

Entwicklung ressourceneffizienter Kondensatoren zur Energiekurzzeitspeicherung

Stephan Krohns

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Krohns, Stephan. 2018. "Entwicklung ressourceneffizienter Kondensatoren zur Energiekurzzeitspeicherung." Augsburg: Universität Augsburg.

Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

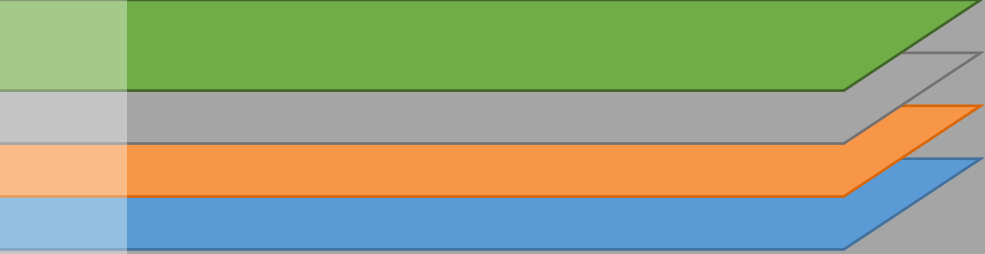
Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under these conditions:

Deutsches Urheberrecht

Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:

<https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/>





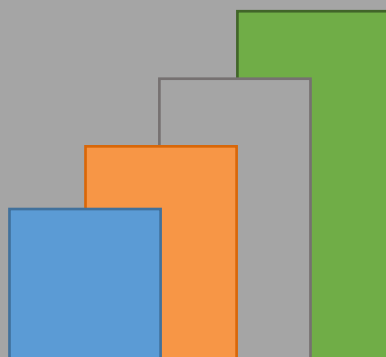
Dr. Stephan Krohns

Entwicklung ressourcen- effizienter Kondensatoren zur Energiekurzzeit- speicherung

Abschlussbericht des BMBF-Projekts ENREKON im
Rahmen der Förderinitiative „Energiespeicher“ der
Bundesregierung



Universität
Augsburg
University



Entwicklung ressourcen- effizienter Kondensatoren zur Energiekurzzeit- speicherung

Abschlussbericht des BMBF-Projekts ENREKON im
Rahmen der Förderinitiative „Energiespeicher“ der
Bundesregierung

Dr. Stephan Krohns
Projektleiter
Universität Augsburg



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

ENERGIESPEICHER
Forschungsinitiative der Bundesregierung

Impressum

URN: urn:nbn:de:bvb:384-opus4-380240

HERAUSGEBER

Dr. Stephan Krohns

REDAKTION

Dr. Stephan Krohns, Pit Sippel

LAYOUT

Pit Sippel

ANSCHRIFT

Institut für Materials Resource Management
Zentrum für Elektronische Korrelationen und Magnetismus
Universität Augsburg
Universitätsstraße 1
86159 Augsburg

Der Abschlussbericht umfasst den Zeitraum von 2012 bis 2017
des BMBF-Projekts ENREKON 03EK3015 gefördert im Rahmen
der Förderinitiative Energiespeicher. ©2018

Vorwort

Die Energiewende ist eine der zentralen Aufgaben der jetzigen Generationen. Wir müssen eine nachhaltige „enkelgerechte“ Versorgung mit Energie sicherstellen, um den heutigen Lebensstandard auch für zukünftige Generationen zu ermöglichen. Das Ziel von mehr als 85 % erneuerbarer Stromversorgung bis zum Jahr 2050 bringt jedoch auch komplexe Herausforderungen mit. Die Stromversorgung muss von einem zentralen, auf Großkraftwerke mit fossilen Brennstoffen basierenden System, hin zu einem dezentralen mit vielen kleinen Erzeugeranlagen gewandelt werden. Die dezentrale Struktur der erneuerbaren Energien ist stark von volatiler Einspeisung geprägt. Wie erfolgt nun eine sinnvolle System- und Marktintegration dieser Kleinkraftwerke? Durch welche Maßnahmen kann die erforderliche Flexibilität in der Stromversorgung erzielt werden?



Dr. Stephan Krohns, Experimentalphysik V, Institut für Materials Resource Management, Universität Augsburg

Angetrieben von diesen Fragestellungen war das Gesamtziel des interdisziplinären Forschungsprojekts ENREKON die Entwicklung ressourceneffizienter Materialien für Kurzzeitenergiespeicher und die wirtschaftliche Optimierung eines regionalen nachhaltigen Energiekonzepts, welches technische Flexibilitätsoptionen beinhaltet. Dieses Vorhaben wurde im Rahmen der

Förderinitiative „Energiespeicher“ der Bundesregierung von August 2012 bis Juli 2017 gefördert.



ENREKON-Team – Mai 2016 [Foto: Stephan Krohns]

In diesem Zeitraum hat das ENREKON-Team erfolgreich auf den Fachgebieten Materialwissenschaften, Physik, Ressourcenstrategie und Wirtschaftsmathematik zu den ressourceneffizienten Speichersystemen geforscht. Daraus sind mehr als 25 Publikationen in (interdisziplinären) Fachzeitschriften, z.B. Physical Review Letters, Advanced Functional Materials, Scientific Reports, Materials Horizons, Sustainable Materials and Technologies und OR Spectrum mit interessanten Ergebnissen entstanden. Diese Ergebnisse wurden auf internationalen Fachkonferenzen, auf regionalen Wissenschaftsdialogen mit der Industrie, über Interviews, aber auch im Rahmen von populärwissenschaftlichen Abendveranstaltungen präsentiert. Unser Forschungsthema fand vielfältig Eingang in die wissenschaftliche Ausbildung, was sich an mehr als 30 betreuten Abschlussarbeiten (Bachelor/Master) unter anderem in Kooperation mit Takata AG, Eon, Fraunhofer IGCV und IoLiTec, sowie drei Promotionen äußert. Zusätzlich wurden vom ENREKON-Team Vorlesungen, Methodenkursen, Seminaren und Exkursionen, u.a. an das Europäische Parlament in Brüssel, angeboten.



Exkursion nach Brüssel zum Thema “Ressourceneffizienz” mit MdEP Markus Ferber (Mitte) [Foto: Markus Ferber]

Ich freue mich, Ihnen auf den folgenden Seiten einen Überblick über die gewonnenen Ergebnisse des Forschungsvorhabens ENREKON zu geben. Dies wäre nicht ohne die gezielte Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Rahmen der Förderinitiative der Bundesregierung und der Betreuung durch das BMBF sowie des Projektträgers Jülich (PtJ) möglich gewesen. Zudem gilt mein Dank der Universität Augsburg, die dieser Arbeitsgruppe am Institut für Materials Resource Management und dem Lehrstuhl für Experimentalphysik V (Prof. Alois Loidl) eine Heimat gab.

Dr. Stephan Krohns

Inhaltsangabe

1	Zielsetzung	9
2	Ressourceneffiziente Materialien für Energiespeichersysteme	12
3	Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt	18
3.1	Publikationen	20
3.2	Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids	22
3.3	Impact of water on the charge transport of a glass-forming ionic liquid	24
3.4	Dielectric study on mixtures of ionic liquids	26
3.5	Dielectric properties of confined ionic liquids	28
4	Multifunktionale Keramiken	30
4.1	Publikationen	33
4.2	Dielectric properties and electrical switching behaviour of the spin-driven multiferroic LiCuVO_4	36
4.3	Magnetoelectric effects in the skyrmion host material Cu_2OSeO_3	38
4.4	Multiferroic Hysteresis Loop	40
4.5	Multiferroicity and magnetodielectric coupling in a metal-organic framework	42
4.6	Conductivity contrast and tunneling charge transport in the vortex-like ferroelectric domain patterns of multiferroic hexagonal YMnO_3	44
4.7	Frequency dependent polarisation switching in ErMnO_3	46

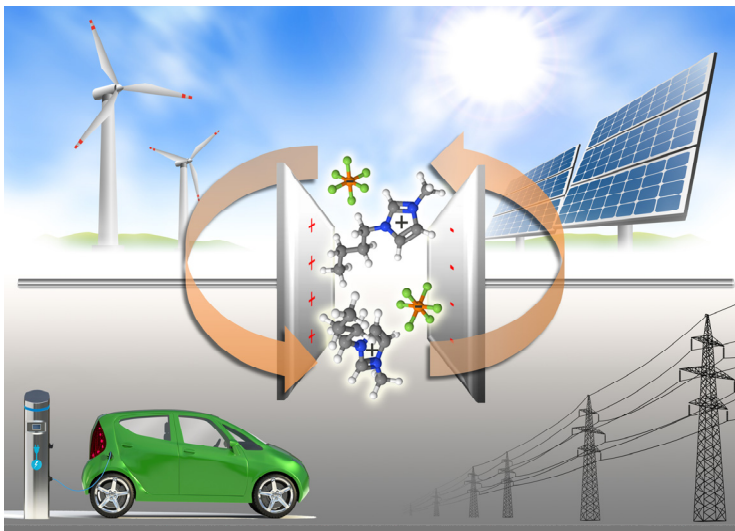
5	Strategisch-taktische und operative Planung eines virtuellen Kraftwerks	48
5.1	Publikationen	51
5.2	Sell or store? An ADP approach to marketing renewable energy	52
5.3	Heuristic rules for short-term trading of renewable energy with co-located energy storage	54
5.4	Optimierte Vermarktung von Energie aus stochastischen erneuerbaren Quellen mit Hilfe eines Energiespeichers – Eine Entlastung für das Netz.....	56
5.5	Stromhandel auf europäischen Spotmärkten	58
5.6	Intraday trading: Future business of wind power in combination with lithium batteries	62
6	Ressourcenstrategische Konzepte für die Materialforschung.....	64
6.1	Publikationen	67
6.2	Benefits of Resource Strategy for Sustainable Materials Research and Development	68
6.3	Dielectric properties and resource criticality aspects of hexagonal manganite	72
7	Ausblick und Verwertung.....	74
8	Schriftenverzeichnis.....	78

1 Zielsetzung

Ohne Kondensatoren in ihrer Vielfalt wäre die heutige Elektronik undenkbar. In Schaltkreisen, als Element in Dioden, als mobile Energiespeicher oder Leistungsspeicher (PowerQuality), sowie in Schwingkreisen für Kommunikationstechnologien werden unterschiedlichste Kondensatoren eingesetzt. Die Verbesserung der Kapazitätsdichte eines Kondensators ermöglicht erst in vielen Fällen den Fortschritt einer Technologie. Eine Vielzahl an unterschiedlichen Materialien, zum Teil mehr oder weniger gut für eine Anwendung geeignet, zeigen außergewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstanten, welche ein materialspezifisches Maß für die Kapazität eines Kondensators sind. Die Suche nach solchen Materialien und deren Optimierung nicht nur nach rein physikalischen Kenngrößen, sondern auch unter den Aspekten der Ressourceneffizienz und der Verfügbarkeit der Substanzen, ist eine aktuelles Forschungsfeld der modernen Materialwissenschaft.

Die Ziele des Forschungsvorhabens „Entwicklung ressourceneffizienter Kondensatoren zur Energie-Kurzzeitspeicherung“, kurz ENREKON, waren die Materialentwicklung für elektrische und elektrochemische Energiespeicher, weiterhin die Bestimmung der Kritikalität der verwendeten Ressourcen sowie die strategische und taktische Planung eines modellhaften regionalen Energieverbundes mit Energiespeichern. Im materialwissenschaftlichen Teil wurden dabei neue mögliche Speichermaterialien synthetisiert und charakterisiert, sowie die Kondensatoreigenschaften im Detail bestimmt. Die Analyse von wirtschaftli-

chen Kenngrößen erfolgte auf der Basis der taktischen und strategischen Modellierung eines regionalen Energieverbundes mit Energiespeichern mit dem Ziel der System- und Marktintegration von EE-Anlagen durch technische Flexibilitätsoptionen.



Augsburger Allgemeine, Wissenschaft und Forschung in Augsburg Blatt 04 Winter 2015, Nachhaltige Elektrolytmateriale in innovativen Energiespeichern sind ein Schlüssel für das Gelingen der Energiewende. [Fotos: Fotolia.com (GraphicCompressor/petovarga/Arrows)]

Aufgeteilt in die drei Bereiche (Materialwissenschaften, Wirtschaftsmathematik und Ressourcenstrategie) wurden in diesem Projekt ionische Flüssigkeiten und Übergangsmetalloxide synthetisiert. Anschließend erfolgte eine physikalisch-strukturelle Analyse. Die wichtigen Eigenschaften für die Anwendung wurden mittels dielektrischer Spektroskopie in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich bestimmt. Die Kritikalität, z.B. das Verfügbarkeitsrisiko, der verwendeten Rohstoffe, lies

sich durch eine umfangreiche Ressourcenstrategie anhand einer Vielzahl von quantitativen Indikatoren ermitteln. Ein interessantes Anwendungsszenario ist ein marktkonformes, virtuelles Kraftwerk, bestehend aus einem Energiespeicher und EE-Anlagen. Aus der wirtschaftsmathematischen Modellierung, basierend auf stochastischen Entscheidungsprozessen, zogen wir Rückschlüsse auf die taktische, strategische und operative Planung eines solchen Kraftwerks, welches auch die technischen Anforderungen für den verwendeten Energiespeicher berücksichtigt. Diese interdisziplinäre Herangehensweise erlaubt bereits im Forschungsstadium eine Abschätzung des Wertungspotenzials der synthetisierten Materialien und treibt eine gezielte ressourceneffiziente Materialoptimierung voran.

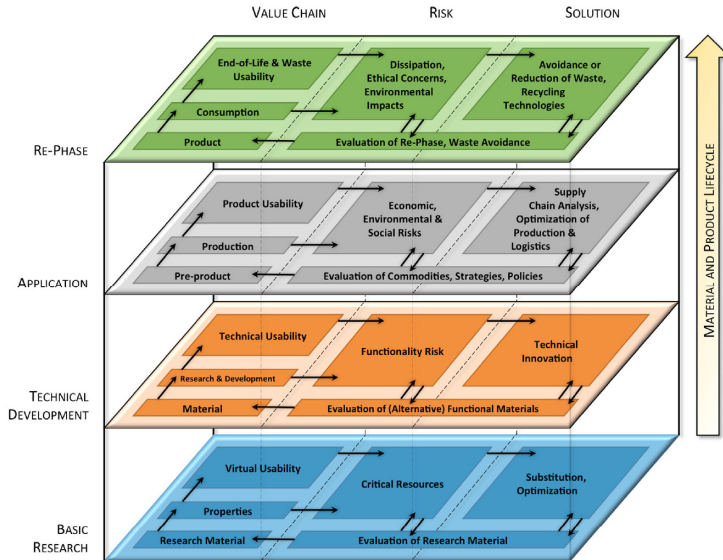


Material mit hoher dielektrischer Konstante und Probenhalter für Messungen bis in den GHz-Frequenzbereich.
[Foto: Florian Schrettle, Stephan Krohns]

2 Ressourceneffiziente Materialien für Energiespeichersysteme

Für die gezielte Entwicklung von ressourceneffizienten Kondensatoren für Energiekurzzeit-speicherung stand die Aufklärung zugrundeliegender dielektrischer Eigenschaften von Elektrolyten und die Suche nach exotischen multifunktionalen Kondensatorkeramiken im materialwissenschaftlichen Fokus. Diese Materialien wurden systematisch analysiert, im Hinblick auf ihre Eignung als Dielektrikum bewertet und aus dem Blickwinkel der Ressourcenstrategie evaluiert. Schlussendlich galt es, ein Anwendungsszenario für den wirtschaftlichen Betrieb eines elektrischen oder elektrochemischen Speichers zu entwickeln. Anhand der folgenden Darstellung des Material- und Produktlebenszyklus lassen sich die verschiedenen interdisziplinären Entwicklungsebenen vereinfacht darstellen. Jede dieser Ebenen – angefangen von der grundlegenden Materialforschung über die technologische Entwicklung hin zur Produktreife und der Rückführungsphase in den Wertstoffkreislauf – zeigt eine vereinfachte Wertschöpfungskette auf, die von Risiken begleitet ist. Sie verdeutlicht Ansatzpunkte um rechtzeitig risikomindernde Strategien (intersektoral oder ebenenübergreifenden) zu entwickeln.

Vier Forschungsgebiete wurden im Rahmen von ENREKON in Teilprojekten erforscht, die vereinfacht diesen verschiedenen Entwicklungsebenen zugeordnet werden können.



Intersektionelle, multidisziplinäre Aspekte von Material- und Produktlebenszyklen. Die vierstufige Architektur repräsentiert Grundlagenforschung, technische Entwicklung eines Materials für eine prototypische Anwendung, Anwendung und die Re-Phase, dargestellt von unten nach oben. Jede Ebene umfasst die Wertschöpfungskette eines Material- oder Produktlebenszyklus, die damit verbundenen Risiken und geeignete Risikominderungsstrategien. [Helbig *et al.* Sus. Mater. Tech. 12, 1 (2017)]

- Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt**
 (Grundlagenforschung & technische Entwicklung)
 Es wurden ionische Flüssigkeiten¹ mit Fokus auf die Anwendung als Elektrolyt für Doppelschichtkondensatoren untersucht. Diese Elektrolytmaterialien zeichnen sich durch eine hohe Raumtemperaturleitfähigkeit und ein breites Stabili-

¹ Als ionische Flüssigkeit werden Salze bezeichnet, deren Schmelzpunkt unter 100°C liegt.

tätsfenster aus. Im Hinblick auf die Energie- und Leistungsdichte von Energiespeichersystemen sind diese Kennwerte von besonderer Bedeutung. Aufgrund der Vielzahl möglicher Anion- und Kationenkombinationen – sog. Designer-elektrolyte – wurden systematisch die dielektrischen Eigenschaften charakterisiert. Wichtige Ergebnisse, wie der *Zusammenhang von Fragilität² und Ionenmobilität*, der *Einfluss von Wasser auf die dynamischen Prozesse* und *Optimierungsstrategien durch gezielte Mischsysteme*, sind in Kapitel 3 aufgelistet.

