

REVERSIBLE ELEKTRO-CHEMISCHE SPEICHER

TEIL 3: PHYSIKOCHEMISCHE GRUNDLAGEN NICHT-KONVENTIONELLER SYSTEME

Dieser Artikel betrachtet die Entwicklung von konventionellen hin zu nicht konventionellen reversiblen elektrochemischen Systemen, in denen Stoff- und Phasenumwandlungen nicht mehr an formstabile Elektrodenmassen gebunden sind. Als nicht konventionelle Systeme werden auch Speicher bezeichnet, deren Betriebstemperaturen drastisch von Raumtemperaturen um 25°C abweichen. In der Koppelung von stationären mit mobilen Speichern sowie der Verknüpfung mit thermischen Betriebssystemen liegen weitere Optionen für die Skalierung von Speichersystemen. Die Netzanbindung von nicht konventionellen, elektrochemischen Speichern und damit die Pufferung von stark fluktuierenden Energieflüssen sind bereits in der Markteintrittsphase.

Elektrochemische Speicher funktionieren als eingebettete Systeme

Zur Erfüllung von Speicheraufgaben in netzgekoppelten und dezentralen, in mobilen oder stationären Einsätzen, werden Batterien nur unter Berücksichtigung von systemischen Anforderungen und Zusammenhängen wirtschaftlich erfolgreich. Ähnlich wie bei systemischen Betrachtungen zum Beispiel der Photovoltaik, stellt sich die Fixierung auf bestimmte Parameter, wie Nennleistung oder Energieinhalte per Gewicht oder Volumen, längst als nicht zielführend heraus. Die Systemabhängigkeit großer elektrochemischer Speicher wird noch zu wenig ganzheitlich betrachtet. Zu sehr werden spektakuläre Eigenschaften, wie maximierte Energiedichten bei geringstmöglichem Gewicht, herausgestellt, anstatt die Anforderungen des jeweiligen Gesamtsystems und dessen wirtschaftliche Erfolgsfaktoren zu betrachten. Langzeitstabilität, Ertragstreue und die tatsächlich anfallenden Lebenszykluskosten im Vergleich zu Wettbewerbssystemen werden noch zu wenig beachtet.

Durchflussbatterien

Bei der Betrachtung von Speichern wie dem Blei-Säure-Akku oder Lithium-Ionen-Batterien sticht die Begrenztheit der Ladungs- und Entladungsressourcen hervor. Wegen der Fixierung auf relativ kleine, mobile Anwendungen einerseits und der Dominanz von zentralistischen Stromversorgungssystemen andererseits ist dabei die längste Zeit übersehen worden, dass dies keine intrinsischen Beschränkungen sein müssen. Könnte man die Ausgangs- und Endprodukte in den anodischen und kathodischen Halbräumen eines elektrochemischen Speichers kontinuierlich zu- und abführen, wäre die Einschränkung der Energieumwandlung auf mitgeführte Anoden- oder Kathodenmassen und den damit verbundenen Stoff- und Phasenumwandlungen zumindest erleichtert. Noch einfacher sollte die Auslagerung von elektro-chemischen Umwandlungen in flüssige Elektrolyte sein; die Probleme, die mit der Veränderung von aktiven Massen in Kathoden oder Anoden verbunden sind, würden umgangen. Tatsächlich sind solche Durchflussbatterien bereits vor dem Aufkommen der Weltraumforschung vorgeschlagen worden, eines der vielversprechendsten Systeme ist aber bis Mitte der 1980'er Jahre wegen Fehlinterpretation

von bis dahin verfügbaren Materialdaten und der Fixierung auf vorgeblich leichter beherrschbare Redox-Speicher nicht bearbeitet worden. Bei diesem System handelt es sich um die im Folgenden zu besprechende Vanadium-Durchflussbatterie.

