

Ein neues Energiespeicherprinzip für Elektrizität und Wasserstoff

Weniger Speicherkosten und reduzierte Anforderungen im Anlagenbau und in der Verfahrenstechnik für ein Zink-Wasserstoff-System

Keywords

- Batteriechemie, Zink
- Batteriespeicher, Kapazität
- Wasserstoff, Elektrolyse



Grüner Wasserstoff soll als Energiespeicher in zukünftigen erneuerbaren Energiesystemen eingesetzt werden. Erfolgsbestimmende Faktoren sind hierfür der Wirkungsgrad und die Kosten. Kern des im Folgenden beschriebenen Systems ist eine elektrochemische Zelle, die elektrische Energie in Form von abgeschiedenem Zink speichert und bei Bedarf Energie in Form von Wasserstoff und Strom freisetzt – und das bei vergleichsweise geringe Systemkosten und einer hohe Speichereffizienz.

Die Wirtschaftlichkeit des Energieträgers Wasserstoff kann nur erreicht werden, wenn der Gesamtwirkungsgrad der Produktion weiter gesteigert und die Speicher- und Transportverluste sowie die Investitionskosten deutlich reduziert werden. Ein System als Hybrid aus Batterie und Elektrolyseur zeichnet sich durch um den Faktor 10 geringere Systemkosten im Vergleich zur heutigen Batterietechnologie aus. Die Speichereffizienz für Stromspeicherung ist etwa doppelt so hoch wie bei dem bisher betrachteten Verfahren Power-to-Gas.

Motivation für alternative Energiesysteme

Auch im Winter mit Solarstrom heizen – mit der Energiewende soll eine klimaverträgliche Zukunft gesichert werden. Solange jedoch effiziente Speichertechnologien fehlen, bleibt die Abkehr von fossilen Energieträgern eine Herausforderung. Ein deutsches Forschungs-

konsortium unter der Leitung des Fraunhofer IZM setzt genau hier an und entwickelt aufbauend auf den Grundlagen der Firma Zn2H2 eine neuartige und kostengünstige Zink-Batterie, die nicht nur als Langzeitspeicher von Energie, sondern auch zur Wasserstoffproduktion genutzt werden kann. Erste Tests weisen einen Wirkungsgrad von 50 % zur Stromspeicherung und 80 % zur Wasserstoffherzeugung bei einer prognostizierten Lebensdauer von zehn Jahren aus. In einer Kombination aus Grundlagenforschung und Entwicklung eines Demonstrators werden im Projekt Zn-H₂ die Weichen für eine erfolgreiche Umsetzung der Energiewende gestellt.

Das Grundprinzip des Zink-Wasserstoff-Systems

Beim Laden entsteht an der Gaselektrode (Pluspol) Sauerstoff, an der Gegenelektrode

(Minuspol) jedoch kein Wasserstoff, wie dies im Elektrolyseur der Fall wäre. Stattdessen wird in Elektrolyten gelöstes Zinkat zu metallischem Zink reduziert und am Minuspol abgeschieden. Diese Reaktion findet bei einem Potenzial statt, das 0,43 Volt negativer ist als die Wasserstoffentwicklungsreaktion, aber aufgrund des hohen Wasserstoffüberpotenzials des Zinks möglich ist. Bei der Wasserstoffproduktion während der Entladung muss keine Energie von außen zugeführt werden, denn die Zelle funktioniert wie eine Batterie, bei der gleichzeitig elektrischer Strom und Wasserstoff auf niedrigem Potenzial erzeugt werden. Das Ganze findet in einem alkalischen Elektrolyt (KOH) statt. Die Stromdichte ist durch die Zinkreaktion begrenzt und deutlich geringer als bei Elektrolyseuren, wird aber teilweise dadurch ausgeglichen, dass man für große Speicherkapazitäten auch entsprechend große Elektroden benötigt.

