Elektrische Energiespeicher

Matthias Rzepka, ZAE Bayern, Abteilung 1 (Technik für Energiesysteme und Erneuerbare Energien), Walther-Meißner-Str. 6, 85748 Garching

1. Einleitung

Der Anteil an regenerativen Energiequellen an der Gesamtstromerzeugung ist in den letzten Jahren stetig angestiegen. Er lag im Jahr 2009 schon bei 15,6 % [1] und wird voraussichtlich bis zum Jahr 2020 auf über 30 % steigen. Aktuell stellt dabei die Windkraft die größte erneuerbare Energiequelle dar, mit allerdings eher geringen Zuwachsraten. Den größten relativen Zuwachs von über 30 % (im Jahr 2008) verzeichnet die Photovoltaik, begünstigt durch drastisch sinkende Modulpreise und noch enormen Mengen an freien geeigneten Flächen (im Gegensatz zur Windkraft, für die die Suche nach neuen Standorten zunehmend schwieriger wird).

Sowohl Windkraft als auch Photovoltaik haben ein zeitlich stark fluktuierendes Einspeiseprofil, dessen Prognose unsicher ist (und naturgemäß immer ungenauer wird je weiter der Betrachtungszeitraum in der Zukunft liegt).

Dieser zeitlich schwankenden Einspeisung (in Verbindung mit nur langfristig regelbaren Grundlastkraftwerken) steht auch auf der Verbraucherseite eine zeitlich fluktuierende Entnahme gegenüber, die Differenz wird mit kurzfristig regelbaren Kraftwerken ausgeglichen (Primärregelung im Millisekundenbereich, Sekundärregelung im Minutenbereich). Die Erlöse für diese sogenannte Regelenergie sind dabei selbst starken Schwankungen ausgesetzt und spiegeln sich als Preisindex auf dem EEX-Spotmarkt wider:





Netzmanagement wird daher in Zukunft eine zunehmend wichtige Aufgabe werden. Dies beinhaltet eine optimale Fahrweise des Anlagenparks, Lastmanagement auf der Verbraucherseite sowie die Einbindung von möglichst effizienten, dezentralen Speichern für elektrische Energie. Wie ein Blick auf die obigen Darstellung des EEX-Spotmarkts zeigt, können dabei auch Speichertechniken mit sehr geringer Effizienz wirtschaftlich betrieben werden.

Die bisher entwickelten Speichertechnologien unterscheiden sich teilweise deutlich bzgl. ihrer maßgeblichen Parameter [5, 6, 11]. Einige kommen nur als Kurzzeitspeicher zum Leistungsausgleich in Frage, andere können als Langzeitspeicher (Stunden bis Monate) eingesetzt werden. Auch die spezifischen Kosten sowie der technische Entwicklungsstand der einzelnen Verfahren differieren stark. Dazu soll in den folgenden Kapiteln jeweils ein kurzer Überblick über die wichtigsten Parameter der einzelnen Speichertechnologien gegeben werden. Es wird versucht, zur Vergleichbarkeit aller Systeme möglichst aussagekräftige Richtwerte zu den technischen und finanziellen Rahmenbedingungen zu geben. Dabei sind jedoch vor allem die Angaben zu den Kosten teilweise relativ unsicher und können für konkrete Beispiele auch erheblich davon abweichen.

2. Mechanische Speicher

Schwungradspeicher

In Schwungradspeichern (engl. flywheels) wird elektrische Energie über einen Elektromotor in die Rotationsbewegung einer trägen Masse umgewandelt und kann bei Bedarf durch Abbremsen mit einem Generator wieder entnommen werden. Der maximale Energieinhalt ergibt sich dabei aus dem Trägheitsmoment des Rotors und der maximalen Rotationsgeschwindigkeit. Die Leistungsentnahme ist hingegen hauptsächlich durch die Auslegung des Generators begrenzt. Prinzipiell kann diese jedoch sehr groß sein, Schwungradspeicher eignen sich daher besonders, um Lastspitzen im Bedarf eines lokalen Verbrauchers abzudecken. Der Wirkungsgrad für Kurzzeitspeicherung ist durch die Effizienz von Motor und Generator bestimmt und liegt im Bereich von 90%. Im Vergleich zu Batterien Schwungradspeicher unempfindlich Temperaturschwankungen sind gegen und Teilentladungen (kein Memory-Effekt). Der Ladezustand lässt sich durch einfache Messung der Rotationsgeschwindigkeit exakt bestimmen [6,7].

Konventionelle Systeme verwenden große, schwere Stahlrotoren, die in mechanischen Lagern geführt werden. Aufgrund der relativ geringen Zugfestigkeit von Stahl sind hier die Umdrehungsgeschwindigkeiten auf ca. 5000 U/min. begrenzt.

Moderne Systeme enthalten wesentlich zugfestere Kohlenstofffaser-Kompositmaterialien, deren theoretische Energiedichte um über eine Größenordnung höher ist, und können Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 100.000 U/min erreichen [10]. Der Rotor wird hier meist in einem magnetischen Lager geführt und befindet sich in einem evakuierten Behälter, um Speicherverluste aufgrund von Luft- und Lagerreibung zu minimieren. Trotzdem ergeben sich aufgrund des Energieverbrauchs der Hilfsaggregate (z.B. Vakuumpumpe, Elektromagnet) und Restreibung hohe Speicherverluste, die im Bereich zwischen 0,5-2 % pro Stunde liegen. Schwungräder sind daher nicht als Langzeitspeicher geeignet, können aber aufgrund der hohen Zyklenzahl nahezu wartungsfrei über Jahre als Kurzzeitspeicher verwendet werden.

