

Diplomarbeit

# Batterie- bzw. Wasserstoffspeicher bei elektrischen Fahrzeugen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades des  
Diplom-Ingenieurs unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.Ing. Günther Brauner  
und

Dipl.-Ing. Christoph Leitinger

E373 - Institut für Elektrische Anlagen und Energiewirtschaft

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

von

Andreas Schuster  
0025757

Mitisingasse 8/4/100, 1140 Wien

Wien, am 9. September 2008

# Vorwort

Diese Arbeit ist ein Teil des Studiums der Elektrotechnik und bildet gemeinsam mit der Diplomprüfung den Abschluss. Viele Stunden gefüllt mit Studieren und Ausarbeiten sind hinter mir — fast schon vergessen. Obwohl die Diplomarbeit dabei nur ein kleiner Teil zur Erlangung des akademischen Grades ist, ist sie für die Entwicklung der Persönlichkeit von entscheidender Bedeutung.

Denn die Erstellung so einer Arbeit verlangt nicht nur ein breites Wissensspektrum sondern auch viel Geduld und vor allem Durchhaltevermögen. Ohne Unterstützung ist dieses nur schwer möglich. Bei allen Fragen konnte ich mich vertrauensvoll zu den Mitarbeitern des Instituts wenden und ich wurde auch gleich sehr kollegial aufgenommen. Durch die Bereitstellung eines eigenen Arbeitsplatzes habe ich sehr viel Mühen und Nerven gespart. Den notwendigen seelischen Ausgleich brachten mir meine Freundin, meine Familie und meine Freunde. Manche Tage der Anspannung, Stunden der Verzweiflung und Momente der Freude teilten sie mit mir. Nicht zu vergessen ist die mentale und finanzielle Unterstützung durch die Eltern von Anbeginn des Studiums. Diesen Entwicklungsprozess in meinem Leben hätte ich ohne diese Personen nicht so gut erledigen können. Ich möchte hiermit allen meinen allergrößten Dank aussprechen.

In der Mitte meiner Studienzeit habe ich festgestellt, dass ich in Zukunft Themen behandeln will, welche eine gesellschaftliche Tragweite besitzen. Mit der Lösung unserer Energieprobleme habe ich schon was sehr Gutes gefunden. Auch wenn ich dabei zur Kenntnis nehmen muss, dass die meisten meiner Ergebnisse bedingt durch das sehr langsame Gesamtsystem erst nach meinem Ableben wirken können.

Das Thema der elektrischen Mobilität ist im Ursprung sehr alt, aber bedingt durch die derzeitigen Erdölpreisen aktueller denn je. Mein Interesse war daher von Anfang an sehr groß. Ebenfalls faszinierte mich die Energiespeicherung mittels Wasserstoff. So entstand das Thema dieser und, was mich sehr freut, auch zukünftiger Arbeiten.

# Kurzfassung

Die bevorstehende Erdölverknappung und die evidente Umweltbeeinflussung zwingen uns unsere gesamte derzeitige motorisierte Individualmobilität neu zu überdenken. Nur der elektrische Antrieb kann diese Probleme dauerhaft lösen. Die Zieldefinition dieser Arbeit umfasst die strukturellen Überlegungen und Vergleiche zwischen der Energiespeicherung mittels Batterie und Wasserstoff in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen. Dabei ist für diese Betrachtung die Energiequelle in beiden Fällen der elektrische Strom. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die resultierenden Lastprofile im elektrischen Netz zu richten.

Um die Funktionsweise sowie den Aufbau der derzeitigen und zukünftigen Batterietypen (NiMH, Na/NiCl<sub>2</sub>, Li-Ionen und Nano-Batterien) zu kennen, wird zuerst darauf intensiv eingegangen. Besonders wichtig für das zu berechnende Lastprofil dabei sind die Erkenntnisse der auftretenden Ladeprozesse. Auch der Aufbau und die Probleme der Wasserstoffkette (Elektrolyse, Aufbereitung, Transport, mobile Speicherung, Brennstoffzelle und Nebengeräte) werden behandelt. Beide Technologiepfade haben ihre Vor- und Nachteile und sind je nach Anwendung besser geeignet. Verglichen werden sie in puncto Effizienz, Preisentwicklung, Sicherheit, Umweltverträglichkeit und Ressourcenproblematik miteinander.

Die Bewältigung unserer individuellen Mobilität durch elektrische Energie ist eine große Umstellung. Entscheidend dafür sind quantitativ richtige Prognosen des Lastprofilverhaltens. Beispielhaft wird für einen Fahrprofilmix bestehend aus 100 Elektroautos mit Batterien als Energiespeicher und vergleichend für den selben Mix aber mit Wasserstofftanks die typischen Lastprofile erstellt. Da die meisten Ladungen zu Hause von statten gehen werden, ist der Einfluss der Autoaufladung auf den Haushaltsverbrauch von entscheidender Bedeutung. Dieser und ein zusammenfassender Ausblick beenden diese Arbeit.

# Abstract

The peak of oil and the environmental impacts compel us to change our current motorized individual mobility. Only the electrical drive can solve these problems permanently. Structural considerations and the comparisons between the energy storage via battery and hydrogen for electric vehicles form the target definitions of this paper. For both cases the electric current is the energy source. Very important are the load profiles of the grid in this context.

At first the structure and the functionality of various battery types (NiMH, Na/NiCl<sub>2</sub>, Li-Ionen und Nano-Batterien) is explained in detail. For further calculations the loading processes of the different battery types are very important. Further also the whole hydrogen chain (water electrolysis, preparation, transport, mobile storage, fuel cell and auxiliary devices) is discussed. Both technology paths have their pros and cons in different applications. Efficiency, costs, safety, environmental impacts and resources are the main facts to draw a comparison between battery and hydrogen systems.

To realise the individual electrical mobility many important energy system properties have to be reorganized. A quantitative prediction of the load profile is therefore very conclusive. In this paper for example a load profile of a driving profile mix of 100 electrical vehicles with batteries is calculated. To see the differences the load profile with the same driving profile mix, but with hydrogen tanks in the electrical vehicles is also deliberated. The most of the charges are located at home. Therefore the influence of car charging on the household demand is very important and will also be discussed in this paper.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Problemstellung und Zieldefinition . . . . .	2
1.3	Gliederung der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Der Batteriespeicher</b>	<b>4</b>
2.1	Die elektrochemische Zelle . . . . .	4
2.1.1	Aufbau einer elektrochemischen Zelle . . . . .	5
2.1.2	Funktionsweise einer elektrochemischen Zelle . . . . .	6
2.1.3	Verluste einer elektrochemischen Zelle . . . . .	8
2.1.4	Kenngrößen einer elektrochemischen Zelle . . . . .	9
2.2	Aufbau der Batteriearten und ihre Eigenschaften . . . . .	11
2.2.1	NiMH . . . . .	11
2.2.2	Na/NiCl <sub>2</sub> – ZEBRA . . . . .	20
2.2.3	Li-Ionen . . . . .	23
2.2.4	Nano-Batterien . . . . .	37
2.3	Ladeprozesse der Batterien . . . . .	38
2.3.1	Ladecharakteristik von NiMH-Zellen . . . . .	39
2.3.2	Ladecharakteristik von ZEBRA-Zellen . . . . .	41
2.3.3	Ladecharakteristik von Li-Ionen-Zellen . . . . .	41
2.3.4	Anschlussleistung . . . . .	43
2.4	Effizienz der Batterien . . . . .	43
2.4.1	Idealbedingungen – Batterien . . . . .	44
2.4.2	Sporadische Verwendung – Batterien . . . . .	45
2.4.3	Niedrigtemperaturbedingungen – Batterien . . . . .	46
2.4.4	Hochstrombedingungen – Batterien . . . . .	47
2.4.5	Zusammenfassung der Effizienzen – Batterien . . . . .	47
2.5	Preisentwicklungen der Batterien . . . . .	48
2.6	Sicherheitsaspekte der Batterien . . . . .	49
2.6.1	Sicherheit von NiMH-Batterien . . . . .	49
2.6.2	Sicherheit von ZEBRA-Batterien . . . . .	50
2.6.3	Sicherheit von Li-Ionen-Batterien . . . . .	50
2.7	Umwelt- und Ressourcenproblematik der Batterien . . . . .	51
2.8	Zusammenfassung der unterschiedlichen Batterietypen . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Der Wasserstoffspeicher</b>	<b>56</b>
3.1	Ablaufkette der H <sub>2</sub> -BZ-Fahrzeuge . . . . .	57
3.1.1	Elektrolyse . . . . .	58
3.1.2	Aufbereitung des Wasserstoffs . . . . .	58
3.1.3	Transport und Verteilung . . . . .	59

3.1.4	Mobile Speicherung . . . . .	60
3.1.5	Brennstoffzellen . . . . .	63
3.1.6	Nebengeräte in einem H <sub>2</sub> -BZ-System . . . . .	70
3.1.7	Anforderungen an ein BZ-System für PKW . . . . .	71
3.2	Effizienz der Wasserstoffkette . . . . .	72
3.2.1	Idealbedingungen – BZ . . . . .	74
3.2.2	Sporadische Verwendung – BZ . . . . .	74
3.2.3	Niedrigtemperaturbedingungen – BZ . . . . .	74
3.2.4	Hochstrombedingungen – BZ . . . . .	75
3.2.5	Zusammenfassung der Effizienzen – BZ . . . . .	75
3.3	Preisentwicklungen der Wasserstoffkette . . . . .	77
3.4	Sicherheitsaspekte der Wasserstoffkette . . . . .	78
3.5	Umwelt- und Ressourcenproblematik der Wasserstoffkette . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Unterschiede der zwei Speichertechnologien</b>	<b>80</b>
4.1	Aufbau . . . . .	80
4.2	Aufladeverhalten . . . . .	81
4.3	Effizienz . . . . .	82
4.4	Preis . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Das Lastprofilverhalten</b>	<b>83</b>
5.1	Ladeverhalten der Li-Ionen-Batterien . . . . .	83
5.2	Fahrprofile unterschiedlicher Benutzer . . . . .	85
5.2.1	Berufspendler . . . . .	86
5.2.2	Dienstfahrten . . . . .	88
5.2.3	Fahrten für private Erledigungen/Einkäufe . . . . .	88
5.3	Lastprofile der einzelnen Fahrprofile mit BEV . . . . .	88
5.3.1	Lastprofil eines Berufspendlers . . . . .	89
5.3.2	Lastprofil bei Dienstfahrten . . . . .	90
5.3.3	Lastprofil bei Fahrten für private Erledigungen/Einkäufe . . . . .	91
5.4	Gesamtlastprofil für ein aus 100 BEV bestehenden Fahrprofilmix . . . . .	92
5.5	Gesamtlastprofil für ein aus 100 H <sub>2</sub> -BZ-Fahrzeuge bestehenden Fahrprofil- mix . . . . .	95
5.6	Einfluss der Autoaufladung auf den Haushaltsverbrauch . . . . .	95
5.6.1	Ungesteuertes Laden . . . . .	96
5.6.2	Gesteuertes Laden . . . . .	96
5.7	Schlussfolgerungen . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>110</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>111</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>114</b>

# 1 Einleitung

Mobilität — Etwas das sich auch in Zeiten völliger Informationsvernetzung nicht geändert, sondern als Grundbedürfnis und sogar Recht jeden Menschens eingebürgert hat. Studien sagen, dass im Durchschnitt die Dauer der Mobilität über Jahrtausende gleich geblieben ist. Hingegen die Entfernungen werden immer größer. Mit diesem Problem haben alle neuen Technologien zu kämpfen, da jede Einschränkung der zur Zeit möglichen Bewegungsradien eine Trendwende bedeuten würde.

## 1.1 Motivation

Das erste Auto am Ende des 19. Jahrhunderts war schon mit einem Elektromotor bestückt. Damals vor allem war die für die Energiespeicherung verantwortliche Batterietechnologie noch sehr unzureichend. Deshalb und durch die neue Erdölwirtschaft bedingt, gewinnt der ein paar Jahre später entwickelte Verbrennungsmotor sehr schnell starker Beliebtheit. Erst seit den letzten Jahren werden die Verbraucher im Auto zunehmend elektrisch und die neuerlichen Überlegungen mit teilweiser oder ganzheitlicher Elektrifizierung haben wieder begonnen.

Unterstützt durch die weltweite Erdölverknappung und der drohenden Umweltproblemen wird wieder intensiv an neuen Verbesserungen alter Technologien geforscht. Dass *nur der elektrische Antrieb alle diese Schwierigkeiten lösen kann*, ist mittlerweile fast jedem Experten klar. Ob diese elektrische Energie im Auto mittels Sekundärbatterien oder in Form von Wasserstoff gespeichert werden soll, da gehen die Meinungen noch auseinander.

Der Wettlauf zwischen Batterie- und Brennstoffzellentechnologie ist auch schon sehr alt und dieser wird durch immer neue Entwicklungen ständig geschürt. Je nach betrachteter Literatur, sehen wir uns in einer abgasfreien Autowelt mit Plug-in- oder Wasserstoffzapfsäulen. Sind diese zwei Systeme wirklich Konkurrenten oder sollten sie eher Partner sein? Das Ziel den Verbrennungskraftmotor durch einen elektrischen Antriebsstrang zu ersetzen verfolgen beide gleichermaßen. Was nicht vergessen werden darf ist, dass egal wie technisch ausgereift etwas ist, die Kunden mit ihrem speziellen Anwendungsprofil diese Technologien kaufen müssen. Aus diesem Grund und den vielen verschiedenen Handhabungen ist es nur logisch beides — Batterie sowie BZ — zu fördern.

Nur gemeinsam befriedigt man sowohl die technischen, ökonomischen, ökologischen sowie anwenderspezifischen Wünsche zufriedenstellend. Als Benutzer muss man sich von der Allerweltlösung, welche durch die VKM präsentiert wird, hingegen verabschieden. Bei jeder ganzheitlichen Betrachtung der zukünftigen Mobilität ist daher die Konsequenz aus technischer Sicht, dass immer für *beide* Technologien ihre Machbarkeit untersucht und ihre zukünftigen erforderlichen Ressourcen berechnet werden müssen.

## 1.2 Problemstellung und Zieldefinition

Werden in Zukunft die Fahrzeuge mittels Elektromotoren unter Verwendung von Batteriespeichern angetrieben so muss die benötigte Energie in elektrischer Form zur entsprechenden Zeit ausreichend angeboten werden. Will man völlige Unabhängigkeit vom Erdöl bzw. keinen umweltbelasteten Schadstoffausstoß, so ist die BZ mit reinem Wasserstoff produziert mittels Elektrolyse aus erneuerbaren Quellen in unseren Breiten die einzige Alternative dazu. Auch unter diesen Bedingungen muss entsprechende elektrische Energie erzeugt werden.

Dementsprechend ergibt sich folgende Zieldefinition für diese Arbeit: *Strukturelle Überlegungen und Vergleiche zwischen der Energiespeicherung mittels Batterie und Wasserstoff in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen. Dabei ist für diese Betrachtung die Energiequelle in beiden Fällen der elektrische Strom. Besonderes Augenmerk ist dabei auf die resultierenden Lastprofile im elektrischen Netz zu richten.*

Nicht nur weil Elektrofahrzeuge und Wasserstoffautos in aller Munde sind ist dieses Thema so interessant, sondern auch weil diese zwei Technologien viel gemeinsam haben. Abbildung 1.1 zeigt die systematische Ähnlichkeit zwischen Akkumulator und der H<sub>2</sub>-BZ-Kette.

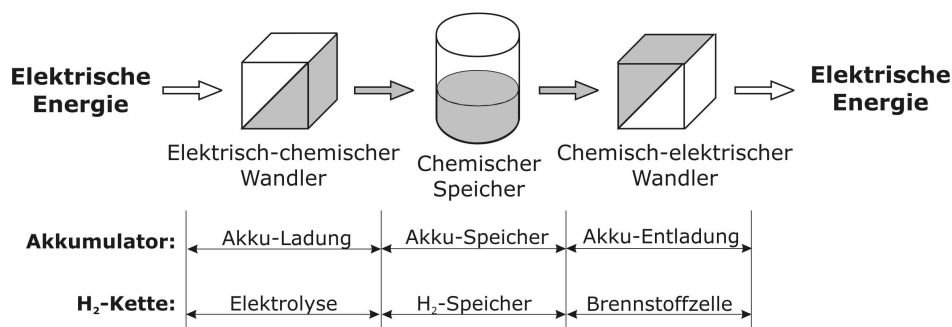


Abbildung 1.1: Schematische Gliederung der chemischen Energiespeicherung (nach [1, S. 5])



## 1.3 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in fünf Großblöcke. Zuerst werden die verschiedenen **Batteriespeicher** und dann die **Wasserstoffspeicher** sowie die dazu notwendigen Nebengeräte im Detail erklärt. Das folgende Kapitel über die **Unterschiede der zwei Speichersysteme** fasst die gewonnenen Erkenntnisse in Kürze zusammen. Der nächste Block beschäftigt sich dann mit den resultierenden netzseitigen **Lastprofilverhalten**. Die allgemeine **Zusammenfassung** vervollständigt dann noch die Arbeit.

Neben der theoretischen Wissensaufbereitung wie eine elektrochemische Zelle im Allgemeinen funktioniert werden im Kapitel der Batteriespeicher die NiMH-, die Na/NiCl<sub>2</sub> – ZEBRA-, die Li-Ionen- und die Nano-Batterien in ihren Eigenschaften beschrieben. Außerdem werden die verschiedenen Ladeprozesse der Batterien dargestellt. Aus den bis jetzt erhaltenen Erkenntnissen werden Effizienzberechnungen der unterschiedlichen Batterietypen durchgeführt. Die Betrachtungen der Preisentwicklungen, der Sicherheitsaspekte sowie der Umwelt- und Ressourcenproblematiken komplettieren das Kapitel und eine kleine Zusammenfassung der unterschiedlichen Batterietypen beenden es.

Wie schon oben beschrieben ist in Zukunft nur der Wasserstoff von Bedeutung, welcher mittels Elektrolyse aus erneuerbaren Energiequellen produziert wird. In diesem Sinn wird im zweiten Block die gesamte H<sub>2</sub>-BZ-Kette im Detail beschrieben. Auch die Probleme mit dem Wasserstofftransport und -verteilung werden in den folgenden Abschnitten nicht einbezogen. Unter diesen Bedingungen werden analog zum Batteriespeicher die Effizienzen, die Preisentwicklungen, die Sicherheitsaspekte sowie die Umwelt- und Ressourcenproblematiken beim Wasserstoff näher beleuchtet.

Das zusammenfassende Kapitel über die Unterschiede der zwei Speichertechnologien unterteilt sich in den Aufbau, das Aufladeverhalten, die Effizienz und den Preis der Systeme. Um dieses Kapitel überschaubar zu halten wird nur der zur Zeit favorisierende Typ der Batteriespeicher — das Li-Ionen-System — mit dem der Wasserstoffspeicher — das H<sub>2</sub>-BZ-System mit CHG-Tank — gegenüber gestellt.

Im letzten Kapitel wird mittels dem Ladeverhalten der Li-Ionen-Batterien und unterschiedlichen Fahrprofilen diverse Lastprofile an elektrischen Netzen erstellt. Aus diesen drei verschiedenen Profilen wird ein Gesamtlastprofil für 100 BEV errechnet. Ebenso wird das Gesamtlastprofil unter Verwendung von H<sub>2</sub>-BZ-FZ mit CHG-Tanks bei gleicher Fahrleistung ermittelt. Die Wasserstoffproduktion wird hierbei als kontinuierlich angenommen und der Tankzeitpunkt aller Autos soll unkritisch sein. Zum Schluss wird noch auf die mögliche Änderung der Haushaltsverbrauchskurve durch die Ladungen eingegangen.

## 2 Der Batteriespeicher

Akkumulatoren<sup>1</sup> werden in der Literatur auch als Sekundärbatterien bezeichnet. Im Gegensatz zu den Primärbatterien können diese chemischen Zellen nach der Entladung wieder mittels elektrischer Energie aufgeladen werden. Obwohl die erste uns bekannte chemische Zelle, die Voltasäule, schon im Jahre 1800 von Alessandro Volta entwickelt wurde, sind bis jetzt die bahnbrechenden Entwicklungen ausgeblieben. Viele Anwendungen sind dadurch nicht möglich gewesen oder es haben nur durch eine kleine Gruppe von Personen genutzt werden können. In den letzten Jahren hingegen werden Akkumulatoren in unserem Leben immer präsenter.

Die Abbildung 2.1 zeigt die weltweite Marktaufteilung nach Batterietechnologien auf Kostenbasis für 2002. Dabei werden Bleibatterien sehr oft als Starterbatterien sowie bei Notstrom- und Solaranwendungen verwendet. Eigentlich in sämtlichen Anwendungen der NiMH-Akkumulatoren werden sie nach und nach durch die leistungsstärkeren Li-Ionen Batterien ersetzt. Dieses betrifft vorrangig den Bereich der Hybridfahrzeuge sowie den Kleingerätesektor wie z.B.: Handy, Laptop, Video- und Digitalkameras. Durch die Einführung der Elektrohybridfahrzeuge, im Folgenden abgekürzt mit HEV (= engl.: „Hybrid Electric Vehicle“), hat die Entwicklung von Hochleistungsbatterien begonnen.

Im vorliegenden Kapitel wird zuerst die elektrochemische Zelle im Allgemeinen, sowie Aufbau und Eigenschaften der unterschiedlichen Batteriearten genauer betrachtet. Danach folgen spezifische Analysen der Ladeprozesse, der Effizienz, der Kosten, der Sicherheitsaspekte sowie der Umwelt- und Ressourcenproblematik einzelner Batterietypen.

### 2.1 Die elektrochemische Zelle

Ein Akkumulator bzw. eine Batterie beinhaltet eine oder mehrere zusammen geschaltene und wiederaufladbare elektrochemische Zellen. In diesem Abschnitt werden Aufbau, Funktionsweise, Verluste und Kenngrößen einer elektrochemischen Zelle genauer dargestellt.

---

<sup>1</sup>lat. accumulator = Anhäufer

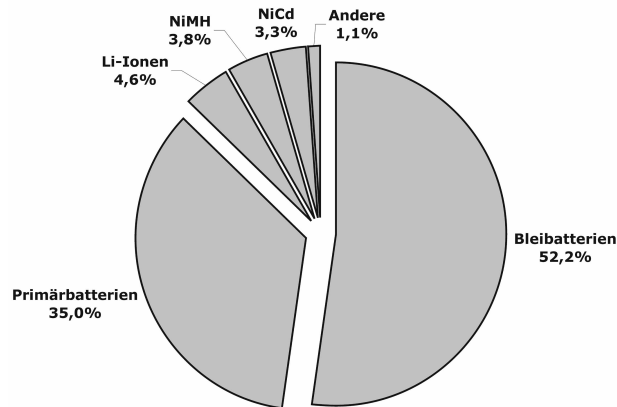


Abbildung 2.1: Weltweite Marktaufteilung nach Batterietechnologien auf Kostenbasis für 2002 (nach [1, S. 3])

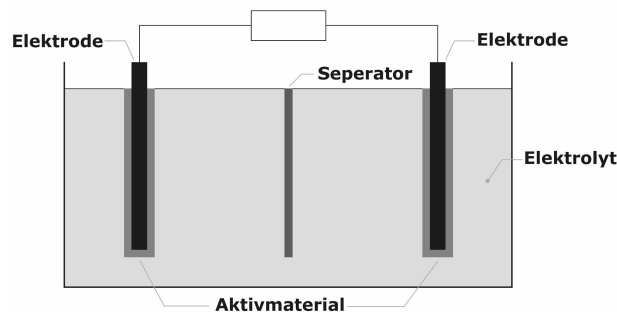


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle (nach [1, S. 7])

### 2.1.1 Aufbau einer elektrochemischen Zelle

Eine Zelle besteht aus zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten (Ionenleiter) eintauchen. Diese Elektroden dürfen sich nicht berühren, deshalb befindet sich zwischen ihnen ein Separator. Der Elektrolyt hat die Aufgabe, ausschließlich Ionen von einer Elektrode zur anderen zu leiten. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus zeigt Abbildung 2.2. Auf den Elektroden wiederum ist das für die Auf- bzw. Entladung wichtige Aktivmaterial (chemischer Speicher) aufgetragen. Dieses Material stellt die Verbindung zwischen den elektrisch leitenden Metallelektroden und dem ionisch leitenden Elektrolyten dar, wo es zum Ladungsdurchtritt kommt. Beim Entladen wird an der negativen Elektrode das Aktivmaterial unter Abgabe von Elektronen oxidiert, welche durch den äußeren Stromkreis zur positiven Elektrode fließen. An dieser Elektrode werden die Elektronen durch Reduktion des Aktivmaterials aufgenommen. Der so erzeugte Ionenstrom von positiver zu negativer Elektrode durch den Elektrolyten schließt den Stromkreis (siehe auch Unterabschnitt 2.1.2).

Die Oberfläche des Aktivmaterials sollte möglichst groß sein, damit der Spannungsabfall beim Ladungsdurchtritt nur klein ist und dadurch der Zellenstrom bzw. die abgebbare Leistung maximal wird. Um dies zu erreichen verwendet man hoch poröse Aktivmaterialien, die sich mit dem Elektrolyten füllen. Da das poröse Material den elektrischen Stromfluss von und zum Ableiter ermöglichen muss, ist die Leitfähigkeit des Aktivmaterials ebenfalls wichtig, weshalb oft leitfähige Zusätze (Additive) beigemischt werden. Zusätzliche Aufgaben der Additive bestehen darin, die poröse Struktur der Materialien länger zu erhalten und andere ungünstige Eigenschaften zu unterdrücken. Während der Entladung beispielsweise kommt es bei vielen elektrochemischen Systemen zu Veränderungen im Volumen der Aktivmaterialien, was sich ungünstig auf die Erzielung großer Zyklenzahlen (siehe dazu Unterabschnitt 2.1.4) auswirkt. Ist die Dicke der Aktivmasse größer, so ist der Innenwiderstand höher, was für das Gesamtsystem ebenfalls negativ ist. Als zweiter Effekt wird aber dadurch auch die Energiedichte (siehe dazu Unterabschnitt 2.1.4) des Materials größer, was eine wichtige Eigenschaft der Batterie darstellt.

Da bei Akkumulatoren die Stromrichtung nicht fix ist, werden die Elektroden per Definition entsprechend dem Fall der Entladung immer als Anode und Kathode bezeichnet. Daher ist die *Anode die negative Elektrode* und die *Kathode die positive Elektrode*. Außerdem ist dabei wichtig, dass metallische Ableiter chemisch und elektrochemisch gegen alle Komponenten in der Zelle resistent sind. Bei verschlossenen und gasdichten Zellen ist zudem ein Sicherheitsventil bzw. eine Sollbruchstelle vorzusehen, da sonst ein eventuell existenter Überdruck zur Explosion führen kann.

### 2.1.2 Funktionsweise einer elektrochemischen Zelle

Wie in Unterabschnitt 2.1.1 beschrieben, dient die Aktivmasse als chemischer Speicher. Der Zusammenhang zwischen dem chemischen und dem elektrischen Teilsystem beschreibt das *faradaysche Gesetz* durch die Äquivalenz zwischen elektrischer Ladung und chemischer Masse. Demnach gilt für die elektrische Ladung  $Q = n \cdot z \cdot F$ , wobei  $n$  die Stoffmenge des Aktivmaterials in Mol,  $z$  die Anzahl der abgegebenen Elektronen pro Element und  $F = 96\,487 \text{ As/mol}$  die *faradaysche Konstante* darstellt [1, S. 10].

Um die Zelle in ihrem Gleichgewichtszustand zu beschreiben, benötigt man die Gesetze der Thermodynamik. Dabei nimmt man zur Vereinfachung an, dass keine Selbstentladung stattfindet, wodurch sich das gesamte System im Ruhezustand befindet und kein Strom fließt. Die wichtigste Größe dabei ist die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_m$ , meist in kJ/mol angegeben, welche die maximal umsetzbare elektrische Energie beim Ablauf der Reaktion beschreibt und durch die *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* berechenbar ist. Vorstellbar wird dies mittels unterschiedlicher *elektrochemischer Potentiale* der einzelnen Reaktionspartner, wodurch die Ionen entweder in den Elektrolyten (Partner 1) wandern oder am

Aktivmaterial (Partner 2) abgeschieden werden — es ergeben sich *Ladungsdurchtritte* [2]. Dies geschieht so lange bis die zwei Systeme daselbe elektrochemische Potential besitzen — die beiden Systeme befinden sich dann im thermischen Gleichgewicht. Durch Ladungsdurchtritte werden die Elektroden elektrostatisch aufgeladen und es ergibt sich zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode eine Potentialdifferenz. Diese als *Elektrodenpotential* bezeichnete Potentialdifferenz lässt sich nicht direkt messen. Deshalb taucht man eine *Wasserstoffnormalelektrode* als Referenz zwischen die Elektroden ein und erhält somit genormte Spannungswerte für jede Elektrode einzeln. All diese Werte können dann in einer *elektrochemischen Spannungsreihe*<sup>2</sup> der Metalle dargestellt werden.

Direkt aus der freien Reaktionsenthalpie erhält man die maximal erreichbare Spannung der Zelle, die *theoretische Ruhespannung*  $U_{0,th}$ , mit der Gleichung  $\Delta G_m = -U_{0,th} \cdot z \cdot F$  [4, S. 9]. Das negative Vorzeichen resultiert aus der Tatsache, dass wir das System bei der Entladung betrachten. Die Enthalpie ist wie oben beschrieben von den Reaktionspartnern bestimmt und diese ergeben damit die Gesamtspannung des Systems. Außerdem ist sie von der Temperatur und dem momentanen Ladezustand (in engl.: SOC, „State Of Charge“) der Zelle abhängig. Die so genannte *Gleichgewichts- oder Leerlaufspannung*  $U_0$  wird im stromlosen Zustand der Zelle gemessen und liefert einen durch verschiedene Verluste bedingte kleineren Wert als die theoretische Ruhespannung. Bildet man die Differenz der jeweiligen Werte der Reaktionspartnern aus der elektrochemischen Spannungsreihe so erhält man ebenfalls die Gleichgewichtsspannung.

Die zweite Größe aus der freien Reaktionsenthalpie direkt ableitbar ist die *theoretische spezifische Energiedichte*  $E_{th} = -\frac{\Delta G_m}{M}$  in J/kg oder Wh/kg mit  $M$  als Molmasse [1, S. 13]. Diese theoretische Größe ergibt sich bei vollständiger Ausnutzung der Reaktionspartner und ist nur unter Idealbedingungen möglich. Der praktische Wert liegt bei den einzelnen System weit drunter.

Wird durch äußere Beschaltung die Elektrodenspannung  $U$  kleiner als die innere Gleichgewichtsspannung, so wird das Gleichgewicht gestört, die Ionen werden in exponentieller Abhängigkeit von  $\eta = U - U_0 < 0$  in die Lösung gehen und das Aktivmaterial verliert seine Ladung — die Zelle entlädt sich. Gilt hingegen  $\eta > 0$ , so werden Ladungsdurchtritte vom Elektrolyt zur Elektrode auftreten und das Aktivmaterial füllt seinen Speicher wieder — der Akku lädt sich auf. Im Gleichgewichtszustand, also im Leerlauf, der Zelle treten ebenfalls Durchtritte in die Hin- und Rückrichtung auf. Diese zwei Reaktionen sind aber in diesem Fall gleich schnell und deshalb ist der effektive Ladungsdurchtritt gleich Null. Diese gesamte Problematik wird durch die *Butler-Volmer-Gleichung*<sup>3</sup> beschrieben.

---

<sup>2</sup>siehe dazu [3]

<sup>3</sup>siehe dazu [1, S. 18]

Anhand dieser Gleichung erkennt man, dass die Rückreaktion immer geringer wird, je weiter die äußere Elektrodenspannung von der Gleichgewichtsspannung entfernt ist. Ohne Verluste bzw. Nebenreaktionen stellt die elektrochemische Zelle bei der Entladung in diesem Sinne eine *ideale Spannungsquelle* dar.

Unter **Nebenreaktionen** werden alle in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen verstanden, die nicht den eigentlichen Lade- bzw. Entladereaktionen zugeordnet werden können. Auch die **Selbstentladung** ist über Nebenreaktionen erklärbar.

### 2.1.3 Verluste einer elektrochemischen Zelle

Wie schon in Unterabschnitt 2.1.2 beschrieben, ist durch verschiedene Nebenreaktionen, z.B.: Selbstentladung, ein kleiner aber ständiger Stromfluss in der Zelle gegeben und deshalb wird die Ruhespannung niemals erreicht. Sie dient daher nur als theoretischer Rechenwert. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Selbstentladung der Akkus drastisch zu, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C verdoppelt [1, S. 21]. Die durch diesen Effekt ebenfalls bedingte Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten wirkt sich hingegen bis zur einer gewissen Temperatur mit einer Steigerung der gesamten Leistungsfähigkeit positiv aus. Deshalb ist bei der Entwicklung einer Batterie der **Wärmehaushalt** von entscheidender Bedeutung. Hierunter versteht man die Erwärmung durch interne Wärmequellen und die Abkühlung durch interne **Wärmesenken** sowie **Wärmeabgabe** durch Strahlung, Konvektion und Wärmeleitung. Der mittels dem Unterschied zwischen der Reaktions- und der freien Reaktionsenthalpie berechneten **Temperaturkoeffizienten** gibt an, ob beim Entladen die Zelle zusätzlich erwärmt oder sogar gekühlt wird.

Betrachtet man die elektrochemische Zelle im Betrieb so erkennt man ihr nicht ideales Verhalten bedingt durch verschiedene Spannungsabfälle im Inneren. Diese Abfälle werden auch **Überspannungen** genannt und sind unterteilt in Ohmsche Überspannungen im Elektrolyten, Durchtrittsüberspannungen beeinflusst durch die Doppelschichtkapazität, Diffusionsüberspannungen erklärt durch die *frickschen Gesetze* und Kristallisationsüberspannungen.

Mit allen Verlusten ist die Batterie bei der Entladung somit keine ideale Spannungsquelle mehr. Als vereinfachtes Ersatzschaltbild für die Entladung bis zur Entladeschlussspannung dient Abbildung 2.3.

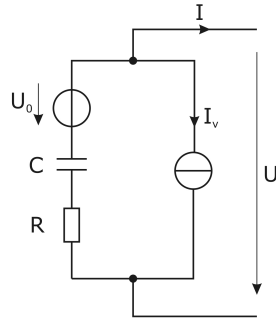


Abbildung 2.3: Ersatzschaltbild einer chemischen Zelle bei der Entladung bis zur Entladeschlussspannung (nach [2, S. 1476])

#### 2.1.4 Kenngrößen einer elektrochemischen Zelle

Die in Unterabschnitt 2.1.2 schon erwähnte spezifische Energiedichte in Wh/kg und die spezifische Leistungsdichte in W/kg sind die wichtigsten Kenngrößen der Sekundärbatterien bei der Dimensionierung und vor allem bezüglich der Entscheidung der möglichen Anwendungen. Mit ihnen kann man mit der erforderlichen Energie bzw. Leistung die für diesen Fall geringste Masse einer Batterie berechnen. Optimierungen einer Zelle hinsichtlich einer Größe gehen zu Lasten der anderen, daher unterscheidet man zwischen Hochleistungs-, gekennzeichnet durch HP (= engl.: „high power“), und den Hochenergetypen, abgekürzt mit HE (= engl.: „high energy“). In manchen Fällen, dazu zählt der Akkumulator in elektrischen Fahrzeugen, will man beides maximieren. Im so genannten *Ragone-Diagramm* sind die verschiedenen Batteriearten mit ihren möglichen Energie- und Leistungsdichten dargestellt.

Neben der in Unterabschnitt 2.1.2 schon definierten Leerlaufspannung  $U_0$  ist die Nennspannung  $U_N$  eine wichtige Kenngröße einer Sekundärbatterie. Die Nennspannung entspricht etwa der mittleren Spannung, die sich bei einer Entladung unter Nennbedingungen einstellt. Die Spannung am Ende der Entladung wird Entladeschlussspannung  $U_{ES}$  bezeichnet. Wird eine Zelle unter ihre Entladeschlussspannung entladen, so liegt eine Tiefenentladung vor. Die meisten Sekundärbatterien werden dadurch beschädigt und verlieren ihre ursprüngliche Speicherkapazität. Beim Ladevorgang darf außerdem die Ladeschlussspannung  $U_{LS}$  nicht überschritten werden, da sonst eine ungünstige Überladung stattfindet. Die Einheit der Spannungen ist natürlich V.

Die Kapazität einer Batterie bestimmt die gespeicherte Energie, wird aber in Ladungen gerechnet. Damit ist die Nennkapazität  $C_N$ , meist in Ah angegeben, eines Akkumulators die bei der Entladung bis zur Entladeschlussspannung mit Nennstrom  $I_N$  und bei Nenntemperatur  $T_N$  (Nennbedingungen) mindestens entnehmbare Ladungsmenge bei einer neuen, voll geladenen Batterie. Bei Antriebsbatterien ist  $I_N = 1/5$  C-Rate und

$T_N = 30^\circ\text{C}$  [1, S. 26]. Die Kapazität, im Gegensatz zu spezifischen Energiedichte, ist nun abhängig vom Entladestrom. Sie wird bei zunehmenden Strom immer kleiner, da die Transportvorgänge innerhalb der Elektroden nicht beliebig schnell möglich sind. Außerdem ist die Kapazität sehr stark temperaturabhängig. Vor allem bei höheren Entladeströmen und niedriger Temperatur sinkt die Kapazität dramatisch. Im Allgemeinen steigern höhere Temperaturen die Kapazität, da alle Reaktionen schneller ablaufen, aber auch die ungewollten Nebenreaktionen verstärken sich und beschleunigen den Alterungsprozess. Daher nimmt die tatsächliche Kapazität oberhalb einer gewissen Temperaturschwelle wieder ab.

Anstelle des schon vorhin angesprochenen Entladestroms in Ampere wird oft die **Entladerate (C-Rate)**<sup>4</sup> verwendet. Die Angabe 1 C-Rate bedeutet dann, dass die Zelle in einer Stunde entladen wird. Dauert der Entladevorgang hingegen 10 Stunden so schreibt man 0,1 C-Rate. Bei einem Wert über 1 C-Rate spricht man von einer **Hochstromentladung** und nicht alle Zellen sind dafür ausgelegt.

Der **Ladefaktor  $LF$**  ist der Quotient aus der eingeladenen Ladungsmenge  $Q_L$  zu der zuvor entnommenen Ladungsmenge  $Q_E$ . Er beschreibt daher die Ladungsverluste, jedoch nicht die Spannungsverluste die, z.B. durch den ohmschen Innenwiderstand oder die Durchtrittsspannung bedingt sind. Der *coulombsche Wirkungsgrad*  $\eta_{Ah}$ <sup>5</sup> ist der Reziprokwert des Ladefaktors. Als weitere Größe wird der *Energiewirkungsgrad*  $\eta_{Wh}$ <sup>6</sup> als Quotient aus entnommener Arbeit  $E_E$  zu zugeführter Arbeit  $E_L$  definiert. Dieser beschreibt nun neben den Ladungsverlusten auch die Spannungsverluste.

Als letzte noch sehr wichtige Kenngröße sei hier die in Unterabschnitt 2.1.3 schon beschriebene **Selbstentladung** meist in %/Monat der Kapazität der Sekundärbatterie erwähnt. Diese Größe gibt die Langzeitspeicherfähigkeit in Ruhe wider.

Alle bis jetzt beschriebenen Kenngrößen ändern sich mehr oder weniger mit der äußeren Temperatur und dem Alter des Systems. Entscheidend bei der Alterung ist die so genannte **Zyklusfestigkeit**. Diese gibt an wie oft eine Batterie entladen und wieder aufgeladen (ein Zyklus) werden darf ohne, dass merkliche Qualitätsverluste in den Eigenschaften der jeweiligen Akkumulatoren auftreten. Diese Zykluslebensdauer hängt stark von der Entladetiefe ab. Diese Entladetiefe wird in Prozent DOD (= engl.: „Depth of Discharge“) angegeben.

