# Quantensprünge für die Stromspeicherung

Wind oder Sonne hat es in weiten Teilen Europas genug. Doch diese Energieformen sind nicht ständig verfügbar, da wetterabhängig. Leistungsfähige Energiespeicher und verstärkte Verteilnetze sind daher eine unabdingbare Voraussetzung für die künftige Energieversorgung.

# Rüdiger Sellin

In den letzten Jahren haben sich Lithium-Ionen-(Li-Ionen-)Akkus breit durchgesetzt. Im Vergleich zu älteren Nickel-Cadmium (Ni-Cd)- oder Nickel-Metallhydrid (Ni-MH)-Akkus sind sie unempfindlicher gegenüber dem berüchtigten Memoryeffekt und weisen eine längere Lebensdauer auf. In praktisch jedem Notebook, Tablet oder Smartphone, aber auch in Haushaltsgeräten oder Elektrowerkzeugen kommen heute Li-Ionen-Akkus als Energiespeicher zum Einsatz. Auch die Elektromobilität (Autos, Scooter, eBikes etc.) wäre

ohne sie undenkbar. Gerade sie fordert leistungsfähige, kompakte und möglichst leichte Akkusätze.

#### Marktleader Li-Ionen

In Li-Ionen-Akkus wird Lithium in einer ionischen Form verwendet – daher auch der Name «Lithium-Ionen». Auf Gewicht und Volumen bezogen hat die Li-Ionen-Technologie mit 90 bis 110 Wh/kg das höchste spezifische Energiespeichervermögen unter den wiederaufladbaren Systemen (etwa Faktor 2 gegenüber Ni-Cd oder Ni-MH). Jede Batterie besteht aus drei grundlegenden Komponenten: der Anode (Minuspol),



Keine Elektromobilität ohne Li-Ionen-Akkus © Sellin

der Kathode (Pluspol) und dem Elektrolyten. In Li-Ionen-Akkus verlassen die Ionen beim Aufladen die Kathode und wandern durch den flüssigen Elektrolyten zur Anode.

Die Anode besteht nicht aus metallischem Lithium, obwohl man mit diesem Ultraleichtmetall die gespeicherte Energiemenge steigern könnte. Vielmehr wählt man kugelförmiges Graphit, damit sich keine Lithium-Dendriten bilden – eine Art mikroskopisch kleine Stalagmiten, die Kurzschlüsse oder sogar Brände des Akkus auslösen können.

Als Material für die Kathode dient meist eine Lithiumverbindung mit Kobalt-, Mangan- oder Nickeloxid – allesamt Metalloxide, also Sauerstoffverbindungen. Hier liegt gleichzeitig eine Gefahr von überhitzten oder brennenden Akkus. Deren Energiedichte nimmt seit Jahren zu, was sie schneller erwärmt und anfälliger für Brände werden lässt, vor allem bei Verunreinigungen in der Fertigung. Auch sie können in seltenen Fällen einen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode bewirken.

Wegen der in den Zellen vorhandenen Oxide können fehlerhafte und äusserlich gelöschte Akkusätze über mehrere Wochen ohne äusseres Zutun immer wieder Feuer fangen. Seriöse Velohändler halten darum eine mit Sand gefüllte und geschlossene Kiste für brennende eBike-Akkus bereit. Deutsche Feuerwehren haben grosse Metallcontainer in ihr Inventar aufgenommen, um brennende Elektroautos darin unter Wasser zu setzen. Denn mit dem Löschen allein ist es nicht getan.

# **China im Zentrum**

Ein weiteres Problem sind die beschränkten Rohstoffressourcen sowie die Art deren Förderung, oftmals in Asien oder Afrika unter fragwürdigen Bedingungen. Kommt hinzu, dass China zurzeit die Lithium-Vorkommen «zusammenkauft», um die dramatisch steigende Nachfrage zu decken. Dementsprechend explodieren die Preise seit April 2016: plus 220% für Lithium und plus 390% für Kobalt. Anfang 2018 kostete ein Kilo Lithium ca. 14 CHF und ein Kilo Kobalt etwa 74 CHF. Dazu sollte man wissen, dass sich die Preise z.B. für Lithium bereits bis März 2016 verdreifachten.

