

1 Motivation

In ihrem Klimabericht 2019 stellt der IPCC fest, dass schnelle und tiefgreifende Veränderungen in allen Bereichen der Gesellschaft notwendig sind, um sicherstellen zu können, dass die globale Erwärmung im Vergleich zu Beginn des Industriezeitalters 1,5 °C nicht übersteigt. Eine entscheidende Voraussetzung, um dieses Ziel zu erreichen, ist die Reduzierung der Kohlenstoffdioxid-Emissionen aus fossilen Brennstoffen. Um diesen Brennstoff in der Energieversorgung zu ersetzen, werden sogenannte erneuerbare Energieträger eingesetzt. Diese produzieren aus regenerierbaren Quellen oder aus unerschöpflichen Energiequellen wie Sonnenlicht und Wind elektrischen Strom. Der Anteil „erneuerbarer Energien“ am Strommarkt steigt im Zuge dieser Energiewende stetig an [1, 2]. In Abbildung 1.1 sind die absoluten Werte der Stromerzeugung sowie die Anteile des Stromverbrauchs für Deutschland aus regenerativem Strom durch Wasserkraft, Biomasse, Windenergie, Photovoltaik und Geothermie dargestellt. Es ist ein Anstieg der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in Deutschland von 3 % im Jahr 1990 bis fast 40 % in 2018 zu erkennen. Vor allem die Stromerzeugung aus Wind- und Sonnenenergie aus Photovoltaik ist in den letzten zehn Jahren stark angestiegen.

Die Leistung aus diesen Energiequellen fluktuiert wetterbedingt sowohl über den Tag als auch über das Jahr, womit eine Unsicherheit der kontinuierlichen Verfügbarkeit verbunden ist. Dadurch stellt der steigende Anteil erneuerbarer Energien neue Herausforderungen an die lokalen Stromnetze, in die die erneuerbaren Energiequellen derzeit einspeisen. Ein Netzausbau, um die Schwankungen abpuffern zu können, ist denkbar, jedoch wird das Stromnetz auf Basis der maximalen Leistung im Netz geplant und ausgelegt. Dies verursacht vermeidbare Zusatzkosten und einen unnötigen Aufwand. Mit Zunahme der Stromerzeugung aus regenerativen Energiequellen wächst somit gleichzeitig das Bedürfnis nach einer wirtschaftlichen und effizienten Methode, das Stromnetz zusätzlich zu stabilisieren, um weiterhin einen sicheren Netzbetrieb zu realisieren. Hierfür muss zu jedem Zeitpunkt ein Ausgleich zwischen Angebot und Nachfrage vorliegen.

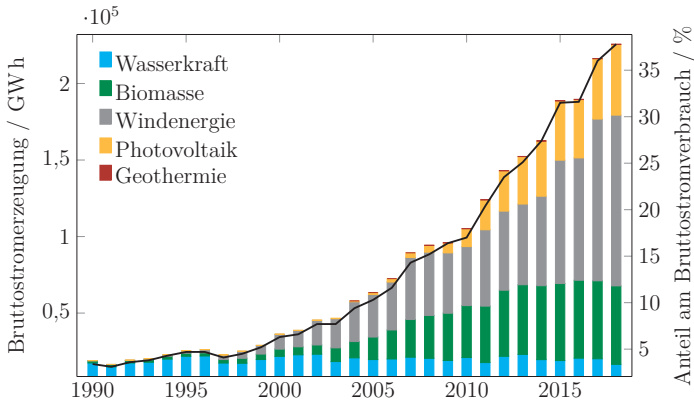


Abbildung 1.1: Entwicklung der Bruttostromerzeugung und des Anteils am Bruttostromverbrauch der erneuerbaren Energien in Deutschland seit 1990, Daten aus [1].

