

Kapitel 5:

Elektrochemische Zellen zur Energie-Speicherung und Energie-Umwandlung

5.1 Brennstoffzellen

5.2 Batterien

5.2.1 Lithium-Ionen-Batterie

5.2.2 Redox-Flow-Batterien

1

Terminology

Specific energy: energy per unit weight

Galvanic cell: converts chemical energy into electrical energy

Electrolytic cell: converts electrical energy into chemical energy

Batteries: store electrical energy in chemical species

Fuel cells: convert the energy of chemical processes directly into electricity

Primary batteries: only can convert chemical energy into electrical energy (reaction is not reversible)

e.g. Leclanché Cell ($\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{ZnCl}_2/\text{MnO}_2$)

Secondary batteries: are rechargeable (almost reversible electrode processes)

e.g. lead-acid battery

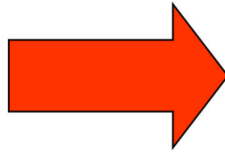
Transducer: *here*: converts between electrical and chemical quantities

2

5.1 Brennstoffzellen - früher und heute -



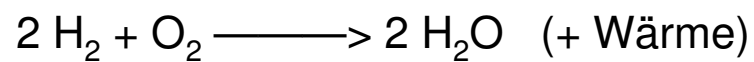
Sir William Robert Grove (1811 – 1896)
konstruierte schon 1839 die erste
Brennstoffzelle.



3

Von der Knallgasreaktion zur Brennstoffzelle

Knallgasreaktion



exotherme Reaktion



4

Fuel Cell

takes fuel and an oxidant (oxygen or air) and produces electricity and water

Anode: Oxidation of fuel, e.g. Hydrogen

Cathode: Reduction of Oxygen

reversible or regenerative fuel cell:

the fuel cell acts in both the charge and discharge reaction
(= redox flow battery)

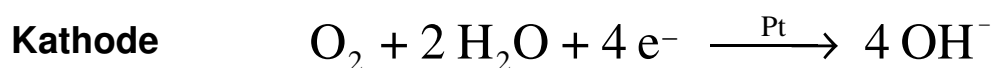
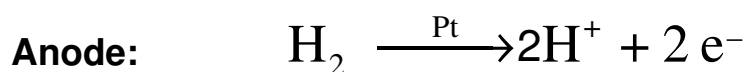
5

Alkalische Brennstoffzelle

Zelle mit **zwei** katalytisch wirkenden Redox-Elektroden:



alkalische Brennstoffzelle



Gesamtreaktion:

6

Brennstoffzelle mit Elektrolyt-Membran (sauer)

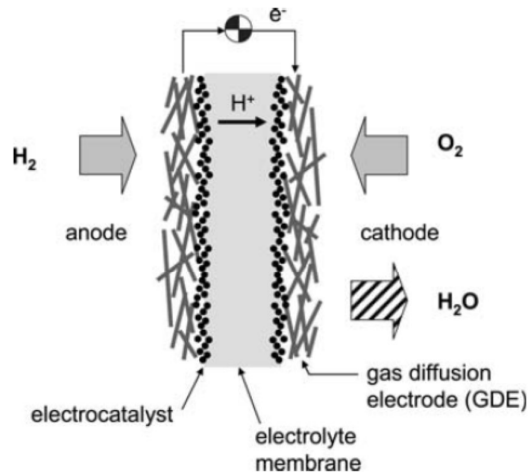


Fig. 2 Operating principle of a H_2/O_2 fuel cell with acidic electrolyte membrane. Protons are transported from anode to cathode, where water is formed

Anode:

Kathode:

Gesamt:

[Gub2008]

7

Bestandteile von Brennstoffzellen - einige Beispiele -

Brennstoffe, Katalysatoren, Elektrolyte

Reduktionsmittel (Brennstoff)

Wasserstoff, CO, Methanol, Erdgas, Biogas, Glucose

Oxidationsmittel

Sauerstoff, Luft

Elektroden

Gasdiffusions-Elektroden, Ti (vergoldet), C, leitfähiges Polymer

Katalysatoren

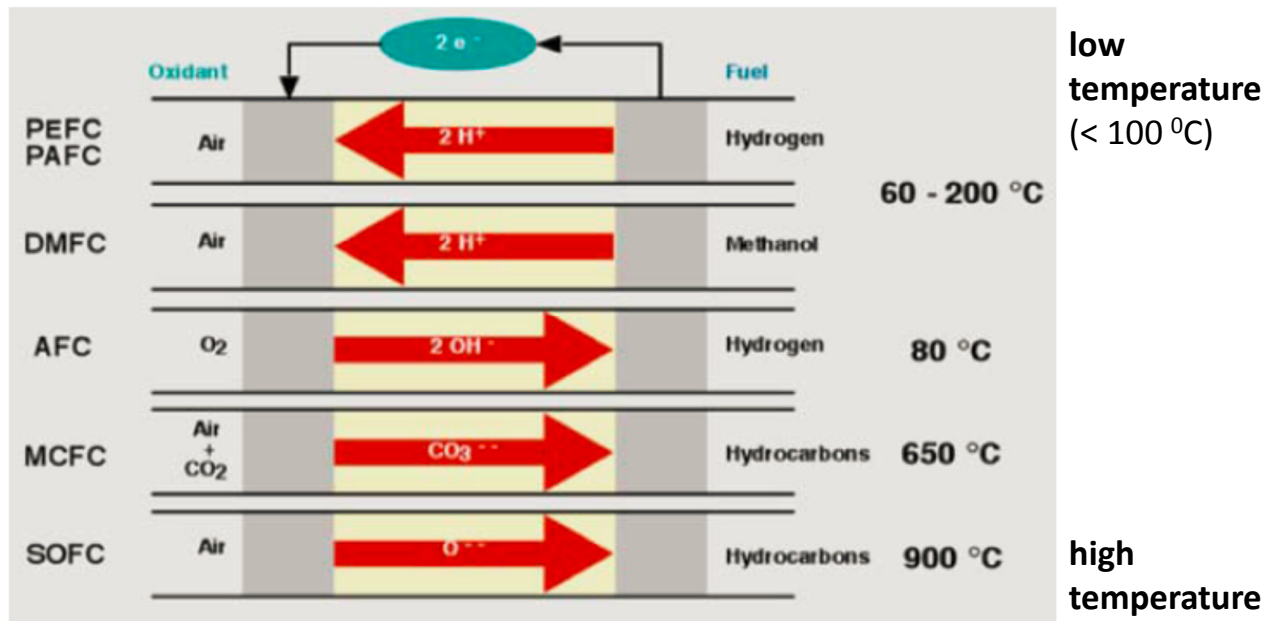
Platin- und andere Edelmetalle, Raney-Nickel*, Nickel/Nickeloxid, Wolframcarbid, Mo- und W-Sulfide, Chelate (z. B. Porphyrine)

