



**Peter Birke
Michael Schiemann**

Akkumulatoren

**Vergangenheit,
Gegenwart und Zukunft
elektrochemischer
Energiespeicher**

Peter Birke, Michael Schiemann

Akkumulatoren

Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft
elektrochemischer Energiespeicher

Herbert Utz Verlag · München 2014

Fachbuch

EBook-Ausgabe:

ISBN 978-3-8316-7057-4 PDF-Version: 1 vom 8.8.2014

Copyright© Herbert Utz Verlag 2014

Alternative Ausgabe: Softcover

ISBN 978-3-8316-0958-1

Copyright© Herbert Utz Verlag 2013

Peter Birke, Michael Schiemann

Akkumulatoren

Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft
elektrochemischer Energiespeicher

Herbert Utz Verlag

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation
in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.
Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.
Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Über-
setzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der
Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der
Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur
auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Covergestaltung: Matthias Hoffmann unter Verwendung
der Abbildung »- _ _ - _ - _ -« © pepipepper – photocase.de

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2013

ISBN 978-3-8316-0958-1

Printed in EU
Herbert Utz Verlag GmbH, München
089-277791-00 · www.utzverlag.de

Inhaltsverzeichnis

VORWORT	11
EINLEITUNG	18
Schwungrad	19
Solarzelle	22
Elektrostatische Energiespeicher	23
Brennstoffzelle	25
Elektrochemische Energiespeicher	26
Grundprinzipien eines Akkumulators	28
KAPITEL 1	31
Glossar der Begrifflichkeiten, Größen und Messverfahren aus der Batterietechnik	31
Laden von Akkumulatoren	39
Laden von Blei-Säure-Akkumulatoren	40
Interkalationselektroden (Exkurs)	57
Dendriten	59
Li-Plating	62
»Memory«-Effekt	64
KAPITEL 2: WÄSSRIGE SYSTEME	68
2.1 Der Bleiakкумулятор	68
2.1.1 Entstehungsgeschichte des Bleiakкумуляtors	68
2.1.2 Funktionsprinzip und allgemeiner Aufbau des Bleiakкумуляtors ..	70
<i>Chemische Reaktion</i>	70
2.1.3 Aufbau von Bleiakкумуляtoren	73
<i>Geschlossene Bauarten (früher: offene Bauarten)</i>	73
<i>Großoberflächenplatte</i>	74
<i>Gitterplatte</i>	76
<i>Röhrchenplatte / Panzerplatte</i>	77
<i>Separatoren</i>	79
<i>Offene Bauart</i>	82

<i>Verschlossene Bauarten (»wartungsfreie Systeme«)</i>	82
2.1.4 Bleiakkumulator in der Anwendung	86
2.1.4 Verschaltung von Blei-Säure-Akkumulatoren	91
<i>a) Geschlossene Blei-Säure-Akkumulatoren</i>	91
<i>b) Blei-Gel-Akkumulatoren</i>	92
2.1.5 Batterieheizung	93
2.1.6 Ladefaktorverbesserungen	95
2.1.7 Lebensdauer	101
<i>Kalendarische Lebensdauer</i>	102
<i>Zyklische Lebensdauer</i>	102
2.1.8 Vor- und Nachteile des Blei-Säure-Akkumulators	103
<i>Vorteile des Blei-Säure-Akkumulators:</i>	103
<i>Nachteile des Blei-Säure-Akkumulators:</i>	103
2.1.9 Potenziale und Grenzen des Einsatzes von Blei-Säure-Akkumulatoren in Hybrid- und Elektrofahrzeugen	104
2.1.10 Reparatur von Blei-Säure-Batterien	110
<i>Batteriepulser</i>	110
<i>Batterieausbesserungsmittel</i>	114
<i>Eigenreparatur</i>	115
2.1.11 Zusammenfassung und Ausblick	117
2.2 Der Nickel-Cadmium-Akkumulator	119
2.2.1 Elektrochemische Reaktion	120
2.2.2 Prinzipieller Aufbau	122
<i>Erwärmung von Akkumulatoren</i>	123
<i>Elektrodenaufbau in Nickel-Cadmium-Zellen</i>	125
<i>Offene (geschlossene) Nickel-Cadmium-Akkumulatoren</i>	132
<i>Gasdichte (verschlossene) Nickel-Cadmium-Akkumulatoren</i>	133
2.2.3 Ladeverfahren	136
2.2.4 Reihenschaltung	141
2.2.5 Potentieller Einsatz von Nickel-Cadmium-Akkumulatoren in Hybrid- und Elektrofahrzeugen	142
2.2.6 Zusammenfassung	144
2.3 Der Nickel-Eisen-Akkumulator	147
2.3.1 Elektrochemische Reaktion	149
2.3.2 NiFe-Akkumulatoren in Hybrid und Elektrofahrzeugen?	150

2.3.3 Zusammenfassung	152
2.4 Der Nickel-Metallhydrid-Akkumulator	153
2.4.1 Elektrochemische Reaktion	154
2.4.2 Einsatz von Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren in Hybridfahrzeugen	159
2.4.3 Zusammenfassung der NiMH-Technologie	162
2.5 Der Nickel-Zink-Akkumulator	164
2.5.1 Reaktionsgleichungen	165
2.5.2 Aufbau des NiZn-Akkumulators	167
2.5.3 Lebensdaueraspekte	167
2.5.4 Anwendungsgebiete	169
2.5.5 Potentiale und Grenzen des Einsatzes von NiZn-Systemen in Hybridfahrzeugen	170
2.5.6 Zusammenfassung	172
2.6 Die Zink-Luft-Zelle	173
Einleitung	173
2.6.1 Primäre Zink-Luft-Zellen	174
2.6.2 Entladung	176
2.6.3 Wiederaufladbare Zink-Luft-Zellen	182
<i>Ladung mechanisch</i>	182
<i>Ladung elektrisch</i>	185
2.6.4 Herausforderungen, Recycling, Umweltaspekte und Ausblick	189
 KAPITEL 3: ORGANISCHE SYSTEME	192
3.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren	192
3.1.1 Historie	192
<i>Kommerzialisierung</i>	194
3.1.2 Zellaufbau	195
3.1.3 Zelltechnologie	197
3.1.4 Interkalationselektroden und Deckschichten als entscheidender Durchbruch für die wiederaufladbare Li-Ionen-Zelle ..	204
3.1.5 Additive	214
3.1.6 Sicherheit	216
3.1.7 Auslegungskriterien	220
3.1.8 Bauarten	224

