



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Modellierung einer tubulären Vanadium/Luft Redox Flow Batterie

Leon Gosh

Masterthesis

Fakultät Technik und Informatik

Department Maschinenbau und Produktion

Abgabedatum:
03. März 2015

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Struckmann
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Betreuer: Dr. Ing. Thomas Flower
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Abstract

Im Rahmen dieser Masterthesis wurde ein stationäres, mechanistisches, 1-dimensionales Modell einer Vanadium/Luft Redox Flow Batterie entwickelt. Die Beschreibung der Massenbilanz in Abhängigkeit der Reaktionskinetik erfolgt über der Zelllänge. Hierbei werden die beiden Halbzellen über die Ladungserhaltung miteinander gekoppelt und die Ohm'schen Verluste sowie die Aktivierungspolarisationen der Elektroden in Abhängigkeit der Betriebsmedien berechnet. Die Beschreibung der Reaktionskinetik erfolgt mittels der Butler-Volmer und der Nernst-Gleichung. Für diese wurden die Austauschstromdichte und der Symmetriefaktor anhand von Messdaten bestimmt. Das Modell betrachtet das generelle Potential und die Anteile der Verluste der VLRFB. Dabei ergab sich, dass bei einem konstanten Zellwiderstand von $2 \Omega \cdot cm^2$ der Ohm'sche Verlust im Entladezustand für große Stromdichten dominiert. Im Ladezustand ist dies jedoch nicht der größte Anteil, da die VLRFB hier eine Limitierung der Leistungsfähigkeit bedingt durch die anzulegende Überspannung erfährt. Diese ist auf 1.8 V hinsichtlich einer möglichen Wasserstoffentwicklung an der Elektrode der Vanadium Halbzelle begrenzt.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	v
1 Einleitung	1
1.1 Ausgangslage	1
1.2 Funktion und Aufbau der VLRFB	1
1.3 Problemanalyse	3
1.4 Zieldefinition	3
2 Grundlagen der Modellierung	5
2.1 Begrifflichkeiten der Modeling Strategie	5
2.2 Beschreibung grundlegender Phänomene	6
2.2.1 Elektrodenpotential	6
2.2.2 Beschreibung der Polarisierung der Elektrode	7
2.2.3 Massenbilanz	10
2.3 Modeling Strategie in ausgewählten Veröffentlichungen	10
2.3.1 Awashti	10
2.3.2 Bernardi	11
2.3.3 Wandschneider	12
3 VLRFB Modellierung	13
3.1 Betrachtete Phänomene	13
3.2 Grundlegende Gleichungen und Annahmen	13
3.2.1 Oberflächen	13
3.2.2 Ladungserhaltung	14
3.2.3 Aktivierungspolarisation	14
3.2.4 Massenbilanz	20
3.2.5 Wirkungsgrad	23
3.3 Basis Modell	23
3.4 VLRFB Modell	27
3.5 Vorgehen senkrecht zur Membran	30
4 Ergebnisse und Auswertung der Modellierung	32
4.1 Validierung des Modells	32
4.1.1 Vorgehen	32

4.1.2	Elektrodenpotentiale	32
4.1.3	Aktivierungspolarisationen	36
4.1.4	Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte	38
4.2	Basis Modell	50
4.2.1	Modell	50
4.2.2	Erkenntnisse	50
4.3	VLRFB Modell	54
4.3.1	Basis Modell vs. VLRFB Modell	54
4.3.2	Verläufe der Betriebs- und Zielgrößen	56
4.3.3	Modell	64
4.3.4	Erkenntnisse	66
5	Fazit und Ausblick	75
5.1	Entwicklung des Modells und Untersuchung der Verluste	75
5.2	Mögliche Modellerweiterungen und Nutzen	77
5.3	Offene Punkte, die im Projekt <i>tubulAir</i> \pm geklärt werden können	78
5.4	Einordnung des Leistungspotenzials	79
	Abbildungsverzeichnis	83
	Tabellenverzeichnis	85
	Literaturverzeichnis	86
	Anhang	89
A	Flussdiagramme	90
A.1	Basis Modell	92
A.2	VLRFB Modell	93

Formelzeichen, Symbole und Abkürzungen

Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Benennung
a	m^{-1}	spezifische Elektrodenoberfläche
A	cm^2	Oberfläche
A^\perp	m^2	Elektrodenquerschnitt
b	1	Tafelsteigung
c	mol/l	Konzentration
C/m	Wh/kg	Kapazitätsdichte
d_f	m	Faserdurchmesser
D_i	m^2/s	Diffusionskoeffizient
E^0	V	Standardelektrodenpotential
E_L	V	Elektrodenpotential Luft Halbzelle
E_V	V	Elektrodenpotential Vanadium Halbzelle
E_z	V	Zellspannung
F	C/mol	Faradaykonstante
ΔG	kJ/mol	Aktivierungsenergie
j_0	mA/cm^2	Austauschstromdichte
j	mA/cm^2	Stromdichte
k_0	cm/s	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im elektrochem. Gleichgewicht
K_{O_2}	$bar \cdot l/mol$	Henry-Konstante für Sauerstoff
L	mm	Zelllänge
\dot{m}_i	mg/min	Massenstrom der Spezies i
\dot{n}_i	mol/min	Stoffmengenstrom der Spezies i
OCV	V	Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage)
p	bar	Druck, Partialdruck
p_s	bar	Sättigungsdampfdruck
P/m	kW/kg	Leistungsdichte
Q	C	Ladung
R	$J/mol \cdot K$	Universelle Gaskonstante
R_Z	$\Omega \cdot cm^2$	Zellwiderstand

SOC	1	Ladezustand (State of Charge)
t_i	μm	Wandstärke
$t_{ch/dch}$	h	Lade- und Entladedauer
T	K	Absolute Temperatur
V	ml	Tankvolumen
\dot{V}_i	ml/min	Volumenstrom der Spezies i
X	g/kg	Wasserbeladung
z	1	Ladungszahl
α	1	Symmetriefaktor
ϵ	1	Porosität
η_L	V	Aktivierungspolarisation Luft Halbzelle
η_V	V	Aktivierungspolarisation Vanadium Halbzelle
ϑ	$^{\circ}C$	Temperatur in $^{\circ}C$
ρ	kg/m^3	Dichte
ϱ	g/m^3	Absolute Feuchte
φ	$\%$	Relative Feuchte

Abkürzungen

Abkürzung	Benennung
aq	Flüssig (aqueous –wässrig)
cd	Stromdichte (current density)
CC	Stromsammler (current collector) –Stromsammler
gas	Gasförmig
GDE	Gasdiffusionselektrode
HZ	Halbzelle
OER	Oxygen Evolution Reaction
ORR	Oxygen Reduction Reaction
rds	rate determining step
SOC	State of Charge
PEM	Polymer Elektrolyt Membran
VLRFB	Vanadium/Luft Redox Flow Batterie

Indizes

Index	Benennung
0	Standardbedingungen
B	Berechnet
ch	charge - Ladezustand
dch	discharge - Entladezustand
e	Elektrode
E	Empirisch
L	Luft Halbzelle
m	Membran
ox	Oxidierter Zustand
red	Reduzierter Zustand
V	Vanadium Halbzelle
Z	Zelle

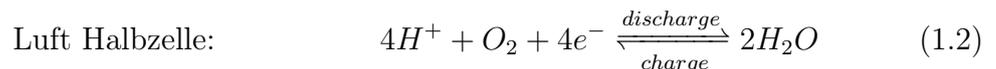
1. Einleitung

1.1. Ausgangslage

Im Rahmen des Verbundvorhabens *tubulAir* \pm erfolgt die Entwicklung der Schlüsseltechnologien zur kostengünstigen Herstellung einer Vanadium/Luft Redox Flow Batterie für stationäre Anwendungen. Hierbei werden an der HAW Hamburg Testzellen experimentell in einem dafür konzipierten Prüfstand untersucht. Parallel dazu soll ein Modell des Energiespeichers erstellt werden, welches den Einfluss der Zellkomponenten auf die Prozessqualität und das Leistungsvermögen untersucht [39].

1.2. Funktion und Aufbau der VLRFB

Die VLRFB, schematisch in Abbildung 1.2.1 dargestellt, ist ein elektrochemischer Energiespeicher bestehend aus zwei Halbzellen die durch eine Membran voneinander getrennt sind. Die *Positive* und *Negative Halbzelle*, im folgenden betitelt als Vanadium und Luft Halbzelle, beinhalten jeweils eine Elektrode. Diese sind im Ladezustand elektrisch über eine Stromquelle und im Entladezustand über eine Last miteinander verbunden. An den Oberflächen der Elektroden laufen die folgenden Redoxreaktionen ab.



Im Betrieb der VLRFB wird ein flüssiger Elektrolyt, welcher Vanadium Spezies in den Oxidationsstufen V^{2+} und V^{3+} beinhaltet und in einem Tank zwischengelagert ist, in einem Kreislauf durch die Vanadium Halbzelle gefördert. Dabei wird an der Elektrodenoberfläche, der chemischen Reaktionsgleichung 1.1 folgend, beim Laden unter Elektronenaufnahme V^{3+} zu V^{2+} reduziert (Reduktionsreaktion) und beim Entladen und der damit verbundenen Elektronenabgabe V^{2+} zu V^{3+} oxidiert (Oxidationsreaktion).

Währenddessen laufen an der Elektrode in der Luft Halbzelle beim Laden die Sauerstoffentwicklungsreaktion (oxidation evolution reaction –OER) und beim Entladen die Sauerstoffreduktionsreaktion (oxidation reduction reaction –ORR) ab, welche in der chemischen Reaktionsgleichung 1.2 dargestellt sind. Im Falle der OER wird Wasser in Form von feuchter Umgebungsluft der Luft Halbzelle über einen Kompressor zugeführt und an

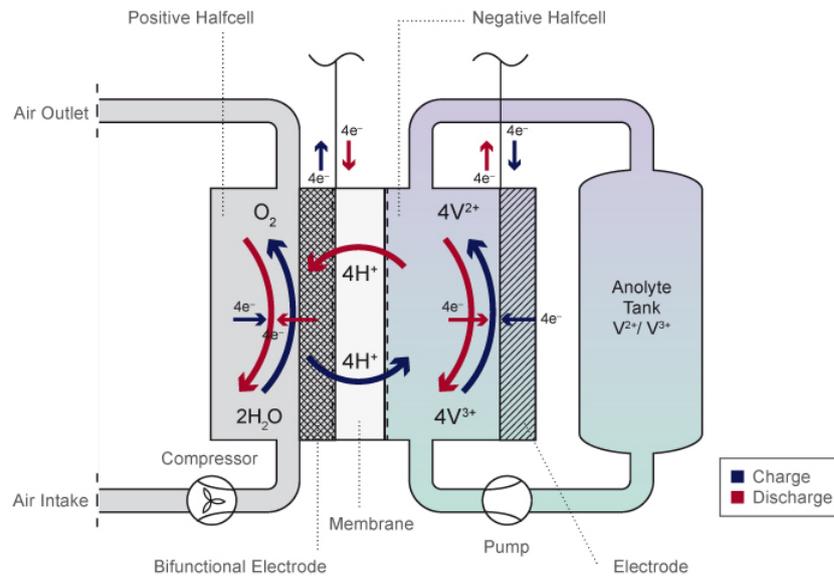


Abbildung 1.2.1. – Funktionsweise einer Vanadium Redox Flow Batterie [29]

der Elektrodenoberfläche in die Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff geteilt. Die hierbei frei werdenden Elektronen wandern über den Leiter zu der Elektrode der Vanadium Halbzelle. Der entstandene Wasserstoff ist einfach positiv geladen und wird durch die Ionenaustauschmembran in den flüssigen Vanadium Elektrolyten transportiert. Der entstandene Sauerstoff wird mit der Umgebungsluft aus der Zelle gefördert. Bei der ORR im Entladezustand werden Sauerstoff und Wasserstoff als Edukte benötigt um Wasser zu produzieren. Dabei wird das Edukt Sauerstoff der Umgebungsluft und der Wasserstoff in Form von Ionen dem flüssigen Elektrolyten der Vanadium Halbzelle entnommen.

Der Aufbau einer tubulären VLRFB ist in Abbildung 1.2.2 gezeigt. Dabei liegt innen die Vanadium Halbzelle, bestehend aus einer Graphitfilz Elektrode, die von dem Elektrolyten durchflossen wird (flow through electrode) und außen die Luft Halbzelle, bestehend aus einer Titanvlies Elektrode, die von Umgebungsluft umströmt wird (gas diffusion electrode – GDE). Der tubuläre Aufbau bedingt, dass die Membran, welche die beiden Halbzellen voneinander separiert, eine geschlossene Röhrenform besitzt. Die Anordnung der Halbzellen bezüglich ihrer Lage innen oder außen ist prinzipiell beliebig. Es ergeben sich durch die beiden Anordnungsmöglichkeiten Vor- und Nachteile, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Jede Halbzelle kann zusätzlich einen Stromsammler (current collector – CC) zur Reduzierung der Ohm'schen Verluste, bedingt durch die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden besitzen. In der Luft Halbzelle ist dies, aufgrund der guten Leitfähigkeit des Titanvlies, nicht zwingend notwendig. In der Vanadium Halbzelle, bedingt durch die schlechte elektrische Leitfähigkeit des Graphitfilzes, jedoch unabdingbar. Aus diesem Grund ist in Abbildung 1.2.2 am linken oberen Bildrand ein Stromsammler der Vanadium Halbzelle dargestellt.

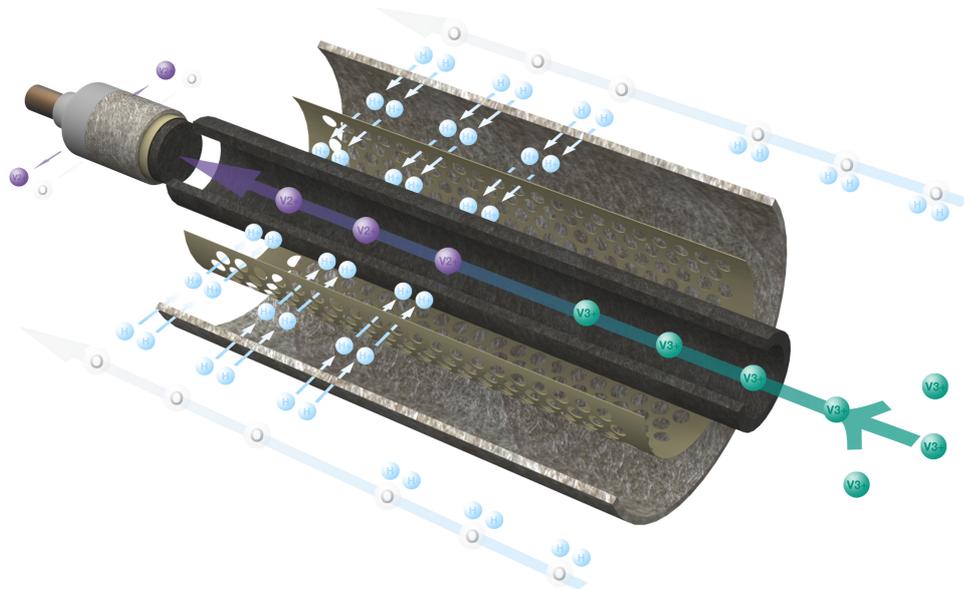


Abbildung 1.2.2. – Aufbau der tubulären Vanadium/Luft Redox Flow Batterie [29]

1.3. Problemanalyse

Zur Beschreibung der hier betrachteten Phänomene bei der Modellierung der VLRFB müssen der Literatur geeignete Ansätze entnommen werden. Da es sich hierbei um ein multiphysikalisches Problem handelt, bei dem zum einen die Redoxreaktionen anhand der Grundlagen der Elektrochemie und zum anderen die Massenbilanz des Gasgemisches der Luft Halbzelle anhand der thermodynamischen Beziehungen zum beschreiben Feuchter Luft herangezogen werden müssen.

Neben den zu betrachtenden Phänomenen muss eine Strategie für die Modellierung entwickelt oder adaptiert werden. Dafür ist eine Literaturrecherche notwendig. Da zum derzeitigen Stand keine Modellierung einer VLRFB existiert, ist bei der Recherche auf generelle Modellierungsstrategien sowie Technologien einzugehen, die bei der Beschreibung der Reaktionskinetik die gleichen Redoxreaktionen beschreiben.

1.4. Zieldefinition

Ziel der Masterthesis ist die Entwicklung eines stationären, isothermen, 1-dimensionalen VLRFB Modells auf Zellebene. Das Modell soll bei Lade- und Entladevorgängen mit einer konstanten Zellspannung die Ohm'schen Verluste sowie die Aktivierungspolarisationen berechnen. Die Ohm'schen Verluste sollen hierbei die elektrischen Verluste in den Stromsammlern der beiden Halbzellen sowie diejenigen bedingt durch die elektrolytische Leitfähigkeit der Membran und des Vanadium Elektrolyten beinhalten. Die Aktivierungs-

polarisationen sollen getrennt für die Elektroden in den beiden Halbzellen berechnet werden. Das Modell soll die Massenbilanz und die Reaktionskinetik in der beiden Halbzellen der VLRFB beschreiben. Hierbei soll die Reaktionskinetik in der Vanadium Halbzelle durch die Butler-Volmer Gleichung abgebildet werden und für die OER und ORR in der Luft Halbzelle ein geeigneter Ansatz gefunden werden.

Am Eintritt der Luft Halbzelle sollen die Betriebsparameter Zelltemperatur T_L , Eintrittsdruck p_G , Gaszusammensetzung (\dot{V}_{O_2} und \dot{V}_{N_2}), relative Feuchte φ des Gasgemisches, und somit der Gasvolumenstrom \dot{V}_L variiert werden können. Der Zelleintritt der Vanadium Halbzelle soll es ermöglichen die Eintrittskonzentration der Vanadium Spezies ($c_{V^{2+}}/c_{V^{3+}}$) sowie der Volumenstrom des Vanadium Elektrolyten \dot{V}_V variabel einstellen zu können. Durch das variieren der Betriebsparameter am Zelleintritt soll der Einfluss auf die Anteile der Verluste untersucht werden.

Für die geometrische Abmessungen wird ein Membrandurchmesser von $d_m = 5 \text{ mm}$ und eine Zelllänge von $L = 100 \text{ mm}$ vorgegeben. Da die Ergebnisse der Modellierung im Anschluss der Masterthesis mit Messdaten der VLRFB validiert werden sollen, müssen die Parameter Faserdurchmesser d_f , Elektrodendicke t_e sowie die Porosität ϵ der Elektrode in der Luft Halbzelle variabel gestaltet werden, so dass verschiedene Konfigurationen simuliert werden können.

2. Grundlagen der Modellierung

2.1. Begrifflichkeiten der Modeling Strategie

Bei der Modellierung können verschiedene Ansätze verwendet werden. Hierbei unterscheidet man [34, 2, 10] zwischen analytischen, semi-empirischen, empirischen und mechanistischen Modellen. Die Wahl des Ansatzes ist hierbei von der Anwendung und dem Nutzen des Modells abhängig.

Analytische Modelle bedienen sich vieler Annahmen, die das abzubildende System vereinfachen. Hierdurch wird die Berechnungsdauer stark verringert, jedoch können keine genauen Aussagen über den ablaufenden Prozess getroffen werden. *Semi-empirische Modelle* kombinieren die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge mit Gleichungen, die anhand von Messdaten gewonnen wurden. Empirische Formeln finden zum einen Anwendung, wenn die physikalischen Zusammenhänge unklar oder sehr komplex sind. Anzumerken ist hierbei, dass bei der Verwendung von empirischen Gleichungen zumeist nur ein limitierter Bereich aufgrund der hierfür verwendeten Messdaten betrachtet werden kann. Sie eignen sich gut für die Beschreibung von bereits existierenden Systemen, bei denen die Zusammenhänge erfasst und verschiedene Szenarien simuliert werden können. *Mechanistische Modelle* nutzen die grundlegenden physikalischen Zusammenhänge zur Beschreibung der Phänomene. Dabei muss jedoch zumeist ein numerisches Lösungsverfahren angewandt werden, um die algebraischen oder Differentialgleichungen zu lösen. Dieser Ansatz der Modellierung ist am weitesten verbreitet und wird Cheddie und Munroe [10] zufolge in zwei Unterkategorien gegliedert. Diese sind zum einen der *Single Domain* und zum Anderen der *Multi Domain* Ansatz. Bei einem Multi Domain Modell wird das System in einzelne Bereiche unterteilt, für die jeweils ein Gleichungssystem zur Beschreibung der Phänomene aufgestellt wird. Diese Bereiche werden dann mit Übergangsbedingungen miteinander gekoppelt. Wenn diese Bereiche nun zu einem zusammengefasst werden und nur ein Gleichungssystem zur Beschreibung verwendet wird, handelt es sich um ein Single Domain Modell.

Unabhängig von dem verwendeten Modellansatz, ist der *Zustand* zu definieren, bei dem das System betrachtet wird. Hierbei unterscheidet man zwischen *dynamisch* und *stationär*. Bei einem stationären Prozess ändern sich die Eingangsgrößen und Umgebungsbedingungen des betrachteten Systems nicht mit der Zeit, was bei dynamischen Modellen der Fall ist.

Vor einer Modellierung muss die *Systemgrenze* festgelegt werden, welche den Bereich umfasst der durch das Modell beschrieben werden soll. Bei der Modellierung eines elektrochemischen Energiewandlungssystems kann dies eine Komponente, die Zelle, ein Stack oder auch das gesamte System sein. Die *Räumliche Dimension*, die innerhalb des Systems betrachtet wird kann 0, 1, 2 oder 3 Dimensionen umfassen.

2.2. Ansätze aus der Literatur zur Beschreibung der grundlegenden Phänomene

Im folgenden Abschnitt werden die Ansätze aus der Literatur zur Beschreibung der grundlegenden Phänomene aufgeführt. Diese umfassen die Reaktionskinetik, welche hier die Elektrodenpotentiale und Aktivierungspolarisationen beinhaltet sowie die Massenbilanzen der beiden Halbzellen.

2.2.1. Beschreibung des Elektrodenpotentials der Vanadium und Sauerstoffelektrode

Temperaturabhängigkeit des Standardelektrodenpotentials

Das bei den Standardbedingungen von $c_{ox} = c_{red} = 1 \text{ mol/l}$ und $\vartheta = 25 \text{ °C}$ gemessene Standardpotential der Elektrode in der Luft Halbzelle weist eine Temperaturabhängigkeit auf. Diese wird in der Modellierung von Brennstoffzellen [7, 20] und Elektrolysezellen [3] durch die empirische Gleichung 2.1 von Berger [6] beschrieben.

$$E^0 = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3}(T - 298) \quad (2.1)$$

Ein weiterer Ansatz für die Beschreibung des Standardelektrodenpotentials ist gegeben durch die empirische Gleichung von Roy u. a. [31],

$$U_{rev}(T) = 1.5184 - 1.5421 \cdot 10^{-3}T + 9.523 \cdot 10^{-5}T \ln T + 9.84 \cdot 10^{-8}T^2 \quad (2.2)$$

verwendet von Garcia-Valverde u. a. [16] bei der Modellierung einer Elektrolysezelle. Diese Gleichung ist jedoch nur gültig bei konstantem Atmosphärendruck.

Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials (Nernst-Potential)

Die Konzentrationsabhängigkeit von Elektrodenpotentialen wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben, welche der Literatur [32, 19] in der folgenden Grundform entnommen ist.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{ox} a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod_{red} a_{red}^{\nu_{red}}} \quad (2.3)$$

Hierbei ist a die Aktivität, der im oxidierten und reduzierten Zustand vorliegenden Spezies der Redoxreaktion. Sie ist für Flüssigkeiten definiert [32] als

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (2.4)$$

mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und der Konzentration c_i . Da der Aktivitätskoeffizient nur sehr schwer zu bestimmen ist, wird er in der Regel zu Eins gesetzt, womit sich die Aktivität zu

$$a_i = c_i$$

ergibt und somit gleich der Konzentration der Spezies i wird.

Bei Gasen kann die Aktivität unter Annahme eines idealen Gases durch den Partialdruck ausgedrückt werden [19]. Dieser muss jedoch auf denjenigen bei Standardbedingungen bezogen werden.

$$a_i = \frac{p_i}{p^0} \quad (2.5)$$

Der Partialdruck bei Standardbedingungen beträgt $p^0 = 1 \text{ atm}$.

Die Nernst-Gleichung für die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Elektrode in der Luft Halbzelle wird unter dem Begriff *Sauerstoffelektrode* in Lehrbüchern [22] bezüglich der Brennstoffzelle aufgeführt.

$$E = 1.229 - 0.05916 \left[pH + \frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right) \right] \quad (2.6)$$

2.2.2. Beschreibung der Polarisation der Elektrode

“An der Phasengrenze eines elektrochemischen Zweiphasensystems mit den Phasen I und II, kurz “Elektrode” genannt, tritt bekanntlich ein Sprung im inneren elektrischen Potential φ , das Galvani-Potential ${}_I\Delta_{II}\varphi = \varphi - {}_{II}\varphi$, auf. Wird die Elektrode von einem der Einfachheit halber konstant angenommenen Strom der Stromdichte i durchflossen, so kommt es zu einer mehr oder weniger großen Verschiebung $\Delta\Delta\varphi$ dieses Galvani-Potentials von einem stromlosen Ruhewert. ${}_I\Delta_{II}\varphi_{Ruhe}$ zu einem Stromwert ${}_I\Delta_{II}\varphi_i$, zur “Polarisation” der untersuchten Elektrode:

$$\Delta\Delta\varphi = {}_I\Delta_{II}\varphi_i - {}_I\Delta_{II}\varphi_{Ruhe}$$

Bei anodischer Belastung hat $\Delta\Delta\varphi$ einen positiven, bei kathodischer Belastung einen negativen Zahlenwert.” [25]

Die Polarisation der Elektrode wird hierbei in die drei Grundpolarisationsarten unterteilt, welche die Widerstandspolarisation η_{ohm} , Konzentrationspolarisation η_{con} und die Aktivierungspolarisation η_{act} sind und mit den angegebenen Notationen im weiteren Verlauf gekennzeichnet werden. Diese drei Grundpolarisationen sind wie folgt definiert:

“1. *Widerstandspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{Widerst.}$: Bewegungshemmungen von Ionen *innerhalb* der am Aufbau der Elektrode beteiligten *Phasen* wirken sich im Sinne eines Ohm’schen Widerstandes R aus. Die meßbare Verschiebung $\Delta\Delta\varphi$ des Galvani-Potentials enthält einen entsprechenden Ohm’schen Spannungsabfall *i.R.*, insbesondere innerhalb einer auf dem Metall befindlichen Deckschicht (Deckschichtpolarisation).

2. *Konzentrationspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{Konz.}$: Durch einen Strom-Stoff-Umsatz wird die Konzentration der potentialbestimmenden oder mitpotentialbestimmenden Ionen oder Moleküle an der Phasengrenze und damit das elektrochemische Gleichgewicht unter Einstellung eines neuen $\Delta\varphi_G$ -Wertes verschoben. Zwischen Phasengrenze und unverändertem Lösungsinnen entsteht in einer “Diffusionsschicht” ein Konzentrationsgefälle Δc . Die Größe von Δc , und damit von $\Delta\Delta\varphi$, wird maßgebend von der Diffusionshemmungen der potentialbestimmenden Ionen oder Moleküle beeinflusst.

3. *Aktivierungspolarisation* $\Delta\Delta\varphi_{Aktiv.}$: Der Übergang der potentialbestimmenden Ionen von I nach II oder umgekehrt ist gehemmt.” [25]

Für die Beschreibung der Polarisation der Elektrode wird in dieser Arbeit die Konzentrationspolarisation nicht betrachtet. Die Widerstandspolarisation wird über das Ohm’sche Gesetz beschrieben und die Aktivierungspolarisation mittels der Butler-Volmer Gleichung, die nach Schmidt [32] in 2.7 dargestellt ist.

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta \right) \right] \quad (2.7)$$

Dabei setzt sich die Stromdichte aus einem anodischen und einem kathodischen Ast zusammen, welche durch die beiden Exponentialfunktionen der oben dargestellten Gleichung repräsentiert werden. Im Gleichgewichtszustand (Leerlaufspannung) besitzen die beiden Teilströme, die entgegengesetzt gerichtet sind, den gleichen Betrag, welcher als Austauschstromdichte j_0 definiert ist. Der Symmetriefaktor α beschreibt die Symmetrie der Exponentialfunktion bei Oxidation und Reduktion. z ist definiert als die Ladungszahl.

Gleichung 2.7 vereinfacht sich bei Betrachtung von großen Überspannungen

$$\eta \gg \frac{RT}{zF}$$

zu

$$j = j_0 \exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta \right) \quad (2.8)$$

Diese Gleichung beschreibt den Bereich der Stromspannungskurve, welcher in der Halblogarithmischen Auftragung (Tafel-Auftragung) in Abbildung 2.2.1 eine konstante Steigung

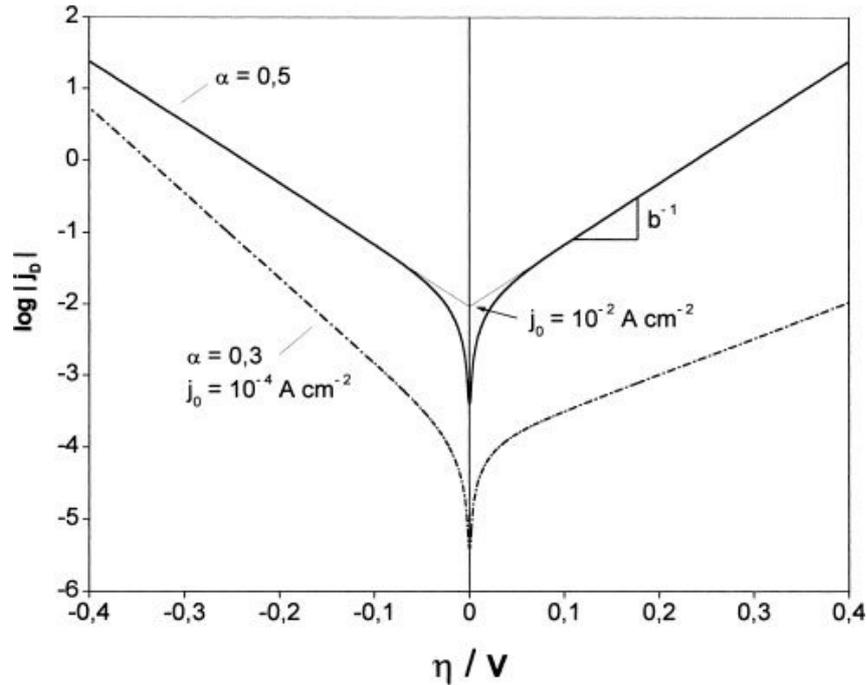


Abbildung 2.2.1. – Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte j über der Überspannung η (Tafel-Auftragung) [32]

(Tafelsteigung b) besitzt. Durch Umstellen der Gleichung 2.8 erhält man den folgenden Ausdruck zur Beschreibung der Aktivierungspolarisation.

$$\eta = \frac{RT}{zF\alpha} \ln \frac{j}{j_0} \quad (2.9)$$

Diese Form der Butler-Volmer Gleichung findet in vielen veröffentlichten Modellierungen [21, 26, 3, 16, 11, 37] Anwendung. Jedoch wird sie nicht in genau der oben aufgeführten Form, sondern oftmals etwas abgewandelt dargestellt. Diese Unterschiede werden nicht genau erläutert und sind vermehrt nicht nachvollziehbar.

Austauschstromdichte

Die Austauschstromdichte ist abhängig von der Konzentration und der Temperatur. Ein Ansatz für die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit ist nach Schmidt [32]

$$j_0 = z \cdot F \cdot k_0 \cdot (c_{ox})^\alpha \cdot (c_{red})^{1-\alpha} \quad (2.10)$$

Dabei wird jedoch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im thermodynamischen Gleichgewicht k_0 benötigt. Diese ist nur bei Einschrittreaktionen gegeben. Bei Mehrschrittreak-

tionen wie der OER und der ORR ergeben sich Reaktionskonstanten für jede Teilreaktion. Für die ORR ist ein Ansatz nach Bernardi und Verbrugge [7] in Gleichung 2.11 gegeben.

$$j_0 = j_0^{ref} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{ref}} \right)^{\gamma_{H^+}} \quad (2.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit kann anhand der Arrhenius Gleichung 2.12 beschrieben werden und findet in mehreren Veröffentlichungen bezüglich der Modellierung von PEM Brennstoffzellen [21, 26] sowie von PEM Elektrolysezellen [16] Anwendung.

$$j_0 = j_0^{ref} \cdot e \left[\frac{\Delta G}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.12)$$

Hierin wird die Aktivierungsenergie ΔG der Reaktion an dem entsprechenden Katalysator benötigt sowie eine Referenzaustauschstromdichte j_0 und die Temperatur T_{ref} , bei der die Austauschstromdichte angegeben ist.

2.2.3. Massenbilanz

“Die Beziehung zwischen der Massenbilanz in einer elektrochemischen Reaktion und der Bilanz der dabei ausgetauschten Ladungen wird durch das Faraday-Gesetz beschrieben.” [32]

Das Faraday Gesetz ist in Gleichung 2.13 dargestellt und beinhaltet die Stoffmenge n , die Ladungszahl z sowie die Ladung Q .

$$Q = nzF \quad (2.13)$$

Mit der Definition $I = \frac{dQ}{dt}$ kann das Faraday Gesetz auch in folgender Form formuliert werden.

$$I = \frac{dn}{dt} zF \quad (2.14)$$

2.3. Modeling Strategie in ausgewählten Veröffentlichungen

2.3.1. Awashti

Awasthi u. a. [3] haben ein dynamisches, 0-dimensionales Multi Domain Model für die Beschreibung einer PEM Wasserelektrolysezelle entwickelt. Hierbei wird die Zelle in die Domains Anode, Kathode und Membran unterteilt, welche für die Berechnung in Matlab/Simulink um eine zusätzliche Domain für die Beschreibung der Zellspannung erweitert wird.

Die Beschreibung der Reaktionskinetik der an der Anode ablaufenden OER wird über die Butler-Volmer Gleichung beschrieben. Die Zellspannung wird anhand der Nernst-Gleichung berechnet, in die eine empirische Gleichung für die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Standardpotentials der Sauerstoffelektrode mit einfließt. Die Ohmsche Überspannung berücksichtigt ausschließlich diejenige bedingt durch die elektrolytische Leitfähigkeit der Membran, welche mit einer empirischen Gleichung an die Hydrierung gekoppelt ist.

