

Abschlussbericht des Teilvorhabens

Anpassung des VRFB-Elektrolyten zur Doppelnutzung in Batteriehybridsystem

Akronym

(BiFlow)

im Rahmen des Verbundprojektes

Entwicklung eines Vanadium-Redox-Flow-Batteriehybridsystems als Speichersystem für die Integration in eine Strom- und Wärmeversorgung“

Akronym

(BiFlow)

eingereicht im Rahmen der Förderbekanntmachung
zum 7. Energieforschungsprogramm
„Innovationen für die Energiewende“

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Förderkennzeichen: 03EI3025B
Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2020 bis 31.08.2023
Projektleiter des Teilvorhabens: Nataliya Roznyatovskaya

Inhaltsverzeichnis

1	Kurze Darstellung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	7
2	Eingehende Darstellung	7
2.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	7
2.1.1	Lastenheft Gesamtkonzept (AP 1)	8
2.1.2	Erarbeitung einer Spezifikation für Vanadium-Elektrolytlösung (AP 2.1)	8
2.1.3	Ermittlung des Temperatur- und SOC-Betriebsfensters des VRFB-Elektrolyten (AP 2.2)	10
2.1.4	Ermittlung alternativer Elektrolytzusammensetzung (AP 2.3)	15
2.1.5	Qualitätskontrolle Vanadium-Elektrolyt (AP 2.4)	17
2.1.6	Zusammenfassung und Ausblick	18
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	18
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	19
2.4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	19
2.5	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	20
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	20
3	Anhang	22
3.1	Informationsflyer zum „Energy Conversion Days“ 2023 am KIT	22
3.2	Literatur	23

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Das Fraunhofer ICT sollte im Rahmen des BiFlow Projektes das Teilvorhaben „Anpassung des VRFB-Elektrolyten zur Doppelnutzung in Batteriehybridsystemen“ zusammen mit den Projektpartnern 1st Flow Energy (ehem. Storion) und dem KIT durchführen.

Ziel des Teilvorhabens war die Anpassung der VRFB Elektrolytformulierung für eine Doppelnutzung zur elektrochemischen und thermischen Energiespeicherung im Temperaturbereich von 20 bis 50°C. Darüber hinaus waren die Teilziele des Vorhabens folgendermaßen gegliedert:

- Prüfung der Elektrolyteignung einer RFB zur Doppelnutzung als elektrischer und thermischer Speicher
- Modifikation einer RFB um diese als doppelt genutzten Speicher einsetzen zu können
- Erweiterung des Wissens über den Zusammenhang zwischen der Elektrolytformulierung und den VRFB Betriebseigenschaften.

Die verschiedenen Strategien der VRFB Elektrolytentwicklung bzw. Optimierung der Elektrolytzusammensetzung hängen von der Anwendung ab. Da der VRFB Elektrolyt in diesem Vorhaben als Wärmespeicher eingesetzt werden soll, wurde die Verdünnung der Elektrolyten als primäre Optimierungsstrategie verfolgt. Die Herausforderung hierbei war, den besten Kompromiss zwischen maximal nutzbarem SOC-Betriebsfenster (der zurzeit bei 20 - 80% liegt), Betriebstemperaturbereich (angestrebt wird 20-50°C) und dem optimalen Verhältnis der Gesamtvanadium- zu Gesamtsulfat/Schwefelsäurekonzentration zu finden. Parallel war geplant die Wirkung von bereits bekannten Additiven auf die angepasste Elektrolytzusammensetzung zu untersuchen.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Gruppe Redox-Flow-Batterien im Produktbereich Angewandte Elektrochemie am Fraunhofer ICT beschäftigt sich seit 2007 mit verschiedenen Forschungsbereichen an Redox-Flow-Batterien. Zu den Schwerpunkten gehört die elektrochemische Charakterisierung und Entwicklung von Batteriematerialien, die Entwicklung, Konstruktion und das Design von Zellen, Stacks und Systemen sowie die Entwicklung neuartiger Flow-Batterien im Rahmen von verschiedenen Projekten. Im Projekt RedoxWind baute das Fraunhofer ICT seit 2012 ein neues Forschungs- und Anwendungszentrum für diese Batterietypen mit der Installation eines eigens entwickelten VRFB-Großsystems (2 MW/ 20 MWh) und einer Windkraftanlage auf. Das Fraunhofer ICT konnte unter anderem durch die Zusammenarbeit mit mehreren Elektrolytfirmen Erfahrung in der Beschaffung der passenden Elektrolytlösung sowie der Analyse und Formulierung von Vanadiumelektrolytlösungen für dieses Großprojekt sammeln.

Das vorgeschlagene Vorhaben basiert auf Vorarbeiten des Fraunhofer ICT, insbesondere auf Untersuchungen von anorganischen Additiven hinsichtlich deren Einfluss auf Langzeitstabilität und Funktionsweise von Vanadiumelektrolytlösungen sowie der Temperaturbeständigkeit der eingesetzten Elektrolyte.

Im Projekt BiFlow sollte das Fraunhofer ICT in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern 1st Flow Energy and KIT sowohl eine Elektrolytzusammensetzung erarbeiten als auch die bereits entwickelten analytischen Methoden zur Charakterisierung der neuen Elektrolytzusammensetzungen anwenden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitsplanung wurde im Lauf des Projektes eingehalten. Der zeitliche Verzug im AP 2.4 konnte im Projektverlauf aufgeholt werden und somit ist die gesamte Zeitplanung im Soll. Die Gründe für den Verzug waren einerseits, dass am Elektrolyten von Projektpartner 1st Flow Energy (Storion) noch Rebalancing durchzuführen war, andererseits gab es allgemeine Verzögerungen im Projekt durch Lieferengpässe von bestellten Materialien und durch die Auflage zur reduzierten Präsenz am Fraunhofer ICT, im Rahmen der durch die Corona-Pandemie eingeführten Einschränkungen in 2020-2021.

Tabelle 2 zeigt das zugehörige Gantt-Diagramm für den Arbeitsplan und die Meilensteine.

- Tabelle 1: Auflistung der Arbeitspakete.

Arbeitspakete	Zeit (Monate)
AP 1 Lastenheft Gesamtkonzept	1-3
AP 2.1 Erarbeitung einer Spezifikation für Vanadium-Elektrolytlösung	2
AP 2.2 Ermittlung des Temperatur- und SOC-Betriebsfensters des VRFB-Elektrolyten	3-8
AP 2.3 Ermittlung alternativer Elektrolytzusammensetzung	7-24
AP 2.4 Qualitätskontrolle Vanadium-Elektrolyt	9-13

- Tabelle 2: Übersicht über Personal und die Verteilung auf die Arbeitspakete (Laufzeit ist in Monaten, MS -Meilenstein)

Datum	Q1 2020	Q4 2020	Q1 2021	Q2 2021	Q3 2021	Q4 2021	Q1 2022	Q2 2022	Q3 2022	Q4 2022	Q1 2023	Q2 2023	Q3 2023
Laufzeit	1	2-4	5-7	8-10	11-13	14-16	17-19	20-22	23-25	26-28	29-31	32-34	35-36
AP 1	X 0,1	XX 0,4	MS3										
AP 2.1			X 0,5										
AP 2.2			XX	XXX	X								

		3,5	4,25	0,9								
AP 2.3			X 0,45	XXX 1,15	XXX 1	XXX 0,6	XXX 0,8	XXX 0,6	XX 0,2			
AP 2.4				XX 1,35	XXX 1,6							

Der in der Teilvorhabenbeschreibung festgelegte Meilenstein MS3 bezieht sich auf die zu entwickelnden Elektrolytformulierungen:

- MS3 Definition des VRFB-Elektrolyten für den Demonstrator

Der MS3 konnte termingerecht erfüllt werden.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

In der Elektrolytlösung einer VRFB wird Energie chemisch gespeichert. Der Elektrolyt besteht üblicherweise aus Vanadiumsalzen, die in einer sauren Matrix z.B. Schwefelsäure gelöst werden. Während des Betriebs der VRFB findet die elektrochemische Umwandlung von Vanadiumredox-Paaren V(V)/V(IV) in Katholyten und V(III)/V(II) in Anolyten statt. Die Energiedichte einer VRFB hängt von der Gesamtvanadiumkonzentration in der Elektrolytlösung ab und wird durch die Löslichkeit der Vanadiumsalze bzw. der Konzentration der Matrix (Säure) begrenzt. Kommerziell übliche Elektrolyte bestehen z.B. meist aus 1,5–2 M Vanadiumlösungen in verdünnter Schwefelsäure bei einer Gesamtsulfatkonzentration von 3–4,6 M¹, was theoretisch maximalen Energiedichten von 19–38 Wh/L entspricht [1].