Vanadium-Durchfluss-Batterien

Die Vanadium-Durchflussbatterie (Vanadium-Flow-Battery: VFB) nutzt die Existenz der vier stabilen und reversiblen Oxidationszustände von Vanadium-Ionen in wässrigen Lösungen. Durchflussbatterien bestehen aus wenigen charakteristischen Bauelementen, die auch bei der VFB exemplarisch verwirklicht sind (Bild 1). Kathode und Anode sind als Durchflusselektroden mit hoher innerer Oberfläche, aus chemisch inerten Materialien wie Graphitfilz, gefertigt. Beide Halbräume stehen über eine halbdurchlässige und ionenleitende Membran in Kontakt, die im Falle der VFB für Protonen durchlässig ist, die Interdiffusion von Vanadium-Spezies jedoch blockiert. Kathodenraum, semipermeable Membran und Anodenraum bauen die kleinstmögliche elektrochemische Zelle der VFB auf, die lateral durch bipolare Elektroden zu einem Zellenstapel oder Reaktor erweitert werden kann. Die Kathoden- und Anodenräume können

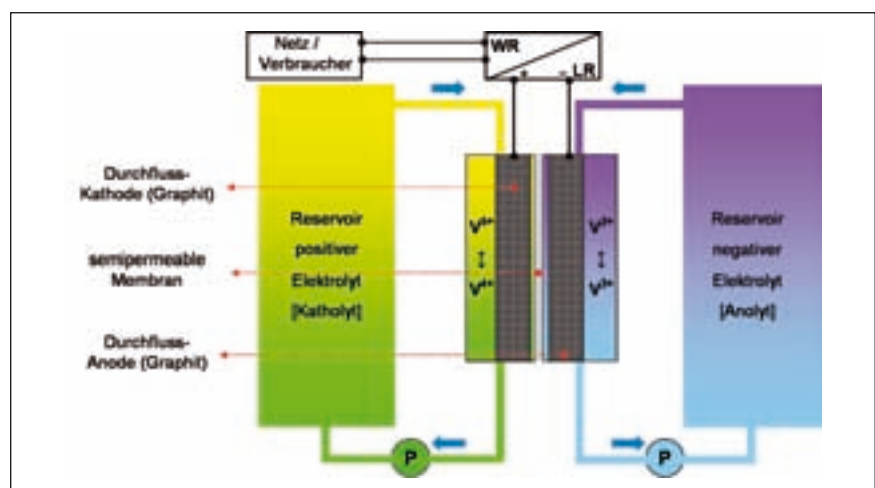


Bild 1: Aufbau einer Vanadium-Durchflussbatterie

Quelle: Wolf

im Gleich- oder Gegenstromprinzip vom negativen Elektrolyten (Anolyt) oder positiven Elektrolyten (Katholyt) durchströmt werden; die notwendige Pumpleistung wird im laufenden Betrieb aus der gespeicherten Energie der Zelle abgezweigt. Der Stromableiter der Kathode mündet in den Plus-Pol, der Stromableiter der Anode in den Minus-Pol der Zelle oder des Zellenstapels. Beim Entladevorgang werden Vanadiumspezies der Oxidationsstufe +5 aus dem Reservoir des Katholyten in den Durchfluss-Kathodenraum hineingepumpt und durch Aufnahme von Elektronen aus dem äusseren Stromkreis zur Oxidationsstufe +4 reduziert. Der reduzierte Katholyt fließt in sein ursprüngliches Reservoir oder einen separaten Behälter zurück. Im Anodenraum werden Vanadium-Ionen der Oxidationsstufe +2 an der Oberfläche der Graphitfasern zu Vanadium-Ionen der Oxidationsstufe +3 oxidiert, die Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreislauf zur Kathode. Auch hier zirkuliert die wässrige Lösung eines Vanadiumsalzes zwischen einem Reservoir und den Durchfluss-Anoden. Dem Elektronenfluss entspricht ein gleich großer Fluss von Protonen aus dem Anoden- in den Kathodenraum, durch die semipermeable Membran hindurch. Die Ladevorgänge laufen analog ab, die Flussrichtung der jeweiligen Elektrolyte wird dabei umgekehrt. Da in beiden Halbräumen nur Vanadiumspezies als redoxaktive Substanzen zirkulieren, ist eine Kreuzkontamination, über Dichtungen oder Membrandefekte hinweg, ohne irreversible Auswirkungen: beim nächsten Lade-/Entladezyklus werden die Vanadiumspezies zu jeweils vorherrschenden Oxidationsstufe umgewandelt. Als limitierendes Bauelement werden gegenwärtig noch die Membranen eingeschätzt. Insgesamt können die Zellen eine Zykluslebensdauer von etwa 10.000 erreichen, bei Entladetiefen von > 80%. Plus- und Minuspol sind über einen Wechselrichter