

SCHWERPUNKT

Entwicklung der nächsten Speichergeneration für mobile und stationäre Anwendungen

Das Helmholtz-Institut Ulm für Elektrochemische Energiespeicherung

von Dagmar Oertel, Daniel Messling und Maximilian Fichtner, Helmholtz-Institut Ulm

Energiespeicher nehmen in zukünftigen Energieversorgungssystemen eine Schlüsselstellung ein. Einerseits wird durch diese die umfassende Einbindung fluktuierender Energieträger ohne einen signifikanten Netzausbau ermöglicht. Beispielsweise erleichtern sie es, ein zeitlich und räumlich variables Energieangebot mit einer zeitlich und räumlich variablen Energienachfrage in Einklang zu bringen. Sie sind daher ein zentraler Baustein für eine flächendeckende Nutzung erneuerbarer Energien und für eine nachhaltige Elektromobilität. Andererseits hängt die internationale Wettbewerbsfähigkeit Deutschlands künftig noch stärker als bisher von Innovationen in neuen Technologiefeldern ab. Hierfür sind FuE-Aktivitäten im Grundlagen- und im Anwendungsbereich notwendig. Insbesondere nachhaltige Mobilität ist ohne den Einsatz von Elektromotoren mit entsprechenden Energiespeichern in Fahrzeugen nur schwer umsetzbar. Auch für tragbare und stationäre Anwendungen bedarf es leistungsfähiger und kostengünstiger Batteriesysteme. Lithium-Ionen-Batterien nehmen hier gegenwärtig eine Schlüsselrolle ein. Auf diesem Gebiet besteht aber nicht nur in Deutschland ein erheblicher Bedarf an Grundlagenforschung, da gegenwärtige Batteriesysteme noch immer Probleme in den Bereichen Energiedichte, Leistungsdichte, Sicherheit und nicht zuletzt Kosten aufweisen. Gerade ein umfassendes Verständnis elektrochemischer Prozesse ist zum einen Voraussetzung für die Entwicklung der nächsten und übernächsten Generation von Lithium-Ionen-Batterien und zum anderen für völlig neue Speichersysteme. Hier setzt das Helmholtz-Institut Ulm für Elektrochemische Energiespeicherung (HIU) mit seinem breiten Portfolio von der anwendungsorientierten Grundlagenforschung bis hin zur angewandten Forschung an.

Energy storage systems will play a vital role in future energy supply systems. On the one hand, they will enable comprehensive integration of fluctuating energy sources without significant grid expansion. For example, they make it easier to balance temporally and spatially variable energy supply with temporally and spatially variable energy demand and ensure uninterrupted power supply. They are therefore a key element for the widespread use of renewable energy sources and for sustainable electric mobility. On the other hand, Germany's international competitiveness in the future will depend more than ever on innovation in new fields of technology. This requires R&D activities in the field of basic research and application. Sustainable mobility in particular is very difficult to implement without the use of electric motors with suitable energy storage devices in vehicles. Also portable and stationary applications require high-performance and cost-effective battery systems. Lithium-ion batteries currently play a key role here. However, in this field there is a considerable need for basic research not only in Germany because current battery systems still have problems in the areas of energy density, power density, safety and, last but not least, cost. In particular, a comprehensive understanding of electrochemical processes is a precondition not only for the development of the next generation of lithium-ion batteries but also of completely new storage systems. This is the basis for the Helmholtz Institute Ulm for Electrochemical Energy Storage (HIU) with its broad portfolio from application-oriented basic research to applied research.

1 Worum geht es?

Die Energiespeicherung ist einerseits ein Forschungs- und Wissensgebiet mit einer relativ langen Tradition, denn grundlegende Konzepte wurden bereits Ende des vorletzten Jahrhunderts entdeckt. In der öffentlichen Wahrnehmung sind Durchbrüche in der Speicherforschung in den letzten Jahrzehnten weitgehend ausgeblieben. Dabei gibt es aber eine Vielzahl von Entwicklungsschritten, die – teilweise unter Nutzung nanoskaliger Effekte – in den letzten Jahren zu deutlichen Fortschritten bei Energiespeichern geführt haben (Oertel 2008).

Energiespeicher besitzen eine hohe strategische Bedeutung für eine zuverlässige Energieversorgung und für die Umsetzung aktueller Elekt-

romobilitätsziele. Beispielsweise hat die Bundesregierung im Bereich Mobilität das Ziel, bis zum Jahr 2020 eine Million und bis 2030 sechs Millionen Elektrofahrzeuge auf die Straße zu bringen (Bundesregierung 2011). Um dieses Ziel erreichen zu können, ist es für den Fahrzeugbereich notwendig, die Unterschiede zwischen heute kommerziell verfügbaren Batteriekonzepten und traditionellen Verbrennungsmotoren, welche sich vorrangig in der Reichweite, den Kosten und in der Ladeinfrastruktur widerspiegeln, zu überwinden.

Technologische und wirtschaftliche Anforderungen an elektrische Speicher für den mobilen Bereich sind andere als für die Stromwirtschaft. Im mobilen Bereich sind beispielsweise für den Einsatz in Elektrofahrzeugen hohe spezifische Speicherkapazitäten bezogen auf Gewicht und Volumen notwendig, während dies in der stationären Energieversorgung eine untergeordnete Rolle spielt (Oertel 2008). Das Gewicht des Fahrzeuges stellt eine entscheidende Komponente dar, was Konsequenzen für die Auslegung und Dimensionierung der verwendeten Speicher hat. In der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung gilt die Batterie in Fahrzeugen heute als ein Hauptkostentreiber: gewünscht werden preiswerte Systeme mit höheren Reichweiten und zudem eine gut ausgebaute Ladeinfrastruktur.