Mit dem Modell soll die Relation zwischen der Zellspannung und der Stromstärke bzw. -dichte beschrieben werden. Zudem wird hierdurch der Einfluss des Betriebsdrucks auf den Wirkungsgrad untersucht.

2.3.2. Bernardi

In dem stationären, 1-dimensionalen Multi Domain Modell der Sauerstoffelektrode einer PEM Brennstoffzelle beschreiben Bernardi und Verbrugge [7] den Stofftransport in der Gasdiffusionsschicht, der Katalysatorschicht und der Membran in Verbindung mit der Reaktionskinetik der ablaufenden ORR. Eine schematische Darstellung der Systemgrenzen und der Domains ist in Abbildung 2.3.1 gegeben, hierbei bildet z die geometrische Dimension senkrecht zu der Membran, über welcher die Betrachtung des Modells erfolgt.

Die Katalysatorschicht definiert, als der Bereich der Gasdiffusionselektrode, der in die Membran eingedrückt ist. Betrachtet wird hier als Edukt der ORR der gelöste Sauerstoff, dessen Konzentration sich in Abhängigkeit des an der Oberfläche der Katalysatorschicht angrenzenden Sauerstoffpartialdruck mittels des Henry Gesetzes einstellt. Das gesamte System wird als isotherm betrachtet, die Gase als ideal und die Membran als komplett hydriert.

Für jede Domain ist ein System aus gekoppelten Differentialgleichungen aufgestellt, welche durch Übergangsbedingungen miteinander gekoppelt sind. Die Beschreibung des Stofftransports der flüssigen Phase in der Membran und der Katalysatorschicht erfolgt über die Nernst-Planck Gleichung, derjenige des Gasgemisches in der Gasdiffusionsschicht (Gasdiffusor) mittels der Stefan-Maxwell Gleichung. Die Strömungsdynamik wird über eine modifizierte Form der Schlögl Gleichung beschrieben. Die Reaktionskinetik wird mittels der Butler-Volmer und der Nernst-Gleichung beschrieben, welche für die Temperaturabhängigkeit des Standardpotentials eine empirische Gleichung verwendet.

Durch dieses Modell können das Polarisationsverhalten, der Wassertransport durch die Membran sowie die Katalysatorausnutzung beschrieben werden.

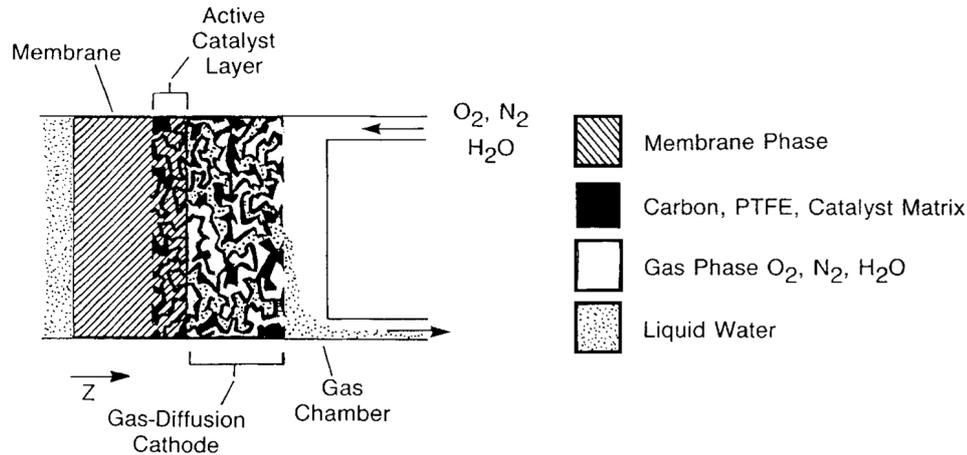


Abbildung 2.3.1. – Darstellung der Domains sowie der Systemgrenzen bei der Modellierung der Kathode einer PEM Brennstoffzelle durch Bernardi und Verbrugge [7]

2.3.3. Wandschneider

Das von Wandschneider u. a. [37] entwickelte stationäre, 2-dimensionale Multi Domain Model einer Vanadium/Luft Brennstoffzelle beschreibt den Stofftransport, die Massenbilanz und Ladungserhaltung in Abhängigkeit der Reaktionskinetik der Vanadium Reaktion sowie der ORR. Diese Modellierung untersucht eine VLRFB ausschließlich im Entladezustand, weshalb sie als Vanadium/Luft Brennstoffzelle betitelt wird und wurde mit COMSOL Multiphysics durchgeführt.

Der Stofftransport in der Vanadium Halbzelle wird anhand der Nernst-Planck Gleichung beschrieben, derjenige des Gasgemisches in der Luft Halbzelle anhand der Stefan-Maxwell Gleichung. Die Beschreibung der Reaktionskinetik der Vanadium Reaktion sowie der ORR erfolgt anhand der Butler-Volmer Gleichung für große Überspannungen und der Nernst-Gleichung.

Das Modell untersucht das Polarisationsverhalten bei einer Entladung mit einer konstanten Stromstärke sowie die Einfluss von verschiedene Volumenströmen in der Luft Halbzelle auf die Aktivierungspolarisation der Sauerstoffelektrode.

3. VLRFB Modellierung

3.1. Betrachtete Phänomene

Bei der Modellierung der VLRFB werden keine thermischen Effekte und mechanischen Beanspruchungen betrachtet. Zudem erfolgt keine Beschreibung der Strömungsdynamik und des Stofftransports der Betriebsmedien in und zwischen den Halbzellen. Es wird die Massenbilanz in Abhängigkeit der Reaktionskinetik und der Ladungserhaltung beschrieben, für die im Folgenden die grundlegenden Gleichungen aufgeführt werden.

3.2. Grundlegende Gleichungen und Annahmen

3.2.1. Oberflächen

Die Elektrodenoberfläche wird durch die geometrischen Zusammenhänge berechnet und erfolgt über die Größen Faserdurchmesser d_f , Elektrodendicke t_e , Porosität ϵ und Membrandurchmesser d_m . Zuerst erfolgt die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach Gleichung 3.1 und der Querschnittsfläche nach Gleichung 3.2.

$$a = \frac{4}{d_f}(1 - \epsilon) \quad (3.1)$$

$$A^\perp = \frac{\pi}{4} [d_m^2 - (d_m - 2 \cdot t_e)^2] \quad (3.2)$$

Anhand dieser Größen und der Elementlänge ΔL (in der 0-dimensionalen Berechnung die Zelllänge) ergibt sich die Elektrodenoberfläche zu

$$A = a \cdot A^\perp \cdot \Delta L \quad (3.3)$$

Die Membranoberfläche ergibt sich aus ihrem Durchmesser und wird in Gleichung 3.4 über die Mantelfläche des sich ergebenden Zylinders berechnet.

$$A_m = \pi \cdot d_m \cdot \Delta L \quad (3.4)$$

Durch die Verwendung der geometrischen Oberfläche wird angenommen, dass die Elektrodenoberfläche glatt ist. Dies ist in der Praxis nicht der Fall, wodurch eine höhere Oberfläche zu erwarten ist. Eine weitere Annahme ist, dass die gesamte Elektrodenoberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht und somit die aktive Oberfläche der geometrischen

gleichgesetzt wird.

In der Modellierung der VLRFB wird die Dicke der Elektrode in der Luft Halbzelle gleich der Dicke der Katalysatorschicht gesetzt. Diese wird jedoch in den weiteren Betrachtungen als der Bereich betrachtet, in dem die Elektrode in die Membran eingedrückt ist. Das Eindrücken der Elektrode in die Membran, das sogenannte *hot-pressing*, ist ein gängiges Verfahren zur Herstellung von Membran Elektroden Einheiten. Dies hat den Hintergrund, dass bei der Beschreibung der Reaktionskinetik während des Entladevorganges der in der Katalysatorschicht gelöste Sauerstoff als Edukt der ORR betrachtet wird. Dieses Vorgehen ist nach der Modellierung der PEM Brennstoffzelle von Bernardi und Verbrugge [7] gewählt worden.

3.2.2. Ladungserhaltung

Es wird angenommen, dass es zu keinem Membrandurchtritt einer im Prozess beteiligten Spezies kommt. Hierdurch ist eine Selbstentladung der VLRFB ausgeschlossen und die Ladungserhaltung kann folgendermaßen formuliert werden.

$$I_L - I_V = 0 \quad (3.5)$$

In Gleichung 3.5 werden die Stromstärken, die sich aufgrund der Redoxreaktionen in den beiden Halbzellen ergeben, miteinander gleichgesetzt.

3.2.3. Aktivierungspolarisation

Butler-Volmer Gleichung in vereinfachter Form für große Überspannungen zur Beschreibung der Aktivierungspolarisation

Die Aktivierungspolarisationen in den beiden Halbzellen werden anhand der Butler-Volmer Gleichung, welche bereits in Kapitel 2.2.2 aufgeführt wurde, beschrieben. Hierbei wird die vereinfachte Form für große Überspannungen verwendet. Für die Vanadium Halbzelle wird Gleichung 3.6 und für die Luft-Halbzelle Gleichung 3.7 verwendet.

$$\eta_V = \frac{RT_V}{z_V F \alpha_V} \ln \frac{I}{j_{0,V}} \quad (3.6)$$

$$\eta_L = \frac{RT_L}{z_L F \alpha_L} \ln \frac{I}{j_{0,L}} \quad (3.7)$$

In der Literatur wird in der Butler-Volmer Gleichung die Stromdichte verwendet. Diese wird gebildet aus dem Verhältnis von Stromstärke zu Elektrodenoberfläche. Da sich die Elektrodenoberflächen der beiden Halbzellen der VLRFB unterscheiden, sind folglich auch die Stromdichten unterschiedlich. Somit wird in den oben stehenden Gleichungen

die Stromdichte ersetzt durch den Quotienten aus Stromstärke und der jeweiligen Elektrodenoberfläche. Die Stromstärken sind nach der in Gleichung 3.5 definierten Ladungserhaltung identisch.

Ladungszahl

Die Ladungszahl der Vanadium Reaktion ergibt sich direkt aus der Reaktionsgleichung (aufgeführt in Kapitel 1.2). Da es sich um eine Einschrittreaktion handelt, sind hierbei die Ladungszahl zur Verwendung in der Butler-Volmer Gleichung zur Beschreibung der Reaktionskinetik und diejenige zur Beschreibung des Stoffumsatzes der jeweiligen Vanadium Spezies identisch. Die Ladungszahl z_L , die in der Butler-Volmer Gleichung zur Berechnung der Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle verwendet wird, unterscheidet sich von der Ladungszahl, die für den Stoffumsatz im 1. Faraday'schen Gesetz im später folgenden Kapitel 3.2.4 verwendet wird. Für die Beschreibung der Reaktionskinetik von Mehrschrittreaktionen ist die Ladungszahl der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion (rate determining step - rds) ausschlaggebend. Hierdurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit limitiert und die Ladungszahl der Teilreaktion verwendet zur Beschreibung der Reaktionskinetik. Aus der Literatur [33, 18] geht hervor, dass der rds der erste Elektronenübergang nach der Adsorption eines O_2 -Moleküls ist, dies gilt für die ORR und OER. Hieraus folgt eine Ladungszahl von $z_L = 1$.

Bestimmung der Austauschstromdichte und des Symmetriefaktors

Zur Berechnung der Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle (Gleichung 3.7) wird die Austauschstromdichte $j_{0,L}$ für die ORR und die OER an bifunktionalen Pt/Ir Katalysator benötigt. Die ORR findet unter anderem Anwendung in der Brennstoffzelle, jedoch vermehrt an reinem Pt Katalysator. Daraus folgt, dass keine Literaturwerte für die Austauschstromdichte während des Entladevorganges für Pt/Ir Katalysator herangezogen werden können. Die OER findet Anwendung in der Wasserelektrolyse, jedoch zumeist an reinem Ir Katalysator. Es werden zwar Werte für die Austauschstromdichte an Pt/Ir und reinem Ir Katalysator angegeben, jedoch variieren diese Werte um einen über mehrere Dekaden von 10^{-13} bis $10^{-3} A/cm^2$ [9, 23]. Zum anderen sind bei den in der Literatur aufgeführten Austauschstromdichten keine Angaben über die Referenzbedingungen, wie Sauerstoffkonzentration, pH-Wert oder Temperatur angegeben. Diese werden jedoch benötigt, um eine Berechnung der Konzentrations- oder Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte zu berücksichtigen. Die Austauschstromdichte besitzt einen großen Einfluss auf die Polarisationskurve, wie die in Abbildung aufgeführte Sensitivitätsstudie der Austauschstromdichte der Sauerstoffelektrode einer PEM Elektrolysezelle zeigt, und wird deshalb im Folgenden ausführlicher behandelt.

Reiner Ir Katalysator während des Ladevorganges und reiner Pt Katalysator während des Entladevorganges stellen jeweils ein Optimum für die Reaktionskinetik dar. Im Hinblick auf das maximale Potenzial der VLRFB und die Möglichkeit der Beschreibung der

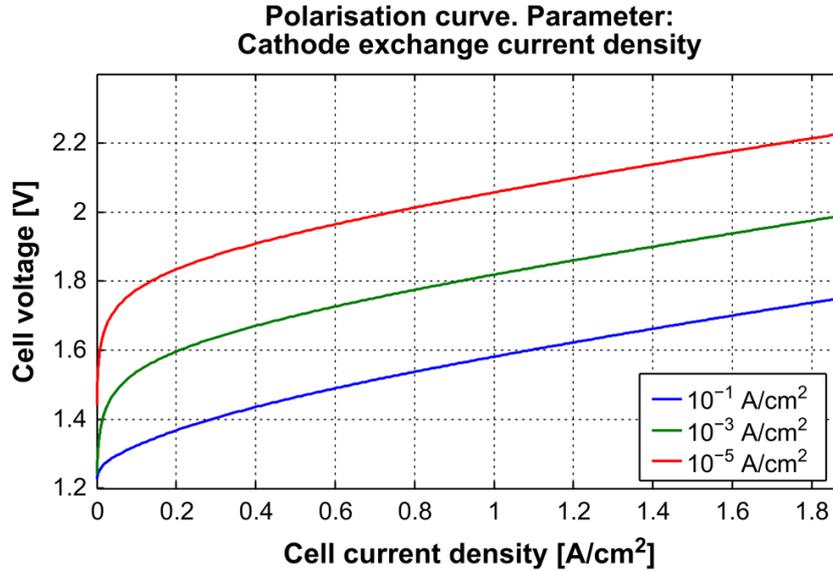


Abbildung 3.2.1. – Sensitivitätsstudie der Austauschstromdichte der Kathode einer PEM Wasserelektrolysezelle [23]

Konzentrations- oder Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte werden deshalb Messdaten von Stromspannungskurven (Tafel-Auftragungen) verwendet, um eine empirische Bestimmung vorzunehmen. Hierbei werden die Tafelgeraden bis zum Nernst-Potential extrapoliert, der Wert der Stromdichte abgelesen und als Austauschstromdichte in der Butler-Volmer Gleichung verwendet. Für die ORR werden Messdaten von Stromspannungskurven an reinem oxydfreiem Pt [33] und für die OER an reinem Ir [13] zur empirischen Bestimmung verwendet.

Die Bestimmung des Symmetriefaktors α_L erfolgt ebenfalls empirisch, anhand derselben Messdaten, die bereits für die Bestimmung der Austauschstromdichte verwendet wurden. Der Symmetriefaktor legt hierbei die Steigung der Stromspannungskurve bzw. im Tafel-Bereich die Steigung der Tafelgeraden (Tafelsteigung b) fest. Da zu den Messdaten [33, 13] direkt die Tafelsteigungen angegeben sind, werden die Symmetriefaktoren aus der Definition der Tafelsteigung [32] in Gleichung 3.8 bestimmt.

$$\frac{1}{b} = \frac{\alpha z F}{2.303 RT} \implies \alpha = \frac{2.303 RT}{bz F} \quad (3.8)$$

Bei der ORR und der OER bilden sich zwei Tafel-Bereiche aus, einer für niedrige Stromdichten (low current densities - low cd's) und einer für höhere Stromdichten (high current densities - high cd's). Der Bereich höherer Stromdichten wird erst bei einer Überspannung erreicht, die in dem VLRFB Modell nicht betrachtet wird, da die Zellspannung beim Laden auf maximal 1.8 V begrenzt ist. Da die ORR jedoch auch bei höheren (negativen) Überspannungen betrachtet wird, wurden die Austauschstromdichte und der Symmetriefaktor für zwei Bereiche ermittelt (low cd's/high cd's). Die ermittelten Werte der Aus-

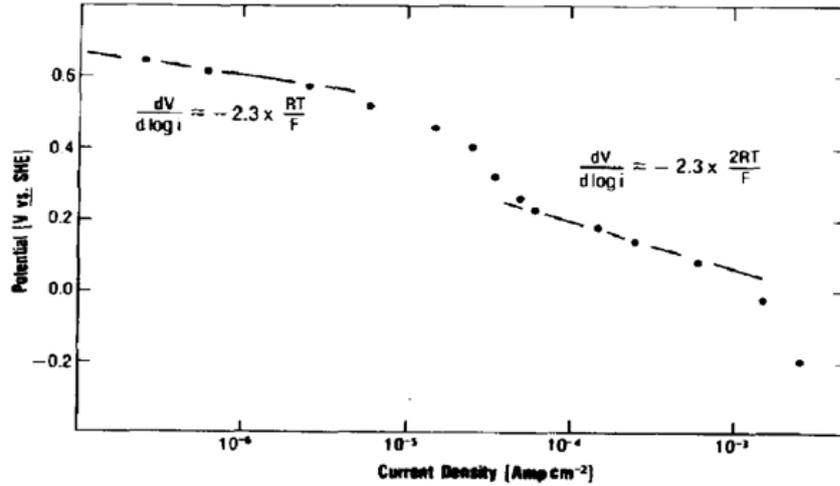


Abbildung 3.2.2. – Tafel-Auftragung der ORR

tauschstromdichten und Symmetriefaktoren sind in 3.2 aufgelistet. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen wurde nicht mit einer Übergangsfunktion beschrieben, so dass ein Sprung in der Stromdichte bei dem Übergang von einem Tafel-Bereich in den anderen folgt. Die Grenze zwischen den Bereichen liegt in den Messdaten bei ca. -0.4 V Überspannung (siehe Abbildung 3.2.2), dieser Wert wird auch in der Modellierung verwendet.

Die Austauschstromdichte und der Symmetriefaktor für die Beschreibung der Reaktionskinetik in der Vanadium Halbzelle werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Berechnung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte

In der Vanadium Halbzelle erfolgt die Bestimmung der Austauschstromdichte anhand Gleichung 3.9. Hierbei wird die Form aus der Literatur [32] auf die Gleichung 2.10 angewendet.

$$j_{0,V} = z_V \cdot F \cdot k_V^0 \cdot (c_{V^{3+}})^{\alpha_V} \cdot (c_{V^{2+}})^{1-\alpha_V} \quad (3.9)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_V^0 und der Symmetriefaktor α_V sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Werte hierfür entstammen Weber u. a. [38] und sind bereits unter Verwendung von Messdaten [17] validiert worden [15].

Die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte in der Luft Halbzelle wird während des Entladevorganges durch Gleichung 2.11 beschrieben. Die Bernardi und Verbrugge [7] entnommenen Koeffizienten γ_{O_2} und γ_{H^+} sind in Tabelle 3.2 aufgelistet und werden unverändert in der Modellierung verwendet.

$$j_{0,L} = j_{0,L(T_L)}^{ref} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{ref}} \right)^{\gamma_{H^+}} \quad (3.10)$$

Hierbei wird angenommen, dass die Wasserstoffprotonenkonzentration c_{H^+} in der Katalysatorschicht gleich derjenigen im Elektrolyten der Vanadium Halbzelle ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte in der Luft Halbzelle erfolgt anhand der Arrhenius-Gleichung 2.12, welche auf die Luft Halbzelle angewendet in der Form

$$j_{0,L(T_L)}^{ref} = j_{0,L(T_{ref})}^{ref} \cdot e^{\left[\frac{\Delta G}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_L} \right) \right]} \quad (3.11)$$

für die Modellierung verwendet wird.

Im Ladezustand wird die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte nicht berücksichtigt, da in der Literatur hierfür kein entsprechender Ansatz gefunden wurde. In veröffentlichten Modellierungen von PEM Wasserelektrolysezellen wurde hierbei die Erfahrung gemacht, dass die Austauschstromdichte konzentrationsunabhängig behandelt und oft als Fitting Parameter genutzt wird, um den modellierten Verlauf der Polarisationskurve an Messdaten anzupassen [3, 23].

Die Temperaturabhängigkeit wird auch bei der Modellierung der PEM Wasserelektrolysezelle anhand der Arrhenius Gleichung beschrieben [23], allerdings konnte der Literatur keine Aktivierungsenergie ΔG für reinen Ir oder Pt/Ir Katalysator entnommen werden. Jedoch ist für die verwendeten Messdaten [13] zur Bestimmung des Symmetriefaktors und der Referenzaustauschstromdichte der OER eine Literaturquelle [11] gefunden worden, welche die nötige Temperaturkorrektur von den Messbedingungen zu der Betriebstemperatur im Standardbetriebspunkt der VLRFB (siehe Kapitel 4.3.2) von 80 °C bereits durchgeführt hat. Die Austauschstromdichte für den Ladezustand ist in Tabelle 3.2 aufgeführt und besitzt neben der Temperaturkorrektur noch einen Korrekturfaktor (roughness factor) für die Oberflächenrauigkeit der Elektrode.

Beschreibung der Ohm'schen Überspannung anhand des Ohm'sches Gesetzes

Die Ohm'sche Überspannung beinhaltet die Verluste bedingt durch den elektrischen Widerstand der Stromsammler der beiden Halbzellen sowie diejenigen bedingt durch die elektrolytische Leitfähigkeit der Membran und des Vanadium Elektrolyten. Diese Verluste werden zusammengefasst durch den Zellwiderstandes R_Z repräsentiert, welcher als konstant über der Zelllänge angenommen wird. Die Berechnung dieser Verluste erfolgt mittels des Ohm'schen Gesetzes in Gleichung 3.12.

$$\eta_{Ohm} = R_Z \frac{I}{A_m} \quad (3.12)$$

Beschreibung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Elektrodenpotentiale anhand der Nernst-Gleichung

Für die Beschreibung des Elektrodenpotentials der Elektrode in der Vanadium Halbzelle wird die grundlegende Form der Nernst-Gleichung 2.3 auf die Vanadium Reaktion angewendet.

$$E_V = E_V^0 + \frac{RT}{z_V F} \ln \left(\frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{2+}}} \right) \quad (3.13)$$

Bei der oben aufgeführten Nernst-Gleichung wird ausschließlich eine Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials berücksichtigt.

In der Luft Halbzelle wird das Elektrodenpotential ebenfalls anhand der grundlegenden Nernst-Gleichung beschrieben. Hierbei wird die Sauerstoffkonzentration über den Partialdruck nach den Ausführungen in Kapitel 2 ausgedrückt.

$$E_L = E_L^0 + \frac{RT_L}{z_L F} \ln (p_{O_2} c_{H^+}) \quad (3.14)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Standardpotentials wird durch die bereits in Kapitel 2 aufgeführte Gleichung 2.1 berechnet.

$$E^0 = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3} (T - 298)$$

Da die Temperatur einen relativ großen Einfluss auf das Elektrodenpotential besitzt, wurde dieser Zusammenhang in Abbildung 3.2.3 grafisch dargestellt.

Berechnung der Stromdichte anhand der Zellspannungsgleichung

Bei gegebener Zellspannung wird die Stromstärke anhand der Zellspannungsgleichung 3.15 berechnet,

$$E_Z = OCV + \eta_L + \eta_V + \eta_{Ohm} \quad (3.15)$$

unter Verwendung der Leerlaufspannung (open circuit voltage - OCV).

$$OCV = E_L - E_V \quad (3.16)$$

Anschließend wird die Stromstärke auf die Membranoberfläche bezogen um die Stromdichte zu erhalten.

$$j = \frac{I}{A_M} \quad (3.17)$$

Da der Stofftransport in dem zu entwickelnden Modell nicht beschrieben wird, werden auch keine Verluste betrachtet, die aufgrund dessen entstehen. Die durch diese Verluste entstehende Überspannung wird als Konzentrationsüberspannung (concentration overpotential) bezeichnet und findet in diesem Modell keine Berücksichtigung.

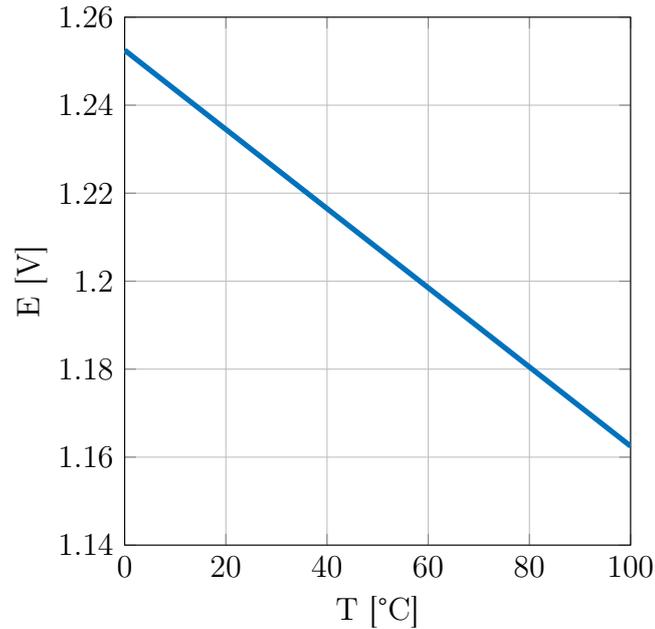


Abbildung 3.2.3. – Temperaturabhängigkeit des Standardelektrodenpotentials

3.2.4. Massenbilanz

Generell wird der Stoffumsatz nach dem 1. Faraday'schen Gesetz berechnet und beschreibt die Änderung des Stoffmengenstroms Δn_i der Spezies i .

$$\Delta n_i = \frac{I}{z_i \cdot F} \quad (3.18)$$

In der Vanadium Halbzelle wird der Umsatz an Vanadium Spezies auf die Konzentration der Vanadium V^{3+} Spezies bezogen und die hieraus resultierende Konzentration an V^{2+} durch die Generelle Vanadium Konzentration im Elektrolyten und die aktuelle V^{3+} Konzentration in Gleichung berechnet.

$$\Delta c_{V^{3+}} = \frac{-I}{z_V \cdot F \cdot V_V} \quad (3.19)$$

$$c_{V^{2+}} = c_{V^{3+}}^0 - c_{V^{3+}} \quad (3.20)$$

Hierbei wird die Stromstärke I mit einem negativen Vorzeichen aufgeführt, da Definitionsgemäß die Stromstärke während des Entladevorganges negativ ist und die Vanadium V^{3+} Konzentration steigt.

Aus der Vanadium Konzentration ergibt sich der Ladezustand der VLRFB zu

$$SOC = 1 - \frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{3+}}^0} \quad (3.21)$$

Für den Stoffumsatz und die Massenbilanz in der Luft Halbzelle werden folgende Randbedingungen und Annahmen getroffen. Im Entladezustand geht der gasförmige Sauerstoff

an der Phasengrenze zur Katalysatorschicht in die flüssige Phase über und steht dort als Edukt für die ORR zur Verfügung. Hierbei ist die Konzentration an gelösten Sauerstoff nach Henry's Gesetz proportional dem Partialdruck des gasförmigen Sauerstoffs.

$$c_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} \quad (3.22)$$

Als weitere Annahme wird getroffen, dass das Produktwasser der ORR schlagartig verdampft und vom Gasgemisch bis zum Erreichen des Sättigungsdampfdruck des Gases aufgenommen wird. Hierbei erfolgt die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks mittels der empirischen Gleichung 3.23 um das Hinterlegen einer Datenbank für die Wasserdampf tabel zu vermeiden [35].

$$\lg p_s = -2.1794 + 0.02953 \cdot t - 9.1837 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 \quad p_s = 10^{\lg p_s} \quad (3.23)$$

Die Berechnung der Partialdrücke p_i von Sauerstoff und Stickstoff erfolgen nach Dalton's Gesetz

$$p_i = x_i \cdot p_G \quad (3.24)$$

mit dem Molanteil $x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_G}$, welcher sich aus dem Quotienten des Stoffmengenstroms der Spezies i zu dem gesamten Stoffmengenstrom \dot{n}_G des Gasgemisches ergibt. Hierbei setzt sich der gesamte Stoffmengenstrom des Gasgemisches folgendermaßen zusammen.

$$\dot{n}_G = \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{N_2} + \dot{n}_{H_2O} \quad (3.25)$$

Des weiteren wird angenommen, dass sobald der Sättigungsdampfdruck des Gasgemisches im Entladezustand erreicht ist das weiter hinzu kommende Produktwasser und mögliches Kondensat des Gasgemisches als flüssiges Wasser (Index aq) mit dem Gasgemisch aus der Zelle transportiert werden. Das Volumen, welches das flüssige Wasser einnimmt, wird in der Betrachtung der Massenbilanz vernachlässigt.

Bei der im Ladezustand ablaufenden OER wird angenommen, dass das Edukt Wasser durch Wasserdampf, der an der Katalysatorschicht kondensiert in flüssiger Form der Reaktion zur Verfügung gestellt wird. Für den produzierten Sauerstoff wird angenommen, dass dieser von dem Gasgemisch aufgenommen und mit ihm aus der Zelle transportiert wird.

Die Massenbilanz des Gasgemisches wird durch die Molanteile der einzelnen Bestandteile ausgedrückt.

$$1 = x_{O_2} + x_{N_2} + x_{H_2O_{gas}} \quad (3.26)$$

Die Einstellparameter am VLRFB Prüfstand der HAW Hamburg erlauben eine Festlegung der Volumenströme an Sauerstoff und Stickstoff in Normmilliliter die Minute $\frac{Nml}{min}$. Der physikalische Normzustand von Gasen ist definiert bei $0^\circ C$ und 1013 mbar . Da das Gasgemisch anschließend erwärmt und befeuchtet wird, muss eine Berechnung des Zustandes des Gemisches am Zelleintritt erfolgen. Eine weitere Einstellmöglichkeit ist die relative Feuchte φ , welche sich auf den Volumenstrom am Zelleintritt bezieht. Aus diesem Grund

muss im weiteren Vorgehen der sich einstellende Gasvolumenstrom \dot{V}_G anhand der eingestellten Sauerstoff und Stickstoff Volumenströme in $\frac{Nml}{min}$ und der geforderten relativen Feuchte am Zelleintritt unter Berücksichtigung der Zelltemperatur in der Luft Halbzelle T_L und des hier herrschenden Gasdrucks p_G berechnet werden. Hierfür wird vereinfacht ein ideales Gasgemisch angenommen, welches die Anwendung des idealen Gasgesetzes erlaubt. Zudem wird der Gasdruck über der Zelllänge konstant gehalten, wobei jedoch aufgrund der Änderung der Zusammensetzung die Partialdrücke variieren. Zuerst wird der Wasserdampfdruck anhand der Definition des Sättigungsdampfdruckes [1] bestimmt.

$$\varphi = \frac{p_{H_2O(gas)}}{p_s} \Rightarrow p_{H_2O(gas)} = \varphi \cdot p_s \quad (3.27)$$

Der Sättigungsdampfdruck ist ausschließlich von der Temperatur abhängig und mit der getroffenen Annahme einer isothermen Betrachtung über der Zelllänge konstant. Durch die Kombination der Definition der relativen Feuchte 3.27 und Dalton's Gesetz 3.24 wird der für die geforderte relative Feuchte des Gasgemisches am Zelleintritt nötige Molanteil an Wasserdampf $x_{H_2O(gas)}$ berechnet.

$$x_{H_2O(gas)} = \varphi \frac{p_s}{p_G} \quad (3.28)$$

Aus der Definition des Molanteils

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_G} \quad (3.29)$$

folgt unter Verwendung von Gleichung 3.25 und 3.26 der Wasserdampf Stoffmengenstrom zu

$$\dot{n}_{H_2O(gas)} = x_{H_2O(gas)} \frac{\dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{N_2}}{1 - x_{H_2O(gas)}} \quad (3.30)$$

mit den Stoffmengenströmen an Sauerstoff

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_m} \quad (3.31)$$

und Stickstoff

$$\dot{n}_{N_2} = \frac{\dot{V}_{N_2}}{V_m} \quad (3.32)$$

mit dem molaren Volumen eines idealen Gases im Normzustand $V_m = 22.413968 \cdot 10^3 \text{ ml/mol}$.

Aus den Stoffmengenströmen ergeben sich die Molanteile und Partialdrücke von Sauerstoff und Stickstoff sowie die Massen- und Volumenströme. Des weiteren wird für das Gasgemisch die absolute Feuchte ϱ mit der speziellen Gaskonstante für Wasserdampf $R_{H_2O(gas)} = 462 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ und die Wasserbeladung X nach den folgenden Gleichungen berechnet [1].

$$\varrho = \frac{p_{H_2O(gas)}}{R_{H_2O(gas)} \cdot T_L} \quad (3.33)$$

$$X = \frac{\dot{m}_{H_2O(gas)}}{\dot{m}_{O_2} + \dot{m}_{N_2}} \quad (3.34)$$

3.2.5. Wirkungsgrad

Für die Beurteilung der Effizienz des elektrochemischen Energiespeichers werden die folgenden Wirkungsgrade in Betracht gezogen [30]

Coulomb Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{coulomb}} = \frac{\int I_{\text{dch}}(t) dt}{\int I_{\text{ch}}(t) dt} \quad (3.35)$$

Energetischer Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{energy}} = \frac{\int E_{z,\text{dch}}(t) \cdot I_{\text{dch}}(t) dt}{\int E_{z,\text{ch}}(t) \cdot I_{\text{ch}}(t) dt} = \frac{\int P_{\text{dch}}(t) dt}{\int P_{\text{ch}}(t) dt} \quad (3.36)$$

Spannungswirkungsgrad

$$\eta_{\text{voltage}} = \frac{\eta_{\text{energy}}}{\eta_{\text{coulomb}}} \quad (3.37)$$

Die Betrachtung des Coulomb-Wirkungsgrades ist aufgrund der in dieser Arbeit getroffenen Definition der Ladungserhaltung auf 100 % festgelegt. Bei der Betrachtung des Energetischen Wirkungsgrades wird die Leistung der Pumpen zur Förderung des Elektrolyten und des Verdichters zum Fördern des Gasgemisches nicht betrachtet, da diese außerhalb der Systemgrenze liegen. Die Berechnung des Spannungswirkungsgrades ergibt, da der Coulomb Wirkungsgrad zu Eins festgelegt ist, den Energetischen Wirkungsgrad, der somit in dieser Arbeit in Hinsicht auf das Potenzial der VLRFB Anwendung findet.

