

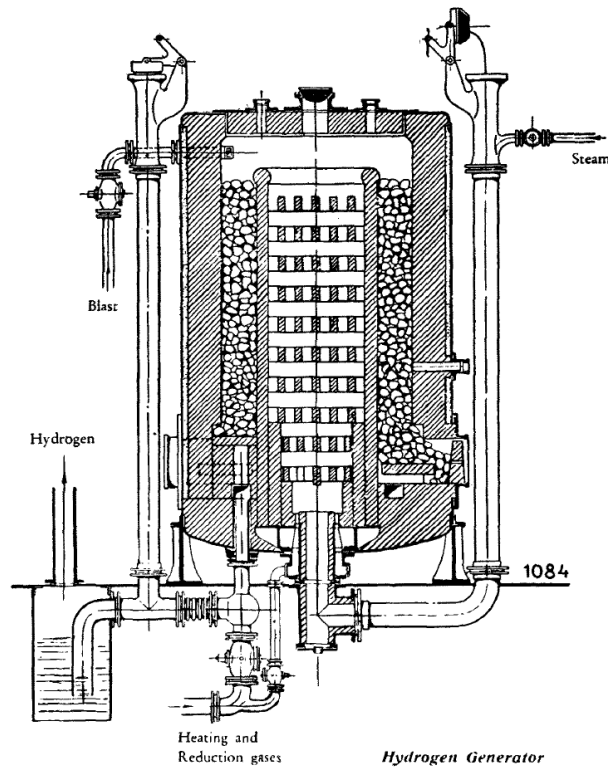
Considerations for an Innovative High Temperature Battery in Power Plant Applications

C.M. Berger, J. Geske, O. Tokariev, P. Orzessek, Q. Fang, N.H. Menzler,
M. Bram, H.P. Buchkremer

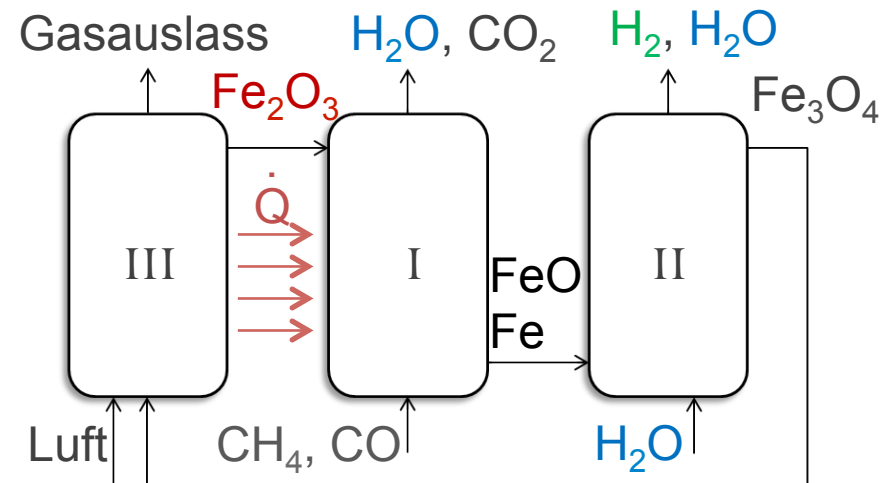
13. Februar 2014 | EnInnov 2014, Graz

- 1) Überblick
- 2) Batterietechnologie
- 3) Materialauswahl und -entwicklung
- 4) Herstellungsverfahren und Herausforderungen
- 5) Zusammenfassung und Ausblick

Wasserstoffherstellung: Der Eisen-Dampf-Prozess



Eisen-Dampf-Reaktor, S. Hurst, Journal of Oil & Soap, 1939

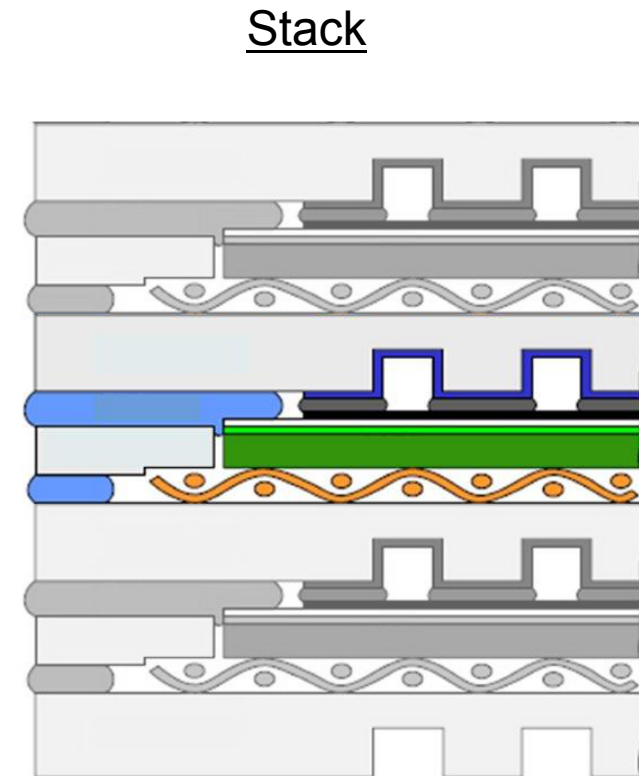
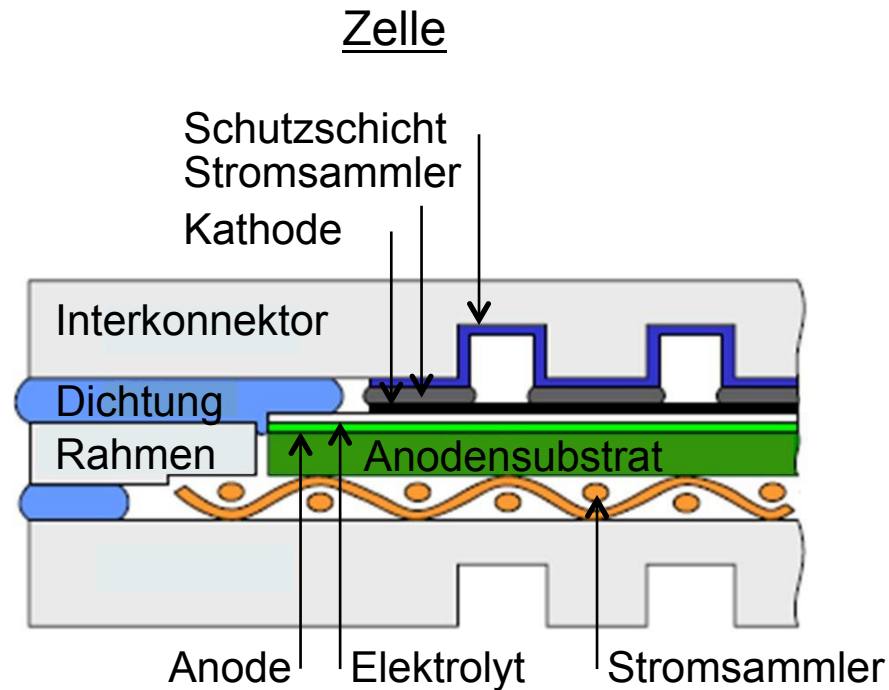


Moderner Eisen-Dampf-Reaktor mit chemischer Zyklisierung, Betrieb zwischen 500-800 °C

- + Hohe H₂-Reinheit
- Dampfreformierung kosteneffizienter

Einführung in Solid Oxide Cells (SOC)

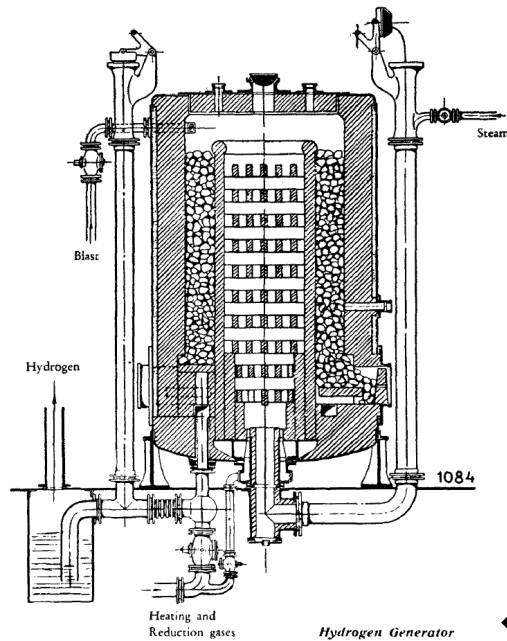
SOFC/SOEC – Solid Oxide Fuel Cell / Solid Oxide Electrolysis Cell
Jülich F-Design, planar, anodengestützt, Betrieb bei 600-800 °C



