

REVERSIBLE ELEKTRO-CHEMISCHE SPEICHER

TEIL 4: FLÜSSIGMETALL-ERDALKALI-BATTERIEN: VORBILD FÜR NETZWERKSPEICHER?



Foto: Patrick Gillooly

Bild 1: Aufgeschnittene Laborbatterie (Primärzelle) mit den erstarrten drei Phasen

Zusammenfassung

Aus der genaueren Betrachtung der industriell angewandten Aluminium-Elektrochemie, den Verfahrenstechniken der Schmelzflusselektrolyse und insbesondere der Aluminium-Raffination ist in den letzten fünf Jahren ein neues Konzept zur skalierten Speicherung von Strommengen abgeleitet worden. Die Analogisierung des Hoopes-Prozesses mündet gegenwärtig in Vorentwicklungen, die auf Entwicklungen der Arbeitsgruppe um den Chemiker und Materialwissenschaftler Donald Sadoway am Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, Massachusetts) zurückgehen. Damit rücken technische Lösungen für die Pufferung stark fluktuierender Strommengen auf der Höhe realer Netzbedingungen in greifbare Nähe. Das Repertoire technischer Lösungen für elektrochemische Speicher erreicht damit vom Prinzip her das vorläufig obere Ende der technisch beherrschbaren Größenordnungen. Die Analyse der ökonomischen und politischen Einbettung des gegenwärtigen Speicherproblems könnte durch diese Entwicklung neue Zusammenhänge gewinnen.

Wie groß ist „groß“?

Die in den letzten Teilen angebotene Betrachtung elektrochemischer Speicher hat immer wieder auf die intrinsischen Beschränkungen sowohl konventioneller als auch nicht-konventioneller Systeme

hingewiesen. Welche Grenzen es bei der Dimensionierung technisch und wirtschaftlich relevanter Speicher gibt, ist jetzt nachvollziehbar: Konventionelle Systeme lassen sich geradezu an ihren aufwändig hergestellten und meist noch aufwändiger aufrechtzuerhaltenden, heterogenen Grenzflächen und Formgebungen ihrer elektrochemisch aktiven Komponenten erkennen. Nicht-konventionelle Systeme umgehen oder überwinden solche Beschränkungen und erlauben absolut größere Dimensionierungen bei Ladungsmengen und Leistungsdichten. Sehr bald wird klar, dass Vergrößerung durch schiere Addition von Primärzellen oder Modulen neue, systemische Grenzen erzeugt, zum Beispiel Machbarkeitsgrenzen für Sicherheitssysteme und das Batteriemangement insgesamt. Wie könnte man neue Horizonte aufmachen?

Marktkonformes Re-Engineering bereits etablierter Prozesse?

Die gegenwärtige und jüngste Weiterentwicklung der Hochtemperatursysteme zeigt sich in einer Idee, die vom Chemiker und Materialwissenschaftler Donald Sadoway und Mitarbeitern seit Mitte der 2000-er Jahre am Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, bearbeitet wird. Sadoway ordnet die Entwicklung neuartiger elektrochemischer Speicher radikal in die Bedürfnisse und Voraussetzungen vorgefundener marktwirtschaftlichen Mechanismen und der prinzipiell beschränkten Verfügbarkeit von Rohstoffen ein. Sadoway verlangt von der Forschung und gerade auch von der mit der Umsetzung beschäftigten Industrie, dass der Zugang und die Verfügbarkeit klimaneutral und CO₂-frei erzeugter elektrischer Energie zu einem zivilisatorischen Menschenrecht gemacht werden muss. Als Schlüsselfrage erkennt er sehr bald die noch weitgehend ungelöste Speicherproblematik. Sein Ansatz ist konsequent marktwirtschaftlich orientiert: elektrochemische Speicher würden nur dann vom Markt angenommen, wenn sie „billig wie Dreck“ seien. Sadoways Mantra

ist konsequent: „Nur wenn die Speicher quasi aus Dreck gemacht werden, können sie billig hergestellt werden!“ Konventionell denkende Industriechemiker sind dieser Idee seit Generationen gefolgt. Sadoway ist anders. Er schaut zum Meer. Dort gibt es Magnesium und Calcium, im Überfluss. In einem Kubikkilometer Meerwasser steckt mehr Magnesium, als alle derzeit arbeitenden Magnesiumschmelzer in einem Jahr produzieren. Von Rohstofflimitierung kann also keine Rede sein.