3.3. Basis Modell

In dem Entwicklungsprozess des 1-dimensionalen VLRFB Modells wird in einem ersten Schritt unter Vereinfachungen der Entladezustand betrachtet. Das hieraus resultierende Modell wird als **Basis Modell** bezeichnet, da es die Grundlage für die weitere Entwicklung bildet. Das analytische, stationäre Modell betrachtet die VLRFB 0-dimensional, isobar und isotherm. Die Systemgrenze umfasst hierbei die Membran, den Stromsammler und die Elektrode der Vanadium Halbzelle sowie die Elektrode der Luft Halbzelle, welche darüber hinaus die Funktion des Stromsammlers übernimmt und ist in Abbildung 3.3.1 schematisch dargestellt.

Für die Beschreibung der in Kapitel 3.2 dargelegten Phänomene werden folgende Vereinfachungen getroffen um in diesem ersten Schritt der Modellierung ein simples Modell zu erarbeiten. Es wird angenommen, dass zu jeder Zeit ausreichend Sauerstoff als Edukt der ORR zur Verfügung steht. Hierdurch wird eine Limitierung des Prozesses durch die Betriebsmedien der Luft Halbzelle ausgeschlossen und die Betrachtung der Massenbilanz des Gasgemisches entfällt. Es kann jedoch ein Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und eine Temperatur der Luft Halbzelle T_L am Eintritt angegeben werden, welche für die Berechnung der konzentrations- und temperaturabhängigen Austauschstromdichte $j_{0,L}$ (siehe Gleichung

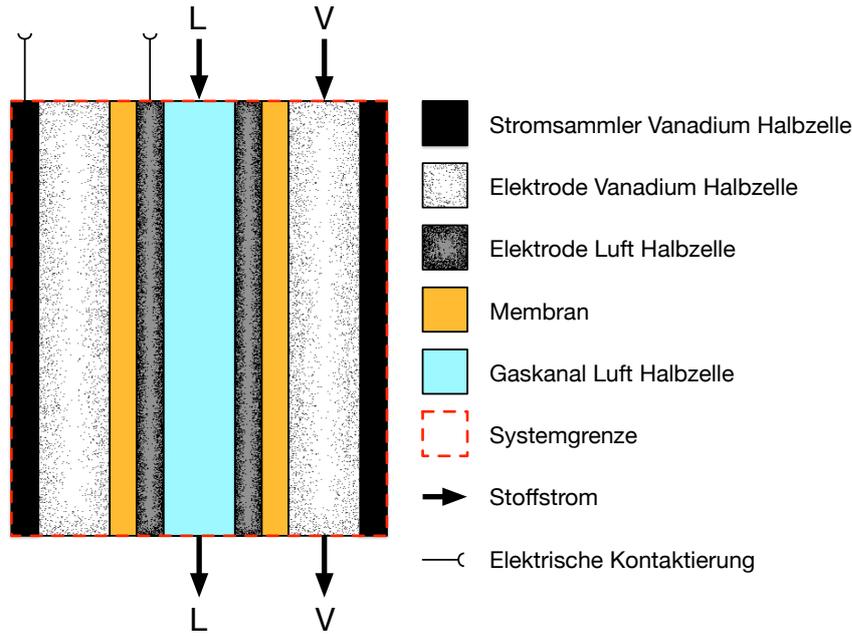


Abbildung 3.3.1. – Schematische Darstellung des 0-dimensionalen Basis Modells –tubuläre Zelle im Längsschnitt

3.10 und 3.11) verwendet wird. Vernachlässigt wird die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials in der Luft Halbzelle. Dadurch vereinfacht sich die Nernst-Gleichung 3.14 folgendermaßen:

$$E_L = E_L^0 + \frac{RT_L}{z_L F} \ln(p_{O_2} c_{H^+}) \implies E_L = E_L^0 \quad (3.38)$$

Zudem erfolgt keine Betrachtung der Ohm'schen Verluste, sodass sich eine Form der Zellspannungsgleichung ergibt, die direkt nach der Stromstärke aufgelöst werden kann und eine Berechnung ohne Iteration ermöglicht.

$$E_z = OCV + \eta_L + \eta_V$$

$$I = \exp \left[\frac{OCV - E_z + \ln(j_{0,L} \cdot A_L) \frac{RT_L}{z_L F \alpha_L} + \ln(j_{0,V} \cdot A_V) \frac{RT_V}{z_V F \alpha_V}}{\frac{RT_L}{z_L F \alpha_L} + \frac{RT_V}{z_V F \alpha_V}} \right] \quad (3.39)$$

Die Eingangsgrößen der Vanadium Halbzelle sind der Volumenstrom \dot{V}_V , die Temperatur T_V und die Eintrittskonzentrationen $c_{V^{2+}}$ und $c_{V^{3+}}$. Am Eintritt der Luft Halbzelle können die Temperatur T_L und der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} vorgegeben werden. Die Zielgrößen des 0-dimensionalen Basis Modells sind die Stromdichte j , die Aktivierungspolarisationen η_L und η_V der Halbzellen sowie die Vanadium Konzentrationen $c_{V^{2+}}$ und $c_{V^{3+}}$ am Zellaustritt.

Parameter	Wert
Universelle Gaskonstante, R	8.314 J mol K
Faraday Konstante, F	96 485.337 C/mol
Standardelektrodenpotential Sauerstoffelektrode, E_L^0	1.229 V
Standardelektrodenpotential Vanadium Elektrode, E_V^0	-0.255 V
Ladungszahl ORR/OER (rds), z_L	1
Ladungszahl Vanadium-Reaktion, z_V	1
Symmetriefaktor ORR (low cd's), $\alpha_{L,dch,low}$	1
Symmetriefaktor Vanadium-Reaktion, α_V	0.5
Referenz-Austauschstromdichte ORR (low cd's), $j_{0,dch,low}^{ref}$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$
Henry Konstante für Sauerstoff, K_{O_2}	$2 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$
Sauerstofffaktor zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, γ_{O_2}	0.5
Wasserstofffaktor zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, γ_{H^+}	0.5
Referenz-Wasserstoffprotonenkonzentration zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, $c_{H^+}^{ref}$	0.5 mol/l
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Vanadium-Reaktion, k_V^0	$1.75 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$
Henry Konstante für Sauerstoff, K_{O_2}	$2 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$
Sauerstofffaktor zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, γ_{O_2}	0.5
Wasserstofffaktor zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, γ_{H^+}	0.5
Referenz-Sauerstoffprotonenkonzentration zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, $c_{O_2}^{ref}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
Referenz-Wasserstoffprotonenkonzentration zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, $c_{H^+}^{ref}$	0.5 mol/l
Referenztemperatur zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, T_L^{ref}	298 K
Maximale Konzentration an Vanadium $V^{2+/3+}$, $c_{V^{2+/3+}}^0$	1.6 mol/l
Aktivierungsenergie ORR an Pt-Katalysator, ΔG	50 kJ/mol
Wasserstoffprotonen im Vanadium Elektrolyt zu Beginn des Entladevorganges, $c_{H^+,dch}^0$	4.6 mol/l
Spezifische Oberfläche Titan-Vlies Sauerstoffelektrode, a_T	1000 cm^{-1}
Spezifische Oberfläche Graphitfilz Vanadium Elektrode, a_G	619.6 cm^{-1}
Spezifische Membranoberfläche, a_M	1.57 cm^{-1}

Tabelle 3.1. – Verwendete Parameter und Konstanten im 0-dimensionalen Basis Modell

Eine Auflistung der verwendeten Parameter ist in Tabelle 3.1 vorgenommen, welche im Folgenden einzeln erläutert werden.

Die Standardelektrodenpotentiale E_L^0 und E_V^0 der Elektroden der beiden Halbzellen entstammen der elektrochemischen Spannungsreihe. Das Standardpotential der Vanadium Elektrode wurde bei einer Konzentration von $c_{V^{2+}} = c_{V^{3+}} = 1 \text{ mol/l}$ gemessen. Das Standardpotential der Sauerstoffelektrode wurde bei einem pH-Wert von $pH = 0$ und somit einer Wasserstoffprotonenkonzentration von $c_{H^+} = 1 \text{ mol/l}$ sowie einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 1.01325 \text{ bar}(a) \hat{=} 1 \text{ atm}$ gemessen. Diese stellen die Standardbedingungen für die Verwendung der Nernst-Gleichung dar.

Die Ladungszahlen z_L und z_V zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurden bereits in Kapitel 3.2.3 erläutert. Die Referenz-Austauschstromdichte $j_{0,dch,low}^{ref}$ und der Symmetriefaktor $\alpha_{L,dch,low}$ der ORR für geringe Stromdichten (low cd's) wurden in Kapitel 3.2.3 anhand der dort aufgeführten Tafelgeraden bestimmt.

Im 0-dimensionalen Basis Modell wird lediglich der Bereich niedriger Stromdichten und somit eine maximale negative Überspannung von $\eta = -0.4 \text{ V}$ betrachtet. Daraus folgt, dass sich die Austauschstromdichte und der Symmetriefaktor über dem betrachteten Zellspannungsbereich nicht ändern. Die Bestimmung der Austauschstromdichte wurde ebenso bereits in Kapitel 3.2.3 vorgenommen. Da nur Bereiche niedriger Stromdichten im 0-dimensionalen Basis Modell betrachtet werden, ist an dieser Stelle ebenso keine Änderung über dem betrachteten Zellspannungsbereich nötig.

Die Henry Konstante K_{O_2} [7] dient der Berechnung der Konzentration an gelöstem Sauerstoff in der Katalysatorschicht, was in Kapitel 3.2.1 und 3.2.4 näher erläutert ist.

Die Konstanten γ_{O_2} und $c_{H^+}^{ref}$ wurden Bernardi und Verbrugge [7] entnommen und dienen der Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte der Luft Halbzelle. Die Referenz-Sauerstoffprotonenkonzentration $c_{O_2}^{ref}$, Referenz-Wasserstoffprotonenkonzentration γ_{H^+} und die Referenztemperatur T_L^{ref} dienen ebenso der Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte und sind den Messdaten [33] entnommen, anhand welcher die Austauschstromdichte bestimmt wurde.

Die maximale Konzentration an Vanadium $c_{V^{2+/3+}}^0$ entspricht den Herstellerangaben des Elektrolyten, welcher in der HAW Hamburg im VLRFB Prüfstand für den Betrieb des Energiespeichers verwendet wird. An dieser Stelle sei in Hinsicht der maximal möglichen Energiedichte der VLRFB angemerkt, dass diese Konzentration nicht die an sich maximal mögliche Vanadium Konzentration in wässrigen Elektrolyten darstellt. Die Aktivierungsenergie ΔG der ORR an Pt Katalysator wurde Ismail u. a. [21] entnommen.

Die spezifische Oberfläche a_L der Sauerstoffelektrode wird geometrisch durch die Gleichungen 3.1, 3.2 und 3.3 berechnet, was in Kapitel 3.2.1 genauer erläutert wurde. Hierbei wird ein Faserdurchmesser von $d_f = 20 \mu m$, eine Porosität von $\epsilon = 50\%$ und eine Elektrodendicke von $t_e = 160 \mu m$ verwendet. Diese Werte entstammen dem Datenblatt [5] der Titanvlies-Elektrode, welche in der VLRFB-Testzelle an der HAW Hamburg eingesetzt ist. Die spezifische Oberfläche a_V der Vanadium Elektrode wurde anhand einer BET-Messung am Leibniz-Institut für interaktive Materialien (DWI) der RWTH Aachen [14] bestimmt. Die spezifische Membranoberfläche a_M ist nach Gleichung 3.4 berechnet. Für die Dicke der Membran $t_m = 50 \mu m$ wurden die Herstellerangaben [28] für die in der VLRFB-Testzelle eingesetzte Membran fumapem F-950 der Firma FumaTech verwendet.

Der Programmablauf ist grafisch in Form eines Flussdiagrammes in Anhang A.1 befindet dargestellt. Zudem ist der Programmcode des 0-dimensionalen Basis Modells der Arbeit in elektronischer Form beigefügt.

3.4. VLRFB Modell

Durch die Erweiterung des 0-dimensionalen Basis Modells wird in dem zweiten Schritt des Entwicklungsprozesses das 1-dimensionale **VLRFB Modell** erstellt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein mechanistisches, stationäres Modell, welches den ablaufenden Prozess innerhalb des Energiespeichers isobar und isotherm beschreibt und in Abbildung 3.4.1 schematisch dargestellt ist. Die Systemgrenzen umfassen, wie im Basis Modell die Membran, den Stromsammelr und die Elektrode der Vanadium Halbzelle sowie die Elektrode der Luft Halbzelle, welche darüber hinaus die Funktion des Stromsammelrs übernimmt. In dem erweiterten Modell wird nun eine Unterteilung der VLRFB in Elemente entlang der Zelllänge vorgenommen und die Berechnung eines jeden Elements einzeln durchgeführt. Hierbei dienen die Austrittsparameter des Elementes i als Eintrittsparameter in des Elementes $i + 1$. In dem VLRFB Modell erfolgt die Betrachtung des Lade- und Entladevorganges. Für die Gleichungen zur Beschreibung der in Kapitel 3.1 aufgeführten Phänomene gelten die Annahmen und Randbedingungen, die in Kapitel 3.2 getroffen wurden.

Die Eingangsgrößen der Vanadium Halbzelle sind der Elektrolyt Volumenstrom \dot{V}_V , Eintrittskonzentration der Vanadium Spezies $c_{V^{2+/3+}}$ sowie die Halbzellentemperatur T_V . Für die Luft Halbzelle können am Eintritt die Volumenströme für Sauerstoff \dot{V}_{O_2} und Stickstoff \dot{V}_{N_2} , die relative Feuchte φ , der Gesamtdruck des Gasgemisches p_G sowie die Halbzellentemperatur T_L angegeben werden. Die Zielgrößen des 1-dimensionalen VLRFB sind die Stromdichte j , die Aktivierungspolarisationen η_L und η_V der Halbzellen, die Ohm'sche Überspannung η_{Ohm} , die Vanadium Konzentrationen $c_{V^{2+}}$ und $c_{V^{3+}}$ am Zellaustritt sowie der Energetische Wirkungsgrad η_{energy} .

Parameter	Wert
Universelle Gaskonstante, R	8.314 J mol K
Faraday Konstante, F	96 485.337 C/mol
Standardelektrodenpotential Sauerstoffelektrode, E_L	1.229 V
Standardelektrodenpotential Vanadium Elektrode, E_V	-0.255 V
Ladungszahl ORR/OER (rds), z_L	1
Ladungszahl Vanadium-Reaktion, z_V	1
Symmetriefaktor ORR (low cd's), $\alpha_{L,dch,low}$	1
Symmetriefaktor ORR (high cd's), $\alpha_{L,dch,high}$	0.5
Symmetriefaktor OER, $\alpha_{L,ch}$	1.5
Symmetriefaktor Vanadium-Reaktion, α_V	0.5
Referenz-Austauschstromdichte ORR (low cd's), $j_{0,dch,low}^{ref}$	$1 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$
Referenz-Austauschstromdichte ORR (high cd's), $j_{0,dch,high}^{ref}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$
Austauschstromdichte OER, $j_{0,ch}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Vanadium-Reaktion, k_V^0	$1.75 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$
Zellwiderstand, R_Z	$2 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Henry Konstante für Sauerstoff, K_{O_2}	$2 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$
Sauerstofffaktor zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, γ_{O_2}	0.5
Wasserstofffaktor zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, γ_{H^+}	0.5
Referenz-Sauerstoffprotonenkonzentration zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, $c_{O_2}^{ref}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$
Referenz-Wasserstoffprotonenkonzentration zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, $c_{H^+}^{ref}$	0.5 mol/l
Referenztemperatur zur Berechnung der konzentrationsabhängigen Austauschstromdichte, T_L^{ref}	298 K
Maximale Konzentration an Vanadium $V^{2+/3+}$, $c_{V^{2+/3+}}^0$	1.6 mol/l
Aktivierungsenergie ORR an Pt-Katalysator, ΔG	50 kJ/mol
Wasserstoffprotonen im Vanadium Elektrolyt zu Beginn des Ladevorganges, $c_{H^+,ch}^0$	3 mol/l
Wasserstoffprotonen im Vanadium Elektrolyt zu Beginn des Entladevorganges, $c_{H^+,dch}^0$	4.6 mol/l
Spezifische Oberfläche Titan-Vlies Sauerstoffelektrode, a_T	1000 cm^{-1}
Spezifische Oberfläche Graphitfilz Vanadium Elektrode, a_G	619.6 cm^{-1}
Spezifische Membranoberfläche, a_M	1.57 cm^{-1}

Tabelle 3.2. – Verwendete Parameter und Konstanten im 1-dimensionalen VLRFB Modell

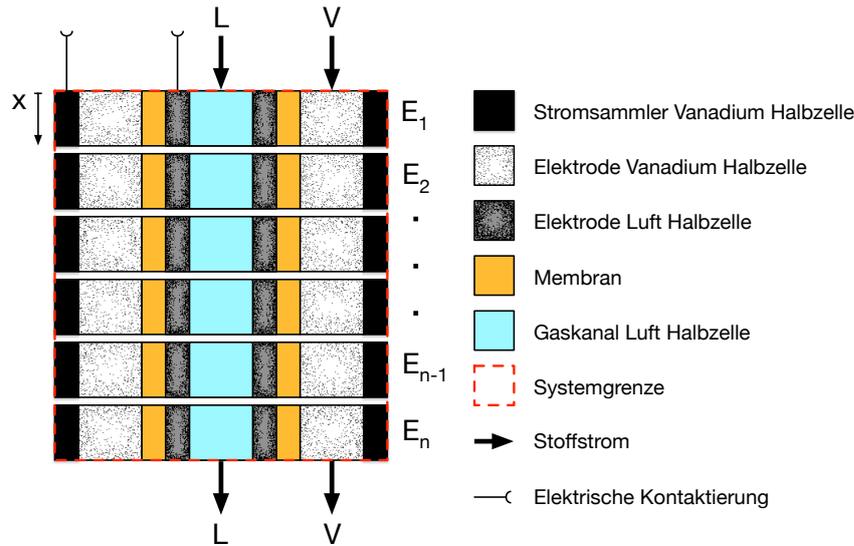


Abbildung 3.4.1. – Schematische Darstellung des 1-dimensionalen VLRFB Modells mit der Unterteilung in n Elemente entlang der Zelllänge –tubuläre Zelle im Längsschnitt

Eine Auflistung der verwendeten Parameter ist in Tabelle 3.2 vorgenommen. Die Größen, die im Vergleich zum 0-dimensionalen Basis Modell hinzukommen, werden im Folgenden einzeln erläutert.

Da in dem 1-dimensionalen VLRFB nun auch der Ladezustand beschrieben wird, finden hier auch der Symmetriefaktor $\alpha_{L,ch}$ und die Austauschstromdichte $j_{0,ch}$ Anwendung. Diese beiden Größen wurden in Kapitel 3.2.3 erläutert. Der Zellwiderstand R_Z wird zu $2 \Omega \cdot cm^2$ angenommen. Dieser beinhaltet unter anderem den elektrolytischen Widerstand der Membran, welcher Herstellerangaben zufolge unter $1 \Omega \cdot cm^2$ angegeben ist. Die restlichen Komponenten, Stromsammler der Vanadium und Luft Halbzelle sowie der Widerstand des Vanadium Elektrolyten werden zusammenfasst mit $1 \Omega \cdot cm^2$ bemessen. Die Wasserstoffprotonenkonzentration im Vanadium Elektrolyt $c_{H^+,ch}^0$ zu Beginn eines jeden Ladevorganges ist so gewählt, dass sie an die maximale Konzentration der Vanadium Spezies im Elektrolyten gekoppelt ist. Werden 1.6 mol/l Vanadium Spezies umgesetzt, so ist nach der chemischen Reaktionsgleichung in Kapitel 1.2 die umgesetzte Stoffmenge an Wasserstoffprotonen proportional hierzu. Bei einer gegebenen Anfangskonzentration im Elektrolyten von $c_{H^+} = 4.6 \text{ mol/l}$ ergibt sich somit nach dem Entladevorgang eine Konzentration von $c_{H^+} = c_{H^+,ch}^0 = 3.0 \text{ mol/l}$.

Der Programmablauf ist grafisch in Form eines Flussdiagrammes in Anhang A.2 dargestellt. Zudem ist der Programmcode des 1-dimensionalen VLRFB Modells der Arbeit in elektronischer Form beigefügt.

3.5. Vorgehen zur Erweiterung der Modellierung 1-dimensional senkrecht zur Membran

Für die Erweiterung des vorhandenen VLRFB Modells ist eine Vorgehensweise erarbeitet worden, anhand derer eine Beschreibung des Stofftransports in der Luft Halbzelle senkrecht zur Membran durchgeführt werden kann. Hierbei wird die in 2.3.2 vorgestellte Modellierung der Kathode einer PEM Brennstoffzelle auf die Luft Halbzelle der VLRFB übertragen. Das Modell von Bernardi und Verbrugge [7] stellt für die vorgestellten Domains *Gasdiffuser*, *Katalysatorschicht* und *Membran* jeweils ein System aus gekoppelten Differentialgleichungen (DGL) zur Beschreibung der Phänomene.

Die Berechnung von DGL's in Matlab bei dem Vorliegen eines Anfangswertproblems erfolgt durch die Verwendung eines *Solvers*. Dieser löst das DGL-System numerisch anhand eines Lösungsalgorithmus näherungsweise. Für die Verwendung eines Solvers müssen Matlab explizite Differentialgleichungen 1. Ordnung vorliegen.

$$y' = f(z, y)$$

Hierbei ist z , die geometrische Dimension senkrecht zur Membran und y ein Vektor, in dem die Variablen aufgeführt sind. DGL's höherer Ordnung müssen für die Umsetzung in Matlab vorbereitet werden. Hierbei erfolgt eine Umformung durch Substitution, wodurch sich DGL's höherer Ordnung in mehrere DGL's 1. Ordnung aufteilen. Die Syntax für den Aufruf des Solvers in Matlab ist die folgende:

$$[z, dy] = \text{solver}(\text{odefun}, z_{\text{span}}, y_0)$$

An den Solver müssen die Funktion *odefun*, welche das DGL System in oben aufgeführter Form beinhaltet, ein Vektor mit Start- und Endwert der geometrischen Größe z , und ein Vektor y_0 , der die Anfangswerte der Variablen $y(i)$ enthält übergeben werden. Dabei ist i die Anzahl der Variablen in dem betrachteten DGL System. Die Rückgabewerte sind die Ergebnismatrix dy , welche die Integration der Elemente des Vektors y' über der Ortskoordinate z enthält. Der oben erläuterte Aufruf muss für jede Domain einzeln vorgenommen werden. Daraus resultiert, dass *odefun*, die Matlab *function* der jeweiligen Domain repräsentiert, in der das DGL System aufgeführt ist. Der Vektor z_{span} enthält damit die Schichtdicke der jeweiligen Domain, zum Beispiel bei der Berechnung der Domain *Membran* die Membrandicke.

Die Berechnung der Domains muss im Anschluss mit der Modellierung der Vanadium Halbzelle gekoppelt werden. Hierbei kann in einem ersten Schritt ein Anbindung an die 0-dimensionale Berechnung der Vanadium Halbzelle erfolgen. In einem zweiten Schritt kann die VLRFB in Elemente entlang der Zelllänge geteilt werden und somit eine quasi 2-dimensionale Berechnung erfolgen.

Anhand der Modellierung der Luft Halbzelle senkrecht zur Membran können Aussagen über die Gradienten der Stromdichte sowie der Sauerstoffkonzentration getroffen werden

und diese mit den Änderungen entlang der Membran beziehungsweise der Zelllänge verglichen werden. Damit kann eine Aussage getroffen werden, welche Dimension einen größeren Einfluss auf die Gradienten besitzt und somit für eine weiterführende Modellierung betrachtet werden sollte.

4. Ergebnisse und Auswertung der Modellierung

4.1. Validierung des Modells

4.1.1. Vorgehen

Bei der Validierung des Basis sowie des VLRFB Modells werden die, aus Teilbereichen des Modells resultierenden Berechnungen mit Messdaten verglichen, welche die angestrebten Ergebnisse repräsentieren. Um eine Aussage darüber treffen zu können, ob das Modell die Phänomene entsprechend den gemessenen Daten beschreibt, wird eine prozentuale Abweichung berechnet und teilweise der Einfluss auf die Zielgrößen betrachtet. Bei der Berechnung der prozentualen Abweichung werden zudem maximale Werte und Mittelwerte über dem betrachteten Bereich angegeben.

4.1.2. Validierung der Berechnung der Elektrodenpotentiale

Vanadium Halbzelle

Die Beschreibung des Elektrodenpotentials in der Vanadium Halbzelle erfolgt über die Gleichung 3.13.

$$E_V = E_V^0 + \frac{RT}{z_V F} \ln \left(\frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{2+}}} \right)$$

Hierfür ist bereits eine Validierung im Zuge eines Masterprojektes [15] erfolgt, daher wird im Rahmen dieser Arbeit hierauf nicht weiter eingegangen wird.

Luft Halbzelle

In der Luft Halbzelle wird das Elektrodenpotential in Form der Gleichung 3.14 beschrieben.

$$E_L = E_L^0 + \frac{RT_L}{z_L F} \ln (p_{O_2} c_{H^+})$$

Aus der oben aufgeführten Nernst-Gleichung geht hervor, dass das Elektrodenpotential abhängig von der Wasserstoffprotonenkonzentration c_{H^+} und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} ist. Die Einflüsse dieser beiden Parameter werden im Folgenden einzeln betrachtet.

Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. Wasserstoffprotonenkonzentration

Für die Validierung der Berechnung des Elektrodenpotentials in der Luft Halbzelle in Abhängigkeit des pH-Wertes wird der Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 1.01325 \text{ bar}$ konstant gehalten und in einem pH-Wertebereich von $pH = 0 - 14$ mit Messungen [4] verglichen. Die Gegenüberstellung und prozentuale Abweichung ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt. In dem betrachteten pH-Bereich ergibt sich ein Elektrodenpotential von $E_L = 0.4 - 1.23 \text{ V}$, welches mit einer maximalen Abweichung von 1.8 % bei $pH = 12$ und einer mittleren arithmetischen Abweichung von 0.7 % den Messverlauf beschreibt. Die Unterschiede sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen und erlauben die Schlussfolgerung, dass die Abhängigkeit des Nernst-Potentials von der Wasserstoffprotonenkonzentration durch das Modell anhand der Gleichung 3.14 korrekt beschrieben wird.

Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Bei der Validierung der Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Sauerstoffkonzentration, bzw. dem Partialdruck p_{O_2} wird nun die Wasserstoffkonzentration konstant gehalten und Messdaten [27] des Potentials bei verschiedenen Partialdrücken gegenübergestellt. Hierbei wurde ein Partialdruckbereich von $p_{O_2} = 0.078 - 7 \text{ atm}$ betrachtet. Die Messungen sind bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt worden, daher wurde für die Validierung die Temperaturabhängigkeit des Standardelektrodenpotentials nach Gleichung 2.1 berücksichtigt. Es fehlt die Angabe eines pH-Wertes, jedoch entsprechen die Messdaten bei $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ genau dem Standardelektrodenpotential, welches bei $pH = 0$ bestimmt wurde. Aus dem betrachteten Bereich der Partialdrücke ergibt sich bei den Messdaten ein Bereich des Elektrodenpotentials von $E_L = 1.188 - 1.219 \text{ V}$.

Die Gegenüberstellung des durch das Modell berechneten Elektrodenpotentials der Luft Halbzelle in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist in Abbildung 4.1.2 dargestellt. Hierbei zeigt der Verlauf der durchgezogenen Linie (Legendeneintrag: Berechnet ($a_{O_2} = 1$; $\gamma_{O_2} = 1$)) die Berechnungen des Modells. Diese weichen außer im Referenzpunkt bei $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ und einem Standardelektrodenpotential von $E^0 = 1.207 \text{ V}$ erheblich von den Messdaten ab. Die Steigung der berechneten logarithmischen Funktion des Nernst-Potentials ist flacher als die des Messdatenverlaufes, wodurch sich eine größere Änderung des Potentials mit dem Partialdruck ergibt. Um die Ursache zu ermitteln wird die grundlegende Form der Nernst-Gleichung 2.3 herangezogen.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_{ox} a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod_{red} a_{red}^{\nu_{red}}}$$

Aus der oben aufgeführten Gleichung geht hervor, dass es zwei Parameter gibt, die den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Elektrodenpotential beeinflussen. Zum einen die Aktivität a und zum anderen der stöchiometrische Faktor ν . Diese beiden Größen werden variiert, um die Änderung des Verlaufes des Elektrodenpotentials über dem Sauerstoffpartialdruck zu erfassen.

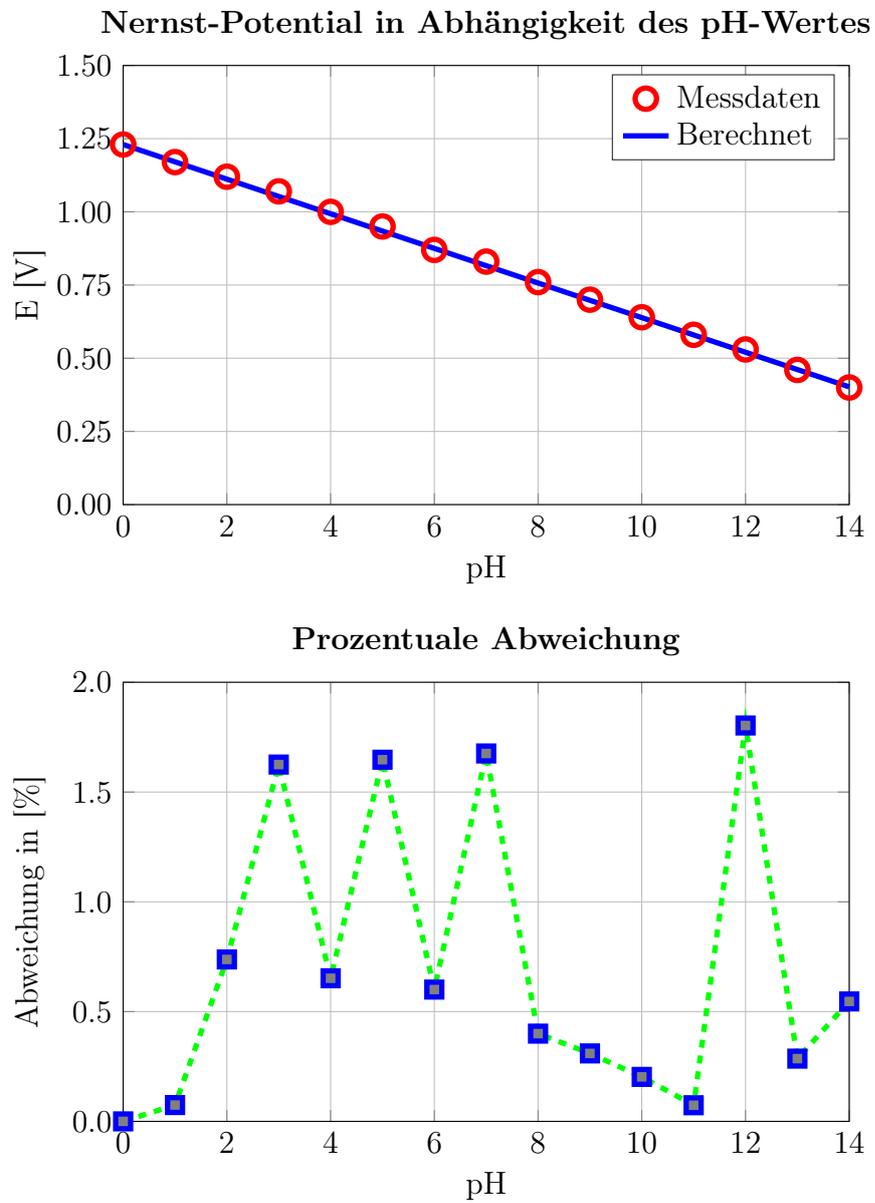


Abbildung 4.1.1. – Nernst-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes

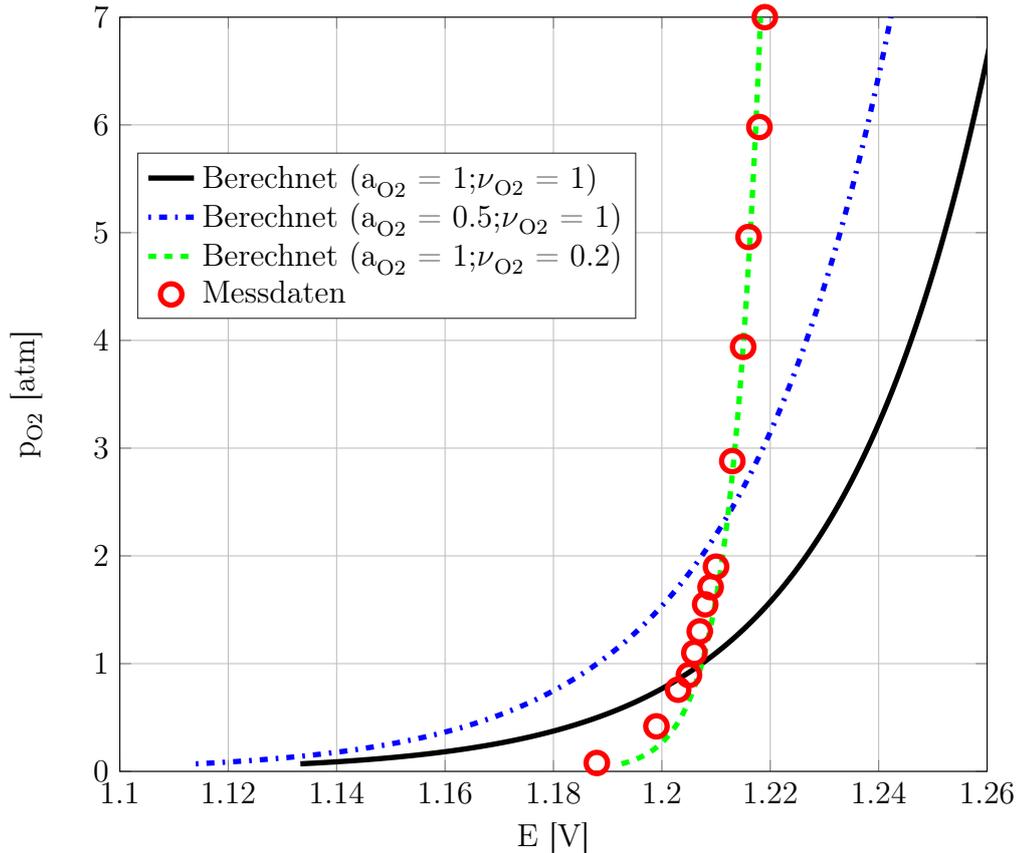


Abbildung 4.1.2. – Nernst-Potential in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Als erste Annahme bei der Herleitung der Nernst-Gleichung für die Luft Halbzelle wurde die Aktivität a_{O_2} gleich Eins gesetzt und der stöchiometrische Faktor anhand der Reaktionsgleichung 1.2 ebenfalls gleich Eins gesetzt. In einem ersten Schritt wird die Aktivität nun auf den Wert $a_{O_2} = 0.5$ gesetzt und der stöchiometrische Faktor bei seinem ursprünglichen Wert gelassen. Dieser Verlauf (siehe Abbildung 4.1.2) zeigt, dass sich hierdurch das Potential so verschiebt, dass es nicht mehr im Referenzpunkt mit den Messdaten übereinstimmt. Somit können die Abweichungen durch die Änderung der Aktivität nicht erklärt werden. In einem zweiten Schritt wird die Aktivität bei ihrem ursprünglichen Wert gehalten und der stöchiometrische Faktor variiert. Diese Änderung (Abbildung 4.1.2) hat zur Folge, dass bei einem stöchiometrischen Faktor von $\nu_{O_2} = 0.2$ eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten erfolgt. Um diese These zu fundieren ist eine weitere Recherche und Analyse notwendig. Für die Modellierung der VLRFB wird jedoch die in 3.14 bereits aufgeführte Form der Nernst-Gleichung verwendet.