- **Multifunktionale Keramiken**

(Grundlagenforschung)

Eine weitere neue Klasse von Dielektrika sind Keramiken mit exotischen Grundzuständen und außergewöhnlichen dielektrischen Eigenschaften. Diese bergen ein großes Potential zur Erhöhung der Speicherkapazität von Festkörperspeichersystemen. Neben der hohen, sog. kolossalen dielektrischen Konstante³, weisen die charakterisierten Systeme multifunktionale Eigenschaften, wie die Ausbildung von ferroelektrischer Textur, Skyrmionen und multiferroischer Kopplung auf. Diese Effekte sind aufgrund der exotischen Grundzustände aus der Perspektive der Grundlagenforschung interessant, aber ermöglichen darüber hinaus Anwendungen im Bereich der Leistungs- und Mikroelektronik. Im Fokus von ENREKON stand die Materialsynthese von Übergangsmetalloxiden. Diese sind aufgrund ihres breiten Spektrums an physikalischen Freiheitsgraden prädestiniert

² Die Fragilität eines Materials entspricht vereinfacht gesagt, der Komplexität der Energielandschaft für dynamische Prozesse im Material.

³ Eine kolossale dielektrische Konstante ist mit $\epsilon' > 10^3$ definiert.

für komplexe Grundzustände und damit einhergehenden exotischen Phänomenen. Die Keramiken wurden in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich mittels dielektrischer Spektroskopie und nichtlinearen Messungen analysiert. Wesentliche Ergebnisse sind in Kapitel 4 detailliert dargestellt, wie z.B. *exotische dielektrische Eigenschaften multiferroischer Systeme*, *High-k und low-loss* in elektrisch heterogenen Systemen, *ferroelektrisches Schaltenverhalten* und *Materialsynthese neuartiger Verbindungen*.

- **Strategisch-taktische und operative Planung eines virtuellen Kraftwerks**

(Anwendung)

Für die Anwendung von Speichertechnologien wurden die Kosten- und Wirkungszusammenhänge eines virtuellen Kraftwerks für einen regionalen Energieverbund modelliert. Dazu wurde ein integriertes Modell auf operativer Ebene entwickelt. Damit konnten strategische und taktische Fragestellungen betrachtet werden. Für dieses Modell stand zunächst eine Erfassung der relevanten Einflussfaktoren auf das Angebot von Energie im Fokus. Diese sind sowohl exogene Faktoren wie Witterungsbedingungen, als auch physikalische Zusammenhänge für die Energieproduktion und –speicherung. Im Rahmen von ENREKON wurden für Energiekurzzeitspeicher die ökonomischen Kenngrößen erfasst und in lösbare Teilprobleme aufgeteilt. Ziel war die Gewinnmaximierung des virtuellen Kraftwerks durch Minimierung der Kosten. Daraus geht eine optimale Politik für den Betrieb des Kraftwerks hervor, d.h. Entscheidungen bezüglich der Verwendung des Energiespeichers und des Zukaufs von Energie. Die *Erstellung des Modells*, die *effiziente*

Lösung des Algorithmus, die Anpassung auf reale Betriebsweisen sowie eine Analyse der internationalen kurzfristigen Spotmärkte für den Intradayhandel sind als zentrale Themen dieses Teilprojekts in Kapitel 5 dargestellt.

- **Ressourcenstrategische Konzepte für die Materialforschung** (Re-Phasen, Anwendung & Grundlagenforschung)

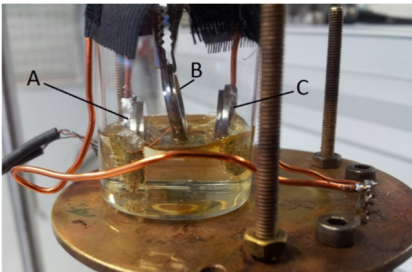
In diesem Teilprojekt stand die Bestimmung des Verfügbarkeitsrisikos der Ressourcen und der ökologischen Auswirkungen entlang der Wertschöpfungskette bei der Nutzung der Rohstoffe im Fokus. Diese sog. Kritikalität wird mittels quantitativer und qualitativer Indizes, wie dem Herfindahl-Hirschmann Index oder dem World Governance Index und der Bewertung des Marktpotenzials eines Materials bestimmt. Damit kann für ein Material in einem komplexen Material- und Produktlebenszyklus eine Ressourcenstrategie erstellt werden. Diese erlaubt frühzeitig Probleme entlang der Wertschöpfungskette zu identifizieren bzw. Vorteile gegenüber vergleichbaren Substanzen, welche sich entweder schon im Anwendungsstadium befinden, oder zur aktuellen Forschung und Entwicklung gehören, zu finden. Zusammen mit den Materialeigenschaften erlaubt dies für die im Projekt ENREKON untersuchten Elektrolyte und multifunktionale Keramiken eine Abschätzung des techno-ökonomischen Potenzials sowie frühzeitig risikominimierende Strategien, z.B. durch Substitution anzuwenden. In Kooperation mit dem Ressourcen-Lab der Universität Augsburg und im fachlichen Austausch im Rahmen des bayrischen Graduiertenkollegs „Ressourcen-strategische Konzepte für zukünftige Energiesysteme“ erstellten wir einen Leitfaden für die ressourcenstrategische Bewertung von

funktionalisierten Substanzen. Dieser Leitfaden und dessen Anwendung wird in Kapitel 6 vorgestellt und zeigt die Vorteile einer frühzeitigen Erstellung einer *Ressourcenstrategie bei der Material- und Produktentwicklung für multifunktionale Keramiken*. Für ionische Flüssigkeiten fokussierten wir uns aufgrund des chemischen Herstellungsverfahrens basierend auf gängigen Edukten auf eine *Ökobilanzierung der Substanzen* in Kooperation mit der Industrie.

3 Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt

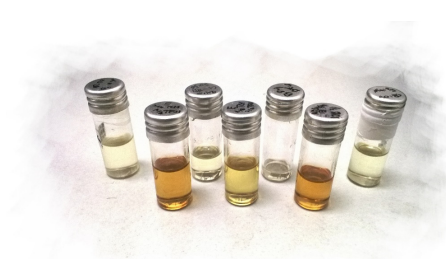
Pit Sippel und Stephan Krohns

Anhand der systematischen dielektrischen Analyse von ionischen Flüssigkeiten konnten wir eine eindeutige Abhängigkeit der Ionenmobilität bei Raumtemperatur von Glasktemperatur und Fragilität nachweisen (siehe Kap. 3.2). Somit ist eine gezielte Optimierung von Kation-Anion Kombinationen möglich. Dazu wurden mehr als 40 ILs mittels dielektrischer Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und Differential Scanning Calorimetry analysiert. Die dielektrische Analyse der einzelnen IL erfolgt in einem breiten Frequenz- und Temperaturbereich. Die erhaltenen Spektren wurden mit einem Ersatzschaltbild analysiert. Dies erlaubt die Quantifizierung wesentlicher Kenngrößen, wie den dc-Widerstand und auftretende Relaxationen. Letztere beinhalten die Dynamik der Moleküle eines Elektrolyten im flüssigen Zustand und sind daher von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Ionenleitfähigkeit der charakterisierten Systeme. Aus der Temperaturabhängigkeit (in einer Arrheniusdarstellung) können die Prozesse zudem mit aus der Glasphysik bekannten empirischen Gleichungen parametrisiert werden. So lässt sich der Zusammenhang von Fragilität und Ionenmobilität herstellen.



Messzelle für Cyclovoltammetrie mit Edelstahlelektroden. [Foto: Erik Thoms, Masterarbeit: Ternäre ionische Flüssigkeiten, 2015]

Weiterhin hat das Wasser aus der Umgebung einen signifikanten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, wie es auch häufig bei verwendeten organischen Elektrolyten der Fall ist. Um diesen Einfluss zu bestimmen, analysierten wir zwei Messreihen ionischer Flüssigkeiten mit gezielt modifizierten Wasserkonzentrationen (siehe Kap. 3.3). Diese Analyse ermöglichte es den Beitrag von Wasserverunreinigungen in dielektrischen Spektren zu erkennen.



Mischreihe der ionischen Flüssigkeiten:
1-Butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate & 1-Butylpyridinium tetrafluoroborat [Foto: Pit Sip-pel]

Die Fragilität ist eine Kenngröße für die Komplexität der Energielandschaft, daher versuchten wir gezielt leitfähige Mischreihen binärer ionischer Flüssigkeiten mit hoher Fragilität zu synthetisieren. Diese effiziente und systematische Materialmodifikation stellt eine ressourcenschonende Möglichkeit der anwendungsorientierten Optimierung dar (siehe Kap. 3.4).

Die Relaxationen, also die Moleküldynamik einer Flüssigkeit, geben Aufschluss über die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen. Jedoch überlagert oftmals die Ausbildung der Doppelschichten diese intrinsische Relaxation. Daher zielte der Ansatz des sog. "Confinements" darauf ab, spezifische ionische Flüssigkeiten in Wirtsgitter zu interkalieren und somit isoliert die intrinsischen Eigenschaften zu charakterisieren (siehe Kap. 3.5). In diesem Zustand findet außerdem eine gewisse Entkopplung der Relaxationsprozesse von der Ionenmobilität statt,

was eine weitere vielversprechende Optimierung der erforderlichen Leitfähigkeit erlaubt.

Ziele ENREKON	Ergebnisse
$\epsilon' > 10^6$ (bei 25°C)	Nahezu jede IL (Abschnitt 3.2)
Elektrochemische Stabilität > 3.0 V & Ionenleitfähigkeit > 1 mS/cm (bei 25°C)	u.a. (1-Butylpyridinium)0.6(1-Butyl-3-methylimidazolium)0.4 tetrafluoroborat, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide, 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane)sulfonamide (Abschnitt 3.2 & 3.4)
Einzelne ionische Flüssigkeiten sollen <i>entweder</i> eine höhere Leitfähigkeit > 30 mS/cm <i>oder</i> eine höhere Spannungsstabilität aufweisen > 5.0 V (bei 25°C)	u.a. 1-Butylpyridinium tetrafluoroborat, 1-Di-phenyl-methyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat, 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium tricyanomethanide (Abschnitt 3.3 & 3.4)
Partielle Ökobilanzierung für den Herstellungsprozess	Ökobilanzierung in Kooperation mit IoLiTec (Abschlussarbeit)
Additiver 3D-Druck von ionischen Flüssigkeiten bei Temperaturen von $T > 0^\circ\text{C}$	Nachweis der Machbarkeit mittels additiver Fertigung (Abschlussarbeit & Patentanmeldung 10 2015 016 455.4)

3.1 Publikationen

- P. Sippel, D. Denysenko, A. Loidl, P. Lunkenheimer, G. Sastre, D. Volkmer, *Dielectric relaxation processes, electronic structure, and band gap engineering of MFU-4-type metal-organic frameworks: Towards a rational design of semiconducting microporous materials*, Adv. Funct. Mater. **24**, 3885 (2014).
- P. Sippel, P. Lunkenheimer, S. Krohns, E. Thoms, A. Loidl, *Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids*, Sci. Rep. **5**, 13922 (2015).

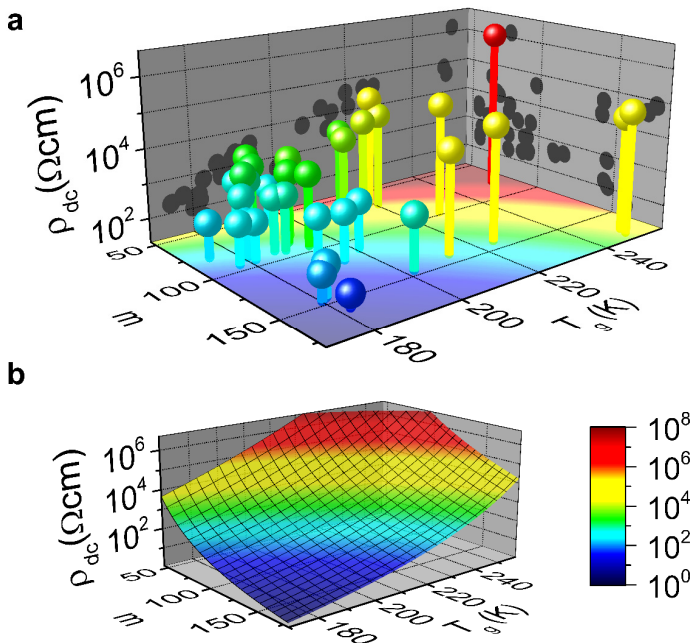
- M. Lukesova, H. Svajdlenkova, P. Sippel, E. Macova, D. Berek, A. Loidl, J. Bartos, *Spin probe dynamics of n-hexadecane in confined geometry*, Eur. Phys. J. B **2**, 46 (2015).
- J. Fischer, P. Sippel, D. Denysenko, P. Lunkenheimer, D. Volkmer, A. Loidl, *Metal-organic frameworks as host materials of confined supercooled liquids*, J. Chem. Phys. **143**, 154505 (2015).
- P. Sippel, V. Dietrich, D. Reuter, M. Aumüller, P. Lunkenheimer, A. Loidl, S. Krohns, *Impact of water on the charge transport of a glass-forming ionic liquid*, J. Mol. Liq. **223**, 635 (2016).
- E. Thoms, P. Sippel, D. Reuter, M. Weiß, A. Loidl, S. Krohns, *Dielectric study on mixtures of ionic liquid*, Sci. Rep. **7**, 7463 (2017).
- S. Spirkel, M. Grzywa, S. Reschke, J. Fischer, P. Sippel, S. Demeshko, H.A. Krug von Nidda, D. Volkmer, *Single-Crystal to Single-Crystal Transformation of a Nonporous Fe(II) Metal–Organic Framework into a Porous Metal–Organic Framework via a Solid-State Reaction*, Inorg. Chem. **56**, 12337 (2017).
- C. Dichtl, P. Sippel, S. Krohns, *Dielectric Properties of 3D Printed Polylactide Acid*, Adv. Mater. Sci. Eng. 6913835 (2017).
- P. Sippel, S. Krohns, D. Denysenko, D. Volkmer, *Dielectric properties of confined ionic liquids*, Ceramic Transactions – in press – (2018).

3.2 Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids

Pit Sippel, Peter Lunkenheimer, Stephan Krohns, Erik Thoms & Alois Loidl

Scientific Reports **5**, 13922 (2015).

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze, die in der Nähe von Raumtemperatur flüssig sind. Ihre Einsatzmöglichkeiten sind vielfältig, z.B. als Lösungsmittel für „Green Chemistry“, in verschiedenen elektrochemischen Prozessen und sogar für "exotische" Zwecke wie Spin-Flüssigkeitsspiegel für Mondteleskope. Wir konzentrieren uns auf ihren Einsatz zur Weiterentwicklungen in Energiespeichern und -umwandlern: Batterien, Superkondensatoren oder Brennstoffzellen, die ILs als Elektrolyte verwenden, sind wichtige Bausteine für die nachhaltige zukünftige Energieversorgung. Interessanterweise zeigen ILs einen sogenannten Glasübergang. Die universelle, aber bisher nur wenig verstandene dynamische Eigenschaften von glasartiger Materie, dominieren viele ihrer physikalischen Eigenschaften. Wir zeigten, dass die Leitfähigkeit von ILs, eine wesentliche Kenngröße für jede elektrochemische Anwendung, nicht nur systematisch von ihrer Glastemperatur, sondern auch von der sogenannten Fragilität abhängt.



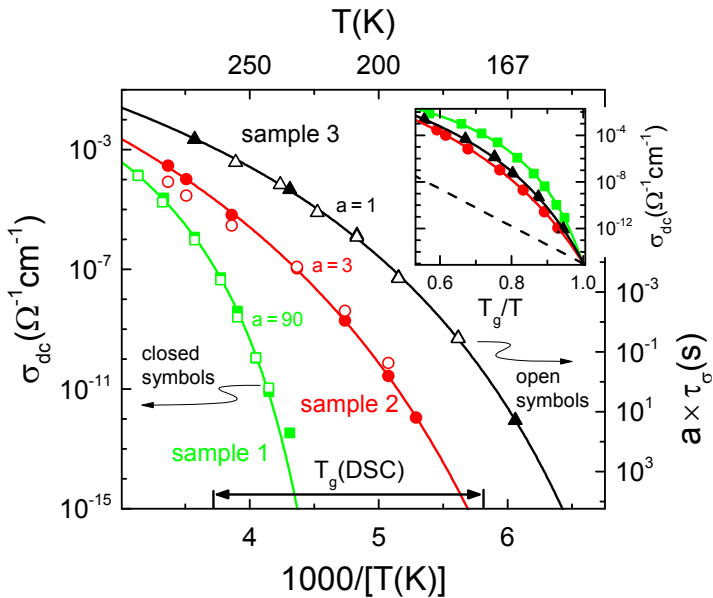
Korrelation des Raumtemperatur-Gleichstromwiderstandes ionischer Flüssigkeiten mit der Glasübergangstemperatur (T_g) und der Fragilität (m). In (a) sind experimentelle Daten für die von uns gemessenen 13 ionischen Flüssigkeiten und für weitere 22 Verbindungen aus der Literatur enthalten. Die Kugeln sind farbcodiert, wie im Farbbalken angegeben. Der Rahmen (b) zeigt eine farbcodierte Ebene, die eine Vorhersage für die Leitfähigkeit ist, welche aus dem VFT-Gesetz berechnet wurde. Die in der m - T_g -Ebene des Rahmens (a) gezeigten Farben entsprechen den Farben der Ebene in (b). Die Farben der Säulen, welche die Datenpunkte in (a) mit der m - T_g -Ebene verbinden, stimmen ungefähr mit den Farben dieser Ebene überein. Die in (b) dargestellte Formel sagt somit die experimentell beobachteten Absolutwerte von ρ_{dc} in (a) voraus.