Dies ist in begrenzten Maßen durch eine Steuerung von Stromerzeugung und -nachfrage möglich. Die Stromerzeugung ist abhängig von der Netzkapazität und der Einspeisung aus erneuerbaren Energiequellen, wodurch eine Steuerung in Abhängigkeit von der Nachfrage nur kompliziert und durch den Einsatz und Vorhalt einer Reserve fossiler Energieträger zu realisieren ist. Die Stromnachfrage lässt sich vor allem durch große Stromverbraucher aus der Industrie regeln, die problemlos herunter- oder heraufgeregelt werden können, wie z. B. Industrieöfen oder Elektrolyseanlagen. Eine weitere Möglichkeit, um den Netzausbau zu verringern und gleichzeitig die Aufnahmefähigkeit der lokalen Netze für erneuerbare Energien zu erhöhen, ist der Einsatz von Energiespeichern. Diese können sowohl Angebots- (Speicherung) als auch Nachfragespitzen (Abgabe) kompensieren. Bei der Speicherung wird der elektrische Strom in eine andere Energieform umgewandelt, was mit Verlusten behaftet ist. Je nach verwendetem System treten weitere Verluste während der Speicherzeit auf. Bei der Rückumwandlung der gespeicherten Energieform in den elektrischen Strom entstehen erneut Verluste. Dennoch sind Energiespeicher in zukünftigen Netzen mit dezentralen Energiequellen unbedingt erforderlich. Die technischen Anforderungen an den Energiespeicher sind hierbei eine große Speicherkapazität und eine kurze Ansprechzeit, sodass bei Versorgungsengpässen möglichst augenblicklich elektrische Leistung zur Verfügung steht, wobei Verluste in der Speicherung und Abgabe möglichst vermieden werden sollen. Als Speichersysteme werden

elektrische (z. B. Superkondensatoren), mechanische (z. B. Pumpspeicher, Druckluftspeicher oder Schwunghmassenspeicher), thermische (z. B. thermoelektrische oder geothermische Energiespeicher) oder chemische bzw. elektrochemische (z. B. Energiegewinnung aus Biomasse, Batterien oder Wasserstoffspeicher) Systeme untersucht [3–12]. Eine weitere Anforderung an die Energiespeicher ist es, eine möglichst nachhaltige Produktion und Wertschöpfungskette zu realisieren. Dies stellt aufgrund der verwendeten Materialien in vielen Speichersystemen eine zusätzliche Herausforderung dar [13].

Unter den verschiedenen technischen Möglichkeiten, diese Energiemengen zu speichern, sind elektrochemische Energiespeichersysteme vielversprechend, denn sie weisen eine hohe Energieeffizienz auf, vor allem bei der stationären Speicherung elektrischer Energie aus Solar- und Windenergieanlagen. Die Redox-Flow-Batterie (RFB) stellt hierbei als potenzieller elektrochemischer Energiespeicher eine aussichtsreiche Technologie dar. Der größte Vorteil der RFB liegt in der Möglichkeit, die Leistung von der Energiespeicherkapazität zu entkoppeln. Dieser Vorteil bietet einen breiten Anwendungsbereich und eine große Flexibilität bei der Auslegung von Flow-Batteriesystemen im Hinblick auf die spezifischen Anforderungen. Weiterhin weist die RFB nicht nur eine hohe Effizienz auf, sondern bietet durch ihren Aufbau eine vernachlässigbar geringe Selbstentladung im Standby-Betrieb. Während des Betriebs finden jedoch Prozesse statt, die zur Selbstentladung der Batterie führen. Diese können durch die verwendeten Materialien, den Aufbau und die Betriebsweise beeinflusst werden [14].



Einleitung in die Redox-Flow-Batterie

RFB bestehen aus zwei Halbzellen, die jeweils mit einem redox-aktiven Elektrolyten durchströmt werden. Die Elektrolyte werden aus Tanks in die jeweilige Halbzelle gefördert, wobei sich diese außerhalb der Zelle befinden (siehe Abbildung 1.2 am Beispiel einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie). Während die Leistungsabgabe durch die Größe der aktiven Fläche in der elektrochemischen Zelle bestimmt wird, definieren die Größe der Speichertanks und die Konzentration der aktiven Spezies im Elektrolyten die Speicherkapazität. Die beiden Elektrolyträume werden durch einen Separator (z. B. eine ionenselektive Membran) voneinander getrennt, welche eine räumliche und elektrische Separation darstellt. Der Separator ist für Elektronen undurchlässig und verhindert so einen Kurzschluss. Die Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zur anderen Elektrode geleitet, wohingegen sich Ionen für den erforderlichen Ladungsausgleich zum Stromschluss innerhalb der Zelle durch den Separator bewegen.