Elektrolyte

KOH, Polymer-Elektrolyt-Membran (**PEM**; z.B. NafionTM), Phosphorsäure, Carbonatschmelzen, feste Oxide (SOFC)

* Al_xNi_y ; meist Al_3Ni_2 und AlNi_3 ; mit unregelmäßigen Poren, graues Pulver

Important fuel cell families considered today



PEFC (=PEMFC): Polymer electrolyte (membrane) fuel cell (**acid**)

PAFC: Phosphoric **acid** fuel cell

DMFC: Direct methanol fuel cell (**acid**)

AFC: **Alkaline** fuel cell*

MCFC: Molten carbonate fuel cell

SOFC: Solid oxide fuel cells

[Gub2008]

* pure O_2 to avoid carbonisation of alkaline electrolyte

9

Design of efficient fuel cells

High interfacial area of the three-phase boundary between

- gas, (*hint: soluble in aqueous solution*)
- electrolyte (ionic conductor), and
- electrode (electronic conductor).

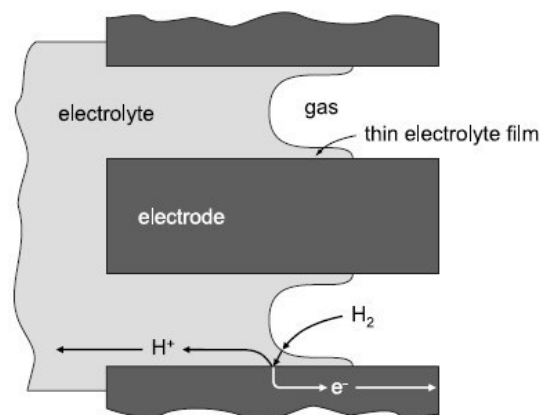


Fig. 6 Scheme of a three-phase boundary with an aqueous electrolyte

[Gub2008]

three-phase boundary: Dreiphasenzzone

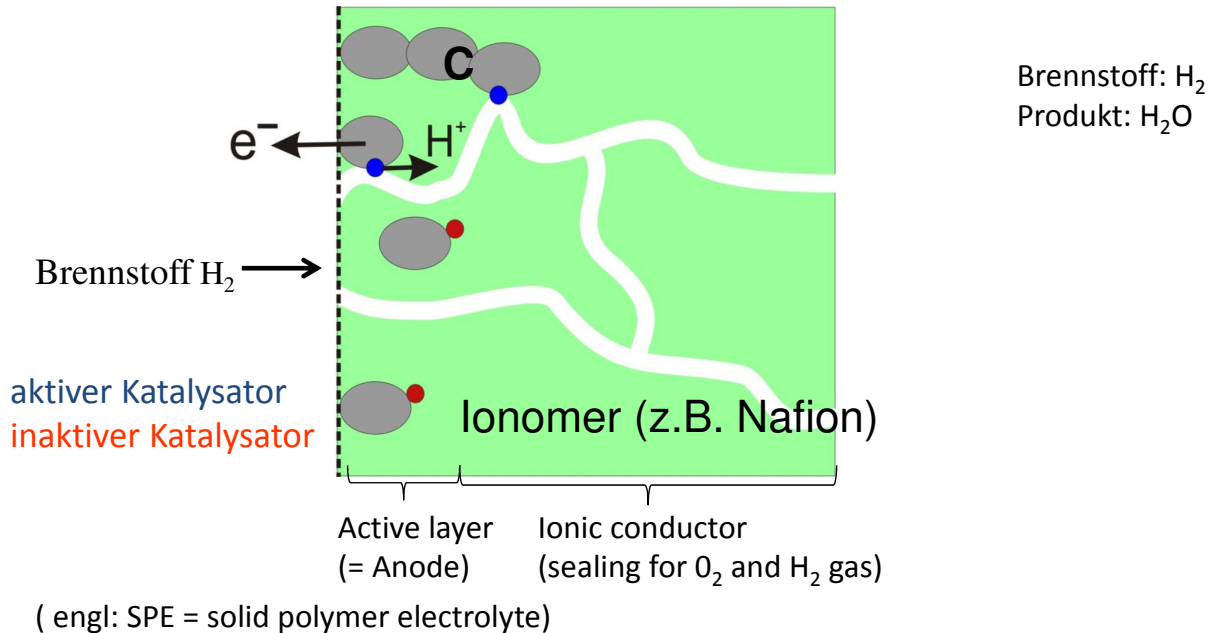
10

Design of efficient fuel cells

solid electrolyte fuel cell

interpenetrating network of electronic and ionic conductor material with porosity

PEM as an example:



11

Design of efficient fuel cells

Example: porous gas diffusion electrodes (GDE):

- High electrochemically active surface area
- Possible mass flow perpendicular to the electrode/electrolyte plane

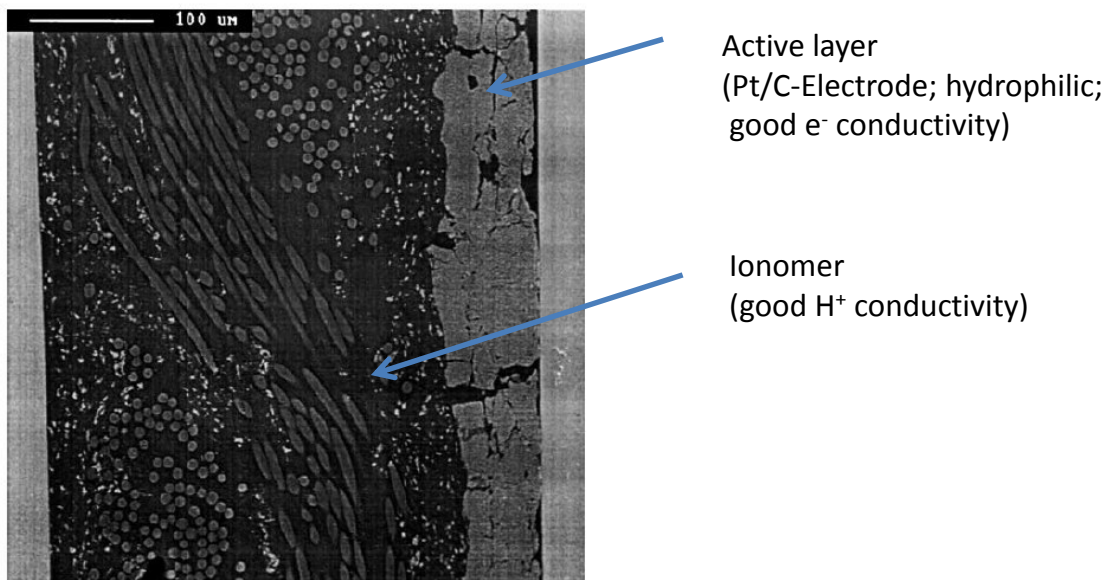


Fig.7 Gas diffusion electrode (E-Tek). Scanning electron micrograph of a cross section.
Left side: carbon cloth; right side: active layer with platinum on carbon particles

