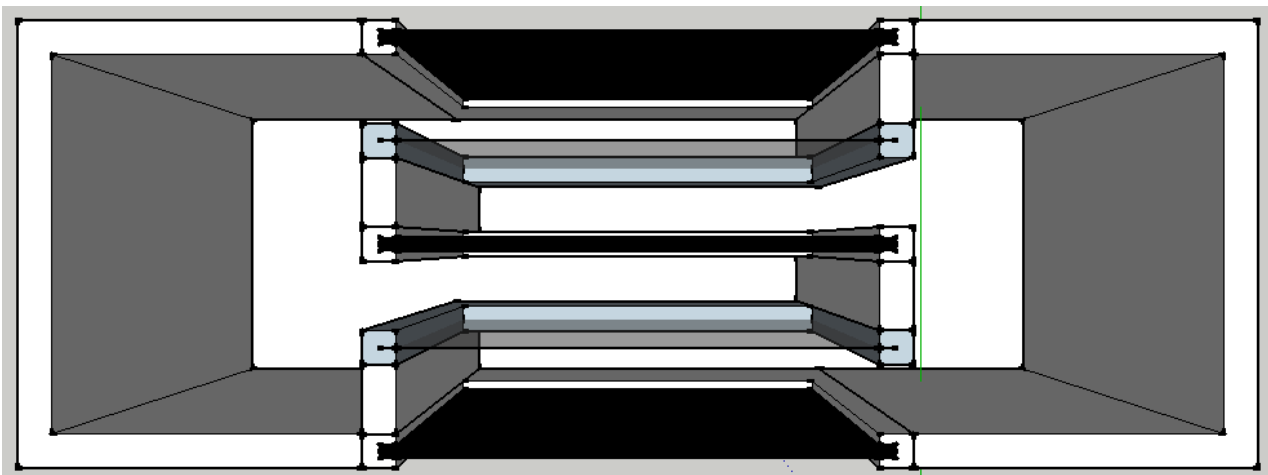
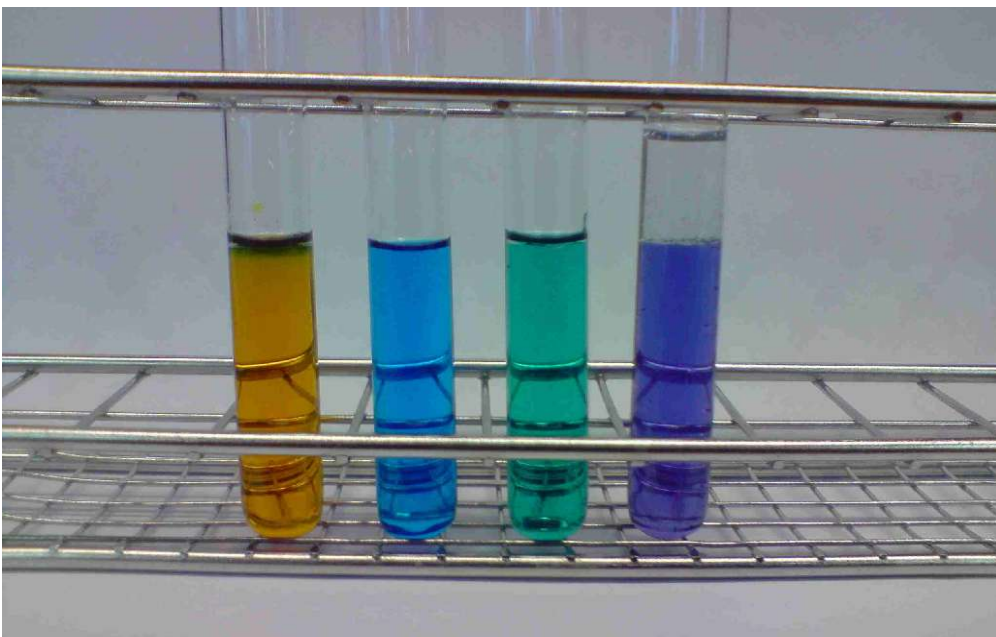


Jugend forscht 2013

Entwicklung und Bau einer neuartigen Redox-Flow-Batterie

Eine Jugend-forscht-Arbeit von

Sebastian Klick



Inhaltsverzeichnis

1. Kurzfassung.....	3
2. Zielsetzung.....	3
3. Stand der Technik.....	3
3.1 Funktionsweise einer Redox-Flow-Batterie.....	3
3.2 Aufbau und Probleme konventioneller RFZ.....	4
3.3 Die Redox-Flow-Zelle 2.0.....	5
4. Entwicklung eines neuartigen Zell-Stacks.....	6
4.1 Probleme.....	6
4.2 Design des Stacks.....	6
4.3 Bau eines ersten Prototypen.....	7
5. Untersuchung des neuen Zell-Stacks.....	9
6. Fazit und Ausblick.....	11
7. Danksagung.....	11
8. Literatur und Linkliste.....	12

1. Kurzfassung

Im Rahmen dieser Jugend-forscht-Arbeit entwickelte ich einen neuen Aufbau einer Redox-Flow-Batterie. Dieser ermöglicht höhere Spannungen bei kompakter Bausweise. Zudem kann bei dem vom mir entwickelten Aufbau auf einige wartungsanfällige Bauteile konventioneller Redox-Flow-Batterien wie z.B. die Pumpe verzichtet werden.

