

Batterie- und Brennstoffzellensysteme

# Alternative elektrochemische Energiespeicher

André Weber

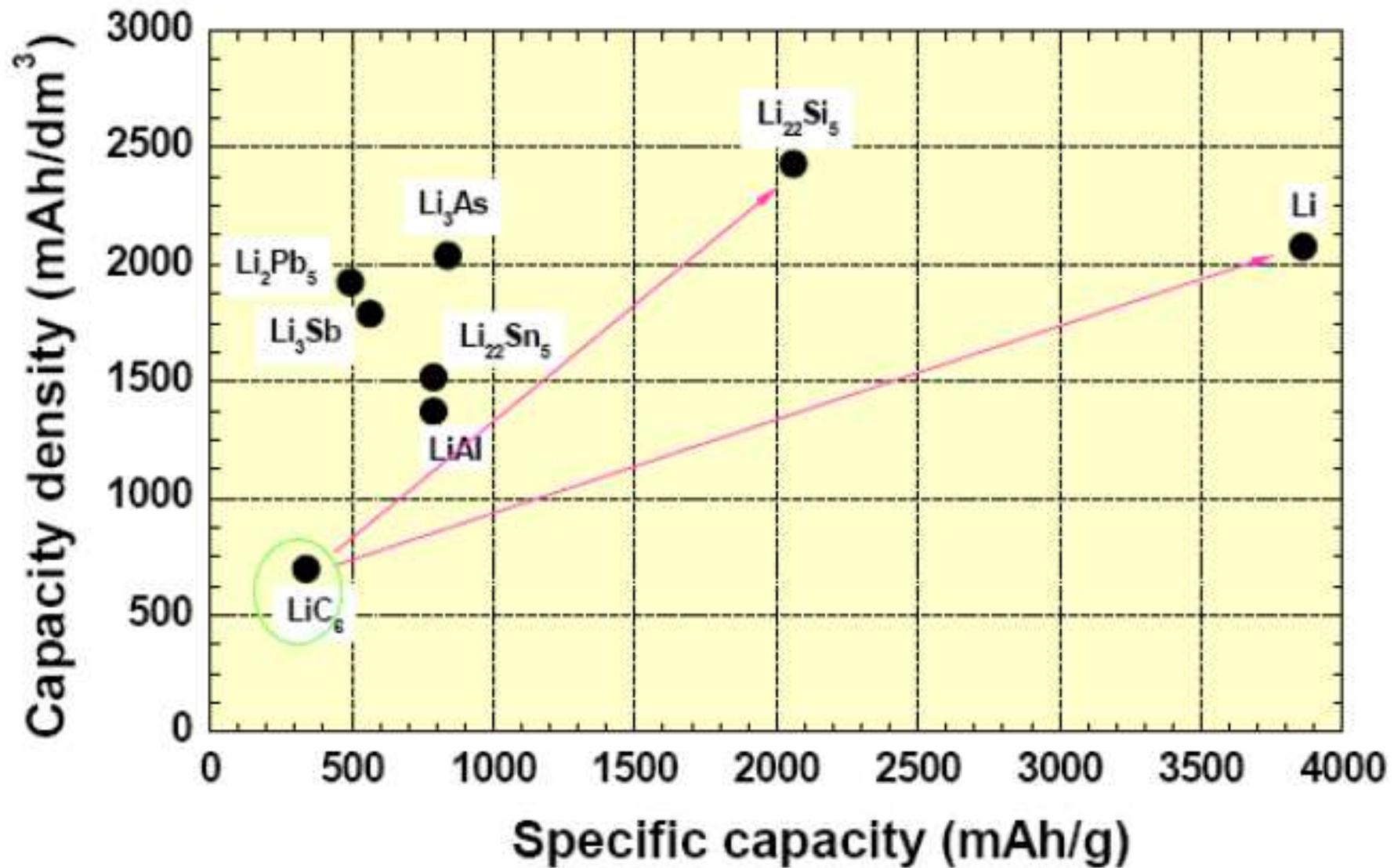
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE  
Adenauerring 20b, Geb. 50.40 (FZU), Raum 314  
phone: 0721/608-7572, fax: 0721/608-7492  
[andre.weber@kit.edu](mailto:andre.weber@kit.edu)

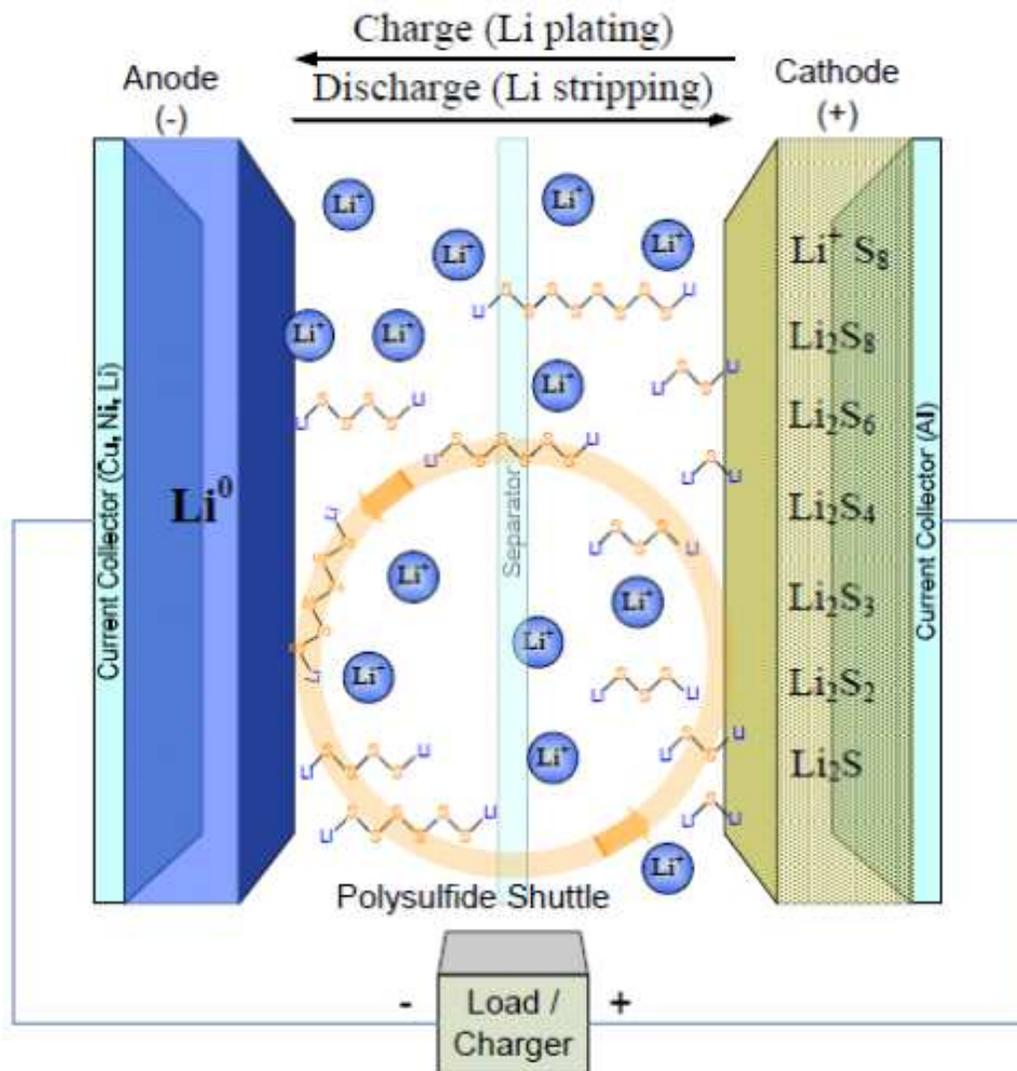


Li Batterie Kombination	Theoretische spezifische Energiedichte (Wh/kg)	Theoretische spezifische Kapazität (mAh/g aktives Material)
Li / $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	428	285
$\text{LiC}_6$ / $\text{Li}_x\text{CoO}_2$	570	273
Li / $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$	890	412
Li / $\text{Li}_x\text{TiS}_2$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

# Alternative „Li“-Batterien

## Energiedichte Anodenwerkstoffe





## Vorteile:

- Hohe theoretische Kapazität (1675 mAh/g) und hohe spezifische Energiedichte (2500 Wh/kg) (vollständige Reaktion zu Li<sub>2</sub>S)
- Niedrige Materialkosten und hohe Verfügbarkeit von Schwefel
- Umweltfreundliche Materialien (nicht toxisch)
- Intrinsischer Schutz gegen Überladung

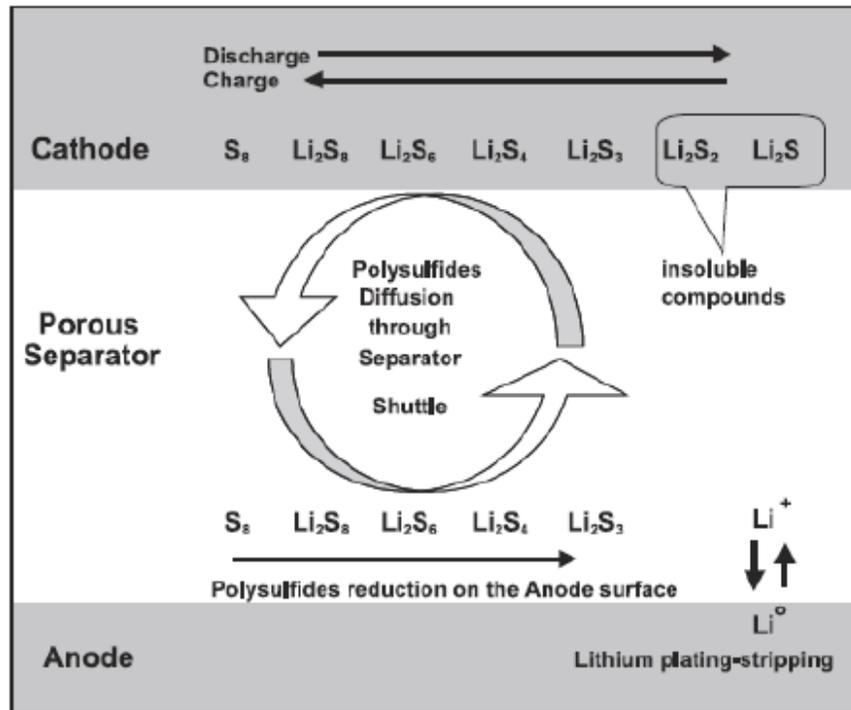
Stand Sion Power (Kollaboration mit BASF):

Kapazität 2.4 – 2.8 Ah

Spannung 2.1 V

Spezifische Energie 350 - 380 Wh/kg

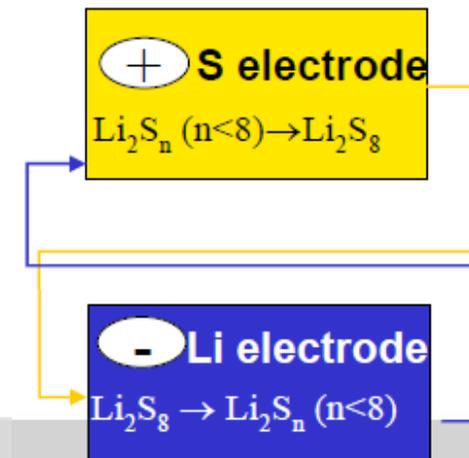
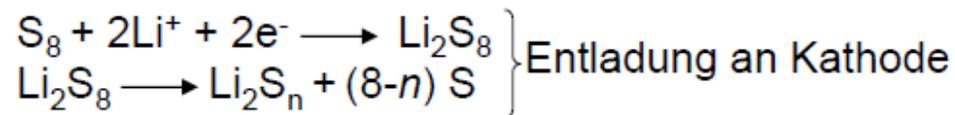
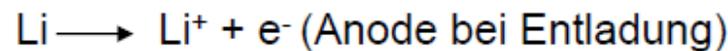
Zyklen ?, Temperatur?

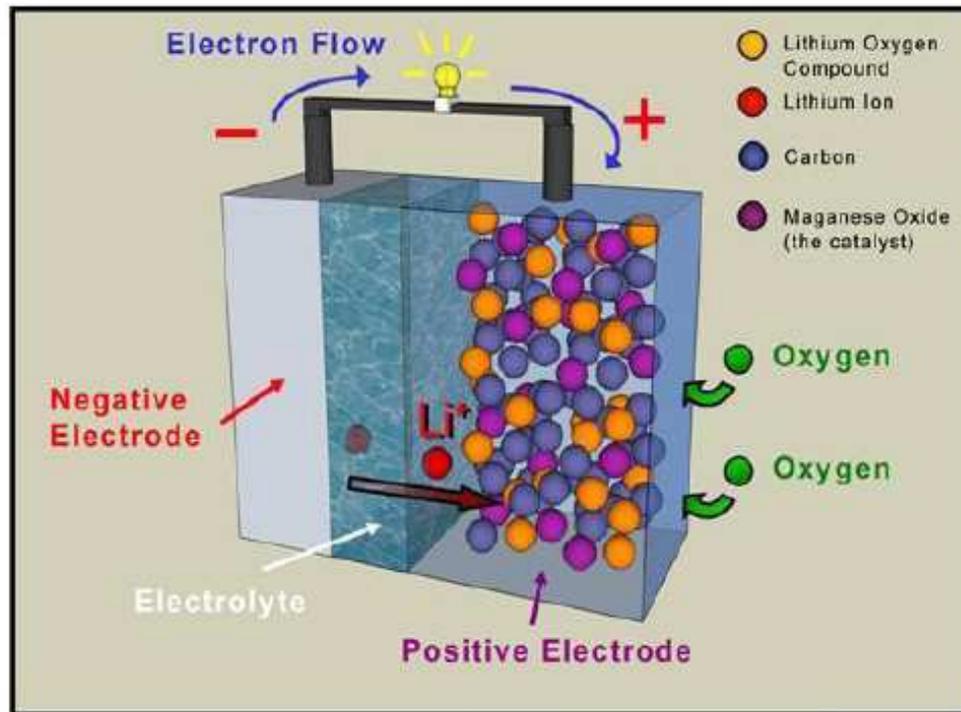


- RedOx-Reaktionsmechanismus (Lithium an der Anode und S werden oxidiert/reduziert) → hohe Energiedichte
- Während der Entladung werden Li-Polysulfide ( $Li_2S_n$ ,  $2 < n < 8$ ) gebildet
- Bei Beladung werden die Polysulfide nicht komplett zu Schwefel reduziert

Shuttle Mechanismus:

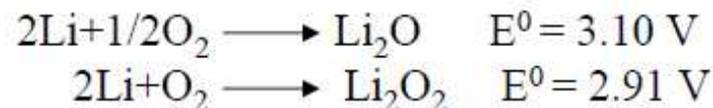
- × Selbentladung der Batterie
- ✓ Schutz gegen Überladung





## 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

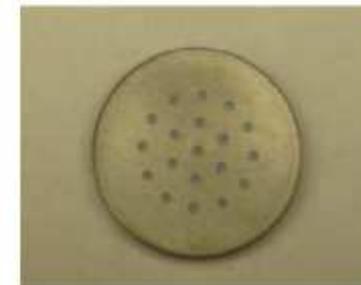


Stand: Zelldemonstratoren

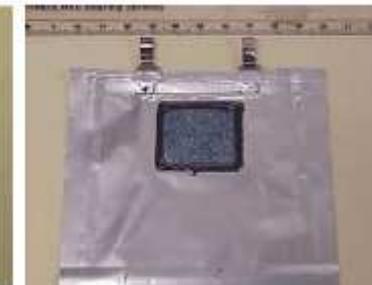
PolyPlus; Quallion,  
Lithion/Yardney



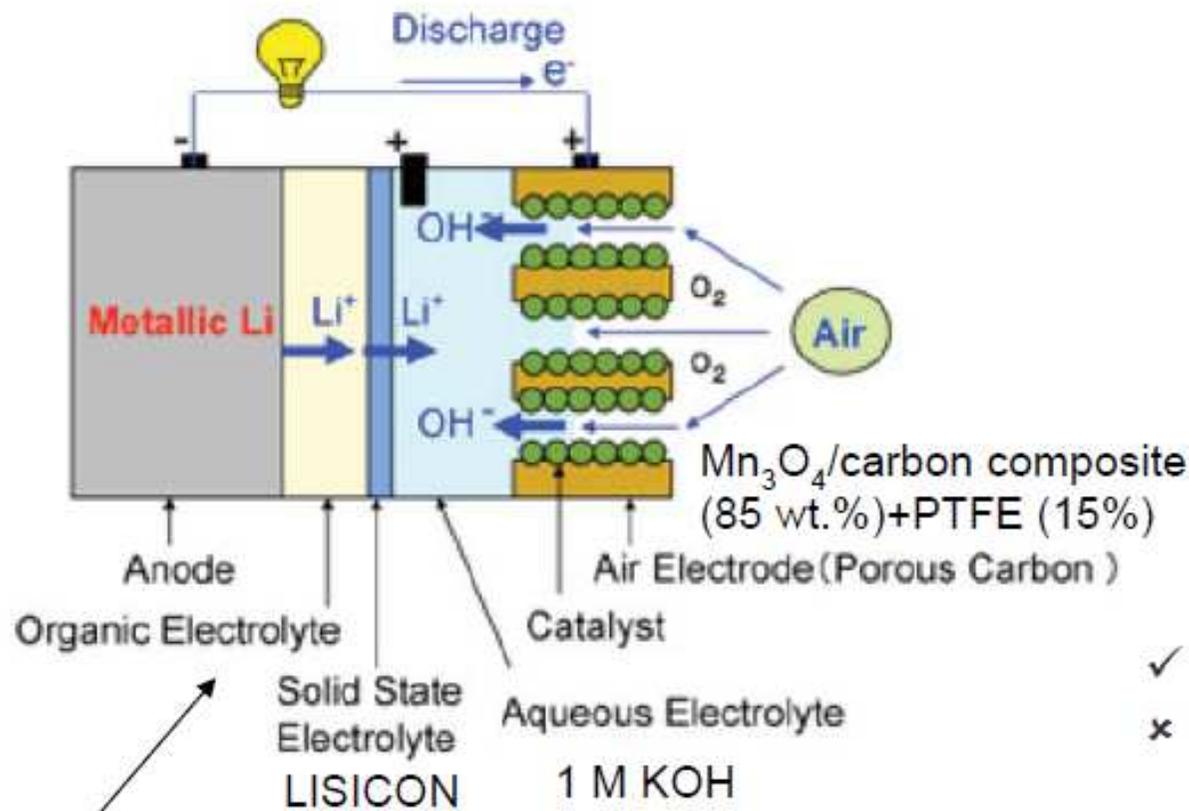
Li/air cell



coin-type Li/air cell



Li/air pouch cell

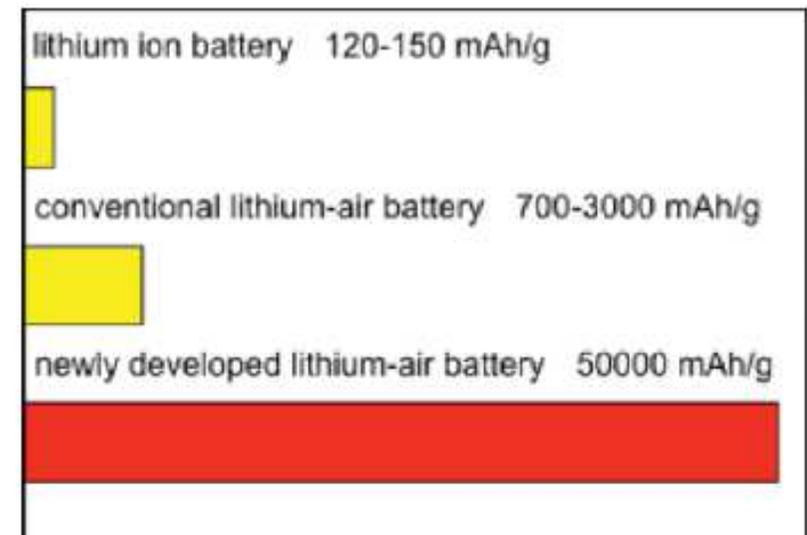


1 M  $\text{LiClO}_4$  in EC/DMC

Positive electrode :  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Negative electrode :  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Battery reaction :  $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Li}^+ + 4\text{OH}^-$



- ✓ 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

# Anwendungen für Festelektrolyte

## Lithium-Luft Batterie

### Funktionsweise

#### Allgemein

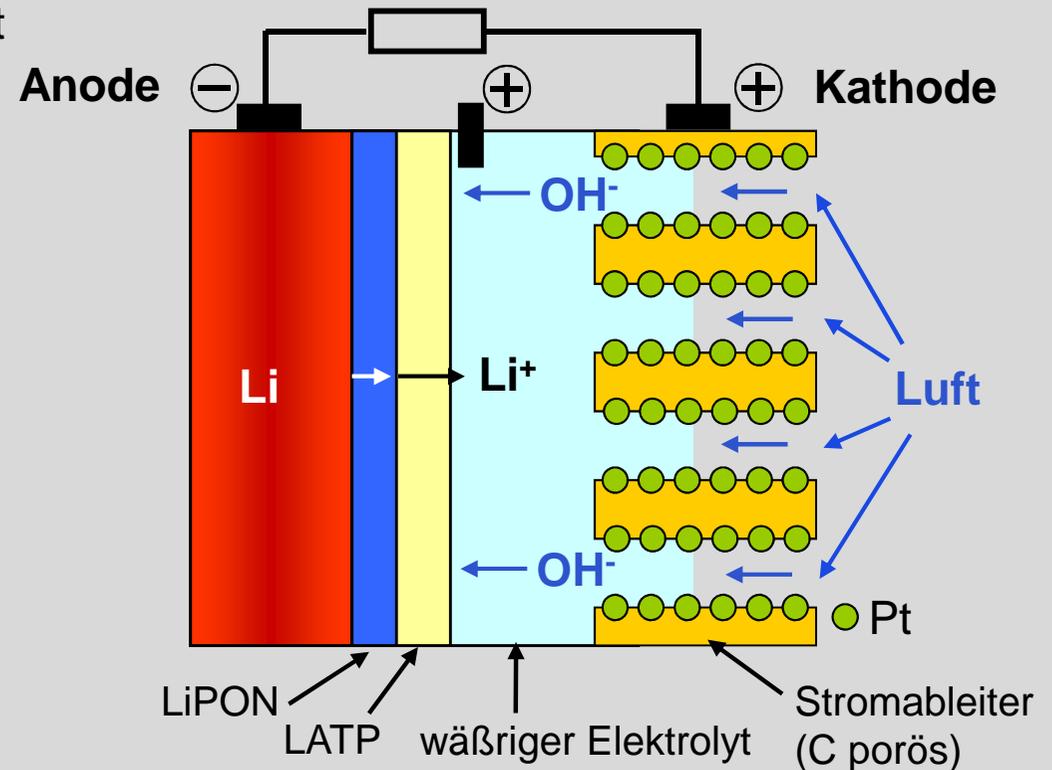
- hohe Kapazität der Anode wird ausgenutzt
- theoretische Kapazität 11,14 Wh/g
- Kathode wirkt nicht begrenzend
- Zellspannung 3,45V

#### Reaktionsgleichung



#### In Untersuchung:

- Leitfähigkeit der Festelektrolyte
- chemische Stabilität der Festelektrolyte
- Nebenreaktionen am Katalysator

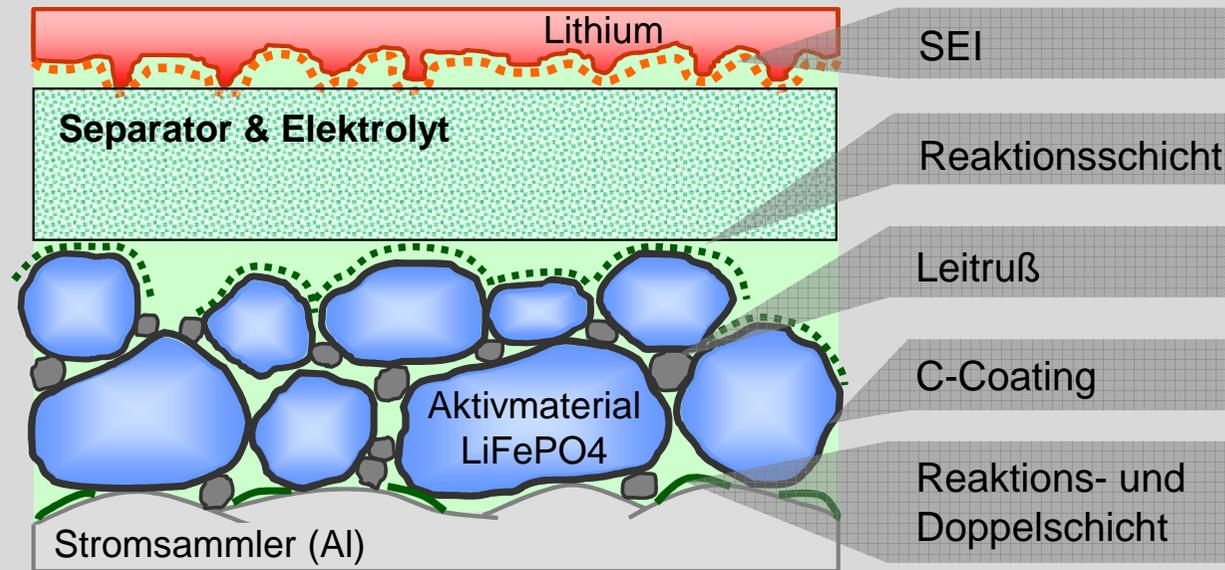


$\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (LAMP) NASICON-Struktur (kristallin)  
 $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-y}\text{N}_y$  (LiPON) Lithium-Phosphoroxynitrid (Glas)