Energiedichte	5 Wh/kg	spez. Systemkosten	3000 € kWh
volumetrisch	20 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	90 %	Verlustrate	10 % / Stunde

Tab.1 Schwungradspeicher Stahl, mechanisches Lager, 5000 U/min

Energiedichte	100 Wh/kg	spez. Systemkosten	5000 €kWh
volumetrisch	80 kWh/m ³	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	90 %	Verlustrate	1 % / Stunde

Tab.2 Schwungradspeicher Kohlefaser, magnetisches Lager, Vakuum, 50.000 U/min

3. Hydraulische Speicher

Pumpspeicherkraftwerke

In Pumpspeicherkraftwerken wird in Zeiten von Stromüberschuss Wasser in ein möglichst hoch gelegenes Reservoir (natürlicher See oder künstliches Becken) gepumpt und bei Bedarf durch Fallrohre über Turbinen in ein tiefer gelegenes Wasserbecken geleitet. Die gespeicherte Energie ist dabei durch den nutzbaren Druckunterschied gegeben und beträgt nur etwa 1 Wh/kg (bei einer typischen Höhendifferenz von 300m), bezogen auf die Masse des gespeicherten Wassers. Diese geringe Energiedichte kann jedoch durch sehr große Speichervolumina ausgeglichen werden.

Die Pump- und Turbinenverluste (incl. Motor/Generator) betragen jeweils etwa 10%, so dass der Gesamtwirkungsgrad von modernen Pumpspeicherkraftwerken im Bereich von 75-85 % liegt [3, 8, 19]. Sie sind sehr schnell regelbar, die Anfahrtszeit (sowohl für den Kraftwerks- wie für den Pumpbetrieb) beträgt in der Regel etwa 1 Minute. Danach können sie typischerweise für einige Stunden in Volllast Strom produzieren. Sie eignen sich daher sehr gut als Regelkraftwerke für den Tag/Nacht-Ausgleich, prinzipiell ist aber aufgrund der sehr geringen Speicherverluste (Verdunstung oder Versickerung von Wasser) auch saisonale Speicherung möglich.

Durch die vielfältigen Ansprüche an mögliche Standorte (große Höhendifferenz, großes Speichervolumen, Umwelt-/Landschaftsverträglichkeit) ist die Zahl möglicher Pumpspeicherkraftwerke begrenzt. Momentan gibt es in Deutschland etwa 30 Kraftwerke mit einer Leistung von fast 7000 MW und einer Gesamtkapazität von 40.000 MWh [8]. Damit ist die Kapazität aber vorerst ausgeschöpft, ein Zubau weiterer Pumpspeicher wird nur in geringfügigem Maße möglich sein. Neben oberirdischen Speichern sind prinzipiell auch Speicher in unterirdischen Hohlräumen (alte Bergwerke, Salzstöcke etc.) denkbar.

Energiedichte	1 Wh/kg	spez. Systemkosten	50 €kWh
volumetrisch	1 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	80 %	Verlustrate	ca. 0 %

Tab. 3 Pumpspeicher Goldisthal (Höhendifferenz 300 m)

Druckluftspeicher CAES

In Druckluftspeicherkraftwerken (CAES compressed air energy storage) wird mit einem elektrischen Kompressor die Verbrennungsluft für eine Gasturbine komprimiert und in großen unterirdischen Kavernen für längere Zeiträume gespeichert. Bei Bedarf kann diese Luft dann als Verbrennungsluft für eine konventionelle Gasturbine genutzt werden, wobei sie jedoch durch den fossilen Brennstoff nur erhitzt und nicht mehr weiter komprimiert werden muss. Dies erhöht den Wirkungsgrad der reinen Gasturbine erheblich. CAES-Speicher sind also prinzipiell nichts anderes als Gasturbinen, bei denen die Kompression der Verbrennungsluft zeitlich und anlagentechnisch von der Nutzung in den Turbinen getrennt ist [13].

Im einzigen CAES-Kraftwerk von Deutschland (Huntdorf, Baujahr 1978, 290 MW, 310.000 m³ Speichervolumen) erhält man damit aus 0,8 kWh Schwachlaststrom und 1,6 kWh Gas einen Ertrag von 1 kWh Spitzenlaststrom. Dies ergibt einen rechnerischen Wirkungsgrad von 42 % (wobei man beachten muss, dass ein Teil des Energie-Eintrags als Strom erfolgt und sich damit die energetische Gesamtbilanz weiter verschlechtert). Der wesentliche Grund für die Wirkungsgradverlust ist, dass sich die Luft bei der Kompression auf ca. 70 bar extrem erwärmt (über 700 °C) und die gesamte Wärme letztendlich ungenutzt bleibt, da die komprimierte Luft zum Zeitpunkt des Entladens wieder auf annähernd Umgebungstemperatur abgekühlt ist. (Würde man diese Luft direkt – ohne weitere Verbrennung - einer Turbine zuführen, so würde sie sich extrem abkühlen und die Turbinen vereisen. Daher scheidet dieses Konzept aus.). Durch den Einsatz von Rekuperatoren zur Luftvorwärmung mit Hilfe des Turbinen-Abgases lässt sich der Wirkungsgrad von CAES-Anlagen bis auf ca. 54 % steigern.

