

Neue technologische Entwicklungen bei mobilen Stromspeichern

Dr. rer. nat. Michael Möckel

Fraunhofer ISI, Breslauer Str. 48, 76139 Karlsruhe, 0049 / 721 / 6809 - 457

Kurzfassung: *An einzelnen Beispielen wird gezeigt, dass aktuelle Forschungsarbeiten die Grenzen zwischen Batterieforschung und Kondensatorentwicklung wechselseitig berühren und eine neue interdisziplinäre Zusammenarbeit beider Fachgebiete angezeigt und hilfreich sein könnte.*

Keywords: Mobile Stromspeicher, Kondensatoren, Li-Ionen Batterie; Technologiescouting

1 Einleitung

Die Entwicklung von elektrisch betriebenem Individualverkehr erfährt unter dem Label „Elektromobilität“ gegenwärtig viel Aufmerksamkeit in Politik, Wirtschaft und Gesellschaft. Positiven Zukunftserwartungen wie der (lokalen) Emissionsfreiheit –insbesondere bei Erzeugung der Antriebsenergie aus regenerativen Quellen –, der Reduktion von Verkehrslärm oder auch einem neuen Fahrgefühl durch elektrisch betriebene (Zusatz-)Motoren stehen jedoch grundlegende technologische Herausforderungen entgegen, allen voran bei der Vorhaltung der elektrischen Antriebsenergie eines Elektrofahrzeuges in effizienten mobilen Stromspeichern. Der Begriff Effizienz umfasst dabei u.a. Aspekte des Wirkungsgrades (Verhältnis von ein- zu ausgespeicherter Energie), der maximal (typisch für bis zu 18 Sekunden) bzw. im Dauerbetrieb abrufbaren Leistung, kurzer Lade- und Entladezeiten, der kalendarischen bzw. zyklischen Lebensdauer, der Kosten einer ausgespeicherten Kilowattstunde sowie - charakteristisch für mobile Anwendungen – das Gesamtgewicht des bewegten Energiespeichers (hohe Relevanz gravimetrischer Parameter). Hinzu treten Fragen der Sicherheit, der Verfügbarkeit der einzusetzenden Rohstoffe, der Entsorgung bzw. des Recyclings nach Ablauf der Lebensdauer sowie einer optimierten Integration des Stromspeichers in das Gesamtsystem Fahrzeug.

Die technische Schwierigkeit, elektrische Energie ohne Umwandlung in einen anderen Energieträger in großem Stil bidirektional zu speichern (d.h. sie dem Speicher später als elektrische Energie entnehmen zu können), konnte seit der Erfindung der Elektrizität bis heute nicht zufriedenstellend gelöst werden. Die heute diskutierten Verbesserungen bei direkten Stromspeichern stellen allesamt keine fundamentalen Durchbrüche in dieser Frage dar. Ausgehend von den etablierten Technologien zur mobilen Speicherung elektrischer Energie wird im folgenden an aktuellen Beispielen aufgezeigt, dass innovative Konzepte vermehrt Kombinationen klassischer Paradigma, nämlich des Kondensators und der elektrochemischen Batterie, darstellen. Während sich heute nur Beispiele für das Zusammentreffen dieser klassischen Forschungs- und Entwicklungslinien zeigen, die möglicherweise eine Vorreiterrolle für zukünftige Entwicklungen einnehmen, könnten in

einigen Jahren diese Beobachtungen auch quantitativ nachvollzogen werden. Für eine aussagekräftige quantitative Analyse ist es hingegen momentan noch zu früh.