# Anorganische Festkörperelektrolyte

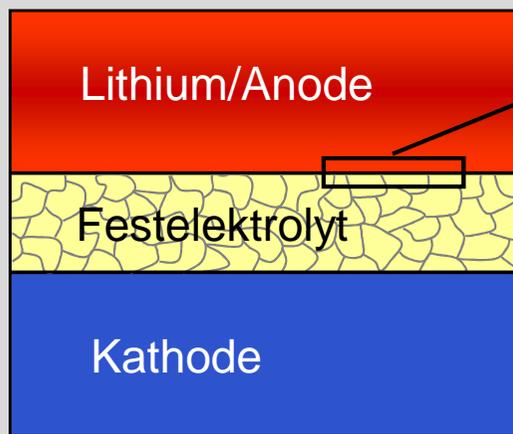
## Motivation

### Aufbau Li-Ionen Zelle mit Flüssigelektrolyt

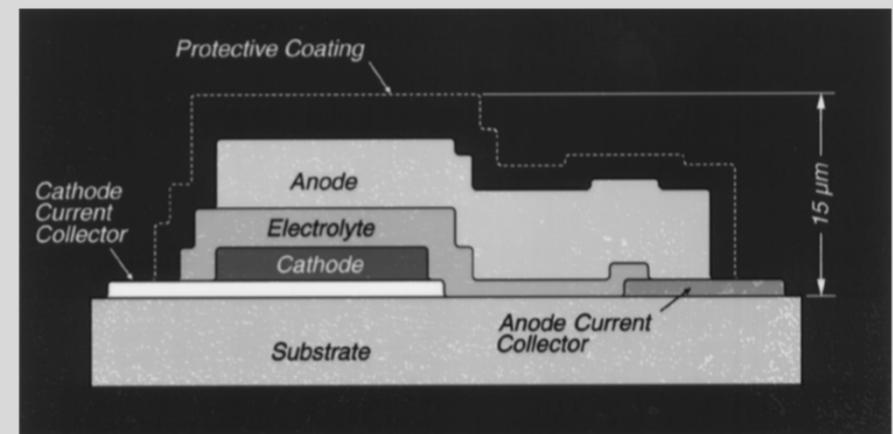


### Zelle mit LIPON

- miniaturisierte Li-Ionen Zelle
- Zyklenanzahl >50
- Herstellung PVD-Sputtern



Bates, Dudney SSI 135 (2000) 33-45



# Theoretische spezifische Energien

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

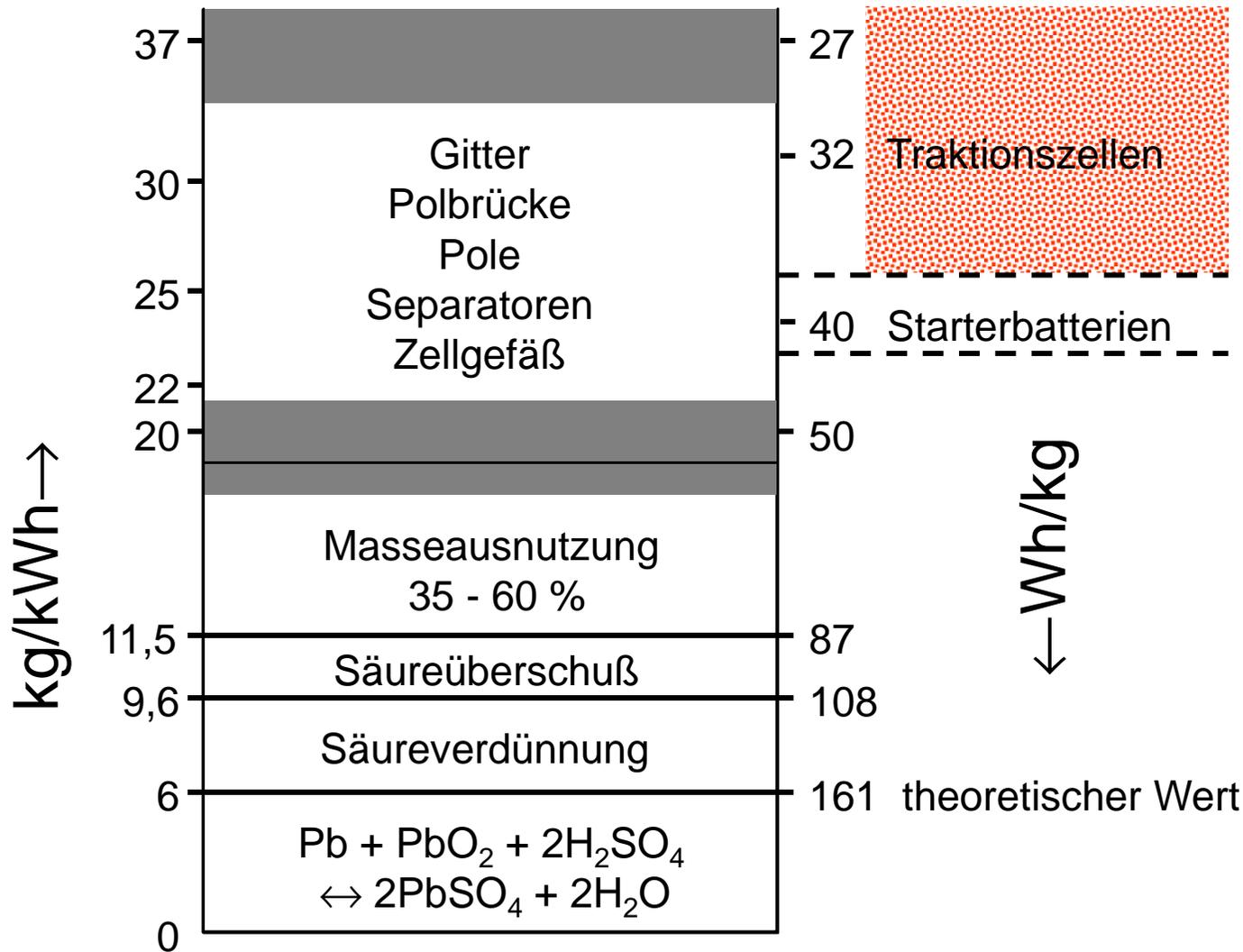
$$w_{pr,M} = \frac{\text{elektrische Energie}^*}{\text{Gewicht der Batterie}}$$

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

\* aus der geladenen Batterie entnehmbar

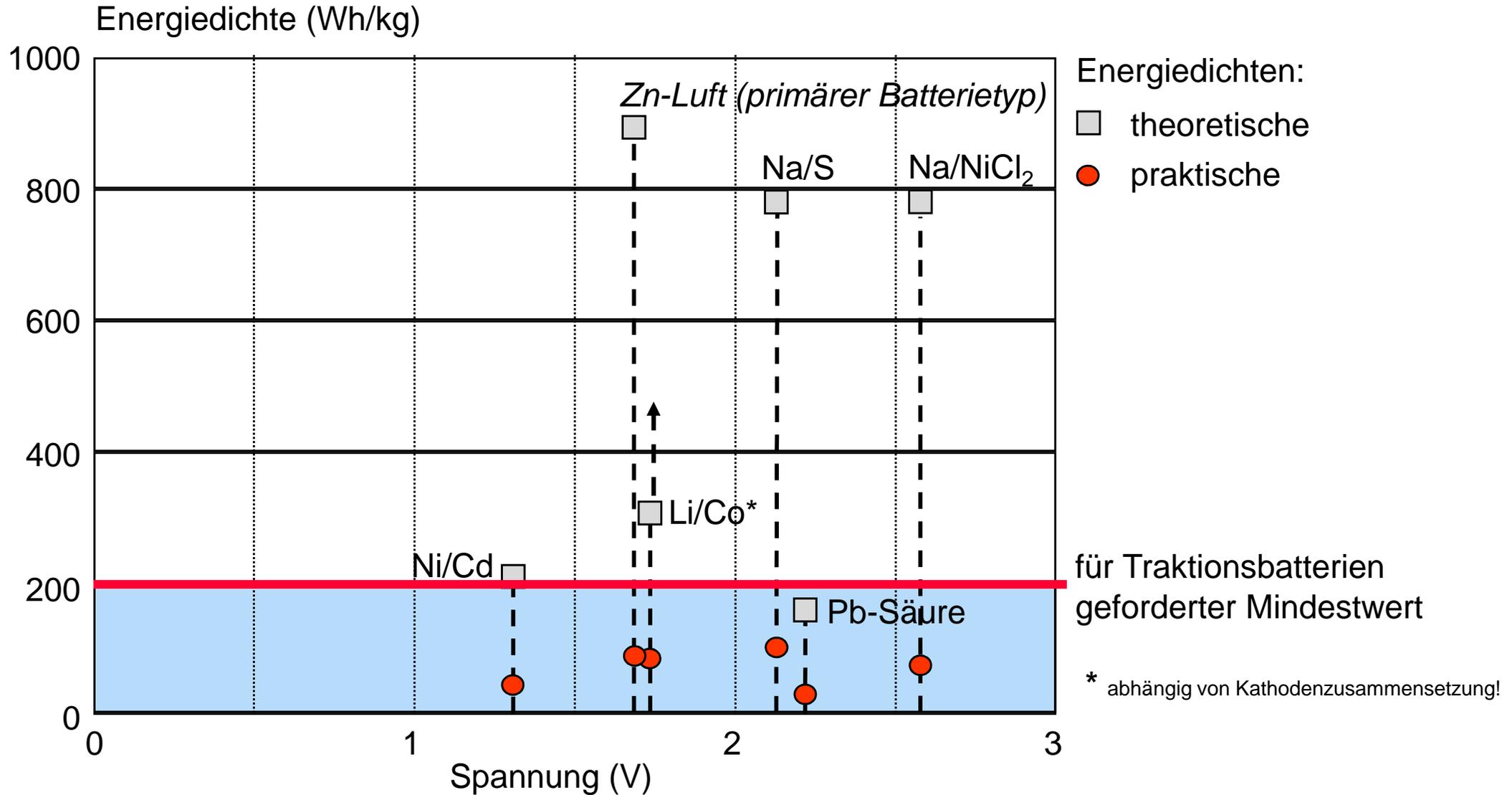
# Theoretische und praktische Energiedichte

## Beispiel: Blei - Batterie

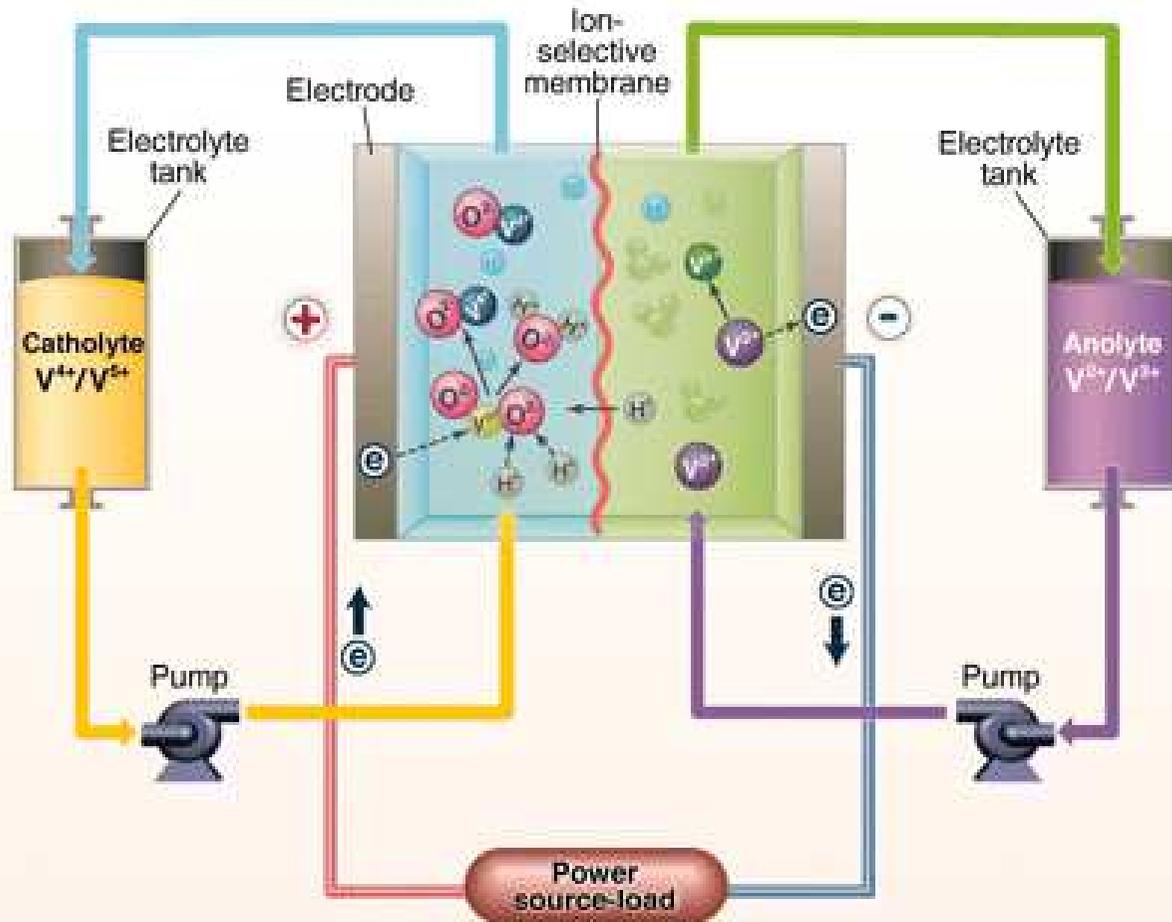


Im Mittel sind nur 10 bis 30 % des theoretischen Potentials einer Batterie nutzbar. "Overhead"

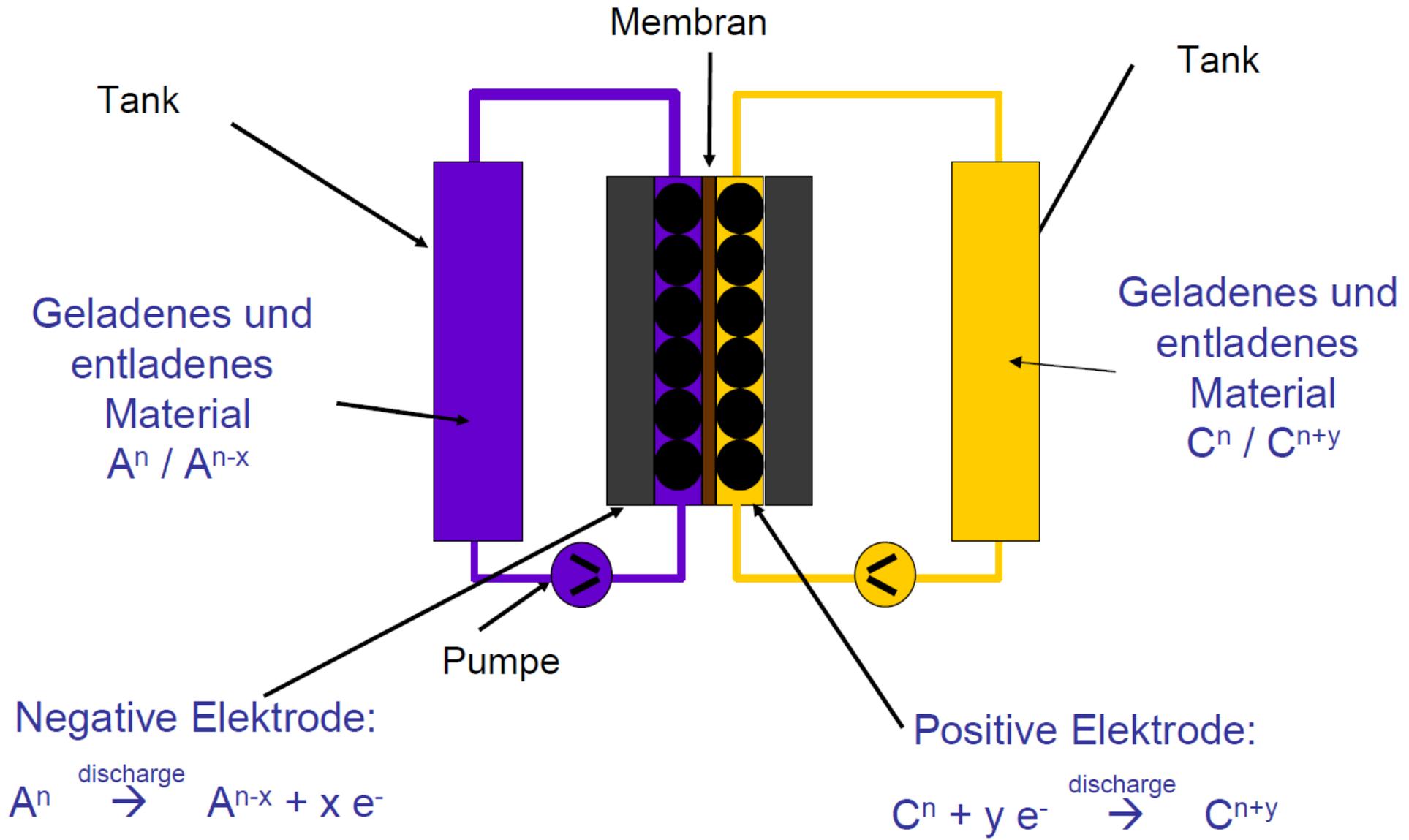
# Theoretische und praktische Energiedichten verschiedener Batterie - Typen