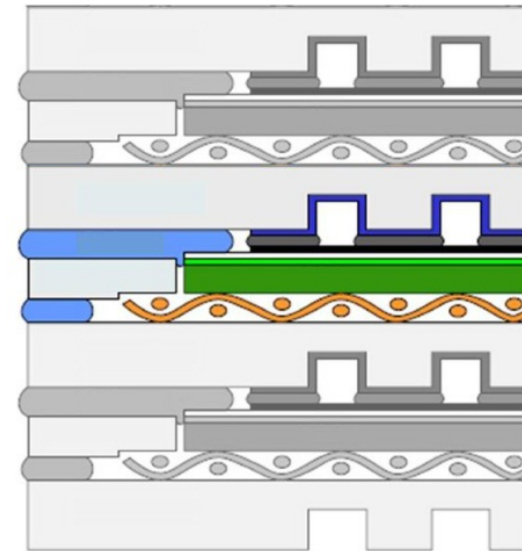
Planares Brennstoffzellendesign gemäß F. Wiener, Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle SOFC, Doktorarbeit, 2006

Kombination von Eisen-Dampf-Prozess und Brennstoffzelle ?

Eisen-Dampf-Prozess



SOFC/SOEC

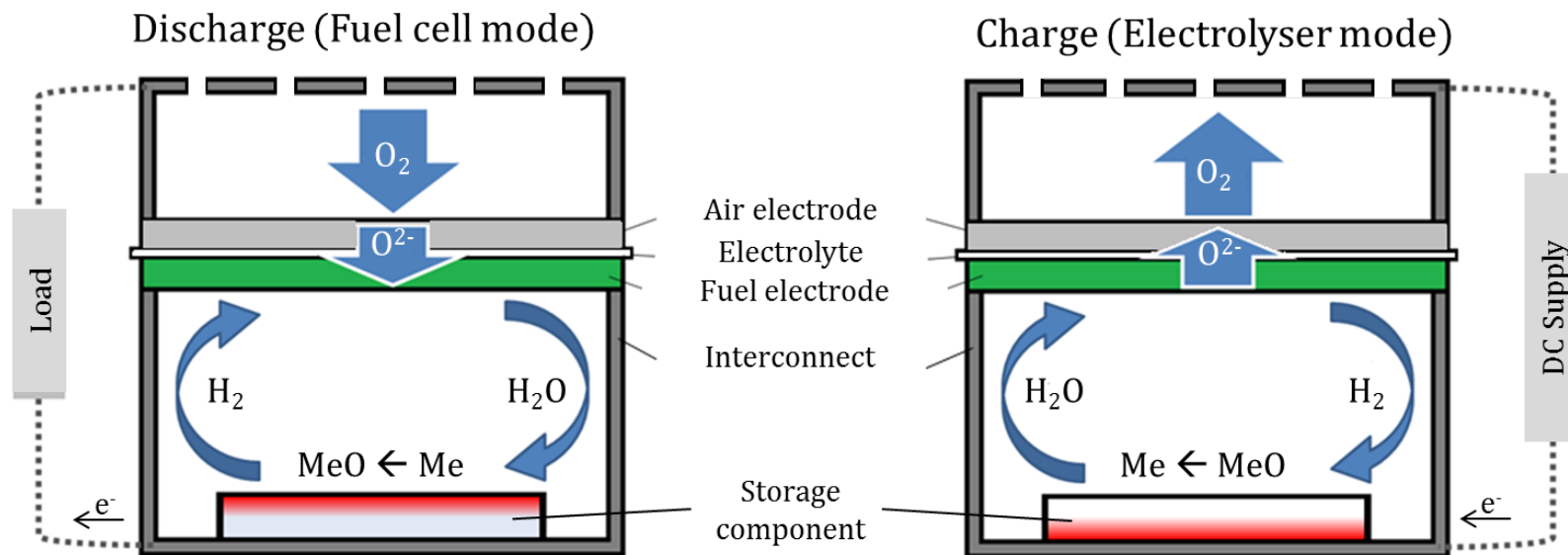


Rechargeable Oxide Battery (ROB)

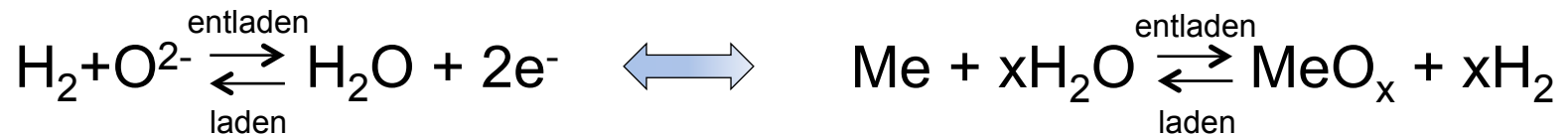
Umwandlung einer SOFC/SOEC in eine ROB



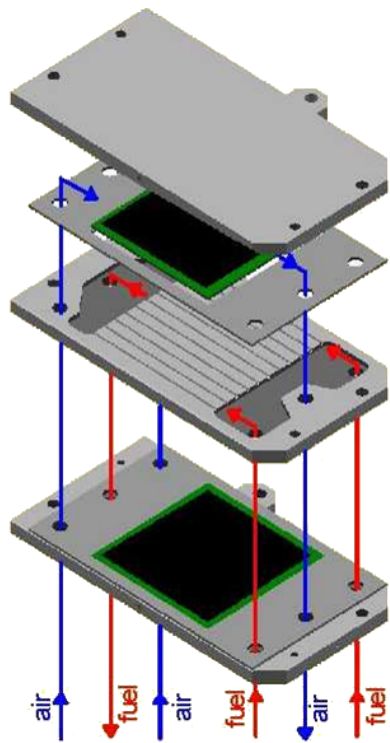
Rechargeable Oxide Battery – Sauerstoff-Ionen-Batterie



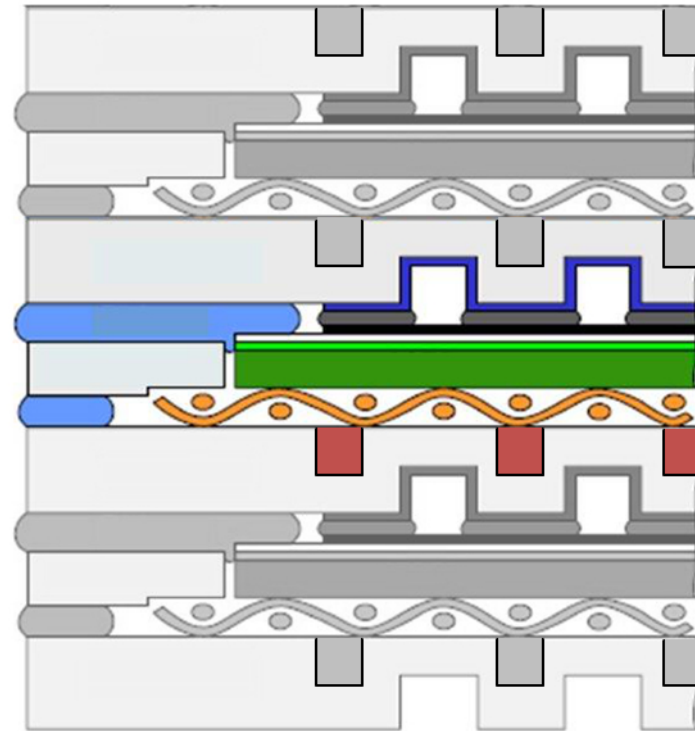
Schematische Darstellung einer Rechargeable Oxide Battery mit H_2/H_2O Shuttle, patentiert durch Huang et al.: US patent No. US 2011/0033769 A1