99% der weltweiten Lithium-Förderung wandert zurzeit nach China, und zwar nicht nur in gigantische Produktionsstätten wie jene von Foxconn, wo für bekannte Marken wie Apple oder

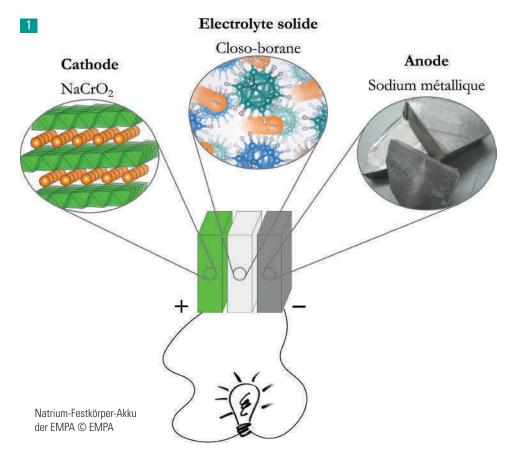
Samsung Komponenten wie Displays oder Akkus für Smartphones, Tablets oder Notebooks entstehen. Denn auch grosse Stromspeicher für Kraftwerke, Firmen und Haushalte kommen zu fast 100% aus der Volksrepublik. Viele Regionen Chinas leiden unter der schlechten Luft, weshalb die Elektromobilität, aber auch PV-Anlagen zur Energieerzeugung forciert werden. So verlagert der Thuner Maschinenbauer und Hersteller hochwertiger PV-Zellen im laufenden Jahr seine Produktionsanlagen nach China.

Der grösste chinesische Autohersteller BYD, aber auch dort produzierende europäische Hersteller, pushen Elektroautos. Weltweit rollten 2017 erstmals mehr als eine Million Elektroautos neu auf die Strassen. Allein Tesla wird 2018 etwa 6000 Tonnen Kobalt benötigen, VW ab 2020 sogar etwa ein Drittel der weltweiten Förderkapazitäten. In einem Akku mit 60 KWh Speicherkapazität stecken rund 13 kg Lithium. Versuche, Nickel statt Lithium zu verwenden, führten zu einer geringeren thermischen Stabilität (erhöhte Brandgefahr) bei einer Halbierung der möglichen Ladezyklen (tiefere Lebensdauer).

### Natrium-Festkörper-Akku

Neue und weniger kritische Materialien müssen also her, und sie kommen. Forscher der Eidg. Materialprüfungsanstalt (EMPA) und der Universität Genf haben einen neuartigen Natrium-Festkörper-Akku entwickelt. Diese Technologie hat das Potenzial, die zunehmende Nachfrage in Wachstumsmärkten zu decken. Denn die neuen Akkus sollen sich schneller laden lassen, eine grössere Energiemenge aufnehmen können und mehr Sicherheit bieten. Die Verwendung eines Festkörperelektrolyten unterdrückt die gefürchtete Bildung von Dendriten, was wiederum die Verwendung metallischer Anoden mit höheren Energiedichten erlaubt.

Eine der zu lösenden Aufgaben war die Suche nach einem geeigneten, festen Elektrolyten, der chemisch und thermisch stabil sowie ungiftig ist und den Transport des Natriums von der Anode zur Kathode ermöglicht. Die Forscher entdeckten den borhaltigen Stoff Closo-Boran, mit dem die Natrium-Ionen relativ frei zirkulieren können. Closo-Boran ist ein anorganischer Elektrolyt, der im Unterschied zu den flüssigen Elektrolyten in Li-Ionen-Batterien nicht brennbar ist. Eine Schwierigkeit bestand darin, einen engen Kontakt zwischen den drei Komponenten





Dr. Ruben-Simon Kühnel am Salzwasser-Akku © EMPA

herzustellen – die Anode aus festem metallischem Natrium, die Kathode aus Natriumchromoxid und dem Elektrolyten Closo-Boran. Dazu lösten die Forschenden einen Teil des festen Elektrolyten in einem Lösungsmittel und fügten dann das Kathodenmaterial hinzu. Sobald das Lösungsmittel verdampft war, schichteten sie dieses kompakte Pulver mit dem Elektrolyten der Anode auf und pressten die einzelnen Schichten zu einer festen Batterie zusammen.