3.1.9 Ausblick Lithium-Ionen-Technologie: Konsolidierung, neue Materialien, Post-Li-Ionen-Technologien	231
3.2 Lithium-Metall (organisch)	236
3.2.1 Lithium-Metall-Primärzellen (nicht wiederaufladbar)	236
3.2.2 Lithium-Metall-Knopfzellen	238
3.2.3 Lithium-Metall-Sekundärzellen (wiederaufladbar)	239
3.3 Lithium-Polymer-Akkumulatoren	247
3.3.1 »Echte« Li-Polymer-Akkumulatoren	248
3.3.2 »Unechte« Lithium-Polymer-Akkumulatoren	254
3.3.3 »Halbechte« Lithium-Polymer-Akkumulatoren	260
3.3.4 Einsatzgebiete	261
3.3.5 Ausblick	264
3.4 Lithium-Schwefel	265
3.4.1 Einleitung	265
3.4.2 Funktionsweise	267
<i>Das obere Spannungsplateau (schnelle Kinetik)</i>	<i>269</i>
<i>Das untere Spannungsplateau (langsame Kinetik)</i>	<i>270</i>
3.4.3 Prinzipieller Aufbau	272
3.4.4 Alternative Auslegungen	273
3.5 Lithium-Luft	279
3.5.1 Einleitung	279
3.5.2 Aufbau und elektrochemische Reaktion in einem Lithium-Luft-System	283
3.5.3 Aktueller Entwicklungsstand	286
3.5.4 Sicherheit	288
3.5.5 Motivation der Weiterentwicklung von Lithium-Luft-Systemen ..	289
3.5.6 Entwicklungsschwerpunkte, Ausblick	291
3.6 Lithium-Fluor	293

KAPITEL 4: ANORGANISCHE SYSTEME (HOCHTEMPERATUR, DÜNNE SCHICHTEN, SPEZIELLE ANORGANISCHE AUSFÜHRUNGEN)

4.1 Der Natrium-Schwefel-Akkumulator	297
4.1.1 Funktionsweise	297
4.1.2 Elektrochemische Reaktion	300

4.1.3 Zellenaufbau	305
4.1.4 Beispiel für einen Batterieaufbau und eine kommerzielle Umsetzung	307
4.1.5 Einsatz von NaS-Akkumulatoren in Elektro- und Hybridfahrzeugen	309
4.1.6 Weitere Anwendungen	311
4.2 Der Natrium-Nickelchlorid-Akkumulator (ZEBRA-Batterie) ..	313
4.2.1 Geschichte	313
4.2.1 Funktionsprinzip und Aufbau	314
4.2.3 Elektrochemische Reaktion	317
4.2.4 Einsatz von NaNiCl ₂ -Akkumulatoren in Elektrofahrzeugen	321
4.2.5 Vor- und Nachteile der ZEBRA-Batterie	325
4.3 Festkörper-Dünnschicht-Akkumulatoren	327
4.3.1 Motivation	327
4.3.2 Herausforderungen und Ansätze von Dünnschicht- Festkörperbatterien	333
4.3.3 Realisierungen	335
4.3.4 Vision	337
4.4 Lithium anorganisch	338
4.4.1 Motivation	338
4.4.2 Funktionsweise des anorganischen Systems	340
4.4.3 Technische Herausforderungen	343
4.4.4 Technischer Stand	344
 KAPITEL 5: UMWÄLZUNG, TANK	 347
5.1 Hybrid-Redox-Flow-Zellen (RDZ), der Zink-Brom- Akkumulator	347
5.1.1 Einleitung	347
5.1.2 Zink-Brom-Batterien	350
<i>Chemische Reaktion</i>	350
<i>Aufbau</i>	350
<i>Anwendungsgebiete</i>	352
5.2 Reine Redox-Flow-Zellen (RDZ), die Vanadium-Redox- Flow-Batterie (VRB)	355
<i>Chemische Reaktion der Vanadium RFB</i>	356

<i>Aufbau</i>	356
<i>Anwendung</i>	359
5.3 Diskussion des Einsatzes von Redox-Flow-Batterien in Hybrid- und Elektrofahrzeugen	362
KAPITEL 6: HERSTELLUNG VON AKKUMULATOREN AM BEISPIEL ZWEIER AUSGEWÄHLTER SYSTEME	365
6.1 Herstellung oder Bereitstellung der Träger der aktiven Massen (Elektroden)	366
6.2 Herstellung der aktiven Massen	370
6.2.1 Pastenherstellung / Mischen	371
6.3 Einbringen der aktiven Massen in die Elektroden	376
6.3.1 Füllen der Röhrchen bei Panzer- / Röhrchenelektroden	376
6.3.2 Pastieren der Gitter (Einstreichen der Masse)	378
6.4 Formation der Elektroden	382
6.4.1 Trogformation	383
6.5 Montage der Träger der aktiven Masse in die Gehäuse mit dazugehörenden Ergänzungskomponenten	387
6.6 Inbetriebsetzung der Zellen	393
<i>Formation von Zellen- oder Blockbatterien direkt in Gefäßen</i>	395
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	399
LITERATURVERZEICHNIS	407
STICHWORTVERZEICHNIS	410
DANKSAGUNG	419
ÜBER DIE AUTOREN	420

Vorwort

Eine Bestandsaufnahme zum Thema Bücher und Werke über Akkumulatoren zeigt folgendes Bild: Vergleichsweise wenige sind es, und leider sind so manche sehr gute nicht mehr ganz aktuell. Das mag auch daran liegen, dass es vergleichsweise nur wenige Experten auf dem Gebiet zu diesem Thema gibt und noch weniger finden Zeit, ihr Wissen in Form von Büchern ausführlich darzulegen. Das »Nachwuchsproblem« ist möglicherweise auch und immer noch eng geknüpft an eine allgemeine, historisch geprägte Wahrnehmung von Akkumulatoren.

»Was unterscheidet eine Primärbatterie von einem Akkumulator?« (Im Folgenden wird eine nicht wieder aufladbare elektrochemische Zelle als Primärbatterie bezeichnet.) Die Frage könnte auch folgendermaßen formuliert werden: »Warum ist Alessandro Volta viel bekannter als Johann Wilhelm Ritter?« Letzterer lebte von 1776 bis 1810 und experimentierte mit Elektroden aus Blei, Kupfer, Zinn und Zink. Als Elektrolyt verwendete er Natriumchloridlösung. Er schuf so bereits 1801 das erste Akkumulatorsystem, die sogenannte Ritter'sche Säule. Sie bestand aus Kupferscheiben, die durch natriumchloridimprägniertes Papier voneinander getrennt waren.

Was war aber nun so Aufsehen erregend und spannend an der Voltaschen Säule? Sie ist äußerst einfach im Aufbau, jeder kann sie zusammensetzen, der über Münzen aus verschiedenen Metallen und eine Schere verfügt, um Papp- oder Filzscheiben rund zu schneiden.