Die Validierung der Berechnung des Elektrodenpotentials der Luft Halbzelle wurde mit Matlab durchgeführt. Der Programmcode ist der Arbeit in elektronischer Form beigelegt.

4.1.3. Validierung der Berechnung der Aktivierungspolarisationen

Vanadium Halbzelle

Die Berechnung der Aktivierungspolarisation in der Vanadium Halbzelle erfolgt anhand Gleichung 3.6

$$\eta_V = \frac{RT_V}{z_V F \alpha_V} \ln \frac{I}{j_{0,V} A_V}$$

Da eine Validierung bereits im Zuge eines Masterprojektes [15] erfolgt ist, wird im Rahmen dieser Arbeit darauf nicht weiter eingegangen.

Luft Halbzelle

Überspannungen, bedingt durch die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle, werden anhand Gleichung 3.7 berechnet.

$$\eta_L = \frac{RT_L}{z_L F \alpha_L} \ln \frac{I}{j_{0,L} A_L}$$

Dabei wird die Berechnung des Modells im Lade- und Entladezustand einzeln durch das Gegenüberstellen mit Messdaten validiert und die prozentuale Abweichung bestimmt. Die hierfür verwendeten Messdaten [13, 33] sind diejenigen, welche für die empirische Bestimmung der Austauschstromdichte und des Symmetriefaktors in Kapitel 3.2.3 verwendet wurden. Anzumerken ist hierbei, dass die Messdaten grafisch aus der Tafel-Auftragung der Veröffentlichung ausgelesen wurden. Da es sich hierbei um eine halblogarithmische Darstellung handelt, sind bereits geringe Ungenauigkeiten mit einer großen Abweichung des ausgelesenen Wertes verbunden. Diese Abweichungen fließen mit in die Validierung ein.

Ladezustand: Oxygen Evolution Reaction (OER)

Die Messungen [13] wurden bei einer Temperatur von 25 °C, einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ sowie einem pH-Wert von $pH = 0$ durchgeführt, wobei sich das Standardelektrodenpotential von $E^0 = 1.23 \text{ V}$ ergibt.

In der Gegenüberstellung der aus dem Teilbereich des Modells resultierenden Berechnungen und der gemessenen Stromspannungskurve, welche in Abbildung 4.1.3 dargestellt ist, ergeben sich eine maximale Abweichung von 9.8 % bei einer Überspannung von $\eta = 0.27 \text{ V}$ und eine mittlere Abweichung von 5.7 %. Hierbei wurde ein Überspannungsbereich von ca. $\eta = 0.05 - 0.3 \text{ V}$ betrachtet, in dem sich Stromdichten, bezogen auf die Elektrodenoberfläche von ca. $j = 3 \cdot 10^{-10} - 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ergeben. Die berechnete Stromspannungskurve verläuft nahezu parallel zu den Messdaten, da die Tafelsteigung bei den Messdaten

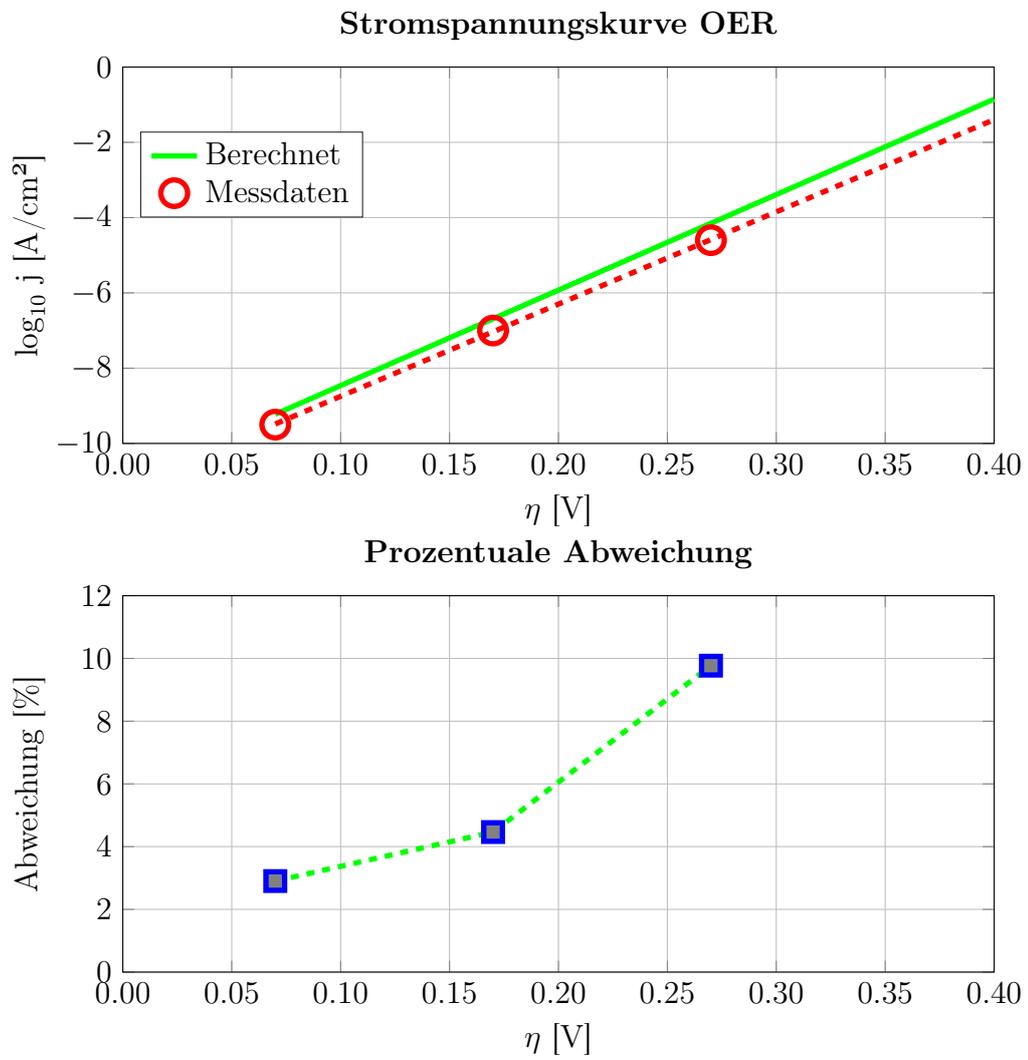


Abbildung 4.1.3. – Stromspannungskurve OER

als exakter Wert angegeben ist und damit der Symmetriefaktor bestimmt wurde. Der generelle Versatz der Stromspannungskurve wird auf das grafische Auslesen der Messdaten zurückgeführt.

Entladezustand: Oxygen Reduction Reaction (ORR)

Die für die Gegenüberstellung verwendeten Messdaten der Stromspannungskurve [33] wurden unter den selben Bedingungen wie die oben aufgeführten Messungen der OER durchgeführt. Aus der Gegenüberstellung mit den berechneten Werten in Abbildung 4.1.4 folgt eine maximale Abweichung von 11.4% bei einer Überspannung von $-0.5V$ und eine mittlere Abweichung von 5.3%. Hierbei wurde ein Überspannungsbereich von ca. $\eta = -0.2 V$ bis $-0.5 V$ betrachtet, in dem sich Stromdichten, bezogen auf die Elektrodenoberfläche von ca. $j = 2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ ergeben.

Die berechnete Stromspannungskurve bei niedrigen Stromdichten verläuft nahezu parallel zu den Messdaten, da hier die Austauschstromdichte anhand der angegebenen Tafelsteigung in Kapitel 3.2.3 bestimmt wurde. Dieses Verhalten müsste sich auch bei hohen Stromdichten ergeben.

Die Validierung der Berechnung der Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle wurde mit Matlab durchgeführt. Der Programmcode ist der Arbeit in elektronischer Form beigefügt.

4.1.4. Validierung der Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte

Vanadium Halbzelle

Die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte in der Vanadium Halbzelle wird anhand Gleichung 3.9 vorgenommen.

$$j_{0,V} = z_V \cdot F \cdot k_V^0 \cdot (c_{V^{3+}})^{\alpha_V} \cdot (c_{V^{2+}})^{1-\alpha_V}$$

Im Zuge eines Masterprojektes [15] ist bereits eine Validierung erfolgt, deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit darauf nicht weiter eingegangen.

Luft Halbzelle

In der Luft Halbzelle wird die Konzentrationsabhängigkeit ausschließlich im Entladezustand und somit nur während der ORR nach Gleichung 3.10 beschrieben und somit nur für den Entladezustand validiert.

$$j_{0,L} = j_{0,L(T_L)}^{ref} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{O_2}} \left(\frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^{ref}} \right)^{\gamma_{H^+}}$$

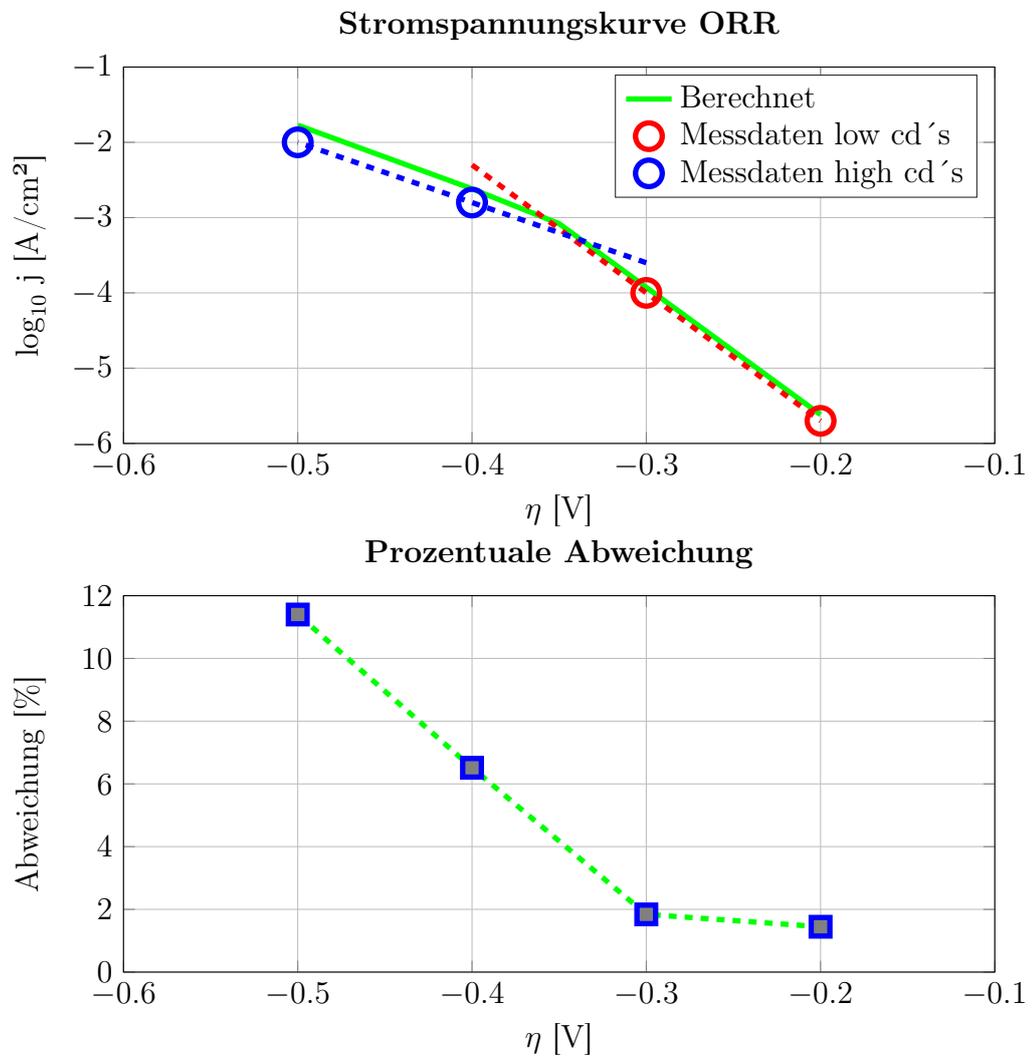


Abbildung 4.1.4. – Stromspannungskurve ORR

Die Austauschstromdichte ist nach oben stehender Gleichung von der Konzentration an gelöstem Sauerstoff und Wasserstoffprotonen in der Katalysatorschicht abhängig.

Da die Austauschstromdichte an sich nicht gemessen werden kann, ist eine direkte Gegenüberstellung von gemessenen Austauschstromdichten mit denen, die aus Teilbereichen des Modelles berechnet wurden, nicht möglich. Aus diesem Grund werden gemessene Tafel-Auftragungen [33, 12] verwendet, die bei verschiedenen Sauerstoff- und Wasserstoffprotonenkonzentrationen aufgenommen wurden. Aus den Tafelgeraden wird die Austauschstromdichte mittels Extrapolation bis zu dem Schnittpunkt mit dem Nernst-Potential ($\eta = 0 \text{ V}$) bestimmt und anschließend mit der berechneten Austauschstromdichte verglichen. Hierbei wird zudem die prozentuale Abweichung bestimmt um die Validierung bewerten zu können. Dazu ist anzumerken, dass von den gemessenen Tafelauftragungen Messpunkte grafisch anhand der Diagramme ausgelesen werden und mittels Matlab eine Ausgleichsgerade berechnet wird, welche zur Extrapolation dient. Die gemessenen Tafelauftragungen für die Validierung sind nicht über der Überspannung η aufgetragen. Dies ist bei der Darstellung mehrerer Stromspannungskurven bei verschiedenen Sauerstoff- und Wasserstoffprotonenkonzentrationen nicht möglich, da sich mit den Konzentrationen das Nernst-Potential und somit die Überspannung ändert. Aus diesem Grund erfolgt für die Bestimmung der Austauschstromdichte anhand der Messdaten eine Berechnung des Nernst-Potentials durch das Modell nach Gleichung 3.14.

Im Anschluss wird nun der Einfluss auf die Stromdichte betrachtet. Hierbei wird anhand der berechneten Austauschstromdichte und der Butler-Volmer Gleichung 3.7 die Stromspannungskurve berechnet und mit den Messdaten verglichen, welche bereits für die empirische Bestimmung der Austauschstromdichte für das soeben vorgestellte Vorgehen verwendet wurden. Um eine Aussage über den Einfluss auf die Stromdichte treffen zu können wird auch hier die prozentuale Abweichung bestimmt.

Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. der Wasserstoffprotonenkonzentration

Für die Validierung der Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Wasserstoffprotonenkonzentration, beziehungsweise dem pH-Wert, werden Messdaten von Sepa u. a. [33] grafisch ausgelesen und mit Ausgleichsgeraden versehen. Eine Übersicht der Messdaten ist in Abbildung 4.1.5 gegeben. Dabei wurden die Messungen bei konstanter Temperatur von 25 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ durchgeführt und jeweils der pH-Wert von 0.3, 1.0, 1.9, 2.1, 2.4, 2.8, 4.0 variiert. Anzumerken ist hierbei, dass sich mit steigendem pH-Wert Steigungen der Tafel-Geraden in den beiden Bereichen annähern.

Die Gegenüberstellung der berechneten und empirisch bestimmten Austauschstromdichte, welche in Abbildung 4.1.6 dargestellt ist, weist eine mittlere Abweichung von 4.0 % bei hohen Stromdichten (High cd's) und 5.4 % bei niedrigen Stromdichten auf. Bei den empirisch bestimmten Austauschstromdichten ist ein nicht zu erklärender Sprung im Verlauf zu erkennen. Dieser liegt bei hohen und niedrigen Stromdichten bei einem Wert von ca. $pH = 2$, ist jedoch bei niedrigen Stromdichten stärker ausgeprägt. Der berechnete Verlauf

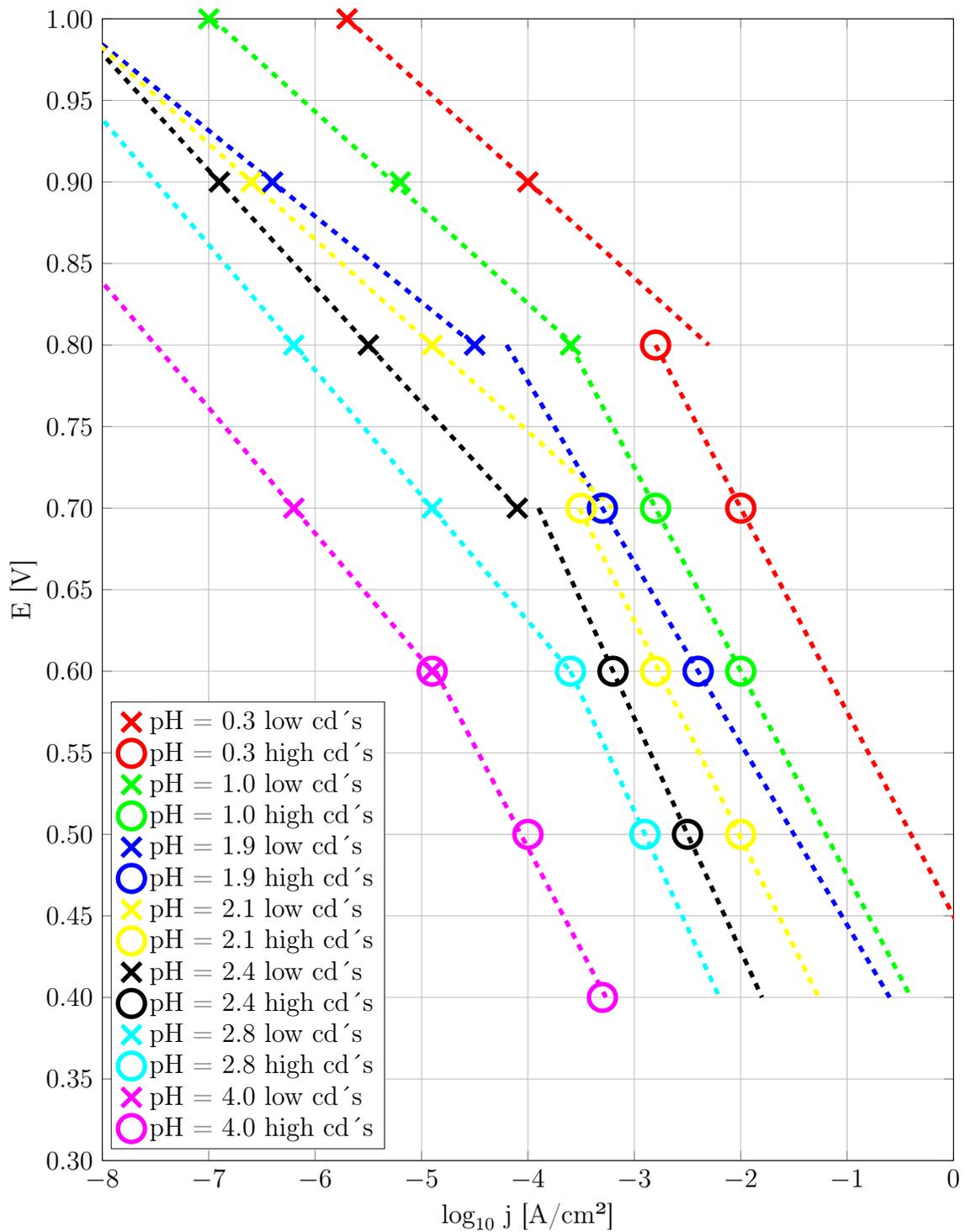


Abbildung 4.1.5. – Messdaten: Stromspannungskurven bei verschiedenen pH-Werten [33]

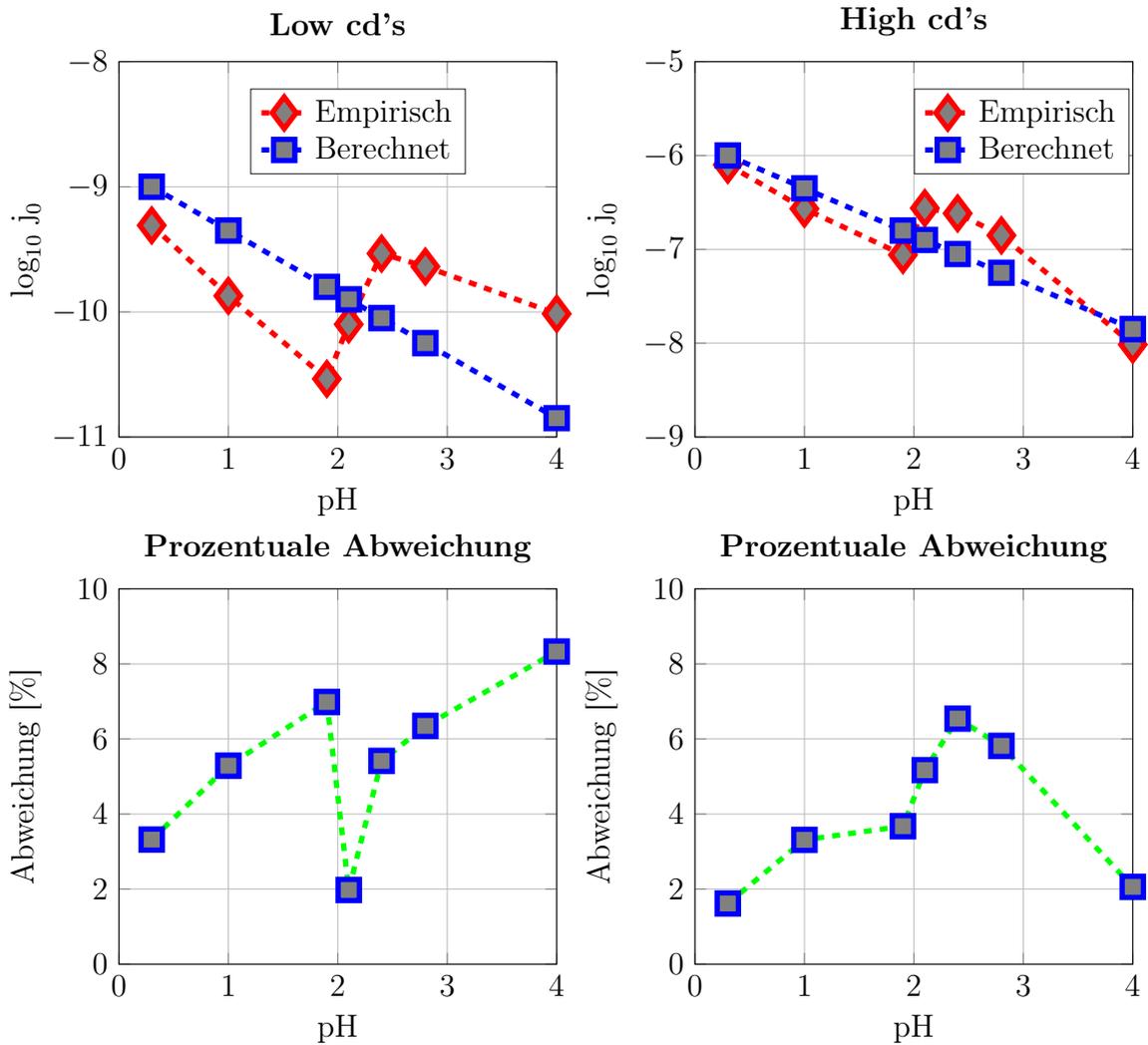


Abbildung 4.1.6. – Austauschstromdichte ORR bei verschiedenen pH-Werten

nimmt mit steigendem pH-Wert ab, was nach Gleichung 3.10 zu erwarten ist.

Bei der Analyse des Einflusses auf die Stromdichte j wird die Gegenüberstellung für jede in Abbildung 4.1.5 dargestellten Messreihe durchgeführt. Aufgrund der Anzahl der hieraus resultierenden Diagramme wird ein Validierungspunkt exemplarisch in Abbildung 4.1.7 gezeigt und die restlichen Plots der Arbeit in elektronischer Form beigelegt. Die Ergebnisse der Validierung der pH-Wert Abhängigkeit der Austauschstromdichte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der Einfluss auf die Stromdichte beträgt im Mittel über dem untersuchten pH-Wertebereich 8.8%. Somit hat eine gewisse Abweichung der Austauschstromdichte eine noch höhere Abweichung der daraus resultierenden Stromdichte zur Folge.

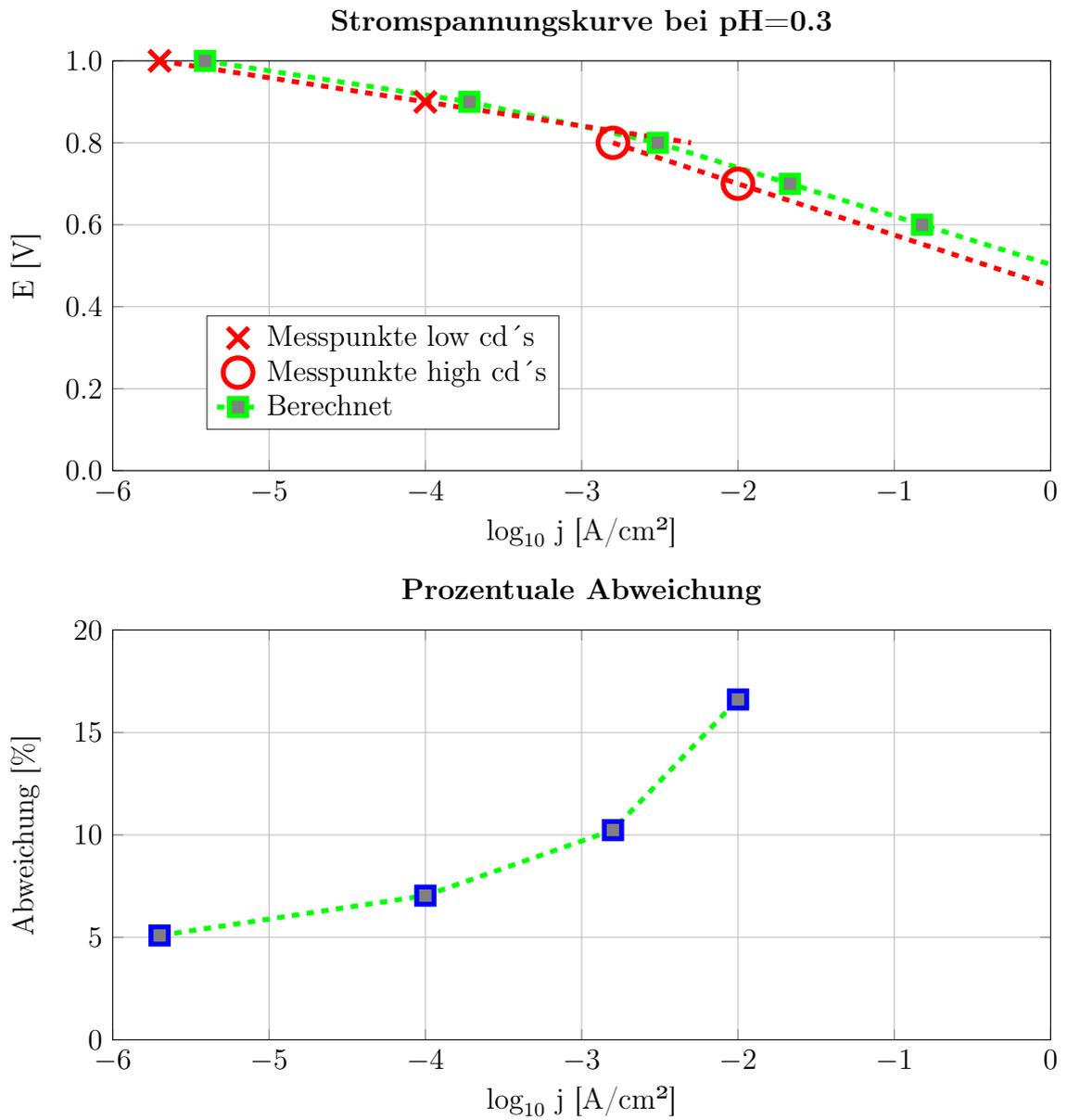


Abbildung 4.1.7. – Stromspannungskurve bei pH=0.3

pH	$\log j_0$ B,low	$\log j_0$ E,low	Δj_0 low	$\log j_0$ B,high	$\log j_0$ E,high	Δj_0 high	Δj max	Δj avg
[1]	$[\log \frac{A}{cm^2}]$	$[\log \frac{A}{cm^2}]$	[%]	$[\log \frac{A}{cm^2}]$	$[\log \frac{A}{cm^2}]$	[%]	[%]	[%]
0.3	-9.0	-9.3	3.3	-6.0	-6.1	1.6	16.6	9.7
1.0	-9.3	-9.9	5.3	-6.3	-6.6	3.3	23.9	14.0
1.9	-9.8	-10.5	7.0	-6.8	-7.1	3.7	4.4	2.0
2.1	-9.9	-10.1	2.0	-6.9	-6.6	5.2	11.2	4.9
2.4	-10.0	-9.5	5.4	-7.0	-6.6	6.5	16.9	9.4
2.8	-10.2	-9.6	6.3	-7.2	-6.9	5.8	16.6	11.4
4.0	-10.8	-10.0	8.3	-7.8	-8.0	2.1	14.4	10.4

Tabelle 4.1. – Validierung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte während der ORR - Abhängigkeit vom pH-Wert; $\log j_0 B$: Berechnete Austauschstromdichte; $\log j_0 E$: Empirisch bestimmte Austauschstromdichte; Δj_0 : Abweichung der Austauschstromdichte; Δj_{max} : Maximale Abweichung der berechneten Stromspannungskurve; Δj_{avg} : Mittlere Abweichung der berechneten Stromspannungskurve

Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Bei der Validierung der Abhängigkeit der Austauschstromdichte vom Sauerstoffpartialdruck wird nach der gleichen Vorgehensweise verfahren, wie bei der Validierung der pH-Wert Abhängigkeit. Die hierfür verwendeten Messdaten [12] sind in Abbildung 4.1.8 aufgeführt. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt und der Sauerstoffpartialdruck in den Werten 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 und 1.0 *atm* variiert. Bei den Messungen fehlt jedoch die Angabe des pH-Wertes, um den Wert der Wasserstoffprotonenkonzentration bei der Berechnung nach Gleichung 3.10 der Austauschstromdichte c_{H^+} konstant zu halten. Um dieses Problem zu lösen wurde der Verlauf der Stromspannungskurve bei $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, durch Variieren des pH-Wertes angeglichen und so der pH-Wert der Messung bestimmt. Dies ist möglich, da die Abhängigkeit des Nernst-Potential vom pH-Wert bei $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ bereits in Abschnitt 4.1.2 validiert wurde. Der Referenzpunkt bei der Bestimmung der Austauschstromdichte liegt bei $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, bei diesem Sauerstoffpartialdruck ist die Abhängigkeit des Nernst-Potential vom pH-Wert validiert. Somit kann durch Variieren des pH-Wertes der berechnete Verlauf an den Messverlauf bei $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ angeglichen werden und auf diese Weise ein pH-Wert von ca. 0.7 bestimmt werden. Im weiteren wird angenommen, dass der pH-Wert bei den verschiedenen Messreihen [12] der Stromspannungskurven konstant gehalten wurde.