Während bei einer wieder aufladbaren Batterie an beiden Elektroden reversible Redoxreaktionen ablaufen, handelt es sich beim Zn-H₂-System nur am Minuspol um eine Reaktion, die sich beim Laden und Entladen umkehrt. Am Pluspol hingegen laufen beim Laden und Entladen unterschiedliche Reaktionen ab: Beim Laden entsteht gasförmiger Sauerstoff, dessen Atome letztlich vom Zinkoxid stammen, das zu Zink reduziert wird; beim Entladen hingegen wird am Pluspol das im Elektrolyt enthaltene Wasser zu Wasserstoff gespalten und das Sauerstoffatom des Wassers bindet an das Zink. Der Ionentransport erfolgt über OH⁻-Ionen (Abb. 1). Bei der Entladung muss eine entsprechende Menge Wasser zugeführt werden. Dementsprechend hat diese spezielle Batterie unterschiedliche Ruhespannungen beim Laden (1,66 V) und beim Entladen (0,43 V).

Eine entscheidende Innovation, die zu funktionierenden Zellen geführt hat, ist eine bi-funktionale Gaselektrode, die abwechselnd Wasserstoff oder Sauerstoff erzeugen kann und dies über mehrere tausend Zyklen und Betriebsstunden. Die Katalysatorelektrode ist weiterhin sehr kostengünstig großflächig herstellbar. Das zweite wesentliche Merkmal ist die Wiederaufladbarkeit der Zinkelektrode. Bisher gibt es noch keine nennenswerte Batterietechnologie, die aufladbare Zinkelektroden verwendet, wie z.B. wieder aufladbare Alkalimangan- oder Zink-Luft-Batterien. Dies wäre jedoch wünschenswert, da Zink eine sehr hohe Energiedichte besitzt und wässrige Systeme insbesondere bei Großanwendungen eine höhere Sicherheit als Lithium-Ionen-Batterien bieten. Im Zn-H₂-System konnte das Laden durch einen adaptiven Pulsladealgorithmus gelöst werden und die bei anderen Batteriesystemen auftretenden Probleme entfallen teilweise. Es können sehr dicke Zinkelektroden im Bereich von 270 mAh/cm² abgeschieden werden, die zwar eine grobkörnige Oberfläche aufweisen, aber eine hohe Dichte haben und mechanisch stabil sind (Abb. 2).

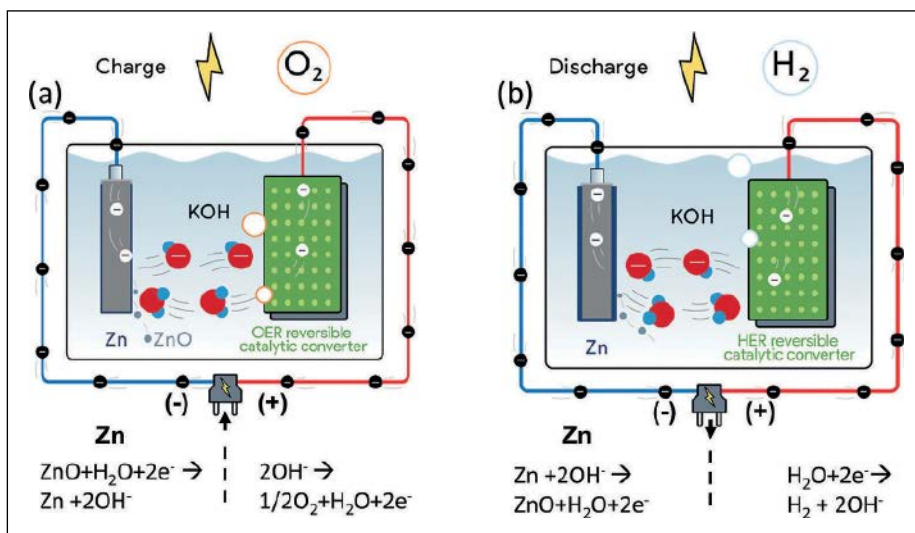


Abb. 1: Funktionsprinzip des Zn-H₂-Systems, (a) Laden mit Zinkabscheidung und Sauerstoffentwicklung; (b) Entladen mit Zinkauflösung, Wasserstoffherzeugung und Abgabe von Strom.

