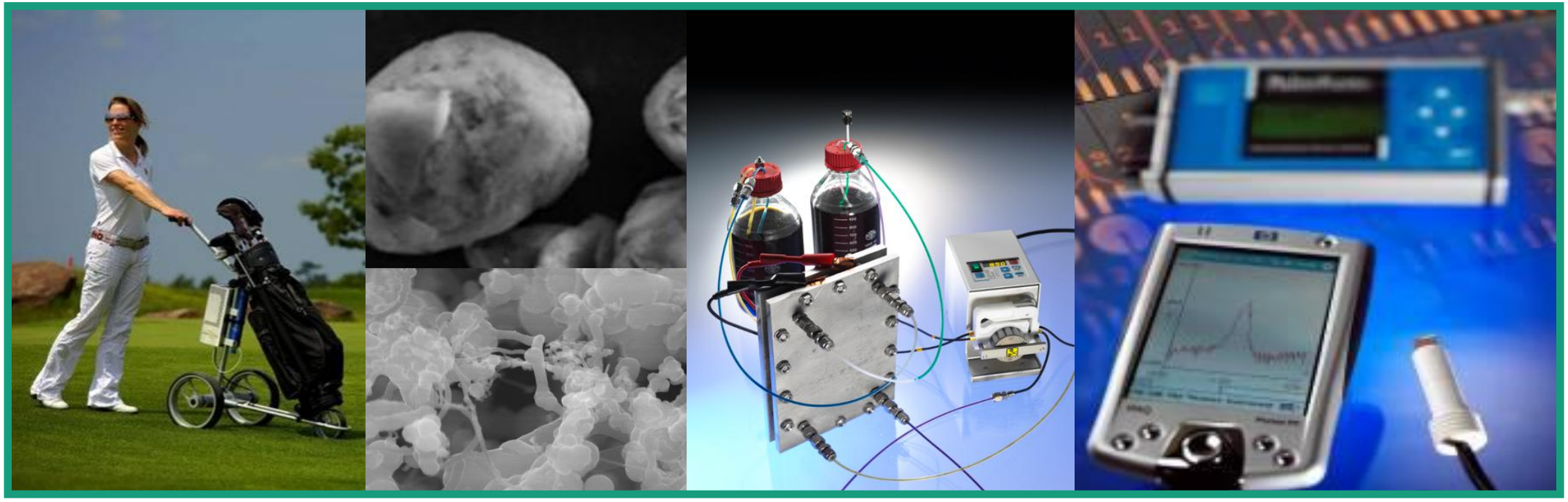
Neue innovative Speicherkonzepte

Workshop „Energiespeicher und –wandler - Systeme“

Dr. Jens Tübke

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie
Pfinztal (Berghausen)



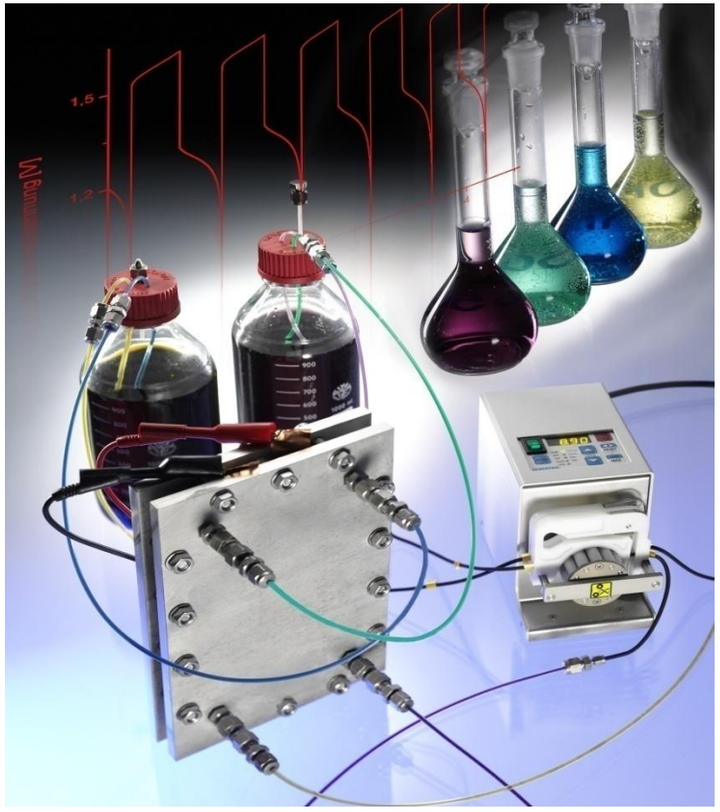
© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Neue innovative Speicherkonzepte

Übersicht

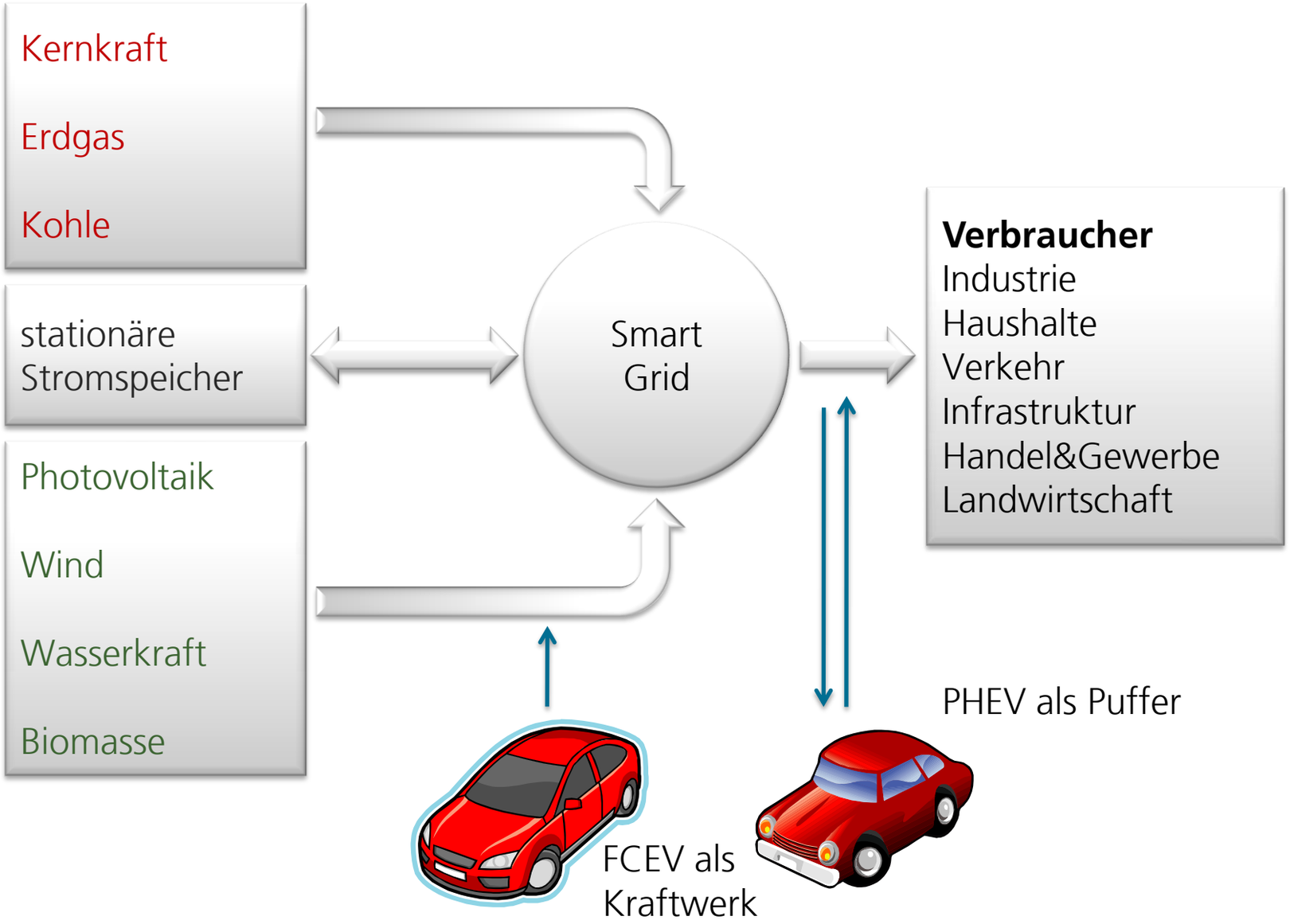
- Einführung
- Status und Entwicklungschancen von Lithium-(Ion-)Batterien
- Grundlagen der Redox-Flow-Technik
- Entwicklungschancen für Redox-Flow-Systeme



© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Stromspeicher



© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Übersicht Speicher und Wandler

Speicher und Wandler

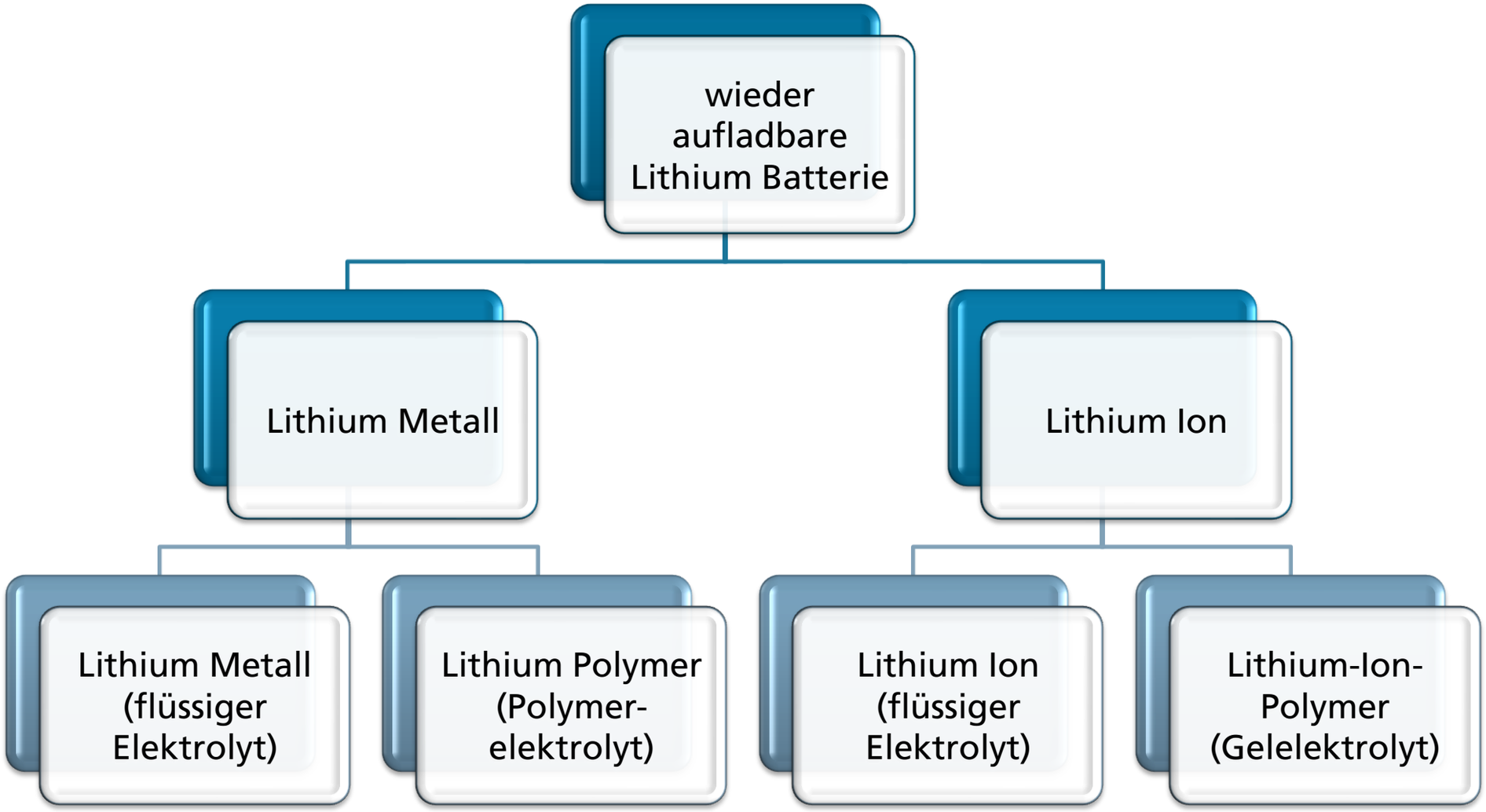
Batterie
Energieträger ist das Elektrodenmaterial, statischer Elektrolyt in der Zelle

Flow-Batterie
Energieträger ist der Elektrolyt, extern gespeichert im Tank

Brennstoffzelle
Energieträger ist flüssiger oder gas-förmiger Brennstoff, statischer Elektrolyt in der Zelle

© Fraunhofer ICT

Lithium-Ion Batterien



© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Materialien – Kathoden

Übersicht

Kathodenmaterial	Spezifische Kapazität, mAh/g	Nominale Zellspannung, V	Charakteristik
$LiFePO_4$ LFP	140	3,3	Geringe Energiedichte, sehr gute Zyklisierbarkeit, sicher
$LiCoO_2$ LCO	160	3,7	Bester Kompromiss zwischen Kapazität, Zyklisierbarkeit und Sicherheit
$LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}$ NMC	180	3,6	Ersetzt LCO mit geringeren Kosten und verbesserter Sicherheit
$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}$ NCA	185	3,6	Eingesetzt für Hochenergie-Batterien
$LiMn_2O_4$ LMO	130	3,9	Geringe Energiedichte, niedrige Kosten, sicher

