



TU Clausthal

Eva Prumbohm

**Modellierung, Charakterisierung
und Verbesserung
von Strömungsfeldern für
Vanadium-Redox-Flow-Batterien**

Dissertation 2023

**Modellierung, Charakterisierung und Verbesserung
von Strömungsfeldern für Vanadium-Redox-Flow-Batterien**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

von

Eva Prumbohm

aus Herne

genehmigt von der Fakultät
für Mathematik/Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

10.03.2023

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. Jörg P. Müller

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Gregor D. Wehinger

apl. Prof. Dr.-Ing. (i. R.) Ulrich Kunz

Dissertation Technische Universität Clausthal 2023

D 104

Kurzfassung

Energiespeicher werden auf Grund der zunehmenden Nutzung erneuerbarer Energiequellen, wie der intermittierend verfügbaren Sonnen- und Windenergie, benötigt, um Energie bedarfsgerecht bereitzustellen. Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VFB), für welche die Durchströmung der Zellen mit dem Vanadiumelektrolyten charakteristisch ist, zählen zu den elektrochemischen Energiespeichern. Die Leistung der VFB ergibt sich in Abhängigkeit von der Zellgröße und die Kapazität aus der externen Tankgröße, sodass Batterieleistung und -kapazität unabhängig voneinander skalierbar sind.

Die Durchströmung der VFB wird durch die Einbringung von zusätzlichen Strukturen, wie den Kanälen sogenannter Strömungsfelder, vorteilhaft beeinflusst. Die Anpassung der Parameter dieser Strömungsfeld-Designs kann zur Kostenreduktion von VFB und zur besseren Ausnutzung des Vanadiumelektrolyten führen. Um entsprechende Strukturen zu identifizieren, wird in dieser Arbeit die Durchströmung einer VFB mit Strömungsfeld modelliert, charakterisiert und verbessert.

Zunächst wird für eine VFB Halbzelle mit interdigitalem Strömungsfeld ein dreidimensionales CFD-Modell entwickelt. Das Elektrodenfilz wird in diesem als poröses Medium beschrieben. Durch die systematische Variation der Kanalabmaße werden im nächsten Schritt Strömungsfelder bestimmt, welche definierte Zielgrößen bestmöglich erfüllen. Bei diesen Zielgrößen handelt es sich um die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass, dem Volumen der Kanäle, den Gleichmäßigkeitsfaktor der Elektroden-durchströmung und die limitierende Grenzstromdichte. So führt etwa ein Design mit vielen breiten und tiefen Kanälen zur geringsten Druckdifferenz. Durch die Überführung der genannten Zielgrößen in die Gesamtkosten eines VFB Systems im Megawattbereich, wird das vorteilhafteste Strömungsfeld für die jeweilige Fertigungsmethode ermittelt. So ergeben sich für die Fertigung mittels Spritzguss die niedrigsten Gesamtkosten für ein Design mit mittlerer Kanal- und Stegbreite sowie großer Kanalhöhe. Dieses Strömungsfeld besitzt zudem den höchsten Gleichmäßigkeitsfaktor im betrachteten Parameterraum.

Dem Einfluss von Rand- und Anfangsbedingungen auf die untersuchten Zielgrößen wird in einer Parameterstudie nachgegangen. Es wird der Effekt auf die Zielgrößen von Faktoren, welche als zentrale Parameter ausgewählt werden, aufgezeigt und die jeweilige Effektgröße bestimmt. Zusätzlich zu den systematisch variierten Kanalabmaßen haben beispielsweise die spezifische Elektrodenoberfläche und die Einlassgeschwindigkeit einen Effekt auf die limitierende Grenzstromdichte.

Experimentelle Untersuchungen dienen der Validierung des Modells und zeigen dessen Grenzen auf. Die Visualisierung der realen Durchströmung in einer VFB gelingt durch die entwickelte Methode der optischen Messungen. Es wird sichtbar, dass sich bevorzugte Strömungswege zwischen den zu- und abführenden Kanälen des interdigitalen Strömungsfeldes ausbilden. Zusätzliche hydrodynamische und elektrochemische Messungen bestätigen, dass das entwickelte CFD-Modell einen validen Vergleich von Strömungsfeldern untereinander ermöglicht. Dies erlaubt die Bewertung der Gesamtkosten einer VFB mit Strömungsfeld.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der modellbasierten Analyse und experimentellen Charakterisierung der Durchströmung von VFB mit bestmöglichem Strömungsfeld. Für zukünftige Untersuchungen erlaubt das entwickelte CFD-Modell sowohl die Analyse anderer Zellgrößen, als auch die Untersuchung weiterer Strömungsfeld-Designs oder zusätzlicher Typen von Redox-Flow-Batterien. Diese lassen sich durch die Anpassung von einzelnen Modellparametern umsetzen, was schlussendlich zu einer signifikanten Reduktion der vom Strömungsfeld abhängigen Gesamtkosten führt.

Danksagung

Vielen Dank an all diejenigen, welche zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben!

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Thomas Turek, der es mir ermöglicht hat, dieses spannende Thema zu finden. Ich danke ihm für seine umfassende Unterstützung und zielführende Betreuung. Desweiteren danke ich Prof. Gregor Wehinger und Prof. Ulrich Kunz für wertvolle Diskussionen und förderliche Impulse.

Meinen Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik sowie vom Forschungszentrum Energiespeichertechnologien der TU Clausthal danke ich für die bereichernde Zusammenarbeit. Besonders möchte ich Dr. Isabelle Kroner, Dr. Maik Becker und Steffen Flaischlen für ihre Hilfsbereitschaft, ihren Zuspruch und unsere Gespräche danken. Ich bedanke mich zudem bei Kuno Schädlich für den fachlichen Austausch und seinen Rat.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Studierenden, welche mich durch ihre studentischen Arbeiten unterstützt haben.

Von Herzen danke ich meinen Freunden und meiner gesamten Familie für ihre Liebe, Geduld und Tatkraft, welche unerlässlich für die Erstellung dieser Arbeit gewesen sind.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Stand des Wissens	5
2.1 Theoretische Grundlagen	5
2.1.1 Elektrochemische Verfahrenstechnik.....	5
2.1.2 Stofftransport	9
2.1.3 Verweilzeit.....	12
2.1.4 Numerische Strömungsmechanik.....	15
2.1.5 Statistische Versuchsplanung	19
2.2 Stand des Wissens	22
2.2.1 Energiespeicher	23
2.2.2 Redox-Flow-Batterie	23
2.2.3 Vanadium-Redox-Flow-Batterie	25
2.2.4 Elektrodenbeschreibung	27
2.2.5 Strömungsfelder.....	31
2.2.6 Kosten eines VFB-Systems	37
2.2.7 Charakterisierungsmethoden	39
3. Modell- und Versuchsaufbau	41
3.1 CFD-Modell	41
3.1.1 Modellaufbau	41
3.1.2 Vernetzung.....	44
3.1.3 Grundmodelle	47
3.1.4 Stofftransport	49
3.1.5 Verweilzeit.....	50
3.2 Variation und Auslegung von Strömungsfeldern	51
3.2.1 Vorgehensweise bei Untersuchung der Strömungsfelder.....	52
3.2.2 Definition der Kostenfunktion	56
3.2.3 Einfluss des Strömungsfeldes auf Verweilzeitverteilung	66
3.3 Parameterauswahl und Effekte.....	67

3.3.1	Parameterauswahl.....	68
3.3.2	Versuchsplan und Berechnung der Effektdiagramme	71
3.3.3	Auswahl ANOVA und Bewertung der Effektgröße	72
3.4	Experimentelle Charakterisierung	73
3.4.1	Optische Messungen.....	74
3.4.2	Vollzellcharakterisierung	80
3.4.3	Hydrodynamische Charakterisierung.....	84
3.4.4	Elektrochemische Charakterisierung	94
4.	Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse	101
4.1	Analyse von Strömungsfeldern.....	101
4.1.1	Durchströmung mit Strömungsfeld	102
4.1.2	Variation der Strömungsfelder	108
4.1.3	Gesamtkosten für das VFB System.....	118
4.1.4	Verweilzeitverhalten und Totvolumina	126
4.2	Parameterstudie der zentralen Modellparameter	133
4.2.1	Effektdiagramme	134
4.2.2	ANOVA.....	137
4.2.3	Effektgröße	141
4.3	Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen	144
4.3.1	Validierung der Strömungsverteilung - optische Messungen.....	145
4.3.2	Validierung des hydrodynamischen Verhaltens	151
4.3.3	Validierung des elektrochemischen Verhaltens.....	165
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	179
Anhang.....	I
A.1	Randbedingungen CFD-Modell	I
A.2	Extrapolierter relativer Fehler durch Rechennetz	II
A.3	Parameterdiagramm	IV
A.4	Schmidt-Zahl bei optischen Messungen.....	V
A.5	Parameter poröses Elektrodenfilz	V
A.6	Druckmessung je Halbzelle mit Fehlerbalken	VI

A.7 Einfluss Kanallänge auf Simulationsergebnis.....	VII
A.8 Anfangsbedingungen CFD-Modell	IX
A.9 Elektrolyttemperatur bei Polarisationskurve	X
A.10 Verweilzeitsummenverteilung.....	XII
A.11 Simulationsergebnisse Parameterstudie	XIII
A.12 Ergebnisse Strömungsfeld abhängige Druckdifferenzen.....	XVIII
A.13 Ergebnisse Optimierung hydrodynamische Eindringtiefe	XXVI
A.14 Ergebnisse elektrochemische Vollzellmessungen.....	XXXI
Abkürzungsverzeichnis.....	XXXIX
Symbolverzeichnis.....	XLI
Literaturverzeichnis.....	XLVII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Identifikation bestmöglicher Strömungsfelder und Verbesserung der Durchströmung von VFB, welche zur Kostenreduktion führen, mittels validierten CFD-Modells nach [2].	2
Abbildung 1.2: Vorgehensweise zur Identifikation bestmöglicher Strömungsfelder. ...	4
Abbildung 2.1: Polarisationskurve respektive Stromdichte-Spannungs-Kennlinie beim Entladen einer Batterie einschließlich der Kennzeichnung der unterschiedlichen Bereiche für die dort jeweils dominierenden Überspannungen in Anlehnung an [5]. ...	8
Abbildung 2.2: (a) Verweilzeitdichtefunktion für einen idealen Rohrreaktor und (b) Verweilzeitsummenfunktion sowie bei einem Pulssignal (c) normierte Dichtefunktion ohne und exemplarisch für große Abweichung von der Kolbenströmung anhand unterschiedlicher Werte für die Bodensteinzahl (mit der Randbedingung <i>open vessel</i>) und (d) Summenfunktion ohne Abweichung und mit großer Abweichung von der Kolbenströmung nach [24].	15
Abbildung 2.3: Rechennetz für FVM am Beispiel eines Würfels für CFD-Simulation auf Basis von (a) Tetraeder- und (b) Polyeder-Zellen für einen mittigen Schnitt mit wachsenden Zellen zur Mitte hin.	17
Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer RFB aus [53].	24
Abbildung 2.5: Geschwindigkeit in einem Zylinder mit einer Einlassgeschwindigkeit von 0,5 m/s. Beschreibung des in (a) porösen Zylinderabschnitts in (b) als poröse Region und in (c) als poröses Medium mit einer Porosität von 90% sowie viskosen und Trägheitswiderstandsbeiwert von $4 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^3\text{s}$ und $4 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^4$.	30
Abbildung 2.6: Struktur der Kanäle von (a) parallelen, (b) serpentinigen und (c) interdigitalen Strömungsfeld, welches sich in der Platte befindet, mit Kennzeichnung des Ein- und Auslasses.	32
Abbildung 3.1: Aufbau einer VFB mit detailliertem Blick auf modellierte HZ des PE und die Kanalabmaße des Strömungsfeldes mit der Kanalbreite b_K , der Kanalhöhe h_K und der Stegbreite b_{St} nach [2].	43
Abbildung 3.2: Geometrie des porösen Mediums zur Beschreibung des Elektrodenfilzes und des Strömungsfeldes mit Detailansicht des polyhedralen Netzes mit Prismenschichten für xz-Ebene entlang der Kanäle und durch das poröse Medium sowie Darstellung des Verlaufs einer xy-Ebene nach [2].	46
Abbildung 3.3: Veränderliche und konstante Parameter für Variation des Strömungsfeldes aus [2].	55
Abbildung 3.4: Einfluss der Variation des Wertes der (a) limitierenden Grenzstromdichte (i_L) für einen Gleichmäßigkeitsfaktor von 80% und des (b)	

Gleichmäßigkeitsfaktors ψ für eine limitierende Grenzstromdichte von 15 kA/m ² auf den Verlauf der Polarisationskurve einschließlich der rot gekennzeichneten Spannungsgrenzen.....	62
Abbildung 3.5: Elektrode und Kanäle mit jeweiliger farblicher Strömungsfeldabhängiger Kennzeichnung für das (a) Beispiel-2mm-Design, (b) Beispiel-8mm-Design, (c) Best-IM-Design und (d) Best-EM-Design und der Angabe der Kanalbreite b_K , Kanalhöhe h_K und Stegbreite b_{St}	65
Abbildung 3.6: Vorgehen zur Bestimmung der Effekte auf Simulationsergebnisse durch die Veränderung zentraler Modellparameter, welche die Identifikation von Strömungsfeldern beeinflussen.....	68
Abbildung 3.7: Parameterdiagramm für eine durchströmte Zelle einer VFB auf Zellebene.	69
Abbildung 3.8: Zeichnung der 3D-gedruckten transparenten Platte (a) von der Strömungsfeldseite und (b) von der Membranseite für die optischen Messungen.....	75
Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau für optische Messungen mit Tracersignal.	76
Abbildung 3.10: HZ des CFD-Modells zur Validierung der optischen Messungen bestehend aus einem Fluidbereich und einem porösen Bereich nach [166].	77
Abbildung 3.11: Zeitliche Entwicklung der Einlassgeschwindigkeit im Modell zur Beschreibung des experimentellen Tracerexperiments einschließlich der jeweiligen Funktion zur Beschreibung der Einlassgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit.	78
Abbildung 3.12: Verteilte Elektrodenparameter entlang a) einer xy-Ebene in der Mitte der Elektrode und b) für eine xz-Ebene durch die Elektrode und entlang der Elektrodenoberfläche.	80
Abbildung 3.13: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des teilautomatisierten Prüfstands, welches der Übersichtlichkeit halber ohne Stickstoff-, Remixing- und Kühlkreislauf dargestellt ist.....	81
Abbildung 3.14: (a) Angeschlossene Zelle im Prüfstand und nach dem Auseinanderbau eine (b) Halbzelle mit Elektrodenfilz und Monopolarplatte sowie (c) die Strömungsfeld-Kanäle des Beispiel-2mm-Designs in der Monopolarplatte.....	82
Abbildung 3.15: Ablauf der experimentellen Charakterisierung der Strömungsfelder.	83
Abbildung 3.16: Für die Messung des Drucks vor und nach der Zelle ein reduziertes Verfahrensfliessbild für die PE-Halbzelle zur Darstellung des prinzipiellen Aufbaus mit Zelle (MZ) und ohne Zelle (OZ) sowie ein Foto der Zelle einschließlich der entsprechenden Hähne bzw. Ventile (V1 bis V4).	85

Abbildung 3.17: Für NE-HZ (a) gemessene Druck vor und hinter der Zelle in Abhängigkeit vom Volumenstrom für Aufbau MZ und OZ für den ungeladenen Elektrolyten des Beispiel-2mm-Designs. In (b) Mittelwerte der gemessenen Druckwerte und resultierende quadratische Funktion durch die Mittelwerte.....	88
Abbildung 3.18: Für die PE-HZ der (a) gemessene Druck vor und hinter der Zelle in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Aufbau MZ und OZ für den ungeladenen Elektrolyten des Beispiel-2mm-Designs. In (b) Mittelwerte der gemessenen Druckwerte und resultierende quadratische Funktion durch die Mittelwerte.....	89
Abbildung 3.19: Funktion für die Druckdifferenz des Beispiel-2mm-Designs für NE-HZ für den ungeladenen Elektrolyten, welche sich aus den Funktionen durch die Mittelwerte der gemessenen Druckwerte mittels Kurvensubtraktion ergibt.	90
Abbildung 3.20: Funktion für die Druckdifferenz des Beispiel-2mm-Designs für PE-HZ für den ungeladenen Elektrolyten, welche sich aus den Funktionen durch die Mittelwerte der gemessenen Druckwerte mittels Kurvensubtraktion ergibt.	91
Abbildung 3.21: Schema der Strömungsfeld-Kanälen (a) ohne und (b) mit Eindringen des Filzes sowie (c) Skizze der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe.	93
Abbildung 3.22: Für Beispiel-2mm-Design bei mittlerem SoC, (a) Zellspannung für verschiedene Stromstärken in Abhängigkeit von der Zeit und (b) im Detail bei Entladestromstärke von 150 A.....	96
Abbildung 4.1: Stromlinien und in der vergrößerten Ansicht Vektoren der Geschwindigkeit entlang von xz-Ebenen in den Kanälen und im porösen Medium für das Beispiel-2mm-Design.	103
Abbildung 4.2: Geschwindigkeit in den Kanälen und im porösen Medium entlang von zwölf xz-Ebenen für das Beispiel-2mm-Design.....	104
Abbildung 4.3: Die Verteilung der (a) Geschwindigkeit und des (b) Drucks entlang einer xy-Ebene mittig im porösen Medium für Beispiel-2mm-Design. Zudem in (b) der Druck entlang einer weiteren tiefer gelegenen xy-Ebene, welche sich im Bereich des Zellein- und -auslasses befindet.....	105
Abbildung 4.4: (a) Geometrie der verbleibenden Kanäle, welche HZ-Aufbau ohne Strömungsfeld ähnelt, und des unveränderten porösen Mediums. Resultierende Verteilung der (b) Geschwindigkeit und des (c) Drucks für xy-Ebene mittig im porösen Medium für VFB HZ mit kurzen zu- und abführenden Kanälen sowie in (c) der Druck entlang einer weiteren, tieferliegenden xy-Ebene.	106
Abbildung 4.5: Die (a) Geometrie des Beispiel-2mm-Design mit dem Volumen des porösen Mediums als Fluid Region sowie die resultierende Verteilung der (b) Geschwindigkeit und des (c) Drucks für mittige xy-Ebene sowie in (c) der Druck entlang einer weiteren, tieferliegenden xy-Ebene.	107

Abbildung 4.6: (a-c) Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass und (d-f) Volumen der Strömungsfeldkanäle in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite für unterschiedliche Kanalhöhen aus [2]. Unabhängig von den geometrischen Abmaßen des jeweiligen Strömungsfeldes beträgt der Volumenstrom am Zelleinlass ungefähr 0,5 L/min.	109
Abbildung 4.7: Strömungsfeld für einen sehr geringen Druckverlust im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design nach [2].	111
Abbildung 4.8: Strömungsfeld für ein kleines Kanalvolumen im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design nach [2].	112
Abbildung 4.9: (a-c) Gleichmäßigkeitsfaktor und (d-f) limitierende Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite für unterschiedliche Kanalhöhen aus [2].	114
Abbildung 4.10: Strömungsfeld für einen sehr großen Gleichmäßigkeitsfaktor im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design sowie Geschwindigkeit und molare Konzentration entlang einer xy-Ebene in der Mitte der Elektrode nach [2].	116
Abbildung 4.11: Strömungsfeld für eine sehr große Grenzstromdichte im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design sowie im Detail die (a) volumetrische Grenzstromdichte, (b) der Stofftransportkoeffizient und (c) die molare Konzentration entlang einer xy-Ebene in der Mitte der Elektrode nach [2].	117
Abbildung 4.12: (a-c) Pump- und (d-f) Nennleistungsdichte in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite für unterschiedliche Kanalhöhen aus [2].	119
Abbildung 4.13: Gesamtkosten in Abhängigkeit von Produktionsmethode (a-c) Spritzguss oder (d-f) Fräsen für verschiedene Kanal- und Stegbreiten bei unterschiedlichen Kanalhöhen sowie rote Kennzeichnung von Bereichen mit Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass von über 0,5 bar aus [2].	121
Abbildung 4.14: Strömungsfelder, welche zu den geringsten Systemkosten für die Produktionsmethode (a) Spritzguss oder (b) Fräsen führen aus [2].	123
Abbildung 4.15: Gegenüberstellung der Kanal- und Stegabmaße von interdigitalen Strömungsfeldern, welche jeweils einzelne Kriterien, wie die geringsten Gesamtkosten für Spritzguss (SG) bzw. Fräsen (Fr) oder eine hohe limitierende Grenzstromdichte, innerhalb des untersuchten Parameterraums bestmöglich erfüllen sowie Skizze des jeweiligen Strömungsfeldes aus [2].	125
Abbildung 4.16: In Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) relative Werte des Totvolumens bezogen auf das Gesamtvolumen, welches sich aus Strömungsfeldkanälen und Elektrode ergibt, sowie (b) absolute Werte des Totvolumens.	127

Abbildung 4.17: Passiver Skalar (PS) für a-c) Beispiel-2mm- und d-f) Beispiel-8mm-Design auf einer xy-Ebene in der Elektrodenmitte bei einem durchschnittlichen Wert des passiven Skalars (PS) von 10%, 50% und 90%.....	129
Abbildung 4.18: Passiver Skalar (PS) für a-c) Best-IM-Design und d-f) Best-EM-Design auf einer xy-Ebene in der Elektrodenmitte bei einem durchschnittlichen Wert des passiven Skalars von 10%, 50% und 90%.....	130
Abbildung 4.19: Normierte, simulierte Verweilzeitdichteverteilung $E(\Theta)$ für unterschiedliche Strömungsfelder in Abhängigkeit von der normierten Zeit Θ	132
Abbildung 4.20: Effektdiagramme für das Qualitätsmerkmal (a) Druckdifferenz, (b) Kanalvolumen, (c) Gleichmäßigkeitsfaktor und (d) limitierende Grenzstromdichte für verschiedene Parameter basierend auf dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman.	136
Abbildung 4.21: Effektgröße bestimmt mittels (a) η^2 mit kleinen (ab 0,01), mittleren (ab 0,06) und großen (ab 0,14) Effekten sowie keinen Effekten (kleiner 0,01). Effektgröße bestimmt mittels (b) des d -Maßes von Cohen und den postulierten Werten zur Effektgrößenunterscheidung nach Ferguson mit kleinen (ab 0,41) und mittleren (ab 1,15 bis 2,7) Effekten sowie keinen Effekten (blau kleiner 0,41). Schraffiert sind die Ergebnisse der Faktoren, welche mittels ANOVA einen signifikanten Effekt haben.	142
Abbildung 4.22: Zusammenfassung der identifizierten Effekte der Modellparameter zur Beschreibung der Elektrolyt- und Elektrodeneigenschaften auf die Qualitätsmerkmale Druckdifferenz, Kanalvolumen, Gleichmäßigkeitsfaktor und limitierende Grenzstromdichte bestimmt mittels des d -Maßes von Cohen und den postulierten Werten zur Effektgrößenunterscheidung nach Ferguson.	144
Abbildung 4.23: Zeitliche Entwicklung der Strömungsverteilung für interdigitales Strömungsfeld mit quadratischen Kanälen bei einer (a1-c1) kleinen Stegbreite mit Gasblasen in weiß-gepunkteten Kreisen sowie bei einer (a2-c2) mittleren Stegbreite für angedicktes Wasser als Fluid und (a3-c3) für Vanadiumelektrolyten bei einer ebenfalls mittleren Stegbreite nach [166].....	146
Abbildung 4.24: Stationäre simulierte Geschwindigkeitsverteilung für Testzelle der optischen Messungen ausgehend von Modellierung a) mit konstanten und b) mit verteilten Elektrodenparametern.	148
Abbildung 4.25: Zeitliche Entwicklung (a1 zu a3 und b1 zu b3) für simuliertes Tracer-Experiment in einer HZ für angedicktes Wasser mit Strömungsfeld ausgehend von einer Modellierung a) mit konstanten und b) mit verteilten Elektrodenparametern.....	150
Abbildung 4.26: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für den ungeladen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC in Abhängigkeit vom	

Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die NE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.....	154
Abbildung 4.27: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für einen mittleren und (b) für einen hohen SoC in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die NE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.....	155
Abbildung 4.28: Für die NE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für den ungeladen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.	157
Abbildung 4.29: Für die NE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für den mittleren und (b) für einen hohen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom....	158
Abbildung 4.30: Gegenüberstellung von experimentellen und Simulationsergebnissen für einen niedrigen SoC mit Fokus auf der Abweichung für die experimentellen Mittelwerten basierend auf (a) dem Mittelwert der Standardabweichung der volumenstromabhängigen Messergebnisse und in (b) für den maximalen Wert der Standardabweichung innerhalb des betrachteten Volumenstrombereichs sowie in (c) unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Drucksensors.....	160
Abbildung 4.31: Gemessene und simulierte Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Volumenstrom für das Beispiel-2mm-Design für einen Zellaufbau ohne und mit Elektrodenfilz für die NE-HZ.	162
Abbildung 4.32: Polarisationskurven in Abhängigkeit von unterschiedlichen SoC für (a) Beispiel-2mm- und (b) Beispiel-8mm-Design. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.	166
Abbildung 4.33: Polarisationskurven in Abhängigkeit von unterschiedlichen SoC für (a) Best-IM- und (b) Best-EM-Design. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.....	167
Abbildung 4.34: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Beispiel-2mm-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.	170
Abbildung 4.35: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Beispiel-8mm-Design in Abhängigkeit vom	

SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.	171
Abbildung 4.36: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Best-IM-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.	172
Abbildung 4.37: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Best-EM-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.	173
Abbildung 4.38: Für das jeweilige Strömungsfeld die simulierte und an die Messergebnisse angepasste Grenzstromdichte (Experiment) bei der Verwendung unterschiedlicher Stofftransport-Korrelationsgleichungen (Becker [10] mit Angabe des Streubereichs der Korrelationsgleichung durch Fehlerbalken, Barton [18], Kinoshita (2,5 mm) [15], Vatistas [14], Schmal [12]) sowie bei Becker_a mit nur halb so großem Wert für die spezifische Oberfläche.	176
Abbildung A.1: Zeitliche Verlauf der (a) Zellspannung und (b) Elektrolyttemperatur in Abhängigkeit von der Zeit und der angelegten Stromstärke für das Beispiel-2mm-Design bei einem mittleren SoC.	X
Abbildung A.2: Zeitliche Verlauf der (a) Zellspannung und (b) Elektrolyttemperatur in Abhängigkeit von der Zeit und der angelegten Stromstärke für das Beispiel-2mm-Design bei einem hohen SoC. In (b) ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen minimalem und maximalem Wert für die Temperaturmessung nach der Zelle für die NE-HZ dargestellt.	XI
Abbildung A.3: Die simulierte normierte Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ (a) im Detail sowie (b) für einen längeren Zeitraum in Abhängigkeit von der normierten Zeit für unterschiedliche Strömungsfelder.	XII
Abbildung A.4: Schematische Skizze für den möglichen Verlauf von drei denkbaren Kurven (gestrichelt), welche sich nach Dekolution des Peaks vom Best-EM-Design ergeben könnten.	XII
Abbildung A.5: Die simulierte Verweilzeitdichteverteilung $E(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t für unterschiedliche Strömungsfelder.	XIII
Abbildung A.6: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für den ungeladen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC in Abhängigkeit vom	

Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die PE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.	XVIII
Abbildung A.7: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für einen mittleren und (b) für einen hohen SoC in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die PE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.	XIX
Abbildung A.8: Für die PE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für den ungeladen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.	XX
Abbildung A.9: Für die PE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für einen mittleren und (b) einen hohen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.	XXI
Abbildung A.10: (a) Impedanzspektren für das Beispiel-2mm-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.	XXXI
Abbildung A.11: (a) Impedanzspektren für das Beispiel-8mm-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.	XXXII
Abbildung A.12: (a) Impedanzspektren für das Best-IM-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.	XXXII
Abbildung A.13: (a) Impedanzspektren für das Best-EM-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.	XXXIII
Abbildung A.14: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das (a) Beispiel-8mm-Design und (b) Best-EM-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend vom reduzierten simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.	XXXVIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Stofftransport-Korrelationsgleichungen für poröse Elektroden.	12
Tabelle 2.2: Übersicht einiger Ansätze für experimentelle und simulative Untersuchungen von Strömungsfeldern mit den jeweils zentralen Erkenntnissen - Abschnitt I.	34
Tabelle 2.3: Übersicht einiger Ansätze für experimentelle und simulative Untersuchungen von Strömungsfeldern mit den jeweils zentralen Erkenntnissen - Abschnitt II.	35
Tabelle 2.4: Übersicht einiger Ansätze für experimentelle und simulative Untersuchungen von Strömungsfeldern mit den jeweils zentralen Erkenntnissen - Abschnitt III.	36
Tabelle 3.1: Werte für die Kanalbreite und -höhe sowie Stegbreite für den Parameterraum zur Variation des Strömungsfeldes aus [2].	53
Tabelle 3.2: Modellkonstanten für die Variation von Strömungsfeldern aus [2].	60
Tabelle 3.3: Übersicht der Parameter für den Versuchsplan und deren Stufeneinstellung.	70
Tabelle 3.4: Gefalteter Screening-Versuchsplan nach Plackett-Burman aus [162] für die Parameter Kanalbreite (b_K), Kanalhöhe (h_K), Stegbreite (b_{St}), Einlassgeschwindigkeit (v_{ein}), Permeabilität (K_{Perm}), Porosität (ε) und spezifische Oberfläche (a).	72
Tabelle 3.5: Absolute und prozentuale Eindringtiefe des Filzes bei einer Filzkompression zwischen 15% und 20% in Abhängigkeit von der Kanalbreite und -höhe nach [172] von [173].	92
Tabelle 3.6: Korrigierte Korrelationsgleichungen für angegebenen Wert der Schmidt-Zahl aus [10].	99
Tabelle 4.1: Berechnete Werte des ERE aus [2]:	102
Tabelle 4.2: Auswahl weiterer Anpassungsoptionen von Strömungsfeldern mit dem Ziel der Gesamtkostenreduktion.	126
Tabelle 4.3: Verweilzeit in Abhängigkeit vom Strömungsfeld.	127
Tabelle 4.4: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Kanalvolumen aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).	139
Tabelle 4.5: ANOVA für das Qualitätsmerkmal limitierende Grenzstromdichte aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).	140

Tabelle 4.6: Theoretische hydrodynamische Eindringtiefe beim Best-EM-Design für einen Volumenstrom von 0,5 L/min bei einem mittleren SoC mit einer Schrittweite von 0,00005 mm während der Optimierung für den Modellparameter Kanalhöhe.....	163
Tabelle 4.7: Temperaturdifferenz ΔT zwischen minimaler und maximaler gemessener Temperatur auf der NE-HZ für den Sensor nach der Zelle für jedes Strömungsfeld-Design bei der Aufnahme der jeweiligen Polarisationskurve in Abhängigkeit vom SoC.	174
Tabelle A.1: Modelleinstellungen in ihrer englischen Bezeichnung von STAR-CCM+ für die im Modell gewählten physikalischen Grundmodelle.	I
Tabelle A.2: Druck und durchschnittliche Geschwindigkeit anhand der erzielten Simulationsergebnisse für das Beispiel-2mm-Design bei einer Einlassgeschwindigkeit von 0,1624 m/s und einem SoC am Einlass von 20%.....	II
Tabelle A.3: Netzdaten und Simulationsergebnisse des gewählten Strömungsfeldes für ein mittleres und feines Rechennetz aus [2].	III
Tabelle A.4: Reduzierte Liste von Parametern für das System einer durchströmten VFB Zelle sowie Auswahl von unterstrichenen Parametern für detaillierte Analyse.	IV
Tabelle A.5: Stoffdaten zur Bestimmung der Schmidt-Zahl von Fluorescein in Wasser für die modellbasierte Beschreibung der optischen Messungen mittels passiven Skalars.	V
Tabelle A.6: Parameterbereich zur Beschreibung der porösen Elektrode.	V
Tabelle A.7: Druckdifferenz sowie durchschnittliche mittlere Geschwindigkeit im Elektrodenvolumen für Simulation mit verteilten oder konstanten Elektrodenparametern.	VI
Tabelle A.8: Für die NE-HZ der Mittelwert und die Standardabweichung für den gemessenen Druck vor der Zelle für das Beispiel-2mm-Design für den Aufbau MZ für den ungeladenen Elektrolyten.....	VI
Tabelle A.9: Für die NE-HZ der Mittelwert und die Standardabweichung für den gemessenen Druck vor der Zelle für das Beispiel-2mm-Design für den Aufbau OZ für den ungeladenen Elektrolyten.....	VII
Tabelle A.10: Simulationsergebnisse für Druckdifferenz je Strömungsfeld für zwei Kanallängen bei hohem konstanten SoC des PEs.	VII
Tabelle A.11: Simulationsergebnisse für Stromdichte je Strömungsfeld für zwei Kanallängen ausgehend von 20% SoC des PEs und einer Einlassgeschwindigkeit von 0,16236 m/s.	VIII
Tabelle A.12: Simulationsergebnisse für Gleichmäßigkeitsfaktor je Strömungsfeld für zwei Kanallängen bei hohem konstanten SoC des PEs.....	VIII

Tabelle A.13: Randbedingungen bzw. Eingangswerte für die Simulation in Abhängigkeit von SoC der experimentellen Messergebnisse.	IX
Tabelle A.14: Gemessener SoC, welcher den Simulationen zugrunde liegt, und zusätzlich Angabe des SoC aus Kontrollmessung.	X
Tabelle A.15: Ergebnisse aus CFD-Simulationen für die vier Qualitätsmerkmale Druckdifferenz (Druckdiff.), Kanalvolumen (Kanalvol.), Gleichmäßigkeitsfaktor (Gleichm.) und limitierende Grenzstromdichte (Grenzstr.), welche sich aus dem gefalteten Screening-Versuchsplan nach Plackett-Burman aus [162] für die Parameter Kanalbreite (b_K), Kanalhöhe (h_K), Stegbreite (b_{St}), Einlassgeschwindigkeit (v_{ein}), Permeabilität (K_{Perm}), Porosität (ε) und spezifische Oberfläche (a) ergeben.	XIII
Tabelle A.16: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Druckdifferenz aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).	XV
Tabelle A.17: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Kanalvolumen aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman für reduzierten Parameterumfang einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).	XV
Tabelle A.18: ANOVA für das Qualitätsmerkmal des Gleichmäßigkeitsfaktors aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).	XVI
Tabelle A.19: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Grenzstromdichte aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman für reduzierten Parameterumfang einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).	XVI
Tabelle A.20: Effektgröße bestimmt mittels η^2 mit der Kennzeichnung von kleinen (hellgrau ab 0,01), mittleren (grau ab 0,06) und großen (schwarz ab 0,14) Effekten sowie keinen Effekten (blau kleiner 0,01). Unterstrichen sind die Faktoren, welche mittels ANOVA einen signifikanten Effekt haben.	XVII
Tabelle A.21: Effektgröße bestimmt mittels des d -Maßes von Cohen und den postulierten Werten zur Effektgrößenunterscheidung nach Ferguson mit der Kennzeichnung von kleinen (hellgrau ab 0,41) und mittleren (grau ab 1,15 bis 2,7) Effekten sowie keinen Effekten (blau kleiner 0,41). Unterstrichen sind die Faktoren, welche mittels ANOVA einen signifikanten Effekt haben.	XVII
Tabelle A.22: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Beispiel-2mm-Design.	XXII
Tabelle A.23: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Beispiel-8mm-Design.	XXIII
Tabelle A.24: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Best-IM-Design.	XXIV

Tabelle A.25: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Best-EM-Design.....	XXV
Tabelle A.26: Ergänzende Ergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe (theo. hydrodyn. Eind.) beim Best-EM-Design für einen Volumenstrom von 0,5 L/min bei einem mittleren SoC.....	XXVI
Tabelle A.27: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für PE-HZ bei einer Schrittweite von 0,005 mm.	XXVI
Tabelle A.28: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für PE-HZ bei einer Schrittweite von 0,00005 mm.	XXVIII
Tabelle A.29: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für NE-HZ bei einer Schrittweite von 0,005 mm.....	XXIX
Tabelle A.30: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für NE-HZ bei einer Schrittweite von 0,00005 mm.....	XXX
Tabelle A.31: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-2mm-Design bei hohem SoC.	XXXIII
Tabelle A.32: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-2mm-Design bei mittlerem SoC.....	XXXIV
Tabelle A.33: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-2mm-Design bei niedrigem SoC.....	XXXIV
Tabelle A.34: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei hohem SoC.	XXXIV
Tabelle A.35: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei mittel-hohem SoC.	XXXV
Tabelle A.36: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei mittlerem SoC.....	XXXV
Tabelle A.37: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei niedrigem SoC.....	XXXV
Tabelle A.38: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-IM-Design bei hohem SoC.	XXXVI
Tabelle A.39: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-IM-Design bei mittlerem SoC.	XXXVI
Tabelle A.40: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-IM-Design bei niedrigem SoC.	XXXVI
Tabelle A.41: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-EM-Design bei hohem SoC.	XXXVI
Tabelle A.42: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-EM-Design bei mittlerem SoC.	XXXVII

Tabelle A.43: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-EM-Design bei niedrigem SoC.....XXXVII

1. Einleitung

Aus dem rasant voranschreitenden Klimawandel ergibt sich die Notwendigkeit der weitreichenden Umsetzung der Energiewende in Deutschland. Bis zum Ende dieses Jahrhunderts wird von Gesamtkosten für Deutschland durch die Veränderung des Klimas bei einem ungebremsten weltweiten Temperaturanstieg von 4,5 °C im Bereich mehrerer Billionen Euro ausgegangen [1]. Mit dem Ausstieg aus der Nutzung von fossilen Energieträgern sowie weiterer Maßnahmen verbindet sich die Hoffnung die Kohlenstoffdioxidemission bis 2030 um mindestens 65 % im Vergleich zu den Emissionen von 1990 zu reduzieren. Vor diesem Hintergrund ist die Nutzung regenerativ erzeugter Energie zunehmend erforderlich. Energiespeicher ermöglichen dabei die Überbrückung von sonnen- und windarmen Stunden, die flexible Nutzung der benötigten Energie zu Bedarfszeiten sowie die Entlastung des Netzausbaus und -umbaus. Für die kurzfristige Speicherung eignen sich Batterietypen wie beispielsweise Lithium-Ionen-Batterien und Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VFB). Die Vorteile der VFB liegen in ihrer hohen Zyklenzahl, der voneinander unabhängigen Skalierbarkeit von Batterieleistung und -kapazität in Abhängigkeit von der Zell- und Tankgröße sowie ihrer zusätzlichen Sicherheit durch den flüssigen Vanadiumelektrolyten. Die Wiederverwendung des Elektrolyten nach dem Lebensende einer VFB ist wahrscheinlich und stellt damit eine Möglichkeit der Reduktion der Kosten für fabrikneue VFB dar. Zudem stehen organische RFB derzeit im Fokus der Forschung. Diese nutzen Materialien wie Lignin oder Viologene als aktive Spezies für den Elektrolyten und stellen eine nachhaltige Energiespeicherlösung beruhend auf nachwachsenden Rohstoffen dar.

Die Motivation dieser Arbeit ist die Verbesserung und schlussendliche Kostensenkung der VFB. Dies gelingt durch Anpassung und Optimierung der Mono- bzw. Bipolarplatte mit Strömungsfeld, da ihre Fertigungskosten einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtkosten der VFB haben.

Charakteristisch für VFB ist die Strömung des Elektrolyten aus den Tanks durch die Zelle. Für ihren Betrieb ist der ausreichende Transport des Elektrolyten an bzw. fort von der Elektrode notwendig. Der Stofftransport wird beeinflusst von der Elektrodenstruktur, von Strömungsfeldern und den Betriebsbedingungen der VFB. Dazu gehören der gewählte Volumenstrom und der Ladungszustand (*State of Charge* - SoC). Der Stofftransport wiederum beeinflusst entscheidend die Performance der VFB, sodass diese durch eine Verbesserung der zwangsläufig erforderlichen Zelldurchströmung ebenfalls erhöht wird.

Strömungsfelder reduzieren drastisch die Druckdifferenz zwischen dem Zellein- und -auslass und damit die benötigte Pumpleistung zur Durchströmung der Zelle im

1. Einleitung

Vergleich zu einem Aufbau ohne Strömungsfeld. Dies ist insbesondere bei großen Zellflächen wichtig, da es ansonsten auf Grund des Leistungsbedarfs der Pumpen zu einer starken Verringerung des Systemwirkungsgrades der VFB kommt. Es wurden bereits eine Vielzahl an Strömungsfeld-Designs entwickelt, experimentell und modellbasiert charakterisiert und teilweise verglichen. Dreidimensional aufgelöste Modelle, welche auf numerischer Strömungsmechanik (*computational fluid dynamics* - CFD) basieren, können die Vorgänge in der Zelle bereits sehr detailliert abbilden. Dennoch ist der Abgleich der erzielten Simulationsergebnisse mit experimentellen Messungen sehr wichtig, um die Validität des jeweiligen Modells zu überprüfen und dessen Grenzen aufzuzeigen. Beim bisherigen Vergleich von verschiedenen Strömungsfeldern liegt der Fokus in der Regel auf einzelnen Zielgrößen. Eine ganzheitliche Analyse hinsichtlich des Einflusses der unterschiedlichen Parameter auf die resultierenden Kosten fand bisher kaum statt, weshalb es an umfangreichen Gegenüberstellungen der variierenden Abmaßen der Strömungsfelder sowie deren Auswirkungen auf unterschiedliche Eigenschaften der VFB fehlt.

Ziel dieser Arbeit ist es mit Hilfe einer systematischen Betrachtung bestmögliche interdigitale Strömungsfelder zu identifizieren und damit schlussendlich die Gesamtkosten einer VFB zu reduzieren, siehe Abbildung 1.1. Die Basis hierfür liefert ein CFD-Halbzellen-Modell, welches hinsichtlich der Effekte der zentralen Parameter analysiert und experimentell validiert wird.

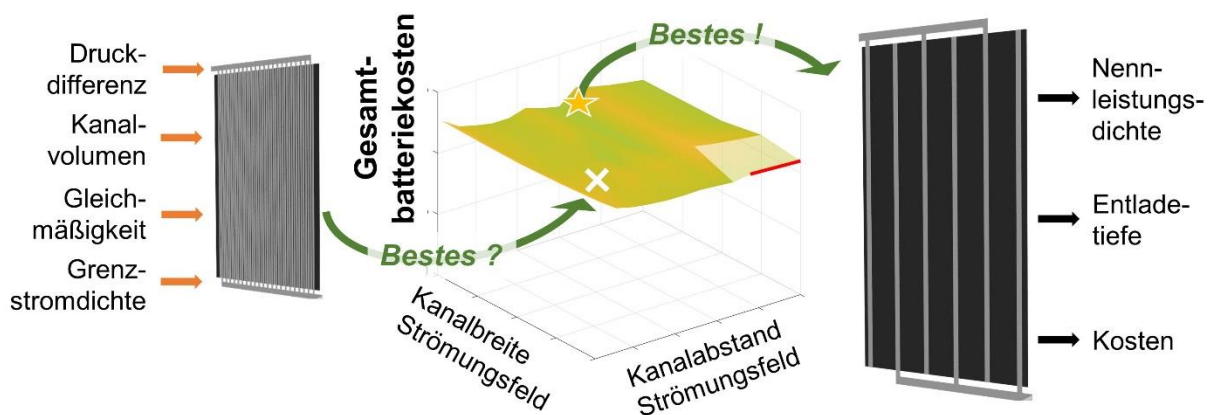


Abbildung 1.1: Identifikation bestmöglicher Strömungsfelder und Verbesserung der Durchströmung von VFB, welche zur Kostenreduktion führen, mittels validierten CFD-Modells nach [2].

Die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen, theoretischen Grundlagen sowie der aktuelle Stand des Wissens zum Themengebiet dieser Arbeit werden in Kapitel 2 erläutert. In Kapitel 3 wird auf die verwendeten Methoden zur modellbasierten Beschreibung und Analyse sowie zur experimentellen Charakterisierung eingegangen. So wird zunächst das entwickelte dreidimensionale CFD-Modell umfassend vorgestellt.

Für die systematische Untersuchung von Strömungsfeldern wird anschließend der Ablauf der Variation von Kanalabmaßen dargelegt. Der Einfluss der gewählten Randbedingungen auf die Simulationsergebnisse wird im Rahmen einer Parameterstudie auf Basis von statistischen Methoden erläutert. Anschließend werden die experimentellen Untersuchungsmethoden der optischen Messungen in einer Halbzelle (HZ) sowie die Messungen des Druckgradienten und der Grenzstromdichte in einer Vollzelle vorgestellt. Diese dienen der Überprüfung des Modells hinsichtlich real messbarer Größen. Anschließend werden in Kapitel 4 die erzielten Ergebnisse vorgestellt. So werden die Simulationsergebnisse und zielführende Strömungsfelder in Abhängigkeit vom untersuchten Kriterium dargestellt und miteinander verglichen. Anschließend werden die Effekte verschiedener Parameter, welche durch die Parameterstudie hinsichtlich ihres Signifikanzniveaus und ihrer Größe untersucht werden, aufgezeigt. Die experimentellen Ergebnisse einschließlich der Modellvalidierung sowie der Vergleich der Simulations- und experimentellen Ergebnisse zeigt die Möglichkeiten des entwickelten Modells sowie seine Grenzen auf. Ausgehend von den erzielten Ergebnissen werden diese jeweils analysiert, kritisch diskutiert sowie Handlungsempfehlungen für zukünftige Untersuchungen gegeben. Abschließend werden die erzielten Erkenntnisse in Kapitel 5 zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

Die Beschreibung, Charakterisierung und Verbesserung der Durchströmung von VFB erlaubt die umfängliche Betrachtung des Einflusses der gewählten Kanalabmaße auf zentrale charakteristische Größen der VFB und die Identifikation von optimalen Strömungsfeldern. Durch die modellbasierte Beschreibung der VFB HZ lässt sich die Durchströmung ortaufgelöst analysieren. Der durchgeführte Abgleich der erzielten Simulationsergebnisse mit experimentellen Messergebnissen dient zur Einordnung der Simulationsergebnisse bezüglich ihrer Validität. Dabei erlaubt die modellbasierte Identifikation von vorteilhaften Strömungsfeldern, eine umfassendere und schnellere Analyse von unterschiedlichen Designs als experimentelle Messungen. Gleichzeitig ermöglichen die experimentellen Messungen es, das betriebsnahe Verhalten der VFB mit ausgewählten Strömungsfeldern zu untersuchen und Grenzen der Modellierung aufzuzeigen.

Für die Identifikation von Strömungsfeldern, welche der Kostenreduktion von VFB dienen, ist die umfassende Beschreibung und Charakterisierung der Durchströmung einer VFB notwendig. Um zuverlässige Aussagen diesbezüglich treffen zu können, ergibt sich der in Abbildung 1.2 gezeigte Aufbau dieser Arbeit. Dieser spiegelt die inhaltliche Reihenfolge der Themen dieser Arbeit wieder.

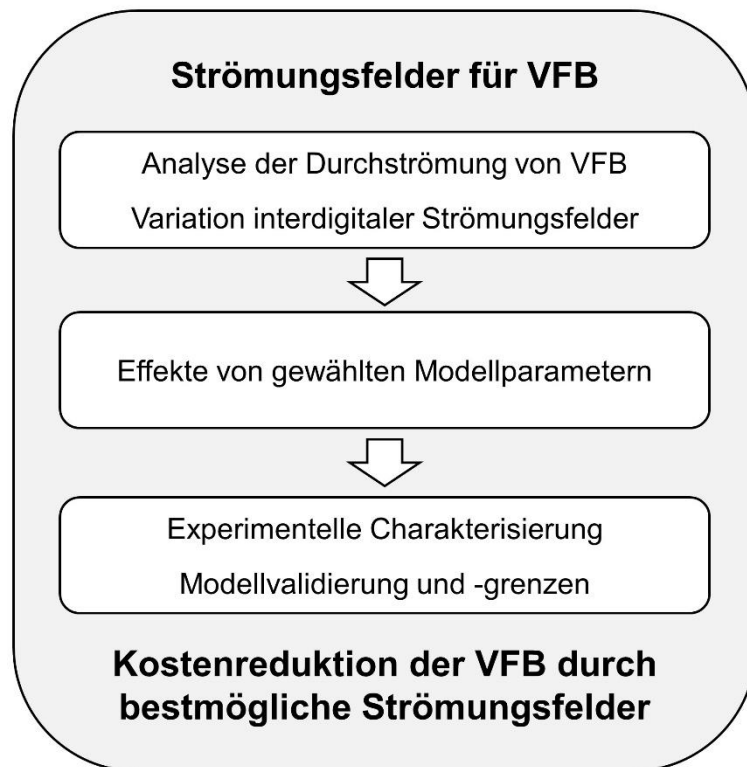


Abbildung 1.2: Vorgehensweise zur Identifikation bestmöglicher Strömungsfelder.

Eingangs bedarf es der lokalen Analyse der Durchströmung sowie der gezielten, systematischen Variation der Abmaße eines interdigitalen Strömungsfeldes durch das entwickelte dreidimensionale CFD-Modell. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen bezüglich vorteilhafter Designs, wird der Einfluss der getroffenen Modellannahmen auf die Ergebnisse mittels einer Parameterstudie untersucht und die Größe der auftretenden Effekte bestimmt. Zusätzlich werden experimentelle Messungen durchgeführt, welche den Vergleich mit den Simulationsergebnissen gestatten und die Grenzen der modellbasierten Betrachtung aufzeigen. Zusammenfassend lassen sich so durch das entwickelte und umfangreich untersuchte CFD-Modell, aussagekräftige Schlüsse hinsichtlich bestmöglicher Strömungsfelder ziehen.

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Die benötigten theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit werden in Kapitel 2.1 dargelegt. Diese reichen von der elektrochemischen Verfahrenstechnik, ergänzt um die Themen des Stofftransports und der Verweilzeit, über die numerische Strömungsmechanik, welche der modellbasierten Beschreibung dient, bis hin zur statischen Versuchsplanung für weiterführende Analysen. In Kapitel 2.2 wird ein Überblick über den aktuellen Stand des Wissens in den für diese Arbeit relevanten Bereichen gegeben. Zunächst wird auf Energiespeicher im Allgemeinen sowie im Speziellen auf Redox-Flow Batterien (RFB) und insbesondere auf VFB eingegangen. Von besonderem Interesse für die Modellierung und deren Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit sind die Beschreibung der Elektrode sowie der Einsatz von Strömungsfeldern. Abschließend werden für RFB bekannte Charakterisierungsmethoden, welche auch zur Modellvalidierung eingesetzt werden können, vorgestellt.

2.1 Theoretische Grundlagen

Für ein grundsätzliches Verständnis der Vorgänge in einer VFB werden zunächst der Aufbau sowie die Verlustquellen in einer elektrochemischen Zelle erläutert, da auf deren Prinzip eine RFB beruht. Die elektrochemischen Grundlagen des Unterkapitels 2.1.1 orientieren sich an den Ausführungen zu diesem Themengebiet in [3,4]. Mit dem besonderen Fokus auf der Durchströmung der VFB werden zudem die zentralen Transportmechanismen und bekannte Stofftransport-Korrelationsgleichungen erläutert. Desweiteren wird dem Einfluss einer nicht idealen Reaktorgeometrie Rechnung getragen und die Grundlagen der Verweilzeitbestimmung erklärt.

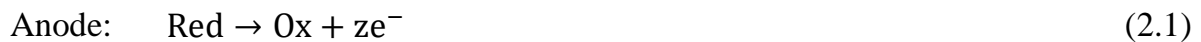
Um den Aufbau des entwickelten CFD-Modells einer VFB zu verstehen, werden die grundlegenden Gleichungen sowie Beschreibungsansätze der numerischen Strömungsmechanik vorgestellt. Da die Parameterauswahl einen entscheidenden Einfluss auf die Modellierung hat, wird anschließend für die bevorstehende Parameterstudie, eine Einführung in das Themengebiet der statistischen Versuchsplanung, einschließlich der Erläuterung von zentralen Begrifflichkeiten, gegeben.

2.1.1 Elektrochemische Verfahrenstechnik

Eine elektrochemische Zelle ermöglicht es elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln und umgekehrt. Sie besteht aus zwei HZ, welche oft durch einen Separator bzw. eine Membran getrennt sind. In der HZ befindet sich jeweils die Elektrode und der Elektrolyt. Die beiden HZ sind durch einen äußeren Leiter elektrisch miteinander verbunden. An den Elektroden kommt es zur jeweiligen elektrochemischen

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Reaktion. An der Anode findet eine Oxidation statt, bei der Elektronen aufgenommen werden (2.1). An der Kathode findet eine Reduktion statt, bei der Elektronen abgegeben werden (2.2).



Bei der elektrochemischen Reaktion gilt, dass nach dem Faraday Gesetz die Ladungsmenge Q und die Stoffmenge n direkt proportional zueinander sind (2.3). Zusätzlich beinhaltet das Faraday Gesetz die Ladungszahl z und die Faraday-Konstanten F . Über die Ladungsmenge Q lässt sich in Abhängigkeit von der Zeit t die Stromstärke I bestimmen (2.4), welche zur Stromdichte i für die aktive Zellfläche A_Z führt (2.5). Die umgesetzte Stoffmenge n und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit hängen somit von der Stromdichte i ab. Gleichwohl gilt dies nicht für beliebig hohe Stromdichten, weil es in diesem Fall zu Limitierungen in der Zelle und dadurch zu Nebenreaktionen kommen kann. Durch die Einhaltung von Spannungsgrenzen im Betrieb der elektrochemischen Zelle, für welche eine minimal zulässige Spannung U_{\min} und eine maximal zulässige Spannung U_{\max} definiert werden, können diese Nebenreaktionen vermieden werden. Für die Oxidation ist das Faraday-Gesetz in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion k_{Ox} sowie der Konzentration c_{red} für die Stromdichte j_{Ox} , welche auf die Elektrodenoberfläche bezogen ist, in Formel (2.6) gegeben. Bei einer durchströmten Zelle lässt sich der umgesetzte Stoffmengestrom \dot{n} aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem Konzentrationsunterschied zwischen Zellein- und -auslass berechnen (2.7), wobei sich Letztgenannter aus der Gesamtkonzentration c_0 und der Konzentrationsdifferenz Δc zwischen Zellein- und -auslass ergibt.

$$Q = nzF \quad (2.3)$$

$$Q = nzF$$

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2.4)$$

$$i = \frac{I}{A_Z} \quad (2.5)$$

$$j_{\text{Ox}} = z \cdot F \cdot k_{\text{Ox}} \cdot c_{\text{Red}} \quad (2.6)$$

$$\dot{n} = \dot{V} \cdot c_0 \cdot \Delta c \quad (2.7)$$

Die Gleichgewichtsspannung einer Reaktion, welche von ihrer freien Standardreaktionsenthalpie abhängt, lässt sich unter Standardbedingungen als Standard-Redoxpotential ermitteln. Dafür wird das Potential meist gegenüber einer Standard-

Wasserstoffelektrode gemessen. Das Elektrodenpotential ΔE ergibt sich in Formel (2.8) für zwei Elektroden aus der Differenz des jeweiligen Standard-Redoxpotentials E_1 bzw. E_2 . In der Nernst-Gleichung aus Formel (2.9) wird deutlich, wie der Einfluss der Konzentration c und der Temperatur T auf die Nernstspannung U_{Nernst} gegenüber der Gleichgewichtsspannung U_0 berücksichtigt wird. Um die Spannung einer Zelle U_Z zu bestimmen, sind die Summe der Überspannungen η_i sowie ohmsche Verluste einzubeziehen (2.10). Entsprechend des ohmschen Gesetzes ergeben sich die ohmschen Verluste aus den Widerständen R_i und der Stromstärke I . Die ohmschen Widerstände R_i hängen von der Leitfähigkeit der verwendeten Komponenten, wie dem Elektrolyten und den Elektroden, ab. Für die gesamte Zelle ergibt sich ein spezifischer ohmscher Zellwiderstand R_0 . Der resultierende Zellwiderstand R_Z hängt auch von der Gleichmäßigkeit der Durchströmung ab (2.11). Als ein Maß für die Bewertung der Gleichmäßigkeit der Durchströmung eignet sich der Gleichmäßigkeitsfaktor ψ , welcher in Kapitel 3.2.1 definiert wird. Die Summe der Überspannungen aus Formel (2.10) beinhaltet die Konzentrationsüberspannung, welche über den Stofftransportkoeffizienten den Stofftransport berücksichtigt, sowie die Überspannung η , welche sich aus der zugrundeliegenden Kinetik der elektrochemischen Reaktion ergibt. Letztgenannte kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung aus Formel (2.12), welche den Zusammenhang zwischen der Stromdichte i und der Überspannung η in Abhängigkeit von der Austauschstromdichte i_0 sowie dem Symmetriefaktor β berücksichtigt, berechnet werden. Die Austauschstromdichte i_0 hängt von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 ab.

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.8)$$

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (2.9)$$

$$U_Z = U - \sum |\eta_i| - \sum I \cdot R_i \quad (2.10)$$

$$R_Z = \frac{R_0}{\psi} \quad (2.11)$$

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\beta z F \eta_A}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \beta) z F \eta_A}{RT} \right) \right] \quad (2.12)$$

Die tatsächlich in einer Messung vorliegende Zellspannung bei einer Stromdichte i von null wird Leerlaufspannung U_{OCV} genannt. Ausgehend von dieser liegt der kinetische Bereich für niedrige Stromdichten vor, siehe Abbildung 2.1. In diesem Bereich ist die Überspannung dominierend, welche sich aus der Kinetik der elektrochemischen Reaktion ergibt. Bei höheren Stromdichten gewinnen die Verluste auf Grund von

2. Grundlagen und Stand des Wissens

ohmschen Widerständen an Bedeutung. Dies ist anhand des linearen Kurvenverlaufs im ohmschen Bereich zu erkennen. Bei noch höheren Stromdichten kommt es zur Stofftransportlimitierung, da nicht in ausreichendem Maße reagierende Spezies an die Elektrode transportiert werden. Die Konzentrationsüberspannung auf Grund von Transportphänomenen ist in diesem Bereich dominant. Die maximal erreichbare Stromdichte wird limitierende Grenzstromdichte i_{lim} genannt, siehe auch Kapitel 2.1.2.

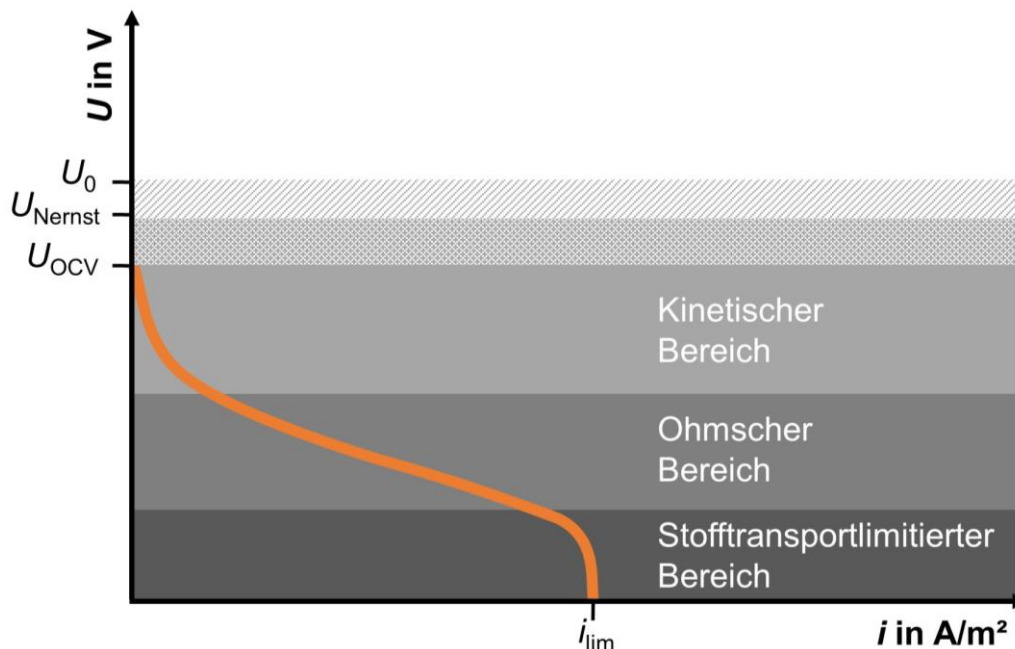


Abbildung 2.1: Polarisationskurve respektive Stromdichte-Spannungs-Kennlinie beim Entladen einer Batterie einschließlich der Kennzeichnung der unterschiedlichen Bereiche für die dort jeweils dominierenden Überspannungen in Anlehnung an [5].

Die elektrische Leistung P_{ele} einer elektrochemischen Zelle ergibt sich aus der Zellspannung U_Z und der Stromstärke I (2.13). Der elektrochemische Zellwirkungsgrad η_Z lässt sich aus dem Verhältnis der Zellspannung U_Z zur Gleichgewichtsspannung U_0 berechnen (2.14). Die Leistungsdichte p kann beim Laden aus der Zellspannung $U_{Z,Lad.}$ und der Stromdichte $i_{Lad.}$ bestimmt werden (2.15) und entsprechend analog fürs Entladen (2.16). Auf Grund der unterschiedlichen Werte für die Spannung und die Stromdichte beim Laden und Entladen ergibt sich die Nennleistungsdichte p_N aus dem Mittelwert der Leistungsdichte fürs Laden und fürs Entladen.

Mehrere Zellen lassen sich zu einem Stack verbinden. Die elektrische Gesamtleistung des Stacks P_{st} hängt von der Zellanzahl n_Z ab (2.18).

$$P_{ele} = U_Z \cdot I \quad (2.13)$$

$$\eta_Z = \frac{U_Z(I)}{U_0} \quad (2.14)$$

$$p_{\text{Lad.}} = U_{\text{Z,Lad.}} \cdot i_{\text{Lad.}} \quad (2.15)$$

$$p_{\text{Entl.}} = U_{\text{Z,Entl.}} \cdot i_{\text{Entl.}} \quad (2.16)$$

$$p_{\text{N}} = \frac{p_{\text{Entl.}} + p_{\text{Lad.}}}{2} \quad (2.17)$$

$$P_{\text{st}} = n_{\text{Z}} \cdot U_{\text{Z}} \cdot I_{\text{Z}} \quad (2.18)$$

Neben dem Zellwirkungsgrad η_{Z} gibt es weitere charakteristische Größen zur Bewertung der Verlustquellen in einer elektrochemischen Zelle. Zu diesen zählen der Spannungswirkungsgrad η_{V} (VE - *voltage efficiency*), der Coulomb-Wirkungsgrad η_{C} (CE - *coulomb efficiency*) und der Energiewirkungsgrad η_{E} (EE - *energy efficiency*). Der Spannungswirkungsgrad η_{V} stellt das Verhältnis der Entladespannung $U_{\text{Entl.}}$ zur Ladespannung $U_{\text{Lad.}}$ dar (2.19). Der Coulomb-Wirkungsgrad η_{C} wiederum ergibt sich aus dem Quotienten der gesamten Ladung beim Entladen $Q_{\text{Entl.}}$ zur Ladung beim Laden $Q_{\text{Lad.}}$ (2.20). Der Energiewirkungsgrad η_{E} ist in Formel (2.21) definiert als Verhältnis der Leistung beim Entladen $P_{\text{Entl.}}$ zu der beim Laden $P_{\text{Lad.}}$ und ist schlussendlich das Produkt des Spannungs- η_{V} und des Coulomb-Wirkungsgrades η_{C} (2.22).

$$\eta_{\text{V}} = \frac{U_{\text{Entl.}}}{U_{\text{Lad.}}} \quad (2.19)$$

$$\eta_{\text{C}} = \frac{Q_{\text{Entl.}}}{Q_{\text{Lad.}}} \quad (2.20)$$

$$\eta_{\text{E}} = \frac{P_{\text{Entl.}}}{-P_{\text{Lad.}}} \quad (2.21)$$

$$\eta_{\text{E}} = \eta_{\text{V}} \cdot \eta_{\text{C}} \quad (2.22)$$

2.1.2 Stofftransport

Überspannungen auf Grund von Stofftransportlimitierung sind in einer elektrochemischen Zelle eine wesentliche Ursache für Verluste, ebenso wie kinetische und ohmsche Verluste. Gleichwohl führen Stofftransportlimitierungen insbesondere bei hohen Stromdichten zu Überspannungen. Da diese Verluste unerwünscht sind, wird im Folgenden im Detail auf den Stofftransport eingegangen.

Stofftransportlimitierung tritt auf, wenn die Konzentration der jeweiligen reagierenden Spezies c_i am Ort der Reaktion geringer ist als im Kern des Elektrolyten. Dem vorherrschenden Stofftransport liegen drei wesentliche Transportmechanismen zugrunde. Diese sind in der Nernst-Planck Gleichung in Formel (2.23) für den Speziesfluss J_i zusammengefasst [6]. Die Gleichung ist für den eindimensionalen Stofftransport in x-Richtung formuliert [7].

2. Grundlagen und Stand des Wissens

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (2.23)$$

$$I_{\text{lim}} = zFAk_m c \quad (2.24)$$

Der erste Term in Gleichung (2.23) beschreibt den Umstand, dass die reagierende Spezies nicht in ausreichendem Maße an die Elektrodenoberfläche gelangt. In diesem Fall kommt es zur diffusiven Stofftransportlimitierung entsprechend des ersten Fick'schen Gesetzes. Zweitens hat die Migration in Abhängigkeit vom Potentialgradienten des elektrischen Feldes einen Einfluss. Drittens ist die konvektive Stofftransportlimitierung möglich. Diese hängt von der Geschwindigkeit $v(x)$ ab. Wird nur die Stofftransportlimitierung auf Grund von Konvektion berücksichtigt bzw. hat nur diese im betrachteten System einen Einfluss, leitet sich aus der Nernst-Planck Gleichung schlussendlich der limitierende Grenzstrom I_{lim} bei einer Konzentration der reagierenden Spezies von null an der Elektrodenoberfläche ab [6]. Dieser ist in Formel (2.24) unter Berücksichtigung der Elektronenanzahl z , der Elektrodenfläche A sowie des Stofftransportkoeffizienten k_m gegeben. Letztgenannter beeinflusst entscheidend die maximale Höhe des limitierenden Grenzstroms [3].

Für poröse dreidimensionale Elektroden sind zahlreiche Stofftransport-Korrelationsgleichungen bekannt. Aus dem Zusammenhang der dimensionslosen Sherwood-, Reynolds- und Schmidt-Zahl in Gleichung (2.25) berechnet sich der Stofftransportkoeffizient [8–11]. Wie im Folgenden erläutert und in Tabelle 2.1 gezeigt, unterscheiden sich die Werte für die Konstanten a_{var} , b_{var} und c_{var} für die jeweilige Korrelationsgleichung zur Beschreibung des Stofftransports. Gleichwohl hat insbesondere die Korrelationsgleichung von Schmal [12] bisher häufig in entwickelten Modellen Anwendung gefunden, siehe [10]. In dem Fall, dass außerdem der Stofftransport auf Porenebene abgebildet wird, ist die zusätzliche Bestimmung eines Poren-Stofftransportkoeffizienten notwendig [9,13].

Die gegebene Definition der Sherwood-Zahl Sh beinhaltet den Stofftransportkoeffizienten k_m , den Diffusionskoeffizienten D und die charakteristische Länge L (2.26). Für letztgenannte wird in den Stofftransport-Korrelationsgleichung meist der Faserdurchmesser d_f des verwendeten Elektrodenmaterials eingesetzt [10]. Gleiches gilt für die Reynolds-Zahl Re aus Formel (2.27), welche neben der charakteristischen Länge L auch die Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids v_s und die kinematische Viskosität ν berücksichtigt. Die Schmidt-Zahl Sc ergibt sich aus dem Verhältnis der kinematischen Viskosität ν zum Diffusionskoeffizienten D (2.28).

$$Sh = a_{\text{var}} Re^{b_{\text{var}}} Sc^{c_{\text{var}}} \quad (2.25)$$

$$Sh = \frac{k_m L}{D} \quad (2.26)$$

$$Re = \frac{v_s L}{\nu} \quad (2.27)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.28)$$

Nach einer Analyse von Becker [10] gibt es nur einige wenige Korrelationsgleichungen, welche realistische Werte für den Stofftransport liefern. Bei diesen handelt es sich um die Korrelationsgleichung nach Vatistas [14], die beiden Korrelationsgleichungen von Kinoshita [15] in Abhängigkeit von der Elektrodendicke, die Korrelationsgleichung von Carta [16] nach [10] und partiell von You [17], siehe Tabelle 2.1. Außerdem zählt dazu die von Becker [10] entwickelte neue Korrelationsgleichung, welche im Folgenden zunächst verwendet wird. Zu beachten ist hinsichtlich dieses realistischen Bereichs der Werte für den Stofftransport, dass die genannten ausgewählten Korrelationsgleichungen nicht zu einem eindeutigen Ergebnis für die resultierende Sherwood-Zahl in Abhängigkeit von einem jeweils betrachteten Wert der Reynolds-Zahl führen. Es ist eine Abweichung mit einem Faktor von bis zu vier zu erwarten. Außerhalb dieses realistischen Wertebereichs liegen weitere Korrelationsgleichungen, wie die zwei Korrelationsgleichungen von Barton [18] oder die von Kok [19]. Obgleich letztgenannte keine zutreffenden Werte für den Stofftransport liefern, sondern diesen überschätzen, sind sie wegen der ihnen zugrundeliegenden numerischen Entwicklungsmethoden hervorzuheben. Die Korrelationsgleichungen basieren auf der orts aufgelösten Struktur des Elektrodenmaterials von [20], welche mittels Röntgencomputertomographie zu erzielen ist. Durch dieses Vorgehen gelingt es bei der Formulierung der Stofftransport-Korrelationsgleichung, den lokalen Stofftransport auf Faserebene und den Einfluss von isotropen oder anisotropen Elektrodenmaterialien zu berücksichtigen sowie diese in Abhängigkeit von der Raumrichtung, wie etwa bei through plane (tp) senkrecht zur Strömungsrichtung, anzugeben. Die Korrelationsgleichungen von Barton [18] berücksichtigen den Einfluss des Strömungsfeldes auf den Stofftransport. Es ist sowohl eine Korrelationsgleichung für einen Aufbau ohne Strömungsfeld als auch eine für den Aufbau mit Strömungsfeld gegeben. Die Ergebnisse für die Korrelationsgleichungen von Barton liegen unterhalb des realistischen Wertebereichs von [10].

Tabelle 2.1: Stofftransport-Korrelationsgleichungen für poröse Elektroden.

Korrelationsgleichung	Literaturquelle
$Sh = 7 Re^{0,4}$	Schmal [12]
$Sh = 0,07 \pm 0,02 Re^{0,66} Sc^{0,45}$	Becker [10]
$Sh = 4,26 Re^{0,64}$	Vatistas [10,14]
$Sh = 1,29 Re^{0,72}$	Kinoshita (2,5 mm*) [15]
$Sh = 1,01 Re^{0,61}$	Kinoshita (1,75 mm**) [15]
$Sh_{dh} = 3,19 Re^{0,69}$	Carta [16]
$Sh = 1,68 Re^{0,9}$	You [17]
$Sh = 0,004 Re^{0,75} Sc^{0,51}$	Barton (ohne Strömungsfeld) [18]
$Sh = 0,018 Re^{0,68} Sc^{0,5}$	Barton (mit Strömungsfeld) [18]
$Sh_{isotrop} = 0,879 Re^{0,402} Sc^{0,390}$	Kok [19]
$Sh_{tp} = 0,906 Re^{0,432} Sc^{0,432}$	Kok [19]

* Korrelationsgleichung für eine Elektrodendicke von 2,5 mm

** Korrelationsgleichung für eine Elektrodendicke von 1,75 mm

Die Gegenüberstellung der verschiedenen Korrelationsgleichungen in Tabelle 2.1, welche lediglich eine Auswahl an bekannten Korrelationsgleichungen darstellt, macht deutlich, dass auch neue Korrelationsgleichungen noch teils zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen führen. Zudem besteht eine Abhängigkeit der jeweiligen Korrelationsgleichung vom verwendeten Elektrodenmaterial und dessen Kompressionsgrad, sodass dieses Themenfeld nach wie vor Gegenstand der Forschung ist.

2.1.3 Verweilzeit

Die Dauer zwischen dem Reaktoreintritt und -austritt lässt sich für Fluidelemente durch die Verweilzeitverteilung untersuchen. Sie ist daher wichtig für die Beschreibung von chemischen und elektrochemischen Reaktoren. Grundsätzlich kann nur von einer einheitlichen Verweilzeitverteilung bei einem idealen Rohrreaktor mit idealer Propfenströmungscharakteristik ausgegangen werden. Abweichungen von einer einheitlichen Verweilzeitverteilung ergeben sich bei der Betrachtung der realen Durchströmung durch Totzonen, durch Vermischungen oder durch bevorzugte Strömungspfade. Um diese Aspekte abzubilden oder zumindest teilweise zu beschreiben, existieren unterschiedliche Modelle, wie das Dispersionsmodell. Dieses berücksichtigt zusätzlich die Rückvermischung durch axiale Diffusion mittels des Dispersionskoeffizienten in der Stoffbilanz. Durch die Betrachtung der dimensionslosen Bodenstein-Zahl Bo gelingt die Beurteilung, ob die Verweilzeitkurve eher der Kurve eines idealen Rohrreaktors ähnelt

oder der eines idealen, kontinuierlichen Rührkesselreaktors, welcher eine Bodenstein-Zahl von null besitzt. Die Bodenstein-Zahl ergibt sich nach Formel (2.29) aus der Geschwindigkeit v und der Länge des Reaktors L im Verhältnis zum Dispersionskoeffizienten bzw. axialen Diffusionskoeffizienten D_{ax} [21].

$$Bo = \frac{vL}{D_{ax}} \quad (2.29)$$

Im Bereich der RFB wird die Verweilzeit genutzt, um Totzonen und bevorzugte Strömungswege zu identifizieren [22]. Bei Schütttschichten beeinflusst die Form der Teilchen die Vermischung [23]. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Faserstruktur von porösen Elektrodenmaterialien auf die Verweilzeitverteilung von elektrochemischen Reaktoren auswirkt. Daraus ergibt sich, dass für die modellbasierte Analyse der Verweilzeitverteilung, die gewählte Beschreibung der Elektrode im Modell zu beachten ist. Verschiedene Elektrodenmaterialien sowie Ansätze zu deren Beschreibung werden in Kapitel 2.2.4 dargestellt. Besonders detailreich sind ortsaufgelöste Strukturen, welche die einzelnen Fasern des betrachteten Elektrodenmaterials abbilden und damit insbesondere auf Grund des hohen Detailgrads für die Betrachtung von kleineren Elektrodenausschnitten geeignet sind. Sie ermöglichen eine realitätsnahe Analyse der Durchströmung, welche es erlaubt das Strömungsverhalten zwischen den einzelnen Fasern sowie in verengten Bereichen, welche durch Faserüberlappung entstehen, zu untersuchen. Dies wiederum ist hinsichtlich bevorzugter Strömungswege auch relevant für die Verweilzeitverteilung. Im Folgenden wird die Verweilzeit in Anlehnung an [24,25] erläutert.

Die mittlere Verweilzeit gibt an, wie lange ein Fluidelement im Mittel benötigt, um vom Reaktoreinlass zum Reaktorauslass zu gelangen. Bei einem Reaktor ohne Totzonen entspricht die mittlere Verweilzeit der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit. Letztgenannte wird aus dem Reaktorvolumen im Verhältnis zum Volumenstrom bestimmt (2.30). Weist ein Reaktor hingegen Totzonen auf, steht für die Durchströmung nur das Reaktorvolumen zur Verfügung, welches um die Totzonen reduziert ist. Die sich ergebende mittlere Verweilzeit $\bar{\tau}$ ist geringer als die hydrodynamische Verweilzeit t_{hyd} . Andersherum ausgedrückt, kann das Totvolumen $V_{Totzone}$ eines Reaktors aus der Abweichung zwischen der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit und der mittleren Verweilzeit bestimmt werden (2.31).

Bei einem realen Reaktor besitzen nicht alle Fluidelemente die gleiche Verweilzeit, sondern diese ist verteilt. So verlassen manche Fluidelemente früher und andere später im Vergleich zur mittleren Verweilzeit den Reaktor. Hieraus ergibt sich die

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ (2.32). Wird diese über der Zeit integriert, ergibt sich die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ (2.33).

$$t_{\text{hyd}} = \frac{V_{\text{ges}}}{\dot{V}} \quad (2.30)$$

$$V_{\text{Totzone}} = V_{\text{ges}} - \dot{V} \cdot \bar{t} \quad (2.31)$$

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (2.32)$$

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (2.33)$$

Um die Verweilzeitverteilung eines Reaktors zu bestimmen, wird ein Signal bzw. Tracer am Reaktoreinlass aufgegeben und am Reaktoraustritt die resultierende Antwort analysiert. Hierfür wird häufig ein Puls- oder Sprungsignal eingesetzt. Es ist auch die Verwendung eines beliebigen Signals denkbar, allerdings ist dessen Auswertung komplexer. In Abhängigkeit vom gewählten Einlasssignal ergibt sich am Auslass eine dazugehörige Antwort. Wird von einem Sprungsignal ausgegangen, so wird die mittlere Verweilzeit aus der Tracerkonzentration c_i in Abhängigkeit vom jeweiligen Zeitschritt t_i berechnet, siehe Formel (2.34) nach [26,27]. Ist die mittlere Verweilzeit bekannt, wird aus dem Verhältnis zum Zeitschritt t_i , die normierte Zeit θ bestimmt (2.35). Ausgehend von der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$, welche neben der Tracerkonzentration c_i nach Formel (2.36) auch von der Fläche A abhängt, wird in Abhängigkeit von der normierten Zeit die dimensionslose Dichtefunktion $E(\theta)$ aufgestellt (2.37).

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \simeq \frac{\sum_{i=1}^{n-1} t_i \cdot c_i \cdot (t_{i+1} - t_i)}{\sum_{i=1}^{n-1} c_i \cdot (t_{i+1} - t_i)} \quad (2.34)$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (2.35)$$

$$E(t) = \frac{c_i}{A} \quad (2.36)$$

$$E(\theta) = \bar{t} \cdot E(t) \quad (2.37)$$

Für einen idealen Rohrreaktor beträgt für ein Pulssignal bei der Verweilzeitdichtefunktion die Fläche unter der Kurve den Wert eins und die Breite einen Wert von null, siehe Abbildung 2.2. Die sich ergebende Verweilzeitsummenfunktion in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 2.2b bzw. der normierten Zeit in Abbildung 2.2d besitzt ein Ergebnis mit dem Wert von zunächst null und erreicht dann ab dem Zeitpunkt des Pulssignals den Wert von eins. Zusätzlich ist der Einfluss von großen Abweichungen von der Kolbenströmung anhand der Verläufe für unterschiedliche

Werte der Bodenstein-Zahl dargestellt. Die Abweichung des Kurvenverlaufs im Vergleich zum Verhalten des idealen Rohrreaktors ist deutlich zu erkennen.

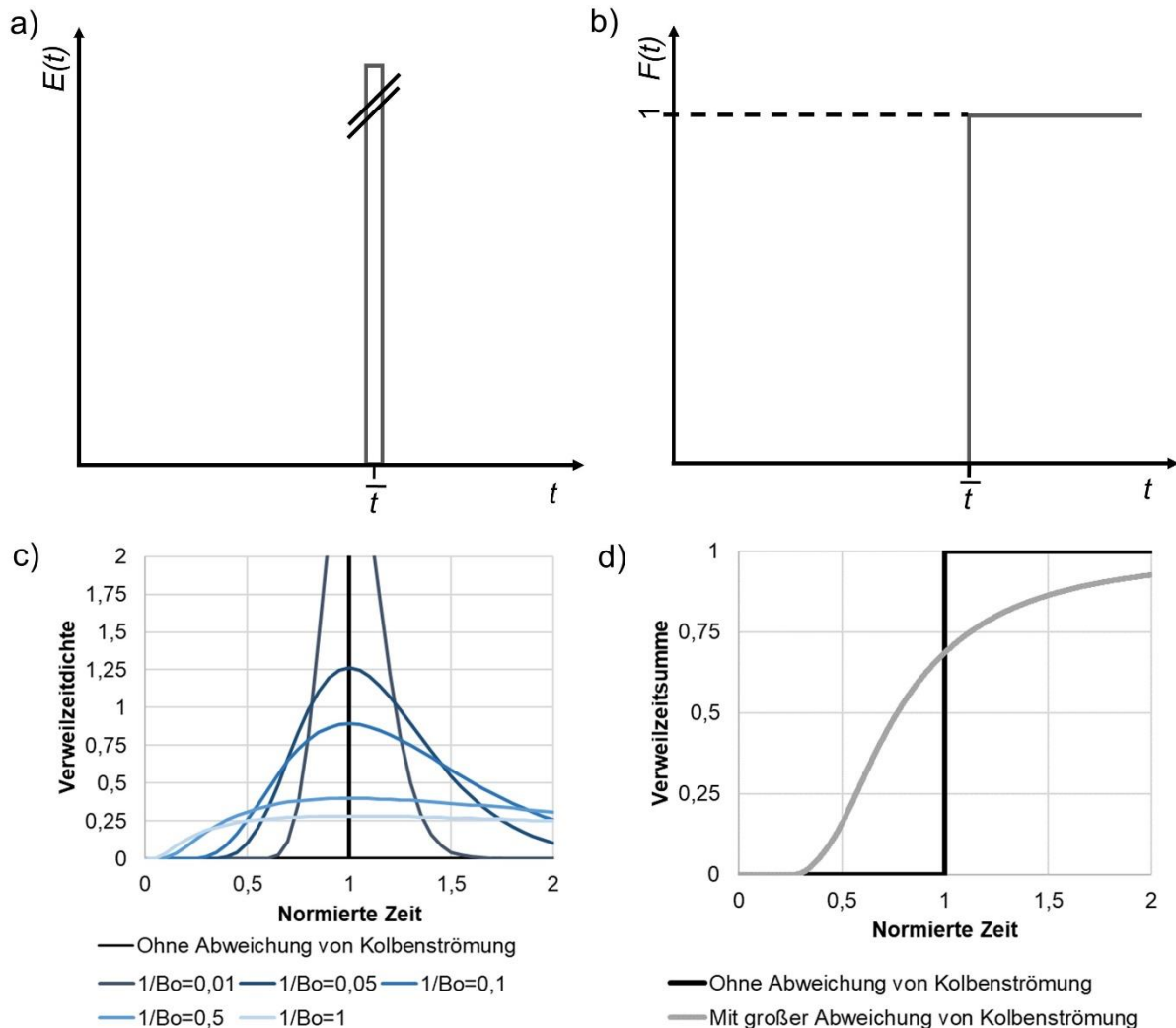


Abbildung 2.2: (a) Verweilzeitdichtefunktion für einen idealen Rohrreaktor und (b) Verweilzeitsummenfunktion sowie bei einem Pulssignal (c) normierte Dichtefunktion ohne und exemplarisch für große Abweichung von der Kolbenströmung anhand unterschiedlicher Werte für die Bodensteinzahl (mit der Randbedingung *open vessel*) und (d) Summenfunktion ohne Abweichung und mit großer Abweichung von der Kolbenströmung nach [24].

2.1.4 Numerische Strömungsmechanik

Die Strömungsmechanik beschäftigt sich mit dem Strömungsverhalten von Fluiden. Sie umfasst grundlegende Gleichungen wie die Navier-Stokes-Gleichungen, welche der Beschreibung des Strömungsverhaltens dienen. Dieses lässt sich numerisch mittels CFD abbilden und berechnen. Die dreidimensionale Strömungssimulation ermöglicht die Analyse der Durchströmung einer gewünschten Geometrie unter anderem hinsichtlich der resultierenden Geschwindigkeiten, Drücke, Temperaturen und Konzentrationen. Für

2. Grundlagen und Stand des Wissens

die CFD-Modellierung sind die relevanten Anfangs- und Randbedingungen zu definieren sowie Angaben hinsichtlich der Strömung, wie laminar oder turbulent, und der betrachteten Materialien, wie ein poröses Medium, zu treffen.

Die numerische Strömungsmechanik löst die bekannten Gleichungen zur Beschreibung physikalischer Phänomene numerisch und nicht analytisch. So werden die Gleichungen an speziell ausgewählten, sogenannten diskreten Stellen einer beliebig komplexen Geometrie berechnet. Die Beschreibung erfolgt somit diskontinuierlich und damit nicht kontinuierlich an jeder Stelle. Die Basis der Diskretisierung bilden die gewählten Gitterpunkte sowie die Zellen des Rechnetzes. Für die Diskretisierung stehen verschiedene Diskretisierungsschemata, wie die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Volumen-Methode (FVM) und die Finite-Elemente-Methode (FEM) zur Verfügung. Diese werden im Folgenden nach [28] erläutert. In Abhängigkeit von der gewählten Methode unterscheidet sich die Genauigkeit der Berechnung. So weist die FDM eine hohe Genauigkeit auf, da in Abhängigkeit vom gewählten Netz die zugrundeliegenden Differenzen exakt berechnet werden. Die Genauigkeit der FVM sowie FEM ist wegen ihrer integralen Formulierung der Gleichungen für die gewählten Kontrollvolumina geringer. Gleichwohl lassen sich die verwendeten Netze für Letztgenannte flexibler an die zugrundeliegende Geometrie anpassen. Häufig wird die FVM als Methode für Strömungssimulationen eingesetzt [29]. Neben der räumlichen ist auch die Diskretisierung in Abhängigkeit von der Zeit möglich.

Ausgehend von der gewählten Diskretisierungsmethode ist die Generierung eines geeigneten Rechnetzes essentiell, um korrekte CFD-Ergebnisse bei einem geeigneten Simulationsaufwand zu erzielen, welche schlussendlich zu netzunabhängigen Simulationsergebnissen führen [28]. Es gibt verschiedene Optionen das Netz an die zugrundeliegende Geometrie anzupassen, wie über verdichtete Netze in den Wand- oder Übergangsbereichen. Grundsätzlich werden Netze in strukturierte und unstrukturierte Netze unterschieden. Dabei besitzen unstrukturierte Netze mehr Möglichkeiten der Anpassung an die zu untersuchende Geometrie als strukturierte Netze [30]. Als Grundform für unstrukturierte Gitter bieten sich Tetra- oder Polyeder an, welche exemplarisch in Abbildung 2.3 dargestellt sind [31].

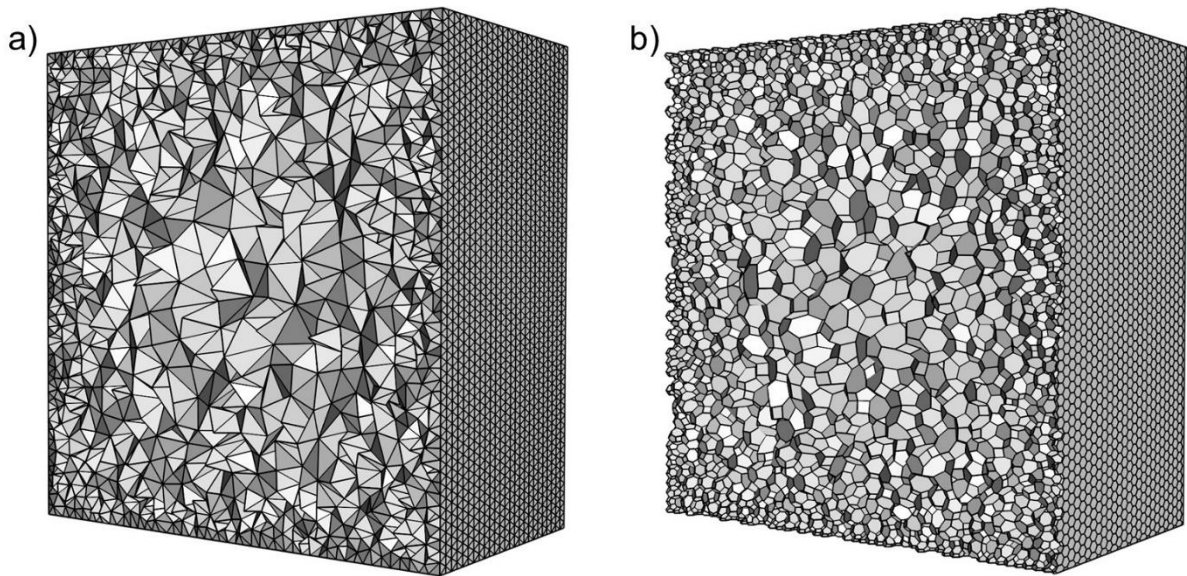


Abbildung 2.3: Rechennetz für FVM am Beispiel eines Würfels für CFD-Simulation auf Basis von (a) Tetraeder- und (b) Polyeder-Zellen für einen mittigen Schnitt mit wachsenden Zellen zur Mitte hin.

Innerhalb der jeweiligen Zellen des Rechennetzes werden die Impuls-, Energie- und Massenbilanz gelöst. Die Kontinuitätsgleichung ist als partielle Differentialgleichung in Formel (2.38) mit der Dichte ρ und der Geschwindigkeit \mathbf{v} gegeben [32]. Die Impulserhaltung hängt zudem von dem thermodynamischen Druck p , dem Spannungstensor \mathbf{T} und der Erdbeschleunigung \mathbf{g} ab (2.39).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p - \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g} \quad (2.39)$$

Der Spannungstensor \mathbf{T} setzt sich wiederum aus der Scher- und der Normalspannung zusammen (2.40). Diese beiden Bestandteile ergeben sich zum einen nach [33–35] aus dem Verformungstensor \mathbf{D} , siehe Formel (2.41), und zum anderen aus der dynamischen Viskosität μ sowie der Einheitsmatrix \mathbf{I} .

$$\mathbf{T} = 2\mu \mathbf{D} - \frac{2}{3}\mu (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{I} \quad (2.40)$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] \quad (2.41)$$

Die numerische Strömungsmechanik erlaubt es durch Anpassung der Bilanzgleichungen poröse Strukturen abzubilden. Poröse Strukturen, wie Böden oder Felsgesteine, bestehen sowohl aus festen Bestandteilen als auch aus mit Gas oder Flüssigkeit gefüllten Hohlvolumina. Poröse Strukturen werden schon seit langem charakterisiert und beschrieben [36]. Die Möglichkeiten der Abbildung von porösen Elektrodenmaterialien

2. Grundlagen und Stand des Wissens

in Modellen werden anhand von verschiedenen Ansätzen, welche die Elektrode mehr oder weniger detaillierten abbilden, in Kapitel 2.2.4 erläutert. Ausgehend vom dort vorgestellten Darcy-Gesetz und der Forchheimer Gleichung werden die notwendigen Grundgleichungen zur Beschreibung einer porösen Elektrode als poröses Medium sowie ihrer Durchströmung im CFD-Modell in Kapitel 3.1.3 ausführlich dargelegt.

Bei einer turbulenten Strömung hängt die Geschwindigkeit nicht nur vom Ort, sondern auch von der Zeit ab. Dies macht deren Beschreibung in numerischen Modellen komplex. Die Geschwindigkeit setzt sich bei einer turbulenten Strömung aus dem Momentanwert, zum Beispiel dem zeitlichen Mittelwert der Geschwindigkeit, und einer turbulenten Schwankung zusammen [37]. Im laminaren Fall ist die Durchströmung hingegen gleichmäßig in Abhängigkeit von der Zeit. Einen Hinweis auf die Art der Strömung liefert die dimensionslose Reynolds-Zahl aus Kapitel 2.1.2. Ist diese bei der Durchströmung etwa eines idealen Rohres größer als 2300, handelt es sich um turbulente Strömung. Wenn sowohl laminare als auch turbulente Strömungen vorliegen, wird bei der Modellierung in der Regel ein turbulenter Modellansatz verwendet. Der Fehler eines laminaren Modells in turbulenten Bereichen ist größer als umgekehrt.