2 Klassische Paradigma der Speicherung elektrischer Energie für den Einsatz in mobilen Anwendungen

2.1 Kondensatoren

Die direkteste Form der Speicherung elektrischer Energie in einem elektrischen Feld realisiert man traditionell mit passiven Bauelementen der (Leistungs-)Elektronik, allen voran in Kondensatoren. Diese bieten vergleichsweise hohe gravimetrische Leistungsdichten von $>20 \text{ kW/kg}$ bei sehr kurzen Lade- und Entladezeiten und eignen sich für die kurzfristige Bereitstellung von Leistungsspitzen. Da Kondensatoren auf einem physikalischen Grenzflächeneffekt beruhen, ihre Leistungsdaten also proportional zu einem Oberflächenmaß skalieren, lassen sich nur geringe volumetrische oder gravimetrische Energiedichten realisieren. Typisch sind Werte unter oder um 10 Wh/kg bei Ultra-Kondensatoren. Kondensatoren werden v.a. als dielektrische Kondensatoren und als Elektrolytkondensatoren ausgeführt. In dielektrischen Kondensatoren wird zwischen zwei leitfähige Elektroden ein isolierendes Dielektrikum eingebracht, das neben einer hohen Durchbruchfeldstärke (diese begrenzt die maximale Kondensatorspannung) eine hohe relative Dielektrizitätskonstante aufweisen muss, um eine hohe Energiedichte bzw. Kapazität des Kondensators zu erzielen. Typische flächenspezifische Kapazitäten liegen im Bereich von $1 \mu\text{F/cm}^2$. Zwischen den theoretisch möglichen dielektrischen Parametern der meisten verwendeten Materialien und den Leistungs- und Energiedichten der Kondensatoren (typisch $0.1 \text{ J/cm}^3 @ 500 \text{ V}$) liegt häufig ein erheblicher Sicherheitsabstand (Faktor 3-10). Ein genaueres Verständnis der Betriebsabläufe im Kondensator könnte dessen präzisere Auslegung und eine Reduzierung dieses Abstandes ohne Sicherheitseinbußen erlauben. In Elektrolytkondensatoren füllt ein meist zähflüssiger, oft organischer Elektrolyt den Zwischenraum zwischen den Elektroden. Unter angelegter Spannung erlaubt er den Austausch von Ionen durch eine Separatormembran, die an den Grenzflächen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten geladene Doppelschichten ausprägen (Doppelschicht-Kondensator). Elektrolytkondensatoren erreichen hohe flächenspezifische Kapazitäten von bis zu 5 F/cm^2 und Energiedichten (z.B. $1,3 \text{ J/cm}^3 @ 500\text{V}$ für Al-Elektrolytkondensatoren).

Da auf verschiedenen Technologien beruhende Kondensatoren (Folien, Keramik, Elektrolyt) schon seit langem kommerzialisiert sind erfährt die Entwicklung neuer Kondensatoren gegenwärtig keine öffentlichkeitswirksame Aufmerksamkeit. Wichtige Entwicklungsziele im Bereich des Kondensatorbaus bleiben neben der Erhöhung von Leistungsdichte und Kapazität durch den Einsatz neuer hochleistender Dielektrika die Verbesserung der Zuverlässigkeit, insbesondere Zyklfestigkeit, des Verhaltens unter Überspannung (self-healing) sowie die Kostenoptimierung.

2.2 Lithium-Ionen Batterien

Soll nicht kurzfristig verfügbare Leistung, sondern eine substantielle Menge elektrischer Energie gespeichert werden sind bidirektionale elektrochemische Energiespeicher

(sekundäre Batterien bzw. Akkumulatoren) die etablierte Technologie. Diese beruht auf dem separierten Transport von Ionen und Elektronen zwischen zwei reversiblen und in einer galvanischen Zelle räumlich getrennten Red-/Ox- Teilreaktionen. Die Nutzung elektrochemischer Reaktionen bedeutet einen relativ hohen Materialbedarf und impliziert dadurch (verglichen mit anderen Energieträgern) relativ geringe gravimetrische Energiedichten. Zudem birgt sie das Risiko von unerwünschten Nebenreaktionen, die die Reversibilität und damit die Lebensdauer der Batterie begrenzen. Die oft relativ langsame Ionenwanderung bedingt hohe Innenwiderstände sowie lange Lade- und Entladezeiten und erfordert den Einsatz von flüssigen, gelartigen oder den Übergang zu neuentwickelten festkörperbasierten Elektrolyten.