© Fraunhofer ICT

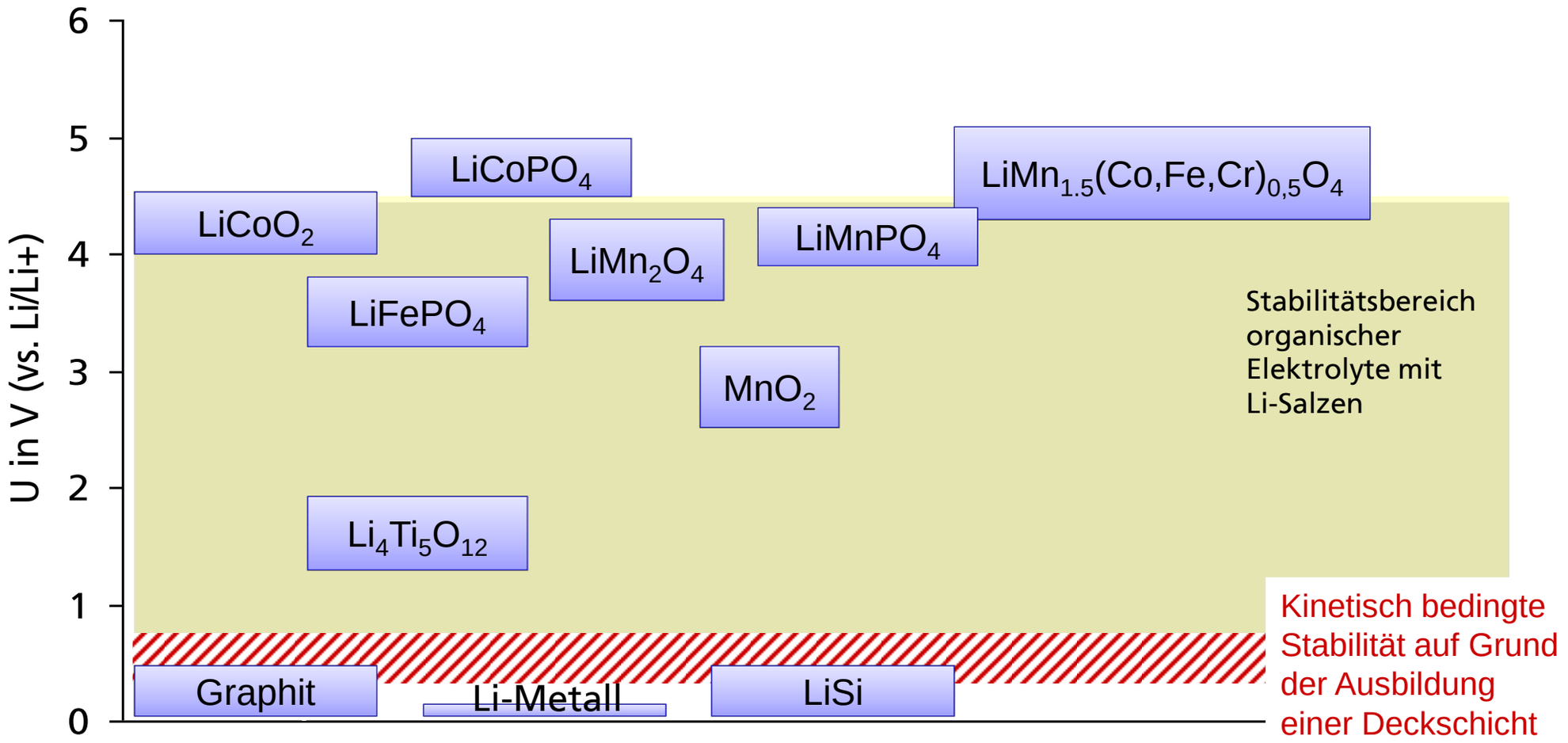
Materialien – Anoden

- Volumenänderung verschiedener Anodenmaterialien

Verbindung	Spezifische Kapazität mAh/g	Volumenänderung beim Zykeln %
Li	3,861	-
$Li_{22}Sn_5$	0,790	259
$Li_{22}Si_5$	2,012	312
Li_3Sb	0,564	147
Li_3As	0,840	201
LiAl	0,790	94
LiC_6	0,339	10

© Fraunhofer ICT

Materialien – Anoden und Kathoden



© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Materialkombinationen HEV Batterien, Zellendesign

Firma	Kathode	Anode	Elektrolyt	Gehäuse	Struktur	Form
Toyota	NCA	Graphit	flüssig	Metall	gewickelt	prismatisch
Panasonic	NMC	Blend	flüssig	Metall	gewickelt	prismatisch
JCS	NCA	Graphit	flüssig	Metall	gewickelt	zylindrisch
Hitachi	NMC / LMO	Hard Carbon	flüssig	Metall	gewickelt	zylindrisch
NEC-Lamilion	LMO / NCA	Hard Carbon	flüssig	pouch	gestapelt	prismatisch
Sanyo	NMC / LMO	Blend	flüssig	Metall	gewickelt	zylindrisch
GS Yuasa	LMO / NCA	Hard Carbon	flüssig	Metall	gewickelt	prismatisch
A123	LFP	Graphit	flüssig	Metall	gewickelt	zylindrisch
LG Chem.	LMO	Hard Carbon	Gel	pouch	gestapelt	prismatisch
Samsung	LMO / NMC	Graphit	flüssig	Metall	gewickelt	zylindrisch
SK Corp.	LMO	Graphit	flüssig	pouch	gewickelt	zylindrisch
EnerDel	LMO	LTO	flüssig	pouch	gewickelt	prismatisch
AltairNano	NMC / LCO	LTO	flüssig	pouch	gestapelt	prismatisch

© Fraunhofer ICT

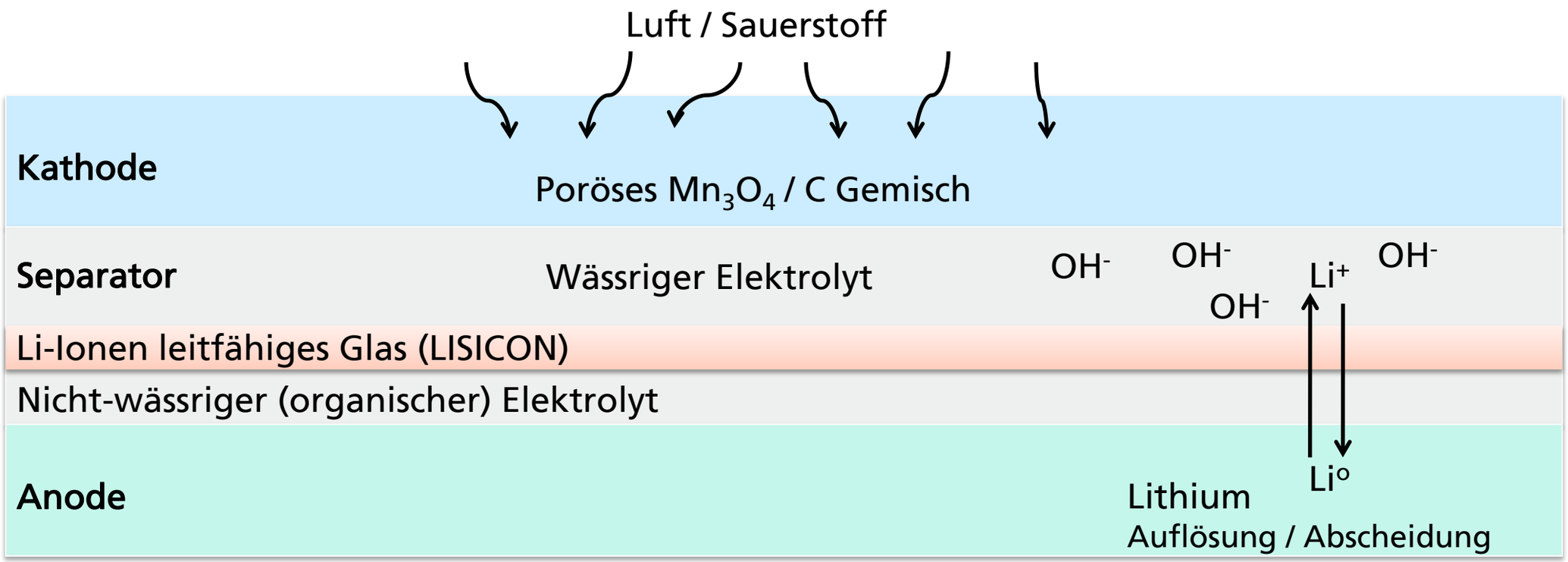
Metall-Sauerstoff-Batterien

Metall-O_2 Batterie	OCV, V	Theoretische spezifische Energie, Wh/kg	Theoretische spezifische Energie ohne 0_2, Wh/kg
Li/O_2	2,91	5200	11140
Na/O_2	1,94	1677	2260
Ca/O_2	3,12	2990	4180
Mg/O_2	2,93	2789	6462
Zn/O_2	1,65	1090	1350

© Fraunhofer ICT

Lithium-Sauerstoff

- Theoretische Speicherdichten: 5200 Wh/kg
- OCV=2,9 V
- $2\ Li + H_2O + ½\ O_2 \rightarrow 2\ LiOH$