ROB Stack – Erster Aufbau



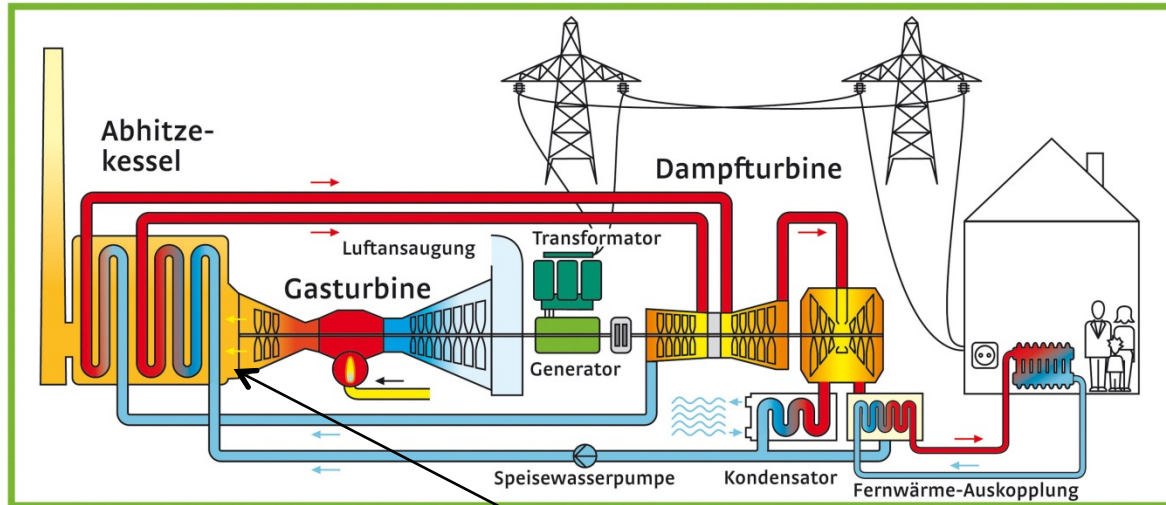
- Zelle
- Luftelektrode
- Elektrolyt
- Brennstoffelektrode
- Substrat
- Speichermaterial
- Interkonnektor



Jülich F-design Brennstoffzelle, Stack

Querschnitt durch eine ROB

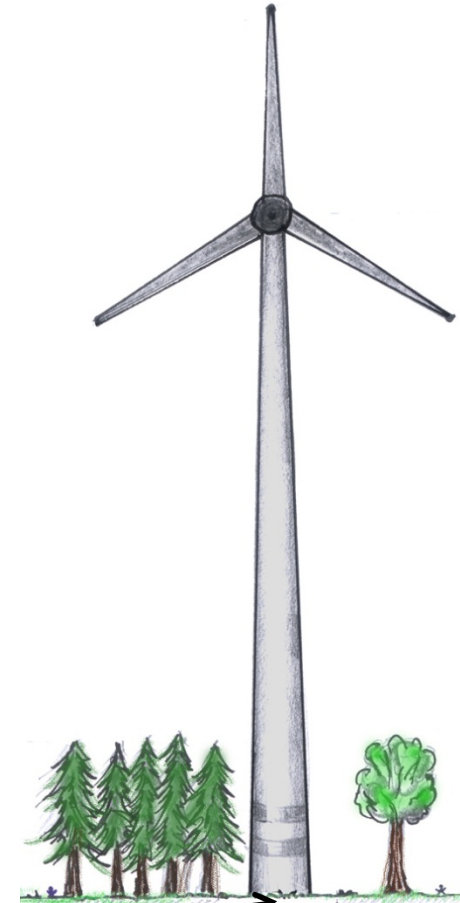
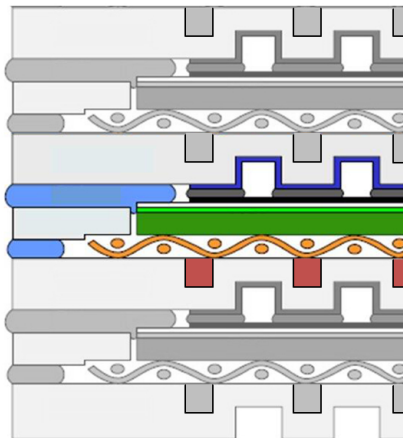
Mögliche Anwendungen



Gas und Dampfturbinenprozess (GuD) mit Kraft-Wärme-Kopplung, Stadtwerke Düsseldorf AG

GuD Prozess

- An- und Abfahren der Gasturbine
- Erneuerbare Energien
- Demand Side Management



www.hammerholz-ohne-windkraft.de/tl

Theoretische Vorteile einer ROB

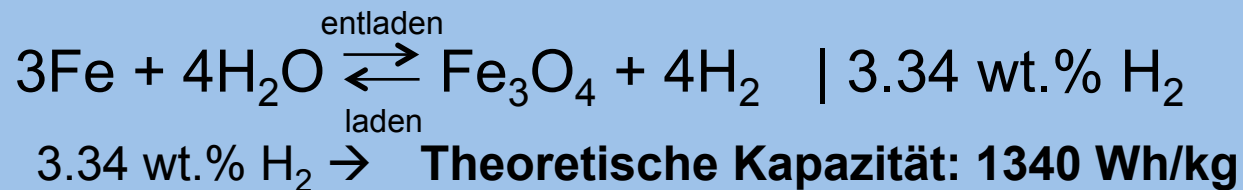
Lithium-Ionen Batterie

Kostenintensiv
Th. Kapazität: 400-900 Wh/kg
(200 Wh/kg realisiert)
Sicherheit

SOFC/SOEC System

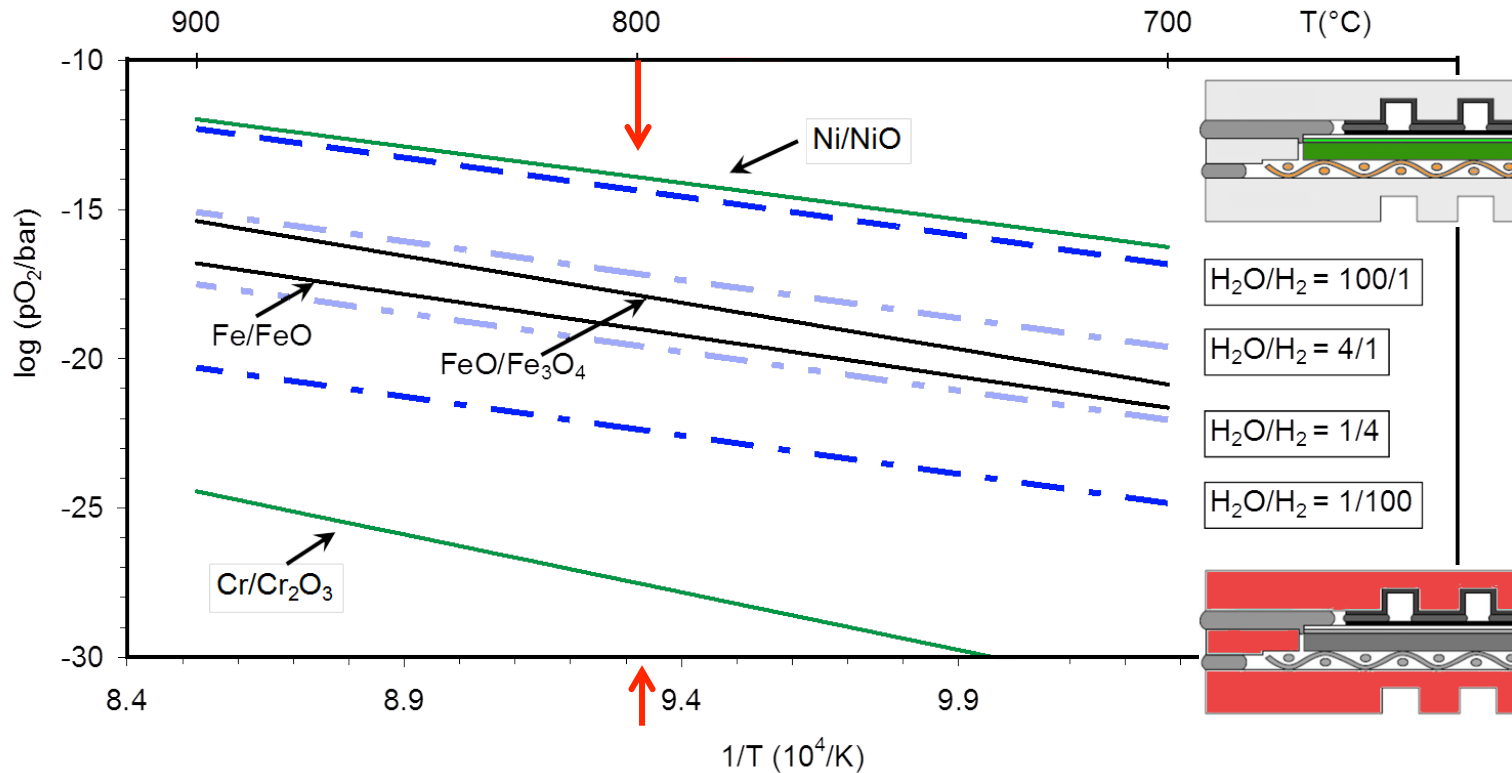
Kostenintensiv
Gasreinheit
Pump- und Wärmeverluste
Externe Wasserstoffspeicherung
Gasversorgung & Sicherheit

