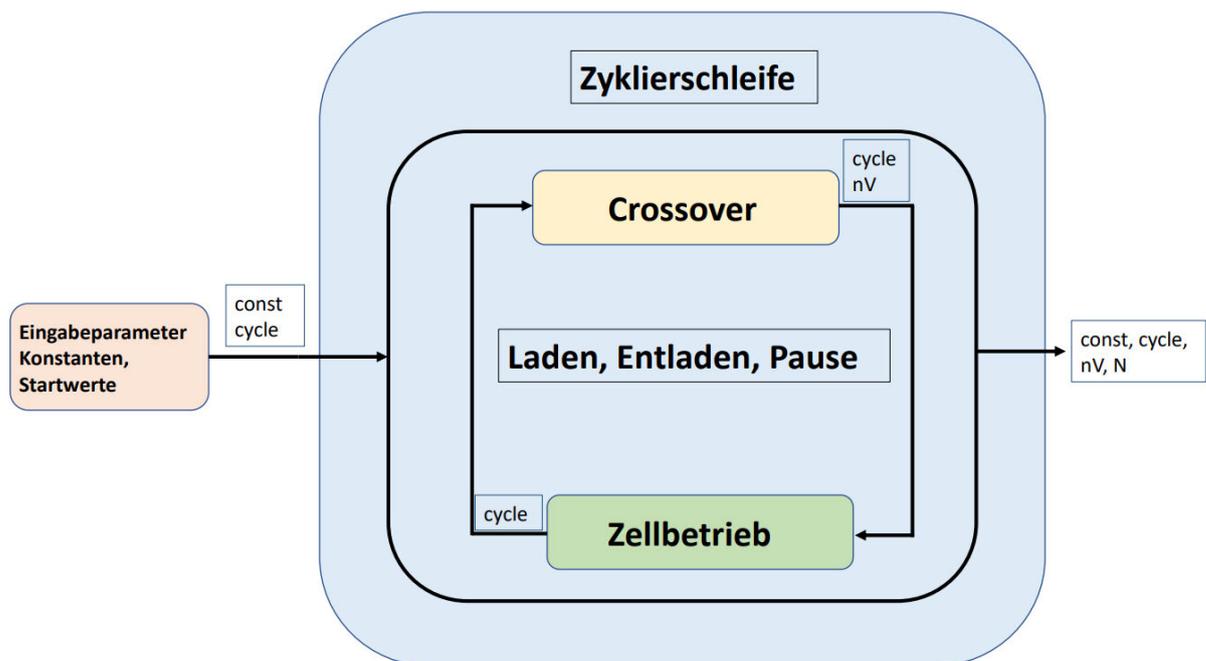


Abbildung 3.5.: Programmaufbau der Hauptmodule des VRFB Crossover-Modells

Im Block Eingabeparameter, Konstanten und Startwerte sind mehrere Module zusammengefasst dargestellt. Die Eingabeparameter des VRFB Crossover-Modells sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Mittels der Eingabeparameter und Konstanten werden Startwerte der Modellgrößen für den Simulationsbeginn berechnet. Dazu zählen unter anderem die Anfangswerte aller Konzentratio-

Bezeichnung	Formelzeichen	Einheit
Betrag der Stromdichte	$ i $	$\frac{mA}{cm^2}$
Membranfläche	$A_m$	$cm^2$
Untere Spannungsgrenze	$U_{low}$	V
Obere Spannungsgrenze	$U_{high}$	V
Zeitschrittweite	$\Delta t$	s
Pausenzeit	$\Delta T$	s
Anzahl Zyklen	$n$	-
Volumen PHZ	$V_{PHZ}$	ml
Volumen NHZ	$V_{NHZ}$	ml
Totale Vanadiumkonzentration	$c_V$	$\frac{mol}{l}$
Schwefelsäurekonzentration	$c_{H_2SO_4}$	$\frac{mol}{l}$
Anfangsladezustand	$SoC_0$	-
ASR	$ASR$	$\frac{\Omega m}{cm^2}$
Limierende Stromdichte	$i_{lim}$	$\frac{mA}{cm^2}$
Austauschstromdichte	$i_0$	$\frac{mA}{cm^2}$

Tabelle 3.1.: Bezeichnungen, Formelzeichen und Einheiten der Eingabeparameter des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells in MATLAB®

nen, Stoffmengen sowie Potentiale und Spannungen. Die ermittelten Startwerte, Konstanten und Eingabeparameter werden in einem sogenannten *structure array* (struct) abgespeichert. Ein *structure array* wird in MATLAB® über die Funktion `structname = struct[fields]` erzeugt und bezeichnet einen Datentyp, in dem in Beziehung zueinander stehende Daten gebündelt in Feldern des struct abgespeichert werden können.

Eine vollständige Dokumentation der in dem struct *const* abgespeicherten Startwerte sowie Konstanten und Parameter ist im Anhang in A.2 und A.3 dargestellt. Neben dem struct *const* wird eine weiteres struct mit der Bezeichnung *cycle* erzeugt. Dieses enthält alle Startwerte und initialisierten Größen des Zellbetriebs. Beide structs werden, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, an die Zyklierschleife übergeben. Der Aufbau von *cycle* lässt sich als Matrix beschreiben, die in jedem Feld einen Vektor des Formats *double* enthält. In dem Vektor sind für jeden Zeitschritt die durch das VRFB Crossover-Modell bestimmten Größen des Zellbetriebs für den jeweiligen Zeitpunkt abgespeichert. Die Zyklierschleife umfasst im wesentlichen die Blöcke Laden,

Entladen und die Pausenzeiten. Die Blöcke beinhalten jeweils die Hauptmodule des VRFB Crossover-Modells. Die Hauptmodule sind die Crossover-Modellierung und der Zellbetrieb. Im Hauptmodul Crossover werden die Stoffmengenflüsse durch Diffusion und Migration für die Koeffizienten aus *const* und *cycle* bestimmt und im struct *nV* für jeden Zeitschritt abgespeichert. Im Hauptmodul Zellbetrieb ändern sich die Zellgrößen in *cycle* bedingt durch die in Abbildung 3.2 dargestellten Reaktionen. Alle in *cycle* enthaltenen Größen sind A.4 im Anhang dargestellt.

Die Lade- und Entladeprozesse innerhalb der Zyklierschleife finden so lange statt, bis die Zellspannung  $U$  die Simulationsgrenzen in Form von  $U_{low}$  für das Entladen und  $U_{high}$  für den Ladebetrieb erreicht sind. Die Zyklierschleife wiederholt sich in Abhängigkeit von der vorgegebenen Anzahl an Zyklen. Ist die Zyklenzahl erreicht, wird die Zyklierschleife beendet und die structs *const*, *cycle*, *nV* und *N* ausgegeben. *N* enthält die Stoffmengenflüsse durch Crossover, die für die Startwerte zum Zeitpunkt  $t = 0$  ermittelt wurden. Des Weiteren werden Kontrollvariablen als Plots ausgegeben, um die Ergebnisse des VRFB Crossover-Modells im Anschluss an eine Simulation zu verifizieren. Die Kontrollvariablen werden in Abschnitt 3.3.2 eingeführt und erläutert.

Die Funktionsweise der Hauptmodule des Zellbetriebs und der Startwerte werden in Abschnitt 3.3 erläutert. In Abschnitt 3.4 folgt die Erläuterung zur Implementierung der Crossover-Modellierung.

## 3.3. Funktion der Hauptmodule des VRFB Crossover-Modells

In diesem Abschnitt wird die Implementierung der Hauptmodule des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells erläutert. Gemäß Abbildung 3.5 werden die Blöcke Zellbetrieb und Eingabeparameter, Konstanten und Startwerte sowie Crossover als Hauptmodule bezeichnet. Anhand von Ablaufskizzen soll deutlich werden, welche Eingangs- und Ausgangsgrößen vorhanden sind. Außerdem wird ein Bezug zu den Grundlagen aus Kapitel 2 hergestellt und ggf. vorhandene Abweichungen in den verwendeten Gleichungen erläutert. Die Erläuterung der Crossover-Modellierung erfolgt anschließend in Abschnitt 3.4.

### 3.3.1. Eingangsgrößen

Die Eingangsgrößen des VRFB Crossover-Modells umfassen die Eingabeparameter, die Konstanten und die Startwerte. Der entsprechende Block aus Abbildung 3.5 lässt sich aufgliedern und ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

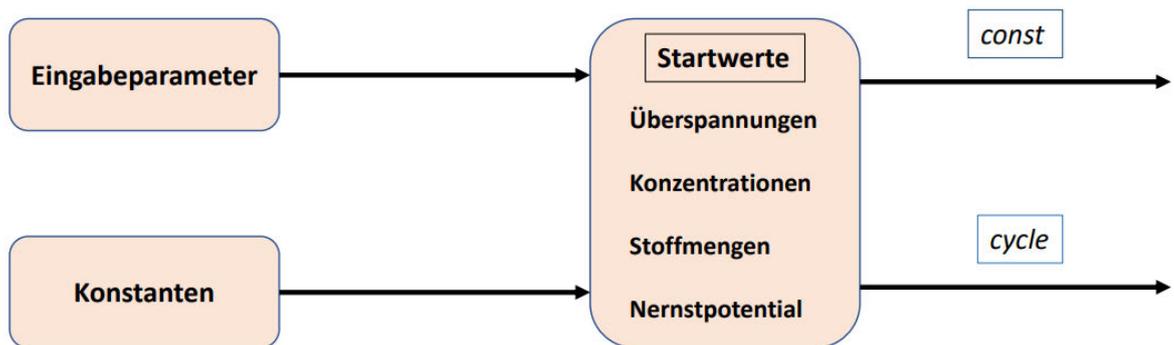


Abbildung 3.6.: Eingangsgrößen des Modells aufgeteilt in Module und Untermodule in Anlehnung an die Modellierung in MATLAB®

Im Modul Eingabeparameter werden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Parameter eingestellt. Das Modul Konstanten besteht im VRFB Crossover-Modell aus mehreren Untermodulen. Es werden die Konstanten gemäß Tabelle 3.2 definiert.

Die Koeffizienten aus Tabelle 3.1 und 3.2 werden in *const* abgespeichert und sind Input der Untermodule des Modulblocks Startwerte aus Abbildung 3.6. Im Modulblock Startwerte werden die Überspannungen, die Konzentrationen und Stoffmengen der im Elektrolyt enthaltenen Stoffe sowie das Nernstpotential in Abhängigkeit von den Eingabeparametern und Konstanten bestimmt.

Bezeichnung	Formelzeichen	Einheit
Elektronentransport	$z$	-
Faradaysche Konstante	$F$	$\frac{As}{mol}$
Temperatur	$T$	$K$
Allgemeine Gaskonstante	$R$	$\frac{J}{K \cdot mol}$
Dissoziationskonstante	$\beta$	-
Membrandicke	$d_m$	$m$
Standardzellpotential PHZ	$E_{pos}^{00}$	$V$
Standardzellpotential NHZ	$E_{neg}^{00}$	$V$
Molare Masse	$M_i$	$\frac{g}{mol}$
Membrandiffusionskoeffizienten	$D_i$	$\frac{m^2}{s}$

Tabelle 3.2.: Bezeichnungen, Formelzeichen und Einheiten der Konstanten des VRFB Crossover-Modells in MATLAB®

Nachfolgend wird die Funktion der in Abbildung 3.6 dargestellten Untermodule des Blocks Startwerte erläutert. In den Abbildungen 3.7 bis 3.9 sind die Eingangsmodule mit Eingangsgrößen, das entsprechende Untermodul sowie die Ausgangsgrößen dargestellt.

Abbildung 3.7 zeigt, welche Eingangsgrößen und Ausgangsgrößen das Modul Überspannungen besitzt. Außerdem sind die Module, in denen die Eingangsgrößen bestimmt und übergeben werden, dargestellt.

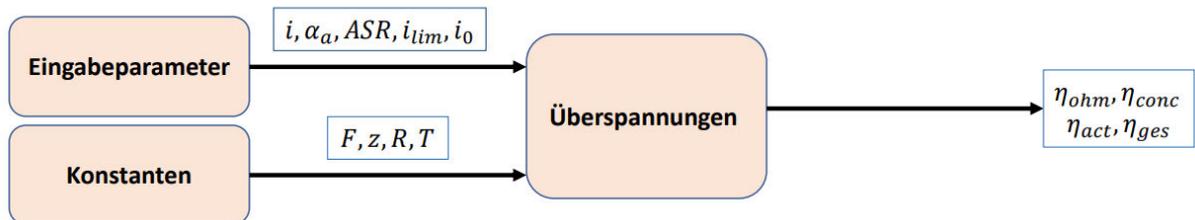


Abbildung 3.7.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Moduls zur Berechnung der Überspannungen im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell

Ausgangsgrößen sind die Anteile, der in den Grundlagen in Abschnitt 2.5 eingeführten Überspannung. Die Überspannung teilt sich auf in die Anteile Aktivierungsüberspannung  $\eta_{act}$ , Konzentrationsüberspannung  $\eta_{conc}$  und einen ohmschen Anteil  $\eta_{ohm}$ . Die Berechnung im VRFB

Crossover-Modell erfolgt mittels der in [12] erarbeiteten Module und Gleichungen. Zur Bestimmung der Aktivierungsüberspannung  $\eta_{act}$  wird, wie in [12], das Bisektionsverfahren verwendet. Die Butler-Volmer-Gleichung aus 2.16 wird zur Bestimmung von  $\eta$  mittels Bisektion gelöst. Die Konzentrationsüberspannung  $\eta_{conc}$  wird mittels Gleichung 3.14 bestimmt.

$$\eta_{conc} = \pm \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \log\left(\frac{1 - |i|}{i_{lim}}\right) \quad (3.14)$$

Die Koeffizienten  $R$ ,  $F$ ,  $T$  und  $z$  sind in Tabelle 3.2 erläutert.  $i$  beschreibt die Stromdichte und  $i_{lim}$  die limitierende Stromdichte. Für den Ladebetrieb ist das Vorzeichen positiv. Im Entladebetrieb ist das Vorzeichen entsprechend negativ.

Die ohmsche Überspannung  $\eta_{ohm}$  wird nach Gleichung 3.15 ermittelt.

$$\eta_{ohm} = ASR \cdot i \quad (3.15)$$

Der Koeffizient  $ASR$  entspricht dem Widerstand der VRFB bezogen auf die Fläche der Membran.

In Abbildung 3.8 sind die Eingangsmodule mit den Eingangsgrößen des Untermoduls Stoffmengen & Konzentrationen schematisch dargestellt. Außerdem werden die Ausgangsgrößen abgebildet.

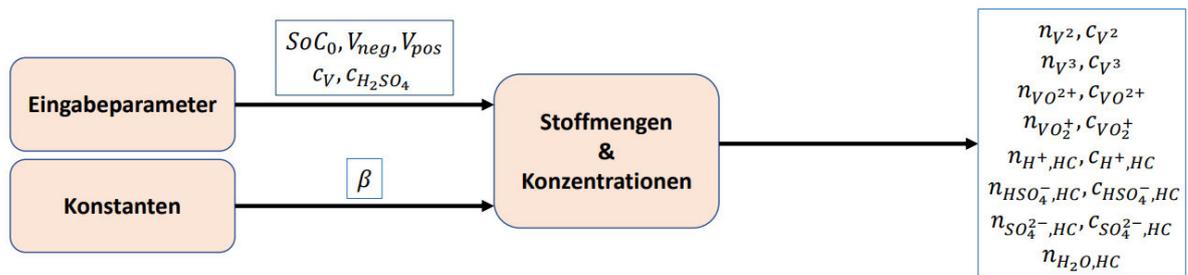


Abbildung 3.8.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Moduls zur Berechnung der Stoffmengen und Konzentrationen im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell

Die Berechnung der Konzentrationen der Vanadiumspezies erfolgt wie in Abschnitt 2.4 erläutert mit den Gleichungen 2.14 und 2.15. Die Stoffmengen werden bestimmt, indem der Zusammenhang von Stoffmenge  $n_{V_i}$ , Volumen der Halbzelle  $V_{HC}$  und Konzentration  $c_{V_i}$  aus Gleichung 2.13 genutzt wird. Die Konzentration der  $H^+$ -Ionen in den Halbzellen ergibt sich

in Abhängigkeit von der in Abschnitt 2.8 beschriebenen Formierungsmethode. Für die Simulation des VRFB Crossover-Modells mit den Parametern aus [10] und [11] berechnet sich die  $H^+$ -Konzentration in den Halbzellen für  $SoC = 0$  wie folgt:

PHZ:

$$c_{H^+,00,PHZ} = c_{H_2SO_4} \cdot (1 + \beta) \quad (3.16)$$

NHZ:

$$c_{H^+,00,NHZ} = (c_{H_2SO_4} - \frac{c_V}{2}) \cdot (1 + \beta) \quad (3.17)$$

Gleichung 3.16 und 3.17 ergeben sich aus der in [14] beschriebenen Methode zur Aufladung des Vanadylsulfats. Zur Verifizierung des Zellbetriebs in Abschnitt 4.1.1 erfolgt ein Vergleich des VRFB Crossover-Modells mit dem Modell der Forschungsgruppe aus [12]. Die Formierungsmethode für die Parameter der Forschungsgruppe Batterietechnik ist nicht identisch mit der aus [10] und [11]. Die  $H^+$ -Konzentration für  $SoC = 0$  für die Simulation mit den Parametern der Forschungsgruppe berechnet sich in Abhängigkeit von der Formierungsmethode nach [12] wie folgt:

PHZ:

$$c_{H^+,00,PHZ} = (c_{H_2SO_4} + \frac{c_V}{4}) \cdot \frac{5}{4} \quad (3.18)$$

NHZ:

$$c_{H^+,00,NHZ} = (c_{H_2SO_4} - \frac{c_V}{4}) \cdot \frac{5}{4} \quad (3.19)$$

In Abhängigkeit vom Startwert des  $SoC$  wird die Anfangskonzentration der  $H^+$ -Ionen unter Berücksichtigung der Dissoziation für  $\beta = 0.25$  wie folgt berechnet [12]:

$$c_{H^+,0} = c_{H^+,00} + \frac{5}{8} \cdot c_V \cdot SoC \quad (3.20)$$

Die Konzentration der  $HSO_4^-$ -Ionen ist ebenfalls von der Dissoziationskonstante  $\beta$  abhängig. Die Herleitung für das Verhältnis der  $H^+$ -Ionen zu den  $HSO_4^-$ -Ionen ist in Abschnitt 2.7 erläutert. Die Berechnung der  $SO_4^{2-}$ -Ionenkonzentration erfolgt nach Gleichung 3.7. Um alle Reaktionen aus Abbildung 3.2 vollständig abbilden zu können, wird die Wassermenge in den Halbzellen mit einem betragsmäßig ausreichend großen Wert belegt. In der Crossover-Modellierung bleibt Wasser, ausgenommen als Reaktionspartner in den Crossover-bedingten Nebenreaktionen, unberücksichtigt. Eine Erläuterung der Gleichungen des Wassertransports durch die Membran erfolgt in [20] und kann in weiterführenden Arbeiten zur Erweiterung des VRFB Crossover-Modells genutzt werden.