[Gub2008, p.5]₁₂

Cell Potential vs. Current Density

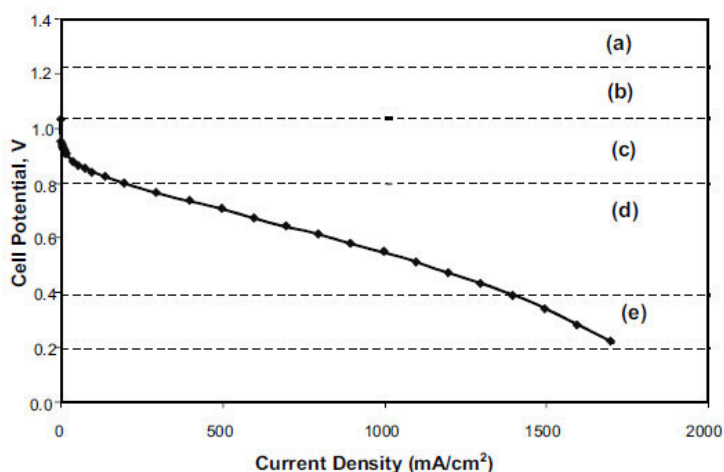


Figure 4.3. Typical cell potential vs. current density plot for a H_2/O_2 PEMFC operating at 80°C and 3 atm. Please refer to Table 4.6 for an explanation of the losses in cell potential marked with the letters in parenthesis.

Theoretical cell potential for current density = 0 : 1.23 V

TABLE 4.6
Overpotential Losses Encountered in Fuel Cells as shown in Figure 4.3

Region	Losses encountered in cell potential
(a)	Entropy change of reaction
(b)	Mixed potential of oxygen electrode and low rate of H_2 crossover to the cathode
(c)	Activation overpotential, predominantly at the oxygen electrode
(d)	Ohmic overpotential, predominantly in electrolyte
(e)	Mass transport overpotential

[Supr2006]

13

Power Density vs. Current Density

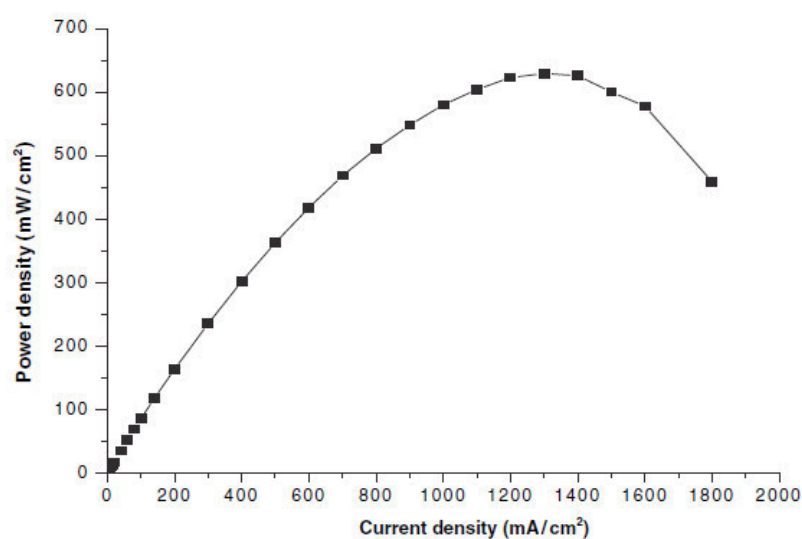


Figure 4.4. Plot of power density vs. current density for a PEMFC under similar operating conditions as in Figure 4.3

[Supr2006]

14

Cell Potential vs. Current Density

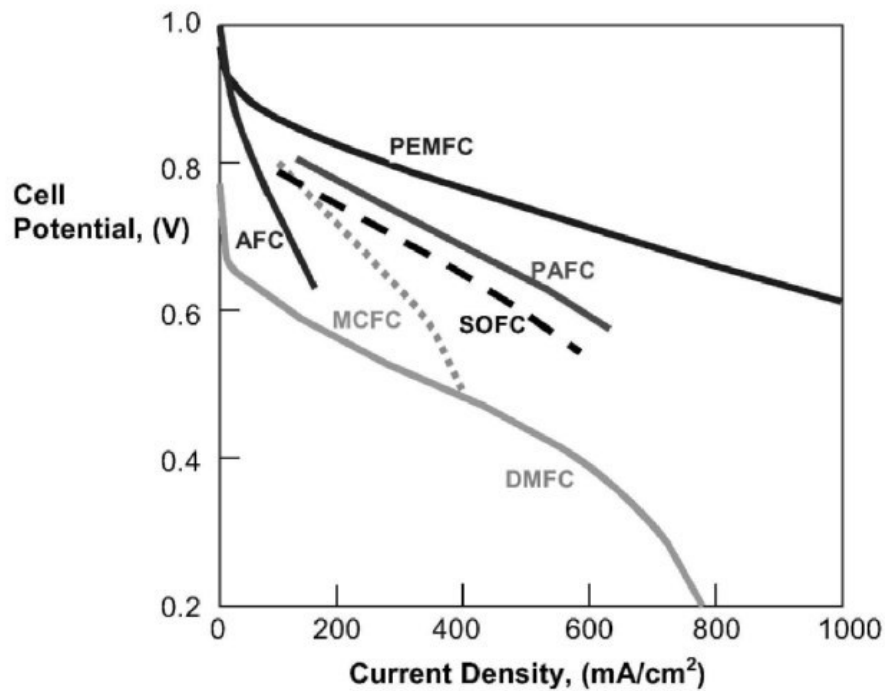


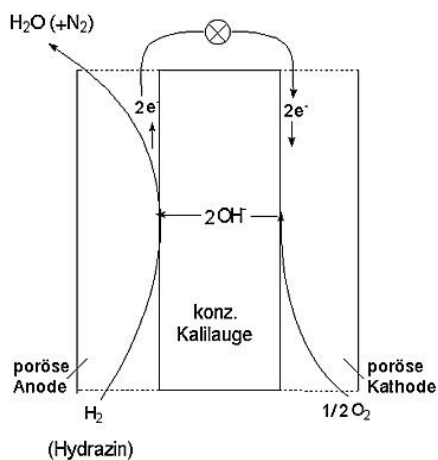
Figure 4.5. Plot of cell potential vs. current density for the leading types of fuel cells. Reprinted from S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, and C. Yang, *Fuel Cells: Reaching the Era of Clean and Efficient Power Generation in the Twenty-First Century*, Annual Review of Energy and Environment, Volume 24, Copyright (1999) with permission from Annual Reviews, www.annualreviews.org.

