

Batterien Grundlagen

Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

*Institut für Angewandte Materialien
Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)*

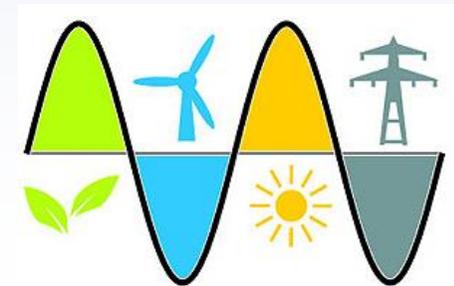
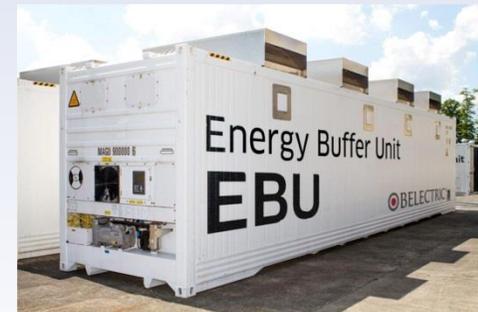


Grundlagen Batterien

Anwendungen: stationäre Speicher zur Stromversorgung



- Speicherung von erneuerbarer Energie aus Windkraft, Photovoltaik, Gezeitenkraftwerke, usw. für spätere Nutzung
- Autarke Energieversorgung durch Inselösungen
- Bereitstellung von Regel- und Reserveleistung (Primärregelung/Minutenreserve)
- Aufrechterhalten der Spannungsqualität (PowerQuality)
- Unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) bzw. Notstromversorgung



Grundlagen Batterien

Anwendungen: stationäre Speicher zur Stromversorgung

Stationärer Hausspeicher



AKASOL neoSystem Typ 5

- Lithium-Ionen Technologie
 - Energie 27,5 kWh
 - Spannung 48 V
 - Gewicht 395 kg
- Zyklen 7000 (90 % DOD/ 1C)
 - Preis ~ 50.000 €

Lokaler Großspeicher



Gildemeister CellCube FB 200 kW

- Vanadium Redox-Flow
 - Energie 400 kWh
 - Spannung 400 V
 - Gewicht 60 t
- Zyklen unbegrenzt / 20 Jahre
 - Preis > 200.000 €

Batterie-Speicherkraftwerk



Enercon / Energiequelle
Regionales Regelkraftwerk Feldheim

- Lithium-Ionen Technologie
 - Energie 6,5 MWh
 - 3360 Speichermodule
- Größter Speicher Europas
 - Preis ~ 13 Mio €

Grundlagen Batterien

Anwendungen: Mobilität & Consumerelektronik



- Energiespeicher für Elektrofahrzeug wie E-Bike, E-Scooter, HEV, PHEV, BEV, usw.



- Einsatz in Powertools wie Akkuschauber, Motorsägen, Laubbläser usw.



- Als mobile Stromversorgung in Wohnmobilen

- In Cosumerelektronik wie Notebooks, Smarthpones, Tablets, usw.



Smartphone



iPhone 5 Akku

- Lithium-Ionen Technologie
- Kapazität 1440 mAh
- Spannung 3,8 V

Mobile Stromversorgung



Winston Battery WB-LYP1000AHC

- Lithium-Ionen Technologie
- Kapazität 1000 Ah
- Spannung 3,4 V
- Gewicht ~ 42 kg
- Dimensionen 56 x 13 x 36 cm

Elektrofahrzeug



BMW i3 Speicher

- Lithium-Ionen Technologie
- Kapazität Einzelzelle: 94 Ah
- Gesamtenergie: 33,2 kWh
- Spannung: 360 V
- 96 Zellen in Serie
- Gesamtgewicht ~ 230 kg



BMW i3



BMW i8

Herr Tachtler – BMW Group:

Aktueller Stand und Perspektiven der Entwicklung elektrifizierter Antriebe in der BMW Group

Grundlagen Batterien

Geschichte der Batterieentwicklung

1600	Gilbert (England)	Beginn der elektrochemischen Untersuchungen
1789	Galvani (Italien)	Entdeckung von Elektrizität bei Tieren / Frosch-Experiment
1800	Volta (Italien)	Entdeckung der Volta-Zelle / „Voltasche Säule“
1802	Ritter (Deutschland)	Erster Akkumulator „Rittersche Säule“
1836	Daniell (England)	Entdeckung des „Daniell-Elements“ / Galvanische Zelle
1859	Planté (Frankreich)	Erfindung der Blei-Säure-Batterie
1860	Leclanché (Frankreich)	Erfindung der „Leclanché-Zelle“ / Braunstein-Zink-Element
1888	Gassner / Schmidt (Deutschland)	Erfindung von Trockenzellen
1899	Jungner (Schweden)	Erfindung der Nickel-Cadmium-Batterie
1901	Edison (USA)	Erfindung der Nickel-Metallhydrid-Batterie
1932	Schlecht / Ackermann (Deutschland)	Erfindung gesinterter Elektroden
1960	Union Carbide (USA)	Entwicklung der Alkali-Mangan-Batterie
1970	Besenhard (Deutschland)	Entdeckung der reversiblen Ionen-Interkalation in Kohlenstoff-Anoden/Oxid-Kathoden
1972	Sanyo (Japan)	Erste kommerzielle Lithium-Ionen Primärbatterie
1985	Moli Energy (Taiwan)	Erfindung der ersten wiederaufladbaren Lithium-Ionen Batterie
1991	Sony (Japan)	Erste kommerzielle Lithium-Ionen Sekundärbatterie (wiederaufladbar)
1996	Abraham / Jiang (USA)	Erste Vorstellung eines Lithium-Luft-Akkumulator mit Polymerelektrolyt
2013	Xie (USA)	Erfindung der ersten Bakterien-Batterie



Primäre Batterien

- mechanisch nachladbare Systeme
- externe elektrolytische Rückgewinnung des elektrochemischen Reaktionsproduktes
- Beispiel: Zink-Luft- oder Aluminium-Luft-Batterie

Sekundäre Batterien

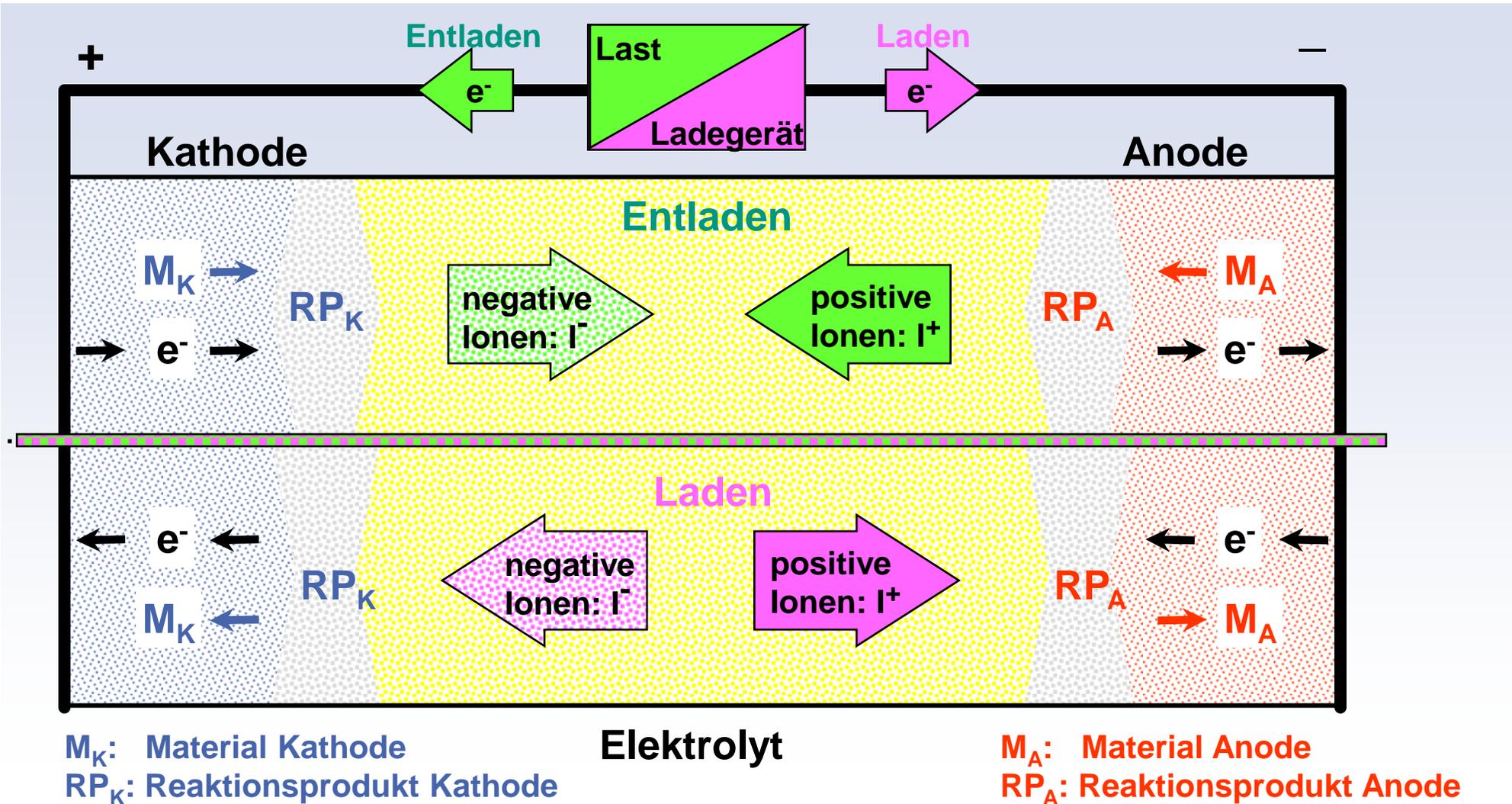
- elektrisch wiederaufladbare Systeme
- Regenerierung der Anode durch Einspeisung eines elektrischen Stromes
- Beispiel: Blei-Säure oder Lithium-Ionen Batterien

Tertiäre Batterien

- kontinuierliche Zuführung / Abführung der Reaktionspartner
- keine Veränderung der elektrochemisch aktiven Komponenten
- Beispiel: Polymer-Elektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC)

Grundlagen Batterien

Aufbau und Funktionsprinzip einer Batterie



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

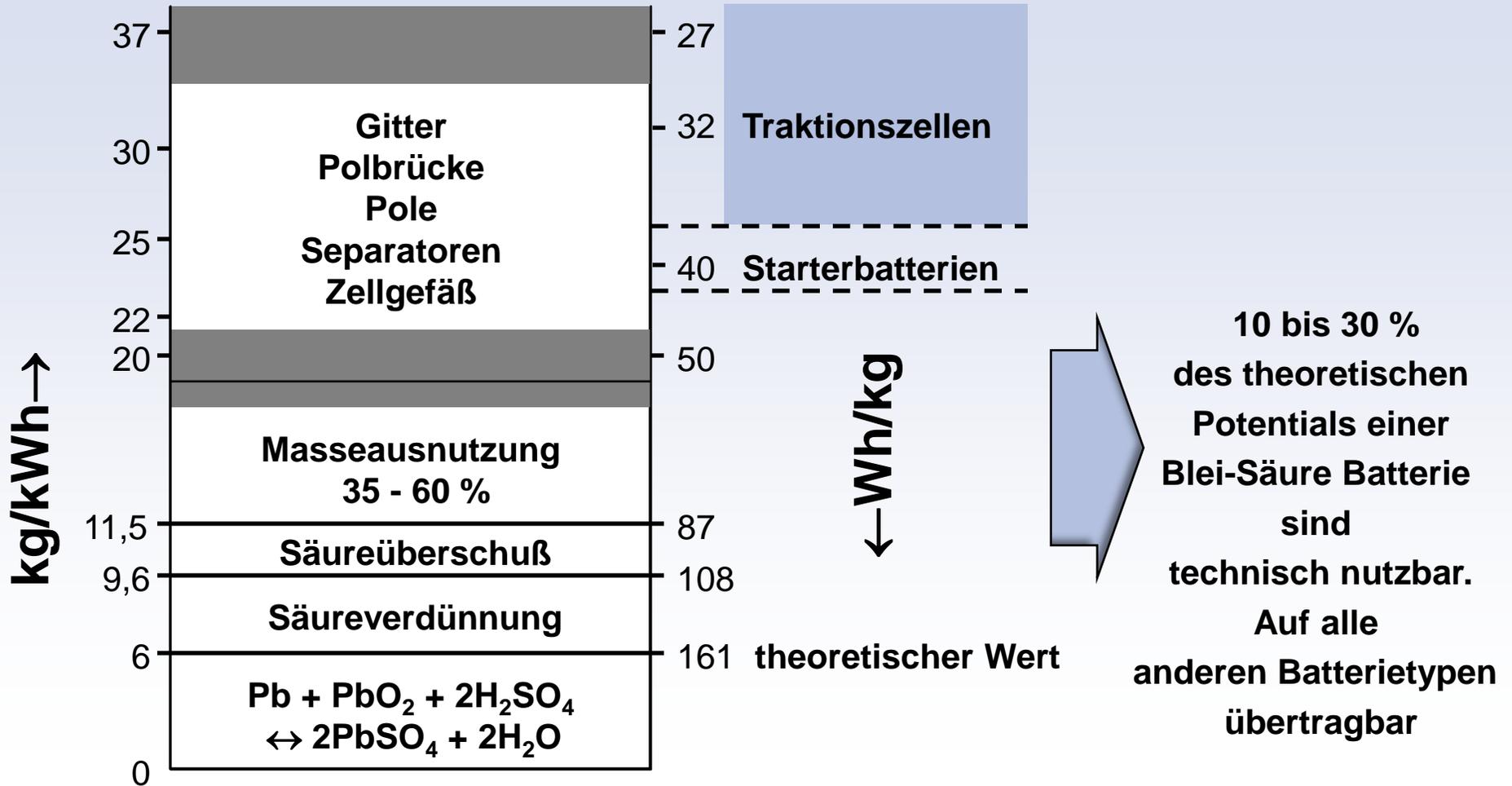
$$w_{pr,M} = \frac{\text{elektrische Energie}^*}{\text{Gewicht der Batterie}}$$

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

* aus der geladenen Batterie entnehmbar

Grundlagen Batterien

Theoretische und praktische Energiedichte am Beispiel einer Blei - Batterie

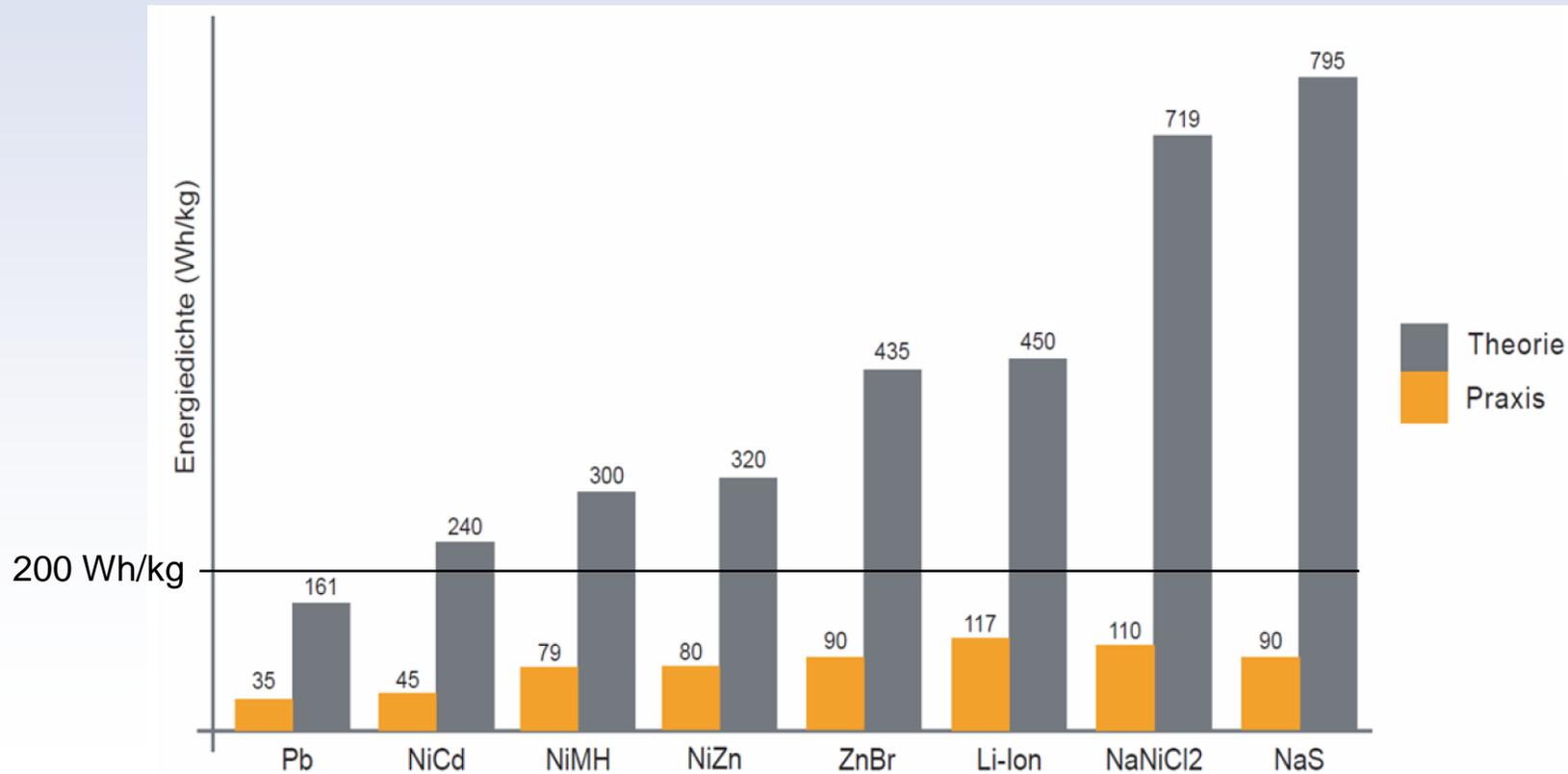


Grundlagen Batterien

Theoretische und praktische Energiedichten verschiedener Batterietypen

„Mindestwert“ 200Wh/kg für reine Elektrofahrzeuge (EV, BEV)