Der Einsatz von HCl oder einer Mischsäurematrix (H₂SO₄ – HCl) ermöglicht es, die Löslichkeit von Vanadiumsalzen auf bis zu 2,5 M zu erhöhen [2]. Allerdings neigen VRFB mit solchen Elektrolyten bei höheren Ladungszuständen (SOC) und höheren Temperaturen zu Chlorgasentwicklung [3]. Weitere bekannte Mischelektrolyte auf Basis von Methansulfonsäure und Schwefelsäure sind weniger untersucht und teurer im Vergleich zu Elektrolyten mit Schwefelsäurematrix [1]. Eine Vanadiumkonzentration bis zu 3,5 M ist durch Zugabe von Additiven auch in Schwefelsäurematrix erreichbar [4]. Daher liegt der Fokus der in diesem Vorhaben geplanten Arbeiten auf Elektrolyten mit Schwefelsäurematrix.

In der Praxis liegt der SOC-Betriebsbereich einer VRFB zwischen SOC 20% und SOC 50%. D.h., die somit erreichbare Kapazität bzw. Energiedichte beträgt ungefähr 60% des theoretisch möglichen Werts. Für die Einschränkung von SOC gibt es folgenden Gründe:

¹ Bei der Elektrolytzusammensetzung werden folgenden Parameter betrachtet: Gesamtkonzentrationen von Vanadium (C_V) und Sulfationen (C_S) (SO₄²⁻/HSO₄⁻); Konzentration von Additiven (C_P) (Phosphorsäure); Leitfähigkeit, die ungefähr mit der Konzentration von freier Schwefelsäure (C_H) korrelieren kann. C_H ist zwar sehr wichtig, lässt sich aber nicht genau bestimmen und wird daher nur ungefähr angegeben.

- 1) bei höheren SOC finden Nebenreaktionen statt. Elektrochemische Sauerstoffentwicklung und oxidative Wirkung von Vanadium(V) auf die Elektrodenoberfläche [5, 6] sind als Nebenreaktionen auf der Kathode bekannt. Auf der Anode bildet sich Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser oder durch thermodynamisch mögliche Reduktion von Wasser durch Vanadium(II). Außerdem werden die katalytisch aktiven Gruppen der Elektrodenoberfläche [7] durch Nebenreaktionen deaktiviert wodurch die Kinetik der anodischen Vanadiumreaktion verlangsamt wird. Die Geschwindigkeit dieser Nebenreaktionen ist unter anderem pH-abhängig und nimmt mit steigender Konzentration an freier Säure (Matrix) zu.
- 2) In Katholyten mit höheren SOC (>80%) liegen Vanadium(V) Spezies vor, die bei Gesamtvanadiumkonzentrationen über 1-1,2 M zur Bildung von Vanadium(V)dimeren neigen. Diese Elektrolytlösung weist eine mangelhafte thermische Stabilität bei erhöhter Temperatur (ab ca. 40° C) auf. Dabei fällt aus dem Elektrolyt Vanadiumpentoxid aus. In einer VRFB ist diese Ausfällung unerwünscht, da eine Wiederauflösung der Niederschläge nur spärlich erfolgt. Auf der chemischen Ebene hängt die thermische Stabilität vom Verhältnis C_V zu C_H ab. Dabei sind bei gleicher Vanadiumkonzentration höhere Schwefelsäurekonzentrationen vorteilhaft.

Das geeignete Betriebstemperaturfenster von VRFB aufgrund der thermischen Instabilität des Vanadium-Elektrolyten liegt im Bereich von 10° C - 40° C. Normalerweise neigen V(II)-, V(III)- und V(IV)-Lösungen dazu, bei relativ niedriger Temperatur Niederschläge zu bilden (reversibel auszukristallisieren), während die V(V)-Lösung eine schlechte Stabilität bei hohen Temperaturen und hoher Vanadiumkonzentration aufweist [8, 9].

In den letzten Jahren richtete sich viel Aufmerksamkeit auf die Verbesserung der thermischen Stabilität der VRFB Elektrolyten [9, 10, 11]. Um die irreversible Ausfällung von Vanadiumpentoxid zu vermeiden, wurden derzeit folgende Problemlösungen vorgeschlagen:

- 1) Erhöhung der Protonenkonzentration im Elektrolyten, was meist gleichzeitig seine Erhöhung der Gesamtsulfatkonzentration (C_S) ermöglicht. Die Protonierung verbessert zwar die thermische Stabilität und ermöglicht auch höhere Zellspannungen (OCV) [12] und dadurch höhere SOC und Leitfähigkeiten, begünstigt allerdings Nebenreaktionen und verringert die thermische Stabilität bei niedrigen Temperaturen [13]. Die in der Literatur berichteten Untersuchungen zur Rolle der Protonierung sind nicht systematisch: dabei wird die Protonenkonzentration oder Säurekonzentration variiert, ohne die Ionenstärke oder Leitfähigkeit zu betrachten [14, 15].
- 2) Durch Zugabe von Additiven auf Basis von Phosphationen oder Phosphorsäure [9, 16] werden Vanadium(V)-Elektrolytproben ex-situ auch bis 50°C thermisch stabil. Die Mehrheit der Untersuchungen von Additiven sind auf ex-situ Versuche beschränkt. Untersuchungen zur in-situ Wirkung der Additive beruhen meist auf empirischer Basis.
- 3) Durch Verdünnung der Elektrolyte mit Matrixsäure oder Wasser (bzw. Senkung der Gesamtvanadiumkonzentration (C_V)) werden die Gleichgewichtsreaktionen von Vanadium(V) (Dimerisierung, Kondensation,

Ion-Pairing) verändert [16, 6]. Dazu gibt es aktuell kaum Untersuchungen.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Über die Projektlaufzeit erfolgte ein vielfältiger Austausch zwischen dem Fraunhofer ICT, KIT und 1st Flow Energy (Storion). Die Zusammenarbeit erfolgte auf Grund der starken inhaltlichen Vernetzung. ICT und 1st Flow Energy kommunizierten zusätzlich zu halbjährlichen Projekttreffen auch bilateral um Zwischenergebnisse in Bezug auf Elektrolytspezifikation und Charakterisierung auszutauschen. Des Weiteren wurden von 1st Flow Energy die Elektrolytproben vom ICT untersucht. Durch einen intensiven fachlichen Austausch mit dem Projektpartner KIT konnte man die Ergebnisse von thermischen Stabilitätsuntersuchungen der angepassten Elektrolyte besser interpretieren und bewerten.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

In diesem Kapitel sollen die durchgeführten Arbeiten und erreichten Ziele mit den angestrebten, im Vorhaben formulierten Meilensteinen und Zwischenziele dargestellt und abgeglichen werden. Die Ergebnisse werden nachfolgend unter Zuordnung zu den Arbeitspaketen kurz aufgelistet. Weiterhin werden diese in den Kapiteln 2.1.1 – 2.1.5 detailliert dargestellt.

Der für das Teilprojekt relevante Meilenstein MS3 „Definition des VRFB-Elektrolyten für den Demonstrator“ bezieht sich auf Formulierung eines VRFB-Elektrolyten, der einen stabilen Batteriebetrieb im Bereich von mindestens 10-50°C ermöglicht und eine Energiedichte hat, die für einen wirtschaftlichen Batteriebetrieb ausreichend ist. Um diesen Meilenstein zu erreichen, wurden in den AP1 und AP2.1 die Elektrolytspezifikationen formuliert und die dabei variierbaren Parameter festgelegt. Auf Basis dieser neuen Spezifikationen wurden im AP 2.2 Elektrolytproben vorbereitet und getestet um die Temperatur- und SOC-Betriebsfenster² zu ermitteln. Da es in der Fachliteratur Hinweise auf Elektrolyte auf Basis von anderen Säuren gab, wurde im AP2.3 geplant, solche Elektrolyte vorzubereiten und zu untersuchen. Die Literaturangaben dazu sind jedoch spärlich und teilweise kontrovers. Daher wurde, falls sich die Bedingungen für MS3 als unerreichbar herausstellten, AP2.3 als ein separates Arbeitspaket geplant in Hinblick auf einen möglichen Ersatz von Schwefelsäure im Elektrolyten. Das AP2.4 bezieht sich auf Analysen und Qualitätskontrollen von Elektrolytproben durch den Projektpartner, um einen zuverlässigen Betrieb des Demonstrators zu ermöglichen.

