

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50119/2024

(22) Anmeldetag: 15.02.2024

(45) Veröffentlicht am: 15.06.2025

(51) Int. Cl.: **H01M 8/18** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:

LING, C.Y. et al. "Pulsating electrolyte flow in a full vanadium redox battery" *Journal of Power Sources* [online]. 23. Juni 2015 (23.06.2015). Bd. 294, Seiten 305–311. [ermittelt am 28. Oktober 2024].

<doi:10.1016/j.jpowsour.2015.06.020>. Ermittelt von

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531501054X>>

WO 2015077589 A1

DE WOLF, R. et al. "Improved Vanadium Flow Battery Performance through a Pulsating Electrolyte Flow Regime" *Batteries & Supercaps* [online]. 11. Dezember 2023 (11.12.2023). Bd. 7, Nr. 2, Seiten e202300382. [ermittelt am 28. Oktober 2024]. <doi:10.1002/batt.202300382>.

Ermittelt von <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/batt.202300382>>

(73) Patentinhaber:

Enerox GmbH

2355 Wiener Neudorf (AT)

(72) Erfinder:

Pfner Alexander Dipl.-Ing.

7344 Stoob (AT)

Sun Jie Dr.

1100 Wien (AT)

(74) Vertreter:

Patentanwälte Pinter & Weiss OG

1040 Wien (AT)

(54) **Verfahren zum Betreiben einer Redox-Durchflussbatterie**

(57) Um eine Redox-Durchflussbatterie effizient zu betreiben ist vorgesehen, dass die positive Elektrolytpumpe (9a) und/oder die negative Elektrolytpumpe (9b) in einer Pulsbetriebszeit (t_p) gepulst betrieben wird, wodurch die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) in einem Pulszyklus (PZ) zwischen einer vorgegebenen maximalen Durchflussmenge ($M_{\max}$) und einer vorgegebenen minimalen Durchflussmenge ($M_{\min}$) variiert wird und in der Pulsbetriebszeit (t_p) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) mehrere Pulszyklen (PZ) aufeinanderfolgen.

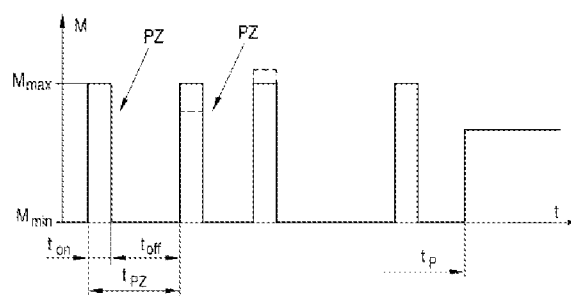


Fig. 5

Beschreibung

VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINER REDOX-DURCHFLUSSBATTERIE

[0001] Die gegenständliche Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Redox-Durchflussbatterie, und eine Redox-Durchflussbatterie, mit zumindest einem Zellstack bestehend aus einer Mehrzahl an Einzelzellen, wobei jede Einzelzelle eine positive Halbzelle mit einer positiven Elektrode und eine negative Halbzelle mit einer negativen Elektrode umfasst, wobei die positive Halbzelle im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie von einem positiven Elektrolyten durchströmt wird und die negative Halbzelle im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie von einem negativen Elektrolyten durchströmt wird, wobei der positive Elektrolyt von einer positiven Elektrolytpumpe mit einer positiven Durchflussmenge durch die positive Halbzellen umgewälzt wird und der negative Elektrolyt von einer negativen Elektrolytpumpe mit einer negativen Durchflussmenge durch die negativen Halbzellen umgewälzt wird.

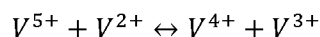
[0002] Eine Redox-Durchflussbatterie ist ein elektrochemischer Energiespeicher zur Energiespeicherung auf elektrochemischer Basis und besteht üblicherweise aus Aufbewahrungstanks zur Speicherung positiver und negativer Elektrolyten, sowie Pumpen und Leitungen zur Umwälzung der Elektrolyten durch einen oder mehrere Zellstacks, welche eine Anzahl von Einzelzellen aufweisen. Die Einzelzellen des Zellstacks werden jeweils durch eine positive Halbzelle und eine negative Halbzelle gebildet, die nebeneinanderliegend angeordnet sind, wobei die positive und negative Halbzelle einer Einzelzelle durch eine semipermeable Membran, typischerweise eine Ionenaustauschermembran, voneinander getrennt sind. Die semipermeable Membran ist beispielsweise eine Kation- und/oder Anion-Austauschmembran, z.B. auf Basis von sulfoniertem Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE). Die positive Halbzelle enthält eine in einem Rahmen befindliche positive Elektrode, die vom positiven Elektrolyten durchströmt wird. Die negative Halbzelle enthält eine in einem Rahmen befindliche negative Elektrode, die vom negativen Elektrolyten durchströmt wird. Der positive Elektrolyt und negative Elektrolyt werden getrennt voneinander durch die Halbzellen umgewälzt. Die positiven und negativen Elektroden sind meist als poröse Filze aus Graphit gefertigt, die vom Elektrolyten durchströmt werden können. Zwischen einzelnen benachbarten Einzelzellen des Zellstacks sind Elektrodenplatten, beispielsweise Bipolarplatten, als Stromsammler angeordnet, welche meist aus einem Verbundmaterial aus Kohlenstoff und Kunststoff gefertigt werden. Auf den axialen Außenseiten der axial außen liegenden Einzelzellen des Zellstacks befinden sich an den Elektrodenplatten Stromabnehmer, über die ein elektrischer Kontakt nach außen geführt wird, um eine elektrische Spannung über den gesamten Zellstack abgreifen zu können (Entladen der Redox-Durchflussbatterie) oder um eine elektrische Spannung an den Zellstack anlegen zu können (Laden der Redox-Durchflussbatterie). Der Zellstack wird auf den axialen Außenseiten jeweils von einer Endplatte abgeschlossen, durch welche der Zellstack zusammengehalten wird.

[0003] Ein Elektrolyt einer Redox-Durchflussbatterie ist eine Flüssigkeit und umfasst im Wesentlichen ein elektrochemisches Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement jeweils in Form eines redoxaktiven Elements oder Ions bzw. Kombinationen von redoxaktiven Elementen und/oder Ionen mit unterschiedlichen elektrischen Ladungen (Oxidationszahlen). Es gibt eine Vielzahl an redoxaktiven Elementen oder Ionen bzw. Kombinationen von redoxaktiven Elementen und/oder Ionen, welche in einer Redox-Durchflussbatterie als Redoxpaare eingesetzt werden können. Die Redoxelemente eines Redoxpaares sind üblicherweise in der Elektrolytflüssigkeit gelöst. Die Elektrolytflüssigkeit ist üblicherweise eine wässrige Säure, wie beispielsweise wässrige Schwefelsäure. Es sind Redox-Durchflussbatterien mit unterschiedlichsten Kombinationen von Redoxpaaren bekannt. Einige nicht abschließende Beispiele von bekannten Kombinationen von Redoxpaaren sind V^{2+}/V^{3+} vs. V^{4+}/V^{5+} (bei einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie), V^{2+}/V^{3+} vs. $Br/ClBr_2$, Br_2/Br vs. S/S^{2-} , Br/Br_2 vs. Zn^{2+}/Zn , Ce^{4+}/Ce^{3+} vs. V^{2+}/V^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Br_2/Br , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Cr^{3+}/Cr^{2+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} vs. Br_2/Br , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Ti^{2+}/Ti^{4+} und andere. Die Redoxelemente können im Elektrolyten in unterschiedlichen chemischen Verbindungen enthalten sein, beispielsweise in Form von Sulfaten, wie Vanadiumsulfat,

oder Chloriden, wie Vanadiumchlorid. Die vanadiumbasierte Redox-Durchflussbatterie hat hierbei die größte Verbreitung, weshalb im Weiteren, aber ohne Einschränkung der Allgemeinheit, hauptsächlich auf die Vanadium Redox-Durchflussbatterie eingegangen wird.

[0004] Bei einer Vanadium-basierten Redox-Durchflussbatterie besteht der positive Elektrolyt im geladenen Zustand aus einem Redoxpaar in Form von Vanadium mit der Oxidationszahl +4 (auch als V^{IV} oder V^{4+} bezeichnet) und Vanadium mit der Oxidationszahl +5 (auch als V^V oder V^{5+} bezeichnet). Der negative Elektrolyt besteht im geladenen Zustand aus einem Redoxpaar in Form von Vanadium mit der Oxidationszahl +2 (auch als V^{II} oder V^{2+} bezeichnet) und aus Vanadium mit der Oxidationszahl +3 (auch als V^{III} oder V^{3+} bezeichnet) - womit der negative Elektrolyt ein negativeres elektrochemisches Potential als der positive Elektrolyt hat.