Um den Transport der Turbulenz im CFD-Modell vereinfacht mathematisch zu beschreiben, werden drei Turbulenzmodelle unterschieden. Bei diesen handelt es sich um Wirbelviskositäts-, algebraische Spannungs- und Reynoldsspannungsmodelle [37]. Sie basieren auf gemittelten Grundgleichungen. Bei den Wirbelviskositätsmodellen werden häufig Zweigleichungsmodelle genutzt. Zu diesen zählt das vergleichsweise stabile, meist hinreichend genaue und häufig verwendete K - ε -Modell, welches im Folgenden nach [28,37] beschrieben wird. Durch den Parameter K_{turb} , bei welchem es sich um die turbulente kinetische Energie handelt, werden vor allem großskalige Wirbel beschrieben. Durch den Parameter $\varepsilon_{\text{turb}}$, welcher die Dissipationsrate ist, werden kleinskalige Wirbel abgebildet. Beide werden über die empirische Konstante c_μ mit dem Wert von 0,09 und die Dichte ρ zur turbulenten Viskosität μ_{turb} verbunden (2.42).

$$\mu_{\text{turb}} = \rho \cdot c_\mu \frac{K_{\text{turb}}^2}{\varepsilon_{\text{turb}}} \quad (2.42)$$

Durch die Modellgleichung (2.43) aus [37] wird die zeitliche Änderung der Parameter K_{turb} und $\varepsilon_{\text{turb}}$ sowie der Einfluss von Konvektion und Diffusion, welche vom volumetrischen Ausdehnungskoeffizienten β abhängt, beschrieben.

$$\frac{\partial K_{\text{turb}}}{\partial t} + v_i \frac{\partial K_{\text{turb}}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{v_t}{\sigma_K} \cdot \frac{\partial K_{\text{turb}}}{\partial x_i} \right) + v_t \cdot \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \beta \cdot g_i \cdot \frac{v_t}{\sigma_t} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i} - \varepsilon_{\text{turb}} \quad (2.43)$$

Die Formel (2.43) wird durch die Parameter P aus Formel (2.44) und G aus Formel (2.45) vereinfacht zu Formel (2.46). Sie enthält die Richardson-Zahl R_f aus Formel (2.47) und die Konstanten $c_\mu, c_{1\varepsilon}, c_{2\varepsilon}, c_{3\varepsilon}, \sigma_k$ sowie σ_ε . Diese empirischen Konstanten besitzen die Werte $c_{1\varepsilon} = 1,44, c_{2\varepsilon} = 1,92, \sigma_k = 1,0$ und $\sigma_\varepsilon = 1,3$. Gilt für die Richardson-Zahl Formel (2.47) beträgt $c_{3\varepsilon} \approx 0,8$.

$$P = v_t \cdot \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (2.44)$$

$$G = g_i \cdot \frac{v_t}{\sigma_t} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial x_i} \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_t}{\partial t} + v_i \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{v_t}{\sigma_\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial x_i} \right) + c_{1\varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon_t}{K_t} (P + G) \cdot (1 + c_{3\varepsilon} \cdot R_f) - c_{2\varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon_t^2}{K_t} \quad (2.46)$$

$$R_f = -\frac{G}{P+G} \quad (2.47)$$

2.1.5 Statistische Versuchsplanung

Um den Einfluss der Veränderung der Rand- und Anfangsbedingung auf das Simulationsergebnis zu untersuchen, eignen sich verschiedene Methoden der statistischen Versuchsplanung. Dies ist wichtig, da die Genauigkeit der realen Systembeschreibung im Modell maßgeblich von den getroffenen Annahmen und Randbedingungen abhängt. So lässt sich für VFB die Sensitivitätenanalyse einsetzen, um den Einfluss der Kostenvariation einzelner Komponenten auf die Gesamtkosten zu untersuchen. Es zeigt sich, dass die Investitionskosten von den Elektrolytkosten dominiert werden [38].

Die Basis der statistischen Versuchsplanung bildet oft ein Parameterdiagramm, in welchem sich die Einflüsse auf ein System übersichtlich darstellen lassen. Dabei werden Signal-, Steuer- und Störgrößen betrachtet. Als Ergebnisse ergeben sich die Qualitätsmerkmale und fehlerhaften Zustände. Diese unterscheiden sich wie folgt:

- Signalgröße: Beschreibt das System hinsichtlich des Betriebs
- Steuergröße: Gezielt beeinflussbarer Parameter
- Störgröße: Nicht steuerbarer Einfluss auf das System
- Qualitätsmerkmal: Gewünschtes Ergebnis
- Fehlerhafter Zustand: Unerwünschtes Ergebnis

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Aus den betrachteten Parametern werden sogenannte Faktoren ausgewählt, um deren Effekt auf die Qualitätsmerkmale mittels eines Versuchsplans zu untersuchen. Vom gewählten Versuchsplan hängt die Anzahl von notwendigen Versuchen ab. Im Vergleich zu einer Untersuchung aller Zustände der Faktoren, wie sie bei einem Vollfaktorplan erfolgt, ermöglicht die Anwendung eines ausgewählten Versuchsplans die deutliche Reduktion der Anzahl an notwendigen Versuchen. Je mehr Faktoren betrachtet werden, desto mehr Versuche sind für eine Untersuchung mit einem Vollfaktorplan notwendig. Standardisierte Versuchspläne, wie das Plackett-Burman Design, erlauben die Analyse einer sehr großen Anzahl an Faktoren mit nur wenigen Versuchen. In diesem Zusammenhang wird die Veränderung des jeweiligen Qualitätsmerkmals, welche sich durch die Wahl einer Stufe ergibt, Effekt genannt. Die Stufe beschreibt den Wert des Faktors. Bei der Stufe minus handelt es sich um den minimalen Wert des Faktors und bei der Stufe plus um den maximalen Wert. Effekte können durch die Kontrastmethode untersucht werden. Die Kontrastmethode erlaubt es die Ergebnisse von verschiedenen Faktoren in Abhängigkeit von der jeweiligen Stufe systematisch zu sammeln. Sie ermöglicht es sowohl Haupteffekte als auch zusätzlich Wechselwirkungseffekte, welche sich aus den Abhängigkeiten zwischen den Faktoren bzw. zwischen deren Einstellungsmöglichkeiten ergeben, zu ermitteln.

Basierend auf den Ergebnissen eines Versuchsplans erlauben Effektdiagramme die visuelle Bewertung des Einflusses der Parametervariation auf die Qualitätsmerkmale. Eine einfache bzw. einfaktorielle Varianzanalyse (*Analysis of variance* - ANOVA) hingegen ermöglicht die quantitative Bewertung der Effekte. Bei einer ANOVA werden ausgehend von einer F-Verteilung und der Analyse des Signifikanzniveaus wahre von scheinbaren Effekten unterschieden. Der ANOVA liegt eine Nullhypothese zugrunde, welche die Frage aufwirft, ob ein statistisch signifikanter Unterschied bzw. Einfluss vorliegt oder nicht. Die Nullhypothese wird eingangs formuliert und anschließend geprüft. Im Rahmen der ANOVA wird die berechnete Prüfgröße $F_{\text{Prüf}}$ mit einem kritischen F -Wert verglichen. Anhand des F -Werts und der Freiheitsgrade (FG) ergibt sich wiederum jeweils ein p -Wert. Liegt dieser unter 5% kann die gewählte Nullhypothese mit Sicherheit verworfen werden. Dies bedeutet, dass der jeweils betrachtete Faktor einen Effekt auf das Qualitätsmerkmal hat.

Die untersuchten Größen für eine ANOVA werden im Folgenden im Detail nach [39] erläutert. Entsprechend Formel (2.48) ergibt sich der Stichprobenumfang $n_{\text{Stichp.}}$, welcher entsprechend des Versuchsplans etwa der Anzahl an Simulationen entspricht, in Abhängigkeit von mehreren Untergruppen mit der Anzahl t_{Gruppe} . Diese wiederum sind die betrachteten Faktoren. Aus diesen Ergebnissen werden Mittelwerte hinsichtlich

der Stichprobe gebildet. Zum einen handelt es sich um den Stichprobenmittelwert innerhalb einer Gruppe \bar{x}_i nach Formel (2.49). Zum anderen wird der Mittelwert für die gesamte Stichprobe \bar{x} bestimmt (2.50). Daraus wird die Quadratsumme Q_{Summe} nach Formel (2.51) berechnet. Dabei setzt sich die Quadratsumme (QS) aus zwei Teilen zusammen (2.52). Der erste Teil Q_A berücksichtigt, wie sehr die Mittelwerte für einen bestimmten Faktor zwischen den Stufen für alle erzielten Ergebnisse für diesen Faktor insgesamt variieren (2.53). Der zweite Teil Q_W gibt an, inwieweit sich die jeweiligen Ergebnisse innerhalb jeder einzelnen Stufe unterscheiden (2.54). Werden die QS-Werte für Q und Q_A für alle betrachteten Faktoren berechnet, ergibt sich aus deren Differenz nach Formel (2.52) die QS Q_W .

$$n_{\text{Stichp.}} = \sum_{i=1}^{t_{\text{Gruppe}}} n_i \quad (2.48)$$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \quad (2.49)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n_{\text{Stichp.}}} \sum_{i=1}^{t_{\text{Gruppe}}} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \quad (2.50)$$

$$Q_{\text{Summe}} = \sum_{i=1}^{t_{\text{Gruppe}}} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x})^2 \quad (2.51)$$

$$Q_{\text{Summe}} = Q_A + Q_W \quad (2.52)$$

$$Q_A = \sum_{i=1}^t n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (2.53)$$

$$Q_W = \sum_{i=1}^{t_{\text{Gruppe}}} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (2.54)$$

Eine weitere Analyse findet für die Werte zwischen den Gruppen nach Formel (2.55) und Formel (2.56) statt. Analog sind in Formel (2.57) und Formel (2.58) die Werte für eine Analyse innerhalb der Gruppen angegeben und in Formel (2.59) für die Summe. Wie in den Formeln (2.55), (2.57) und (2.59) dargestellt, werden die FG aus dem Stichprobenumfang $n_{\text{Stichp.}}$ und den Untergruppen t_{Gruppe} bestimmt. Aus den FG und den QS werden im nächsten Schritt wiederum die mittleren Quadrate s^2 , welche auch als mittlere Abweichungsquadrate oder mittlere Quadratsummen (mit. QS) bezeichnet werden, gebildet, siehe Formel (2.56) und (2.58). Aus dem Verhältnis der sich daraus ergebenden Werte wird nach Formel (2.60) die Prüfgröße $F_{\text{Prüf}}$ berechnet. Es wird

2. Grundlagen und Stand des Wissens

überprüft, ob die Prüfgröße $F_{\text{Prüf}}$ größer ist als der tabellierte kritische F -Wert. Die Anwendung dieser Methodik ist in [40] zu finden. Der kritische F -Wert spiegelt die Grenze wieder, ab welcher sich mit einer geringen Irrtumswahrscheinlichkeit α zufällig ein größerer Wert ergibt. Ergänzend hierzu liefert der p -Wert, welcher sich ebenfalls in Abhängigkeit von den FG ergibt, für einen konkreten Wert der Prüfgröße $F_{\text{Prüf}}$ eine Aussage darüber, wie groß der Wahrscheinlichkeitswert ist einen F -Wert zu finden, der diesem Wert entspricht.

$$f_{V,A} = t_{\text{Gruppe}} - 1 \quad (2.55)$$

$$s_A^2 = \frac{Q_A}{t_{\text{Gruppe}} - 1} \quad (2.56)$$

$$f_{V,W} = n_{\text{Stichp.}} - t_{\text{Gruppe}} \quad (2.57)$$

$$s_W^2 = \frac{Q_W}{n_{\text{Stichp.}} - t_{\text{Gruppe}}} \quad (2.58)$$

$$f_V = n_{\text{Stichp.}} - 1 \quad (2.59)$$

$$F_{\text{Prüf}} = \frac{s_A^2}{s_W^2} \quad (2.60)$$

$$F_{\text{Prüf}} \leq F_{1-\alpha}(t_{\text{Gruppe}} - 1, n_{\text{Stichp.}} - t_{\text{Gruppe}}) \quad (2.61)$$

2.2 Stand des Wissens

Die fluktuierende Verfügbarkeit und Erzeugungsmenge von erneuerbarer Energie macht die Speicherung dieser für eine verlässliche Energieversorgung zwingend erforderlich. Es wird ein Überblick über verschiedene Energiespeicher, mit dem besonderen Fokus auf den elektrochemischen Energiespeichern und insbesondere der RFB sowie der VFB, gegeben. Als zentrale Komponenten von VFB werden zudem gängige und sich in der Forschung befindliche Elektrodenmaterialien vorgestellt. In diesem Zusammenhang werden verschiedene Ansätze der modellbasierten Elektrodenbeschreibung und bekannte Strömungsfelder aus der Literatur gegeben. Da Strömungsfelder ein besonderes Verbesserungspotential für VFB bieten, werden entscheidende Kriterien für ihre Auslegung sowie für deren Bewertung erklärt. Außerdem wird gezeigt, wie diese modelliert werden können. Da für die Validierung solcher Modelle, realitätsnahe Ergebnisse entscheidend sind, werden hinsichtlich der experimentellen Untersuchung von RFB verschiedene Methoden der Charakterisierung vorgestellt. Im Detail wird auf die Untersuchung mittels Polarisationskurven und optischer Messungen eingegangen.

2.2.1 Energiespeicher

Energiespeicher dienen der Speicherung von Energie und stellen diese zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung. In diesem Abschnitt werden verschiedene Energiespeicher nach [41] eingeordnet und vorgestellt. Dabei werden sie nach physikalischen, energetischen, zeitlichen, räumlichen oder ökonomischen Aspekten unterschieden. Findet die Einteilung physikalisch-energetisch entsprechend der Energieform während der Speicherung statt, wird differenziert in thermische, elektrische, mechanische, elektrochemische und chemische Speicher. Bezüglich der zeitlichen Unterteilung ist die Speicherdauer der Energie entscheidend und ergibt die grundsätzliche Aufteilung in Kurz- und Langzeitspeicher. Die Kurzzeitspeicher reichen vom Sekunden- bis Tagesbereich und die Langzeitspeicher vom Wochen- bis zum Saisonbereich. Im kommerziellen Umfeld werden Speicher meist nach dem Einsatzgebiet unterschieden. So gibt es unter anderem Speicher, welche insbesondere für die Frequenzstabilisierung und Netzregulierung, die Eigenverbrauchsoptimierung von erneuerbaren Energiequellen, zum Ausgleich von täglichen Lastschwankungen oder jahreszeitenabhängigen Bedarfen ausgelegt sind [42]. Ähnlich hierzu ist die räumliche Unterscheidung, welche anstatt dem Einsatzgebiet den Einsatzort berücksichtigt.

Für diese unterschiedlichen Energiespeichertypen gibt es vielfältige Ansätze zu deren Beschreibung, Charakterisierung, Analyse, Bewertung und Verbesserung. In [43] wird ein exemplarischer Überblick über verschiedene multiphysikalische Modelle unter Berücksichtigung von verschiedenen Längen- und Zeitskalen für Lithium-Ionen-, Blei-Säure- oder VFB gegeben.

Zu den elektrochemischen Speichern gehören Flussbatterien. Sie werden unterteilt in wässrige Systeme, hybrid wässrige/nicht-wässrige System und nicht wässrige Systeme [44]. Zu den wässrigen Systemen zählen VFB, aber auch organische RFB, welche zunehmend an Bedeutung gewinnen. So wird mit organischen Systemen die Hoffnung verbunden, dass hierfür kostengünstige, verfügbare organische Elektrolyte eingesetzt werden können, welche einen natürlichen nachhaltigen Ursprung besitzen [45]. In diesem Zusammenhang sind die sich in der Entwicklung befindliche RFB erwähnenswert, welche beispielsweise durch Sonnenenergie mittels des Einsatzes einer Photoanode wieder aufgeladen werden können [46].

2.2.2 Redox-Flow-Batterie

Das Prinzip der RFB wurde bereits in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts von der NASA (*National Aeronautics and Space Administration Center*) vorgestellt [47]. Ein wesentlicher Unterschied zu den weit verbreiteten Lithium-Ionen-Batterien ist, dass der

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Elektrolyt durch die Zelle gepumpt und in Tanks gelagert wird. Dadurch sind die Batterieleistung über die aktive Zellfläche und die Kapazität durch das Tank- bzw. Elektrolytvolumen unabhängig voneinander skalierbar. RFB zeichnen sich durch eine vergleichsweise hohe Zyklenzahl von über 10000 Zyklen und damit einer Lebensdauer von zehn bis 20 Jahren aus. Sie eignen sich zur Speicherung von Energie über mehrere Stunden und Tage. Gleichwohl verbleiben für RFB Verbesserungspotentiale, wie die Kostenreduktion und die Erhöhung des Systemwirkungsgrades, der Strom- sowie der Energiedichte [48,49].

Die Zellgrößen von RFB sind sehr unterschiedlich. Es gibt RFB, welche eine Zellgröße im Quadratzentimeterbereich besitzen. Andererseits gibt es Zellen, welche mehrere Quadratmeter groß sind.

Bei der Zelle einer RFB handelt es sich um eine elektrochemische Zelle, siehe Kapitel 2.1.1. Der Aufbau einer RFB setzt sich entsprechend aus zwei HZ zusammen. Die beiden HZ werden durch einen Separator voneinander getrennt, siehe Abbildung 2.4. Dies verhindert, dass sich der Elektrolyt der einen HZ mit dem Elektrolyten der anderen HZ vermischt. Gleichwohl gibt es Ansätze für membranlose RFB [50,51]. In VFB finden verschiedene Membranen ihren Einsatz, wie Anionen- oder Kationenaustauschermembranen [52].

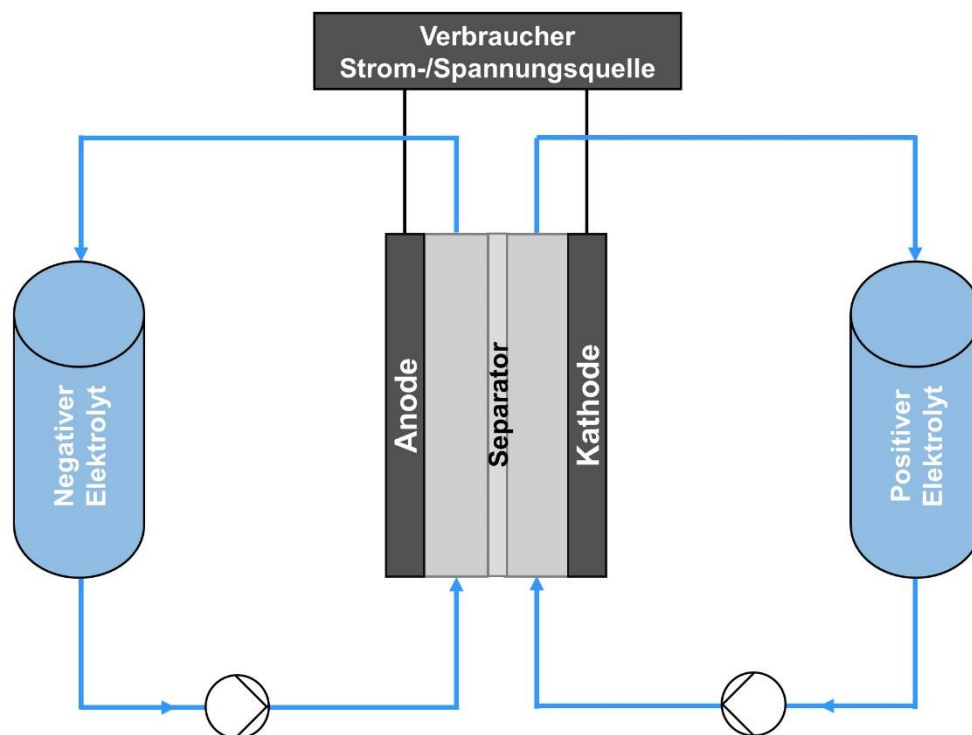


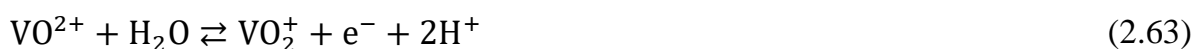
Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer RFB aus [53].

Die aktive Fläche einer RFB entspricht der Fläche der verwendeten Elektrode. An der Elektrodenoberfläche findet die Reaktion statt. Beim Stromkollektor einer Einzelzelle

handelt es sich um eine Monopolarplatte und bei einem Stack um eine Bipolarplatte. Bipolarplatten verbinden einzelne Zellen miteinander. Charakteristisch für einen Stack ist, dass mehrere Zellen elektrisch seriell miteinander verbunden sind, wobei sie hydraulisch meist parallel durchströmt werden. In einem großen RFB-System sind wiederum mehrere Stacks eingebunden, um die gewünschte hohe Leistung und Kapazität des Systems zu erreichen. Bei einem solchen RFB-System handelt es sich um ein modulares und vergleichsweise flexibles System, welches an die jeweiligen Bedürfnisse hinsichtlich des Verhältnisses von Leistung zu Kapazität anpassbar ist.

2.2.3 Vanadium-Redox-Flow-Batterie

VFB gehören zu den RFB. Das Konzept der VFB wurde in den 1980er Jahren entwickelt [54]. Seitdem wurden sie sehr umfangreich untersucht und weiterentwickelt. Die größten VFB Systeme wurden mit einer Leistung respektive Kapazität im Bereich von mehreren Megawatt bzw. Megawattstunden gebaut [55]. Um hohe Leistungen zu erreichen, sind insbesondere hohe und sehr hohe Stromdichten im Betrieb der VFB von Interesse. Für diese sind vor allem die ohmschen Verluste und die Stofftransportlimitierung entscheidend, siehe Kapitel 2.1.1. In der VFB wird in beiden HZ Vanadiumelektrolyt verwendet. Dies hat gegenüber anderer RFB-Typen den Vorteil, dass es bei Crossover durch den Separator bzw. die Membran nur zu Wirkungsgradverlusten durch den Durchtritt des Elektrolyten kommt [42]. Im Gegensatz zu anderen RFB-Typen wird der Elektrolyt aber durch den Crossover nicht verunreinigt, sodass die ursprüngliche Kapazität der VFB durch das sogenannte Remixing wieder herstellbar ist. In Abhängigkeit von der HZ treten die Redoxreaktionen auf. Beim Laden kommt es an der negativen Elektrode nach Formel (2.62) zur Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} und an der positiven Elektrode entsprechend der Gleichung (2.63) zur Oxidation von VO^{2+} zu VO_2^+ . Umgekehrt verhält es sich beim Entladen. Im Vanadiumelektrolyten unterscheiden sich so die Vanadiumspezies nur hinsichtlich ihrer Oxidationszahl oder anders ausgedrückt hinsichtlich ihrer Ladung. Im Folgenden wird der Elektrolyt der positiven Elektrode mittels seiner Oxidationszahl als V^{4+} für VO^{2+} und V^{5+} für VO_2^+ angegeben.



Die Dichte und die Viskosität des Vanadiumelektrolyten hängen vom SoC ab. Der SoC drückt basierend auf der Vanadiumkonzentration aus, wie stark die Batterie geladen ist. Für den NE ist die Definition des SoC, welcher sich aus der Konzentration von V^{2+} im Verhältnis zur Gesamtvanadiumkonzentration ergibt, in Formel (2.64) gegeben und für

2. Grundlagen und Stand des Wissens

den positiven Elektrolyten (PE) in Abhängigkeit der Konzentration von V^{5+} in Gleichung (2.65). Aus dem minimalen und maximalen SoC, welcher sich aus den Spannungsgrenzen im Betrieb der Batterie ergibt, lässt sich die sogenannte Entladetiefe (DoD - *depth of discharge*) bestimmen (2.66). Eine besonders hohe Entladetiefe ist wünschenswert, da in diesem Fall viel von der theoretischen Batteriekapazität genutzt wird. Der SoC-abhängige Zusammenhang für die Dichte und die Viskosität ist nach [10] exemplarisch ebenfalls für den PE für die Dichte ρ_{PE} (2.67) und für die dynamische Viskosität μ_{PE} (2.68) gegeben. Zudem unterscheidet sich der Diffusionskoeffizient für die jeweilige Vanadiumspezies. Die entsprechenden Werte sind in [10] zu finden. Für den NE wird dort für den Diffusionskoeffizient von V^{2+} ein Wert von $2,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und für V^{3+} von $0,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und für den PE für V^{4+} und V^{5+} mit $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ angegeben. Ebenso unterscheiden sich die kinetischen Parameter für den NE und den PE. So ist für den PE die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Standardaustauschstromdichte höher als für den NE [56].

$$SoC_{NE} = \frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}}} \quad (2.64)$$

$$SoC_{PE} = \frac{c_{V^{5+}}}{c_{V^{4+}} + c_{V^{5+}}} \quad (2.65)$$

$$DoD = SoC_{max} - SoC_{min} \quad (2.66)$$

$$\rho_{PE}(SoC) = (1330 + 20 \cdot SoC) \text{ kg/m}^3 \quad (2.67)$$

$$\mu_{PE}(SoC) = (4,53 - 0,76 \cdot SoC) \text{ mPas} \quad (2.68)$$

Auch nach intensiven und umfangreichen Untersuchungen des VFB Systems in der Forschung verbleiben für RFB verschiedene Themen, welche einer weiteren Charakterisierung und Verbesserung bedürfen [57]. Hierzu zählen nach [45] unter anderem Aspekte der Reaktionstechnik, wie die Verteilung der Stromdichte und der Konzentration, aber auch die Durchströmung. Zudem sind validierte, dreidimensionale Simulationen von VFB mit Strömungsfeld, welche es erlauben den Stofftransport gezielt zu beeinflussen und zu verbessern, für dessen Betrachtung bisher selten, sodass es hier weiterer Forschungsaktivitäten bedarf [58]. Details zu verschiedenen Strömungsfeld-Designs und ihrer Auslegung sind in Kapitel 2.2.5 zu finden. In diesem Zusammenhang ist auch die Anpassung der Durchströmung von zentraler Rolle. Neben Strömungsfeldern lässt sich die Durchströmung durch eine gezielte Volumestromoptimierung verbessern, welche zu einer Reduktion von Konzentrationsüberspannungen führt, siehe [59–62].

2.2.4 Elektrodenbeschreibung

Die Elektrode ist eine zentrale Komponente der VFB, welche seit langem erforscht und weiterentwickelt wird [63,64]. Nachhaltige Elektrodenmaterialien für zukünftige RFB sind zudem Gegenstand der Forschung [65]. Die Elektrode stellt die aktiven Zentren für die Reaktion zur Verfügung und beeinflusst entscheidend die Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung in einer VFB [66]. Eine große spezifische Oberfläche mit vielen aktiven Zentren ist daher erstrebenswert. Die Oberflächenchemie lässt sich durch eine Funktionalisierung der Elektrode, bei welcher funktionale Gruppen eingebracht werden, verbessern. So zeigt ein ursprünglich hydrophobes Kohlenstofffilz nach der Funktionalisierung bzw. Aktivierung ein hydrophiles Verhalten [67].

Weit verbreitet in VFB sind poröse kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien. Zu ihren charakteristischen Größen zählen die Porosität und die Permeabilität, welche vom Kompressionsgrad abhängen und den Stofftransport in der Elektrode entscheidend beeinflussen [68]. Die Porosität ε ergibt sich aus dem Verhältnis des Hohlraumvolumens V_H zum Gesamtvolumen V_{ges} der Elektrode (2.69). Durch die Permeabilität K_{Perm} wird die Durchlässigkeit der Elektrode beschrieben. Ist die Elektrode unkomprimiert, sind die Porosität und die Permeabilität größer als wenn sie komprimiert wird. Dies ergibt sich daraus, dass im unkomprimierten Zustand mehr Hohlräume vorhanden sind und die Durchlässigkeit entsprechend höher ist. Die Porosität und die Permeabilität werden als charakteristische Größen der Elektrode entweder vom jeweiligen Hersteller angegeben oder lassen sich berechnen. So ergibt sich die Permeabilität K_{Perm} über die Kozeny-Carman-Gleichung in Formel (2.70) aus weiteren charakteristischen Größen, siehe auch [69]. Bei diesen Größen handelt es sich um den Faserdurchmesser d_f , die Porosität ε und die Kozeny-Carman-Konstante K_{CK} .

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_{\text{ges}}} \quad (2.69)$$

$$K_{\text{Perm}} = \frac{d_f^2 \cdot \varepsilon^3}{K_{\text{CK}} \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad (2.70)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids v lässt sich bei laminarer Durchströmung einer porösen Elektrode mittels des Darcy-Gesetzes aus der Druckdifferenz Δp , der Länge l , der dynamischen Viskosität des Fluids μ und der Elektrodenpermeabilität K_{Perm} berechnen (2.71). Um zusätzlich turbulente Effekte zu berücksichtigen, wird das Darcy-Gesetz zur Forchheimer-Gleichung um den Forchheimer Koeffizienten β_F und die Dichte ρ erweitert (2.72).

2. Grundlagen und Stand des Wissens

$$v = -\frac{K_{\text{Perm}}}{\mu l} \cdot \Delta p \quad (2.71)$$

$$\nabla p = \frac{\mu}{K_{\text{Perm}}} v + \beta_{\text{F}} \rho v^2 \quad (2.72)$$

Zu den gängigen faserbasierten Elektrodenmaterialien für VFB gehören Kohlenstoff- und Graphitfilze, aber teils auch Carbon Paper und Gewebe [45]. Beim direkten Vergleich von Filz, Carbon Paper und Gewebe haben letztgenannte für RFB zu der höchsten Performance der Batterie, vermutlich auf Grund des vergleichsweise geringen Stofftransportwiderstands, geführt [70]. Auch für wässrige organische RFB handelt es sich bei Geweben um ein vielversprechendes Elektrodenmaterial [71]. Es sind aber auch andere Elektrodenmaterialien auf Grund ihrer Eigenschaften, wie zum Beispiel Nickelschaum, denkbar [72]. Zudem werden neuartige Materialien, wie orientierte Elektroden, hinsichtlich ihres Potentials und vorteilhafter Ausrichtung in Kombination mit einem serpentinigen Strömungsfeld zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Stromdichteverteilung erforscht [73]. Weitere Untersuchungen haben bestätigt, dass insbesondere bei einer senkrechten Ausrichtung der Elektrode zur Strömungsrichtung höhere Grenzstromdichten erreichbar sind [74]. Darüberhinaus sind mittels Elektrosponnen vorteilhafte Nanostrukturen integrierbar. Dies stellt einen vielversprechenden mehrskaligen Ansatz der Elektrodengestaltung dar [75]. Als Beispiel sind elektrogewebene Nanofasergewebe zu nennen, welche mit kohlenstoffbasierten Pulver beladen sind [76].

Kohlenstofffilze und Carbon Paper besitzen keine komplett einheitliche Ausrichtung der Fasern. Vielmehr haben sie eine anisotrope Struktur, welche insbesondere bei Kohlenstofffilzen bei der Betrachtung einzelner Faserbündel ins Gewicht fällt. Bei der Betrachtung des gesamten Materials hingegen werden Kohlenstofffilze als isotrop bezeichnet, was im Vergleich zu elektrogewebenen Materialien anhand der Porositätswerte in Abhängigkeit von der jeweiligen Raumrichtung klar ersichtlich ist [19]. Ob es sich somit um isotrope oder anisotrope Eigenschaften beim Kohlenstofffilz handelt, hängt stark vom Detailgrad der Betrachtung ab. Gleichzeitig werden die Transporteigenschaften von der Elektrodenstruktur auf Faserebene beeinflusst. Aus diesem Grund kann in Abhängigkeit von der Modellebene deren umfassendere Einbindung, welche über die von isotropen Materialeigenschaften hinausgeht, zielführend sein [20]. Für Carbon Paper kann die Anisotropie durch teilweise korrelierende zufällige Felder beschrieben werden [77].

Die Durchströmung von kohlefaserbasierten Elektrodenmaterialien ist teils inhomogen und es gibt eine heterogene Reaktionsströmung. Die Ergebnisse von [78] zeigen deutlich die Ausbildung von Elektrolytkanälen in der Elektrode unter dem Fluoreszenzmikroskop.

Zu den Ansätzen zur allgemeinen Verbesserung der Elektrodenparameter zählen Untersuchungen bezüglich des Einflusses der lokalen Porosität bzw. deren Variation sowie deren gezielten Anpassung [79–83]. Außerdem ist in diesem Zusammenhang der Einsatz von biporösen Graphitfilzen mit primären und sekundären Poren zu nennen [84]. Aber auch die Verwendung eines unsymmetrischen Elektrodendesigns, welches die Performance der Batterie verbessert, wird in [85] vorgestellt. Entscheidend ist hierbei das Zusammenspiel der Parameter untereinander, der Einströmbereich und die Kombination mit Strömungsfeldern [86]. So wird gezeigt, dass eine Optimierung von verschiedenen Elektrodenparametern, wie dem Faserdurchmesser sowie der Elektrodenstärke und -porosität, bei einer gleichzeitigen Anpassung der Kanalabmaße eines Strömungsfeldes besonders zielführend für die Verbesserung der Performance einer VFB ist [87].

Für die Modellierung von VFB werden verschiedene Detailgrade bei der Elektrodenbeschreibung angewandt. So gibt es ortsaufgelöste Modellansätze, welche die dreidimensionale Struktur der Elektrode abbilden [88]. Hierzu zählt die Modellierung mittels Porennetzwerkmodell [67] oder dreidimensionalen Lattice-Boltzmann-Modell auf Porenebene [89]. Die Basis für ortsaufgelöste Modelle bilden meist Aufnahmen der Faserstruktur per Röntgencomputertomographie [19].

Das Verhalten einer VFB-Testzelle lässt sich auch während des Betriebs charakterisieren [90]. So erlauben es die Aufnahmen mittels Röntgencomputertomographie auch die Elektrolytströmung sowie den Einfluss des Kompressionsgrades oder von Gasblasen experimentell zu untersuchen [68,91–94]. Gleichwohl wird bei dieser sehr detaillierten Abbildung der Elektrode nur ein kleiner Ausschnitt vermessen und modellbasiert analysiert. Der Rechenaufwand zur Betrachtung des Verhaltens einer gesamten kommerziellen VFB-Zelle mit einer solch detailliert dargestellten Elektrode ist unverhältnismäßig hoch. Nichtsdestoweniger tritt diese Herausforderung nicht nur im Bereich der porösen Elektroden oder VFB auf, sondern auch in weiteren Bereichen der elektrochemischen Systeme, sodass in diesem Zusammenhang vermehrt der Blick auf die mehrskalige Modellierung zur ganzheitlichen Betrachtung gerichtet wird [95].

Wird die poröse Elektrode nicht ortsaufgelöst abgebildet, werden unter anderem die bereits genannten charakteristischen Größen der Elektrode, wie die Porosität ε und die Permeabilität K_{Perm} genutzt, um diese zu beschreiben. Bei der dreidimensionalen Modellierung auf Zellebene wird die Elektrode meist in Form einer porösen Region oder eines porösen Mediums abgebildet. Dabei wird bei der Modellierung mittels poröser Region nicht die Geschwindigkeitszunahme auf Grund der Eigenschaften des

2. Grundlagen und Stand des Wissens

beschriebenen porösen Materials berücksichtigt. Dies ist lediglich bei der Verwendung des Modells des porösen Mediums gegeben, siehe Abbildung 2.5.

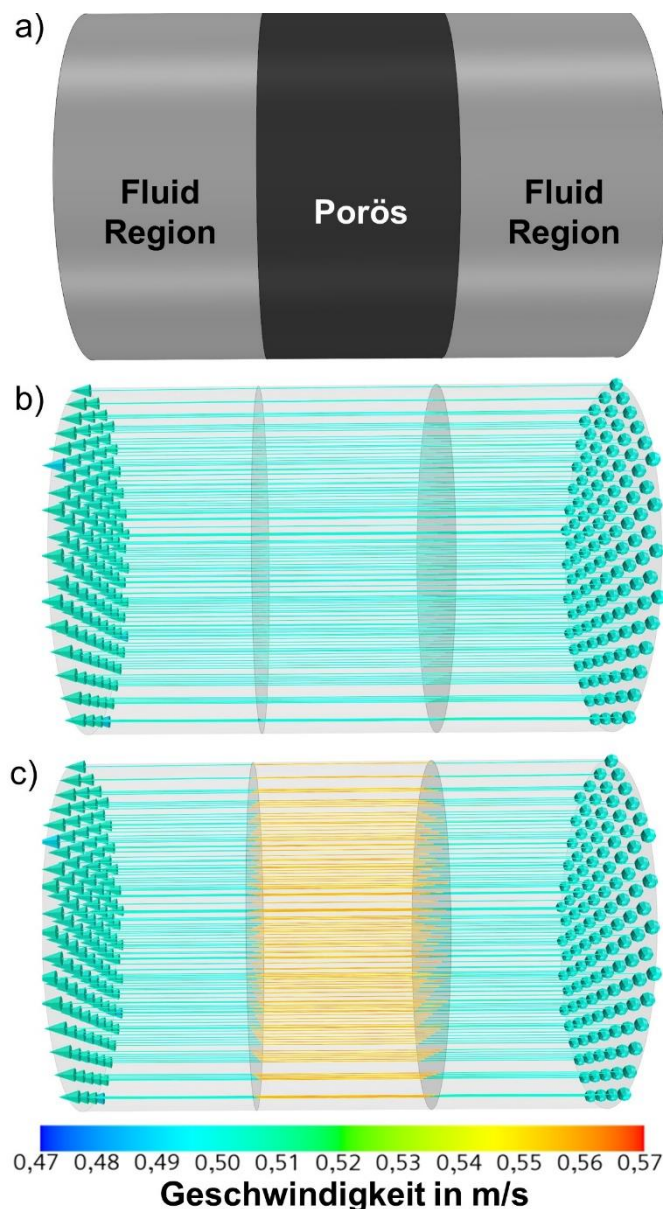


Abbildung 2.5: Geschwindigkeit in einem Zylinder mit einer Einlassgeschwindigkeit von 0,5 m/s. Beschreibung des in (a) porösen Zylinderabschnitts in (b) als poröse Region und in (c) als poröses Medium mit einer Porosität von 90% sowie viskosen und Trägheitswiderstandsbeiwert von $4 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^3\text{s}$ und $4 \cdot 10^7 \text{ kg/m}^4$.

Durch den gewählten Ansatz zur Elektrodenbeschreibung ergibt sich in Abhängigkeit von den verwendeten Größen respektive den sich ergebenden porösen Widerstandsbeiwerten, die Verteilung der Geschwindigkeit sowie des Druckes innerhalb der porösen Elektrode.

2.2.5 Strömungsfelder

Bei Strömungsfeldern handelt es sich um Strukturen bzw. meist Kanäle, welche gezielt in die Mono- bzw. Bipolarplatte oder die Elektrode eingebracht werden [96,97]. Ihr Einsatz in VFB bietet viele Vorteile. So reduzieren sie signifikant die Druckdifferenz zwischen dem Zellein- und -auslass. Zudem beeinflussen sie die Durchströmung durch ihre Vergleichmäßigung positiv. Es werden Totvolumina reduziert und der Stofftransport verbessert. Dies führt schließlich zu gleichmäßigeren Stromdichte- und Potentialverteilung und einer Verbesserung der Performance. Zusätzlich ist es bei exothermen Reaktionen möglich durch Strömungsfelder die entstehende Wärme effektiver zu verteilen, um Hotspots mit hohen Temperaturen zu vermeiden. Nachteilig ist anzuführen, dass sie meist zu einem erhöhten Fertigungsaufwand und damit zu einer Erhöhung der Gesamtkosten führen, siehe Kapitel 2.2.6.

Übliche Strömungsfeld-Typen sind das parallele, serpentin und interdigitale Strömungsfeld, siehe Abbildung 2.6. Der Abstand zwischen den einzelnen Kanälen entspricht in der Regel der einfachen bis doppelten Kanalbreite [98]. Im parallelen Strömungsfeld aus Abbildung 2.6a sind die zu- und abführenden Kanäle miteinander verbunden. Das interdigitale Strömungsfeld-Design hingegen zeichnet sich dadurch aus, dass es keine direkte Verbindung zwischen Ein- und Auslass gibt, siehe Abbildung 2.6c. Das Fluid wird bei diesem Typen auf seinem Weg von den zuführenden zu den abführenden Kanälen gezwungen durch die Elektrode zu strömen. Eine Weiterentwicklung des interdigitalen Designs stellt das hierarchisch-interdigitale Strömungsfeld dar. Hierbei gibt es zusätzlich zu der Kanalstruktur aus Abbildung 2.6c, an jedem Kanal weitere sekundäre Kanäle, welche ebenfalls untereinander eine interdigitale Struktur aufweisen. Dies erlaubt es die Druckverluste zusätzlich zu reduzieren und den Stofftransport zu verbessern [99,100]. Weitere Verbesserungsansätze mit dem Ziel der Erhöhung der elektrochemischen Performance stellen angeschrägte Kanäle oder Kanäle mit integrierten Strömungshindernissen dar [101–104]. Trapezförmige wellige Kanalstrukturen beeinflussen den Stofftransport vorteilhaft bei kleinen Zellen [105].

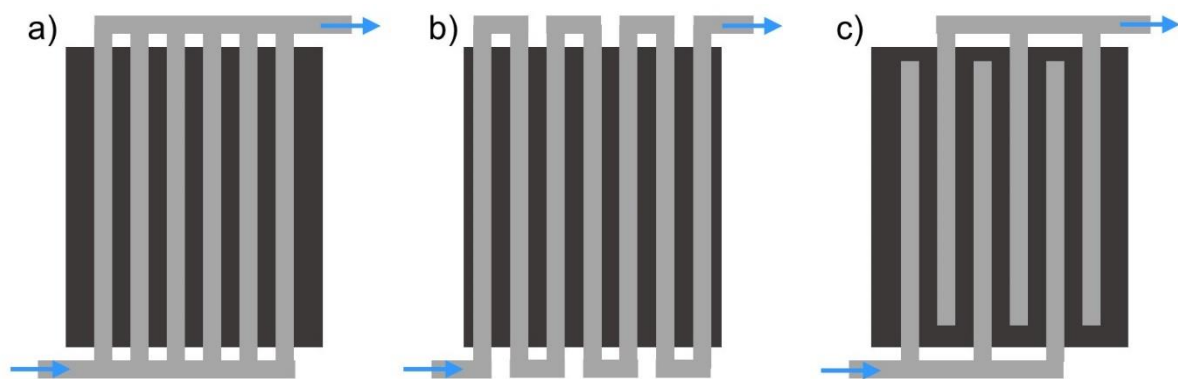


Abbildung 2.6: Struktur der Kanäle von (a) parallelen, (b) serpentin und (c) interdigitalen Strömungsfeld, welches sich in der Platte befindet, mit Kennzeichnung des Ein- und Auslasses.

Allgemein sind für Strömungsfelder vielfältige unterschiedliche Kanalformen und Strukturen vorstellbar. Diese reichen von klaren geometrischen Grundformen über topologisch optimierte Ansätze hin zu organischen blatt-, baum- oder fischschuppenähnlichen Strukturen, siehe für RFB zum Beispiel [106,107] und für andere Anwendungsfelder [108–111]. Eine Optimierung stellt in Abhängigkeit von den betrachteten Zielgrößen einen ganzheitlichen Ansatz dar. Für VFB haben sich in diesem Zusammenhang CFD-basierte Optimierungsansätze in Kombination mit experimentellen Untersuchungen als wertvoll herausgestellt [112]. So erlaubt eine topologische Optimierung zusätzliche Designbeschränkungen der entwickelnden Person zu umgehen [107,113]. Hinsichtlich der Übertragbarkeit bzw. der Anpassung von erzielten Strömungsfeldern auf andere Zellgrößen gibt es verschiedene Wege. So kann ein zuvor betrachtetes kleineres Strömungsfeld durch die Vergrößerung geometrisch gleicher Verhältnisse für eine größere Zelle angepasst oder nur die Kanallänge entsprechend verlängert oder das Strömungsfeld geteilt werden [100,114]. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, das Strömungsfeld so anzupassen, dass sich die Druckdifferenz durch die Vergrößerung nicht verändert. Dabei ist zu beachten, welche Kriterien entscheidend für das betrachtete System sind. Ergänzend werden daher für das Scale-Up von Elektrolytreaktoren auch fluidmechanische, kinematische, thermische, chemische und/oder elektrische Ähnlichkeiten betrachtet [115].

Es sind verschiedene Ansätze bekannt, um den Einfluss von Strömungsfeldern zu beschreiben, zu untersuchen und zu bewerten. Ein Auszug ist in Tabelle 2.2 bis Tabelle 2.4 zu finden. Die erzielten Ergebnisse hängen zum Teil stark von den gewählten Bedingungen ab. So ist festzustellen, dass das jeweils bestmögliche Strömungsfeld neben der betrachteten Zielgröße unter anderem von der Zellgröße und -geometrie, der Position und Gestaltung des Zellein- und -auslasses, der Strömungsrichtung in der Zelle

sowie dem eingesetzten Elektrodenmaterial und dessen Kompressionsgrad abhängt. Zweidimensionale Modelle zur Beschreibung der VFB bieten sich an, wenn die Annahme der gleichverteilten Eigenschaften in der dritten Dimension besteht oder ansonsten die Ungleichverteilung zusätzlich im Modell berücksichtigt wird. Eine solche Gleichverteilung ist teils auch durch Strömungsfelder erreichbar.

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Tabelle 2.2: Übersicht einiger Ansätze für experimentelle und simulative Untersuchungen von Strömungsfeldern mit den jeweils zentralen Erkenntnissen - Abschnitt I.

Quelle	Sim.	Exp.	Design	Methode	Erkenntnis
[116] Xu et al.	-	X	Serpentinen	Polarisationskurven, Lade-/Entlade-Verhalten, Druckdifferenz	VFB mit Strömungsfeld haben bei optimierter Elektrodendicke und Betriebsbedingungen höheren Wirkungsgrad als VFB ohne Strömungsfeld
[117] Kumar und Jayanti	-	X	Serpentinen und interdigital	Lade-/Entlade-Verhalten, Polarisationskurven, Druckdifferenz für Wasser	Serpentine Design führt zu höchstem Energiewirkungsgrad; Einfluss auf Performance von Volumenstrom
[118] Darling und Perry	(X)	X	Parallel und interdigital	Druckdifferenz, Zelltests	Kombination aus Elektrode und Strömungsfeld beeinflusst Performance; Druckdifferenz berechenbar aus Kanallänge, -breite und -höhe
[119] Milshtein et al.	X	X	Parallel, interdigital und serpentinen	1D poröses Elektroden Modell	Strömungsfeld-abhängiger Stofftransportkoeffizienten für unterschiedliche Geschwindigkeiten
[120] Kee und Zhu	X	-	Interdigital	Fluiddynamisches Modell	Anpassung und Auslegung hinsichtlich Druckdifferenz und Gleichmäßigkeit der Durchströmung mittels dimensionsloser Parameter
[121] Gerhardt et al.	X	X	Interdigital	2D, fluiddynamisch gekoppeltes elektrochemisches Modell	Variation von Kanal- und Stegbreiten; hohe Anzahl an Kanälen vorteilhaft für geringe Druckdifferenz bzw. eine niedrige Pumpleistung
[122] Ishitobi et al.	X	-	Interdigital	2D-Modell	Visualisierung der Geschwindigkeits-, Konzentrations- und Stromdichteverteilung

Tabelle 2.3: Übersicht einiger Ansätze für experimentelle und simulative Untersuchungen von Strömungsfeldern mit den jeweils zentralen Erkenntnissen - Abschnitt II.

Quelle	Sim.	Exp.	Design	Methode	Erkenntnis
[123] Zhang et al.	X	-	Interdigital und (mehrfach parallele) serpentine	2D-Modell	Gleichmäßigkeitsverteilung von Vanadiumionen und Druckdifferenz; für 410 cm ² Zelle interdigitales Design besser als serpentine
[124] Maurya et al.	X	X	Interdigital und serpentine	CFD-Modell	Effekt von Strömungsfeld in der Elektrode auf Stromdichte, Kapazität, Performance; interdigital besser als serpentine
[125] Messaggi et al.	X	X	Interdigital und serpentine	3D-CFD Modell	Reaktionsrate heterogener verteilt bei serpentine Design im Vergleich zu interdigitalem
[126] Houser et al.	X	X	Interdigital und serpentine	3D-Modell; Entlade- und Polarisationskurven, Druckdifferenz, Stromdichte- und thermische Strömungsverteilung	Optimales Design von Strömungsfeld hängt von jeweiligen Betriebsbedingungen und Elektrolyt- und Elektrodeneneigenschaften ab
[127] Gund-lapalli et al.	X	X	Interdigital und serpentine	3D-CFD Modell	Für dünne Bipolarplatten interdigitales Design besser als serpentine
[128] Sun et al.	X	X	(Freistehendes) serpentine und interdigital	3D-Modell	Freistehendes serpentine Design erhöht Spannungs- und Energiewirkungsgrad im Vergleich zu interdigitalen

Tabelle 2.4: Übersicht einiger Ansätze für experimentelle und simulative Untersuchungen von Strömungsfeldern mit den jeweils zentralen Erkenntnissen - Abschnitt III.

Quelle	Sim.	Exp.	Design	Methode	Erkenntnis
[129] Sun et al.	X	X	(Modifiziertes) serpentinieren mit veränderter Stegbreite	3D-Modell	Variation der serpentinieren Kanalführung u.a. durch sprunghafte Serpentinieren; limitierende Grenzstromdichte für modifiziertes Design erhöht gegenüber klassischen serpentinieren Design
[130] Yin et al.	X	-	Interdigital	3D multi-physikalisches Modell	Interdigitales Design in Bipolarplatte oder Elektrode; Design in Elektrode führt zu geringerem Dichtungsdruck
[131] You et al.	X	-	Interdigital	3D-Modell	Kompromiss zwischen Druckdifferenz und Geschwindigkeit in der Elektrode; wird die Elektrodenpermeabilität erhöht, werden weniger Strömungsfeld-Kanäle benötigt
[132] Jiao et al.	X	-	Serpentinieren	3D Makro-Segment Netzwerk-Modell	Berücksichtigung Elektrodeneneindringung und ungleichmäßige Elektrodenstruktur; Vergleich Netzwerk- mit FEM-Modell

Für die Wahl und Auslegung von Strömungsfeldern ist desweiteren die gewählte Strömungsführung im Stack zu beachten. Diese kann mittels verschiedener Ansätze analysiert und optimiert werden [133,134]. In einem Stack ist entweder die parallele Durchströmung der Zellen oder die serielle Durchströmung nacheinander in Form einer Kaskade denkbar [135,136]. Dies beeinflusst in der jeweiligen Zelle die Elektrolyteigenschaften, welche wiederum einen Einfluss auf das Verhalten der Durchströmung haben.

2.2.6 Kosten eines VFB-Systems

Die Kosten eines VFB-Systems werden durch dessen Komponenten bestimmt. Die Einbringungen eines Strömungsfeldes wirkt sich in diesem Zusammenhang nicht nur auf die Kosten der Bipolarplatte aus, sondern auch auf weitere wie die Elektrolytkosten. Eine Einordnung dieser Kostenbeziehungen bietet die Betrachtung der Systemkosten einer VFB nach [38]. Hiernach setzen sich die Systemkosten aus den Kosten für die Leistungs- und für die Energieseite zusammen, wobei die Kosten für die Energieseite größer sind als für die Leistungsseite. Die Leistungsseite berücksichtigt die Zellkomponenten wie die Membran, die Elektrode und die Bipolarplatte. Bei der Betrachtung eines Systems mit einer NafionTM-Membran machen die Membrankosten mit 37% sowie die Bipolarplattenkosten mit 19% den größten Anteil der Kosten für die Leistungsseite aus. Die Energieseite ergibt sich aus der Elektrolytmenge sowie etwa den Kosten für die Tanks und Pumpen. Die Kosten der Energieseite werden von den Elektrolytkosten mit über 70% dominiert. Insgesamt setzen sich die Systemkosten für die untersuchten VFB-Systeme in [38] zu ungefähr 2/3 aus den Elektrolyt-, Membran-, Elektroden- und Bipolarplattenkosten zusammen. Gleichwohl machen die Kosten für die Bipolarplatten davon nur einen kleinen Anteil aus und betragen circa 4% bezogen auf die Systemkosten. Der Einfluss der Kanalabmaße von Strömungsfeldern wird bei der Kostenanalyse von [38] nicht berücksichtigt. Allerdings ist deren Auswirkung auf die Kosten nicht für jedes Herstellungsverfahren des Strömungsfeldes vernachlässigbar gering. Vielmehr unterscheiden sich die Kosten für deren Einbringungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld-Design und dessen Abmaßen teils deutlich. Durch die Analyse der Fertigungskosten von Strömungsfeldern können diese sowie schlussendlich die Systemkosten zusätzlich reduziert werden.

Unabhängig vom Fertigungsverfahren ist zu beachten, dass je nach gewähltem Strömungsfeld die Kontaktflächen zwischen Mono- bzw. Bipolarplatte und der Elektrode durch die eingebrachten Strukturen reduziert werden. Dies kann zu zusätzlichen Verlusten auf Grund von erhöhten Kontaktwiderständen führen. Die Gestaltung der Bipolarplatte in einer VFB wirkt sich neben der Funktion der

2. Grundlagen und Stand des Wissens

elektrischen Leitung auch auf die Strömungsverteilung aus [137]. Eine Verbesserung der Gleichmäßigkeit der Strömungsverteilung führt zu einer erhöhten Ausnutzung des Elektrolyten. Eine Abnahme der Elektrolytkosten durch diese erhöhte Ausnutzung kann so eine deutliche Reduktion der Systemkosten bewirken. Es ist daher ratsam nicht nur den Einfluss des Strömungsfeldes auf die Fertigungskosten, sondern auch auf die Elektrolytkosten zu berücksichtigen.

Bei der Betrachtung der Kosten einer VFB ist außerdem entscheidend, dass die Druckdifferenz der VFB-Zelle die Grenze von 0,5 bar nicht überschreitet. Diese Grenze ergibt sich entsprechend der Druckgeräterichtlinie [138]. Wird sie dennoch überschritten, ist die VFB als Druckbehälter auszulegen und somit in der Regel unwirtschaftlich.

Die Betriebskosten ebenso wie der Wirkungsgrad der VFB hängen von der vorherrschenden Druckdifferenz und damit der benötigten Pumpleistung, welche zur Förderungen des Elektrolyten notwendig ist, ab. Wird ein Strömungsfeld genutzt, kann der Einfluss der Pumpverluste auf den Energiewirkungsgrad lediglich bei unter 1% liegen [100]. Wird hingegen ein Zelldesign ohne Strömungsfeld oder mit nur sehr wenigen Kanälen verwendet, sind die Wirkungsgradverluste auf Grund der resultierenden hohen Druckdifferenzen deutlich größer, siehe Kapitel 2.2.5. Zudem wirkt sich die Pumpleistung auf die benötigte Kapazität der VFB aus. Ist eine große Pumpleistung aufzubringen, ist auch die benötigte Kapazität der VFB und damit die notwendige Elektrolytmenge größer als dies bei einer geringen Pumpleistung der Fall ist, siehe Kapitel 3.2.2. Dies spiegelt sich ebenfalls in den Elektrolyt- und den Systemkosten wieder.

Technisch wird die Fertigung von Strömungsfeldern in der Mono- bzw. Bipolarplatte mittels Spritzguss, Pressformen, Walzen oder Fräsen realisiert. Die Fertigungskosten ergeben sich in Abhängigkeit von der jeweiligen Herstellungsmethode. Das Spritzgussverfahren eignet sich insbesondere für hohe Stückzahlen, da das Strömungsfeld bereits während der Plattenherstellung in dem Werkzeug mit der gewünschten Form eingebracht wird. Alternativ besteht die Möglichkeit die Kanäle eines Strömungsfeldes mittels FräSENS im Nachgang der Plattenfertigung einzubringen. Dieses Verfahren ist vergleichsweise flexibel und eignet sich besonders, wenn die Struktur des Strömungsfeldes etwa auf Grund von geringen Stückzahlen häufig wechselt. Ergänzend wird der 3D-Druck für die Fertigung des Zellrahmens mit Strömungskanälen oder Turbulenzpromotoren eingesetzt, da diese dadurch leicht anzupassen sind und sie ebenfalls die Zelldurchströmung vorteilhaft beeinflussen [139].

2.2.7 Charakterisierungsmethoden

Es gibt eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden für RFB, um diese in-situ und ex-situ zu charakterisieren. Diese werden nach [5] in elektrochemische, physikalische und spektroskopische Methoden unterschieden und im Folgenden vorgestellt. Zu den elektrochemischen Methoden gehören für die in-situ Charakterisierung Lade-Entlade-Kurven, Polarisationskurven, die elektrochemische Impedanzspektroskopie und sowohl für die in-situ als auch ex-situ Charakterisierung die Cyclovoltammetrie. Zu den physikalischen und spektroskopischen in-situ Methoden zählen unter anderem die Messung des Druckverlustes, der Strom- und Potentialverteilung sowie die UV-VIS Spektroskopie. Ex-situ ist es möglich die Strömungsverteilung optisch oder thermisch zu visualisieren sowie Aufnahmen mittels Licht-, Rasterelektronen- oder Röntgentomographiemikroskop zu machen. Neben der Charakterisierung von Elektroden durch die drei letztgenannten Methoden, bietet sich ergänzend die Messung mittels Porosimetrie oder Porometrie an. Im Folgenden werden exemplarisch weiterführende Details für die Charakterisierung mittels Polarisationskurve und optischen Messungen gegeben.

Durch Polarisationskurven lässt sich der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Spannung untersuchen, siehe auch die Strom-Spannungs-Kennlinie in Kapitel 2.1.1. Wird die Spannung vorgegeben und die Stromantwort gemessen, handelt es sich um eine potentiostatische Messung. Bei einer galvanostatischen Messung verhält es sich umgekehrt und der Strom wird vorgegeben sowie die Spannung gemessen.

In-situ eignen sich Potentialsmesssonden, um an verschiedenen Stellen innerhalb der Zelle Polarisationskurven aufzunehmen und so das lokale Verhalten zu untersuchen [140]. Eine Alternative für lokale Polarisationskurven und Impedanzspektren stellen segmentierte Zellen dar [141,142]. Ähnliche Einblicke hinsichtlich der Stromdichte, des Stofftransports und der Konvektion einer VFB erlaubt die Untersuchung mittels einer Streifenzellstruktur [143,144].

Mittels optischer Messungen werden Einblicke hinsichtlich des Strömungsverhaltens erlangt und der Einfluss eines Strömungsfeldes auf die Fluidverteilung wird sichtbar [145]. Für optische Messungen werden sowohl ex-situ Verfahren, welche etwa Farbstoff nutzen [146], als auch neuartige in-situ Methoden angewendet. So ist es mittels Fluoreszenzmikroskopie möglich die Reaktion und den Transport von der untersuchten Spezies in operando zu zeigen und zu analysieren [78,147]. Bei entsprechenden Untersuchungen sind in diesem Zusammenhang heterogene Strömungsprofile in Carbon Paper Elektroden visualisiert worden, welche Fragen hinsichtlich der Annahme einer homogenen Permeabilität dieses Elektrodentyps aufwerfen.

2. Grundlagen und Stand des Wissens

Bei der Auswertung einer Vielzahl an Daten bzw. experimentellen Ergebnissen gewinnt zunehmend das maschinelle Lernen und die Datenwissenschaft an Bedeutung. Durch den Einsatz von Algorithmen erlauben es diese Methoden, Rückschlüsse hinsichtlich der weiteren Verbesserungspotentiale von Batterien zu ziehen [148,149].

3. Modell- und Versuchsaufbau

In diesem Kapitel werden die Modelle und Versuche erläutert, welche für die erfolgreiche Beschreibung, Untersuchung und Verbesserung der Durchströmung von VFB benötigt werden. Zunächst wird das entwickelte dreidimensionale CFD-Modell vorgestellt. Dieses ermöglicht die realitätsnahe Abbildung der Durchströmung einer VFB HZ. Es wird genutzt, um verschiedene Strömungsfelder zu analysieren und Vorteilhaftes hervorzuheben. Anschließend wird der Einfluss von veränderlichen Modellparametern auf die erzielten Simulationsergebnisse betrachtet. Hierfür wird das Vorgehen zur Untersuchung der wesentlichen Faktoren hinsichtlich ihres Effekts auf die Ergebnisse mittels statistischer Methoden vorgestellt. Für die anschließende Validierung des Modells werden die verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden der Visualisierung der Durchströmung, der hydrodynamischen Charakterisierung sowie hinsichtlich der elektrochemischen Performance erläutert.

3.1 CFD-Modell

Die Durchströmung einer VFB auf Zellebene wird durch ein dreidimensionales Modell mit Hilfe von numerischer Strömungsmechanik beschrieben. Es werden sowohl der Aufbau und die Vernetzung des Modells als auch die gewählten physikalischen Grundmodelle sowie Anfangs- und Randbedingungen vorgestellt. Besonderes Augenmerk wird auf die Region zur Beschreibung des porösen Elektrodenfilzes gelegt. Zudem werden Analysemethoden hinsichtlich des Stofftransports und der Verweilzeit erläutert. Die Ausführungen in Kapitel 3.1.1 bis Kapitel 3.1.4 sowie insbesondere in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 und die dazugehörigen Ergebnisse in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 sind bereits publiziert. Die nachfolgenden Erläuterungen in diesen Kapiteln werden in Anlehnung an [2] dargestellt. Die aufgeführten Formeln sind teilweise aus dieser Publikation entnommen.

3.1.1 Modellaufbau

Für die CFD-Simulation wird die computergestützte Berechnungssoftware Simcenter STAR-CCM+ von Siemens PLM (Version 2020.3 (15.06.007-R8)) verwendet. Die gewählten Einstellungen für die physikalischen Grundmodelle der Ausgangssimulation sind im Anhang A.1 zusammengefasst. Die Basis für die CFD-Simulation bildet die zu untersuchende Geometrie in der Berechnungssoftware. Da das entwickelte Modell auf einem vergleichweisen einfachen CAD-Modell beruht, wird es innerhalb der Software gezeichnet. Bei komplexeren Geometrien können diese aus gängigen CAD-

3. Modell- und Versuchsaufbau

Programmen im geeigneten Format in die Software importiert werden. Bei der Erstellung der Zeichnung innerhalb der Software werden neben der reinen Geometriezeichnung in dem CAD-Modell, zusätzlich die späteren veränderlichen Geometrieabmaße, wie die Kanalabmaße und -anzahl des Strömungsfeldes, als Parameter für die CFD-Simulation und gegebenenfalls folgende Design Studie definiert. Dadurch ist es möglich diese nachfolgend zu verändern. Durch die Definition von zusätzlichen Abhängigkeiten kann die Geometrie in den anschließenden Untersuchungen automatisiert variiert werden, siehe auch Kapitel 3.2.1. Diese Verknüpfungen bestehen zum Beispiel für die im folgenden genutzte Geometrie zwischen der jeweiligen Kanalposition und -anzahl in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite. Gewünschte Berichte, Abbildungen und Diagramme werden bereits während des Aufbaus der Simulation ausgewählt und definiert, sodass sie für die Auswertung der Simulation zur Verfügung stehen.

Das dreidimensionale CFD-Modell beschreibt eine HZ der VFB. Für die strömungsmechanische Modellierung der HZ wird diese, ausgehend von einer Zelle der VFB, bestehend aus Mono- bzw. Bipolarplatten, den Elektroden, einer Membran sowie Rahmen und Dichtungen, im Modell auf ein Elektrodenfilz und das Strömungsfeld einschließlich des Zu- und Ablaufkanals reduziert. Von dem gezeichneten CAD-Modell werden im nächsten Schritt die gewünschten Geometrieflächen aufgeteilt, verbunden oder verlängert. So werden durch einen sogenannten internen Übergang im Modell die Bereiche der Elektrode und des Strömungsfeldes miteinander verbunden, siehe Abbildung 3.1.

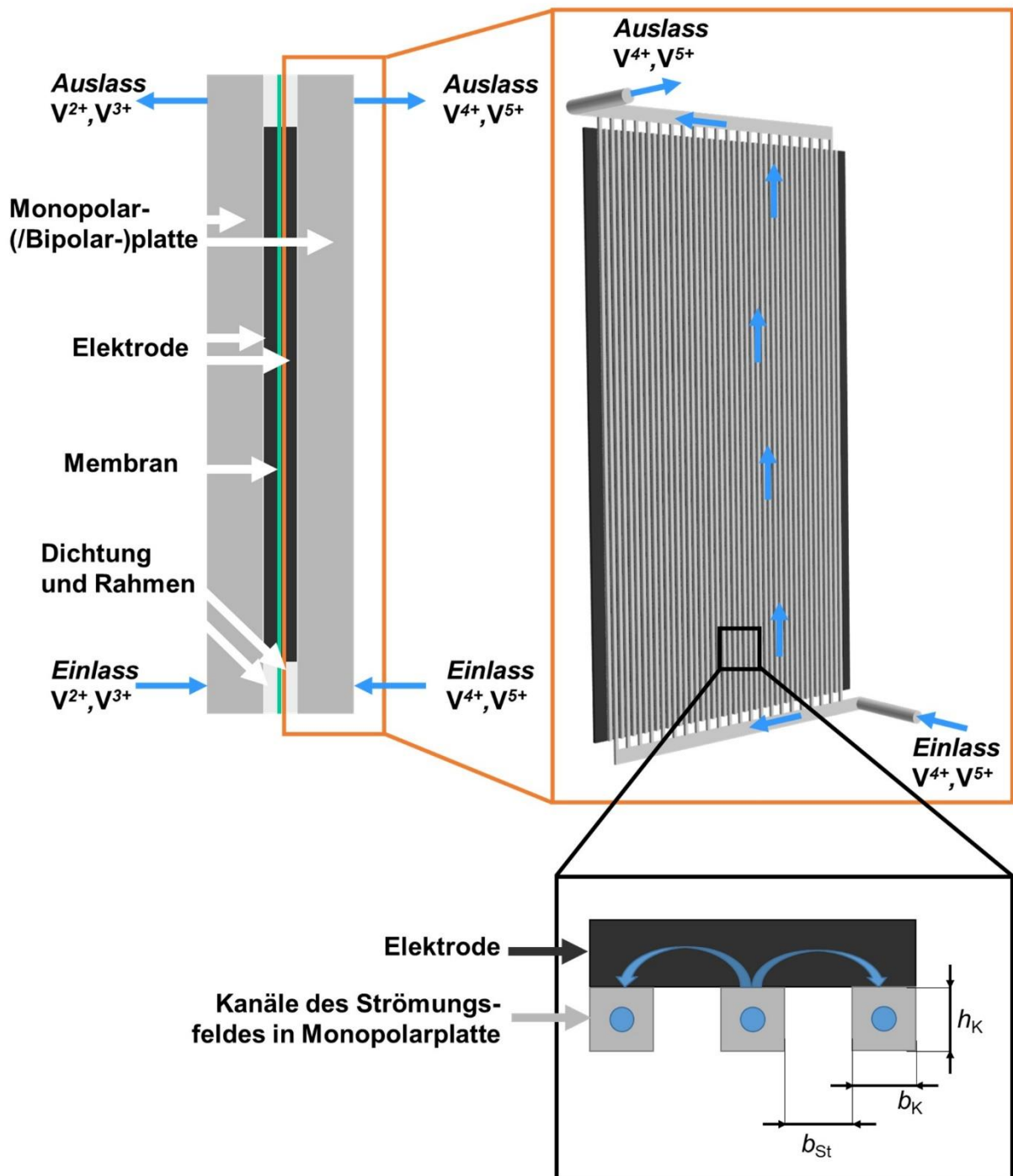


Abbildung 3.1: Aufbau einer VFB mit detailliertem Blick auf modellierte HZ des PE und die Kanalabmaße des Strömungsfeldes mit der Kanalbreite b_K , der Kanalhöhe h_K und der Stegbreite b_{St} nach [2].

Das interdigitale Strömungsfeld wird als Fluid Region und das Elektrodenfilz als poröses Medium definiert. Die Grundlage zur Beschreibung des porösen Mediums bieten die Materialeigenschaften, wie die Porosität und Permeabilität, eines komprimierten Sigracell GFD 2,5 EA Elektrodenfilzes der Firma SGL Gruppe (Deutschland). Der Kompressionsgrad beträgt 20% und die aktive Fläche $0,063 \text{ m}^2$. Am Geschwindigkeitseinlass, welcher einen berechneten Wert von $0,162 \text{ m/s}$ besitzt,

3. Modell- und Versuchsaufbau

werden zudem die Stoffmengenanteile der jeweiligen Spezies vorgegeben. Der Wert der Geschwindigkeit und damit für den Volumenstrom ergibt sich nach dem Faraday Gesetz für eine durchschnittliche Stromdichte i von 200 mA/cm² (3.1). Berücksichtigt wird eine konstante Querschnittsfläche des Zelleinlasses und ein gewünschter Konzentrationsgradient Δc von 10% zwischen Zellein- und -auslass. Das Fluid strömt am Druckauslass aus. Dort wird Atmosphärendruck angenommen und für eventuelle Rückströmungen werden die Stoffmengenanteile der jeweiligen Spezies hinterlegt.

$$\dot{V} = \frac{i \cdot A_Z}{F \cdot c_0 \cdot \Delta c} \quad (3.1)$$

Ausgehend von einem symmetrischen Zellaufbau sind die Geometrie des Strömungsfeldes und des Elektrodenfilzes für beide HZ der VFB gleich. Dementsprechend ergeben sich Unterschiede lediglich durch die Elektrolyteigenschaften der jeweiligen HZ. Es wird angenommen, dass kein konvektiver Stofftransport oder Crossover in den Übergangsbereichen zur Bipolarplatte oder Membran stattfindet. Zudem wird in dem isothermen Modell keine Änderung der Protonenkonzentration oder der Einfluss von Streuströme berücksichtigt. Im Folgenden wird auf Grundlage der vorherrschenden Kinetik in der VFB als Fluid der PE betrachtet, weil im PE die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist als im NE. Dies hat zur Folge, dass der PE eine höhere Neigung zu Stofftransportlimitierungen als der NE hat [2,56].

Im Anschluss an die Erstellung der CAD-Geometrie und an die Definition der einzelnen Regionen findet die Vernetzung statt.

Eine automatisierte Variation oder eine Optimierung wird in der Software mittels einer Design Studie im Design Manager im Anschluss an die CFD-Simulation durchgeführt, siehe [33]. Grundlage hierfür ist das in den folgenden Unterkapiteln beschriebene Modell, welches als Referenzsimulation für eine solche Design Studie genutzt wird. Für die Design Studie werden die notwendigen Eingangsparameter, einschließlich ihres jeweils gewünschten Wertes bzw. Wertebereichs mit der dazugehörigen Schrittweite, ausgewählt. Darüber hinaus werden zulässige bzw. angestrebte Antworten definiert. Hierzu zählt die Vorgabe von Randbedingungen, wie dem maximalen Druckverlust sowie dem minimalen Wert für die Druckdifferenz als Zielgröße. Für die Auswertung werden ebenfalls die gewünschten Ansichten und Diagramme erstellt.

3.1.2 Vernetzung

Für die Vernetzung wird ein polyhedrales Volumennetz genutzt. Es ist in Abbildung 3.2 dargestellt und besitzt insgesamt ungefähr zehn Millionen Netzzellen. Es fällt auf, dass die Dicke der HZ im Vergleich zur Höhe und Breite der Zelle gering ist. Gleichzeitig

sind auf Grund des Übergangsbereichs zwischen den beiden unterschiedlich definierten Regionen vergleichsweise starke Änderungen, beispielsweise hinsichtlich der Geschwindigkeit in der Nähe des Übergangsbereichs, zu erwarten. Dies stellt eine besondere Herausforderung für die Vernetzung dar, vergleiche Kapitel 2.1.4. Für den internen Übergang wird daher zwischen den beiden Regionen ein konformes Netz gewählt. Zudem weist der Übergang, so wie alle äußeren Flächen der Geometrie, drei Prismenschichten auf, siehe vergrößerte Ansicht in Abbildung 3.2. Ebenfalls abgebildet sind die zur Darstellung verwendeten Schnitte der xz- und xy-Ebene. Eine Alternative zu den Prismenschichten stellt die Nutzung von wachsenden Netzzellen entlang des internen Übergangsbereichs dar. Diese ist vorteilhaft, wenn besonders der Übergangsbereich zwischen den Regionen von übergeordnetem Interesse ist. Gleichwohl ist zu beachten, dass in diesem Fall der zeitliche Aufwand für die Vernetzung spürbar größer ist.

In der Software werden die Neuvernetzung der Oberfläche (*surface remesher*) sowie die automatische Oberflächenreparatur (*automatic surface repair*) als Einstellungsgrößen des Netzes ausgewählt. Das gezeigte Netz weist ein Grundmaß des Netzes (*base size*) von 0,75 mm auf. Es wird im weiteren Verlauf mit einem feineren Netz mit einem Wert von 0,5 mm verglichen. Einige der weiteren Netzgrößen werden im Verhältnis zu diesem Grundmaß des Netzes ausgewählt. So beträgt der Zielwert für die Netzkanten 50% des Grundmaßes und der entsprechende Minimalwert der Netzkanten 20%. Die Anzahl an maximalen Iterationen wird auf 600 festgelegt. Nach dieser Iterationsanzahl ist der Wert der entscheidenden betrachteten Residuen gering und ändert sich kaum noch. Vor allem wird aber die Veränderung des Drucks und der durchschnittlichen Geschwindigkeit zur Festlegung dieser maximalen Iterationsanzahl genutzt. Zwar verändern sich für die beschriebene Geometrie nach ungefähr 300 Iterationen die betrachteten Ergebnisse für die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass mit 0,04% sowie die mittlere Geschwindigkeit am Auslass mit -0,75% im Vergleich zu den Simulationsergebnissen nach 2000 Iterationen für das Beispiel-2mm-Design nur noch in sehr geringem Maße, siehe Anhang A.2 Tabelle A.2. Nichtsdestotrotz verringert sich durch die Festlegung auf einen Wert von maximal 600 Iterationen nochmals die Abweichung zu den Simulationsergebnissen nach 2000 Iterationen und die Annahme eines konvergenten Simulationsergebnisses ist auch bei einer Veränderung der Modelleinstellungen, wie von den Kanalabmaßen im Rahmen der Parametervariation, vertretbar.

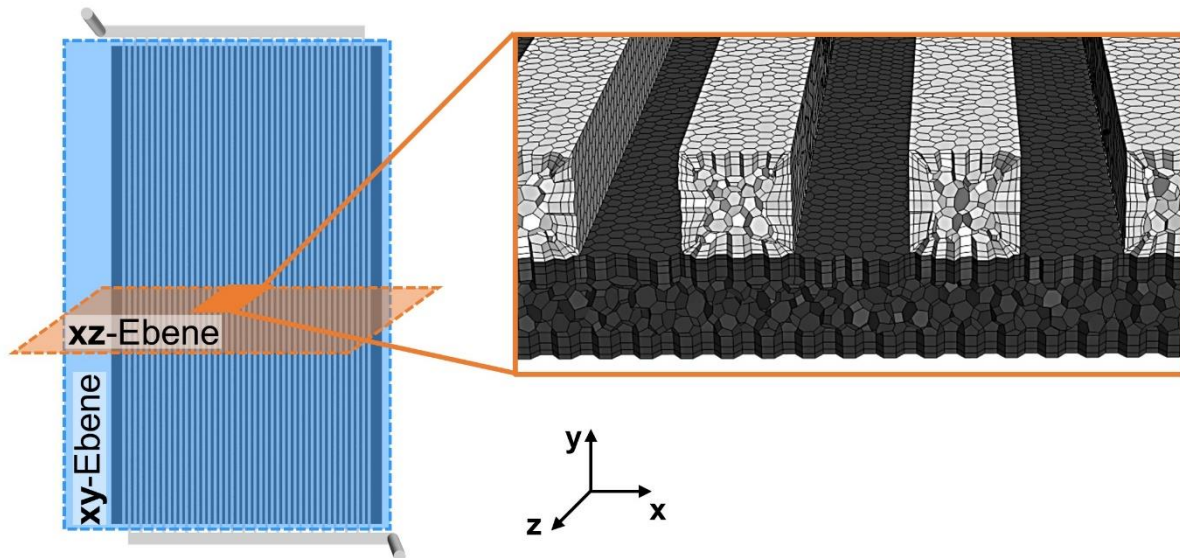


Abbildung 3.2: Geometrie des porösen Mediums zur Beschreibung des Elektrodenfilzes und des Strömungsfeldes mit Detailansicht des polyhedralen Netzes mit Prismenschichten für xz-Ebene entlang der Kanäle und durch das poröse Medium sowie Darstellung des Verlaufs einer xy-Ebene nach [2]

Die Wahl eines geeigneten Netzes zur Vernetzung der Regionen beeinflusst die Qualität und damit schlussendlich die Aussagekraft einer CFD-Simulation. Gleichzeitig erhöht sich mit steigender Netzzellenanzahl signifikant die Berechnungszeit für die Vernetzung und für die Simulation. Es ist daher notwendig einzuschätzen, wie fein ein Netz zu wählen ist, um eine zufriedenstellende Aussagekraft der Simulation bei zugleich vertretbarem Rechenaufwand sicherzustellen. Eine Möglichkeit stellt die Untersuchung der Zellqualität dar. Dabei wird ein hoher Wert für die Zellqualität angestrebt, wobei dieser mindestens 0,5 betragen sollte, siehe [33]. Im besten Fall liegt ein Wert von eins vor. Eine weitere Option ist die Durchführung einer Netzunabhängigkeitsstudie. Bei dieser wird das Netz immer weiter verfeinert bis es nur noch eine vernachlässigbar kleine Auswirkung des Netzes auf das Simulationsergebnis gibt. Gleichwohl ist nicht immer ein besonders feines Netz erforderlich, sondern es kommt ebenso auf den Anwendungsfall des Simulationsergebnisses an. Der Einfluss des Netzes auf das Simulationsergebnis sollte stets deutlich geringer sein, als etwa der Einfluss von zwei unterschiedlichen Modelleinstellungen. Dies gilt ebenso für das Verhältnis der Netz- zur Messgenauigkeit, wenn die Simulationsergebnisse mit Messergebnissen verglichen werden. Eine quantitative Bewertungsmöglichkeit des Netzes, welche im Folgenden verwendet wird, stellt der extrapolierte relative Fehler (*extrapolated relative error - ERE*) nach Richardson dar. Dieser wird für die Netzüberprüfung von Partikelpackungen in [150] angewendet. Dieser Ansatz erlaubt die Einbeziehung der Ergebnisgrößen, welche im Folgenden von Interesse sind, und ermöglicht gleichzeitig eine quantitative

Einordnung hinsichtlich des resultierenden Fehlers durch die getroffene Wahl der Netzeinstellungen. Entsprechend der in [150] gegebenen Gleichungen wird zunächst die Feldvariable δ für ein theoretisch unendlich feines Netz abgeschätzt (3.2). Es wird von den Ergebnissen für eine feine und eine mittlere Netzgröße ausgegangen. Für die Feldvariable werden die Simulationsergebnisse für die Druckdifferenz, den Gleichmäßigkeitsfaktor und die limitierende Grenzstromdichte eingesetzt. Die Wahl dieser Ergebnisgrößen auf Grund von ihrer Relevanz wird im weiteren Verlauf des Kapitel 3 erläutert. In die Berechnung geht auch die jeweilige Netzgröße über die Netzzellenanzahl N ein (3.3). Schlussendlich wird der ERE bestimmt (3.4).

$$\delta_{\infty} = \delta_{\text{fein}} + \frac{\delta_{\text{fein}} - \delta_{\text{mittel}}}{r_g^2 - 1} \quad (3.2)$$

$$r_g = \sqrt{\frac{N_{\text{fein}}}{N_{\text{mittel}}}} \quad (3.3)$$

$$\text{ERE} = \left| \frac{\delta_{\infty} - \delta_{\text{mittel}}}{\delta_{\infty}} \right| \quad (3.4)$$

Für die im folgenden Kapitel 3.2 erläuterte Variation des Strömungsfeldes werden die bereits genannten Netzeinstellungen beibehalten. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich insbesondere für Geometrien mit flachen Kanälen die Herausforderung verstärkt, dass die Fläche der HZ viel größer als die Dicke der HZ ist. So bietet die weitere individuelle Anpassung des Netzes an unterschiedliche Strömungsfelder ein zukünftiges Entwicklungspotential. Anhand der Betrachtung der entsprechenden Ergebnisse in Kapitel 4.1 ist allerdings klar ersichtlich, dass die Veränderung des Strömungsfeldes innerhalb des betrachteten Parameterraums überwiegend einen deutlich größeren Einfluss auf das Simulationsergebnis als das gewählte Netz hat.

3.1.3 Grundmodelle

Bei der Berechnung werden für jede Zelle des Netzes für das CFD-Modell die Bilanzgleichungen gelöst. Die gewählten physikalischen Grundmodelle erlauben es die Eigenschaften des zu untersuchenden inkompressiblen Fluids bei einer turbulenten Durchströmung zu definieren und näher zu beschreiben. Zusätzlich wird das poröse Medium Modell zur Beschreibung des Elektrodenfilzes ausgewählt. Für dieses ist die Kontinuitätsgleichung in Formel (3.5) gegeben. Sie berücksichtigt zusätzlich die Porosität ε , im Vergleich zu der Kontinuitätsgleichung für den PE als Fluid aus Formel (3.6), welche ebenfalls die Dichte ρ und den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} beinhaltet. Die Porosität ε hängt vom vorliegenden Kompressionsgrad bzw. dem komprimierten Volumen V_k im Verhältnis zum Ausgangsvolumen V_0 der Elektrode ab (3.9). Die

3. Modell- und Versuchsaufbau

Porosität im unkomprimierten Zustand ε_0 wird entsprechend der Angaben aus [151] mit einem Wert von 0,94 angenommen. Für die verwendete Dichte des PE ρ_{PE} ist die Abhängigkeit vom SoC in Formel (2.67) nach [10] gegeben.

Beim porösen Medium Modell geht die Porosität ε außerdem in die Impulsgleichung ein (3.7). Zusätzlich sind hier im Vergleich zur Impulsgleichung der Fluidströmung aus Formel (3.8), welche den Spannungstensor \mathbf{T} berücksichtigt, der Druck p sowie der porös viskose Widerstandstensor \mathbf{P}_v und der Trägheitswiderstandstensor $\mathbf{P}_{inertial}$ integriert. Zudem ist die Leerrohrgeschwindigkeit \mathbf{v}_s , welche sich nach Formel (3.12) aus der Porosität ε und dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} ergibt, Bestandteil von Formel (3.7). Entsprechend der Aussagen aus [19] werden die Widerstandstensoren als isotrope Tensoren definiert, sodass sie für alle Raumrichtungen den gleichen Wert besitzen. Diese Betrachtung bietet sich an, da vor allem globale strömungsabhängige Größen wie die Druckdifferenz und der Gleichmäßigkeitsfaktor der Durchströmung untersucht werden, siehe Kapitel 3.2.1.

Werden hingegen lokale Parameter oder die Verteilung der Durchströmung analysiert, ist die Beobachtung von einer teils inhomogenen Elektrodendurchströmung und das anisotrope Verhalten der einzelnen Faserbündel in einem Kohlenstofffilz nicht vollständig zu vernachlässigen. Verteilte Elektrodenparameter stellen einen ersten einfachen Ansatz dar, um dies zusätzlich im Modell zu berücksichtigen. Für die verteilten Elektrodenparameter variiert analog zu den inhomogenen Materialeigenschaften beispielsweise der Wert der Porosität in Abhängigkeit von der jeweils betrachteten Position bzw. Netzzelle innerhalb der Elektrode, siehe Kapitel 3.4.1.

Die Permeabilität K_{Perm} , für die ein Wert von $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ angenommen wird, geht neben der dynamischen Viskosität μ des Fluids in die Berechnung des porös viskosen Widerstandstensors \mathbf{P}_v ein (3.10). Der Trägheitswiderstandstensor $\mathbf{P}_{inertial}$ hängt vom Forchheimer Koeffizienten β_F ab, welcher wiederum in Formel (3.11) gegeben ist und sich auch aus der Permeabilität K_{Perm} ergibt sowie aus der Tortuosität τ , welche nach Gleichung (3.14) aus der Porosität berechnet wird, siehe [152,153]. Der Zusammenhang zwischen dem SoC und der dynamischen Viskosität ist nach [10] für den PE in Formel (2.68) aufgeführt.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_{PE} \mathbf{v}) = 0 \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot (\rho_{PE} \mathbf{v}) = 0 \quad (3.6)$$

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho_{PE} \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\varepsilon \nabla p - \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{T}) - \varepsilon \mathbf{P}_v \mathbf{v}_s - \varepsilon \mathbf{P}_{inertial} |\mathbf{v}_s| \mathbf{v}_s \quad (3.7)$$

$$\nabla \cdot (\rho_{PE} \mathbf{v} \mathbf{v}) = \nabla \mathbf{T} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_0}{V_k/V_0} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{P}_v = \frac{\mu_{PE}}{K_{Perm}} \quad (3.10)$$

$$\mathbf{P}_{inertial} = \varepsilon \rho_{PE} \beta_F \quad (3.11)$$

$$\mathbf{v}_s = \varepsilon \mathbf{v} \quad (3.12)$$

$$\beta_F = 2,88 \cdot 10^{-6} \frac{\tau}{\varepsilon K_{Perm}} \quad (3.13)$$

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon^{1/2}} \quad (3.14)$$

Der Vanadiumelektrolyt wird als Multi-Komponenten-Fluid in das Modell durch die Definition seiner Bestandteile eingebunden. Bei dem beschriebenen Elektrolyten handelt es sich um die Vanadiumelektrolytlösung der Firma GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH aus Deutschland. Der Elektrolyt besitzt eine Gesamtkonzentration an Vanadium von $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in 4 M Schwefelsäure sowie weitere Bestandteile, siehe [154]. Entsprechend der dortigen Angaben werden die Massenanteile im Modell für die Vanadiumspezies, Wasser, Sulfat und weitere Bestandteile (Phosphorsäure und Additive) berücksichtigt.

3.1.4 Stofftransport

Die Zusammenhänge zur Beschreibung des Stofftransports werden in das Modell über Feldfunktionen zusätzlich zu den beschriebenen Grundmodellen integriert. Dabei wird dieser mittels einer gewählten Stofftransport-Korrelationsgleichung abgebildet. Theoretisch bieten die bekannten Korrelationsgleichungen aus Kapitel 2.1.2 die Möglichkeit einer realistischen Beschreibung des Stofftransports. Im Folgenden wird der vielversprechende Ansatz der Stofftransport-Korrelationsgleichung aus Formel (3.15) nach [10] genutzt. Hieraus lässt sich im gesamten porösen Medium der lokal vorliegende Stofftransportkoeffizient k_m berechnen (3.16). Für den Faserdurchmesser d_f des beschriebenen Elektrodenfilzes wird ein Wert von $10 \mu\text{m}$ nach [155] gewählt. Die resultierende volumetrische limitierende Grenzstromdichte i_{lim} hängt von zwei lokalen Größen im Elektrodenvolumen ab. Zum einem handelt es sich um den Stofftransportkoeffizienten k_m und zum anderen um die Vanadiumkonzentration c_v (3.17). Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche a , für welche ein Wert von $60\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ angenommen wird. Für die Bestimmung der limitierenden Grenzstromdichte i_{lim} nach Formel (3.17) werden die Annahmen und Erklärungen nach [105] berücksichtigt, welche deren Anwendbarkeit bei Stofftransportlimitierungen zur Bewertung der Elektrolytverfügbarkeit ermöglicht. Um

3. Modell- und Versuchsaufbau

schlussendlich die limitierende Grenzstromdichte i_{lim} zu berechnen, wird der Fall des Ladens der VFB betrachtet. Es wird der Diffusionskoeffizient $D_{\text{V}4+}$ mit einem Wert von $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ nach [10] verwendet. Obwohl es normalerweise beim Laden erst bei einem hohem SoC zur Stofftransportlimitierung kommt, wird in diesem Fall ein vergleichsweise niedriger SoC am Zelleinlass von 20% gewählt. Nur durch die Nutzung eines solch niedrigen SoC gelingt es den Einfluss von verschiedenen Strömungsfeldern auf die örtlich verteilte Vanadiumkonzentration zu untersuchen. Ansonsten würde bereits nach einem Teil der Wegstrecke durch die Elektrode die maximale Vanadiumkonzentration erreicht werden. Dies würde sich auch auf die resultierende limitierende Grenzstromdichte auswirken. Dabei hängt die Vanadiumkonzentration wiederum, unter Berücksichtigung der Beschreibung des Speziestransports im Modell, von der gewählten Stofftransport-Korrelationsgleichung ab. Diese Zusammenhänge ergeben sich für die Spezies i aus der Abhängigkeit der jeweiligen Vanadiumkonzentration c_i von dem entsprechenden Massenanteil Y_i (3.18). Dieser ist Bestandteil der Beschreibung des Speziestransports nach Formel (3.19), welche sowohl diffusive Effekte als auch den Quellterm S_{Y_i} umfasst. Der Quellterm S_{Y_i} ergibt sich, unter Berücksichtigung des Molekulargewichts W_i entsprechend der Gleichung (3.20), aus dem Quellterm S für die Vanadiumspezies nach Formel (3.21). Der Quellterm S ist nach [156] definiert.

$$Sh = 0.07 Re^{0.66} Sc^{0.45} \quad (3.15)$$

$$Sh = k_m \cdot \frac{d_f}{D_i} \quad (3.16)$$

$$i_{\text{lim}} = z \cdot a \cdot k_m \cdot c_V \cdot F \quad (3.17)$$

$$Y_i = \frac{c_i \cdot W_i}{\rho} \quad (3.18)$$

$$\nabla \cdot (\rho_{\text{PE}} \mathbf{v} Y_i) = \nabla \cdot \left[\frac{\varepsilon}{\tau} \rho D_i \nabla Y_i + \frac{\mu_t}{\sigma_t} \nabla Y_i \right] + S_{Y_i} \quad (3.19)$$

$$S_{Y_i} = S \cdot W_i \quad (3.20)$$

$$S = -a \cdot k_m \cdot c_V \quad (3.21)$$

3.1.5 Verweilzeit

Um die Verweilzeit in der Software Simcenter STAR-CCM+ von Siemens PLM (Version 2020.3 (15.06.007-R8)) zu untersuchen, wird ein passiver Skalar ausgewählt. Dieser entspricht nach der Definition von [157] einer idealisierten nicht-reaktiven Substanz, welche masselos der Durchströmung folgt, ohne diese zu verändern. So ist es möglich unter anderem die Mischung von verschiedenen Fluidströmen bei mehreren Ein- und Ausgängen zu untersuchen. Für den passiven Skalar können in der

Simulationssoftware verschiedene Einstellungen für den Transport ausgewählt werden. Zu diesem gehört zum einen die Berücksichtigung von ausschließlich Konvektion und zum anderen von Konvektion und Diffusion. In die gewählte Betrachtung von Konvektion mit Diffusion, siehe Kapitel 3.2.3 und Kapitel 3.4.1, fließt zusätzlich bei der Berechnung für den passiven Skalar unter anderem die Schmidt-Zahl aus Formel (2.28) aus Kapitel 2.1.2 ein.

Mittels des passiven Skalars lässt sich auch ein Sprung- oder Pulsexperiment nachbilden. So wird im Folgenden das Sprungexperiment für den passiven Skalar zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung und der Totvolumina in Abhängigkeit von unterschiedlichen Strömungsfeldern genutzt, siehe Kapitel 4.1.1. Für den Vergleich mit den optischen Messungen entspricht der passive Skalar näherungsweise dem zeitlichen Verhalten eines Pulsexperiments, siehe Kapitel 3.4.1.

Für die Untersuchung mittels Sprung- oder Pulsexperiment wird zunächst eine stationäre Simulation durchgeführt. Deren Ergebnisse werden verwendet, um anschließend in einer instationären Simulation zum gewünschten Startzeitpunkt am Einlass den passiven Skalar mit einem Wert von eins vorzugeben. Der Zeitschritt der instationären Berechnung wird so gewählt, dass die konvektive Courant- bzw. CFL-Zahl, welche der Diskretisierung dient und nach Formel (3.22) aus [158] die zeitliche t und örtliche x Änderung der Simulation ebenso wie die Konstante U berücksichtigt, in den Netzzellen einen Wert von kleiner eins besitzt. Sollten einzelne Netzzellen jedoch einen Wert der Courant-Zahl von größer eins aufweisen, ist deren Häufigkeit im Vergleich zu den Netzzellen mit einem Wert von unter eins durch den gewählten Zeitschritt so gering, dass ihr Einfluss als vernachlässigbar eingestuft wird.

$$CFL = \frac{U\Delta_t}{\Delta_x} \quad (3.22)$$

Für die Beschreibung eines Sprungexperiments beträgt der passive Skalar am Einlass den konstanten Wert von eins. Für einen idealen Puls erfolgt die Signalaufgabe unendlich schnell, siehe Kapitel 2.1.3. Beim realen Pulsexperiment ist dies nicht der Fall, sondern die Aufgabe nimmt einige Zeit in Anspruch. Für die Abbildung des realen Pulses hat der passive Skalar in Abhängigkeit von der Zeit entweder den Wert null oder während der Pulsaufgabedauer den Wert eins. Für die Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird am Auslass des Strömungsfeldes der passive Skalar in Abhängigkeit von dem jeweiligen Zeitschritt erfasst.

3.2 Variation und Auslegung von Strömungsfeldern

Die Durchströmung einer VFB HZ mit interdigitalem Strömungsfeld lässt sich durch das erläuterte Modell untersuchen. Zusätzlich bietet es die Möglichkeit, lokale

3. Modell- und Versuchsaufbau

Stofftransportphänomene, die limitierende Grenzstromdichte, die Verweilzeit und Totvolumina zu ermitteln. Im Folgenden wird in Anlehnung an [2] in Kapitel 3.2.1 und Kapitel 3.2.2 dargelegt, wie sich verschiedene Abmaßen von Strömungsfeldern auf ausgewählte Zielgrößen auswirken. Die benötigten Formeln in diesen Kapiteln sind aus der genannten Publikation für die Analyse der Strömungsfelder entnommen. Die umfassende Betrachtung für unterschiedliche Zielgrößen erlaubt es schlussendlich vorteilhafte Strömungsfelder zu identifizieren, welche auch hinsichtlich der resultierenden Gesamtkosten bewertet werden. Zudem wird erläutert, wie sich die herausgearbeiteten Strömungsfelder hinsichtlich ihrer Verweilzeit näher untersuchen lassen.