und ein Batteriemanagementsystem mit den Hilfseinrichtungen und mit externen Quellen und Verbrauchern gekoppelt. Die Betriebsspannungen liegen zwischen 1,3 bis 1,7 V, mit den jüngst verbesserten Elektrolyt-Formulierungen werden bei Arbeitstemperaturen von +20 bis +50°C Energiedichten von ≥ 75 Wh/L möglich. Mit den Durchflussbatterien sind zum ersten Mal Energieinhalt und Leistungsdichte einer Batterie voneinander entkoppelbar. Der Energieinhalt wird durch die langzeitstabil erreichbaren Konzentrationen der redoxaktiven Spezies in den flüssigen Elektrolyten bestimmt, die Energiedichten durch die Anzahl, den Betriebsmodus und die Dimensionierung der Elektrodenstapel. Pumpen, Steuer- und Regel-Peripherie

sowie die Anlagentechnik sind zwar keinesfalls vernachlässigbare Kosten, können bei Ausfällen aber ohne Totalabschaltung ausgewechselt werden. Der Betrieb der Elektrodenstapel ist weitestgehend dynamisch möglich, das heißt, die Lade- und Entladespannungen und -ströme müssen nicht identisch sein. Die Ansprechzeiten, auch bei großen Elektrodenstapeln, liegen im Millisekundenbereich und sind damit den Lastdynamiken von netzgekoppelten Systemen bestens gewachsen. Mit Energiedichten von ≥ 75 Wh/L wird die Auskoppelung von Elektrolytvolumina für elektromobile Speicher interessant. Damit ist eine weitere Verknüpfung zwischen stationären und mobilen Speichern grundsätzlich möglich.

Hochtemperatursysteme

In Hochtemperatursystemen werden teilweise oder vollständig flüssige Elektrodenmassen und feste Elektrolyte benutzt. Hochtemperaturbeständiges Natriumaluminiumoxid, so genanntes Natrium- β -Aluminiumoxid mit der Zusammensetzung $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, ist seit mehr als fünfzig Jahren bekannt und wurde seit Mitte der 60'er Jahre speziell für Hochtemperatur-Batterien bearbeitet. Bei Temperaturen von 250 bis 350°C werden in dieser Oxidkeramik die Natrium-Ionen so beweglich wie Natrium-Ionen bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungen. Das Aluminium-Oxid-Ionengitter ist dabei stabil und verleiht dem Material die thermisch-mechanischen Eigenschaften einer Keramik, während die Natrium-Ionen mobil werden. Fertigt man hinreichend dünnwandige Folien oder Röhren, lassen sich diese Materialien als Festkörperelektrolyte in elektrochemischen Zellen verwenden. Gleichzeitig sind diese Materialien elektrische Isolatoren und bei den erforderlichen Betriebstemperaturen undurchlässig für Schwefel oder Sulfid-Ionen. Diese keramischen Konstruktionswerkstoffe vereinigen die Funktionen von mechanischem Separator, elektrischer Isolation und Transportmedium für Alkalimetall-Ionen in nur einem Bauelement. Durch Sol-Gel-Verfahren gelingt es, hinreichend dünn (ca. 1,25 mm) dimensionierte und thermo-mechanisch stabile Röhren, Becher oder Folien in industrialisierten Fertigungsverfahren herzustellen.