3.3 Impact of water on the charge transport of a glass-forming ionic liquid

Pit Sippel, Viktoria Dietrich, Daniel Reuter, Michael Aumüller, Peter Lunkenheimer, Alois Loidl & Stephan Krohns

Journal of Molecular Liquids **223**, 635 (2016).

Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie und der Differential-Scanning-Kalorimetrie haben wir den Einfluss der Wasseraufnahme auf die translatorische und reorientierende Glasdynamik in einer typischen ionischen Flüssigkeit, 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, detailliert untersucht. Eine sorgfältige Analyse der gemessenen dielektrischen und Leitfähigkeitsspektren zeigt eine signifikante Beschleunigung der Kationenreorientierung mit steigendem Wassergehalt. Letzterer Effekt entsteht vor allem durch einen starken Einfluss des Wassergehalts auf die Glas-temperatur, die für eine sorgfältig getrocknete Flüssigkeit höher ist, als Werte, die in der Literatur zu finden sind. Die Fragilität, welche die glasartige nicht-Arrhenius Dynamik des ionischen Teilsystems charakterisiert, ändert sich mit variierendem Wassergehalt. Wir konnten somit eine Entkopplung der Ionenbewegung von der strukturellen Dynamik durch Wasser nachweisen.



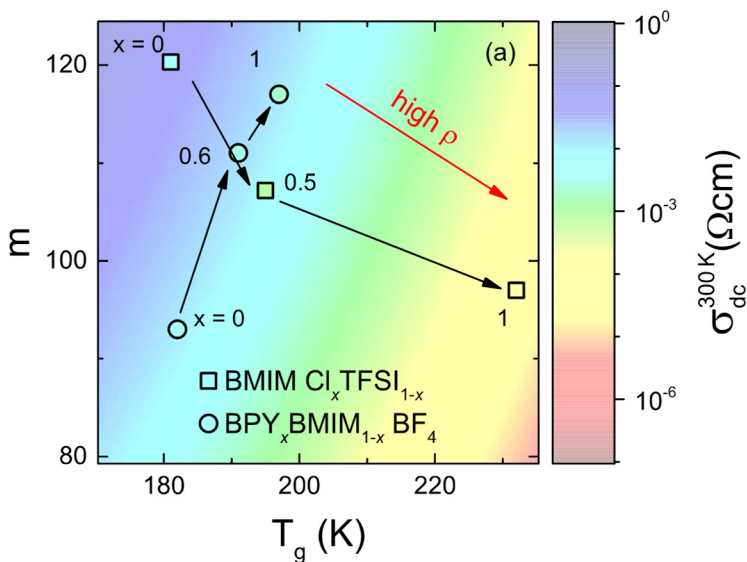
Die geschlossenen Symbole stellen die temperaturabhängige Gleichstromleitfähigkeit von BMIM Cl mit verschiedenem Wassergehalt in einer Arrhenius-Darstellung dar (Probe 1 hat den niedrigsten und Probe 3 den höchsten Wassergehalt). Die Linien sind durch eine modifizierte Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung angepasst. Der Anfangswert der Ordinate ($10^{-15} \Omega^{-1} cm^{-1}$) entspricht der geschätzten Leitfähigkeit am Glasübergang der Flüssigkeit. Der Pfeil markiert den Bereich der Glasübergangstemperaturen aus dem DSC-Experiment. Die geöffneten Symbole stellen die Leitfähigkeits-Relaxationszeiten τ_a der Modulus-Darstellung dar, die durch Vorfaktoren auf die Gleichstrom-Leitfähigkeit der gleichen Probe skaliert wurden. Im Inset ist ein Angell-Diagramm der Gleichstromleitfähigkeit gezeigt, wobei die gestrichelte Linie einem Glas mit minimaler Fragilität ($m=16$) entspricht.

3.4 Dielectric study on mixtures of ionic liquids

Erik Thoms, Pit Sippel, Daniel Reuter, Markus Weiß,
Alois Loidl & Stephan Krohns

Scientific Reports **7**, 7463 (2017).

Ionische Flüssigkeiten sind vielversprechende Kandidaten für leitfähige Elektrolyte. Das Mischen zweier ionischer Flüssigkeiten ermöglicht es, ihre physikalischen Eigenschaften, wie die Gleichstromleitfähigkeit, präzise einzustellen. Darüber hinaus ermöglichen diese Mischungen die sukzessive Veränderung des Fragilitätsparameters, der als Maß für die Komplexität der Energielandschaft in unterkühlten Flüssigkeiten gilt. Aus chemischer Sicht ist das Anpassen ionischer Flüssigkeiten durch Mischen ein einfacher und damit ökonomischer Weg. Für diese Studie haben wir detaillierte Untersuchungen mit breitbandiger dielektrischer Spektroskopie und Differential-Scanning-Kalorimetrie durchgeführt. Die erste Mischreihe kombiniert eine auf Imidazol basierte mit einer Pyridin basierten ionischen Flüssigkeit. Die Zweite kombiniert zwei verschiedenen Anionen zu einer ionischen Flüssigkeit auf der Basis von Imidazol. Die Analyse der Glasübergangstemperaturen und die Auswertung der gemessenen Dielektrizitäts- und Leitfähigkeitsspektren zeigen, dass die Dynamik in Mischungen ionischer Flüssigkeiten durch die Fraktionen ihrer Ausgangsverbindungen gut definiert ist. Ferner lassen sich hiermit Mischungen vorhersagen, die eine erhöhte Leitfähigkeit zeigen.



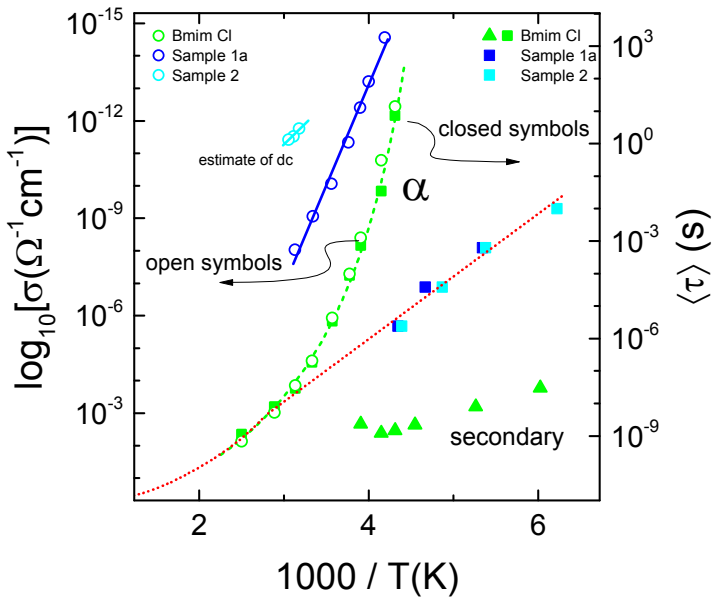
Fragilität, Glasübergangstemperatur und Raumtemperaturleitfähigkeit für die Mischreihen $\text{BPY}_x\text{BMIM}_{1-x}\text{BF}_4$ und $\text{BMIM Cl}_x\text{TFSI}_{1-x}$ der gemischten ionischen Flüssigkeiten. Fragilität m und Glastemperatur T_g sind aus der Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit bestimmt. Die schwarzen Pfeile zeigen die Variationen von x an. Der farbkodierte Hintergrund stellt die Leitfähigkeit als Korrelation von m und T_g dar, wie sie im Abschnitt „Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids“ beschrieben ist. Die Farbe der Symbole repräsentiert die gemessene Leitfähigkeit der Proben bei Raumtemperatur.

3.5 Dielectric properties of confined ionic liquids

Pit Sippel, Stephan Krohns, Dmytro Denysenko & Dirk Volkmer

Ceramic Transactions (2018).

Ionische Flüssigkeiten als lösungsmittelfreie Elektrolyte sind vielversprechende Materialien, welche die Energiedichte zu den Voraussetzungen für eine solche Anwendung sind ein breites elektrochemisches Fenster und eine hohe Ionenbeweglichkeit der ionischen Flüssigkeiten. Es zeigt sich, dass die ionische Mobilität durch intrinsische Relaxationen beeinflusst wird. Diese wiederum werden durch Korrelationen zwischen den Molekülen bestimmt. Sogenanntes „Confinement“ der Moleküle erlaubt es, diese Korrelationslänge zu bestimmen und grundlegende Fragenstellungen zu unterkühlten Flüssigkeiten anzugehen. Wir demonstrieren dies, indem wir die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid in einem metall-organischen Gitter, MFU-4l, einbringen. Die vorläufigen Ergebnisse einer beschleunigten Rotationsbewegung im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit zeigen auf eine Temperatur hin, bei der die Korrelationslänge dem Porendurchmesser des begrenzenden Wirts entspricht.

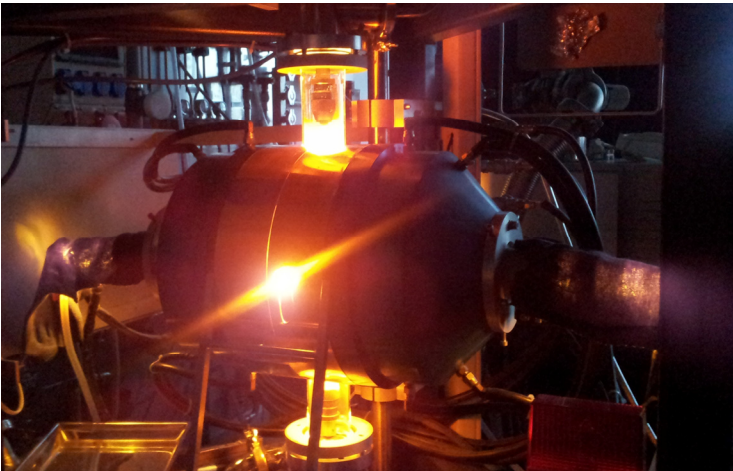


Relaxationszeiten (geschlossene Symbole) und Gleichstromleitfähigkeiten (offene Symbole) in einer Arrhenius-Darstellung von BMIM Cl und BMIM Cl in MFU-4. Die Daten ergeben sich aus den dielektrischen Eigenschaften von Probe 1a und Probe 2. Die gestrichelte Linie stellt eine Übereinstimmung mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung dar. Die gepunktete Linie veranschaulicht den Verlauf der Proben im Confinement mit dem Confinementeffekt. Die geraden Linien durch die Kreise zeigen die Linearität der Leitfähigkeit in dieser Darstellung.

4 Multifunktionale Keramiken

Alexander Ruff, Tathamay Basu und Stephan Krohns

Die multifunktionalen Keramiken können für ENREKON in drei Kategorien eingeteilt werden: multiferroische und magneto-elektrische Systeme, Materialien mit intrinsischen Grenzflächen und Keramiken mit präzise kontrollierten Maxwell-Wagner Grenzflächen.



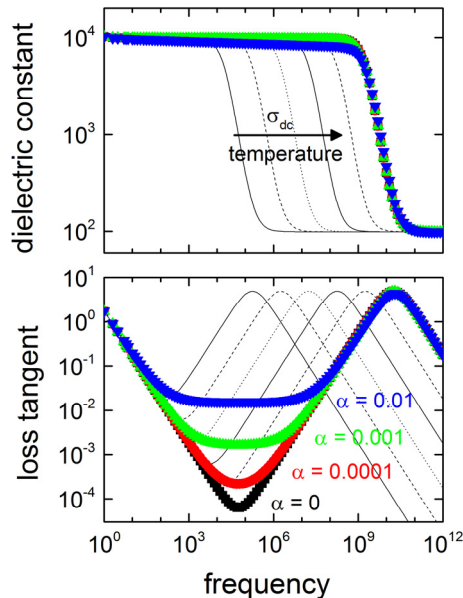
Einkristallsynthese von Festkörpern im Spiegelofen [Foto: Pit Sippel]

Multiferroika sind exotische Systeme mit z.T. starken Korrelationen zwischen den magnetischen und elektrischen Ordnungen, was oftmals hohe dielektrische Konstanten zur Folge hat, wie zum Beispiel beim Spin-Spiral-System LiCuVO_4 und $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ oder dem Skyrmionenkristall Cu_2OSeO_3 (siehe Abschnitte 4.2, 4.3, 4.4 & 4.5).

Eine weitere multiferroische Klasse sind die hexagonalen Manganate, welche zudem bei Raumtemperatur hohe dielektrische Konstanten und ein interessantes Domänen-Pattern aufweisen. Mittels dielektrischer Spektroskopie und nichtlinearer Polarisationsmessungen konnten wir nachweisen, dass das Polarisationsverhalten das Domänenpattern beeinflusst und Domänenwände interessante Effekte, wie kolossale Dielektrizitätskonstanten durch intrinsisches Grenzflächen ermöglichen (siehe Abschnitte 4.6 & 4.7).

Für die dritte Materialklasse war das Ziel extrinsische, aber präzise kontrollierbaren Grenzflächen mit hoher dielektrischer Konstanten bei geringem dielektrischem Verlust zu generieren. Dies erfolgte beispielsweise an Nb und In co-dotiertem Titanoxid, welche hergestellt und charakterisiert wurden. Bei Raumtemperatur weisen diese Keramiken sehr hohe dielektrische Konstanten auf, was jedoch abhängig von der Sauerstoffkonzentration und dem Grad der Dotierung ist. Im Rahmen von ENREKON konnten wir widerlegen, dass ein „Electron-pinned defect-dipole“ die Ursache für die hohe dielektrische Konstante ist. In oder an der Oberfläche des dotierten TiO_2 kommt es stattdessen zur Ausbildung einer isolierenden Volumenfraktion, welche in Form einer sog. Maxwell-Wagner Relaxation zu einer hohen Permittivität führt. Dennoch ist es außergewöhnlich in diesen Proben, dass bei einer Dotierung auf dem Ti^{4+} Platz, durch z.B. In^{3+} und Nb^{5+} , der Verlustwinkel bei Raumtemperatur konstant und zudem deutlich geringer als bei bisherigen Systemen dieser Art ist. Wir entwickelten ein einfaches Beschreibungsmodell auf Basis eines Ersatzschaltbildes mit einem in Serie geschalteten RC-Glied (entspricht der dünnen isolierenden Schicht), welches eine gezielte Verteilung der Relaxationszeit

aufweist. Hiermit ist es uns gelungen den Fall einer high-k und low-loss Keramik theoretisch abzubilden. Diese Kombination macht die speziell dotierten Proben sehr interessant für die Anwendung als Dielektrikum und somit auch für die Funktionalisierung in Kondensatoren.



Simulation (high-k und low-loss Keramik) mit einer Verteilung (α -Parameter) für co-dotiertes TiO_2 .

Als Messmethoden kamen Röntgenpulverdiffraktion, EDX- und REM-Analyse, Pyknometrie, magnetische Messungen mittels SQUID, spezifische Wärmemessung, sowie für die elektrischen Eigenschaften, dielektrische Spektroskopie, Pyro- und Magnetstrom und ferroelektrische Hysteresemessungen zum Einsatz.

Für die Kritikalitätsbewertung hat es sich gezeigt, dass die im Antrag beschriebene Vorgehensweise mit insgesamt 6 Indikatoren nicht ausreichend ist für eine umfassende Bewertung der Ressourcenkritikalität in der Grundlagenforschung. Es wurde daher in Kooperation mit dem Resource-Lab der Universität Augsburg ein Leitfaden basierend auf 11 Indikatoren entwickelt (siehe Kapitel 6).

Ziele ENREKON	Ergebnisse
$\epsilon' > 10^3$ für Materialien mit intrinsischen Effekten	Nachweis in ferroelektrischen Systemen: u.a. ErMnO_3 (dotiert mit Ca, Ti, Zr), YMnO_3 , (Abschnitte 4.6 & 4.7)
$\epsilon' > 10^5$ für Effekte basierend auf extrinsischem Maxwell-Wagner Mechanismus	Nachweis mit z.T. $\epsilon' > 10^4$ in einer Vielzahl an Systemen: u.a. Nb/In dotierte TiO_2 , $\text{Eu}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{NiO}_4$, $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$, Multiferroika (Abschnitte 4.2, 4.4 und 4.5, sowie zahlreiche Abschlussarbeiten)
Durchschlagfestigkeit bis 400 V/mm bei 25°C	Nachweis bei Ferroelektrika: ErMnO_3 , YMnO_3 , Metal-Organic-Framework (Abschnitte 4.5 und 4.7)
Verlustwinkel $\tan\delta < 0.05$ bei 25°C	Nachweis bei Nb/In dotiertem TiO_2 (Abschlussarbeit)
Ressourcenkritikalität mittels 11 Langzeitindikatoren	Erfolgte Ressourcenstrategie für Nb/In dotierte TiO_2 , ErMnO_3 , YMnO_3 (Abschnitte 6.2 und 6.3)

4.1 Publikationen

- F. Schrettle, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Loidl, E. Wulf, T. Yankova, A. Zheludev, *Multiferroic quantum criticality in a frustrated spin liquid*, Phys. Rev B **87**, 121105(R) (2013).
- J. Bertinshaw, C. Ulrich, A. Günther, F. Schrettle, M. Wohlaue, S. Krohns, M. Reehuis, A. Studer, M.

- Avdeev, D. V. Quach, J. R. Groza, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Deisenhofer, *Neutron diffraction, magnetostriction, and dielectric properties of orbitally ordered FeCr_2S_4 in external magnetic fields*, Sci. Rep. **4**, 6079 (2014).
- P. Lunkenheimer, S. Krohns, W. W. Schmahl, A. Loidl, *Dielectric Characterization of a Nonlinear Optical Material*, Sci. Rep. **4**, 6020 (2014)
 - A. Ruff, S. Krohns, P. Lunkenheimer, A. Prokofiev, A. Loidl, *Dielectric properties and electrical switching behaviour of the spin-driven multiferroic LiCuVO_4* , J. Phys.: Condens. Matter **26**, 485901 (2014)
 - P. Lunkenheimer, B. Hartmann, M. Lang, J. Müller, D. Schweitzer, S. Krohns, A. Loidl, *Electronic relaxor ferroelectricity in charge-ordered $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$* , Phys. Rev. B **91**, 245132 (2015).
 - E. Ruff, P. Lunkenheimer, A. Loidl, H. Berger, S. Krohns, *Magnetoelectric effects in the skyrmion host material Cu_2OSeO_3* , Sci. Rep. **5**, 15025 (2015)
 - E. Ruff, S. Krohns, M. Lilienblum, D. Meier, M. Fiebig, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Conductivity contrast and tunneling charge transport in the vortex-like ferroelectric domain patterns of multiferroic hexagonal YMnO_3* , Phys. Rev. Lett. **118**, 036803 (2017).
 - T. Mack, A. Ruff, H-A. Krug von Nidda, A. Loidl, S. Krohns, *Dielectric properties of complex magnetic field induced states in $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$* , Sci. Rep. **7**, 4460 (2017).

