



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Bachelorarbeit

Lucas Holtz

**Bestimmung des Ladungszustandes einer
All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie und Untersuchungen zum
Elektrolyt-Crossover**

*Fakultät Technik und Informatik
Department Maschinenbau und
Produktion*

*Faculty of Engineering and Computer Science
Department of Mechanical Engineering & Pro-
duction*

Lucas Holtz

**Bestimmung des Ladungszustandes einer
All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie und Untersuchungen zum
Elektrolyt-Crossover**

Bachelorarbeit eingereicht im Rahmen der Bachelorprüfung

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

Erstprüfer: Prof. Dr. Thorsten Struckmann
Zweitprüferin: Dr. Claudia Weidlich

Eingereicht am: 31. Januar 2017

Lucas Holtz

Thema der Arbeit

Bestimmung des Ladungszustandes einer All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie und Untersuchungen zum Elektrolyt-Crossover

Stichworte

Vanadium-Redox-Flow-Batterie, Ladezustandsbestimmung, Elektrolyt-Crossover

Kurzzusammenfassung

Der Ladezustand (SOC) der Halbzellen einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) wird durch Messung der Halbzellpotentiale (OCP), UV/Vis und Coulomb Counting bestimmt. Zusätzlich wird der Elektrolyt-Crossover für verschiedene Membranen untersucht. Die VRFB wird mit verschiedenen Membranen betrieben, wobei die Halbzellpotentiale gemessen und der SOC bestimmt wird. Es wird eine Größe σ eingeführt, die das Vanadiumstoffmengenverhältnis zwischen den Halbzellen über den SOC beschreibt. Durch σ wird gezeigt, dass die Richtung des Crossovers abhängig von der Art des Ionenauschers ist und die Intensität von der Dicke. Aufgrund von Abhängigkeiten vom elektrischen Feld verändert sich der Crossover in Richtung und Intensität durch den Wechsel von Laden zu Entladen.

Lucas Holtz

Title of the paper

Determination of the State of Charge of an All-Vanadium Redox Flow Battery and Investigations of Electrolyte Crossover

Keywords

All-vanadium redox flow battery, SOC monitoring, crossover

Abstract

The state-of-charge (SOC) of the individual half cells of an all-vanadium redox flow battery (VRFB) is determined by applying open circuit potential measurements (OCP), UV/Vis spectroscopy and coulomb counting. Furthermore investigations of electrolyte crossover are conducted. The VRFB equipped with different membranes is cycled, the OCP is recorded and SOC determined. A new parameter σ is introduced to describe the ratio of the half cells' amounts of substances of vanadium. Using σ it can be shown that the crossover direction depends on the ion exchange type and the magnitude on the membrane thickness. Additionally it is shown that due to electrical field dependencies of migration and EOC charging and discharging have an impact on crossover direction and magnitude.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	vi
Abkürzungsverzeichnis	viii
Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einführung	1
1.1 Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFB)	1
1.2 Membranen	3
2 Zielstellung der Arbeit	5
3 Grundlagen	7
3.1 Elektrochemische Grundlagen	7
3.1.1 Redox-Reaktionen in der VRFB	7
3.1.2 NERNST-Potential	9
3.1.3 FARADAY	10
3.1.4 State-of-Charge	10
3.1.5 Nebenreaktionen	11
3.1.6 Wirkungsgrade	12
3.2 Crossover	12
3.3 State-of-Charge-Monitoring Methoden	13
3.3.1 UV/Vis Spektroskopie	13
3.3.2 Open Circuit Potential (OCP)	14
3.3.3 Coloumb Counting (CC)	15
4 Aufbau und Ablauf	16
4.1 Aufbau	16
4.1.1 Prüfstand	16
4.1.2 Kalibration UV/Vis	21
4.2 Messablauf	21
4.2.1 Kalibration UV/Vis	21
4.2.2 Lade-/Entladezyklen	23

5	Ergebnisse und Diskussion	25
5.1	SOC	25
5.1.1	Übersicht über die Messungen	26
5.1.2	Kalibration der UV/Vis-Messung	28
5.1.3	Methodenvergleich	30
5.1.4	Validierung	35
5.1.5	Fazit	44
5.2	Crossover	46
5.2.1	Verlauf der Halbzellenpotentiale	47
5.2.2	Cumulative Coulombic Mismatch (CCM)	50
5.2.3	Verlauf des SOC der Halbzellen	50
5.2.4	Verlauf von σ	56
5.2.5	Vergleich der Ergebnisse mit Ergebnissen aus der Literatur	58
6	Fazit und Ausblick	61
6.1	Fazit	61
6.2	Ausblick	62
	Literaturverzeichnis	64
A	Anhang	xii
A.1	Kapazitätsverlust	xii
A.2	Prüfstand	xv

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
c	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration
c_0	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration unter Standardbedingungen
c_V	$mol \cdot l^{-1}$	Vanadiumkonzentration
CH	–	Dummy-Faktor
d	m	Schichtdicke
E	V	Potential
$E^{0'}$	V	Formalpotential
$E_{NHZ}^{0'}$	V	Formalpotential der NHZ
$E_{PHZ}^{0'}$	V	Formalpotential der PHZ
$E_{Zelle}^{0'}$	V	Formalepotential der Zelle
E^0	V	Standardredoxpotential
E_{NHZ}^0	V	Standardredoxpotential der NHZ
E_{PHZ}^0	V	Standardredoxpotential der PHZ
E_{Zelle}^0	V	Standardredoxpotential der Zelle
E_{NHZ}	V	Potential der NHZ
E_{PHZ}	V	Potential der PHZ
E_{Zelle}	V	Potential der Zelle
Ext	–	Extinktion
Ext_{405}	–	Extinktion bei einer Wellenlänge von 405 nm
F	$C \cdot mol^{-1}$	Faraday-Konstante
I	A	Strom
i	$A \cdot cm^{-2}$	Stromdichte
I_1	$W \cdot m^{-2}$	Intensität des transmittierten Lichtes
I_0	$W \cdot m^{-2}$	Intensität des einfallenden Lichtes
m	–	Steigung
n	mol	Stoffmenge
n_V	mol	Vanadiumstoffmenge
p_0	kPa	Druck unter Standardbedingungen
Q	C	Ladung
Q_{theo}	C	theoretische Kapazität
Q_E	C	Ladung des Entladens
Q_L	C	Ladung des Ladens
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	allgemeine Gaskonstante

Symbolverzeichnis

R^2	–	Bestimmtheitsmaß
SOC	–	Ladezustand (<i>State-of-Charge</i>)
T	K	absolute Temperatur
t	s	Zeit
T_0	K	Temperatur unter Standardbedingungen
V_{El}	l	Elektrolytvolumen
z	–	Anzahl Elektronen
$\eta_{Coulomb}$	–	Coulomb-Wirkungsgrad
γ	–	Aktivitätskoeffizient
λ	nm	Wellenlänge
σ	–	Vanadiumstoffmengenverhältnis
σ_x	–	Stoffmengenverhältnis für den Zyklus x
τ	–	Transmission
ε	$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	Extinktionskoeffizient

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AE	Arbeitselektrode
BDD	Bor dotierter Diamant
CC	Coulomb Counting
CCM	Cumulative Coulombic Mismatch
CH	Laden (<i>charge</i>)
DCH	Entladen (<i>discharge</i>)
DFZ	Durchflusszelle
EOC	Elektro-osmotische Konvektion
GC	Glaskohlenstoff (<i>glassy carbon</i>)
HER	Wasserstoffbildung (<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektroskopie
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NHZ	Negative Halbzelle
OCP	Open Circuit Potential
OER	Sauerstoffbildung (<i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
Ox	Oxidation
PHZ	Positive Halbzelle
Pot	Potential
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon®)
RE	Referenzelektrode
Red	Reduktion
RFB	Redox-Flow-Batterie
SOC	Ladezustand (<i>State-of-Charge</i>)
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau einer All-Vanadium Redox Flow Batterie	2
1.2	Anzahl der Veröffentlichungen zu den Schlagworten „ <i>Vanadium Redox Flow Battery</i> “ und der Kombination aus „ <i>Vanadium Redox Flow Battery</i> “ und „ <i>Crossover</i> “ im Zeitraum von 2002–2017 (Stand 28.01.2017)	3
1.3	Grundsätzlicher Ablauf des Ladungsaustausches für zwei verschiedene Membrantypen	4
4.1	Einzelne Schichten der Filterpressenzelle im demontierten Zustand	18
4.2	Spektren des Elektrolyten der negativen Halbzelle bei verschiedenen Ladezuständen (schrittweises Entladen nach CC)	20
5.1	Zellspannung und Stromdichte der VRFB im Verlauf von Laden und Entladen (F-10100, Zyklen 1 bis 4)	26
5.2	Halbzellenpotential und Extinktion der negativen Halbzelle im Verlauf von Laden und Entladen (F-10100, Zyklen 1 bis 4)	27
5.3	SOC der Zelle im Verlauf von Laden und Entladen (F-10100, Zyklen 1 bis 4) berechnet aus den gewonnenen Daten dargestellt in Abb. 5.1 und 5.2	28
5.4	Extinktionswerte der Mischungen aus Vanadiumelektrolyt zur Ermittlung mit Ausgleichsgerade	29
5.5	Vergleich zwischen der SOC-Bestimmung via OCP, UV/Vis und CC (Laden, 1. Zyklus, Membran F-10100)	32
5.6	Vergleich zwischen der SOC-Bestimmung via OCP, UV/Vis und CC (Laden, 1. Zyklus, Membran F-10100) nach Korrektur des CC um systematischen Fehler	34
5.7	$SOC_{UV/Vis}$ über $SOC_{OCP(GC)}$ für Laden und Entladen des ersten Zyklus (Membran F-10100)	37
5.8	Vergleich zwischen der SOC-Bestimmung via OCP, UV/Vis und CC	39
5.9	Veränderung der Abweichung der SOC-Methoden via OCP(BDD), UV/Vis und CC vom Referenz-SOC von Zyklus 1 zu 6	40
5.10	Veränderung der SOC-Methoden via OCP(BDD), UV/Vis und CC im Vergleich zum Referenz-SOC für die Membran F-930-RFD und F-10100	42
5.11	Veränderung der SOC-Methoden via OCP(BDD), UV/Vis und CC im Vergleich zum Referenz-SOC für die Membran FAP-450 und F-10100	43
5.12	Verlauf der Halbzellenpotentiale während des Zyklierens für die Membran F-930-RFD (gemessen mit GC-Elektrode)	48
5.13	Verlauf der Halbzellenpotentiale während des Zyklierens für die Membran F-10100 und die Membran FAP-450	49

5.14	Verlauf der Kapazität der Entladevorgänge während des Betriebs der VRFB . . .	49
5.15	Cumulative Coulombic Mismatch	51
5.16	Verlauf des SOC (Membran F-930-RFD)	53
5.17	Verlauf des SOC (Membran FAP-450 und F-10100)	55
5.18	Verlauf der σ -Werte über die Zyklen für die drei Membranen	57
A.2.1	Foto des Prüfstandes bei der DECHEMA	xv

Tabellenverzeichnis

4.1	Zusammensetzung des Vanadiumelektrolyten	17
4.2	Übersicht Membranen	17
4.3	Mischungen zur Kalibration des UV/Vis der negativen Halbzelle	23
4.4	Übersicht über gemessene Potentiale	24
5.1	Mittlere Abweichungen vom Referenz-SOC (Laden, 1. Zyklus, Membran F-10100)	33
5.2	Koeffizienten für Gleichung 5.12 aus der multiplen linearen Regression	38
5.3	Mittlere Abweichungen von Referenz-SOC (1. und 6. Zyklus, Laden, Membran F-10100)	39
5.4	Mittlere Abweichungen von Referenz-SOC (1. und 6. Zyklus, Laden, Membran F-10100)	43
5.5	Mittlere prozentuale Abnahme der Kapazität je Zyklus im Verlauf der Lade-/Entladezyklen	50
5.6	Entwicklung der SOC-Differenzen und des Stoffmengenverhältnisses im Laufe des Betriebs der VRFB (F-930-RFD; Zyklus 2 und 10)	54
5.7	Entwicklung der SOC-Differenzen und des Stoffmengenverhältnisses im Laufe des Betriebs der VRFB (FAP-450, F-10100; Zyklus 2 und 10)	56
5.8	Übersicht über Richtung der einzelnen Crossover-Anteile für eine Kationenaustauschermembran	60
A.1.1	Kapazitätsverlust: F930 RFD	xii
A.1.2	Kapazitätsverlust: FAP450	xiii
A.1.3	Kapazitätsverlust: F10100	xiv

1 Einführung

Die Weltbevölkerung wächst stark an und zugleich profitieren immer mehr Menschen vom Zugang zu Elektrizität. Auf der anderen Seite schrumpfen die Reserven an fossilen Energieträgern stark, was zu größerem Aufwand und höheren Kosten in der Energiebereitstellung führt. Zusätzlich führt der Einsatz fossiler Energieträger zu einer Belastung der Atmosphäre durch CO₂-Ausstoß, der den globalen Klimawandel voran treibt. Um den zunehmenden Energiebedarf mit der Verfügbarkeit der Ressourcen decken zu können und die Emission von Treibhausgasen zu verringern, ist ein Wandel in der globalen Ökonomie notwendig. Das heißt, dass die Ökonomie effizienter im Umgang mit Energie werden muss. Im Jahr 2015 ging der Energieverbrauch der Weltwirtschaft bereits um 1,8% zurück [1]. Dies ist neben der Steigerung der Effizienz vor allem auf die Einführung erneuerbarer Energien zurückzuführen. Um diesen Trend aufrecht zu erhalten, ist die weitere Integration von erneuerbaren Energien wichtig.

Für die Zukunft werden verschiedene Szenarien betrachtet, das Hauptszenario des *World Energy Outlook* rechnet mit einer Steigerung des weltweiten Energiebedarfs von 30% bis zum Jahr 2040 [1]. Fast 60% dieses neuen Bedarfs sollen demnach durch erneuerbare Energien abgedeckt werden, die Hälfte wiederum wird durch Solar- und Windenergie bereit gestellt. Der Nachteil dieser Energieformen ist, dass sie nicht gleichmäßig verfügbar sind. Selbst mit modernen Methoden der Meteorologie ist eine genaue Vorhersage der Stromproduktion durch Wind und Sonne über längere Zeiträume schwer zu realisieren. Damit Produktion und Verbrauch besser miteinander in Einklang gebracht werden können, ist die Speicherung elektrischer Energie daher notwendig [2].

Für die Speicherung elektrischer Energie wurden bereits eine Vielzahl technischer Anwendungen entwickelt. Neben mechanischen und thermischen spielen elektrochemische Speicher eine große Rolle [3, 4]. Unter diesen wiederum werden Redox-Flow-Batterien als sehr vielversprechende Kandidaten für die Anwendung als Großspeicher dargestellt [5-8].

1.1 Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFB)

In Abbildung 1.1 ist der schematische Aufbau einer VRFB dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus zwei Elektrolytkreisläufen, in denen die Energie gespeichert wird, und einer

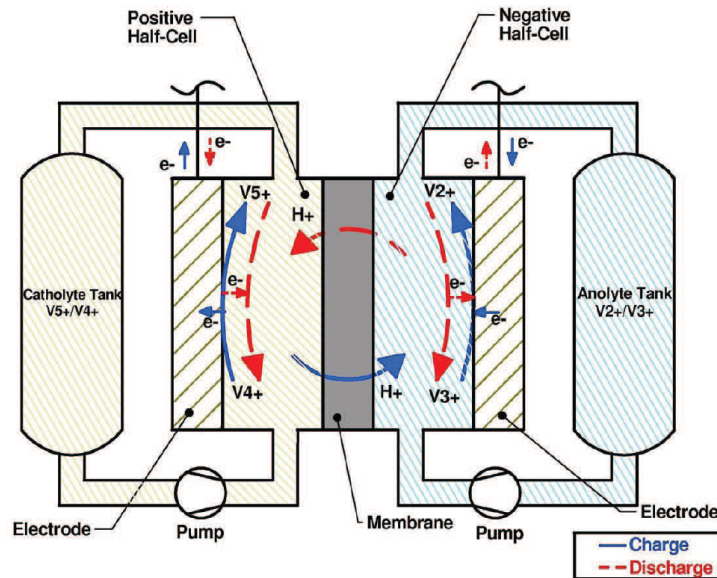


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau einer All-Vanadium Redox Flow Batterie [10]

elektrochemischen Zelle, in der die Energiewandlung zwischen elektrischer und chemischer Energie stattfindet [9].

Die zwei Elektrolytkreisläufe bestehen aus je einem Tank und einer Pumpe, durch die der Elektrolyt in die Zelle und zurück in den Tank gefördert wird. Die Zelle, in der beide Kreisläufe zusammengeführt werden, ist durch eine Membran in zwei Teile getrennt – die sogenannten Halbzellen [11]. Die Halbzellen verfügen über je eine Elektrode, die den Austausch von Elektronen mit dem Elektrolyten erlaubt. An der Oberfläche der Elektroden finden die Redox-Reaktionen statt. Bei diesen Reaktionen werden Elektronen übertragen also elektrische in chemische Energie umgewandelt bzw. umgekehrt [12]. Bei der Membran handelt es sich um eine Ionenaustauschermembran. Über sie ist ein Ladungstransport zwischen den Elektrolyten der beiden Halbzellen möglich, der die Ladungsneutralität der Halbzellen gewährleistet und den Stromkreis schließt. Durch die Trennung von Energiewandlung und Speicherung sind Leistung und Kapazität von Redox-Flow-Batterien unabhängig voneinander skalierbar [13].

Für die beiden Halbzellen kommen verschiedene Redox-Paare infrage [6]. Die am weitesten verbreitete Form der RFB ist die All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie, bei der in beiden Halbzellen Oxidationsstufen des Elementes Vanadium eingesetzt werden. Diese wurde durch Skyllas-Kazacos et al. an der Universität von New South Wales entwickelt und erstmals 1987 vorgestellt [14].

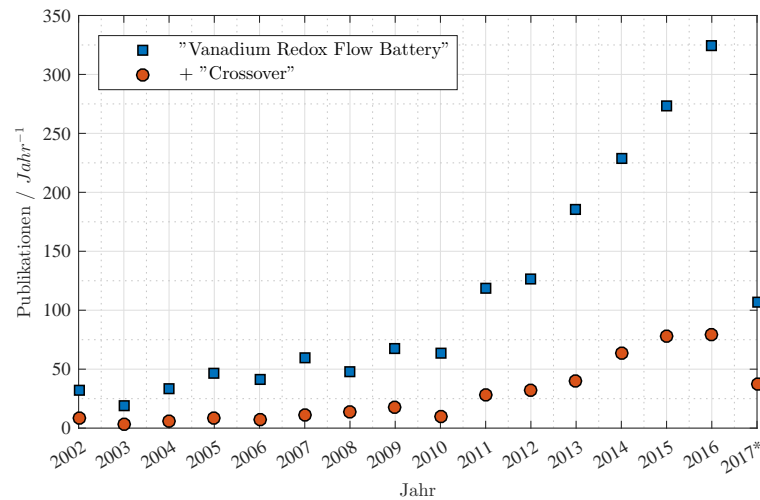


Abbildung 1.2: Anzahl der Veröffentlichungen zu den Schlagworten „Vanadium Redox Flow Battery“ und der Kombination aus „Vanadium Redox Flow Battery“ und „Crossover“ im Zeitraum von 2002–2017 (Stand 28.01.2017)

Bei RFB mit anderen Redox-Paaren wie z. B. Fe/Cr kommt es bei Übertritt des Elektrolyten von einer Halbzelle in die andere zu irreversiblen Reaktionen, welche die Kapazität der Batterie nachhaltig reduzieren. Durch die Verwendung des selben Elementes für beide Halbzellen wird der Nachteil, der durch diese sog. Kreuzkontamination (auch Crossover genannt) entsteht, verringert [6]. Denn durch einen Übertritt von Vanadiumionen von der einen Halbzelle in die andere, findet lediglich eine Veränderung der Oxidationsstufe der Vanadiumionen statt. Somit tritt ein Effizienzverlust nur für den jeweiligen Lade- bzw. Entladevorgang auf.

Das zunehmende Interesse der Wissenschaft an der VRFB zeigt sich auch an den Publikationen, die zu diesem Thema veröffentlicht wurden. Abbildung 1.2 zeigt den Verlauf der Publikationen pro Jahr für die letzten 15 Jahre zu diesem Thema. Insbesondere seit 2010 ist das Aufkommen an Publikationen von Jahr zu Jahr deutlich gestiegen. Und für das begonnene Jahr 2017 zeichnet sich eine Fortsetzung dieses Trends ab.

1.2 Membranen

Wichtiger Bestandteil einer VRFB ist die Membran, zur Trennung der beiden Halbzellen. Bei den hier eingesetzten Membranen handelt es sich um Ionenaustauschermembranen. Diese dienen als ionenselektive Separatoren zwischen den beiden Elektrolyten. Ionenaustauschermembranen können grundsätzlich durch die funktionellen Gruppen klassifiziert werden [15]. Dabei sind hier zwei Arten von Membranen von Bedeutung: die Kationen- und die Anionenaustau-

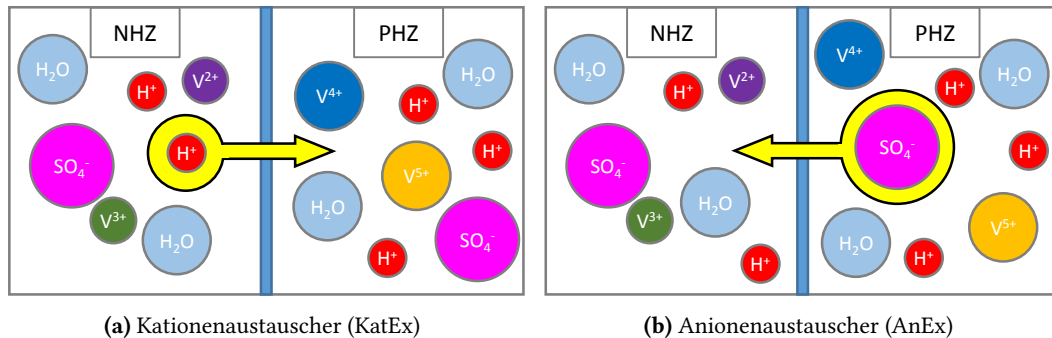


Abbildung 1.3: Grundsätzlicher Ablauf des Ladungsaustausches für zwei verschiedene Membrantypen

schermembranen. Abhängig von den gebundenen Ionen sind diese entweder für Kationen oder Anionen durchlässig und für die entsprechend entgegengesetzte Ladung nicht durchlässig.

Abbildung 1.3 zeigt zwei Schaubilder, die die grundsätzliche Funktionen dieser Membrantypen am Beispiel einer VRFB zeigen. Dafür sind jeweils die negative (NHZ) und die positive Halbzelle (PHZ) mit den typischerweise vorkommenden Spezies dargestellt, die in der Mitte durch die Membran getrennt sind. Die Verhältnisse der Spezies sind dabei nicht repräsentativ. Bei einer Kationenaustauschermembran erfolgt der Ladungsausgleich zwischen den Halbzellen über den Transport von Protonen (H⁺) (vgl. Abb. 1.2a), bei Anionenaustauschermembran durch Sulfationen SO₄⁻ (vgl. Abb. 1.2b).

Anforderungen an Membranen in technischen Anwendungen sind:

- eine hohe Ionenselektivität, um ungewünschten Übertritt über die Membran zu verhindern
- geringer Ohm'scher Widerstand, um elektrische Verluste zu minimieren
- chemische Stabilität (Einsatz in saurer Umgebung)
- mechanische Stabilität (z. B. gegen Druckbelastungen)

Wichtige Parameter bei der Beschreibung einer Membran sind daher neben dem Membrantyp ebenfalls die Dicke und die Ionomerbeladung.

2 Zielstellung der Arbeit

In diesem Kapitel werden die Ziele dieser Arbeit formuliert. Sie teilen sich in zwei Teilaspekte auf, zum einen die SOC-Bestimmung und zum anderen die Untersuchung des Crossovers.

SOC

Es sollen verschiedene Methoden zur Bestimmung des State of Charge (SOC) einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie angewendet werden. Zudem sollen sie in-situ, also direkt im Kreislauf integriert sein und online während des Betriebes Daten aufzeichnen können. Dabei wird auf die Arbeit des vorangegangenen Masteranden Bezug genommen und dort entwickelte Modelle (sowie aus der Literatur bekannte) für die Umrechnung von Potentialen in SOC verwendet. Bei diesen Methoden handelt es sich um die Bestimmung des SOC über die Potentiale der negativen und positiven Halbzelle, und die, mittels UV-Vis-Spektroskopie gemessene, Extinktion bestimmter, geeigneter Wellenlängen in der negativen Halbzelle. Die SOC-Bestimmungsmethoden sollen durch zyklisches Laden und Entladen der VRFB getestet werden.

Die bereits implementierten Methoden werden durch eine weitere Arbeitselektrode aus einem anderen Material für die Halbzellpotentialmessung erweitert. GC-Elektroden weisen nach langem Einsatz Alterungserscheinungen in Form von einer Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche auf. Durch das Testen einer Elektrode auf Bor dotiertem Diamant (BDD) soll überprüft werden, ob sich dieses Material besser für lange Messzeiten eignet.

Crossover

Unter Zuhilfenahme der zuvor geprüften und erprobten Methoden sollen SOC-Messungen der negativen und der positiven Halbzellen über viele Zyklen durchgeführt werden. Die VRFB wird dabei mit verschiedenen Membranen betrieben.

Es soll das Auftreten von Crossover untersucht werden sowie eine nähere Differenzierung zwischen den übertretenden Bestandteilen des Elektrolyten gemacht werden. Über Unterschiede in den Entwicklungen des SOC der beiden Halbzellen und Abweichungen zum gesamten

SOC der Batterie soll auf Crossover-Effekte und die Richtung des Netto-Stoffstroms geschlossen werden. Damit ist ein Übertreten von Elektrolyt oder Elektrolytbestandteilen über die Membran von einer Halbzelle in die andere zu verstehen. Diese Beobachtungen sollen in Zusammenhang gestellt werden mit den Eigenschaften und Unterschieden der getesteten Membranen.