---

<sup>4</sup>manchmal auch CA oder It genannt

<sup>5</sup>manchmal auch Ah-Wirkungsgrad genannt

<sup>6</sup>manchmal auch Wh-Wirkungsgrad genannt



## 2.2 Aufbau der Batteriearten und ihre Eigenschaften

Wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, ist die Bleibatterie die umsatzstärkste Type zurzeit. Da diese Batterie in Fahrzeugen ausschließlich als Starterbatterie verwendet wird bzw. werden kann, ist sie für diese Arbeit nicht weiter von Interesse und wird daher im folgenden nicht weiter beschrieben. Hingegen die zurzeit in elektrischen Fahrzeugen verwendeten NiMH- und ZEBRA-Zellen sowie die in diesem Bereich neuen Li-Ionen-Typen werden folgend näher beschrieben.

### 2.2.1 NiMH

Diese Zelle ist die Weiterentwicklung der Nickel-Wasserstoff-Batterie und ist 1990 zum ersten mal auf dem Markt erschienen. Hierbei wird die elektrische Energie in Form von Wasserstoff gespeichert. Dieser Wasserstoff wird bei der Ladung und Entladung von einer Elektrode zur anderen „geschaukelt“. Typische Anwendungen sind neben älteren Handy-Modellen, Schnurlostelefonen, Modellbaugeräten auch alle aktuell am Markt befindlichen Hybridfahrzeugen.

#### NiMH – Verwendete Materialien

Die wichtigsten verwendeten Materialien bilden die Aktivmaterialien der positiven und der negativen Elektrode, die Stromableiter, die Elektrolyte, die Separatoren sowie die Gehäuse.

**Aktivmaterial der positiven Elektrode:** Hierfür wird *Nickelhydroxid* ( $NiOOH$ ) verwendet. Nickelhydroxid kann neben der konventionellen noch in der sphärischen Form aufgetragen werden, welche 30 % mehr Aktivmaterial pro Volumen fassen kann [1, S. 67]. Die Nachteile von  $NiOOH$  sind die schlechte elektrische Leitfähigkeit und die starke Volumenzunahme beim Überladen. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit werden die Elektroden und / oder das Aktivmaterial mit Zusätzen präpariert. Hierbei hat sich Cobalt (Co) als sehr vorteilhaft und langlebig herausgestellt. Das Aktivmaterial wird hierbei mit einer  $CoOOH$ -Schicht überzogen. Diese Schicht nimmt bei niedrigen Potentialen wieder ab, daher ist eine Umpolung der Zellen zu vermeiden.

Beim schon angesprochenen Überladen von  $NiOOH$  entstehen  $\gamma$ - $NiOOH$ -Kristalle<sup>7</sup>. Das Material an sich ändert sich nicht, nur die Kristallstruktur. Die daraus resultierenden Effekte zeigen sich im Alter der Zelle und werden in Unter-Unterabschnitt „NiMH – Alterungsmechanismen“ näher beschrieben. Die Bildung dieser  $\gamma$ - $NiOOH$ -Kristalle wird durch Zink (Zn) als Zusatz gehemmt. Großer Vorteil von Nickelhydroxid als positive Aktivmasse ist, dass  $NiOOH$  in konzentrierter Kalilauge nur gering löslich ist und damit die

---

<sup>7</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 137ff]

Zelle eine hohe Lebensdauer aufweist. Hingegen bei langer Lagerzeit können sich größere Kristalle bilden, welche aber durch mehrfaches Auf- und Entladen wieder verschwinden.

**Aktivmaterial der negativen Elektrode:** Als negatives Aktivmaterial wird heutzutage meist eine so genannte *AB<sub>5</sub>-Legierung* verwendet. Diese Legierung basiert auf Nickel (Ni) und Seltenerden. Die Kategorie der Seltenerden beinhaltet Lanthan (La) selbst und die 14 darauffolgenden Elemente im Periodensystem, auch als Lanthanoide (Lanthanähnlich) bezeichnet. Sie sind silbrig-glänzende, relativ weiche und reaktionsfreudige Metalle. Bis auf ein Element sind diese Metalle gar nicht selten, daher ist der Name „Seltenerden“ etwas irreführend.

Die Abkürzung AB<sub>5</sub> ist dadurch entstanden, dass man ein Metall A, welches die negativen Wasserstoffionen (Hydride) absorbiert indem Wärme frei wird (exotherm), mit einem Metall B, welches die Ionen wieder freisetzt indem Wärme aufgenommen wird (endotherm), verbindet. Alle NiMH-Batterien speichern so ihren Wasserstoff und können ihn auch wieder abgeben. Die Ursprungsmischung LaNi<sub>5</sub> von E. W. Justi et al.<sup>8</sup> aus dem Jahre 1973 gibt der Legierung den Namen AB<sub>5</sub>.

Heutzutage werden die unterschiedlichsten Mischungen verwendet. Ein sehr typisches Beispiel ist die Verbindung La<sub>0,25</sub>Ce<sub>0,75</sub>Ni<sub>3,55</sub>Co<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,3</sub> [4, S. 219]. Hierbei ersetzt Cer (Ce), was ein Lanthanoide ist, den Großteil von Lanthan, da dadurch die Korrosion der Elektrode stark gemindert wird und Lanthan in der Regel sehr teuer ist. Gegen die ausschließliche Verwendung von Cer spricht die viel schlechtere Speicherfähigkeit von Ladungen. Nickel wird bei dieser Verbindung durch Cobalt (Co), Mangan (Mn) und Aluminium (Al) teilweise ersetzt. Das Cobalt reduziert dabei die Volumensexpansion des Aktivmaterials beim Laden und ermöglicht damit eine hohe Lebensdauer. Da Cobalt zur Wasserstoffspeicherung nichts beiträgt und außerdem sehr teuer ist, wird der Cobaltgehalt so gering wie möglich gehalten. Das Mangan erhöht die Wasserstoffspeicherfähigkeit und in Verbindung mit dem Aluminium verbessert es außerdem die Hochstromfähigkeit der Elektrode. Aluminium selbst reduziert den Wasserstoffgleichgewichtsdruck und somit den Arbeitsdruck der ganzen Zelle.

Als Alternative steht noch die kaum verwendete *AB<sub>2</sub>-Legierung* zur Verfügung. Bestehend aus Zirkonium (Zr), Titan (Ti), Vanadium (V), Nickel, Eisen (Fe) und Mangan ist zwar die Speicherfähigkeit mit etwa 400 mAh/g höher als bei der AB<sub>5</sub> Version, aber die stärkere Selbstentladung, der größere Arbeitsdruck und vor allem die höheren Kosten machen diese Legierung nicht konkurrenzfähig [1, S. 70].

---

<sup>8</sup>E. W. Justi, H. Ewe und K. Stephan: *Elektrochemische Speicherung und Oxidation von Wasserstoff mit der intermetallischen Verbindung LaNi<sub>5</sub>*. Energy Conversion, 13:109, 1973. zitiert nach [4]

Bei der Verwendung von Magnesium (Mg) statt Lanthan in  $AB_5$ -Legierungen werden höhere spezifische Ladungskapazitäten erreicht. Der Anteil von Magnesium ist durch die höhere Arbeitstemperatur beschränkt. Ersetzt man das Lanthan zum Beispiel vollständig durch Magnesium so benötigt man eine Temperatur von rund  $250^\circ\text{C}$ , was den Einsatz in Batterien unmöglich macht [1, S. 71]. Hier steckt noch sehr viel Entwicklungspotenzial für zukünftige NiMH-Batterien.

**Stromableiter:** Die Hauptaufgabe der Stromableiter besteht in einer guten Kontaktierung des Aktivmaterials. Da die Aktivmasse elektrisch sehr schlecht leitend ist, sollte der Strompfad darin möglichst kurz sein. Außerdem muss der Stromableiter chemisch und elektrochemisch stabil sein sowie zu geringen Kosten verfügbar sein. Als ideales Material hat sich dabei Nickel herausgestellt.

Die zwei gängigsten Varianten bei gasdichten Zellen sind die *gesinterten* und die *geschäumten Elektroden*. Beim Sintern wird auf ein vernickeltes Stahlblech eine Nickelpaste aufgetragen und dann etwas unterhalb der Schmelztemperatur zu einem hochporösen Leitgerüst „zusammengebacken“ (gesintert). Diese Elektroden besitzen ein sehr gutes Hochstromverhalten und erzielen sehr hohe Zyklenzahlen. Bei dem teureren Herstellungsprozess der geschäumten Elektroden wird Kunststoffschäum zuerst vernickelt und anschließend herausgebrannt. Übrig bleibt damit nur ein feines Nickelgerüst. Der Vorteil dieser Methode ist, dass deutlich weniger Ableitermaterial bei gleich guter Kontaktierung möglich ist und deshalb mehr Aktivmaterial, zwar mit leitenden Zusätzen (Cobalt), verwendet werden kann. Diese Elektroden ermöglichen somit die Herstellung von Hochkapazitätiszellen. Der viel höhere Preis macht es nicht immer möglich beide Elektroden zu schäumen und dadurch sind Mischformen in einer Batterie gängig.

**Elektrolyt:** Bei NiMH-Batterien wird *verdünnte Kalilauge* als Elektrolyt<sup>9</sup> verwendet. Ihre Dichte beträgt etwa  $1,24 - 1,31 \text{ kg/l}$ . In diesem Bereich ist die spezifische Leitfähigkeit am geringsten. Je geringer die Temperatur wird umso geringer wird die Leitfähigkeit, was einen höheren ohmschen Innenwiderstand zur Folge hat. Bis zu einer Temperatur von  $-40^\circ\text{C}$  kann man davon ausgehen, dass der Elektrolyt nicht einfriert.

**Separator:** Als Trennschicht zwischen Kathode und Anode wird in NiMH-Akkumulatoren heutzutage *Polyolefin-Separatoren*<sup>10</sup> verwendet. Diese sind neben einer niedrigen Selbstentladung auch noch für eine hohe Zyklenlebensdauer entscheidend.

---

<sup>9</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 457ff]

<sup>10</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 245ff]

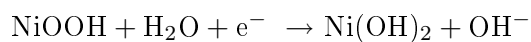
**Gehäuse:** Hierbei wird fast ausschließlich vernickelter Stahl verwendet, welcher die notwendige Wasserstoffdichtheit realisiert. Bei allen gasdichten Batterien ist ein Überdruckventil vorgesehen. Dieses soll bei etwas 10–15 bar öffnen und am Ende der kritischen Situation auf alle Fälle wieder schließen.

Das Gesamtgewicht der NiMH-Zelle besteht aus rund 40 % Nickel, rund 20 % Kunststoffe, rund 18 % Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser und Oxiden, rund 9 % Eisen, rund 8 % Seltenerden, rund 3 % Kobalt sowie rund 2 % Kalium [5, S. 69].

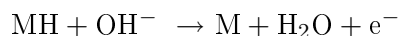
### NiMH – Reaktionsgleichungen

Im voll geladenen Zustand ist der Wasserstoff in der negativen Metallhydridelektrode gespeichert. Beim Entladen gibt die Elektrode den Wasserstoff ab und im Elektrolyt verbindet er sich mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion zu negativ geladenem Wasser. Dieses Wasser wandert zur positiven Elektrode, wo es sich mit dem NiOOH-Aktivmaterial verbindet. Die Hauptreaktionsgleichungen sind demnach folgend vereinfacht dargestellt:

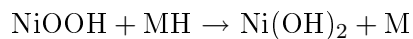
Positive Elektrode:



Negative Elektrode:



Gesamtreaktion:



Beim Laden kehren sich alle Reaktionen einfach um. Also ist im entladene Zustand der Wasserstoff in der positiven Elektrode gespeichert. Wie in Unterabschnitt 2.1.2 mit den thermodynamischen Grundlagen hergeleitet erhält man die theoretisch spezifische Energie mit rund  $E_{th} = 388 \text{ Wh/kg}$  ohne Metallhydridlegierung und rund 215–230 Wh/kg mit Metallhydridlegierung sowie die Ruhespannung mit  $U_0 = 1,3 \dots 1,35 \text{ V}$ <sup>11</sup> für obige Reaktionsgleichungen.

Der ebenfalls resultierende negative Temperaturkoeffizient gibt an, dass die Reaktionswärme einen kühlenden Effekt besitzt. Da beim Laden des Systems die Absorption des Wasserstoffs in die Metallhydridlegierung eine ungefähr gleichgroße Wärme abgibt, ist kein kühlender Effekt mehr vorhanden und als Wärmeentwicklung ist lediglich die *joulesche Wärme* verantwortlich. Der negative Temperaturkoeffizient spielt hingegen beim Entladen der Batterie eine vorteilhafte Rolle, da hier die Absorption wegfällt. Deshalb besitzen die NiMH-Zellen mit einem Entladestrom von bis zu 15 C-Rate ein sehr gutes Hochstromverhalten [1, S. 64].

---

<sup>11</sup>je nach betrachteter Literatur: [1], [2, S. 1476] oder [6, S. 229]

Die Hauptreaktionsgleichungen der NiMH-Akkumulatoren erklären weiters folgende ausschlaggebende Effekte:

- Beim Entladen wird weder Elektrolyt noch Wasser verbraucht. Daher ist der Elektrolyt nur Ionenleiter und deshalb kann die Elektrolytmenge minimiert werden.
- Beim Laden und Entladen treten nur Festkörperreaktionen auf. Deshalb bilden sich keine Dendriten oder sonstige Rekristallisationsvorgänge. Außerdem ist die Entladecharakteristik weitgehend unabhängig von der vorigen Aufladung. Alles dies führt zu einer hohen Lebensdauer, da es nicht zum Umbau des Aktivmaterials kommt.

Beim Entladen sowie beim Laden eines NiMH-Akkumulators kommt es neben den oben beschriebenen gewünschten Hauptreaktionen leider auch zu den so genannten Nebenreaktionen. Die Sauerstoffproduktion an der positiven Elektrode stellt die größte Nebenreaktion dar. Dieser Sauerstoff muss in einem gasdichten System möglichst einfach zu der negativen Elektrode gelangen, da dort der erzeugte Sauerstoff wieder „verzehrt“ wird. Dieser Effekt ist die Hauptursache für die in Unter-Unterabschnitt „NiMH – Die wichtigsten Eigenschaften“ genauer beschriebene Selbstentladung.

### **NiMH – Die wichtigsten Eigenschaften**

Die in Unterabschnitt 2.1.4 allgemein definierten Kenngrößen von elektrochemischen Zellen werden im folgenden für den Fall der NiMH-Systeme genauer betrachtet. Viele Faktoren sind sehr stark von der Temperatur abhängig, obwohl der vom Hersteller angegebene Betriebstemperaturbereich von rund  $-40$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  nicht verlassen wird [6, S. 229].

**Energie- und Leistungswerte:** Die NiMH-Zellen können für Hochenergie- oder Hochleistungsanwendungen konstruiert werden. In keinem Fall wird die unter Unter-Unterabschnitt „NiMH – Reaktionsgleichungen“ berechnete theoretisch erzielbare Energiedichte von rund  $215\text{ Wh/kg}$  erreicht. Als grober Richtwert für NiMH-Zellen gilt das Leistung zu Energieverhältnis  $P/E = 30\text{ W/Wh}$  [7]. In Abschnitt 2.8 sind in Abbildung 2.25 auf der Seite 53 einige Energie- und Leistungswerte der NiMH-Zellen im Ragone-Diagramm eingezeichnet.

**Nenn- und Leerlaufspannung:** Die Nennspannung ist bei allen NiMH-Systemen auf  $U_N = 1,2\text{ V}$  festgesetzt. Die Leerlauf- oder Gleichgewichtsspannung hingegen hängt nun vom derzeitigen Ladezustand der Batterie, der Tatsache ob das System kurz vorher aufgeladen wurde und natürlich von der Temperatur ab. Rund  $1\text{ mV}$  pro Prozent Ladezustand sinkt die Spannung bei gleichbleibender Belastung. Wurden die NiMH-Zellen aufgeladen so misst man eine Zeit lang eine um rund  $70\text{ mV}$  pro Zelle höhere Spannung [1, S.81].

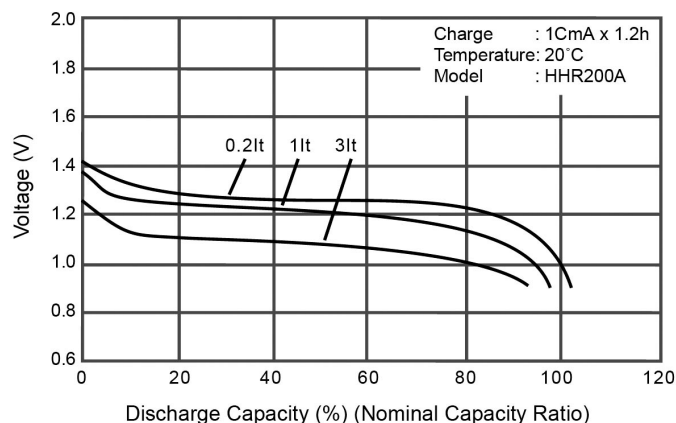


Abbildung 2.4: Entladeverhalten einer HE NiMH-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms [9]

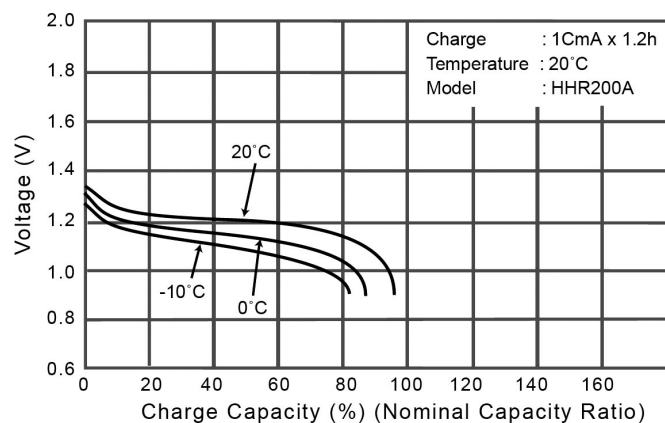


Abbildung 2.5: Entladeverhalten einer HE NiMH-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [9]

Daher schwankt die Ruhespannung zwischen der Entladeschlussspannung  $U_{ES} = 1,0 \text{ V}$  und der Ladeschlussspannung  $U_{LS} = 1,45 \text{ V}$  [8, S. 329]. Da diese Schwankungen kaum Aufschluss auf den momentanen Ladezustand geben, sind die Verfahren zur Bestimmung dieses Zustandes sehr komplex und in der Praxis meist ungenau.

**Entladeeigenschaft:** Diese ist einerseits vom Entladestrom und andererseits von der Temperatur abhängig. Die entnehmbare Kapazität ist bis zu einem Strom von 5 C-Rate nur rund 12 % geringer als die Nennkapazität [1, S. 83]. Hier spiegelt sich die schon angesprochene Hochstromfähigkeit der NiMH-Zellen wider. Abbildung 2.4 zeigt dieses Verhalten sehr gut. Anders ist dies beim Temperaturverhalten. Da der Innenwiderstand der negativen Elektrode sehr stark temperaturabhängig ist, verliert das System bei Minusgraden sehr viel von ihrer Kapazität (siehe Abbildung 2.5).

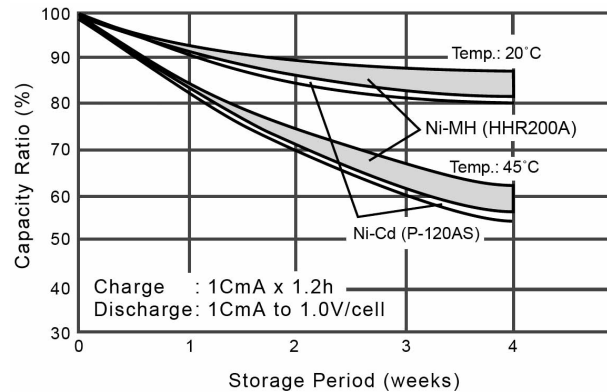


Abbildung 2.6: Selbstentladung einer HE NiMH-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [9]

**Selbstentladung:** Wie schon in Unterabschnitt 2.1.3 beschrieben ist, nimmt die Selbstentladung mit zunehmender Lagertemperatur drastisch zu ( $10^{\circ}\text{C}$  mehr führt zu einer Verdopplung der Entladerate) [1, S. 85]. Die Abbildung 2.6 zeigt dieses Verhalten beispielhaft. Die Zellen mit gesinterter Elektrode besitzen eine höhere Selbstentladung als die mit geschäumter, da die Elektrodenoberfläche bei der Sintervariante größer ist. Die verschiedenen Literaturen sprechen von rund 4–5 %/Tag [10] bzw. 20 bis 25 %/Monat [11], [12]. Diese Werte sind sehr hoch.

Folgende Mechanismen sind für die Entladungen verantwortlich:

- **Zerfall von höherwertigem Nickelhydroxid:** Dieser unter Unterabschnitt „NiMH – Reaktionsgleichungen“ als Nebenreaktion schon beschriebener Effekt, erklärt die Sauerstoffproduktion an der positiven Elektrode. Dieser Vorgang ist neben der Temperatur auch vom Ladezustand abhängig. Bei fallendem Ladezustand nimmt dieser Effekt ab.
- **Shuttle-Prozesse:** Hierbei werden Verunreinigungen zuerst an der positiven Elektrode oxidiert. In diesem Zustand gelangen sie zur negativen Elektrode, wo sie wieder in die Ausgangsform reduziert werden. Diese Verunreinigungen können entweder durch den Herstellungsprozess oder über den Separator in die Elektrolyten gelangen. Deshalb kann durch die Verwendung optimierter Separatoren dieser Effekt sehr stark minimiert werden.
- **Feinschlüsse:** Diese ergeben sich im Laufe der Zeit indem sich die auf den Elektroden eingesetzten Materialien (z.B.: Cobalt, Aluminium oder Mangan) im Separator ablagern und hochohmige Feinschlüsse bilden. Gerade im Betrieb bei Hybrid-FZ kann dieser Effekt die Selbstentladerate nach einiger Zeit mehr als verdoppeln oder sogar das System zum Ausfall führen.

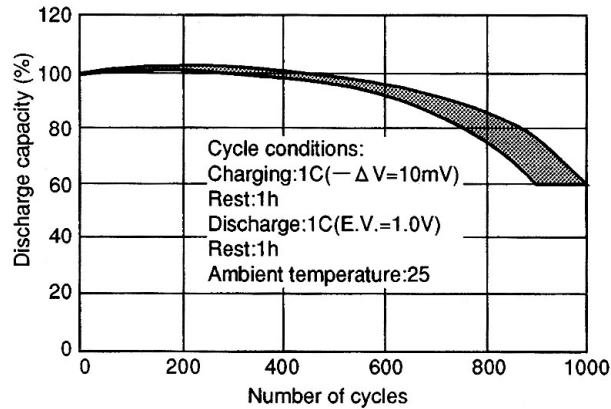


Abbildung 2.7: Zyklfestigkeit einer NiMH-Batterie bei 100 % DOD [4, S 30]

### NiMH – Alterungsmechanismen

Neben den klassischen irreversiblen Alterungsmechanismen tritt bei NiMH-Systemen noch ein so genannter „*Lazy Effect*“ oder „*Voltage depression Effect*“ auf. Dieser Effekt ist reversibel und zeigt sich, wenn die Batteriezellen hintereinander des öfteren nicht vollständig entladen werden. Dabei bricht die Zellenspannung um maximal 50 mV ein [1, S. 91]. Wird die Zelle hingegen vollständig entladen und dann wieder zur Gänze geladen, so ist der darauffolgende Entladevorgang wieder „normal“. Problematisch ist dieser Effekt nur, wenn das zu versorgende Gerät eine großzügige spannungsgesteuerte Abschaltung vornimmt. Die Zellen werden dann niemals vollständig entladen. Diese Vollentladungen müssen bei starker Teilzyklisierung rund einmal pro Monat und bei normalen Gebrauch alle 3–6 Monate durchgeführt werden.

Bei Überladung der positiven Ni-Elektrode bilden sich wie schon in Unter-Unterabschnitt „NiMH – Verwendete Materialien“ beschrieben die innenwiderstandserhöhenden  $\gamma$ -NiOOH-Kristalle. Diese Kristalle wandeln sich irreversibel während den Zyklen noch öfters um und die in ihnen gespeicherte Ladung geht für immer verloren. Dieser Effekt und auch das durch Tiefenentladung geschädigte Cobalt-Leitgerüst lassen die Elektrode altern.

Da die Metallhydridelektrode nicht vollständig korrosionsbeständig ist, ist sie im wesentlichen für die Alterung der NiMH-Batterien verantwortlich. Das durch die Korrosion entstandene Metallhydroxid schützt zwar das Aktivmaterial vor weiterer Korrosion. Da beim Laden das Aktivmaterial um bis zu 20 % größer wird, ist jeder Zyklus ein mechanischer Stress für das Material [1, S. 93]. Dieser führt zu so genannten *Mikrocracks*, also kleine Bruchstellen. An diesen Stellen korridiert das Aktivmaterial erneut.



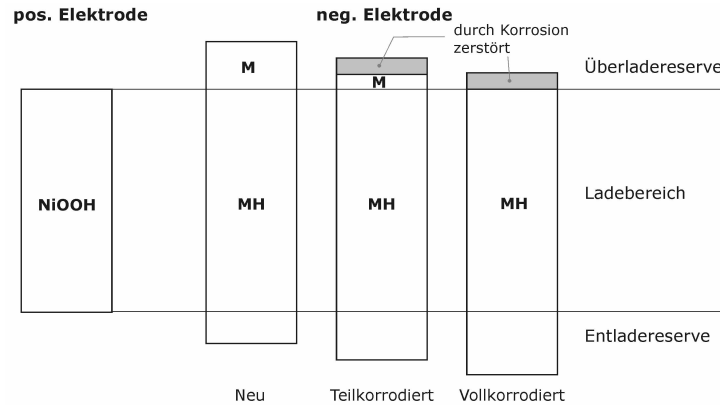


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Korrosion der negativen NiMH-Elektrode (nach [1])

Mit diesen Tatsachen sind folgende Effekte verbunden:

- Sehr starke *Abhängigkeit der Lebensdauer von der Entladetiefe (DOD)*. Nach Messungen von VARTA ist bei 20 % DOD die 20-fache Zyklenlebensdauer (vierfacher Ladungsumsatz) und bei 4 % DOD die 150-fache Zyklenfestigkeit (sechsfacher Ladungsumsatz) im Vergleich zu einer 100 % DOD mit rund 2400 Zyklen möglich [1, S. 93]. Andere Quellen sprechen von 1000 Zyklen bei 80 % DOD und 100 000 Zyklen bei 5 % DOD [1, S. 64-65] sowie 2500 Zyklen bei 80 % DOD und 160 000 Zyklen bei 5 % DOD [13, S. 43]. Abbildung 2.7 zeigt die Zyklenfestigkeit einer NiMH-Konsumerbatterie bei 100 % DOD.
- Verlust an Aktivmaterial und damit an der dafür eingerichteten Überladereserve. Teilweise wird das Material energetisch nach unten verschoben und auch teilweise irreversibel beschädigt. Die Abbildung 2.8 zeigt diesen Effekt schematisch. Ist die negative Elektrode zuerst vollgeladen, so entsteht loser Wasserstoff, welcher nur schlecht an der positiven Elektrode verzehrt werden kann und dadurch kommt es zu gefährlichen Druckerhöhungen in der Zelle.
- Auch andere Legierungsbestandteile werden gelöst und diffundieren zur anderen Elektrode mit oft zusätzlichen negativen Effekten.

Wie zuvor schon beschrieben bewirken die Korrosion der Metallhydridlegierung, die Überladung der positiven Elektrode und die Bildung von  $\gamma$ -NiOOH-Kristallen sowie die mögliche Zersetzung des Elektrolyten einen Wasserverlust in der Zelle. Diese Verluste laufen nur langsam ab. Hingegen wird, wie oben besprochen, die Überladereserve verzehrt und das Ventil muss sich nach dem Druckanstieg öffnen, so geht auf einmal sehr viel Wasser verloren. Egal durch welchen Grund ein Wasserverlust führt immer zu einem Anstieg des Innenwiderstandes.

## NiMH – Optimaler zyklischer Betrieb

Folgende Kriterien sind entscheidend für die Erlangung eines optimalen zyklischen Betriebs:

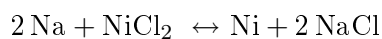
- Die Temperatur soll idealerweise zwischen 10 und 25°C liegen. Oberhalb von 25°C nimmt die Lebensdauer um etwa 50 % pro 10°C Temperaturerhöhung ab [1, S. 99].
- Überladungen müssen so weit es geht vermieden werden, da diese die Lebensdauer beeinflussen.
- Laden mit zu kleinen Strömen (<0,1 C-Rate) sollte ebenfalls vermieden werden. Eine zuverlässige Ladekontrolle ist dabei aber notwendig.
- Bei Serienschaltungen kann es durch Tiefenentladungen zu Umpolungen einzelner Zellen kommen. Dieser Zustand ist umso kritischer, je höher der Strom und je länger die Dauer der Umpolung ist.
- Werden Batteriepacks öfters durch Schnelllademethoden geladen so empfiehlt es sich periodische Ausgleichsladungen mit kleinen Strömen (rund 0,1 C-Rate) danach kurz durchzuführen.

### 2.2.2 Na/NiCl<sub>2</sub> – ZEBRA

Diese Hochtemperaturzelle, erstmals durch die deutsch-südafrikanische Firma AEG-ANGLO BATTERIES GMBH im Jahre 1986 im namensgebenden Projekt „Zero Emission Battery Research Activity“ beschrieben, wird seit rund 12 Jahren hauptsächlich in Elektrofahrzeugen problemlos eingesetzt.

#### ZEBRA – Funktionsprinzip und Aufbau

Dabei bildet Nickelchlorid die positive und Natrium die negative Elektrode. Die ablaufende Reaktion



benötigt einen leitfähigen Natrium-Ionen-Elektrolyten. Am besten dafür geeignet ist das keramische  $\beta''$ -Aluminiumoxid<sup>12</sup> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welches aber eine Temperatur von rund 300°C benötigt [4, S. 566]. Dieser Elektrolyt ist wie die Elektroden in festem Zustand, daher wird um die Leitfähigkeit zu gewährleisten ein zweiter bei diesen Temperaturen flüssiger Elektrolyt benötigt. Heutzutage verwendet man dafür NaAlCl<sub>4</sub><sup>13</sup>, welches die ZEBRA-Zelle außerdem robuster gegen Über- und Tiefenentladung macht. Beide Elektrolyten sind bei der oben beschriebenen Reaktionsgleichung nicht beteiligt, sondern fungieren als

<sup>12</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 576ff]

<sup>13</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 582ff]

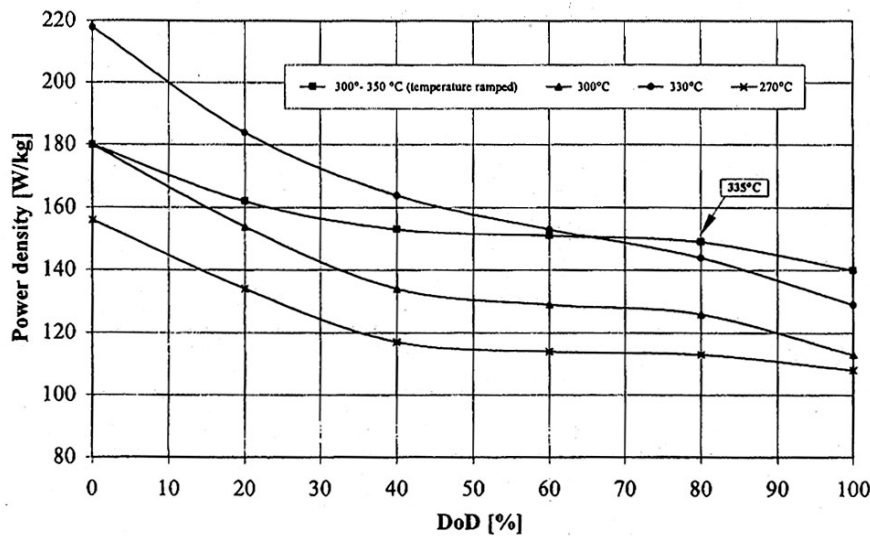


Abbildung 2.9: Leistungsabgabe einer ZEBRA-Batterie in Abhängigkeit der DOD und der inneren Temperatur [4, S. 571]

Natrium-Ionen-Leiter, stabilisieren den Stromfluss und erhöhen die Speichersicherheit sowie das  $\beta''$ -Aluminiumoxid dient außerdem als Separator, da es im festen Zustand bleibt.

### ZEBRA – Die wichtigsten Eigenschaften

Im Gegensatz zu den anderen Zellentypen ist hier die die Betriebstemperatur im Bereich von 280–350°C [6, S. 229]. Daher sind diese Zellen in eigenen Verpackungen unter Vakuum und mit einem Kühlungs- und Erwärmungssystem, einem BMI (= engl.: „Battery Management Interface“), ausgestattet. Normalerweise wird das System auf dieser hohen Betriebstemperatur gehalten, außer man benützt das Elektroauto mehrere Wochen nicht, da mit einer Wiederaufheizzeit von bis zu 48 Stunden zu rechnen ist. Trotz hochentwickelter Wärmeisolierung muss man mit einer Heizleistung von rund 5 W pro kWh Speichervermögen rechnen [13, S. 45].

Die theoretische Energiedichte ist mit 796 Wh/kg riesig hoch und mit den anderen Zellen nicht mehr vergleichbar. Die praktische Energiedichte jedoch ist bedingt durch die zwei Elektrolyten im Bereich zwischen 80 und 100 Wh/kg [6, S. 229]. Der Innenwiderstand und damit die Leistung der ZEBRA-Zelle ist sehr stark von der Entladetiefe DOD abhängig. Fast ausschließlich durch die positive Nickelchlorid-Elektrode hervorgerufen steigt der Innenwiderstand annähernd gleichmäßig von rund 10 mΩ bei 0 % DOD auf 30 mΩ bei 100 % DOD an [4, S. 568]. In vielen Datenblättern<sup>14</sup> ist daher die maximale DOD sehr oft mit 80 % angegeben. Die praktische Leistungsdichte, welche außerdem von

<sup>14</sup>siehe dazu [14]

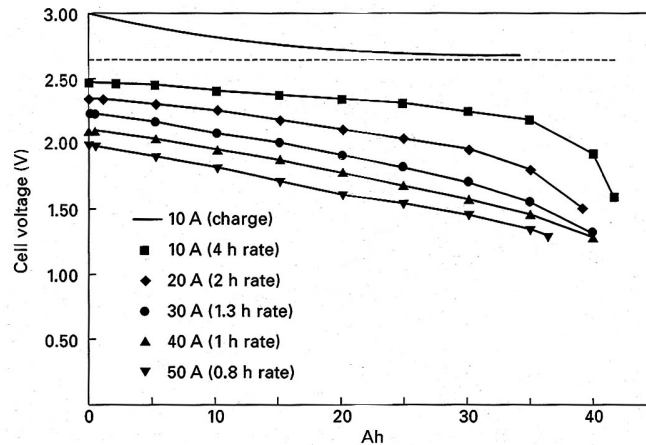


Abbildung 2.10: Entladeverhalten einer ZEBRA-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms [10, S. 271]

der Temperatur (umso höher umso mehr Leistung) abhängig ist, befindet sich daher im Bereich von maximal 220 W/kg und minimal 110 W/kg [4, S. 571]. In Abbildung 2.9 sind die beiden Effekte dargestellt.

Die Leerlauf- oder Gleichgewichtsspannung ist temperaturabhängig und beträgt bei 300°C  $U_0 = 2,58 \text{ V}$  [4, S. 567]. Die Ladeschlussspannung wird mit  $U_{LS} = 3,05 \text{ V}$  und die Entladeschlussspannung mit  $U_{ES} = 1,58 \text{ V}$  angegeben [4, S. 568]. Das typische Entladeverhalten in Abhängigkeit des Entladestroms zeigt Abbildung 2.10. Das System ist weitgehend unempfindlich gegenüber kleinen Über- bzw. Tiefenentladungen. Auch ein Ausfall einer Zelle bewirkt keinen Totalausfall, da die ausgefallene Zelle durch den Bruch des Keramikelektrolyten niederohmig wird. Durch ein intelligentes Ladegerät, welches die fehlerhaften Zellen detektiert, können ZEBRA-Batterien mit bis zu 5% ausgefallenen Zellen weiter betrieben werden [15, S. 76].

Ganze Batteriesysteme haben mehr als 1 700 Zyklen und rund 5 Lebensjahre bei Zyklenlebensdauertests problemlos überstanden [4, S. 570]. Weiters spricht diese Quelle von rund 110 000 km in 3 Jahren bei praktischen Versuchen. Eine andere Quelle spricht von mehr als 1 875 Zyklen bei 80% DOD [13, S. 44]. Diese großen Batteriesysteme werden dicht verschweißt und als völlig wartungsfrei verkauft.

### 2.2.3 Li-Ionen

Lithium<sup>15</sup> (Li) ist mit Ordnungszahl 3 das leichteste feste Element des Periodensystems. Interessant für die Batterieproduktion ist es, da es das höchste elektrochemische Standardpotential besitzt. Nach anfänglichen Schwierigkeiten anderer Hersteller, erstmals Ende der 70er, brachte Sony 1991 die erste beständige wiederaufladbare Li-Ionen Zelle heraus. Diese Zelle besaßte amorphem Kohlenstoff als Anoden- und Lithiumcobaltdioxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) als Kathodenmaterial.  $\text{LiCoO}_2$  wurde bereits von J. B. Goodenough 1981 patentiert. Die Weiterentwicklung — die so genannte Lithium-Polymer-Technologie — gibt die Möglichkeit die Zellen einfach in eine Plastikverpackung einzuschweißen anstatt der aufwendigen und teuren Metallgehäuse. Diese Verpackung wird oft „coffee bag“ genannt, da Kaffee in ähnlichausschende Vakuumverpackungen verkauft werden.

Größter Anwender der Li-Ionen Zellen ist der Mobilfunkbereich mit über 30 % Anteil an der Gesamtproduktionsanzahl [1, S. 103]. Diese Sparte nähert sich im Moment einer Sättigung. Mit einer geringfügigen Steigerung ist im Markt der Laptops, welcher nur unwesentlich kleiner als der Handybereich ist, noch zu rechnen. Die restlichen Zellen teilen sich die Märkte der tragbaren Elektronik. Größter Wachstumsmarkt bildet neben der bis jetzt noch mit NiCd-Zellen ausgestattete „Power Tool“-Markt, die Hybridfahrzeuge, welche derzeit mit NiMH-Zellen ausgestattet sind.

#### Li-Ionen – Funktionsprinzip

Die Energiespeicherung in Li-Ionen-Zellen beruht auf ein ganz anderes chemisches Grundprinzip. In den Elektroden werden die Lithiumatome jeweils als Gastatome in einem Wirtsgitter gespeichert. Diese Gitter bestehen nun aus verschiedenen Materialien (siehe dazu den Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Verwendete Materialien“). Beim Laden einer Li-Zelle werden die positiv geladenen Lithium-Ionen von der positiven Elektrode durch den Elektrolyten, der ebenfalls Lithium-Ionen enthält, zur negativen Elektrode transportiert. Dort reagieren die Ionen mit Elektronen, die durch den äußeren Strompfad geliefert werden. Die dann neutralen Lithiumatome werden im negativen Gitter eingelagert. Diesen Prozess nennt man *Interkalation*<sup>16</sup>. Abbildung 2.11 zeigt dieses Prinzip schematisch.

Beim Entladen findet der umgekehrte Prozess statt. Die Lithiumatome pendeln also von negativer zur positiver Elektrode hin und her. Die negative Elektrode (Anode) ist mit rund  $60 \mu\text{m}$  Dicke sehr viel kleiner als die Kathode mit einer Dicke von rund  $150 \mu\text{m}$  [1, S. 105]. Zwischen den beiden Elektroden ist wieder ein isolierender Separator.

---

<sup>15</sup>griech. lithos = Stein, da es früher nur in Gesteinen gefunden wurde

<sup>16</sup>lat. intercalare = einschieben

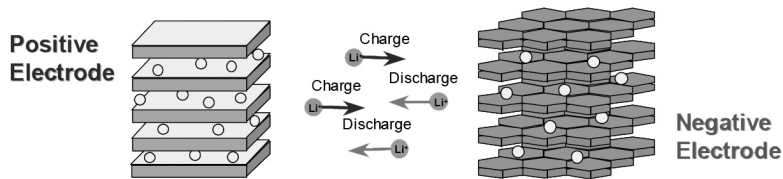
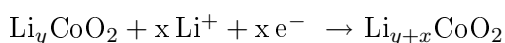


Abbildung 2.11: Funktionsprinzip einer Li-Ionen-Zelle [16]

Die momentan häufig verwendeten Aktivmaterialien  $\text{LiCoO}_2$  für die positive Elektrode und Graphit (C) für die negative Elektrode bilden beispielhaft folgende Reaktionsgleichungen:

Positive Elektrode:



Negative Elektrode:



Die daraus resultierende theoretische Energiedichte beträgt  $E_{th} = 410 \text{ Wh/kg}$  [1, S. 14].