Aber jeder Akkumulator muss zunächst geladen werden, bevor Elektrizität entnommen werden kann. Voltas Säule hingegen ist jederzeit betriebsbereit, solange die Zwischenscheiben feucht und die Zinkscheiben nicht völlig aufgelöst sind. Volta hatte eine Möglichkeit gefunden, elektrischen Strom nach Bedarf auf einfache Weise jederzeit zu gewinnen. Das war seine große Leistung. Er schuf die erste sofort, verzögerungsfrei und ständig einsatzbereite Stromquelle.

Dies ist eine Wahrnehmung, die sich offenbar noch bis vor kurzer Zeit gehalten hat. Zudem zeigen Primärbatterien wie Alkali-Mangan-Zellen

eine sehr geringe Selbstentladung und höhere Energiedichten als konventionelle Akkumulatoren, da man nicht auf eine reversible, umkehrbare Reaktion angewiesen ist. So werden folgende Aussagen leicht mit Primärbatterien assoziiert: »Ich habe (im Gegensatz zu früheren Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren) gleich Energie in der Hand, ich bekomme mehr Energie als bei einem Akkumulator (Wahrnehmung), ich kann sie länger speichern (geringe Selbstentladung, auch die Zelle, die Jahre in der Schublade lag, ist oft noch einsatzbereit)«. Sind die Akkumulatoren, die für einen Vergleich mit einer Primärbatterie herangezogen werden, auch noch die »Klassiker« wie Blei-Säure und Nickel-Cadmium, so können überdies noch Assoziationen an »Säure« und »giftige Schwermetalle« entstehen.

Umgekehrt gibt es aber vielfältige Anwendungen, bei denen nur Akkumulatoren zum Einsatz kommen können, denn ein modernes, handliches Mobiltelefon müsste in seinem Lebenszyklus sonst viele hundert Primärbatterien verschleifen. Gleiches gilt für Anwendungen im Traktionsbereich und bei Industriebatterien.

Neben Batterien sind auch Kondensatoren und Brennstoffzellen bekannte Energiespeicher. Im Folgenden soll ihre Einordnung in Bezug auf Batterien vorgenommen werden. Zu dieser Erläuterung eignet sich ein sogenanntes Ragone-Diagramm (Abbildung 1) besonders gut. Während Doppelschichtkondensatoren (DLCs) eine sehr hohe Leistungsdichte aufweisen, leiden Brennstoffzellen unter einer gewissen Trägheit. Im Ragone-Diagramm, bei dem Leistungs- und Energiedichte in Beziehung gesetzt werden, stellen sie daher die jeweiligen aktuellen Maximalgrenzen dar.

Dazwischen liegt das Feld moderner Akkumulatoren.

Ziel des vorliegenden Bandes ist daher, insbesondere auch ein neues und ein erweitertes Bewusstsein zum Thema Akkumulator zu schaffen, da entscheidende Herausforderungen der Zukunft im Bereich von Mobilität und Energiespeicherung nicht ohne Akkumulatoren zu bewältigen sind. Gleichzeitig stellt der Band die rasanten Entwicklungen der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der Akkumulatoren vor, die vergleichsweise wenig bekannt sind.

Die aktuelle Lithium-Ionen-Technologie, die zurzeit modernsten industriell produzierten Akkumulatoren, wird zur Kenntnis genommen, ist aber im Bewusstsein noch nicht entsprechend angekommen. In manchen Köp-

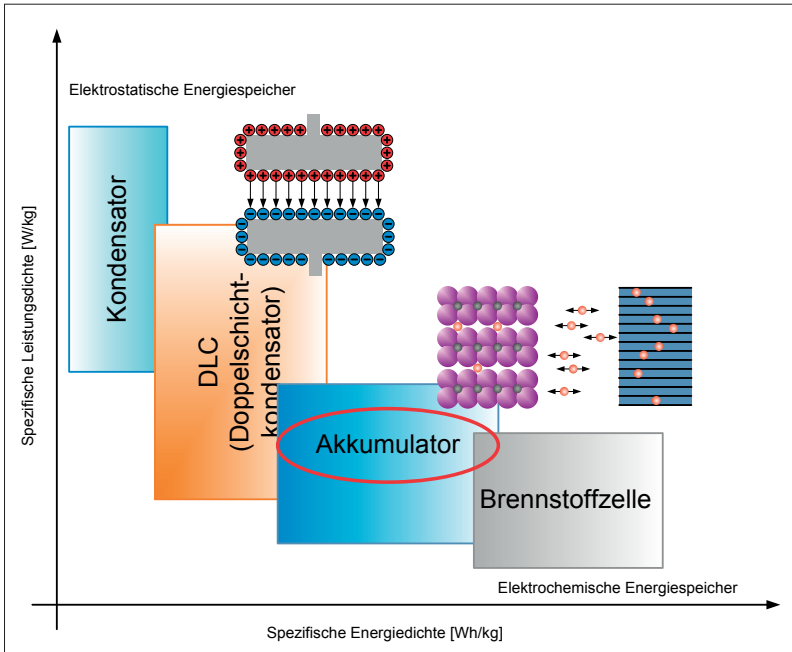


Abbildung 1: Ragone-Diagramm zum Vergleich verschiedener Energiespeichertechnologien

fen dominieren immer noch Blei-Säure und Nickel-Cadmium. Teilweise ist diese Wahrnehmung auch überdeckenden Effekten gezollt. Mobiltelefone haben sich in ihren Funktionen mindestens gleichermaßen weiterentwickelt wie die Akkumulatoren, es wird jedoch der enorme Entwicklungsschub von Lithium-Ionen-Zellen im letzten Jahrzehnt subjektiv bei Weitem nicht wahrgenommen, was zu einem großen Teil durch die erhebliche Zunahme der Funktionalitäten von Mobiltelefonen bedingt ist.

Wenig kommuniziert und daher in der allgemeinen Wahrnehmung noch nicht in entsprechendem Maße angekommen ist die folgende Tatsache: Im Gegensatz zu anderen elektrochemischen Systemen gibt es verschiedene elektrochemische Bauformen von Li-Ionen-Zellen als Folge der Kombination unterschiedlicher aktiver Materialien, die sich in ihren Eigenschaften deutlich unterscheiden können. Das prädestiniert diese Zelltechnologie für unterschiedliche Anwendungen, und es gibt immer noch

viel Potential bzgl. Erhöhung nicht nur der Energie-, sondern auch der Leistungsdichte. Letztere hat bereits Werte erreicht, die vor wenigen Jahren kaum denkbar gewesen wären. Auch zum Thema Sicherheit von Lithium-Ionen-Akkumulatoren gibt es – im Vergleich zu anderen Systemen – eine sehr sensible Wahrnehmung, teilweise auch durch die Kommunikation in den Medien, obwohl die Anzahl von Mobiltelefonen im weltweiten Umlauf 2009 ca. 2,6 Milliarden beträgt und Li-Ionen-Akkus die bevorzugte Wahl für diese Anwendung sind.