Gegenüber Pumpspeichern haben Druckluftspeicher jedoch den Vorteil, dass es hier geeignete Salzformationen auch im (Windenergie reichen) Norden von Deutschland gibt.

Energiedichte	-	spez. Systemkosten	400 €kWh
volumetrisch	2 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	42 %	Verlustrate	ca. 0 %

Tab. 4: Deutschlands einziges CAES-Kraftwerk Huntorf (Kosten geschätzt)

Adiabatische Druckluftspeicher AA-CAES

Um den Wärmeverlust der CAES Technik zu umgehen, werden Druckluftspeicher entwickelt, die die Kompressionswärme zwischenspeichern (AA-CAES, advanced adiabatic CAES) und beim Entladen zur Aufwärmung der entspannten Luft nutzen. Dadurch vereisen die Turbinen nicht mehr und die komprimierte Luft kann direkt, ohne Gasbefeuerung, genutzt werden, der Gesamtwirkungsgrad kann Werte von ca. 70 % erreichen. Dieses Konzept ist jedoch noch nicht erprobt. Hauptschwierigkeit ist naturgemäß der riesige Wärmespeicher, der bei Speichertemperaturen von mehreren hundert °C arbeiten muss. Als Materialien kommen z.B. poröse Keramiken bzw. Beton in Betracht. Verschieden Systemkonfigurationen werden frühestens 2020 in Betrieb gehen.

Energiedichte	-	spez. Systemkosten	800 €kWh
volumetrisch	2 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	70 %	Verlustrate	ca. 0 %

Tab. 5: Abschätzungen der Parameter für ein zukünftiges AA-CAES-Kraftwerk

4. Elektrische Speicher

Supraleitende magnetische Spulen (SMES)

Supraleitende magnetische Energiespeicher (SMES) speichern Energie in einem Magnetfeld, das durch den Gleichstrom in einer supraleitenden Spule erzeugt wird. Diese Spule wird dabei durch eine externe Kühlung unterhalb der Sprungtemperatur T_c gehalten. Der Strom fließt prinzipiell verlustfrei, jedoch ist Energie zum Betrieb der Kühlung notwendig. Die maximale Speicherkapazität einer gegebenen Speichergeometrie ergibt sich aus dem maximal möglichen Spulenstrom, der von der für jedes supraleitende Material charakteristischen kritischen Stromdichte I_c gegeben ist [9, 12].

Das Ein- und Auskoppeln der elektrischen Energie durch die Leistungselektronik (Wechselrichter) führt dabei jeweils zu sehr geringen Verlusten von unter 3%, so dass sich Speicherwirkungsgrade von bis zu 95% realisieren lassen.

Bereits kommerziell verfügbare Speichersysteme basieren auf Niedertemperatur-Supraleitern (LTS, Low Temperature Supercoductor) aus (meist) Nb₃Ti und benötigen eine Kühlung mit flüssigem Helium. Typische Kapazitäten liegen dabei im Bereich von 1 kWh und 1 MW Spitzenleistung.

Ziel der aktuellen Forschung ist die Entwicklung von Speichern mit Hochtemperatur-Supraleitern mit einer Sprungtemperatur oberhalb von 77 K (High temperature, HTS, z.B. YBCO), die dadurch mit der wesentlich einfacheren (und etwa um den Faktor 10 billigeren) Stickstoffkühlung auskommen.

Insgesamt sind die auf die Energie bezogenen Speicherdichten von SMES sehr niedrig und die Kosten sehr hoch. Sie zeichnen sich vor allem durch kurze Ansprechzeiten und hohe Entladeleistungen aus. Ihr Einsatzzweck wird daher auch in Zukunft nicht im Bereich der großtechnischen Energiespeicherung, sondern eher im Bereich der dezentralen Sicherung der Stromversorgung, der Aufrechterhaltung der Netzspannung sowie der Bereitstellung von Sekundenreserve.

Energiedichte	3 Wh/kg	spez. Systemkosten	100.000 €kWh
volumetrisch	3 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	95 %	Verlustrate	10 % / Tag

Tab. 6: SMES mit Niedertemperatur-Supraleiter

Doppelschichtkondensatoren

Doppelschichtkondensatoren (Supercaps, elektrochemische Kondensatoren) speichern elektrische Energie – wie beim klassischen Kondensator – im elektrischen Feld. Sie enthalten

jedoch zwischen den Elektroden einen Elektrolyten mit beweglichen Ionen. Beide Elektroden bestehen aus einer hochporösen elektrisch leitenden Schicht (z.B. aktivierter Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Aerogele) und sind durch einen mit Elektrolyt getränktem Separator elektrisch voneinander isoliert [14]. Beim Anlegen einer Spannung bilden die Ionen im Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche eine Ladungsschicht (Helmholtz-Schicht) die das elektrische Feld schon auf einer Schichtdicke von etwa d = 1 nm abbaut. Dieser Effekt, in Verbindung mit sehr hohen Elektrodenoberflächen A (bis zu 3000 m²/g), führt zu den extrem hohen Kapazitäten nach C = $\varepsilon_0 * \varepsilon * A / d$.

