

Ein Blick in Forschung und Entwicklung von Solarstromspeichern

Ludwig Jörissen

Bauzentrum München, Onlinetagung

26.09.2024



I. Vorstellung ZSW

II. Stand und Herausforderungen von Li-Ionenbatterien

III. Natrium basierte Systeme

IV. Zink-basierte Systeme

V. Redox-Flow-Systeme

VI. Zusammenfassung

Das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)

- **Gemeinnützige Stiftung mit 350 Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, gegründet 1988 durch das Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg, 50 M€ Jahresumsatz, 85% drittmittelfinanziert**
- **Angewandte Forschung und Entwicklung zu neuen Energietechnologien**
 - Batterien & Superkondensatoren: Neue Materialien, Fertigungstechnik, Systeme Test
 - Wasserstoff & Brennstoffzellen: Stacktechnologie, Komponenten, Systeme; Fertigungstechnik, Test
 - Photovoltaik: Materialien, Dünnschichttechnik (CIGS), Systeme, Anwendungen
 - Erneuerbare Kraftstoffe: Power to Gas, Biomassevergasung, CO₂-Capturing
 - Energiepolitik, & Energiewirtschaft, Systemanalysen, Windenergie



www.zsw-bw.de

WINDENERGIE



PHOTOVOLTAIK



BATTERIEN



WASSERSTOFF



BRENNSTOFFZELLEN



POLITIKBERATUNG



ZSW Standorte



Stuttgart:
Photovoltaik, Energiepolitik und Energieträger, Finanzen, IT, Personal, Recht; Solar-Testfeld in Widderstall & Windtestfeld Stötten (Schwäbische Alb)



Ulm:
Elektrochemische Energietechnologien mit Labor für Batterietechnologie (eLaB), Forschungsproduktionslinie für Li-Batterien (FPL) & Forschungsfabrik für Wasserstoff und Brennstoffzellen (HyFaB)



Das ZSW in Ulm im Jahr 2023

Wissenschaftliche Themen:	Batterien / Wasserstoff und Brennstoffzellen
Forschungsförderung:	13 Mio. € Förderprojekte; 22 Mio. € Industrienaufträge
Investitionen:	43 Mio. €; anteilig 6 Mio. € vom ZSW
Mitarbeitende:	> 200

Helmholtzstraße (seit 1993)

- Brennstoffzellen- und Batterieforschung
- Materialentwicklung für Lithium-Ionen-Batterien
- Grundlagenforschung & Analytik
- Werkstätten



eLaB (seit 2012)

- Batterieaktivitäten mit Fokus auf Zellbau
- Forschungsproduktionslinie für automobiler Batterien (FPL)
- Batteriesicherheitstechnik



HyFaB (seit 2022)

- Brennstoffzellen-Forschungsfabrik für die PEM-Stacks
- Größtes unabhängiges Brennstoffzellentestfeld in Europa
- Wasserstofflabor HyLaB



ZSW: Flexible Angebote an Fördermittelgeber und Industrie



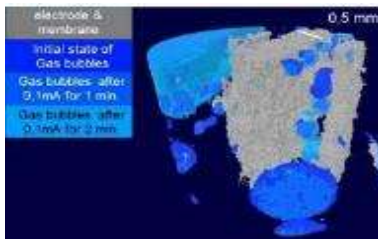
Forschung



Entwicklung



Service



Öffentliche Förderprojekte
Doktorarbeiten mit Industriepartnern



Gemeinsame Entwicklungsprojekte,
Troubleshooting, Post-Mortem,.....



Testdienstleistungen zu
Batterien und Brennstoffzellen

ZSW Batterieforschung: Vom Material bis zum System seit mehr als 30 Jahren



Kathoden- und Anodenmaterialien

Alternative, nachhaltige Elektrodenfertigung

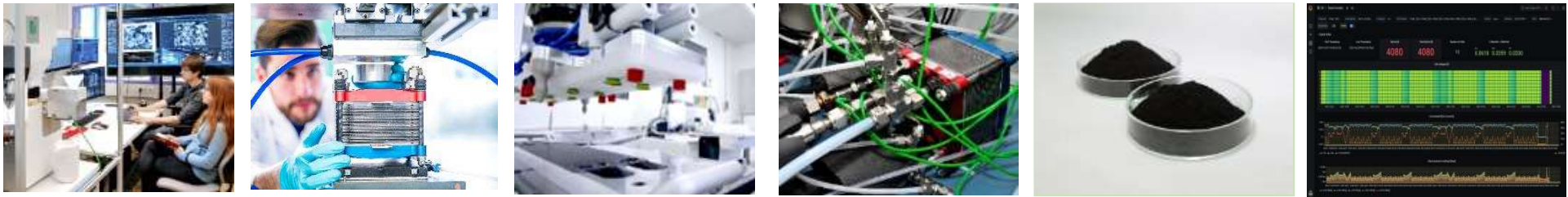
Forschungsproduktionslinie & **Powder-Up!**

Systemtests, Sicherheits- & elektrische Prüfung

Elektrodenabfälle aus der Produktion und Rückgewinnung von Metallen

Diverse Projekte und Kooperation

ZSW Brennstoffzellen: Von den Komponenten über Systeme bis zum Datenmanagement



Materialien

Komponenten

Stacks &
Herstellung

Systeme &
Testung

Recycling

Digitali-
sierung & AI

Katalysatoren,
Membranen, CCM,
MEA

Modellierung
Charakterisierung
Qualifizierung
Stack-Konstruktion

Forschungsfabrik für
Stack-Montage und
Inbetriebnahme
HyFaB

Große Infrastruktur
für Tests von
Brennstoffzellen

Rückgewinnung
von Platin und
Ionomer

Verschiedene
Projekte &
Kooperation mit dem
ZSW Stuttgart

Energiespeicher: Rückgrat und Bindeglied der Energieversorgung

Gleichen das wechselnde Angebot an grünem Strom aus - frei von CO₂ Emissionen



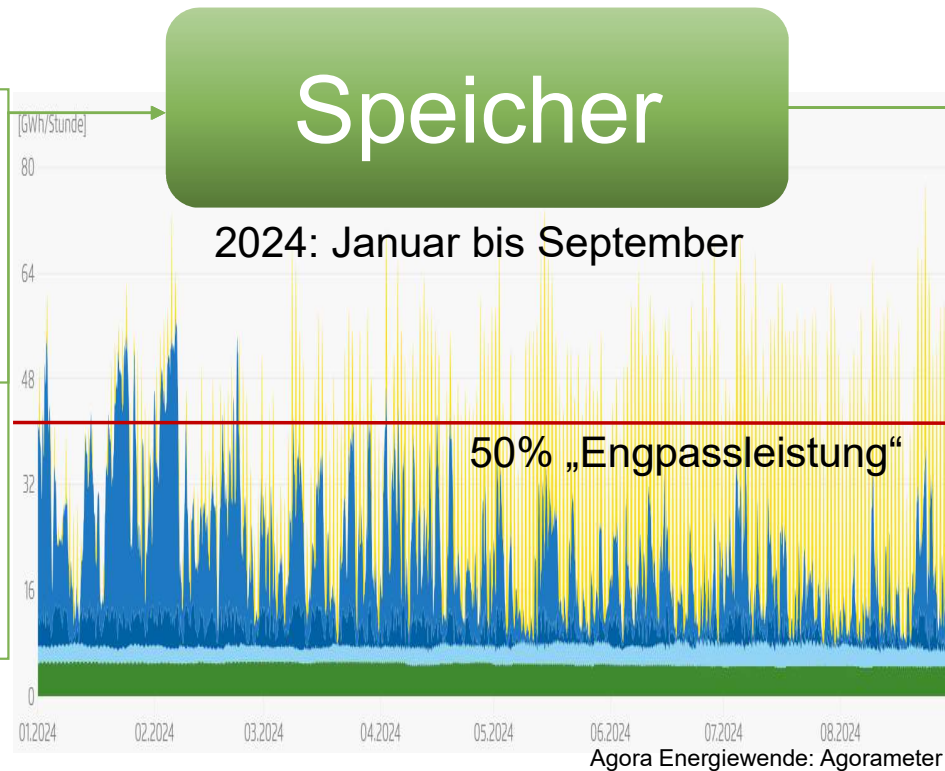
Tomasz Wyszomirski, Getty Images/iStockphoto



