

Alternative elektrochemische Energiespeicher

André Weber

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE
Adenauerring 20b, Geb. 50.40 (FZU), Raum 314
phone: 0721/608-7572, fax: 0721/608-7492
andre.weber@kit.edu
www.iwe.kit.edu

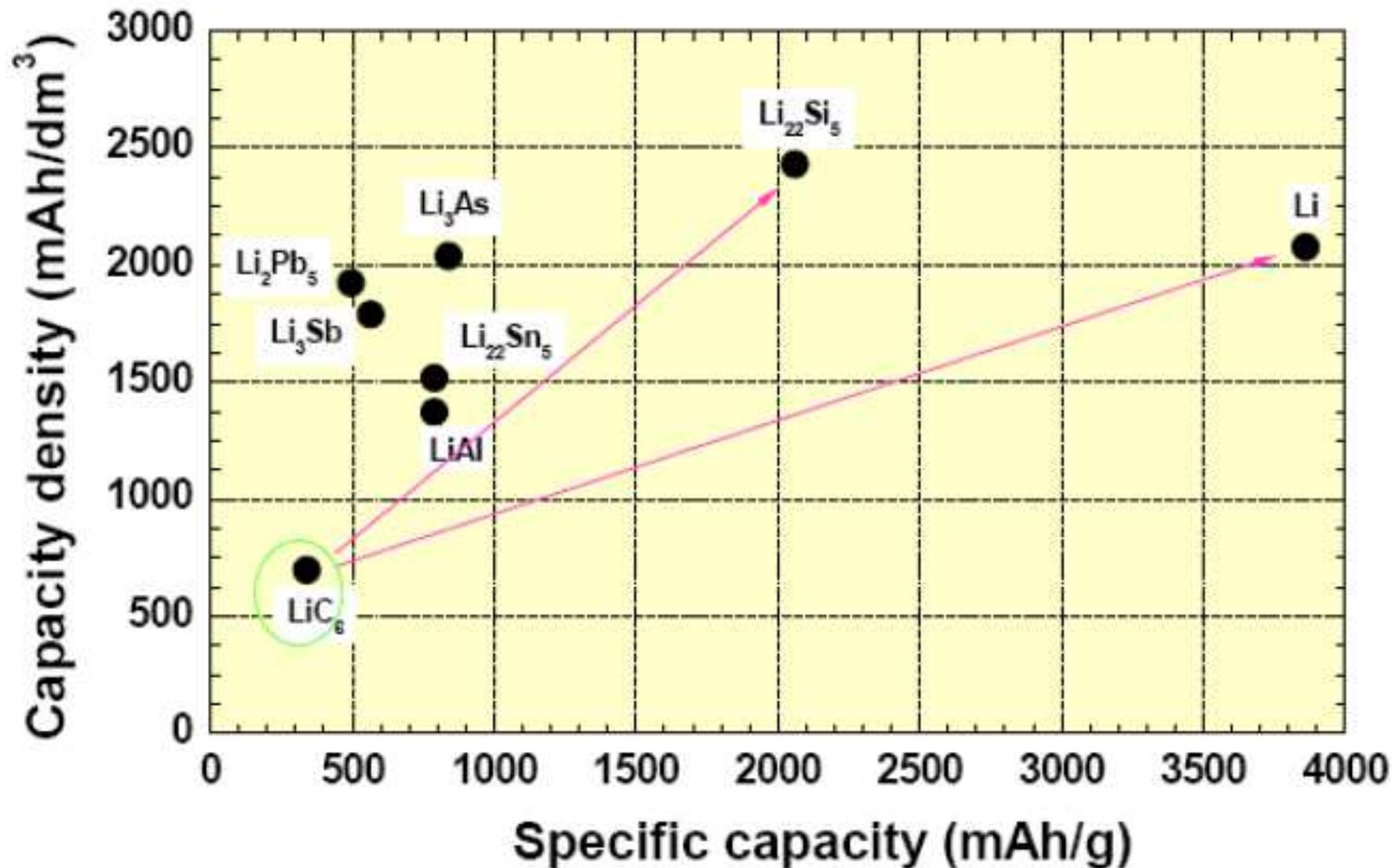
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

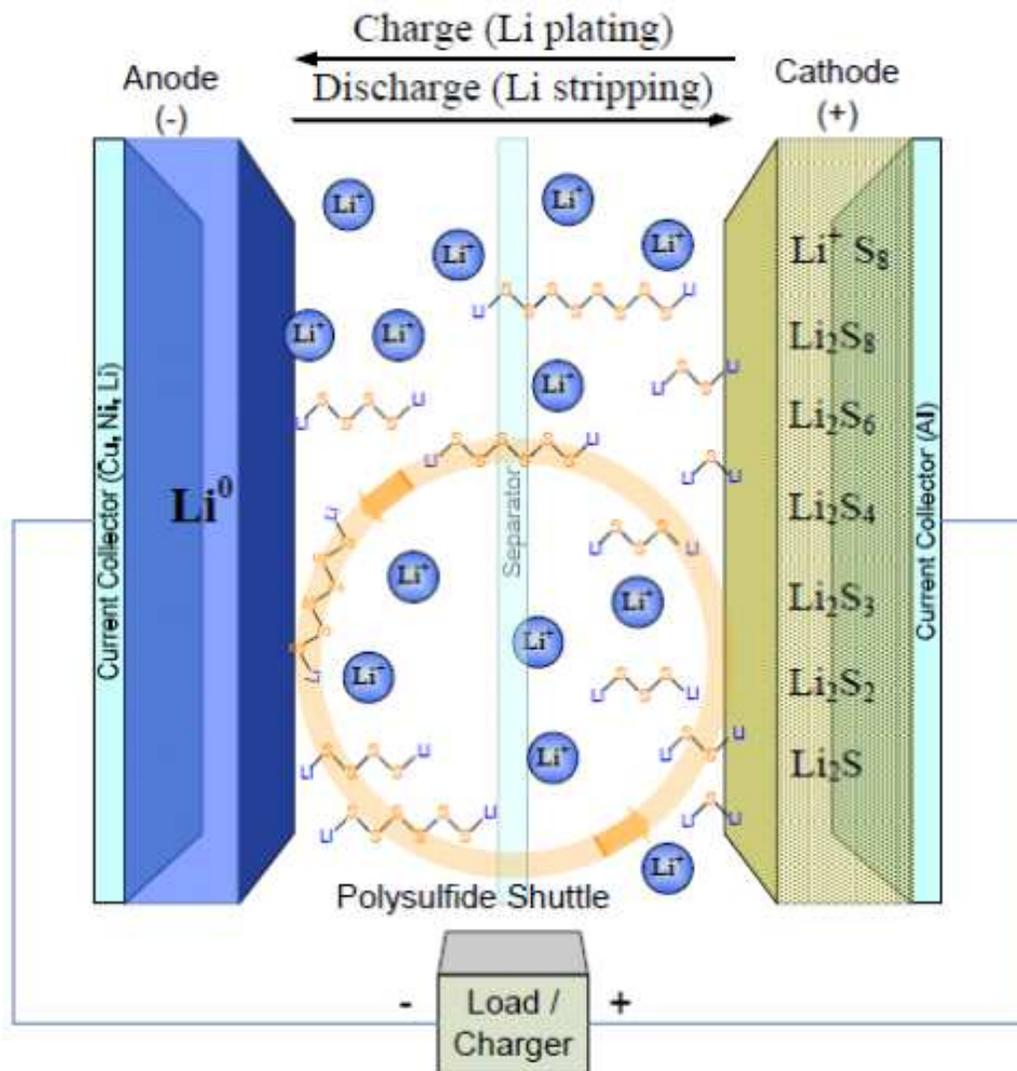


Li Batterie Kombination	Theoretische spezifische Energiedichte (Wh/kg)	Theoretische spezifische Kapazität (mAh/g aktives Material)
Li / $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	428	285
LiC_6 / Li_xCoO_2	570	273
Li / $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$	890	412
Li / Li_xTiS_2	480	225
Li-S	2600 (vollst. Reaktion zu Li_2S)	1672
Li-Luft	5200 (mit O_2-Masse) 11140 (ohne O_2-Masse)	> 2500
Materialien sind einfach zu rezyklieren; verfügbar und wenig toxisch		

Alternative „Li“-Batterien

Energiedichte Anodenwerkstoffe





Vorteile:

- Hohe theoretische Kapazität (1675 mAh/g) und hohe spezifische Energiedichte (2500 Wh/kg) (vollständige Reaktion zu Li_2S)
- Niedrige Materialkosten und hohe Verfügbarkeit von Schwefel
- Umweltfreundliche Materialien (nicht toxisch)
- Intrinsischer Schutz gegen Überladung

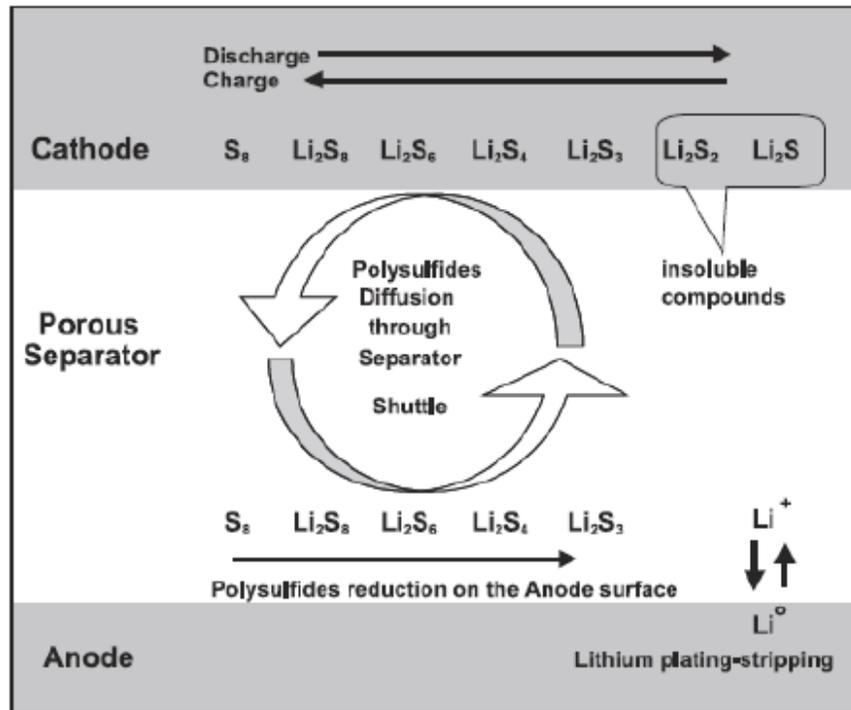
Stand Sion Power (Kollaboration mit BASF):

Kapazität 2.4 – 2.8 Ah

Spannung 2.1 V

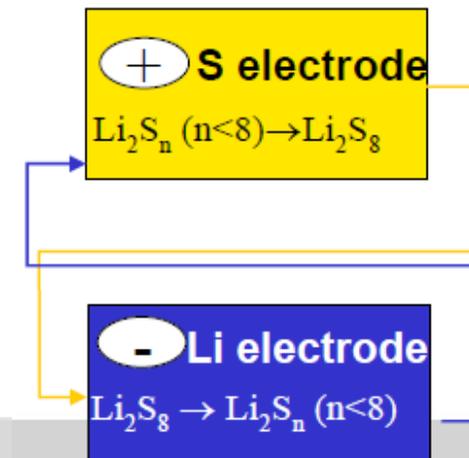
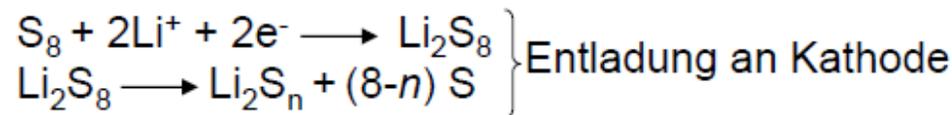
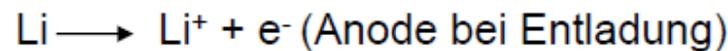
Spezifische Energie 350 - 380 Wh/kg

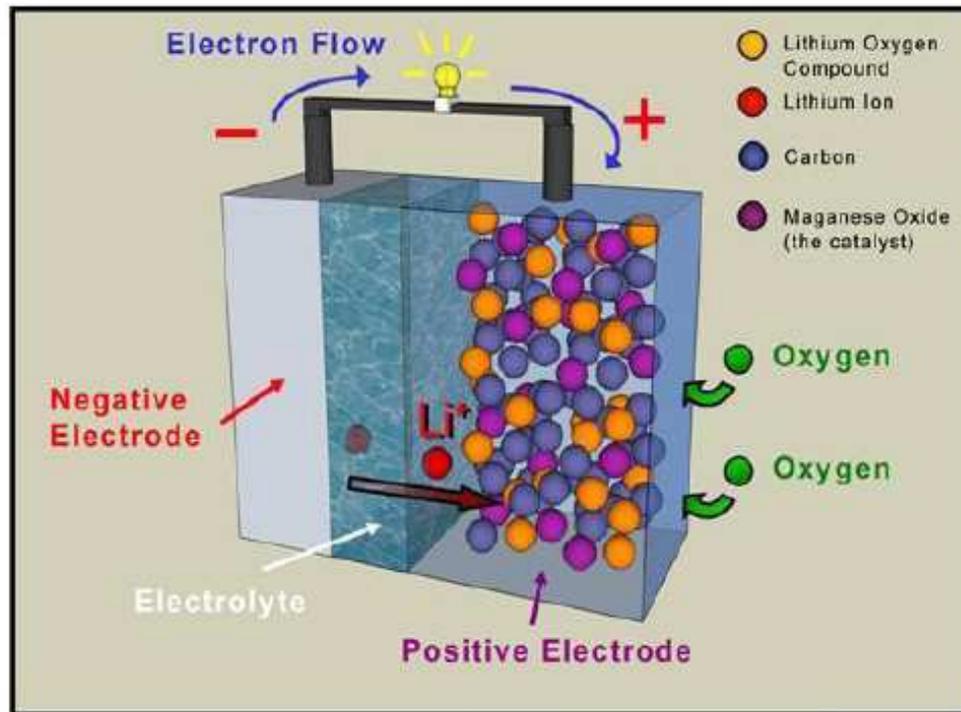
Zyklen ?, Temperatur?



