



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2019

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 19108 BG

Entwicklung eines Ultraschallsensors und Erarbeitung von Simulationsmodellen zur Untersuchung von magnetohydraulischen Strömungen in Zink-Slurry-Batterien

Laufzeit:

01.04.2016 – 31.12.2018

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH,
Duisburg

Technische Universität Dresden
Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik
Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik

iuta.de

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19108 BG

Thema

Entwicklung eines Ultraschallsensors und Erarbeitung von Simulationsmodellen zur Untersuchung von hochbelasteten Mehrphasenströmungen am Beispiel von magnetohydraulischen Zink-Slurry-Batterien

Berichtszeitraum

01.04.2016 bis 31.12.2018

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. IUTA

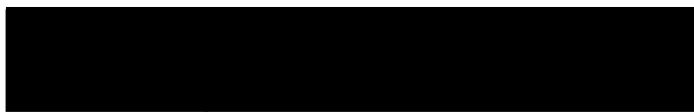
Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1 (ZBT): Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH, Carl-Benz-Straße 201, 47057 Duisburg

Forschungsstelle 2 (MST): Technische Universität Dresden, Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik, Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik, 01062 Dresden

Lucas Feiereabend *Lars Büttner*

Duisburg, 04.06.2019
Ort, Datum



Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

Inhalt

Zusammenfassung und abschließende Bewertung	3
Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse	6
Arbeiten und Ergebnisse	10
1. Untersuchung am skalierten fluidischen Modell einer durchströmten Zink-Luft Batterie .	12
1.1 Skaliertes fluidisches Modell der durchströmten Zink-Luft-Batterie (AP 1)	13
1.2 Messsystem für die Strömungsbildgebung am skalierten fluidischen Modell	14
1.3 Numerische Modellierung (AP 5)	19
1.4 Strömungsuntersuchung in einem skalierten fluidischen Modell der Zink-Luft-Batterie (AP 4, AP 5)	21
2. Mikroskopische Strömungsuntersuchung	24
2.1 Aufbau einer aktiven durchströmten Zink-Luft Batterie (AP 9)	24
2.2 Mikroskopische Ultraschallströmungsmessung	27
2.3 Numerische Modellierung (AP 6, AP 11)	31
2.4 Strömungsuntersuchung an einer betriebenen Zink-Luft Batterie (AP 10)	33
2.5 Elektrochemische Charakterisierung einer betriebenen Zink-Luft Batterie (AP 10, AP13)	36
3. Aufbau eines Funktionsmusters für das Ultraschallströmungsmesssystem (AP 12)	40
4. Ableitung von Auslegungskriterien für Zn-Slurry-Anoden (AP 13)	41
Referenzen	43
Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung	46
Forschungsstelle 1 (ZBT)	46
Forschungsstelle 2 (MST)	47
Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten	48
Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens	50
Zusammenstellung aller vorhabensbezogener Veröffentlichungen	53
Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	54
Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes	56
Förderungshinweis	57
Durchführende Forschungsstellen	57

Zusammenfassung und abschließende Bewertung

Metall-Luft-Batterien besitzen ein hohes Potential für die Energiespeicherung, u.a. zur Pufferung und besseren Nutzung der volatil anfallenden erneuerbaren Energiequellen. Auf der einen Seite ist Luft als Reaktionspartner überall verfügbar und leicht. Auf der anderen Seite bietet Zink als metallischer Reaktionspartner eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Alternativen von hoher Verfügbarkeit, geringen Kosten und geringer Toxizität. Insgesamt ist theoretisch eine hohe gravimetrische Energiedichte möglich, im Idealfall etwa dreimal höher als bei Lithium-Ionen-Batterien. Herausforderungen bei sekundären (wiederaufladbaren) Zink-Luft-Batterien bestehen jedoch bisher noch in der technischen Umsetzung. Die für den großtechnischen Einsatz benötigten Leistungsdichten, Entladetiefen und eine ausreichende Zyklenstabilität konnten bisher noch nicht nachgewiesen werden. Neben der Entwicklung von leistungsfähigen und langzeitstabilen Katalysatoren für die Sauerstoffelektrode (Sauerstoffverzehrkathoden, sauerstoffentwickelnde Elektroden, bifunktionale Elektroden) besteht Forschungs- und Entwicklungsbedarf auf Seite der Zinkanode. Einerseits muss die Bildung von Passivierungsschichten bei hohen Stromdichten, welche die mögliche Entladetiefe einschränken, kontrolliert werden. Andererseits muss die Abscheidung von festem Zink beim Ladeprozess kontrolliert werden, welche im ungünstigen Fall dendritisch lokal passiert und nach wenigen Zyklen zur Zerstörung des Separators und zum Kurzschluss führen kann.

Ein spezieller Lösungsansatz ist die Ausführung der Zinkelektrode als Suspensionselektrode (im Folgenden auch Suspension, Slurry-Elektrode oder Slurry genannt). Dabei strömt Zink in Form von Mikropartikeln dispergiert im flüssigen Elektrolyten (wässrige Kaliumhydroxidlösung) durch die Zelle. Um die Sedimentation der metallischen Partikel im Elektrolyten zu reduzieren, wird die Viskosität durch die Zugabe von Gelmitteln erhöht, was den nicht-Newtonschen Charakter des Fluides verstärkt. Aufgrund der mikropartikulären Form des Zinks ergibt sich eine dynamische dreidimensionale Elektrode mit großer Oberfläche. Bei ausreichender elektrischer Kontaktierung der Partikel ermöglicht eine solche Zinkanode hohe auf die Zellfläche bezogene Reaktionsraten und folglich hohe Stromdichten. Die lokale auf die Partikeloberfläche bezogene Stromdichte ist dabei vergleichsweise niedrig. Weiterhin soll die dynamisch bewegte Elektrode dafür sorgen, dass die einzelnen Partikel jeweils nur kurzzeitig elektrisch kontaktiert sind. So soll beim Entladeprozess die lokale Akkumulation von Reaktionsprodukten verhindert und die Bildung von Passivierungsschichten an der Partikeloberfläche minimiert werden. Beim Ladeprozess wiederum soll die lokale Zinkabscheidung auf der Oberfläche der Partikel erfolgen, was durch die Dynamik der Elektrode eine Dendritenbildung verhindert und eine hohe Zyklenfestigkeit ermöglicht. Ein weiterer Vorteil der Suspensionselektrode ist, wie bei Brennstoffzellen, die Entkopplung der Kapazität von der Zelleistung, da die chemische Energie hauptsächlich in der Suspension gespeichert ist, welche separat gelagert werden kann.

Somit haben die Zusammensetzung und die komplexe Strömungsmechanik der zweiphasigen, nicht-Newtonschen Suspension eine große Bedeutung für das Verhalten, die Auslegung und den Betrieb einer durchströmten Zink-Slurry-Batterie (im Folgenden als Zink-Slurry-Flow-Batterie bezeichnet, kurz ZSFB). Um verbesserte Zellkonzepte und -designs zu entwickeln, müssen die multivariaten, nicht-linearen Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der Suspension, deren Fließeigenschaften, den geometrischen Dimensionen und Strömungsbedingungen in der Zelle und den elektrochemischen Zielgrößen (spezifische Zelleistung, energetische Kapazität der Suspension) verstanden und quantifiziert werden. Das Ziel dieses Forschungsprojektes war die Entwicklung von Methoden zur messtechnischen und simulativen Untersuchung der Suspensionselektrode mit Fokus auf den strömungsmechanischen Eigenschaften.

Auf der einen Seite sollte eine bildgebende Messmethode für die Auflösung von zweidimensionalen Strömungsfeldern der zu untersuchenden Zink-Elektrolyt-Suspensionsströmung in kleinen Geometrien entwickelt werden. Andererseits sollte die Strömung mit effizienten, mehrdimensionalen Simulationsmethoden abgebildet werden. Weiterhin sollten die Simulationsmethoden ebenfalls die relevanten Reaktions- und Transportprozesse in einer strömenden Suspensionselektrode abbilden, um den Einfluss von Suspensionszusammensetzung und Strömungsbedingungen auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode detailliert untersuchen zu können. Als Referenz für die Simulationsmethoden sollten die mit dem neuen Messsystem aufgezeichneten Strömungsmessungen verwendet werden, sowie die elektrochemischen Leistungsdaten einer ZSFB.

Im Rahmen des Projektes konnte ein Messsystem zur Durchführung von Ultraschallströmungsmessungen nach dem Phased-Array-Prinzip aufgebaut und angewendet werden. Zur Strömungsmessung wurden zwei Messverfahren implementiert, charakterisiert und für die Messung in Partikelsuspensionen qualifiziert:

1. Bei **Ultrasound Imaging Velocimetry** werden analog zur laser-optischen Particle Image Velocimetry nacheinander Partikelbilder aufgenommen und diese korreliert, um eine Strömungsgeschwindigkeit zu ermitteln. Dabei kann eine örtliche Auflösung im Bereich von 1 mm in einem Messfeld von 15 mm x 20 mm erreicht werden. Dies ermöglicht erstmals eine Messung des Strömungsfeldes in der verwendeten Zinksuspension.
2. Weiterhin wurde ein **Messverfahren zur hochaufgelösten Messung der Suspensionsströmung** in sehr kleinen Geometrien entwickelt, um die Strömung in einer aktiven ZSFB erfassen zu können. Dabei werden nicht-lineare akustische Effekte

von speziell eingebrachten Streukörpern genutzt. Dabei wird eine Ortsauflösung im Bereich von 100 μm bei einer Eindringtiefe von bis zu 4 mm erreicht. Dies ermöglicht erstmals die Messung der Suspensionsströmung in einer betriebenen ZSFB.

Für die Simulation der Suspensionselektrode wurden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. Um die Strömungsphänomene akkurat abzubilden, aber gleichzeitig den Rechenaufwand moderat zu halten, wurde die Suspension mit einer homogenen, makroskopischen Finiten-Volumen-Methode aufgelöst. Die speziellen Strömungseigenschaften des gelierten Slurries (Wandgleiten, zeitabhängige nicht-Newtonsche Eigenschaften) wurden mit angepassten Transportmodellen und Randbedingungen modelliert. Eine Parametrierung des Modells wurde anhand der Strömungsmessdaten durchgeführt, sodass sich vor allem die kritischen Phänomene der Slurryströmung (Ausbildung von Totzonen) gut mit dem numerischen Modell beschreiben lassen.

Für das elektrochemische Modell der Suspensionselektrode wurde ein zweiphasiger Ansatz verwendet (CFD-DEM-Methode), womit sich direkt die dynamische Partikelperkolation im Elektrodenvolumen berechnen lässt. Mit dem effektiven Stoff- und Ladungstransport im Elektrolyt und sowie dem Ladungstransport im Partikelnetzwerk und den lokal berechneten elektrochemischen Reaktionsraten im Elektrodenvolumen lässt sich die Leistungsfähigkeit einer Suspensionselektrode für verschiedene Konfigurationen berechnen.

Weiterhin konnten erstmals in einer betriebenen ZSFB simultan die Strömung und die elektrochemische Performance mit verschiedenen Konfigurationen der Slurry-Elektrode (Variation von Strömungsgeschwindigkeit, Zinkbeladung, Binderanteil, Spaltgröße und Magnetfeld) vermessen und teilweise korreliert werden. Da sich die Versuche verhältnismäßig aufwendig zeigten und die Ergebnisse aufgrund des komplexen Zusammenspiels aus Partikel-Elektrolyt-System, Luftversorgung der Kathode und Wasserhaushalt Schwankungen unterlagen, konnten die Variationen nur punktuell untersucht werden und sollten in zukünftigen Arbeiten bestätigt und ausgedehnt werden.

Abschließende Bewertung:

Die wesentlichen Ziele des Vorhabens wurden erreicht. Es wurden ultraschallbasierte Messmethoden mit hoher örtlicher Auflösung (0,1 mm) zur Vermessung zweidimensionaler Strömungsfelder von hochbeladenen (Zink-)Suspensionen entwickelt und validiert. Es wurden Simulationsmethoden zur effizienten, mehrdimensionalen Abbildung der komplexen, nicht-Newtonschen Suspensionsströmung weiterentwickelt und implementiert. Die Ergebnisse der Strömungssimulationen konnten anhand der gemessenen Strömungsdaten bestätigt werden. Das dynamische Mehrphasen-Modell zur elektrochemischen Simulation der Partikel-Elektrolyt-

Suspension wurde auf Plausibilität überprüft, konnte jedoch quantitativ noch nicht validiert werden, da sich die Ermittlung der effektiven Parameter für das Modell kompliziert gestaltet. An dieser Stelle sollte in weiterführenden Arbeiten mit speziell angepassten Zwischenuntersuchungen angeknüpft werden. Weiterhin wurde erstmals das Strömungsfeld einer Suspensionselektrode in einer betriebenen Batteriezelle gemessen und konnte mit der elektrochemischen Performance korreliert werden. Diese Messdaten können in weiteren Schritten ebenfalls zur Validierung der entwickelnden elektrochemischen Simulationsmodelle herangezogen werden.

Die in diesem Projekt entwickelten Methoden zu Messung und Simulation von nicht-Newton'schen, komplexen Suspensionsströmungen lassen sich ebenfalls in anderen Forschungs- und Entwicklungsbereichen anwenden: Zementherstellung, Verarbeitung von Kunststoffen und (hochbeladener) Compounds, Verarbeitung von Pasten und Suspensionen in der Kosmetik- und Nahrungsmittelindustrie, Behandlung von Klärschlamm, etc.

Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

Die im Antrag beschriebenen Ziele dieses Vorhabens waren:

1. Weiterentwicklung der Simulationsmethoden für hochbeladene Suspensionsströmungen:
 - a) Grobaufgelöste CFD-DEM-Kopplung für nicht-Newton'sche Fluide
 - b) Kopplung der Strömungsmechanik mit Stofftransport, Elektrochemie und Elektrodynamik
2. Entwicklung eines hochauflösenden Ultraschall-Messverfahrens für opake, hochbeladene Fluidströmungen in kleinen Geometrien
3. Validierung der Simulationsmethoden durch die simultane Messung von elektrochemischen Leistungsdaten und Strömungsfeldern in einer magnetohydrodynamischen Zink-Slurry-Batteriezelle und
4. Ableitung von Auslegungskriterien für Zn-Slurry-Anoden

Diese Ziele konnten im Rahmen des Vorhabens im Wesentlichen erreicht werden. In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Projektziele und Ergebnisse Punkt für Punkt gegenübergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte und Maßnahmen, welche für ein Erreichen der Projektziele durchgeführt wurden, ist im anschließenden Kapitel dargestellt.

No.	Zielsetzung gemäß Forschungsantrag	Erzieltes Projektergebnis	Ziel erreicht?
-----	------------------------------------	---------------------------	----------------

1a	Weiterentwicklung der Simulationsmethoden für hochbeladene Suspensionsströmungen: grobaufgelöste CFD-DEM-Kopplung für nicht-Newton'sche Fluide	Zu Beginn des Projektverlaufs wurde die Suspensionsströmung zunächst mit einer Multiskalen- und Mehrphasensimulationsmethode, der CFD-DEM-Methode, betrachtet, welche die Bewegung der einzelnen Partikeln und deren Interaktion untereinander sowie die Interaktion mit dem Fluid abbildet. Aufgrund des sehr hohen Rechenaufwandes und der großen Anzahl unbekannter Parameter dieser Methode wurde im Verlaufe des Projektes von der Methode abgesehen und die Suspension als homogenes Fluid modelliert. Um das spezielle strömungsmechanische Verhalten der gelierten Suspension abzubilden, wurden Modelle zur Beschreibung der zeitabhängigen Rheologie verwendet und angepasst. Des Weiteren wurde ein Abgleiten an glatten Wänden aufgrund von Scherkräften für das Fluid berücksichtigt. Mit den angepassten Eigenschaften lässt sich das strömungsmechanische Verhalten solcher Fluide gut abbilden, wie der Vergleich mit den Messungen zeigt.	ja
1b	Weiterentwicklung der Simulationsmethoden für hochbeladene Suspensionsströmungen: Kopplung der Strömungsmechanik mit Stofftransport, Elektrochemie und Elektrodynamik	Es wurde ein mehrphasiges Simulationsmodell für dynamische Suspensionselektroden entwickelt und implementiert, welches den Transport von Impuls und Ladung in beiden Phasen sowie den Speziestransport im Elektrolyten berücksichtigt. Die dynamische aktive Elektrodenfläche in den Batteriekämen lässt somit direkt anhand der Partikelkontaktierung bestimmen lässt. Die Methoden lassen sich auch auf einphasige Simulationsmethoden übertragen, allerdings muss dann die lokale aktive Elektrodenfläche anderweitig abgeschätzt werden.	ja

2	<p>Entwicklung eines hochauflösenden Ultraschall-Messverfahrens für opake, hochbeladene Fluidströmungen in kleinen Geometrien</p>	<p>Im Ergebnis des Projektes konnte ein Ultraschallbasiertes Strömungsmesssystem aufgebaut und angewendet werden. Im Antrag war vorgesehen ein dopplerbasiertes Geschwindigkeitsmessverfahren mit der Phased-Array-Technik zu nutzen. Es wurde jedoch festgestellt, dass aufgrund der Wellenfrontverzerrungen durch die Partikel in der Suspension nicht tolerierbare Messunsicherheiten auftreten. Außerdem kann die geforderte Auflösung zur Anwendung in der betriebenen ZSFB nicht erreicht werden. Es wurden zwei alternative Ultraschallströmungsmessverfahren implementiert und für die Messung der Suspensionsströmung angewendet. Einerseits die Ultrasound Imaging Velocimetry zur Vermessung des makroskopischen Strömungsfeldes mit einer Auflösung von etwa 1 mm. Weiterhin wurde ein hochauflösendes Messverfahren unter Nutzung nicht-linearer akustischer Effekte und Particle Tracking entwickelt und angewendet, welches eine örtliche Auflösung von etwa 0,1 mm und damit die Messung in einer betriebenen ZSFB ermöglicht. Somit konnte das Projektziel erreicht werden.</p>	ja
3	<p>Validierung der Simulationsmethoden durch die simultane Messung von elektro-chemischen Leistungsdaten und Strömungsfeldern in einer magnetohydrodynamischen Zink-Slurry-Batteriezelle</p>	<p>Das homogene, makroskopische Modell zur Simulation der Slurry-Strömung wurde anhand der Strömungsmessergebnisse parametrisiert. Mit dem Parametersatz können die zweidimensionalen Strömungsfelder für unterschiedliche Betriebspunkte ausreichend gut reproduziert werden. Somit wird das Modell als validiert betrachtet.</p> <p>Das Mehrphasenmodell für die</p>	teilweise

		<p>elektrochemische Simulation der Slurry-Elektrode bedarf einer ganzen Reihe an Parametern, welche nicht direkt aus den bisherigen Messergebnissen zu ermitteln sind. In sich wurde es auf Plausibilität geprüft, der Abgleich mit sinnvollen realen Messergebnissen konnte noch nicht durchgeführt werden. Das Modell sollte in Zukunft zunächst eingehend mit speziell zugeschnittenen Charakterisierungsmethoden parametrisiert werden (elektrochemische Impedanzspektroskopie des Slurries und an einer polierten Zinkplatte mit flüssigem Elektrolyt)</p>	
4	Ableitung von Auslegungskriterien für Zn-Slurry-Anoden	<p>Aus Simulation und Experiment konnten einige Auslegungskriterien für Zn-Slurry-Anoden abgeleitet werden. Dabei stehen einerseits die Geometrie der fluidführenden Strukturen eines Batteriesystems und andererseits die Parameter Strömungsgeschwindigkeit, Zusammensetzung der Suspension und Kanalgeometrie im Vordergrund.</p>	teilweise

In diesem Projekt stand die Methodenentwicklung im Vordergrund, und das Hauptziel war es, die beschriebenen Messmethoden zur Strömungsuntersuchung und Methoden zur Strömungs- sowie elektrochemischen Modellierung solcher Suspensionselektroden zu entwickeln und zu validieren. Folglich konnten die Untersuchungen an der Zelle nur punktuell durchgeführt werden. Um das Strömungsverhalten und die elektrochemischen Eigenschaften vergleichbarer Suspensionselektroden im Detail zu verstehen und zu quantifizieren, sollten in folgenden Arbeiten die entwickelten Mess- und Simulationsmethoden intensiv angewendet werden, um einerseits die gefundenen Effekte zu bestätigen und andererseits den zu untersuchenden Parameterraum zu vergrößern. Zu den elektrochemischen Messungen wurden bisher keine äquivalenten Simulationen durchgeführt, da einerseits der Fokus bei der Modellierung zu der korrekten und effizienten Abbildung der komplexen, nicht-Newtonschen und zeitabhängigen Strömungseigenschaften verlagert hat. Andererseits weisen die Messungen aufgrund des komplexen Partikelsystems und des Testaufbaus noch zu hohe Schwankungen auf, um die

absoluten Messergebnisse direkt mit elektrochemischen Simulationen zu vergleichen. Obwohl qualitative Vergleiche bereits möglich sind, müssen für den direkten quantitativen Vergleich zunächst alle Parameter für die Simulation ermittelt und kalibriert werden, wie z. B. die effektive Partikelleitfähigkeit, das effektive Partikel-Oberflächen/Volumen-Verhältnis, Austauschstromdichte und Transferkoeffizienten für die elektrochemischen Reaktionen, etc. Dazu sollte beispielsweise ein vereinfachter, reproduzierbarer Testaufbau einer festen, glatten Zinkelektrode mit definierter Oberfläche und stehendem und fließendem Elektrolyten ohne Partikel vermessen werden. Weiterhin sollte die elektronische und die ionische Leitfähigkeit der Suspensionselektrode mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelt werden bei verschiedenen Beladungs- und Strömungszuständen ermittelt werden. So kann man strukturiert Parameter für das Simulationsmodell ermitteln und die Limitierungen des Modells quantifizieren.