2. Zielsetzung

In den letzten Jahren habe ich mich intensiv mit der Redox-Flow-Batterie beschäftigt. Die Idee eines neuen Zell-Designs hat mich dabei nicht mehr losgelassen. 2010 entwickelte ich gemeinsam mit Michael Garzem und Jens Nettersheim die Redox-Flow-Zelle 2.0 – eine Redox-Flow-Zelle, die Probleme mit Lecks und dem Oxidationsschutz löste. Allerdings hatte dieser neue Aufbau auch Nachteile. Die Verschaltung von mehreren Zellen zu einem Zell-Stack erforderte sehr viel Platz, da kein Aufbau mit Bipolarplatten realisiert werden konnte. Dies begrenzte die Einsatzmöglichkeiten dieses Zelltyps auf einen Spannungsbereich unter 1,7 V. Ziel meiner Jugend-forscht-Arbeit 2013 ist die Optimierung des Zell-Designs, um eine einsatzfähige, wartungsarme Redox-Flow-Batterie zu entwickeln.

3. Stand der Technik

3.1 Funktionsweise einer Redox-Flow-Batterie

Die Redox-Flow-Batterie ist ein elektrochemischer Energiespeicher, der zum Speichern der elektrischen Energie in Flüssigkeiten gelöste Salze nutzt. Das Speichermedium ist somit nicht fest wie beispielsweise in einer Lithium-Ionen-Batterie, sondern flüssig. Dies bietet verschiedene Vorteile:

- durch Flüssigkeitsaustausch kann die Zelle schnell geladen werden
- an der Elektroden treten im Gegensatz zu anderen Akkutypen keine strukturellen Veränderungen auf, somit sind Redox-Flow-Batterien sehr zyklensfest
- Die Leistung und die gespeicherte Energie sind unabhängig voneinander skalierbar.

Bei der Vanadium-Vanadium-Redox-Flow-Batterie sind sowohl auf der positiven als auch auf der negativen Seite Vanadiumsalze in der Elektrolytflüssigkeit gelöst. Damit hat diese Zelle einen weiteren Vorteil: Durch Cross-Over-Kontamination wird die Zelle nicht dauerhaft geschädigt. Somit wird für die Vanadium-Vanadium-Redox-Flow-Batterie eine sehr lange Lebensdauer prognostiziert.

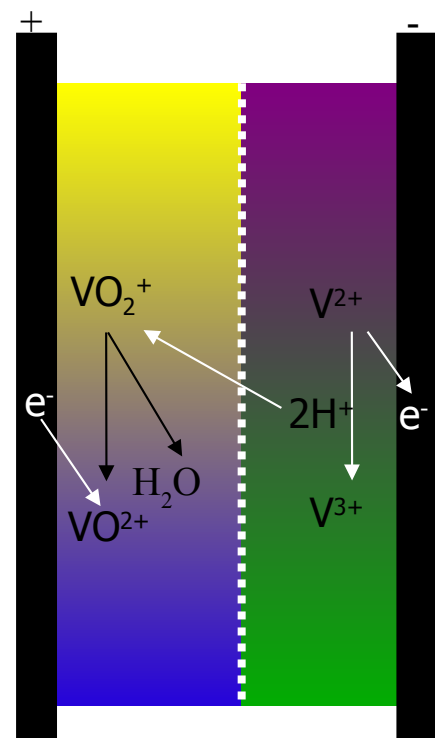


Abb. 3.1.1 Schematische Darstellung der Entladereaktion

In der Vanadium-Vanadium-Redox-Flow-Batterie besteht der Elektrolyt aus in Schwefelsäure gelöstem Vanadium in den Oxidationsstufen zwei drei vier und fünf (V(II) V(III) V(IV) V(V)). Diese Oxidationsstufen sind sehr gut durch die verschiedenen Farben zu erkennen (Abb. 3.1.2)



Abb. 3.1.2: Die selbst hergestellten vier Oxidationsstufen des Vanadiums: v.l.n.r. V(V), V(IV), V(III), V(II)

Im geladenen Zustand befindet sich V(V) und V(II) in der positiven bzw. negativen Halbzelle. Beim Entladen reagiert das V(V) unter Aufnahme eines Elektrons zu V(IV). In der anderen Halbzelle nimmt das V(II) eine Elektron auf und wird so zu V(III). V(II) kann aber auch durch den Luftsauerstoff zu V(III) oxidiert werden. Dadurch würde sich die Zelle entladen, daher muss diese Halbzelle gegen den Luftsauerstoff isoliert werden. Zwischen den Halbzellen befindet sich eine Membran, die den Austausch von Protonen zulässt, sodass sich die Flüssigkeiten nicht elektrisch aufladen.