Darüber hinaus lassen sich, basierend auf der Lithium-Ionen-Technologie, auch maßgeschneiderte Lösungen entwickeln, statt hohem Energieinhalt kann auch zu präziser, auf die Anwendung exakt zugeschnittenem Energieinhalt bei gleichzeitiger Verbesserung anderer Eigenschaften wie Sicherheit und Lebensdauer übergegangen werden. Das hilft, Kosten und Gewicht zu sparen. Gleichzeitig steigt die Attraktivität dieser Energiespeicher, denn während im letzten Jahrzehnt der Schwerpunkt bei der mobilen Kommunikation lag, wird einer der nächsten Schwerpunkte bei der Elektromobilität und Speicherung regenerativer Energien liegen.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Wahrnehmung von Akkumulatoren ist die Melange von Faszination und dem Hauch von Alchemie: Akkus bauen ist wie Gold suchen, es wird Pioniergeist benötigt, und alle großen Entdeckungen wie der Blei-Akku oder der geeignete Elektrolyt für moderne Li-Ionen-Batterien sind eigentlich Zufälle und dürften vom thermodynamischen Standpunkt im Grunde gar nicht funktionieren. Das macht den fortwährenden Reiz der Suche nach »dem Topf voll Gold« oder »dem Stein der Weisen« bei der Entwicklung von Akkumulatoren aus. So lassen sich bis heute Akkumulatoren nicht vollständig simulieren (ausgerechnet der Älteste, der Blei-Säure-Akku, bereitet dabei die größten Herausforderungen), und nach wie vor ist bei der Entwicklung auch Probierkunde, Bauchgefühl und viel Erfahrung notwendig.

Daher wurde der Buchtitel durch »Akkumulatoren gestern, heute, morgen. Die wiederentdeckten Energiespeicher« ergänzt, der auch Fragen wie »Was ist heute anders und mittlerweile möglich?« »Was hält die Zukunft noch bereit?« wie auch »maßgeschneiderte Energiespeicherung« und die Neuentdeckung im Sinne einer Wiederentdeckung des Themas Akkumulatoren beinhaltet.

Die Zielgruppen dieses Buches sind daher sowohl Theoretiker als auch Praktiker, und es ist die Hoffnung der Autoren, dass auch der eine oder andere »Aha«-Effekt sich beim Leser einstellt.

Erreicht werden sollen diese »Aha«-Effekte durch neue, auch unkonventionelle Betrachtungsweisen. Bei der Lektüre wird ein roter Faden aufgebaut, was einen guten Akkumulator ausmacht, und das vorliegende Buch soll möglichst viele Detailinformationen über verschiedene Akkumulatoren liefern, aber auch andere, neue Informationen als in der gängigen Literatur zum Thema Akkumulator bereitstellen. Zudem erhebt die vorliegende Darstellung auch den Anspruch eines kleinen Nachschlagewerks. Dazu dienen auch viele kleine Zusammenfassungen, die sich noch mal am Ende von wesentlichen Kapiteln und Abschnitten finden lassen.

Natürlich ist den Autoren stets bewusst gewesen, dass ein umfassendes Buch über Akkumulatoren praktisch nicht »schreibbar« ist, denn es würde am Umfang scheitern. Allein ein Buch über Bleiakkumulatoren, das ansatzweise den Anspruch erhebt, wenigstens die meisten Aspekte dieser Elektrochemie zu erfassen, würde einen üblichen Rahmen bereits weit sprengen. Trotzdem hoffen die Autoren, einen ersten Ansatz gefunden zu haben, Wesentliches unter einem Dach vereinigen zu können und so mit diesem Band eine Grundlage für das Verständnis von Akkumulatoren bereit zu stellen.

Die Einleitung geht auf die grundlegenden Speicherformen ein, um den Begriff des Akkumulators näher zu definieren und auch die wesentlichen Abgrenzungen zu elektrostatischen Energiespeichern (Kondensatoren), Primärbatterien (nicht wieder aufladbar) und Brennstoffzellen aufzuzeigen.

Kapitel 1 fasst im Stile eines ausführlichen Glossars die Begrifflichkeiten, Größen und Messverfahren zusammen, die für die Lektüre der folgenden Kapitel von Bedeutung sind.

Kapitel 2 bietet eine ausführliche Abhandlung der wesentlichen wässrigen elektrochemischen Systeme. Dem Bleiakkumulator kommt dabei ein vergleichsweise großer Anteil dieses Kapitels zu, denn folgende Aussage könnte in besonderer Weise auf das Thema Bleiakkumulatoren zutreffen: »Wenn die Gegenwart erzählt und in die Zukunft geblickt werden soll, muss zuerst die Vergangenheit gewürdigt werden. Tradition heißt dabei nicht, die Asche weiterzugeben, sondern auf Gelerntem aufzubauen und

daraus Neues zu schaffen.« Daher war es für die Autoren auch ein besonderes Anliegen, den Teil über Bleiakkumulatoren entsprechend ausführlich und liebevoll zu gestalten und zu illustrieren.

Kapitel 3 befasst sich mit den organischen oder aprotischen Systemen. Eine ganz besondere Stellung kommt aus heutiger Sicht dabei den Li-Ionen-Zellen zu. Das bereits in Kapitel 2 angerissene Thema der Interkalationsverbindungen wird als wesentliches Bauprinzip der Li-Ionen-Zellen identifiziert und erklärt damit die wesentlichen Eigenschaften dieser Zellchemie. Einen zweiten Schwerpunkt dieses Kapitels bilden die Li-Metall-Systeme in ihren verschiedenen Varianten. Sie bilden gleichzeitig die Brücke in die Zukunft, wenn es um das Thema weiterer, teils signifikanter Energiedichteerhöhungen gegenüber Li-Ionen-Systemen geht. Dem Thema Li-Polymer ist ein ausführliches Unterkapitel gewidmet, da es bei diesem Zelltyp wohl immer noch die meisten Missverständnisse gibt.

Kapitel 4 fasst die Hochtemperaturzellen, Zellen mit dünnen Schichten (Festkörperakkumulatoren) und die bekanntesten anorganischen (nicht-wässrigen) Zellen zusammen. Diesen Zellen sind besondere feste Ionenleiter, teilweise hohe Betriebstemperaturen und eher außergewöhnliche Gesamtansätze gemein. Sie sind aber für bestimmte Anwendungen von Interesse. Ebenso bilden ihre Konstruktionsprinzipien wertvolle Grundlagen für mögliche Weiterentwicklungen.

Kapitel 5 geht auf Systeme ein, bei denen die Elektroden flüssig in Tanks vorliegen und über einen Umwälzprozess betrieben werden. Diese Systeme sind durch den Namen »Redox-Flow« bekannt. Durch das Prinzip der Tanks und dem dadurch sehr einfachen Elektrodenaufbau könnten diesen Systemen eine besondere Stellung als Speichermedium bei regenerativen Energien und der dezentralen Energieversorgung zukommen. Sie zählen zweifelsohne zu den Ansätzen, die auch noch viel Entwicklungspotential aufweisen.