In Abbildung 3.9 sind die Eingangsmodul mit den relevanten Eingangsgrößen, das Untermodul Potentiale & Spannungen sowie die Ausgangsgrößen schematisch dargestellt.

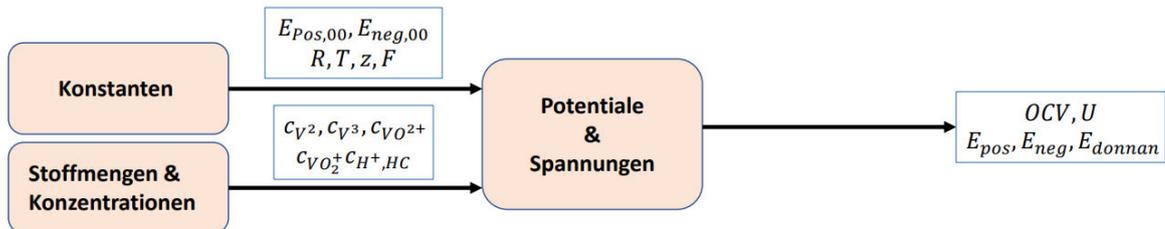


Abbildung 3.9.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Moduls zur Berechnung der Potentiale und Spannungen im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell

Die Berechnung der Potentiale und Leerlaufspannung ist in 2.3 mit den dort aufgeführten Gleichungen erläutert. Eine Anpassung der  $OCV$  zur Offsetkorrektur ist im Modell vorgesehen und kann eingestellt werden. Die Zellspannung  $U$  setzt sich aus der  $OCV$  und den Überspannungsanteilen, wie in [13] beschrieben, zusammen:

$$U = OCV \pm (|\eta_{act}| + |\eta_{conc}| + |\eta_{ohm}|) \quad (3.21)$$

Die Überspannungsanteile ergeben summiert mit der  $OCV$  die Zellspannung  $U$  für den Ladebetrieb.

Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, sind die Ausgangsgrößen des Blocks Startwerte die structs *const* und *cycle*. In *const* sind alle Ausgangsgrößen der vorgestellten Untermodule sowie alle Konstanten und Eingabeparameter abgespeichert. Die Größen des Blocks Startwerte sind außerdem in *cycle* enthalten und dienen dem Hauptmodul Zellbetrieb als Anfangswerte.

### 3.3.2. Zellbetrieb

In diesem Abschnitt wird in Abbildung 3.10 ein Überblick über die Untermodule des Hauptmoduls Zellbetrieb gegeben.

Anschließend wird die Funktion der enthaltenen Untermodule, analog zu Abschnitt 3.3.1, erläutert. Da im Zellbetrieb für jeden Zeitschritt ein neuer Wert für die jeweilige Variable in *cycle*

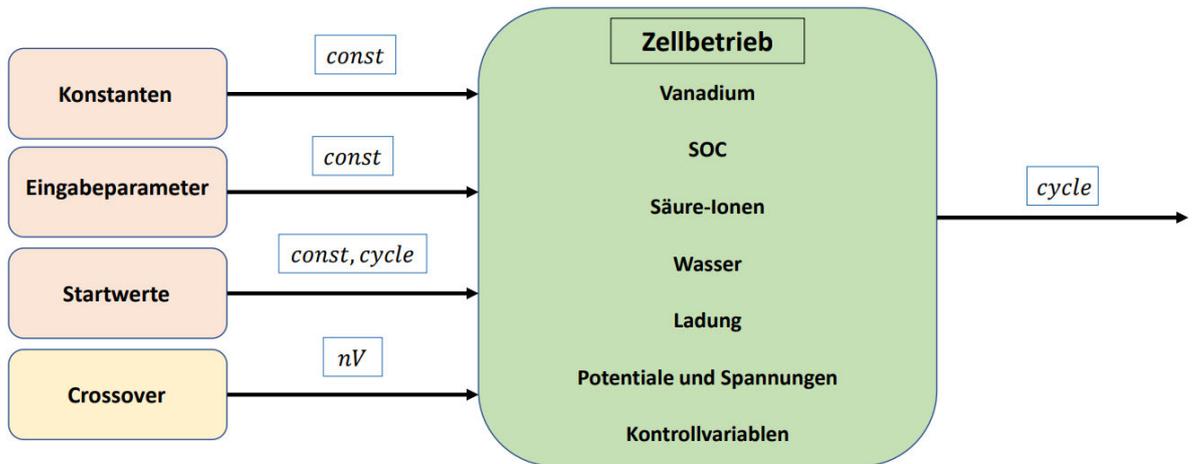


Abbildung 3.10.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Hauptmoduls Zellbetrieb mit Darstellung der enthaltenen Untermodule

bestimmt wird, sind neben den dargestellten Eingangsmodulen auch stets die Ausgangsgrößen eines Untermoduls als Eingangsgrößen des nachfolgenden Zeitschritts zu verstehen. Neben den Eingangsgrößen aus Abschnitt 3.3.1 stellen auch die Stoffmengenflüsse des Crossover Eingangsgrößen des Zellbetriebs dar. Eine Erläuterung der Funktionalität des Moduls Crossover erfolgt in Abschnitt 3.4.

Abbildung 3.11 zeigt, welche Eingangsmodule und Eingangsgrößen sowie Ausgangsgrößen das Untermodul Vanadium des Zellbetriebs besitzt.

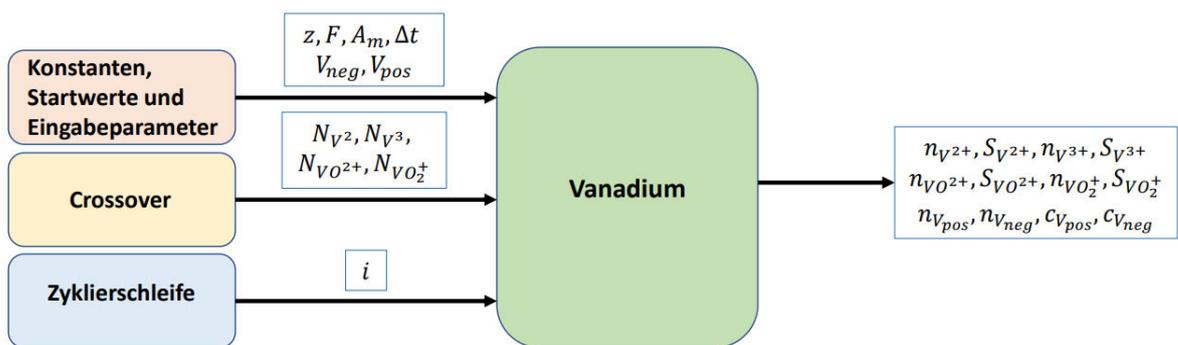


Abbildung 3.11.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Vanadium aus dem Zellbetrieb

Die Stromdichte  $i$  ist relevant, da sich die Quellterme  $S_{V_i}$  in Abhängigkeit von  $i$  ändern. Wie

sich die Stoffmengenänderungen der Vanadiumspezies und die Ausgangsgrößen ergeben, ist in den Abbildungen 3.3 und 3.4 in Abschnitt 3.1.2 dargestellt.

In Abbildung 3.12 ist die schematische Einbindung des Untermoduls SOC in den Zellbetrieb ersichtlich.

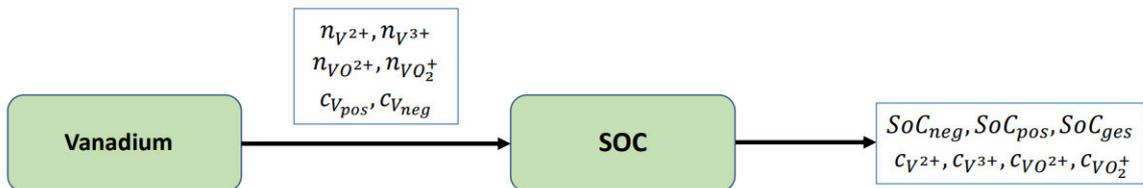


Abbildung 3.12.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls SoC aus dem Zellbetrieb

Die Berechnung der Größen erfolgt mittels der in Abschnitt 2.4 eingeführten Gleichungen. Da sich die Vanadiumkonzentration in den Halbzellen bedingt durch den Crossover ändert, wird der  $SoC$  sowohl jeweils für die Halbzellen, als auch für die gesamte Zelle bestimmt.

In Abbildung 3.13 ist die Einbindung des Untermoduls Säure-Ionen dargestellt.

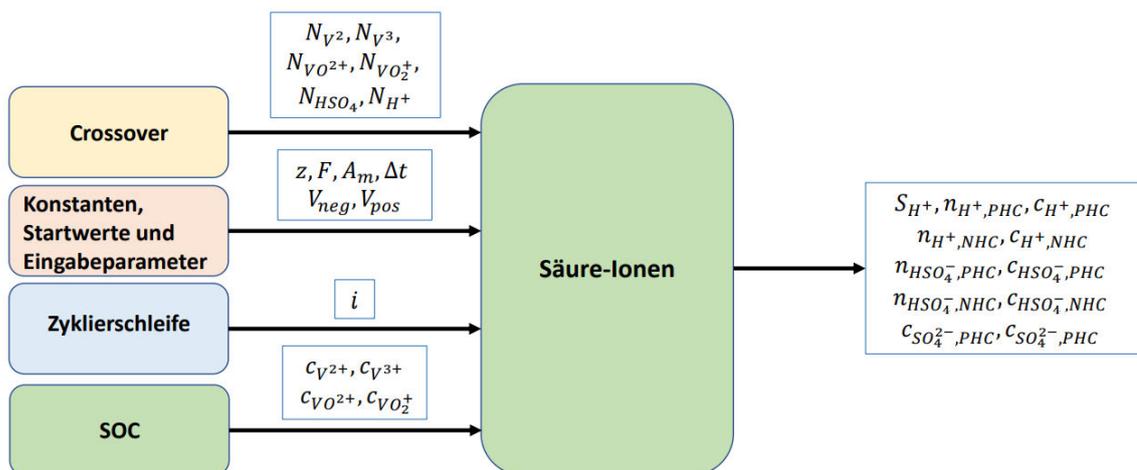


Abbildung 3.13.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Säure-Ionen aus dem Zellbetrieb

Die Eingangsgrößen sind auf den Pfeilen in einem Kasten aufgeführt und entstammen den abgebildeten Modulen. Die Erläuterung der Stoffmengenflüsse durch Crossover erfolgt in Abschnitt 3.4. Die Änderung der Stoffmengen und Konzentrationen im Untermodul Säure-Ionen ergibt sich aus dem Quellterm  $S_{H^+}$ , der in Abhängigkeit von der Stromdichte  $i$  die Hauptreaktion aus Gleichung 2.2 abbildet. Tritt Crossover auf, bewirken die crossoverbedingten Nebenreaktionen wie auch die Stoffmengenflüsse  $N_{HSO_4^-}$  und  $N_{H^+}$  durch Crossover eine zusätzliche Stoffmengenänderung. Die Stoffmengenänderungsterme sind in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellt. Die Verhältnisse von  $H^+$ - und  $HSO_4^-$ -Ionen, resultierend aus der Dissoziation der Säure, sind in den Grundlagen in Abschnitt 2.7 erläutert. Die Konzentration  $c_{SO_4^{2-}}$  ergibt sich aus der in Abschnitt 3.1.2 eingeführten Gleichung 3.7. In Abbildung 3.14 sind die Eingangsmodule mit den relevanten Eingangsgrößen sowie die Ausgangsgrößen des Untermoduls Wasser dargestellt.

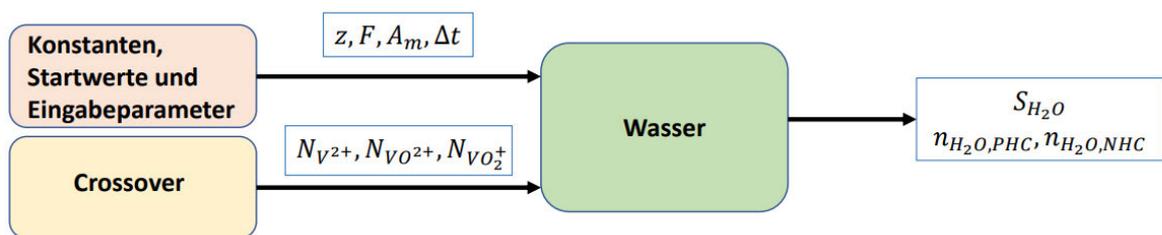


Abbildung 3.14.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Wasser aus dem Zellbetrieb

Eine Änderung der Stoffmenge wird durch die Hauptreaktion aus Gleichung 2.2 in Form des Quellterms  $S_{H_2O}$  modelliert. Außerdem ist Wasser Reaktionspartner in den crossoverbedingten Nebenreaktionen aus Abschnitt 2.6. Wie bereits bei der Bestimmung der Eingangsparameter erläutert, ist der Transport von Wasser durch die Membran im VRFB Crossover-Modell nicht modelliert. In Abbildung 3.15 sind schematisch die Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Ladung dargestellt.

In diesem Untermodul erfolgt die Berechnung der Ladungsänderung der modellierten VRFB über Gleichung 3.22.

$$\Delta Q = i \cdot A_m \cdot \Delta t \quad (3.22)$$

Dabei stellt  $i$  die Stromdichte,  $A_m$  die Membranfläche und  $\Delta t_{ch/dch}$  die Betriebszeit der VRFB

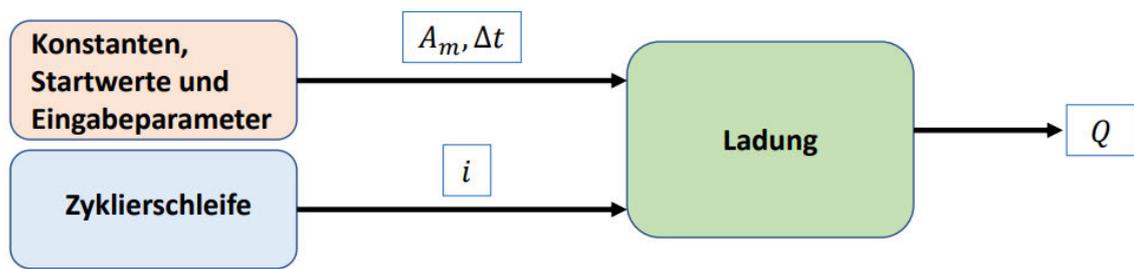


Abbildung 3.15.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Ladung aus dem Zellbetrieb

dar. Nachfolgend ist in Abbildung 3.16 das Untermodul Zellspannung dargestellt. Die Eingangsgrößen und Eingangsmodule, wie auch die Ausgangsgrößen, sind abgebildet. Die Berechnung der Halbzellenpotentiale  $E_{pos}$ ,  $E_{neg}$ , des Donnanpotentials  $E_{donnan}$  sowie der resultierenden Leerlaufspannung  $OCV$  erfolgt mit den Gleichungen aus Abschnitt 2.3. Die resultierende Zellspannung setzt sich aus der  $OCV$  und den Überspannungen zusammen. Eine Simulation des Lade- oder Entladebetriebs endet, wenn die Zellspannung  $U$  einen Grenzwert erreicht. Dieser Grenzwert ist für den Entladebetrieb als  $U_{low}$  und für den Ladebetrieb als  $U_{high}$  bezeichnet und jeweils über die Eingabeparameter definiert worden.

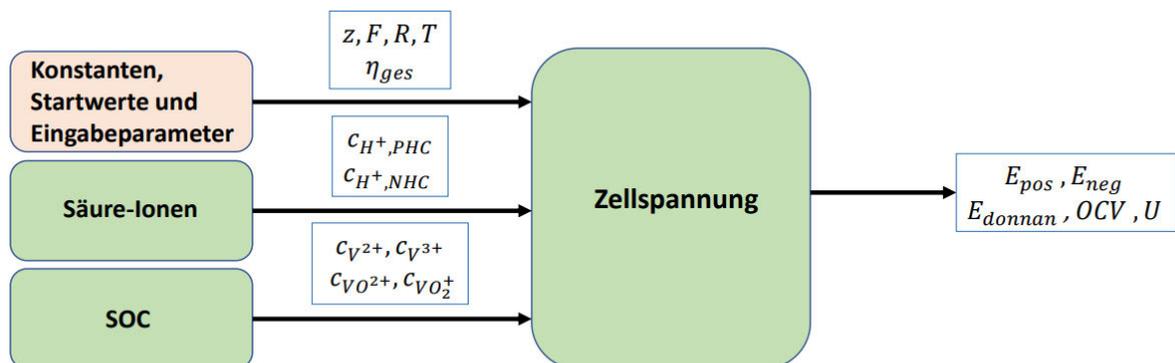


Abbildung 3.16.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Zellspannung aus dem Zellbetrieb

Zur Überprüfung der implementierten Module und Funktionen sind sogenannte Kontrollvariablen implementiert worden. Nach Abschluss einer Simulation werden diese als Plots ausgegeben. Durch eine optische Kontrolle der Plots können Rückschlüsse gezogen werden, ob das

Modul den Vorgaben entsprechend rechnet und keine Modellannahmen oder Erhaltungsgleichungen verletzt werden.