Rechargeable Oxide Battery

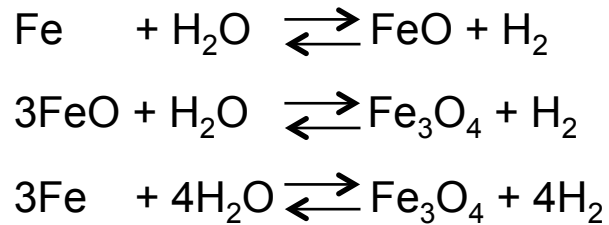


Eisen: billig, verfügbar, sicher
Keine weiteren Komponenten nötig
Niedrigere Kosten und höhere Sicherheit als SOFC/SOEC

Warum Eisen? Betriebsbedingungen



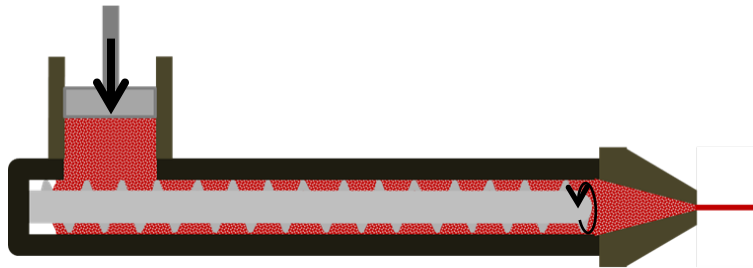
Korrespondierender Sauerstoffpartialdruck verschiedener H₂O/H₂-Verhältnisse als Funktion der reziproken Temperatur im Vergleich mit Dissoziationsdrücken ausgewählter Oxide, gerechnet mit Fact Sage



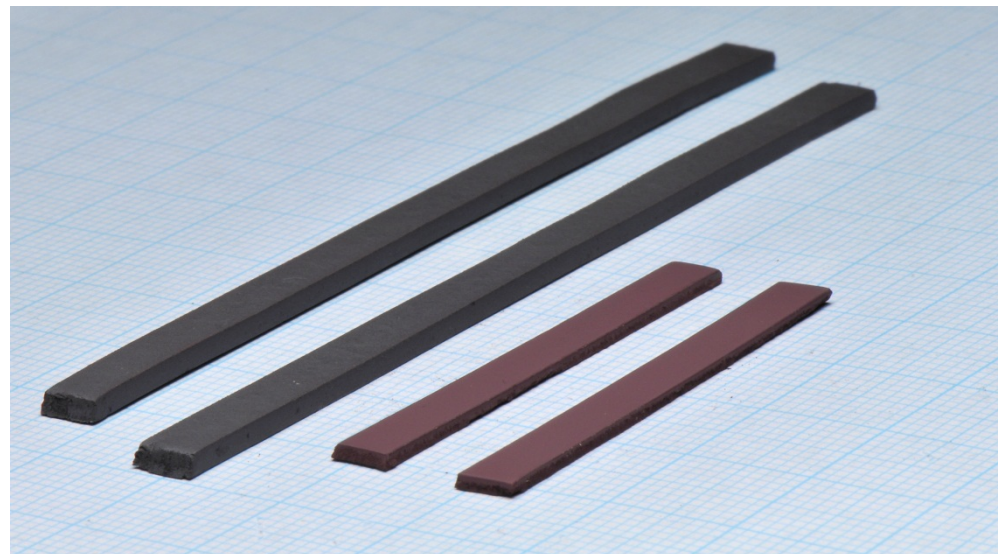
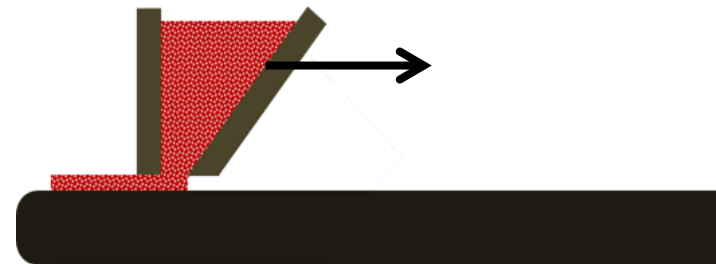
Weitere Kandidaten:
W, Mo, Ge

Herstellung von Speichermaterialien

Extrusion



Foliengießen

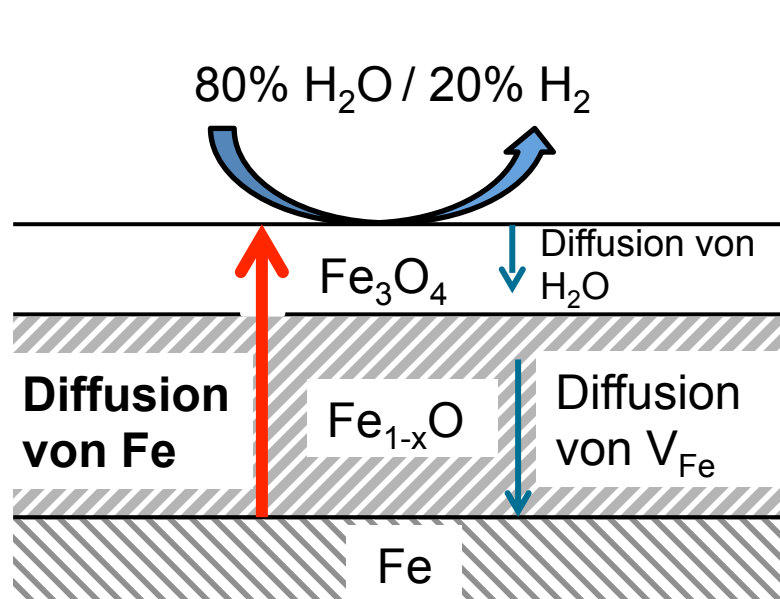


Extrudierte und gesinterte Bauteile (links) und Foliengegossene Bauteile nach Trocknung (rechts)

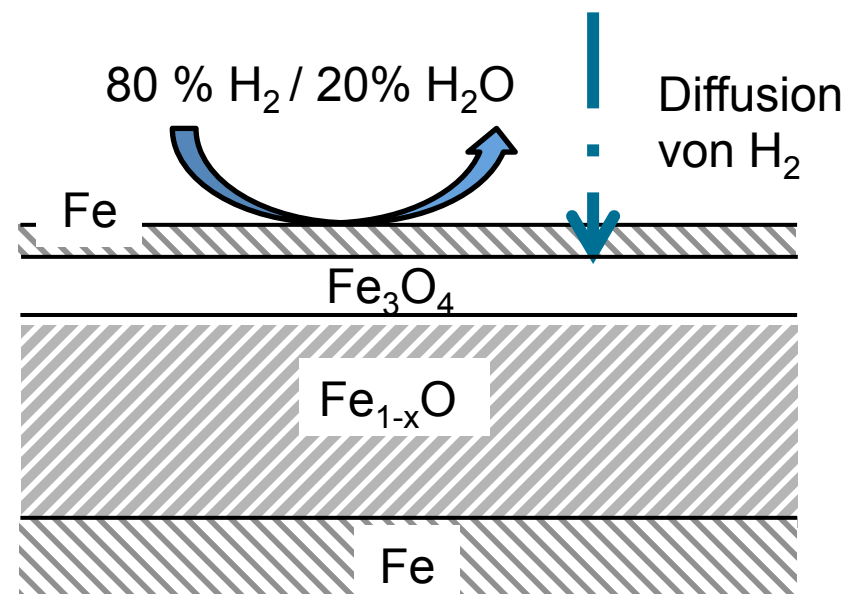
Herausforderungen?