Li-Ionen-Batterie in BMW i3: ~ 200 Wh/kg (2016) und BMW i8: ~ 125 Wh/kg (2015)



Grundlagen Batterien

Batterietypen im Vergleich

Batterietyp	U_{th}	Zellreaktion	Molare Masse /(g/mol)
Blei – Säure	1,93 V	$Pb+PbO_2+2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4+2H_2O$	642,40 g/mol
Nickel – Cadmium	1,35 V	$Cd+2NiOOH+2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2+2 Ni(OH)_2$	331,88 g/mol
Natrium – Schwefel	2,08 V	$2Na+3S \rightarrow Na_2S_3$	142,16 g/mol
Natrium – Nickelchlorid	2,58 V	$2Na+NiCl_2 \rightarrow 2NaCl+Ni$	175,59 g/mol
Nickel – Metallhydrid	1,32 V	$2Ni(OH) + 2MH \rightarrow 2Ni(OH)_2+2M$	151,44 g/mol + 2M
Lithium – Kobalt	4,10 V	$2(Li+CoO_2) \rightarrow 2LiCoO_2$	195,74 g/mol
Lithium – Schwefel	2,10 V	$16Li+S_8 \rightarrow 8Li_2S$	45,94 g/mol *
Zink - Luft	1,2 V	$2Zn+O_2 \rightarrow 2ZnO$	130,74 g/mol

U_{th} : theoretische Zellspannung ($U_{th} = -\Delta G/nF$)

* bezogen auf 2 Ladungsträger

Q_{mol} : transportierte Ladung pro Mol Stoffumsatz ($Q_{mol} = 2F = 2e_0N_A \approx 2 \cdot 53,6 \text{ Ah/mol}$)

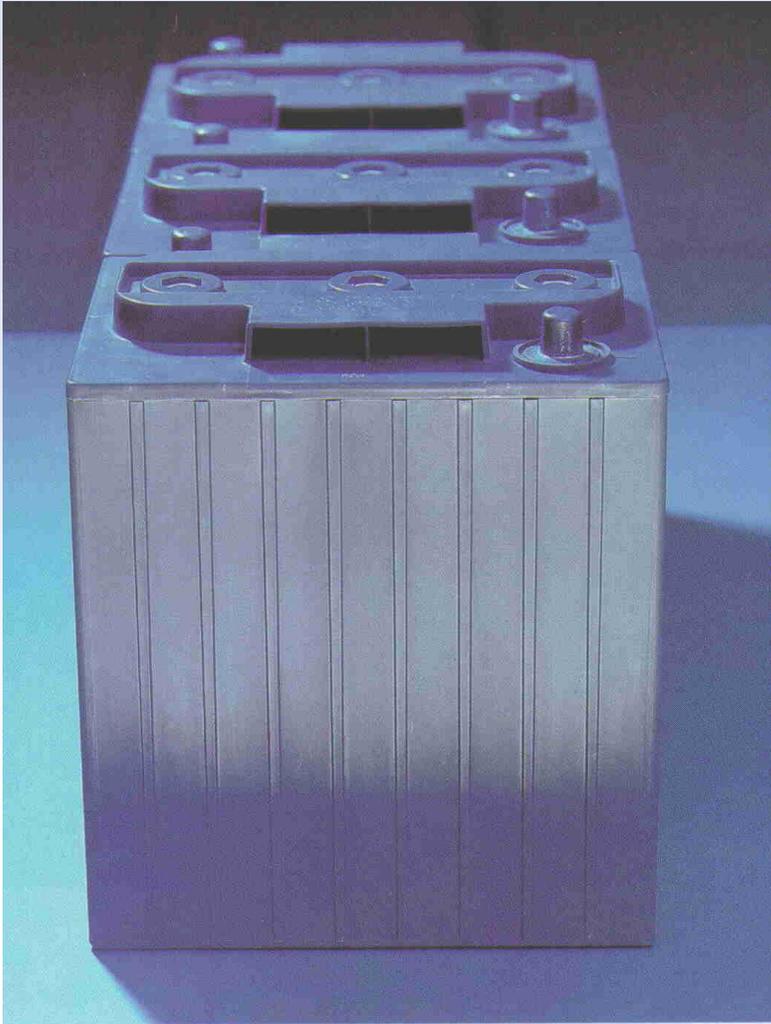
Molare Massen der Bestandteile:

Wasserstoff (H):	1,01 g/mol	Nickel (Ni):	58,71 g/mol
Lithium(Li):	6,94 g/mol	Kobalt (Co):	58,93 g/mol
Sauerstoff (O):	16,00 g/mol	Cadmium (Cd):	112,40 g/mol
Natrium (Na):	22,99 g/mol	Blei (Pb):	207,20 g/mol
Schwefel (S):	32,06 g/mol		
Chlor (Cl):	35,45 g/mol		

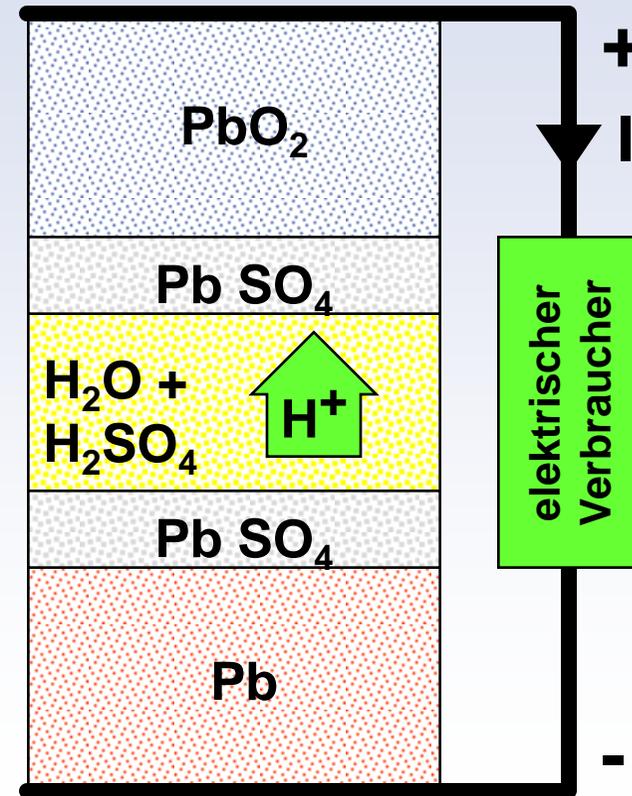


Grundlagen Batterien

Blei/Säure – Batterie (Pb – Säure Batterie)



Reaktionsgleichung:

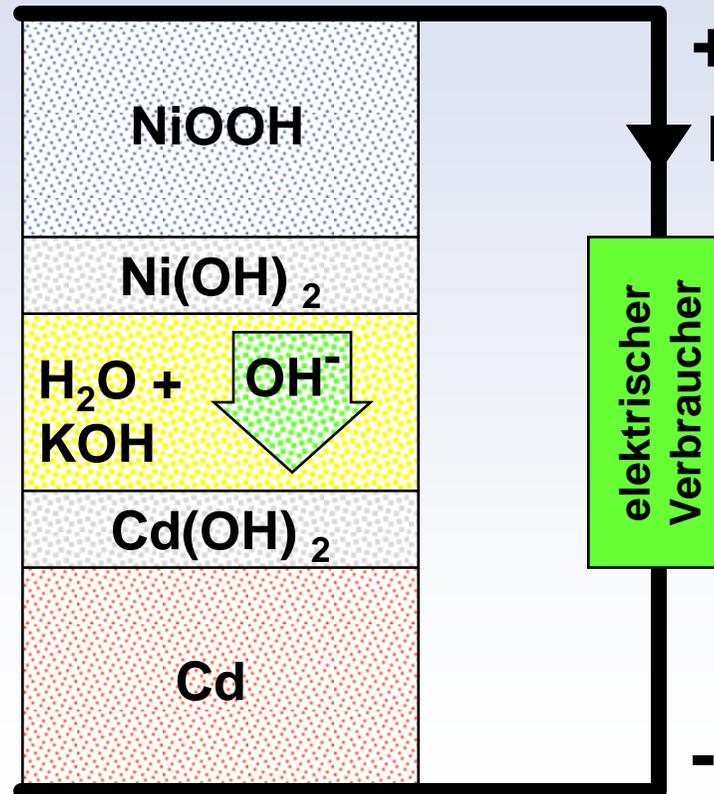
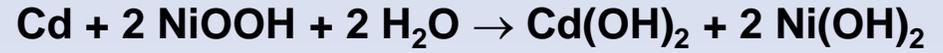


Grundlagen Batterien

Nickel/Cadmium – Batterie (Ni/Cd – Batterie)



Reaktionsgleichung:



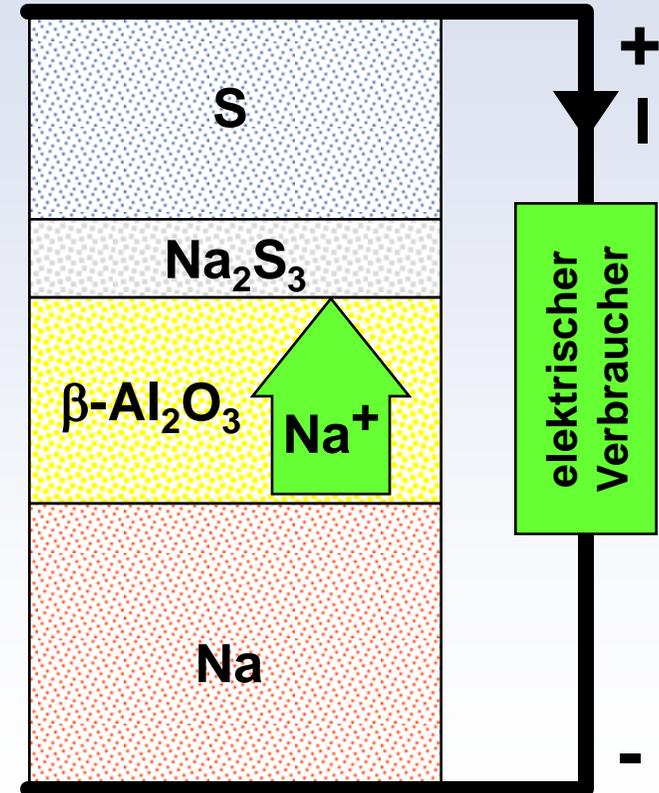
Grundlagen Batterien

Natrium/Schwefel – Batterie (Na/S – Batterie)

Zellengruppe (8 V, 300 Ah, 2.4 kWh)

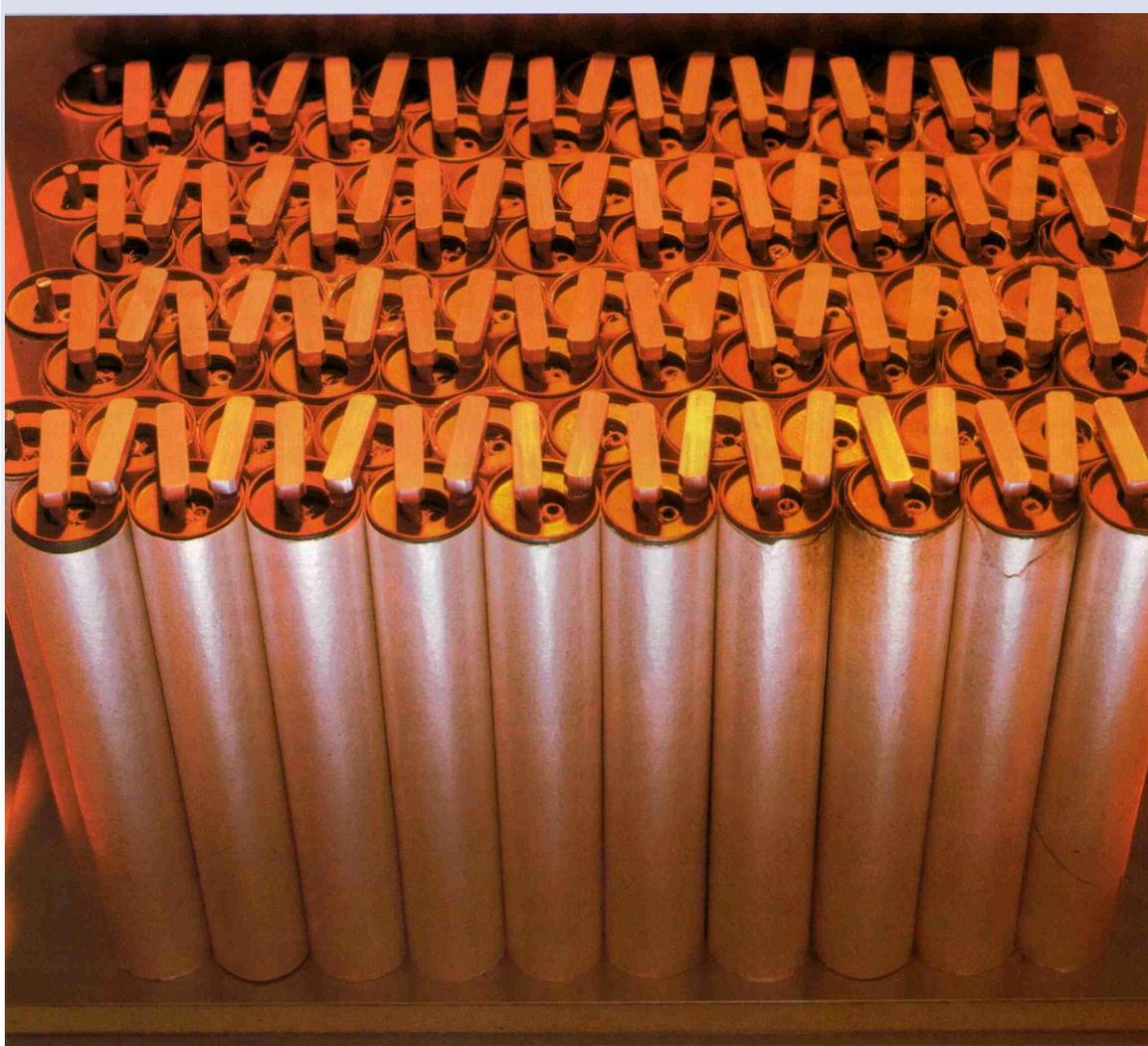


Reaktionsgleichung:
 $2 \text{Na} + 3 \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$