Das derzeit favorisierte Batteriesystem („benchmark“) ist der Lithium-Ionen Akkumulator. Er erreicht gegenwärtig gravimetrische bzw. volumetrische Energiedichten von 210 Wh/kg und 650 Wh/l (typische Werte; vgl. fossile Kraftstoffe ca. 3 kWh/l), lange zyklische Lebensdauern und niedrige Leistungsdichten von ca. 2 kW/kg. Grundlegende Weiterentwicklungen des Lithium-Akkumulators lassen sich als eine Abfolge von Technologie-Generationen, oft bezeichnet durch die eingesetzten elektrochemischen Systeme (Elektrodenmaterialien), verstehen: Während Lithium-Eisenphosphat und Lithium - Oxide etablierte Batteriesysteme darstellen, werden mittelfristig Lithium (Nickel/Kobalt oder Mangan)– Phosphat oder Spinelle als attraktive Lösungen gesehen. Li-Schwefel oder Li-Luft Batterien gelten wegen der zu erwartenden höheren Energiedichte als langfristig interessante Systeme und erfahren als potentiell disruptive Batterietechnologien besondere Beachtung und finanzielle Förderung in den USA [1]. Charakteristisch für die gegenwärtigen Forschungsarbeiten an Lithium-Ionen Akkumulatoren ist die Erwartung, dass sich - unabhängig von den ingenieurtechnischen Verbesserungen der einzelnen Batteriegenerationen – dauerhaft deutliche Leistungsverbesserungen (und Spezialisierungen für verschiedene Anwendungsfelder) nur durch den mehrfachen und jeweils diskontinuierlichen Übergang zu anspruchsvolleren elektrochemischen Systemen, den jeweils nachfolgenden Batteriegenerationen, erreichen lassen.

Ein zweiter nachweisbarer Forschungstrend im Bereich der Batterieentwicklung liegt im zunehmenden Einsatz nanotechnologischer Verfahren zur Mikrostrukturierung der aktiven Materialien, insbesondere der Elektroden [2]. Dadurch lassen sich beispielsweise Materialeinsparungen realisieren, interne Leitfähigkeiten (z.B. von Li-Ionen) gerade an Grenzflächen verbessern und der Gesamtaufbau von Batterien optimieren. Die nanotechnologisch erreichbare Vergrößerung und Optimierung der Oberfläche der Elektroden erlauben beispielsweise eine dramatische Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einlagerung von Li-Ionen um 2 Größenordnungen. Erste Experimente am Massachusetts Institute of Technology haben Leistungsdichten in nanostrukturiertem Lithium-Eisen-Phosphat von bis zu 170 kW/kg im aktiven Material, von 65 kW/l in der Elektrode bzw. von 25 kW/l auf Systemebene der Batterie demonstriert [3]. Solche Leistungsdichten in Lithium-Ionen Batterien erlauben, sofern sie in der Praxis Bestand haben, zum einen eine Schnellladung der Batterie in wenigen Minuten und reduzieren andererseits die gegenwärtig bestehenden Unterschiede in der Leistungsdichte zwischen Super Caps und Lithium-Ionen Batterien deutlich.

3 Innovative Ansätze in der Entwicklung neuer Technologien für mobile Stromspeicher

Das soeben angeführte Beispiel nanotechnologischer Elektrodenoptimierung zur Erhöhung der Leistungsdichte von Batterien lässt eine hohe Leistungsdichte, bisher ein wichtiger Vorteil von Kondensatoren, nun auch für Batterien erzielbar erscheinen. Es stellt ein herausragendes aber typisches Beispiel für Materialverbesserungen in der Batterieforschung dar. Im Folgenden sollen exemplarisch zwei Arbeiten vorgestellt werden, die alternative Ansätze bei der Speicherung von elektrischer Energie verfolgen und dabei Konzepte aus den klassischen Bereichen der Batterie bzw. des Kondensators miteinander kombinieren.