Da die Validierung des Nernst-Potentials in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks nicht positiv ausgefallen ist und hier verwendet wird, überträgt sich dieser Fehler nun auf die Validierung der Austauschstromdichte in Bezug auf die Sauerstoffkonzentration. Statt der Berechnung des Nernst-Potentials können die Messwerte genutzt werden, wel-

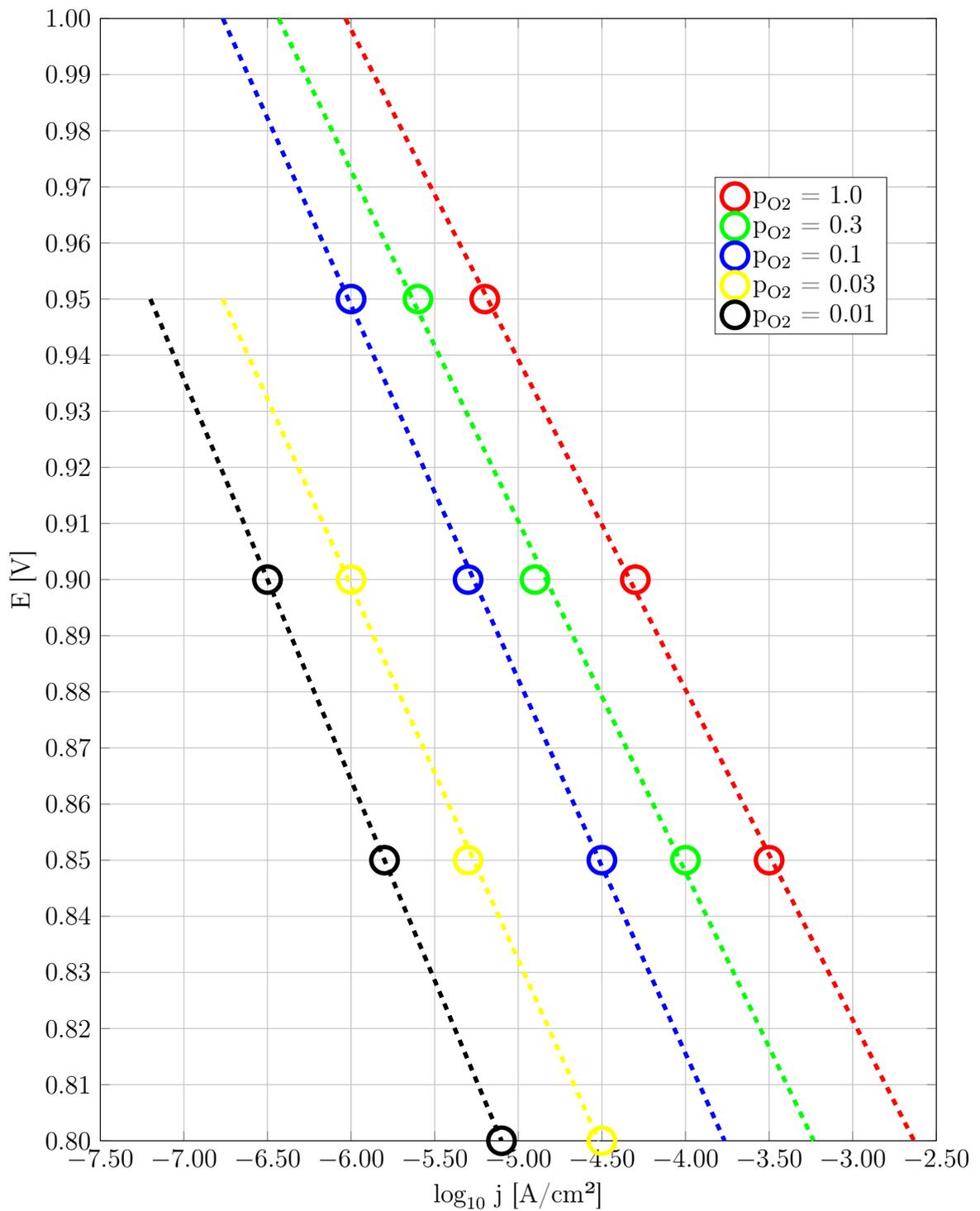


Abbildung 4.1.8. – Messdaten: Stromspannungskurven bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken [12]

che zur Validierung des Nernst-Potentials in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks herangezogen wurden [4]. Jedoch wird in einem ersten Schritt die Validierung mit dem berechneten Nernst-Potential durchgeführt, um den Einfluss der Austauschstromdichte in der VLRFB Modellierung zu erfassen. Nachdem diese abgeschlossen ist, wird nun die Validierung mit Messdaten [4] des Nernst-Potentials durchgeführt und die Unterschiede betrachtet.

In Abbildung 4.1.9 ist die Gegenüberstellung der berechneten und empirisch bestimmten Austauschstromdichte dargestellt. Hierbei steigt der aus den Messdaten empirisch bestimmte Verlauf der Austauschstromdichte mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck an. Dieses Verhalten ist gegenläufig zu dem nach Gleichung 3.10 erwarteten Verlauf. Dies ist folgendermaßen zu erklären: Wenn die Änderung des berechneten Nernst-Potentials über dem Sauerstoffpartialdruck (siehe Abbildung 4.1.2) zu hoch ist, sinkt die Austauschstromdichte bei steigender Sauerstoffkonzentration anstatt mit ihr anzusteigen. Die Messdaten [4], welche ebenfalls in Abbildung 4.1.2 dargestellt sind, zeigen, dass die Änderung des Nernst-Potentials mit der Sauerstoffkonzentration viel geringer ausfällt, als die berechnete Änderung. Bei geringerer Änderung des Nernst-Potentials würde die Austauschstromdichte mit dem Sauerstoffpartialdruck ansteigen. In Abbildung 4.1.10 wurden nun die Messdaten aus der Validierung des Nernst-Potentials in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks (Abschnitt 4.1.2) genutzt, um die empirische Bestimmung der Austauschstromdichte vorzunehmen. Bei Verwendung der Messdaten ist zu erkennen, dass sich der Verlauf der Austauschstromdichte umdreht und sie bei erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks ansteigt, so wie der Verlauf grundsätzlich nach Gleichung 3.10 zu erwarten ist. Eine weiterführende Analyse und Recherche zur Validierung des Nernst-Potentials in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wird sich somit auch auf die Validierung der Austauschstromdichte auswirken.

Es folgt noch die Analyse des Einflusses der berechneten Austauschstromdichte j_0 auf die Stromdichte j , welche für jede Messreihe einzeln durchgeführt wurde. Hierbei ist aufgrund der Anzahl der resultierenden Diagramme ein Validierungspunkt exemplarisch in Abbildung 4.1.11 gezeigt. Die restlichen Plots sind der Arbeit in elektronischer Form beigelegt.

Der Einfluss der Abhängigkeit der Austauschstromdichte vom Sauerstoffpartialdruck auf die berechnete Stromspannungskurve beim Abgleichen mit gemessenen Stromspannungskurven ergab eine mittlere Abweichung über den betrachteten Bereich von 2.2% bei der Variation des Sauerstoffpartialdrucks in einem Bereich von $p_{O_2} = 0.01 - 1.0 \text{ atm}$.

Die Ergebnisse der Validierung der Abhängigkeit der Austauschstromdichte vom Sauerstoffpartialdruck sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Die Validierung der Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte in der Luft Halbzelle während des Entladevorganges wurde mit Matlab durchgeführt. Der Programmcode ist der Arbeit in elektronischer Form beigelegt.

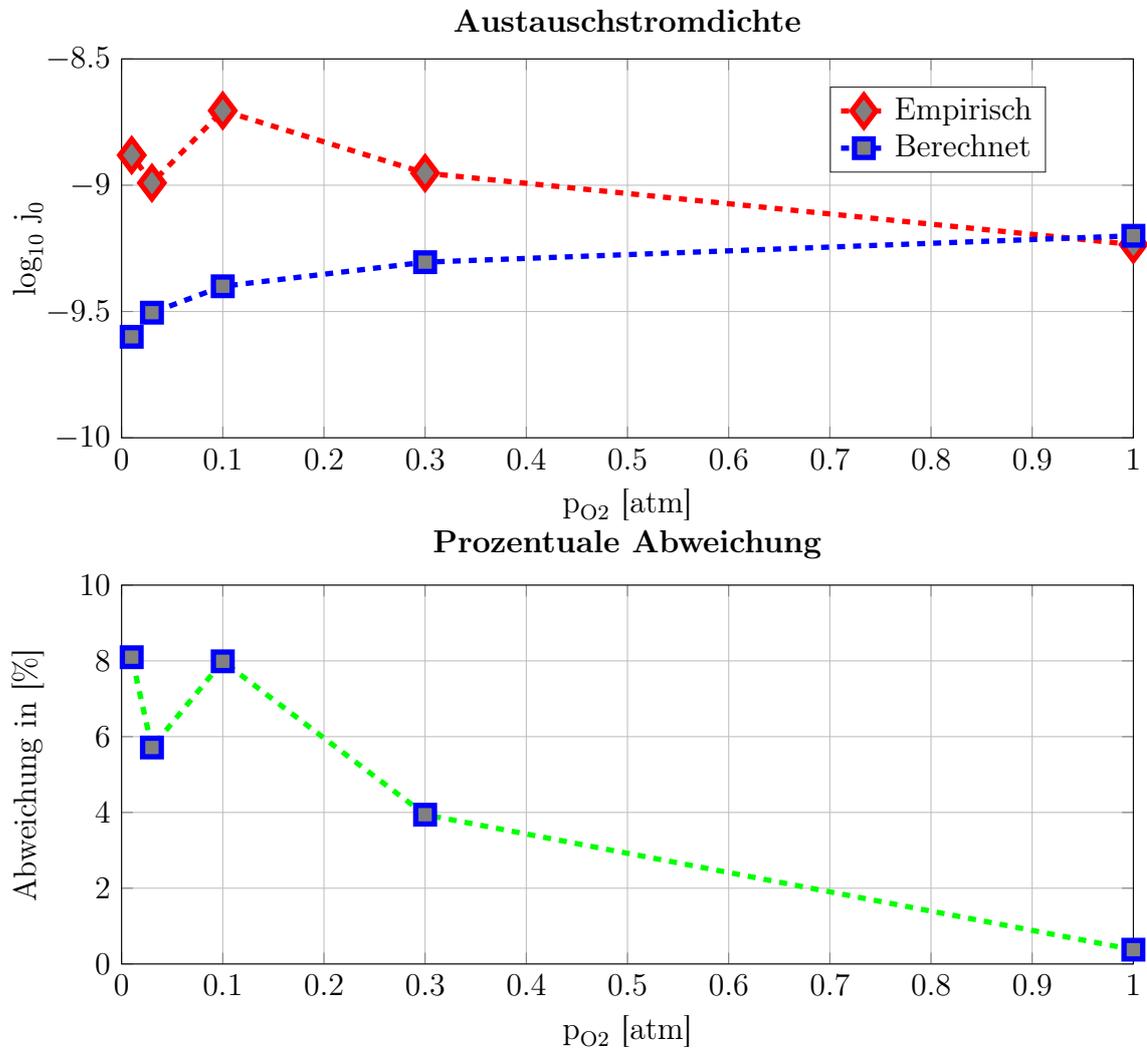


Abbildung 4.1.9. – Austauschstromdichte ORR bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

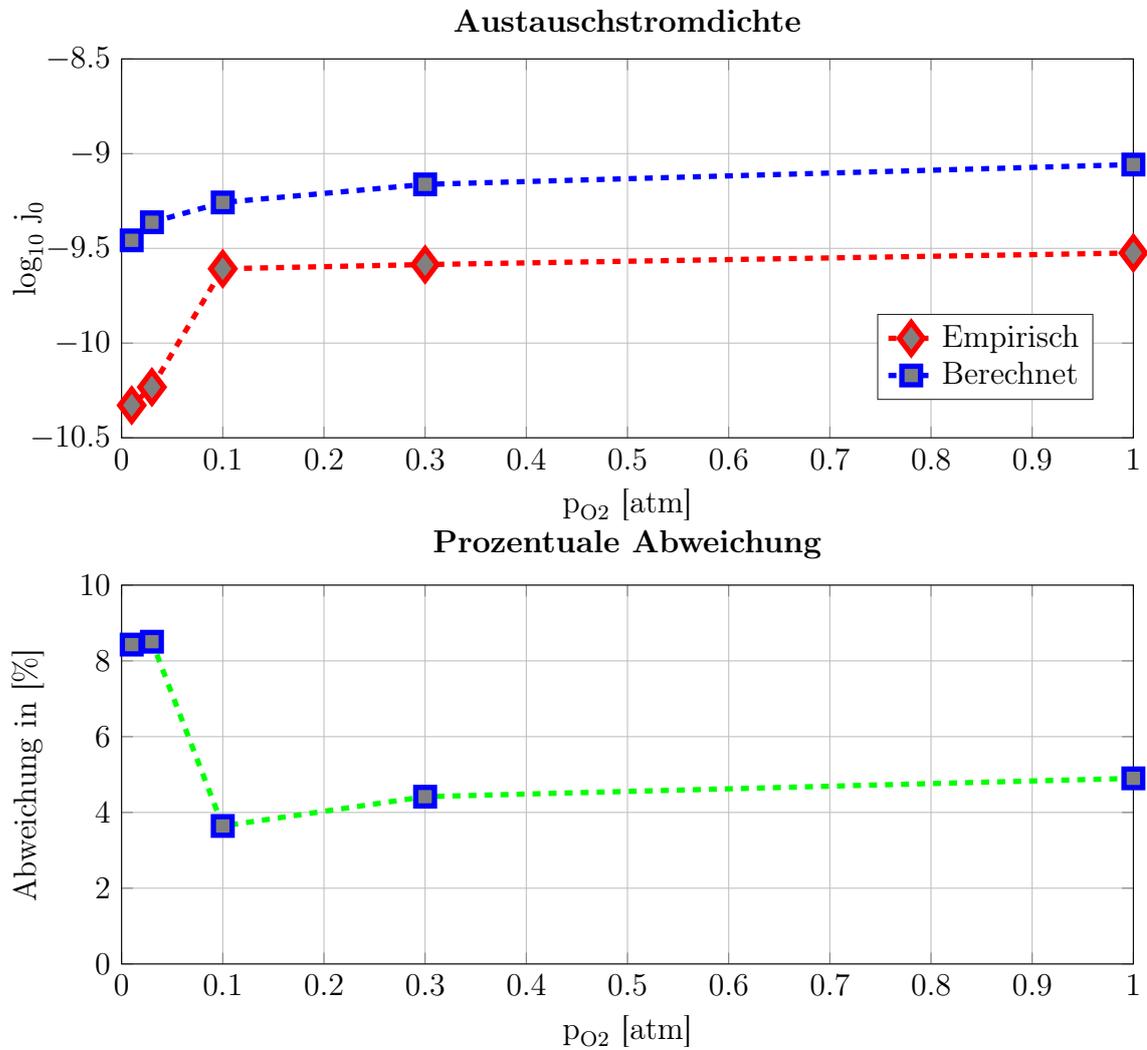


Abbildung 4.1.10. – Austauschstromdichte ORR bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken - Verwendung von Messdaten für das Nernst-Potential

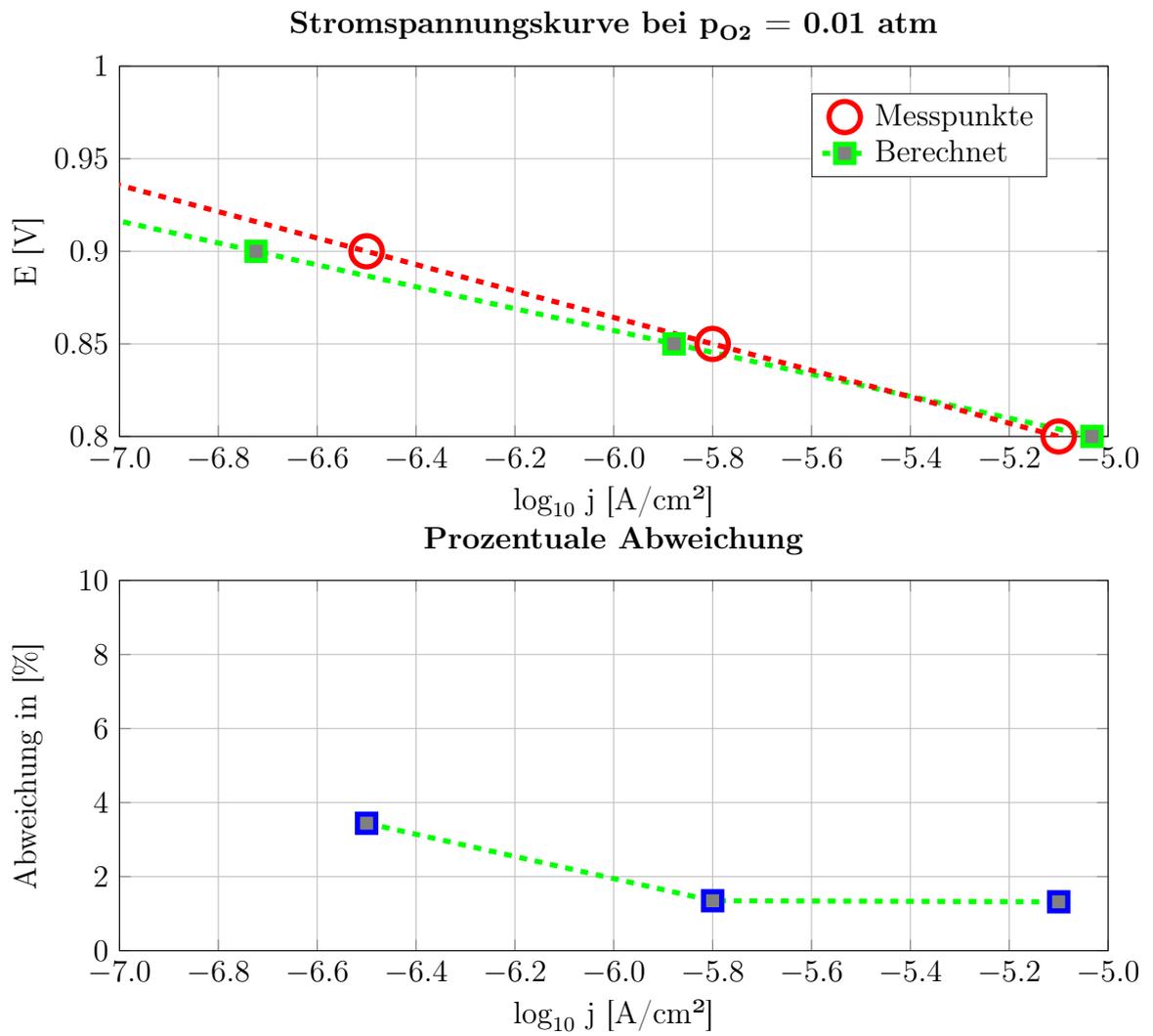


Abbildung 4.1.11. – Stromspannungskurve bei $p_{O_2} = 1.0 \text{ atm}$

p_{O_2}	$\log j_0$ B	$\log j_0$ E	Δj_0	Δj max	Δj avg
[atm]	$[\log \frac{A}{cm^2}]$	$[\log \frac{A}{cm^2}]$	[%]	[%]	[%]
1.0	-9.2	-9.2	0.4	0.6	0.6
0.3	-9.3	-9.0	3.9	3.5	2.4
0.1	-9.4	-8.7	8.0	6.2	4.8
0.03	-9.5	-9.0	5.7	2.5	1.2
0.01	-9.6	-8.9	8.1	3.4	2.0

Tabelle 4.2. – Validierung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte während der ORR - Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck; $\log j_0 B$: Berechnete Austauschstromdichte; $\log j_0 E$: Empirisch bestimmte Austauschstromdichte; Δj_0 : Abweichung der Austauschstromdichte; Δj_{max} : Maximale Abweichung der berechneten Stromspannungskurve; Δj_{avg} : Mittlere Abweichung der berechneten Stromspannungskurve

4.2. Basis Modell

4.2.1. Modell

Das 0-dimensionale Basis Modell benötigt einen sehr geringen rechnerischen Aufwand, da keine iterative Berechnung vorgenommen wird. Aufgrund der geringen Berechnungsdauer eignet sich das Modell für erste Schritte einer Optimierung, wobei eine Parameteranalyse bezüglich der Halbzellentemperaturen T_L und T_V , des Vanadium Elektrolyt Volumenstroms \dot{V}_V und des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} durchgeführt werden kann. Anhand dieser Analyse können die Einflüsse der oben genannten Parameter auf die durch die Aktivierungspolarisationen bedingten Verluste sowie die maximal erreichbare Stromdichte bei einer gegebenen Zellspannung betrachtet werden. Das Modell berechnet ausschließlich den Entladezustand, wodurch eine Betrachtung des Wirkungsgrads nach Gleichung 3.36 nicht möglich ist. Da Änderungen über der Zelllänge nicht berücksichtigt werden, hat der am Eintritt eingestellte Volumenstrom keine Auswirkung auf die erreichbare Stromdichte. Das Modell berechnet die Zielgrößen für den betrachteten Zellspannungsbereich von $E_Z = 0.9 - 1.3 V$ an $n = 10^3$ Punkten.

4.2.2. Erkenntnisse

Generelles Potenzial

Da in diesem Modell die Aktivierungspolarisationen η_L und η_V die einzigen Verluste repräsentieren, kann man mit der Voraussetzung der festgelegten Referenz austauschstromdichte für die Sauerstoffelektrode ein maximales Potenzial der Vanadium/Luft Redox Flow Batterie im Entladezustand bestimmen. Dafür ist die Polarisationskurve in Abbildung

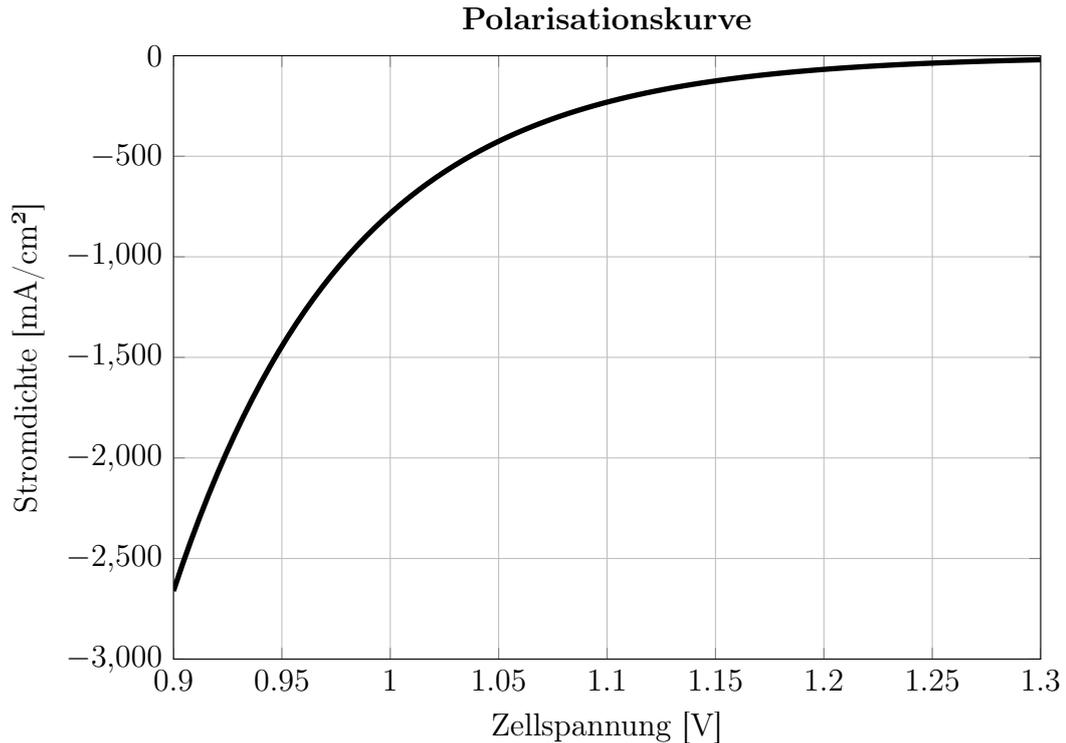


Abbildung 4.2.1. – Polarisationskurve - 0-dimensionales Basis Modell

4.2.1 dargestellt. Die Eingangsgrößen sind dabei in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Leerlaufspannung stellt sich bei $OCV = 1.57 V$ ein, woraus eine maximale Überspannung von $\eta = -0.67 V$ bei einer Zellspannung von $E_Z = 0.9 V$ resultiert. Die Austauschstromdichte und der Symmetriefaktor der Butler-Volmer Gleichung sind hierbei bis zu einer Überspannung von $\eta = -0.4 V$ validiert, welche bei einer Zellspannung von $E_Z = 1.17 V$ und einer Stromdichte von $-95.5 mA/cm^2$ erreicht wird. Die maximal erreichbare Stromdichte im betrachteten Bereich liegt bei der niedrigsten Zellspannung von $E_Z = 0.9 V$ ($\eta = -0.67 V$) und beträgt $2660 mA/cm^2$

Aktivierungspolarisationen

Die Aktivierungspolarisationen sind in Abhängigkeit der Stromdichte in Abbildung 4.2.2 dargestellt. Bei niedriger Stromdichte überwiegt die Aktivierungspolarisation der Luft Halbzelle. Um zu untersuchen, in welchen Bereichen η_L gegenüber η_V um welchen Faktor überwiegt, ist das Verhältnis der Aktivierungspolarisationen $\frac{\eta_L}{\eta_V}$ über der Stromdichte in Abbildung 4.2.3 dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass bei einer Stromdichte von $60 mA/cm^2$ η_L um Faktor 11 höher ist als η_V . Dieses Verhältnis nimmt jedoch mit zunehmender Stromdichte stark ab und nähert sich bei hohen Stromdichten dem Faktor 2 an. Anzumerken ist hierbei, dass das Verhältnis der Aktivierungspolarisationen nur bis zu einer Zellspannung von ca. $E_Z = 1.2 V$ angegeben ist, da die vereinfachte Form der

Parameter	Wert
Volumenstrom Vanadium Elektrolyt, \dot{V}_V	10 ml/min
Temperatur Vanadium Halbzelle, T_V	25 °C
Temperatur Luft Halbzelle, T_L	80 °C
Eintrittskonzentration Vanadium V^{3+} , $c_{V^{3+}}$	0.05 mol/l
Eintrittskonzentration Vanadium V^{2+} , $c_{V^{2+}}$	1.55 mol/l
Sauerstoffpartialdruck, p_L	1 bar

Tabelle 4.3. – Eingangsgrößen 0-dimensionales Basis Modell

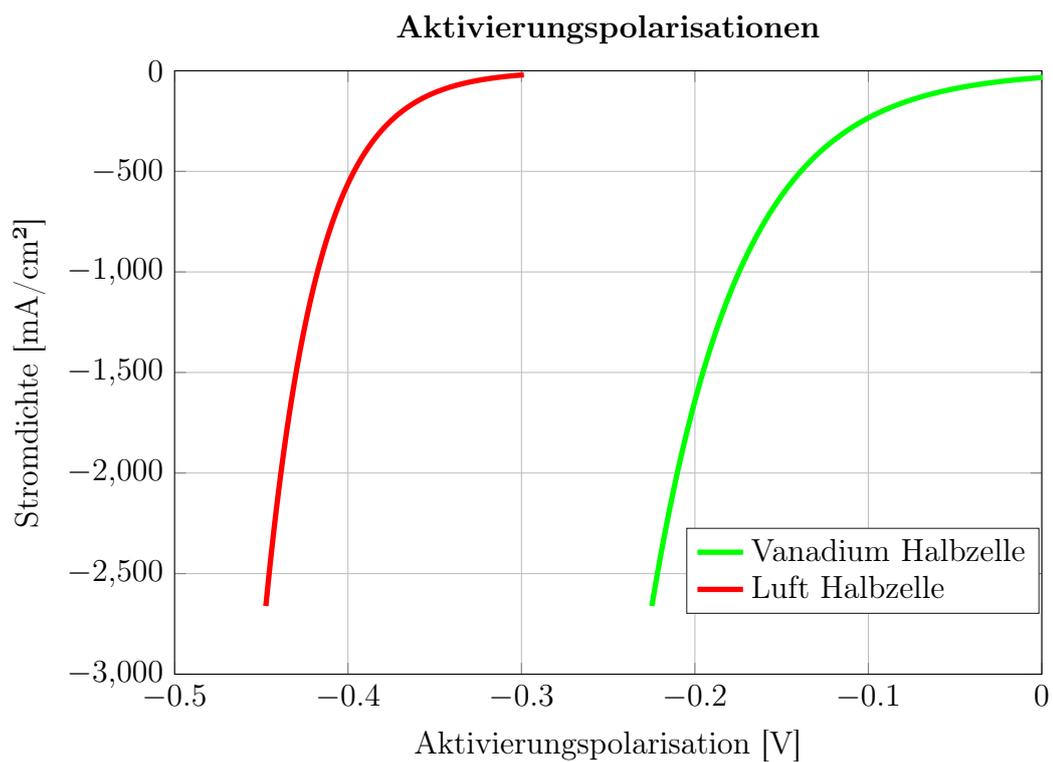


Abbildung 4.2.2. – Aktivierungspolarisationen - 0-dimensionales Basis Modell

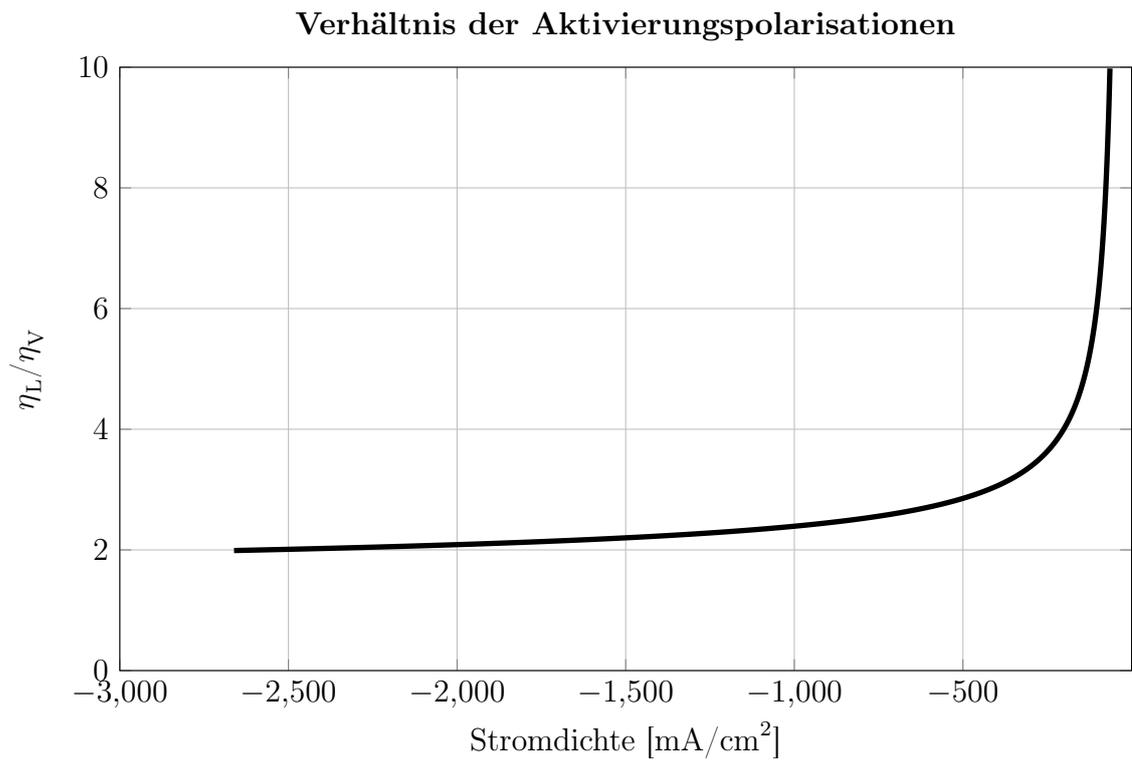


Abbildung 4.2.3. – Verhältnis der Aktivierungspolarisationen $\frac{\eta_L}{\eta_V}$ über der Stromdichte -
0-dimensionales Basis Modell

Butler-Volmer Gleichung nur für größere Überspannungen gültig ist.

Der Betrag der Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle liegt bereits in der Nähe der Leerlaufspannung bei ca. 290 mV und beträgt maximal ca. 450 mV bei einer Zellspannung von $E_Z = 0,9\text{V}$. Die Erkenntnis, dass sich die ORR eine hohe Überspannung bereits in der Nähe der Leerlaufspannung benötigt, deckt sich mit Aussagen aus der Literatur [24], in der Untersuchungen an PEM Brennstoffzellen erfolgten und eine kathodische Überspannung von ca. 220 mV gemessen wurde. Im Gegensatz hierzu beträgt die Aktivierungspolarisation in der Vanadium Halbzelle in der Nähe der Leerlaufspannung ca. 0 mV und maximal 290 mV bei $E_Z = 0,9\text{V}$. Damit überwiegt generell die Aktivierungsüberspannung in der Luft Halbzelle bei niedrigen Stromdichten.

Einfluss des Vanadium Elektrolyt Volumenstroms auf die Ausnutzung

Zudem können Aussagen über den Einfluss des Vanadium Elektrolyt Volumenstroms auf die Ausnutzung des Elektrolyten bei verschiedenen Zellspannungen getroffen werden. Für diesen Zweck sind die Austrittskonzentrationen in Abhängigkeit der angelegten Zellspannung in Abbildung 4.2.4) dargestellt. Der Volumenstrom wurde hierbei variiert und beträgt $2, 4, 6, 8$ und 10 ml/min . Aus der Variation des Volumenstroms kann eine Aussage getroffen werden, wie hoch die Zellspannung sein muss, um eine Elektrolyt-Ausnutzung von 100% zu realisieren.

4.3. VLRFB Modell

4.3.1. Basis Modell vs. VLRFB Modell

Gegenüberstellung Basis Modell und VLRFB Modell in gleichem Betriebspunkt bei 0-dimensionaler Berechnung

Es folgt die Gegenüberstellung der Berechnung des gleichen Betriebspunktes mit dem Basis Modell und dem VLRFB Modell. Hierbei wird in beiden Modellen eine 0-dimensionale Berechnung durchgeführt und die Parameter so gewählt, dass sich ein nahezu identisches Ergebnis der beiden Berechnungen ergeben sollte. Damit soll zunächst ein Abgleich der Modelle erfolgen um das VLRFB anhand des Basis Modells zu validieren. Für diese Art der Validierung werden nicht die Gleichungen im VLRFB Modell angepasst, sondern die folgenden Parameter so gewählt, dass eine identische Berechnung erwartet wird. Da das Elektrodenpotential im Basis Modell keine Einflüsse aufgrund Konzentrations- oder Temperaturänderungen berücksichtigt, wird die Temperatur in der Luft Halbzelle auf 25°C gesetzt. Um den Einfluss der Konzentrationsänderung zu verhindern, beträgt der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bar und die Wasserstoffprotonenkonzentration 1 mol/l . Somit sind die Größen, die das Elektrodenpotential beeinflussen, so gewählt worden, dass sie dem Zustand entsprechen, bei dem das Standardelektrodenpotential bestimmt wurde.