Der aktuelle Entwicklungsstand

Für die Gaselektrode wird eine galvanisch leicht herstellbare Nickellegierung verwendet. Dadurch werden keine Edelmetalle benötigt und es können im alkalischen Milieu stabile Stahlfolien als Stromableiter verwendet werden. Die Aktivität des derzeit verfügbaren Katalysators nimmt mit der Zeit ab, es wurden jedoch bis zu 900 Vollzyklen und 9.000 schnelle OER/HER-Wechselzyklen (Sauerstoff- und Wasserstoff- Erzeugungsreaktion) mit Testzellen erreicht [1].

Das Problem der Bildung von schaumigen Zinkschichten oder Dendriten, die zu Kurzschlüssen führen, wurde durch eine Pulsladung gelöst. Die Ladeparameter müssen in Abhängigkeit von Temperatur und Ladezustand (Zinkkonzentration) angepasst werden. Die Ladezeit kann sich dabei durch Verringerung des Duty-Cycle (kürzere Ladeimpulse und längere Pausen zwischen den Impulsen) erhöhen. Der maximale Strom beträgt ca. 50 mA/cm² und begrenzt damit die Leistungsdichte. Das Zn-H₂-System eignet sich daher am besten für längere Lade- und Entladezyklen (ca. > 10 h). Betrachtet man die elektrische Leistung bei

Nutzung des Wasserstoffs in einer Brennstoffzelle, so ergibt sich für die Stromdichte von 20 mA/cm² bei einem Elektrodenabstand von 3 mm eine Leistungsdichte von 67 W/l.

Die Energiedichte ist aber hoch: In früheren Arbeiten am Fraunhofer IZM mit primären Systemen wurden 1.300 Wh/l für die Stromspeicherung erreicht[2]. Das wiederaufladbare System beginnt im entladenen Zustand und wird in den Zwischenräumen der Elektroden mit ZnO-Paste gefüllt. Die maximale Kapazität hängt dabei von der Dichte der verwendeten ZnO-Paste ab. Die Dichte des Bulk-Material von ZnO beträgt 5,61 g/cm³; eine Dichte der ZnO-KOH-Paste von etwa 2 g/cm³ würde zu 1.300 Wh/l führen. Unsere Versuche haben gezeigt, dass Zellen mit einer ZnO-Pastendichte von 1,2 g/cm³ betrieben werden können, was einer Energiedichte zur Stromspeicherung von 780 Wh/l entspricht. Bei alternativer Verwendung von Wasserstoff und Berücksichtigung des unteren Heizwertes von Wasserstoff würde die Energiedichte in diesem Fall 1.200 Wh/l betragen.

Da keine nennenswerten Verluste durch Speicherung und Transport des Wasserstoffs auftreten, kann der Wirkungsgrad der Stromspeicherung als Quotient aus Entlade und Ladespannung bestimmt werden und liegt bei ca. 50 %. Dies ist geringer als der Wirkungsgrad von Lithiumakkus, aber deutlich besser



Abb. 2: Die Aufnahme einer geladenen Zinkelektrode mit 270 mAh/cm² mit Rasterelektronenmikroskop (links) und Makroskop (rechts) zeigt Schichten mit einer grobkörnigen Oberfläche, die aber eine hohe Dichte aufweisen und mechanisch stabil sind. Es entstehen keine Dendriten, die sonst zu Kurzschlüssen führen würden.