Oxidation und Reduktion von Eisen

Schematischer Ablauf des Redoxprozesses bei 800 °C

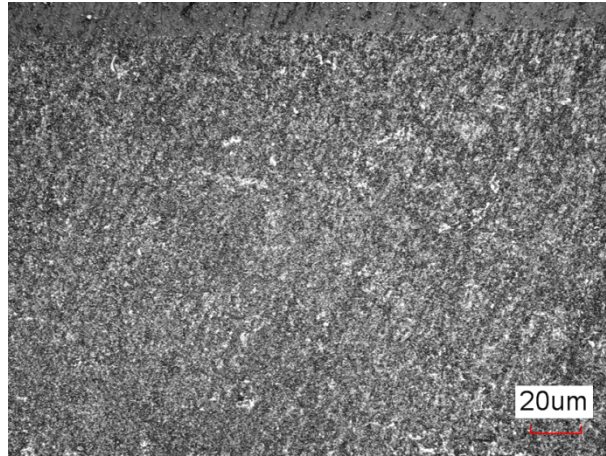


Oxidation limitiert durch die Eisen Diffusion durch entstandenes FeO

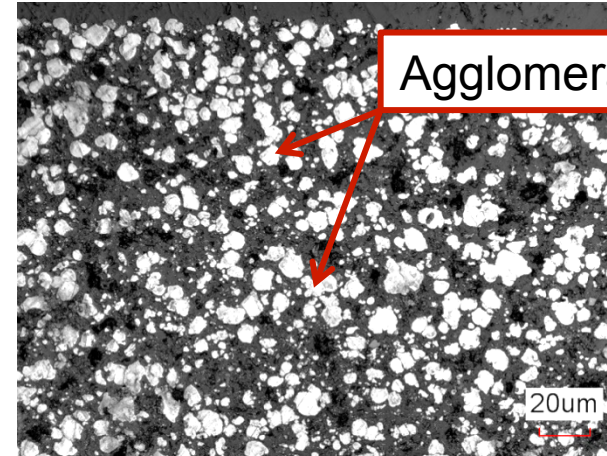


Reduktion limitiert durch den Gas-transport durch entstandenes Fe

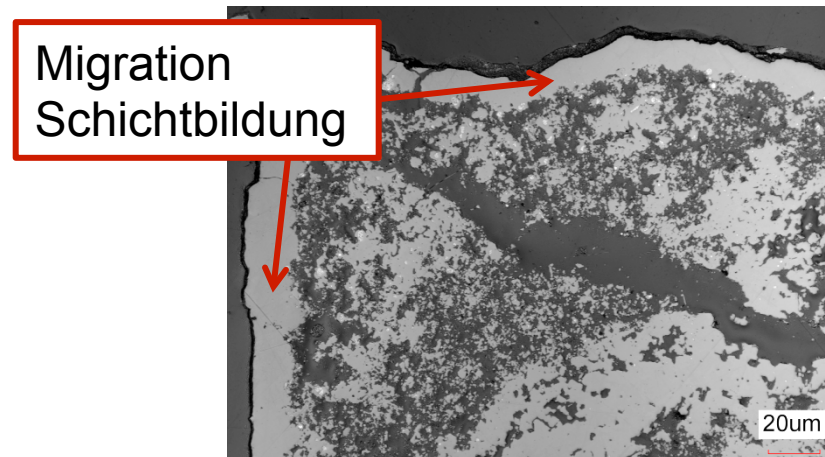
Reines Eisenoxid (Fe_2O_3)



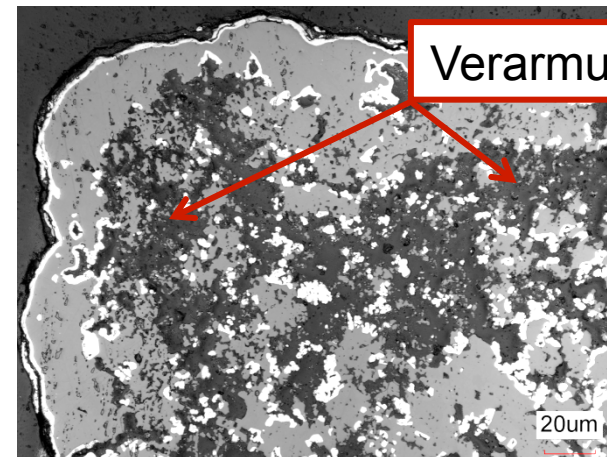
Nach dem Sintern (900 °C, 5K/min, 3h an Luft)



Reduzierter Zustand (1. Halbzyklus),
reduziert in $\text{Ar}+2\%\text{H}_2$ @800 °C für 10 h

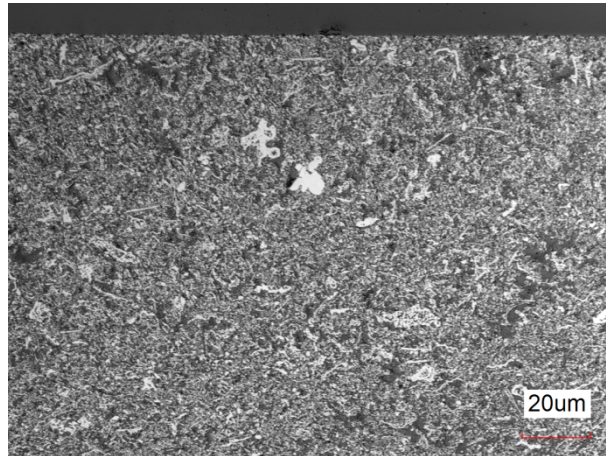


Oxidierter Zustand (10. Halbzyklus) nach
Oxidation in $\text{Ar}+2\%\text{H}_2+7\%\text{H}_2\text{O}$ @800 °C

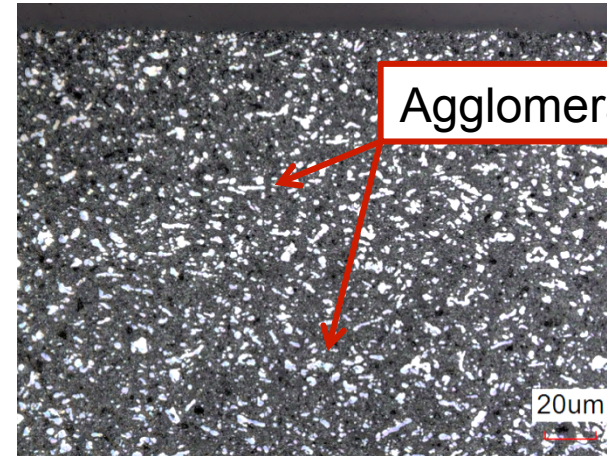


Reduzierter Zustand (11. Halbzyklus) nach
Reduktion in $\text{Ar}+2\%\text{H}_2$ @800 °C

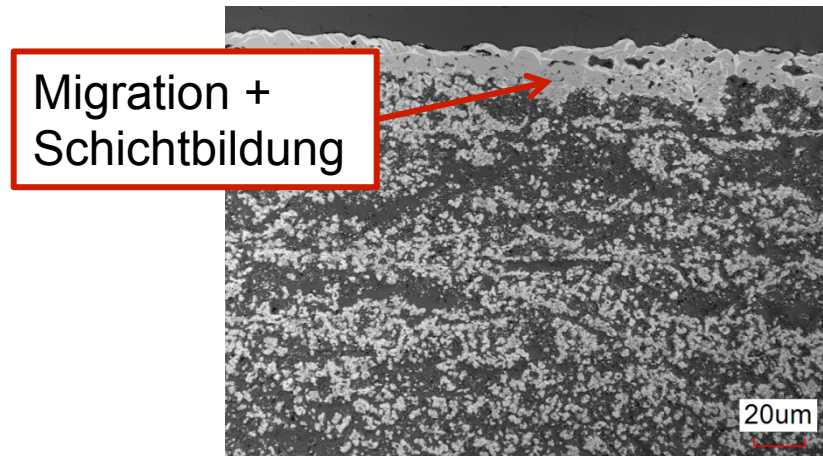
Eisenoxid stabilisiert mit ZrO_2



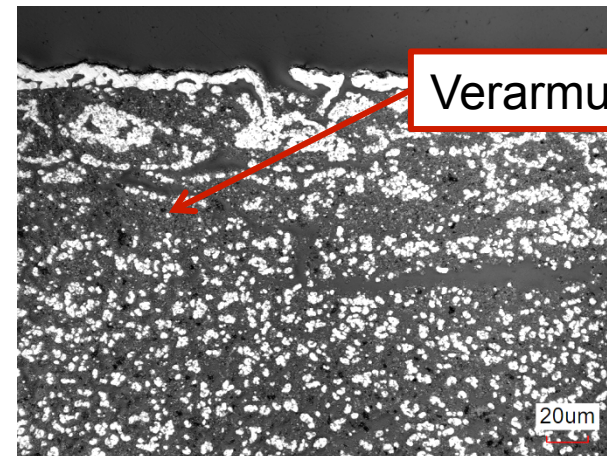
Nach dem Sintern (900 °C, 5K/min, 3h an Luft)