[Supr2006]

15

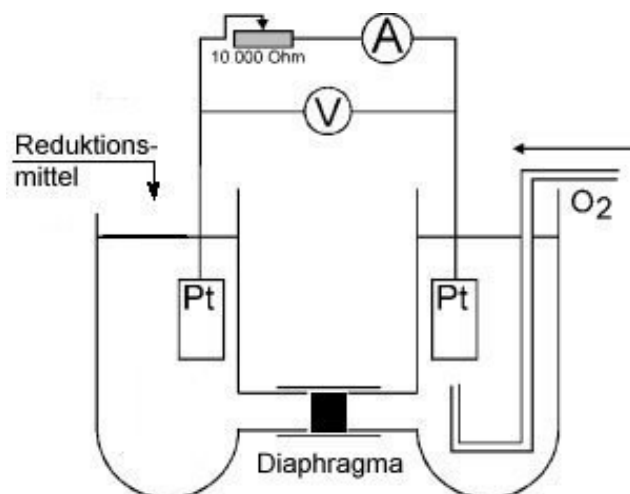
Brennstoffzellentypen

Alkalische Brennstoffzelle (AFC = Alkaline fuel cell)



Gesamtreaktion für Hydrazin (N_2H_2):

Alkalische Brennstoffzelle mit Alkohol oder Glucose

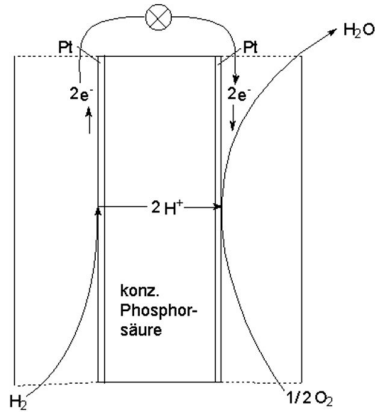


Gesamtreaktion für Methanol und ΔE :

16

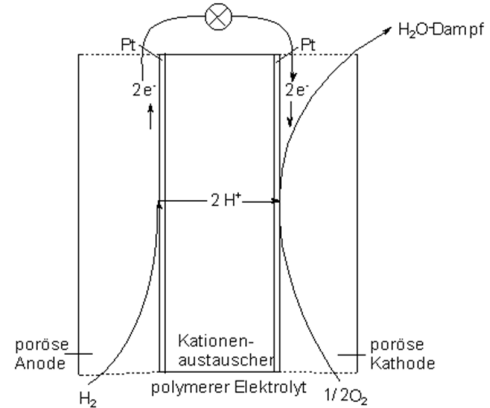
Brennstoffzellentypen

Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC = Phosphoric-acid-fuel-cell)



Protonen-Austauschermembran-Brennstoffzelle

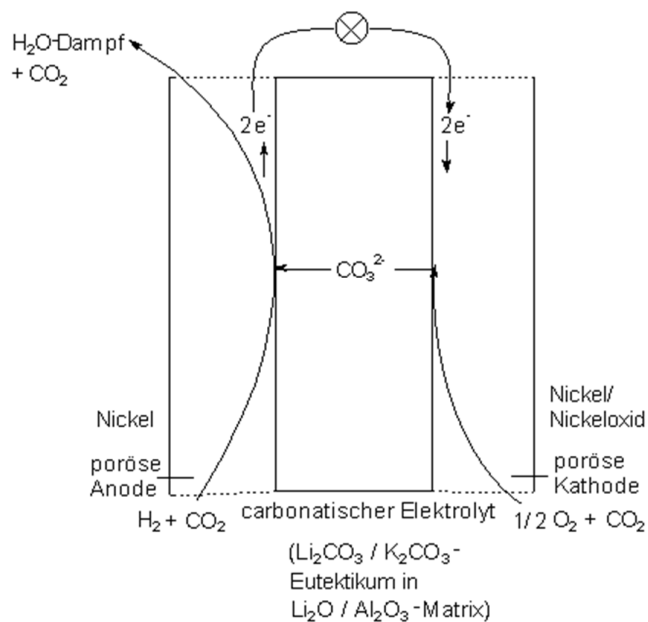
Tieftemperatur-Brennstoffzelle (PEMFC = Polymer electrolyte membran FC)



17

Brennstoffzellentypen

Hochtemperatur-Brennstoffzelle II (MCFC = Molten carbonate FC)

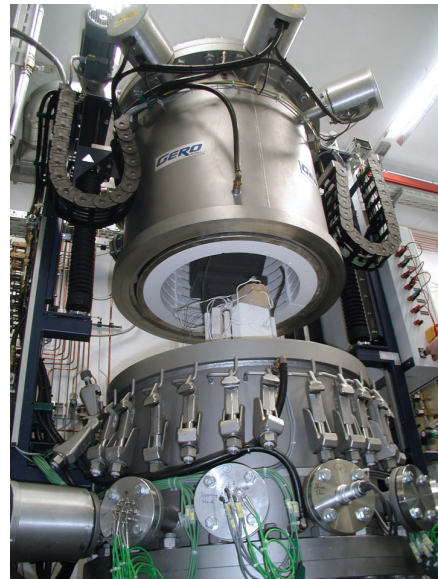
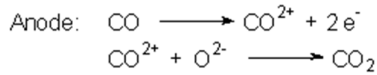
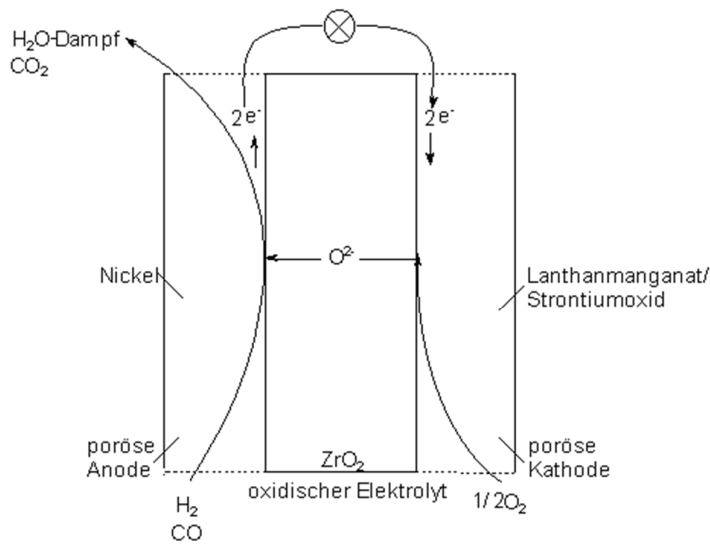