Wie man trotz lauter Wald die Bäume wieder sehen lernt

Die technisch und wirtschaftlich bedeutendsten industriellen Konsumenten elektrischer Energiemengen finden sich in der Elektrometallurgie, insbesondere bei allen Prozessen, die die Gewinnung und Raffination von Aluminium betreffen. Aluminium wird durch Schmelzflusselektrolyse von verfahrenstechnisch aus Bauxit aufbereitetem Aluminiumoxid gewonnen. Dabei fließen nicht nur die kompletten Jahresproduktionen konventioneller Kraftwerkseinheiten in den Produktionsprozess ein, sondern es entstehen unvermeidlich riesige Mengen an Kohlendioxid, welche die Aluminiumindustrie weltweit in das obere Fünftel der effektvollen Klimagasfreisetzer platziert. Das Kohlendioxid entsteht durch den Abbrand der kontinuierlich zu erneuernden Kohlelektroden, an denen unter anderem, Sauerstoff entsteht.

Der Hoopes-Prozess

Die Aluminium-Schmelzflusselektrolyse ist ein exemplarisch irreversibler elektrochemischer Prozess, der jährlich nicht nur immense Strommengen verbraucht, sondern auch dann CO₂ freisetzt, wenn er mit Energie aus Wasserkraftwerken betrieben wird. Würde man den Prozess reversibel ablaufen lassen können, stünden prinzipiell riesige elektrochemische Speichervolumina zur Verfügung. Die Schmelzflusselektrolyse des Aluminiumoxids ist nun unvermeidbar irreversibel,

aber ein weiter, meist weniger beachteter Prozess bei der Refinement des metallischen Aluminiums, zeigt eine prinzipiell gangbare Richtung. Hier handelt es sich um den so genannten „Drei-Schichten-Prozess“, der nach seinem Erfinder auch als Hoopes-Prozess bezeichnet wird. Dabei wird eine flüssige Rohaluminium-Kupfer-Schmelze mit einer spezifisch leichteren, flüssigen Salzscherne überlagert, die eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie bei der Schmelzflusselektrolyse des Aluminiumoxids. Auf diese Schicht wird eine wiederum spezifisch leichtere Schicht aus flüssigem Reinstaluminium gegossen, in welche Kohleelektroden tauchen. Durch Anlegen einer geeigneten Gleichspannung von wenigen Volt kann nun Aluminium aus der Rohaluminium-Kupfer-Schmelze elektrochemisch durch die flüssige Salzscherne getrieben, und als Reinstaluminium in der obersten, spezifisch leichtesten Flüssigphase abgeschieden werden. Dabei werden vergleichbar grosse Ladungsmengen transportiert, wie bei der Schmelzflusselektrolyse – aber nun ist ein prinzipiell reversibler elektrochemischer Prozess im Gange, der bei geeigneter Materialkombination auch Ladungsmengen freisetzen kann. Dies ist die grundlegende Einsicht von Sadoway, welche er nun mit den Möglichkeiten der zeitgenössischen Materialwissenschaften umsetzt. Aluminium ist weder sauber, noch billig zu haben. Magnesium oder Calcium sind es, vergleichsweise, schon.

Neue Hochtemperatur-Systeme durch Homologisierung: Flüssigphasen-Erdalkalimetall-Ionen-Speicher

Mit diesen Einsichten startet eine Idee, aus der durch Homologisierung ein neuer reversibler Speicher entsteht: Rohaluminium-Kupfer wird durch eine Magnesium- oder Calcium-Wismut-Legierung ersetzt, die Kryolithschmelze durch eine

entsprechende Magnesium- oder Calciumhalogenidschmelze und das Reinaluminium in der obersten Schicht wird durch eine flüssige Legierung aus Calcium und Magnesium ersetzt. Das chemische Potential von Calcium in flüssigem Wismut unterscheidet sich hinreichend vom chemischen Potential von Calcium in flüssigem Magnesium, so dass eine elektrochemische Potentialdifferenz von ca. 1 bis 1,5 Volt zustande kommt. Die technische Ausführung sorgt für elektrisch isolierende Behälterwände, die Bodenelektrode wird zum Pluspol, eine geeignete Elektrode in Kontakt mit der obersten, spezifisch leichtesten Schicht wird zum Minuspol (siehe Bild 2). Im maximal aufgeladenen Zustand der Zelle ist das Calcium aus der Calcium-Wismut-Phase fast vollständig in die oberste Schicht, die Calcium-Magnesium-Phase, übergegangen (Bild 2, linke Seite). Während des Entladevorgangs wird Calcium an der oberen Grenzfläche zum Ca^{2+} -Ion oxidiert, das sofort in die flüssige Salzscherne übertritt. Die flüssige Calcium-Magnesium-Phase ist ihre eigene „Anode“, die abgegebenen Elektronen werden von geeigneten Kontakten aufgenommen, fließen durch den Minuspol der Zelle in den äußeren Stromkreislauf und treten über den Pluspol in die flüssige Basischicht ein. Gleichzeitig werden an der unteren Grenzfläche der flüssigen Salzscherne Ca^{2+} -Ionen reduziert und als Ca-Atome im flüssigen Wismut gelöst (Bild 2, Mitte). Die spezifisch schwerere flüssige untere Schicht ist ihre eigene „Kathode“ Mit zunehmender Entladung nimmt das Volumen der unteren Schicht zu, das Volumen der oberen Schicht nimmt in exakt gleichem Umfang ab. Die Dicke der flüssigen Salzscherne und ihre chemische Zusammensetzung ändern sich nicht, sie wandert mit fortschreitender Entladung nach oben (Bild 2, rechte Seite). Im maximal entladenen Zustand