3.2 Aufbau und Probleme konventioneller RFZ

Bei konventionellen Redox-Flow-Batterien sind die Tanks und die Reaktionseinheit (die Zelle) voneinander getrennt und werden durch Pumpen und Schläuche verbunden. Ein Stack aus mehreren

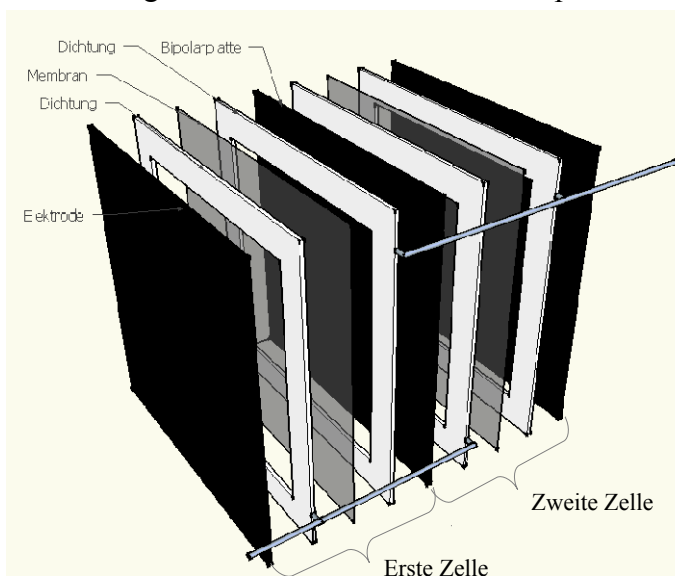


Abb. 3.2.1: Aufbau eines konventionellen Stacks

Zellen lässt sich somit wie in [Abb. 3.2.1] gezeigt einfach zusammensetzen. Durch das Verschalten mehrerer Zellen zu einem Stack lässt sich eine höhere Spannung erzeugen, was für zahlreiche Anwendungen von essenzieller Bedeutung ist. Die Vorteile der höheren Spannung überwiegen klar die Nachteile des höheren Widerstands des Stacks.

Dennoch hat der Aufbau konventioneller Redox-Flow-Batterien auch Nachteile, so wird in [1] angeführt, dass die Wartungskosten von Redox-Flow-Batterien sehr hoch sind, da es aufgrund der aggressiven Elektrolyte zu Leckagen kommt. Dieses Problem hatte ich auch beim Bau meiner ersten Redox-Flow-

Zellen im Rahmen einer Jugend-forscht-Arbeit 2009. Zudem stellte der nötige Oxidationsschutz ein großes Problem für den Bau der Zelle in der Schule dar. An Forschungseinrichtungen wird dieser durch eine Schutzgasspülung sichergestellt

3.3 Die Redox-Flow-Zelle 2.0

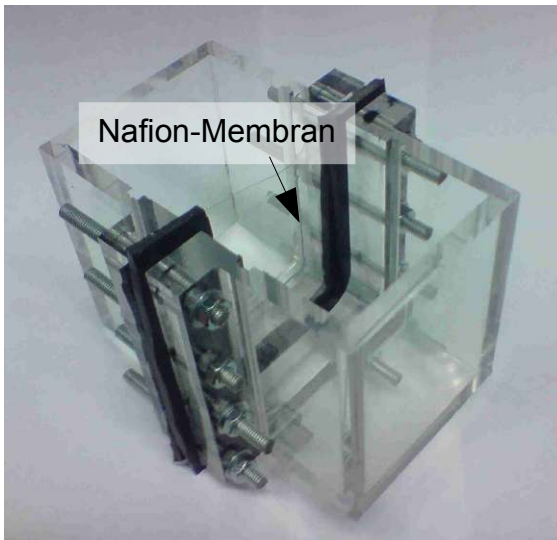


Abb. 3.3.1: die Redox-Flow-Zelle 2.0 außer Betrieb

Um die genannten Probleme zu lösen und in der Schule überhaupt eine zuverlässige Redox-Flow-Zelle bauen zu können entwickelte ich 2010 zusammen mit Michael Garzem und Jens Nettersheim die Redox-Flow-Zelle 2.0 [2]. Bei diesem Aufbau wird der Tank in die Zelle integriert, sodass keine Pumpen und Verbindungsschläuche mehr nötig sind. Somit ist diese Zelle wartungsarm und da keine Übergänge, die für Leckagen anfällig sind mehr da sind, ist sie auch dicht. Das Problem der Oxidation von V(II) lösten wir durch flüssiges Paraffin, welches wir auf die Flüssigkeit gaben (siehe Abb. 3.3.1). Diese von uns entwickelte Zelle meldeten wir auch zum Patent an (Patent-Nr. DE102010004942A1). Mit dieser Zelle konnte ich zudem verschiedene Versuche zu Elektrodenmodifikationen machen (vgl. [3]).

Allerdings lässt sich dieser Zelltyp nur recht aufwendig zu einem Zellstack zusammensetzen. Dies macht diese Zelle für viele Anwendungen ungeeignet. Es muss somit einmal mehr eine neues Design für die Zelle entwickelt werden, welches den Bau von Zellstacks zulässt und dabei flexibel und dicht ist.