- RedOx-Reaktionsmechanismus (Lithium an der Anode und S werden oxidiert/reduziert) → hohe Energiedichte
- Während der Entladung werden Li-Polysulfide (Li_2S_n , $2 < n < 8$) gebildet
- Bei Beladung werden die Polysulfide nicht komplett zu Schwefel reduziert

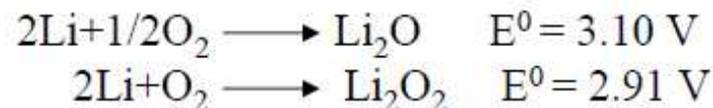
Shuttle Mechanismus:
 × Selbstentladung der Batterie
 ✓ Schutz gegen Überladung





Vorteile

- Höchste theoretische Energiedichte (11140 Wh/kg, 5-10-fach höher als Li-Ionen Batterien).
- Kathodischer Reaktand aus der Luft braucht nicht gespeichert zu werden
- Vergleichsweise umweltfreundlich
- Höhere Sicherheit im Vergleich zu Li-Ionen Batterien da nur ein Reaktand im System vorhanden ist
- Potenzial für hohe Zyklenzahl und lange Lagerfähigkeit

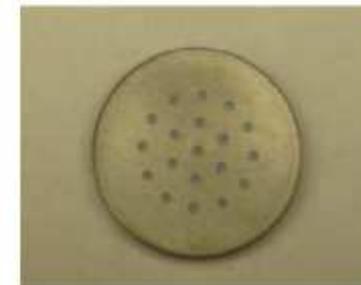


Stand: Zelldemonstratoren

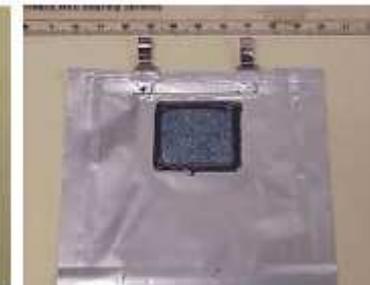
PolyPlus; Quallion,
Lithion/Yardney



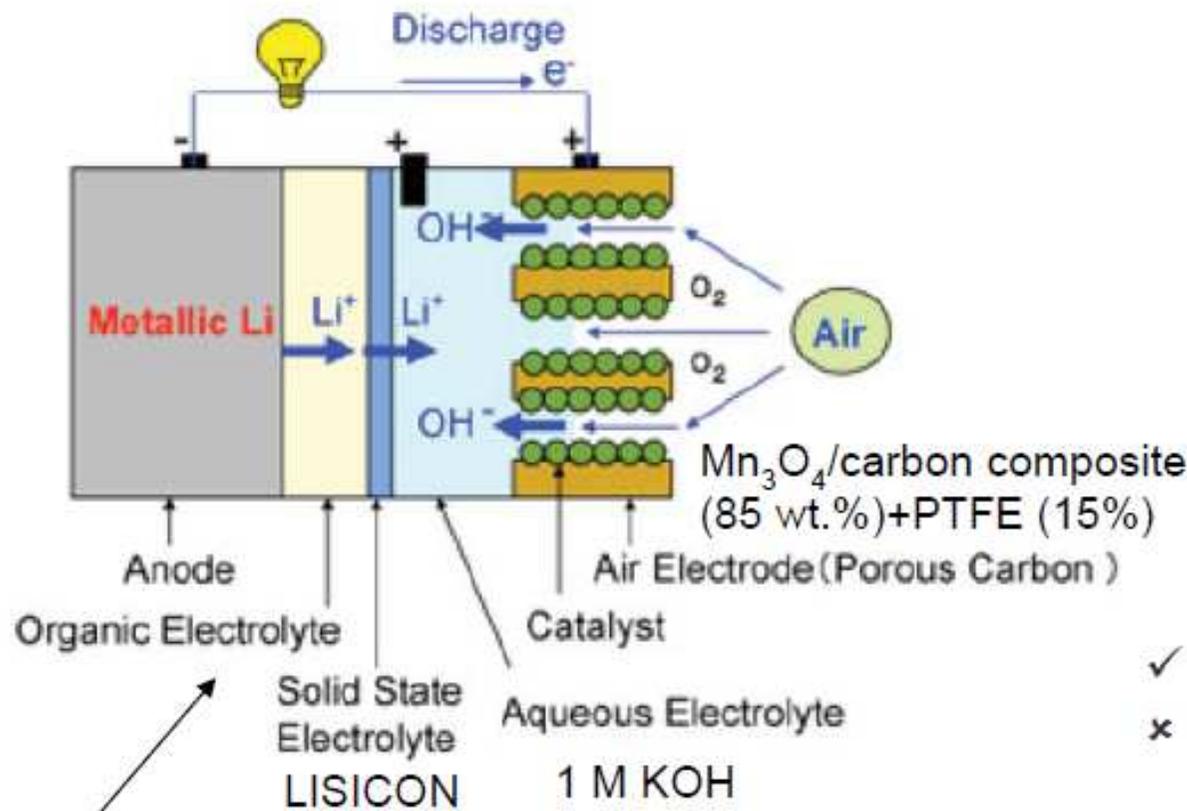
Li/air cell



coin-type Li/air cell



Li/air pouch cell

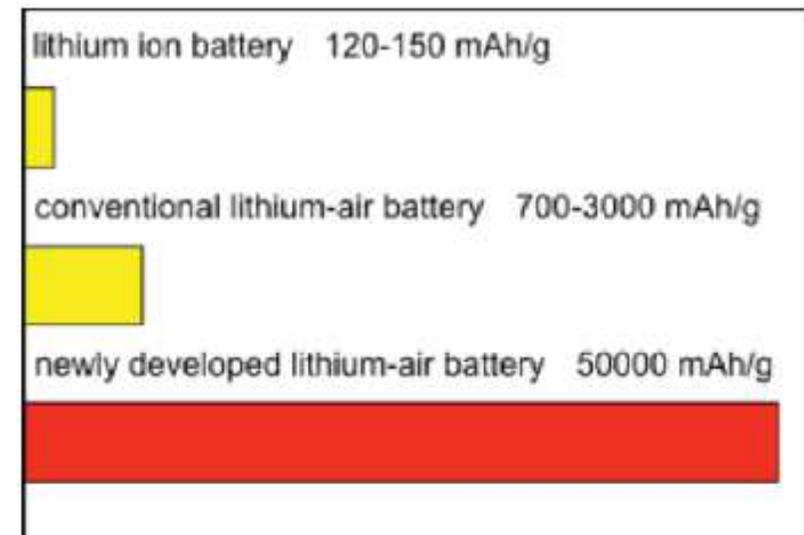


1 M LiClO₄ in EC/DMC

Positive electrode : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Negative electrode : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

Battery reaction : $4Li + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Li^+ + 4OH^-$



- ✓ Hohe Kapazität nach Zyklierung
- × Widerstand von LISICON erhöht sich mit Stromdichte
- × LISICON ist nicht stabil in alkalischer Lösung für lange Zeiten
- × Masse der wässrigen Lösung und der Hilfselektrode

Theoretische spezifische Energien

+	-	Ladung		Entladung	spez. Energie Wh/kg
säurehaltige wässrige Lösung					
PbO ₂	Pb	PbO ₂ +2H ₂ SO ₄ +Pb	⇔	2PbSO ₄ + 2H ₂ O	161
alkalisch wässrige Lösung					
NiOOH	Cd	2NiOOH + 2H ₂ O + Cd	⇔	2Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂	217
NiOOH	Fe	2NiOOH + 2H ₂ O + Fe	⇔	2Ni(OH) ₂ + Fe(OH) ₂	267
NiOOH	Zn	2NiOOH + H ₂ O + Zn	⇔	2Ni(OH) ₂ + ZnO	341
NiOOH	H ₂	2NiOOH + H ₂	⇔	2Ni(OH) ₂	387
MnO ₂	Zn	2MnO ₂ + H ₂ O + Zn	⇔	2MnOOH + ZnO	317
O ₂	Al	4Al + 6H ₂ O + 3O ₂	⇔	4Al(OH) ₃	2815
O ₂	Fe	2Fe + 2H ₂ O + O ₂	⇔	4Fe(OH) ₂	764
O ₂	Zn	2Zn + 2H ₂ O + O ₂	⇔	2Zn(OH) ₂	888
Pump-Batterie					
Br ₂	Zn	Zn + Br ₂	⇔	ZnBr ₂	436
Cl ₂	Zn	Zn + Cl ₂	⇔	ZnCl ₂	833
(VO ₂) ₂ SO ₄	VSO ₄	(VO ₂) ₂ SO ₄ + 2VSO ₄ + 2H ₂ SO ₄	⇔	2VOSO ₄ + V ₂ (SO ₄) ₃ + 2H ₂ O	114
geschmolzenes Salz					
S	Na	2Na + 3S	⇔	Na ₂ S ₃	760
NiCl ₂	Na	2Na + NiCl ₂	⇔	2NaCl + Ni	790
FeS ₂	LiAl	4LiAl + FeS ₂	⇔	2Li ₂ S + 4Al + Fe	650
organisches Lithium					
LiCoO ₂	Li-C	Li _{y+x} C ₆ + Li _{1-(y+x)} CoO ₂	⇔	Li _y O ₆ + Li _{1-y} CoO ₂	320*