# Redox-Flow Batteries

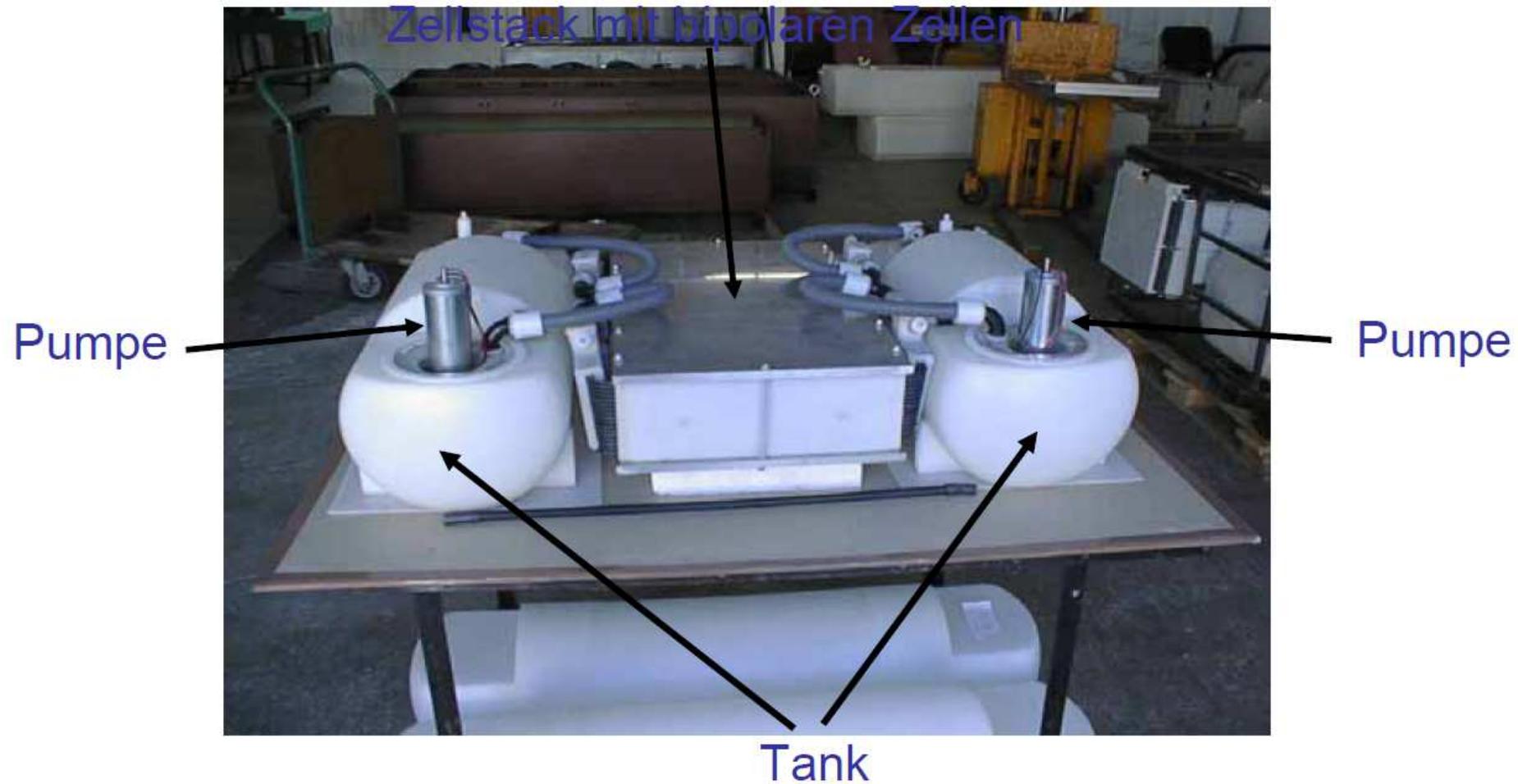


# Redox-Flow Batterie





# Redox-Flow Batterie Systemdesign



# Redox-Flow Batterie Auslegung

Leistung

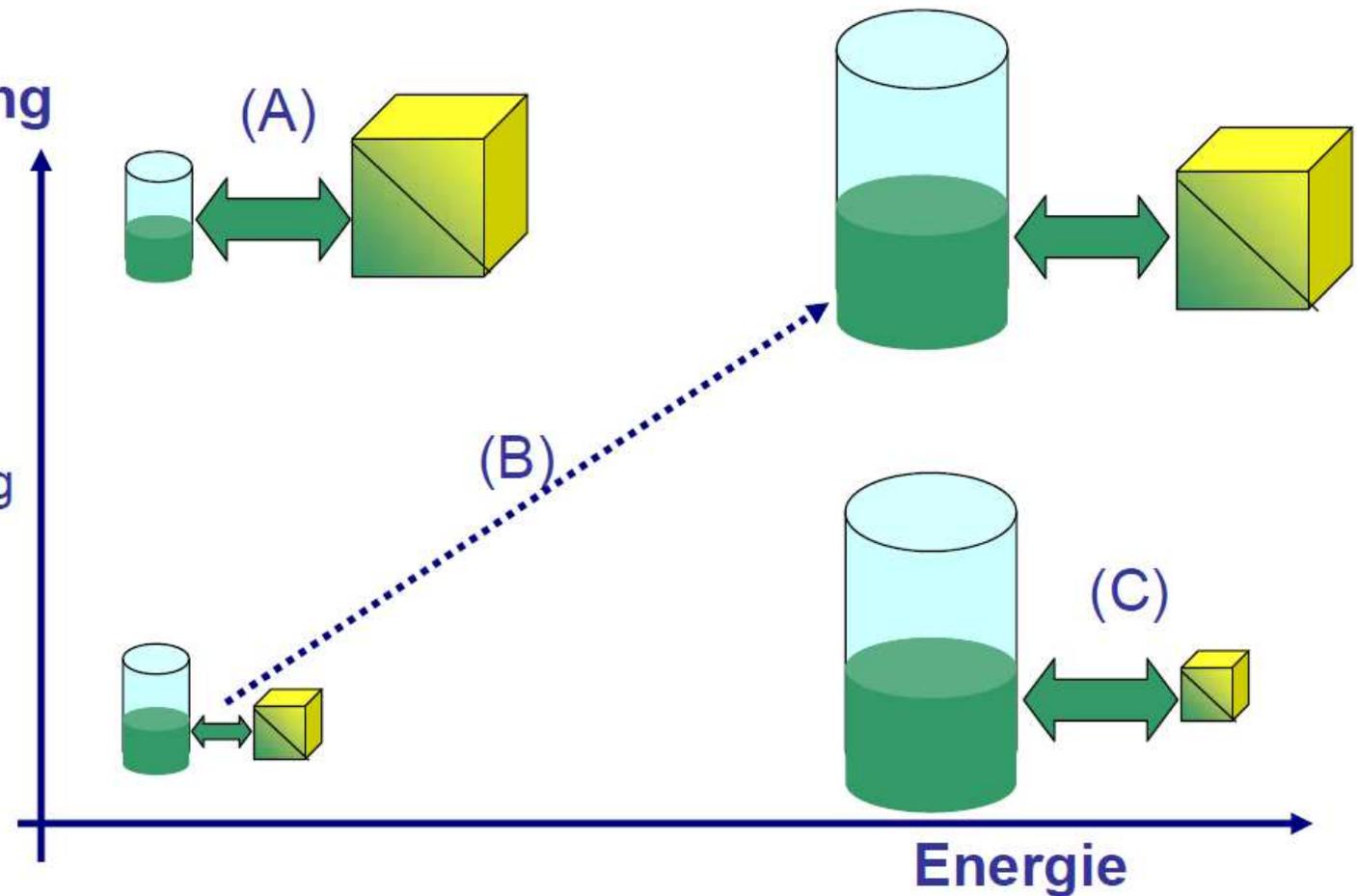
Mögliche Auslegung:

(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

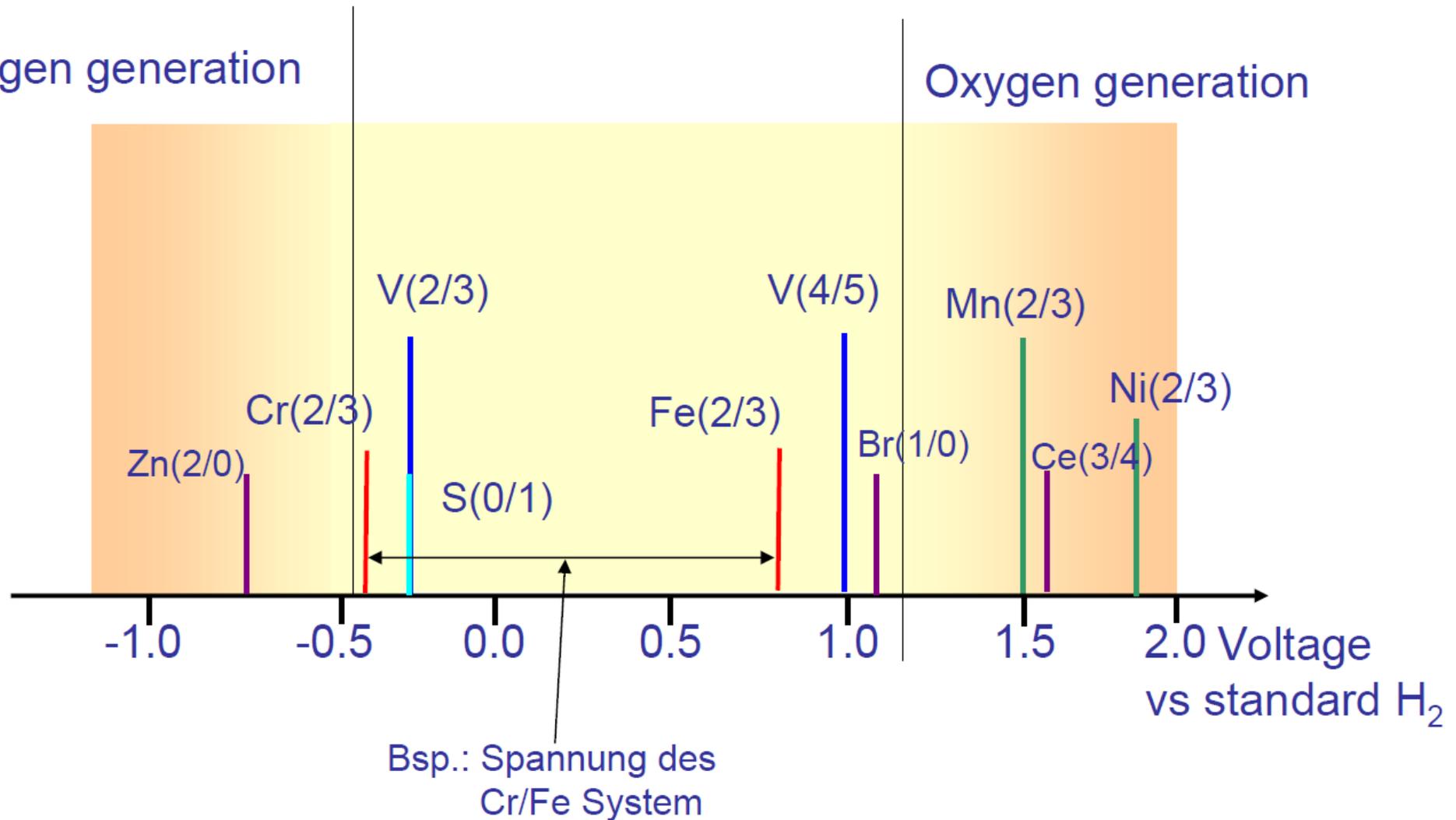
- Die Entwicklung von Redox Flow Batterien begann mit dem Fe-Ti System in den 70er Jahren. Verwendet wurde  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{TiCl}_2$ , beide in einem alkalischen Elektrolyten.
- Zur Erzielung besserer Eigenschaften wurde  $\text{Ti}^{2+}$  durch  $\text{Cr}^{2+}$  ersetzt.
- Während der 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