Im stationären Bereich kommt der Bedarf eher aus der Nutzung fluktuierender Energieträger wie Windkraft oder Solarenergie. Der zeitliche Verlauf der Leistung aus fluktuierenden Energieträgern hängt von saisonalen und meteorologischen Einflüssen ab, die nicht mit der Netzlast übereinstimmt und damit unabhängig vom Arbeits- und Lebensrhythmus der Verbraucherseite ist (ebd. 2008). Somit sind signifikante Abweichungen zwischen der Einspeiseleistung und dem Bedarf des Verbrauchers unvermeidlich. Dabei spielt auch der Ort der Speicherung eine Rolle, etwa um regionale Überlastungen des Netzes (z. B. durch ungeplanten Transfer in Nachbarnetze) zu vermeiden. Dies ist wichtig, wenn die fluktuierende Energie weitab von den Verbraucherzentren erzeugt wird (etwa Off-Shore) und das angrenzende Netz für die Energieabfuhr verstärkt werden müsste. Auch hier sind heute elektrochemische Energiespeicher zu finden (ebd. 2008). Weiterhin können durch das

Koppeln von z. B. Photovoltaik-Anlagen auf Dächern von Wohnhäusern und elektrochemischen Speichern Stromspitzen im Tagesverlauf intelligent zwischengespeichert werden, was zum einen zu einer Netzentlastung führt. Zum anderen können dadurch aufwendige und umstrittene Netzausbaumaßnahmen reduziert werden. Kriterien für die Energiespeicherung im stationären Bereich sind u. a. der Erhalt der Versorgungssicherheit, die Zuverlässigkeit und ebenfalls die Kostenseite, wobei Gewicht und Platzbedarf (Speicherdichten) oft weniger relevant sind.

Forschungsseitig steht beim Thema Energiespeicherung sowohl im stationären als auch im mobilen Bereich das Erreichen geringer Verluste im Vordergrund. Hohe volumetrische und gewichtsbezogene Energiespeicherdichten sind v. a. für mobile Anwendungen von Bedeutung. Im Fokus befinden sich dabei Lithium-haltige Speichersysteme, die weiter optimiert werden. Eine Herausforderung im Bereich der elektrochemischen Speicherung ist auch die Entwicklung neuer, Lithium-freier Systeme.

Aus forschungspolitischer Sicht spielte zusätzlich bei der Etablierung des HIU auch eine Stärkung des Wissenschaftsstandortes Ulm in Baden-Württemberg eine zentrale Rolle. Das dahinter stehende Konzept und eine Einordnung der Forschungsaktivitäten sind Gegenstand dieses Artikels.

2 Forschungspolitisches Umfeld bei der Gründung

Laut einer durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Untersuchung hat Deutschland im Bereich der Lithium-Ionen-Batterien gerade im Hinblick auf den Wissensaufbau in Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen den Abstand zu führenden Ländern eindeutig verkürzt (Fraunhofer ISI 2014). Dies ist u. a. auf die gestiegenen industriellen und öffentlichen Forschungs- und Entwicklungsausgaben zurückzuführen. Dennoch liegt die deutsche und europäische Batterieentwicklung noch hinter der Konkurrenz aus Japan, China und Südkorea zurück. Allein Japan investiert jährlich über 234 Mio. Euro in die Forschung und Entwicklung von Energiespeichern. Das BMBF dagegen investiert

jährlich rund 83 Mio. Euro (BMBF o. J. a). Die Fördermaßnahmen werden über die Projekte „Lithium-Ionen-Batterie-LIB 2015“, „Schlüsseltechnologien für die Elektromobilität (STROM)“, „Exzellenz und technologische Umsetzung der Batterieforschung (ExcellentBattery)“ und „Batterie 2020“ gebündelt (BMBF o. J. b). Beim technologischen Wissen ist Deutschland derzeit zwar recht gut aufgestellt, noch gelingt es aber nicht, dies in größerem Maßstab in eine inländische Zellproduktion umzusetzen. Deutsche Firmen scheuen den finanziellen Aufwand und verhalten sich derzeit zögerlich gegenüber Neuerungen, während neue Verfahren und Prozesstechniken in anderen Ländern entwickelt oder aktiv aufgegriffen werden. Entsprechend ordnet sich die Ankündigung der Fa. Daimler AG ein, ihr Tochterunternehmen – die Batteriezellen-Fabrik Li-Tec, Kamenz (Sachsen) – Ende 2015 zu schließen und die benötigten Speicherzellen künftig beim koreanischen Hersteller LG zu beziehen (Spiegel Online Wirtschaft 2014). Zwischen Batterieforschung und deren Umsetzung in industriellen Produktionsabläufen klafft in Deutschland eine Lücke, die es zu schließen gilt.

Das HIU wurde im Rahmen der forschungspolitischen Bemühungen, sich bei entscheidenden Vorentwicklungen in der Batterieforschung international an vorderster Stelle platzieren zu können, als nationales „Center of Excellence“ für Batterieforschung gegründet. Der Gründung des HIU Anfang 2011 ging eine Phase voraus, während der in verschiedenen Teilen Deutschlands teilweise massiv in den Aufbau neuer Batterieaktivitäten investiert wurde. Im Zuge des Konjunkturprogramms II der Bundesregierung erhielt ein Konsortium aus dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), den Universitäten Ulm, Darmstadt und Gießen, dem Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum (DLR), dem Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW), dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart (MPI) und dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Ulm (ZSW) (sog. „Verbund Süd“) auf der Basis ihres Antrags „Elektrochemie für Elektromobilität“ 21,5 Mio. Euro für Investitionen im Batteriebereich, was eine Basis für Folgeaktivitäten im Südwesten bildete.

Im Jahre 2010 stellte das KIT zusammen mit der Universität Ulm und den zwei assoziierten

Partnern DLR und ZSW bei der Helmholtz-Gemeinschaft einen Antrag für die Einrichtung des „Helmholtz-Instituts Ulm für Elektrochemische Energiespeicherung (HIU)“, welcher noch in 2010 von einer internationalen Kommission begutachtet und befürwortet wurde. Die formale Gründung des HIU erfolgte am 17. Januar 2011. Die daraufhin aufgenommenen Forschungsarbeiten wurden zunächst im Rahmen eines virtuellen Instituts durchgeführt, da die verschiedenen Arbeitsgruppen anfangs noch an verschiedenen Orten auf dem Campus in Ulm sowie in Karlsruhe und Stuttgart verteilt waren. Im Jahre 2012 wurde mit der Errichtung eines eigenen Forschungsgebäudes begonnen, welches im Oktober 2014 fertiggestellt und bezogen wurde.