Quelle: Focus online



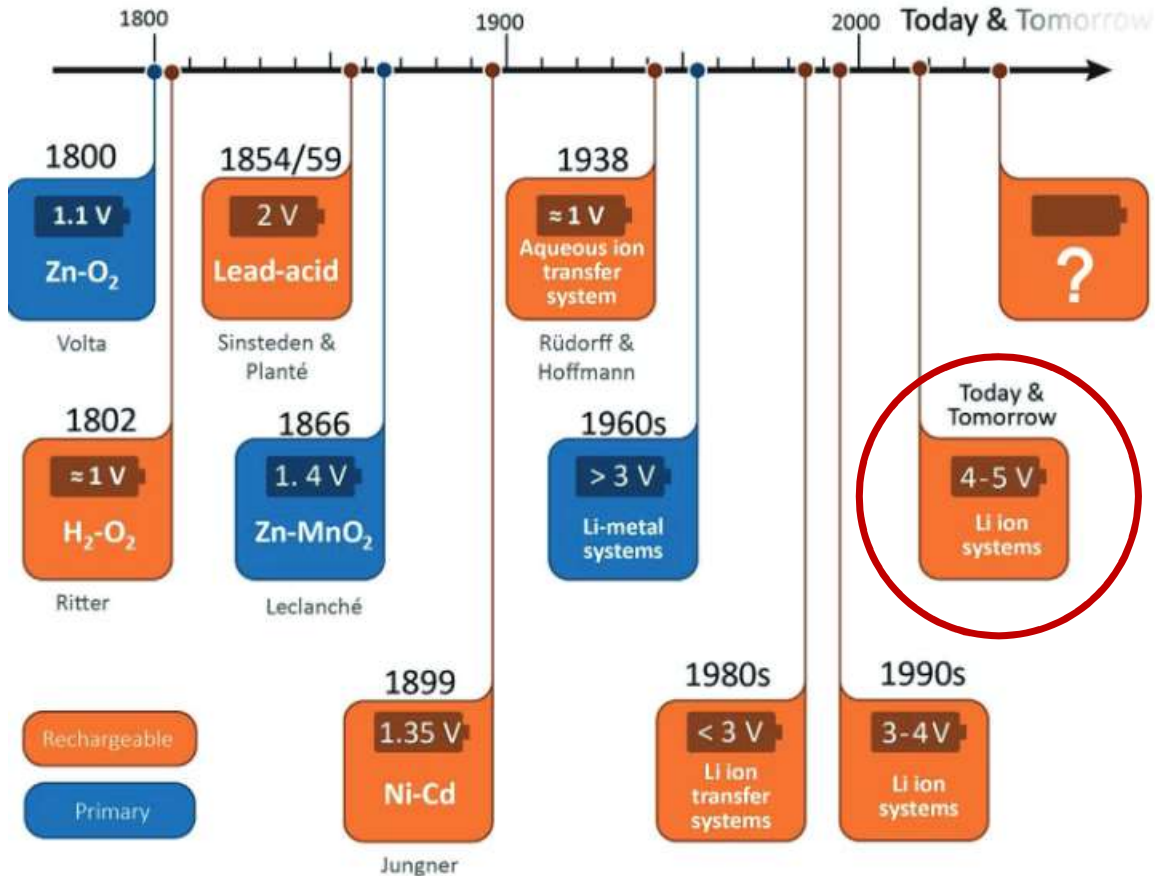
Quelle: biogasanlagen-info.de



Quellen: Viessmann / Feudenberg / Imago Images / Pixabay / Pixabay / Siemens

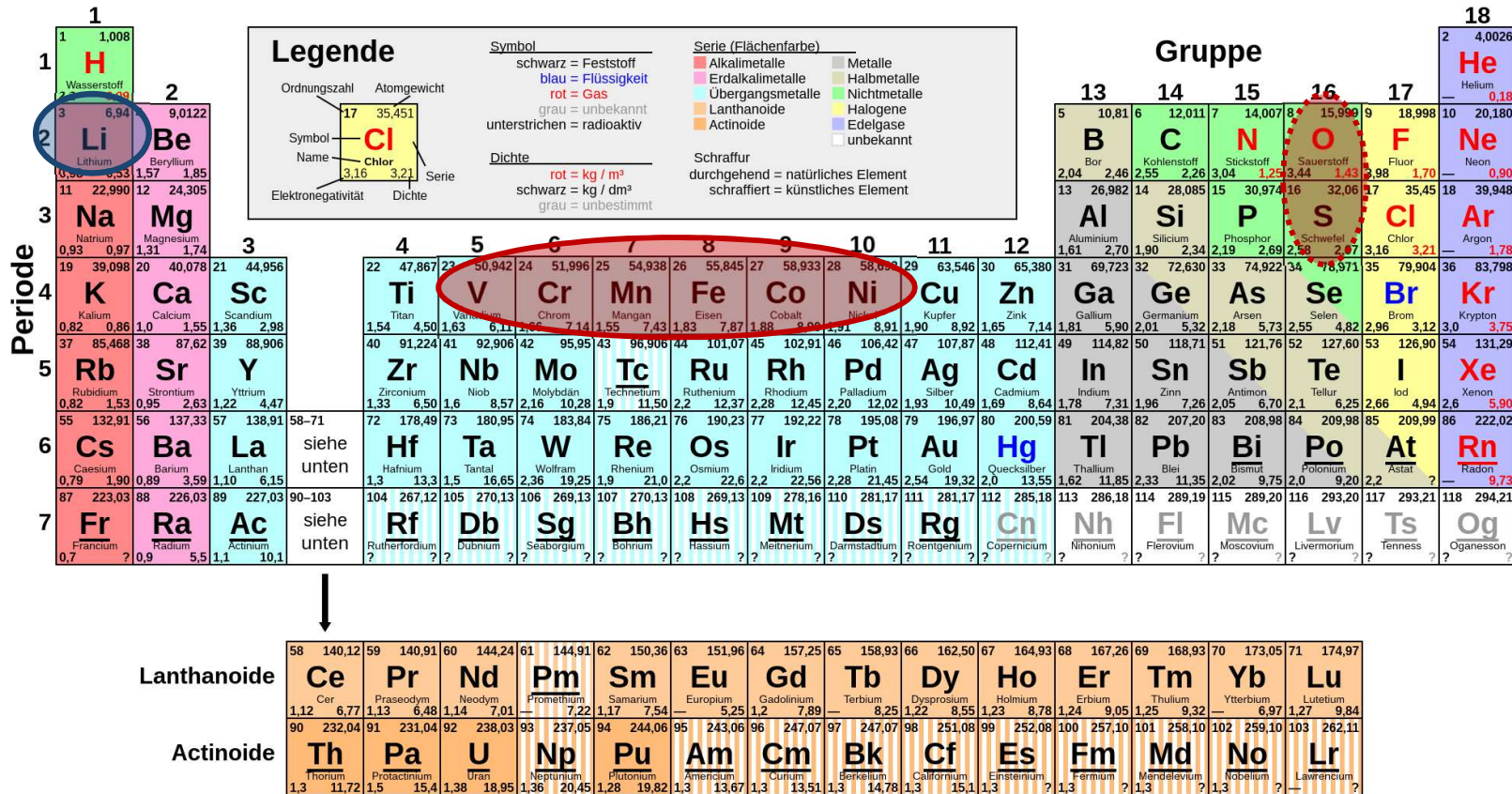
Historie der Batteriespeichertechnologie

Lithium-Ionenbatterien definieren heute den Stand der technik



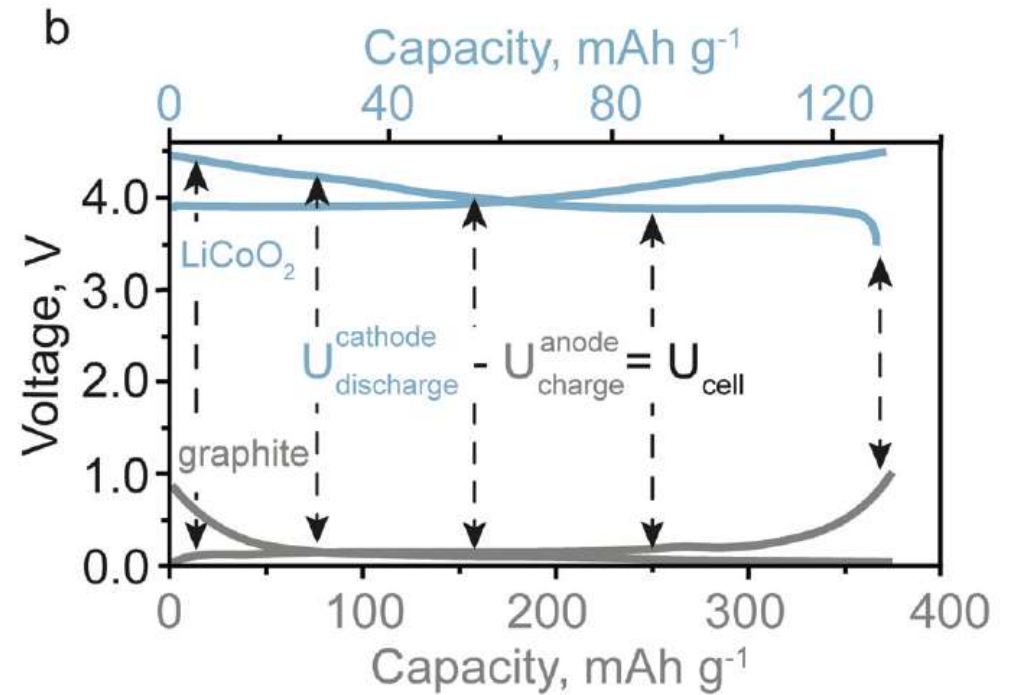
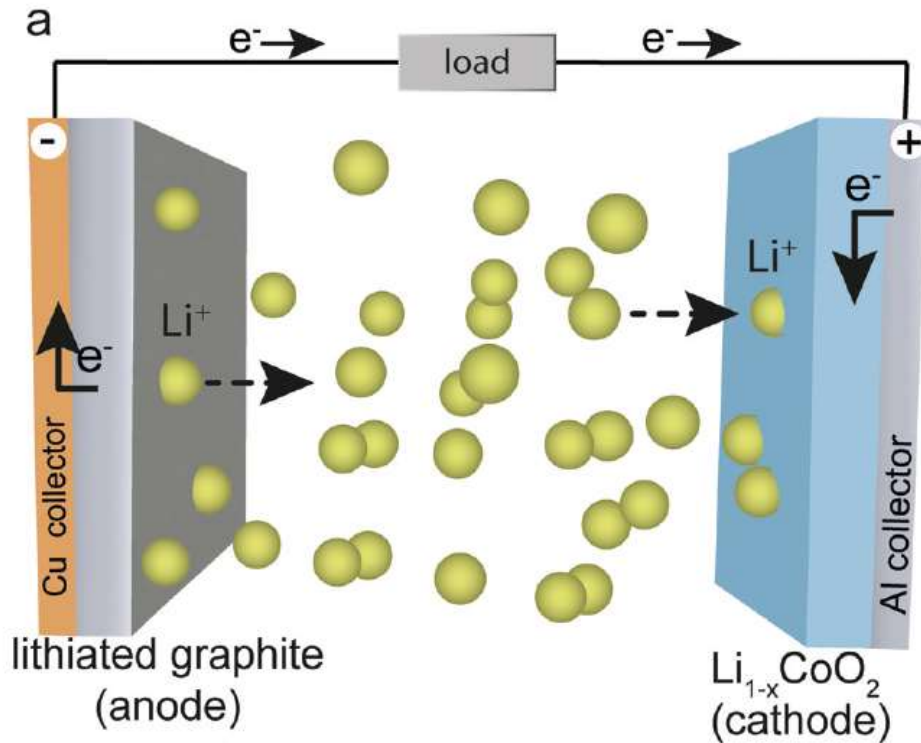
M. Fichtner et al.; Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ perspective; Adv. Energ. Mater.; **12**; 2102904 (2022)