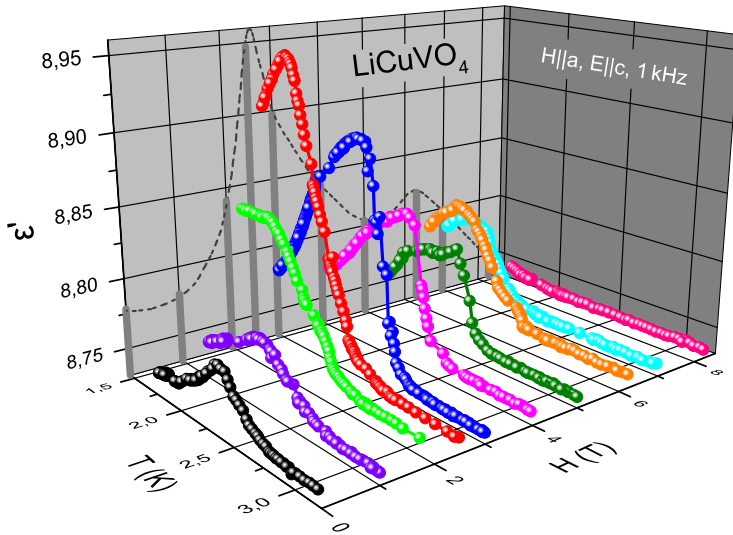
- T. Basu, A. Jesche, B. Bredenkötter, M. Grzywa, D. Denysenko, D. Volkmer, A. Loidl, S. Krohns, *Multiferroicity and magnetodielectric coupling in a metal-organic framework*, Materials Horizons **4**, 1178 (2017).
- T. Basu, D. T. Adroja, F. Kolb, H.-A. Krug von Nidda, A. Ruff, M. Hemmida, A. D. Hillier, M. Telling, E.V. Sampathkumaran, A. Loidl, S. Krohns, *Complex nature of magnetic field-induced ferroelectricity in GdCrTiO₅*, Phys. Rev. B **96**, 184431 (2017).
- A. Ruff, A. Loidl, S. Krohns, *Multiferroic Hysteresis loop*, Materials **10**, 1318 (2017).
- T.S. Holstad, D.M. Evans, A. Ruff, D.R. Smaibraten, J. Schaab, Ch. Tzschaschel, Z. Yan, E. Bourret, S.M. Selbach, S. Krohns, D. Meier, *Electronic bulk and domain wall properties in B-Site doped hexagonal ErMnO₃*, arXiv: 1710.05557
- J. Schaab, S.H. Skjaervo, S. Krohns, X. Dai, M. Holtz, A. Cano, M. Lilienblum, Z. Yan, E. Bourret, D.A. Muller, M. Fiebig, S.M. Selbach, D. Meier, *Electrical half-wave rectification at improper ferroelectric domain walls*, (preprint)
- A. Ruff, Z. Li, A. Loidl, J. Schaab, M. Fiebig, Z. Yan, E. Bourret, J. Glaum, D. Meier & S. Krohns, *Frequency dependent polarisation switching in ErMnO₃*, (preprint).

4.2 Dielectric properties and electrical switching behaviour of the spin-driven multiferroic LiCuVO_4

Alexander Ruff, Stephan Krohns, Peter Lunkenheimer, Andrey Prokofiev & Alois Loidl

Journal of Physics: Condensed Matter **26**, 485901 (2014).

Die gleichzeitige Existenz und Kopplung von ferroelektrischer und magnetischer Ordnung in einem Material, der so genannten Multiferroizität, ist aufgrund der zugrundeliegenden komplexen physikalischen Mechanismen und deren Anwendungsmöglichkeiten von großem wissenschaftlichem Interesse. Hier stellen wir die multiferroischen Eigenschaften eines prototypischen spingetriebenen ferroelektrischen Materials, des Spin-1/2-Kettencuprates LiCuVO_4 , vor. In diesem System induziert die Spiralspinordnung mit Ausbreitung in b-Richtung und einer Spinhelix in der ab-Ebene eine ferroelektrische Polarisierung in a-Richtung, wenn kein Magnetfeld angelegt wird. In einem externen Magnetfeld kann die Richtung der Spinspirale und damit die Richtung der elektrischen Polarisierung umgeschaltet werden. Breitbandige dielektrische Spektroskopie an einer einkristallinen Probe, die in zwei verschiedenen Richtungen orientiert ist, wurde in angewandten externen Magnetfeldern bis zu 9 T durchgeführt. Detaillierte magnetfeld- und temperaturabhängige ferroelektrische Hystereseschleifenmessungen zeigen die Polarisationsumschaltung durch ein elektrisches Feld, was die elektrische Kontrolle der Chiralität der Spinspiralen von LiCuVO_4 ermöglicht.



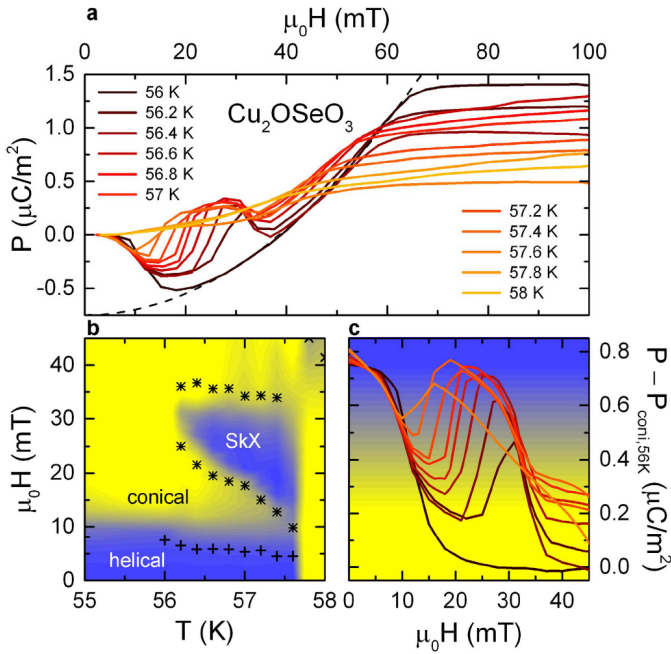
Temperatur- und magnetfeldabhängige Dielektrizitätskonstante bei 1 kHz eines LiCuVO₄-Einkristalls. Elektrisches Feld parallel zu c und Magnetfeld parallel zur a-Richtung (Schaltfall bei $H = 2,5 \text{ T}$).

4.3 Magnetoelectric effects in the skyrmion host material Cu_2OSeO_3

Eugen Ruff, Peter Lunkenheimer, Alois Loidl, Helmut Berger & Stephan Krohns

Scientific Reports **5**, 15025 (2015).

Das isolierende helimagnetische Cu_2OSeO_3 zeigt in seiner Skyrmionenphase beträchtliche magnetoelektrische Effekte. Mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen, Magnetostromanalyse und dielektrischer Spektroskopie bieten wir eine gründliche Untersuchung der magnetoelektrischen Kopplung, Polarisierung und Dielektrizitätskonstanten der geordneten magnetischen und polaren Phasen von einkristallinem Cu_2OSeO_3 in externen Magnetfeldern bis 150 mT und bei Temperaturen unter 60 K. Aus diesen Messungen erstellten wir ein detailliertes Phasendiagramm. Insbesondere die Skyrmionenphase und der metamagnetische Übergang von schraubenförmiger zu konischer Spin-Ordnung wurden detailliert charakterisiert. Schließlich beschäftigten wir uns mit der Frage, ob es eine Signatur der polaren Ordnung gibt, die durch ein externes elektrisches Feld geschaltet werden kann, was ein multiferroisches Verhalten von Cu_2OSeO_3 implizieren würde.



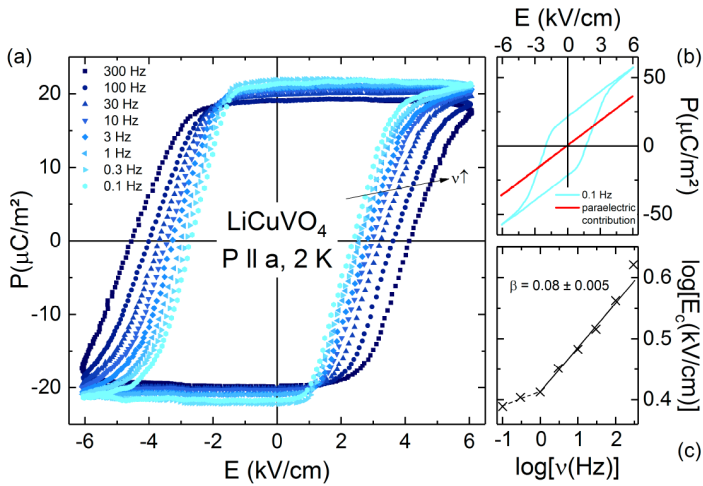
Polare Eigenschaften von Cu_2OSeO_3 in der Nähe von T_c für Magnetfelder H entlang (111)-Richtung. (a) Magnetfeldabhängige Polarisation für verschiedene Temperaturen zwischen 56 und 58 K. Die gestrichelte Linie stellt die Polarisation in der konischen Phase dar, die eine quadratische magneto-elektrische Kopplung zeigt. (b) H , T -Phasendiagramm. Die Sterne in (b) zeigen die Phasengrenzen der Skyrmionenphase (SkX) an. Die Symbole dokumentieren die Änderung der Polarisation an den magnetischen Übergängen von der spiralförmigen zur konischen Spinordnung. Überlagert zum Phasendiagramm zeigt (b) auch eine farbkodierte Darstellung der polaren Beiträge, die innerhalb der Helix- und SkX-Phase in der Nähe von T_c entstehen. Der entsprechende Farbcode wird als Hintergrundfarbe im Rahmen (c) angezeigt. (c) Linien: Magnetfeldabhängige Polarisation der Helix- und SkX-Phase (normiert) für verschiedene Temperaturen zwischen 56 und 58 K.

4.4 Multiferroic Hysteresis Loop

Alexander Ruff, Alois Loidl & Stephan Krohns

Materials **10**, 1318 (2017).

Multiferroika, die sowohl ferroelektrische als auch magnetische Ordnungen aufweisen, sind vielversprechende Kandidaten für zukünftige elektronische Bauelemente. Insbesondere das grundlegende Verständnis der ferroelektrischen Schaltungen ist von zentraler Bedeutung für weitere Verbesserungen, über die in der Literatur jedoch nur selten berichtet wird. An einem Paradebeispiel für ein spingetriebenes Multiferroikum, LiCuVO_4 , präsentieren wir eine umfangreiche Studie über die ferroelektrische Ordnung und das Schaltverhalten als Funktionen externer elektrischer und magnetischer Felder. Aus der frequenzabhängigen Polarisationsumschaltung und der Ishibashi-Orihara-Theorie leiten wir die Existenz multiferroischer Domänen und Domänenwände ab. Diese bestehen aus Spin-Spiralen die gegen den Uhrzeigersinn und im Uhrzeigersinn drehen. Die Messung einer multiferroischen Hystereseschleife erfolgt indem die elektrische Polarisierung gleichzeitig als Funktion von elektrischen und magnetischen Feldern analysiert wird. Diese Technik ermöglicht die Charakterisierung dieser komplexen Kopplung zwischen ferroelektrischer und magnetischer Ordnung in multiferroischem LiCuVO_4 .



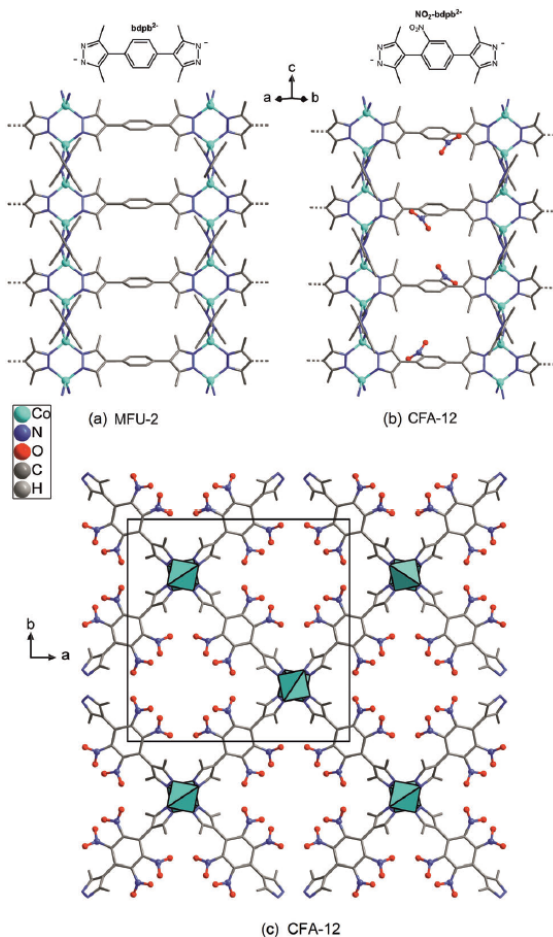
(a) Frequenzabhängige ferroelektrische Hystereseschleifen eines LiCuVO_4 -Einkristalls, wobei der dielektrische Hintergrund subtrahiert ist; (b) Rohdaten der Hystereseschleife für 0,1 Hz und jeweiliger paraelektrischer Beitrag (rote Linie). In (a) und (b) wurde die Polarisation P entlang der a -Richtung bei $T = 2 \text{ K}$ und in elektrischen Feldern E bis zu 6 kVcm^{-1} gemessen; (c) zeigt eine doppel-logarithmische Darstellung des Koerzitivfeldes vs. Frequenz. Die Linie bezeichnet eine vom IO-Modell abgeleitete Passung, die zu einer Steigung von 0,08 führt.

4.5 Multiferroicity and magnetodielectric coupling in a metal-organic framework

Tathamay Basu, Anton Jesche, Björn Bredenkötter, Martin Grzywa, Dmytro Denysenko, Dirk Volkmer, Alois Loidl & Stephan Krohns

Materials Horizons **4**, 1178 (2017).

Multiferroizität und magnetodielektrische Kopplung in metall-organischen Gerüsten (MOFs) sind selten und bisher vor allem auf formatbasierte Systeme mit Perowskit-Struktur beschränkt. Im Laufe dieser Arbeit haben wir ein tetragonales Gerüst $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2)]$ entworfen, das Spin-Ketten von Co^{2+} -Ionen aufweist, die durch einen organischen Linker, der eine dipolare Nitrobenzol-Einheit enthält, überbrückt werden. Diese Verbindung zeigt Relaxor-ähnliche Ferroelektrizität bei 100 K, gefolgt vom Beginn der komplexen magnetischen Ordnung bei 15 K, was auf einen schwachen Ferromagnetismus hindeutet. Die deutliche Anomalie der Dielektrizitätskonstante am magnetischen Ordnungsübergang deutet auf eine magnetoelektrische Kopplung hin, was auch durch magnetfeldabhängige dielektrische Messungen bestätigt wird. Sowohl der schwache Ferromagnetismus als auch die magnetoelektrische Kopplung resultieren aus einer signifikanten Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung, die die Spinstruktur verzerrt und lokal die Inversionssymmetrie bricht. Wir dokumentieren, dass die Einführung von dipolarem Nitrobenzol als Baustein in die Kristallstruktur den Weg für die Entwicklung neuer multiferroischer und magnetodielektrischer MOFs ebnet.



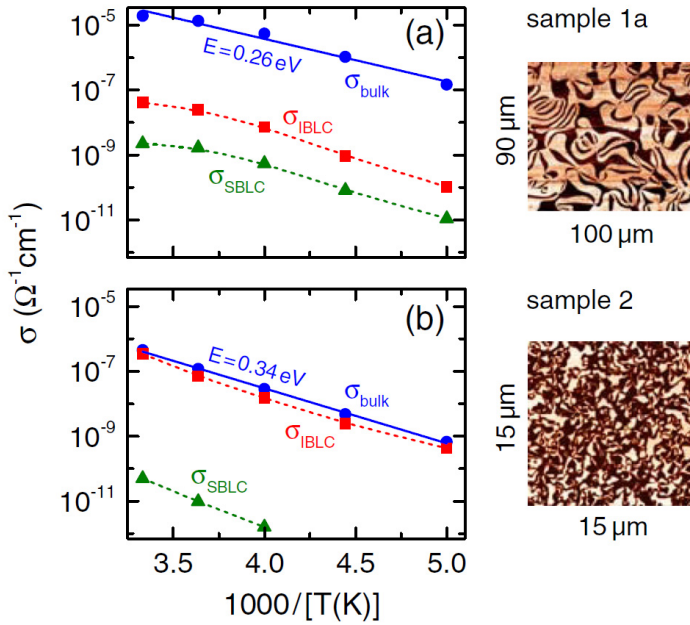
Schematische Darstellung ausgewählter Teile der Kristallstrukturen von (a) MFU-2 und (b) CFA-12 (entlang der c-Richtung). (c) Packungsdiagramm von CFA-12 in c-Richtung gesehen. Die Auslastung der ungeordneten NO_2^- -Gruppen hat eine Wahrscheinlichkeit von 25%. Ungeordnete Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

4.6 Conductivity contrast and tunneling charge transport in the vortex-like ferroelectric domain patterns of multiferroic hexagonal YMnO_3

Eugen Ruff, Stephan Krohns, Martin Lilienblum, Dennis Meier, Manfred Fiebig, Peter Lunkenheimer & Alois Loidl

Physical Review Letters **118**, 036803 (2017).