Kapitel 6 widmet sich dem Thema Zellproduktion. Dabei geht es nicht nur um technische Aspekte, sondern auch um Kostenthemen, die aufzeigen, welche Systeme sich wo einsetzen lassen und wie zukünftige Entwicklungen aus dem Aspekt der Produzierbarkeit betrachtet werden können.

Eine Zusammenfassung und ein Ausblick schließen den vorliegenden Band. In diesem kleinen »Kapitel« wird auch das Thema Rohstoffe ange-

rissen, und es wird der Versuch unternommen, einen Ausblick auf die zukünftige Entwicklung von wiederaufladbaren elektrochemischen Zellen zu geben.

Die Autoren hoffen, mit diesem Band eine Zusammenstellung des Themas Akkumulatoren erreicht zu haben, an der einerseits Detailtiefe und andererseits neue und ungewöhnliche Blickwinkel auf das Thema erkennbar sind.

Berlin, im August 2013

Dr.-Ing. Peter Birke

Michael Schiemann

Einleitung

Der Begriff Batterie bezeichnet ursprünglich eine Zusammenschaltung (zumeist die Reihenschaltung) mehrerer als Energiequelle genutzter galvanischer Zellen. Es ist in der Alltagssprache üblich geworden, auch eine einzelne Zelle so zu bezeichnen. Eine solche *Zelle* ist ein elektrochemischer Energiespeicher und ein Energiewandler. Bei der Entladung wird gespeicherte chemische Energie durch die elektrochemische Red-ox-reaktion in elektrische Energie umgewandelt. Diese kann von einem vom Stromnetz dann unabhängigen elektrischen Verbraucher genutzt werden.

In einer *erweiterten Definition* des Begriffes lassen sich auch physikalische und chemische Batterien unterscheiden (wie in Abbildung 2) dargestellt.

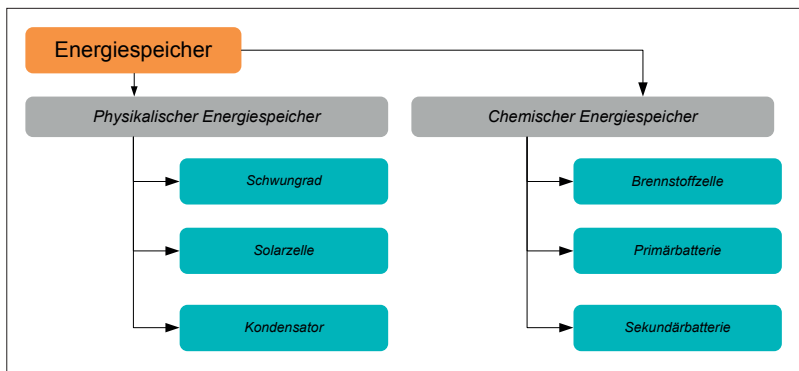


Abbildung 2: Übersicht über grundlegende Prinzipien der Energiespeicherung

Zu der Solar- und der Brennstoffzelle sei – im Falle einer aufkommenden Frage – bereits an dieser Stelle folgende Bemerkung gemacht:

Die Solarzelle ist ein »instantaner« Speicher, wenn ein Photon ein Elektron in das Leitungsband hebt. Dieses Elektron muss aber durch einen geschlossenen Stromkreis sofort »abgerufen« und »verbraucht« werden.

Die Brennstoffzelle selbst ist in erster Linie ein Energiewandler, der »Tank« (z. B. Wasserstofftank) ist der eigentliche Energiespeicher.

Schwungrad

Ein Schwungrad ist ein Maschinenelement. Es wird unter anderem zur Speicherung kinetischer Energie (Rotationsenergie) genutzt, indem seine Drehbewegung (Rotation) ausgenutzt wird. Die Schwungradspeicherung ist somit eine Methode der Energiespeicherung, bei der ein Schwungrad (in diesem Zusammenhang auch »Rotor« genannt) auf eine sehr hohe Drehzahl beschleunigt wird, und somit die Energie als Rotationsenergie gespeichert wird. Die Energie wird zurückgewonnen, indem der Rotor abgebremst wird.

Die meisten Schwungradspeicherungssysteme arbeiten mit Elektrizität, um den Rotor zu beschleunigen und abzubremesen. Es sind aber auch Systeme in Entwicklung, die direkt mechanische Energie verwenden. Die Rotoren fortgeschrittener Systeme werden aus Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffen gefertigt und rotieren mit 20.000 bis über 50.000 Umdrehungen pro Minute. Um die Reibungsverluste gering zu halten, werden luftleere Gehäuse und Magnetlager verwendet. Solche Systeme können in wenigen Minuten voll aufgeladen werden, im Unterschied zu den Stunden, die immer noch für das Aufladen eines Akkumulators benötigt werden. Manche Notstromaggregate höherer Leistung enthalten ebenfalls ein Schwungrad, das durch einen Elektromotor ständig in Drehung gehalten wird. Als eine Teil-Alternative zur Batterie bietet das Schwungrad eine Kurzzeitüberbrückung als kinetischer Energiespeicher in der Absicherung der Energieversorgung. Die Schwungradsysteme nutzen die kinetische Energie, um kurze Spannungsausfälle und Transferzeiten, die z. B. ein Dieselgenerator zum Starten benötigt, zu überbrücken. Bei Stromausfall wird ein vorgewärmter Dieselmotor über eine elektromechanische Kupplung aus dem Stand rasch in Drehung versetzt. Das Schwungrad liefert zuverlässig die Energie zum Anlassen des Dieselmotors und zur Überbrückung der Zeit, bis der Motor volle Leistung abgeben kann. Ein typisches System besteht aus einem Schwungrad (Rotor), das in einem Vakuümgehäuse auf Magnetlagern gelagert ist und mit einer Elektromotor-Generator-Kombination verbunden ist.

Die vertikale Schwungradmasse derartiger Energiespeicher speichert eine Energie von bis zu 16,5 MWh, welche typische Überbrückungszeiten von

15 Sekunden bis zu 2 Minuten ermöglichen, ein sehr beachtenswerter Wert, denn bei 97 % aller Störungen in der Versorgung auf der Endkundenseite sind die Unterbrechungen weniger als drei Sekunden, also typischerweise nur leichte Netzschwankungen und keine totalen Stromausfälle. Folgendes Beispiel »Jährliche Netzversorgungsausfälle beim Kunden nach Ausfallzeit« soll dies verdeutlichen:

>	10 ms:	346
>	100 ms:	209
>	3 s:	10

Bei modernen auf Schwungradmasse basierenden Energiespeichern sind die Schwungradmasse und der Generator auf einer Welle installiert. Die Energieerzeugung erfolgt mit Drehstrom-Synchron-Maschinen und getrennter Wicklung von Motor und Generator.