der Zelle ist dann fast alles Calcium aus der Calcium-Magnesium-Schicht in die untere Calcium-Wismut-Schicht übergegangen. Dabei sind zwei Elektronen pro Calcium-Atom durch die Zelle geflossen. Die physikochemische Triebkraft hinter diesen Ladungsübergängen ist die höhere chemische Affinität des Calciums zum Wismut, das chemische Potential von Calcium-Atomen in Wismut ist niedriger als das von Calcium-Atomen in Magnesium. Beim Aufladen werden diese Prozesse und Transportvorgänge gerade umgekehrt. Ersetzt man Wismut durch das billigere und strategisch nicht limitierte Antimon, resultiert eine höhere Zellspannung. Durch diese Materialkombination können die Kostenziele für die Speicherung netzrelevanter Ladungsmengen erreicht werden. Eklatanter Vorteil: das System ist selbstorganisierend, die Grenzflächen sind flüssig, die Ladungsübertragungsprozesse an flüssigen Grenzflächen sind sehr schnell. Der Speicher ist notwendigerweise stationär, die Betriebstemperaturen liegen um die 750°C . Aktuell findet in Donald Sadoways Gruppe eine vorsichtig abgestufte Vorentwicklung statt, wodurch die Ergebnisse aus der Grundlagenforschung schrittweise in Speichervolumina von Liter- bis Hektolitern übersetzt werden sollen. Stromdichten von mehreren Ampere pro Quadratdezimeter sollten die Speicherung von Energiemengen in der Größenordnung von Megawatt-Einheiten pro Modul möglich machen. Erste Schritte zum Markteintritt sind mit der Spin-Off-Gründung einer Entwicklungsfirma im Umfeld des MIT bereits unternommen. Der Wettkampf um die Einführung marktkonformer und erschwinglicher Speicher hat längst begonnen. Jetzt sollten in den Debatten um die Steuerung und Reorganisation unserer Elektrizitätswirtschaft endlich die „Hidden Champions“ auf die Bühne gerufen werden.

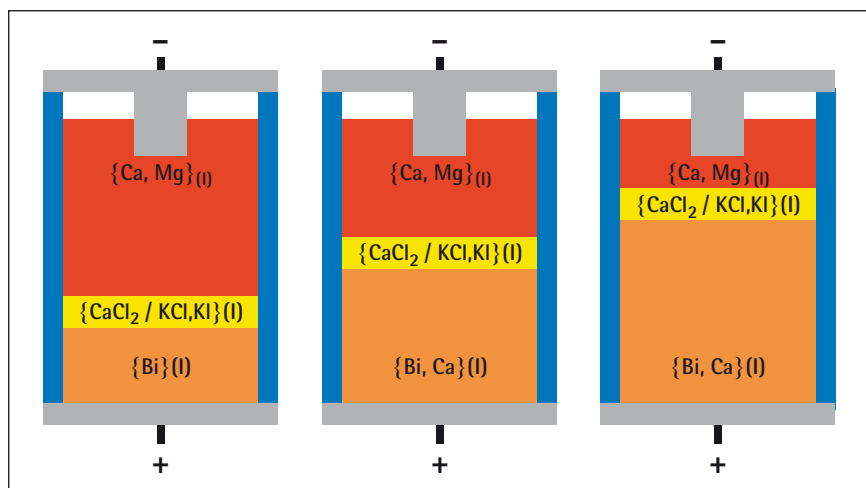


Bild 2: Aufbau einer Flüssigmetall-Erdalkali-Ionen-Batterie

ZUM AUTOR:

▶ Dr. Marcus Wolf ist Chemiker und Materialwissenschaftler und arbeitet als freier Berater für integrierte Erneuerbare Energien in der Metropolregion Nürnberg
diee@dgs-franken.de