Relevante Elemente für Li-Ionen-Batterien



Funktionsschema einer Li-Ionenbatterie

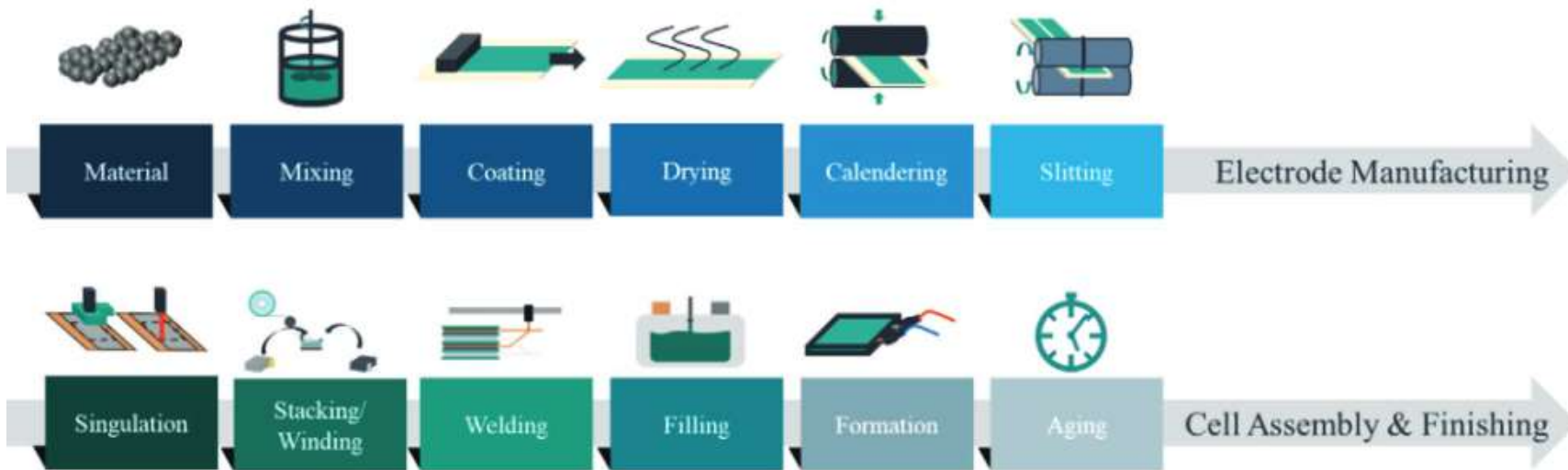
Lithium Ionen werden zwischen Wirtsstrukturen wie zwischen Regalen hin und her geschoben



M. Walter et al.; Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries; New J. Chem.; **44**; 1677-1683 (2020)

Fertigungsablauf für Li-Ionenzellen

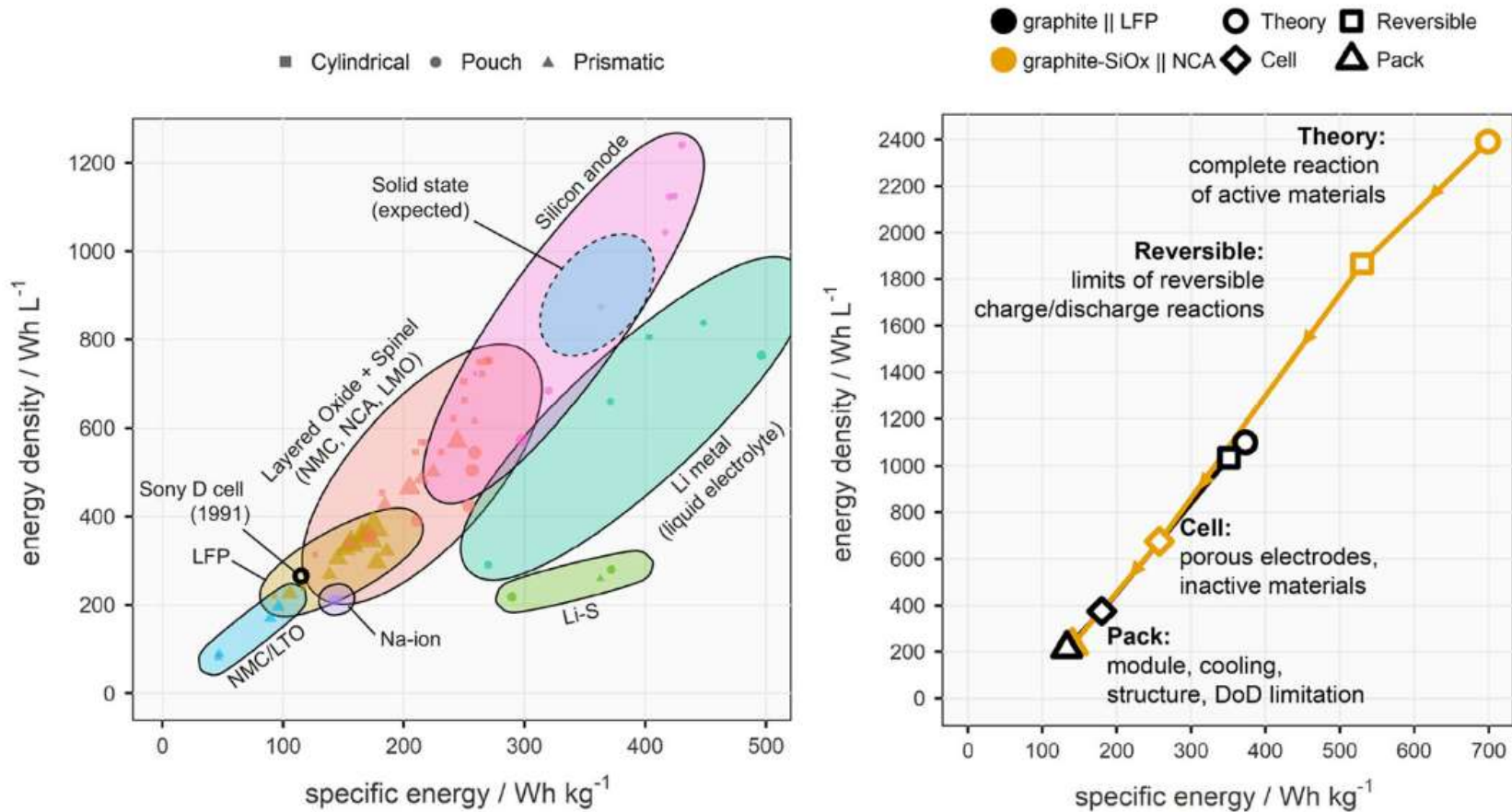
Komplexer, mehrstufiger Prozess, der aber für großen Stückzahlen beherrscht wird



M. Fichtner et al.; Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ perspective; Adv. Energ. Mater.; **12**; 2102904 (2022)

Spezifische Energie und Energiedichte von Li-Batterien

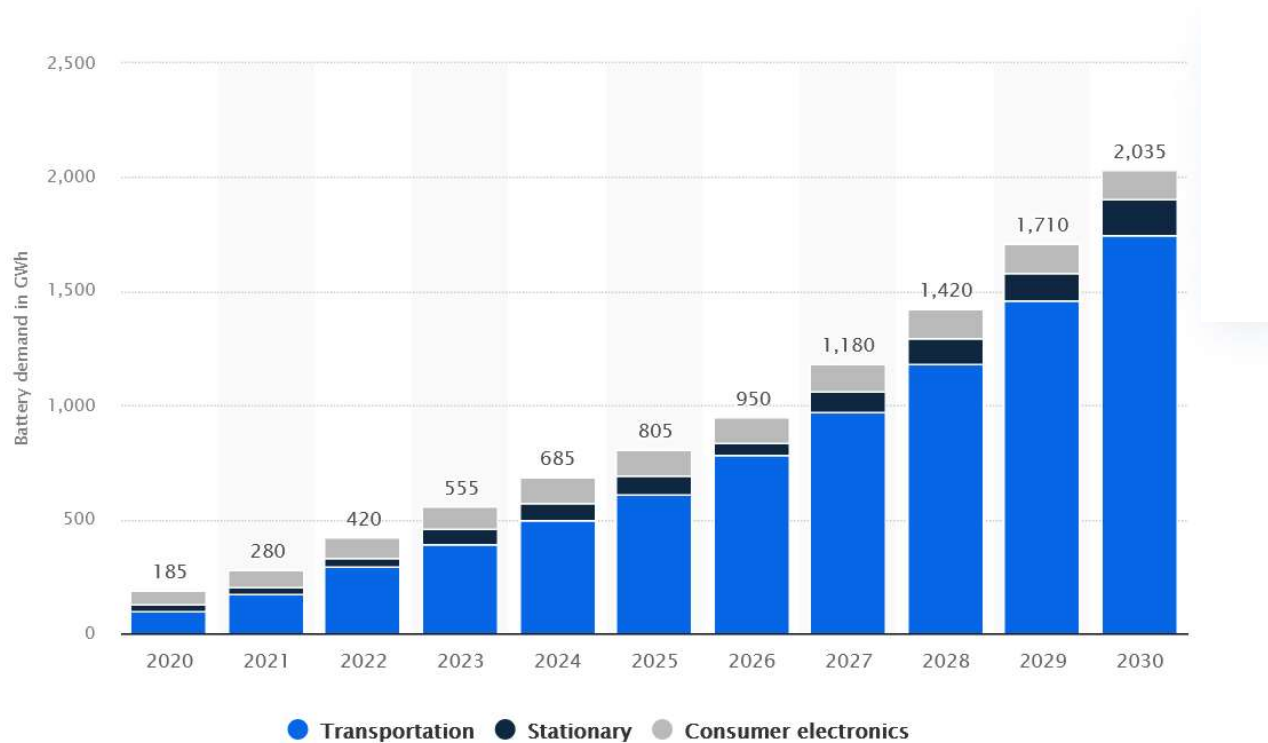
Erreichbare Werte liegen bei ca. 250 Wh kg⁻¹ bzw. 600 Wh l⁻¹