Abschließend sollen die gewonnenen Ergebnisse im Zusammenhang mit den bekannten Erkenntnissen aus der Literatur diskutiert werden.

3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die nötigen Grundlagen vorgestellt. Zunächst werden in Abschnitt 3.1 die elektrochemischen Grundlagen dargestellt, die zum Verständnis der VRFB nötig sind. Anschließend wird in Abschnitt 3.2 der Crossover genauer erläutert und beschrieben wie er charakterisiert werden kann. Zum Schluss werden in Abschnitt 3.3 die verwendeten SOC-Monitoring-Methoden vorgestellt und ihre Funktionsprinzipien erläutert.

3.1 Elektrochemische Grundlagen

3.1.1 Redox-Reaktionen in der VRFB

Namensgebend für diese Batterieform sind die Redox-Reaktionen, die beim Auf- und Entladen stattfinden. In Formel 3.1 ist der allgemeine Ablauf einer Oxidation dargestellt, dabei wird der als Reduktionsmittel bezeichnete Stoff A unter Abgabe von z Elektronen oxidiert.



In Formel 3.2 ist eine allgemeine Reduktion dargestellt, hierbei wird der als Oxidationsmittel bezeichnete Stoff B unter Aufnahme von z Elektronen reduziert.



Eine Kombination dieser beiden Reaktionen, bei der ein direkter Elektronenaustausch zwischen A und B stattfindet, heißt Redox-Reaktion. Diese ist allgemein in Formel 3.3 dargestellt.



Für die All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie werden in beiden Halbzellen Vanadiumionen in verschiedenen Oxidationszuständen eingesetzt. Im Elektrolyten der negativen Halbzelle (sog. Anolyt) wird das Redox-Paar V^{2+}/V^{3+} verwendet. Die Reaktion der negativen Halbzelle ist in Gleichung 3.4 dargestellt [16].

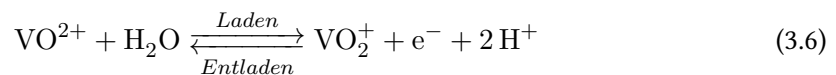


Zur Bestimmung eines Potentials muss die Differenz zwischen zwei Elektroden gemessen werden. Daher werden Potentiale immer mit einem entsprechenden Hinweis auf eine Referenz versehen. Üblich ist die Angabe von Potentialen gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (*vs. NHE*), das heißt, dass das Potential der NHE als 0 V definiert wird [17]. Da die NHE in der Handhabung sehr aufwändig ist, wird sie in der Praxis oftmals durch andere Referenzelektroden ersetzt. Das Potential dieser Referenzelektroden gegen die Normalwasserstoffelektrode ist bekannt, wodurch die Angabe des Potentials immer als Differenz zur NHE bestimmt werden kann.

Das Standardredoxpotential für die negative Halbzelle E_{NHZ}^0 beträgt wie in Gleichung 3.5 gezeigt $-0,26 \text{ V vs NHE}$.

$$E_{NHZ}^0 = -0,26 \text{ V vs NHE} \quad (3.5)$$

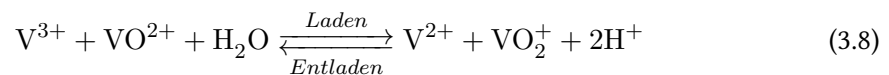
Im Elektrolyten der positiven Halbzelle (dem sog. Katholyt) wird das Redox-Paar $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ eingesetzt. Die Vanadiumionen dieser Oxidationsstufen liegen als Oxoverbindung VO^{2+} und VO_2^+ vor [12]. Zusätzlich ist neben dem Vanadium auch Wasser an der Reaktion beteiligt und es findet neben dem Elektronen- auch ein Protonenumsatz statt. Diese Reaktion wird in Gleichung 3.6 abgebildet.



Das Standardredoxpotential für die positive Halbzelle E_{PHZ}^0 beträgt wie in Gleichung 3.7 gezeigt $1,0 \text{ V vs NHE}$.

$$E_{PHZ}^0 = 1,0 \text{ V vs NHE} \quad (3.7)$$

Aus der Kombination der beiden Halbzellreaktionen 3.4 und 3.6 ergibt sich die gesamte Redox-Reaktion der VRFB für Laden und Entladen in der Reaktionsgleichung 3.8.



Das stromlose Potential der gesamten Zelle E_{Zelle}^0 lässt sich daraus wie in Gleichung 3.9 bestimmen und beträgt $1,26 \text{ V vs. NHE}$.

$$E_{Zelle}^0 = E_{PHZ}^0 - E_{NHZ}^0 = 1,26 \text{ V vs NHE} \quad (3.9)$$

3.1.2 NERNST-Potential

Die zuvor in Gleichung 3.5 und 3.7 genannten Standardredoxpotentiale der Halbzellen entsprechen dem Gleichgewichtspotential und gelten unter Standardbedingungen von einer Temperatur $T_0 = 298,15 \text{ K}$, einem Druck von $p_0 = 100 \text{ kPa}$ und gleichen Konzentrationen des Vanadiums der verschiedenen Oxidationsstufen von je $c_0 = 1 \text{ M/l}$ [12].

Über die NERNST-Gleichung ist eine Korrektur des Potentials bei Abweichen von den Standardbedingungen möglich. Dadurch kann abhängig von der Konzentrationsänderung, wie sie im Betrieb der VRFB auftritt, das Potential bestimmt werden. Die NERNST-Gleichung in ihrer allgemeinen Form ist in Formel 3.10 dargestellt. Das Potential E wird darin durch das Standardpotential E^0 , die allgemeine Gaskonstante R , die absolute Temperatur T , die Anzahl der Elektronen z_e , die Faraday-Konstante F sowie die Konzentrationen c und Aktivitäten γ der beteiligten Stoffe A , B , C und D bestimmt.

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\frac{c_C c_D}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right] \quad (3.10)$$

Eine direkte Bestimmung der Aktivitäten ist experimentell nicht möglich, daher wird das sog. Formalpotential E'_0 in Gleichung 3.11 eingeführt. Durch Einsetzen des Formalpotentials in 3.10 vereinfacht sie sich zu Gleichung 3.12 [12].

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \right] \quad (3.11)$$

Unter Verwendung des in Formel 3.11 eingeführten Formalpotentials vereinfacht sich Formel 3.10 zu 3.12.

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\frac{c_C c_D}{c_A c_B} \right] \quad (3.12)$$

Nun können die Stoffe A bis D durch die entsprechenden Äquivalente der VRFB ersetzt werden. Zusätzlich muss die Protonenkonzentration, die sich nach Gleichung 3.6 ändert, mitberücksichtigt werden, und liefert somit die Gleichung 3.13 passend zur Reaktion in 3.8 [12].

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\frac{c_{VO_2^+} c_{V^{2+}} (c_{H^+})^2}{c_{VO^{2+}} c_{V^{3+}}} \right] \quad (3.13)$$

3.1.3 FARADAY

Zur Bestimmung der theoretischen Kapazität der Batterie und der übertragenen Ladungen kann das erste FARADAYSche Gesetz herangezogen werden. Nach diesem ist die Stoffmenge n eines elektrochemisch umgesetzten Stoffes proportional zur übertragenen Ladung Q im äußeren elektrischen Leiter. Die Proportionalitätsfaktoren sind die Anzahl der umgesetzten Elektronen z und die Faraday-Konstante F . Bei konstantem Strom kann die Ladung Q ebenfalls über Multiplikation des Stromes I mit der Zeit t berechnet werden. Diese Zusammenhänge sind in Gleichung 3.14 dargestellt [18].

$$Q = It = zFn \quad (3.14)$$

Im Falle der hier betrachteten Reaktionen handelt es sich um den Austausch von je einem Elektron in der negativen sowie in der positiven Halbzelle (vgl. Reaktionen 3.4 und 3.6), daher gilt $z = 1$. Die theoretische Kapazität Q_{theo} der VRFB lässt sich demnach in Gleichung 3.15 in Abhängigkeit von der Vanadiumstoffmenge n_V sowie von der Vanadiumkonzentration c_V und dem Elektrolytvolumen V_{El} darstellen.

$$Q_{theo} = F \cdot n_V = F \cdot c_V \cdot V_{El} \quad (3.15)$$

3.1.4 State-of-Charge

Der State-of-Charge (SOC) der VRFB lässt sich wie in Gleichung 3.16 als Verhältnis der eingespeicherten Ladung $Q(t)$ zu einem Zeitpunkt t zur theoretischen Kapazität Q_{theo} darstellen.

$$SOC(t) = \frac{Q(t)}{Q_{theo}} \quad (3.16)$$

Für die einzelnen Halbzellen kann durch Anwendung des ersten FARADAYSchen Gesetzes nach Formel 3.14 der SOC in Abhängigkeit der Stoffmengen n dargestellt werden. Gleichung 3.17 zeigt den SOC der negativen Halbzelle und Gleichung 3.18 den der positiven Halbzelle.

$$SOC_{NHZ}(t) = \frac{n_{V^{2+}}(t) \cdot z \cdot F}{(n_{V^{2+}}(t) + n_{V^{3+}}(t)) \cdot z \cdot F} = \frac{n_{V^{2+}}(t)}{n_{V,gesamt}(t)} \quad (3.17)$$

$$SOC_{PHZ}(t) = \frac{n_{VO_2^+}(t) \cdot z \cdot F}{(n_{VO_2^+}(t) + n_{VO_2^+}(t)) \cdot z \cdot F} = \frac{n_{VO_2^+}(t)}{n_{V,gesamt}(t)} \quad (3.18)$$

Die Stoffmenge kann über die Konzentration c und das Volumen V ausgedrückt werden (Gleichung 3.19).

$$n = c \cdot V \quad (3.19)$$

Dadurch kann der SOC der Halbzellen abhängig von der Konzentration ausgedrückt werden.

$$SOC_{NHZ}(t) = \frac{c_{V^{2+}}(t)}{c_{V^{2+}}(t) + c_{V^{3+}}(t)} = \frac{c_{V^{2+}}(t)}{c_{V,gesamt}(t)} \quad (3.20)$$

$$SOC_{PHZ}(t) = \frac{c_{VO_2^+}(t)}{c_{VO^{2+}}(t) + c_{VO_2^+}(t)} = \frac{c_{VO_2^+}(t)}{c_{V,gesamt}(t)} \quad (3.21)$$

Unter der Annahme, dass die Elektrolytvolumen der Halbzellen und die gesamte Vanadiumkonzentration je Halbzelle unverändert bleiben, gilt Gleichung 3.22 [19].

$$SOC_{ges}(t) = SOC_{NHZ}(t) = SOC_{PHZ}(t) \quad (3.22)$$

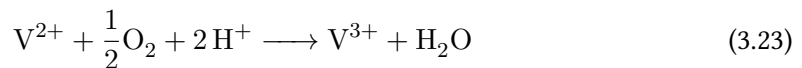
3.1.5 Nebenreaktionen

Neben den bereits zuvor beschriebenen Redox-Reaktionen können auch Nebenreaktionen auftreten. Nach [20] handelt es sich dabei um die folgenden vier Reaktionen:

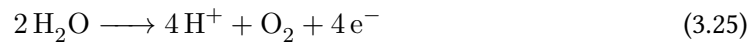
1. Oxidation von V^{2+} durch Luft-Sauerstoff in der negativen Halbzelle
2. Zersetzung des Lösungsmittels
3. Crossover von Bestandteilen des Elektrolyts

Die ersten beiden Nebenreaktionen sollen im Folgenden kurz dargestellt werden. Der letzte Punkt ist auf den Crossover zurückzuführen und wird daher unter 3.2 separat betrachtet.

Die unter Punkt 1 der obigen Liste genannte Oxidation von V^{2+} ist nicht auf einen Elektronenübertritt an der Elektrode zurückzuführen. Daher findet eine Abnahme des Anteils von V^{2+} im Elektrolyten der negativen Halbzelle statt, ohne dass Elektronen in die PHZ übertragen werden und dort VO_2^+ zu VO^{2+} reduziert werden kann. Dies hat eine asymmetrische Entladung der Batterie zur Folge. Die Reaktion von V^{2+} mit Sauerstoff ist in Reaktion 3.23 dargestellt. Um eine Luftoxidation von V^{2+} zu verhindern, ist ein Abschluss des Elektrolyten gegenüber dem Luftsauerstoff von großer Bedeutung.



Der zweite Punkt der Liste bezieht sich auf die Stabilität des Lösungsmittel für verschiedene Potentiale. Das Lösungsmittel des verwendeten Elektrolyten ist Wasser, daher begrenzt die Wasserelektrolyse den zur Verfügung stehenden Potentialbereich. Bei niedrigen Potentialen tritt in der negativen Halbzelle die Wasserstoffbildung (auch *Hydrogen Evolution Reaction (HER)* genannt) auf (vgl. Gleichung 3.24). Bei hohen Potentialen tritt in der positiven Halbzelle die Sauerstoffbildung (auch *Oxygen Evolution Reaction (OER)* genannt) auf (vgl. Gleichung 3.25).



Außerdem wurde von Instabilitäten des Elektrolyten bei erhöhten Temperaturen berichtet, insbesondere VO_2^+ in der positiven Halbzelle kann bei erhöhten Temperaturen ausfallen [12]. Das Ausfallen kann durch das Vermeiden zu hoher Temperaturen ($>35^\circ\text{C}$) im Versuchsverlauf ausgeschlossen werden.

3.1.6 Wirkungsgrade

Zur Charakterisierung eines technischen Systems werden oftmals verschiedene Wirkungsgrade herangezogen. VRFB werden üblicherweise über die folgenden drei Wirkungsgrade beschrieben: der Spannungswirkungsgrad (*voltage efficiency*), der energetische Wirkungsgrad (*energy efficiency*) und der Coulomb-Wirkungsgrad (*coulombic efficiency*) [12]. Der Coulomb-Wirkungsgrad (dargestellt in Gleichung 3.26) beschreibt das Verhältnis zwischen Ladung, die aus dem System ausgespeichert werden konnte, zu der Ladung, die in das System eingespeichert wurde [12]. Das Verhältnis hängt von auftretenden Nebenreaktionen und Crossover ab. Daher ist dieser Wirkungsgrad geeignet, um Membranen im Hinblick auf Crossover miteinander zu vergleichen.

$$\eta_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} = \frac{\int i_{\text{Entladen}}(t) dt}{\int |i_{\text{Laden}}(t)| dt} \quad (3.26)$$

3.2 Crossover

Wie bereits zu Beginn in Abschnitt 1.1 erwähnt, stellt das Auftreten von Crossover ein Problem für den effizienten Betrieb einer VRFB da [21, 22]. Obwohl durch den Einsatz von Vanadium in beiden Halbzellen ein irreversibler Kapazitätsverlust durch Crossover vermieden werden kann, wird die Effizienz weiterhin gemindert [6]. Unter idealen Bedingungen funktioniert eine

Membran wie in Abschnitt 1.1 beschrieben. Sie trennt die beiden Halbzellen voneinander und erlaubt nur einen Austausch von bestimmten Spezies (vgl. Abb. 1.3). Treten andere Bestandteile des Elektrolyten über, wird dieser Vorgang als Crossover bezeichnet [6].

Es gibt verschiedene Eigenschaften über die der Crossover charakterisierbar ist: die *Richtung*, die *Intensität*, sowie die *Art* des Crossovers. Er kann also nach der Richtung des Übertritts (NHZ→PHZ oder PHZ→NHZ), der Größe des Stoffstromes sowie der Art des Crossovers (Vanadium, Wasser oder gesamter Elektrolyt) beurteilt werden.

Je nach Richtung des Crossovers treten verschiedene Nebenreaktionen auf. In allen Fällen werden die geladenen Spezies (also V^{2+} und VO_2^+) in ungeladene umgewandelt [23, 24]. Das geladene Vanadiumion der positiven Halbzelle VO_2^+ wird durch übertretendes Vanadium zu VO^{2+} reduziert. Das geladene Vanadiumion der negativen Halbzelle V^{2+} wird durch übertretendes Vanadium zu V^{3+} oxidiert. All diese Reaktionen führen zu einer Verringerung des Ladezustandes der einzelnen Halbzellen und somit zu einer Selbstentladung.

3.3 State-of-Charge-Monitoring Methoden

Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen Möglichkeiten den SOC einer VRFB zu bestimmen. Im folgenden werden drei Methoden beschrieben, die hier angewendet wurden.

3.3.1 UV/Vis Spektroskopie

Die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Vanadiums weisen eine sehr kräftige und für die jeweilige Oxidationsstufe charakteristische Farbe auf [19]. Die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes verschiedener Wellenlängen von der Oxidationsstufen kann daher genutzt werden, um die Zusammensetzung des Elektrolyten zu bestimmen. Dafür kann die Transmission τ gemessen werden, diese beschreibt das Verhältnis der Intensität I_1 nach durchtreten des Mediums im Vergleich zur ursprünglichen Intensität I_0 [25].

$$\tau = \frac{I_1}{I_0} \quad (3.27)$$

Die UV/Vis-Spektroskopie zur SOC-Bestimmung ist bereits vielfach eingesetzt worden [19, 20, 23, 26–28]. Dafür wird die Transmission durch ein Spektrometer gemessen und daraus wie in Gleichung 3.28 die Extinktion Ext bestimmt. Diese ist nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz in Gleichung 3.28 proportional zur Stoffmengenkonzentration c , der Schichtdicke d und einem wellenlängenabhängigem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$. Streng genommen gilt dieser Zusammenhang nur für verdünnte Lösungen ($<0,15$ M), jedoch kann durch die Reduzierung

der Schichtdicke auf $d < 1 \text{ mm}$ darauf verzichtet werden und der Elektrolyt direkt vermessen werden [26].

$$Ext = -lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda)cd \quad (3.28)$$

3.3.2 Open Circuit Potential (OCP)

Der SOC der Halbzellen kann auch elektrochemisch über das Halbzellenpotential bestimmt werden. Dafür kann aus dem gemessenen Potential über die NERNST-Gleichung auf die Vanadiumkonzentration geschlossen werden [16, 29]. Die zuvor eingeführte gesamte NERNST-Gleichung 3.13 der VRFB lässt sich in die Anteile der negativen und positiven Halbzelle zerlegen, wie die Gleichung 3.29 zeigt.

$$E_{Zelle} = E_{Zelle}^{0'} - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\underbrace{\frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{3+}}}}_{NHZ} \cdot \underbrace{\frac{c_{VO_2^+} (c_{H^+})^2}{c_{VO^{2+}}}}_{PHZ} \right] \quad (3.29)$$

Daraus ergeben sich die Halbzellenpotentiale der negativen Halbzelle abhängig von der Konzentration an V^{2+} und V^{3+} in Gleichung 3.30. Das stromlose Potential der positiven Halbzelle ist von der Konzentration an VO^{2+} und VO_2^+ sowie zusätzlich von der sich ändernden Protonenkonzentration abhängig, wie in Gleichung 3.31 dargestellt.

$$E_{NHZ} = E_{NHZ}^{0'} - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{3+}}} \right] \quad (3.30)$$

$$E_{PHZ} = E_{PHZ}^{0'} - \frac{RT}{z_e F} \ln \left[\frac{c_{VO_2^+} (c_{H^+})^2}{c_{VO^{2+}}} \right] \quad (3.31)$$

Unter Berücksichtigung der zuvor aufgestellten Definition des SOC der beiden Halbzellen, können die Gleichungen umgestellt werden. Aus Gleichung 3.20 und 3.30 ergibt sich daher der SOC für die negative Halbzelle SOC_{NHZ} in Gleichung 3.32.

$$SOC_{NHZ} = \frac{e^{(E_{NHZ} - E_{NHZ}^{0'}) \cdot \frac{-F}{RT}}}{1 + e^{(E_{NHZ} - E_{NHZ}^{0'}) \cdot \frac{-F}{RT}}} \quad (3.32)$$

Für die positive Halbzelle muss die Abhängigkeit der Protonenkonzentration beachtet werden, diese ändert sich abhängig vom SOC, da bei der Reaktion von VO^{2+} und VO_2^+ auch

Protonen umgesetzt werden. Daher gilt für die Protonenkonzentration Gleichung 3.33, wobei die Anfangskonzentration der Protonen $c_{H^+,0} = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ entspricht.

$$c_{H^+} = c_{H^+,0} + SOC_{PHZ} \cdot c_{V,PHZ} \quad (3.33)$$

Unter Berücksichtigung der Protonenkonzentration durch Gleichung 3.33 und der Definition des SOC der positiven Halbzelle in Gleichung 3.21 wird aus Gleichung 3.31 die Abhängigkeit des SOC vom Halbzellenpotential in Gleichung 3.34. Diese Gleichung ist implizit und kann daher durch Iteration gelöst werden.

$$SOC_{PHZ} = 1 - SOC_{PHZ} \cdot (c_{H^+,0} + c_{V,PHZ} \cdot SOC_{PHZ})^2 \cdot e^{(E_{PHZ}^{0'} - E_{PHZ}) \cdot \frac{F}{E_{PHZ} RT}} \quad (3.34)$$

Nach P. Pyka wurden die Formalpotentiale für die negative und positive Halbzelle durch eine Modelloptimierung angepasst [30]. Dabei wurde die Batterie in definierten Schritten entladen und die Halbzellenpotentiale ermittelt. Die angepassten Formalpotentiale sind in Gleichung 3.35 und 3.36 dargestellt.

$$E_{NHZ}^{0'} = -0,289 \text{ V} \quad (3.35)$$

$$E_{PHZ}^{0'} = 1,029 \text{ V} \quad (3.36)$$

Durch die SOC-Gleichungen 3.32 und 3.34 ist unter Anwendung der angepassten Formalpotentiale eine Bestimmung des SOC der beiden Halbzellen aus den gemessenen Halbzellenpotentialen möglich.

3.3.3 Coloumb Counting (CC)

Eine weitere Methode zur SOC-Bestimmung einer VRFB ist über das sog. Coloumb Counting (CC). Dabei wird der Strom I über die Zeit t integriert, um den gesamten Ladungsumsatz zu erhalten. Aus dem Verhältnis der übertragenen Ladung zur theoretischen Kapazität Q_{theo} kann der SOC wie in Gleichung 3.37 bestimmt werden. Die theoretische Kapazität kann über das FARADAYSche Gesetz (3.14) bestimmt werden.

$$SOC(t) = \frac{\int_0^t I dt}{Q_{theo}} \quad (3.37)$$

4 Aufbau und Ablauf

Im folgenden Kapitel werden der verwendete Aufbau mit den relevanten Komponenten in Abschnitt 4.1 sowie die genutzten Messmethoden in Abschnitt 4.2 erläutert.

4.1 Aufbau

Hier wird sowohl der Prüfstand zur Charakterisierung der VRFB als auch zur Kalibration der UV/Vis-Messung beschrieben.

4.1.1 Prüfstand

Der VRFB-Prüfstand wurde von P. Pyka entwickelt und in Betrieb genommen [30]. Er entspricht dem generellen Aufbau einer VRFB, wie in Abschnitt 1.1 vorgestellt, wurde jedoch um Durchflusszellen zur Messung der Redoxpotentiale des Elektrolyten der NHZ und der PHZ und eine UV/Vis-Spektroskopie erweitert. Ein Foto des gesamten Prüfstandes befindet in Abbildung A.2.1 im Anhang.

Zum Betrieb der VRFB kommen zwei Magnet-Membrandosierpumpen (*delta DLTa2508* der Firma PROMINENT) zum Einsatz. Für die Durchführung elektrochemischer Untersuchungen und den Betrieb der Batterie wird ein Potentiostat (*Reference 3000* der Firma GAMRY) eingesetzt.

Elektrolyt Es wird ein kommerzieller Vanadium-Elektrolyt der Firma GFE GESELLSCHAFT FÜR ELEKTROMETALLURGIE MBH eingesetzt. Dieser besteht aus Wasser als Lösungsmittel, welches mit Schwefelsäure als Leitsalz versetzt ist. In dieser Lösung sind verschiedene Vanadiumsalze gelöst, um den erforderlichen Vanadiumanteil des Elektrolyten zu erreichen, der für die Speicherfähigkeit notwendig ist. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4.1 nach Angaben des Herstellers dargestellt. Durch die Zusammensetzung des Elektrolyten aus gleichen Teilen an V^{3+} und VO^{2+} kann dieser als Ausgangslösung für beide Halbzellen genutzt werden und in-situ konditioniert werden. Das heißt zum Laden in der NHZ reduziert und in der PHZ oxidiert werden.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des Vanadiumelektrolyten laut Angaben des Herstellers

Substanz	Einheit	Wert
V_{ges}	wt%	5,5–6,6
davon V^{3+}	%	50–52
davon VO^{2+}	%	48–50
SO_4^{-2}	wt%	26–30
PO_4^{3-}	wt%	0,3–0,5
Fe	wt%	$\leq 0,03$

Tabelle 4.2: Übersicht Membranen

Membran	Kurzform	Typ	Dicke	Sonstiges
fumasep® F-930-RFD	F-930-RFD	Kationenaustauscher	30 μm	Verstärkt
fumasep® F-10100	F-10100	Kationenaustauscher	100 μm	
fumasep® FAP-450	FAP-450	Anionenaustauscher	50 μm	

Membranen Für die Untersuchungen werden drei verschiedene Membranen der Firma FU-MATECH BWT GMBH verwendet: die fumasep® F-930-RFD, fumasep® FAP-450 und fumasep® F-10100. Eine Übersicht über die grundsätzlichen Eigenschaften wird in Tabelle 4.2 gegeben. Um die Lesbarkeit zu erhöhen, wird ab hier immer in der Kurzform auf diese Membranen Bezug genommen. Bei den ersten beiden handelt es sich um verschieden dicke Kationenaustauschermembranen (30 bzw. 100 μm). Wobei die F-930-RFD über eine zusätzliche Verstärkung verfügt, damit trotz der geringen Dicke die mechanische Stabilität gewährleistet werden kann. Die FAP-450 ist eine Anionenaustauschermembran mit einer Dicke von 50 μm .