3.1 Ionenkondensation und –dekondensation in organischen Membranen

Während evolutionäre Forschungsansätze beispielsweise auf die nanotechnologische Vergrößerung der Elektrodenoberfläche fokussieren, schlagen Xie et al. ein kostengünstiges Alternativkonzept auf Grundlage einer organischen Membran vor [4]: In einer räumlich fixen Matrix aus negativ geladenen Polystyrensulfonat (PSS-) Ionen liegen Li^+ Ionen kondensiert vor. Die Matrix wird als dünne Membran zwischen zwei Elektroden eingebracht. Der wesentliche Mechanismus zur Erzeugung einer starken Polarisierung beruht auf einem Kondensations- Dekondensations - Übergang von Alkali-Ionen in PSS: Bei angelegter Spannung wandern dekondensierte und somit mobile Li-Ionen in der Membran und erzeugen so eine Polarisierung. Die Ionenwanderung findet ohne den Einsatz von weiteren Elektrolyten in der organischen Membran selbst statt (die Membran kann somit als sehr gut Li-Ionen leitender Elektrolyt verstanden werden). Dadurch lassen sich im Vergleich zu dielektrischer Polarisierung eine sehr hohe Polarisierung und eine Flächenladungsdichte von 0.39 C / cm^2 bzw. einer Kapazität von 0.23 C / cm^2 erzielen. Die Verwendung eines Flächenmaßes ist aufgrund der geringen Dicke der Membran sinnvoll, auch wenn die Ladungstrennung durch einen Ionenfluß im gesamten Volumen der Membran geschieht. Durch den vergleichsweise günstigen Preis der Membran von US\$0.63 pro Farad und das einfache Bauprinzip, das auch ohne nanotechnologische Optimierung der Elektroden Leistungssteigerungen erzielt, besteht möglicherweise Potential für eine zukünftige Kommerzialisierung.

Während der Einsatz einer hochpolarisierbaren PSS- Membran im Kondensatorbereich als grundlegende Neuerung verstanden wird sind ähnliche Ansätze, z.B. der Einsatz von organischen Membranen als Festkörper-Elektrolyt, in der Forschung an Lithium-Ionen Batterien bereits verbreitet. Umgekehrt finden sich innovative Beispiele, in denen Schemata des Kondensators zu einem neuen „Batteriekonzept“ ausgebaut bzw. als solches gelabelt werden.

3.2 Konzept einer „all electron battery“

Ein Beispiel dafür stellt das Konzept einer *all-electron battery* dar, das von Prof. Printz an der Stanford University, USA, verfolgt wird. Ziel ist dabei, die traditionell elektrochemisch betriebene Batterie durch ein festkörperbasiertes Analogon zu ersetzen, bei dem auch im Innenraum statt Ionen- ausschließlich Elektronenströme fließen. Das Konzept beruht auf der elektrostatischen Aufladung von strukturierter Materie und folgt damit dem Bauprinzip eines Kondensators. Das Dielektrikum in der Umgebung der Elektroden wird jedoch nicht nur durch ein homogenes Material gebildet. Vielmehr befinden sich nahe an den Elektroden darin eingebettet nanotechnologisch erzeugte Quantenpunktsysteme. Eine kaskadenartige Abfolge von Quantenpunktsystemen mit nach innen abnehmendem Durchmesser zielt auf die Einbringung von Ladung in die Tiefe einer zwischen den Elektroden sitzenden isolierenden Schicht, so dass eine Speicherung von Ladung in einem möglichst großen Volumen im Umfeld der Elektrode möglich wird. Mit dem Durchmesser korreliert ist das elektrochemische Potential der Quantenpunkte, welches infolge der kaskadenförmigen Anordnung der Quantenpunkte im Material einen künstlich erzeugten Gradienten bildet.

Bei Ladevorgängen können Elektronen von den Elektroden zusätzlich auf die Quantenpunkte übergehen („tunneln“) und somit die bei Kondensatoren auf die Oberfläche begrenzte Ladung in das umliegende Volumen erweitern. Aufgrund des Gradienten im chemischen Potential nehmen die verschiedenen großen Quantenpunkte erst ab unterschiedlichen Schwellen der angelegten (Lade-) Spannung zusätzliche Elektronen auf. Analog erfolgt die Entladung auf unterschiedlichen Spannungsniveaus. Daraus resultiert eine gegenüber Kondensatoren erhöhte Speicherkapazität und Entladungsstabilität [4]. Da keine chemischen Reaktionen ablaufen sind Degradationseffekte weniger ausgeprägt und das Risiko katastrophalen Versagens besteht nicht.