[0005] Beim Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie wird elektrische Energie an einen Verbraucher abgegeben oder von einer Energiequelle aufgenommen. Im Beispiel einer auf Vanadium basierenden Redox-Durchflussbatterie läuft folgende bekannte chemische Reaktion (Redoxreaktion) während des Ladens / Entladens in einer Einzelzelle der Redox-Durchflussbatterie ab:



[0006] Während des Ladevorgangs wird die ablaufende Reaktion mit Hilfe einer externen Stromquelle bzw. Spannungsquelle, durch die eine elektrische Spannung an eine Einzelzelle (oder den gesamten Zellstack) angelegt wird, bewirkt.

[0007] Dieser Aufbau und Funktion einer Redox-Durchflussbatterie ist hinlänglich bekannt, beispielsweise aus der WO 2018/087220 A1 oder der WO 2014/131702 A1.

[0008] Unter einem Zellstack wird somit ein Zellstapel bestehend aus mehreren einzelnen, elektrisch in Serie geschalteten Einzelzellen, verstanden. Die serielle elektrische Zusammenschaltung von einzelnen Zellstacks wird als Zellstring bezeichnet und resultiert in höheren elektrischen Spannungen. Mehrere Zellstrings können elektrisch parallel verschaltet sein, um die elektrische Leistung zu erhöhen. Beispielsweise kann ein Batteriesystem drei Einzelbatterien aus jeweils 6 parallel geschalteten Zellstrings umfassen, wobei jeder Zellstring aus 7 Zellstacks bestehen kann. Jede Einzelbatterie umfasst damit 42 Zellstacks. Die Einzelbatterien können im Batteriesystem bedarfsweise elektrisch in Serie oder parallel verschaltet sein. Jede Einzelbatterie kann eigene Elektrolyttanks, Verrohrung, Pumpen etc. haben, um die Einzelzellen der jeweiligen Einzelbatterie unabhängig von den anderen Einzelbatterien mit Elektrolyten zu versorgen.

[0009] Jeder Zellstack hat eine durch die Geometrie beschränktes Fassungsvermögen an Elektrolyt. Zugleich ist im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie der verfügbare Stoffumsatz der Redoxreaktion beim Laden / Entladen pro Zeiteinheit durch das Innenleben des Zellstacks (Elektroden, Membran, Strömungsfeld usw.) limitiert und auch abhängig vom Ladegrad (SoC). Eine Überversorgung eines Zellstacks führt demnach zu keiner Effizienzsteigerung der Redox-Durchflussbatterie, sondern zu Verlusten durch überflüssige Leistung für den Betrieb der Elektrolytpumpen. Eine Unterversorgung eines Zellstacks ist jedoch stets zu verhindern, weil das die Effizienz der Redox-Durchflussbatterie nachteilig beeinflusst.

[0010] Um eine Redox-Durchflussbatterie zu betreiben, ist die Methode der Umwälzung der Elektrolyten durch einen Zellstack von essenzieller Bedeutung. Ein konstanter Dauerbetrieb der Elektrolytpumpen bedeutet höheren Verbrauch durch überflüssige Pumpleistung, welcher bei keiner oder geringer elektrischer Leistungsaufnahme /-abgabe besonders ineffizient ist und die Effizienz der Redox-Durchflussbatterie signifikant mindert. Eine Reduktion der Pumpleistung durch eine adäquate Methode kann daher die Effizienz Redox-Durchflussbatterie maßgeblich steigern, darf aber gleichzeitig nicht zu nieder werden.

[0011] Es ist folglich eine Aufgabe der gegenständlichen Erfindung ein Verfahren zum Betreiben der Elektrolytpumpen zum Umwälzen der Elektrolyten durch einen Zellstack einer Redox-Durchflussbatterie anzugeben, die einen effizienten Betrieb der Redox-Durchflussbatterie ermöglicht.

[0012] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die positive Elektrolytpumpe und/oder die negative Elektrolytpumpe in einer Pulsbetriebszeit gepulst betrieben wird, wodurch

die Durchflussmenge der positive Elektrolytpumpe und/oder die Durchflussmenge der negative Elektrolytpumpe in einem Pulszyklus zwischen einer vorgegebenen maximalen Durchflussmenge und einer vorgegebenen minimalen Durchflussmenge variiert wird und in der Pulsbetriebszeit im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie mehrere Pulszyklen aufeinanderfolgen. Die Pulszyklen werden in der Pulsbetriebszeit vorzugsweise zyklisch wiederholt, wobei die Pulszyklen selbst, insbesondere hinsichtlich der Pulszyklusdauern und der maximalen und minimalen Durchflussmenge, aber nicht zwingend gleich sein müssen. Durch den gepulsten Betrieb der Elektrolytpumpe stellt sich der Effekt ein, dass weniger Energie für den Betrieb der Elektrolytpumpe aufgewendet werden muss, was die Effizienz (Wirkungsgrad) der Redox-Durchflussbatterie gegenüber einer Betriebsweise mit einem permanenten Betrieb der Elektrolytpumpen verbessert, ohne jedoch den Lade-/Entlade-Betrieb der Redox-Durchflussbatterie nachteilig zu beeinflussen.

[0013] Ein Pulszyklus ist vorzugsweise so implementiert, dass die Durchflussmenge in einem Pulszyklus von Null auf die maximale Durchflussmenge des Pulszyklus gesteigert wird und die Durchflussmenge während einer Einschaltzeit auf größer Null gehalten wird und die Durchflussmenge nach Ablauf der Einschaltzeit wieder auf Null abgesenkt wird und während einer Ausschaltzeit auf Null gehalten wird. Das ermöglicht eine sehr einfache Umsetzung der Erfindung. Dabei kann die Durchflussmenge während der Einschaltzeit auf der vorgegebenen maximalen Durchflussmenge des Pulszyklus gehalten werden, was in der Umsetzung einfach ist, kann aber auch während der Einschaltzeit variieren, womit man mehr Flexibilität in der Steuerung der Elektrolytpumpen hat.

[0014] Um auf aktuelle Betriebsparameter der Redox-Durchflussbatterie Rücksicht nehmen zu können, ist vorteilhaft vorgesehen, dass sich die Einschaltzeit oder die Ausschaltzeit oder die maximale Durchflussmenge in zumindest zwei Pulszyklen der Pulsbetriebszeit unterscheiden.

[0015] In einer alternativen Ausführung der Erfindung, wird die Durchflussmenge während einer Pulszeitdauer eines Pulszyklus von einer vorgegebenen ersten maximalen Durchflussmenge gemäß einer vorgegebenen Kurve auf eine vorgegebene minimale Durchflussmenge abgesenkt und anschließend wieder gemäß einer vorgegebenen Kurve auf eine vorgegebene zweite maximale Durchflussmenge erhöht. Das ermöglicht einen kontinuierlicheren Verlauf der Durchflussmenge, was im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie vorteilhaft sein kann.

[0016] Um auf aktuelle Betriebsparameter der Redox-Durchflussbatterie Rücksicht nehmen zu können, ist vorteilhaft vorgesehen, dass sich die Pulszeitdauer oder die erste maximale Durchflussmenge oder die zweite maximale Durchflussmenge in zumindest zwei Pulszyklen der Pulsbetriebszeit unterscheiden.

[0017] Die gegenständliche Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 6 näher erläutert, die beispielhaft, schematisch und nicht einschränkend vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung zeigen. Dabei zeigt

[0018] Fig.1 das grundlegende Funktionsprinzip einer Redox-Durchflussbatterie,

[0019] Fig.2 eine Redox-Durchflussbatterie mit einem Zellstack,

[0020] Fig.3 einen Aufbau eines Zellstacks einer Redox-Durchflussbatterie,

[0021] Fig.4 eine Ausführung einer Redox-Durchflussbatterie mit mehreren Zellstrings,

[0022] Fig.5 einen gepulsten Betrieb einer Elektrolytpumpe und

[0023] Fig.6 einen alternativen gepulsten Betrieb einer Elektrolytpumpe.

[0024] Im nachfolgenden wird zum besseren Verständnis der Erfindung der Aufbau und die Funktionsweise einer Redox-Durchflussbatterie 1 mit Bezugnahme auf die Fig.1 bis Fig.4 kurz erläutert.

[0025] Fig. 1 zeigt einen schematischen Aufbau einer Redox-Durchflussbatterie 1 anhand einer Einzelzelle 2 eines Zellstacks 10, um das hinlänglich bekannte Funktionsprinzip einer Redox-Durchflussbatterie 1 zu erläutern. Zur besseren Erklärung und Darstellung wird in Fig.1 nur eine Einzelzelle 2 eines Zellstacks 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 gezeigt, wobei ein Zellstack

10 in der Regel eine Vielzahl von Einzelzellen 2 aufweisen wird, die im Zellstack 10 nebeneinander angeordnet sind.