Zu den großen Vorteilen des Schwungrades gegenüber Akkumulatoren gehört, wie bereits erwähnt, die hohe Wiederaufladegeschwindigkeit. Dies ist angesichts der Tatsache, dass 97 % aller Stromausfälle weniger als drei Sekunden dauern, von entscheidender Bedeutung. Das Schwungrad kann eine große Menge an Energie in weit kürzerer Zeit als ein Akkumulator ansammeln und ist damit insbesondere für kurze, aber häufig wiederkehrende Stromausfälle daher sehr gut geeignet.

Das Schwungrad zeigt auch eine wesentlich geringere zyklische Alterung, denn so verliert das Schwungrad im Gegensatz zu Akkumulatoren nicht nach vergleichsweise wenigen Zyklen (je nach Akkumulatortyp) Energiespeicherfähigkeit, weshalb das Schwungrad auch nicht nach einer bestimmten Zeit ausgetauscht werden muss.

Es gibt aber noch weitere technische Vorteile. Das System arbeitet in einem wesentlich größeren Temperaturbereich von typischerweise -20°C bis $+50^{\circ}\text{C}$. In diesem Temperaturbereich ist die Leistung von Akkumulatoren, insbesondere bei tiefen Temperaturen, teilweise schon sehr stark begrenzt. Das Schwungrad benötigt aufgrund seines einfachen Aufbaus nur wenig Wartung im Vergleich zu Akkumulatoren.

Auch Fahrzeuge mit einem Schwungradantrieb, insbesondere im öffentlichen Nahverkehr, waren in der Vergangenheit im Einsatz, haben sich aber nicht in der breiten Anwendung durchgesetzt.

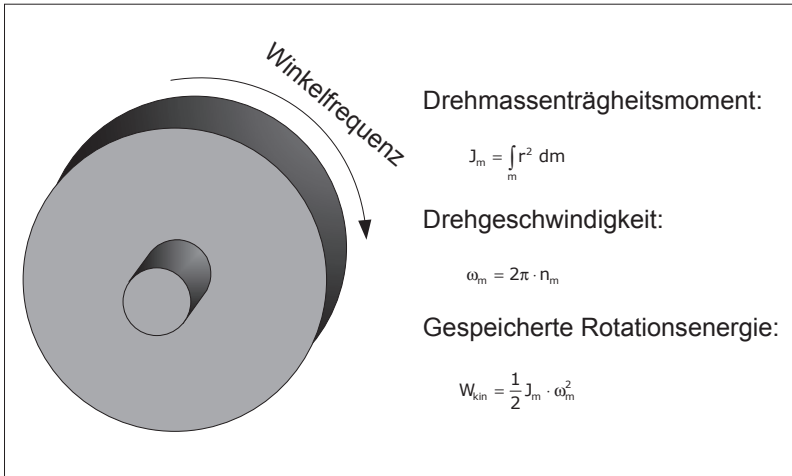


Abbildung 3: Grundprinzip eines Schwungrades

Ein derartiges Fahrzeug mit Schwungradantrieb ist im Vergleich zu Dieselfahrzeugen leiser und erzeugt keine Abgase entlang der Fahrstrecke, ist also von dem Umweltaspekt sehr positiv zu bewerten, und im Vergleich zu Oberleitungsbussen sind die Investitionen in die Fahrstrecke vergleichsweise gering. Als Nachteil wirken sich aber die begrenzte Reichweite und das relativ hohe Gewicht im Vergleich zu Dieselfahrzeugen aus, denn das Schwungrad bringt ein relativ hohes Gewicht mit und benötigt aufgrund der (sehr) hohen Drehzahlen entsprechende Schutzmaßnahmen. Auch größere Streckenänderungen durch Baustellen usw. können durch das Fahrzeug mit reinem Schwungradantrieb aufgrund der begrenzten Reichweite nur schwierig bewältigt werden.

Das Fahrzeug wird vor Betriebsbeginn am Busbahnhof und je nach Fahrstrecke an bestimmten Zwischenhaltestellen und vor allem während des längeren Aufenthalts an den Endstationen über eine Verbindung mit dem Stromnetz in Betrieb gehalten. Das Schwungrad wird mit Dreiphasenwechselstrom mit einem Elektromotor beschleunigt. Auch die Bremsenergie kann wie bei Hybridfahrzeugen wieder zurück gewonnen und auf das Schwungrad übertragen werden.

Darüber hinaus werden Schwungräder zur Stabilisierung von Satelliten

oder Flugzeugen (Kreiselkompass) und in Spielzeug-Kreiseln eingesetzt. Der wesentliche Unterschied gegenüber einem Akkumulator besteht darin, dass ein Schwungrad mechanische Energie speichert (Abbildung 3), ein Akkumulator chemische Energie.

Solarzelle

Eine Solarzelle oder photovoltaische Zelle (Abbildung 4) ist ein elektrisches Bauelement, das kurzwellige Strahlungsenergie, in der Regel Sonnenlicht, direkt in elektrische Energie wandelt. Die physikalische Grundlage der Umwandlung ist der photovoltaische Effekt, der ein Sonderfall des inneren photoelektrischen Effekts ist.

Allen Solarzellen (Dickschicht-, Dünnschicht-, Silizium-, Cadmium-Indium-Selenid- oder Halbleitersolarzellen) ist gemein, dass durch Licht induzierte Anregung von Elektronen ein äußerer Stromfluss erzeugt wird. Es kann bei diesem Typ von Energieerzeugung auch von einer Batterie gesprochen werden, die gleichzeitig geladen und wieder entladen wird, aber nicht in der Lage ist, diese Ladung zu speichern. Der Motor für diese anhal-

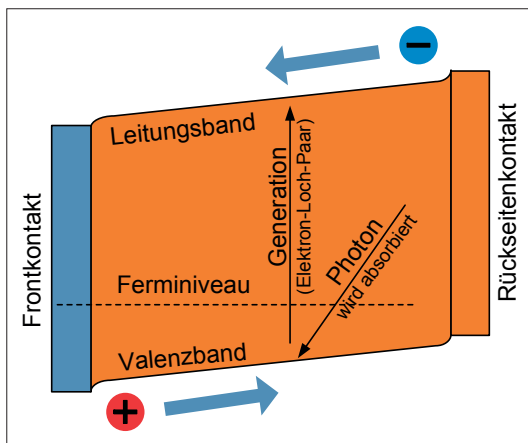


Abbildung 4: Grundprinzip einer Halbleiter-Solarzelle

tende Ladung im inneren Stromkreis ist das Licht, und für die Entladung über den äußeren Stromkreis ist es der Verbraucher. Fehlt einer dieser zwei Bestandteile, so bricht der Kreislauf zusammen.