*für x=0.5 und y=0

Theoretische Energiedichte

$$w_{th,M} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{M_{mol}}$$

$$w_{th,V} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{V_{mol}}$$

nF : umgesetzte Ladungsmenge
 U_{th} : theoretische Zellspannung

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

M_{mol} : Molmasse
 V_{mol} : Molvolumen

Praktische Energiedichte

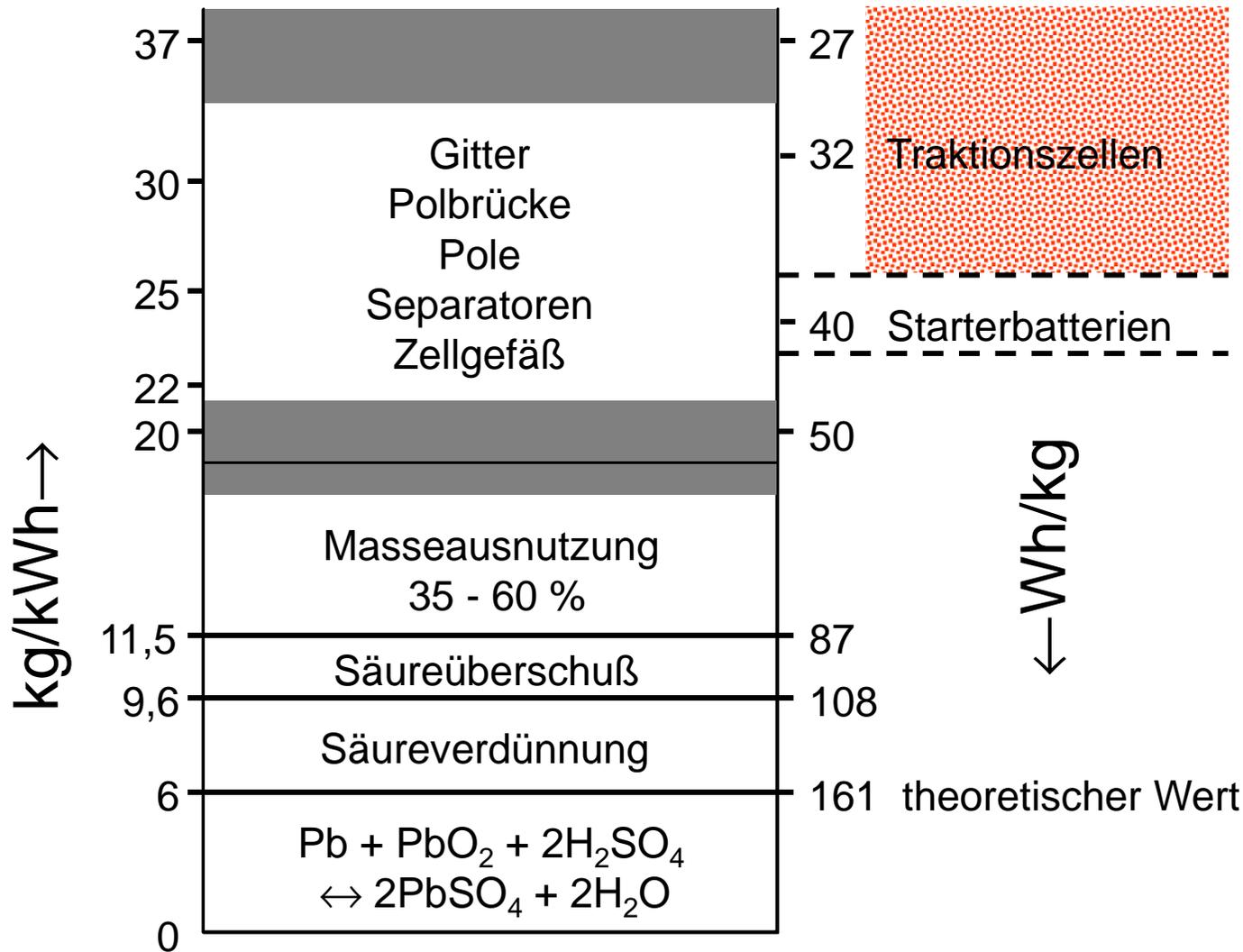
$$w_{pr,M} = \frac{\text{elektrische Energie}^*}{\text{Gewicht der Batterie}}$$

$$w_{pr,V} = \frac{\text{elektrische Energie}^*}{\text{Volumen der Batterie}}$$

* aus der geladenen Batterie entnehmbar

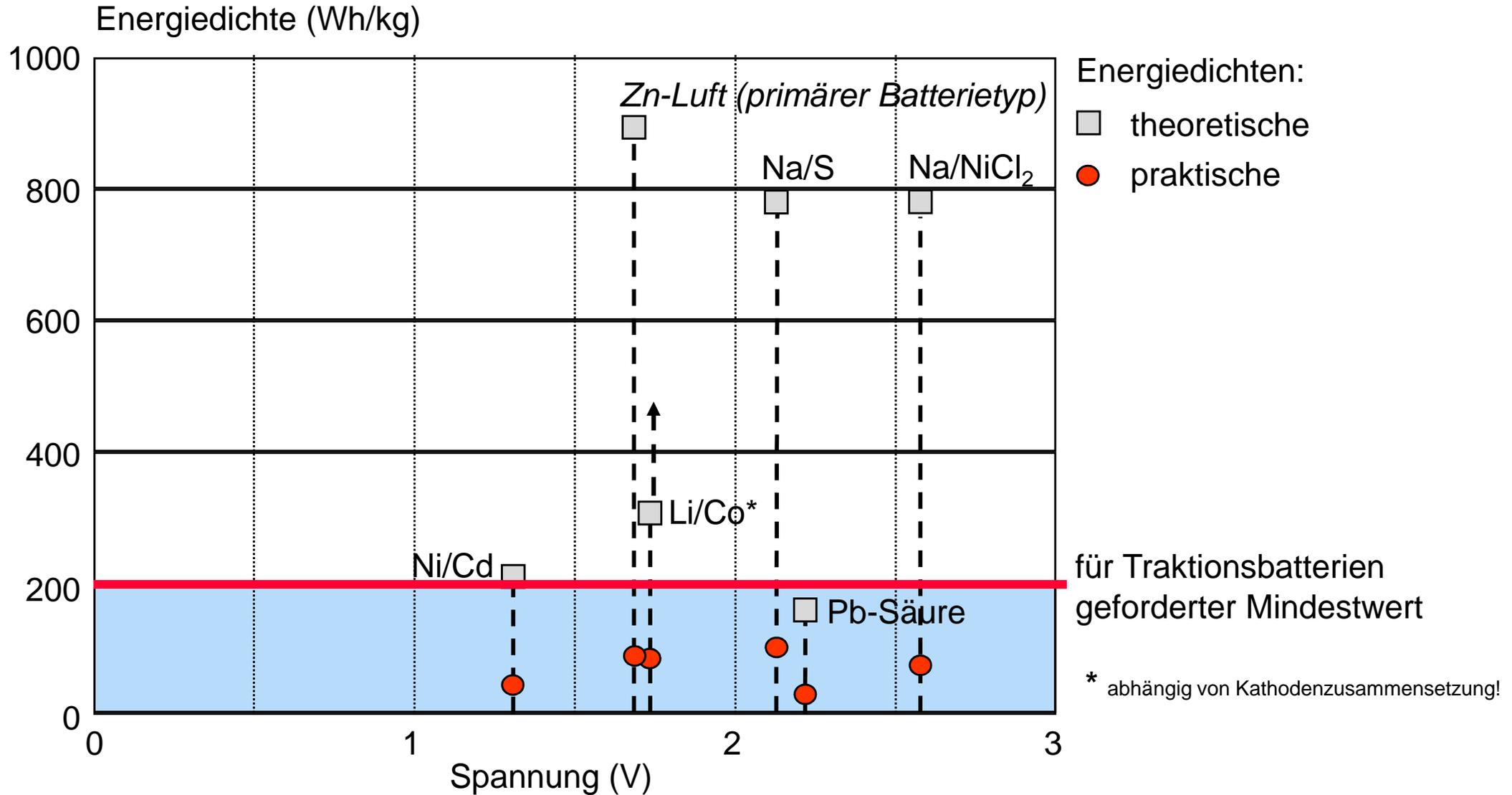
Theoretische und praktische Energiedichte

Beispiel: Blei - Batterie

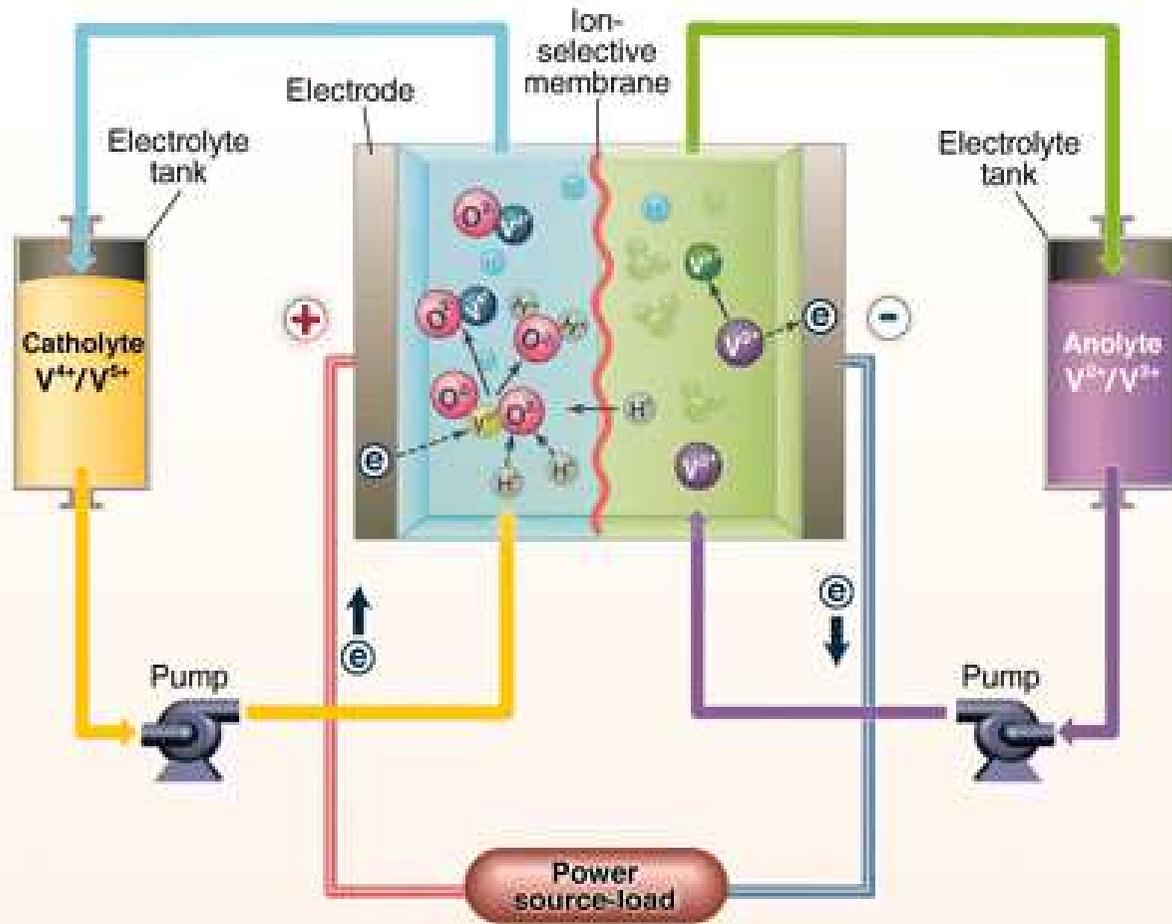


Im Mittel sind nur 10 bis 30 % des theoretischen Potentials einer Batterie nutzbar. "Overhead"

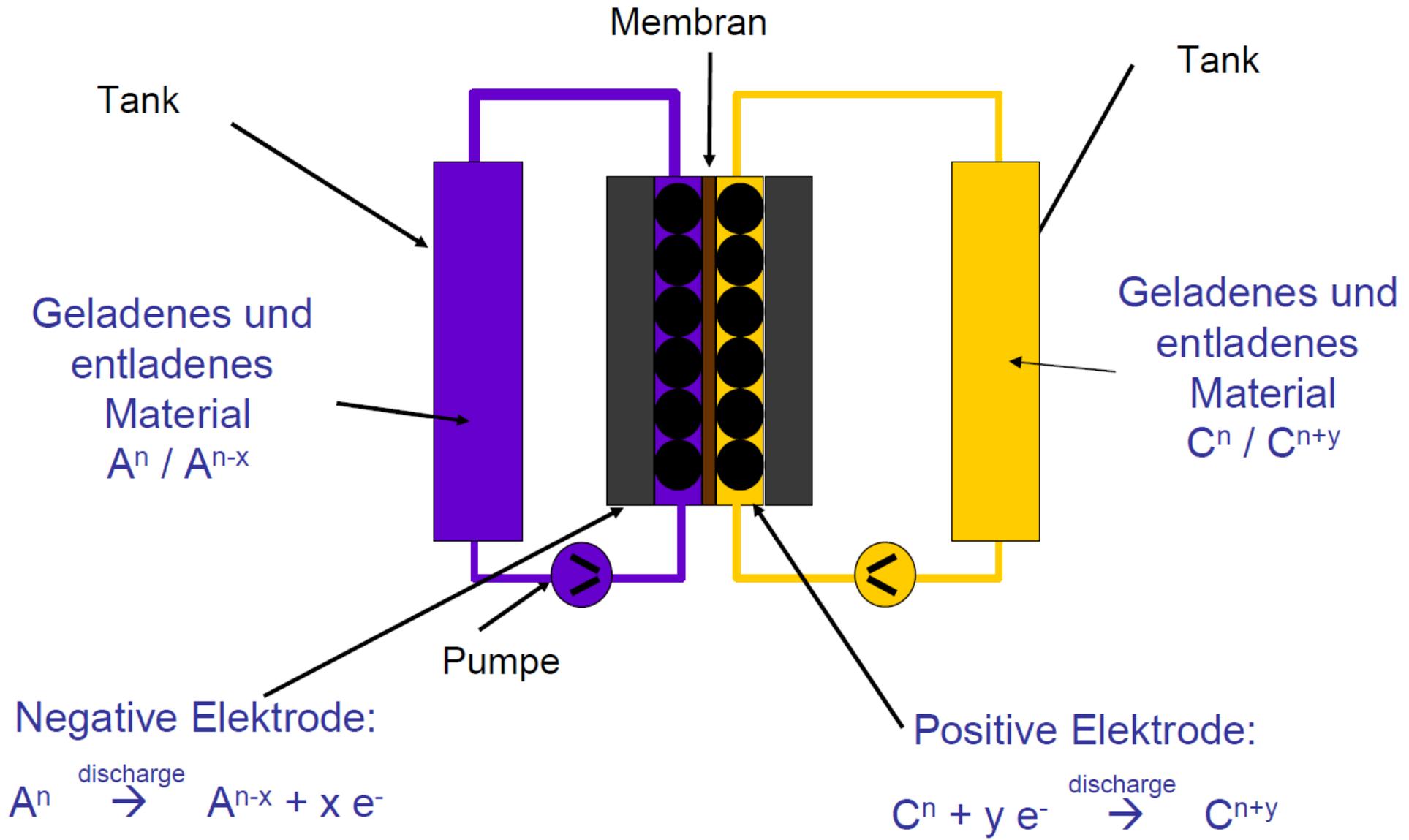
Theoretische und praktische Energiedichten verschiedener Batterie - Typen



