

Elektrochemische Energiespeicher und –wandler für dynamische Anforderungen

K.-H. Heckner

Brandenburgische Kondensatoren GmbH Prenzlau



Elektrochemische Energiespeicher und -wandler für dynamische Anforderungen

Akkumulatoren
und Batterien

Brennstoffzellen
Elektrolyseure

Superkondensatoren als
Hochleistungsspeicher
für elektrische Energie

Photoelektrochemische
Zellen
(Grätzelzelle)

Intelligente Fenster auf
Basis der Elektrochromie

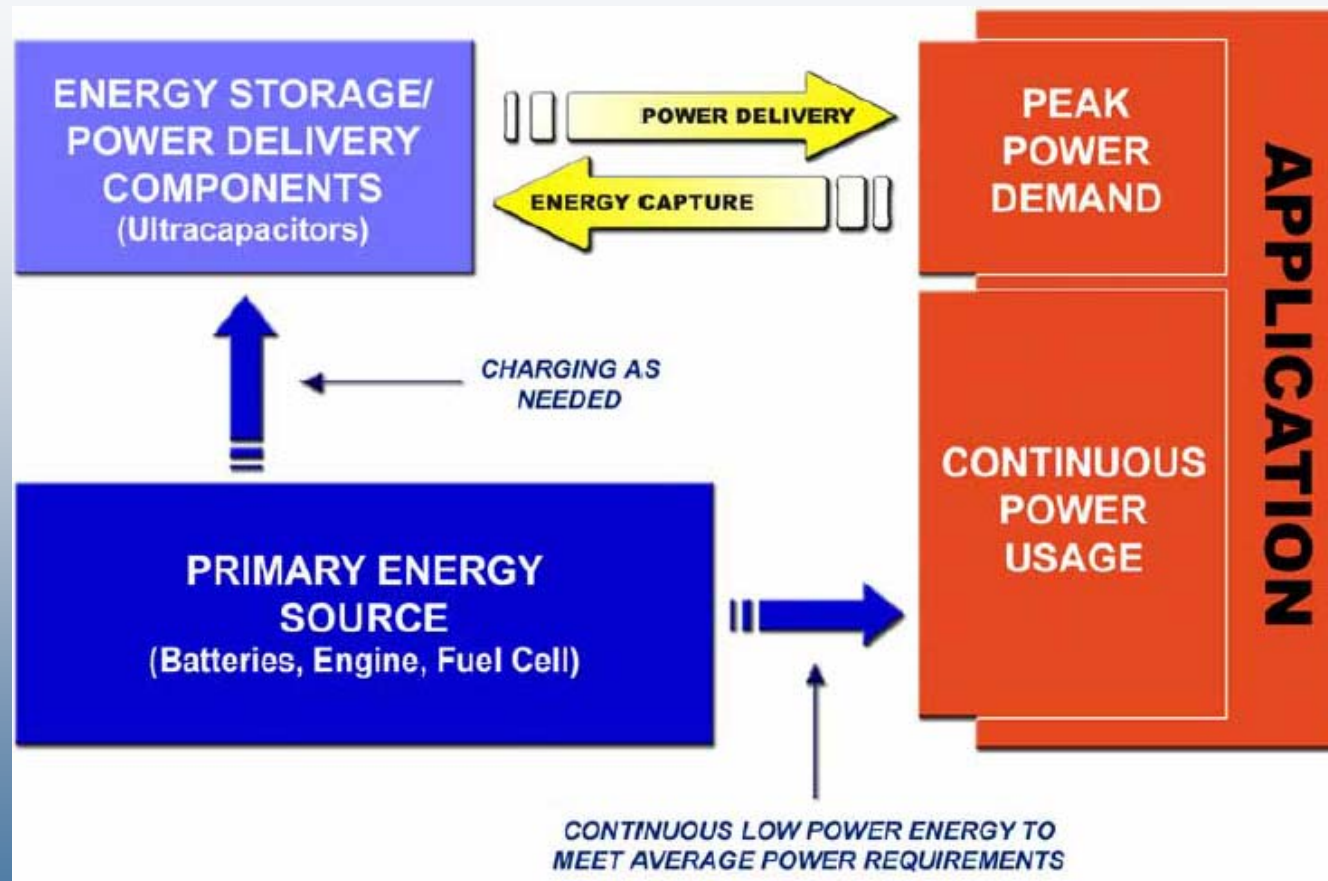


Interesse und Nachfrage an der Verfügbarkeit von beweglichen Quellen elektrischer Energie mit hoher Leistungs- und Energiedichte

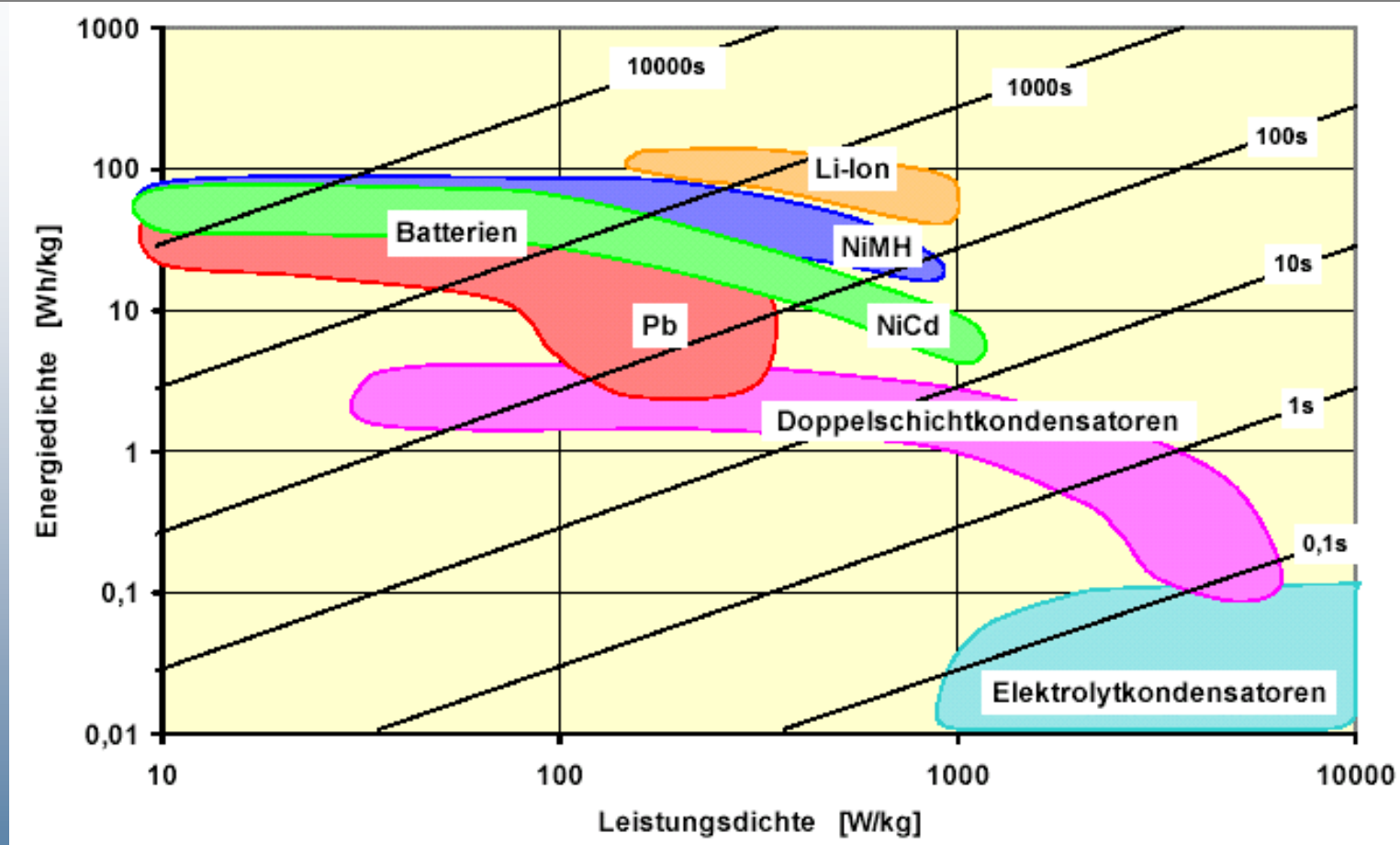
- **Elektrofahrzeuge (Batterie- oder Brennstoffzellenantrieb) unter dem Aspekt hinreichender Beschleunigung**
- **Fahrzeuge mit fossilen Treibstoffen: regeneratives Bremsen oder Energiespeicherung bei der Bergabbewegung**
- **Effiziente Bereitstellung elektrischer Energie bei Belastungsspitzen (42 V Bordsystem, ISAD-System)**
- **Energieversorgungssysteme auf Basis erneuerbarer Energien (Photovoltaikanlagen, Windkraftanlagen, Brennstoffzellen)**
- **Großtransportmittel (LKW, Schiffe), die über weite strecken als energieautarke Systeme arbeiten**
- **Mobile Computer, Funk- und Telekommunikationsgeräte zwecks Abfangen von Belastungsspitzen und wartungsarmen Langzeitbetrieb**
- **Unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) beispielsweise in Krankenhäusern und in der Industrie**



Modell für Automobilanwendungen

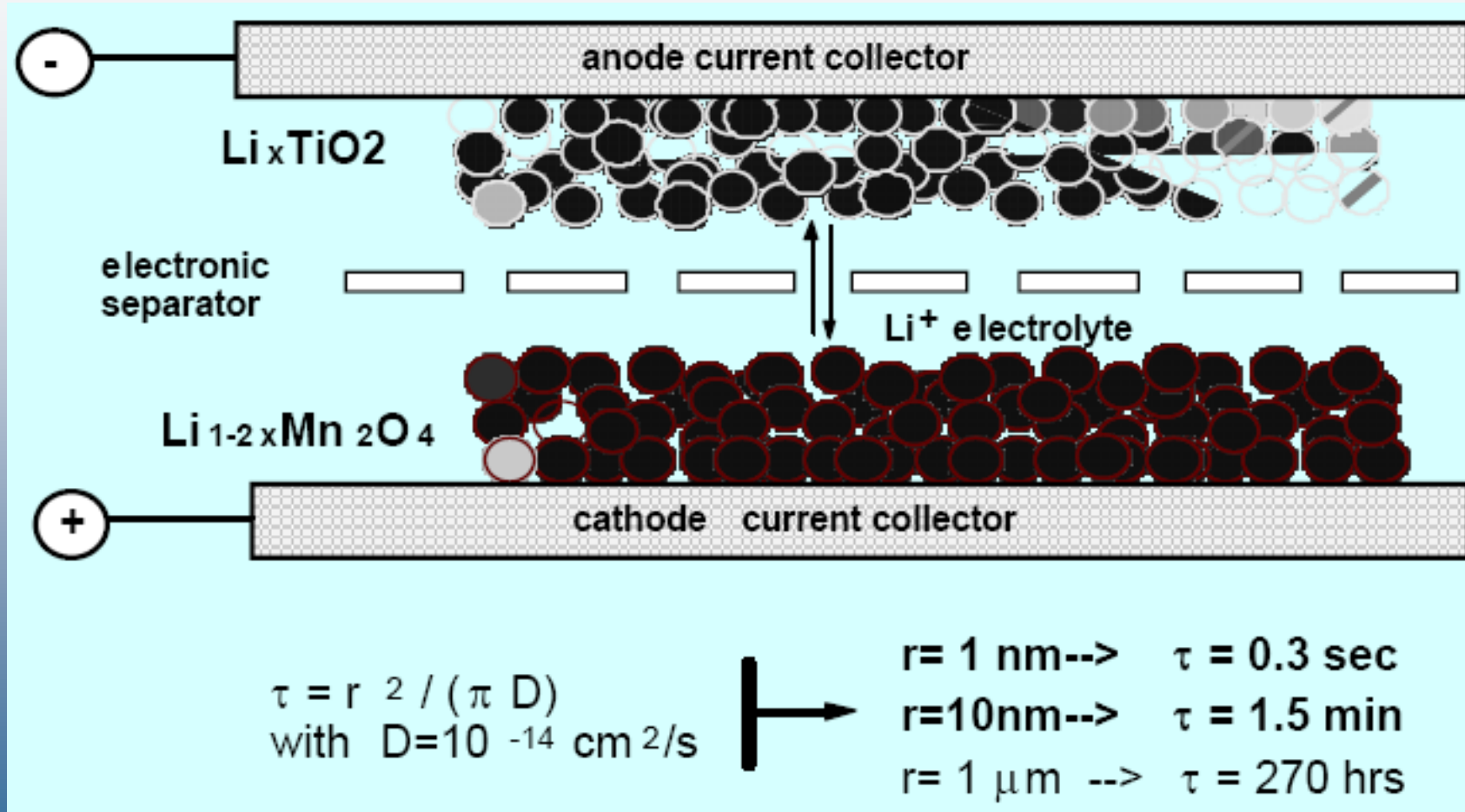


Vergleich verschiedener elektrochemischer Technologien zur Speicherung elektrischer Energie

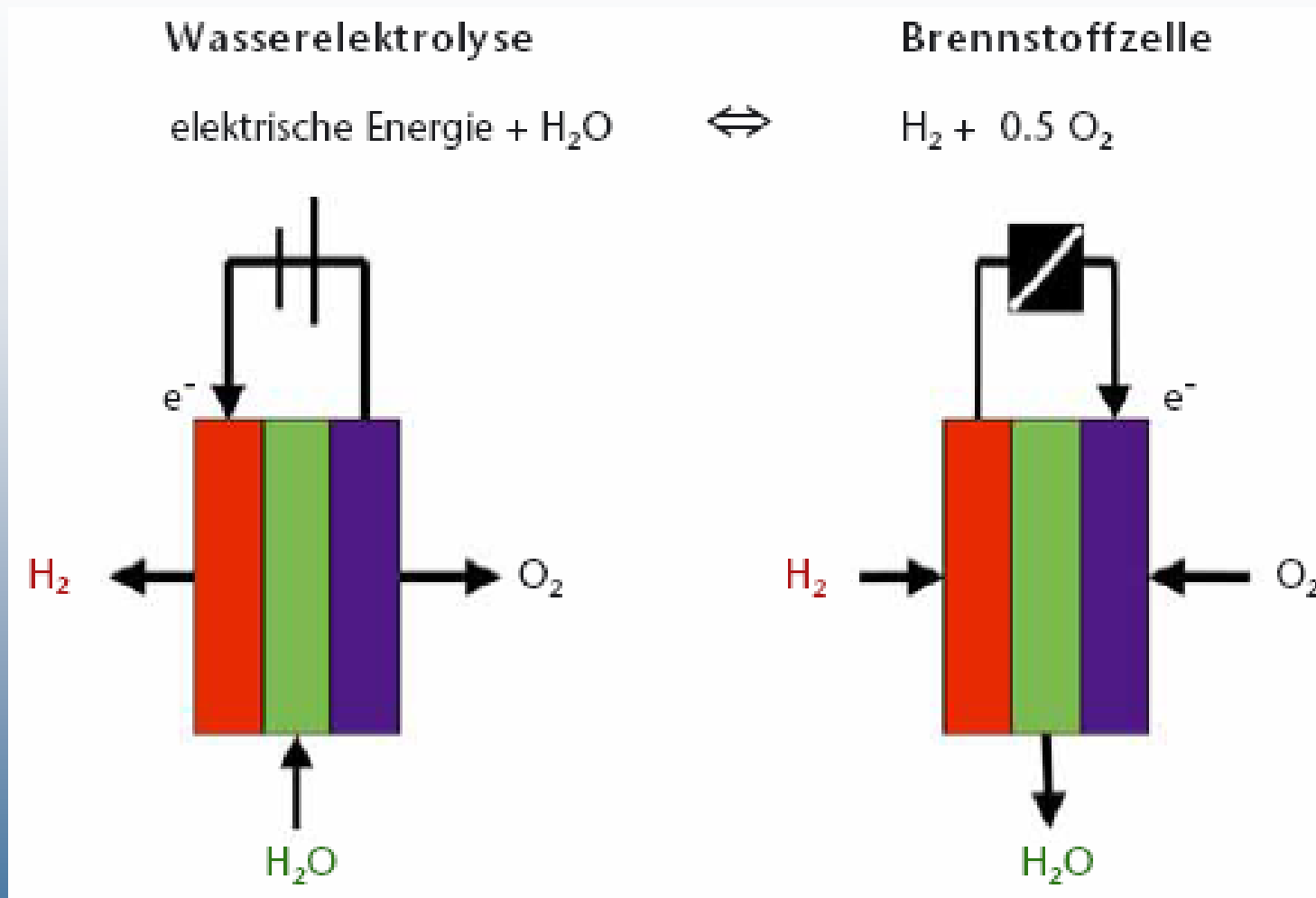


Ragone-Diagramm
Zusammenhang zwischen Energie- und Leistungsdichte

Nanokristalline Oxide haben sehr kurze Interkalationszeiten als entscheidende Basis für Hochleistungslithiumionenbatterien