Arbeiten und Ergebnisse

In diesem Projekt wurden die komplementären Kompetenzen der Forschungsstellen ZBT und MST zusammengeführt.

Das Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) beschäftigt sich mit angewandter Forschung im Bereich der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie sowie der Batterietechnik. Seit mehreren Jahren werden in der Abteilung „Wasserstoff und Batterien“ Elektroden für Li-Ionen-Batterien auf Basis neuartiger Materialien entwickelt und in unterschiedlichen Testzellen elektrochemisch untersucht. Die bestehenden Kompetenzen hinsichtlich Entwicklung, Konstruktion und Charakterisierung von statischen und durchströmten elektrochemischen Systemen werden seit mehreren Jahren ebenfalls auf die Zink-Luft-Batterietechnik mit dem Konzept der strömenden Suspensionselektrode in verschiedenen Forschungsprojekten übertragen, welche in enger Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen und anderen Partnern untersucht und weiterentwickelt werden. Im Bereich der Modellierung und Simulation beschäftigt sich das ZBT vor allem mit Strömungs- und Transportprozessen in verschiedenen elektrochemischen Energiesystemen wie in verschiedenen Brennstoffzellentypen (NT-PEMFC, HT-PEMFC, DMFC) und Batterien. So wurden auch die Kompetenzen im Bereich der numerischen Strömungssimulation von zweiphasigen, nicht-Newton'schen Suspensionen stark ausgebaut und konnten auf die Zink-Elektrolyt-Suspension angewendet werden. Typischerweise werden am ZBT Strömungsmessungen mit laser-optischen Messmethoden (LDA, PIV, μ PIV) durchgeführt, um Simulationsmethoden und -daten zu validieren. Im Fall des intransparenten Zink-Slurrys sind die etablierten Methoden nicht anwendbar, weswegen in diesem Projekt ein angepasstes ultraschallbasiertes Messverfahren zur Untersuchung der komplexen Slurryströmung und Validierung der Simulationsmodelle entwickelt werden sollte.

Die Zielsetzung der MST liegt in der Entwicklung innovativer ultraschallbasierter Prozess- und insbesondere Strömungsmesstechnik sowie in deren Anwendung auf komplexe Fragestellungen in Forschung und Industrie. Dabei können Kompetenzen im Bereich des Ultraschalls (Modellierung, Simulation, experimentelle Anwendung, Auslegung von Ultraschall-Arrays) sowie der Systemtechnik und Elektrotechnik (Entwicklung und Aufbau von Ansteuerelektronik, Verwendung digitaler Signalprozessoren, FPGA basierte Signalauswertung, komplexe Signalverarbeitung) angewendet werden. Auf Grundlage dieser Kompetenzen konnte ein vollständiges Ultraschallmesssystem (Ansteuerelektronik, Ultraschallwandlerdesign, Signalverarbeitung, etc.) entwickelt, aufgebaut und zur hochaufgelösten Strömungsmessung in Suspensionen angewendet werden. In vorangegangenen Projekten konnte bereits erfolgreich eine Strömungsmessung in opaken Fluiden (vor Allem in flüssigen Metallen) gezeigt werden. Dabei wurde das Pulse-Wave-Doppler Verfahren eingesetzt und mit Ultraschall-Arrays kombiniert. Auf diese Weise konnte eine zweidimensionale und zweikomponentige Strömungsmessung erreicht werden. Für die Strömungsmessung in Suspensionen konnte diese Verfahren jedoch nicht angewendet werden. Der Grund dafür sind die aufgrund der Partikel auftretenden Wellenfrontverzerrungen der Ultraschallwelle, welche zu einer starken Störung der Phase des empfangenen Signals führen. Da die dopplerbasierten Geschwindigkeitsmessverfahren auf einer Auswertung der Phase beruhen, kommt es zu nicht tolerierbare Messunsicherheiten. Im Rahmen des Forschungsvorhaben wurden daher alternative Verfahren zur ultraschallbasierten Geschwindigkeitsmessung angewendet. Zur Messung der makroskopischen Strömung im skalierten Modell der ZSFB wurde die Ultrasound Imaging Velocimetry genutzt, welche robuster gegenüber den Phasenstörungen ist, da die Signalintensität ausgewertet wird. Die erforderliche Ortsauflösung für die Messung in einer betriebenen Zelle kann jedoch auch mit dieser Technik nicht erreicht werden. Es wurde daher außerdem ein neuartiges Verfahren entwickelt, welches auf der Nutzung nichtlinearer akustischer Effekte, der Anwendung komplexer Signalvorverarbeitung und dem Particle Tracking beruht. Dieses erlaubt eine Strömungsmessung im Anodenspalt einer betriebenen ZSFB mit einer Spaltbreite von nur 2 mm bzw. 4 mm mit einer Ortsauflösung im Bereich von 100 μm . Im Ergebnis des Projektes konnte dieses Messverfahren an einer solchen ZSFB angewendet werden, um erstmals Strömungsmessdaten zur Validierung der numerischen und elektrochemischen Simulationen aus einer betriebenen Zelle zu generieren.

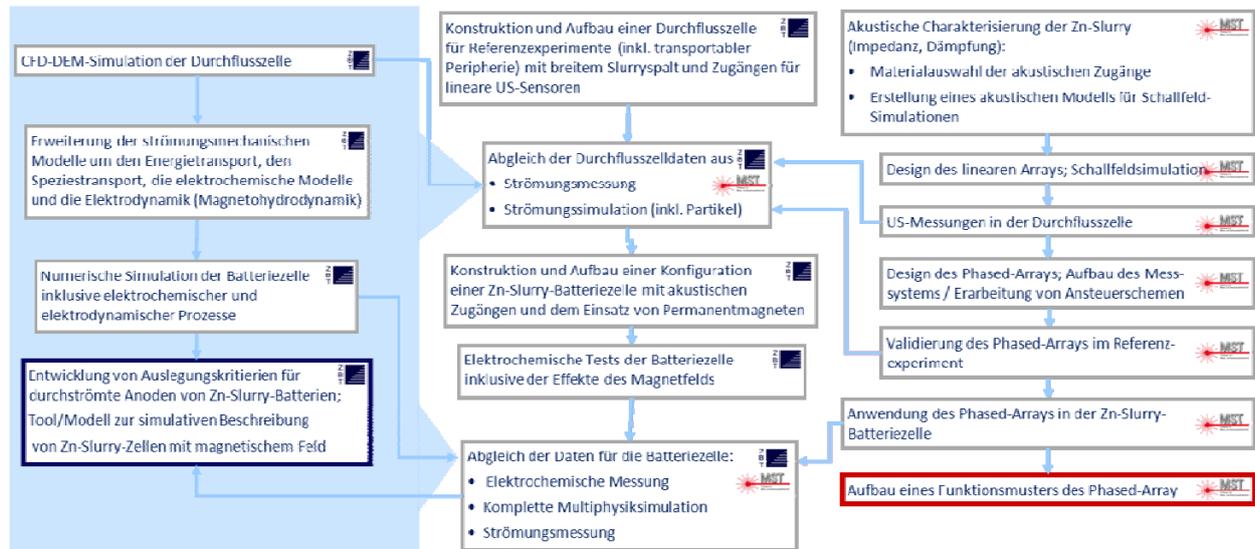


Abbildung 1: Projektablaufplan

Im Folgenden sind die einzelnen Schritte des Projektablaufs (siehe Abbildung 1) hinsichtlich der erarbeiteten Ergebnisse und Ziele dargestellt. Die Projektergebnisse sind durch die beiden Forschungsstellen (1) ZBT und (2) MST erarbeitet worden. Die vorhabenbezogenen Aufwendungen der Wirtschaft, insbesondere die Sachleistungen der Firma Grillo-Werke AG, sowie die Dienstleistungen der SICK Engineering GmbH und der Smart Materials GmbH seien an dieser Stelle ausdrücklich dankend erwähnt.

1. Untersuchung am skalierten fluidischen Modell einer durchströmten Zink-Luft Batterie

Das grundlegende Ziel des Vorhabens war die Entwicklung neuartiger Simulationen, um die Strömung und die elektrochemischen Prozesse in einer durchströmten Zink-Luft Batterie abzubilden. Dies stellt einen wesentlichen Schritt hin zu einer strukturierten Auslegung dieser Batteriesysteme dar. Für die Entwicklung dieser numerischen Simulationen sind Kalibrier- und Validierungsmessungen an einer betriebenen ZSFB notwendig. Demnach lassen sich zwei Teilziele definieren: Einerseits die Entwicklung dieser neuen numerischen Modelle und andererseits die Entwicklung eines Verfahrens zur Strömungsmessung in der Zinkpartikelsuspension, welche als fluidischer Energieträger in der ZSFB fungiert. Aus der gleichzeitigen Messung des Strömungsfeldes sowie der elektrochemischen Leistungsdaten und der numerischen Abbildung an einer betriebenen ZSFB sollen außerdem Designkriterien für derartige Batteriesysteme mit einer Suspensionselektrode abgeleitet werden.

Sowohl die Messung des Strömungsfeldes als auch die numerische Abbildung der Prozesse in einer betriebenen ZSFB sind komplex. Aus fluiddynamischer Sicht ist die Zinkpartikelsuspension ein mehrphasiges Fluid mit nicht-Newtonschen Eigenschaften. Dies erfordert die akkurate Modellierung der scherraten- und zeitabhängigen Rheologie, welche

einerseits durch das polymere Bindemittel und andererseits durch die Partikelbeladung beeinflusst wird. Weiterhin ist das Fluidverhalten an der Wand nicht bekannt. Polymergele wie der Elektrolyt zeigen in der Literatur [1]–[6] ein ausgeprägtes Gleiten an der Wand im Gegensatz zu Newtonschen Fluiden. Es ist davon auszugehen, dass die Partikelbeladung ebenfalls einen Einfluss auf die Fluid-Wand-Interaktion hat. Aus messtechnischer Sicht ist die Zugänglichkeit der Zinkpartikelsuspension schwierig. Optische Methoden können aufgrund der Opazität nicht eingesetzt werden. Deshalb wurde in diesem Vorhaben der Ansatz einer ultraschallbasierten Messung verfolgt. Dabei sind die Anforderungen bezüglich der örtlichen Auflösung sehr hoch, da in einem Anodenspalt von wenigen Millimeter Ausdehnung gemessen werden muss. Außerdem treten in der Suspension eine starke Dämpfung und Störung des Ultraschalls auf. Zu Projektbeginn existierten in der wissenschaftlichen Literatur keine Hinweise auf eine durchgeführte Messung in einem solchen Fluid.

Als Zwischenschritt wurde daher zunächst die Untersuchung an einem skalierten fluidischen Modell der ZSFB durchgeführt, welche in diesem Abschnitt dargestellt werden soll.

1.1 Skaliertes fluidisches Modell der durchströmten Zink-Luft-Batterie (AP 1)

In Abbildung 2 ist das fluidische Modell der ZSFB dargestellt. Es besteht aus einem L-förmigen Kanal, welcher aus PMMA gefertigt wurde. Es wird angenommen, dass das Strömungsprofil zwischen Stromabnehmer und Kathode einen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leistung einer aktiven ZSFB hat. Daher wird der Messbereich in die x-y-Ebene in der Mitte der Zelle gelegt. Aus dem dünneren Einlaufspalt (Spaltbreite 2 mm) fließt die Zinksuspension in den Hauptspalt, welcher eine Spaltbreite von 15 mm aufweist. Die Spaltbreite im Messbereich wurde so gewählt, dass die Strömungsprofile mit einer ausreichenden Anzahl an Messpunkten mit der in Abschnitt 1.2 beschriebenen Messtechnik (örtliche Auflösung ~1 mm) aufgelöst werden können. Durch eine große Ausdehnung des Strömungskanals in z-Richtung (47 mm) wird eine minimale Variation des Strömungsfeldes in z-Richtung im Messbereich sichergestellt, welches in diesem Projekt nicht direkt vermessen wird.

Durch die Umlenkung und die starke Querschnittsänderung am Einlass des Hauptkanals ergibt sich ein unsymmetrisches Strömungsprofil, welches sich entlang der x-Richtung zu einem symmetrischen Profil ausbildet. Insbesondere durch diese Asymmetrien und abrupten Querschnittsänderungen werden die besonderen Strömungseigenschaften der Fluide herausgestellt, was sich in den Strömungsmessdaten zeigt (Abschnitt 1.2 und 1.4).

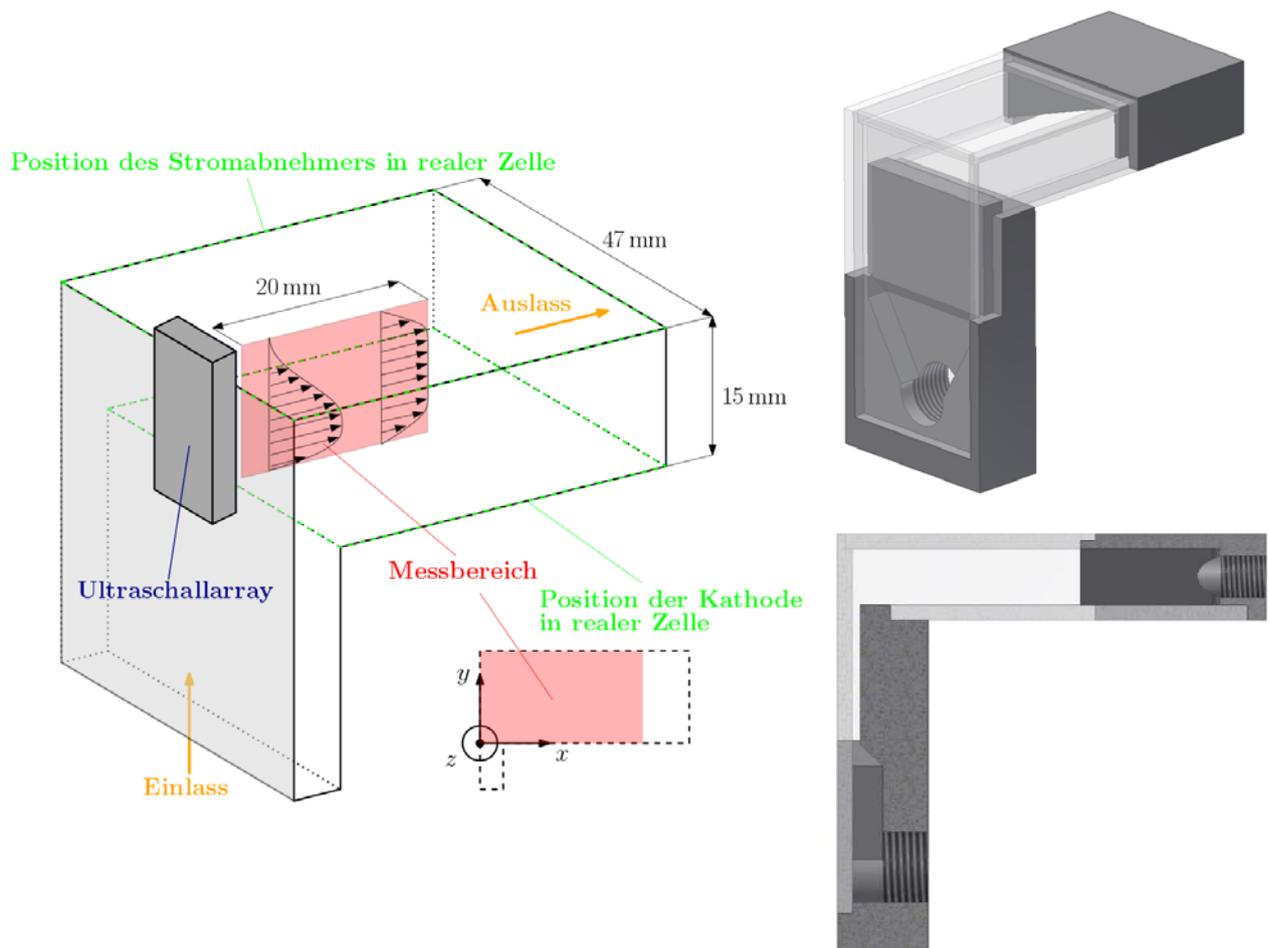


Abbildung 2: Skalierteres fluidisches Modell der Zink-Slurry-Flow-Batterie (ZSFB)

1.2 Messsystem für die Strömungsbildgebung am skalierten fluidischen Modell

Akustische Charakterisierung der Zinksuspension (AP 2)

Um eine Strömungsmessung mit Ultraschall in der Zinkpartikelsuspension durchführen zu können, müssen zunächst die akustischen Eigenschaften (Dämpfung, Schallgeschwindigkeit, Schallkennimpedanz) des Fluids bestimmt werden. Dies ermöglicht die Parameter für das Messsystem (nutzbare Ultraschallfrequenz, Pulsmuster, Anregungsspannung, Dynamikbereich) einzugrenzen. Für die Bestimmung der Eigenschaften von Fluiden gibt es zahlreiche Modelle [7], [8]. Allerdings werden dabei oft Vereinfachungen getroffen, wie die Annahme von sphärischen Partikeln. Diese Annahme ist für die Zinksuspension nicht sinnvoll. Es muss daher eine experimentelle Charakterisierung der Zinksuspension erfolgen. Für diese Charakterisierung wurde der in Abbildung 3a dargestellte experimentelle Aufbau verwendet. An ein Gefäß aus PMMA, welches die Zinksuspension enthält, wurden von unten 2 Ultraschallwandler angebracht. In einem kleineren Gefäß werden von oben 2 Ultraschallwandler in die Suspension eingebracht. Das obere Gefäß wird nun über einen Verfahrtschicht an

verschiedene Positionen gefahren und an jeder Position wird durch die unteren Wandler ein Puls ausgesendet, welcher von den oberen Wandlern empfangen wird. Je nach Position der oberen Wandler ändert sich die Propagationslänge des Schalls in der Suspension. Aus der daraus resultierenden Zeitverzögerung kann die Schallgeschwindigkeit, und aus der Änderung der Amplitude die Dämpfung des Fluids bestimmt werden. In Abbildung 3b und 3c sind die Ergebnisse der Charakterisierung dargestellt. Dabei wurde der Volumenanteil der Zinkpartikel von 0 Vol.-% bis 15 Vol.-% variiert. Es wurden Partikel der Firma GRILLO verwendet, deren Größenverteilung in Tabelle 1a dargestellt ist. Die Zusammensetzung des Elektrolyts ist in Tabelle 1b zu finden. Weiterhin wurde die Schallkennimpedanz der Zinksuspension bestimmt. Dies ist wichtig, um eine akustische Anpassung des Wandmaterials für den Aufbau der aktiven ZSFB zu ermöglichen.

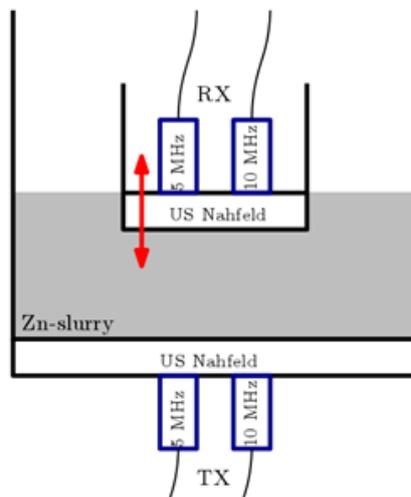


Abbildung 3a: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die akustische Charakterisierung der Zinksuspension.

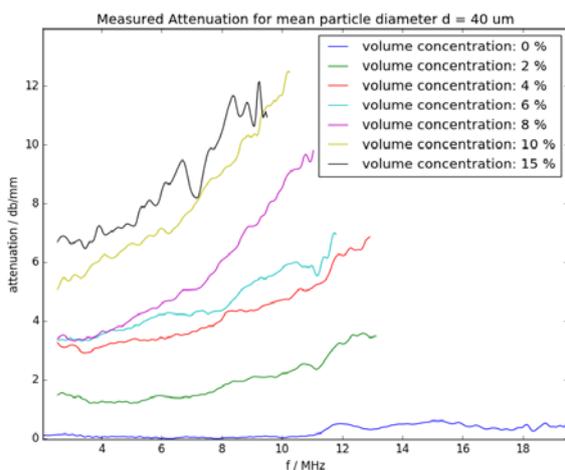


Abbildung 3b: Ermittelte Dämpfung für verschiedene Volumenkonzentrationen der Zinkpartikel

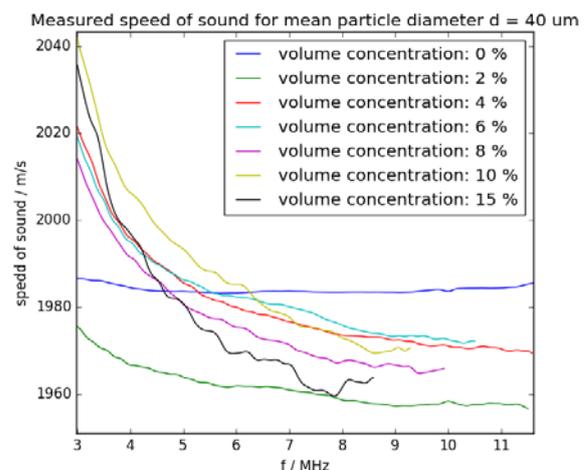


Abbildung 3c: Ermittelte Schallgeschwindigkeit für verschiedene Volumenkonzentrationen der Zinkpartikel

Größenbereich (μm)	Massenanteil (%)
[25, 45]	20
[45, 63]	68
>63	12

Tabelle 1a: Größenverteilung der vermessenen Zinkpartikel

Stoff	Massenanteil (%)
KOH	30
ZnO	6
PAA-Binder	1
Wasser	63

Tabelle 1b: Zusammensetzung des Elektrolyts

Aufbau der Ansterelektronik für die Ultraschallmessung (AP 7a)

Für die ersten Strömungsmessungen am Modell der ZSFB war in diesem Vorhaben vorgesehen, lineare Ultraschallarrays zu verwenden. Diese Messungen wurden durchgeführt. Es wurde jedoch festgestellt, dass die örtliche Auflösung aufgrund der starken Streuung in der Partikelsuspension auch für das skalierte Modell unzureichend ist und darüber hinaus nicht tolerierbare Messunsicherheiten für die Strömungsmessung auftraten. Es wurde daher frühzeitig dazu übergegangen, fokussierende Messungen nach dem Phased-Array-Prinzip durchzuführen, welches eine Erhöhung der örtlichen Auflösung und die Anwendung alternativer Geschwindigkeitsschätzverfahren erlaubt.