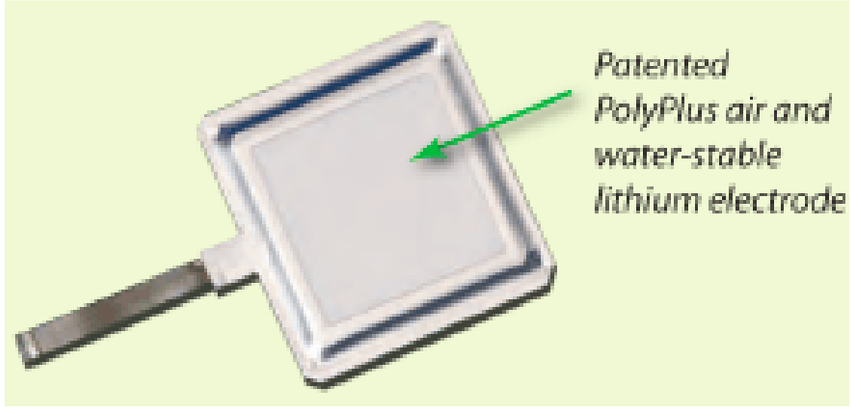


© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Lithium-Sauerstoff

- Beispiel Fa. PolyPlus Battery, in Berkeley, CA
- Weitere: Japan's AIST, St. Andrews University Schottland
- 700 Wh/kg bei 300 Vollzyklen



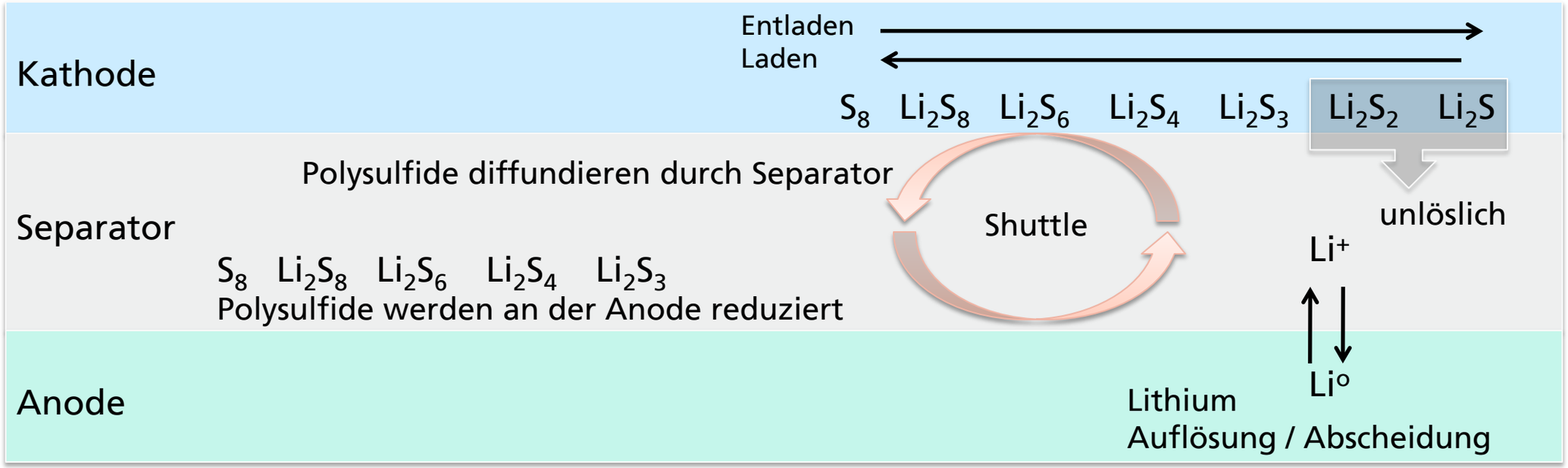
Bilder: PolyPlus

© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Lithium-Schwefel

- Theoretische Speicherdichten: 2500 Wh/kg, 2800 Wh/L
- OCV=2 V
- 2 Li + S -> Li_2S
- Volumenänderung beim Laden / Entladen: ± 0,258 cm^3/Ah

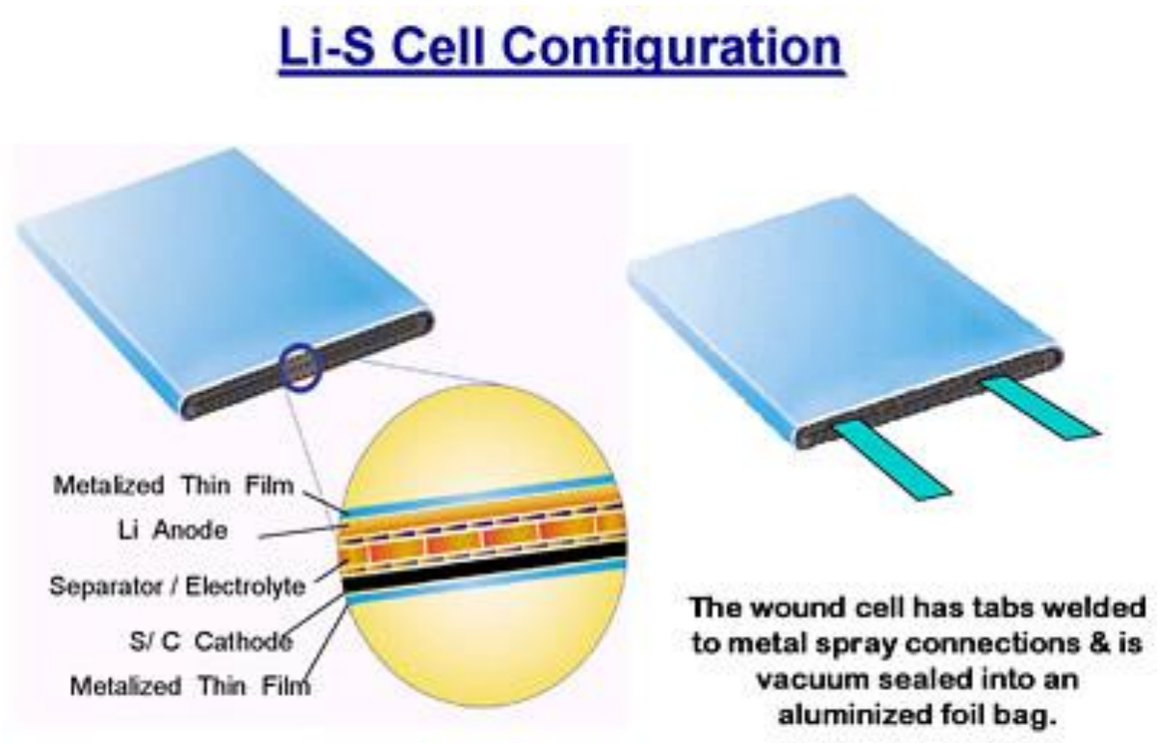


© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Lithium-Schwefel

- Beispiel Fa. Sion Power Corporation
- 350 Wh/kg bei 300 Vollzyklen, angestrebt sind 600 Wh/kg