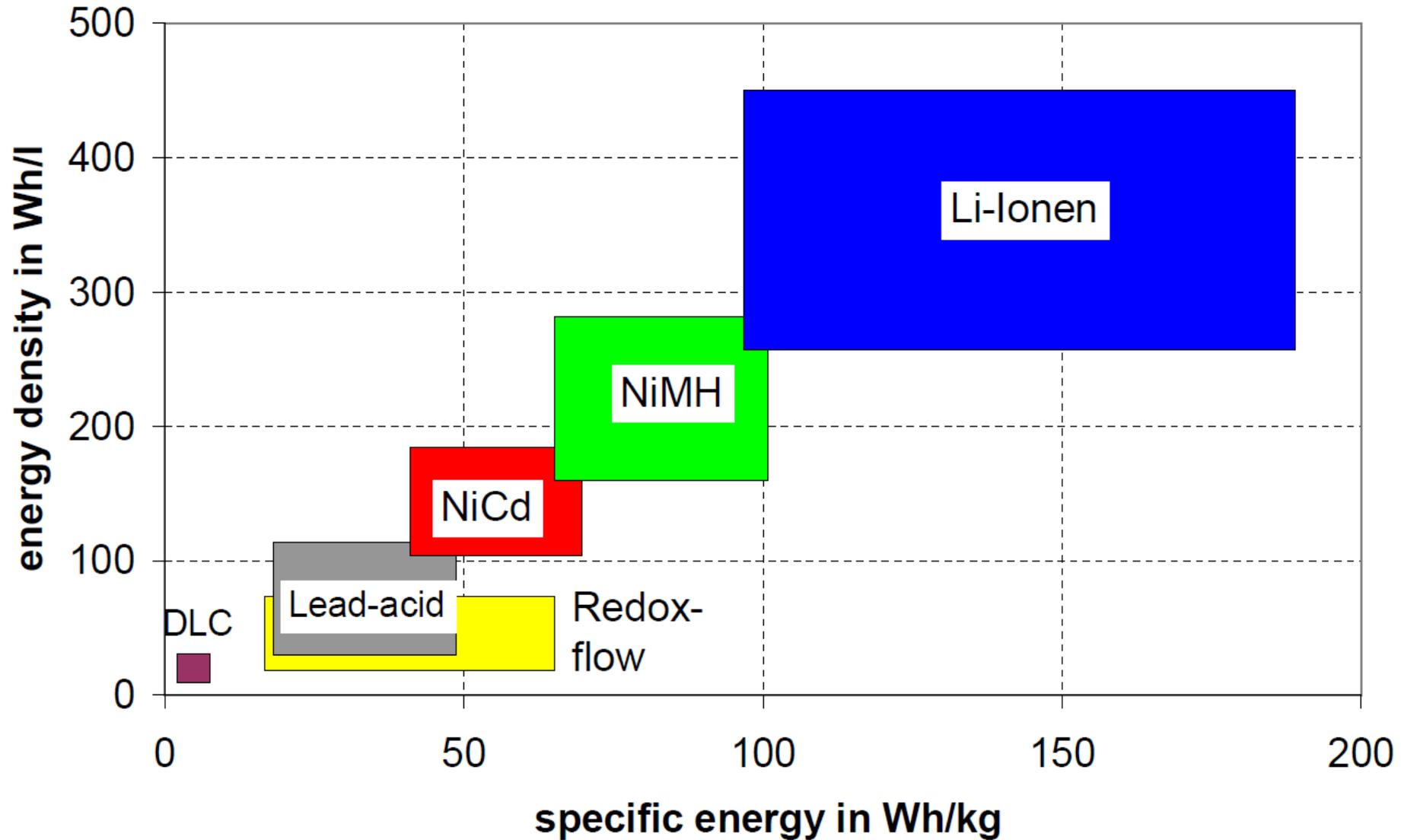
Hydrogen generation

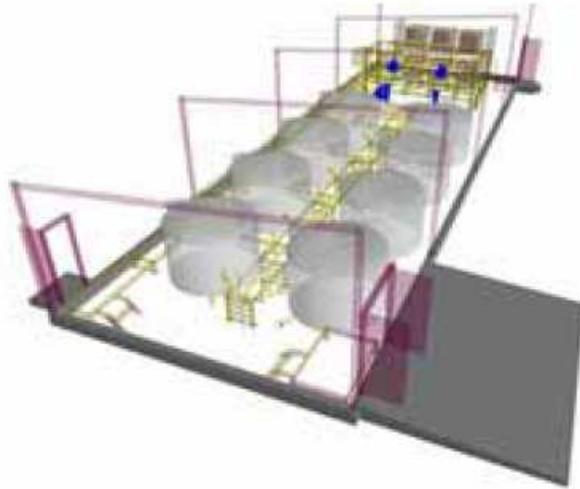
Oxygen generation



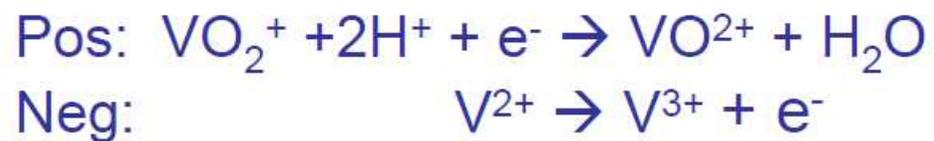
# Redox-Flow Batterie

## Vergleich mit anderen Systemen





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



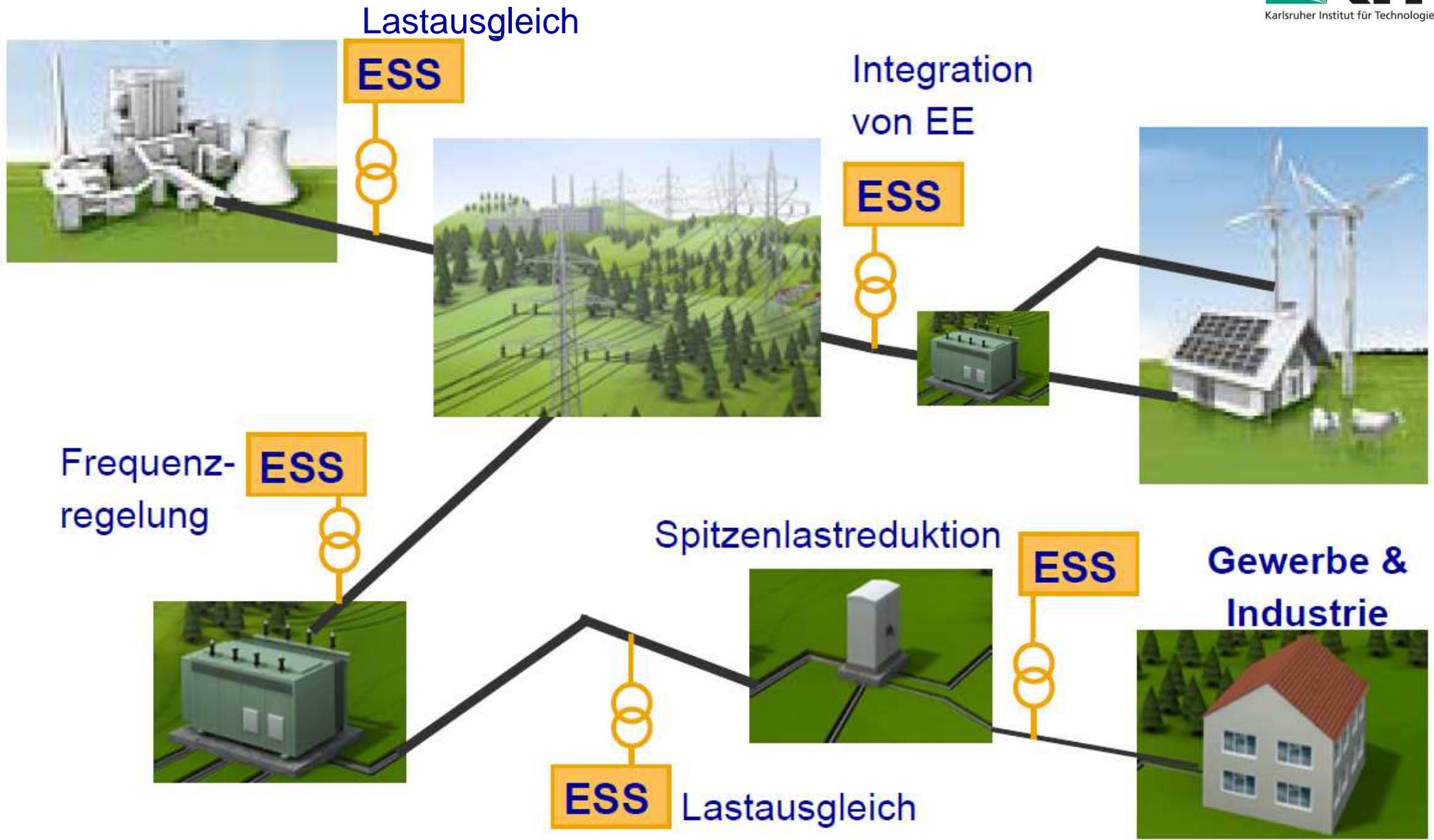
Lebensdauer: 10 000 Zyklen und mehr  
(Herstellerangaben)

## DATEN VON REDOX-FLOW-BATTERIEN

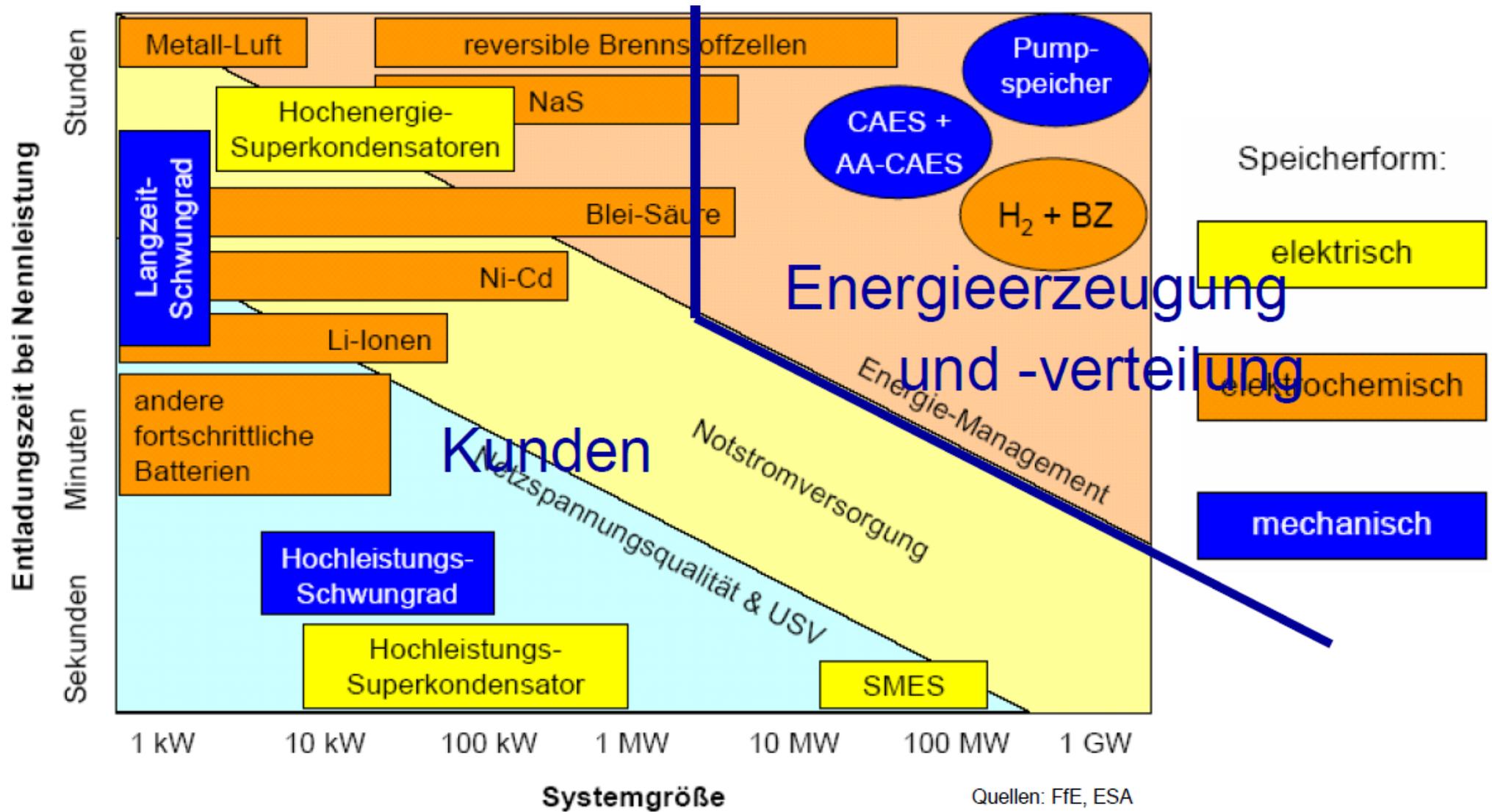


Redox-Flow-System	Energiedichte Elektrolyt [Wh/l]	Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	Arbeitsbereich [°C]	DC-Wirkungs- grad*
Eisen-Chrom	40	100	5 - 60	75 %
Zink-Brom	96	> 100	20 - 50	65 - 75 %
Polysulfid-Bromid	80	60		60 - 75 %
Vanadium-Vanadium	30	80	0 - 40	70 - 86 %
Vanadium-Bromid	35 - 70			66 - 75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

# Energiespeicher für das Versorgungsnetz

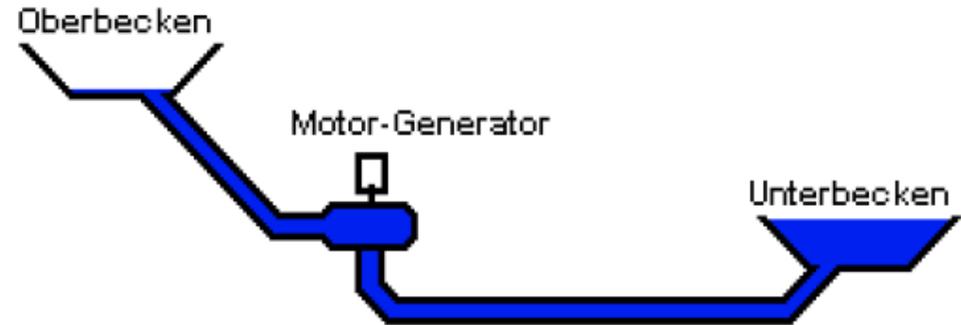


# Speichersysteme



# 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
<b>Austria</b>	<b>Kops II</b>	<b>2008</b>	<b>798</b>	<b>450</b>	<b>48 I+II</b>	<b>370</b>

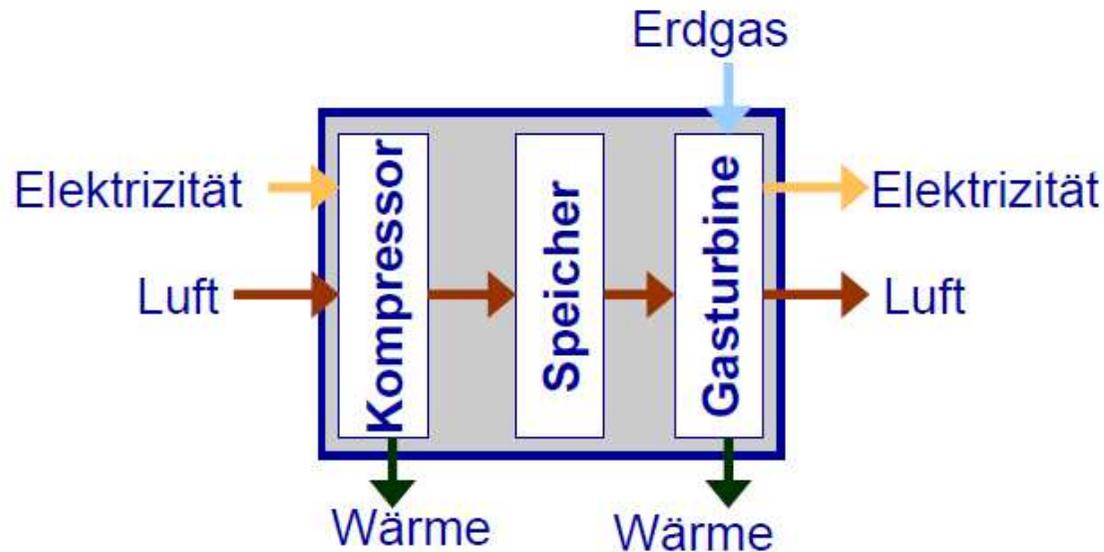
Quelle: EAS, veag

# Druckluftspeichersysteme

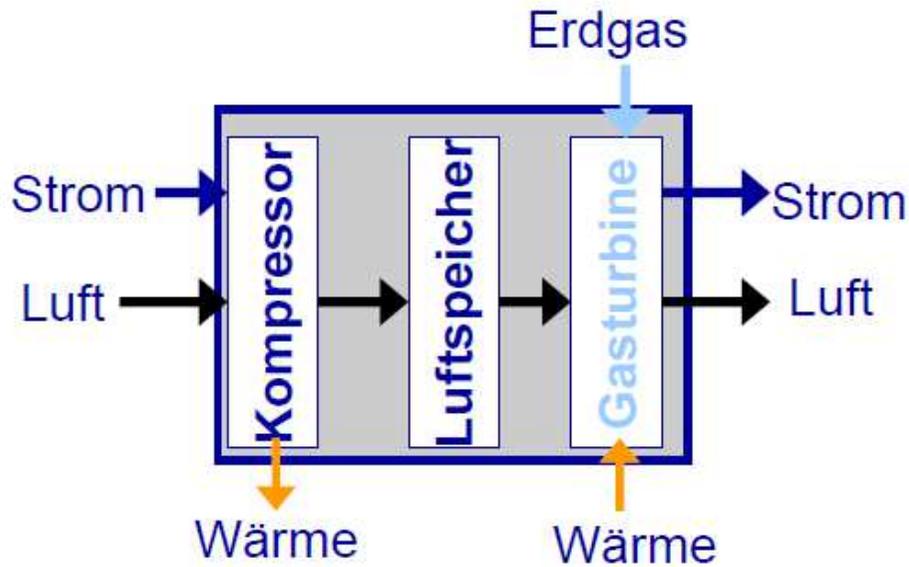
Prinzip: Gasturbine mit Druckluftspeicher