Um das Phased-Array-Prinzip anwenden zu können, ist eine spezialisierte Ansterelektronik notwendig, welche im Rahmen des Vorhabens aufgebaut und angewendet wurde. In Abbildung 4 ist das Grundkonzept der Ansterelektronik als Blockschaltbild dargestellt. Die Hauptkomponente des Messsystems sind die sogenannten Transceiver-Karten (Transmit-Receiver-Karten). Diese dienen einerseits der Erzeugung der Ultraschallpulse und andererseits der Signalkonditionierung des Empfangssignals. Mit einer Transceiver-Karte können 32 Ultraschallwandler angesteuert und deren Echosignale empfangen werden. Die Transceiver-Karten erhalten über die Steuerplatine (Control Backplane) die Steuersignale für die Aussendung der Ultraschallpulse sowie die Einstellung der Empfangsverstärker. Über die Signalplatine (Signal Backplane) werden die Ultraschallpulse auf die entsprechenden Ultraschallwandler aufgeteilt. Die analogen vorverstärkten Echosignale werden mit einem FPGA-basierten Signalverarbeitungssystem aufgenommen. Die Synchronisierung des Messsystems wird durch die Steuerplatine realisiert. Insgesamt können mit diesem System bis zu 256 Ultraschallwandler angeregt werden und 96 Echosignale parallel aufgezeichnet werden.

Zur Ansteuerung des Messsystems wurde auf dem FPGA-basierten Signalverarbeitungssystem eine Host-Software in der Programmiersprache Python entwickelt. Die Hostsoftware bildet die einzelnen Teile des Messsystems, den Ultraschallwandler sowie das eigentliche Experiment als Objekte ab. Darauf aufbauend können anschließend Messaufgaben definiert werden, welche sich bezüglich Messrate, Anzahl der Wiederholungen, Ultraschallpulsform, Phasenverzögerung,

Verschachtelung von verschiedenen Messungen und der Art der Geschwindigkeitsschätzung unterscheiden können. Auf diese Weise kann das entwickelte Messsystem für die verschiedenen Messmodi (Ultrasound Imaging Velocimetry, Particle Tracking, Harmonic Imaging, Pulse Inversion), die zur Messung in der betriebenen ZSFB notwendig sind, eingesetzt werden.

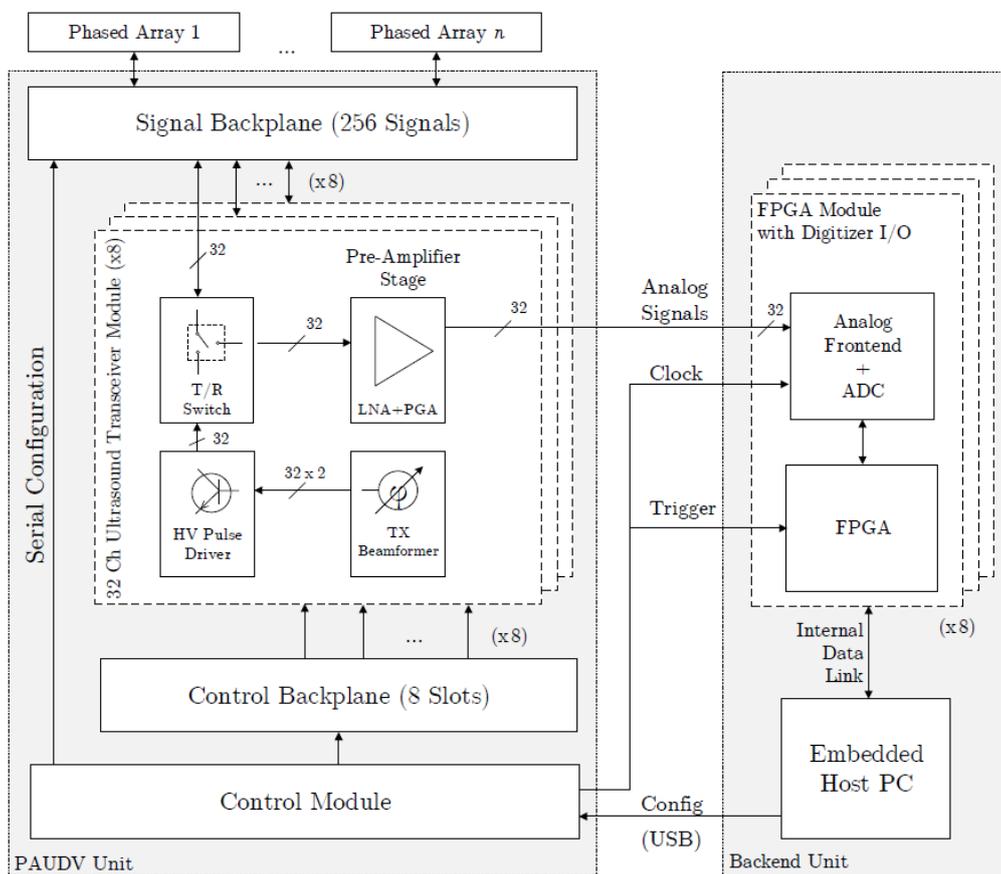


Abbildung 4: Blockschaltbild Ultraschallansteuerelektronik

In einem Kalibrierexperiment konnte die Funktionstüchtigkeit des Ansteuerelektronik verifiziert werden. Dazu wurde das fokussierte Schallfeld eines Phased-Array-Ultraschallwandlers vermessen und mit einer Schallfeldsimulation verglichen.

Untersuchung geeigneter Geschwindigkeitsmessverfahren (AP 4, AP 8):

In der Vorhabensbeschreibung war ursprünglich vorgesehen, eine dopplerbasierte Geschwindigkeitsauswertung (Ultrasound Doppler Velocimetry, kurz UDV) vorzunehmen. Allerdings wurde in ersten Messungen festgestellt, dass mit dieser Methode sehr hohe Messunsicherheiten auftreten. Dies war vor Bearbeitung dieses Projektes nicht bekannt. Der Grund dafür sind die starken Wellenfrontverzerrungen aufgrund der Partikel in der Suspension. Es musste daher vom ursprünglichen Plan abgewichen werden und ein alternativer Geschwindigkeitsschätzer, die Ultrasound Imaging Velocimetry (UIV), angewendet werden.

Dieses Verfahren ist ähnlich zur optischen Particle Image Velocimetry (PIV), nur das anstelle der Kamerabilder Ultraschallbilder verwendet werden. Da dieses Verfahren die ortsverteilte Intensität bestimmt, ist es gegenüber der Phasenauswertung der dopplerbasierten Geschwindigkeitsschätzung robuster. Eine detaillierte Diskussion findet sich in der im Rahmen dieses Vorhabens erstellten Publikation von Kupsch et. al [9].

Zur Quantifizierung der auftretenden Messunsicherheit wurde ein Kalibrierexperiment durchgeführt, siehe Abbildung 5. Dabei wurde der Ultraschallwandler mit einer konstanten bekannten Geschwindigkeit an der ruhenden Zinksuspension vorbeibewegt. Die ermittelte Messunsicherheit ist in Tabelle 2 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass die Messunsicherheit für die UIV wesentlich geringer ist im Vergleich zur UDV.

Geschwindigkeits schätzer	UDV	UIV
(Unbekannte) relative mittlere systematische Messabweichung	23,9 %	9,86 %
Relative mittlere zufällige Messabweichung	72,8 %	18 %

Tabelle 2: Vergleich der Messabweichung für UDV und USV

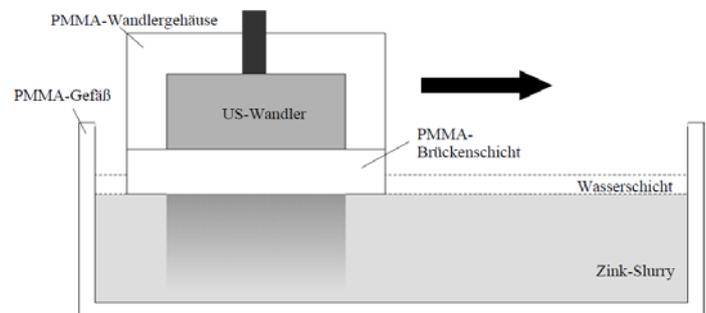


Abbildung 5: Kalibrierstand zur Erzeugung eines Geschwindigkeitsnormals

Da anfänglich große Abweichungen zwischen numerischer Simulation und Messung der Suspensionsströmung bestanden, wurde zusätzlich ein Validierungsexperiment durchgeführt. Dazu wurde die Strömung von Glycerin im fluidischen Modell der ZSFB untersucht. Als Referenz wurde parallel zur Ultraschallmessung eine optische Messung mittels Laserlichtschnitt und PIV durchgeführt. Die Validität der experimentellen Untersuchungen konnte zusätzlich mit einer Simulation überprüft werden, da die numerische Abbildung des strömenden Glycerins unproblematisch ist (siehe Abbildung 6). Die bei der optischen Strömungsmessung entstehenden Artefakte resultieren aus Verunreinigungen im Inneren der Wände der Referenzzelle. Vergleichend ist zunächst festzustellen, dass die gemessenen Strömungsstrukturen qualitativ gut übereinstimmen. Bei Betrachtung der Strömungsprofile in verschiedenen Tiefen werden allerdings einige Unterschiede ersichtlich. Im Bereich der Einströmung kommt es zu einer Unterschätzung des Geschwindigkeitsmaximums bei den ultraschallbasierten Messmethoden. Diese Abweichung resultiert aus der geringen örtlichen Auflösung der Messverfahren von ≈ 1 mm im Vergleich zur Simulation und zur optischen Messung. Dadurch wird die gemessene Geschwindigkeit über einen größeren Bereich gemittelt.

Befindet sich im Messbereich ein großer Geschwindigkeitsgradient, so kommt es dadurch zu einer Unterschätzung der Strömungsgeschwindigkeit. Bei größeren Eindringtiefen (x -Komponente) nimmt der Gradient im Strömungsfeld ab und die örtliche Auflösung der Ultraschallmesssysteme reicht aus, um die Strömungsstruktur abzubilden. Für $x > 5$ mm stimmen die gemessenen Profile sehr gut überein (maximale Abweichung von Messung und Simulation 8 %) und das US-Messsystem konnte somit validiert werden.

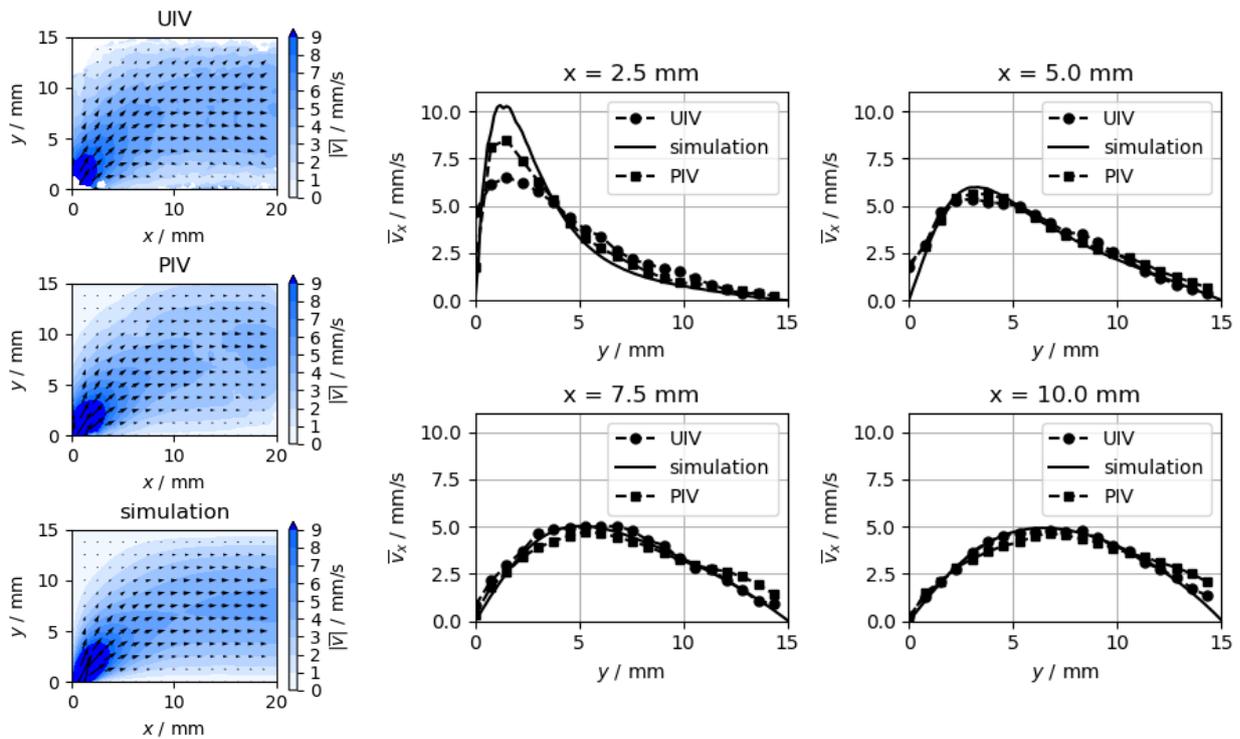


Abbildung 6: Gemessene und simulierte x -Komponente des Strömungsfeldes für Glycerin

Im Ergebnis konnte also ein Messsystem zur bildgebenden Strömungsmessung in einer Suspension entwickelt, aufgebaut und charakterisiert werden, welches die Messung der Strömungsgeschwindigkeit mit einer örtlichen Auflösung von etwa 1 mm in einem Messbereich von 15 mm x 20 mm ermöglicht. Diese ermöglicht die Messung der Suspensionsströmung im skalierten Modell der ZSFB.

1.3 Numerische Modellierung (AP 5)

Bei Beantragung und zu Beginn des Projektes war das Ziel die zweiphasige Suspensionsströmung mit einer zweiphasigen Simulationsmethode abzubilden, welche die Interaktion der Partikel untereinander und mit dem Fluid auflöst. Im Verlauf des Projektes wurde die Strategie zur Berechnung der Suspensionsströmung angepasst. Ein Grund ist der enorme Rechenaufwand für die Auflösung der Partikelbewegung im skalierten fluidischen Modell, welcher sich als zu hoch und zeitintensiv für die geplanten Arbeiten im Projektrahmen herausstellte. Zudem werden mit der zuvor beschriebenen CFD-DEM-Methode die Partikel als

ideal sphärisch betrachtet, was in Realität nicht auf die Zinkpartikel zutrifft. Die Ungenauigkeiten dieser Annahme, der Rechenaufwand und die Einführung zusätzlicher teils unbekannter und schwierig messbarer Parameter für die interpartikuläre Interaktion und die Partikel-Fluid-Interaktion rechtfertigen nach unserer Einschätzung nicht den Erkenntnisgewinn durch die detaillierte Auflösung der Partikelbewegung in Bezug auf das makroskopisch messbare Strömungsverhalten.

Folglich wurde eine rein kontinuierliche, makroskopische Finite-Volumen-Methode zur Diskretisierung der Navier-Stokes-Gleichungen verwendet. Das rheologische Verhalten bzw. die effektive Viskosität μ [10],

$$\mu = \mu_{\text{eq}}(1 + \lambda^m), \quad (1)$$

wird durch eine Strukturvariable λ und eine scherratenabhängige Gleichgewichtsviskosität μ_{eq} nach dem Extended-Herschel-Bulkley-Modell abbildet [11]:

$$\mu_{\text{eq}} = \frac{1}{\dot{\gamma}}(\tau_0 + k\dot{\gamma}^n + \mu_{\infty}\dot{\gamma}). \quad (2)$$

Die Strukturvariable quantifiziert den mechanischen Zustand des Netzwerkes im Fluid und ist einerseits abhängig von der aktuellen Scherung, jedoch auch der Scherhistorie (Thixotropie). Zur Modellierung der Strukturvariable λ wurden verschiedene Erhaltungsgleichungen aus der Literatur [10], [12]–[16] getestet und mithilfe der im Projekt gemessenen Strömungsfelder weiter angepasst, sodass folgende Transportgleichung für die Strukturvariable verwendet wurde:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \lambda = \frac{1}{\theta}(a + \lambda^b) - \alpha \lambda^c \dot{\gamma}^d. \quad (3)$$

Die Parameter $m, \tau_0, k, n, \theta, \alpha, a, b, c$, und d sind unbekannte Modellgrößen. Mit $a = 0$, $b = 0$, $c = 1$ und $d = 1$ wird die Transportgleichung auf die analoge Gleichung von Coussot [11] zurückgeführt. Beim Vergleich mit den Strömungsmessdaten zeigte sich jedoch, dass eine nicht-lineare Abhängigkeit der Restrukturierungsrate des Fluids (erster Term auf der rechten Seite) von der Struktur selbst bestehen kann. Ebenfalls wird davon ausgegangen, dass die Rate der Zerstörung (zweiter Term der rechten Seite) nicht-linear von der Struktur selber und der Scherrate abhängt.

Anhand der Messdaten wurde eine effektive Geschwindigkeit des Fluides (im makroskopisch aufgelösten Bereich) an der Wand festgestellt, was für Fluide, welche mit Polyacrylsäure(PAA)-Binder geliert sind, ebenfalls in der Literatur bestätigt wird [1]–[6] und vermutlich durch die Partikelbeladung beeinflusst wird [17], [18]. Dieses Wandgleiten wurde mithilfe eines erweiterten, nicht-linearen Navier Gesetzes, wie folgt, modelliert:

$$\mathbf{u}_t = -k_{sl} \exp(-\alpha_{sl}\lambda) \|\boldsymbol{\tau}_t\|^{m_{sl}} \frac{\boldsymbol{\tau}_t}{\|\boldsymbol{\tau}_t\|}. \quad (4)$$

Der exponentielle Term in Gleichung (4) wurde eingeführt um die Abhängigkeit von der Fluidstruktur abzubilden. Die Parameter k_{sl} , α_{sl} und m_{sl} sind unbekannte Modellgrößen. Die Implementierung erfolgte nach einem semi-impliziten Schema nach Ferrás et al. [19].

Prinzipiell könnten zur Parameterschätzung angepasste Rheologiemessreihen und ein Abgleich mit einer nulldimensionalen Lösung des Fluidmodells zur Parameterbestimmung verwendet werden. Hierbei muss allerdings eine saubere Trennung zwischen den reinen Fluideigenschaften und der Interaktion mit der Wand gelingen, beispielsweise durch die Verwendung von rauen Messoberflächen. Da zu Beginn des Projektes die Ausprägung des Wandgleitens unterschätzt wurde, wurden keine weiteren Arbeitspakete und Geräte für entsprechende Rheologiemessungen mit rauen Geometrien vorgesehen. Alternativ wurde im Verlauf des Projektes entschieden, die Parameter anhand der finalen Strömungsmessdaten zu ermitteln. Es wird angenommen, dass das vermessene mehrdimensionale Strömungsfeld (Umlenkung, Geschwindigkeitsänderung, hohe lokale Gradienten, Ausbildung von Totzonen) die wichtigsten Eigenschaften des Fluides abbildet und somit eine gute Referenz für die Parameterschätzung darstellt.

1.4 Strömungsuntersuchung in einem skalierten fluidischen Modell der Zink-Luft-Batterie (AP 4, AP 5)

Die Ausrichtung der Messzelle entspricht den Darstellungen in Abbildung 2, sodass die Einströmung vertikal von unten in den horizontalen Hauptströmungskanal erfolgt. Verglichen mit anderen Ausrichtungen, ließ sich die verwendete Konfiguration ohne Luft einschlüsse betreiben. Weiterhin beinhaltet der Kreislauf eine Exzentrerschneckenpumpe zur pulsationsfreien Förderung der zähen Suspension und einen Auffangbehälter, wo das System entlüftet werden kann.

Als Zwischenschritt zur Vermessung des Slurries wurde der gelierte Elektrolyt ohne Partikel mit einem Volumenstrom von 1730 mm³/s vermessen und simuliert. Abbildung 7 zeigt die zweidimensionalen Geschwindigkeitsfelder in der Messebene analog zu Abbildung 6 für die Messung und die Simulation. Wie im vorherigen Abschnitt 1.3 erklärt, wurde die Simulation anhand der Messdaten kalibriert. Da die Strömung mehrdimensional ist, große Variationen in den Gradienten aufweist und das simulierte dreidimensionale Strömungsfeld sehr sensibel auf die Wahl der Parameter reagiert, gehen wir davon aus, dass die Referenzdaten den möglichen Parameterraum gut abdecken. Mit den ermittelten Parametern kann das nicht-Newtonsche Strömungsverhalten und der Slip an der Wand qualitativ abgebildet werden. Allerdings kann vor allem die stromabwärts (hohe x-Werte) des Kanals erkennbare Asymmetrie vom Modell nicht

wiedergegeben werden, was auf alle der getesteten Parameterkombination zutrifft. Rheologische Messungen und Literaturdaten bestätigen das pseudoplastische Verhalten des gelierten Fluides, sobald das Fluid jedoch mit einer Fließgrenze $\tau_0 > 0$ modelliert wird, bildet sich in variabler Entfernung vom Einlass stromabwärts eine ungescherte Zone in der Mitte des Kanals aus, was in der Messung nicht zu erkennen ist, bzw. scheint diese Zone leicht nach links gekippt zu sein. Bisher konnten die Gründe für diese Asymmetrie nicht ermittelt werden. Möglicherweise ist dieses Phänomen auch durch den Messaufbau bedingt.