Unter den RFB wird die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VFB) seit den 1980er Jahren umfassend untersucht. Auf der positiven Elektrolytseite (PE) befindet sich Vanadium in Form von VO_2^+ (V^{IV}) sowie VO_2^+ (V^{V}) und auf der negativen Seite (NE) als V^{2+} (V^{II}) und V^{3+} (V^{III}) in Lösung. Hierbei findet im Ladeprozess die Oxidation von V^{IV} zu V^{V} im PE und die Reduktion von V^{III} zu V^{II} im NE statt (siehe Abbildung 1.2 sowie Gleichungen 3.3 und 3.4). Im voll geladenen oder entladenen Zustand weist die VFB charakteristische Farben der Elektrolytlösungen auf. So ist der Elektrolyt im entladenen Zustand blau im PE (VO_2^+) und grün im NE (V^{3+}), während er im geladenen Zustand gelb im PE (VO_2^+) und violett im NE (V^{2+}) ist.

Die Elektronen wandern beim Laden von der positiven zur negativen Halbzelle. Aufgrund des Ladungsausgleichs bewegen sich dabei bei einer standardmäßig eingesetzten Kationenaustauschermembran Protonen (H^+ -Ionen) von der PE- zur NE-Seite. Im Entladeprozess liegen entsprechend die entgegengesetzten Reaktions- und Transportrichtungen vor. Der Separator soll hierbei möglichst selektiv lediglich Protonen passieren lassen. Es bewegen sich jedoch auch andere Elektrolytkomponenten durch den Separator wie beispielsweise Vanadium-Ionen. Dieser Vorgang wird als Vanadium-Crossover bezeichnet, welcher zur Selbstentladung der beiden Halbzellen führt. Jedes der vier Vanadium-Ionen passiert den Separator in unterschiedlicher Menge. Die unsymmetrischen Transportvorgänge führen zu einer Anreicherung der aktiven Spezies in der einen und zu

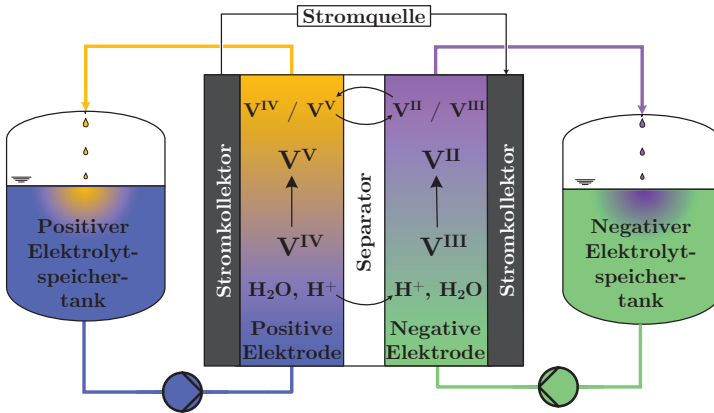


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie beim Ladevorgang.

einer Verdünnung in der anderen Halbzelle. Ebenso findet eine Verschiebung der durchschnittlichen Wertigkeit in beiden Halbzellen statt, sodass in einer Halbzelle die geladene und in der anderen die entladene Spezies anteilig überwiegt. Neben dem Vanadium passiert auch Wasser den Separator [15–21]. Dies verursacht eine weitere Konzentrationsverschiebung zwischen den Halbzellen. Das resultierende Ungleichgewicht der aktiven Spezies in beiden Halbzellen führt zu einer kontinuierlichen Kapazitätsabnahme der VFB. Neben dem Crossover führen weitere Mechanismen zu einer Reduktion der verfügbaren Kapazität. So können Nebenreaktionen im Ladevorgang stattfinden, bei denen im NE Wasserstoff oder im PE Sauerstoff entstehen. Die entstehenden Gase entweichen, wodurch ein Ladungsungleichgewicht zwischen den Halbzellen entsteht [20, 22, 23]. Die Sauerstoffentwicklung führt ferner zur Oxidation der kohlenstoffhaltigen Elektroden und Mono- bzw. Bipolarplatten. Ein (Luft-) Sauerstoffeintrag in den negativen Elektrolyten führt außerdem zu einer Oxidation der V^{2+} -Ionen, was ebenfalls ein Ladungsungleichgewicht zur Folge hat [20, 24, 25]. Um die Ladung auf beiden Seiten wieder anzugleichen, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Resultiert das Ungleichgewicht aufgrund von Nebenreaktionen (H_2/O_2 -Entwicklung, Eintrag von O_2 in den NE), ist ein Eingreifen in das System durch gezielte Zugabe von Reduktions- oder Oxidationsmitteln notwendig. Nebenreaktionen sind nicht nur wegen der Kapazitätsabnahme unerwünscht. Die Gasblasenentwicklung beeinflusst außerdem die Leistung, indem u. a. das Strömungsfeld verändert



und die aktive Oberfläche für die elektrochemische Reaktion reduziert wird. Die Gasbildungsreaktionen senken außerdem den Stromwirkungsgrad, indem die verfügbare Strommenge für den Ladevorgang reduziert wird.