Quelle: REPOTEC

18

Brennstoffzellentypen

Hochtemperatur-Brennstoffzelle I
(SOFC = Solid oxide FC)



Geeignet für stationäre
Anwendungen (Kraftwerke)

19

PEM: Struktur von Nafion™

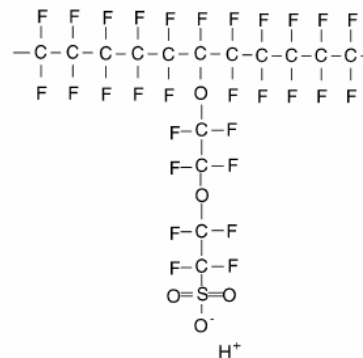
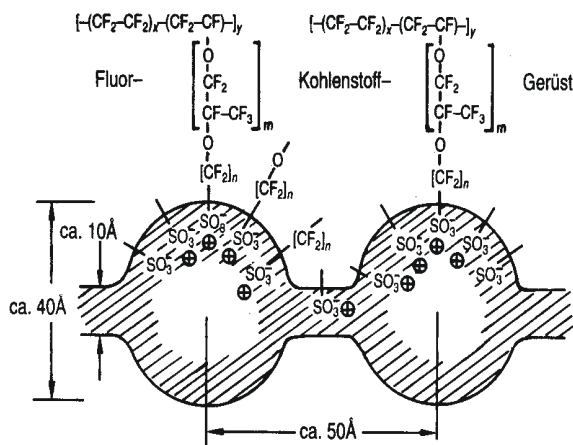
Protonen-Austauschermembran



Hersteller:
Dupont,
Gore, u.a.

Functions of PEM: [Gub2008]

- a) interfacial: flow properties
 - gas solubility
 - wetting of carbon supported catalyst
- b) bulk properties: mechanical properties
 - proton conductivity
 - gas separation



Perfluorierte
C-Kette;
dadurch hohe
Beständigkeit

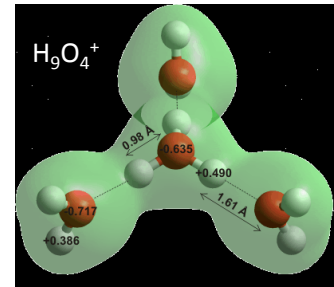
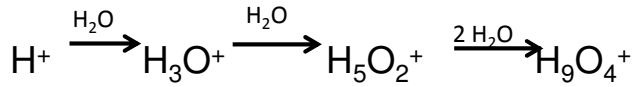
20

Protonentransport in Nafion

Zwei Modelle:

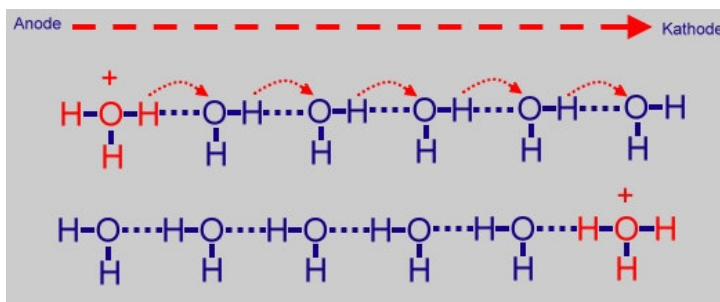
1. Vehikelmechanismus

H^+ in wässriger Lösung nicht beständig;
 H_2O ist „Vehikel“ für Transport



2. Grotthus-Mechanismus

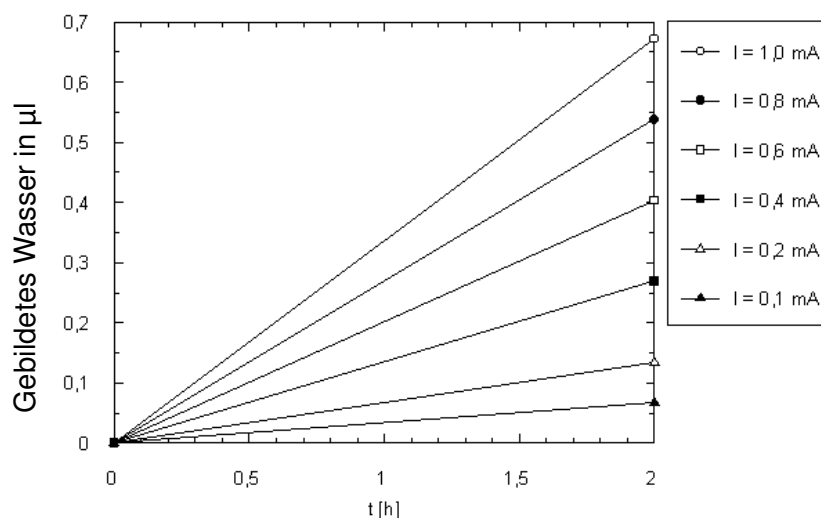
Unendliche Wasserstoffbrücken; Bindungen „klappen um“



[K.D. Kreuer et al:
 Angew.Chemie 94 (1982)
 Nr.3, 224-224]

21

Abgas: Wasser

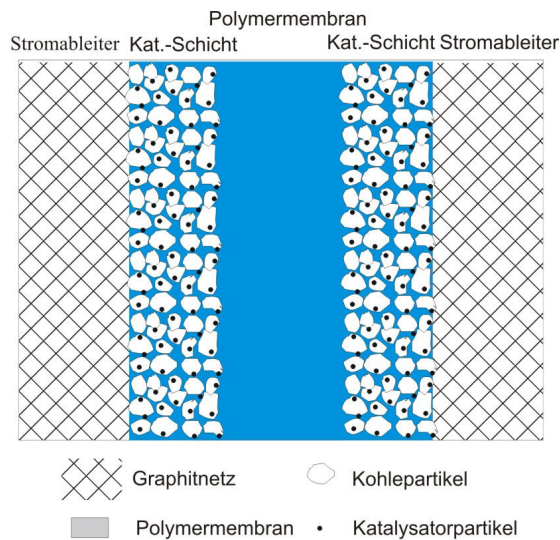


Übung:

- 1) Berechnen Sie, wie viel μl Wasser bei der Verbrennung von 5 ml Wasserstoff entstehen! Molvolumen $22,4 \text{ mol l}^{-1}$. [4 μl]
- 2) Überprüfen Sie einen Punkt der Kurve des obigen Schaubilds, z.B. die gebildete Menge an Wasser in ml bei einem Strom von 1,0 mA in einer Stunde.