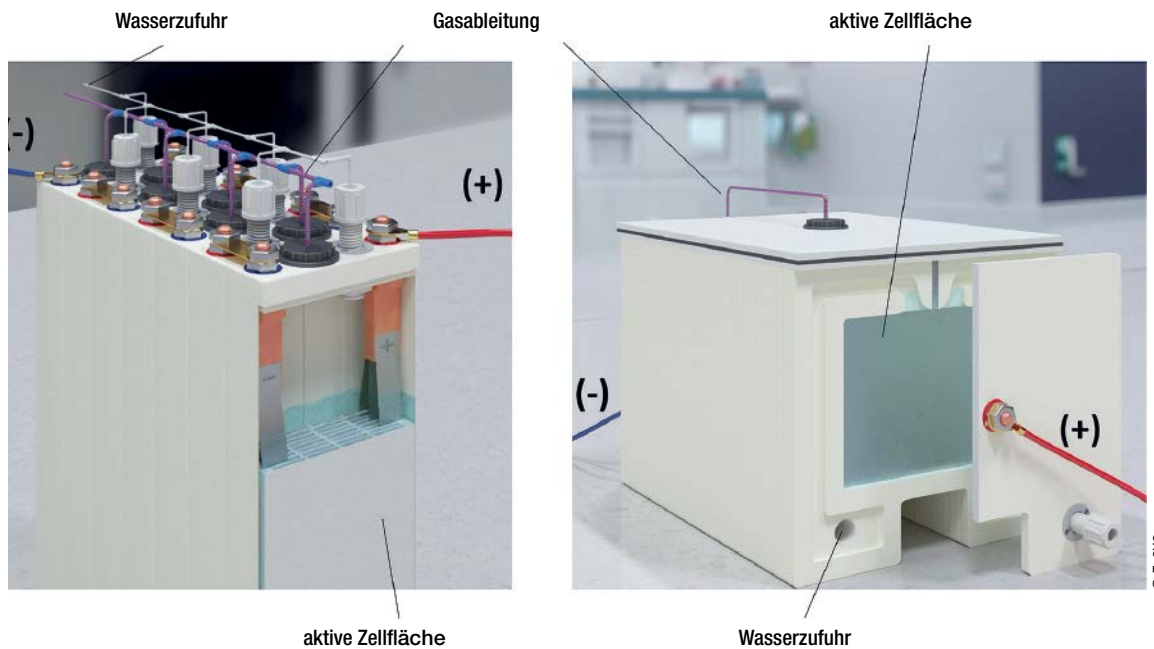


Abb. 3: Virtuelle Modell-darstellung von zwei Ausführungsvarianten mit Batteriegehäuse (links) und als Stapel (Stack, rechts).

als bei der Verstromung von zwischengespeicherter, elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff.

Technische Herausforderungen

Die bisher angegebenen Leistungsdaten beziehen sich auf die Zellebene und müssen nun auf größere Systeme übertragen werden. Es können zwei verschiedene Aufbauarten unterschieden werden (Abb. 3):

- Der Aufbau als Batteriepack, bei dem in jedem Gehäuse eine bestimmte Anzahl von Elektrodenpaaren parallelgeschaltet sind und die Batteriezellen über die äußeren Anschlüsse in Reihe geschaltet werden.
- Der Aufbau als Stack mit Bipolarplatten ähnlich wie bei Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren, bei dem die Zellen intern in Reihe geschaltet sind.

Beide Konzepte sind durch eine Reihe von Herausforderungen gekennzeichnet. Es muss jeder Zelle beim Laden eine dem erzeugten Wasserstoff proportionale Wassermenge zugeführt werden und das Gas muss sowohl beim Laden als auch beim Entladen aus jeder Zelle abgeführt werden. Da die Entladespannung sehr niedrig, die Ströme pro Zelle im Verhältnis aber hoch sind, müssen die Zellverbinder, mit denen die Zellen der Batterievariante in Reihe geschaltet werden, sehr niederohmig sein. Die Übergangswiderstände können hier durch Verschweißen gering gehalten werden.