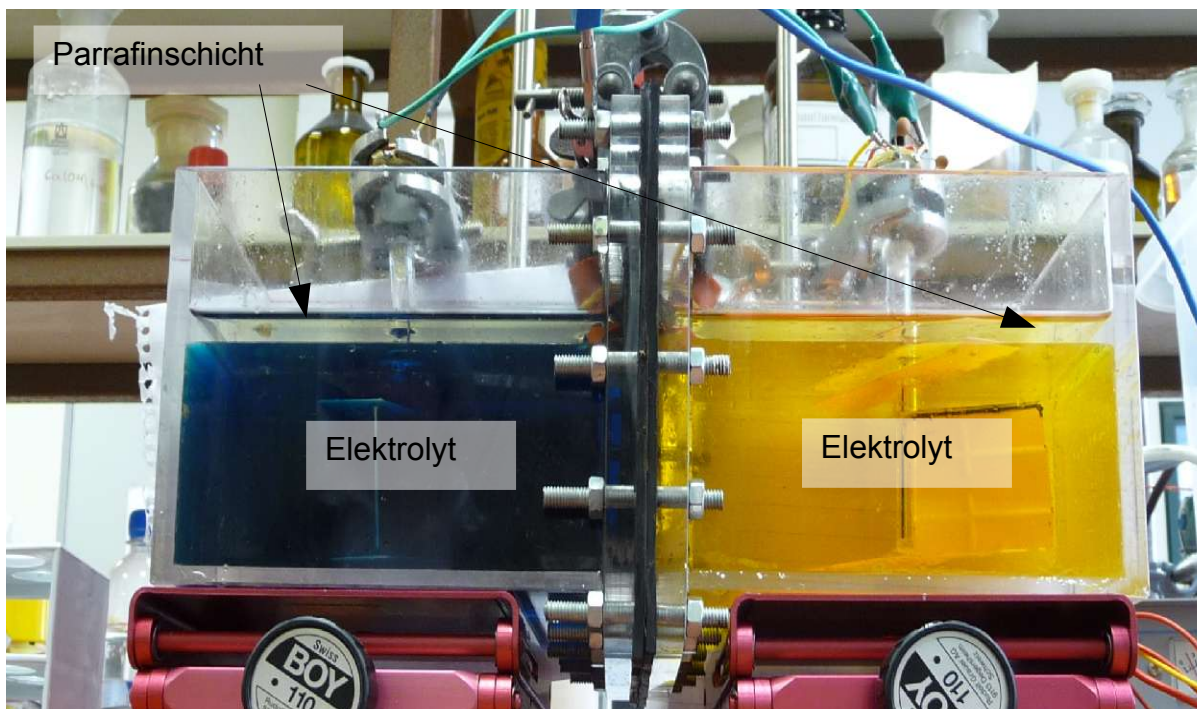


Abb. 3.3.2: Unsere Redox-Flow-Zelle 2.0 im Betrieb

4. Entwicklung eines neuartigen Zell-Stacks

4.1 Probleme

Bei der Entwicklung eines neuen Aufbaus für einen Zell-Stack gibt es mehrere Probleme zu lösen. Die einzelnen Zellen dürfen keinen zu hohen Innenwiderstand aufweisen, da sonst die Leistung des gesamten Stacks beeinträchtigt wird. Oberstes Gebot hatte für mich aber die Sicherheit der Zelle; selbst bei Zerstörung von Membran oder Elektroden darf die Elektrolytflüssigkeit nicht freigesetzt werden. Auch Stellen, die für Leckagen anfällig sind wollte ich minimieren. Gleichzeitig soll der Stack so aufgebaut sein, dass er sich vom Grundsystem her einfach erweitern lässt.

4.2 Design des Stacks

Um einen leistungsfähigen Stack bauen zu können, ist es notwendig, den Innenwiderstand der Einzelzellen gering zu halten. Eine Möglichkeit den Innenwiderstand zu senken ist, den Abstand zwischen Elektrode und Membran zu verringern. So findet der Protonenaustausch sehr viel näher an der Elektrode statt, was den Innenwiderstand entsprechend senkt. Bei meinen bisherigen Zellen ist der Tank direkt in die Zelle integriert, was auf der einen Seite die Anfälligkeit für Leckagen drastisch verringert hat, auf der anderen Seite aber keine flachen Zellen erlaubt. Da ich die Anfälligkeit für Leckagen auf keinen Fall erhöhen, sondern lieber senken wollte, musste ich einen Weg finden den Tank in die Zelle zu integrieren, ohne dass der Innenwiderstand der Zelle dadurch zu hoch wird.

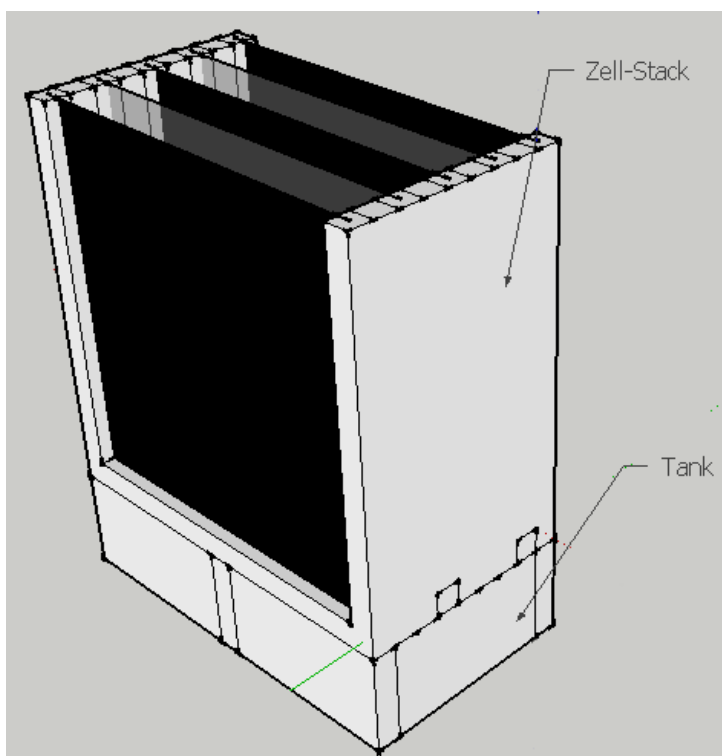


Abb. 4.2.1: Tank unter der Zelle. In der Mitte des Tanks befindet sich eine Zwischenwand, damit die Elektrolyte sich nicht vermischen