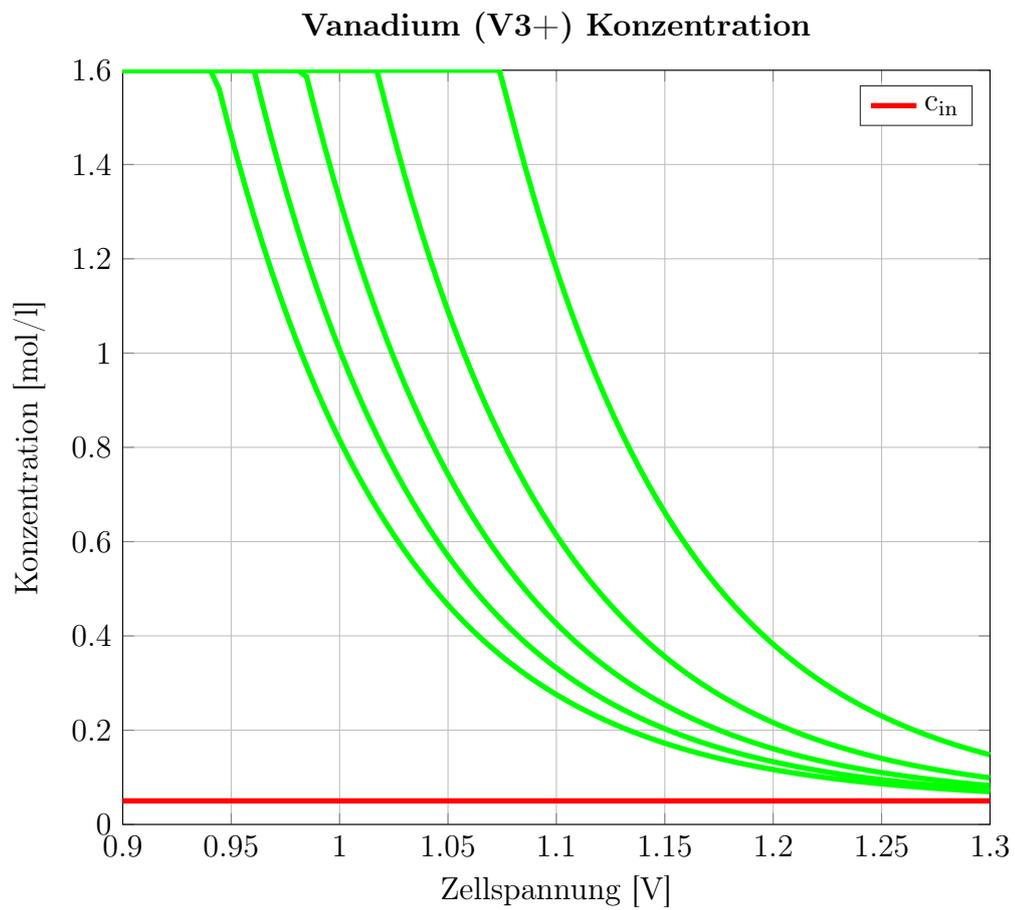


Abbildung 4.2.4. – Konzentrationsänderung im Vanadium Elektrolyt - 0-dimensionales Basis Modell; Volumenstrom Vanadium Elektrolyt von rechts nach links: 2, 4, 6 ,8 ,10 ml/min

Parameter	Wert
Zellwiderstand, R_Z	$0 \Omega \cdot \text{cm}^2$
Wasserstoffprotonen im Vanadium Elektrolyt zu Beginn des Entladevorganges, $c_{H^+,dch}^0$	1.0 mol/l
Temperatur Luft Halbzelle, T_L	298 K
Temperatur Vanadium Halbzelle, T_V	298 K
Gasdruck in Luft Halbzelle, p_G	1.01325 bar
Sauerstoff Volumenstrom, \dot{V}_{O_2}	100 Nml/min
Stickstoff Volumenstrom, \dot{V}_{N_2}	0 Nml/min
Anzahl der Elemente, E	1

Tabelle 4.4. – Übersicht Parameter Gegenüberstellung Basis Modell und VLRFB Modell in 0-dimensionaler Betrachtung des gleichen Betriebspunktes

Der Sauerstoffpartialdruck wird nicht direkt als Eingangsgröße festgelegt, sondern über den Gasdruck in der Luft Halbzelle und den Molanteil des Sauerstoffs berechnet. Aus diesem Grund wird der Stickstoffvolumenstrom gleich Null gesetzt und ein ausreichender Sauerstoffvolumenstrom gewährleistet. Die Austauschstromdichte im VLRFB Modell ändert sich bei einer Überspannung von -0.4 V , um Bereiche von niedrigen und höheren Stromdichten mit verschiedenen Tafel-Bereichen simulieren zu können. Dies ist im Basis Modell nicht der Fall. Hier wird lediglich ein Tafel-Bereich betrachtet. Aus diesem Grund ist für die Gegenüberstellung mit dem VLRFB Modell diese Änderung der Tafel-Bereiche deaktiviert worden. Eine Übersicht der gewählten Betriebsparameter und relevanter Größen ist in Tabelle 4.4 gegeben, die restlichen Parameter sind identisch mit den bereits in Tabelle 3.1 angegebenen Werten für das 0-dimensionale Basis Modell.

Bei dem Vergleich der beiden Modelle werden die berechneten Polarisationskurven in Abbildung 4.3.1 miteinander verglichen. Die dabei zu erkennende Abweichung ist auf die iterative Berechnung im VLRFB Modell zurückzuführen, bei der ein Schätzwert vorgegeben wird. Im Gegensatz dazu wird die Stromdichte im Basis Modell durch Auflösen der Zellspannungsgleichung berechnet.

Um das Verhalten der Betriebsgrößen über der Länge zu erfassen, wird die Zelle in Elemente unterteilt und die Berechnung elementweise durchgeführt.

4.3.2. Verläufe der Betriebs- und Zielgrößen

Definition der Standardbetriebspunkte

Den Verläufen der Betriebs- und Zielgrößen wird die Definition der Standardbetriebspunkte vorangestellt, welche in Übersicht in Tabelle 4.5 aufgeführt sind. Dabei werden zwei Punkte definiert, welche den Betrieb der VLRFB mit Umgebungsluft simulieren sollen.

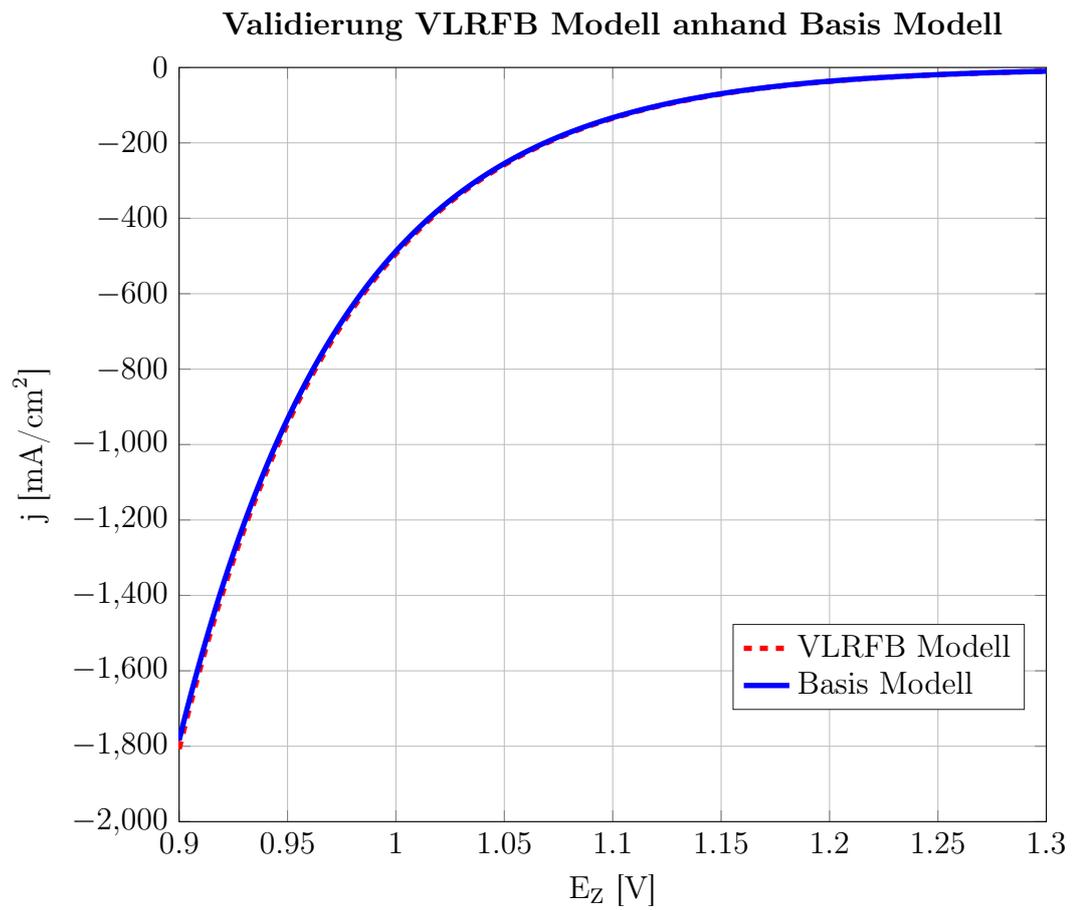


Abbildung 4.3.1. – Validierung des VLRFB Modells anhand des Basis Modells

Standardbetriebspunkt	\dot{V}_{O_2}	\dot{V}_{N_2}	\dot{V}_V	φ	p_G	T_L	T_V
Umgebungsluft 60	21	79	10	70	1.01325	60	25
Umgebungsluft 80	21	79	10	70	1.01325	80	25

Tabelle 4.5. – Standardbetriebspunkte des VLRFB Modells

Die Betriebsluft wird dabei auf 60 °C und 80 °C erwärmt, währenddessen der Vanadium Elektrolyt bei einer vorausgesetzten Umgebungstemperatur von 25 °C belassen wird. Die Verläufe der Betriebs- und Zielgrößen werden für den oben definierten Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80* gezeigt. Die Ergebnisse von *Umgebungsluft 60* sind der Arbeit in elektronischer Form beigelegt.

Die Verläufe werden bei festgelegten Punkten konstanter Zellspannung ($E_{Z,ch} = 1.8 V$ und $E_{Z,dch} = 0.4 V$) dargestellt und bilden den ersten Tankzyklus und somit den ersten Durchlauf des Elektrolyten von Zelleintritt bis -austritt während des Lade- und Entladezyklus ab. Hierbei wird definiert, dass der Entladevorgang bei einer Vanadium Konzentration von $c_{V^{3+}} = 0.05 \text{ mol/l}$ ($SOC = 96.9\%$) und der Ladevorgang bei $c_{V^{3+}} = 1.55 \text{ mol/l}$ ($SOC = 0.03\%$) beginnt. Diese Definition folgt daraus, dass Gleichung 3.13 für die Berechnung des Nernst-Potentials der Vanadium Halbzelle bei einer Konzentration von $c_{V^{3+}} = 0 \text{ mol/l}$ und $c_{V^{3+}} = 0 \text{ mol/l}$ nicht definiert ist. Das Modell berechnet die Betriebs- und Zielgrößen für den betrachteten Zellspannungsbereich von $E_{Z,ch} = 1.4 - 1.8 V$ beim Laden und $E_{Z,dch} = 0.4 - 1.4 V$ beim Entladen an $n = 10^3$ Punkten und unterteilt die Zelle hierbei in $E = 10^3$ Elemente.

Polarisationskurve und Verluste

Die Polarisationskurve, dargestellt in Abbildung 4.3.2, zeigt die Stromdichte und die Anteile der Verluste der VLRFB im Lade- und Entladezustand über dem betrachteten Bereich der Zellspannung. Anhand dieser Auftragung können die maximal erreichbaren Stromdichten bestimmt werden. Diese sind im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80* $j_{max}(Ez = 1.8V) \approx 80 \text{ mA/cm}^2$ beim Laden und $j_{max}(Ez = 0.4V) \approx -300 \text{ mA/cm}^2$ beim Entladen. Das Verhältnis der maximal erreichbaren Stromdichten beträgt $\frac{j_{dch,max}}{j_{ch,max}} \approx 3.75$, woraus folgt, dass beim Entladen um den Faktor 3.75 höhere Stromdichten erreicht werden können. Jedoch ist die Zellspannung beim Laden aufgrund möglicher Wasserstoffentwicklung an der Elektrode der Vanadium Zelle auf $E_Z = 1.8 V$ begrenzt. Um eine Beurteilung der erreichbaren Stromdichten beim Laden und Entladen vorzunehmen, erfolgt die Betrachtung des Verhältnisses bei gleicher Überspannung.

$$\begin{aligned}
 |\eta| = 0.25 V : \quad j_{ch} &= 26.5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} & |j_{dch}| &= 2 \text{ mA/cm} & \Rightarrow \frac{|j_{dch}|}{j_{ch}} &= 13.25 \\
 |\eta| = 0.43 V : \quad j_{ch} &= 82 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} & |j_{dch}| &= 65 \text{ mA/cm}^2 & \Rightarrow \frac{|j_{dch}|}{j_{ch}} &= 0.8
 \end{aligned}$$

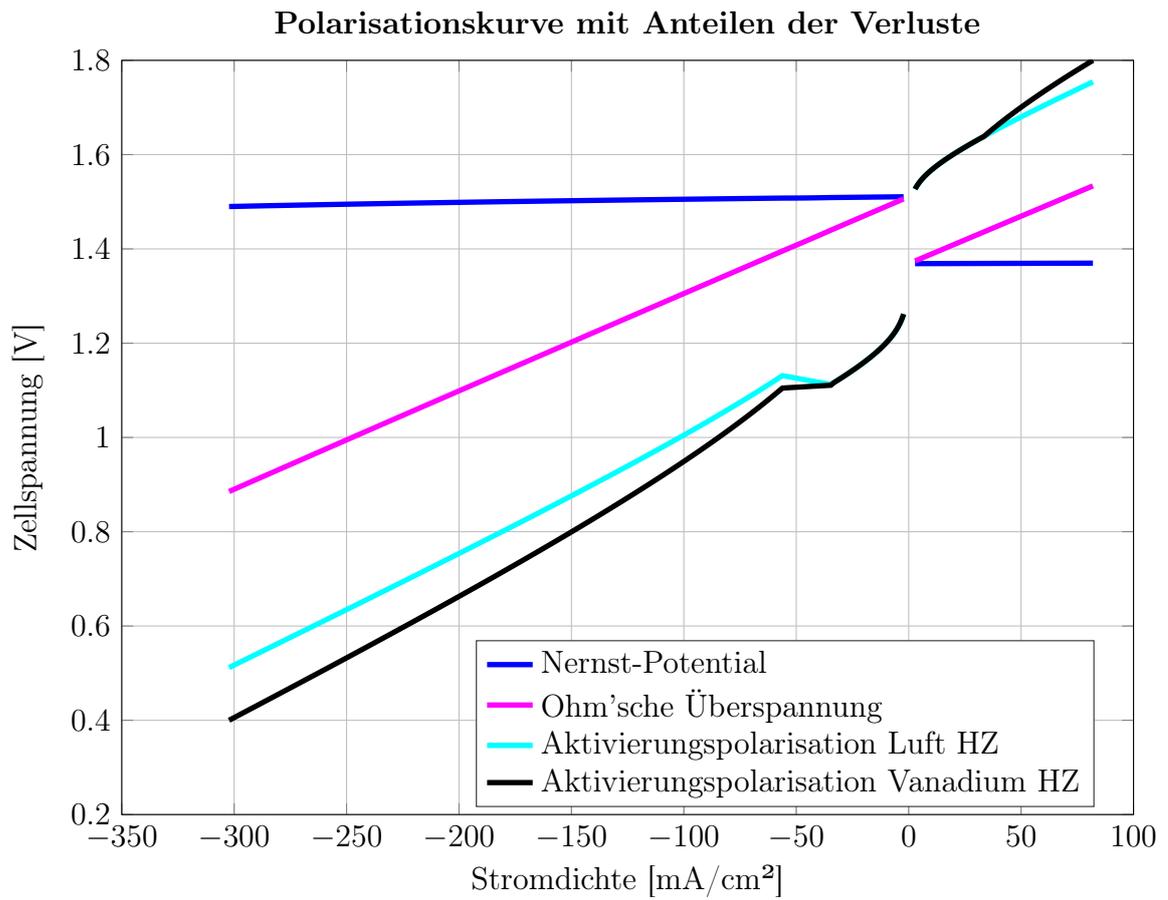


Abbildung 4.3.2. – Polarisationskurve mit Anteilen der Verluste - 1-dimensionales VLRFB Modell - Umgebungsluft 80

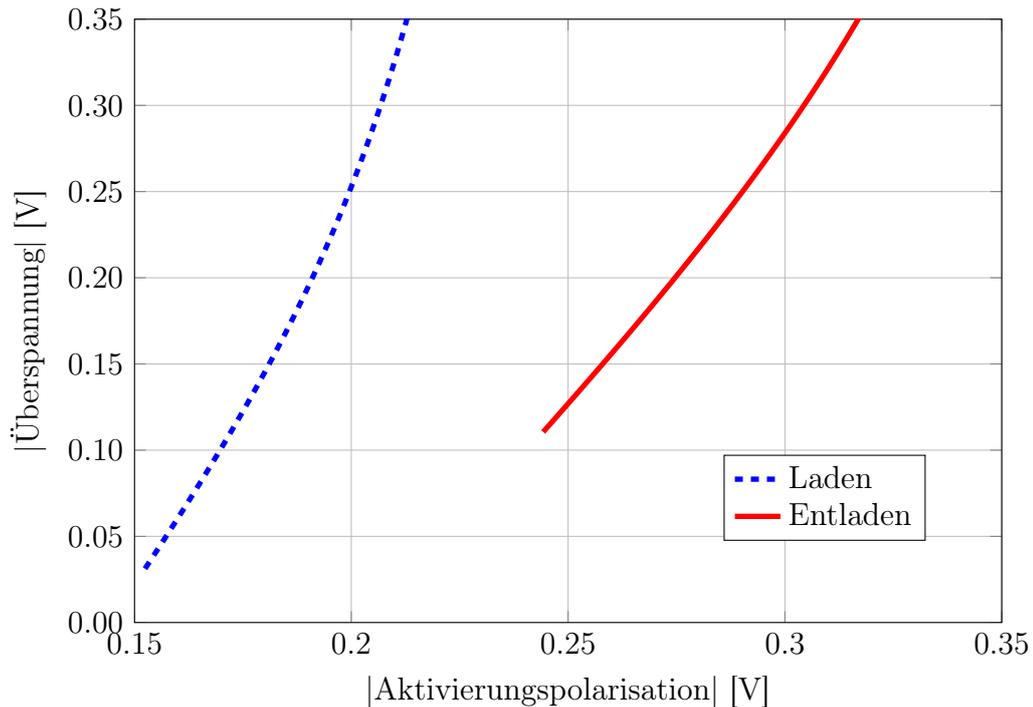


Abbildung 4.3.3. – Vergleich der Aktivierungspolarisationen der Sauerstoffelektrode - 1-dimensionales VLRFB Modell - Umgebungsluft 80

Bei gleicher Überspannung können somit beim Laden höhere Stromdichten erreicht werden. Grund dafür ist, dass während des Ladevorganges die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle geringer ist als während des Entladevorganges. Hierfür ist eine Gegenüberstellung der Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle, während des Lade- und Entladevorganges erstellt worden, welche in Abbildung 4.3.3 dargestellt ist. Bei gleichem Betrag der Überspannung ist der Betrag der Aktivierungspolarisation beim Laden geringer. Somit können höhere Stromdichten bei gleicher Überspannung erreicht werden.

Anhand der Polarisationskurve kann zudem eine Beurteilung der Anteile der Verluste erfolgen. Diese ergibt, dass bei einem Zellwiderstand $Rz = 2 \Omega \cdot cm^2$ die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle während des Entladevorganges bis zu einer Stromdichte von ca. $j = -130 mA/cm^2$ den größten Anteil der Verluste ausmacht. Bei höheren Stromdichte überwiegt die Ohm'sche Überspannung. Während des Ladevorganges ist der größte Anteil der Verluste durch die Aktivierungspolarisation in Luft Halbzelle bedingt. Die Ohm'schen Verluste dominieren hier aufgrund der geringeren Stromdichten nicht. Die Aktivierungspolarisation der Vanadium Elektrode ist im Vergleich zu den restlichen betrachteten Verlusten gering.

Stromdichteverteilung

Für die Analyse der Stromdichteverteilung entlang der Zelllänge ist diese in Abbildung 4.3.4 für den Lade- und Entladezustand dargestellt. Da die Stromdichte während des Entladevorganges definitionsgemäß negativ ist, wird in dem Diagramm zum Vergleich der Betrag der Stromdichte betrachtet. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Änderung der Stromdichte über der Zelllänge beim Entladen höher ist als beim Laden. Dies liegt an der höher erreichbaren Stromdichte beim Entladen und dem damit verbundenen größeren Stoffumsatz. Dieser wirkt sich auf die Elektrodenpotentiale und die Austauschstromdichten aus. Jedoch wird in der Vanadium Halbzelle die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte während des Ladezustands nicht berücksichtigt, was dazu beiträgt, dass die Änderung der Stromdichte über der Zelllänge geringer ausfällt als im Entladezustand.

Stoffumsatz in der Luft Halbzelle

In den Diagrammen 4.3.4 und 4.3.5 für die Betrachtung des Stoffumsatzes in der Luft Halbzelle wird jeweils einzeln der Lade- und Entladezustand dargestellt. Es werden die Massenströme von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf aufgeführt, um in dem selben Diagramm die Entwicklung an flüssigen Wasser (Kondensat) aufzuzeigen. Zusätzlich wird die relative Feuchte des Gasgemisches dargestellt, um die ablaufenden Mechanismen der in Kapitel 3.26 aufgestellten Massenbilanz zu erläutern.

Während des Entladevorganges wird bei der an der aktiven Katalysatoroberfläche ablaufenden ORR Sauerstoff verbraucht, somit nimmt der Sauerstoffmassenstrom ab. Im betrachteten Betriebspunkt und bei der bereits erwähnten Zellspannung ändert sich der Massenstrom von $m_{O_2} = 30 \text{ mg/min}$ auf $m_{O_2} = 6.4 \text{ mg/min}$. Hieraus folgt ein Verbrauch von 23.6 mg/min und somit ein Sauerstoffüberschuss von $\lambda_{O_2} = 1.27$. Das Produkt der ORR ist flüssiges Wasser, welches nach den in Kapitel 3.2 getroffenen Annahmen schlagartig verdampft und vom Gasstrom aufgenommen wird. Hierdurch steigt der Wasserdampfmassenstrom stetig von $m_{H_2O(gas)} = 38.3 \text{ mg/min}$ am Eintritt an. Jedoch kann dieser nur so lange ansteigen beziehungsweise vom Gasgemisch aufgenommen werden, bis der Partialdruck des Wasserdampfes dem Sättigungsdampfdruck entspricht und sich somit eine relative Feuchte von $\varphi = 100\%$ einstellt. Dies passiert im betrachteten Betriebspunkt und bei der gegebenen Zellspannung bei ca. $L = 80 \text{ mm}$ Zelllänge. An diesem Punkt besitzt der Wasserdampfmassenstrom sein Maximum von $m_{H_2O(gas)} = 59.6 \text{ mg/min}$. Von da an bleibt das flüssige Produktwasser in dieser Form bestehen und wird mit dem Gasstrom aus der Zelle transportiert. Zu dem Massenstrom an flüssigem Wasser kommt jedoch nicht nur die Menge an produziertem Wasser aus der ORR hinzu. Aufgrund des weiter verbrauchten Sauerstoffs nimmt der Molanteil an Wasserdampf im Gasgemisch und somit der Partialdruck zu, wodurch Kondensat aus dem Gasgemisch ausfällt und den Massenstrom an flüssigem Wasser erhöht. Am Austritt beträgt dieser $m_{H_2O(aq)} = 7.5 \text{ mg/min}$

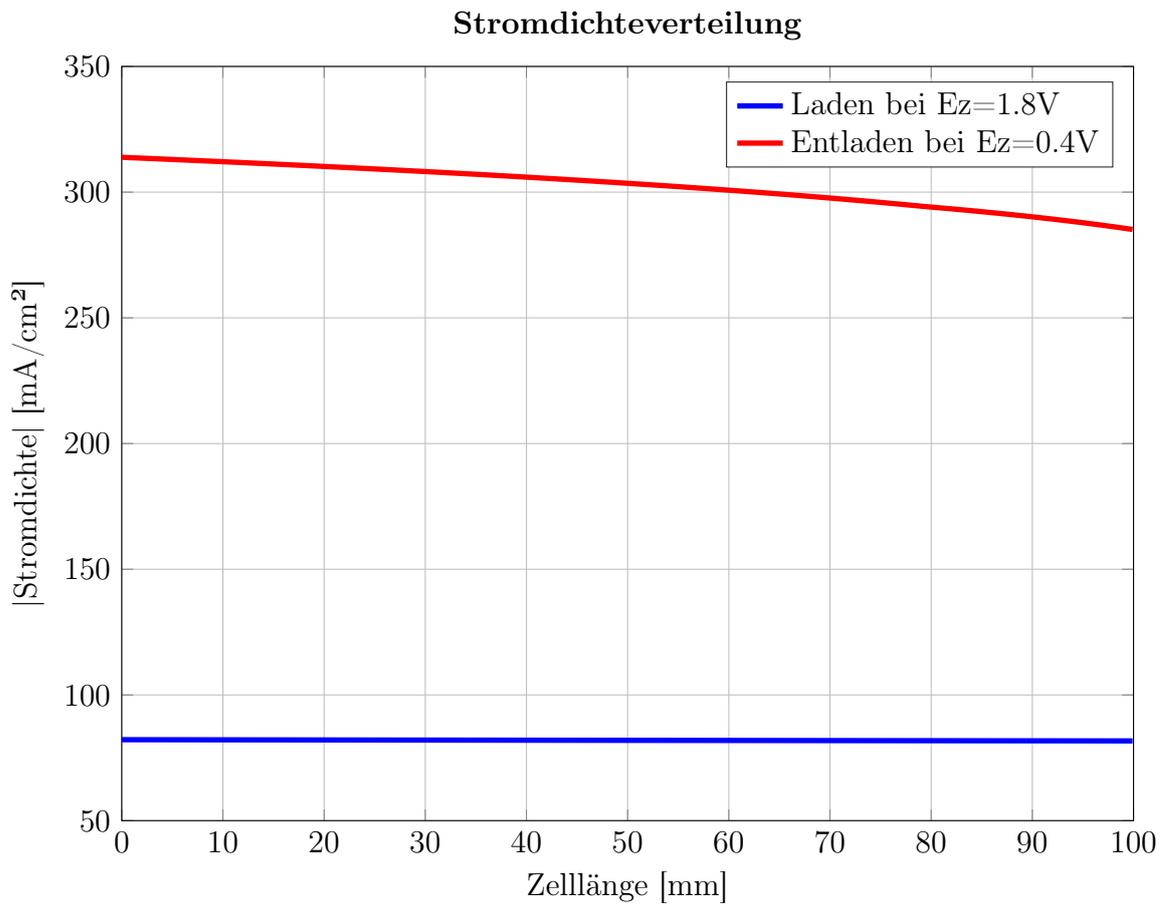


Abbildung 4.3.4. – Stromdichteverteilung - 1-dimensionales VLRFB Modell - Umgebungs-
luft 80

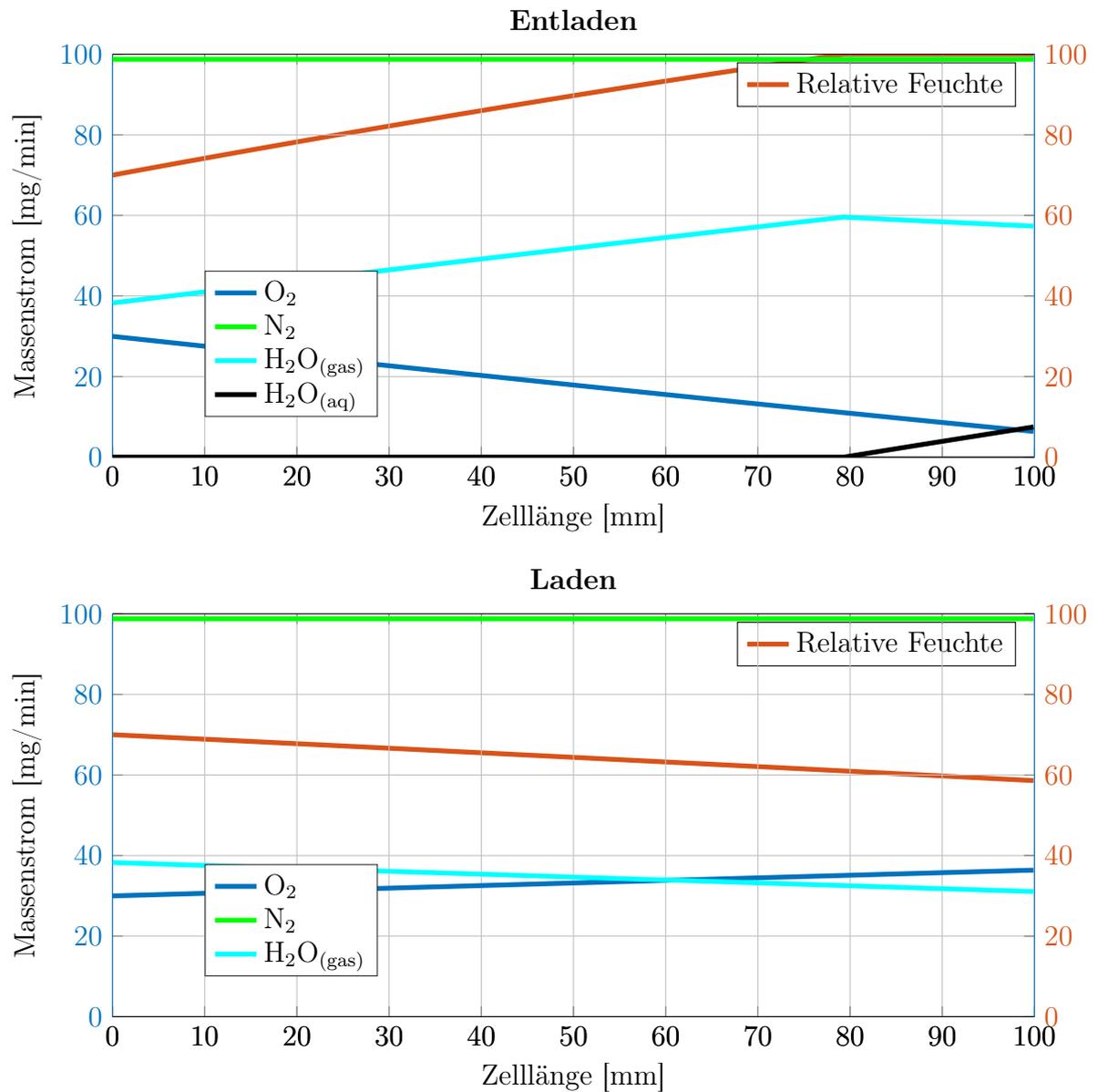


Abbildung 4.3.5. – Stoffumsatz Luft Halbzelle - 1-dimensionales VLRFB Modell - Umgebungsluft 80; Rechte y-Achse: Relative Feuchte φ in [%]

und der Wasserdampfmassenstrom verringert sich auf $m_{H_2O(gas)} = 57.3 \text{ mg/min}$.

Während des Ladevorganges wird bei der ablaufenden OER Kondensat in Sauerstoff und Wasserstoffprotonen umgewandelt. Nach den in Kapitel 3.2 getroffenen Annahmen bildet sich das Kondensat durch den zur Verfügung gestellten Wasserdampf an der Katalysatoroberfläche. Der Wasserdampfmassenstrom nimmt vom Eintritt mit $m_{H_2O(gas)} = 38.30 \text{ mg/min}$ zum Austritt mit $m_{H_2O(gas)} = 38.05 \text{ mg/min}$ ab, woraus sich ein geringer Verbrauch von 0.25 mg/min und ein großer Wasserdampfüberschuss von $\lambda_{H_2O(gas)} = 153$ ergibt. Dieser resultiert aus den im Vergleich zum Entladezustand niedrigeren erreichbaren Stromdichten.

Während des Lade- und Entladevorganges bleibt der Massenstrom an Stickstoff konstant, jedoch ändern sich sein Molanteil und sein Partialdruck. Dies wirkt sich auf die anderen Betriebsgrößen und den Prozess aus.

Stoffumsatz in der Vanadium Halbzelle

Der Stoffumsatz in der Vanadium Halbzelle, dargestellt in Abbildung 4.3.6, richtet sich nach der in Kapitel 1.2 aufgeführten Reaktionsgleichung 1.1 und wird über das 1. Faraday'sche Gesetz in Gleichung 3.19 und 3.20 berechnet. Bei dem hier dargestellten Diagramm wird ausschließlich die Konzentrationsänderung der Vanadium V^{3+} -Spezies untersucht. Die Konzentration der V^{2+} -Spezies ergibt sich direkt aus der Beziehung aus Gleichung 3.20 $c_{V^{2+}} = c_{V^{3+}}^0 - c_{V^{3+}}$ mit $c_{V^{3+}}^0 = 1.6 \text{ mol/l}$. Aus diesem Grund wird die Vanadium V^{2+} -Spezies in dem Diagramm des Stoffumsatzes in der Vanadium Halbzelle nicht direkt betrachtet.

Die Konzentrationsänderung während des Entladevorganges ist mit $\Delta c_{V^{3+}} = 4.9 \text{ mmol/l}$, aufgrund der höheren Stromdichten größer als diejenige während des Ladevorganges mit $\Delta c_{V^{3+}} = 0.046 \text{ mmol/l}$. In dem hier betrachteten Standardbetriebspunkt entspricht der Vanadium Volumenstrom von $\dot{V}_V = 10 \text{ ml/min}$ einem sehr hohen Überschuss im Lade- und Entladezustand.