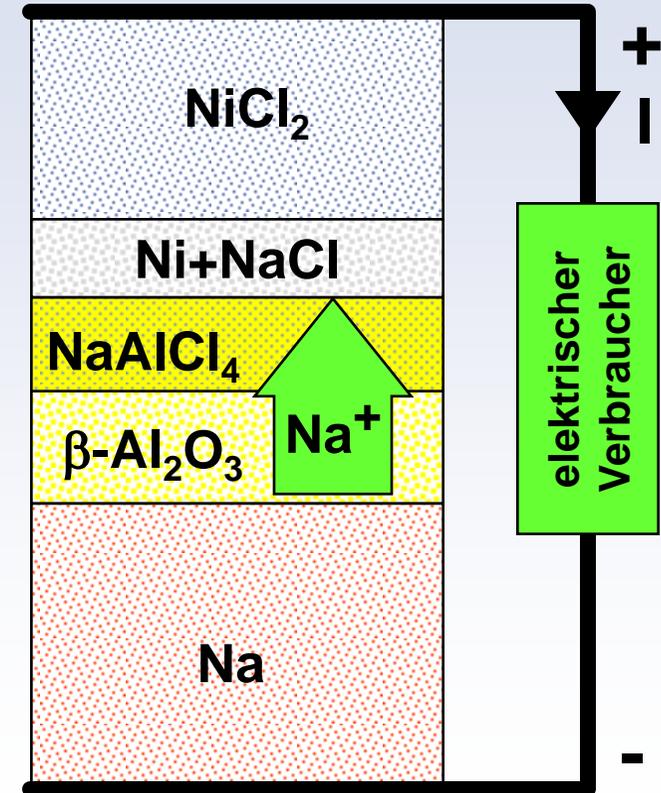
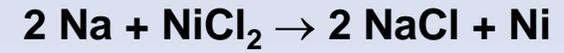


Grundlagen Batterien

Natrium/Nickelchlorid – Batterie (Na/NiCl₂ – Batterie)

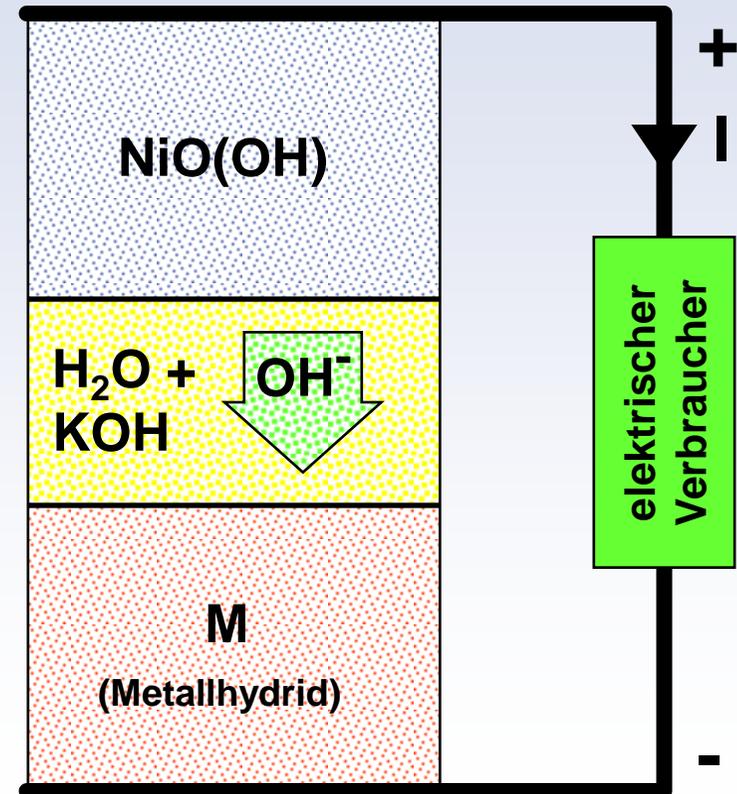
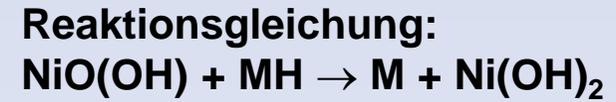


Reaktionsgleichung:



Grundlagen Batterien

Nickel-Metallhydrid Batterie

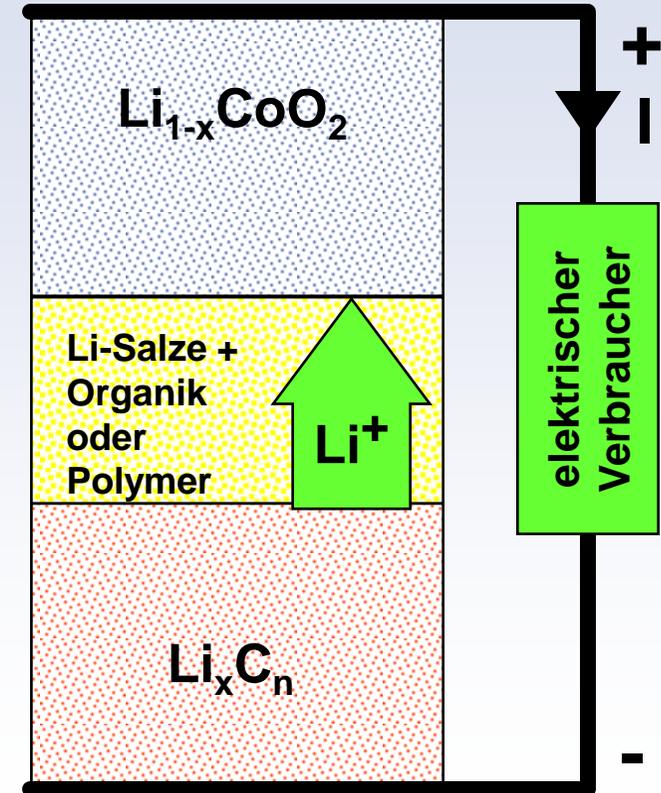
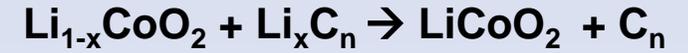


Grundlagen Batterien

Lithium-Ionen Batterie (Li-Ion Batterie)



Reaktionsgleichung:



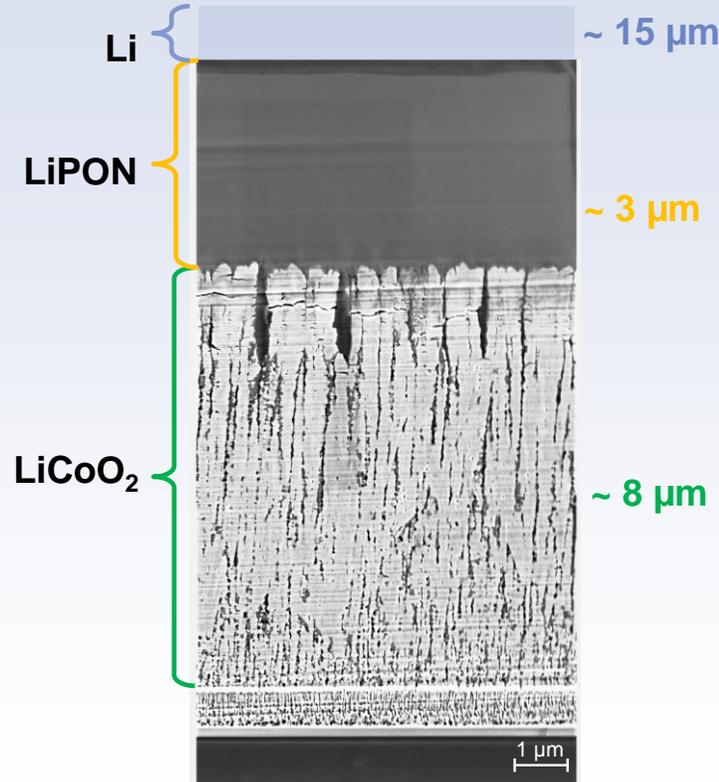
Grundlagen Batterien

Lithium-Ionen Batterie (All-Solid-State / Festelektrolytbatterie)

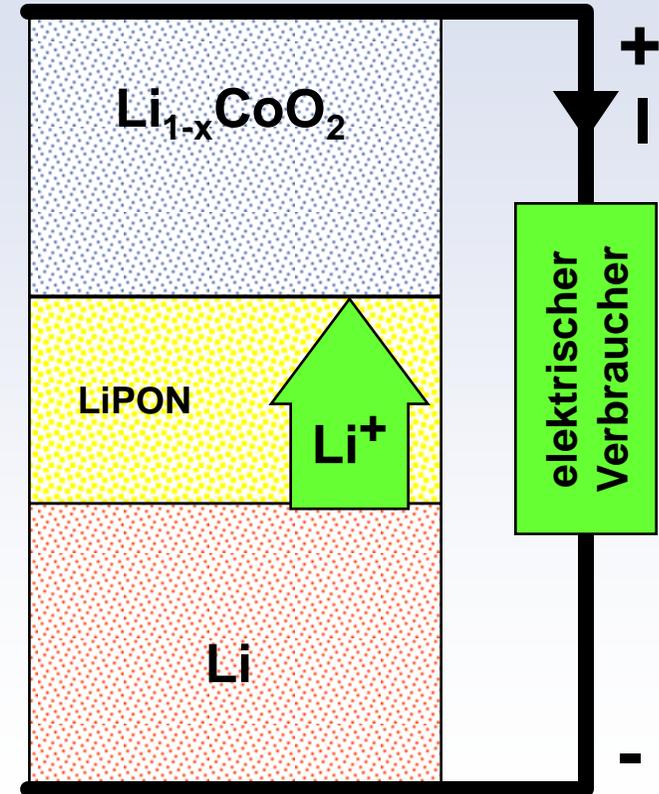
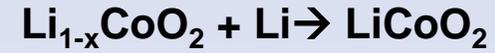
kommerzielle Zelle:



Microstructure: *FIB/SEM image*

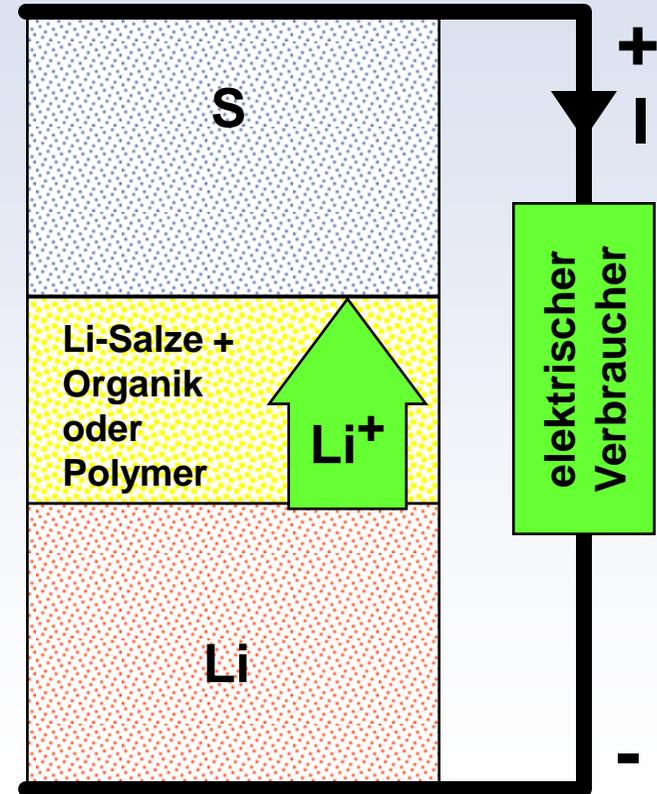
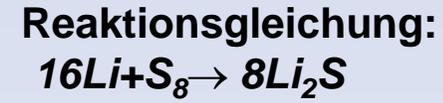


Reaktionsgleichung:



Grundlagen Batterien

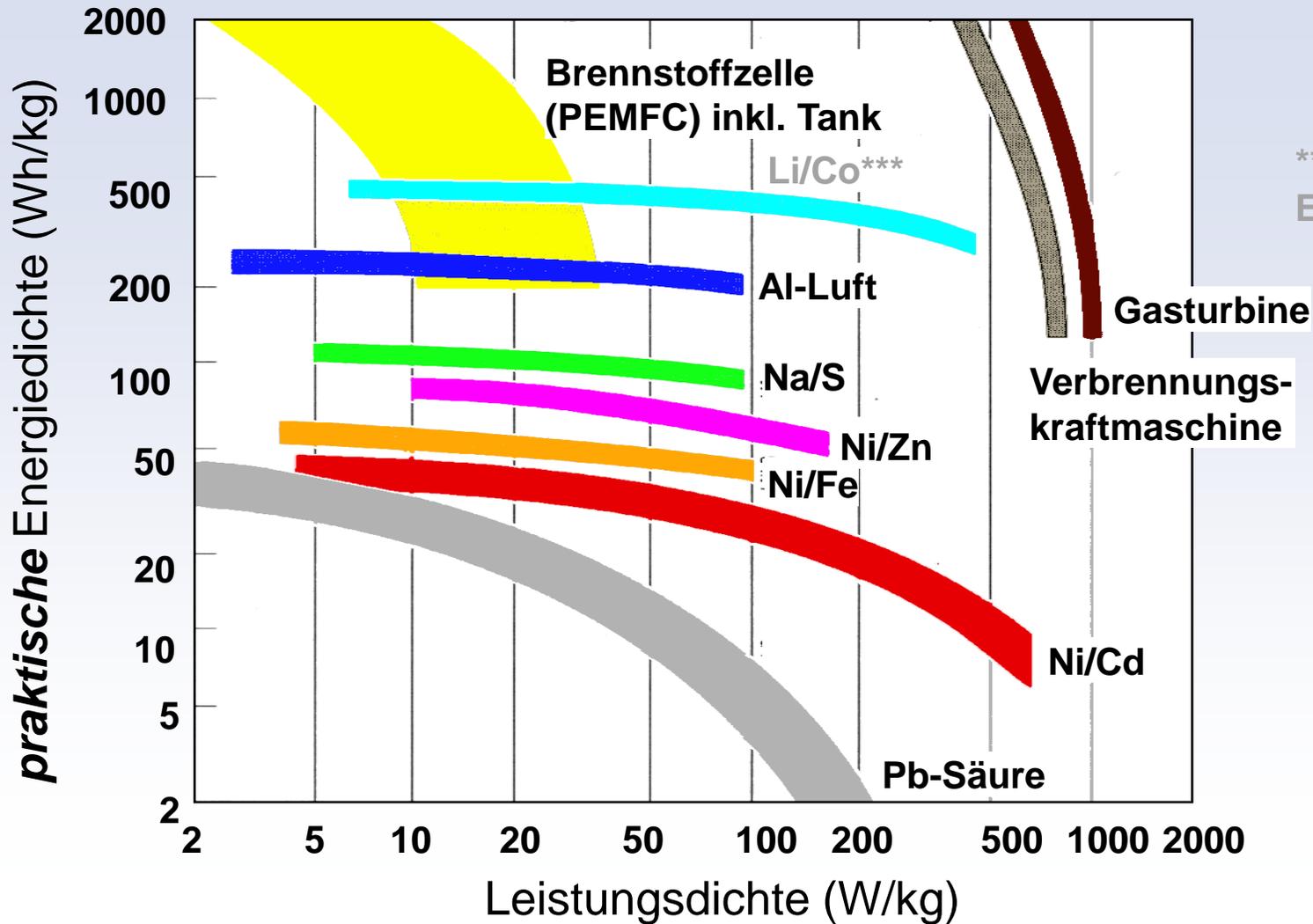
Lithium-Schwefel Batterie



Quelle: Elektronik

Grundlagen Batterien

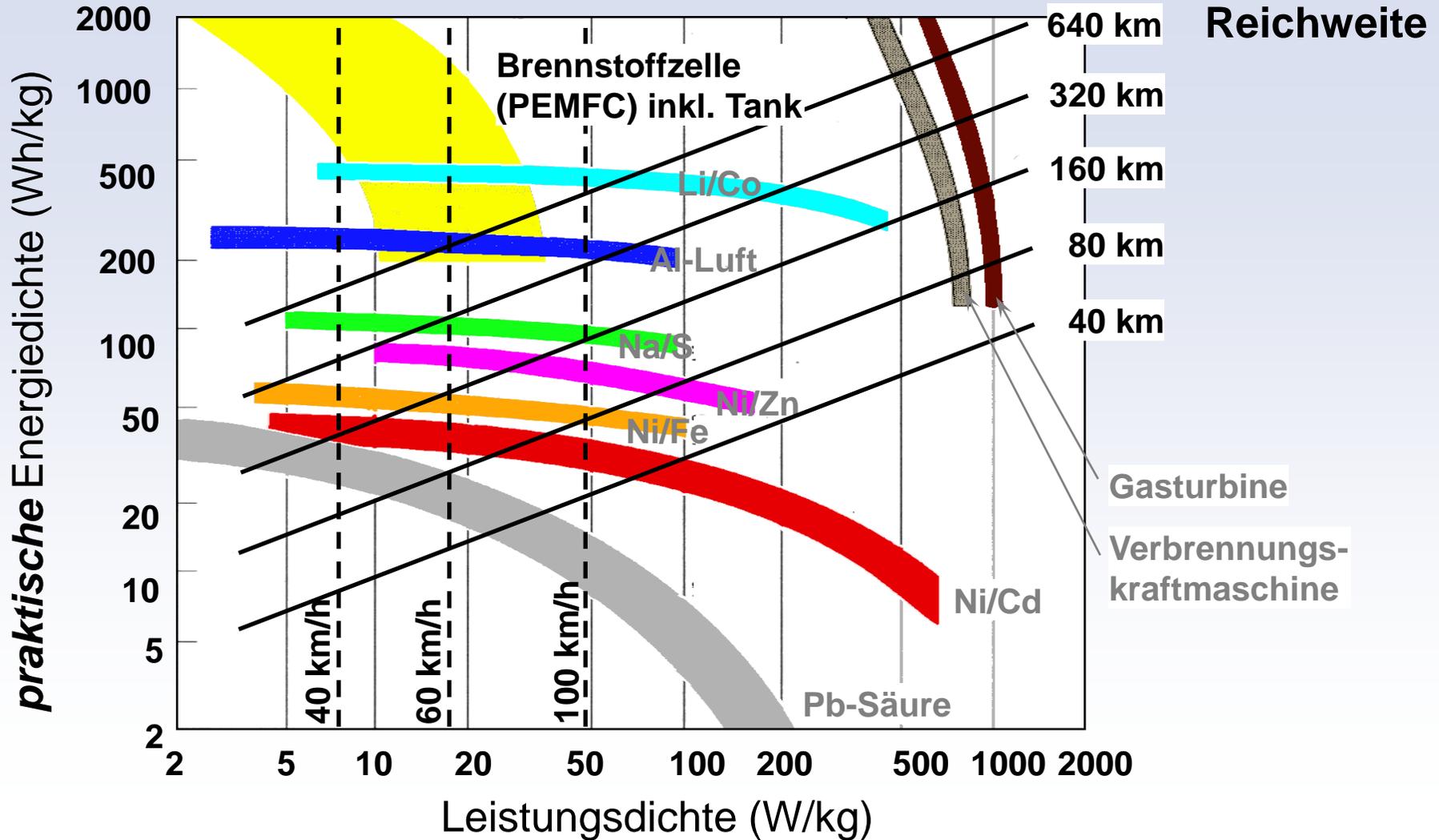
Energiedichte / Leistungsdichte - Diagramm