3 Ausrichtung der Forschung am HIU

Die Gründung des Helmholtz-Instituts Ulm für Elektrochemische Energiespeicherung basiert auf einer Kooperation zwischen dem KIT und der Universität Ulm. Assoziierte Partner sind das DLR sowie das ZSW. Das HIU führt heute die Expertise von KIT, Universität Ulm, DLR und ZSW zusammen, mit dem Ziel, anwendungsorientierte Grundlagenforschung als Basis für die Entwicklung fortschrittlicher Batteriesysteme zu betreiben.

Das HIU ist auf dem Campus der Universität Ulm angesiedelt. Als Einrichtung der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) wird es zu neunzig Prozent vom BMBF und zu zehn Prozent vom Land Baden-Württemberg finanziert. Der finanzielle Beitrag des DLR zum Forschungsfeld „Theorie und Modellierung (elektro-)chemischer Prozesse“ erfolgt durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi). Bereits während der vierjährigen Aufbauphase war das HIU in der programmorientierten Förderung der HGF integriert.

Synergien am Standort Ulm

Die Stärken der HIU-Partner ergänzen sich am Standort Ulm hervorragend. Die Universität Ulm verfügt über international renommierte Expertise in den Bereichen Elektrochemie an

Oberflächen, Theorie und Simulation elektrochemischer Prozesse sowie in der chemischen Synthese poröser Strukturen und organischer Funktionsmaterialien. Das ZSW hat sich ein international wettbewerbsfähiges Know-how auf dem Gebiet der Synthese und Charakterisierung von elektrochemischen Materialien, der Zell- und Elektrodentechnologie sowie der Entwicklung und der Prüfung von Batteriesystemen aufgebaut. Mit dem Ausbau des ZSW in den vergangenen Jahren in enger Kooperation mit der Industrie, insbesondere in den Feldern Batterietest, Pilotproduktion und Systemeinsatz, wurde der Ulmer Standort weiter gestärkt (u. a. Eröffnung einer Forschungsplattform für die Produktion von Lithium-Ionen-Zellen in 2014). Das DLR bringt seine Expertise v. a. in der theoretischen Modellierung ein, um in verschiedenen Detailebenen ein tiefergehendes Verständnis der zu Grunde liegenden physikalischen, chemischen und strömungsmechanischen Vorgänge zu erlangen. Das HIU deckt damit wie kein anderes Institut in Deutschland nahezu alle Felder in der Batterie(grundlagen)forschung ab.

Forschungsschwerpunkte des HIU

Im deutschen und im europäischen Vergleich ist das HIU thematisch breit aufgestellt. Neben fundamentalen Fragestellungen elektrochemischer Speicher werden auf Basis der neuen Erkenntnisse grundlegend neue Materialien und Zellkonzepte erforscht. Ziel des HIU ist es, zukunftsfähige elektrochemische Energiespeicher zu entwickeln, die eine höhere Energiedichte aufweisen und die leistungsfähiger, leichter, langlebiger, sicherer sowie kostengünstiger sind als bisher verfügbare. Die Forschungsaktivitäten sind auf fünf Forschungsfelder verteilt: elektrochemische Grundlagen, (neue) Materialien, theoretische Modellierung, Systemaspekte und analytische Methoden. Beispielsweise werden die in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt ablaufenden elektrochemischen Prozesse untersucht, um die Effizienz und Stabilität der Batterien zu verbessern. Gleichzeitig werden neue Materialien für hochleistungsfähige Batterien der nächsten und übernächsten Generation sowie geeignete Herstellungsprozesse

für diese Materialien entwickelt. Sämtliche Vorgänge in einer Batterie von der atomaren bzw. molekularen Ebene bis hin zum funktionierenden Batteriesystem können am HIU modelliert werden, um praxisrelevante Vorhersagen zu treffen, die signifikant zur Verbesserung der Material- oder Batterie-Eigenschaften beitragen. Ein weiterer Fokus liegt auf der ganzheitlichen Bewertung der elektrischen Eigenschaften von Batterietypen und deren Einordnung hinsichtlich potenzieller Anwendungsfelder. Dies kann genutzt werden um Prognosen über künftige Batterie-Produkte zu erstellen und Optimierungspotenziale bereits während der Batterieentwicklung zu identifizieren. Um die komplexen Vorgänge in einer Batteriezelle zu visualisieren, werden batteriespezifische Analysemethoden (weiter-)entwickelt.

4 Lithium-Ionen-Batterien und alternative Batteriekonzepte

In der Batterieforschung liegt ein Hauptfokus auf den auf dem Markt verfügbaren Lithium-Ionen-Batterie-Systemen. In den Jahren 2005–2009 machte die auf Lithium-Ionen basierende Batterietechnologie rund 75 % aller Publikationen weltweit zu Batteriesystemen aus (Fraunhofer ISI 2010). Lithium-Ionen-Batterien sind heute für die Elektromobilität, für die stationäre Energieversorgung als auch für den tragbaren Bereich marktverfügbar. Sie weisen im Vergleich zu anderen Batterietypen eine hohe spezifische Energiedichte bei akzeptabler Lebensdauer auf, sodass sie aktuell bei vielen Anwendungen die Messlatte darstellen. Auch wenn sich gängige marktverfügbare Lithium-Ionen-Systeme langsam theoretisch möglichen Grenzwerten annähern, ab denen die erzielte Energiedichte trotz intensiver Forschung nicht signifikant weiter erhöht werden kann, sind einige Systeme noch weiter optimierbar. Die Lithium-Ionen-Technologie hat auch eine Kehrseite: Die Europäische Union hat Hauptbestandteile von Lithium-Ionen-Batterien in die Liste kritischer Rohstoffe aufgenommen. Als problematisch werden Rohstoffe bezeichnet, bei denen das Risiko eines Versorgungsengpasses hoch ist und die als wichtig für die Wertschöpfungskette betrachtet werden (EC