### Li-Ionen – Verwendete Materialien

Bei Li-Ionen sind, wie aus obigen Abschnitt erkennbar, die aktiven Partner normalerweise nicht das Aktivmaterial der Elektroden. Demnach gibt es eine Vielzahl von möglichen Aktivmaterialien, welche lediglich die Lithium-Ionen aufnehmen müssen. Die verschiedenen Materialien haben unterschiedliche Potentiale bei denen sie Lithium einlagern oder mit diesem reagieren. Durch die Kombinationsmöglichkeiten ergeben sich sehr unterschiedliche Eigenschaften. Generell eignen sich als negative Elektrode Materialien, welche ein Potential nahe dem Lithiummetall besitzen. Für die positive Elektrode hingegen sollte die Substanz ein möglichst hohes Potential von rund 3–5 V mehr als Lithium aufweisen. Dadurch wird eine möglichst hohe Zellspannung erreicht. Ferner werden alle Spannungen mit der Angabe „mV vs. Li/Li<sup>+</sup>“ auf die Referenzspannung des Li-Metalls bezogen. Als weitere wichtige Eigenschaft der zwei verwendeten Materialien ist ihre jeweilige gravimetrische Speicherkapazität in mAh/g zu nennen.

Um eine stabile Verorgungsspannung zu gewährleisten, sollten die Materialien der einzelnen Elektroden eine möglichst flache Entladekurve aufweisen. Daher sollte das Potential des Elektrodenmaterials während des gesamten Entladevorganges konstant sein. Weitere wichtige Gesichtspunkte sind die Reversibilität der Speicherung des Lithiums, die Stabilität der Aktivmaterialien, die elektrische und ionische Leitfähigkeit sowie die Umweltverträglichkeit (siehe dazu Unterabschnitt 2.7), die Sicherheit (siehe dazu Unterabschnitt 2.6.3) und der Preis der Aktivmaterialien.

	Lithium Metall	Amorpher Kohlenstoff	Graphit	Lithium-Legierungen	Lithium-Oxide	Titanat (Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )
Potentialbereich in mV vs. Li/Li <sup>+</sup>	0	100–700	50–300	50–600	50–600	1 400–1 600
Kapazität in mAh/g	-	ca. 200	372	3 990 für Si	max. 1 500	150
Sicherheit	–	+	+	o	+	++
Stabilität	–	+	+	–	–	++
Preis	+	o	+	++	–	o

Tabelle 2.1: Zusammenstellung wichtiger Aktivmaterialien für die negative Elektrode einer Li-Ionen-Zelle (nach [1, S. 114])

**Aktivmaterial der negativen Elektrode:** In Tabelle 2.1 sind alle wichtigen Materialien mit ihren Eigenschaften übersichtlich dargestellt. Im weiteren werden die sechs verschiedenen Materialien der negativen Elektrode noch etwas näher beschrieben<sup>17</sup>.

Bei *Lithium-Metall* als Aktivmaterial liegt es auf der Hand, dass sich das Potential bei 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> befindet. Diese Tatsache ermöglicht die jeweils maximale Zellenspannung zu erreichen. Diese Elektroden besitzen ebenfalls die höchste gravimetrische Kapazität, da kein Wirtsmaterial als Träger benötigt wird. In Tabelle 2.1 ist dieser Punkt ausgelassen, da im Vergleich zu den anderen Materialien der Bezugspunkt ein anderer ist und damit nicht vergleichbar. In der Praxis muss man außerdem den erhöhten Lithiumverlust von rund 0,3 % pro Lade-/Entladezyklus einrechnen [1, S. 108]. Deshalb muss die Lithiumelektrode etwa zwei bis viermal so viel Lithium wie notwendig enthalten. Ein weiterer Nachteil besteht aus der Tatsache, dass sich Nadeln aus Lithium bei der Rückabscheidung auf der Lithiumoberfläche bilden, so genannte *Dendriten*. Diese können durch den Separator wachsen und interne Kurzschlüsse verursachen, welche ein Sicherheitsproblem darstellen. Moderne Konzepte versuchen diese Probleme mit einer speziell behandelten Oberfläche des Stromableiters oder unter Verwendung eines dichten Elektrolyten mit Polymerschicht zu umgehen. Speziell in *Polymerzellen* wird dieses Aktivmaterial zur Zeit entwickelt.

Verwendet man *amorphen Kohlenstoff* so ist das Potential abhängig vom Beladungszustand und liegt zwischen 100 und 700 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>. Diese große Schwankung zeigt sich in der fallenden Entladekurve der Zelle wieder und somit resultiert eine stark variierende Versorgungsspannung. Auch ist das Potential abgesehen von Titanat vergleichsweise hoch was zu einer kleineren Gesamtspannung führt. Außerdem ist damit die untere Abbruchspannung ebenfalls niedriger, was zu einer niedrigeren Energiedichte führt. Die Kapazität beträgt rund 200 mAh/g.

<sup>17</sup>für noch nähere Informationen siehe [17, S. 98ff]

Da hierbei das Lithium in den Kohlenstoff eingelagert wird, ergeben sich deutlich weniger Sicherheitsprobleme.

Sicherheitstechnisch vergleichbar ist *Graphit* als negatives Aktivmaterial. Der erste Vorteil ist das niedrigere und vor allem nicht so variable Potential zwischen 50 und 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>. Dies bewirkt eine annähernd konstante Entladespannung. Ebenfalls ist die Kapazität mit 372 mAh/g höher. Üblicherweise wurden und werden drei Arten graphitischen Kohlenstoffs verwendet. Anfänglich wurde das so genannte MCMB (= engl.: „Meso Carbon Micro Beads“) verwendet. Dieses Material zeichnet sich durch sehr gute und reversible Speichereigenschaften, aber sehr hohen Kosten aus. Heute gibt es diverse natürliche oder synthetische Graphite. Die Vorteile gegenüber dem amorphen Kohlenstoff machen das Graphit heute zum Standardmaterial für negative Elektroden in Li-Ionen-Zellen.

Wenn Lithium mit anderen Metallen eine binäre Verbindung eingeht, so erhält man *Lithium-Legierungen*. Diese spezifischen Legierungen werden zum Beispiel mit Aluminium, Zinn, Silizium, Germanium und Blei durchgeführt. Dieses Prinzip beruht nicht auf Interkalationen sondern auf **Rekonstitutionsreaktionen**, die mit Phasenumwandlungen verbunden sind. Bei diesen Reaktionen ergeben sich nachteilige Volumenänderungen von bis zu 400 % je nach Lithiierung<sup>18</sup> [1, S. 111]. Dieser materielle Stress erlaubt Lithium-Legierungen trotz hoher Kapazitäten heutzutage nur Anwendung in einigen Knopfzellen. Hauptsächlich Aluminium wird dabei verwendet.

Verbindet man Metalloxide (z.B.: SiO<sub>2</sub>) mit Lithium so erhält man *Lithium-Oxide* (z.B.: Li<sub>2</sub>O) und Silizium. Das so entstandene Silizium reagiert wie oben beschrieben zu Lithium-Legierungen. Hingegen die Lithium-Oxide sind für die weitere Energiespeicherung unbrauchbar und sind „totes“ Material. Deshalb muss ein Überschuss an Kathodenmaterial zur Abdeckung der Li<sub>2</sub>O-Verluste bereitgestellt werden. Li<sub>2</sub>O hat aber auch kleine Vorteile. Durch die spezielle Gitterbildung werden mechanische Belastungen in der Elektrode verringert und das Zyklenverhalten gegenüber der reinen Lithium-Legierungen verbessert. Außerdem ist Li<sub>2</sub>O ein guter Li-Ionen-Leiter, aber ein schlechter elektrischer Leiter. Dennoch wurde bis heute noch keine Zelle mit diesem Aktivmaterial auf den Markt gebracht.

Bei *Titanat* als negative Elektrode liegt das Potential bedingt durch seine Oxidnatur deutlich höher als bei allen anderen Materialien. Dies reduziert die mögliche Zellspannung drastisch. Die praktische Speicherkapazität von 150 mAh/g ist geringer als bei Graphit. Ein großer Vorteil von Titanat ist, dass bei der Lithiierung quasi keine Volumenänderung stattfindet. Die anderen Materialien abgesehen von Lithium-Legierungen dehnen sich bis

---

<sup>18</sup>Bezeichnung für die Herstellung von Lithium-organischen Verbindungen durch Einführung von Lithium in organische Verbindungen [18]



zu 10 % aus [1, S. 113]. Daher ist bei Titanat keine mechanische Belastung beim Laden oder Entladen, was ihm auch die Bezeichnung „zero strain“, also stressfreies Material, eingebracht hat. Aus diesem Grund weist Titanat mit mehreren tausend Zyklen — im Gegensatz zu maximal 900 Zyklen der anderen Systeme — eine ausgezeichnete Zyklenfestigkeit auf [1, S. 113]. Da das Material noch sehr teuer ist, beschränkt es sich zur Zeit auf den Bereichen der tragbaren und der medizinischen Elektronik. In Zukunft ist Titanat aufgrund der langen Lebensdauer im Bereich der Traktion sehr gut vorstellbar.

Wird bei der negativen Elektrode erstmalig das Potential von 1 V vs. Li/Li<sup>+</sup> unterschritten, so bildet sich eine Deckschicht. Diese Schicht, auch *SEI-Film*<sup>19</sup> (= engl.: „Solid Electrolyte Interface“) genannt, bildet sich ausgenommen von Titanat — da hier die 1 V-Schranke nicht erreicht wird — auf allen negativen Aktivmaterialien. Durch Verwendung von Zusätzen im Elektrolyt soll die sich bildende Deckschicht gut durchlässig für die Li-Ionen sein und vor allem über die Zeit stabil bleiben. Der SEI-Film ist ein wichtiger Faktor, der die Alterung und damit die Lebensdauer der Zelle beeinflusst. Die Alternative, die Zelle nicht unter 1 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zu betreiben, würde ungefähr 30 % der Energiedichte verschwenden [1, S. 125].

Um die Energiedichte der negativen Elektrode zu vergrößern wird derzeit an neuen Materialien geforscht. Langfristig wird eine Gesamtsteigerung von bis zu 50 % erwartet [1, S. 119].

**Aktivmaterial der positiven Elektrode:** In Tabelle 2.2 sind alle wichtigen Materialien mit ihren Eigenschaften übersichtlich dargestellt. Im weiteren werden die fünf verschiedenen Materialien der positiven Elektrode noch etwas näher beschrieben.

*Lithiumcobaltdioxid*  $\text{LiCoO}_2$  wird als positives Aktivmaterial heutzutage noch am meisten verwendet. Die Gründe dafür sind der hohe Potentialwert von 3,9 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> und der gute Kapazitätswert von 150 mAh/g. Das Material zersetzt sich jedoch oberhalb von rund 4,4 V oder bei hohen Temperaturen durch eine starke exotherme Reaktion mit Sauerstoffabgabe. Deshalb werden für diese Zellen unbedingt elektronische Schaltungen, die die Spannung — besonders beim Laden — begrenzen, benötigt. Aufgrund der stetig steigenden Cobaltpreise und der Notwendigkeit der Sicherheitselektronik wird vermehrt nach Alternativen gesucht.

*Lithiumnickeloxid*  $\text{LiNiO}_2$  ist mit seinen Eigenschaften sehr ähnlich dem oben besprochenen  $\text{LiCoO}_2$ . Bei hohen Strombelastungen zeigt Lithiumnickeloxid ein besseres Verhalten.

---

<sup>19</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 419ff]

	LiCoO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li(Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> )O <sub>2</sub>	LiFePO <sub>4</sub>
Potentialbereich in V vs. Li/Li <sup>+</sup>	3,9	3,8	4,0	3,8–4,0	3,4
Kapazität in mAh/g	150	170	120	130–160	160
Sicherheit	–	–	+	○	++
Stabilität	–	–	○	○	++
Preis	--	–	+	○	+

Tabelle 2.2: Zusammenstellung wichtiger Aktivmaterialien für die positive Elektrode einer Li-Ionen-Zelle (nach [1, S. 118])

Da jedoch die Sicherheitsproblematik noch kritischer ist, wird es in Hochstromzellen nicht verwendet. Der Preis ist gegenüber der Cobaltvariante nur geringfügig günstiger.

Der so genannte *Lithiummanganspinell*<sup>20</sup>  $LiMn_2O_4$  hat durch seine niedrigere Speicherkapazität von 120 mAh/g eine kleinere Energiedichte als die schon besprochenen Materialien. Dafür treten beim Spinell keine Zersetzungsreaktionen bei höheren Spannungen auf und das Sicherheitsverhalten bei hohen Temperaturen ist ebenfalls besser. Ein weiterer Vorteil liegt am deutlich geringeren Preis für Mangan, da  $MnO_2$  als Ausgangsmaterial in der Natur als unbedenklicher Stoff reichlich vorhanden ist. Ein Problem der Lithiummanganspinelle ist die unterhalb von rund 3,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup> auftretende Instabilität in der Kristallstruktur, die so genannte *Jahn-Teller-Verzerrung*. Daher kommt es bei häufiger tiefer Entladung oder längerer Lagerung der Zelle im teilentladenen Zustand zu erhöhtem Kapazitätsverlust und damit zur beschleunigten Alterung. Hingegen mit der heutzutage verwendeten Beimischung LiCoO<sub>2</sub> stellt sich heraus, dass die Stärken beider Systeme in den Vordergrund treten und sich die Schwächen, wie Auflösung des Manganspinells und Zersetzung des Lithiumcobaltdioxids, jeweils fast aufheben.

Die Formel  $Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$  beschreibt ein ganzes Stoffsystem. Dabei handelt es sich um verschiedene Mischungen der Aktivmaterialien LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> und LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Die drei Materialien Nickel, Cobalt und Mangan werden mit der Beziehung  $x + y + z = 1$  zusammengemischt. Ziel dieser Mischung ist es, alle positiven Eigenschaften zu vereinen. Die hohe Kapazität von LiCoO<sub>2</sub>, die gute Hochstromfähigkeit von LiNiO<sub>2</sub> und die Überladestabilität sowie den Preisvorteil von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sollen kombiniert werden. Zur Zeit befindet sich diese Zelle in der Markteinführung.

*Lithiumeisenphosphat*  $LiFePO_4$  besitzt zwar eine hohe Speicherkapazität von 160 mAh/g, aber nur eine sehr geringes Potential von 3,4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Daher ist die praktische Energiedichte vergleichbar mit den Lithiummanganspinell. Das Material zeichnet sich durch ex-

<sup>20</sup>ist lithiiertes Manganoxyd in der Kristallstruktur des Spinells

zellente thermische Stabilität und dementsprechend auch sehr gutes Sicherheitsverhalten aus. Die Rohstoffe sind günstig und gut verfügbar. Das Hauptproblem dieses Materials ist seine schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit. Verbessert wird dies durch Dotierungen und Beschichtungen auf der Oberfläche mit Kohle. Erste Anwendungen als Laptopbatterien sind am Markt schon erhältlich. Die Vorteile dieser Zelle spricht für eine zukünftige Verwendung in der Traktion.

Für die positive Elektrode kann der Einsatz von neuen Aktivmaterialien aus der Forschung nur etwa 10 % mehr Energiedichte der Gesamtzelle bringen [1, S. 119]. Steigerungen wie bei der negativen Elektrode sind nicht zu erwarten.

**Stromableiter:** Sie bestehen aus dünnen Metallfolien, welche auf das jeweilige Aktivmaterial und dessen Potentiallage abgestimmt sind. Die Ableiter — auch *Kollektoren* genannt — der negativen Elektrode sind heute hauptsächlich aus Kupfer. Aus diesem, unter den vorherrschenden Bedingungen stabile Material, wird eine mindestens 10  $\mu\text{m}$  dicke Folie hergestellt [1, S. 121]. Bei der positiven Elektrode verwendet man heutzutage Aluminium. Dieses reagiert, wie in Abschnitt über die Lithium-Legierungen der negativen Elektrode beschrieben, leider bei niedrigem Potential mit Lithium sehr stark. Die Dicke der Folie ist rund 15  $\mu\text{m}$  [1, S. 121].

**Elektrolyt:** Hierbei ist es von entscheidender Bedeutung welche Art von Li-Ionen-Zellen vorliegen.

Man unterscheidet zwischen:

- Lithium-Ionen-Zellen
- Lithium-Polymer-Gel-Zellen
- Lithium-Fest-Polymer-Zellen

Bei Li-Ionen-Zellen besteht der Elektrolyt<sup>21</sup> aus einer Flüssigkomponente, einem Leitsalz und Zusätzen in flüssiger und fester Form. Alle Bestandteile müssen über den gesamten Spannungsbereich stabil bleiben. Die Flüssigkomponente besteht aus einer Mischung organischer Lösungsmittel, so genannter *Solvens*, welche sich oft aus Vertretern der Gruppe der Karbonate zusammensetzen. Wichtig ist hier vor allem die völlige Wasserfreiheit, da Lithium mit Wasser sehr stark reagiert und zwar unter Bildung von gasförmigen und reaktivem Wasserstoff. Das Leitsalz liefert die für die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytens wichtigen Lithium-Ionen und wird heute hauptsächlich mit Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) hergestellt [1, S. 124]. Durch die aufwendige Produktion des Leitsalzes und die umfangreiche Reinigung aller Komponenten des Elektrolytens, stellt der Elektrolyt einen

<sup>21</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 457ff] bzw. [17, S. 156ff]

großen Kostenfaktor einer Li-Ionen-Zelle dar. Die Zusätze im Elektrolyten sollen die speziellen Eigenschaften von Deckschichten und der SEI-Filme positiv beeinflussen.

Der prinzipielle Aufbau von Lithium-Polymer-Gel-Zellen unterscheidet sich nur minimal zu den Lithium-Ionen-Zellen. Nur im Elektrolyten sind andere aber ähnliche Kombinationen aus Solvens und Salz in Verwendung. Die heute üblicherweise als „Polymerzellen“ bezeichneten Typen haben ihren Elektrolyten in einer Matrix bestehend aus verschiedenen Polymeren aufgesaugt und damit auslaufsicher fixiert. Diese Zellen sind dann selbsttragend und können daher kostengünstig in Aluminium verstärkten Plastikfolien unter Vakuum eingeschweißt werden. Als Nachteil ist der erhöhte Innenwiderstand aufgrund des Gels zu nennen.

Bei den Lithium-Fest-Polymer-Zellen hingegen wird als Elektrolyt nur ein Polymer mit einem darin gelösten Lithiumsalz verwendet, ohne die flüssigen Solvens. Der Ionentransport findet ausschließlich durch die Polymermatrix statt. Aus diesem Grund funktioniert diese Zelle nur oberhalb von rund 60°C, da sonst der Ionentransport nicht möglich ist. Die Vorteile des kaum vorhandenen Sicherheitsrisiko des metallischen Lithiums und der weitgehend nicht auftretenden Bildung von Dendriten machen in Zukunft höhere Energiedichten für das Gesamtsystem möglich. Daher gehen im Moment alle Entwicklungen dieses Zellentyps in Richtung unterbrechungsfreie Stromversorgung oder Fahrzeugantrieb.

**Separator:** Er besteht aus einer elektrisch isolierenden und mechanisch gegen Oxidation oder Reduktion der Elektroden sowie gegen die verschiedenen Lösungsmittel des Elektrolyten stabilen Schutzschicht. Auch bei erhöhten Temperaturen von rund 80°C müssen diese Eigenschaften erfüllt werden. Der Separator<sup>22</sup> ist eine hochporöse Plastikfolie aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) und sollte idealerweise eine minimale Dicke besitzen. Durch gleichmäßig definierter Porosität erreicht man heute Dicken von rund 15  $\mu\text{m}$  [1, S. 122]. Die Porosität ist für eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit zwischen den Elektroden von entscheidender Bedeutung. Ebenfalls wird dadurch der so genannte „*shut down*“-Mechanismus der Zelle ermöglicht. Wird bei PE-Separatoren eine Temperatur von rund 130°C und bei PP-Separatoren von rund 160°C erreicht, so verschmelzen die Poren kontrolliert und schließen sich dadurch [1, S. 123]. Durch diesen Effekt steigt der Innenwiderstand der Zelle dramatisch und der Stromfluss wird unterbrochen. Dieser Prozess ist leider irreversibel, sodass die Zelle nicht mehr verwendet werden kann. Die neueste Entwicklung sind dreilagige Separatoren aus PE als Mittelschicht und PP außen. Die PE-Schicht erfüllt den „*shut down*“-Effekt zuerst und die PP-Schichten geben dem Separator auch dann noch die erforderliche Stabilität. Solche Separatoren sind dann rund 25  $\mu\text{m}$  dick [1, S. 123].

---

<sup>22</sup>für nähere Informationen siehe [4, S. 553ff]

**Gehäuse:** Je nach Unterscheidung des Lithiumzellentyps wird ein anderes Gehäuse verwendet. Die Lithium-Ionen-Zellen benötigen ein **stabiles Metallgehäuse aus Aluminium oder Stahl**. Dieses muss dann ein Sicherheitselement besitzen. Dies übernimmt ein PTC-Widerstand (= engl.: “Positiv Temperature Coefficient“), welcher ab einer bestimmten Temperatur seinen Widerstand drastisch erhöht und damit praktisch den Stromfluss unterbricht und eine weitere Erwärmung verhindert.

Die Lithium-Polymer-Gel-Zellen können auch unter Vakuum in flexiblen Verpackungen aus Aluminiumfolie mit **beidseitiger Kunststoffbeschichtung** produziert werden. Hierbei wirkt das Aluminium als Gasdiffusionssperre und die Kunststoffschicht versiegelt die gesamte Zelle. Diese billigere Lösung wird meist von kleineren Firmen durchgeführt. Auch besitzt diese Technologie eine größere Flexibilität in der Formgebung der Zellen und hat durch ihre größere Oberfläche eine gute Wärmeabgabe.

### **Li-Ionen – Die wichtigsten Eigenschaften**

Die in Unterabschnitt 2.1.4 allgemein definierten Kenngrößen von elektrochemischen Zellen werden im folgenden für den Fall der Li-Ionen-Systeme genauer betrachtet. Viele Faktoren sind sehr stark von der Temperatur abhängig, obwohl der vom Hersteller angegebene Betriebstemperaturbereich von rund  $-40$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  nicht verlassen wird [6, S. 229].

**Energie- und Leistungswerte:** Wie schon in Unterabschnitt 2.1.4 erläutert, können auch die Li-Ionen-Zellen für Hochenergie- oder Hochleistungsanwendungen konstruiert werden. In keinem Fall wird die unter Unterabschnitt „Li-Ionen – Funktionsprinzip“ berechnete theoretisch erzielbare Energiedichte von rund  $410 \text{ Wh/kg}$  erreicht. Als grober Richtwert für Li-Ionen-Zellen gilt das Leistung zu Energieverhältnis  $P/E = 3 - 40 \text{ W/Wh}$  je nach Typ (HE-HP) [7]. In Abschnitt 2.8 sind in Abbildung 2.25 auf der Seite 53 einige Energie- und Leistungswerte der Li-Ionen-Zellen im Ragone-Diagramm ebenfalls eingezeichnet.

**Nenn- und Leerlaufspannung:** Die Nennspannung  $U_N$  ist bei den Li-Ionen-Systemen bedingt durch die verschiedenen Wirtsmaterialien nicht festgesetzt. Sie schwankt grob zwischen  $3,5$  und  $3,7 \text{ V}$  (zusammengefasst aus [1], [2, S. 1476] und [8, S. 329]). Die Leerlauf- oder Gleichgewichtsspannung  $U_0$  weist keine Hysterese auf, wie etwa bei NiMH-Batterien. Das heißt, bei Li-Ionen-Systemen ist es nicht entscheidend ob die Zelle gerade aufgeladen wurde. Daher eignet sich diese sehr gut als Ladezustandsindikator. Innerhalb des gesamten erlaubten Ladezustandsbereichs ändert sich die Leerlaufspannung nur um rund  $400 \text{ mV}$  [1, S. 136]. Natürlich hängen die Schlussspannungen ebenfalls von den verwendeten Wirtsmaterialien und vor allem von den Entladeströmen ab. Die maximale Ladeschlussspannung  $U_{LS} = 4,2 \text{ V}$  ist jedoch bei jedem Li-Ionen-Typs gleich und soll-

te aus Gründen der Sicherheit und einer großen Zyklenfestigkeit eine Genauigkeit von  $\pm 20$  mV einhalten. Hingegen bei der unteren Spannungsgrenze — der Entladeschlussspannung  $U_{ES}$  — gibt es einen möglichen Bereich von 2,3 bis 3,0 V (zusammengefasst aus [1], [2, S. 1476] und [8, S. 329]).

**Entladeeigenschaft:** Idealisiert gesehen erhält man eine stetig leicht fallende Entladekurve, die bei der Entladeschlussspannung drastisch nach unten geht. Diese Kurve ist einerseits vom **Entladestrom** abhängig und andererseits spielt die **Umgebungstemperatur** eine große Rolle. Bedingt durch den inneren ohmschen Widerstand, sinkt die Entladespannung mit zunehmendem Strom. Durch Verwendung von hochstromfähigen Zellen ist der ohmsche Spannungsabfall geringer und Entladungen mit Strömen bis rund 4 C-Rate zeigen ein gewöhnliches Verhalten in dem sogar bei einer Entladeschlussspannung von 3,0 V die gesamte Nennkapazität bereit steht [1, S. 137]. Diese Zellen können ebenfalls höhere Ströme bis rund 12 C-Rate liefern. Dabei tritt jedoch anfänglich ein starker Spannungseinbruch ein, der nachdem sich alle Diffusionsprozesse eingependelt haben und der Stromfluss die Zelle erwärmt hat, wieder verschwindet. Bei einer Abbruchspannung von 2,7 V kann aus so einer Zelle noch immer rund 90 % der Nennkapazität entnommen werden — die verfügbare Kapazität ist bei verschiedenen Entladestömen demnach praktisch unabhängig von der Entladeschlussspannung [1, S. 137]. Wichtig dabei ist, dass die Zellenspannung durch den Spannungseinbruch zu Beginn nicht kleiner als die Entladeschlussspannung wird, da sonst das Entladen unnötig und frühzeitig beendet wird. Die Abbildung 2.12 zeigt die soeben besprochenen Effekte anhand einer hochstromfähigen Li-Ionen-Batterie mit einer Nennkapazität von 1,5 Ah.

Da die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten abhängig von der Temperatur ist, bestimmt die genaue Zusammensetzung dessen das Temperaturverhalten der Zelle stark mit. Umso höher die Temperatur umso schneller laufen die Reaktionen in der Zelle ab. Daher ist die nutzbare Kapazität bei höheren Temperaturen größer. Leider laufen dann ebenfalls die Nebenreaktionen schneller ab und es kommt zu einer größeren Selbstentladung (siehe dazu folgenden Abschnitt). Prinzipiell gilt: Unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  nimmt die verfügbare Kapazität stärker ab und Temperaturen oberhalb von  $30^\circ\text{C}$  haben einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer der Zelle [1, S. 137]. Die verringerte Kapazität ergibt sich dadurch, dass die Entladeschlussspannung früher erreicht wird. Bei Temperaturen unter  $20^\circ\text{C}$  zeigt sich zusätzlich ein signifikanter Unterschied in der Kapazität der Zelle in *Abhängigkeit des Ladestroms*. Wird das System mit höheren Strömen ( $> 0,1$  C-Rate) geladen, so verringert sich die verfügbare Kapazität bei der darauffolgenden Entladung drastisch — die Zelle kann mit niedriger Temperatur und hohem Ladestrom nicht vollständig geladen werden. In Abbildung 2.13 zeigt sich dieser Effekt bei der  $-10^\circ\text{C}$ -Kurve sehr deutlich. In diesem Fall wurde die Li-Ionen-Batterie mit 0,5 C-Rate und ebenfalls

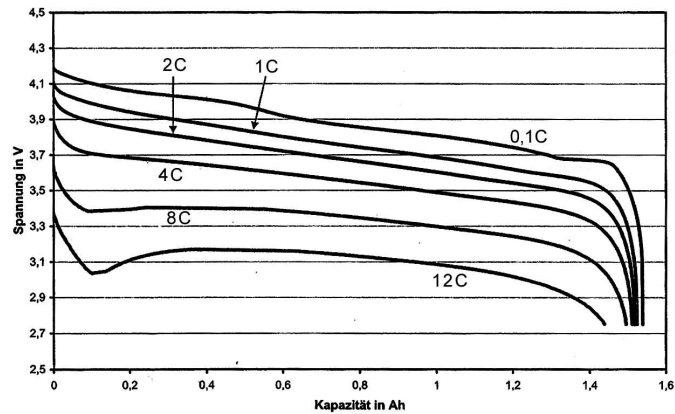


Abbildung 2.12: Entladeverhalten einer hochstromfähigen Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms (nach [1, S. 137])

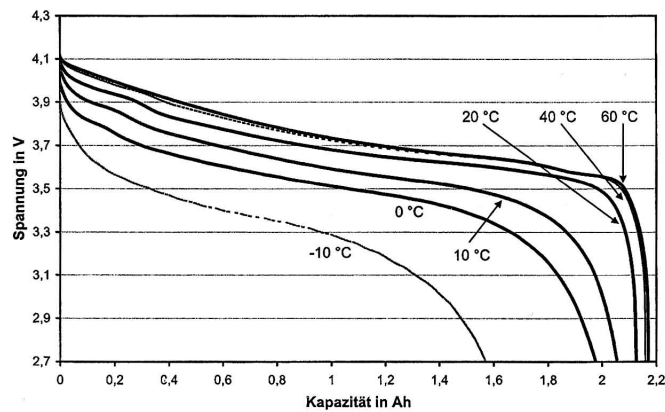


Abbildung 2.13: Entladeverhalten einer Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [1, S. 138]

bei  $-10^{\circ}\text{C}$  geladen. Die Nennkapazität von 2,2 Ah wird bei weitem nicht mehr erreicht. Verwendet man optimierte Zellen mit anderen Elektrolyten so können diese Effekte minimiert werden, aber trotzdem bleiben der Ladestrom und die Entladeschlussspannung die zwei wichtigsten Parameter bei der Maximierung der verfügbaren Kapazität bei niedrigen Temperaturen.

**Selbstentladung:** Diese reversiblen Kapazitätsverluste sind sehr stark temperaturabhängig und betragen bei  $20^{\circ}\text{C}$  rund 1%/Monat [8, S. 329]. Andere Quellen sprechen von 1–5%/Monat [11]. Wie schon in Unterabschnitt 2.1.3 erwähnt, verdoppelt sich jede Reaktion und damit auch die Selbstentladung bei einer Temperaturerhöhung von rund  $10^{\circ}\text{C}$ . Daher muss bei längerer Lagerung oder für den Transport auf eine möglichst geringe Temperatur geachtet werden und der Ladezustand rund 30 % betragen, da die Zelle dann für rund 6 Monate vor Tiefenentladung geschützt ist [1, S. 141]. Gegen einen höhe-

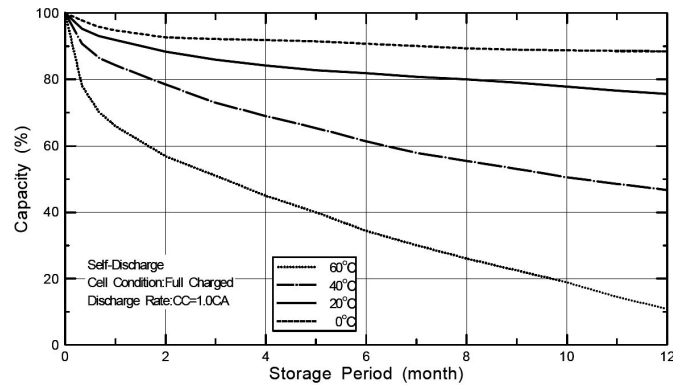


Abbildung 2.14: Selbstentladung einer prismatischen Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [16]

ren Ladezustand spricht, dass eine Li-Ionen-Zelle dann eine höhere Systemspannung und dadurch wieder eine höhere Selbstentladerate besitzt. Abbildung 2.14 zeigt die Abhängigkeit der Selbstentladung von der Umgebungstemperatur anhand einer prismatischen Li-Ionen-Batterie.

### Li-Ionen – Alterungsmechanismen

Bei Li-Ionen-Systeme treten diese irreversiblen Kapazitätsverluste einerseits durch Benutzung, also Zyklisierung, der Zellen auf und im Unterschied zu den anderen Batterien auch wenn sie nicht benutzt werden ebenso. Diese Verluste nehmen mit steigender Temperatur und/oder steigender Spannung an der Zelle — also Höhe des Ladezustandes — stetig zu. Da diese Zellen unabhängig von der Benutzung altern, erreichen sie meist nur ein Alter von rund 5 Jahren und können damit nur schwer bei der Lebensdauer von rund 10–15 Jahren eines NiMH-Systems mithalten [1, S. 140].

Die Alterung durch Zyklisierung wird durch folgende Aspekte hauptsächlich beeinflusst:

- Das Wachsen von Deckschichten wie z.B. der in Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Verwendete Materialien“ schon erwähnte SEI-Film, welche den Innenwiderstand der Zelle erhöhen und damit die Entladeschlussspannung früher erreicht wird.
- Der elektrische Kontaktverlust des Aktivmaterials, da je nach verwendeten Wirtsmaterial und Entladetiefe unterschiedlich starke Volumenänderungen beim Laden sowie Entladen von statten gehen.

Die meisten Alterungsmechanismen sind dem ersten Punkt — der Erhöhung des Innenwiderstandes — zuzuschreiben. Verwendet man, wie in Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Verwendete Materialien“ schon erwähnt, für die negative Elektrode Lithium-Legierungen, welche eine hohe Volumenarbeit besitzen, so ist die Entladetiefe von entscheidender Bedeutung bei der Zyklenstabilität. Allgemein gesehen ist die Überladung einer Zelle der



größte Degradationsfaktor und wie die Dauerladung einer Li-Ionen-Zelle unbedingt zu vermeiden. Die Zyklientiefe sollte für eine lange Lebensdauer möglichst niedrig sein und periodische Komplettentladungen zur Auffrischung, wie bei NiMH-Batterien, sind nicht notwendig. Die Zyklenlebensdauer einer Li-Ionen-Zelle teilt sich in drei Phasen. Bei einer Messung mit 1 C-Rate Lade- und Entladestrom bei 100 % DOD ergaben sich folgende Werte [1, S. 145]: Zuerst die Formierphase bis etwa 50 Zyklen, dann die stabile Entladephase bis etwa 450 Zyklen und dann die Alterung der Zelle bis rund 700 Zyklen mit nur mehr 80 % der Nennkapazität am Schluß. Fordert man von einer Zelle nur geringe Energiedichten so sind Zyklenzahlen von 3 500 ebenso möglich [10, S. 229]. Andere Quellen sprechen von einer Zyklenlebensdauer von rund 1 000 [17, S. 198] bzw. < 2 500 bei 80 % DOD [11] sowie mehr als 1 250 Zyklen bei 80 % DOD [13, S 46].

### **Li-Ionen – Nächste Generation**

Jedes neue Batteriesystem brachte einen merklichen Sprung in der Energiedichte mit sich. Anschließend wurde jedes System mittels Optimierung noch beträchtlich gesteigert. Jede Steigerung besitzt jedoch ihre Grenzen. Die heute gängigen Li-Ionen-Zellen befinden sich derzeit an einer solchen Grenze. Um eine weitere Energiesteigerung zu realisieren, muss ein neues Batteriesystem entwickelt werden. Höchstwahrscheinlich wird dieses System wieder Lithium enthalten. Diese *Lithium-Neu-Zellen* besitzen jedoch andere Aktivmaterialien für negative — aus Lithiumlegierungen (siehe Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Verwendete Materialien“) — und positive Elektrode, wie zum Beispiel die Lithium-Metall-Polymer-Batterien. Abbildung 2.15 zeigt die Entwicklungen der Energiedichten der einzelnen Batteriesystemen und die Schätzungen nach dem Jahr 2005. Hieraus erkennt man eine ungefähre Energiedichte von 300 Wh/kg für Li-Neu-Zellen im Jahre 2010. Außerdem versucht man leistungsfähigere Salze und ionische Flüssigkeiten in Elektrolyten einzusetzen.

### **Li-Ionen – Hochstromanwendungen**

Problematisch bei Li-Ionen-Zellen in Hochstromanwendungen ist ihr relativ hoher Innenwiderstand von rund 50 m $\Omega$  verglichen mit rund 15 m $\Omega$  bei NiMH-Zellen [1, S. 130]. Berechnet man die um den Faktor drei größere Nennspannung bei Li-Ionen-Zellen ein, so ist der Innenwiderstand wieder vergleichbar groß. Der große Widerstand ist hauptsächlich auf die Verwendung des organischen Elektrolytens zurückzuführen.

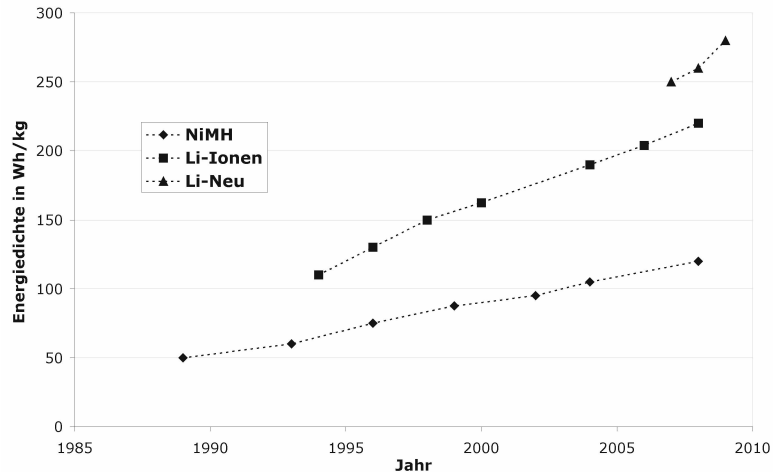


Abbildung 2.15: Entwicklung der Energiedichten verschiedener Batteriesysteme; Die Werte nach 2005 sind Schätzungen (nach [1, S. 129])

Durch folgende Effekte wird der Innenwiderstand der Li-Ionen-Zelle verringert:

- Reduzierung der Elektrodendichte und damit der Diffusionswege
- Verringerung der Dicke des Separators
- Erhöhung des Anteils von Leitadditiven in den Elektroden und Elektrolyten
- Zusätzliche Beschichtung der dickeren Stromableiter

Diese hochstromfähigen Li-Ionen-Zellen besitzen noch immer einen Innenwiderstand von rund 30 mΩ [1, S. 130]. Im Vergleich mit Hochstrom-NiMH-Zellen mit rund 5 mΩ kann die dreifache Nennspannung der Lithium-Zellen dies nicht mehr ausgleichen [1, S. 130]. Außerdem setzen die hochstrom Maßnahmen die Energiedichten der Zellen auf rund 1,5 Ah (bei Hochstrom-NiMH-Zellen rund 3,1 Ah) deutlich herab [1, S. 130]. Sehr wichtig bei hochstrom-fähigen Li-Zellen ist ihre Sicherheit und Stabilität, vor allem der des positiven Aktivmaterials.

Sieht man sich etwas näher die Hochstromanwendung in Hybridfahrzeugen, dargestellt in Tabelle 2.3, an, so zeigt sich, dass zur Zeit nur NiMH-Batterien für solche Anwendungen am Markt verwendet werden. Serienfahrzeuge mit Lithiumtechnologie werden erst in mehreren Jahren erwartet. In der Entwicklung stehen sowohl runde Zellen mit festem Gehäuse sowie flache Polymerzellen im Coffee-Bag.