Zunächst wollte ich den Tank unter der Zelle anordnen (siehe Abbildung 4.2.1). Dies hätte allerdings zu Problemen beim Durchfließen der Zelle geführt, da das Anbringen von Rotoren unter der Zelle mit einer Erhöhung des Abstands zwischen Elektrode und Membran – und damit einer Steigerung des Innenwiderstands – verbunden gewesen wäre. Zudem ist fraglich, wie gut die Zelle tatsächlich durchströmt wird, wenn die Strömung von unten kommt und ebenfalls nach unten zurückgeführt wird. Als dritter Minuspunkt kommt ein sehr komplizierter Aufbau mit Abdichtungen in der Mitte des Tanks etc. hinzu. Schließlich entschloss ich mich die Tanks neben und unter der Zelle anzuordnen. Eine Aufsicht dieser Zelle zeigt Abbildung 4.2.2. Durch die seitliche Anordnung der Tanks lässt sich der Tankinhalt und damit die gespeicherte Energie weiterhin unabhängig von der Leistung der Zelle skalieren

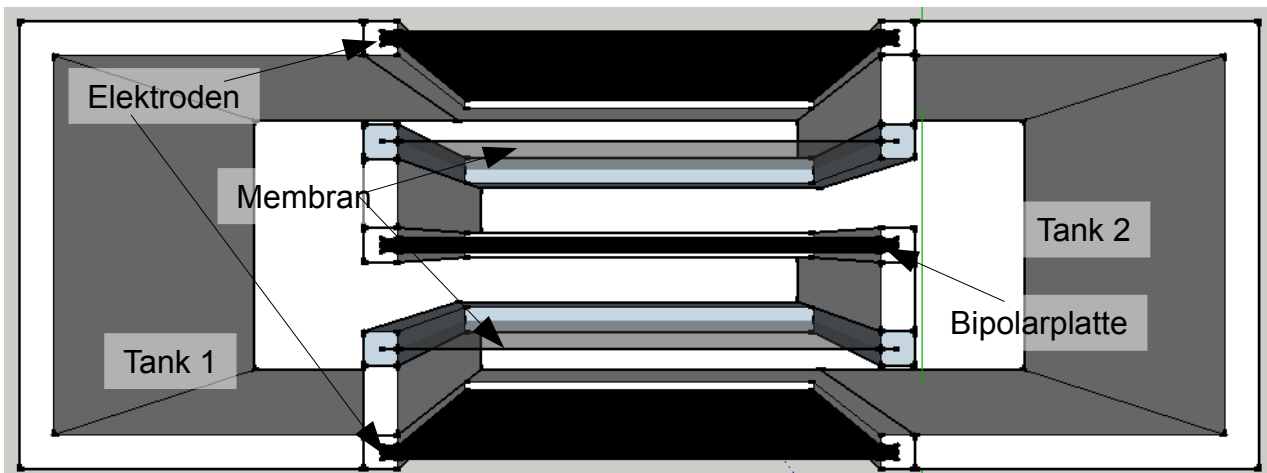


Abb. 4.2.2: der Aufbau des von mir entwickelten Zellstacks

4.3 Bau eines ersten Prototypen

Um den entwickelten Aufbau in der Praxis zu testen und zu optimieren, baute ich einen ersten Prototypen. Dabei verwendete ich für die inneren Komponenten, wie z.B. die Rahmen in denen die Elektroden und die Membran gehalten werden Epoxidharz. Dieser Gießharz ist säurebeständig und damit für die Redox-Flow-Batterie geeignet. Vor dem Gießen der Teile musste ich entsprechende Formen herstellen. Die Formen für die Rahmen baute ich aus Kunststoff-Profilen. Um die fertigen Teile leichter entnehmen zu können, fettete ich die Formen mit Öl ein. Danach klemmte ich die Elektroden so ein, dass sie mittig im Rahmen saß. Nun konnte ich mit dem Gießen der Teile beginnen. Zuerst goss ich jeweils den unteren Teil des U-förmigen Rahmens (siehe Abbildung 4.3.1). Danach konnte ich die Seiten gießen. Als dritter Teil kommt die Verlängerung der unteren Kante an den Rahmen.

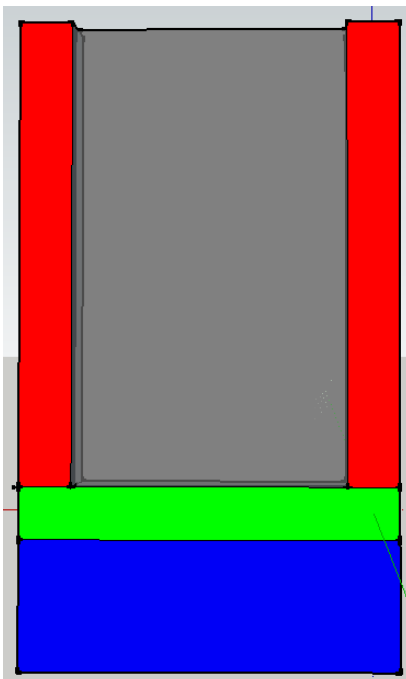


Abb. 4.3.1: Gießreihenfolge: 1. Grün 2.&3. Rot 4. Blau



Abb. 4.3.2: verunglückter Elektrodenrahmen



Abb. 4.3.3: ein geglückter Elektrodenrahmen

Dabei hatte ich jedoch große Probleme den Rahmen so zu verlängern, das der Geißharz nicht die Membran oder Elektrode des Rahmens bedeckt, und somit das gesamte Teil unbrauchbar wird (siehe Abb. 4.3.2) . Dieses Problem löste ich, indem ich unter den Rahmen eine Gumimatte legte, damit das Harz nicht unter dem Rahmen durch auf die Membran bzw. Elektrode fließen konnte. Damit die Dichtung noch verbessert wird stellte ich ein Gewicht von 1kg auf den Rahmen.