[0026] Eine Einzelzelle 2 besteht aus zwei Halbzellen 2a, 2b, die einen positiven Reaktionsraum 3a und einen negativen Reaktionsraum 3b ausbilden, wobei die beiden Halbzellen 2a, 2b bzw. der positive Reaktionsraum 3a und der negative Reaktionsraum 3b durch eine semipermeable, insbesondere ionenselektive, Membran 4 getrennt sind. Die Reaktionsräume 3a, 3b werden beispielsweise in Ausnehmungen 6a, 6b von Rahmen 5a, 5b ausgebildet. In den Rahmen 6a, 6b bzw. in den Reaktionsräumen 3a, 3b bzw. in den Ausnehmungen 6a, 6b ist jeweils eine Zellelektrode 7a, 7b angeordnet, die in Kontakt mit dem jeweiligen in der Halbzelle 2a, 2b befindlichen Elektrolyten 15a, 15b ist. Die Ausnehmungen 6a, 6b und gegebenenfalls die darin angeordneten Zellelektroden 7a, 7b einer Einzelzelle 2 werden von Elektrolyten 15a, 15b mit unterschiedlicher elektrischer Ladung (positiver und negativer Elektrolyt) durchströmt. In jedem der Elektrolyten 15a, 15b ist ein Redoxpaar mit bestimmten, zeitlich veränderlichen Konzentrationen (abhängig vom Ladezustand) an Redoxelementen enthalten. Die semipermeable, insbesondere ionenselektive, Membran 4 kann beispielsweise aus mit Sulfonaten modifizierten Polytetrafluorethen (PTFE), mit Handelsnamen Nafion™, ausgestaltet sein und ermöglicht Ionen einen Ladungsausgleich zwischen positivem Reaktionsraum 3a und negativem Reaktionsraum 3b (bzw. zwischen den darin enthaltenen Elektrolyten 15a, 15b). An einem Zellstack 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 sind auch Stromanschlüsse 11, 12 vorgesehen, um eine am Zellstack 10 anliegende elektrische Zellstackspannung V_Z über einen Verbraucher 14 abzugreifen (Entladen der Redox-Durchflussbatterie 1) oder um an den Zellstack 10 eine elektrische Zellstackspannung V_Z anzulegen (Laden der Redox-Durchflussbatterie 1).

[0027] Ein elektrischer Verbraucher 14 kann jegliche Form aufweisen. Auf Basis des Bedarfs an elektrischer Spannung, Strom oder Leistung des elektrischen Verbrauchers 14 kann ein Zellstack 10 in einer Redox-Durchflussbatterie 1 ausgebildet sein, um die nötige elektrische Spannung und/oder den nötigen elektrischen Strom bereitzustellen. Oftmals werden Redox-Durchflussbatterien 1 als stationäre Energiespeicher eingesetzt, um beispielsweise als Notstromsysteme für Industrieanlagen, Speichersysteme für erneuerbare Energie (Photovoltaik, Windkraft) und Ähnlichem zu dienen. Folglich kann der Fachmann je nach Anwendungsfall einen Zellstack 10, oder auch einen parallele und/oder serielle Verschaltung mehrerer Zellstacks oder von Zellstrings bestehend aus mehreren Zellstacks, und Redoxpaare in einer Redox-Durchflussbatterie 1 auslegen oder auswählen.

[0028] Die Elektrolyten 15a, 15b sind in Aufbewahrungstanks 13a, 13b gelagert und werden von dort mittels Elektrolytpumpen 9a, 9b durch den Zellstack 10, konkret jeweils durch eine Halbzelle 2a, 2b einer Einzelzelle 2 des Zellstacks 10, umgewälzt. Hierfür sind auch pro Elektrolyt 15a, 15b eine Zuführleitung 16a, 16b und eine Abführleitung 17a, 17b vorgesehen, die über Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b mit zugehörigen Elektrolytkanälen 18a, 18b, 19a, 19b (siehe Fig.3) im Zellstack 10 verbunden sind.

[0029] In einem Zellstack 10 mit mehreren nebeneinander angeordneten Einzelzellen 2 ist zwischen zwei benachbarten Einzelzellen 2 jeweils eine Elektrodenplatte 8, wie eine Bipolarplatte, angeordnet (Fig.3). An den äußeren Enden des Zellstacks 10 kann jeweils ein Stromanschluss 11, 12 an den äußeren Elektrodenplatten 8 oder an den äußeren Halbzellen 2a, 2b (bzw. Zellelektroden 7a, 7b) des Zellstacks 10 anliegen, der von außen elektrisch kontaktiert werden kann.

[0030] Der typische Aufbau eines Zellstacks 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 wird mit Bezugnahme auf Figs.2 und Fig.3 näher erläutert.

[0031] Ein Zellstack 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 umfasst zumindest eine Einzelzelle 2, in der Regel eine Mehrzahl von Einzelzellen 2, die wiederum jeweils aus zwei Rahmen 5a, 5b von Halbzellen 2a, 2b gebildet werden. Ein Rahmen 5a, 5b ist vorzugsweise aus einem Kunststoff, wie ein Elastomer, wie z.B. ein polyolefinisch thermoplastisches Elastomer (TPE oder TPO), wie z.B. Santoprene®, oder ein thermoplastisches Vulkanat (TPV), gefertigt, insbesondere in einem Spritzgießverfahren. In Stackrichtung R (in Richtung in der die Einzelzellen 2a, 2b nebeneinander angeordnet sind) zwischen zwei Rahmen 5a, 5b einer Einzelzelle 2 ist im Zellstack 10

jeweils eine semipermeable Membran 4, typischerweise eine Ion-Austauschmembran (entweder Kation- oder Anion-Austauschmembran, z.B. Nafion®) angeordnet. Die Membran 4 trennt die Reaktionsräume 3a, 3b, Ausnehmungen 6a, 6b der Halbzellen 2a, 2b einer Einzelzelle 2, die darin angeordneten Zellelektroden 7a, 7b und die darin befindlichen Elektrolytflüssigkeiten 15a, 15b. Zwischen zwei in Stackrichtung R benachbarten Einzelzellen 2 ist im Zellstack 10 jeweils eine Elektrodenplatte 8, z.B. eine bipolare Platte, angeordnet. Die Elektrodenplatte 8 ist, wie in Fig.3 dargestellt, in einander zugewandten Vertiefungen 32 in den Rahmen 5a, 5b eingelegt. Die Rahmen 5a, 5b haben zentrale, in Stackrichtung R durchgehende Ausnehmungen 6a, 6b, die jeweils einen Reaktionsraum 3a, 3b ausbilden und in denen jeweils Zellelektroden 7a, 7b, z.B. Matten aus Karbonfasern, angeordnet sind, wie in Fig.3 dargestellt.

[0032] Durch die Ausnehmungen 6a, 6b in den Rahmen 5a, 5b werden die elektrisch unterschiedlich geladene Elektrolyten 15a, 15b durch die Einzelzellen 2 gepumpt, wobei die Zellelektrode 7a, 7b jeder Halbzelle 2a, 2b einer Einzelzelle 2 von einem Elektrolyt 15a, 15b mit unterschiedlicher elektrischer Ladung durchströmt wird. Die Elektrolyten 15a, 15b werden von außen über Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b zugeführt und abgeführt und werden dann intern über ein in den Rahmen 5a, 5b vorgesehene Elektrolytkanalsystem mit Elektrolytkanälen 18a, 18b, 19a, 19b verteilt. Die Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b sind beispielsweise an einer Endplatte 24 des Zellstacks 10 vorgesehen, wie in Fig.3 dargestellt, wobei auch andere Anordnungen der Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b, beispielsweise an einen Endrahmen 20, möglich sind.

[0033] Der Zellstack 10 kann in Stackrichtung R an den beiden axialen Enden durch jeweils einen Endrahmen 20 abgeschlossen sein. Im Endrahmen 20, z.B. in einer Ausnehmung an einer Stirnseite des Endrahmens 20, ist ein elektrisch leitender Stromabnehmer 21 angeordnet, der mit einem nach außen geführten elektrischen Stromanschluss 11, 12 verbunden ist. Der Stromabnehmer 21 liegt in der dargestellten Ausführung an der letzten Elektrodenplatte 8 der letzten Einzelzelle 2 an, um einen elektrischen Kontakt herzustellen. Der Stromabnehmer 21 oder ein Stromanschluss 11, 12 könnte aber auch anders ausgeführt sein. Ebenso könnte im Zellstack 10 der Endrahmen 20 entfallen.