Elektrostatische Energiespeicher

Die Speicherung der Energie erfolgt bei dieser Speicherform über die Oberfläche aktiver Materialien (Abbildung 5). Das heißt, es findet kein Masseumsatz statt. Dabei entsteht eine Leistungssymmetrie bei Ladung und Entladung, und es werden eine sehr hohe Zyklenfestigkeit und weitgehende Temperaturunempfindlichkeit erreicht.

Die bekannteste Bauform eines elektrostatischen Energiespeichers ist der Kondensator. Ein Kondensator (von lateinisch »condensare«, deutsch »verdichten«) ist ein passives elektrisches Bauelement mit der Fähigkeit, elektrische Ladung und damit zusammenhängend Energie zu speichern. Er besteht aus zwei elektrisch leitenden Flächen in meist geringem Abstand, den Elektroden. Dazwischen befindet sich immer ein Bereich mit isolierender Eigenschaft, ein Dielektrikum.

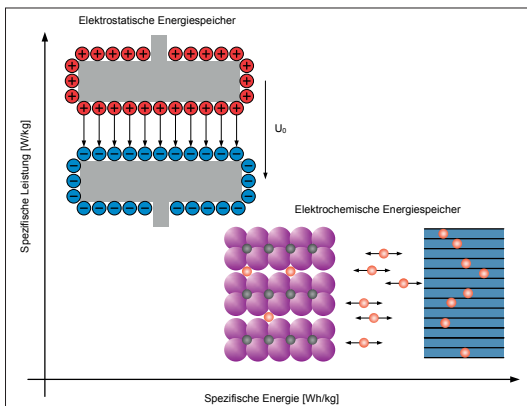


Abbildung 5: Schematische Gegenüberstellung von elektrostatischen und elektrochemischen Energiespeichern

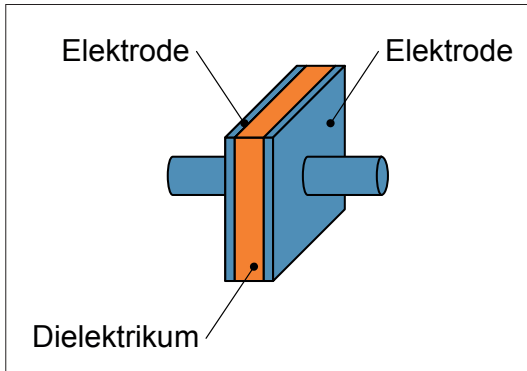


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines einfachen Plattenkondensators

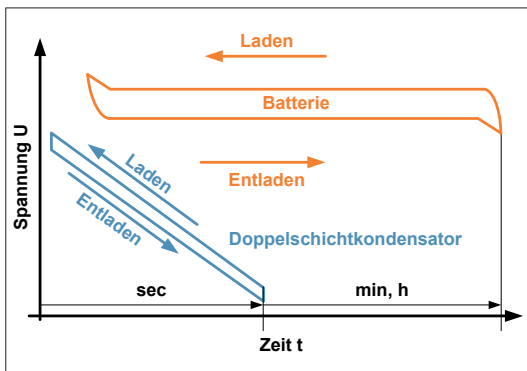


Abbildung 7: Schematischer Vergleich elektrochemischer und elektrostatischer Energiespeicher, Spannungsverlauf bei der Entladung mit konstantem Strom, man achte die *Stundenskala* im oberen und die *Sekundenskala* im unteren Falle.

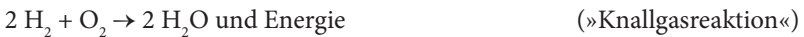
Die einfachste Bauform des Kondensators besteht aus zwei glatten, parallelen Platten mit elektrischen Anschlüssen (Abbildung 6). DLCs («Double layer capacitors») sind Sonderbauformen, die Kohlenstoffe mit extrem hoher Oberfläche einsetzen und so neben der Bereitstellung sehr hoher, aber kurzer Spitzenleistungen auch die für Kondensatoren höchsten Energiemengen speichern können. Durch die Verwendung von organischen Elektrolyten werden mittlerweile Spannungen von bis zu 2,8 V realisiert.

Der Spannungsverlauf ist im Vergleich zu dem elektrochemischen Energiespeicher linear (Abbildung 7) und die gespeicherte Energiemenge sehr gering.

Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle (Abbildung 8) fällt in die Gruppe der chemischen Energiespeicher. Die Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, in dem durch Oxidation eines (bevorzugt gasförmigen) Stoffes (z. B. Wasserstoff, Methanol usw.) elektrische Energie erzeugt wird, dabei wird der Brennstoff an einem Katalysator der Anode oxidiert. Die freiwerdenden Elektronen werden über eine externe elektrische Verbindung zur Kathode geleitet. Die Protonen gelangen durch die elektrisch isolierende, aber Ionen leitende Membran zur Kathode. An der Kathode reagieren Protonen, Sauerstoff und Elektronen zu Wasser. Dabei handelt es sich bei der Brennstoffzelle um ein primäres galvanisches Element in dem Sinne, dass die gasförmigen Ausgangsstoffe immer wieder nachgeführt werden müssen. Der Elektrolyt zum Leiten der Protonen besteht z. B. aus Laugen oder Säuren, Alkalicarbonatschmelzen oder Sauerstoffionen leitenden Keramiken. Die Elektroden bestehen aus Metall (z. B. Platin, Nickel) und sind durchlässig.

Die grundlegende Reaktion ist dabei immer die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff (unabhängig davon, welcher Energieträger zuvor genutzt wird).



Eine Brennstoffzelle kann auch als ein chemischer Reaktor angesehen werden, in dem durch eine katalysierte Reaktion aus einem Brennstoff direkt elektrische Energie erzeugt wird. Dieser Vorgang ist irreversibel, da einen

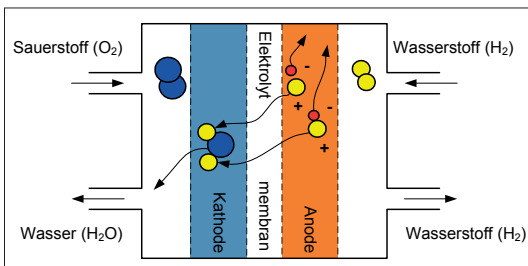


Abbildung 8: Funktionsprinzip der Brennstoffzelle

Teil der an der Reaktion beteiligten Stoffe aus dem Reaktor entfernt wird (offenes System). Die Ruhespannung einer Brennstoffzelle beträgt 1,23 V.