Bei der Stack-Variante gibt es keine Probleme mit der elektrischen Reihenschaltung, aber die Verbindungsleitungen für Gas und Flüssigkeit stellen eine Herausforderung dar. Der Widerstand für den Ionentransport zwischen den Zellen über diese Kanäle muss sehr hoch sein. Da der Strom durch die Zellen im

Vergleich zu Elektrolyseur-Stacks deutlich geringer ist, können schon kleine Ionenbrücken den Wirkungsgrad verringern. Elektrolytbrücken von einer Seite der Bipolarplatte zur anderen wirken wie ein Kurzschluss dieser Zelle – die KOH-dichte Isolation der Bipolarplatten im Stack ist daher sehr wichtig.

Ein weiterer Punkt ist die Reinigung des Wasserstoffs. Wird der Wasserstoff einer Brennstoffzelle zugeführt, können KOH-Rückstände nicht toleriert werden.

Die Regelungstechnik bzw. Betriebsführung, mit der die reversible Zinkabscheidung erreicht wurde, muss nun von den Einzelzellen auf den Stack bzw. das Batteriepack übertragen werden. Hierbei ist insbesondere auf eine homogene Temperaturverteilung im System zu achten, da bereits geringe Temperaturunterschiede Änderungen der Ladeparameter erforderlich machen.

Skalierung: Diverse Größen und Auslegungen für verschiedene Anwendungen

Bei der Auslegung des Gesamtsystems bestehen verschiedene Freiheitsgrade, um die Parameter an die konkreten Anforderungen der vielfältigen Anwendungen anzupassen. Kleinere Anwendungen sind Hausenergie-Solarstromspeicher, die bspw. tagsüber Energie speichern und diese nachmittags bis nachts kontinuierlich für den Betrieb der Klimaanlage abgeben. Lade- und Entladezeiten von jeweils zehn Stunden sind realisierbar, wenn das System auf eine hohe Leistungsdichte ausgelegt wird. Jedoch ist dabei die nutzbare elektrische Energie nur noch unbedeutend gegenüber der Wasserstoff-erzeugung. Dadurch verringern sich die Kostenvorteile gegenüber den bereits verfügbaren Lösungen und es bleiben vor allem die Vorteile der höheren Sicherheit und dem geringen Verbrauch an kritischen Rohstoffen.

Durch die Speicherung und Entnahme von Energie über längere Zeiträume, z.B. zum Ausgleich des Energiebedarfs innerhalb einer Woche, kann das System mit einem hohen Wirkungsgrad betrieben werden. Aufgrund der geringen Materialkosten sind hier auch sehr große Speicher realisierbar, welche bisher nicht mit elektrochemischen Systemen abgedeckt werden konnten.

Beispielrechnung für die Anwendung

Abb. 5 zeigt ein stark vereinfachtes Beispiel für einen kleineren Handwerksbetrieb mit einer Fünf-Tage-Woche. Annahme: Der Betrieb reduziert seine Energiekosten mit einer Photovoltaikanlage von 150 kWp und erzeugt in den helleren Monaten (März bis Oktober) am Wochenende ca. 750 kWh, die nicht unmittelbar genutzt werden und für die Verwendung während der Werkzeuge zwischengespeichert werden sollen – es werden also nur 35 Speicherzyklen pro Jahr erreicht. Zur Ermittlung der Kosten wird eine Nutzungszeit von 20 Jahren angenommen. Mit herkömmlichen Batterien führt die geringe Zyklenzahl zu völlig unwirtschaftlichen Kosten die jenseits von 50 Cent/kWh liegen würden. Realisiert man dies mit herkömmlicher Elektrolyse und Rückverstromung – wie in Abb. 5 schematisch dargestellt – bleiben von den jeweiligen eingespeicherten 750 kWh nur 250 kWh zur Nutzung übrig, die dann immer noch in der Größenordnung von 44 Cent/kWh kosten würden. Mit Hilfe der Zn-H₂-Zelle ist ein System darstellbar, das immerhin 400 kWh nutzbare Energie zur Verfügung stellt und mit 18 Cent/kWh ein realistisches Kostenniveau auch für eine relativ geringe Anzahl von jährlichen Zyklen erreicht. Das Bild wird natürlich noch einmal deutlich günstiger, wenn zumin-