22

Reaktionen beim Brennstoffzellenbetrieb



Anodenseite :	$\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$E^0_{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0\text{V}$
Kathodenseite :	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,23\text{V}$
Gesamtreaktion :	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{Zelle}} = +1,23\text{V}$

1. H_2 diffundiert vom Gasraum zur Katalysatorschicht
2. H_2 -Moleküle werden auf der Anodenseite durch den Katalysator in zwei Protonen gespalten. Jedes H-Atom gibt ein Elektron ab.
3. Die Protonen wandern durch die Membran (Elektrolyt) zur Kathode
4. Die Elektronen werden durch den Kohleträger abgeleitet und bewirken einen elektrischen Stromfluss.
5. Jeweils vier Elektronen an der Kathode reduzieren ein O_2 .
6. Die Sauerstoffionen reagieren mit den durch die Membrane diffundierten Protonen zu Wasser.

23

PEM-Brennstoffzelle

Vorteile

- Niedrige Betriebstemperatur (mobile Anwendungen)
- Hohe Leistungsdichte (bis $1,3 \text{ A/cm}^2$)
- Umweltschonend (keine bzw. geringe CO_2 -Emission)

Nachteile

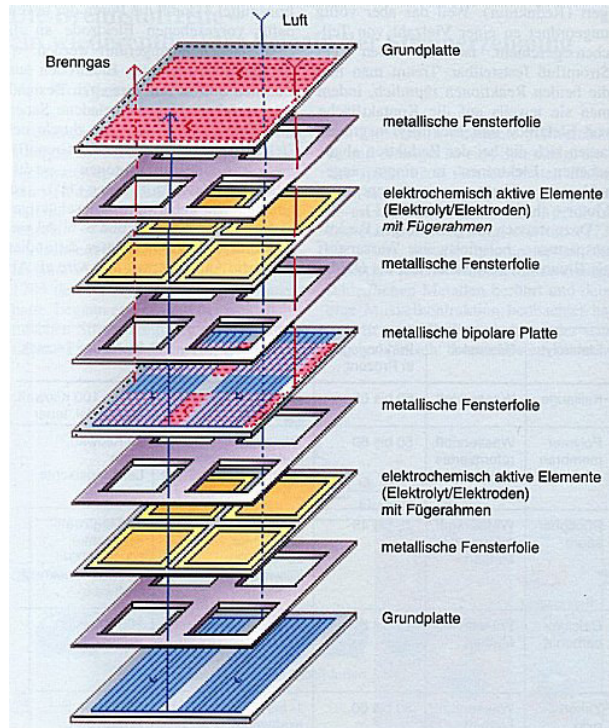
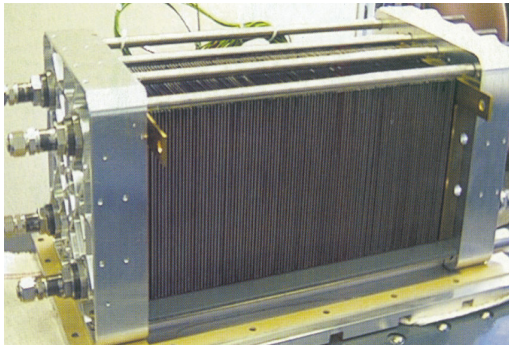
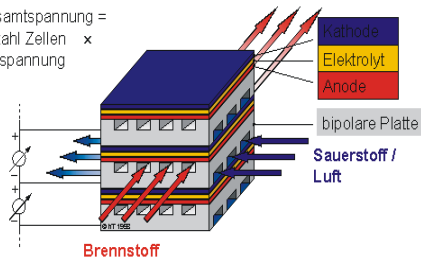
- Kosten (Membran $1000\$/\text{m}^2$, Edelmetallkatalysatoren)
- Wasserstoffspeicherung (flüssiger Wasserstoff, Druckflaschen, Hydrid)
- Sicherheitsvorkehrungen
- Katalysatorvergiftung durch Schwefel
- Entwicklungsbedarf für Gesamtsysteme

24

Stackbauweise

Aufbau einer Brennstoffzelle (planares Zelldesign)

Gesamtspannung =
Anzahl Zellen ×
Zellspannung



25

Anwendungen

STATIONÄR

MOBIL



BHKW
0.1-10 MW



KleinKW
5-50 kW



Fahrzeuge
50-150 kW



Elektronische
Geräte
mW-W

dezentrale Energieversorgung

26

5.2 Batterien

5.2.1 Lithium-Ionen-Batterien

5.2.2 Redox-Flow-Batterien

27

5.2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Vergleich kommerzieller Batterien und Akkumulatoren

Primärzellen					Sekundärzellen				
									
	Silber-Oxid	Alkali-Mangan	Li-Eisen-Sulfid		Blei-Säure	Ni-Me-Hydrid	ZEBRA NaNiCl ₂	Lithium-Ionen Li-FePO ₄	LiMnNiCoO ₂
Nennspannung	V	1,55	1,5	1,5	12	24	2,58	3,3	3,7
Kapazität	Ah	0,15	2	3	55	9	32	2,3	53
	Wh	0,2	3	4,5	660	216	83	7,6	196
Gewicht	g	2,3	25	15	20 K	4 K	605	70	1250
	Wh/kg	101	120	300	33	54	136	108	157
Preis	\$	4	1	5	300	350	75	10	150
	\$/Wh	17,2	0,3	1,1	0,5	1,6	0,9	1,3	0,8
Consumer	x		x					x	
Automotive					x	x	x	x	x
Stationär					x				

Vorteile Lithium-Ionen-Batterien

(siehe letzte Spalte)