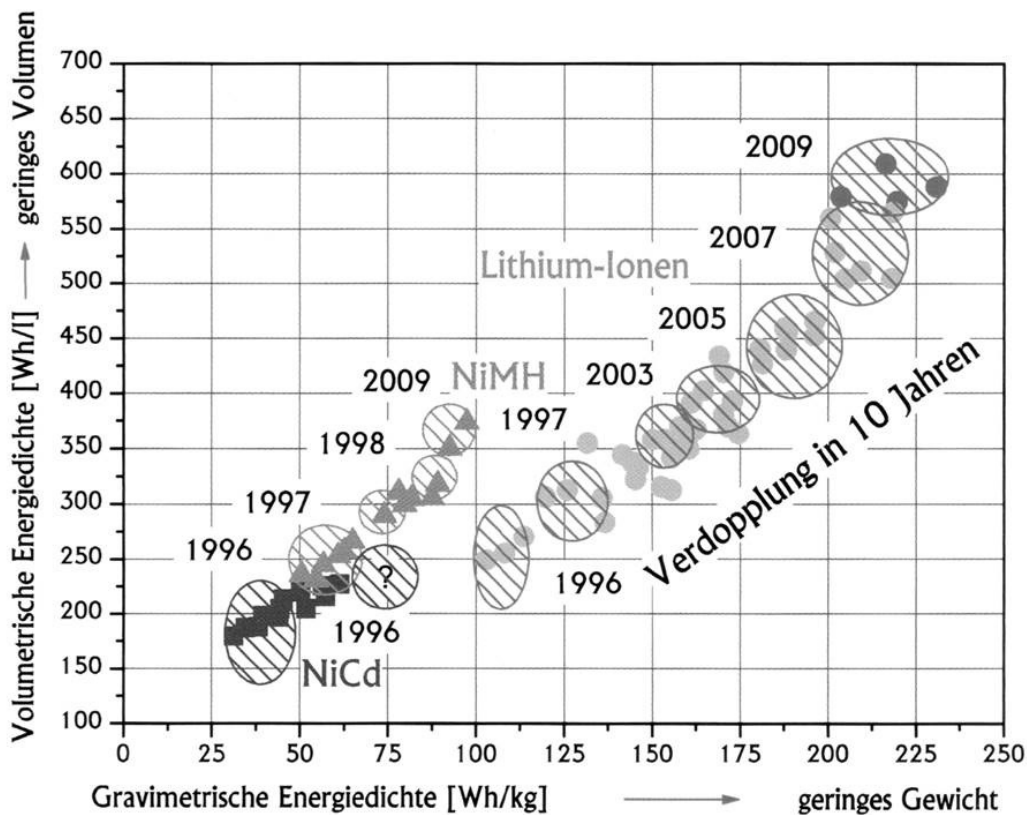
2014). Vor allem Kobalt und Graphit werden als besonders kritisch eingeschätzt. Aber auch Lithium selbst ist als Ressource nur begrenzt vorhanden. Ferner bestehen weiterhin bekannte Sicherheitsthemen und hohe Produktionskosten bei der Nutzung von Lithium-Ionen-Batterien.

Das HIU verfolgt eine zweigeteilte Strategie: Zum einen sollen aussichtsreiche Lithium-Ionen-Technologien auf den Gebieten der Speicherkapazität, der Leistungsfähigkeit, der Sicherheit, des Gewichts, der Lebensdauer und der Kosten weiter verbessert werden. Parallel dazu werden neuartige, alternative Materialsysteme und Batteriekonzepte entwickelt, die nicht nur eine bessere theoretische gravimetrische sowie volumetrische Energiedichte aufweisen, sondern auch weniger kritische Materialien enthalten. Dazu werden am HIU Batteriezellen mit unterschiedlichen Materialkombinationen getestet,

wobei kleinste Details, wie beispielsweise das Verhalten neu hinzugefügter Elemente, auf den Lade- und Entladevorgang enormen Einfluss haben können. Performanceentscheidend können Prozesse sein, die auf der Nano- oder Mikroebene der Batterie ablaufen.

Bei einigen aktuellen Lithium-Ionen-Technologien sind auch weiterhin Steigerungen in der Energie- und Leistungsdichte zu erwarten, da es eine Vielzahl von Materialkombinationen gibt, die noch Forschungspotenzial und erkennbare Steigerungsraten bieten. Historisch gesehen hatte sich beispielsweise die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien innerhalb von 10 Jahren verdoppeln lassen (z. B. von ca. 100-115 Wh/l in 1997 auf ca. 200-220 Wh/l) in 2007 [Abb. 1]). Lithium-Ionen-Hochenergiezellen weisen heute etwa eine gravimetrische Energiedichte von bis zu 250 Wh/kg auf.

Abb. 1: Energiedichteentwicklung gegenwärtiger Batteriesysteme am Beispiel von zylindrischen (18650) Zellen



„Post-Lithium-Ionen-Systeme“

Bei den alternativen Materialsystemen werden wiederum zwei Gruppen unterschieden: Ein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Weiterentwicklung der Lithium-Ionen-Technologie in Richtung sog. „post-Lithium-Ionen“-Systeme, die zwar weiterhin Lithium-Verbindungen als Bestandteil aufweisen, jedoch können durch neue Materialkonzepte deutlich höhere Packungsdichten auf der atomaren Ebene und damit höhere Speicherkapazitäten erzielt werden. Aus dieser Gruppe stehen Lithium-Schwefel-Batterien und Lithium-Luft-Batterien im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten.