[0034] Der Zellstack 10 wird in gezeigten Ausführungsbeispiel zwischen zwei starren Endplatten 24 angeordnet und durch Spannmittel 25 zusammengepresst. Die Spannmittel 25 sind beispielsweise mit durchreichenden Bolzen 26, Muttern 27, Beilagscheiben 28 und Federn 29 ausgeführt, wie in Fig.2 dargestellt. Der Zellstack 10 kann aber auch auf andere Weise zusammengehalten sein, insbesondere kann das Spannmittel 25 anders ausgeführt sein. Die beiden Endplatten 24 können auch zwischen zwei Druckplatten 30 angeordnet sein, die durch das Spannmittel 25 zusammengedrückt werden, wie in Fig.2 dargestellt. Um ein Setzen der Rahmen 5a, 5b durch den Anpressdruck des Spannmittels 25 zu verhindern, kann zwischen den Endplatten 24 auch ein Abstandshalter 31 vorgesehen sein.

[0035] Die gegenständliche Erfindung ist aber nicht auf eine bestimmte Ausführung einer Halbzelle 2a, 2b, einer Einzelzelle 2, eines Zellstacks 10 oder der Redox-Durchflussbatterie 1 beschränkt. Ebenso wenig ist die Erfindung auf einen bestimmten Elektrolyten 15a, 15b oder auf bestimmte Redoxelemente in den Elektrolyten 15a, 15b beschränkt. Die obigen Ausführungen zu einer Redox-Durchflussbatterie 1 dienen lediglich dem Verständnis der Erfindung.

[0036] Aus der obigen Beschreibung und dem grundlegenden Funktionsprinzip ist auch offensichtlich, dass es einen positiven Elektrolyten 15a und einen negativen Elektrolyten 15b gibt, genauso damit zusammenhängend eine positive Halbzelle 2a und eine negative Halbzelle 2b einer Einzelzelle 2 und eine positive Elektrolytpumpe 9a und eine negative Elektrolytpumpe 9b.

[0037] Eine Redox-Durchflussbatterie 1 kann auch mehrere Zellstacks 10 umfassen, wie anhand von Fig.4 erläutert wird. In der Ausführung nach Fig.4 sind zwei Zellstrings 40 vorgesehen, wobei jeder Zellstring 40 eine Mehrzahl von Zellstacks 10, beispielsweise wie oben beschrieben, umfasst. In einer Redox-Durchflussbatterie 1 kann aber natürlich auch nur ein Zellstring 40 vorgesehen sein. Die Zellstacks 10 in einem Zellstring 40 können über die Stromanschlüsse 11, 12 der Zellstacks 10 elektrisch in Serie verschaltet sein (in Fig.4 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Es ist aber auch eine andere elektrische Verschaltung der Zellstacks 10 in einem

Zellstring 40, wie eine Parallelschaltung oder eine Mischung aus Serien- und Parallelschaltung, möglich. Die Zellstrings 40 sind in der Ausführung der Fig.4 elektrisch parallel geschaltet (in Fig.4 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Es ist aber auch eine andere elektrische Verschaltung der Zellstrings 40, wie eine Parallelschaltung oder eine Mischung aus Serien- und Parallelschaltung, möglich. Eine derartige elektrische Verschaltung von Zellstrings 40 kann auch als Einzelbatterie 41 bezeichnet werden.

[0038] Eine Redox-Durchflussbatterie 1 kann mehrere solcher Einzelbatterien 41 umfassen, wobei die Einzelbatterien 41 wiederum durch eine Serien- oder Parallelschaltung oder eine Mischung aus einer Serien- und Parallelschaltung elektrisch miteinander verschaltet sein können. Damit kann eine Redox-Durchflussbatterie 1 mit der gewünschten elektrischen Ausgangsspannung und der gewünschten elektrischen Leistung realisiert werden.

[0039] Jeder Zellstack 10 wird mit einem positiven Elektrolyten 15a und einem negativen Elektrolyten 15b versorgt. Hierfür ist ein Aufbewahrungstank 13a für den positiven Elektrolyten 15a und ein Aufbewahrungstank 13b für den negativen Elektrolyten 15b vorgesehen. Der positive Elektrolyt 15a wird mit einer positiven Durchflussmenge M_+ durch eine positive Elektrolytpumpe 9a durch den Zellstack 10 umgewälzt und der negative Elektrolyt 15b mit einer negativen Durchflussmenge M_- durch eine negative Elektrolytpumpe 9b, wobei die positive Durchflussmenge M_+ und die negative Durchflussmenge M_- vorzugsweise in etwa gleich sind.

[0040] Im Falle mehrerer Einzelbatterien 41 der Redox-Durchflussbatterie 1 kann für jede Einzelbatterie 41 ein Aufbewahrungstank 13a für den positiven Elektrolyten 15a und ein Aufbewahrungstank 13b für den negativen Elektrolyten 15b, sowie eine positive Elektrolytpumpe 9a und eine negative Elektrolytpumpe 9b vorgesehen sein. Damit wären die Einzelbatterien 41 zwar elektrisch miteinander verbunden, wären aber mit getrennten Elektrolytkreisläufen ausgeführt.

[0041] In der Minimalkonfiguration umfasst die Redox-Durchflussbatterie 1 zumindest einen Zellstack 10 bestehend aus einer Mehrzahl an Einzelzellen 2, wobei jede Einzelzelle 2 eine positive Halbzelle 2a mit einer positiven Zellelektrode 7a und eine negative Halbzelle 2b mit einer negativen Zellelektrode 7b umfasst, wobei die positive Halbzelle 2a im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie 1 vom positiven Elektrolyten 15a durchströmt wird und die negative Halbzelle 2b im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie 1 vom negativen Elektrolyten 15b durchströmt wird.

[0042] Für einen bestimmten elektrischen (Lade- oder Entlade-)Strom im Zellstack 10 bedarf es eine bestimmte Durchflussmenge M_+ , M_- an Elektrolyten 15a, 15b durch den Zellstack 10. Die Durchflussmenge M_+ , M_- wird durch die positive Elektrolytpumpe 9a und die negative Elektrolytpumpe 9b eingestellt.

[0043] Erfindungsgemäß werden die positive Elektrolytpumpe 9a und/oder die negative Elektrolytpumpe 9b gepulst betrieben. Vorzugsweise werden beide Elektrolytpumpen 9a, 9b gleich betrieben. Es ist aber auch möglich, dass nur eine der beiden Elektrolytpumpen 9a, 9b gepulst betrieben wird. Auch ist es denkbar, dass zwar beide Elektrolytpumpen 9a, 9b gepulst betrieben werden, sich aber die Art und Weise des gepulsten Betriebs der Elektrolytpumpen 9a, 9b unterscheidet. Im Folgenden wird daher nicht mehr zwischen der positiven Durchflussmenge M_+ und der negativen Durchflussmenge M_- unterschieden, sondern nur mehr allgemein auf eine Durchflussmenge M abgestellt, was sich sowohl auf die positive Durchflussmenge M_+ als auch auf die negative Durchflussmenge M_- beziehen kann.

[0044] Durch einen gepulsten Betrieb einer Elektrolytpumpe 9a, 9b wird die Durchflussmenge M des damit umgewälzten Elektrolyts 15a, 15b in einem Pulszyklus PZ zwischen einer vorgegebenen maximalen Durchflussmenge $M_{\max}$ und einer vorgegebenen minimalen Durchflussmenge $M_{\min}$ variiert.

[0045] Für die minimale Durchflussmenge gilt $M_{\max} > M_{\min} \geq 0$. Die maximale Durchflussmenge $M_{\max}$ ergibt sich aus der Ausführung der Redox-Durchflussbatterie 1, insbesondere der die Umwälzung der Elektrolyten 15a, 15b beeinflussenden Teile der Redox-Durchflussbatterie 1. Die maximale Durchflussmenge $M_{\max}$ muss nicht zwingend die maximal mögliche Durchflussmenge sein, sondern kann auch durch andere Faktoren begrenzt sein, beispielsweise Vermeidung einer turbu-

lenten Strömung usw.

[0046] Pulszyklen PZ wiederholen sich im Betrieb des Zellstacks 10 der Redox-Durchflussbatterie 1 in einer Pulsbetriebszeit t_P zyklisch und aufeinanderfolgend, wobei die Pulsbetriebszeit t_P zumindest zwei aufeinanderfolgende Pulszyklen PZ umfasst. Außerhalb einer Pulsbetriebszeit t_P kann die Elektrolytpumpe 9a, 9b kontinuierlich mit einer bestimmten Durchflussmenge M betrieben werden.