Zellkapazität	spez. Energiedichte	Aktivmaterialien	Wichtigsten Anforderungen	C-Rate beim Entladen	C-Rate beim Laden
5 - 10 Ah	rund 100 Wh/kg	Li(Ni <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> )O <sub>2</sub> gemischt mit LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> oder LiFePO <sub>4</sub>	Meist Pulsbetrieb im Ent- und Laden, sehr hohe Ströme	Spitzen über 10 C, starke Schwankungen	Bremsenergie-rückspeisung über 10 C, kurze Ladung

Tabelle 2.3: Anforderungen einer Li-Ionen-Zelle in Hybridfahrzeugen (nach [1, S. 132])

## 2.2.4 Nano-Batterien

Heutige Aktivmaterialien von Li-Ionen-Zellen haben eine Partikelgröße von rund 500 nm bis 20  $\mu\text{m}$ . Die gesamte Schicht der Materialien haben Dicken von 10 – 200  $\mu\text{m}$  [1, S. 119]. An dieser Dicke wird sich durch die Nano-Technologie nichts ändern, da die Kapazität der Batterie mit der Größe des Aktivmaterials linear ansteigt. Hingegen spricht man von Nano-Li-Ionen-Zellen, wenn die Partikelgröße etwa 50 nm beträgt.

Die dadurch entstandenen Vorteile sind [1, S. 120]:

- Es sind stabilere Eigenschaften sowie neue Reaktionen, die im  $\mu\text{m}$ -Bereich irreversibel sind, problemlos möglich.
- Die Speicherfähigkeit wird in Richtung der theoretisch maximal erreichbaren Kapazität des Materials erhöht.
- Es sind höhere Lade- und Entladeströme durch kürzere Diffusionswege erlaubt. Dadurch kann die Batterie in nur 5 Minuten auf 90 % aufgeladen werden und Entladeströme von rund 35 C-Rate sind mit geringem Kapazitätsverlust möglich [19].
- Die Langzeitstabilität des Aktivmaterials wird durch geringere mechanische Beanspruchung erhöht. Eine Zyklenzahl von über 7 000 wird bei 80 % der Anfangskapazität mit 100 % DOD erreicht [19].
- Es tritt weniger „Todmaterial“ bedingt durch Kristallfehler auf und daher besitzt die Zelle über die Zyklen einen konstanten Widerstand von rund 0,015  $\Omega$  [19].

Durch diese Punkte wären fast alle negativen Eigenschaften der Li-Ionen-Batterien beseitigt.

Auf der Gegenseite stehen die zur Zeit noch stärkeren Nachteile und die daraus resultierenden Probleme [1, S. 120]:

- Vergrößerte Deckschichtbildung und erhöhter Elektrolytverbrauch durch verstärkte Oberflächenreaktionen auf der größeren Oberfläche
- Schlechteres Sicherheitsverhalten durch höhere reaktive Oberfläche
- Deutlich steigende Herstellungskosten, da sich die Kapazität nicht vergrößert

Durch die fundamentalen Unterschiede in den Eigenschaften und Reaktionen, öffnet sich in Zukunft für völlig neue Speichermaterialien ein spannendes Feld in der Entwicklung der Nano-Li-Ionen-Zellen. Zurzeit befinden sich die Entwicklungen erst am Anfang. In Anbetracht der zurzeit noch fehlenden Kennwerte aus der Praxis werden diese Batterietypen im folgenden nicht mehr betrachtet.

## 2.3 Ladeprozesse der Batterien

Neben den klassischen in der Zeit unterschiedlichen Ladeverfahren wie Normal-, Schnell- und Schnellladung gibt es noch die auf Kompensation der Selbstentladung und Minimierung der Alterungseffekte ausgelegte Erhaltungsladung.

Grundsätzlich unterscheidet man folgende drei Ladeverfahren:

- Widerstandskennlinie W- oder tc-Ladung (= engl.: „taper charge“)
- Konstantstrom I- oder CC-Ladung (= engl.: „Constant Current“)
- Konstantspannung U- oder CV-Ladung (= engl.: „Constant Voltage“)

Die W-Ladung erfolgt über einen konstanten Widerstand. Daher nimmt der Strom von einem relativ hohen Anfangswert stetig ab. Das zweite Ladeverfahren, die I-Ladung, benutzt einen konstanten Strom. Dabei steigt die Spannung immer stetig an. Dieses Verfahren ist schaltungstechnisch schon etwas aufwendiger. Ist der Akkumulator bis zur Entladeschlussspannung entladen, so ist bei der I-Ladung mit der Gleichung  $Q = I \cdot t$  die notwendige Aufladezeit für die jeweiligen Kapazitätswerte sehr einfach bestimmbar. Wird die Sekundärbatterie hingegen nicht vollständig entladen, so muss, wie auch bei der W-Ladung, das Ladegerät bei Erreichen der Vollladung abschalten. Bei der so genannten U-Ladung wird der Batterie eine konstante Spannung zugeführt. Dabei fließt am Anfang ein sehr hoher Strom, weshalb diese Schaltung oft mit der I-Ladung zu einer IU- oder CC-CV-Ladung umgerüstet wird. Hierbei wird die Zelle anfangs mit der I-Ladung so lange aufgeladen bis sie die Ladeschlussspannung erreicht hat. Dann wird auf die U-Ladung umgeschaltet und die Batterie wird genau mit der Ladeschlussspannung weiter aufgeladen. Dabei sinkt der Strom exponential und erreicht annähernd Null, wenn die Zelle

vollständig aufgeladen ist. Diese IU- oder CC-CV-Ladung ist auch für Bleiakkus sehr geeignet [8, S. 330]. Verbindet man zwei Ladeverfahren sprunghaft miteinander, so schreibt man eine Null zwischen den Abkürzungsbuchstaben, z.B.: IOI sind zwei Konstantstromverfahren mit unterschiedlichen Ladeströmen. Schaltet man hingegen ein Ladeverfahren automatisch ab, so hängt man ein „a“ am Ende daran, z.B.: Ia. Prinzipiell gilt: Ein höherer Ladestrom beschleunigt immer die Aufladung, aber ohne Spannungs- und Temperaturüberwachung ist das unmöglich.

Einige Ladegeräte benutzen gepulste Ladeströme und Spannungen, welche folgende Vor- und Nachteile besitzen. Die Messungen der Batteriespannungen kann sehr viel genauer zwischen den Pulspausen erfolgen. Außerdem können Ströme und Spannungen mittels Pulsweitenmodulation sehr leicht und vor allem mit wenig Verlustwärme in der Ladeelektronik erzeugt werden. Problematisch ist dies nur bei Li-Ionen-Akkus, wenn der Pulsspannungspegel die maximal erlaubte Betriebsspannung übersteigt. Daher verwendet man bei Li-Ionen-Zellen oft einen gepulsten Strom und erzeugt somit eine indirekte Spannungsregelung.

### 2.3.1 Ladecharakteristik von NiMH-Zellen

Geladen wird mit Ia-Ladung, da es ohne rechtzeitige Abschaltung auch mit sehr kleinen Ladeströmen zur Schädigung der Batterie kommen kann.

Die Abschaltung kann nach folgenden Kriterien erfolgen:

- *Zeitkriterium*: Dabei muss der Anfangsladezustand, was in der Praxis oft sehr schwierig ist, und die Nennkapazität bekannt sein. Daher wird dieses Kriterium in der Praxis nur in Kombination mit anderen sinnvoll verwendet.
- *Ladung mit definiertem Ladefaktor*: Ist der Akkumulator beim Entladen in dem gleichen Gerät wie beim Laden oder existiert ein Batteriemangement, so kann die entnommene Ladung multipliziert mit dem Ladefaktor über die Zeit wieder aufgeladen werden. Der Ladefaktor liegt bei NiMH-Zellen zwischen 1,1 und 1,6 und erreicht den höheren Wert bei höherer Temperatur sowie bei kleinerer Zyklentiefe und kleinerem Ladestrom [1, S. 179]. Diese Methode wird bei geringer Zyklentiefe und kurzer Entladezeit angewendet, da die folgenden Kriterien dabei mitunter versagen können.

- *Spannungskriterium:* Die Spannungskurve zeigt drei wichtige Punkte. Einerseits der **Wendepunkt** bei dem die Gasungsreaktionen einsetzen und die Spannung nicht mehr so stark steigt. An diesem Punkt wird oft bei Schnellladeverfahren der Strom verringert. Der nächste Punkt ist das **Spannungsmaximum** bei dem die Zelle den Vollladezustand beinahe erreicht hat und fast der ganze Ladestrom in die Gasungsreaktion fließt. Hier abzuschalten wäre optimal, ist aber Messtechnisch sehr viel aufwendiger. Zuletzt der **Spannungsrückgang**  $-\Delta U$  bei dem es meist schon zu kleinen Überladungen gekommen ist, aber dafür die Zellunterschiede ladungstechnisch ausgleicht. Weiters kann es bei Umgebungstemperaturen oberhalb von  $30^{\circ}\text{C}$  während der Ladung zu kleinen Spannungseinbrüchen kommen, bei denen dieses Kriterium schon frühzeitig abschalten würde. Natürlich ist die **absolute Spannung** ein weiterer Entscheidungspunkt, der aber durch die starke Abhängigkeit von Strom, Alter und Temperatur niemals alleine verwendet werden sollte.
- *Temperaturkriterium:* Folgende drei Messpunkte können als Abschaltkriterium verwendet werden. Erstens die Abschaltung nach dem **Absolutwert**, welches nur ein zusätzliches Sicherheitskriterium in Notfällen darstellt. Zweitens die Abschaltung nach der **Temperaturänderung**  $\Delta T$  seit dem Start der Ladung. Problematisch wird dieses durchschnittlich gute Kriterium wenn der Akku bereits vor der Ladung erwärmt wurde. Und drittens die Abschaltung nach einem gewissen Wert des **Temperaturanstiegs pro Minute**. Diese Methode erkennt die präzise Vollladung sehr gut auch mit erhöhten Ladeströmen.

Bei sehr kleinen Strömen (rund 0,2 C-Rate) und kostengünstigen Ladegeräten wird nur mit Zeitkriterium abgeschaltet. Sonst verwendet man eine Mischung aus den Spannungs- und Temperaturkriterien. Die anfängliche Schnellladung wird mit rund 1 C-Rate durchgeführt [20, S. 181]. Für NiMH-Zellen verwendet man heutzutage beim Spannungsrückgang  $-\Delta U$  Werte zwischen 2 und 10 mV/Zelle, bei der Temperaturänderung rund  $15^{\circ}\text{C}$  und bei der Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs zwischen 0,8 und  $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [1, S. 181-182]. Der unter Unterabschnitt 2.1.4 definierte coulombsche Wirkungsgrad  $\eta_{Ah}$  ist bei Ladezuständen unterhalb von 70 % nahezu 1 und verringert sich mit zunehmender Aufladung auf rund 0,75 [1, S. 29 u. 85]. Auch bei geringen Ladeströmen verschlechtert sich der Wirkungsgrad dramatisch. Bei Strömen kleiner als 0,05 C-Rate wird der Vollladezustand gar nicht mehr erreicht. Bei zu großen Strömen erwärmt sich die Batterie zu stark und der Wirkungsgrad nimmt ebenfalls ab. Der Energiewirkungsgrad  $\eta_{Wh}$  mit rund 65 % bei NiMH-Systemen beinhaltet nun auch die Spannungsverluste [1, S. 29].

Die nach der Vollladung anschließende Erhaltungsladung wird bei NiMH-Akkumulatoren hauptsächlich mit gepulsten Strom mit rund 0,05 bis 1 C-Rate Stärke und 0,1 bis 60 s

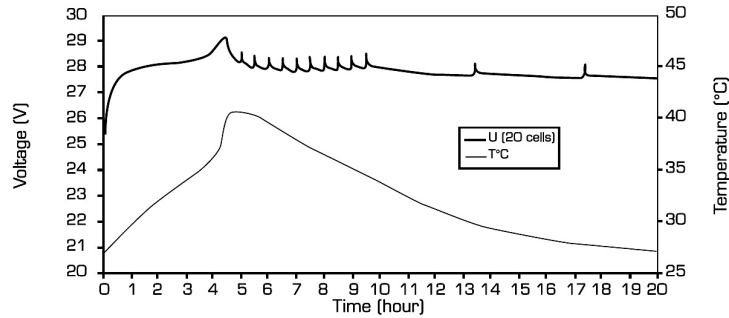


Abbildung 2.16: Aufladeverhalten eines HE NiMH-Batteriepacks [21]

Dauer ausgeführt. Diese Art der Nachladung erwärmt die Batterie nicht so stark und erreichen damit eine höhere Lebensdauer. Verwendet man hingegen einen Dauerstrom zur Erhaltungsladung so wird rund 1/300 C-Rate empfohlen [20, S. 178]. Die Abbildung 2.16 zeigt einen vollen Ladezyklus eines HE NiMH-Batteriepacks und soll beispielhaft das Laden von NiMH-Systemen darstellen.

### 2.3.2 Ladecharakteristik von ZEBRA-Zellen

Die Hälfte der entladenen Energie kann innerhalb von 50 Minuten wieder eingespeist werden und bei einem vollständig entladenen Zustand dauert eine 90 %ige Ladung rund 3,5 Stunden sowie eine 100 %ige Ladung rund 5 Stunden [22, S. 143]. Dabei ist eine mögliche Überladung nicht schädlich für die Batterie. Ein weiterer Vorteil der ZEBRA-Zelle ist, dass bei Ladespannungen unterhalb von 2,72 V das System thermodynamisch gekühlt wird. Der coulombsche Wirkungsgrad  $\eta_{Ah}$  ist bei ZEBRA-Zellen bedingt durch den keramischen Separator 100 % [13, S. 44]. Bei einem durchschnittlichen Ladungsvorgang ist mit rund 5 bis 10 % Verlusten zu rechnen [14, Link: "Battery charger"].

### 2.3.3 Ladecharakteristik von Li-Ionen-Zellen

Für Li-Ionen-Zellen wird die IUa-Ladung hauptsächlich verwendet. Empfohlen wird nur in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 40°C zu Laden, da bei niedrigerer Temperatur der Innenwiderstand zunimmt und daher auch die Ladezeit bzw. wie schon im Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Die wichtigsten Eigenschaften“ beschrieben wird bei niedrigen Temperaturen und hohen Ladeströmen die gespeicherte Kapazität geringer. Ist die Spannung des Systems unterhalb der so genannten Schnellladeschwelle mit rund 3,0 V ist die Zelle tiefentladen und muss daher mit einem kleinen Strom (kleiner 0,1 C-Rate) vorgeladen (in engl.: „pre-charge“ oder „conditioning charge“) werden, da sonst bedingt durch kleine Kurzschlüsse in der Zelle die Temperatur zu stark ansteigen würde [1, S. 193]. Dann beginnt mit rund 1 C-Rate für Konsumerzellen und rund 4 C-Rate für Hochstromzellen die erste I-Phase. Die normale Zelle hat damit nach rund 1 Stunde

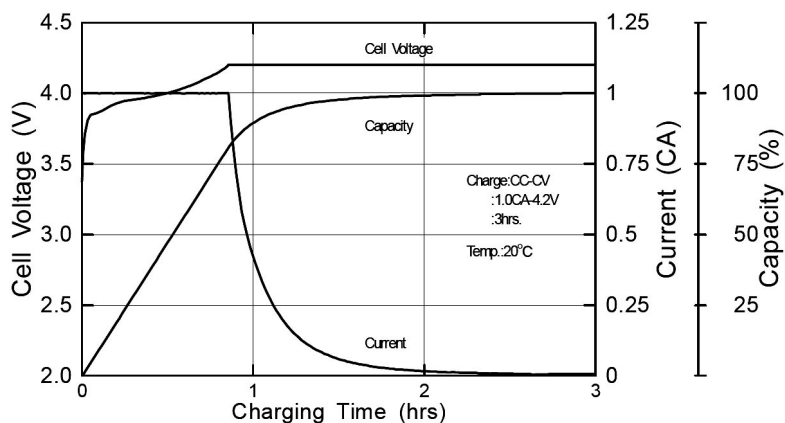


Abbildung 2.17: Aufladeverhalten einer herkömmlichen Li-Ionen-Batterie [16]

und die hochstromfähige schon nach 1,5 Minuten die Ladeschlussspannung erreicht [1]. Bei der damit anschließenden  $U_a$ -Ladung ist auf eine exakte Einhaltung ( $\pm 20$  mV) der Ladespannung, wie aus Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Die wichtigsten Eigenschaften“ ersichtlich ist, zu achten. Nach knapp einer Stunde bei herkömmlichen Li-Ionen-Batterien und schon nach 23 Minuten bei Hochstrom-Li-Ionen-Zellen ist ein 80 %iger SOC erreicht. Bis zu diesem SOC beeinflusst die Höhe des Ladestroms die Aufladedauer sehr stark. Soll die Zelle hingegen vollgeladen werden, so ändert ein hoher Ladestrom die Dauer nur marginal. Die Vollladung dauert demnach insgesamt rund 2 Stunden bzw. rund 1 Stunde, wenn man die Ladung mittels Stromkriterium bei einem üblichen Level zwischen 0,03 – 0,1 C-Rate abschaltet [1, S. 193]. Dieses kann temperaturabhängig (niedrigere Temperatur, niedrigerer Minimalstrom) angepasst werden. Alternativ könnte auch mit dem Zeitkriterium nach einer fixen Gesamtzeitspanne zwischen 2 – 3 Stunden die Ladung beendet werden. Entscheidend ist, dass die Zelle nicht überladen werden darf, da sonst das System dauerhaft geschädigt wird. Deshalb setzt man das Zeitkriterium oft als zusätzliches Sicherheitskriterium ein. Die Abbildung 2.17 zeigt die Spannung, den Strom und die Kapazität einer herkömmlichen Li-Ionen-Zelle bei der oben besprochenen IUa-Ladung.

Eine Erhaltungsladung wie bei NiMH-Systemen wird nicht durchgeführt, da sich diese negativ auf die Lebensdauer auswirken würde. Die Ladealgorithmen schalten nach dem Erreichen der Vollladung vollständig ab. Erst wenn die Spannung wieder unter rund 4,0 V, das entspricht einem SOC von rund 80 %, abgesunken ist, wird die IUa-Ladung wieder neu gestartet [1, S. 199]. Die unter Unterabschnitt 2.1.4 definierten Wirkungsgrade sind mit  $\eta_{Ah} = 0,999$  und  $\eta_{Wh} = 0,95$  für Li-Ionen-Systeme beachtlich gut und sehr viel besser als bei NiMH-Akkumulatoren.

Eine alternatives Ladeverfahren wurde im Sommer 2005 von PHILIPS vorgestellt. Dieses benutzt eine U0U-Ladung mit einer Anfangsspannung von 4,3 V und keiner Strom-



begrenzung. Unterschreitet der Strom einen gewissen Grenzwert wird die Spannung auf 4,2 V verringert. Nach Angaben von PHILIPS kann die Ladezeit bis zum Erreichen von 80 % SOC ohne die Lebensdauer zu verkürzen nochmal drastisch reduziert werden [1, S. 198].

### 2.3.4 Anschlussleistung

Die Ladedauer und die Fähigkeit der Schnellladung hängt von der verfügbaren Netzspannung und dem maximal zulässigen Netzstrom ab. Prinzipiell stehen die Möglichkeiten der einphasigen 230 V oder der dreiphasigen 400 V Versorgung zur Verfügung. Die 230 V Anlage wird üblicherweise mit maximal 16 A abgesichert. Dies ergibt eine maximale Anschlussleistung von rund 3,6 kW. Nimmt man für das BEV nun einen Energieverbrauch von 20 kWh pro 100 km an, so benötigt man im besten Fall rund 70 min um das Auto für eine Kurzstrecke von nur 20 km aufzuladen. Die gleiche Reichweite erreicht man mit einer 400 V und je 32 A abgesicherten Versorgung in einer maximalen Ladezeit von 11 min. Die maximale Anschlussleistung beträgt dann schon rund 22 kW. Hier erkennt man, dass gewisse Schnellladetechniken nur mit entsprechenden Anschlussleistungen möglich sind.

## 2.4 Effizienz der Batterien

Folgende Effizienzberechnungen beginnen bei der elektrischen Energie aus der Steckdose und enden wieder bei der elektrischen Energie für den Elektromotor im Fahrzeug. Daher sind die folgenden Werte nicht zu verwechseln mit den in der Literatur oft verwendeten Grid-to-Wheel-Verbräuche.

Die folgenden Ergebnisse der NiMH- und Li-Ionen-Systeme beruhen einerseits auf den allgemeinen Verlust der Ladeschaltungen von 3 % aus [23] sowie 10 % bei ZEBRA-Batterien aus [14, Link: "Battery charger"]. Ebenfalls aus den Datenblättern [14] ist ersichtlich, dass die ZEBRA-Zellen mit einer durchschnittlichen Nennenergie von 23,1 kWh trotz Isolierung bei nicht Benutzung rund 115 W Wärmeleistung verlieren und diese daher ständig durch die Heizung nachgeliefert werden muss. Diese Werte passen mit der Annahme aus [13, S. 45], dass mit einer Heizleistung von rund 5 W pro kWh Speicher- vermögen zu rechnen ist, zusammen (siehe Unter-Unterabschnitt „ZEBRA – Die wichtigsten Eigenschaften“)

Im folgenden werden die Effizienzberechnungen in vier verschiedene Anwendungsbereiche durchgeführt um sofort die einzelnen Schwächen bzw. Stärken der drei Batterietypen zu erkennen.

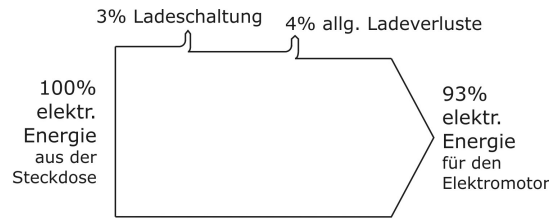


Abbildung 2.18: Sankey-Diagramm der NiMH- und Li-Ionen-Systeme unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)

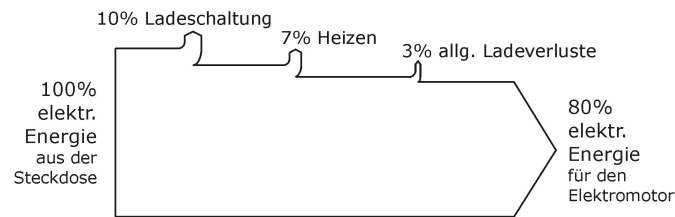


Abbildung 2.19: Sankey-Diagramm der ZEBRA-Systeme unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)

### 2.4.1 Idealbedingungen – Batterien

In den Idealbedingungen wird das Elektrofahrzeug täglich benutzt, die Umgebungstemperatur beträgt 20°C und der Entladestrom ist 1 C-Rate. Daher fällt bei NiMH- und Li-Ionen-Systeme grobgesprochen die **Selbstentladung völlig weg**. Neben den Verlusten der Ladeschaltung fällt bei den zwei Batterietypen wie aus Abbildung 2.5 und 2.13 ersichtlich noch rund 4 % an **allgemeinen Ladungsverluste** bei der Entladung an. Daher und wie in Abbildung 2.18 dargestellt werden bei *NiMH- und Li-Ionen-Zellen unter Idealbedingungen* **93 %** der elektrischen Energie aus der Steckdose dem Elektromotor zugeführt.

Hingegen bei ZEBRA-Batterien ist neben den Verlusten in der Ladeschaltung eine 17-stündige Heizdauer und damit ein Mehraufwand von rund 2 kWh veranschlagt. Bei der durchschnittlichen Nennenergie von 23,1 kWh ist daher **7 % der Gesamtenergie der Heizung** zuzurechnen. Bei einem Entladestrom von 1 C-Rate (durchschnittlich rund 67 A) und einem Innenwiderstand von fixen 10 mΩ (siehe [4, S. 568]) ist diese Verlustleistung um vieles kleiner als die erforderliche Heizleistung. Daher wird für die 7-stündige Fahrtzeit in dieser Berechnung ebenfalls 115 W also rund 0,8 kWh angenommen. Dies ergibt dann rund **3 % der Gesamtenergie** für die **allgemeinen Ladungsverluste** bei der Entladung. Unter dem Strich bleibt für den Elektromotor bei Verwendung einer *ZEBRA-Batterie unter Idealbedingungen* **80 %** der eingesetzten elektrischen Energie übrig. Abbildung 2.19 zeigt das dazugehörige Sankey-Diagramm.

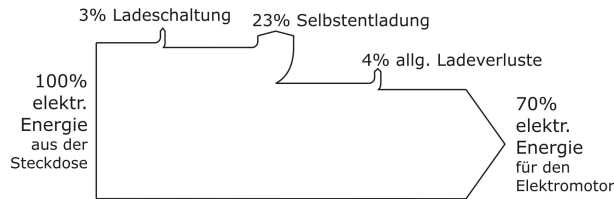


Abbildung 2.20: Sankey-Diagramm der NiMH-Systeme bei sporadischer Verwendung (Benutzung 1 mal im Monat, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)

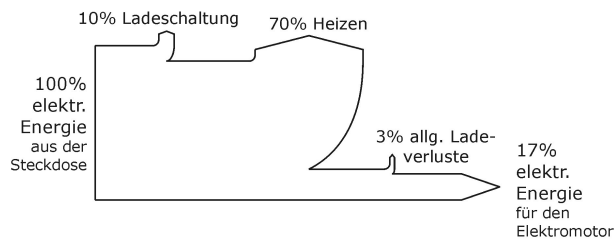


Abbildung 2.21: Sankey-Diagramm der ZEBRA-Systeme bei sporadischer Verwendung (Benutzung 1 mal im Monat, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)

## 2.4.2 Sporadische Verwendung – Batterien

Verwendet man das Elektroauto, da es zum Beispiel als Zweitauto genutzt wird, nur einmal im Monat unter den sonstigen Idealbedingungen erhöht sich der Energieverlust der NiMH-Systeme um rund 23 % — Grund dafür ist die hohe Selbstentladung (siehe [11], [12]). Wie in Abbildung 2.20 auch ersichtlich bleibt dann bei *NiMH-Batterien unter sporadischer Verwendung nur mehr 70 % für den Elektromotor übrig*. Dies ist das schlechteste Ergebnis für dieses System und daher ist die Stehzeit der entscheidende Parameter für NiMH-Zellen.

Noch schlimmer ändert sich die Energiebilanz des Elektroautos bei der Verwendung von ZEBRA-Zellen, wenn es nicht benutzt wird. Der Einfachheit halber und auch aus rein praktischen Überlegungen wird das System das ganze Monat also rund 720 Stunden mit 115 W geheizt. Dies ergibt eine Energie von 82,8 kWh und mit der durchschnittlichen Nennenergie von 23,1 kWh wird rund 70 % der Gesamtenergie durch das Heizen verbraucht. Mit den gleichen allgemeinen Ladungsverluste wie im Idealfall bekommt der Elektromotor mit *ZEBRA-Batterien unter sporadischer Verwendung nur mehr 17 % der Gesamtenergie*. Abbildung 2.21 zeigt das überhaupt schlechteste Ergebnis noch grafisch. Daher ist es bei ZEBRA-Systemen unbedingt erforderlich so gut es geht sie abzuschalten und rund 24–48 Stunden vor der Fahrt wieder einzuschalten, da in diesem Fall das System kaum an Energie verliert. In der Praxis ein sicherlich schwieriges Unterfangen.

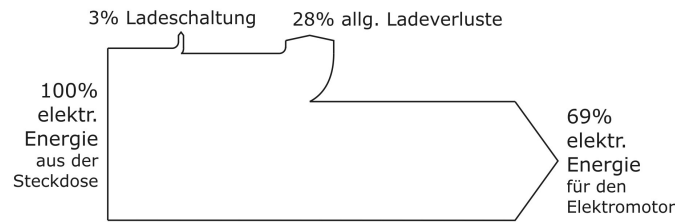


Abbildung 2.22: Sankey-Diagramm der Li-Ionen-Systeme unter Niedrigtemperaturbedingungen (Benutzung täglich,  $-10^{\circ}\text{C}$  Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)

Kaum beeinflusst wird die Bilanz durch längere Stehzeiten bei Verwendung mit Li-Ionen-Zellen. Die durch die Quelle [11] angegebene durchschnittliche Selbstentladung von 3 %, ergibt für *Li-Ionen-Systeme unter sporadischer Verwendung in Summe beachtliche 90 %* für den Elektromotor.

### 2.4.3 Niedrigtemperaturbedingungen – Batterien

In dieser Kategorie wird das Elektroauto wieder täglich benutzt und der Entladestrom ist noch immer 1 C-Rate, aber die Umgebungstemperatur beträgt  $-10^{\circ}\text{C}$ . Neben den üblichen Verlusten der Ladeschaltung ist bei NiMH-Batterien, wie aus Abbildung 2.5 ersichtlich, unter diesen Bedingungen mit rund 18 % an allgemeinen Ladungsverluste bei der Entladung zu rechnen. Daher gelangen *79 % der Gesamtenergie mit NiMH-Systemen unter Niedrigtemperaturbedingungen* zum Elektromotor.

Elektroautos mit ZEBRA-Batterien besitzen unter Niedrigtemperaturbedingungen die gleiche Effizienz wie unter Idealbedingungen, da dieser Temperaturunterschied, bei Zelltemperaturen von rund  $300^{\circ}\text{C}$ , nicht ins Gewicht fällt. Daher besitzt das *ZEBRA-System unter Niedrigtemperaturbedingungen ebenfalls einen Wirkungsgrad von 80 %*.

Werden, wie in Unter-Unterabschnitt „Li-Ionen – Die wichtigsten Eigenschaften“ schon beschrieben, Li-Ionen-Zellen unter niedrigen Temperaturen mittels normalen oder hohen Strömen aufgeladen, so verliert man beim folgenden ebenfalls bei  $-10^{\circ}\text{C}$  stattfindenden Entladevorgang rund 28 % der Gesamtenergie (dieser Wert stammt aus einer Abschätzung aus Abbildung 2.13). Die auch in Abbildung 2.22 dargestellte Gesamtbilanz liefert für die *Li-Ionen-Systeme das allgemein schlechteste Ergebnis von 69 % unter der Annahme von niedriger Umgebungstemperatur* beim Entladen sowie Laden. Daher ist die Temperatur der entscheidende Parameter für Li-Ionen-Batterien. Nach einer eigenen groben Abschätzung mittels Abbildung 2.13 und dem dazugehörigen Kapitel in [1] kann man sich 10 % der Verluste ersparen, wenn man nur die Aufladung bei  $20^{\circ}\text{C}$  durchführt.

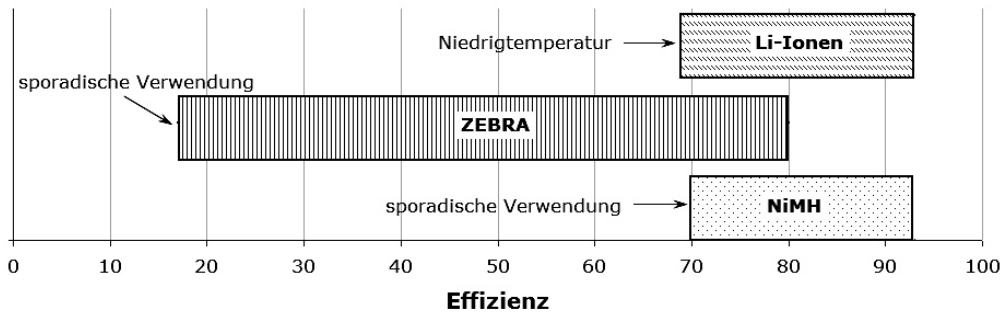


Abbildung 2.23: Vergleich der resultierenden Effizienzbänder der drei Batterietechnologien unter den oben beschriebenen Bedingungen

#### 2.4.4 Hochstrombedingungen – Batterien

Zuletzt wird unter sonstigen Idealbedingungen noch der Entladestrom auf 5 C-Rate erhöht. Laut [1, S. 83] ist bei diesem Strom der allgemeine Ladeverlust bei NiMH-Zellen rund 12 %. Daher bleibt mit *NiMH-Systeme unter Hochstrombedingungen* 85 % der Gesamtenergie am Elektromotor übrig.

Bei diesem Entladestrom wird am  $10\text{ m}\Omega$  Innenwiderstand der ZEBRA-Zelle rund  $1,1\text{ kW}$  verbraucht. Bei der 7-stündigen Fahrt geht daher rund  $8\text{ kWh}$  bzw. rund 21 % der Gesamtenergie bei der Entladung verloren. Neben den üblichen Verluste der Ladeschaltung und der Heizanlage ergibt sich für *ZEBRA-Systeme unter Hochstrombedingungen* nur mehr 62 % der Gesamtenergie am Elektromotor.

Wie in Abbildung 2.12 ersichtlich ergibt sich für Li-Ionen-Zellen bei hohem Entladestrom keine Änderung der Energiebilanz im Vergleich zu den idealen Verhältnissen. Daher stehen 93 % der Gesamtenergie für den Elektromotor zu Verfügung, wenn man Li-Ionen-Systeme unter Hochstrombedingungen verwendet.

#### 2.4.5 Zusammenfassung der Effizienzen – Batterien

Abbildung 2.23 zeigt eine Zusammenfassung der Effizienzwerte der drei Batterietechnologien unter den vier unterschiedlichen Bedingungen. Die NiMH- und vor allem die ZEBRA-Systeme bringen unter sporadischer Verwendung ihr schlechtestes Ergebnis. Bei Li-Ionen-Batterien bringen die niedrigen Temperaturen die größten Einbußen.

## 2.5 Preisentwicklungen der Batterien

Schon allein die derzeitigen Preise der drei Batterietechnologien sind ein sehr gut gehütetes Geheimnis. Zukünftige Trends abzuschätzen ist noch viel schwieriger. Einerseits werden gewisse Lerneffekte durch die erhöhten Stückzahlen den Preis drücken. Auf der anderen Seite werden manche Rohstoffe dadurch begehrter und damit teurer. Zum Beispiel befindet sich der Nickelpreis seit einiger Zeit stark im steigen, da jeder Batterietyp mehr oder weniger von diesem Rohstoff benötigt.

Die NiMH-Systeme brauchen am meisten Nickel und könnten dadurch in den massenstarken Traktionsanwendungen zukünftig einen großen Nachteil erfahren. Die Erhöhung des Nickelpreises ist auch der Grund für die steigenden Preise der NiMH-Batterien in den Jahren 2006 und 2007 wie in Abbildung 2.24 gut ersichtlich ist. Der für das Jahr 2010 prognostizierte sehr niedrige NiMH-Batterienpreis ist aus diesem Grund noch sehr fragwürdig und vielleicht eher als Wunschenken einzuordnen.

Bei der ZEBRA-Technologie spricht die Quelle [15, S. 76] von einem langfristigen Ziel von 140 €/kWh. Laut [24, S. 52] ist heutzutage mit einem Preis von rund 300 €/kWh und in näherer Zukunft mit rund 225 €/kWh zu rechnen.

Bei Li-Ionen-Batterien ist der allgemeine Abwärtstrend der Preisentwicklung in Abbildung 2.24 klar ersichtlich. Für das vergangene Jahr 2007 sprechen die zwei Quellen [7] und [25, S. 23] von zwei sehr unterschiedlichen Preisbändern. Nach der niedrigeren Berechnung sind die Li-Ionen-Systeme schon billiger als die mit NiMH.

Nach allen diesen Prognosen wird das von der USABC (= engl.: United States Advanced Battery Consortium), das ist eine Plattform die mit Forschungsgeldern der amerikanischen Regierung Firmen in aller Welt bei der Neuentwicklung von Batteriesystemen unterstützt, ausgesprochene wirtschaftliche Ziel von keiner Batterietechnologie erreicht.

Die leistungsbezogene Preise hingegen lagen in den Jahren 2006 und 2007 bei NiMH-Batterien ziemlich stabil auf rund 20 €/kW. Bei den Li-Ionen-Systemen ergab sich 2006 laut [11] ein Preisband von rund 60 bis 100 €/kW und im Jahr 2007 laut [7] sogar von rund 10 bis 120 €/kW. Auch bei dieser Berechnung gab es 2007 Li-Ionen-Zellen die billiger als die älteren Kollegen bestehend aus NiMH waren.

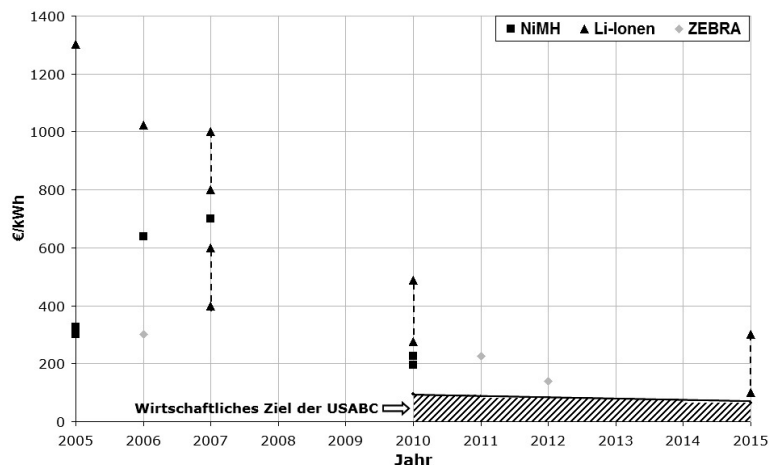


Abbildung 2.24: Derzeitige und zukünftige Preisentwicklung der drei Batterietypen sowie das wirtschaftliche Ziel der USABC (Werte sind gesammelt aus [26], [11], [7], [25, S. 23], [24, S. 52] und [15, S. 76])

## 2.6 Sicherheitsaspekte der Batterien

Manche Batterien im Labor werden bei weitem bessere Leistungswerte liefern als die oben beschriebenen Zellen. Die Anforderungen an ein System sind in der praktischen Anwendung durch den Endbenutzer hingegen um einiges höher. Ganz entscheidend ist die Erfüllung sämtlicher Sicherheitskriterien, vor allem bei der Verwendung in der Mobilität.

### 2.6.1 Sicherheit von NiMH-Batterien

Bedingt durch die eingesetzten chemischen Stoffe — weder Elektrolyt noch Aktivmaterial sind brennbar — sind NiMH-Batterien relativ sicher. Eventuell *austretende Kalilauge oder entzündlicher Wasserstoff* können ein Problem darstellen. Einerseits kann das nach mechanischer Beschädigung des Gehäuses oder andererseits nach Öffnung des Sicherheitsventils bei zu hoher Temperatur geschehen. Ist das Batteriegehäuse defekt so kann der gespeicherte Wasserstoff aus der Legierung austreten. Pro Amperestunde Kapazität sind etwa 0,5 Liter<sup>23</sup> Wasserstoff in der Metallhydridelektrode [1, S. 98]. Im entladenen Zustand ist der Großteil des Wasserstoffs in der positiven Elektrode fest gebunden und kann nicht entweichen. Aus diesem Grund werden NiMH-Batterien nur mit niedrigen Ladezustand transportiert.

Das Ventil muss sich bei erhöhtem Druck in den Zellen öffnen. Dabei entweicht natürlich ein Teil der Kalilauge und sehr leicht entzündlicher Wasserstoff. Zum Glück ist der Wasserstoff auch sehr stark flüchtig. Deshalb besteht die Brandgefahr nur sehr kurz,

<sup>23</sup>bezogen auf Normaldruck und Raumtemperatur

wenn für ausreichende Belüftung der Batterien gesorgt wird. Ein Verursacher so eines Problems kann die defekte Ladeelektronik sein, welche die Zellen mit großen Strömen überladet. Bei einer Umpolung der NiMH-Zellen kann ebenfalls das Ventil sich öffnen. Dieser Effekt ist umso größer, je größer der Strom ist. Auch ein Zellkurzschluss führt zum gleichen Ergebnis. Hier steigt das Risiko mit zunehmender Zellgröße und steigender Zelleistung.

### 2.6.2 Sicherheit von ZEBRA-Batterien

Die Sicherheit der ZEBRA-Batterien wurde durch Überhitzung, Überladung, Kurzschluss, Feuer- und Wassertests sowie sogar durch „Crash Tests“ mehrfach bestätigt. Bei der mechanischen Zerstörung der Batterie wird die gesamte gespeicherte Energie in Wärme umgewandelt. Das Batterieinnere erhitzt sich dabei auf rund 700°C. Aufgrund der guten thermischen Isolierung ändert sich die Außentemperatur dadurch kaum. Es treten keine nennenswerten Mengen Chemikalien aus.

### 2.6.3 Sicherheit von Li-Ionen-Batterien

Größere Systeme mit höherem Gesamtenergiegehalt beinhalten hoch reaktive Materialien, die im Extremfall stark miteinander reagieren können. Die in diesem Fall freiwerdende thermische Energie ist etwa sechs mal so groß wie die elektrisch nutzbare Energie der Zelle [1, S. 133]. Daher kommt es zu einer Zellöffnung mit Flammenbildung (in engl.: „venting with flame“). Aus diesem Grund müssen diese heftigen Reaktionen unbedingt vermieden werden bzw. kontrolliert ablaufen.