Redox-Flow Batteries

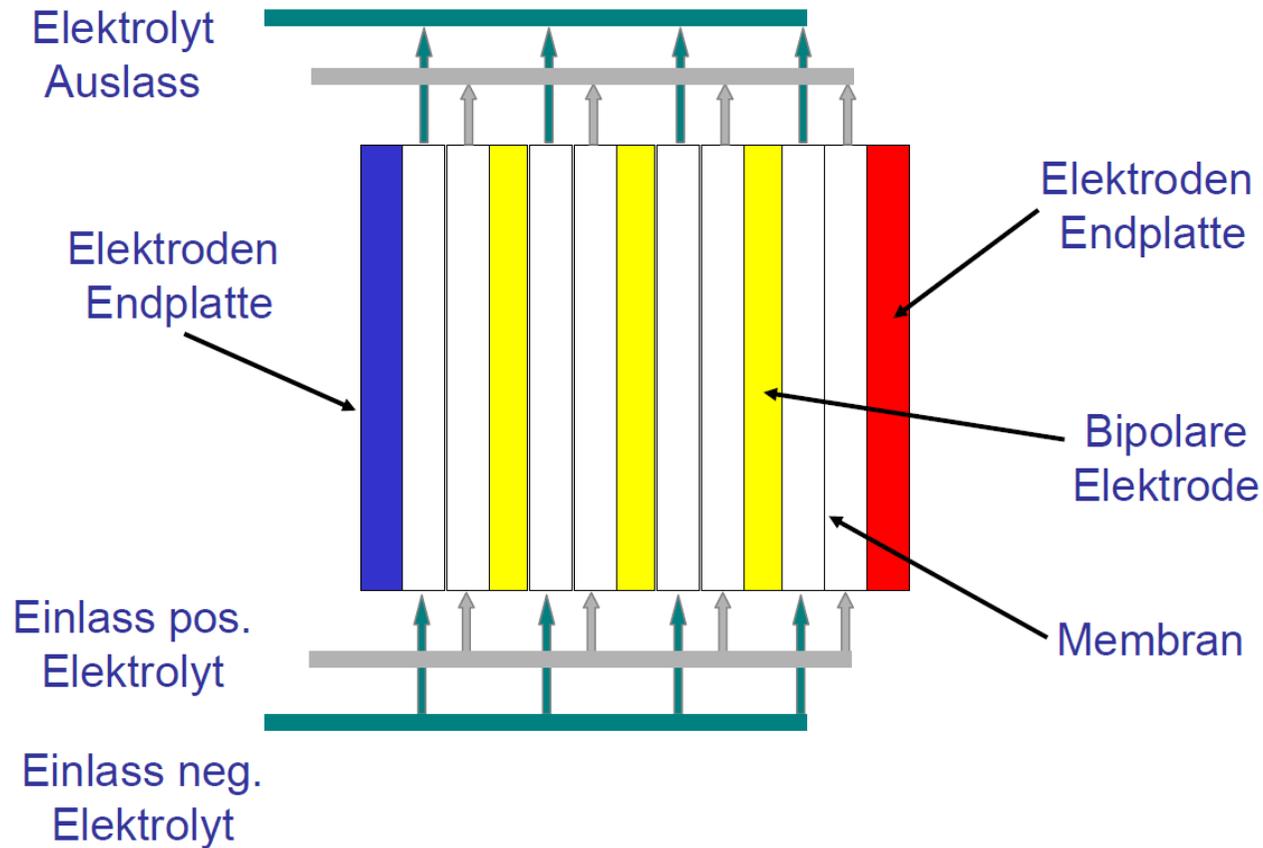


Redox-Flow Batterie

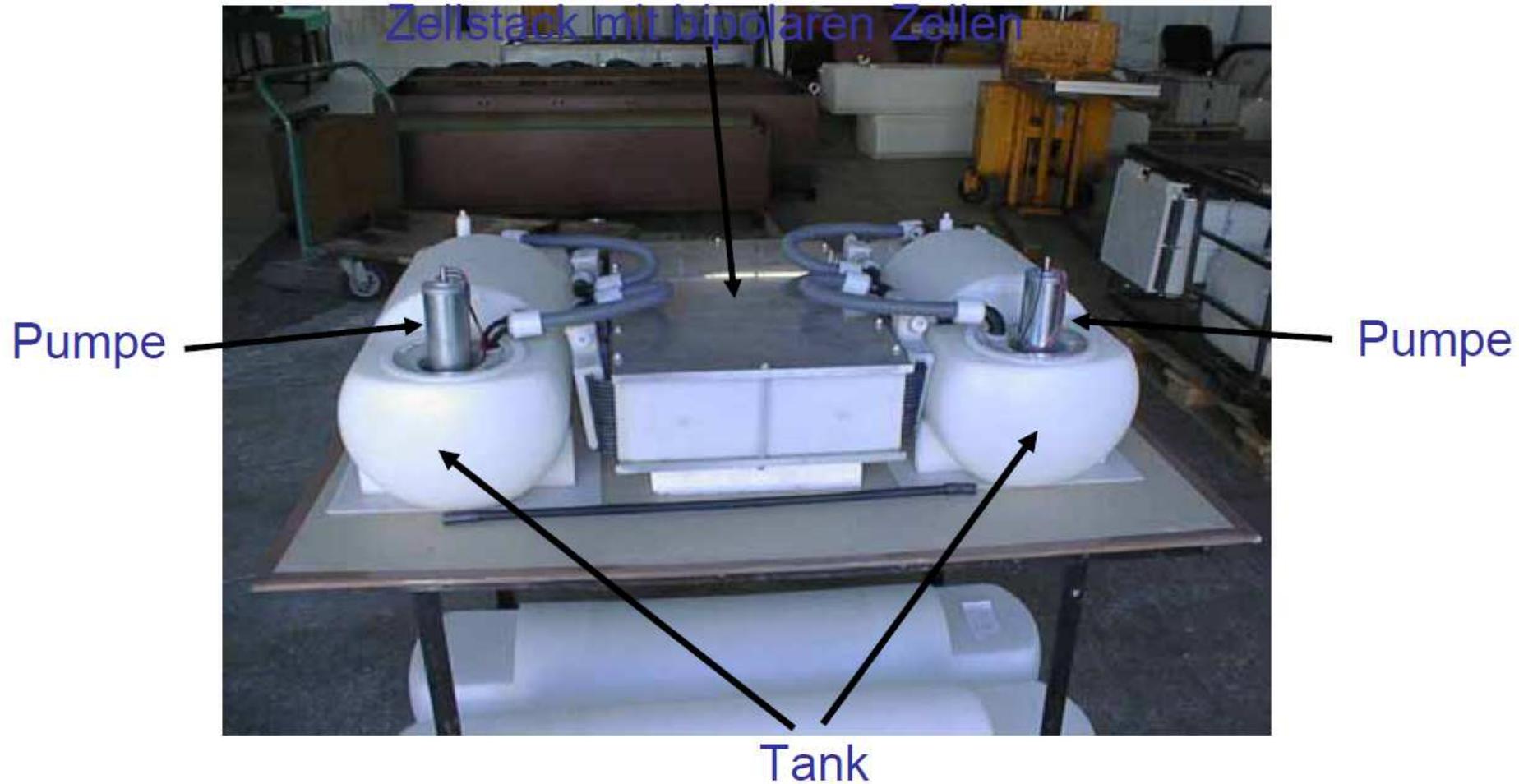


Redox-Flow Batterie

Stackdesign (ähnlich einer BSZ)



Redox-Flow Batterie Systemdesign



Redox-Flow Batterie Auslegung

Leistung

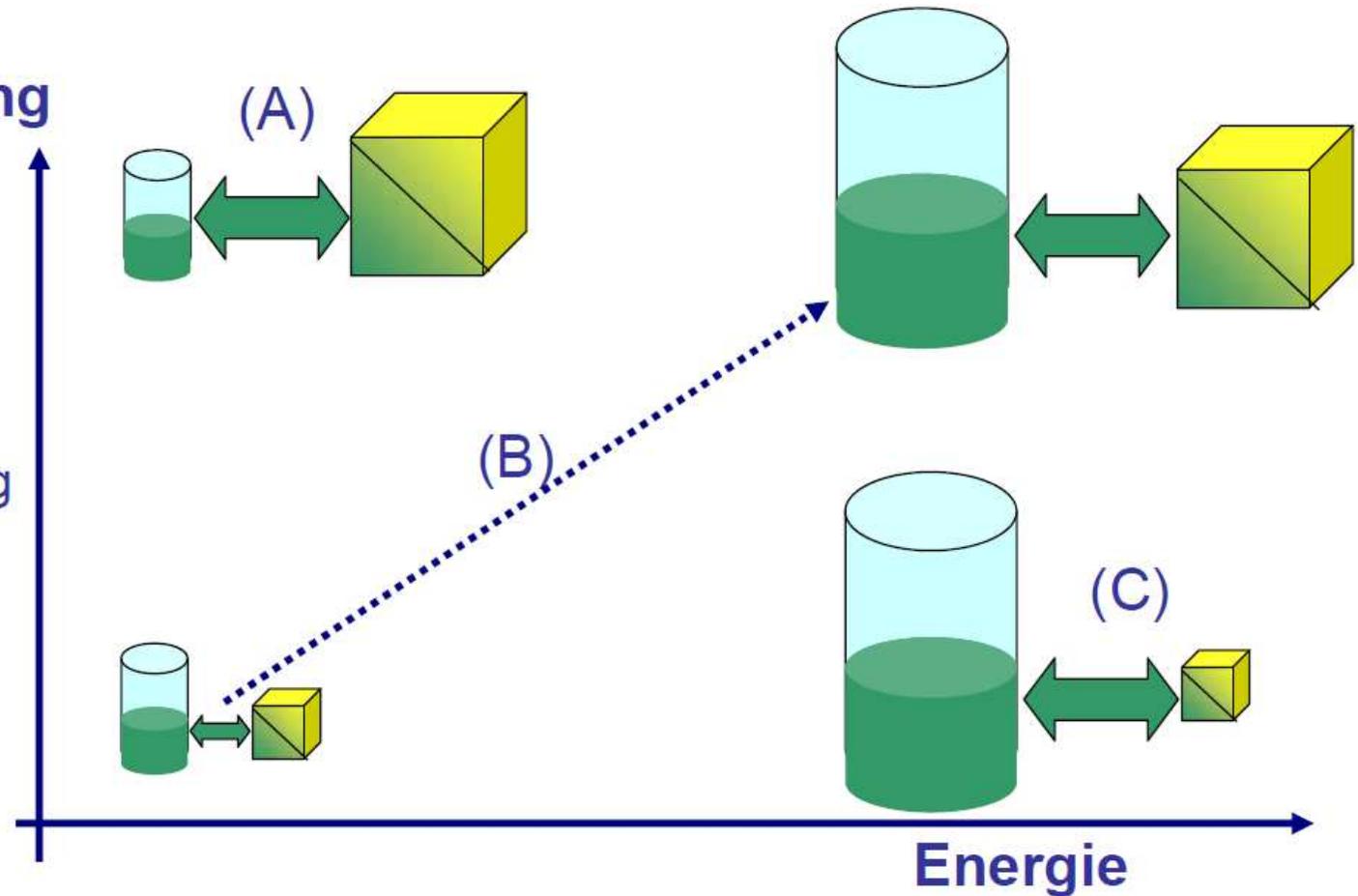
Mögliche Auslegung:

(A) Kurzzeit, hohe Leistung

(B) Leistung und Energie
gekoppelt.