Moderne Doppelschichtkondensatoren haben einen sehr kleinen Innenwiderstand und können daher sehr große Leistungen abgeben. Die Energiedichte ist jedoch noch etwa 1 – 2 Größenordnungen kleiner als bei elektrochemischen Batterien. Aufgrund von Leckströmen kommt es zu einer Selbstentladung, die Supercaps als Langzeitspeicher untauglich machen. Ihre Lebensdauer und Zyklenzahl ist jedoch sehr hoch. Sie sind unempfindlich gegenüber Verpolung und Tiefentladung und können in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden (typisch -30 ... 70 °C).



Abb.2 Schema eines Supercaps. Die poröse Elektrode ist mit Elektrolyt getränkt.

Sogenannte Superkondensatoren mit Elektroden aus Metalloxiden oder Polymeren, in denen gleichzeitig auch noch eine reversible elektrochemische Redox-Reaktion stattfindet (Pseudokondensatoren oder Ultrakondensatoren), befinden sich noch in der Grundlagenforschung. Im Gegensatz zu Batterien bleiben die Reaktionsprodukte unmittelbar in der Schicht vor der Elektrode. Die Kapazität des Kondensator kann gegenüber konventionellen Doppelschichtkondensatoren um über eine Größenordnung gesteigert werden.

Energiedichte	5 Wh/kg	spez. Systemkosten	10.000 €kWh
volumetrisch	10 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	95 %	Verlustrate	10 % / Tag

Tab. 7: Parameter kommerziell erhältlicher Supercaps

5. Elektrochemische Speicher

Blei-Akkumulator

Blei-Akkus werden schon seit über 100 Jahren entwickelt und sind bis heute eine der zuverlässigsten und billigsten elektrochemischen Speicher. In einen Behälter mit verdünnter Schwefelsäure tauchen dabei plattenförmige feste Elektroden (Pb bzw. PbO₂) ein:

Die Reaktionsgleichungen beim Entladen an Anode und Kathode lauten

 $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^ PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 6H_2O$

Es entsteht also an beiden Elektroden festes Bleisulfat. Die Zellspannung beträgt 2,04 V. Alle Reaktanden (Pb, PbO₂, PbSO₄) sind Feststoffe und bleiben ortsfest an den Elektrodenplatten gebunden. Ein Separator zwischen Anode und Kathode wird daher prinzipiell nicht benötigt. Um die Zellen aber möglichst kompakt zu bauen und den Innenwiderstand aufgrund der Ionenleitung zu minimieren, werden Anoden- und Kathodenplatte in sehr geringem Abstand angeordnet und dazwischen ein Abstandshalter (z.B. aus Kunststoff) als Berührschutz eingefügt. Beim Entladen wird Schwefelsäure verbraucht, aus dem Säuregehalt des Elektrolyten kann daher direkt der Ladezustand bestimmt werden.

Ein Nachteil des Blei-Säure-Akkus ist die hohe Zellspannung in Verbindung mit einem wässrigen Elektrolyten. Dieser ist nicht mehr stabil, es kommt zu einer sehr geringen, aber kontinuierlichen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an Anode und Kathode. Dies trägt einerseits zur Selbstentladung des Akkus bei, andererseits müssen die entstehenden Gase wieder entfernt werden. In offenen Systemen kann das entstehende Knallgas in Entlüftungsöffnungen entweichen, es muss daher allerdings in gewissen Abständen Wasser nachgefüllt werden. In geschlossenen Systemen wird durch geeignete Vorrichtungen eine Rekombination von H_2 und O_2 zu Wasser innerhalb der Zelle ermöglicht.

Die maximal mögliche Energiedichte beträgt 153 Wh/kg, in realen Systemen werden zur Zeit etwa 30 – 50 Wh/kg erreicht. Aufgrund der hohen Elektrodenkinetik und fehlender Stofftransportlimitierung sind die maximalen Lade- und Entladeströme sehr hoch.

volumetrisch 70 kWh/m ³ Zyklenzahl 2000	jiedichte 40	chte 40 Wh/kg	spez. Systemkosten	200 €kWh
	netrisch 70	sch 70 kWh/m ³	Zyklenzahl	2000
Wirkungsgrad85 %Verlustrate0,1 % / Tag	ingsgrad 8	grad 85 %	Verlustrate	0,1 % / Tag

Tab. 8: Typische Werte kommerzieller Blei-Akkus

Ni-MH-Akku

Ni-Metallhydrid Akkumulatoren gibt es seit etwa 20 Jahren als Weiterentwicklung der Ni-Wasserstoff-Zellen. Im Unterschied zu diesen Zellen wird hier aber der Wasserstoff nicht gasförmig gespeichert, sondern in die Kristallstruktur eines Metalles eingelagert, das somit als Wasserstoffspeicher fungiert (Metallhydrid). Dafür kommen unterschiedliche Legierungen in Frage, meist in der Form AB₅. Die maximale Wasserstoffspeicherfähigkeit beträgt dabei etwa 1-2 %, wodurch die erreichbare Energiedichte maßgeblich beschränkt wird [4, 15]. Als Kathodenmaterial wird (wie auch in den älteren NiCd-Zellen) Nickel(II)-Hydroxid eingesetzt.