Die Kontrollvariablen umfassen die in Abbildung 3.17 dargestellten Kontrollbereiche. Die Eingangsgrößen sind die structs *const*, *cycle* und *nV*. Als Ausgangsgrößen werden Variablen bestimmt, die grafisch dargestellt die Plots in Abbildung 3.18 ergeben.

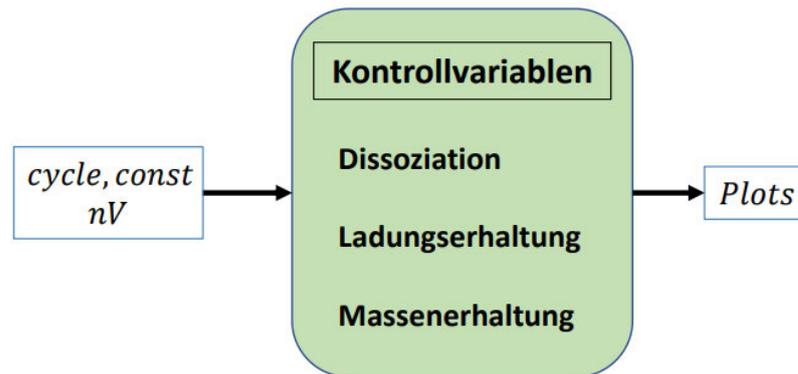


Abbildung 3.17.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Moduls Kontrollvariablen

Die Plots in Abbildung 3.18 stellen die Ergebnisse des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells für eine Simulation mit den Parametern aus Kapitel 4.1.2 dar. Die vier Plots zeigen die Kontrollvariablen zur Massenerhaltung, Stoffmengenerhaltung des Vanadiums, Verhältnis der Säure-Ionen sowie Ladungserhaltung.

Auf der y-Achse ist für die Massenerhaltung die Gesamtmasse des Systems dargestellt. Um den Ansprüchen der Massenerhaltung aus Abschnitt 3.1.2 zu genügen, sollte sich die Gesamtmasse während der gesamten Simulation konstant verhalten. Auf der x-Achse ist die Simulationszeit abgetragen. Die dargestellten 10 Stunden Simulationszeit entsprechen für die verwendeten Parameter einer Simulation von 5 Zyklen. Während der Zyklen finden alle in Abbildung 3.2 dargestellten Reaktionen sowie Crossover statt. Die auf der y-Achse abgetragenen 31.299g entsprechen der Gesamtmasse des Systems zu Beginn der Simulation für die Parameter aus Abschnitt 4.1.2. Bleibt dieser Wert erhalten, ist Gleichung 3.8 und folglich die Massenerhaltung erfüllt.

Die Stoffmengenerhaltung des Vanadiums dient gemäß Abbildung 3.18 oben rechts als erweiterte Kontrollvariable der Massenerhaltung. Auf der y-Achse ist die Summe der Stoffmengen aller Vanadiumspezies dargestellt. Diese beträgt, für die Konzentrationen und Volumina aus 4.1.2,  $0,052\text{mol}$ . Auf der x-Achse ist wie zuvor die Simulationszeit dargestellt. Für Vanadium

### 3. Effektive Modellierung einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie

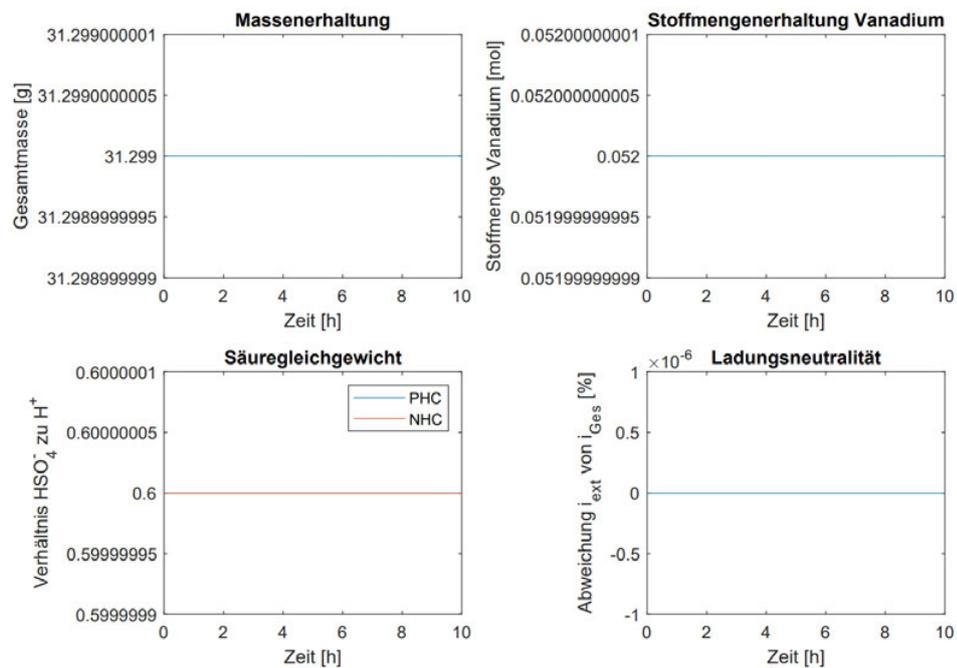


Abbildung 3.18.: Darstellung der Kontrollvariablen in Abhängigkeit von der Zeit für eine Simulation von 5 Zyklen mit den Parametern aus Tabelle 4.5

kann die Gesamtstoffmenge betrachtet werden, da sich diese bezogen auf die gesamte Zelle nicht ändert. Die Überprüfung des Vanadiums dient der Eingrenzung bei einer möglichen Fehlersuche in der Implementierung. Bleibt die Gesamtstoffmenge des Vanadiums nicht erhalten, liegt der Fehler in der Implementierung des Moduls Vanadium aus Abbildung 3.11. Ist die Stoffmengenerhaltung des Vanadiums erfüllt, so ist die Implementierung der Gleichungen in den Modulen Säure-Ionen und Wasser aus den Abbildungen 3.13 und 3.14 zu überprüfen.

Im linken unteren Bereich der Abbildung 3.18 ist das Verhältnis der Säure-Ionen in Abhängigkeit von der Simulationszeit dargestellt. Auf der y-Achse ist mit 0.6 abgetragen, welches Verhältnis die Konzentration der Säure-Ionen konstant betragen sollte. Aus den Grundlagen zum Dissoziationsgleichgewicht aus Abschnitt 2.7 ergibt sich das Verhältnis in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante  $\beta$  wie folgt:

$$c_{H^+} = c_{HSO_4^-} \cdot \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \Rightarrow \frac{c_{HSO_4^-}}{c_{H^+}} = \frac{1 - \beta}{1 + \beta} = 0.6 = const.$$

Für  $\beta = 0.25$ , wie in [11] angenommen, ergibt sich der Betrag des Verhältnisses von 0.6. Da im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell eine sofortige Einstellung des Gleichgewichts für die Säure-Ionen angenommen wird, sollte sich das Verhältnis zu jedem Zeitpunkt der Simulation konstant verhalten.

Abschließend ist die Kontrolle der Ladungserhaltung gemäß Abschnitt 3.1.3 im rechten unteren Bereich aus Abbildung 3.18 dargestellt. Auf der y-Achse ist die Differenz des externen Stroms  $i_{ext}$  und des gesamten ionischen Stroms  $i_{Ges}$  abgetragen. Ist die in Abschnitt 3.1.3 definierte Ladungsneutralität im Modul aus Abbildung 3.21 in Abschnitt 3.4 korrekt implementiert, sollte die Differenz der Ströme während der gesamten Simulationszeit bei null liegen.

Die Kontrollvariablen werden in den Ergebnissen zur Verifizierung des Crossover in Abschnitt 4.1.2 genutzt. In der Verifizierung wird überprüft, ob das Modell den Annahmen entsprechend rechnet und die Implementierung korrekt erfolgt ist. Außerdem kann das Modul Kontrollvariablen genutzt werden, um künftige Modellerweiterungen unmittelbar nach einer Simulation direkt verifizieren zu können.

## 3.4. Crossover-Modellierung

In der Literatur existieren verschiedene Ansätze zur Modellierung des Ionenaustauschs durch Crossover. Die Modelle unterscheiden sich in den modellierten Crossover-Transporteffekten, den betrachteten Dimensionen und den verwendeten Simulationsparametern. Das erste numerische Crossover-Modell wurde in [21] beschrieben. Die Modellierung des Crossovers erfolgt für das Modell aus [21] in 0-D und stellt ausschließlich den Transportanteil der Diffusion dar. In [10] und [11] werden die Transportprozesse in 2-D durch Diffusion, Migration und Konvektion abgebildet. Der Crossover ist in [10] und [11] für alle im Elektrolyt enthaltenen Ionen modelliert. Das erarbeitete VRFB Crossover-Modell dieser Arbeit wird basierend auf [10] und [11] in 0-D erarbeitet. Die Referenzen [10] und [11] werden als hinreichend genau und umfassend angenommen. Zum einen erfolgt im Rahmen der Arbeit eine Abstraktion eines mehrdimensionalen Modells zu einer 0-D Modellierung. Des Weiteren sind in vergleichbaren 3-D Modellen aus [22] und [23] die Erhaltungsgleichungen und Transportgleichungen identisch zu [10] und [11] gewählt. Die verwendeten Membrandiffusionskoeffizienten sind in den 3-D Modellen ebenfalls identisch zu denen aus [10] und [11] gewählt worden. Ein 0-D-Crossover-Modell wurde bereits in [19] erarbeitet. Dieses Modell stellt den Crossover der Vanadium-Ionen durch Diffusion, Migration und Konvektion dar. Die Modellierung der Migration und Konvektion erfolgt über die Integration der Nernst-Planck Gleichung, wie in [24] eingeführt. Abgeleitet aus der Integration der Nernst-Planck Gleichung in [24] wird zur Implementierung der Migration und Konvektion in [19] ein kombinierter Ersatzterm eingeführt. In Abgrenzung zum Modell aus [19] soll das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte VRFB Crossover-Modell schrittweise aufgebaut werden. Dazu soll die Migration unabhängig von der Konvektion implementiert und über die Nernst-Planck Gleichung ausgedrückt werden.

Die Modellierung des Crossovers im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell basiert insbesondere auf den grundlegenden Annahmen in Abschnitt 3.1 sowie der in Abbildung 3.2 dargestellten Systematik. Es wird ausgehend vom modularen Aufbau eine Gesamtübersicht in Abbildung 3.19 dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Untermodule mit Eingangsmodulen, Eingangsgrößen und Ausgangsgrößen dargestellt. Es werden die Funktionalität und die verwendeten Gleichungen gemäß Abschnitt 2.6 erläutert.

In Abbildung 3.19 sind die Untermodule der Crossover-Modellierung schematisch dargestellt.

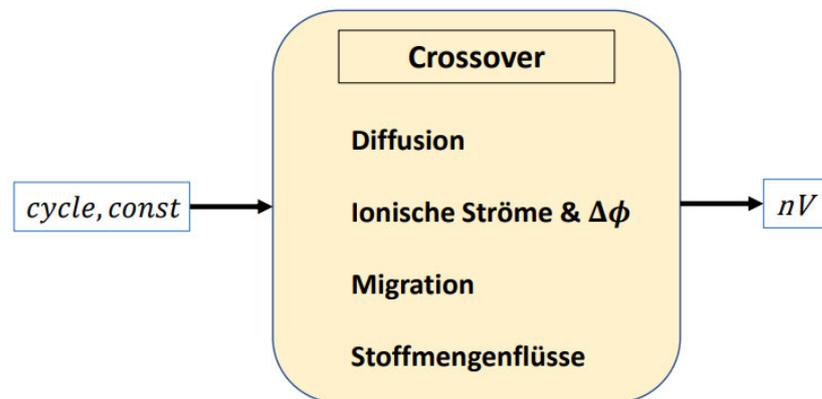


Abbildung 3.19.: Schematische Darstellung des Hauptmoduls Crossover, der enthaltenen Untermodule sowie der Eingangs- und Ausgangsdaten

Die Eingangsgrößen stammen aus den structs *const* und *cycle*. Die Ausgangsgrößen werden im struct *nV* abgespeichert. Wie in Abbildung 3.5 dargestellt, ist das Modul Crossover Teil der Zyklerschleife. Die Ausgangsgrößen des Crossovers sind Eingangsgrößen des Zellbetriebs und umgekehrt. Eine vollständige Dokumentation der in den structs enthaltenen Variablen und Bezeichnung ist im Anhang in Abschnitt A.2 dargestellt.

Nachfolgend werden die Untermodule des Hauptmoduls Crossover analog zum Vorgehen für den Zellbetrieb in Abschnitt 3.3 erläutert. Abbildung 3.20 stellt die Eingangs- und Ausgangsgrößen für das Untermodul Diffusion dar.

Die Eingangsgrößen werden in der nachfolgend dargestellten Gleichung 3.23 verwendet. In Abwandlung zur Darstellung in Gleichung 2.17 aus Abschnitt 2.6 wird der Gradient der Konzentration  $\nabla c_i$  als Differenz der Konzentrationsdifferenz in Form von  $\Delta c_i$  über der Membrandicke  $d_m$  modelliert.

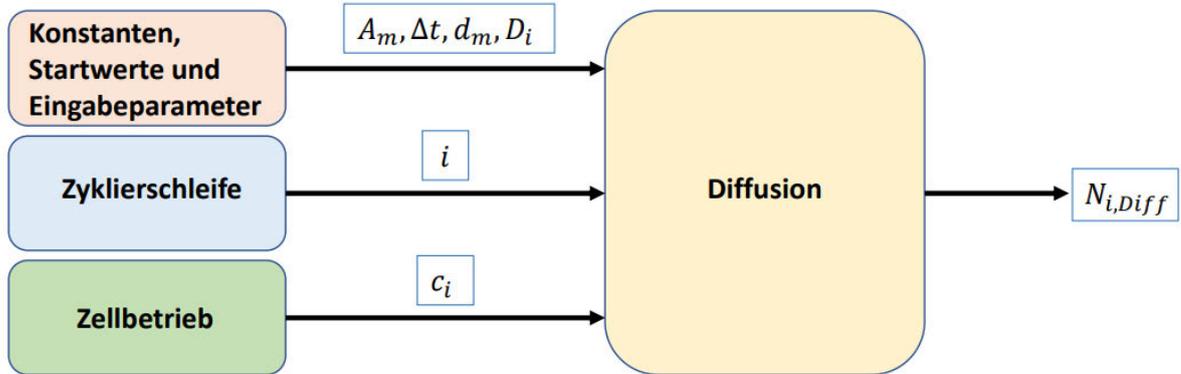


Abbildung 3.20.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Diffusion aus dem Hauptmodul Crossover

$$N_{i,Diff} = D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{d_m} = D_i \cdot \frac{c_{i,NHZ} - c_{i,PHZ}}{d_m} \quad (3.23)$$

Die Stromdichte  $i$  legt fest, ob die Diffusion aktiviert wird. Im Zellbetrieb, also für das Laden und Entladen, ist  $i \neq 0$  und die Diffusion wirkt entsprechend Gleichung 3.23. Ist  $i = 0$ , also für die Pausenzeiten der Länge  $\Delta T$ , gilt für die Stoffmengenflüsse durch Diffusion  $N_{i,Diff} = 0$ . Die Implementierung wurde so gewählt, um die Ladungserhaltung, die über die Migrationsflüsse eingestellt wird, gewährleisten zu können. Da die Migration während des Zellbetriebs wirkt, wäre für die Pausenzeit eine Ladungserhaltung für die Stoffmengenflüsse nicht realisierbar.

Die Ladungserhaltung über die Stoffmengenflüsse der Migration erfolgt im Untermodul Ionische Ströme &  $\Delta\phi$ . Die schematische Darstellung des Untermoduls ist in Abbildung 3.21 gegeben.