Durch den Hersteller können folgende Vorkehrungen in der Zelle getroffen werden:

- Richtige Dimensionierung der Elektroden, so dass die vorhandenen Lithiumatome vollständig aufgenommen werden können und kein metallisches Lithium frei ist.
- Irreversibles Abschalten durch Schmelzung des Separators bei einer bestimmten Temperatur.
- Verwendung von Additiven im Elektrolyten um die negativen Reaktionen zu hemmen oder zu verhindern (in engl.: „flame retardant“).
- Mit Sicherheitsventil ausstatten, dass bei Überdruck kurz öffnet und auch wieder schließt.
- Planung einer Sollbruchstelle, die eine unkontrollierte Explosion vermeiden kann.



Außerhalb der Zelle können folgende Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden:

- Einfügen eines reversiblen Thermoschalters realisiert durch einen PTC-Widerstand, der bei erhöhter Temperatur den Stromfluss minimiert.
- Berücksichtigung einer Spannungskontrolle und Abschaltfunktion im Betrieb und bei der Ladung, um eine Tiefenentladung, Umpolung und Überladung zu vermeiden.

Werden diese Vorschriften eingehalten so ist die Li-Ionen-Zelle, wie der milliardenfache Einsatz zeigt, eine sichere und störungsfreie Energiequelle. Aber auch hier gilt: „Sicherheit hat ihren Preis“.

## 2.7 Umwelt- und Ressourcenproblematik der Batterien

Das Recycling von NiMH-Batterien dient hauptsächlich zur Rückgewinnung der kostbaren Metalle, wie Nickel und Eisen. Die Zellen werden unter Absaugung geöffnet, da der freigesetzte Wasserstoff sonst gefährlich sein könnte. Danach schmilzt man die Metallkomponenten zusammen und verwendet diese dann in der Stahlproduktion weiter. Die Verwertung von NiMH-Batterien kann daher kostendeckend betrieben werden.

ZEBRA-Batterien kann man zu 100 % recycling und diese Leistung wird beim Kauf schon bezahlt. Alle Materialien vor allem Nickel und Eisen werden bei der Produktion von rostfreiem Stahl verwendet [14, Link: “ZEBRA technology“].

Auch beim Recycling von Li-Ionen-Batterien will man das teure Cobalt, Nickel und Kupfer sowie die Gehäusebestandteile wieder gewinnen. Dabei werden die Batterien zerkleinert und thermisch behandelt.

Die Umwelt also rein zu halten ist nicht nur ein Bedürfnis einiger Umweltbewegungen, sondern bedingt durch die steigenden Rohstoffpreise auch immer stärker eines der Wirtschaft. Im folgenden werden die Vorkommen der zwei wichtigsten Elemente der Batterieproduktion etwas näher betrachtet.

Das 22-häufigste Element Nickel ist zu 0,015 % in der Erdkruste vorhanden [22, S. 194]. Die wichtigsten Lagerstätten liegen in Kanada, Kuba, Rußland, Indonesien, den Philippinen und Australien. Die Weltproduktion liegt bei rund 700 000 t/a [22, S. 194].

Die Erdkruste enthält durchschnittlich 0,06 % Lithium und damit ist es das 27-häufigste Element [22, S. 192]. Die bisher weltweit identifizierten Lithiumlagerstätten beinhalten rund 11–13 Millionen Tonnen reines Lithium, davon befinden sich etwa 70 % in Bolivien

und Chile [25, S. 23]. Die weltweite Produktion von Lithium liegt bei rund 50 000 t/a [22, S. 193]. Bei der Produktion einer Lithiumbatterie wird zwischen 40 und 80 g reines Lithium benötigt [25, S. 23].

Wirtschaftlich viel entscheidender als das doch hohe Vorhandensein der wichtigen Bestandteile werden die Preissteigerungen bedingt durch diverse Spekulationen und allgemeines Interesse sein.

## 2.8 Zusammenfassung der unterschiedlichen Batterietypen

Abbildung 2.25 zeigt die jeweiligen spezifischen Energie- und Leistungsdichten im Ragone-Diagramm der NiMH-, ZEBRA- und Li-Ionenzellen gesammelt aus den verschiedenen Literaturen. Laut [11] ist für BEV ein Leistungs- zu Energieverhältnis  $P/E$  von 2–3 am besten. *Dies bedeutet nichts anderes als ein Entladestrom von 2–3 C-Rate.* Die Zellen müssen daher hochstromfähig sein. Diese zwei Verhältnisse sind ebenfalls in Abbildung 2.25 dargestellt. Daher ist in einem mit NiMH-Batterien ausgestatteten Elektrofahrzeug derzeit mit einer spezifischen Energiedichte von maximal 70 Wh/kg und einer Leistungsdichte von maximal 150 W/kg zu rechnen. Die ZEBRA-Zellen mit einem etwas geringeren  $P/E$ -Verhältnis erreichen schon max. 120 Wh/kg und max. 200 W/kg. Die vielversprechenden Li-Ionen-Systeme erreichen Maximalwerte von rund 170 Wh/kg und rund 400 W/kg.

Tabelle 2.4 zeigt eine zusammenfassende Bewertung aller drei Batterietechnologien anhand unterschiedlicher Kriterien. Li-Ionen-Zellen besitzen die höchste Ruhespannung und den größten spez. Energie- sowie Leistungswert aller drei Typen.

Der derzeitige Ladestand SOC ist bei NiMH-Batterien nur mit sehr aufwendiger Beschaltung und dann nur waage bestimmbar. Durch den sehr geringen Innenwiderstand bei hochstromfähigen NiMH-Zellen, kann dieser Typ problemlos große Ströme liefern. Nur etwas schlechter sind die Li-Ionen, aber der hohe und vor allem von der DOD abhängige Innenwiderstand der ZEBRA-Systeme machen sie kaum hochstromfähig.

Das Temperaturverhalten von Li-Ionen-Batterien spielt neben ihrer kalendarischen Lebensdauer die größte Rolle. Etwas verbessern kann man diese Bilanz, wenn man, wie schon besprochen, die Li-Ionen-Zellen bei Raumtemperatur anstatt den vorherrschenden Minusgraden auflädt. Allgemein ist in diesem Zusammenhang noch zu erwähnen, dass es für geringe Selbstentladungsraten wiederum günstig wäre die BEV in der Stillzeit bei möglichst kühlen Temperaturen zu lagern. Daher sollte man nach dem Aufladen der Li-Ionen-Batterien die Umgebungstemperatur des Autos wieder senken.

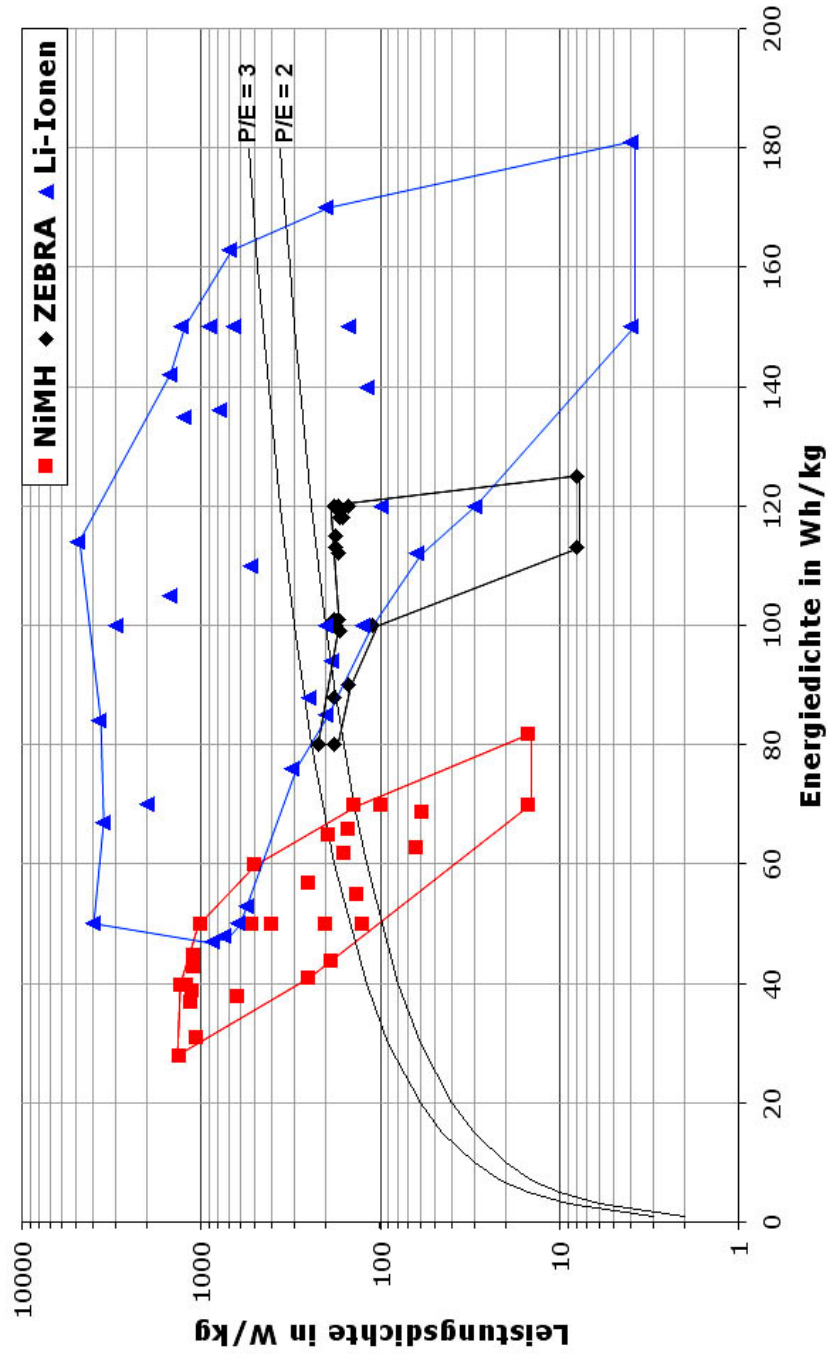


Abbildung 2.25: Ragone-Diagramm mit den drei Batterietechnologien NiMH, ZEBRA und Li-Ionen. Die P/E-Linien stellen die konstanten Verhältnisse Leistung zu Energie von 2 bzw. 3 dar. (Werte sind gesammelt aus [26], [6, S. 229], [11], [7], [27], [28], [21], [29], [30], [22, S. 216], [13], [31], [4, S. 571], [14], [23], [32], [32] und [33])

Kriterien	NiMH	ZEBRA	Li-Ionen
Ruhespannung	–	○	+
spez. Energiewert	–	○	+
spez. Leistungswert	+	○	+
SOC-Bestimmbarkeit	–	+	○
Hochstromfähigkeit	+	–	○
Temperaturverhalten	○	+	–
Selbstentladung	○	–	+
Zyklenfestigkeit/Lebensdauer	+	○	–
Effizienz	+	–	+
Preis	+	○	–
Sicherheit	+	+	–

Tabelle 2.4: Bewertung der drei Batteriesysteme anhand mehrerer Kriterien

Rechnet man bei den ZEBRA-Batterien die umfangreiche Heizenergie beim Stillstand mit ein, so hat dieser Typ die bei weitem höchste Selbstentladungsrate. Aus rein praktischen Überlegungen wird man als Besitzer eines ZEBRA-BEV nur in den wenigsten Fällen einen Tag vorher schon wissen, dass man das Auto braucht und es wieder aus dem „Winterschlaf“ holt. Dieser Punkt ist sicherlich maßgebend für die Verwendung der ZEBRA-Batterien in der mobilen Traktion. In einem doch kleineren Rahmen steht die Selbstentladungsrate der NiMH-Systeme.

Wie schon oben angesprochen ist die kalendarische Lebensdauer und auch bei höherer Entladetiefe die Zyklenfestigkeit bei Li-Ionen-Batterien eher mager. Sie sind damit den anderen Systemen weit unterlegen. Von der anderen Seite zeigen sich die Li-Ionen-Zellen bei der Effizienz. Sie haben, wenn sie bei Raumtemperatur geladen werden, unter jeder Bedingung die Nase vorne. Das komplette Gegenteil bildet die ZEBRA-Batterie, die bis auf die Niedrigtemperaturbedingung die meiste Energie vergeudet.

Die wenigen Informationen bezüglich der Preise der einzelnen Systeme geben Aufschluss, dass die Li-Ionen-Batterien derzeit noch die teuersten sind. Hingegen das zukünftige Einsparungs- und Lernpotential ist auch am größten. Dieser Nachteil kann also bald nichtig sein. Ebenso die bei falscher Handhabung entstehenden Sicherheitsprobleme, die zum Beispiel im Handysektor schon völlig obsolet sind, müssen bei Li-Ionen-Systemen gerätetechnisch verhindert werden. Da haben die zwei anderen Batterietypen mit zum Beispiel überstandenen Crash-Tests schon einiges durchgehalten.

Preis in €/kWh	< 100
Zyklenzahl	1 000 bei 80 % DOD
	1 600 bei 50 % DOD
	2 670 bei 30 % DOD
Lebensdauer	10 Jahre
spez. Energie	150 Wh/kg
spez. Leistung	300 W/kg
Entladeeigenschaften	20 % Verluste bei $-40^{\circ}\text{C}$ und $+50^{\circ}\text{C}$
Normalladung	6 Stunden von 20–100 % SOC
Schnellladung	30 Minuten von 20–70 % SOC
Gesamteffizienz	80 %

Tabelle 2.5: Ziele für den wirtschaftlichen Erfolg der Batterietechnologie (nach [13, S. 9])

Das USABC hat die allgemeinen Ziele für den wirtschaftlichen Erfolg der Batterietechnologie zusammengefasst. Tabelle 2.5 zeigt die wichtigsten Fakten daraus. Diese Ziele zu erreichen wird für alle Technologie äußerst schwierig werden, da jeder Batterietyp ein anderes Kriterium zur Zeit bei weitem nicht erfüllen kann. Viele Unternehmen setzen ihre Hoffnungen derzeit in die Li-Ionen-Batterien kombiniert mit der Nanotechnologie. Am besten für die Zielerreichung, welche entscheidend für die Zukunft der BEV ist, wäre ein Wettlauf verschiedener Lösungen.

### 3 Der Wasserstoffspeicher

Da Wasserstoff kein Primärenergieträger ist, muss dieser aus anderen Quellen wie Sonnenenergie, Kernbrennstoffe oder fossile Brennstoffe erzeugt werden. Der heutzutage meist in Industriegeländen verwendete Wasserstoff wird mit überwiegender Mehrheit aus Erdgas und Erdöl hergestellt (siehe Abbildung 3.1). Dieses soll bedingt durch die immer höher steigenden Ölpreise, den Importabhängigkeiten und der großen CO<sub>2</sub>-Belastungen in Zukunft zu Gunsten der erneuerbaren Energien geändert werden. Zur Versorgung mehrerer BZ-Fahrzeuge, welche landschaftlich verteilt sind, müssen diese Energien in elektrischer Form zur Verfügung stehen. Die Wasserstoffproduktion durch Windkraft- sowie durch PV-Anlagen sind in diesem Sinne zu bevorzugen und werden auch in der Praxis schon überlegt. Die direkte Erzeugung wird dann mittels Elektrolyse realisiert.

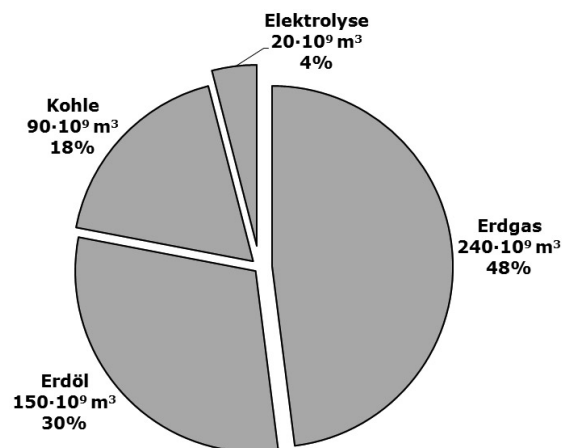


Abbildung 3.1: Rohstoffe bzw. Verfahren der globalen Wasserstoffproduktion - Mengenangaben bei Normbedingungen (nach [34, S. 53])

Abbildung 3.2 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Verfahren zur Wasserstofferzeugung. Die heute möglichen Reformierungen sind die Dampfreformierung (SR), die Autotherme Reformierung (ATR) und die partielle Oxidation (POX). Die Shift-Konvertierung mindert das noch mit rund 10 vol.-% vorhandene CO und erzeugt dadurch weiteren Wasserstoff [35, S. 17]. Danach ist noch rund 1 vol.-% CO im Gas vorhanden [35, S. 17]. Diese Konzentration ist für die Niedrigtemperaturzelle PEM noch immer zu viel. Daher wird im Anschluss noch eine CO-Feinreinigung durchgeführt. Die zurzeit favorisierte selektive katalytische Oxidation (SelOx) oder auch die selektive Methanisierung (SelMeth), das

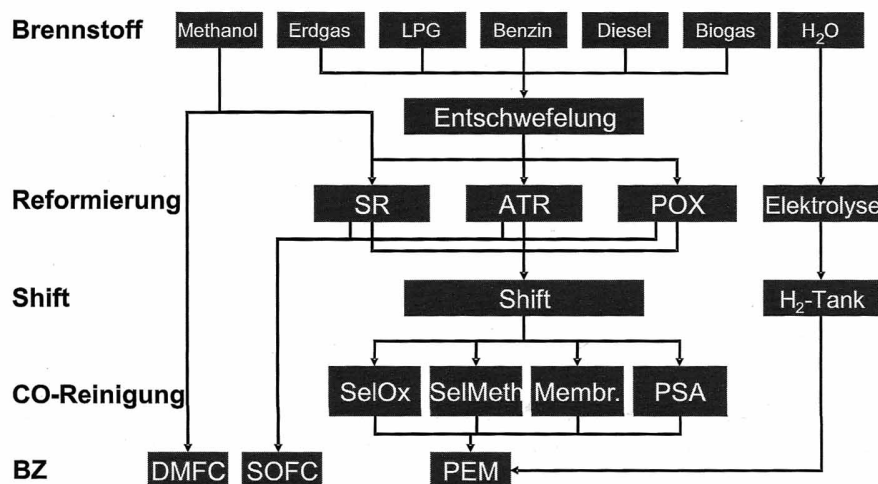


Abbildung 3.2: Übersicht der wichtigsten Verfahren der Wasserstoffherzeugung [35, S. 27]

Membranverfahren (Membr.) sowie die Druckwechseladsorption (PSA = engl.: „pressure swing adsorption“) können dafür verwendet werden. Im Gegensatz dazu können die Hochtemperaturbrennstoffzellen auch mit dem höheren CO-Gehalt umgehen.

Im Falle des BZ-Fahrzeugs kann nur die PEM verwendet werden. Dabei gibt es ebenfalls Bestrebungen im Fahrzeug die Reformierung, die Shiftung und die CO-Feinreinigung zu implementieren. Der systematische Mehraufwand wird deshalb aufgenommen, da dadurch das Tanksystem weiterhin mit Benzin oder Diesel funktioniert. Einerseits würde dieses die Umstellung auf BZ-Autos erleichtern indem die gewohnten Reichweiten mit einer Tankfüllung möglich wären und das Transport- und Verteilungsnetz nicht geändert werden müsste. Andererseits haben umfangreiche „well-to-wheel“ Analysen ergeben, dass nur Wasserstoff als Tankkraftstoff alle Vorteile der BZ garantieren kann, vorzugsweise aus erneuerbaren Quellen. Deshalb wird im folgenden nur auf H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeuge näher eingegangen, welche auch einen H<sub>2</sub>-Tank besitzen.

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Ablaufkette der H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeuge, dann wie schon bei den Batteriespeicher zuvor auf die Gesamteffizienz, die Preisentwicklung, das Entwicklungspotential, die Sicherheitsaspekte sowie die Umwelt- und Ressourcenproblematik der Wasserstoffkette eingegangen.

### 3.1 Ablaufkette der H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeuge

In diesem Abschnitt wird die komplette Ablaufkette für die Benutzung eines H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeugs beschrieben. Mit H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeuge ist gemeint, dass in das Auto nur reiner

Wasserstoff getankt wird. Für diese Analyse wird die Energie nur aus erneuerbaren Quellen geschöpft, da in den betrachteten zukünftigen Zeitspannen diese Lösung anzustreben ist. Die zur Zeit einzig relevante Möglichkeit dabei bietet die **Elektrolyse** von Wasser mittels elektrischer Energie aus Wasser-, Wind- und Solaranlagen.

Anschließend wird der Wasserstoff mittels einer **Aufbereitung** komprimiert bzw. verflüssigt um höhere volumetrische Energiedichten zu erhalten. Je nach lokalen Gegebenheiten muss dieser aufbereitete Wasserstoff **transportiert und verteilt** um dann in den **mobilen Speicher** des Autos getankt zu werden. Im H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeug wandelt das Herzstück, die **Brennstoffzelle**, mit Hilfe einiger **Nebengeräte** den Wasserstoff und den Umgebungssauerstoff in elektrischer Energie für den Elektromotor um.

### 3.1.1 Elektrolyse

Die Elektrolyse ist die Zersetzung von Wasser durch Beifügung von elektrischer Energie mit einer Gleichspannung von 1,229 V bei 20°C nach der Formel  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  [1, S. 256]. In einem realen System werden Spannungen zwischen 1,5 und 2,0 V benötigt und das erzeugte Gasvolumen an Wasserstoff und Sauerstoff ist der Ladungsmenge direkt proportional. Typisch braucht man rund 50 kWh/kgH<sub>2</sub> für die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse [34, S. 55].

Der Elektrolyseur ist sehr ähnlich aufgebaut wie die in Unterabschnitt 3.1.5 beschriebene PEMFC. Einzig die Elektroden sind etwas anders aufgebaut, da hier das sehr reine Wasserstoffgas im Gegensatz zur PEMFC möglichst schnell „rausgeblasen“ werden sollte. Auch sind die Nachteile der Membranbefeuchtung und der Kühlung hier kein Problem, da sich die Anode komplett im Wasser befindet. Einziges Problem ergibt sich durch die Existenz von Wasserdampf, welcher nicht mit dem Wasserstoff vermischt werden sollte.

Interessante Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Erbauung eines Hochdruckelektrolyseurs mit Ausgangsdrücken von 150 bar oder mehr. Für die weitere Druckerhöhung ist dann nicht mehr so viel Energie notwendig.

### 3.1.2 Aufbereitung des Wasserstoffs

Bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von 20°C hat Wasserstoff eine Dichte von 0,09 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> und einen Energiegehalt von 120 MJ/kg [13, S. 137]. Diese geringe volumetrisch Energiedichte macht es erforderlich den Wasserstoff aufzubereiten um höhere Speicherdichten zu erlangen. Zwei Methoden sind heutzutage üblich — die Kompression und die Verflüssigung.



## Kompression

Hierbei wird der Wasserstoff in mehreren Stufen auf bis zu 700 bar zusammengedrückt. Die Dichte erhöht sich damit auf rund  $40 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  [13, S. 139].

Die ersten Systeme wurden für rund 250 bar ausgelegt. Heutzutage sind schon die ersten Systeme mit 700 bar funktionstüchtig. Eine weitere Druckerhöhung wird auf Grund der Gasgesetze keinen wesentlichen Vorteil mehr bringen. Für die Verdichtung eines Kilogramms  $\text{H}_2$  auf 700 bar benötigt man rund 5 kWh Energie [34, S. 72].

## Verflüssigung

Wasserstoff wird unter 20,27 K bzw.  $-252,88^\circ\text{C}$  flüssig und erhöht damit die Dichte auf rund  $50\text{--}71 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  (Werte für 1 und 10 bar Tankinnendruck) [35, S. 57].

Um diesen Zustand zu erreichen wird meist der **Claude-Prozess** durchgeführt. Hierbei wird das auf Normaltemperatur befindliche Wasserstoffgas zuerst komprimiert und dann auf 72 K mittels flüssigen Stickstoff heruntergekühlt. Durch die nachträgliche Expansion erreicht der Wasserstoff seinen Siedepunkt und wird flüssig. Der anschließende und notwendige Änderungsprozess des Kernspins ist leider exotherm und verursacht noch weitere Verluste. Die Verflüssigung eines Kilogramms Wasserstoff benötigt rund 12,5–15 kWh Energie [34, S. 71].

### 3.1.3 Transport und Verteilung

Wenn Wasserstoff an lokalen Tankstellen mit Erdgas oder Elektroenergie erzeugt wird, ist keine neue landesweite Infrastruktur erforderlich. Bei einer zentralistischen Wasserstoffherzeugung jedoch müssen die vielen Tankstellen beliefert werden. In Frage kommen dazu in erster Linie Tankcluster für Flüssigwasserstoff und Pipelines sowie Lastzüge für Hochdruckwasserstoff.

Die Tankcluster mit Flüssiggas sind zur Zeit die bevorzugte Lieferoption. Durch die Verflüssigung und den Transport durch Verbrennungskraftmaschinen ist die betrachtete Energiebilanz in diesem Fall sehr mager. Dennoch ist diese Methode für Wasserstoffabnehmer mit mittlerem Bedarf noch immer die kostengünstigste Variante. Wird hingegen eine flächendeckende Verteilung im großen Maße angestrebt, so kann der Laster mit Flüssigwasserstoff im Tank nicht mehr der billigste und vor allem nicht die beste Lösung sein.

Die Pipelines sind, das sieht man an der heutigen Erdöl- und Erdgasversorgung sehr gut, die billigste Lösung, wenn große Mengen abgenommen werden. Weltweit und vor allem in den USA gibt es zwischen speziellen Erzeugern und Industriegebieten kurze Pi-

pelines für Druckwasserstoff. Da solche Pipelines aufwendiger produziert werden müssen um den leicht flüchtigen Wasserstoff einzusperren und auch mit seiner Aggressivität fertig zu werden (z.B.: Stahl wird mit der Zeit spröde), kosten sie mit rund 670 000 €/km sehr viel in der Anschaffung [34, S. 76]. Aus diesem Grund und da die Entwicklung der Wasserstoffwirtschaft zeitlich und vor allem örtlich noch fraglich ist, werden Pipelines zumindest in den nächsten zwei Jahrzehnten wohl nicht das Haupttransportmittel sein.

Für das frühe Stadium der Wasserstoffwirtschaft sind dagegen Lastzüge mit Drückbehälter die beste Lösung, da sie flexibel und bei größeren Mengen kostengünstiger sind. Problematisch ist die geringe Wasserstoffmenge in einem Tank und der dadurch bedingte massenmäßig große Leertransport. Außerdem wären sehr viel mehr Laster auf der Straße unterwegs als bisher, was Sicherheitsprobleme mit sich bringen kann.

Keine der Lösungen ist demnach auf kurze Sicht optimal. Vielleicht ist doch eine dezentrale Erzeugung mittels Erdgas oder der ökologisch besseren Variante mit Elektrolyse aus erneuerbaren Energien anzustreben. In dieser Arbeit wird weiterführend nur auf eine *lokale Produktion mittels Elektrolyse* eingegangen und die Probleme des Transports und der Verteilung werden nicht einbezogen.

### 3.1.4 Mobile Speicherung

Die Anforderungen an ein Speichersystem in mobilen Anwendungen sind:

- hohe volumetrische Speicherdichte
- hohe gravimetrische Speicherdichte
- hohe Sicherheit
- hohe Lebensdauer
- keine Nutzungseinschränkungen
- schnelle und einfache Betankung
- niedrige Kosten

Die sehr geringe volumetrische Energiedichte macht die Aufgabe der mobilen Speicherung sehr schwer. Im folgenden werden die möglichen Speichersysteme und Techniken der Dichtenerhöhung kurz ausgeführt.

### **Druckwasserstofftank CHG**

Die heute üblichen Tanks können auf Grund ihrer zylindrischen Form, Drücke bis zu 700 bar Stand halten. Wie schon erwähnt, würde eine weitere Druckerhöhung keine höheren Dichten ergeben. Bei 700 bar besitzt Wasserstoff eine Dichte von rund  $40 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  [13, S. 139].

Die Hochdrucktanks vom Typ 3, welche sich für den Einsatz in BZ-FZ sehr gut eignen, bestehen aus einem Aluminiumliner im Inneren und einem Kohlefasermantel [24, S. 135]. Neben den Füllleitungen mit Filter und den Tankventilen besitzen diese Speicher ebenfalls Druck- und Temperatursensoren sowie dementsprechende Regler. Für das kontrollierte Abblasen des Wasserstoffes gibt es so genannte Abblaseleitungen.

Eine Schnellbetankung derartiger Speicher ist heute in wenigen Minuten möglich [35, S. 127]. Dabei erwärmt sich das einströmende Gas, was hohe thermische Anforderungen an die Behälter stellt. Bei der Entnahme müssen ein oder mehrere Druckregler das Gas auf den Betriebsdruck von etwa 3 bar herunterregeln.

Dieses System ist für die Zukunft zu favorisieren und mit dem folgend beschriebenen Flüssigwasserstofftank das zur Zeit meist verwendete Speichermedium im mobilen Bereich.

### **Flüssigwasserstofftank LHG**

Wasserstoff wird unter 20,27 K bzw.  $-252,88^\circ\text{C}$  flüssig und erhöht damit die Dichte auf rund  $50 - 71 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$  (Werte für 1 und 10 bar Tankinnendruck) [35, S. 57].

Das doppelwandige ebenfalls meist zylindrische, da diese Form nach der Kugel das beste Volumen zu Oberflächen Verhältnis besitzt, Gefäß besteht aus Stahl oder Aluminium. Die innere Wand ist mit mehreren, insgesamt rund 5 cm dicken, wärmeisolierenden Schichten aus dünnen Aluminium- oder Plastikfolien, welche mit Aluminium, Gold oder einem anderen stark reflektierenden Material beschichtet sind, ummantelt [24, S. 137]. Zwischen den Wänden ist noch ein Füllstoff meist aus Seide oder Nylon.

Über eine spezielle Füllkupplung wird der Speicher mit flüssigem Wasserstoff betankt. Das Gas gelangt über eine doppelwandige vakuumisolierte Füllleitung in den Behälter. Das Problem dabei ist, dass zuvor das gesamte Tanksystem im Fahrzeug ebenfalls auf die kryogene Temperatur gebracht werden muss, was große Verluste verursacht. Laut [36, S. 101] ist dies seit 1997 durch ein neues Kupplungselement nicht mehr notwendig.

Speichersystem	Reichweitenleistung	
	volumetrisch	gravimetrisch
	km/Liter	km/kg
CHG, 700 bar	1,9	4,3
LHG	2,2	3,3
MH	3,3	3,3

Tabelle 3.1: Übersicht der volumetrischen und gravimetrischen Reichweitenleistung für typische Fahrzeuge mit Druckwasserstoff- und Flüssigwasserstofftanks sowie reversiblen Metallhydridspeicher [24, S. 141]

Zur Wasserstoffentnahme wird der flüssige  $H_2$  durch einen elektrischen Heizer (rund 2–3 W) im Tank verdampft und strömt über ein elektromagnetisches Absperrventil in Richtung BZ [37, S. 837]. Bevor er diese erreicht wird der tiefkalte Wasserstoff über einen Wärmetauscher durch das Kühlwasser erwärmt und auf Betriebstemperatur gebracht.

Diese Tanks sind sehr gut isoliert und deshalb gibt es für Vielfahrer kaum Verluste. Steht das Fahrzeug jedoch längere Zeit still, verdampft etwas Wasserstoff und erhöht damit den Innendruck des Tankes. Wird der zulässige Betriebsdruck von maximal 10 bar überschritten, so muss ein Sicherheitsventil ein Teil des Wasserstoffes ablassen — dies sind die so genannten „Boil-Off“-Verluste [35, S. 126].

Zum Beispiel der 90 kg schwere kryogene Tank entwickelt von GENERAL MOTORS CORPORATION fasst rund 4,6 kg Flüssigwasserstoff und verliert rund 4 %/Tag [34, S. 71]. Andere Quellen sprechen von „Boil-Off“-Verlusten im Bereich von 1–5 %/Tag [24, S. 137].

Flüssigwasserstoffspeicher werden deshalb aus Gewichts- und Platzgründen überwiegend bei größeren und leistungsstarken Fahrzeugen zum Einsatz kommen.

### Reversibler Metallhydridspeicher MH

Diese Metalle absorbieren Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen und geben ihn bei höheren wieder ab. Meist werden, ähnlich wie bei NiMH- oder Li-Ionen-Zellen, Mischungen aus Magnesium, Titan, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Lanthan oder selten Erden verwendet. Diese Hybridbildner kann man, wenn man sie nicht durch Fremdatome wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Methan verschmutzt, einige tausendmal problemlos wiederaufladen.

Die Einbindung des Wasserstoffs in das Metall läuft exotherm ab, deshalb und vor allem durch die geforderte sehr kurze Tankzeit benötigt man ein Kühlungssystem bei der Betankung oder einen vorgekühlten Wasserstoff. Will man zum Beispiel einen 6 kg  $H_2$ -Tank in 3 Minuten voll füllen, so entstehen rund 800 kW Wärmeleistung, die weit über

der typischen Machbarkeit von 100 kW im mobilen Bereich liegen [37, S. 839]. Je nach verwendeten Hydridmaterialien benötigt man zur Entnahme des Wasserstoffs ein Heizsystem. Dies kann zumindest zum Teil durch die Abwärme der BZ erfolgen. Allgemein gibt es die so genannten Tieftemperatur-, welche bei rund 50°C den Wasserstoff freigeben, und die Hochtemperaturmetallhydride, welche schon Temperaturen bis rund 300°C benötigen.

In Tabelle 3.1 erkennt man den Vorteil der höheren volumetrischen Speicherfähigkeit gegenüber den zwei anderen Speichersystemen. Der große Nachteil dieser Speicher ist ihr hohes Gewicht. Für jedes Kilogramm Wasserstoff wird der Tank um 50 kg schwerer und damit macht die Speicherkapazität gerade mal 2 % des Gesamtgewichts aus [34, S. 73]. Weiters sind die Materialkosten hoch und eine aufwendige Tankstelleninfrastruktur wäre notwendig.

### **Chemischer Hydridenspeicher**

Chemische Hydride sind Materialien, die Wasserstoff binden und in einem chemischen Prozess (Hydrolyse) wieder freisetzen<sup>1</sup>. Am bekanntesten ist *Natrium-Borhydrid* (NaBH<sub>4</sub>) mit einer ähnlichen H<sub>2</sub>-Dichte von rund 36 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> wie ein 700 bar Druckspeicher [38, S. 300]. Vorteilhaft ist, dass dieses Material in Wasser gelöst ist und damit in flüssiger Form vorliegt und der Tankvorgang dadurch einfach möglich ist. Mittels Katalysator im Auto wird dann der Wasserstoff abgespaltet und erzeugt dadurch zum Nachteil hohe Wärmemengen. Außerdem muss das verbrauchte Material entsorgt und regeneriert werden. Erzeugt wird NaBH<sub>4</sub> direkt aus Erdgas, was jedoch einen hohen energetischen Aufwand zur Folge hat und damit der Wirkungsgrad dieses Pfads sehr schlecht abschneidet.

### **Carbon-Nanofaserspeicher CNF**

Hier wird der Wasserstoff entweder bei sehr niedrigen Temperaturen (rund 77 K) oder unter Umgebungstemperatur in graphitischen Kohlenstoff-Nano-Faser-Strukturen eingelagert<sup>2</sup> [36, S. 92]. Diese Technologie befindet sich gerade im Entwicklungsstadium und es gibt trotz hoher Speicherdichten (sogar höher als bei Flüssigwasserstoffbehälter) noch keinen für ein BZ-Fahrzeug ausreichenden Tank.

#### **3.1.5 Brennstoffzellen**

Unmittelbar nach der Erfindung der Voltasäule um 1800 von Alessandro Volta entdeckte man ebenfalls die elektrolytische Zersetzung des Wassers und damit das Prinzip der

---

<sup>1</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 293ff]

<sup>2</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 289ff]

Brennstoffzelle. Doch trotz dieser langen Geschichte fand die BZ erst im Zeitalter der Raumfahrt und der Mondexpeditionen erste praktische Anwendungen.

Brennstoffzellen wandeln, wie elektrochemische Elemente, chemische Energie direkt in elektrische Energie und Wärme um. Der Wärmeanteil ist bei den unterschiedlichen Brennstoffzellen meist größer als bei den Batterien. Sie kehren den Prozess der Elektrolyse um und brauchen daher wasserstoffhaltiges Gas und Sauerstoff, der zu 21 % auch in Luft enthalten ist. Dabei trennt der Elektrolyt die beiden Gase voneinander und verhindert dadurch eine explosionsartige Reaktion. Lediglich die Ionen eines Partners können diffundieren. Welche Ionen das sind, hängt von der BZ-Type ab. Im Allgemeinen besitzen sie einen hohen Wirkungsgrad und sind seit den letzten Jahren in Verbindung mit elektrischer Antriebstechnik großes Gesprächsthema.

Gleich wie bei der elektrochemischen Zelle wird die negative Elektrode — bei allen BZ ist dies die Brennstoffelektrode — Anode und die positive Elektrode — bei allen BZ ist dies die Sauerstoffelektrode — Kathode bezeichnet.

Generell sind bei Brennstoffzellen der Strom von der Größe der Elektroden und die Leistung von der verwendeten Zellenzahl abhängig.

Folgende Typen sind derzeit in der Weiterentwicklung [38]:

- AFC (= engl.: „Alkaline Fuel Cell“) – Alkalische Brennstoffzelle: Elektrolyt besteht aus wässriger Kalilauge, welche die Sauerstoffionen leitet. Temperaturen zwischen 60 und 120°C und Leistungen von 1 bis 10 kW sind möglich.
- PEMFC (= engl.: „Proton Exchange Membrane Fuel Cell“) – Polymermembranbrennstoffzelle: Elektrolyt ist ein fester Polymermembran, welcher die Wasserstoffionen (Protonen) durchlässt. Temperaturen zwischen 20 und max. 180°C und Leistungen von 1 W bis 100 kW sind möglich.
- DMFC (= engl.: „Direct Methanol Fuel Cell“) – Direktmethanolbrennstoffzelle: Elektrolyt ist ebenfalls ein fester Polymermembran, welcher die Wasserstoffionen durchlässt. Temperaturen zwischen 20 und 90°C und Leistungen von 1 bis 100 W sind möglich.
- PAFC (= engl.: „Phosphoric Acid Fuel Cell“) – Phosphorsäurebrennstoffzelle: Elektrolyt besteht aus Phosphorsäure, welche die Wasserstoffionen durchlässt. Temperaturen zwischen 160 und 220°C und Leistungen von 10 bis 1000 kW sind möglich [22, S. 151].

- MCFC (= engl.: „Molten Carbonate Fuel Cell“) – Schmelzkarbonatbrennstoffzelle: Elektrolyt besteht aus geschmolzene Karbonate, welche die Sauerstoffionen leitet. Temperaturen zwischen 600 und 650°C und Leistungen von 100 bis 10 000 kW sind möglich [22, S. 151].
- SOFC (= engl.: „Solid Oxide Fuel Cell“) – Festbrennstoffzelle: Elektrolyt besteht aus keramischen Material, welches die Sauerstoffionen leitet. Temperaturen zwischen 800 und 1000°C und Leistungen von 5 bis 10 000 kW sind möglich.

Als Energielieferant des Antriebsstranges bei mobilen Anwendungen, wie PKW, ist die durch ihren idealen Temperatur- und Leistungsbereich ausgezeichnete PEM-Brennstoffzelle zur Zeit zu favorisieren. Deshalb wird im Folgenden nur auf diesen Typus näher eingegangen.

### **PEM – Verwendete Materialien**

Die für den mobilen Bereich ausgezeichnete PEM-Brennstoffzelle besteht aus folgenden wichtigen Elementen. Das Elektrolyt, der Katalysator und die Bipolarplatten bilden die Grundstruktur.

**Elektrolyt** Als Elektrolyt dient hier der rund 0,1 mm dicke und feste Polymermembran bestehend aus einem modifizierten Teflon mit einer spezifischen Leitfähigkeit von rund 0,1 S/cm<sup>2</sup> [24, S. 95]. Entscheidend für die Leistungsdichte des gesamten Stacks ist, dass der Membran hohe Stromdichten zulässt.