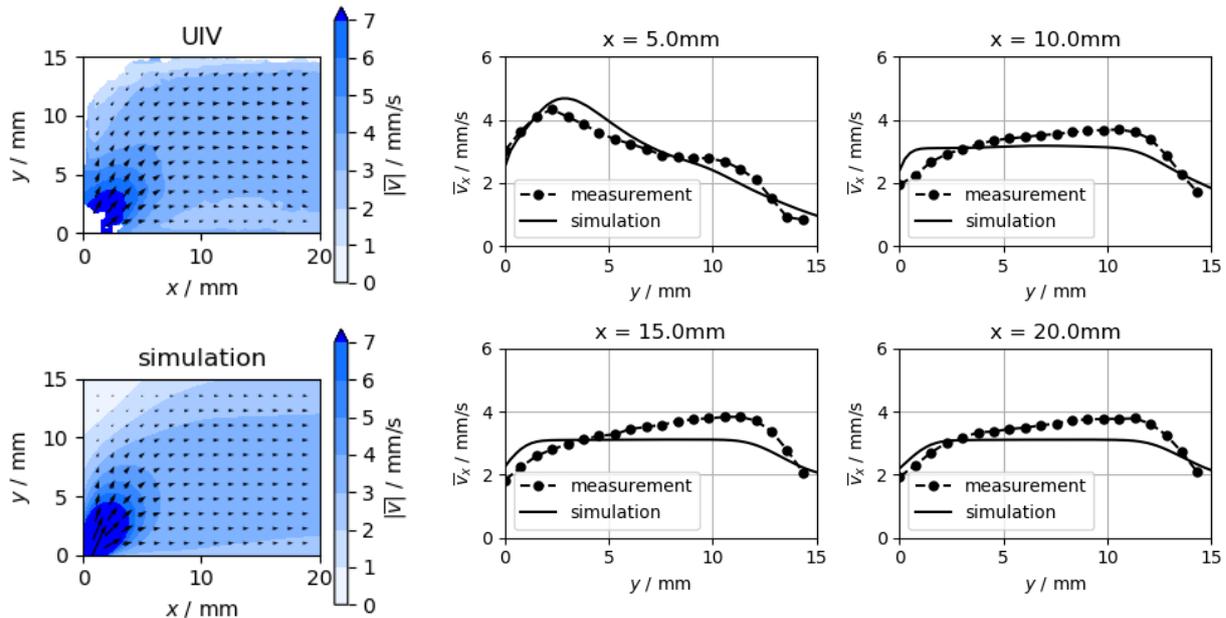


Abbildung 7: Gemessene und simulierte x-Komponente des Strömungsfeldes für den Elektrolyt

In Abbildung 8 werden die gemessenen und simulierten Geschwindigkeitsfelder für den Slurry (Zugabe von 8 Vol.-% Zink) für zwei verschiedene Volumenströme (1730 und 3371 mm³/s) gegenübergestellt. Im Vergleich zum Elektrolyt ist eine stark ausgeprägte Totzone zu erkennen, welche sich mit dem Rheologiemodell aus Abschnitt 1.3 gut abbilden lässt. Mit höherem Volumenstrom wird die Scherung insgesamt größer und die Totzone kleiner. Weiterhin ist bei hohem Volumenstrom stromabwärts (bei hohen x-Werten) ebenfalls eine Asymmetrie in den Messdaten zu erkennen, welche die Simulation nicht wiedergeben kann.

Der Vergleich zwischen homogenem Elektrolyt und der Zink-Suspension (dem Slurry) zeigt das signifikant unterschiedliche Fluidverhalten bereits bei moderaten Zink-Beladungen (8 Vol.-%). Die Ausbildung der Totzonen lässt sich vor allem mit dem Thixotropiemodell für den Strukturparameter λ beschreiben. Im Fall des Elektrolyts spielt Thixotropie noch keine wesentliche Rolle, was mit den Erkenntnissen in der Literatur größtenteils übereinstimmt [1], [20], [21]. Im Gegensatz dazu dominiert im Fall des Slurries das thixotropische Verhalten die

Rheologie und das Strömungsverhalten. Die Parametersätze für die Simulation des Elektrolyts sowie des Slurries sind in Tabelle 3 zu finden.

Die Ergebnisse zeigen, dass vergleichbar komplexe Fluide mit dem Modell gut abzubilden sind, womit in Zukunft Auslegungsrechnungen und Optimierungen für entsprechende Fluidstrukturen durchgeführt werden können.

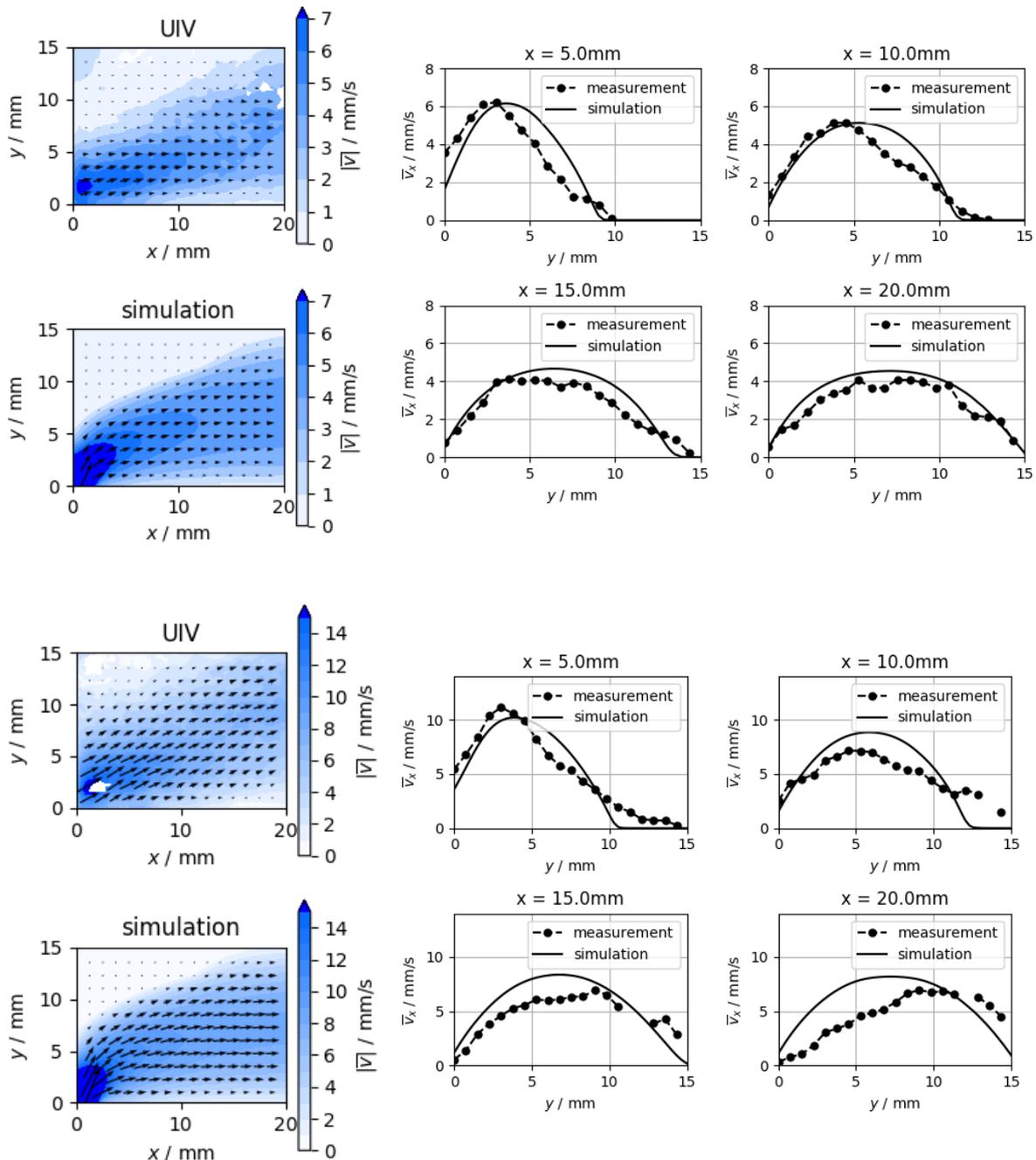


Abbildung 8: Gemessene und simulierte x-Komponente des Strömungsfeldes für den Slurry mit 8 Vol.-% Zink für zwei Volumenströme: 1730 (oben) und 3371 mm³/s (unten)

Parameter	Elektrolyt	Slurry (8 Vol.-% Zink)	Einheit
τ_0	1,0	0,0	Pa
k	0,08	2,0	Pa s ⁿ
n	1,0	0,79	–
μ_∞	1e-3	5,0e-3	Pa s
m	1,9	2,0	–
θ	500,0	3,0	s
a	0,0	0,8	–
b	0,0	0,5	–
α	50,0	0,36	s ^{d-1}
c	2,0	3,0	–
d	1,1	1,4	–
α_{sl}	0,0	5,0	–
k_{sl}	0,0021	0,05	$\frac{m^{1+m_{sl}} s^{2m_{sl}-1}}{kg^{m_{sl}}}$
m_{sl}	1,0	1,5	–

Tabelle 3: Parameter für die Strömungssimulation

2. Mikroskopische Strömungsuntersuchung

Nachdem im ersten Zwischenschritt erfolgreich eine Messung und Modellierung der Suspensionsströmung in einem skalierten fluidischen Modell der ZSFB gelungen ist, wird nun die Untersuchung der aktiven ZSFB vorgestellt.

2.1 Aufbau einer aktiven durchströmten Zink-Luft Batterie (AP 9)

Ein 3D-Modell der Batterie sowie Fotos der gefertigten Zellkomponenten sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 zu sehen.

Die durchströmte Zink-Slurry-Batteriezelle muss einige Anforderungen erfüllen. Um den Elektrolytwiderstand gering zu halten, wurde die Höhe des Strömungspaltes soweit reduziert (4 mm), dass weiterhin eine ausreichende Auflösung des Strömungsprofils mit dem Ultraschallmesssystem erreicht wird. Da der akustische Zugang beim hier verwendeten Messprinzip senkrecht zur Hauptströmung erfolgen muss, ergab sich der einzig sinnvolle Zugang über die Anodenstromabnehmerseite. In anderen Projekten wurde der Stromabnehmer als homogene Metallplatte (zumeist Kupfer) ausgeführt, was keine Option für den akustischen Zugang darstellt. Alternativ wurden zunächst Kunststoffplatten (ABS, PA, PE) mit ähnlicher akustischer Impedanz wie die Zink-Suspension mit einer mikroskopischen Kupferschicht (1-5

μm), welche wesentlich dünner als die Wellenlänge des Ultraschalls sein sollte, mithilfe von PVD-Methoden beschichtet. Erste Tests in der durchströmten Zelle zeigten allerdings eine unzureichende Beständigkeit der Schichten im alkalischen Slurry. Folglich wurden zwei 35 μm dicke Kupferfolien als Stromabnehmer auf eine ABS-Grundplatte mit einem Abstand für das Messfenster geklebt (siehe Abbildung 10, links unten). Der Strömungsspalt wurde mit einer Breite von 30 mm ausgeführt, die Kupferfolien haben eine Breite von 2x30 mm, sodass sich eine Kontaktfläche vom Slurry mit dem Anodenstromabnehmer von 18 cm^2 ergibt, was als aktive Zellfläche definiert wurde. Die Kupferfolien werden mit zwei Kupferstäbchen, welche mit Kupferschrauben durch die Kunststoffplatte auf die Folien gepresst werden, kontaktiert.

Die mechanischen Rahmen der Zelle (Anodenrahmen, Kathodenrahmen, Zwischenrahmen) wurden aus PMMA gefertigt, was widerstandsfähig gegenüber der Kalilauge ist, gut bearbeitbar ist und eine ausreichende Steifigkeit aufweist. Durch Anoden- und Kathodenrahmen wird über Schraubverbindungen der benötigte Anpressdruck in der Zelle zur Abdichtung und Kontaktierung aufgebracht. Weiterhin beinhalten sie die Nuten für die Dichtringe aus EPDM. Der Kathodenrahmen überträgt die mechanische Kraft auf das Luft-Flow-Field aus Kupfer, welches gleichzeitig zur Kontaktierung der Sauerstoffverzehrkatode verwendet wird. Der Anodenrahmen fasst die Stromabnehmerplatte für die Anode, womit der Slurry kontaktiert wird. Die Zwischenplatte definiert den Strömungsspalt für den Slurry und bietet Raum für die Kupferstäbchen zur Kontaktierung der Anoden-Stromabnehmerplatte.

Die zusammengebaute Zelle wurde in einen Zink-Slurry-Kreislauf mit PTFE-Schläuchen, einem Auffangbehälter und einer pulsationsfreien Pumpe von Cole-Parmer eingebaut (siehe Abbildung 11). In der Pumpe sind alle Teile, die mit dem Slurry in Kontakt kommen, aus Kunststoff gefertigt, um Nebenreaktionen zu vermeiden.

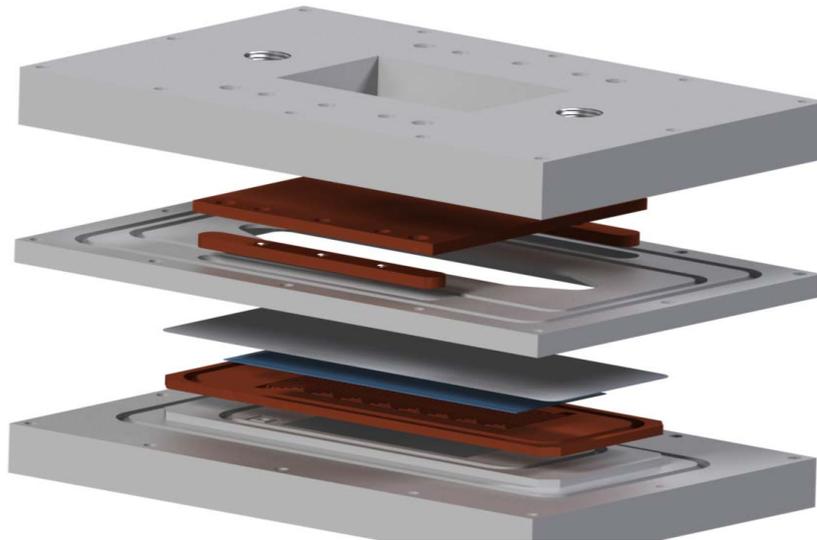


Abbildung 9: 3D-Modell der Zink-Luft Flow-Batterie



Abbildung 10: Komponenten der Zink-Luft Flow-Batterie: Außenansicht der Kathodenseite mit Rahmen und Kontaktierung des Luft-Flow-Fields (links oben, groß); Ansicht des Serpentin-Luft-Flow-Fields (links oben, klein); Zwischenrahmen mit Strömungsspalt für den Zink-Slurry, Separator, Sauerstoffverzehrkathode und Luft-Flow-Field (rechts oben); Anodenrahmen mit Stromabnehmerplatte und Kupferfolien als Stromabnehmer und Kupferstäbchen zur Kontaktierung der Stromabnehmerfolien (links unten); Außenansicht der Anodenseite mit Rahmen und akustischem Zugang für den US-Messkopf (rechts unten)

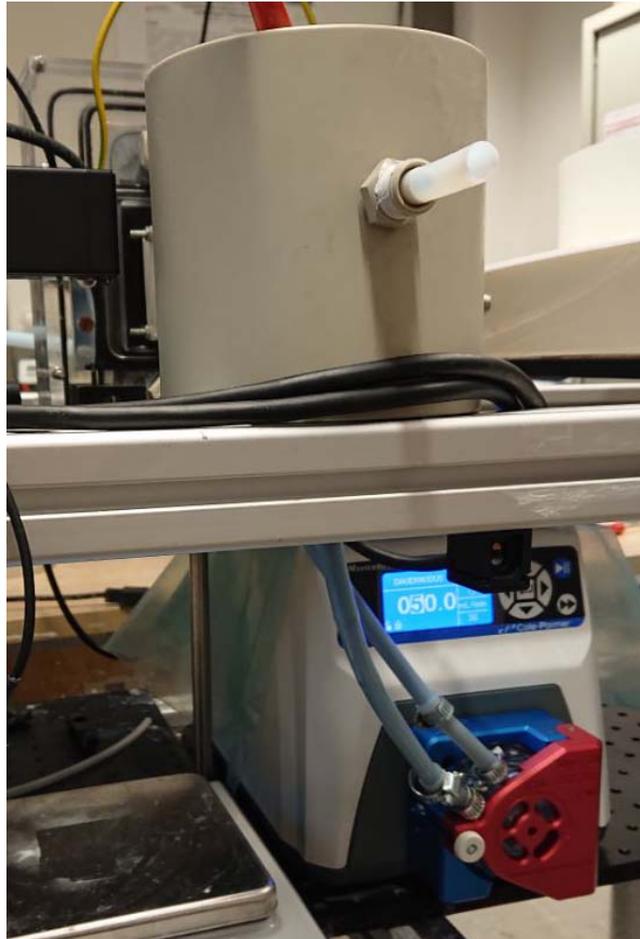


Abbildung 11: Slurry-Auffangbehälter aus PP und Pumpe von Cole-Parmer (Masterflex L/S 100 RPM mit Pulseless Disposable Pump Head)

2.2 Mikroskopische Ultraschallströmungsmessung

Anforderungen an die Strömungsmessung:

Am fluidischen Modell konnte das Strömungsfeld der Suspension mit einer örtlichen Auflösung von 1 mm gemessen werden. Aufgrund der reduzierten Spaltbreite in der aktiven ZSFB von 2 mm bis 4 mm sind für die Messung in der aktiven ZSFB allerdings wesentlich höhere Ortsauflösungen notwendig. Simulative Voruntersuchungen haben ergeben, dass eine Ortsauflösung von mindestens 400 μm erforderlich ist, um eine ausreichende Vergleichbarkeit zur numerischen Abbildung der Strömung zu ermöglichen.

Es wurde zunächst versucht, die örtliche Auflösung der UIV zu verbessern, indem die Ultraschallfrequenz erhöht wird. Es wurde allerdings festgestellt, dass dies aus folgenden Gründen problematisch ist: Einerseits steigt die Ultraschalldämpfung im Fluid sehr stark mit der Frequenz an, siehe Abbildung 3b. Dies hat zur Folge, dass die Eindringtiefe des Ultraschalls auf wenige Millimeter reduziert wird. Des Weiteren nehmen die durch die Partikel in der Suspension induzierten Wellenfrontverzerrungen stark zu, da die Ultraschallwellenlänge für höhere Frequenzen in der Größenordnung der Partikelgröße liegt. Der kritischste Punkt ist jedoch, dass

für die Anwendung der UIV bei der geforderten Ortsauflösung eine Ultraschallfrequenz von etwa 100 MHz erforderlich ist. Um bei derartig hohen Frequenzen das Phased-Array-Prinzip anzuwenden, sind Elementgrößen von etwa 40 μm für das Ultraschallarray nötig. Derartige Ultraschallwandler auf Piezobasis können technologisch im Moment nicht gefertigt werden. Es musste daher ein alternatives Verfahren entwickelt und eingesetzt werden, welches eine hohe Ortsauflösung bei kleiner Ultraschallfrequenz erlaubt. Aufgrund des generischen Aufbaus ist für die Erweiterung hin zu anderen Geschwindigkeitsmessverfahren keine Änderung an der eingesetzten Hardware-Plattform notwendig.

Verfahren zur hochaufgelösten Strömungsgeschwindigkeitsmessung (AP 7b)

Die Ortsauflösung einer Bildgebung mit Ultraschall kann durch die Punktspreizfunktion beschrieben werden, welche von der Ultraschallfrequenz abhängt. Eine kleine Ultraschallfrequenz, bei der eine tolerierbare Dämpfung und Wellenfrontverzerrung aufgrund der Partikel in der Suspension auftritt, führt zu einer unzureichenden Auflösung von etwa 1 mm bei einer Frequenz von 2 MHz. Ist es allerdings möglich, einzelne Partikel abzubilden, so kann deren Position mit einer wesentlich höheren örtlichen Auflösung bestimmt werden, welche nur durch das Signal-Rausch-Verhältnis begrenzt wird [22]. Demnach ist eine Auflösung jenseits des Beugungslimits (super-resolution) möglich. Zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit können Particle-Tracking-Algorithmen auf nacheinander aufgenommene Bilder angewendet werden. Im Ergebnis erhält man damit eine hochaufgelöste Geschwindigkeitsmessung bei gleichzeitig geringer Ultraschallfrequenz.