² SOC (state-of-charge) ein wichtiger Parameter des Ladezustandes der Batterie

2.1.1 Lastenheft Gesamtkonzept (AP 1)

Im ersten Projekttreffen, welches durch das KIT als Online-Meeting im November 2020 organisiert und durchgeführt wurde, wurden folgende sowohl Referenz- als auch Ausgangsmaterialien ausgewählt:

- Elektrolyt: Vanadiumelektrolyt im Oxidationszustand $V^{3,5+}$ (Fa. GfE, ungefähr 1,6M Gesamtvanadiumkonzentration; ungefähr 2M Schwefelsäure; 0,05 M Phosphorsäure)

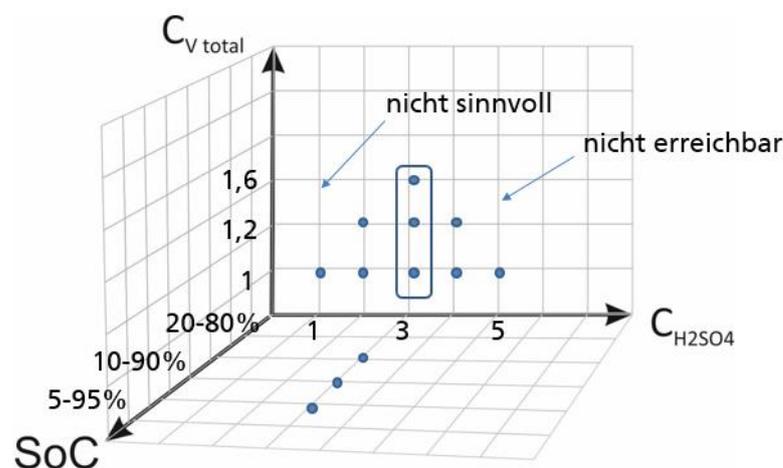
Die Herstellung von Proben mit unterschiedlichem SOC wird über Elektrolyse in einer 40cm² Laborzelle durchgeführt. Diese Zelle hat folgende austauschbaren Materialien:

- Elektroden: GFD 4,6 (vorbehandelt von Fa. SGL)
- Graphitkompositplatte: Schunk FU 4369 (ca. 3mm), Kupferplatte als Stromableiter
- Membran: FAP 450 (Fa. FumaTech)

Die Auswahl von Materialien für die Herstellung von Elektrolytproben bei verschiedenen Ladezuständen hat in der Regel Einfluss auf die Eigenschaften des Elektrolyten und wurde für die Projektdauer festgelegt.

2.1.2 Erarbeitung einer Spezifikation für Vanadium-Elektrolytlösung (AP 2.1)

Als Basis für die Erarbeitung einer Spezifikation im AP 2.1 wurden die Spezifikationsdaten von Vanadiumelektrolyten der Fa. GfE verwendet, da diese Elektrolyte bereits in früheren Projekten eingesetzt worden waren und daher gut untersucht sind. Um die thermische Stabilität bei höheren und niedrigeren Temperaturen (>40°C und <10°C) zu verbessern, wurde geplant, die Vanadiumelektrolyten zu verdünnen. Allerdings wurde dabei die geringste zumutbare Vanadiumkonzentration auf 1M festgelegt (Abbildung 1).



³ Vanadium befindet sich formal in der Oxidationsstufe +3,5 ($V^{3,5+}$), d.h. Vanadium(III) und Vanadium(IV) in gleichen molaren Verhältnissen vorliegen.

- Abbildung 1 Festlegung der Bereiche für Varianten der VRFB – Elektrolytparameter: Gesamtvanadium- und Säurekonzentration, SOC.

Ausgehend davon wurden die Proben von kommerziellen Elektrolyten aus verschiedenen Chargen (A1, B1, C1 in der Tabelle 3) zunächst mittels potentiometrischer Titration und Gravimetrie auf ihre genaue Zusammensetzung untersucht. Diese Werte wurden im nächsten Schritt als Referenzwerte benutzt, um die durch Verdünnen modifizierten Elektrolytproben vorzubereiten. Die Gesamtsulfatkonzentration wurde durch Zugabe von Schwefelsäure zu Proben A1, B1 oder C1 variiert. Außerdem wurde in manchen Versuchen auch die Menge der Phosphorsäure variiert, welche als Additiv im Vanadiumelektrolyten vorliegt. Dabei wurden aus dem Ausgangselektrolyt folgende Proben erstellt:

- (1) Mit erhöhtem Schwefelsäuregehalt
- (2) Mit geringem Vanadiumgehalt und gleichbleibender Gesamtsulfatkonzentration
- (3) Mit erhöhtem Phosphorsäuregehalt, bei gleichbleibender Gesamtvanadium- und Schwefelsäurekonzentration.

- Tabelle 3: Zusammensetzung des mit Hilfe von Säure und Additiven zu optimierenden Elektrolyten in Form $V^{3,5+}$

Probe	Vanadium		Säure	Additiv	Leitfähigkeit (mS/cm)
	V(III), (M)	V(IV)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₃ PO ₄ (M)	
A1	1.68		3.8	0.05	240
A2	1.43		4.7	0.05	345
A3	1.43		4.7	0.1	346
A4	1.32		4.3	0.1	378
B1	1.67		3.8	0.06	245
B2	1.63		4.3	0.05	287
B3	1.4		3.4	0.04	290
B4	1.66		3.8	0.1	240
C1	1.56		4.0	0.1	295
C2	1.52		4.5	0.1	308
C3	1.41		4.5	0.09	345

2.1.3 Ermittlung des Temperatur- und SOC-Betriebsfensters des VRFB-Elektrolyten (AP 2.2)

Bei den zu untersuchenden SOC Werten wurden niedrige (5-20%) und hohe Werte (80-95-99(100%)) ausgewählt, da diese normalerweise in Bezug auf Temperaturfluktuationen empfindlich sind.

Um die Temperatur- und SOC-Betriebsfenster zu ermitteln, wurden die Proben von $V^{3,5+}$ (Tabelle 3) beim ersten Betrieb in der Zelle elektrochemisch umgewandelt. Dabei reduziert sich Vanadium(III) an der Anode zu Vanadium(II) und Vanadium(IV) wird an der Kathode zu Vanadium(V) oxidiert. Um die Zusammensetzung des Ausgangselektrolyten bzw. $V^{3,5+}$ zu optimieren, werden Rückschlüsse über das Verhalten von Vanadium in den Oxidationsstufen (II), (III), (IV) und (V) benötigt. Neben anderen Parameter werden die Eigenschaften und Funktionsweise der Vanadium Redox-Flow Batterien vom Elektrolyten in Form von Vanadium(II), (III) (Anolyt) und Vanadium(IV) und (V) (Katholyt) bestimmt. Diese Proben wurden mittels potentiometrischer Titration untersucht und daraus die Proben bei SOC 0-20% und 80-99(100)% durch Vermischen vorbereitet.

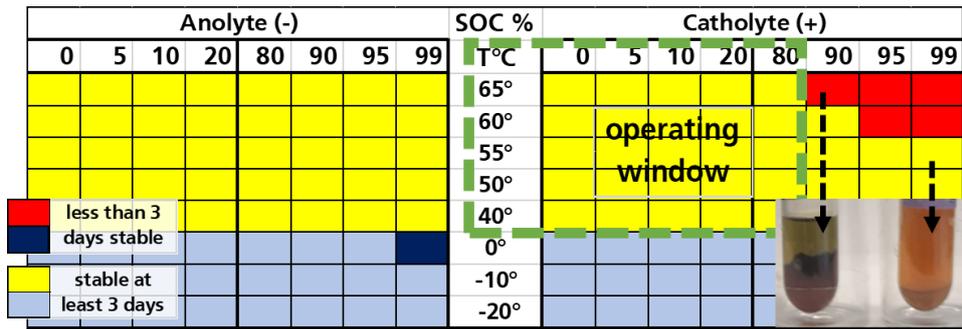
In diesem Projekt wurde die thermische Elektrolytstabilität als Induktionszeit⁴ bis zum Beginn der Elektrolytalterung bei der Einwirkung höherer Temperaturen betrachtet. Der Temperaturverlauf oder die Temperaturprofile wurden so ausgelegt, dass die Proben bei jeder der angegebenen Temperaturen drei Tage lang im Klimaschrank aufbewahrt und in regelmäßigen Zeitabständen optisch überprüft bzw. bewertet wurden (Abbildung 2).