Die Weiterleitung der H<sup>+</sup>-Ionen von der Anode zur Kathode funktioniert nur in einem richtig eingestellten Wasserhaushalt<sup>3</sup>. Je nach verwendeten Membran benötigt man zwischen rund 30 und 50 % Wassergehalt. Es muss daher gewährleistet sein, dass nur das durch die gerade ablaufende Reaktion entstandene Wasser abtransportiert wird und nicht mehr. Dabei hängt die produzierte Wassermenge pro Zeiteinheit von der momentanen Stromstärke der Zelle ab. In der Regel werden daher beide Reaktionsgase vorzugsweise bei Arbeitstemperatur vorher mittels einem Wasserkreislauf befeuchtet und daher muss das verwendete Wasser sehr rein sein, sonst werden die Membrane mit Fremdatome verschmutzt. Dieser Wasserkreislauf dient ebenfalls zur Kühlung der gesamten BZ<sup>4</sup>. Letztendlich wird der erlaubte Temperaturbereich ebenfalls durch das Wasser stark begrenzt. Bei Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt und über dem Siedepunkt des Wassers ist daher kein Betrieb möglich. Daher muss bei BZ-FZ das Kühlsystem viel größer dimensioniert werden als bei den üblichen Verbrennungsmotoren.

---

<sup>3</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 75ff]

<sup>4</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 90ff]

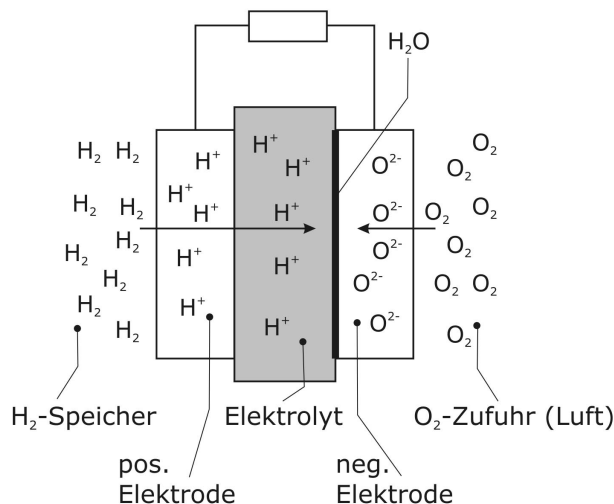


Abbildung 3.3: Aufbau einer Brennstoffzelle mit protonenleitenden Elektrolyten (nach [1, S. 257])

Eine relativ neue Entwicklung der Membranen durch die deutsche Firma PEMEAS erlaubt einen Betrieb bis max.  $180^{\circ}\text{C}$  statt den bisher erlaubten  $80^{\circ}\text{C}$  [1, S. 259]. Diese Membranen bestehen aus Polybenzimidazol (PBI) und sind mit Phosphorsäure statt Wasser gefüllt [35, S. 12]. Deshalb kommt es bei diesen hohen Temperaturen zu keiner Austrocknung und erleichtert damit das Wärmemanagement erheblich. Außerdem kann diese Zelle auch mit weniger reinem Wasserstoffgas arbeiten und macht daher eine CO-Feinreinigung auf keinen Fall mehr notwendig. Aus diesen Gründen wird das Gesamtsystem weniger komplex und dadurch billiger. Zusätzlich erhöht sich der Wirkungsgrad der gesamten BZ.

**Katalysator** Um diese Membranen sind poröse Schichten aus Kohlefasern — die so genannten **Gasdiffusionsschichten** (in engl.: „Gas Diffusion Layer“, GDL) — mit einer Dicke von rund  $100\ \mu\text{m}$  angebracht [24, S. 111]. Auf diesen Fasern ist ebenfalls der notwendige Edelmetallkatalysator, heutzutage meist das kostenintensive Platin, mit rund  $0,5\ \text{mg}/\text{cm}^2$  Membranfläche mittels kleinen Rußteilchen aufgetragen [1, S. 260]. Dieser Katalysator ermöglicht die Reaktion der Gase bei der Betriebstemperatur und leiten die frei werdenden Elektronen ab. Es wird noch immer versucht die notwendige Menge des Platins aus Kostengründen zu minimieren, da pro Kilowatt Leistung der BZ ungefähr ein Gramm Platin, welches rund  $36\ \text{€}$  kostet, benötigt wird [39].

Nur an der so genannten **Dreiphasengrenze**, bei der der gasförmige Brennstoff, der quasi-flüssige Polymer und der feste Katalysator zusammenkommen, funktionieren die gewünschten Reaktionen. Da das Platin sehr empfindlich gegen CO-Verunreinigungen ist und dadurch inaktiv wird, benötigt man für diesen Zellentyp sehr reinen Wasserstoff,



welcher speziell erzeugt oder gereinigt werden muss. Manchmal wird auch eine Mischlegierung von Ruthenium und Platin verwendet um die Empfindlichkeit etwas zu senken. Wurde die BZ einmal mit zu viel CO betrieben, so kann sie mittels deutlicher Temperaturerhöhung kurzzeitig wieder gereinigt werden.

**Bipolarplatten** Über die abschließenden **Bipolarplatten**<sup>5</sup>, bestehend aus Graphit oder manchmal auch aus korrosionsfesten Metallen, werden der Brennstoff und das Oxidationsmittel zugeführt und das entstehende Wasser abgeführt. Ebenfalls leiten die Platten den elektrischen Strom, führen die Kühlflüssigkeit und dichten die Zellen ab.

Die gesamte funktionsfähige Anordnung, wie in Abbildung 3.3 ebenfalls dargestellt, ist dann 800–900  $\mu\text{m}$  dick [1, S. 259]. In einer typischen Anwendung werden mehrere Hundert solcher Schichten zu einem *Brennstoffzellenstack* hintereinander geschaltet. Diese modulare Bauweise ermöglicht eine hohe Flexibilität, da die gewünschte Leistung einfach produziert werden kann. Aus der Zahl der Zellen ergibt sich die Gesamtspannung und aus der Fläche der einzelnen Zelle die Stromstärke des gesamten Stacks.

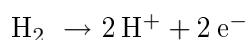
Ab einer bestimmten Größe einer Brennstoffzellenfläche treten Probleme mit der Gleichverteilung der Gase auf, welche zu einer ungleichen Temperaturverteilung führen und sich so genannte „Hot Spots“ bilden. Diese zerstören einen Bereich der Zelle nachhaltig und die Stromdichte erhöht sich dadurch auf der restlichen Fläche noch mehr. Aus diesem Grund ist die Stromstärke limitiert. Die Zahl der Zellen und damit die Gesamtspannung kann leichter erhöht werden, wenn man die Gleichversorgung aller Brennstoffzellen gewährleisten kann.

Die maximale Leistung des gesamten BZ-Stacks wird durch die schwächste Zelle vorgegeben, da dort Spannungsinstabilitäten auftreten. Diese müssen erkannt werden, da sonst die Spannung absinkt und sogar schlagartig umgepolt wird.

## PEM – Reaktionsgleichungen

Wenn der äußere Stromkreis geschlossen ist, wird an der positiven Elektrode (Anode) ein Wasserstoffatom durch Abgabe von zwei Elektronen zu einem Wasserstoffion.

Positive Elektrode:



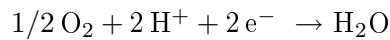
Diese  $\text{H}^+$ -Ionen sind in der Lage durch den Elektrolyten zur negativen Elektrode (Kathode) zu diffundieren. Die Elektronen müssen den Weg über den geschlossenen Stromkreis

---

<sup>5</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 94ff]

nehmen. An der Kathode dann reagieren die  $H^+$ -Ionen mit den Elektronen und Sauerstoff zu Wasser.

Negative Elektrode:



Gleich wie in Unterabschnitt 2.1.2 theoretisch beschrieben ergeben sich für diese Reaktionen eine freie Reaktionsenthalpie von  $\Delta G = -237,3 \text{ kJ/mol}$  bei Standardbedingungen und damit ein maximaler elektrochemischer Wirkungsgrad von rund  $\eta_{max} = 0,83$  [24, S. 123]. Die theoretische Ruhespannung ergibt somit  $U_{0,th} = 1,23 \text{ V}$ , nicht weiter verwunderlich ist dies ebenfalls die ideal erforderliche Spannung bei der Elektrolyse. Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau und die gerade besprochenen Reaktionen einer PEMFC. Für eine Stromstärke von  $1 \text{ A}$  werden in einer einzelnen PEMFC pro Minute rund  $7 \text{ cm}^3$  Wasserstoff und rund  $3,5 \text{ cm}^3$  Sauerstoff benötigt [24, S. 161].

### PEM – Die wichtigsten Eigenschaften

Im folgenden werden die wichtigsten Verhalten der PEM-Brennstoffzelle im Betrieb näher beschrieben. Dabei wird der erlaubte Temparturbereich vom  $-25$  bis  $45^\circ\text{C}$  nicht verlassen.

**Energie- und Leistungswerte:** Diese BZ sind mit hohen Leistungsdichten von rund  $1000 - 2000 \text{ W/kg}$  realisierbar [2, S. 1486], [13, S. 128] und [37, S. 834]. Werden die PEMFC mit Luft als Oxidationsmittel versorgt, so erreichen sie eine Flächenleistung von rund  $1 \text{ W/cm}^2$  bei einer Stromdichte bis zu  $1 \text{ A/cm}^2$  [24, S. 134]. Andere Quellen sprechen von minimal  $0,62 \text{ W/cm}^2$  [40, S. 31] und bis zu  $1,5 \text{ A/cm}^2$  [15, S. 143].

**Nenn- und Leerlaufspannung:** Die Leerlaufspannung erreicht auf Grund von geringen Oxidationen von Platin und diversen Verunreinigungen die theoretische Ruhespannung nicht, sondern ist bei PEMFC rund  $1,17 \text{ V}$  [24, S. 128]. Abbildung 3.4 zeigt das Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle.

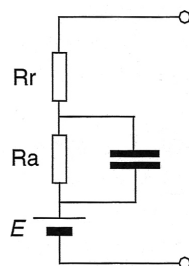


Abbildung 3.4: Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle [38, S. 62]

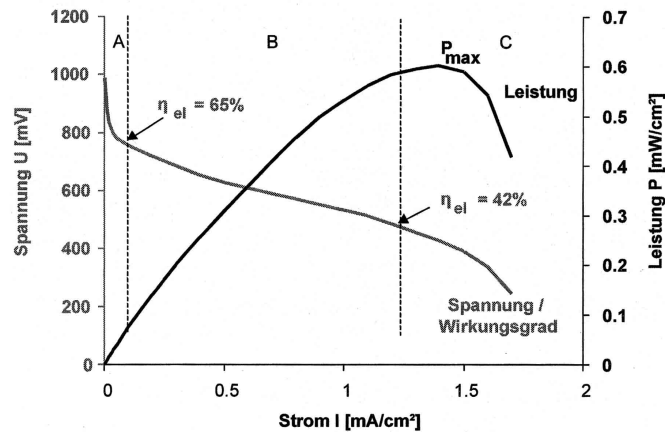


Abbildung 3.5: Die Entladespannung und die Leistung einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Entladestroms [40, S. 36]

**Entladeeigenschaft:** Im Gegensatz zu den Akkumulatoren sind die Entladeeigenschaften der BZ völlig unabhängig vom Ladestand des Energiespeichers, wenn dieser nicht ganz leer ist. Hingegen mit steigender Stromdichte nimmt die tatsächliche Zellspannung weiter ab. Abbildung 3.5 zeigt dieses Phänomen sehr gut. Grund dafür sind folgende drei Überspannungen.

Bei kleinen und mittleren Stromdichten spielt die **Aktivierungsüberspannung** die dominierende Rolle (in Abbildung 3.5 der Bereich A). Vor allem an der Kathode fließen die Elektronen durch die Phasengrenzflächen zwischen Elektroden, Katalysator und Elektrolyt bedingt durch eine notwendige Aktivierungsenergie nur sehr langsam. Der Platin-katalysator soll diesen Effekt bestmöglich unterbinden. Bei höheren Temperaturen wird die erforderliche Aktivierungsenergie ebenfalls niedriger.

Bei höheren Stromdichten fällt die Spannung beinahe linear mit der steigenden Stromdichte. Dieser im allgemeinen sehr große Bereich B in Abbildung 3.5 wird daher von der so genannten **Widerstandsüberspannung** beherrscht und die BZ kann demnach als Spannungsquelle mit Ausgangswiderstand beschrieben werden. Der Widerstandswert wird großteils durch den Elektrolyten bestimmt.

Ab einer bestimmten Stromdichte können nicht mehr genug Reaktionspartner an die Elektroden herangeführt werden — es dominiert die **Diffusionsüberspannung** (in Abbildung 3.5 der Bereich C). Die Spannung bricht dabei stark ein und es ergibt sich ein Diffusionsgrenzstrom. Dieser Einbruch kann durch optimale Elektrodenstrukturen mit hoher Porosität günstig beeinflusst werden.

Praktisch ergeben sich dadurch Spannungen von 0,5–1,1 V/Zelle [24, S. 128]. Wie oben beschrieben sinkt die Zellspannung zwar mit steigender Stromdichte stetig, aber bis zur Wirkung der Diffusionsüberspannung steigt die Leistungsdichte, wie in Abbildung 3.5 ersichtlich, an. Daher erreicht die PEM-Zelle ihre maximale Leistung bei rund 0,4–0,5 V. Bei einer weiteren Stromerhöhung sinkt die Leistungsdichte wieder. Bei Nennlast wird die maximale Zellspannung bei einer Betriebstemperatur von 80°C erreicht [24, S. 130].

Der reale Wirkungsgrad einer BZ hängt von der Zellspannung und damit von der Stromdichte ab. Es ergibt sich  $\eta_{real} \approx 0,67 \cdot U_{real} / V$  [24, S. 123]. Wie in Abbildung 3.5 ersichtlich fällt die Zellenspannung mit steigender Stromdichte und damit der Wirkungsgrad. Mit der obigen Formel und dem möglichen Zellspannungsbereich ergeben sich Wirkungsgrade der BZ zwischen rund 0,34 und 0,74.

## PEM – Alterungsmechanismen

Voraussetzung für eine optimale Betriebsdauer der BZ ist die ausreichende Versorgung der Membrane mit Wasser, welches vor Verdampfung und Erfrierung zu schützen ist. Ebenfalls muss der Brennstoff aus reinen Wasserstoff, also mit sehr geringem CO-Anteil, bestehen. Auch unter diesen optimalen Betriebsbedingungen erfolgt bei der PEMFC eine *chemische Degeneration*, welche trotz intensiver Forschung bis jetzt noch nicht vollständig erklärbar ist. Daher ergibt sich eine Lebensdauer von rund 5 500 h oder 80 000 km [37, S. 835f].

### 3.1.6 Nebengeräte in einem H<sub>2</sub>-BZ-System

Der reine Wasserstoff gewonnen durch Elektrolyse aus dem mobilen Speicher wird mittels einem Druckregelventil auf typischerweise 3 bar begrenzt und der Anode der BZ zugeführt<sup>6</sup>. Um eine hinreichende Befeuchtung des in den Stack eintretenden Wasserstoffs zu gewährleisten wird der nicht verbrauchte feuchte Wasserstoff mittels einer Wasserstoffrückführung dazu gemischt.

Als Oxidationsmittel wird der umgebende Luftsauerstoff verwendet. Dieser wird mittels einem Luftfilter zuerst gereinigt und dann durch einen Kompressor<sup>7</sup> ebenfalls auf rund 3 bar Betriebsdruck gebracht. Dieser Kompressor benötigt rund 20 % der Stackleistung [24, S. 144]. Das Ansprechverhalten des gesamten BZ-Fahrzeugs wird durch die Ansteuerung des Kompressorantriebs maßgeblich bestimmt.

---

<sup>6</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 102ff]

<sup>7</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 310ff]

Ein Kühlsystem<sup>8</sup> ähnlich dem konventionellen Fahrzeugbau führt die von der BZ erzeugte Wärme ab. Da die PEMFC mit einem niedrigeren Temperaturniveau arbeitet als der Verbrennungsmotor, ist es dementsprechend schwieriger die Wärme abzuführen. Besitzt das H<sub>2</sub>-BZ-System einen Metallhydridspeicher so wird mittels der BZ-Abwärme und einer eventuell zusätzlich benötigten Heizung der Wasserstoff aus dem Speicher gelöst.

Da die BZ Gleichstrom liefert, wird je nach Art des Elektromotors neben dem Stromrichter noch ein Wechselrichter oder Gleichstromsteller verwendet. Ebenfalls benötigt dieses System zum Anfahren eine konventionelle Batterie. Diese Batterie wird aber auf eine hohe Leistungsdichte ausgelegt sein, da dadurch kurzfristige Spitzenlasten abgedeckt werden können.

Wird der Wasserstoff hingegen aus Kohlenwasserstoffen „on board“ erzeugt, so sind sehr viel mehr Zusatzgeräte notwendig. Diese werden in dieser Arbeit jedoch nicht weiter ausgeführt<sup>9</sup>, da dadurch die Vergleichbarkeit mit den BEV nicht mehr gegeben wäre.

### 3.1.7 Anforderungen an ein BZ-System für PKW

Folgende Punkte muss ein zukünftiges BZ-System erfüllen um im mobilen Bereich Anwendung zu finden [35, S. 123]:

- Kosten < 40 €/kW
- Dynamik: Leerlauf bis 90 % < 2 s
- Startfähigkeit < 1 s auch bei Temp. < 0°C
- Lastspreizung<sup>10</sup> > 1:50
- Leistungsgewicht < 4 kg/kW
- Wirkungsgrad > 40 %
- Lebensdauer > 5 000 h und 10 Jahre

---

<sup>8</sup>für nähere Informationen siehe [38, S. 327ff]

<sup>9</sup>für nähere Informationen siehe [24, S. 145ff]

<sup>10</sup>Die Lastspreizung bezeichnet das Verhältnis eines minimalen Massenstroms an Oxidationsmittel, z.B.: Sauerstoff oder Wasserstoff, zu einem maximalen Massenstrom des Oxidationsmittels.

## 3.2 Effizienz der Wasserstoffkette

Folgende Effizienzberechnungen, wie auch schon bei den Batteriespeichern beschrieben, beginnen bei der elektrischen Energie aus der Steckdose und enden wieder bei der elektrischen Energie für den Elektromotor im Fahrzeug. Es sind daher diese Angaben keine Grid-to-Wheel-Verbräuche.

Der Mittelwert aller Angaben aus den Quellen [23], [41], [40, S. 180], [38, S. 273], [34, S. 55] und [36, S. 24] ergibt rund 30 % Verluste bei der Elektrolyse.

Bei der Kompression ergeben die Quellen [34, S. 72], [23], [24, S. 124], [41], [35, S. 127] und [37, S. 838] 13 % Verluste des Wasserstoffenergiegehaltes. Umgerechnet auf die elektrische Energie aus der Steckdose ergibt dies 9 % Verluste. Laut [35, S. 127] braucht die Kompression nach einem Hochdruckelektrolyseur nur mehr 6 % der H<sub>2</sub>-Energie. Dieser Wert wird auf Grund der fehlenden Wirkungsgrade von Hochdruckelektrolyseuren in der weiteren Berechnung vernachlässigt.

Im Durchschnitt braut man bei der Verflüssigung schon 33 % der H<sub>2</sub>-Energie, laut [22, S. 156], [40, S. 180], [34, S. 71], [35, S. 126], [37, S. 838], [38, S. 285] und [36, S. 31]. Bezogen auf den elektrischen Strom aus der Steckdose ergibt dies 23 % Verluste.

Beim Auftanken eines CHG-Tanks gehen laut [37, S. 839] rund 5 % des komprimierten Wasserstoffs verloren. Wieder umgerechnet auf die elektrische Energie ergibt dies 3 % Verluste/Auftanken. Im Fahrzeug entstehen bei der Lagerung oder der Verwendung dann keinerlei Verluste mehr. Wie in Unter-Unterabschnitt „Flüssigwasserstofftank LHG“ schon beschrieben, benötigt man beim Auftanken eines LHG-Tanks keine Kühlungsenergie mehr. Aus diesem Grund und da Werte im speziellen fehlen, werden diese Verluste in der weiteren Berechnung vernachlässigt. Hingegen ergeben sich, wie in Unter-Unterabschnitt „Flüssigwasserstofftank LHG“ erklärt, im Durchschnitt 3 % Boil-Off-Verluste pro Tag, laut [34, S. 71] und [24, S. 137]. Bei der Verwendung braucht man nur sehr geringe Heizleistungen, welche ebenfalls vernachlässigt werden. Bei MH-Speicher ergeben sich, wie in Unter-Unterabschnitt „Reversibler Metallhydridspeicher MH“ bereits erklärt, beim Auftanken Verluste von rund 20 % nach Berechnungen mit den Werten aus [37, S. 839]. Bezogen auf die elektrische Energie ergibt dies 14 % Verluste/Auftanken. Im Fahrzeug entstehen bei der Lagerung oder der Verwendung (nur bei Niedertemperatur-MH-Speicher) wieder keinerlei Verluste mehr.

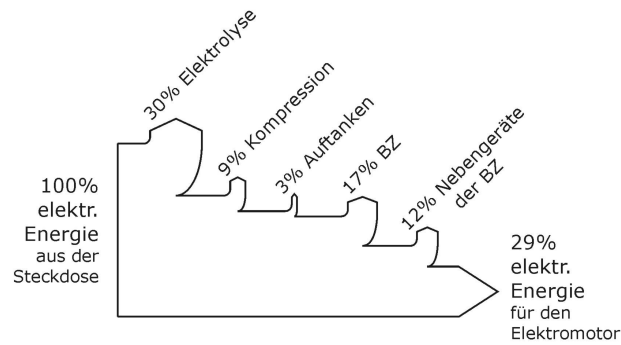


Abbildung 3.6: Sankey-Diagramm des H<sub>2</sub>-BZ-Systems mit CHG-Tank unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom)

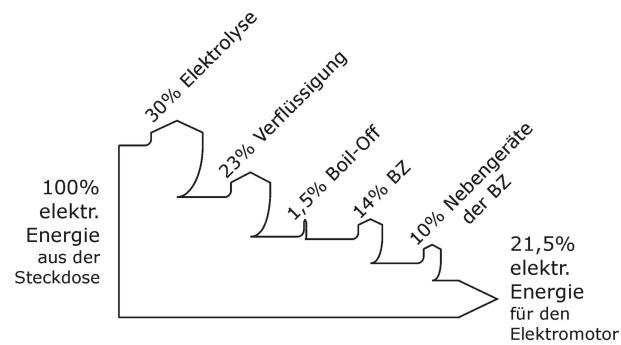


Abbildung 3.7: Sankey-Diagramm des H<sub>2</sub>-BZ-Systems mit LHG-Tank unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom)

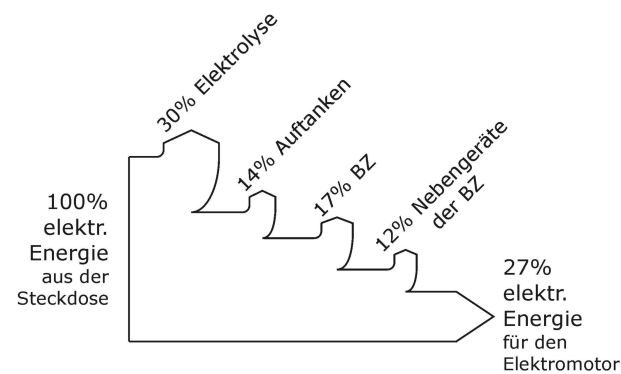


Abbildung 3.8: Sankey-Diagramm des H<sub>2</sub>-BZ-Systems mit MH-Tank unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom)

Wie in Unter-Unterabschnitt „PEM – Die wichtigsten Eigenschaften“ ersichtlich, hängt der Wirkungsgrad der PEMFC hauptsächlich von der Zellenspannung und damit vom Entladestrom ab. Unter Idealbedingungen fallen in der BZ im Durchschnitt 30 % und bei maximalem Entladestrom rund 58 % Verluste bezogen auf den Wasserstoffenergiegehalt vor der BZ an, laut [24, S. 123], [15, S. 148], [40, S. 31], [23], [41], [2, S. 1486] und [40, S. 46]. Je nach äußerer Bedingung und verwendeter Tanktechnologie besitzen diese Prozentsätze bezogen auf die elektrische Energie aus der Steckdose einen anderen Wert.

Die Nebengeräte der PEMFC, wie z.B. der Luftkompressor, Anodenpumpe und der Kühlkreislauf, brauchen laut [24, S. 144] und [40, S. 46] rund 21,3 % des Wasserstoffenergiegehalts vor der BZ. Auch hier sind die Prozentwerte bezogen auf die elektrische Energie unterschiedlich.

Im folgenden werden die gleichen vier äußeren Bedingungen wie in Abschnitt 2.4 mit drei unterschiedlichen H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeugen näher betrachtet. Die Schwächen bzw. Stärken der Elektroautos mit CHG-, LHG- und MH-Tank werden miteinander verglichen.

### 3.2.1 Idealbedingungen – BZ

Die Abbildungen 3.6, 3.7 und 3.8 zeigen die Sankey-Diagramme aller drei Tanktechnologien unter Idealbedingungen. Die Wirkungsgrade sind, bis auf den kleinen Unterschied beim LHG-Tank, bedingt durch den prozentuellen Unterschied der BZ- und Nebengeräten-Verluste annähernd gleich.

### 3.2.2 Sporadische Verwendung – BZ

Unter der sporadischen Verwendung gewinnen der CHG- und der MH-Tank, welche keine Standverluste aufweisen, sogar noch ein paar Prozentpunkte. Der absolute Höchstwert erreicht dabei der *MH-Tank mit einer Effizienz von 34 %*, gefolgt vom *CHG-Tank mit 30 %*. Die durch das sehr seltene Auftanken entstehenden Verluste wurden hierbei vernachlässigt. Absolut unbrauchbar zeigt sich der mit hohen Boil-Off-Verlusten behaftete LHG-Tank. Wie in Abbildung 3.9 ersichtlich bleibt nur mehr der sehr theoretische Wirkungsgrad von 1 % übrig.

### 3.2.3 Niedrigtemperaturbedingungen – BZ

Bis auf das BZ-System im Fahrzeug ist kein Schritt in der Ablaufkette abhängig von der Außentemperatur. Die derzeit gängigen PEMFC verwenden, wie schon erwähnt, Wasser als Membranbefeuchtung. Dieses Wasser darf nicht einfrieren, da sonst die BZ dauerhaft geschädigt wird. Leider sind in der gesamten Literatur keine Informationen über die



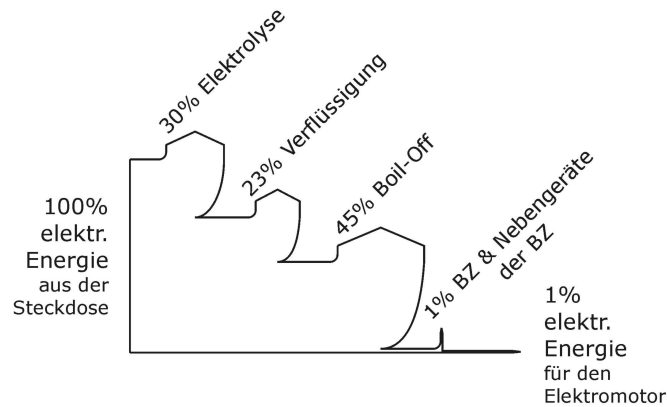


Abbildung 3.9: Sankey-Diagramm des H<sub>2</sub>-BZ-Systems mit LHG-Tank bei sporadischer Verwendung (Benutzung 1 mal im Monat, 20°C Umgebungstemperatur und Nennladestrom)

notwendige Heizleistung zu finden gewesen. Alle anderen Verluste sind gleich wie die unter Idealbedingungen.

### 3.2.4 Hochstrombedingungen – BZ

Unter Hochstrombedingungen ändert sich der Wirkungsgrad der BZ dramatisch. Für alle Tanktypen halbiert sich der Wirkungsgrad. In Abbildung 3.10 ist der CHG-Tank dargestellt und Abbildung 3.11 zeigt den LHG-Typen. Beim *MH-Tank ergibt sich ebenfalls eine Effizienz von 12 % unter Hochstrombedingungen.*

### 3.2.5 Zusammenfassung der Effizienzen – BZ

Abbildung 3.12 zeigt eine Zusammenfassung der Effizienzwerte der drei H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeugsysteme unter den vier unterschiedlichen Bedingungen. Der CHG- und der MH-Tank bringen unter der Hochstrombedingung ihr schlechtestes und unter sporadischer Verwendung vor allem der MH-Typ das beste Ergebnis. Den LHG-Tank bringt die sporadischer Verwendung fast gänzlich um.

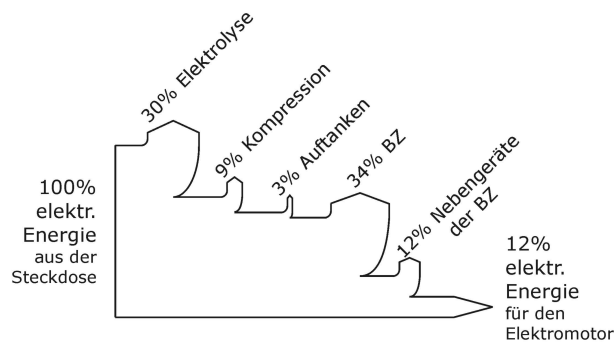


Abbildung 3.10: Sankey-Diagramm des H<sub>2</sub>-BZ-Systems mit CHG-Tank unter Hochstrombedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Maximalentladestrom)

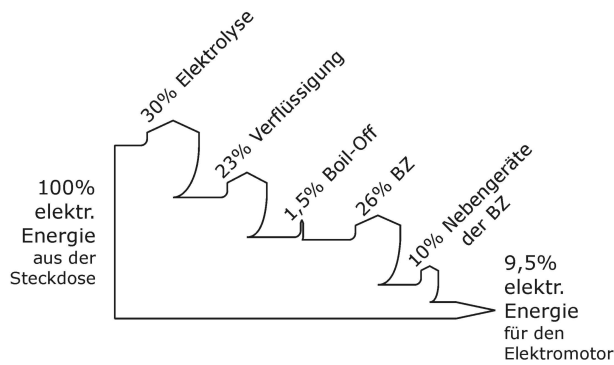


Abbildung 3.11: Sankey-Diagramm des H<sub>2</sub>-BZ-Systems mit LHG-Tank unter Hochstrombedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Maximalentladestrom)

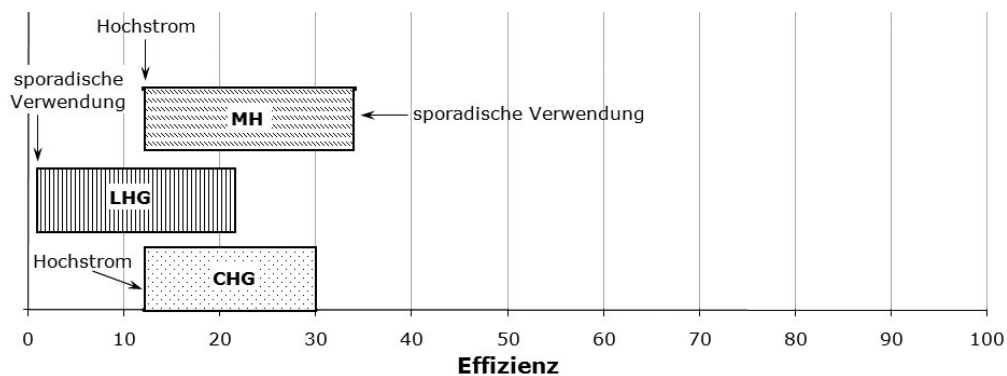


Abbildung 3.12: Vergleich der resultierenden Effizienzbänder der drei H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeugsysteme unter den oben beschriebenen Bedingungen

### 3.3 Preisentwicklungen der Wasserstoffkette

Neben der Anschaffung des eigentlichen H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeugs muss noch viel Geld in die Erschaffung einer Wasserstoffinfrastruktur gesteckt werden. Elektrolyseure, welche beispielsweise rund 260 €/kW kosten, Hochdruckkompressoren, Verflüssiger, H<sub>2</sub>-Pipelines und H<sub>2</sub>-Tankstellen um nur die wichtigsten Elemente zu nennen müssen flächendeckend installiert werden [42, S. 24f].

Im H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeug kann prinzipiell die Tankgröße völlig unabhängig von der Brennstoffzellenleistung dimensioniert werden. Der Tank wird hierbei nach dem Energieinhalt, also kWh, und die BZ nach der Leistung, also kW, berechnet. In der Praxis wird zur Zeit noch beide Größen durch den Hersteller abgestimmt, da der verfügbare Platz und die gewünschte Leistung durch die Verwendung bestehender Karosserietypen sowie bekannter Fahrzeugklassen fest stehen. So findet man in verschiedenen Quellen Absolutpreise für Tanks sowie BZ.

Die 700 bar CHG-Tanks sind die billigsten. Das jetzige Preisniveau bewegt sich zwischen 2 000 und 3 700 € und bei Massenproduktion kann es auf rund 400–600 € fallen [24, S. 143], [40, S. 230f]. Laut [42, S. 24f] besitzen CHG-Tanks einen energiespezifischen Preis von rund 13 €/kWh.

Für die zur Zeit teuerste Variante, der LHG-Tank, muss rund 12 000 € gezahlt werden [24, S. 143]. Unter einer Massenproduktion muss man mit einem Preis von rund 1 000 € rechnen.

Ein typischer MH-Speichertank kostet jetzt rund 10 000 € [24, S. 143]. Dieser Wert liegt im Moment im Mittelfeld. Da dieser Tanktyp von den Rohstoffpreisen sehr abhängig ist und die meisten Bestandteile in ihren Vorkommen begrenzt sind, erwartet man unter zukünftiger Massenproduktion im Gegensatz zu den anderen Technologien keinen Preisfall.

Bei der Anschaffung einer PEMFC ist nun die gewünschte Nennleistung in kW entscheidend. Alle Nebengeräte sind natürlich auf diese Leistung abgestimmt. Abbildung 3.13 zeigt den Preisverlauf der PEMFC mit allen notwendigen Nebengeräten und das wirtschaftliche Ziel für eine erfolgreiche Masseneinführung.

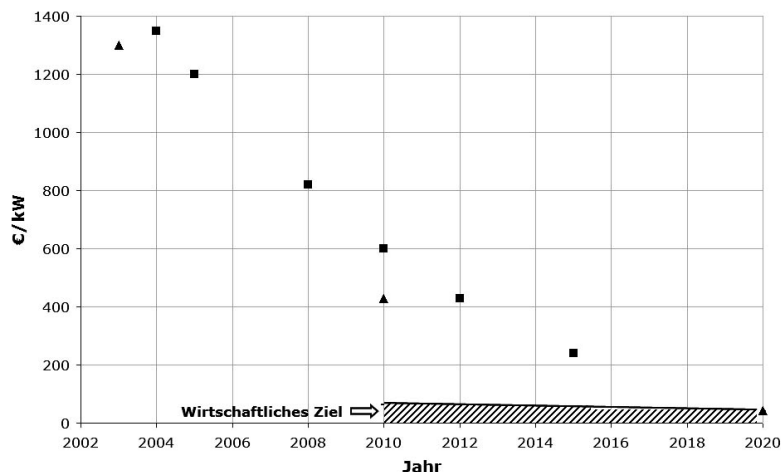


Abbildung 3.13: Derzeitige und zukünftige Preisentwicklung der PEMFC mit allen Nebengeräten sowie das wirtschaftliche Ziel der Masseneinführung (Dreieckige Werte stammen aus [42, S.24f], die viereckigen aus [43, S.356] und das wirtschaftliche Ziel aus [13, S.120] sowie [37, S.836])

### 3.4 Sicherheitsaspekte der Wasserstoffkette

Wasserstoff ist ein ungiftiges und sehr schnell flüchtendes Gas, aber es entweicht auch schon durch sehr kleine Öffnungen. Daher ist es besonders in geschlossenen Räumen durch die sehr hohe Entzündbarkeit<sup>11</sup> sehr gefährlich. Dadurch müssen Garagen, Werkstätten sowie Tunnels erst für die Verwendung mehrerer Wasserstoffautos umgerüstet werden. Neben sehr guten Belüftungsmöglichkeiten muss der Raum ständig messtechnisch überwacht werden. Das größte Problem ist, dass die Wasserstoffflamme bei Niederdruck völlig farblos und daher nicht sichtbar ist.

Besondere Vorsicht ist beim Auftanken geboten. Aus diesem Grund überwachen mehrere Sensoren den Tankvorgang bzw. ein Tankautomat übernimmt diesen sogar vollständig. Auch Unfälle können eine Gefahrenquelle sein. Dabei haben viele Crash-Simulationsläufe am Rechner gefolgt von realen Tests mit Concept-cars gezeigt, dass Wasserstoffautos genauso sicher sind wie herkömmliche Wagen. Das empfindlichste Stück im H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeug ist natürlich der Wasserstofftank.

Druckspeicher werden bei Crash-Tests verformt, aber der Innendruck verändert sich nicht. Sogar ein Beschuss der Tanks verursacht zwar ein Loch, aber führt zu keiner Explosion. Das Wasserstoffgas tritt nur langsam aus. Selbst wenn neben einem funktionstüchtigen BZ-FZ etwas in Flammen steht, schmilzt die Abdichtung einer Öffnung des Speichers und lässt das Gas kontrolliert ausströmen.

<sup>11</sup>für nähere Informationen siehe [44, S.125]

Flüssigwasserstofftanks sind weniger stabil als die unter Druck. Zusätzlich kann austretender flüssiger  $H_2$  zu verbrennungsartigen Verletzungen führen. Tritt eine größere Menge Flüssigwasserstoff aus so reagiert dieser mit Sauerstoff und dem Asphalt entzündlich.

### **3.5 Umwelt- und Ressourcenproblematik der Wasserstoffkette**

Werden verstärkt MH-Tanks in  $H_2$ -BZ-Fahrzeuge eingebaut, so kann es in Verbindung mit ebenfalls steigenden Batterieproduktionen zu Engpässen der gleichen Rohstoffe kommen. Bei den zwei anderen Tanktypen ist weder eine Verknappung noch eine Umweltschädigung zu befürchten.

Bei der Produktion eines wasserstoffbetriebenen PEMFC-FZ werden rund 10 g Edelmetalle der Platingruppenmetalle verwendet [45, S. 106]. Bei einer Produktion von rund 1 Million BZ-FZ im Jahr würde dies einen Edelmetallbedarf von rund 10 t/a ergeben. Südafrika mit rund 163 t/a und Russland mit rund 60 t/a Fördermenge im Jahr 2004 sind mit Abstand die bedeutendsten Platinproduzenten weltweit, wovon rund 40 % in der Autoindustrie für die Katalysatoren benötigt wird [46]. Das Platin kann zu rund 75 % wiedergewonnen werden beim Recycling, aber der Platinpreis ist heutzutage großen Schwankungen ausgesetzt [47]. Grund dafür ist der sensible und nicht zu vernachlässigende Schmuckmarkt.

Egal ob Wasser oder Phosphorsäure als Elektrolyt in der BZ verwendet wird, umweltschädlich ist beides nicht. Lediglich die Phosphorsäure wirkt in hoher Konzentration für den Menschen ätzend. Durch die Gewinnung von schwefelhaltigen Erzen sowie der unzureichenden Entschwefelung des Platins, ist die Recyclingrate der Brennstoffzellen entscheidend bei der Minimierung der Versauerung des Bodens.

## 4 Unterschiede der zwei Speichertechnologien

Da es sowohl unter den Batterie- als auch bei den Wasserstoffspeichern mehrere Typen gibt und dadurch die Übersicht verloren gehen würde, wird in diesem Kapitel nur die zur Zeit favorisierenden Systeme miteinander verglichen. Der Anwärter für die BEV-Flotte ist klar ein auf Lithium-Ionen-Technologie basierendes System. Auf der anderen Seite ist ein CHG-Tank in einem H<sub>2</sub>-BZ-FZ am leichtesten zu realisieren und deshalb bildet diese Zusammenstellung das vergleichende Gegengewicht zur Li-Ionen-Batterie.

Die Unterschiede der zwei Technologien werden in den Bereichen Aufbau, Aufladeverhalten, Effizienz und Preis genauer betrachtet.