Lithium-Schwefel-Batterien sind zwar noch nicht auf dem Massenmarkt erhältlich, jedoch werden im Vergleich etwa um den Faktor zwei höhere Energiedichten angegeben.¹ Das würde bei einem Einsatz in Fahrzeugen eine erhebliche Steigerung der Reichweiten bedeuten. Lithium-Schwefel-Batterien besitzen eine der höchsten im Periodensystem der Elemente theoretisch erreichbaren Energiedichten (2.550 Wh/kg). Mit ihnen lassen sich daher deutlich leichtere Systeme herstellen (bei ähnlicher volumetrischer Energiedichte). Dies gelingt u. a. dadurch, weil das Kathodenmaterial herkömmlicher Lithium-Ionen-Zellen durch Schwefel abgelöst wird. Dieser ist zudem ein preiswerter und gut verfügbarer Rohstoff. Eine der wesentlichen Herausforderungen bestehen hier im Erreichen einer akzeptablen Zyklen-Stabilität (ausreichende Anzahl von Lade- und Entladezyklen bei hoher Energiedichte im Lebenszyklus; Bloch 2014).

Noch höhere Energiedichten lassen sich mit Metall-Luft-Systemen erreichen (Abb. 2). Bei Lithium-Luft-Batterien reagiert die Lithium-Elektrode mit Sauerstoff aus der Luft, um einen elektrischen Stromfluss zu erzeugen. Lithium-Luft-Systeme können theoretisch eine um das mehr als 40-fache höhere spezifische Energie als herkömmliche Lithium-Ionen-Batterien erreichen.² Dieses Konzept ist jedoch noch in der Grundlagenforschung. Herausforderungen sind u. a. das Begrenzen von Nebenreaktionen (durch z. B. Wasserdampf in der Umgebungsluft, da dies eher offene Systeme sind) und die Vermeidung von Kristallbildung an der Lithiummetall-Elek-

trode (um Kurzschlüsse zu vermeiden; Kraytsberg/Ein-Eli 2010) sowie die daraus folgende geringe Zyklenfestigkeit.

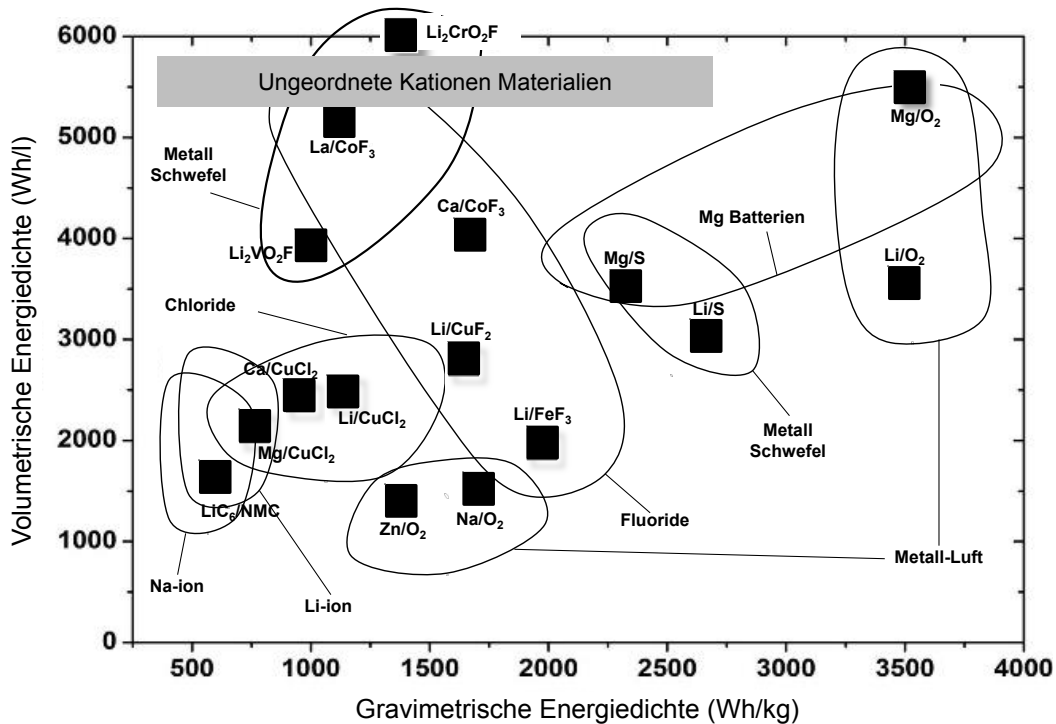
Systeme ohne Lithium

Die zweite Gruppe bilden Systeme mit alternativen Aktivmaterialien, deren Elementzusammensetzung nachhaltig verfügbar ist, z. B. Natrium-, Magnesium- oder Chlorid-Ionen-Batterien, und für deren Funktion kein Lithium mehr benötigt wird. Im Vergleich zu Lithium kann Magnesium jeweils zwei Elektronen abgeben und aufnehmen. Zudem bietet Magnesium eine Reihe von Vorteilen: Es ist weniger reaktiv als Lithium und damit einfacher in der Handhabung (Gschwind 2014). Magnesium ist ein häufiges Element in der Erdkruste (z. B. im Gestein Dolomit) und würde Batterien kostengünstiger machen. Magnesium-Ionen-Batterien könnten sowohl in der stationären Energiespeicherung als auch in der Elektromobilität eingesetzt werden.

Ebenfalls häufig in der Natur vorhanden ist Natrium, welches sich etwa in Form von Speisesalz in Lagerstätten und in den Weltmeeren finden lässt. Da die Energiedichte von Natrium-Ionen-Batterien eher unterhalb derjenigen der Lithium-Ionen- sowie Magnesium-Ionen-Technologie liegen wird, eignen sich diese besser für stationäre Energiespeicher-Anwendungen. Gegenwärtige natriumhaltige Hochleistungsbatterien funktionieren bei hohen Temperaturen von ca. 200 bis 300 Grad Celsius. Eine wesentliche Herausforderung besteht darin, ein Funktionieren bei Raumtemperatur zu erreichen.