3.2.1 Vorgehensweise bei Untersuchung der Strömungsfelder

Die Gestalt des beschriebenen interdigitalen Strömungsfeldes wird bezüglich unterschiedlicher Werte für die Kanalhöhe und -breite sowie Stegbreite untersucht. Mittels einer Design Studie im sogenannten Design Manager der Software Simcenter STAR-CCM+ von Siemens PLM (Version 2020.3 (15.06.007-R8)) wird die Variation der Kanalhöhe und -breite sowie Stegbreite durchgeführt. Der Design Manager dient in STAR-CCM+ der systematischen Untersuchung und Analyse von unterschiedlichen Designs entweder als Parameterstudie oder als Optimierung [33]. Im Design Manager werden die gewünschten Werte sowie Zielparameter ausgewählt und für eine Design Studie vorgegeben. Dies ermöglicht es nicht nur für ein einzelnes ausgewähltes Design eine CFD-Simulation durchzuführen, sondern automatisiert eine Vielzahl an Designs zu simulieren und zu vergleichen.

Bei der Parameterstudie des Design Managers werden durch Variation von Modellparametern entscheidende Zielgrößen identifiziert. Die Parameter werden entweder einzeln oder innerhalb eines Parameterbereichs mit entsprechender Schrittweite vorgegeben. Der gewählte Parameterraum für die Kanalhöhe und -breite sowie Stegbreite ist in Tabelle 3.1 zu finden. Dabei ergeben sich aus verschiedenen Gründen maximale Werte für die Kanalbreite und -höhe sowie Stegbreite, welche ebenfalls in der Tabelle dargestellt sind. So werden nur Kanäle bis zu einer Breite von 5 mm untersucht, da mit steigender Kanalbreite das Elektrodenfilz immer stärker durchhängt und zunehmend in die Kanäle eindringt, siehe auch Kapitel 3.4.3. Insgesamt ergibt sich aus dem betrachteten Parameterraum und der angegebenen Schrittweite, eine Anzahl an durchzuführenden Simulationen von knapp unter 200. Mittels des Design Managers kann diese Vielzahl an Simulationen einfach und zielgerichtet durchgeführt werden, da er die Paramatervariation entsprechend der gewählten Voreinstellungen ermöglicht. Für den umfassenden Vergleich der erzielten Simulationsergebnisse stehen

3.2. Variation und Auslegung von Strömungsfeldern

Diagramme und Tabellen zur Auswahl. Diese erlauben für die jeweiligen Abmaße eines Strömungsfeldes zum Beispiel die Sortierung nach aufsteigender Reihenfolge für die berechnete Druckdifferenz.

Tabelle 3.1: Werte für die Kanalbreite und -höhe sowie Stegbreite für den Parameterraum zur Variation des Strömungsfeldes aus [2].

Parameter	Wert	Erläuterung
Kanalbreite	Minimum: 1 mm	
	Maximum: 5 mm	➤ Durchhängendes Elektrodenfilz dringt in
	Schrittweite: 1 mm	Kanäle ein
Kanalhöhe	Minimum: 1 mm	
	Maximum: 3 mm	➤ Abhängig von verwendeter
	Schrittweite: 1 mm	Bipolarplattendicke
Stegbreite	Minimum: 2 mm	
	Maximum: 50 mm	➤ Druckdifferenz zwischen Zellein- und
	Schrittweite: 4 mm	-auslass wird zu groß

Durch eine Parameterstudie im Design Manager können signifikante Effekte von anderen Einflüssen unterschieden werden. Die Nutzung der statistischen Versuchsplanung wird innerhalb des Design Managers durch die Auswahl *Design of Experiment* als Optimierungsansatz ermöglicht. Allerdings steht nur eine begrenzte Auswahl an Versuchsplänen zur Verfügung, weshalb im weiteren Verlauf dieser Arbeit die manuelle Nutzung der Methoden der statistischen Versuchsplanung erläutert und angewendet wird, siehe Kapitel 3.3. Eine Optimierung von Designs hinsichtlich der im Folgenden vorgestellten zentralen Größen und ihren angestrebten Ergebnissen kann durch eine Einzel- oder Multiobjektoptimierung im Design-Manager durchgeführt werden. Sie wird aber auf Grund der in Kapitel 3.2 vorgestellten Vorgehensweise der Nutzung einer Kostenfunktion im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet.

Als Ausgangsbasis für die Variation der Parameter im Design Manager wird eine Simulation gewählt, welche ein exemplarisches interdigitales Strömungsfeld mit quadratischem Kanalquerschnitt abbildet. Dieses Strömungsfeld wird im Folgenden Beispiel-2mm-Design genannt und besitzt eine Kanalbreite und -höhe sowie Stegbreite von jeweils 2 mm. Der Design Manager greift auf das in Kapitel 3.1 vorgestellte Modell zurück und passt entsprechend der Vorgaben die CAD-Einstellungen der Geometrie an. Es werden die zuvor definierten Parameter, Berichte und Ansichten für die Analyse genutzt. Die in Kapitel 3.1 beschriebene Geometrie des Strömungsfeldes und der Modellaufbau werden als Referenzsimulation verwendet. Zusätzlich werden für die

3. Modell- und Versuchsaufbau

Variation weitere Randbedingungen bzw. Parameter für die Geometriebeschreibung definiert. Dies ist notwendig, da sich durch die Variation der Kanalhöhe und -breite sowie Stegbreite Parameter, wie die Kanalanzahl, die Länge und Höhe der Zulaufkanäle sowie der Abstand zwischen dem Zellein- und -auslass und dem ersten Kanal, verändern. Gleichwohl werden diese für die Beschreibung der Strömungsfeld-Geometrie benötigt, sodass sie in Abhängigkeit von den variierenden Parametern definiert werden. Die entsprechenden veränderlichen und unveränderlichen Parameter sind für ein beispielhaftes Strömungsfeld mit einer Stegbreite von 8 mm in Abbildung 3.3 dargestellt. Das Strömungsfeld besitzt einen quadratischen Kanalquerschnitt mit einer Höhe und Breite von jeweils 2 mm und wird im Folgenden Beispiel-8mm-Design genannt. Unverändert bleiben bei der Variation die Position des Zellein- und -auslasses sowie die Elektrodenposition und deren Volumen. Zudem werden am äußeren Rand Bereiche des Elektrodenfilzes definiert, in welche während der Variation des Strömungsfeldes keine Kanäle positioniert werden. Denn bei sehr weit außenliegenden Kanälen könnte es sonst dazu kommen, dass das Elektrodenfilz in diese Kanäle hineinrutschen würde, da es nicht die benötigte äußere Auflagefläche für das Elektrodenfilz gäbe.

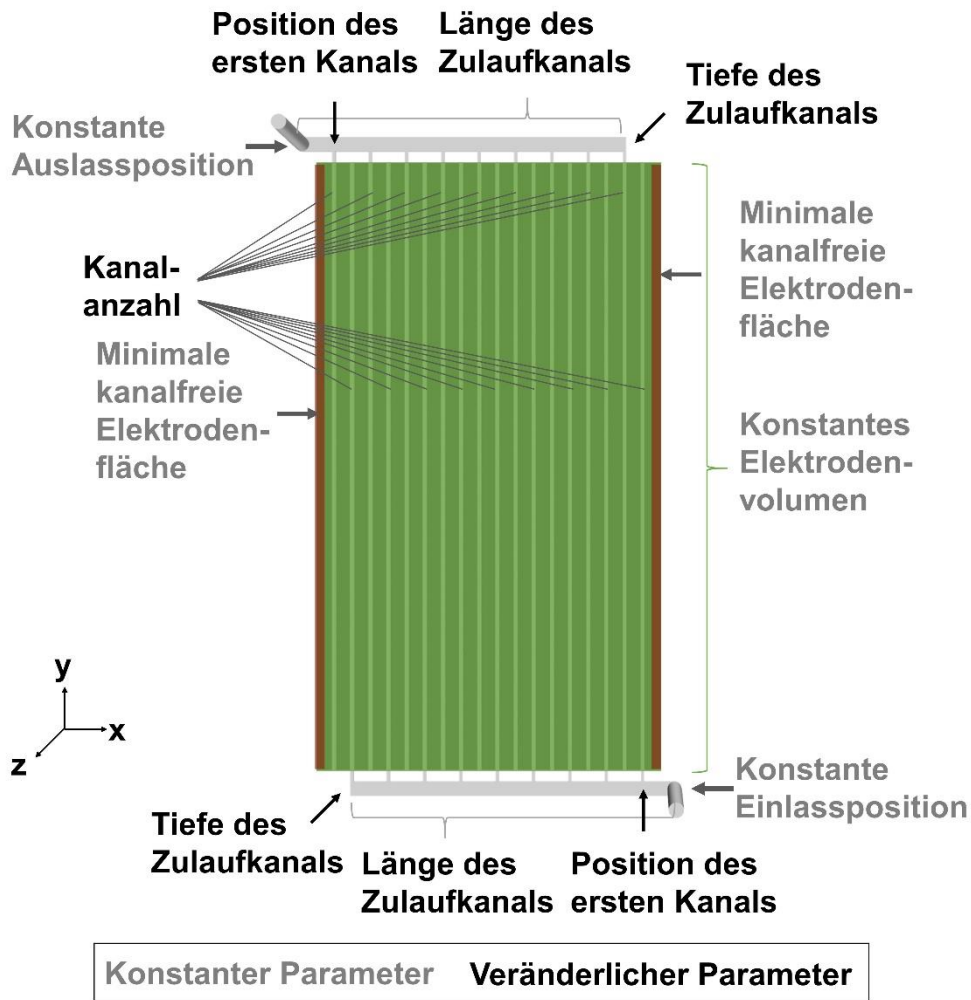


Abbildung 3.3: Veränderliche und konstante Parameter für Variation des Strömungsfeldes aus [2].

Für die Identifikation von bestmöglichen Strömungsfeldern werden innerhalb des betrachteten Parameterraums die Simulationsergebnisse in Abhängigkeit von zentralen Zielgrößen, welche im Folgenden von besonderem Interesse sind, analysiert. Außerdem wird jeweils das Strömungsfeld vorgestellt, welches eines dieser Kriterien am besten erfüllt.

Diese vier zentralen Größen einschließlich des anzustrebenden Ergebnisses sind:

- Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass → Möglichst klein
- Volumen der Kanäle des Strömungsfeldes → Möglichst klein
- Gleichmäßigkeitsfaktor aus Formel (3.23) innerhalb des porösen Mediums → Möglichst groß
- Limitierende Grenzstromdichte → Möglichst groß

Es werden diese vier Größen untersucht, da sie jeweils einen unterschiedlichen Einfluss auf das Verhalten bzw. die Kosten der VFB haben. Die Druckdifferenz lässt sich durch die Einbringung von Strömungsfeldes drastisch vermindern, sodass sie bei der

3. Modell- und Versuchsaufbau

Durchströmung unter der Grenze von 0,5 bar gehalten werden kann. Dies ist sowohl zur Beachtung der Druckgeräterichtlinie als auch für einen niedrigen Pumpaufwand des Fluids aus technischer Sicht vorteilhaft, siehe Kapitel 2.2.5 und Kapitel 2.2.6. Allerdings sind die Kanäle für ein Strömungsfeld zusätzlich einzubringen. Je nach verwendetem Herstellungsverfahren ist dieser Aufwand für ein Strömungsfeld mit wenigen Kanälen deutlich geringer als für ein Strömungsfeld mit vielen Kanälen. Ein Strömungsfeld mit kleinem Gesamtkanalvolumen wird daher positiv bewertet. Zusätzlich erlaubt ein Strömungsfeld die Gleichmäßigkeit der Durchströmung sowie den Stofftransport und damit schließlich die erreichbare limitierende Grenzstromdichte zu verbessern. Der Gleichmäßigkeitsfaktor ψ wird innerhalb der Software Simcenter STAR-CCM+ von Siemens PLM (Version 2020.3 (15.06.007-R8)) nach Formel (3.23) aus dem Betrag des lokalen Geschwindigkeitswerts v_z und dem volumetrisch mittleren Geschwindigkeitswert \bar{v} für das betrachtete Zellvolumen V_Z nach [33,159] berechnet.

$$\psi = 1 - \frac{\sum_Z |v_z - \bar{v}| V_Z}{2|\bar{v}| \sum_Z V_Z} \quad (3.23)$$

Ergebnisse mit einem hohen Wert für den Gleichmäßigkeitsfaktor und die limitierende Grenzstromdichte sind in Abhängigkeit vom Strömungsfeld gewünscht. Sie führen zu einer verbesserten Performance der VFB. Um die positive Wirkung des Strömungsfeldes auf die Leistungsfähigkeit der VFB gezielt berücksichtigen zu können, wird im folgenden Kapitel eine umfassende Kostenfunktion definiert.

3.2.2 Definition der Kostenfunktion

Um einen Kompromiss zwischen den vier zentralen Kriterien (Druckdifferenz, Kanalvolumen, Gleichmäßigkeitsfaktor und limitierende Grenzstromdichte) bei der Gestaltung des Strömungsfeldes zu finden, wird eine einzelne übergreifende Zielgröße definiert. Hierbei handelt es sich um die Gesamtkosten der VFB, da die Wirtschaftlichkeit letztendlich entscheidend für die erfolgreiche Umsetzung des identifizierten Strömungsfeldes ist. Das Ziel sind daher die geringsten Gesamtkosten K_{ges} eines im Folgenden betrachteten großen VFB-Systems. Dieses besitzt eine Nennleistung P_N von 1 MW und eine Nennkapazität Q_N von 6 MWh. Es entspricht mit diesen Spezifikationen bereits gebauten großen VFB, siehe Kapitel 2.2.3. Die Gesamtkosten K_{ges} setzen sich zum einen aus den Elektrolytkosten $K_{\text{Elektrolyt}}$ und zum anderen aus den Fertigungs- und Komponentenkosten in Abhängigkeit von der Gesamtfläche der VFB zusammen (3.24). Im Folgenden werden nur die durch Strömungsfelder stark beeinflussten Faktoren der Systemkosten aus [38] berücksichtigt. So gehen in die Gesamtkosten nicht die Kosten für Elektronik, Montage, Tanks usw. ein, da diese einen

3.2. Variation und Auslegung von Strömungsfeldern

nahezu gleichen Anteil an den Systemkosten in [38] unabhängig von der Entladedauer haben. Durch die Wahl dieses Untersuchungsansatzes gelingt es die positiven Einflüsse einer geringen benötigten Pumpleistung, geringer spezifischer Fertigungskosten und einer hohen Zellperformance auf die Gesamtkosten zu berücksichtigen.

$$K_{\text{ges}} = K_{\text{Elektrolyt}} + (k_{\text{Komp}} + k_{\text{Fert}}) \cdot A_{\text{ges}} \quad (3.24)$$

Im Folgenden wird erläutert, wie die bisher betrachteten vier zentralen Größen sich auf die genannten positiven Einflüsse, wie die geringe benötigte Pumpleistung, auswirken und damit schlussendlich in die Gesamtkosten eingehen. So wird für die Bestimmung der Pumpleistung P_{Pumpe} die ermittelte Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass Δp in Abhängigkeit vom Strömungsfeld genutzt (3.25). Zusätzlich geht in die resultierende Pumpleistung P_{Pumpe} der als konstant angenommene Pumpenwirkungsgrad η_{Pumpe} , der Volumenstrom, welcher sich aus der Einlassgeschwindigkeit v_{ein} und -fläche A_{ein} ergibt, sowie die Zellanzahl n_{Z} ein. Da die Pumpleistung für beide HZ aufzubringen ist, wird dies über den Faktor zwei in Formel (3.25) angenähert. Es handelt sich um eine Vereinfachung, da die Unterschiede zwischen der PE- und NE-HZ, welche sich auf Grund der Fluideigenschaften ergeben, vernachlässigt werden und nur die Druckdifferenz auf Basis der Ergebnisse für die PE-HZ abgeschätzt wird.

$$P_{\text{Pumpe}} = \Delta p \cdot \eta_{\text{Pumpe}} \cdot n_{\text{Z}} \cdot v_{\text{ein}} \cdot A_{\text{ein}} \cdot 2 \quad (3.25)$$

Die Pumpleistung P_{Pumpe} wiederum beeinflusst entsprechend Gleichung (3.26) in Abhängigkeit von der Nennleistungsdichte p_{N} die benötigte Zell- bzw. Elektrodenfläche $A_{\text{Elektrode}}$ und damit nach Formel (3.27) die Gesamtfläche A_{ges} . Zudem hängt auch die notwendige Kapazität Q' ausgehend von der Nennkapazität Q_{N} und -leistung P_{N} von der Pumpleistung P_{Pumpe} ab (3.28). Für den Betrieb ist es notwendig, dass um die gewünschten Nennkapazität zu erreichen, bereits vorab ein Anteil bei der Kapazität Q' berücksichtigt wird, welcher für die Pumpleistung während des Betriebs aufzubringen ist. In Abhängigkeit von der Kapazität Q' ergeben sich die Elektrolytkosten $K_{\text{Elektrolyt}}$ unter Berücksichtigung der spezifischen Elektrolytkosten $k_{\text{Elektrolyt}}$ von 102 €/kWh nach [160,161]. Desweiteren wird für die Bestimmung der Elektrolytkosten die Entladetiefe DoD berücksichtigt (3.29). Die spezifischen Komponentenkosten k_{Komp} betragen in Formel (3.24) insgesamt 506 €/m² und setzen sich entsprechend der Angaben aus [160] wie folgt zusammen. Für die Membran werden die durchschnittlichen Kosten von 300 €/m² veranschlagt. Für die Bipolarplatte ergeben sich 100 €/m² und für die zwei Elektroden je Zelle 53 €/m².

3. Modell- und Versuchsaufbau

$$A_{\text{ges}} = \frac{P_N + P_{\text{Pumpe}}}{p_N} \quad (3.26)$$

$$A_{\text{ges}} = A_{\text{Elektrode}} \cdot n_Z \quad (3.27)$$

$$Q' = Q_N \cdot \left(1 + \frac{P_{\text{Pumpe}}}{P_N}\right) \quad (3.28)$$

$$K_{\text{Elektrolyt}} = k_{\text{Elektrolyt}} \cdot \frac{Q'}{\text{DoD}} \quad (3.29)$$

Die Ermittlung der Nennleistung P_N , Nennleistungsdichte p_N und Entladetiefe DoD wird mit Hilfe eines zusätzlichen Berechnungswerkzeugs in drei Schritten durchgeführt. Die Ausgangsbasis hierfür liefern die Ergebnisse der CFD-Simulationen für die limitierende Grenzstromdichte $i_{\text{lim},20\%}$ und den Gleichmäßigkeitsfaktor ψ innerhalb des untersuchten Parameterraums. Das notwendige Berechnungswerkzeug ist im Rahmen der Zusammenarbeit mit den Autoren aus [2] entstanden. Die folgenden Erläuterungen der zugrundeliegenden Zusammenhänge orientieren sich nah an der genannten Publikation. Die drei Schritte, welche für jedes einzelne Strömungsfeld durchgeführt werden, sehen wie folgt aus:

- Schritt 1: Beschreibung des Lade- und Entladeverhaltens
→ Eingangsparameter sind die limitierende Grenzstromdichte $i_{\text{lim},20\%}$ und der Gleichmäßigkeitsfaktor ψ
- Schritt 2: Berechnung der Entladespannung $U_{Z,\text{Entl.}}$
→ Ausgangsbasis ist der vorgegebene Spannungswirkungsgrad η_V
- Schritt 3: Berechnung der Nennleistungsdichte p_N und der Entladetiefe DoD
→ Identischer Wert für die Entladespannung aus Schritt 2 wird in den Ergebnissen der Beschreibung von Schritt 1 ausgewählt

In die Beschreibung von Schritt 1 geht für jedes betrachtete Strömungsfeld das jeweilige Simulationsergebnis für die limitierende Grenzstromdichte $i_{\text{lim},20\%}$ und den Gleichmäßigkeitsfaktor ψ ein. Das Lade- und Entladeverhalten wird über die limitierende Grenzstromdichte und die Spannung, welche in den entsprechenden Leistungsdichten münden, für den gewünschten mittleren SoC von 50% aufgezeigt. Hierfür wird zunächst, ausgehend von der Nernst-Gleichung aus Formel (2.9), die Leerlaufspannung U_{OCV} (OCV - *open circuit voltage*) in Abhängigkeit vom SoC und der Gleichgewichtsspannung U_0 bestimmt (3.30). Außerdem wird für diesen SoC die limitierende Grenzstromdichte sowohl für das Laden (3.31) als auch das Entladen (3.32) aus der modellbasiert ermittelten limitierenden Grenzstromdichte $i_{\text{lim},20\%}$ berechnet. Die erzielten Ergebnisse ebenso wie der Gleichmäßigkeitsfaktor ψ und der angenommene

3.2. Variation und Auslegung von Strömungsfeldern

spezifische ohmsche Zellwiderstand R_0 fließen nach Formel (2.10) in die Bestimmung der Zellspannung U_Z beim Laden (3.33) und Entladen (3.34) ein. Es werden sowohl die ohmschen als auch stofftransportbedingten Verluste berücksichtigt. Aus der Stromdichte und der Zellspannung lässt sich sowohl die Leistungsdichte fürs Laden als auch fürs Entladen bestimmen, siehe Formel (2.15) und Formel (2.16).

$$U_{OCV} = U_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{SoC^2}{(1 - SoC)^2} \right) \quad (3.30)$$

$$i_{lim,Lad.} = -i_{lim,20\%} \cdot \frac{1 - SoC}{100\% - 20\%} \quad (3.31)$$

$$i_{lim,Entl.} = i_{lim,20\%} \cdot \frac{SoC}{100\% - 20\%} \quad (3.32)$$

$$U_{Z,Lad.} = U_{OCV} - i_{Lad.} \frac{R_0}{\psi} + 2 \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{-i_{lim,Lad.}}{i_{Lad.} - i_{lim,Lad.}} \right) \quad (3.33)$$

$$U_{Z,Entl.} = U_{OCV} - i_{Entl.} \frac{R_0}{\psi} + 2 \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_{lim,Entl.} - i_{Entl.}}{i_{lim,Entl.}} \right) \quad (3.34)$$

In Schritt 2 wird für einen mittleren SoC von 50% der Spannungswirkungsgrad η_V nach Formel (3.35) aus den angenommenen Werten für den Energiewirkungsgrad η_E und den Coulomb-Wirkungsgrad η_C , welche in Tabelle 3.2 gegeben sind, berechnet. Die gesuchte Entladespannung $U_{Z,Entl}$ ergibt sich aus dem Spannungswirkungsgrad η_V und der Leerlaufspannung U_{OCV} unter der Annahme, dass der Spannungswirkungsgrad sich für das Laden und Entladen nicht unterscheidet (3.36).

$$\eta_V = \frac{\eta_E}{\eta_C} \quad (3.35)$$

$$U_{Z,Entl.} = U_{OCV} \cdot \sqrt{\eta_V} \quad (3.36)$$

3. Modell- und Versuchsaufbau

Tabelle 3.2: Modellkonstanten für die Variation von Strömungsfeldern aus [2].

Parameter	Name	Wert	Einheit
A_{ein}	Querschnittsfläche des Einlasses	0,5027	cm ²
η_{Pumpe}	Pumpenwirkungsgrad	80	%
$v_{\text{Vorschub,Fr}}$	Vorschubgeschwindigkeit Fräsen	2	m/min
k_{Fr}	Spezifische Maschinenkosten fürs Fräsen	100	€/h
$k_{\text{Verschleiß,Fr}}$	Spezifische Kosten für Fräserverschleiß	0,1	€/m
R_0	Spezifischer Zellwiderstand	1	Ωcm^2
U_0	Gleichgewichtsspannung	1,42	V
U_{min}	Untere Spannungsgrenze	0,9	V
U_{max}	Obere Spannungsgrenze	1,65	V
η_{CE}	Coulomb-Wirkungsgrad	95	%
η_{EE}	Energiewirkungsgrad	80	%

Die gesuchte Nennleistungsdichte p_N und Entladetiefe DoD werden in Schritt 3 ermittelt. Die Nennleistungsdichte p_N ergibt sich aus dem Mittelwert der Leistungsdichte für das Laden und dem Entladen (2.17). Zusätzlich wird für die zulässige Spannung ein unterer Grenzwert U_{min} und ein oberer Grenzwert U_{max} vorgegeben, siehe Tabelle 3.2. Um nun die gesuchten Werte zu ermitteln, werden die Ergebnisse von Schritt 1 und Schritt 2 in Schritt 3 verwendet. Zunächst wird für die nach Formel (3.36) berechnete Entladespannung $U_{\text{Z,Entl.}}$, der entsprechende Wert für die Zellspannung in den Ergebnissen von Schritt 1 identifiziert. Für diese Zellspannung wird zudem die dazugehörige Leistungsdichte $p_{\text{Entl.}}$ abgelesen. Durch die Annahme, dass die Leistungsdichte sich für das Laden nicht oder nur vernachlässigbar gering von dem Wert für das Entladen unterscheidet, kann aus der Leistungsdichte auch die Ladespannung bestimmt werden. Um neben der Nennleistungsdichte die Entladetiefe DoD aus Formel (2.66) zu berechnen, ist es notwendig den minimalen und maximalen SoC zu kennen. Dieser ergibt sich zum einen entsprechend Formel (3.37) aus der minimalen limitierenden Grenzstromdichte $i_{\text{lim,Entl.,min}}$ und zum anderen der Formel (3.38) folgend aus der maximalen limitierenden Grenzstromdichte $i_{\text{lim,Entl.,max}}$. Diese hängen wiederum nach Formel (3.39) und nach Formel (3.40) von der gewählten unteren Spannungsgrenze U_{min} und der oberen Grenze der Spannung U_{max} sowie der Nennleistungsdichte p_N ab.

$$\text{SoC}_{\text{min}} = \frac{i_{\text{lim,Entl.,min}}}{i_{\text{lim,20\%}}} \cdot (100\% - 20\%) \quad (3.37)$$

$$\text{SoC}_{\text{max}} = 100\% - \frac{i_{\text{lim,Entl.,max}}}{i_{\text{lim,20\%}}} \cdot (100\% - 20\%) \quad (3.38)$$

$$i_{\text{limEntl.,min}} = \frac{p_N}{U_{\text{min}}} \quad (3.39)$$

$$i_{\text{lim,Entl.,max}} = \frac{p_N}{U_{\text{max}}} \quad (3.40)$$

Wird das beschriebene Vorgehen von Schritt 1 bis Schritt 3 angewendet, so lässt sich eine Polarisationskurve in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld erstellen. Der Einfluss der limitierenden Grenzstromdichte auf den Kurvenverlauf ebenso wie der Einfluss des Gleichmäßigkeitsfaktors ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Es ist in Abbildung 3.4a zu erkennen, dass bei der Implementierung eines sinkenden Wertes der limitierenden Grenzstromdichte die Polarisationskurve bereits bei niedrigen Stromdichten abknickt. Entsprechend der Erwartungshaltung sind daher für kleinere Werte der limitierenden Grenzstromdichte auch in der Polarisationskurve vergleichsweise geringere Stromdichten erreichbar, als dies bei höheren Werten der Fall wäre, da es früher zu einer Limitierung kommt. Der Gleichmäßigkeitsfaktor hingegen beeinflusst die Steigung der Polarisationskurve. Sie nimmt mit zunehmendem Gleichmäßigkeitsfaktor ab, sodass erst bei höheren Stromdichten die Spannungsgrenzen erreicht werden, siehe Abbildung 3.4b.

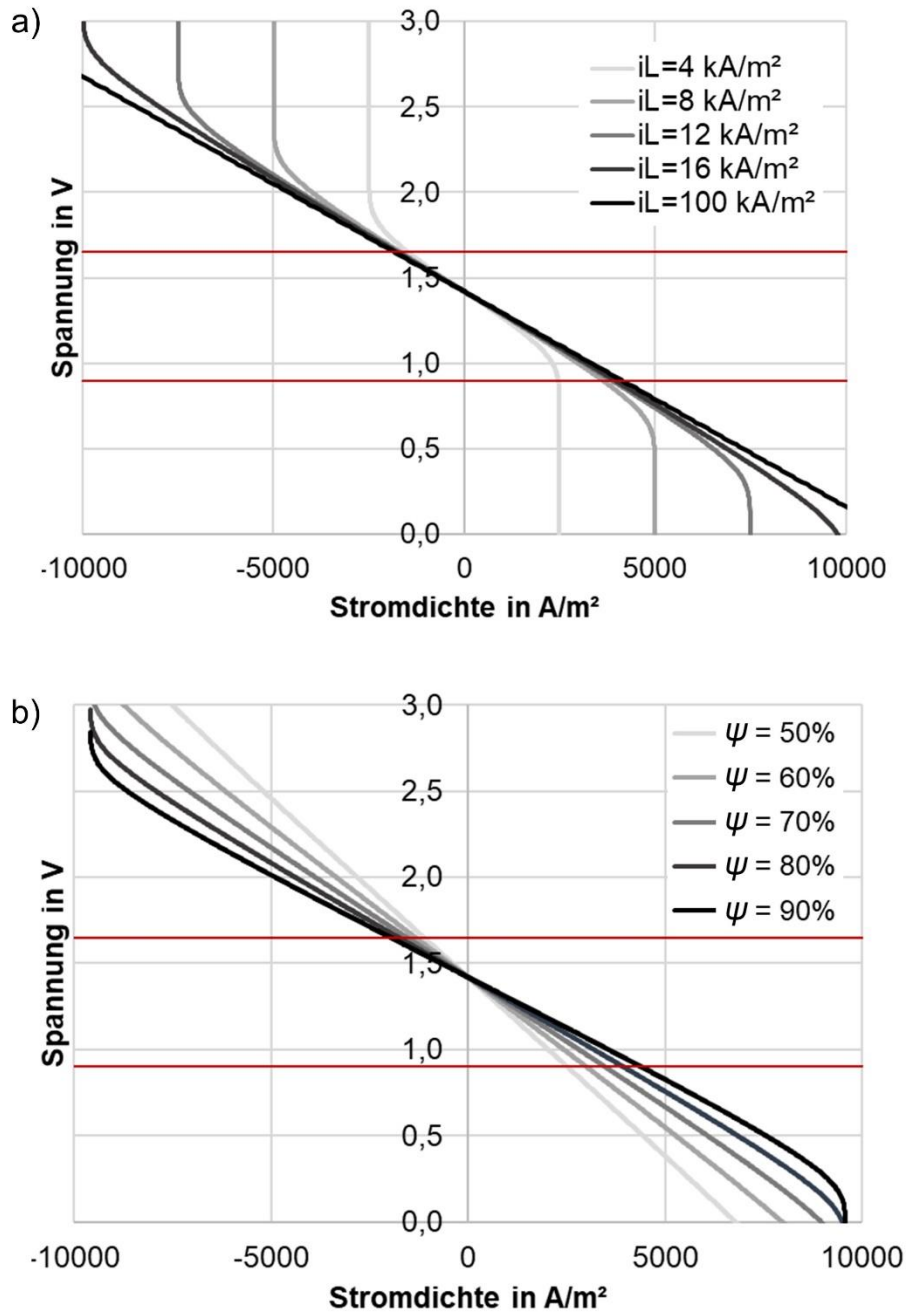


Abbildung 3.4: Einfluss der Variation des Wertes der (a) limitierenden Grenzstromdichte (i_L) für einen Gleichmäßigkeitsfaktor von 80% und des (b) Gleichmäßigkeitsfaktors ψ für eine limitierende Grenzstromdichte von 15 kA/m² auf den Verlauf der Polarisationskurve einschließlich der rot gekennzeichneten Spannungsgrenzen.

Zurückkommend auf die zu Beginn dieses Kapitels formulierte Gleichung zur Bestimmung der Gesamtkosten in Formel (3.24), ergeben sich diese neben den Elektrolyt- und Komponentenkosten aus den spezifischen Fertigungskosten. Es werden zwei unterschiedliche Herstellungsverfahren des Strömungsfeldes betrachtet und zwar das Spritzgussverfahren sowie das Fräsen. In die spezifischen Fertigungskosten fließt im Folgenden nur der notwendige Aufwand ein, welcher sich aus der Einbringung des

3.2. Variation und Auslegung von Strömungsfeldern

Strömungsfeldes in die Platte ergibt. Es ist ein Zusammenhang zwischen dem zuvor betrachteten Kanalvolumen für das jeweilige Strömungsfeld und dem notwendigen Fertigungsaufwand zu vermuten. Gleichwohl werden die Fertigungskosten einer Platte ohne Strömungsfeld oder die Investitionskosten beispielsweise für die Fertigungsmaschine nicht berücksichtigt.

Beim Spritzgussverfahren wird das Strömungsfeld bereits während der Plattenherstellung eingebracht. Dies geschieht innerhalb des betrachteten Parameterraums unabhängig von der Anzahl und Form der Kanäle. Für dieses Verfahren werden daher keine zusätzlichen spezifischen Fertigungskosten veranschlagt. Der zusätzliche Aufwand zur Einbringung des Strömungsfeldes ist für dieses Verfahren nicht vorhanden. Der Aufwand für die Nachbehandlung der Platten, welcher zusätzlich durch das Strömungsfeld entsteht, wird als vernachlässigbar klein eingestuft.

Alternativ kann zunächst die Platte gefertigt und anschließend mittels Fräsen ein Strömungsfeld hergestellt werden. Unter der Annahme eines einzelnen Fräasers fährt dieser die Kanäle nacheinander ab, um diese zu fertigen. Dadurch hat die Kanalanzahl n_K und die jeweilige Kanallänge l_K einen entscheidenden Einfluss auf die insgesamt zu fräsende Strecke $l_{\text{Fert,Fr}}$ (3.41). Um die gewünschte Qualität zu erzielen, hängt die Wegstrecke zudem von der Kanalhöhe h_K ab, da es notwendig ist, tiefere Kanäle öfter zu durchfahren. Desweiteren ist aus dem genannten Qualitätsgrund in Formel (3.41) der Faktor zwei integriert, da alle Kanäle für die gewünschte Oberflächenbeschaffenheit zweimal durchfahren werden, um so schlussendlich ein ausreichend feines Ergebnis zu erzielen. Für eine charakteristische Vorschubgeschwindigkeit des Fräasers $v_{\text{Vorschub,Fr}}$ ergibt sich nach Formel (2.35) die notwendige Zeit zur Fertigung $t_{\text{Fert,Fr}}$ der errechneten Frässtrecke $l_{\text{Fert,Fr}}$ für die jeweiligen zwei HZ. Die Fertigungskosten fürs Fräsen setzen sich nun zum einen aus den spezifischen Maschinenkosten für das Fräsen k_{Fr} und der Fertigungszeit $t_{\text{Fert,Fr}}$ zusammen. Zusätzlich werden unter Berücksichtigung der zurückzulegenden Strecke, die Verschleißkosten in Abhängigkeit von den spezifischen Verschleißkosten $k_{\text{Verschleiß,Fr}}$ berechnet (3.43). Die spezifischen Verschleißkosten $k_{\text{Verschleiß,Fr}}$ ergeben sich aus dem Umstand, dass der Fräser sich durch den Gebrauch abnutzt, sodass er nach einer definierten Wegstrecke ausgetauscht wird. Abschließend werden für dieses Herstellungsverfahren die spezifischen Fertigungskosten unter Berücksichtigung der Elektroden- bzw. Zellfläche nach Formel (3.44) berechnet.

$$l_{\text{Fert,Fr}} = \frac{h_K}{0.0005 \text{ m}} \cdot (2 \cdot n_K \cdot l_K) \cdot 2 \quad (3.41)$$

$$t_{\text{Fert,Fr}} = 2 \cdot \left[\frac{l_{\text{Fert,Fr}}}{v_{\text{Vorschub,Fr}}} \right] \quad (3.42)$$

3. Modell- und Versuchsaufbau

$$K_{\text{Fert,Fr}} = k_{\text{Fr}} \cdot t_{\text{Fert,Fr}} + l_{\text{Fert,Fr}} \cdot k_{\text{Verschleiß,Fr}} \quad (3.43)$$

$$k_{\text{Fert,Fr}} = K_{\text{Fert,Fr}} / A_{\text{Elektrode}} \quad (3.44)$$

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden zwei Strömungsfelder, welche in Abhängigkeit von der Fertigungsmethode ausgelegt werden, umfassend untersucht. Es handelt sich für die Herstellung mittels Spritzguss (englisch *injection moulding* - IM), um das Best-IM-Design, und für die Fertigung mittels Fräsen (englisch *end milling* - EM), um das Best-EM-Design. Die Geometrie und Anordnung der Kanäle des jeweiligen Strömungsfeldes ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Ebenso sind die bereits vorgestellten exemplarischen Strömungsfelder mit dem Namen Beispiel-2mm-Design und Beispiel-8mm-Design abgebildet. Zusätzlich ist für jedes Strömungsfeld eine Farbe aufgeführt, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit in den Diagrammen für das jeweilige Design verwendet wird.

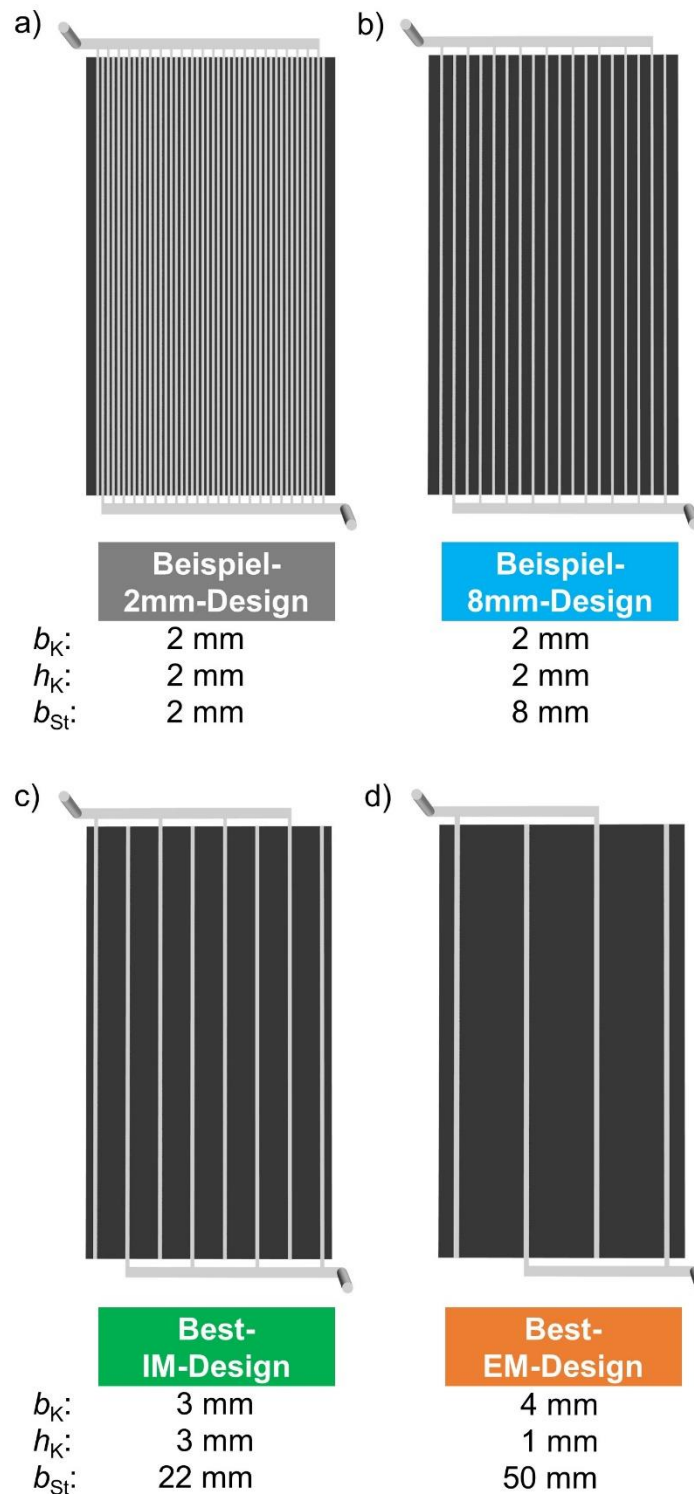


Abbildung 3.5: Elektrode und Kanäle mit jeweiliger farblicher Strömungsfeldabhängiger Kennzeichnung für das (a) Beispiel-2mm-Design, (b) Beispiel-8mm-Design, (c) Best-IM-Design und (d) Best-EM-Design und der Angabe der Kanalbreite b_K , Kanalhöhe h_K und Stegbreite b_{St} .

Ergänzend zu den zwei erläuterten Herstellungsverfahren gibt es noch weitere denkbare Methoden zur Einbringung des Strömungsfeldes, siehe auch Kapitel 2.2.5. Diese hängen unter anderem von der gewünschten Zellgröße ab. Hieraus können sich zukünftig

weitere Kriterien ergeben, welche bei der Auslegung des jeweiligen Strömungsfeldes und der Kalkulation der Gesamtkosten zu berücksichtigen wären.

3.2.3 Einfluss des Strömungsfeldes auf Verweilzeitverteilung

Für eine detaillierte Analyse der Durchströmung in Abhängigkeit vom Strömungsfeld findet eine simulationsbasierte Betrachtung der Verweilzeitverteilung und der Totvolumina statt. Diese Analyse lässt zusätzliche Rückschlüsse hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Durchströmung zu und ermöglicht die Identifikation von kaum bis mäßig durchströmten Bereichen. Die folgenden Untersuchungen werden für das Beispiel-2mm-Design, das Beispiel-8mm-Design, das Best-IM-Design und das Best-EM-Design durchgeführt. Um die Verweilzeit von verschiedenen Strömungsfeldern zu ermitteln, ist die Beschreibung des passiven Skalars als Sprungexperiment geeignet, siehe Kapitel 3.1.5. Die Verweilzeit und die Totvolumina werden für den passiven Skalar bei einem SoC von 20% für den PE beim Laden bestimmt. In diesem Fall wird für die Berechnung des passiven Skalars die Methode Konvektion und Diffusion ausgewählt. Ein Zeitschritt beträgt 0,005 Sekunden und besitzt jeweils maximal fünf innere Iterationsschritte. Für den Diffusionskoeffizienten werden die Eigenschaften des Vanadiumelektrolyten berücksichtigt.

Aus den Ergebnissen für den passiven Skalar am Auslass ergibt sich die Verweilzeitdichtefunktion E und die Verweilzeitsummenfunktion F , siehe Kapitel 2.1.3. Ausgehend von den Überlegungen des passiven Skalars als Sprungexperiment am Einlass ergibt sich am Auslass nach unendlich langer Zeit ein Wert von eins, vergleiche Formel (2.32). In Abhängigkeit vom Reaktorverhalten dauert es entweder kürzer oder länger bis ein Wert von näherungsweise eins erreicht wird. Um die Berechnungszeit in einem überschaubaren Rahmen zu halten und die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, werden daher im Folgenden die Ergebnisse bei dem integralen Wert des passiven Skalars am Auslass von 0,995 ausgewertet.

Für die verschiedenen Strömungsfelder werden die Verweilzeitdichtefunktion E und die Verweilzeitsummenfunktion F gegenübergestellt. Diese werden für das jeweilige Strömungsfeld in Abhängigkeit von der Zeit bzw. von der normierten Zeit aufgetragen. Entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 2.1.3 ergibt sich die mittlere Verweilzeit aus den Simulationsergebnissen nach Formel (2.34). Die hydrodynamische Verweilzeit wiederum wird nach Formel (2.30) aus dem Gesamtvolumen von Strömungsfeld-Kanälen und Elektrode sowie dem Volumenstrom berechnet. Aus der Abweichung der mittleren Verweilzeit zur hydrodynamischen Verweilzeit werden die Totvolumina in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld berechnet (2.31).

3.3 Parameterauswahl und Effekte

Im Folgenden werden die Einflüsse von verschiedenen Modellparametern auf die Simulationsergebnisse mittels statistischer Versuchsplanung untersucht. Es wird der Frage nachgegangen, welchen Einfluss die Veränderung der Beschreibung sowohl der Elektrode als auch die des Elektrolyten auf die resultierenden Ergebnisse, wie die Druckdifferenz oder die limitierende Grenzstromdichte, haben. Desweiteren wird betrachtet, wie stark der jeweilige Effekt ist. Die so durchgeführte Parameterstudie liefert schlussendlich Informationen hinsichtlich möglicher Einflüsse von Modellparametern auf identifizierte zu bevorzugende Strömungsfelder.

Zunächst werden die verschiedenen Einflussgrößen einer durchströmten VFB Zelle mit Hilfe eines Parameterdiagramms dargestellt, siehe Abbildung 3.6. Dieses erlaubt es, die entscheidenden Größen des Systems, welche die Durchströmung beeinflussen, herauszuarbeiten. Im nächsten Schritt werden zentrale Parameter in Anlehnung an das Vorgehen von [40] sowie deren jeweilige Stufeneinstellung als minimaler und maximaler Wert für die folgende Untersuchung ausgewählt. Für diese Parameter lässt sich der Einfluss dieser auf unterschiedliche Qualitätsmerkmale mittels Effektdiagramm darstellen. Dies erlaubt es qualitativ zu verdeutlichen, welchen Einfluss die Variation eines Parameters auf ein Qualitätsmerkmal hat. Diesem Vorgehen folgend wird eine ANOVA durchgeführt. Sie erlaubt es zusätzlich quantitativ tatsächliche Effekte von zufälligen Effekten zu unterscheiden und ihre Signifikanz festzustellen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird die jeweilige Effektgröße berechnet, welche Aufschluss darüber gibt, wie stark ein bestimmter Parameter das Ergebnis des jeweiligen Qualitätsmerkmals beeinflusst. Den Untersuchungen liegt ein gefalteter Versuchsplan nach Plackett-Bruman aus [162] zugrunde. In Anlehnung an diese Quelle wird die genutzte Methodik der statistischen Versuchsplanung vorgestellt.

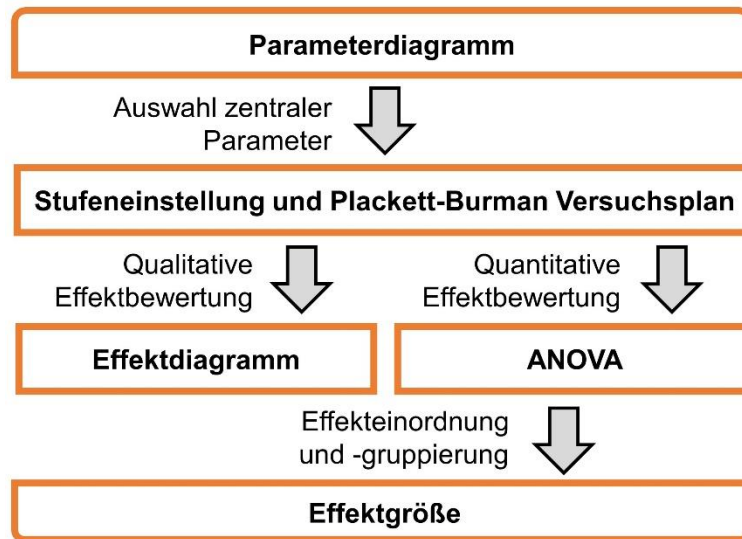


Abbildung 3.6: Vorgehen zur Bestimmung der Effekte auf Simulationsergebnisse durch die Veränderung zentraler Modellparameter, welche die Identifikation von Strömungsfeldern beeinflussen.

3.3.1 Parameterauswahl

Für eine VFB wird ein Parameterdiagramm auf Zellebene mit dem Fokus auf der Durchströmung entwickelt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur einige wesentliche Parameter im Diagramm dargestellt. Eine vollständige Liste aller zutreffenden Parameter unter Berücksichtigung des zuvor vorgestellten Modells ist in Anhang A.3 in Tabelle A.4 zu finden. Die aufgeführten Parameter beeinflussen sich zum Teil gegenseitig bzw. hängen voneinander ab. Weitere Einflussgrößen auf Zellebene, wie die Kinetik mit den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen, werden nicht berücksichtigt, da sie für die Untersuchung und Verbesserung der Durchströmung mittels angepasster Strömungsfelder nicht von zentraler Bedeutung sind. Das Parameterdiagramm stellt daher keine umfassende Systemabbildung dar.

Das Parameterdiagramm aus Abbildung 3.7 setzt sich aus den Signal-, Steuer- und Störgrößen ebenso wie den Qualitätsmerkmalen und fehlerhaften Zuständen zusammen. Die Signalgrößen für die durchströmte Zelle ergeben sich aus dem Aufbau und dem Betrieb einer VFB Zelle. Es handelt sich um die Eigenschaften zum einen des Elektrolyten und zum anderen der Elektrode. Zu Erstgenannten gehören die Einlassgeschwindigkeit und der SoC des Elektrolyten, von welchem wiederum die Dichte und die Viskosität des Fluids abhängen. Die Elektrodeneigenschaften, welche meist innerhalb der Elektrode nicht vollständig homogen verteilt sind, werden durch das verwendete Elektrodenmaterial, die Funktionalisierungsmethode und den Kompressionsgrad beeinflusst. Je nach Material können sich der Faserdurchmesser, die Porosität, die Permeabilität und die spezifische Oberfläche unterscheiden.

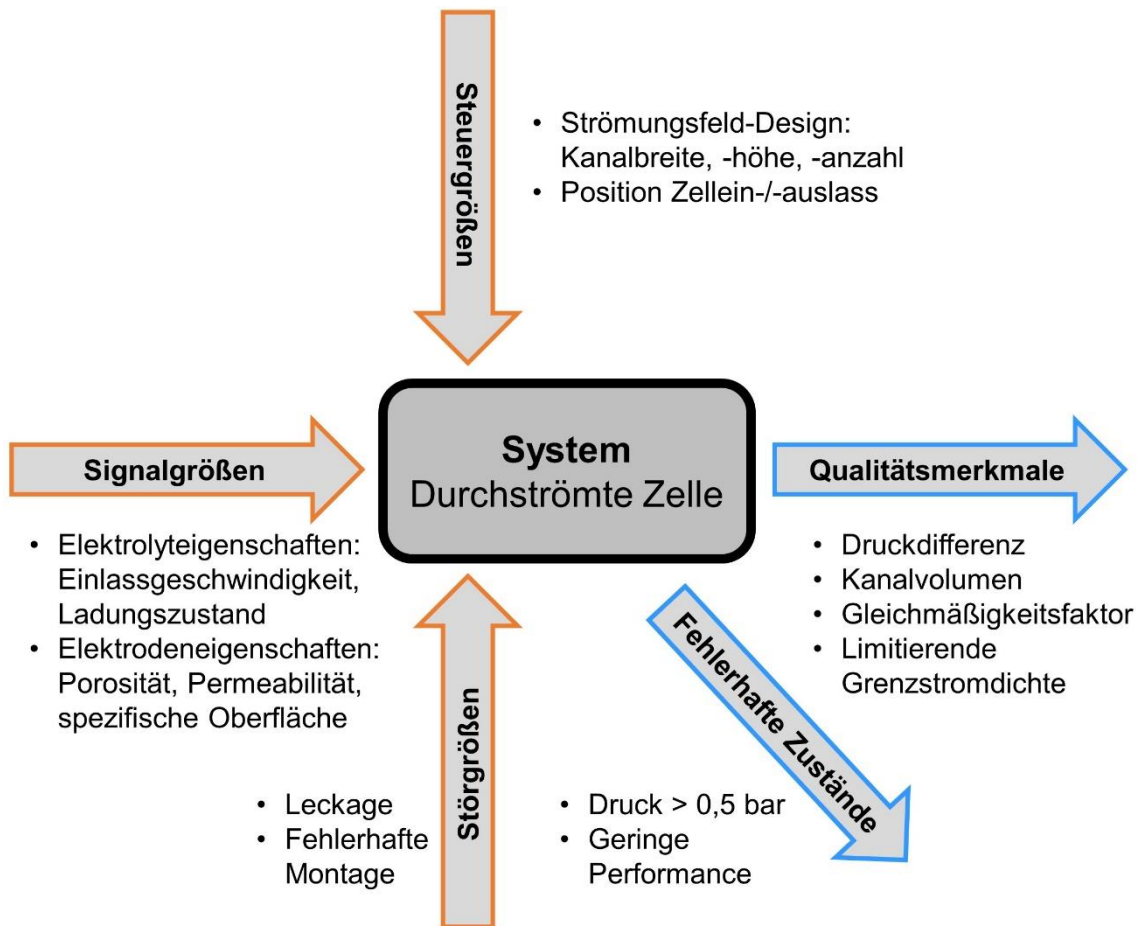


Abbildung 3.7: Parameterdiagramm für eine durchströmte Zelle einer VFB auf Zellebene.

Wird ein Strömungsfeld in einer VFB verwendet, wird die Durchströmung durch dessen Position sowie dessen geometrische Form und Abmaße beeinflusst. Die Nutzung eines Strömungsfeldes einschließlich dessen Kanalbreite, -höhe und -anzahl ist deshalb als Steuergröße in Abbildung 3.7 aufgeführt. Wenn außerdem die Elektroden Eigenschaften hinsichtlich einer vorteilhaften Durchströmung angepasst werden, stellen diese ebenfalls eine Steuergröße anstatt einer Signalgröße dar. Störgrößen sind im Betrieb der VFB ein fehlerhafter Zusammenbau der Zelle sowie Bauteil- oder Materialversagen. Dadurch können Undichtigkeiten entstehen.

Als Qualitätsmerkmale ergeben sich die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass, das Kanalvolumen, eine gleichmäßige Durchströmung und die limitierende Grenzstromdichte. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 aufgezeigt, münden diese schlussendlich unter Berücksichtigung der Fertigungsmethode in den Systemkosten und erlauben die Identifikation von bestmöglichen Strömungsfeldern. Es handelt sich um ein unerwünschtes Ergebnis, wenn die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass über 0,5 bar liegt. Eine geringe Performance der Zelle ist ebenfalls ein fehlerhafter Zustand, welche sich auch durch eine niedrige Grenzstromdichte auszeichnet.

3. Modell- und Versuchsaufbau

Die Durchströmung wird nicht nur auf der Zellebene, sondern auch durch Effekte auf den darüber- und darunterliegenden Skalenebenen beeinflusst. So zählt der geförderte Volumenstrom zu den konstanten Signal- oder variablen Steuergrößen auf der darüberliegenden Systemebene.

Vier Parameter zur Elektrolyt- und Elektrodenbeschreibung werden zusätzlich zu den zuvor betrachteten drei Kanalabmaßen aus der vollständigen Liste in Anhang A.3 in Tabelle A.4 als Faktoren ausgewählt. Eine detailliertere Betrachtung aller aufgeführten zwanzig Parameter wäre unverhältnismäßig umfangreich, da der zu erwartende Einfluss der gewählten vier Modellparameter als ausschlaggebend eingeschätzt wird. Bei den vier Parametern handelt es sich um die Einlassgeschwindigkeit, die spezifische Oberfläche, die Permeabilität und die Porosität. Für jeden Faktor sind die jeweils zwei betrachteten Stufen in Tabelle 3.3 angegeben. Deren Auswahl wird im Folgenden erläutert.

Der untere Wert der Permeabilität richtet sich nach dem ungefähren minimalen Angabe des Herstellers aus [163] für das gewählte Elektrodenfilz bei einem Kompressionsgrad von 20%. Als obere Grenze wird der in Kapitel 3.2.2 vorgestellte Wert für die Permeabilität beibehalten. Ausgehend von einer Porosität für einen Kompressionsgrad von 20% werden in Anlehnung an die Ergebnisse von [19] die untere und obere Grenze für die Porosität gewählt. Gleichwohl wird die Abweichung zwischen minimalen und maximalen Wert nicht exakt übernommen, da dies auf Grund der folgenden Wahl des oberen Wertes für die Porosität nicht zielführend ist. Die obere Grenze der Porosität in Tabelle 3.3 entspricht den Herstellerangaben für das unkomprimierte Elektrodenfilz, woraus sich unter Berücksichtigung des Kompressionsgrads der gesuchte untere Wert ergibt.

Tabelle 3.3: Übersicht der Parameter für den Versuchsplan und deren Stufeneinstellung.

Faktor	Parameter	Symbol	Einheit	-	Stufe	+
A	Kanalbreite	b_K	mm	1		5
B	Kanalhöhe	h_K	mm	1		5
C	Einlassgeschwindigkeit	v_{ein}	m/s	0,083		0,332
D	Spezifische Oberfläche	a	m^2/m^3	24 000		60 000
E	Stegbreite	b_{St}	mm	2		50
F	Permeabilität	K_{Perm}	m^2	$4 \cdot 10^{-11}$		$1 \cdot 10^{-10}$
G	Porosität	ε	-	0,91		0,94

Die spezifische Oberfläche a lässt sich nach Formel (3.45) aus dem Faserdurchmesser d_f und der Porosität ε abschätzen [16,56]. Alternativ kann die spezifische Oberfläche für

das funktionalisierte Elektrodenfilz in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche betrachtet werden [155]. Die resultierende spezifische Oberfläche hängt dabei entscheidend von dem Anteil der aktiven Oberfläche ab. So ergeben sich durch die Vernachlässigung des aktiven Anteils sehr große Werte für die spezifische Oberfläche und bei dessen Berücksichtigung eher niedrige Werte. Es wird daher der bereits vorgestellte Werte aus Kapitel 3.2.2 für die obere Grenze der spezifischen Oberfläche gewählt. Für den unteren Wert werden die charakteristischen Maße des Elektrodenmaterials nach Formel (3.45) eingesetzt, sodass sich für einen durchschnittlichen Faserdurchmesser d_f von 10 μm und für den oberen Wert der Porosität, der untere Wert der spezifischen Oberfläche in Tabelle 3.3 ergibt.

$$a = \frac{4}{d_f} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (3.45)$$

Die Werte für die Einlassgeschwindigkeit richten sich nach dem in Kapitel 3.4 vorgestellten experimentellen Volumenstrombereich von 0,25 L/min bis 1 L/min für einen konstanten Einlassquerschnitt. Im weiteren Verlauf orientiert sich der obere Wert für die Kanalhöhe an dem oberen Wert für die Kanalbreite, sodass bei Berücksichtigung beider maximalen Werte sich ein quadratischer Kanalquerschnitt ergibt. Alle weiteren Größen der Kanalbreite- und -höhe sowie Stegbreite werden entsprechend der Angaben in Kapitel 3.2.1 beibehalten.

3.3.2 Versuchsplan und Berechnung der Effektdiagramme

Ein gefalteter Versuchsplan aus [162], welcher eine Erweiterung eines Plackett-Burman-Feldes darstellt, wird genutzt, um die Haupteffekte näher zu untersuchen, siehe Tabelle 3.4. Die manuelle Eingabe der jeweiligen Stufeneinstellung der zuvor ausgewählten Faktoren für diesen Versuchsplan erfolgt in der Software Simcenter STAR-CCM+ von Siemens PLM (Version 2020.3 (15.06.007-R8)) über den Design Manager in einer Design Studie. Eine alternative Möglichkeit bieten die bereits software-intern hinterlegten Versuchspläne.

3. Modell- und Versuchsaufbau

Tabelle 3.4: Gefalteter Screening-Versuchsplan nach Plackett-Burman aus [162] für die Parameter Kanalbreite (b_K), Kanalhöhe (h_K), Stegbreite (b_{St}), Einlassgeschwindigkeit (v_{ein}), Permeabilität (K_{Perm}), Porosität (ε) und spezifische Oberfläche (a).

Sim.nr.	b_K in mm A	h_K in mm B	b_{St} in mm E	v_{ein} in m/s C	K_{Perm} in m² F	ε in - G	a in m²/m³ D
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+
9	+	+	+	-	-	-	+
10	-	+	+	+	+	-	-
11	+	-	+	+	-	+	-
12	-	-	+	-	+	+	+
13	+	+	-	-	+	+	-
14	-	+	-	+	-	+	+
15	+	-	-	+	+	-	+
16	-	-	-	-	-	-	-

Ausgehend von den Simulationsergebnissen der Design Studie werden im Effektdiagramm die erzielten Ergebnisse für die unterschiedlichen Faktoren in Abhängigkeit vom jeweiligen Qualitätsmerkmal dargestellt. Hierfür wird für jedes Qualitätsmerkmal für den jeweiligen Faktor der Mittelwerte von den 16 Ergebnissen, zum einen für die acht Ergebnisse bei der Stufe minus, und zum anderen für die acht Ergebnisse der Stufe plus berechnet.

3.3.3 Auswahl ANOVA und Bewertung der Effektgröße

Die ANOVA beruht analog zu den Effektdiagrammen auf den erzielten Ergebnissen der Design Studie, sodass sich der Stichprobenumfang für die ANOVA aus den durchgeführten 16 Simulationen ergibt. Die Untergruppen sind die sieben verwendeten Faktoren. Die erzielten Ergebnisse werden im Rahmen der ANOVA anhand der vorgestellten grundlegenden Gleichungen aus Kapitel 2.1.5 ausgewertet.

Die ANOVA ermöglicht schlussendlich die Einschätzung, ob der Einfluss der Veränderung des Strömungsfeldes sowie der Elektrolyt- und Elektrodenbeschreibung auf die einzelnen Qualitätsmerkmale signifikant ist und inwieweit sich die Effektgröße

zwischen den verschiedenen Faktoren unterscheidet. Die Nullhypothese für die ANOVA lautet, dass kein Unterschied zwischen den betrachteten Faktoren besteht. Das Signifikanzniveau α wird zu 5% gewählt, sodass die Wahrscheinlichkeit für einen zufälligen Wert der Prüfgröße $F_{\text{Prüf}}$ kleiner dem kritischen F -Wert bei 95% liegt, siehe in Kapitel 2.1.5 Formel (2.61). Trifft die Aussage bei dem gewählten Wert für α zu, dass die Prüfgröße $F_{\text{Prüf}}$ größer dem kritischen F -Wert ist, so ist, wie in [164] erläutert, der p -Wert kleiner 5%.

Zur Bewertung der Effektgröße werden nach dem Ansatz von Cohen kleine, mittlere und große Effekte unterschieden. Aus den Ergebnissen der ANOVA lässt sich zunächst das sogenannte Eta-Quadrat nach Formel (3.46) als η^2 berechnen. Die Werte zur Effektgrößenbewertung liegen in diesem Fall ausgehend von den Grenzwerten des d -Maßes von Cohen bei 0,01 für einen kleinen, bei 0,06 für einen mittleren und für einen großen Effekt bei 0,14. Nach Formel (3.47) wird η^2 in das d -Maßes von Cohen d_c umgerechnet. Dabei gilt entsprechend der Erläuterungen in [165], dass es sich bei einem Wert für d_c von 0,2 um einen kleinen Effekt, von 0,5 um einen mittleren Effekt und von 0,8 um einen großen Effekt handelt. Desweiteren wird nach Ferguson gefordert, höhere Werte für die Bewertung der Effektgröße im Vergleich zu Cohen anzusetzen, weil diese Werte bei deren kritischen Hinterfragung teils als zu niedrig angesehen werden [165]. Nach Ferguson ist es ein kleiner Effekt ab einem Wert von 0,41, ein mittlerer Effekt ab 1,15 und ein großer Effekt ab 2,7.

$$\eta^2 = \frac{Q_A}{Q_{\text{Summe}}} \quad (3.46)$$

$$d_c = \frac{2 \cdot \sqrt{\eta^2}}{\sqrt{(1 - \eta^2)}} \quad (3.47)$$

3.4 Experimentelle Charakterisierung

Um die Aussagekraft des vorgestellten Modells beurteilen zu können, werden experimentelle Untersuchungen zur Charakterisierung der VFB mit Strömungsfeld durchgeführt. Es handelt sich um Messungen in einer 630 cm² großen Vollzelle sowie optische Messungen in einer 18 cm² großen HZ. Für die Wahl der kleineren HZ gibt es mehrere Gründe. So ist für große Zellflächen, wie die der Vollzelle, die Gewährleistung der gleichmäßigen Flächenanpressung der Zellkomponenten für die optischen Messungen nur sehr aufwendig zu realisieren. Desweiteren werden 3D-gedruckte HZ, welche es erlauben einen Blick in die Zelle hineinzuworfen, mit einer entsprechenden maximalen druckbaren Größe für die optischen Messungen eingesetzt.

3. Modell- und Versuchsaufbau

In den Vollzellmessungen werden für das Beispiel-2mm-, das Beispiel-8mm-, das Best-IM- und das Best-EM-Design experimentell der Druckverlust und die maximal erreichbare Stromdichte in Abhängigkeit vom SoC bestimmt. Die aktive Zellfläche der Vollzelle von 630 cm² befindet sich im Mittelfeld der kommerziell verfügbaren Zellgrößen mit Strömungsfeld. Die erzielten Ergebnisse sind damit gut auf reale Anwendungsfälle von VFB übertragbar. Im Folgenden wird erläutert, wie die experimentell bestimmten globalen Parameter mit den Simulationsergebnissen verglichen werden. Schlussendlich bietet dies konkrete Ansätze für die zukünftige Modellweiterentwicklung.

3.4.1 Optische Messungen

Durch die Entwicklung einer experimentellen Untersuchungsmethode mittels optischer Messungen gelingt es die Durchströmung im Experiment sichtbar zu machen [166]. Die erzielten experimentellen Ergebnisse lassen sich qualitativ mit den Simulationsergebnissen vergleichen. Dies ist von besonderem Interesse für die Überprüfung der Übertragbarkeit der Simulationsergebnisse auf die Realität. Im Folgenden werden das Prinzip der optischen Messungen sowie die erzielten Ergebnisse in Anlehnung an die bereits erschienene Publikation [166] erläutert. Informationen zu den durchgeführten Experimenten sowie weitere Versuche mit beispielsweise dickeren Elektrodenmaterialien sind zudem in einer zu diesem Thema betreuten studentischen Abschlussarbeit zu finden [167]. Ergänzend wird ein qualitativer Vergleich mittels passivem Skalar angestellt. Die Untersuchung der Strömungsverteilung findet durch einen passiven Skalar in den Simulationen statt und die resultierende Verteilung wird im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen erläutert. Zukünftig könnte diese Methodik um einen quantitativen Vergleich der experimentellen und der Simulationsergebnisse erweitert werden.

Für die optischen Messungen wird eine HZ genutzt, welche interdigitale Strömungsfeld-Kanäle und ein Elektrodenfilz besitzt. Anstelle der Membran wird eine Plexiglasscheibe verwendet, wodurch es möglich ist, in die HZ hineinzuschauen. Die Strömungsfeld-Kanäle sowie die Zellzu- und -abführung befinden sich in einer 3D-gedruckten durchsichtigen Platte, welche anstelle einer VFB Monopolar- bzw. Bipolarplatte verwendet wird. Diese Platte verfügt über eine rechteckige Vertiefung für ein 18 cm² großes Elektrodenfilz, siehe Abbildung 3.8. Die Fertigung der Platte im 3D-Drucker erlaubt die schnelle und nahezu beliebige Variation der Gestalt des Strömungsfeldes. Zudem ist durch eine Veränderung der rechteckigen Vertiefung, die Anpassung der Elektrodengeometrie und des Kompressionsgrads der Elektrode realisierbar. Gleichzeitig begrenzt die Fertigung mittels 3D-Druck aber auch die maximalen Dimensionen

der Platte. Für die folgenden Untersuchungen werden die Platten in einem Form 1 3D-Drucker der Firma Formlabs Inc. (USA) mittels eines durchsichtigen Harzes gefertigt. Die Platten sind nicht elektrisch leitfähig. Als Elektrodenmaterial wird ein SIGRACELL® Kohlenstofffilz GFD 2.5 EA der Firma SGL Carbon SE (Deutschland) verwendet. Die Kohlenstofffilze werden vor den Versuchen thermisch unter Luftatmosphäre funktionalisiert, sodass sich das Material hydrophil verhält. In der Zelle wird das 2,5 mm dicke Elektrodenmaterial auf circa 1,5 mm komprimiert. Es hat eine Breite von 60 mm und eine Länge von 30 mm.

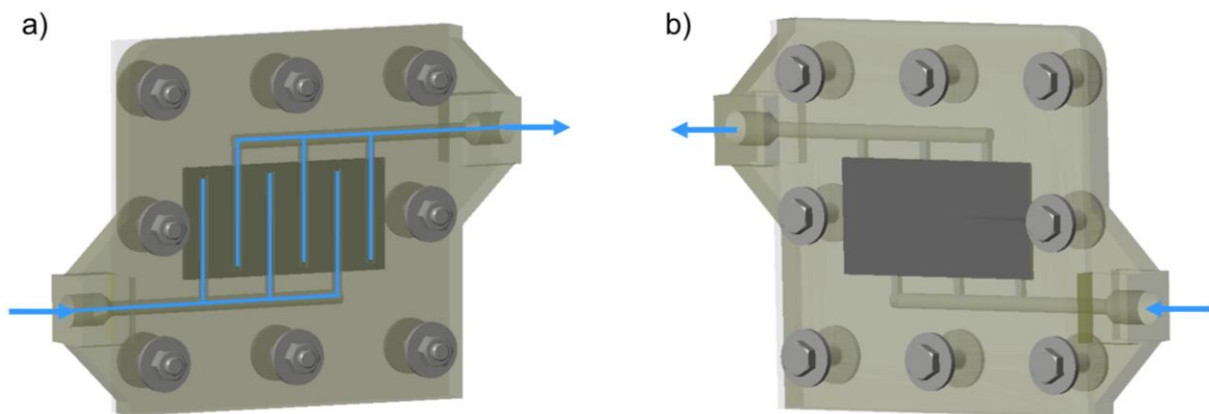


Abbildung 3.8: Zeichnung der 3D-gedruckten transparenten Platte (a) von der Strömungsfeldseite und (b) von der Membranseite für die optischen Messungen.

Die Fluidströmung in der HZ wird durch die Verwendung eines fluoreszierenden Tracersignals sichtbar. Dieses Tracersignal von ungefähr 2 mL wird während der Versuche durch eine Spritze kurzzeitig in den fluidführenden Schlauch vor der HZ hinzugegeben, siehe Abbildung 3.9. Das Fluid wird durch eine Mikro-Membranpumpe der Firma KNF Neuberger AG (Schweiz) mit einem Volumenstrom von 120 mL/min gefördert. Durch die Zugabe des Tracers erhöht sich kurzzeitig der Volumenstrom. Hierauf wird am Ende dieses Abschnitts noch detaillierter eingegangen. Es werden zusätzlich schwarze Rahmen an der HZ befestigt, um den Kontrast des fluoreszierenden Signals bei der Durchströmung zu erhöhen und andere Lichteffekte durch Streuung zu verringern.

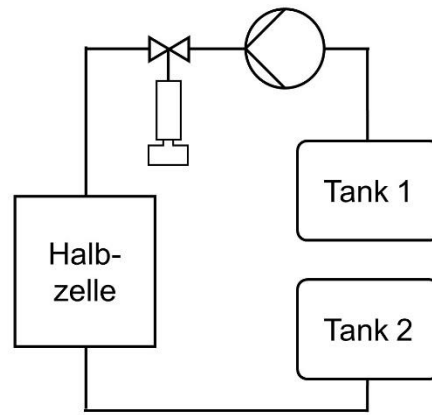


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau für optische Messungen mit Tracersignal.

Als Fluid wird zum einen der Vanadiumelektrolyt der Firma GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (Deutschland) für den PE mit einem SoC von 50% verwendet. Als Tracerpartikel wird ein Pigment in zitronengelb aus dem Bereich der Tages-Leuchtfarben der Firma Kremer Pigment GmbH (Deutschland), welches nicht löslich ist, eingesetzt. Durch das Beleuchten der HZ mit einer UV-Lampe wird die Verteilung des Tracers im Elektrolyten sichtbar. Zum anderen wird anstelle des Vanadiumelektrolyten andicktes Wasser, als leicht zu handhabende Alternative, für die Versuche genutzt. Wird andicktes Wasser verwendet, macht dies den Zusammenbau der Zelle im Wasserbad erforderlich, um Gasblasen im System zu vermeiden. Die hydrodynamischen Eigenschaften bzw. konkret in diesem Fall die dynamische Viskosität des Wassers wird durch Andicken so angepasst, dass sie der Viskosität des Vanadiumelektrolyten entspricht. Genutzt wird hochreines 18.2 M Ω Milli-Q[®] Direct 8 Wasser, welches aus einer Anlage der Firma Merck KGaA (Deutschland) stammt. Die Viskosität des mit Hydroxyethylcellulose Tylose[®] H 10000 der Firma SE Tylose GmbH (Deutschland) andickten Wassers wird mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters vom Typ Nr. 501 01 der Firma SI Analytics – a xylem brand, Xylem Inc. (USA) kontrolliert. Als Tracersignal wird gelöstes Fluorescein der Firma Merck KGaA (Deutschland) verwendet.

Die Ausbreitung des Tracersignals wird mittels einer EOS 100 D Kamera der Firma Canon Inc. (Japan) aufgenommen. Die Strömungsfelder besitzen quadratische Kanäle mit einer Kanalbreite und -höhe von je 2 mm. Der Abstand zwischen den Kanälen liegt für das eine Strömungsfeld bei 4 mm und für das andere bei 8 mm. Das letztgenannte Strömungsfeld entspricht hinsichtlich der Kanalbreite und -höhe sowie der Stegbreite den Abmaßen des Beispiel-8mm-Designs. Für die CFD-Simulationen ist die zugrundeliegende Geometrie einschließlich des verwendeten Netzes im porösen Medium in Abbildung 3.10 dargestellt.

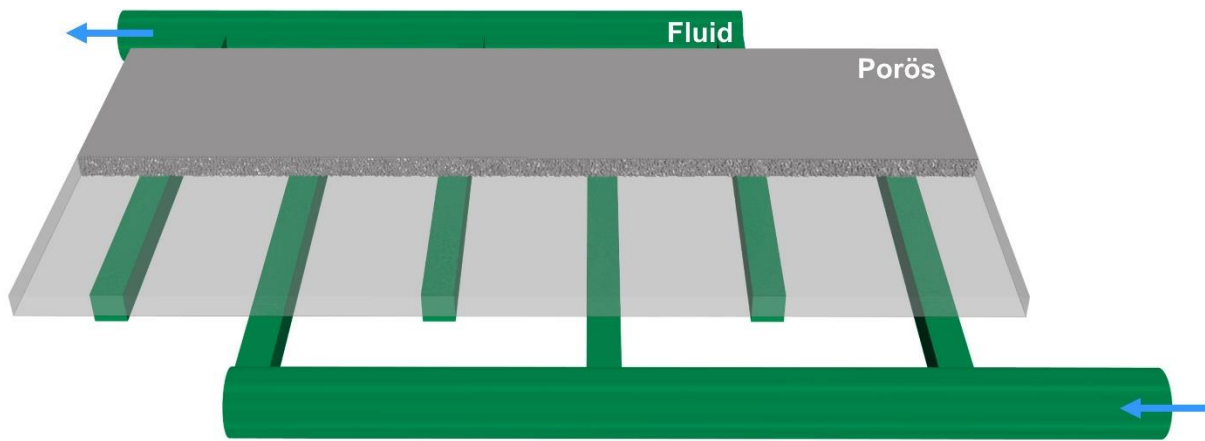


Abbildung 3.10: HZ des CFD-Modells zur Validierung der optischen Messungen bestehend aus einem Fluidbereich und einem porösen Bereich nach [166].

Die Signalaufgabe der optischen Messungen wird im Modell abgebildet. Für die Beschreibung des Signals wird ein Verlauf gewählt, welcher einem realen Pulsexperiment ähnlich ist. Zunächst steigt die Geschwindigkeit linear an, bis sie einen konstanten Wert erreicht, siehe Abbildung 3.11. Anschließend fällt sie wieder linear auf den Ausgangswert ab. Dieser Ansatz wird vertiefend in einer betreuten studentischen Arbeit zur quantitativen Auswertung von optischen Messungen beschrieben [168]. Die Zeitwerte für die Geschwindigkeitserhöhung bzw. -abnahme durch die Zugabe bzw. das Ende des Tracersignals beruhen im Rahmen dieser Arbeit auf den experimentellen Ergebnissen der optischen Messung. Sie ergeben sich aus der Zunahme der farblichen Intensität der Strömung im Zulaufschlauch der HZ in Abhängigkeit von der Zeit. Für die instationäre Simulation beträgt ein Zeitschritt 0,008 Sekunden und es werden maximal fünf innere Iterationen je Zeitschritt berechnet.

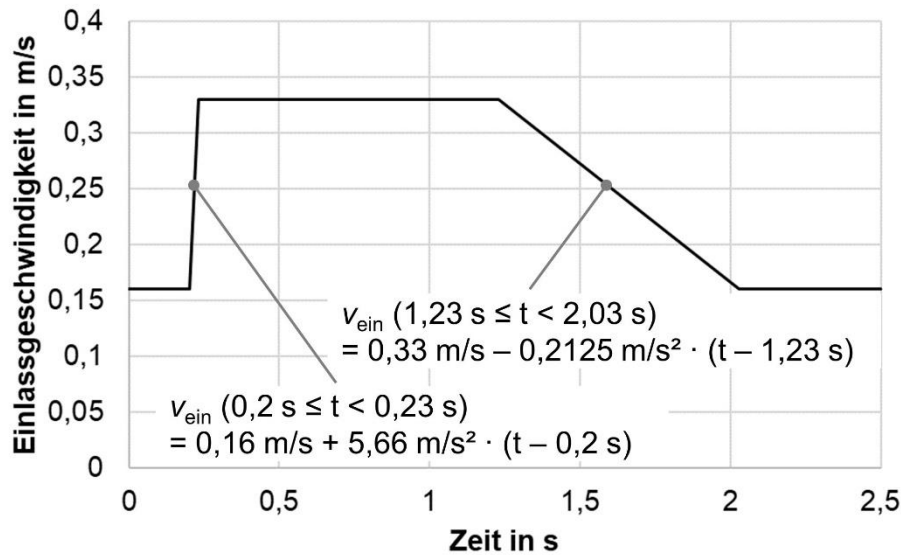


Abbildung 3.11: Zeitliche Entwicklung der Einlassgeschwindigkeit im Modell zur Beschreibung des experimentellen Tracerexperiments einschließlich der jeweiligen Funktion zur Beschreibung der Einlassgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit.

Für die korrekte Bestimmung des passiven Skalars wird die Schmidt-Zahl aus Formel (2.28) im CFD-Modell berücksichtigt. Über diese lässt sich der Einfluss von Konvektion und Diffusion in das CFD-Modell einbinden. Um sie zu bestimmen, wird zunächst der Diffusionskoeffizient D von Fluorescein in angedicktem Wasser über die Stokes-Einstein-Gleichung ermittelt (3.48). Hierfür werden die Stoffdaten für Fluorescein und Wasser bei der jeweiligen Temperatur T berücksichtigt.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_0} = C_{\text{StE}} \cdot \frac{T}{\mu} \quad (3.48)$$

$$C_{\text{StE}} = \frac{k_B}{6\pi r_0} \quad (3.49)$$

Die Konstante C_{StE} wird ausgehend von bekannten Werten des Diffusionskoeffizientes für Fluorescein und der dynamischen Viskosität μ von angedicktem Wasser berechnet (3.49). Für die gewünschte Viskosität und Temperatur wird der Diffusionskoeffizient und die Schmidt-Zahl bestimmt, siehe Tabelle A.5 im Anhang A.3. Eine Alternative zu dieser theoretischen Abschätzung des Diffusionskoeffizientes stellen experimentelle Methoden, wie die substanzunabhängige dynamische Lichtstreuung, dar.

Die Ausbildung von teilweise kanalartigen Strukturen bei der Durchströmung einer porösen Elektrode wird durch die Visualisierungsmessungen in einer Chinon-Wasserstoff-Zelle von [78] gezeigt. Die Abbildung solcher realen Inhomogenität des Elektrodenmaterials gelingt im Modell näherungsweise durch verteilte Elektrodenparameter. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich in der jeweiligen Netzzelle

unterscheiden, siehe exemplarisch für die Porosität Abbildung 3.12. Um die durchgeführten optischen Messungen, welche lokale Einblicke bezüglich der Zelldurchströmung erlauben, den Simulationsergebnissen ganzheitlich gegenüberstellen zu können, werden neben den bisher verwendeten Elektrodenparameter aus Kapitel 3.1.3 für die Validierung der optischen Messungen zusätzlich verteilte Elektrodenparameter betrachtet. Diese Erweiterung des Modells ist notwendig, weil sich voraussichtlich die inhomogenen Materialeigenschaften nicht vollständig durch die pseudo-homogene Beschreibung abbilden lassen. Konkret handelt sich bei den verteilten Parametern zur Beschreibung der Elektrode als poröses Medium um die Porosität, die Permeabilität sowie die sich daraus ergebenden Tortuosität und den viskosen sowie den Trägheitswiderstandsbeiwert. Die minimalen und maximalen Werte für diese sind im Anhang A.5 in Tabelle A.6 aufgeführt. Wird jeweils der Mittelwert aus den verteilten Parametern für die Porosität und die Permeabilität gebildet, entspricht dieser Mittelwert dem Wert bei konstanten Elektrodenparametern. Das globale Verhalten der Durchströmung verändert sich durch die verteilten Parameter nicht, sondern die Simulationsergebnisse entsprechen denen für konstante Elektrodenparameter. Konkret weicht die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass um lediglich 2,3% zwischen den Ergebnissen mit verteilten und konstanten Elektrodenparametern ab und die mittlere Geschwindigkeit im gesamten Elektrodenvolumen um 0,3%, siehe Anhang A.5 in Tabelle A.7. Somit wird durch die verteilten Elektrodenparameter vor allem lokal, aber nicht global, die Durchströmung beeinflusst. Der minimale und maximale Wert der Permeabilität ergibt sich aus dem angegebenen Wertebereich des Elektrodenherstellers beim betrachteten Kompressionsgrad nach [163]. In den dortigen Angaben ist zu erkennen, dass sich der Wertebereich der Permeabilität auch bei einer Reduktion des Kompressionsgrades um weitere 10% nur im geringen Maße verändert. Unter der Annahme, dass dies auch für eine vergleichbare Erhöhung des Kompressionsgrades gilt, werden von der Permeabilität Rückschlüsse auf die Porosität gezogen. Es wird ein Wertebereich für die minimale und maximale Porosität gewählt, welcher bei einer Beschreibung mit konstanten Elektrodenparametern einer minimalen Elektrodendicke von 1,34 mm und einer maximalen Elektrodendicke von 1,7 mm entsprechen würde.

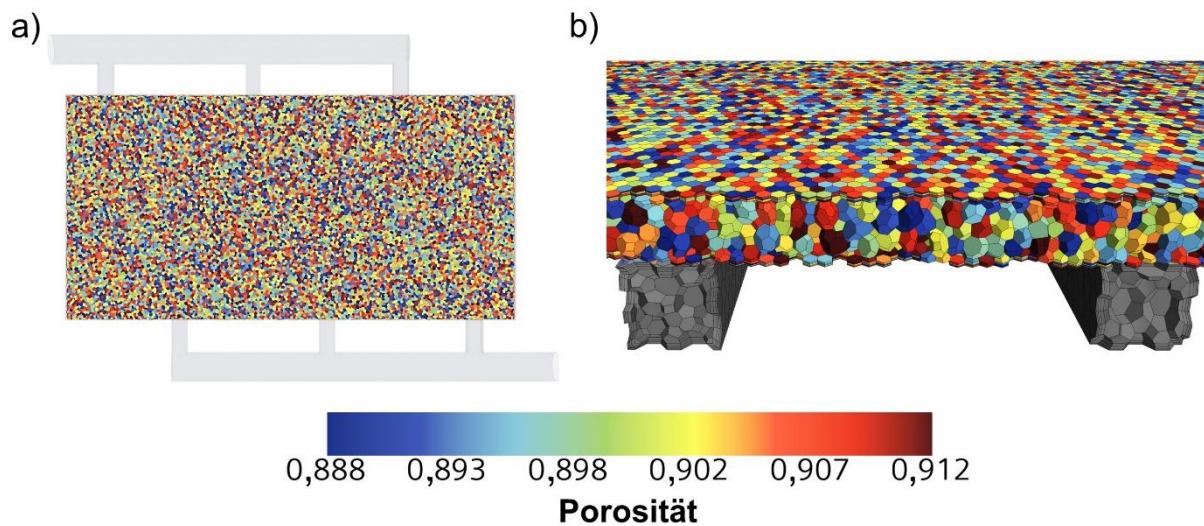


Abbildung 3.12: Verteilte Elektrodenparameter entlang a) einer xy-Ebene in der Mitte der Elektrode und b) für eine xz-Ebene durch die Elektrode und entlang der Elektrodenoberfläche.

Die Verteilung der Werte innerhalb der Netzzellen des Modells hängt von Zufallszahlen zwischen null und eins ab. Der Wert dieser Zufallszahl beruht zum einen auf einer softwareinternen normalverteilten Zufallszahlengenerierung und zum anderen auf der softwareinternen Netzzellbezeichnung. Die konkreten Werte der Elektrodenparameter je Zelle ergeben sich schlussendlich aus der jeweiligen Zufallszahl, unter Berücksichtigung der beschriebenen minimalen und maximalen Werte.

3.4.2 Vollzellcharakterisierung

Um das hydrodynamische und elektrochemische Verhalten einer VFB zu charakterisieren, wird eine Einzelzelle im teilautomatisierten Prüfstand untersucht, siehe Abbildung 3.13. Der Aufbau des Prüfstands ähnelt dem Prüfstands Aufbau aus [169], welcher dort detailliert beschrieben wird. Während der Messungen werden der Druck, die Temperatur, die Leitfähigkeit, der Volumenstrom, die Zellspannung und der Tankfüllstand gemessen und aufgezeichnet.

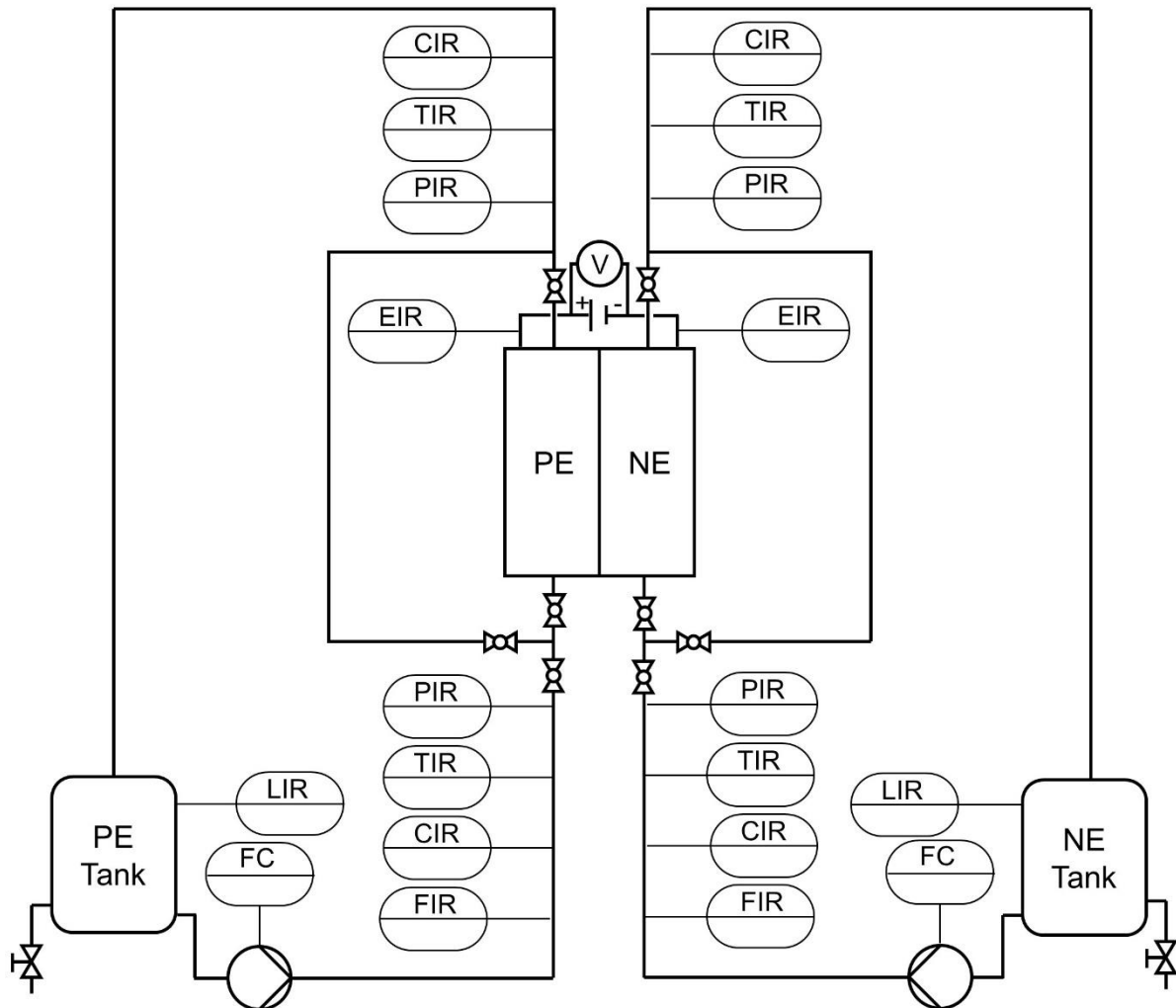


Abbildung 3.13: Vereinfachtes Verfahrensfließbild des teilautomatisierten Prüfstands, welches der Übersichtlichkeit halber ohne Stickstoff-, Remixing- und Kühlkreislauf dargestellt ist.

Der im Rahmen dieser Arbeit gewählte Zellaufbau erlaubt es, unterschiedliche Strömungsfelder zu betrachten. Diese befinden sich in den Monopolarplatten, welche aus PPG 86 von der Firma Eisenhuth GmbH & Co. KG (Deutschland) gefertigt sind, siehe Abbildung 3.14. Es wird je HZ ein Elektrodenfilz SGL SIGRACELL® GFD 2.5 EA der Firma SGL Group (Deutschland) eingesetzt. Das Elektrodenfilz wird im Vorfeld unter Luftatmosphäre thermisch funktionalisiert. Eine N312 Nafion™-Membran von Chemours (USA) wird auf Grund ihres vorteilhaften Verhaltens hinsichtlich eines niedrigen Crossovers und Quellverhaltens verwendet. Der Elektrolyt wird im Prüfstand in zwei mit befeuchtetem Stickstoffstrom überspülten Tanks gelagert. Die Tanks sind jeweils mit einem Doppelmantel ausgeführt, sodass die Kühlung des Elektrolyten durch vorbeiströmendes Wasser erfolgt. Es handelt sich um den Vanadiumelektrolyten der Firma GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (Deutschland) mit einer Vanadiumkonzentration von $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Mittels Rücktitration wird der SoC des Elektrolyten exakt bestimmt [170]. Zudem werden Impedanzspektren unter OCV-Bedingungen

3. Modell- und Versuchsaufbau

aufgenommen. Dies erlaubt die Bestimmung des ohmschen Widerstands in Abhängigkeit vom SoC und dem Volumenstrom.

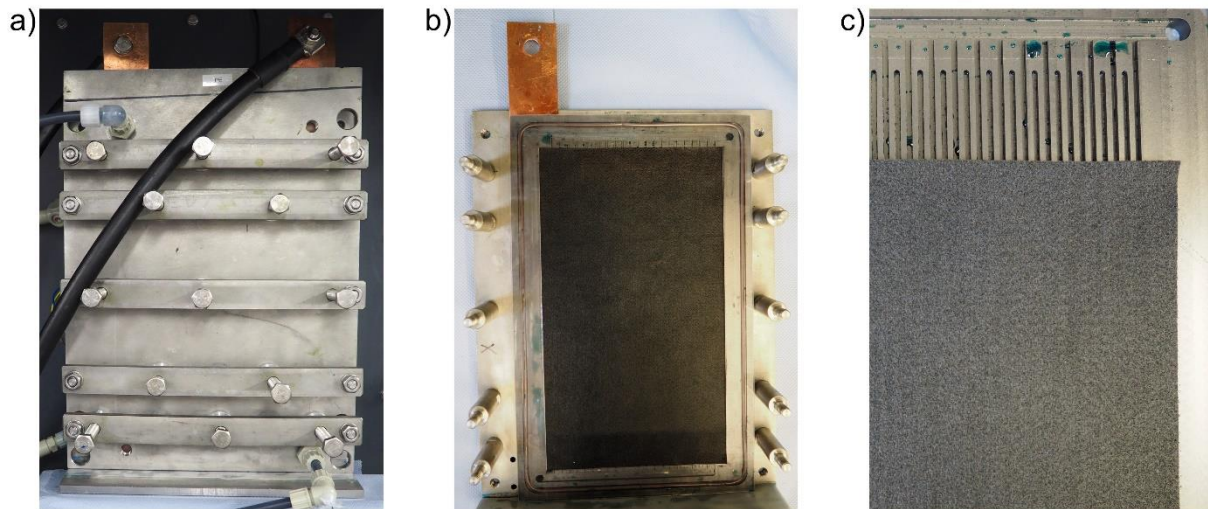


Abbildung 3.14: (a) Angeschlossene Zelle im Prüfstand und nach dem Auseinanderbau eine (b) Halbzelle mit Elektrodenfilz und Monopolarplatte sowie (c) die Strömungsfeld-Kanäle des Beispiel-2mm-Designs in der Monopolarplatte.