### 4.1 Aufbau

Der strukturelle Aufbau der zwei Speichertechnologien ist vollkommen verschieden. Bei einer Batterie steht die maximale Leistungsabgabe über den Entladestrom in C-Rate im direkten Verhältnis zum maximalen Energieinhalt. Will man daher entweder die Leistung oder den Energiegehalt erhöhen, muss der gesamte Akkumulator erneuert werden. Hingegen bei der H<sub>2</sub>-BZ-Kette wird die maximale Leistung durch die BZ bestimmt und die maximale Energiemenge gibt die Größe des Wasserstoffspeichers vor. Braucht man mehr Leistung so muss man nur die BZ erneuern und ein größerer Speicher erhöht automatisch die Reichweite. Diese zwei Dinge sind genauso getrennt wie bei der herkömmlichen VKM.

Zusätzlich benötigt die BZ mehrere Nebengeräte im Fahrzeug, welche mögliche Fehlerquellen darstellen und das Gesamtsystem außerdem komplexer machen. Nicht zu letzt wird eine Sekundärbatterie fürs Starten und für die Energierückgewinnung noch extra gebraucht. Daher kann man die spezifische Energie- sowie Leistungsdichte der zwei Speichertechnologien nur sehr schwer vergleichen.

Durch neue Entwicklungen im Bereich der Lithium-Polymer-Zellen ist es möglich sogar Antriebsbatterien in Zukunft in den formbaren Coffee-Bags zu produzieren. Dies würde den Autodesignern alle Freiheiten geben. Der CHG-Tank hingegen ist massiv und muss in zylindrischer Form sein. Auch die BZ besitzt einen starren Aufbau.

	Li-Ionen-Batterien	H <sub>2</sub> -BZ mit CHG-Tank
Struktur	Energie und Leistung direkt gekoppelt	Energie durch Tank und Leistung durch BZ bestimmt
Gesamtsystem	Einfach	Komplex
Form	Flexibel	Starr
U-Änderung je nach SOC	10 % der $U_{N,Batt}$	Keine
U-Änderung je nach I	20 % der $U_{N,Batt}$	60 % der $U_{N,BZ}$
Selbstentladung	Kaum	Keine
Lebensdauer	abhängig vom Ladeverhalten, max. 5 Jahre	abhängig von Verwendung, max. 15 Jahre

Tabelle 4.1: Unterschiede der zwei Speichertechnologien im allgemeinen Aufbau

Bei Li-Ionen-Batterien schwankt die Entladespannung um bis zu 10 % der Batterienennspannung je nach Ladestand SOC. Durch die physikalische Trennung des Speichers bei den Wasserstoffautos ändert sich die Spannung an der BZ mit zunehmender Entladung gar nicht.

Umgekehrt zeigt sich der Unterschied der zwei Technologien bei Betrachtung der Spannungsänderung je nach Entladestrom. Hier bricht die Spannung der Li-Ionen-Batterien um bis zu 20 % der Batterienennspannung und die Entladespannung der BZ sogar bis zu 60 % der BZ-Nennspannung ein.

Bei Li-Ionen-Systemen tritt eine geringe Selbstentladung auf. Bedingt durch den dichten CHG-Tank ist bei der Wasserstoffspeicherung keine Selbstentladung zu verzeichnen.

Ist bei Li-Ionen-Batterien die Lebensdauer abhängig vom Ladeverhalten (sehr schädlich sind Überladungen) werden sie trotzdem nur maximal 5 Jahre alt. Bei der BZ ist die Alterung abhängig von der Verwendung und es werden rund 15 Lebensjahre erreicht. Tabelle 4.1 zeigt alle Erkenntnisse nochmal in übersichtlicher Darstellung.

## 4.2 Aufladeverhalten

Der „Aufladeprozess“ mit H<sub>2</sub>-BZ-FZ ist in Dauer und Organisation sehr ähnlich wie das Tanken mit herkömmlichen Verbrennungskraftmaschinen. Denkbar ist eine voll- bzw. halbautomatische Betankung an üblichen Tankstellen. Aber die kostspielige Infrastruktur und Verteilung fehlt noch komplett. Ebenfalls gibt es im Zuge von autonomen dezentralen regenerativen Energie-Systemen die Überlegungen mittelgroße Wasserstoffspeicher für Siedlungen zu errichten, welche dann das Auftanken auch zu Hause ermöglichen. Durchschnittlich kann man rund 250 km mit einer Tankfüllung CHG mit 700 bar bewältigen.

Die Reichweite ist bei BEV mit rund 120 km sehr viel kleiner und der Aufladevorgang dauert viel länger. Dafür kann man es fast überall aufladen ohne zusätzlich viele Infrastrukturänderungen vorzunehmen. In den meisten Fällen reicht eine einfache Steckdose in der Nähe des Wagens. Will man es schnellladen so benötigt man einen dreiphasigen Anschluss mit größerer Anschlussleistung.

### 4.3 Effizienz

Bei diesen Effizienzbetrachtungen, welche wiederum bei der elektrischen Energie aus der Steckdose beginnen und bei der elektrischen Energie für den Elektromotor im Fahrzeug enden, gibt es sehr große Unterschiede. Es sind daher diese Angaben keine Grid-to-Wheel-Verbräuche. Beim Li-Ionen-System erreicht man sehr gute Werte im Bereich von minimal 70 % bis maximal sogar 93 % Wirkungsgrad. Der kleine Wert wird bei niedrigen Temperaturen erreicht. Da in dieser Arbeit auch für das H<sub>2</sub>-BZ-FZ die Energiequelle der elektrische Strom darstellt, erreicht man nur Effizienzen im Bereich von 12 bis 30 %. Wie schon erwähnt sinkt die BZ-Spannung unter Hochstromabgabe sehr stark und dadurch ergibt sich der winzige Wirkungsgrad von 12 %. Alle Berechnungen begannen bei der elektrischen Energie aus der Steckdose und endeten bei der elektrischen Energie für den Elektromotor. Die Motoren, die Wechselrichter und sonstige Verluste am Radsystem wurden dabei nicht berücksichtigt.

### 4.4 Preis

Einerseits verursacht die Installation der notwendigen Infrastrukturen und Transportmöglichkeiten Kosten. Für das Wasserstoffnetz, wie schon beschrieben, ist dies ein großer Anteil. Andererseits ist je nach verwendeter Erzeugungsart ein gewisser Strompreis zu zahlen. Beide Kostenpunkte sind in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Hier wird nur der Preis für eine Antriebsbatterie bzw. BZ und CHG-Tank näher betrachtet. Denn durch die vielen Nebengeräte im BZ-Auto ist ein Preisvergleich des gesamten Systems nur schwer zu erstellen. Der Referenzwagen bei dieser Preisuntersuchung besitzt folgende Nennwerte: 20 kWh Energie und 40 kW Leistung. Im Referenzjahr 2010 kostet eine Li-Ionen-Batterie im Bereich zwischen 6 000,- und 10 000,- €. Die BZ und der entsprechende CHG-Tank kommt auf rund 16 000,- bis 24 000,- €.



## 5 Das Lastprofilverhalten

Wird in Zukunft statt Erdöl elektrischer Strom als Antriebsenergie eingesetzt, so muss diesen neuen Verbraucher zur richtigen Zeit genügend Leistung im elektrischen Versorgungsnetz zur Verfügung stehen. Da Kraftwerks- und Netzinfrastrukturplanungen über viele Jahre hinaus durchgeführt werden müssen, nimmt die frühe Prognose der erforderlichen Ladeleistungen aller elektrischen Fahrzeuge einen wichtigen Stellenwert ein.

Analog zur Festlegung von Kapitel 4 werden folgend nur BEV mit Li-Ionen-Batterien und Wasserstoffautos mit BZ und CHG-Tanks betrachtet. In diesem Kapitel wird eingangs auf das hier weiter verwendete Ladeverhalten der Batterien genauer definiert, gefolgt von der detaillierten Beschreibung der drei meistvorkommenden Fahrprofile Österreichs. Aus diesen zwei Annahmen ergeben sich die Lastprofile der einzelnen Fahrprofile bei Benutzung von BEV. Im darauf folgenden Abschnitt werden die Profile dann gemäß ihrer Häufigkeiten zu einem aus 100 Batteriefahrzeugen bestehenden Fahrprofilmix zusammengestellt. Die Fahrtantrittszeiten werden entsprechend der österreichischen Verteilung ebenfalls statistisch gestreut. Das Resultat ist dann ein Gesamtlastprofil von 100 BEV. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der Realisierung mittels H<sub>2</sub>-BZ-FZ mit CHG-Tanks unter Beibehaltung der gleichen Gesamtfahrleistung. Zum Abschluss wird noch kurz auf den Einfluss der elektrischen Autoaufladung auf den Haushaltsverbrauch eingegangen.

### 5.1 Ladeverhalten der Li-Ionen-Batterien

Das zur Zeit übliche Ladeverfahren von Li-Ionen-Zellen ist die IUa-Ladung (Abbildung 2.17 auf Seite 42). In der I-Phase ist der Ladestrom konstant und die Zellenspannung erhöht sich nur minimal. *Deshalb lädt das Ladegerät in dieser Phase mit der konstanten Leistung  $P_{konst.}$ .* Beendet wird die Phase, wenn der Ladeumschaltzeitpunkt  $s$  in % des SOC erreicht wird.

In der anschließenden U-Phase ist die Spannung auf die Ladeschlussspannung festgesetzt und der Strom nimmt exponentiell ab. Diese Phase wird beendet, wenn der Ladestrom den Ladeabschaltstromwert  $I_{LS}$  in C-Rate erreicht hat. Die Zelle soll dann wieder voll geladen sein. *Die Ladeleistung  $P$  verhält sich daher in dieser Phase wie*

$$P = P_{konst.} \cdot e^{\frac{s-SOC}{k_L}}.$$

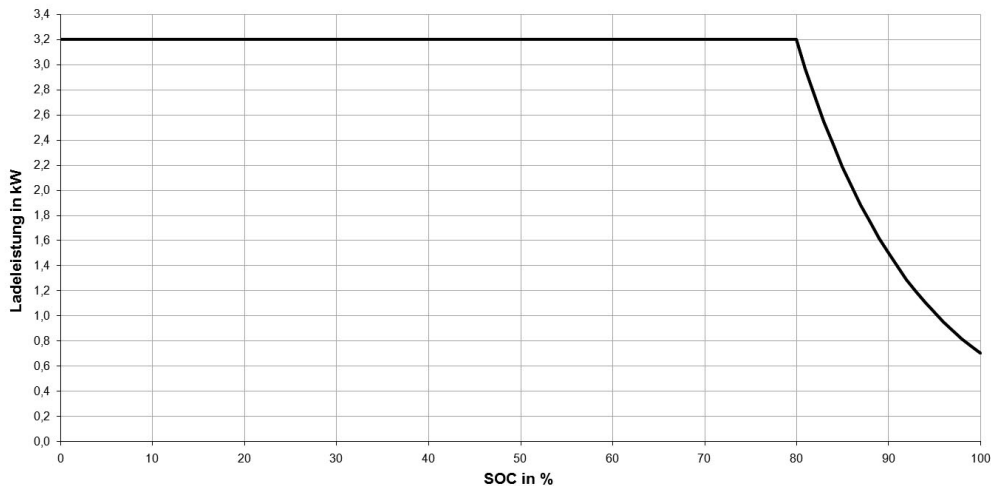


Abbildung 5.1: Ladeleistungsverhalten in Abhängigkeit des Ladesstandes SOC von Li-Ionen-Batterien

Der Ladekorrekturfaktor  $k_L$  wird so festgesetzt, dass das Erreichen des Vollladezustands mit dem des Ladeabschaltstroms zusammenfällt. Daher berechnet sich der Faktor aus

$$k_L = \frac{100 - s}{\ln\left(\frac{P_{konst.}}{P_{LS}}\right)}$$

mit der Ladeabschaltleistung

$$P_{LS} = \frac{U_{LS}}{U_N} \cdot I_{LS} \cdot E_{Batt}$$

und den Kenngrößen der Li-Ionen-Batterie.  $U_{LS}$  ist die Ladeschlussspannung, welche bei allen Li-Ionen-Typen 4,2 V beträgt, und  $U_N$  ist die Nennspannung der Batterie. Damit diese Gleichung gültig ist, muss der Wert für den Ladeabschaltstrom  $I_{LS}$  unbedingt in C-Rate eingesetzt werden,  $E_{Batt}$  ist die Nennenergiemenge der Batterie in Wh.

Abbildung 5.1 zeigt nun zusammenfassend die Ladeleistung des Ladegeräts in kW in Abhängigkeit vom momentanen Ladezustand SOC der Batterie in % bei einer Konstantladeleistung  $P_{konst.} = 3,2$  kW, einem Ladeumschaltpunkt  $s = 80\%$ , einem Ladeabschaltstrom  $I_{LS} = 0,03$  C-Rate, einer Nennspannung  $U_N = 3,6$  V, einer Ladeschlussspannung  $U_{LS} = 4,2$  V und einer Nennenergiemenge  $E_{Batt} = 20$  kWh. Diese Werte, bis auf die Energiemenge, wurden für die folgenden Aufladevorgänge aller Fahrzeuge übernommen. Das bedeutet, dass *alle Ladungen über haushaltsübliche Steckdosen möglich wären*. Für alle Ladegeräte wird im Folgenden ein Wirkungsgrad von 0,97 eingerechnet.

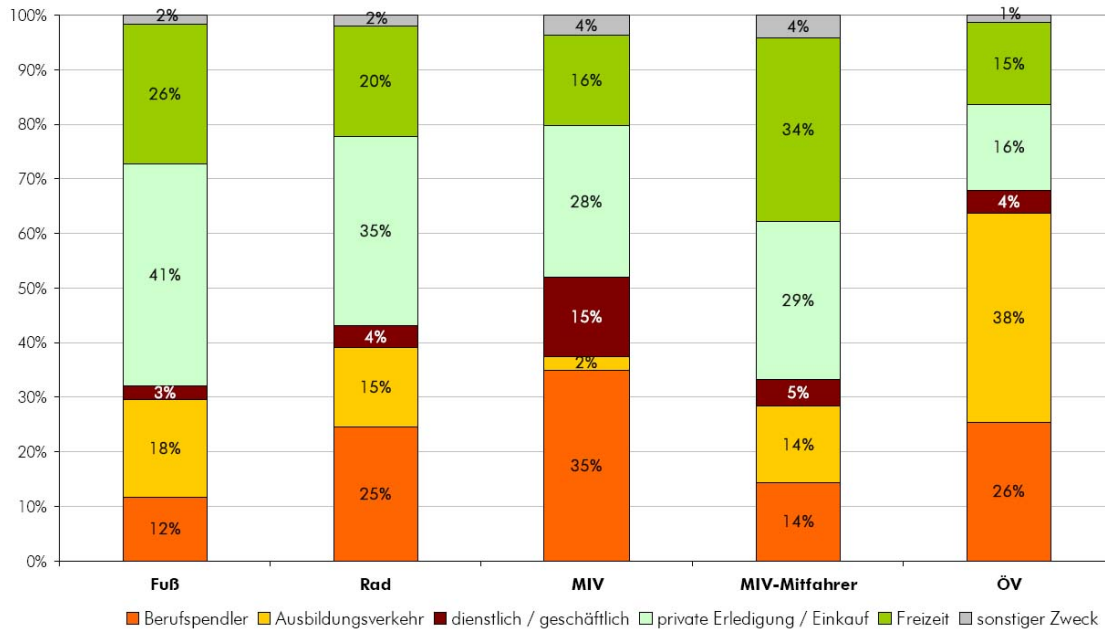


Abbildung 5.2: Anteil der werktäglichen Wege nach Wegzweck und Modal-Split Österreich 1995 [48, S. 102]

## 5.2 Fahrprofile unterschiedlicher Benutzer

Folgende vier Punkte müssen die Aufzeichnungen täglichen Fahrten aller motorisierten Autos für die Berechnung des Gesamtlastprofils und des Einflusses auf den Haushaltsverbrauch beinhalten:

- Uhrzeit des Beginns und Endes jeder Fahrt
- Weglänge jeder Fahrt
- Entscheidung über Benutzung vorhandener Lademöglichkeit
- Abstellort (zu Hause, Firma xy usw.)

Da für die vorliegende Arbeit kein derartig detailliertes Datenmaterial vorhanden ist, wird ein folgend beschriebenes, vereinfachtes Modell, basierend auf durchschnittliche Weglängen und Wegdauern sowie Startzeitverteilungsstatistiken einzelner Fahrprofile angesetzt. Abbildung 5.2 zeigt, dass Berufspendler, private Erledigungen/Einkäufe und Dienstfahrten die drei häufigsten Wegzwecke im motorisierten Individualverkehr in Österreich darstellen. Diese drei Fahrprofile bilden auch den zu betrachtenden Fahrprofilmix. Die in [48, S. 93] bzw. [48, S. 96] definierten durchschnittlichen Weglängen bzw. Wegdauern wurden für die jeweiligen Fahrprofile als Basiswerte angenommen. Für die Anzahl der täglichen Wege je Fahrprofil bietet [48, S. 92] sehr gute Informationen. Aus

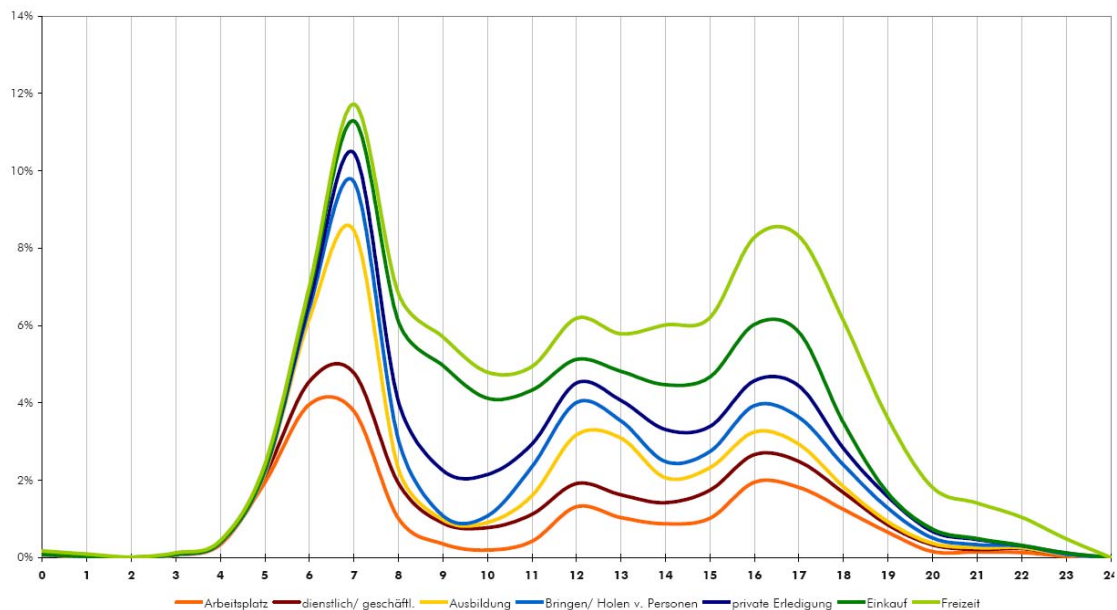


Abbildung 5.3: Werktägliches zeitliches Verlaufs der Beginnzeiten der Wege pro Tag nach Wegzweck in Niederösterreich 2003 [48, S. 97]

Fahrprofile	Gesamtstreckenlänge in km	Anzahl der Wege	Lademöglichkeiten	Speichergröße in kWh
Berufspendler	25	2	Arbeitsplatz und zu Hause	20
Dienstfahrten	63,3	3	zu Hause	25
Fahrten für private Erledigungen/Einkäufe	20	4	zu Hause	10

Tabelle 5.1: Gesamtstreckenlänge, Anzahl der Wege, Lademöglichkeiten und Speichergröße der drei betrachteten Fahrprofile

Abbildung 5.3 wurden außerdem die möglichen Startzeitbereiche der jeweiligen Fahrprofile definiert. Die spezifischen Werte befinden sich in den folgenden Unterabschnitten. Tabelle 5.1 zeigt die am Tag zurückgelegte Gesamtstreckenlänge, Anzahl der Wege, Orte, wo Lademöglichkeiten vorhanden sind und die Speichergröße der Batterie in kWh aller Profile zusammenfassend.

### 5.2.1 Berufspendler

Laut [48, S. 93] ist die durchschnittliche Weglänge eines Berufspendlers 12,5 km und nach [48, S. 96] braucht er im Mittel dafür 24 Minuten. In der häufigsten Form legt er diese Strecke zweimal pro Tag zurück (Weg zur Arbeit/Park-and-Ride-Anlage und Weg nach Hause). Die Fahrtantrittsbereiche dieses Profils erkennt man an den balkengezeichneten Abschnitten im Fahrtstreckenprofil aus Abbildung 5.4. Bei diesem Fahrprofil

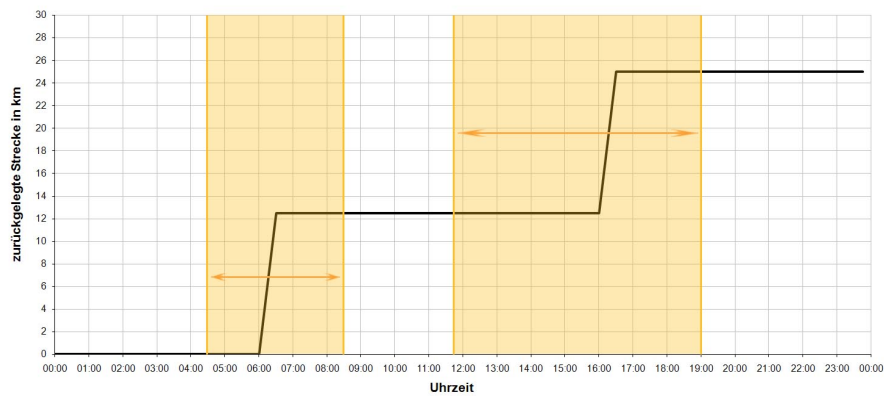


Abbildung 5.4: Fahrtstreckenprofil von Berufspendlern mit den balkengekennzeichneten Startzeitbereichen

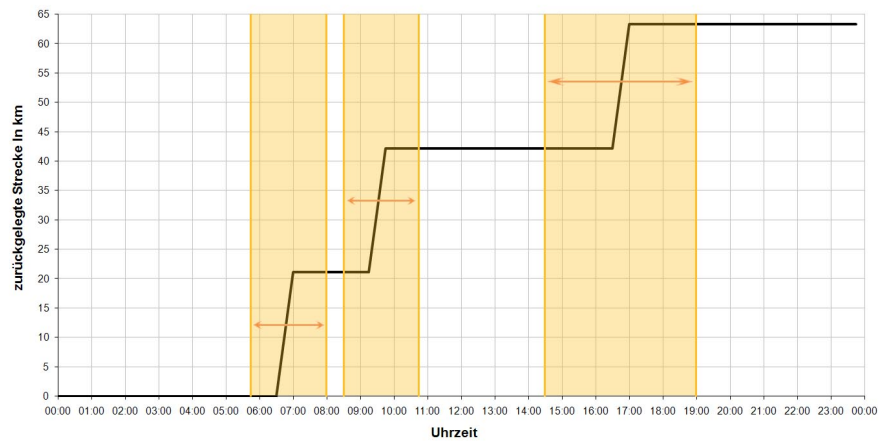


Abbildung 5.5: Fahrtstreckenprofil von Dienstfahrten mit den balkengekennzeichneten Startzeitbereichen

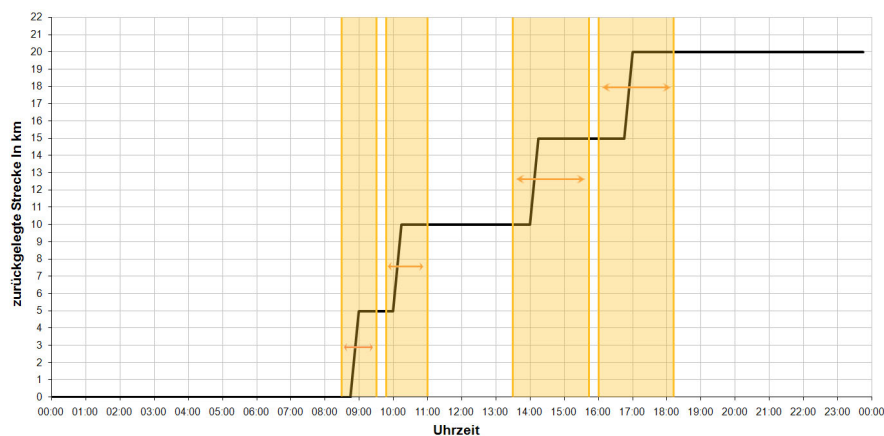


Abbildung 5.6: Fahrtstreckenprofil von privaten Erledigungen/Einkäufen mit den balkengekennzeichneten Startzeitbereichen

wurde angenommen, dass der Pendler die Möglichkeit nutzt in der Firma bzw. in der Park-and-Ride-Anlage zwischenzeitlich aufzuladen.

### 5.2.2 Dienstfahrten

Abbildung 5.5 zeigt das Fahrtstreckenprofil einer typischen Dienstfahrt inklusive dem mit den Balken gekennzeichneten Fahrtantrittsstreubereich. Die durchschnittliche Weglänge beträgt 21,1 km und die Wegdauer 36 Minuten [48, S. 93 u. 96]. Im Gesamtschnitt werden pro Tag 3,7 Wege vollbracht [48, S. 91]. Aus diesem Grund wurden beim Dienstfahrtenprofil insgesamt drei Wege angenommen. Die Anfahrtszeiten wurden nach dem gleichen Prinzip wie bei Berufspendlern festgesetzt. Im Falle von BEV-Fahrern hat der Dienstfahrer in diesem Modell nur die Möglichkeit zu Hause zu laden.

### 5.2.3 Fahrten für private Erledigungen/Einkäufe

Analog dazu ergibt sich durch die durchschnittliche Weglänge von 5 km, der Wegdauer von 16 Minuten und insgesamt vier Wegen pro Tag das Fahrtstreckenprofil von privaten Erledigungen/Einkäufen wie es in Abbildung 5.6 dargestellt ist. Auch diese Anwender als Benutzer von BEV haben nur die Möglichkeit im Eigenheim zu laden.

## 5.3 Lastprofile der einzelnen Fahrprofile mit BEV

Im Allgemeinen kann die Ladung auf folgende zwei Arten erfolgen:

- ungesteuert
- gesteuert

Die heutzutage gebräuchliche ungesteuerte Variante erfordert den geringsten Mehraufwand. Hierbei beginnt die Ladung gemäß dem Ladeverhalten von Li-Ionen-Batterien aus Abschnitt 5.1 und dem aktuellen Ladestand unmittelbar nach dem Anstecken des Wagens. Diese Art der Ladung kann, wie in Abschnitt 5.6 noch ersichtlich wird, ganzheitlich betrachtet, zu sehr hohen Energiespitzen in der Haushaltslastkurve führen.

Daher gibt es mehrere Überlegungen die Ladungen durch Steuereinheiten oder Protokolle zu reglementieren. Diese gesteuerte Ladung benötigt dann aber einen divergierend hohen Mehraufwand. Genauere Strategien werden im Unterabschnitt 5.6.2 beschrieben.

In diesem Abschnitt werden die Lastprofile nur mit ungesteuertem Laden berechnet. Mit den Informationen der Fahrprofile aus Abschnitt 5.2, dem Ladeverhalten von Li-Ionen-Batterien aus Abschnitt 5.1, sowie den jeweiligen Nennenergiemengen und den

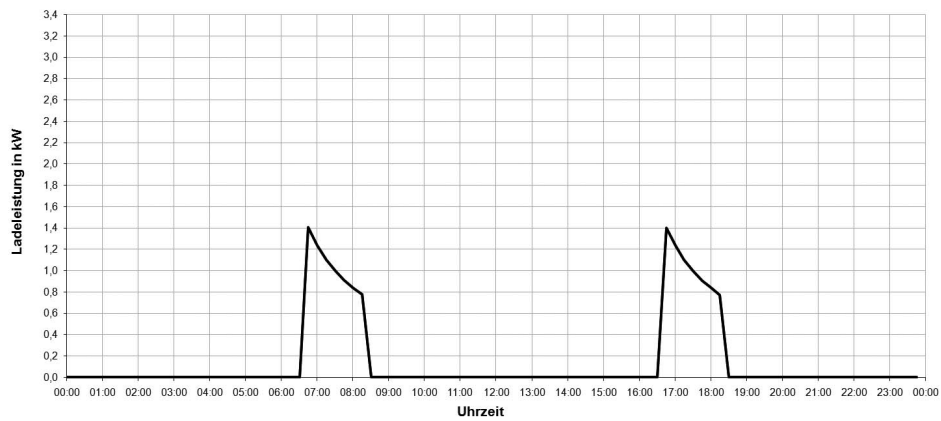


Abbildung 5.7: Die über einen ganzen Tag aufgenommene Ladeleistung des Ladegeräts eines Berufspendlers

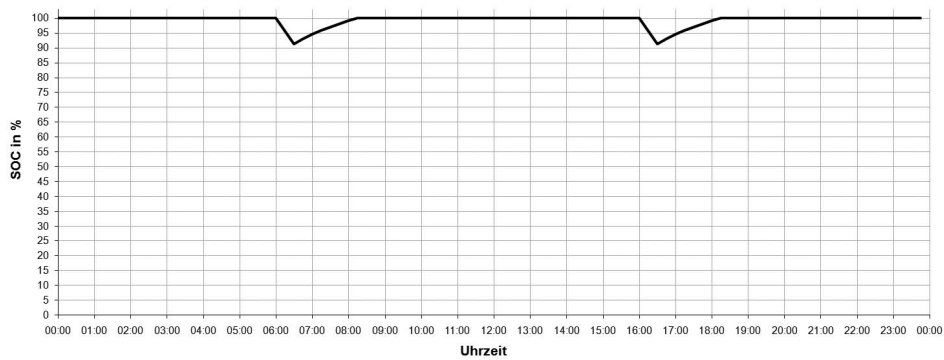


Abbildung 5.8: Der Ladezustandsverlauf SOC eines Berufspendlers

Verbrauchswerten der Fahrzeuge ergeben sich die verschiedenen Lastprofile. Für Batterie- und Ladegerätkenngößen werden die in Abschnitt 5.1 deklarierten Werte verwendet.

### 5.3.1 Lastprofil eines Berufspendlers

Das Elektroauto eines Berufspendlers besitzt in hier verwendeten Modell die mittlere Batterienenngöße von 20 kWh und einen Grid-to-Wheel-Verbrauch von 0,14 kWh/km. Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen das daraus resultierende Lastprofil und den dazugehörigen Ladezustandsverlauf. Bedingt durch die geringe Fahrleistung und die zusätzliche Lademöglichkeit fällt der SOC niemals unter 80 %. Das Ladegerät lädt daher immer nur in der U-Phase, wodurch die Ladeleistung nur gering und exponentiell abnehmend ist. Die Ladedauer bis zur Vollladung beträgt für einen Berufspendler daher rund 1,5 Stunden.

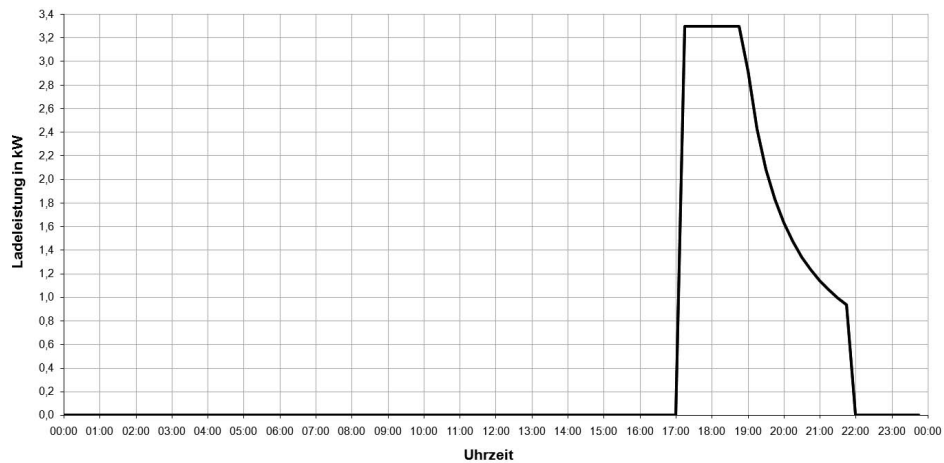


Abbildung 5.9: Die über einen ganzen Tag aufgenommene Ladeleistung des Ladegeräts eines Dienstfahrers

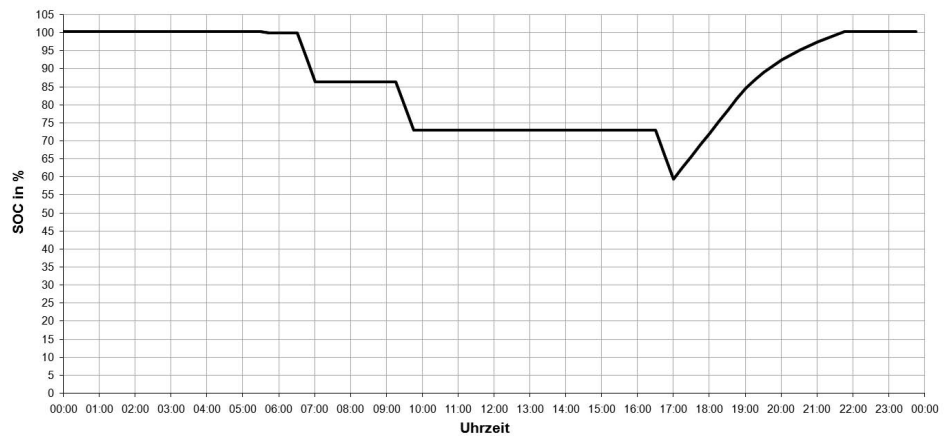


Abbildung 5.10: Der Ladezustandsverlauf SOC eines Dienstfahrers

### 5.3.2 Lastprofil bei Dienstfahrten

Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen das Lade- und Batterieverhalten von Dienstfahrten. Die Nennenergiemenge wurde hier mit 25 kWh festgesetzt. Der etwas höhere Grid-to-Wheel-Verbrauch ist in dieser Berechnung 0,16 kWh/km. Durch die hohe Fahrtleistung erreicht diese Person ihr Zuhause mit einem Batterieladestand von nur mehr rund 60 %. Daher beginnt das Ladegerät mit der schnellstmöglichen Ladung, der I-Phase, und nimmt für rund 1,5 Stunden die eingestellte Konstantleistung auf, danach fällt die Leistung wieder exponentiell ab. Für Dienstfahrten ist somit der Vollladezustand in insgesamt 4,5 Stunden erreicht.



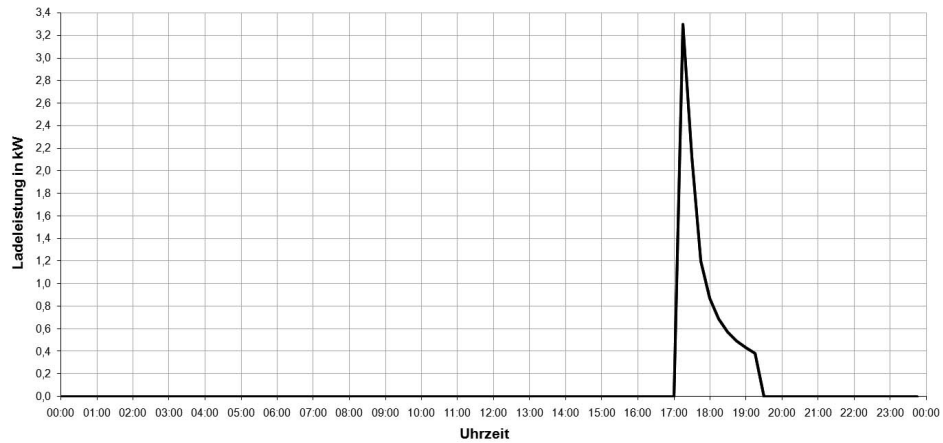


Abbildung 5.11: Die über einen ganzen Tag aufgenommene Ladeleistung des Ladegeräts von privaten Erledigungen/Einkäufe

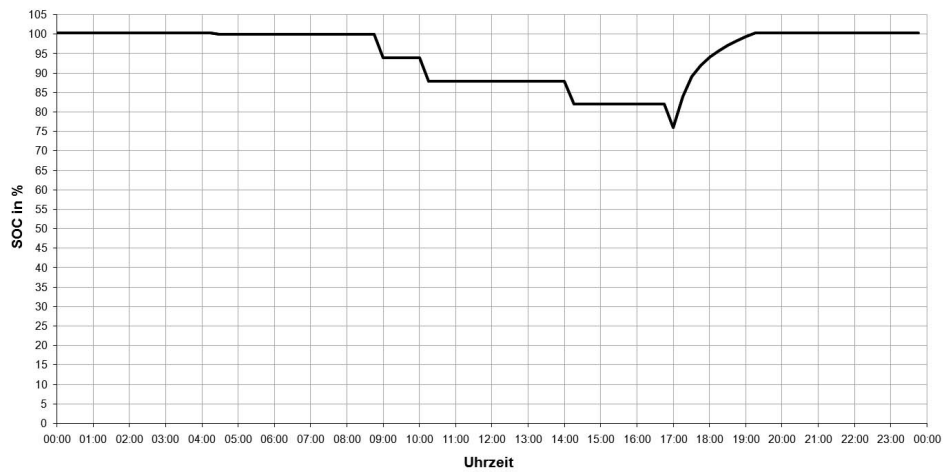


Abbildung 5.12: Der Ladezustandsverlauf SOC von privaten Erledigungen/Einkäufe

### 5.3.3 Lastprofil bei Fahrten für private Erledigungen/Einkäufe

Das für nur kleine Fahrten eingerichtete Elektroauto faßt 10 kWh und hat einen Grid-to-Wheel-Verbrauch von 0,12 kWh/km. Die Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen das dadurch entstehende Lastprofil und den dazugehörigen Ladezustandsverlauf. Am Ende aller relativ kurzen Fahrten enthält der Akku rund 75 % seiner Nennenergiemenge und daher beginnt das Ladegerät zwar mit der I-Phase, schaltet aber im nächsten Timestep auf die U-Phase um. Die Vollladung bei privaten Erledigungen/Einkäufen dauert 2,25 Stunden.

## 5.4 Gesamtlastprofil für ein aus 100 BEV bestehenden Fahrprofilmix

Die 100 betrachteten Elektrofahrzeuge bestehen aus 45 Berufspendlern, 19 Dienstfahrern und 36 privaten Erledigungen/Einkäufen. Diese Verteilungen ergeben sich durch die Anteile am motorisierten Individualverkehr aus [48, S. 102], wenn man nur diese drei Fahrprofile zulässt.

Die Fahrtantrittszeiten des Fahrprofilmix wurden gemäß den jeweiligen mit Balken gekennzeichneten Startzeitbereichen aus Abschnitt 5.2 mittels einer gleichverteilten Zufallszahlenberechnung gestreut, was besagt, dass in diesem Modell alle Berufspendler, Dienstfahrer und privaten Einkäufer ihr Elektroauto wirklichkeitsgetreu zeitversetzt zum ungesteuerten Laden anstecken. Bei der Berechnung ergaben sich daher die Verteilungen der Ladestartzeitpunkten von Berufspendlern wie in Abbildung 5.13, der der Dienstfahrer wie in Abbildung 5.14 und die der privaten Erledigungen/Einkäufe wie in Abbildung 5.15 dargestellt. Mit diesen Zeitpunkten wird das folgende Gesamtlastprofil erstellt. Dieses Lastprofil kann daher durch Befragungen bzw. Messungen der genauen Ladezeitpunkten in weiterführenden Arbeiten verbessert werden. Abbildung 5.16 zeigt nun die Ladeleistungsverläufe der drei Fahrprofile und die akkumulierte Gesamtkurve für alle 100 BEV im Fahrprofilmix.