Einsatzstatus:

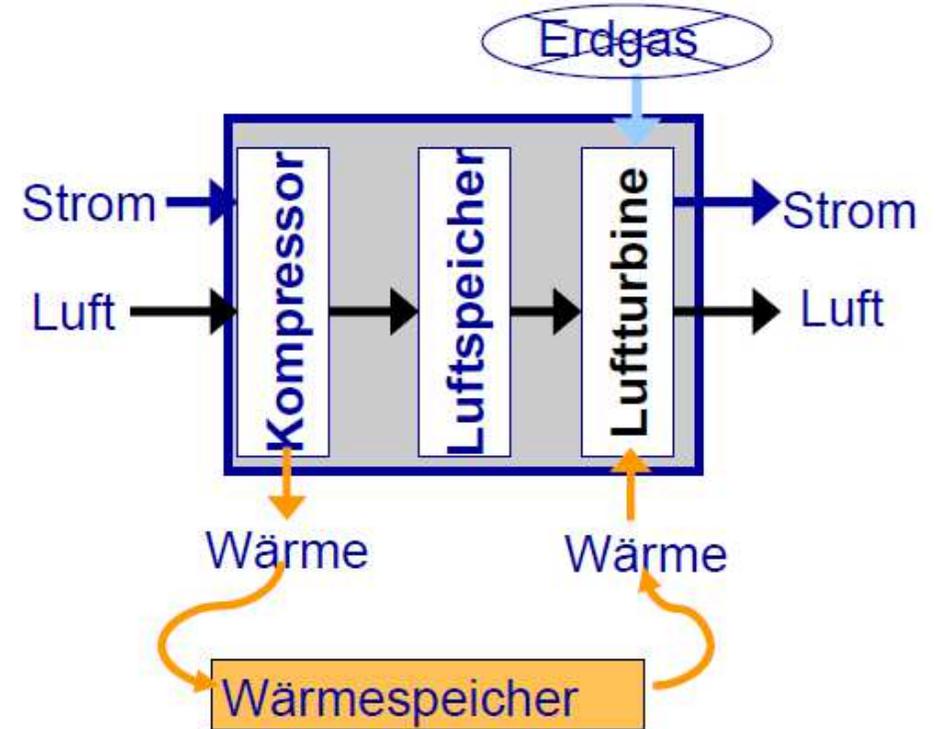
Bundesland/ -staat	Inbetrieb- nahme	Max. Leistung [MW]	Entladezeit [h]	Anlagekosten [Mio. €]
D (Huntorf)	1978	290	2-3	47 <sub>(1974)</sub>
USA (Alabama)	1991	110	26	65
USA (Ohio)	nach 2007	2700	192	>1000



# 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.



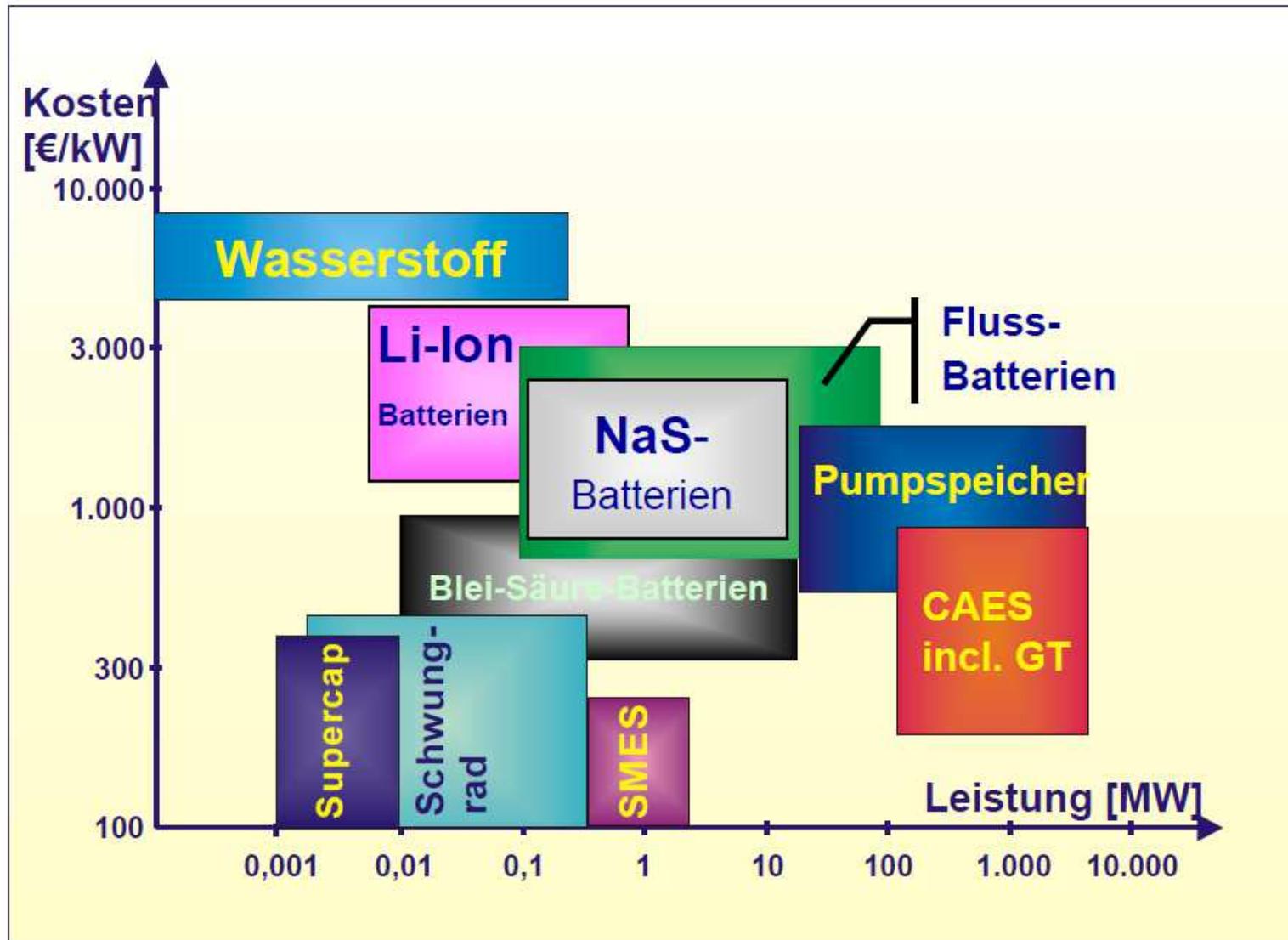
# Elektrochemische Speichersysteme

## NaS-Batterie (Japan)

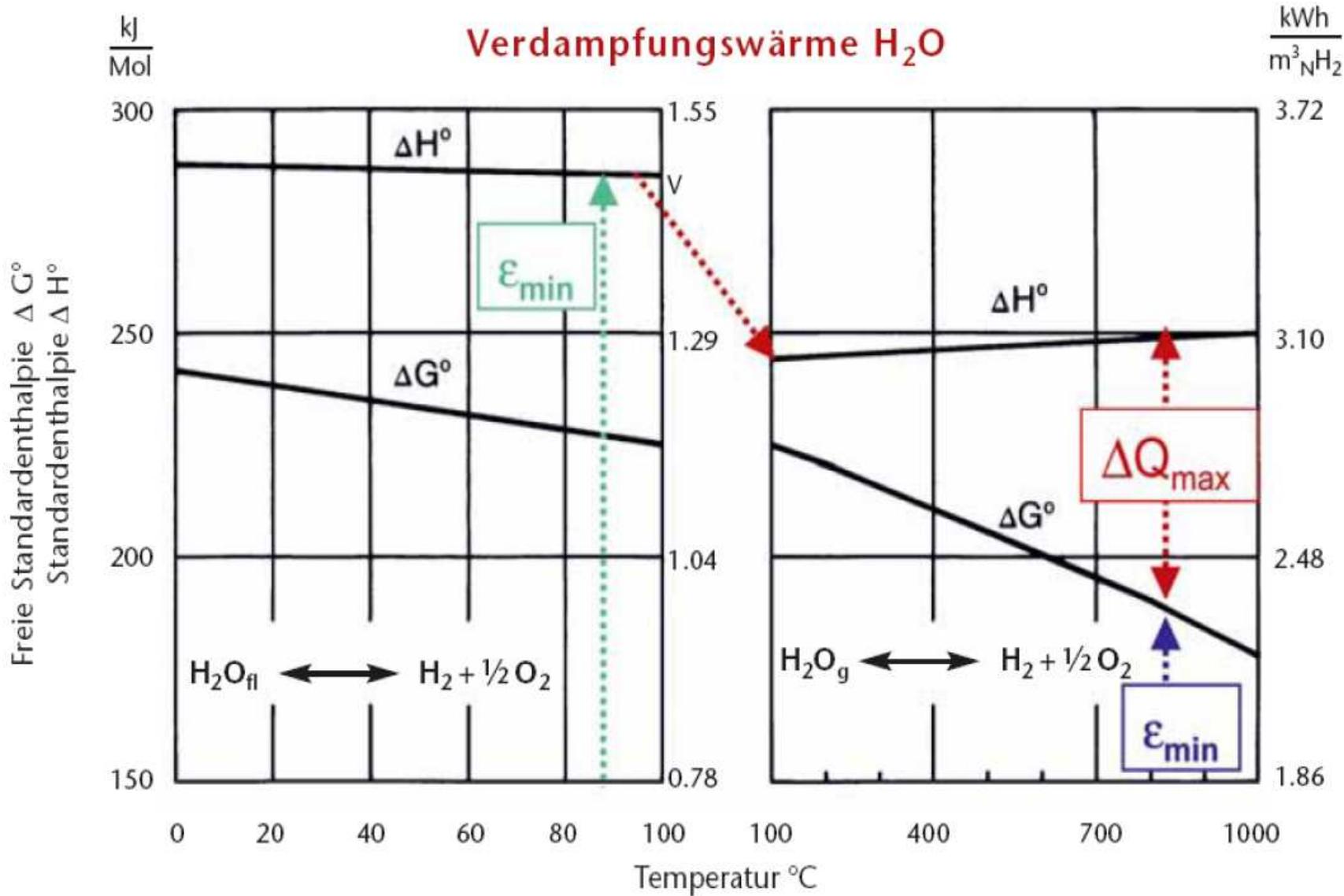
- › Über 40 wirtschaftliche Anwendungen seit 2003
- › Alle im MW Bereich
- › Genutzt für:
  - › Lastbegrenzung
  - › Unterbrechungsfreie Stromversorgung
  - › Notstromversorgung
- › Größte NaS Batterie Anwendung:  
9,6 MW; 57,6 MWh  
(Hitachi)



# Speichersysteme im Vergleich



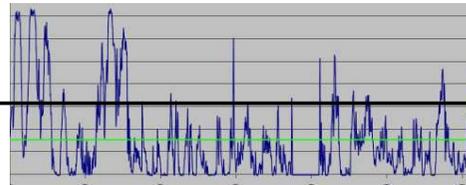
# Elektrolyse Thermodynamik



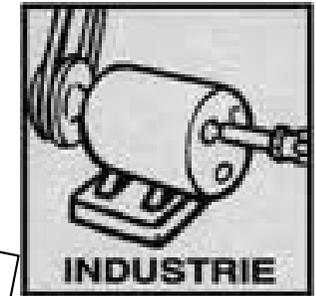
# Potential von H<sub>2</sub>



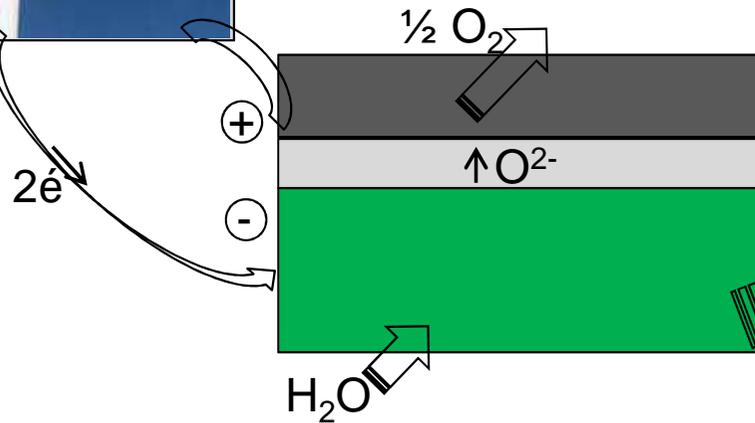
Schwankungen



Brennstoffzelle



Hochtemperaturelektrolyse



Rückverstromung

Industriebedarf

BSZ-Autos

Erdgasnetz

Speicher



Die hohe Speicherdichte von H<sub>2</sub> ermöglicht Energiewischenspeicherung in Terrawattstunden-Bereich für Zeiträume von mehreren Tagen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