Die Versuchsreihe für jedes Strömungsfeld wird für eine gute Reproduzier- und Vergleichbarkeit der Ergebnisse stets nach der in Abbildung 3.15 dargestellten Prozedur durchgeführt. So wird zunächst die zuvor verwendete Zelle auseinandergebaut und anschließend die nächste Zelle mit neuem Strömungsfeld und je HZ einer neuen, funktionalisierten Elektrode zusammengebaut. Nach der Vorbereitung des Versuchsaufbaus findet die Messung der Druckdifferenz bei ausgeschalteten Rührern der Tanks statt, um mögliche Störeinflüsse gering zu halten. Zunächst wird die Druckdifferenz für den ungeladenen Elektrolyten bestimmt. Anschließend wird die Zelle, wieder mit eingeschalteten Rührern, bis zu einem hohen SoC von über 80% geladen. Für diesen SoC findet ebenfalls eine Messung der Druckdifferenz statt. Nach dieser Messung werden die Proben für die Titration zur Bestimmung des SoC genommen, da nach der langen Durchströmung der Druckmessung und dem erneuten Einschalten der Rührer davon auszugehen ist, dass der Elektrolyt im gesamten System vollständig durchmischt ist und überall der gleiche SoC vorliegt. Anschließend werden die Impedanzspektren und im Anschluss die Polarisationskurven aufgenommen. Die Zelle wird danach schrittweise entladen. Beim mittleren sowie niedrigen SoC werden erneut Charakterisierungen durchgeführt. Abschließend findet ein Remixing des Elektrolyten statt, um den Ausgangszustand des ungeladenen Elektrolyten wieder zu erreichen.



Abbildung 3.15: Ablauf der experimentellen Charakterisierung der Strömungsfelder.

Zusätzlich zu der beschriebenen Messgenauigkeit ergeben sich durch den Versuchsaufbau Störgrößen, welche zu einem Fehler führen können. Diese sind zu beachten, um ihren Einflüsse auf die Druckdifferenzmessung oder das Laden und Entladen zu vermeiden. Wenn zum Beispiel bei der Durchströmung der beiden HZ während des Versuchs Unterschiede im Volumenstrom zwischen der PE-HZ und der NE-HZ entstehen, können sich daraus wiederum Differenzen im SoC beim Laden und Entladen ergeben. Außerdem sollten keine Gasblasen in den Schläuchen verbleiben. Der Einfluss der Rührer in den Tanks ist bei der Druckverlustmessung klein zu halten. Zudem ist ein Einfluss auf den Volumenstrom durch die Stickstoffspülung festzustellen, welcher daher möglichst unverändert während der Versuche bleiben sollte. Zusätzliche Druckverluste können in Hähnen, Krümmern, etc. entstehen, da die Zelle nicht isoliert vermessen wird. Um letztgenannten Umstand zu berücksichtigen, wird ein besonderes Vorgehen für die Versuchsauswertung gewählt. Dieses wird im folgenden Kapitel 3.4.3 erläutert.

3. Modell- und Versuchsaufbau

Für den Vergleich der Messergebnisse mit den Simulationsergebnissen werden die Einstellungen im Modell an den experimentell vorliegenden SoC, die Einlassgeschwindigkeit und die jeweiligen Kanalabmaße des Strömungsfeldes angepasst. Alle anderen Parameter bleiben im Modell unverändert. Dies ist hervorzuheben, da durch diese Parameterbeibehaltung die Kanallänge im Modell ungefähr 5,5 mm größer ist, als es bei den verwendeten Strömungsfeldern in den experimentellen Messungen der Fall ist. Die Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse in Anhang A.7 für diese zwei unterschiedlichen Kanallängen hinsichtlich der resultierenden Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass in Tabelle A.10, der limitierenden Grenzstromdichte in Tabelle A.11 und dem Gleichmäßigkeitsfaktor in Tabelle A.12 macht aber deutlich, dass der Einfluss der Kanallänge auf das Ergebnis für alle Strömungsfelder sehr gering ist. Die Beibehaltung der Kanallänge ist daher gerechtfertigt, um einen Vergleich der erzielten Simulationsergebnisse aus den Kapiteln 4.1 und 4.2 mit den Ergebnisse aus Kapitel 4.3 zu ermöglichen.

3.4.3 Hydrodynamische Charakterisierung

Die Druckdifferenzmessungen der Strömungsfelder zur hydrodynamischen Charakterisierung finden für das Beispiel-2mm-, Beispiel-8mm-, Best-IM- und Best-EM-Design statt. Die experimentellen Ergebnisse, welche bei unterschiedlichen Volumenströmen und SoC bestimmt werden, werden schlussendlich den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Zusätzlich wird das Beispiel-2mm-Design auch ohne Elektrodenfilz vermessen und mit den entsprechenden Simulationsergebnissen verglichen. Dies erlaubt es den Einfluss der modellbasierten Elektrodenbeschreibung auf die resultierenden Druckdifferenzen näher zu untersuchen. Ausgehend von dem Ergebnisvergleich für alle Strömungsfelder wird nur für das Best-EM-Design eine zuvor definierte hydrodynamische theoretische Eindringtiefe ermittelt. Diese erlaubt es den Einfluss des Eindringens des Elektrodenfilzes in flache Kanäle abzuschätzen.

Für die Druckdifferenzmessungen in der Vollzelle mit Elektrodenfilz wird ein Volumenstrom gewählt, welcher den Anwendungsfall einer VFB widerspiegelt. Ausgehend von dem Faraday Gesetz aus Formel (3.1) und einer Stromdichte i von 200 mA/cm^2 , ergibt sich für die vorliegende Zellgröße ein Volumenstrombereich von ungefähr $0,25 \text{ L/min}$ bis 1 L/min für eine Konzentrationsdifferenz Δc von 20% bis 5% zwischen Zellein- und -auslass. Die Druckdifferenzmessung beginnt bei einem Volumenstrom von ca. 1 L/min . Anschließend wird der Volumenstrom schrittweise im gewünschten Volumenstrombereich um ungefähr $0,1 \text{ L/min}$ reduziert, bis der untere Volumenstromwert erreicht ist. Zur Förderung des Elektrolyten kommen

Membranflüssigkeitspumpen sowie nachfolgende Pulsationsdämpfer, jeweils von der Firma KNF Neuberger GmbH (Deutschland), zum Einsatz. Der Druck wird für beide HZ durch Drucksensoren der Firma DRUCK & TEMPERATUR Leitenberger GmbH (Deutschland) gemessen. Die Sensoren vor der Zelle erlauben die Bestimmung eines Relativdrucks von maximal 10 bar. Die Sensoren hinter der Zelle ermöglichen maximal 1 bar. Sie besitzen eine Messgenauigkeit von $\pm 0,25\%$ FS (*full scale*) nach BFSL (*Best Fit Straight Line*) bei einem Druckbereich von 0 bar bis 1 bar bzw. 10 bar. Zusätzlich wird vor der Zelle der Volumenstrom für jede HZ mittels eines Durchflusssensors der Firma B.I.O.tech (Deutschland) bei einer Messgenauigkeit von $\pm 1,5\%$ ermittelt. Für die Messung der Druckdifferenz kommen zwei Aufbauten zum Einsatz, siehe Abbildung 3.16. Zum einen werden die Drücke für den Aufbau mit Zelle (MZ) gemessen. Zum anderen werden anschließend die Drücke gemessen, welche sich für einen Aufbau ohne Zelle (OZ), nur durch die Durchströmung der Schläuche, einen Teil der Hähne usw. ergeben.

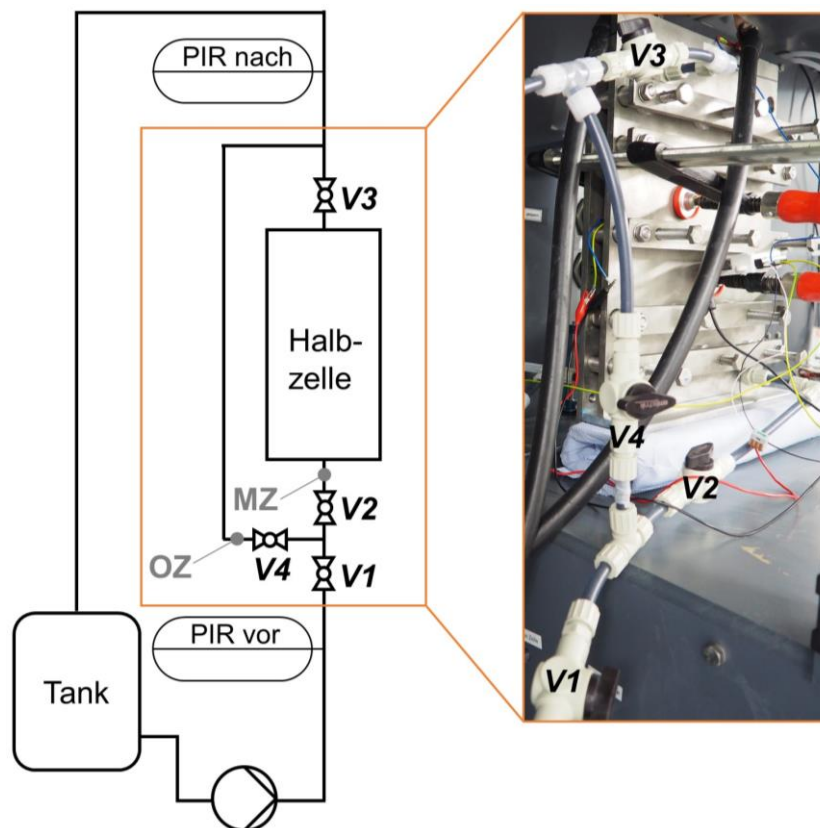


Abbildung 3.16: Für die Messung des Drucks vor und nach der Zelle ein reduziertes Verfahrensfliessbild für die PE-Halbzelle zur Darstellung des prinzipiellen Aufbaus mit Zelle (MZ) und ohne Zelle (OZ) sowie ein Foto der Zelle einschließlich der entsprechenden Hähne bzw. Ventile (V1 bis V4).

3. Modell- und Versuchsaufbau

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse für die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass ist auf Grund der notwendigen Aufbauten etwas komplexer. Sie wird im Folgenden im Detail zunächst für alle Strömungsfelder theoretisch erläutert. Anschließend wird das Vorgehen anhand des Beispiel-2mm-Designs für den ungeladenen Elektrolyten veranschaulicht.

Zu Beginn wird für jeden Volumenstrom-Schritt der Mittelwert der gemessenen Drücke sowie deren Standardabweichung berechnet. Für die Berechnung der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass ist es notwendig, dass von den erzielten Messergebnissen für den Versuchsaufbau MZ jeweils die entsprechenden Ergebnisse für den Versuchsaufbau OZ subtrahiert werden (3.50). Unter der Annahme, dass die gemessenen Werte $p_{MZ,nach}$ und $p_{OZ,nach}$ der Drucksensoren, welche der Zelle nachgelagert sind, unabhängig vom Versuchsaufbau sind, ergibt sich die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass nur noch nach Formel (3.51) aus der Subtraktion der Ergebnisse $p_{MZ,vor}$ und $p_{OZ,vor}$ der Drucksensoren, welche der Zelle vorgelagert sind. Gleichwohl ist es nicht möglich die einzelnen Messwerte direkt voneinander abzuziehen, da die Ergebnisse MZ und OZ nicht für die identischen Werte des Volumenstroms vorliegen. Aus diesem Grund wird eine Näherungsfunktion zweiten Grades für die jeweils ermittelten Mittelwerte des Drucks bestimmt, siehe Abbildung 3.17 und Abbildung 3.18. Für diese Näherungsfunktion wird ausgehend von der Impulsgleichung zur Beschreibung der Durchströmung ein quadratischer Zusammenhang gewählt (3.52). Hierdurch können die resultierenden Drücke in den Schläuchen, Hähnen usw. wiedergegeben werden. Durch die Kurvensubtraktion nach Formel (3.53) lässt sich schlussendlich die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für jedes Strömungsfeld in Abhängigkeit vom Volumenstrom ermitteln.

$$\Delta p_z(\dot{V}) = p_{MZ,vor}(\dot{V}) - p_{MZ,nach}(\dot{V}) - (p_{OZ,vor}(\dot{V}) - p_{OZ,nach}(\dot{V})) \quad (3.50)$$

$$\Delta p_z(\dot{V}) \approx p_{MZ,vor}(\dot{V}) - p_{OZ,vor}(\dot{V}) \quad (3.51)$$

$$y = cx^2 + bx + a \quad (3.52)$$

$$f(\Delta \overline{p}_z(\dot{V})) = f(\overline{p}_{MZ,vor}(\dot{V})) - f(\overline{p}_{OZ,vor}(\dot{V})) \quad (3.53)$$

Die Ergebnisse für die Standardabweichung sind für die weitere Nutzung ebenfalls anzupassen. Diese liegen auch nur in Abhängigkeit von exakten Volumenstromwerten beim jeweiligen SoC vor, siehe Anhang A.6. Für die Bestimmung der resultierenden Standardabweichung werden zwei Lösungsansätze verfolgt. In Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld und dem vorliegenden SoC wird zum einen der jeweilige Mittelwert für alle Werte der Standardabweichung und zum anderen der jeweils maximale Wert der Standardabweichung bestimmt. Zusätzlich wird dem Einfluss der prozentualen Messgenauigkeit auf die Ergebnisse Rechnung getragen. Um nun für die

resultierende Kurve aus Formel (3.53) zur Beschreibung der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass den Fehler der Messergebnisse berücksichtigen zu können, wird dieser mittels linearer Fehlerfortpflanzung nach Formel (3.54) aus den Ausgangskurven berechnet (3.55). Konkret ergeben sich damit für die resultierende Druckkurve die Werte für die minimale Abweichung $\sigma_{Z,-}$ nach Formel (3.56) und maximale Abweichung $\sigma_{Z,+}$ nach Formel (3.57).

$$f(a+\Delta a, b + \Delta b) = f(a, b) + \left| \frac{\partial f}{\partial a} \right| \cdot \Delta a + \left| \frac{\partial f}{\partial b} \right| \cdot \Delta b \quad (3.54)$$

$$\Delta f(\overline{p_Z}(\dot{V})) = \Delta f(\overline{p_{MZ,vor}}(\dot{V})) + \Delta f(\overline{p_{OZ,vor}}(\dot{V})) \quad (3.55)$$

$$\sigma_{Z,-} = \sigma_{MZ,-} + \sigma_{OZ,+} \quad (3.56)$$

$$\sigma_{Z,+} = \sigma_{MZ,+} + \sigma_{OZ,-} \quad (3.57)$$

Anhand der Messergebnisse für das Beispiel-2mm-Design für den ungeladenen Elektrolyten wird das beschriebene Vorgehen im Folgenden zur Ermittlung der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass exemplarisch aufgezeigt. Die sich jeweils aus den Messergebnissen ergebenden Mittelwerte für die Drücke sind für die NE-HZ in Abbildung 3.17 und für die PE-HZ in Abbildung 3.18 zu finden. Die entsprechenden Ergebnisse der Standardabweichung, welche in diesem Fall die Abweichung vom Mittelwert darstellt, sind mit dem jeweiligen Mittelwert für die NE-HZ im Anhang A.6 in Tabelle A.8 und Tabelle A.9 aufgeführt. Auf Grund ihres geringen Betrags von unter 0,004 bar für den gemessenen Druck und unter 0,008 L/min für den Volumenstrom wären sie in den Abbildungen nicht zu erkennen. Ein vergleichbarer Wertebereich der Standardabweichung ergibt sich für dieses Strömungsfeld auch beim niedrigem, mittlerem und hohem SoC ebenso wie bei den weiteren Strömungsfeldern bei unterschiedlichen SoC. Lediglich für drei Messpunkte von den insgesamt über 380 Messpunkten liegt die Standardabweichung für den Druck über 0,008 bar und beim Volumenstrom für zehn Messpunkte über 0,016 L/min. Der Einfluss der Messgenauigkeit der Durchflussmessung ist mit +/- 1,5% verhältnismäßig klein und wird daher im Folgenden auch nicht dargestellt. In Abbildung 3.17b und Abbildung 3.18b ist die Kurvenfunktion für die Werte des vorgelagerten Drucksensors angegeben. Es ist zudem zu erkennen, dass für die jeweilige HZ die Mittelwerte für den Druck nach der Zelle, unabhängig vom Aufbau, sehr eng übereinanderliegen. Die zuvor getroffene Annahme, dass sich die Drücke nach der Zelle kaum vom Aufbau unterscheiden, wird daher beibehalten. Desweiteren fällt auf, dass es sich bei dem Druck hinter der Zelle nicht um Umgebungsdruck handelt, sondern in Abhängigkeit vom Volumenstrom ein Gegendruck vorliegt.

3. Modell- und Versuchsaufbau

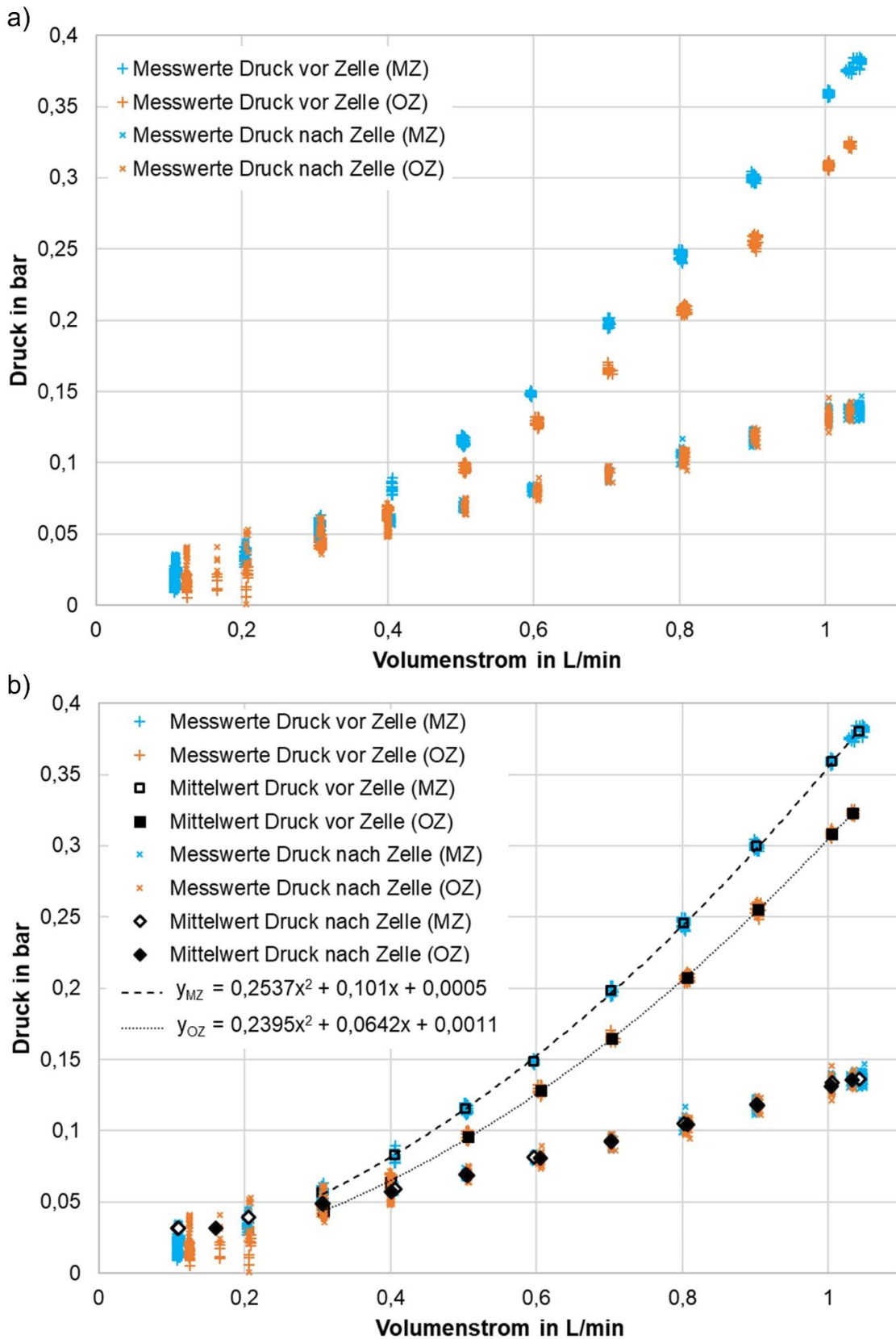


Abbildung 3.17: Für NE-HZ (a) gemessene Druck vor und hinter der Zelle in Abhängigkeit vom Volumenstrom für Aufbau MZ und OZ für den ungeladenen Elektrolyten des Beispiel-2mm-Designs. In (b) Mittelwerte der gemessenen Druckwerte und resultierende quadratische Funktion durch die Mittelwerte.

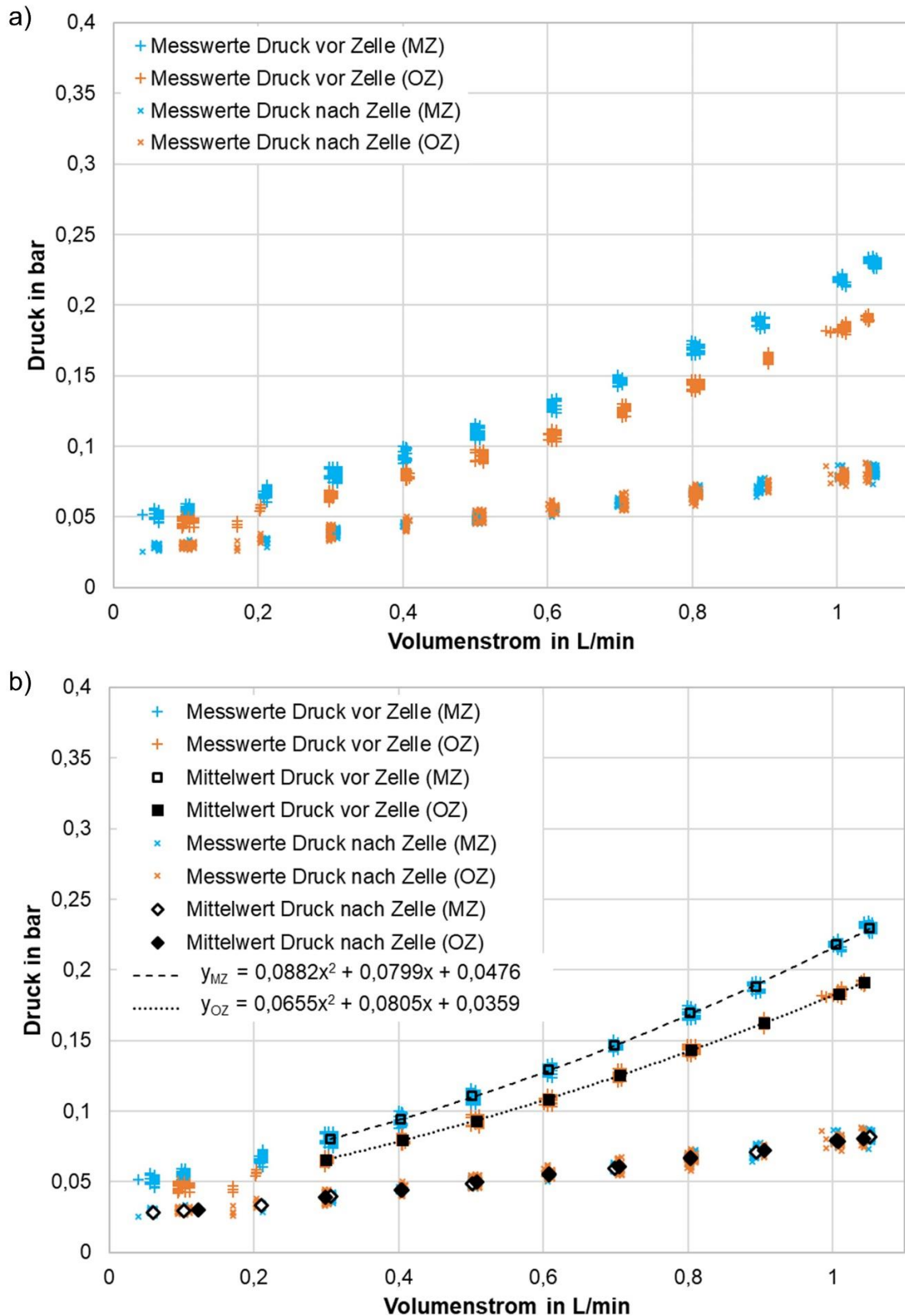


Abbildung 3.18: Für die PE-HZ der (a) gemessene Druck vor und hinter der Zelle in Abhängigkeit vom Volumenstrom für den Aufbau MZ und OZ für den ungeladenen Elektrolyten des Beispiel-2mm-Designs. In (b) Mittelwerte der gemessenen Druckwerte und resultierende quadratische Funktion durch die Mittelwerte.

3. Modell- und Versuchsaufbau

Für die Kurvenfunktionen wird, wie in Formel (3.53) aufgezeigt, die Differenzfunktion gebildet, siehe Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20. Anhand dieser Ergebnisse ist festzustellen, dass für das Beispiel-2mm-Design die berechnete resultierende Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass deutlich geringer ist als die Werte des gemessenen Drucks, siehe in den Abbildungen jeweils die durchgezogene Kurve im Vergleich zu den gestrichelten Kurven. Gleichzeitig sind die gemessenen Drücke sowohl vor als auch hinter der Zelle für die NE-HZ höher, als für die PE-HZ. Für die berechneten resultierende Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass fällt hingegen auf, dass die Ergebnisse für beide HZ in einem vergleichbaren Druckbereich in Abhängigkeit vom Volumenstrom liegen. Gleichwohl scheinen sie nicht vollständig identisch zu sein. So lässt sich anhand des gegebenen Beispiels eine Abhängigkeit der Ergebnisse für den Druck von der jeweiligen HZ vermuten, obwohl die Ergebnisse für den ungeladenen Elektrolyten dargestellt sind. Im Falle des ungeladenen Elektrolyten sollten sich die Ergebnisse für die Druckdifferenz allerdings nicht in Abhängigkeit von der HZ signifikant unterscheiden, siehe Kapitel 4.3.2.

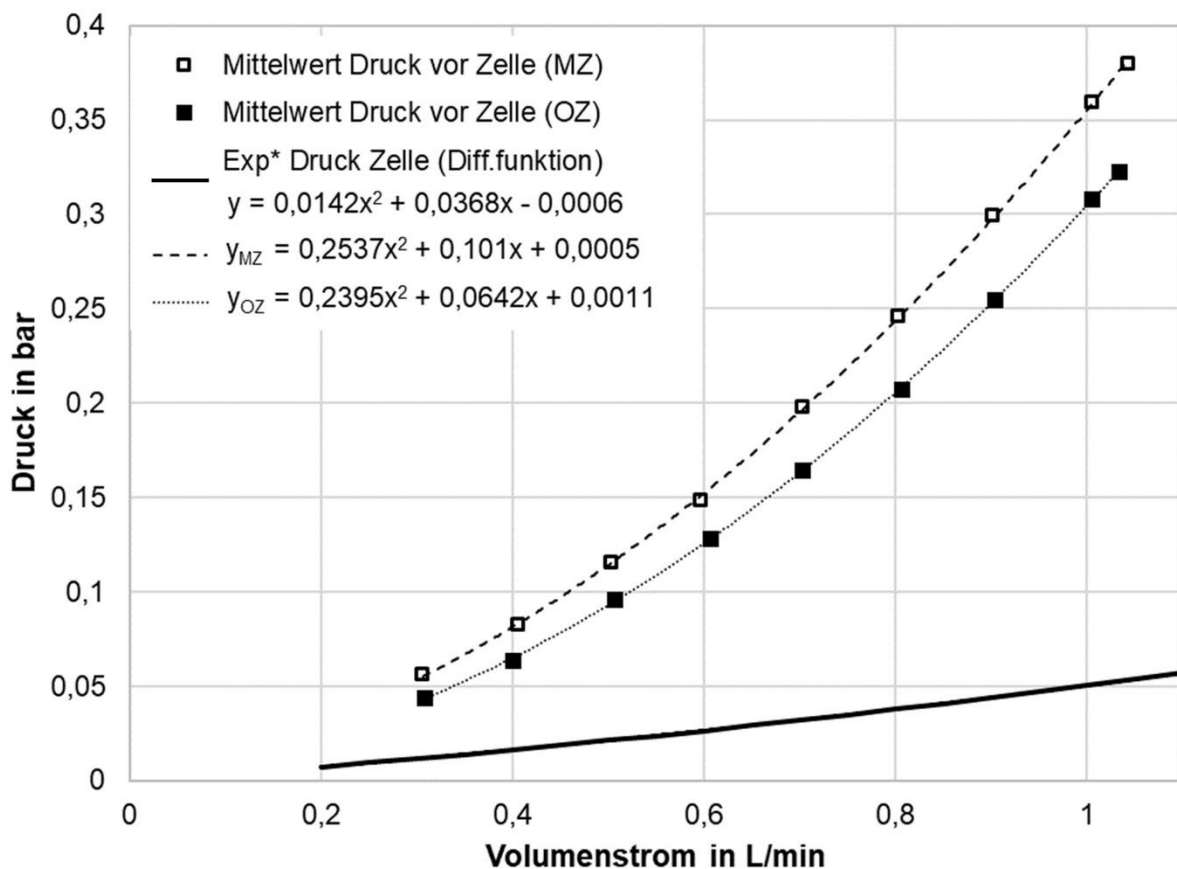


Abbildung 3.19: Funktion für die Druckdifferenz des Beispiel-2mm-Designs für NE-HZ für den ungeladenen Elektrolyten, welche sich aus den Funktionen durch die Mittelwerte der gemessenen Druckwerte mittels Kurvensubtraktion ergibt.

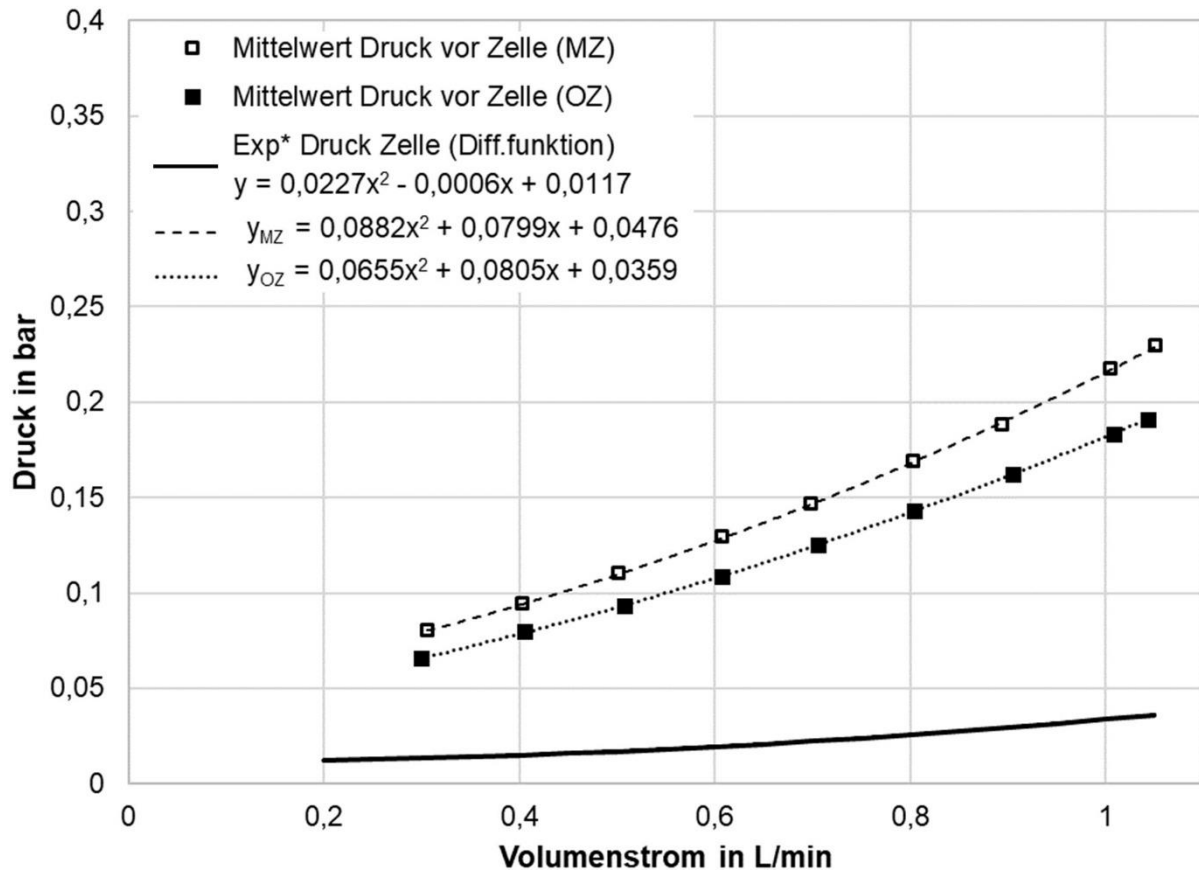


Abbildung 3.20: Funktion für die Druckdifferenz des Beispiel-2mm-Designs für PE-HZ für den ungeladenen Elektrolyten, welche sich aus den Funktionen durch die Mittelwerte der gemessenen Druckwerte mittels Kurvensubtraktion ergibt.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse für die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass werden für verschiedene Strömungsfelder in Kapitel 4.3.2 mit den entsprechenden Simulationsergebnissen verglichen. Für diese Simulationsergebnisse werden die Berechnungen im Modell ohne Berücksichtigung der Reaktion durchgeführt. Dadurch verhält sich der jeweils gewählte SoC und damit die Dichte und die Viskosität zwischen Zellein- und -auslass konstant. Die Eingangswerte der Simulationen für die Validierung ergeben sich für den jeweiligen Messpunkt aus den gemessenen Werten für den SoC. Die Randbedingungen für die verschiedenen Simulationen sind im Anhang A.8 in Tabelle A.13 zusammengefasst. Die ursprüngliche Elektrodendicke von 2 mm wird im Modell für die Validierung auf 2,1 mm angepasst, um der Dicke der Elektrode bei den experimentellen Messungen zu entsprechen. Diese ergibt sich im Experiment aus der Summe der Dicken des verwendeten Rahmens sowie der eingesetzten komprimierten Flachdichtung. Entsprechend der Elektrodendicke von 2,1 mm wird auch der Wert der Porosität ε auf 0,929 im Modell angepasst. Die Permeabilität wird nicht verändert, da die Veränderung des Kompressionsgrades bei einer Elektrodendicke von 2,1 mm im Vergleich zu 2 mm nur zu einer sehr geringen Permeabilitätsveränderung führt.

3. Modell- und Versuchsaufbau

Im nächsten Schritt wird der Einfluss eines porösen Elektrodenfilzes auf die Ergebnisse der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass im Vergleich zu einem Zellaufbau ohne Filz untersucht. Für das Beispiel-2mm-Design werden jeweils die experimentellen und die Simulationsergebnisse für einen Aufbau mit und ohne poröses Elektrodenfilz für den ungeladenen Elektrolyten gegenübergestellt. In der Simulation wird für die Variante ohne Elektrodenfilz, das sonst für dieses zur Verfügung stehende Volumen, als Fluidregion beschrieben.

Zusätzlich wird die Auswirkung des Aufbiegens des Elektrodenfilzes in Richtung der Kanäle des Strömungsfeldes untersucht. Das Eindringen des Elektrodenfilzes in die Kanäle fällt insbesondere ins Gewicht, wenn diese breit und flach sind. Zudem hat auch der Kompressionsgrad des Filzes einen Einfluss [171]. Um die Zusammenhänge des Aufbiegens im Modell beschreiben zu können, wird im Folgenden die Definition der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe erläutert.

Die quantitative Auswirkung der Kanalbreite auf das Eindringen des Elektrodenfilzes in die Kanäle ist aus Messungen von [172,173] bekannt. Die erzielten Ergebnisse für die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Kanalbreite und -höhe sind aus [172] in Tabelle 3.5 für unterschiedliche Strömungsfelder dargestellt. Entsprechend der Erwartungshaltung reduziert sich durch das Eindringen des Filzes bei breiten, flachen Kanälen das verfügbare Kanalvolumen deutlich. So nimmt das Elektrodenfilz beim Best-EM-Design mehr als $\frac{1}{4}$ der Kanalhöhe ein. Bei den anderen Strömungsfeldern sind es hingegen weniger als 10%.

Tabelle 3.5: Absolute und prozentuale Eindringtiefe des Filzes bei einer Filzkompression zwischen 15% und 20% in Abhängigkeit von der Kanalbreite und -höhe nach [172] von [173].

Strömungsfeld	Kanalbreite	Filzeindringtiefe	Kanalhöhe	Anteil Eindringtiefe von gesamter Kanalhöhe
Beispiel-2mm- und Beispiel-8mm- Design	2 mm	0,17 mm	2 mm	9%
Best-IM-Design	3 mm	0,21 mm	3 mm	7%
Best-EM Design	4 mm	0,26 mm	1 mm	26%

Beim Eindringen in den Kanal biegt sich das Filz zur Kanalmitte hin auf. Dies bringt insbesondere eine Veränderung der Porosität und Permeabilität der Bereiche des Filzes

mit sich, welche sich im Kanal und oberhalb von diesem befinden, siehe Abbildung 3.21b. Diese Veränderung der Filzeigenschaften wird im Modell auf Grund der fehlenden exakten Stoffdaten nicht berücksichtigt, sondern stattdessen die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe bestimmt. Die gesuchte Eindringtiefe ergibt sich durch ihre Anpassung im Modell daraus, dass das jeweilige Simulationsergebnis mit der gemessenen Druckdifferenz in Übereinstimmung gebracht wird. Die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe erlaubt somit die Abschätzung der resultierenden Druckdifferenz, wenn nur noch die reduzierte Kanalhöhe der Durchströmung zur Verfügung steht. Die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe ist also die Höhe des Kanals in der Modellvorstellung, um welche dieser zu reduziert ist, um mit den Messergebnissen übereinzustimmen, siehe Abbildung 3.21c.

Da beim experimentell bestimmbareren Eindringen des Filzes dieses nicht gleichmäßig über der Kanalbreite aufgebogen wird, sondern vor allem im mittleren Bereich des Kanals, ist die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe stets geringer als die experimentell bestimmte Eindringtiefe des Filzes.

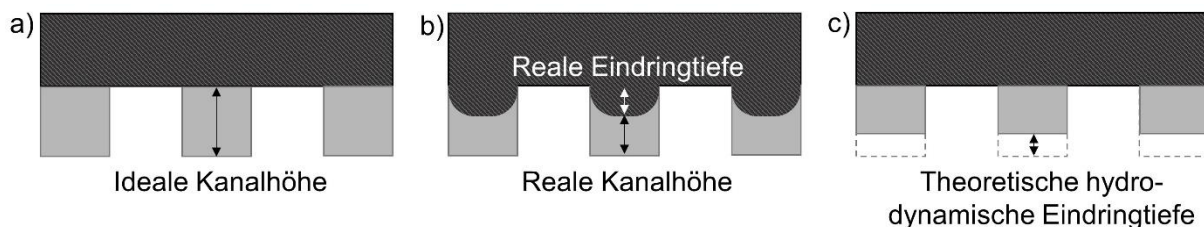


Abbildung 3.21: Schema der Strömungsfeld-Kanäle (a) ohne und (b) mit Eindringen des Filzes sowie (c) Skizze der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe.

Die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe wird im Design Manager von Simcenter STAR-CCM+ von Siemens PLM (Version 2020.3 (15.06.007-R8)) mittels des softwareinternen Optimierungstyp *weighted sum of all objectives* bestimmt. Dieser Typ bietet die Möglichkeit, einzelne oder mehrere Zielobjekte zu betrachten. Dabei gehen die Zielobjekte linear in eine gemeinsame Performance-Funktion ein. Als Endergebnis wird ein bestes Strömungsfeld mittels SHERPA (*Simultaneous Hybrid Exploration that is Robust*) Algorithmus, welcher mehrere globale sowie lokale Suchmethoden verwendet, identifiziert, siehe [33]. Ziel der Suche ist es, den Wert der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe zu ermitteln, welcher zu einer minimalen Abweichung zwischen der experimentell bestimmten und simulationsbasiert ermittelten Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass führt. Als zulässiger Suchbereich für das Best-EM-Design wird eine minimale Kanalhöhe von 0,5 mm und eine maximale Kanalhöhe von 1 mm vorgegeben. Für die Anpassung der Kanalhöhe während der Suche wird zunächst eine Schrittweite von 0,005 mm gewählt. Es werden maximal 80 Simulationen durchgeführt. Anschließend wird sie mit einer kleineren

3. Modell- und Versuchsaufbau

Schrittweite von $5 \cdot 10^{-5}$ mm für 40 Simulationen durchgeführt. Im Modell wird für die Bestimmung der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe nicht mehr angenommen, dass das Fluid gegen Umgebungsdruck ausströmt, sondern der Druck am Auslass entspricht dem jeweils experimentell gemessenen Gegendruck. Abschließend werden die erzielten Ergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe den Ergebnissen der gemessenen Eindringtiefe aus [172] gegenübergestellt.

Zukünftig könnten auch zusätzliche Parameter bei der Bestimmung der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe berücksichtigt werden. Hierzu könnte die bisher vernachlässigte Messgenauigkeit des Volumenstroms zählen.

3.4.4 Elektrochemische Charakterisierung

Polarisationskurven werden zur elektrochemischen Charakterisierung bei einem Volumenstrom von 0,5 L/min aufgenommen. Die Messung wird für jedes Strömungsfeld bei einem niedrigen (SoC zwischen 12% und 25%), einem mittleren (SoC zwischen 45% und 54%) und einem hohen (SoC zwischen 71% und 84%) SoC durchgeführt, siehe Tabelle A.13 im Anhang A.8. Für einzelne SoC sind zudem die Werte von Kontrollmessungen, welche etwa im Rahmen einer Wiederholungsmessung bestimmt werden, in Tabelle A.14 angegeben. Der SoC wird per Rücktitration mittels $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Kaliumpermanganat-Lösung und $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Schwefel- bzw. Phosphorsäure mit einem Metrohm Titrando 888 (Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Deutschland) bestimmt, siehe [170]. Im nächsten Schritt werden für jeden SoC Impedanzspektren mit einer Frequenz zwischen 0,1 Hz und 100 kHz mit einem Potentiostaten Reference 3000 der Firma Gamry Instruments (USA) aufgenommen. Die Messung wird jeweils bei einem Volumenstrom von 0,25 L/min, 0,5 L/min und 1 L/min bei OCV-Bedingungen durchgeführt. Lediglich beim Best-EM-Design wird auf Grund der hohen Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass der obere Volumenstromwert auf ungefähr 0,75 L/min reduziert. Bei der Auswertung der Impedanzspektren wird der innere Zellwiderstand, welcher sich aus den Widerständen der Monopolarplatten, der Elektroden und der Membran ergibt, beim Nulldurchgang der resultierenden Kurve abgelesen.

Die Polarisationskurve ergibt sich aus den einzelnen Messpunkten der Zellspannung in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke. Es wird im Wechsel ein Entlade- und ein Ladestrom angelegt, siehe Abbildung 3.22a. Eine stationäre Spannungsantwort ergibt sich allerdings nicht direkt nach dem Anlegen des Stromes, sondern die Zellspannung verändert sich zunächst noch mit der Zeit. Dieser Verlauf ist für das Beispiel-2mm-Design exemplarisch in Abbildung 3.22a für die Messung bei einem mittleren SoC

dargestellt. Besonders deutlich wird die zeitliche Abhängigkeit der Zellspannung bei der Betrachtung von hohen Stromstärken, siehe Abbildung 3.22b.

Die Stromstärke wird so lange für das Entladen beibehalten, bis sich eine annähernd konstante Zellspannung einstellt. Die Wechselzeit zwischen dem Entladen und dem Laden wird so gewählt, dass die Zellspannung auf eine annähernd konstante Leerlaufspannung zurückkehrt. Der nachfolgende Ladestrom wird entsprechend Formel (3.58) beibehalten, bis das System näherungsweise wieder den Zustand des vorangegangenen Entladepunkts besitzt.

$$I_{\text{Entl.}} \cdot t_{\text{Entl.}} \approx I_{\text{Lad.}} \cdot t_{\text{Lad.}} \quad (3.58)$$

Die untere Spannungsgrenze von 0 V wird durch manuelles Anpassen der Schrittweite für die maximale Entladestromstärke eingehalten. Durch die verwendete Last ergibt sich, auf Grund der maximalen Stromstärke der Last von 310 A, eine obere Grenze der Entladestromdichte von annähernd 5000 A/m².

3. Modell- und Versuchsaufbau

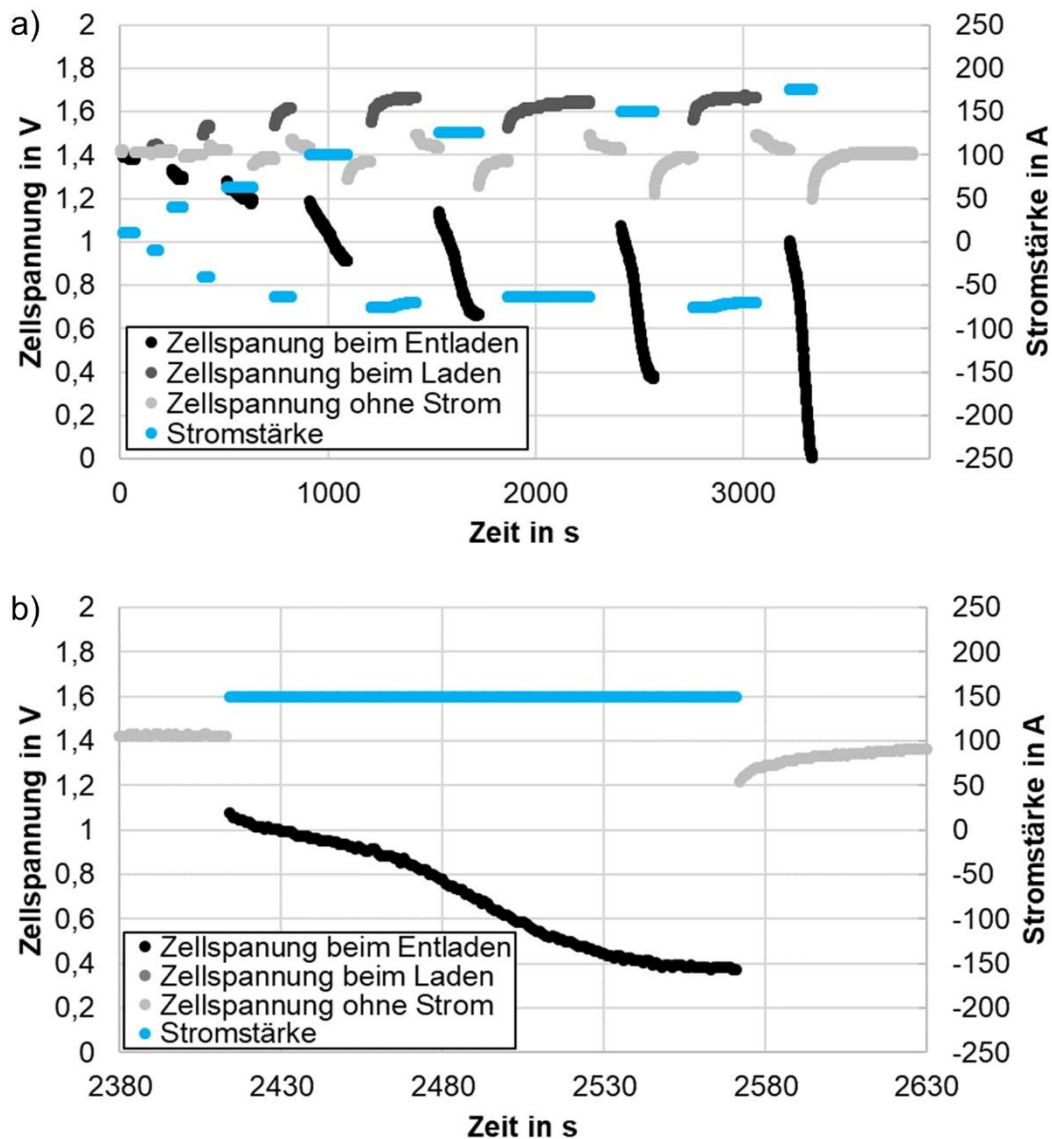


Abbildung 3.22: Für Beispiel-2mm-Design bei mittlerem SoC, (a) Zellspannung für verschiedene Stromstärken in Abhängigkeit von der Zeit und (b) im Detail bei Entladestromstärke von 150 A.

Die Auswirkung des angelegten Stroms während der Polarisationskurven ist nicht nur anhand der Zellspannung messbar, sondern auch anhand der Elektrolyttemperatur. Um den Einfluss des Strömungsfeldes auf die Temperaturentwicklung experimentell beurteilen zu können, wird die Temperaturdifferenz zwischen dem minimalen und dem maximalen Wert der Temperatur für die NE-HZ hinter der Zelle in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld und SoC analysiert. Dies ermöglicht den qualitativen Vergleich zwischen verschiedenen Strömungsfelder, Ladungszustände und Stromstärken ohne die Berücksichtigung des zeitlichen Einflusses der jeweiligen Messung. Eine quantitative Bewertung des Temperatureinflusses ist nicht möglich, da eine exakte Kalibrierung der Temperatursensoren fehlt. Der Blick auf die zeitabhängigen Temperaturverläufe lässt aber den Schluss zu, dass durch die Messungen die Auswirkung des Strömungsfeldes auf die Temperatur qualitativ bewertet werden

kann, siehe Abbildung A.1 und Abbildung A.2 in Anhang A.9. In beiden Abbildungen ist zusätzlich zur Spannungsantwort die zeitliche Änderung der Elektrolyttemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Elektrolyttemperatur beim Laden, wenn die Spannung steigt, sinkt und umgekehrt beim Entladen steigt. Der Vergleich zwischen Abbildung 3.22 und Abbildung A.1 macht deutlich, dass dieses Temperaturverhalten nicht unmittelbar beim Anlegen des Stroms zu sehen ist, sondern zeitlich etwas verzögert auftritt. Die Ursache hierfür liegt in der Messung der Elektrolyttemperatur außerhalb der Zelle begründet. So verlässt der Elektrolyt zunächst die Zelle und wird durch die Schläuche zum Temperatursensor hin gefördert, wodurch es zur Verzögerung kommt. Außerdem ist anhand des zeitlichen Verlaufs zu sehen, dass die Temperatur schneller fällt als sie steigt. Dieser Umstand ergibt sich aus der Temperatur des Elektrolyten im jeweiligen Tank. Nach dem Entladen ist die Temperatur im Tank niedriger als in der Zelle, vergleiche in Abbildung A.1 die Elektrolyttemperatur vor und nach der Zelle. Wenn nun anschließend an das Entladen geladen wird, sinkt die gemessene Elektrolyttemperatur hinter der Zelle zum einen auf Grund des Ladens. Zum anderen sinkt sie wegen der Durchströmung der Zelle mit dem kühleren Elektrolyten, welcher aus dem Tank in die Zelle gepumpt wird. In Abbildung A.2 in Anhang A.9 sind zudem für das Beispiel-2mm-Design die Verläufe für einen hohen SoC dargestellt. Das Temperaturverhalten für das Laden und Entladen ist beim mittleren und hohen SoC ähnlich zueinander. Es fällt allerdings auf, dass bei einem hohen SoC eine größere Temperaturzunahme festzustellen ist, da bei diesem SoC höhere Entladeströme erreichbar sind als bei einem mittleren SoC. Die sich ergebenden Zusammenhang der resultierenden Temperaturdifferenz in Abhängigkeit vom SoC und dem vorliegenden Strömungsfeld werden in Kapitel 4.3.3 erläutert.

Im Rahmen der Modellvalidierung werden die experimentell bestimmten Polarisationskurven mit den erwarteten Werten aus den Simulationen verglichen. Die Ursachen für Abweichungen werden analysiert. Für den Vergleich wird für die Erstellung der modellbasierten Ergebnisse die bereits erläuterte Methodik aus Kapitel 3.2.2 angewendet. Diese erlaubt es die Polarisationskurven für eine VFB-Zelle vorherzusagen. Sie beruht auf der bereits erklärten Weiterberechnung der Simulationsergebnisse in Abhängigkeit vom Strömungsfeld. Da es sich um ein isothermes CFD-Modell handelt, wird der Einfluss der Temperatur auf das Simulationsergebnis nicht näher untersucht. Für die Validierung wird bei der Berechnung der Polarisationskurve die Grenzstromdichte und der Gleichmäßigkeitsfaktor, welche aus den CFD-Simulationen stammen, sowie der SoC und der ohmsche Zellwiderstand, welche aus den Experimenten herrühren, vorgegeben. Um die Übereinstimmung der Mess- und Simulationsergebnisse weiter zu erhöhen, werden zusätzlich die Polarisationskurven für

3. Modell- und Versuchsaufbau

einen Wert der Grenzstromdichte berechnet, welcher nur einem Bruchteil des zuvor betrachteten Wertes entspricht. Konkret handelt es sich zunächst um die Hälfte des zuvor betrachteten Wertes für die Grenzstromdichte, da dieser Wert näherungsweise für alle betrachteten Strömungsfeld-Designs zu einer verringerten Abweichung zwischen den Simulations- und Messergebnissen führt. Anschließend wird die Abweichung weiter durch eine zusätzliche Reduktion des Wertes der Grenzstromdichte für einzelne Strömungsfeld-Designs gesenkt. Für den Gleichmäßigkeitsfaktor, den SoC und den ohmschen Widerstand bleiben die Werte unverändert. Als Alternative bietet sich die Anpassung der Korrelationsgleichung mittels eines Vorfaktors an, welcher zur maximalen Übereinstimmung führt. Allerdings macht dies im Modell die Definition von exakten Kriterien erforderlich, welche als Zielgrößen der Anpassung dienen. Solch ein Kriterium könnte die minimale Abweichung zwischen gemessener und berechneter UI-Kennlinie im gesamten betrachteten Spannungsbereich sein. Die Anpassung des Vorfaktors für die Korrelationsgleichung würde zunächst durch eine Parametervariation im CFD-Modell vorgenommen werden und anschließend in das Berechnungstool zur Anwendung der erläuterten Methodik aus Kapitel 3.2.2 überführt werden. Zu berücksichtigen wären bei der Anpassung für alle Strömungsfeld-Designs die Ergebnisse bei allen untersuchten SoC. Da dieses Vorgehen sehr aufwendig ist, wird im Rahmen dieser Arbeit zum einen der Einfluss des Vorfaktors 0,5 analysiert und zum anderen die Auswirkung der Einbindung einer veränderten Korrelationsgleichung untersucht. Der Vorfaktor wird nicht unmittelbar in die Korrelationsgleichung eingebunden, sondern die Ergebnisse für den halben Wert der spezifischen Oberfläche untersucht, da die Grenzstromdichte sowohl linear vom Stofftransportkoeffizienten, welcher sich aus der Korrelationsgleichung ergibt, als auch von der spezifischen Oberfläche abhängt, siehe Formel (2.24) und Formel (3.24). Dieses Vorgehen erlaubt es gleichzeitig auch den Einfluss der Veränderung der spezifischen Oberfläche zu untersuchen. Für die weiterführende Analyse einer angepassten Korrelationsgleichung wird die limitierende Grenzstromdichte als Simulationsergebnis auf Basis von fünf weiteren bekannten Korrelationsgleichungen bestimmt. Es handelt sich um die Korrelationsgleichungen nach Kinoshita (2,5 mm) [15], nach Vatistas [14], nach Barton [18] ohne und mit Strömungsfeld sowie nach Schmal [12]. Für den Vergleich der Korrelationsgleichungen untereinander wird zusätzlich bei allen Korrelationsgleichungen entsprechend der Erläuterungen in [10] die Schmidt-Zahl auch bei den Korrelationsgleichungen berücksichtigt, welche diese bisher nicht enthalten hatten. Konkret handelt es sich um die Korrelationsgleichung von Kinoshita, Vatistas und Schmal. Dieses Vorgehen erlaubt es den Einfluss der vorherrschenden Elektrolyteigenschaften in den Vergleich einzubeziehen. Entsprechend der Angaben in [10] ist die ursprüngliche Schmidt-Zahl, welche

der Bestimmung der Korrelationsgleichung vorlag, Teil der resultierenden Form der jeweiligen Korrelationsgleichung, siehe Tabelle 3.6. Im Rahmen dieser Arbeit werden die erzielten Ergebnisse für die unterschiedlichen Korrelationsgleichungen, ebenso wie das Simulationsergebnis für die zuvor verwendeten Korrelationsgleichung nach [10], mit dem jeweiligen Wert der Grenzstromdichte verglichen, welcher bei den experimentellen Ergebnissen in Abhängigkeit vom Strömungsfeld-Design zu einer geringen Abweichung führt.

Tabelle 3.6: Korrigierte Korrelationsgleichungen für angegebenen Wert der Schmidt-Zahl aus [10].

Korrelationsgleichung	Literaturquelle
$Sh = 1,29 Re^{0,72} \cdot \frac{Sc^{0,45}}{900^{0,45}}$	Kinoshita (2,5 mm*) [15]
$Sh = 4,26 Re^{0,64} \cdot \frac{Sc^{0,45}}{1600^{0,45}}$	Vatistas [10,14]
$Sh = 7 Re^{0,4} \cdot \frac{Sc^{0,45}}{1600^{0,45}}$	Schmal [12]

* Korrelationsgleichung für eine Elektrodendicke von 2,5 mm

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden vorgestellt. Zunächst wird der Einfluss eines exemplarischen Strömungsfeldes auf die Durchströmung einer VFB aufgezeigt. Im nächsten Schritt werden vorteilhafte Strömungsfelder in Abhängigkeit von betrachteten Kriterien, wie einer kleinen Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass, identifiziert und diskutiert. Anschließend wird der Einfluss der Variation von zusätzlichen Modellparametern auf vier der zuvor betrachteten Kriterien überprüft und die Signifikanz sowie Höhe des Effekts des jeweiligen Parameters analysiert. Abschließend wird das Modell mit Hilfe von optischen Messungen sowie hydrodynamischer und elektrochemischer Charakterisierung in Abhängigkeit vom Strömungsfeld validiert.

4.1 Analyse von Strömungsfeldern

Anhand des Beispiel-2mm-Designs wird die Durchströmung einer VFB mit Strömungsfeld erläutert. Anschließend wird auf die Auswirkung der Veränderung des Strömungsfeldes auf zentrale Größen, wie die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass und die Gleichmäßigkeit der Durchströmung, eingegangen. Den Ergebnissen liegt die Simulation einer Vielzahl von unterschiedlichen Strömungsfeldern zugrunde. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kanalbreite und -höhe sowie ihrer Stegbreite. Sie werden genutzt, um unter Berücksichtigung der Pump- und Nennleistungsdichte sowie der Fertigungsmethode schlussendlich Strömungsfelder zu erkennen, welche zu den niedrigsten Strömungsfeld-abhängigen Gesamtkosten des VFB Systems führen. Für einzelne der identifizierten Strömungsfelder wird abschließend die Durchströmung hinsichtlich der Verweilzeit sowie auftretender Totvolumina im Detail analysiert.

Die ermittelten geringen Werte für den ERE aus Tabelle 4.1 führen zu einer positive Beurteilung der gewählten Netzeinstellungen. Daher liegen allen Simulationen die Netzeinstellungen aus Kapitel 3.1.2 zugrunde. Für die Druckdifferenz als betrachtete Größe ist in Tabelle 4.1 der Wert des ERE klein und für die beiden weiteren Größen, den Gleichmäßigkeitsfaktor und die limitierende Grenzstromdichte, sehr klein. Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der jeweiligen Netzeinstellung sind im Detail in Anhang A.2 in Tabelle A.3 zu finden.

Tabelle 4.1: Berechnete Werte des ERE aus [2]:

Parameter	Name	Wert	Einheit
ERE_p	ERE für Druckdifferenz	3,4	%
ERE_ψ	ERE für Gleichmäßigkeitsfaktor	0,1	%
ERE_{iL}	ERE für limitierende Grenzstromdichte	0,2	%

4.1.1 Durchströmung mit Strömungsfeld

Die Durchströmung in einer VFB und insbesondere die Strömungsverteilung im porösen Medium, welches das Elektrodenfilz beschreibt, wird stark durch die Gestalt des Strömungsfeldes beeinflusst, siehe Abbildung 4.1. Der Einfluss der interdigitalen Struktur auf die Durchströmung ist unter anderem anhand der eingezeichneten Stromlinien zu erkennen. Diese verlaufen überwiegend entlang der Kanäle. Beim Durchgang durch das poröse Medium tritt das Fluid in der Regel direkt zum jeweils benachbarten Kanal über. Nur anhand einiger weniger Stromlinien ist zu erahnen, dass nicht alle Stromlinien direkt beim benachbarten Kanal abknicken, sondern einige wenige mit niedriger Geschwindigkeit noch etwas länger im porösen Medium verbleiben. Der direkte Kanalübergang wird durch die gewählte interdigitale Struktur des Strömungsfeld-Designs erzwungen, da es bei dieser Struktur keine Verbindung zwischen zu- und abführenden Kanälen gibt.

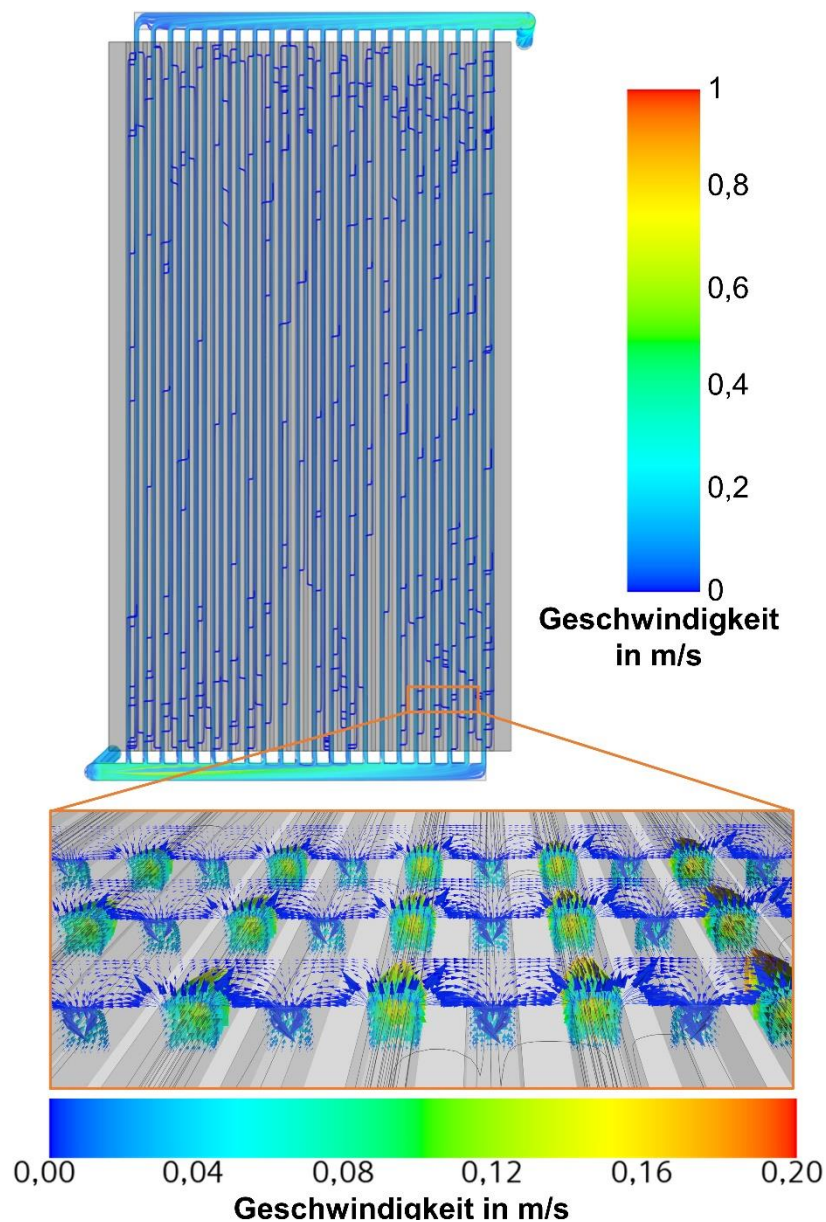


Abbildung 4.1: Stromlinien und in der vergrößerten Ansicht Vektoren der Geschwindigkeit entlang von xz -Ebenen in den Kanälen und im porösen Medium für das Beispiel-2mm-Design.

Die Betrachtung der Geschwindigkeit ermöglicht ein tiefergehendes Verständnis der Strömungsverteilung innerhalb der HZ. Die farbliche Verteilung der Geschwindigkeit in Abbildung 4.1 macht deutlich, dass sie in den Kanälen signifikant größer ist als im porösen Medium. Sie ist anhand von Vektoren in der vergrößerten Ansicht für jeweils drei xz -Ebenen entlang der Kanäle und entlang der Elektrode dargestellt. Die Wahl von jeweils drei xz -Ebenen je Region erlaubt es sowohl die Vektoren in der Elektrode als auch in den Kanälen zu visualisieren. Die Geschwindigkeitsvektoren in den Kanälen sind senkrecht zu den Vektoren im porösen Medium angeordnet. In dem porösen Medium ist die Geschwindigkeit in den Bereichen oberhalb der Kanäle größer als in den Bereichen zwischen den Kanälen. Da sich die xz -Ebenen in der Nähe des Zelleinlasses

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

der HZ befinden, ist die Geschwindigkeit in den zuführenden Kanälen höher als in den abführenden Kanälen. Im oberen Bereich der HZ in der Nähe des Zellauslasses verhält sich dies umgekehrt. Dieser Zusammenhang fällt bei der Untersuchung von mehreren Ebenen entlang der gesamten Höhe, welche in Abbildung 4.2 zu finden sind, auf. So verringert sich die Geschwindigkeit in einem zuführenden Kanal vom Zellein- zum Zellauslass hin. Für einen abführenden Kanal ist dies umgekehrt. Gleichwohl ist die Geschwindigkeit in den zuführenden Kanälen entlang einer Ebene keinesfalls immer gleich. Insbesondere auf der Seite des Zellauslasses weisen die äußeren zuführenden Kanäle, welche sich im unteren Bereich befinden, und die abführenden Kanäle, welche sich im oberen Bereich befinden, eine größere Geschwindigkeit auf, als es die mittigen Kanäle tun.

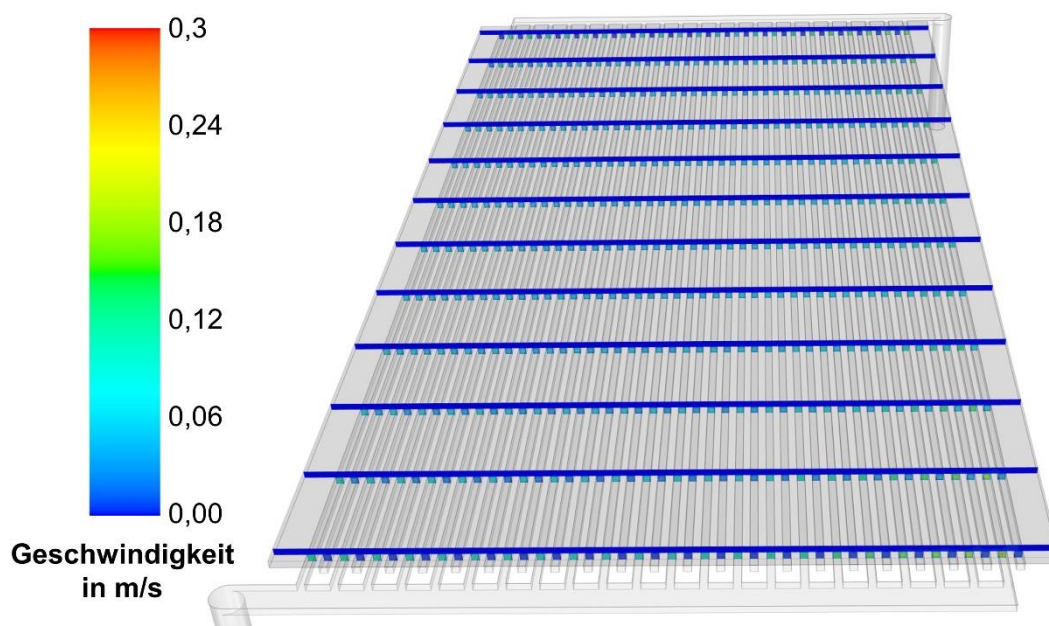


Abbildung 4.2: Geschwindigkeit in den Kanälen und im porösen Medium entlang von zwölf xz-Ebenen für das Beispiel-2mm-Design.

Innerhalb des dargestellten Geschwindigkeitsbereichs in Abbildung 4.2 ist nur für die Kanäle eine signifikante Veränderung der Geschwindigkeit festzustellen. Innerhalb des porösen Mediums trifft dies nicht zu. Bei der Betrachtung der Stromlinien in Abbildung 4.1 fällt allerdings auf, dass im mittleren Bereich der HZ weniger Übergänge zwischen den Kanälen abgebildet sind, als dies im unteren und oberen Bereich der Fall ist. Dieser Unterschied wird insbesondere bei der Betrachtung einer xy-Ebene, welche mittig in dem porösen Medium positioniert ist, deutlich, siehe Abbildung 4.3a. Es ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeit auch innerhalb der Elektrode in Abhängigkeit von der Position variiert. Im zentralen Bereich ist die Geschwindigkeit niedriger als im darunter und darüber liegenden Bereich. Desweiteren ist festzustellen, dass es an den Seiten des Elektrodenschnitts Bereiche gibt, in denen die Geschwindigkeit einen Wert von oder

nahe null aufweist. Diese Bereiche besitzen keinen benachbarten Kanal und scheinen daher fast gar nicht durchströmt zu werden.

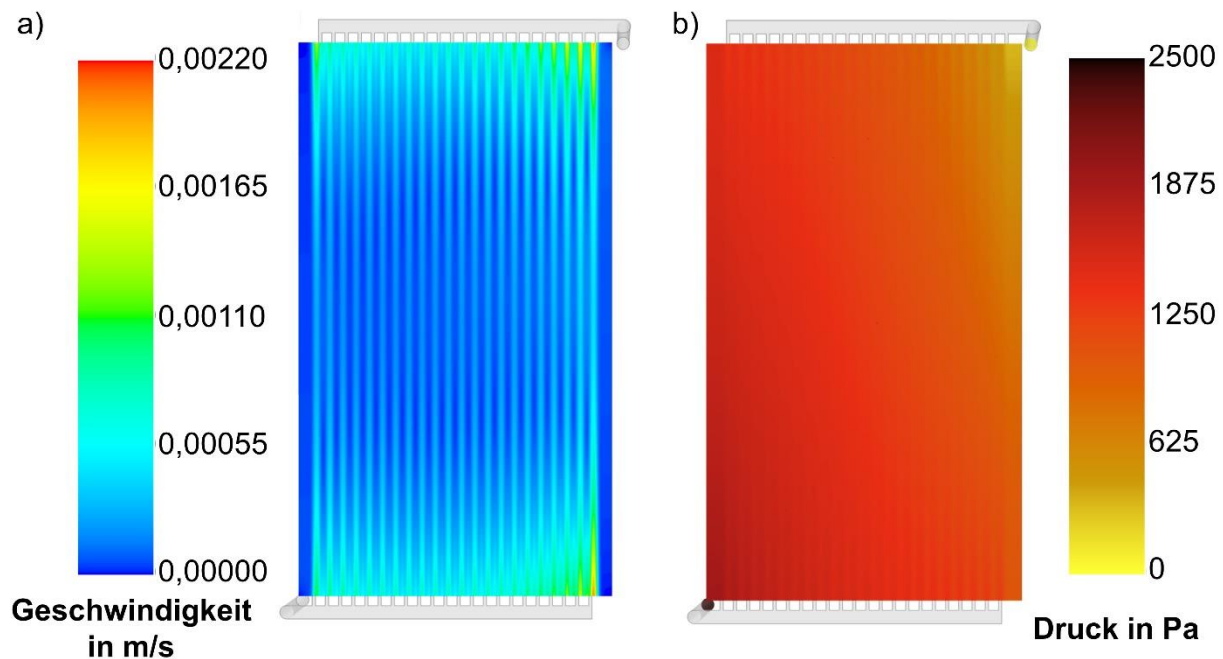


Abbildung 4.3: Die Verteilung der (a) Geschwindigkeit und des (b) Drucks entlang einer xy-Ebene mittig im porösen Medium für Beispiel-2mm-Design. Zudem in (b) der Druck entlang einer weiteren tiefer gelegenen xy-Ebene, welche sich im Bereich des Zellein- und -auslasses befindet.

Sowohl die Geschwindigkeits- als auch die Druckverteilung werden entscheidend von dem verwendeten Strömungsfeld beeinflusst. Ihre Analyse ist wesentlich für die schlussendliche Verbesserung der VFB. Die Verteilung des Drucks ist für das Beispiel-2mm-Design in Abbildung 4.3b dargestellt. Die Wahl der Modelleinstellung „Atmosphärendruck am Auslass“ ist anhand des resultierenden Wertes am Zellauslass von 0 bar zu erkennen. Der Druck steigt zum Zelleinlass hin, siehe Abbildung 4.3b. Auf Grund der vielen Kanäle des Beispiel-2mm-Designs ist die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass gering. Eine höhere Druckdifferenz ergibt sich, wenn ein Strömungsfeld mit weniger Kanälen verwendet wird oder ganz auf ein Strömungsfeld verzichtet wird. In diesem Fall gewinnt die benötigte Pumpleistung im Betrieb der VFB an Bedeutung. Sie ist für die Überwindung der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass aufzuwenden. Falls sie zu hoch ist, kann sie den Betrieb der VFB sogar unwirtschaftlich machen. Um konkret die Relevanz des Strömungsfeldes für die Reduzierung der Druckdifferenz aufzuzeigen, werden die Simulationsergebnisse für ein Design mit stark reduziertem Kanalvolumen, welches einen Aufbau der VFB ohne Strömungsfeld beschreibt, erläutert. So sind zwar bei diesem annähernden flow-through Design noch kurze Kanäle vorhanden, da sie den Übergang des Fluid zwischen Zelleinlass und Elektrodenbereich sowie zum Zellauslass hin ermöglichen. Ein

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

vollständiger Verzicht auf diese Kanäle würde allerdings den Vergleich mit dem Beispiel-2mm-Design hinsichtlich des Einflusses der Strömungsfeldkanäle erschweren, da eine andere Positionierung des Zellein- und -auslasses notwendig gewesen wäre. Es wird daher eine HZ mit identischem Ein- und Auslassbereich zum Beispiel-2mm-Design, aber sehr kurzen Kanälen entsprechend der Geometriedarstellung von Abbildung 4.4a, betrachtet. Dieser Aufbau ist einem flow-through Design sehr ähnlich. Der Weg des Fluids durch das poröse Medium ist für das Design aus Abbildung 4.4 deutlich länger, als dies beim Beispiel-2mm-Design der Fall ist. Die resultierende Geschwindigkeit im porösen Medium ist größer, siehe Abbildung 4.4b, und die sich ergebende Druckdifferenz deutlich höher im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design, siehe Abbildung 4.4c. Durch die Nutzung eines Strömungsfeldes wird auf Grund der vielen Kanäle des Beispiel-2mm-Designs die Druckdifferenz, siehe Abbildung 4.3b, um mehr als den Faktor 100 im Vergleich zu dem Ergebnis von Abbildung 4.4c verringert. Wird der direkt proportionale Zusammenhang zwischen der benötigten Pumpleistung der VFB und der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass bedacht, wird deutlich, wie entscheidend Strömungsfelder für einen vertretbaren Pumpaufwand beim Betrieb der VFB sind.

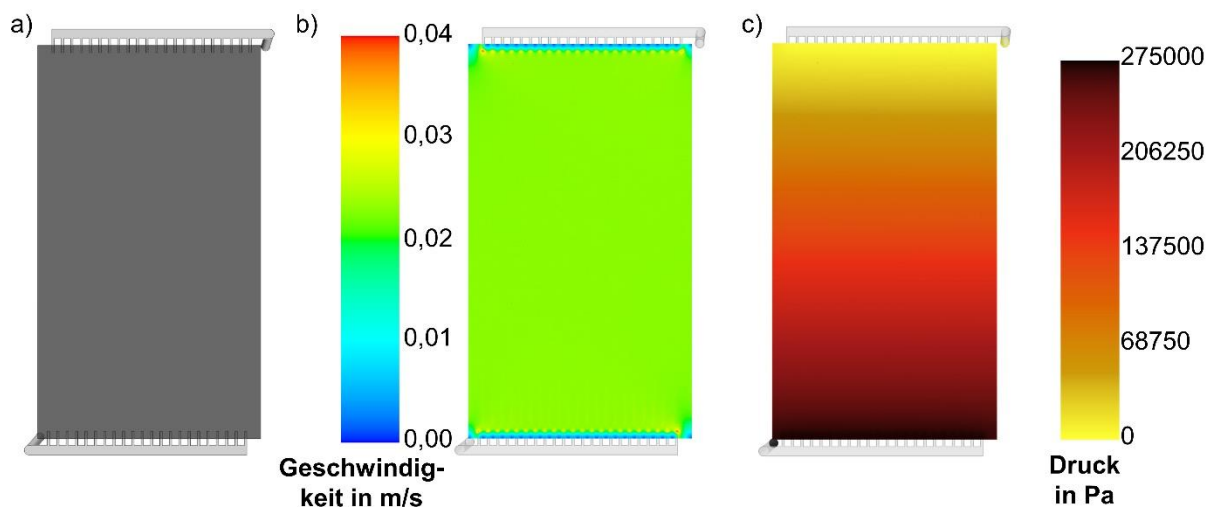


Abbildung 4.4: (a) Geometrie der verbleibenden Kanäle, welche HZ-Aufbau ohne Strömungsfeld ähnelt, und des unveränderten porösen Mediums. Resultierende Verteilung der (b) Geschwindigkeit und des (c) Drucks für xy-Ebene mittig im porösen Medium für VFB HZ mit kurzen zu- und abführenden Kanälen sowie in (c) der Druck entlang einer weiteren, tieferliegenden xy-Ebene.

Den alternativen Grenzfall stellt die Betrachtung einer VFB HZ mit Strömungsfeld, aber ohne poröses Medium dar. In diesem Fall wird das Volumen, welches sonst als poröses Medium zur Elektrodenbeschreibung dient, als Fluid Region definiert, siehe Abbildung 4.5a. Diese Anpassung führt zu einer sehr geringen Druckdifferenz. Es ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung entlang des mittleren Elektrodenschnitts aus Abbildung

4.5b. Diese weist eine hohe Geschwindigkeit nahe dem Zelleinlass bzw. -auslass auf. Ein Einfluss der Kanäle ist außerhalb dieser Bereiche nur in sehr geringem Umfang festzustellen. Die Geschwindigkeitsverteilung unterscheidet sich somit deutlich von der Verteilung entlang dieser xy-Ebene, welche sich ergibt, wenn das Volumen als poröses Medium beschrieben wird, vergleiche Abbildung 4.3b. Dies wird auch anhand der Druckverteilung von Abbildung 4.5c deutlich. Sie ist innerhalb des Volumens, welches sonst der Elektrodenbeschreibung dient, nahezu konstant. Die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass ist in Abbildung 4.5c um knapp die Hälfte reduziert im Vergleich zu Abbildung 4.3b.

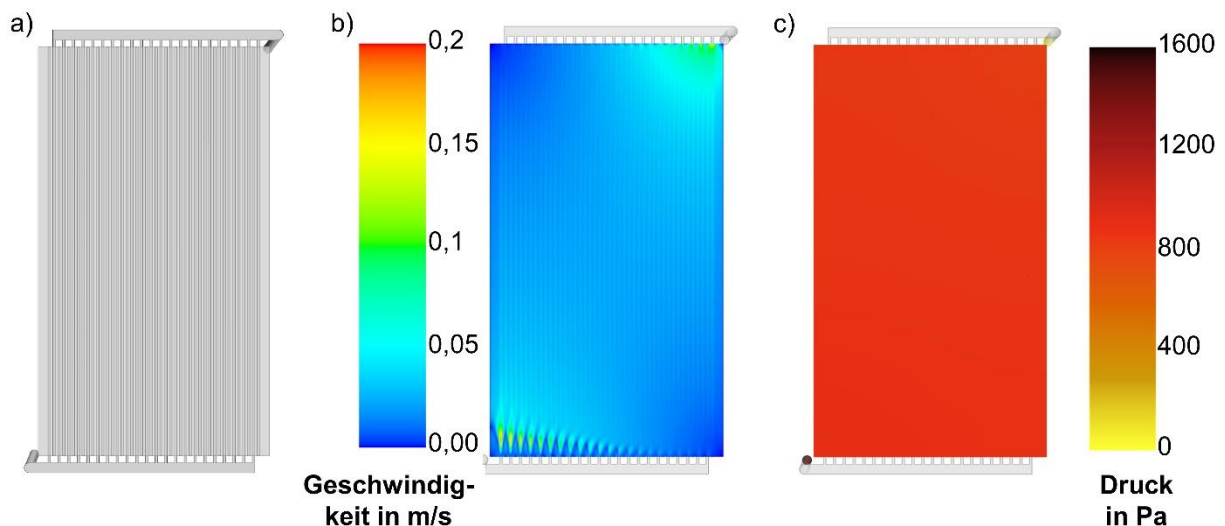


Abbildung 4.5: Die (a) Geometrie des Beispiel-2mm-Design mit dem Volumen des porösen Mediums als Fluid Region sowie die resultierende Verteilung der (b) Geschwindigkeit und des (c) Drucks für mittige xy-Ebene sowie in (c) der Druck entlang einer weiteren, tieferliegenden xy-Ebene.

Ausgehend von der Geschwindigkeitsverteilung im gesamten porösen Medium wird die limitierende Grenzstromdichte durch die Einbindung der Stofftransport-Korrelationsgleichung unter Berücksichtigung der molaren Konzentration untersucht. Um zusätzlich die Verteilung der Geschwindigkeit beurteilen zu können, wird der Gleichmäßigkeitsfaktor verwendet. Anhand der Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit vom gewählten Strömungsfeld für die gezeigte xy-Ebene in Abbildung 4.3 ist bereits zu erahnen, dass eine Veränderung des Strömungsfeldes sich sowohl auf die Verteilung der Geschwindigkeit als auch damit auf die resultierende limitierende Grenzstromdichte und den Gleichmäßigkeitsfaktor auswirkt. Dieser Zusammenhang ist insbesondere im folgenden Kapitel 4.1.2 in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zu erkennen.

4.1.2 Variation der Strömungsfelder

In diesem Abschnitt wird die Auswirkung der Veränderung von Kanalabmaßen des Strömungsfeldes auf entscheidende Größen der VFB aufgezeigt. Aus den Ergebnissen werden Auslegungs- und Designkriterien abgeleitet, welche bei einem Strömungsfeld zu erfüllen sind, um ein gewünschtes Ergebnis zu erzielen.

Durch die Variation der Kanalbreite und -höhe sowie der Stegbreite innerhalb des vorgegebenen Parameterraums wird ihr Einfluss auf die in Kapitel 3.2.1 genannten vier Kriterien deutlich. Die Ergebnisse für die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass und für das Kanalvolumen sind aus einer Vielzahl von CFD-Simulationen für die Variation der Kanalbreite und -höhe sowie der Stegbreite bei ansonsten unveränderten Parametern in Abbildung 4.6 dargestellt. Analog sind die Ergebnisse für den Gleichmäßigkeitsfaktor und die limitierende Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Gestalt des Strömungsfeldes in Abbildung 4.9 gegeben. Desweiteren ist für jede Kanalhöhe durch eine farbliche Kreismarkierung angegeben, welches Strömungsfeld zu dem gewünschten Ergebnis für die Druckdifferenz, das Kanalvolumen, den Gleichmäßigkeitsfaktor oder die limitierende Grenzstromdichte führt.

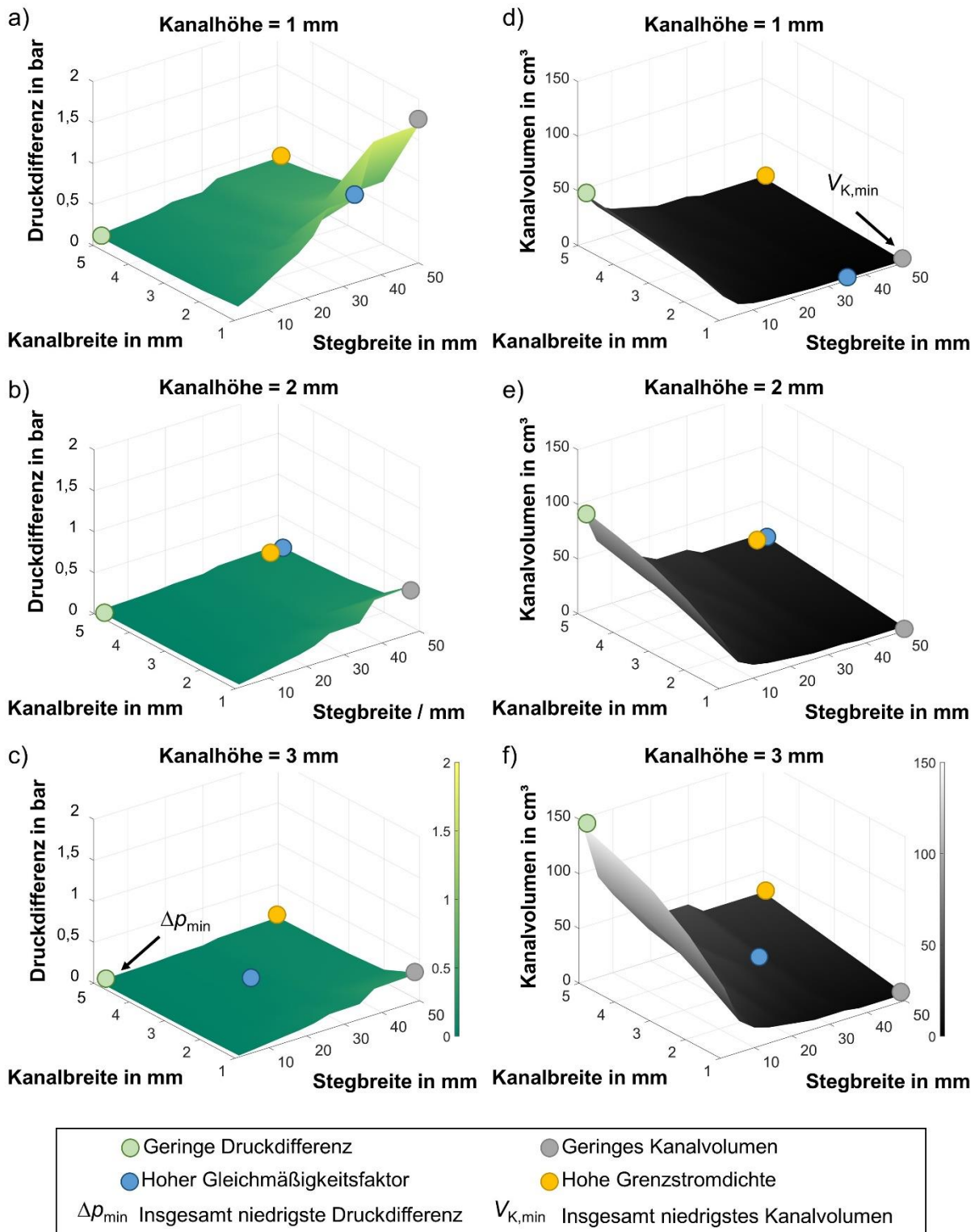


Abbildung 4.6: (a-c) Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass und (d-f) Volumen der Strömungsfeldkanäle in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite für unterschiedliche Kanalhöhen aus [2]. Unabhängig von den geometrischen Abmaßen des jeweiligen Strömungsfeldes beträgt der Volumenstrom am Zelleinlass ungefähr 0,5 L/min.

Die Analyse der systematisch variierten Kanalabmaße macht deutlich, dass die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass stark von der Stegbreite abhängt. Zudem

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

wird sie von der Kanalbreite und -höhe beeinflusst, siehe Abbildung 4.6a-c. Diese Einflüsse sind insbesondere für eine geringe Kanalhöhe erkennbar, weil in diesem Fall die Druckdifferenz mit steigender Steg- und abnehmender Kanalbreite drastisch zunimmt. Die insgesamt niedrigste Druckdifferenz ergibt sich bei einem Strömungsfeld mit sehr vielen breiten und tiefen Kanälen, siehe Abbildung 4.7. Gleichwohl ist ein entscheidender Nachteil dieses Strömungsfeld-Designs, dass sich auf Grund der vielen Kanäle in Abhängigkeit von der gewählten Herstellungsmethode ein vergleichsweise hoher Fertigungsaufwand ergibt. Der höchste Wert der Druckdifferenz innerhalb des betrachteten Parameterraums liegt bei maximaler Stegbreite und minimaler Kanalhöhe und -breite vor.

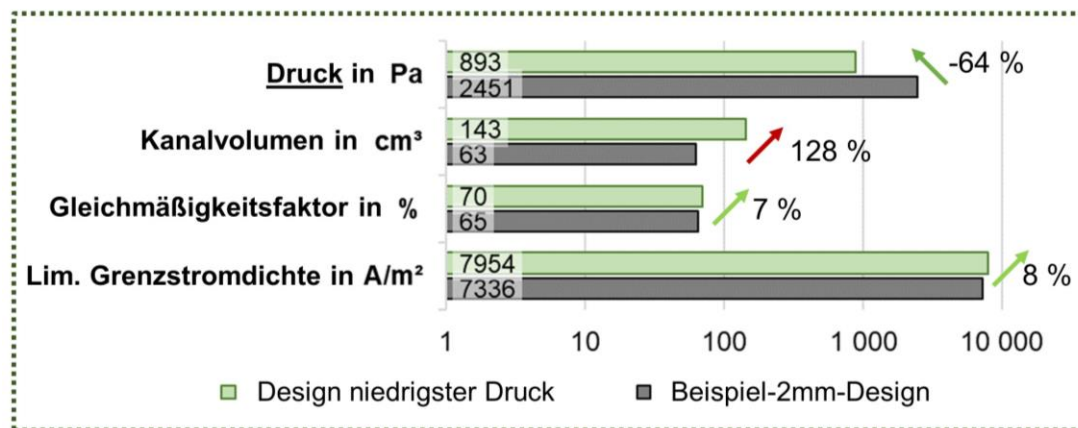
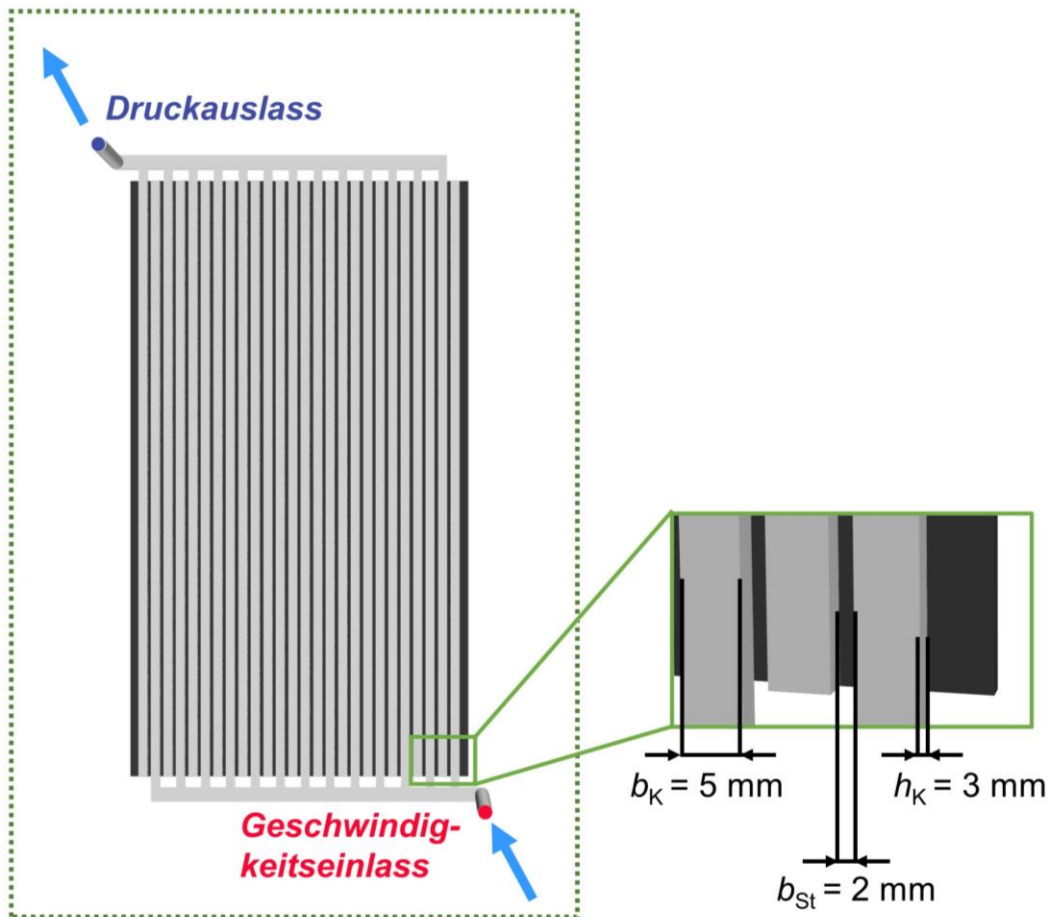


Abbildung 4.7: Strömungsfeld für einen sehr geringen Druckverlust im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design nach [2].