Neben den Eingangsgrößen aus *const* und *cycle* stellen die Ausgangsgrößen des Untermoduls Diffusion in Form der Stoffmengenflüsse durch Diffusion  $N_{i,Diff}$  weitere Eingangsgrößen dar. Zu Beginn wird der ionische Strom durch Diffusion nach Gleichung 3.11 bestimmt. In Abhängigkeit von der Stromdichte  $i$  wird die positive Richtung, in Richtung des Elektronenflusses gewählt. Entsprechend sind die Migration und Diffusion gleichgerichtet positiv angenommen, da die Stoffmengenflüsse durch Migration in Richtung des Elektronenflusses wirken. Der ionische Strom durch Migration wird bestimmt, indem Gleichung 3.10 nach  $i_{Migr}$  umgestellt wird. Entsprechend ergibt sich:

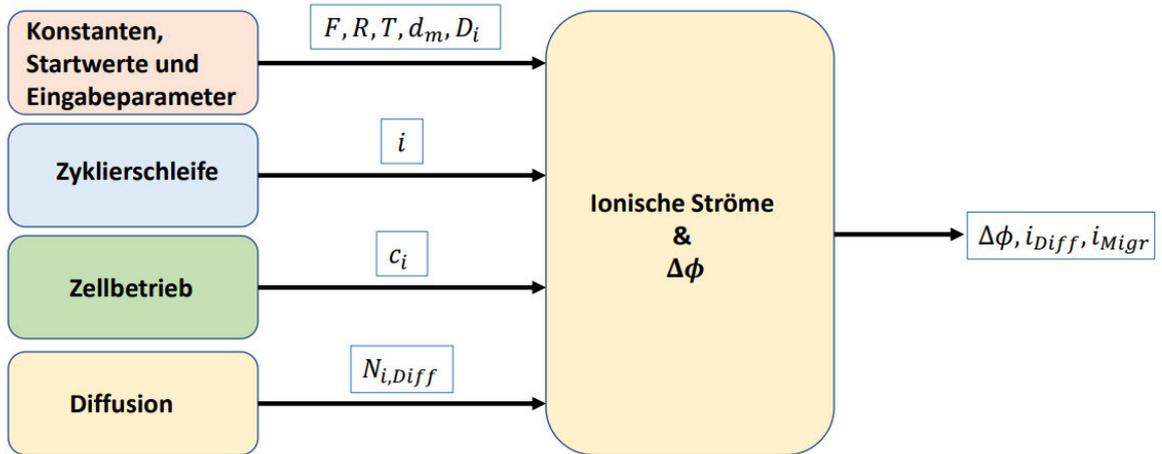


Abbildung 3.21.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Ionische Ströme aus dem Hauptmodul Crossover

$$i_{Migr} = i_{ext} - i_{Diff} \quad (3.24)$$

Für  $i_{Migr}$  wird somit ein Zahlenwert ermittelt, der in Gleichung 3.13 eingesetzt, die Elektrolytpotentialdifferenz  $\Delta\phi_l$  wie folgt ergibt:

$$\Delta\phi_l = \frac{i_{Migr}}{\frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{d_m} \cdot \sum z_i^2 \cdot \frac{c_{i,PHZ} + c_{i,NHZ}}{2} \cdot D_i} \quad (3.25)$$

Es wird  $\Delta\phi_l$  so bestimmt, dass die transportierten positiven Ladungen der ionische Ströme  $i_{Diff}$  und  $i_{Migr}$  in Summe der transportierten negativen Ladung durch den externen Strom  $i_{ext}$  entsprechen. Befindet sich die Zelle im Leerlauf, d.h. die Stromdichte beträgt  $i = 0$ , so wird die Potentialdifferenz  $\Delta\phi_l = 0$  gesetzt.

In Abbildung 3.22 ist das Untermodul Migration mit Eingangs- und Ausgangsgrößen dargestellt.

Mit den Eingangswerten ergibt sich für einen Stoff  $i$  der Stoffmengenfluss durch Migration  $N_{i,Migr}$  nach Gleichung 3.26 wie folgt:

$$N_{i,Migr} = \frac{F}{R \cdot T} \cdot D_i \cdot \frac{c_{i,PHZ} + c_{i,NHZ}}{2} \cdot \Delta\phi_l \quad (3.26)$$

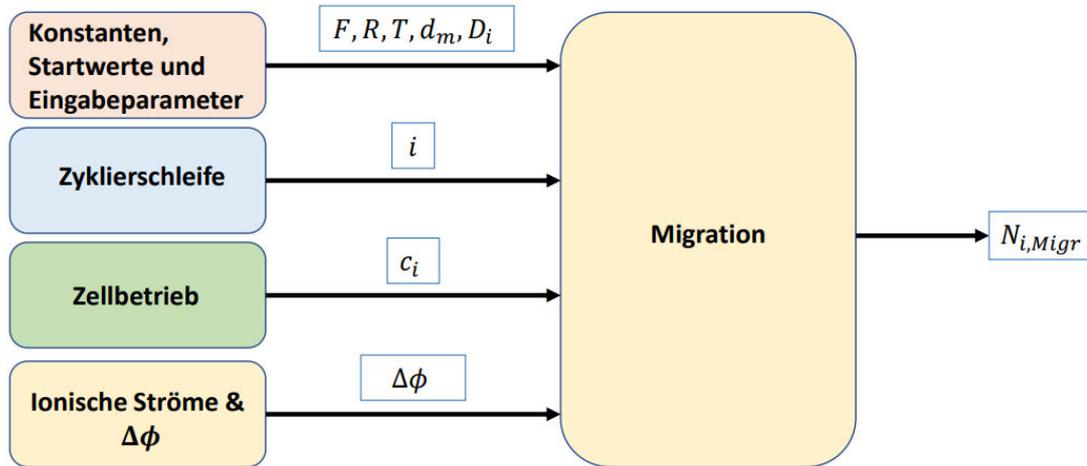


Abbildung 3.22.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Migration aus dem Hauptmodul Crossover

Da der Bilanzraum Membran im erarbeiteten Zellmodell nicht existiert, wird anstatt der Konzentration innerhalb der Membran der Mittelwert der Konzentrationen eines Stoffes über den Halbzellen gebildet. Außerdem wird die Potentialdifferenz  $\Delta\phi_l$  in 0-D anstatt der mehrdimensionalen Definition  $\nabla\phi$  aus Gleichung 2.17 verwendet. Die Ausgangsgrößen des Untermoduls stellen die Stoffmengenflüsse bedingt durch Migration aller im Elektrolyt modellierten Stoffe  $N_{i,Migr}$  dar. Befindet sich die Zelle im Leerlauf, werden die Stoffmengenflüsse durch Migration über den Faktor  $\Delta\phi_l = 0$  automatisch ausgeschaltet.

In Abbildung 3.23 ist abschließend das Untermodul Stoffmengenflüsse mit den Eingangs- und Ausgangsgrößen dargestellt.

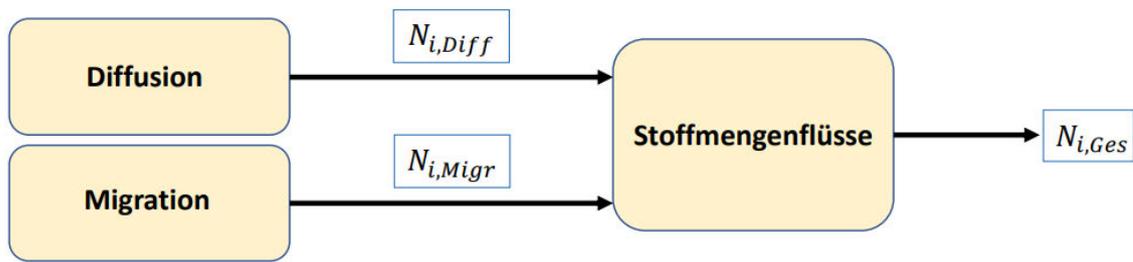


Abbildung 3.23.: Eingangs- und Ausgangsgrößen des Untermoduls Stoffmengenflüsse aus dem Hauptmodul Crossover

Es werden die Ausgangsgrößen der Untermodule Diffusion und Migration zusammengefasst und die resultierenden Stoffmengenflüsse eines Stoffes  $i$  durch Crossover  $N_{i,Ges}$  bestimmt.

Zusammenfassend ist die Crossover-Modellierung an die Erfüllung der Erhaltungsgleichungen aus 3.1.2 und 3.1.3 gekoppelt. Da in der Realität zu erwarten ist, dass auch im Leerlauf Crossover und Nebenreaktionen stattfinden, gibt es an dieser Stelle Potential zur Erweiterung des VRFB Crossover-Modells. Neben der Diffusion und Migration ist im Referenzmodell aus [11] auch die Konvektion als Transportmechanismus berücksichtigt. Durch den modularen Aufbau kann das Modell leicht um ein Konvektionsmodul erweitert werden.

### 3.5. Simulationsmöglichkeiten

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, wie die Hauptfunktion des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells in MATLAB® aufgerufen und das Modell ausgeführt werden kann. Außerdem wird anhand von Abbildung 3.24 erläutert, welche Einstellungsoptionen zur Simulation möglich sind.

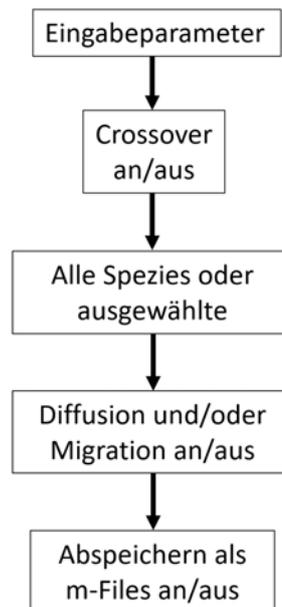


Abbildung 3.24.: Simulationmöglichkeiten des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells in MATLAB®

Die Hauptfunktion des Modells kann über den Funktionsaufruf:

$[const, cycle, nV, N] = \text{Zykliermodell}$

in MATLAB® ausgeführt werden. Die Hauptfunktion greift auf alle, in den Abschnitten 3.3 und 3.4, eingeführten Module zu. Zunächst werden die Eingabeparameter aus Tabelle 3.1 als Fenster geöffnet und die Zahlenwerte der Koeffizienten können angepasst werden. Anschließend besteht die Option, den Crossover zu aktivieren oder zu deaktivieren. Wird der Crossover deaktiviert, erfolgt der Ladungsausgleich ausschließlich über den Stoffmengenfluss  $N_{H^+, Migr}$ . Die weiteren Optionen werden nicht angezeigt und die abschließende Auswahloption ist die Option zur Abspeicherung der struct Matrizen als mat-Files. Wird der Crossover aktiviert, besteht die Option, den Crossover für alle oder nur ausgewählte Spezies zu aktivieren. Anschließend können die Transportmechanismen in Form der Diffusion und Migration aktiviert oder deaktiviert werden. Wird beispielsweise die Diffusion aktiviert aber die Migration deaktiviert, erfüllt der Stoffmengenfluss  $N_{H^+, Migr}$  weiterhin die Bedingung zur Ladungserhaltung.

## 4. Modellergebnisse

In diesem Kapitel wird die Qualität der Simulationsergebnisse des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells beurteilt. Die Beurteilung erfolgt in einem mehrstufigen Prozess, der aus einer Verifizierung und einer Validierung besteht. Die Verifizierung umfasst in dieser Arbeit zum einen die Beurteilung, ob das VRFB Crossover-Modell ohne Berücksichtigung des Crossovers den Zellbetrieb des Modells der Forschungsgruppe reproduzieren kann. Zum anderen wird im Rahmen der Verifizierung überprüft, ob die Modellierung der Crossover-Effekte den Modellannahmen und Erhaltungsgleichungen aus Kapitel 3 entspricht. In der anschließenden Validierung werden die modellierten Stoffmengenflüsse durch Crossover des VRFB Crossover-Modells mit denen des Modells aus [10] quantitativ verglichen und Abweichungen diskutiert. Außerdem soll im Rahmen der Validierung der Einfluss des Crossovers auf die Vanadiumstoffmenge in den Halbzellen, wie in [11] dargestellt, qualitativ mit dem eigenen Simulationsergebnis des VRFB Crossover-Modells verglichen werden.

### 4.1. Verifizierung

Dieser Abschnitt beginnt mit der Verifizierung des Zellbetriebs ohne Crossover-Effekte. Es erfolgt ein Vergleich der Verläufe für die Leerlaufspannung in Abhängigkeit vom SoC und des SoC in Abhängigkeit von der Zeit. Außerdem werden die Werte der Überspannungen für fünf Stromdichten gegenübergestellt. Verglichen wird das erarbeitete VRFB Crossover-Modell und das Modell der Forschungsgruppe aus [12]. Anschließend folgt die Verifizierung der modellierten Crossovereffekte mittels der in Abschnitt 3.3.2 eingeführten Kontrollvariablen zur Überprüfung der Modellannahmen und Erhaltungsgleichungen.

#### 4.1.1. Zellbetrieb ohne Crossover

Für den Zellbetrieb ohne Berücksichtigung von Crossovereffekten erfolgt die Verifizierung anhand des Modells der Forschungsgruppe aus [12]. Die verwendeten Simulationsparameter kön-

nen der Tabelle 4.1 entnommen werden. Es handelt sich um häufig verwendete Betriebsparameter der Forschungsgruppe.

Parameter	Wert	Einheit
$ i $	60	$\frac{mA}{cm^2}$
$ASR$	1.29	$\frac{Ohm}{cm^2}$
$i_{lim}$	110	$\frac{mA}{cm^2}$
$i_0$	5	$\frac{mA}{cm^2}$
$A_m$	20	$cm^2$
$U_{low}$	0.8	V
$U_{high}$	1.7	V
$V_{HC}$	100	ml
$c_V$	1.6	$\frac{mol}{l}$
$c_{H_2SO_4}$	2	$\frac{mol}{l}$
$SoC_0$	0.5	-

Tabelle 4.1.: Simulationsparameter zur Verifizierung des VRFB Crossover-Modells ohne Berücksichtigung der Crossover-Effekte in Anlehnung an die Betriebsgrößen der Prüfstände in der Forschungsgruppe Batterietechnik

Beginnend mit der Verifizierung für die OCV ist nachfolgend in Abbildung 4.1 die Leerlaufspannung in Volt auf der y-Achse und der einheitenlose Ladezustand auf der x-Achse abgetragen.

Es ist zu erkennen, dass die Kurvenverläufe für beide Modelle in der gewählten Auflösung identisch sind. Neben einer optischen Kontrolle wird zur Beurteilung der Qualität zum einen die mittlere quadratische Abweichung bzw. der mean square error (MSE) als Metrik verwendet. Der MSE ist dabei wie folgt definiert:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - f_i)^2 \quad (4.1)$$

$N$  beschreibt die Gesamtanzahl an verglichenen Werten,  $y_i$  den Wert der OCV des Modells der Forschungsgruppe und  $f_i$  den Wert des erarbeiteten VRFB Crossover-Modell. Für die OCV ergibt sich nach Gleichung 4.1 ein Wert von  $MSE_{OCV} = 1,84 \cdot 10^{-8}$  für die mittlere quadratische Abweichung. Die Abweichung zwischen den Kurvenverläufen der OCV fällt somit sehr gering aus.

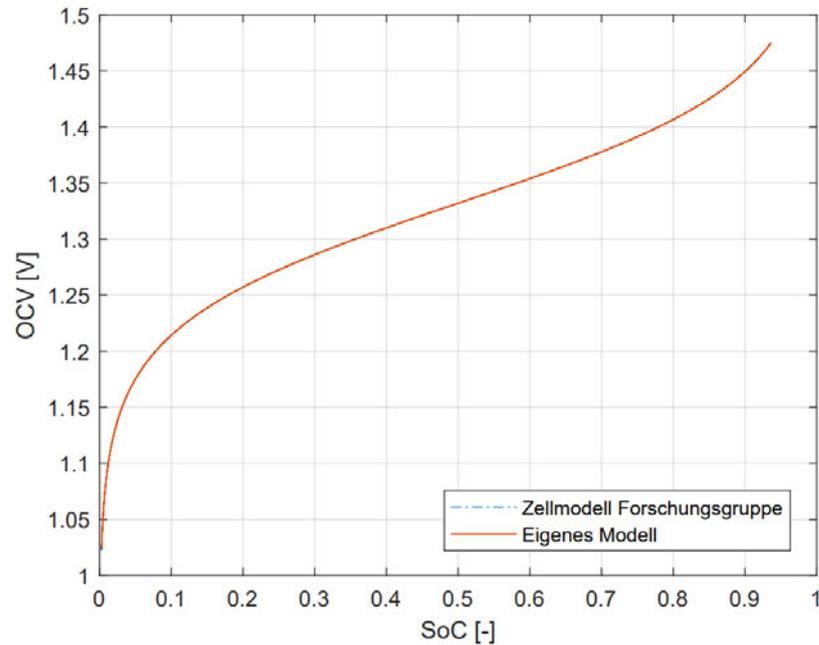


Abbildung 4.1.: Leerlaufspannung des Modells der Forschungsgruppe nach [12] im Vergleich zur OCV des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells in Abhängigkeit vom Ladezustand

Zum anderen wird als Metrik die relative Abweichung verwendet. Die relativen Abweichungen für fünf Ladezustände sind in Tabelle 4.2 abgebildet. Dabei stellen die Werte  $SoC = 0.0028$  und  $SoC = 0.936$  die Grenzen der Simulation für  $U_{low}$  und  $U_{high}$  gemäß Tabelle 4.1 dar.

Ladezustand	relative Abweichung [%]
0.0028	-0.1530
0.15	-0.0038
0.5	0.0022
0.85	0.0046
0.936	0.0058

Tabelle 4.2.: Relative Abweichung der Leerlaufspannungen des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells und des Modells der Forschungsgruppe für fünf Ladezustände

Für die ausgewählten Ladezustände ab  $SoC = 0.15$  ist die relative Abweichung kleiner als 0.01%. Der größte Wert liegt für die untere Grenze der Simulation für  $SoC = 0.0028$  bei unter einem Prozent. Die Abweichungen fallen sehr gering aus. Entsprechend bildet das erarbeitete VRFB Crossover-Modell die Leerlaufspannung des Modells der Forschungsgruppe im Zellbetrieb sehr genau ab.