Zelle Bei der verwendeten Zelle handelt es sich um eine kommerziell erhältliche, planare Durchflusszelle des Typs *Micro Flow Cell* der Firma ELECTROCELL A/S, die für den Laboreinsatz konzipiert ist. Diese ist als Filterpressenzelle ausgeführt, dabei werden die einzelnen Bestandteile der Zelle schichtweise übereinander gestapelt und über Verschraubungen zwischen den Endplatten verspannt [17]. Abbildung 4.1 zeigt die einzelnen Komponenten der Zelle nach der Demontage. ① ist die Elektrode (Graphitfilz, KFD 4,6 der Firma SGL CARBON), welche in einen PTFE-Rahmen eingepasst wird (②), auf der Rückseite wird diese durch eine sog. Bipolarplatte (der Firma SGL CARBON) kontaktiert (in grau unter ② erkennbar). Die Membran wird zwischen zwei Flachdichtungen aus Viton™ (vgl. grüne Flachdichtungen) gehalten (④). Die Aussparung dieser Dichtungen entspricht der Größe der Elektrode, sodass Elektrode und Membran in direkten Kontakt kommen (③ → ②). Diese bereits zusammengeführten Komponenten werden dann auf der Seite der Bipolarplatte mit einer Kupferfolie (auch als Stromsammler bezeichnet)

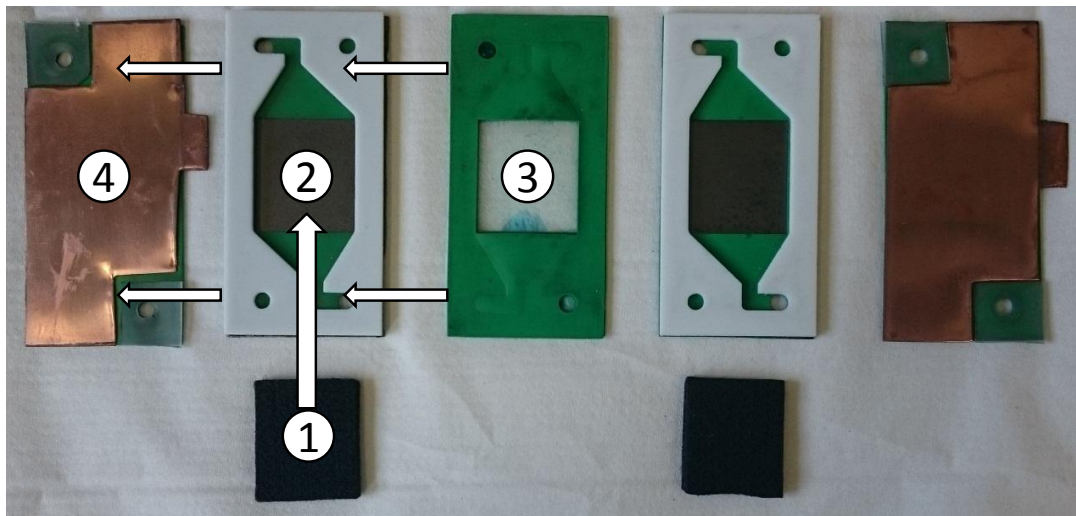


Abbildung 4.1: Einzelne Schichten der Filterpressenzelle im demontierten Zustand

kontaktiert (② und ③ → ④). Über die aus dem Stapel herausragenden Kupferflächen werden die beiden Halbzellen kontaktiert. Der Elektrolytzufuss erfolgt über die Bohrungen in den PTFE-Rahmen geleitet. Die Zelle ist symmetrisch aufgebaut, daher verhält sich der Aufbau der Gegenseite entsprechend spiegelverkehrt. Nach Korrekter Anordnung der einzelnen Komponenten, wird diese Einheit mit zwei PTFE-Platten (hier nicht abgebildet) auf beiden Seiten abgedeckt und über sechs Schrauben über Kreuz mit einem Drehmoment von 1 Nm miteinander verschraubt.

Durchflusszellen für OCP Für eine in-situ Bestimmung des OCP der Halbzellen, ist zusätzlich eine Durchflusszelle je Halbzelle im Kreislauf nach der Zelle integriert. In diesen sind je ein Stäbchen aus Glaskohlenstoff, auch *glassy carbon (GC)*, (2 mm, SGL CARBON) als Arbeitselektrode und eine Hg/HgSO₄-Referenzelektrode (SENSORTECHNIK MEINSBERG) eingebracht, über die in einer Zweielektrodenanordnung das stromlose Potential der Halbzellen gemessen werden kann. Um die Referenz-Elektroden vor Kontamination durch Vanadium zu schützen, sind sie mit Haber-Luggin-Kapillaren versehen. Diese sind mit 2,5 M H₂SO₄ als Innenelektrolyt gefüllt. Zusätzlich ist in der negativen Halbzelle eine weitere Elektrode aus BDD integriert, die eine weitere Messung mit anderem Elektrodenmaterial erlaubt. Die Potentiale werden mit Potentiometern (MP95 der Firma WENKING) gemessen und über einen Datalogger (DATA TRANSLATION) von einem Messrechner ausgelesen.

Zur Messung des OCP wird ein Aufbau mit zwei Elektroden benötigt, einer Arbeits- (AE) und einer Referenzelektrode (RE). Das Potential, das gemessen werden kann, hängt sowohl

vom Elektrolyten als auch der Oberfläche der verwendeten Elektrode ab. Die Eigenschaften des Elektrolyten sollen untersucht werden, um auftretende Unterschiede auf eine SOC-Veränderung zurückführen zu können. Dafür ist es wichtig, dass die zweite Komponente – die Elektrode – möglichst stabil ist und keine Potentialverschiebung auslöst. Damit Veränderungen im OCP eindeutig auf eine Veränderung des Elektrolyten zurückführbar sind und nicht auf eventuell auftretende Veränderungen der Elektrodenoberfläche. Daher muss die Elektrodenoberfläche eine gute chemische Stabilität gegenüber der sauren Umgebung und weiterer korrosiver Anteile des Elektrolyten aufweisen. Üblicherweise wird Glaskohlenstoff, sog. *glassy carbon* (GC) als Material verwendet. GC neigt jedoch zur Oxidbildung an der Elektrodenoberfläche, so dass sich die Eigenschaften mit der Zeit verändert und ein Alterungseffekt feststellbar ist. Diese Oxidschicht lässt sich mit wenig Aufwand entfernen (elektrochemisch oder mechanisch) aber dennoch erfordert sie eine Wartung des Sensors.

Alternatives Elektrodenmaterial: Bor dotierter Diamant Ein weiterer Kohlenstoff-basierter Werkstoff für Elektroden ist Bor dotierter Diamant (BDD). Dieser wurde erstmals 1987 für die elektrochemische Anwendung von Pelskov et al. [31] in der Literatur vorgestellt. Um Diamant als Elektrodenmaterial nutzbar zu machen, muss das isolierende Material mit einem leitenden Element dotiert werden. Üblicherweise wird dafür Bor verwendet, als Resultat erhält man einen p-Halbleiter. Eigenschaften von BDD, die es besonders hervorzuheben gilt, sind zum einen sehr hohe Überspannungen gegenüber der Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion (HER bzw. OER) in wässrigen Lösungen und zum Anderen hohe Stabilität gegenüber einer Vielzahl von Medien [32]. Insbesondere die chemische Stabilität von BDD-Elektroden unter korrosiven Bedingungen wurde vielfach gelobt und als Vorteil gegenüber herkömmlichen Materialien ins Feld geführt [33]. So zeigt BDD eine geringe Adsorptionsrate für Fremdstoffe und zeigt daher besonders hohe Überspannungen gegen Reaktionen, die adsorptionsabhängig sind [34]. Diese Eigenschaft qualifiziert dieses Material als Sensor für die OCP-Bestimmung des Vanadiumelektrolyten, da sie verspricht wartungsärmer als vergleichbare GC-Elektroden zu sein.

UV/Vis Für die in-situ UV/Vis-Messung des Elektrolyten der negativen Halbzelle, wird ein Teil des Elektrolyten über eine weitere Pumpe (MCP der Firma ISMATEC) durch einen Bypass mit einer Durchflussküvette im Spektrometer geleitet. Bei dem Spektrometer handelt es sich um ein Spektralphotometer (*Spektroquant NOVA 400* von MERCK), das einen Wellenlängenbereich von 330 bis 850 nm abdeckt. Gemessen wird die Extinktion über die Transmission durch eine Dünnschichtdurchflussküvette (HELLMA ANALYTICS). Die Extinktion ist wie in Gleichung 3.28

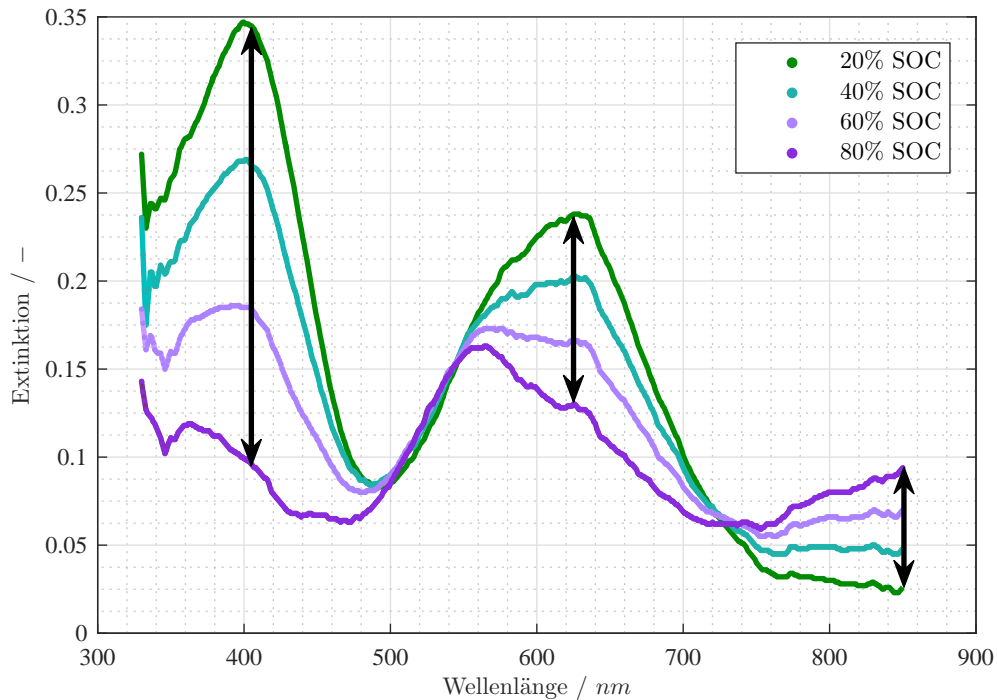


Abbildung 4.2: Spektren des Elektrolyten der negativen Halbzelle bei verschiedenen Ladezuständen (schrittweises Entladen nach CC)

dargestellt, der negative Logarithmus des Verhältnisses der Intensität I_1 zur ursprünglichen Intensität I_0 . Daher muss nach jedem Start des Spektrometers die Referenzintensität der Lichtquelle mit einem gleichbleibenden Referenzmedium gemessen werden. Dafür wurde 2,5 M Schwefelsäure, die auch Bestandteil des Elektrolyten ist, verwendet. Durch die geringe Schichtdicke der Küvette ($d = 0,1\text{mm}$) ist auch mit dem hoch konzentrierten Elektrolyten eine direkte Messung der Extinktion ohne Verdünnung möglich [26].

In Abbildung 4.2 sind Spektren des Elektrolyten der negativen Halbzelle bei vier verschiedenen Ladezuständen dargestellt. Deutlich ist erkennbar, dass sich die Spektren mit verschiedenem SOC unterscheiden. Besonders fallen drei Bereiche großer Änderung auf: 405 nm, 620 nm und 850 nm. Durch P. Pyka [30] wurde die Extinktion bei einer Wellenlänge von 405 nm ausgewählt, um den SOC der negativen Halbzelle zu bestimmen. Diese zeigt die größte Änderung über den SOC und bietet somit die größte Genauigkeit in der SOC-Bestimmung.

Die Kalibration mittels Coulomb-Counting von P. Pyka ergab den in Gleichung 4.1 dargestellten Zusammenhang zwischen dem SOC der negativen Halbzelle und der Extinktion [30].

$$SOC(Ext) = \frac{Ext - 0,4849}{-0,3683} \quad (4.1)$$

Aufgrund der Bildung eines stark absorbierenden Dimers aus VO^{2+} und VO_2^+ in der positiven Halbzelle, liegt kein linearer Zusammenhang zwischen SOC(PHZ) und der Extinktion vor [27]. Daher ist diese Methode lediglich zur Bestimmung des SOC der negativen Halbzelle verwendbar.

4.1.2 Kalibration UV/Vis

Zur Kalibration der UV/Vis-Messung werden vollständig geladene (SOC=100%) und vollständig entladene (SOC=0%) Elektrolyt-Lösungen entsprechend der in Abschnitt 4.2.1 definierten Anforderung mit dem zuvor beschriebenen VRFB-Aufbau produziert. Unter Stickstoffatmosphäre wird der Elektrolyt entnommen, die Mischungen in den in Tabelle 4.3 genannten Verhältnissen angesetzt und mithilfe einer Durchflussküvette (baugleich zu der im Kreislauf) im oben genannten Spektrometer vermessen.

4.2 Messablauf

Die zuvor beschriebene Batteriezelle soll mit verschiedenen Membranen betrieben werden. Für die SOC-Bestimmung mit UV/Vis-Spektrometrie, wird zunächst eine Kalibration, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, durchgeführt. Anschließend wird in Abschnitt 4.2.2 beschrieben unter welchen Bedingungen die VRFB geladen und entladen wird.

4.2.1 Kalibration UV/Vis

Um eine Korrelation zwischen gemessener Extinktion des Elektrolyten und dem Ladezustand herstellen zu können, muss eine Kalibration durchgeführt werden. Dafür werden die Extinktionswerte von Elektrolytlösungen für verschiedene Ladezustände gemessen. In dieser Arbeit wurden die Elektrolytlösungen in verschiedenen Ladezuständen durch Mischungen von vollständig entladene ($SOC = 0\%$) und vollständig geladene ($SOC = 100\%$) Elektrolyten hergestellt.

Konditionierung Zunächst ist dafür eine Beschreibung der Konditionierung notwendig. Bei der Konditionierung muss der Elektrolyt, wie er vom Hersteller geliefert wird, in den entsprechenden Zustand gebracht werden, damit die Batterie geladen werden kann. Das bedeutet, dass in der NHZ nur V^{2+} oder V^{3+} vorliegen darf und in der PHZ nur VO^{2+} oder VO_2^+ . Da der unkonditionierte Elektrolyt aus einer Mischung aus V^{3+} und VO^{2+} besteht, müssen in der NHZ alle VO^{2+} mindestens zu V^{3+} reduziert werden, während in der PHZ der Anteil an V^{3+} mindestens zu VO^{2+} oxidiert werden muss. Nachdem in der negativen Halbzelle sich nur noch V^{3+} und in der positiven Halbzelle nur noch VO^{2+} vorliegt, wird die Batterie

als konditioniert betrachtet. Das heißt, dass die VRFB nach der Konditionierung einen SOC von 0% hat.

SOC 100% Während des Ladevorgangs findet in der negativen Halbzelle die in 3.4 beschriebene Reaktion statt bei der unter Aufnahme eines Elektrons je ein V^{3+} zu einem V^{2+} reduziert wird. Die Konditionierung und der erste Teil des Ladens werden galvanostatisch bei einer Stromdichte von 60 mA/cm^2 bis zu einer Klemmspannung von 1,7 V durchgeführt. Anschließend wird die Batterie bei 1,7 V potentiostatisch nachgeladen. Dabei stellt sich die Stromdichte entsprechend des angelegten Potentials ein und nimmt im Verlauf der Zeit ab. Mit steigendem SOC nimmt die Konzentration an V^{2+} zu, dies entspricht einer Abnahme der Konzentration an V^{3+} , die durch die Extinktion E_{405} gemessen wird. Die Extinktion nähert sich im Verlauf des Ladens einem Minimum. Sobald sich die Extinktion nicht mehr ändert, ist die Konzentration an V^{3+} und somit an V^{2+} ebenfalls stabil und der Ladevorgang abgeschlossen. Ändert sich die Extinktion bei 405 nm also nicht mehr, wird die NHZ als vollgeladen definiert.

SOC 0% Um den Elektrolyten vollständig zu entladen und einen SOC von 0% zu erreichen, wird nach der Konditionierung und dem vollständigen Laden galvanostatisch entladen. Als Abbruchkriterium für diese Entladung wird die Klemmspannung der Batterie verwendet. Erreicht diese 0,8 V wird die Entladung abgebrochen. Der Elektrolyt wird nun als vollständig entladen betrachtet.

Der Kreislauf wird mit unkonditioniertem Elektrolyten (GfE) befüllt. Dabei wird die positive Halbzelle mit 110 ml und die negative mit 100 ml befüllt. Durch das geringere Volumen der negativen Halbzelle wird sichergestellt, dass ein vollständiges Laden/Entladen dieser Halbzelle möglich ist, da die Kapazität der negativen Halbzelle geringer ist. Zunächst wird entladener Elektrolyt mit einem SOC von 0%, nach den oben genannten Kriterien hergestellt. Anschließend wird der Kreislauf gespült, um etwaige Elektrolytreste zu entfernen und erneut wie beschrieben befüllt. Im zweiten Durchlauf wird V^{2+} , also der geladene Elektrolyt, hergestellt. Nach Abschluss des Ladens wird der vollständig geladene Elektrolyt abgezogen und unter Luftausschluss zwischengelagert. Um den SOC-Verlust durch Oxidation von V^{2+} weitgehend zu vermeiden, wurde der Elektrolyt direkt weiter verarbeitet.

Für die Kalibrationsgerade wurden fünf Messpunkte verwendet, daher werden neben den beiden Proben (SOC 0% und SOC 100%) drei Mischungen erstellt. Diese werden in den in Tabelle 4.3 dargestellten Verhältnissen angesetzt. Anschließend wird die Extinktion der Proben mittels Spektrometer jeweils dreimal bestimmt und ein Mittelwert gebildet.

Tabelle 4.3: Mischungen zur Kalibration des UV/Vis der negativen Halbzelle

Proben-#		1	2	3	4	5
V ²⁺	%	0	25	50	75	100
V ³⁺	%	100	75	50	25	0

4.2.2 Lade-/Entladezyklen

Vor jedem Messlauf muss der Prüfstand entsprechend vorbereitet werden, um Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können.

Vorbereitung Jeder Messlauf wird mit identischen Ausgangsbedingungen gestartet. Dafür werden sowohl die Zelle als auch der Prüfstand vor jedem Messlauf entsprechend vorbereitet. Zum Wechsel der Membran wird die Zelle demontiert, zugleich werden auch die Graphitfilzelektroden getauscht und die Zelle gereinigt. Alle Teile des Prüfstandes, die die Messung durch Verschleiß beeinflussen können, werden ebenfalls gewartet. Die GC-Stäbchen für die OCP-Messungen werden mit Schleifpapier (Carbid-Schleifpapier, 1200er/2400er Körnung) poliert, um mögliche Oxidationsschichten abzutragen. Der Innenelektrolyt der Haber-Luggin-Kapillaren der Referenz-Elektroden wird gewechselt, damit mögliche Verunreinigungen das Potential nicht beeinflussen können. Anschließend werden die Referenz-Elektroden samt Kapillaren gegenüber einer weiteren Elektrode mit bekanntem Potential (die als feste Referenz dient) vermessen, um Alterung oder sonstige Abweichungen der Elektroden ausschließen zu können.

Betrieb der VRFB Der Zyklusbetrieb – also das abwechselnde Laden und Entladen der Batterie – findet nach der Befüllung mit frischem Elektrolyten und der Konditionierung des Elektrolyten statt.

Nach Neubefüllung des Prüfstandes mit 100 ml je Halbzelle, muss der Elektrolyt in-situ konditioniert werden. Das bedeutet ein Umladen der Mischung aus V³⁺ und VO²⁺ in die für die Halbzellen passenden Redox-Paare, wie zuvor in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die Konditionierung wird galvanostatisch bei 60 mA/cm² bis zu einer Klemmspannung von 1,7 V durchgeführt. Anschließend wird bei 1,7 V potentiostatisch nachgeladen bis zum Unterschreiten einer Stromdichte von 6 mA/cm².

Der Elektrolyt befindet sich jetzt im konditionierten Zustand und hat einen Ladezustand von $SOC = 0\%$. Die Batterie kann nun abwechselnd geladen und entladen werden. Dieser Betrieb wird auch Zyklieren genannt. Das Laden und Entladen geschieht galvanostatisch bei einer Stromdichte von 60 mA/cm². Abbruchkriterium für das Laden ist das Erreichen

Tabelle 4.4: Übersicht über gemessene Potentiale

Messgröße	Elektrodenmaterial	Position im Kreislauf	Beschreibung
OCP_{NHZGC}	GC	DFZ (NHZ)	In-situ, Intervall: 5 s
OCP_{NHZBDD}	BDD	DFZ (NHZ)	In-situ, Intervall: 5 s
OCP_{PHZ}	GC	DFZ (PHZ)	In-situ, Intervall: 5 s

einer Klemmspannung von 1,7 V, für das Entladen eine Klemmspannung von 0,8 V. Während dieses Betriebes werden neben der Klemmspannung und der Stromstärke die in Tabellen 4.4 aufgelisteten Potentiale sowie die Extinktion bei einer Wellenlänge von 405 nm E_{405} gemessen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Bestimmung des State-of-Charge behandelt. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 ein kurzer Überblick über die durchgeführten Versuche gegeben. Dafür werden exemplarisch die Messdaten vorgestellt, anhand derer die Problematik der SOC-Bestimmung durch unterschiedliche Methoden erläutert wird. Im Folgenden werden die einzelnen Vorgehensweisen zur SOC-Bestimmung betrachtet. Ziel ist es eine Methode zu finden, mit der eine zuverlässige und leicht anzuwendende Ermittlung des SOC in einer Halbzelle möglich ist. Diese soll geeignet sein, über einen längeren Zeitraum den SOC während des Betriebs einer VRFB abzubilden.

Im zweiten Teil in Abschnitt 5.2 werden Untersuchungen des Crossovers zu einer VRFB für drei verschiedene Membranen (F-930-RFD, F-10100 und FAP-450) im Betrieb vorgenommen. Dazu wird die Batterie wie in Abschnitt 4.2 beschrieben wiederholt geladen und entladen. Aus den Daten dieser Lade- und Entladezyklen werden mit der in Abschnitt 5.1 untersuchten Methode die SOC-Verläufe der Halbzellen bestimmt. Insbesondere sollen dabei drei Eigenschaften des Crossover untersucht werden: die Intensität des Crossovers, die Richtung des Netto-Crossovers sowie eine Abhängigkeit des Crossovers von Lade- und Entladevorgängen der Batterie. Abschließend werden die Ergebnisse mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen verglichen.

5.1 SOC

Ziel dieses Abschnitts ist es, eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des SOC der Halbzellen zu finden, die reproduzierbare Ergebnisse liefert. Als Erläuterung werden in Abschnitt 5.1.1 einige Messdaten exemplarisch dargestellt, um den genauen Ablauf des Laden und Entladens und die dabei auftretenden Herausforderungen bei der SOC-Bestimmung näher zu verstehen. Anschließend wird in Abschnitt 5.1.2 eine Kalibration für den hier verwendeten Aufbau vorgenommen, um den SOC mittels UV/Vis bestimmen zu können. Die übrigen Methoden bedürfen keiner separaten Kalibration. Anschließend werden die Methoden zur SOC-Bestimmung durch Halbzellenpotential (OCP), UV/Vis und Coulomb Counting in Abschnitt 5.1.3 miteinander verglichen. Um Aussagen über die Zuverlässigkeit der Methoden treffen zu können, muss eine

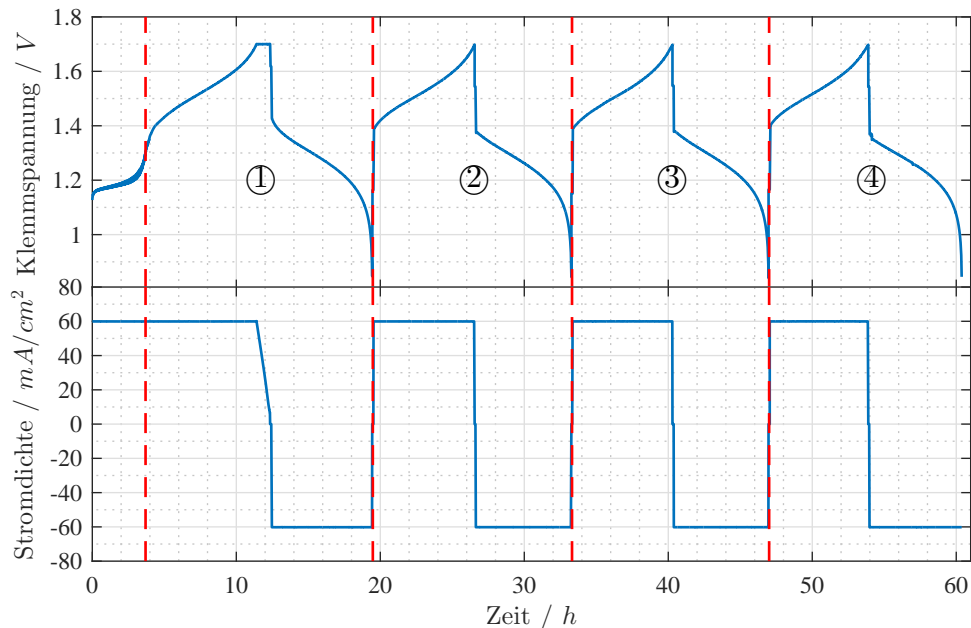


Abbildung 5.1: Zellspannung und Stromdichte der VRFB im Verlauf von Laden und Entladen (F-10100, Zyklen 1 bis 4)

Validierung vorgenommen werden. In Abschnitt 5.1.4 wird daher der Einfluss von Laden bzw. Entladen der Batterie, der Betriebsdauer und der verschiedenen Membranen auf die Methoden untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse werden die einzelnen Methoden in Abschnitt 5.1.5 bewertet und eingeordnet.