Bei der Betrachtung von Abbildung 4.6d fällt auf, dass das Strömungsfeld aus Abbildung 4.8 mit dem insgesamt niedrigsten Kanalvolumen zur größten Druckdifferenz führt. Es erfüllt somit hinsichtlich des Kanalvolumens nur eines der vier Kriterien sehr gut. Für die anderen drei Kriterien wird kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt, weil etwa die Druckdifferenz für dieses Strömungsfeld sehr hoch ist. Sie übersteigt den kritischen Wert von 0,5 bar, sodass in diesem Fall die Druckgeräterichtlinie zu beachten wäre. Ein geringerer Fertigungsaufwand im Vergleich zu diesem Design würde sich nur ergeben, wenn kein Strömungsfeld genutzt werden würde. Gleichzeitig

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

wäre dann aber auch die resultierende Druckdifferenz viel größer, wie im vorangegangenen Kapitel 4.1.1 in Abbildung 4.4 gezeigt. Das Kanalvolumen nimmt zu, wenn die Kanalanzahl und -querschnittsfläche steigen. Insbesondere für breite Kanäle fällt auf, dass das Kanalvolumen in Abhängigkeit von der Stegbreite sprunghaft zunimmt, siehe Abbildung 4.6d-f. Dies hängt mit der Anzahl der Kanäle zusammen, welche mit sinkender Stegbreite wächst.

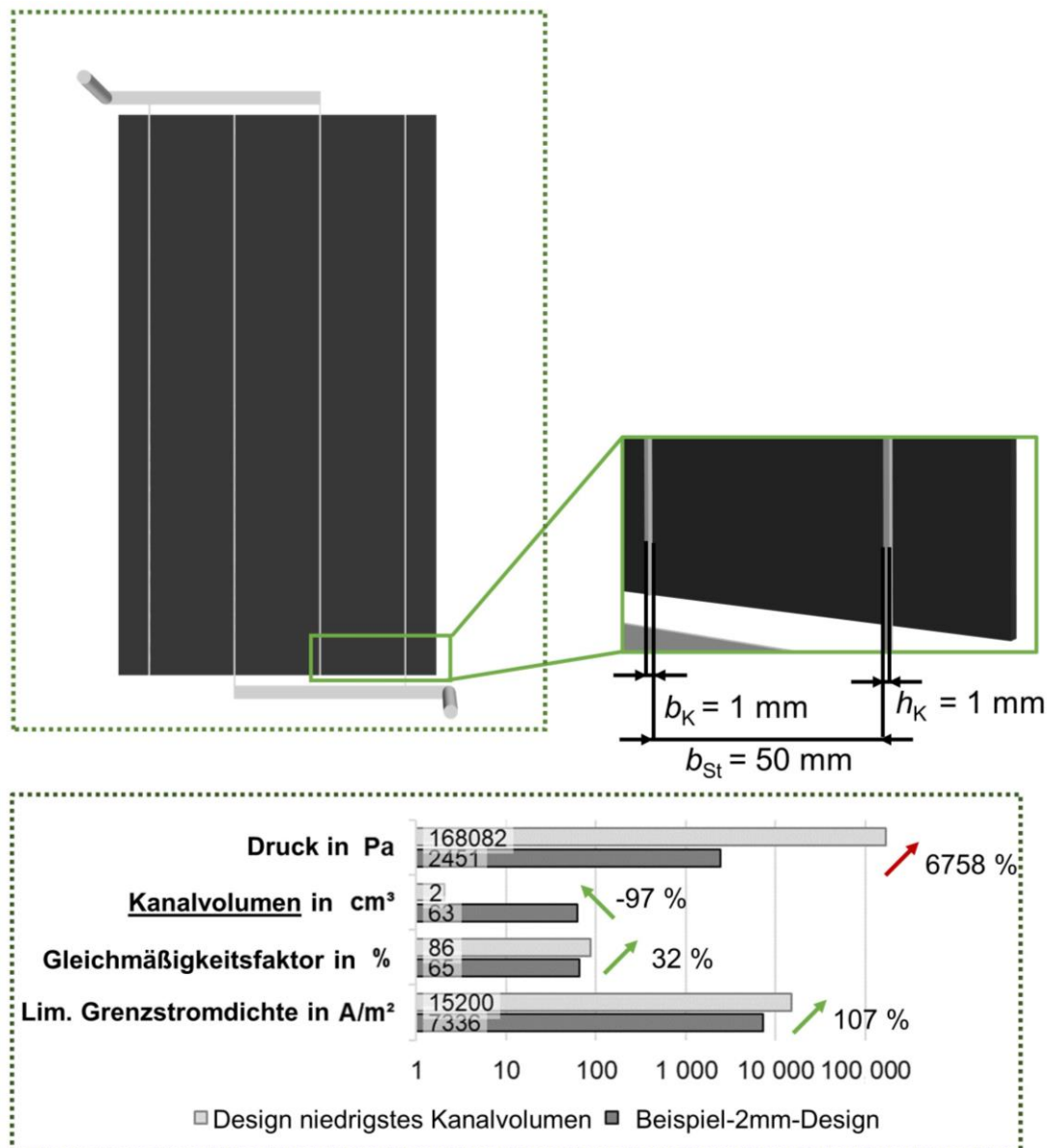


Abbildung 4.8: Strömungsfeld für ein kleines Kanalvolumen im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design nach [2].

Die Wahl der Kanalabmaße des Strömungsfeldes beeinflusst nicht nur ein einzelnes Kriterium, sondern es ergeben sich durch die Anpassung der Kanalabmaße hin zu einer bevorzugten Zielgröße auch Veränderungen der weiteren betrachteten Kriterien. Die in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 dargestellten zwei Strömungsfelder erfüllen jeweils nur eines der beiden Kriterien sehr gut. So ergibt sich entweder entsprechend Abbildung

4.7 ein niedriger Wert für den Druckverlust oder ein kleines Kanalvolumen, siehe Abbildung 4.8. Gleichzeitig verschlechtert sich das jeweils andere Kriterium deutlich im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design. Diese Erkenntnis ist auch für die Bewertung von verschiedenen Typen von Strömungsfeldern, wie dem interdigitalen im Vergleich zum parallelen Strömungsfeld-Design wichtig. Nur dadurch ist es möglich sowohl den Einfluss der Strömungsfeld-Typen als auch die jeweils gewählten Kanalabmaße bei der Bewertung ihrer Vorteile zu berücksichtigen. Gleichwohl fällt bei der Betrachtung des Gleichmäßigkeitsfaktors und der Grenzstromdichte in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 auf, dass diese bei beiden Strömungsfeldern im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design zugenommen und sich damit verbessert haben.

Für den Gleichmäßigkeitsfaktor ist in Abhängigkeit vom Strömungsfeld festzustellen, dass dessen Wert mit steigender Kanalhöhe in Abhängigkeit von der Stegbreite stark schwankt. Für verschiedene Kanalbreiten unterscheidet er sich aber nur leicht, siehe Abbildung 4.9a-c. Der Einfluss der Kanalanzahl in Kombination mit deren Position scheint daher für das Ergebnis des Gleichmäßigkeitsfaktors ausschlaggebender zu sein, als es bei den anderen drei betrachteten Kriterien der Fall ist. Den höchsten Wert für den Gleichmäßigkeitsfaktor besitzt ein Strömungsfeld mit einer großen Kanalhöhe und einer mittleren Kanal- sowie Stegbreite, siehe Abbildung 4.9c und Abbildung 4.10. Zu beachten ist, dass bei der Wahl einer kleineren Schrittweite innerhalb des Parameterraums die Identifikation eines anderen Strömungsfeldes, mit einem noch höheren Gleichmäßigkeitsfaktor, theoretisch denkbar wäre. Es ist aber anhand der bisherigen Ergebnisse zu vermuten, dass der Wert des Gleichmäßigkeitsfaktors sich in diesem Fall nicht drastisch vom bisher höchsten Wert unterscheiden würde.

Bei der limitierenden Grenzstromdichte zeigt sich, dass diese insbesondere mit zunehmender Stegbreite steigt, weil dadurch der Abstand zwischen den Kanälen größer wird und die Geschwindigkeit in der Elektrode zunimmt, siehe Abbildung 4.9d-f. Der Zusammenhang zur Kanalhöhe und -breite ist vergleichsweise klein. Der Wert der Geschwindigkeit wirkt sich auf das Ergebnis der Stofftransport-Korrelationsgleichung und damit schlussendlich die resultierende limitierende Grenzstromdichte aus. Die höchste limitierende Grenzstromdichte hat ein Strömungsfeld mit wenigen breiten und flachen Kanälen, siehe Abbildung 4.9d und Abbildung 4.11. Die Zunahme der Grenzstromdichte ist von niedrigen zu mittleren Stegbreiten groß. Danach steigt der Wert nur noch langsam in Abhängigkeit von der Stegbreite an, da die vorliegende molare Konzentration begrenzend wird.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

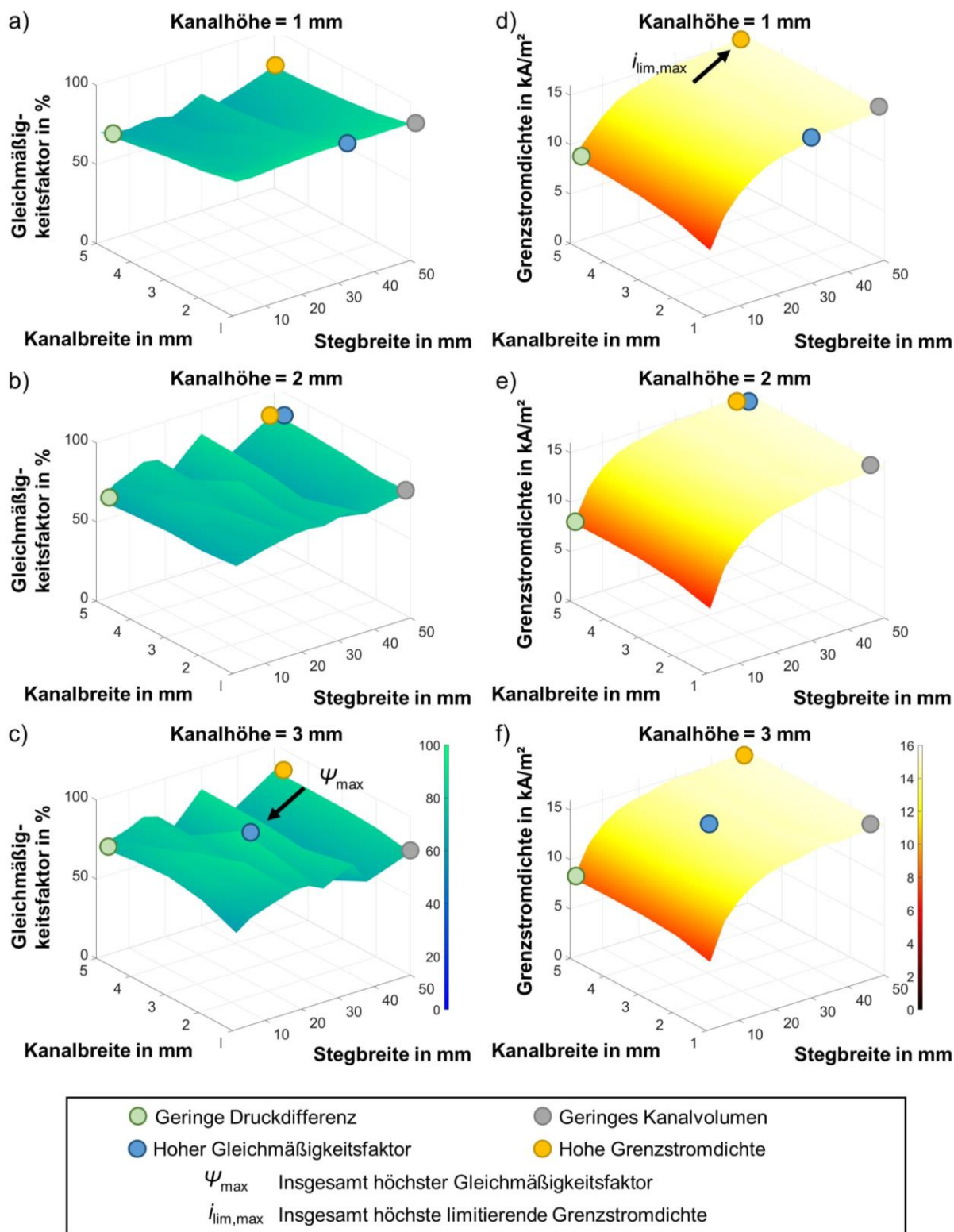


Abbildung 4.9: (a-c) Gleichmäßigkeitsfaktor und (d-f) limitierende Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite für unterschiedliche Kanalhöhen aus [2].

Das Strömungsfeld mit dem höchsten Gleichmäßigkeitsfaktor im betrachteten Parameterraum, welches in Abbildung 4.10 dargestellt ist, zeigt eine klare Verbesserung gegenüber dem Beispiel-2mm-Design. Dies wird auch anhand der gleichmäßigen Geschwindigkeitswerte für die xy-Ebene mittig in der Region, welche die Elektrode

beschreibt, ersichtlich, vergleiche Abbildung 4.10 mit Abbildung 4.3a. Ebenfalls dargestellt ist die Verteilung der molaren Konzentration auf dieser xy-Ebene. Die erreichbare Grenzstromdichte für dieses Strömungsfeld ist ebenfalls höher als beim Beispiel-2mm-Design. Es fällt auf, dass die Konzentration des wenig geladenen Elektrolyten in der Nähe der zuführenden Kanäle niedrig und in der Nähe der abführenden Kanäle hoch ist. Dies ist auch die Erklärung dafür, dass die Grenzstromdichte nur noch in geringem Maße bei einer weiteren Vergrößerung des Abstands zwischen den Kanälen zunimmt. Wird das Ergebnis für eine maximale Stegbreite aus Abbildung 4.11c betrachtet, fällt auf, dass ungefähr nach dem halben Abstand zwischen den benachbarten Kanälen die Konzentration des Elektrolyten schon sehr hoch ist bzw. dieser vollständig geladen zu sein scheint.

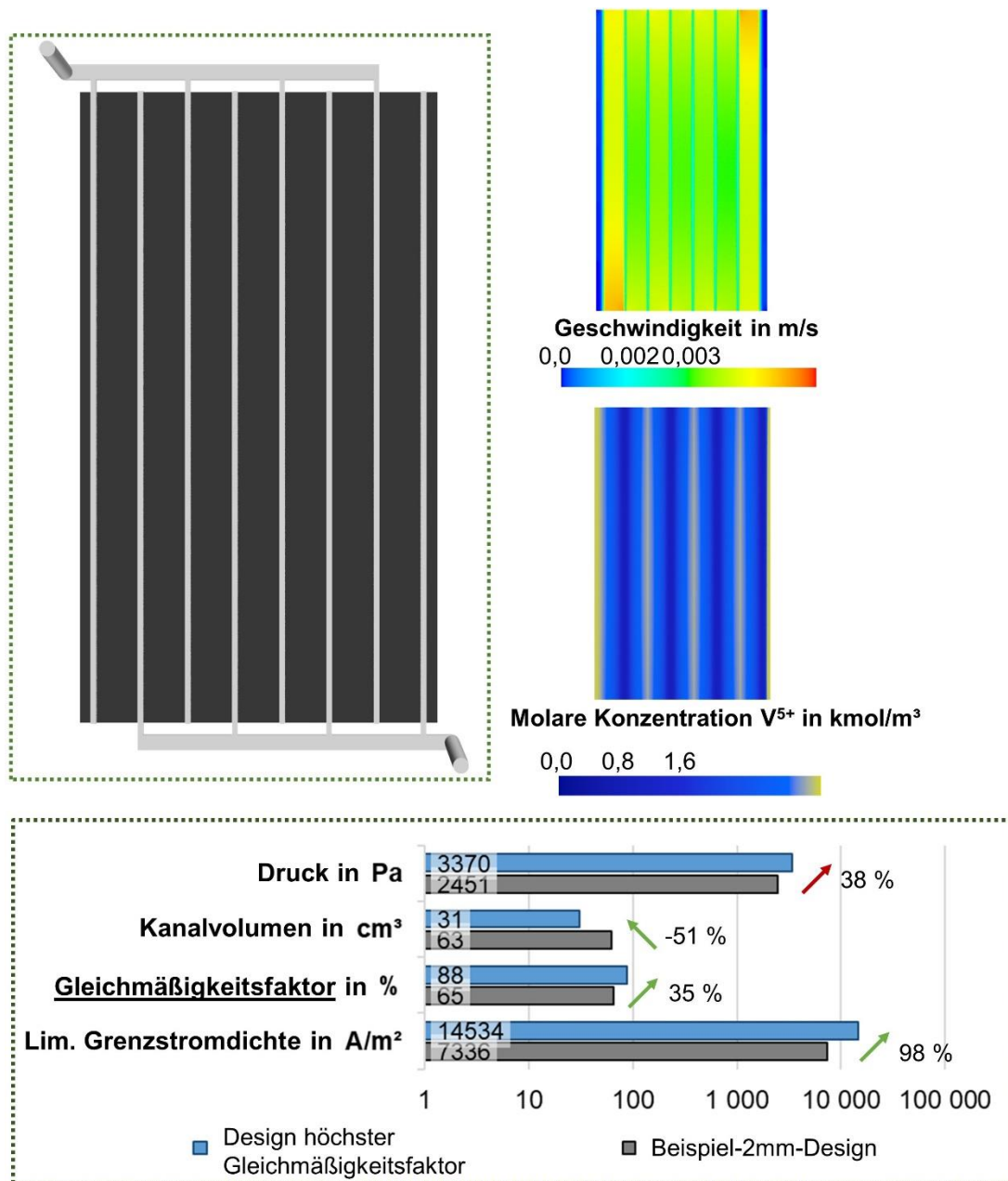


Abbildung 4.10: Strömungsfeld für einen sehr großen Gleichmäßigkeitsfaktor im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design sowie Geschwindigkeit und molare Konzentration entlang einer xy-Ebene in der Mitte der Elektrode nach [2].

In Abbildung 4.11 ist das Strömungsfeld dargestellt, welches den höchsten Wert für die limitierende Grenzstromdichte liefert. Die volumetrische Grenzstromdichte ist insbesondere in der Nähe der zuführenden Kanäle groß, siehe Abbildung 4.11a. Ursächlich hierfür ist nicht die Geschwindigkeitsverteilung oder die Verteilung des resultierenden Stofftransportkoeffizienten, da diese zwischen den Kanälen vergleichsweise gleichmäßig verteilt sind, siehe Abbildung 4.11b. Vielmehr liegt dies daran, dass der Elektrolyt nach ungefähr der halben Wegstrecke einen hohen SoC besitzt und dadurch die limitierende Grenzstromdichte in der Nähe der abführenden Kanäle

niedrigere Werte im Vergleich zu den Bereichen in der Nähe der zuführenden Kanäle aufweist.

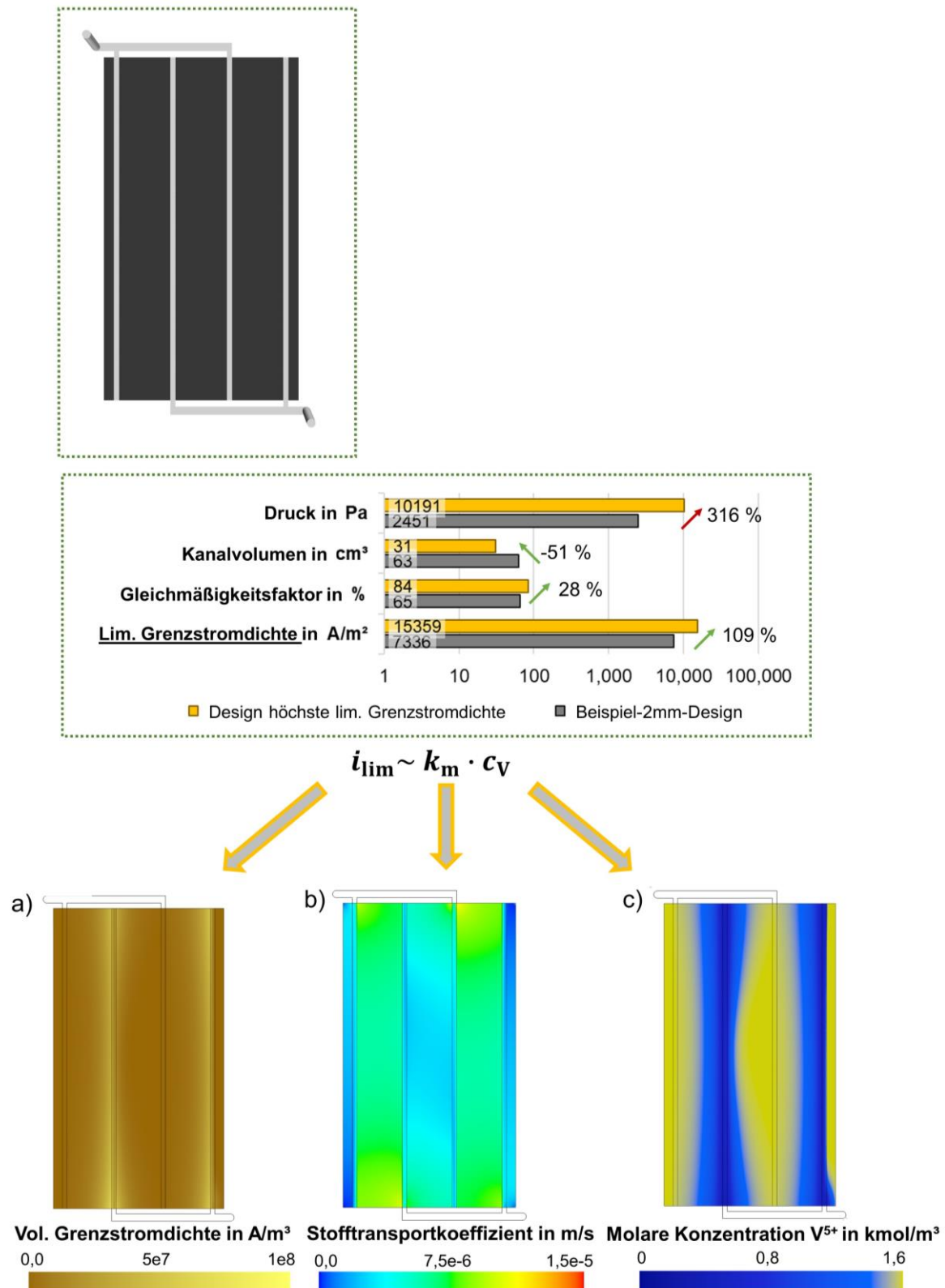


Abbildung 4.11: Strömungsfeld für eine sehr große Grenzstromdichte im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design sowie im Detail die (a) volumetrische Grenzstromdichte, (b) der Stofftransportkoeffizient und (c) die molare Konzentration entlang einer xy-Ebene in der Mitte der Elektrode nach [2].

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Die Auswertung der Variation der Kanalabmaße hat gezeigt, dass es kein einzelnes Strömungsfeld gibt, welches geeignet ist, alle betrachteten Kriterien gleichermaßen zufriedenstellend zu erfüllen. Um innerhalb des betrachteten Parameterraums das beste interdigitale Strömungsfeld zu identifizieren, ist es also notwendig einen vorteilhaften Kompromiss zwischen den betrachteten Größen zu finden. Dies kann zum einen über die Optimierung einer Zielfunktion mit gewichteten Anteilen, welche für die bisher betrachteten Größen stehen, gelingen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, eine einzelne Größe zu betrachten, welche von allgemeinem Interesse ist. Für diese Größe bietet sich die Betrachtung der Gesamtkosten des VFB Systems an. Es wird daher im Folgenden nach einem Strömungsfeld gesucht, welches zu den niedrigsten Gesamtkosten führt. Um diese zu bestimmen, werden die erzielten Ergebnisse in die Pump- und Nennleistungsdichte überführt. Diese werden in Abhängigkeit vom Strömungsfeld ebenso wie die resultierenden Gesamtkosten im nächsten Kapitel dargestellt.

4.1.3 Gesamtkosten für das VFB System

Die Pump- und die Nennleistungsdichte gehen in die Berechnung der Gesamtkosten des VFB Systems ein, da sie für die Bestimmung der benötigten Kapazität und der Komponentenfläche berücksichtigt werden. Ausgehend von den Ergebnissen für die Pump- und die Nennleistungsdichte in Abbildung 4.12 lassen sich Rückschlüsse bezüglich des Betriebsverhaltens der VFB in Abhängigkeit vom Strömungsfeld ziehen. Es fällt auf, dass die Pumpleistungsdichte insgesamt signifikant niedriger ist, als die Nennleistungsdichte.

Die Pumpleistungsdichte hängt direkt von der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass ab, siehe Abbildung 4.12a-c. Der größte Wert ergibt sich dementsprechend für ein Strömungsfeld mit wenigen, kleinen Kanälen in Abbildung 4.12a. Die niedrigste Pumpleistungsdichte hat ein Strömungsfeld mit vielen breiten und tiefen Kanälen.

Die Darstellung der Nennleistungsdichte aus Abbildung 4.12d-f ähnelt dem Verlauf der Ergebnisse für den Gleichmäßigkeitsfaktor aus Abbildung 4.9a-c. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der Gleichmäßigkeitsfaktor in die Berechnung der Nennleistungsdichte eingeht. Dadurch ergeben sich insbesondere in Abhängigkeit von der Stegbreite unterschiedliche Werte für die Nennleistungsdichte, wobei für eine mittlere sowie hohe Stegbreite große Werte für die Nennleistungsdichte erzielt werden. Anhand des Zusammenhangs mit der hohen Stegbreite wird auch die Abhängigkeit der Nennleistungsdichte von der limitierenden Grenzstromdichte deutlich.

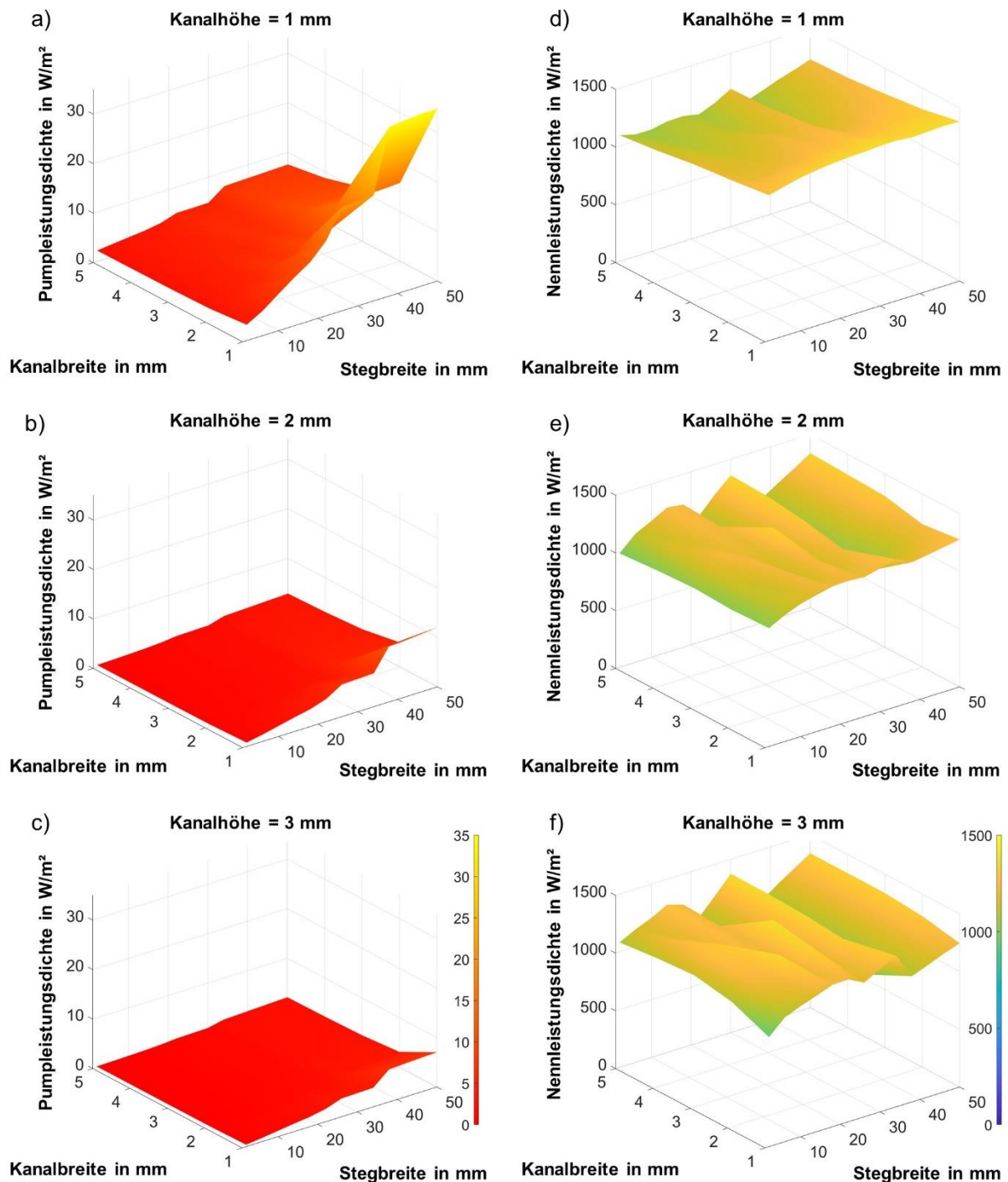


Abbildung 4.12: (a-c) Pump- und (d-f) Nennleistungsdichte in Abhängigkeit von der Kanal- und Stegbreite für unterschiedliche Kanalhöhen aus [2].

Die benötigte Kapazität wird betrachtet, um die Elektrolytkosten zu bestimmen. Da die zusätzlich aufzubringende Kapazität für die Pumpleistung vergleichsweise klein ist, hängt sie im Wesentlichen von der gewählten Nennkapazität des Systems ab. Neben der Kapazität hat die Entladetiefe einen Einfluss auf die Elektrolytkosten, sodass letztgenannte höher für kleine Stegbreiten sind. Mittels der in Kapitel 3.2.2 dargestellten Berechnungsmethode ergibt sich für die Entladetiefe ein Wertebereich von 73% bis 91%.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Für die Komponentenkosten gilt in Abhängigkeit von den Kanalabmaßen des Strömungsfeldes, dass die benötigte Gesamtfläche direkt von der Nennleistungsdichte abhängt, da erneut der Einfluss der Pumpleistungsdichte relativ gering im Vergleich zur größeren Nennleistungsdichte ist. Für eine hohe Nennleistungsdichte ergibt sich eine kleinere Gesamtfläche als für eine geringe, sodass wiederum die Komponentenkosten für eine hohe Nennleistungsdichte geringer sind als für eine kleine.

Die Gesamtkosten unterscheiden sich je nach gewähltem Herstellungsverfahren des Strömungsfeldes. Strömungsfelder, welche eine unerwünscht hohe Druckdifferenz von mehr als 0,5 bar besitzen, sind in Abbildung 4.13 in Abhängigkeit von der Kanalbreite und -höhe sowie der Stegbreite rot gekennzeichnet.

Insbesondere bei der Fertigungsmethode Fräsen fällt auf, dass die Gesamtkosten mit steigender Kanalhöhe und sinkender Stegbreite stark zunehmen, siehe Abbildung 4.13d-f. Für dieses Herstellungsverfahren ergeben sich die niedrigsten Gesamtkosten für ein Strömungsfeld mit wenigen kleinen und flachen Kanälen. Innerhalb des gültigen Bereichs ergeben sich die niedrigsten Gesamtkosten für ein Strömungsfeld, welches eine Kanalhöhe von 1 mm, eine Kanalbreite von 4 mm und eine Stegbreite von 50 mm besitzt. Gleichwohl fällt auf, dass die niedrigsten Gesamtkosten im gesamten Parameterraum ein Strömungsfeld mit einer Stegbreite von 46 mm hat bei einer Kanalbreite und -höhe vom 1 mm. In diesem Fall ist die Nennleistungsdichte größer als bei dem maximalen Wert der Stegbreite von 50 mm. Sowohl das Strömungsfeld mit einer Stegbreite von 46 mm als auch von 50 mm liegen in dem Bereich, welcher die Strömungsfelder kennzeichnet, welche wegen ihrer Druckdifferenz von über 0,5 bar für die weitere Betrachtung ausgeschlossen werden.

Für die alternative Fertigungsmethode Spritzguss ergeben sich die niedrigsten Gesamtkosten für ein Strömungsfeld mit der maximalen Kanalhöhe von 3 mm und einer mittleren Kanalbreite von 3 mm sowie Stegbreite von 22 mm, siehe Abbildung 4.13a-c. Ursächlich hierfür ist, dass für die Fertigung mittels Spritzguss die Gesamtkosten nur durch die Elektrolyt- sowie den Komponentenkosten bestimmt werden. Es fließen keine zusätzlichen Fertigungskosten ein. Das Strömungsfeld mit den niedrigsten Gesamtkosten für die Fertigung mittels Spritzguss entspricht dem Strömungsfeld, welches zu dem höchsten Gleichmäßigkeitsfaktor und einer hohen Nennleistungsdichte führt, siehe Abbildung 4.14a. Insgesamt liegen die Gesamtkosten in einem ähnlichen Bereich zu den Systemkosten eines Systems mit vergleichbarer Größe nach [38]. Gleichwohl fallen die Gesamtkosten im Vergleich zu den Systemkosten entsprechend der Erwartungshaltung insgesamt niedriger aus, da zum einen nicht alle Bestandteile der Kostenfunktion von [38] bei den hier betrachteten Gesamtkosten berücksichtigt werden und zum anderen für die spezifischen Komponentenkosten für die Membran, die

Elektroden, die Bipolarplatte und den Elektrolyten niedrigere Werte als in [38] angewendet werden.

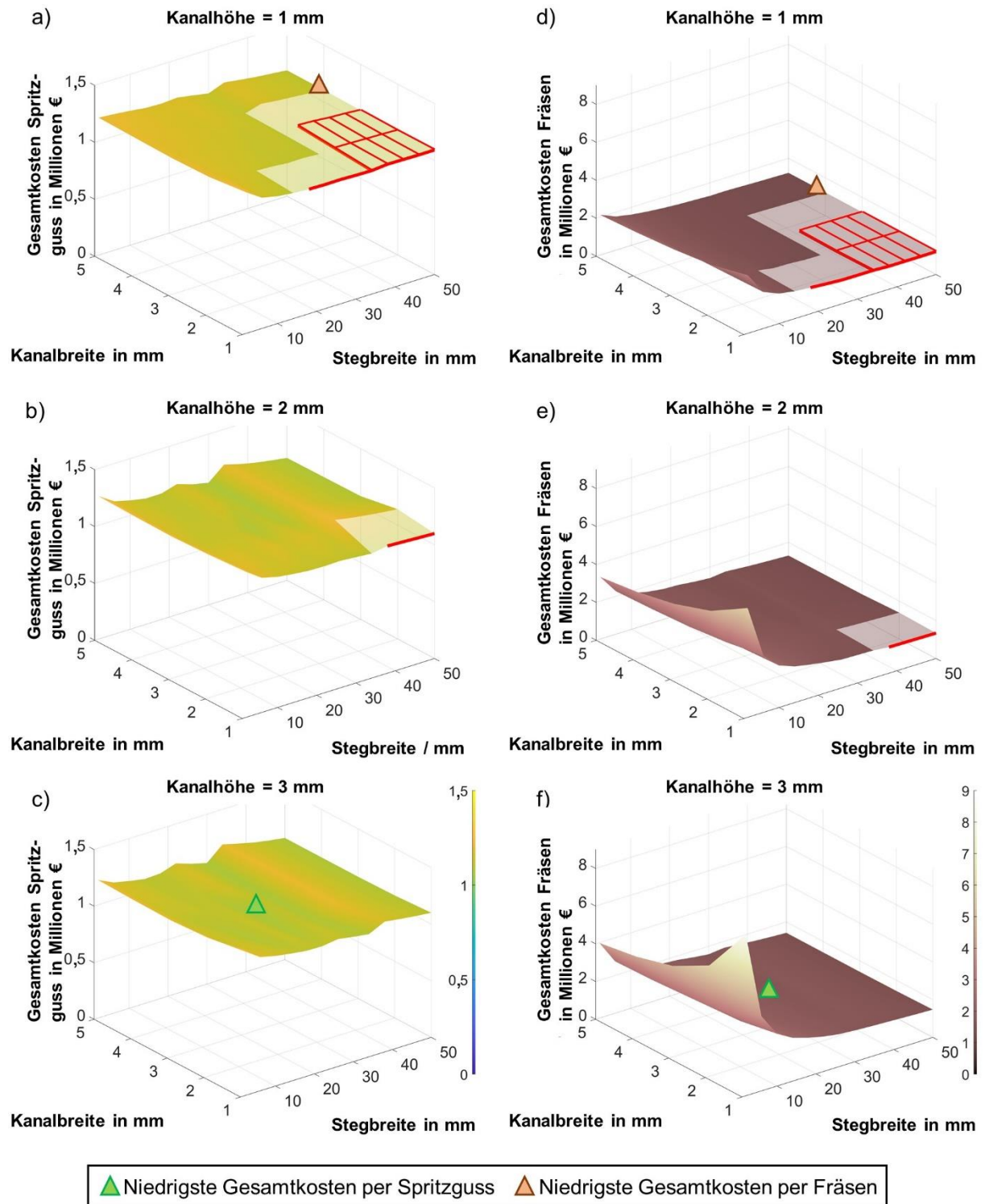


Abbildung 4.13: Gesamtkosten in Abhängigkeit von Produktionsmethode (a-c) Spritzguss oder (d-f) Fräsen für verschiedene Kanal- und Stegbreiten bei unterschiedlichen Kanalhöhen sowie rote Kennzeichnung von Bereichen mit Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass von über 0,5 bar aus [2].

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Das Strömungsfeld mit den niedrigsten Gesamtkosten für die Herstellungsmethode Spritzguss, welches Best-IM-Design genannt wird, ist in Abbildung 4.14a zu sehen. Das Strömungsfeld für das Fertigungsverfahren Fräsen, mit dem Namen Best-EM-Design, ist in Abbildung 4.14b dargestellt. Die Identifikation dieser beiden Strömungsfelder stellt ein entscheidendes Ergebnis dieser Arbeit dar. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser beiden Strömungsfelder im Detail vorgestellt. Es wird ausführlich erläutert, wie sich ausgehend von ihren Kanalabmaßen die Kosten zusammensetzen, welche schließlich zu den geringsten Gesamtkosten führen.

Es fällt auf, dass sich für das Best-IM-Design und das Best-EM-Design eine Verbesserung hinsichtlich des Kanalvolumens, des Gleichmäßigkeitsfaktors und der limitierenden Grenzstromdichte im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design ergibt. Lediglich die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass ist für diese Strömungsfelder im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design gestiegen. Dies wirkt sich allerdings nur in geringem Maße auf die Höhe der Gesamtkosten aus. Sowohl die Elektrolyt- als auch die Komponentenkosten sind beim Beispiel-2mm-Design höher als bei den anderen beiden Strömungsfeldern. Dies lässt sich auf höhere Elektrolytkosten für Strömungsfelder mit einer geringen Stegbreite durch den Zusammenhang zur Entladetiefe zurückführen. Dementsprechend sind die Elektrolytkosten für das Beispiel-2mm-Design am höchsten. Analog ist zu begründen, dass das Best-EM-Design die niedrigsten Elektrolytkosten durch die maximale Stegbreite von 50 mm besitzt. Desweiteren verfügt das Beispiel-2mm-Design über höhere Komponentenkosten als das Best-IM- und das Best-EM-Design, da die Nennleistungsdichte für das Beispiel-2mm-Design am niedrigsten ist. Insbesondere bei der Fertigungsmethode Fräsen ist eine deutliche Reduktion der Gesamtkosten durch die Anpassung des Strömungsfeldes festzustellen. Gleichwohl sind auch die Gesamtkosten für das Best-IM-Design bei der Fertigung mittels Fräsen im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design reduziert. Durch die Wahl des Best-EM- und des Best-IM-Designs werden die Gesamtkosten, im Vergleich zum Beispiel-2mm-Design für die Fertigungsmethode Spritzguss, um mehr als 10% und bis zu 15% gesenkt. Für die Herstellung per Fräsen ist die Kostenreduktion gegenüber dem Beispiel-2mm-Design mit über 60% bis 73% noch größer.

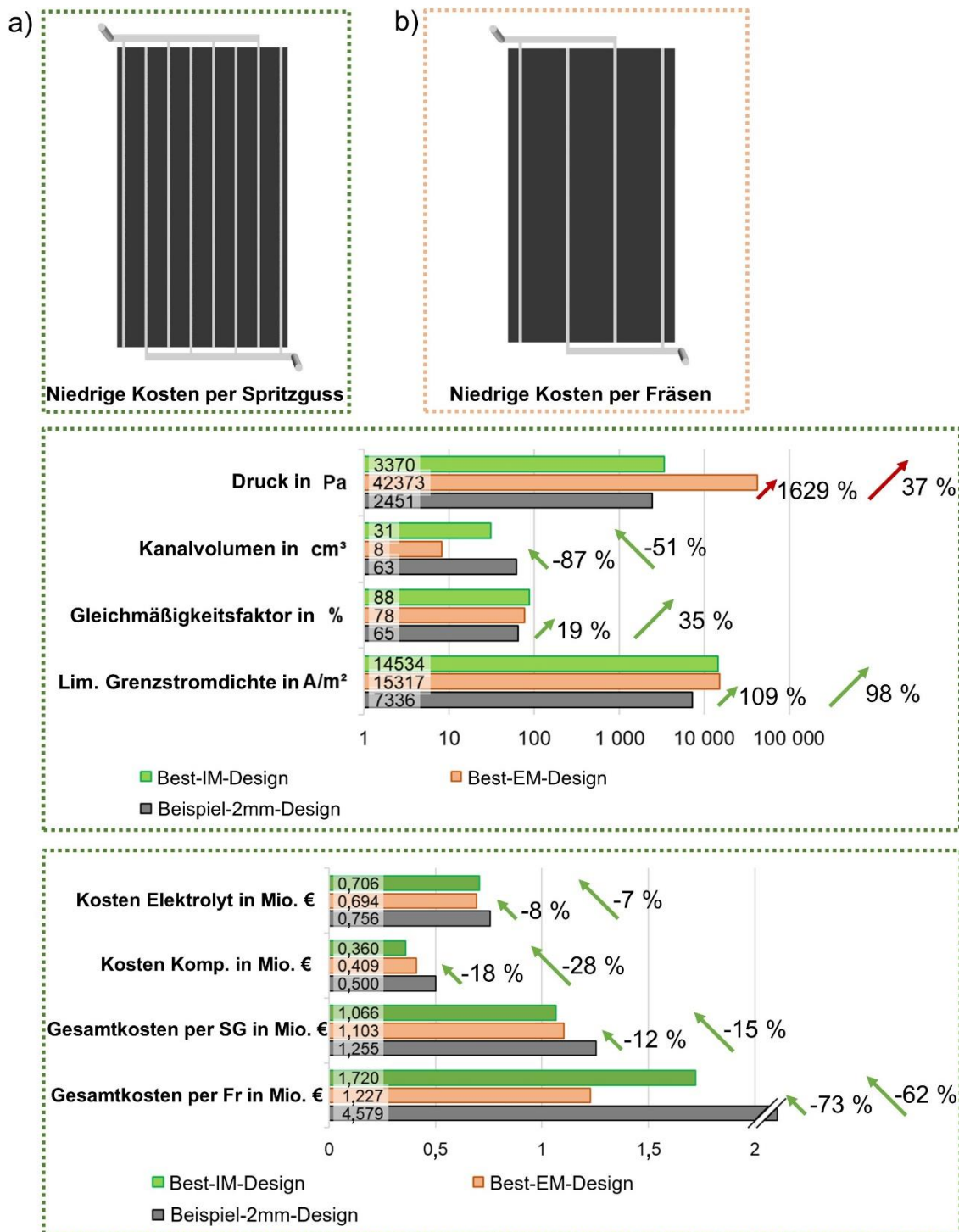


Abbildung 4.14: Strömungsfelder, welche zu den geringsten Systemkosten für die Produktionsmethode (a) Spritzguss oder (b) Fräsen führen aus [2].

Insgesamt haben sich sechs Strömungsfelder im Rahmen der Variation der Kanalabmaße als zielführend in Abhängigkeit vom jeweils betrachteten Kriterium herausgestellt. Konkret werden in Abbildung 4.15 die Kanalabmaße von Strömungsfeldern gegenübergestellt, welche die folgenden Kriterien am zufriedenstellensten erfüllen:

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

- Niedrigste Gesamtkosten für die Fertigungsmethode Spritzguss
- Niedrigste Gesamtkosten für die Fertigungsmethode Fräsen
- Niedrigstes Volumen der Strömungsfeld-Kanäle
- Höchste limitierende Grenzstromdichte
- Höchster Gleichmäßigkeitsfaktor im Elektrodenvolumen
- Niedrigste Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass

Bei drei der sechs dargestellten Strömungsfelder haben sich die minimale Kanalhöhe und die maximale Stegbreite als zielführend herausgestellt. Sie unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Kanalbreite. So sind eine kleine Kanalhöhe und eine große Stegbreite von Vorteil für ein geringes Kanalvolumen sowie eine hohe Grenzstromdichte. Sie führen für die Fertigungsmethode Fräsen schlussendlich zu den niedrigsten Gesamtkosten. Wie bereits erwähnt ist das Best-IM-Design identisch zu dem Strömungsfeld, welches den höchsten Gleichmäßigkeitsfaktor im betrachteten Parameterraum besitzt. Die gleiche Kanalhöhe hat außerdem das Strömungsfeld, welches zu der niedrigsten Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass führt. Hinsichtlich der Kanalbreite gibt es für dieses Strömungsfeld nur eine Überschneidung mit dem Strömungsfeld, welches zur höchsten limitierenden Grenzstromdichte führt. Es unterscheidet sich aber sowohl in der Kanalhöhe als auch Stegbreite von diesem Strömungsfeld.

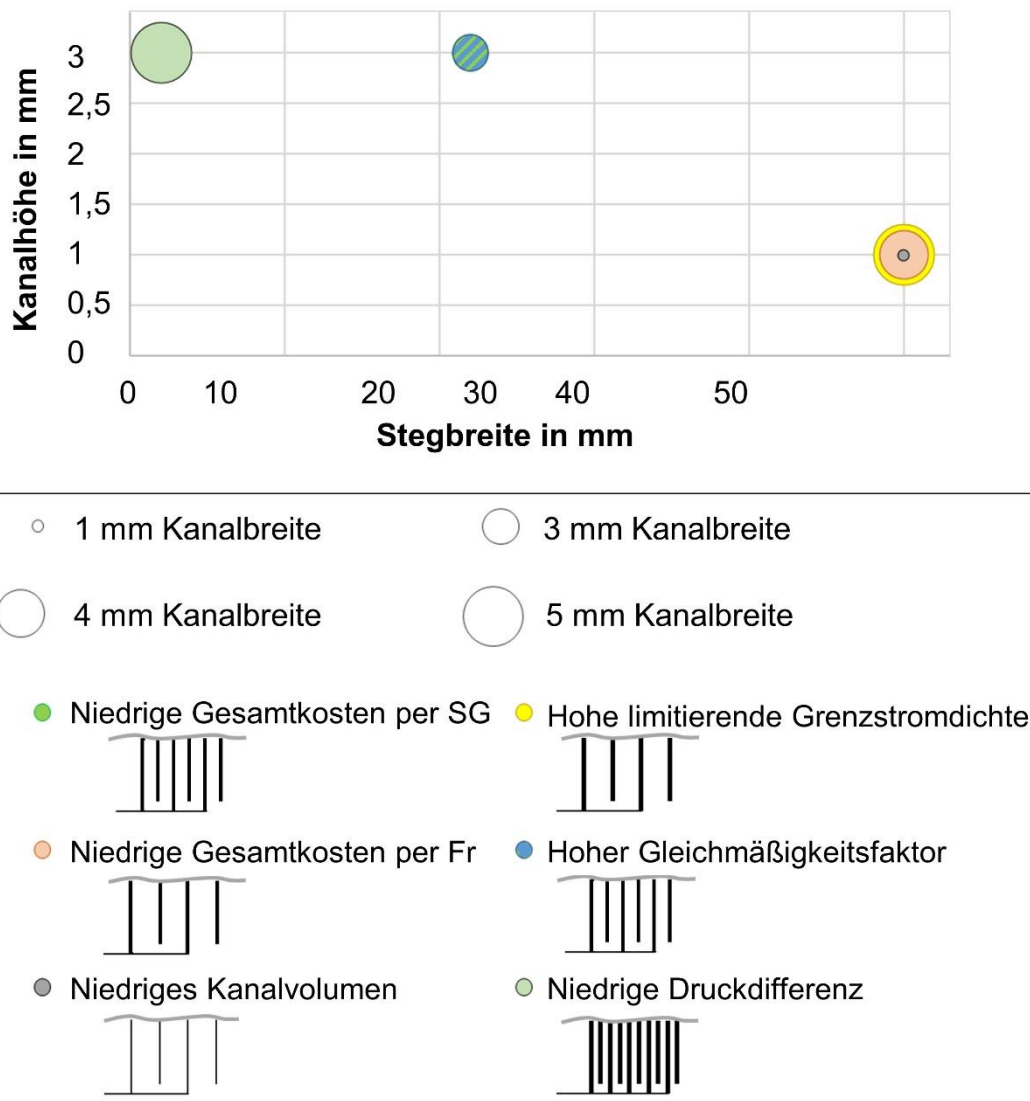


Abbildung 4.15: Gegenüberstellung der Kanal- und Stegabmaße von interdigitalen Strömungsfeldern, welche jeweils einzelne Kriterien, wie die geringsten Gesamtkosten für Spritzguss (SG) bzw. Fräsen (Fr) oder eine hohe limitierende Grenzstromdichte, innerhalb des untersuchten Parameterraums bestmöglich erfüllen sowie Skizze des jeweiligen Strömungsfeldes aus [2].

Für zukünftige Analysen ist in Tabelle 4.2 ein Überblick über vielversprechende Ansätze zur weiteren Kostenreduktion zu finden. Zu diesen zählt die Anpassung der interdigitalen Struktur des Strömungsfeldes. So können alternativ andere bekannte Strukturen genutzt werden, wie das parallele, serpentin, hierarchisch interdigitale oder wellige Strömungsfeld. Zusätzlich ergeben sich eine Vielzahl an weiteren Variationsmöglichkeiten für die systematische Analyse durch die Anpassung der Strömungsfeld-Ausrichtung, der Zellgröße und der Elektrodeigenschaften.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Tabelle 4.2: Auswahl weiterer Anpassungsoptionen von Strömungsfeldern mit dem Ziel der Gesamtkostenreduktion.

Anpassung von	Beispiele für Anpassungsoptionen
Ausgangsdesign	Parallel, serpentin, hierarchisch interdigital
Kanalgeometrie	Quadratisch, wellig, schräg
Kanalausrichtung	Senkrecht, waagrecht, gedreht
Zell- und Elektrodenabmaße	Zellgröße, Verhältnis Elektrodenbreite zu -länge
Kompressionsgrad der Elektrode	Permeabilität, Porosität, Elektrodendicke
Elektrodenmaterial	Carbon Paper, Gewebe, neuartige Materialien

Die gezeigten Ergebnisse haben verdeutlicht, dass der Gleichmäßigkeitsfaktor einen starken Einfluss auf die resultierende Nennleistungsdichte und die Gesamtkosten für die Fertigungsmethode Spritzguss hat. Im Folgenden wird detailliert auf die Gleichmäßigkeit der Durchströmung und die Verweilzeit des Beispiel-2mm-, Beispiel-8mm-, Best-IM- und des Best-EM-Designs eingegangen. Der Vorteil der Verweilzeit liegt darin, dass sie zusätzliche Informationen über die lokale Durchströmung innerhalb des Elektrodenvolumens liefert im Vergleich zum globalen Wert des Gleichmäßigkeitsfaktors.

4.1.4 Verweilzeitverhalten und Totvolumina

Der Gleichmäßigkeitsfaktor beeinflusst signifikant die elektrochemische Performance der VFB und hängt vom jeweiligen Strömungsfeld ab. Durch die Analyse eines passiven Skalars ist die Betrachtung der hydrodynamischen und der mittleren Verweilzeit hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Durchströmung möglich. Zudem erlaubt er die Untersuchung der Totvolumina.

In Tabelle 4.3 ist zu erkennen, dass die Verweilzeit für das Best-EM-Design am niedrigsten ist. Dies liegt daran, dass dieses Strömungsfeld das geringste Kanalvolumen im Vergleich zu den anderen betrachteten Strömungsfeldern und damit das geringste Gesamtvolumen besitzt. Entsprechend umgekehrt verhält es sich für das Beispiel-2mm-Design, welches mit dem größten Kanalvolumen auch die längste Verweilzeit hat. Entsprechend der Erwartungshaltung ist die mittlere Verweilzeit für alle Strömungsfelder geringer als die hydrodynamische Verweilzeit. Die Ursache hierfür sind insbesondere Totvolumina in den Randbereichen der Elektrode, siehe Abbildung 4.16.

Tabelle 4.3: Verweilzeit in Abhängigkeit vom Strömungsfeld.

Design	Beispiel-2mm	Beispiel-8mm	Best-IM	Best-EM
Gleichmäßig-keitsfaktor	65%	74%	88%	78%
Hydrodynamische Verweilzeit	23,47 s	18,71 s	19,80 s	15,96 s
Mittlere Verweilzeit	20,70 s	18,20 s	19,05 s	15,70 s

Der Vergleich der verschiedenen Strömungsfelder zeigt, dass für das Beispiel-2mm-Design, das Totvolumen im Verhältnis zum Gesamtvolumen am größten ist. Umgekehrt verhält es sich für das Beispiel-8mm-Design und das Best-EM-Design, siehe Abbildung 4.16. Für diese Strömungsfelder ist das Totvolumen geringer als beim Best-IM-Design, obwohl der Gleichmäßigkeitsfaktor des Best-IM-Designs größer ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass insbesondere beim Beispiel-8mm-Design und Best-EM-Design die Geschwindigkeit vergleichsweise ungleichmäßig verteilt ist innerhalb der Elektrodenbereiche, welche kein Totvolumen sind. Die Gleichmäßigkeit der Durchströmung für diese Strömungsfelder lässt sich anhand der Verteilung des passiven Skalars in der Elektrode beurteilen.

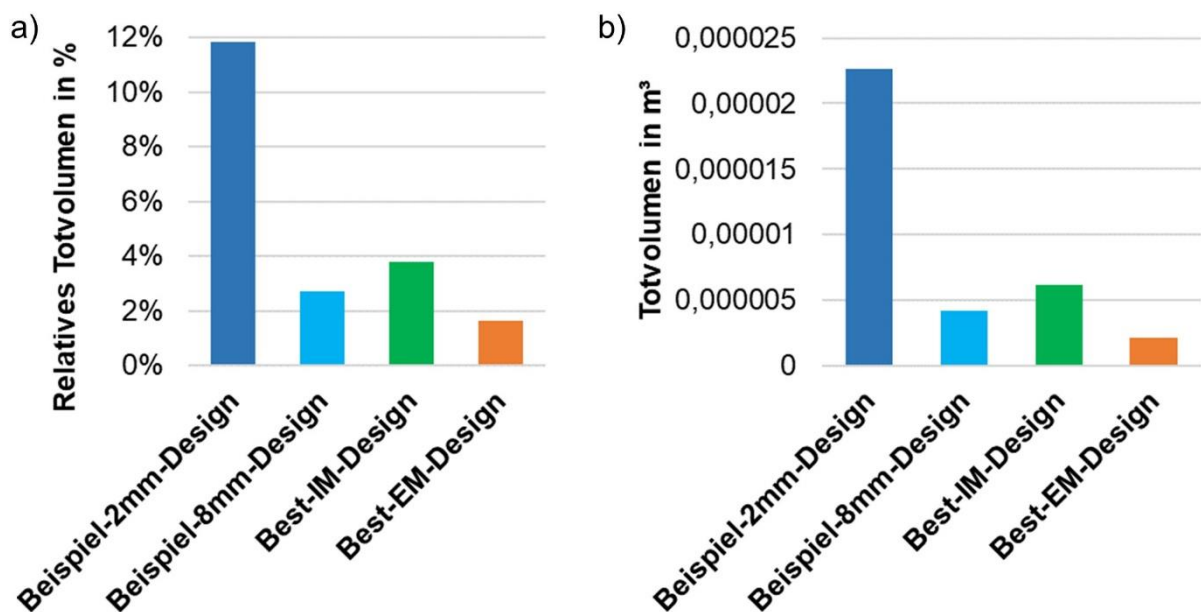


Abbildung 4.16: In Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) relative Werte des Totvolumens bezogen auf das Gesamtvolumen, welches sich aus Strömungsfeld-Kanälen und Elektrode ergibt, sowie (b) absolute Werte des Totvolumens.

Durch die Betrachtung der Ausbreitung des passiven Skalars für eine xy-Ebene entlang der Elektrodenmitte gelingt die lokale Untersuchung der Gleichmäßigkeit der

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Durchströmung. Dies führt zu einem besseren Verständnis des Einflusses der Kanalabmaße auf die Gleichmäßigkeit der Durchströmung. Die Betrachtung stellt damit eine wichtige Ergänzung zum globalen Wert des Gleichmäßigkeitsfaktors dar.

In Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 ist die Verteilung des passiven Skalars für einen durchschnittlichen Wert des passiven Skalars von 10%, 50% und 90% zu erkennen. Es fällt auf, dass sich die Zeitschritte zwischen den Strömungsfeldern für den jeweiligen durchschnittlichen Wert stark unterscheiden. So ist der Wert der Zeit deutlich höher für das Beispiel-2mm-Design in Abbildung 4.17c im Vergleich zum Best-EM-Design in Abbildung 4.18f.

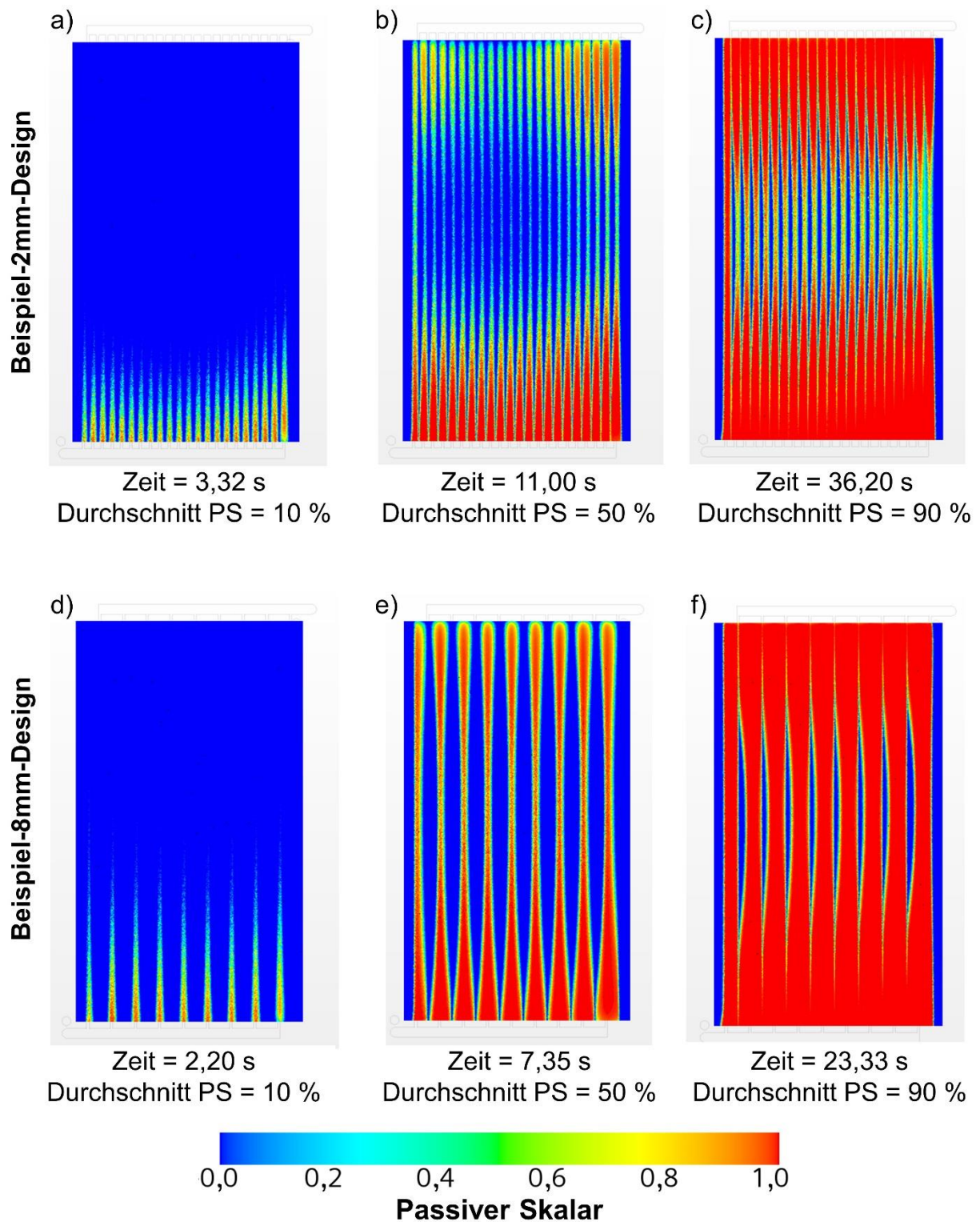


Abbildung 4.17: Passiver Skalar (PS) für a-c) Beispiel-2mm- und d-f) Beispiel-8mm-Design auf einer xy-Ebene in der Elektrodenmitte bei einem durchschnittlichen Wert des passiven Skalars (PS) von 10%, 50% und 90%.

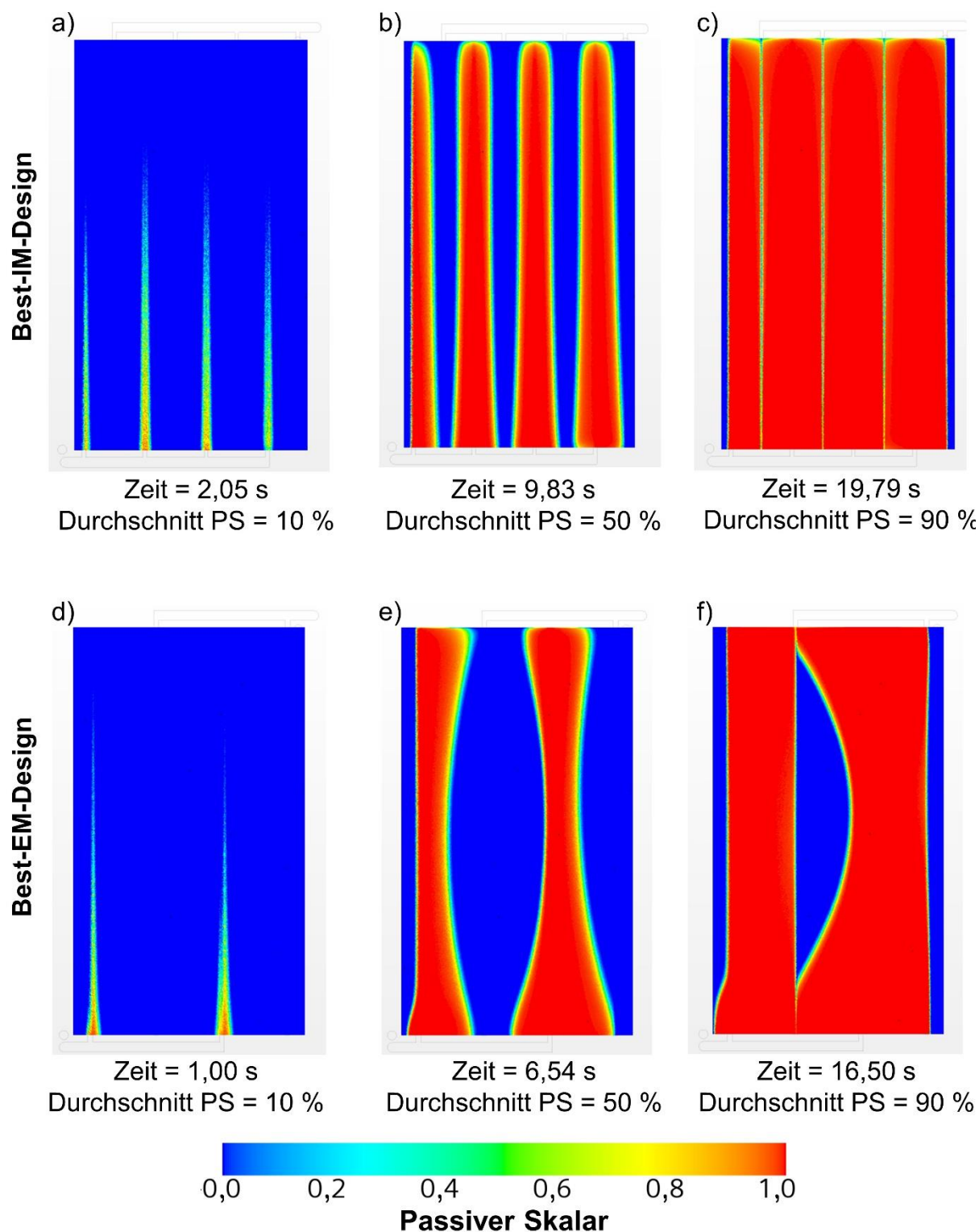


Abbildung 4.18: Passiver Skalar (PS) für a-c) Best-IM-Design und d-f) Best-EM-Design auf einer xy-Ebene in der Elektrodenmitte bei einem durchschnittlichen Wert des passiven Skalars von 10%, 50% und 90%.

Unabhängig vom jeweiligen Gleichmäßigkeitsfaktor sind alle Strömungsfelder in den äußeren Randbereichen wenig durchströmt. Hierhin gelangt auch nach langer Zeit kaum Fluid. Der passive Skalar beträgt bei einem durchschnittlichen Wert von 90% in diesen äußeren Randbereichen annähernd Null. Die betrachteten Zeitpunkte in Abbildung

4.18d-f sind in Abhängigkeit vom jeweiligen Bedeckungsgrad für das Best-EM-Design, welches die hydrodynamisch niedrigste Verweilzeit und einen Gleichmäßigkeitsfaktor von 78% besitzt, niedriger als bei einem gleichem durchschnittlichen Wert des passiven Skalars für die anderen Strömungsfelder. Insbesondere der Vergleich des durchschnittlichen Werts für den passiven Skalar von 50% macht deutlich, dass sich die Strömung innerhalb der Elektrode unterschiedlich in Abhängigkeit vom Strömungsfeld ausbildet. So ist für das Beispiel-2mm-Design, welches mit 65% den niedrigsten Wert des Gleichmäßigkeitsfaktors besitzt, in Abbildung 4.17b ein wenig durchströmter Abschnitt im zentralen Bereich des Elektrodenschnitts zu erkennen. Dieser Bereich ist auch zu erahnen für das Beispiel-8mm-Design in Abbildung 4.17e. Beim Best-EM-Design ist ebenfalls zu sehen, dass der passive Skalar im unteren und oberen Bereich des jeweiligen Kanals früher erscheint, als im mittleren Bereich. Dies wird insbesondere in Abbildung 4.18f bei einem durchschnittlichen Wert des passiven Skalars von 90% deutlich. In diesem Fall ist mittig ein wenig durchströmter Bereich sichtbar. Für das Best-IM-Design in Abbildung 4.18a-c, welches den höchsten Gleichmäßigkeitsfaktor mit 88% hat, ist hingegen festzustellen, dass das Fluid sich vor allem entlang der Kanäle ausbreitet. Die Durchströmung scheint vergleichsweise gleichmäßig zu sein. Dies wird durch den genannten hohen Gleichmäßigkeitsfaktor dieses Strömungsfeldes bestätigt.

Die Verweilzeitdichteverteilung ist in Abbildung 4.19 ausgehend von den Simulationsergebnissen des passiven Skalars am Zellauslass dargestellt. Es handelt sich stets um asymmetrische Kurven, welche die nicht-ideale Strömung abbilden. Dies lässt sich vereinfacht durch die starke Abweichung der Geometrie von einem idealen Rohrreaktor erklären. Denn dadurch liegt keine ideale Propfenströmungscharakteristik vor, sondern innerhalb der Struktur ist Dispersion vorherrschend.

Auf Grund der starken Abweichung von der Kolbenströmung ist keine einfache Abbildung durch ein Dispersionsmodell möglich. Dies ist auch anhand der Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ im Anhang A.10 in Abbildung A.3 deutlich zu erkennen. Deren Wert ist für die Summenverteilung von $F(\Theta=1)$ größer als 0,5. Sie stimmt damit nicht mit dem Verhalten für kleine Abweichungen von der Kolbenströmung für das axiale Dispersionsmodell überein. Es ist daher davon auszugehen, dass für den Kehrwert der Bodenstein-Zahl ein Wert von über 0,1 erzielt wird.

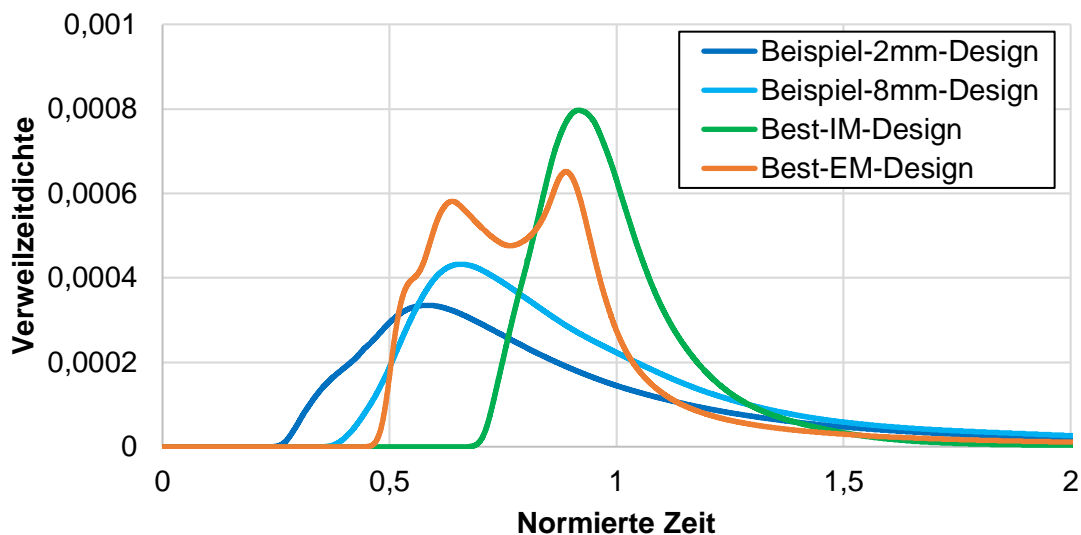


Abbildung 4.19: Normierte, simulierte Verweilzeitdichteverteilung $E(\theta)$ für unterschiedliche Strömungsfelder in Abhängigkeit von der normierten Zeit θ .

Bei der Verweilzeitdichtefunktion aus Abbildung 4.19 ist festzustellen, dass die Peaks im Abhängigkeit vom Strömungsfeld zu jeweils unterschiedlichen Zeiten auftreten. Hervorzuheben ist, dass bei dem Best-EM-Design die Dichtekurve sogar einen deutlichen doppelten Peak mit kleinem vorgelagerten zusätzlichen Peak aufweist. Für diesen Doppelpeak liegt die Vermutung nahe, dass es sich um zwei überlagerte Peaks handelt. Er ist im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass das Best-EM-Design insgesamt nur vier Kanäle besitzt. Die anderen Strömungsfelder haben im Vergleich mehr Kanäle. So besitzt das Best-IM-Design acht Kanäle, das Beispiel-8mm-Design 18 Kanäle und das Beispiel-2mm-Design 44 Kanäle. Bei der Überlagerung mehrerer Peaks kann es mittels Dekonvolution gelingen, diese in die Ausgangspeaks aufzuteilen. Dies würde neben den CFD-Simulationen eine Abbildung der VFB mit Strömungsfeld durch einen alternativen Modellansatz, welcher Rückströmung berücksichtigt, vorstellbar machen. In diesem Fall wäre der Einsatz von Konvolutionsmathematik ratsam, da diese im Modell die Überlagerung von Kurven ermöglicht, wenn diese zuvor durch den Einsatz von beispielsweise Filtern identifiziert werden. Der Verlauf solcher überlagerten Kurven ist schematisch in Anhang A.10 in Abbildung A.4 zu finden. Gleichwohl liegt der entscheidende Vorteile der CFD-Simulation darin, dass durch ihre dreidimensionale Darstellung Bereiche mit beispielsweise einer niedrigen Geschwindigkeit identifiziert werden können. Oft werden diese Bereiche auch bei der Analyse mittels des passiven Skalars in den Fokus gerückt und es werden Hinweise bezüglich auftretender Totvolumina gegeben.

Für alle Strömungsfelder sind die Kurven dem Wert der normierten Zeit von eins vorgelagert, siehe Abbildung 4.19. Dies weist nach [24] auf die bereits betrachteten Totvolumina hin. Der Peak des Best-IM-Designs, welches den höchsten Gleichmäßigkeitsfaktor besitzt, befindet sich am nächsten an dem Wert von Eins. Für das Beispiel-2mm-Design und das Best-EM-Design scheint bei der rein visuellen Betrachtung ein Großteil der Fläche unter der entsprechenden Kurve bei einem Wert der normierten Zeit von weniger als eins zu liegen, was die Existenz von Totvolumina für diese Strömungsfelder bestätigt. Dies ist auch in Anhang A.10 in Abbildung A.5 anhand der vergleichsweise großen Kurvenlänge von über 160 Sekunden für das Best-EM-Design und über 210 Sekunden für das Beispiel-2mm-Design zu erkennen. Entsprechend nähert sich der passive Skalar dieser beiden Strömungsfelder nur sehr langsam am Auslass dem Wert von eins an. Dieser Umstand ist ebenfalls in der Summenverteilung $F(\Theta)$ über der normierten Zeit in Anhang A.10 in Abbildung A.3 festzustellen.

Zusammenfassend werden in Kapitel 4.1 die Durchströmung von VFB mit Strömungsfeldern, welche hinsichtlich ihrer Kanalhöhe und -breite sowie Stegbreite variiert werden, sowie deren Einfluss auf zentrale Kriterien und die Gesamtkosten untersucht. Dies ermöglicht die Identifikation von vorteilhaften Strömungsfeldern. Diese vorteilhaften Strömungsfelder führen im betrachteten Parameterraum beispielsweise zu den niedrigsten Gesamtkosten für das betrachtete VFB System im MW-Bereich. Zusätzlich werden für diese Strömungsfelder die Gleichmäßigkeit der Durchströmung und die auftretenden Totvolumina mittels der Verweilzeit analysiert. Im Rahmen der vorgelagerten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass es sich bei dem Gleichmäßigkeitsfaktor um eine besonders wichtige Größe bei der Auslegung der Strömungsfelder handelt. Zusätzlich ist im Folgenden zu überprüfen, inwieweit sich die getroffenen Modellannahmen auf die erzielten Ergebnisse auswirken. Hierfür werden zusätzlich zur Kanalhöhe und -breite sowie der Stegbreite weitere Faktoren, welche die erzielten Ergebnisse in Abhängigkeit von dem jeweiligen Strömungsfeld beeinflussen könnten, im Rahmen der Parameterstudie in Kapitel 4.2 untersucht.

4.2 Parameterstudie der zentralen Modellparameter

Durch die Parameterstudie wird geklärt, ob es einen Einfluss durch die Veränderung von gewählten Modellparametern auf bestimmte Simulationsergebnisse gibt. Diese ergeben sich aus den Stufeneinstellungen des teilfaktoriellen Versuchsplan des gefalteten Plackett-Burman-Feldes aus Kapitel 3.3.2, siehe Anhang A.11 in Tabelle

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

A.15. Sie werden im Folgenden hinsichtlich der zugrundeliegenden Effekte ausgewertet. Durch die Betrachtung von Effektdiagrammen, den Ergebnissen der ANOVA und den Effektgrößen wird das Maß bestimmt, mit welchem die jeweiligen Parameter einen Effekt ausüben.

4.2.1 Effektdiagramme

Das Effektdiagramm für alle betrachteten Faktoren ist für die vier Qualitätsmerkmale Druckdifferenz, Kanalvolumen, Gleichmäßigkeitsfaktor und Grenzstromdichte in Abbildung 4.20 dargestellt. Darin wird für jeden einzelnen Parameter in Abhängigkeit von der Stufeneinstellung das Ergebnis für das jeweilige Qualitätsmerkmal abgebildet.

Für das Qualitätsmerkmal Druckdifferenz ist in Abbildung 4.20a deutlich zu erkennen, dass sich in Abhängigkeit von jedem betrachteten Parameter eine Veränderung der Druckdifferenz ergibt. Es scheinen alle untersuchten Parameter einen Einfluss auf die Druckdifferenz zu haben. Die Druckdifferenz sinkt mit steigender Kanalbreite, -höhe, Permeabilität und Porosität und umgekehrt verhält es sich für die Einlassgeschwindigkeit, die spezifische Oberfläche und die Stegbreite. Die Anpassung der Kanalbreite und -höhe sowie der Stegbreite beeinflusst teils stark die resultierende Druckdifferenz, siehe Kapitel 4.1.2. Aber auch die Variation der Elektrolyt- und Elektrodeneigenschaften führt zu einer Veränderung der Druckdifferenz. Es ist daher wichtig, diese Größen bei der Beschreibung im Modell möglichst exakt zu berücksichtigen, um eine belastbare simulationsbasierte Aussage zur Druckdifferenz zu erhalten. Gleichwohl ist die Veränderung, welche sich durch die Anpassung der Kanalhöhe und der Stegbreite ergibt, im betrachteten Parameterraum größer als die Auswirkung der Variation der anderen Parameter. Es ist festzustellen, dass sich der Druck in Abhängigkeit von der gewählten Einlassgeschwindigkeit auf Grund des untersuchten großen Volumenstrombereichs relativ stark unterscheidet. Der Effekt der Kanalbreite scheint im Vergleich dazu geringer zu sein.

Die Variation der Kanalabmaße aus Kapitel 4.1.2 hat gezeigt, dass ein kleines Kanalvolumen zu einer großen Druckdifferenz führt und umgekehrt. Die Zusammenhänge hinsichtlich der zusätzlichen Modelleingangsparameter stellen sich für das Kanalvolumen aber gänzlich anders im Vergleich zur Druckdifferenz dar, weil es sich bei dem Kanalvolumen um die geometrischen Abmaße des Strömungsfeldes handelt. Es ergibt sich daraus die Erwartungshaltung, dass auf dieses Qualitätsmerkmal die Elektroden- und Elektrolyteigenschaften keinen Effekt haben, sondern lediglich die Strömungsfeld abhängigen Größen. Diese Erwartung wird anhand des dazugehörigen Effektdiagramms für das Qualitätsmerkmal Kanalvolumen in Abbildung 4.20b

4.2. Parameterstudie der zentralen Modellparameter

bestätigt. Es ist zu erkennen, dass eine Zunahme der Kanalbreite und -höhe zu einer Vergrößerung des Kanalvolumens führt. Umgekehrt verhält es sich, wenn durch eine Erhöhung der Stegbreite die Kanalanzahl abnimmt und folglich das Kanalvolumen sinkt. Für die Einlassgeschwindigkeit, Permeabilität und Porosität ist keinerlei Effekt auf das Kanalvolumen festzustellen. Allerdings ergibt sich für die spezifische Oberfläche scheinbar ein geringer Effekt auf das Kanalvolumen.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

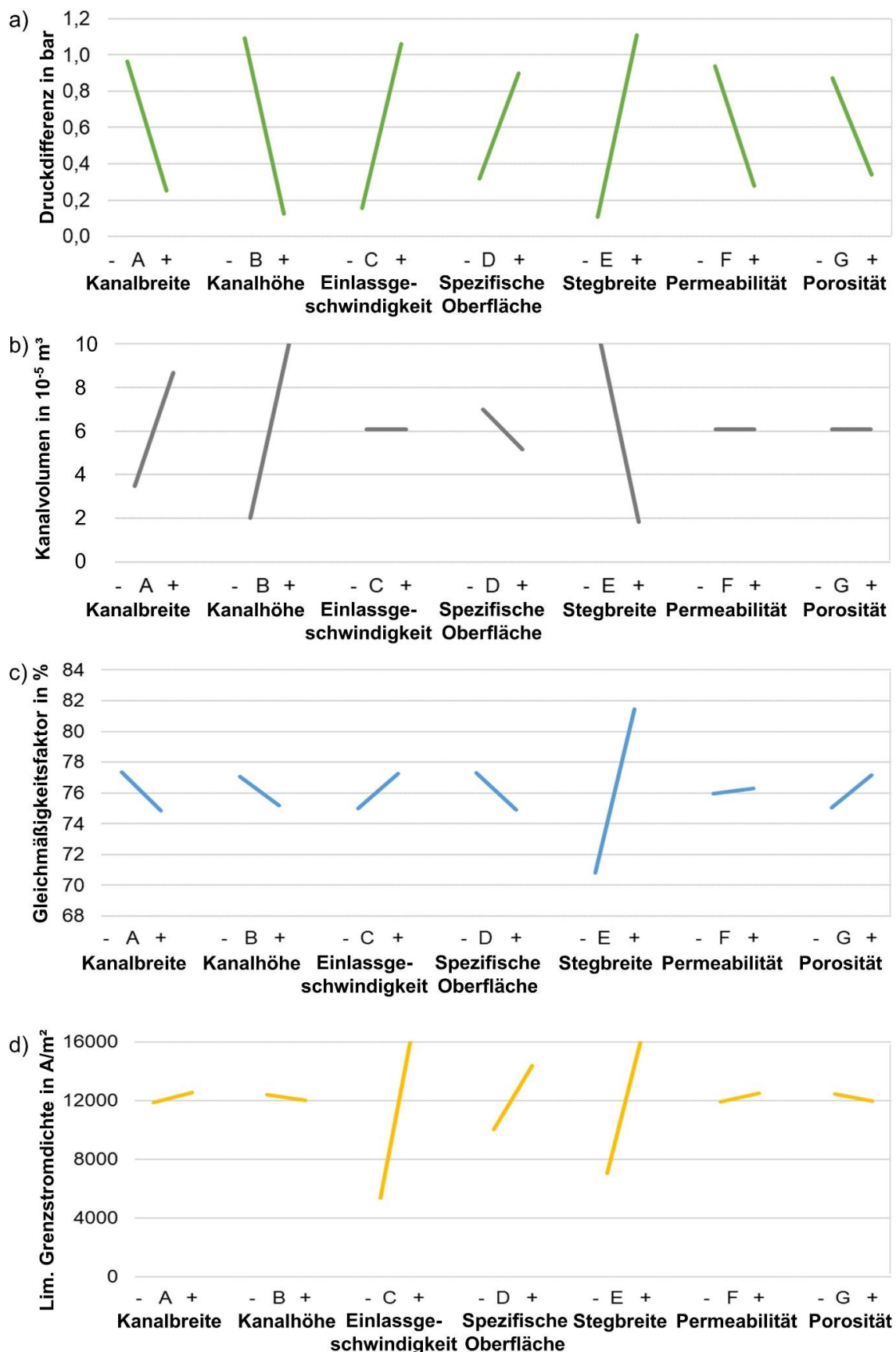


Abbildung 4.20: Effektdiagramme für das Qualitätsmerkmal (a) Druckdifferenz, (b) Kanalvolumen, (c) Gleichmäßigkeitsfaktor und (d) limitierende Grenzstromdichte für verschiedene Parameter basierend auf dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman.

Die Ergebnisse der Variation der Kanalabmaße haben für den Gleichmäßigkeitsfaktor in Kapitel 4.1.2 keinen eindeutigen Zusammenhang zur Kanalbreite und -höhe aufgezeigt. Bei dem Blick auf das dazugehörige Effektdiagramm in Abbildung 4.20c für das Qualitätsmerkmal Gleichmäßigkeitsfaktor fällt allerdings auf, dass sich dieses insbesondere in Abhängigkeit von der Stufeneinstellung für die Stegbreite ändert. Mit größerem Abstand zwischen den Kanälen, also für große Stegbreiten, erhöht sich der Gleichmäßigkeitsfaktor. Gleichwohl zeigen sich anhand dieses Ergebnisses auch die Grenzen der Betrachtung mittels des Versuchsplans, weil in der Variation der Kanalabmaße dieser klare Zusammenhang nicht zu sehen ist, vergleiche Kapitel 4.1.2. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Rahmen der Variation mehr Einstellungen als die zwei Stufen betrachtet und für die Bewertung genutzt werden. Für die anderen Faktoren scheint der Einfluss gering bzw. sehr klein zu sein. Die nachfolgende ANOVA erlaubt es zu überprüfen, ob es sich um zufällige Schwankungen in Abhängigkeit von diesen Faktoren, welche scheinbare Effekte genannt werden, oder um sogenannte wahre Effekte handelt.

Die Stegbreite und die Einlassgeschwindigkeit wirken sich auf das Qualitätsmerkmal limitierende Grenzstromdichte aus. In Abbildung 4.20d ist zu erkennen, dass sie für die die Einlassgeschwindigkeit und die Stegbreite von der niedrigen zur hohen Stufeneinstellung stark zunimmt. Ebenfalls ist eine Zunahme in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche in geringem Maße festzustellen. Die anderen Faktoren scheinen keinen signifikanten Effekt auf dieses Qualitätsmerkmal zu haben.

4.2.2 ANOVA

Für das Qualitätsmerkmal Druckdifferenz gibt es bei den Ergebnissen der ANOVA für die untersuchten Faktoren keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Gruppen, siehe Anhang A.11 Tabelle A.16. Dies widerspricht den Erkenntnissen des Effektdiagramms von Abbildung 4.20a, wonach alle betrachteten Faktoren einen Effekt auf dieses Qualitätsmerkmal ausüben. Gleichwohl sticht in einer solchen Konstellation kein einzelner Faktor, welcher einen signifikanten Effekt auf dieses Qualitätsmerkmal hat, im Rahmen der ANOVA heraus. Vielmehr beeinflussen alle betrachteten Faktoren die Druckdifferenz wegen der zugrundeliegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten. Dieser Umstand lässt bei der Auswertung mittels der ANOVA den Schluss zu, dass die Ergebnisse sich zufällig ergeben haben und nicht auf die Variation der einzelnen Faktoren zurückzuführen sind. Um die Signifikanz der ausgewählten Faktoren zu überprüfen, ist daher ein anderer Ansatz zukünftig notwendig. Es bietet sich die zusätzliche Berücksichtigung von Parametern an, welche keinen signifikanten Effekt auf die Druckdifferenz ausüben. Hierfür könnte entweder der Versuchsplan um

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

entsprechende Parameter etwa als Faktoren H, I und J erweitert werden oder einzelne bisher betrachtete Parameter könnten ausgetauscht werden. Steht zum Beispiel die ausschließliche Analyse der strömungsfeldabhängigen Größen, also den Faktoren A, B und E, im Fokus, ist der Austausch der Parameter für die Faktoren C, D, F und G eine Option. Werden hierfür Parameter nach diesem erläuterten Prinzip ausgewählt, ist davon auszugehen, dass der in Kapitel 4.1 bereits gezeigte Einfluss der Kanalabmaße auf die Druckdifferenz auch anhand der ANOVA deutlich wird.

Für das Kanalvolumen bestätigt sich im Rahmen der ANOVA eindeutig durch eine QS von null bzw. von nahezu null der bereits vorab offensichtliche Zusammenhang, dass die Einlassgeschwindigkeit, die Permeabilität und die Porosität keinerlei Veränderung des Kanalvolumens hervorrufen, siehe Tabelle 4.4. Für die Kanalhöhe und die Stegbreite liegt hingegen jeweils der p -Wert unter dem Wert des Signifikanzniveaus α von 5%. Für diese ist die Nullhypothese, dass die jeweiligen Faktoren keinen Einfluss auf das Qualitätsmerkmal haben, mit Sicherheit zu verwerfen. Für die spezifische Oberfläche beträgt der p -Wert knapp 50%, sodass davon auszugehen ist, dass die Nullhypothese beizubehalten ist. Die scheinbare Abhängigkeit des Kanalvolumens von der spezifischen Oberfläche im Effektdiagramm in Abbildung 4.20b ist daher als zufällig einzuordnen. Der p -Wert für die Kanalbreite ist vergleichsweise gering und beträgt circa 7%. Er ist damit nah an der Grenze der gewählten Irrtumswahrscheinlichkeit. Gleichwohl ist es überraschend, dass durch die Ergebnisse der ANOVA für die Kanalbreite nicht eindeutig die Nullhypothese verworfen wird. Dies ist durch eine Abgrenzung der Kanalhöhe und der Stegbreite von der Kanalbreite zu erklären, da das Kanalvolumen im doppelten Sinne von der Kanalbreite beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu geht die Kanalhöhe unmittelbar in die Berechnung des Kanalvolumens ein. Zudem ist für die Stegbreite der Abstand zwischen den Stufen sehr groß, sodass der Einfluss hier deutlich ist. Für die Kanalbreite hingegen, gibt es zum einen den direkten Zusammenhang zum Kanalvolumen durch die Abmaße des jeweiligen Kanals. Zum anderen gibt es den indirekten Zusammenhang über die Anzahl der Kanäle. Die Anzahl hängt dabei neben der Stegbreite auch von der Kanalbreite ab, sodass sich durch die Kanalbreite auch die Kanalanzahl verändert, welche ebenfalls für die Berechnung des gesamten Kanalvolumens entscheidend ist. So steigt das Kanalvolumen für größere Kanalbreiten, nimmt aber gleichzeitig in Abhängigkeit von der Stegbreite gegebenenfalls ab, da sich die Kanalanzahl reduziert.

4.2. Parameterstudie der zentralen Modellparameter

Tabelle 4.4: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Kanalvolumen aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).

Parameter	Faktor	QS	FG	Mit. QS	F-Wert	Krit.F	p-Wert
Kanalbreite	A	$1,09 \cdot 10^{-8}$	1	$1,09 \cdot 10^{-8}$	4,206	5,318	7,4%
Kanalhöhe	B	$2,63 \cdot 10^{-8}$	1	$2,63 \cdot 10^{-8}$	10,178	5,318	1,3%
Einlassgeschwindigkeit	C	0	1	0	0,000	5,318	100%
Spezifische Oberfläche	D	$1,36 \cdot 10^{-9}$	1	$1,36 \cdot 10^{-9}$	0,524	5,318	49,0%
Stegbreite	E	$2,88 \cdot 10^{-8}$	1	$2,88 \cdot 10^{-8}$	11,141	5,318	1,0%
Permeabilität	F	$1,32 \cdot 10^{-23}$	1	$1,32 \cdot 10^{-23}$	0,000	5,318	100%
Porosität	G	0	1	0	0,000	5,318	100%
	Fehler	$2,07 \cdot 10^{-8}$	8	$2,59 \cdot 10^{-9}$			
	Summe	$8,81 \cdot 10^{-8}$	15				

Da der p -Wert für die Kanalbreite nahe dem Signifikanzniveau liegt, wird zusätzlich eine ANOVA für eine reduzierte Parameteranzahl durchgeführt, welche es erlaubt, den Einfluss dieses Faktors näher zu untersuchen. Für die ANOVA mit reduzierter Parameteranzahl werden nur die Parameter genutzt, welche einen F -Wert nahe oder größer dem kritischen F -Wert besitzen, siehe Anhang A.11 in Tabelle A.17. Bei dieser Betrachtung fällt auf, dass für die Kanalbreite der F -Wert größer ist als der kritische F -Wert. Somit bestätigt sich auch für diese, dass es sich um keine zufällige Auswirkung auf das Kanalvolumen handelt.

Für das Qualitätsmerkmal Gleichmäßigkeitsfaktor bestätigt sich für alle Parameter, außer der Stegbreite, die Nullhypothese, dass sie keinen Effekt auf den Gleichmäßigkeitsfaktor ausüben. So ist bei der ANOVA das Ergebnis für den F -Wert für alle Faktoren kleiner als eins, mit Ausnahme des Wertes für die Stegbreite. Der F -Wert ist damit jeweils deutlich geringer als der kritische F -Wert, siehe Anhang A.11 in Tabelle A.18. Die Veränderungen für diese Faktoren im Effektdiagramm in Abbildung 4.20c sind also zufällig. Für die Stegbreite hingegen ist der p -Wert kleiner als 1%. Es ist davon auszugehen, dass sie einen Effekt auf den Gleichmäßigkeitsfaktor hat.

Für das Qualitätsmerkmal limitierende Grenzstromdichte bestätigt sich bei der ANOVA in Tabelle 4.5 durch einen p -Wert von jeweils unter 1%, dass für die Einlassgeschwindigkeit und die Stegbreite die Nullhypothese mit Sicherheit zu

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

verwerfen ist. Sie haben damit einen signifikanten Effekt auf die limitierende Grenzstromdichte. Gleiches trifft nicht auf die spezifische Oberfläche zu, da dessen Ergebnis mit einem p -Wert von circa 11% nur in der Nähe der Grenze des Signifikanzniveaus α -Wert von 5% liegt, aber dennoch größer ist. Für die weiteren Faktoren ist der F -Wert kleiner eins und die Nullhypothese ist beizubehalten.

Gleichwohl ist zu beachten, dass sich möglicherweise veränderte Zusammenhänge für eine andere Stofftransport-Korrelationsgleichung darstellen könnten. Dies wäre der Fall, wenn eine Korrelationsgleichung gewählt werden würde, welche insgesamt zu vergleichsweise geringeren Grenzstromdichten führen würde. Dies wäre für die Korrelationsgleichung nach Kinoshita der Fall, siehe [15]. Bereits in Kapitel 4.1 wird erläutert, dass bei einem umfangreichen Vergleich von Simulationsergebnissen zum Beispiel ein Zusammenhang zwischen der Kanalhöhe und der Grenzstromdichte feststellbar ist.