- Abbildung 2 Die Elektrolytproben (Anolyten und Katholyten) der Versuchsreihe bei 40-50-60°C im Klimaschrank.

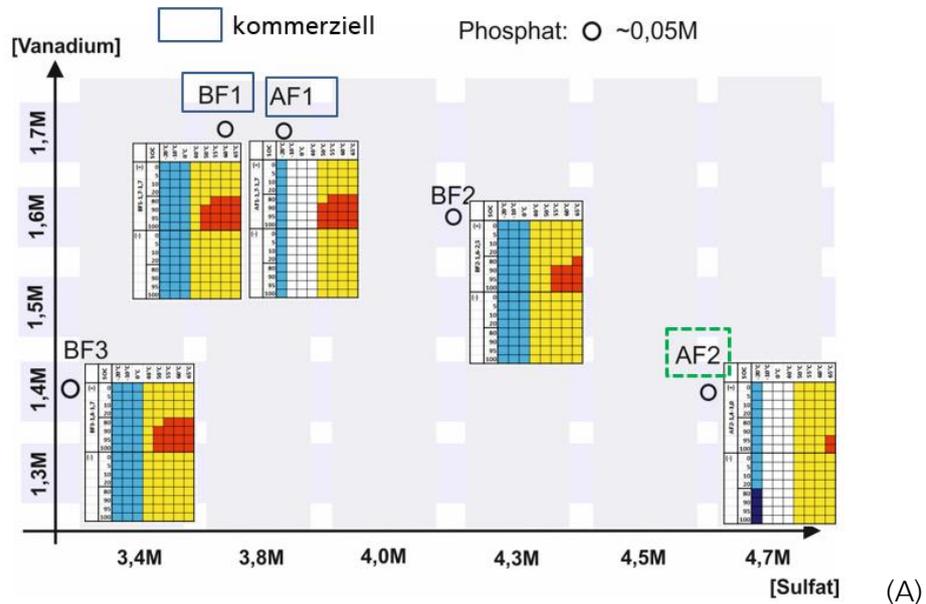
Für diese Testprotokolle wurden jeweils neue bzw. frische Elektrolytproben verwendet. Die Ergebnisse der visuellen Inspektion von positiven und negativen Elektrolytproben werden normalerweise durch die Darstellung ihrer thermischen Stabilität in Abhängigkeit von SoC-Wert und Temperatur präsentiert (Abbildung 3).

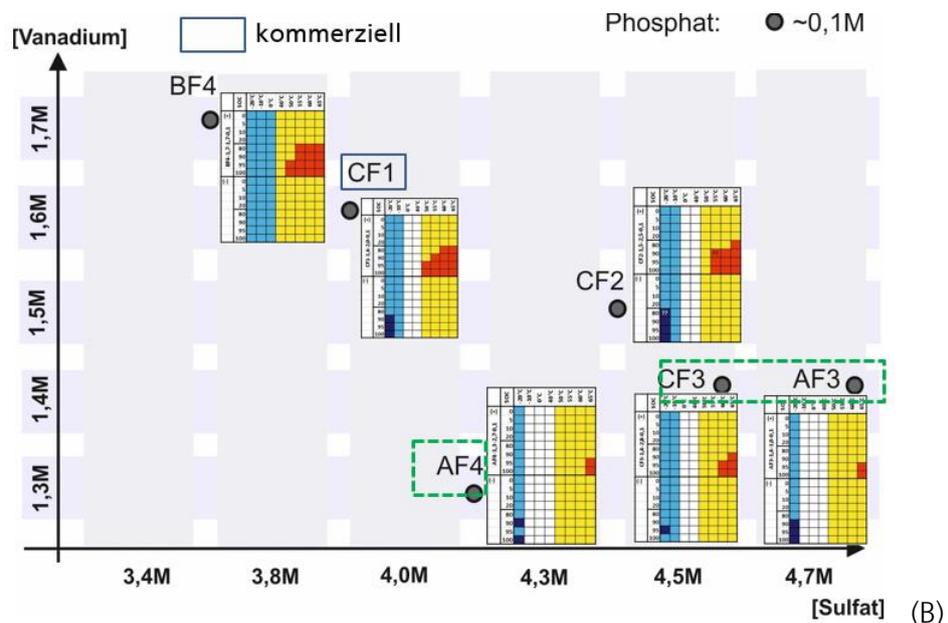
⁴ Induktionszeit ist die Zeit bis zum Auftreten von Alterungserscheinungen



- Abbildung 3. Mapping der thermischen Stabilität von Vanadiumelektrolytproben bei verschiedenen Ladezuständen (SOC) nach einer Exposition verschiedener Temperaturen. Die gelb und blau markierten Felder entsprechen den Proben, die mindestens drei Tage lang stabil waren, die rot und dunkelblau markierten Felder den Proben, die Anzeichen von Alterung aufweisen. Insert: Foto von einem Beispiel von Vanadiumelektrolytproben (Katholyt) bei SOC 98% vor (rechts) und nach (links) der Exposition bei 50-60°C.

Das Mapping von Temperatur- und SOC-Stabilität für die im Projekt untersuchten Elektrolytproben ist in Abbildung 4 dargestellt.





- Abbildung 4. Bewertung der thermischen Stabilität von Katholyten und Anolyten in Bezug auf die Parameter der Ausgangselektrolyte und des SOC sowie der Temperatur. Konzentration des Phosphatadditivs (A) 0,05M, (B) 0,1M. Grün markiert sind die Proben, die als stabil zu bewerten sind.

Wie man in Abbildung 4 erkennen kann, ist der Katholyt bei Temperaturen von +50°C umso stabiler, je niedriger die Gesamtvanadium- und je höher die Gesamtsulfatkonzentration ist. Allerdings wirkt sich die Stabilisierung von Katholyten bei höheren Temperaturen auf die Stabilität von Anolyten bei niedrigeren Temperaturen aus. Daher sollte die untere Grenze der Betriebstemperaturen bei -10°C liegen. Diese Bedingung ist im Rahmen des Projekts realisierbar.

Es hat sich außerdem aus den Versuchen ergeben, dass:

- (1) alle Proben von Raumtemperatur bis 40°C und bis -10°C mindestens drei Tage lang stabil waren.
- (2) sowohl die Verringerung der Vanadiumkonzentration, als auch die Zugabe von Phosphorsäure allein weniger effizient sind, als eine Zugabe von Schwefelsäure, um den Katholyt bei 50-60°C zu stabilisieren (Abbildung 4). Daher ist für die nächsten Versuche die Verdünnung des Elektrolyten mit Zugabe von Schwefelsäure geplant.
- (3) eine Anpassung des Protokolls für die Untersuchung der thermischen Stabilität sinnvoll ist (einzuschränken auf 50 bis 60°C und -10 bis -20°C).

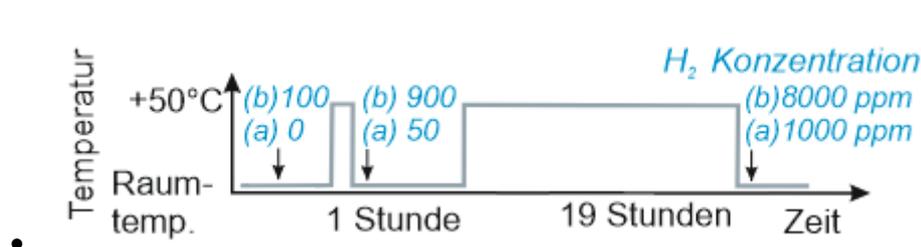
Die Bewertung der thermischen Stabilität von Elektrolytproben wird meistens visuell durchgeführt und auch die Ergebnisse in Abbildung 4 basieren auf optischen Erscheinungen, die mit bloßem Auge erkennbar sind. Darüber hinaus wurden ausgewählte Katholyt- und Anolyt-Proben durch Titration bzw. Be-

stimmung der Vanadiumkonzentration nach dem thermischen Stabilitätstest untersucht. Die titrimetrische Analyse hat ergeben, dass

1) zwei Katholyt-Proben - Proben AF3 und AF4 (s. Abbildung 4) bis zu drei Wochen lang bei +60°C stabil blieben

2) bei den entsprechenden Anolyt-Proben die Gesamtvanadiumkonzentration unverändert blieb, aber das Verhältnis der Oxidationsformen V(III) zu V(II) ungefähr um 20 mol% verschoben ist.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die V(II)-Spezies im Anolyten bei kontinuierlicher Exposition gegenüber höheren Temperaturen zu V(III) oxidiert wird. Es ist aus der Fachliteratur bekannt, dass der Anolyt bzw. die V(II)-Spezies aufgrund des sehr negativen Redoxpotentials mit Protonen unter Bildung von Wasserstoffgas reagieren kann. Diese Reaktion wurde in der Literatur für eine sehr langsame Reaktion gehalten und meistens nicht betrachtet. Darüber hinaus wurden die Anolyt-Proben bei Raumtemperatur und nach Aufbewahrung bei +50°C mittels online-MS (Kopplung einer Dampf-raumanalyse mit dem Massenspektrometer) analysiert. Wie aus Abbildung 5 ersichtlich ist, liegt die Menge des freigesetzten Wasserstoffs (bei 0,5 bar und Raumtemperatur) im ppm Bereich, d.h. eigentlich im Spurenbereich. Sobald der Anolyt auf +50°C erhitzt wird, bildet sich deutlich mehr Wasserstoff und es zeigt sich ein Zusammenhang der gebildeten Menge an Wasserstoff mit der Gesamtvanadium- und Gesamtsulfatkonzentration.