4.3.3. Modell

Das 1-dimensionale VLRFB Modell ist drei Matlab Funktionen gegliedert, welche von einem *Hauptprogramm* aufgerufen werden. In diesen Funktionen werden die Berechnungen für den Lade- und Entladezustand durchgeführt sowie die Ausgabe und Visualisierung der Ergebnisse vorgenommen. Die iterative Berechnung der Zellspannungsgleichung wird über einen von T. Dekker entwickelten Algorithmus durchgeführt, welcher eine Kombination des Bisektions- und Sekantenverfahren mit der inversen quadratischen Interpolationstechnik darstellt. Für weitere Informationen wird an dieser Stelle auf Quelle [8] verwiesen. Für die Verwendung dieses Lösungsalgorithmus wird ein Startwert benötigt. Für diesen wurde eine Geradengleichung entwickelt, die in dem ersten Element bei der jeweiligen

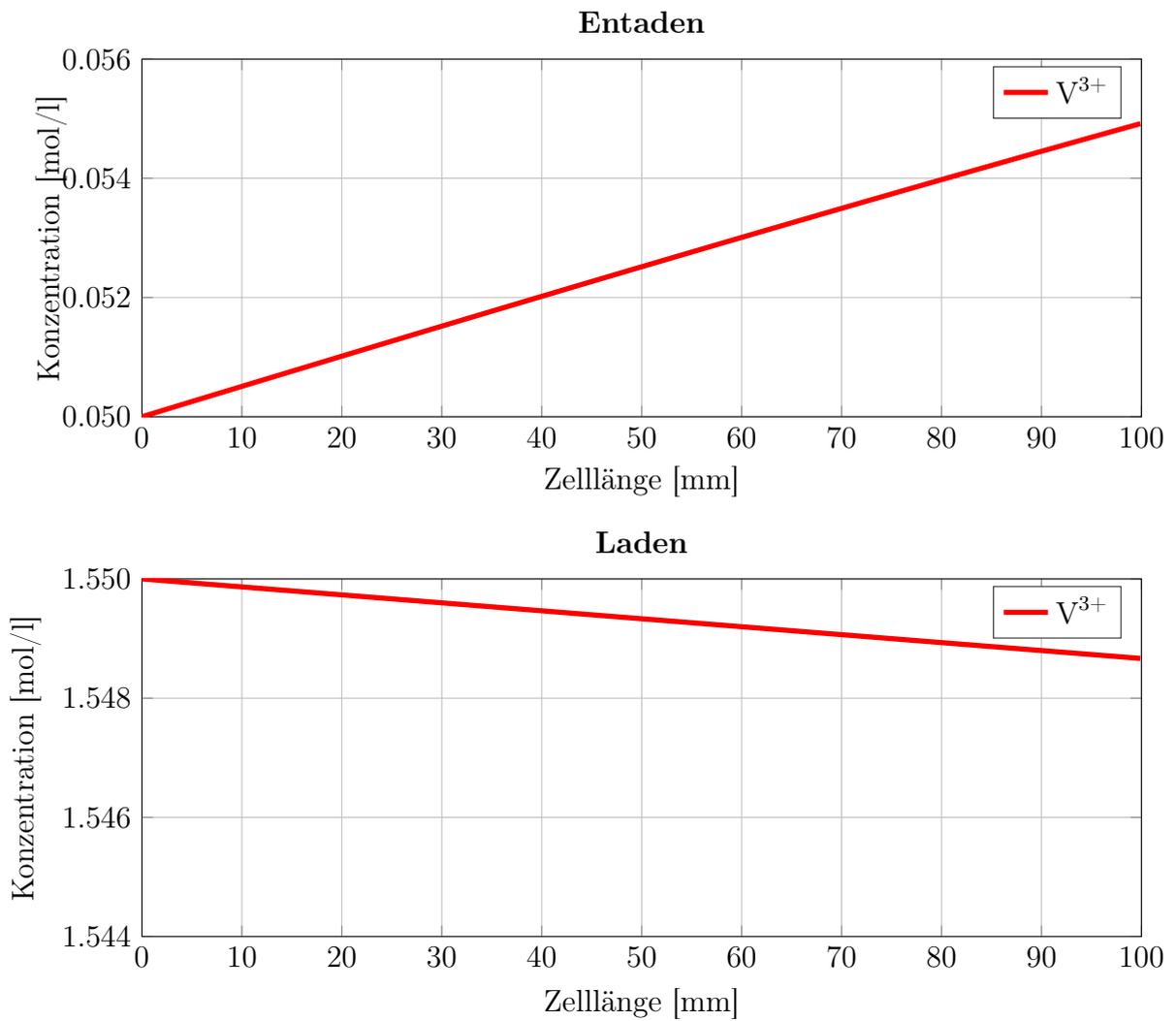


Abbildung 4.3.6. – Stoffumsatz Vanadium Halbzelle - 1-dimensionales VLRFB Modell -
Umgebungsluft 80

Zellspannung den Startwert für die iterative Berechnung der Stromstärke vorgibt. Da im Lade- und Entladezustand andere Stromstärken und Zellspannungen vorliegen, existiert für jeden dieser beiden Zustände jeweils eine Schätzfunktion. Darin fließen die Anzahl an Elementen und die Zellspannung ein.

$$\begin{aligned} \text{Ladezustand:} \quad x_{ch}^0 &= \frac{1000}{E} \cdot \frac{E_{Z,ch} - (E_{Z,ch}^{min} - 0.01)}{0.1} \\ \text{Entladezustand:} \quad x_{dch}^0 &= \frac{1000}{E} \cdot \frac{E_{Z,dch} - (E_{Z,dch}^{max} + 0.01)}{0.1} \end{aligned}$$

x_{ch}^0 und x_{dch}^0 stellen die Schätzwerte der Stromstärken für das erste zu berechnende Element dar. Die mit *min* und *max* betitelten Zellspannungen sind die im Ladezustand unterste Grenze der Zellspannung und die im Entladezustand oberste Grenze der Zellspannung. Dies sind die Bereiche, in denen die Stromstärke gegen Null geht und es somit unter Umständen zu einem Vorzeichenwechsel kommen kann. Dieser hat ein imaginäres Ergebnis der Iteration zur Folge und führt somit zu einem Abbruch der Berechnung. Das Ergebnis des ersten berechneten Elementes dient dem zweiten Element als Schätzwert. Diese Methodik wird anschließend bis zu dem Ende der Berechnung weitergeführt.

4.3.4. Erkenntnisse

Bestimmung von Leistungsmaxima

Für die Betrachtung der Leistung der VLRFB im Vergleich zu anderen Energiespeichern wird die Leistungsdichte p_Z in Gleichung 4.1 berechnet. Dabei wird die Zellspannung E_Z mit der über der Zelllänge aufsummierten Stromdichte j_Z multipliziert und somit auf die Membranoberfläche bezogen. Die sich ergebenden Leistungsdichten während des Lade- und Entladevorganges im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80* sind in Abbildung 4.3.7 und 4.3.8 dargestellt.

$$p_Z = E_Z \cdot j_Z \quad (4.1)$$

$$j_Z = \frac{\sum_{i=1}^E I_i}{A_m} \quad (4.2)$$

Beim Laden der Batterie ergibt sich kein absolutes Leistungsmaximum, da mit der Zellspannung die Leistungsdichte ansteigt. Daraus folgt, dass sich die höchste Leistung bei der maximal zu realisierenden Zellspannung ergibt. Aus Gleichung 4.1 geht jedoch hervor, dass sich beim Entladen aufgrund kleiner werdender Zellspannung bei gleichzeitiger Erhöhung der Leistungsdichte ein Maximum ergeben muss. Dieses ist jedoch von dem betrachteten Betriebspunkt und der Eintrittskonzentration an Vanadium Spezies abhängig. Eine Leistungsoptimierung und somit eine Optimierung des Energetischen Wirkungsgrades sollte folglich über dem gesamten Entladezyklus erfolgen.

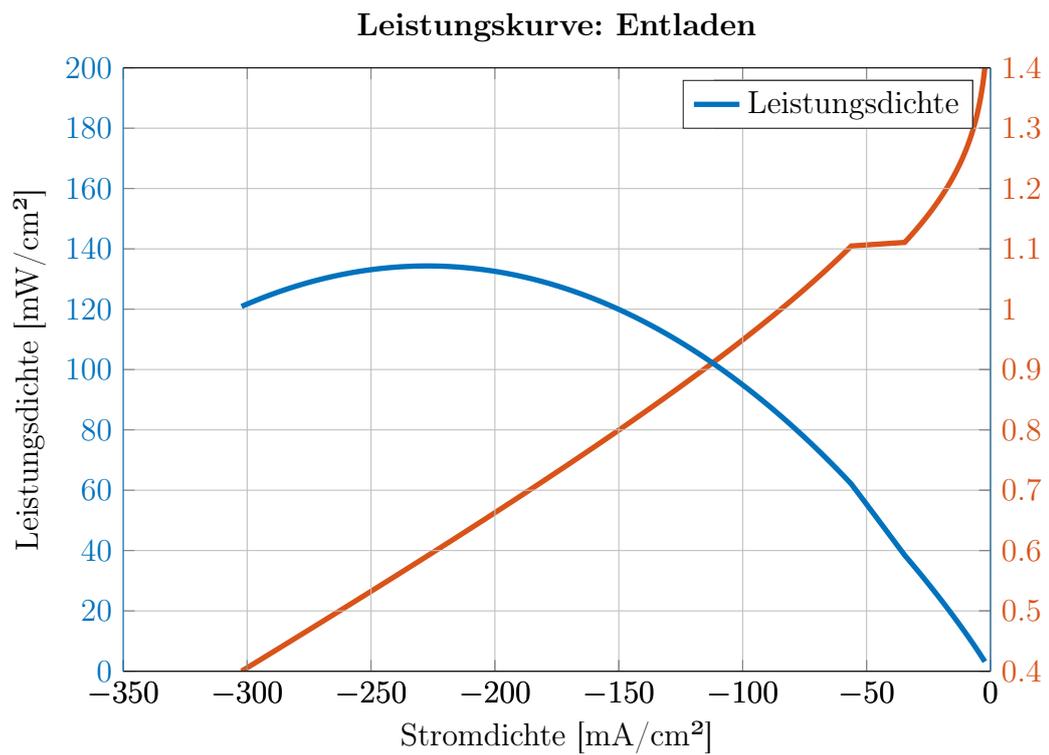


Abbildung 4.3.7. – Leistungskurve für den Entladezustand - 1-dimensionales VLRFB Modell - Umgebungsluft 80; Rechte y-Achse: Zellspannung E_Z in [V]

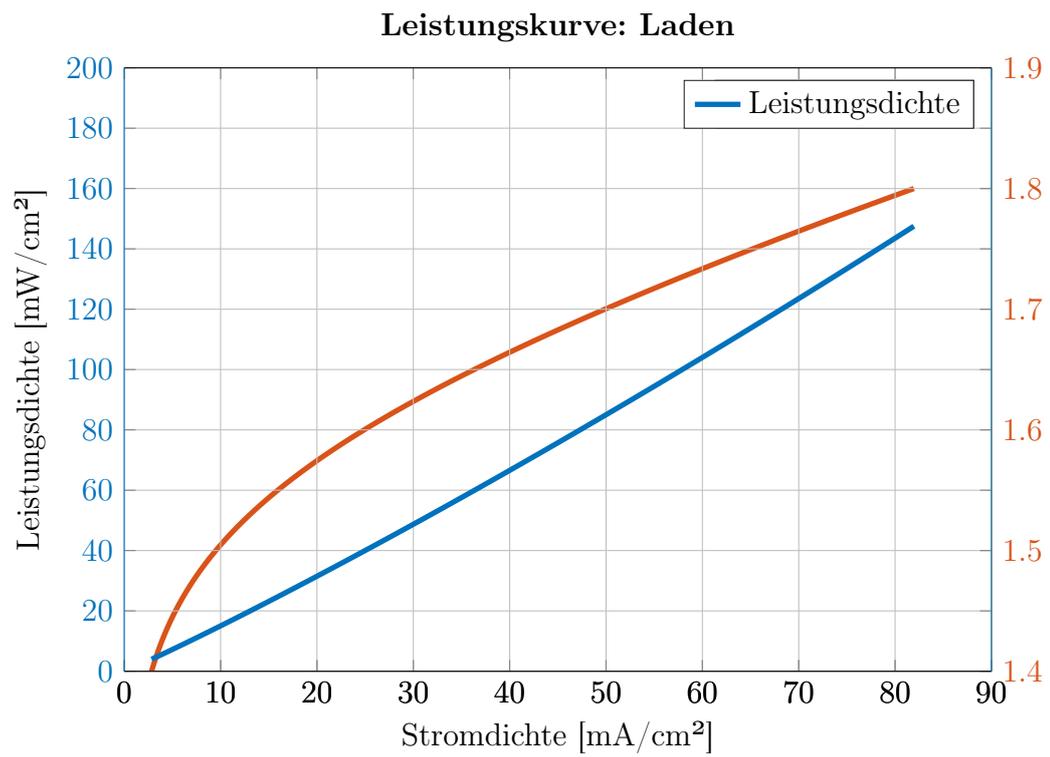


Abbildung 4.3.8. – Leistungskurve für den Ladezustand - 1-dimensionales VLRFB Modell
- Umgebungsluft 80; Rechte y-Achse: Zellspannung E_Z in [V]

Betrachtung des Energetischen Wirkungsgrades

Für die Betrachtung des Energetischen Wirkungsgrades (siehe Gleichung 3.36) reicht es nicht aus, die Betriebs- und Zielgrößen in einem Durchlauf (Zyklus) entlang der Zelllänge zu betrachten. Da hiernach abhängig von der vorgegebenen Zellspannung und des betrachteten Betriebspunktes, der Vanadium Elektrolyt nicht komplett geladene oder entladen ist. Stattdessen werden in der Regel mehrere Zyklen benötigt. Bei jedem Zyklus ergibt sich somit eine neue Eintrittskonzentration der Vanadium Spezies, welche sich auf die zu erreichende Stromdichte im jeweiligen Zyklus auswirkt. Es variiert somit über der Lade- und Entladedauer nicht die Zellspannung, sondern die Stromdichte.

Um in einem ersten Schritt nicht die gesamte Lade- und Entladedauer zu modellieren, wird lediglich der erste Zyklus betrachtet. Hierbei wird die Zellspannung gesucht, bei der im Lade- und Entladezustand eine gleich hohe Stromdichte erreicht wird. Da der Stoffumsatz an Vanadium Spezies bei gleicher Stromdichte im Lade- und Entladezyklus über der Zeit gleich ist, folgt hieraus, dass in diesem Fall auch die Lade- und Entladedauer gleich sind. Dadurch vereinfacht sich der Energetische Wirkungsgrad zu dem Quotienten der betrachteten Zellspannungen.

$$\eta_{energy} = \frac{E_{Z,dch}}{E_{ch}} \quad (4.3)$$

Durch diese vereinfachte Form ist eine erste Betrachtung des Wirkungsgrades möglich ohne die gesamte Lade- und Entladedauer zu modellieren.

Die bei diesem Verfahren berechneten Spannungswirkungsgrade sind in Abbildung 4.3.9 dargestellt. Der Wirkungsgrad nimmt mit ansteigender Stromdichte ab. Dies ist bedingt durch die, mit der Stromdichte zunehmenden Verluste der Aktivierungspolarisationen und der Ohm'schen Überspannung. Der in diesem Verfahren maximal erzielte Wirkungsgrad von ca. $\eta_{voltage} = 75\%$ liegt somit bei der geringsten betrachteten Stromdichte von $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ und sinkt bis zu der am höchsten betrachteten Stromdichte von $j = 80 \text{ mA/cm}^2$ auf einen Wert von ca. $\eta_{voltage} = 57\%$. Hierbei ist anzumerken, dass die im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80* maximal zu erreichende Stromdichte den zu betrachtenden Bereich eingrenzt.

Für die Berechnung des Wirkungsgrades bei unterschiedlichen Stromdichten über der Lade- und Entladedauer ist in der Modellierung bereits eine Berechnungsschleife integriert. Für diese kann eine Anzahl an Tankzyklen z und ein Tankvolumen V vorgegeben werden. Aus dem Tankvolumen wird über den eingestellten Volumenstrom die Dauer eines jeden Lade- und Entladezyklus nach Gleichung 4.4 berechnet.

$$\Delta t_i = \frac{V}{\dot{V}_V} \quad (4.4)$$

Mit $i = 1, 2, 3 \dots z$

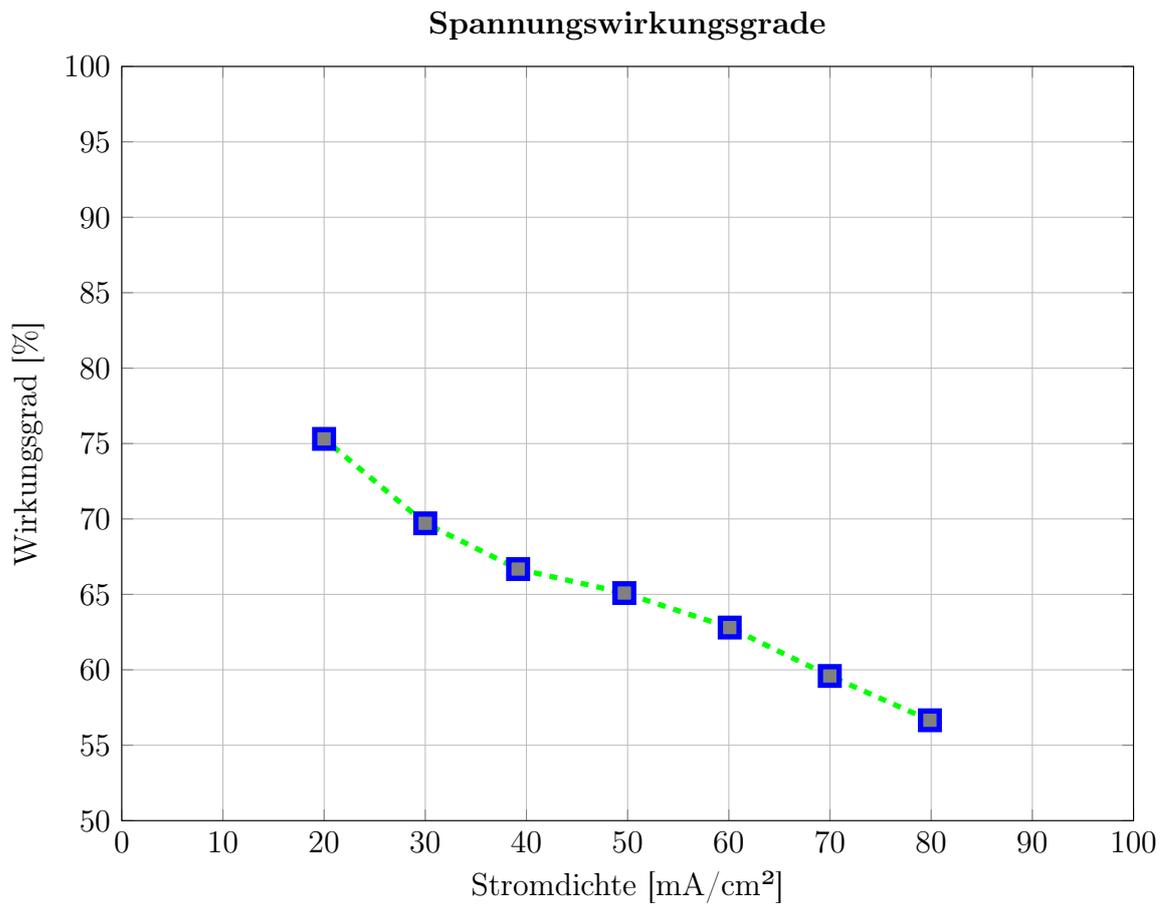


Abbildung 4.3.9. – Wirkungsgrade bei gleicher und konstanter Stromdichte - 1-dimensionales VLRFB Modell - Umgebungsluft 80

Der Verlauf der Stromdichte bei einer konstanten Zellspannung von $E_{Z,ch} = 1.8 V$ und $E_{Z,dch} = 0.4 V$ ist in Abbildung 4.3.10 dargestellt. Hierbei sind die Randbedingungen für die Anfangs- und Endkonzentration dafür verantwortlich, dass die Modellierung einen SOC-Bereich von 3.13 % bis 96.88 % umfasst und bei der jeweiligen Randbedingung die Stromdichte zu null geht.

In dem betrachteten Ladevorgang werden $z = 1430$ Tankzyklen benötigt um die Batterie zu laden. Dies entspricht bei einem Tankvolumen $V = 100 ml/min$ und somit einer Dauer jedes Tankzyklusses von $t_i = 10 min$ sowie einer Gesamtladedauer von $t_{ch} = 9d : 22h : 20min \hat{=} 238.33 h$. Die lange Ladedauer ist bedingt durch die relativ geringen Stromdichten, die während des Ladevorganges erreicht werden können.

Der Entladevorgang benötigt aufgrund der höher erreichbaren Stromdichte eine Anzahl an Tankzyklen von $z = 331$. Hieraus resultiert eine Gesamtentladedauer von $t_{dch} = 2d : 7h : 10min \hat{=} 55.17 h$.

Anhand Gleichung 3.36 wird der Wirkungsgrad für die im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80* berechnet.

$$\eta_{energy} = \frac{\int E_{z,dch}(t) \cdot I_{dch}(t) dt}{\int E_{z,ch}(t) \cdot I_{ch}(t) dt} = \frac{\int P_{dch}(t) dt}{\int P_{ch}(t) dt}$$

Dabei wird die Zellspannung im Ladezustand konstant bei $E_{Z,ch} = 1.8 V$ gehalten, da hier die maximale Leistung erwartet wird. Die Zellspannung im Entladevorgang wird jedoch über dem betrachteten Bereich variiert, um den maximal erreichbaren Wirkungsgrad bei konstanter Zellspannung zu finden. Die Auftragung des Wirkungsgrades über der Entladezellspannung ist in Abbildung 4.3.11 dargestellt. Der maximal zu erreichende Wirkungsgrad liegt bei einer Ladezellspannung von $E_{Z,ch} = 1.8 V$, einer Entladezellspannung von ca. $E_{Z,dch} = 1.2 V$ und beträgt ca. $\eta_{energy} = 66.5 \%$.

Einfluss der Zelltemperatur die Aktivierungspolarisationen

In Abbildung 4.3.12 ist der Einfluss der Zelltemperatur T_L in der Luft Halbzelle auf die Aktivierungspolarisation der Sauerstoffelektrode abgebildet. Nach Gleichung 3.7 ist zu erwarten, dass die Aktivierungspolarisation bei Erhöhen der Zelltemperatur ansteigt. Dies ist im Ladezustand auch der Fall. Im Entladezustand ist der Verlauf jedoch genau umgekehrt. Dies ist bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte, welche beim Laden der VLRFB nicht betrachtet wird. Nach der Arrhenius-Gleichung 3.11 steigt die Austauschstromdichte mit der Temperatur an. Dieser Anstieg bedingt jedoch eine Reduzierung der Aktivierungspolarisation.

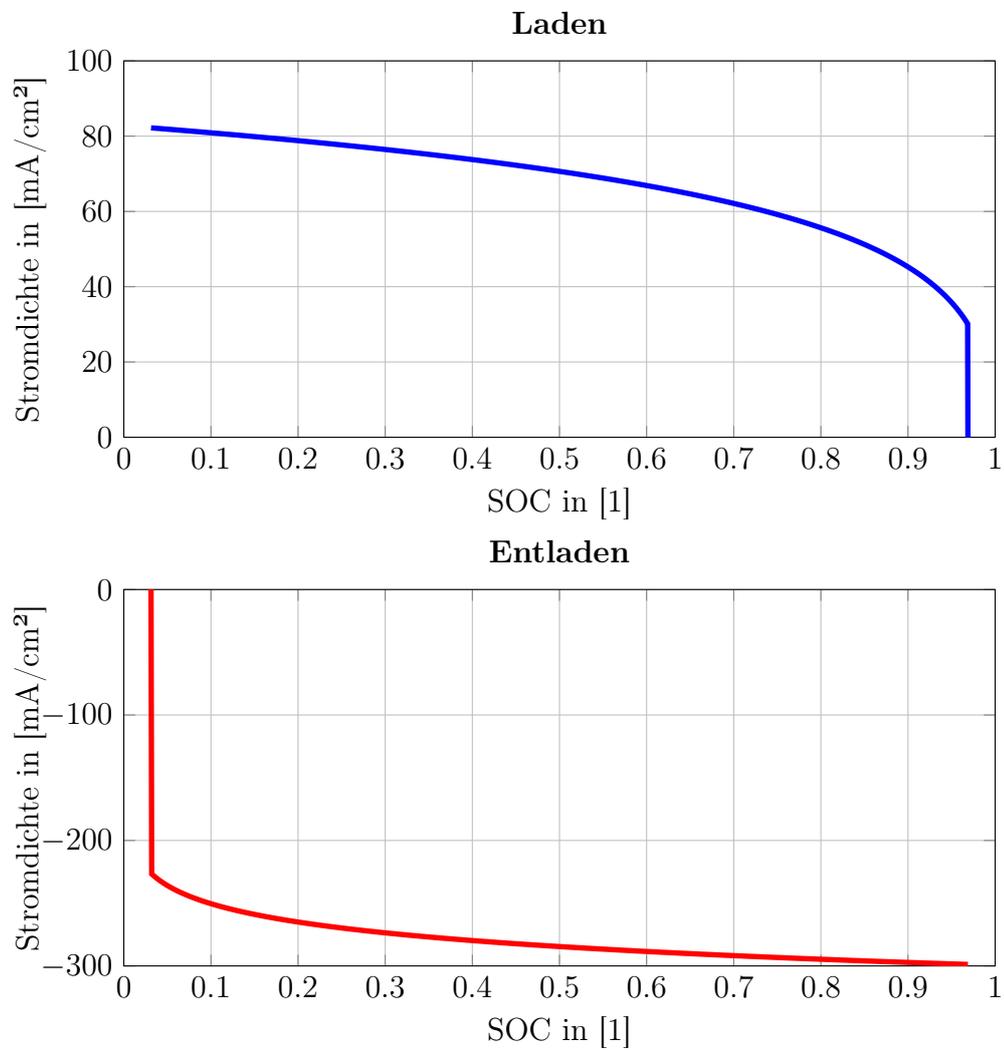


Abbildung 4.3.10. – Betrachtung der Stromdichte über der gesamten Lade- und Entladedauer bei einer konstanten Zellspannung von $E_{Z,ch} = 1.8 V$ und $E_{Z,dch} = 0.4 V$ im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80* - 1-dimensionales VLRFB Modell

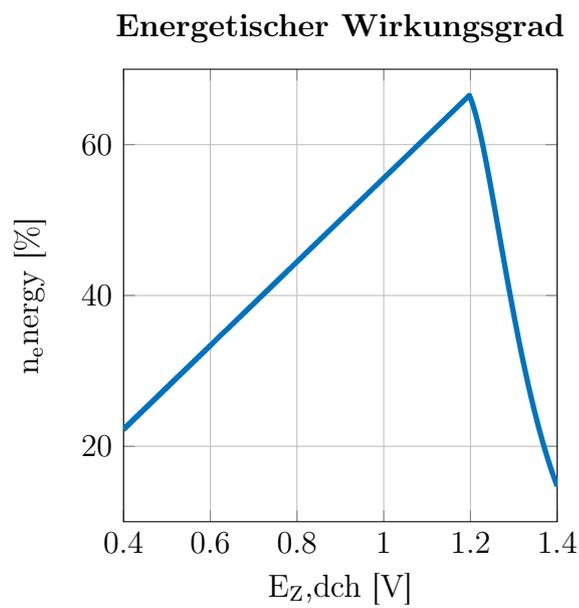


Abbildung 4.3.11. – Betrachtung des Energetischen Wirkungsgrades über der gesamten Lade- und Entladedauer bei einer konstanten Ladezellspannung von $E_{Z,ch} = 1.8 V$ und einem Bereich der konstanten Entladezellspannung von $E_{Z,dch} = 0.4 V - 1.4 V$ im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft* 80 - 1-dimensionales VLRFB Modell

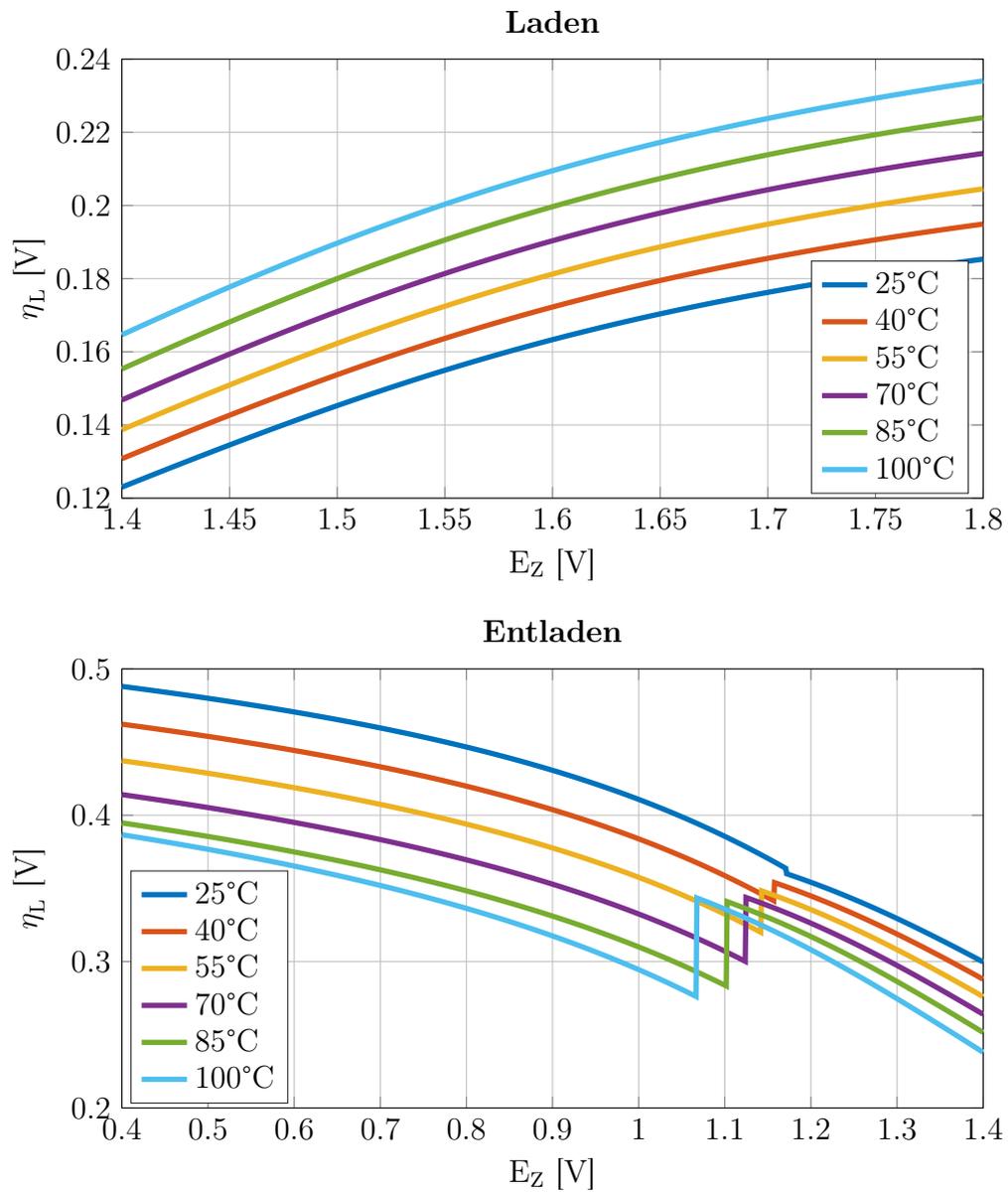


Abbildung 4.3.12. – Einfluss der Zelltemperatur T_L in der Luft Halbzelle auf die Aktivierungspolarisation η_L

5. Fazit und Ausblick

5.1. Entwicklung des Modells und Untersuchung der Verluste

Im Rahmen der Masterthesis ist ein stationäres, mechanistisches, 1-dimensionales Modell einer tubulären Vanadium Redox Flow Batterie entwickelt worden. Das Modell berechnet bei Lade- und Entladevorgängen mit einer konstanten Zellspannung die Ohm'schen Verluste sowie die Aktivierungspolarisationen. Die Ohm'schen Verluste werden durch einen konstanten Zellwiderstand R_Z anhand des Ohm'schen Gesetzes berechnet. Der Zellwiderstand beinhaltet hierbei die elektrischen Verluste in den Stromsammlern der beiden Halbzellen sowie diejenigen bedingt durch die elektrolytische Leitfähigkeit der Membran und des Vanadium Elektrolyten. Die Aktivierungspolarisationen werden getrennt für die beiden Halbzellen berechnet. In der Vanadium Halbzelle wurde hierfür die Butler-Volmer Gleichung in vereinfachter Form für große Überspannungen und konstanter Steigung bei halblogarithmischer Auftragung der Stromspannungskurve (Tafel-Auftragung) verwendet. Für die Beschreibung der Reaktionskinetik der OER und ORR wurde ein geeigneter Ansatz gefunden. Hierbei wird dieselbe Form der Butler-Volmer Gleichung wie in der Vanadium Halbzelle verwendet, jedoch werden die Austauschstromdichte j_0 und der Symmetriefaktors α anhand von Messdaten bestimmt. Die Bestimmung der eben genannte Koeffizienten wird separat für die OER an Iridium und für die ORR an Platin als Katalysator vorgenommen.

Am Eintritt der Luft-Halbzelle können die Parameter Zelltemperatur T_L , Eintrittsdruck p_G , Gaszusammensetzung (\dot{V}_{O_2} und \dot{V}_{N_2}), relative Feuchte φ des Gasgemisches und somit der Gasvolumenstrom \dot{V}_L variiert werden. Hierbei können die Volumenströme des Sauerstoffs und Stickstoffs gemäß den Einstellparametern im VLRFB Prüfstand an der HAW Hamburg in Nml/min vorgegeben werden und es erfolgt die entsprechende Umrechnung in den Eintrittszustand der Luft Halbzelle. Somit kann das Modell zusätzlich als Hilfstool für den Betrieb des Prüfstandes dienen. Am Eintritt der Vanadium Halbzelle können die Konzentrationen der Vanadium Spezies ($c_{V^{2+}}/c_{V^{3+}}$) sowie der Volumenstrom des Vanadium Elektrolyten \dot{V}_V variiert werden.

Der Entwicklungsprozess des VLRFB Modells gliedert sich in zwei Schritte. Zuerst wurde ein 0-dimensionales Basis Modell erstellt, welches die Simulation von Entladezyklen ermöglicht. Hierbei wurden Limitierungen bedingt durch die Betriebsmedien und die Konzentrationsabhängigkeit des Nernst-Potentials in der Luft Halbzelle vernachlässigt. Zudem

wurden die Ohm'schen Verluste vernachlässigt, wodurch sich eine Form der Zellspannungsgleichung ergibt, die nicht iterativ berechnet werden muss.