[0047] Fig.5 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines gepulsten Betriebs einer Elektrolytpumpe 9a, 9b. In einer Pulsbetriebszeit t_P sind eine Mehrzahl an Pulszyklen PZ vorgesehen. Während eines Pulszyklus PZ wird die Elektrolytpumpe 9a, 9b während einer Einschaltzeit t_{on} mit einer vorgegebenen maximalen Durchflussmenge M_{max} betrieben. Den Rest des Pulszyklus PZ ist die Elektrolytpumpe 9a, 9b während einer Ausschaltzeit t_{off} ausgeschaltet. Es ergibt sich damit eine Pulszyklusdauer $t_{PZ} = t_{on} + t_{off}$. Die in Fig.5 dargestellten Pulse der Pulszyklen PZ sind nur idealisiert und es werden sich im realen Betrieb Pulse mit einer endlich steigenden Anstiegsflanke und Abstiegsflanke ergeben.

[0048] Die vorgegebene maximale Durchflussmenge M_{max} und/oder die minimale Durchflussmenge M_{min} muss nicht für jeden Pulszyklus PZ gleich sein, sondern kann sich ändern (wie in Fig.5 gestrichelt angedeutet). Ebenso muss die Pulszyklusdauer t_{PZ} nicht für alle Pulszyklen PZ gleich sein, genauso wenig wie die Einschaltzeiten t_{on} und die Ausschaltzeiten t_{off} .

[0049] Die zulässige Ausschaltzeit t_{off} hängt primär von der durch den Zellstack 10 aufgenommen oder abgegebenen elektrischen Ladung Q ab. Die kritische Stillstandzeit T ist jene Zeit, welche notwendig ist, um die verfügbare elektrochemisch umsetzbare Redoxelementspezies im Elektrolyten 15a, 15b (z.B. Vanadium) vollständig zu laden oder zu entladen (beispielsweise gemäß der bekannten Nernst-Gleichung). Die kritische Stillstandzeit T kann zudem auch vom Ladegrad SoC abhängig sein, aber auch vom Design des Zellstacks 10, wie vom Zellvolumen und Fluidkreis (Zellstruktur, Fluidverteilung usw.). Allgemein gilt, dass die maximal zulässige Ausschaltzeit t_{off} der Stillstandszeit T entspricht, womit gilt $t_{off} \leq T$.

[0050] Die elektrische Ladung Q (in Coulomb)) kann beispielsweise als $Q = Q_0 \pm \int_{t_0}^T |I| dt$ angegeben werden. Darin ist t_0 der Zeitpunkt des Ausschaltens der Elektrolytpumpe 9a, 9b, Q_0 die Ladung des Zellstacks 10 bzw. des Elektrolyten 15a, 15b bei Abschaltung der Elektrolytpumpe 9a, 9b und T die kritische Stillstandzeit. I ist der durch den Zellstack 10 fließende elektrische Strom, der gemessen werden kann. Q kann beispielsweise aus der Nernst-Gleichung erhalten werden. Damit kann die kritische Stillstandzeit T bestimmt werden.

[0051] Die Elektrolytpumpe 9a, 9b kann damit beispielsweise so betrieben werden, dass bei Erreichen der kritischen Stillstandzeit T die Elektrolytpumpe 9a, 9b für die vorgegebene Einschaltzeit t_{on} gestartet wird. Auf diese Weise wird die Ausschaltzeit t_{off} bestimmt. Damit können sich auch unterschiedliche zeitliche Pulszyklusdauern t_{PZ} der Pulszyklen PZ ergeben.

[0052] Auch andere Betriebsparameter des Zellstacks 10 können Einfluss auf das Pulsen mit Einschaltzeit t_{on} und Ausschaltzeit t_{off} haben. Diese Betriebsparameter können beispielsweise einen Einfluss auf den Wechsel zwischen Einschaltzeit t_{on} und Ausschaltzeit t_{off} haben, oder auf die Einschaltzeit t_{on} , die Pulshöhe (maximale Durchflussmenge M_{max}) eines Pulszyklus PZ oder die minimale Durchflussmenge M_{min} eines Pulszyklus PZ.

[0053] Ein wichtiger Betriebsparameter des Zellstacks 10 ist der aktuelle Ladegrad SoC. Der Ladegrad SoC wird in einer Redox-Durchflussbatterie 1 standardmäßig bestimmt und kann daher als bekannt vorausgesetzt werden.

[0054] Ein hoher SoC bedeutet, dass aufgrund der hohen Ladung viel umsetzbare Redoxelementspezies vorliegt und ein geringes Verarmungsrisiko des Elektrolyten 15a, 15b besteht. Allerdings kann sich die Viskosität des Elektrolyten 15a, 15b durch den Ladegrad SoC verändern. Bei einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie 1 erhöht sich beispielsweise die Viskosität durch den höheren V^{V} -Anteil. Daher könnte eine längere Pulsdauer (Einschaltzeit t_{on}), eine kürzere Pulspause (Ausschaltzeit t_{off}) und/oder eine höhere Pulshöhe (Durchflussmenge M_{max}) vorgesehen

sein.

[0055] Bei einem mittlerem SoC ist ein moderater Anteil an umsetzbarer Redoxelementspezies vorliegend, aber es besteht immer noch geringes Verarmungsrisiko. Damit kann eine vergleichsweise kürzere Pulsdauer und/oder niedrigere Pulshöhe (Pumpfrequenz) bei längeren Pulspausen vorgesehen sein.

[0056] Bei einem niedriger SoC liegt nur wenig umsetzbare Redoxelementspezies vor, sodass hohes Verarmungsrisiko besteht. Es ist daher mehr Elektrolyt 15a, 15b umzuwälzen, was durch längere Pulsdauer, kürzere Pulspausen und/oder höherer Pulshöhe erreicht werden kann.

[0057] Auch der Betriebsmodus der Redox-Durchflussbatterie, also ob geladen oder entladen wird, kann berücksichtigt werden. Beim Laden kann das Risiko des Überladens einzelner Einzelzellen 2 innerhalb des Zellstacks 10 aufgrund inhomogenes Spannungsverhalten einzelner Einzelzellen 2 bestehen. Daher können kürzere Pulspausen und/oder höherer Pulshöhen vorgesehen sein. Beim Entladen können Pulsdauer, Pulshöhe und Pulspausen direkten Einfluss auf Stoffumsatz/Effizienz der elektrochemischen Konversion haben. Die Pulszyklen können dabei so gewählt werden, dass kein Einbruch der Zellspannung eintritt.

[0058] Bei niedriger Elektrolyttemperatur kann die Effizienz abnehmen, womit mehr Stofftransport an Redoxelementen notwendig sein kann. Daher können Pulszyklen PZ mit längerer Pulsdauer, kürzeren Pulspausen und/oder höherer Pulshöhe vorgesehen sein. Bei höherer Elektrolyttemperatur kann sich eine Effizienzzunahme einstellen, jedoch besteht ein Risiko auf Ausfällung eines Redoxelements (z.B. V^V) und auf Steigerung von Alterungserscheinungen. Daher können Pulszyklen PZ mit kürzeren Pulsdauer, längeren Pulspausen und/oder niedriger Pulshöhe vorgesehen sein.

[0059] Diese Einflüsse können für eine bestimmte Ausführung der Redox-Durchflussbatterie 1 empirisch oder durch Simulation festgestellt werden und können dann in der Steuerung der Redox-Durchflussbatterie 1 hinterlegt sein, beispielsweise in Form von Kennlinien, Kennfelder oder formelmäßigen Zusammenhängen, um die Elektrolytpumpe 9a, 9b im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie 1, auch in Abhängigkeit von obigen oder anderen Betriebsparametern, zu steuern.

[0060] Außerhalb der Pulsbetriebszeit t_P kann die Elektrolytpumpe 9a, 9b kontinuierlich mit einer bestimmten Durchflussmenge betrieben werden, wie in Fig.5 angedeutet.

[0061] Während der Einschaltzeit t_{on} muss die Durchflussmenge M auch nicht zwingend konstant bleiben, sondern könnte auch innerhalb der Einschaltzeit t_{on} variieren. Allerdings sinkt die Durchflussmenge M während der Einschaltzeit t_{on} nicht auf die minimale Durchflussmenge M_{min} während der Ausschaltzeit t_{off} ab.

[0062] Fig.6 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines gepulsten Betriebs einer Elektrolytpumpe 9a, 9b. In einer Pulsbetriebszeit t_P sind wiederum eine Mehrzahl an Pulszyklen PZ vorgesehen. In diesem Ausführungsbeispiel wird die Elektrolytpumpe 9a, 9b so gesteuert, dass die Durchflussmenge M während eines Pulszyklus PZ in einer Pulszyklusdauer t_{PZ} von einer vorgegebenen ersten maximalen Durchflussmenge M_{max1} , auf eine vorgegebene minimale Durchflussmenge M_{min} (>0) abgesenkt wird und danach wieder auf eine vorgegebene zweite maximale Durchflussmenge M_{max2} , gesteigert wird. Das Absenken und Steigern der Durchflussmenge M erfolgt gemäß einer vorgegebenen Kurve, beispielsweise einer exponentiellen Kurve. Die Pulszyklusdauer t_{PZ} und auch die vorgegebene Kurve, ebenso wie die maximalen Durchflussmengen M_{max1} , M_{max2} und die minimale Durchflussmenge M_{min} , können wiederum von den oben beschriebenen Betriebsparametern der Redox-Durchflussbatterie 1 abhängig sein. Dieser Zusammenhang kann wieder empirisch oder durch Simulation ermittelt werden. Die Pulszyklusdauern t_{PZ} verschiedener Pulszyklen PZ müssen nicht gleich sein.