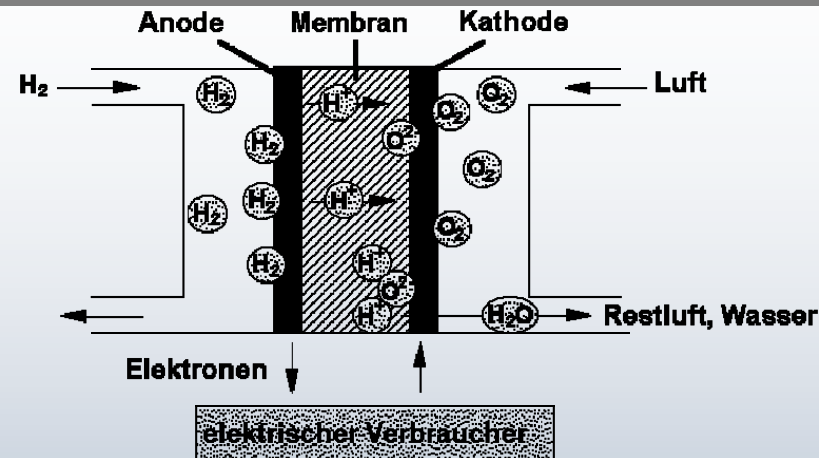


Wasserelektrolyse und Brennstoffzellenreaktion



Durch Umkehr der Stromrichtung sowie der Strömungsrichtung von H_2 und O_2 wird elektrische Energie verbraucht oder gewonnen

Funktionsprinzip einer Membranbrennstoffzelle

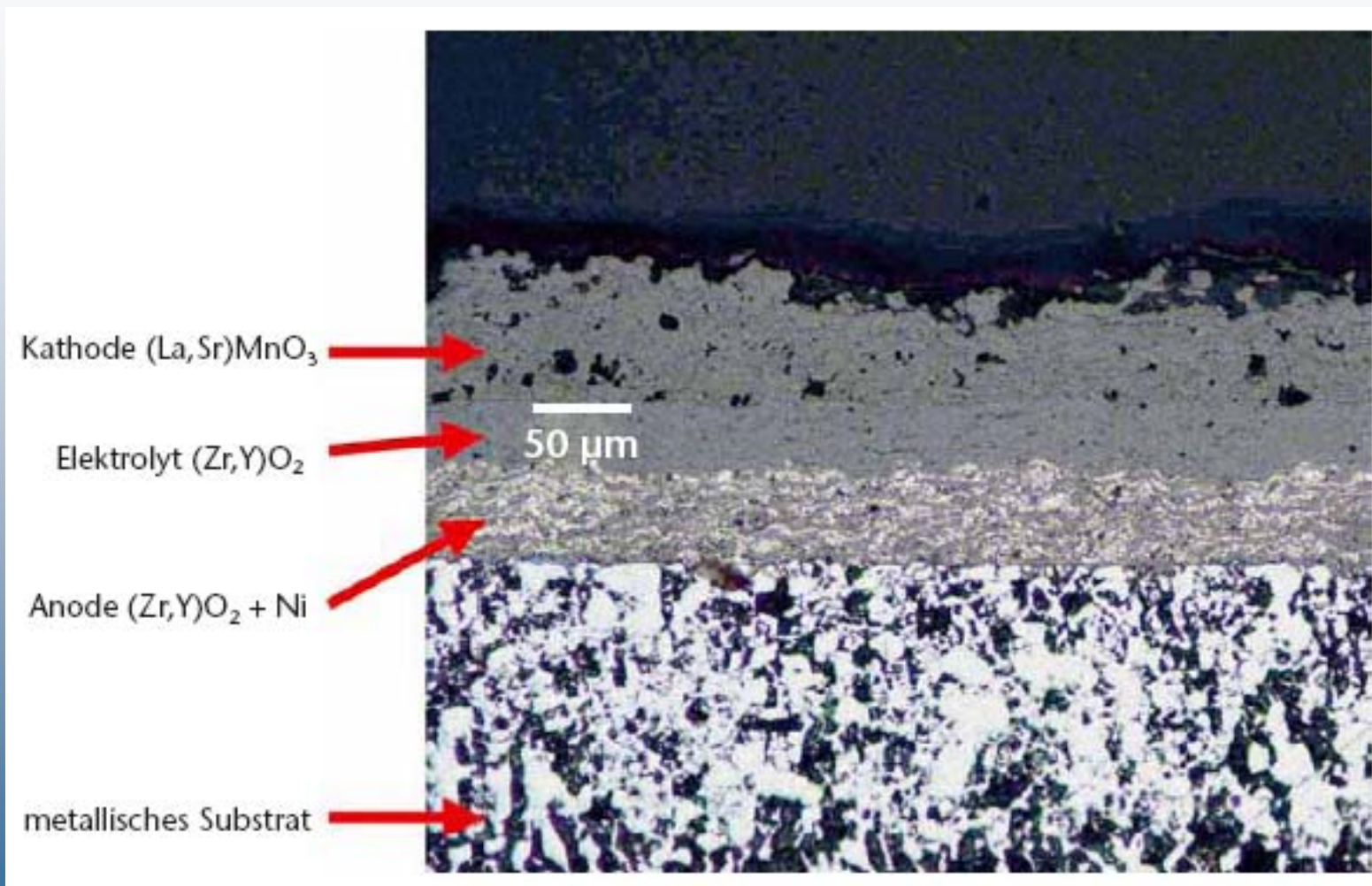


Brennstoffzellen-Typen und charakteristische Parameter

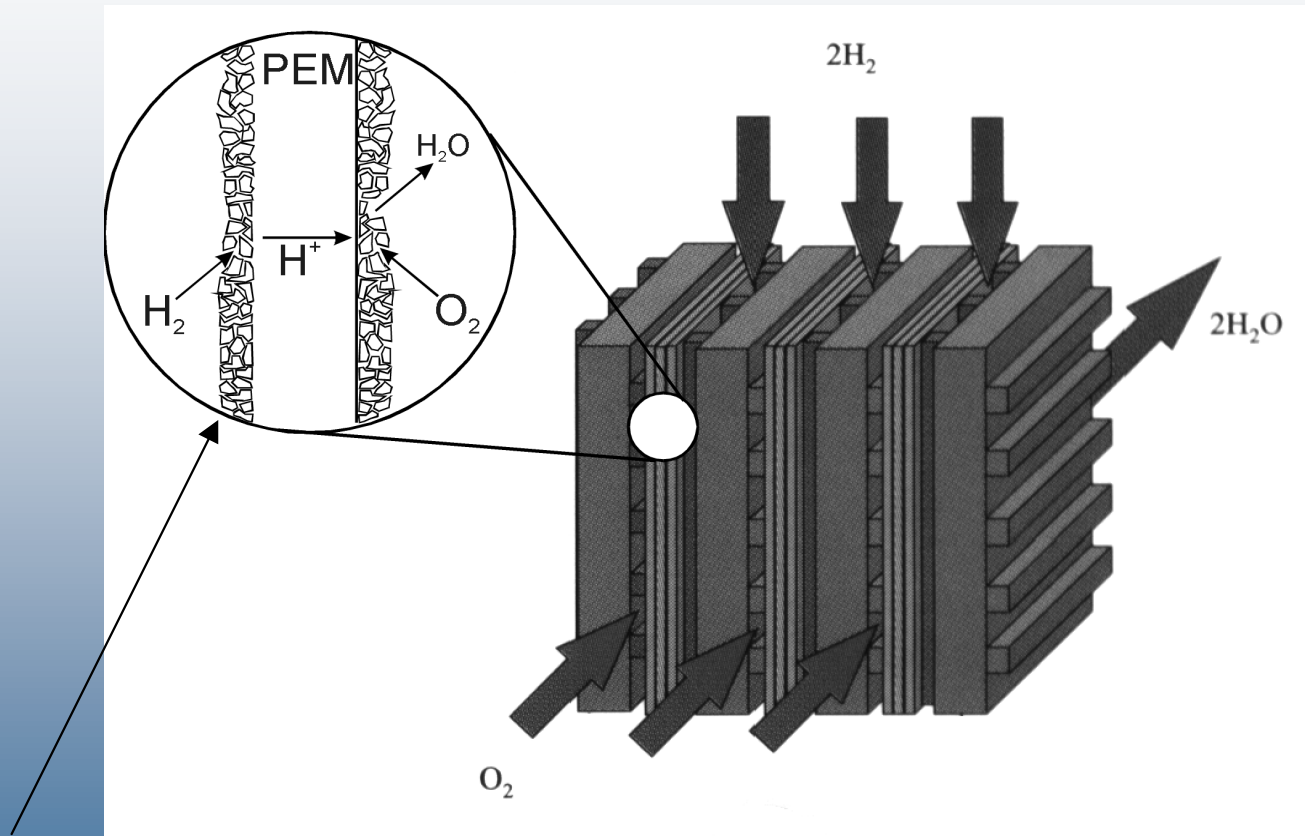
Typ	Arbeitstemp.	Primär-brennstoff	Oxidans	Wirkungs-grad [%]	Anwendungs Bereich
Alkalische-Brennstoffzelle	60-90°C	hochreiner H_2	hochreiner O_2	60	Raumfahrt, Militär
Membran-Brennstoffzelle	80-90°C	H_2	Luft, O_2	60	Elektrofahrzeuge, stationäre Kleinanlagen
Phosphorsaure-Brennstoffzelle	160-200°C	Erdgas, H_2	Luft	55	Kraft-Wärme-Kopplung
Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle	650-700°C	Erd- und Kohlegas	Luft	55-65	Kraft-Wärme-Kopplung
Oxidkeramische Brennstoffzelle	800-900°C	Erd- und Kohlegas	Luft	60-65	Kraft-Wärme-Kopplung



Schnitt durch die Schichtenfolge einer plasmagespritzten keramischen Brennstoffzelle (SOFC)