Tab. 9.2 Akkumulatortypen und ihre charakteristischen Eigenschaften

	Blei-Säure	NiMH	NaNiCl ₂	LiCoMnO ₂
Energiedichte	40 Wh/kg	80 Wh/kg	100 Wh/kg	120–200 Wh/kg
Zyklenzahl ¹⁾	200–300	300–500	> 1000 ²⁾	500–1000
Temperaturbereich	–20–60 °C	–20–60 °C	–40–50 °C	–20–60 °C
Selbstentladung	5 %/Monat	30 %/Monat	10 %/Tag ³⁾	5 %/Monat
Nennspannung	2,0 V	1,2 V	2,58	3,7 V
max. C-Rate	3	20	2	5
Typ. Ladedauer	10 h	5 h	8 h	3 h
Wh – Wirkungsgrad	80–85 %	70 %	85 % ⁴⁾	95 %

¹⁾ Vollzyklen NPC

²⁾ Angaben des Herstellers FZ SONICK

³⁾ Bedingt durch den Bedarf an Heizenergie bei Nichtgebrauch

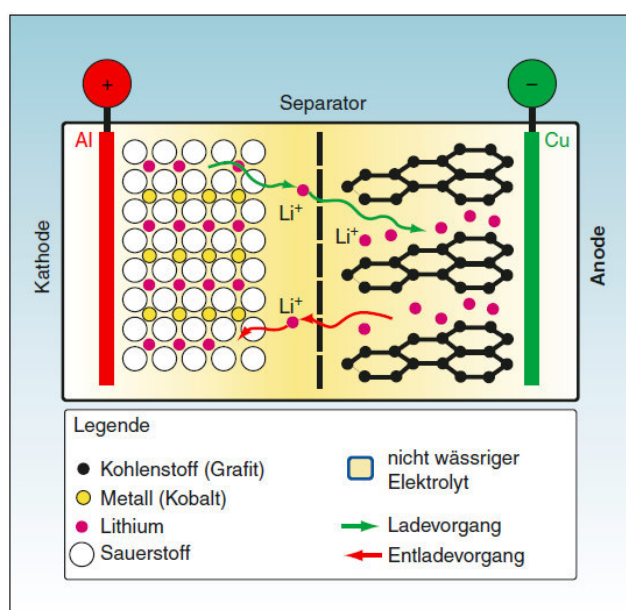
⁴⁾ Energieverbrauch des Heizers ist nicht berücksichtigt

C-Rate: Leistungsdichte; maximaler Strom zu Nennspannung

[Cras2012]

29

Aufbau und Prinzip Lithium-Ionen-Batterien



Prinzip:

Austausch von Li-Ionen und Einlagerung in Anoden- und Kathodenmaterial (Interkalationsverbindungen)

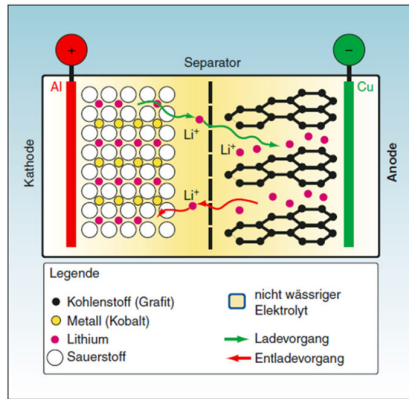
- Anode: Graphit
- Kathode: Lithium-Metalloxid
- Lösemittel: chem.stabil und aprotisch * (z.B. organische Carbonate wie Dimethylcarbonat) + Leitsalze

* Da Elektrodenmaterial sehr reaktiv und
 ΔE größer als Zersetzungsspannung von Wasser)

[Cras2012] [HV]

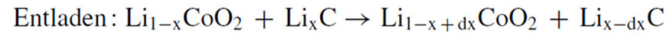
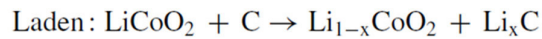
30

Aufbau und Prinzip Lithium-Ionen-Batterien



Beispiel:

Kathode Lithium-Kobalt-Dioxid



Ladevorgang: Li-Ionen wandern von Kathode zur Anode;
Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis;
Co in Kathode wird dabei oxidiert;
C in Anode wird dabei reduziert.

Wichtig:
schützende Deckschicht auf Anode, die Li-Ionen durchlässt,
Lösemittellionen jedoch nicht

[Cras2012] [HV]

31

Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Tab. 9.3 Übliche Kathodenmaterialien und deren Eigenschaften.
(Quelle: Leclanché SA)

Material (Kathode)	Mittlere Spannung (V)	Energiedichte (Wh/kg)
LiCoO_2	3,7	110–190
LiMnO_2	4,0	110–120
LiFePO_4	3,3	95–140
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$	3,6	70–105
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	3,7	95–130
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2,3	70–80

[Cras2012]

32

5.2.2 Redox-Flow-Batterien

Aufbau:

Leistungsteil (Power Conversion System): Stack aus Einzelzellen

Einzelzellen aus zwei Elektroden u. Membran

Speicherung des Elektrolyten in externen Tanks (Storage System)

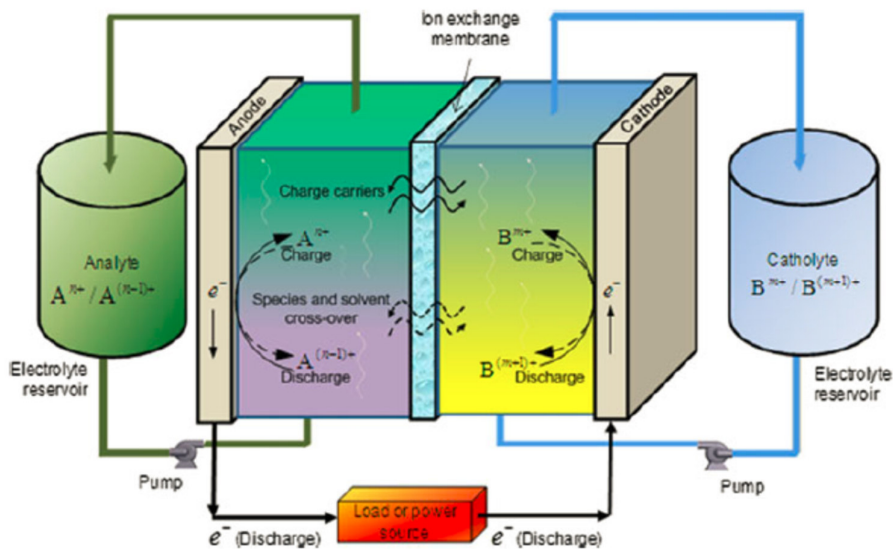


Fig. 1 A schematic diagram of a redox flow battery with electron transport in the circuit, ion transport in the electrolyte and across the membrane, active species crossover, and mass transport in the electrolyte