5.1.1 Übersicht über die Messungen

Die VRFB soll wie in 4.2.2 beschrieben in Lade- und Entladezyklen betrieben werden. Der Beginn einer solchen Messung ist exemplarisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Im oberen der beiden Graphen ist der Verlauf der Klemmspannung, im unteren der Verlauf der Stromdichte der Batterie gezeigt. Zu Beginn des Betriebes werden die Tanks mit unkonditioniertem Elektrolyten befüllt. Daraufhin findet die Konditionierung statt. Dieser Vorgang ist nach ca. 4 h abgeschlossen. Um sämtliche verbleibende Anteile an VO^{2+} in der NHZ und V^{3+} in der PHZ ausschließen zu können, wird daraufhin die Batterie vollständig geladen. Nun wird die Batterie abwechselnd galvanostatisch mit einer Stromdichte von 60 mA/cm^2 entladen und geladen (vgl. unterer Graph in Abb. 5.1).

In Abbildung 5.2 sind die verschiedenen Messdaten zur Bestimmung des SOC im Verlauf der Lade- und Entladezyklen dargestellt. Es werden die Halbzellenpotentiale (vgl. oberer Graph) und die Extinktion bei einer Wellenlänge von 405 nm in der negativen Halbzelle

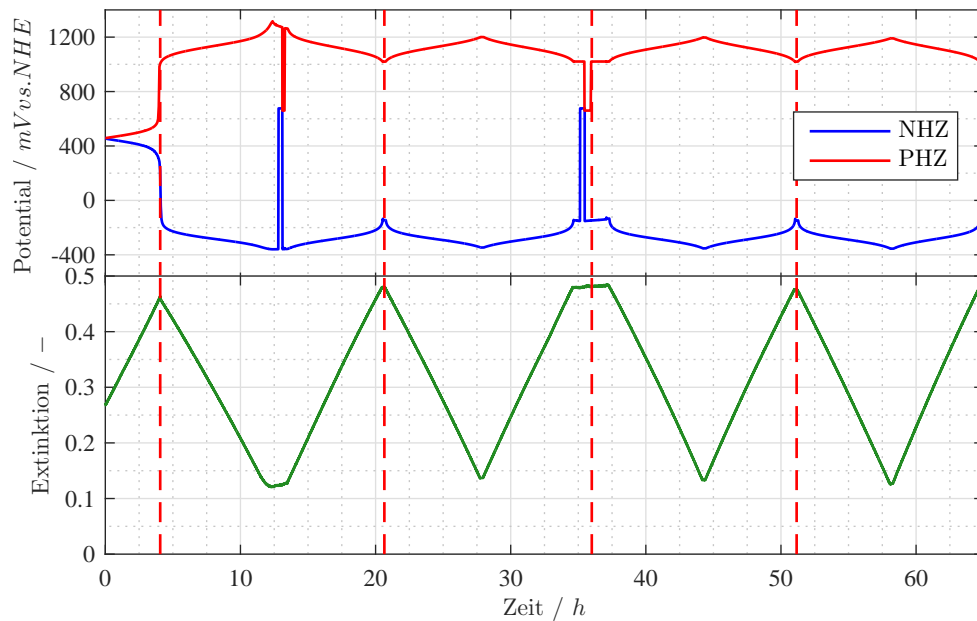


Abbildung 5.2: Halbzellenpotential und Extinktion der negativen Halbzelle im Verlauf von Laden und Entladen (F-10100, Zyklen 1 bis 4)

(vgl. unterer Graph) gemessen. Der Verlauf der Halbzellenpotentiale zu Beginn zeigt die Konditionierung. Diese ist, wie bereits zuvor erwähnt, nach ca. 4 h abgeschlossen (markiert durch die erste vertikale gestrichelte Linie). Anschließend wird die Batterie vollständig geladen. Erkennbar ist, dass durch eine wachsende Differenz der Halbzellenpotentiale, die einer steigenden Zellspannung entspricht, der Anteil an V^{3+} wird zu V^{2+} reduziert und nimmt daher kontinuierlich ab, dies findet sich im Verlauf der Extinktion wieder. Nun kann die Batterie anschließend abwechselnd entladen und geladen werden. Diese Zyklen sind im Verlauf zu erkennen.

Um den Betrieb der Batterie während des Zyklrierens bewerten zu können, ist die Kenntnis des SOC der Halbzellen wichtig. Dadurch ist es möglich, Aussagen über die Effizienz des Systems und auftretenden Crossover zu treffen. Daher wurde der SOC durch verschiedene Methoden exemplarisch für die negative Halbzelle bestimmt. Die daraus resultierenden Verläufe sind in [Abbildung 5.3](#) dargestellt.

Zur Bestimmung des SOC aus den in [Abbildung 5.2](#) dargestellten Messwerten werden die in [Abschnitt 3.3](#) eingeführten Methoden verwendet. Durch die Integration des Stromes über die Zeit kann aus dem unteren Graph der [Abbildung 5.1](#), wie in [Abschnitt 3.3.3](#) beschrieben, mittels Coulomb Counting der SOC bestimmt werden. Dieser ist in [Abbildung 5.3](#) in orange dargestellt. Mithilfe der angepassten NERNST-Gleichungen [3.30](#) und [3.31](#) aus [Abschnitt 3.3.2](#),

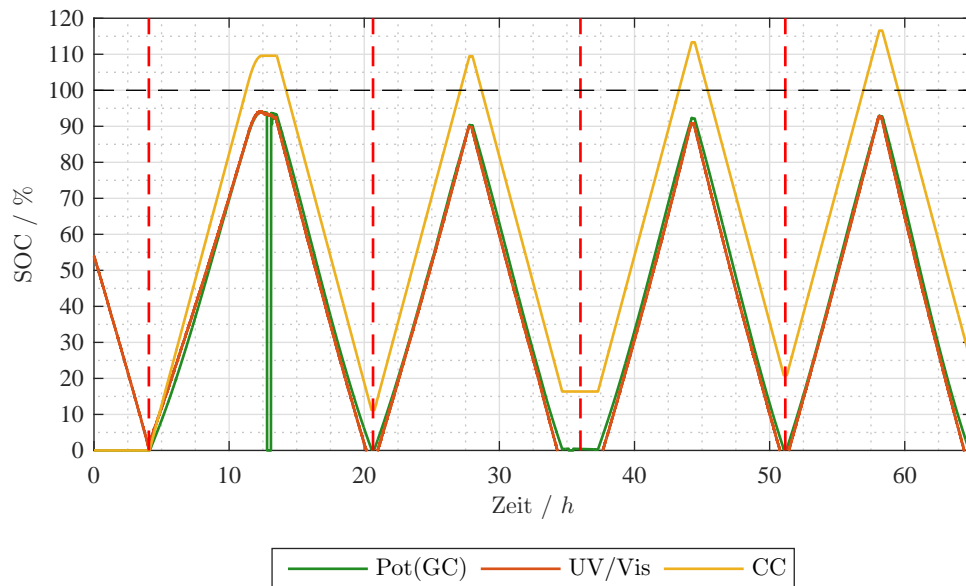


Abbildung 5.3: SOC der Zelle im Verlauf von Laden und Entladen (F-10100, Zyklen 1 bis 4) berechnet aus den gewonnenen Daten dargestellt in Abb. 5.1 und 5.2

kann aus dem gemessenen Halbzellenpotential aus Abbildung 5.2 der SOC berechnet werden. Der SOC(GC) ist im SOC-Verlauf grün dargestellt. Und aus der Extinktion in Abbildung 5.2 wiederum lässt sich wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben der SOC(UV/Vis) bestimmen. Dieser ist im SOC-Verlauf rot dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass der ermittelte SOC je nach Methode mehr oder weniger stark voneinander abweicht. Damit die SOC-Bestimmung mit größtmöglicher Genauigkeit erfolgen kann, ist daher eine nähere Betrachtung der einzelnen Methoden und eine Bewertung ihrer Vor- und Nachteile notwendig.

5.1.2 Kalibration der UV/Vis-Messung

Kalibration

Die zur Kalibration der UV/Vis nötigen Proben für einen unterschiedlichen SOC, bestehend aus verschiedenen Mischungen geladenen und entladenen Elektrolyts (vgl. Tabelle 4.3) wurden unter Verwendung der Membran F-930-RFD hergestellt und untersucht. Abbildung 5.4 zeigt die Extinktionswerte der fünf Proben aufgetragen über den SOC, der sich aus den jeweiligen Mischungsverhältnissen berechnen lässt. Es ist ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und SOC erkennbar. Mit steigendem SOC nimmt die Extinktion ab. Mittels linearer Regression

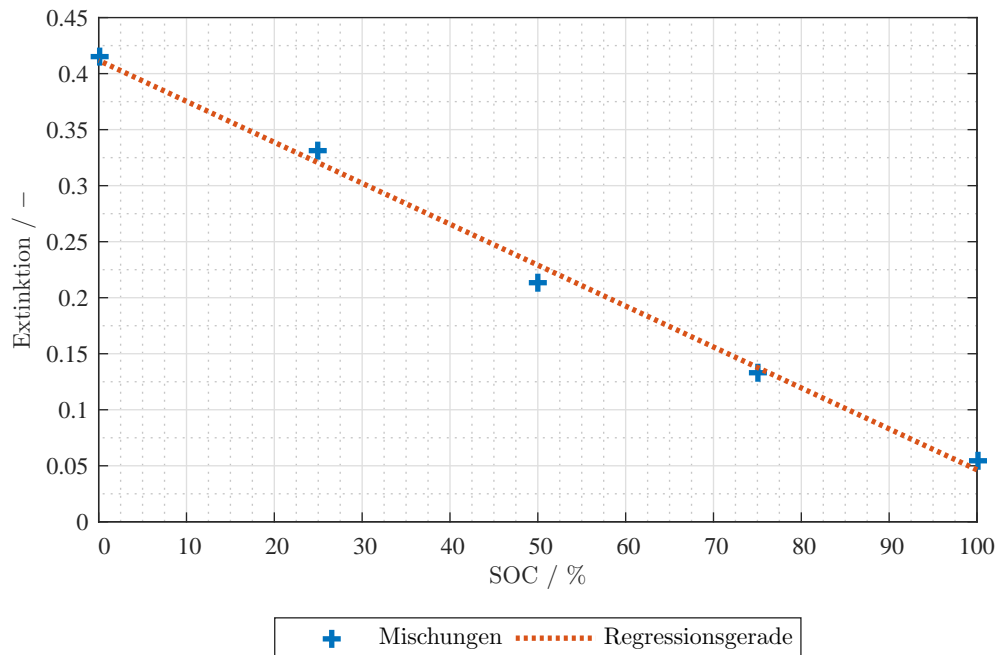


Abbildung 5.4: Extinktionswerte der Mischungen aus Vanadiumelektrolyt zur Ermittlung mit Ausgleichsgerade

wurde eine Ausgleichsgerade ermittelt, die ebenfalls abgebildet ist. Diese Gerade dient der Kalibration der UV/Vis auf den SOC.

Der Zusammenhang zwischen Extinktion und SOC, der aus dieser Regression hervorgeht, ist in Gleichung 5.1 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß dieser Regression beträgt $R^2 = 0,9953$. Diese Gleichung ist nicht universell für alle VRFB-UV/Vis-Systeme einsetzbar, sondern gilt nur für den hier beschriebenen Aufbau.

$$Ext = -0,3654 \cdot SOC + 0,4118 \quad (5.1)$$

Umgestellt zur Bestimmung des SOC aus der gemessenen Extinktion ergibt sich Gleichung 5.2.

$$SOC(Ext) = \frac{Ext - 0,4118}{-0,3654} \quad (5.2)$$

SOC-Nullabgleich

Bei den Messreihen der Membran FAP-450 und F-10100 sind Verschiebungen in den Extinktionsmessungen aufgetreten. Aufgrund eines Defektes, musste die Lampe im Verlauf der Messungen

mehrfach ersetzt werden. Mögliche Veränderungen der Extinktion durch den Tausch der Lampe sollten jedoch durch die vor jedem Versuch durchgeführte Referenzmessung mit Schwefelsäure (vgl. Abschnitt 4.2) und den Nullabgleich nicht auftreten. Ebenfalls wurde für jeden Versuch Elektrolyt der selben Charge verwendet, um auch diesen Einfluss auszuschließen. Dennoch war ein Unterschied in der gemessenen Extinktion erkennbar. Eine genaue Begründung für diese Tatsache ist nicht bekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Durch eine nachträglich durchgeführte Regression der Extinktionsdaten der Messungen für die Membran FAP-450 und F-10100 wurden die Gleichungen 5.3 und 5.4 ermittelt.

$$Ext = -0,3730 \cdot SOC + 0,4980 \quad (5.3)$$

$$Ext = -0,3640 \cdot SOC + 0,4650 \quad (5.4)$$

Die erhaltenen Steigungen weichen um 2,1% (FAP-450) und 0,4% (F-10100) von der zuvor bestimmten Steigung $m = -0,3654$ ab. Diese Abweichung ist klein und kann vernachlässigt werden, daher liegt eine reine Verschiebung in y-Richtung vor.

Um den auftretenden Offset zu kompensieren, werden die y-Achsenabschnitte der zuvor bestimmten Kalibrationsgerade für die beiden Messungen angepasst. Die angepassten Gleichungen sind in 5.5 und 5.6 dargestellt.

$$Ext_{FAP-450} = -0,3654 \cdot SOC_{FAP-450} + 0,4980 \quad (5.5)$$

$$Ext_{F-10100} = -0,3654 \cdot SOC_{F-10100} + 0,4650 \quad (5.6)$$

Zur Bestimmung des SOC werden die Gleichungen umgestellt. Der SOC für die FAP-450 wird wie in Gleichungen 5.7 und für die F-10100 wie in 5.8 dargestellt bestimmt.

$$SOC(Ext) = \frac{Ext - 0,4980}{-0,3654} \quad (5.7)$$

$$SOC(Ext) = \frac{Ext - 0,4650}{-0,3654} \quad (5.8)$$

5.1.3 Methodenvergleich

Insgesamt stehen dadurch drei Methoden zur Bestimmung des SOC zur Verfügung: die UV/Vis, die OCP-Messung (mit GC- oder BDD-Elektrode) sowie das Couloumb Counting. Diese drei

verschiedenen Methoden basieren auf unterschiedlichen Herangehensweisen: optisch (Bestimmung der Absorption), elektrochemisch (Bestimmung des Elektrodenpotentials) und mathematisch/elektrochemisch (Vergleich der übertragenen Ladung zur theoretischen Kapazität der Batterie). Unabhängig der Vorgehensweise müssen alle drei Methoden zu jedem Zeitpunkt, bei verschiedenen Ladezuständen den selben SOC liefern. Da die SOC-Bestimmung mittels UV/Vis nur für die negative Halbzelle zur Verfügung steht, werden die genannten Methoden nur für die negative Halbzelle verglichen.

Der wahre SOC ist nicht bekannt, dennoch wird die Methode gesucht, die diesen SOC am zuverlässigsten bestimmen kann. Um die Methoden miteinander vergleichen zu können, muss eine der drei Methoden als gemeinsame Referenz definiert werden. Durch die Wahl der Referenzmethode wird das Ergebnis des Vergleichs nicht verändert, lediglich kann die Betrachtung durch eine geeignete Wahl erleichtert werden. Bei der späteren Beurteilung der einzelnen Methoden ist darauf zu achten, nicht nur die Übereinstimmung mit der Referenzmethode zu bewerten. Sondern vielmehr durch das Verhalten der Methoden zueinander unter den verschiedenen Einflussfaktoren mögliche Ursachen für Abweichungen zu identifizieren und die einzelnen Methoden einzuordnen.

Als gemeinsame Referenzmethode wird die OCP-Messung mit GC-Stäbchen verwendet. Diese Methode ist für beide Halbzellen anwendbar und ist für den hier verwendeten Prüfstand bereits in [30] optimiert worden. Wie bereits zuvor erwähnt, kann der Vergleich jedoch auch mit jeder anderen Methode als Referenz durchgeführt werden.

Da es nur einen wahren SOC gibt, müssen alle Methoden – wenn sie perfekt funktionieren – zu jedem Zeitpunkt den selben SOC liefern. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 5.9 dargestellt.

$$SOC_A(t) = SOC_B(t) \quad (5.9)$$

Die Übereinstimmung der Methoden wird über die Bildung der Differenzen zwischen SOC_A und SOC_B zum selben Zeitpunkt t sowie deren Mittelwert (über einen Lade- oder Entladevorgang) definiert (Gleichung 5.10).

$$\Delta SOC = SOC_A(t) - SOC_B(t) \quad (5.10)$$

Für SOC_B wird nun jeweils die definierte Referenz – also der $SOC(OCP, GC)$ – eingesetzt, für SOC_A der zu vergleichende SOC einer anderen Methode, wie in Gleichung 5.11 beispielsweise $SOC_{UV/Vis}$.

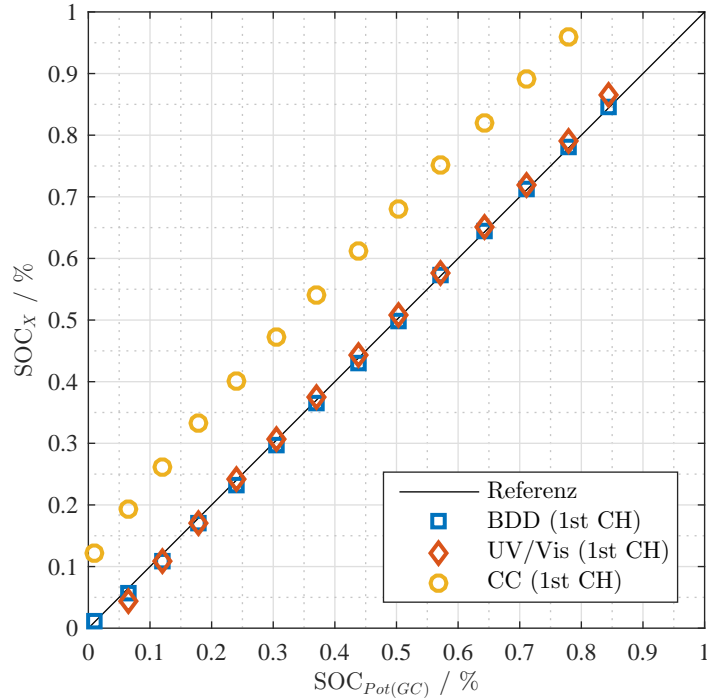


Abbildung 5.5: Vergleich zwischen der SOC-Bestimmung via OCP, UV/Vis und CC (Laden, 1. Zyklus, Membran F-10100)

$$SOC_{UV/Vis}(t) = SOC_{Pot(GC)}(t) \quad (5.11)$$

Um den Vergleich zu erleichtern werden nun die SOC der verschiedenen Methoden über die Referenz aufgetragen. Es wurde insgesamt für 14 Punkte jeweils der SOC zum selben Zeitpunkt mit den verschiedenen Methoden ermittelt. Daraus ergibt sich Abbildung 5.5, die den SOC des Ladeschrittes des ersten Zyklus der Membran F-10100 zeigt. Diese Membran wurde gewählt, da bereits während des Betriebes und ohne nähere Analyse erkennbar war, dass sie im Vergleich den stabilsten Betrieb ermöglichen konnte, da am wenigsten Crossover auftrat. Als Orientierung wurde hier zusätzlich eine Gerade eingefügt, welche den idealen Zusammenhang zeigt. Je weiter die Messpunkte von dieser Gerade abweichen, desto schlechter ist die Übereinstimmung der beiden Methoden. Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass sowohl UV/Vis- als auch die Potentialmessung via BDD-Elektrode eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Referenz-SOC zeigen. Ihre durchschnittliche Abweichung liegen bei $\Delta SOC_{OCP(BDD)} = -0,0042$ und $\Delta SOC_{UV/Vis} = -0,000172$. Der SOC(CC) hingegen zeigt eine deutliche Abweichung, im Durchschnitt liegt er mit $\Delta SOC_{CC} = 0,163$ über dem Referenz-SOC. Eine Zusammenfassung

Tabelle 5.1: Mittlere Abweichungen vom Referenz-SOC (Laden, 1. Zyklus, Membran F-10100)

		$SOC_{OCP(BDD)}$	$SOC_{UV/Vis}$	SOC_{CC}
Mittlere absolute Abweichung	%	$-0,42 \pm 0,45$	$-0,0172 \pm 1,41$	$16,3 \pm 2,26$

der durchschnittlichen Abweichungen ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Zudem ist erkennbar, dass die Differenz für alle drei Methoden mit steigendem SOC zunimmt.

Coulomb Counting Das Coulomb Counting weist insgesamt die größte Abweichung der betrachteten Methoden auf. Dabei muss jedoch zwischen einer vertikalen Verschiebung, also einem reinen Offset, und einer unterschiedlichen Steigung unterschieden werden. Bei den abgebildeten SOC-Daten handelt es sich um einen Ladeschritt, das heißt, dass der SOC im zeitlichen Verlauf gestiegen ist. Daher bildet der linke Rand den Anfangszustand dieses Schrittes ab. Im Gegensatz zu den übrigen beiden Methoden startet das Coulomb Counting bereits mit einem deutlichen Offset von 11,1 %-Punkten SOC. Da die Konditionierung zur Auswertung nicht herangezogen wird, handelt es sich beim dem als „ersten Laden“ bezeichneten Halbzyklus um den dritten Halbzyklus (Konditionierung – 1. Entladen – 1. Laden). Daher resultiert diese Verschiebung aus den beiden vorangegangenen Halbzyklen, da das CC bereits ab dem ersten Stromfluss begonnen wird. Deutlich wird dies, wenn man die Steigung des SOC(CC) betrachtet. Die anfängliche Differenz wächst bis zum Ende des 1. Ladens auf 18,5 %-Punkte SOC an. Die durchschnittliche Abweichung des SOC(CC) vom Referenz-SOC beträgt dabei $(16,3 \pm 2,26)$ %-Punkte SOC. Im Rahmen der einfachen Messunsicherheit ist dieser Wert nicht mit 0 vereinbar, daher kann diese Abweichung als signifikant betrachtet werden. Durch die Korrektur des SOC(CC) um die durchschnittliche Abweichung, erhält man Abbildung 5.6. Trotz Korrektur ist erkennbar, dass die Steigung der Messwerte von der Referenz abweicht.

Die unterschiedliche Entwicklung des SOC der beiden Methoden lässt sich über die Effizienz der Batterie sowie eine abweichende Elektrolytmenge erklären. Durch auftretende Nebenreaktionen werden nicht 100% der umgesetzten Elektronen für die Oxidation bzw. Reduktion des Vanadiums aufgewandt. Zusätzlich ist die genaue Kenntnis der Vanadiumstoffmenge der Halbzelle nötig, um über das 1. FARADAYSche Gesetz die theoretische Kapazität zu bestimmen (vgl. hierzu Gleichung 3.14). Die theoretische Kapazität wurde mit einem Volumen von $V_0 = 100 \text{ ml}$ und einer Vanadiumkonzentration von $c_{V,0} = 1,6 \text{ mol/l}$ bestimmt und beträgt $Q_0 = 15437,65 \text{ C}$. Jede Abweichung in Elektrolytvolumen oder Vanadiumkonzentration beeinflusst die Genauigkeit des Coulomb Countings, da während des Versuchs weder Volumen noch Konzentration bestimmt werden, sondern auf statische zuvor festgelegte Werten zurückgegriffen wird. Die Bestimmung des Ausgangsvolumen des Elektrolyten der Halbzelle

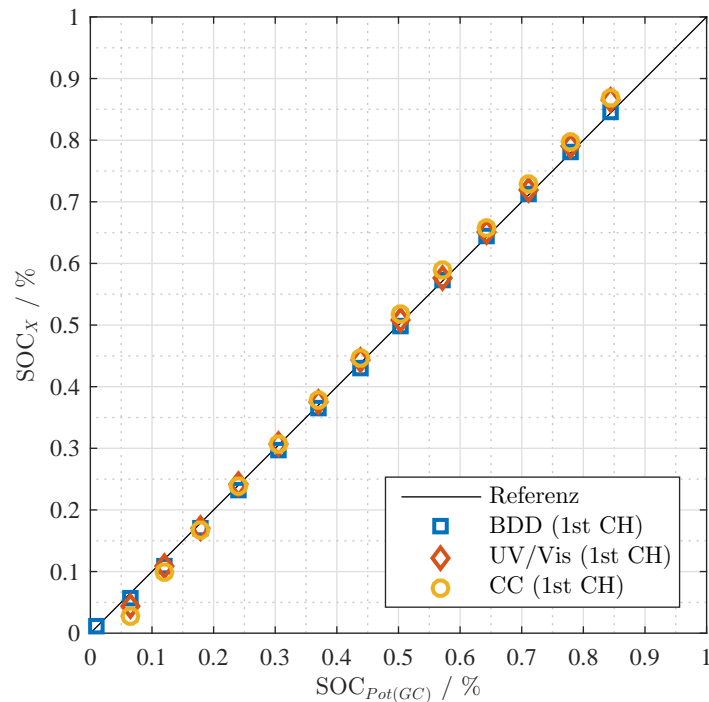


Abbildung 5.6: Vergleich zwischen der SOC-Bestimmung via OCP, UV/Vis und CC (Laden, 1. Zyklus, Membran F-10100) nach Korrektur des CC um systematischen Fehler

wird durch Restmengen innerhalb des Systems erschwert. Der Prüfstand wurde nach Abschnitt 4.2 mit 100 ml Elektrolyt befüllt, hinzu kommt eine unbekannte Restmenge. Dadurch ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Kapazität höher liegt als das zuvor bestimmte Q_0 . Zu den aufbaubedingten Ungenauigkeiten kommt als weitere Ungenauigkeit ein Stoffmengen-transfer durch Crossover hinzu. Der Crossover führt zu einer permanenten Verschiebung des Elektrolyten zwischen den Halbzellen und somit zu weiteren Ungenauigkeiten.