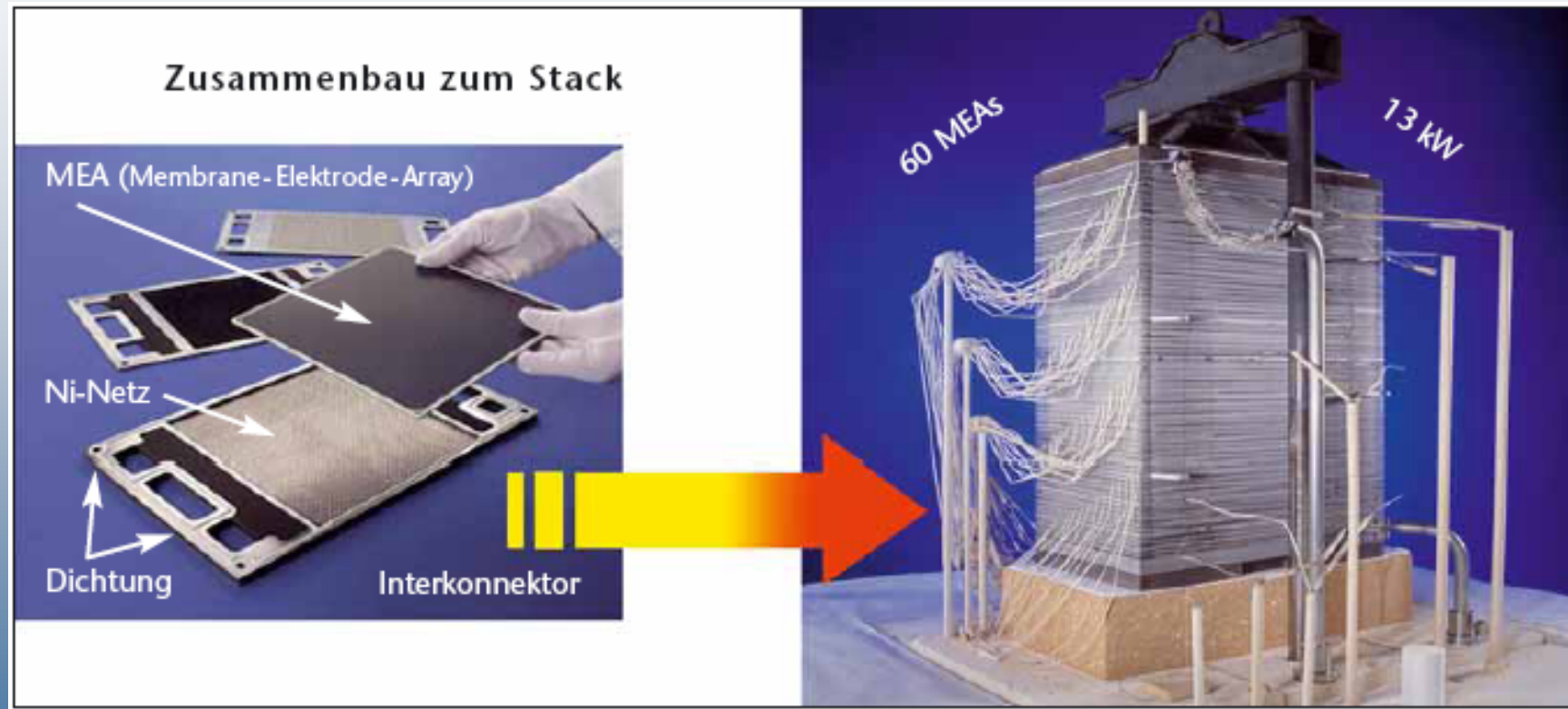


Schematische Darstellung eines PEM-Brennstoffzellenstapels

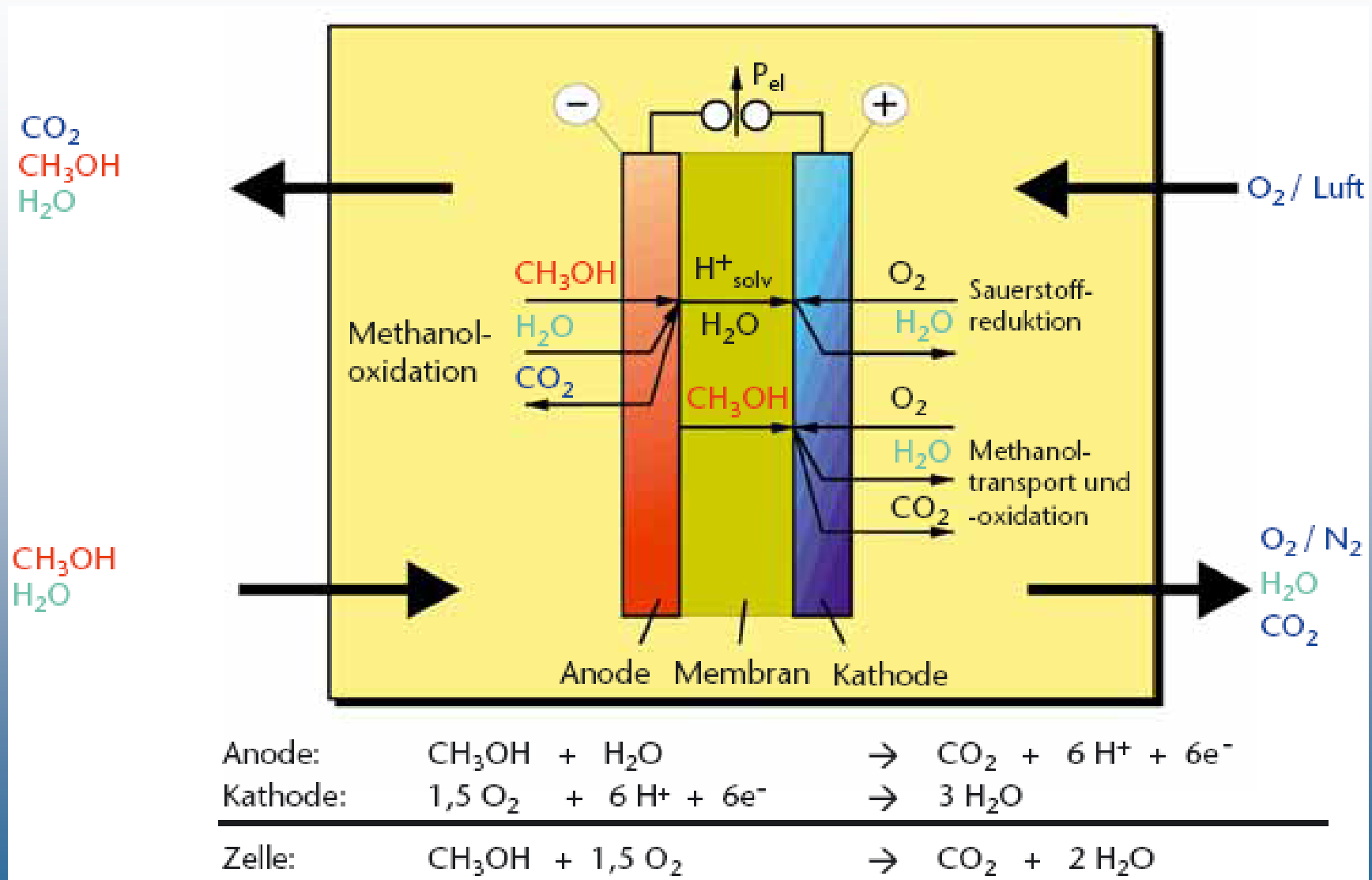


Ausschnitt aus einer Einzelzelle mit Protonenaustauschmembran (PEM) und aufgepressten Gasdiffusionselektroden für O_2 (bzw. Luft) und H_2

Zusammenbau eines Brennstoffzellenstabels aus planaren Brennstoffzellen (FZ Jülich)



Funktionsschema von Direkt-Methanolbrennstoffzellen (DMFC)

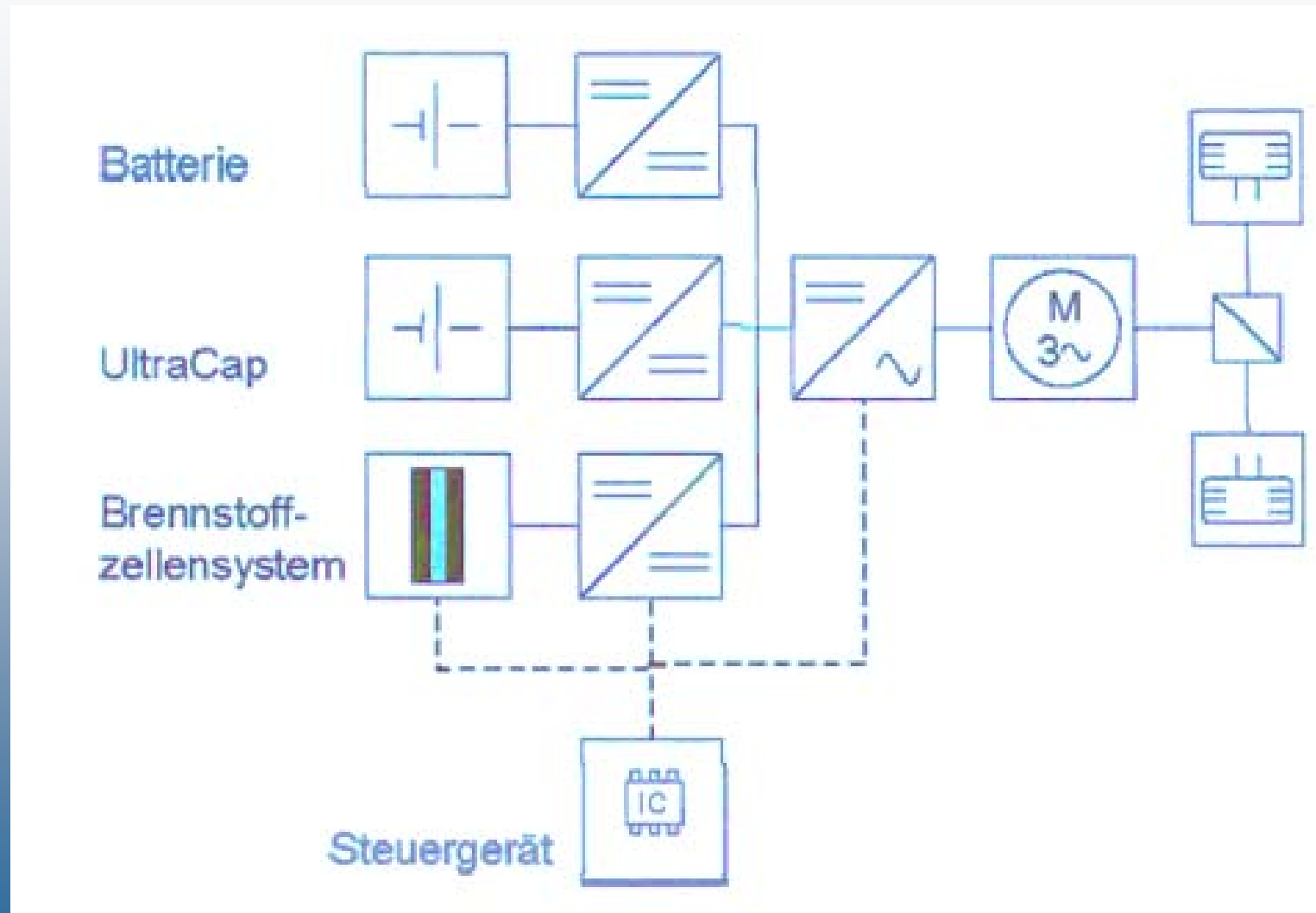


Wasserstoff-Produktionsanlage in Leuna

Dampfreformierung bei 850 °C und 2,5 bar



Strukturbild für den Einsatz von Brennstoffzellen im Kfz



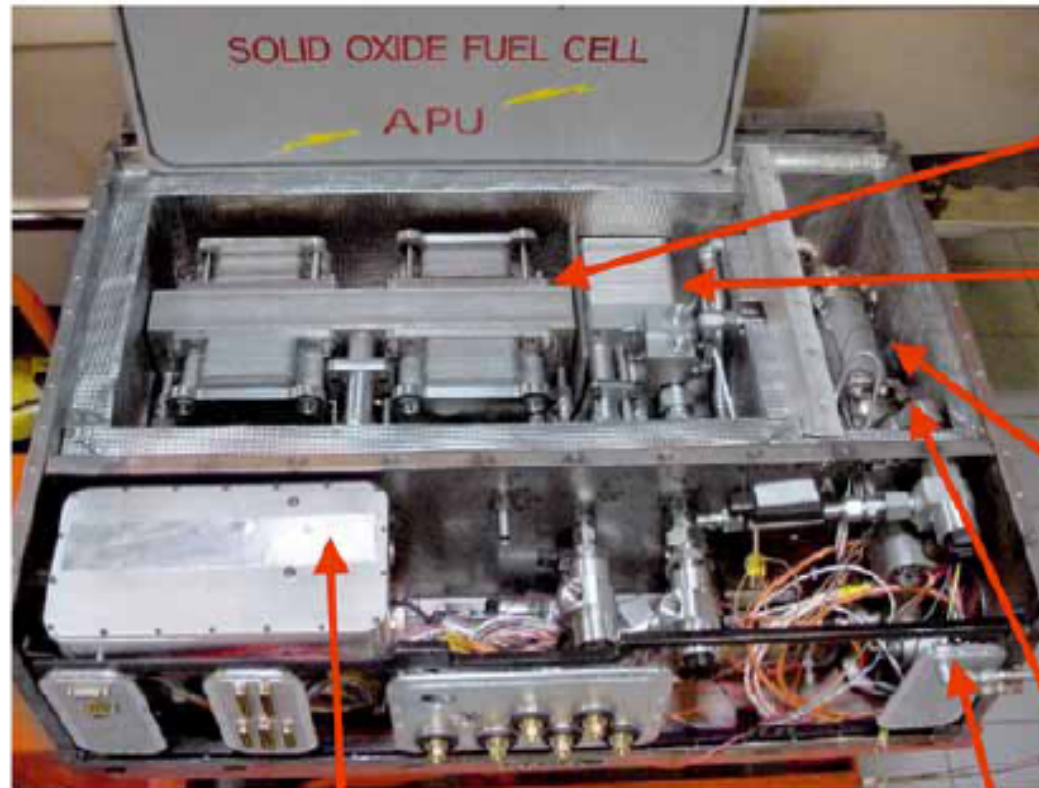
BMW 750 hi-Wasserstofffahrzeug mit Brennstoffzellen-APU (PEM) in Kleinserie



Leistung: 5 kW_e / Spannung: 42 V / Wirkungsgrad: 35-50 % (Gesamtsystem)
Volumen: 20 l (Stack) 48 l (Gesamtsystem) / Gewicht: 22 kg (Stack) 45 kg (Gesamtsystem)



Brennstoffzellen-APU für Benzinfahrzeuge. Delphi 1,5 kW SOFC APU-Gesadmtsystm ("Hot-Box") der 1. Generation



Brennstoffzellen-Stack

Erzeugung elektrischer Energie aus Reformat (H_2 und CO)

Energie-Rückgewinnung

Restgasverbrennung, Aufheizung Reaktionsluft

Hauptreformer

Aufheizung Stack, Erzeugung von Reformat (20% H_2 , 20% CO , 3% CH_4 , Rest N_2)