[0063] In Fig.6 ist gestrichelt eine alternative Kurve zum Absenken und Steigern der Durchflussmenge M dargestellt. Gemäß dieser Kurve wird die Durchflussmenge M zu Beginn und zum Ende des Pulszyklus PZ für einen kurzen Zeitraum auf der maximalen Durchflussmenge M_{max} gehalten.

[0064] Auch im Ausführungsbeispiel nach Fig.6 müssen weder die Pulszyklusdauern t_{PZ} noch die

maximalen Durchflussmenge $M_{\max}$ oder minimalen Durchflussmengen $M_{\min}$ für jeden Pulszyklus PZ gleich sein.

[0065] Neben den beschriebenen Pulszyklen sind natürlich noch andere Form von Pulszyklen PZ denkbar. Beispielsweise könnte in einem Pulszyklus PZ in Fig.5 nur die fallende Flanke gemäß einer Kurve wie in Fig.6 abfallend sein oder nur die steigende Flanke gemäß einer Kurve ansteigend sein.

[0066] Durch den gepulsten Betrieb der Elektrolytpumpe 9a, 9b stellt sich aber immer der Effekt ein, dass weniger Energie für den Betrieb der Elektrolytpumpe 9a, 9b aufgewendet werden, was die Effizienz (Wirkungsgrad) der Redox-Durchflussbatterie 1 gegenüber dem permanenten Betrieb der Elektrolytpumpe 9a, 9b erhöht, ohne jedoch den Betrieb der Redox-Durchflussbatterie 1 nachteilig zu beeinflussen.

[0067] Zur Steuerung der Elektrolytpumpen 9a, 9b ist eine Steuereinheit 50 vorgesehen (Fig.4), die über entsprechende Steuersignale Sa, Sb, die Elektrolytpumpen 9a, 9b ansteuert, um eine gewünschte Durchflussmenge M_+ , M_- des jeweiligen Elektrolyten 15a, 15b durch den zumindest einen Zellstack 10 einzustellen.

[0068] Die Steuereinheit 50 ist vorzugsweise eine prozessorbasierte Computerhardware, auf der Steuersoftware zur Einstellung der Durchflussmenge M_+ , M_- installiert ist und abläuft. Die Steuereinheit 50 kann aber auch als integrierter Schaltkreis, wie beispielsweise als Field Programmable Gate Array (FPGA) oder Anwendungsspezifische integrierte Schaltung (ASIC), ausgeführt sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Redox-Durchflussbatterie (1) mit zumindest einem Zellstack (10) bestehend aus einer Mehrzahl an Einzelzellen (2), wobei jede Einzelzelle (2) eine positive Halbzelle (2a) mit einer positiven Zellelektrode (7a) und eine negative Halbzelle (2b) mit einer negativen Zellelektrode (7b) umfasst, wobei die positive Halbzelle (2a) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) von einem positiven Elektrolyten (15a) durchströmt wird und die negative Halbzelle (2b) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) von einem negativen Elektrolyten (15b) durchströmt wird, wobei der positive Elektrolyt (15a) von einer positiven Elektrolytpumpe (9a) mit einer positiven Durchflussmenge (M_+) durch die positiven Halbzellen (2a) umgewälzt wird und der negative Elektrolyt (15b) von einer negativen Elektrolytpumpe (9b) mit einer negativen Durchflussmenge (M_-) durch die negativen Halbzelle (2b) umgewälzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die positive Elektrolytpumpe (9a) und/oder die negative Elektrolytpumpe (9b) in einer Pulsbetriebszeit (t_P) gepulst betrieben wird, wodurch die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) in einem Pulszyklus (PZ) zwischen einer vorgegebenen maximalen Durchflussmenge ($M_{\max}$) und einer vorgegebenen minimalen Durchflussmenge ($M_{\min}$) variiert wird und in der Pulsbetriebszeit (t_P) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) mehrere Pulszyklen (PZ) aufeinanderfolgen, und wobei außerhalb der Pulsbetriebszeit (t_P) die positive Elektrolytpumpe (9a) und die negative Elektrolytpumpe (9b) kontinuierlich mit einer bestimmten Durchflussmenge (M) betrieben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) in einem Pulszyklus (PZ) von Null auf die maximale Durchflussmenge ($M_{\max}$) des Pulszyklus (PZ) gesteigert wird und die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) während einer Einschaltzeit (t_{on}) auf größer Null gehalten wird und dass die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) nach Ablauf der Einschaltzeit (t_{on}) wieder auf Null abgesenkt wird und während einer Ausschaltzeit (t_{off}) auf Null gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) während der Einschaltzeit (t_{on}) auf der vorgegebene maximale Durchflussmenge ($M_{\max}$) des Pulszyklus (PZ) gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die Einschaltzeit (t_{on}) oder die Ausschaltzeit (t_{off}) oder die maximale Durchflussmenge ($M_{\max}$) in zumindest zwei Pulszyklen (PZ) der Pulsbetriebszeit (t_P) unterscheidet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) während einer Pulszeitdauer (t_{PZ}) eines Pulszyklus (PZ) von einer vorgegebenen ersten maximalen Durchflussmenge ($M_{\max1}$) gemäß einer vorgegebenen Kurve auf eine vorgegebene minimale Durchflussmenge ($M_{\min}$) abgesenkt wird und anschließend wieder gemäß einer vorgegebenen Kurve auf eine vorgegebene zweite maximale Durchflussmenge ($M_{\max2}$) erhöht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste maximale Durchflussmenge ($M_{\max1}$) und die zweite maximale Durchflussmenge ($M_{\max2}$) des Pulszyklus (PZ) gleich sind.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich die Pulszeitdauer (t_{PZ}) oder die erste maximale Durchflussmenge ($M_{\max1}$) oder die zweite maximale Durchflussmenge ($M_{\max2}$) in zumindest zwei Pulszyklen (PZ) der Pulsbetriebszeit (t_P) unterscheidet.
8. Redox-Durchflussbatterie mit zumindest einem Zellstack (10) bestehend aus einer Mehrzahl an Einzelzellen (2), wobei jede Einzelzelle (2) eine positive Halbzelle (2a) mit einer positiven

Zellelektrode (7a) und eine negative Halbzelle (2b) mit einer negativen Elektrode umfasst, wobei die positive Halbzelle (2a) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) von einem positiven Elektrolyten (15a) durchströmt ist und die negative Halbzelle (2b) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) von einem negativen Elektrolyten (15b) durchströmt ist, wobei eine positive Elektrolytpumpe (9a) vorgesehen ist, die den positiven Elektrolyt (15a) mit einer positiven Durchflussmenge (M_+) durch die positiven Halbzellen (2a) umwälzt und eine negative Elektrolytpumpe (9b) vorgesehen ist, die den negativen Elektrolyt (15b) mit einer negativen Durchflussmenge (M_-) durch die negativen Halbzellen (2b) umwälzt, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Redox-Durchflussbatterie (1) eine Steuereinheit (50) vorgesehen ist, die eingerichtet ist, die positive Elektrolytpumpe (9a) und/oder die negative Elektrolytpumpe (9b) in einer Pulsbetriebszeit (t_P) gepulst zu betreiben, indem die Steuereinheit (50) die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) in einem Pulszyklus (PZ) zwischen einer vorgegebenen maximalen Durchflussmenge ($M_{\max}$) und einer vorgegebenen minimalen Durchflussmenge ($M_{\min}$) variiert und in der Pulsbetriebszeit (t_P) im Betrieb der Redox-Durchflussbatterie (1) mehrere Pulszyklen (PZ) aufeinanderfolgen, und die eingerichtet ist, außerhalb der Pulsbetriebszeit (t_P) die positive Elektrolytpumpe (9a) und die negative Elektrolytpumpe (9b) kontinuierlich mit einer bestimmten Durchflussmenge (M) zu betreiben.