Der große Vorteil dieser Methode besteht jedoch in der Einfachheit ihrer Anwendung. Es ist keinerlei experimenteller Mehraufwand damit verbunden, da lediglich der geflossene Strom über die Zeit integriert werden und in Relation zur theoretischen Kapazität der Batterie betrachtet werden muss. Der Nachteil der Methode ist, dass den ermittelten Ausgangsbedingungen dadurch eine große Bedeutung zu kommt. Je geringer die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Ausgangsvolumen V_0 und der Ausgangsvanadiumkonzentration $c_{V,0}$, desto besser die SOC-Bestimmung. Im zeitlichen Verlauf wird sie jedoch durch Veränderungen durch Crossover weiter beeinträchtigt.

UV/Vis Die durchschnittliche Abweichung des SOC aus UV/Vis ist mit ca. 0,02 %-Punkten SOC die geringste. Bei Betrachtung des Verlaufs der Punkte in Abbildung 5.5 fällt jedoch auf, dass die Steigung steiler ist, als die der Referenzkurve. Zu Beginn fällt der SOC(UV/Vis) geringer aus und bei hohen Ladezuständen übersteigt der SOC(UV/Vis) den Referenz-SOC. Das heißt, dass insgesamt der SOC bei hohen Ladezuständen mittels UV/Vis überschätzt und bei niedrigen unterschätzt wird.

Die Berechnung des SOC(UV/Vis), wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurde, beruht auf der Bestimmung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 405 nm. Diese Wellenlänge kann der Konzentration von V^{3+} zugeordnet werden. Der SOC wird jedoch aus dem Verhältnis der Stoffmengen beider Vanadiumionen der jeweiligen Halbzelle bestimmt. Daher wird eine konstante Vanadiumkonzentration und konstantes Volumen angenommen, um Rückschlüsse auf das vorhandene V^{2+} zu ermöglichen und die Gleichung lösen zu können. Das führt zu einer Anfälligkeit gegenüber Crossover, da dieser Einfluss sowohl auf das Volumen als auch auf die Vanadiumkonzentration hat. Da der Ladezustand laut SOC(UV/Vis) schneller ansteigt, als es tatsächlich der Fall ist, muss ein Einfluss des Crossovers den Ladezustand verringern, der nur V^{2+} betrifft ohne V^{3+} zu beeinflussen. Würde V^{2+} durch übertretende Vanadiumionen höherer Oxidationsstufe aus der positiven Halbzelle (wie in Reaktionen ?? und ??) oder durch Luftsauerstoff (wie in Reaktion 3.23) oxidiert werden, hätte dies auch einen Einfluss auf die Konzentration an V^{3+} und würde somit gemessen werden können. Daher ist eine mögliche Erklärung der Übertritt von V^{2+} -Ionen aus der negativen in die positive Halbzelle. Dieser Crossover nimmt mit steigendem SOC und somit größerer Konzentration an V^{2+} zu, daraus resultiert die wachsende Abweichung zwischen SOC(UV/Vis) und SOC(Pot,GC). Die Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, da der Diffusionskoeffizient von V^{2+} größer ist als von V^{3+} und somit eher dazu neigt überzutreten [35–37].

OCP(BDD) Die SOC-Bestimmung über das OCP mittels BDD-Stäbchen als Elektrode weist einen Unterschied von nur $(-0,42 \pm 0,45)$ %-Punkten SOC auf. Diese Abweichung ist sehr klein und im Rahmen der einfachen Messungenauigkeit mit Null verträglich.

Die Übereinstimmung der Bestimmung des SOC durch das Messen des Halbzellenpotentials mit einer BDD-Elektrode zeigt, dass zu diesem Zeitpunkt kein Unterschied zu der Messung mit der GC-Elektrode vorhanden ist.

5.1.4 Validierung

Im Folgenden werden die eingeführten Messmethoden validiert. Dabei soll sichergestellt werden, dass die verwendeten Methoden gegenüber Parametern, die im Verlauf der Messungen

schwanken, stabil sind. Geprüft wird ob ein Einfluss des Betriebszustandes der Batterie, der eingesetzten Membran sowie der vergangenen Messzeit auf die SOC-Bestimmung vorliegt.

Einfluss von Laden/Entladen auf die SOC-Bestimmung

Für die SOC-Bestimmung mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde der Zusammenhang zwischen der Extinktion Ext und dem SOC in Abschnitt 5.1.2 über eine einfache lineare Regression ermittelt. Dabei wurde die Extinktion als einzig ausschlaggebender Faktor für den SOC angenommen. Unter Anwendung dieser Beziehung wurde der SOC aus der Extinktion ermittelt und dem SOC via OCP gegenübergestellt. Abbildung 5.7 zeigt diesen Graphen. Im Vergleich von Laden zu Entladen ist ein kleiner Unterschied zwischen beiden Datenreihen zu erkennen. Der SOC(UV/Vis) ermittelt während des Entladens übersteigt den SOC(OCP(GC)) durchschnittlich um 1,4 %-Punkten SOC, während des Ladens lediglich um 0,17 %-Punkten SOC. Um die Herkunft dieser Verschiebung zu klären, muss eine nähere Betrachtung erfolgen. Mögliche Ursache könnte eine Abhängigkeit von einem weiteren Faktor sein, der zuvor nicht berücksichtigt wurde. Infrage kommt hierfür der Unterschied des Betriebszustandes, also zwischen Laden und Entladen der Batterie. Dieser Einfluss ist bereits bei Bestimmung des SOC über die Dichte bekannt [38]. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wird eine multiple lineare Regression der UV/Vis-Daten durchgeführt, die diesen Umstand mitberücksichtigt. Führt diese Anpassung zu einer besseren Übereinstimmung des Modells mit den SOC-Werten aus der OCP-Messung und einer Relevanz des neu eingeführten Faktors, liegt eine weitere Abhängigkeit vor.

$$SOC(CH, Ext) = A \cdot CH + B \cdot Ext + b \quad (5.12)$$

Es wird ein Dummy-Faktor CH eingeführt, der angibt in welchem Betriebszustand sich die Batterie befindet. Für das Laden wird $CH = 1$ und für das Entladen $CH = 0$ definiert. Daraus ergibt sich für den SOC die in 5.12 dargestellte Gleichung. Die ermittelten Koeffizienten sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Vorfaktor des neu eingeführten Dummy-Faktors viel kleiner ist als der der Extinktion. Der Einfluss auf den SOC liegt bei 0,02%. Des Weiteren ist der Standardfehler des Koeffizienten A größer als der tatsächliche Wert. Der Einfluss des neu eingeführten Faktors wird somit durch die Größe des Fehlers überlagert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass kein Einfluss von Laden bzw. Entladen auf die SOC-Bestimmung vorliegt.

Die Verschiebung zwischen den SOC-Kurven bei Laden bzw. Entladen muss daher einen anderen Ursprung haben. Zum einen ist zu sagen, dass der Unterschied sehr klein ist und daher durch den Messfehler bedingt sein kann. Eine weitere mögliche Erklärung ist, den Unterschied

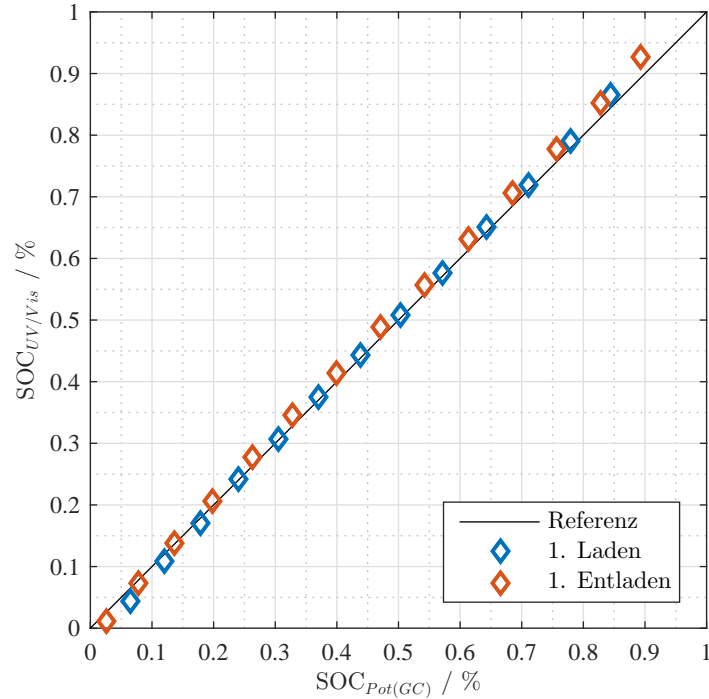


Abbildung 5.7: $SOC_{UV/Vis}$ über $SOC_{OCP(GC)}$ für Laden und Entladen des ersten Zyklus (Membran F-10100)

auf einen zeitlichen Versatz zwischen den beiden SOC-Methoden zurückzuführen. Die Datenpunkte zur Erstellung der Grafik wurden zu jeweils gleichen Zeitpunkten der Messung ausgewählt. Allerdings garantiert diese Vorgehensweise nicht unbedingt, dass die Methoden den exakt gleichen Elektrolyten bewerten. Wie in 4.1 dargestellt, sind beide Messungen im Kreislauf nach der Zelle angeordnet. Jedoch findet die OCP-Messung in einer Durchflusszelle des eigentlichen Kreislaufs statt, während für die UV/Vis-Messung ein Teil des Massenstroms über einen Bypass umgeleitet wird. Hinzu kommt, dass ein bestimmter Füllstand der Durchflusszelle durchgehend gewährleistet sein muss, damit korrekt gemessen werden kann. Diese Restmenge an Elektrolyt ergibt durch Mischung mit dem neu hinzuströmenden Elektrolyten eine zeitliche Verzögerung der Messmethode. Da der SOC(UV/Vis) beim Entladen höher ist als über das OCP(GC) gemessen, ist die Verzögerung des UV/Vis größer und zeigt somit den weniger entladenen Elektrolyten. Über eine Berechnung der Ladungsdifferenz zwischen beiden SOC ist eine Abschätzung der Zeitdifferenz möglich. Die SOC-Differenz ΔSOC kann über die Definition des SOC der NHZ dargestellt werden (Gleichung 5.13).

$$\Delta SOC = \frac{n_{V^{2+}}(t_1) - n_{V^{2+}}(t_2)}{n_{V,ges}} \quad (5.13)$$

Tabelle 5.2: Koeffizienten für Gleichung 5.12 aus der multiplen linearen Regression

Koeffizient	A	B	b
Wert	-0,00018	-2,82	1,341
Standardfehler	0,00022	0,00121	0,000401
rel. Fehler	% 120	0,04	0,03
R^2	0,999995619		

Durch Einsetzen des ersten FARADAYSchen Gesetzes ergibt sich Gleichung 5.14.

$$\Delta SOC = \frac{Q(t_1) - Q(t_2)}{F \cdot n_{V,ges}} \quad (5.14)$$

Nach der Ladungsdifferenz ΔQ aufgelöst und die Definition der gesamten Vanadiumstoffmenge mit der Anfangskonzentration Vanadium $c_0 = 1,6 \text{ mol}$ und dem Elektrolytvolumen $V_0 = 0,1 \text{ l}$ eingesetzt, ergibt sich Gleichung 5.15.

$$\Delta Q = \Delta SOC \cdot F \cdot c_0 \cdot V_0 \quad (5.15)$$

Durch das Einsetzen der Definition der Ladung als $Q = I \cdot t$ für eine konstante Stromstärke $I = 0,6 \text{ A}$, die durchschnittliche SOC-Differenz zwischen Laden und Entladen $\Delta SOC = 0,0123$, die Faradaykonstante $F = 96485,33 \text{ Cmol}^{-1}$ und die gesamte Vanadiumstoffmenge ergibt sich in Gleichung 5.16 die Zeitdifferenz zwischen den Methoden $\Delta t = 31,6 \text{ s}$.

$$\Delta t = \frac{\Delta SOC \cdot F \cdot c_0 \cdot V_0}{I} = \frac{18,99 \text{ C}}{0,6 \text{ A}} = 31,6 \text{ s} \quad (5.16)$$

Einfluss der Zeit auf die SOC-Bestimmung

Um Betrachtungen zum Verlauf des SOC für verschiedene Membranen und über viele Zyklen durchführen zu können, muss garantiert werden, dass aus der Dauer der Messung keine Beeinträchtigung der SOC-Methode selbst resultiert. Denn in Abschnitt 5.2 soll der Crossover mittels dieser Methoden untersucht werden, der wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt, einen Einfluss auf den SOC der Halbzellen hat.

Um den Einfluss der Messdauer bewerten zu können, ist in Abbildung 5.8 eine Vergleichsgrafik der SOC-Methoden für das Laden des sechsten Zyklus der Membran F-10100 gezeigt. Anhand dieser Darstellung im Vergleich zu Abbildung 5.5 lässt sich die zeitliche Abhängigkeit der Methoden selbst erkennen. Anhand der Abweichung von der idealen, schwarzen Gerade kann die Güte der Übereinstimmung bewertet werden. Zum Vergleich sind die durchschnittlichen

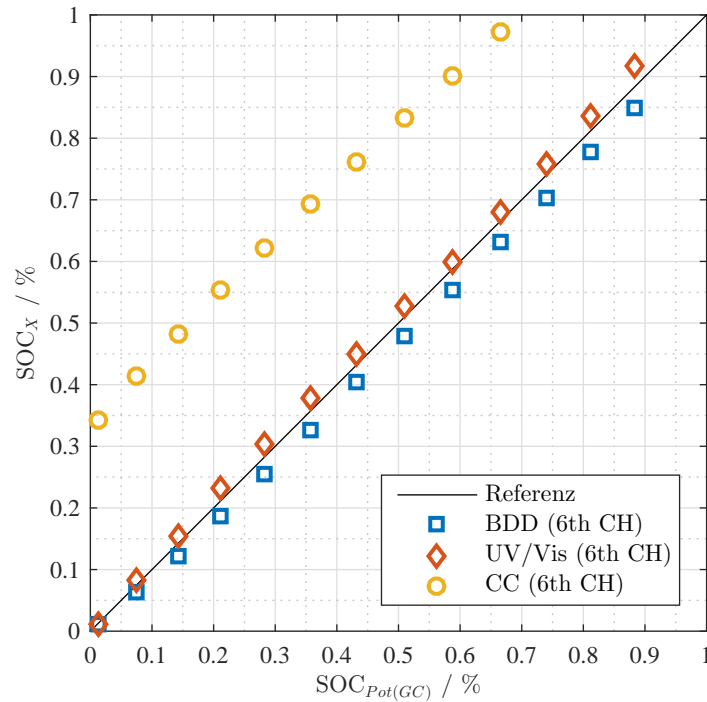


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen der SOC-Bestimmung via OCP, UV/Vis und CC

Tabelle 5.3: Mittlere Abweichungen von Referenz-SOC (1. und 6. Zyklus, Laden, Membran F-10100)

		$SOC_{OCP(BDD)}$	$SOC_{UV/Vis}$	SOC_{CC}
1. Zyklus (Laden)	%	$-0,42 \pm 0,45$	$-0,0172 \pm 1,41$	$16,3 \pm 2,26$
6. Zyklus (Laden)	%	$-2,66 \pm 1,02$	$1,70 \pm 0,86$	$32,3 \pm 1,65$

Abweichungen des ersten und sechsten Zyklus in Tabelle 5.3 für jede Methode dargestellt. Zusätzlich sind diese Abweichungen für eine bessere Übersicht in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt. Diese Methoden werden nun einzeln betrachtet und bewertet.

Coulomb Counting Die durchschnittliche Abweichung des CC gegenüber dem Referenz-SOC hat sich von 16,3 %-Punkten SOC auf 32,4 %-Punkte SOC vergrößert und sich somit über sechs Zyklen fast verdoppelt (vgl. Tabelle 5.3, letzte Spalte). Es ist zu erkennen, dass wie bereits zuvor vermutet, sich das Coulomb Counting weiter vom Idealzustand entfernt hat. Dies ist durch das Auftreten von Nebenreaktionen und das Aufsummieren der Abweichungen von Zyklus zu Zyklus zu erklären. Unter Betrachtung von Abbildung 5.9 ist erkennbar, dass die Zunahme der Abweichung für das Coulomb Counting stärker ausgeprägt ist als für die anderen beiden Methoden.

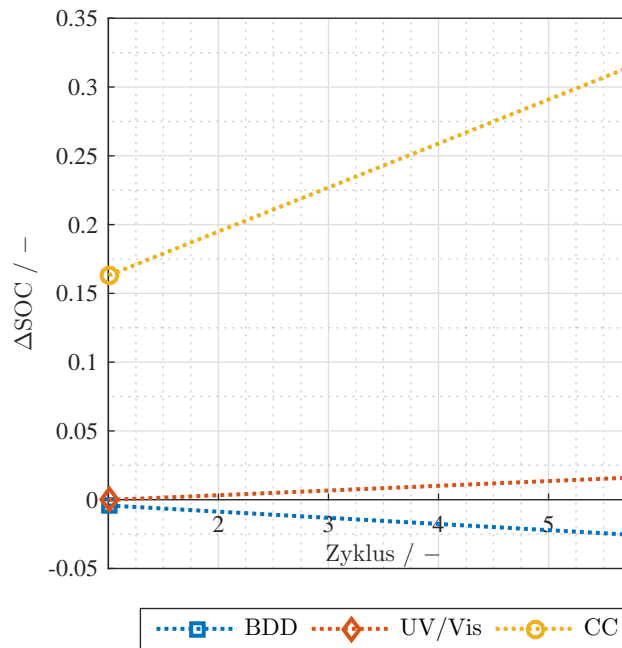


Abbildung 5.9: Veränderung der Abweichung der SOC-Methoden via OCP(BDD), UV/Vis und CC vom Referenz-SOC von Zyklus 1 zu 6

Durch die auftretenden Differenzen ist diese Methode am wenigsten für Langzeitmessungen geeignet. Dennoch bietet das Coulomb Counting die Möglichkeit, die experimentellen Daten mit den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen zu vergleichen. Die Effizienz des Betriebes, also das Auftreten von Nebenreaktionen verschiedener Art im Verlauf der Zyklen, kann somit dargestellt werden.

UV/Vis Auch die durchschnittliche Abweichung für den SOC(UV/Vis) hat sich vergrößert, sie ist von -0,0172 %-Punkten SOC auf 1,70 %-Punkten SOC gestiegen (vgl. Tabelle 5.3, zweite Spalte) und fällt somit moderater aus als für das Coulomb Counting. Dieser Zuwachs verteilt sich gleichmäßig über den gesamten SOC-Bereich, der bereits zuvor erwähnte Unterschied in der Steigung der Geraden nimmt weder zu noch ab und bleibt bestehen.

OCP (BDD) Im Gegensatz zu den beiden zuvor genannten Methoden entwickelt sich der Trend des SOC(BDD) in die entgegengesetzte Richtung. Die durchschnittliche Abweichung des SOC(BDD) hat sich auf -2,66 %-Punkte SOC erhöht, von zuvor -0,42 %-Punkten SOC in Zyklus 1 (vgl. Tabelle 5.3, erste Spalte).

Der Unterschied zwischen SOC(BDD) und SOC(GC) ist etwas anders zu betrachten, als die beiden vorangegangenen Methoden. Hierbei handelt es sich um die selbe Methode, die sich nur

im verwendeten Elektrodenmaterial unterscheidet. Maßgebend für den Unterschied ist daher das Zusammenspiel zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche. Es ist bekannt, dass sich im Lauf der Zeit eine Passivschicht an der Oberfläche der GC-Elektrode bildet, für die BDD-Elektrode sollte dies nicht der Fall sein. Hier konnte allerdings eine Oberflächenveränderung der BDD-Elektrode beobachtet werden. Im Auslieferungszustand war die Oberfläche stark hydrophob, dieses Verhalten ist laut Literatur auf eine Besetzung der funktionellen Gruppen durch Stickstoffatome der Fall [32]. Nach Betrieb der VRFB und Wartung der Teile, ist bei der Inspektion der BDD-Elektrode aufgefallen, dass sich die Oberfläche nun in dem Teil, der mit dem Elektrolyten in Kontakt stand, hydrophil zeigt. Das hydrophile Verhalten der Oberfläche wiederum ist auf eine Besetzung der funktionellen Gruppen mit Sauerstoff zurückzuführen [32]. Daher ist im Verlauf des Betriebes eine Oxidierung der BDD-Oberfläche aufgetreten, die auch das gemessene Potential verändert hat. Daher kann die zugenommene Abweichung zwischen SOC(GC) und SOC(BDD) nicht allein durch das Altern der GC-Oberfläche erklärt werden. Für die Verwendung der BDD-Elektrode muss daher vorher eine passende Vorbehandlungsstrategie zur Oxidierung der Oberfläche etabliert werden.

Einfluss der Membran auf die SOC-Bestimmung

Als letzte Veränderliche soll der Einfluss der Membranwahl auf die SOC-Bestimmung überprüft werden. Dabei soll es darum gehen die reinen Veränderungen bedingt durch den Wechsel der Membran zu überprüfen. Ein unterschiedliches Verhalten des SOC durch andere Einflüsse, die ebenfalls durch den Membranwechsel geändert werden, ist dabei nicht auszuschließen. So ist der Crossover – nach ersten Beobachtungen – stark von der jeweiligen Membran abhängig. Eine Differenzierung zwischen dem direkten Einfluss der Membran auf die verwendete SOC-Methode und einer Veränderung des SOC selbst ist daher notwendig.

Zur Validierung der Methoden gegenüber den vorherigen Einflüssen wurde die Membran F-10100 verwendet. Daher wird nun die Anwendung der SOC-Bestimmung mit den anderen beiden Membranen (F-930-RFD und FAP-450) mit dieser verglichen.

In den Abbildungen 5.10 und 5.11 ist erneut die Korrelation der zu validierenden Methoden zum Referenz-SOC ($SOC_{Pot(GC)}$) der Membran F-10100 (Laden, 1. Zyklus) aus Abbildung 5.5 dargestellt. Ergänzt wird Abb. 5.10 durch die gleichen Werte der Membran F-930-RFD (ebenfalls Laden, 1. Zyklus) und Abb. 5.11 durch die gleichen Werte der Membran FAP-450 (ebenfalls Laden, 1. Zyklus), dargestellt durch ausgefüllte Symbole mit schwarzer Umrandung.

Coulomb Counting Wie bereits zuvor weist das Coulomb Counting die größten Abweichung auf. Für die Membran F-930-RFD (vgl. Abb. 5.10) beginnt das CC mit einer Differenz

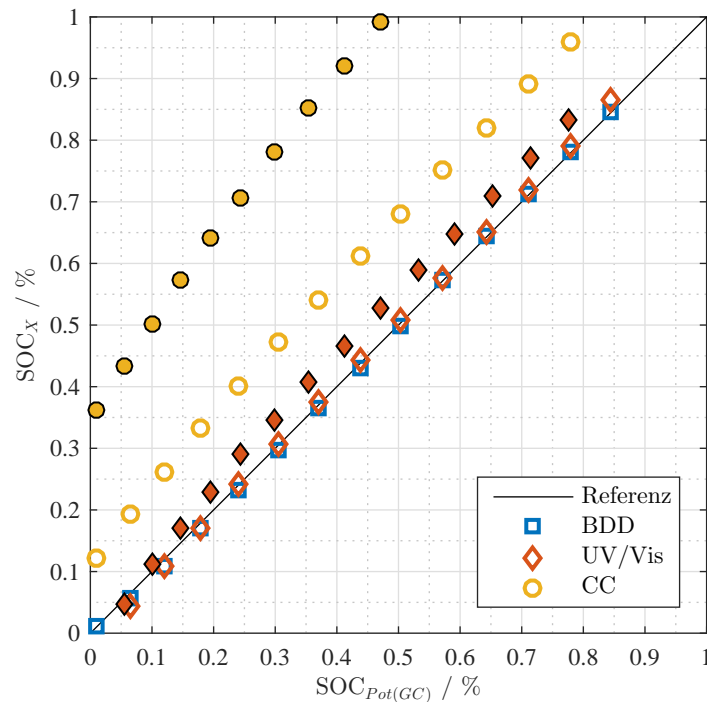


Abbildung 5.10: Veränderung der SOC-Methoden via OCP(BDD), UV/Vis und CC im Vergleich zum Referenz-SOC für die Membran F-930-RFD (ausgefüllte Symbole: z. B. \blacklozenge) und F-10100 (nicht ausgefüllte Symbole: z. B. \diamond)

von 35,1 %-Punkten SOC, welche bis zum Ende des Ladens auf 56,5 %-Punkte SOC ansteigt. Der Unterschied ist, verglichen mit den zuvor erwähnten Veränderungen über sechs Zyklen, sehr groß. Aber dennoch kann auf die selbe Begründung wie zuvor bei der Diskussion über den Einfluss der Messdauer verwiesen werden. Bei dieser Membran konnte im Verhältnis das stärkste Auftreten von Crossover beobachtet werden. Innerhalb weniger Zyklen kommt es zu einer starken Volumenverschiebung zwischen den Halbzellen, wie später im Abschnitt 5.2 diskutiert wird. Daher gilt, dass das CC mit zunehmendem Crossover weniger genaue Ergebnisse liefert, da die Vanadiumstoffmenge großen Schwankungen unterliegt. Bei Membranen, die nur geringen Crossover zulassen (wie der F-10100), ist eine Anwendung bei guter Kenntnis der Ausgangsbedingungen für einen begrenzten Zeitraum möglich, um eine grobe Schätzung des SOC durchzuführen. Während bei Membranen, die viel Crossover zulassen (wie der F-930-RFD), bereits nach kurzem Betrieb die SOC-Bestimmung via CC wenig aussagekräftig ist, wie die hier präsentierten Ergebnisse zeigen.