Die Reaktionsgleichungen beim Entladen an Anode und Kathode lauten

(Metall-) H + OH^{-}	\rightarrow	$H_2O + e^-$
NiOOH + H_2O + e^-	\rightarrow	$Ni(OH)_2 + OH^2$

Die Zellspannung beträgt 1,32 V. Die Reaktanden (Metall-H, NIOOH, Ni(OH)₂) sind Feststoffe und bleiben ortsfest gebunden. Zwischen Kathode und Anode befindet sich eine dünne Kunststofffolie als elektrischer Separator, die mit wässriger Kalilauge als Elektrolyt getränkt ist. Dies beschränkt den Betrieb auf Temperaturen nicht allzu weit unter 0 °C.

NiMH-Akkus reagieren empfindlich auf Überladung und Tiefentladung aufgrund von großer Wärmeentwicklung in der Zelle. Sie werden weltweit kommerziell produziert und sowohl in kleinen portablen Anwendungen eingesetzt als auch als Energiespeicher in den meisten Hybrid-Fahrzeugen. Hier spielt vor allem auch eine wesentliche Rolle, dass NiMH-Akkus im Vergleich zu Li-Batterien keine großen Sicherheitsprobleme aufweisen. Sie enthalten auch keine giftigen Stoffe.

Energiedichte	80 Wh/kg	spez. Systemkosten	2000 €kWh
volumetrisch	160 kWh/m ³	Zyklenzahl	1000
Wirkungsgrad	70 %	Verlustrate	1 % / Tag

Tab. 9: Typische Werte kommerzieller NiMH-Akkus

Li-Ionen-Batterien

Lithium ist das leichteste Metall und ermöglicht daher prinzipiell Batterien mit sehr großer Energiedichte. Auf der anderen Seite ist es jedoch sehr reaktiv und daher sicherheitstechnisch problematisch. Erst durch die Entwicklung von graphitischen Interkalationsanoden (als Weiterentwicklung von Zellen mit metallischer Lithium-Anode) konnten praxistaugliche Akkumulatoren gebaut werden [2]. Bis heute sind Sicherheitsaspekte der Li-Ionen-Zellen jedoch immer noch sehr wichtig.

Als Kathodenmaterial wird üblicherweise ein Metalloxid (z.B. MnO_2 , NiO_2 oder auch CoO₂) verwendet, das – wie auch in der Anode – Lithium einlagern kann. Die Reaktionsgleichungen beim Entladen an Anode und Kathode lauten damit z.B.

(Graphit)-x Li	\rightarrow	$x Li^+ + x e^{-1}$
$Li_{1-x}Mn_2O_4 + x Li^+ + x e^-$	\rightarrow	Li Mn ₂ O ₄

Der Potentialverlust für die Graphitinterkalation (im Vergleich zum metallischen Lithium) ist nur sehr klein (ca. 0,2 V), die Zellspannung wird daher von dem hohen Kathodenpotential bestimmt und beträgt z.B. für Mn_2O_4 3,7 V. Bei diesem hohen Potential sind wässrige Elektrolyte nicht mehr stabil, es kommen stattdessen üblicherweise Lithiumsalze in einem organischen Lösungsmittel zum Einsatz.

Lithium-Ionen Batterien müssen sehr sorgfältig betrieben werden, sie vertragen weder Tiefentladung, Überladung noch hohe Temperaturen. Oberhalb von etwa 70 °C besteht die Gefahr einer irreversiblen thermischem Freisetzung der gespeicherten Energie. In größeren Zellpaketen müssen daher zur Zeit noch alle Zellen einzeln mit Ladeschutz-Vorrichtugen überwacht werden.

Höhere Sicherheit bieten Lithium-Polymer-Akkus: Statt dem flüssigen Elektrolyten wird hier ein festes Polymer verwendet. Momentan ist aber die Zyklenzahl dieser Zellen nur etwa halb so groß [17, 18].

Energiedichte	130 Wh/kg	spez. Systemkosten	1000 €kWh
volumetrisch	300 kWh/m ³	Zyklenzahl	2000
Wirkungsgrad	90 %	Verlustrate	0,2 % / Tag

Tab. 10: Typische Werte kommerzieller Li-Ionen Akkus

Natrium Hochtemperatur Batterie

Ausgangspunkt für die Hochtemperatur-Natrium-Batterie war die Entdeckung eines keramischen Materials (β -Aluminiumoxid), das ab etwa 300 °C eine sehr gute Leitfähigkeit für Na⁺ Ionen zeigt, gleichzeitig aber ein vollkommener elektronischer Isolator und dicht gegenüber allen anderen Medien ist. Als Kathodenmaterial wird üblicherweise Schwefel eingesetzt [20]. Sowohl Schwefel als auch Natrium sind bei der Betriebstemperatur flüssig. Beim Entladen wird Natrium auf der Anode verbraucht, durch geeignete Zellkonstruktion kann jedoch die Volumenänderung auf Anode und Kathode berücksichtigt werden. Da die elektrische Leitfähigkeit von flüssigem Schwefel sehr schlecht ist, ist er in eine Graphit-Matrix eingebunden.