*** max. theoretische Energiedichte!!!

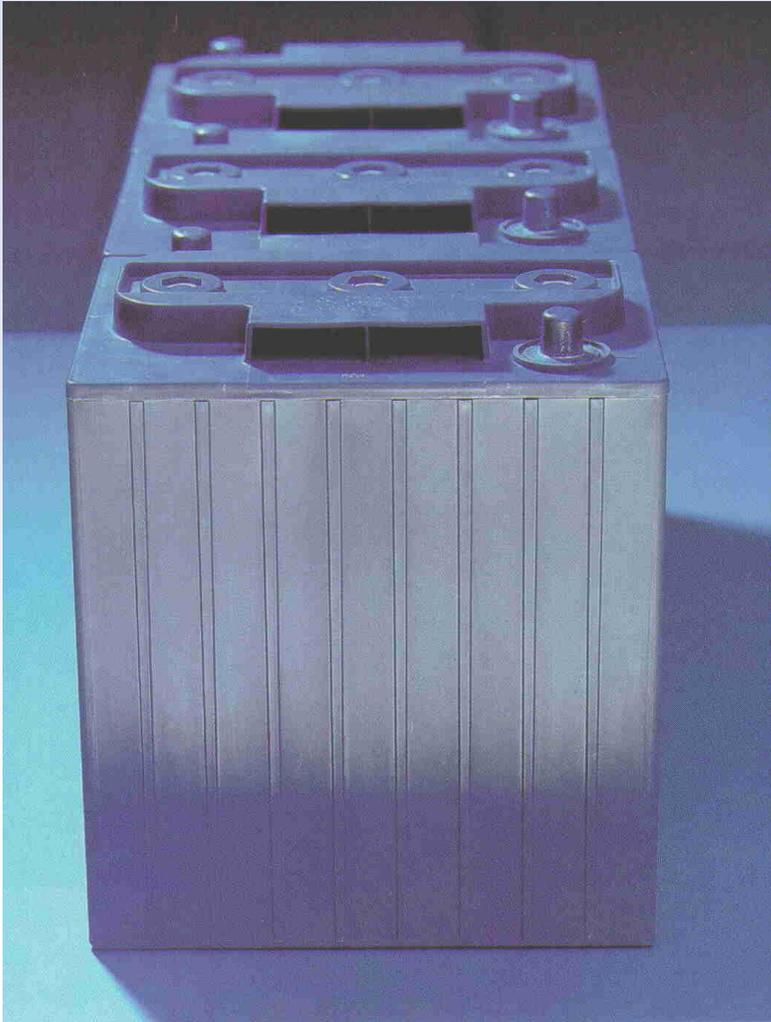
Grundlagen Batterien

Energiedichte / Leistungsdichte – Diagramm mit Reichweitenangabe

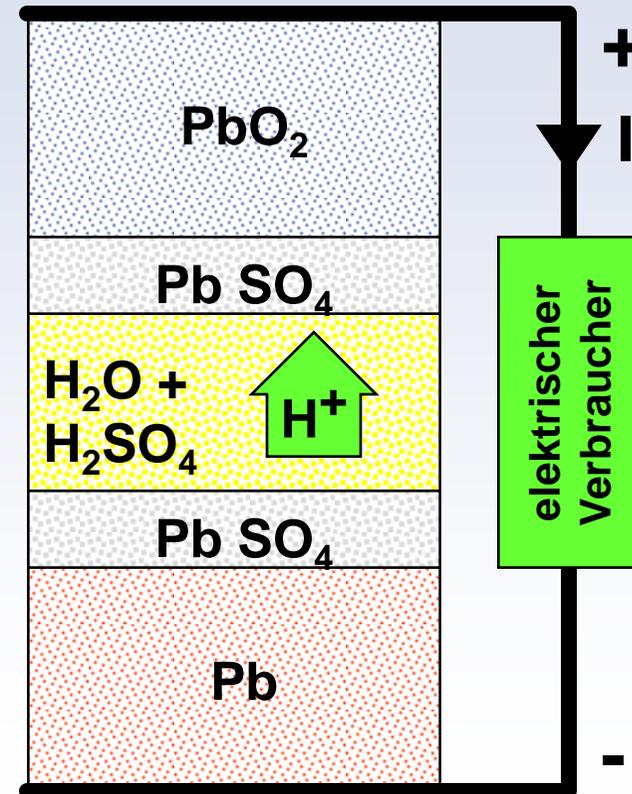


Blei/Säure – Batterie

Aufbau und Funktionsprinzip

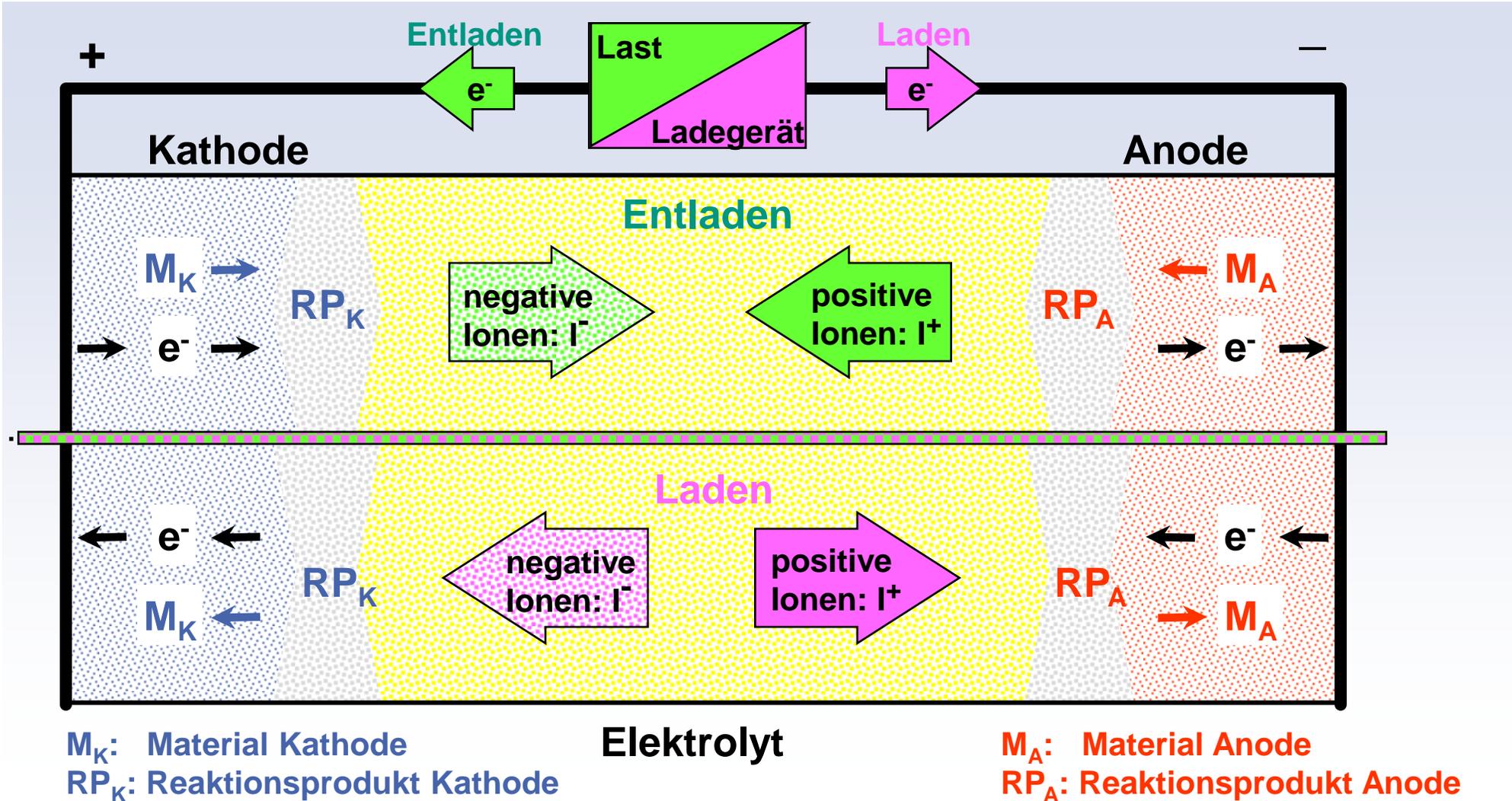


Reaktionsgleichung:



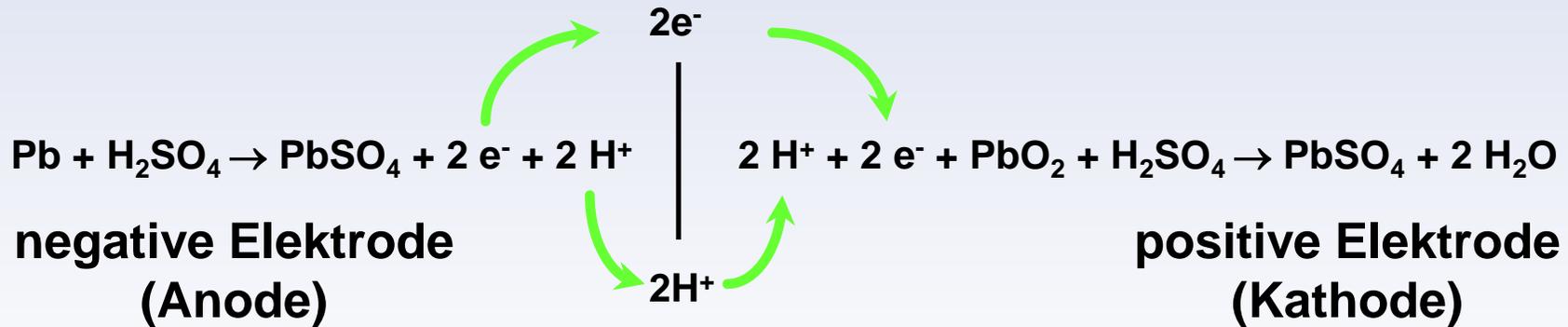
Grundlagen

Aufbau und Funktionsprinzip einer Batterie





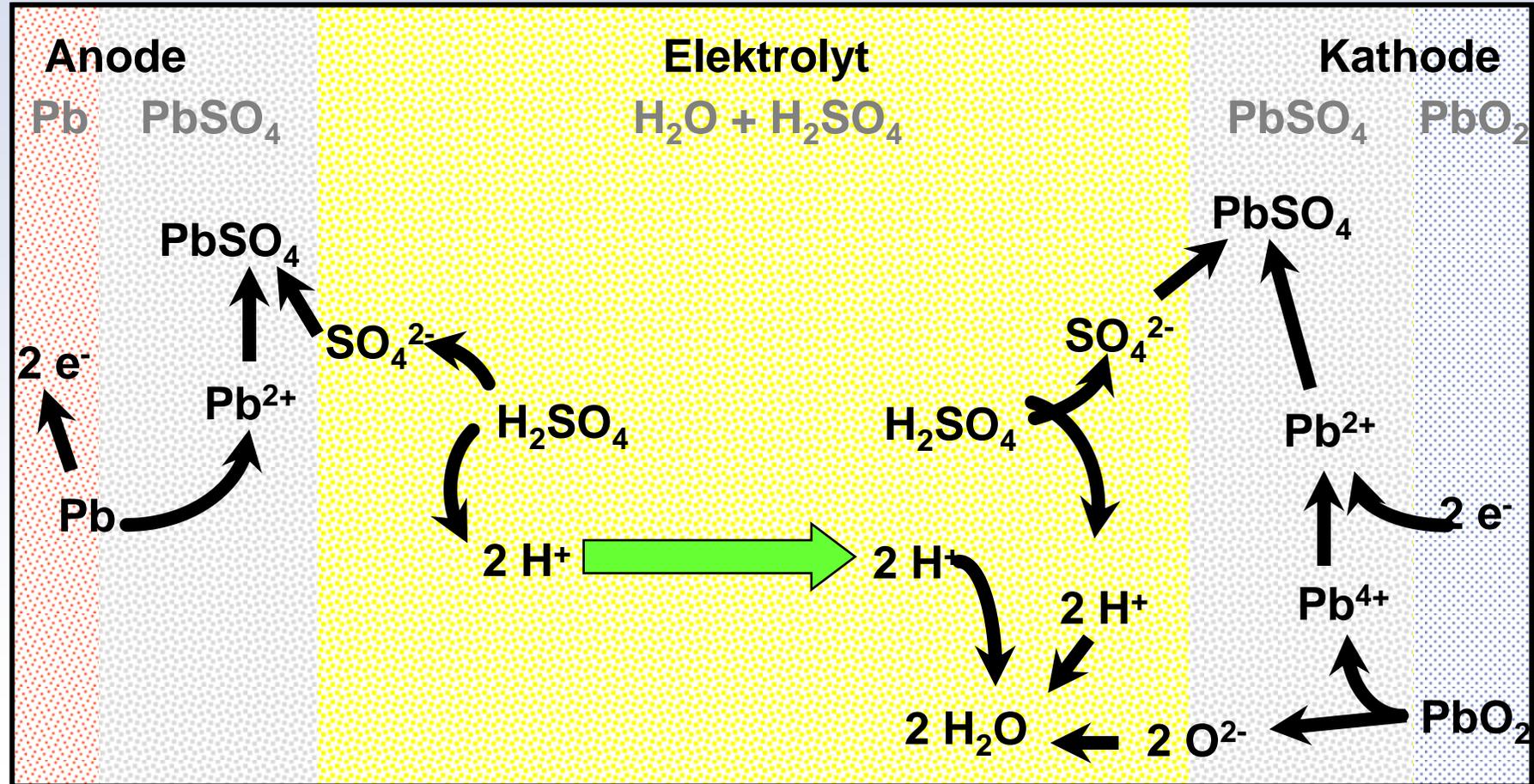
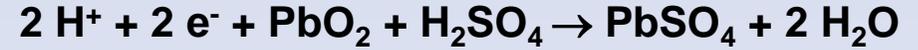
Elektronenstrom durch den Verbraucher