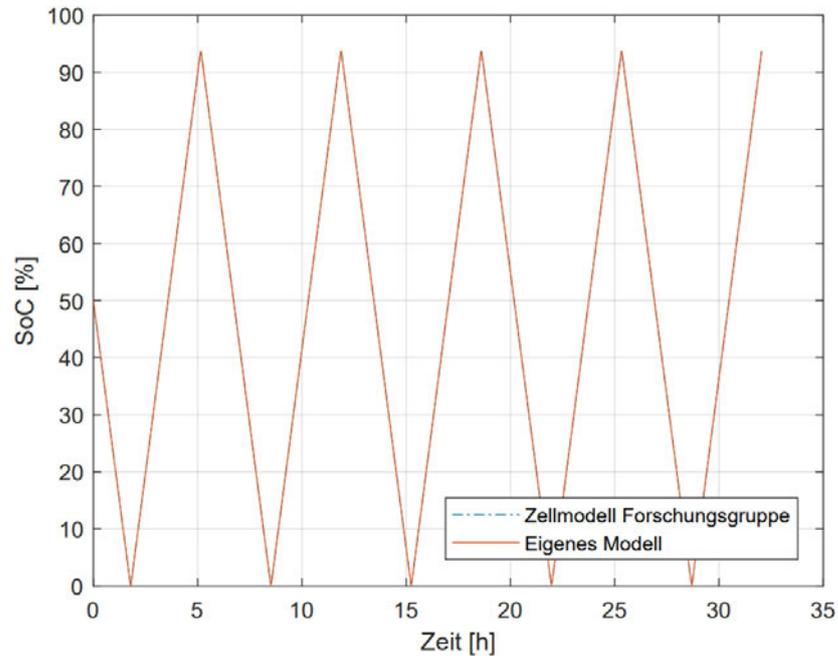


Abbildung 4.2.: Ladezustand des Modells der Forschungsgruppe nach [12] im Vergleich zum SoC des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells in Abhängigkeit von der Zeit

Es folgt die Verifizierung für den Ladezustand in Abhängigkeit von der Zeit. Dieser ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Verlauf des SoC für beide Modelle ist in der gewählten Auflösung identisch.

Bestimmt man die mittlere quadratische Abweichung nach Gleichung 4.1 so ergibt sich für den Ladezustand über der Zeit ein Wert von  $MSE_{SOC} = 1,20 \cdot 10^{-8}$ . Die Abweichung zwischen den Kurvenverläufen des  $SoC$  fällt somit sehr gering aus.

In Tabelle 4.3 sind die relativen Abweichungen für fünf Zeitpunkte des dritten Zyklus aus Abbildung 4.2 dargestellt.

Zeit [h]	relative Abweichung [%]
15.26	2.6917
15.78	0.1003
17.03	0.0304
18.28	0.0180
18.59	0.0085

Tabelle 4.3.: Relative Abweichung der Ladezustände des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells und des Modells der Forschungsgruppe für fünf Zeitpunkte des dritten Zyklus aus Abbildung 4.2

Die Zeitpunkte  $t = 15.26h$  und  $t = 18.59h$  markieren die Simulationsgrenzen für die Spannungswerte  $U_{low}$  und  $U_{high}$  nach Tabelle 4.1. Mit steigendem Ladezustand wird die relative Abweichung geringer. Maximal ist diese mit ca. 2.7% zum Zeitpunkt  $t = 15.26h$  für die untere Spannungsgrenze  $U_{low}$ . Die übrigen relativen Abweichungen fallen sehr gering aus.

Abweichungen zwischen den Modellen lassen sich damit erklären, dass die Modellbildung auf verschiedenen Annahmen und Strukturen aufgebaut ist. Im Modell der Forschungsgruppe wird neben dem Volumen der Zelle auch der Tank als zusätzliches Volumen, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, betrachtet. Außerdem ist die Simulation im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell auf eine Einzelzelle und im Modell der Forschungsgruppe auf die Simulation mehrerer Einzelzellen, die zu einem sogenannten Stack verbunden werden, ausgerichtet [12].

Zur Vergleichbarkeit sind in dem Modell der Forschungsgruppe entsprechend Anpassungen bzw. Vereinfachungen notwendig gewesen, um die Simulationsergebnisse mit denen des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells für die Parameter nach Tabelle 4.1 vergleichen zu können. Um die relativen Abweichungen für geringe *SoC* Werte erklären zu können, wäre es notwendig, die Implementierungen beider Modelle im Detail zu vergleichen. Da der Fokus der Zielsetzung dieser Arbeit auf der Modellierung der Crossovereffekte liegt, wurde an dieser Stelle auf weitergehende Analysen verzichtet.

In Tabelle 4.4 sind die in Abschnitt 2.5 eingeführten Überspannungen für verschiedene Stromdichten dargestellt.

$i \left[ \frac{mA}{cm^2} \right]$	Überspannungen [V]			
	$\eta_{ohm}$	$\eta_{act,BV}$	$\eta_{act,T}$	$\eta_{conc}$
20	0.0258	0.0741	0.0712	0.0052
40	0.0516	0.1076	0.1068	0.0116
60	0.0774	0.1280	0.1276	0.0202
80	0.1032	0.1426	0.1424	0.0334
100	0.1290	0.1540	0.1539	0.0616

Tabelle 4.4.: Berechnete Überspannungen des Modells der Forschungsgruppe und des VRFB Crossover-Modells bei Variation der Stromdichte mit den Parametern aus Tabelle 4.1

Die Berechnung der Überspannungen erfolgt analog zur Erläuterung in Abschnitt 3.3.1 und für beide Modelle mit identischen Werten für den *ASR*,  $i_{lim}$  und  $i_0$ . Für die Berechnung wurde sich an den Modulen des Modells der Forschungsgruppe aus [12] orientiert. Die Ergebnisse beider Modelle sind identisch und führen zu den in Tabelle 4.4 dargestellten Überspannungen. Stimmen die OCV und der SoC im zeitlichen Verlauf überein, kann gefolgert werden, dass sich auch

die Vanadium- und Wasserstoffionenkonzentrationen gleich verhalten. Dies liegt daran, dass sich der SoC, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, aus den Stoffmengen des Vanadiums berechnet. Die OCV, wie in Abschnitt 2.3 erläutert, hängt sowohl von den Konzentrationen der Vanadiumspezies als auch von den  $H^+$ -Konzentrationen in den Halbzellen ab. Durch Verifizierung der Überspannungen kann gefolgert werden, dass die Simulationsgrenzen der Zellspannung, welche sich aus der OCV und den Überspannungen zusammensetzen, zum gleichen Zeitpunkt erreicht werden. Zusammenfassend lässt sich für die Verifizierung des VRFB Crossover-Modells feststellen, dass mit guter Genauigkeit das Zellverhalten des Modells der Forschungsgruppe durch das erarbeitete VRFB Crossover-Modell reproduziert werden kann.

### 4.1.2. Crossover

In diesem Abschnitt erfolgt die Verifizierung der Crossover-Modellierung des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells. Es wird überprüft, ob die modellierten Crossover-Effekte die Modellannahmen und Erhaltungsgleichungen aus Kapitel 3 berücksichtigen. Verifizierung bedeutet die Überprüfung, ob das VRFB Crossover-Modell erwartungsgemäß die beabsichtigten Rechnungen durchführt. Eine analytische Handrechnung zur Verifizierung der resultierenden Stoffmengenflüsse aus der implementierten 0-D Version der Nernst-Planck Gleichung ist im Anhang in Abschnitt A.1 beigefügt.

Die sich ergebenden Stoffmengenflüsse durch Diffusion und Migration sowie die entsprechenden ionischen Ströme und die Elektrolytpotentialdifferenz sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Diese stellen die Simulationsergebnisse des VRFB Crossover-Modells dar. Die verwendeten Parameter und Startwerte sind ebenfalls in Tabelle 4.5 aufgeführt und entsprechen den in [11] verwendeten Werten. Die Konzentrationen sind in Abhängigkeit des Ladezustands zu Beginn von  $SoC_0 = 0.15$  ermittelt worden. Die Stoffmengenflüsse durch Diffusion und Migration sowie die ionischen Ströme und die Potentialdifferenz errechnen sich wie in Abschnitt 3.4 beschrieben.

Zur Überprüfung, ob das VRFB Crossover-Modell bei der Simulation die Modellannahmen aus 3.1 erfüllt, wurden in Abschnitt 3.3.2 Kontrollvariablen eingeführt und erläutert. In Abbildung 4.3 sind die Kontrollvariablen für die Simulation mit den Parametern aus Tabelle 4.5 dargestellt.

#### 4. Modellerggebnisse

Startwerte und Parameter			Simulationsergebnisse		
Formelzeichen	Wert	Einheit	Formelzeichen	Wert	Einheit
$ i $	60	$\frac{mA}{cm^2}$	$N_{V^{2+},Diff}$	$2.4015 \times 10^{-6}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$c_{H_2SO_4}$	4	$\frac{mol}{l}$	$N_{V^{3+},Diff}$	$2.5823 \times 10^{-5}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$c_{H^+,PHZ}$	5.0975	$\frac{mol}{l}$	$N_{VO_2^+,Diff}$	$-2.1773 \times 10^{-5}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$c_{H^+,NHZ}$	4.4475	$\frac{mol}{l}$	$N_{VO_2^+,Diff}$	$-8.9911 \times 10^{-7}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$c_{HSO_4^-,PHZ}$	3.0585	$\frac{mol}{l}$	$N_{H^+,Diff}$	$-1.0727 \times 10^{-2}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$c_{HSO_4^-,NHZ}$	2.6685	$\frac{mol}{l}$	$N_{HSO_4^-,Diff}$	$-7.6847 \times 10^{-5}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$c_V$	1.04	$\frac{mol}{l}$	$N_{SO_4^{2-},Diff}$	$7.6847 \times 10^{-7}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{HSO_4^-}$	$4 \times 10^{-11}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{V^{2+},Migr}$	$5.0842 \times 10^{-7}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{SO_4^{2-}}$	$4 \times 10^{-13}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{V^{3+},Migr}$	$8.2006 \times 10^{-6}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{H^+}$	$3.35 \times 10^{-9}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{VO_2^+,Migr}$	$4.6097 \times 10^{-6}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{V^{2+}}$	$3.125 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{VO_2^+,Migr}$	$9.5177 \times 10^{-8}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{V^{3+}}$	$5.93 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{H^+,Migr}$	$1.0167 \times 10^{-2}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{VO_2^+}$	$5 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{HSO_4^-,Migr}$	$-1.1946 \times 10^{-4}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$D_{VO_2^+}$	$1.17 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$N_{SO_4^{2-},Migr}$	$-1.8159 \times 10^{-6}$	$\frac{mol}{m^2 \cdot s}$
$SoC_0$	0.15		$i_{Diff}$	-102.40	$\frac{mA}{cm^2}$
$d_m$	$2.3 \times 10^{-4}$	$m$	$i_{Migr}$	162.40	$\frac{mA}{cm^2}$
			$\Delta\phi$	$5.3485 \times 10^{-3}$	$V$

Tabelle 4.5.: Startwerte und Parameter nach [11] sowie Simulationsergebnisse des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells für einen Anfangsladezustand von  $SoC = 0.15$

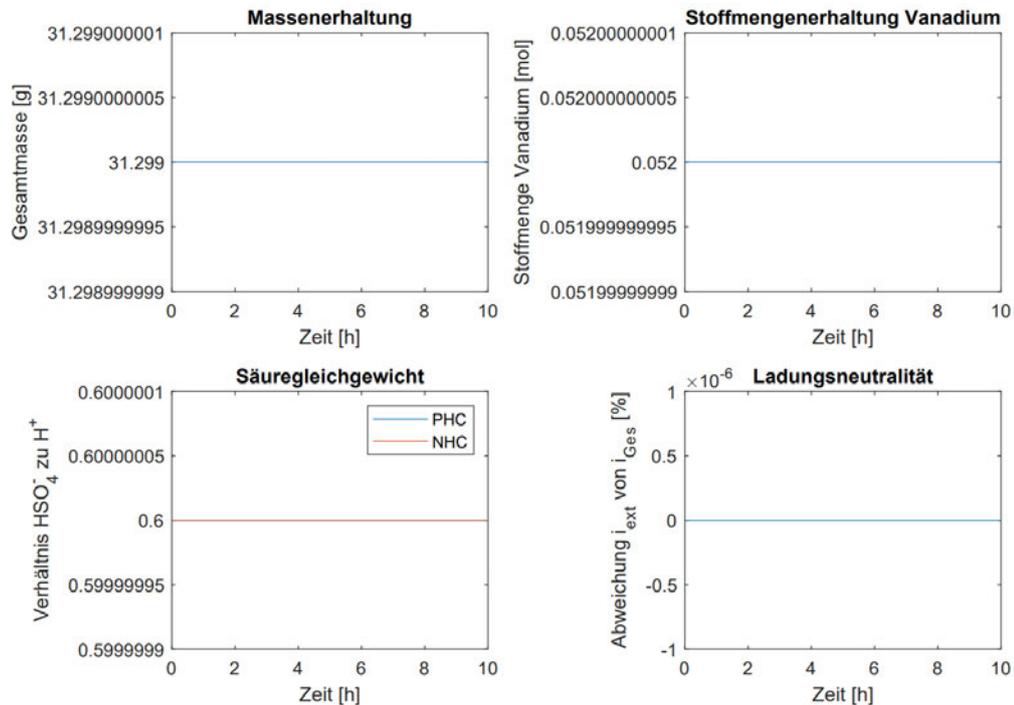


Abbildung 4.3.: Kontrollvariablen für die Ergebnisse der Simulation mit den Startwerten und Parametern aus Tabelle 4.5

Die Membrandiffusionskoeffizienten  $D_i$  und die Dicke  $d_m$  aus 4.5 entsprechen den Werten für Nafion® 117 aus [11]. Auf der x-Achse ist die Simulationszeit in Stunden und auf der y-Achse die jeweilige Kontrollgröße dargestellt. Innerhalb der Simulationszeit von 10 Stunden erfolgt der Zellbetrieb mit fünf Lade- und Entladezyklen. Außerdem findet Crossover aller im Elektrolyt enthaltenen Ionen statt.

Für die Simulation von fünf Zyklen verhält sich die Gesamtmasse der VRFB, die bei  $m_{Ges} = 31.299g$  liegt, konstant. Die Vanadiumstoffmenge, im rechten oberen Abschnitt der Abbildung 4.3 dargestellt, liegt konstant bei  $n_{V,Ges} = 0.052 mol$ . Das Verhältnis der Säure-Ionen, im linken unteren Bereich abgebildet, liegt für  $\beta = 0.25$  für die gesamte Simulationsdauer in beiden Halbzellen bei konstant 0.6. Die Abweichung des externen Stroms  $i_{ext}$  vom gesamten ionischen Strom  $i_{Ges}$  liegt zu jedem Zeitpunkt der Simulation bei 0. Gemäß den Erläuterungen der Kontrollvariablen zu Abbildung 3.18 werden somit alle Modellannahmen erfüllt. Die Implementierung der Crossover-Effekte kann als verifiziert betrachtet werden.

## 4.2. Validierung

Die Validierung umfasst in dieser Arbeit die Überprüfung, ob die getroffenen Modellannahmen und somit die Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen des Modells aus [10] übereinstimmen. Zur Simulation werden die Parameter aus [11] verwendet. Es werden im Rahmen einer quantitativen Auswertung die relativen Abweichungen zwischen den Stoffmengenflüssen beider Modelle verglichen und diskutiert. Abschließend erfolgt ein qualitativer Vergleich, wie sich die prozentuale Änderung der Vanadiumstoffmengen in den Halbzellen im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell und dem Modell aus [10] verhält.

### 4.2.1. Quantitativer Vergleich der Stoffmengenflüsse durch Crossover

Für den quantitativen Vergleich der Crossover-bedingten Stoffmengenflüsse werden die in Tabelle 4.6 aufgeführten Simulationsparameter für  $SoC_0 = 0.15$  und  $SoC_0 = 0.5$  verwendet. Das Modell aus [10] liegt der Forschungsgruppe Batterietechnik in der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics® vor [25]. Die Simulation mit den Parametern aus 4.6 wurde von Prof. Dr. Thorsten Struckmann durchgeführt und die Ergebnisse aus COMSOL® bereitgestellt. Die Ergebniswerte aus COMSOL umfassen die Crossover-bedingten Stoffmengenflüsse

#### 4. Modellergebnisse

durch Diffusion  $N_{i,Diff}$  sowie die gesamten Stoffmengenflüsse durch Crossover  $N_{i,Ges}$ . Die Migrationsflüsse sind in  $N_{i,Ges}$  enthalten.

Startwerte und Parameter $SoC_0 = 0,5$			Startwerte und Parameter $SoC_0 = 0,15$		
Formelzeichen	Wert	Einheit			
$ i $	60	$\frac{mA}{cm^2}$	$ i $	60	$\frac{mA}{cm^2}$
$c_{H_2SO_4}$	4	$\frac{mol}{l}$	$c_{H_2SO_4}$	4	$\frac{mol}{l}$
$c_{H^+,PHZ}$	4.675	$\frac{mol}{l}$	$c_{H^+,PHZ}$	5.0975	$\frac{mol}{l}$
$c_{H^+,NHZ}$	4.4475	$\frac{mol}{l}$	$c_{H^+,NHZ}$	4.4475	$\frac{mol}{l}$
$c_{HSO_4^-,PHZ}$	3.195	$\frac{mol}{l}$	$c_{HSO_4^-,PHZ}$	3.0585	$\frac{mol}{l}$
$c_{HSO_4^-,NHZ}$	2.805	$\frac{mol}{l}$	$c_{HSO_4^-,NHZ}$	2.6685	$\frac{mol}{l}$
$c_V$	1.04	$\frac{mol}{l}$	$c_V$	1.04	$\frac{mol}{l}$
$D_{HSO_4^-}$	$4 \times 10^{-11}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{HSO_4^-}$	$4 \times 10^{-11}$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{SO_4^{2-}}$	$4 \times 10^{-13}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{SO_4^{2-}}$	$4 \times 10^{-13}$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{H^+}$	$3.35 \times 10^{-9}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{H^+}$	$3.35 \times 10^{-9}$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{V^{2+}}$	$3.125 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{V^{2+}}$	$3.125 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{V^{3+}}$	$5.93 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{V^{3+}}$	$5.93 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{VO^{2+}}$	$5 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{VO^{2+}}$	$5 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$
$D_{VO_2^+}$	$1.17 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$	$D_{VO_2^+}$	$1.17 \times 10^{-12}$	$\frac{m^2}{s}$
$SoC_0$	0.5		$SoC_0$	0.15	
$d_m$	$2.3 \times 10^{-4}$	$m$	$d_m$	$2.3 \times 10^{-4}$	$m$

Tabelle 4.6.: Simulationsparameter für die Anfangsladezustände  $SoC_0 = 0.15$  und  $SoC_0 = 0.5$  entnommen aus [11]

Als Ergebnisse der quantitativen Validierung sind die relativen Abweichungen  $\Delta N_{i,rel}$  der Stoffmengenflüsse des Modells aus [10] in COMSOL® mit den Parametern aus [11] zum erarbeiteten VRFB Crossover-Modell für  $SoC_0 = 0,15$  in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Aus Tabelle 4.7 geht hervor, dass die relativen Abweichungen der Stoffmengenflüsse durch Diffusion  $\Delta N_{i,Diff,rel}$  für den Entladebetrieb alle unter 10% liegen. Die größten Abweichungen treten für  $H^+$  und  $HSO_4^-$  auf. Gleiches gilt für den Ladebetrieb. Hier liegt die relative Abweichung für  $H^+$  und  $HSO_4^-$  jedoch bei etwa 20%. Die relativen Abweichungen für die Gesamtstoffmengenflüsse  $\Delta N_{i,Ges,rel}$  liegen für alle Spezies im Entladebetrieb, mit Ausnahme von  $SO_4^{2-}$ , unter 10%. Im Ladebetrieb weicht auch  $HSO_4^-$  mit etwa 30% stärker ab. Die relative Abweichung im Entlade- bzw. Ladebetrieb für  $SO_4^{2-}$  liegt bei etwa 190% und 55%.