9. Redox-Durchflussbatterie nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Steuereinheit (50) ausgebildet ist, die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) in einem Pulszyklus (PZ) von Null auf die maximale Durchflussmenge ($M_{\max}$) des Pulszyklus (PZ) zu steigern und die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) während einer Einschaltzeit (t_{on}) auf größer Null zu halten und dass die Steuereinheit (50) weiterhin ausgebildet ist, die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) nach Ablauf der Einschaltzeit (t_{on}) wieder auf Null abzusenken und während einer Ausschaltzeit (t_{off}) auf Null zu halten.
10. Redox-Durchflussbatterie nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Steuereinheit (50) ausgebildet ist, die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) während der Einschaltzeit (t_{on}) auf der vorgegebenen maximalen Durchflussmenge ($M_{\max}$) des Pulszyklus (PZ) zu halten.
11. Redox-Durchflussbatterie nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Steuereinheit (50) ausgebildet ist, die Durchflussmenge (M_+) des positiven Elektrolyten (15a) und/oder die Durchflussmenge (M_-) des negativen Elektrolyten (15b) während einer Pulszeitdauer (t_{PZ}) eines Pulszyklus (PZ) von einer vorgegebenen ersten maximalen Durchflussmenge ($M_{\max1}$) gemäß einer vorgegebenen Kurve auf eine vorgegebene minimale Durchflussmenge ($M_{\min}$) abzusenken und anschließend wieder gemäß einer vorgegebenen Kurve auf eine vorgegebene zweite maximale Durchflussmenge ($M_{\max2}$) zu erhöhen.
12. Redox-Durchflussbatterie nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste maximale Durchflussmenge ($M_{\max1}$) und die zweite maximale Durchflussmenge ($M_{\max2}$) gleich sind.