Natrium-Schwefel-Batterien

Die Halbzellen der Natrium-Schwefel-Zelle bestehen aus den chemischen Elementen Natrium und Schwefel, die unter Betriebsbedingungen (250–350°C) im flüssigen Zustand vorliegen und durch die ionenleitende keramische Membran getrennt sind. In den technischen Ausführungen hat sich ein Aufbau durchgesetzt,

bei dem der Anodenbehälter, der gleichzeitig Separator und Festkörperelektrolyt ist, von flüssigem Schwefel umgeben ist (Bild 2). Der Schwefel ist dabei in einem Graphitvlies aufgesaugt; zusätzlich kann die Außenwand des Keramikbehälters mit einem Graphitgewebe belegt sein. Die Stromableitung aus dem Graphitgewebe mündet in den Plus-Pol der Zelle. Als Stromsammel im Anodenbehälter dient eine Edelstahlkartusche, die im unteren Teil perforiert ist und so dimensioniert wird, dass zwischen der Kartusche und der Innenwand des Keramikbehälters ein Ringspalt entsteht, in den das flüssige Natrium durch Kapillarkräfte, unabhängig von der aktuellen Füllhöhe im Innenraum, immer auf eine maximale Höhe steigt. Dadurch werden Ionenleiter und Separator konstant benetzt, die Ionenströme durch den Festkörperelektrolyten und damit die Lade- und Entladeströme bleiben weitestgehend unabhängig vom Ladungszustand der Zelle. Die Stromableitung aus dem Edelstahlrohr mündet in den Minus-Pol der Zelle. Anoden- und Kathodenraum und die elektrischen Durchführungen sind mit keramischen Isolatoren gegeneinander und nach außen hermetisch abgedichtet, so dass mit der Umgebung nur Wärme und elektrische Ladungen ausgetauscht werden können. Die Edelstahlkartusche bietet zusätzlich eine mechanische Rückhaltung für das flüssige Natrium. Falls es zum Bruch des Keramikbehälters kommen sollte, ist nur ein Bruchteil des gespeicherten Natriums im Kontakt mit Schwefel und die Wärmeabfuhr aus der exothermen Reaktion der Elemente bleibt über das flüssige Temperaturmedium beherrschbar. Das ganze Ensemble ist in einem Aluminiumbehälter eingeschlossen und bildet die kleinste Einheit eines Natrium-Schwefel-Speichers. Je nach Auslegung des Gesamtspeichers werden die Primärzellen zu Blöcken zusammengefasst und in einem Edelstahlbehälter mit thermischer Superisolation montiert, in dem sie von einem