Nachdem die Rahmen nun fertig waren, musste ich sie wie in Abb. 4.3.3 gezeigt zusammensetzen und fixieren. Auch dies realisierte ich mit Gießharz. Ich baute eine breitere Form, ähnlich der Formen, die ich für die Rahmen verwendet habe. Und setzte dort jeweils einen Rahmen mit einer Elektrode und einen mit einer Membran hinein. In den Zwischenraum konnte ich nun den Gießharz geben.

Zu guter Letzt muss dieser Aufbau in eine Kunststoffbox gesetzt, und dort abgedichtet werden. Die Kunststoffbox dient als Außenwand des Tanks. Da die Zelle eine durchgehende Außenwand ohne Öffnungen für Schläuche hat, ist sie für Leckagen nicht so anfällig, wie andere Zellen, die über Schläuche mit dem Elektrolyten versorgt werden müssen. Zudem fällt mit der Pumpe ein weiteres Gerät weg, welches mit großem Wartungsaufwand verbunden ist. Der so entwickelte Zellstack, vereint somit – zumindest in der Theorie – die Vorteile der Redox-Flow-Zelle 2.0 mit den Vorteilen die ein Zell-Stack bietet.

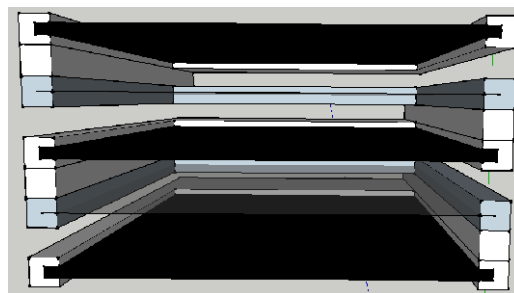


Abb. 4.3.4: Die Rahmen werden miteinander verbunden

5. Untersuchung des neuen Zell-Stacks

Um zu zeigen das dies nicht nur graue Theorie ist, machte ich natürlich Messungen mit dem neuen Zellstack. Dazu verwendete ich Elektroden aus leitfähigem Grafitfilz, die ich vor der Verwendung 20 Minuten auf 80° C erwärmte, um die Aufnahme der Flüssigkeit zu verbessern. Danach setzte ich die Filze in die Zelle ein. Nun konnte die Messung beginnen. Für die Messung verwendete ich erneut das Programm, welches ich selber für die Jugend-forscht-Arbeit „Nanotechnologie zur