Wird die herkömmliche Ultraschallbildgebung mittels Phased-Array-Prinzips auf die Partikelsuspension angewendet, so ergibt sich aufgrund der hohen Streupartikelkonzentration (Zinkpartikel) ein Bild, welches mit Speckle überlagert ist, siehe Abbildung 12. Eine Lokalisierung einzelner Partikel wie oben beschrieben ist daher nicht möglich. Eine Reduzierung der abgebildeten Streupartikel ist allerdings durch die Anwendung nichtlinearer Bildgebung (engl. Harmonic Imaging) möglich. Dazu werden zusätzliche nichtlineare Streupartikel (Mikrobläschen, kurz MB) in die Suspension eingebracht. Diese MB interagieren mit der Ultraschallwelle und erzeugen Harmonische bei ganzzahligen Vielfachen der Anregungsfrequenz. Die Signalanteile bei der Grundfrequenz und die Harmonischen können durch die Anwendung der Pulse-Inversion-Technik [23] und durch Frequenzfilter voneinander getrennt werden. Das somit erhaltene Bild enthält nur noch die nichtlinearen Signalanteile der MB, deren Konzentration so gewählt wird, dass diese im Ultraschallbild isoliert detektierbar sind, siehe Abbildung 13. Allerdings treten noch immer Speckle auf, welche aus den Wellenfrontverzerrungen aufgrund der Zinkpartikel der Suspension resultieren. Eine Lokalisierung einzelner Partikel ist demnach noch immer nicht möglich. Es wird daher zusätzlich

eine Kohärenzwichtung bei der Berechnung des Bildes vorgenommen, welche den Effekt der Wellenfrontverzerrungen reduziert. Das resultierende Ultraschallbild mit einzeln lokalisierbaren nichtlinearen Partikeln ist in Abbildung 14 dargestellt. In zeitlich nacheinander aufgenommenen Bildern werden die Partikel lokalisiert (Abbildung 15) und anschließend zu Trajektorien verknüpft (siehe Abbildung 16). Im Ergebnis kann aus diesen Trajektorien bei bekannter Zeit zwischen den Bildaufnahmen ein Geschwindigkeitsfeld bestimmt werden. Aufgrund der hohen erreichten Auflösung ist dieses Verfahren für die Strömungsmessung in der betriebenen ZSFB geeignet.

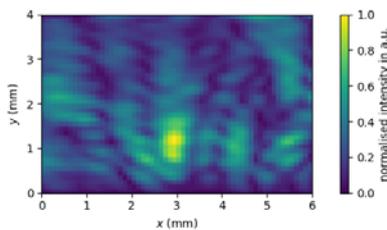


Abbildung 12: Konventionelle lineare Ultraschallbildgebung in der Zinksuspension

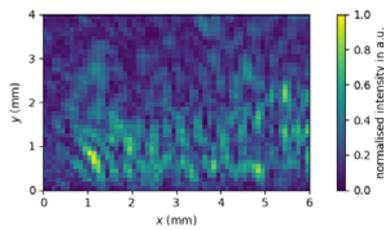


Abbildung 13: nichtlineare Bildgebung mit zusätzlich eingebrachten Mikrobläschen

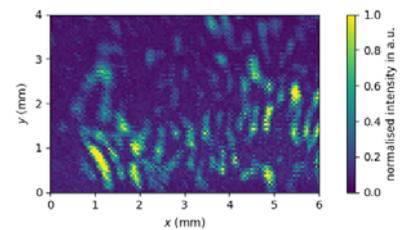


Abbildung 14: Nichtlineare Bildgebung mit zusätzlicher Kohärenzwichtung ermöglicht die Darstellung isolierter nichtlinearer Mikrobläschen

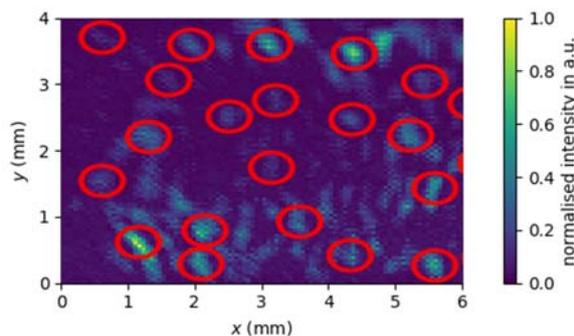


Abbildung 15: Lokalisierung isolierter Streupartikel

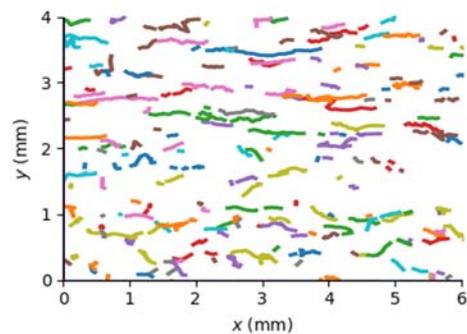


Abbildung 16: Aus mehreren Bildern ermittelte Trajektorien der Mikrobläschen

Auslegung eines Zweifrequenz-Phased-Arrays (AP 3)

Für die Anwendung dieses Messverfahrens ist ein spezielles Ultraschallarray notwendig. Dieses wird aus zwei Arrays mit unterschiedlicher Mittenfrequenz zusammengesetzt. Eines dient zur Aussendung des Anregungspulses bei der Frequenz f_0 . Das zweite Array dient dem Empfang der ersten Harmonischen mit der Frequenz $2f_0$. Das Array wurde ausgelegt und durch die Firma Vermon gefertigt. Die Spezifikationen sind in Tabelle 4 angegeben. Der Kostenrahmen wurde dabei trotz des höheren technologischen Aufwandes nicht überschritten. Da eine Auslegung des Arrays erst nach der Voruntersuchung des Verfahrens zur hochauflösenden Strömungsmessung (AP 7b) möglich war, konnte das Array entgegen der ursprünglichen Planung erst im Jahr 2018 beschafft werden.

	Niederfrequenz-Array	Hochfrequenz-Array
Elementbreite	0,3 mm	0,1 mm
Elementhöhe	3 mm	1,5 mm
Elementanzahl	42	128
Mittelfrequenz	5 MHz	18 MHz
Impedanzanpassung	3,2 MRayls	3,2 MRayls

Tabelle 4: Spezifikationen des Dual-Frequency Phased Arrays.

Validierung der hochaufgelösten Strömungsgeschwindigkeitsmessung (AP 8)

Zur Validierung der hochaufgelösten Ultraschallströmungsmessung wurde das Strömungsprofil von Wasser in der ZSFB vermessen, siehe Abbildung 17. Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses (30 mm : 4 mm) wird von einer zweidimensionalen Strömung mit nur einer Strömungskomponente in x-Richtung mit einem parabolischen Strömungsprofil ausgegangen. Die angewendeten Messsystemparameter sind in Tabelle 5 angegeben. In Abbildung 18 ist das gemessene dem analytischen Strömungsprofil gegenübergestellt. Aufgrund der unzureichenden Impedanzanpassung des Wandmaterials war eine Messung nah der Wand nicht möglich. Im Zentrum des Kanals konnte das parabolische Strömungsprofil allerdings sehr gut rekonstruiert werden. The Standardabweichung der ermittelten y-Position (ein Maß für die erreichte örtliche Auflösung in y-Richtung) gemittelt über 2230 Trajektorien beträgt 100 μm .

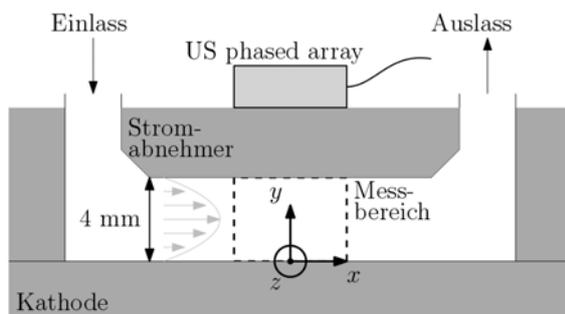


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Validierung an der ZSFB.

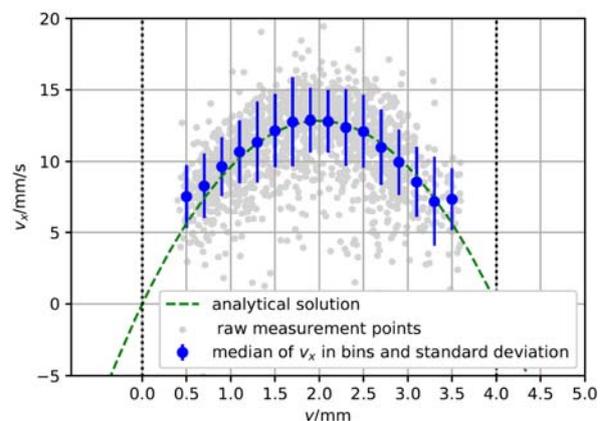


Abbildung 18: Gegenüberstellung des analytisch ermittelten Strömungsprofils (grüne, gestrichelte Linie) und des gemessenen Profils (blaue Punkte). In grau sind die aus den einzelnen Trajektorien ermittelten Geschwindigkeitsmesswerte dargestellt.

Anregungsfrequenz	2 MHz
Pulslänge	2 Perioden
Ultraschallwandler	Phased array, pitch = 0,3 mm, Mittelfrequenz 4 MHz, 64 Elemente

Tabelle 5: Messsystemparameter für die Validierungsmessung.

2.3 Numerische Modellierung (AP 6, AP 11)

Neben den Simulationsmethoden für die Slurry-Strömung (Abschnitt 1.3) wurden ebenfalls Methoden weiterentwickelt und implementiert um die Kinematik der Partikel und des Fluides mit den restlichen Transportvorgängen und den Reaktionsmechanismen in der Suspensionselektrode zu koppeln. Zunächst wurde, wie anfangs auch für die makroskopische Strömungsuntersuchung geplant (Kapitel 1), die Suspensionsströmung mit einem Mehrphasenmodell abgebildet, wobei die flüssige Phase mit einer kontinuierlichen Finite-Volumen-Methode (FVM, meist synonym mit CFD verwendet) und die Bewegung der einzelnen Partikel und deren Kollisionen mit der Discrete-Element-Methode (DEM) betrachtet werden. Bei der Kopplung der separat betrachteten Phasen werden die Interaktion zwischen Fluid und Partikel (Impulsaustausch und Verdrängung) berücksichtigt (CFD-DEM). Für eine detaillierte Beschreibung der verwendeten CFD-DEM-Methode sei auf [24] verwiesen. Somit ist es möglich, die Partikelbewegung aufgrund der Fluidströmung zu untersuchen und mithilfe eines speziellen Algorithmus kann die resultierende Kontaktierung der Partikel untereinander und mit dem Stromabnehmer ausgewertet werden. So ergibt sich eine lokal und temporär variierende aktive Elektrodenfläche, die als eine Oberflächendichte beschrieben werden kann:

$$a_e = \frac{f_c n_p A_p}{V}, \quad (5)$$

wobei n_p die Anzahl der Partikel pro Volumenelement mit dem Volumen V . Die Oberfläche eines Partikels wird im Fall von monodispersen Partikeln mit A_p beschrieben. Der Anteil der Partikel in Kontakt mit dem Stromabnehmer im Verhältnis zu allen Partikeln in einem Volumenelement wird durch Auswertung der Partikelsimulation bestimmt und mit f_c beschrieben. Aus der Partikelsimulation ergibt sich ebenso die lokal und zeitlich variable Porosität der Elektrode:

$$\varepsilon = 1 - \frac{n_p V_p}{V}, \quad (6)$$

mit dem mittleren Volumen eines Partikels V_p .

Der Transport für Spezies i (mit $i = 1, \dots, n$) im konzentrierten Elektrolyten wurde analog zu [24], [25] implementiert:

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{i,eff} = -\frac{\nu_i}{nF} a_e i_T - S_i. \quad (7)$$

Die volumetrischen Quellen und Senken auf der rechten Seite von Gleichung (7) ergeben sich aus der elektrochemischen Reaktion (erster Term) mit der Reaktionsstöchiometrie ν_i , der Transferstromdichte i_T , der übertragenen Elektronenzahl n und der Faraday-Konstante F . Andere möglichen Quellen oder Senken zum Beispiel durch chemische Volumenreaktionen sind im zweiten Term S_i zusammengefasst. Die effektive Speziesflussdichte aufgrund von Konvektion durch den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{u} , Diffusion durch Konzentrationsgradienten und Migration aufgrund der ionischen Stromdichte \mathbf{i}_l wird mit

$$\mathbf{N}_{i,eff} = \varepsilon c_i \mathbf{u} - \varepsilon^\beta D_i \nabla c_i - \frac{t_i}{z_i F} \mathbf{i}_l \quad (8)$$

Beschrieben, wobei z_i die Ladungszahl der Spezies i und F die Faraday-Konstante sind. Die Diffusionskoeffizienten D_i und Überföhrungszahlen t_i für die Spezies in einer Zink-Luft-Batterie wurden von Stamm et al. [25], [26] übernommen. Die Berechnung der effektiven Transporteigenschaften erfolgt nach der Bruggeman-Theorie mit der Porosität ε und dem Bruggeman-Exponenten $\beta = 1.5$ (im Fall von kugelförmigen Partikeln) [27]. Die ionische Stromdichte setzt sich aus einem Beitrag aufgrund des Potentialgradienten im Elektrolyt $\nabla \phi_l$ und einem Beitrag aufgrund der Konzentrationsgradienten ∇c_i zusammen:

$$\mathbf{i}_l = -\varepsilon^\beta \kappa \nabla \phi_l + \varepsilon^\beta \frac{\kappa}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \nabla c_i. \quad (9)$$

Die Berechnung der ionischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Spezieskonzentrationen des Elektrolyten κ sowie die Berechnung der Ableitung des chemischen Potentials nach dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$ wurden ebenfalls von [25], [26] übernommen.

Nach Newman [28] ergibt die globale Ladungserhaltung:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l + \nabla \cdot \mathbf{i}_s = 0, \quad (10)$$

mit der ionischen Stromdichte \mathbf{i}_l im Elektrolyt und der elektronischen Stromdichte \mathbf{i}_s durch die feste Matrix aus Partikeln. Setzt man Gleichung (9) in Gleichung (10) ein, ergibt sich eine Poisson-Gleichung,

$$-\nabla \cdot (\varepsilon^\beta \kappa \nabla \phi_l) = \nabla \cdot \left(\varepsilon^\beta \frac{\kappa}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \nabla c_i \right) + \nabla \cdot \mathbf{i}_s, \quad (11)$$

womit sich das elektrische Potentialfeld ϕ_l im Elektrolyt mit fortgeschrittenen numerischen Lösern, wie z.B. dem GAMG-Solver in OpenFOAM [29], berechnen lässt.

Die volumetrische Änderung der elektronischen Stromdichte entspricht dem Ladungsübergang von Elektrode (elektronisch) zum Elektrolyten (ionisch) und somit dem effektiven Transferstrom:

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = -a_e i_T, \quad (12)$$

mit der Transferstromdichte i_T . Aus der elektronischen Stromdichte lässt sich nach dem Gaußschen Gesetz das elektrische Potentialfeld ϕ_s in der Elektrode bestimmen:

$$\mathbf{i}_s = -\sigma_{\text{eff}} \nabla \phi_s, \quad (13)$$

wobei sich die effektive elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{eff}} = \sigma(1 - \varepsilon)^\beta$ ebenfalls mit der Bruggeman-Theorie bestimmen lässt.

Mit dem in OpenFOAM implementierten Framework kann somit eine strömende, dynamisch kontaktierende Suspensionselektrode simuliert werden um die einzelnen Wechselwirkungen zwischen Suspensionszusammensetzung (Partikelkonzentration, Partikelgrößenverteilung, Elektrolytzusammensetzung), Strömungsbedingungen, Kanalgeometrie und elektrischen Randbedingungen zu untersuchen.

Es wurden einige Testsimulationen zu Überprüfung der Plausibilität der implementierten Methoden durchgeführt, allerdings konnten im Rahmen dieses Projektes keine quantitativ sinnvollen Simulationsergebnisse erzeugt werden, da zunächst einige Voruntersuchungen zur Ermittlung der unbekanntenen Simulationsparameter vonnöten sind. Diese Arbeiten (AP 11) mussten zugunsten des erhöhten Arbeitsbedarfs für die Modellierung und Simulation der reinen Elektrolyt- und Slurryströmung (AP 5, siehe Abschnitte 1.3 und 1.4) entfallen.

2.4 Strömungsuntersuchung an einer betriebenen Zink-Luft Batterie (AP 10)

Das wesentliche messtechnische Ziel dieses Projektes war die Messung der Suspensionsströmung in einer aktiven ZSFB. Diese wurden mit dem vorgestellten Messverfahren erfolgreich durchgeführt und einige der wesentlichen Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Die Messung der Suspensionsströmung in der aktiven ZSFB wurde für folgende Parameter durchgeführt:

- Volumenstrom (ml/min): 10, 50, 100, 200
- Volumenanteil Zinkpartikel (Vol.-%): 0, 4, 8, 12, 16

In Abbildung 19 sind die ermittelten Strömungsprofile der Strömungskomponente in x-Richtung exemplarisch für eine Volumenbeladung von 0 Vol.-% und 8 Vol.-% dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass sich die maximal gemessene Strömungsgeschwindigkeit unterscheidet. Dies kann durch die unterschiedlichen rheologischen Eigenschaften der Fluide erklärt werden, welche zur Ausbildung unterschiedlicher dreidimensionaler Strömungsstrukturen führen. Für eine Beladung von 0 Vol.-% ist ein ausgeprägtes pfropfenförmiges Profil zu erkennen. Dies ist in ähnlicher Weise für die Beladung mit 8 Vol.-% Zink zu erkennen. Allerdings weisen die Messpunkte in der Grenzschicht der Strömung auf der rechten Seite eine erhöhte Messabweichung auf. Der Grund dafür sind die starken Wellenfrontverzerrungen bei höherer Eindringtiefe des Ultraschalls in die Suspension.

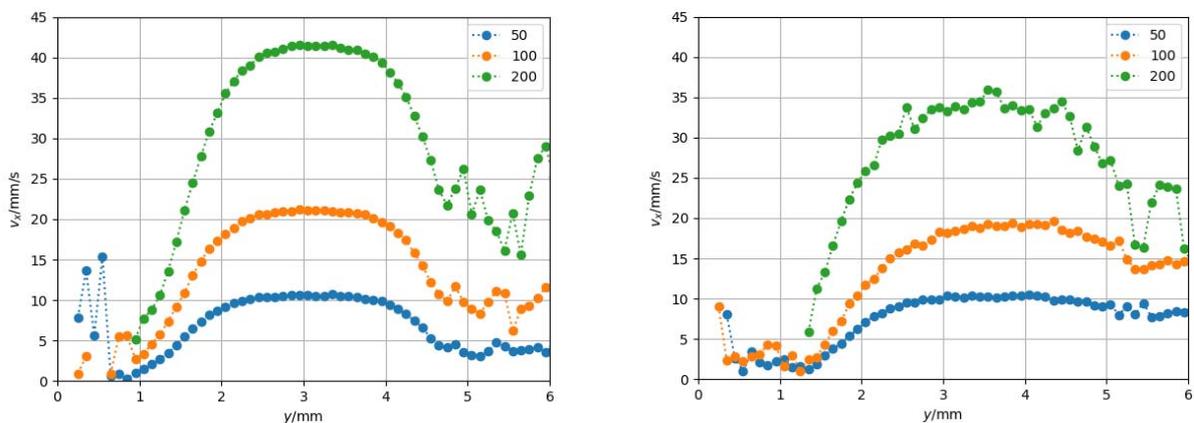


Abbildung 19: Gemessene Strömungsprofile in aktiver ZSFB für eine Zn-Beladung von 0 Vol.-% (links) und 8 Vol.-% (rechts). Der Volumenstrom ist farblich codiert und ist in ml/min angegeben.

Um die Eigenschaften der Strömungsprofile für die variierten Parameter besser vergleichen zu können, wurden die Strömungsprofile anhand folgender Parameter charakterisiert (siehe Abbildung 20):

- **Bestimmung des Gradienten in der Grenzschicht:** Zur Bestimmung des Gradienten wurde der maximale Gradient des Strömungsprofils bestimmt (orangefarbene Linie in Abbildung 20)
- **Breite des Plateaus in der Mitte des Strömungsprofils:** Zur Bestimmung der Breite des Plateaus wurde einerseits eine Tangente an den Punkt des Strömungsprofils mit dem größten Gradienten angelegt (orangefarbene Linie) und andererseits an den Punkt mit dem kleinsten Gradienten (grüne Linie). Aus dem Schnittpunkt und der bekannten Kanalbreite kann die Breite des Plateaus bestimmt werden. Es wird dabei von einem symmetrischen Strömungsprofil ausgegangen.

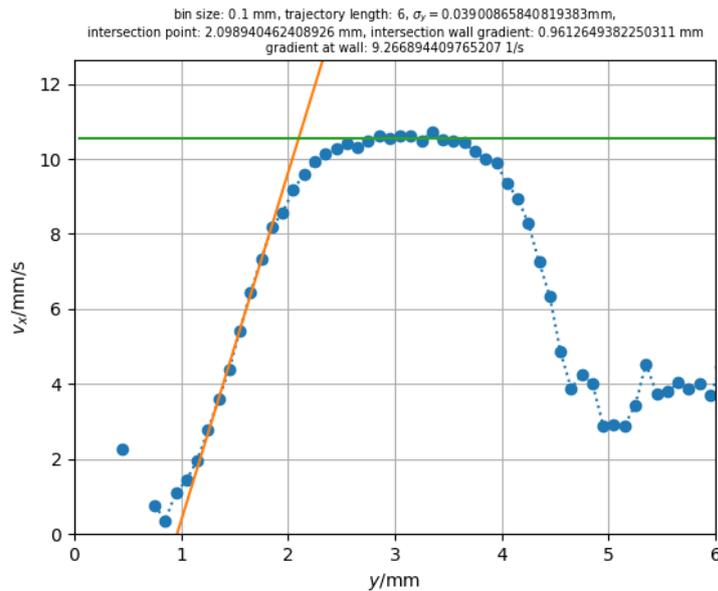


Abbildung 20: Gemessene Strömungsprofil mit Tangenten zur Bestimmung des Anstieges des Strömungsprofils und der Breite des Plateaus.