J.T. Frith et al.; A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries; Nature Communications; 14; 420 (2023)

Prognose des weltweiten Bedarfs an Batterien

Verkehrsanwendungen dominieren, hoher Bedarf an Lithium basierten Batterien



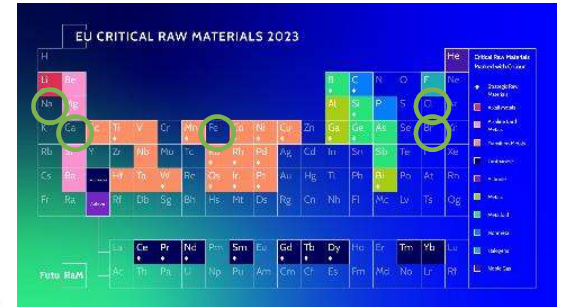
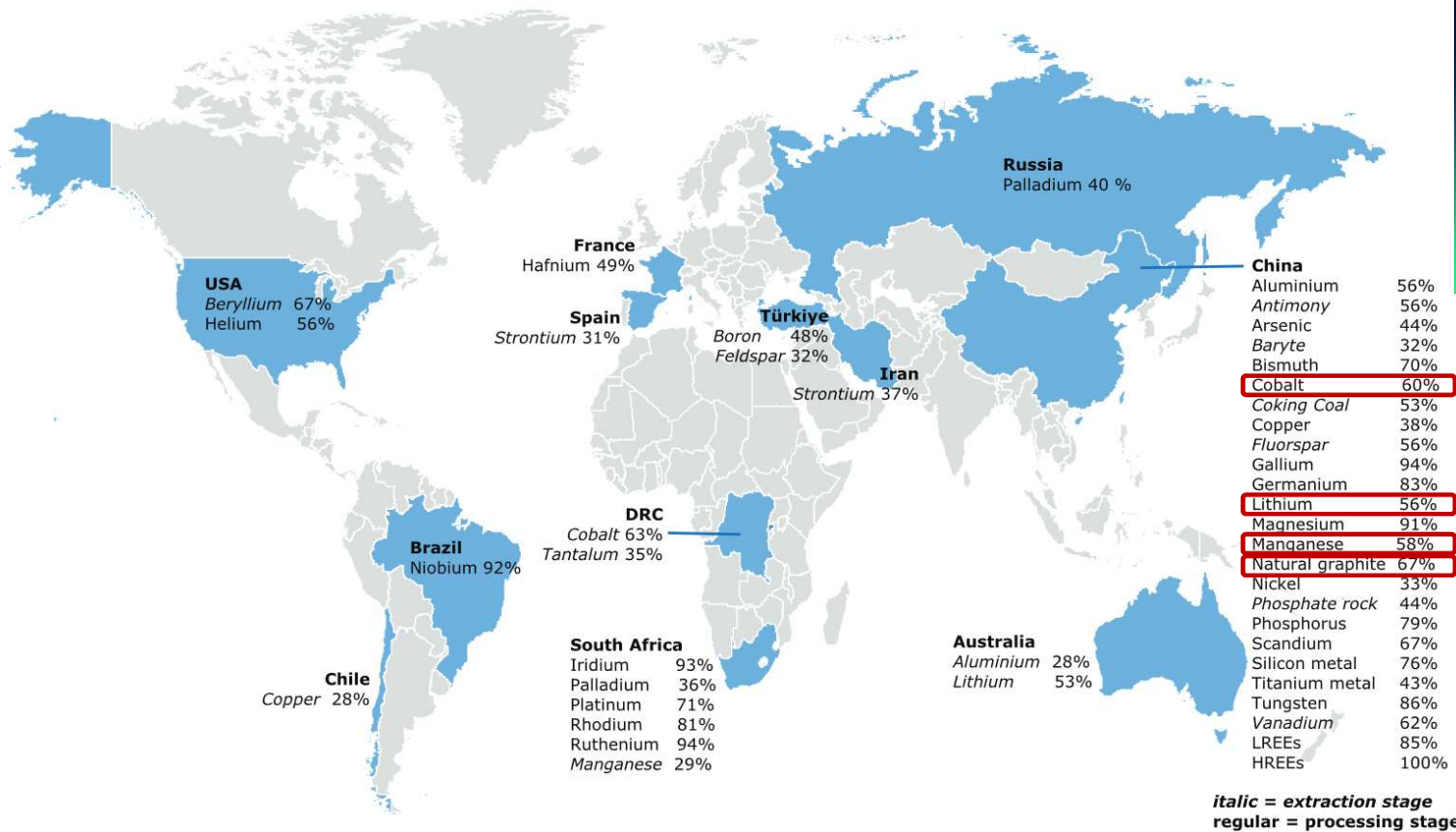
Details: Statista estimates; BloombergNEF; US Department of Energy; 2020

© Statista 2024

<https://www.statista.com/statistics/1103218/global-battery-demand-forecast/>

Rohstoffe

Erhebliche Abhängigkeit von China, vor allem bei aufbereiteten Rohstoffen



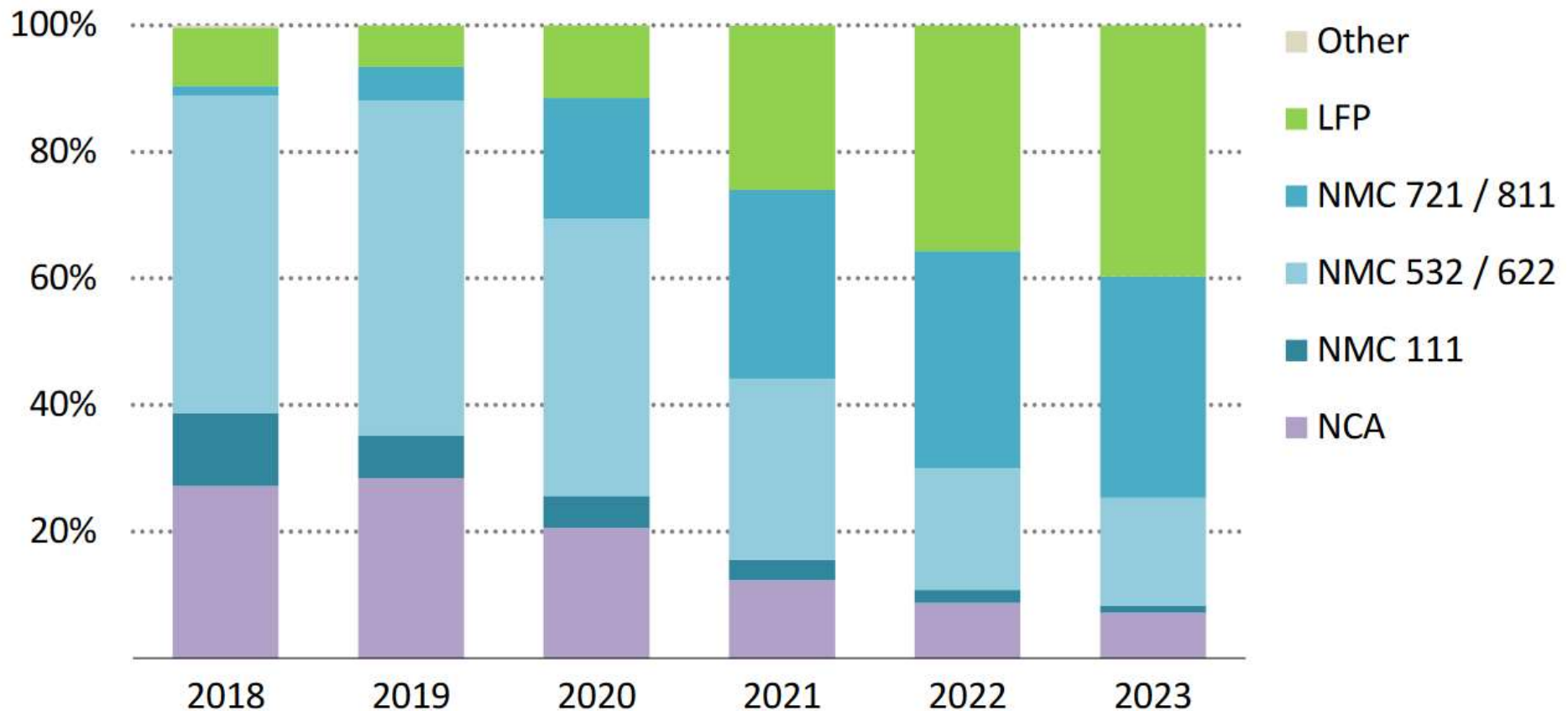
<https://futuram.eu/download/eu-critical-raw-materials-2023/>

Mehr als die Hälfte der weltweiten Aufbereitung für Li und Co geschieht in China.