Ionenstrom im Elektrolyten

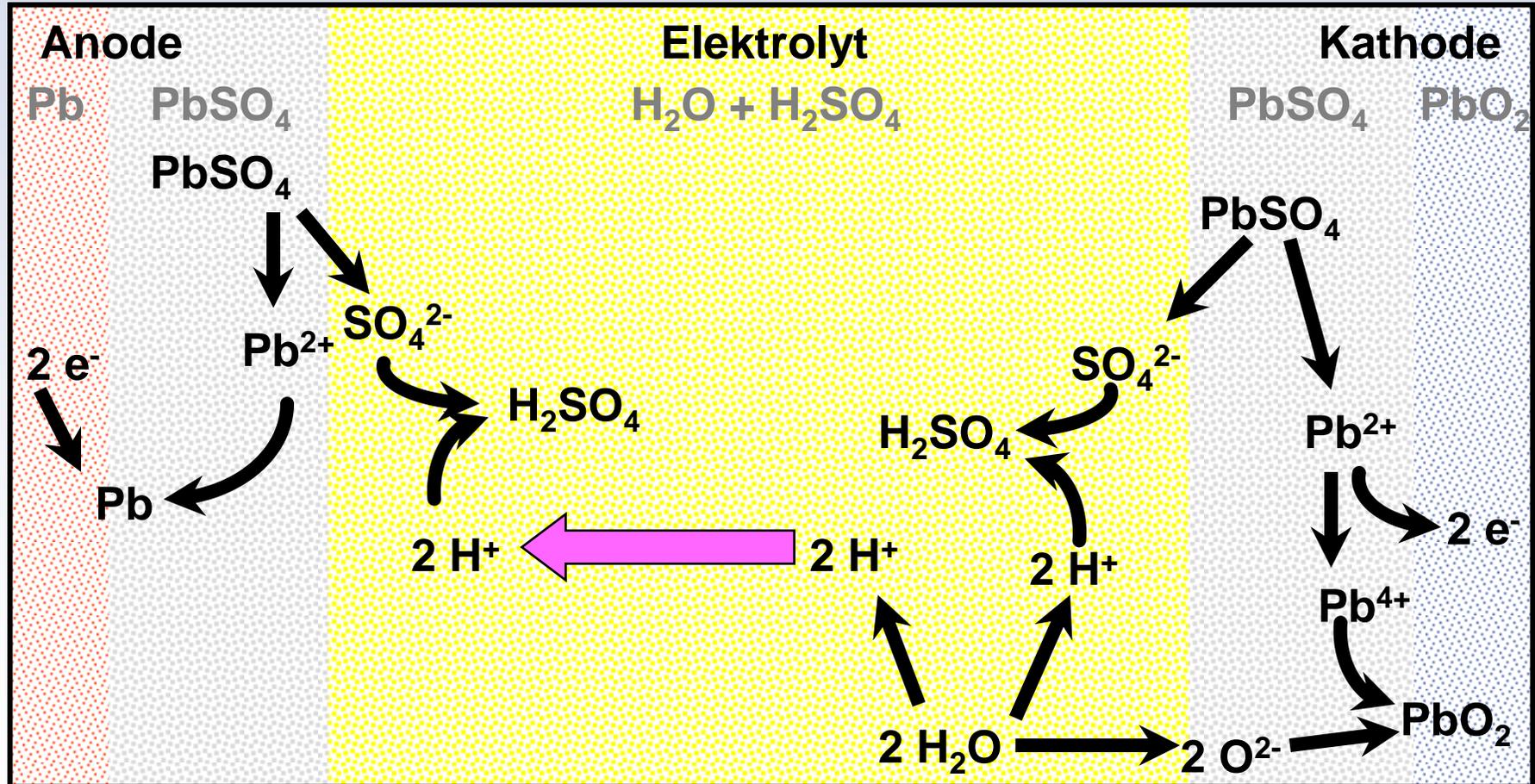
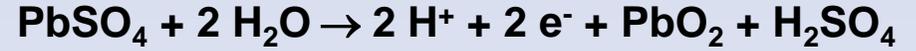
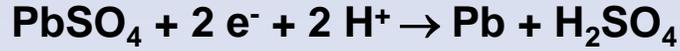
Blei/Säure – Batterie

Ablauf der Entladereaktion



Blei/Säure – Batterie

Ablauf der Ladereaktion



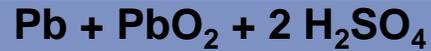
Blei/Säure – Batterie

Reaktionsgleichungen

Geladen

Entladen

Zellreaktion:



Reaktion Kathode:



Reaktion Anode:



Kathode:



Elektrolyt:



Ionen:



Anode:



Blei/Säure – Batterie



Thermodynamische Daten (bei 25 °C)

Reaktionsenthalpie

$$\Delta H = -360 \text{ kJ/mol}$$

freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = -372 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsentropie

$$\Delta S = 39,5 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

Standard Gleichgewichtsspannung:

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{372 \text{ kJ}}{2 \cdot 96500 \text{ As}} = 1,928 \text{ V}$$

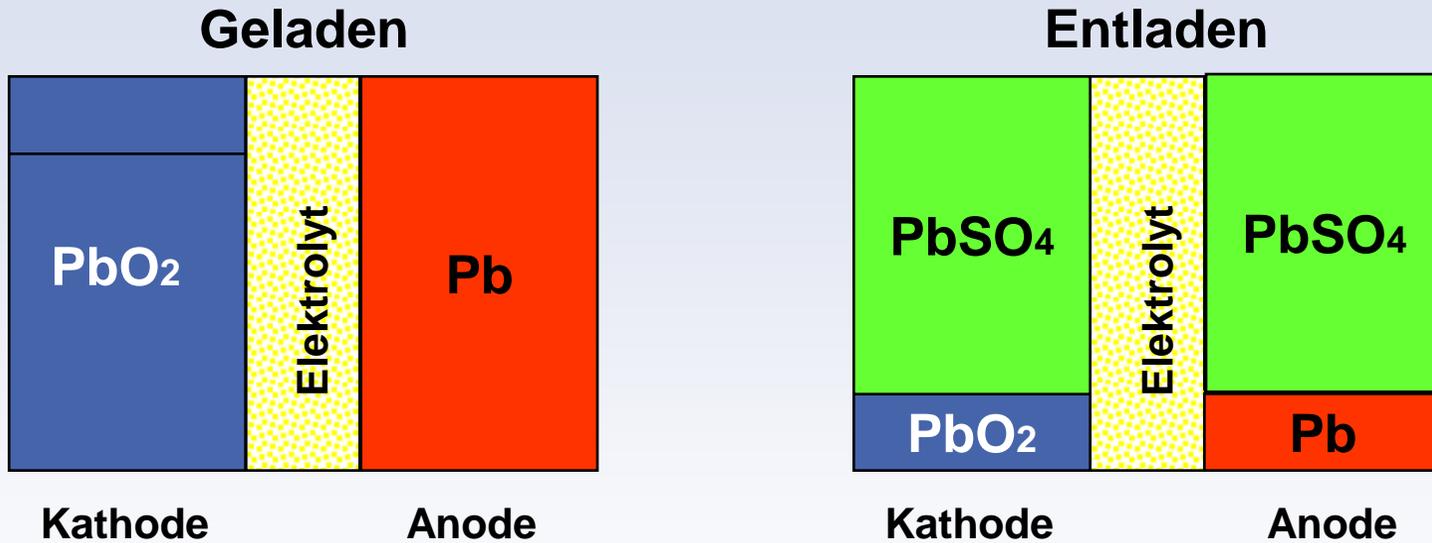
$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol/l}$$



Theoretische Zellspannung einer Batterie

Abhängigkeit vom Ladezustand (Beispiel: PbSO₄ - Batterie)

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG ist vom Ladezustand der Batterie abhängig.



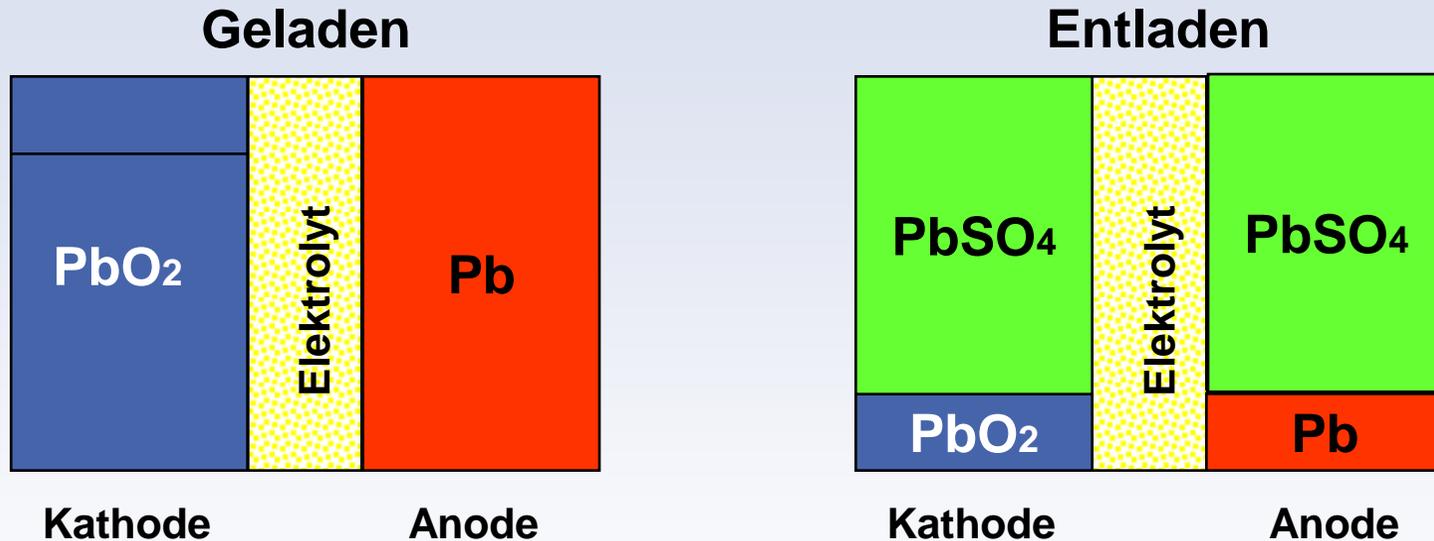
$$\Delta G = \Delta G_0(T) + RT \cdot \ln \left(\frac{c_{PbSO_4}^{Anode} \cdot c_{PbSO_4}^{Kathode} \cdot (c_{H_2O}^{Elektrolyt})^2}{c_{Pb}^{Anode} \cdot c_{PbO_2}^{Kathode} \cdot (c_{H_2SO_4}^{Elektrolyt})^2} \right)$$

c_i: Konzentration der Komponente i

Theoretische Zellspannung einer Batterie

Abhängigkeit vom Ladezustand (Beispiel: PbSO_4 - Batterie)

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG ist vom Ladezustand der Batterie abhängig.



$$\Delta G = \Delta G_0(T) + RT \cdot \ln \left(\frac{(c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Elektrolyt}})^2}{(c_{\text{H}^+}^{\text{Kathode}})^2 \cdot (c_{\text{H}_2\text{SO}_4^-}^{\text{Elektrolyt}})^2} \right)$$

c_i : Konzentration der Komponente i

Blei/Säure – Batterie



pro Gewichtseinheit speicherbare Energiemenge

Gewicht der

Ausgangsstoffe

pro Formelumsatz: $(207,2+239,2+2 \times 97,00+2 \times 1,008) \text{ g/mol} = 642,4 \text{ g/mol}$
umgesetzte

Elektrizitätsmenge: $2 \times 96500 \text{ As} = 2 \times 26,8 \text{ Ah} = 53,6 \text{ Ah}$

speicherbare Energiemenge: $w_{\text{th,M}} = \frac{53,61 \text{ Ah} \cdot 1,928 \text{ V}}{0,6424 \text{ kg}} = 160,9 \text{ Wh / kg}$



Gesamte Wärmeproduktion in einer elektrochemischen Zelle

$$Q_{\text{gesamt}} = Q_{\text{rev}} + Q_{\text{Joule}} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{nF} + I \cdot (U_{\text{th}} - U_a) \cdot \Delta t$$

Reversible Wärme: $Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{nF}$

Joulesche Wärme: $Q_{\text{Joule}} = I \cdot (U_{\text{th}} - U_a) \cdot \Delta t$
 $= I^2 \cdot R_i \cdot \Delta t$

Q : Wärme (J)

I : Strom (A)

U_{th} : theoretische Zellspannung (V)

U_a : Arbeitsspannung (V)

Δt : Zeitintervall (s)

Blei/Säure – Batterie



reversibler Wärmeeffekt:

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

$$T\Delta S = 11,6 \text{ kJ/mol} \quad (T=293 \text{ K})$$

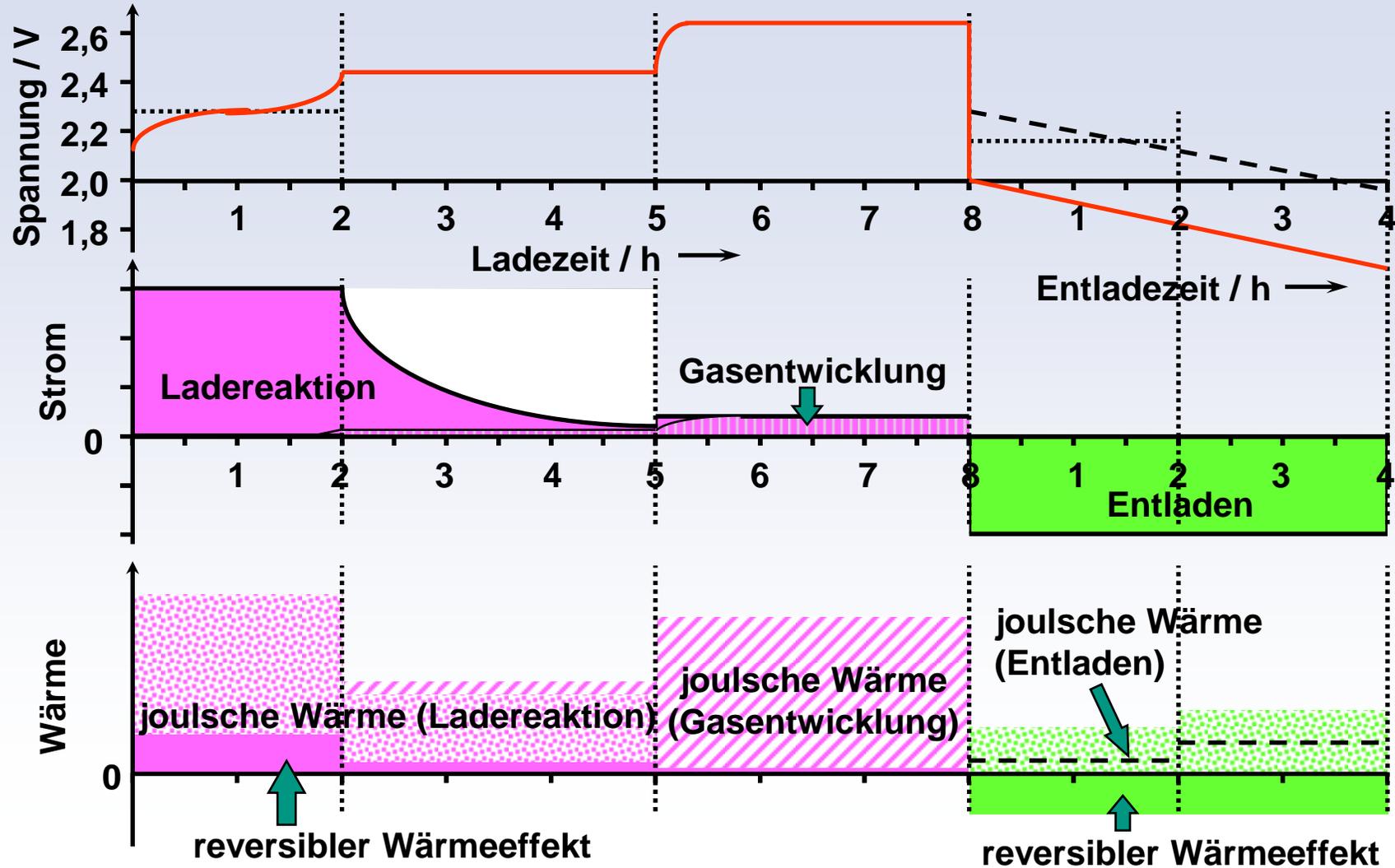
$$\frac{T\Delta S}{\Delta G} = -3,11\%$$

beim Entladen wird Wärme aufgenommen
beim Laden wird Wärme abgegeben



Blei/Säure – Batterie

Lade / Entlade - Zyklus



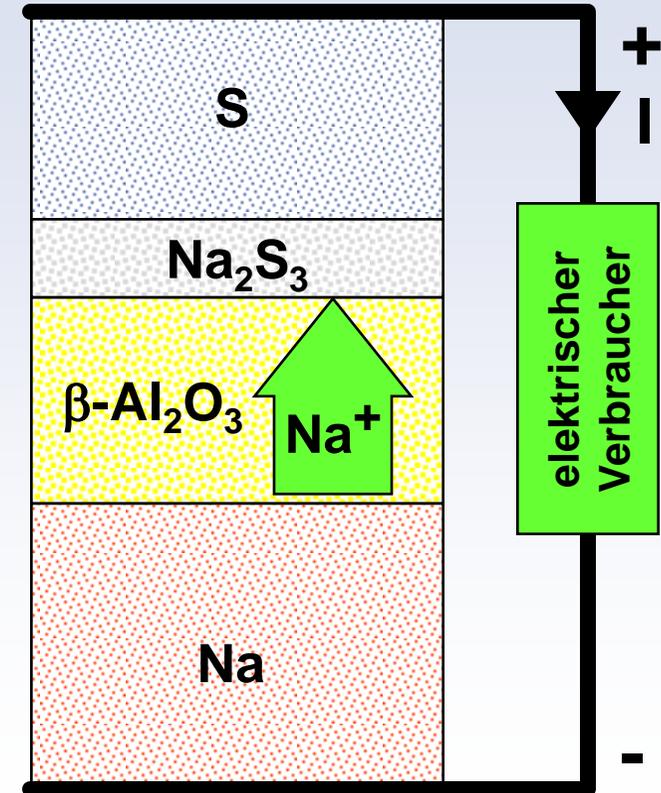
Natrium/Schwefel – Batterie

Aufbau und Funktionsprinzip

Zellengruppe (8 V, 300 Ah, 2.4 kWh)