Mikroreformer

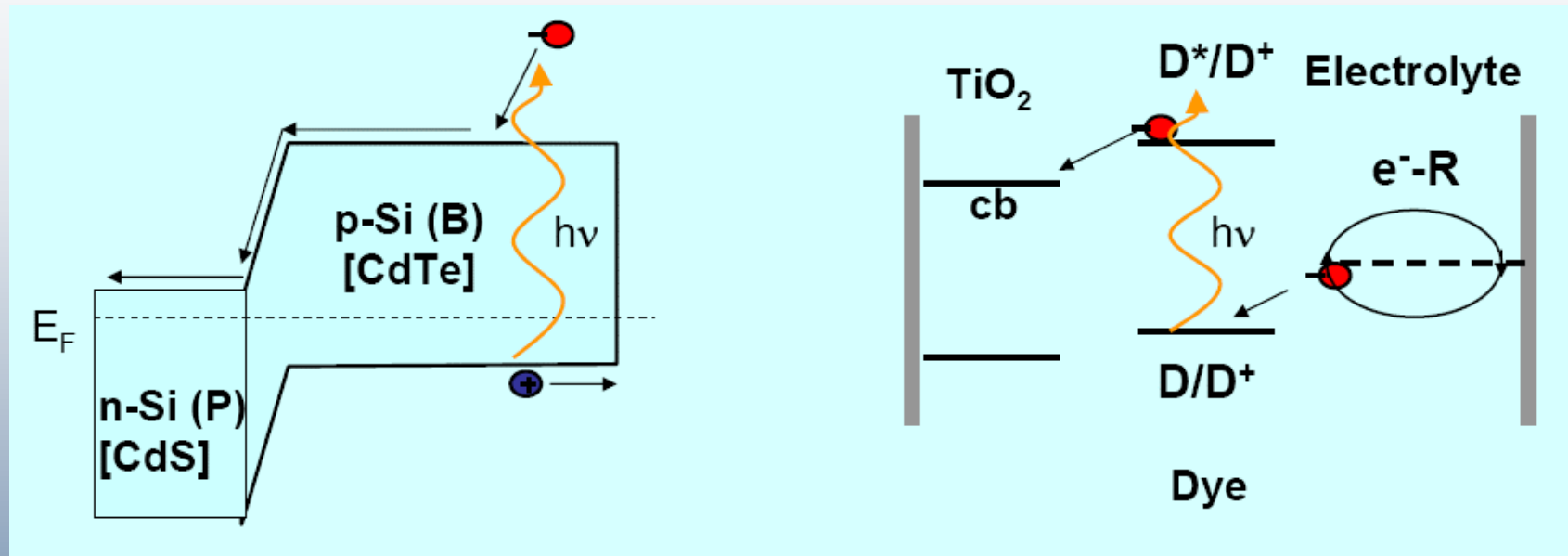
Start Hauptreformer

Luft-Gebläse
Reaktionsluft und
Kühlluft

Kraftstoffversorgung



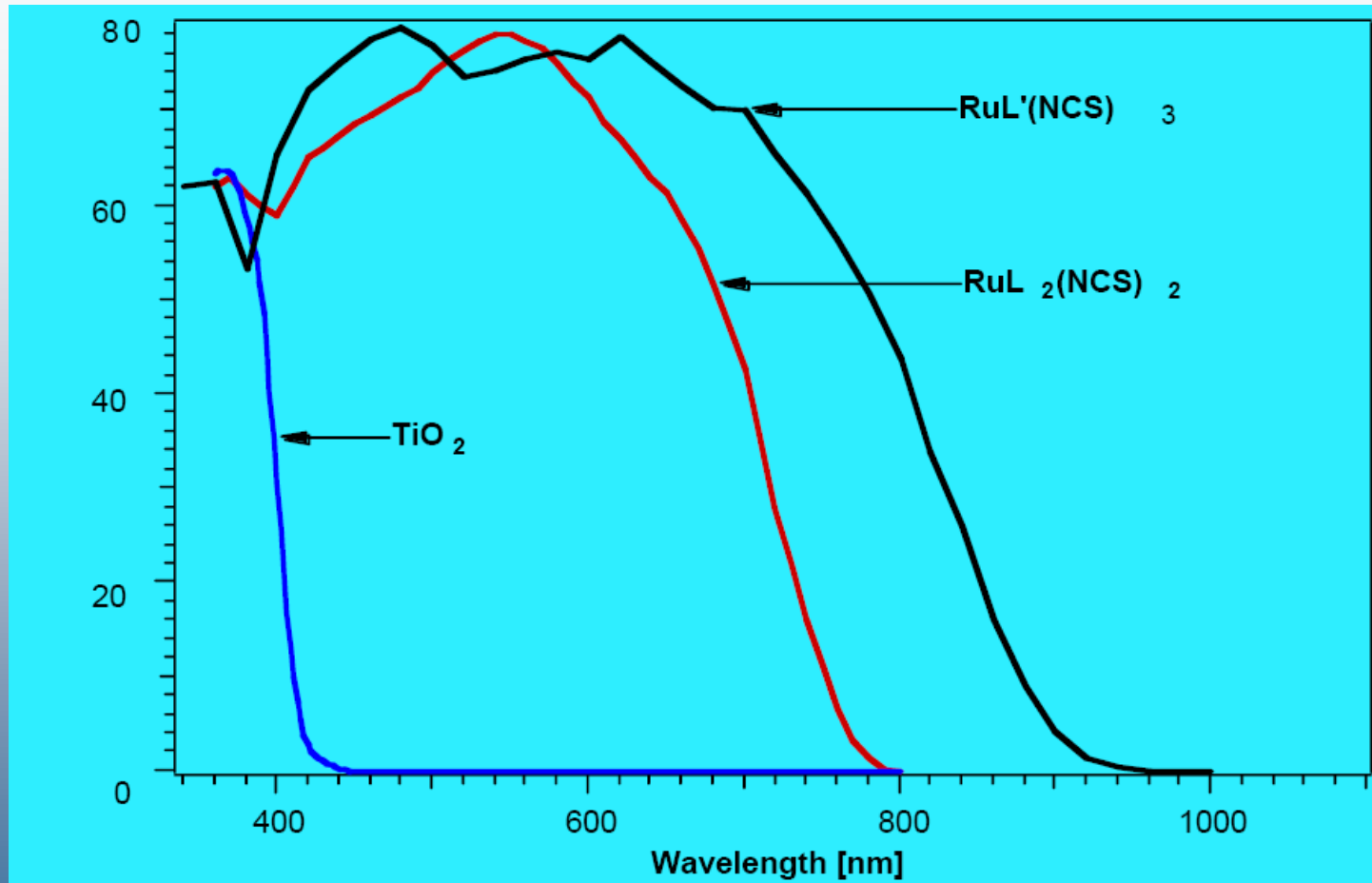
Vergleich zwischen einer anorganischen Solarzelle und einer Farbstoff-Solarzelle (Grätzelzelle)



Trennung der Ladungsträger durch das elektrische Feld im p-n-Übergang von Halbleitermaterialien

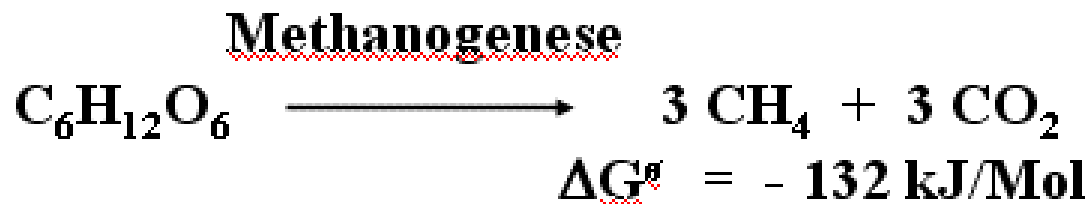
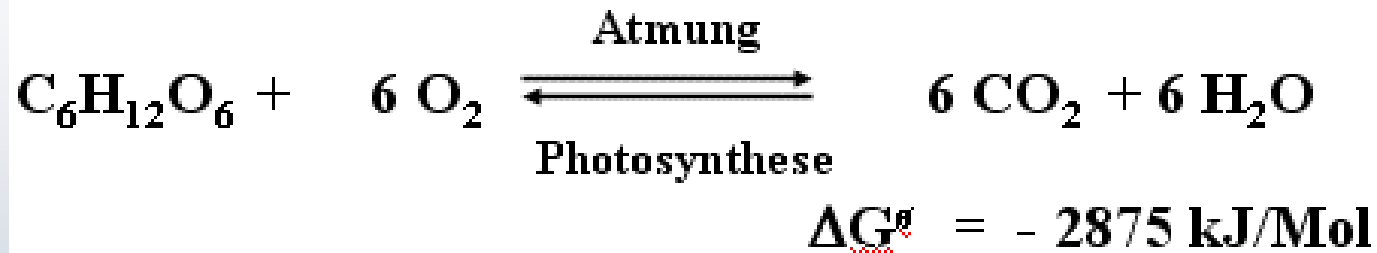
Trennung der Ladungsträger durch Kinetik und Diffusion, ähnlich wie bei der Photosynthese

Photostromspektren mit verschiedenen Rutheniumkomplexen auf den nanokristallinen TiO_2 -Schichten

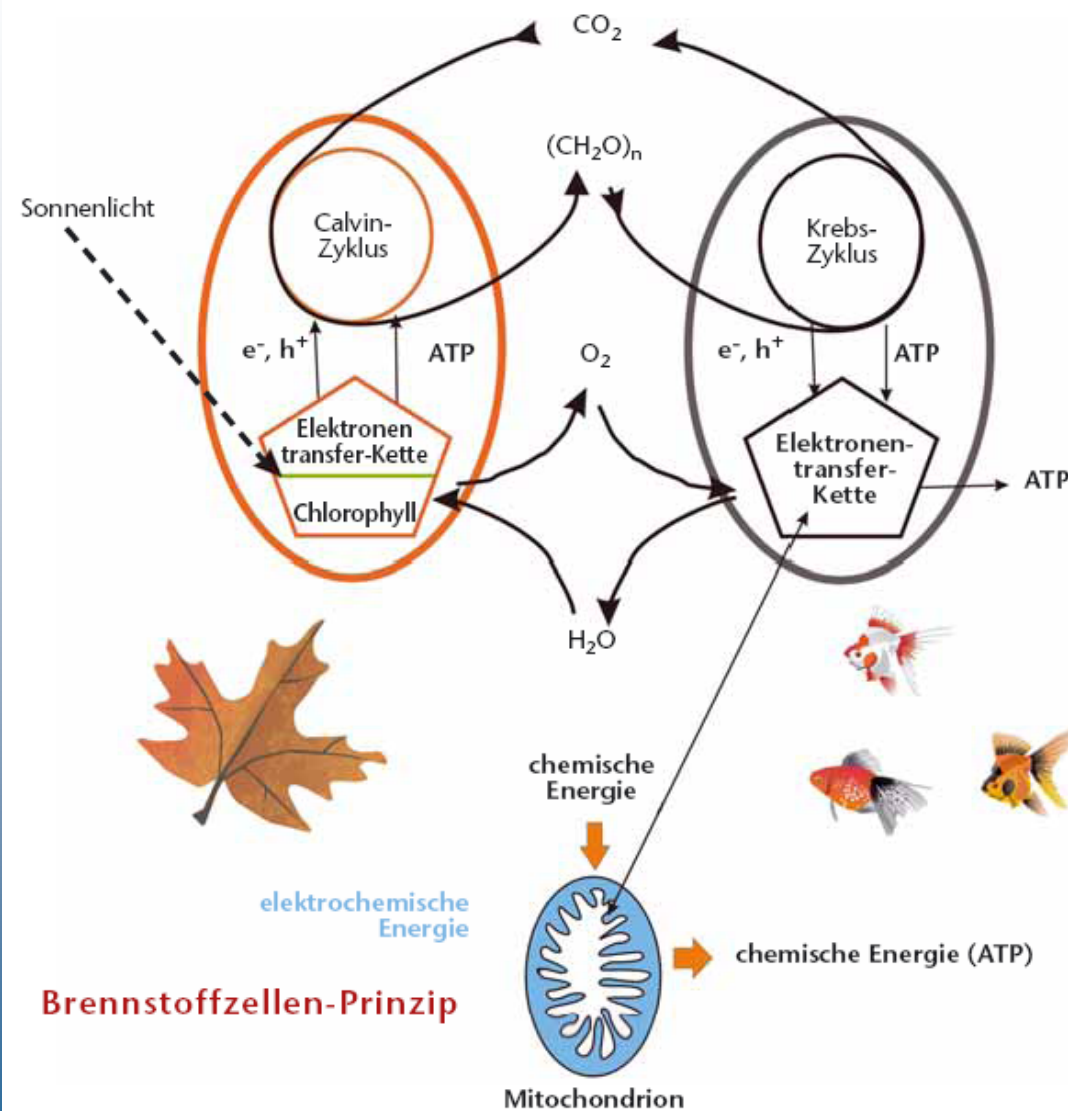


$\text{L} = 4,4'\text{-COOH-2,2'}\text{-Bipyridin}$; $\text{L}' = 4,4',4''\text{-COOH-2,2':6',2''-Terpyridin}$

Aerobe und anaerobe Prozesse in der Natur



Veranschaulichung der biologischen Energiestrategie

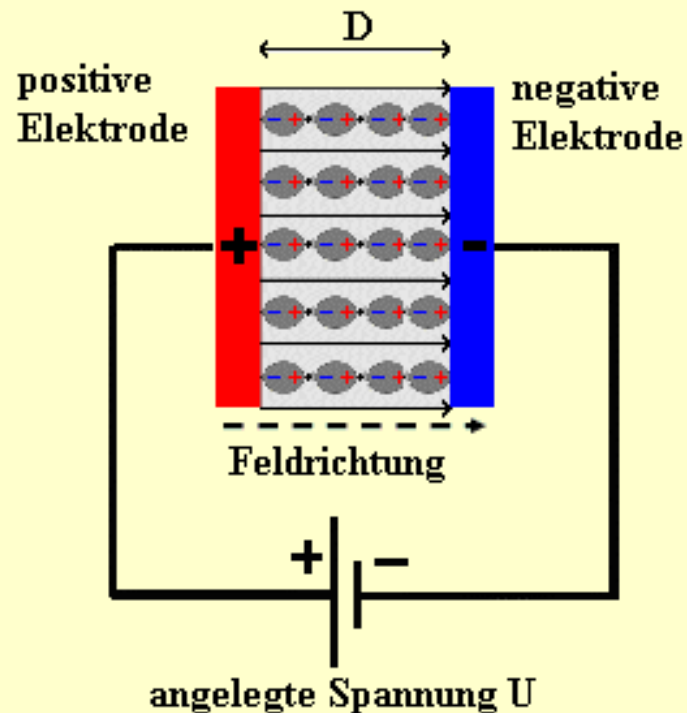


Wichtige Stufen dieser Energiewandlung sind:

- Lichtinduzierte Wasserspaltung
- Reaktion des dabei gebildeten H_2 mit Kohlenstoffverbindungen
- Reversible Energieumwandlung mit elektrochemischer Energie als Zwischenform

Funktionsprinzip des konventionellen Plattenkondensators

Schema eines konventionellen Kondensators



$$C = \epsilon_0 \epsilon A/d$$

$$W = \frac{1}{2} C U^2$$

Möglichkeiten zur Erhöhung der, Kapazitäts-, Energie- und Leistungsdichte von Kondensatoren

$$C = \epsilon_0 \epsilon A/d \quad (1)$$

$$W = \frac{1}{2} C U^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon (A/d) U^2 \quad (2)$$

I. Elektrostatische Umladungsprozesse

1. $\uparrow \epsilon \Rightarrow \uparrow C, W$; 2. $\uparrow A/d \Rightarrow \uparrow C, W$; 3. $\uparrow U \Rightarrow \uparrow C, W$;

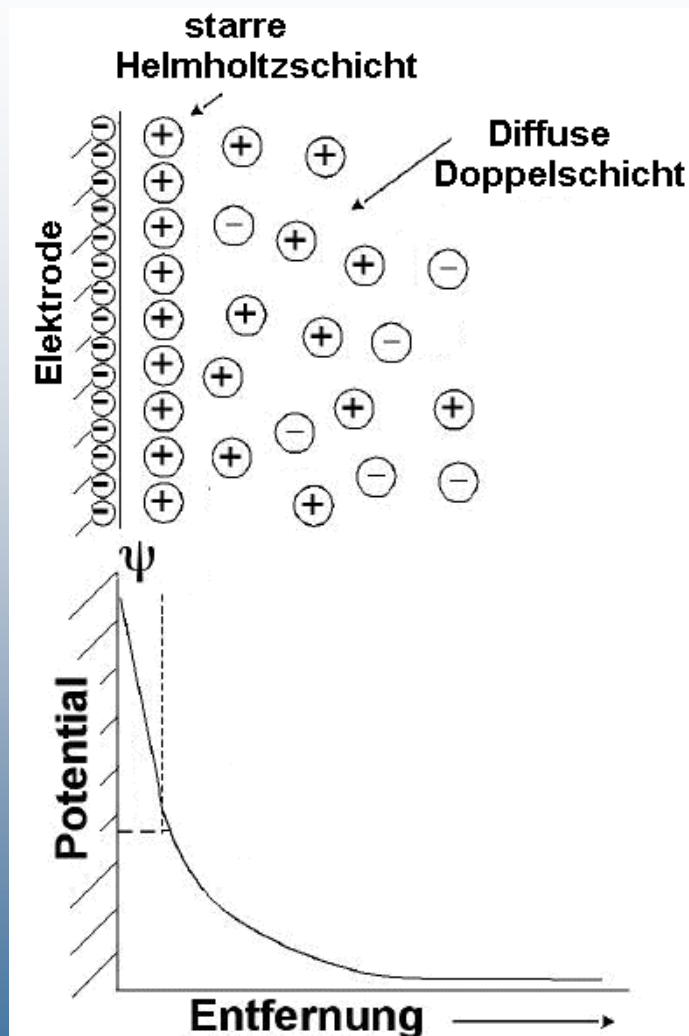
II. Faradaysche Umladungsprozesse (Pseudokapazität)