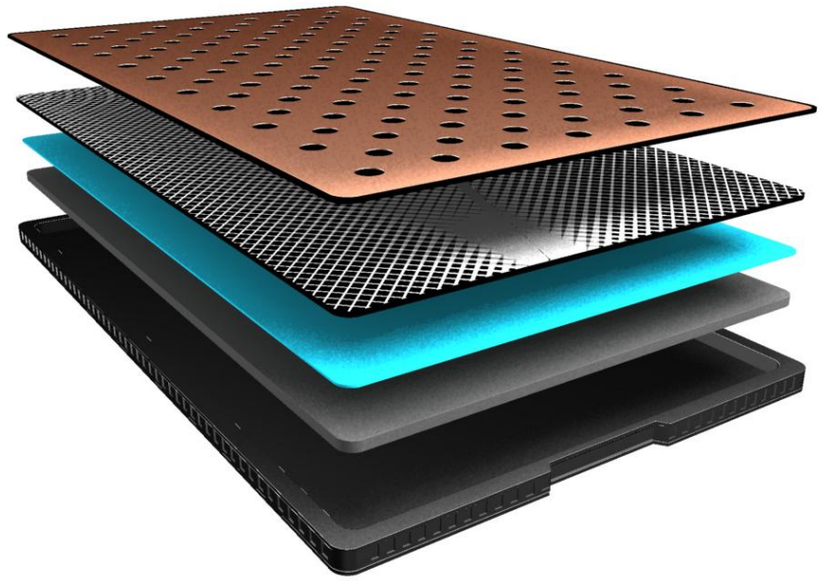


Bilder: Sion Power

© Fraunhofer ICT

Zink-Luft

- Aktuell: Fa. Revolt (CH), entwicklet von SINTEF
- Problem: Dendritenbildung Zn, Kathode nicht reversibel, Austrocknen der Zellen
- Neuheit: Morphologiekontrolle Zn-Elektrode, robuste Luft-Kathode
- 400 Wh/kg (700 Wh/kg angestrebt)



Bilder: Revolta

© Fraunhofer ICT

Roadmap

Hindernisse	2020	2050	2100
Kostenreduktion (Rohstoffe, Produktion) Verbesserte Sicherheit	Neue Elektroden Anoden (TiO_2) Kathoden ($LiMn_2O_4$) ($LiMePO_4$) > 4,2 V	Neue Elektroden Anoden (Metalllegierungen) Kathoden (Li-Fe-O) Neue Elektrolyte Ionische Flüssigkeiten Polymerelektrolyte	Radikal neue Ansätze
Zyklenlebensdauer (300T) Kalenderlebensdauer (>15 Jahre)	Geringere Energiedichte		
Leistungsdichte (HEV, PHEV) Energiedichte (PHEV, EV)	Nanopartikel-Elektroden **(80 – 100 Wh/kg)**	Nanostrukturierte Elektroden (Nanodrähte, …) Konversionssysteme Neue Konzepte (Li / S, Li / O) **200 -> 600** **-> 800 Wh/kg**	**> 800 Wh/kg**

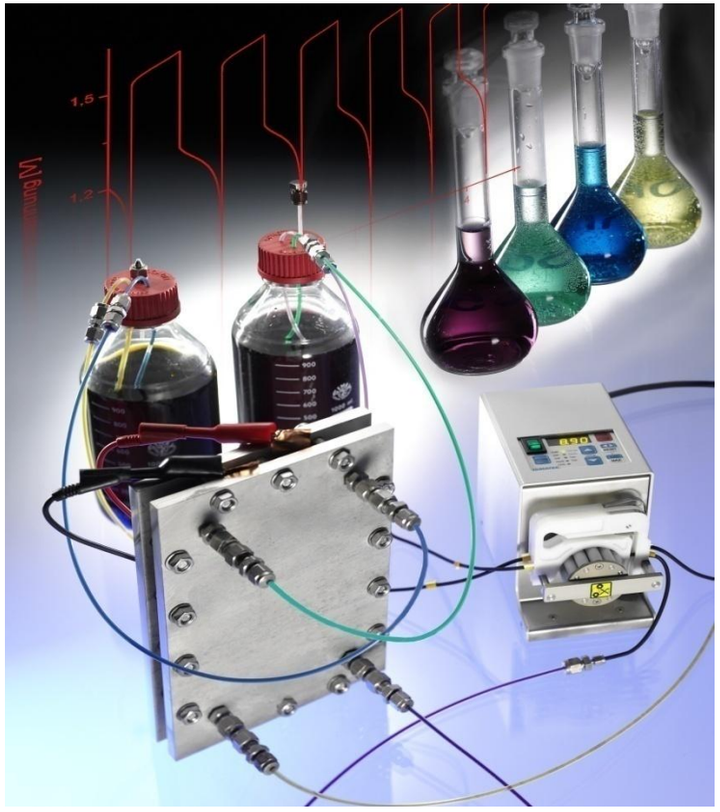
© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien als Alternativen zu Lithium-Ionen-Batterien?

Motivation

- hoher Wirkungsgrad (>75 % Gesamtsystem)
- lange Lebensdauer, hohe Zyklenfestigkeit (> 10.000)
- flexibler Aufbau (Trennung von Energie-speicher und –wandler)
- leicht skalierbar
- schnelle Ansprechzeit (µs – ms)
- Überlade- und Tiefentladetoleranz
- geringer Wartungsaufwand
- keine Selbstentladung