Man kann dieses „Batteriekonzept“ auch als eine technisch forcierte indirekte Nanostrukturierung einer erweiterten Elektrodenoberfläche auffassen, wobei anstelle einer direkten Verbindung mit dem Hauptast der Elektrode (z.B. durch eine Materialbrücke) nun eine indirekte durch eine quantenmechanische Tunnelkopplung besteht. In diesem Sinne stellt sie eine Variante der Kondensatoroptimierung dar. Eine kritische und quantitative Analyse dieser sehr jungen Technologie steht jedoch noch aus.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Neben einem groben Überblick über Kondensatoren und Lithium-Ionen Batterien wurden in diesem Kurzbeitrag zwei Beispiele für innovative Entwicklungen diskutiert, die die Grenzen beider Forschungsfelder von Seite der Kondensatorentwicklung bzw. der Batterieforschung aus erreichen: Als erstes Beispiel wurde ein Vorschlag für einen neuen Kondensatortyp gewählt, der auf Basis eines Kondensations- / Dekondensationsmechanismus von Alkaliatomen hohe Polarisierungen in einer organischen Membran erzielt. Ein zweites Beispielprojekt verfolgt das Ziel, elektrochemische Energiespeicherung durch ein festkörperbasiertes Analogon der Elektronenspeicherung („all electron battery“) nachzubilden ohne die typischen Schwachpunkte elektrochemischer Systeme zu übernehmen. In beiden

Beispielen wird sichtbar, dass aktuelle innovative Ansätze Konzepte aus den jeweils benachbarten Forschungsfeldern in das Ihrige übernehmen.

Auch wenn eine quantitative und umfängliche Analyse der übergreifenden Publikationstätigkeiten zwischen den Bereichen der Batterie- und Kondensatorforschung verfrüht wären so zeigen doch erste Beispiele, dass Konzepte der aktuellen Batterieforschung auch in der Kondensatorentwicklung zum Einsatz kommen und Verfahren aus dem Umfeld der Kondensatorentwicklung als neue Zugänge in die Batterieforschung eingeführt werden.

Im Sinne einer frühzeitigen Trendbeobachtung ist daher zu empfehlen, zukünftig nach weiteren Beispielen für eine wechselseitige Befruchtung beider Gebiete Ausschau zu halten, Chancen für Kooperationen bzw. den Transfer technologischen Wissens zwischen beiden wissenschaftlichen Communities zu erkunden und ggf. diesen Austausch aktiv zu befördern. Die Zeit für einen interdisziplinären Workshop zwischen aktuellen Fragen der Lithium-Ionen Batterieentwicklung, z.B. im Umfeld der Polymermembran-Elektrolyte, und Themen der Kondensatorentwicklung könnte schon bald gekommen sein.

Herzlich danke ich dem Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung und insbesondere allen Mitarbeitern der Abteilung für Neue Technologien für die Unterstützung bei den dieser Arbeit vorangegangenen Auftragsforschungsprojekten.

5 Literatur

[1] Fraunhofer ISI, Technologie-Roadmap Lithium-Ionen-Batterien 2030, Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Karlsruhe 2010

[2] A. Thielmann und O. Rothengatter, Trends in Battery Technology Patents Indicating the Onset of a New Battery Generation Based on Nanomaterials, Nanotechnology Law and Business, Vol 5, No. 4, p 391-410, 2008

[3] Byoungwoo Kang & Gerbrand Ceder, Battery materials for ultrafast charging and discharging, Nature (London) Vol 458, p. 190, 2009

[4] Xian Ning Xie, Kian Keat Lee, Junzhong Wang und Kian Ping Loh, Polarizable energy-storage membrane based on ionic condensation and decondensation, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3960

[5] Timothy P. Holme, Friedrich B. Prinz, Patent US 2010/0183919; Timothy P. Holme, Friedrich B. Prinz, und Takane Usui, Patent US 2010/0255381