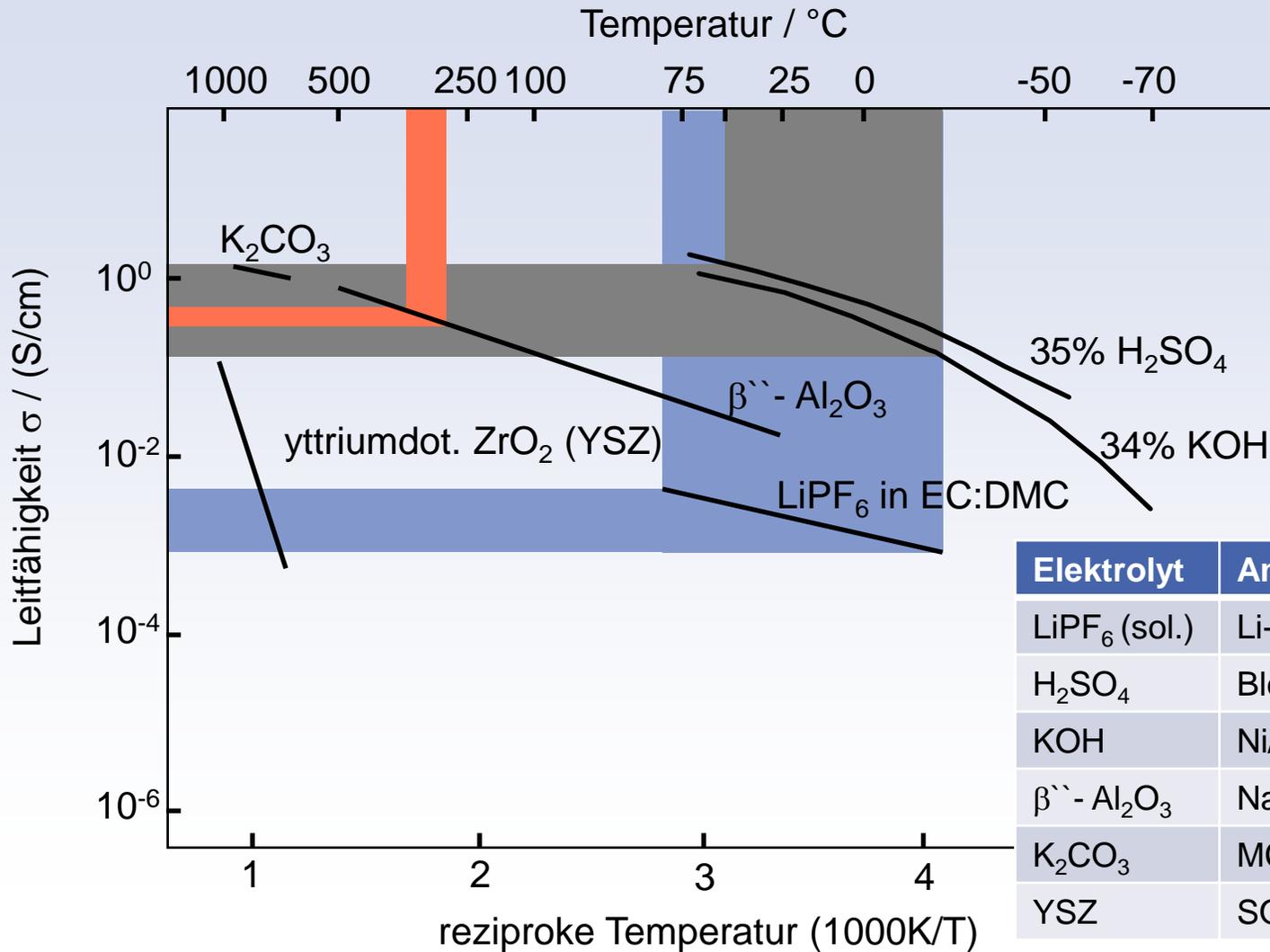


Reaktionsgleichung:
 $2 \text{Na} + 3 \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$



Grundlagen

Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte

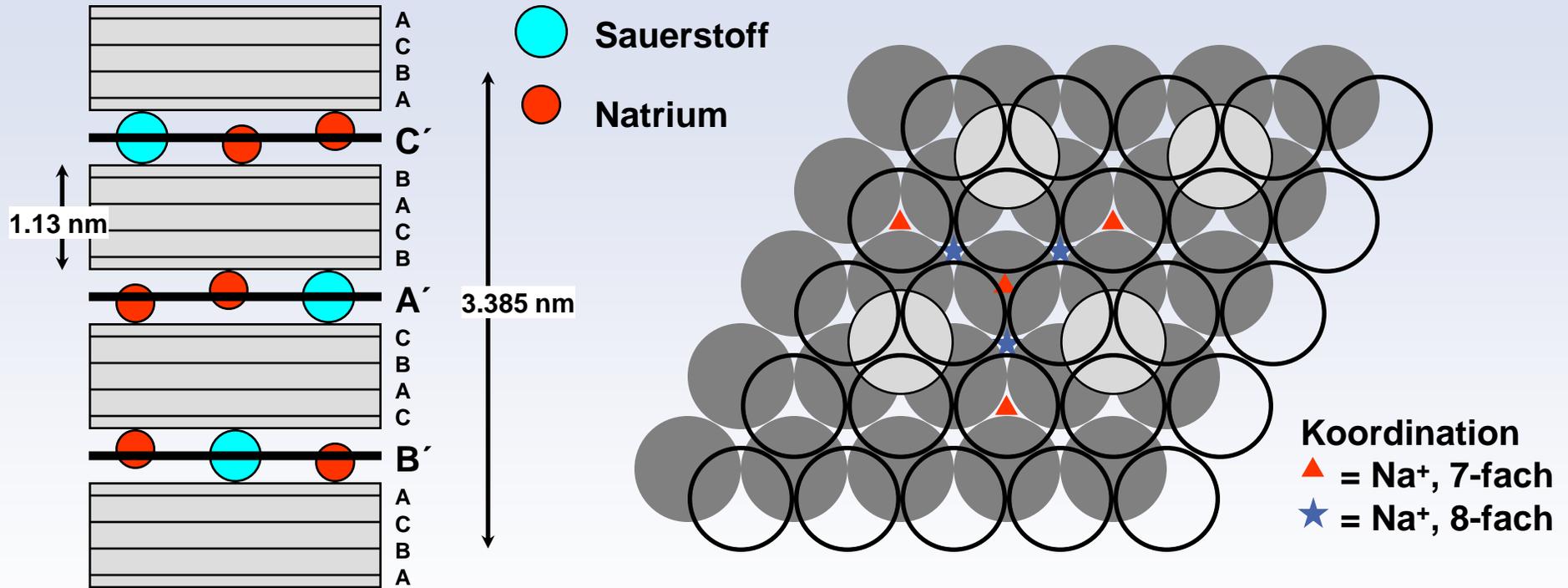


Elektrolyt	Anwendung
$LiPF_6$ (sol.)	Li-Ionen Batterie
H_2SO_4	Blei-Batterie und PAFC
KOH	Ni/Cd-, NiMH-Batterie und AFC
β'' - Al_2O_3	Na/S und Na/NiCl ₂
K_2CO_3	MCFC
YSZ	SOFC



Natrium/Schwefel – Batterie

Idealisierte Struktur von β'' - Al_2O_3 (Formel: $\text{Na}_2\text{O} \times 5 \text{Al}_2\text{O}_3$)

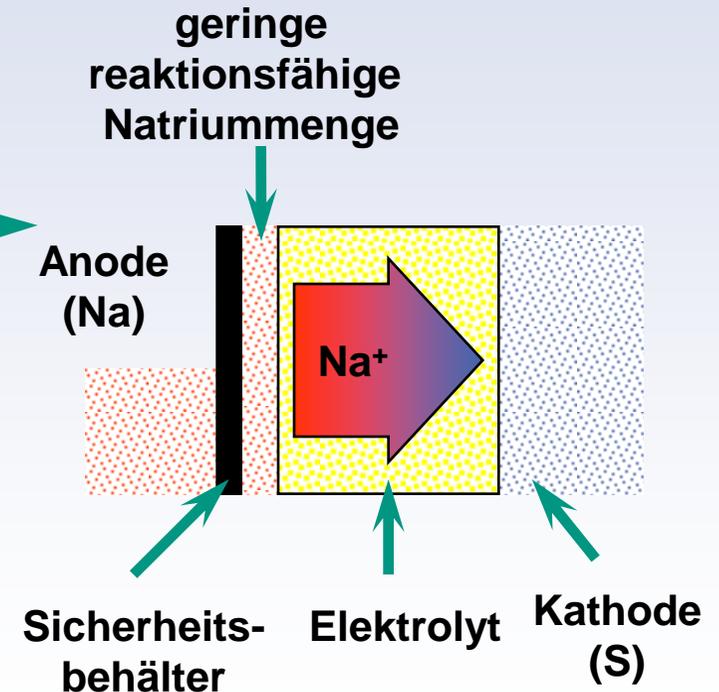
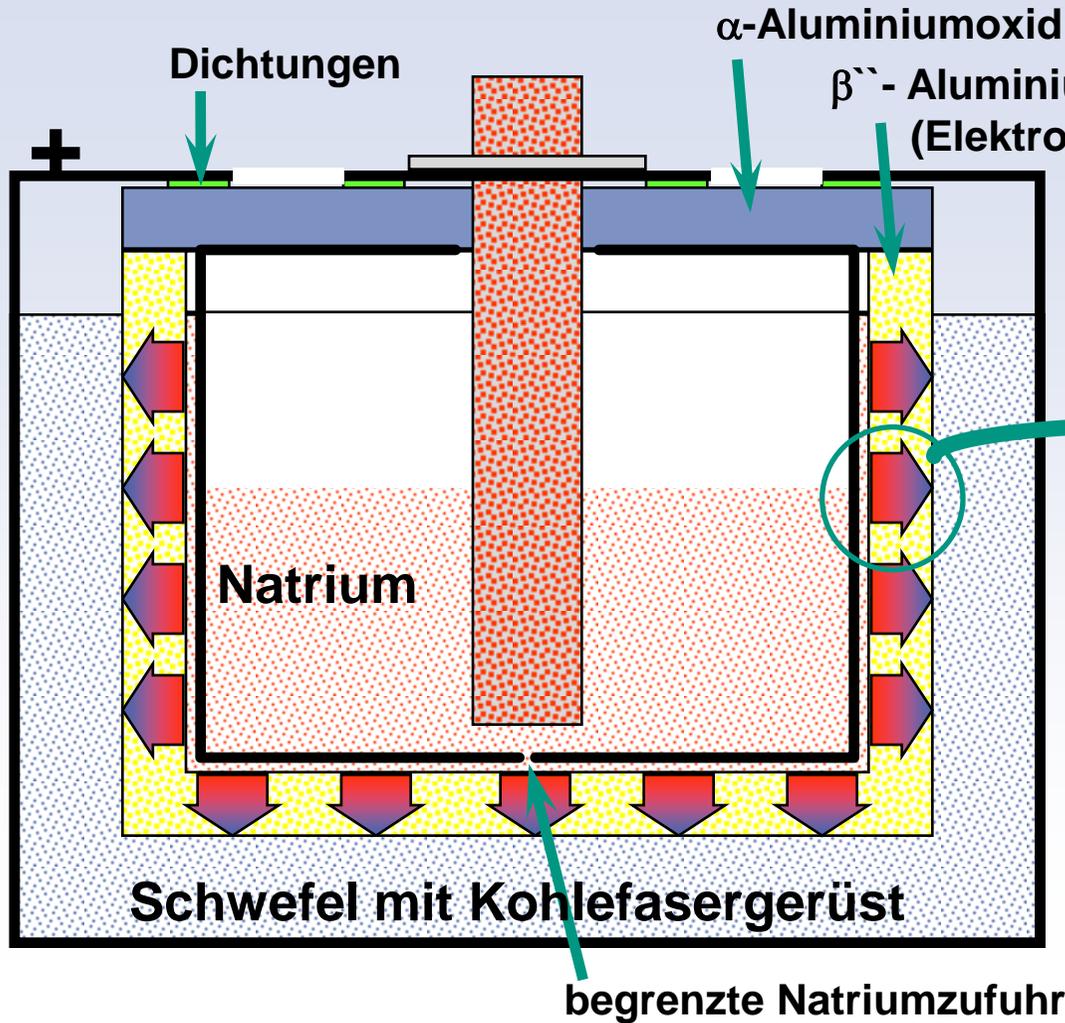


A, B, C : dicht gepackte Sauerstoffebenen (α - Al_2O_3)

A', B', C' : Na_2O Zwischenlage als Leitungsebene für Na^+ - Kationen

Natrium/Schwefel – Batterie

Funktion und Schema

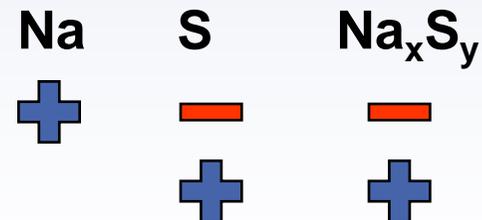


Elektrolyt

- Ausreichende Na^+ - Ionenleitfähigkeit
- Temperaturbeständig bei 350 °C
- Korrosionsbeständig gegen Natrium
- Korrosionsbeständig gegen Schwefel und Na-Polysulfide (Na_xS_y)
- Ausreichende mechanische Stabilität

Elektroden bzw. Reaktionsprodukte:

- Elektronenleitend (Kathode und Anode)
- Na^+ - Ionenleitend (Reaktionsprodukte)