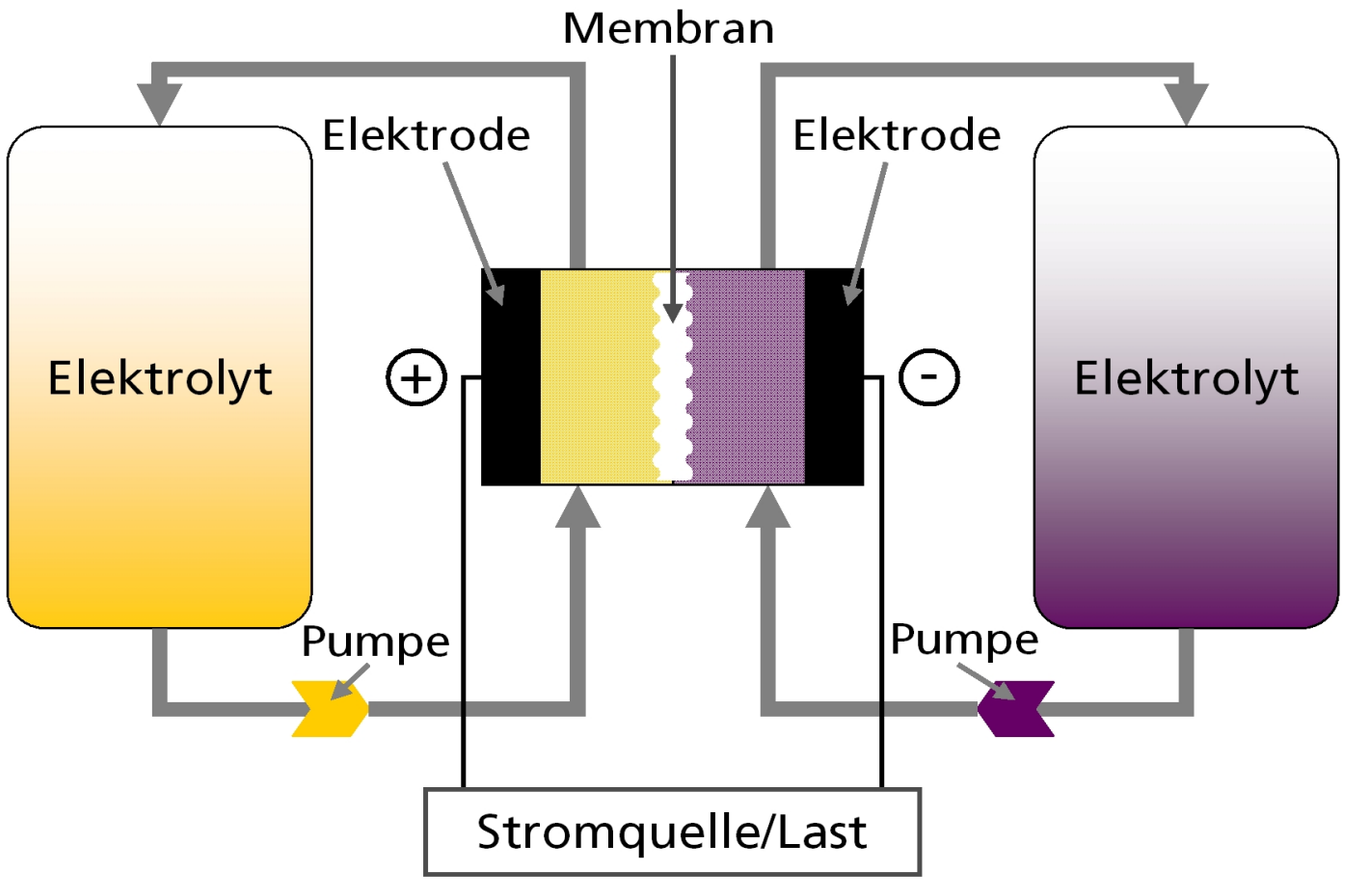


© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

Funktionsprinzip



© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

Redox-Flow-Batterie
(beide elektroaktiven Komponenten sind flüssig)
Energieinhalt (Elektrolytvolumen) und Leistung (Größe des Reaktors) sind unabhängig voneinander skalierbar

Hybrid-Flow-Batterie
(eine elektroaktive Komponente ist flüssig, eine ist fest)
Energieinhalt ist limitiert und steht im festen Verhältnis zur Leistung (Menge feste elektroaktive Komponente im Reaktor)

Vanadium
+: V^{4+} / V^{5+}
-: V^{3+} / V^{2+}
e+: C-Filz
e-: C-Filz
s: Polystyrensulfonsäure-Membran

Vanadium-Bromid
+: VBr_3 / VBr_2 + Br^-
-: $2Br^-$ + Cl^- / $ClBr_2^{s-}$
e+: C, Graphit - Filz
e-: C, Graphit – Filz
s: NAFION 112

Zink-Brom
+: $3Br^-$ / Br_3^-
-: Zn^{2+} / Zn
e+: C
e-: Zink
s: NAFION 125

Polysulfid-Bromid
+: $3Br^-$ / Br_3^-
-: S_4^{2-} / $2S_2^{2-}$
e+: Graphit, act. C
e-: Graphit, act. C
s: NAFION 125 (kationisch)

Uran
+: U^{3+} / U^{4+}
-: UO_2^+ / UO_2^{2+}
e+: C
e-: C
s: NAFION

Cer-Zink
+: Ce^{+3} / Ce^{+4}
-: Zn^{2+} / Zn
e+: C
e-: Zink
s: NAFION

Eisen-Chrom
+: Fe^{2+} / Fe^{3+}
-: Cr^{3+} / Cr^{2+}
e+: C
e-: C
s: NAFION

Neptunium
+: $Np3^+$ / $Np4^+$
-: NpO_2^+ / NpO_2^{2+}
e+: C
e-: C
s: NAFION, K-501

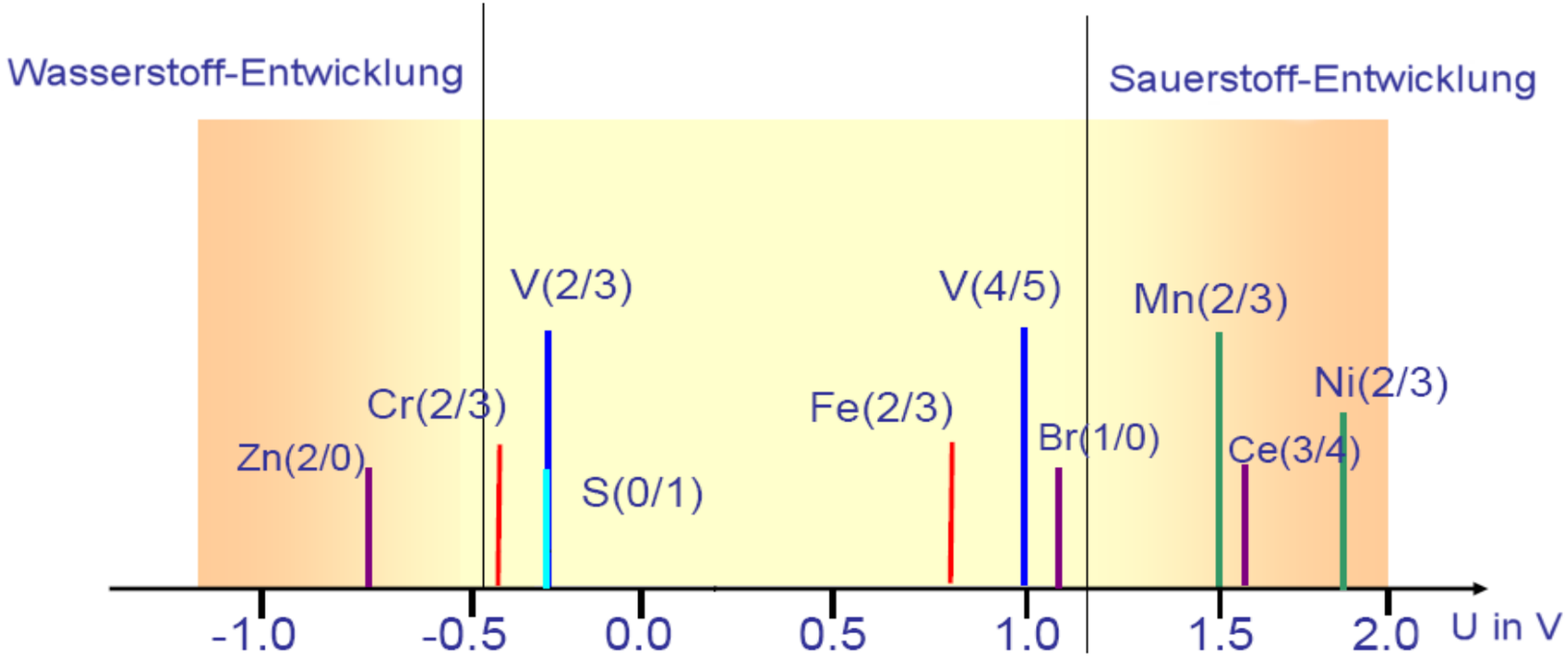
+: positiver Elektrolyt
-: negativer Elektrolyt
e+: positive Elektrode
e-: negative Elektrode
s: Separator

© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

Mögliche Redox-Paare

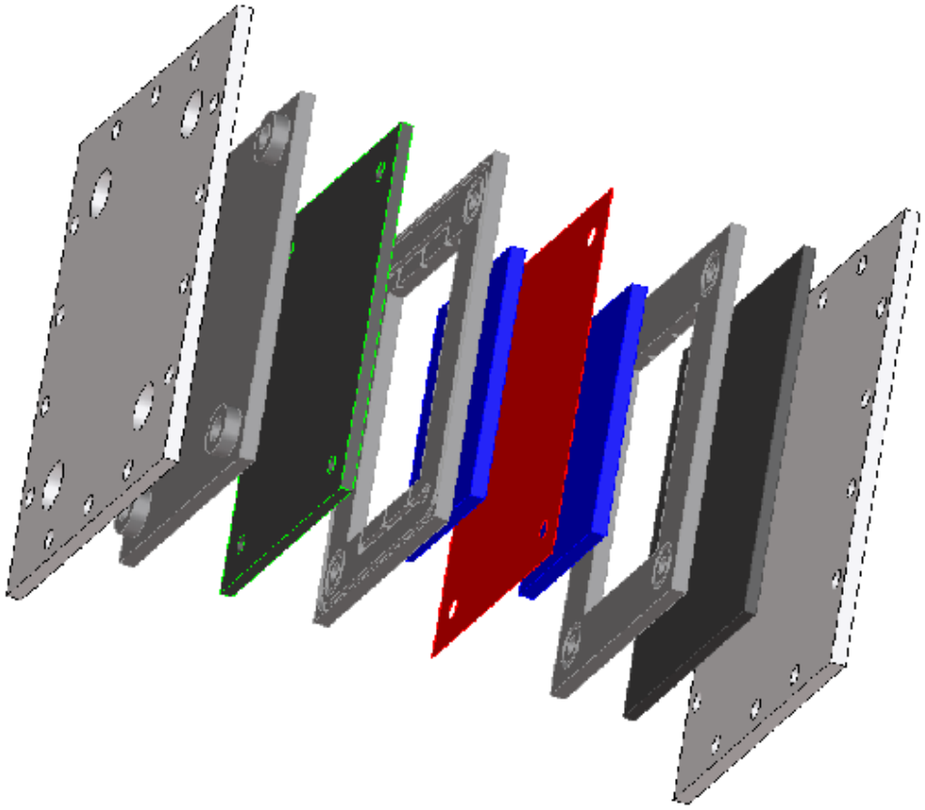


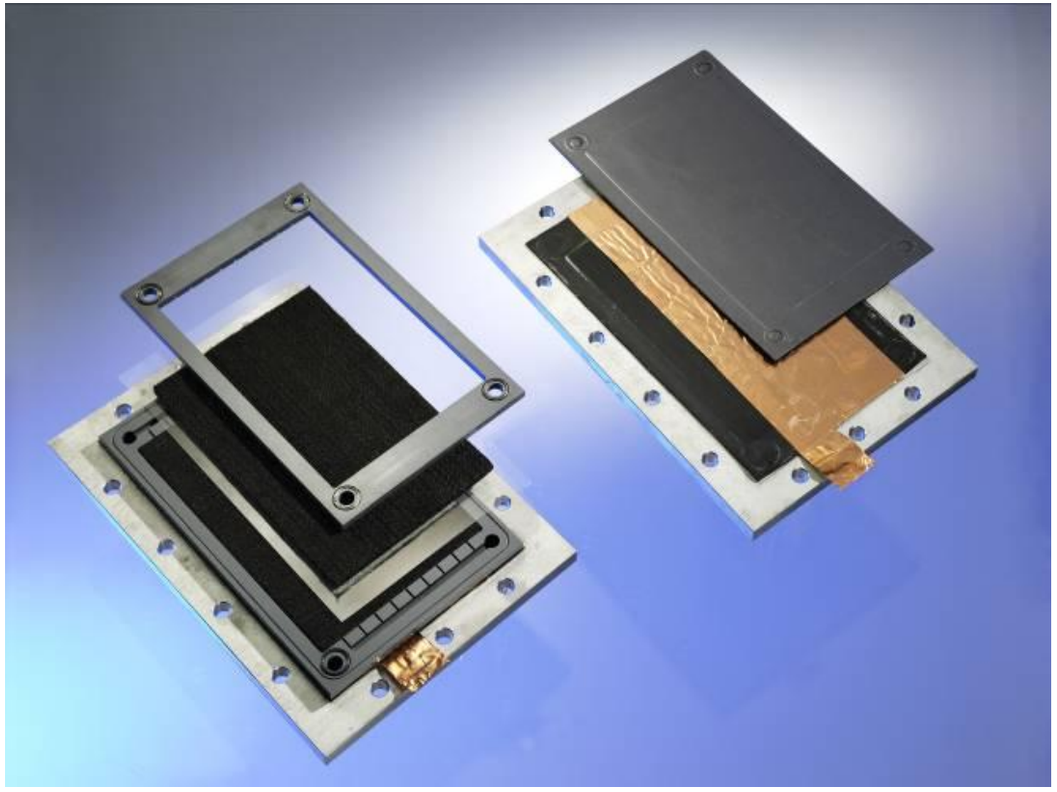
© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

Zellendesign



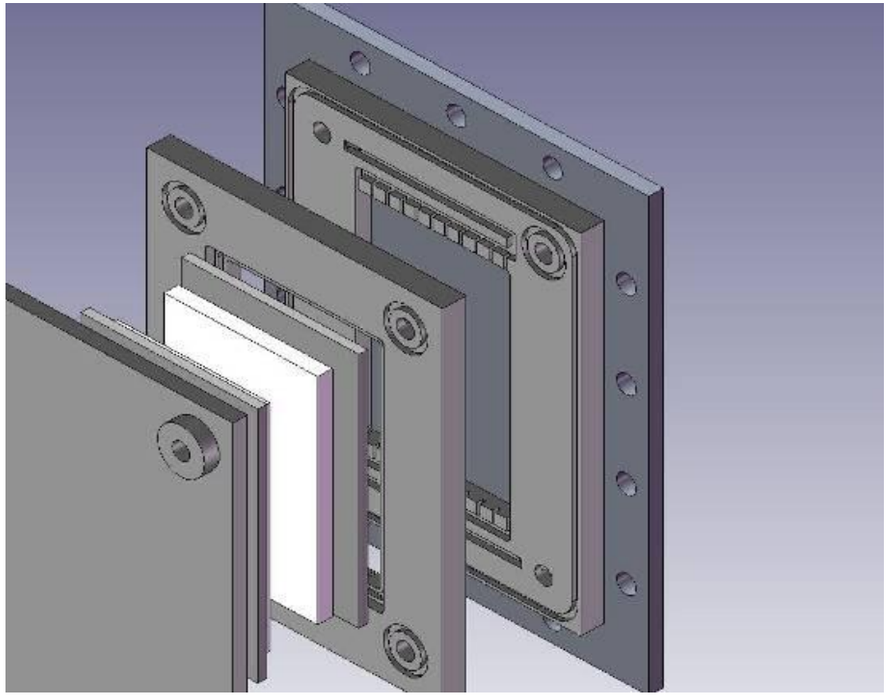


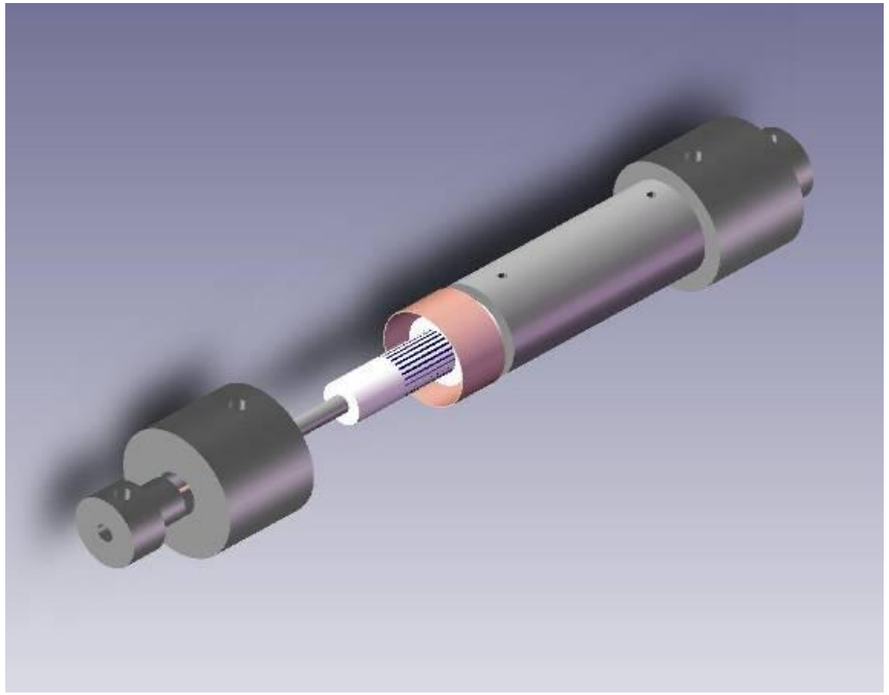
© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