Auch für die Membran FAP-450 (vgl. Abb. 5.11) weist das CC die größten Abweichungen auf. Zu Beginn des Ladens liegt die Differenz bei 12,1 %-Punkten SOC und wächst im Verlauf

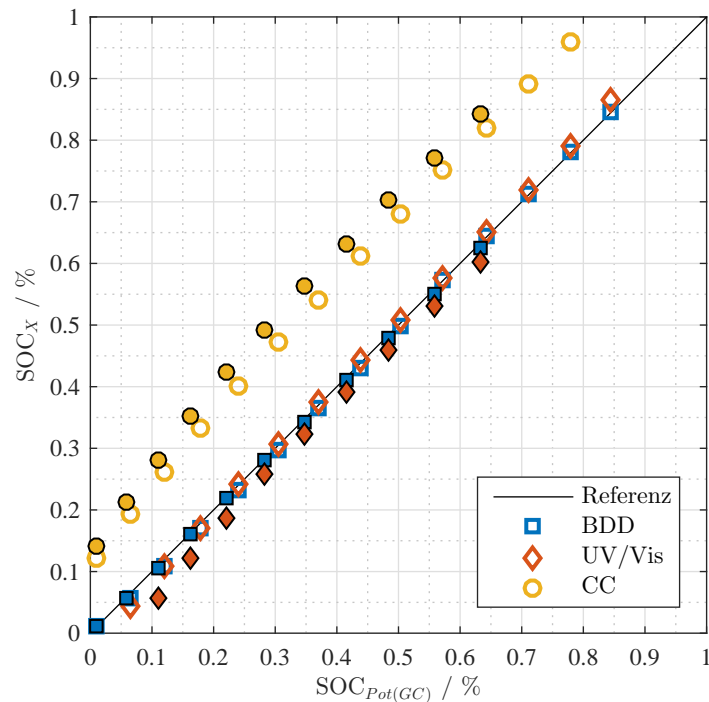


Abbildung 5.11: Veränderung der SOC-Methoden via OCP(BDD), UV/Vis und CC im Vergleich zum Referenz-SOC für die Membran FAP-450 (ausgefüllte Symbole: z. B. \blacklozenge) und F-10100 (nicht ausgefüllte Symbole: z. B. \diamond).

des Ladens bis auf 20,9 %-Punkte SOC an. Für eine genaue Bestimmung des SOC sind diese Differenzen ebenfalls zu groß.

UV/Vis Die SOC-Bestimmung via UV/Vis zeigt für die Membran F-930-RFD in [Abbildung 5.10](#) zu Beginn des Ladens eine negative Differenz von -2,8 %-Punkte SOC und nach Laden eine positive von 5,5 %-Punkte SOC, im Durchschnitt weicht sie um 3,8 %-Punkte SOC ab. Wie zuvor beim CC ist auch hier die Auswirkung des Crossover erkennbar, die Bestimmung des SOC ist dennoch mit größerer Übereinstimmung mit dem Referenz-SOC möglich.

Tabelle 5.4: Mittlere Abweichungen von Referenz-SOC (1. und 6. Zyklus, Laden, Membran F-10100). Differenzen >5%SOC sind rot markiert.

		$SOC_{OCP(BDD)}$	$SOC_{UV/Vis}$	SOC_{CC}
F-10100	%	-0,42	-0,0172	16,3
F-930-RFD	%	-20,2	3,8	48,1
FAP-450	%	-0,3	-3,9	19,4

Für die Anionenaustauschermembran FAP450 in Abbildung 5.11 beträgt die anfängliche Abweichung von SOC(UV/Vis) zu SOC(GC) -8,1 %-Punkte SOC. Diese verkleinert sich im Verlauf des Ladens auf -2,9 %-Punkte SOC und beträgt im Mittel -3,9 %-Punkte SOC. Gerade bei kleinen SOC ist die Abweichung sehr groß, bei höheren Ladezuständen verringert sie sich jedoch. Eine Begründung dafür ist bisher nicht bekannt.

BDD Für die Membran F-930-RFD liegen keine Daten für die OCP-Messung mittels BDD-Elektrode vor.

Für die Membran FAP-450 sind die Abweichungen vom Referenz-SOC sehr klein. Zu Beginn des Ladens beträgt sie -0,1 %-Punkte SOC, nach dem Laden -0,7 %-Punkte SOC und im Durchschnitt etwa -0,3 %-Punkte SOC. Der Unterschied zwischen den Membranen ist also vernachlässigbar klein.

Insgesamt kann der Einfluss der verschiedenen Membranen auf die SOC-Methoden also vernachlässigt werden. Die einzigen Unterschiede die aufgetreten sind, sind einem unterschiedlichen Crossover-Verhalten zuzuordnen.

5.1.5 Fazit

Keine der hier betrachteten Methoden kann den wahren SOC der Halbzellen direkt messen. Alle Methoden unterliegen mehr oder weniger großen Einflüssen, die sich je nach Methode in ihrer Art unterscheiden. Daher wurde eine Betrachtung der Stabilität der Methoden zueinander durchgeführt. Davon unabhängig müssen jedoch die Einflussfaktoren für jede Methode einzeln diskutiert werden, um anschließend abwägen zu können, welche Methode dem wahren SOC wahrscheinlich am nächsten kommt. Hinzu kommen neben der Genauigkeit der SOC-Bestimmung auch die Anwendbarkeit der Methode und ihre Fehleranfälligkeit. Im Folgenden werden die Beobachtungen der vorherigen Abschnitte je Methode zusammengefasst und diskutiert.

Coulomb Counting Das Coulomb Counting bietet eine sehr einfache Methode der SOC-Bestimmung. Durch die Nutzung ohnehin gemessener Daten, entsteht kein experimenteller Mehraufwand, und die Implementierung gestaltet sich sehr einfach. Außerdem ist es ohne weiteres auch für bereits gemessene Versuche anwendbar. Zusätzlich besteht keine Abhängigkeit von den Halbzellen, sowohl der SOC der positiven als auch der negativen Halbzelle können über das CC bestimmt werden.

Durch die rechnerische Bestimmung der übertragenen Ladungen allein durch den gemessenen Strom, wird die eigentliche Änderung des Elektrolyten nicht berücksichtigt. Nebenre-

aktionen, die ebenfalls Elektronen verbrauchen, können daher nicht miteinbezogen werden. Zusätzlich wird durch den Bezug auf die theoretische Kapazität, die mithilfe der Anfangswerte des Systems (c_0 , V_0) bestimmt wird, der Crossover komplett ausgeblendet. Daher steigt mit zunehmender Messdauer die Ungenauigkeit dieser Methode, wie zuvor durch die Abweichung gegenüber den anderen Methoden gezeigt wurde.

UV/Vis Die Messung der Extinktion des Elektrolyten erlaubt eine detaillierte Betrachtung der Elektrolytzusammensetzung und ihrer Veränderung im Lauf der Zeit. Durch die Zuordnung charakteristischer Wellenlängen zu den Oxidationsstufen des Vanadiums, ist eine in-situ Bestimmung der Konzentration der einzelnen Oxidationsstufen möglich. Dies gilt jedoch nur bei permanenter Aufnahme des gesamten Spektrums oder zumindest zweier Wellenlängen (eine für V^{2+} und eine für V^{3+} , wie in [35]) und nur für die negative Halbzelle (bei Verwendung eines linearen Zusammenhangs). Bei der Bestimmung des SOC über die Korrelation der Extinktion einer einzigen Wellenlänge mit dem SOC (wie hier Ext_{405}) muss die Verknüpfung zur zweiten Konzentration über Annahmen erfolgen. Dafür wird die gesamte Vanadiumkonzentration der negativen Halbzelle als konstant angenommen (Gleichung 5.17).

$$c_{V,ges} = c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}} = const. \quad (5.17)$$

Dadurch wird der SOC dann wie in Gleichung 5.18 gezeigt, nur über die Konzentration an V^{3+} bestimmt.

$$SOC = \frac{c_{V,ges} - c_{V^{3+}}}{c_{V,ges}} \quad (5.18)$$

Der Crossover von V^{2+} von der NHZ zur PHZ beispielsweise kann dadurch nicht mehr detektiert werden. Dieser Crossover hätte eine Abnahme der Konzentration an $c_{V^{2+}}$ zur Folge, ohne dass sich $c_{V^{3+}}$ erhöht. Auch andere Formen des Crossovers würden die gesamte Vanadiumkonzentration verändern und somit das Ergebnis verfälschen.

Zusätzlich erhöhen ein relativ hoher Wartungsaufwand für die UV/Vis-Messung, die Notwendigkeit der Kalibration, sowie der Referenzmessungen und ggf. des Lampenwechsels die Hürden für eine einfache Anwendung dieser Methode.

OCP(GC) Das Messen des Halbzellenpotentials mit einer GC-Elektrode zur Bestimmung des SOC ist eine einfache Methode, die für beide Halbzellen anwendbar ist. Die Berechnung des SOC erfolgt über die NERNST-Gleichung, durch die die Konzentration beider Oxidationsstufen miteinbezogen wird. Dadurch wird auch der Crossover in der Bestimmung berücksichtigt. Le-

diglich bei der Bestimmung des SOC der positiven Halbzelle muss aufgrund der sich ändernden Protonenkonzentration, die gesamte Vanadiumkonzentration $c_{V,ges}$ mitberücksichtigt werden. Dadurch ergibt sich für die PHZ eine größere Ungenauigkeit als für die NHZ. Insgesamt konnte kein signifikanter Drift gegenüber den anderen Methoden festgestellt werden.

Beeinträchtigungen, bei Messungen über große Zeiträume, können durch die Veränderung der Elektrodenoberfläche auftreten. Diese müssen durch entsprechende Vorbehandlung vor jedem Messlauf (Polieren der Oberfläche) entfernt werden, um ideale Ausgangsbedingungen zu schaffen. Außerdem muss für die Messung eine Referenzelektrode verwendet werden, diese bedarf einer sorgsamten Wartung und Instandhaltung (Wechsel des Innenelektrolyt, Prüfen des Potentials), um eine genaue Messung garantieren zu können.

OCP(BDD) Die SOC-Bestimmung über das Halbzellenpotential bietet, wie zuvor genannt, verschiedene Vorteile. Ein Ansatz den Nachteil der Oberflächenveränderung zu umgehen, ist die Wahl eines anderen Elektrodenmaterials. Hier wurde alternativ eine BDD-Elektrode getestet. Es ist eine leichte Abweichung zwischen GC und BDD zu beobachten gewesen, diese kann jedoch aufgrund oben genannter Gründe nicht eindeutig zugeordnet werden. Daher ist eine genauere Untersuchung der Unterschiede und die Entwicklung einer passenden Vorbehandlungsroutine (vollständige Oxidation) für die BDD-Elektrode notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit eignet sie sich jedoch nicht zur SOC-Bestimmung.

Insgesamt eignet sich zur Bestimmung des SOC für die negative Halbzelle, aufgrund der Genauigkeit und gleichzeitiger Bestimmung des Crossovers, die UV/Vis-Messung mit Kalibration zweier Wellenlängen am besten. Da in diesem Fall lediglich die Extinktion bei einer Wellenlänge gemessen wurde, wird auf die zweitbeste Lösung zurückgegriffen: die Bestimmung des SOC über das Halbzellenpotential. Diese ist zugleich einfacher in der Anwendung und liefert ebenfalls gute Ergebnisse.

Für die positive Halbzelle ist die Nutzung der UV/Vis-Messung aufgrund des Fehlens eines linearen Zusammenhangs nicht möglich. Daher wird auch hier die Messung des Halbzellenpotentials zur SOC-Bestimmung verwendet.

5.2 Crossover

Grund für den Kapazitätsverlust der Batterie im Laufe des Betriebs ist auftretender Crossover. Daher sind Untersuchungen des Crossover an VRFB wichtig, um das Verständnis dieser Problematik zu verbessern. Im folgenden wird eine VRFB mit drei verschiedenen Membranen

(F-930-RFD, F-10100 und FAP-450) untersucht. Daraus sollen Rückschlüsse auf ihre Eignung für einen Einsatz in der VRFB gezogen werden. Zunächst werden dafür unter 5.2.1 die Messdaten der drei Versuchsreihen vorgestellt und eine erste Analyse des gesamten Kapazitätsverlusts durchgeführt. Mithilfe des sog. Cumulative Coulombic Mismatch (CCM) wird anschließend in 5.2.2 eine Darstellungsform zur möglichen Quantifizierung dieses Verlusts angewendet. Durch die Untersuchung der SOC-Verläufe der Halbzellen ist es möglich, eine Aussage über die Richtung des Crossovers zu treffen. Dafür wird als zusätzliches Werkzeug eine neue Kennzahl (σ) eingeführt. Diese wird ebenfalls genutzt, um den Einfluss des Ladens und Entladens auf die Intensität und Richtung des Crossovers vorzunehmen. Zur Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Verlauf der Vanadiumkonzentration der Halbzellen in ?? mittels ICP-MS bestimmt und mit den bisherigen Erkenntnissen verglichen. Abschließend werden in 5.2.5 die gewonnen Erkenntnisse mit der Literatur verglichen.

5.2.1 Verlauf der Halbzellenpotentiale

Im folgenden werden die Messdaten aus dem Laden und Entladen der VRFB für die verschiedenen Membranen vorgestellt. Da das OCP-Monitoring nach Abschnitt 5.1 am besten zur SOC-Bestimmung für beide Halbzellen geeignet ist, werden die gemessenen Potentiale der Halbzellen für die Membranen F-930-RFD, die F-10100 und die FAP-450 dargestellt.

Zunächst wird die Membran F-930-RFD betrachtet. Durch die geringe Dicke sind der elektrische Widerstand und damit die Verluste durch die Membran gering. Gleichzeitig ist Crossover zu beobachten, der die Zyklusstabilität beeinflusst. Deshalb werden anschließend zwei weitere Membranen untersucht, um den Einfluss verschiedener Parameter zu bewerten: die F-10100, ebenfalls eine Kationenaustauschermembran mit einer größeren Dicke, und die FAP-450, eine Anionenaustauschermembran.

In Abbildung 5.12 ist der Verlauf der Potentiale der Halbzellen mit der Membran F-930-RFD dargestellt. Das Potential der positiven Halbzelle wird durch eine rote und das der negativen durch eine blaue Kurve wiedergegeben. Die VRFB wurde in Lade- und Entladezyklen gefahren (wie in Abschnitt 4.2.2). Die Batterie wurde insgesamt über zehn Zyklen betrieben und anschließend im geladenen Zustand weiter umgepumpt. Die dabei auftretende Potentialänderung entspricht der Selbstentladung ohne angelegte Spannung. Insgesamt ist innerhalb weniger Zyklen eine deutliche Abnahme der Zyklendauer zu erkennen.

Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der Halbzellenpotentiale für die Membranen F-10100 (oben) und FAP-450 (unten). Der Versuch mit der Membran F-10100 wurde insgesamt über rund 19 Zyklen im Verlauf von ca. 250 h betrieben. Der Versuch wurde an dieser Stelle aus

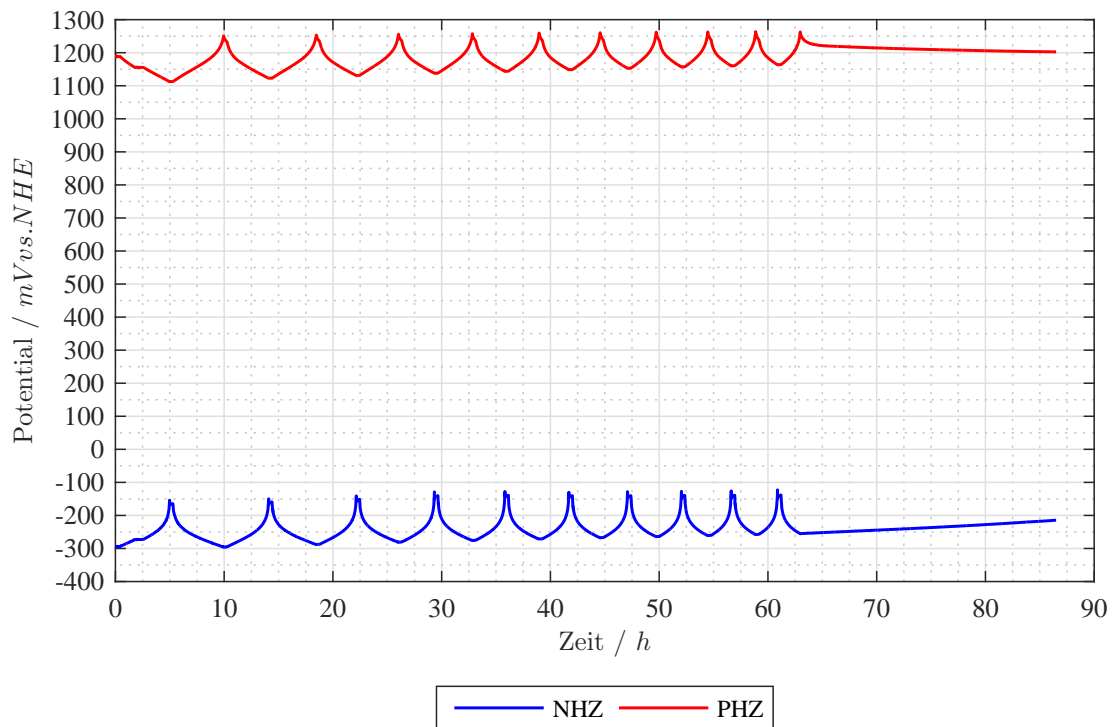


Abbildung 5.12: Verlauf der Halbzellenpotentiale während des Zyklirens für die Membran F-930-RFD (gemessen mit GC-Elektrode)

organisatorischen Gründen gestoppt, jedoch nicht, weil die Batterie nicht mehr betriebsfähig war.

In der unteren Hälfte der Abbildung ist der Verlauf der Halbzellenpotentiale für die Anionenaustauschermembran FAP-450 dargestellt. Sie wurde für rund 15 Zyklen über einen Zeitraum von etwa 145 h betrieben. Im direkten Vergleich mit dem Verlauf der Membran F-10100 fällt auf, dass die Zyklendauer innerhalb dieser Zeit deutlich abgenommen hat, während im oberen Verlauf kaum eine Abnahme erkennbar ist. Dies deutet bereits auf eine unterschiedliche Ausprägung des Crossovers für die beiden Membranen hin.

Aus den vorgestellten Verläufen der Zyklen wird durch Integration des Stromes über die Zeit die jeweils eingespeicherte bzw. ausgespeicherte Ladung berechnet. In [Abbildung 5.14](#) sind die während der Entladevorgänge übertragenen Ladungen über die Zeit dargestellt. Die mittleren Kapazitätsabnahmen je Zyklus – ermittelt aus den Werten im Diagramm – sind in [Tabelle 5.5](#) gezeigt. Beide Abbildungen zeigen deutlich, dass die Kapazitätsabnahme für die Membran F-930-RFD je Zyklus mit einem durchschnittlichen Verlust von 12,5% der Kapazität gegenüber dem vorhergehenden Entladevorgang am größten ist. Die Abnahme der Kapazität

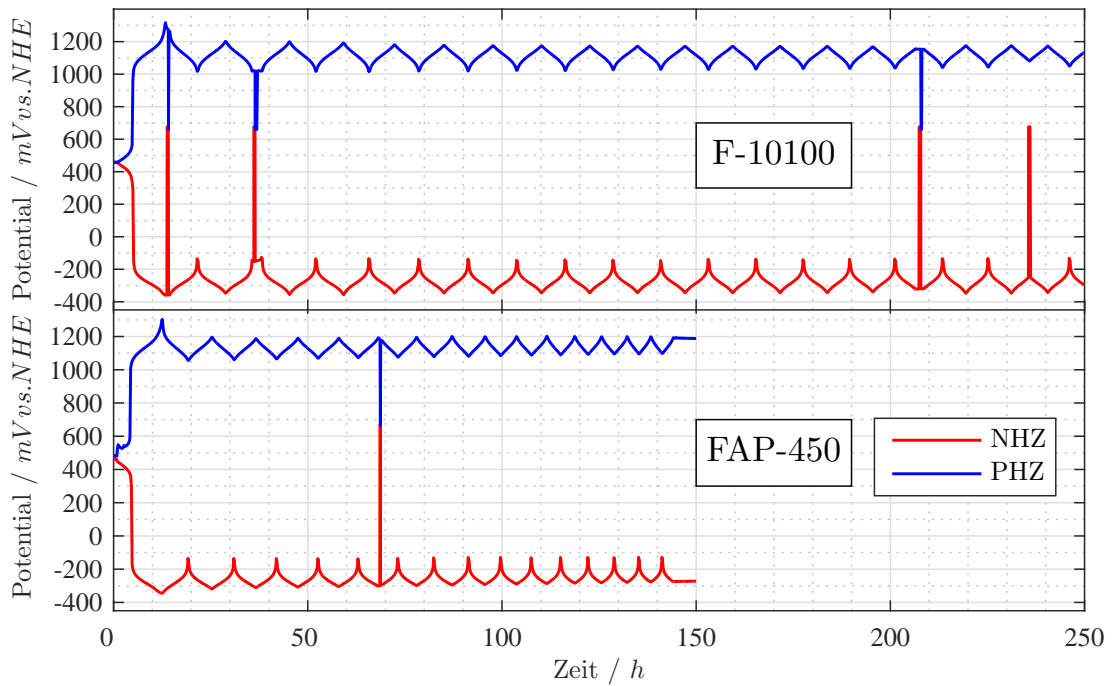


Abbildung 5.13: Verlauf der Halbzellenpotentiale während des Zyklirens für die Membran F-10100 (oben) und die Membran FAP-450 (unten) (gemessen mit GC-Elektrode)

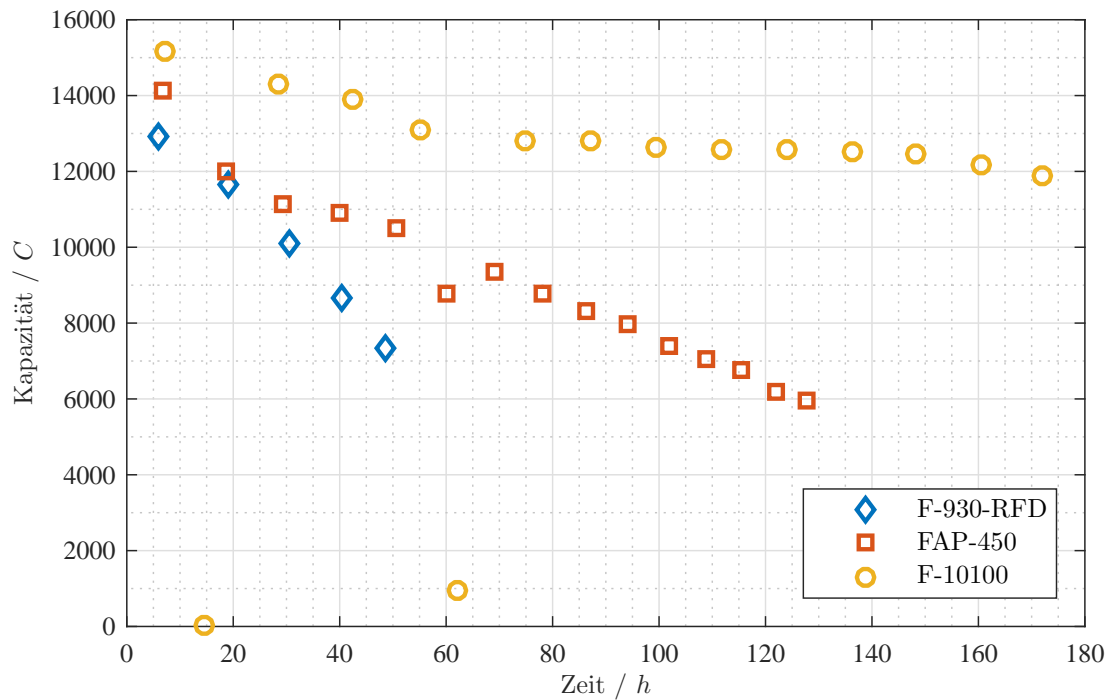


Abbildung 5.14: Verlauf der Kapazität der Entladevorgänge während des Betriebs der VRFB

Tabelle 5.5: Mittlere prozentuale Abnahme der Kapazität je Zyklus im Verlauf der Lade-/Entladezyklen

	F-930-RFD	FAP-450	F-10100
	%	%	%
Kapazitätsverlust je Zyklus	12,5	4,2	1,2

für die Membran FAP-450 ist kleiner und beträgt durchschnittlich 4,2% je Zyklus. Die geringste Abnahme ist für die Membran F-10100 mit 1,2% pro Zyklus zu beobachten.

5.2.2 Cumulative Coulombic Mismatch (CCM)

Nach Darling et al. [24] kann das sog. *Cumulative Coulombic Mismatch (CCM)*, also eine Imbalance der Ladungen, berechnet werden. Dies beschreibt die Differenz zwischen der während des Ladens geflossene Ladung Q_L und der während des Entladens geflossene Ladung Q_E eines jeden Zyklus und ist in Gleichung 5.19 dargestellt. Das CCM aufgetragen über die Zeit kann als Maß für den Crossover genutzt werden, maßgeblich ist hierbei die Steigung der Geraden. Je größer die Steigung ist, desto größer ist der Unterschied der übertragenen Ladungen bei Laden bzw. Entladen. Das heißt, dass eine stärkere Zunahme der kumulierten Abweichung auf einen stärkeren Crossover zurückzuführen ist. Laut [24] erhöht sich die Steigung und somit der Crossover bei steigenden Stromdichten sowie sinkenden Membrandicken.

$$\Delta Q = Q_L - Q_E \quad (5.19)$$

In Abbildung 5.15 ist das CCM der zu untersuchenden Membranen über die Zeit aufgetragen. Die Steigung für den CCM im Betrieb mit der Membran F-930-RFD ist am größten, gefolgt von Steigung der Membran FAP-450 und die der Membran F-10100 ist im Vergleich am geringsten. Das bedeutet, dass auch das Ausmaß des Crossovers in der selben Reihenfolge abnimmt. Im Hinblick auf die Dicke der Membran bestätigt das Ergebnis die von Darling et al. aufgestellte These, dass eine zunehmende Membrandicke zu einem abnehmenden Crossover führt.