In dieser Veröffentlichung zeigen wir, wie die intrinsischen Leitfähigkeitseigenschaften der ferroelektrischen Domänen-wände um die topologisch geschützten Domänenwirbelkerne in multiferroischem YMnO_3 bestimmt werden können. Dies erfolgt durch eine Analyse der dielektrischen Spektren, die in monokristallinen Proben mit unterschiedlichen Wirbeldichten gemessen werden. Der Leitfähigkeitskontrast zwischen den Bulk-Domänen und den weniger leitenden Domänengrenzen zeigt sich je nach Probenvorbehandlung bis zu einem Faktor 500 bei Raumtemperatur. Diese Arbeit zeigt, dass die dielektrische Spektroskopie mittels Ersatzschaltbildsanalyse wertvolle Informationen über die intrinsischen Ladungstransporteigenschaften von ferroelektrischen Domänen-wänden liefern kann, was für die Entwicklung neuer domänenbasierter mikroelektronischer Bauelemente von hoher Relevanz ist.



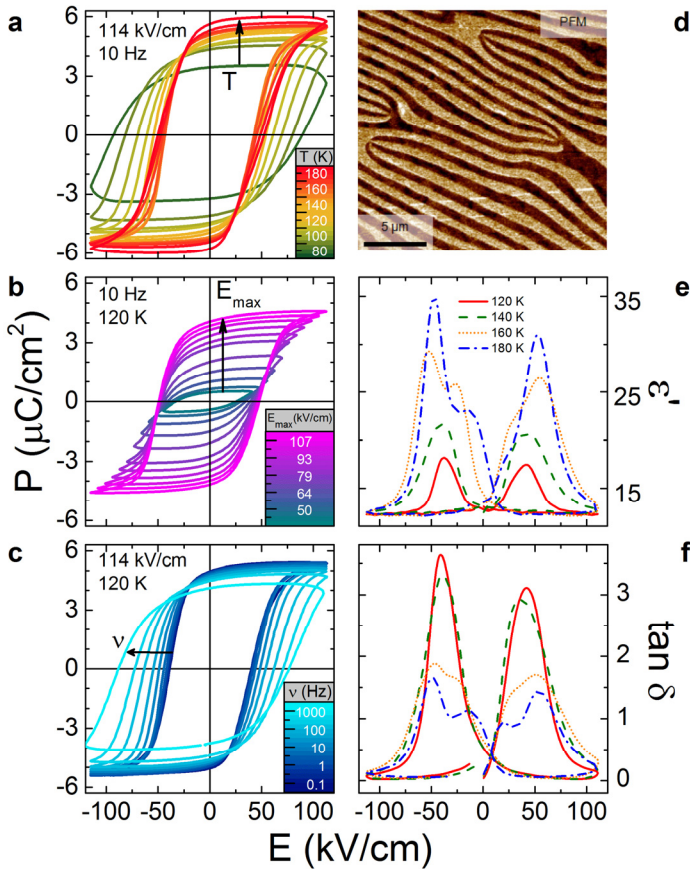
Die Leitfähigkeit der Proben 1a (a) und 2 (b), abgeleitet aus der Ersatzschaltbildanalyse. Die durchgezogenen Linien in beiden Rahmen sind lineare Fits. Auf der rechten Seite der Abbildungen sind Piezo-Kraftmikroskopieaufnahmen der Oberflächen, die unterschiedliche Wirbeldichten aufweisen.

4.7 Frequency dependent polarisation switching in ErMnO_3

Alexander Ruff, Ziyu Li, Alois Loidl, Jakob Schaab, Manfred Fiebig, Zewu Yan, Edith Bourret, Julia Glaum, Dennis Meier & Stephan Krohns

(preprint)

Das Schalten der ferroelektrischen Polarisation ermöglicht die die damit verbundene Manipulation der ferroelektrischen Domänen und Domänenwände. Wir zeigen die detaillierte Charakterisierung dieses Schaltverhaltens in einem geometrisch getriebenen multiferroischen Systems, ErMnO_3 . Die intrinsischen ferroelektrischen Eigenschaften von Oxidmaterialien werden jedoch häufig von extrinsischen sogenannten Maxwell-Wagner-Polarisationen überlagert, die beispielsweise von Oberflächenschichten herrühren. Wir leiten aus der detaillierten dielektrischen Analyse den temperatur- und frequenzabhängigen Bereich her, für den einkristallines ErMnO_3 ein rein intrinsisches dielektrisches Verhalten zeigt. In diesem Regime werden ferroelektrische Hystereseschleifen als Funktion der Frequenz, der Temperatur und der angelegten elektrischen Felder gemessen. Daraus ergibt sich auch die theoretisch vorhergesagte Sättigungspolarisation in der Größenordnung von $5 - 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der frequenzabhängigen Polarisation, welche durch Domänenwandbewegung erklärt wird. Diese ferroelektrischen Eigenschaften ermöglichen die Manipulation von Domänenwänden durch elektrische Felder und ebenen damit den Weg diese nanoskaligen Objekte als funktionale Elemente in elektronischen Bauteilen zu verwenden.



Elektrische Polung der ferroelektrischen Ordnung eines ErMnO_3 Einkristalls. Temperatur (a) elektrisches Feld (b) und Frequenz (c) abhängige Messung der Hystereseschleife. (d) zeigt das polare Domänenpattern mittels Piezo-Kraftmikroskopie. Die elektrische feldabhängige Dielektrizitätskonstante (e) und der Verlustwinkel (f) sind für verschiedene Temperaturen gezeigt.

5 Strategisch-taktische und operative Planung eines virtuellen Kraftwerks

Michael Hassler und Stephan Krohns

In diesem Teilprojekt wurden die Wirkungszusammenhänge eines virtuellen Kraftwerks modelliert. Die Lösung dieses mathematischen Modells erlaubt quantitative Rückschlüsse für die strategische und taktische Planung eines Energieverbundes. Hierfür entwickelten wir ein effizientes approximatives Lösungsverfahren.



Speicher als Flexibilitätsoption bei der Integration von erneuerbaren Energien [Foto: istock]

Die zeitliche Auflösung des Modells beträgt 15 Minuten und ermöglicht die Abbildung des Verkaufs von 15-Minuten-Kontrakten im kontinuierlichen Intraday-Handel. Dadurch ist eine feinere Steuerung des Energieverbundes möglich, wie sie auch in

der Praxis zunehmend Anwendung findet. Dabei erhöht sich gleichzeitig die Problemkomplexität deutlich; die Lösung mit bisherigen Verfahren ist nicht mehr praktikabel (zu hohe Rechenzeiten). Daher wurde ein individuelles approximatives Lösungsverfahren entwickelt, das dem Bereich „Approximate Dynamic Programming“ zuzuordnen ist. Dieses Modell wurde auf ein Testszenario angepasst und eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich verschiedener technischer und wirtschaftlicher Parameter durchgeführt (siehe Abschnitt 5.2 & 5.3).



Präsentation einer praxisorientierten Abschlussarbeit beim Industriepartner Völklein Bioenergie GmbH + Co. KG durch Milena Bergdolt und Michael Hassler. Anpassung des mathematische Modell für eine Biogasanlage ohne EEG-Vergütung. [Foto: Stephan Krohns]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei Einsatz eines Energiespeichers zur optimierten Vermarktung erneuerbarer Energie, mehr Strom gehandelt wird und die in einer Periode verkaufte Strommenge linear zum erzielten Marktpreis steigt. Die vereinbarten Liefermengen werden öfter eingehalten und Regelleistung muss demzufolge seltener genutzt werden. Das

Modell könnte somit auch indirekt zur Entlastung des Stromnetzes dienen (siehe Abschnitt 5.4).

Dieses strategisch-taktische Modell eines virtuellen Kraftwerks erlaubt nun eine optimale Politik im operativen Betrieb. Hierfür ist der kurzfristige Stromhandel entscheidend. Im Rahmen der Studie „*Stromhandel auf europäischen Spotmärkten – Bewertung technischer Flexibilitätsoptionen am Beispiel des Intraday-Handels*“ (siehe Abschnitte 5.5 & 5.6) analysierten wir für die weltweit größten stromverbrauchenden Länder deren Stromhandel. Eine wichtige Folgerung ist, dass „Nicht-Flächenländer“ mit ausgeprägtem Ausbau von Windkraft und Photovoltaik einen hohen Flexibilitätsbedarf in der Stromversorgung aufweisen. Diese Flexibilität kann marktbasiert durch kurzfristigen Intraday-handel auf Spotmärkten realisiert werden und wird im erstellten Modell abgebildet. Technische Flexibilitätsoptionen als Versicherung gegen Prognoseungenauigkeiten befinden sich daraus folgend an der Schwelle zur Wirtschaftlichkeit (siehe Abschnitt 5.5).

Ziele ENREKON	Ergebnisse
Strategische-taktische Modellierung eines virtuellen Kraftwerks	Modell auf Basis wissenschaftlicher Ergebnisse und realer Kraftwerke; Anpassung an den deutschen Intradayhandel (siehe Abschnitt 5.2)
Entwicklung eines effizienten Lösungsverfahrens	Sensitivitätsanalyse verschiedener Lösungsalgorithmen und Entwicklung eines „approximativen“ Lösungsverfahrens (siehe Abschnitt 5.3)
Erstellung von praxisorientierten Anwendungsszenarien	Weltweite Analyse des kurzfristigen Stromhandels (siehe Abschnitt 5.4 & 5.5); Anpassung des Modell an Szenarien von Praxispartner

5.1 Publikationen

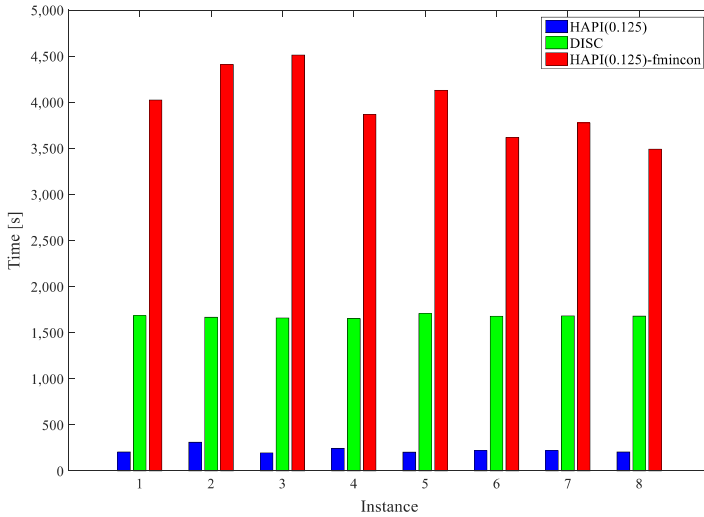
- M. Hassler, J. Gönsch, S. Krohns, *Optimierte Vermarktung von Energie aus stochastischen erneuerbaren Quellen mit Hilfe eines Energiespeichers – Eine Entlastung für das Netz*, Tagungsband Wissenschaftsdialog 2014 der Bundesnetzagentur
- K. Angerer, S. Krohns, *Stromhandel auf europäischen Spotmärkten*, Berichte aus der Energietechnik, Shaker Aachen, ISBN 879-3-8440-5726-3 (2018).
- J. Gönsch, M. Hassler, *Sell or store? An ADP approach to marketing renewable energy*, OR Spectrum **38**, 633 (2016).
- M. Hassler, *Heuristic rules for short-term trading of renewable energy with co-located energy storage*, Computers and Operations Research **83**, 199 (2017).
- S. Koch, J. Gönsch, M. Hassler, R. Klein, *Practical decision rules for risk-averse revenue management using simulation-based optimization*, Journal of Revenue and Pricing Management **15**, 468 (2016).
- M. Hassler, K. Angerer, J. Gönsch, S. Krohns, *Intraday trading: Future business of wind power in combination with lithium batteries*, preprint

5.2 Sell or store? An ADP approach to marketing renewable energy

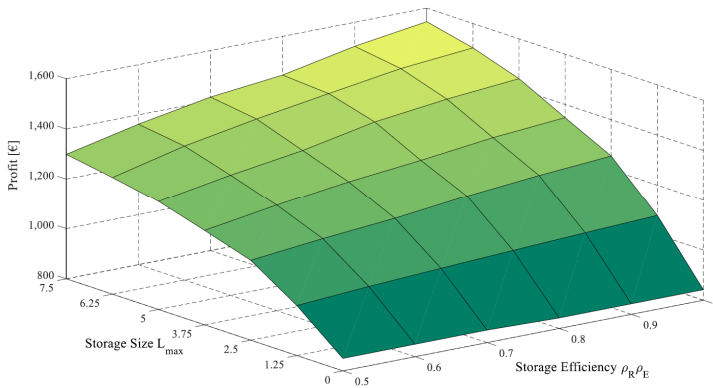
Michael Hassler & Jochen Gönsch

OR Spectrum **38**, 633 (2016).

In deregulierten Märkten wird Strom in der Regel im voraus gehandelt und die Vorabzusagen haben eine zeitliche Verzögerung von mehreren Perioden. Wir betrachten das Problem eines Produzenten, der Energie aus stochastischen, erneuerbaren Quellen, wie Sonne oder Wind, erzeugt und einen Speicher mit Umwandlungsverlusten verwendet. Wir modellieren das Problem als Markov-Entscheidungsprozess und betrachten verzögerte Verpflichtungen. Das Problem wird durch einen innovativen Ansatz der approximativen dynamischen Programmierung gelöst. Die Schlüsselemente sind die analytische Ableitung der optimalen Handlung auf der Grundlage der Approximation der Wertfunktion und eine neue Kombination von approximativer Politikiteration mit klassischer Rückwärtsinduktion. Der neue Ansatz ist recht allgemein, was die stochastischen Prozesse betrifft, die die Energieproduktion und die Preisentwicklung beschreiben. Wir demonstrieren die Anwendung unseres Ansatzes, indem wir eine Kombination aus Windpark und Speicher in Betracht ziehen. Eine numerische Studie mit realen Daten zeigt die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit des neuen Ansatzes und untersucht, wie die Parameter des Speichermediums den Gewinn beeinflussen.



Vergleich der Rechenlaufzeiten für die analytische und numerische Lösungen des Modells.



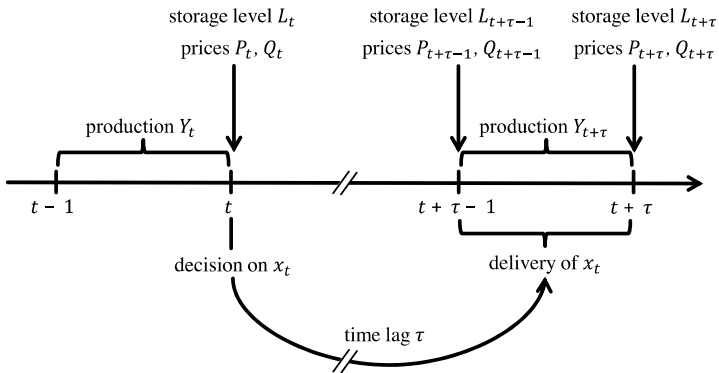
Einfluss von Wirkungsgrad und Speichergröße auf den Erlös des virtuellen Kraftwerk.

5.3 Heuristic rules for short-term trading of renewable energy with co-located energy storage

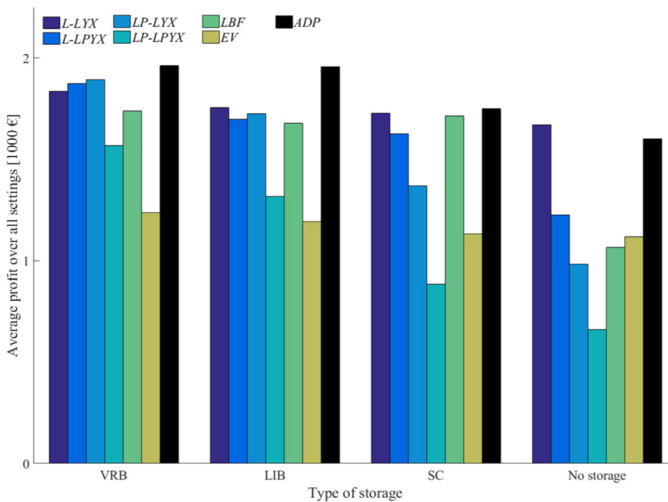
Michael Hassler

Computers and Operations Research **83**, 199 (2017).

Der Anteil erneuerbarer Energiequellen am Energiemix in vielen Ländern stieg und die großflächige Integration dieser intermittierenden Energiequellen stellt eine Herausforderung für das Stromnetz dar. Ein entscheidender Baustein für eine erfolgreiche Transformation heutiger Energiesysteme ist die Nutzung von Energiespeichern, die entweder mit erneuerbaren Energiequellen oder auf Netzebene angesiedelt sind. Zu diesem Zweck wird ein Modell auf der Grundlage eines Markov-Entscheidungsprozesses für den kurzfristigen Handel mit intermittierender Energieerzeugung vorgestellt. Das Modell berücksichtigt die zeitliche Verzögerung zwischen Handel und Lieferung von Energie, die für diese Energiemärkte charakteristisch ist. Die Parameter für den Speicher umfassen asymmetrische Umwandlungsverluste, asymmetrische Leistung und Selbstentladung. Stochastische Erzeugungs- und Marktpreise werden durch ARIMA-Prozesse repräsentiert. Der Kraftwerksbetreiber kann zudem den Effekt der Preisarbitrage ausnutzen. Im Hinblick auf die Lösung dieses Modells entwickeln wir mehrere intuitive und leicht interpretierbare Entscheidungsregeln, die in der Praxis leicht anwendbar sind. Eine umfangreiche, numerische Studie, die auf realen Daten basiert, bestätigt die ausgezeichnete Leistung dieser Regeln im Vergleich zu einem ausgeklügelten Approximate Dynamic Programming Algorithmus.