Reduzierter Zustand (1. Halbzyklus),
reduziert in $Ar+2\%H_2$ @800 °C für 10 h



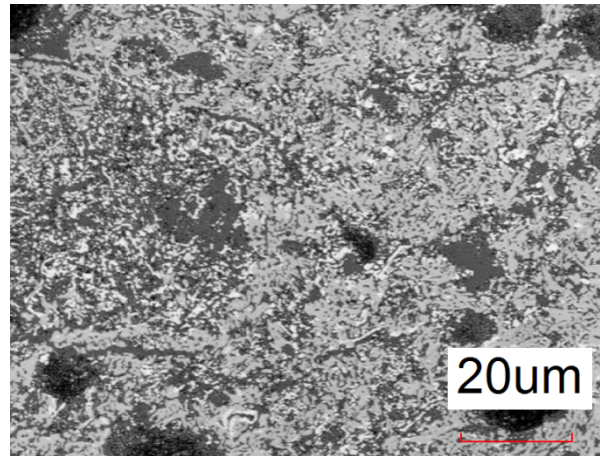
Oxidierter Zustand (10. Halbzyklus) nach
Oxidation in $Ar+2\%H_2+7\%H_2O$ @800 °C



Reduzierter Zustand (11. Halbzyklus) nach
Reduktion in $Ar2\%H_2$ @800 °C

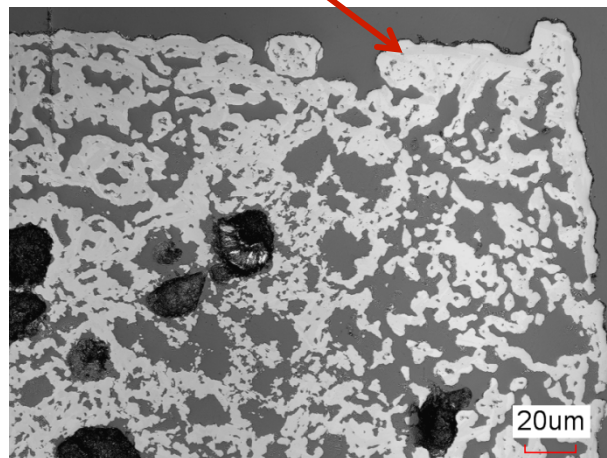
Eisenoxid stabilisiert mit Calciumoxid

Schichtbildung

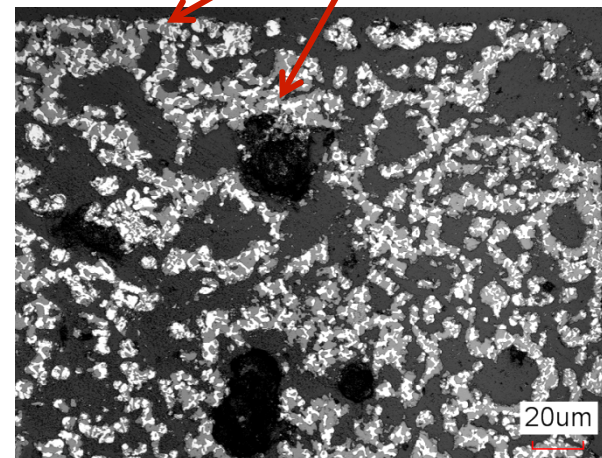


Nach dem Sintern (900 °C, 5K/min, 3h an Luft)