In praktischen Tests führten die Wissenschaftler 250 Lade- und Entladezyklen mit dem Akku durch, der danach noch über 85% der Speicherkapazität verfügte. «Für eine marktfähige Batterie müssen es jedoch 1200 Zyklen sein», merken die Forscher an. «Zudem müssen wir die Batterien bei Umgebungstemperatur testen, um nachweisen zu können, dass sich keine Dendriten bilden. Gleichzeitig wollen wir die Spannung weiter erhöhen». Es gibt also noch einiges zu tun auf dem Weg zur Marktreife.

#### Salzwasser-Akku

Etwas näher am Ziel ist man bei der Entwicklung einer sogenannten «Wasser-Batterie». Wasser ist preisgünstig, überall verfügbar, brennt nicht und kann Ionen leiten. Leider ist es nur bis zu einer Spannungsdifferenz von 1,23 V chemisch stabil. Eine Wasser-Zelle liefert also dreimal weniger Spannung als eine handelsübliche Li-Ionen-Zelle (3,7 V), was ihre Eignung für Elektro-Fahrzeuge infrage stellt. Als Basis für einen kostengünstigen Akku zur stationären Stromspeicherung ist sie hingegen äusserst interessant.

Dabei wird ein salzhaltiger Elektrolyt auf Wasserbasis verwendet. Dieser muss zwar flüssig sein, aber zugleich so hoch konzentriert, dass darin kein «überschüssiges» Wasser mehr enthalten ist, wie EMPA-Forscher entdeckt haben. Die Forscher benutzten das extrem gut wasserlösliche Spezialsalz Natrium-FSI, von dem 7 g gelöst in 1 g Wasser eine klare Salzlösung ergeben. In dieser Flüssigkeit sind sämtliche Wassermoleküle um die positiv geladenen Natrium-Kationen herum in einer Hydrathülle gruppiert, wobei unerwünschte, ungebundene Wassermoleküle kaum vorhanden sind.

Die Forscher fanden dabei heraus, dass diese Salzlösung eine elektrochemische Stabilität von bis zu 2,6 Volt aufweist – also knapp doppelt so viel wie andere wässrige Elektrolyten. Akkus mit Natrium-FSI-Zellen sind einfacher aufgebaut als die bekannten Li-Ionen-Akkus, was zu preisgünstigeren und sicheren Batteriezellen führen könnte. Das Testsystem hat im EMPA-Labor bereits eine Reihe von Lade- und Endladezyklen erfolgreich überstanden. Bislang testeten die Forscher die Anoden und Kathoden ihrer Versuchsbatterie jedoch getrennt - gegen eine Standardelektrode als Partner.

In einem nächsten Schritt werden nun beide Halbzellen zu einer einzigen Batterie vereinigt. Dann folgen weitere Lade- und Entladezyklen. Diese Forschungsaktivitäten der EMPA an neuartigen Batterien für stationäre Stromspeicher sind in das «Swiss Competence Center for Heat and Electricity Storage» (SCCER HaE) eingebettet. Unter Leitung vom Paul-Scherrer-Institut (PSI) koordiniert es die Forschung für neue Wärme- und Stromspeicher auf nationaler Ebene. Sollte das Experiment gelingen, rücken preiswerte Wasser-Batterien in greifbare Nähe.