Reversible Elektronenaustauschprozesse

(Elektrochemische Reaktionen verbunden mit Ionenaustauschvorgängen) $\Rightarrow \uparrow C, W$

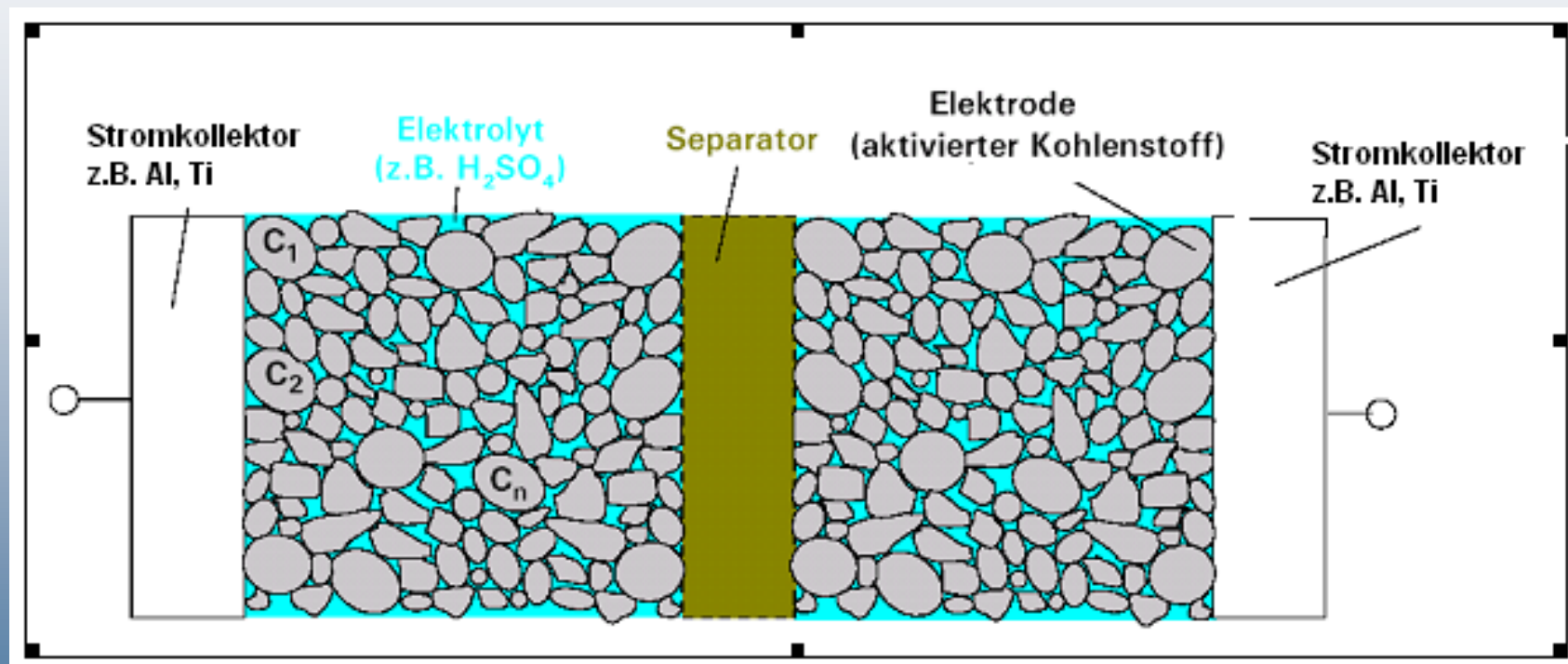


Modell einer elektrochemischen Doppelschicht nach Stern



- Ladungstrennung erfolgt an der Phasengrenze fest-flüssig
- Kombination aus Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modell
- diffuse Doppelschicht durch thermische Bewegung der Ionen
- Ladung der Elektrode Abhängig vom Null-Ladungspotential des Elektrodenmaterials im aktuellen Elektrolyten
- starre Ionenschicht im halben Abstand des Durchmessers der solvatisierten Ionen
- Dicke ca. 1nm, abhängig von Ionenradius, Lösungsmittel, Elektrolytkonzentration

Aufbau eines Superkondensators mit aktivierten Kohlenstoffelektroden



Funktionskomponenten von Superkondensatoren

Elektrode

- Aktivierter Kohlenstoff
- Metalloxide
- Leitfähige Polymere
- Komposite

Elektrolyt

- Flüssig (wässrig, nicht-wässrig)
- Fest (Polymere, anorg. Festkörper)

Separator

In Abhängigkeit vom Elektrolyten:

- Polymere
- Papier
- Glasfaser
- Keramik

Kollektor

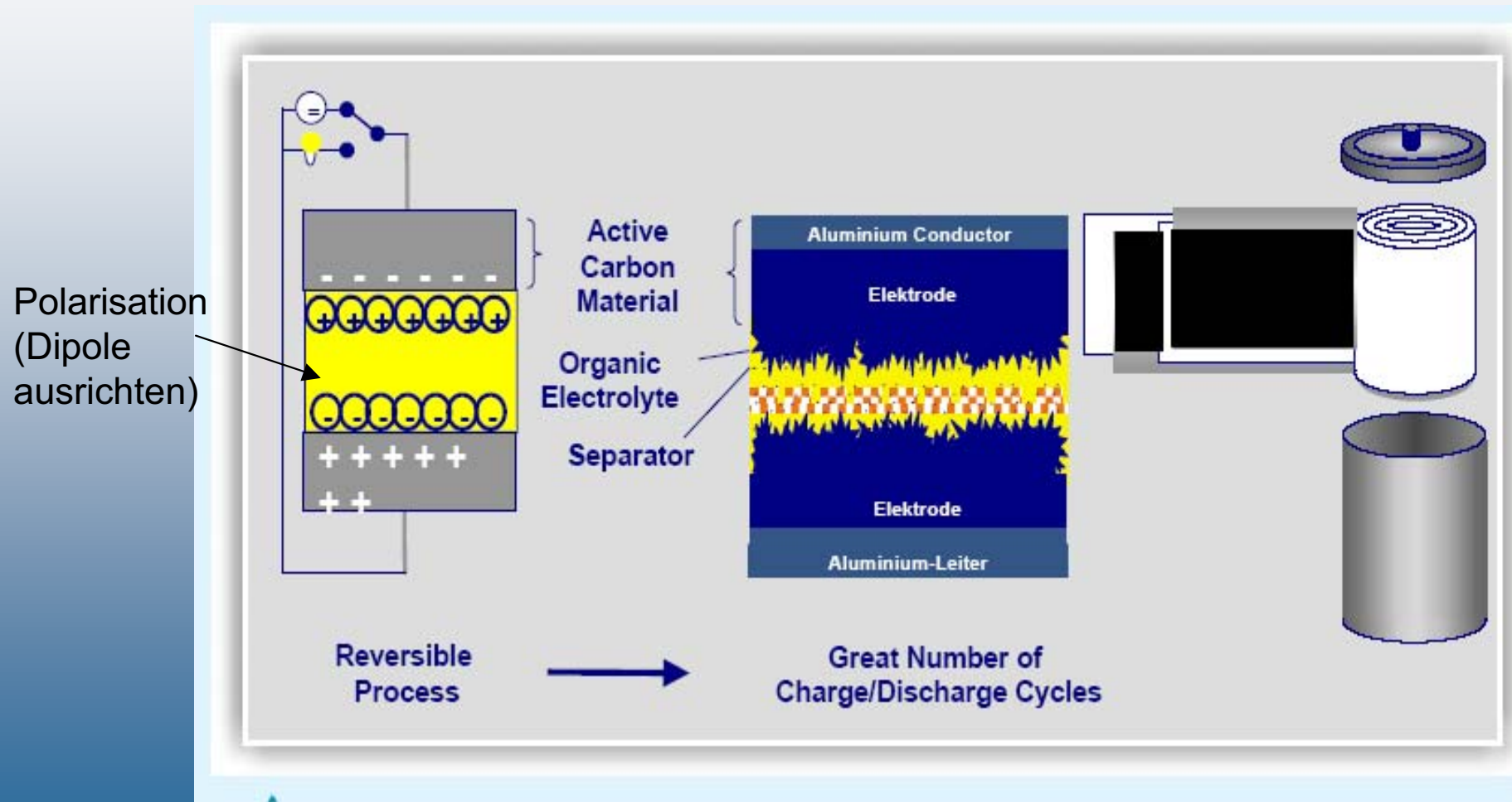
In Abhängigkeit vom Elektrolyten:

- Al, Ni, Ti, Ta u.a.
- Leitfähige Polymerfolien

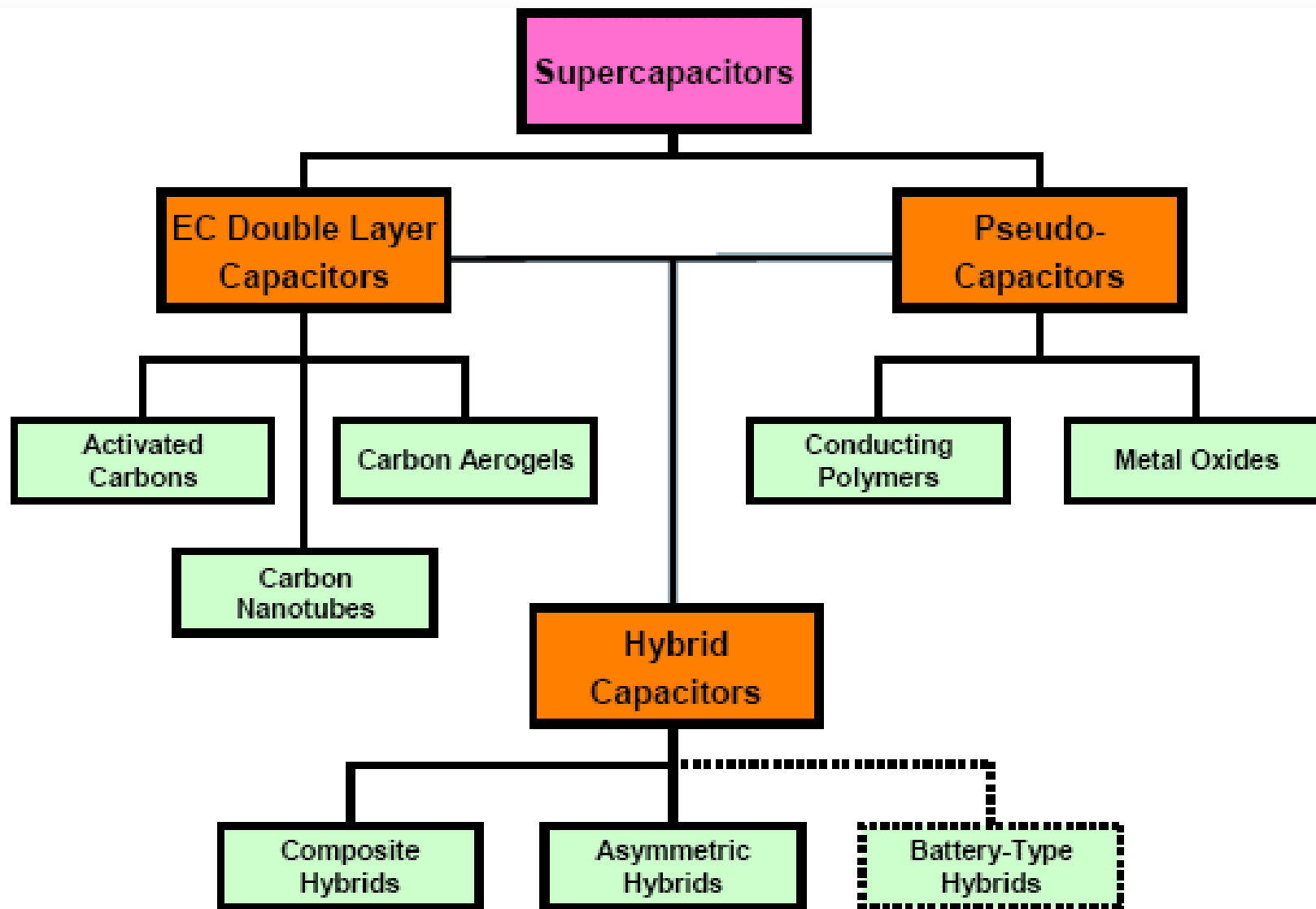


Superkondensatoren – Funktionsprinzip und Aufbau

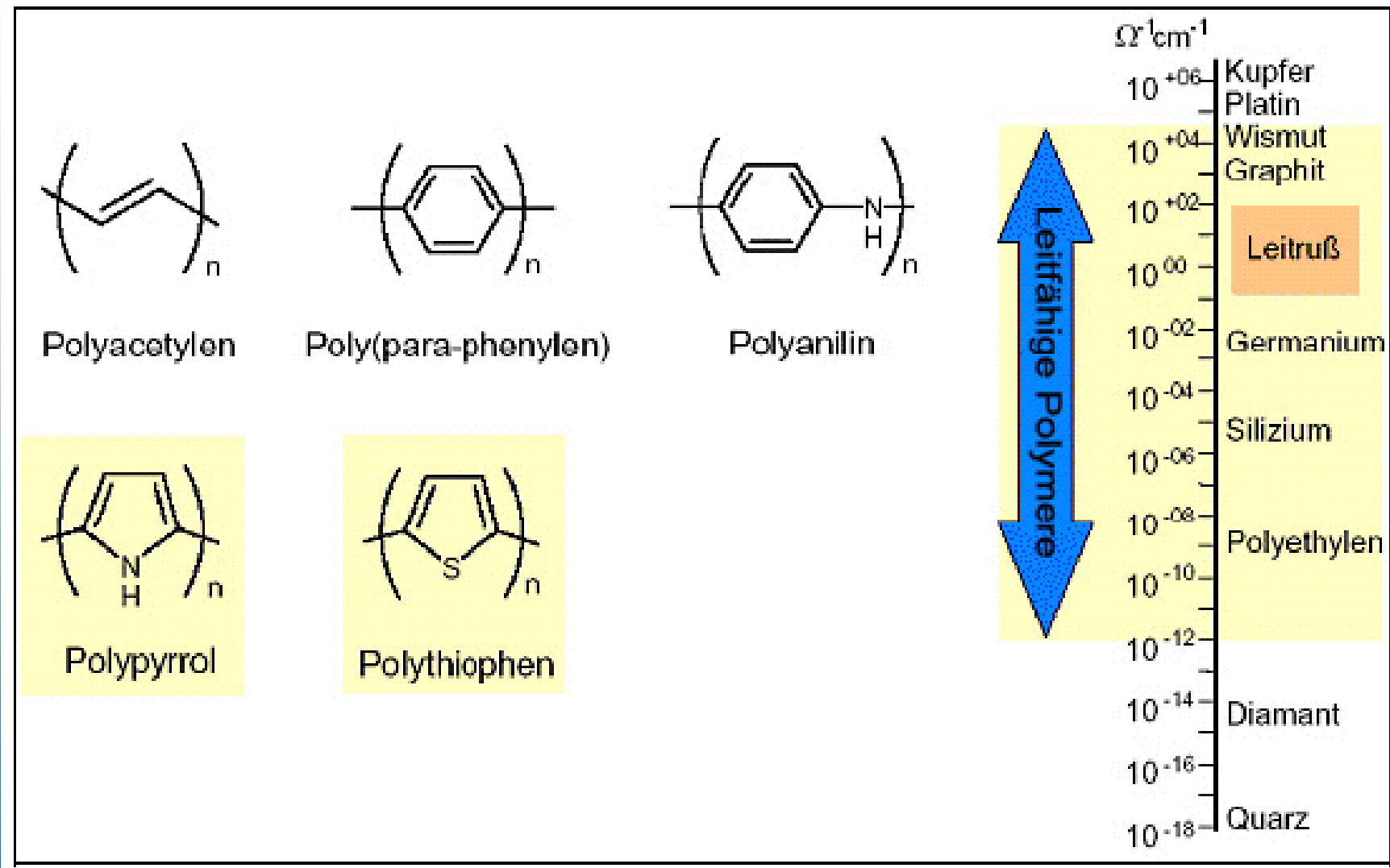
$$\text{Kapazität } C = Q / U = \epsilon_0 \times \epsilon \times A / d$$