- Abbildung 5. Online-Massenspektroskopischer Versuchsverlauf und die Menge des aus den Elektrolytproben freigesetzten Wasserstoffs (in Blau dargestellt). Die Elektrolytproben AF3 (a) und AF1 (b) entsprechen den in Abbildung 4 dargestellten Elektrolytzusammensetzungen.

Die Ergebnisse wurden bei zwei Online-Projektreffen mit den Projektpartnern besprochen. Nach Berechnungen der KIT Partner kommen in der Praxis keine längeren Betriebszustände von über 50°C bei VRFB vor. Vor diesem Hintergrund können die Testbedingungen in AP 2.2 als Extremfälle angesehen werden.

Auf Basis der Ergebnisse aus dem Arbeitspaket 2.2 wurden zwei Elektrolytspezifikationen für den Einsatz im Projekt ausgearbeitet (Abbildung 6). Die Bedingungen, um den Meilenstein 3 zu erreichen, sind somit erfüllt.

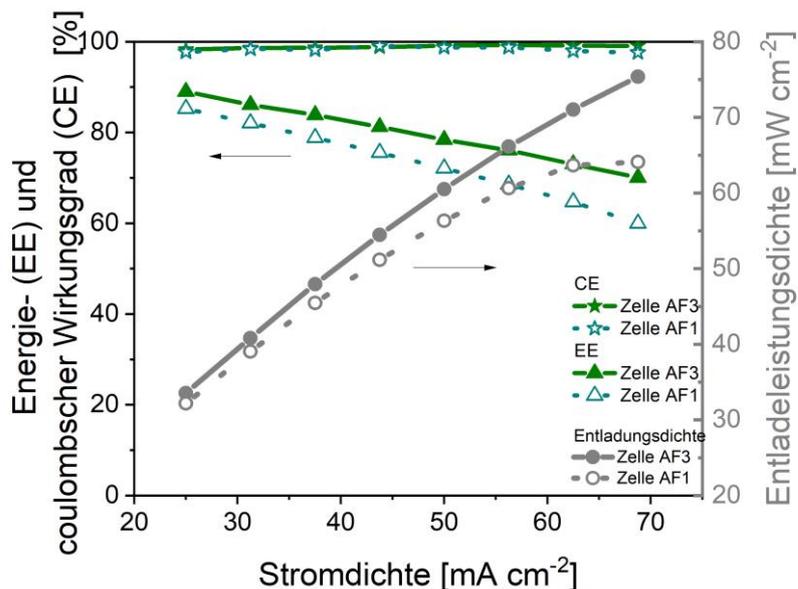
[V] _T	1,43 M
[SO ₄] _T	4,7 M
[H ₂ SO ₄] _{free}	3,0 M
[PO ₄] _T	0,1 M
Leitfähigkeit	349 (mS/cm)
SoC	0-85%
Temperatur	-10 bis +50°C

[V] _T	1,32 M
[SO ₄] _T	4,3 M
[H ₂ SO ₄] _{free}	2,7 M
[PO ₄] _T	0,1 M
Leitfähigkeit	378 (mS/cm)
SoC	0-80%
Temperatur	-10 bis +50°C

- Abbildung 6 Zwei vorgeschlagene Elektrolytspezifikationen auf Basis von Projektergebnissen.

Bei der für BiFlow angepassten Spezifikationen liegt die Gesamtvanadiumkonzentration bei 1,3-1,4 M und ist geringer als im Vergleich zu den kommerziellen Vanadiumelektrolyten. Die Spezifikationen unterscheiden sich in Bezug auf die Menge an freier Schwefelsäure und der Gesamtsulfatkonzentration. Die genaue Auswahl zwischen den Spezifikationen kann erst nach der Analyse der Elektrolytproben des Partners 1st Flow Energy (Storion) (d.h. Arbeitspaket 2.4) getroffen werden.

In einem weiteren Schritt wurden die Elektrolytproben AF1 und AF3 im Lade-Entlade Batteriebetrieb getestet. Der Test wurde unter galvanostatischen Bedingungen in Laborzellen durchgeführt mit geometrischer Fläche von 40cm².



- Abbildung 7. Entladeleistungsdichte (mW cm^{-2}), Energiewirkungsgrad (EE) und coulombscher Wirkungsgrad (CE) in Abhängigkeit der Stromdichte für die mit (Zelle AF1) Elektrolyt AF1, (Zelle AF3) Elektrolyt AF3 betriebenen Zellen.

Zelle AF3 (mit Elektrolyt AF3) zeichnet sich durch eine höhere Energieeffizienz im gesamten Bereich der betrachteten Stromdichten als Zelle AF1 (mit Elektrolyten AF1) aus (Abbildung 7). Da beide Zellen den gleichen Coulomb-Wirkungsgrad aufweisen, ist der Unterschied der Energieeffizienzen auf den Unterschied im Spannungswirkungsgrad zurückzuführen. Unter der Annahme, dass kinetisch- und transportbedingte Verluste bei beiden Zellen gleich sind, kann der Unterschied im Spannungswirkungsgrad an den unterschiedlichen Innenwiderständen der Zellen und damit an den unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Elektrolyten liegen. Dabei ist eine höhere Leitfähigkeit der Elektrolyte vorteilhaft.

2.1.4 Ermittlung alternativer Elektrolytzusammensetzung (AP 2.3)

Im Rahmen des Projekts wurde festgestellt, dass die Stabilisierung des Katholyten durch Zugabe von Schwefelsäure die chemischen Stabilität des Anolyten negativ beeinflusst. Daher wurde im Arbeitspaket 2.3 eine neue Elektrolytzusammensetzung erprobt, bei der die Stabilisierung der Katholyten durch eine Komplexierungsreaktion stattfinden sollte. Ziel war es auch, die Gesamtmenge der Säure im Elektrolyten zu reduzieren, ohne dass der Katholyt an Stabilität verliert. Zur Herstellung eines solchen Elektrolyten wurde Vanadylsulfat in 5-Sulfosalicylsäure anstelle von Schwefelsäure aufgelöst. Die ersten Untersuchungen mit verdünnten, 0,4M Vanadiumlösungen zeigten, dass es möglich ist, mit diesem Elektrolyten eine Redox-Flow-Batterie zu betreiben. Die theoretische Zellspannung läge in diesem Fall bei 1,35V. Eine spektrophotometrische Untersuchung hat bestätigt, dass die Vanadiumionen zumindest teilweise in Komplexen mit 5-Sulfosalicylsäure gebunden sind.

In weiteren Versuchen wurden die Elektrolyte in den für die Redox-Flow-Batterie üblichen Konzentrationen (1,4M und 1,6M) vorbereitet und getestet. Es zeigte sich, dass sowohl die Katholyten, als auch Anolyten im hochgeladenen Zustand, d.h. die Vanadium(V)- und Vanadium(II)-Spezies, chemisch nicht stabil waren. Es gab Ausfällungen im Anolyten, die sich zwar bei höheren Temperaturen auflösten, aber bei Raumtemperatur sehr störend waren. Im Katholyten haben sich nach ein paar Wochen Gasblasen gebildet. Um festzustellen, ob das Auftreten einer Instabilität erst ab bestimmten Vanadiumkonzentrationen auftritt, wurde ein Versuch mit einer geringeren Gesamtvanadium-Konzentration von 1M durchgeführt, der die unzureichende Stabilität des Anolyten bestätigte.