Der wesentliche Unterschied zwischen der Brennstoffzelle und der Batterie besteht darin, dass bei der Brennstoffzelle die Energie chemisch in einem Brennstoff gespeichert wird. Dieser wird dann für die elektrochemische Umsetzung der Brennstoffzelle zugeführt. Bei der Batterie hingegen erfolgt die Energiespeicherung innerhalb der Zelle. Für einen Vergleich der Energiedichte der beiden Systeme ist es also zwingend notwendig, den externen Energiespeicher (Tank und Brennstoff) mit zu berücksichtigen. Eine sekundäre Batterie hat darüber hinaus den Vorteil, dass sie auch elektrische Energie wieder in chemische Energie umwandeln kann, also geladen werden kann. Die Ladung einer Brennstoffzelle ist formal die Elektrolyse von Wasser.

Elektrochemische Energiespeicher

Was ist nun ein elektrochemischer Energiespeicher? Die Energiespeicherung erfolgt hier, wie bereits eingangs erwähnt, durch eine chemische Umwandlung von Stoffen in elektrische Energie. Stoffumsatz und dreidimensionale Speicherfähigkeit in den Elektroden zeichnen diese Systeme aus.

Bei den primären Energiespeichern erfolgt die Umwandlung der chemischen Energie irreversibel, auch bekannt von einfachen Zink-Braunstein-Batterien (Leclanché-Batterie).

Primärbatterien besitzen in der Regel höhere Energiedichten als Sekundärbatterien, da sie nur auf eine einmalige, nicht reversible Reaktion angewiesen sind. So trocknen beispielsweise Alkali-Mangan-Zellen bei Tiefentladung aus, da auch noch das Wasser im Elektrolyten irreversibel umgesetzt wird.

Wird der Verlauf der Geschichte betrachtet, so sind, angefangen bei galvanischen Elementen, bis heute viele verschiedene elektrochemische Energiespeicher entwickelt worden. Im Laufe der Entwicklung rückten mehr und mehr die sekundären Batteriesysteme (aus dem Angelsächsischen »Secondary battery« abgeleitet, im deutschen Sprachgebrauch »Akkumu-

latoren«) in den Vordergrund, Batteriesysteme, deren chemische Energie nach der Abgabe der elektrischen Energie durch Wiederaufladen wieder hergestellt werden kann. In dem nachfolgenden Beitrag werden dabei auch insbesondere die sekundären Batteriesysteme betrachtet, die im Automobil, insbesondere bei der Auslegung als Hybrid- oder Elektrofahrzeug, eine wichtige Rolle spielen bzw. zukünftig einnehmen werden. Dabei sollen im Folgenden als Hybrid nicht nur die Kombination von einer leistungsoptimierten Hochvoltbatterie mit einer Verbrennungskraftmaschine, sondern auch die Kombinationen mit einer Brennstoffzelle und einer Hochenergiebatterie verstanden werden.

Geht im Folgenden aus dem Kontext eindeutig hervor, dass es sich um einen Akkumulator handelt, so wird auch an manchen Stellen in Anlehnung an den angelsächsischen Ausdruck »Secondary battery« einfach das Wort »Batterie« gebraucht werden.

Bei sekundären elektrochemischen Energiespeichern, den Akkumulatoren, denen der vorliegende Band gewidmet ist, ist also die Umwandlung reversibel wie z. B. bei dem Blei-Säure-Akkumulator. Der Masseumsatz erfolgt bei der Speicherung im aktiven Volumen der Elektroden. Der Vorteil dieser Energiespeicher sind die bereits heute erzielbaren hohen Energiedichten (z. B. bei Li-Ionen-Zellen), Verbesserungspotentiale liegen bei der Zyklenstabilität und dem Betriebstemperaturbereich.

Eine ganz besondere Stellung nehmen die Metall-Luft-Systeme ein, die bisher im Wesentlichen aber nur als Primärsysteme kommerzielle Bedeutung erlangt haben. Dazu zählen ganz besonders die Zink-Luft-Zellen, ohne die moderne Hörgeräte nicht existieren würden und von denen mehrere hundert Millionen Zellen im Jahr zurzeit alleine in Deutschland produziert werden.

Zink-Luft-Zellen sind aber nur ein Beispiel für ein Metall-Luft-System. Aluminium-Luft-Zellen beispielsweise zeigen eine weitere Besonderheit dieser Systeme, nämlich die Fähigkeit, mit der Verwendung sehr leichter Metalle sehr hohe Energiedichten zu erreichen, da im Falle von Aluminium ein leichtes Metall mit dem leichten Sauerstoff der Luft reagiert, der überdies nicht in der Zelle gebunden bereitgestellt werden muss (halboffene Systeme). Aluminium-Luft-Zellen konnten allerdings nicht den Verbreitungsgrad wie Zink-Luft-Zellen erreichen, da die parasitäre Korrosion

nach der Aktivierung des Systems (Zugabe von Elektrolyt) erheblich ist. Das Aluminium reagiert direkt mit dem Elektrolyten.

Bei allen Metall-Luft-Systemen wird der Sauerstoff bei der Entladung als Reaktionsprodukt mit dem Metall gebunden.

Darüber hinaus weisen die Metall-Luft-Systeme eine weitere Besonderheit auf. Sie sind im Grunde Zwitter zwischen Primärbatterien und Brennstoffzellen. Eine Zink-Luft Zelle verbrennt (oxidiert) Zink, so wie die klassische Brennstoffzelle Wasserstoff.

Gelingt es eines Tages, diese Metall-Luft-Systeme über viele Zyklen wieder aufladbar zu machen, so zählen sie aufgrund der damit erreichbaren (insbesondere gravimetrischen) Energiedichten zu den interessantesten zukünftigen Kandidaten für die Elektromobilität.

Grundprinzipien eines Akkumulators

Ein Akkumulator besteht immer aus einer Kathode, einer Anode und einem Elektrolyten.

In der Elektrochemie ist eine Kathode die Elektrode, an der eine Reduktionsreaktion stattfindet, das heißt, es werden dabei Elektronen aufgenommen und an die chemische Reaktion abgegeben.

In der Elektrochemie ist eine Anode die Elektrode, an der eine Oxidationsreaktion stattfindet. Daher werden Elektronen aus der chemischen Reaktion aufgenommen und an den äußeren Verbraucher abgegeben.

Bei primären Batterien (nicht wieder aufladbar) ist die Kathode die positive Elektrode und die Anode die negative Elektrode (standardisiert bei der Entladung definiert). Bei sekundären Batterien und Akkumulatoren kann die Elektrode entsprechend abwechselnd als Anode oder Kathode arbeiten, je nachdem ob der Akkumulator entladen oder geladen wird.

Der Elektrolyt dient zum Transport der Ionen zwischen den Elektroden, d. h., der Elektrolyt muss elektrisch leitfähig sein (Ionenleitung). Zur Gewährleistung dieser Leitfähigkeit enthalten Elektrolyte eines Akkumulators häufig Salze, Säuren oder Basen.