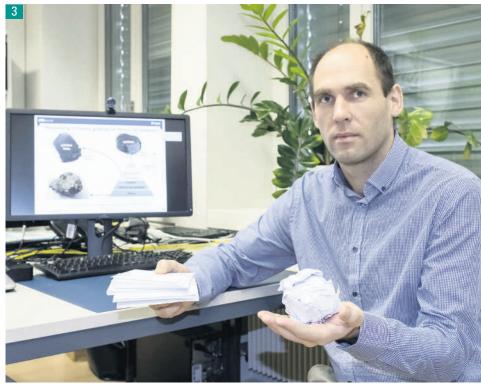
# Akkus aus Graphit-Abfall

Kostiantyn Kravchyk ist Teil eines Forschungsclusters der ETH Zürich und der EMPA. Die Gruppe möchte einen Akku aus den am häufigsten vorkommenden Elementen der Erdkruste herstellen – zum Beispiel aus Magnesium oder Aluminium. Diese Metalle bieten

eine hohe Sicherheit selbst dann, wenn die Anode aus reinem Metall besteht, was bei einem Li-Ionen-Akku viel zu riskant wäre. Für einen solchen Akku muss die Elektrolytflüssigkeit aus speziellen Ionen bestehen, die bei Raumtemperatur nicht kristallisieren, also eine Art Schmelze bilden. Darin wandern die Metallionen, umrahmt von einer dicken Hülle aus Chloridionen, zwischen Kathode und Anode hin und her.

Alternativ dazu könnten grosse Anionen aus organischen Chemikalien benutzt werden. Das bringt aber ein Problem mit sich: Wo sollen diese «dicken» Ionen beim Laden des Akkus hin? Wie eingangs beschrieben besteht die Kathode bei Li-Ionen-Akkus aus einem Metalloxid, das die kleinen Li-Ionen während des Ladevorgangs aufnimmt, was bei grossen Ionen aber nicht funktioniert. Zudem sind die hier beschriebenen Ionen negativ geladen genau anders herum als bei Li-Ionen. Das Forscherteam löste das Problem, indem Graphit als Kathode (+) und Metall für die Anode (-) verwendet werden. In den Zwischenräumen können sich die dicken Anionen problemlos einlagern. Damit wird das heute noch gängige Bauprinzip der Li-Ionen-Akkus umgedreht.

Auf der Suche nach dem passenden Graphit machte Kostiantyn Kravchyk eine bemerkenswerte Entdeckung: Abfall-Graphit oder sogenannter «Kish-Graphit», wie er bei der Stahlherstellung anfällt, eignet sich sehr gut als Kathodenmaterial. Dies trifft auch auf natürlichen Graphit zu, solange er in groben «Flakes» geliefert und nicht allzu fein vermahlen wird. Denn hier lie-



Forscher Kostiantyn Kravchyk erklärt, warum Abfall-Graphit so gut in seiner Batterie funktioniert: Die Kanten der Graphitschichten sehen aus wie ein Bündel Papier. Hier können die Ionen leicht eindringen. Bei fein vermahlenem, «zerknittertem» Graphit, symbolisiert mit der Papierkugel, funktioniert das kaum. © EMPA

gen die Graphitschichten an den Bruchkanten offen, wodurch die dicken Metall-Chlorid-Ionen leichter in die Struktur eindringen können.

Eine solche Graphit-Kathoden-Batterie, gebaut aus Abfallstoffen der Stahlherstellung oder aus rohen, natürlichen Graphit-Flakes, soll preisgünstig und langlebig sein. Ein Laborsystem überstand tausende von Lade- und Entladezyklen über mehrere Monate. «Die Aluminiumchlorid-Graphit-Batterie

könnte bei einem täglichen Einsatz in einem Haus jahrzehntelang halten», gibt sich Kravchyk überzeugt.

# Glas-Akku

Selbstredend forschen nicht Schweizer Forscher an Akku-Technologien. So experimentieren Forscher der Universität Texas in Austin mit einem festen Elektrolyten aus Glas, der Anode und Kathode fest einschliesst. Durch das Glas soll die Gefahr von Kurzschlüssen oder Bränden nach Angaben der Forscher sinken. Zudem soll ein solcher Glas-Akku innerhalb einer Minute aufgeladen sein und trotz Schnellladung häufiger geladen werden können. Li-Ionen-Akkus leiden nämlich nach etwa 1000 Lade- und Entladezyklen an spürbaren Leistungseinbussen. Praktisch ohne solche Einbussen konnten die texanischen Forscher im Labor rund 1200 Ladezyklen mit dem Glas-Akku simulieren.