Tabelle 4.5: ANOVA für das Qualitätsmerkmal limitierende Grenzstromdichte aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).

Parameter	Faktor	QS	FG	Mit. QS	F -Wert	Krit. F	p -Wert
Kanalbreite	A	$1,73 \cdot 10^6$	1	$1,73 \cdot 10^6$	0,074	5,318	79,25%
Kanalhöhe	B	$5,69 \cdot 10^5$	1	$5,69 \cdot 10^5$	0,024	5,318	87,98%
Einlassgeschwindigkeit	C	$7,49 \cdot 10^8$	1	$7,49 \cdot 10^8$	32,091	5,318	0,05%
Spezifische Oberfläche	D	$7,42 \cdot 10^7$	1	$7,42 \cdot 10^7$	3,178	5,318	11,25%
Stegbreite	E	$4,23 \cdot 10^8$	1	$4,23 \cdot 10^8$	18,119	5,318	0,28%
Permeabilität	F	$1,54 \cdot 10^6$	1	$1,54 \cdot 10^6$	0,066	5,318	80,38%
Porosität	G	$9,03 \cdot 10^5$	1	$9,03 \cdot 10^5$	0,039	5,318	84,90%
	Fehler	$1,87 \cdot 10^8$	8	$2,33 \cdot 10^7$			
	Summe	$1,44 \cdot 10^9$	15				

Wird die ANOVA auch in diesem Fall mit reduziertem Parameterumfang durchgeführt, zeigt sich, dass der F -Wert für die spezifische Oberfläche noch näher an den kritischen F -Wert heranrückt, aber diesen dennoch nicht überschreitet, siehe Anhang A.11 in Tabelle A.19.

Die bisherigen Erkenntnisse des Einflusses der Modellparameter lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für die Druckdifferenz werden mittels ANOVA keine signifikanten Effekte identifiziert, obwohl in dem dazugehörigen Effektdiagramm der Einfluss jedes Faktors zu erkennen ist.
- Auf das Kanalvolumen und den Gleichmäßigkeitsfaktor haben die Faktoren, welche sich aus den Elektrolyt- und Elektrodeneigenschaften ergeben, keine signifikanten Effekte.
- Für die limitierende Grenzstromdichte ist die Einlassgeschwindigkeit und die Stegbreite entscheidend und der Effekt der spezifischen Oberfläche ist nur im Effektdiagramm festzustellen.

4.2.3 Effektgröße

Durch die Nutzung des Maßes der standardisierten Effektgröße lassen sich die untersuchten Ergebnisse der ANOVA untereinander vergleichen und gruppieren. Dadurch wird anschaulich, in welchem Maße sich Faktoren auf mehrere Qualitätsmerkmale auswirken und wie groß deren Effekt jeweils ist, siehe Abbildung 4.21. Die Ergebnisse für die Effektgröße im Detail sind zudem im Anhang A.11 in Tabelle A.20 und in Tabelle A.21 gesammelt.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

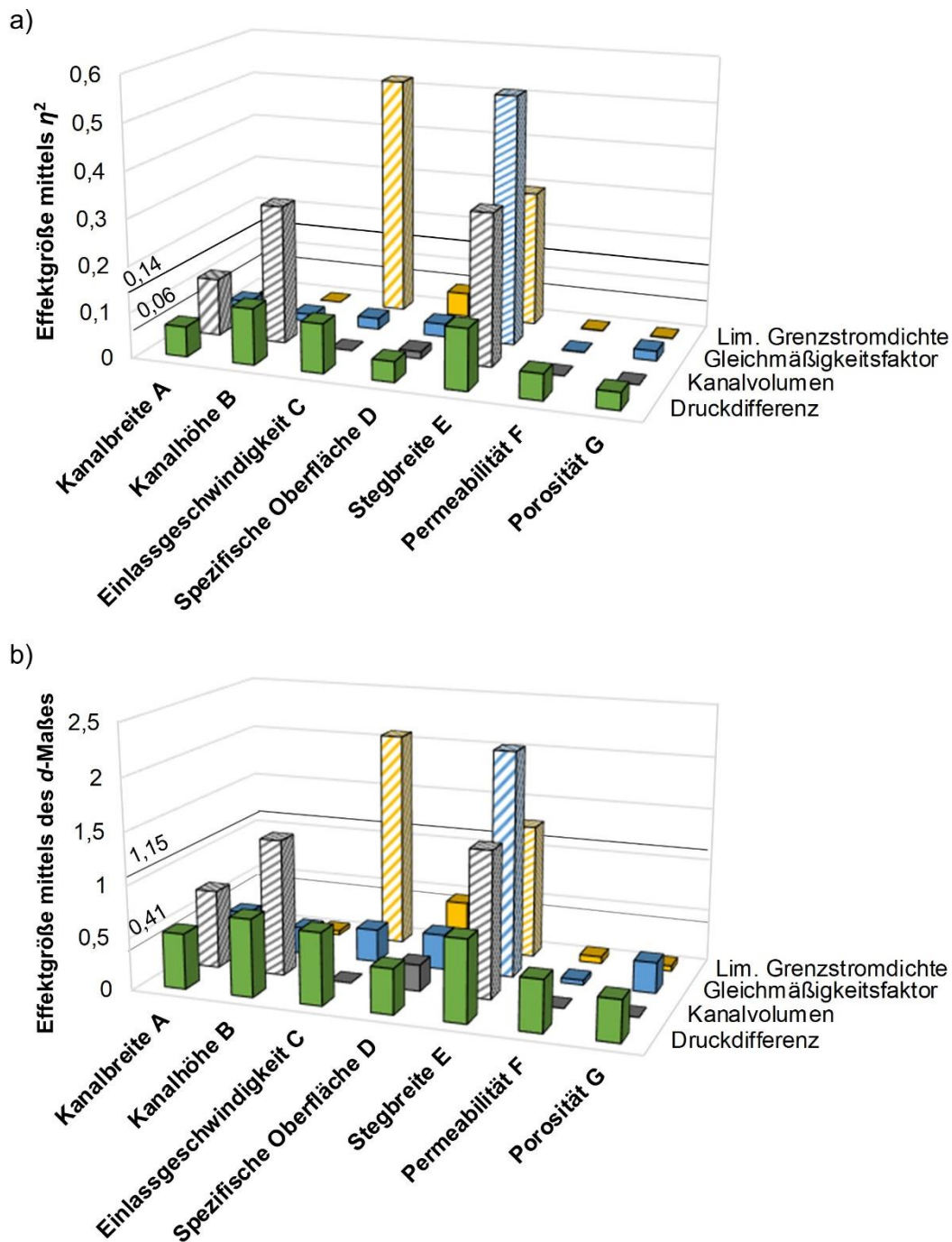


Abbildung 4.21: Effektgröße bestimmt mittels (a) η^2 mit kleinen (ab 0,01), mittleren (ab 0,06) und großen (ab 0,14) Effekten sowie keinen Effekten (kleiner 0,01). Effektgröße bestimmt mittels (b) des d -Maßes von Cohen und den postulierten Werten zur Effektgrößenunterscheidung nach Ferguson mit kleinen (ab 0,41) und mittleren (ab 1,15 bis 2,7) Effekten sowie keinen Effekten (blau kleiner 0,41). Schraffiert sind die Ergebnisse der Faktoren, welche mittels ANOVA einen signifikanten Effekt haben.

Es fällt auf, dass alle betrachtete Faktoren mindestens ein Qualitätsmerkmal beeinflussen. Dabei sind allerdings die erzielten Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels für die Druckdifferenz zu beachten. Für das Kanalvolumen zeigt sich in Abbildung 4.21a, dass die Kanalhöhe und Stegbreite einen großen Effekt auf dieses

haben und die Kanalbreite einen mittleren. Zudem ist zu erkennen, dass die spezifische Oberfläche scheinbar einen kleinen Effekt auf das Kanalvolumen hat. Dieser Zusammenhang ist nicht logisch, lässt sich aber unter anderem durch die Grenzen der Bewertung nach Cohen begründen. Die angesetzten Werte werden in der Literatur teilweise als zu niedrig angesehen, weshalb Ferguson andere Grenzen definiert hat, siehe unter anderem auch [165]. Für die Bewertung anhand der Grenzen nach Ferguson aus [165] bei der Anwendung des d -Maßes nach Cohen sind in Abbildung 4.21b die resultierenden Ergebnisse dargestellt. Es fällt auf, dass hiernach nur die Kanalhöhe und die Stegbreite einen mittleren Effekt auf das Kanalvolumen haben und die Kanalbreite einen geringen. Alle anderen Parameter besitzen eine solch geringe Effektgröße, dass hier kein nennenswerter Effekt festzustellen ist. Einen großen Effekt auf den Gleichmäßigkeitsfaktor hat die Stegbreite, wobei dieser der Bewertung nach Ferguson folgend den Wert einer mittleren Effektgröße besitzt. Für die limitierende Grenzstromdichte ergibt sich eine Unterscheidung der Effektgröße für die Einlassgeschwindigkeit und die Stegbreite. Diese wird entweder als groß oder als mittel eingeordnet.

Aus der Parameterstudie lassen sich zwei wesentliche Schlussfolgerungen für die Auslegung und Bewertung von Strömungsfeldern ziehen. Zum einen ist beim Fokus auf der Druckdifferenz darauf zu achten, dass bei der Modellierung die Elektrolyt- und Elektrodeneigenschaften zufriedenstellend den gewünschten realen Zustand abbilden. Zum anderen ist neben der Wahl der Stofftransport-Korrelationsgleichung die Angabe eines genauen Wertes für die Einlassgeschwindigkeit als Betriebsgröße wichtig, wenn das Augenmerk auf der Grenzstromdichte liegt. Durch die gezeigte Analyse gelingt es, die Zusammenhänge zwischen den betrachteten Parametern und Qualitätsmerkmalen hinsichtlich des jeweiligen Einflusses durch die Effektgröße einzuordnen und zu bewerten, siehe Abbildung 4.22. Für weiterführende Untersuchungen ist es vorstellbar, die gewonnenen Erkenntnisse in eine dimensionslose Darstellung ähnlich zu [120] zu überführen. Eine solche Darstellung würde, neben der Druckdifferenz, beispielsweise die Einbindung des Einflusses auf den Gleichmäßigkeitsfaktor erlauben.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

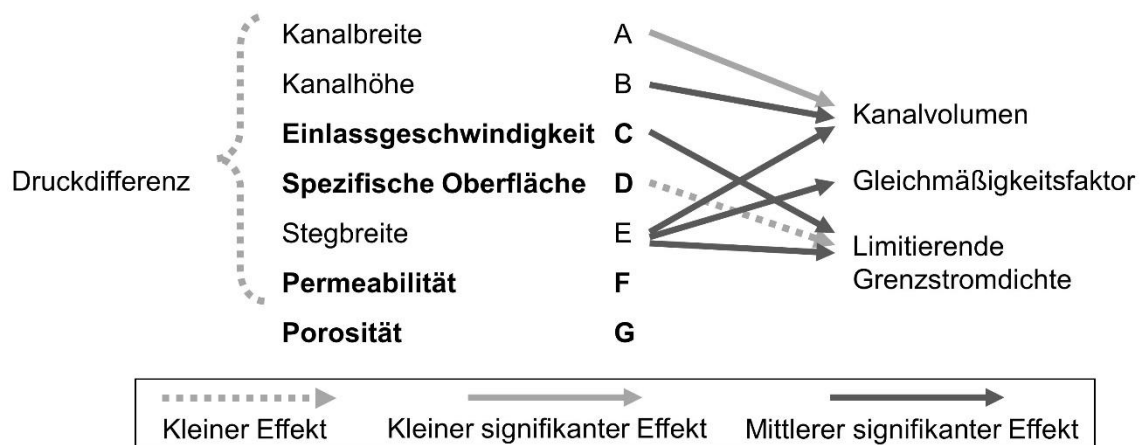


Abbildung 4.22: Zusammenfassung der identifizierten Effekte der Modellparameter zur Beschreibung der Elektrolyt- und Elektrodeneigenschaften auf die Qualitätsmerkmale Druckdifferenz, Kanalvolumen, Gleichmäßigkeitsfaktor und limitierende Grenzstromdichte bestimmt mittels des d -Maßes von Cohen und den postulierten Werten zur Effektgrößenunterscheidung nach Ferguson.

4.3 Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

Die folgende Analyse zeigt, basierend auf dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen, inwieweit die gewählte Modellbeschreibung das reale Betriebsverhalten vorhersagt. Zudem zeigt sie den Bedarf von weiteren Untersuchungen und Anpassungen auf. Ausgehend von dem realen Verhalten der VFB erlaubt die Modellvalidierung somit, ergänzend zu der vorangegangenen modellbasierten Parameterstudie, Handlungsempfehlungen für die Modellanpassung und die CFD-basierte Auslegung von Strömungsfeldern für VFB zu geben.

Die Ergebnisse der optischen Messungen sowie der hydrodynamischen und elektrochemischen Untersuchungen werden für die Modellvalidierung genutzt. Zum einen wird die Strömungsverteilung der optischen Messergebnisse mit den entsprechenden Simulationsergebnissen verglichen. Zum anderen werden die Messergebnisse für die Vollzelle für die vier betrachteten Strömungsfelder den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Die experimentellen Ergebnisse liegen für jedes Strömungsfeld für den ungeladenen Elektrolyten sowie für einen niedrigen, mittleren und hohen SoC vor, siehe für die exakten Werte des SoC Anhang A.8. Für das Beispiel-2mm-Design wird für den ungeladenen Elektrolyten zusätzlich der Einfluss der Elektrode auf die Druckdifferenz dargestellt.

4.3.1 Validierung der Strömungsverteilung - optische Messungen

Die reale Durchströmung einer HZ wird mittels eines Tracer-Experiments in den optischen Messungen sichtbar. Dies ermöglicht es, Erkenntnisse hinsichtlich der lokalen Durchströmung zu erlangen, welche bei den meisten anderen Charakterisierungsmethoden verborgen bleiben. Die Ergebnisse sind zweidimensional und liefern damit umfangreichere Informationen als experimentell bestimmte globale Größen. Die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden mit den dreidimensionalen CFD-Ergebnissen verglichen, wobei auch die Grenzen dieser Validierungsmethode aufgezeigt werden.

Für zwei beispielhafte interdigitale Strömungsfelder ist die Verteilung der Durchströmung auf der Membranseite einer HZ in Abhängigkeit von der Zeit für angedicktes Wasser mit einem fluoreszierenden Pulssignal in Abbildung 4.23 dargestellt. Der Abstand zwischen den Kanälen sowie die quadratischen Kanalabmaße des Strömungsfeldes aus Abbildung 4.23a2-c2 und Abbildung 4.23a3-c3 sind identisch. Sie entsprechen den Abmaßen des Beispiel-8mm-Designs. Für Abbildung 4.23a1-c1 ist der Abstand zwischen den Kanälen im Vergleich nur halb so groß.

Werden die optischen Messungen mehrmals durchgeführt, verteilt sich die Durchströmung in Abhängigkeit von der Zeit und dem jeweiligen Strömungsfeld erneut in analoger Weise entsprechend der folgenden Beschreibung:

Es ist zu erkennen, dass das Fluid mit dem fluoreszierenden Tracersignal sich von den zuführenden Kanälen durch die Elektrode hin zu den jeweils danebenliegenden abführenden Kanälen ausbreitet, siehe Abbildung 4.23a. Die Bereiche in der Elektrode, welche sich mittig über den zuführenden Kanälen befinden, scheinen intensiver mit dem fluoreszierenden Tracersignal durchströmt zu werden als die Bereiche in den äußeren Bereichen der Elektrode.

Nach ungefähr zwei Sekunden ist die fluoreszierende Farbe vollständig über die Elektrodenfläche auf der Membranseite verteilt, siehe Abbildung 4.23b. Gleichwohl gibt es einige Stellen mit dunklen Flecken, bei welchen es sich um Gasblasen handelt, die zwischen der Elektrode und der Wand der Membranseite haften, siehe Abbildung 4.23. Diese Gasblasen sind insbesondere bei den Versuchen mit angedicktem Wasser zu beobachten und nicht oder nur sehr wenig bei der Verwendung des Vanadiumelektrolyten. Zudem sind diese Gasblasen für angedicktes Wasser in den Zulaufkanälen auf der Kanalseite festzustellen. Auch von [91] werden für Versuche mit dem Vanadiumelektrolyt Gasblasen innerhalb der Elektrode bei einem interdigitalen Strömungsfeld, aber auch anderen Zelldesigns, festgestellt. Gleichwohl ist das Verhalten dieser Gasblasen und ihr Einfluss auf die Performance der VFB nur begrenzt bekannt, weshalb es im Rahmen dieser Arbeit im Modell nicht näher beschrieben wird.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 4.23c ist nach weiteren zwei Sekunden zu erkennen, dass das fluoreszierende Tracersignal sich oberhalb der abführenden Kanäle befindet. Die Bereiche oberhalb der zuführenden Kanäle weisen kein fluoreszierendes Tracersignal mehr auf.

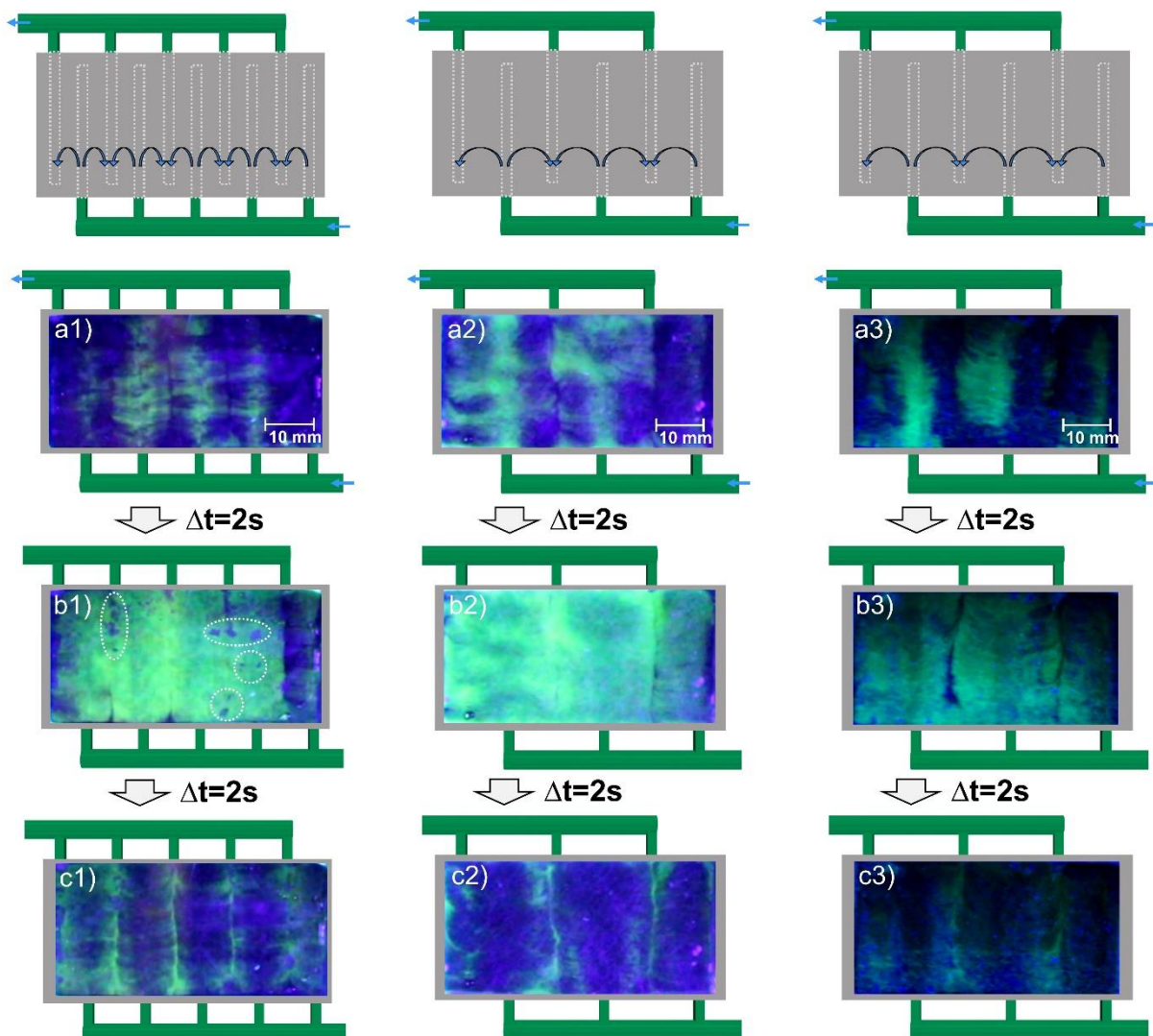


Abbildung 4.23: Zeitliche Entwicklung der Strömungsverteilung für interdigitales Strömungsfeld mit quadratischen Kanälen bei einer (a1-c1) kleinen Stegbreite mit Gasblasen in weiß-gepunkteten Kreisen sowie bei einer (a2-c2) mittleren Stegbreite für anderedicktes Wasser als Fluid und (a3-c3) für Vanadiumelektrolyten bei einer ebenfalls mittleren Stegbreite nach [166].

In Abbildung 4.23a1 und Abbildung 4.23c1 ist festzustellen, dass das fluoreszierende Tracersignal sich nicht vollkommen gleichmäßig vom zuführenden zum abführenden Kanal ausbreitet. Vielmehr scheint es Pfade zu geben, entlang derer das Fluid sich schneller ausbreitet und wiederum andere, bei welchen das Fluid länger verweilt. Wird der Kanalabstand vergrößert, ist eine stärkere Ausbildung dieser bevorzugten Strömungspfade zu erkennen, siehe Abbildung 4.23a2 und Abbildung 4.23c2. Die

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

Ausbildung dieser Strömungspfade ist auf die Struktur und insbesondere die Inhomogenität des Elektrodenmaterials zurückzuführen. So scheinen Bereiche, in denen die Fasern dicht beieinanderliegen, die Durchströmung zu behindern und wiederum Bereiche, in denen die Fasern vergleichsweise große Abstände zueinander haben, eine schnelle Durchströmung zu begünstigen. Einen Einfluss auf den Abstand der Fasern jeweils zueinander hat der Kompressionsgrad. Es ist davon auszugehen, dass auch eine Abhängigkeit zwischen diesem und der Bedeutsamkeit der Strömungspfade besteht.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Vanadiumelektrolyten, weil dieser in der VFB eingesetzt wird und damit dessen Strömungsverteilung im realen Betrieb für die Performance der VFB entscheidend ist. Werden die experimentellen Messungen mit geladenem Vanadiumelektrolyten anstelle von angedicktem Wasser durchgeführt, ergibt sich für den PE, welcher einen SoC von 50% besitzt, die Strömungsverteilung aus Abbildung 4.23a3-c3. Diese ähnelt der Strömungsverteilung des Systems mit angedicktem Wasser, vergleiche Abbildung 4.23a2-c2 und Abbildung 4.23a3-c3. So gibt es im System mit dem Vanadiumelektrolyten ebenfalls zu Beginn der Messung Bereiche, in denen sich das fluoreszierende Signal schneller ausbreitet als in den anderen Bereichen. Allerdings scheinen diese Bereiche flächiger verteilt zu sein. Dementsprechend sind für die Messungen mit dem Vanadiumelektrolyten weniger stark ausgeprägte Strömungspfade zu erkennen als es für das System mit angedicktem Wasser der Fall ist.

Für die angestrebte Validierung des CFD-Modells hinsichtlich der zugrundeliegenden Durchströmung wird die experimentell bestimmte Strömung aus Abbildung 4.23a2-c2 qualitativ mit den Ergebnissen aus der CFD-Simulation verglichen. In Abbildung 4.24 sind die Ergebnisse einer stationären Simulation für die Geschwindigkeit auf der Membranseite entlang einer xy-Ebene, welche mit geringem Abstand parallel zur Wand der Membranseite verläuft, dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Positionierung dieser xy-Ebene eine besondere Herausforderung darstellt, weil nicht exakt bekannt ist, wie weit der Blick in die HZ bei den optischen Messungen hineinreicht. Wird für die Analyse der Simulationsergebnisse eine xy-Ebene exakt an der Oberfläche der Membranseite gewählt, ergeben sich Geschwindigkeitswerte von null. Zu hohe Werte für die Geschwindigkeit können vorkommen, wenn die xy-Ebene zu weit entfernt von der tatsächlichen Position gewählt wird. Die Betrachtung der xy-Ebene an einer solchen Stelle beeinflusst im späteren Verlauf wiederum die Betrachtung des passiven Skalars in Abhängigkeit von der Zeit.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Unabhängig von der exakten Position der xy-Ebene ist aber der qualitative Vergleich der experimentellen und simulationsbasierten Ergebnisse möglich. Außerdem liefert die weiterführende Analyse der Simulationsergebnisse zusätzliche Informationen hinsichtlich der Verteilung der Durchströmung. In Abbildung 4.24 ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeit oberhalb der Kanäle geringer ist als zwischen den Kanälen. Ausgehend von der Elektrodenbeschreibung als pseudo-homogenes, poröses Medium im CFD-Modell mit konstanten Elektrodenparametern variiert der Wert der Geschwindigkeit zwischen den Kanälen nur in geringem Maße. Die Ausbildung von bevorzugten Pfaden wird anhand dieses Simulationsergebnisses nicht abgebildet. In den äußeren seitlichen Bereichen der Elektrode sind sehr geringe Geschwindigkeiten festzustellen. Diese stimmen mit den Bereichen überein, in welchen bei den Experimenten keine oder nur sehr wenig fluoreszierende Strömung sichtbar wird.

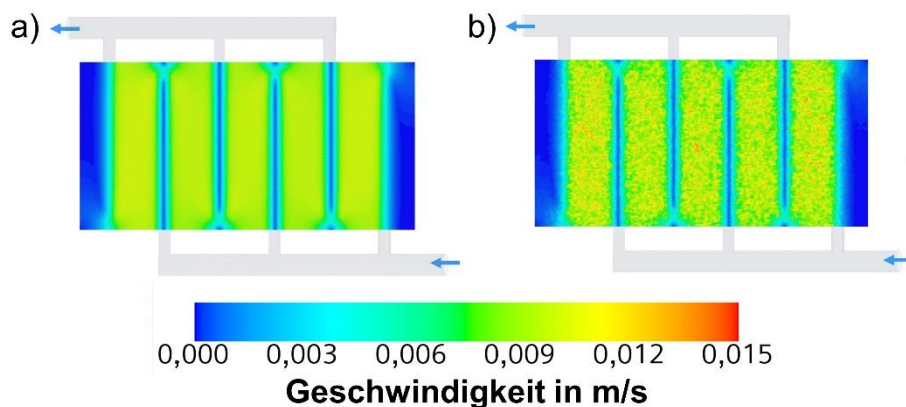


Abbildung 4.24: Stationäre simulierte Geschwindigkeitsverteilung für Testzelle der optischen Messungen ausgehend von Modellierung a) mit konstanten und b) mit verteilten Elektrodenparametern.

Werden zur Abbildung der beobachteten Strömungspfade im Modell die verteilten Elektrodenparametern verwendet, variiert die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Position bzw. der jeweiligen Netzzelle entlang der dargestellten xy-Ebene in Abbildung 4.24b. Die Einbindung der verteilten Elektrodenparametern im Modell führt also zu den gewünschten lokal unterschiedlichen Werten für die Geschwindigkeit. Die in den Experimenten beobachteten Bereiche mit einer schnelleren und langsameren Strömung aus Abbildung 4.23 lassen sich somit in erster Näherung durch die Einbindung der lokal variierten Werten für die Elektrodenparameter abbilden. Die Verwendung der jeweiligen Netzzelle als Grundlage der Verteilung berücksichtigt allerdings noch nicht richtungsabhängige Effekte sowie größere zusammenhängende Bereiche mit jeweils unterschiedlichen Elektrodeneigenschaften. Dies wird insbesondere am Vergleich zwischen den Simulations- und experimentellen Ergebnissen für die zeitliche

Entwicklung der Strömungsverteilung und damit der zeitabhängigen Strömungsausbreitung deutlich.

Die entsprechenden Simulationsergebnisse, welche sich aus einer instationären Simulation für eine Elektrodenbeschreibung sowohl mit konstanten als auch mit verteilten Elektrodenparametern mittels passiven Skalars ergeben, sind in Abbildung 4.25 zu sehen. Wie die Betrachtung der Geschwindigkeit bereits vorweggenommen hat, ist zu erkennen, dass sich der passive Skalar nicht entlang aller Kanäle gleich schnell ausbreitet. Er steigt zu Beginn am stärksten beim mittigen zuführenden Kanal an. Als zusätzlicher Erkenntnisgewinn ist festzustellen, dass entsprechend der experimentellen Ergebnisse ebenfalls für einen Zeitschritt von ungefähr zwei Sekunden die vollständige Ausbreitung des passiven Skalars vorliegt. Hierbei ist die Einschränkung zu berücksichtigen, dass dieser Zeitschritt stark von der gewählten Position der dargestellten xy-Ebene abhängt. Analog zu den experimentellen Ergebnissen breitet sich der passive Skalar von den zuführenden Kanälen direkt in den jeweils danebenliegenden abführenden Kanal aus. Sowohl für die Ergebnisse ausgehend von den konstanten Elektrodenparameter in Abbildung 4.25a als auch für die Ergebnisse basierend auf den verteilten Elektrodenparameter in Abbildung 4.25b ist keine Ausbildung der experimentell feststellbaren drastischen Strömungspfade zu erkennen. Vielmehr wirkt die Ausbreitung des passiven Skalars für die verteilten Elektrodenparameter lediglich etwas ungleichmäßiger als bei den konstanten Parametern. Dies führt zu dem Schluss, dass die Strömung, welche in Abbildung 4.23 in den realen Messungen sichtbar ist, durch größere Inhomogenität der Elektrode verursacht wird, als dies bisher die Abbildung durch die verteilten Elektrodenparameter auf Basis der Netzzellen ermöglicht. Nach weiteren zwei Sekunden hat der passive Skalar nur noch in der Nähe der abführenden Kanäle einen Wert signifikant größer Null.

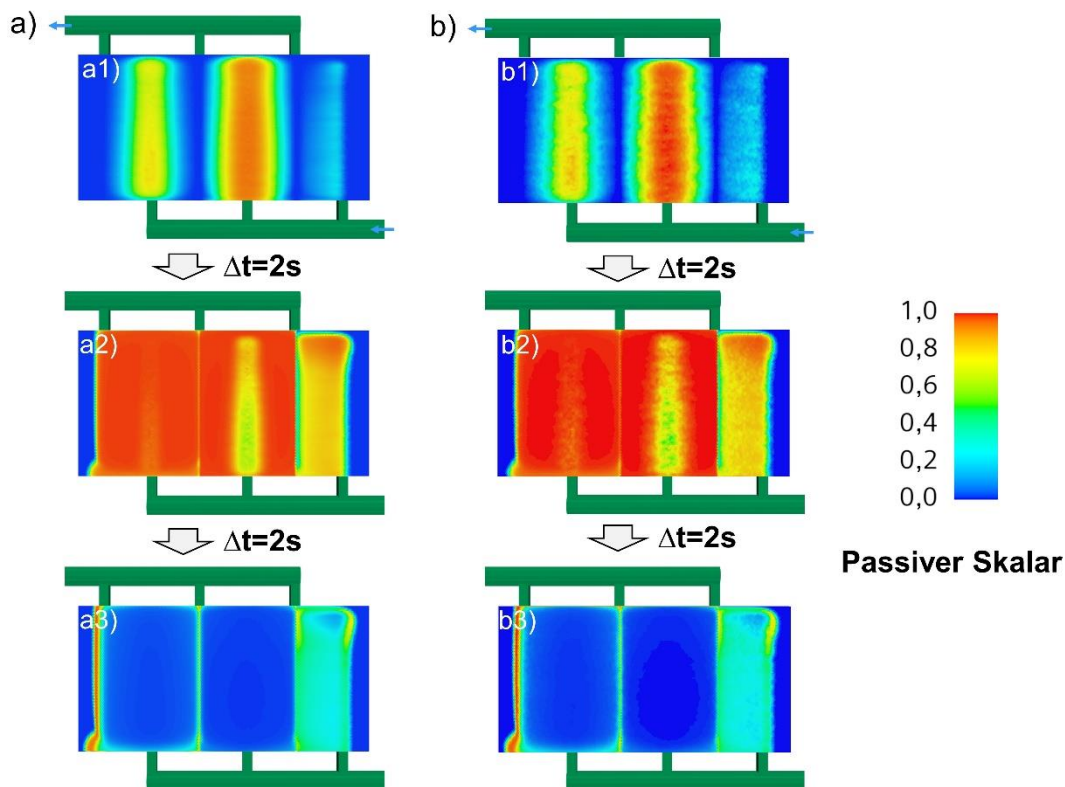


Abbildung 4.25: Zeitliche Entwicklung (a1 zu a3 und b1 zu b3) für simuliertes Tracer-Experiment in einer HZ für andgedicktes Wasser mit Strömungsfeld ausgehend von einer Modellierung a) mit konstanten und b) mit verteilten Elektrodenparametern.

Zukünftig bieten sich zwei gegebenenfalls kombinierbare Ansätze an, um der noch nicht ausreichenden Berücksichtigung von Inhomogenitäten Rechnung zu tragen. Zum einen könnten richtungsabhängige Eigenschaften des Elektrodenmaterials sowie Vorzugsrichtungen berücksichtigt werden und zum anderen könnten die Parameter nicht auf Basis der Netzzellen verteilt werden, sondern andere zufällige Felder genutzt werden. Die Einbindung der verteilten Elektrodenparameter bietet somit einen ersten vielversprechenden Ansatz, um auch den lokalen Einfluss der jeweils vorliegenden Faserstruktur auf die Durchströmung abzubilden, obwohl nicht die einzelnen Fasern ins Modell eingebunden sind, sondern das poröse Medium Modell verwendet wird. Die resultierenden globalen Simulationsergebnisse wie die Druckdifferenz ändern sich durch die Einbindung nur vernachlässigbar gering. Nichtsdestotrotz bedarf es noch einer weiteren Verfeinerung des Ansatzes der verteilten Elektrodenparameter, sodass es in Zukunft zu einer größeren Übereinstimmung hinsichtlich der Abbildung der visualisierten realen Strömungspfade kommt. Damit wäre auch die detaillierte Analyse von lokalen Effekten mittels des Modells möglich.

Insgesamt ist eine größere Ähnlichkeit der Simulationsergebnisse aus Abbildung 4.25 zu den experimentellen Ergebnissen des Vanadiumelektrolyten aus Abbildung 4.23a3-c3 zu erkennen als für die Ergebnisse mit andgedicktem Wasser aus Abbildung 4.23a1-

c2. Gleichwohl werden in der Simulation die Fluideigenschaften des angedickten Wassers verwendet. Der qualitative Vergleich der simulationsbasierten und der experimentellen Ergebnisse zeigt, dass diese unabhängig vom eingesetzten Fluid hinsichtlich der Verteilung der Durchströmung zu überwiegend gleichen Aussagen kommen. Dies wird bei der Betrachtung der Durchströmung von dem jeweiligen zuführenden Kanal zum bzw. zu den jeweils direkt danebenliegenden abführenden Kanälen deutlich. Die Simulation bietet den Vorteil, dass die Analyse der Durchströmung hinsichtlich aller drei Raumrichtungen möglich ist. Die experimentelle Methode hingegen erlaubt eine zweidimensionale Betrachtung der realen Durchströmung. Zudem lassen sich experimentell Gasblasen und bevorzugte Strömungspfade identifizieren. Weiterführende Untersuchungen wären etwa entsprechend [91] durch aufwendigere Röntgenaufnahmen möglich.

Neben dem qualitativen Vergleich der erzielten experimentellen Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen, ist zusätzlich die quantitative Analyse hinsichtlich der vorliegenden Geschwindigkeitsvektoren denkbar. Erste Ergebnisse in diese Richtung sind in einer betreuten studentischen Arbeit zu finden [168]. Für die quantitative Analyse ist die Betrachtung der Durchströmung in verschiedenen Phasen notwendig und insbesondere für kleine Bildausschnitte ratsam. Zudem hat sich herausgestellt, dass die Erhöhung der Komplexität des Versuchsaufbaus der optischen Messungen empfehlenswert ist, um exakt definieren zu können, wie weit der Blick in die HZ durch die optischen Messungen hineinreicht und wie sich dies auf die Intensität der messbaren Durchströmung auswirkt. Desweiteren sind für die quantitative Auswertung die experimentellen Ergebnisse in einem Bildbearbeitungsprogramm aufzubereiten und anschließend detailliert zu analysieren. Die bisherigen Erkenntnisse in diesem Zusammenhang haben allerdings zu dem Schluss geführt, dass der notwendige Aufwand für die erfolgreiche, umfangreiche quantitative Analyse im Rahmen dieser Arbeit auf Grund des begrenzten zusätzlichen Erkenntnisgewinns im Vergleich zur qualitativen Auswertung nicht für die Validierung des Modells gerechtfertigt ist. Stattdessen wird im Folgenden auf die Validierung des hydrodynamischen und elektrochemischen Verhaltens eingegangen. Gleichwohl stellt die quantitative Analyse mittels optischer Messungen einen vielversprechenden Ansatz zur Bewertung von dünnen und neuartigen Elektrodenmaterialien dar.

4.3.2 Validierung des hydrodynamischen Verhaltens

Die Reduktion der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass ist eine zentrale Aufgabe von Strömungsfeldern. Sie wird deshalb nicht nur modellbasiert untersucht wird, sondern auch für vier Strömungsfelder experimentell gemessen wird. Die

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Messungen werden für das Beispiel-2mm-, Beispiel-8mm-, Best-IM- und Best-EM-Design im niedrigen, mittleren und hohen SoC-Bereich betrachtet. Außerdem werden die Messergebnisse für den ungeladenen Elektrolyten ausgewertet.

Zunächst werden die ermittelten experimentellen Ergebnisse für die NE-HZ aus Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 sowie für die PE-HZ in Anhang A.12 aus Abbildung A.6 und Abbildung A.7 analysiert. Zusätzlich wird bei jeder Messreihe der Druckverlust, welcher sich durch die Durchströmung der Schläuche ergibt, durch eine Messung OZ, bei welcher die Zelle nicht durchströmt wird, ermittelt, siehe Kapitel 3.4.3. Die Versuchsdurchführung hat für alle Strömungsfelder nach der gleichen Reihenfolge stattgefunden, siehe Kapitel 3.4.2. Lediglich für das Beispiel-8mm-Design wurde die Druckverlustmessung für den ungeladenen Elektrolyten erst nach dem Remixing durchgeführt. Im Vergleich zu der Druckverlustmessung vor dem Laden der Zelle sollten sich hierdurch nur vernachlässigbar kleine Unterschiede ergeben. Im nächsten Schritt werden die experimentellen Ergebnisse den Simulationsergebnissen gegenübergestellt.

Bei den Messergebnissen in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 sowie im Anhang A.12 in Abbildung A.6 und Abbildung A.7 fällt auf, dass die Druckdifferenz für das Beispiel-2mm-, das Beispiel-8mm- und das Best-IM-Design im Aufbau MZ nur in geringem Maße höher ist als bei dem Aufbau OZ. Die resultierende Druckdifferenz für das Best-EM-Design hingegen ist viermal so groß wie bei den anderen Strömungsfeldern. Insgesamt unterscheiden sich die Messergebnisse OZ weniger stark als dies für die Ergebnisse MZ der Fall ist. Es ist also auch in diesem geringen Druckbereich ein Einfluss des Strömungsfeldes auf das Messergebnis festzustellen. Zudem ist ein Einfluss des SoC auf den gemessenen Druck sichtbar. So zeigt sich vor allem für die NE-HZ in Abbildung 4.27b und in Abbildung 4.26b, dass bei einem hohen SoC der messbare Druck niedriger ist als dies bei einem niedrigen SoC der Fall ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmenden SoC für den NE sowohl der Wert für die Dichte als auch für die Viskosität abnimmt. Dieser Zusammenhang ist für die PE-HZ im Anhang A.12 in Abbildung A.6 und in Abbildung A.7 vor allem für das Best-EM-Design MZ eindeutig zu erkennen. Allgemein ist für den PE der Einfluss des SoC insgesamt geringer ist als für den NE. Er fällt daher im niedrigen Druckbereich weniger ins Gewicht. Dies liegt daran, dass mit steigendem SoC der Wert der Viskosität für den PE sinkt aber gleichzeitig der Wert für die Dichte steigt.

Die erzielten Messergebnisse sind für die NE-HZ höher als für die PE-HZ. Dies bestätigt sich auch für die Druckergebnisse der Sensoren, welche hinter der Zelle positioniert sind. Da die Ergebnisse der PE-HZ zusätzlich eine stärkere Streuung untereinander aufweisen als die Ergebnisse der NE-HZ, werden im Folgenden vor allem die

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

Ergebnisse der NE-HZ näher betrachtet. Die Druckdifferenz, welche sich in Abhängigkeit von dem Strömungsfeld über der Zelle experimentell ergibt, wird entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 3.4.3 jeweils über die Differenz des Druckverlustes MZ zu dem Messergebnis OZ berechnet.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

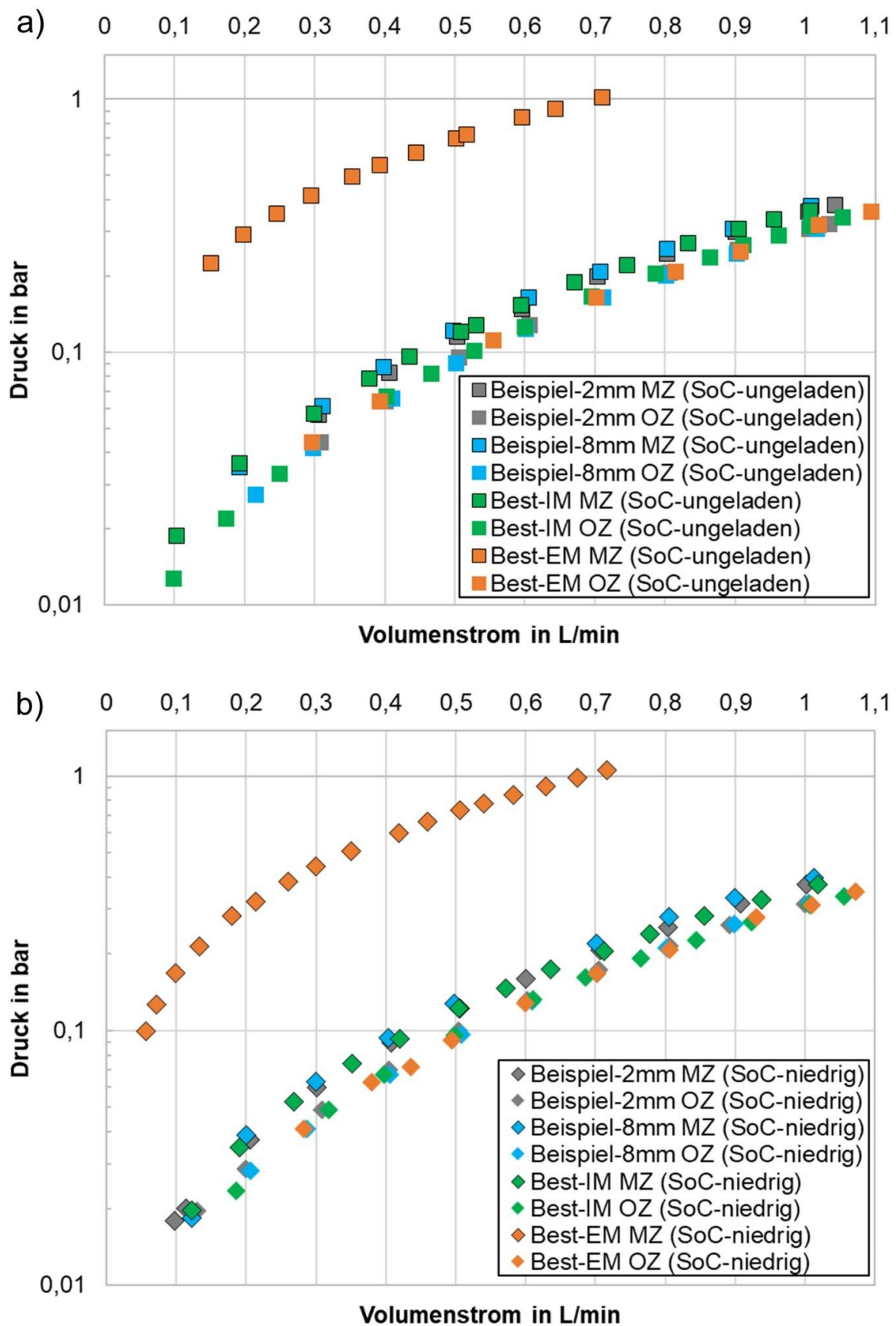


Abbildung 4.26: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für den ungeladenen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die NE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.

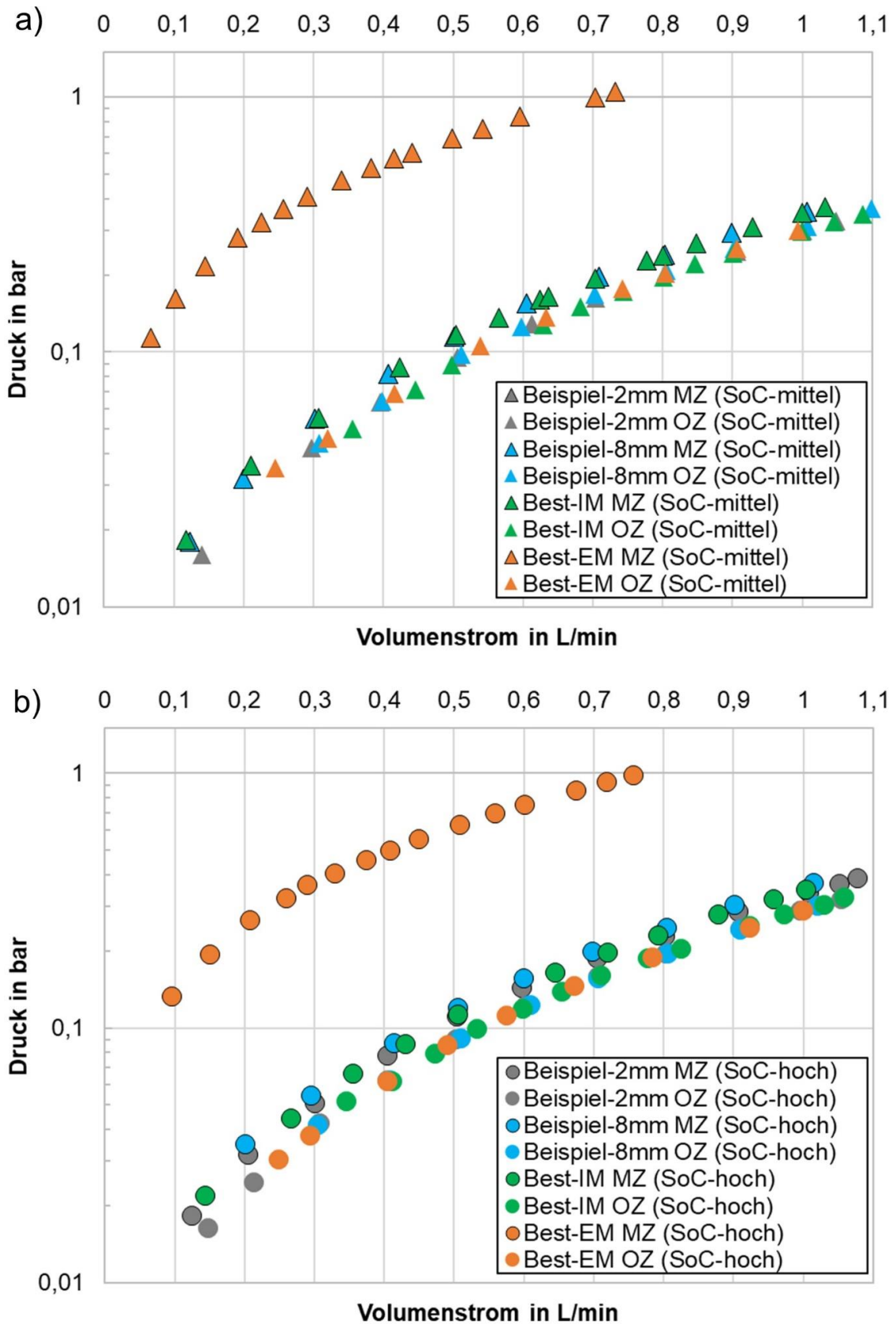


Abbildung 4.27: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für einen mittleren und (b) für einen hohen SoC in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die NE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Für die Validierung des CFD-Modells werden im Folgenden die experimentellen Ergebnisse den Simulationsergebnissen gegenübergestellt, siehe für die NE-HZ Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29. Die entsprechenden Ergebnisse für die PE-HZ sind im Anhang A.12 in Abbildung A.8 und Abbildung A.9 dargestellt. Ebenso sind in Anhang A.12 die exakten Werte der Simulationsergebnisse zu finden.

In Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 zeigt sich, ebenso wie in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27, dass sowohl bei den experimentellen als auch den modellbasierten Ergebnissen das Best-EM-Design zu den höchsten und das Beispiel-2mm-Design zu den niedrigsten Druckdifferenzen führt. Die Simulationsergebnisse für das Beispiel-8mm-Design und das Best-IM-Design liegen im niedrigen Druckbereich nah beieinander. Als kleiner Unterschied ist festzustellen, dass dies bei den experimentellen Ergebnissen nicht immer der Fall ist. Die Ergebnisse des Best-IM-Designs nähern sich teilweise den Ergebnissen des Beispiel-2mm-Designs an. Insgesamt liefern die Ergebnisse sowohl aus den Experimenten als auch aus den Simulationen die gleiche Reihenfolge für die Druckwerte in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld. Da der Trend hinsichtlich des Druckverlustes in Abhängigkeit von der Struktur des Strömungsfeldes für die Ergebnisse aus den Simulationen und den Experimenten übereinstimmen, führt dies zu dem entscheidenden Schluss, dass mittels der gewählten Modellbeschreibung der Druckverlust von verschiedenen Strömungsfeldern untereinander verglichen und bewertet werden kann.

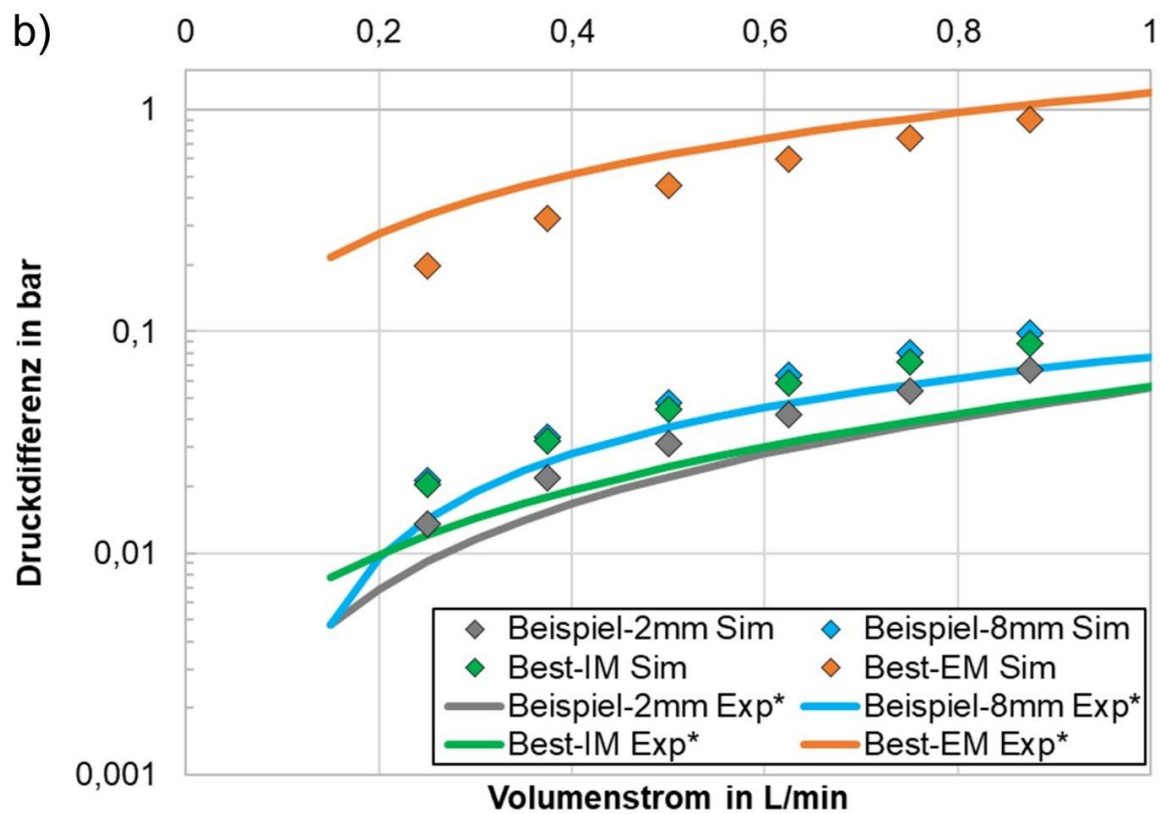
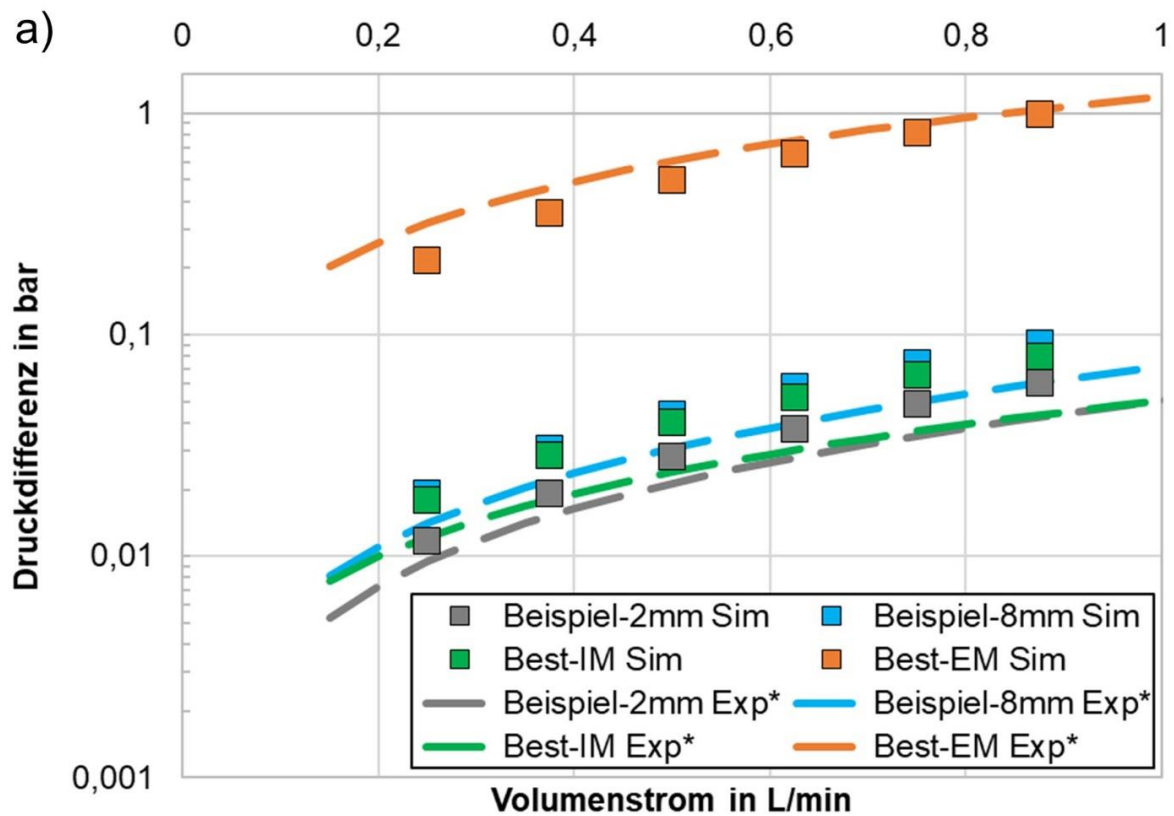


Abbildung 4.28: Für die NE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für den ungeladen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.

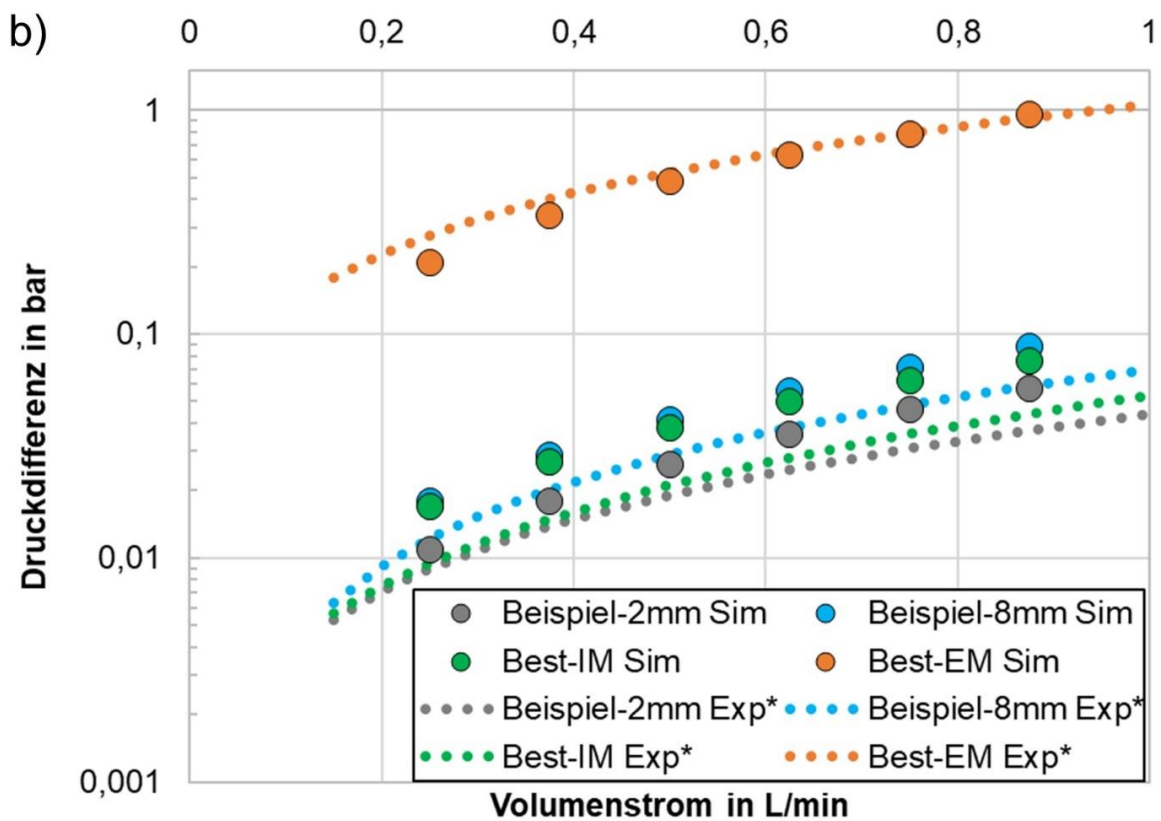
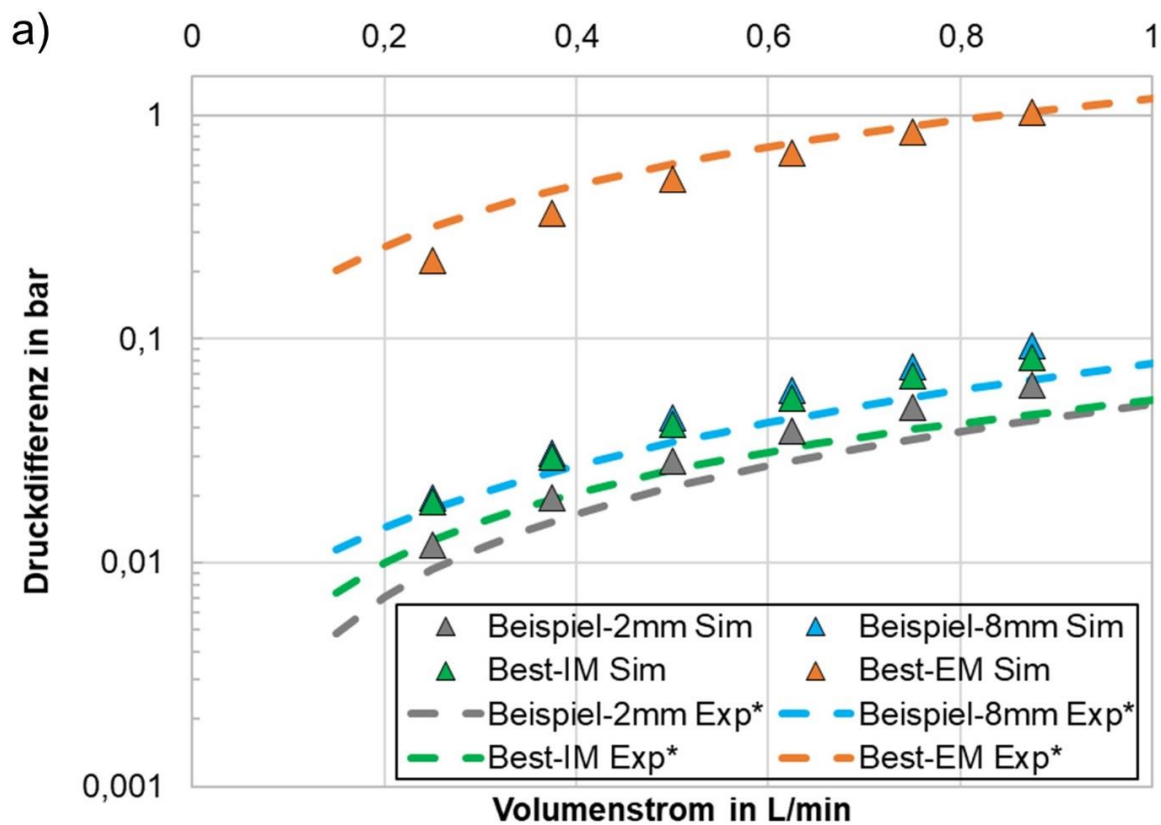


Abbildung 4.29: Für die NE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für den mittleren und (b) für einen hohen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

Um noch genauer die verbleibende Abweichung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Simulationsergebnissen verstehen und somit zukünftige Modellanpassungen ermöglichen zu können, werden die Ergebnisse aus Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 weiterführend erklärt. Für das Best-EM-Design sind sowohl bei den experimentellen Mess- als auch den Simulationsergebnissen die Druckdifferenzen, welche sich zwischen Zellein- und -auslass ergeben, um circa den Faktor zehn größer, als die Druckdifferenzen der anderen Strömungsfelder. Zudem liegen für das Best-EM-Design die experimentell und modellbasiert ermittelten Druckdifferenzen prozentual betrachtet recht dicht beieinander. Dabei zeigt sich die größte Abweichung für den niedrigen SoC. Gleichwohl fällt für das Best-EM-Design auf, dass die experimentell bestimmten Druckdifferenzen im relevanten Volumenstrombereich von bis zu 0,75 L/min größer sind, als die simulierten Werte. Für die anderen Strömungsfelder ist dies umgekehrt. Diese Feststellung ist wesentlich, weil es sich hierbei um keinen zufälligen Unterschied zwischen dem Best-EM-Design und den anderen Strömungsfeldern handelt. Vielmehr ergibt sich dieser Unterschied durch das Eindringen des Elektrodenfilzes beim Best-EM-Design im Experiment, was nicht im Modell abgebildet wird. Es werden dadurch die Grenzen des aktuellen Modells aufgezeigt. Einen Ausweg hieraus liefert die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe, da sie einen ersten einfachen Ansatz im Modell darstellt, um die Druckerhöhung durch das Eindringen des Elektrodenfilzes in die Kanäle zu berücksichtigen. Die Ergebnisse hierzu werden am Ende dieses Teilkapitels vorgestellt.

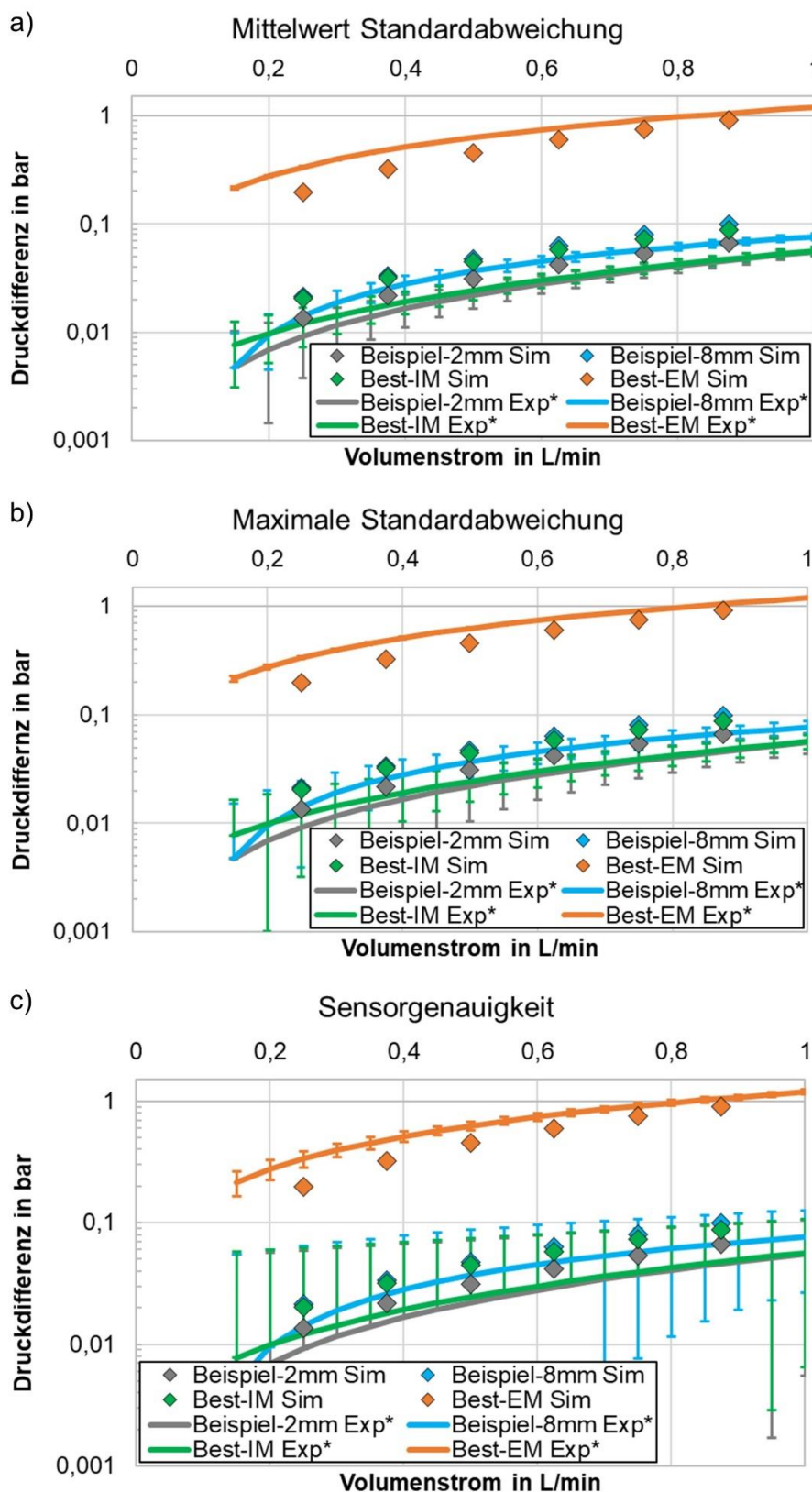


Abbildung 4.30: Gegenüberstellung von experimentellen und Simulationsergebnissen für einen niedrigen SoC mit Fokus auf der Abweichung für die experimentellen Mittelwerten basierend auf (a) dem Mittelwert der Standardabweichung der volumenstromabhängigen Messergebnisse und in (b) für den maximalen Wert der Standardabweichung innerhalb des betrachteten Volumenstrombereichs sowie in (c) unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Drucksensors.

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

Für die anderen Strömungsfelder sind die experimentell bestimmten Druckdifferenzen jeweils kleiner als die mittels Simulation berechneten Werte. Die Betrachtung der Messgenauigkeit in Abbildung 4.30 anhand der bereits in Abbildung 4.28b dargestellten Ergebnisse für den niedrigen SoC der NE-HZ zeigt, dass die Abweichung zwischen dem Experiment und der Simulation nicht ausschließlich durch diese zu erklären ist. Zwar liegen die simulierten Ergebnisse für zum Teil sehr niedrige Volumenströme im möglichen Bereich der Messergebnisse für das Beispiel-2mm-, das Beispiel-8mm- und das Best-IM-Design. Aber für einen höheren Volumenstrombereich sowie für das Best-EM-Design kommt es nicht mehr zur Überschneidung zwischen experimentellen und simulationsbasierten Ergebnissen. Die Abweichung für das Best-EM-Design lässt sich somit anhand der Messgenauigkeit nicht erklären. Es scheint sich somit vielmehr um eine systematische Abweichung als nur um die Messgenauigkeit bei den Unterschieden zwischen experimentellen und Simulationsergebnissen zu handeln. Im Folgenden wird daher der Einfluss der Elektrodenbeschreibung im Modell auf das Simulationsergebnis untersucht.

Experimentell wird der Einfluss der Elektrode auf die resultierende Druckdifferenz in einem Aufbau mit und ohne Elektrodenfilz untersucht. Für das Beispiel-2mm-Design sind die Druckdifferenzen für den ungeladenen Elektrolyten bei einem Messaufbau mit und einem Aufbau ohne Elektrodenfilz, bei welchem eine Trennwand anstelle der Membran verwendet wird, in Abbildung 4.31 dargestellt. Am Beispiel der NE-HZ ist zu erkennen, dass der Messaufbau mit Filz zu höheren Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass führt als der Aufbau ohne Filz. Dies stimmt der Erwartungshaltung anhand der bereits gezeigten Simulationsergebnisse aus Kapitel 4.1.1 überein. Werden nun für das Beispiel-2mm-Design die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Messergebnissen verglichen, bestätigt sich der zuvor beobachtete Trend. Für den Fall, dass die Durchströmung des Beispiel-2mm-Designs ohne Elektrodenfilz, also ohne poröses Medium, modelliert wird, stimmen die modellbasiert ermittelten Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass mit den experimentellen Messergebnissen im niedrigen Volumenstrombereich und damit sehr niedrigen Druckbereich relativ gut überein. Die Unterschiede zwischen Simulations- und experimentellen Ergebnissen nehmen allerdings im höheren Volumenstrombereich zu. Hierbei fällt auf, dass die Simulation die Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass zunehmend im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werte überschätzt. Dies gilt gleichermaßen für einen Aufbau mit als auch ohne Elektrode ab einem Volumenstrom von 0,5 L/min.

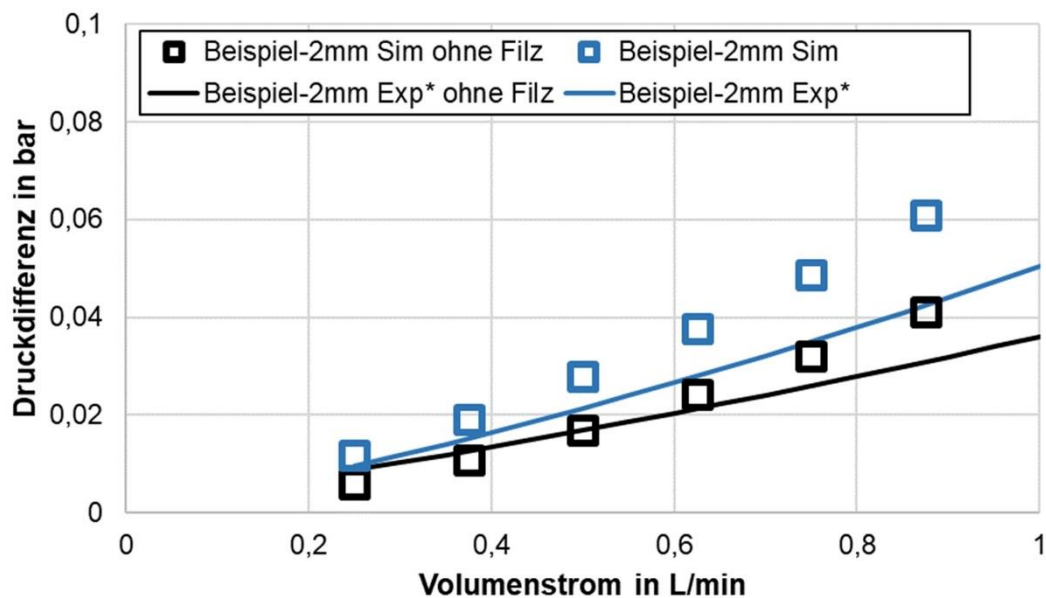


Abbildung 4.31: Gemessene und simulierte Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Volumenstrom für das Beispiel-2mm-Design für einen Zellaufbau ohne und mit Elektrodenfilz für die NE-HZ.

Die Ergebnisse aus Abbildung 4.31 führen zu dem Schluss, dass diese Abweichung zwischen Simulations- und experimentellen Ergebnissen nicht ausschließlich auf die Beschreibung des Elektrodenfilzes im Modell zurückzuführen ist. Vielmehr ist es möglich, dass durch die Methode der Messung OZ nicht exakt die Druckdifferenz der Peripherie erfasst wird. Dies könnte den zusätzlichen Ventilen des Versuchsaufbaus geschuldet sein. Diese könnten zu einer zu großen Druckdifferenz bei der Messung OZ führen. Dies würde die gesuchte Erklärung dafür liefern, dass für das Beispiel-2mm-, das Beispiel-8mm- und das Best-IM-Design die rechnerischen Druckdifferenzen zwischen Zellein- und -auslass niedriger sind als die Simulationsergebnisse.

Wie in Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 gezeigt, ist die Druckdifferenz für das Best-EM-Design in den jeweiligen Simulationsergebnissen geringer als in den experimentellen Ergebnissen. Das Eindringen des Elektrodenfilzes in die besonders flachen und breiten Kanäle des Best-EM-Designs, welches im Modell bisher nicht berücksichtigt wird, ist als Ursache anzuführen. Durch das Eindringen des Filzes in den oberen Bereich der Kanäle kommt es zu einer Abnahme des für die Durchströmung frei verfügbaren Kanalvolumens. Dies führt zu einer höheren gemessenen Druckdifferenz im Vergleich zu dem Wert, welcher sich ergeben würde, wenn dieses Volumen vollständig der Durchströmung zur Verfügung stünde. Die Auswirkung des Eindringens des Elektrodenfilzes wird im Folgenden durch die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe im Modell beschrieben, siehe Kapitel 3.4.3. Dieses Vorgehen wird durch die fehlende Abbildung der einzelnen gegebenenfalls eingedrückten Fasern im Modell

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

auf Grund der pseudo-homogenen Beschreibung des Elektrodenfilzes notwendig. Die genutzte Optimierung zur Bestimmung der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe hat als Ziel eine geringe Abweichung zwischen gemessener und simulierter Druckdifferenz. Um diese so exakt wie möglich durchzuführen, wird entsprechend der Messergebnisse des Drucksensors hinter der Zelle ein Gegendruck am Zellauslass von 4213 Pa für PE-HZ und 7260 Pa für NE-HZ berücksichtigt. Die vollständigen Ergebnisse für beide Schrittweiten der Optimierung sind in Anhang A.13 zu finden.

Anhand der Ergebnisse für die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe aus Tabelle 4.6 wird deutlich, dass die gemessene und die simulierte Druckdifferenz durch dieses Vorgehen in eine gute Übereinstimmung zu bringen sind. Die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe beträgt im Mittel knapp 50% der gemessenen Eindringtiefe von [172]. Die Werte der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe sind für die PE-HZ geringer als für die NE-HZ. Dies verwundert den Erläuterungen zu Beginn dieses Kapitels folgend nicht, da die Messergebnisse der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für die NE-HZ und die PE-HZ nicht identisch sind. Die Abweichung zwischen den experimentellen und Simulationsergebnissen sind für die PE-HZ geringer als für die NE-HZ. Werden die Werte für die jeweils andere HZ für die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe verwendet, zeigt sich das hierdurch die Abweichung zwischen dem Simulations- und experimentellen Ergebnis ebenfalls reduziert wird, siehe Tabelle A.26 in Anhang A.13.

Tabelle 4.6: Theoretische hydrodynamische Eindringtiefe beim Best-EM-Design für einen Volumenstrom von 0,5 L/min bei einem mittleren SoC mit einer Schrittweite von 0,00005 mm während der Optimierung für den Modellparameter Kanalhöhe.

Halbzelle	Theoretische hydrodynamische Eindringtiefe	Differenz zwischen Druckergebnissen aus Simulation und Experiment	Theoretische hydrodynamische Eindringtiefe bezogen auf gemessene Eindringtiefe
PE	0 mm	106,82 mbar	
PE	0,1131 mm	0,45 mbar	44%
NE	0 mm	171,45 mbar	
NE	0,1635 mm	0,07 mbar	63%

Entsprechend der Erwartungshaltung ist für beide HZ die theoretische hydrodynamische Eindringtiefe geringer als der gemessene Wert von 0,26 mm aus [172], da sie nicht das reale Aufbiegen des Elektrodenfilzes zur Kanalmitte hin abbildet, siehe Abbildung 3.21 in Kapitel 3.4.3. Im prozentualen Vergleich zur gemessenen Eindringtiefe beträgt die

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

theoretische hydrodynamische Eindringtiefe für die PE-HZ nur 44% des gemessenen Wertes und für die NE-HZ 63%. Bei der modellbasierten Anpassung der Eindringtiefe spielt die Genauigkeit der verwendeten Messwerte für den Volumenstrom und die Druckdifferenz eine entscheidende Rolle. Um genauere Aussagen bezüglich des Eindringen des Elektrodenfilzes treffen zu können, ist für zukünftige Untersuchungen die Erhöhung der Messgenauigkeit bei der experimentellen Bestimmung der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass, dem Volumenstrom und der Eindringtiefe empfehlenswert sowie eine weitere Verfeinerung des Ansatzes der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe denkbar.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das entwickelte CFD-Modell es erlaubt, den resultierenden Druckverlust in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld in guter Näherung vorherzusagen. Die gezeigten Ergebnisse bestätigen, dass die Druckverluste bei der Durchströmung der VFB Zelle durch ein Strömungsfeld deutlich verringert werden. Aus den Experimenten und den Simulationen ergeben sich zwar nicht exakt die identischen Druckdifferenzen für das jeweilige Strömungsfeld, aber die experimentellen und die modellbasierten Ergebnisse untereinander zeigen den gleichen Trend hinsichtlich der Auswirkung der Veränderung der Anzahl und der Form der Kanäle auf den Druckverlust. Insbesondere die drastischen Unterschiede von Strömungsfeldern mit vielen Kanälen im Vergleich zu Strömungsfeldern mit sehr wenigen flachen Kanälen werden durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Der Vergleich der Ergebnisse aus experimentellen Messungen des Beispiel-2mm-Designs ohne und mit Elektrodenfilz zeigt zudem, dass die Beschreibung des Elektrodenmaterials mittels des pseudo-homogenen porösen Medium Modells grundsätzlich geeignet ist, um den Einfluss des Elektrodenfilzes auf den Druckverlust im Modell zu berücksichtigen. So führt die Verwendung einer porösen Elektrode zur Erhöhung des Druckverlustes im Vergleich zu einem System ohne Elektrode. Inwieweit eine weitere Anpassung der Elektrodenbeschreibung notwendig ist, lässt sich auch durch die Betrachtung der Grenzstromdichte beurteilen. Denn die zugrundeliegenden Stofftransport-Korrelationsgleichungen, welche es erlauben, die Grenzstromdichte abzuschätzen, greifen auf die lokalen Geschwindigkeitswerte in der Elektrode zurück. Welche Anpassungen diesbezüglich oder der eingesetzten Stofftransportbeschreibung durch Korrelationsgleichungen hin zu einer realitätsnahen Beschreibung notwendig sind, um auch eine realistische Bewertung der Stofftransportlimitierung vornehmen zu können, werden in folgendem Kapitel 4.3.3 erläutert.

4.3.3 Validierung des elektrochemischen Verhaltens

Die Strömungsfelder werden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Performance charakterisiert. Das besondere Augenmerk wird auf das Entladeverhalten gerichtet. Der Vergleich des Beispiel-2mm-, des Beispiel-8mm-, des Best-IM- und des Best-EM-Designs in Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33 macht den Einfluss der Stegbreite und der Kanalabmaße des jeweiligen Strömungsfeldes auf das elektrochemische Verhalten der Zelle und insbesondere auf die erreichbaren Stromdichten deutlich. Hierbei fällt auf, dass für das Best-IM-Design, die höchsten und für das Beispiel-2mm-Design die niedrigsten Stromdichten bei einem annähernd vergleichbaren SoC erreicht werden, siehe Abbildung 4.32a und Abbildung 4.33a. Die Werte der einzelnen Messpunkte der Polarisationskurve sind in Anhang A.14 zu finden. Insbesondere für das Best-IM-Design ist bei einem hohen SoC ein fast linearer Kurvenverlauf festzustellen. Das Verhalten der Zelle bei diesem SoC wird also unter den gewählten Betriebsbedingungen überwiegend von den ohmschen Verlusten dominiert. Die erreichbaren Stromdichten für das Best-EM-Design sind ebenfalls vergleichsweise hoch, siehe Abbildung 4.33b. Entsprechend der Erwartungshaltung werden für niedrige SoC geringere maximale Stromdichten erreicht, als für höhere SoC. Für das Beispiel-2mm-Design ergibt sich bei der experimentell untersuchten minimalen Spannung von ungefähr 0 V für einen hohen SoC eine maximale Stromdichte von knapp 3500 A/m² und bei einem niedrigen SoC von circa 1000 A/m², siehe Abbildung 4.32a. Leichte Unterschiede sind in der Steigung der Messkurve für niedrige SoC insbesondere beim Erreichen der maximalen Stromdichte in Abhängigkeit vom Strömungsfeld festzustellen. So liegt für das Best-IM-Design für die Betrachtung des niedrigen SoC der letzte Messpunkt bei einer Spannung von ca. 0,35 V bei 1825 A/m², siehe Abbildung 4.33a. Die Spannung fällt für dieses Strömungsfeld am stärksten ab, sodass bereits durch eine leichte Erhöhung der Stromdichte auf 1900 A/m² die Spannung unter 0 V fällt.

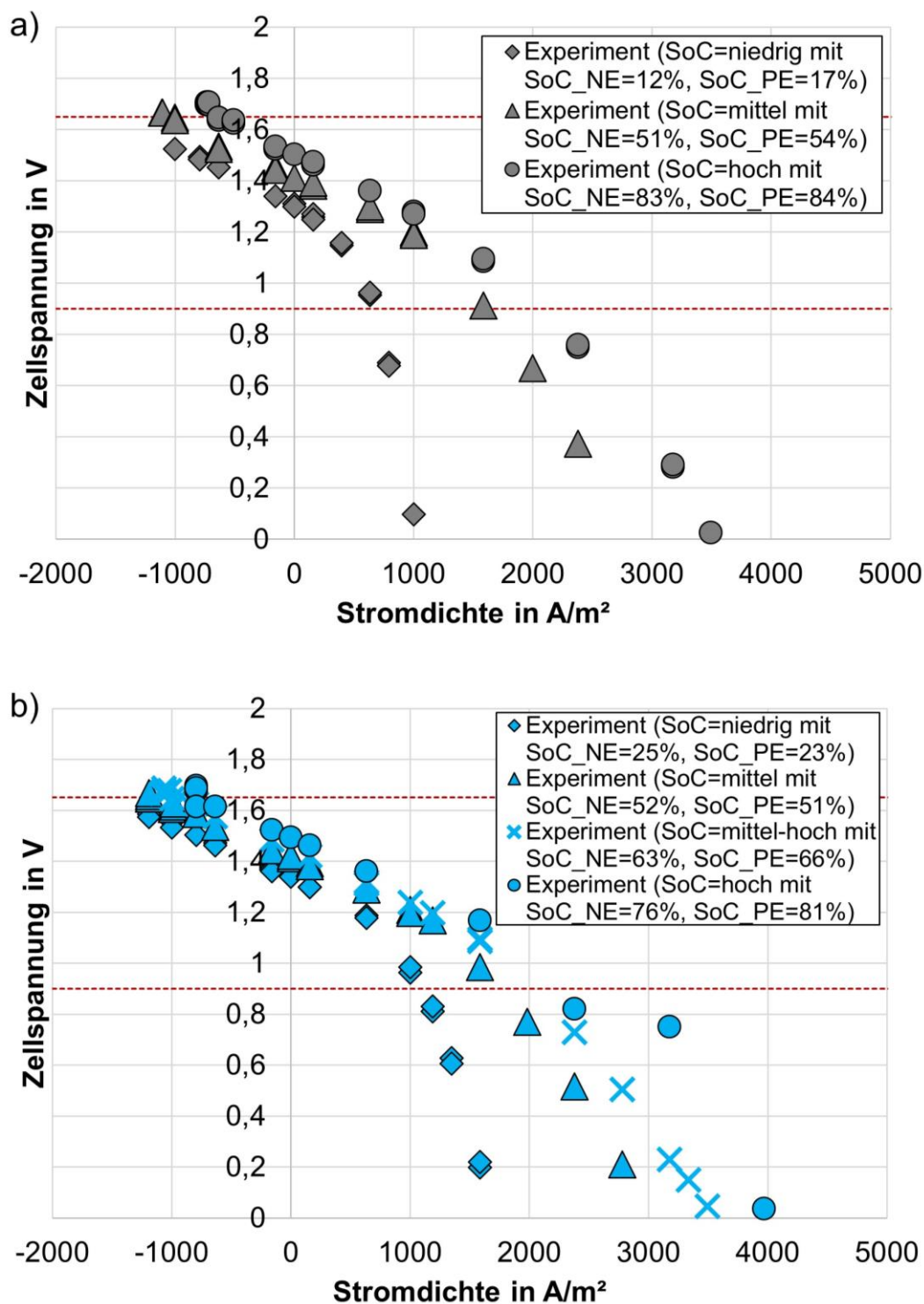


Abbildung 4.32: Polarisationskurven in Abhängigkeit von unterschiedlichen SoC für (a) Beispiel-2mm- und (b) Beispiel-8mm-Design. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

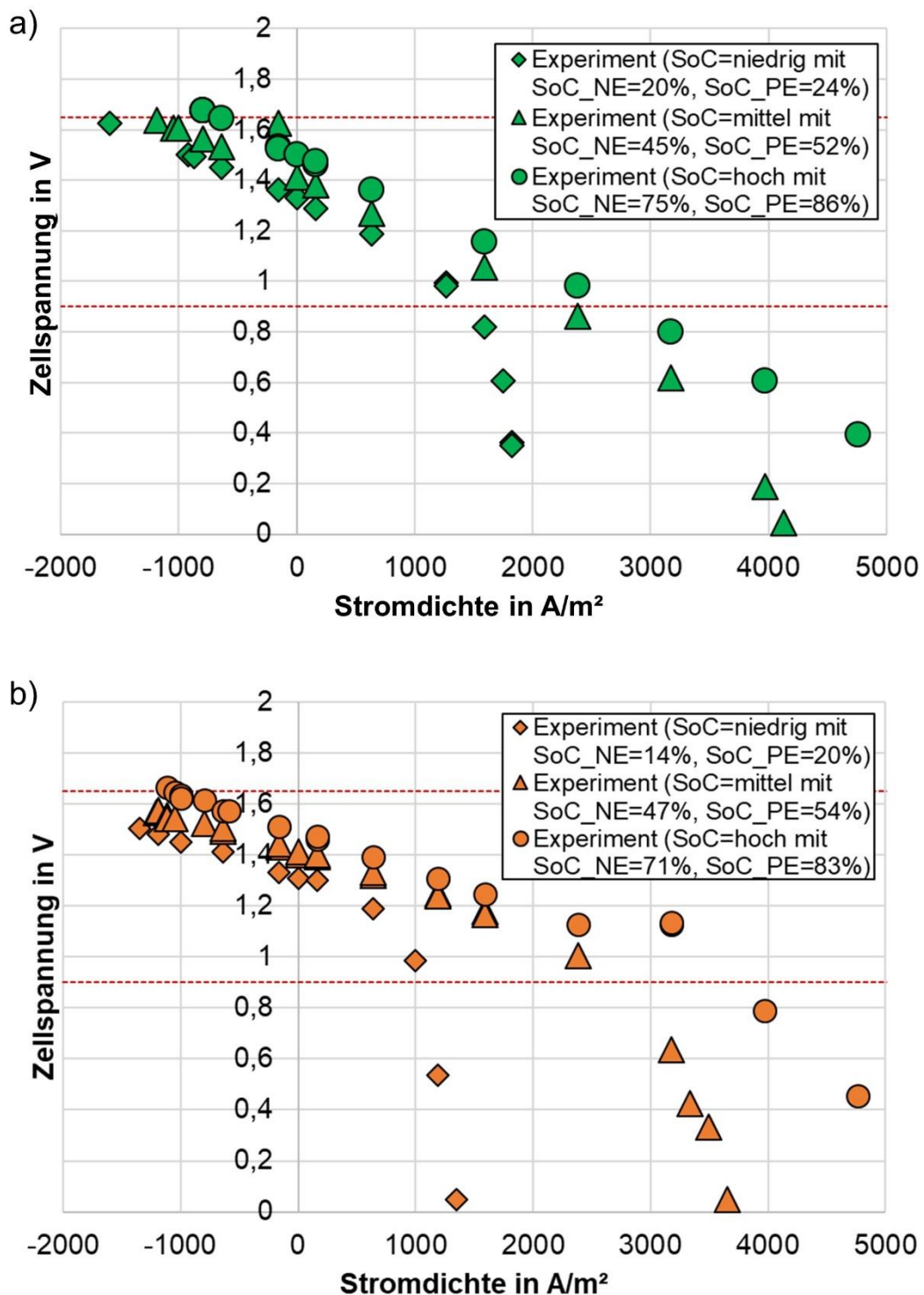


Abbildung 4.33: Polarisationskurven in Abhängigkeit von unterschiedlichen SoC für (a) Best-IM- und (b) Best-EM-Design. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

Für den anschließenden Vergleich der experimentellen und simulationsbasierten Polarisationskurven ist es notwendig, den ohmschen Zellwiderstand zu kennen. Die Ergebnisse der Impedanzmessungen werden genutzt, um diesen bei Leerlaufspannung für das jeweilige Strömungsfeld für einen großen, mittleren und kleinen Volumenstrom bei einem hohen, mittleren und niedrigen SoC zu ermitteln, siehe im Anhang A.14 in

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Abbildung A.10 bis Abbildung A.13. Aus dem jeweiligen Nyquist-Diagramm wird der ohmsche Widerstand bei einem Imaginäranteil von Null abgelesen.

Weitere Informationen lassen sich aus den Impedanzmessungen auch in Abhängigkeit von den Kanalabmaßen des betrachteten Strömungsfeldes gewinnen. So ist in Abbildung A.13 zu erkennen, dass für das Best-EM-Design die ohmschen Widerstände geringer sind als für die anderen Strömungsfelder. Gleichzeitig besitzt, wie in Kapitel 4.3.2 erläutert, dieses Strömungsfeld die größte Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass. Es ist daher davon auszugehen, dass sich zum einen die besonders große Stegbreite dieses Strömungsfeldes vorteilhaft auf die Kontaktierung auswirkt und zum anderen, dass die hohen Drücke die Anpressung der Zelle verbessern.

Insbesondere bei den Impedanzspektren für das Beispiel-2mm-Design fällt auf, dass die Variation des Volumenstroms für den Verlauf des Impedanzspektrums eine untergeordnete Rolle spielt, siehe Abbildung A.10. Als Tendenz ist allerdings festzustellen, dass durch die Erhöhung des Volumenstroms von 0,5 L/min auf 1 L/min der Widerstand etwas zunimmt. Dies ist ein Indiz dafür, dass es mit steigendem Volumenstrom zu einer leichten Ausdehnung der Zelle kommt. Insgesamt erlaubt die Auswertung der Impedanzspektren aber die Annahme, dass die Kompression der Zelle sich durch die Veränderung des Volumenstroms für das Beispiel-2mm-Design, das Best-IM-Design und das Best-EM-Design kaum und für das Beispiel-8mm-Design nur in geringem Maße verändert. Es fällt außerdem auf, dass die Kurven im Nyquist-Diagramm annähernd einen Halbkreis bilden, siehe Abbildung A.10b, Abbildung A.11b, Abbildung A.12b und Abbildung A.13b. Da das Verhalten sowohl der PE-HZ als auch der NE-HZ durch die Impedanzspektren untersucht wird, setzt sich dieser Halbkreis vermutlich aus zwei Halbkreisen zusammen, siehe für weitere Details [174]. Gleichwohl sind die gemessenen Halbkreise im Gegensatz zu den Ergebnissen in [174] nicht vollständig ausgebildet. Stattdessen steigt die Kurve für niedrige Frequenzen ungefähr bei der Hälfte des Halbkreises in einem Winkel von ungefähr 45° linear an. Dies deutet auf Stofftransportlimitierung bzw. eine Warburg-Impedanz hin [175].