 $2 \text{ Na} \qquad \rightarrow \qquad 2 \text{ Na}^{+} + 2 \text{ e}^{-}$ $4 \text{ S} + 2 \text{ Na}^{+} + 2 \text{ e}^{-} \qquad \rightarrow \qquad \text{Na}_2 \text{S}_4$

Die Zellspannung beträgt 2,06 V. Natrium-Schwefel-Batterien zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte, hohen Wirkungsgrad und hohe Zyklenfestigkeit aus. Die Selbstentladung ist praktisch null, jedoch müssen thermische Verluste bei längeren Standzeiten berücksichtigt werden. Die verwendeten Materialien sind relativ billig und ungiftig. Nachteilig ist die hohe Korrosivität von flüssigem Natrium und die hohe Betriebstemperatur (auch thermisches Zyklieren muss vermieden werden), was den Einsatz dieser Batterien auf großtechnische stationäre Installationen beschränkt (vor allem in Japan gibt es Batterien zur Netzstabilisierung mit Leistungen bis zu 20 MW). Die Entwicklung von Batterien für den mobilen Bereich wurde weitgehend eingestellt.

Energiedichte	110 Wh/kg	spez. Systemkosten	300 €kWh
volumetrisch	150 kWh/m^3	Zyklenzahl	3000
Wirkungsgrad	85 %	Verlustrate	10 % / Tag

Tab. 11: Typische Werte von NaS Batterien

Eine Variante der NaS-Batterie ist die sogenannte ZEBRA-Batterie. Statt Schwefel wird hier NiCl als Kathodenmaterial verwendet. Diese Batterie zeichnet sich durch einen einfacheren technischen Aufbau sowie Vorteile bzgl. Sicherheitsaspekten aus, so dass hier auch ein Einsatz im mobilen Bereich möglich erscheint.

Redox-Flow-Batterien

Redox-Flow Batterien sind offene Systeme, in denen alle Redox-Spezies in gelöster Form vorliegen, in separaten Tanks gespeichert werden und beim Lade- bzw. Entladevorgang zusammen mit dem Elektrolyten durch die eigentliche elektrochemische Zelle gepumpt werden. Zellleistung und gespeicherte Energie sind damit entkoppelt.

Die Redox-Spezies sind in einem wässrigen Elektrolyten (z.B. verdünnte Schwefelsäure) gelöst. Um parasitäre Wasserstoff und Sauerstoff-Entwicklung zu vermeiden, darf die Zellspannung nicht wesentlich größer als 1 V sein, wodurch die Auswahl der möglichen Redox-Paare wesentlich eingeschränkt wird [21, 22]. Das aussichtsreichste System ist dabei das Voll-Vanadiumsystem [23] mit Vanadium-Ionen sowohl auf der Kathode als auch auf der Anode.

 $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^{-}$ $VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-} \rightarrow VO^{2+} + H_2O$



Abb. 3 Schema einer Redox-Fluss-Batterie

Vorteil sind die hohe, aber akzeptable Zellspannung von 1,3 V und die Tatsache, dass bei einem (meist unvermeidlichen) geringfügigen Crossover zwischen Anode und Kathode die Zelle nicht durch Durchmischen degradiert, sondern nur teilentladen wird. Als Separator zwischen Anode und Kathode wird meist eine H⁺ Ionen leitende Polymermembran (wie auch in PEM-Brennstoffzellen) verwendet.

Die maximale theoretische Energiedichte ergibt sich aus der Löslichkeitsgrenze der Vanadiumionen im Elektrolyten und beträgt etwa 25 Wh/kg. Der Elektrolyt ist nahezu unbegrenzt zyklierbar, Flow-Batterien sind beliebig tolerant gegenüber Tief- und Teilentladungen und über einen weiten Temperaturbereich einsetzbar.

Vanadium Flow Batterien sind zur kommerziellen Marktreife entwickelt, werden weltweit jedoch nur in einigen wenigen Einheiten u.a. zum Ausgleich von Fluktuationen an Windkraftanlagen eingesetzt.

Energiedichte	25 Wh/kg	spez. Systemkosten	500 €kWh
volumetrisch	25 kWh/m^3	Zyklenzahl	unbegrenzt
Wirkungsgrad	75 %	Verlustrate	~ 0

Tab. 12: Vanadium-Flow Batterie

Neben der Vanadium-Fluss Batterien wurden auch schon einige andere Systeme entwickelt (z.B. Fe/Cr, V/Br). Vorteil sind u.U. eine höhere Energiedichte und billigere Materialien. Hauptnachteil ist jedoch bei diesen Systemen, dass aufgrund von Crossover durch den Separator die Systeme schnell degradieren und die Zyklenzahl damit begrenzt ist.