Natrium/Schwefel – Batterie

Zellspannung als Funktion des Ladezustandes

Zellspannung

T = 350 °C

Zellspannung

Polysulfid bis Na_2S_5

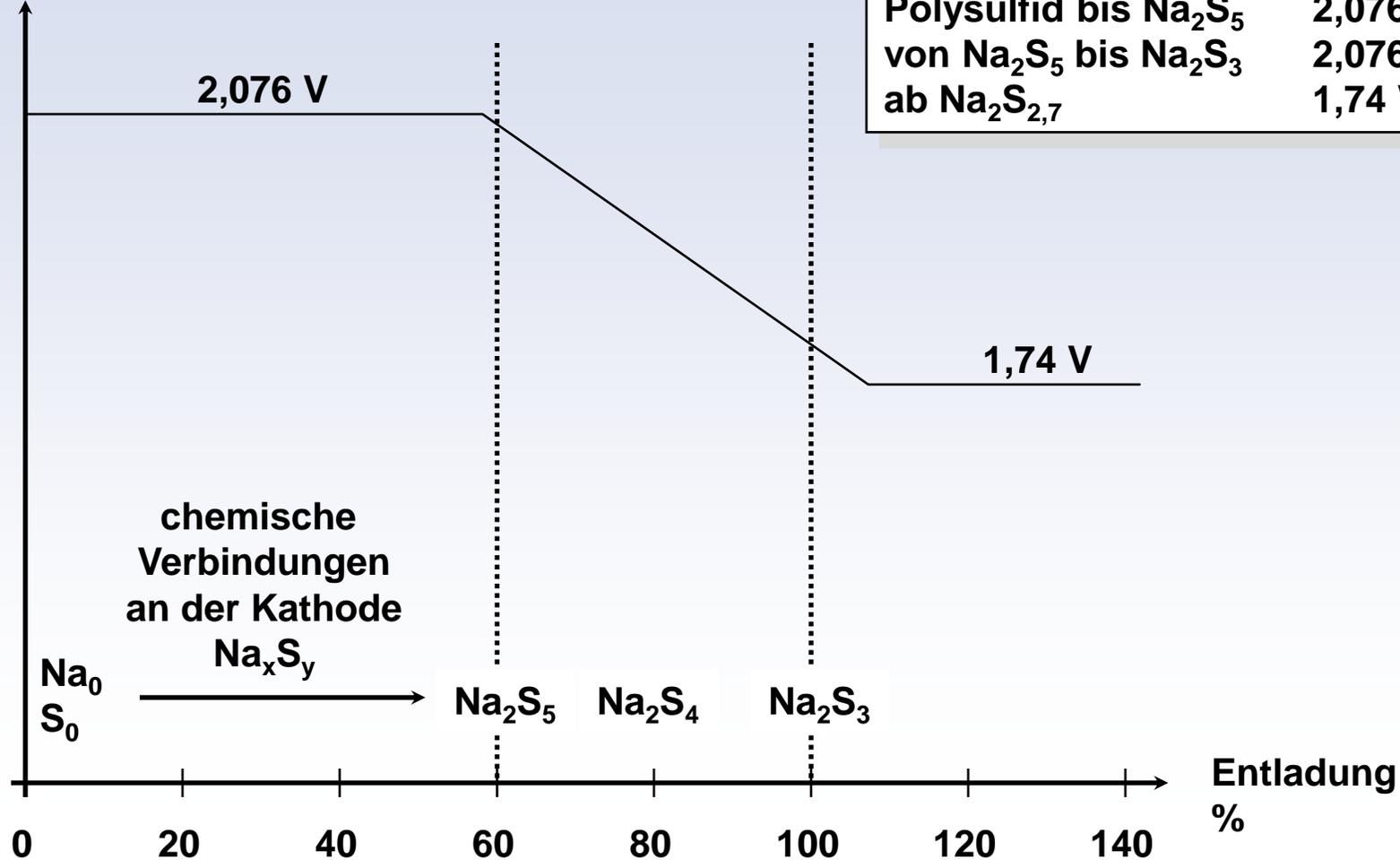
2,076 V

von Na_2S_5 bis Na_2S_3

2,076 V...1,78 V

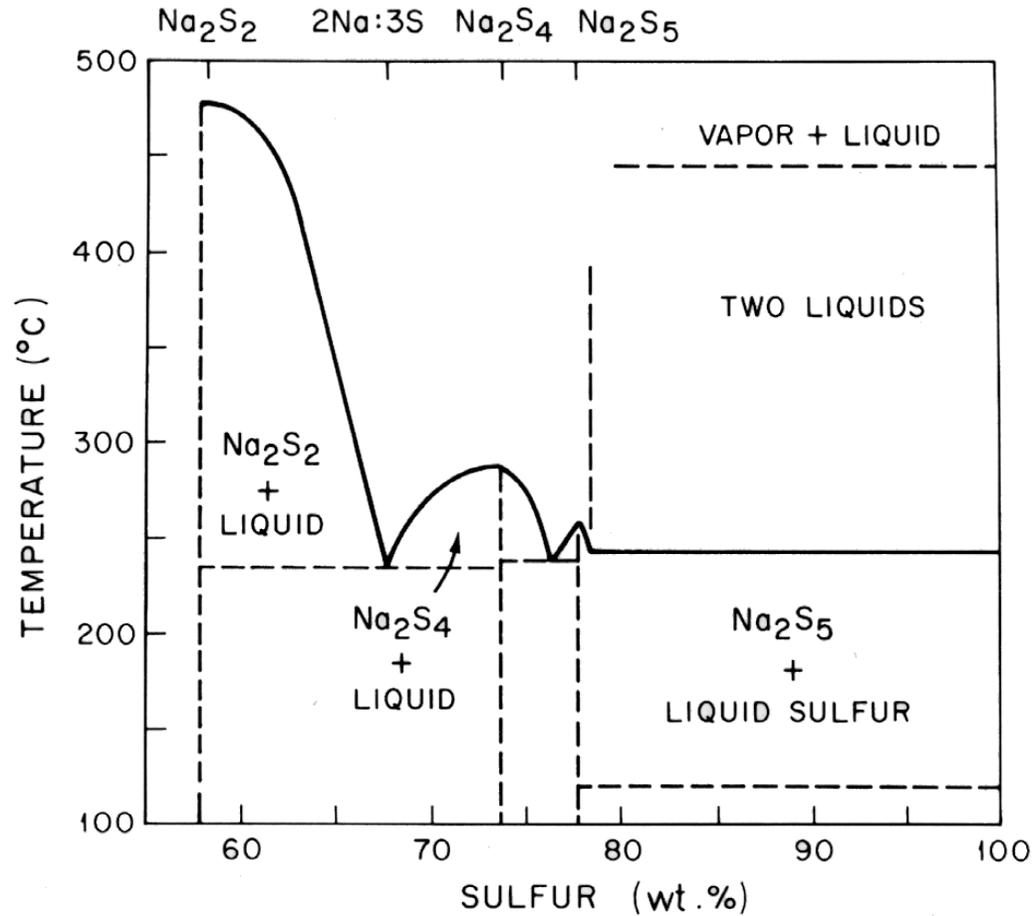
ab $\text{Na}_2\text{S}_{2,7}$

1,74 V



Natrium/Schwefel – Batterie

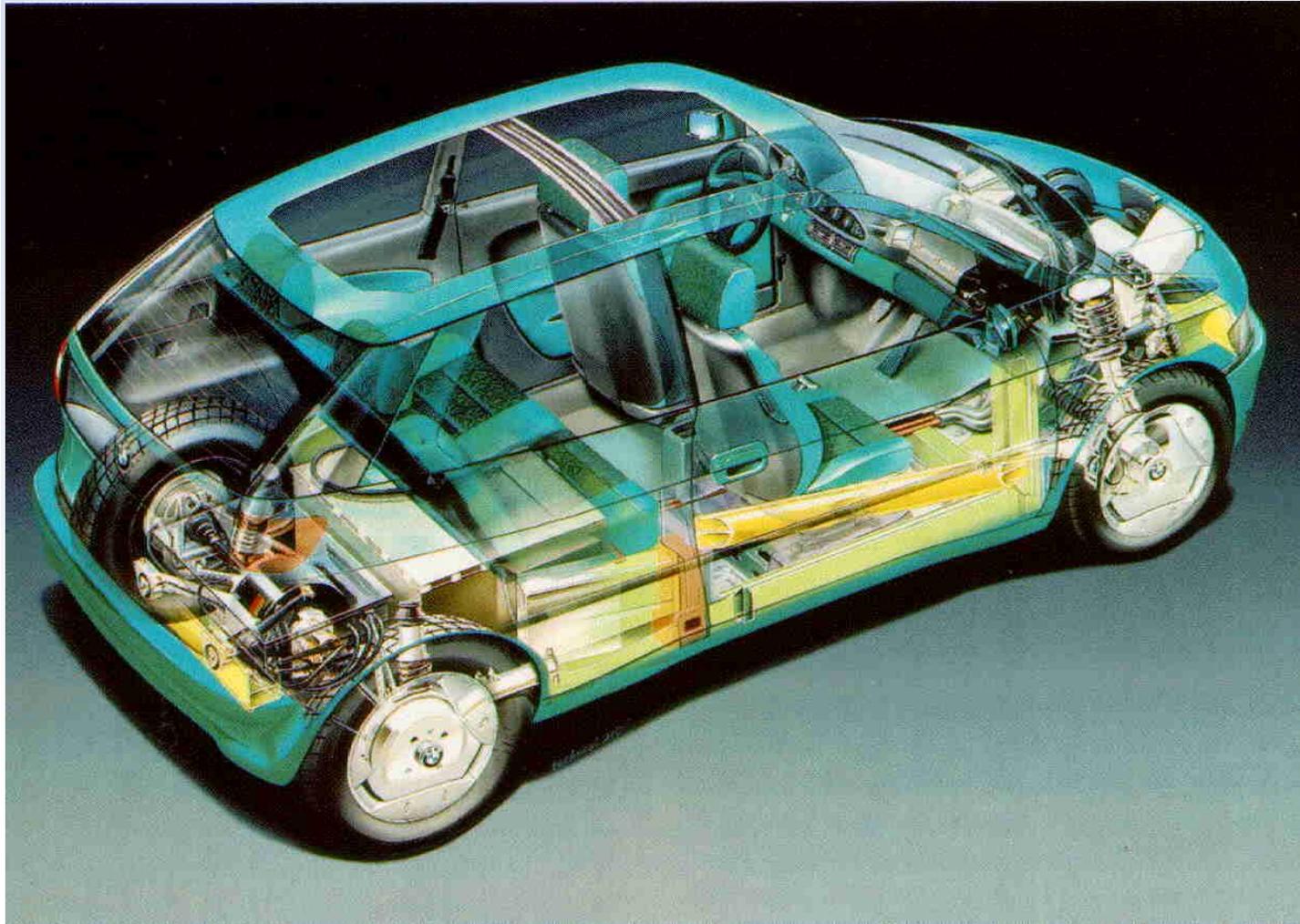
Phasendiagramm: Na-S



	Molgewicht g/mol	spez. Dichte g/cm ³	Struktur	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Na	22,989	0,97	kubisch	97,8 °C	892 °C
α		2,07	rhomboedrisch	112,8 °C	
S₈ β	256,512	1,96	monoklin	119,0 °C	444,6 °C
χ		1,92	amorph	ca. 120 °C	
Na₂S₅	206,3	-	-	251,8 °C	-
Na₂S₄	174,24	-	kubisch	275,0 °C	-
„Na₂S₃“					
Na₂S	78,04	1,856	-	1180,0 °C	-

Natrium/Schwefel – Batterie

Einsatz im Elektrofahrzeug BMW E1 (1993)



Batterie:

Na/S , Ni/Cd , Na/NiCl₂

Energie:

20 kWh

Elektroantrieb:

32 kW (45 PS)

Drehmoment:

150 Nm

Gewicht:

960 kg incl.

200 kg Batterie

Beschleunigung:

0...50 km/h in 6 sec

0...80 km/h in 14 sec

Höchstgeschw.:

125 km/h

Reichweite:

je nach Fahrweise
bis 150 km

Vorteile:

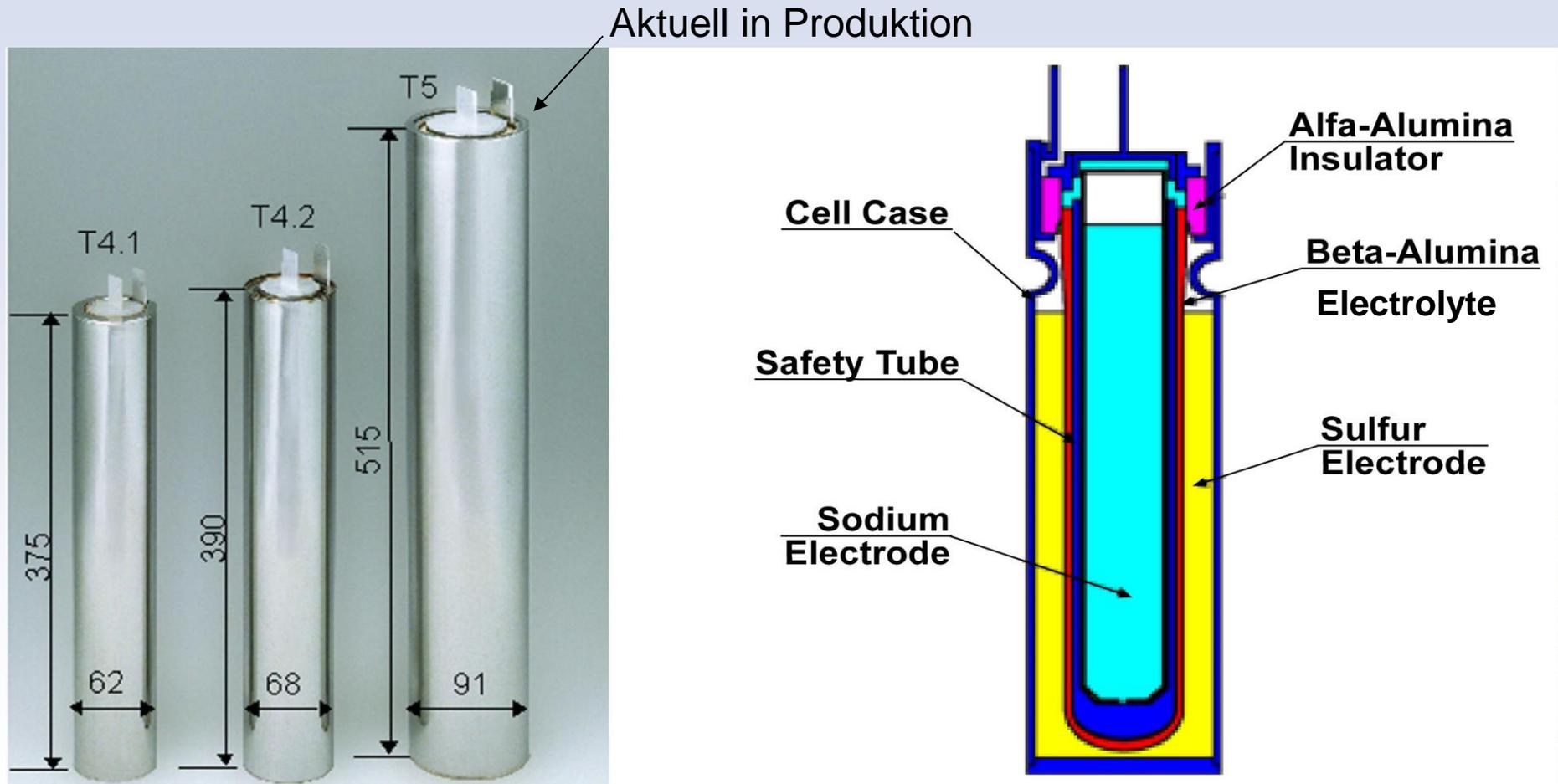
- + Hohe Energiedichte/Leistungsdichte
- + Sehr guter Zykluswirkungsgrad
- + Große Kapazität bei Hochstromentladung
- + Keine elektrische Selbstentladung
- + Weitgehend wartungsfrei

Nachteile:

- Hohe Betriebstemperatur
- **Thermisch nicht zyklierbar**
- Empfindlich gegen Überladung/Tiefentladung
- Begrenzte Lebensdauer (Korrosion)

Natrium/Schwefel – Batterie

stationäre Anwendungen (Zelle)

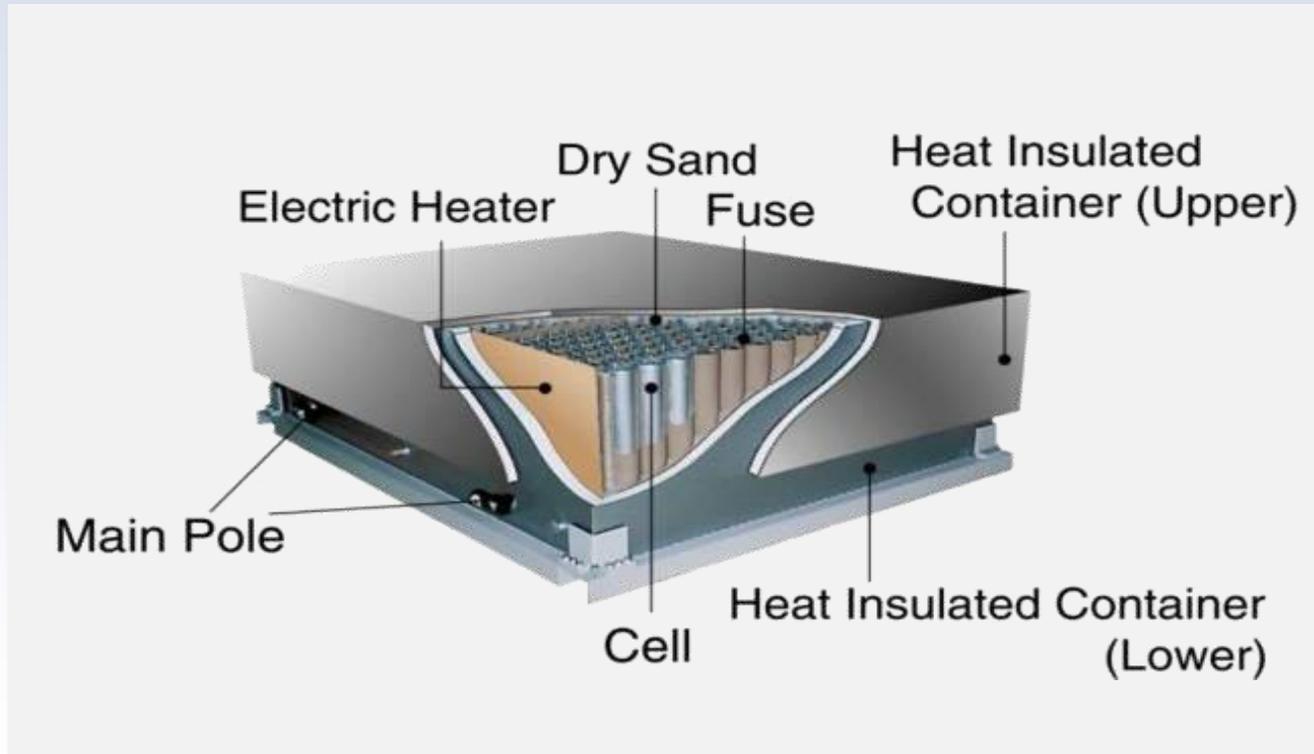


Nur stationär aus Sicherheitsgründen



Natrium/Schwefel – Batterie

stationäre Anwendungen (Modul)