(C) Langzeit, kleine Leistung

Variante C führt zu den
niedrigsten spezifischen
Kosten (€/kWh)



Redox-Flow Batterie

Entwicklungsgeschichte

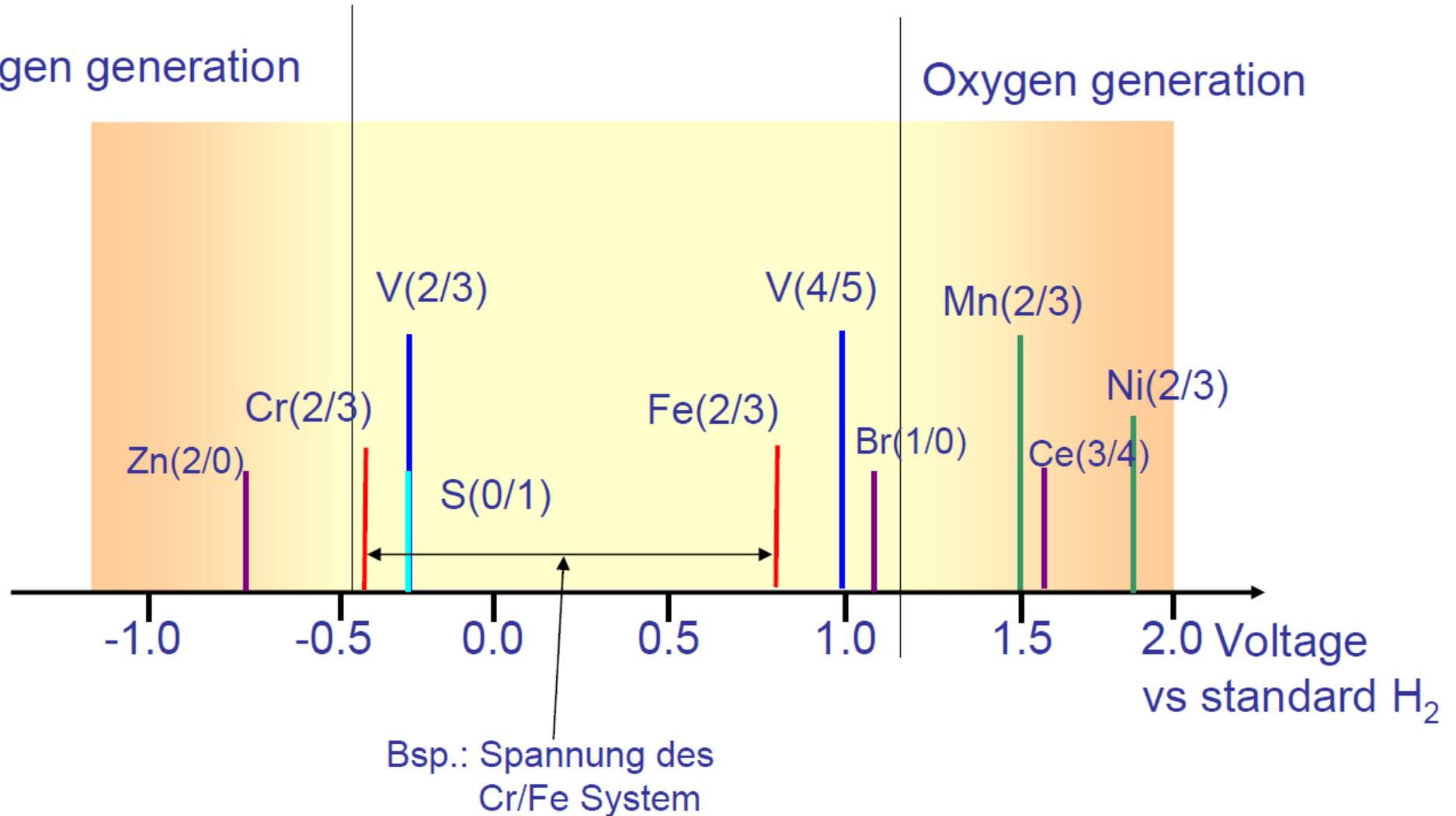
- Die Entwicklung von Redox Flow Batterien begann mit dem Fe-Ti System in den 70er Jahren. Verwendet wurde FeCl_3 und TiCl_2 , beide in einem alkalischen Elektrolyten.
- Zur Erzielung besserer Eigenschaften wurde Ti^{2+} durch Cr^{2+} ersetzt.
- Während der 80er Jahre wurde hauptsächlich von der NASA das Eisen Fe-Cr System weiterentwickelt.
- Es wurden Systeme mit bis zu 10 kW Leistung auf Basis Fe-Cr gebaut. Wesentliche Nachteile waren die sehr teure Membran, sowie das Altern der Membran.
- In den 80er Jahren wurde von einer Australischen Gruppe um Prof. Skyllas-Kazacos die Vanadium Redox Flow Batterie (VRB) entwickelt.
- Mehrere Installationen des VRB Systems in Japan seit dieser Zeit.

Redox-Flow Batterie

Materialpaarungen und Spannungen

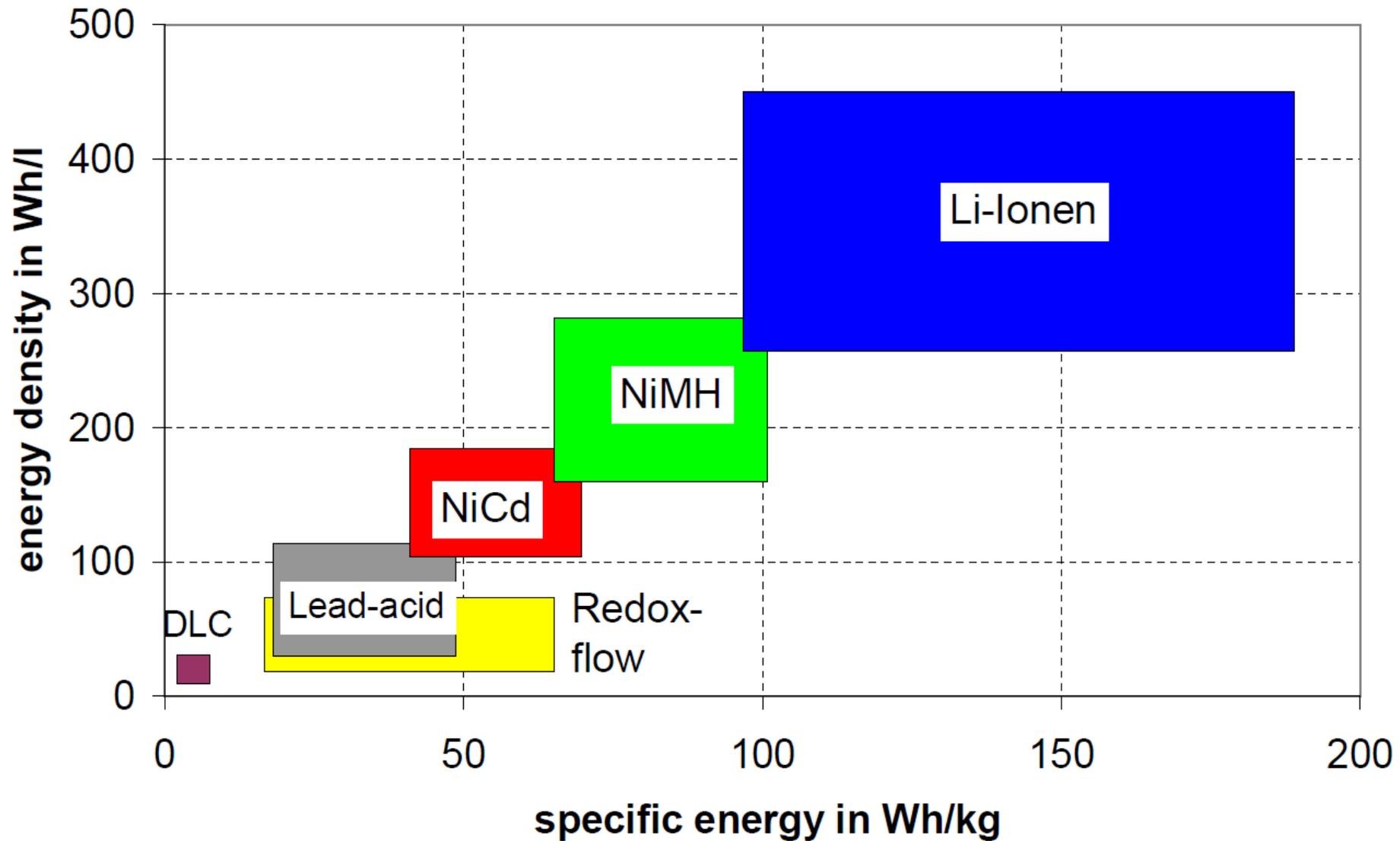
Hydrogen generation

Oxygen generation

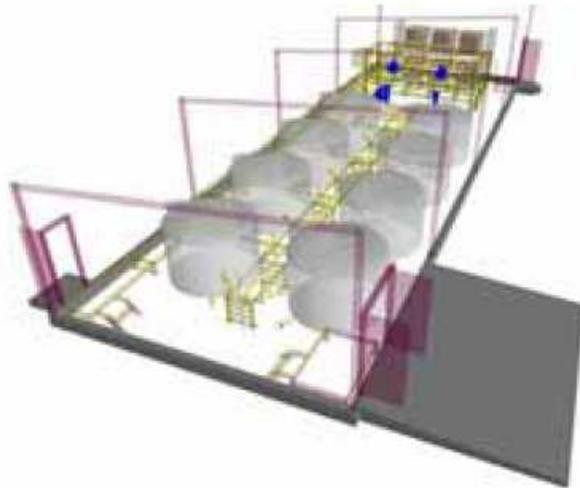


Redox-Flow Batterie

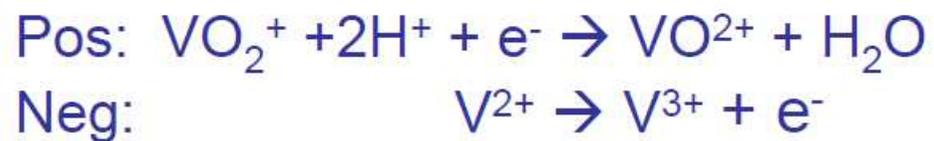
Vergleich mit anderen Systemen



Redox-Flow Batterie



PacifiCorp (Moab, Utah) 2MWh VRB-ESS (VRB Power Systems)



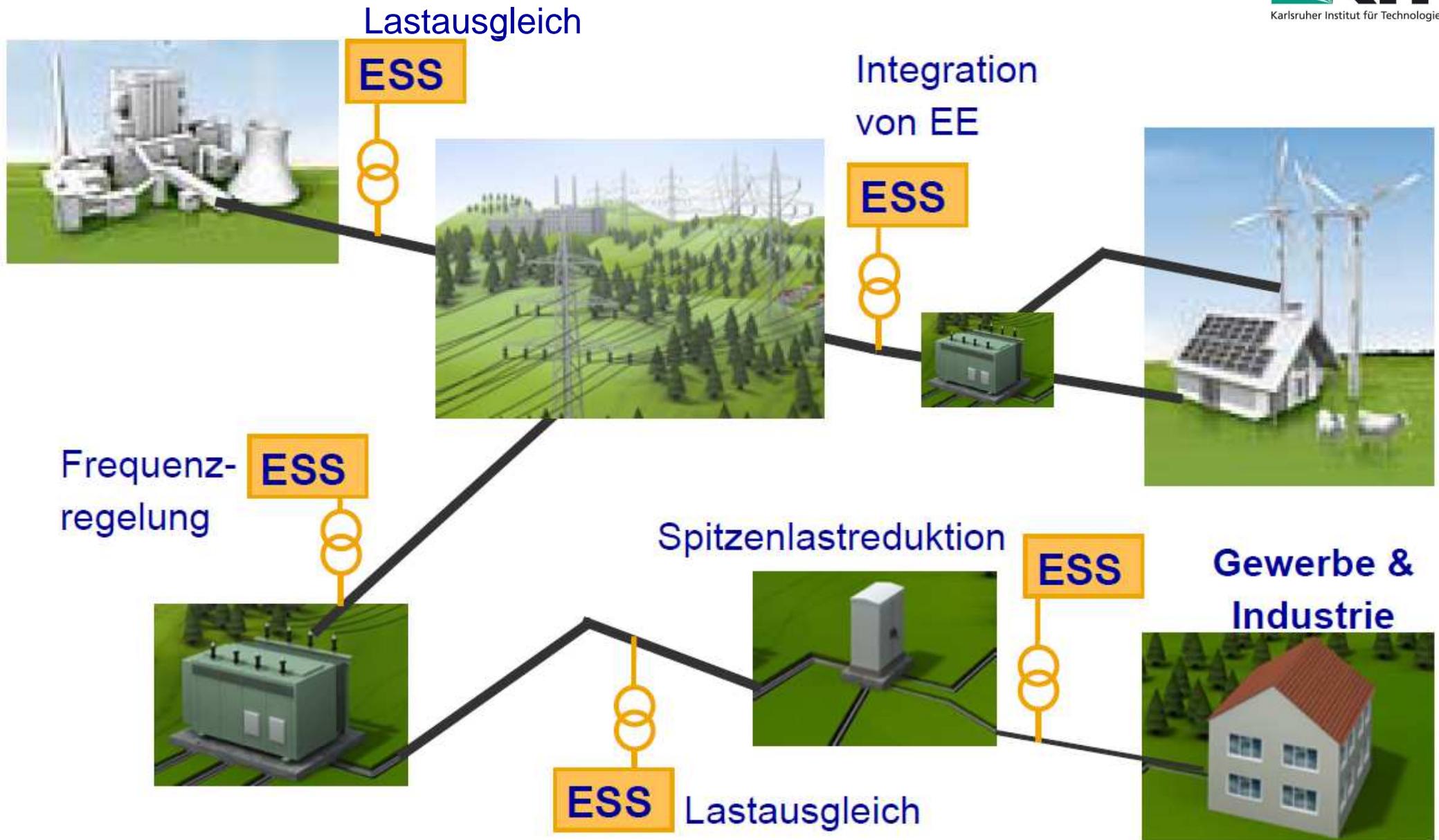
Lebensdauer: 10 000 Zyklen und mehr
(Herstellerangaben)