Überblick zu Superkondensatoren (Ultrakondensatoren)

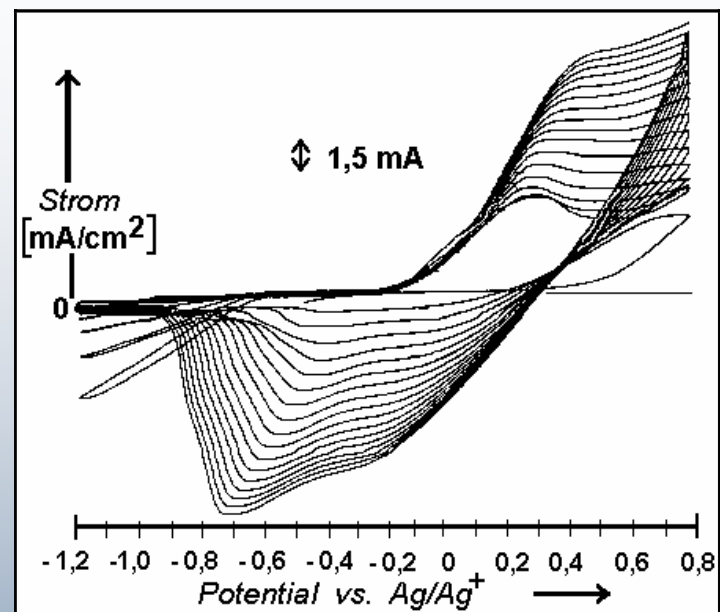


Elektrisch leitfähige Polymere als Elektrodenmaterial



Elektrochemisch induziertes Wachstum eines Redoxpolymerfilms (Polyanilin) auf Kohlefaser

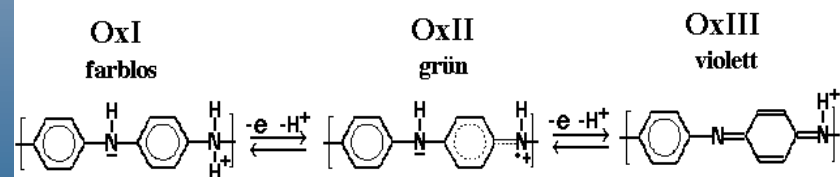
Zyklische Voltammogramme für die anodische Oxydation von Anilin



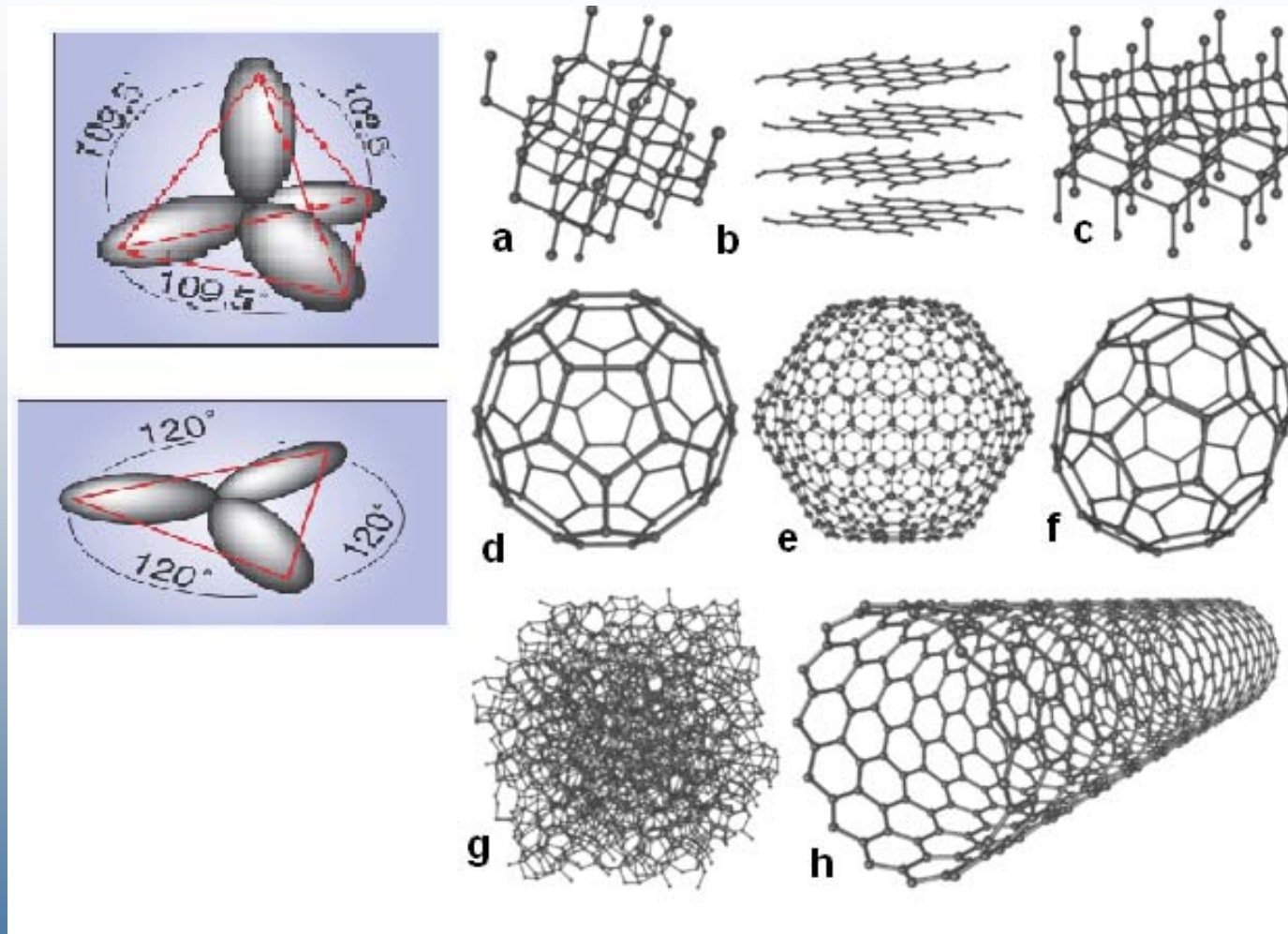
Reaktionsgleich für die anodische Oxydation von Anilin



Reversible Redoxprozesse als Basis für die Pseudokapazität von PANI-Elektroden



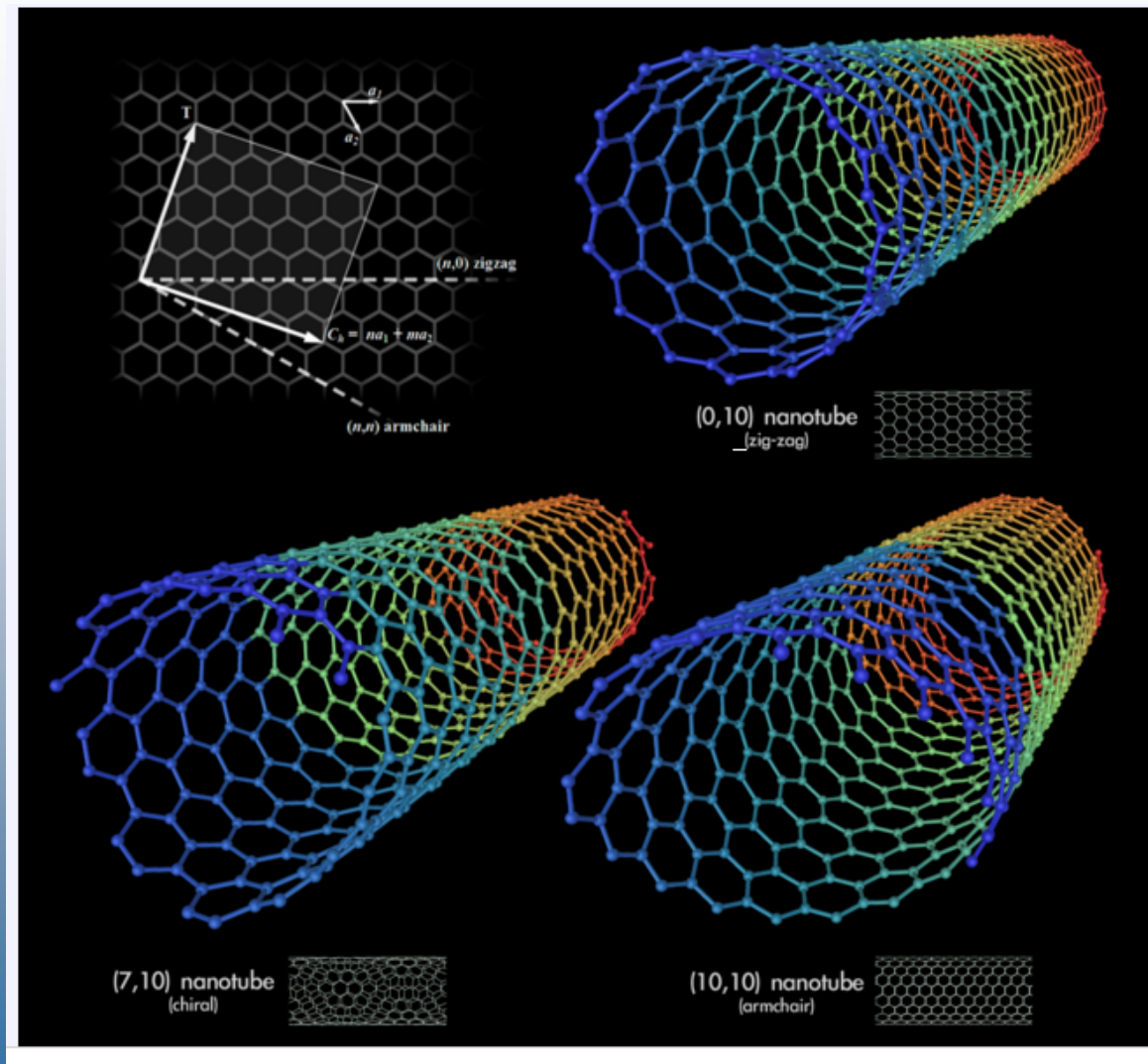
Modifikationen des Kohlenstoffs



a) Diamant, b) Graphit, c) Lonsdaleit, d) Fullerene (C60), e) C540, f) C70, g) Amorpher Kohlenstoff, h) Nanoröhren



Darstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren als aufgerollten Graphit



Superkondensatoren auf Basis einer Erhöhung der Dielektrizitätszahl (Nano- und Quantensuperkondensatoren)

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon A/d \quad (1)$$

$$W = \frac{1}{2} CU^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon (A/d)U^2 \quad (2)$$

1. Konventionelle Folienkondensatoren: $20 < \varepsilon < 60$
2. Keramische Sondermaterialien auf Basis von Erdalkali-(Ba, Sr) und Ventilmetalloxiden (Ti, Zr, Y), ε ca. 103 bis 104
3. Nanostrukturierte Schichten keramischer Materialien: BaTiO_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 ,
 - Teilchengröße: Bereiche um 2,5 nm, bis 50 nm
 - Nanostrukturierte Schichten mit eingelagerten Metallschichten:
 ε ca. 105 bis 106 mit spezifischen Energien um 2 – 20 MJ/kg (0,56 bis 5,6 kWh/kg)

Probleme bei 2 und 3:

- Begrenzte Lebensdauer (Durchbrucheffekte)
- Selbstentladung (bedingt durch Metalleinlagerung)

4. Quantensuperkondensatoren:

- Welle-Teilchen-Dualismus, Elektron bildet Ladungswellen ($\lambda = h/mv$),
- nanostrukturiertes Material wird durchtunnelt; Clustergröße: 7,25 bis 29 nm
- Materialbasis: Oxide des Al, Ta, Nb, Hf
- Spez. Energie bis 1,6 MJ/kg (bis 480 Wh/kg)

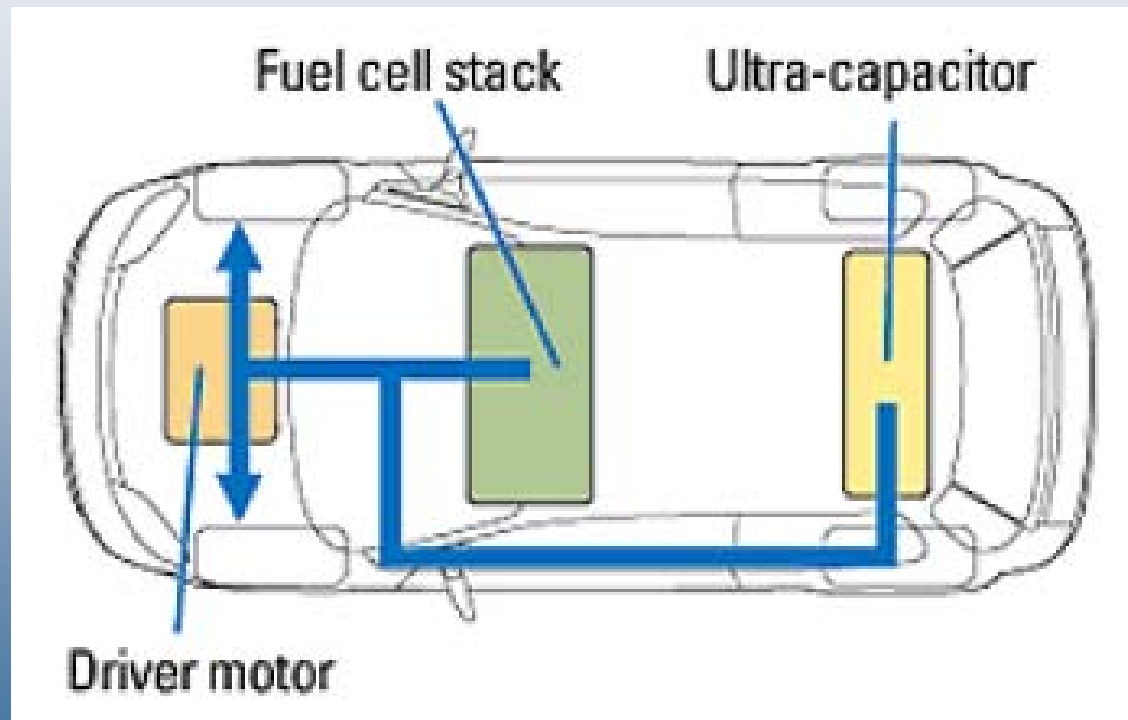


Anforderungen an die Systemkomponenten und das Gesamtsystem „Superkondensator“ im Automobil