In Abbildung 21 sind die ermittelten Parameter gegenübergestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Gradient in der Grenzschicht bei steigender Partikelbeladung für alle Volumenströme sinkt. Analog dazu sinkt auch die Breite des Plateaus. Das bedeutet, dass das Strömungsprofil bei steigender Partikelbeladung von einem stark ppropfenförmigen zu einem eher parabolischen Profil übergeht. Dies bestätigt die strömungsmechanischen Untersuchungen aus dem fluidischen Modell der ZSFB, welche in [9] veröffentlicht wurden. Es wird vermutet, dass ein eher parabolisches Strömungsprofil nachteilig für die elektrische Leistung der ZSFB ist, da es zu einer kontinuierlichen Umstrukturierung des Netzwerkes der Zinkpartikel führt. Ein Beweis dieser These kann im Rahmen dieses Projektes nicht erfolgen, da eine Querempfindlichkeit gegenüber der aktiven Anodenoberfläche (definiert durch die Volumenbeladung der Zinkpartikel) vorliegt. Um die These zu bestätigen, sollten weitere Strömungsuntersuchungen und gleichzeitig Messungen der elektrischen Zelleistung mit einer erweiterten Parametervariation durchgeführt werden.

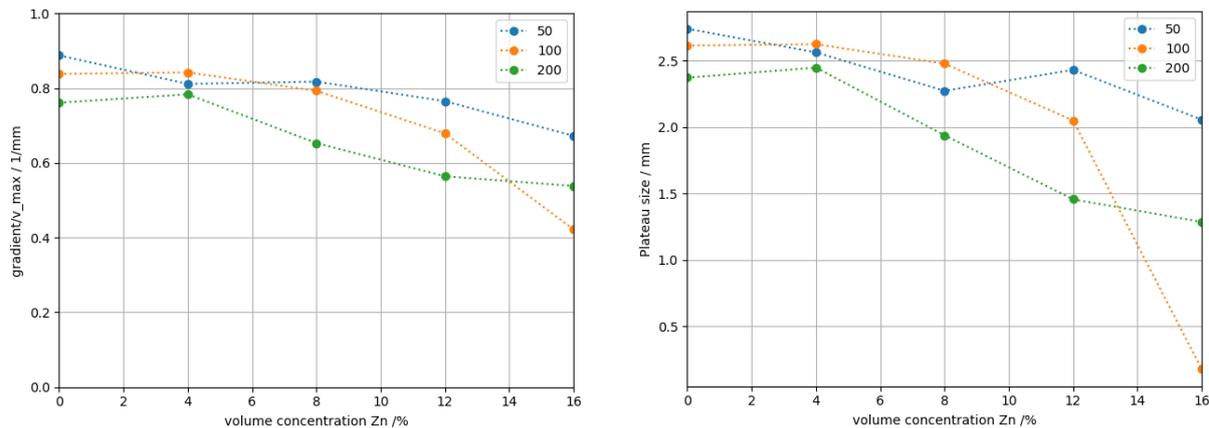


Abbildung 21: Auf die Maximalgeschwindigkeit bezogene Gradienten in der Grenzschicht (links) und Breite des Plateaus (rechts) der gemessenen Strömungsprofile in Abhängigkeit von der Zink-Belastung und dem Volumenstrom in ml/min

2.5 Elektrochemische Charakterisierung einer betriebenen Zink-Luft Batterie (AP 10, AP13)

Parallel zu den Strömungsmessungen in der betriebenen Zink-Luft-Batterie (Abschnitt 2.4) wurden elektrochemische Messungen in Form von Strom-Spannungs-Messungen mit einem Potentiostaten (Gamry Interface 5000E, max. 5 A, max. 6 V) durchgeführt. Es wurden folgende Betriebsparameter der Slurry-Anode variiert (der Übersichtlichkeit halber mit Punkt als Dezimaltrennzeichen):

- Volumenstrom (ml/min)/mittlere Geschwindigkeit (mm/s):
10/1.39, 50/6.9, 100/13.9, 200/27.78
(Umrechnung gilt hier für eine Spaltbreite von 4 mm)
- Volumenanteil Zinkpartikel (Vol.-%): 4, 8, 12, 16
- Binderanteil im Elektrolyt (Gew.-%): 0.6, 1
- Spaltbreite des Anoden-Flow-Fields (mm): 2, 4
(wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde der 4 mm Spalt verwendet)
- Magnetfeld: aus, ein

Die Zelle wurde bei Raumtemperatur und einem konstanten Volumenstrom von 200 ml/min Sauerstoff (technisch) kathodenseitig betrieben, was einer Stöchiometrie bei 1000 A/m² von $\lambda \approx 27$ entspricht. Der hohe Volumenstrom wurde benötigt, um die Flutung der Gasdiffusionselektrode zu verhindern und einen stationären Betrieb der Zelle zu gewährleisten. Die im Folgenden dargestellten Messwerte sind jeweils Mittelwerte von 50 konsekutiven Messpunkten (Samplingrate von 1 Hz) bei einem annähernd stationären Betrieb der Zelle.

Der Einfluss des Volumenstroms bzw. der Strömungsgeschwindigkeit auf die Zelleistung ist deutlich in Abbildung 22 zu erkennen. Mit steigender Geschwindigkeit sinkt die Leistung der

Batterie. Eine Hypothese ist die Zerstörung des Kontaktnetzwerkes der Partikel aufgrund der erhöhten Scherung durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit.

Der kleinere Spaltabstand resultiert bei der niedrigsten Strömungsgeschwindigkeit in den höchsten Stromdichten. Die positiven Effekte des kleineren Spaltes scheinen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zunichte gemacht werden, bereits bei Strömungsgeschwindigkeiten > 6 mm/s sind die Stromdichten für 2 und 4 mm ähnlich. Es wird davon ausgegangen, dass die Schereffekte bei halber Kanalbreite aber gleicher Strömungsgeschwindigkeit größer sind und den Vorteilen der verringerten Kanalbreite (geringerer Elektrolytwiderstand, geringere Leitungswege zum Stromabnehmer) entgegenwirken. Zudem ergibt die doppelte Kanalbreite auch die doppelte Partikelmenge bei gleicher Konzentration, sodass grob die doppelte Partikeloberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht, unter der Voraussetzung, dass die Kontaktierung der Partikel gleich gut ist.

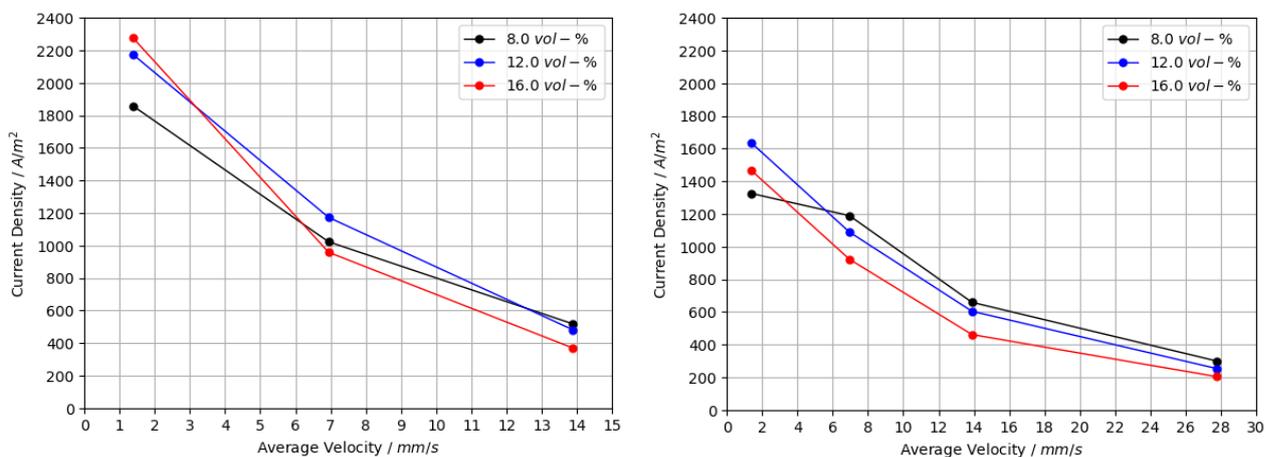


Abbildung 22: Stromdichte bei 0,8 V Zellspannung in Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit für verschiedene Zinkbeladungen und für Spaltbreiten von 2 mm (links) und 4 mm (rechts)

Es wurde eine positive Korrelation zwischen Zinkbeladung und Leistungsdichte aufgrund der höheren verfügbaren Elektrodenfläche und der verbesserten Kontaktierung erwartet, was auch in anderen Projekten bereits gezeigt wurde [30]. Wie in den Abbildungen 22, 23 und 24 zu sehen, ist diese Korrelation in den aktuellen Messungen nicht so eindeutig positiv. Im hier untersuchten Parameterfeld scheint es je nach Spaltbreite und Strömungsgeschwindigkeit ein Optimum zwischen 8 und 16 Vol.-% zu geben. Ein Mechanismus, welcher den positiven Effekten der Zinkbeladung entgegenwirken kann, ist die Vergrößerung des gescherten Fluidbereichs bei höherer Zinkbeladung, was in Abbildung 21 dargestellt ist. Die Ausweitung der gescherten Zone kann zu einem erhöhten Anteil von inaktivem Zink führen.

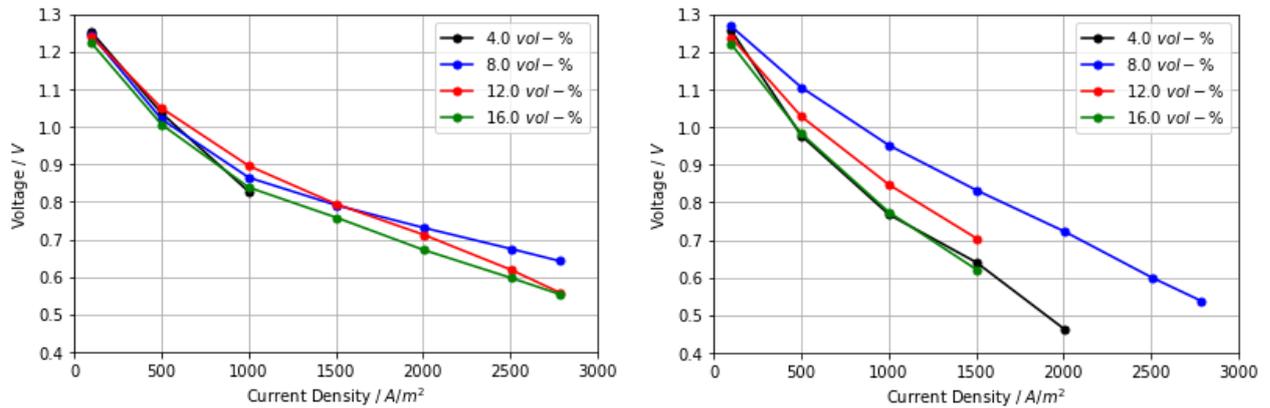


Abbildung 23: Stromdichte-Spannungs-Kurven bei verschiedenen Zinkbeladungen und zwei verschiedenen Volumenströmen bzw. Strömungsgeschwindigkeiten: 10 ml/min / 1,4 mm/s (links) und 50 ml/min / 6,9 mm/s (rechts).

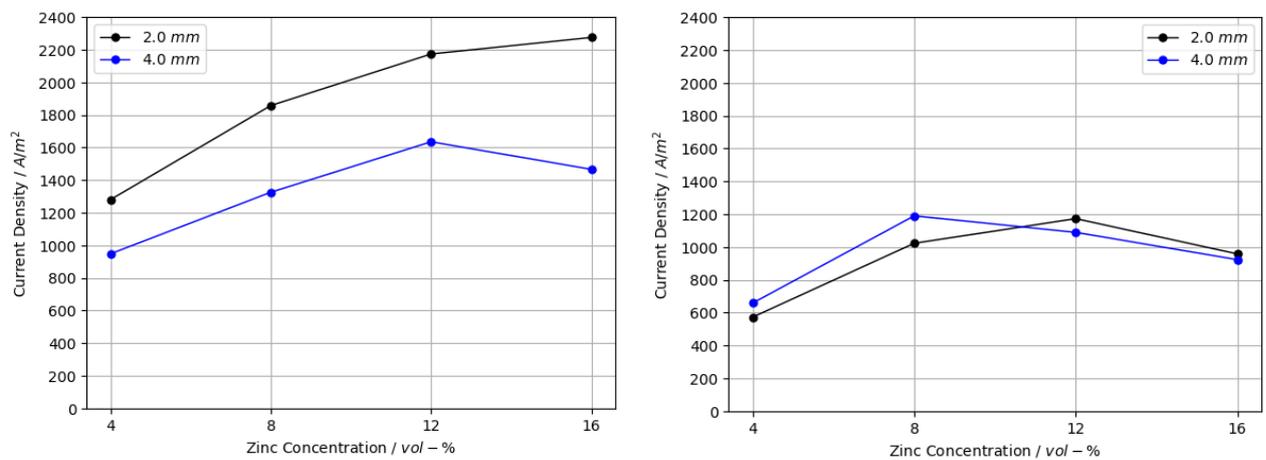


Abbildung 24: Stromdichte bei 0,8 V in Abhängigkeit von der Zinkbeladung und der Spaltbreite für zwei verschiedene Volumenströme bzw. Strömungsgeschwindigkeiten: 10 ml/min / 1,4 mm/s (links) und 50 ml/min / 6,9 mm/s (rechts).

Weiterhin wurde der Einfluss der Binder-Konzentration (0,6 und 1 Gew.-% bezogen auf die Elektrolytmasse) auf die Leistungsfähigkeit der Zelle bei verschiedenen Geschwindigkeiten untersucht, wie in Abbildung 25 dargestellt ist. Der Einfluss des Binders zeigt sich im untersuchten Parameterraum nicht stark, jedoch lässt sich ein stärkerer Abfall der Leistung bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit von niedrigen zu mittleren Werten (1,4 – 6,9 mm/s) für den niedrigeren Binderanteil im Elektrolyt (0,6 Gew.-%) beobachten. Bei höheren Geschwindigkeiten scheint der Abfall etwas schwächer für den Elektrolyt mit niedrigerem Binderanteil zu sein. Der Binder erzeugt die Pfropfenform des Profils und mit höherem Anteil sollte auch die ungescherte Zone aufgrund einer höheren Fließgrenze vergrößert werden, womit die geringere Sensitivität gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit begründet werden kann.

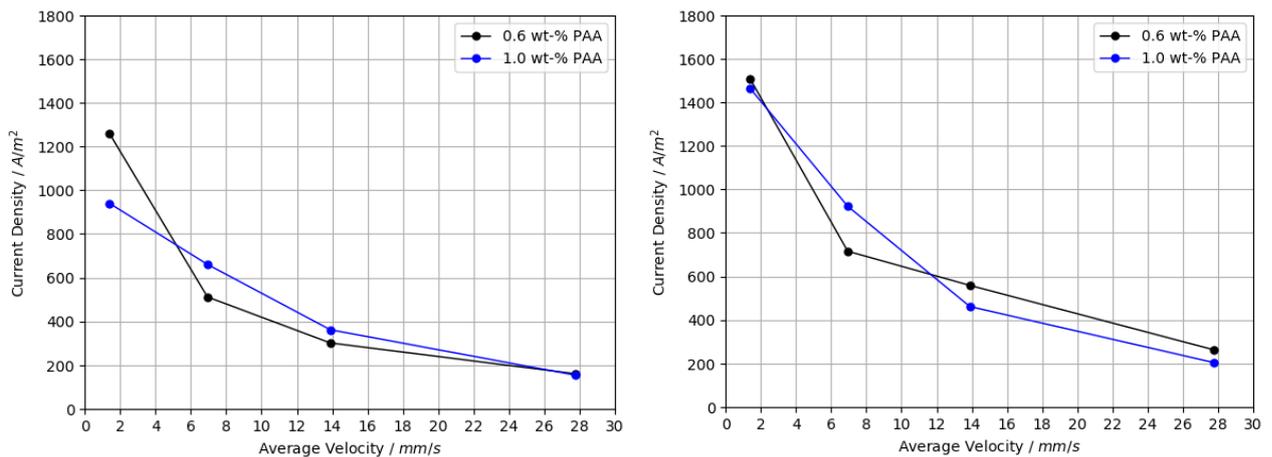


Abbildung 25: Stromdichte bei 0,9 V (links) und 0,8 V (rechts) Zellspannung in Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit für 16 Vol.-% Zink und zwei verschiedene Binderanteile im Elektrolyt: 0,6 und 1,0 Gew.-%

Wie im Projektantrag beschrieben, sollte der Einfluss der Lorentzkraft durch die Aufprägung eines Magnetfeldes untersucht werden. Analog ist ein Effekt in der Kathode von Wasserstoff-Elektrolyseuren bereits nachgewiesen worden, wie in [31]–[33] gezeigt wird. Um zu testen, ob ein ähnlicher Effekt in der Suspensionselektrode zu sehen ist, wurde ein Magnetfeld dem Anoden-Flow-Field aufgeprägt. Dazu wurde ein abgewandeltes Anoden-Flow-Field mit geringerer Breite (5 mm) im Vergleich zum vorherigen Flow-Field (30 mm) und sechs seitlichen Einlässen für NeoDym-Permanentmagnete in Stäbchenform (15 x 4 x 4 mm, Güte 45M, Remanenz 1.32-1.37 T), wie in Abbildung 26 (links unten) dargestellt ist, verwendet (Abbildung 26, links oben). Die Ausrichtung des Magnetfeldes zusammen mit der Stromrichtung in der Zelle ergibt eine resultierende Lorentzkraft in Richtung der Strömung des Slurrys. Die Untersuchung zeigt keinen konsistenten Einfluss, wie in Abbildung 26 (rechts) zu sehen ist. Es wird angenommen, dass der potentielle Einfluss hier im Gegensatz zur Elektrolyse aufgrund der hohen Viskosität des Slurrys reduziert ist. Somit scheinen die durch den erneuten Aufbau der Batteriezelle (Einsatz der Magnete) bedingten Messabweichungen die möglichen Effekte durch das Magnetfeld zu überlagern. Interessant ist allerdings, dass mit diesem schmalen Flow-Field die Strömungsgeschwindigkeit keinen eindeutigen Einfluss auf die Leistung der Zelle hat. Das kann man mit der

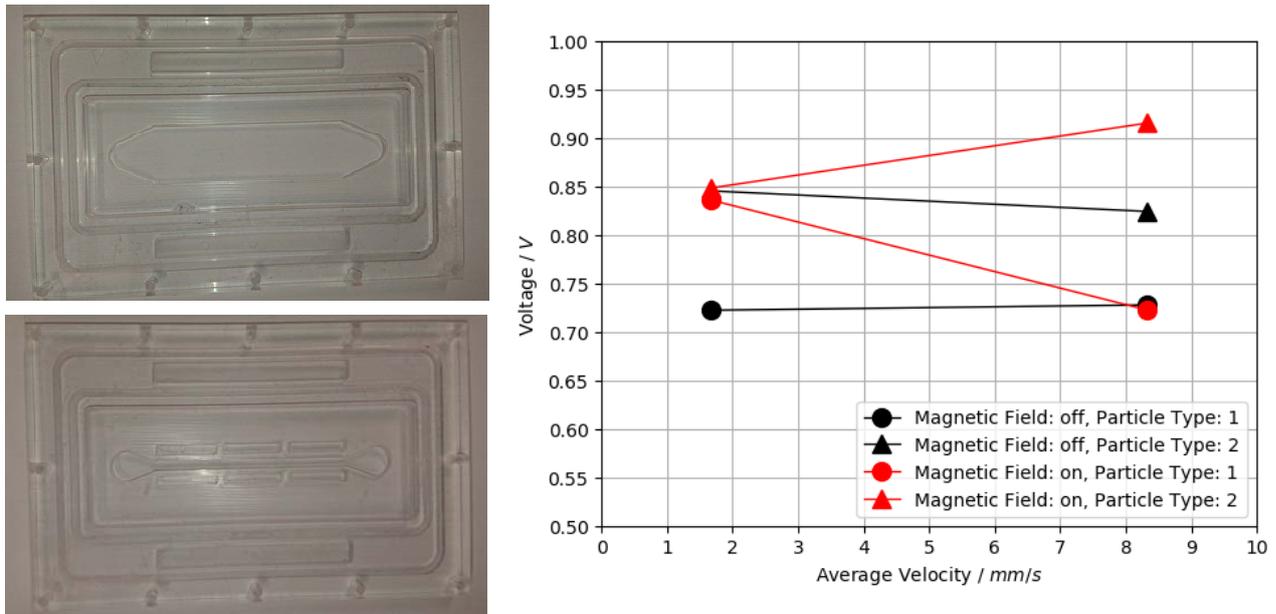


Abbildung 26: Normales Anoden-Flow-Field (links oben); Anoden-Flow-Field für die Untersuchung der Slurry-Elektrode mit Magnetfeld (links unten); Einfluss des Magnetfeldes auf die Batteriespannung bei einer konstanten Stromdichte von 2500 A/m^2 , einer Zinkbeladung von 12 Vol.-%, einem Binderanteil von 0,8 Gew.-% im Elektrolyt (rechts). Es wurden zwei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten und zwei verschiedene Zink-Partikeltypen untersucht.

Da in diesem Projekt die Methodenentwicklung im Vordergrund stand und die abschließende Vermessung der ZSFB nur punktuell bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt werden konnte, sollten die gezeigten Zusammenhänge in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht und bestätigt werden. Bei Betrachtung aller bisherigen Messungen (inkl. der Messungen aus anderen Projekten) sind die Trends noch nicht eindeutig und bisher nicht alle Wirkzusammenhänge ausreichend geklärt und quantifiziert. Insbesondere eine sinnvolle Kombination von experimentellen und numerischen Untersuchungen mit den hier entwickelten Methoden kann an dieser Stelle helfen, die Zusammenhänge im Detail aufzuschlüsseln.

3. Aufbau eines Funktionsmusters für das Ultraschallströmungsmesssystem (AP 12)

Im Rahmen des Projektes wurde ein Funktionsmuster des Ultraschallströmungsmesssystems aufgebaut, siehe Abbildung 27. Das Messsystem besteht aus folgenden drei Komponenten:

- **Ultraschall-Hardware-Plattform:** Diese dient zur Ansteuerung der Ultraschallwandler und zur Vorkonditionierung (Filterung, Verstärkung) der Ultraschallsignale. Die nach dem Blockschaltbild in Abbildung 4 realisierten Komponenten wurden in einem kompakten 19-Zoll-Gehäuse untergebracht. Dadurch kann die empfindliche Elektronik geschützt werden und die Elektromagnetische Verträglichkeit verbessert werden.