Um das Ladungsungleichgewicht zu reduzieren, welches durch den Crossover verursacht wird, gibt es weitere Ausgleichsmethoden. So kann durch ein komplettes oder aber nur teilweises Vermischen beider Elektrolyte die nutzbare Kapazität wieder erhöht werden [26–29]. Das gesamte Vermischen beider Tankinhalte erfolgt hierbei periodisch wiederholend. Das teilweise Vermischen kann durch einen Elektrolyt-Überlauf innerhalb der Zelle oder zwischen den Tanks erfolgen. Außerdem kann durch die Prozessführung ein erzwungener und kontrollierter Crossover durch den Separator stattfinden. Ist der Separator hydraulisch nicht dicht, wie im Falle von porösen Separatoren, kann die Crossover-Richtung durch eine Druckregulierung gesteuert werden. Hierbei wird der Druckunterschied zwischen beiden Halbzellen beeinflusst. Neben dem Crossover, der maßgeblich den Stromwirkungsgrad bestimmt, hat der elektrische Widerstand einen erheblichen Einfluss auf den Spannungswirkungsgrad der VFB. Um eine möglichst hohe Leistung zu erzielen, wird ein geringer Zellwiderstand und damit verbunden auch ein niedriger elektrischer Widerstand des Separators benötigt. Daher ist es erstrebenswert, Materialien zu finden, die einen möglichst kleinen Widerstand aufweisen. Für den Separator kommen Ionenaustauschermembranen IEM (*Ion Exchange Membrane*), aber auch poröse Separatoren in Frage, die jeweils aus den unterschiedlichsten Zusammensetzungen bestehen können. Diese weisen verschiedene Eigenschaften hinsichtlich ihrer Selektivität für Ionen, ihrer Handhabung oder ihres elektrischen Widerstands auf.

In der vorliegenden Arbeit wird der Betrieb der VFB zweier unterschiedlicher Separatoren unter technischen Gesichtspunkten untersucht. Ziel ist es hierbei, die Crossoverströme durch die Separatoren zu beschreiben und die Auswirkungen auf den Betrieb experimentell und mathematisch zu ermitteln sowie mögliche Kapazitätsausgleichsstrategien zu untersuchen und zu beurteilen. Die für diese Betrachtung erforderlichen Grundlagen werden in Kapitel 2 und 3 beschrieben. Nach einer grundlegenden Einführung in elektrochemische Prozesse und Messmethoden in Kapitel 2 folgt im anschließenden Kapitel der Stand des Wissens zu den RFB. Darin wird nach Einführung in den Aufbau des Gesamtsystems, der elektrochemischen Zelle und der Separatoren, der aktuelle Wissensstand von Messmethoden der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Parameter vorgestellt. Abschließend wird der aktuelle Wissensstand zur Modellierung von



Crossover-Prozessen sowie möglicher Kapazitätsausgleichsmethoden zusammenfassend dargestellt, bevor in Kapitel 4 die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Beschreibung von Separator-Eigenschaften und -Transportprozessen erläutert werden.



2 Theorie

Die Herausforderung bei der Verwendung von Sonnen- und Windenergie ist, dass diese Energieformen nicht kontinuierlich oder in Zeiten des Spitzenbedarfs verfügbar sind. In den Abbildungen 2.1 und 2.2 sind Tagesverläufe für die Stromerzeugung aus regenerativen Energiequellen sowie der Stromverbrauch für zwei ausgewählte Tage im Januar und August 2019 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Sommer zur Mittagszeit eine große Leistung aus Solaranlagen erreicht wird, sodass ein Großteil der benötigten Leistung abgedeckt werden kann. Im Winter ist dies nicht zu erkennen. Hier macht der Anteil der Stromerzeugung aus der Solarenergie lediglich einen kleinen Anteil aus. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Stromverbrauch im Winter größer ist als im Sommer. Die größte Diskrepanz zwischen Erzeugung und Verbrauch liegt daher in den Abendstunden und im Winter vor, da hier viel Energie benötigt wird und keine oder nur wenig Energie aus regenerativen Quellen zur Verfügung steht. Weitere Zeitverläufe sind in Anhang A und die Dokumentation des „Agorameters“, aus dem die gezeigten Verläufe entnommen sind, sind in [30] zu finden.