Eine für AP 2.3 durchgeführte Literaturrecherche zeigte, dass Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure Komplexe mit Vanadium(III)-, Vanadium(IV)- und Vanadium(V)-Spezies bilden, aber in Gegenwart von Vanadium(II) chemisch instabil sind. Daher werden im AP 2.3 Amidosulfonsäure und Methansulfonsäure als Elektrolytmatrix betrachtet. Bisher wurde Methansulfonsäure hauptsächlich in Mischungen mit Schwefelsäure für Vanadium-Elektrolyte eingesetzt, allerdings gibt es in der Fachliteratur nur wenige eindeutige Informatio-

nen über die Eigenschaften von Vanadium-Elektrolyten auf der Basis reiner Methansulfonsäure. Hierfür wurden Versuche mit 5-Sulfosalicylsäure, Amidosulfonsäure und Methansulfonsäure durchgeführt. Von diesen Säuren eigneten sich nur 5-Sulfosalicylsäure oder eine Mischung aus 5-Sulfosalicylsäure und Methansulfonsäure um eine Löslichkeit der Vanadiumoxide über 1M (an Vanadium) zu erreichen. Daher wurden die Elektrolyte mit diesen Säuren vorbereitet und elektrochemisch in die entsprechenden Katholyten und Anolyten umgewandelt, um die chemische Stabilität von Katholyt und Anolyt zu überprüfen. Für die weiteren Versuche wurden Vanadium-Elektrolyte nach einem anderen Verfahren hergestellt: Anstelle von Vanadylsulfat als Vanadium-Ausgangsverbinding wurden in Säuren suspendierte Vanadium(V)- und Vanadium(III)-Oxide elektrolysiert, um einen Vanadium(IV)-Elektrolyten zu erhalten, der frei von Sulfat-Ionen ist.

Eine kurze Bewertung von den untersuchten Elektrolytzusammensetzungen gibt Tabelle 1.

- Tabelle 4. Übersicht über die Untersuchungen zu alternativen Elektrolytzusammensetzungen. Abkürzungen: SSA- 5-Sulfosalicylsäure, MSA – Methansulfonsäure, (-) Anolyt, (+) Katholyt.

		Gesamt-Säurekonzentration in Ausgangselektrolyten				
		0,4M SSA	1,5M SSA	1,6M SSA	2,5M SSA	4M (SSA-MSA)
Gesamt-Vanadiumkonzentration in Ausgangselektrolyten	1,6M			VOSO ₄ (+), (-) Ausfällung (+) Gasfreisetzung		
	1,4M		VOSO ₄ (-) Ausfällung (+) Gasfreisetzung			
	1M		VOSO ₄ (-) Ausfällung V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ (+) Ausfällung		V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ (-) Ausfällung	V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ (-) Ausfällung
	0,4M	VOSO ₄ (+), (-) stabil				

In Tabelle 4 kann man erkennen, dass sowohl aus Vanadylsulfat als auch aus der Mischung von Vanadiumoxiden vorbereitete Elektrolyte, Instabilitätsmerkmale (Ausfällungen, Gasfreisetzung) beobachtet wurden, wenn die Gesamt-Vanadiumkonzentration über der batterielevanten Konzentration von

1M lag. Das bedeutet, dass eine Batterie, die mit diesen Elektrolyten betrieben wird, instabil wäre oder im geladenen Zustand funktionsunfähig. Eine daraus gewonnene, für die Grundlagenforschung wichtige wissenschaftliche Erkenntnis ist, dass die Schwefelsäure eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung von Vanadium(II) (Anolyt) und Vanadium(V) (Katholyt) spielt. Ein kompletter Ersatz von Schwefelsäure durch andere, in der Fachliteratur bekannte alternative Säuren ist aufgrund dieser Untersuchung nicht immer sinnvoll.

2.1.5 Qualitätskontrolle Vanadium-Elektrolyt (AP 2.4)

Das Arbeitspaket 2.4 wurde im Projekt für die begleitende Analytik an Vanadium-Elektrolytproben vom Projektpartner 1st Flow Energy (ehem. Storion) geplant. Der Elektrolyt sollte vom Partner 1st Flow Energy entsprechend den Ergebnissen vom Fraunhofer ICT aus dem AP 2.2 angepasst und in der Batterieanlage weiter eingesetzt werden. Im Projektverlauf hat sich der Partner 1st Flow Energy entschieden, einen bereits vorhandenen bzw. gebrauchten Vanadium-Elektrolyt für den zu entwickelnden Demonstrator zu benutzen, anstatt den neuen Elektrolyt zu kaufen. Diese Entscheidung wurde bei den Projektbesprechungen akzeptiert, doch um die Zusammensetzung von gebrauchtem Elektrolyt an die Projektziele anzupassen, waren weitaus mehr chemische Analysen erforderlich.

Die für den Projektverlauf wichtigen Erkenntnisse aus dem AP 2.4 werden im Folgenden zusammengefasst:

- 1) Die in den Elektrolytproben ermittelten Leitfähigkeitswerte, Gesamtvanadium- und Gesamtsulfat-Konzentrationen deuten darauf hin, dass es möglich ist, den Elektrolyt von 1st Flow Energy für eine simultane Verwendung als Wärmespeicher und für Redox-Flow Batterie zu verdünnen bzw. anzupassen.
- 2) Die Ergebnisse der ICP-MS Analysen zeigten, dass die Elektrolytproben von 1st Flow Energy, im Vergleich zu der im AP 2.2 verwendeten „frischen“ Elektrolytcharge von der Fa. GfE, keine kritischen anorganischen Verunreinigungen aufwiesen.
- 3) Das prozentuale Stoffmengen-Verhältnis von V(III)/V(IV) mol% in den Elektrolytproben ist ca. 30/70 mol% und weicht zu stark vom Sollwert von 50/50 mol% ab. Das bedeutet, dass das Elektrolyt-Verhältnis geshiftet ist und im Batteriebetrieb zu Kapazitätsverlust führen wird. Daher waren für den Elektrolyt bei 1st Flow Energy Ausgleichsmaßnahmen (Rebalancing) notwendig.

Nachdem der Projektpartner 1st Flow Energy das Rebalancing an Elektrolyten durchgeführt hat, wurde noch eine Analyse des Elektrolyten durchgeführt. Diese Analyse hat gezeigt, dass das Rebalancing erfolgreich war und der Elektrolyt weiterverwendet werden kann. Zunächst wurde der Elektrolyt vom Partner 1st Flow Energy entsprechend den Ergebnissen vom Fraunhofer ICT aus dem AP 2.2 für den Einsatz in der Batterieanlage angepasst. Nach der Anpassung des Elektrolyten, bzw. Verdünnung durch Zugabe von Wasser, Phosphorsäure und Schwefelsäure, wurden die Elektrolytproben erneut am

Fraunhofer ICT untersucht. Die wichtigsten Erkenntnisse aus der Untersuchung werden im Folgenden zusammengefasst:

- 1) Die Elektrolytzusammensetzung entsprach der angestrebten Zusammensetzung.
- 2) Die thermische Stabilität der Elektrolyte wurde gemäß dem von dem Projektpartner KIT erarbeiteten Protokoll (Temperaturprofil) untersucht. Es hat sich gezeigt, dass sowohl Katholyt als auch Anolyt bei einer Temperatur zwischen 37°C und 49°C während eines typischen Heiz-/Kühlzyklus stabil bleiben.
- 3) Laut dem Bericht des Projektpartners First Flow Energy hat der Einsatz von neuen angepassten Elektrolyten in der Batterieanlage zu einer vorteilhaften Reduzierung des ohmschen Widerstands geführt.

2.1.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Teilvorhaben „Anpassung des VRFB-Elektrolyten zur Doppelnutzung in Batteriehybridsystem“ wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Elektrolyten in Vanadium(III)/(II)-, Vanadium(V)/(IV)- und Vanadium(IV)/(III)-Form untersucht um eine Korrelation mit der thermischen Stabilität von Elektrolyten zu finden. Diese Korrelation bildete die Grundlage, um die Elektrolytzusammensetzung zur Doppelnutzung der VRFB anzupassen.

Nach aktuellem Stand der Technik besteht ein kommerzieller VRFB-Elektrolyt aus 1,6 - 1,8 M Vanadiumsalzlösung in Schwefelsäure, wobei die Gesamtsulfatkonzentration bei 3 - 4,2 M liegt. Mit dieser Zusammensetzung kann man in der Praxis die VRFB in einem Temperaturbereich von 10 – 40 °C betreiben.