Ausbleiben der Alterungseffekte

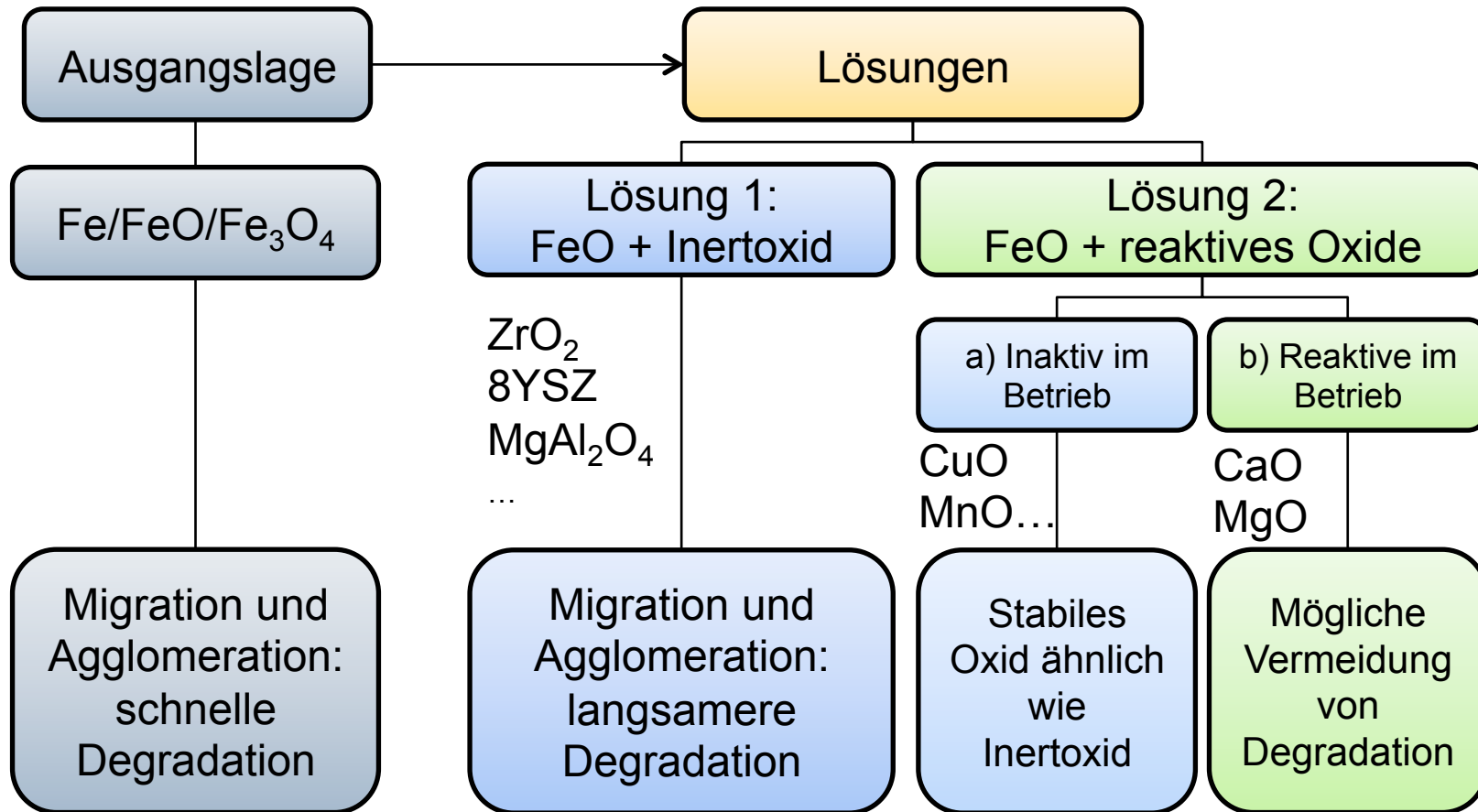


Oxidierter Zustand (10. Halbzyklus) nach Oxidation in Ar+2%H₂+7%H₂O @800 °C



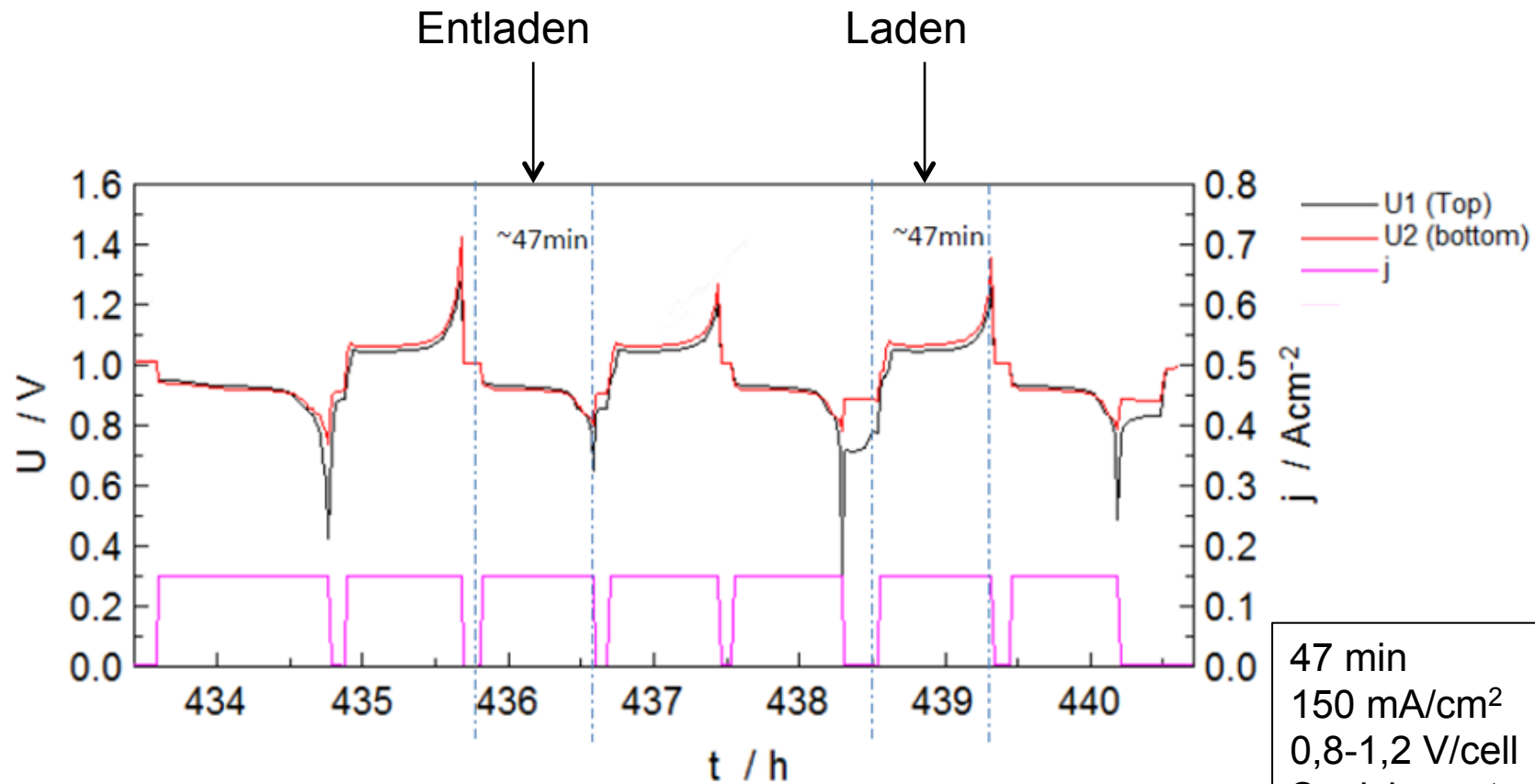
Reduzierter Zustand (11. Halbzyklus) nach Reduktion in Ar2%H₂ @800 °C

Einordnung Speichermaterialien



O.Tokariev et al., J. Power Sources, eingereicht Nov.13, Patent angemeldet

Batterietest mit foliengegossenen Speicherelementen aus Fe_2O_3 und CaCO_3



Ergebnisse eines Zwei-Zellen Stacks (Batterie) mit Speicherelementen aus Fe_2O_3 und CaCO_3 (CF-25-75), die bei 1000° gesintert wurden. Galvanostatischer Betrieb mit einer Stromdichte von $j=150 \text{ mA/cm}^2$, Speicherausnutzung 60-80%. 2013

47 min
150 mA/cm²
0,8-1,2 V/cell
Speichernutzung
60-80 %

- Speichermaterial auf Basis von Fe_2O_3 und CaO/CaCO_3
- CaCO_3 ist besser als CaO wegen
 - In-situ Porosität, kein hygroskopisches Verhalten
 - Einfacherer Herstellung und Handhabung
- Vielversprechende Ergebnisse mit CF-25-75 (CaFe_3O_5)
 - Niedrige Alterungsrate, gute Kapazität und Leistungsfähigkeit
- Herstellung mittels Foliengießen oder Extrusion
- Batterietest $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 47 min pro Halb-Zyklus
 - 200 Zyklen im Batteriebetrieb nachgewiesen

- Weiterentwicklung des Speichers
- Besseres Verständnis der Alterungsphänomene
- Extrusion optimieren
- Design optimieren

Vielen Dank allen beteiligten Kollegen, die zu dieser Arbeit beitragen.

Das Projekt erhält Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung unter der Nummer 03EK3017

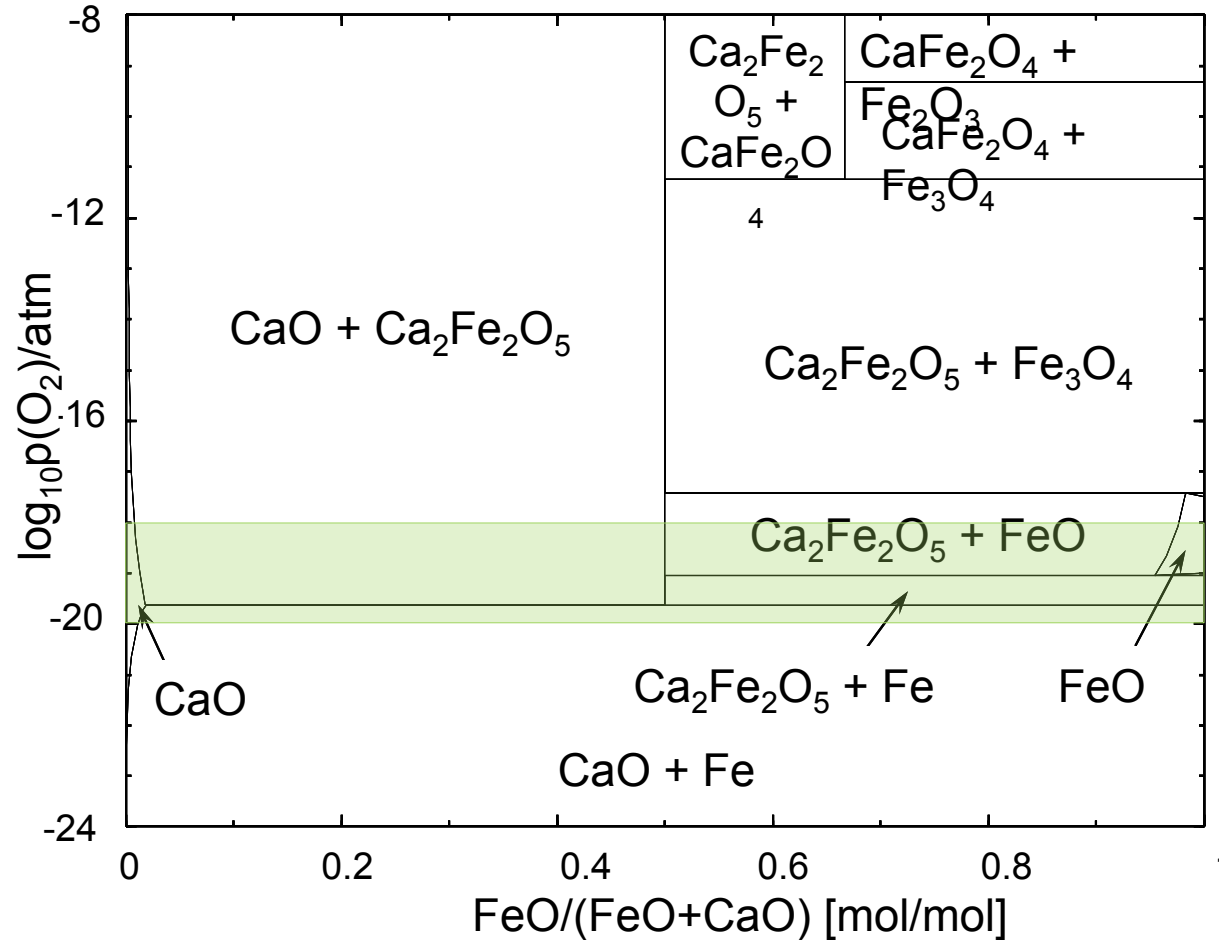


Considerations for an Innovative High Temperature Battery in Power Plant Applications