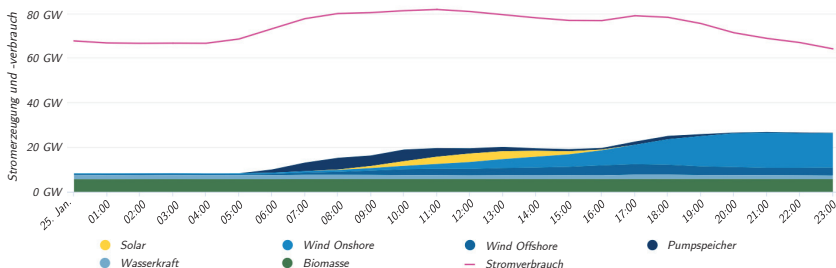


Abbildung 2.1: Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für den 25.01.2019.

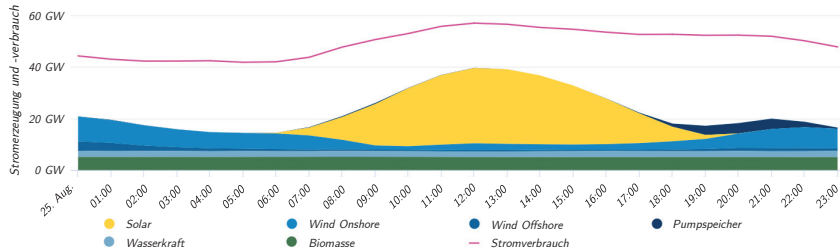


Abbildung 2.2: Tagesverlauf von Stromerzeugung und -verbrauch für Deutschland aus [30] für den 25.08.2019.

Abhilfe, um die Diskrepanz zwischen Erzeugung und Verbrauch zu minimieren, können vor allem Speicher geschaffen werden, die in der Lage sind, Schwankungen auszugleichen und genügend Leistung für Spitzenbedarfszeiten zu liefern. Nicht jede physikalisch mögliche Speicherung ist jedoch technisch und wirtschaftlich sinnvoll. So sind Größen wie Verfügbarkeit, Lebensdauer, Zyklusstabilität und Leistung wesentliche Faktoren für das Anwendungsgebiet. Nicht zuletzt entscheidet die Wirtschaftlichkeit eines Systems über dessen Einsatz in Haushalten und Industrie. Hinsichtlich der Speicherdauer und Art der Energie können unterschiedliche Speichersysteme definiert werden. Typische Kurzzeitspeicher (Sekunden- bis Tagesspeicher) sind elektrische Speicher wie beispielsweise Kondensatoren oder Spulen. Diese Systeme werden häufig geladen und wieder entladen. Klassische Langzeitspeicher (Wochen- bis Saisonspeicher) sind Pumpspeicherkraftwerke oder chemische Energiespeicher wie Wasserstoffspeicher. Kurzzeitspeicher erfordern eine hohe Zyklusstabilität, sodass trotz des häufigen Ladens und Entladens eine lange Lebensdauer erreicht wird. Die Verluste während des Ladevorgangs sind hierbei häufig von geringerer Relevanz. Wichtiger ist, dass dem System kurzzeitig eine hohe Leistung entnommen oder zugeführt werden kann. Bei Langzeitspeichern ist vor allem eine geringe Selbstentladung erforderlich. VFB finden sich an dem Übergang zwischen Kurzzeit- und Langzeitspeicher wieder, wobei sie aufgrund ihrer geringen Energiedichte und somit großen Platzbedarfs als Tages- bis Monatspeicher fungieren können. Dies bedeutet gleichzeitig, dass an diese Technologie die Anforderungen beider Speicherarten gestellt werden. Die Funktionsweise elektrochemischer Speicher sowie deren Charakterisierung, insbesondere der VFB, werden nachfolgend vorgestellt.