Zeitlicher Ablauf der zu berücksichtigenden Ereignisse beim Stromhandel und Implementierung in das Modell.



Durchschnittliche Erlöse der verschiedenen Settings für die Speicher Vanadium-Redox-Flow (VRB), Lithiumionenbatterie (LIB), Super-kondensatoren (SC) und zum Vergleich „ohne Speicher“.

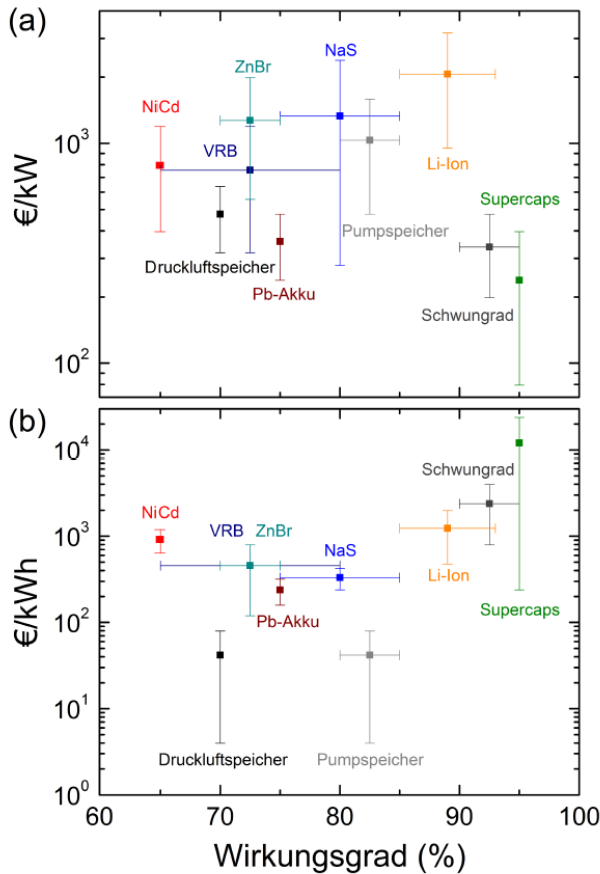
5.4 Optimierte Vermarktung von Energie aus stochastischen erneuerbaren Quellen mit Hilfe eines Energiespeichers – Eine Entlastung für das Netz

Michael Hassler, Jochen Gönsch & Stephan Krohns

Tagungsband Wissenschaftsdialog 2014 der Bundesnetzagentur

Der Anteil erneuerbarer Energieträger an der deutschen Stromproduktion steigt stetig an. Der Bundesverband der Deutschen Energie- und Wasserwirtschaft schätzte ihn im Jahr 2013 bereits auf 23,4 Prozent. Damit ist ein erheblicher Anteil der durchschnittlichen Produktion stochastischen Schwankungen unterworfen. Um in diesem Umfeld die Netzstabilität auch in Zukunft zu gewährleisten, kommt neben dem Netzausbau auch dem Einsatz von Energiespeichern eine wichtige Rolle zu. Vor diesem Hintergrund betrachten wir einen kleineren Anbieter erneuerbarer Energien mit beschränkter Anbindung an das Mittel- bzw. Hochspannungsnetz, etwa einen Windpark. Dieser vermarktet seine Energie am Day-Ahead- oder Intradaymarkt. Gebote erfolgen hier mit einem gewissen zeitlichen Vorlauf zur Lieferung, so dass eine erhebliche Unsicherheit über die eigene Produktion besteht. Durch einen Speicher kann diese jedoch teilweise ausgeglichen werden. In diesem Kontext entwickeln wir ein Verfahren zur Optimierung von Speichermanagement und Gebotsstrategie. Dieses beruht auf State-of-the-Art-Ansätzen zur Lösung stochastischer, dynamischer Optimierungsprobleme und berücksichtigt explizit die Verzögerung zwischen der Abgabe eines Gebots und der späteren Lieferung. Darauf aufbauend analysieren wir in einer Simulationsstudie den Trade-

off zwischen Netzausbau und verschiedenen Eigenschaften des Speichers wie beispielsweise Größe und Effizienz.



(a) Kosten pro kW installierter Leistung bzw. (b) Kosten pro kWh Kapazität für gängige Speichertechnologien (mechanische Speicher, Redox-Flow Batterien, Batterien und Superkondensatoren)

5.5 Stromhandel auf europäischen Spotmärkten

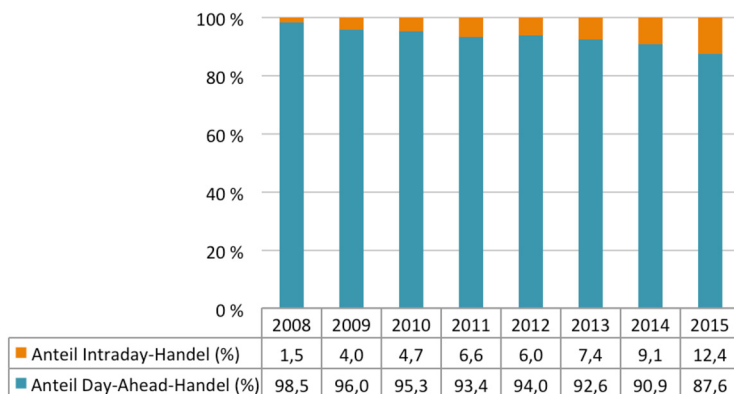
Kerstin Angerer & Stephan Krohns

Berichte aus der Energietechnik, Shaker Aachen (2018).

Die weltweite Marktanalyse des Strommarktdesigns zeigt, dass ein kontinuierlicher Intraday-Markt überwiegend in Europa anzutreffen ist. Außerhalb Europas, z.B. in den USA existiert häufig ein sogenannter Real-Time-Markt (RTM) bzw. Balancing Markt. Dieser ist mit dem Intraday-Markt insoweit vergleichbar, dass dieser ebenfalls die kurzfristigste Handelsform für Strom am Großhandelsmarkt darstellt. Er basiert jedoch ausschließlich auf einem Auktions-handelsverfahren, während der Handel am Intraday-Markt sehr häufig kontinuierlich abgewickelt wird. Folglich ermöglicht der Intraday-Markt einen flexibleren und kurzfristigeren Stromhandel. Große Flächenländer bevorzugen eine zentrale Struktur des Strommarktes mit einem Local Marginal Preismodell, welches Standortfaktoren bei der Preisbildung berücksichtigt. Dieses Modell dient einem effizienten Ausbalancieren von Stromverbrauch und -erzeugung über eine große Fläche. Eine zentrale Voraussetzung für die Bildung von Wettbewerb im Markt ist der Prozess des „Unbundlings“ und die damit einhergehende Liberalisierung des Strommarktes. Ohne diesen ist ein offener Stromhandel, weder bilateraler noch börslicher Natur, möglich.

Mit Blick auf Europa lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Anteil der Stromerzeugung mittels Photovoltaik und Windkraft, sowie der Liquidität am Intraday-Markt feststellen. Im Fall eines höheren Anteils an EE-Erzeugung aus Wind- und Solarenergie steigt die Liquidität am Markt und damit das Marktpotential, was auf dem höheren Flexibilitätsbedarf basiert. Durch

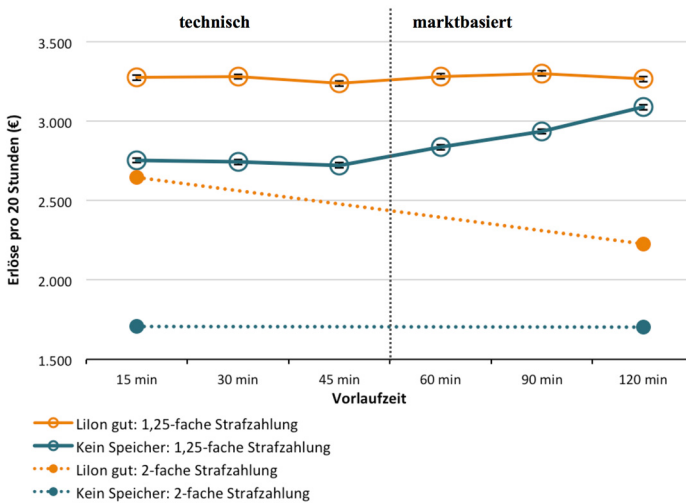
diesen kurzfristigen Intraday-Handel kann mehr Flexibilität in den Strommarkt eingebracht werden, um auf volatile Erzeugung zu reagieren. Im Vergleich zu den betrachteten außereuropäischen Intraday-Märkten mit einer Liquidität von unter 1 %, liegt die Liquidität und damit das Marktpotential auf europäischen Intraday-Märkten höher.



Anteile des Intraday- und Day-Ahead-Handelsvolumen am DE/AT Spotmarkt der EPEX Spot 2008 bis 2015

Die Analyse des Stromhandels am Intraday-Markt in Kombination mit verschiedenen zukunftsorientierten Speichertechnologien, basierend auf einem stochastischen Optimierungsmodell, zeigt, dass der durchschnittliche Erlös pro Tag von den spezifischen Speichereigenschaften und von gegebenen Marktparametern (z.B. Vorlaufzeit, Strafzahlungen) beeinflusst wird. Dabei kann durch den Einsatz technischer Flexibilitätsoptionen grundsätzlich ein höherer mittlerer Erlös pro Tag erzielt werden. Von den drei betrachteten Speichertechnologien (Redox-Flow Batterie, Lithiumionenbatterie, Superkondensator) eignet

sich die Lithiumionenbatterie aus wirtschaftlicher Sicht aufgrund ihrer technischen Eigenschaften am besten für den Handel am Intraday-Markt. Im Vergleich besitzt sie sowohl eine sehr gute Kapazität, als auch eine hohe Leistung. Im Fall der Lithiumionenbatterie gilt zudem, dass durchschnittlich höhere Zusatzerlöse durch die Möglichkeit der zeitlichen Entkopplung von Erzeugung und Verkauf generiert werden, als durch das reine Ausnutzen von Preisarbitragen. Eine Ausnahme liegt vor, falls die Eigenerzeugung vergleichsweise gering ausfällt.



Mittelwert des Erlöses pro 20 Stunden unter der Annahme verschiedener Strafzahlungen

Eine Sensitivitätsanalyse mit verschiedenen Vorlaufzeiten für den Fall der Lithiumionenbatterie weist für kürzere Vorlaufzeiten (15 min, 30 min und 45 min) bei niedriger Strafzahlung durch die Nutzung eines zusätzlichen Speichers aus wirtschaftlicher Sicht einen eindeutigen Vorteil bezüglich des Erlöses aus.

Im Fall längerer Vorlaufzeiten (60 min, 90 min und 120 min) nimmt dieser Vorteil jedoch ab, sodass unter Berücksichtigung der Investitionskosten des Speichers ein marktbasierter Flexibilitätsansatz ohne zusätzlichem Speicher gewählt werden sollte. Die Entwicklung des durchschnittlichen Erlöses ist in erster Linie abhängig von der Höhe der Strafzahlung. Grund hierfür ist der Zusammenhang zwischen Vorlaufzeit und Differenz zwischen Verkaufspreis und aktuellem Marktpreis am Intraday-Markt. Steigt die Höhe der Strafzahlung, nimmt der Wert des Speichers als eine Art „Versicherung“ gegen Strompreisschwankungen für verschiedene Vorlaufzeiten zu.

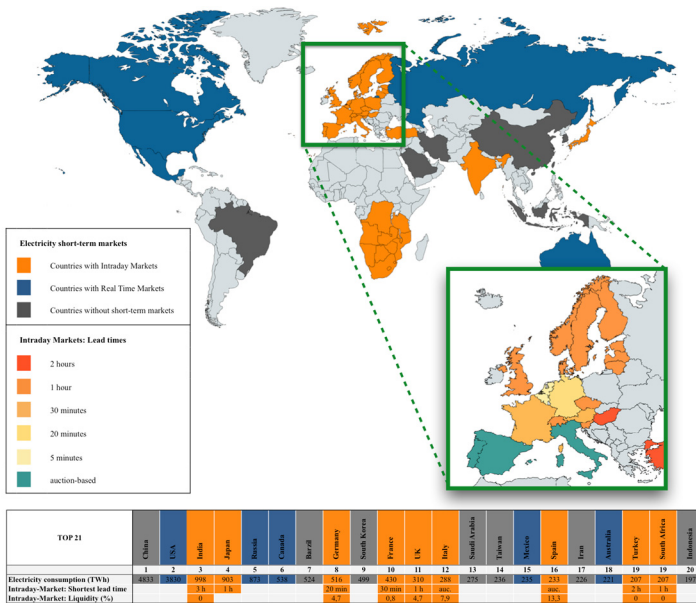
Generell beeinflussen tiefe und hohe Ladezustände die Lebensdauer des Energiespeichers negativ. Der Lithiumionen Speicher wird häufig bis zur Grenze seiner Kapazität und Leistung betrieben. Dies muss in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung mitberücksichtigt werden. Für eine Vorlaufzeit von 30 min (Stromhandel am Intraday-Markt der EPEX Spot) reicht die Lebenserwartung des Speichers unter der gegebenen Art des Betriebes (Stand 2017) nicht aus um die Amortisationszeit abzudecken. Folglich kann der Lithiumionen Speicher derzeit in dem gewählten Modell nicht wirtschaftlich am Intraday-Handel eingesetzt werden. Im Fall einer konstanten Weiterentwicklung der Speichertechnologie sinken die Preise soweit, dass ein wirtschaftlicher Betrieb ab dem Jahr 2030 realisierbar ist.

5.6 Intraday trading: Future business of wind power in combination with lithium batteries

Michael Hassler, Kerstin Angerer, Jochen Gönsch & Stephan Krohns

(preprint)

Die Verbesserung der Energiedichte von Lithiumionenbatterien sowie die damit einhergehende Preissenkung pro gespeicherter Kilowattstunde machen diese Systeme für stationäre kurz- und mittelfristige Energiespeicher interessant. In diesem Manuskript zeigen wir eine taktische und operative Strategie für die Nutzung einer vielversprechenden 2 MWh Lithiumionenbatterie in Kombination mit einem 20 MW Windkraftwerk, um am Intraday-Energiehandel teilzunehmen, einem weltweit wachsenden Markt, der volatile erneuerbare Energieproduktion mit schwankender Nachfrage ausgleicht. Die Zeitspanne zwischen dem Verkauf und der Lieferung von Energie ist von grundlegender Bedeutung, um ungenaue Windstromprognosen zu berücksichtigen. Die Lithiumbatteriesysteme führten zu einem Anstieg des täglichen Verkaufsvolumens um ca. 20 %. Darüber hinaus zeigen wir, dass die technischen Energiespeicher in kurzer Zeit höhere Umsätze erzielen als die reine Marktoptimierung. Für eine längere Zeitspanne zwischen Verkauf und Lieferung wird jedoch die marktbasierende Strategie bevorzugt.



Weltkarte für die 21 Länder, die Hauptenergieverbraucher im Jahr 2014 waren. Der Farbcode gibt an, ob es in diesen Ländern für den Stromhandel einen Intraday- oder einen Echtzeitmarkt gibt. Der Einschub zeigt Europa und eine detailliertere Analyse der minimalen Zeitspanne zwischen Handel und Lieferung von Energie beim Intradayhandel. Die Tabelle enthält Informationen zu Stromverbrauch und Intraday-Handelszeiträumen sowie zur Liquidität.

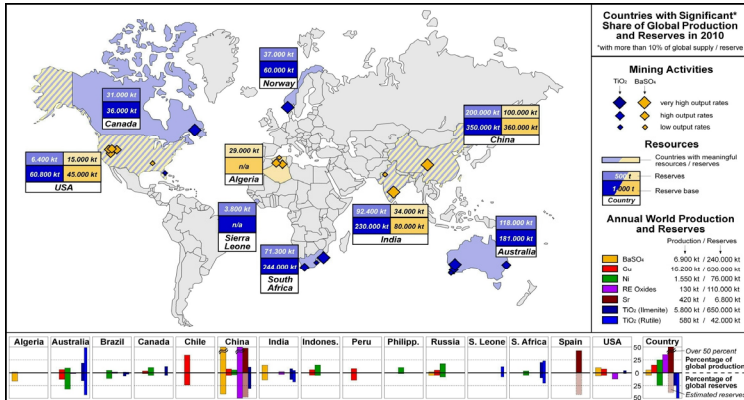
6 Ressourcenstrategische Konzepte für die Materialforschung

Stephan Krohns

Die Entwicklung eines ressourcenstrategischen Konzepts für die Materialforschung benötigt die Bestimmung des Verfügbarkeitsrisikos der Ressourcen und der ökologischen Auswirkungen entlang einer ganzen Wertschöpfungskette bei der Nutzung dieser Rohstoffe. Quantitative und qualitative Indizes, wie der Herfindahl-Hirschmann Index oder der World Governance Index, ermöglichen die Bewertung der Kritikalität bei der Materialnutzung auch in einem frühen Stadium der Grundlagenforschung. Damit kann für ein Material in einem komplexen Material- und Produktlebenszyklus eine Ressourcenstrategie erstellt werden, mit deren Hilfe frühzeitig Probleme bzw. Vorteile identifiziert werden können. Hierfür erstellten wir in Kooperation mit dem Ressourcen-Lab der Universität Augsburg und im fachlichen Austausch im Rahmen des bayrischen Graduiertenkollegs „Ressourcenstrategische Konzepte für zukünftige Energiesysteme“ einen Leitfaden für die ressourcenstrategische Bewertung von funktionalen Komponenten (siehe Abschnitt 6.2).