Eine weitere Kategorie sind sog. Anionen-Batterien. Dazu gehören Fluorid- und Chlorid-Ionen-Batterien. Fluorid und Chlorid kommen in Mitteleuropa häufig vor. Fluoridbatterien weisen eine hohe theoretische Energiedichte auf, die mit den Lithium-Ionen-Batterien konkurrieren kann. Das System ist noch in der Grundlagenforschung (Gschwind 2014). Chlorid-Ionen-Batterien könnten zukünftig in der stationären Energieversorgung eingesetzt werden, da deren Energiedichte unterhalb der von Lithium-Ionen-Batterien liegen wird, jedoch wesentlich kostengünstiger als diese herstellbar wären.

Abb. 2: Energiedichteentwicklung neuer, in der Entwicklung befindlicher unterschiedlicher elektrochemischer Materialsysteme



Quelle: Fichtner 2015

Die gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte der ausgeführten Systeme ist in Abbildung 2 zusammengeführt dargestellt.

5 Ausgewählte Ergebnisse

Anhand ausgewählter Beispiele von aktiven Batterie-Zell-Bestandteilen sowie neuen Batteriesystemen sollen die Ansatzmöglichkeiten von Neuentwicklungen aufgezeigt werden.

Optimierung von Elektrodenmaterial

Ein alternatives Batteriesystem stellen Natrium-Ionen-Batterien dar, welche nach einem ähnlichen Mechanismus wie kommerziell verfügbare Lithium-Ionen-Batterien funktionieren. Erstere sind kostengünstiger in der Herstellung, speichern allerdings etwas weniger Energie (massenbezogen), was sie dennoch attraktiv für die stationäre Energieversorgung macht. Neu ist hier die Verwendung biologischer Abfälle für die Herstellung des Aktivmaterials einer Elektrode. Seitens des HIU wurde konkret für die negative

Elektrode (Anode) ein kohlenstoffbasiertes Material entwickelt, welches aus Apfelabfällen gewonnen wurde und exzellente elektrochemische Eigenschaften besitzt. Bisher konnten im Labor über 1.000 hochreversible Lade-/Entladezyklen mit hoher Zyklenstabilität und Kapazität demonstriert werden (Buchholz 2015a). Mit dieser Entdeckung wird ein Beitrag zur Vereinfachung der Materialherstellung für Elektroden und damit zur Kostensenkung von Batterien geleistet. Durch den Ersatz von natürlichem Graphit werden auch Nachhaltigkeitsaspekte deutlich verbessert.

Darüber hinaus wurde für die positive Elektrode (Kathode) ein Material entwickelt, welches aus einer Mischung von verschiedenen Schichtoxiden besteht. Neu ist dabei, dass auf das kostenintensive und umweltschädigende Kobalt verzichtet werden konnte. Kobalt ist einerseits ein gängiger Bestandteil in Aktivmaterialien in kommerziell verfügbaren Lithium-Ionen-Batterien und steht andererseits auf der EU-Liste kritischer Materialien (EC 2014). Trotz des Fehlens von Kobalt konnte eine hohe Leistung über mehrere hundert Zyklen erreicht und dokumentiert wer-

den (Buchholz 2015b). Natrium-Ionen-Batterie-Systeme stellen eine Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien, insbesondere im Bereich der stationären Energiespeicher dar.

In einem weiteren Beispiel geht es um die Anordnung von Lithium in den Elektroden herkömmlicher Lithium-Ionen-Batterien, welche entscheidend ist für die gespeicherte Menge an Lithium (diese ist äquivalent zur Kapazität einer Batterie). Üblicherweise bewegen sich die Lithium-Ionen während des Lade- und Entladevorgangs entlang wohl definierter Kanäle in der Struktur des Elektrodenmaterials. Dieser Mechanismus ist als Interkalation bekannt und bewährt (Urban et al. 2014). Am HIU konnte nachgewiesen werden, dass entgegen bisheriger Vermutungen ungeordnete Strukturen (sog. „disordered rock salt structure“) ohne definierte Diffusionskanäle ebenfalls funktionieren. Dazu wurde am HIU erstmals ein Prototyp einer solchen Batterie hergestellt und festgestellt, dass in diesem Fall sogar um Faktor zwei mehr Lithium-Ionen als bisher für konventionelle Interkalationsstrukturen bekannt gespeichert werden können. Der Speicherfaktor ist ca. um einen Faktor zwei höher (Chen et al. 2014).

Um eine höhere Leistungsfähigkeit von Speichermaterialien zu erreichen, die bisher als nicht zyklenstabil und mit schnell absinkender Speicherkapazität beschrieben wurden, wurde ein Kathodenmaterial auf Eisen-Kohlenstoffbasis mit einem neuen Ansatz synthetisiert. Infolge des neuen Syntheseansatzes ist die damit hergestellte Eisen-Kohlenstoff-Kathode besonders stabil und mit einer vergleichsweise hohen spezifischen Kapazität ausgestattet, die lange erhalten bleibt (Prakash et al. 2011). Bei diesem Verfahren wird ein Lithiumsalz mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien vermischt und erhitzt. Dabei bildet sich eine komplett neue Nanostruktur aus, die zusätzlich von sich bildenden Kohlenstoffnanodrähten durchzogen ist. Dadurch entstehen nanoskalige Speichereinheiten und Leiterbahnen in einem Schritt (KIT 2011). Einsetzbar wäre dieses Material in Batterien für den Fahrzeugbereich.