- **Computer mit FPGA-basierter Verarbeitungseinheit:** Diese Einheit dient zunächst der Beschreibung des Experimentaufbaus und –ablaufs in der Programmiersprache Python. Damit wird ein offenes Interface zum Messsystem zur Verfügung gestellt, welches durch Dritte genutzt und erweitert werden kann. Um eine Messung durchzuführen wird die Hardware-Plattform durch den Computer konfiguriert. Die FPGA-basierte Verarbeitungseinheit dient dann bei der Messung der parallelen Digitalisierung und Speicherung sowie der Vorverarbeitung der Ultraschallsignale.
- **Zweifrequenz-Ultraschall-Phased-Array:** Das Ultraschall-Array wird zum Senden und Empfangen des Ultraschalls genutzt.

Da das Ultraschallströmungsmesssystem kompakt und robust ist, ist es transportabel und kann für Messungen außerhalb des Labors eingesetzt werden.

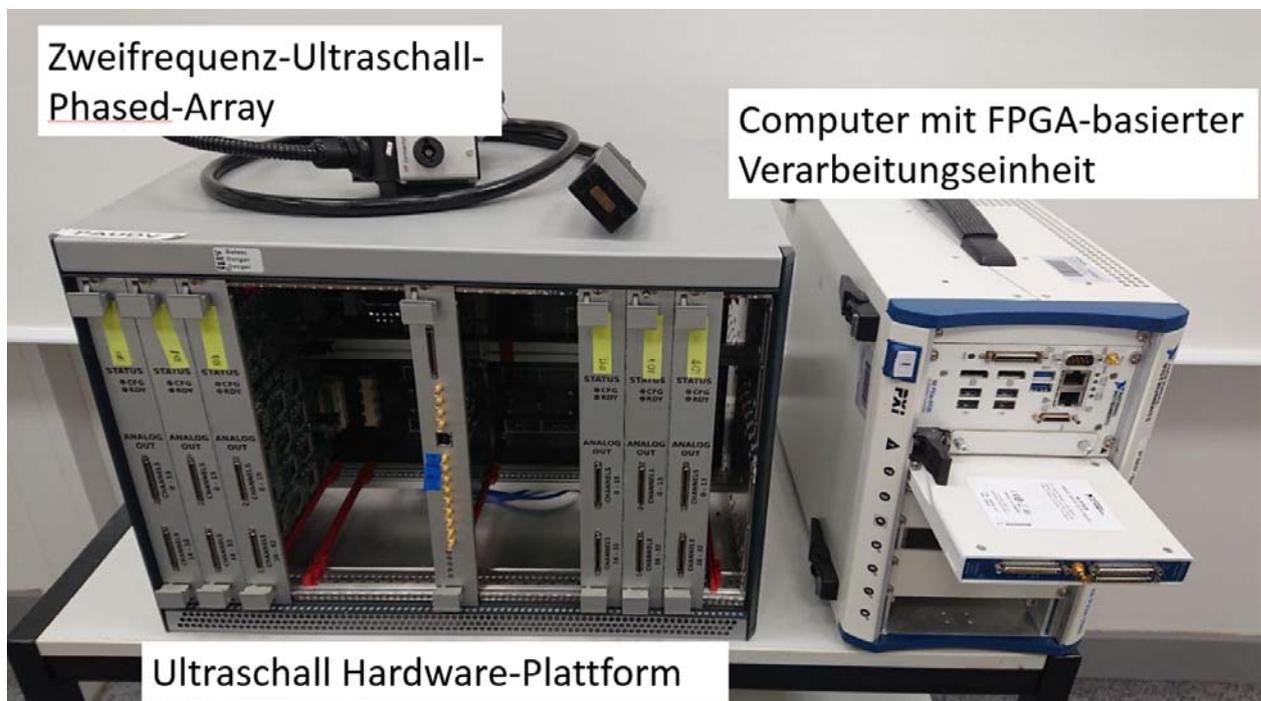


Abbildung 27: Funktionsmuster des Ultraschallströmungsmesssystems

4. Ableitung von Auslegungskriterien für Zn-Slurry-Anoden (AP 13)

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Leistungsfähigkeit der Zelle ist im Fall des breiteren Strömungskanals (30 mm) deutlich zu beobachten: höhere Strömungsgeschwindigkeiten führen zu niedrigeren Zelleistungen. Somit sollte eine Zink-Slurry-Flow-Batterie mit ähnlicher Konfiguration (bezüglich der Strömungskanäle und Slurry-Zusammensetzung) mit möglichst geringer Strömungsgeschwindigkeit betrieben werden, sofern dadurch keine zu großen Konzentrations- und Spannungsgradienten entlang der Hauptströmungsrichtung entstehen. Unsere aktuelle Hypothese ist, dass das

Perkolationsnetzwerk zur Kontaktierung der Partikel mit dem Stromabnehmer und untereinander möglichst intakt gehalten werden sollte. Die durch die Strömung eingebrachte Scherung muss für eine möglichst gute Kontaktierung und somit hohe elektrochemische Aktivität minimiert werden.

Andererseits müssen minimale Geschwindigkeiten zur Vermeidung von Ablagerungen des Slurrys eingehalten werden. Die ausgeprägten thixotropischen Eigenschaften der gelierten Suspension neigen zur Ausbildung von ungescherten Zonen (Totzonen) in denen sich die Partikel ablagern können. Diese Totzonen müssen insbesondere in den aktiven Zellbereichen vermieden werden, ansonsten bilden die Reaktionsprodukte bei hohen Stromdichten feste Ablagerungen, welche zur Verstopfung der Zelle führen.

D.h. die zur Strömungsförderung benötigte Fluidscherung sollte möglichst nahe der Wände eingebracht und der Strömungskern möglichst ungeschert als Pfropfen durch die Zelle bewegt werden. Bei symmetrischer Strömungsführung (z.B. in einem geraden Rohr) und pseudoplastischen Fluiden (hier hauptsächlich durch den Einfluss des polymeren Binders) bildet sich das gewünschte Profil von alleine aus (siehe Abschnitt 2.4). Höhere Strömungsgeschwindigkeiten und höhere Zinkbeladungen führen zu einer Reduzierung der ungescherten Zone (siehe Abbildung 21). Bei unsymmetrischen Fluidstrukturen mit Ecken und Umlenkungen, können ausgeprägte Totzonen entstehen (siehe Abschnitt 1.4). Daraus leitet sich ab, dass bei der Konstruktion der entsprechenden Fluidstrukturen für thixotrope, pseudoplastische Suspensionen auf sanfte Strömungsübergänge und die Vermeidung von abrupten Querschnitts- und Richtungsänderungen geachtet werden muss, um Totzonen und Ablagerungen zu vermeiden.

Bezüglich der Slurry-Zusammensetzung lässt sich aus den in diesem Projekt vermessenen Zellkonfigurationen ableiten, dass es ein Optimum für die Zinkbeladung in Abhängigkeit von den restlichen Betriebsparametern gibt (Spaltgröße, Strömungsgeschwindigkeit, möglicherweise Binderanteil). In Abbildung 22 und 24 ist zu erkennen, dass für kleine Spaltbreiten (2 mm) eher hohe Konzentrationen von Vorteil sind (maximal 16 Vol.-% gemessen) und für größere Spalte (4 mm) niedrigere Konzentrationen (8-12 Vol.-%) ein Leistungsmaximum zeigen. Mit dem kleinen Spalt bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten und hohen Zinkbeladungen werden die höchsten Leistungsdichten erzielt (siehe Abbildung 22). Jedoch birgt hier eine Erhöhung der Beladung von 12 zu 16 Vol.-% Zink nur noch einen Leistungsanstieg von etwa 5 %. Somit muss auch im Hinblick auf andere Anforderungen, wie zum Beispiel die Maximierung der Entladetiefe und die Zyklisierbarkeit des Slurries und der Batterie, geschaut werden, ob eine niedrigere Zinkbeladung von etwa 8 – 12 Vol.-% für das Gesamtsystem sinnvoller sind. Falls höhere Strömungsgeschwindigkeiten (> 5 mm/s) verwendet werden müssen, scheinen mittlere Zinkbeladungen besser abzuschneiden (siehe Abbildungen 22, 23 und 24).

Ein erhöhter Binderanteil scheint die Sensitivität der Leistung gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit zu reduzieren (siehe Abbildung 25), was wir mit einer Stabilisierung bzw. Vergrößerung des ungescherten Strömungsbereichs begründen.

Das eingebrachte Magnetfeld und die resultierende Lorentzkraft haben in der verwendeten Konfiguration keinen sichtbaren Effekt erzeugt. Dies lässt sich vor allem mit dem großen viskosen Widerstand des Slurries begründen. Da die Versuche zur Untersuchung des Effektes der Lorentzkraft nur punktuell zum Ende der Messkampagne durchgeführt werden konnten, können wir hierzu jedoch noch keine belastbaren Aussagen treffen. Die Effekte sollten in weiterführenden Untersuchungen mit anderen Konfigurationen getestet werden.

Referenzen

- [1] J. M. Piau, „Carbopol gels: Elastoviscoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges“, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Bd. 144, Nr. 1, S. 1–29, Juni 2007.
- [2] S. Aktas, D. M. Kalyon, B. M. Marín-Santibáñez, und J. Pérez-González, „Shear viscosity and wall slip behavior of a viscoplastic hydrogel“, *Journal of Rheology*, Bd. 58, Nr. 2, S. 513–535, März 2014.
- [3] J. Péméja, B. Géraud, C. Barentin, und M. Le Merrer, „Wall slip regimes in jammed suspensions of soft microgels“, *Physical Review Fluids*, Bd. 4, Nr. 3, S. 033301, März 2019.
- [4] M. Christel, R. Yahya, M. Albert, und B. A. Antoine, „Stick-slip control of the Carbopol microgels on polymethyl methacrylate transparent smooth walls“, *Soft Matter*, Bd. 8, Nr. 28, S. 7365, 2012.
- [5] F. H. Marchesini, M. F. Naccache, A. Abdu, A. A. Alicke, und P. R. de Souza Mendes, „Rheological characterization of yield-stress materials: Flow pattern and apparent wall slip“, *Appl. Rheol*, Bd. 25, 2015.
- [6] A. Poumaere, M. Moyers-González, C. Castelain, und T. Burghelea, „Unsteady laminar flows of a Carbopol® gel in the presence of wall slip“, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Bd. 205, S. 28–40, März 2014.
- [7] P. C. Waterman und R. Truell, „Multiple Scattering of Waves“, *Journal of Mathematical Physics*, Bd. 2, Nr. 4, S. 512, Dez. 2004.
- [8] A. H. Harker und J. a. G. Temple, „Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 21, Nr. 11, S. 1576, Nov. 1988.

- [9] C. Kupsch, D. Weik, L. Feierabend, R. Nauber, L. Büttner, und J. Czarske, „Vector Flow Imaging of a Highly Laden Suspension in a Zinc-Air Flow Battery Model“, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, Bd. 66, Nr. 4, S. 761–771, Apr. 2019.
- [10] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, und D. Bonn, „Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids“, Journal of Rheology, Bd. 46, Nr. 3, S. 573–589, Mai 2002.
- [11] R. Arnold, P. H. S. Santos, O. H. Campanella, und W. E. Anderson, „Rheological and Thermal Behavior of Gelled Hydrocarbon Fuels“, Journal of Propulsion and Power, Bd. 27, Nr. 1, S. 151–161, Jan. 2011.
- [12] K. Dullaert und J. Mewis, „A structural kinetics model for thixotropy“, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Bd. 139, Nr. 1–2, S. 21–30, Nov. 2006.
- [13] S. Jarny, N. Roussel, R. Le Roy, und P. Coussot, „Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements“, Cement and Concrete Research, Bd. 38, Nr. 5, S. 616–623, Mai 2008.
- [14] J. Mewis und N. J. Wagner, „Thixotropy“, Advances in Colloid and Interface Science, Bd. 147–148, S. 214–227, März 2009.
- [15] P. R. de Souza Mendes, „Modeling the thixotropic behavior of structured fluids“, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Bd. 164, Nr. 1–3, S. 66–75, Dez. 2009.
- [16] P. R. de Souza Mendes, „Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids“, Soft Matter, Bd. 7, Nr. 6, S. 2471, 2011.
- [17] S. Jesinghausen, R. Weiffen, und H.-J. Schmid, „Direct measurement of wall slip and slip layer thickness of non-Brownian hard-sphere suspensions in rectangular channel flows“, Experiments in Fluids, Bd. 57, Nr. 9, Sep. 2016.
- [18] M. Korhonen, M. Mohtaschemi, A. Puisto, X. Illa, und M. J. Alava, „Apparent wall slip in non-Brownian hard-sphere suspensions“, The European Physical Journal E, Bd. 38, Nr. 5, Mai 2015.
- [19] L. L. Ferrás, J. M. Nóbrega, und F. T. Pinho, „Implementation of slip boundary conditions in the finite volume method: new techniques: NEW TECHNIQUES FOR THE IMPLEMENTATION OF SLIP BOUNDARY CONDITIONS“, International Journal for Numerical Methods in Fluids, Bd. 72, Nr. 7, S. 724–747, Juli 2013.

- [20] I. Gutowski, „The Effects of pH and Concentration on the Rheology of Carbopol Gels“. Department of Physics-Simon Fraser University, 2010.
- [21] M. Dinkgreve, M. Fazilati, M. M. Denn, und D. Bonn, „Carbopol: From a simple to a thixotropic yield stress fluid“, *Journal of Rheology*, Bd. 62, Nr. 3, S. 773–780, Mai 2018.
- [22] C. Errico u. a., „Ultrafast ultrasound localization microscopy for deep super-resolution vascular imaging“, *Nature*, Bd. 527, Nr. 7579, S. 499, Nov. 2015.
- [23] D. H. Simpson, Chien Ting Chin, und P. N. Burns, „Pulse inversion Doppler: a new method for detecting nonlinear echoes from microbubble contrast agents“, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Bd. 46, Nr. 2, S. 372–382, März 1999.
- [24] A. Latz und J. Zausch, „Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 6, S. 3296–3302, März 2011.
- [25] J. Stamm, A. Varzi, A. Latz, und B. Horstmann, „Modeling nucleation and growth of zinc oxide during discharge of primary zinc-air batteries“, *Journal of Power Sources*, Bd. 360, S. 136–149, Aug. 2017.
- [26] J. Stamm, A. Varzi, A. Latz, und B. Horstmann, „Supplementary Information Nucleation and Growth of Zinc Oxide in Zinc-Air Button Cells“, S. 8.
- [27] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, und R. Edwin García, „Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes“, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Bd. 21, Nr. 7, S. 074009, Okt. 2013.
- [28] J. Newman und K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons, 2004.
- [29] H. G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, und C. Fureby, „A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques“, *Computers in physics*, Bd. 12, Nr. 6, S. 620–631, 1998.
- [30] F. Mahlendorf, C. Müller, und A. Heinzl, *Verbundvorhaben ZnPlus: Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien zur Energiespeicherung, Abschlussbericht, Förderkennzeichen BMWi 03ESP217D. - Verbund-Nummer 01123045, Berichtszeitraum 01.09.2012-31.08.2015. 2016.*
- [31] J. A. Koza u. a., „Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field“, *Electrochimica Acta*, Bd. 56, Nr. 6, S. 2665–2675, Feb. 2011.

- [32] J. König u. a., „Optical velocity measurements of electrolytic boundary layer flows influenced by magnetic fields“, Eur. Phys. J. Spec. Top., Bd. 220, Nr. 1, S. 79–89, März 2013.
- [33] T. Weier und S. Landgraf, „The two-phase flow at gas-evolving electrodes: Bubble-driven and Lorentz-force-driven convection“, Eur. Phys. J. Spec. Top., Bd. 220, Nr. 1, S. 313–322, März 2013.

Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung

Forschungsstelle 1 (ZBT)

Die einzelnen vom ZBT gemäß Antrag bearbeiteten Arbeitspakete und die eingesetzten Personenmonate sind in folgender Tabelle dargestellt:

AP	Inhalt	HPA- A
AP 1	Aufbau einer Durchflussmesszelle	1 PM
AP 5	Strömungssimulation in der Referenzzelle	11 PM
AP 6	Modellentwicklung für die elektrochemische Batteriesimulation	10 PM
AP 9	Aufbau einer Zn-Slurry-Batteriezelle für elektrochemische und fluiddynamische Untersuchungen	4 PM
AP 10	Strömungsmechanische und elektrochemische Messungen in einer Zn-Slurry-Batteriezelle	1,6 PM
AP 11	Multiphysik-Simulation der Zn-Slurry-Batterie	0 PM
AP 13	Entwicklung von Auslegungskriterien für strömende Zn-Slurry-Elektroden	1 PM
Summe		28,6 PM

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Der Gesamtumfang des Mitarbeiterereinsatzes entspricht mit geringer Abweichung dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle. Die Aufteilung des Mitarbeiterereinsatzes wurde entsprechend der Erkenntnisse zu Beginn des Projektes umverteilt. Wie aus der detaillierten Beschreibung der Arbeiten und Ergebnissen hervorgeht, zeigte ein erster Abgleich zwischen Strömungsmessung und –simulation in der Referenzzelle, dass ein erhöhter Aufwand für die Strömungsmodellierung benötigt wurde, um die komplexen

Eigenschaften des Fluides bei vertretbarem Rechenaufwand abzubilden. Allgemein wurde die Notwendigkeit des Mitarbeiterereinsatzes in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan bereits ausführlich begründet.

Alle zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen der Forschungsziele beschafften Geräte, Bauteile und Verbrauchsmaterialien besitzen Beschaffungswerte von jeweils unter 2.500 € außer den hier aufgelisteten Geräten:

- Exzentrerschneckenpumpe: 3.067,61 €

Die Ausgaben zur Beschaffung dieses Geräts sind durch eine Umwidmung von Personalmitteln (1PM HPA-C) finanziert worden, da die sich die Notwendigkeit zur Beschaffung der Pumpe erst nach Projektstart ergab. Zu Projektbeginn war zunächst mit einer vorhandenen, kleineren Pumpe geplant worden. Während der detaillierten Auslegung des Strömungskanals in AP1 in Verbindung mit dem verwendeten Messsystem ergab sich der Bedarf für eine pulsationsfreie Pumpe mit größerem Volumenstrom, verglichen mit den Leistungsdaten der bereits vorhandenen Pumpe, um sinnvolle Geschwindigkeitsfelder messen zu können.

Forschungsstelle 2 (MST)

Die einzelnen von der MST gemäß Antrag bearbeiteten Arbeitspakete und die eingesetzten Personenmonate (PM) sind in folgender Tabelle dargestellt:

AP	Inhalt	HPA- A
AP 2	Akustische Charakterisierung des Zn-Slurrys	2 PM
AP 3	Auslegung von linearen Arrays	1,25 PM
AP 4	Makroskopische Ultraschall-Strömungsmessungen an einer Referenzzelle	6 PM
AP 7	Aufbau des fokussierenden US-Messsystems nach dem Phased-Array-Prinzip	11 PM
AP 8	Validierung des hochauflösenden Strömungsmessverfahrens an der Zn-Slurry-Batteriezelle	4 PM
AP 10	Strömungsmechanische und elektrochemische Messungen in einer Zn-Slurry-Batteriezelle	3 PM
AP 12	Aufbau eines Funktionsmusters des fokussierenden US-Messsystems	2 PM
Summe		29,25 PM

Die wissenschaftlichen Mitarbeiter wurden jeweils mit 100 % der regulären Arbeitszeit eingesetzt. Der Gesamtumfang des Mitarbeiterereinsatzes entspricht mit geringer Abweichung dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle. Die Aufteilung des Mitarbeiterereinsatzes wurde entsprechend der Erkenntnisse zu Beginn des Projektes umverteilt. Die Notwendigkeit des Mitarbeiterereinsatzes wurde in den Erläuterungen zum Einzelfinanzierungsplan bereits ausführlich begründet. Die Gründe für die kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit wurden ebenfalls ausführlich dargelegt (Antrag auf Verlängerung).

Alle zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen der Forschungsziele beschafften Geräte, Bauteile und Verbrauchsmaterialien besitzen Beschaffungswerte von jeweils unter 2.500 € außer den hier aufgelisteten Geräten:

- Ultraschall-Gruppenwandler: 27090,35 €
- FPGA basiertes Signalverarbeitungssystem: 26547,30 €

Die Ausgaben zur Beschaffung dieser Geräte überschreiten auf Grund der veränderten Anforderungen (Ultraschallgruppenwandler mit zwei Frequenzbändern für die nichtlineare Bildgebung, veränderte Anforderungen an das FPGA-basierte Signalverarbeitungssystem) die ursprünglich im Antrag vorgesehenen Ausgaben. Dies war aufgrund der Erkenntnisse aus der ersten Projektphase für eine erfolgreiche Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Es sei zusätzlich darauf hingewiesen, dass die Beschaffung des Ultraschallgruppenwandlers zu einem späteren Zeitpunkt als in der Vorhabensbeschreibung geplant (geplant in Q1, Mitte 2016), durchgeführt wurde. Der Grund dafür sind wiederum die Erkenntnisse aus der ersten Projektphase, welche zeigten, dass die Anwendung der ursprünglich geplanten und aussichtsreichen dopplerbasierten Messtechnik nicht die erforderlichen Messeigenschaften erreicht.

Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Die durchgeführten Arbeiten der beiden beteiligten Forschungsstellen entsprachen innerhalb des Projektzeitraums (01.04.2016-31.12.2018) weitestgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren insgesamt für die Erreichung der Ziele notwendig und angemessen.