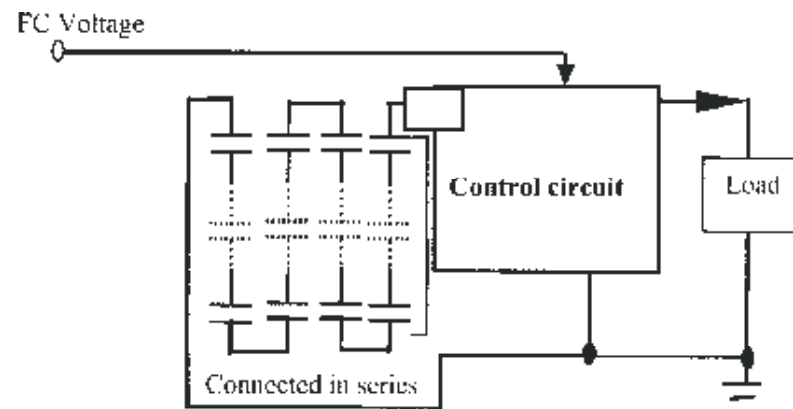
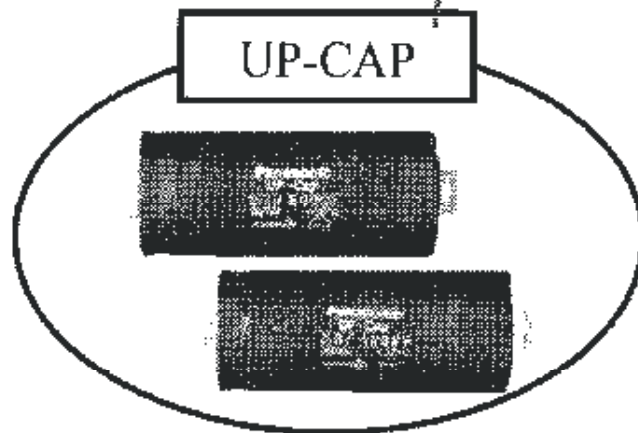
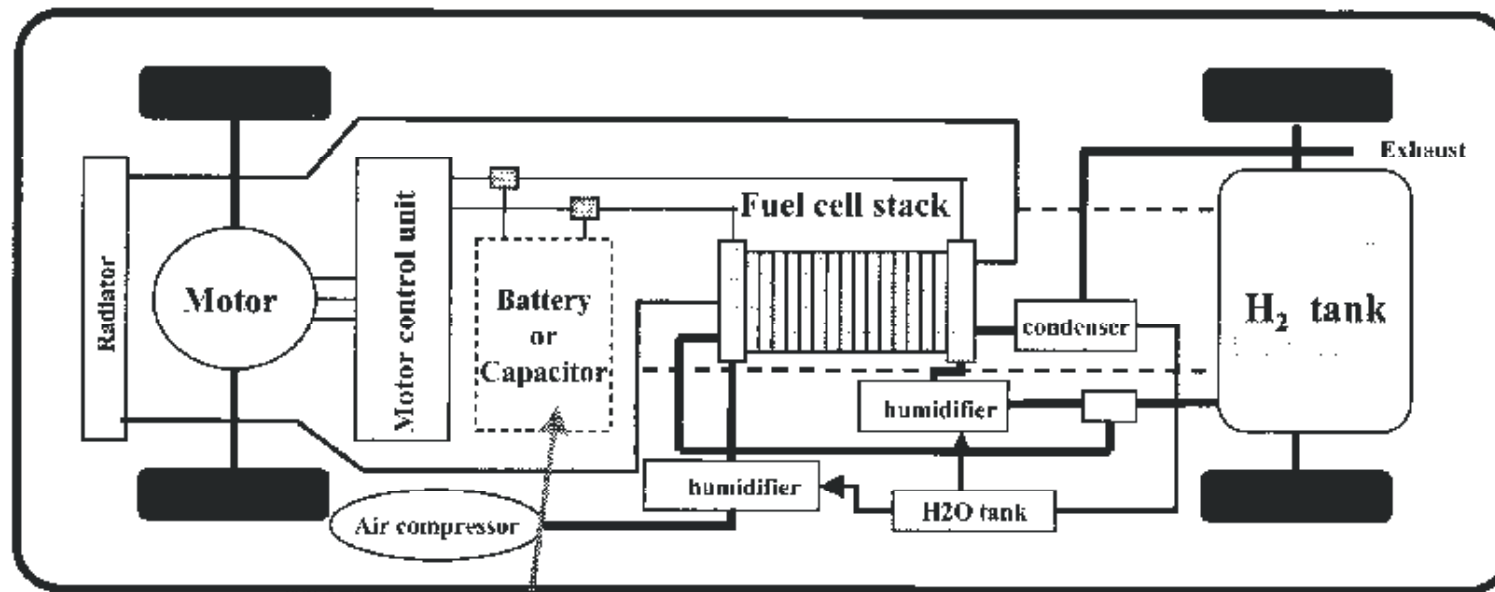
Elektrode	Elektrolyt	Separator	Kollektor
• Große Oberfläche • Günstige Porengröße und -verteilung • Hohe elektrische Leitfähigkeit (geringer spez. Widerstand) • Hohe Zyklenbeständigkeit • Langzeitstabilität • Widerstand gegen (irreversible) elektrochemische Oxidation/Reduktion • Geringe Dicke (geringer als 150 µm)	• hohe Ionen-Leitfähigkeit in gr. Temperaturbereich • hohe Zersetzungsspann. • thermische Stabilität • Chem./elektrochemische Stabilität gegenüber den Zellbauteilen • Niedrige Dampfdrücke u. hohe Flammpunkte der Lösungsmittel • sehr hohe Reinheit • Ökol. Unbedenklichkeit • Geringe Toxizität	• gute Elektrolyt-aufnahme • hohe Ionen-Leitfähigkeit • hoher elektrischer Widerstand • geringe Dicke	• Gute elektrische Leitfähigkeit • geringer Kontaktwiderstand (Elektrode) • Geringe Dicke • Gute Verarbeitbarkeit • Kompatibilität zu Elektrode und Elektrolyt (chemisch, Ausdehnung)
Gesamtsystem			
• Hohe Leistungsdichte (kurzzeitig) • Hohe Lebensdauer, Zyklen-, Temperatur- und mechanische Stabilität • Preis, Verfügbarkeit und Kompatibilität der Rohstoffe und Komponenten • Tauglichkeit für die Massenfertigung und hohe Fertigungssicherheit • Hohe Betriebssicherheit • Kompakte Bauweise • Recyclebarkeit			



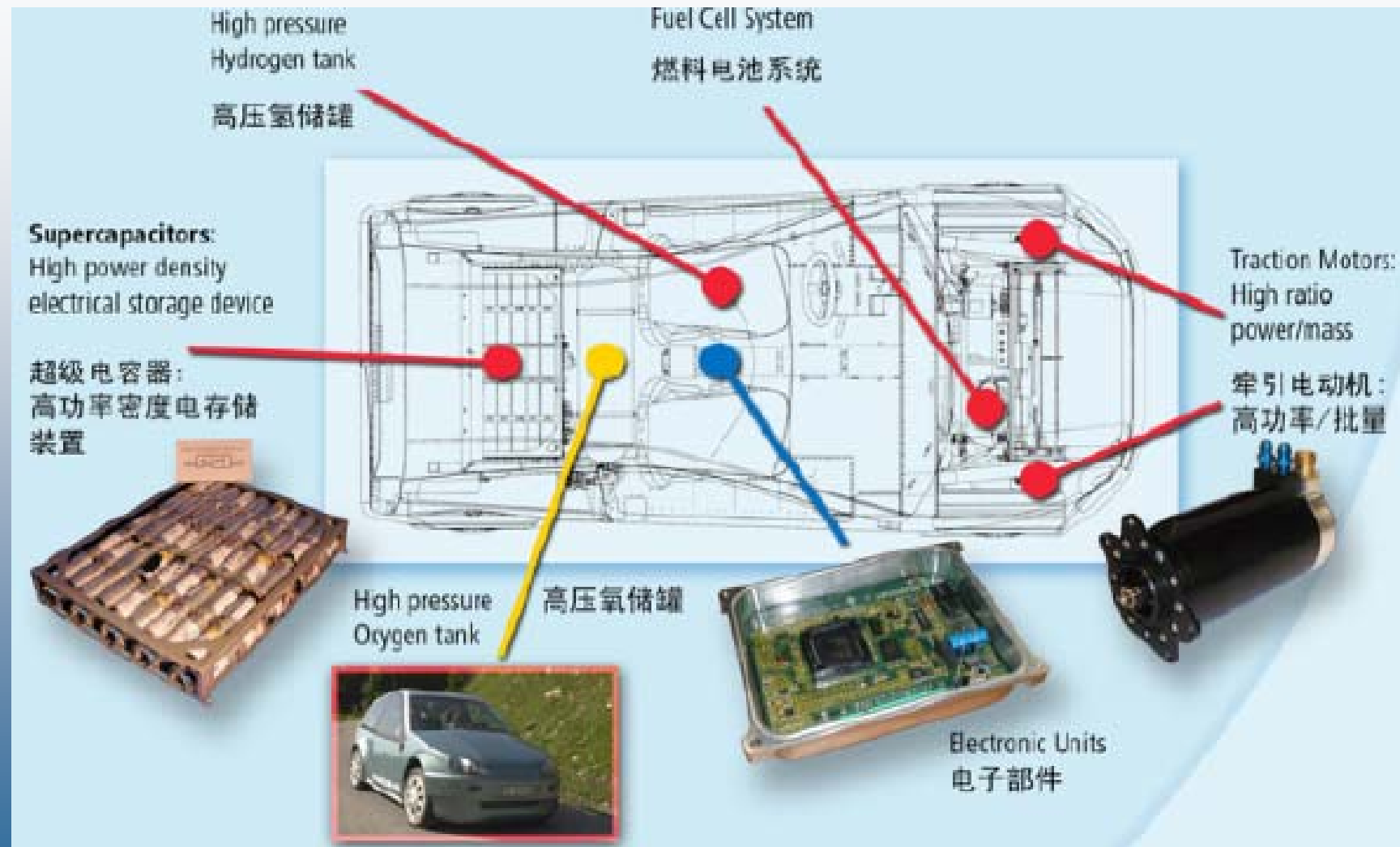
Hybrid-Kfz mit Brennstoffzelle und Superkondensatoren



Hybrides System Brennstoffzelle und Superkondensator als Antriebssystem



Anordnung verschiedener Komponenten des Hybridsystems im Kfz



Vergleich der Kapazität ausgewählter Wasserstoffspeicher in Bezug auf die Masse bzw. das Volumen

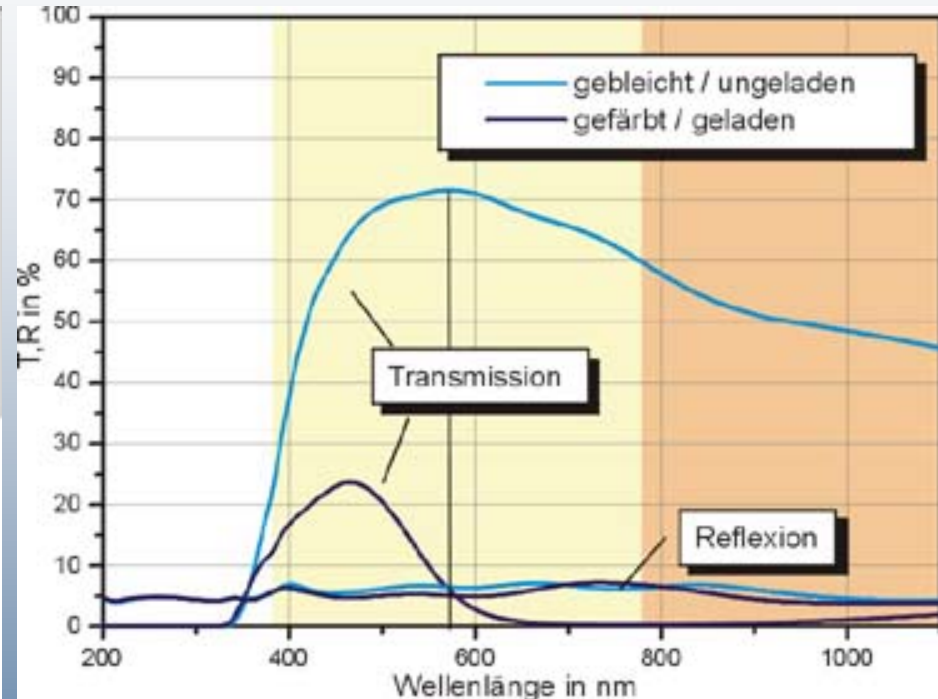
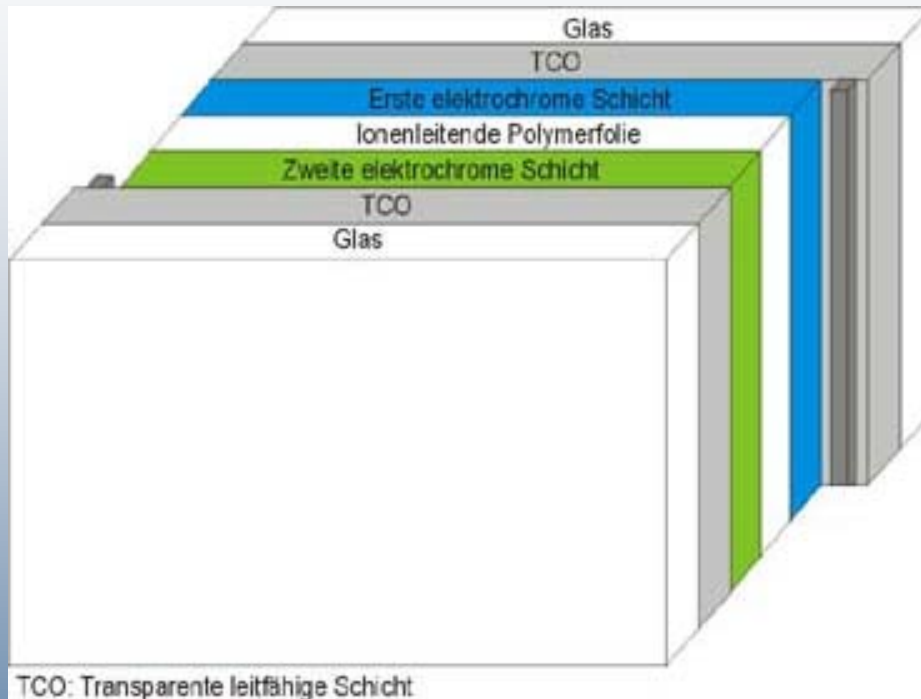
Speicherart	kg H ₂ /100 kg	kg H ₂ /100 l
Druckspeicher		
Stahlflasche	1,2	1,5
Untertagespeicher	—	1,0
Flüssigspeicherung		
Flüssig-H₂-Behälter	10,6	6,5
Hydridspeicherung		
TiFe-Hydrid	1,2	5,2
Mg-Hydrid	4,8	5,3