Es hat sich herausgestellt, dass die thermische Stabilität des positiven Elektrolyten bei erhöhter Temperatur mit dem C_V/C_S -Verhältnis korreliert, so dass eine Elektrolytbewertung auf Grundlage der Messung von C_V , C_S und der Leitfähigkeit zur Vorhersage der Elektrolytalterung bei hohem SoC und verschiedenen Betriebstemperaturen verwendet werden kann.

Im Projekt wurde gezeigt, dass die Verwendung eines verdünnten Vanadiumelektrolyten (C_V von 1,4 M) die Zyklierbarkeit der Batterie im Lade-Entlade-Betrieb verbessern kann bzw. die Kapazitäts- und ohmschen Verluste reduzieren. Für eine Doppelnutzung der VFB, bei denen der Vanadiumelektrolyt als Wärmetauscher oder für den Betrieb bei erhöhten Temperaturen verwendet wird, ist es notwendig, die Wasserstoffgasentwicklung im Tank für den Anolyten zu überwachen und die Elektrolytformulierung anzupassen.

Aus dem aktuellen Stand der Forschung an Redox-Flow-Batterien und aus den durchgeführten Arbeiten hat sich ergeben, dass der Fokus bei stationären Anwendungen in erster Linie auf eine zuverlässige Batteriefunktion und thermischen Stabilität der Elektrolyten liegt. Die erreichbare Energiedichte ist kein entscheidender Parameter mehr für die Doppelnutzung des Vanadiumelektrolyten in Batterieanlagen.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis wurde separat übermittelt.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Projekt BiFlow behandelte ein aktuelles Thema: Die Entwicklung von Elektrolytformulierungen für die Doppelnutzung der VRFB als Strom- und Wärmespeicher. Das ist ein wesentlicher Beitrag für Technologien für erneuerbare Energien.

Das Erreichen der Ergebnisse dieses Vorhabens wurde maßgeblich durch die Zusammensetzung des Projektkonsortiums, bestehend aus Forschungspartnern aus Industrie, Universität sowie außeruniversitären Forschungseinrichtungen, positiv beeinflusst. Im Rahmen dieses Projektes wurde ein Forschungsaufwand geleistet, der wegen seines Umfangs von den beteiligten Forschungspartnern nicht aus Eigenmitteln hätte bestritten werden können. So waren zum Beispiel grundlegende Arbeiten zum Verständnis der Chemie der Vanadium-Elektrolytlösungen notwendig, um die im Projekt angestrebte Elektrolytentwicklung umsetzen zu können.

Die Forschungsarbeiten wurden stets unter Berücksichtigung der Angemessenheit von Kosten und Nutzen durchgeführt. Sämtliche Beschaffungen und eingesetzten Methoden entsprachen dem Antrag und folgten dem Stand der Technik.

Die Untersuchungen zu Projektbeginn bestimmten überwiegend qualitativ die Art und den Umfang der thermischen Alterung von Elektrolyten. Darüber hinaus hat das Projekt instrumentelle Untersuchungsmethoden wie die Dampfraumanalyse mittels online-Massenspektroskopie und Titration eine sehr genaue Charakterisierung von Veränderungen ermöglicht. Die geleisteten Arbeiten waren daher notwendig und angemessen.

Bezüglich der Notwendigkeit der geleisteten Arbeiten und der empfangenen Zuwendung sei an dieser Stelle zusätzlich auf die Teilvorhabenbeschreibung des Fraunhofer ICT verwiesen (Kapitel 6: Notwendigkeit der Zuwendung, Seite 45).

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

- Aus Sicht einer industriellen Umsetzung sind die Ergebnisse in erster Linie für Elektrolythersteller interessant, da die Anforderungen an die Elektrolytzusammensetzung nach Durchführung des Projektes wesentlich deutlicher geworden waren. Darüber hinaus bietet die Doppelnutzung der Elektrolyttanks einer RFB zur gleichzeitigen Speicherung von Wärme- und elektrischer Energie, Potential, um die Konkurrenzfähigkeit von RFB im Vergleich zu anderen Batterietechnologien deutlich zu verbessern. Dies gilt für stationäre Anwendungen mit gleichzeitigem Strom- und Wärmebedarf, wodurch der Einsatz von Redox-Flow-Batterien in Industrie und Wohngebäuden erhöht und die Sektorkopplung im Bereich Strom und Wärme erleichtert werden kann.

Aus Sicht des Fraunhofer ICT als Forschungseinrichtung wurden im Rahmen des Verbundprojektes unmittelbar nutzbare Erkenntnisse vor allem im Be-

reich des chemischen Verhaltens von VRFB-Elektrolyten gewonnen. Weiterhin konnte das Potential der industriellen Umsetzung der bereits durch andere patentierten und in Kommerzialisierung bestehenden Elektrolytzusammensetzungen besser bewertet werden.

- Der Verwertungsplan bleibt unverändert. Folgende Punkte der Verwertung wurden bereits begonnen:
- Patentanmeldung „Chlorid-freie Elektrolytzusammensetzung für einen längeren Betrieb bei hohen Temperaturen (>40°C) in Vanadium Redox-Flow-Batterien“ wurde zur Prüfung eingereicht
- Es ist geplant die Ergebnisse aus dem BiFlow für eine Publikation vorzubereiten.
- Die Projektergebnisse wurden auf der jährlichen Tagung für Flow-Batterien (International Flow Battery Forum IFBF 2023, Prag, Juni 2023) präsentiert.
- Darüber hinaus wurde der Fraunhofer ICT Informationsflyer über BiFlow Projekt auf der Tagung „Energy Storage Days“ in Karlsruhe am KIT, März 2023 verteilt.
- Die im Projekt erworbenen Kenntnisse im Bereich von Elektrolytentwicklung werden weiter im bereits akquirierten öffentlichen Projekt StaVENo „Standardisierung von Vanadiumelektrolytlösungen und Normung für Flow-Batterien.“

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im März 2021 ist ein Artikel über die Untersuchung der thermischen Stabilität der Katholyten von VRFB erschienen (Modelling and Accelerated Testing of Catholyte Stability in Vanadium Flow Batteries“ D. Noel Buckley et al 2021 J. Electrochem. Soc. 168 030530). Diese Publikation ähnelte der Fragestellung des Projekts und befasste sich mit der Stabilisierung von Katholyten bei höheren Temperaturen durch Verdünnung bzw. durch Veränderung der Elektrolytzusammensetzung und war somit thematisch sehr relevant. Die VRFB Elektrolyte im BiFlow Projekt beinhalten jedoch Phosphorsäure als Additiv und unterscheiden sich somit von denen aus der o.g. Veröffentlichung. Ansonsten sind aus Sicht des ICT keine neuen, für die Durchführung des Projektes relevanten Ergebnisse Dritter bekannt geworden.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes in folgender Publikation veröffentlicht:

- 1) N.Roznyatovskaya, M. Fühl, J.Noack, P.Fischer “Adjustment of electrolyte composition for all-vanadium flow-batteries and its effect on the

thermal stability of electrolyte for positive and negative half-cells“ geplant in *Energy Technologies* in 2023 (das Manuskript ist eingereicht).

An folgenden Tagungen wurden die Ergebnisse präsentiert:

- 1) IFBF 2023 am 27-29.06.2023, Prag, Tschechien, 2023, Vortrag “Evaluation of electrolytes for all-vanadium redox-flow batteries: thermal and chemical stability“ N. Roznyatovskaya, M. Fühl, J. Noack, P. Fischer.
- 2) „Energy Conversion Days“ am 21-23.03.2023, KIT, Karlsruhe, Deutschland. Der gemeinsame Flyer mit Informationen über BiFlow befindet sich im Anhang (Kapitel 3.1 ab Seite 22).

3 Anhang

3.1 Informationsflyer zum „Energy Conversion Days“ 2023 am KIT

Im Rahmen von „Energy Conversion Days“ am 21-23.03.2023 wurde ein Informationsflyer über Biflow Projekt verteilt und die Führungen der Teilnehmer zur BiFlow Anlage in Bruchsal organisiert.