Moduldaten:

- **50 kW/375 kWh**
- **OCV = 133V**
- **320 Zellen**
- **3500 kg**
- **107 Wh/kg**
- **132 Wh/l**

Natrium/Schwefel – Batterie

für stationäre Anwendungen (in Japan)

Über 40 wirtschaftliche Anwendungen
seit 2003 in Japan in Betrieb (alle im MW-Bereich)

Genutzt um :

- Leistungsspitzen abzufangen
- Stromversorgung aufrecht zuhalten

größtes NaS Speicherkraftwerk (Hitachi, NGK):

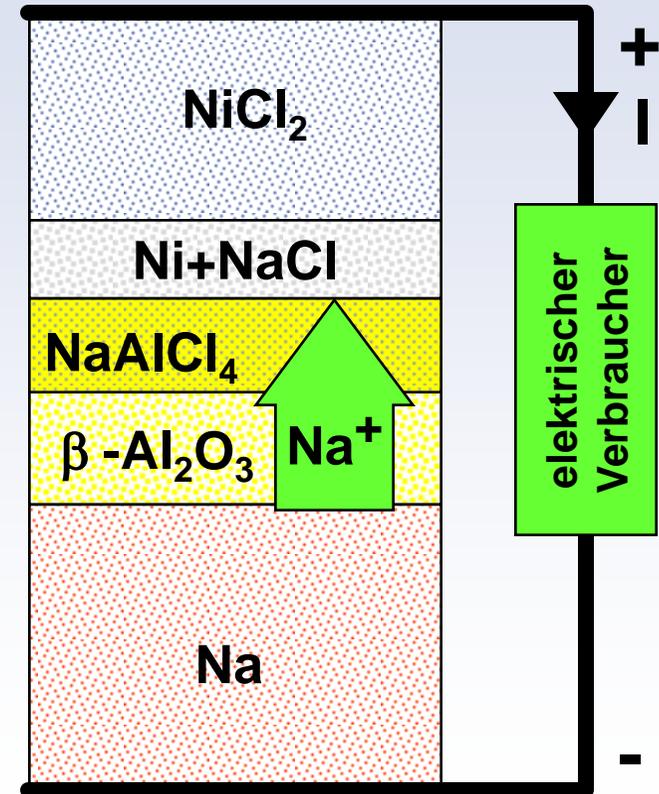
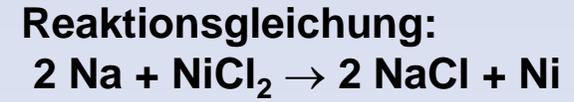
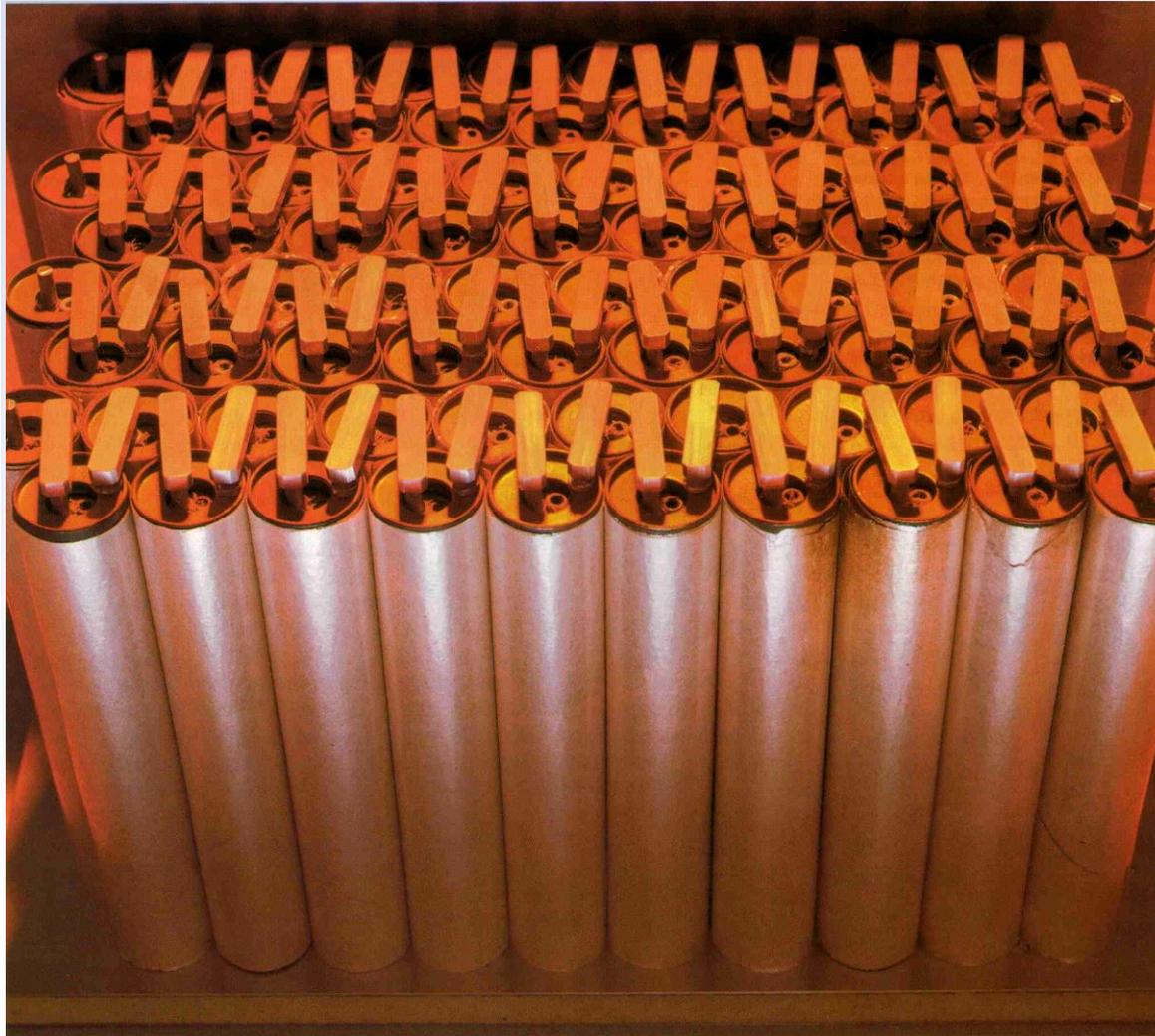
- 9,6 MW
- 57,6 MWh

erstes NaS Speicherkraftwerk in Deutschland seit 2012
(Yunicos):

- 1 MW

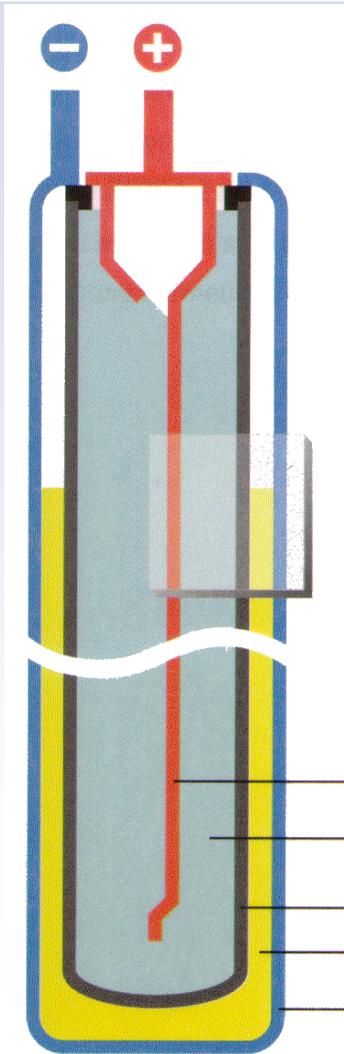


Natrium/Nickelchlorid (ZEBRA) – Batterie



Natrium/Nickelchlorid (ZEBRA) – Batterie

Aufbau und Zellreaktion



Stromkollektor (+ Pol)

Nickelchlorid + Natriumaluminiumchlorid

Keramikelektrolyt ($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$)

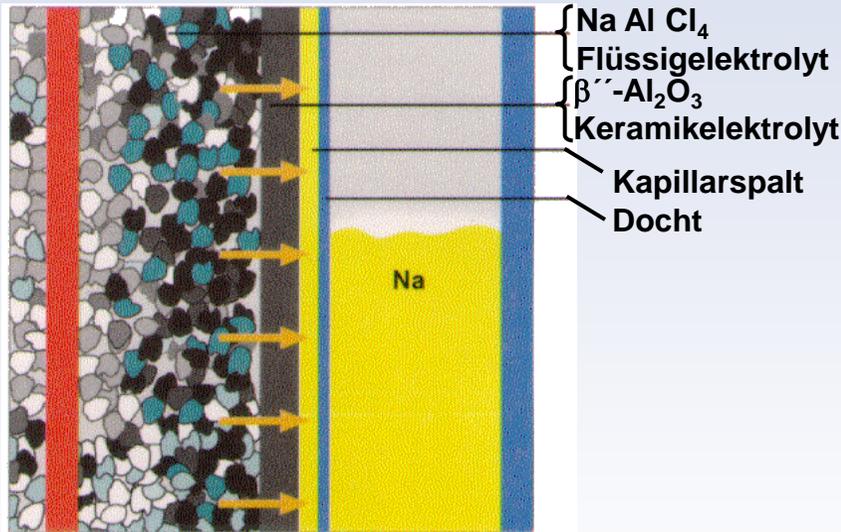
Natrium

Zellbecher (- Pol)
(Stahl)

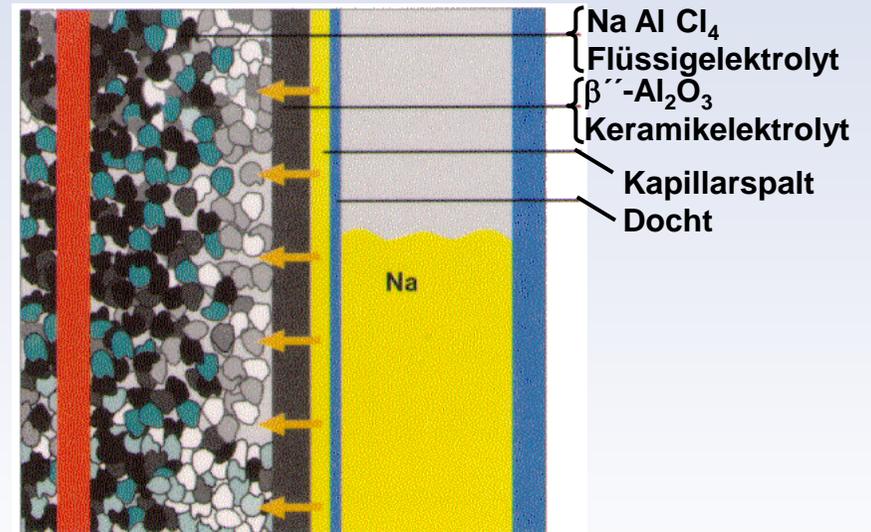
Natrium/Nickelchlorid (ZEBRA) – Batterie

Laden/Entladen

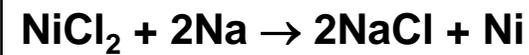
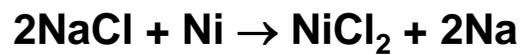
Laden



Entladen

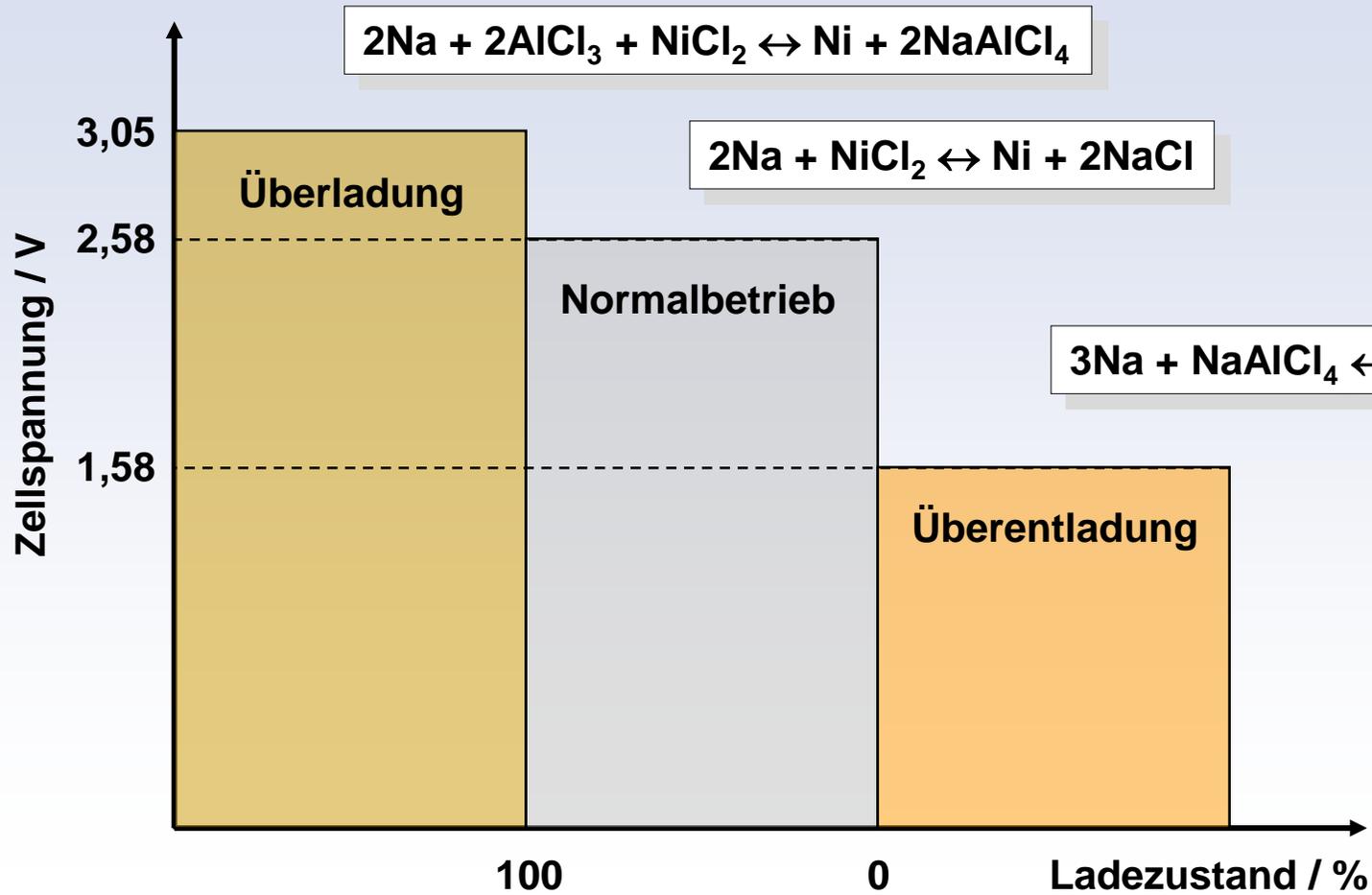


Betriebstemperatur:
270...350 °C



Natrium/Nickelchlorid (ZEBRA) – Batterie

Zellreaktionen



Natrium/Nickelchlorid (ZEBRA) – Batterie

Werkstoffdaten

Komponente		Molgewicht [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	Struktur	T _{smp} [°C]	S _e [S/cm]	S _{ion} [S/cm]
Elektrolyt (fest)	β''-Al ₂ O ₃						≈ 1 (300 °C)
Elektrolyt (flüssig)	NaAlCl ₄	191,77	-	-	185		
Elektroden und Reaktionsprodukte	Na	22,99	0,97	kubisch	97,8		
	Ni	58,69	8,90	kubisch	1453		
	NiCl ₂	129,62	3,55	-	1001		
	NaCl	58,4	2,17	kubisch	801		
	Al	26,98	2,702	kubisch	660,2		
	AlCl ₃	133,34	1,31	hexagonal	190		