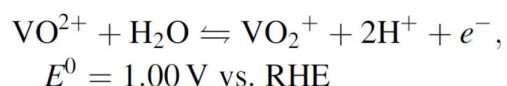
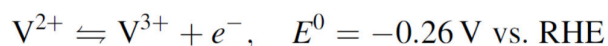
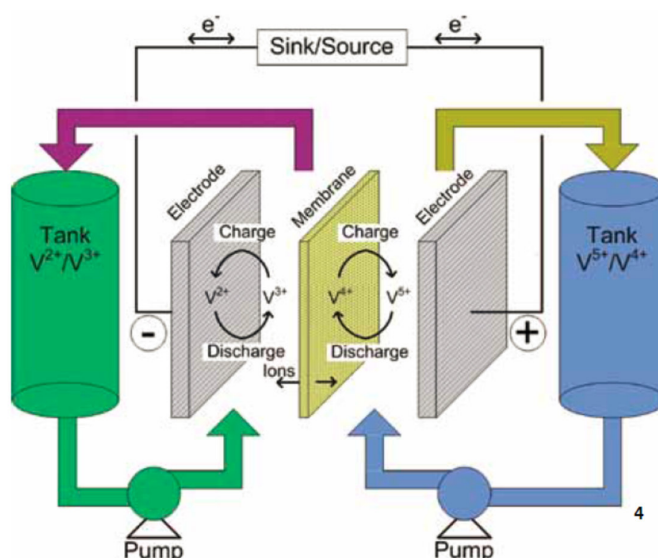
Vorteil:

Leistungsteil und Elektrolyt getrennt,
damit individuelle Anpassung an geforderte Leistung

[Webe2011]

33

Redox-Flow-Batterie auf Basis von Vanadium („All Vanadium“)



Prinzip: (s. Abb.)

Vanadium liegt in verschiedenen Oxidationsstufen ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ und $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) in wässriger Schwefelsäure vor

Vorteile:

- ein Cross-Over durch die Membran verursacht keine gegenseitige Verunreinigung der Elektrolyte
- wässrige, schnelle Reaktion
- Wirkungsgrad: bei ca. 70 %.

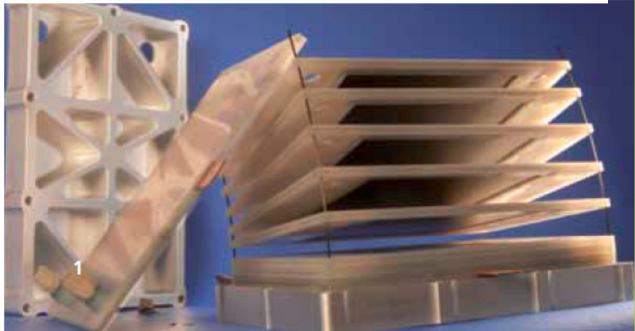
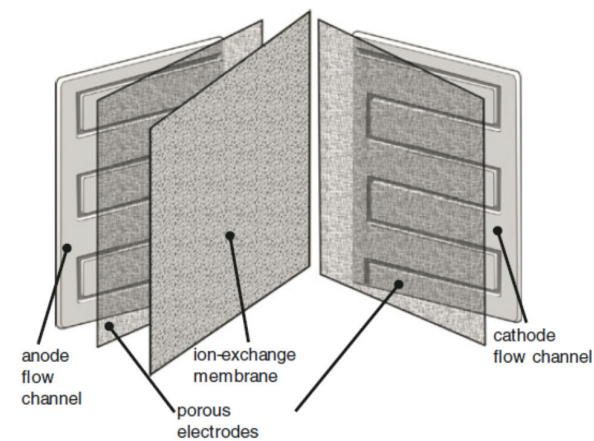


(Farbe der Lösung je nach Oxidationsstufe des Vanadiums)

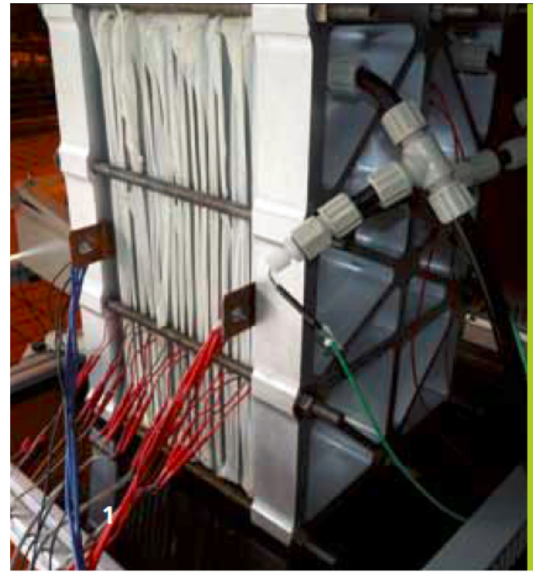
[Webe2011]; Foto und Abb. [Fraun ISE]

34

Redox-Flow-Batterien als Stack



Redox-Flow-Stack bei der Montage



Vollständiger Versuchsaufbau eines Prototypen

[Webe2011]; Fotos [Fraun-ISE]

35

Literatur zu 5.1:

[Cras2012]

V. Crastan: Chemische Energiespeicher, in Elektrische Energieversorgung 2, Springer-Verlag, Heidelberg, 2012, pp.467-487

[Döt2009]

C. Dötsch, A. Kanngießer, D. Wolf: Speicherung elektrischer Energie – Technologien zur Netzintegration erneuerbarer Energien“ Umwelt Wirtschaft Forum, 2009, Bd.17, pp.351-360

[Gub2008]

L. Gubler, G.G.Scherer: A Proton-Conducting Polymer Membrane as Solid Electrolyte – Function and Required Properties, Adv Polym Sci (2008)215: 1-14

[Supr2006]

S. Supramaniam (Ed.): Fuel cells: From Fundamentals to Applications, Springer Verlag Heidelberg, 2006, Chapter 4

Literatur zu 5.2:

[Cras2012]

V.Crastan (Hrsg.): Elektrische Energieversorgung 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, Kapitel 9: Chemische Energiespeicher

[Web2011]

A.Z.Weber et al: Redox flow batteries: a review, J. Appl. Electrochem. (2011) 41:1137-1164

[Fraun-ICT]

Redox-Flow-Batterie, Broschüre; Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal (Berghausen)

[Fraun-ISE]

Vadnadium-Redox-Flow-Batterie, Broschüre, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg i.Brsg.

[HV]

C.H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie, 2. Auflage, 1998, Kapitel 9.3.2.1