Alkalische Wasserstoff-Elektrolyse plus PEM-Brennstoffzelle

Alkalische Elektrolyseure sind seit Jahrzehnten kommerziell in Einheiten zwischen wenigen Watt und etwa 1 MW erhältlich. In einer wässrigen Lösung von KOH befinden sich Elektroden (Anode aus Nickel oder Kupfer, Kathode aus Nickel, jeweils katalytisch beschichtet), die durch einen gasdichten Separator (Diaphragma) getrennt sind. Durch anlegen einer externen Spannung kommt es zu Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung gemäß

 $4 H_2O + 4 e^- \rightarrow 2 H_2 + 4 OH^ 4 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$

Typische Wirkungsgrade liegen im Bereich zwischen 60 und 75 % (bezogen auf den Brennwert von H₂ von 143 MJ/kg) [24, 26]. Konventionelle (sog. atmosphärische Systeme arbeiten bei Betriebsdrücken von einigen mbar, Weiterentwicklungen sind Druckelektrolyseure im Bereich von etwa 15 – 30 bar. Dies hat Vorteile im Bezug auf die Speicherung des erzeugten Wasserstoffs, evtl. kann man ganz auf eine Kompression verzichten oder sich zumindest eine Kompressionsstufe einsparen.

Verbesserungen in Wirkungsgrad, Leistungsdichte (und damit der Kosten) sind vor allem durch Entwicklung neuer Kathoden- und Anodenmaterialien zu erwarten.

Der bei der Elektrolyse erzeugte Wasserstoff muss anschließend möglichst verlustfrei über einen längeren Zeitraum gespeichert werden. Für den großtechnischen Einsatz eignen sich dafür alle Speicher, die auch als Erdgasspeicher zum Einsatz kommen (Salzstöcke, Aquifere, Bergwerke). Beim Entladen des Speichers kann der Wasserstoff prinzipiell verschieden genutzt werden (z.B. in konventionellen thermischen Kraftwerken). Beim Einsatz in einer PEM-Brennstoffzelle wird Wasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb von 80 °C elektrochemisch umgesetzt [25]:

H_2	\rightarrow	$2 H^{+} + 2 e^{-}$
$\frac{1}{2}O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	\rightarrow	H_2O

Energiedichte	30000 Wh/kg	spez. Systemkosten	2.000 €kWh
volumetrisch (1 bar)	3 kWh/m ³	Zyklenzahl	1000
Wirkungsgrad	40 %	Verlustrate	~ 0

Tab. 13: Systemkosten eines Elektrolyse-PEM-Wasserstoffspeichers (1 Zyklus = 5h)

Zur Erhöhung der Reaktionskinetik bei den (im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen) geringen Betriebstemperaturen müssen relativ teuere Materialien (Platinkatalysatoren) verwendet werden. Der thermodynamische Wirkungsgrad ist jedoch vergleichsweise hoch (~ 80 %), aufgrund der Überspannungen an den Elektroden und ohmschen Verlusten erreicht man in realen System Gesamtwirkungsgrade von immerhin bis zu 50 %. Neben den hohen Kosten leiden PEM-Systeme aber momentan noch unter hohe Degradationsprobleme (wobei typische Lebenszeiten mittlerweile von 1000 h auf über 5000 h angestiegen sind).

Literatur

- [1] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen (AGEB), März 2010
- [2] P. Novak., "Energy Storage in Advanced Batteries", 408. WE Heraeus Seminar, 26.-29.5.2008, Bad Honnef, Germany
- [3] M. Conte, P.P.Prosini, S.Passerini, "Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the art of the technologies and prospects for nanomaterials", Materials Science Engineering B108 (2004) 2
- [4] C.A.C. Sequeira and M.R. Pedro, "Battery Storage", Ciencia Tecnologia Materials 20 (2008) 21
- [5] S.F.J. Flipsen, "Power sources compared: The ultimate truth?". J. Power Sources 162 (2006) 927
- [6] I. Hadjipaschalis et al., "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications", Renew. Sustain. Energy Reviews 13 (2009) 1513
- [7] F.N.Werfel, "Flywheel Energy Storage Systems FESS", Fachtagung "Elektrische Energiespeicher", 25.-26.3.2009, Fulda, Germany, VDI-Bericht 2058
- [8] "Energiespeicher Stand und Perspektiven", Deutscher Bundestag, Drucksache 16/10176, 28.8.2008
- [9] "EEG Erfahrungsbericht 2007", Deutscher Bundestag, Drucksache 16/7119, 9.11.2007
- [10] H.J.Bornemann and M.Sander, "Conceptual System Design of a 5 MWh/100 MW Superconducting Flywheel Energy Storage Plant for PoWer Utility Applications2", IEEE Transactions on Applied Superconductivity 7 (1997) 398
- [11] D.U. Sauer, "Dezentrale und mobile Speicheranwendungen", Fachtagung "Elektrische Energiespeicher", 25.-26.3.2009, Fulda, Germany, VDI-Bericht 2058
- [12] M. Noe and M. Sander, "Status und Perspektiven supraleitender magnetischer Energiespeicher", Fachtagung "Elektrische Energiespeicher", 25.-26.3.2009, Fulda, Germany, VDI-Bericht 2058
- [13] J.M. Carrasco et al., "Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources", IEEE Transactions on Industrial Electronics 53 (2006) 1002
- [14] H. Fischle und W.Westermann, "Neueste Entwicklungen und Anwendungen von Super-Caps als Energie- und Leistungsspeicher", Fachtagung "Elektrische Energiespeicher", 25.-26.3.2009, Fulda, Germany, VDI-Bericht 2058
- [15] M.A. Fetcenko, "Recent advances in NiMH battery technology", J. Power Sources 165 (2007) 544