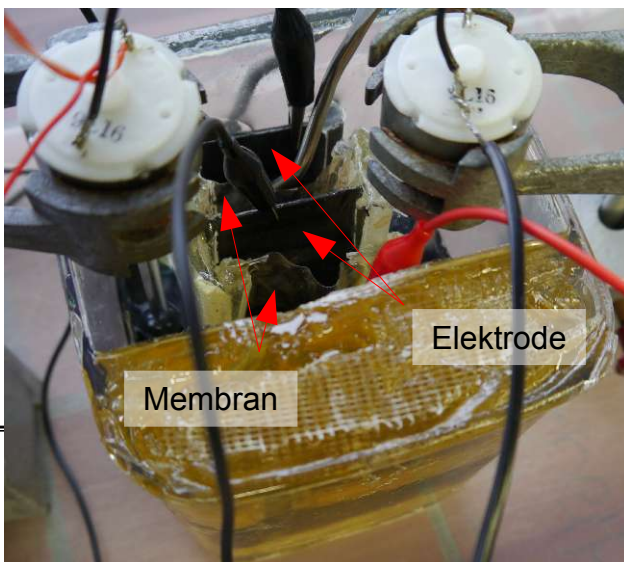


Abb. 5.1: der erste selbstgebaute Prototyp

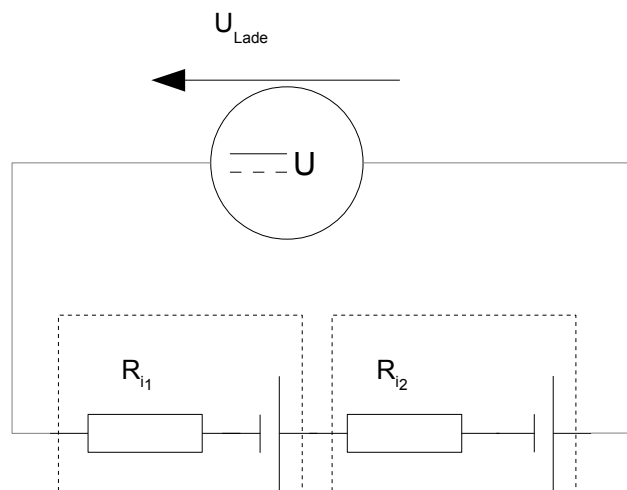


Abb. 5.2: Ersatzschaltbild für den Zellstack

Verbesserung von Energiespeichern“ geschrieben habe. Bevor ich die Messung starten konnte, musste ich die Filze so anordnen, dass beide Zellen im Stack einen etwa gleichen Innenwiderstand haben. Dazu verwendete ich Klammern, mit denen ich die Filze an die Elektrodenplatten drücken konnte. Durch den Druck wird der Kontakt verbessert und so kann der Innenwiderstand angepasst werden, da sonst an den Zellen eine unterschiedliche Spannung anliegt (siehe Ersatzschaltbild in Abb. 5.2). Nachdem ich auf die Art und Weise den Innenwiderstand so angeglichen habe, dass an beiden Zellen etwa die gleiche Spannung anliegt, startete ich meine Messung. Als Ladspannung wählte ich 3,4 V, also das doppelte der Einzelzellspannung. Die Elektrolytflüssigkeit bestand aus einer Mischung, die zu Beginn zu gleichen Teilen aus V(III) und V(IV) besteht. Am Pluspol wird nun V(III) zu V(IV) oxidiert. Am Minuspol wird V(IV) zu V(III) reduziert bis sich in der jeweiligen Halbzelle nur noch V(III) bzw. V(IV) befindet. Danach läuft der Ladevorgang ganz normal wie oben beschrieben weiter.

Als ich am nächsten Morgen die Spannungen der Zellen verglich, stellte ich fest, dass an einer Zelle eine sehr hohe Spannung von ca 1,9 V anlag. Durch diese hohe Spannung wird das Wasser aus der Lösung gespalten – es entsteht Wasserstoff und Sauerstoff. Eine so hohe Spannung hatte ich selbst vor der Anpassung des Innenwiderstands nicht gehabt. Wie konnte das also sein? Nach einiger Überlegung kam ich auf folgende Erklärung: Die Klemme mit der ich den Innenwiderstand eingestellt hatte war etwas verrutscht, sodass sich der Innenwiderstand leicht erhöht hatte. An diesem erhöhten Innenwiderstand konnte sich nun Gas bilden, welches die Elektrodenoberfläche zunächst bedeckt und damit den Innenwiderstand weiter erhöht. Somit führt die Gasentstehung also zu einer Erhöhung des Innenwiderstands und der Spannung an der jeweiligen Zelle. Bei einer neuen Zelle muss ich darauf achten, die Zelle exakter zusammen zu bauen.

Um die Zelle dennoch zuverlässig laden zu können legte ich nun an jede Einzelzelle eine Spannung von 1,7 V an. Bei dieser Messung verwendete ich keine Rührer. In Abbildung 5.2 sieht man die Leistungsaufnahme der beide Einzelzellen und die Summe daraus über den Zeitverlauf. Man kann sehr schön sehen, dass die Zellen am Anfang – trotz gleicher Ladespannung – eine sehr unterschiedliche Leistungsaufnahme haben. Durch eine Zelle fließt also deutlich mehr Strom als durch die andere. Dieser Unterschied stellt aber in diesem Fall kein großes Problem dar, da die Spannung an jeder Zelle fest liegt. Im Laufe der Zeit wird dieser Unterschied immer kleiner. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich in der Zelle mit geringerem Innenwiderstand schneller eine Gegenspannung aufbaut, die somit den Stromfluss reduziert.