5.2.3 Verlauf des SOC der Halbzellen

Zunächst wird das Stoffmengenverhältnis σ eingeführt, mithilfe dessen eine Betrachtung des Crossovers durch den SOC möglich ist. Anschließend werden die SOC-Verläufe, die unter Anwendung der in Kapitel 3 vorgestellten Gleichungen zur Bestimmung des SOC (Gleichung 3.32 und 3.34) erstellt wurden, vorgestellt und der auftretende Crossover analysiert. Zuerst wird

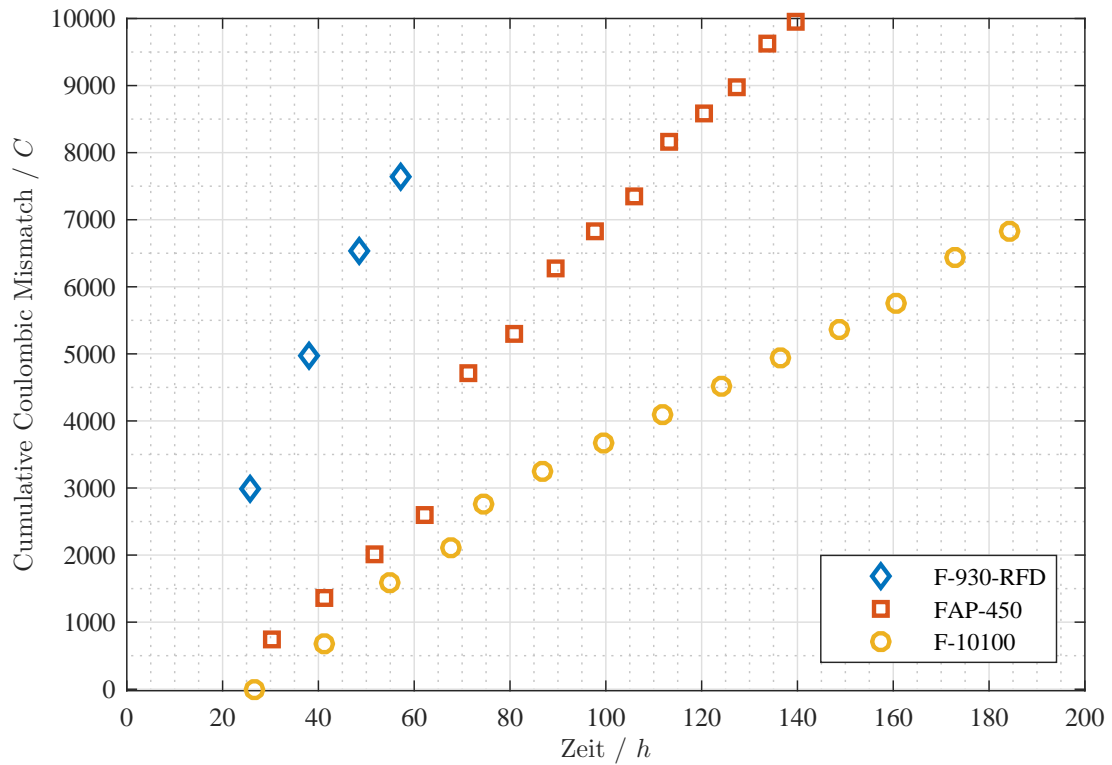


Abbildung 5.15: Cumulative Coulombic Mismatch nach Darling et al. [24]

dann die F-930-RFD betrachtet, um anschließend den Einfluss des Membrantyps (FAP-450) und der Dicke (F-10100) zu untersuchen.

Einführung σ

Um die Betrachtung des Crossovers zu erleichtern und auf die beim Crossover übertragene Stoffmenge schließen zu können, wird eine neue Größe eingeführt. Dafür werden die Änderungen ΔSOC des Ladezustandes der Halbzellen betrachtet. Diese sind wie in Gleichung 5.20 als Betrag definiert, das Vorzeichen ist für die weiteren Untersuchungen nicht relevant.

$$\Delta SOC = |SOC(t_2) - SOC(t_1)| \quad (5.20)$$

Nun wird ΔSOC für das gleiche Zeitintervall t_1 bis t_2 für beide Halbzellen aufgestellt.

$$\Delta SOC_{NHZ} = |SOC_{NHZ}(t_2) - SOC_{NHZ}(t_1)| \quad (5.21)$$

$$\Delta SOC_{PHZ} = |SOC_{PHZ}(t_2) - SOC_{PHZ}(t_1)| \quad (5.22)$$

Diese beiden SOC-Differenzen werden ins Verhältnis gesetzt und σ genannt, Gleichung 5.23.

$$\sigma = \frac{\Delta SOC_{PHZ}}{\Delta SOC_{NHZ}} \quad (5.23)$$

Die Änderung des SOC kann durch die allgemeinen Definitionen des SOC der Halbzellen (Gleichungen 3.18 und 3.17) auch als Differenz zweier Stoffmengenverhältnisse begriffen werden (Gleichung 5.24 und 5.25). Dabei entsprechen $n(t_2)$ bzw. $n(t_1)$ den Stoffmengen der geladenen Vanadiumspezies der jeweiligen Halbzelle (NHZ: V^{2+} , PHZ: VO_2^+) zu den jeweiligen Zeitpunkten. Und $n_{V,ges,PHZ}$ bzw. $n_{V,ges,NHZ}$ der gesamten Vanadiumstoffmenge der Halbzelle.

$$\Delta SOC_{PHZ} = \left| \frac{n_{VO_2^+}(t_2)}{n_{V,ges,PHZ}} - \frac{n_{VO_2^+}(t_1)}{n_{V,ges,PHZ}} \right| = \left| \frac{n_{VO_2^+}(t_2) - n_{VO_2^+}(t_1)}{n_{V,ges,PHZ}} \right| \quad (5.24)$$

$$\Delta SOC_{NHZ} = \left| \frac{n_{V^{2+}}(t_2)}{n_{V,ges,NHZ}} - \frac{n_{V^{2+}}(t_1)}{n_{V,ges,NHZ}} \right| = \left| \frac{n_{V^{2+}}(t_2) - n_{V^{2+}}(t_1)}{n_{V,ges,NHZ}} \right| \quad (5.25)$$

Aus der Redox-Reaktion der VRFB in Reaktionsgleichung 3.8 ist ersichtlich, dass in jedem Zeitintervall in beiden Halbzellen die gleiche Mengen an Elektronen umgesetzt wird. Unter Vernachlässigung möglicher Nebenreaktionen gilt daher Gleichung 5.26.

$$[n_{V^{2+}}(t_2) - n_{V^{2+}}(t_1)]_{NHZ} = [n_{VO_2^+}(t_2) - n_{VO_2^+}(t_1)]_{PHZ} \quad (5.26)$$

Nun werden die Gleichungen 5.24 und 5.25 in 5.23 eingesetzt und unter der zuvor genannten Bedingung vereinfacht.

$$\sigma = \frac{\Delta SOC_{PHZ}}{\Delta SOC_{NHZ}} = \frac{\left| \frac{n_{VO_2^+}(t_2) - n_{VO_2^+}(t_1)}{n_{V,ges,PHZ}} \right|}{\left| \frac{n_{V^{2+}}(t_2) - n_{V^{2+}}(t_1)}{n_{V,ges,NHZ}} \right|} \quad (5.27)$$

Befinden sich nun beide Halbzellen im Gleichgewicht und die gesamte Vanadiumstoffmenge in beiden Halbzellen ist gleich, gilt $n_{V,ges,NHZ} = n_{V,ges,PHZ}$ und deshalb $\sigma = 1$.

$$\sigma = \frac{\Delta SOC_{PHZ}}{\Delta SOC_{NHZ}} = \frac{n_{V,ges,NHZ}}{n_{V,ges,PHZ}} = 1 \quad (5.28)$$

Ist die Stoffmenge Vanadium in der positiven größer als in der negativen Halbzelle gilt $\sigma < 1$. Für den entgegengesetzten Fall entsprechend: $\sigma > 1$. Da die Differenzen immer positiv sind, ist $\sigma > 0$ definiert. Über die Größe bzw. die Veränderung von σ lässt sich daher eine Verschiebung von Vanadiumionen innerhalb des Systems beschreiben.

Das heißt, dass σ das Verhältnis der Vanadiumstoffmengen der positiven und der negativen Halbzelle ist. Die Stoffmenge kann jedoch nicht ohne Kenntnis von Volumen und Konzentration bestimmt werden. Alternativ kann σ aus den Ladezuständen der beiden Halbzellen gewonnen werden. Somit können durch das SOC-Monitoring direkt Rückschlüsse auf den auftretenden Crossover gezogen werden.

Analyse der SOC-Verläufe

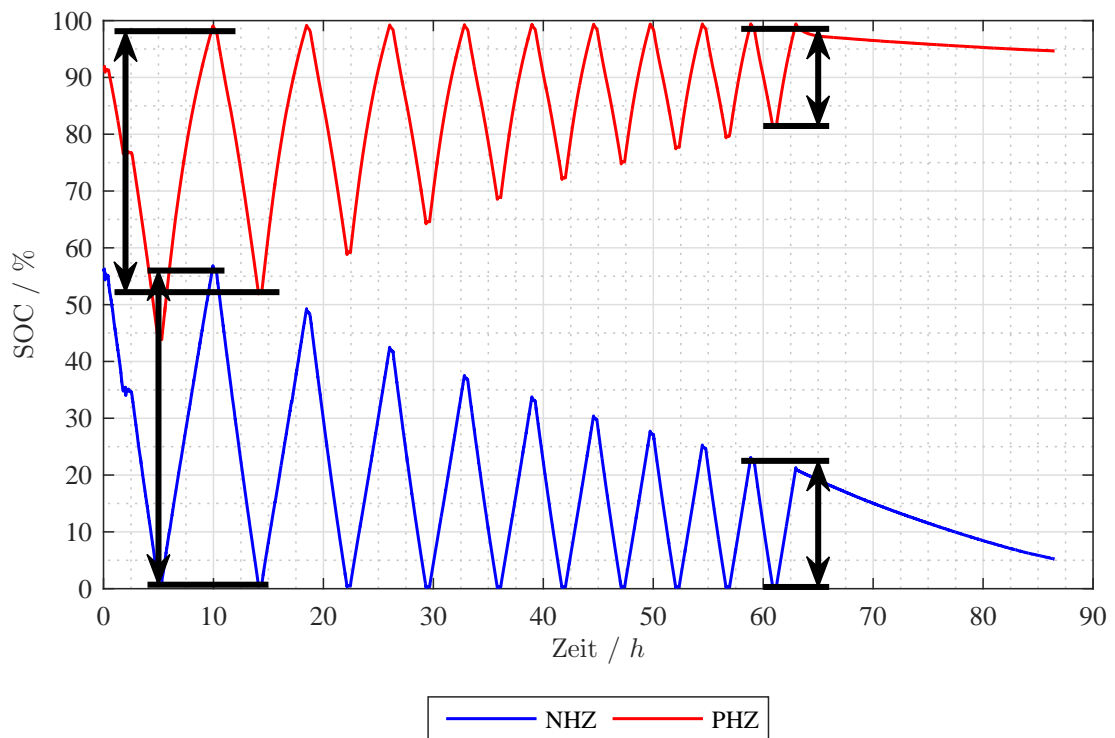


Abbildung 5.16: Verlauf des SOC (Membran F-930-RFD)

F-930-RFD In Abb. 5.16 ist der SOC-Verlauf für die negative und positive Halbzelle für die Membran F-930-RFD über die Zeit dargestellt. Insgesamt sind 9,5 Zyklen über eine Dauer von rund 60 Stunden abgebildet. Deutlich erkennbar ist, dass mit zunehmender Dauer die SOC's der beiden Halbzellen deutlich voneinander abweichen. Das Maximum des SOC der

Tabelle 5.6: Entwicklung der SOC-Differenzen und des Stoffmengenverhältnisses im Laufe des Betriebs der VRFB (F-930-RFD; Zyklus 2 und 10): Werte zu Abb. 5.16

Zyklus	2		10	
	PHZ	NHZ	PHZ	NHZ
SOC Start	98	56	99	23
SOC Ende	52	1	81	0
ΔSOC	46	55	18	23
σ	0,84		0,78	

positiven Halbzelle bleibt konstant, während das Minimum immer weiter ansteigt. Für die negative Halbzelle zeigt sich die entgegengesetzte Entwicklung. Das Minimum des SOC der negativen Halbzelle bleibt konstant, während das Maximum immer weiter sinkt. Das heißt, dass die PHZ vollständig geladen aber nicht mehr vollständig entladen werden kann, für die NHZ entsprechend entgegengesetzt. Die Imbalance der beiden Ladezustände nimmt daher im Verlauf immer weiter zu. Neben dieser absoluten Verschiebung der Kurven, verändert sich der Verlauf auch relativ zueinander. Die Änderung des SOC innerhalb eines Zyklus nimmt sowohl für die NHZ als auch für die PHZ ab. Eine genauere Betrachtung dieser Entwicklung ist mithilfe des gerade eingeführten Parameters σ möglich.

Um den insgesamt aufgetretenen Netto-Crossover zu betrachten, wurden in Abb. 5.16 das ΔSOC des zweiten sowie des zehnten Zyklus herausgegriffen. Durch Doppelpfeile in der Abbildung sind die ΔSOC der jeweiligen Zyklen hervorgehoben.¹ Die entsprechenden Start- und Endpunkte sowie die Differenzen sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. In der letzten Zeile der Tabelle ist das Verhältnis der Stoffmengen σ angegeben. Bereits im zweiten Zyklus ist $\sigma_{1,5} = 0,84$ und weicht vom idealen Wert 1 ab. Das bedeutet, dass bereits zu diesem Zeitpunkt ein Ungleichgewicht zwischen den Halbzellen vorliegt. Ein Wert kleiner 1 weist auf einen Überschuss an Vanadium in der positiven Halbzelle hin. Für den zehnten Zyklus ist σ weiter auf $\sigma_{9,5} = 0,78$ gesunken. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine weitere Verschiebung der Vanadiumionen in die positive Halbzelle aufgetreten ist.

Desweiteren konnte eine Volumenveränderung der Halbzelle im Verlauf des Betriebes beobachtet werden. Ein in-situ Messverfahren zur Bestimmung des Volumens während des Versuchs ist nicht vorhanden, aber nach Beenden wurde das Volumen der Elektrolyte durch Messzylinder

¹Die horizontalen Linien zur Verbindung zwischen SOC-Kurve und Doppelpfeil erwecken im Einzelfall den Eindruck, dass sie nicht exakt auf das Maximum der Kurve weisen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass Laden und Entladen nicht unmittelbar aufeinander folgen, sondern wie in Abschnitt 4.2 beschrieben eine Pause dazwischen liegt. Dadurch tritt Selbstentladung auf, die den SOC der Batterie unkontrolliert sinken lässt. Da eine definierte Änderung betrachtet werden soll, wird dieser Bereich ausgelassen.

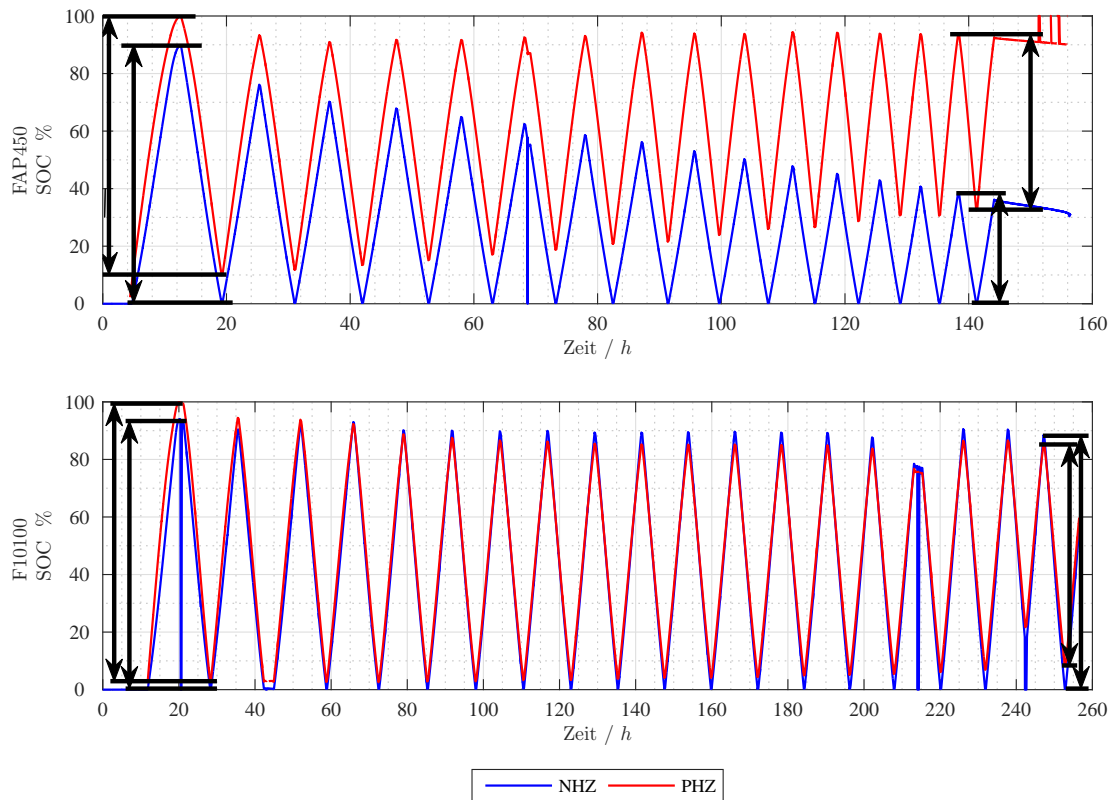


Abbildung 5.17: Verlauf des SOC (Membran FAP-450 und F-10100)

bestimmt. Es konnte ein deutlicher Unterschied zwischen den Halbzellen beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass es sich nicht um eine reine Änderung der Vanadiumkonzentration handeln kann.

FAP-450 In Abbildung 5.17 (oben) ist der SOC, berechnet aus den OCP-Verläufen der positiven und negativen Halbzelle, für die Lade-/Entladekurven der Membran FAP-450 über die Zeit dargestellt.² Insgesamt sind 15 Zyklen über eine Dauer von rund 150 h dargestellt. Wie zuvor für die F-930-RFD ist auch hier ein ähnlicher Trend erkennbar: die Maxima der positiven Halbzelle bleiben in etwa konstant bei einem $SOC > 90\%$, während die Minima von Zyklus zu Zyklus ansteigen. Das Gegenteil ist für die negative Halbzelle zu beobachten. Auch das Verhältnis der SOC-Differenzen zwischen PHZ und NHZ verändert sich im Lauf des Betriebs. Zur näheren Betrachtung wird erneut σ für das Entladen des zweiten und zehnten Zyklus

²Die erste steigende Flanke des Graphen zeigt die erste dem Konditionieren folgende Ladung. Diese wird für die Auswertung nicht berücksichtigt. Daher beginnt der erste Zyklus mit der ersten Entladung (=erste fallende Flanke).

Tabelle 5.7: Entwicklung der SOC-Differenzen und des Stoffmengenverhältnisses im Laufe des Betriebs der VRFB (FAP-450, F-10100; Zyklus 2 und 10): Werte zu Abb. 5.17**(a)** Membran FAP-450: Werte zu Abb. 5.17 (oben)**(b)** Membran F-10100: Werte zu Abb. 5.17 (unten)

Zyklus	2		10	
	PHZ	NHZ	PHZ	NHZ
SOC Start	93	76	94	50
SOC Ende	12	0	26	0
ΔSOC	81	76	68	50
σ	1,08		1,36	

Zyklus	2		10	
	PHZ	NHZ	PHZ	NHZ
SOC Start	94	90	85	89
SOC Ende	3	0	4	0
ΔSOC	91	90	81	89
σ	1,02		0,91	

betrachtet, die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.7a zusammengefasst. In Zyklus 2 beträgt das Stoffmengenverhältnis $\sigma_{1,5} = 1,08$ und vergrößert sich bis Zyklus 10 auf $\sigma_{9,5} = 1,36$. Daraus kann gefolgert werden, dass die Crossover-Richtung für die Anionenaustauschermembran FAP-450 entgegengesetzt zur Kationenaustauschermembran von der PHZ zur NHZ ist.

F-10100 Der SOC-Verlauf der Membran F-10100 ist in Abbildung 5.17 (unten) dargestellt. Insgesamt wurde die Membran mit 19 Zyklen über rund 260 h am längsten betrieben. Der Verlauf der SOC der Halbzellen folgt nicht komplett dem Trend der beiden zuvor beschriebenen Membranen. Auch hier ist erkennbar, dass die Minima des SOC der PHZ im Lauf Zeit ansteigen. Der Verlauf von Minima und Maxima der NHZ dagegen bleiben beide annähernd konstant.

Um den Vanadium-Crossover zu untersuchen werden erneut der zweite und zehnte Zyklus analysiert. Die entsprechenden Daten finden sich in Tabelle 5.7b. Das Stoffmengenverhältnis entwickelt sich von $\sigma_{1,5} = 1,02$ zu $\sigma_{9,5} = 0,91$. Ein anfänglicher Vanadiumüberschuss in der negativen Halbzelle (z. B. durch Befüllung) wird durch Crossover von der NHZ in die PHZ ausgeglichen und endet mit einer größeren Vanadiumstoffmenge in der PHZ als in der NHZ. Daher liegt auch bei dieser Kationenaustauschermembran eine Netto-Crossover-Richtung von der NHZ in die PHZ vor.

5.2.4 Verlauf von σ

Durch die kontinuierliche Messung des SOC der negativen und positiven Halbzelle ist auch eine kontinuierliche Betrachtung des Vanadiumstoffmengenverhältnisses σ möglich. Daher kann nicht nur der Netto-Crossover nach Ende des Versuchs, sondern auch der zeitliche Verlauf bestimmt werden. In Abbildung 5.18 ist σ für den Verlauf der drei Versuchsreihen aufgetragen.

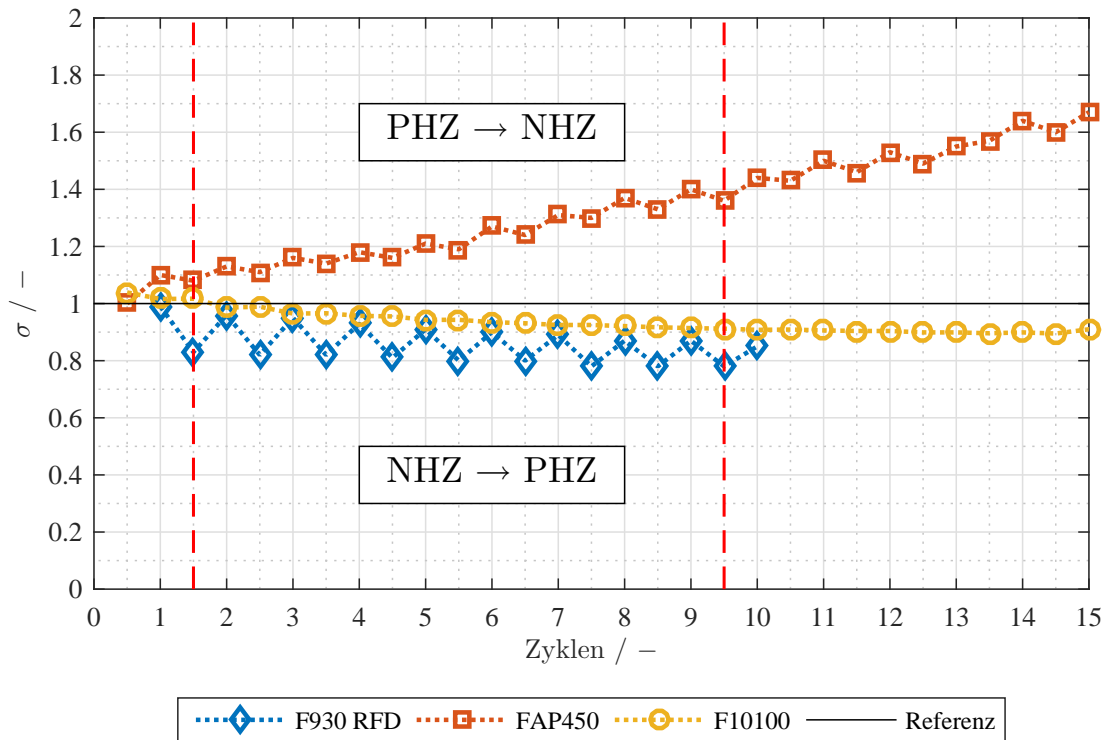


Abbildung 5.18: Verlauf der σ -Werte über die Zyklen für die drei Membranen.
(Halber Zyklus = entladen, ganzer Zyklus = geladen)

Zu sehen ist σ aufgetragen über die Zyklenzahl, ergänzt durch eine Referenzlinie bei $\sigma = 1$. Dabei wurden je Zyklus zwei Werte bestimmt: nach dem Entladen und nach dem Laden. Ein Zyklus wurde als die Abfolge aus einem Entladen und einem Laden definiert. Das heißt, dass die Werte nach einem halben Zyklus (0, 5; 1, 5; etc.) dem entladenen Zustand entsprechen und die Werte nach einem vollen Zyklus (1, 0; 2, 0; etc.) dem geladenen Zustand. Die Richtung des Netto-Crossovers für die drei Membranen wurde bereits bei den zuvor angestellten Betrachtungen bestimmt. Dafür wurde die Änderung von Zyklus 2 zu Zyklus 10 untersucht (in Abb. 5.18 durch vertikale gestrichelte Linien gekennzeichnet). Durch diese weitere Auftragungsform ist erkennbar, dass der Crossover über die Zyklen nicht linear verläuft.