Zellendesign



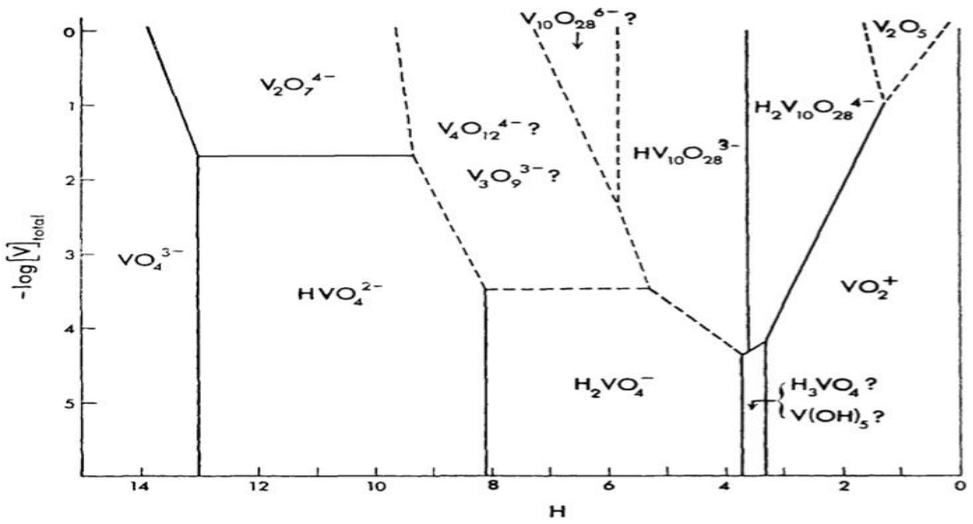


© Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

Entwicklungsziele

- Reduzierung von Anlagen- und Wartungskosten
- neue Elektrolytsysteme für höhere Energiedichten
- Elektrodenoptimierung für mehr Leistung
- Membranentwicklung für geringere Wartungskosten



© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Redox-Flow-Batterien

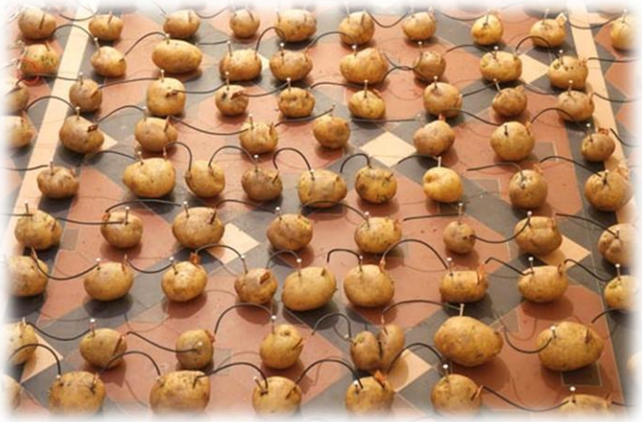
SOLON

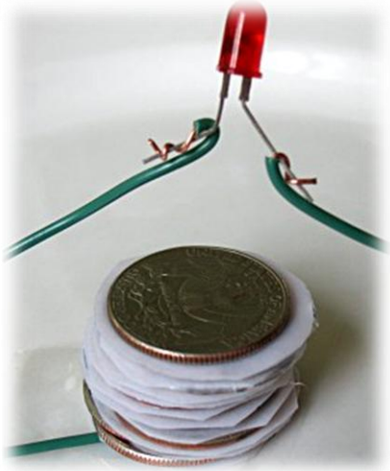
- Solaranlage
- CELLSTROM Redox-Flow-Batterie
- Elektroscooter von Vectrix

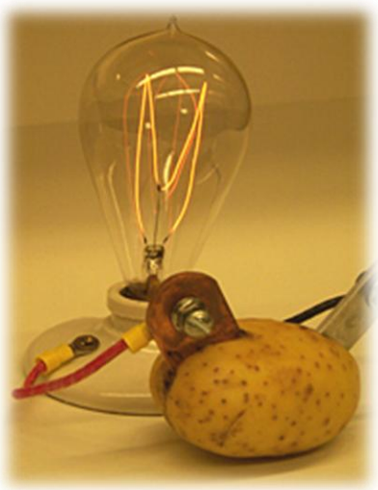
Quelle: Solon

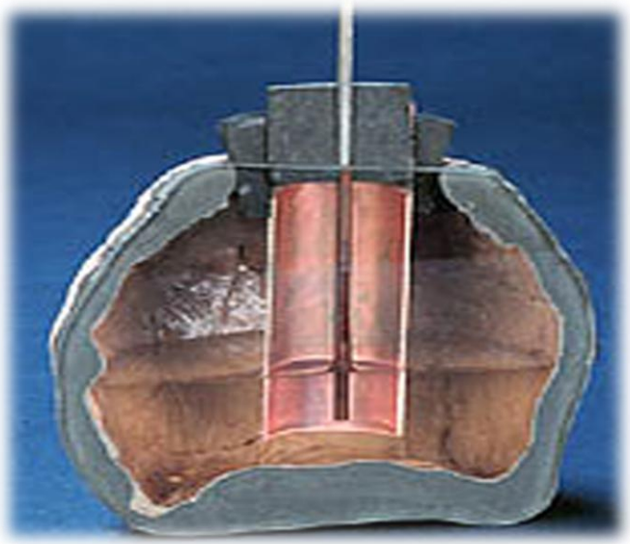
© Fraunhofer ICT

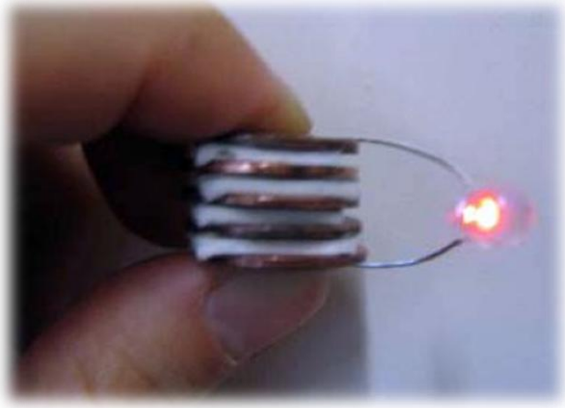
Batterien

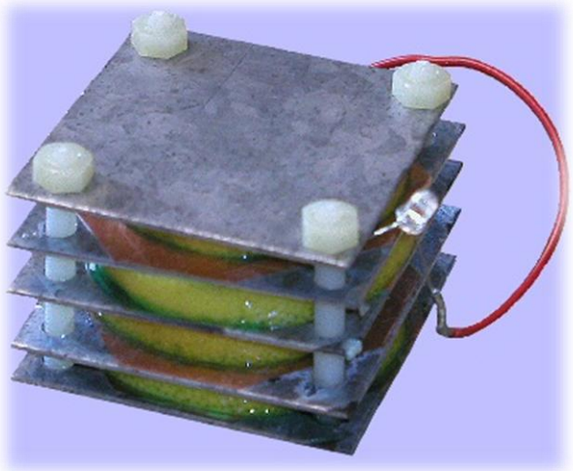












© Fraunhofer ICT

Fraunhofer ICT

Vielen Dank!

© Fraunhofer ICT

Fraunhofer
ICT