85% der Li-Ionen Batteriezellproduktion kommt aus China

Aktivmaterialien auf der Positiven bei Fahrzeuganwendungen

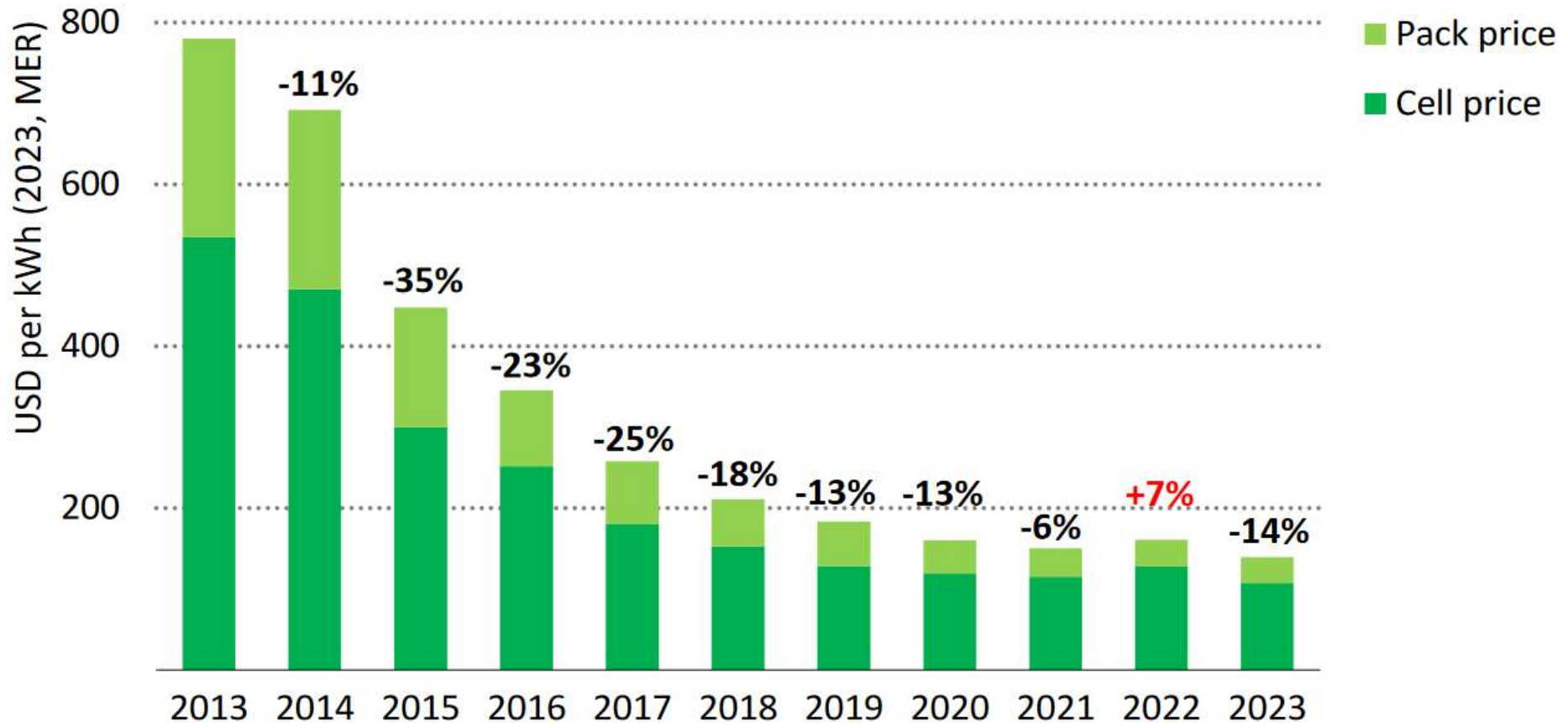
Nickel-Mangan-Kobalt (NMC) dominiert, aber Lithium-Eisenphosphat (LFP) gewinnt an Bedeutung



Batteries and secure energy transition, IEA, 2024

Preise für Lithium Ionenzellen / -batterien sinken stark

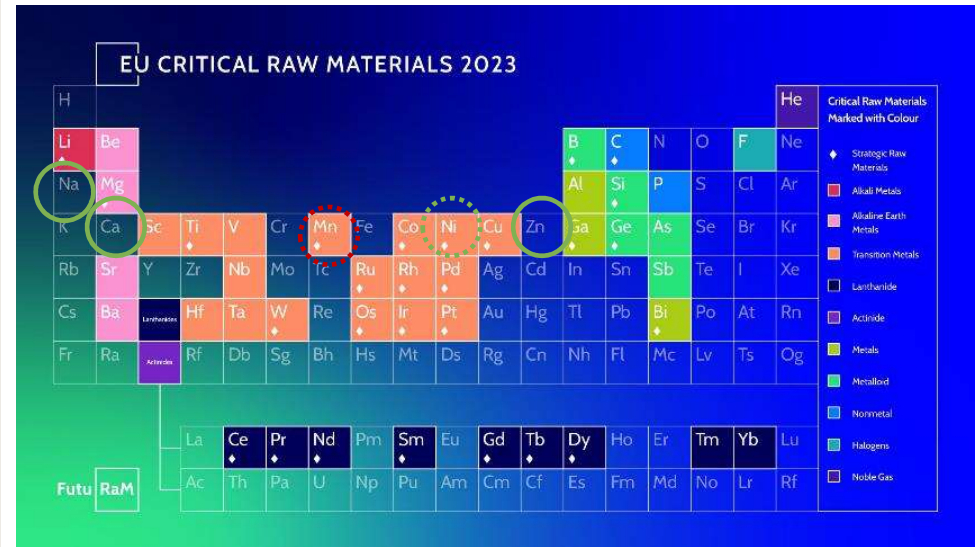
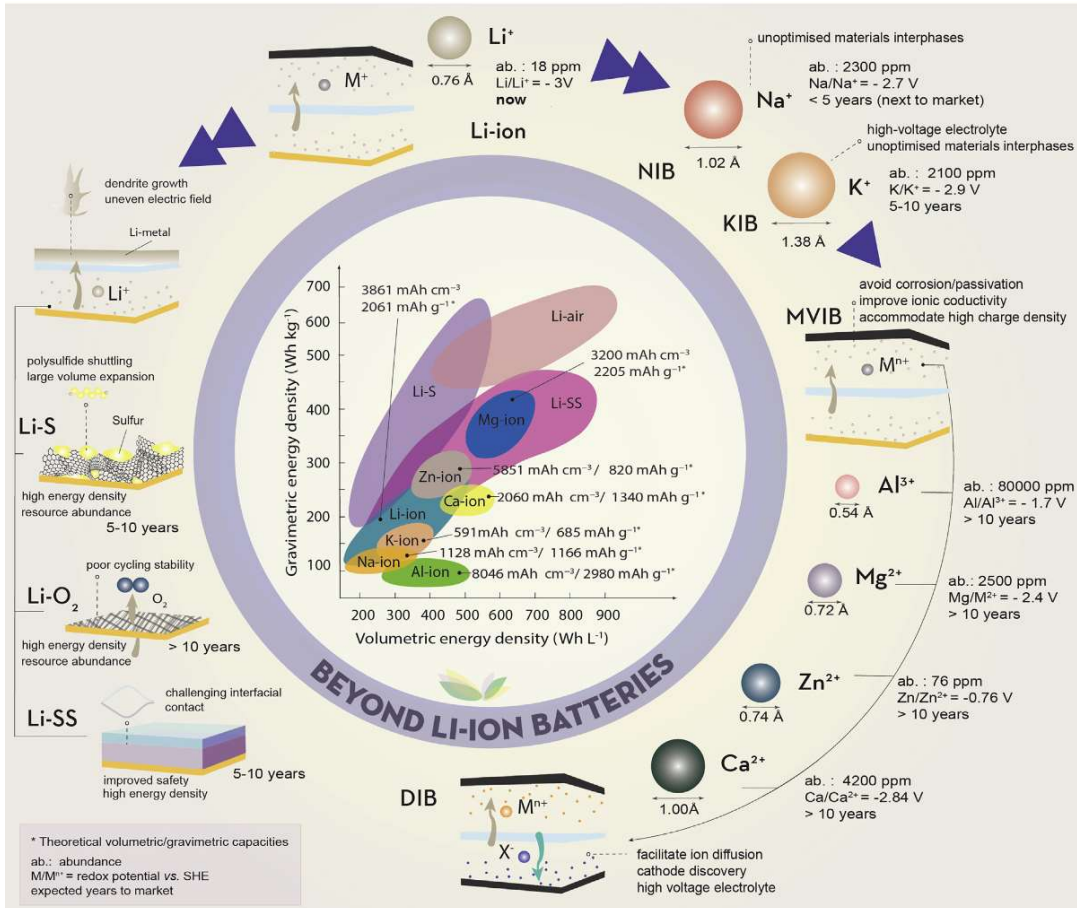
Für LFP wurden im Jahr 2023 teilweise weniger als 100 \$/kWh verlangt



Batteries and secure energy transition, IEA, 2024

Status und Herausforderungen für die Nachfolge von LIB

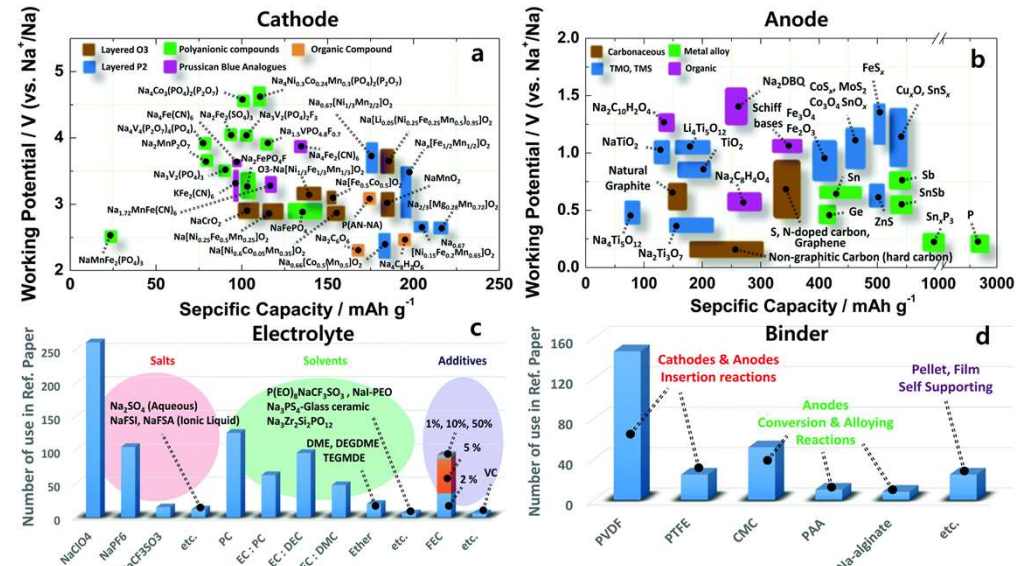
Alternativen auf der Negativen (links) und der Positiven (rechts)



H. Au et al.; Beyond Li-ion batteries: performance, materials diversification, and sustainability: One Earth, 5, 207-211 (2022)