Das Problem einer solchen Bewertung sind die komplexen Wertschöpfungsnetzwerke. Ein wesentliches Kriterium für die modernen Materialwissenschaften stellt somit neben den rein technischen Aspekten bei der Materialforschung, auch das Ziel von geschlossenen Wertschöpfungsketten dar. Dies ist ein sehr interdisziplinärer Ansatz und erfordert Wissen aus verschiedenen Fachbereichen (Materialwissenschaften, Ingenieurwesen,

Geographie, oder Wirtschaftswissenschaften). Für die ressourcenstrategische Bewertung von neuen Funktionsmaterialien ergibt sich daher ein komplexes Netzwerk von Interdependenzen innerhalb des Material- und Produktlebenszyklus.



Verfügbarkeit von Ressourcen [Krohn *et al.* Nat. Mat. **10**, 899 (2011).]

Am Beispiel von YMnO_3 wurde diese ressourcenstrategische Bewertung detailliert erarbeitet (siehe Abschnitt 6.3). Beginnend in der Forschungsebene wird dieses Material analysiert und die Funktionalität für eine mögliche Verwendung abgeschätzt (hier: Elektrokeramik). Dabei steht das mögliche finale Produkt in Konkurrenz zu gängigen Elektrokeramiken. Dies impliziert ökonomische, ökologische und soziale Risiken, welche auf der Nutzung der Ausgangsressourcen (Yttrium, Mangan) beruhen. Durch die wirtschaftliche Betrachtung unter Berücksichtigung von Wertschöpfungsnetzwerken und Kritikalität von Ressourcen, lässt sich der Nutzen dieser sich in materialwissenschaftlicher Forschung befindlichen Keramik bewerten. Das erlaubt schon in diesem frühen Entwicklungsstadium Hand-

werden nach ihrer Masse aggregiert, um verlässliche Aussagen über die Abhängigkeiten und Kritikalitäten innerhalb des Herstellungsprozesses zu generieren. Die Zusammenstellung der Daten erlaubt die Beurteilung der Input- und Outputflüsse sowie der potenziellen Umweltauswirkungen im Verlauf des “Lebensweges”.

Ziele ENREKON	Ergebnisse
Bestimmung der Ressourcenkritikalität	Vergleich verschiedener Ressourcenstrategien; Auswahl und Erstellung von langfristig gültigen Indikatoren; Entwicklung eines Leitfadens (siehe Abschnitt 6.2)
Entwicklung einer Ressourcenstrategie	Erstellung einer Kritikalitätsanalyse und Ableitung von Handlungsempfehlungen von verschiedenen keramischen Systemen (siehe Abschnitt 6.3)
Identifizierung von Problemen und Vorteilen in einem Wertschöpfungs-netzwerk	Analyse der Stoffströme in Kooperation mit Praxispartner; Identifikation von Potentialen in einer Wertschöpfungskette

6.1 Publikationen

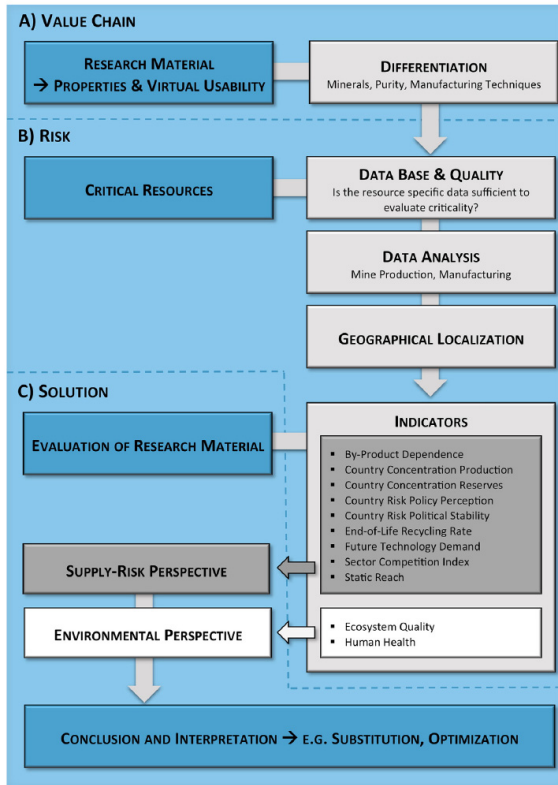
- C. Helbig, C. Kolotzek, A. Thorenz, A. Reller, A. Tuma, M. Schafnitzel, S. Krohns, *Benefits of Resource Strategy for Sustainable Materials Research and Development*, Sustainable Materials and Technologies **12**, 1 (2017).
- A. Ruff, Z. Li, M. Schafnitzel, S. Krohns, *Dielectric properties and resource criticality aspects of hexagonal manganite*, Ceramic Transactions – in press – (2018).

6.2 Benefits of Resource Strategy for Sustainable Materials Research and Development

Christoph Helbig, Christoph Kolotzek, Andrea Thorenz, Armin Reller, Axel Tuma, Mario Schafnitzel & Stephan Krohns

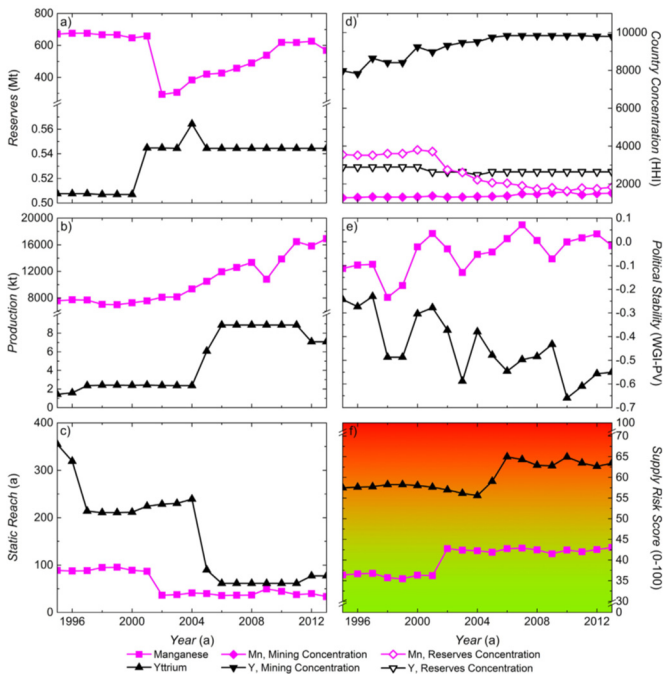
Sustainable Materials and Technologies **12**, 1 (2017)

Material- und Produktlebenszyklen basieren auf komplexen Wertschöpfungsketten technologiespezifischer Elemente. Ressourcenstrategische Aspekte wesentlicher und strategischer Rohstoffe haben einen direkten Einfluss auf die Anwendung neuer funktionalisierter Materialien oder die Entwicklung neuer Produkte. Eine dringende Herausforderung der modernen Materialwissenschaft ist es daher, sich insbesondere in einem frühen Stadium der Grundlagenforschung über die Versorgungsrisiken und Umweltaspekte der Ressourcennutzung zu informieren. Die Kombination der Bereiche Materialwissenschaft, Wirtschaftsingenieurwesen und Ressourcenstrategie ermöglicht einen multidisziplinären Forschungsansatz zur Identifizierung spezifischer Risiken innerhalb der Wertschöpfungskette, aggregiert als sogenannte Ressourcenkritikalität. Hier demonstrieren wir eine schrittweise Kritikalitätsbewertung im Bereich der Grundlagenforschung für ein multifunktionales hexagonales Manganat YMnO_3 , das ein Kandidat für zukünftige elektronische Systeme sein kann. Rohstoffrestriktionen lassen sich bereits in einem frühen Stadium der Materialforschung quantitativ aus elf Langzeitindikatoren, wie dem neu entwickelten Sector Competition Index, identifizieren.



Leitfaden für die Kritikalitätsbewertung in der Materialwissenschaft. Ressourcenbasierter Kritikalitätsansatz, beginnend mit Value Chain (A), der sich mit dem Forschungsmaterial, seinen Eigenschaften und einer möglichen Nutzung in einem Megasektor befasst. Dazu gehören Rohstoff- und Vorproduktionsprozesse wie Reinigung und Ausgangsmineralien. Mit Hilfe von Datenbanken wird der Datensatz für spezifische Risiken (B) innerhalb der Wertschöpfungskette ermittelt. Wesentliche Indikatoren werden anhand des Datensatzes berechnet und in zwei Perspektiven gruppiert: Versorgungsrisiko und Umwelt. Die Aggregation dieser Indikatoren sind bereits Bestandteil von Solution (C), die es erlauben, anhand dieser quantifizierten Indikatoren die Ressourcenkritikalität der verwendeten Rohstoffe zu bestimmen.

Dieser Ansatz für die langfristige Ressourcenstrategie der modernen Materialwissenschaften integriert zwei Zielsetzungen: Verringerung des Versorgungsrisikos und Verbesserung der Umweltverträglichkeit neuer funktionalisierter Materialien, wobei Nachteile, aber auch Vorteile für eine nachhaltige Materialforschung und -entwicklung aufgezeigt werden.



Zeitabhängige Entwicklung der Kritikalitätswerte von Yttrium und Mangan von 1995 bis 2013. a) -e) zeigen zeitabhängige Rohstoffdaten zu Reserven, Produktion, statischer Reichweite, Länderkonzentration und politischer Stabilität. Die Entwicklung der Gesamtzufuhrsrisikoscores (Gleichgewichtung) von Yttrium und Mangan von 1995 bis 2013 ist in f) dargestellt, der Farbcode visualisiert den Kritikalitätsgrad des Versorgungsrisikos von grün (nicht kritisch) bis rot (kritisch).

Perspective	Indicator	Dimension	Yttrium			Manganese		
			Value	Score (0 - 100)		Value	Score (0 - 100)	
Supply Risk	Companion Metal Fraction	%	84.30	84.30	63.43	0.00	0.00	43.03
	Country Concentration Production	HHI	9795.32	99.64		1521.06	67.05	
	Country Concentration Reserves	HHI	2646.52	76.74		1840.78	70.38	
	Country Risk Policy Potential	dimless	21.49	78.51		46.36	53.64	
	Country Risk Political Stability	WGI-PV	-0.55	61.01		-0.02	50.33	
	Demand Incr. due to Fut. Tech.	dimless	0.01	1.00		0.00	0.00	
	Recycling Rate	%	0.00	100.00		53.00	47.00	
	Sector Competition Index	dimless	32.50	32.50		14.60	14.60	
	Static Reach Reserves	year	76.97	37.20		33.59	84.25	
Environmental	Human Health	endpoints	0.69	6.60		0.20	1.98	
	Ecosystem Quality	(per kg)	0.45			0.06		

Kritikalitätswerte von Yttrium und Mangan. Werte für die 11 Indikatoren der Kritikalitätsbewertung. Die Daten für das Versorgungsrisiko beziehen sich auf 2013, die Umweltdaten auf 2010. Der Farbcode visualisiert den Einfluss der Kritikalitätsbewertung auf den Materialverbrauch für jede Perspektive, von grün (nicht kritisch) bis rot (kritisch).

Das Versorgungsrisiko wird für einen Zeitraum von 20 Jahren evaluiert, was zeigt, dass die Kritikalität für beide betrachteten Elemente im Zeitverlauf stabil bleibt. Mögliche Ausnahmen sind die Neubewertung von Reserven oder externe Effekte, wie signifikante Veränderungen bei Produktion und Verbrauch. Die vorliegende Kritikalitätsbeurteilung gilt daher für die langfristige Perspektive der Grundlagenforschung. Insbesondere gleich gewichteten Indikatoren führen zu einem moderaten bis hohen Versorgungsrisiko von Yttrium und Mangan. Umgekehrt sind die Umweltauswirkungen von Yttrium und Mangan von geringer Kritikalität.

Die Umsetzung von Ressourcenstrategiekonzepten bereits in der Grundlagenforschung wird dazu beitragen, vielversprechende nachhaltige Materialien zu identifizieren und die Ressourceneffizienz für eine verbesserte nachhaltige Kreislaufwirtschaft zu verbessern. Dies ermöglicht die Entwicklung von Technologien, die die dissipative Nutzung knapper natürlicher Ressourcen reduzieren.

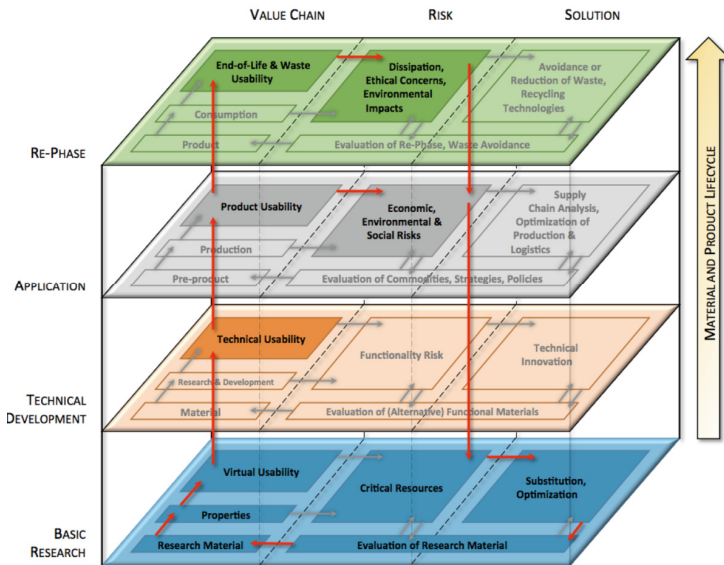
6.3 Dielectric properties and resource criticality aspects of hexagonal manganite

Alexander Ruff, Ziyu Li, Mario Schafnitzel & Stephan Krohns

Ceramic Transactions (in press)

Hexagonales Manganit, wie ErMnO_3 , weist eine Vielzahl hochinteressanter Effekte auf, wie z.B. Domänenwirbelstrukturen, geometrisch getriebene Ferroelektrizität und antiferromagnetische Ordnung. Der genaue Schaltmechanismus der ferroelektrischen Ordnung wird noch immer diskutiert, ebenso wie der Einfluss der Wirbelstruktur auf makroskopische Größen (z.B. die Dielektrizitätskonstante). Eine Technik zur Bestimmung der multiferroischen und ferroelektrischen Polarisation ist die Messung der dielektrischen Reaktion auf elektrische Wechselfelder sowie nichtlineare Messungen, wie Hystereseschleife oder PUND. Hier wird das dielektrische Verhalten eines ErMnO_3 -Einkristalls in einem weiten Temperatur- und Frequenzbereich eingehend analysiert. Mindestens zwei Relaxationsvorgänge finden bei Temperaturen unter 300 K statt. Der eine weist auf eine extrinsische Grenzschnittkapazität hin und der zweite Relaxationsvorgang scheint intrinsischen Ursprungs zu sein. Diese detaillierte dielektrische Analyse ermöglicht eine gründliche ferroelektrische Charakterisierung. In dieser Studie untersuchen wir die grundlegenden temperatur- und frequenzabhängigen Materialeigenschaften, wie Koerzitivfeld und Polarisation. Dies sind wesentliche Größen, bei denen ErMnO_3 als Dielektrikum in einem Multiferroikkondensator eingesetzt wird. Darüber hinaus bieten wir bereits in diesem frühen Stadium der Materialforschung eine langfristig angelegte, umfassende Studie über

die Einschränkungen und Vorteile, die mit der Verwendung der Rohstoffe dieses hexagonalen Manganats verbunden sind.



Intersektionelle, multidisziplinäre Aspekte des Material- und Produktlebenszyklus. Die vierstufige Architektur repräsentiert Grundlagenforschung, technische Entwicklung eines Werkstoffes für eine prototypische Anwendung, Anwendung und die Re-Phase, dargestellt von unten nach oben. Jede Stufe umfasst die Wertschöpfungskette eines Material- oder Produktlebenszyklus, die damit verbundenen Risiken und geeignete Strategien zur Risikominimierung. Die Pfeile kennzeichnen einen vorhergesagten Weg für die Entwicklung von ErMnO_3 -basierten elektronischen Funktionseinheiten.

7 Ausblick und Verwertung

Stephan Krohns

Es wurden folgende Erfolge für die wissenschaftlichen Verwertungen im Rahmen von ENREKON erzielt (siehe Schriftenverzeichnis Kapitel 8 für Details): 30 größtenteils erschienenen Publikationen, 3 Dissertationen, 38 Abschlussarbeiten (15 Bachelor & 23 Masterarbeiten), mehr als 36 Beiträgen auf internationalen Konferenzen, die Implementierung von Inhalten des Projekts in vier Vorlesungen und Seminare („Dielectric and optical Materials“, „Energiespeicher: Physik der Technologien, Bedarf und Systemintegration“, „Interdisziplinäres Projektseminar 3D-Drucken“ Materials and Concepts for Energy storage Systems“, Werkstoffe der Elektrotechnik und Mechatronik“, sowie Gastvorlesungen an der FAU in Erlangen im Rahmen der Veranstaltungsreihe „Materialien für Regenerative Energie-Anwendungen“).



Exkursion nach Brüssel [Foto: Stephan Krohns]

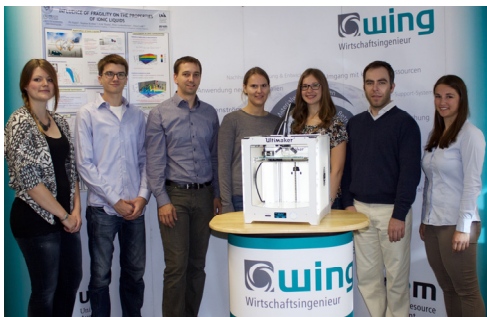
Diese akademische Verwertung von Ergebnissen und Verbreitung von Wissen war ein wesentlicher Teil des wissenschaftlichen Verwertungsplans. Ein Highlight war unter anderem eine von ENREKON organisierte Exkursion für Studierende im Oktober 2015 nach Brüssel zum EU-Parlament mit dem Thema „Europäische Ressourcenstrategie“.