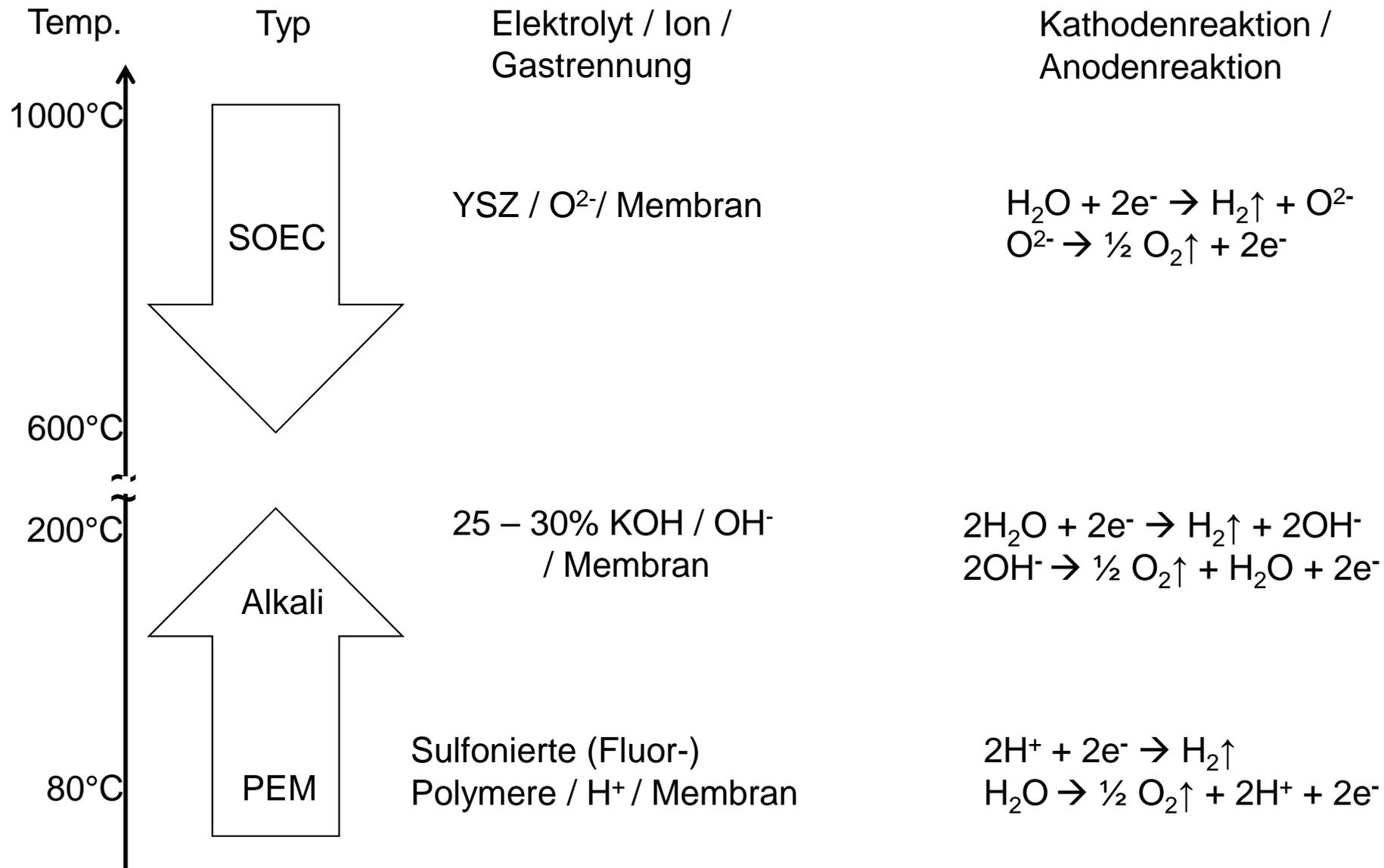
1962:

↑ Einsatz PEMFC im Gemini-Programm

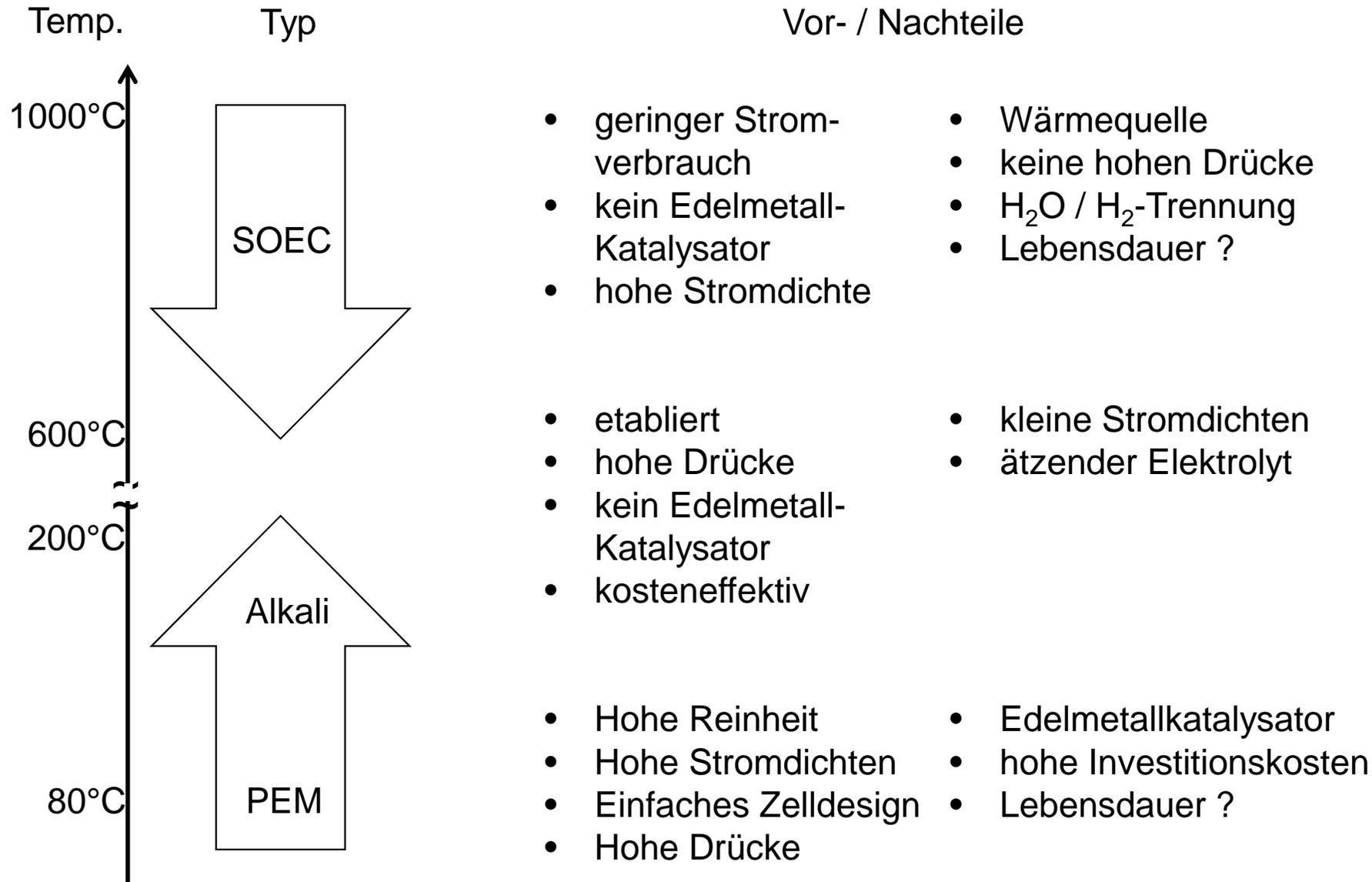
1966:

1987: Erster 100kW PEM-Elektrolyseur von BBC

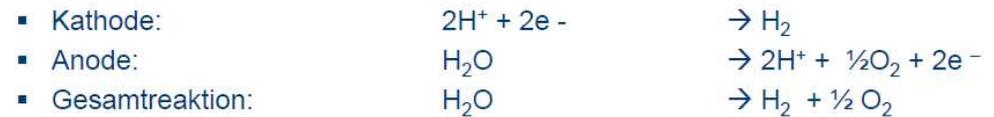
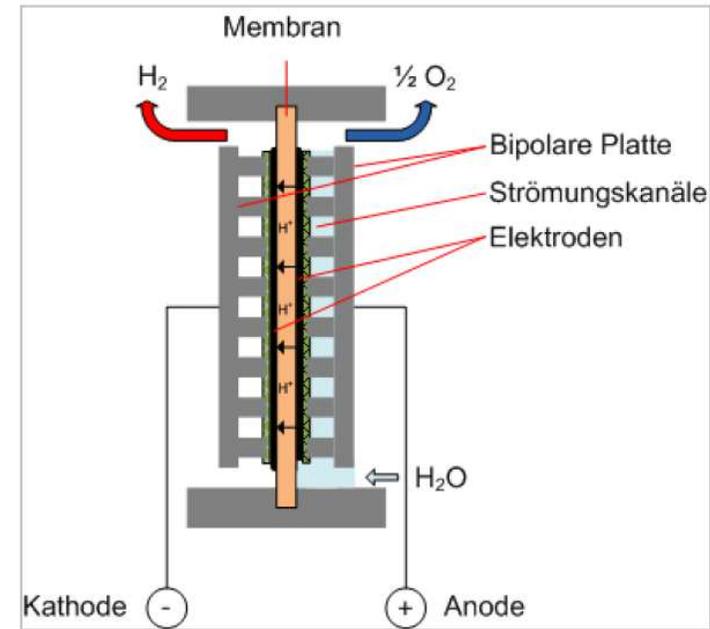
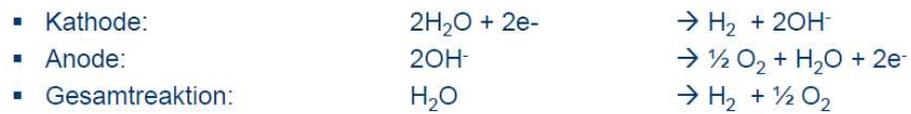
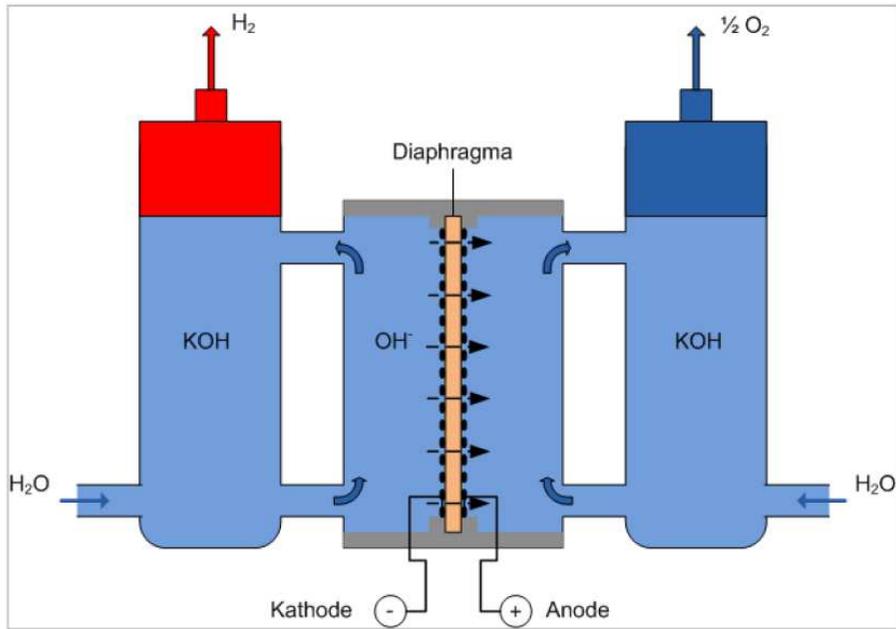
# Hoch- und Niedertemperaturelektrolyse



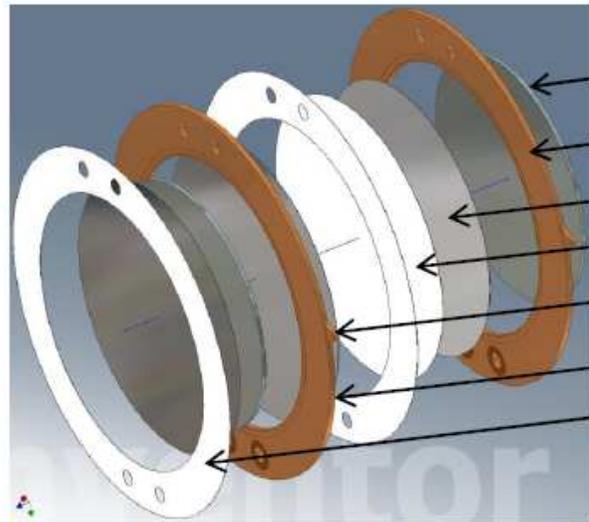
# Arten der Elektrolyse



# Alkalische und PEM-Elektrolyse



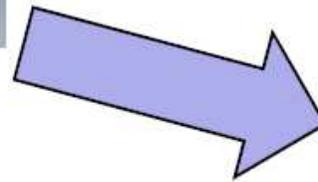
# Alkalischer Elektrolyseur - Stack



- Bipolarblech (Trennblech)
- Zellenrahmen (Anode)
- Elektrode (Anode)
- Diaphragma
- Elektrode (Kathode)
- Zellenrahmen (Kathode)
- Dichtung Zellenrahmen