Anhand eines Beispiels wird der Unterschied deutlich. Für das Entladen des ersten Zyklus der Membran F-930-RFD wurden folgende Werte ermittelt: $\sigma_{1,0} = 0,99$ und $\sigma_{1,5} = 0,83$. Der Wert von σ sinkt deutlich ab, daraus kann geschlossen werden, dass die Vanadiumstoffmenge der positiven Halbzelle gegenüber der der negativen deutlich zugenommen hat. Nun wird die darauf folgende Ladung betrachtet: $\sigma_{1,5} = 0,83$ und $\sigma_{2,0} = 0,96$. Hieraus ist zu erkennen, dass der zuvor stattgefundenen Vanadiumcrossover die Richtung gewechselt hat und sich das Verhältnis

wieder 1 nähert, jedoch nicht ganz das Ausgangsniveau erreicht. Das heißt, dass die Intensität des Vanadium-Crossovers beim Entladen größer ist als beim Laden. Der Richtungsunterschied zwischen Laden und Entladen tritt deutlich bei der Membran F-930-RFD und der Membran FAP-450 auf, wobei der erstere ausgeprägter ist als der zweite. Der Verlauf der Membran F-10100 dagegen zeigt kaum Schwankungen zwischen den Betriebszuständen, sondern verläuft annähernd linear.

5.2.5 Vergleich der Ergebnisse mit Ergebnissen aus der Literatur

Zur Bewertung der Ergebnisse ist eine feinere Aufteilung des Crossovers notwendig. Insgesamt kann Crossover nach den jeweiligen treibenden Kräften in drei Anteile aufgeteilt werden: Diffusion, Migration und elektro-osmotische Konvektion (EOC) [37, 39].

Die Diffusion hängt von der Durchlässigkeit der Membranen für die jeweiligen Spezies ab und nimmt mit zunehmender Membrandicke ab [24]. Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Vanadiumionen wurden für eine Vielzahl von Membranen in verschiedenen Arbeiten veröffentlicht [21, 22, 36, 40, 41]. Insgesamt ist zu sagen, dass sowohl für Kationen- als auch für Anionenaustauschermembranen die Ionen der negativen Halbzelle (V^{2+}/V^{3+}) einen geringeren Diffusionskoeffizienten als die der positiven Halbzelle (VO^{2+}/VO_2^+) aufweisen [36]. Die Diffusionskoeffizienten für Anionenaustauschermembranen sind durchschnittlich jedoch ca. eine Größenordnung kleiner als bei der Kationenaustauschermembran, was auf die Abstoßung der gleichen Ladungen zwischen Membranoberfläche und Vanadiumion zurückzuführen ist [42]. Die Diffusion ist unabhängig von der verwendeten Stromdichte, jedoch ein kontinuierlich auftretender Prozess und daher abhängig von der Zeit. Durch längere Zykluszeiten, wie sie durch kleinere Stromdichten auftreten, gewinnt dieser Anteil daher an Bedeutung und wird somit indirekt von der Stromdichte beeinflusst [35].

Migration und EOC werden beide durch das elektrische Feld hervorgerufen. Migration beschreibt einzelne Ionen und EOC die Gesamtheit des Elektrolyten die unter Einfluss eines elektrischen Feldes die Membran durchqueren [39]. Mit zunehmender Stromdichte, nimmt auch das elektrische Feld und damit der Anteil an Migration/EOC am gesamten Crossover zu [24]. Die Membrandicke dagegen zeigt keinen Einfluss auf die Intensität von Migration und EOC. Daher ist laut [28] ab einer Stromdichte von 450 mA/cm^2 kein Einfluss der Membrandicke auf den Crossover mehr messbar. Da diese Versuche bei 60 mA/cm^2 durchgeführt wurden, hat die Diffusion noch einen wichtigen Anteil am gesamten Crossover.

Richtung Netto-Crossover

Aus der vorangegangenen Analyse der SOC-Verläufe (5.2.3) und den Einsatz von σ (5.2.4) konnte die Richtung des Netto-Crossovers bestimmt werden. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Richtung des Netto-Crossovers für die beiden getesteten Kationenaustauschermembranen von der negativen zur positiven Halbzelle verläuft. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, auch hier wird für Kationenaustauschermembranen die selbe Richtung bestimmt [13, 24, 36, 37, 39].

Für die untersuchte Anionenaustauschermembran ergab sich die entgegengesetzte Richtung. Der Netto-Crossover tritt hier von der positiven zur negativen Halbzelle auf. Insgesamt wurde die Richtung des Crossovers für Anionenaustauschermembranen weniger häufig untersucht, aber auch diese Beobachtung lässt sich bestätigen [43]. Zu beachten ist dabei, dass die Richtung des Crossovers laut [28] stark abhängig von der verwendeten Stromdichte ist.

Intensität des Crossovers

Über die Betrachtung der Kapazitätsabnahme im Verlauf des Zyklierens (5.2.1) und die Veränderung der Stoffmengen durch σ (5.2.4) konnte die Reihenfolge der Intensität des Crossovers der einzelnen Membranen ermittelt werden. Die Reihenfolge der Crossover-Intensitäten der hier untersuchten Membranen ist wie folgt:

$$F - 930 - RFD > FAP - 450 > F - 10100 \quad (5.29)$$

Betrachtet man die Dicke der Membranen nimmt mit zunehmender Membrandicke die Intensität des Crossovers ab. Diese Beobachtung deckt sich mit den Aussagen aus der Literatur. Laut [24] sinkt der Crossover mit zunehmender Membrandicke, da der Anteil der Diffusion gesenkt wird.

Einfluss des Betriebszustand

Ebenfalls konnte ein Unterschied in der Ausprägung des Crossovers zwischen Laden und Entladen für die F-930-RFD und die FAP-450 festgestellt werden. Sowohl die Richtung des Crossovers als auch die Intensität unterschieden sich deutlich, wobei bei der F-930-RFD stärker ausgeprägt als bei der FAP-450. Möglicher Einfluss könnte daher auch hier die Membrandicke sein, sodass der selbe Effekt ebenfalls für die F-10100 auftritt, allerdings in abgeschwächter Form.

Tabelle 5.8: Übersicht über Richtung der einzelnen Crossover-Anteile für eine Kationenaustauschermembran nach [37], für die Interpretation der Pfeile ist von einer Anordnung der Halbzellen wie folgt auszugehen: NHZ ↔ PHZ. (CH = Laden, DCH = Entladen)

	Diffusion	Migration	EOC
DCH	→	→	→
CH	→	←	←

Um diese Beobachtung erklären zu können, müssen die Crossover-Anteile separat betrachtet werden. Tabelle 5.8 zeigt exemplarisch wie sich die einzelnen Anteile bei Laden bzw. Entladen für eine Kationenaustauschermembran verhalten [37]. Der sich ändernde Faktor zwischen Laden und Entladen ist die Stromrichtung und somit das elektrische Feld. Da die Diffusion unabhängig von der Feldrichtung ist, ist die Richtung des Crossovers durch Diffusion sowohl beim Laden als auch beim Entladen von der NHZ zur PHZ (vgl. erste Spalte der Tabelle). Migration und EOC dagegen hängen von der Richtung des elektrischen Feldes ab. Während des Entladens resultiert der Crossover durch Migration und EOC in einem Stoffstrom von der NHZ in die PHZ (vgl. erste Zeile der Tabelle). Während des Ladens liegt das elektrische Feld entgegengesetzt an, daher wechseln auch die Stoffströme aus Migration und EOC die Richtung. Dadurch wirken Migration und EOC entgegengesetzt zur Diffusion. Die Richtung des resultierenden Stoffstroms ist somit abhängig davon, welcher der Anteile überwiegt. Zusätzlich können die Vanadiumionen der beiden Halbzellen die Membran unterschiedlich gut überwinden. Durch ihre höhere Ladung und geringere Größe gelangen V^{2+} und V^{3+} leichter von der NHZ in die PHZ, als VO^{2+} und VO_2^+ von der PHZ in die NHZ [37]. Dadurch wird der Crossover in diese Richtung während des Entladens zusätzlich verstärkt.

6 Fazit und Ausblick

6.1 Fazit

In diesem Abschnitt wird eine Zusammenfassung der Arbeit gegeben. Im Rahmen der Aufgabenstellung sollten zwei Aufgabenbereiche bearbeitet werden. Zum einen sollte die Bestimmung des Ladezustandes und zum anderen Untersuchungen zum Elektrolyt-Crossover durchgeführt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst und ein Resümee gezogen.

SOC

Es wurde ein SOC-Monitoring für die Halbzellen der VRFB mit drei verschiedene Methoden durchgeführt: mittels Halbzellenpotential mit zwei verschiedenen Elektrodenmaterialien (GC und BDD), UV/Vis-Spektroskopie sowie Coulomb Counting. Diese Methoden wurden miteinander verglichen und im Hinblick auf die Messdauer sowie die eingesetzten Membranen diskutiert.

Die UV/Vis-Spektroskopie wurde für ihren Einsatz kalibriert, dazu wurden Mischungen aus geladenem und entladem Elektrolyt hergestellt und die Extinktion gemessen. Aus den Ergebnissen wurde eine Beziehung zwischen der Extinktion bei einer Wellenlänge von 405 nm und dem SOC hergeleitet. Die SOC-Bestimmung mittels UV/Vis konnte sowohl während des Ladens als auch während des Entladens angewendet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass der SOC der VRFB einfach und zuverlässig über die Messung der Halbzellenpotentiale mit einer GC-Elektrode ermittelt werden kann. Da an der GC-Elektrode Oberflächenveränderungen auftreten, die die Potentialmessung beeinträchtigen können, wurde BDD als ein neues Elektrodenmaterial untersucht. Besonders in korrosiven Medien, wie sie hier vorliegen, weist BDD eine gute Stabilität auf. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es auch hierbei zu Oberflächenveränderungen kommen kann, die eine Potentialveränderung bewirken.

Desweiteren wurde die SOC-Bestimmung mittels Coulomb Counting durchgeführt. Das Coulomb Counting kann aufgrund seiner einfachen Anwendung für eine schnelle, grobe

Bestimmung des SOC verwendet werden, für eine genauere Bestimmung des SOC über größere Zeiträume ist es jedoch nicht geeignet.

Crossover

Zusätzlich sollten Untersuchungen zum Crossover für verschiedene Membranen durchgeführt werden. Deshalb wurde zur genaueren Analyse des Crossovers das Stoffmengenverhältnis σ eingeführt. Damit ist eine Bestimmung des Verhältnisses der Vanadiumstoffmenge in den Halbzellen möglich.

Es wurden drei Membranen untersucht, die sich in ihren Eigenschaften durch Ionenaustauschereigenschaft und Dicke unterscheiden. Dabei wurde gezeigt, dass der Crossover mit zunehmender Membrandicke abnimmt, dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Der Netto-Crossover für die beiden Kationenaustauschermembranen F-930-RFD und F-10100 verläuft von der NHZ zur PHZ. Für die Anionenaustauschermembran FAP-450 verläuft die Richtung des Netto-Crossovers von der PHZ zur NHZ, auch dies stimmt mit der Literatur überein.

Durch die Analyse der SOC-Verläufe mit dem neu eingeführten Stoffmengenverhältnis σ konnte zudem für die F-930-RFD und die FAP-450 ein Unterschied des Crossovers zwischen Laden und Entladen der VRFB bestimmt werden. Die Richtung ändert sich abhängig vom Betriebszustand (Laden/Entladen), die Intensität ist jedoch beim Entladen größer, sodass dies die Richtung des Netto-Crossovers bestimmt. Zu erklären ist der Änderung der Richtung durch die unterschiedliche Ausprägung der Crossover-Anteile. Migration und EOC sind abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes und ändern daher durch den Wechsel zwischen Laden und Entladen die Richtung. Die Diffusion hingegen ist unabhängig vom elektrischen Feld und somit vom Wechsel zwischen Laden und Entladen.

6.2 Ausblick

In diesem Abschnitt wird ein Ausblick gegeben, welche weiteren Untersuchungen möglich und nötig sind, um das Verständnis des Crossovers in VRFB weiter zu vertiefen.

Durch ein erweitertes und verbessertes SOC-Monitoring der Halbzellen kann eine solide Grundlage geschaffen werden, um weitere Untersuchungen an VRFB durchzuführen. Dafür sind weitere Messmethoden wie z. B. die Bestimmung der Dichte [38] von großem Interesse, um das Spektrum der zur Verfügung stehenden Methoden zu erweitern. Untersuchungen alternativer Elektrodenmaterialien, wie BDD, zur Halbzellpotentialbestimmung können zu einer langfristig stabilen Bestimmung des SOC führen, für die keine Wartung mehr nötig ist.

Durch eine Kombination des neu eingeführten Stoffmengenverhältnisses σ mit SOC-Monitoring-Methoden kann die detaillierte Bestimmung weiterer relevanter Parameter, wie der Anteil von EOC und Migration, möglich werden.

Durch den Einsatz von UV/Vis-Spektroskopie, zur in-situ Konzentrationsbestimmung von V^{2+} und V^{3+} in der negativen Halbzelle, und der Bestimmung des Stoffmengenverhältnisses, kann auch direkt auf Volumenänderungen des Elektrolyten geschlossen werden. Dadurch wird eine Differenzierung zwischen verschiedenen Crossover-Formen (Vanadium, Wasser, gesamter Elektrolyt) möglich.

Eine weitere Variante ist die Kombination aus SOC-Monitoring zur σ -Bestimmung und der Messung von Masse und Dichte des Elektrolyten. Dadurch kann das Volumen bestimmt werden, das über das Stoffmengenverhältnis den Rückschluss auf die Konzentration erlaubt, ohne hierfür UV/Vis verwenden zu müssen. Durch diese Kombination wären ähnliche Beobachtungen des Crossovers möglich.

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency. World energy outlook 2016. 2016.
- [2] Zhenguo Yang, Jianlu Zhang, Michael C. W. Kintner-Meyer, Xiaochuan Lu, Daiwon Choi, John P. Lemmon, and Jun Liu. Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical Reviews*, 111(5):3577–3613, May 2011. doi:10.1021/cr100290v.
- [3] Aishwarya Parasuraman, Tuti Mariana Lim, Chris Menictas, and Maria Skyllas-Kazacos. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 101:27–40, July 2013. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.067.
- [4] Piergiorgio Alotto, Massimo Guarnieri, and Federico Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:325–335, January 2014. doi:10.1016/j.rser.2013.08.001.
- [5] Gareth Kear, Akeel A. Shah, and Frank C. Walsh. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects. *International Journal of Energy Research*, 36(11):1105–1120, May 2011. doi:10.1002/er.1863.
- [6] Adam Z. Weber, Matthew M. Mench, Jeremy P. Meyers, Philip N. Ross, Jeffrey T. Gostick, and Qinghua Liu. Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10):1137–1164, 2011. doi:10.1007/s10800-011-0348-2.
- [7] H. Kamath and S. Rajagopalan. Vanadium redox flow batteries: An in-depth analysis. Technical report, EPRI Palo Alto, March 2007.
- [8] Maria Skyllas-Kazacos, Liuyue Cao, Michael Kazacos, Nadeem Kausar, and Asem Mousa. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery-a review. *ChemSusChem*, 9(13):1521–1543, June 2016. doi:10.1002/cssc.201600102.
- [9] Mani Ulaganathan, Vanchiappan Aravindan, Qingyu Yan, Srinivasan Madhavi, Maria Skyllas-Kazacos, and Tuti Mariana Lim. Recent advancements in all-vanadium redox flow

- batteries. *Adv. Mater. Interfaces*, 3(1):1500309, November 2015. doi:10.1002/admi.201500309.
- [10] Simon Ressel. Theoretical and experimental analysis of tubular vanadium redox flow batteries. Masterthesis, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2011.
- [11] Christian Blanc and Alfred Rufer. Understanding the vanadium redox flow batteries. In *Paths to Sustainable Energy*. InTech, November 2010. doi:10.5772/13338.
- [12] Christian Blanc. *Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system*. Dissertation, École polytechnique fédérale de Lausanne, 2009. doi:10.5075/epfl-thesis-4277.
- [13] Maria Skyllas-Kazacos and Leesean Goh. Modeling of vanadium ion diffusion across the ion exchange membrane in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 399-400:43–48, May 2012. doi:10.1016/j.memsci.2012.01.024.
- [14] M. Skyllas-Kazacos. Efficient vanadium redox flow cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(12):2950, 1987. doi:10.1149/1.2100321.
- [15] Yoshinobu Tanaka. *Ion Exchange Membranes*. Elsevier LTD, Oxford, 2nd edition, 2015.
- [16] K.W. Knehr and E.C. Kumbur. Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments. *Electrochemistry Communications*, 13(4):342–345, April 2011. doi:10.1016/j.elecom.2011.01.020.
- [17] Volkmar M. Schmidt. *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2003.
- [18] Claus Czeslik, Heiko Seemann, and Roland Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. Vieweg + Teubner Verlag, 2010. doi:10.1007/978-3-8348-9359-8.
- [19] Zhijiang Tang, Douglas S. Aaron, Alexander B. Papandrew, and Thomas A. Zawodzinski Jr. Monitoring the state of charge of operating vanadium redox flow batteries. *ECS Transactions*, 2012. doi:10.1149/1.3697449.
- [20] Maria Skyllas-Kazacos and Michael Kazacos. State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources*, 196(20):8822–8827, October 2011. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.080.

- [21] E. Wiedemann, A. Heintz, and R.N. Lichtenthaler. Sorption isotherms of vanadium with H_3O^+ ions in cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 141(2):207–213, April 1998. doi:10.1016/s0376-7388(97)00307-4.
- [22] E. Wiedemann, A. Heintz, and R.N. Lichtenthaler. Transport properties of vanadium ions in cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 141(2):215–221, April 1998. doi:10.1016/s0376-7388(97)00308-6.
- [23] R. P. Brooker, C. J. Bell, L. J. Bonville, H. R. Kunz, and J. M. Fenton. Determining vanadium concentrations using the UV-vis response method. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(4):A608–A613, January 2015. doi:10.1149/2.0371504jes.
- [24] Robert M. Darling, Adam Z. Weber, Michael C. Tucker, and Mike L. Perry. The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1):A5014–A5022, 2016. doi:10.1149/2.0031601jes.
- [25] A. D. McNaught and A. Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Recommendations (IUPAC Chemical Data)*. Wiley, 2nd (the "Gold Book") edition, January 1997.
- [26] N. H. Choi, S. k. Kwon, and H. Kim. Analysis of the oxidation of the V(II) by dissolved oxygen using UV-visible spectrophotometry in a vanadium redox flow battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(6):A973–A979, April 2013. doi:10.1149/2.145306jes.
- [27] D. N. Buckley, X. Gao, R. P. Lynch, N. Quill, and M. J. Leahy. Towards optical monitoring of vanadium redox flow batteries (VRFBs): An investigation of the underlying spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(4):A524–A534, January 2014. doi:10.1149/2.023404jes.
- [28] David Charles Sing. Direct measurement of vanadium cross-over in an operating redox flow battery. Masterthesis, The University of Texas at Austin, 2013.
- [29] Sara Corcuera and Maria Skyllas-Kazacos. State-of-charge monitoring and electrolyte rebalancing methods for the vanadium redox flow battery. *European Chemical Bulletin*, 2012.
- [30] P. Pyka. Untersuchungen zu All-Vanadium-Redox-Flow-Batterien und Installation eines Teststandes - Testen von Komponenten und Methodenentwicklung zur Verfolgung des Ladungszustandes. Masterthesis, Hochschule Merseburg, 2015.

- [31] Yu.V. Pelskov, A.Ya. Sakharova, M.D. Krotova, L.L. Bouilov, and B.V. Spitsyn. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 228(1-2):19–27, August 1987. doi:10.1016/0022-0728(87)80093-1.
- [32] Alexander Kraft. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *International Journal of Electrochemical Science*, 2(5):355–385, May 2007.
- [33] Marco Antonio Quiroz Alfaro, Sergio Ferro, Carlos Alberto Martínez-Huitle, and Yunny Meas Vong. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2):227–236, April 2006. doi:10.1590/s0103-50532006000200003.
- [34] Richard G. Compton, John S. Foord, and Frank Marken. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. *Electroanalysis*, 15(17):1349–1363, September 2003. doi:10.1002/elan.200302830.
- [35] Jan grosse Austing, Carolina Nunes Kirchner, Lidiya Komsiyaska, and Gunther Wittstock. Investigation of crossover processes in a unitized bidirectional vanadium/air redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 306:692–701, 2016. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.052.
- [36] Chenxi Sun, Jian Chen, Huamin Zhang, Xi Han, and Qingtao Luo. Investigations on transfer of water and vanadium ions across nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 195(3):890–897, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.041.
- [37] Qingtao Luo, Liyu Li, Zimin Nie, Wei Wang, Xiaoliang Wei, Bin Li, Baowei Chen, and Zhenguo Yang. In-situ investigation of vanadium ion transport in redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 218:15–20, 2012. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.066.
- [38] Niklas Janshen. In situ state of charge measurement in vanadium redox flow batteries. Bachelorthesis, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, November 2016.
- [39] Xiao-Guang Yang, Qiang Ye, Ping Cheng, and Tim S. Zhao. Effects of the electric field on ion crossover in vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 145:306–319, 2015. doi:10.1016/j.apenergy.2015.02.038.

- [40] Xuanli Luo, Zhengzhong Lu, Jingyu X, Zenghua Wu, Wentao Zhu, Liquan Chen, , and Xiping Qiu. Influences of permeation of vanadium ions through pvdf-g-pssa membranes on performances of vanadium redox flow batteries. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(43):20310–20314, 2005. PMID: 16853627. doi: [10.1021/jp054092w](https://doi.org/10.1021/jp054092w).
- [41] R. Badrinarayanan and J. Zhao. Investigation of capacity decay due to ion diffusion in vanadium redox flow batteries. In *2013 IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*, pages 1–5. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), December 2013. doi: [10.1109/appeec.2013.6837261](https://doi.org/10.1109/appeec.2013.6837261).
- [42] Dongyang Chen, Michael A. Hickner, Ertan Agar, and E. Caglan Kumbur. Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries. *Electrochemistry Communications*, 26:37–40, January 2013. doi: [10.1016/j.elecom.2012.10.007](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.007).
- [43] T. Mohammadi and M.Skylas Kazacos. Modification of anion-exchange membranes for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Power Sources*, 63(2):179–186, December 1996. doi: [10.1016/s0378-7753\(96\)02463-9](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(96)02463-9).

A Anhang

A.1 Kapazitätsverlust

Tabelle A.1.1: Kapazitätsverlust: F930 RFD

*: Ohne Konditionierung und darauf folgende erste Entladung

** : Ladung errechnet über Integration aus Stromstärke ($I = 600\text{mA}$) über Zeit

Zyklus-#*	Anfang	Ende	Dauer	Ladung**	$\frac{Q}{Q_0}$
	h	h	h	C	
1	19,00	31,93	12,93	27928,80	1,00
2	32,07	43,24	11,17	24127,20	0,86
3	43,4	52,98	9,58	20692,80	0,74
4	53,14	61,24	8,10	17496,00	0,63

Tabelle A.1.2: Kapazitätsverlust: FAP450

*: Ohne Konditionierung und darauf folgende erste Entladung

** : Ladung errechnet über Integration aus Stromstärke über Zeit

Zyklus-#*	Anfang	Ende	Dauer	Ladung**	$\frac{Q}{Q_0}$
	h	h	h	C	
1	19,37	31,01	11,64	25142,40	1,00
2	31,16	41,93	10,77	23263,20	0,93
3	42,09	52,64	10,55	22788,00	0,91
4	52,79	62,95	10,16	21945,60	0,87
5	63,11	73,19	10,08	21772,80	0,87
6	73,35	82,44	9,09	19634,40	0,78
7	82,60	91,34	8,74	18878,40	0,75
8	99,63	107,50	7,87	16999,20	0,68
9	107,70	115,10	7,40	15984,00	0,64
10	115,20	122,10	6,90	14904,00	0,59
11	122,30	128,90	6,60	14256,00	0,57
12	129,00	135,20	6,20	13392,00	0,53
13	135,40	141,20	5,80	12528,00	0,50

Tabelle A.1.3: Kapazitätsverlust: F10100

*: Ohne Konditionierung und darauf folgende erste Entladung

** : Ladung errechnet über Integration aus Stromstärke über Zeit

Zyklus-#*	Anfang	Ende	Dauer	Ladung**	$\frac{Q}{Q_0}$
	h	h	h	C	
1	28,43	42,33	13,90	30024,00	1,00
2	44,98	58,73	13,75	29700,00	0,99
3	58,95	72,43	13,48	29116,80	0,97
4	72,65	85,24	12,59	27194,40	0,91
5	85,46	97,93	12,47	26935,20	0,90
6	98,15	110,50	12,35	26676,00	0,89
7	110,70	122,90	12,20	26352,00	0,88
8	123,20	135,30	12,10	26136,00	0,87
9	135,50	147,50	12,00	25920,00	0,86
10	147,80	159,80	12,00	25920,00	0,86
11	160,00	172,00	12,00	25920,00	0,86
12	172,20	184,20	12,00	25920,00	0,86
13	184,40	196,20	11,80	25488,00	0,85
14	196,40	207,80	11,40	24624,00	0,82
15	208,10	220,10	12,00	25920,00	0,86
16	220,30	231,80	11,50	24840,00	0,83

A.2 Prüfstand



Abbildung A.2.1: Foto des Prüfstandes bei der DECHEMA

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Hamburg, 31. Januar 2017

Lucas Holtz