Optimierung von Separatoren/Membranen

Ein weiterer Bestandteil einer Batterie ist der Separator, welcher die beiden Elektroden räum-

lich und elektrisch voneinander isoliert. Ein Separator ist für diejenigen Ionen durchlässig, welche an der Umwandlung der gespeicherten chemischen in elektrische Energie beteiligt sind. Diesen gibt es in verschiedenen Ausführungen: Standard sind mehrschichtige Separatoren bzw. Membranen, die in der Industrie „quasi von der Rolle“ kommen. Am HIU wurde konkret ein neuer Separator entwickelt, welcher zum einen auf Basis nachwachsender Rohstoffe in einem umweltfreundlichen, einfachen Prozess hergestellt werden kann und der zum anderen ein analoges Handling (thermische Stabilität etc.) aufweist, wie die bis dato genutzten Materialien (Vieira Carvalho et al. 2015). Der nachwachsende Rohstoff ist Guarkernmehl. Dieser wird aus den Samen eines indischen Baumes gewonnen und enthält langkettige Kohlenhydrate (Hauptbestandteil sind verschiedene Zuckerarten) und etwas Protein. Guarkernmehl in Kombination mit Glaspartikeln ergibt einen hochtemperaturstabilen Separator, der zudem vergleichsweise kostengünstig ist. Ein Hauptbestandteil von Glas ist Siliziumdioxid (SiO_2), welches ein wichtiger Bestandteil der Erdkruste ist, und daher quasi unbegrenzt zur Verfügung steht.

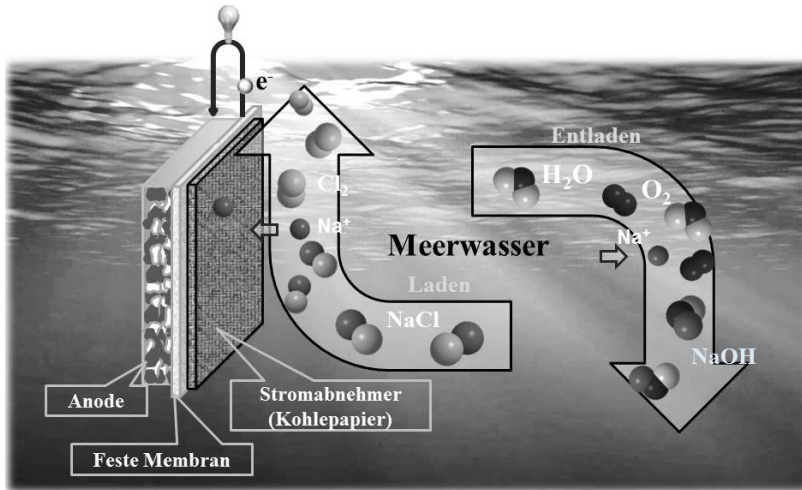
Neue Elektrolyte für neue Batteriesysteme

Ein Beispiel für neue Batteriesysteme sind Magnesium-Schwefel-Batterien. Dies sind lithiumfreie Systeme, die zur übernächsten Generation von Batterien gehören. Hierfür wurde am HIU ein neuer Elektrolyt entwickelt, der eine bisher unerreichte elektrochemische Stabilität und einen hohen Wirkungsgrad beim Ladungstransfer aufweist (KIT 2014). Zur Herstellung werden Standardchemikalien verwendet. Attraktiv ist dabei insbesondere die einfache Herstellung (Einrühren in ein Lösemittel). Der Elektrolyt ist zudem stabil an Luft und lösemittelstabil (Zhao-Karger et al. 2014).

Neues Batteriesystem: Natrium-/Meerwasser-Batterie

Als ein weiteres Beispiel für neue Batteriesysteme hat das HIU gemeinsam mit Ulsan National Institute of Science and Technology, University of South Korea (UNIST) ein neues Konzept für

Abb. 3: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Natrium-/Meerwasser-Batterie



Quelle: Kim et al. 2014

großformatige stationäre elektrochemische Speichersysteme entwickelt. Dieses System nutzt das Salz des Meerwassers, welches unlimited zur Verfügung steht. Der Ladevorgang basiert auf einer Aufnahme von Natrium-Ionen aus dem Salz des Meerwassers, welche durch einen Elektrolyten zur Anode diffundieren. Dort reagieren sie mit metallischen Inhaltsstoffen der Anode und bilden eine Legierung, die das eigentliche Speichermedium darstellt (Abb. 3). Entladen wird, wenn alle Legierungselemente verbraucht sind, durch Zugabe einer Spannung. Dies führt dazu, dass die Natrium-Ionen wieder in die entgegengesetzte Richtung diffundieren. Der Vorteil dieses Systems ist die unlimited verfügbare Kathode (Meerwasser). Das HIU hat auf der materialtechnischen Seite der Anode seine Kompetenzen eingebracht (Kim et al. 2014).

6 Zusammenfassung

Der Bedarf an effizienten und kostengünstigen Energiespeichersystemen für unterschiedliche Anwendungen ist ungebrochen hoch. Elektrochemische Speicher bieten das Potenzial, für mobile, stationäre und tragbare Anwendungen einsetzbar zu sein, und damit u. a. einen Beitrag zur Lösung aktueller Fragen beim Einsatz in der (Elektro-) Mobilität und Speicherung elektrischer Energie aus fluktuierenden Energiequellen zu leisten.

Perspektivisch strebt das HIU die Vernetzung exzellenter Grundlagenforschung mit der Anwendungsebene an. Das HIU bietet dabei eine gemeinsame Plattform für die Zusammenarbeit von vier Partnern, in der das hohe Synergiepotenzial aufgrund komplementärer Kompetenzen genutzt wird. Im Bereich der Materialforschung werden im HIU sowohl die Verbesserung bestehender Batteriesysteme mit Blick auf eine zeitnahe industrielle Umsetzung als auch die Erforschung völlig neuartiger Batteriekonzepte adressiert. Ausgehend vom heutigen

Referenzsystem – markt reife Lithium-Ionen-Speichertechnologien – werden zum einen aussichtsreiche Lithium-Batteriekonzepte optimiert und zum anderen neue, lithiumfreie Systeme entwickelt. Im Fokus stehen dabei u. a. Batterieelemente, die etwa aus nachwachsenden Rohstoffen oder Reststoffen hergestellt werden können sowie die Nutzung gut verfügbarer Materialien.