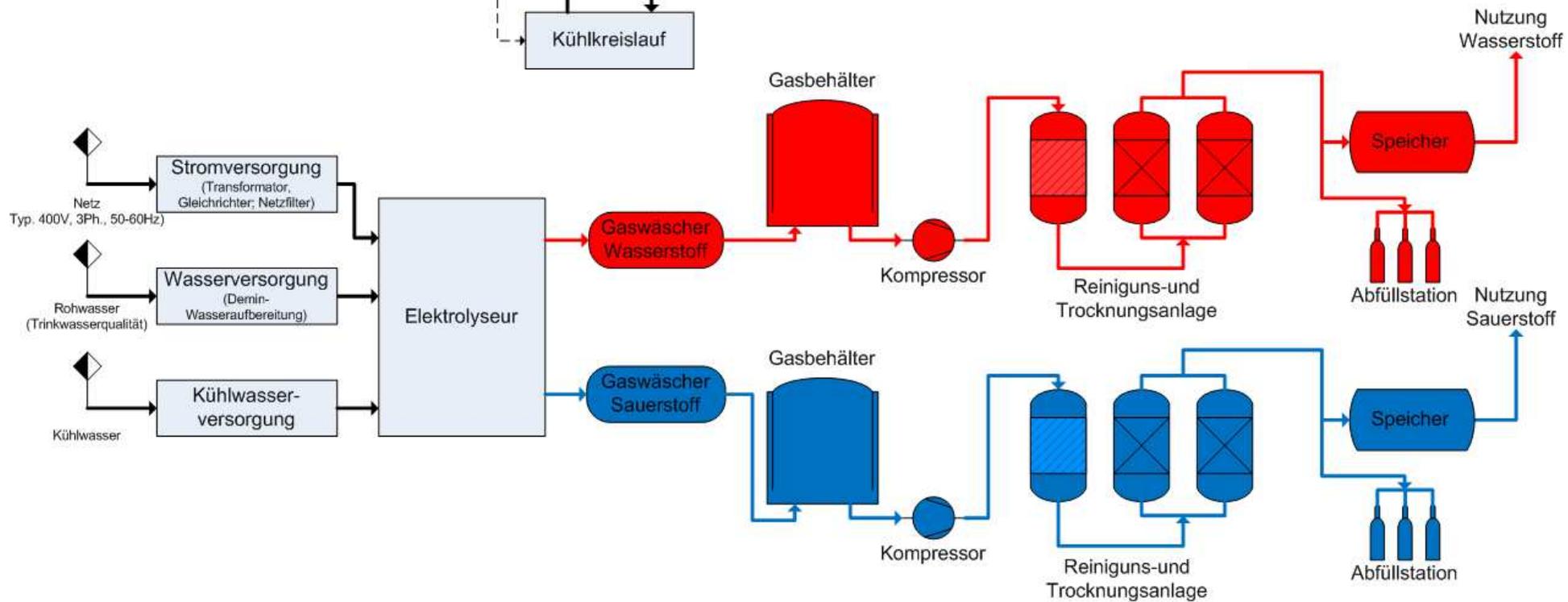
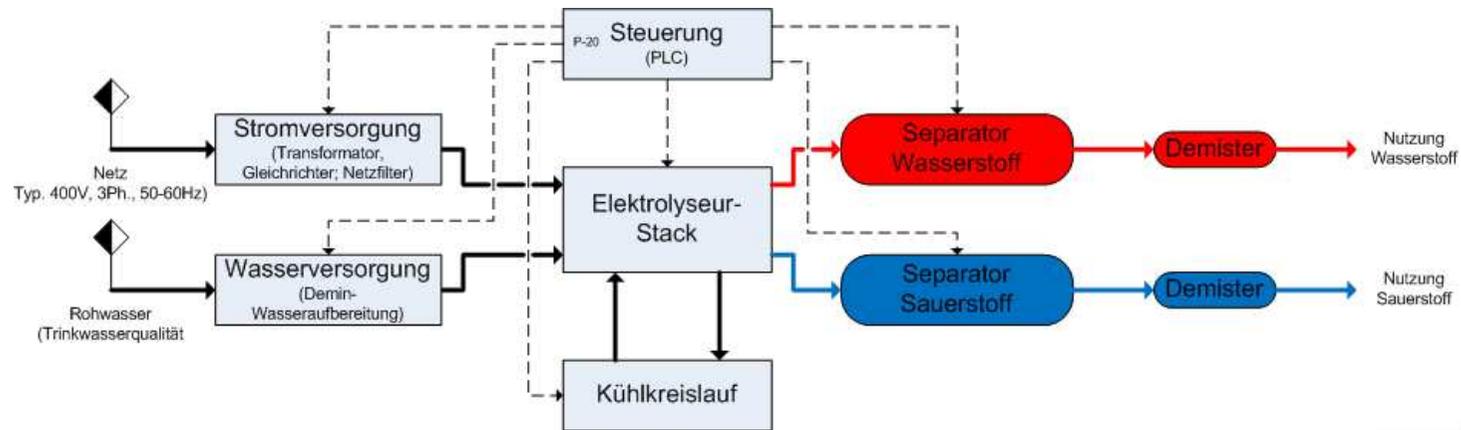
3D-Darstellung einer Zelle

Quelle: HYDROGENICS



Kompletter Elektrolyseurstack

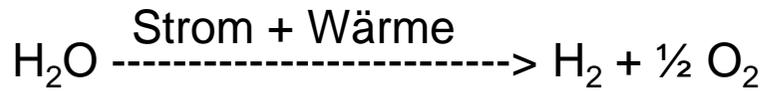
# Alkalische Elektrolyseanlagen



# Energiepark Mainz (Demonstrationsprojekt)



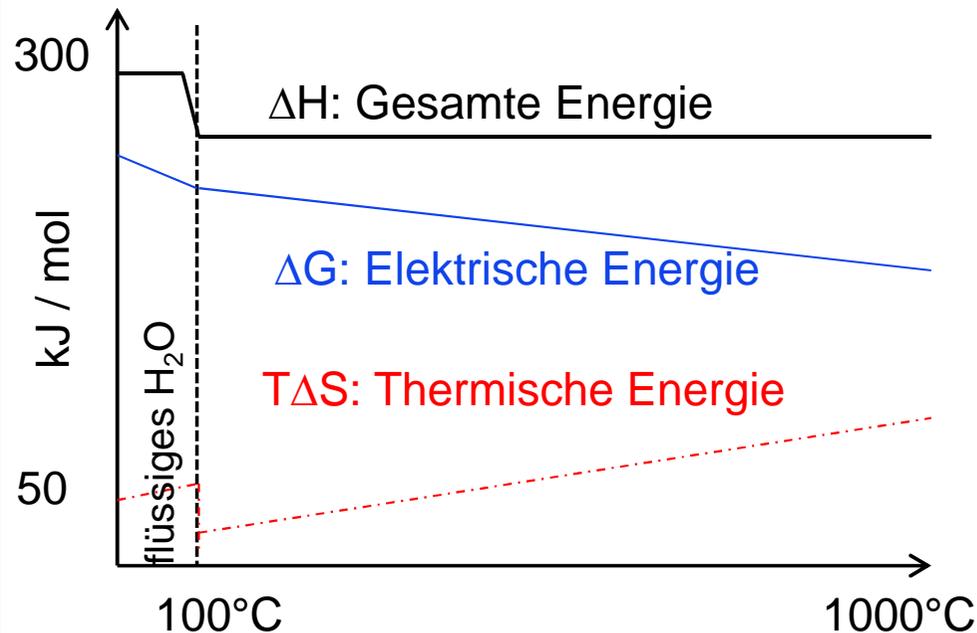
# Hochtemperaturwasserelektrolyse



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

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

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



- $\Delta G$  sinkt mit steigender Temperatur  
von ~ 237 bei 25°C auf 183 kJ/mol bei 900°C
- $\Delta H$  ~ 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

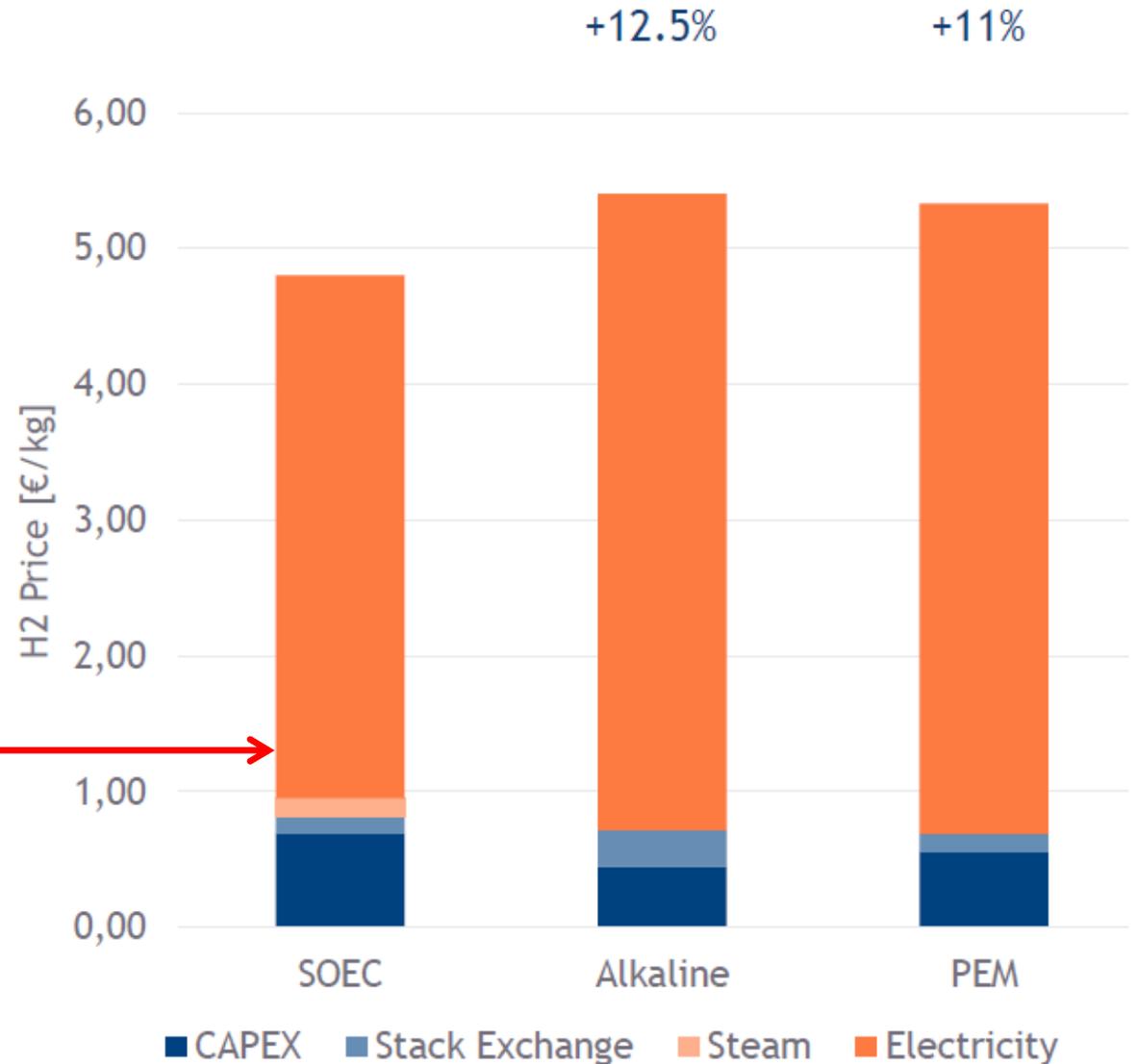


# Wasserstoff über Elektrolyse Kosten

Assumptions (2020 scenario):

- + Electricity Costs: 80 €/MWh
- + Capacity Utilisation rate: 60 %
- + IRR 9 %
- + Reversible electrolysis (SOEC) enables lowest costs compared to legacy technologies

Dampfreformierung von Erdgas bei Erdgaspreisen von 20–28 €/MWh und CO<sub>2</sub>-Emissionszertifikatspreisen von derzeit rund 10 €/tCO<sub>2</sub>



Verbrauch PEMFC-Fahrzeug: ~ 1 kg/100 km



# Sunfire SOFC/SOEC-Systeme

- + **Highest efficiency** in hydrogen production ( $82\%_{\text{LHV}}$  or  $3.7 \text{ kWh/Nm}^3$ ) and power & heat production ( $35\text{-}60\%_{\text{AC}}$  and  $90\%_{\text{total}}$ ) compared to legacy technologies such as PEM and Alkaline
- + **Tolerance to carbon** in electrolysis mode via co-electrolysis of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  and in fuel cell mode via internal reforming of hydrocarbons (natural gas, LPG, diesel, etc.)
- + **Reversibility** using the same one unit for electrolysis and fuel cell (optional)

On top, Sunfire promises **low costs**, **high reliability** and **readiness to scale**.



Stack Production in Dresden



System testing in Dresden

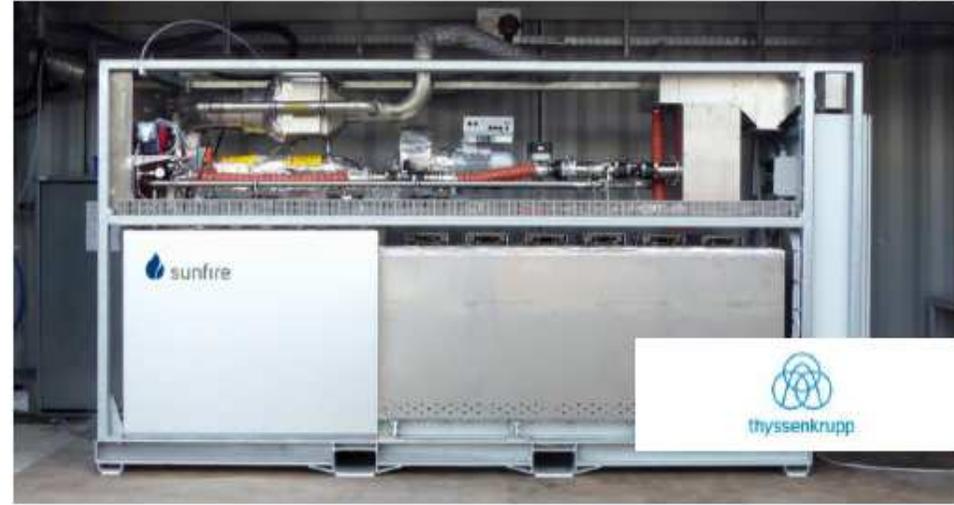


# Sunfire SOFC/SOEC-Systeme

+ Heat and Power for Households



+ Power and Heat for Commercial Buildings



+ Power for Remote Locations



+ Fuels and Gases for Mobility + Industry



# Sunfire SOFC/SOEC-Systeme Referenzanlagen



- + 1x 150 kW SOEC power input and 1x 30 kW SOFC power output
- + SOEC efficiency of >80 %LHV
- + Reaching a lifetime of greater 10,000 h with a degradation rate below 1 %/1,000 h
- + Meeting H<sub>2</sub> quality standards of steel industry



- + 2x 100 kW SOEC power input and 2x 20 kW SOFC power output
- + Roundtrip efficiency ca. 45%
- + Electricity storage for autonomous electricity supply during day and night (PV connected)



150 kW SOEC unit in Salzgitter, Germany



200 kW SOEC unit in Los Angeles, USA



# Sunfire 30/150 kW SOFC/SOEC-System

## Technische Daten

	Hydrogen generation	Power generation
Rated electrical power <sub>AC</sub>	150 kW	30 kW
Load variation	-100 % ... 100 %	
Thermal output		25 kW <sub>th</sub>
Electric efficiency <sub>AC</sub> based on LHV	82 %	> 50 %
Total system efficiency		Up to 85 % LHV
Specific electric energy <sub>AC</sub>	3.7 kWh/Nm <sup>3</sup>	
H <sub>2</sub> production	40 Nm <sup>3</sup> /h	
H <sub>2</sub> pressure	10 bar(g)	
H <sub>2</sub> purity (after gas cleaning)	99.999 % Atm. dew point: -60°C	
O <sub>2</sub>	On request	
Gas input	Saturated steam	Hydrogen
Emissions		NO <sub>x</sub> < 40 mg/kWh
Electric interface	3 phase, 380/400/480 V <sub>AC</sub> , 50 Hz/60 Hz	
Noise	< 60 dB @ 3m distance	< 70 dB @ 3m distance
Ambient temperature	-20°C ... +45°C	
Communication	Communication for remote monitoring and control	

# Zukünftige Sunfire SOFC/SOEC-Systeme

## Schnittstellen