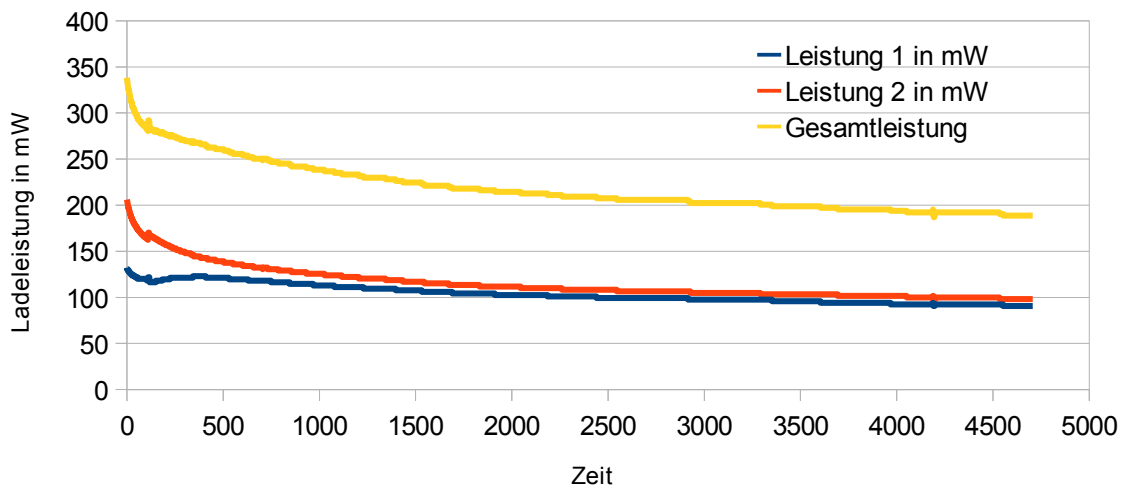


Abbildung 5.2: Aufladekurve ohne Rührer

Obwohl die Zelle bei weitem noch nicht vollständig geladen war, wollte ich nun eine erste Messung machen, um zu überprüfen ob der Stack überhaupt funktioniert, d.h. ob sich die Spannungen tatsächlich addieren. Tatsächlich konnte ich an einer Zelle eine Spannung von 1,23 V und an einer anderen Zelle eine Spannung von 0,28V messen. Da die Spannung des Stacks insgesamt bei 1,5 V lag ist klar: der Stack funktioniert vom Prinzip her. Der große Unterschied zwischen den beiden Spannungen lässt sich durch unterschiedliche Innenwiderstände und die damit verbundenen unterschiedlichen Ladezuständen erklären, da ich keine Rührer verwendet hatte. Nun konnte ich den teilweise geladenen Stack zum ersten mal entladen. Dazu wählte ich eine konstante Spannung von 1V und entlud den Stack 20 Minuten lang. Nach dem Entladen war die Klemmspannung am Stack auf 1,26 V gefallen. Während dem Entladevorgang konnte ich 11Ws aus dem Zellstack gewinnen.

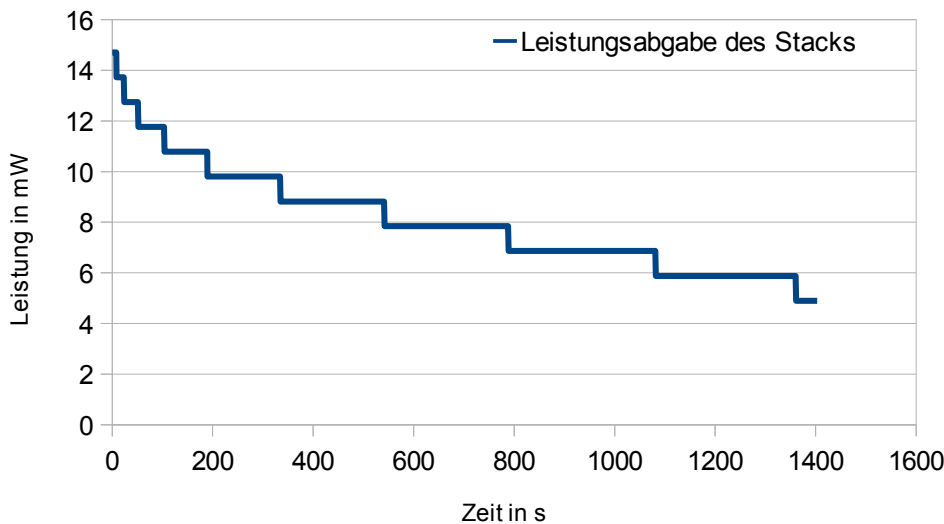


Abb. 5.3: Entladekurve des Stacks

6. Fazit und Ausblick

Es ist mir gelungen ein neues Zell-Design zu entwickeln, welches die Vorteile der Redox-Flow-Zelle 2.0 (nicht für Leckagen anfällig, Verzicht auf die Pumpe, Parafin als preiswerter und zuverlässiger Oxidationsschutz) mit den Vorteilen eines kompakten Stacks zu vereinen. Dieses Design eröffnet mit seiner modularen Bauweise zahlreiche neue Möglichkeiten für die Redox-Flow-Batterie. Dieser sehr wartungsarme Aufbau bietet sich überall dort an wo heute konventionelle Blei-Batterien eingesetzt werden und eine höhere Lebensdauer gewünscht ist. Beispiele dafür sind USV(Unabhängige Stromversorgungs)-Anlagen in Rechenzentren, Mobilfunkstationen und Krankenhäusern. Oder auch kleine Speicheranlagen in Häusern, die mit Solaranlagen auf Hausdächern kombiniert werden.

Mit meinem ersten Prototypen konnte ich die prinzipielle Funktionsweise des von mir neu entwickelten Designs demonstrieren. Bis zum Wettbewerb werde ich eine verbesserte Zelle bauen. Dabei gilt es noch einige Probleme zu lösen, wie z.B. den ungleichen Innenwiderstand. Ich werde also Möglichkeiten suchen den Innenwiderstand anzugleichen und wenn möglich zu senken. Gleichzeitig ist bei den oben beschriebenen Anwendungsfeldern die Sicherheit natürlich nicht zu vernachlässigen. Doch auch auf diesem Feld kann meine Zelle durch einen komplett geschlossenen Aufbau – ähnlich einer modernen Bleibatterie – punkten.

7. Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei denen bedanken, die mir bei der Erstellung der Arbeit geholfen haben. Bei Herrn Professor Dr. Dirk Uwe Sauer und Frau Dipl.- Ing Julia Drillkens möchte ich dafür bedanken, dass sie mir Material (u.a. die Elektrolytflüssigkeit) zur Verfügung stellten. Aber auch in dieser Arbeit darf der Dank an Walter Stein nicht fehlen, der es mir ermöglichte auch in den Weihnachtsferien Messungen durchzuführen.

8. Literatur und Linkliste

- [1] „Technologischer Überblick zur Speicherung von Elektrizität“ M. Sc. Georg Fuchs, u.a. Übersetzung Thomas Kliche September 2012
- [2] „Die Redox-Flow-Zelle 2.0“ Michael Garzem, Jens Nettersheim, Sebastian Klick 2010
- [3] „Nanotechnologie zur Verbesserung von Energiespeichern“ Sebastian Klick 2012