Dass Abweichungen zwischen den Modellen auftreten, ist aus verschiedenen Gründen erwartbar. Zum einen wird eine nulldimensionale mit einer zweidimensionalen Modellierung verglichen. Zum anderen wurden die Bilanzräume der Modelle unterschiedlich gewählt. Verschiedene Bilanzräume führten bereits im Rahmen der Verifizierung zu Abweichungen des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells mit dem Modell der Forschungsgruppe. Im Modell aus [10] wird

#### 4. Modellergebnisse

	Entladebetrieb	Ladebetrieb
Formelzeichen	relative Abweichung $\Delta N_{i,rel}[\%]$	relative Abweichung $\Delta N_{i,rel}[\%]$
$\Delta N_{V^{2+},Diff,rel}$	-2.71	4.03
$\Delta N_{V^{3+},Diff,rel}$	2.17	0.12
$\Delta N_{VO^{2+},Diff,rel}$	0.90	0.96
$\Delta N_{VO_2^+,Diff,rel}$	-4.65	5.07
$\Delta N_{H^+,Diff,rel}$	9.82	-19.72
$\Delta N_{HSO_4^-,Diff,rel}$	9.80	-19.72
$\Delta N_{SO_4^{2-},Diff,rel}$	1.63	4.11
$\Delta N_{V^{2+},Ges,rel}$	0.66	2.00
$\Delta N_{V^{3+},Ges,rel}$	8.06	-2.96
$\Delta N_{VO^{2+},Ges,rel}$	2.10	3.30
$\Delta N_{VO_2^+,Ges,rel}$	-4.76	6.16
$\Delta N_{H^+,Ges,rel}$	-0.40	-0.47
$\Delta N_{HSO_4^-,Ges,rel}$	7.78	-30.26
$\Delta N_{SO_4^{2-},Ges,rel}$	-189.63	54.36

Tabelle 4.7.: Relative Abweichung der Stoffmengenflüsse durch Crossover für einen Anfangsladezustand von  $SoC_0 = 0.15$  erzielt mit den Simulationsparametern aus Tabelle 4.6

die Membran als zusätzlicher Bilanzraum betrachtet. Die Membran enthält sogenannte fixe negative Ladungen. Für die Membran gilt die Bedingung der Elektroneutralität. Die Elektroneutralität wird durch die Konzentration von  $HSO_4^-$ -Ionen für den Bilanzraum Membran laut [10] wie folgt berechnet:

$$z_f \cdot c_f + \sum_{i=1} z_i \cdot c_i^m = 0 \quad (4.2)$$

Dabei beschreibt  $z_f$  die Ladungszahl und  $c_f$  die Konzentration der fixen negativen Ladungen in der Membran. Die Summe in 4.2 enthält das Produkt aus Ladungszahl  $z_i$  und Konzentration  $c_i$  für alle Spezies in der Membran. Die Änderung der Konzentration in der Membran wird für alle Spezies, bis auf  $HSO_4^-$ , über die Stoffmengenflüsse durch Crossover bestimmt. Entsprechend ergibt sich die Konzentration  $c_{HSO_4^-}$  so, dass der Ausdruck in Gleichung 4.2 erfüllt ist. Durch die fixen Ladungen in der Membran wird  $HSO_4^-$  innerhalb dieser als stabil betrachtet und es findet laut [10] keine Reaktion der Säure statt. Entsprechend existiert keine Konzentration an  $SO_4^{2-}$  innerhalb des Bilanzraumes Membran[10]. Die Konzentration von  $SO_4^{2-}$  im Bilanzraum Halbzelle wird über die Elektroneutralitätsbedingung des Elektrolyten jeweils laut [10] wie folgt

berechnet:

$$\sum_{i=1} z_i \cdot c_i^e = 0 \quad (4.3)$$

Dabei beschreibt  $z_i$  wie zuvor die Ladungszahl und  $c_i^e$  die Konzentration einer Spezies innerhalb des Elektrolyten einer Halbzelle. Somit werden im Modell aus [10] die Stoffmengenflüsse für  $HSO_4^-$  und  $SO_4^{2-}$  nicht direkt über die in Abschnitt 2.6 eingeführte Nernst-Planck Gleichung berechnet. Vielmehr werden die Konzentrationen von  $HSO_4^-$  in der Membran und  $SO_4^{2-}$  im Elektrolyten so bestimmt, dass alle Bilanzräume die Bedingung der Elektroneutralität erfüllen. Im Unterschied dazu ist im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell der Bilanzraum Membran nicht vorhanden. Die Elektroneutralität für den Elektrolyten der Halbzellen wird erreicht, indem der resultierende Stoffmengenfluss durch die Membran als elektroneutral vorausgesetzt wird. Die Implementierung der Ladungserhaltung des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells ist in Abschnitt 3.1.3 erläutert. Die Berechnung der Stoffmengenflüsse und Konzentrationen von  $SO_4^{2-}$  und  $HSO_4^-$  in den Bilanzräumen unterscheidet sich somit grundlegend. Außerdem unterscheiden sich die vorhandenen Bilanzräume selbst. Entsprechend ist zu erwarten, dass insbesondere bei den Stoffmengenflüssen der negativ geladenen Ionen Abweichungen auftreten.

In Tabelle 4.8 sind die Simulationsergebnisse für den Anfangsladezustand von  $SoC_0 = 0.5$  dargestellt:

#### 4. Modellergebnisse

Formelzeichen	Entladebetrieb relative Abweichung $\Delta N_{i,rel} [\%]$	Ladebetrieb relative Abweichung $\Delta N_{i,rel} [\%]$
$\Delta N_{V^{2+}, Diff, rel}$	0.13	1.61
$\Delta N_{V^{3+}, Diff, rel}$	2.90	-0.28
$\Delta N_{VO^{2+}, Diff, rel}$	1.91	0.30
$\Delta N_{VO_2^+, Diff, rel}$	-1.50	2.34
$\Delta N_{H^+, Diff, rel}$	9.14	-18.82
$\Delta N_{HSO_4^-, Diff, rel}$	9.12	-18.82
$\Delta N_{SO_4^{2-}, Diff, rel}$	1.17	4.68
$\Delta N_{V^{2+}, Ges, rel}$	0.66	-0.30
$\Delta N_{V^{3+}, Ges, rel}$	8.06	-3.11
$\Delta N_{VO^{2+}, Ges, rel}$	2.10	2.46
$\Delta N_{VO_2^+, Ges, rel}$	-4.76	3.37
$\Delta N_{H^+, Ges, rel}$	-0.40	-0.43
$\Delta N_{HSO_4^-, Ges, rel}$	7.78	-28.77
$\Delta N_{SO_4^{2-}, Ges, rel}$	-189.63	48.78

Tabelle 4.8.: Relative Abweichung der Stoffmengenflüsse durch Crossover für einen Anfangsladezustand von  $SoC_0 = 0.5$  erzielt mit den Simulationsparametern aus Tabelle 4.6

Die Größenordnung der relativen Abweichungen ist für beide simulierten Ladezustände ähnlich groß. Die größten Abweichungen treten bei den Stoffmengenflüssen der Diffusion im Ladebetrieb für  $H^+$  und  $HSO_4^-$  auf. Für die Gesamtstoffmengenflüsse sind die Abweichungen bei  $SO_4^{2-}$  im Lade- und Entladebetrieb am größten.

Eine weitere Simulation mit  $SoC_0 = 0.85$  führte zu Problemen in der Konvergenz des COMSOL® Modells. Daher beschränkt sich der Vergleich der Stoffmengenflüsse auf die beiden diskutierten Werte der Anfangsladezustände.

Um die Größenordnung der relativen Abweichungen diskutieren zu können, ist eine weitergehende Analyse der Implementierung des Modells in COMSOL® notwendig. Aus zeitlichen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit auf diese tiefergehende Analyse verzichtet.

### 4.2.2. Qualitativer Vergleich der Vanadiumstoffmengen in den Halbzellen

In diesem Abschnitt wird die prozentuale Änderung der Vanadiumstoffmenge in den Halbzellen nach einer Simulation von 45 Zyklen für das erarbeitete VRFB Crossover-Modell mit dem Simulationsergebnis aus [11] qualitativ verglichen. Zur Simulation werden, sofern möglich und bekannt, die gleichen Parameter wie in [11] verwendet. Die Parameter, die für beide Modelle identisch gewählt wurden, sind in Tabelle 4.9 dargestellt. Die Parameter, die die Membraneigenschaften beschreiben, sind analog zu Tabelle 4.6 gewählt worden. Diese entsprechen den Werten für Nafion® 117 aus [11].

Parameter	Wert	Einheit
$ i $	60	$\frac{mA}{cm^2}$
$A_m$	10	$cm^2$
$d_m$	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$m$
$U_{low}$	1.1	$V$
$U_{high}$	1.7	$V$
$V_{HC}$	25	$ml$
$c_V$	1.040	$\frac{mol}{l}$
$c_{H_2SO_4}$	4	$\frac{mol}{l}$
$SoC_0$	0.5	-

Tabelle 4.9.: Simulationsparameter der qualitativen Validierung zum Vergleich der Simulationsergebnisse des erarbeiteten VRFB Crossover-Modells mit denen aus [11]

Da die Parameter zur Berechnung der Überspannungen im Modell aus [10] zum Simulationszeitpunkt nicht bekannt waren, wurden im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell die gleichen Parameter wie in Tabelle 4.1 verwendet. Außerdem sind in [11] weitere Koeffizienten angegeben, die auf Grund der Unterschiede in der Modellierung im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell nicht verwendet werden können. In Abbildung 4.4 ist die prozentuale Änderung der Vanadiumstoffmenge in Abhängigkeit von den Zyklen dargestellt.

Abbildung 4.4 ist aus [11] entnommen. Die Legende zeigt Symbole für verschiedene Membrantypen, die in [11] untersucht wurden. Für beide Membrantypen kommt es zu einem Zuwachs der Vanadiumstoffmenge in der positiven Halbzelle und einer Abnahme in der negativen Halbzelle. Nach 45 Zyklen beträgt die Änderung für Nafion® 117 ca. 30% und für s-Radel etwa

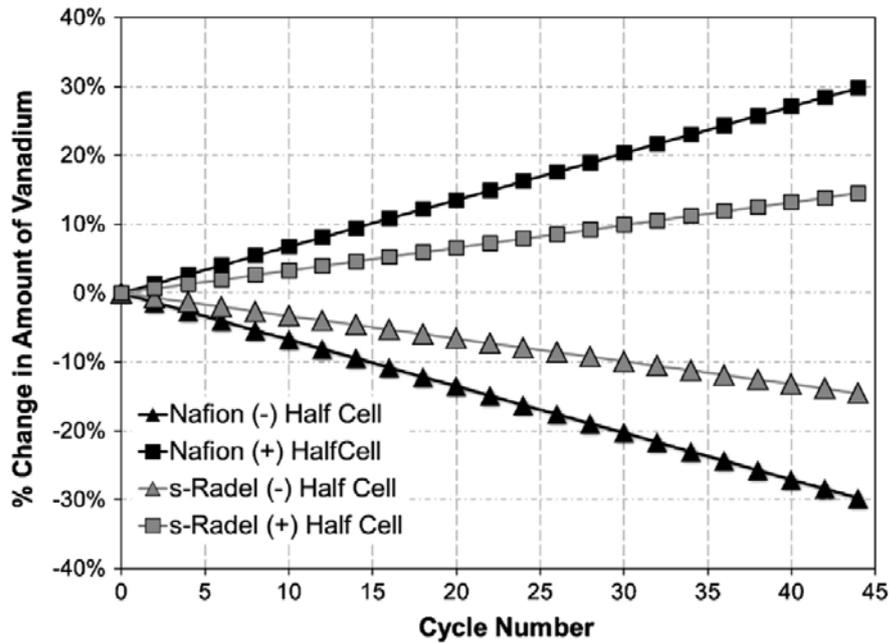


Abbildung 4.4.: Voraussichtliche prozentuale Veränderung der Vanadiumstoffmenge in der positiven und negativen Halbzelle am Ende eines jeden Zyklus für Nafion® 117 und s-Radel [11]

15%. Relevant für die Auswertung ist die Änderung der Vanadiumstoffmenge für Nafion® 117. In Abbildung 4.5 ist für das VRFB Crossover-Modell die prozentuale Änderung der Vanadiumstoffmenge für die Modellergebnisse aus [11] in den Halbzellen dargestellt.

Die roten Quadrate stellen den Verlauf in der negativen und die blauen Kreise den Verlauf in der positiven Halbzelle dar. Nach Simulation von 45 Zyklen beträgt die prozentuale Änderung in einer Halbzelle etwa 5.5%. Analog zum Verlauf in Abbildung 4.4 gibt es einen Zuwachs in der positiven Halbzelle. Betrachtet man Gleichung 2.17 aus Abschnitt 2.6 und Tabelle 4.9, so hängt die Richtung des resultierenden Stoffmengenflusses für das erarbeitete VRFB Crossover-Modell maßgeblich von den Membrandiffusionskoeffizienten ab. Da die Koeffizienten für den Transport von der negativen in die positive Halbzelle in Summe größer sind, überwiegt der Stofftransport des Vanadiums in die positive Halbzelle. Der Verlauf der Änderung verhält sich im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell im Unterschied zu Abbildung 4.4 nicht linear. Außerdem ist die Änderung der Vanadiumstoffmenge nach Simulation von 45 Zyklen im VRFB-Crossover-Modell geringer als in [11].

Dass Abweichungen zwischen den Modellergebnissen auftreten, ist, analog zum quantitativen Vergleich aus Abschnitt 4.2.1, erwartbar. Zum einen unterscheiden sich die Bilanzräume der Modelle. Des weiteren sind nicht alle den Zellbetrieb betreffenden Parameter aus [11] bekannt.

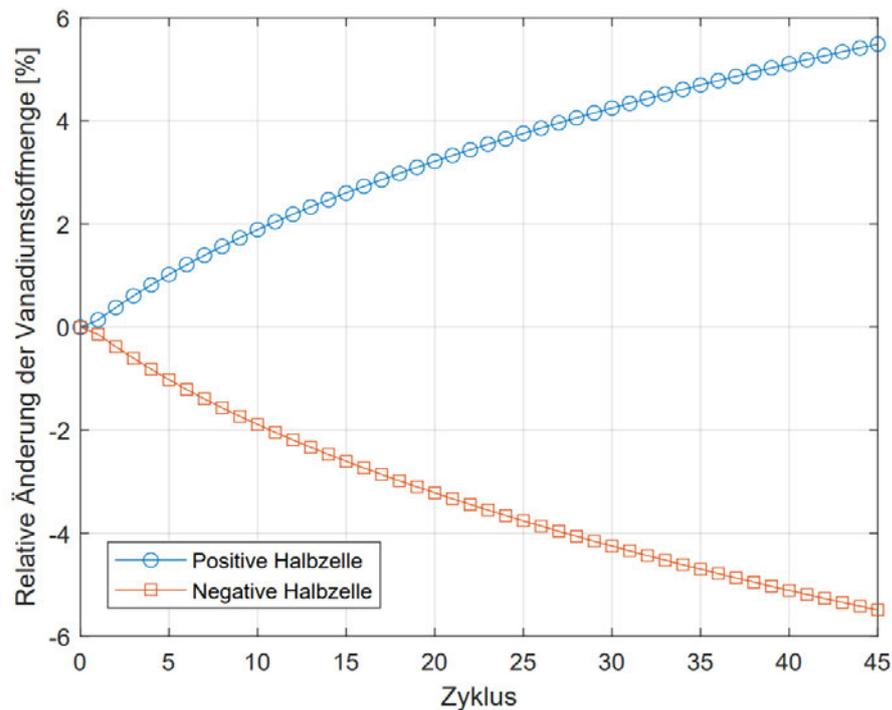


Abbildung 4.5.: Prozentuale Änderung der Vanadiumstoffmenge in der positiven und negativen Halbzelle am Ende eines Zyklus für das erarbeitete VRFB Crossover-Modell

Außerdem werden die Ergebnisse eines 0-D Modells mit den Ergebnissen eines 2-D Modells verglichen. Bereits im Vergleich der Stoffmengenflüsse für die Anfangskonzentrationen aus Abschnitt 4.2.1 kam es zu Abweichungen. Eine Simulation von 45 Zyklen beinhaltet jeweils 45 Lade- und Entladehalbzyklen. Ein solcher Halbzklus besteht im Durchschnitt im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell aus ca. 3600 Zeitschritten. Für jeden Zeitschritt von  $\Delta t = 1s$  werden die Stoffmengenflüsse durch Crossover bestimmt und die Zellgrößen der VRFB durch alle in Kapitel 3 beschriebenen Reaktionen verändert. Zusätzlich findet im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell in Abweichung zu [11] keine Diffusion in den Pausenzeiten zwischen Lade- und Entladebetrieb statt, wie in 3.4 erläutert. Zusammenfassend ist somit erwartbar, dass Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Modelle im Simulationsverlauf auftreten. Hinzu kommt, dass im VRFB Crossover-Modell, im Unterschied zu [11], der Crossover durch Konvektion nicht berücksichtigt wird. Entsprechend ist die Änderung der Vanadiumstoffmenge in der Simulation aus [11] erwartungsgemäß größer. Nach 45 Zyklen weichen die Änderungen der Vanadiumstoffmengen der Modelle um ca. 80% voneinander ab.