Aus den CFD-Simulationen ist für jedes der betrachteten Strömungsfelder eine zu erwartende Grenzstromdichte und der jeweilige Gleichmäßigkeitsfaktor bekannt, siehe Kapitel 4.1. Unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten ohmschen Zellwiderstände und dem jeweiligen SoC werden mittels der CFD-Simulationsergebnisse durch die bereits bekannte Methodik aus Kapitel 3.2.2, die Strom-Spannungs-Kennlinien für jedes Strömungsfeld vorhergesagt. Die gemessenen Polarisationskurven sind den auf Basis der CFD-Simulationen berechneten Polarisationskurven in Abbildung 4.34 bis Abbildung 4.37 für das jeweilige Strömungsfeld gegenübergestellt. Es fällt auf, dass die experimentell gemessenen Polarisationskurven

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

geringere Stromdichten in Abhängigkeit vom jeweiligen SoC besitzen, als die Strom-Spannungs-Kennlinien, welche sich aus dem modellbasierten Wert der Grenzstromdichte ergeben, siehe Abbildung 4.34a, Abbildung 4.35a, Abbildung 4.36a und Abbildung 4.37a. In Abbildung 4.34b, Abbildung 4.35b, Abbildung 4.36b und Abbildung 4.37b sind daher die berechneten Polarisationskurve eingezeichnet, welche sich, unter Berücksichtigung einer im Vergleich zu den CFD-Simulationsergebnissen nur halb so großen Wert für die limitierende Grenzstromdichte ergeben. Dieser halb so große Wert wird deshalb am Ende dieses Kapitels im Kontext der gewählten Stofftransportkorrelationsgleichung hinsichtlich seiner Größenordnung einsortiert und diskutiert.

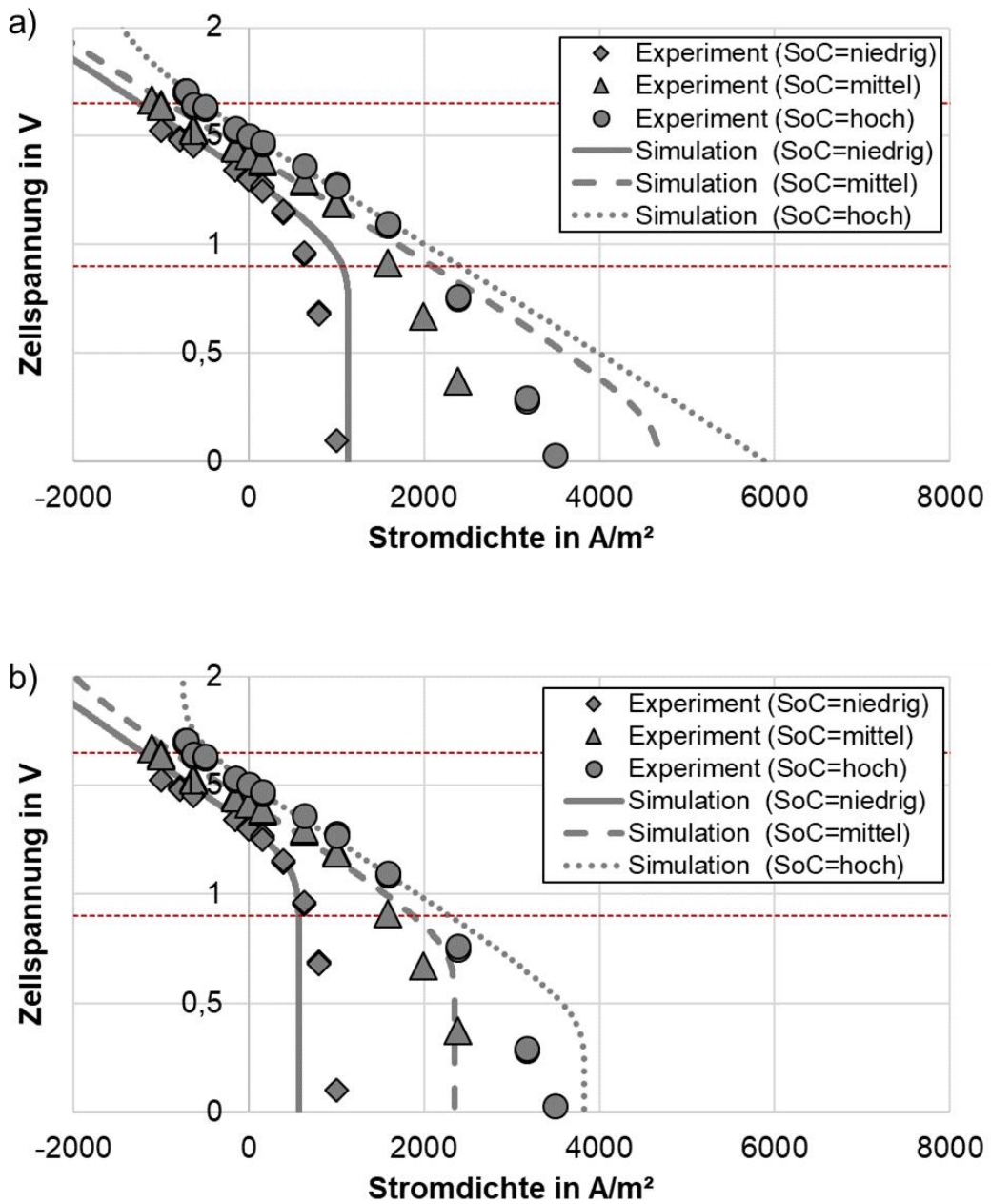


Abbildung 4.34: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Beispiel-2mm-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

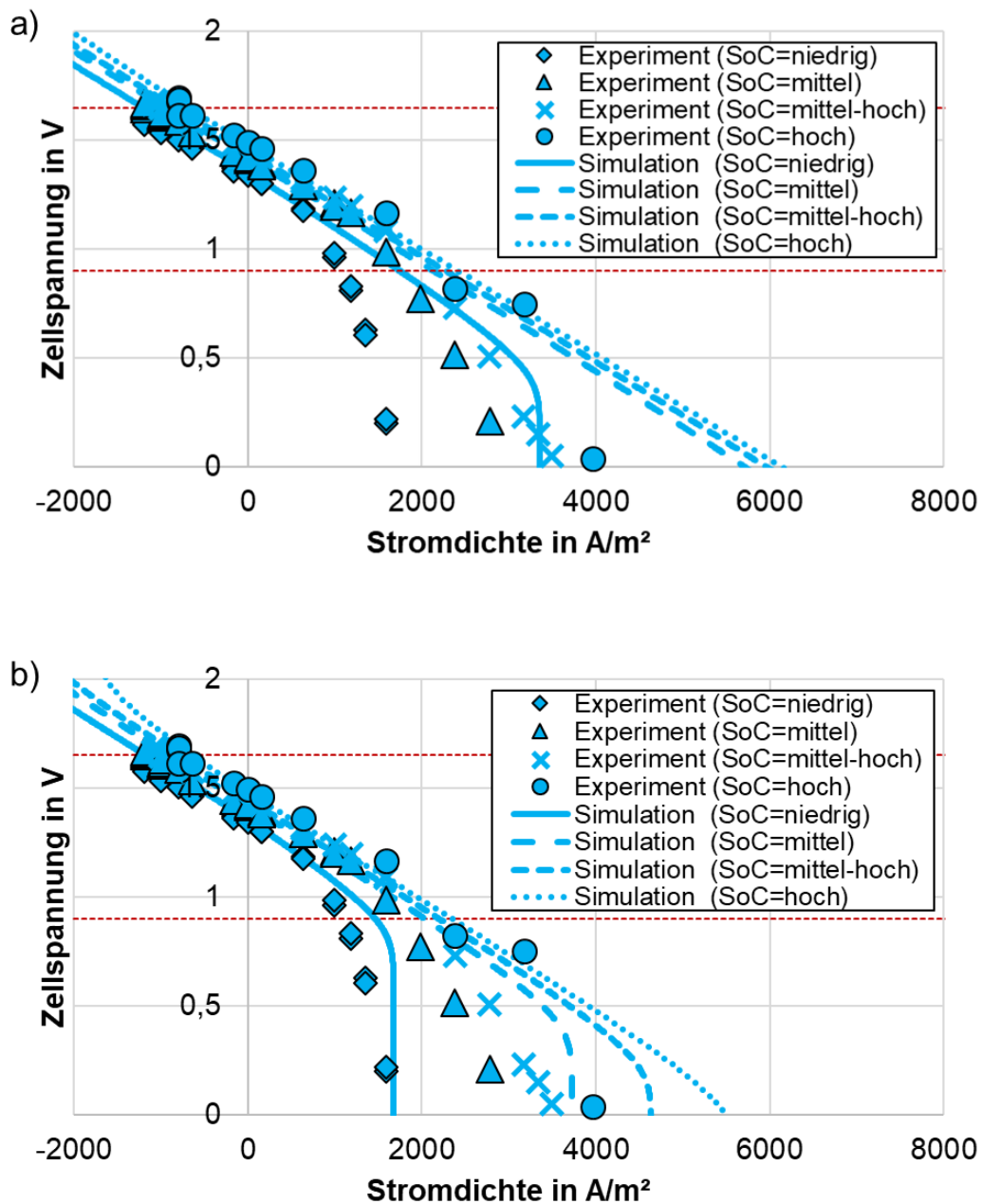


Abbildung 4.35: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Beispiel-8mm-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

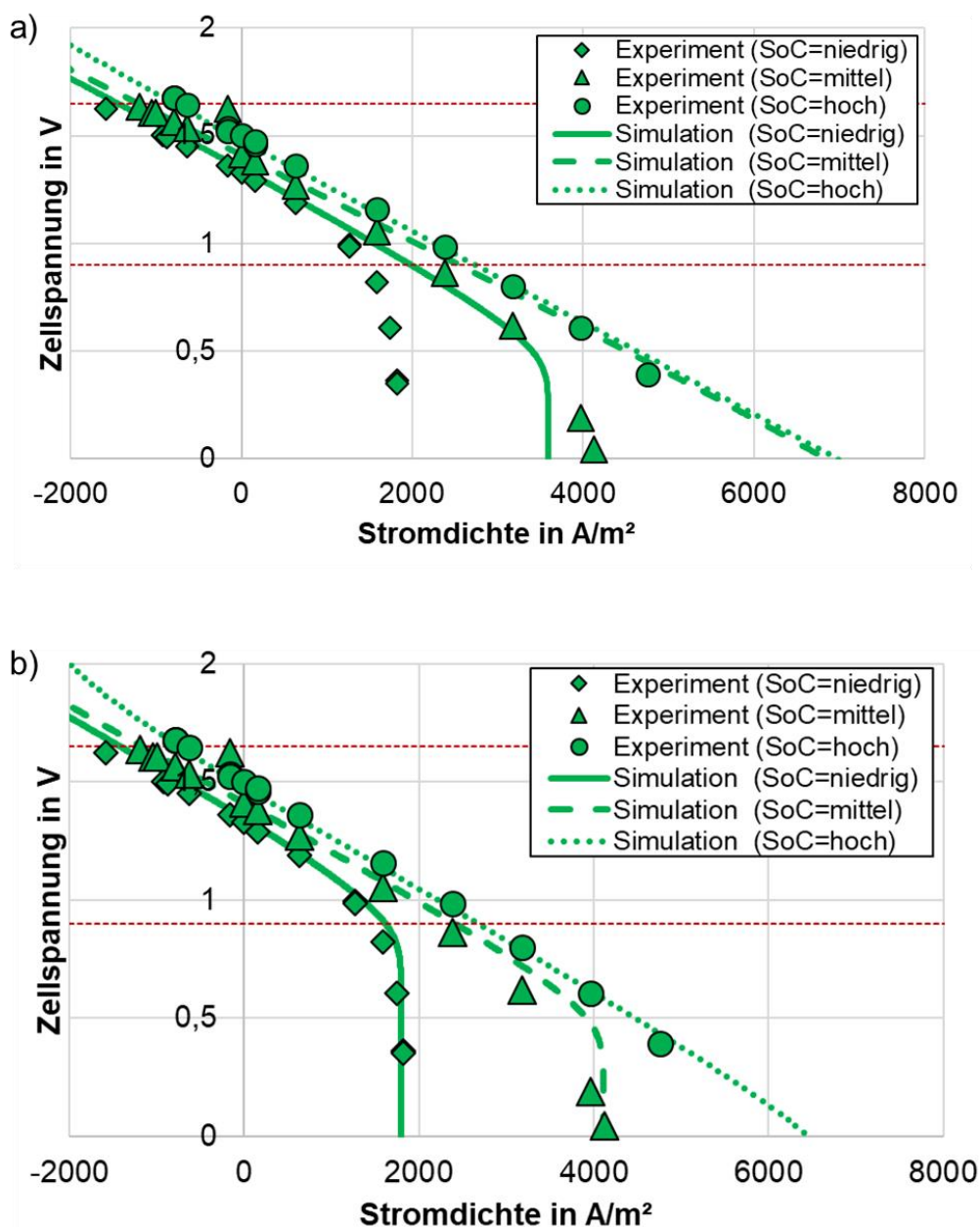


Abbildung 4.36: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Best-IM-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

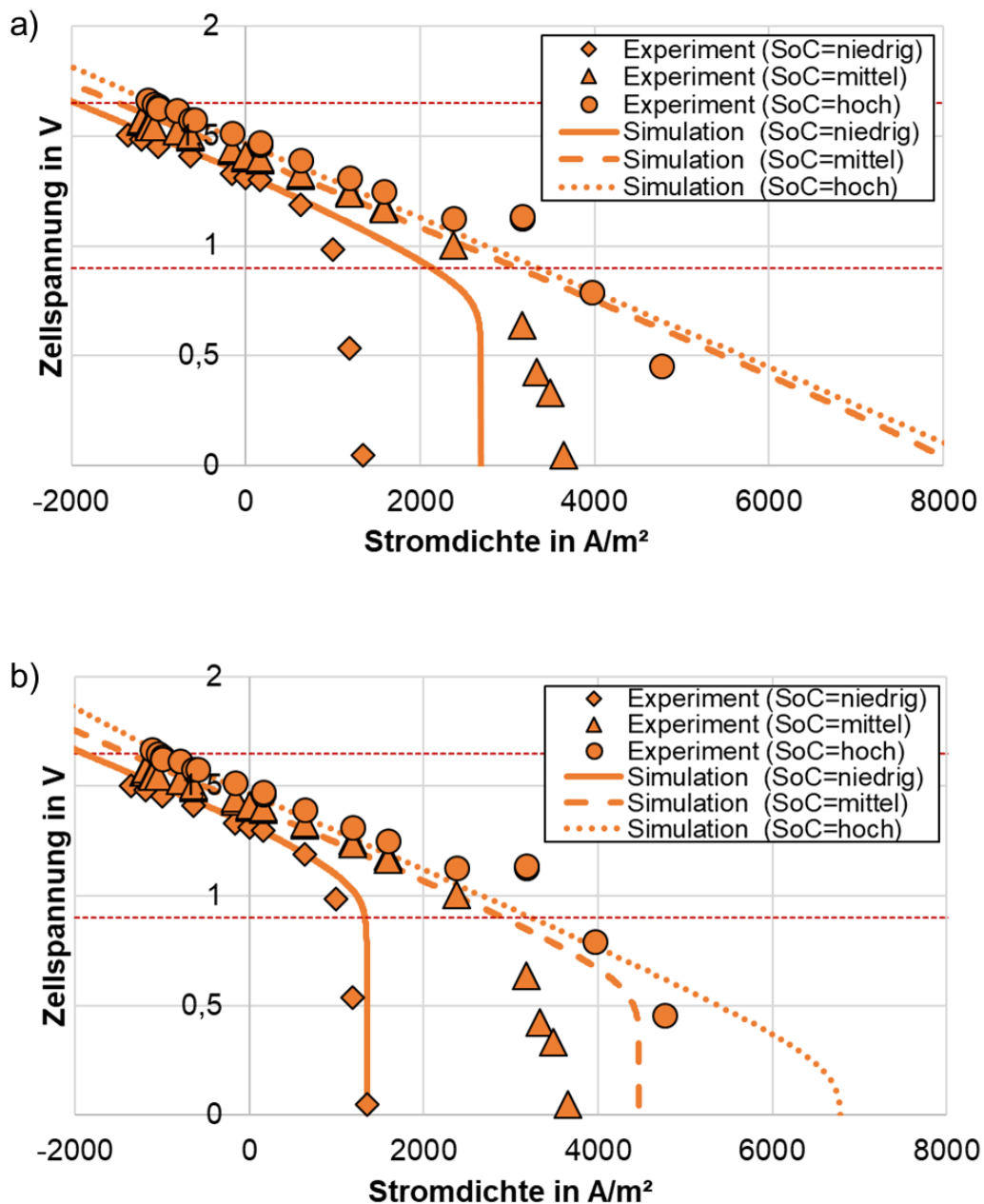


Abbildung 4.37: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das Best-EM-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend in (a) vom simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte und in (b) vom halb so großen Wert. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

Der Vergleich der experimentellen und der simulationsbasierten Ergebnisse macht deutlich, dass die gemessenen UI-Kennlinien sich durch die modellbasierten Kurven innerhalb der Spannungsgrenzen abschätzen lassen, siehe Abbildung 4.34 bis Abbildung 4.37. Wird der Verlauf der Kurven außerhalb der Spannungsgrenzen betrachtet, fällt auf, dass für das Best-IM-Design die berechneten Polarisationskurven auf Grundlage des halben Wertes der Grenzstromdichte in guter Übereinstimmung mit

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

den gemessenen Polarisationskurven stehen, siehe Abbildung 4.36b. Für den jeweils letzten Messpunkt beim Entladen weichen die experimentellen und simulationsbasierenden Ergebnisse für die maximal erreichbare Stromdichte je SoC um weniger als 7% voneinander ab.

In diesem Zusammenhang ist auch die Betrachtung der Temperaturdifferenz, welche sich entsprechend der Erläuterung aus Kapitel 3.4.4 aus der minimalen und der maximalen Temperatur während der Messung der Polarisationskurve je SoC ergibt, von Interesse, siehe Tabelle 4.7. Die ermittelten Werte der Temperaturdifferenz unterscheiden sich für das Best-IM-Design in Abhängigkeit vom SoC weniger deutlich untereinander als dies bei den anderen Strömungsfeld-Designs der Fall ist. Für alle anderen Strömungsfeld-Designs weicht der Wert für die Temperaturdifferenz beim niedrigen SoC stärker von den Werten für den mittleren bzw. hohen SoC ab als dies beim Best-IM-Design der Fall ist. Gleichzeitig ist festzustellen, dass im isothermen Modell dieser Temperatureinfluss auf die Grenzstromdichte nicht berücksichtigt wird, sodass Effekte wie die temperaturabhängige Veränderung der Kinetik, der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden [176]. Dies führt dazu, dass die Abweichung der experimentellen und der simulationsbasierten Ergebnisse für die maximal erreichbaren Stromdichten des Best-IM-Designs in Abhängigkeit vom jeweiligen SoC geringer ist als bei den anderen Strömungsfeld-Designs.

Tabelle 4.7: Temperaturdifferenz ΔT zwischen minimaler und maximaler gemessener Temperatur auf der NE-HZ für den Sensor nach der Zelle für jedes Strömungsfeld-Design bei der Aufnahme der jeweiligen Polarisationskurve in Abhängigkeit vom SoC.

Design	Beispiel-2mm	Beispiel-8mm	Best-IM	Best-EM
ΔT (SoC niedrig)	1,0 K	1,8 K	2,7 K	0,8 K
ΔT (SoC mittel)	2,8 K	3,9 K	3,3 K	5,5 K
ΔT (SoC hoch)	5,1 K	4,1 K	3,1 K	4,3 K

Für das Beispiel-8mm-Design und das Best-EM-Design zeigt sich, dass eine halb so große Grenzstromdichte basierend auf den Simulationsergebnissen die experimentell erreichbaren Stromdichten für nahezu alle SoC überschätzt, siehe Abbildung 4.35b und Abbildung 4.37b. Eine höhere Übereinstimmung wird durch eine Reduktion der Grenzstromdichte auf einen Wert von knapp 40% bezogen auf die aus den Simulationen stammenden Grenzstromdichte erreicht, siehe Abbildung A.14. Hierdurch ergibt sich eine maximale Abweichung zwischen der höchsten Stromdichte aus den experimentellen und den simulationsbasierenden Ergebnissen bei der Betrachtung von allen untersuchten SoC von weniger als 21% für das Beispiel-8mm-Design und weniger als 18% für das Best-EM-Design. Dieses Ergebnis ist ebenfalls zufriedenstellend, da

sich die zusätzlich notwendige Reduktion der Grenzstromdichte wie folgt erklären lässt. Die Ursache können beim Beispiel-8mm-Design zusätzliche Störeinflüsse bei der experimentellen Charakterisierung dieses Strömungsfeldes sein, worauf auch die Impedanzspektren hindeuten. Denn obgleich der Volumenstrom während der Impedanzspektren nicht variiert wird, scheint der Messaufbau bei der Charakterisierung des Beispiel-8mm-Designs anfälliger für äußere Störeinflüsse gewesen zu sein, als dies bei den anderen Strömungsfeldern der Fall war. Für das Best-EM-Design stellt das Eindringen des Elektrodenfilzes in die Strömungsfeld-Kanäle die Erklärung für die Abweichung zwischen experimentellen und Simulationsergebnissen dar. In den Simulationen ist es zwar denkbar entsprechend der Erläuterungen aus Kapitel 4.3.2 den Effekt des Eindringens in die Kanäle durch die theoretischen hydrodynamischen Kanalhöhe zu berücksichtigen. Allerdings wird bei diesem Vorgehen nicht detailliert der Einfluss im Übergangsbereich, wo das Filz in den Kanal gepresst wird, abgebildet. Vielmehr bleibt der Abstand zwischen den Kanälen und damit die Bereiche der hohen Geschwindigkeiten, welche letztendlich für die Grenzstromdichte entscheidend sind, in der Elektrode nahezu unverändert, wodurch die Abnahme der Grenzstromdichte nicht in ausreichendem Maße durch die Simulation vorhergesagt wird. Gleichwohl kann dieser Umstand in den Experimenten sich anders verhalten, da die Geschwindigkeit des Fluids in den freien Kanälen höher ist als in der Elektrode, siehe Kapitel 4.1.1. Zudem kommt das Fluid früher mit den Elektrodenfasern in Kontakt, da diese in die Kanäle hineinragen. Für das Best-EM-Design ist es daher sehr wahrscheinlich, dass die Abweichung zwischen experimentellen und simulationsbasierten Ergebnissen durch das Eindringen des Elektrodenfilzes in die Kanäle in den experimentellen Untersuchungen hervorgerufen wird.

In der Parameterstudie in Kapitel 4.2 werden weitere Parameter herausgestellt, welche die erreichbare Grenzstromdichte ebenso wie den Gleichmäßigkeitsfaktor beeinflussen. Hierbei ist für die Grenzstromdichte neben der Stegbreite, auch die Einlassgeschwindigkeit und die spezifische Oberfläche anzuführen. Aus den experimentellen Messungen sind die exakten Werte für die Stegbreite und die Einlassgeschwindigkeit bekannt. Lediglich für die spezifische Oberfläche ist es denkbar, dass diese vom angenommenen Wert abweichen könnte. Daher sind für die Korrelationsgleichung von Becker in Abbildung 4.38 auch als „Becker_a“ Ergebnisse dargestellt, für welche die spezifische Oberfläche im Vergleich zu den anderen Simulationsergebnissen angepasst und nur den halben Wert beträgt. Diese lassen sich auf eine Betrachtung für die verwendete Korrelationsgleichung mit Vorfaktor übertragen. In Abbildung 4.38 zeigt sich der entscheidende Einfluss der Wahl der verwendeten Korrelationsgleichung auf die Größenordnung der limitierenden Grenzstromdichte. Der Einfluss der Streuung der

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

Korrelationsgleichung von Becker wird durch die Angabe der resultierenden Werte durch Fehlerbalken deutlich. Zusätzlich sind die Werte für die limitierende Grenzstromdichte als „Experiment“ dargestellt, welche in Abbildung 4.34b, Abbildung 4.36b und Abbildung A.14 eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen und den erzielten Messergebnissen der dort vorgestellten Polarisationskurven bieten.

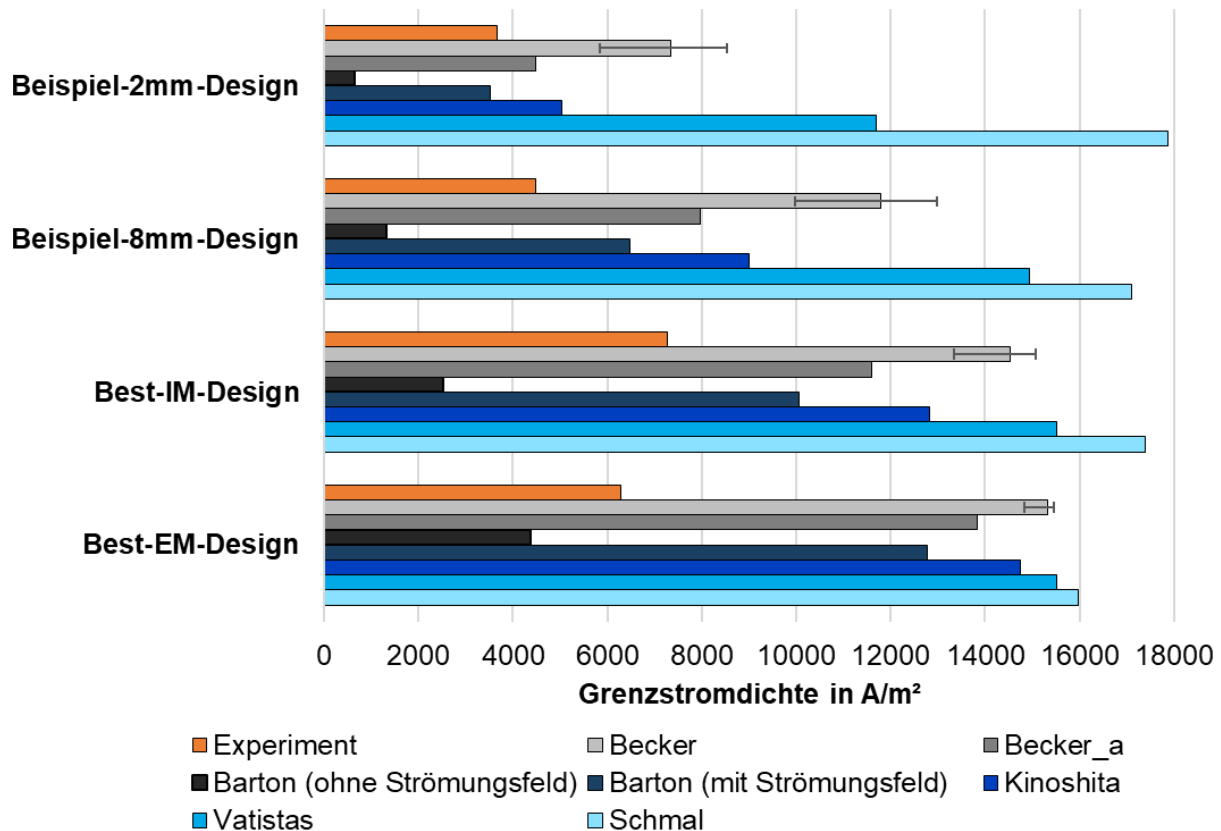


Abbildung 4.38: Für das jeweilige Strömungsfeld die simulierte und an die Messergebnisse angepasste Grenzstromdichte (Experiment) bei der Verwendung unterschiedlicher Stofftransport-Korrelationsgleichungen (Becker [10] mit Angabe des Streubereichs der Korrelationsgleichung durch Fehlerbalken, Barton [18], Kinoshita (2,5 mm) [15], Vatistas [14], Schmal [12]) sowie bei Becker_a mit nur halb so großem Wert für die spezifische Oberfläche.

Der signifikante Einfluss der Korrelationsgleichung auf die limitierende Grenzstromdichte ist in Abbildung 4.38 klar zu erkennen, da sich die Simulationsergebnisse für die limitierende Grenzstromdichte für die jeweilige Korrelationsgleichung teils stark unterscheiden. Für das Beispiel-2mm-Design ist die zu erwartende Grenzstromdichte bei der Anwendung der Korrelationsgleichung nach Schmal [12] mehr als dreimal so groß im Vergleich zu dem Ergebnis nach Kinoshita [15]. Im Vergleich zu der Korrelationsgleichung von Barton [18] ohne Strömungsfeld

4.3. Modellvalidierung anhand von experimentellen Messergebnissen

sogar mehr als 27 mal so groß. Außerdem fällt auf, dass sich die Grenzstromdichte nach Schmal zwischen den Strömungsfeldern nur in vergleichsweise geringem Maße unterscheidet. Dies ist auf die Konzentrationsabnahme bereits nach kurzer Wegstrecke in der Elektrode zurückzuführen, welche sich bei dieser Korrelationsgleichung auf Grund der hohen Grenzstromdichten ergibt. Die Konzentration steht nicht mehr für die Ausbildung einer weiterhin hohen Stromdichte zur Verfügung. Dieser Zusammenhang macht auch deutlich, warum sich die Ergebnisse bei der Anwendung der Korrelationsgleichung nach Becker trotz der Anwendung der zwei unterschiedlichen Werte für die spezifische Oberfläche, prozentual betrachtet, für die unterschiedlichen Strömungsfelder vom Beispiel-2mm-Design hin zum Best-EM-Design immer stärker annähern. So sind die Ergebnisse für diese Korrelationsgleichung in Abhängigkeit von der angenommenen spezifischen Oberfläche bei einer vergleichweisen geringen Stegbreite und niedrigen Grenzstromdichte, wie es bei dem Beispiel-2mm-Design der Fall ist, recht verschieden. Gleichwohl unterscheiden sich die Ergebnisse der Grenzstromdichte für die zwei unterschiedlichen Werte der spezifischen Oberfläche nicht exakt um den Faktor zwei. Das experimentelle Ergebnis der Grenzstromdichte für das Beispiel-2mm-Design ist im Vergleich zum Ergebnis für den halben Wert der spezifischen Oberfläche nur noch etwas geringer. Es weist damit die geringste Abweichung zwischen Simulations- und experimentellen Ergebnis in Abbildung 4.38 auf. Der Unterschied zwischen den Simulationsergebnissen für die Korrelationsgleichung von Becker in Abhängigkeit vom verwendeten Wert für die spezifische Oberfläche nimmt bei steigender Stegbreite und damit Stromdichte ab. Er ist für das Best-EM-Design nur noch in vergleichsweise geringem Maße festzustellen. Dementsprechend stimmen die experimentell erzielten Werte für die Grenzstromdichte auch nicht mit den Simulationsergebnissen für den halben Wert der spezifischen Oberfläche überein, sondern unterscheiden sich stattdessen zunehmend. Hieran wird deutlich, dass eine einfache Anpassung des Vorfaktors der Korrelationsgleichung von Becker nicht alleine zur gewünschten verbesserten Übereinstimmung der Ergebnisse führt, sondern eine Modellerweiterung auch hinsichtlich der Elektrodenbeschreibung als Ausgangsbasis der Geschwindigkeits- und damit Stofftransportkoeffizientenverteilung ratsam ist, siehe Kapitel 5. Stärkere Unterschiede für den Wert der sich ergebenden Grenzstromdichte in Abhängigkeit vom verwendeten Strömungsfelder sind beim Vergleich der erreichbaren Grenzstromdichte bei der Anwendung der Korrelationsgleichungen nach Barton und Kinoshita offensichtlich.

Die Gegenüberstellung der Polarisationskurven in der vorangehenden Abbildung 4.34 bis Abbildung 4.37 hat zu der wesentlichen Erkenntnis geführt, dass nicht immer eine genau halb so große Grenzstromdichte im Vergleich zu den aus den CFD-Simulation

4. Modellbasierte und experimentelle Ergebnisse

stammenden Grenzstromdichte die Messergebnisse wiedergibt. Gleichwohl ist der in Abbildung 4.38 gezeigte Unterschied des minimalen und maximalen Wertes für die resultierenden Grenzstromdichte in Abhängigkeit von der angewendeten Korrelationsgleichung größer, als die Abweichungen zwischen den erzielten Mess- und den Simulationsergebnissen. Zwar liegen die für die Validierung eingesetzten modellbasierten Werte der Grenzstromdichte nicht innerhalb des von [10] aufgezeigten realistischen Bereichs bei Stofftransportlimitierung, welcher sich aus dem minimalen und des maximalen Wert für die Grenzstromdichte in Abhängigkeit der Korrelationsgleichung ergibt. Aber sie befinden sich innerhalb des Bereichs, der sich aus den bekannten Korrelationsgleichungen ergibt. So führt die Korrelationsgleichung von Barton ohne Strömungsfeld zu noch niedrigen Werten als die für die Validierung eingesetzten modellbasierten Werte der Grenzstromdichte. Die Reihenfolge der erreichbaren Stromdichten in Abhängigkeit vom Strömungsfeld stimmt zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Korrelationsgleichungen nach Barton, Kinoshita, Becker und Vatistas überein. Eine Ausnahme hiervon stellt nur das Best-EM-Designs dar, woraus sich zweierlei Schlüsse ziehen lassen. Zum einen scheint das Eindringen des Elektrodenfilzes in die Kanäle und die sich für das Best-EM-Design ergebenden besonders hohen Drücke nicht nur einen Einfluss auf die Betrachtung des Druckverlustes zu haben, sondern auch auf die gemessenen Polarisationskurven. Zum anderen macht es deutlich, dass die Einbindung der Korrelationsgleichung dienlich ist, um verschiedene Strömungsfelder untereinander vergleichen und bewerten zu können, es aber weiterer Informationen zur Beschreibung des Stofftransports bedarf, um mittels der Simulationen exakte Vorhersagen bezüglich der experimentell erreichbaren limitierenden Grenzstromdichte treffen zu können.

Zusammenfassend ist für die Validierung der elektrochemischen Performance anhand der Polarisationskurven festzuhalten, dass durch das CFD-Modell und die anschließende Berechnung der Polarisationskurven das reale Verhalten in Abhängigkeit vom Strömungsfeld rein simulationsbasiert abgeschätzt und für einen Vergleich von unterschiedlichen Strömungsfeldern genutzt werden kann. Hierfür ist insbesondere die angewandte Korrelationsgleichung zur Beschreibung des Stofftransports neben der Beschreibung der Elektrode im Modell von entscheidender Bedeutung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die systematische Untersuchung und Auslegung von Strömungsfeldern für kostenreduzierte VFB gelingt durch die dargelegte CFD-basierte Analyse von VFB mit Strömungsfeld. Das entwickelte dreidimensionale Modell erlaubt die Durchströmung in einer VFB zu beschreiben, zu untersuchen und zu verbessern. Das Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich der getroffenen Modellannahmen geprüft, mit experimentellen Messwerten verglichen und die erzielten Ergebnisse kritisch erörtert. Durch das Modell wird die Möglichkeit geschaffen, den Einfluss der Variation von Strömungsfeldern zu analysieren und zu vergleichen. Schlussendlich werden für interdigitale Strömungsfelder die Abmaße für die Kanalbreite und -höhe sowie Stegbreite identifiziert, welche innerhalb des Parameterraums entweder eine einzelne betrachtete Zielgröße oder die Kombination verschiedener Zielgrößen am besten erfüllen. Abschließend werden Handlungsempfehlungen für zukünftige Untersuchungen gegeben, welche verbleibende offene Fragen klären und der umfassenden CFD-basierten Auslegung von maßgeschneiderten Strömungsfeldern von RFB dienen.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse in Kapitel 4.1 wurde deutlich, dass die Zielgröße entscheidend für die Wahl der Abmaße eines Strömungsfeldes ist. Werden die geringsten Gesamtkosten als Zielgröße angestrebt, ergibt sich bei dem Fertigungsverfahren Spritzguss für die Bipolarplatte mit Strömungsfeld eine Kanalbreite und -höhe von 3 mm sowie eine Stegbreite von 22 mm. Diese Abmaße stimmen mit dem Strömungsfeld des höchsten Gleichmäßigkeitsfaktors überein. Für die Fertigungsverfahren Fräsen sind für niedrige Gesamtkosten hingegen wenige Kanäle wünschenswert, da dadurch der Fräsaufwand gering ist. Unter Berücksichtigung einer maximalen Druckdifferenz von 0,5 bar ergibt sich als bestes Strömungsfeld ein Design mit wenigen breiten, flachen Kanälen.

Der Zusammenhang zwischen dem erzielten Ergebnis für die jeweils betrachtete Zielgröße und den gewählten Werten für unterschiedliche Modellrandbedingungen wurde in Kapitel 4.2 untersucht. Dies erlaubt, es den Einfluss der gewählten Werte für die Randbedingungen auf die Ergebnisse einzuordnen. Für die Modellparameter Einlassgeschwindigkeit, spezifische Oberfläche, Permeabilität und Porosität hat sich zusätzlich zu den variierten Parametern Kanalbreite und -höhe sowie Stegbreite gezeigt, dass diese vermutlich alle innerhalb des betrachteten Wertebereichs das Simulationsergebnis für die Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass beeinflussen und zumindest teilweise einen Effekt auf die limitierende Grenzstromdichte haben. Für das

5. Zusammenfassung und Ausblick

Kanalvolumen und den Gleichmäßigkeitsfaktor hat sich hingegen ergeben, dass keine signifikanten Effekte durch die untersuchten Parameter abseits der Abmaßen des Strömungsfeldes feststellbar sind.

Ergänzend wurden die erzielten Simulationsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen in Kapitel 4.3 verglichen. Die entwickelte Methode der optischen Messungen hat es ermöglicht, mit einfachen aber leicht anzupassenden Mitteln Einblicke hinsichtlich der realen Durchströmung einer VFB zu erlangen. Diese wurden qualitativ mit den Simulationsergebnissen verglichen. So hat sich sowohl im Modell als auch im Experiment für das interdigitale Strömungsfeld gezeigt, dass das Fluid durch die Elektrode von einem zuführenden Kanal direkt zum benachbarten abführenden Kanal übertritt. Außerdem wurde insbesondere bei der Verwendung von angedicktem Wasser als Fluid sichtbar, dass sich bevorzugte Strömungspfade ausbilden. Die Beschreibung der Elektrode als pseudo-homogenes poröses Medium scheint daher nicht immer gerechtfertigt, da sie nicht vollständig die Realität abbildet, sondern lokale, richtungsabhängige Zusammenhänge vernachlässigt.

Zudem wurden die Ergebnisse der hydrodynamischen und elektrochemischen Messungen erläutert und den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Die simulationsbasiert ermittelte Reihenfolge der Strömungsfelder wurde hinsichtlich der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die niedrigste Druckdifferenz ergibt sich für das Beispiel-2mm-Design, welches von den experimentell untersuchten Strömungsfeldern die meisten Kanäle besitzt. Die Druckdifferenz für das Best-IM-Design, welches zu den niedrigsten Gesamtkosten für die Fertigungsmethode Spritzguss führt, liegt etwas höher. Für das Beispiel-8mm-Design ist die Druckdifferenz noch etwas größer. Gleichwohl befinden sich diese drei Strömungsfelder alle im niedrigen Druckbereich von unter 0,1 bar bei einem Volumenstrom von bis zu 1 L/min. Deutlich höher ist die Druckdifferenz des Best-EM-Designs, welches zu den niedrigsten Gesamtkosten für die Fertigung mittels Fräsen führt. So wird auf Grund der flachen Kanäle für dieses Strömungsfeld bereits bei einem Volumenstrom von unter 1 L/min eine Druckdifferenz von über 1 bar erreicht. Zusätzlich dringt das Elektrodenfilz in die breiten Kanäle bei diesem Strömungsfeld besonders stark ein. Die Auswertung der Messergebnisse hat gezeigt, dass dieses Eindringen bei einer geringen Kanalhöhe nicht zu vernachlässigen ist. Dies wurde auch im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung mittels Polarisationskurven bestätigt. Lediglich für das Best-EM-Design gab es für die durch die CFD-Simulation vorhergesagte Werte für die Grenzstromdichte im Bereich der betrachteten Stofftransport-Korrelationsgleichungen mit den für die Validierung der gemessenen Polarisationskurven eingesetzten modellbasierten Werte der Grenzstromdichte eine

größere Abweichung. Für die drei anderen Strömungsfelder ist die Reihenfolge der für die Validierung eingesetzten modellbasierten Werte der Grenzstromdichte untereinander gleich zu der Reihenfolge, welche sich aus den Simulationsergebnissen der Grenzstromdichte für die Korrelationsgleichungen nach Barton, Kinoshita, Becker und Vatisas ergibt.

Auf Basis der vorliegenden Arbeit bietet sich die zukünftige Betrachtung der folgenden drei Fragen an:

- Welcher Versuchsaufbau ist besonders geeignet, um Druckdifferenzen im niedrigen Bereich für verschiedene Strömungsfelder zu bestimmen?
- Wie lässt sich für beliebige Strömungsfelder im Modell der Übergangsbereich zwischen den Kanälen und der Elektrode insbesondere hinsichtlich des Eindringens des Elektrodenfilzes in die Kanäle beschreiben?
- Liefert der isotrope Ansatz zur Elektrodenbeschreibung verlässliche Aussagen bezüglich der lokalen Durchströmung im Modell?

Zur Beantwortung der ersten Frage bietet sich zunächst die Anpassung des bestehenden Versuchsaufbaus an, um für zukünftige Untersuchungen eine exaktere Charakterisierung und Bewertung der Ergebnisse im niedrigen Druckbereich zu ermöglichen. Hierbei ist die Auswahl und die Positionierung der Drucksensoren von Bedeutung. Eine konstruktive Lösung ist empfehlenswert, welche es erlaubt, die Drucksensoren nah am Zellein- und -auslass zu positionieren. So könnten bestenfalls nur die Druckdifferenzen exakt zwischen dem Zellein- und -auslass erfasst werden. Die Notwendigkeit einer zusätzlichen Messung zur Eliminierung der sonstigen gemessenen Druckwerte würde entfallen. Dadurch wäre eine schnellere und weniger fehleranfällige Messung der Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld und dem verwendeten Elektrodenfilz möglich. Dies wiederum würde den Vergleich unterschiedlicher Detailgrade der Beschreibung des porösen Medium Modells untereinander und mit den experimentellen Messungen erlauben.

Für die Beantwortung der zweiten Frage stellen orts aufgelöste Simulationen der Elektrode mit ihren einzelnen Fasern einen ersten Einsatz dar, um das Eindringen des Elektrodenfilzes in flache Kanäle abzubilden. Diese würde auch die eindringenden Fasern in die Kanäle einbeziehen, sodass sich die lokale Fluidverteilung sowie -mischung in Abhängigkeit vom jeweiligen Strömungsfeld im Detail analysieren ließe. Ergänzend könnten optische Messungen von einer Geometrie, welche dem Best-EM-Design hinsichtlich der breiten und flachen Kanalabmaße ähnlich ist, Erkenntnisse bezüglich des Einflusses des Elektrodenfilzes auf die lokale Durchströmung liefern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Beantwortung der dritten Frage ließe sich sowohl durch ortsaufgelöste Elektroden-simulationen als auch weitere optische Messungen der Gültigkeitsbereich des pseudo-homogenen porösen Medium Modells überprüfen. Die Integration von orts- sowie richtungsabhängigen Elektrodenparametern, welche nicht normalverteilt, sondern abhängig von präferierten Pfaden sind, könnte eine Verbesserung gegenüber den bisher verwendeten isotropen Parametern darstellen, da diese Vorzugsrichtungen in der Elektrodenstruktur beschreiben würden. Desweiteren ließen sich durch eine mehrskalige Betrachtung auf Faser- und Zellebene die Auswirkungen der bisherigen Vereinfachung auf das Simulationsergebnis untersuchen. Dies könnte zusätzlich die verknüpfte Frage beantworten, wie lange die pseudo-homogene Beschreibung der Elektrode bei der Betrachtung von globalen Ergebnisgrößen überhaupt plausibel ist oder ob stattdessen stets die deutlich rechenintensivere Abbildung der Elektrode auf Faserebene erforderlich ist. Zudem würde dieses Vorgehen ermöglichen zu bewerten, zu welchen Ungenauigkeiten die Annahme der pseudo-homogenen Beschreibung führt, wenn dadurch die zugrundeliegenden lokalen Einflüsse vernachlässigt werden, welche anhand der beobachteten teils heterogenen Durchströmung sichtbar wurden.

Der Einsatz von ausgewählten Strömungsfeldern bietet sich nicht nur für VFB an. Unter dem Gesichtspunkt von steigenden Komponentenkosten für Batterien, ist die gute Ausnutzung der eingesetzten Materialien, aber auch die Berücksichtigung weiterer Kostenquellen, wie etwa die Pumpleistung entscheidend. Das dargelegte Vorgehen lässt sich auf weitere RFB und Strömungsfeld-Geometrien übertragen, was die Identifikation von kostenoptimierten Strömungsfeldern für den jeweiligen Anwendungsfall ermöglicht.

Die Beschreibung durch das entwickelte CFD-Modell liegt dem Ziel der Verbesserung der Durchströmung von VFB mit Strömungsfeld zugrunde. Im Rahmen der Parameterstudie wurde gezeigt, welche Modellparameter zur Elektroden- und Fluidbeschreibung bei der Auslegung von Strömungsfeldern zu welchen Effekten führen. Es wurden ergänzend umfangreiche, experimentelle Messungen zur Charakterisierung des hydrodynamischen und elektrochemischen Verhaltens der VFB mit Strömungsfeld sowie optische Messungen durchgeführt. Diese haben den Gültigkeitsbereich des Modells verdeutlicht. Abschließend bleibt festzuhalten, dass die dargestellte systematische Untersuchung die Identifikation von Strömungsfeldern ermöglicht, welche Zielgrößen, wie eine gleichmäßige Durchströmung bestmöglich erfüllen, und zugleich die Gesamtkosten einer VFB reduzieren.

Anhang

A.1 Randbedingungen CFD-Modell

Tabelle A.1: Modelleinstellungen in ihrer englischen Bezeichnung von STAR-CCM+ für die im Modell gewählten physikalischen Grundmodelle.

Kategorie	Auswahl
Space	Three dimensional
Material	Multi-Component liquid
Reaction Regime	Non-reacting
Flow	Segregated flow
Equation of State	Constant Density <i>oder</i> User defined EOS
Time	Steady <i>oder</i> Implicit Unsteady
Viscous Regime	Turbulent
Reynolds-Averaged Turbulence	K-Epsilon Turbulence
Optional Models	Porous Media Porous Media Drag Cell Quality Remediation Solution Interpolation Passive Scalar

A.2 Extrapolierter relativer Fehler durch Rechenetz

Tabelle A.2: Druck und durchschnittliche Geschwindigkeit anhand der erzielten Simulationsergebnisse für das Beispiel-2mm-Design bei einer Einlassgeschwindigkeit von 0,1624 m/s und einem SoC am Einlass von 20%.

Iteration	Druck Simulationsergebnis in Pa	Simulations- ergebnis <i>Druck</i> im Verhältnis zum		Simulations- ergebnis <i>durch-</i> <i>schnittliche</i> <i>Geschwindigkeit</i> im Verhältnis zum	
		Simulationsergebnis nach 2000 Iterationen	Durchschnittliche Geschwindigkeit am Zellauslass in m/s	Simulationsergebnis nach 2000 Iterationen	Simulationsergebnis nach 2000 Iterationen
150	2379,8	-2,7789%	0,1591	-4,1688%	
300	2448,9	0,0432%	0,1648	-0,7545%	
600	2447,6*	-0,0079%	0,1660	-0,0211%	
1000	2447,6	-0,0078%	0,1660	-0,0127%	
2000	2447,8	0,0000%	0,1660	0,0000%	

* Simulationsergebnis aus Tabelle A.2 stimmt auf Grund der vorliegenden Anfangsbedingungen der Simulation für die Variation nicht exakt mit den Simulationsergebnissen aus Kapitel 4.1.2 überein, obwohl es sich um die verwendete Anzahl an Iterationen für die Ergebnisse der Variation von Strömungsfeldern aus Kapitel 4.1.2 handelt.

Tabelle A.3: Netzdaten und Simulationsergebnisse des gewählten Strömungsfeldes für ein mittleres und feines Rechennetz aus [2].

Parameter	Name	Wert	Einheit
	Grundmaß (<i>base size</i>) des feinen Netzes	0,5	mm
	Grundmaß (<i>base size</i>) des mittleren Netzes	0,75	mm
N_{fein}	Netzzellenanzahl des feinen Netzes	21 968 680	-
N_{mittel}	Netzzellenanzahl des mittleren Netzes	10 389 090	-
p_{fein}	Druckdifferenz für feines Netz	2490,71	Pa
p_{mittel}	Druckdifferenz* für mittleres Netz	2446,29	Pa
ψ_{fein}	Gleichmäßigkeitsfaktor für feines Netz	65,144	%
ψ_{mittel}	Gleichmäßigkeitsfaktor* für mittleres Netz	65,188	%
$i_{L,\text{fein}}$	Limitierende Grenzstromdichte für feines Netz	7 321,736	A/m ²
$i_{L,\text{mittel}}$	Limitierende Grenzstromdichte* für mittleres Netz	7 329,194	A/m ²
p_{∞}	Druckdifferenz für unendlich feines Netz	2 530,56	Pa
ψ_{∞}	Gleichmäßigkeitsfaktor für unendlich feines Netz	65,105	%
$i_{L,\infty}$	Limitierende Grenzstromdichte für unendlich feines Netz	7 315,045	A/m ²

* Simulationsergebnisse aus Tabelle A.3 stimmen auf Grund der vorliegenden Anfangsbedingungen der Simulation für die Variation nicht exakt mit den Simulationsergebnissen aus Kapitel 4.1.2 überein

A.3 Parameterdiagramm

Tabelle A.4: Reduzierte Liste von Parametern für das System einer durchströmten VFB Zelle sowie Auswahl von unterstrichenen Parametern für detaillierte Analyse.

Parameternr.	Parameter	Einheit	Zugehörigkeit
1	<u>Kanalhöhe</u>	m	Strömungsfeld
2	<u>Kanalbreite</u>	m	
3	<u>Kanalanzahl</u>	-	
4	Querschnittsform der Kanäle	-	
5	Strömungshindernisse in Kanälen	-	
6	Dynamische Viskosität	Pas	Elektrolyt
7	Dichte	kg/m ³	
8	Diffusionskoeffizient	m ² /s	
9	<u>Einlassgeschwindigkeit</u>	m/s	
10	PE oder NE	-	
11	SoC	%	
12	Dicke der Elektrode	m	Elektrode
13	<u>Porosität</u>	%	
14	<u>Permeabilität</u>	m ²	
15	Kompressionsgrad	%	
16	Faserdurchmesser	m	
17	Charakteristische Länge	m	
18	<u>Spezifische Oberfläche</u>	m ² /m ³	
19	Viskoser Widerstandsbeiwert	kg/m ³ s	
20	Trägheitswiderstandsbeiwert	kg/m ⁴	

A.4 Schmidt-Zahl bei optischen Messungen

Tabelle A.5: Stoffdaten zur Bestimmung der Schmidt-Zahl von Fluorescein in Wasser für die modellbasierte Beschreibung der optischen Messungen mittels passiven Skalars.

Symbol	Parameter	Wert	Einheit	Quelle
μ	Dynamische Viskosität von Wasser ($v = 25^\circ\text{C}$)	$8,9 \cdot 10^{-4}$	Pas	[177]
D_{Fl1}	Diffusionskoeffizient von Fluorescein ($v = 25^\circ\text{C}$)	$4,25 \cdot 10^{-10}$	m^2/s	[178]
C_{StE}	Berechnete Konstante	$1,2693 \cdot 10^{-15}$	kgm/s^2	Berechnet
μ	Dynamische Viskosität von an- gedicktem Wasser ($v = 13^\circ\text{C}$)	$3,3 \cdot 10^{-3}$	Pas	[166]
D_{Fl2}	Diffusionskoeffizient von Fluorescein ($v = 13^\circ\text{C}$)	$1,1 \cdot 10^{-10}$	m^2/s	Berechnet
Sc	Schmidt-Zahl	29998	-	Berechnet

A.5 Parameter poröses Elektrodenfilz

Tabelle A.6: Parameterbereich zur Beschreibung der porösen Elektrode.

Sym- bol	Parameter	Einheit	Min. Wert	Max. Wert	Mittelwert
K_{Perm}	Permeabilität	m^2	$3 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
ε	Porosität	-	0,88	0,912	0,9
τ	Tortuosität	-	1,061	1,047	1,054
\mathbf{P}_v	Viskoser Widerstands- beiwert	$\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$	$1,1 \cdot 10^8$	$4,714 \cdot 10^7$	$7,853 \cdot 10^7$
$\mathbf{P}_{\text{inertial}}$	Trägheits-Widerstands- beiwert	kg/m^4	1,147 $\cdot 10^8$	$4,732 \cdot 10^7$	$8,097 \cdot 10^7$

Anhang

Tabelle A.7: Druckdifferenz sowie durchschnittliche mittlere Geschwindigkeit im Elektrodenvolumen für Simulation mit verteilten oder konstanten Elektrodenparametern.

	Simulations- ergebnis für konstante Elektroden- parameter	Simulationsergebnis für verteilte Elektrodenparameter	Verhältnis Simulationsergebnis konstante zu verteilte Elektrodenparameter
Druckdifferenz zwischen Zellein- und - auslass	7171 Pa	7007 Pa	2,34%
Durch- schnittliche mittlere Ge- schwindigkeit im gesamten Elektroden- volumen	0,007715 m/s	0,007694 m/s	0,27%

A.6 Druckmessung je Halbzelle mit Fehlerbalken

Tabelle A.8: Für die NE-HZ der Mittelwert und die Standardabweichung für den gemessenen Druck vor der Zelle für das Beispiel-2mm-Design für den Aufbau MZ für den ungeladenen Elektrolyten.

Druck in bar		Volumenstrom in L/min	
Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
0,0565	0,0034	0,3063	0,0007
0,0828	0,0036	0,4064	0,0007
0,1152	0,0022	0,5034	0,0015
0,1485	0,0009	0,5965	0,0012
0,1981	0,0024	0,7030	0,0012
0,2456	0,0026	0,8024	0,0016
0,2993	0,0017	0,9014	0,0019
0,3590	0,0015	1,0051	0,0014
0,3798	0,0033	1,0428	0,0072

Tabelle A.9: Für die NE-HZ der Mittelwert und die Standardabweichung für den gemessenen Druck vor der Zelle für das Beispiel-2mm-Design für den Aufbau OZ für den ungeladenen Elektrolyten.

Druck in bar		Volumenstrom in L/min	
Mittelwert	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
0,0440	0,0029	0,3081	0,0013
0,0640	0,0034	0,4004	0,0016
0,0959	0,0023	0,5059	0,0010
0,1282	0,0022	0,6059	0,0014
0,1647	0,0018	0,7028	0,0019
0,2076	0,0020	0,8068	0,0021
0,2551	0,0030	0,9037	0,0022
0,3082	0,0015	1,0047	0,0009
0,3226	0,0013	1,0333	0,0013

A.7 Einfluss Kanallänge auf Simulationsergebnis

Tabelle A.10: Simulationsergebnisse für Druckdifferenz je Strömungsfeld für zwei Kanallängen bei hohem konstanten SoC des PEs.

Design	Einlass- geschwindigkeit in m/s	Druck in Pa (Kanallänge = Exp. Länge)	Druck in Pa (Kanallänge = Elektrodenlänge)	Unterschied zw. Drücken in %
Beispiel- 2mm	0,083	978,552965	971,44833	0,7
Beispiel- 2mm	0,290	5379,46698	5353,12566	0,5
Beispiel- 8mm	0,083	1579,01774	1570,26595	0,6
Beispiel- 8mm	0,290	8104,44273	8062,3833	0,5
Best-IM	0,083	1508,06232	1501,40476	0,4
Best-IM	0,290	6856,62349	6831,40721	0,4
Best-EM	0,083	18651,6949	18634,7293	0,1
Best-EM	0,290	85931,8367	86032,8526	-0,1

Anhang

Tabelle A.11: Simulationsergebnisse für Stromdichte je Strömungsfeld für zwei Kanallängen ausgehend von 20% SoC des PEs und einer Einlassgeschwindigkeit von 0,16236 m/s.

Design	Stromdichte Kanallänge = Exp. Länge in A/m²	Stromdichte Kanallänge = Elektrodenlänge in A/m²	Unterschied zw. Stromdichten in %
Beispiel- 2mm	7438	7342	1,3
Beispiel- 8mm	11769	11714	0,5
Best-IM	14535	14529	0,0
Best-EM	15330	15326	0,0

Tabelle A.12: Simulationsergebnisse für Gleichmäßigkeitsfaktor je Strömungsfeld für zwei Kanallängen bei hohem konstanten SoC des PEs.

Design	Einlass- ge- schwindigkeit in m/s	Gleichmäßig- keitsfaktor Kanallänge = Exp. Länge in %	Gleichmäßig- keitsfaktor Kanal- länge = Elektroden- länge in %	Unterschied zw. Gleich- mäßigkeits- faktoren in %
Beispiel- 2mm	0,083	65,4	64,6	1,3
Beispiel- 2mm	0,290	64,6	64,0	0,9
Beispiel- 8mm	0,083	75,3	74,6	0,9
Beispiel- 8mm	0,290	71,2	70,5	1,1
Best-IM	0,083	88,6	88,5	0,0
Best-IM	0,290	87,4	87,3	0,1
Best-EM	0,083	76,6	76,5	0,1
Best-EM	0,290	77,5	77,4	0,2

A.8 Anfangsbedingungen CFD-Modell

Tabelle A.13: Randbedingungen bzw. Eingangswerte für die Simulation in Abhängigkeit von SoC der experimentellen Messergebnisse.

Strömungs- feld- Design	SoC	SoC PE in %	Dichte PE in kg/m³	Dynamische Viskosität PE in Pas	SoC NE in %	Dichte NE in kg/m³	Dynamische Viskosität NE in Pas
Beispiel- 2mm	Hoch	84,1	1346,82	0,00389084	83,47	1352,64	0,00446525
	Mittel	54,0	1340,8	0,004119	50,7	1357,888	0,00507205
	Niedrig	17,2	1333,44	0,00439928	12,39	1364,016	0,0057806
Beispiel- 8mm	Hoch	81,3	1346,26	0,00391212	76,38	1353,776	0,0045966
	Mittel- hoch	66	1343,2	0,0040284	63	1355,92	0,0048445
	Mittel	50,6	1340,12	0,00414544	52,44	1357,616	0,0050406
	Niedrig	22,8	1334,56	0,00435672	24,8	1362,032	0,0055512
Best-IM	Hoch	85,7	1347,14	0,00387868	75,2	1353,968	0,0046188
	Mittel	52,4	1340,48	0,00413176	45,3	1358,752	0,00517195
	Niedrig	24,1	1334,82	0,00434684	19,8	1362,832	0,0056437
Best-EM	Hoch	82,6	1346,52	0,00390224	70,93	1354,6512	0,004697795
	Mittel	53,7	1340,74	0,00412188	46,7	1358,528	0,00514605
	Niedrig	20,0	1334	0,004378	14,1	1332,82	0,00442284
Für alle		Unge- laden	1350	0,004928		1350	0,004928

Anhang

Tabelle A.14: Gemessener SoC, welcher den Simulationen zugrunde liegt, und zusätzlich Angabe des SoC aus Kontrollmessung.

Design	HZ	Ergebnis SoC verwendet	Ergebnis SoC Kontrollmessung	Anmerkung zur Kontrollmessung
Beispiel-2mm	NE	83,47%	80,57%	Grobes Messergebnis
Beispiel-2mm	NE	50,7%	51,17%	Wiederholungsmessung
Beispiel-2mm	NE	12,39%	13,25%	Wiederholungsmessung
Best-EM	PE	82,6%	82,8%	Wiederholungsmessung
Best-EM	PE	53,7%	57,5%	Probe Vortag genommen
Best-EM	NE	46,7%	51%	Probe Vortag untersucht

A.9 Elektrolyttemperatur bei Polarisationskurve

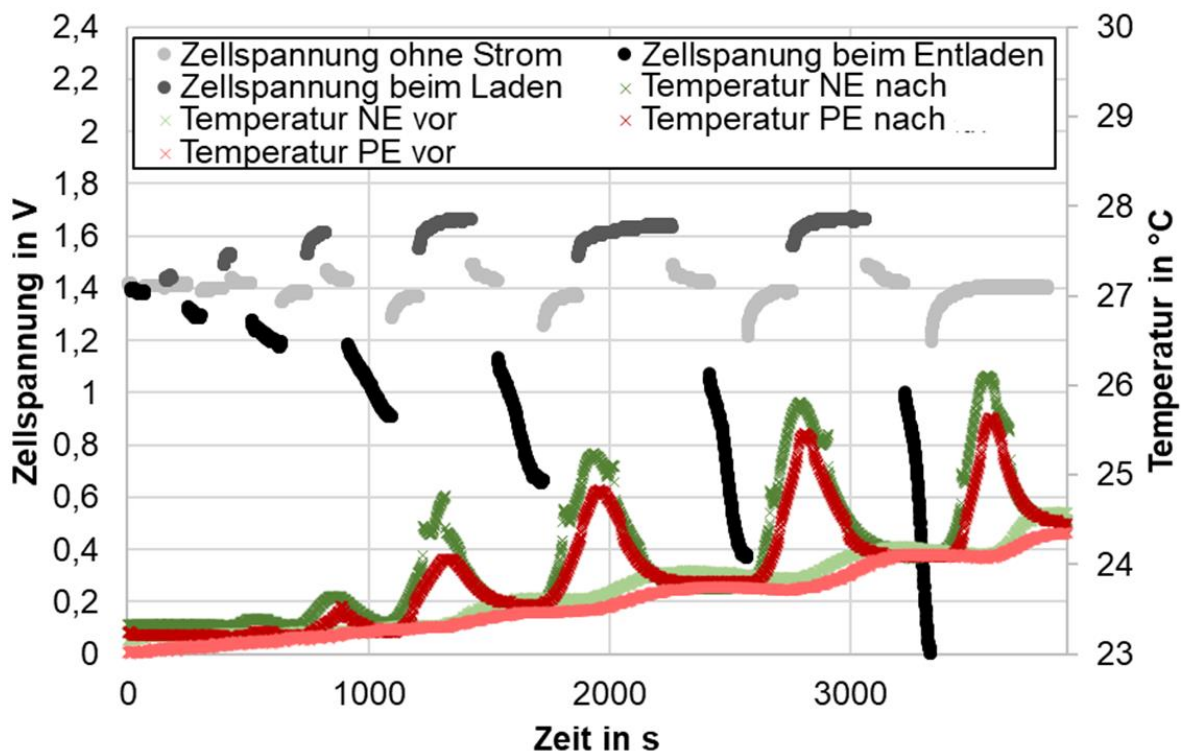


Abbildung A.1: Zeitliche Verlauf der (a) Zellspannung und (b) Elektrolyttemperatur in Abhängigkeit von der Zeit und der angelegten Stromstärke für das Beispiel-2mm-Design bei einem mittleren SoC.

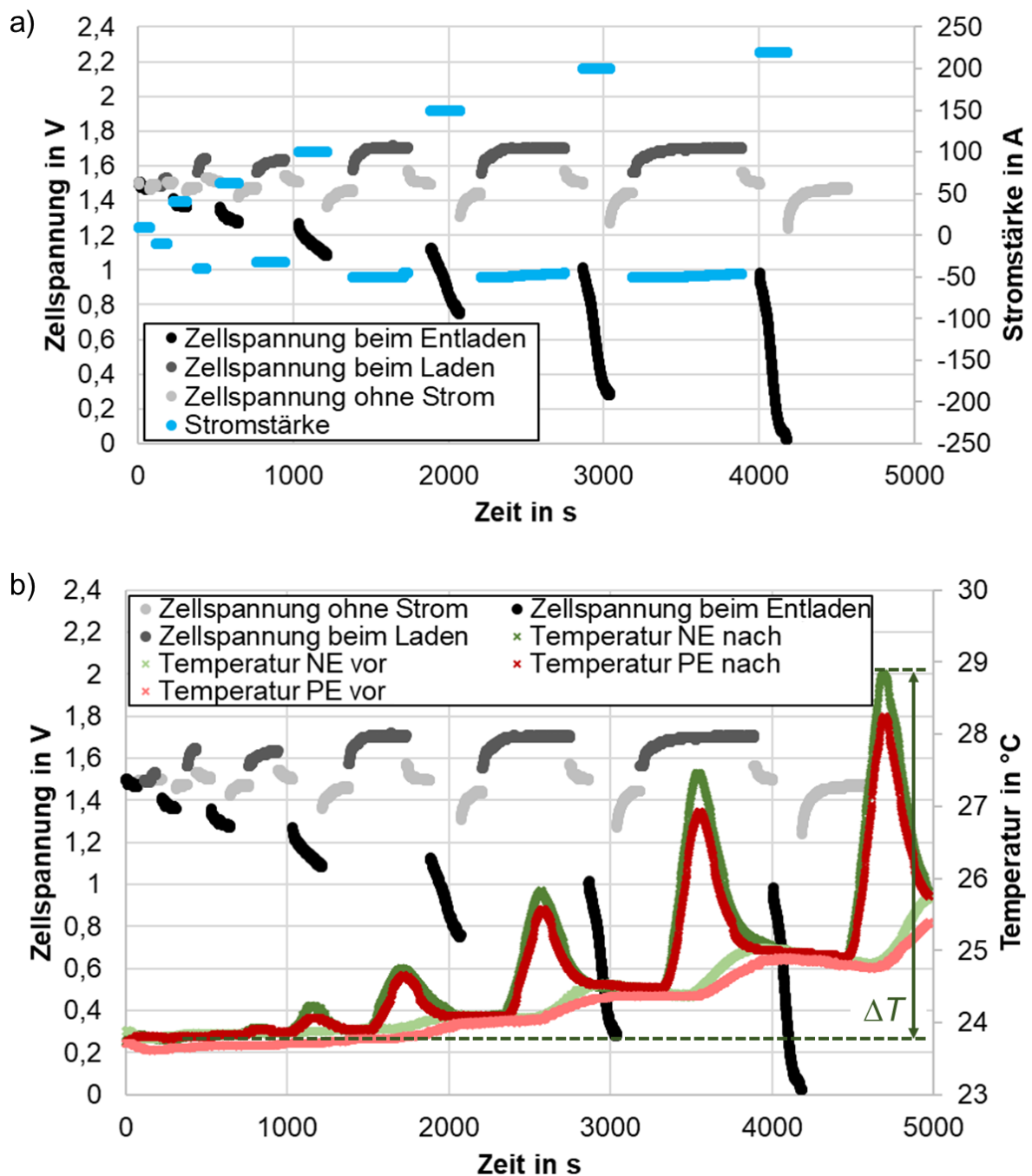


Abbildung A.2: Zeitliche Verlauf der (a) Zellspannung und (b) Elektrolyttemperatur in Abhängigkeit von der Zeit und der angelegten Stromstärke für das Beispiel-2mm-Design bei einem hohen SoC. In (b) ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen minimalem und maximalem Wert für die Temperaturmessung nach der Zelle für die NE-HZ dargestellt.

A.10 Verweilzeitsummenverteilung

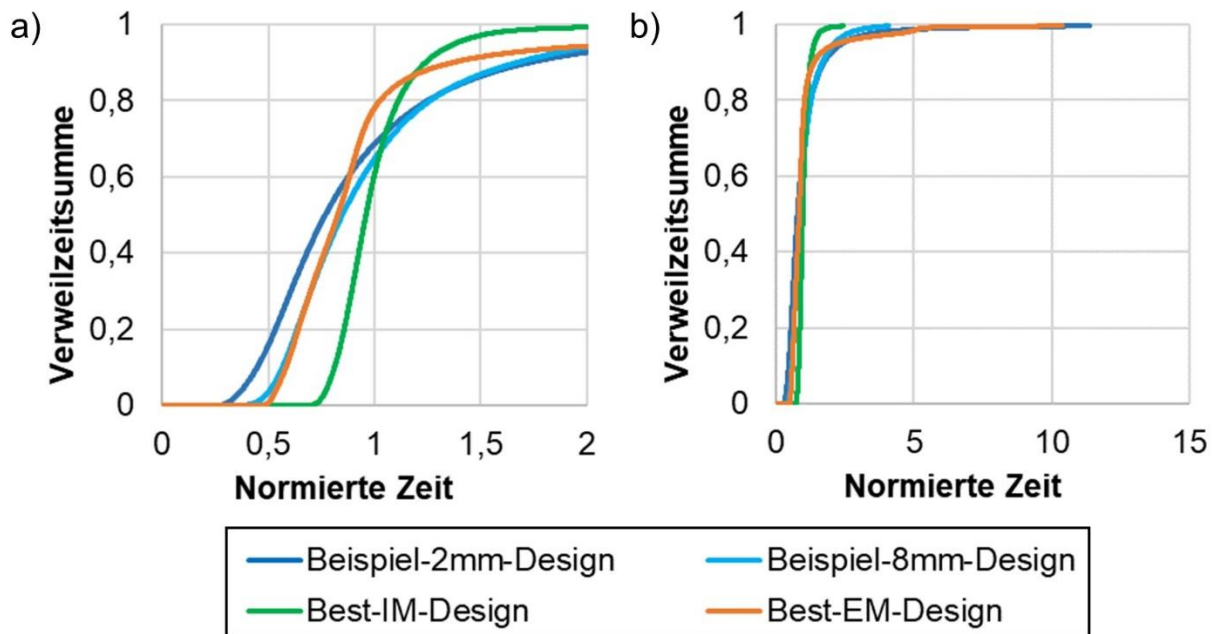


Abbildung A.3: Die simulierte normierte Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ (a) im Detail sowie (b) für einen längeren Zeitraum in Abhängigkeit von der normierten Zeit für unterschiedliche Strömungsfelder.

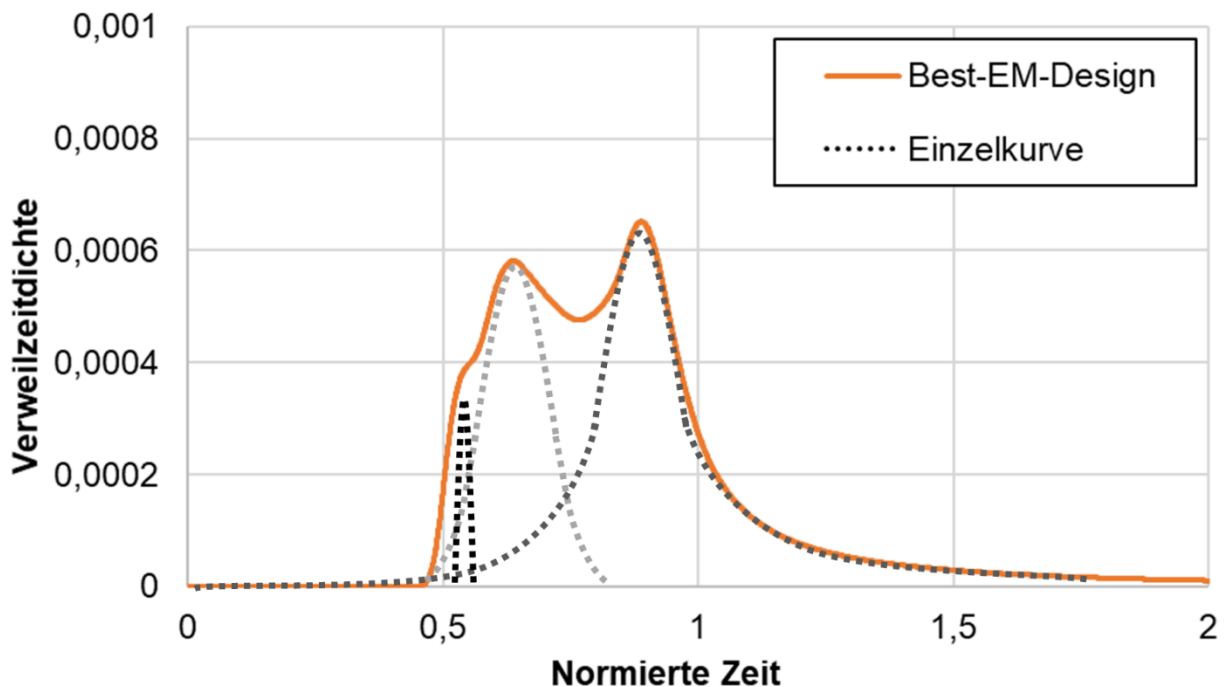


Abbildung A.4: Schematische Skizze für den möglichen Verlauf von drei denkbaren Kurven (gestrichelt), welche sich nach Dekvolution des Peaks vom Best-EM-Design ergeben könnten.

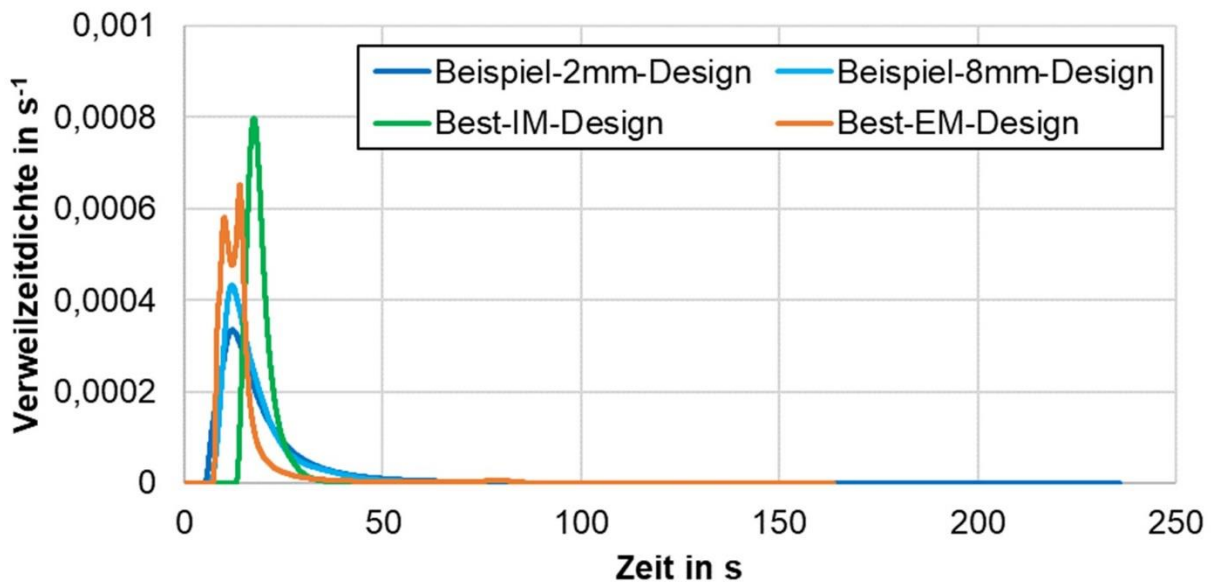


Abbildung A.5: Die simulierte Verweilzeitdichteverteilung $E(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t für unterschiedliche Strömungsfelder.

A.11 Simulationsergebnisse Parameterstudie

Tabelle A.15: Ergebnisse aus CFD-Simulationen für die vier Qualitätsmerkmale Druckdifferenz (Druckdiff.), Kanalvolumen (Kanalvol.), Gleichmäßigkeitsfaktor (Gleichm.) und limitierende Grenzstromdichte (Grenzstr.), welche sich aus dem gefalteten Screening-Versuchsplan nach Plackett-Burman aus [162] für die Parameter Kanalbreite (b_K), Kanalhöhe (h_K), Stegbreite (b_{St}), Einlassgeschwindigkeit (v_{ein}), Permeabilität (K_{Perm}), Porosität (ε) und spezifische Oberfläche (a) ergeben.

Sim.nr.	b_K in mm (A)	b_K in mm (B)	b_{St} in mm (E)	v_{in} in m/s (C)	K_{Perm} in m^2 (F)	ε in - (G)	a in m^2/m^3 (D)	Druckdiff. in bar	Kanalvol. in m^3	Gleichm. Grenzstr. in %	in A/m^2
1	1 (-)	1 (-)	2 (-)	0,332 (+)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,94 (+)	24000 (-)	0,39588	0,000021	82,88	6907
2	5 (+)	1 (-)	2 (-)	0,083 (-)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,94 (+)	60000 (+)	0,04892	0,000048	62,44	4159
3	1 (-)	5 (+)	2 (-)	0,083 (-)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,91 (-)	60000 (+)	0,00449	0,000106	62,32	4242
4	5 (+)	5 (+)	2 (-)	0,332 (+)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,91 (-)	24000 (-)	0,01375	0,000239	71,51	7142
5	1 (-)	1 (-)	50 (+)	0,332 (+)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,91 (-)	60000 (+)	5,84070	0,000002	83,07	30465
6	5 (+)	1 (-)	50 (+)	0,083 (-)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,91 (-)	24000 (-)	0,16262	0,000010	76,33	7101
7	1 (-)	5 (+)	50 (+)	0,083 (-)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,94 (+)	24000 (-)	0,17145	0,000010	81,60	7045
8	5 (+)	5 (+)	50 (+)	0,332 (+)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,94 (+)	60000 (+)	0,18771	0,000051	83,42	30771
9	5 (+)	5 (+)	50 (+)	0,083 (-)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,91 (-)	60000 (+)	0,10545	0,000051	83,37	7894
10	1 (-)	5 (+)	50 (+)	0,332 (+)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,91 (-)	24000 (-)	0,49927	0,000010	77,99	23829
11	5 (+)	1 (-)	50 (+)	0,332 (+)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,94 (+)	24000 (-)	1,21800	0,000010	80,10	23789
12	1 (-)	1 (-)	50 (+)	0,083 (-)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,94 (+)	60000 (+)	0,68597	0,000002	85,62	7860
13	5 (+)	5 (+)	2 (-)	0,083 (-)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,94 (+)	24000 (-)	0,00160	0,000239	71,94	2563
14	1 (-)	5 (+)	2 (-)	0,332 (+)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,94 (+)	60000 (+)	0,02527	0,000106	69,29	12627
15	5 (+)	1 (-)	2 (-)	0,332 (+)	$1 \cdot 10^{-10}$ (+)	0,91 (-)	60000 (+)	0,28992	0,000048	69,71	16831
16	1 (-)	1 (-)	2 (-)	0,083 (-)	$4 \cdot 10^{-11}$ (-)	0,91 (-)	24000 (-)	0,07596	0,000021	76,20	2020

Tabelle A.16: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Druckdifferenz aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).

Parameter	Faktor	QS	FG	Mit. QS	F-Wert	Krit.F	p-Wert
Kanalbreite	A	2,010	1	2,010	1,187	5,318	30,8%
Kanalhöhe	B	3,714	1	3,714	2,194	5,318	17,7%
Einlass- geschwindigkeit	C	3,253	1	3,253	1,922	5,318	20,3%
Spezifische Oberfläche	D	1,351	1	1,351	0,798	5,318	39,8%
Stegbreite	E	4,015	1	4,015	2,372	5,318	16,2%
Permeabilität	F	1,737	1	1,737	1,026	5,318	34,1%
Porosität	G	1,133	1	1,133	0,669	5,318	43,7%
	Fehler	13,542	8	1,693			
	Summe	30,756	15				

Tabelle A.17: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Kanalvolumen aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman für reduzierten Parameterumfang einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).

Parameter	Faktor	QS	FG	Mit. QS	F-Wert	Krit.F	p-Wert
Kanalbreite	A	$1,09 \cdot 10^{-8}$	1	$1,09 \cdot 10^{-8}$	5,922	5,318	3,2%
Kanalhöhe	B	$2,63 \cdot 10^{-8}$	1	$2,63 \cdot 10^{-8}$	14,329	5,318	0,3%
Stegbreite	E	$2,88 \cdot 10^{-8}$	1	$2,88 \cdot 10^{-8}$	15,684	5,318	0,2%
	Fehler	$2,21 \cdot 10^{-8}$	12	$1,84 \cdot 10^{-9}$			
	Summe	$8,81 \cdot 10^{-8}$	15				

Anhang

Tabelle A.18: ANOVA für das Qualitätsmerkmal des Gleichmäßigkeitsfaktors aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).

Parameter	Faktor	QS	FG	Mit. QS	F-Wert	Krit.F	p-Wert
Kanalbreite	A	0,002533	1	0,002533	0,702	5,318	42,6%
Kanalhöhe	B	0,001386	1	0,001386	0,384	5,318	55,3%
Einlass- geschwindigkeit	C	0,002059	1	0,002059	0,571	5,318	47,2%
Spezifische Oberfläche	D	0,002327	1	0,002327	0,645	5,318	44,5%
Stegbreite	E	0,045367	1	0,045367	12,578	5,318	0,8%
Permeabilität	F	0,000043	1	0,000043	0,012	5,318	91,6%
Porosität	G	0,001761	1	0,001761	0,488	5,318	50,5%
	Fehler	0,028855	8	0,003607			
	Summe	0,084332	15				

Tabelle A.19: ANOVA für das Qualitätsmerkmal Grenzstromdichte aus dem gefalteten Versuchsplan nach Plackett-Burman für reduzierten Parameterumfang einschließlich der Quadratsumme (QS) und dem Freiheitsgrad (FG).

Parameter	Faktor	QS	FG	Mit. QS	F-Wert	Krit.F	p-Wert
Einlass- geschwindigkeit	C	$7,49 \cdot 10^8$	1	$7,49 \cdot 10^8$	46,946	5,318	0,0%
Spezifische Oberfläche	D	$7,42 \cdot 10^7$	1	$7,42 \cdot 10^7$	4,649	5,318	5,21%
Stegbreite	E	$4,23 \cdot 10^8$	1	$4,23 \cdot 10^8$	26,506	5,318	0,02%
	Fehler	$1,91 \cdot 10^8$	12	$1,60 \cdot 10^7$			
	Summe	$1,44 \cdot 10^9$	15				

Tabelle A.20: Effektgröße bestimmt mittels η^2 mit der Kennzeichnung von kleinen (hellgrau ab 0,01), mittleren (grau ab 0,06) und großen (schwarz ab 0,14) Effekten sowie keinen Effekten (blau kleiner 0,01). Unterstrichen sind die Faktoren, welche mittels ANOVA einen signifikanten Effekt haben.

Parameter	Faktor	Druck-	Kanal-	Gleichmäßig-	Limitierende
		differenz	volumen	keitsfaktor	Grenzstromdichte
Kanalbreite	A	0,065	<u>0,124</u>	0,030	0,001
Kanalhöhe	B	0,121	<u>0,299</u>	0,016	0,000
Einlassgeschwindigkeit	C	0,106	0,000	0,024	<u>0,521</u>
Spezifische Oberfläche	D	0,044	0,015	0,028	0,052
Stegbreite	E	0,131	<u>0,327</u>	<u>0,538</u>	<u>0,294</u>
Permeabilität	F	0,056	0,000	0,001	0,001
Porosität	G	0,037	0,000	0,021	0,001

Tabelle A.21: Effektgröße bestimmt mittels des d -Maßes von Cohen und den postulierten Werten zur Effektgrößenunterscheidung nach Ferguson mit der Kennzeichnung von kleinen (hellgrau ab 0,41) und mittleren (grau ab 1,15 bis 2,7) Effekten sowie keinen Effekten (blau kleiner 0,41). Unterstrichen sind die Faktoren, welche mittels ANOVA einen signifikanten Effekt haben.

Parameter	Faktor	Druck-	Kanal-	Gleichmäßig-	Limitierende
		differenz	volumen	keitsfaktor	Grenzstromdichte
Kanalbreite	A	0,529	<u>0,751</u>	0,352	0,069
Kanalhöhe	B	0,741	<u>1,306</u>	0,259	0,040
Einlassgeschwindigkeit	C	0,688	0,000	0,316	<u>2,086</u>
Spezifische Oberfläche	D	0,429	0,250	0,337	0,467
Stegbreite	E	0,775	<u>1,395</u>	<u>2,158</u>	<u>1,291</u>
Permeabilität	F	0,489	0,000	0,045	0,065
Porosität	G	0,391	0,000	0,292	0,050

A.12 Ergebnisse Strömungsfeld abhängige Druckdifferenzen

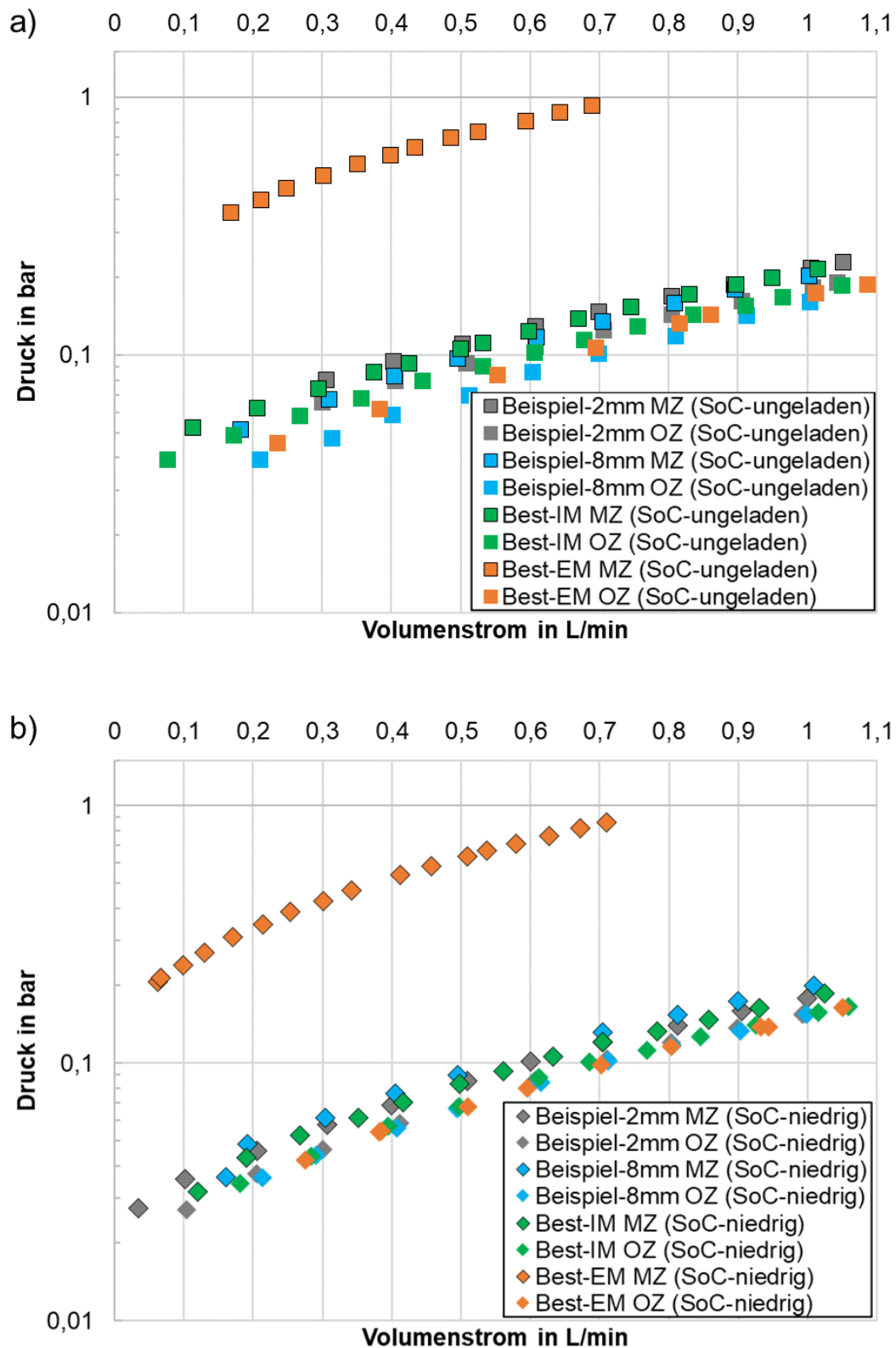


Abbildung A.6: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für den ungeladenen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die PE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.

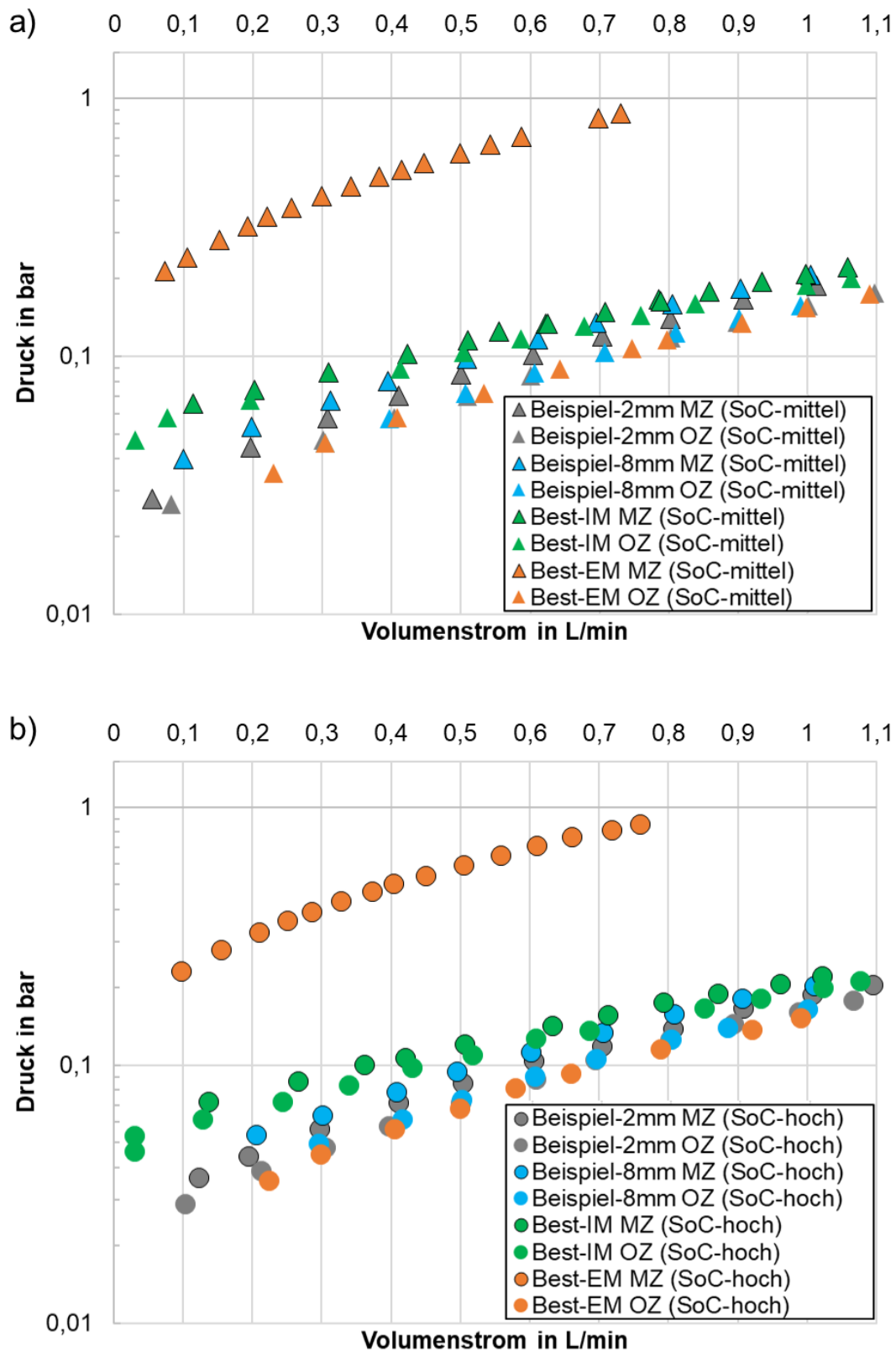


Abbildung A.7: Experimentell ermittelter Druck aller Strömungsfelder (a) für einen mittleren und (b) für einen hohen SoC in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Dargestellt sind Messwerte des Sensors vor der Zelle für die PE-HZ, für einen Aufbau mit Zelle (MZ) durch die schwarz umrandeten Messpunkte und ohne Zelle (OZ) ohne Umrandung.