Natrium Ionenbatterien: Technologieoptionen

Es gibt eine Vielzahl an Optionen

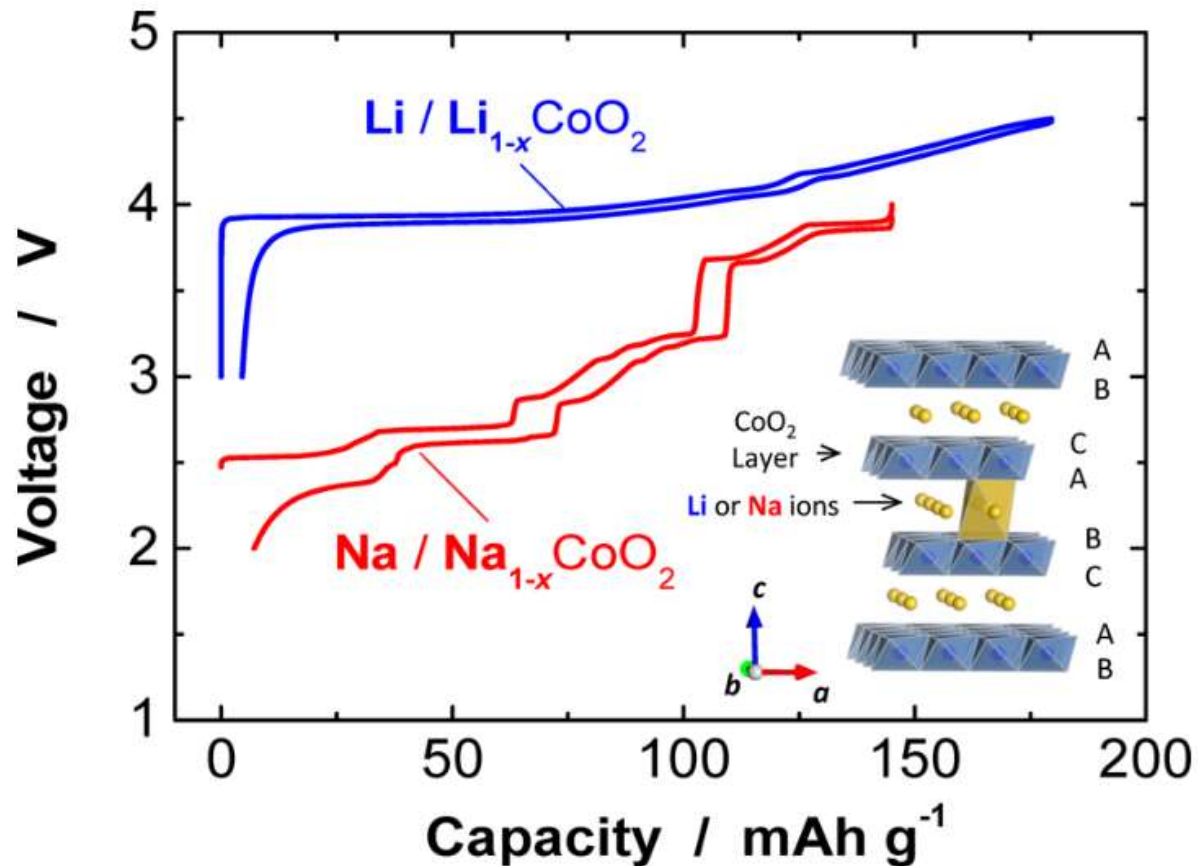


- Identische Arbeitsweise wie Li-Ionen Zellen (Rocking-Chair-Prinzip)
- Positive: Preußisch-Blau Analoge ($\text{Na}_x\text{Me}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), Schichtoxide (Na MeO_2), Polyanionen ($\text{Na}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3$)
- Negative: Kohlenstoff (Hard Carbon, Pyrolyseprodukt aus Reststoffen, Metalloxide)
- Stromableiter: beidseitig Aluminium
- Separator: poröse, mehrschichtige Polymere / Polymer Mineral Komposite, analog Li-Ionen
- Elektrolyt: Na-haltiges Leitsalz in organischen Lösungsmitteln (ähnliche Lösungsmittel wie Lithium-Ionen)
- Fertigungstechnik: Wie Li-Ionen

J.Y Hwang et al.; Sodium-ion batteries: present and future : Chem. Soc. Rev., **46**, 3519-3614 (2017)

Lade-Entladekurven von Li- und Na-Ionen Zellen mit MeCoO_2 Positiver

Niedrigere Spannung und gestufte Entladespannung bei Na-Ionenzelle



N. Yabuuchi et al.; Research Development on Sodium-Ion Batteries; Chem. Rev.; **114**; 11636-11682 (2014)

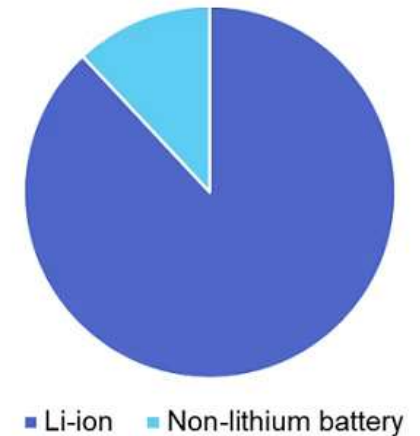
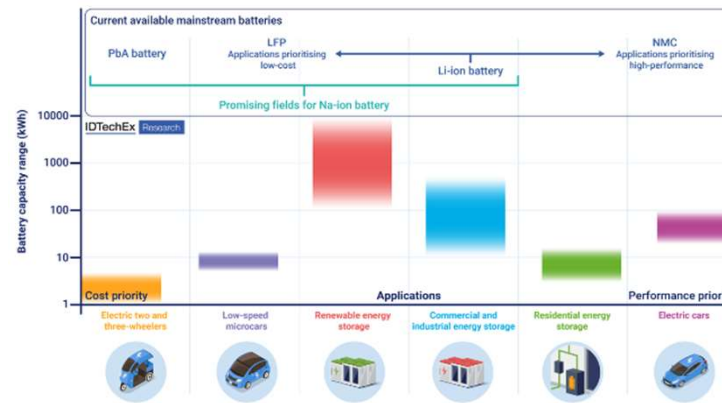
Na-Ionenbatterien sind auf dem Weg in den Markt

Na-Ionenbatterien begleiten Li-Ionen in den markt

- Argumente für Na-Ionenbatterien
 - Niedrigere Rohstoffkosten und Rohstoffverfügbarkeit
 - Fertigungstechnik kompatibel mit Li-Ionen Batterien
 - Erhöhte Sicherheit bei Tiefentladung
 - Schnelllade- und kaltstartfähig
- Hersteller
 - CATL (China)
 - Faradion (UK)
 - HiNa Battery Technology (China)
 - Natron Energy (U.S.)
 - TIAMAT (Frankreich)
 - Und viele andere entwickeln
- Erste Produkte wurden ausgerollt
 - Fahrzeugantrieb (JAC, JMEV)

Voraussichtlicher Marktanteil Na-Ionenbatterien 2025

Quelle: ID TechEx



z.B. Sehol 10 EX
 Kapazität: 25 kWh
 Spezifische Energie 120 Wh kg⁻¹
 Laderate: 3-4 C, (10%-80% SoC in 10 min)
 Reichweite: 252 km
 Bild: JAC

Natrium / Schwefel Hochtemperaturbatterie für stationären Einsatz (in Japan), eine Exkursion

- Über 40 wirtschaftlich erfolgreiche Anwendungen
- Seit 2003 in Japan in Betrieb (alle im MW Bereich)
- Anwendung:
 - Lastglättung
 - Aufrechterhaltung der Stromversorgung
- Größter *NaS* Speicher (Hitachi, NGK):
 - 9.6 MW
 - 57.6 MWh
- Erster *NaS* Speicher in Deutschland seit 2012 (Yunicos)
 - 1 MW



Quelle: <http://www.energie-experten.org/>

Zink-basierte Systeme

Ein Wiedersehen mit alten Bekannten

Zink-Nickel

- Eigenschaften
 - Zyklfestigkeit: 600 – 1 500 Zyklen
 - Wässriger Elektrolyt, geringe Brandgefahr, erhöhte Sicherheit
 - Etablierte Recyclingpfade
 - Fertigungstechnologie bekannt aus Metallhydrid-Nickel
- Herausforderungen
 - Geringere spezifische Energie ($\sim 100 \text{ Wh kg}^{-1}$) bzw. Energiedichte (280 Wh l^{-1}) als Li-Ionen (und Na-Ionen)
- Kommerzielle Produkte sind verfügbar



Zink-Manganoxid

- Eigenschaften
 - Bekannt als Primärzelle
 - Wässriger Elektrolyt, geringe Brandgefahr
 - MnO_2 ist kostengünstiger als Ni(OH)_2
- Herausforderungen
 - Geringe Materialausnutzung im konventionellen Aufbau
 - Geringe Zyklfestigkeit
- Intensive Entwicklungsarbeiten
 - Mehrere Start-Up Unternehmen sind aktiv
 - Anwendungspotenzial für USV bzw. saisonale Energiespeicherung

Wiederaufladbare alkalische Zn-MnO₂ Batterie

Forschungsprojekte RAMSES & ORRCABATT

Einzelzelltests

MnO₂ Elektrode

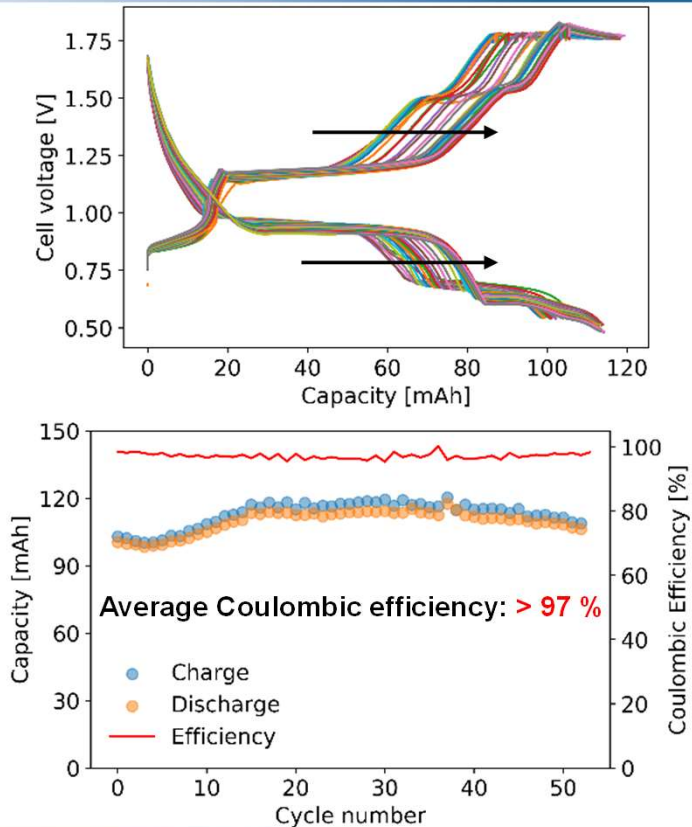
- Elektrodenfläche: 12 cm²
- Kapazität: 20 mAh·cm⁻²
- Gesamtkapazität 240 mAh
- Beladung: 40 wt%. MnO₂