In [11] sind für den 40. Zyklus für einen Ladezustand von  $SoC = 50\%$  die Stoffmengenflüsse für alle Vanadiumspezies dargestellt. Es wird für jede Spezies zwischen den Anteilen Diffusion, Migration und Konvektion unterschieden. In Tabelle 4.10 ist basierend auf den Darstellungen

aus [11] der gesamte Stoffmengenfluss der Vanadiumspezies  $N_{V,Ges}$  von der negativen in die positive Halbzelle dargestellt.

Stoffmengenflüsse durch Crossover $N_{V,Ges}$ in $\frac{mmol \cdot 10^{-3}}{m^2 \cdot min}$		
Betriebsart	mit Konvektion	ohne Konvektion
Laden	210	64
Entladen	1256	216

Tabelle 4.10.: Gesamte Vanadium-Stoffmengenflüsse durch Crossover in Abhängigkeit vom Betrieb für die Summe alle Transportmechanismen mit und ohne Konvektion entnommen aus [11]

Die Werte sind den entsprechenden Abbildungen aus [11] durch Ablesen entnommen worden. Einschränkend für die nachfolgenden Erläuterungen ist zu benennen, dass die Werte aus Tabelle 4.10 die Stoffmengenflüsse für einen bestimmten Ladezustand in einem bestimmten Zyklus darstellen. Die Verhältnisse zwischen den Transportmechanismen werden für die nachfolgenden Erläuterungen daher als linear bezogen auf den SoC und den betrachteten Zyklus angenommen. Berechnet man die relative Abweichung zwischen den Stoffmengenflüssen einmal ohne und einmal mit Berücksichtigung der Konvektion, so weichen die Stoffmengenflüsse in Richtung der positiven Halbzelle für den Lade- und Entladebetrieb im Mittel um ca. 75% voneinander ab. Dies lässt sich damit erklären, dass die Stoffmengenflüsse durch Konvektion für  $VO^{2+}$  und  $VO_2^+$  in Richtung der positiven Halbzelle gerichtet sind. Die Diffusion erfolgt für die Vanadiumspezies der PHZ in Richtung der NHZ. Die Richtung der Migration hängt von der Richtung des Elektronenflusses ab und hat einen geringen Anteil am gesamten Stoffmengenfluss  $N_{V,Ges}$ . Entsprechend hat die Konvektion für die Vanadiumspezies der PHZ im Modell aus [11] einen Effekt, der gegen die Richtung der Diffusion wirkt. Es kommt zu einer stärkeren Änderung der Vanadiumstoffmenge in Richtung der positiven Halbzelle. Die Abweichung der Modellergebnisse für die Änderung der Vanadiumstoffmengen entspricht für die Werte aus Tabelle 4.10 der Abweichung zwischen den Stoffmengenflüssen mit und ohne Konvektion aus [11]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die im erarbeiteten Zellmodell implementierten Crossovereffekte die gleiche qualitative Änderung der Vanadiumstoffmenge in den Halbzellen der VRFB zur Folge haben. Durch eine Implementierung der Konvektion im erarbeiteten VRFB Crossover-Modell ist zu erwarten, dass eine quantitative Näherung mit geringen Abweichungen der in Abbildung 4.4 dargestellten Ergebnisse aus [11] erzielt werden kann.

## 5. Fazit und Ausblick

### 5.1. Fazit

Im Rahmen der Arbeit wurde basierend auf dem 2-D Modell aus [10] und [11] ein 0-D VRFB Crossover-Modell erarbeitet. Das in Kapitel 3 ausführlich beschriebene Modell besitzt als Bilanzräume die positive und die negative Halbzelle. Die Eigenschaften der Membran sind über einstellbare Koeffizienten berücksichtigt worden. Für die gesamte VRFB gilt im Modell die Massenerhaltung. Außerdem gilt für die Bilanzräume der Halbzellen die Elektroneutralität und für die Stoffmengenflüsse durch die Membran die Ladungserhaltung. Crossover wird über Diffusion und Migration für eine zu 0-D angepasste Version der Nernst-Planck-Gleichung abgebildet. Um künftige Modellerweiterungen zu erleichtern, ist der Aufbau des VRFB Crossover-Modells und aller Hauptfunktionen modular erfolgt. Zum Vergleich des Betriebsverhaltens mit und ohne Crossover ist im Modell eine optionale Aktivierung des Crossovers implementiert worden. Sowohl die Transportmechanismen der Migration und Diffusion als auch einzelne Stoffmengenflüsse sind aktivierbar und deaktivierbar, um die Auswirkungen ausgewählter Effekte auf Größen des Zellbetriebs unabhängig voneinander betrachten zu können. Im Modell sind außerdem umfangreiche Kontrollstrukturen in Form von Kontrollvariablen implementiert worden. Diese ermöglichen eine Fehlersuche, Plausibilisierung von Simulationsergebnissen und Verifizierung von Modellerweiterungen.

Die Qualität des VRFB Crossover-Modells wurde in Form von einer Verifizierung und Validierung überprüft. Im Rahmen der Verifizierung gemäß Abschnitt 4.1 konnte nachgewiesen werden, dass der Zellbetrieb des VRFB Crossover-Modells mit einer maximalen relativen Abweichung von 2.6% den Zellbetrieb des Modells der Forschungsgruppe Batterietechnik aus [12] reproduziert. Außerdem wurde im Rahmen der Verifizierung nachgewiesen, dass die Stoffmengenflüsse gemäß der nulldimensionalen Abwandlung der Nernst-Planck-Gleichung mathematisch korrekt implementiert wurden. Über die Kontrollvariablen wurde überdies nachgewiesen, dass die Simulation des VRFB Crossover-Modells den in Kapitel 3 definierten Erhaltungsgleichungen genügt und die Ergebnisse des Modells somit als verifiziert betrachtet werden können.

Im Rahmen der quantitativen Validierung gemäß Abschnitt 4.2.1 wurden die Stoffmengenflüsse durch Crossover für das erarbeitete Modell für definierte Startwerte mit den Stoffmengenflüssen des 2-D Referenzmodells aus [10] und [11] verglichen. Für den überwiegenden Teil der Bestandteile des Elektrolyts konnten die Stoffmengenflüsse mit einer relativen Abweichung von unter 10 % reproduziert werden. Im Rahmen der qualitativen Validierung gemäß Abschnitt 4.2.2 wurde die Änderung der Vanadiumstoffmenge in den Halbzellen für eine Simulation von 45 Zyklen des erarbeiteten Modells mit dem Ergebnis aus [11] verglichen. In beiden Modellen erfolgte ein Anstieg der Vanadiumstoffmenge in der positiven Halbzelle. Die relative Abweichung des erarbeiteten Modells zum Modell aus [11] ist über die in [11] berücksichtigte Konvektion plausibilisierbar. Zusammenfassend lässt sich für das erarbeitete VRFB Crossover-Modell festhalten, dass der Zellbetrieb und die implementierten Crossover-Effekte verifiziert und validiert werden konnten.

### 5.2. Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeit sollte eine Implementierung der Konvektion erfolgen, um eine vollständige Abbildung des Crossovers durch das VRFB Crossover-Modell zu erreichen. Dies ist sinnvoll, da ohne Konvektion ca. 75% des Crossovers durch das Modell nicht abgebildet werden können. Eine Implementierung sollte gemäß der zu 0-D abgewandelten Nernst-Planck-Gleichung erfolgen. Da momentan die Ladungserhaltung der Stoffmengenflüsse über das treibende Potential  $\nabla\phi_l$  der Migration eingestellt wird, ist eine Abwandlung der Implementierung notwendig. Da für einen Teil der Konvektion das treibende Potential identisch zu dem der Migration ist, ist eine Erweiterung des theoretischen Verständnisses von  $\nabla\phi_l$  notwendig. Im Rahmen der quantitativen Validierung traten für die negativ geladenen Ionen die höchsten relativen Abweichungen für die Stoffmengenflüsse im Vergleich zum Referenzmodell aus [10] und [11] auf. Eine wahrscheinliche Ursache für die Abweichungen ist der im VRFB Crossover-Modell nicht berücksichtigte Bilanzraum Membran. Durch Erweiterung des VRFB Crossover-Modells um den Bilanzraum Membran und eine nähere Analyse der Implementierung der Bilanzräume des Modells aus [10] und [11] in COMSOL® können die Modellergebnisse für die negativ geladenen Ionen verbessert werden. Dies erscheint sinnvoll, da hierdurch besonders für die Simulation von mehreren Zyklen systematische Fehler verringert werden können. Sind eine Implementierung der Konvektion, des Bilanzraums Membran und die Analyse des Modells in COMSOL® erfolgt, kann das erarbeitete Modell dazu genutzt werden, im Rahmen des Projekts VaMoS Messergebnisse von Langzeittests zu validieren und empirische Crossover-Größen zu bestimmen.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Sterner, M. Thema, F. Eckert, A. Moser, A. Schäfer, T. Drees, C. Rehtanz, U. Häger, J. Kays, A. Seack, D. U. Sauer, M. Leuthold, and P. Stöcker, "Stromspeicher in der Energiewende - Untersuchung zum Bedarf an neuen Stromspeichern in Deutschland für den Erzeugungsausgleich, Systemdienstleistungen und im Verteilnetz," 2014.
- [2] M. Sterner and I. Stadtler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2017.
- [3] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, and M. Ouyang, "A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle," *eTransportation*, vol. 1, p. 100005, 2019.
- [4] X.-Z. Yuan, C. Song, A. Platt, N. Zhao, H. Wang, H. Li, K. Fatih, and D. Jang, "A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies," *International Journal of Energy Research*, vol. 43, no. 13, pp. 6599–6638, 2019.
- [5] Electrek, "World's largest battery: 200MW/800MWh vanadium flow battery - site work ongoing [online]," 2017. (urldate = 2022-06-07), available: <https://electrek.co/2017/12/21/worlds-largest-battery-200mw-800mwh-vanadium-flow-battery-rongke-power/>.
- [6] IWR, "Vanadis Power liefert Batteriespeicher für Hybridsystem [online]," 2014. (urldate = 2022-06-14), available = <https://www.iwr.de/news/buergerwindpark-setzt-europas-groesste-megawatt-hybridbatterie-ein-news26658>.
- [7] S. Ressel, "Theoretical and Experimental Analysis of Tubular Vanadium Redox Flow Batteries," Masterarbeit, University of Applied Science Hamburg, 2011.
- [8] T. Struckmann, C. Weidlich, J. Schrader, and M. Wolff, "'VaMoS Entwicklung eines online Vanadium-Monitoring-Systems zur Bestimmung des Ladungszustandes von Vanadium-Redox-Flow-Batterien," 2020.

- [9] The Mathworks, Inc., Natick, Massachusetts, *MATLAB version (R2020a)*, 2020.
- [10] K. Knehr, E. Agar, C. Dennison, A. Kalidindi, and E. Kumbur, "A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, pp. A1446–A1459, 2012.
- [11] E. Agar, K. W. Knehr, D. Chen, M. A. Hickner, and E. C. Kumbur, "Species transport mechanisms governing capacity loss in vanadium flow batteries: Comparing Nafion® and sulfonated Radel membranes," *Electrochimica Acta*, vol. 98, pp. 66–74, 2013.
- [12] F. Brandes, "Mehrskaligen-Modellierung eines Vanadium Redox-Flow-Batterie Stacks," Masterarbeit, Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg, 2021.
- [13] S. P. Ressel, *Tubular All Vanadium and Vanadium/Air Redox Flow Cells*. Doktorarbeit, Universitat Politècnica de València, 2019.
- [14] K. Knehr and E. Kumbur, "Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 4, pp. 342–345, 2011.
- [15] V. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. Wiley-VCH, 2003.
- [16] T. Haisch, H. Ji, L. Holtz, T. Struckmann, and C. Weidlich, "Half-Cell State of Charge Monitoring for Determination of Crossover in VRFB-Considerations and Results Concerning Crossover Direction and Amount," *Membranes*, vol. 11, no. 4, 2021.
- [17] C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, and Q. Luo, "Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 890–897, 2010.
- [18] H.-J. Bungartz, S. Zimmer, M. Buchholz, and D. Pflüger, *Modellbildung und Simulation: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [19] M. Pugach, M. Kondratenko, S. Briola, and A. Bischi, "Zero dimensional dynamic model of Vanadium Redox Flow battery cell incorporating all modes of Vanadium ions crossover," *Applied Energy*, vol. 226, 2018.
- [20] T. Sukkar and M. Skyllas-Kazacos, "Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery," *Journal of Membrane Science*, vol. 222, no. 1, pp. 235–247, 2003.

- [21] A. Tang, J. Bao, and M. Skyllas-Kazacos, "Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 24, pp. 10737–10747, 2011.
- [22] S. Won, K. Oh, and H. Ju, "Numerical analysis of vanadium crossover effects in all-vanadium redox flow batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 177, pp. 310–320, 2015.
- [23] K. Oh, S. Won, and H. Ju, "A comparative study of species migration and diffusion mechanisms in all-vanadium redox flow batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 181, 2015.
- [24] R. M. Darling, A. Z. Weber, M. C. Tucker, and M. L. Perry, "The Influence of Electric Field on Crossover in Redox-Flow Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 1, pp. A5014–A5022, 2015.
- [25] COMSOL AB, Stockholm, Sweden, *COMSOL Multiphysics®*.  
[www.comsol.com/documentation](http://www.comsol.com/documentation).

# A. Anhang

## A.1. Analytische Handrechnung Crossover Verifizierung

Wie bereits in Abschnitt 3.4 eingeführt, erfolgt die Berechnung der Stoffmengenflüsse für die Diffusion nach Gleichung 2.17. Nachfolgend werden beispielhaft die Stoffmengenflüsse durch Diffusion für  $V^{2+}$  und für  $H^+$  berechnet. Für  $V^{2+}$  ergibt sich:

$$N_{V^{2+},Diff} = D_{V^{2+}} \cdot \frac{\Delta c_{V^{2+}}}{d} = 3,125 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s} \cdot \frac{156 \frac{mol}{m^3}}{2,03 \cdot 10^{-4} m} = 2,4015 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot s}$$

Analog lässt sich für  $H^+$  der folgende Stoffmengenfluss bestimmen:

$$N_{H^+,Diff} = D_{H^+} \cdot \frac{\Delta c_{H^+}}{d} = 3.35 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s} \cdot \frac{(4447.5 - 5097.5) \frac{mol}{m^3}}{2.03 \cdot 10^{-4} m} = -1.0727 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{m^2 \cdot s}$$

Für die Berechnung von  $\Delta c_i$  wird jeweils die Konzentrationsdifferenz zwischen negativer und positiver Halbzelle gebildet. Für die Differenz von  $V^{2+}$  bedeutet dies, dass lediglich die Konzentration der negativen Halbzelle berücksichtigt wird, da in der Modellierung eine unmittelbare Umsetzung durch Crossover-bedingte Nebenreaktionen erfolgt. Somit kann sich  $V^{2+}$  nicht in der positiven Halbzelle anreichern und entsprechend gilt für die Konzentration  $c_{V^{2+},PHZ} = 0$ .

Nachfolgend können die Stoffmengenflüsse des Modells durch Diffusion für alle Spezies der Tabelle A.1 entnommen werden. Die positiv angenommene Richtung verläuft dabei von der negativen in die positive Halbzelle. Die Bestimmung der Stoffmengenflüsse durch Migration  $N_{i,Migr}$  erfolgt wie in Abschnitt 3.4 erläutert. Der erste Schritt, die Berechnung von  $\Delta \phi$ , soll hier für die in Tabelle A.1 bestimmten Stoffmengenflüsse der Diffusion analytisch durchgeführt

Spezies $i$	Stoffmengenfluss durch Diffusion $N_{i,Diff}$ [ $\frac{mol}{m^2 \cdot s}$ ]
$V^{2+}$	$2.4015 \cdot 10^{-6}$
$V^{3+}$	$2.5823 \cdot 10^{-5}$
$VO^{2+}$	$-2.1773 \cdot 10^{-5}$
$VO_2^+$	$-8.9911 \cdot 10^{-7}$
$H^+$	$-1.0727 \cdot 10^{-2}$
$HSO_4^-$	$-7.6847 \cdot 10^{-5}$
$SO_4^{2-}$	$7.6847 \cdot 10^{-7}$

Tabelle A.1.: Stoffmengenflüsse durch Diffusion

werden. Nach Gleichung A.1 erfolgt die Berechnung des ionischen Stroms durch Diffusion  $i_{Diff}$  wie folgt:

$$i_{Diff} = F \cdot \sum_{i=1} N_{i,Diff} \cdot z_i = 96485 \frac{As}{mol} \cdot (-0.0106 \frac{mol}{m^2 \cdot s}) = -102.4 \frac{mA}{cm^2} \quad (A.1)$$

Entsprechend wird ein ionischer Strom durch Diffusion an positiver Ladung von der positiven in die negative Halbzelle transportiert. Dabei wird die positive Richtung von  $i_{Diff}$  im Modell an die Richtung des Elektronenflusses angepasst. Eine Erläuterung zur Modellierung ist in Abschnitt 3.4 in Kapitel 3 vorhanden.