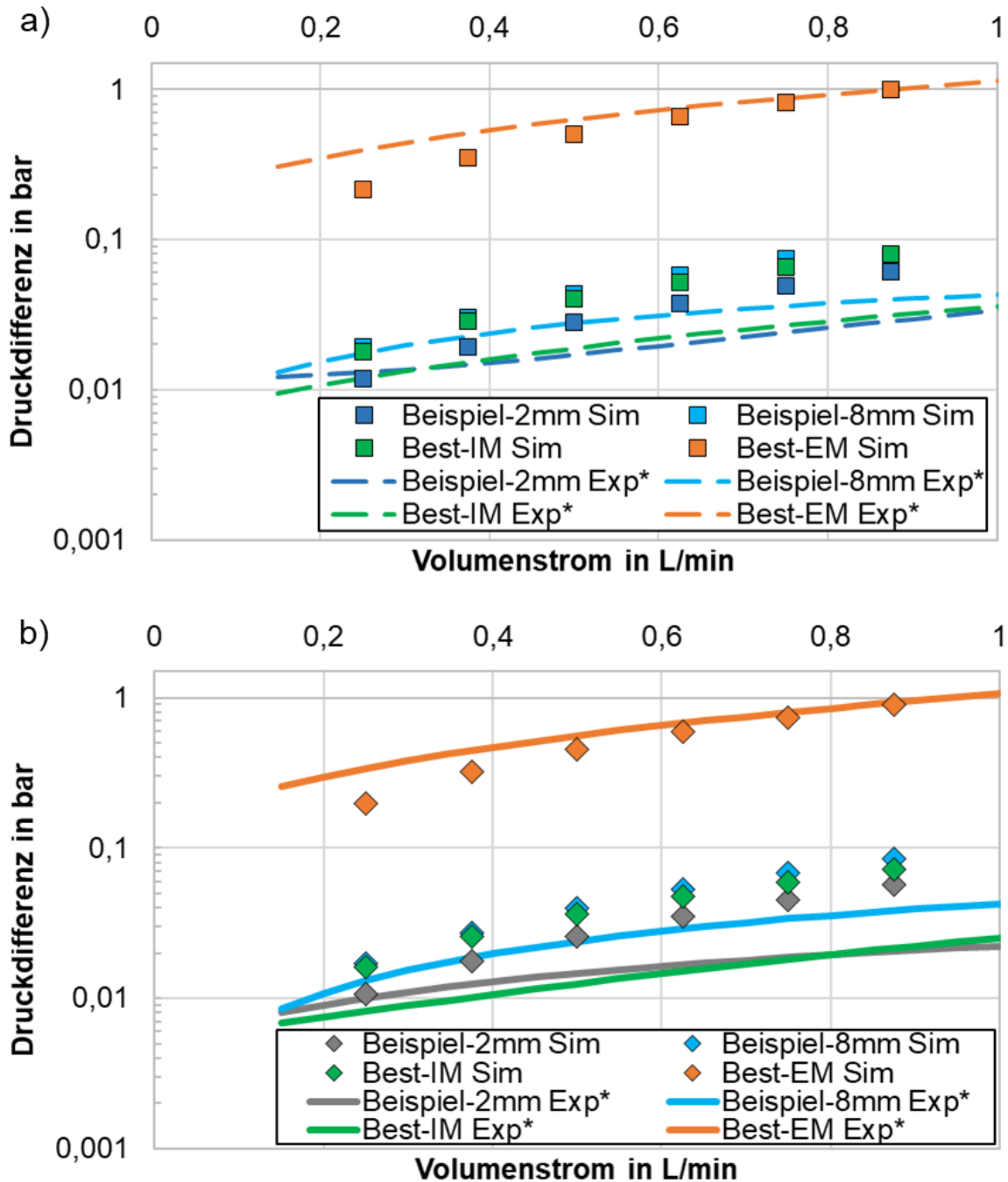


Abbildung A.8: Für die PE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für den ungeladenen Elektrolyten und (b) für einen niedrigen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.

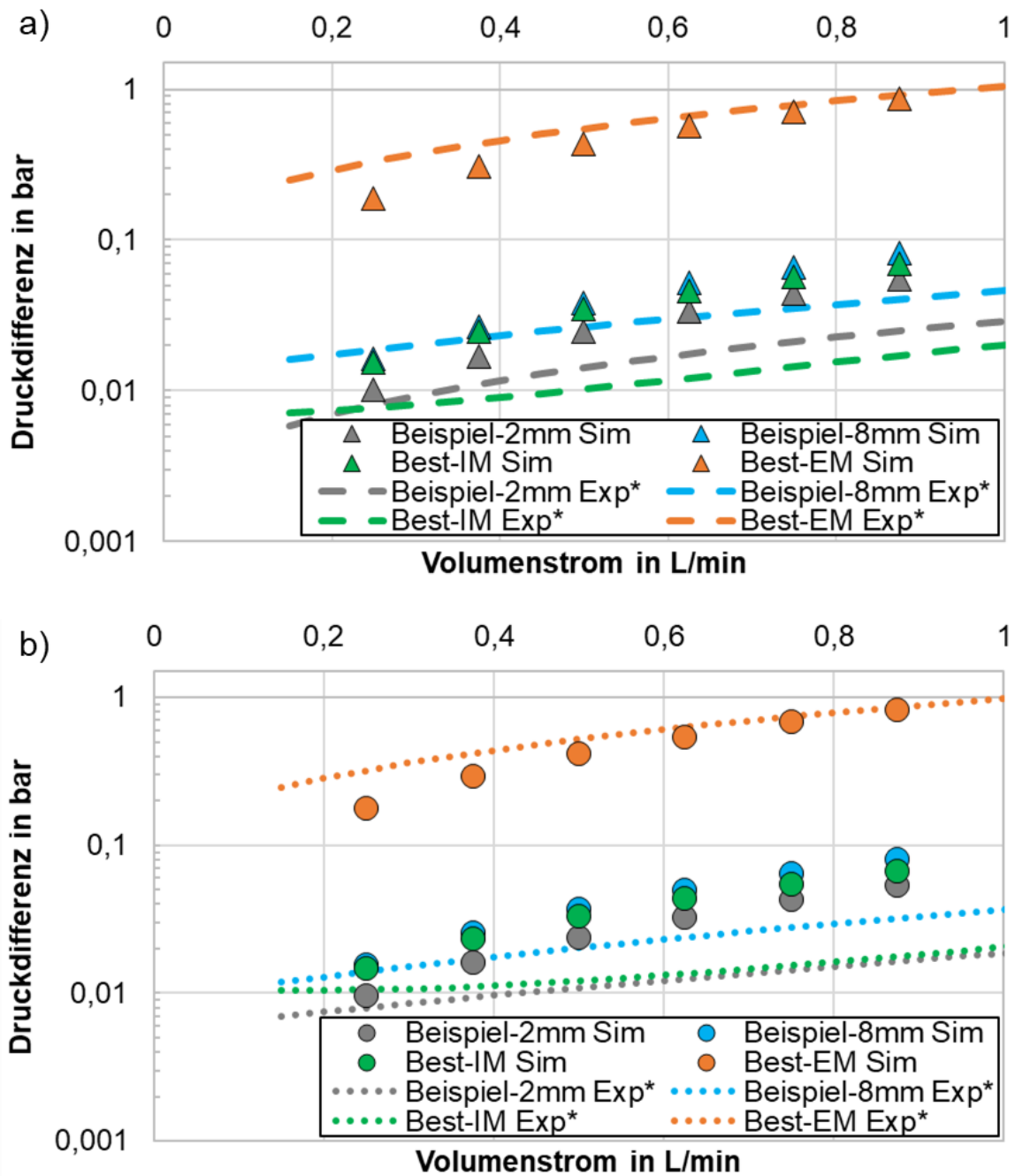


Abbildung A.9: Für die PE-HZ aus experimentell Messungen sowie mittels CFD-Simulationen berechnete Druckdifferenz in Abhängigkeit vom Strömungsfeld (a) für einen mittleren und (b) einen hohen SoC aufgetragen über dem Volumenstrom.

Anhang

Tabelle A.22: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Beispiel-2mm-Design.

SoC in -	Volumenstrom in L/min	Druckdifferenz in bar
niedrig	0,25	0,01355488
niedrig	0,375	0,02171019
niedrig	0,5	0,03117822
niedrig	0,625	0,0419527
niedrig	0,75	0,05380461
niedrig	0,875	0,0668088
mittel	0,25	0,01208169
mittel	0,375	0,01957786
mittel	0,5	0,02858324
mittel	0,625	0,03862381
mittel	0,75	0,04979272
mittel	0,875	0,0618599
hoch	0,25	0,0108609
hoch	0,375	0,01781741
hoch	0,5	0,02623437
hoch	0,625	0,03563293
hoch	0,75	0,04605073
hoch	0,875	0,05754333

Tabelle A.23: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Beispiel-8mm-Design.

SoC in -	Volumenstrom in L/min	Druckdifferenz in bar
niedrig	0,25	0,0212346
niedrig	0,375	0,03349624
niedrig	0,5	0,0476154
niedrig	0,625	0,06346053
niedrig	0,75	0,08047803
niedrig	0,875	0,09904302
mittel	0,25	0,01948783
mittel	0,375	0,03098525
mittel	0,5	0,04432563
mittel	0,625	0,05914521
mittel	0,75	0,07544706
mittel	0,875	0,0934733
hoch	0,25	0,01793954
hoch	0,375	0,02874111
hoch	0,5	0,0414568
hoch	0,625	0,05566739
hoch	0,75	0,07121485
hoch	0,875	0,08830609

Anhang

Tabelle A.24: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Best-IM-Design.

SoC in -	Volumenstrom in L/min	Druckdifferenz in bar
niedrig	0,25	0,02040233
niedrig	0,375	0,03204821
niedrig	0,5	0,04475047
niedrig	0,625	0,05829246
niedrig	0,75	0,07274655
niedrig	0,875	0,08802381
mittel	0,25	0,0188444
mittel	0,375	0,02972839
mittel	0,5	0,04160389
mittel	0,625	0,05435749
mittel	0,75	0,06799296
mittel	0,875	0,08240049
hoch	0,25	0,01702659
hoch	0,375	0,02701136
hoch	0,5	0,03794757
hoch	0,625	0,04977078
hoch	0,75	0,06236821
hoch	0,875	0,075746

Tabelle A.25: Simulationsergebnisse für die NE-HZ der Druckdifferenz zwischen Zellein- und -auslass für das Best-EM-Design.

SoC in -	Volumenstrom in L/min	Druckdifferenz in bar
niedrig	0,25	0,19790088
niedrig	0,375	0,3230342
niedrig	0,5	0,45671231
niedrig	0,625	0,59882525
niedrig	0,75	0,74947414
niedrig	0,875	0,90849314
mittel	0,25	0,2239305
mittel	0,375	0,36554097
mittel	0,5	0,51726408
mittel	0,625	0,67728686
mittel	0,75	0,84546577
mittel	0,875	1,02258807
hoch	0,25	0,20824704
hoch	0,375	0,33998931
hoch	0,5	0,48065523
hoch	0,625	0,63011146
hoch	0,75	0,78739053
hoch	0,875	0,95419126

A.13 Ergebnisse Optimierung hydrodynamische Eindringtiefe

Tabelle A.26: Ergänzende Ergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe (theo. hydrodyn. Eind.) beim Best-EM-Design für einen Volumenstrom von 0,5 L/min bei einem mittleren SoC.

Halbzelle	Theoretische hydrodynamische Eindringtiefe	Differenz zwischen Druckergebnissen aus Simulation und Experiment	Anmerkung
PE	0 mm	106,82 mbar	
PE	0,115 mm	3,52 mbar	Schrittweite von 0,005 mm
PE	0,165 mm	63,81 mbar	Beste theo. hydrodyn. Eind. für NE-HZ
NE	0 mm	171,45 mbar	
NE	0,165 mm	0,48 mbar	Schrittweite von 0,005 mm
NE	0,115 mm	61,46 mbar	Beste theo. hydrodyn. Eind. für PE-HZ

Tabelle A.27: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für PE-HZ bei einer Schrittweite von 0,005 mm.

Simulationsnummer	Druckdiff. Zellein- und -auslass in Pa	Druckdiff. Sim. und Exp. in Pa	Kanalhöhe in m
Design 1	45338,2	10681,8	0,001000
Design 2	62400,6	6380,6	0,000835
Design 3	95613,0	39593,0	0,000665
Design 4	164451,3	108431,3	0,000500
Design 5	49485,4	6534,6	0,000950
Design 6	51447,2	4572,8	0,000930
Design 7	135700,4	79680,4	0,000555
Design 8	54634,0	1386,0	0,000900
Design 9	60155,4	4135,4	0,000855
Design 10	54978,4	1041,6	0,000895
Design 11	58148,1	2128,1	0,000870
Design 12	57351,4	1331,4	0,000875
Design 13	118680,2	62660,2	0,000595
Design 14	45674,4	10345,6	0,000995
Design 15	70672,1	14652,1	0,000785
Design 16	92753,7	36733,7	0,000675
Design 17	47284,1	8735,9	0,000975
Design 18	56338,7	318,7	0,000885

Design 19	65821,7	9801,7	0,000815
Design 20	50886,7	5133,3	0,000935
Design 21	69104,1	13084,1	0,000795
Design 22	66962,8	10942,8	0,000805
Design 23	53912,5	2107,5	0,000905
Design 24	79103,5	23083,5	0,000735
Design 25	51891,8	4128,2	0,000925
Design 26	47722,2	8297,8	0,000970
Design 27	91664,1	35644,1	0,000680
Design 28	147471,7	91451,7	0,000530
Design 29	48989,7	7030,3	0,000955
Design 30	76983,9	20963,9	0,000745
Design 31	55604,6	415,4	0,000890
Design 32	58495,8	2475,8	0,000865
Design 33	90238,5	34218,5	0,000685
Design 34	56698,0	678,0	0,000880
Design 35	50423,6	5596,4	0,000940
Design 36	96735,6	40715,6	0,000660
Design 37	155838,6	99818,6	0,000515
Design 38	50017,0	6003,0	0,000945
Design 39	76098,3	20078,3	0,000750
Design 40	46498,5	9521,5	0,000985
Design 41	53403,9	2616,1	0,000910
Design 42	48611,6	7408,4	0,000960
Design 43	59392,7	3372,7	0,000860
Design 44	62152,4	6132,4	0,000840
Design 45	116119,0	60099,0	0,000600
Design 46	75928,4	19908,4	0,000755
Design 47	64651,0	8631,0	0,000820
Design 48	139773,3	83753,3	0,000545
Design 49	114134,3	58114,3	0,000605
Design 50	66622,9	10602,9	0,000810
Design 51	64362,9	8342,9	0,000825
Design 52	161867,9	105847,9	0,000505
Design 53	52300,7	3719,3	0,000920
Design 54	74256,0	18236,0	0,000760
Design 55	71409,0	15389,0	0,000775
Design 56	60458,5	4438,5	0,000850
Design 57	46857,6	9162,4	0,000980
Design 58	105616,0	49596,0	0,000630
Design 59	86538,1	30518,1	0,000700
Design 60	53006,5	3013,5	0,000915

Tabelle A.28: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für PE-HZ bei einer Schrittweite von 0,00005 mm.

Simulations- nummer	Druckdiff. Zellein- und -auslass in Pa	Druckdiff. Sim. und Exp. in Pa	Kanal- höhe in m
Design 1*	56371,7	351,7	0,00088500
Design 2	56169,7	149,7	0,00088670
Design 3	56562,7	542,7	0,00088335
Design 4	56681,3	661,3	0,00088000
Design 5	56338,7	318,7	0,00088500
Design 6	56592,1	572,1	0,00088315
Design 7	56190,0	170,0	0,00088630
Design 8	55691,0	329,0	0,00088840
Design 9	55587,0	433,0	0,00088885
Design 10	56535,2	515,2	0,00088360
Design 11	56264,3	244,3	0,00088645
Design 12	55927,7	92,3	0,00088710
Design 13	55664,0	356,0	0,00088870
Design 14	56711,9	691,9	0,00088010
Design 15	55871,0	149,0	0,00088750
Design 16	56434,4	414,4	0,00088460
Design 17	55584,4	435,6	0,00088965
Design 18	55763,9	256,1	0,00088815
Design 19	56580,7	560,7	0,00088075
Design 20	55894,5	125,5	0,00088720
Design 21	56409,5	389,5	0,00088260
Design 22	55533,9	486,1	0,00088970
Design 23	55928,3	91,7	0,00088715
Design 24	56200,8	180,8	0,00088620
Design 25	56470,6	450,6	0,00088130
Design 26	56482,3	462,3	0,00088135
Design 27	55948,8	71,2	0,00088700
Design 28	56195,2	175,2	0,00088660
Design 29	56277,3	257,3	0,00088555
Design 30	56703,1	683,1	0,00088015
Design 31	55655,8	364,2	0,00088890
Design 32	55775,9	244,1	0,00088810
Design 33	56256,0	236,0	0,00088625
Design 34	55959,6	60,4	0,00088695
Design 35	56435,7	415,7	0,00088175
Design 36	55902,9	117,1	0,00088705
Design 37	55974,5	45,5	0,00088690
Design 38	55822,8	197,2	0,00088735
Design 39	55881,9	138,1	0,00088725
Design 40	55947,6	72,4	0,00088685

*Abweichung zu Design 18 in Tabelle A.28, da die Kanalhöhe in der Basis-simulation 1 mm betrug und innerhalb der Optimierung an Wert von 0,885 mm angepasst wird.

Tabelle A.29: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für NE-HZ bei einer Schrittweite von 0,005 mm.

Simulations- nummer	Druckdiff. Zellein- und -auslass in Pa	Druckdiff. Sim. und Exp. in Pa	Kanal- höhe in m
Design 1	45647,9	17144,6	0,001000
Design 2	62840,5	48,0	0,000835
Design 3	96468,4	33675,9	0,000665
Design 4	165736,9	102944,4	0,000500
Design 5	65076,4	2283,9	0,000820
Design 6	66099,1	3306,6	0,000815
Design 7	80549,2	17756,7	0,000730
Design 8	95044,4	32251,9	0,000670
Design 9	144300,2	81507,7	0,000540
Design 10	55015,7	7776,8	0,000900
Design 11	62545,5	247,0	0,000840
Design 12	46875,5	15917,0	0,000985
Design 13	69828,1	7035,6	0,000790
Design 14	52181,7	10610,8	0,000925
Design 15	63945,0	1152,5	0,000830
Design 16	77511,0	14718,5	0,000745
Design 17	51841,0	10951,5	0,000930
Design 18	60477,0	2315,5	0,000855
Design 19	53396,0	9396,5	0,000915
Design 20	119544,9	56752,4	0,000595
Design 21	57097,1	5695,4	0,000880
Design 22	79341,3	16548,8	0,000740
Design 23	123529,7	60737,2	0,000585
Design 24	60742,3	2050,2	0,000850
Design 25	82626,6	19834,1	0,000725
Design 26	55351,1	7441,4	0,000895
Design 27	73636,9	10844,4	0,000770
Design 28	66836,6	4044,1	0,000810
Design 29	76423,5	13631,0	0,000755
Design 30	64540,0	1747,5	0,000825
Design 31	59707,0	3085,5	0,000860
Design 32	56646,5	6146,0	0,000885
Design 33	61759,4	1033,1	0,000845
Design 34	161110,2	98317,7	0,000510
Design 35	57746,7	5045,8	0,000875
Design 36	88490,5	25698,0	0,000695
Design 37	46403,9	16388,6	0,000990
Design 38	58976,1	3816,4	0,000865
Design 39	100299,3	37506,8	0,000650
Design 40	67346,7	4554,2	0,000805
Design 41	54295,5	8497,0	0,000905
Design 42	58594,4	4198,1	0,000870

Design 43	47290,1	15502,4	0,000980
Design 44	70917,6	8125,1	0,000785
Design 45	105018,6	42226,1	0,000635
Design 46	140855,9	78063,4	0,000545
Design 47	50375,2	12417,3	0,000945
Design 48	55865,7	6926,8	0,000890
Design 49	52744,9	10047,6	0,000920
Design 50	69260,0	6467,5	0,000795
Design 51	106460,5	43668,0	0,000630
Design 52	90999,4	28206,9	0,000685
Design 53	148691,9	85899,4	0,000530
Design 54	99270,3	36477,8	0,000655
Design 55	68467,4	5674,9	0,000800
Design 56	108616,4	45823,9	0,000625
Design 57	163044,4	100251,9	0,000505
Design 58	71482,4	8689,9	0,000780
Design 59	51308,5	11484,0	0,000935
Design 60	53718,2	9074,3	0,000910

Tabelle A.30: Optimierungsergebnisse der theoretischen hydrodynamischen Eindringtiefe für NE-HZ bei einer Schrittweite von 0,00005 mm.

Simulations- nummer	Druckdiff.		Kanal- höhe in m
	Zellein- und -auslass in Pa	Druckdiff. Sim. und Exp. in Pa	
Design 1	62962,8	170,3	0,00083500
Design 2	62729,6	62,9	0,00083667
Design 3	63228,6	436,1	0,00083333
Design 4	63945,0	1152,5	0,00083000
Design 5	63127,3	334,8	0,00083502
Design 6	63211,4	418,9	0,00083313
Design 7	63077,5	285,0	0,00083627
Design 8	62396,3	396,2	0,00083831
Design 9	62322,6	469,9	0,00083886
Design 10	63314,2	521,7	0,00083358
Design 11	63474,3	681,8	0,00083323
Design 12	62826,1	33,6	0,00083632
Design 13	63384,0	591,5	0,00083303
Design 14	63299,2	506,7	0,00083264
Design 15	62841,2	48,7	0,00083637
Design 16	63702,5	910,0	0,00083045
Design 17	62885,5	93,0	0,00083716
Design 18	62610,5	182,0	0,00083960
Design 19	62722,5	70,0	0,00083617
Design 20	63367,5	575,0	0,00083139
Design 21	62378,4	414,1	0,00083861
Design 22	62545,5	247,0	0,00084000
Design 23	62730,2	62,3	0,00083542

Design 24	63036,8	244,3	0,00083657
Design 25	62799,0	6,5	0,00083652
Design 26	62864,9	72,4	0,00083692
Design 27	63594,9	802,4	0,00083065
Design 28	62242,1	550,4	0,00083990
Design 29	62967,7	175,2	0,00083473
Design 30	62872,1	79,6	0,00083602
Design 31	63445,9	653,4	0,00083050
Design 32	63035,1	242,6	0,00083642
Design 33	63011,3	218,8	0,00083647
Design 34	62960,9	168,4	0,00083488
Design 35	63739,8	947,3	0,00083095
Design 36	62762,4	30,1	0,00083672
Design 37	62880,5	88,0	0,00083662
Design 38	62860,3	67,8	0,00083746
Design 39	62656,9	135,6	0,00083756
Design 40	63133,1	340,6	0,00083388

A.14 Ergebnisse elektrochemische Vollzellmessungen

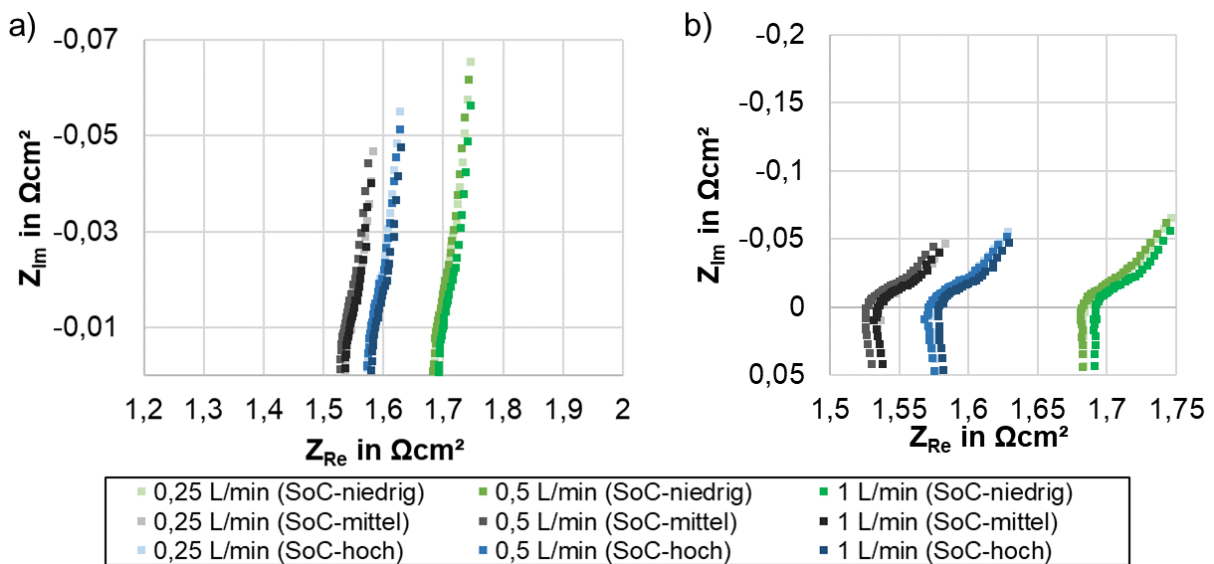


Abbildung A.10: (a) Impedanzspektren für das Beispiel-2mm-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.

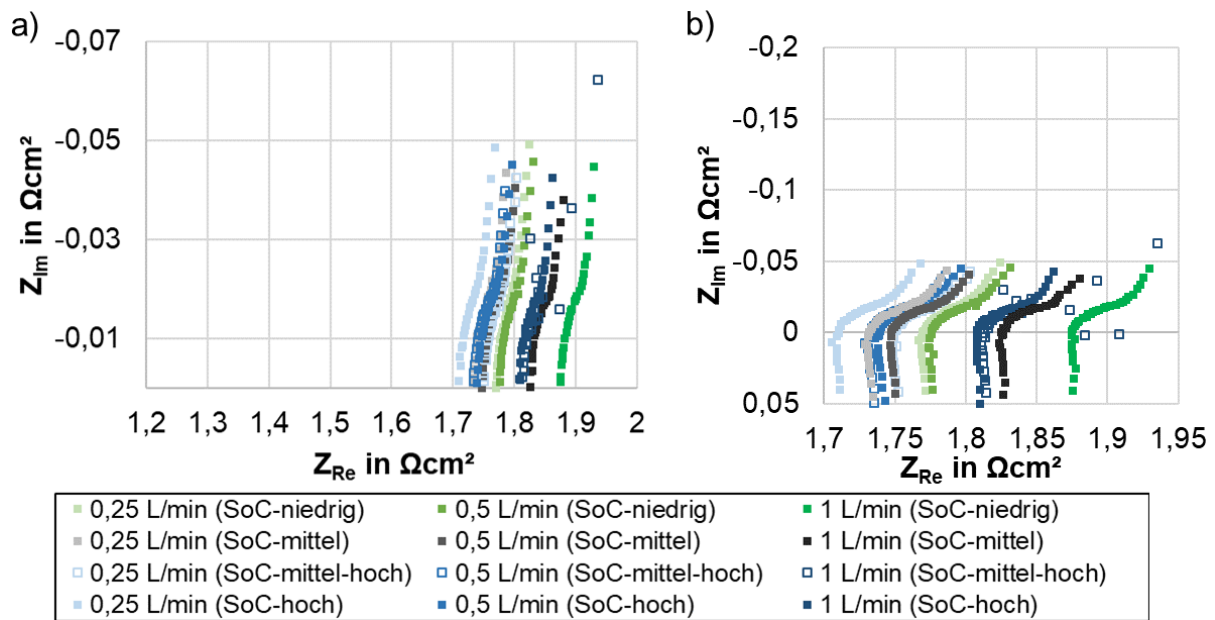


Abbildung A.11: (a) Impedanzspektren für das Beispiel-8mm-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.

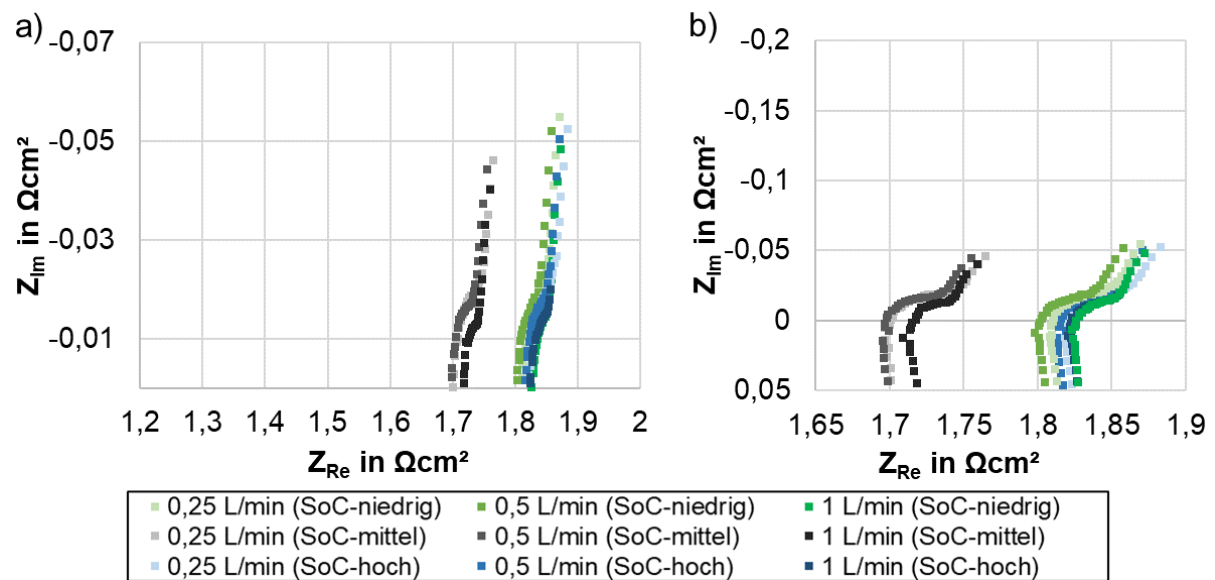


Abbildung A.12: (a) Impedanzspektren für das Best-IM-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.

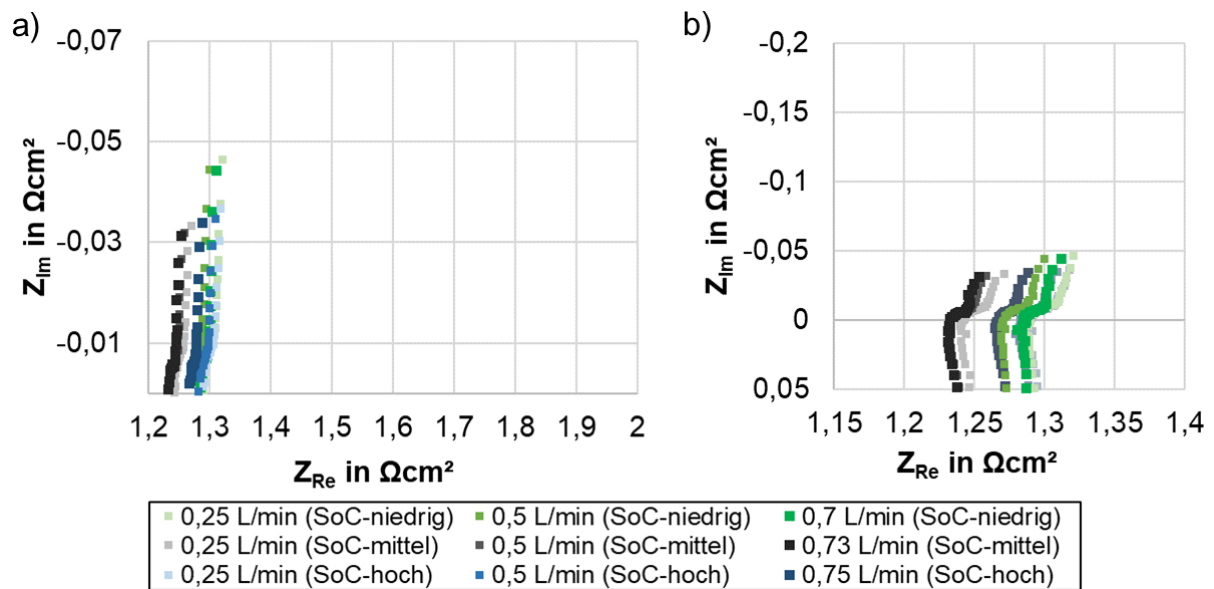


Abbildung A.13: (a) Impedanzspektren für das Best-EM-Design im Nyquist-Diagramm und (b) im Detail dargestellt.

Tabelle A.31: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-2mm-Design bei hohem SoC.

Stromdichte in A/m²	-733	-733	-725	-725	-719	-719	-635	-635
Zellspannung in V	1,697	1,707	1,697	1,707	1,697	1,707	1,636	1,646
Stromdichte in A/m²	-508	-508	-159	-159	0	159	159	635
Zellspannung in V	1,626	1,636	1,524	1,534	1,504	1,463	1,473	1,361
Stromdichte in A/m²	1000	1000	1587	1587	2381	2381	3175	3175
Zellspannung in V	1,280	1,269	1,086	1,096	0,750	0,760	0,281	0,291
Stromdichte in A/m²	3492							
Zellspannung in V	0,027							

Anhang

Tabelle A.32: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-2mm-Design bei mittlerem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1109	-1105	-1000	-1000	-1000	-635	-635	-159
Zellspannung in V	1,667	1,667	1,616	1,646	1,636	1,534	1,524	1,453
Stromdichte in A/m²	-159	0	159	159	635	635	1000	1000
Zellspannung in V	1,443	1,412	1,381	1,392	1,290	1,300	1,198	1,188
Stromdichte in A/m²	1587	2000	2381	2778	2778			
Zellspannung in V	0,913	0,668	0,373	0,006	-0,004			

Tabelle A.33: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-2mm-Design bei niedrigem SoC

Stromdichte in A/m²	-1000	-794	-794	-635	-159	0	0	159
Zellspannung in V	1,524	1,494	1,483	1,453	1,341	1,310	1,300	1,259
Stromdichte in A/m²	159	159	397	397	635	635	794	794
Zellspannung in V	1,269	1,249	1,147	1,157	0,954	0,964	0,689	0,679
Stromdichte in A/m²	1000							
Zellspannung in V	0,098							

Tabelle A.34: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei hohem SoC.

Stromdichte in A/m²	-794	-794	-794	-794	-635	-159	0	159
Zellspannung in V	1,677	1,697	1,687	1,616	1,616	1,524	1,494	1,463

Tabelle A.35: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei mittel-hohem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1085	-1063	-1063	-1019	-1000	-921	-794	-794
Zellspannung in V	1,667	1,687	1,677	1,677	1,646	1,657	1,626	1,626
Stromdichte in A/m²	-635	-159	159	635	635	1000	1190	1587
Zellspannung in V	1,575	1,483	1,422	1,310	1,320	1,239	1,198	1,096

Tabelle A.36: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei mittlerem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1190	-1190	-1190	-1000	-1000	-984	-984	-794
Zellspannung in V	1,646	1,657	1,667	1,616	1,606	1,616	1,626	1,585
Stromdichte in A/m²	-635	-159	0	0	159	159	635	1000
Zellspannung in V	1,534	1,443	1,412	1,422	1,392	1,381	1,290	1,208
Stromdichte in A/m²	1000	1190	1587	1984	2381	2778		
Zellspannung in V	1,198	1,168	0,984	0,770	0,516	0,210		

Tabelle A.37: Messergebnisse der Polarisationskurve für Beispiel-8mm-Design bei niedrigem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1190	-1190	-1000	-1000	-794	-635	-635	-159
Zellspannung in V	1,585	1,575	1,554	1,534	1,503	1,473	1,463	1,371
Stromdichte in A/m²	-159	0	159	159	635	635	1000	1000
Zellspannung in V	1,361	1,340	1,300	1,300	1,187	1,177	0,963	0,984
Stromdichte in A/m²	1190	1190	1349	1349	1587	1587		
Zellspannung in V	0,810	0,831	0,627	0,607	0,199	0,220		

Anhang

Tabelle A.38: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-IM-Design bei hohem SoC.

Stromdichte in A/m²	-794	-794	-794	-794	-635	-159	-159	0
Zellspannung in V	1,676	1,676	1,676	1,676	1,646	1,534	1,524	1,503
Stromdichte in A/m²	159	159	635	1587	2381	3175	3968	4762
Zellspannung in V	1,463	1,473	1,361	1,157	0,984	0,800	0,607	0,393

Tabelle A.39: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-IM-Design bei mittlerem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1190	-1048	-1000	-794	-635	-159	0	159
Zellspannung in V	1,636	1,605	1,605	1,564	1,534	1,626	1,412	1,381
Stromdichte in A/m²	635	1587	2381	3175	3968	4127		
Zellspannung in V	1,269	1,055	0,861	0,617	0,189	0,046		

Tabelle A.40: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-IM-Design bei niedrigem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1587	-921	-873	-635	-159	0	159	635
Zellspannung in V	1,626	1,503	1,493	1,452	1,361	1,330	1,289	1,187
Stromdichte in A/m²	1270	1270	1587	1746	1825	1825		
Zellspannung in V	0,994	0,984	0,821	0,607	0,362	0,352		

Tabelle A.41: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-EM-Design bei hohem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1118	-1048	-1000	-1000	-794	-635	-587	-159
Zellspannung in V	1,667	1,646	1,636	1,626	1,616	1,575	1,575	1,514
Stromdichte in A/m²	159	159	635	1190	1587	2381	3175	3175
Zellspannung in V	1,463	1,473	1,392	1,310	1,249	1,127	1,127	1,137
Stromdichte in A/m²	3968	4762						
Zellspannung in V	0,791	0,454						

Tabelle A.42: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-EM-Design bei mittlerem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1206	-1190	-1190	-1111	-1111	-1048	-794	-635
Zellspannung in V	1,565	1,565	1,575	1,555	1,544	1,544	1,524	1,494
Stromdichte in A/m²	-635	-159	-159	0	0	159	159	635
Zellspannung in V	1,504	1,432	1,443	1,402	1,412	1,392	1,402	1,320
Stromdichte in A/m²	635	1190	1190	1587	1587	2381	3175	3333
Zellspannung in V	1,331	1,249	1,239	1,178	1,168	1,005	0,638	0,424
Stromdichte in A/m²	3492	3651						
Zellspannung in V	0,332	0,047						

Tabelle A.43: Messergebnisse der Polarisationskurve für Best-EM-Design bei niedrigem SoC.

Stromdichte in A/m²	-1349	-1190	-1000	-635	-159	0	159	635
Zellspannung in V	1,504	1,483	1,453	1,412	1,331	1,310	1,300	1,188
Stromdichte in A/m²	1000	1190	1349					
Zellspannung in V	0,984	0,536	0,047					

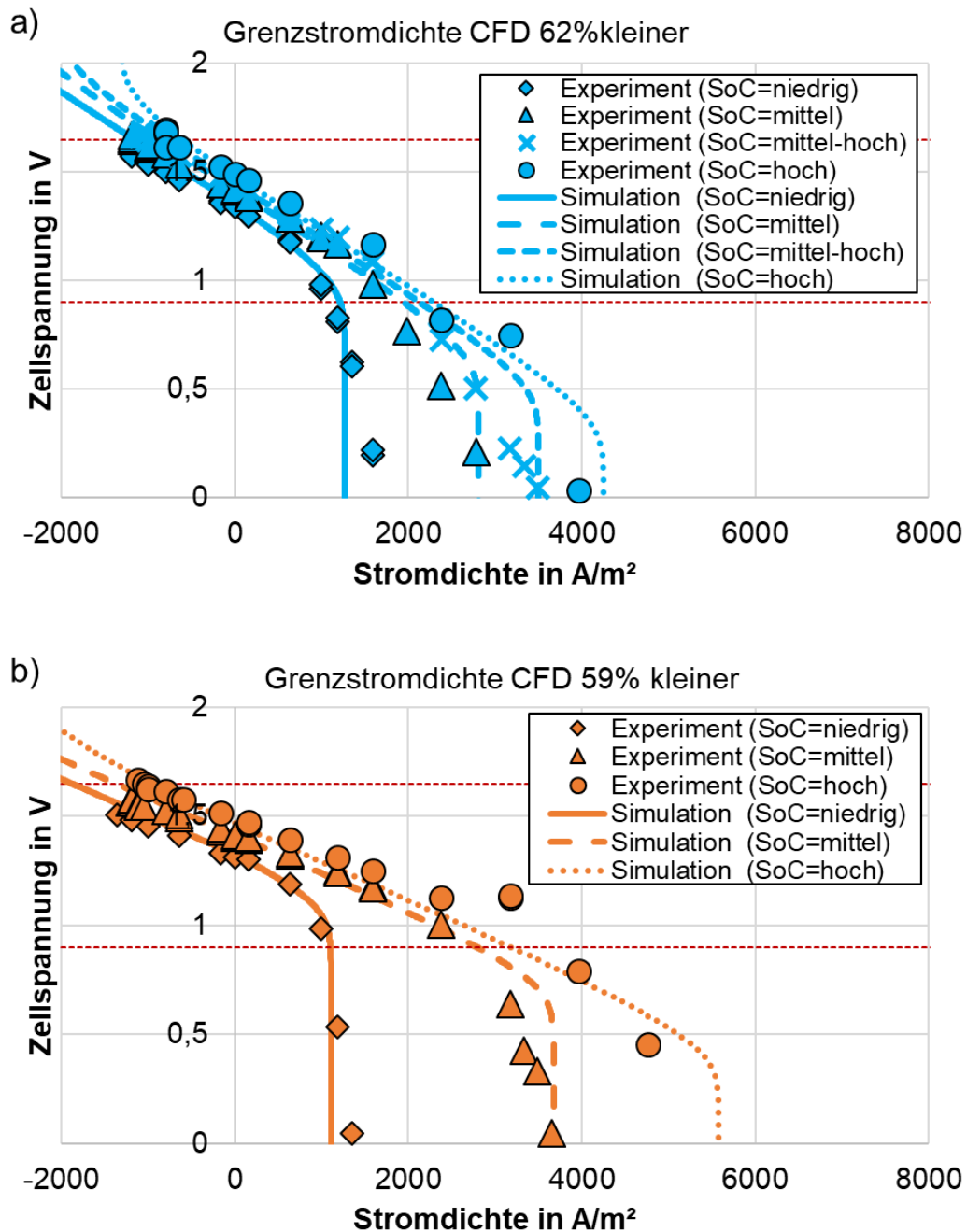


Abbildung A.14: Experimentell gemessene und auf Grundlage von CFD-Simulationen berechnete Polarisationskurven für das (a) Beispiel-8mm-Design und (b) Best-EM-Design in Abhängigkeit vom SoC. Berechnete Kurven ausgehend vom reduzierten simulationsbasierten Wert der Grenzstromdichte. Rot gestrichelte Linie kennzeichnet obere und untere Spannungsgrenze.

Abkürzungsverzeichnis

ANOVA	<i>Analysis of variance</i> - Varianzanalyse
BFSL	<i>Best Fit Straight Line</i>
CAD	<i>Computer-aided design</i> - rechnerunterstütztes Konstruieren
CE	<i>coulomb efficiency</i>
CFD	<i>Computational fluid dynamics</i> - numerische Strömungsmechanik
CFL	Courant-Friedrichs-Lewy
DoD	<i>Depth of discharge</i> - Endladetiefe
Druckdiff.	Druckdifferenz
EE	<i>energy efficiency</i>
EM	<i>End milling</i> - Fräsen
ERE	<i>Extrapolated relative error</i> - Extrapolierter relativer Fehler
Exp.	Experiment
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
FG	Freiheitsgrad
Fr	Fräsen
FS	<i>full scale</i>
FVM	Finite-Volumen-Methode
Gleichmäßigkeitsf.	Gleichmäßigkeitsfaktor
HZ	Halbzelle
IM	<i>Injection moulding</i> - Spritzguss
Kanalvol.	Kanalvolumen
Krit.	Kritisch
Max.	Maximal
Min.	Minimal
Mit. QS	Mittlere Quadratsumme
MZ	Mit Zelle
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration Center</i>
NE	Negativer Elektrolyt
nr.	Nummer
OZ	Ohne Zelle
OCV	<i>Open circuit potential</i> - Leerlaufpotential
PE	Positiver Elektrolyt
PS	Passiver Skalar

Abkürzungsverzeichnis

QS	Quadratsumme
RFB	Redox-Flow Batterie
SG	Spritzguss
SHERPA	<i>Simultaneous Hybrid Exploration that is Robust</i>
Sim.	Simulation
SoC	<i>State of Charge</i> - Ladungszustand
Stand.abw.	Standardabweichung
tp	<i>through plane</i>
VE	<i>voltage efficiency</i>
VFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Symbolverzeichnis

Konstanten

Symbol	Wert	Einheit	Bedeutung
σ_ε	1,3	-	Empirische Konstante K - ε -Modell
σ_k	1,0	-	Empirische Konstante K - ε -Modell
$c_{1\varepsilon}$	1,44	-	Empirische Konstante K - ε -Modell
$c_{2\varepsilon}$	1,92	-	Empirische Konstante K - ε -Modell
$c_{3\varepsilon}$	ist abhängig von Richardson-Zahl	-	Empirische Konstante K - ε -Modell
c_μ	0,09	-	Empirische Konstante K - ε -Modell
F	96485	C/mol	Faraday-Konstante
g	9,81	m/s ²	Erdbeschleunigung
k_B	$1,380649 \cdot 10^{-23}$	J/K	Boltzmann-Konstante
K_{CK}	ist abhängig vom Material	-	Kozeny-Carman-Konstante
R	8,3145	J/(mol K)	Universelle Gaskonstante

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	-	Signifikanzniveau
β_F	1/m	Forchheimer Konstante
β	-	Volumetrischer Ausdehnungskoeffizient
δ	-	Feldvariable
ε	-	Porosität
$\varepsilon_{\text{turb}}$	m ² /s	Dissipationsrate
η_i	V	Überspannung abhängig von i
η	-	Wirkungsgrad
η^2	-	Eta-Quadrat
θ	-	Normierte Zeit
μ	Pas	Dynamische Viskosität
ϑ	°C	Temperatur
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	-	Standardabweichung

Symbolverzeichnis

τ	-	Tortuosität
$\bar{\tau}$	s	Mittlere Verweilzeit
ϕ	V	Potential
ψ	-	Gleichmäßigkeitsfaktor

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
a_{var}	-	Variable
a	m ² /m ³	Spezifische Oberfläche
A	m ²	Fläche
b_{var}	-	Variable
b	m	Breite
Bo	-	Bodenstein-Zahl
c_{var}	-	Variable
c	mol/m ³	Molare Konzentration
C	-	Konstante
C_i	mol/m ³	Konzentration von i
CFL	-	Courant-Friedrichs-Lewy-Zahl
d	m	Durchmesser
d_c	-	d -Maß nach Cohen
\mathbf{D}	1/s	Verformungstensor
D	m ² /s	Diffusionskoeffizient
DoD	-	<i>Depth of discharge</i> - Entladetiefe
e^-	-	Elektron
E	1/s oder -	Verweilzeitdichtefunktion
E	V	Standard-Redox-Potential
ERE	-	<i>Extrapolated relative error</i> - extrapoliertes relatives Fehler
f_v	-	Freiheitsgrad
$F_{\text{Prüf}}$	-	Prüfgröße
F	-	Verweilzeitsummenfunktion
h	m	Höhe
i	A/m ²	Stromdichte
\mathbf{I}	-	Einheitsmatrix

I	A	Stromstärke
I_z	A	Zellstromstärke
j	A/m ²	Stromdichte bezogen auf Elektroden- oberfläche
J	mol/(m ² s)	Speziesfluss
k	€/m ²	Spezifische Kosten
k	m/s	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
k_m	m/s	Stofftransportkoeffizient
K	€	Kosten
K_{turb}	m ² /s ²	Turbulente kinetische Energie
K_{Perm}	m ²	Permeabilität
K_{CK}	-	Kozeny-Carman-Konstante
l	m	Länge
L	m	Charakteristische Länge
n	-	Anzahl
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
n_K	-	Kanalanzahl
$n_{\text{Stichp.}}$	-	Stichprobenumfang
n_Z	-	Zellanzahl
N	-	Netzzellenanzahl
Ox	-	Oxidation
p	Pa	Druck
$p_{\text{Entl.}}$	W/m ²	Leistungsdichte beim Entladen
$p_{\text{Lad.}}$	W/m ²	Leistungsdichte beim Laden
p_N	W/m ²	Nennleistungsdichte
P	W	Leistung
$\mathbf{P}_{\text{inertial}}$	kg/m ⁴	Trägheitswiderstandstensor
\mathbf{P}_v	kg/(m ³ s)	Viskoser Widerstandstensor
Q	Ws	Kapazität
Q_{Summe}	-	Quadratsumme
r	m	Radius
r_g	-	Netzkonstante
R	Ω	Widerstand
R_0	Ω/m ²	Spezifischer Zellwiderstand
Re	-	Reynolds Zahl
Red	-	Reduktion

Symbolverzeichnis

R_f	-	Richardson-Zahl
S	mol/(m ³ s)	Quellterm
s^2	-	Mittlere Quadratsumme
Sc	-	Schmidt Zahl
Sh	-	Sherwood Zahl
SoC	-	<i>State of Charge</i> - Ladungszustand
t_{Gruppe}	-	Anzahl Untergruppen
t	s	Zeit
\mathbf{T}	kg/(ms ²)	Spannungstensor
T	K	Temperatur
U	-	Diskretisierungskonstante
U	V	Spannung
U_0	V	Gleichgewichtsspannung
U_{Nernst}	V	Nernstspannung
U_{OCV}	V	Leerlaufspannung
U_Z	V	Zellspannung
v	m/s	Geschwindigkeit
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
W_i	kg/mol	Molekulares Gewicht der Spezies i
x	-	x-Richtung
\bar{x}	-	Mittelwert Stichprobe
Y_i	-	Massenanteil der Spezies i
z	-	Elektronenanzahl
Z	Ωcm^2	Impedanz

Indizes

Symbol	Bedeutung
0	Anfangs-/Ausgangs-
ψ	Gleichmäßigkeitsfaktor
∞	unendlich
a	Konstante
A	für Faktor
ax	axial
b	Konstante
c	Konstante
C	Cohen

C	Coulomb
CK	Kozeny-Carman
dh	hydraulischer Durchmesser
E	Energie
ein	Einlass
ele	elektrisch
Elektrode	Elektrode
Elektrolyt	Elektrolyt
Entl.	Entladen
f	Faser
F	Forchheimer
fein	fein
Fert	Fertigung
Fl	Fluoreszein
Fr	Fräsen
g	<i>grid</i> - Netz
ges	gesamt
Gruppe	Gruppe
H	Hohlraum
hyd	hydrodynamisch
<i>i</i>	Spezies <i>i</i>
<i>i</i>	Anzahl
<i>iL</i>	Limitierende Grenzstromdichte
Im	Imaginär
inertial	Trägheit
isotrop	isotrop
<i>j</i>	Anzahl
<i>k</i>	komprimiert
K	Kanal
Komp	Komponenten
L	Limitierende
Lad.	Laden
Leistung	Leistung
lim	Limitierende
<i>m</i>	Stofftransport
max	Maximum
min	Minimum
mittel	mittel
MZ	Mit Zelle
N	Nenn
Nernst	Nernst
nach	Zellauslass

Symbolverzeichnis

OCV	<i>Open circuit voltage</i> - Leerlaufspannung
Ox	Oxidation
OZ	Ohne Zelle
<i>p</i>	Druck
PE	Positiver Elektrolyt
Perm	Permeabilität
Pumpe	Pumpe
Prüf	Prüf(-größe)
Re	Real
Red	Reduktion
<i>s</i>	<i>superficial</i> - Leerrohr
st	Stack
St	Steg
StE	Stokes-Einstein
Stichp.	Stichprobe
Summe	Summe
<i>t</i>	Zeit bzw. zeitlich
turb	turbulent
tp	<i>through plane</i>
Totzone	Totzone
<i>v</i>	Viskos
var	variabel
V	<i>voltage</i> - Spannung
V ²⁺	V ²⁺
V ³⁺	V ³⁺
V ⁴⁺	V ⁴⁺ bzw. VO ²⁺
V ⁵⁺	V ⁵⁺ bzw. VO ₂ ⁺
Verschleiß	Fräserver Verschleiß
vor	Zelleinlass
Vorschub	Vorschub
W	innerhalb einer Stufe
<i>x</i>	örtlich
<i>Y_i</i>	Massenanteil der Spezies <i>i</i>
Z	Zelle
+	maximal bzw. oberer
-	minimal bzw. unterer
20%	SoC von 20%
∞	unendlich

Literaturverzeichnis

- [1] V. Quaschnig, Erneuerbare Energien und Klimaschutz: Hintergründe – Techniken und Planung – Ökonomie und Ökologie – Energiewende, 6. Auflage, Hanser, München, 2021, ISBN 978-3-446-46867-2.
- [2] E. Prumbohm, M. Becker, S. Flaischlen, G.D. Wehinger, T. Turek, Flow field designs developed by comprehensive CFD model decrease system costs of vanadium redox-flow batteries, *Journal of Flow Chemistry* 11 (2021) 461–481. <https://doi.org/10.1007/s41981-021-00165-2>.
- [3] V.M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley, 2003, ISBN 978-3-527-29958-4.
- [4] G.D. Wehinger, U. Kunz, T. Turek, *Reaktoren für spezielle technisch-chemische Prozesse: Elektrochemische Reaktoren*, in: W. Reschetilowski (Ed.), *Handbuch Chemische Reaktoren*, Springer Berlin Heidelberg, 2020, 1029–1064, https://doi.org/10.1007/978-3-662-56434-9_37.
- [5] Y.A. Gandomi, D.S. Aaron, J.R. Houser, M.C. Daugherty, J.T. Clement, A.M. Pezeshki, T.Y. Ertugrul, D.P. Moseley, M.M. Mench, *Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries*, *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018) A970–A1010. <https://doi.org/10.1149/2.0601805jes>.
- [6] M. Ciobanu, J.P. Wilburn, M.L. Krim, D.E. Cliffel, *Fundamentals*, in: *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, 2007, 3–29, <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50002-1>.
- [7] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., 2001, ISBN 978-0-471-04372-0.
- [8] B. Delanghe, S. Tellier, M. Astruc, Mass transfer to a carbon or graphite felt electrode, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1369–1376. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85008-B](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85008-B).
- [9] X.L. Zhou, T.S. Zhao, L. An, Y.K. Zeng, L. Wei, Critical transport issues for improving the performance of aqueous redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 339 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.040>.
- [10] M. Becker, *Validation of a two-dimensional model for vanadium redox-flow batteries*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2020, Cuvillier Verlag, ISBN 978-3-73696-210-1.
- [11] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993, ISBN 978-0-7514-148.

- [12] D. Schmal, J. van Erkel, P.J. van Duin, Mass transfer at carbon fibre electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 16 (1986) 422–430.
<https://doi.org/10.1007/bf01008853>.
- [13] Q. Xu, T.S. Zhao, Determination of the mass-transport properties of vanadium ions through the porous electrodes of vanadium redox flow batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 10841–10848.
<https://doi.org/10.1039/c3cp51944a>.
- [14] N. Vatistas, P.F. Marconi, M. Bartolozzi, Mass-transfer study of the carbon felt electrode, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 339–343. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85259-A](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85259-A).
- [15] K. Kinoshita, Mass-Transfer Study of Carbon Felt, Flow-Through Electrode, *Journal of The Electrochemical Society* 129 (1982) 1993.
<https://doi.org/10.1149/1.2124338>.
- [16] R. Carta, S. Palmas, A.M. Polcaro, G. Tola, Behaviour of a carbon felt flow by electrodes Part I: Mass transfer characteristics, *Journal of Applied Electrochemistry* 21 (1991) 793–798. <https://doi.org/10.1007/bf01402816>.
- [17] X. You, Q. Ye, P. Cheng, The Dependence of Mass Transfer Coefficient on the Electrolyte Velocity in Carbon Felt Electrodes: Determination and Validation, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) E3386-E3394.
<https://doi.org/10.1149/2.0401711jes>.
- [18] J.L. Barton, J.D. Milshtein, J.J. Hinricher, F.R. Brushett, Quantifying the impact of viscosity on mass-transfer coefficients in redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 399 (2018) 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.046>.
- [19] M.D. Kok, R. Jervis, T.G. Tranter, M.A. Sadeghi, D.J. Brett, P.R. Shearing, J.T. Gostick, Mass transfer in fibrous media with varying anisotropy for flow battery electrodes: Direct numerical simulations with 3D X-ray computed tomography, *Chemical Engineering Science* 196 (2019) 104–115.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.049>.
- [20] Rhodri Jervis, Matt D. R. Kok, Tobias P. Neville, Quentin Meyer, Leon D. Brown, Francesco Iacoviello, Jeff T. Gostick, Dan J. L. Brett, Paul R. Shearing, In situ compression and X-ray computed tomography of flow battery electrodes, *Journal of Energy Chemistry* (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.03.022>.
- [21] E. Borovinskaya, W. Reschetilowski, Grundlagen der Modellbildung, Auslegung und Wirkungsweise chemischer Reaktoren, in: W. Reschetilowski (Ed.), *Handbuch Chemische Reaktoren*, Springer Berlin Heidelberg, 2020, 141–187,
https://doi.org/10.1007/978-3-662-56434-9_10.

-
- [22]G. Aparicio-Mauricio, F.A. Rodríguez, J.J. Pijpers, M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, CFD modeling of residence time distribution and experimental validation in a redox flow battery using free and porous flow, *Journal of Energy Storage* 29 (2020) 101337. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101337>.
- [23]E. Fest, *Die Verweilzeit von Flüssigkeiten in Schütttschichten*. Dissertation, Technische Hochschule München, 1964.
- [24]O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3. Auflage, John Wiley & Sons Inc., 1999, ISBN 0-471-25424-X.
- [25]R. Güttel, T. Turek, *Chemische Reaktionstechnik*, Springer Berlin, Heidelberg, 2021, ISBN 978-3-662-63149-2.
- [26]G.D. Wehinger, B. Kreitz, A. Nagy, T. Turek, Characterization of a modular Temkin reactor with experiments and computational fluid dynamics simulations, *Chemical Engineering Journal* 389 (2020) 124342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124342>.
- [27]O. Levenspiel, *The chemical reactor omnibook*, Lulu.com, 2013, ISBN 978-1300991847.
- [28]E. Laurien, H. Oertel, *Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit*, 6., überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2018, ISBN 978-3-658-21059-5.
- [29]E. Laurien, H. Oertel jr., *Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit*, 5., überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden; Imprint: Springer Vieweg, Wiesbaden, 2013, ISBN 978-3-658-03144-2.
- [30]K. Ghaib, *Einführung in die numerische Strömungsmechanik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2019, ISBN 978-3-658-26922-7.
- [31]J.H. Ferziger, M. Perić, R.L. Street, *Numerische Strömungsmechanik*, Springer Berlin, Heidelberg, 2020, ISBN 978-3-662-46543-1.
- [32]J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, 3. Auflage, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2004, ISBN 0-471-47756-7.
- [33]Siemens Digital industries Software, *Simcenter STAR-CCM+: User Manual*, 2020.
- [34]G.D. Wehinger, *Particle-resolved CFD simulations of catalytic flow reactors*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2016, <https://doi.org/10.14279/depositonce-5432>.
- [35]G.D. Wehinger, F. Scharf, *Thermal radiation effects on heat transfer in slender packed-bed reactors: Particle-resolved CFD simulations and 2D modeling*,

- Chemical Engineering Research and Design 184 (2022) 24–38.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.034>.
- [36] M. Sahimi, Flow and transport in porous media and fractured rock, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, ISBN 978-3-527-40485-8.
- [37] H. Martin, Numerische Strömungssimulation in der Hydrodynamik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, ISBN 978-3-642-17207-6.
- [38] C. Minke, Techno-ökonomische Modellierung und Bewertung von stationären Vanadium-Redox-Flow-Batterien im industriellen Maßstab, Cuvillier Verlag, 2016, ISBN 978-3-73699-308-2.
- [39] S. Brandt, M. Schumacher, Datenanalyse für Naturwissenschaftler und Ingenieure: Mit statistischen Methoden und Java-Programmen, 5. Auflage, Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN 978-3-642-37663-4.
- [40] T. Eppinger, G. Wehinger, M. Kraume, Parameter optimization for the oxidative coupling of methane in a fixed bed reactor by combination of response surface methodology and computational fluid dynamics, Chemical Engineering Research and Design 92 (2014) 1693–1703. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.017>.
- [41] M. Sterner, Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration, Springer Berlin Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-662-48892-8.
- [42] C. Breitkopf, K. Swider-Lyons (Eds.), Springer handbook of electrochemical energy, Springer, Berlin, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, 2017, ISBN 978-3-662-46657-5.
- [43] M.T. Castro, J.A.D. Del Rosario, M.N. Chong, P.-Y.A. Chuang, J. Lee, J.D. Ocon, Multiphysics modeling of lithium-ion, lead-acid, and vanadium redox flow batteries, Journal of Energy Storage 42 (2021) 102982.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102982>.
- [44] M. Park, J. Ryu, W. Wang, J. Cho, Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies, Nature Reviews Materials 2 (2016) 16080.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.80>.
- [45] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage, Journal of Energy Storage 11 (2017) 119–153.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2017.02.007>.
- [46] S. Whitley, D. Bae, Perspective—Insights into Solar-Rechargeable Redox Flow Cell Design: A Practical Perspective for Lab-Scale Experiments, Journal of The Electrochemical Society 168 (2021) 120517. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3ab3>.

-
- [47] L.H. Thaller (Electrically rechargeable REDOX flow cell) US3996064A, 1975.
- [48] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M.D. Hager, U.S. Schubert, Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials, *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017) 686–711.
<https://doi.org/10.1002/anie.201604925>.
- [49] Q. Huang, Q. Wang, Next-Generation, High-Energy-Density Redox Flow Batteries, *ChemPlusChem* 80 (2015) 312–322.
<https://doi.org/10.1002/cplu.201402099>.
- [50] K.M. Lisboa, R.M. Cotta, Analysis of the mass transport in corrugated membraneless flow batteries, *Applied Mathematical Modelling* 77 (2020) 1512–1530. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2019.09.001>.
- [51] D. Ruiz-Martín, D. Moreno-Boza, R. Marcilla, M. Vera, M. Sánchez-Sanz, Mathematical modelling of a membrane-less redox flow battery based on immiscible electrolytes, *Applied Mathematical Modelling* 101 (2022) 96–110.
<https://doi.org/10.1016/j.apm.2021.08.020>.
- [52] B.G. Thiam, S. Vaudreuil, Review—Recent Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021) 70553.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac163c>.
- [53] A.U. Schmiegel, *Energiespeicher für die Energiewende: Auslegung und Betrieb von Speichersystemen*, 2. Auflage, Hanser, München, 2020, ISBN 978-3-446-46405-6.
- [54] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, R. Robins (All-vanadium redox battery) US4786567A, 1988.
- [55] E. Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovò, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret, Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage, *Journal of Power Sources* 481 (2021) 228804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228804>.
- [56] M. Becker, N. Bredemeyer, N. Tenhumberg, T. Turek, Kinetic studies at carbon felt electrodes for vanadium redox-flow batteries under controlled transfer current density conditions, *Electrochimica Acta* 252 (2017) 12–24.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.062>.
- [57] V. Muñoz-Perales, S. Berling, E. García-Quismondo, P.A. García-Salaberri, J. Palma, M. Vera, S.E. Ibáñez, Investigating the Effects of Operation Variables on All-Vanadium Redox Flow Batteries Through an Advanced Unit-Cell Model, *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022) 100522.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac975f>.

- [58] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges, *Current Opinion in Electrochemistry* 16 (2019) 117–126.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.007>.
- [59] X. Ma, H. Zhang, C. Sun, Y. Zou, T. Zhang, An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.036>.
- [60] S. König, M.R. Suriyah, T. Leibfried, Innovative model-based flow rate optimization for vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 333 (2016) 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.147>.
- [61] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 248 (2014) 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.071>.
- [62] A. Khazaeli, A. Vatani, N. Tahouni, M.H. Panjeshahi, Numerical investigation and thermodynamic analysis of the effect of electrolyte flow rate on performance of all vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 293 (2015) 599–612. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.100>.
- [63] M. Gencten, Y. Sahin, A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery, *International Journal of Energy Research* 44 (2020) 7903–7923. <https://doi.org/10.1002/er.5487>.
- [64] J. Kim, H. Park, Recent advances in porous electrodes for vanadium redox flow batteries in grid-scale energy storage systems: A mass transfer perspective, *Journal of Power Sources* 545 (2022) 231904.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231904>.
- [65] M.W. Thielke, G. Tian, A. Jorge Sobrido, Sustainable electrodes for the next generation of redox flow batteries, *J. Phys. Mater.* 5 (2022) 24004.
<https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac5753>.
- [66] K.J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, *Journal of Materials Chemistry A* (2015).
<https://doi.org/10.1039/c5ta02613j>.
- [67] R. Banerjee, N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Zeis, Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries – A pore network modeling approach, *Journal of Energy Storage* 21 (2019) 163–171.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.014>.
- [68] R. Banerjee, N. Bevilacqua, A. Mohseninia, B. Wiedemann, F. Wilhelm, J. Scholta, R. Zeis, Carbon felt electrodes for redox flow battery: Impact of

-
- compression on transport properties, *Journal of Energy Storage* 26 (2019) 100997. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100997>.
- [69] M.M. Tomadakis, T.J. Robertson, Viscous Permeability of Random Fiber Structures: Comparison of Electrical and Diffusional Estimates with Experimental and Analytical Results, *Journal of Composite Materials* 39 (2005) 163–188. <https://doi.org/10.1177/0021998305046438>.
- [70] A. Forner-Cuenca, E.E. Penn, A.M. Oliveira, F.R. Brushett, Exploring the Role of Electrode Microstructure on the Performance of Non-Aqueous Redox Flow Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019) A2230-A2241. <https://doi.org/10.1149/2.0611910jes>.
- [71] A.A. Wong, M.J. Aziz, Method for Comparing Porous Carbon Electrode Performance in Redox Flow Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 110542. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba54d>.
- [72] A. Forner-Cuenca, F.R. Brushett, Engineering porous electrodes for next-generation redox flow batteries: recent progress and opportunities, *Current Opinion in Electrochemistry* 18 (2019) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.11.002>.
- [73] J. Sun, H.R. Jiang, B.W. Zhang, C. Chao, T.S. Zhao, Towards uniform distributions of reactants via the aligned electrode design for vanadium redox flow batteries, *Applied Energy* 259 (2020) 114198. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114198>.
- [74] N. Aguiló-Aguayo, T. Drozdziak, T. Bechtold, The role of electrode orientation to enhance mass transport in redox flow batteries, *Electrochemistry Communications* 111 (2020) 106650. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106650>.
- [75] Z. Xu, W. Xiao, K. Zhang, D. Zhang, H. Wei, X. Zhang, Z. Zhang, N. Pu, J. Liu, C. Yan, An advanced integrated electrode with micron- and nano-scale structures for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 450 (2020) 227686. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227686>.
- [76] M. Maleki, G.A. El-Nagar, D. Bernsmeier, J. Schneider, C. Roth, Fabrication of an efficient vanadium redox flow battery electrode using a free-standing carbon-loaded electrospun nanofibrous composite, *Scientific reports* 10 (2020) 11153. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67906-6>.
- [77] J.T. Gostick, M.A. Ioannidis, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 277–290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.059>.

- [78] A.A. Wong, S.M. Rubinstein, M.J. Aziz, Direct visualization of electrochemical reactions and heterogeneous transport within porous electrodes in operando by fluorescence microscopy, *Cell Reports Physical Science* 2 (2021) 100388.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100388>.
- [79] S.J. Yoon, S. Kim, D.K. Kim, Optimization of local porosity in the electrode as an advanced channel for all-vanadium redox flow battery, *Energy* 172 (2019) 26–35.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.101>.
- [80] W. Chen, J. Kang, Optimization of electrolyte flow and vanadium ions conversion by utilizing variable porosity electrodes in vanadium redox flow batteries, *Chemical Physics* 529 (2020) 110577.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110577>.
- [81] V.A. Beck, J.J. Wong, C.F. Jekel, D.A. Tortorelli, S.E. Baker, E.B. Duoss, M.A. Worsley, Computational design of microarchitected porous electrodes for redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 512 (2021) 230453.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230453>.
- [82] Q. Wang, W. Chen, Effects of porosity variation in different linear and combination modes in the electrode on the performance of all-vanadium flow battery, *Journal of Energy Storage* 51 (2022) 104394.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104394>.
- [83] P.-J. Alphonse, M. Taş, G. Elden, Novel electrode design having gradually increasing porosity in a vanadium redox flow battery, *Fuel* 333 (2023) 126198.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126198>.
- [84] H.R. Jiang, W. Shyy, M.C. Wu, R.H. Zhang, T.S. Zhao, A bi-porous graphite felt electrode with enhanced surface area and catalytic activity for vanadium redox flow batteries, *Applied Energy* 233-234 (2019) 105–113.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.033>.
- [85] M.-Y. Lu, W.-W. Yang, X.-S. Bai, Y.-M. Deng, Y.-L. He, Performance improvement of a vanadium redox flow battery with asymmetric electrode designs, *Electrochimica Acta* 319 (2019) 210–226.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.158>.
- [86] Q. Wang, Z.G. Qu, Z.Y. Jiang, Y. Yin, L. Chen, The numerical study of vanadium redox flow battery performance with different electrode morphologies and electrolyte inflow patterns, *Journal of Energy Storage* 33 (2021) 101941.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101941>.
- [87] S. Tsushima, T. Suzuki, Modeling and Simulation of Vanadium Redox Flow Battery with Interdigitated Flow Field for Optimizing Electrode Architecture,

-
- Journal of The Electrochemical Society 167 (2020) 20553.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6dd0>.
- [88] D. Zhang, A. Bertei, F. Tariq, N. Brandon, Q. Cai, Progress in 3D electrode microstructure modelling for fuel cells and batteries: transport and electrochemical performance, *Progress in Energy* 1 (2019) 12003. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ab38c7>.
- [89] D. Zhang, A. Former-Cuenca, O.O. Taiwo, V. Yufit, F.R. Brushett, N.P. Brandon, S. Gu, Q. Cai, Understanding the role of the porous electrode microstructure in redox flow battery performance using an experimentally validated 3D pore-scale lattice Boltzmann model, *Journal of Power Sources* 447 (2020) 227249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227249>.
- [90] R. Jervis, L.D. Brown, T.P. Neville, J. Millichamp, D.P. Finegan, T.M.M. Heenan, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Design of a miniature flow cell for in situ x-ray imaging of redox flow batteries, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (2016) 434002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/43/434002>.
- [91] L. Eifert, N. Bevilacqua, K. Köble, K. Fahy, L. Xiao, M. Li, K. Duan, A. Bazylak, P.-C. Sui, R. Zeis, Synchrotron X-ray Radiography and Tomography of Vanadium Redox Flow Batteries-Cell Design, Electrolyte Flow Geometry, and Gas Bubble Formation, *ChemSusChem* 13 (2020) 3154–3165. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000541>.
- [92] N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Banerjee, K. Köble, T. Faragó, M. Zuber, A. Bazylak, R. Zeis, Visualization of electrolyte flow in vanadium redox flow batteries using synchrotron X-ray radiography and tomography – Impact of electrolyte species and electrode compression, *Journal of Power Sources* 439 (2019) 227071. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227071>.
- [93] K. Köble, L. Eifert, N. Bevilacqua, K.F. Fahy, A. Bazylak, R. Zeis, Synchrotron X-Ray radiography of vanadium redox flow batteries – Time and spatial resolved electrolyte flow in porous carbon electrodes, *Journal of Power Sources* 492 (2021) 229660. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229660>.
- [94] M. Gebhard, M. Schnucklake, A. Hilger, M. Röhe, M. Osenberg, U. Krewer, I. Manke, C. Roth, X-Ray-Computed Radiography and Tomography Study of Electrolyte Invasion and Distribution inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts for Redox Flow Batteries, *Energy Technology* 8 (2020) 1901214. <https://doi.org/10.1002/ente.201901214>.
- [95] R. Alkire, Editors' Choice—Perspective—Mathematical Modeling of Electrochemical Systems at Multiple Scales, *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 13517. <https://doi.org/10.1149/2.0172001JES>.

- [96] A. Bhattarai, N. Wai, R. Schweiss, A. Whitehead, T.M. Lim, H.H. Hng, Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 341 (2017) 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.113>.
- [97] Z. Duan, Z. Qu, Q. Ren, J. Zhang, Review of Bipolar Plate in Redox Flow Batteries: Materials, Structures, and Manufacturing, *Electrochemical Energy Reviews* 4 (2021) 718–756. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00108-4>.
- [98] X. Ke, J.M. Prah, J.I.D. Alexander, J.S. Wainright, T.A. Zawodzinski, R.F. Savinell, Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations, *Chemical Society reviews* 47 (2018) 8721–8743. <https://doi.org/10.1039/C8CS00072G>.
- [99] Y. Zeng, F. Li, F. Lu, X. Zhou, Y. Yuan, X. Cao, B. Xiang, A hierarchical interdigitated flow field design for scale-up of high-performance redox flow batteries, *Applied Energy* 238 (2019) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.107>.
- [100] J. Sun, M. Zheng, Z. Yang, Z. Yu, Flow field design pathways from lab-scale toward large-scale flow batteries, *Energy* 173 (2019) 637–646. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.107>.
- [101] B. Akuzum, Y.C. Alparslan, N.C. Robinson, E. Agar, E.C. Kumbur, Obstructed flow field designs for improved performance in vanadium redox flow batteries, *Journal of Applied Electrochemistry* 49 (2019) 551–561. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01306-1>.
- [102] P.A. García-Salaberri, T.C. Gokoglan, S.E. Ibáñez, E. Agar, M. Vera, Modeling the Effect of Channel Tapering on the Pressure Drop and Flow Distribution Characteristics of Interdigitated Flow Fields in Redox Flow Batteries, *Processes* 8 (2020) 775. <https://doi.org/10.3390/pr8070775>.
- [103] M.-Y. Lu, Y.-H. Jiao, X.-Y. Tang, W.-W. Yang, M. Ye, Q. Xu, Blocked serpentine flow field with enhanced species transport and improved flow distribution for vanadium redox flow battery, *Journal of Energy Storage* 35 (2021) 102284. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102284>.
- [104] M. Messaggi, C. Gambaro, A. Casalegno, M. Zago, Development of innovative flow fields in a vanadium redox flow battery: Design of channel obstructions with the aid of 3D computational fluid dynamic model and experimental validation through locally-resolved polarization curves, *Journal of Power Sources* 526 (2022) 231155. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231155>.
- [105] K.M. Lisboa, J. Marschewski, N. Ebejer, P. Ruch, R.M. Cotta, B. Michel, D. Poulikakos, Mass transport enhancement in redox flow batteries with corrugated

-
- fluidic networks, *Journal of Power Sources* 359 (2017) 322–331.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.038>.
- [106] K. Yaji, S. Yamasaki, S. Tsushima, T. Suzuki, K. Fujita, Topology optimization for the design of flow fields in a redox flow battery, *Structural and Multidisciplinary Optimization* 57 (2018) 535–546.
<https://doi.org/10.1007/s00158-017-1763-8>.
- [107] C.-H. Chen, K. Yaji, S. Yamasaki, S. Tsushima, K. Fujita, Computational design of flow fields for vanadium redox flow batteries via topology optimization, *Journal of Energy Storage* 26 (2019) 100990.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100990>.
- [108] R. Behrou, A. Pizzolato, A. Forner-Cuenca, Topology optimization as a powerful tool to design advanced PEMFCs flow fields, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 135 (2019) 72–92.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.050>.
- [109] X. Zhao, M. Zhou, O. Sigmund, C.S. Andreasen, A “poor man’s approach” to topology optimization of cooling channels based on a Darcy flow model, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 116 (2018) 1108–1123.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.09.090>.
- [110] K. Yaji, T. Yamada, M. Yoshino, T. Matsumoto, K. Izui, S. Nishiwaki, Topology optimization in thermal-fluid flow using the lattice Boltzmann method, *Journal of Computational Physics* 307 (2016) 355–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jcp.2015.12.008>.
- [111] P. Trogadas, J.I.S. Cho, T.P. Neville, J. Marquis, B. Wu, D.J.L. Brett, M.-O. Coppens, A lung-inspired approach to scalable and robust fuel cell design, *Energy & Environmental Science* 11 (2018) 136–143.
<https://doi.org/10.1039/c7ee02161e>.
- [112] I. Aramendia, U. Fernandez-Gamiz, A. Martinez-San-Vicente, E. Zulueta, J.M. Lopez-Guede, Vanadium Redox Flow Batteries: A Review Oriented to Fluid-Dynamic Optimization, *Energies* 14 (2021) 176.
<https://doi.org/10.3390/en14010176>.
- [113] T.Y. Lin, S.E. Baker, E.B. Duoss, V.A. Beck, Topology Optimization of 3D Flow Fields for Flow Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022) 50540. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac716d>.
- [114] R. Gundlapalli, S. Jayanti, Effective splitting of serpentine flow field for applications in large-scale flow batteries, *Journal of Power Sources* 487 (2021) 229409. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229409>.

- [115] F. Goodridge, *Electrochemical Process Engineering: A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Springer, Boston, MA, 1995, <https://doi.org/1007/978-1-4899-224>.
- [116] Q. Xu, T.S. Zhao, C. Zhang, Performance of a vanadium redox flow battery with and without flow fields, *Electrochimica Acta* 142 (2014) 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.059>.
- [117] S. Kumar, S. Jayanti, Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 307 (2016) 782–787. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.048>.
- [118] R.M. Darling, M.L. Perry, The Influence of Electrode and Channel Configurations on Flow Battery Performance, *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) A1381-A1387. <https://doi.org/10.1149/2.0941409jes>.
- [119] J.D. Milshtein, K.M. Tenny, J.L. Barton, J. Drake, R.M. Darling, F.R. Brushett, Quantifying Mass Transfer Rates in Redox Flow Batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) E3265-E3275. <https://doi.org/10.1149/2.0201711jes>.
- [120] R.J. Kee, H. Zhu, Distribution of incompressible flow within interdigitated channels and porous electrodes, *Journal of Power Sources* 299 (2015) 509–518. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.013>.
- [121] M.R. Gerhardt, A.A. Wong, M.J. Aziz, The Effect of Interdigitated Channel and Land Dimensions on Flow Cell Performance, *Journal of The Electrochemical Society* 165 (2018) A2625-A2643. <https://doi.org/10.1149/2.0471811jes>.
- [122] H. Ishitobi, J. Saito, S. Sugawara, K. Oba, N. Nakagawa, Visualized cell characteristics by a two-dimensional model of vanadium redox flow battery with interdigitated channel and thin active electrode, *Electrochimica Acta* 313 (2019) 513–522. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.055>.
- [123] B.W. Zhang, Y. Lei, B.F. Bai, T.S. Zhao, A two-dimensional model for the design of flow fields in vanadium redox flow batteries, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 135 (2019) 460–469. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.02.008>.
- [124] S. Maurya, P.T. Nguyen, Y.S. Kim, Q. Kang, R. Mukundan, Effect of flow field geometry on operating current density, capacity and performance of vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 404 (2018) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.093>.
- [125] M. Messaggi, P. Canzi, R. Mereu, A. Baricci, F. Inzoli, A. Casalegno, M. Zago, Analysis of flow field design on vanadium redox flow battery performance: Development of 3D computational fluid dynamic model and experimental

-
- validation, *Applied Energy* 228 (2018) 1057–1070.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.148>.
- [126] J. Houser, J. Clement, A. Pezeshki, M.M. Mench, Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance, *Journal of Power Sources* 302 (2016) 369–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.095>.
- [127] R. Gundlapalli, A. Bhattarai, R. Ranjan, P.C. Ghimire, X.M. Yeo, N.A. Bin Zainudin, N. Wai, F. Mahlendorf, A. Jasincuk, H. Thorsten, Characterization and scale-up of serpentine and interdigitated flow fields for application in commercial vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 542 (2022) 231812.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231812>.
- [128] J. Sun, M. Zheng, Y. Luo, Z. Yu, Three-dimensional detached serpentine flow field design for redox flow batteries, *Journal of Power Sources* 428 (2019) 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.106>.
- [129] J. Sun, B. Liu, M. Zheng, Y. Luo, Z. Yu, Serpentine flow field with changing rib width for enhancing electrolyte penetration uniformity in redox flow batteries, *Journal of Energy Storage* 49 (2022) 104135.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104135>.
- [130] C. Yin, Y. Gao, G. Xie, T. Li, H. Tang, Three dimensional multi-physical modeling study of interdigitated flow field in porous electrode for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 438 (2019) 227023.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227023>.
- [131] X. You, Q. Ye, P. Cheng, Scale-up of high power density redox flow batteries by introducing interdigitated flow fields, *International Communications in Heat and Mass Transfer* (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.03.021>.
- [132] Y.-H. Jiao, M.-Y. Lu, W.-W. Yang, X.-Y. Tang, M. Ye, Q. Xu, A 3D macro-segment network model for vanadium redox flow battery with serpentine flow field, *Electrochimica Acta* 403 (2022) 139657.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139657>.
- [133] H. Chen, S. Wang, H. Gao, X. Feng, C. Yan, A. Tang, Analysis and optimization of module layout for multi-stack vanadium flow battery module, *Journal of Power Sources* 427 (2019) 154–164.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.054>.
- [134] H. Chen, X. Li, H. Gao, J. Liu, C. Yan, A. Tang, Numerical modelling and in-depth analysis of multi-stack vanadium flow battery module incorporating

- transport delay, *Applied Energy* 247 (2019) 13–23.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.034>.
- [135] Á. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F.P. Brito, Vanadium redox flow batteries: a technology review, *International Journal of Energy Research* 39 (2015) 889–918. <https://doi.org/10.1002/er.3260>.
- [136] T.F. Fuller, J.N. Harb, *Electrochemical engineering*, Wiley, Hoboken, 2018, ISBN 978-1119446583.
- [137] R.K. Gautam, A. Kumar, A review of bipolar plate materials and flow field designs in the all-vanadium redox flow battery, *Journal of Energy Storage* 48 (2022) 104003. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104003>.
- [138] Europäisches Parlament und Rat der europäischen Union, Richtlinie 2014/68/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Mai 2014 zur Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Bereitstellung von Druckgeräten auf dem Markt (Neufassung) (Text von Bedeutung für den EWR) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX:32014L0068>, abgerufen 20.09.2022.
- [139] L.F. Arenas, F.C. Walsh, C.P. de León, 3D-Printing of Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Rapid Prototype Laboratory Cell, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4 (2015) P3080-P3085.
<https://doi.org/10.1149/2.0141504jss>.
- [140] M. Becker, N. Bredemeyer, N. Tenhumberg, T. Turek, Polarization curve measurements combined with potential probe sensing for determining current density distribution in vanadium redox-flow batteries, *Journal of Power Sources* 307 (2016) 826–833. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.011>.
- [141] M. Messaggi, C. Rabissi, C. Gambaro, L. Meda, A. Casalegno, M. Zago, Investigation of vanadium redox flow batteries performance through locally-resolved polarisation curves and impedance spectroscopy: Insight into the effects of electrolyte, flow field geometry and electrode thickness, *Journal of Power Sources* 449 (2020) 227588. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227588>.
- [142] P.C. Ghimire, A. Bhattarai, R. Schweiss, G.G. Scherer, N. Wai, Q. Yan, A comprehensive study of electrode compression effects in all vanadium redox flow batteries including locally resolved measurements, *Applied Energy* 230 (2018) 974–982. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.049>.
- [143] T.Y. Ertugrul, J.T. Clement, Y.A. Gandomi, D.S. Aaron, M.M. Mench, In-situ current distribution and mass transport analysis via strip cell architecture for a vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources* 437 (2019) 226920. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226920>.

-
- [144] T.Y. Ertugrul, M.C. Daugherty, J.R. Houser, D.S. Aaron, M.M. Mench, Computational and Experimental Study of Convection in a Vanadium Redox Flow Battery Strip Cell Architecture, *Energies* 13 (2020) 4767.
<https://doi.org/10.3390/en13184767>.
- [145] J. Rubio-Garcia, A. Kucernak, A. Charleson, Direct visualization of reactant transport in forced convection electrochemical cells and its application to redox flow batteries, *Electrochemistry Communications* 93 (2018) 128–132.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.07.002>.
- [146] L. Wu, L.F. Arenas, J.E. Graves, F.C. Walsh, Flow Cell Characterisation: Flow Visualisation, Pressure Drop and Mass Transport at 2D Electrodes in a Rectangular Channel, *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 43505.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7b49>.
- [147] A.A. Wong, M.J. Aziz, S. Rubinstein, Direct Visualization of Electrochemical Reactions and Comparison of Commercial Carbon Papers in operando by Fluorescence Microscopy Using a Quinone-Based Flow Cell, *ECS Transactions* 77 (2017) 153–161. <https://doi.org/10.1149/07711.0153ecst>.
- [148] N.W. Brady, C.A. Gould, A.C. West, Quantitative Parameter Estimation, Model Selection, and Variable Selection in Battery Science, *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 13501.
<https://doi.org/10.1149/2.0012001JES>.
- [149] S. Wan, H. Jiang, Z. Guo, C. He, X. Liang, N. Djilali, T. Zhao, Machine learning-assisted design of flow fields for redox flow batteries, *Energy & Environmental Science* 15 (2022) 2874–2888.
<https://doi.org/10.1039/D1EE03224K>.
- [150] E.M. Moghaddam, E.A. Fomeny, A.I. Stankiewicz, J.T. Padding, Heat transfer from wall to dense packing structures of spheres, cylinders and Raschig rings, *Chemical Engineering Journal* 407 (2021) 127994.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127994>.
- [151] SIGRACELL* battery felts (*registered trademarks of SGL Carbon SE): Virgin and thermal activated electrodes made from carbon and graphite felt, *Graphite Materials & Systems* SGL Carbon GmbH, 2019, abgerufen am 12.01.2021.
- [152] J.T. Gostick, M.W. Fowler, M.D. Pritzker, M.A. Ioannidis, L.M. Behra, In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 228–238.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.096>.

- [153] B. Tjaden, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Tortuosity in electrochemical devices: a review of calculation approaches, *International Materials Reviews* 63 (2018) 47–67. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1249995>.
- [154] AMG TITANIUM ALLOYS & COATINGS GfE Metalle und Materialien GmbH, Chemicals_Vanadium Electrolyte Solution 1.6 M: GfE Article no. 2012 114, abgerufen am 23.10.2020, https://www.gfe.com/02_produkte_loesungen/03_vanadium-chemikalien/PDB/Vanadium-Electrolyte-Solution-1.6-M-2012-114_V8.pdf.
- [155] I. Kroner, M. Becker, T. Turek, Determination of Rate Constants and Reaction Orders of Vanadium-Ion Kinetics on Carbon Fiber Electrodes, *ChemElectroChem* 7 (2020) 4314–4325. <https://doi.org/10.1002/celec.202001033>.
- [156] D. Krishnamurthy, E.O. Johansson, J.W. Lee, E. Kjeang, Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 10019–10031. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.024>.
- [157] P. Ouro, B. Fraga, N. Viti, A. Angeloudis, T. Stoesser, C. Gualtieri, Instantaneous transport of a passive scalar in a turbulent separated flow, *Environmental fluid mechanics* 18 (2018) 487–513. <https://doi.org/10.1007/s10652-017-9567-3>.
- [158] J. Fröhlich (Ed.), *Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen: Numerische Modellierung*, Teubner, Wiesbaden, 2006, ISBN 978-3-8351-104.
- [159] H. Weltens, H. Bressler, F. Terres, H. Neumaier, D. Rammoser, Optimisation of Catalytic Converter Gas Flow Distribution by CFD Prediction, in: *SAE Technical Paper Series* 1993, <https://doi.org/10.4271/930780>.
- [160] C. Minke, T. Turek, Materials, system designs and modelling approaches in techno-economic assessment of all-vanadium redox flow batteries – A review, *Journal of Power Sources* 376 (2018) 66–81. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.058>.
- [161] Electrical Power Research Institute, *Vanadium Redox Flow Batteries: An in-depth analysis* 1014836, 2007, <https://www.epri.com/research/products/000000000001014836>.
- [162] K. Siebertz, D. van Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, 2. Auflage, Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2017, ISBN 978-3-662-55743-3.
- [163] SGL Carbon SE, *Graphite Materials and Systems, Specialty Graphites for Energy Storage*, abgerufen am 23.08.2018 (nicht mehr online verfügbar am 17.04.2022).

-
- https://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/gb/brochures/Specialty_Graphites_for_Energy_Storage_e.pdf.
- [164] W. Kleppmann, *Versuchsplanung*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2013, ISBN 978-3-446-43752-4.
- [165] N. Döring, J. Bortz, *Forschungsmethoden und Evaluation in den Sozial- und Humanwissenschaften*, Springer Berlin, Heidelberg, 2016, ISBN 978-3-642-41088-8.
- [166] E. Prumbohm, G.D. Wehinger, *Exploring Flow Characteristics in Vanadium Redox-Flow Batteries: Optical Measurements and CFD Simulations*, *Chemie Ingenieur Technik* 91 (2019) 900–906. <https://doi.org/10.1002/cite.201800164>.
- [167] F. Zheng, *Untersuchung des Strömungsverhaltens in einer Redox-Flow Batterie: Masterarbeit*, Technische Universität Clausthal, 2018.
- [168] L.B. Kenmoe, *Analyse der lokalen Durchströmung einer Redox-Flow-Batterie: Masterarbeit*, Technische Universität Clausthal, 2021.
- [169] K. Schafner, *Modellierung der Crossover-Prozesse und Entwicklung von Kapazitätsausgleichsstrategien zur Betriebsoptimierung von Vanadium-Redox-Flow-Batterien*. Dissertation, Technische Universität Clausthal, 2019, Cuvillier Verlag Göttingen, ISBN 978-3736971400.
- [170] W.D. Treadwell, R. Nieriker, *Über einige potentiometrische Folgetitrationen von Verbindungen des Wolframs und Molybdäns neben solchen des Vanadiums und des Eisens*, *HCA* 24 (1941) 1098–1105. <https://doi.org/10.1002/hlca.194102401133>.
- [171] C. Tötze, G. Gaiselmann, M. Osenberg, J. Bohner, T. Arlt, H. Markötter, A. Hilger, F. Wieder, A. Kupsch, B. R. Müller, M. P. Hentschel, J. Banhart, V. Schmidt, W. Lehnert, I. Manke, *Three-dimensional study of compressed gas diffusion layers using synchrotron X-ray imaging*, *Journal of Power Sources* 253 (2014) 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.062>.
- [172] A. Kubicka*, O. Zielinski*, T. Hickmann, U. Kunz, M. Lanfranconi, T. Seipp, T. Turek, *Optimization study of embossed flow field structures on thin and flexible bipolar plates for an all vanadium flow battery*, Posterbeitrag bei International Forum of Flow Batteries (IFBF 2019).
- [173] A. Kubicka, O. Zielinski, T. Hickmann, U. Kunz, M. Lanfranconi, T. Seipp, T. Turek, *Optimization study of embossed flow field structures on thin and flexible bipolar plates for an all vanadium flow battery*, in: A. Price (Ed.), *The International Flow Battery Forum: Centre de Congrès de Lyon, France, 9-11 July 2019 conference papers*, Swanbarton Limited, Malmesbury, Wiltshire, 2019, ISBN 978-0-9571055-9-1.

- [174] M. Becker, T. Turek, Combination of impedance spectroscopy and potential probe sensing to characterize vanadium redox-flow batteries, *Journal of Power Sources* 446 (2020) 227349. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227349>.
- [175] D. Manschke, T. Seipp, S. Berthold, K. Friedrich, Verification of Redox Flow Batteries' Functionality by Electrochemical Impedance Spectroscopy Tests, *Batteries* 4 (2018) 58. <https://doi.org/10.3390/batteries4040058>.
- [176] S. Yin, L. Zhou, X. Du, Y. Yang, Influence of temperature on performance of all vanadium redox flow battery: analysis of ionic mass transfer, *Ionics* 25 (2019) 593–606. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2626-z>.
- [177] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3>.
- [178] P. Kapusta, Absolute Diffusion Coefficients: Compilation of Reference data for FCS Calibration, abgerufen am 09.12.2021, https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7353/appnote_diffusioncoefficients.pdf, 2010.

Publikationen

Wissenschaftliche Artikel in internationalen Fachzeitschriften:

- E. Prumbohm, M. Becker, S. Flaischlen, G.D. Wehinger, T. Turek, Flow field designs developed by comprehensive CFD model decrease system costs of vanadium redox-flow batteries, *Journal of Flow Chemistry* 11 (2021) 461–481. <https://doi.org/10.1007/s41981-021-00165-2>
- E. Prumbohm, G.D. Wehinger, Exploring Flow Characteristics in Vanadium Redox-Flow Batteries: Optical Measurements and CFD Simulations, *Chemie Ingenieur Technik* 91 (2019) 900–906. <https://doi.org/10.1002/cite.201800164>

Posterbeiträge bei nationalen und internationalen Tagungen:

- E. Prumbohm, G. D. Wehinger, U. Kunz, T. Turek, Strömungsvisualisierung und -modellierung in Vanadium-Redox-Flow-Batterien, Let it flow: Infotag Redox-Flow-Batterien, Frankfurt am Main, Deutschland, 11.4.2019
- E. Prumbohm, G. D. Wehinger, U. Kunz, T. Turek, Validated flow distribution analysis by a VFB model linked with optical measurements, International Flow Battery Forum, Lausanne, Schweiz, 10.07.2018-12.07.2018
- E. Prumbohm, G. D. Wehinger, U. Kunz, T. Turek, Electrochemical and hydrodynamic modeling linked with optical measurements for flow field design improvement of vanadium redox-flow batteries, Electrochemistry, Ulm, Deutschland, 24.09.2018-26.09.2018
- E. Prumbohm, H. Mögelin, A. Barascu, S. Krenkel, D. Enke, U. Kunz, T. Turek, Modellierung einer Vanadium Redox-Flow Batterie mit poröser Glasmembran, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2017, Berlin, Deutschland, 12.09.2017-13.09.2017
- A.R. dos Santos, E. Prumbohm, O. Zielinski, T. Turek, U. Kunz, Experimentally validated flow rate model for a redox-flow battery, Electrochemistry, Goslar, Deutschland, 26.09.2016-28.09.2016

Vorträge bei nationalen und internationalen Tagungen:

- E. Prumboh, G. D. Wehinger, T. Turek, Optimisation of flow field designs for vanadium redox-flow batteries, 12th European Symposium on Electrochemical Engineering (ESEE 2021), Leeuwarden, Niederlande, 14.06.2021-17.06.2021
- E. Prumboh, G. D. Wehinger, U. Kunz, T. Turek, Observation and simulation of the flow distribution in a vanadium redox-flow battery, 16th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies, Braunschweig, Deutschland, 12.03.2019-13.03.2019