Informationsflyer zum „Energy Conversion Days“ 2023 am KIT

Real-time optimization of setup

The whole setup is controlled through a centralized Energy Management System (EMS), where the operations take place at 250ms/raster. The EMS aims at solving a multi-objective optimization problem with the following aims:

- Improve economic performance of VRFB and LIB by reducing operation losses and standby consumption
- Maximize waste heat utilization of VRFB
- Reduce aging of VRFB and LIB
- Improve setup self-sufficiency in terms of electricity and hot water requirement

$P_{LIB,E}$ → Electrical load of LIB
 $P_{VRFB,E}$ → Electrical load of VRFB
 $P_{Th,H2O}$ → Thermal load of VRFB

3-dimensional optimization problem

Challenge: Operational efficiency of VRFB is not only dependent on its electrical but also thermal state. The unique dual usage of VRFB creates a new 3-dimensional optimization problem statement where the EMS must find the optimum operation point in the operation volume, where the hybrid storage system is not only optimized in electrical terms, but the VRFB is also optimized in thermal terms as visualized above.

Batterietechnik des KIT
 Karlsruhe Institute of Technology
 Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Gebäude 276
 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
<https://www.batterietechnik.kit.edu>

Dr. Christian Kupper
 Phone +49 721 608-28291
Christian.Kupper@kit.edu

1st Flow Energy Solutions GmbH
 Im Brunnenfeld 6-9
 79224 Umkirch
www.1stFlow-Energy.com

Dr. Frank Säuberlich
F.Saeuberlich@1stFlow-Energy.com

Fraunhofer ICT
 Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT
 Joseph-von-Fraunhofer Str. 7
 76327 Pfaffatal, Germany
www.ict.fraunhofer.de

Dr. Nataliya Rozmyslovskaya
 Phone +49 721 4640-659
Nataliya.Rozmyslovskaya@ict.fraunhofer.de

Development of a Vanadium redox-flow battery hybrid system as a storage system for integration into heat and electricity supply

Supported by:

 on the basis of a decision by the German Bundestag

Innovative storage system

The project setup located in a student residence in Bruchsal, Germany, aims to prove the following innovation steps:

Real-life Multi Energy system setup

Hybrid storage in application: A vanadium redox-flow (VRFB) and lithium-ion battery (LIB) are installed to function as hybrid energy storage. With an optimal operation strategy, this system might reach higher efficiencies than their parts.

Increase of the overall efficiency of the VRFB: VRFB show much lower efficiency when cycled (approx. 70%). A new thermal coupling system is designed to recuperate most of the heat losses and therefore aims to reach overall efficiencies of >90%.

Innovative dual usage of VRFB as heat storage: Furthermore, the VRFB is adapted to store heat within their electrolyte tanks. Opening possibilities for cost and space effective sector coupling for the energy transition.

1st Flow BiFlow-Demonstrator

The vanadium redox-flow battery (VRFB) has a nominal power of 20 kW and capacity of 100 kWh (upgradeable to 200 kWh). Due to the VRFBs modified electrolyte composition, it operates at an expanded temperature range of 10 - 55°C. Each electrolyte tank is equipped with a 30 kW heat exchanger, transferring excess heat from the VRFB to the heating infrastructure of the building.

Scheme of a vanadium flow battery

Features:

- Cycle life > 20 000 cycles
- Product lifetime exceeding 20 years
- Recyclable electrolyte and battery components
- Neither flammable nor explosive
- Independent power to capacity ratio
- No degradation of capacity during operational lifetime

Adaptation of electrolyte for dual use

- Adaptation of VFB electrolyte for dual (electrochemical and thermal) use in the range of 10 °C - 50°C
- Investigation of the relationship between electrolyte formulation and the operating characteristics of at elevated temperature.

Flow cell set-up for electrolysis and charge-discharge tests

Challenge: Current VFB electrolytes operating temperature range is 0 °C - 35 °C. Vanadium tend to condense irreversibly to vanadium pentoxide at around 40 °C. Following solutions are investigated:

1. Use of additives, which stabilize pentavalent vanadium solutions and prevent flocculation of vanadium oxides
2. Use mixtures with sulfuric acid, adjustment of vanadium to sulfuric acid concentrations.

Approach: By diluting the electrolyte with acid, the thermal stability of electrolyte can be enhanced at the expenses of battery capacity → compromise between stability and capacity is investigated.

Output: extended specifications for V electrolytes

3.2 Literatur

- [1] Skyllas-Kazacos, M.; Cao, L.; Kazacos, M.; Kausar, N.; Mousa, A. Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery-A Review. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1521–1543, doi:10.1002/cssc.201600102
- [2] Li, L.; Kim, S.; Wang, W.; Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Chen, B.; Zhang, J.; Xia, G.; Hu, J.; Graff, G.; et al. A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 394–400, doi:10.1002/aenm.201100008
- [3] Roznyatovskaya, N.; Noack, J.; Mild, H.; Fühl, M.; Fischer, P.; Pinkwart, K.; Tübke, J.; Skyllas-Kazacos, M. Vanadium Electrolyte for All-Vanadium Redox-Flow Batteries: The Effect of the Counter Ion. *Batteries* **2019**, *5*, 13, doi:10.3390/batteries5010013
- [4] Rahman, F.; Skyllas-Kazacos, M. Evaluation of additive formulations to inhibit precipitation of positive electrolyte in vanadium battery. *Journal of Power Sources* **2017**, *340*, 139–149, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.071
- [5] Liu, H.; Xu, Q.; Yan, C.; Qiao, Y. Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 8783–8790, doi:10.1016/j.electacta.2011.07.083.
- [6] Yuan, X.-Z.; Song, C.; Platt, A.; Zhao, N.; Wang, H.; Li, H.; Fatih, K.; Jang, D. A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *International Journal of Energy Research* **2019**, *50*, 88, doi:10.1002/er.4607
- [7] Chen, F.; Gu, S.; Ma, Q.; Liu, Q.; Zhang, M. Vanadium(III)/Vanadium(II) and Hydrogen Evolution Thermodynamic Behavior at the Negative of the All-Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Electrochem. Soc* **2017**, *164*, A2403–A2406, doi:10.1149/2.0751712jes
- [8] Kausar, N.; Mousa, A.; Skyllas-Kazacos, M. The Effect of Additives on the High-Temperature Stability of the Vanadium Redox Flow Battery Positive Electrolytes. *CHEMELECTROCHEM* **2016**, *3*, 276–282, doi:10.1002/celc.201500453
- [9] Cao, L.; Skyllas-Kazacos, M.; Menictas, C.; Noack, J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry* **2018**, doi:10.1016/j.jechem.2018.04.007.
- [10] Xi, J.; Xiao, S.; Yu, L.; Wu, L.; Liu, L.; Qiu, X. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery—Part 2: Cell research. *Electrochimica Acta* **2016**, *191*, 695–704, doi:10.1016/j.electacta.2016.01.165
- [11] Xiao, S.; Yu, L.; Wu, L.; Liu, L.; Qiu, X.; Xi, J. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery—Part 1: Electrolyte research. *Electrochimica Acta* **2016**, *187*, 525–534, doi:10.1016/j.electacta.2015.11.062
- [12] Xi, X.; Li, X.; Wang, C.; Lai, Q.; Cheng, Y.; Zhou, W.; Ding, C.; Zhang, H. Impact of Proton Concentration on Equilibrium Potential and Polarization of Vanadium Flow Batteries. *ChemPlusChem* **2014**, n/a, doi:10.1002/cplu.201402040

- [13] Mousa, A.; Skyllas-Kazacos, M. Kinetics of V III and V II Sulfate Precipitation Processes in Negative Half-Cell Electrolyte of the Vanadium Redox Flow Battery. *CHEMELECTROCHEM* **2017**, *4*, 130–142, doi:10.1002/celc.201600426
- [14] Zhao, Y.; Le Liu; Qiu, X.; Xi, J. Revealing sulfuric acid concentration impact on comprehensive performance of vanadium electrolytes and flow batteries. *Electrochimica Acta* **2019**, *303*, 21–31, doi:10.1016/j.electacta.2019.02.062.
- [15] Wang, K.; Zhang, Y.; Liu, L.; Xi, J.; Wu, Z.; Qiu, X. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery-Part 3: The effects of total vanadium concentration and sulfuric acid concentration. *Electrochimica Acta* **2018**, *259*, 11–19, doi:10.1016/j.electacta.2017.10.148.
- [16] Roznyatovskaya, N.V.; Roznyatovsky, V.A.; Höhne, C.-C.; Fühl, M.; Gerber, T.; Küttinger, M.; Noack, J.; Fischer, P.; Pinkwart, K.; Tübke, J. The role of phosphate additive in stabilization of sulphuric-acid-based vanadium(V) electrolyte for all-vanadium redox-flow batteries. *Journal of Power Sources* **2017**, *363*, 234–243, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.100