Zn Anode

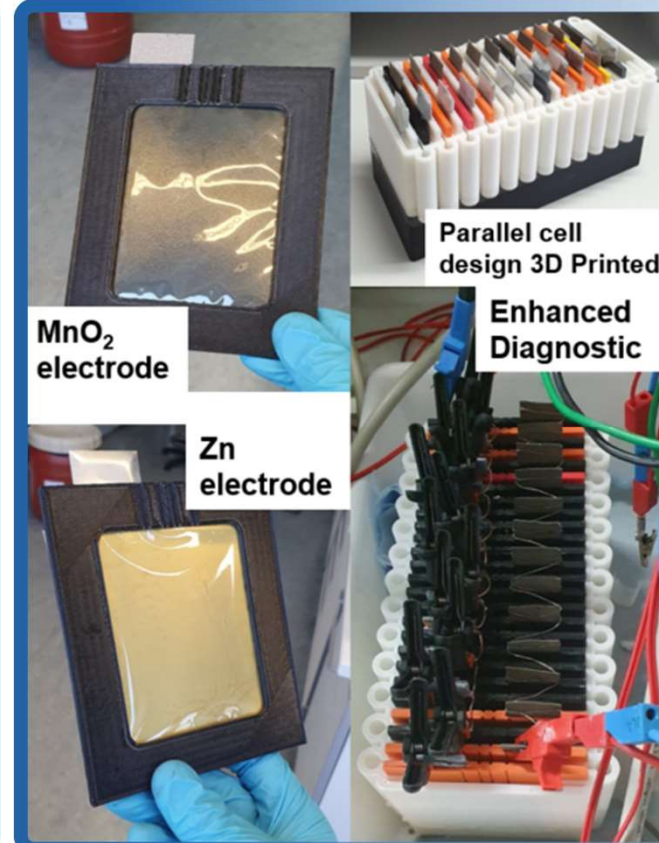
- Elektrodenfläche: 12 cm²
- Kapazität: ~100 mAh·cm⁻²
- Gesamtkapazität: 1.2 Ah

Testing conditions

- Elektrolyt: 6M KOH
- Stromdichte: 2 mA·cm⁻²
- D.o.D.: 50 % (w.r.t. MnO₂)



Batterie



Technical specification:

- 3 Drei Blöcke in Reihe
13 Zellen pro Block
parallel
- 39 MnO₂ Elektroden
- 39 Zn Elektroden
- Kapazität: ~ 32.5 Ah
- **Batteriespannung:**
~ 3 V
- **Energie: ~ 97.5 Wh**

Projektziel:

45 Wh

~ 50 % D.o.D des Demonstrators!

Charakteristische Eigenschaften von Redox-Flow Batterien

Die elektrochemischen Reaktionen finden an inerten, porösen Elektroden statt (typischerweise Kohlenstoff)