Energiekongress 2015 im Goldenen Saal in Augsburg mit Dr. Michael Hassler und Dr. Stephan Krohns
[Foto: Stephan Krohns]

Zum regionalen Austausch zu lokalen Energiethemen wurden die Mitarbeiter und der Projektleiter des Projekts ENREKON vielfach als Experten eingeladen (z.B. Energiekongress Augsburg 2015, Wissenschaftsdialog Energie, Klimaschutzkonferenzen Augsburg, Technologietransferkongress 2013, 2014 und 2017). Hierbei war auch die transparente Weitergabe erzielter Ergebnisse aus dem Bereich der Energieforschung des Projekts ENREKON von Bedeutung, welche u.a. auch durch verschiedene Artikel in der lokalen Presse erfolgte, wie z.B. „Der Schlüssel für zukünftige Energiespeicher - Physiker erforschen neue Elektrolyte für die Energieversorgung von morgen“ Augsburger Allgemeine (Januar 2015), „Energie: Produktion und Speicherung in Höchstädt“ Donau Zeitung (September 2013), „Forschen für die

Energiewende - Entscheidungshilfe für Investoren und Materialien für Speicheranwendungen“ Augsburger Allgemeine (Juni 2013) oder „Nur mit guten Speichern klappt die Energiewende“ Königsbrunner Zeitung (Juni 2013). Der Wissenstransfer zu regionalen Industrieunternehmen erfolgte v.a. in der zweiten Projektphase in Form von praxisbezogene Abschlussarbeiten: *Post-EEG Szenario für BHKW mit Energiespeichern* in Kooperation mit der Völklein Bioenergie GmbH + Co. KG Hüssingen, *Sach- und Ökobilanzierung von ionischen Flüssigkeiten* in Zusammenarbeit mit der Firma IoliTec Heilbronn, *Intelligente Nutzung von Lithiumionenspeichersystemen* mit eon AG und *Recycling in der additiven Fertigung* mit der Fraunhoferprojektgruppe IGCV. Weitere Praxispartner waren die Stadtwerke Augsburg und Erdgas Schwaben (Praxisseminar), die Lechwerke Augsburg (Exkursionen) sowie Voxeljet und ExOne (Exkursionen).



Interner Workshop des Teams ENREKON zum Thema additive Fertigung [Foto: Stephan Krohns]

Eine weitere wirtschaftliche Verwertung ist die Anmeldung von Schutzrechten für die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten im 3D Druckverfahren.

Durch die Förderung im Rahmen der Förderinitiative Energiespeicher der Bundesregierung von ENREKON konnte dieses interdisziplinäre Projekt die wissenschaftlichen Ergebnisse in den

Bereichen *ionischer Flüssigkeiten*, *multifunktionaler Keramiken*, *virtuelles Kraftwerk* und der *Ressourcenstrategie* in vielfältiger Weise veröffentlichen. Die Grundlagenforschung an multifunktionalen Keramiken wird zudem als Teilprojekt im Rahmen des Sonderforschungsbereichs TRR80 "From Electronic Correlations to Functionality" fortgeführt.

Mittels Industriekooperationen konnten Ergebnisse aus dem Projekt ENREKON in gemeinsame Abschlussarbeiten einfließen. Das Fachbuch (erscheint 2018) in der Reihe "Berichte aus der Energietechnik" erlaubt zudem die praxisrelevanten Erkenntnisse im Bereich "virtuelles Kraftwerk" mittelfristig auf spezifische Settings von EE-Erzeugern und Speichertechnologien, sowie des kurzfristigen Intraday-Handels auf Spotmärkten anzupassen.

8 Schriftenverzeichnis

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- [1] F. Schrettle *et al.*, *Multiferroic quantum criticality in a frustrated spin liquid*, Phys. Rev. B **87**, 121105(R) (2013).
- [2] J. Bertinshaw *et al.*, *Neutron diffraction, magnetostriction, and dielectric properties of orbitally ordered FeCr_2S_4 in external magnetic fields*, Sci. Rep. **4**, 6079 (2014).
- [3] P. Lunkenheimer *et al.*, *Dielectric Characterization of a Nonlinear Optical Material*, Sci. Rep. **4**, 6020 (2014).
- [4] A. Ruff *et al.*, *Dielectric properties and electrical switching behavior of the spin-driven multiferroic LiCuVO_4* , J. Phys.: Condens. Matter **26**, 485901 (2014).
- [5] P. Sippel *et al.*, *Dielectric relaxation processes, electronic structure, and band gap engineering of MFU-4-type metal-organic frameworks: Towards a rational design of semiconducting microporous materials*, Adv. Funct. Mater. **24**, 3885 (2014).
- [6] M. Hassler *et al.*, *Optimierte Vermarktung von Energie aus stochastischen erneuerbaren Quellen mit Hilfe eines Energiespeichers – Eine Entlastung für das Netz*, Tagungsband Wissenschaftsdialog 2014 der Bundesnetzagentur.
- [7] P. Lunkenheimer *et al.*, *Electronic relaxor ferroelectricity in charge-ordered $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$* , Phys. Rev. B **91**, 245132 (2015).
- [8] E. Ruff *et al.*, *Magnetoelectric effects in the skyrmion host material Cu_2OSeO_3* , Sci. Rep. **5**, 15025 (2015).
- [9] P. Sippel *et al.*, *Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids*, Sci. Rep. **5**, 13922 (2015).

- [10] M. Lukesova *et al.*, *Spin probe dynamics of n-hexadecane in confined geometry*, Eur. Phys. J. B **2**, 46 (2015).
- [11] J. Fischer *et al.*, *Metal-organic frameworks as host materials of confined supercooled liquids*, J. Chem. Phys. **143**, 154505 (2015).
- [12] S. Koch *et al.*, *Practical decision rules for risk-averse revenue management using simulation-based optimization*, Journal of Revenue and Pricing Management **15**, 468 (2016).
- [13] P. Sippel *et al.*, *Impact of water on the charge transport of a glass-forming ionic liquid*, J. Mol. Liq. **223**, 635 (2016)
- [14] J. Gönsch & M. Hassler, *Sell or store? An ADP approach to marketing renewable energy*, OR Spectrum **38**, 633 (2016).
- [15] S. Spirkel *et al.*, *Single-Crystal to Single-Crystal Transformation of a Nonporous Fe(II) Metal–Organic Framework into a Porous Metal–Organic Framework via a Solid-State Reaction*, Inorg. Chem. **56**, 12337 (2017).
- [16] E. Ruff *et al.*, *Conductivity contrast and tunneling charge transport in the vortex-like ferroelectric domain patterns of multiferroic hexagonal YMnO₃*, Phys. Rev. Lett. **118**, 036803 (2017)
- [17] C. Helbig *et al.*, *Benefits of Resource Strategy for Sustainable Materials Research and Development*, Sustainable Materials and Technologies **12**, 1 (2017).
- [18] T. Mack *et al.*, *Dielectric properties of complex magnetic field induced states in PbCuSO₄(OH)₂*, Sci. Rep. **7**, 4460 (2017).
- [19] T. Basu *et al.*, *Multiferroicity and magnetodielectric coupling in a metal-organic framework*, Materials Horizons **4**, 1178 (2017).

- [20] E. Thoms *et al.*, *Dielectric study on mixtures of ionic liquid*, Sci. Rep. **7**, 7463 (2017).
- [21] C. Dichtl *et al.*, *Dielectric Properties of 3D Printed Polylactide Acid*, Adv. Mater. Sci. Eng. 6913835 (2017).
- [22] T. Basu *et al.*, *Complex nature of magnetic field-induced ferroelectricity in GdCrTiO_5* , Phys. Rev. B **96**, 184431 (2017).
- [23] M. Hassler, *Heuristic rules for short-term trading of renewable energy with co-located energy storage*, Computers and Operations Research **83**, 199 (2017).
- [24] A. Ruff *et al.*, *Multiferroic Hysteresis loop*, Materials **10**, 1318 (2017).
- [25] A. Ruff *et al.*, *Dielectric properties and resource criticality aspects of hexagonal manganite*, Ceramic Transactions – in press – (2018).
- [26] P. Sippel *et al.*, *Dielectric properties of confined ionic liquids*, Ceramic Transactions – in press – (2018).
- [27] T.S. Holstad *et al.*, *Electronic bulk and domain wall properties in B-Site doped hexagonal ErMnO_3* , arXiv: 1710.05557 (preprint).
- [28] J. Schaab *et al.*, *Electrical half-wave rectification at improper ferroelectric domain walls*, (preprint).
- [29] A. Ruff *et al.*, *Frequency dependent polarisation switching in ErMnO_3* , (preprint).
- [30] M. Hassler *et al.*, *Intraday trading: Future business of wind power in combination with lithium batteries*, (preprint).

Buch

K. Angerer & S. Krohns, *Stromhandel auf europäischen Spotmärkten – Bewertung von technischen Flexibilitätsoptionen am Beispiel des Intraday-Handels*, Berichte aus der Energietechnik, Shaker Aachen, ISBN 879-3-8440-5726-3 (2018).

Patentanmeldung

P. Sippel, J. Scholz & S. Krohns, *Systemkombination zum 2D- oder 3D-Druck mit einer ionischen Flüssigkeit und ionische Flüssigkeit*, Patentanmeldung 10 2015 016 455.4.

Preise

S. Krohns, *Grenzflächenpolarisationen in Übergangsmetalloxiden: Von der Grundlagenforschung zur Anwendung*, Fuggerpreis für die Wissenschaft, Augsburg, 04.12.2013

Abschlussarbeiten (Bachelor & Master)

- Stochastische Optimierung im Energiesektor. 12/2013
- Einfluss von Temperprozessen auf die dielektrischen Eigenschaften von $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. 02/2014
- Optimaler Betrieb eines Pumpspeicherkraftwerks. 02/2014
- Prognose von Strompreisen mit Zeitreihenmodellen. 08/2014
- Dielektrische Charakterisierung von Polymilchsäure. 08/2014
- Lithium basierte ionische Flüssigkeiten. 08/2014
- Ressourcenstrategische Betrachtung des Funktionsmaterials YMnO_3 . 09/2014

- Dielektrische Charakterisierung von Nb/In Co-dotiertem Titandioxid. *10/2014*
- Steuerung eines Pumpspeicherkraftwerks mit Hilfe von Methoden der stochastischen Optimierung. *12/2014*
- Strukturierung ionischer Flüssigkeiten mittels additiver Verfahren. *01/2015*
- Effiziente Trocknungsverfahren ionischer Flüssigkeiten. *04/2015*
- Abschätzung des Potentials von Flexibilisierungsoptionen bei Biogasanlagen in Bayern. *09/2015*
- Life-Cycle-Analysis von ionischen Flüssigkeiten. *10/2015*
- Dielektrische Eigenschaften von Linarite. *10/2015*
- Mischungen ionischer Flüssigkeiten – verbesserte Ionenmobilität. *10/2016*
- Magnetoresistiver Effekt in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. *11/2012*
- Breitbandige dielektrische Spektroskopie an ladungsgeordneten Nickelaten. *02/2013*
- Dielektrische Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten. *02/2014*
- Multiferroidizität im Spin $\frac{1}{2}$ System LiCuVO_4 . *02/2014*
- Speicherung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Ressourcen (Literaturüberblick). *03/2014*
- Optimierung des Erlöses von Pumpspeicherkraftwerken unter Berücksichtigung von Risikoaversion. *05/2014*
- Smart Meters and Dynamic Pricing for Electricity. *05/2014*
- Tarifdesign für SmartMeter - Energieeffizienz durch Verbrauchssteuerung. *06/2014*

- Synthese und Charakterisierung von multiferroischen $RMnO_3$ Systemen ($R = \text{Er, Y, Yb, Ho, Lu}$). 07/2014
- Der Einsatz von Prognoseverfahren im Energiesektor. 11/2014
- Einsatz von stochastischer Optimierung im Energiesektor. 02/2015
- Stochastische Optimierung in der Praxis – Methoden zur optimalen Steuerung von Pumpspeicherkraftwerken. 05/2015
- Implementierung eines Modells zur strategischen Planung des Kraftwerksparks. 10/2015
- Optimale Steuerung eines virtuellen Kraftwerks. 11/2015
- Planungsprobleme im Energiesektor – Literaturüberblick 12/2015
- Ternäre ionische Flüssigkeiten: Systematische Analyse dielektrischer Eigenschaften neuer Elektrolyte. 10/2015
- Dielektrische Eigenschaften von Lenkradkomponenten. 12/2016
- Stromhandel auf europäischen Spotmärkten – Bewertung von technischen Flexibilitätsoptionen am Beispiel des Intraday-Handels 03/2017
- Laserstrahlschmelzen von Multimaterialbauteilen 07/2017
- Untersuchung zur thermischen Nachbehandlung generativ gefertigter Bauteile 08/2017
- Intelligente Nutzung von Lithium-Ionen-Speichersystemen 10/2017
- Recycling in der Additiven Fertigung 11/2017
- Switching Mechanism of Improper Ferroelectric Hexagonal Manganite 11/2017

Dissertationen

M. Hassler, *Approximative Lösungsverfahren für stochastische, dynamische Optimierungsprobleme - Anwendungen zur optimierten Vermarktung erneuerbarer Energien und zur Berücksichtigung von Risikoaversion im Revenue Management* (Abgabe 29.03.16)

Pit Sippel, *Ionische Flüssigkeiten für zukünftige Energiespeichersysteme - eine umfassende dielektrische Charakterisierung* (Abgabe 31.01.18)

Alexander Ruff, *Dielektrische Charakterisierung multiferroischer Systeme* (Abgabe 10.04.18)

Internationale Konferenzen und Workshops

Auswahl aus mehr als 36 Konferenzbeiträgen davon 11 eingeladene Vorträge.

- S. Krohns, *Vom Ortsnetz in die Grundlagenforschung*
9. BMBF-Forum für Nachhaltigkeit Wissenschaftsjahr 2012
– Zukunftsprojekt Erde, Berlin, 22.10.2012
- S. Krohns, *Different Routes to Multiferroicity*, Electronic Materials and Applications, Orlando, 23.01. – 25.01.2012
- M. Hassler, *Optimal operation of a combination of energy storage and renewable energy sources*, Jahrestagung der Gesellschaft für Operations Research, Rotterdam, 03.09. – 06.09.13
- S. Krohns, *Dielectric Properties of Novel Multiferroic Systems*, ICC5, Peking, 15.08. – 21.08.2014
- M. Hassler, *Optimized market-oriented operation of renewable energy sources combined with energy storage*, Jahrestagung der Gesellschaft für Operations Research 2015, Wien, 01.09. – 03.09.15

- S. Krohns, *Systematic dielectric analysis of ionic liquids*, CMCEE, Vancouver, 14.06. – 19.06.15
- P. Sippel, *Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids*, APS March Meeting, Baltimore, 14.03. – 18.03.16
- S. Krohns, *Dielectric properties and resource criticality aspects of hexagonal manganites*, 12th Pacific Rim Conference, Waikoloa, 21.05. – 26.05.17
- S. Krohns, *Resource-efficient dielectric materials for short-time energy storage*, DPG Frühjahrstagung, Berlin 11.03. – 16.03.18

Öffentlichkeitsarbeit (Workshops, Symposien, populärwissenschaftliche Vorträge & Interviews)

- Ausrichtung des 4. Wissenschaftsdialog *Virtuelle Kraftwerke* am 23.11.12 an der Universität Augsburg
- Co-Organisation des Symposium der EMA 2013 am 23.01.2013 in Orlando. *Sustainable, Low-Critical Material Use and Green Materials Processing Technologies*
- M. Hassler, *Mathematische Modellierung der Kosten- und Wirkungszusammenhänge eines regionalen Energieverbundes*, 2. Augsburger Technologietransfer-Kongress, Augsburg, 05.03.13
- S. Krohns, *Vom Ortsnetz in die Grundlagenforschung*, Ringlesung Königsbrunner Campus, Königsbrunn 11.06.13
- S. Krohns, *Stützpfeiler Speichertechnologien*, Energiewende in Augsburg, Augsburg 09.10.13

- S. Krohns, *Ressourceneffiziente Kurzzeitspeicher*, Die Energiewende mit Sicherheit voranbringen: Volatilität, Flexibilität, Systemstabilität 2. LIESA-Kongress am 30.09.2015 in Saarbrücken
- Interview: *Wir vermarkten mit Speichern erneuerbare Energie* erschienen in „forschung-energiespeicher.info“ 25.01.15
- Gemeinsamer Workshop der BMBF-Projekte ENREKON und nanoEES^{3D}, Augsburg, 18.02. – 19.02.2015
- Organisation von Focused Lectures: *Skyrmions meets Multiferroicity*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 06.03. – 11.03.16
- Exkursion für Studierende nach Brüssel zum Thema "Ressourceneffizienz" (u.a. Besuch des Europaparlaments, der europäischen Kommission mit Mattia Pellegrini, ...), 13.10. – 15.10.16
- S. Krohns, Gastvorlesung im Sommersemester 2016 & 2017 an der FAU Erlangen im Rahmen der Veranstaltungsreihe *Materialien für Regenerative Energie-Anwendungen*
- Interview mit S. Krohns „Elektro-Akkus als Zukunftstechnologie“, Care Magazin, Ausgabe 26 Dez 15 – Jan 16
- Organisation des Symposiums: *Novel functionality and topology-driven phenomena in ferroics and correlated electron systems*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 19.03. – 24.03.17
- S. Krohns, Moderation der Session „Energiemanagement der Zukunft“ auf dem 6. Augsburger Technologietransfer-Kongress, 30.03.17

- S. Krohns, *Es wirbelt! Vom Makrokosmos zur Nanostruktur*, Faszination Mathematik und Physik, Augsburg, 27.04.2017
- Interview mit S. Krohns auf der Plattform „Ressourceneffizienz der Region A3“
- Interview mit S. Krohns „Mit Speicher an die Börse“ erschienen in „neue Energie“ Juli 2017, Bundesverband Wind-Energie e.V



Institut für Materials Resource Management
Zentrum für Elektronische Korrelationen und
Magnetismus

Universität Augsburg

Universitätsstraße 1

86159 Augsburg

ENERGIESPEICHER

Forschungsinitiative der Bundesregierung