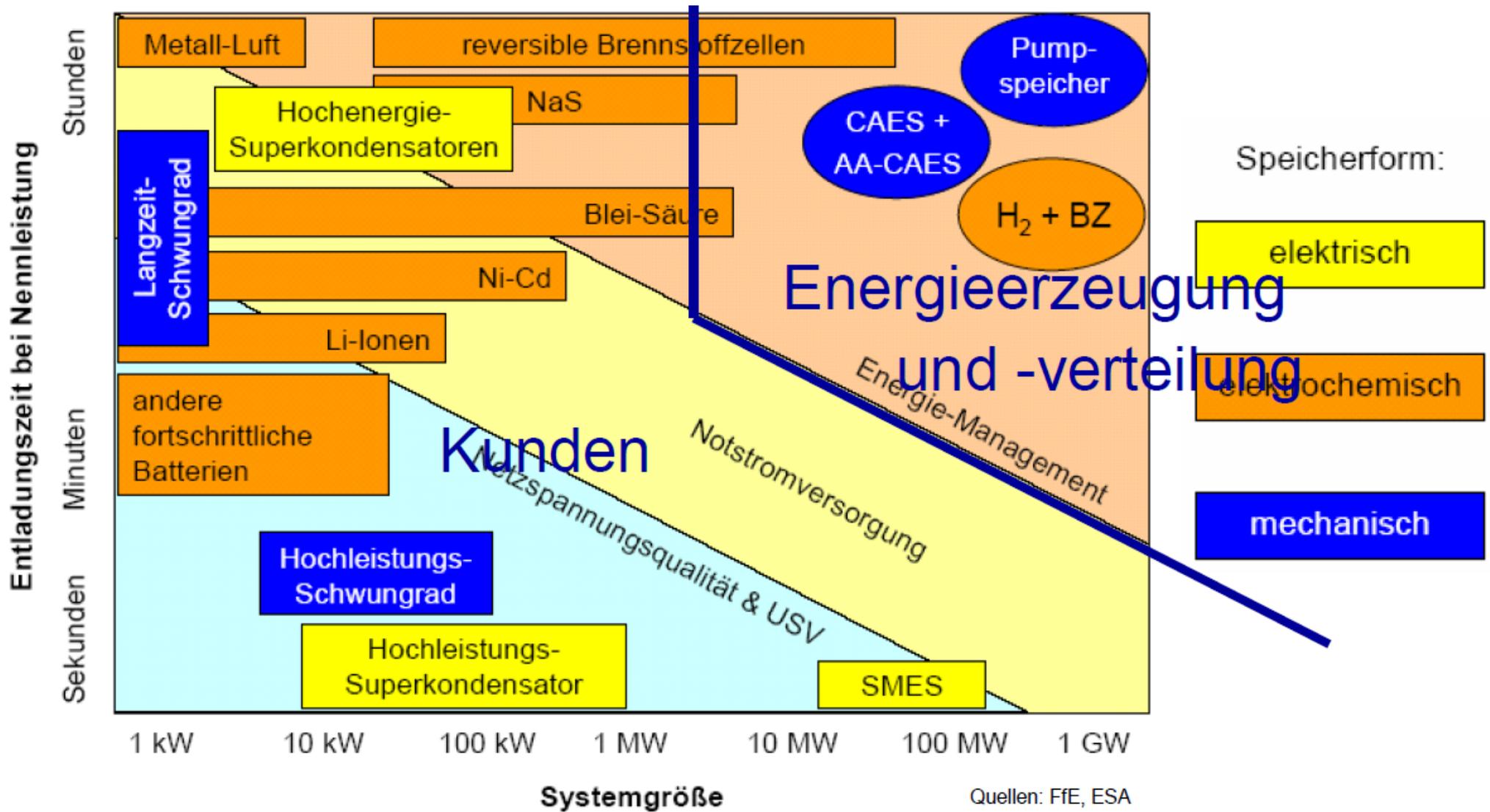
DATEN VON REDOX-FLOW-BATTERIEN

Redox-Flow-System	Energiedichte Elektrolyt [Wh/l]	Stromdichte [mA/cm ²]	Arbeitsbereich [°C]	DC-Wirkungs- grad*
Eisen-Chrom	40	100	5 - 60	75 %
Zink-Brom	96	> 100	20 - 50	65 - 75 %
Polysulfid-Bromid	80	60		60 - 75 %
Vanadium-Vanadium	30	80	0 - 40	70 - 86 %
Vanadium-Bromid	35 - 70			66 - 75 %

Energiespeicher für das Versorgungsnetz

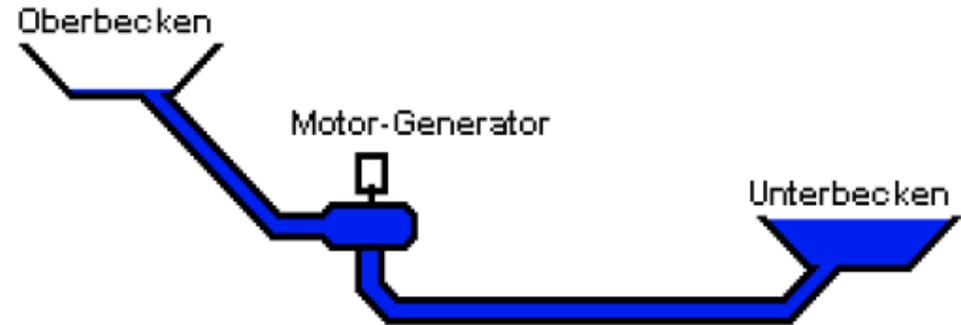


Speichersysteme



Pumpspeichersysteme

- > zwei Wasserspeicher;
- > zwischengeschaltet eine Turbine mit Motor/Generator



Quelle: www.wasser.de

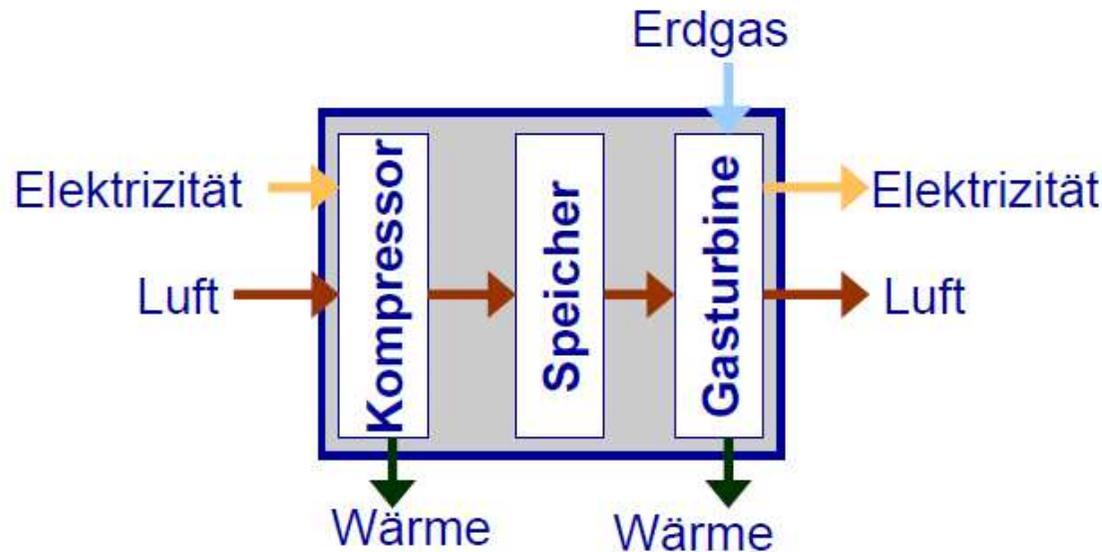
Ort	Name	Inbetriebnahme	Höhendifferenz [m]	Max. Leistung [MW]	Entladedauer [h]	Anlagekosten [Mio €]
Deutschland	Schluchsee	1932	620	512	314	
Österreich	Lünersee	1958	974	231	788	
Wales/GB	Dinorwig	1984	545	1890	5	310
USA / CA	Helms	1984	520	1212	153	416
USA / VA	Bath County	1985	380	2700	11	1650
Japan	Kazunogowa	2001	714	1600	8,2	3200
Deutschland	Goldisthal	2002	302	1060	8	700
Austria	Kops II	2008	798	450	48 I+II	370

Quelle: EAS, veag

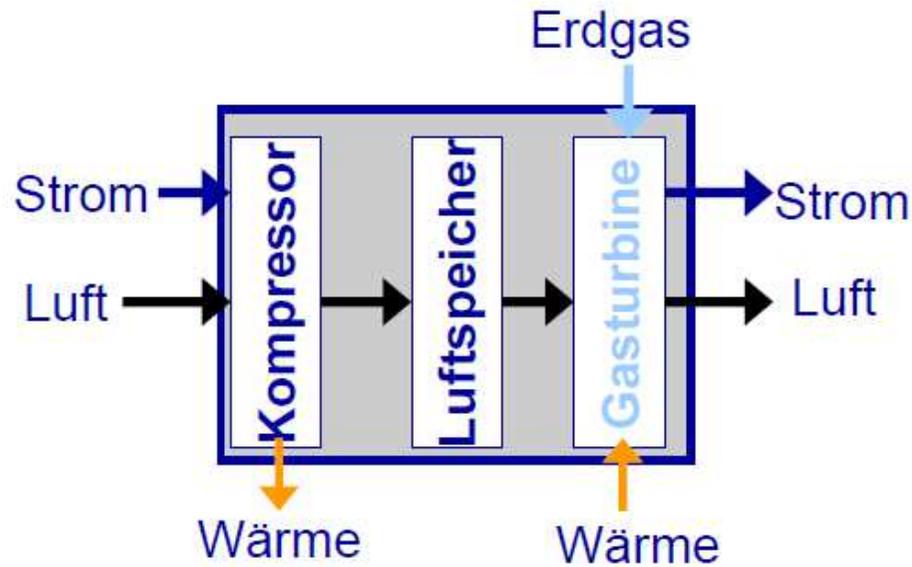
Prinzip: Gasturbine mit Druckluftspeicher

Einsatzstatus:

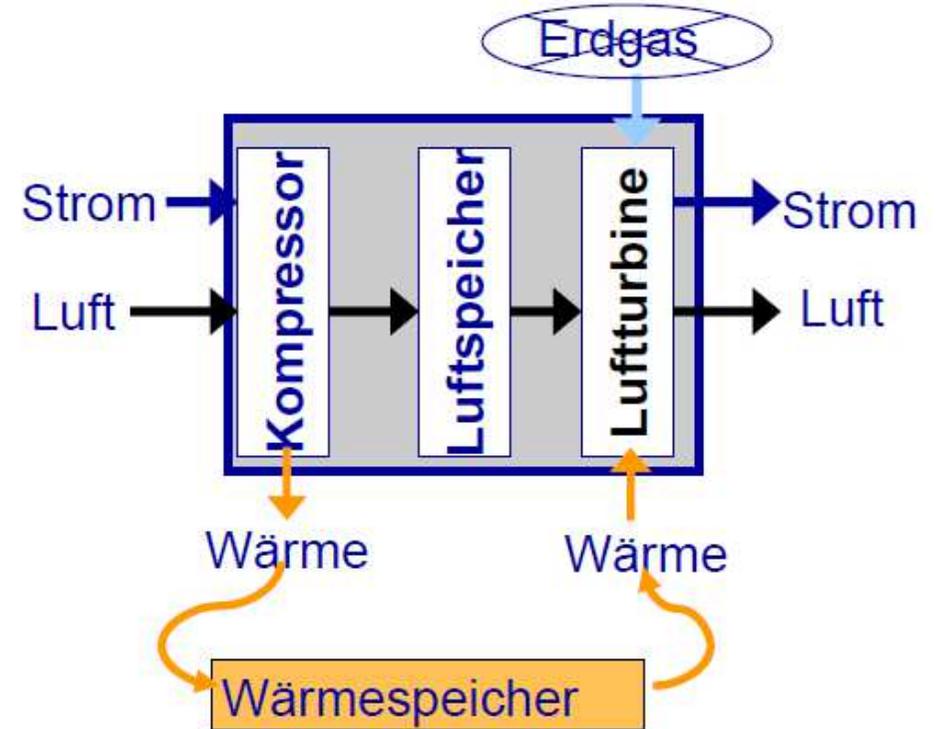
Bundesland/ -staat	Inbetrieb- nahme	Max. Leistung [MW]	Entladezeit [h]	Anlagekosten [Mio. €]
D (Huntorf)	1978	290	2-3	47 ₍₁₉₇₄₎
USA (Alabama)	1991	110	26	65
USA (Ohio)	nach 2007	2700	192	>1000



Druckluftspeichersysteme Varianten



Diabates CAES



Adiabates CAES

Druckluftspeichersysteme

Effizienz

Huntorf (ohne Luft- Vorwärmung)

Input:

0,83 kWh elektr. Energie

1,56 kWh fossile Energie

Output:

1 kWh elektr. Energie

Wirkungsgrad:

$h = 42 \%$



McIntosh (mit Luft- Vorwärmung)

Input:

0,69 kWh elektr. Energie

1,17 kWh fossile Energie

Output:

1 kWh elektr. Energie

Wirkungsgrad:

$h = 54 \%$

Adiabates CAES (F+E-Projekt)

Input:

1,42 kWh elektr. Energie

0,00 kWh fossile Energie

Output:

1 kWh elektr. Energie

Wirkungsgrad:

$h = 70 \%$

Quelle: KBB Underground Technologies

Elektrochemische Speichersysteme

Blei-Säure Batterie



Einsatzstatus:

EVU	Bundesstaat	Jahr der Installation	Nennleistung (MW)	Entladezeit [h]	Anlagekosten geschätzt [Mio. €]
HELCO	Hawaii (USA)	1993	10	1,5	4,6
PREPA	Puerto Rico (USA)	1994	20	0,7	4,8
VERNON	Kalifornien (USA)	1995	3	1,5	1,4
SW Herne	NRW (D)	1997 (?)	1,2	1	0,8

Anbieter:

Exide Battery

Crown Battery

Hoppecke Batterie Systeme GmbH

u.a.



Quelle: Stadtwerke Herne



Quelle: Stadtwerke Herne

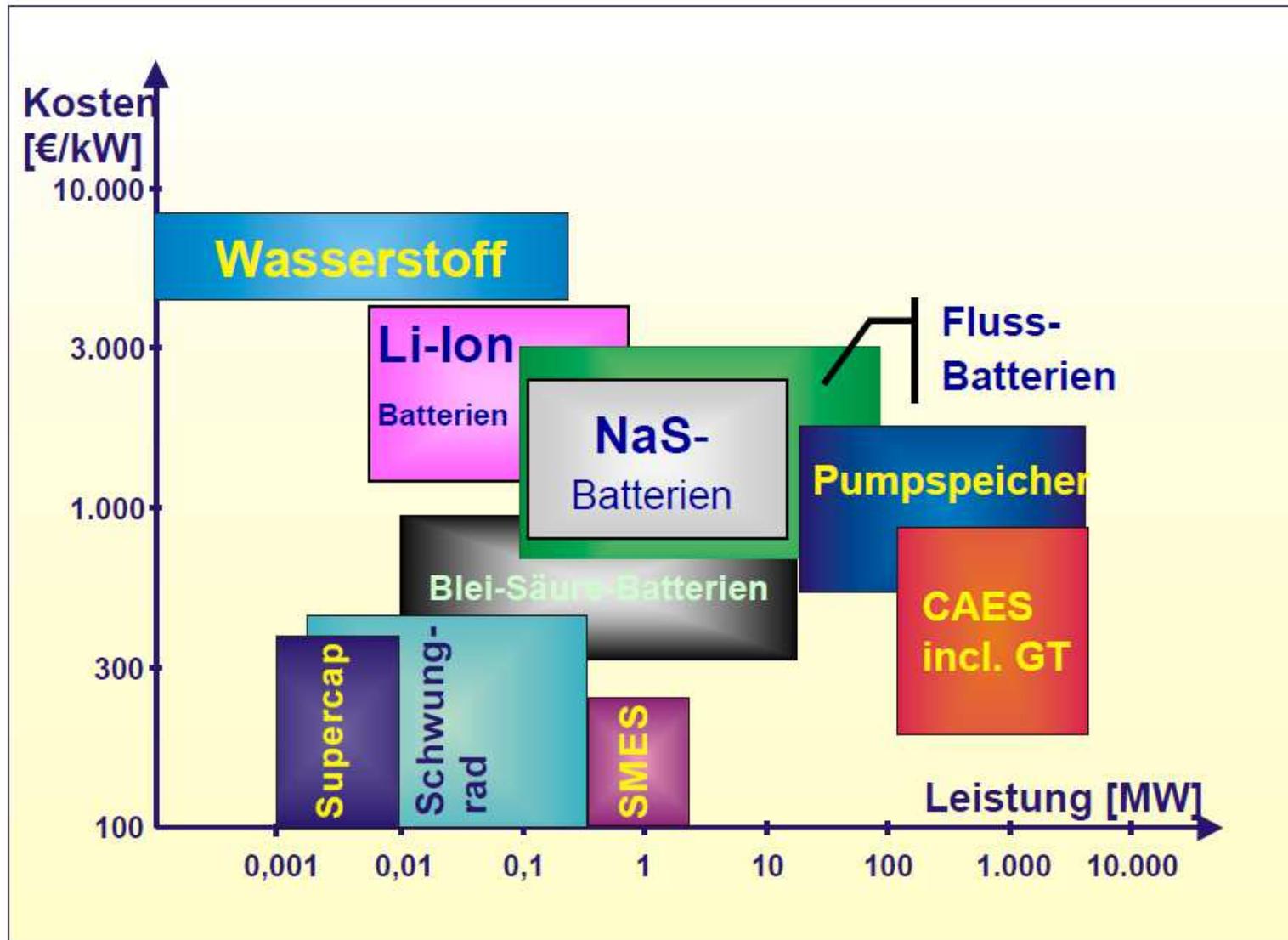
Elektrochemische Speichersysteme

NaS-Batterie (Japan)

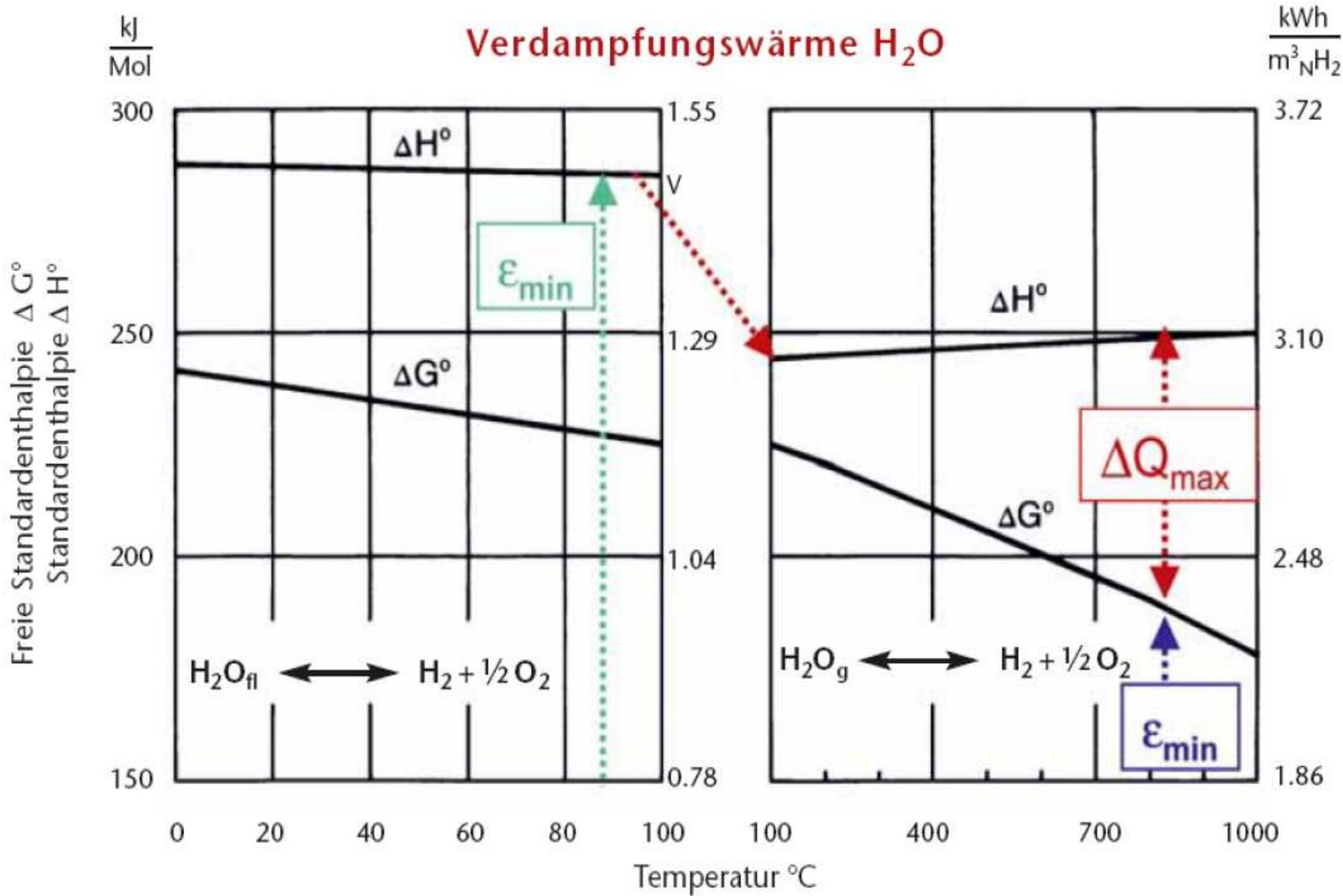
- › Über 40 wirtschaftliche Anwendungen seit 2003
- › Alle im MW Bereich
- › Genutzt für:
 - › Lastbegrenzung
 - › Unterbrechungsfreie Stromversorgung
 - › Notstromversorgung
- › Größte NaS Batterie Anwendung:
9,6 MW; 57,6 MWh
(Hitachi)



Speichersysteme im Vergleich



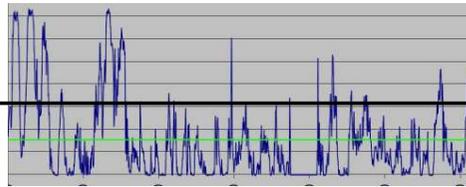
Elektrolyse Thermodynamik



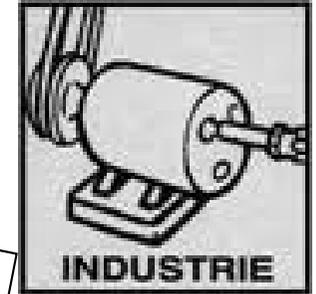
Potential von H₂



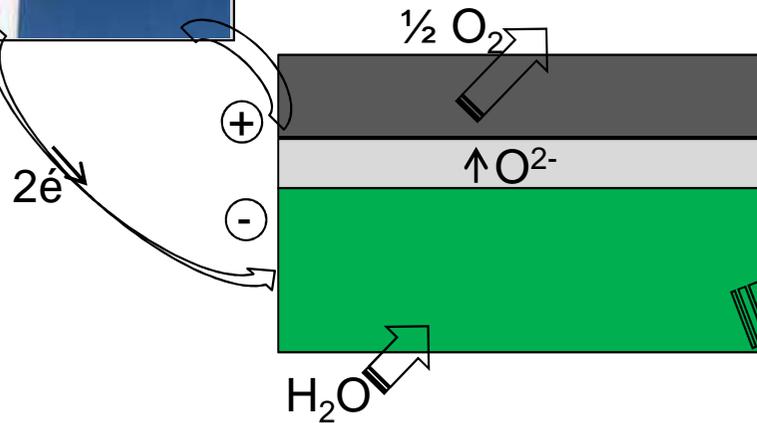
Schwankungen



Brennstoffzelle



Hochtemperaturelektrolyse



Rückverstromung

Industriebedarf

BSZ-Autos

Erdgasnetz

Speicher



Die hohe Speicherdichte von H₂ ermöglicht Energiewischenspeicherung in Terrawattstunden-Bereich für Zeiträume von mehreren Tagen.¹