- [16] <u>http://www.eex.com/de/Downloads</u>
- [17] A.K.Shukla and T.P. Kumar, "Materials for next-generation lithium batteries", Current Science 94 (2008) 314
- [18] H. Yang et al., "A Review of Li-Ion Cell Chemistries and their Potential use in Hybrid Electric Vehicles", J. Ind. Eng. Chem. 12 (2006) 12
- [19] M. Wohlfahrt-Mehrens, "Weltweite Entwicklungstrends für Energiespeicher", Fachtagung "Elektrische Energiespeicher", 25.-26.3.2009, Fulda, Germany, VDI-Bericht 2058
- [20] Z. Wen et al., "Research on sodium sulphur battery for energy storage", Solid State Ionics 179 (2008) 1697
- [21] J. Tübke und J. Noack, "Redox-Flow-Batterien Ein Überblick über den aktuellen Entwicklungsstand", Fachtagung "Elektrische Energiespeicher", 25.-26.3.2009, Fulda, Germany, VDI-Bericht 2058
- [22] C. Ponce de Leon et al., "Redox flow cells for energy conversion", J. Power Sources 160 (2006) 716
- [23] C. Fabjan et al., "The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems", Electrochimica Acta 47 (2001) 825
- [24] S.G.Chalk und J.F.Miller, "Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems", J. Power Sources 159 (2006) 73
- [25] F. de Brujin, "The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications", Green Chem. 7 (2005) 132
- [26] J.D.Holladay et al., "An overview of hydrogen production technologies", Catalysis Today 139 (2009) 244

Dr. Matthias Rzepka Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. ZAE Bayern Abteilung 1 : Technik für Energiesysteme und Erneuerbare Energien Walther-Meißner-Straße 6 D-85748 Garching rzepka@muc.zae-bayern.de



Arbeitskreis Energie

Exzerpt aus Tagungsband des AKE, DPG-Tagung 2010 Bonn

home: http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE_Archiv/DPG2010-AKE_Bonn/Links_DPG2010.htm



Energie Technologien für die Zukunft

Vorträge auf der DPG-Frühjahrstagung in Bonn 2010

Herausgegeben von Hardo Bruhns

Energie

Technologien für die Zukunft

Vorträge auf der DPG-Frühjahrstagung in Bonn 2010

Arbeitskreis Energie in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Herausgegeben von Hardo Bruhns

Bad Honnef, April 2011

Frühjahrstagung des Arbeitskreises Energie in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Bonn, 15. und 16. März 2010

Hauptvorträge

Inhaltsverzeichnis

Einleitung
Übersicht über die Fachsitzungen7
Abstracts
Energieeffizienz in der Informationstechnologie (vorgetragen von W. Gnettner)
ITER, the Decisive Step towards Fusion Energy (vorgetragen von G. Janeschitz)
The Physics Base for ITER and DEMO (vorgetragen von H. Zohm)
Neue Reaktorenkonzepte für die Kernspaltung, Entwicklungen von AREVA (vorgetragen von W. Dams)
Brennstoffzellen für mobile Anwendungen – Wo stehen wir auf diesem Weg? (vorgetragen von D. Stolten)
Elektrische Energiespeicher (vorgetragen von M. Rzepka)77
Strom aus solarthermischen Kraftwerken im Sonnengürtel (vorgetragen von R. Pitz-Paal) 90
Stromtransport: Erfordernisse und Lösungen für ein europäisches Verbundnetz unter Nutzung solaren Stroms aus Nordafrika (vorgetragen von T. Benz)
Intelligente Stromnetze - Perspektiven und Potenziale (vorgetragen von F. Schulte) 108
Geothermische Stromerzeugung - Vom Reservoir bis zur Turbine (vorgetragen von E. Huenges)
Energie aus Biomasse – Perspektiven für Europa (vorgetragen von D. Thrän)
Thermodynamisch optimiertes Heizen und Kraft-Wärme-Kopplung (vorgetragen von G. Luther)

Der vorliegende Band fasst schriftliche Ausarbeitungen der Hauptvorträge der AKE Tagung des Jahres 2010 in Bonn zusammen. Leider ist es nicht gelungen, von allen Vortragenden Manuskripte zu erhalten. Die Präsentationsfolien aller Hauptvorträge können auf der Webseite des Arbeitskreises über:

http://www.dpg-physik.de/dpg/organisation/fachlich/ake.html

(von dort zu dem Archiv des AKE weiterklicken) eingesehen werden. Allen, die zu diesem Sammelband beigetragen haben, sei an dieser Stelle sehr herzlich gedankt.

Düsseldorf, im Dezember 2010

Hardo Bruhns

Direkter Link zum AKE - Archiv: http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/index.htm

Direkter Link zum AKE - Archiv, Tagung 2010 -Bonn: http://www.uni-saarland.de/fak7/fze/AKE_Archiv/DPG2010-AKE_Bonn/Links_DPG2010.htm