© Fraunhofer IZM

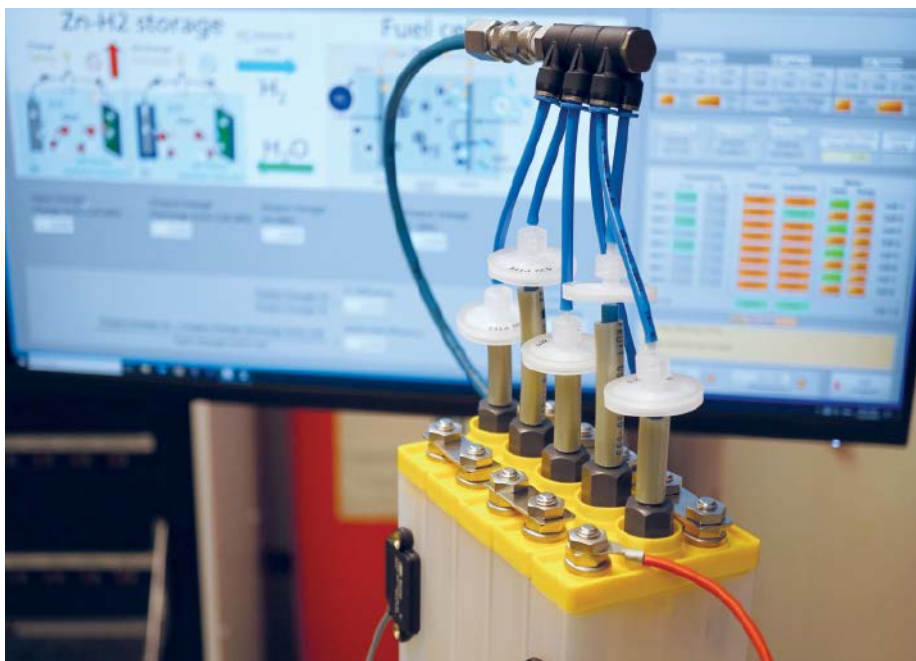


Abb. 4: Prüfstand am Fraunhofer IZM. Erkennbar ist ein Füllstandsensoren (unten links) und Filter, welche Elektrolytrückstände zurückhalten.

dest eine Teilnutzung des Speichers für täglichen Überschuss in den Mittagsstunden zur Nutzung in den Morgen- und Abendstunden angenommen wird – bei z.B. 100 Vollzyklen im Jahr käme man so unter 10 Cent/kWh.

Projektdaten und -partner

Das Projekt Zn-H₂ wird unter der Fördernummer 03SF0630A vom BMBF gefördert und läuft noch bis September 2025. Am Projekt beteiligt sind: Zn2H2, Steel PRO Maschinenbau,

Fraunhofer IFAM, Technische Universität Berlin, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und das Fraunhofer IZM. Bis zur finalen Industrietauglichkeit muss das System zwar noch einige Etappen des Up-Scaling durchlaufen, bereits jetzt hat die Firma Zn2H2 bedeutende Vorarbeiten geleistet und Patente angemeldet. Damit ebnen sie und das gesamte Forschungskonsortium den Weg für innovative Lösungen der Energiespeicherung und Herstellung von Wasserstoff für die Ära der Energiewende.

Referenzen

- [1] Robert Hahn, Oren Rosenfeld, Chaim Markheim, Andreas Schamel, The Zn-H₂ storage system, Fuel Cells, Electrolysers & H₂ Processing, EFCF 2023, 4-7 July 2023 Lucerne
- [2] Robert Hahn, Andreas Gabler, Axel Thoma, Fabian Glaw, K.-D. Lang, Small fuel cell system with cartridges for controlled hydrogen generation. Int. Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) pp. 5340-5345
- [3] <https://www.youtube.com/watch?v=LDCadJlaQ00>
- [4] <https://zn2h2.com/news/>