¹ Nationale Organisation für Wasserstoff und Brennstoffzellen Technologie, NOW

Grundlagen der Elektrolyse

1789: Entdeckung des Elektrolysephänomens von den Holländern Peats van Troostwijk und Johan Rudolf

1800: Voltasäule von Alesssandro Volta

1820: Wissenschaftliche Auseinandersetzung Michael Faradays mit der Elektrolyse

1834: Erste Anwendung des Wortes „Elektrolyse“ von Michael Faraday

1900: Vorstellung des ersten industriellen Elektrolyseurs von O. Schmidt in Zürich

1902: ~ 400 Elektrolyse Anlagen in Betrieb

1920: Elektrolyseboom (H_2 für NH_3 -Synthese)

1924: Jacob Emil Noeggenrath patentiert Druckelektrolyseur (bis ~100 atm)

1948: Industrielle Design des Druckelektrolyseurs von Ewald Arno Zdansky in der Schweiz

1951: Lurgi Druckelektrolyseur für bis zu 30 bar Druck

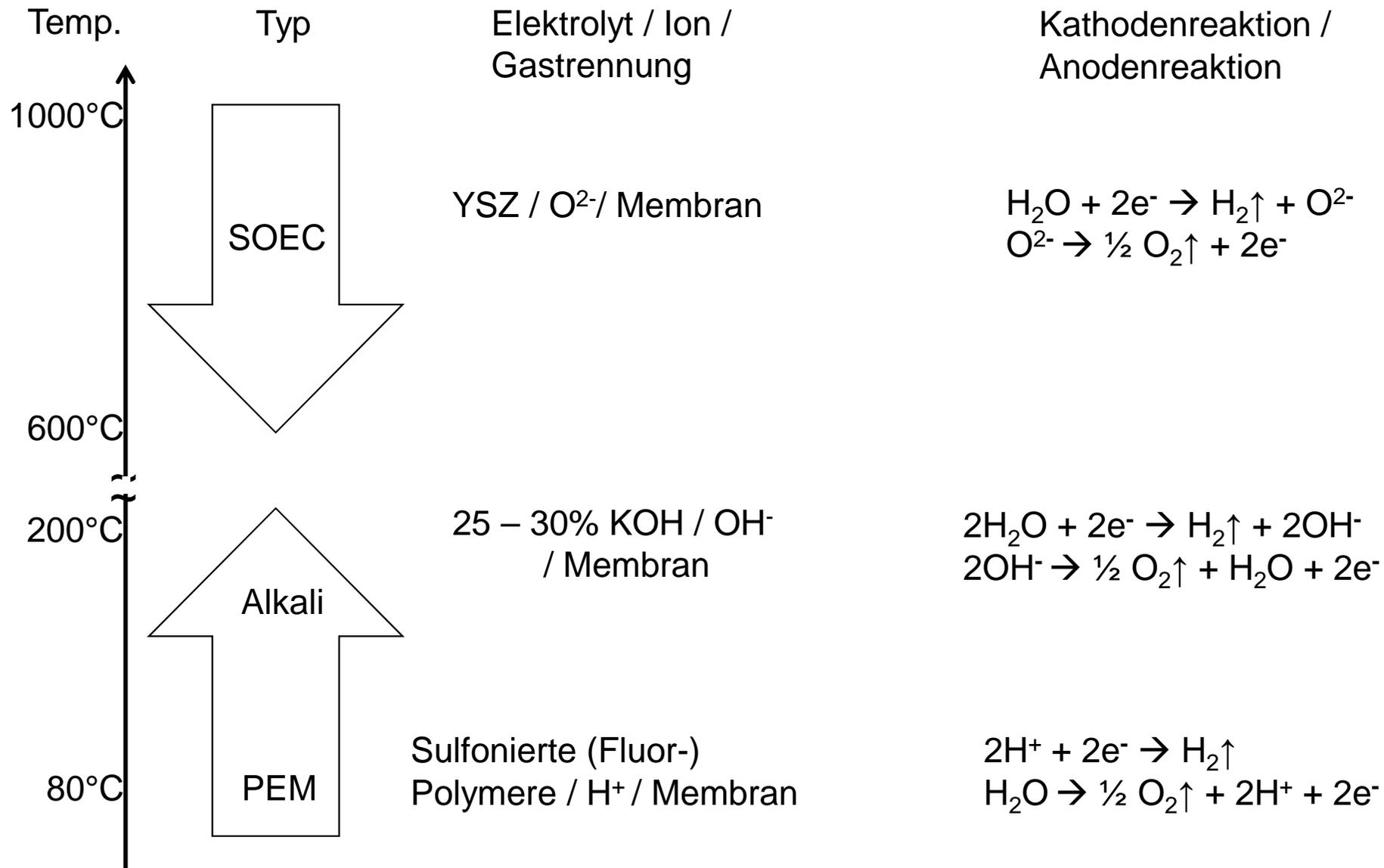
1962:

↑ Einsatz PEMFC im Gemini-Programm

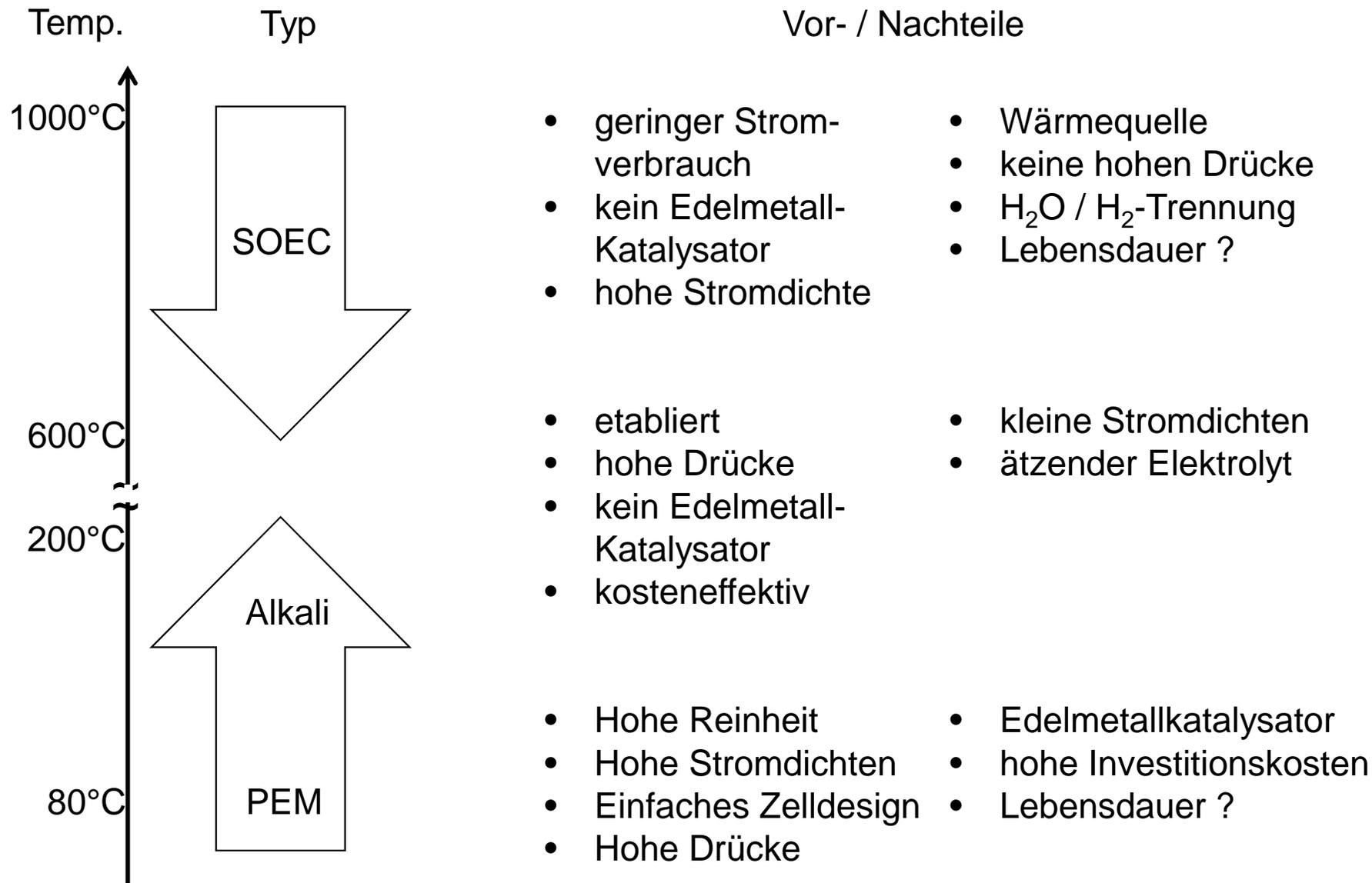
1966:

1987: Erster 100kW PEM-Elektrolyseur von BBC

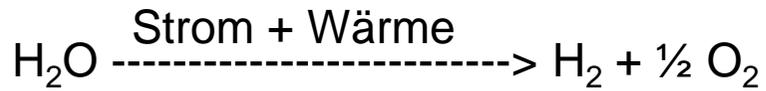
Hoch- und Niedertemperaturelektrolyse



Arten der Elektrolyse



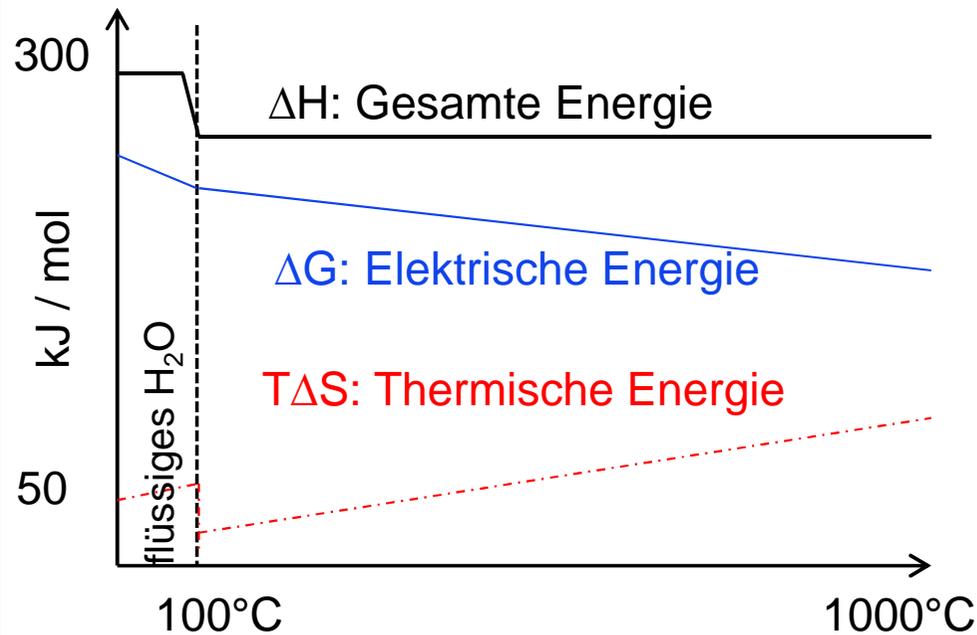
Hochtemperaturwasserelektrolyse



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$U_N = -\frac{\Delta G_0(T)}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}\sqrt{p_{\text{O}_2}}}\right)$$

Elektrische-, Thermische-, und Gesamte Energiebedarf der Wasserelektrolyse *



- ΔG sinkt mit steigender Temperatur
von ~ 237 bei 25°C auf 183KJ/mol bei 900°C
- $\Delta H \sim$ konstant
- Hohe Temperaturen reduzieren den elektrischen Energiebedarf
- $\eta_{\text{elektrisch-chemisch}} > 100\%$

Betriebsmodi

- endotherm: $\Delta G < \Delta H \rightarrow \eta > 100\%$
- thermoneutral: $\Delta G = \Delta H \rightarrow \eta = 100\%$
- exotherm: $\Delta G > \Delta H \rightarrow \eta < 100\%$

* Hydrogen and Fuel Cells, 2010 WILEY-VCH