Aktivmaterialien befinden sich gelöst im Elektrolyten in flüssiger Phase

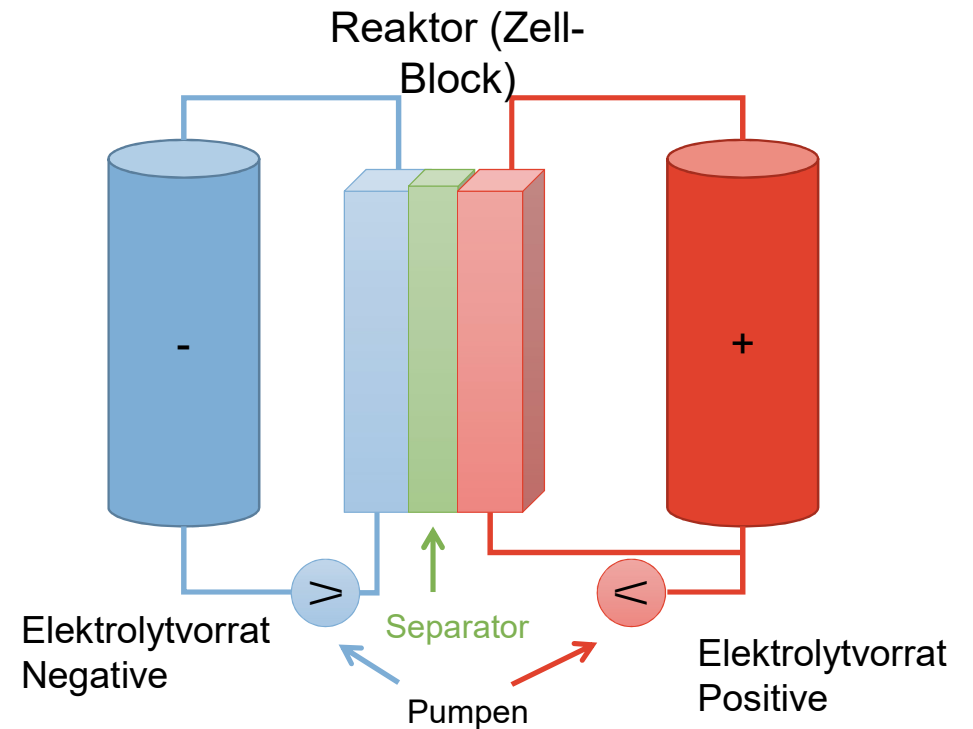
Speicherung in separaten Tanks

Leistung und Kapazität sind unabhängig voneinander dimensionierbar

Leistung: Bestimmt durch den Zellblock

Kapazität: bestimmt durch die Größe der Tanks

Nebenaggregate sind erforderlich



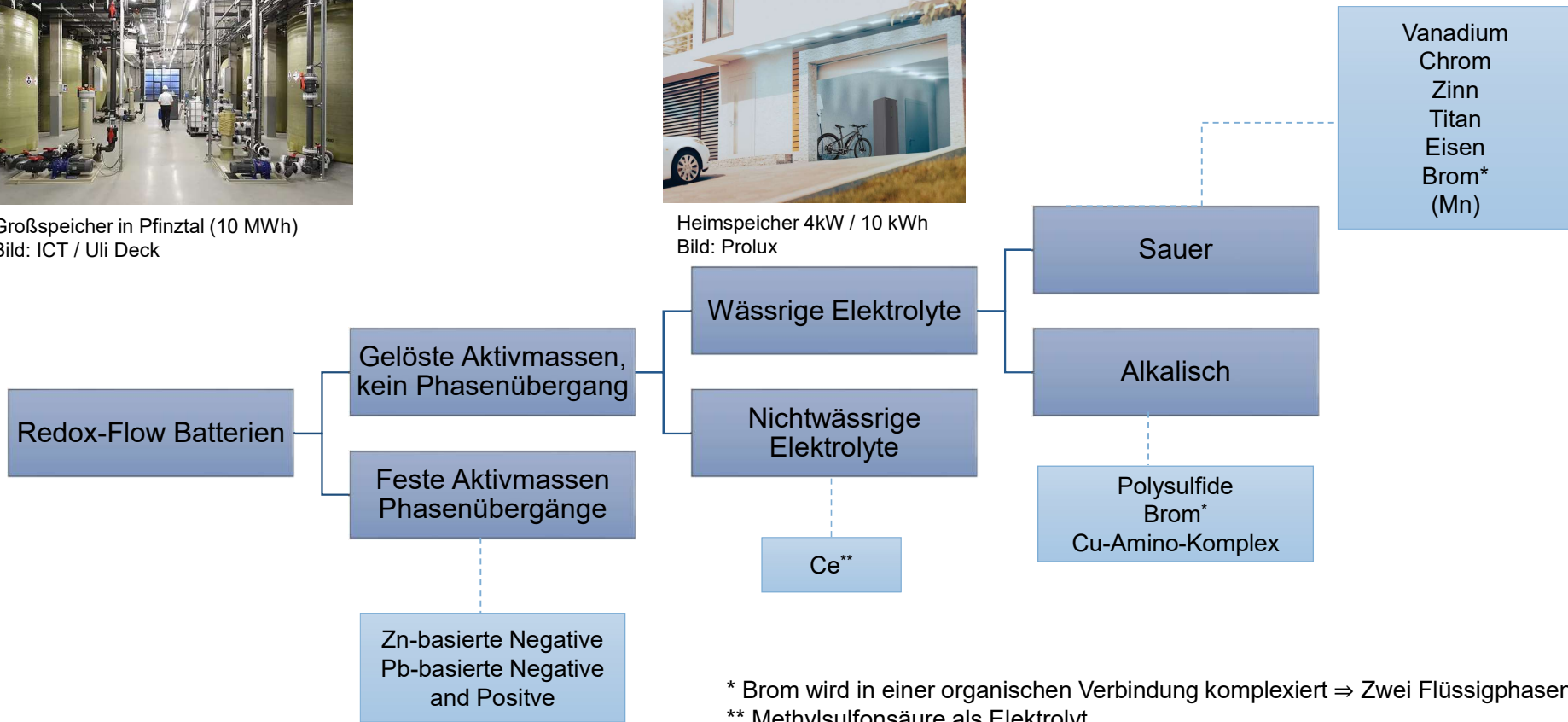
Klassifikation von Redox-Flow-Batterien



Großspeicher in Pfinztal (10 MWh)
Bild: ICT / Uli Deck



Heimspeicher 4kW / 10 kWh
Bild: Prolux



* Brom wird in einer organischen Verbindung komplexiert ⇒ Zwei Flüssigphasenases

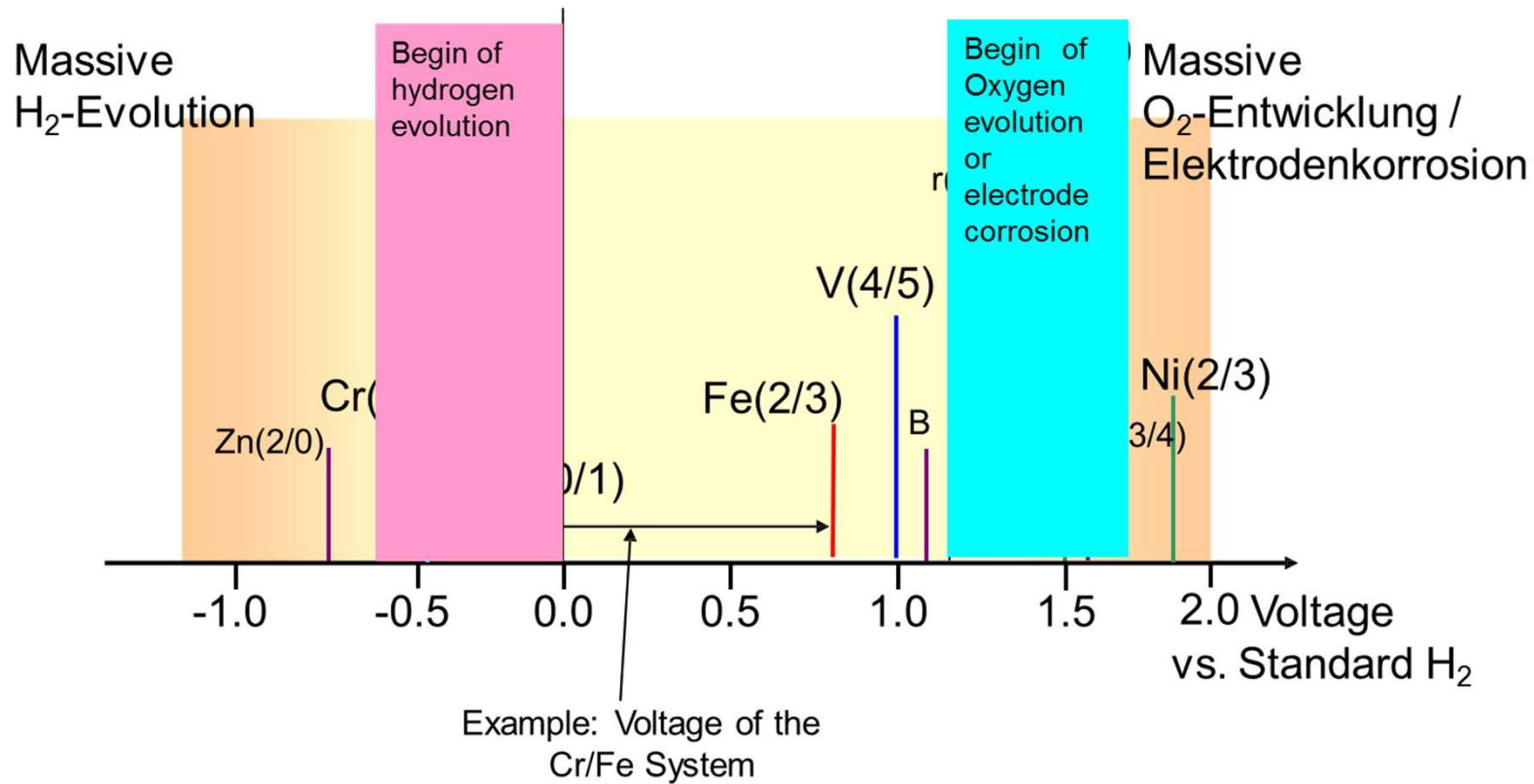
** Methylsulfonsäure als Elektrolyt

Erfolgreich umgesetzte Redoxpaare

System	Einzelzellspannung OCV [V]	S stromdichte [mA/cm^2]	Coulombcher (Ah) Wirkungsgrad [%]	Energie (Wh) Wirkungsgrad [%]
<i>Fe/Cr</i>	1.19	6.5	81	66
<i>Bromine/Polsulfide</i>	1.36	60	90	67
<i>Vanadium/Vanadium</i>	1.26	80	90	72 – 81
<i>Zinc/Bromine</i>	1.82	80	< 85	80

Mögliche Redoxpaare

Nicht alle Redoxpaare liegen im Stabilitätsfenster des wässrigen Elektrolyten



Konzepte mit organischen Redoxpaaren in wässrigen Elektrolyten

Die richtige / verträgliche Kombination aus Redoxsystem und Elektrolyt wird noch gesucht

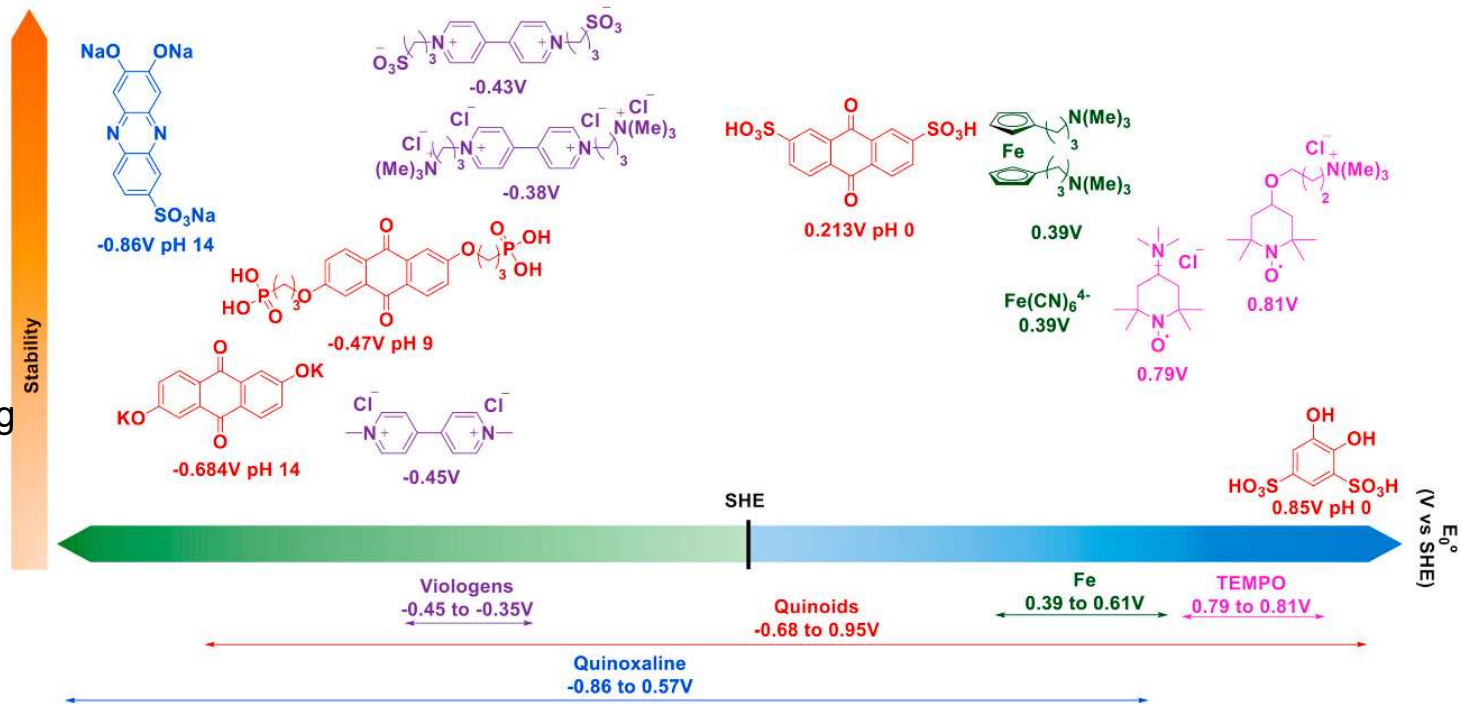
- Organische Moleküle für die Negative

- Benzoquinon / anthraquinon
- Phenazin
- Viologene
- Eisen Komplexe
- TEMPO Derivate

- Molecular engineering zur Anpassung des Redox-Potenzials

- Earth abundant elements
- Reduzierte Selbstentladung

- Übertragung mehrerer Elektrodnen



E.Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, etc. Journal of Power Sources; (2021); 481; 228804

Zusammenfassung

- Eine Kernherausforderung der Energiewende ist die zeit- und ortsgerechte Bereitstellung von Energie aus Erneuerbaren
 - Dazu sind in Zukunft vermehrt Energiespeicher erforderlich, auch im dezentralen Einsatz
- Lithium basierte Systeme dominieren mittlerweile den vor allem durch die Elektromobilität aufgespannten Markt
 - Erhebliche Kostenreduktion bei Li-Systemen eröffnen weitere Märkte
 - Herausforderung im Hinblick auf Rohstoffverfügbarkeit und Abhängigkeiten
 - Anforderungen an stationäre Batterien haben unterschiedliche Anforderungen
 - Geringere Ansprüche an Gewicht und Volumen
 - Höhere Ansprüche an Sicherheit
- Natrium-Ionen-Batterien zeichnen sich als Alternativen ab
 - Geringere Kosten und höhere Verfügbarkeiten von Rohstoffen
- Zink basierte Systeme sind eine weitere Alternative
 - Hohe Sicherheit, veränderte Rohstoffbasis, ggf. geeignet für saisonale Speicherung
- Redox-Flow Systeme zeichnen sich durch hohe Zyklenfestigkeit und Variabilität aus
 - Langfristige Chancen durch organische Aktivmaterialien

VIELEN DANK FÜR IHR INTERESSE

Ludwig Jörissen

E-Mail: Ludwig.joerissen@zsw-bw.de



Stuttgart



Ulm



Ulm eLaB



Ulm HyFaB



Solartestfeld



Windtestfeld