Dr. Robert Hahn, Gruppenleitung, Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM



Andreas Schamel, Geschäftsführer, Zn2H2

Wiley Online Library



Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration IZM, Berlin
 Tel.: +49 30 46403-611 · www.izm.fraunhofer.de
Zn2H2 GmbH, Erfurt
 Tel.: +49 151 20717-888
info@zn2h2.com · www.zn2h2.com

© Zn2H2

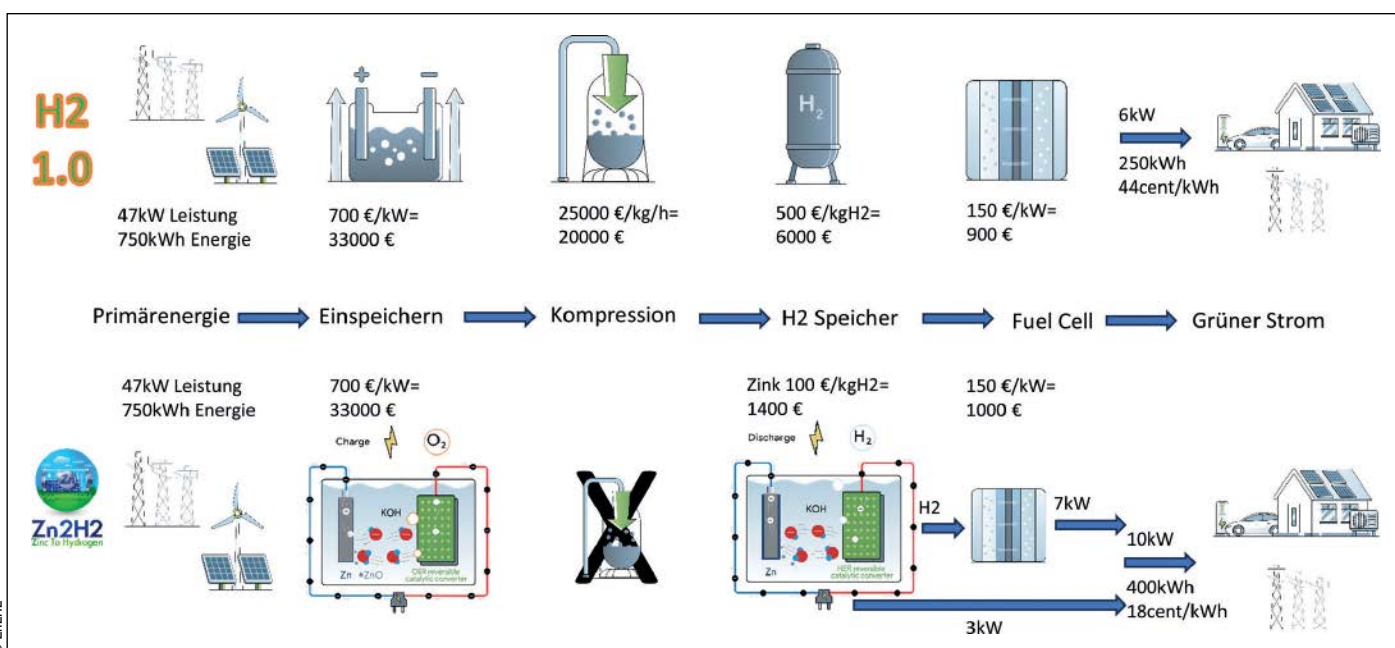


Abb. 5: Vergleich von einem Elektrolyseur kombiniert mit Wasserstoffspeicherung im Drucktank mit dem Zn-H₂ System. Betrachtet wird die Nutzung der am Wochenende gespeicherten Energie während der Arbeitswoche für eine Nutzungszeit von 20 Jahren. In diesem Fall kostet der gespeicherte Strom des Zn-H₂ Systems 18 Cent/kWh mit dem Elektrolyseur jedoch 44 Cent/kWh (ohne Förderung).