Aus der 0-dimensionalen Modellierung geht hervor, dass die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle generell höher ist als in der Vanadium Halbzelle und das das Verhältnis $\frac{\eta_L}{\eta_V}$ (Abbildung 4.2.3) hinsichtlich geringer Stromdichten zunimmt. Dies ist dadurch bedingt, dass die Aktivierungspolarisation der Luft Halbzelle bereits in der Nähe der Leerlaufspannung größer ist als 200 mV, die Verluste in der Vanadium Halbzelle hier jedoch gegen Null gehen. Zudem lassen sich eine Parameteranalyse des Vanadium Volumenstroms auf die Ausnutzung der $V^{2+/3+}$ Spezies durchführen (Abbildung 4.2.4). Aus dieser geht hervor bei welcher Zellspannung in Abhängigkeit des Volumenstroms eine Elektrolytausnutzung von 100 % zu erwarten ist.

Die Erweiterung des 0-dimensionalen Basis Modells hin zum 1-dimensionalen VLRFB Modell stellt bei der Entwicklung den zweiten Schritt dar. Durch dieses Modell ist es möglich die Verläufe der Betriebs- und Zielgrößen nicht nur über der Zellspannung, sondern auch über der Zelllänge und ganzer Lade- und Entladevorgängen zu untersuchen. Hierbei wurde anhand der Untersuchung des Standardbetriebspunktes *Umgebungsluft 80* das Verhalten der Betriebsmedien in den Halbzellen dargestellt und analysiert.

Das generelle Potential der VLRFB ist limitiert durch die im Vergleich zum Entladezustand realisierbare maximale Überspannung. Diese ist bei einer Zellspannung von 1.8 V, abhängig vom Nernst-Potential und den Verlusten deutlich geringer als die maximal zu erreichende Überspannung im Entladezustand. Daher werden beim Laden geringere Stromdichten erreicht, was den zu erzielenden Energetischen Wirkungsgrad (maximal 66.5 % im Standardbetriebspunkt *Umgebungsluft 80*) limitiert. Für eine anschließende Leistungsoptimierung wurde die Leistungsdichte über dem betrachteten Bereich der Zellspannung analysiert. Hierbei ergab sich im Entladezustand ein Maximum, welches jedoch abhängig von der Eintrittskonzentration und somit vom SOC ist (Abbildung 4.3.7). Im Ladezustand konnte nur ein Maximum aufgrund der Randbedingung gefunden werden, hierbei steigt die Leistungsdichte mit der Zellspannung an (Abbildung 4.3.8).

Hinsichtlich der Untersuchung der Verluste der VLRFB ist die Polarisationskurve mit den Anteilen der Ohm'schen Überspannung sowie der Aktivierungspolarisationen (Abbildung 4.3.2) berechnet worden. Generell überwiegen die Ohm'schen Verluste bei hohen Stromdichten, da sie nach dem Ohm'schen Gesetz linear mit der Stromdichte ansteigen und im Gegensatz dazu die Aktivierungspolarisationen einen logarithmischen Verlauf besitzen. Im Ladezustand stellen die Ohm'schen Verluste nicht den größten Anteil dar, da hier aufgrund der limitierenden Obergrenze der Zellspannung von 1.8 V geringere Überspannungen und somit eine niedrigere Stromdichte erreicht werden kann. Hier überwiegt die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle, was bereits aus den Ergebnissen des 0-dimensionalen Basis Modells hervor geht.

In einer weiteren Analyse ist die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle während des Lade- und Entladezustands (Abbildung 4.3.3) untersucht worden. Dabei ergab sich, dass bei dem selben Betrag der Überspannung die Verluste im Entladezustand größer sind als im Ladezustand. Somit können während des Ladevorgangs generell höhere Stromdichten erreicht werden, was jedoch aufgrund der Begrenzung der Zellspannung nicht gezeigt werden konnte. In Bezug auf die Aktivierungspolarisation in der Luft Halbzelle wurde der Einfluss der Zelltemperatur T_L untersucht (Abbildung 4.3.12). Die Ergebnisse zeigen, dass die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte einen hohen Einfluss besitzt. Dieser wird nur während des Entladevorganges betrachtet, woraus folgt, dass der Verlauf der Aktivierungspolarisation sich entgegengesetzt zu dem Verlauf während des Ladevorgangs verhält. Somit steigt die Überspannung während des Ladens mit der Temperatur an, wohingegen sie beim Entladen mit steigender Temperatur sinkt.

5.2. Mögliche Modellerweiterungen und Nutzen

Eine mögliche Erweiterung des 1-dimensionalen VLRFB Modells stellt die Berechnung des Zellwiderstandes R_Z entlang der Zelllänge dar. Dafür wird momentan ein konstanter Wert angenommen, sodass sich die Ohm'sche Überspannung zwar mit der Stromdichte über der Zelllänge ändert, jedoch nicht der Zellwiderstand. Dieser nimmt durch die zunehmende Leiterlänge und dessen elektrischen Widerstand mit der Zelllänge zu. Im Zuge dessen kann eine Aufteilung des Ohm'schen Widerstandes in die Komponenten Stromsammler Vanadium Halbzelle, Stromsammler Luft Halbzelle, Vanadium Elektrolyt und Membran erfolgen. Für die einzelnen Komponenten kann dann eine separate Betrachtung erfolgen. Die exakte Berechnung des Zellwiderstands ist besonders für die Betrachtung von hohen Stromdichten interessant, da hier die Ohm'schen Verluste dominieren.

Durch die komponentenweise Beschreibung des Zellwiderstands über der Zelllänge kann zum einen bestimmt werden, welches Element den größten Einfluss auf die Ohm'sche Überspannung besitzt, was sich auf den Entwicklungsprozess der VLRFB und die zu verwendenden Materialien auswirkt. Zudem kann hierdurch eine Optimierung der Zellgeometrie in Hinsicht auf den Membrandurchmesser und die Zelllänge erfolgen. Der Membrandurchmesser beeinflusst hierbei die Querschnittsflächen der leitenden Komponenten, wodurch sich der jeweilige Leiterwiderstand verringert. Im Gegensatz hierzu steht die Zelllänge, über welcher der Zellwiderstand betrachtet zunimmt. Für eine Optimierung kann hier das Ziel sein ein optimales Verhältnis von Membrandurchmesser zur Zelllänge zu finden.

Eine weitere Erweiterungsmöglichkeit stellt die Betrachtung des Stofftransports senkrecht zur Membran in der Luft Halbzelle dar. Dafür wurde bereits eine Vorgehensweise erarbeitet, welche in Kapitel 3.5 beschrieben ist. Die Luft Halbzelle wird dabei in die Domains Gasdiffusor, Katalysatorschicht und Membran unterteilt. Für jede Domain wird ein System aus gekoppelten Differentialgleichungen zur Beschreibung des Stofftransports, der

Reaktionskinetik, Strömungsdynamik sowie Massen- und Ladungserhaltung mit einem Solver berechnet. Im Anschluss an die 1-dimensionale Berechnung senkrecht zur Membran erfolgt die Kopplung mit der vorhandenen Modellierung der Vanadium Halbzelle. Anhand der Modellierung der Luft Halbzelle senkrecht zur Membran können Aussagen über die Gradienten der Stromdichte sowie der Sauerstoffkonzentration getroffen werden und diese mit den Änderungen entlang der Membran bzw. der Zelllänge verglichen werden. Anhand dessen kann eine Aussage getroffen werden, welche Dimension einen größeren Einfluss auf die Gradienten besitzt und somit für eine weiterführende Modellierung betrachtet werden sollte.

5.3. Offene Punkte, die im Projekt *tubulAir* \pm geklärt werden können

Bei der empirischen Bestimmung der Parameter $j_{0,L}$ und α_L für die Berechnung der Aktivierungspolarisationen in der Luft Halbzelle anhand der Butler-Volmer Gleichung sind Messdaten von Stromspannungskurven für reinen oxydfreien Platin und Iridium Katalysator verwendet worden. Da in der VLRFB ein bifunktionaler Katalysator verwendet wird, welcher zu einem bestimmten Verhältnis aus Platin und Iridium besteht, können für diese Zusammensetzung die Stromspannungskurven erstellt werden. Anhand dieser kann die Bestimmung der Parameter, wie in dieser Arbeit beschrieben, vorgenommen und im Modell entsprechend geändert werden. Im Zuge dessen sollten die Messungen bereits unter den Bedingungen durchgeführt werden, die im Betrieb der Zelle herrschen, um eine Abweichung durch die berechnete Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte im Standardbetriebspunkt zu vermeiden. Zudem können Stromspannungskurven bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen erstellt werden, um die Abhängigkeit der Austauschstromdichte des eingesetzten Katalysators aus den Messdaten zu bestimmen. Dies kann nach dem in der Validierung angewandten Verfahren, geschildert in Kapitel 4.1.4, durchgeführt werden.

Das 1-dimensionale VLRFB Modell kann, sobald im Verbundprojekt *tubulAir* \pm Messungen einer Testzelle vorliegen, anhand dieser validiert werden. Dafür kann eine Gegenüberstellung der Polarisationskurven im gleichen Betriebspunkt erfolgen. Zudem können Modelltests durchgeführt werden um den Gültigkeitsbereich des Modells zu erfassen. Hierbei kann zum Beispiel der Sauerstoffvolumenstrom am Zelleintritt variiert werden und die anschließend generierten Polarisationskurven mit denen der Modellierung bei den jeweiligen Volumenströmen verglichen werden.

Da die geometrischen Größen der Elektrode in der Luft Halbzelle variabel gestaltet sind, können verschiedene Komponenten simuliert werden. Dabei können der Membrandurchmesser und somit der Durchmesser der Elektrode, die Elektrodendicke, Porosität und Faserdurchmesser variiert werden. Bei der anschließenden Auswertung der Polarisations-

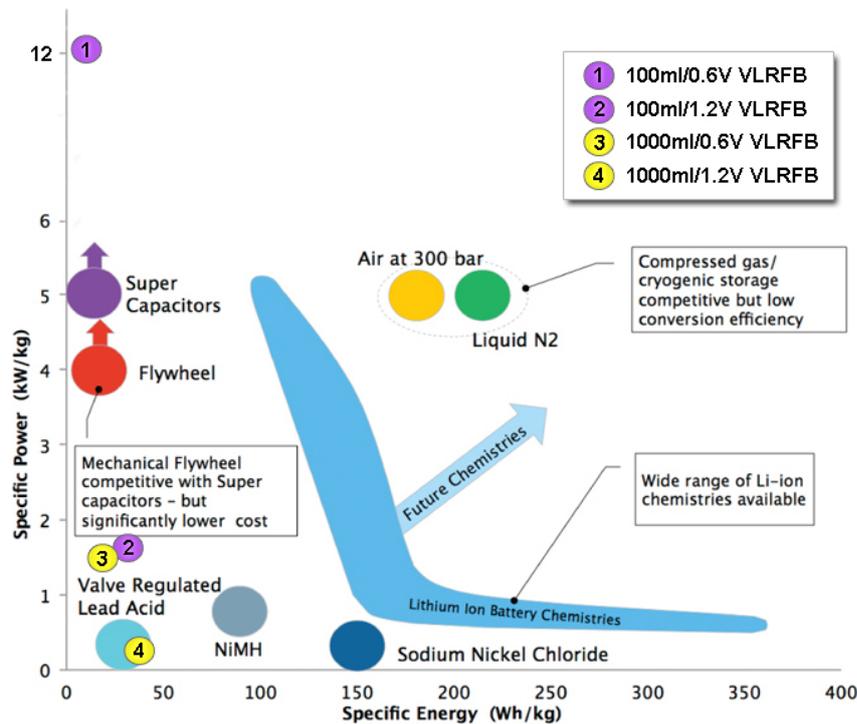


Abbildung 5.4.1. – Einordnung der Leistungs- und Kapazitätsdichte der VLRFB in Bezug auf andere Technologien zur Energiespeicherung [36]

kurven können die mit den verschiedenen eingesetzten Elektroden erreichbaren Stromdichten miteinander verglichen und Varianten ausgeschlossen werden. Dieses Vorgehen verringert die Anzahl an Testzellen zur Untersuchung im VLRFB Prüfstand der HAW Hamburg.

5.4. Einordnung des Leistungspotenzials

Für eine Einordnung des Potenzials der VLRFB in Bezug auf andere Energiespeicher wird die Leistungsdichte in kW/kg und die Kapazitätsdichte in Wh/kg benötigt. Der Bezug der Größen Leistung und Kapazität erfolgt somit auf das Gewicht der VLRFB, wofür in dieser Studie ausschließlich die Zellkomponenten und das Gewicht des Vanadium Elektrolyt berücksichtigt werden.

Zur Bestimmung des Gewichts werden für die Komponenten die folgenden Materialien verwendet. Der Stromsammel in der Vanadium Halbzelle besteht aus einem Graphitrohr und die Elektrode aus Graphitfilz. Für die Luft Halbzelle wird vorausgesetzt, dass die Funktion des Stromsammlers durch die Elektrode erfüllt wird, welche aus einem Titanvlies besteht. Bei der Berechnung des Gewichtes der VLRFB wird das Gewicht jeder einzelnen Komponente berechnet und in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Komponente	Gewicht in g
Graphitrohr	5.67
Graphitfilz	1.12
Membran	31
Titanvlies	0.55
100 ml Elektrolyt	138
1000 ml Elektrolyt	1380

Tabelle 5.1. – Komponenten der VLRFB

Für die Berechnung des Gewichts des Graphitrohres wird ein Außendurchmesser von $d_a = 9 \text{ mm}$ und ein Innendurchmesser von $d_i = 7 \text{ mm}$ angenommen. Daraus ergibt sich ein Gesamtvolumen von $V = 2.51 \text{ cm}^3$ und ein Gewicht von $m_{\text{Graphitrohr}} = \rho V = 5.67 \text{ g}$ bei einer Dichte von $\rho = 2.26 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Das Volumen der Graphitfilz-Elektrode in der Vanadium Halbzelle wird durch die Abmessungen des Innendurchmessers des Graphitrohres, dem Membrandurchmesser und einer Porosität von $\epsilon = 0.74$ berechnet und ergibt sich zu $V = \frac{\pi}{4} (d_{i,\text{Graphitrohr}}^2 - d_m^2) L = 0.49 \text{ cm}^3$. Dazu ist anzumerken, dass bei der Porosität ein ursprünglicher Wert von $\epsilon = 0.94$ und eine Kompression des Filzes im eingebauten Zustand von 20% vorausgesetzt wird. Unter Verwendung der eben aufgeführten Dichte von Graphit ergibt sich das Gewicht des Graphitfilzes zu $m_{\text{Graphitfilz}} = V\rho = 1.12 \text{ g}$. Zur Bestimmung des Gewichts der Membran wird die Herstellerangabe der Firma *FumaTech* für das Produkt *fumapem FAP-950* bezüglich der Dichte von $\rho = 2 \text{ g/cm}^2$ verwendet. Hieraus ergibt sich ein Gewicht von $m_{\text{membran}} = \rho\pi d_m L = 31 \text{ g}$. Bei der Berechnung des Gewichts der Titanvlies-Elektrode in der Luft Halbzelle wird die Herstellerangabe bezüglich der Dichte von $\rho = 350 \text{ g/m}^2$ dem Datenblatt der Firma *Beakert Fiber Technologie* entnommen und das Gewicht zu $m_{\text{Titanvlies}} = \rho\pi d_m L = 0.55 \text{ g}$ berechnet. Das Leergewicht der Zelle ohne den Elektrolyten ergibt sich somit zu $m_{\text{Zelle}} = 38.34 \text{ g}$.

Da bei der VLRFB die Kapazität und Leistung getrennt voneinander betrachtet werden können, erfolgt die Einordnung des Energiespeichers bezüglich der Kapazitätsdichte für zwei verschiedene Tankvolumen von 100 ml und 1000 ml . In den beiden betrachteten Fällen ändert sich somit das Gewicht auf welches Leistung und Kapazität bezogen werden. Zur Berechnung des Gewichts des Elektrolyten wird ein gemessener Wert der Dichte von $\rho = 1.38 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$, welcher an der HAW Hamburg bestimmt wurde, verwendet. Das Gewicht des Elektrolyten für die beiden betrachteten Tankvolumen ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Das Gesamtgewicht der Zelle inklusive des Elektrolyten beträgt somit bei einem Tankvolumen von 100 ml ca. $m_{\text{Zelle}, 100ml} = 0.18 \text{ kg}$ und bei einem Tankvolumen von 1000 ml ca. $m_{\text{Zelle}, 1000ml} = 1.42 \text{ kg}$.

Die Berechnung der Kapazität des Elektrolyten wird durch die Stoffmenge an enthaltenen Vanadium Ionen definiert, da die Menge an umgesetzter Spezies proportional zu der Anzahl an Elektronen ist, die von der V^{3+} Spezies aufgenommen beziehungsweise abge-

geben werden können. Hierbei ergibt sich bei einer Konzentration von $c_{V^{3+}} = 1.6 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eine Ladung von

$$Q = c_{V^{3+}} \cdot N_A \cdot e = 1.5438 \cdot 10^5 \frac{\text{C}}{\text{l}}$$

mit der Avogadro Konstante $N_A = 6.02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und der Elementarladung $e = 1.602176565 \cdot 10^{-19}$.

Für die Bestimmung einer Kapazität in Wh wird die Ladung mit der Zellspannung E_Z multipliziert. Dabei werden zwei Fälle betrachtet. Im ersten Fall wird die Zellspannung verwendet, bei der die höchste Leistung erreicht wird und im zweiten Fall wird die Zellspannung verwendet, bei der der höchste Energetische Wirkungsgrad erzielt wurde. Die höchste Leistung mit $P_{max} \approx 2.2 \text{ kW}$ (siehe Abbildung 4.3.7) wurde bei einer Zellspannung von $E_{Z,P} = 0.6 \text{ V}$ erreicht und der höchste Wirkungsgrad bei $E_{Z,\eta} = 1.2 \text{ V}$ (siehe Abbildung 4.3.11) und einer Leistung von $P_{opt} \approx 0.3 \text{ kW}$. Somit ergeben sich die Kapazitätsdichten und Leistungsdichten zu

$$\begin{aligned} C/m(100\text{ml}, 0.6\text{V}) &= \frac{Q \cdot 100 \text{ ml} \cdot E_{Z,P}}{m_{Zelle,100 \text{ ml}}} = 14.3 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \\ P/m(100\text{ml}, 0.6\text{V}) &= \frac{P_{max} \cdot 100 \text{ ml} \cdot E_{Z,P}}{m_{Zelle,100 \text{ ml}}} = 12.2 \frac{\text{kW}}{\text{kg}} \\ C/m(100\text{ml}, 1.2\text{V}) &= \frac{Q \cdot 100 \text{ ml} \cdot E_{Z,\eta}}{m_{Zelle,100 \text{ ml}}} = 28.6 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \\ P/m(100\text{ml}, 1.2\text{V}) &= \frac{P_{opt} \cdot 100 \text{ ml} \cdot E_{Z,P}}{m_{Zelle,100 \text{ ml}}} = 1.7 \frac{\text{kW}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

für ein Tankvolumen von 100 ml und

$$\begin{aligned} C/m(1000\text{ml}, 0.6\text{V}) &= \frac{Q \cdot E_{Z,P}}{m_{Zelle, 1000\text{ml}}} = 18.1 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \\ P/m(1000\text{ml}, 0.6\text{V}) &= \frac{P_{max} E_{Z,P}}{m_{Zelle,1000 \text{ ml}}} = 1.5 \frac{\text{kW}}{\text{kg}} \\ C/m(1000\text{ml}, 1.2\text{V}) &= \frac{Q \cdot E_{Z,\eta}}{m_{Zelle, 1000\text{ml}}} = 36.2 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}} \\ P/m(1000\text{ml}, 1.2\text{V}) &= \frac{P_{opt} E_{Z,P}}{m_{Zelle,1000 \text{ ml}}} = 0.2 \frac{\text{kW}}{\text{kg}} \end{aligned}$$

für ein Tankvolumen von 1000 ml .

Aus der Einordnung der VLRFB in die Übersicht der Leistungs- und Kapazitätsdichten verschiedener Energiespeicher (siehe Abbildung 5.4.1) folgt, dass die Entkopplung von Leistung und Kapazität der VLRFB ermöglicht, durch ein Verringern des Tankvolumens eine erhebliche Steigerung der Leistungsdichte zu erzielen. Dies ist möglich, da die Zellkomponenten der VLRFB nur ein geringes Gewicht aufweisen.

Eine Erhöhung des Tankvolumens um den Faktor 10, von 100 *ml* auf 1000 *ml* steigert die Kapazitätsdichte jedoch lediglich um den Faktor 1.3. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Energiedichte im Elektrolyten die Erhöhung der Kapazitätsdichte limitiert. Die Konzentration an Vanadium Ionen mit 1.6 *mol/l* stellt jedoch nicht das Maximum des derzeitigen Standes von Wissenschaft und Technik dar und die Forschung an Elektrolyten mit deutlich höheren Energiedichten wird aktuell verfolgt.

Abbildungsverzeichnis

1.2.1	Funktionsweise einer Vanadium Redox Flow Batterie [29]	2
1.2.2	Aufbau der tubulären Vanadium/Luft Redox Flow Batterie [29]	3
2.2.1	Tafel Auftragung	9
2.3.1	Darstellung der Domains - Bernardi	12
3.2.1	Sensitivitätsstudie Austauschstromdichte	16
3.2.2	Tafel-Auftragung der ORR	17
3.2.3	Temperaturabhängigkeit des Standardelektrodenpotentials	20
3.3.1	Schema Basis Modell	24
3.4.1	Schema VLRFB Modell	29
4.1.1	Nernst-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes	34
4.1.2	Nernst-Potential in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks	35
4.1.3	Stromspannungskurve OER	37
4.1.4	Stromspannungskurve ORR	39
4.1.5	Messdaten: Stromspannungskurven bei verschiedenen pH-Werten [33]	41
4.1.6	Austauschstromdichte ORR bei verschiedenen pH-Werten	42
4.1.7	Stromspannungskurve bei pH=0.3	43
4.1.8	Messdaten: Stromspannungskurven bei verschiedenen p_{O_2}	45
4.1.9	Austauschstromdichte ORR bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken	47
4.1.10	Austauschstromdichte ORR bei verschiedenen p_{O_2} - Messdaten E_L	48
4.1.11	Stromspannungskurve bei $p_{O_2} = 1.0atm$	49
4.2.1	Polarisationskurve - 0-dimensionales Basis Modell	51
4.2.2	Aktivierungspolarisationen - 0-dimensionales Basis Modell	52
4.2.3	Verhältnis der Aktivierungspolarisationen	53
4.2.4	Konzentrationsänderung Vanadium Elektrolyt - Basis Modell	55
4.3.1	Validierung des VLRFB Modells anhand des Basis Modells	57
4.3.2	Polarisationskurve - VLRFB Modell - Umgebungsluft 80	59
4.3.3	Vergleich Aktivierungspolarisationen Sauerstoffelektrode	60
4.3.4	Stromdichteverteilung - VLRFB Modell	62
4.3.5	Stoffumsatz Luft Halbzelle - VLRFB Modell	63
4.3.6	Stoffumsatz Vanadium Halbzelle - VLRFB Modell	65
4.3.7	Leistungskurve Entladezustand	67
4.3.8	Leistungskurve Ladezustand	68

4.3.9	Wirkungsgrade konstante Stromdichte - VLRFB Modell	70
4.3.10	Betrachtung gesamte Lade- und Entladevorgang	72
4.3.11	Energetischer Wirkungsgrad	73
4.3.12	Einfluss Zelltemperatur auf Aktivierungspolarisation	74
5.4.1	Einordnung der VLRFB	79

Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Parameter und Konstanten im 0-dimensionalen Basis Modell	25
3.2	Verwendete Parameter und Konstanten im 1-dimensionalen VLRFB Modell	28
4.1	Validierung Austauschstromdichte ORR - Abhängigkeit pH-Wert	44
4.2	Validierung Austauschstromdichte ORR - Sauerstoffpartialdruck	50
4.3	Eingangsgrößen 0-dimensionales Basis Modell	52
4.4	Übersicht Parameter Gegenüberstellung Basis Modell und VLRFB Modell in 0-dimensionaler Betrachtung des gleichen Betriebspunktes	56
4.5	Standardbetriebspunkte des VLRFB Modells	58
5.1	Komponenten der VLRFB	80

Literaturverzeichnis

- [1] AHRENDTS, Joachim ; KABELAC, Stephan: *Das Ingenieurwissen: Technische Thermodynamik*. Bd. 34. Springer-Verlag, 2013
- [2] ANG, Sheila Mae C. ; FRAGA, Eric S. ; BRANDON, Nigel P. ; SAMSATLI, Nouri J. ; BRETT, Daniel J. L.: Fuel cell systems optimisation e Methods and strategies. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 14678–14703
- [3] AWASTHI, A. ; SCOTT, Keith ; BASU, S.: Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), S. 14779–14786
- [4] BARD, A.J. ; PARSONS, R. ; JORDAN, J.: *Standard Potentials in Aqueous Solution*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985
- [5] BEKAERT: *Datasheet Sintered Titanium fiber sheet*. Bekaertstraat 2, BE-8550 Zwevegem, Belgium: Bekaert Fibre Technologies (Veranst.), Februar 2012
- [6] BERGER, C.: *Handbook of Fuel Cell Technology*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1968
- [7] BERNARDI, Dawn M. ; VERBRUGGE, Mark W.: Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte. In: *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal* 37 (1991), August, Nr. 8, S. 1151–1163
- [8] BRENT, Richard P.: *Algorithms for Minimization Without Derivates*. Mineola, New York : Dover Publications, Inc., 2002
- [9] CARMO, Marcelo ; FRITZ, David L. ; MERGEL, Jürgen ; STOLTEN, Detlef: A comprehensive review on PEM water electrolysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), S. 4901–4934
- [10] CHEDDIE, Denver ; MUNROE, Norman: Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling. In: *Journal of Power Sources* 147 (2005), S. 72–84
- [11] CHOI, Pyoungho ; BESSARABOV, Dmitri G. ; DATTA, Ravindra: A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. In: *Solid State Ionics* 175 (2004), S. 535–539

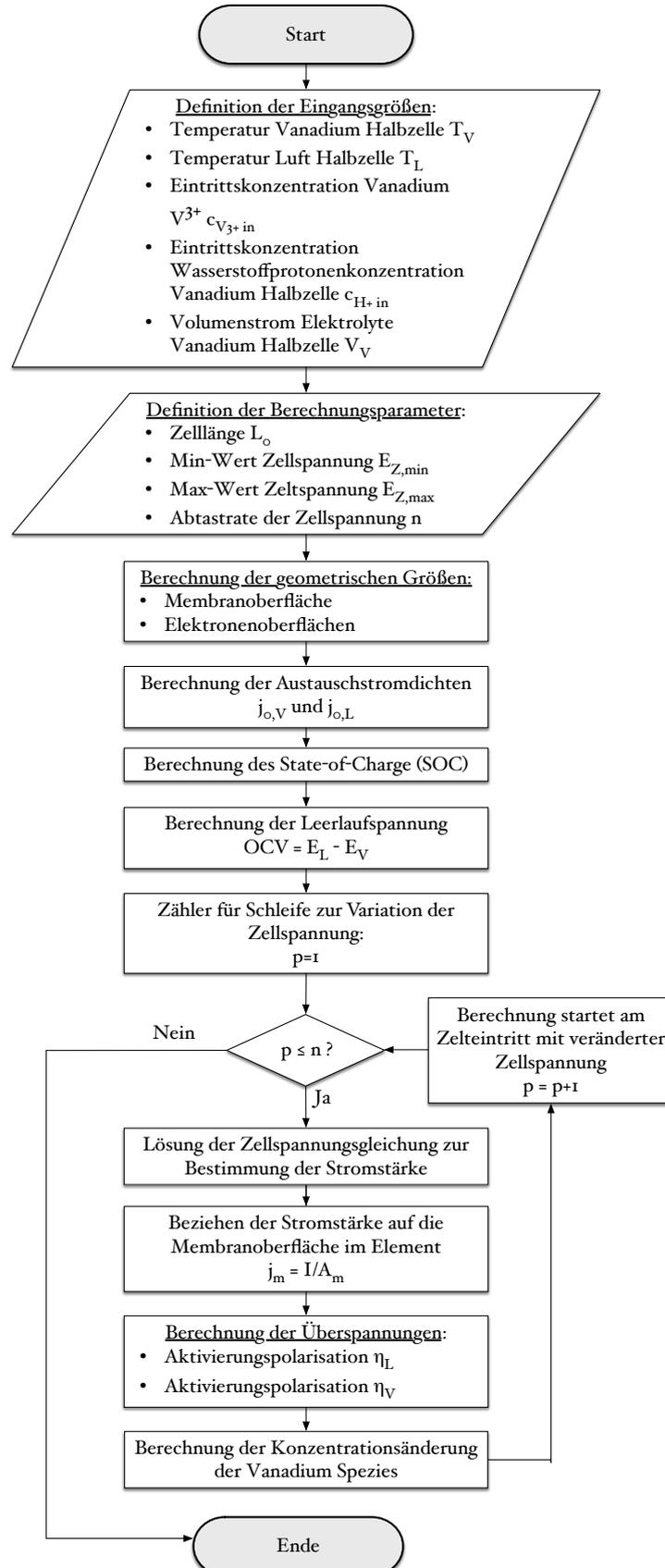
- [12] DAMJANOVIC, A. ; BRUSIC, V.: Electrode Kinetics of Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum Electrodes. In: *Electrochimica Acta* 12 (1967), S. 615–628
- [13] DAMJANOVIC, A. ; DEY, A. ; BOCKRIS, J. O.: Electrode Kinetics of Oxygen Evolution and Dissolution on Rh, Ir and Pt-Rh Alloy Electrodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 113 (1966), July, Nr. 7, S. 739–746
- [14] DAVID, Oana: *Messergebnisse - BET surface Messungen*. 2013
- [15] ENDERS, M.: *Berechnung der Grenz- und Sekundärstromdichte einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie*. September 2014. – Masterprojekt
- [16] GARCIA-VALVERDE, R. ; ESPINOSA, N. ; URBINA, A.: Simple PEM water electrolyser model and experimental validation. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 1927–1938
- [17] GATTRELL, M. ; QIAN, J. ; STEWART, C. ; P.GRAHAM ; MACDOUGALL, B.: The electrochemical reduction of VO₂⁺ in acidic solution at high overpotentials. In: *Electrochimica Acta* (2005)
- [18] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie*. 4. John Wiley & Sons Australia, 2005
- [19] HAMNETT, A. ; VIELSTICH, Wolf (Hrsg.) ; GASTEIGER, Hubert A. (Hrsg.) ; LAMM, Arnold (Hrsg.) ; YOKOKAWA, Harumi (Hrsg.): *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. John Wiley & Sons, 2010
- [20] HARRISON, Kevin W. ; HERNÁNDEZ-PACHECO, Eduardo ; MANN, Michael ; SALEHFAR, Hossein: Semiempirical Model for Determining PEM Electrolyzer Stack Characteristics. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3 (2005), November, Nr. 2, S. 220–223
- [21] ISMAIL, M. S. ; INGHAM, D. B. ; HUGHES, K. J. ; MA, L. ; POURKASHANIAN, M.: An efficient mathematical model for air-breathing PEM fuel cells. In: *Applied Energy* 135 (2014), S. 490–503
- [22] KURZWEIL, Peter: *Brennstoffzellentechnik*. Bd. 2. Springer-Verlag, 2012
- [23] MARANGIO, F. ; SANTARELLI, M. ; CALI, M.: Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), S. 1143–1158
- [24] MUKERJEE, S. ; URIAN, R. C.: Lowering Activation Overpotential for Oxygen Reduction Reaction (ORR) in a PEM Fuel Cell: New Insights and Directions. In: *Journal of the Electrochemical Society*

- [25] NAGEL, Kurt: Zur elektrochemischen Aktivierungspolarisation. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 1 (1946), April, S. 433–438
- [26] O'HAYRE, Ryan ; FABIAN, Tibor ; LISTER, Shawn ; PRINZ, Fritz B. ; SANTIAGO, Juan G.: Engineering model of a passive planar air breathing fuel cell cathode. In: *Journal of Power Sources* 167 (2007), S. 118–129
- [27] PARTASARATHY, A. ; SRINIVASAN, Supramaniam ; APPLEBY, A. J.: Pressure Dependence of the Oxygen Reduction Reaction at Platinum Microelectrode/Nafion Interface: Electrode Kinetics and Mass Transport. In: *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 10, S. 2856–2862
- [28] QUINTECH: *Datenblatt FumaTech fumapem F-930 und F-950*. Carl-Benz-Str. 4, D-74321 Bietigheim-Bissingen: FumaTech - Funktionelle Membranen und Anlagentechnologie (Veranst.), Februar 2013
- [29] RESSEL: *Projektinterne Unterlagen im Verbundprojekt tubulAir*. 2015
- [30] RESSEL, Simon: *Theoretical and Experimental Analysis of Tubular Vanadium Redox Flow Batteries*. Berliner Tor 21, 20099 Hamburg, Hamburg University of Applied Sciences, Diplomarbeit, March 2011
- [31] ROY, A. ; WATSON, S. ; INFELD, D.: Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006), Nr. 14, S. 1964–1979
- [32] SCHMIDT, Volkmar M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003
- [33] SEPA, D. B. ; VOJNOVIC, M. V. ; DAMJANOVIC, A.: Reaction Intermediates as a Controlling Factor in the Kinetics and Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum Electrodes. In: *Electrochimica Acta* 26 (1981), Nr. 6, S. 781–793
- [34] SIEGEL, C.: Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. In: *Energy* 33 (2008), S. 1331–1352
- [35] STOLTEN, Detlef ; EMONTS, Bernd: *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. Bd. 1. John Wiley & Sons, 2012
- [36] STRAHAN, David: Liquid Air in the energy and transport systems - Opportunities for industry and innovation in the UK / The Center for Low Carbon Futures. 2015. – Report
- [37] WANDSCHNEIDER, F.T. ; KÜTTINGER, M. ; NOACK, J. ; FISCHER, P. ; PINKWART, K. ; TÜBKE, J. ; NIRSCHL, H.: A coupled-physics model for the vanadium oxygen fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 259 (2014), S. 125–137

-
- [38] WEBER, Adam Z. ; MENCH, Matthew M. ; MEYERS, Jeremy P. ; ROSS, Philip N. ; GOSTICK, Jeffrey T. ; LIU, Qinghua: Redox flow batteries: a review. In: *J Appl Electrochem* (2011)
- [39] WINKLER, Wolfgang: Teilvorhabensbeschreibung des Verbundprojekts: mikrotubuläre Redox-Flow Batterie / HAW Hamburg, Institut für Energiesysteme und Brennstoffzellentechnik (IEB). 2012. – Vorhabensbeschreibung

A. Flussdiagramme

A.1. Basis Modell



A.2. VLRFB Modell