Forschungsstelle 1 (ZBT):

Die skalierte Strömungsmesszelle (AP 1, Abschnitt 1.1) wurde so ausgelegt, dass sie mit dem in Abschnitt 1.2 beschriebenen Messsystem ausreichend detailliert untersucht werden konnte, woraus sich größere als ursprünglich angenommene Dimensionen ergaben. Einerseits erforderte dies die Beschaffung einer Pumpe mit größerem Volumenstrom. Andererseits zeigten die ersten Simulationen, dass der Rechenaufwand für die Strömungssimulation mit der ursprünglich favorisierten CFD-DEM-Methode (große Anzahl an Partikeln, sehr kleine Zeitschritte für die Berechnung der Partikelinteraktion) für die finalen geometrischen Dimensionen der skalierten Strömungsmesszelle zu groß für eine sinnvolle Bearbeitung der Problemstellung wurde. Zudem zeigte sich beim Vergleich der Simulationsdaten mit den Messdaten, dass die Methode ohne Erweiterung der vorhandenen Modelle nicht die gemessenen Strömungseigenschaften des Slurrys reproduzieren kann. Generell wurde in Frage gestellt, ob sich mit der detaillierten CFD-DEM-Methode ein gegenüber dem großen Rechenaufwand vertretbarer Erkenntnisgewinn hinsichtlich der komplexen Strömungseigenschaften der gelierten Zink-Suspension erzielen lässt. Folglich wurde in Absprache mit den Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses entschieden, dass zusätzliche Arbeiten zur Beschreibung des Fluides mit erweiterten, einphasigen Modellen, inkl. Beschreibung der zeitabhängigen Rheologie und der Wandgleit-Eigenschaften, aufgewendet werden. Somit wurde die Bearbeitungszeit in AP 5 von 2 auf 11 Monate erweitert, da die entsprechenden Modelle zur Beschreibung des Wandgleitens und der thixotropen Rheologie recherchiert, implementiert, getestet, weiterentwickelt und mithilfe der Messdaten kalibriert wurden. Somit wurde auf den rein strömungsmechanischen Teil in diesem Projekt ein verstärkter Fokus im Vergleich zu dem im Antrag formulierten Arbeitsplan gelegt, weil erst durch die bei der FS2 entwickelten und angewendeten Strömungsmessmethoden das tatsächliche Strömungsverhalten des komplexen Fluides quantifiziert und detaillierte Referenzdaten generiert werden konnten. Aufgrund des deutlichen Mehraufwandes für AP 5 konnte AP 11 (Multiphysik-Simulation der Zn-Slurry-Batterie) in diesem Projektrahmen nicht mehr durchgeführt werden, wie in Abschnitt 2.3 dargelegt wird. Die Ermittlung der zahlreichen empirischen Modellparameter für die entwickelte Simulationsmethode (elektrochemische Parameter, Parameter zur Beschreibung der Partikelinteraktion, Leitfähigkeiten, Transportkoeffizienten, etc.) muss in einigen sinnvoll konzipierten Arbeitsschritten und Vorversuchen durchgeführt werden, was in zukünftigen Projekten erfolgen kann.

Forschungsstelle 2 (MST):

Die ersten Voruntersuchungen im Vorhaben (Akustische Charakterisierung der Zinksuspension, Anwendung des Dopplerverfahrens zur Strömungsgeschwindigkeitsmessung) ergaben, dass

der anvisierte messtechnische Ansatz erweitert werden muss. Es wurde festgestellt, dass die Anwendung des Dopplerverfahrens zu nicht tolerierbaren Messunsicherheiten führt. Daher wurden alternative Geschwindigkeitsmessverfahren implementiert und angewendet. Es musste zunächst für AP 4 eine höhere Bearbeitungszeit aufgewendet werden (von 4 auf 6 MM), um die Ultrasound-Imaging-Velocimetry-Methode zu erarbeiten. Außerdem musste die Bearbeitungszeit von AP 7 von 8 auf 11 MM erweitert werden, um die hochauflösende Strömungsmessung zu erarbeiten. Der Mehraufwand dieser Arbeitspakete konnte bei AP 10 und 12 kompensiert werden. Die durchzuführenden Arbeiten in AP 10 konnten aufgrund der guten Vorbereitung des Messsystems und der nachstehenden Signalverarbeitung schneller durchgeführt werden. Ebenso konnte AP 12 verkürzt werden, da für die Erstellung des Funktionsmusters des Messsystems ein geringerer Aufwand erforderlich war.

Eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um 3 Monate war erforderlich, da es aufgrund der unerwartet langen Lieferzeit (ca. 9 Monate) des Ultraschall-Gruppenwandlers zu einer Verzögerung im Projektablauf kam.

Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Dem Forschungsantrag entsprechend konnte ein Strömungsmesssystem für hochbeladene Partikelsuspension entwickelt, aufgebaut, charakterisiert und angewendet werden. Die selbstentwickelte generische Hard- und Software-Plattform (Ansterelektronik für Ultraschall) erlaubt dabei die Anwendung verschiedener Verfahren zur Geschwindigkeitsmessung in Suspensionen. Für makroskopische Messungen konnte das Ultrasound-Imaging-Velocimetry-Verfahren implementiert und angewendet werden. Dieses erlaubt die Strömungsmessung in der Zinksuspension in einem großen Messbereich (Im Bereich einiger 10 mm) mit einer Auflösung von ca. 1 mm bis 2 mm. Dieses Messsystem kann auch zur bildgebenden Messung von Strömungen anderer Suspensionen genutzt werden, wie beispielsweise bei der Zementherstellung, bei der Mischung und Extrusion hochbelasteter Compounds oder Kautschuke, bei der Herstellung von Pasten etc. der Kosmetik-Industrie oder bei der Klärschlammbehandlung in der Biogaserzeugung. Im Rahmen des Vorhabens ist es gelungen, mit diesem Messsystem die Strömung in einem skalierten fluidischen Modell der ZSFB zu erfassen. Die Messdaten konnten anschließend zur Validierung der entwickelten numerischen Modelle genutzt werden.

Um das Projektziel der Strömungsmessung in einer aktiven ZSFB zu erreichen, war jedoch eine wesentlich höhere Ortsauflösung für die Strömungsmessung notwendig. Es wurde daher ein alternatives Verfahren zur Geschwindigkeitsmessung implementiert, charakterisiert und

angewendet. Das Messverfahren beruht auf der Nutzung nichtlinearer akustischer Effekte und erreicht Ortsauflösungen unterhalb des Beugungslimits. Auf diese Weise konnten in einer aktiven ZSFB Strömungsprofile mit einer Ortsauflösung von ca. 100 µm in einem Messbereich von etwa 2 mm bis 5 mm erstmals erfasst werden. Damit wurde weltweit erstmals ein Messsystem zur Messung von Suspensionsströmungen mit einer derartig hohen Ortsauflösung angewendet. Somit konnten Strömungsmessdaten für das Verständnis und die Validierung von Suspensionsströmungen in sehr kleinen Geometrien erzeugt werden. Eine Anwendung dieses Verfahrens auf andere Suspensionsströmungen (Zementherstellung, bei der Mischung und Extrusion hochbelasteter Compounds oder Kautschuke, etc.) ist möglich, erfordert aber Anpassungen des Messsystems an die spezielle Suspension sowie die Zugabe der nichtlinearen Streupartikel.

Im Ergebnis konnte also ein wesentlicher Beitrag zur Messung von Strömungsfelder in hochbelasteten Suspensionen für verschiedene Anforderungen an den Messbereich und die Ortsauflösung geleistet werden. Außerdem können die aufgenommenen Messdaten genutzt werden, um neuartige numerische Modelle zur Abbildung von Suspensionsströmungen zu validieren. Damit wird ein wesentlicher Beitrag zur Entwicklung derartiger Modelle erbracht, welche zur Verbesserung der ZSFB und anderer Prozesse in denen Partikelsuspensionen eine wesentliche Rolle spielen, eingesetzt werden. Die Ergebnisse konnten bereits auf zahlreichen wissenschaftlichen Konferenzen und in einem anerkannten wissenschaftlichen Journal mit Peer-Review-Verfahren (IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control) veröffentlicht werden. Ein weiterer Beitrag wurde bereits in einem anerkannten wissenschaftlichen Journal mit Peer-Review-Verfahren (Experimental Thermal and Fluid Science) eingereicht.

Neben der Entwicklung des Messsystems für hochbelastete, opake Partikelsuspensionen konnten in diesem Projekt auf der einen Seite kontinuierliche CFD-Methoden zur Simulation von nicht-Newtonschen, komplexen Strömungen (inkl. Wandgleiten) weiterentwickelt und mithilfe der Strömungsmessdaten verifiziert werden. Die Methoden sind recheneffizient, da das zweiphasige Fluid als homogenes Fluid modelliert wird, wobei die speziellen Fluideigenschaften, welche unter anderem durch die Partikelbeladung hervorgerufen werden, mithilfe von zusätzlichen Transportgleichungen und Zustandsgleichungen beschrieben werden. Somit können mit dieser Methode zwei- oder dreidimensionale Simulationen verschiedenster komplexer Fluidströmungen mit vergleichbarem Aufwand wie für einfache, Newtonsche Fluide durchgeführt werden. Der Anwendungsbereich der Methode lässt sich, wie bereits für die Messtechnik beschrieben, von dem hier beschriebenen Beispiel einer Zink-Suspension auf eine große Bandbreite anderer Fluide und die zugehörigen Forschungs- und Industriebereiche

übertragen: Kunststoffverarbeitung, Zementströmung, Pasten und Suspensionen in der Nahrungs- und Kosmetikindustrie, Polymergele in der Pharmaindustrie, etc.

Parallel wurde eine spezielle Simulationsmethode auf Basis der CFD-DEM-Methode entwickelt, welche die detaillierten gekoppelten Vorgänge (inklusive der Fluidströmung, der Partikelströmung, der Fluid-Partikel-Interaktion, der Partikel-Partikel-Interaktion, des Spezies- und Stromtransportes und der entsprechenden elektrochemischen Reaktionsraten) in der Suspensionselektrode abbildet. Im Vergleich zu der zuvor beschriebenen einphasigen Simulationsmethode für komplexe Fluide, ist diese Methode speziell für die Simulation von mehrdimensionalen und mehrphasigen Elektroden entwickelt worden. Einerseits können hiermit Entwickler von elektrochemischen Systemen mit Suspensionselektroden, welche außerhalb der Zink-Luft-Batterie auch in anderen Systemen (Flow-Batterien auf Lithium-Basis, Abwasserbehandlung, Wasser-Demineralisierung, etc.) hohes Potential aufweisen, die bereitgestellte Simulationsmethode nutzen, um die verschiedenen Einflüsse der Elektrodenzusammensetzung (Spezieskonzentrationen, Partikelkonzentrationen, Partikelgrößenverteilung), der makroskopischen Elektrodengeometrie (Strömungsspalt, Stromabnehmerdesign) und der Betriebsbedingungen (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeiten, etc.) im Detail zu untersuchen. Weiterhin beschränkt sich die Verwendung der Simulationsmethode nicht auf strömende Suspensionselektroden, sondern kann genauso gut für feste Batterieelektroden (wie in Li-Ionen-Akkus mit Kugelgraphit) verwendet werden, was sogar erheblich recheneffizienter ist, da die Limitierung der Zeitschrittweite für die Berechnung der Partikelkollisionen wegfällt. Mit minimaler Anpassung der Modelle und Verwendung von bestehenden und bereits in OpenFOAM implementierten Homogenisierungsansätzen zur Beschreibung von festen porösen Strukturen können mit diesem Ansatz auch allgemeine dreidimensionale, statische Elektroden wie z.B. Katalysatorschichten in Brennstoffzellen oder poröse Elektroden in der Elektrolyse modelliert werden.

Für KMUs ist insbesondere der Vorteil, dass die in diesem Projekt entwickelten Simulationsmodelle für die weit verbreitete und kostenfreie Open-Source CFD-Bibliothek OpenFOAM implementiert wurden und zur Verfügung gestellt werden und somit die Hürde zur Verwendung dieser Modelle von Firmen mit niedrigem Entwicklungsbudget (KMUs) minimiert ist.

Zusammenstellung vorhabenbezogener Veröffentlichungen

Journalpublikationen:

C. Kupsch, D. Weik, L. Feierabend, R. Nauber, L. Büttner and J. Czarske, "Vector Flow Imaging of a Highly Laden Suspension in a Zinc-Air Flow Battery Model," in *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 66, no. 4, pp. 761-771, April 2019. doi: 10.1109/TUFFC.2019.2891514

C. Kupsch, L. Feierabend, R. Nauber, L. Büttner, J. Czarske, "Flow investigation of complex suspension electrodes for battery applications using ultrasound imaging velocimetry"; submitted to *Experimental Thermal and Fluid Science*, Elsevier

Konferenzen:

C. Kupsch, R. Nauber, L. Büttner, J. Czarske and L. Feierabend, "Ultrasound flow mapping in a model of a secondary hydraulic zinc-air battery," *2017 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*, Washington, DC, 2017, pp. 1-4. doi: 10.1109/ULTSYM.2017.8092169

L. Feierabend, B. Oberschachtsiek, J. Wartmann, A. Kempf, A. Heinzl, „Numerical Simulation of Flowing Slurry Electrodes”, 7th International Conference on Advanced Computational Methods in Engineering (ACOMEN) 2017, Gent, Belgium, 18.-22.09.2017

C. Kupsch, L. Feierabend, R. Nauber, L. Büttner and J. Czarske, "Ultrasound flow investigations at a zinc-air flow battery model", Vortrag bei der International Conference on Experimental Fluid Mechanics der Universität der Bundeswehr, 2 - 4.07.2018, München, 3. Beitrag in Session 3.2.A

C. Kupsch, L. Feierabend, R. Nauber, L. Büttner and J. Czarske, "Super-resolution ultrasound flow measurement of the non-Newtonian multiphase suspension in a zinc-air flow battery", Posterbeitrag bei der 16th Multiphase Flow Conference des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 13 - 16.11.2018, Dresden, Posternummer 9

L. Feierabend, "Model Development and Simulation of Flowing Slurry Electrodes for Zinc-Air-Batteries", 15th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Devices (ModVal18) Aarau, Schweiz, 12.-13.04.2018

L. Feierabend, C. Kupsch, "Macroscopic Flow Simulation of Multiphase Suspension Electrodes for Zinc-Air Batteries", Posterbeitrag bei der 16th Multiphase Flow Conference des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 13 - 16.11.2018, Dresden, Posternummer 27

Workshops:

C. Kupsch, J. Czarske, „Multimodales Ultraschallmesssystem zur Untersuchung von Flüssigmetallströmungen in der Halbleiterkristallzucht“, Workshop Messtechnische Anwendungen von Ultraschall der Deutsche Gesellschaft für Akustik eV, Kloster Drübeck, 20.-22.6.2016, 2. Vortrag in Session 6

C. Kupsch, J. Czarske, „Akustische Charakterisierung einer Suspension“, Workshop Ultraschallmesstechnik organisiert von apl. Prof. Dr.rer.nat. et Ing. habil. Elfgard Kühnicke, Bad Schandau, 24.-26.10.2016

L. Feierabend, C. Kupsch, R. Nauber, S. Burgmann, L. Büttner, B. Oberschachtsiek, J. Czarske, A. Heinzl, „Ultraschallmessung und Modellierung von magnetohydraulischen Strömungen in Zink-Slurry-Batterien“, Posterbeitrag beim 9. Workshop der AiF-Brennstoffzellen-Allianz, Duisburg, Deutschland, 21. Juni 2016

C. Kupsch, L. Feierabend, R. Nauber, L. Büttner, J. Czarske, “Flowmapping in a model of a secondary hydraulic zinc-air battery”, Dresden, International workshop on liquid metal battery fluid dynamics, 16.05 – 17.05.2017, 3. Vortrag in Session “Electro-vortex flows/Advanced measurement techniques”

C. Kupsch, F. Schmieder, L. Büttner, J. Czarske, L. Feierabend, “Optical and acoustic flow measurement systems for fuel cells and flow batteries”, Vortrag beim Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz, 26. - 27.06.2018, Duisburg, Germany

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	umgesetzte Maßnahmen	Datum	Erläuterung
A	Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
1	1. Sitzung des PA	25.10.2016	Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten
2	2. Sitzung des PA	22.06.2017	Vorstellung der ersten erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens
3	3. Sitzung des PA	06.06.2018	Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion des weiteren Vorgehens
4	4. Sitzung des PA (nach Laufzeitende)	09.05.2019	Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Ausblick auf abschließende Maßnahmen
B	akademische Lehre		
1	studentische Hilfskräfte	verteilt über Projektlaufzeit	
2	wissenschaftliche Hilfskräfte	verteilt über Projektlaufzeit	
3	Diplomarbeit Sören Schusser	August 2017	Institut für Grundlagen der Elektrotechnik, Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik, TU Dresden
4	Diplomarbeit David Weik	Oktober 2017	Institut für Grundlagen der Elektrotechnik, Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik, TU Dresden
5	Diplomarbeit Franz Grabbert	laufend	Institut für Grundlagen der Elektrotechnik, Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik, TU Dresden
6	Dissertation Christian Kupsch	laufend	Institut für Grundlagen der Elektrotechnik, Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik, TU Dresden

			Dresden
7	Dissertation Lukas Feierabend	laufend	Zentrum für Brennstoffzellentechnik, ZBT GmbH
C Konferenzen und Workshops			
1	Workshop Ultraschallmesstechnik, Bad Schandau	24.-26.10.2016	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
2	Workshop Messtechnische Anwendungen von Ultraschall	20.-22.6.2016	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
3	9. Workshop der AiF-Brennstoffzellen-Allianz, Duisburg	21.06.2016	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Poster
4	IEEE International Ultrasonics Symposium 2017, Washington DC	06.-09.09.2017	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag und Paper
5	7th International Conference on Advanced Computational Methods in Engineering (ACOMEN) 2017, Gent, Belgium	18.-22.09.2017	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
6	International workshop on liquid metal battery fluid dynamics	16.05 – 17.05.2017	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
7	15th Symposium in Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Devices (ModVal18), Aarau, Schweiz	12.-13.04.2018	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
8	Workshop AiF-Brennstoffzellen-Allianz	26. - 27.06.2018	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
9	International Conference on Experimental Fluid Mechanics – ICEFM 2018 Munich	2 - 4.07.2018	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag und Paper
10	16th Multiphase Flow Conference, Dresden	13 - 16.11.2018	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Poster
D wissenschaftliche Publikationen in internationalen Zeitschriften			
1	IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control	Angenommen, Januar 2019	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
2	Experimental Thermal and Fluid Science	Eingereicht, im Review	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
E Berichte			
1	Zwischenbericht	20.03.2017	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2016

2	Zwischenbericht	29.03.2018	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse für 2017
---	-----------------	------------	--

	geplante Maßnahmen	Datum	Erläuterung
A Konferenzen und Workshops			
1	2019 International Congress on Ultrasonics, Brügge, Belgien	3 – 6.9.2019 (angenommen)	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag und Paper
2	14th OpenFOAM® Workshop 2019, Duisburg, Deutschland	23 – 26.7.2019 (eingereicht)	Umfassende Bekanntmachung der Projektarbeiten und Ergebnisse durch Vortrag
B wissenschaftliche Publikationen in internationalen Zeitschriften			
1	Ultrasonics	in Vorbereitung	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
2	Journal of Power Sources	in Vorbereitung	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Entwicklungsarbeiten
C wissenschaftliche Publikationen in anwendungsnahen Medien			
1	Internetseiten der Forschungsstellen	in Vorbereitung	wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
D Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre			
1	Die Forschungsergebnisse werden in die akademische Lehre in Duisburg über den mit dem ZBT zusammenarbeitenden "Lehrstuhl für Energietechnik" der Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg) und in Dresden über die FS 2 selbst über die Lehrveranstaltungen der Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik übernommen.		

Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Die in der obigen Tabelle aufgeführten Maßnahmen dienen der Verbreitung der Ergebnisse sowohl in wissenschaftlichen Bereichen als auch innerhalb der Wirtschaft. Dies geschah während der Projektlaufzeit vor allem über die Veröffentlichung der Ergebnisse auf verschiedenen Workshops, Tagungen und Fachzeitschriften. Die Vorträge der Ergebnisse bei den oben aufgeführten Veranstaltungen sowie Einbindung der Ergebnisse in den Tagungsbänden der besuchten Veranstaltungen trägt dazu bei, die erzielten Erkenntnisse einem breiten Fachpublikum zugänglich zu machen. Es sind ebenso weitere Publikationen und Präsentationen der aktuellen Ergebnisse im Anschluss an das Projekt geplant (siehe oben). Der Schlussbericht des Projektes wird auf der Plattform der Forschungsvereinigung IUTA öffentlich zugänglich gemacht. Auf den Sitzungen des begleitenden Ausschusses wurden die erzielten Ergebnisse ausführlich vorgestellt und die Präsentationen nachfolgend den Teilnehmern zugesendet.

Förderungshinweis

Das Forschungsvorhaben IGF 19108 BG „Entwicklung eines Ultraschallsensors und Erarbeitung von Simulationsmodellen zur Untersuchung von hochbelasteten Mehrphasenströmungen am Beispiel von magnetohydraulischen Zink-Slurry-Batterien“ (Laufzeit 01.04.2016 - 31.12.2018) wurde im Programm zur Förderung der "Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)" vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über die AiF finanziert.

Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1 (ZBT GmbH):

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH
Carl-Benz-Str. 201
47057 Duisburg

Leiter: Prof. Dr. A. Heinzl
Projektleiter: Lukas Feierabend

Forschungsstelle 2 (MST, TU Dresden):

Professur für Mess- und Sensorsystemtechnik
Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Elektronik
Technische Universität Dresden
01062 Dresden

Leiter: Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Czarske
Projektleiter: Dr. rer. nat. Lars Büttner