Es ist absehbar, dass in Zukunft das Spektrum an Materialien und Zellen in der Batterieforschung deutlich vielfältiger sein wird als heute. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen innerhalb der Elektromobilität und bei stationären Speichern, wird es voraussichtlich keine Vormachtstellung eines Batteriesystems wie heute mit den Lithium-Ionen-Batterien mehr geben, sondern auf spezifische Anwendungsgebiete optimierte Batterietypen. Hierfür möchte das HIU einen signifikanten Beitrag leisten.

Anmerkungen

- 1) Industrieseitige Angaben liegen heute bei ca. 350 Wh/kg (bei 320 Wh/l), zukünftig werden bis zu 600 Wh/kg (bei 600 Wh/l) erwartet (Janek/Adelhelm 2013).
- 2) Publierte theoretische Energiedichte 12 kWh/kg; zum Vergleich: Benzin liegt bei etwa 13 kWh/kg. Bisher konnten ca. 17 % dieser theoretischen Energiedichte erreicht werden (Akhtar/Akhtar 2014).

Literatur

Akhtar, N.; Akhtar, W., 2014: Prospects, Challenges, and Latest Developments in Lithium-air Batteries. In: International Journal of Energy Research 39 (2015), S. 303–316

Birke, P.; Schiemann, M., 2013: Akkumulatoren. Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft elektrochemischer Energiespeicher. München

Bloch, M., 2014: Was man über Lithium-Schwefel-Akkus wissen muss; <http://www.elektroniknet.de/power/energiespeicher/artikel/105459/> (download 22.10.15)

BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung, o. J. a: Elektromobilität: Das Auto neu denken; <http://www.bmbf.de/de/14706.php> (download 22.10.15)

BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung, o. J. b: Batterieforschung für Elektroautos; <http://www.bmbf.de/de/22329.php> (download 22.10.15)

Buchholz, D., 2015a: Mündliche Information vom 6.11.2015, Artikel eingereicht

Buchholz, D., 2015b: Mündliche Information vom 6.11.2015, Artikel akzeptiert in advanced.energy.materials

Bundesregierung, 2011: Regierungsprogramm Elektromobilität; <https://www.bundesregierung.de/Content/Infomaterial/BPA/Bestellservice/2011-05-20-regierungsprogramm-elektromobilitaet.html> (download 22.10.15)

Chen, R.; Ren, S.; Knapp, M. et al., 2015: Disordered Lithium-Rich Oxyfluoride as a Stable Host for Enhanced Li + Intercalation Storage. In: Advanced Energy Materials 5/9 (2015), S. 1401814/1–7

EC – Europäische Kommission, 2014: Überprüfung der Liste kritischer Rohstoffe für die EU und die Umsetzung der Rohstoffinitiative; <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297&from=EN> (download 22.10.15)

Fichtner, M., 2015: Private Communication on 28.10.2015

Fraunhofer ISI – Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, 2010: Technologie Roadmap: Lithium-Ionen-Batterien 2030; <http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/t/de/publikationen/TRM-LIB2030.pdf> (download 22.10.15)

Fraunhofer ISI – Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung, 2014: Energiespeicher für die Elektromobilität; http://www.emotor.isi-projekt.de/emotor-wAssets/docs/privat/EMOTOR_Leitmarkt-und-Leitanbieter_Fraunhofer-ISI_web.pdf (download 22.10.15)

Gschwind, F., 2014: Alles Lithium oder was?; [https://www.mtec-akademie.de/service/was-ist-eigentlich/](https://www.mtec-akademie.de/service/was-ist-eigentlich/batteriesysteme.html?L=dpwmczsj.html)

[batteriesysteme.html?L=dpwmczsj.html](https://www.mtec-akademie.de/service/was-ist-eigentlich/batteriesysteme.html?L=dpwmczsj.html) (download 22.10.15)

Janek, J.; Adelhelm, P., 2013: Zukunftstechnologien. In: Korthauer, R. (Hg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, S. 199–217

Kim, J.-K.; Mueller, F.; Kim, H. et al., 2014: Rechargeable-hybrid-seawater Fuel Cell. In: NPG Asia Materials 6 (2014), e144 doi: 10.1038/am.2014.106

KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2011: Neues Batteriematerial für Elektrofahrzeuge. Presseinformation 042/2011

KIT – Karlsruher Institut für Technologie, 2014: Neuer Elektrolyt ermöglicht Bau von Magnesium-Schwefel-Batterien. Presseinformation 156/2014

Kraysberg, A.; Ein-Eli, Y., 2010: Review on Li-air Batteries – Opportunities, Limitations and Perspective. In: Journal of Power Sources 196/3 (2011); S. 886–893

Oertel, D., 2008: Energiespeicher – Stand und Perspektiven. TAB – Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag, Arbeitsbericht Nr. 123, Berlin

Prakash, P.; Wall, C.; Mishra, A.K. et al., 2011: Modified Synthesis of [Fe/LiF/C] Nanocomposites, and its Application as Conversion Cathode Material in Lithium Batteries. In: Journal of Power Sources 196 (2011), S. 5936–5944

Spiegel Online Wirtschaft, 2014: Elektroautos: Daimler schließt Deutschlands einzige Batteriezellen-Fabrik; <http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/elektroautos-li-tec-schliesst-einzig-deutsche-batteriezellen-fabrik-a-1003142.html> (download 22.10.15)

Urban, A.; Lee, J.; Ceder, G., 2014: The Configurational Space of Rocksalt-Type Oxides for High-Capacity Lithium Battery Electrodes. In: Advanced Energy Materials 4/13 (2014), S. 1400478/1–9

Vieira Carvalho, D.; Loeffler, N.; Kim, G.-T. et al., 2015: High Temperature Stable Separator for Lithium Batteries Based on SiO₂ and Hydroxylpropyl Guar Gum. In: Membranes 4 (2015), S. 632–645

Kontakt

Prof. Dr. Maximilian Fichtner
Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
Helmholtzstraße 11, 89081 Ulm
E-Mail: maximilian.fichtner@kit.edu