Der Betrag des externen Stroms beträgt  $|i_{ext}| = 60 \frac{mA}{cm^2}$ . Der externe Strom transportiert negative Ladungen im Entladebetrieb von der negativen in die positive Halbzelle. Um weiterhin einen elektroneutralen Stoffmengenfluss über die Membran zu erhalten, muss der ionische Strom durch Migration  $i_{Migr}$ , welcher positive Ladung in Richtung des externen Stroms transportiert, die Bedingung der Ladungsneutralität erfüllen. Entsprechend ergibt sich nach Gleichung 3.12 aus Abschnitt 3.4 der ionische Migrationsstrom wie folgt:

$$i_{Migr} = i_{ext} - i_{Diff} = 60 \frac{mA}{cm^2} - (-102.4 \frac{mA}{cm^2}) = 162.4 \frac{mA}{cm^2}$$

Ein Migrationsstrom von  $i_{Migr} = 162.4 \frac{mA}{cm^2}$  ist demnach notwendig, um einen ladungsneutralen Stoffmengenfluss über die Membran zu erhalten. Setzt man nun den ionischen Migrationsstrom  $i_{Migr} = 162,4 \frac{mA}{cm^2}$  mit dem Migrationsanteil der Nernst-Planck-Gleichung gleich, so erhält man:

$$i_{Migr} = F \cdot \sum_{i=1} z_i \cdot N_{i,Migr} = F \cdot \sum_{i=1} z_i \cdot z_i \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot D_i \cdot c_i \cdot \frac{\Delta\phi_l}{d}$$

In dieser Gleichung sind alle Größen bis auf die Potentialdifferenz des Elektrolyten  $\Delta\phi_l$  bekannt. Stellt man diesen Ausdruck nun, analog zur Herleitung in in Abschnitt 3.4, um, so ergibt sich

für die Potentialdifferenz  $\Delta\phi_l$ :

$$\Delta\phi_l = \frac{i_{Migr}}{\frac{F^2}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{d} \cdot \sum z_i^2 \cdot \frac{c_{i,PHZ} + c_{i,NHZ}}{2} \cdot D_i} = 5.4385 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

Dieser Wert für  $\Delta\phi_l$  ist identisch mit dem Wert der Simulation in Tabelle 4.5. Mittels  $\Delta\phi_l$  ist es nun möglich, die sich durch Migration ergebenden Stoffmengenflüsse für  $V^{2+}$  und  $H^+$  zu berechnen. So ergibt sich für  $V^{2+}$  ein Migrationsfluss von:

$$\begin{aligned} N_{V^{2+},Migr} &= z_{V^{2+}} \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot D_{V^{2+}} \cdot \frac{c_{V^{2+}}}{2} \cdot \frac{\Delta\phi_l}{d} \\ &= 2 \cdot \frac{96485 \frac{As}{mol}}{8,3149 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 298K} \cdot 3.125 \cdot 10^{-12} \frac{m^2}{s} \cdot 156 \frac{mol}{m^3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{5.4370 \cdot 10^{-3} \text{ V}}{2.03 \cdot 10^{-4} \text{ m}} \\ &= 5.0842 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \end{aligned}$$

Der Stoffmengenfluss durch Migration für  $H^+$  ergibt sich wie folgt:

$$\begin{aligned} N_{H^+,Migr} &= z_{H^+} \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot D_{H^+} \cdot \frac{c_{H^+}}{2} \cdot \frac{\Delta\phi_l}{d} \\ &= 1 \cdot \frac{96485 \frac{As}{mol}}{8.3149 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 298K} \cdot 3.35 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s} \cdot \frac{(4447.5 + 5097.5) \text{ mol}}{2} \cdot \frac{5.4370 \cdot 10^{-3} \text{ V}}{2.03 \cdot 10^{-4} \text{ m}} \\ &= 1,6674 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \end{aligned}$$

Diese analytisch überprüften Werte für  $N_{V^{2+},Migr}$  und  $N_{H^+,Migr}$  sind identisch zu denen der Tabelle 4.5. Der Gesamtstoffmengenfluss durch Crossover für  $V^{2+}$  ergibt sich somit wie folgt:

$$\begin{aligned} N_{V^{2+},Ges} &= N_{V^{2+},Diff} + N_{V^{2+},Migr} \\ &= 2.4015 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot s} + 5.0842 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{m^2 \cdot s} = 2.9099 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \end{aligned}$$

Analog ergibt sich für den Gesamtstoffmengenfluss für  $H^+$ :

$$\begin{aligned} N_{H^+,Ges} &= N_{H^+,Diff} + N_{H^+,Migr} \\ &= -1.0727 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{m^2 \cdot s} + 1.6674 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{m^2 \cdot s} = 5.9474 \cdot 10^{-3} \frac{mol}{m^2 \cdot s} \end{aligned}$$

## A.2. Daten des VRFB Crossover-Modells

Variable in Matlab	Bezeichnung	Einheit im Modell
Timer_s	Simulationszeitzähler	s
delta_nV2D	Stoffmengenfluss N durch Diffuson V2	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nV3D	Stoffmengenfluss N durch Diffuson V3	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nV4D	Stoffmengenfluss N durch Diffuson V4	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nV5D	Stoffmengenfluss N durch Diffuson V5	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_HD	Stoffmengenfluss N durch Diffuson H	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_HSO4D	Stoffmengenfluss N durch Diffuson HSO4-	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_SO42D	Stoffmengenfluss N durch Diffuson SO42-	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
i_Diff	Ionischer Strom durch Diffusion	mA/cm <sup>2</sup>
i_Migr	Ionischer Strom durch Migration	mA/cm <sup>2</sup>
deltaphi	Elektrolytpotentialdifferenz	V
delta_nV2M	Stoffmengenfluss durch Migration V2	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nV3M	Stoffmengenfluss durch Migration V3	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nV4M	Stoffmengenfluss durch Migration V4	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nV5M	Stoffmengenfluss durch Migration V5	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nHM	Stoffmengenfluss durch Migration Hplus	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nHSO4M	Stoffmengenfluss durch Migration HSO4-	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_nSO42M	Stoffmengenfluss durch Migration SO42-	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
i_Diff_Kontrolle	Kontrollwert ionischer Strom durch Diffusion	mA/cm <sup>2</sup>
i_Migr_Kontrolle	Kontrollwert ionischer Strom durch Migration	mA/cm <sup>3</sup>
i_Ges	Gesamter ionischer Strom	mA/cm <sup>4</sup>
i_Abweichung	Kontrollvariable Ladungsneutralität	-
delta_NV2	Gesamter Stoffmengenfluss V2	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_NV3	Gesamter Stoffmengenfluss V3	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_NV4	Gesamter Stoffmengenfluss V4	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_NV5	Gesamter Stoffmengenfluss V5	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_Hn	Gesamter Stoffmengenfluss Hplus in Richtung NHC	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_HSO4n	Gesamter Stoffmengenfluss HSO4- in Richtung NHC	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_HSO4p	Gesamter Stoffmengenfluss HSO4- in Richtung NHC	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_Hp	Gesamter Stoffmengenfluss Hplus in Richtung PHC	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_SO4n	Gesamter Stoffmengenfluss SO4- in Richtung NHC	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
delta_SO4p	Gesamter Stoffmengenfluss SO4- in Richtung PHC	mol/(cm <sup>2</sup> *s)

Abbildung A.1.: Variablen des Crossovers aus *cycle* des erarbeiteten VRFB-Crossover Modells

Variable in Matlab	Bezeichnung	Einheit im Modell
i	Stromdichte	mA/cm <sup>2</sup>
A	Membranfläche	cm <sup>2</sup>
U_low	Untere Spannungsgrenze	V
U_high	Obere Spannungsgrenze	V
delta_t	Zeitschrittweite	s
delta_T	Pausenzeit	s
n	Anzahl der Zyklen	-
V_pos	Volumen PHC	ml
V_neg	Volumen NHC	ml
cV	Totale Vanadiumkonzentration	mol/l
ch2SO4	Schwefelsäurekonzentration	mol/l
SOC0	Startwert des Ladezustands	-
i_lim	Limitierende Stromdichte	mA/cm <sup>2</sup>
i_0	Austauschstromdichte	mA/cm <sup>2</sup>
alpha_c	Ladungstransferkoeffizient Kathode	-
ASR	ASR	ohm*cm <sup>2</sup>
z	Ladungszahl Vanadium	-
F	Faradaysche Konstante	As/mol
T	Temperatur	K
R	Allgemeine Gaskonstante	J/(K*mol)
E_pos00	Standardpotential PHC	V
E_neg00	Standardpotential NHC	V
beta	Dissoziationskonstante	-
d	Membrandicke	m
Q0	Initialisierung der Ladung	Ah
I	Strom	A
alpha_a	Ladungstransferkoeffizient Anode	-
f	Ersatzkoeffizient 1 Aktivierungsüberspannung	1/V
b_1	Ersatzkoeffizient 2 Aktivierungsüberspannung	V
b_2	Ersatzkoeffizient 3 Aktivierungsüberspannung	V
eta_ohm	Ohmche Überspannung	V
eta_conc_ch	Konzentrationsüberspannung Laden	V
eta_conc_dch	Konzentrationsüberspannung Entladen	V
eta_act_ch	Aktivierungsüberspannung laden	V
eta_act_dch	Aktivierungsüberspannung entladen	V
eta_act_BV	Aktivierungsüberspannung nach Butler-Volmer	V
eta_ch	Überspannung gesamt laden	V
eta_dch	Überspannung gesamt laden	V
cV2	Konzentration V2 zu Beginn	mol/l
cV3	Konzentration V3 zu Beginn	mol/l
cV4	Konzentration V4 zu Beginn	mol/l
cV5	Konzentration V5 zu Beginn	mol/l

Abbildung A.2.: Konstanten, Startwerte und Eingabeparameter aus *const* des erarbeiteten VRFB-Crossover Modells (1/2)

Variable in Matlab	Bezeichnung	Einheit im Modell
nV2	Stoffmenge V2 zu Beginn	mol
nV3	Stoffmenge V3 zu Beginn	mol
nV4	Stoffmenge V4 zu Beginn	mol
nV5	Stoffmenge V5 zu Beginn	mol
cHp00	Konzentration Wassestoffionen für SoC=0 PHC	mol/l
cHn00	Konzentration Wassestoffionen für SoC=0 NHC	mol/l
cHp0	Konzentration Wassestoffionen für SoC0 PHC	mol/l
cHn0	Konzentration Wassestoffionen für SoC0 NHC	mol/l
nHp0	Stoffmenge Hplus PHC	mol
nHn0	Stoffmenge Hplus NHC	mol
cHSO4p	Konzentration HSO4p PHC	mol/l
cHSO4n	Konzentration HSO4n NHC	mol/l
nHSO4p	Stoffmenge HSO4p PHC	mol
nHSO4n	Stoffmenge HSO4n NHC	mol
cSO4n	Konzentration SO4n zu Beginn	mol/l
cSO4p	Konzentration SO4p zu Beginn	mol/l
nH2Op	Stoffmenge Wasser zu Beginn PHC	mol
nH2On	Stoffmenge Wasser zu Beginn NHC	mol
SOC_pos	SoC zu Beginn PHC	-
SOC_neg	SoC zu Beginn NHC	-
E_pos0	Potential PHC zu Beginn	V
E_neg0	Potential NHC zu Beginn	V
E_donnan0	Donnanpotential zu Beginn	V
OCV0	Leerlaufspannung zu Beginn	V
offsetOCV	Offsetkorrekturfaktor	V
U0	Zellspannung zu Beginn	V
MV2	Molare Masse V2	g/mol
MV3	Molare Masse V3	g/mol
MV4	Molare Masse V4	g/mol
MV5	Molare Masse V5	g/mol
MH2O	Molare Masse Wasser	g/mol
MH	Molare Masse H	g/mol
MHSO4	Molare Masse HSOO4-	g/mol
MSO4	Molare Masse SO42-	g/mol
DV2	Membrandiffusionskoeffizient V2	m <sup>2</sup> /s
DV3	Membrandiffusionskoeffizient V3	m <sup>2</sup> /s
DV4	Membrandiffusionskoeffizient V4	m <sup>2</sup> /s
DV5	Membrandiffusionskoeffizient V5	m <sup>2</sup> /s
DH	Membrandiffusionskoeffizient H	m <sup>2</sup> /s
DHSO4	Membrandiffusionskoeffizient HSO4-	m <sup>2</sup> /s
DSO42	Membrandiffusionskoeffizient SO42-	m <sup>2</sup> /s

Abbildung A.3.: Konstanten, Startwerte und Eingabeparameter aus *const* des erarbeiteten VRFB-Crossover Modells (2/2)

## A. Anhang

Variable in Matlab	Bezeichnung	Einheit im Modell
Timer_s	Simulationszeitzähler	s
i	Stromdichte	mA/cm <sup>2</sup>
E_pos	Potential PHC	V
E_neg	Potential NHC	V
E_donnan	Donnanpotential	V
OCV	Leerlaufspannung	V
cV2	Konzentration V2	mol/l
cV3	Konzentration V3	mol/l
cV4	Konzentration V4	mol/l
cV5	Konzentration V5	mol/l
nV2	Stoffmenge V2	mol
nV3	Stoffmenge V3	mol
nV4	Stoffmenge V4	mol
nV5	Stoffmenge V5	mol
nHn	Stoffmenge H NHC	mol
nHp	Stoffmenge H PHC	mol
nHSO4p	Stoffmenge HSO4- PHC	mol
nHSO4n	Stoffmenge HSO4- NHC	mol
eta_ohm	Ohmsche Überspannung	V
eta_conc	Konzentrationsüberspannung	V
eta_act_T	Aktivierungsüberspannung Tafelgleichung	V
eta_act_BV	Aktivierungsüberspannung Butler-Volmer Gleichung	V
U	Zellspannung	V
SOC_neg	Ladezustand NHC	-
SOC_pos	Ladezustand PHC	-
SOC_ges	Ladezustand Gesamt	-
nVpos	Stoffmenge Vanadium PHC	mol
nVneg	Stoffmenge Vanadium NHC	mol
cVpos	Konzentration Vanadium PHC	mol/l
cVneg	Konzentration Vanadium NHC	mol/l
Q	Ladung	Ah
cHpp	Konzentration H PHC	mol/l
cHnn	Konzentration H NHC	mol/l
cHSO4p	Konzentration HSO4- PHC	mol/l
cHSO4n	Konzentration HSO4- NHC	mol/l
nH2Op	Stoffmenge Wasser PHC	mol
nH2On	Stoffmenge Wasser NHC	mol
cSO4n	Konzentration SO42- NHC	mol/l
cSO4p	Konzentration SO42- PHC	mol/l
GGWp	Gleichgewicht Kontrollvariable PHC	-
GGWn	Gleichgewicht Kontrollvariable NHC	-
SV2	Quellterm V2	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
SV3	Quellterm V3	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
SV4	Quellterm V4	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
SV5	Quellterm V5	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
SH	Quellterm H	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
cSO4n2	Konzentration SO42- NHC	mol/l
cSO4p2	Konzentration SO42- PHC	mol/l
SH2O	Quellterm Wasser	mol/(cm <sup>2</sup> *s)
GM	Gesamtmasse VRFB	g
Qmaxneg	Ladung max NHC	Ah
Qmaxpos	Ladung max PHC	Ah
Qmaxt	Entladezeit Halbzyklus	s
Qmaxtl	Ladezeit Halbzyklus	s
nVposc	Stoffmenge Vanadium PHC am Ende eines Zyklus	mol
nVnegc	Stoffmenge Vanadium NHC am Ende eines Zyklus	mol
Qmax	Kapazität nach Zyklen	%
maxSOCpos	Maximaler SoC PHC nach Zyklus	-
maxSOCneg	Maximaler SoC NHC nach Zyklus	-
maxSOCges	Maximaler SoC gesamt nach Zyklus	-

Abbildung A.4.: Variablen des Zellbetriebs aus *cycle* des erarbeiteten VRFB-Crossover Modells



## Erklärung zur selbstständigen Bearbeitung einer Abschlussarbeit

Gemäß der Allgemeinen Prüfungs- und Studienordnung ist zusammen mit der Abschlussarbeit eine schriftliche Erklärung abzugeben, in der der Studierende bestätigt, dass die Abschlussarbeit „– bei einer Gruppenarbeit die entsprechend gekennzeichneten Teile der Arbeit [(§ 18 Abs. 1 APSO-TI-BM bzw. § 21 Abs. 1 APSO-INGI)] – ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich zu machen.“

Quelle: § 16 Abs. 5 APSO-TI-BM bzw. § 15 Abs. 6 APSO-INGI

Dieses Blatt, mit der folgenden Erklärung, ist nach Fertigstellung der Abschlussarbeit durch den Studierenden auszufüllen und jeweils mit Originalunterschrift als letztes Blatt in das Prüfungsexemplar der Abschlussarbeit einzubinden.

Eine unrichtig abgegebene Erklärung kann -auch nachträglich- zur Ungültigkeit des Studienabschlusses führen.

### Erklärung zur selbstständigen Bearbeitung der Arbeit

Hiermit versichere ich,

Name: Burhenne

Vorname: Kai

dass ich die vorliegende Bachelorarbeit  bzw. bei einer Gruppenarbeit die entsprechend gekennzeichneten Teile der Arbeit – mit dem Thema:

Effektive Crossover-Modellierung in Vanadium-Redox-Flow-Batterien

ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

- die folgende Aussage ist bei Gruppenarbeiten auszufüllen und entfällt bei Einzelarbeiten -

Die Kennzeichnung der von mir erstellten und verantworteten Teile der -bitte auswählen- ist erfolgt durch:

Hamburg

Ort

17.06.2022

Datum

  
Unterschrift im Original