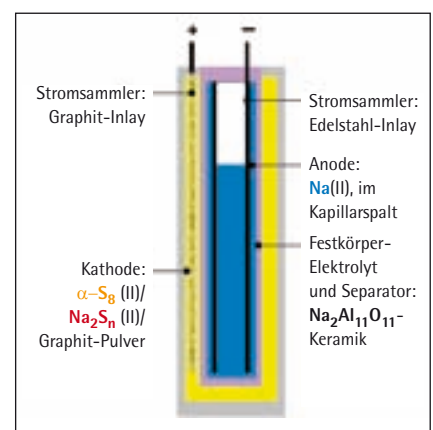


Bild 2: Aufbau einer Natrium-Schwefel-Zelle

Quelle: Wolf

flüssigen Thermoöl umspült werden. Der Standard der thermischen Isolation ist aktuell so hoch entwickelt, dass die Batterien bei Außentemperaturen von -60° bis $+60^{\circ}\text{C}$ zuverlässig betrieben werden können. Beim Entladen der Zelle geben Natriumatome je ein Elektron über den Stromsammel in den äußeren Kreislauf ab, mit zunehmender Entladung sinkt deshalb der Natriumpegel im Anodenraum, das flüssige Natrium steht nur unter seinem eigenen Dampfdruck. Schwefelmoleküle im Kathodenraum nehmen an der Oberfläche des Graphitgewebes Elektronen auf und bilden Polysulfid-Anionen. Für jedes abgegebene Elektron tritt auf der Anodenseite des Festkörperelektrolyten ein Natrium-Ion in die Membran ein und auf der Kathodenseite ein Natrium-Ion in die Kathodenmasse über und kompensiert dort die Ionenladungen der Polysulfid-Anionen in der Zusammensetzung Na_2S_n . Schwefel wird beim Entladen also nicht in einer Stufe reduziert, sondern durchläuft verschiedene molekulare Zustände. Je weiter die Entladung voranschreitet, desto höher wird der Anteil an Natriumpolysulfiden im Kathodenraum, der Schmelzpunkt des Kathodenmaterials steigt. Beim Laden der Zelle spielen sich die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab. Da sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Schmelzpunkte der Natriumpolysulfide stark von der Größe der Anionen abhängen, sind sowohl Lade- und Entladekapazität als auch die Zyklenlebensdauern von der Entladetiefe abhängig. Technisch realisierbare Natrium-Schwefel-Zellen erreichen deswegen notwendigerweise nicht ihre theoretischen Ladungs- und Energiedichten. Dazu kommt, dass die thermischen Verluste an die Umgebung zwar während des Betriebs durch die internen Heizeffekte aufgrund der inneren elektrischen Widerstände ausgeglichen werden. Sobald die Batterie steht, muss die Heizenergie zur Aufrechterhaltung der Schmelztemperaturen entweder aus der Batterie selbst oder aus einer externen Energieversorgung kommen. Temperaturschwankungen und Volumeneffekte wirken dabei vor allem auf die keramische, ionenleitende Membran, die keramischen Dichtungen und elektrischen Durchführungen ein. Materialbrüche führen zum Ausfall von Zellen. Aus dem gleichen Grund muss das Erstarren und Wiederaufheizen des gesamten Speichers auf ein Minimum reduziert werden. Die bekannten technischen Lösungen tolerieren angeblich zehn bis dreißig thermische Abschaltungen, allerdings sind die Zyklenlebensdauern bei zunehmenden thermischen Ausfällen drastisch reduziert. Es werden Betriebsspannungen

von 1,7 bis 2,0 V und Energiedichten von 100 Wh/kg respektive 145 Wh/L realisiert.

Natrium-Nickelchlorid-Batterien

Anoden- und Kathodenräume der Natrium-Nickelchlorid-Zelle sind im Vergleich zur Natrium-Schwefel-Zelle vertauscht. Das unten abgeschlossene Festkörperelektrolyt-Rohr taucht in einen Edelstahlbehälter mit flüssigem Natrium ein, die Behälterwandung aus Edelstahl ist gleichzeitig der Stromableiter der flüssigen Anode. Die Kathode ist unter Betriebsbedingungen eine schmelzflüssige Mischung aus den wasserfreien Salzen Natriumchlorid, Aluminiumchlorid und Nickel(II)-chlorid. Diese Flüssigkeit ist weitgehend von einem porösen Nickelschwamm aufgesaugt und benetzt die Innenseite der ionenleitenden Membran. Der Nickelschwamm ist Reaktant und gleichzeitig Stromableiter und mündet in den Plus-Pol der Zelle (Bild 3).