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

1/4

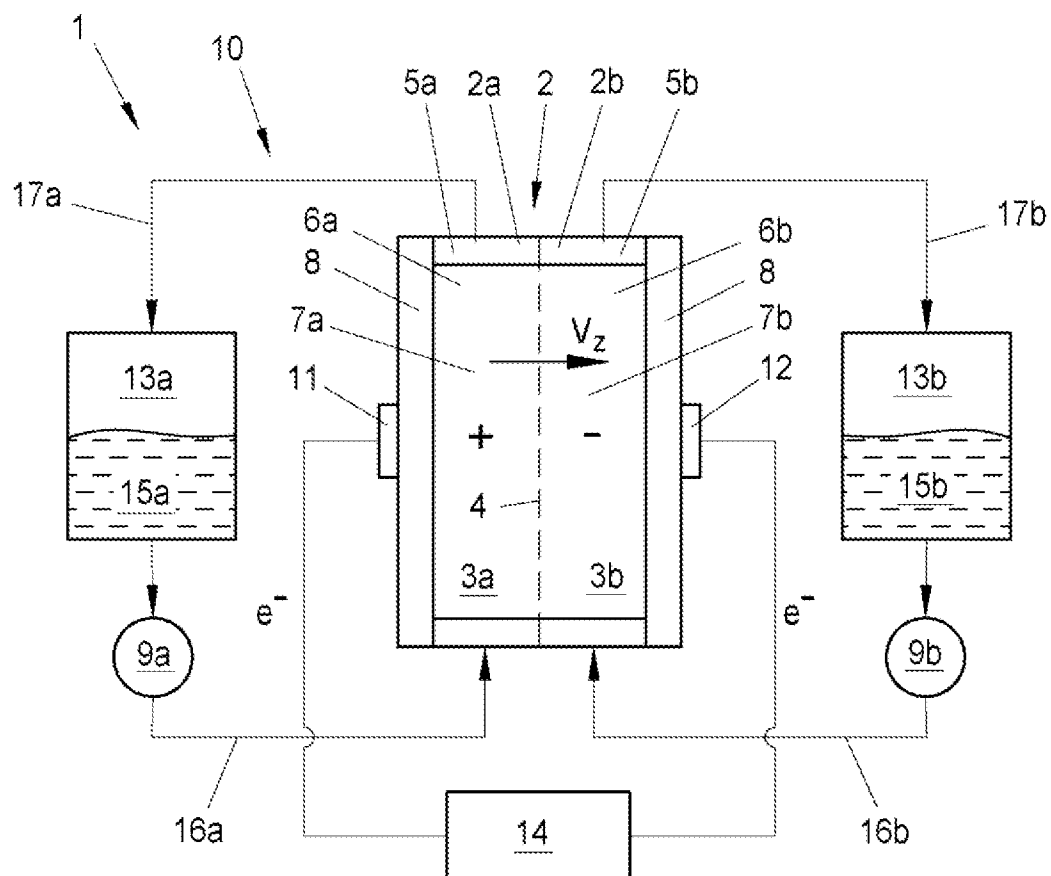


Fig. 1

2/4

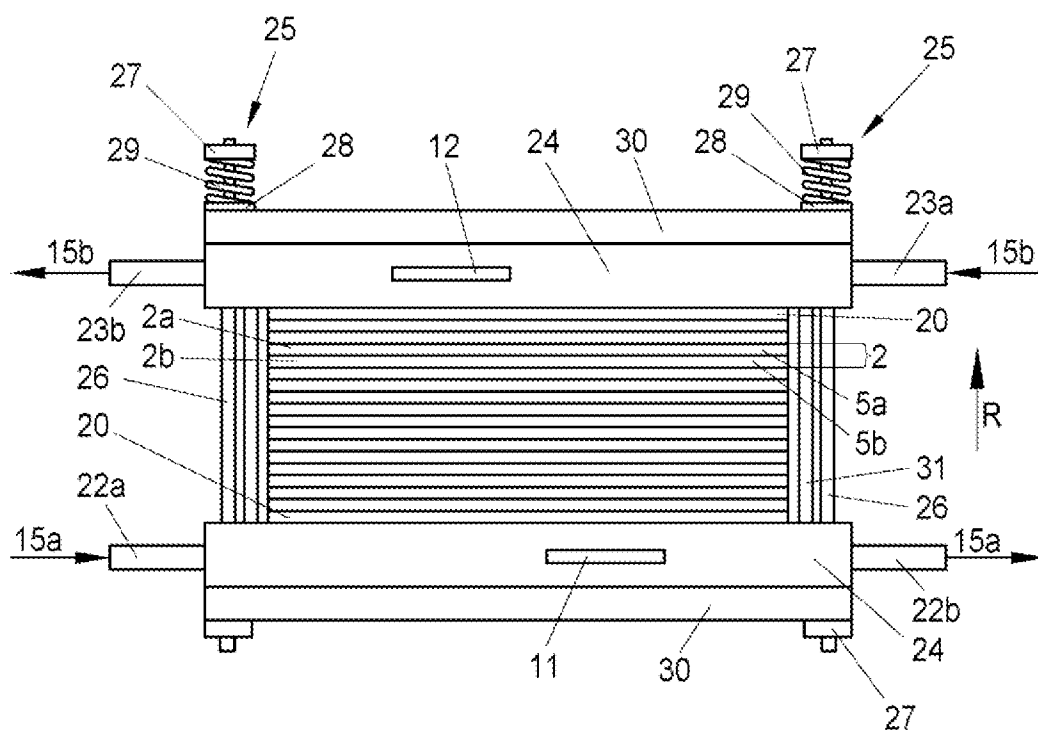


Fig. 2

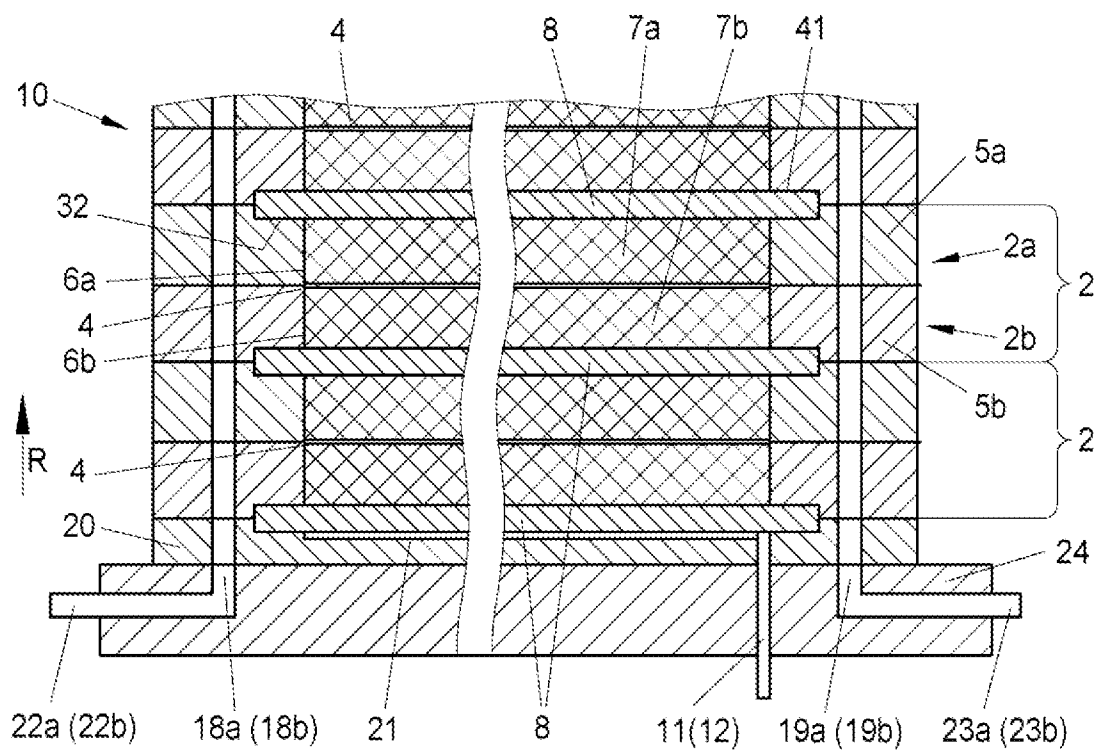


Fig. 3

3/4

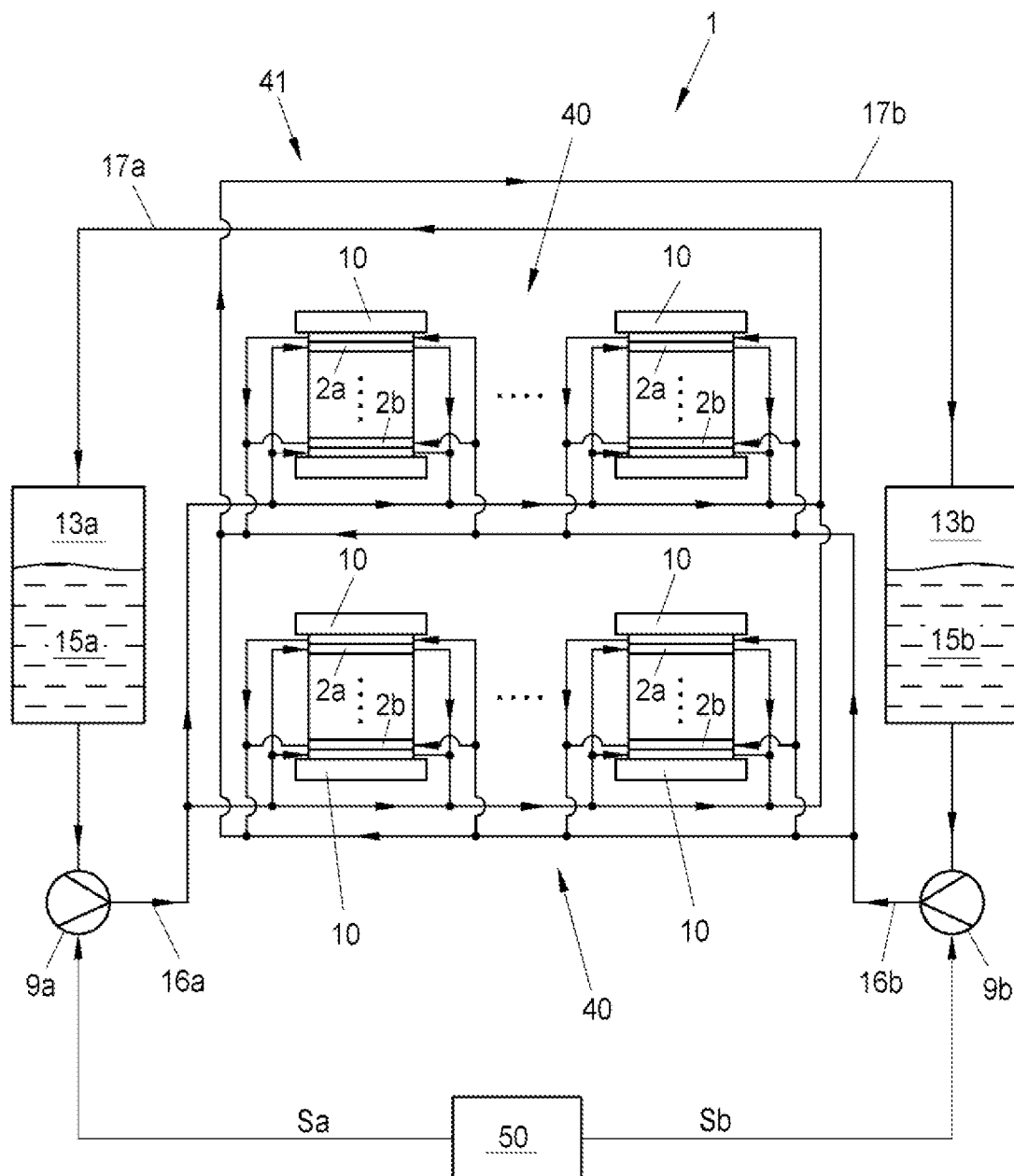


Fig. 4

4/4

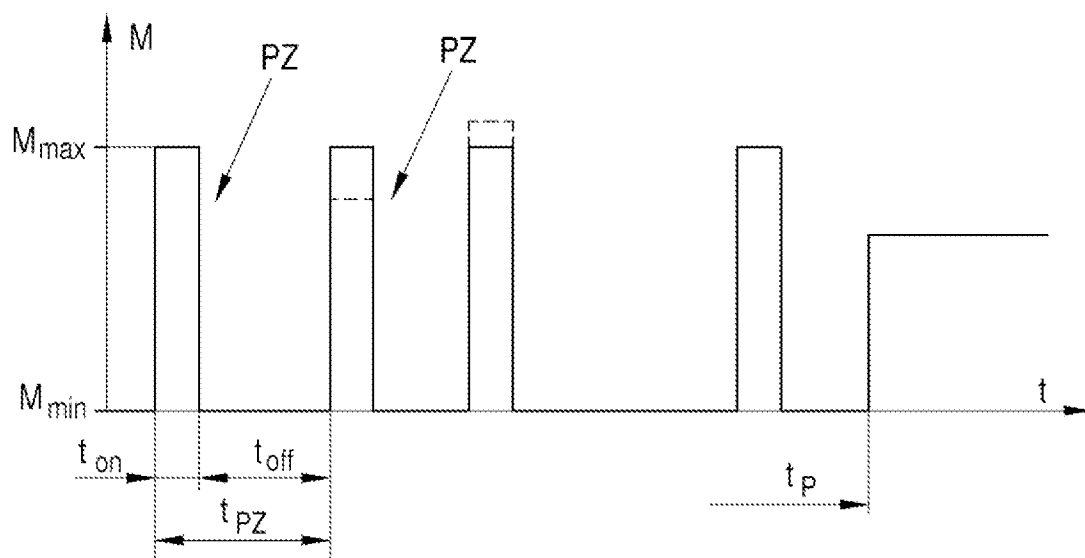


Fig. 5

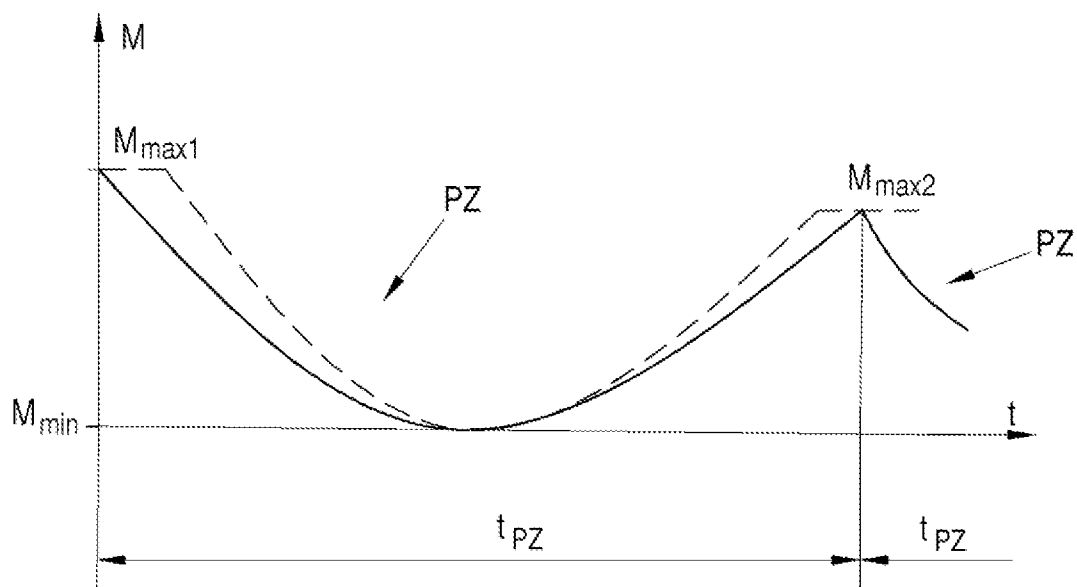


Fig. 6