Eigenschaften von Metallhydridspeichern

Typ	Metallhydrid	Beladendruck	kg H ₂ /100 kg Hydrid
Tieftemp. (40-80°C)	TiFeH ₂	10-50 bar	1,2
Mitteltemp. (≥ 100°C)	TiZrCrMnH _x	≤ 1-5 bar	1,5
Hochtemp. (≥ 300°C)	MgH ₂	ca. 1 bar	4,8



Elektrochromer Scheibenverbund und spektrale Änderung einer elektrochromen Verglasung beim Schalten

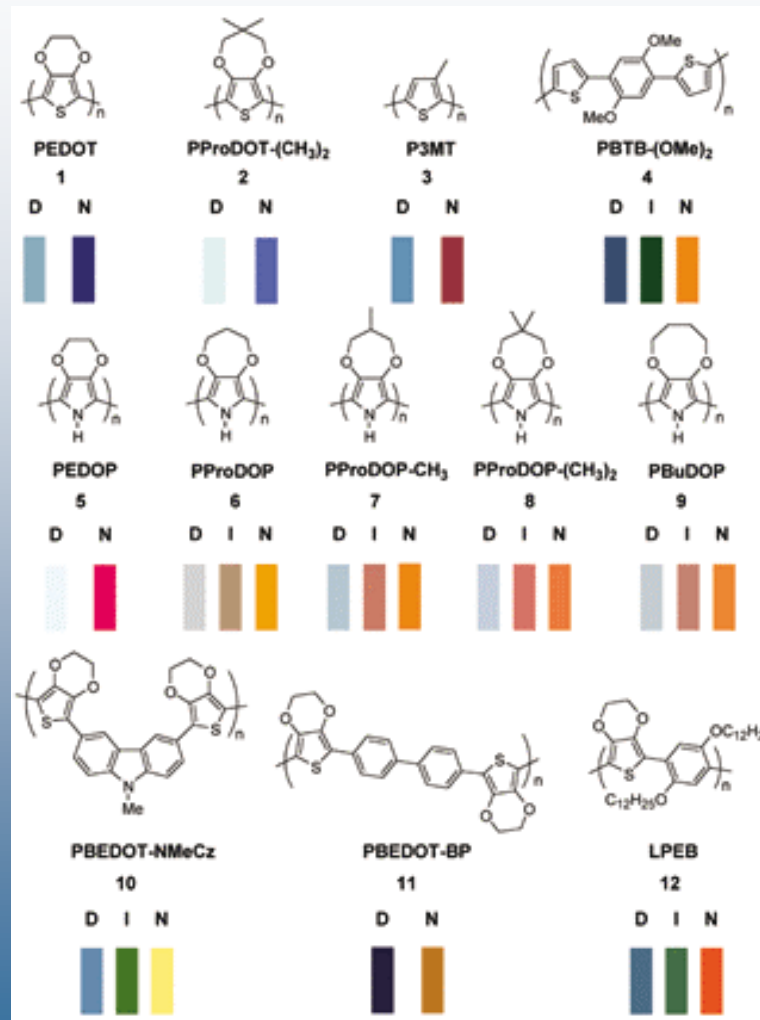


- Aufbau analog Verbundsicherheitsglas (VSG)
- 2 beschichtete K-Glas-Scheiben
- Ionenleitende PVB-Folie

- Transmissionsänderung $> 70\%$ und $< 10\%$
- blaue Einfärbung
- UV-stabil
- verbundsicherheitsglas analoge Eigenschaften
- Schaltzeit für $0,8 \times 1,2 \text{ m}^2 \sim 5 \text{ Minuten}$



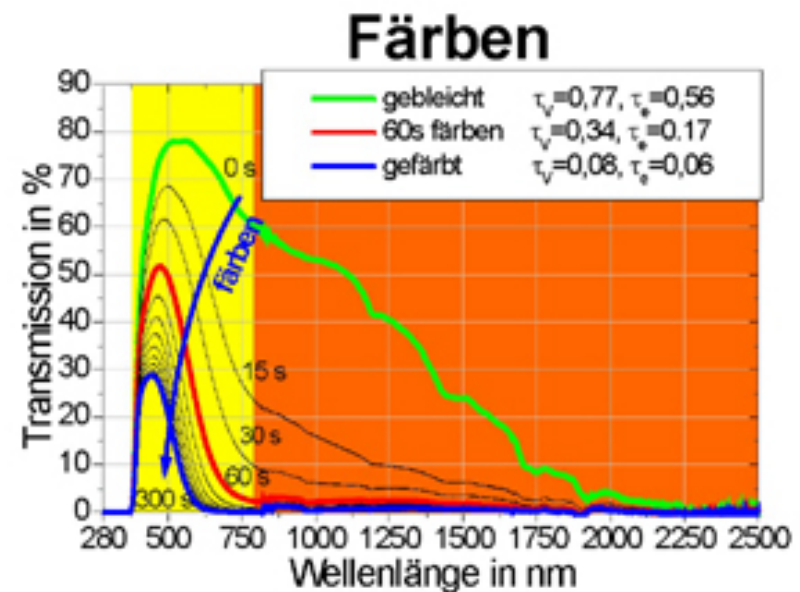
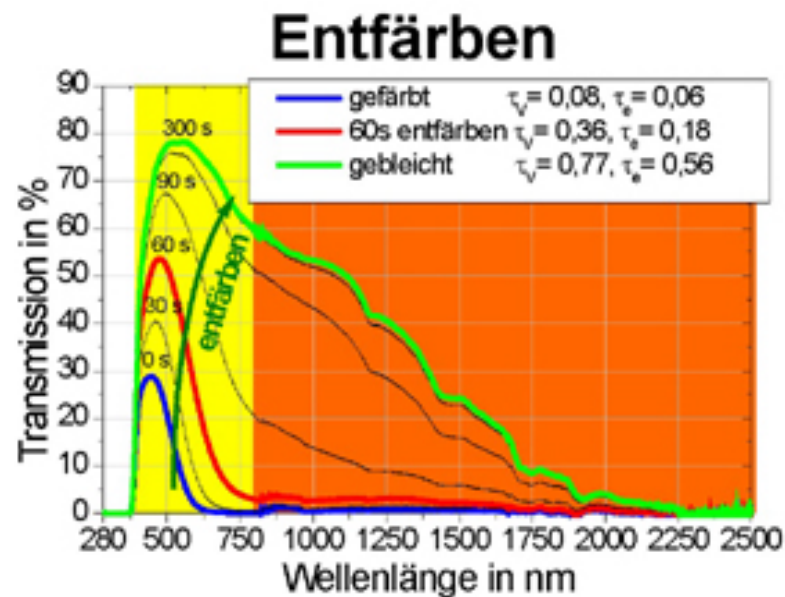
Schaltfarben verschiedener elektrochromer leitfähiger Polymere



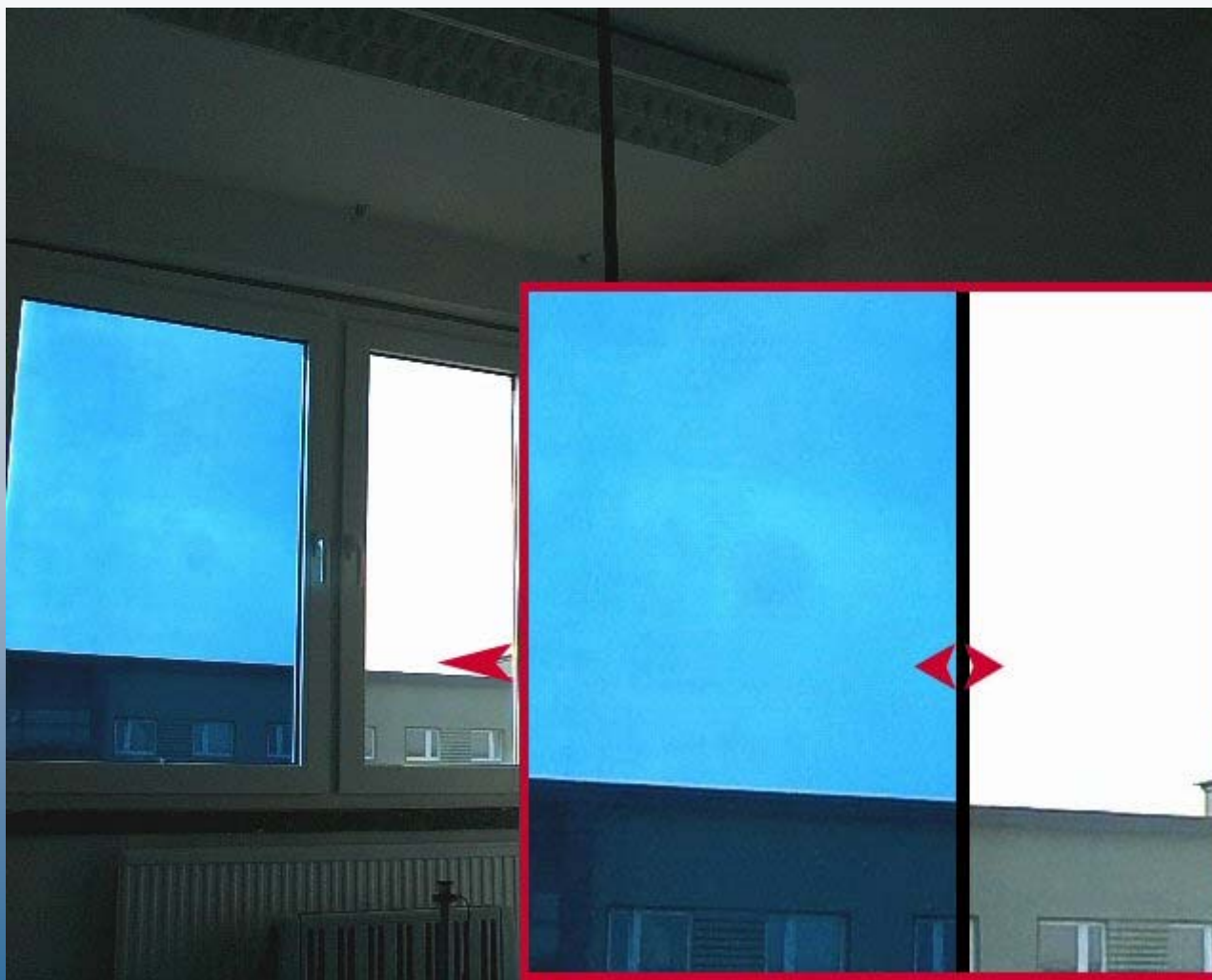
Aus Chemistry of Materials 12 (2000) 1563-1571



Zeitabhängigkeit der spektralen Änderung eines elektrochromen Glases beim Schalten



Versuchsweise mit elektrochromen Fenstern ausgestalteter Raum



Zwei Schaltzustände elektrochromer Gläser



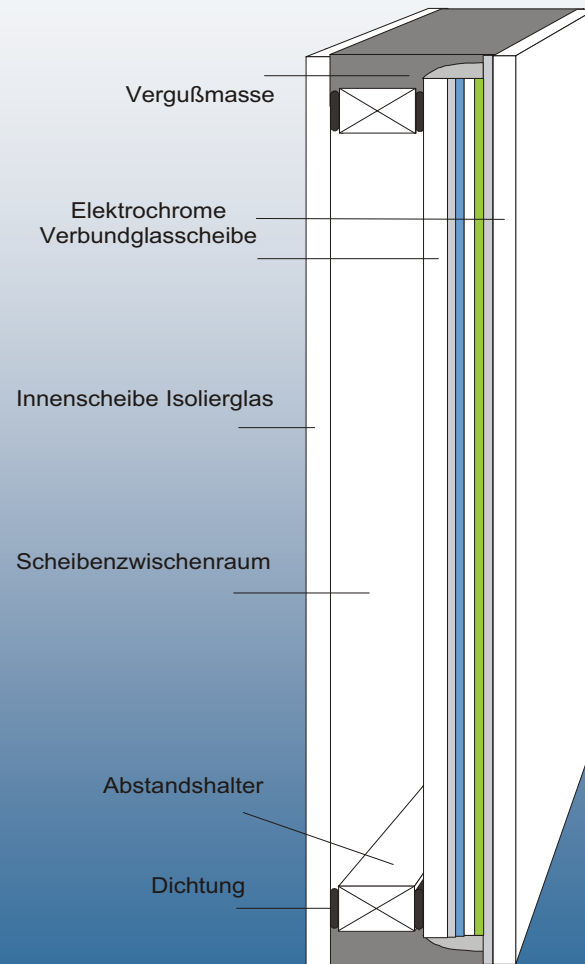
Elektrochemisch beschichtete K-Glasscheiben für intelligente Fenster



Abscheidung von Wolframoxid- und Preußisch
Blau-Schichten 80x120cm²-Scheiben



Elektrochromes Isolierglas



Zusammenfassung

- **Superkondensatoren schließen die Lücke hinsichtlich elektrischer Leistungsdichte zwischen Kondensatoren, Batterien und Brennstoffzellen**
- **Ausreichende Energiedichte durch Ausnutzung der elektrochemischen Doppelschicht von Materialien mit extrem großer Oberfläche (Aktivkohle)**
- **Nutzung des Potentials elektrochemischer Redoxkondensatoren zur Steigerung von Energie und Leistungsdichte**
- **Im Vergleich zu Batterien besitzen Superkondensatoren sehr hohe Lebensdauern (5×10^5 bis 10^6) Zyklen und benötigen nur minimale Wartung**
- **Neue, bisher nicht erschlossene Möglichkeiten für die weitere Erhöhung der elektrischen Energie- und Leistungsdichte resultieren aus der Nutzung von Nanotechnologie und Quanteneffekten (CNT)**
- **Auch im Tieftemperaturverhalten sind Superkondensatoren den Batterien deutlich überlegen**
- **Superkondensatoren sind gut geeignet für Senkung des Treibstoffverbrauchs von Kfz (Rekuperationsbremsung) und notwendig für Hybridfahrzeuge beispielsweise für Elektroautos (Batterie + Superkondensator), insbesondere für Fahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb**
- **Sehr gut geeignet sind Superkondensatoren für die Sicherung einer unterbrechungsfreien Stromversorgung (USV)**