## **Fazit**

Alle derzeit laufenden Forschungen stimmen positiv und lassen hoffen. Wann der langlebige, sichere und preiswerte «Wunderakku» kommt, der alle gewünschten Eigenschaften vereint, ist jedoch noch offen. Bis dahin sollten wir uns gründlich überlegen, welche ökologischen Folgen unser Lebensstil hat und wie ökologisch Elektroautos wirklich sind. Verlagern sie nicht vielmehr das Problem, statt es zu lösen? Eines ist längst klar: es steckt viel graue Energie darin (für Herstellung, Betrieb und Entsorgung), was bereits vor Jahren einmal für einen Toyota Prius durchgerechnet wurde. Und brauchen wir wirklich Reichweiten von 400 km und mehr? 80% aller Fahrten sind kürzer als 8 km - warum also nicht Tram, Bus oder Velo nehmen oder auch mal zu Fuss gehen?

Das damals wegweisende Taschenbuch «Grenzen des Wachstums», 1973 vom «Club of Rome» veröffentlicht, hat immer noch Gültigkeit, wobei die damaligen Grenzen inzwischen längst überschritten wurden. Das stimmt nachdenklich.

# Die Schweiz – Europameister beim Recycling

Wie hier beschrieben, gilt es nicht nur unabhängiger von Lithium und Kobalt zu werden, sondern auch die Wiederverwertung von Alt-Akkus zu verbessern. So generiert die sehr grosse Anzahl alter Kleinbatterien und -akkus eine grosse Umweltbelastung. Nach Angaben von Swissrecycling vermeidet eine Tonne rezyklierter Batterien und Akkus eine Umweltbelastung, die 2652 Liter Heizöl beim Verbrennen generieren würden. In der Schweiz wurden 2016 immerhin 2804 t oder 68% aller verkauften Batterien und Akkus rezykliert, was ein Plus von 1% gegenüber 2015 bedeutet. Gleichwohl ist die Schweiz damit noch weit von ihren vorbildlichen Sammelquoten von Altpapier (81%), PET (82%), Alu (90%) oder Glas (96%) entfernt. Bei der Schweizerischen Post wurden alle benzinbetriebenen Roller ausgemustert. Seit Januar 2017 sind unsere Postboten nur noch elektrisch unterwegs, mehrheitlich mit Elektro-Dreirädern vom Typ Kyburz DXP. Die ersten Kyburz-Dreiräder wurden ab 2010 angeschafft, was bis heute zu insgesamt 6300 Elektrorollern führte. Nach über sieben Jahren hartem Alltag ist die Kapazität der Akkus auf 70% und mehr gefallen, was im praktischen Betrieb nicht mehr genügte. In den nächsten Jah-



Beim Recycling von Batterien und Akkus besteht noch viel Potenzial. © Sellin

ren werden daher tausende gebrauchter Akkus ersetzt.

Ein Pilotprojekt, initiiert vom Ökozentrum in Langenbruck und gefördert vom Bundesamt für Energie (BfE), nimmt sich der gebrauchten-Postakkus nun an (wobei die Frage erlaubt sein muss, warum die Post das nicht selbst tut). Das Projekt «Second Life» setzt auf Weiterverwerten statt Schreddern. Alt-Akkus sollen in einem Speicherschrank weiterarbeiten und tagsüber erzeugten Solarstrom stationär speichern. Um die Restlebenszeit und Leistungsfähigkeit der Alt-Akkus möglichst genau einzuschätzen, durchlaufen sie Röntgen- und Testzyklen, bevor sie ihrer Zweitbestimmung gerecht werden können oder eben doch im Schredder landen.

Ähnliches geschieht übrigens auch mit Alt-Akkus aus Elektrofahrzeugen der Marke Renault und Nissan, wobei sich der Konzern vorbildlicherweise selbst darum kümmert und in Frankreich Stromspeicherfarmen baut.