C.M. Berger, J. Geske, O. Tokariev, P. Orzessek, Q. Fang, N.H. Menzler,
M. Bram, H.P. Buchkremer

13. Februar 2014 | EnInnov 2014, Graz

Phasendiagramm FeO-CaO bei 800 °C



ROB-Bedingungen

Temperatur: ≈ 800 °C

H₂/H₂O Verhältnis: 4:1 / 1:4

O₂-Partialdruck@800°C

$\approx 10^{-18}$ bar - 10^{-20} bar

**Geringere Alterung
wegen langsamerer
Diffusion von Fe und
weniger Sinterns
(backbone)**

Phase Diagram FeO-CaO at 800°C calculated using FactSage software employing Databases FACTPS and FToxid

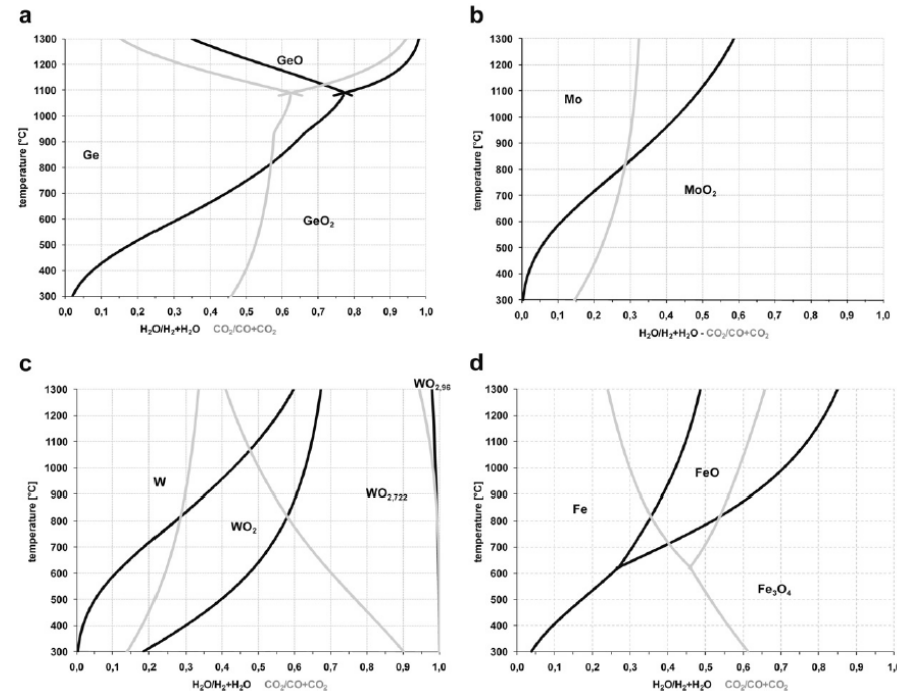
Reversible O²⁻-Speicherkapazität

Material	Th. Kapazität O ²⁻
MoO ₃	33,3%
GeO ₂	30,6%
Fe ₃ O ₄	27,6%
MoO ₂	25%
CaFe₃O₅	22,3%
WO ₃	20,7%
Fe₃O₄+8YSZ 70/30	18,5%



3.34 wt.% H₂
 H₂: 142 MJ/kg

- Fe: 1340 Wh/kg
- Fe + CaO: ≈1000 Wh/kg



Thaler et al., J. Hydrogen Energy 37 (2012) 2800-2806

Benchmarked backbone oxides

Material	Supplier	d ₁₀ -d ₉₀
Fe ₂ O ₃	Linux	1-20 µm
8YSZ	UCM	0,5-1 µm
8YSZ	Tosoh	0,2-0,5 µm
5YSZ	Sulzer Metco	0,2-5 µm
ZrO ₂	Atech	0,2-0,5 µm
Y ₂ O ₃	MaTeck	0,5-5 µm
Y ₂ O ₃	HC Starck	1,5-9 µm
CeO ₂	Alfa	2-20 µm
TiO ₂	Riedel-de-Haen	0,2-0,6 µm
MgO	Sigma-Aldrich	0,1-0,3 µm
Cr ₂ O ₃	Merck	0,2-2 µm
MgAl ₂ O ₃	FZJ	5-40 µm
Mn ₃ O ₄	HC Starck	0,5-5 µm
CuO	HC Starck	5-45 µm
SiO ₂	Merck	100-200 µm
Al ₂ O ₃	-	0,2-2 µm

Benchmarked oxides according to A.Hospach (incomplete)

Overview – Lithium-Ion and beyond

Table 1 Theoretical (Th.) and approximate practical (Pr.) specific (Sp.) energies of rechargeable batteries (theoretical values based on the masses of active electrode–electrolyte materials only; practical values based on mass of battery pack)^a

System	Negative electrode	Positive electrode	OCV ^b (V)	Th. Sp. Cap. (Ah kg ⁻¹)	Th. Sp. En. (Wh kg ⁻¹)	Pr. Sp. En. (Wh kg ⁻¹)
Lead–acid	Pb	PbO ₂	2.1	83	171	20–40
Ni–Cd	Cd	NiOOH	1.35	162	219	20–40
Ni–MH	MH alloy	NiOOH	1.35	~178	~240	50–70
Na–S (350 °C)	Na	S	2.1–1.78 (2.0)	377	754	~120
Na–MCl ₂ (300 °C)	Na	NiCl ₂	2.58	305	787	~90
Li-ion (1)	Li _x C ₆	Li _{1-x} CoO ₂ (layered)	4.2–3.0 (3.7)	158 (for $x = 1.0$)	584	100–150
Li-ion (2)	Li _x C ₆	Li _{1-x} Mn ₂ O ₄ (spinel)	4.2–3.0 (4.0)	104 (for $x = 1.0$)	424	80–100
Li-ion (3)	Li _x C ₆	Li _{1-x} FePO ₄ (olivine)	3.4 (3.4)	117 (for $x = 1.0$)	398	80–100
Li-ion (4)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li _{1-x} Mn ₂ O ₄ (spinel)	2.5 (2.5)	80 (for $x = 1.0$)	200	50–70
Li-ion (5)	Li _x C ₆	Advanced spinel Li _{1-x} Mn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	4.7 (4.7)	105 (for $x = 1.0$)	493	Not yet commercialized
Li-ion (6)	Li _x C ₆	Advanced layered Li _{1-x} MO ₂ ^c	4.6–3.0 (3.7)	160 (for $x = 1.0$)	592	Not yet commercialized
Li-ion (7)	Li _y Si ^d ($y_{\max} \approx 4.2$)	Advanced layered Li _{1-x} MO ₂ ^c	4.0–2.5 (3.2)	263 (for $x = 1.0$)	843	Not yet commercialized
Li–polymer (80–120 °C)	Li	LiV ₃ O ₈	3.3–2.0 (2.6)	~340	~884	~150 (Removed from market because of fires)
Li–S	Li	S	~2.0	584	~1168	Not yet commercialized
Li–O ₂	Li	O ₂	~3.0	584 (Li ₂ O ₂), 897 (Li ₂ O)	~1752–2691	Not yet commercialized

^a This table lists specific (gravimetric) energy densities only (Wh kg⁻¹). Volumetric energy densities (Wh l⁻¹) are equally important, particularly for transportation applications, but are not provided here for brevity. ^b OCV = open circuit voltage. Average values are provided in parentheses. ^c e.g., LiMn_{0.67}Ni_{0.33}O₂ derived from 0.33Li₂MnO₃·0.67LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂.⁷ ^d Li_ySi–carbon composite anodes are to be introduced by Panasonic in commercial Li-ion cells with conventional cathode materials in 2012.⁸

Thackeray et al. Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7854