Bei Entladung der Zelle geben Natriumatome je ein Elektron in den äußeren Stromkreislauf ab, Nickel-Ionen nehmen Elektronen auf und werden auf der Oberfläche des Nickelschwamms zu metallischem Nickel reduziert. Natrium-Ionen treten auf der Außenseite des Ionenleiters in den Festkörper ein und auf der Innenseite in den Kathodenraum über, dort kompensieren sie die Ionenladungen der Chlorid-Ionen und bilden Natriumchlorid. Die Tiefentladung der Zelle beginnt, wenn Nickelchlorid weitgehend reduziert ist. In diesem Stadium können die gelösten Chloro-Komplexe des Aluminiums zu metallischem Aluminium reduziert werden, das sich in der metallischen Schwammstruktur des Kathodenraums niederschlägt. Beim Aufladen laufen diese Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab, bis die ursprünglich eingesetzte Menge an Nickelchlorid wieder regeneriert ist. Eine „Überladung“ findet dann statt, wenn metallisches Nickel im Kathodenraum zu Nickel-Ionen oxidiert und Natrium-Ionen an der Außenseite des Ionenleiters zu Natrium reduziert werden. Auch diese Reaktion wird erst durch die Chloro-Komplexe des Aluminiums ermöglicht, die als Hilfselektrolyt von Anfang an Bestandteil der Formulierung der Kathodenmasse sind. Das thermische Management der Zellblöcke wird wie bei der Natrium-Schwefel-Batterie durch Einbettung in ein Heizsystem gelöst, das bei beiden Systemen in ein elektronisch gesteuertes Batteriemanagementsystem eingebunden ist. In technischen Ausführungen sind Betriebsspannungen von 2,4 bis 2,5 V und Energiedichten von 85 Wh/kg und etwa 140 Wh/L verfügbar.

Am Beispiel der Natrium-Schwefel-

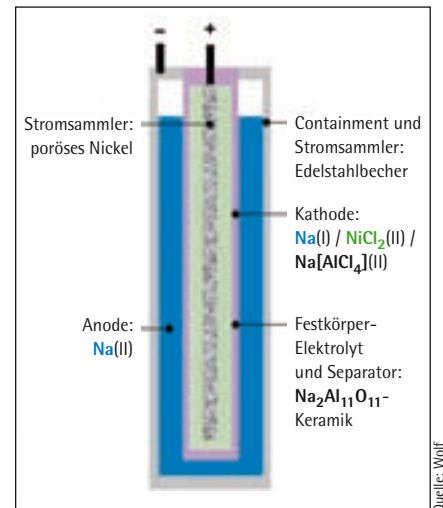


Bild 3: Aufbau einer Natrium-Nickelchlorid-Zelle

wie der Natrium-Nickelchlorid-Zelle zeigen sich sehr eindrücklich die Übergänge von konventionellen zu nicht konventionellen Systemen. Die Elektroden sind jetzt flüssig, die Stromableiter in den Halbzellen nehmen bei der Natrium-Schwefel-Zelle nicht an den elektrochemischen Reaktionen teil, sondern stellen chemisch inerte Grenzflächen für den Austausch von Elektronen zur Verfügung. In der Natrium-Nickelchlorid-Zelle ist nur die Nickelstruktur im Kathodenraum aktiv an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt. Die Reaktanden sind, mit Ausnahme der Nickelstruktur, flüssig und nicht mehr abhängig von einer bestimmten Substanzmodifikation. Die „Formstabilität“ der Elektrodenmassen wird bedeutungslos. Als neues Bauelement treten ionenleitende Festkörpermembranen auf, die gleichzeitig auch die räumliche Trennung der Reaktionspartner herstellen und Langzeitstabilität gewährleisten. Beide nichtkonventionelle Systeme eignen sich sowohl für stationäre, als auch für mobile Anwendungen, wobei die Natrium-Nickelchlorid-Zelle sich in mobilen Anwendungen als robuster erweist. Beide Systeme sind für die Netzanbindung geeignet, die Natrium-Schwefel-Batterie wird in Japan bereits in Netzverbundanlagen betrieben. Die thermische Koppelung mit Wärmeproduzenten oder -verbrauchern in der Peripherie einer Speicheranlage bleibt sowohl für mobile als auch stationäre Anwendungen eine Option für Systemlösungen.

ZUM AUTOR:

► Dr. Marcus Wolf

ist Chemiker und Materialwissenschaftler und arbeitet als freier Berater für integrierte Erneuerbare Energien in der Metropolregion Nürnberg

dice@dgs-franken.de