Die Vormittagsladeleistung wird nur von Berufspendlern in der Arbeit bzw. in den Park-and-Ride-Anlagen benötigt. Die geringe Spitzenleistung von rund 0,62 kW/BEV in diesem Zeitraum kann ganzheitlich betrachtet doch zu lokalen Problemen führen, da in der Arbeitsstätte bzw. Anlage ziemlich zeitgleich viele Autos auf dem gleichen Ort abgestellt werden. Am Nachmittag hingegen wird nur zu Hause aufgeladen. Einerseits bedingt durch die große Streuung der Fahrtantritte und andererseits vor allem beeinflusst durch das zweimalige Laden ist die Spitzenleistung der Berufspendler am Nachmittag viel kleiner als die der anderen Profile. *Daraus folgt, dass mehrmaliges Laden die erforderliche Spitzenladeleistung reduziert.*

Unter den zuvor definierten Rahmenbedingungen besitzen Dienstfahrer gegenüber den privaten Erledigungen/Einkäufen eine um Faktor 2,5 größere Batterie und bringen eine dreifache Fahrleistung hinter sich. Trotzdem muss man bei beiden Profilen mit einer annähernd gleichen Spitzenleistung rechnen. Die absolute Aufladedauer bei Dienstfahrern hingegen gestaltet sich rund doppelt so lange. Addiert man alle Profile, so erhält man eine Gesamtkurve mit einer Spitzenleistung von rund 1 kW/BEV in den Abendstunden, der Mittelwert über 24 Stunden der Gesamtleistung beträgt 18,9 kW bzw. 0,189 kW/BEV. Folglich werden rund 453,6 kWh/Tag bzw. 4,536 kWh/(Tag und BEV) gebraucht.

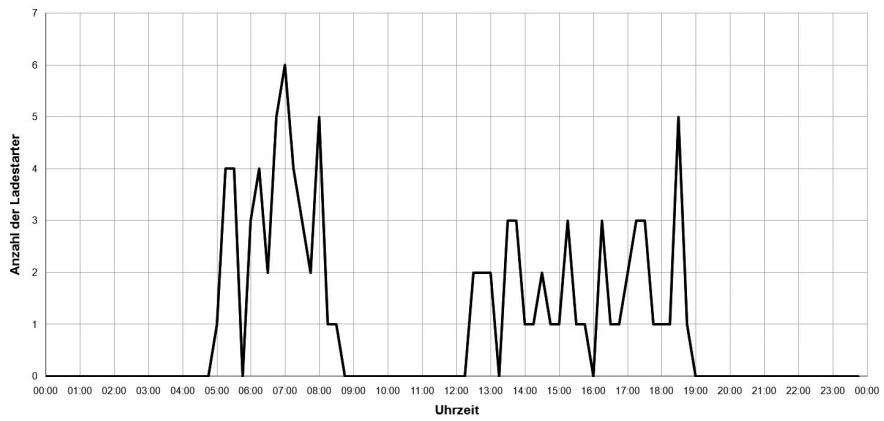


Abbildung 5.13: Verteilung der Ladestartzeitpunkte von Berufspendlern

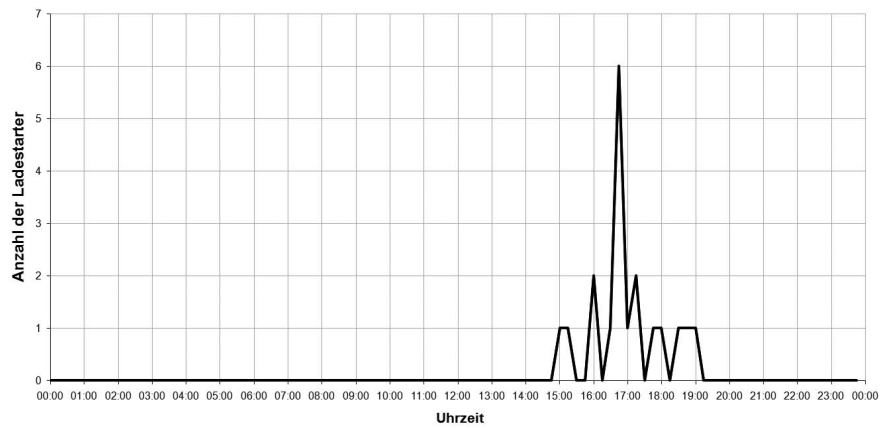


Abbildung 5.14: Verteilung der Ladestartzeitpunkte bei Dienstfahrten

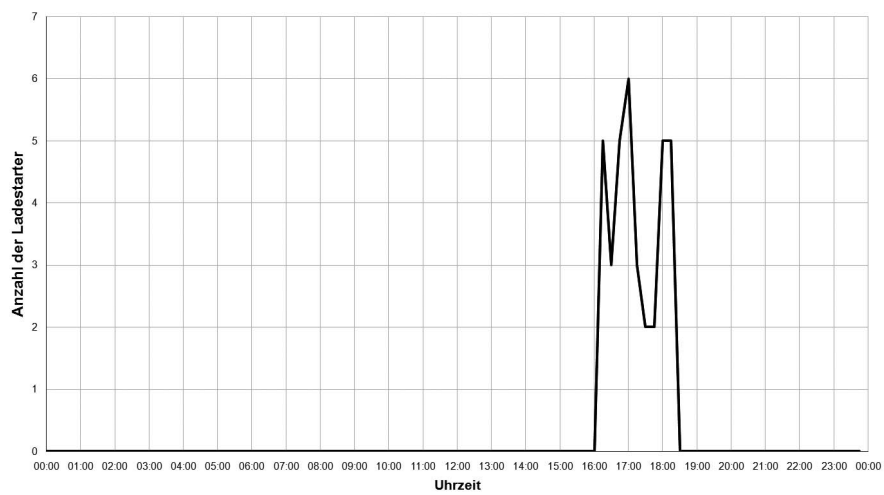


Abbildung 5.15: Verteilung der Ladestartzeitpunkte von privaten Erledigungen

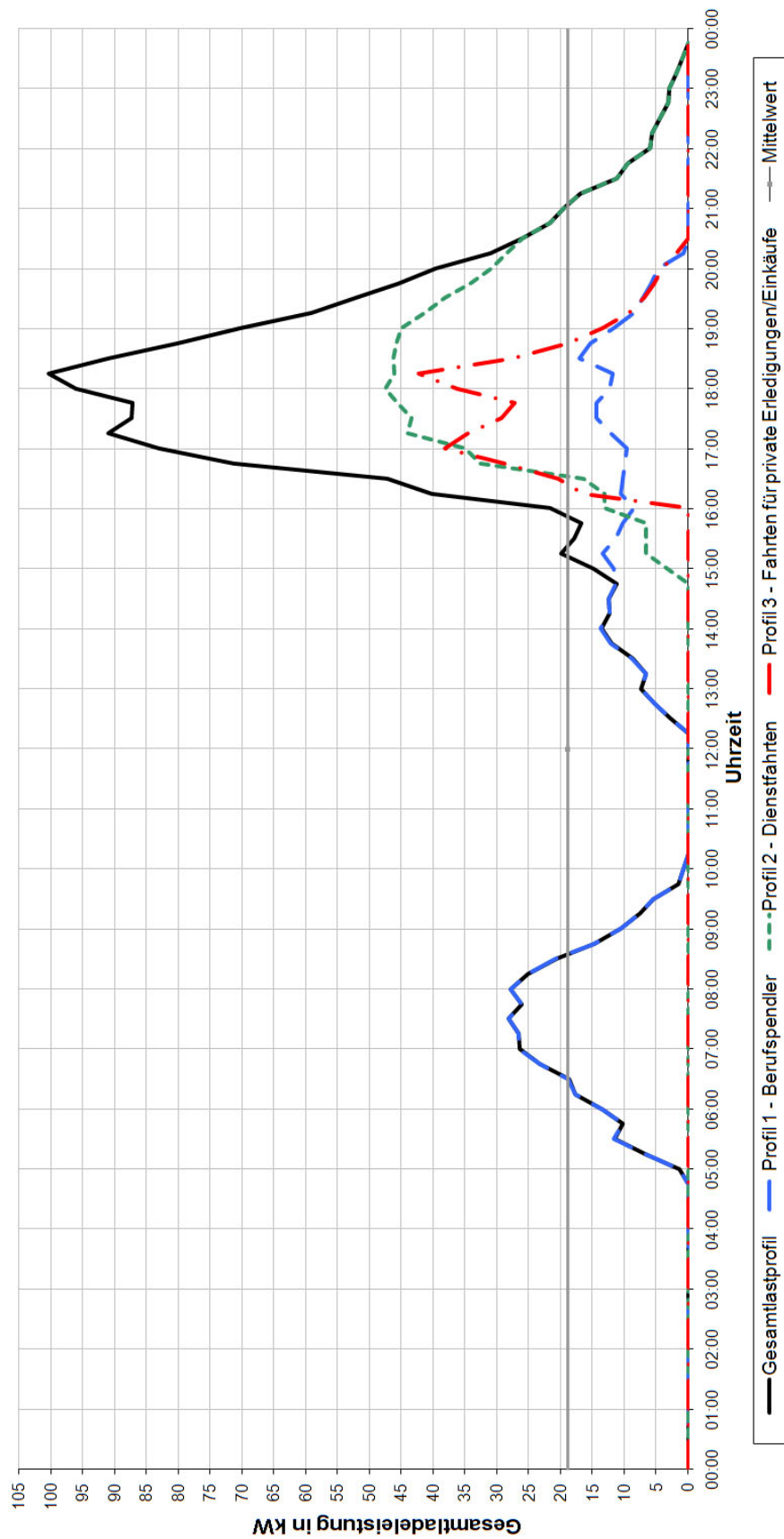


Abbildung 5.16: Ladeprofile der drei Fahrprofile und das Gesamtladeprofil von 100 BEV im Fahrprofilmix

## 5.5 Gesamtlastprofil für ein aus 100 H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeuge bestehenden Fahrprofilmix

Für die folgenden Berechnungen wurden die Fahrprofile der 100 FZ völlig gleich belassen. Sie bewältigen die Strecke jetzt jedoch mit einem H<sub>2</sub>-BZ-FZ und CHG-Tank. Ein Tank-to-Wheel-Verbrauch von 80 km/kgH<sub>2</sub> wurde dafür angenommen [24, S. 141]. Im Fahrprofilmix legen alle 45 Berufspendler 1 125 km, 19 Dienstfahrer 1 202,7 km und 36 private Einkäufer 720 km am Tag zurück. Die Summe ergibt eine Tagesleistung von 3 047,7 km. Mit dem beschriebenen Verbrauch benötigt man daher rund 38 kgH<sub>2</sub> täglich.

Im Unterschied zu den BEV müssen die Wasserstoffautos nicht so oft „aufladen“, da der CHG-Tank meist mehr Energie speichern kann. Aus diesem Grund kann man sehr leicht annehmen, dass das Auftanken aller H<sub>2</sub>-BZ-FZ zeitunkritisch ist. *Ein mindest 38 kgH<sub>2</sub> großer Wasserstoffspeicher in der Nähe der Wohnsiedlungen oder der Zielorte würde ausreichen um den Fahrzeugbestand zu versorgen.*

Diese notwendige Menge Wasserstoff wird, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, in dieser Arbeit ausschließlich durch Elektrolyse gewonnen. Laut [34, S. 55] braucht ein durchschnittlicher Elektrolyseur 50 kWh/kgH<sub>2</sub>. Die anschließende Kompression auf 700 bar benötigt weitere 5 kWh/kgH<sub>2</sub> [34, S. 72]. Der Grid-to-Tank-Verbrauch ergibt somit 55 kWh/kgH<sub>2</sub>. Mit den obigen Fahrzeugverlusten resultiert für die H<sub>2</sub>-BZ-FZ mit CHG-Tank der Grid-to-Wheel-Verbrauch zu 0,688 kWh/km. Dieser Wert ist im Vergleich zum Maximalwert der BEV von 0,16 kWh/km mehr als viermal so hoch.

Für die notwendigen 38 kgH<sub>2</sub>, auf 700 bar komprimiert, benötigt man daher rund 2 097 kWh. *Produziert der Elektrolyseur diese Energiemenge im Laufe eines ganzen Tages, so wird ständig rund 87 kW Leistung benötigt.* Wiederum ist dieser Wert mit der durchschnittlichen Leistung der BEV von 18,9 kW nicht vergleichbar. Aus wirtschaftlicher sowie technischer Sicht würde also der Umweg über die Elektrolyse und BZ nur Sinn machen, wenn der Wasserstofftank als Ausgleichsenergiebehälter dienen würde.

## 5.6 Einfluss der Autoaufladung auf den Haushaltsverbrauch

Für die genauen Betrachtungen wurde ein Winterhaushaltsprofil eines Tages von 100 Haushalten aus dem Jahre 1991 herangezogen [49]. Dieses Profil wurde mit einer jährlichen Zuwachsrate von 2,5 % auf das Jahr 2009 hochgerechnet. Eine realistische Annahme für die nähere Zukunft ist, dass jeder zweite Haushalt ein BEV besitzt. Daher kommen auf 100 Haushalte 50 BEV.

Diese Fahrzeuge können, wie schon in Abschnitt 5.3 beschrieben, ungesteuert oder gesteuert aufgeladen werden. Die verschiedenen Auswirkungen beider Ladearten auf die Haushaltslastkurven gestalten sich folgendermaßen.

### 5.6.1 Ungesteuertes Laden

Beim ungesteuerten Laden beginnt die Ladung sofort nach dem Anschluss des Ladegeräts an das elektrische Netz gemäß dem am Gerät eingestellten Ladeverhalten. Es ergibt sich das in Abschnitt 5.4 berechnete Gesamtladeprofil. Um für 100 Haushalte eine Belastung durch 50 BEV zu untersuchen, wird das Gesamtladeprofil aller Elektrofahrzeuge aus Abbildung 5.16 halbiert. Weiters werden die Energieaufnahmen vormittags für die folgenden Betrachtungen ignoriert, da diese Ladungen durch die Berufspendler nicht zu Hause sondern in der Arbeit/Park-and-Ride-Anlange getätigt werden. Abbildung 5.17 zeigt nun das ungesteuerte Ladeprofil der 50 BEV, das auf heutige Zeit hochgerechnete Haushaltsprofil und die Gesamtsumme beider.

Betrachtet man die zwei einzelnen Lastprofile genauer, so erkennt man, dass die Spitzenleistungen der BEV und der Haushalte quasi zeitgleich in den Abendstunden auftreten. Die gleiche Uhrzeit ist logisch, da der typische Anwender kurz bevor er im Haushalt die Verbraucher einschaltet, das Auto nach dem Heimkommen zum Laden einsteckt. Die Gesamtspitzenleistung ergibt in Summe rund 2 kW/(Haushalt mit 50 % BEV-Anteil).

### 5.6.2 Gesteuertes Laden

Das im vorigen Unterabschnitt beschriebene Problem der gleichzeitigen Leistungsspitzen von Haushalts- sowie BEV-Leistungskurve kann mittels gesteuertem Laden gelöst werden. Hierbei beginnt der Ladevorgang im Allgemeinen nicht unmittelbar nach Anschluss des Ladegeräts an das elektrische Netz, sondern in Abhängigkeit von verschiedenen äußeren Parametern.

Je nach betrachtetem Parameter kann man das gesteuerte Laden in folgende zwei Gruppen einteilen:

- verbraucherseitig gesteuertes Laden
- erzeugerseitig gesteuertes Laden

Erzeugerseitig gesteuertes Laden erreicht man, wenn die BEV hauptsächlich durch Energieüberschüsse geladen werden. In Hinblick auf stark fluktuierende Energieerträge aus PV- und Windkraftanlagen stellt diese Thematik ein spannendes Forschungsgebiet dar, dessen Reichweite durch mögliche Energierückgewinnungen aus den BEV-Batterien bei momentaner Erzeugerflaute noch ausdehnbar wäre. Alle diese Analysen erfordern eine ganzheitliche Betrachtung der Situation und werden in dieser Arbeit nicht abgehandelt.

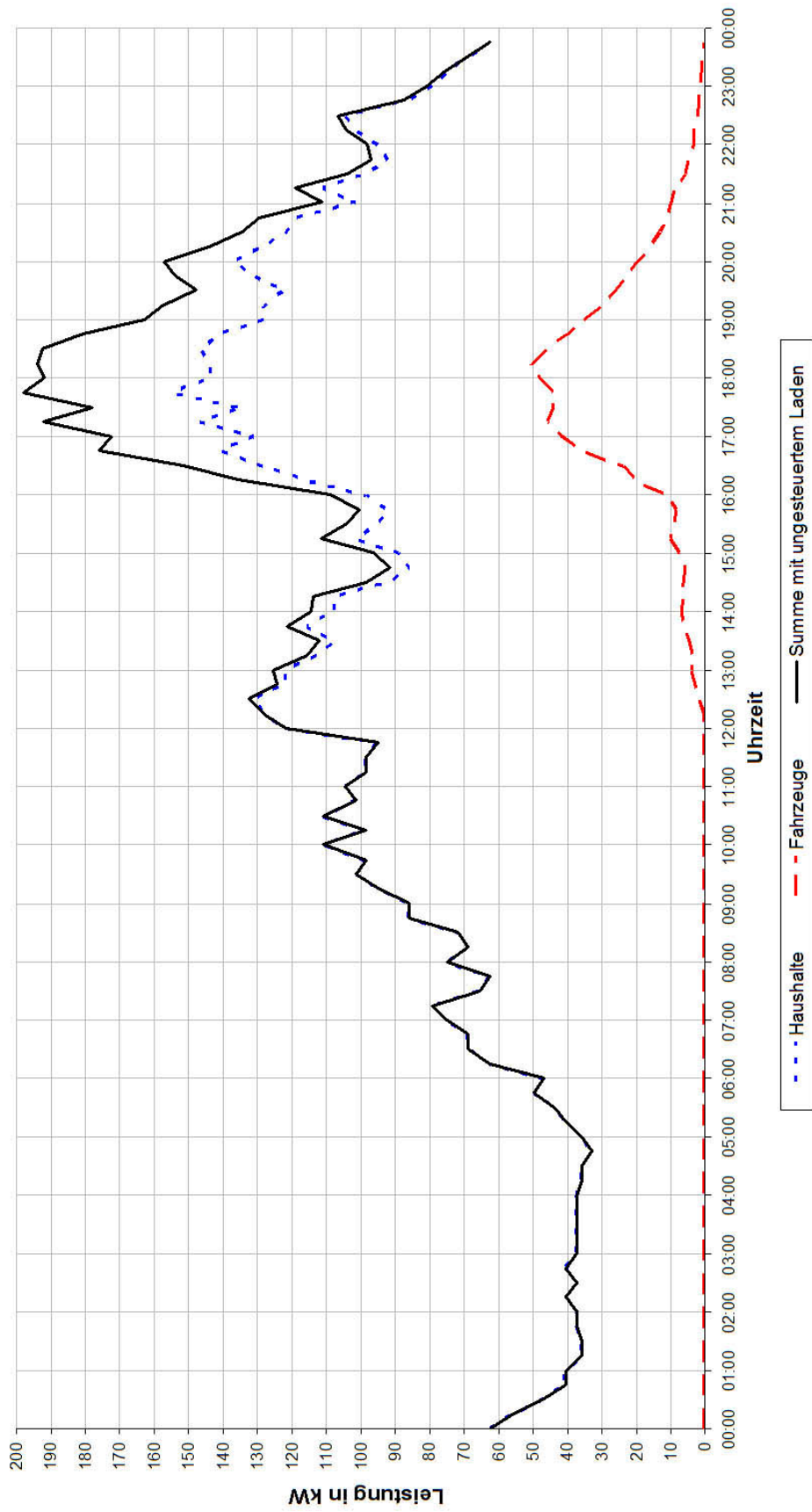


Abbildung 5.17: Ladeprofile des ungesteuerten Ladens von 50 BEV aus Abb. 5.16 und von 100 Haushalten sowie das Summenladeprofil beider

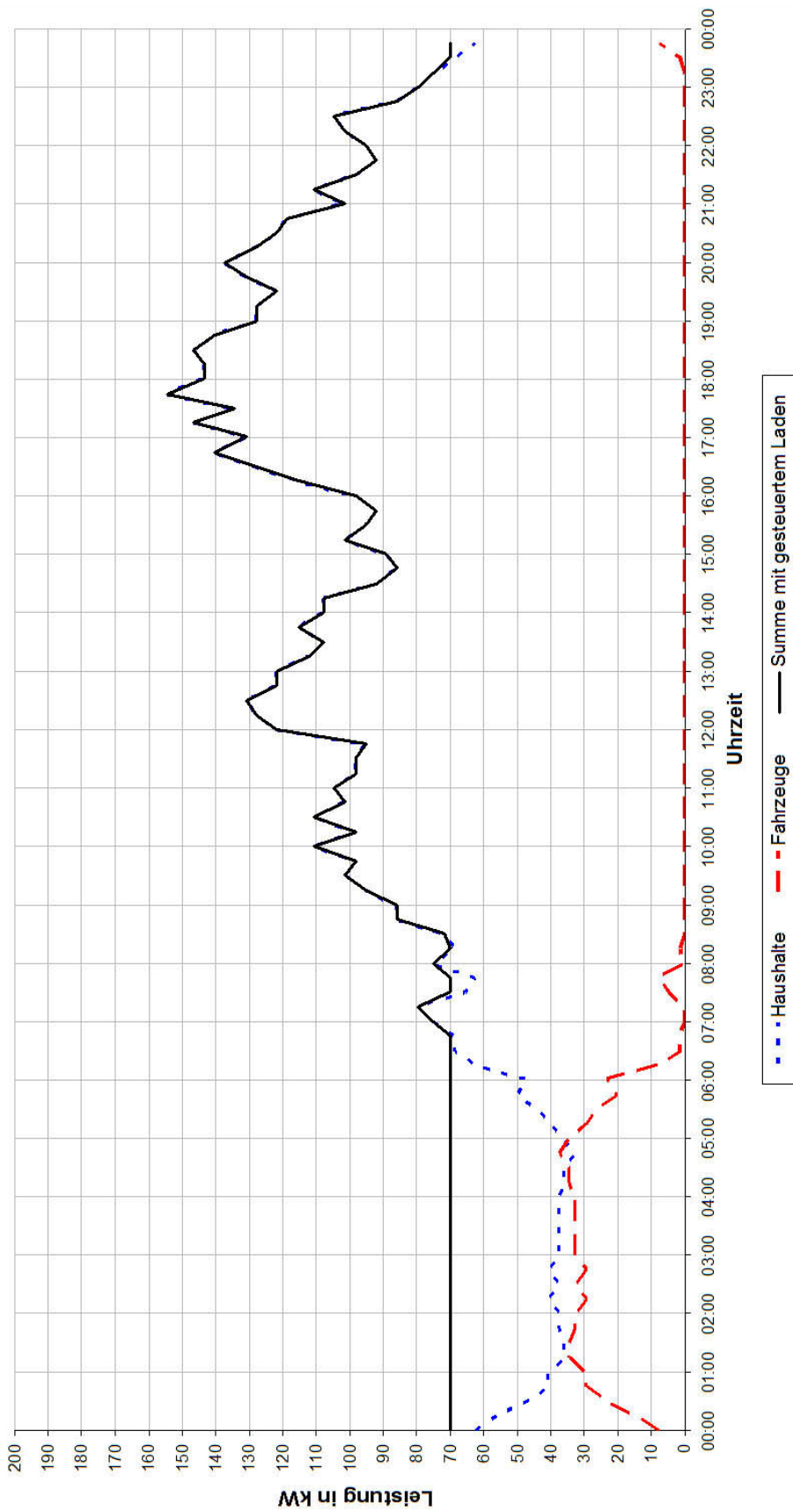


Abbildung 5.18: Ladeprofile des gesteuerten Ladens von 50 BEV aus Abb. 5.16 und von 100 Haushalten sowie das Summenladeprofil beider



Beim verbraucherseitig gesteuerten Laden soll der Haushaltsleistungsspitzenwert durch die BEV-Ladungen nicht erhöht werden. Daher ist es vorrangig die notwendigen Ladeenergien in die leistungsminimalen Nachtstunden zu verschieben, was durch viele verschiedene Prinzipien, welche einen unterschiedlich großen Mehraufwand an Infrastruktur bedeuten, zu bewerkstelligen ist. Folgend wird auf die Methode des Konstantgesamtleistungsverbrauchs in den Nachtstunden näher eingegangen.

Ausgehend von der Situation aus Abbildung 5.17 wird die Ladeenergiemenge der 50 BEV in die Nachtverbrauchssenke „eingefüllt“. Unter der Bedingung, dass die Gesamtleistungsaufnahme konstant bleibt, stellt sich ein Minimalwert von 70 kW ein. Es wird dadurch erreicht, dass alle BEV im Zeitraum zwischen 23:30 und 06:45 wieder vollständig aufgeladen werden. Hierbei verschiebt man die Fläche unter der strichlierten Fahrzeugkurve aus Abbildung 5.17 in den Zwischenraum zwischen der durchgezogenen Summenkurve und der punktierten Haushaltskurve in Abbildung 5.18. Durch das verbraucherseitig gesteuerte Laden mit Konstantgesamtleistungsverbrauch in den Nachtstunden erreicht man, dass sich die Gesamtleistungsspitze wieder auf rund 150 kW verringert und die Nachtleistung um 30 bis 35 kW erhöht.

Die Verschiebung der Ladeenergie kann mit einer vernetzten Kommunikation zwischen den einzelnen Ladegeräten und einer zentralen Versorgungsstelle realisiert werden. Diese ist meist notwendig, da die Ladegeräte in ihrer Ladeleistung gedrosselt werden müssen, der Vollladezustand jedes BEV zur gewünschten Uhrzeit am Morgen jedoch gewährleistet sein muss.

## 5.7 Schlussfolgerungen

Aus den Lastprofilen der einzelnen Fahrprofilen erkennt man, dass die drei häufigsten Wegzwecke des motorisierten Individualverkehrs Österreichs mit heute üblichen Batteriegrößen, kaum einer Änderung der Steckdoseninfrastruktur und Ladung mit haushaltsüblicher Absicherung problemlos mit BEV zu bewältigen sind. Am Ende des Tages besitzt der Dienstfahrer, welcher mit rund 65 km die höchste Kilometerleistung vollbracht hat, noch rund 60 % seiner Nennenergie. Fehlende Infrastrukturen oder technische Unzulänglichkeiten der BEV sind keine Hinderungsgründe für den individuellen Umstieg vom Verbrennungskraftmotor zum elektrischen Antrieb, versorgt durch Li-Ionen-Batteriesysteme. Natürlich werden bei einer beträchtlichen Anzahl an verwendeten BEV Änderungen im elektrischen Netz und in der Versorgungsstruktur notwendig sein.

Der schlechte Effizienzwert der Wasserstoffkette mit Elektrolyse bewirkt einen um den Faktor 4,6 höheren Energieaufwand im Vergleich mit Batterien bei gleicher Gesamtfahrleistung aller Fahrprofile. Der für die Tankdimensionierung wichtige tägliche Verbrauch an Wasserstoff der oben beschriebenen 100 Fahrzeuge nimmt bei 700 bar rund  $1 \text{ m}^3$  Platz in Anspruch.

Am Beispiel der Berufspendler erkennt man im Gesamtlastverhalten der unregelmäßigen BEV-Ladungen deutlich, dass das mehrmalige Laden während des Tages die maximalen Leistungsspitzen stark minimiert. Durch den Ausbau der für möglichst alle zugänglichen und vor allem benutzerfreundlichen Ladestellen kann somit die Lastkurve geglättet werden. Bedingt durch die meist örtliche Trennung dieser Stellen wird ebenfalls die Haushaltsverbrauchslinie gedämpft. Für das optimale Funktionieren des erzeugerseitig gesteuerten Ladens ist notwendig, dass eine große Anzahl an BEV während des Tages angesteckt ist, wofür mehrere Ladestellen notwendig sind.

Das ungesteuerte Laden von 50 BEV belastet den abendlichen Haushaltsverbrauch von 100 Haushalten mit rund  $1/3$  mehr Leistungsbedarf stark und kann langfristig gesehen nur mit weiterem Ausbau von Netz- und Versorgungsinfrastruktur bewerkstelligt werden. Diese vom Grundprinzip aus gesehen keinen weiteren Mehraufwand benötigende Ladeart erfordert daher dennoch Investitionen im Netz- und Kraftwerkspark.

Alternativen bieten verbraucherseitig oder erzeugerseitig gesteuerte Ladungen. Das in dieser Arbeit kalkulierte verbraucherseitig gesteuerte Laden mit Konstantgesamtleistungsverbrauch in den Nachtstunden ist mit 50 BEV bei 100 Haushalten mit einer Nachtleistungsaufnahme von 70 kW, der Hälfte des Tagesspitzenwertes, möglich. Der zusätzliche Kommunikationsaufwand zwischen den Ladegeräten und einer zentralen Versorgungsstelle ist hierbei jedoch beträchtlich.

## 6 Zusammenfassung

Bei der Vielzahl von Batterietypen ist ein auf Li-Ionen-Technik basierendes System für zukünftige Anwendungen im mobilen Bereich zu favorisieren, da diese mit rund 2 %/Monat die geringsten Selbstentladungen, mit bis zu 93 % Wirkungsgrad eine der höchsten Effizienzen sowie mit bis zu 170 Wh/kg bei 400 W/kg die besten spezifischen Energie- und Leistungswerte vorweisen. Die zur Zeit noch verhältnismäßig hohen Kosten von etwa 700 €/kWh werden durch die erwarteten Produktionssteigerungen in Zukunft auf rund 200 €/kWh im Jahr 2015 und somit stärker als die aller anderen Batterietypen fallen. Das schlechte Temperaturverhalten im Speziellen beim Ladevorgang, welches rund 30 % Effizienz kostet, sowie die zyklenabhängige und vor allem kalendarische Alterung, welche das Maximalalter auf 5 Jahre beschränkt, kann durch Einsatz von Nano-Technologie stark verbessert werden. Durch Ausschaltung aller möglichen Fehlerquellen muss die Sicherheit der Li-Ionen-Batterien immer gewährleistet sein. Schließlich sind die in den letzten Jahren vollbrachten Entwicklungsschritte der Batterietechnologien mit Grund für das große wiederkehrende Interesse an Elektroautos und maßgeblich steuernd für alle zukünftigen Tendenzen.

Eine Vielzahl verschiedener Ladetechniken sind bereits vorhanden, daher ist die Abschätzung zukünftig verwendeter Verfahren sowie der daraus resultierenden quantitativen und qualitativen Leistungsaufnahmen aus dem Netz sehr schwierig. Zur Zeit ist für Li-Ionen-Batterien die IUa-Methode das meist verwendete Ladeverfahren, wobei ständig oder gepulst die Energien aus Strom- oder Spannungsquellen geliefert werden.

Der für eine künftige Batterieeinführung wohl wichtigste Aspekt ist die Dauer der Aufladung. Der Dienstfahrer, welcher in dem Modell die größte Fahrleistung vollbringt, benötigt am Ende des Tages mit einer haushaltsüblichen maximalen Anschlussleistung von 3,2 kW insgesamt rund 5 Stunden für die Vollladung. Werden Schnellladetechniken angewandt, so müssen jedoch auf Grund der großen Energiemengen der Autobatterien entsprechende Anschlussleistungen über 3,6 kW und damit verbundenen Steckersysteme vorhanden sein. Die für die Li-Ionen-Batterien kritischen Ladeströme werden erst bei sehr hohen Leistungen erreicht und sind daher weitgehend nicht von Belang. Mit einer Batterienennenergiemenge von 25 kWh beträgt der Ladestand eines Dienstaautos vor der Aufladung zu Hause minimal 60 %. Aus technischer Sicht sind die drei häufigsten Weg-

zwecke des motorisierten Individualverkehrs Österreichs reibungslos mit BEV zu bewältigen. Natürlich werden bei einer beträchtlichen Anzahl an verwendeten BEV Änderungen im elektrischen Netz und in der Versorgungsstruktur notwendig sein.

Betrachtet man andererseits die Wasserstoffkette, so erkennt man, dass der technische Vorteil der Brennstoffzelle nur in Kombination mit reinem Wasserstoff im Tanksystem ausgenutzt werden kann. Um die Probleme der Erdölverknappung und der Umweltbeeinflussungen nachhaltig lösen zu können, muss dieser Wasserstoff mittels Elektrolyse aus erneuerbaren Energiequellen erzeugt werden, trotzdem der Einstieg mit fossilen Energieträgern möglich ist. Für die Wasserstoffspeichermethode im mobilen Bereich erweist sich die 700 bar Kompression im CHG-Tank als sehr vorteilhaft, da der Energieaufwand der Verdichtung mit rund 5 kWh/kgH<sub>2</sub> viel niedriger als der der Verflüssigung ist, das Tanken mit einem Wasserstoffverlust von rund 5 % am wenigsten Energie benötigt und im Stillstand praktisch keine Verluste auftreten. Je nach Entwicklungsfortschritt bildet der Metallhydridspeicher, welcher im gesamten System mit etwa 35 % die größte Effizienz aufweist, eine zukünftige Alternative, wenn die Probleme der entstehenden Abwärme beim Laden und der hohen Materialkosten gelöst werden. Als Brennstoffzelle im mobilen Bereich wird heutzutage die PEM favorisiert, da mit 20 bis maximal 180°C der Temperaturbereich und mit Leistungen zwischen 1 W bis 100 kW die Größe optimal passen. Der Tankvorgang, welcher bei einem 700 bar CHG-Tank rund 3 Minuten dauert, sowie die derzeit noch fehlende Infrastruktur ähnelt dabei sehr stark dem heutigen auf Erdöl basierenden System. Durchschnittlich werden rund 250 km mit einer typischen CHG-Tankgröße mit 700 bar bewältigt.

Der große strukturelle Unterschied im Aufbau der großen Speichergruppen besteht darin, dass bei Li-Ionen-Batterien immer Energie und Leistung direkt gekoppelt sind und bei Wasserstoffsystemen die Energie durch die Tankgröße sowie die Leistung durch die BZ-Größe bestimmt wird. Das Gesamtsystem der Energiebereitstellung im Wasserstoffauto ist um vieles komplexer als die einer einzelnen Batterie. Der Effizienzvergleich zwischen Li-Ionen-Batterien und H<sub>2</sub>-BZ-Fahrzeugen mit CHG-Tank zeigt, dass 69–93 % der eingesetzten elektrischen Energie aus Batterien, jedoch bedingt durch Elektrolyse nur „mikrige“ 12–30 % aus dem Wasserstoffsystem für den Elektromotor übrig bleiben. Betrachtet man die Preise für eine typische on-board Bereitstellung von 20 kWh Energie und 40 kW Leistung im Jahr 2010, so kostet eine Li-Ionen-Batterie im Schnitt 8 000 € und die Brennstoffzelle mit Tank und allen notwendigen Nebengeräten rund 20 000 €. Im Jahre 2015 kosten die Batterien zwischen 2 000 € und 6 000 € und die Wasserstoffgeräte rund 10 000 €. Für die ebenfalls benötigten Infrastrukturänderungen beider Systemketten muss noch zusätzlich investiert werden.

Mit dem vereinfachten Fahrprofilemix bestehend aus den drei wichtigsten Fahrprofilen Österreichs und einer Stärke von 100 Fahrzeugen lässt sich das elektrische Lastprofilverhalten beider Speichersysteme sehr gut analysieren. Die Versorgung dieser Autoflotte durch Wasserstoff aus Elektrolyse mit eingebauten 700 bar CHG-Tank erfordert bedingt, durch die sehr schlechte Effizienz der Wasserstoffkette, ständig eine Leistung von rund 87 kW und die Energieaufnahme ist um den Faktor 4,6 höher als bei der batteriebetriebenen Version.

Dem gegenüber stehen folgende drei Vorteile der Lastprofilabdeckung durch Wasserstoff:

- konstante Leistungsaufnahme im optimalen Bereich des Elektrolyseurs bei permanenter Wasserstoffproduktion
- erzeugerseitig gesteuerte Wasserstoffproduktion durch lokalen Zwischentank problemlos
- Synergieeffekte in Siedlungen mit wasserstoffbetriebenen Blockheizkraftwerken
- Handling der Fahrzeuge ist ähnlich dem benutzerbekannten PKW

Aus technischer und wirtschaftlicher Sicht kann die Wasserstoffproduktion mittels Elektrolyse als Versorgung einer Fahrzeugflotte dennoch nur bei sonst nicht verwertbaren Energieüberschüssen sinnvoll sein.

Werden die 100 Fahrzeuge hingegen mit Li-Ionen-Batterien betrieben, so ergibt sich beim ungesteuerten Laden ein Gesamtladeprofil, welches seinen Spitzenwert mit zirka 100 kW, also 1 kW/BEV, in den Abendstunden besitzt. Der Mittelwert über alle 24 Stunden ergibt rund 19 kW Leistung. Aus den verschiedenen Lastkurven der Fahrprofile erkennt man, dass ein mehrmaliges Laden am Tag die Spitzenleistung verringert und ein ausgewogeneres Ladeprofil entstehen lässt.

Betrachtet man den Einfluss der ungesteuerten Autoaufladungen von 50 BEV auf die Haushaltsverbräuche von 100 Haushalten, so erkennt man eine zusätzliche Erhöhung der abendlichen Lastspitze um rund 1/3. Die sonst mit wenig Mehraufwand verbundene ungesteuerte Ladeart benötigt daher einen zusätzlichen Aufbau des elektrischen Netzes und von Kraftwerken.

Um diesen Effekt zu mindern oder gänzlich zu unterdrücken, muss das Laden erzeuger- oder verbraucherseitig gesteuert werden. Beim erzeugerseitig gesteuerten Laden werden die Batterien der BEV hauptsächlich durch Energieüberschüsse aus beispielsweise Solar und Windkraftanlagen geladen. Damit dieses Prinzip optimal funktioniert sollten alle BEV möglichst durchgehend am elektrischen Netz angeschlossen sein, wodurch eine hohe Ladestellendichte von Nöten ist.

Durch verbraucherseitig gesteuertes Laden hingegen soll der Spitzenwert der Haushaltslastkurve nicht weiter erhöht werden. Die erforderlichen Ladeenergien werden mittels unterschiedlichen Techniken in den leistungsschwachen Nachtstunden geliefert. Verwendet man die Methode des Konstantgesamtleistungsverbrauchs in den Nachtstunden so werden alle 50 BEV Nachts aufgeladen, wobei sich der Spitzenwert der Haushaltsverbrauchs-kurve nicht erhöht und die Gesamtnachtleistung 70 kW beträgt. Die Ladegeräte müssen mit einer zentralen Versorgungseinheit verbunden sein, welche den Vollladezustand der BEV zur erwünschten Uhrzeit in den Morgenstunden und die konstante Gesamtleistung gewährleistet.

Das verbraucherseitige Steuern kann auch mit weniger Aufwand realisiert werden. Beispielsweise kann mittels heute schon üblichen Rundsteuerempfänger einzelne Fahrzeuggruppen ab einer gewissen Nachtstunde getaktet ein- und ausgeschaltet werden. Ist dem Ladegerät bekannt wie lange seine aktiven Phasen insgesamt noch sein werden, so ergibt sich der erforderliche Leistungswert in den Ladezeiten durch die fehlende Energiemenge bis zum Vollladezustand zur vorher durch den Benutzer bestimmten Uhrzeit in den Morgenstunden.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. JOSSEN und W. WEYDANZ: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. Ubooks Verlag, Neusäß, 2006.
- [2] M. REISCH: *Elektronische Bauelemente: Funktion, Grundsaltungen, Modellierung mit SPICE*, Kapitel „Batterien und Akkumulatoren“, Seiten 1469–1487. Springer-Verlag, Berlin, zweite Auflage, 2007.
- [3] H.-D. JAKSCH: *Batterie-Lexikon: Primär- und Sekundärsysteme, Ladetechnik, Fertigung, Messtechnik*. Pflaum Verlag, München, 1993.
- [4] J. O. BESENHARD (Herausgeber): *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999.
- [5] W. BAUMANN und A. MUTH: *Batterien: Daten und Fakten zum Umweltschutz*. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [6] C. STAN: *Alternative Antriebe für Automobile: Hybridsysteme, Brennstoffzellen, alternative Energieträger*, Kapitel „Elektrische Antriebe“, Seiten 223–259. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [7] D. U. SAUER: *Energiespeicher in Fahrzeugen*. In: „Life needs power“ – Hannovermesse 2007, Hannover, 19. April 2007. RWTH Aachen.
- [8] E. BÖHMER, D. EHRHARDT und W. OBERSCHELP: *Elemente der angewandten Elektronik: Kompendium für Ausbildung und Beruf*, Kapitel „Spannungs- und Stromversorgung“, Seiten 322–349. Vieweg Verlag, Wiesbaden, 15. Auflage, 2007.
- [9] *Nickel Metal Hydride Batteries: High-energy Batteries to Launch a New Era of Products*. Datenblatt, Panasonic, 20. März 2008. [http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic\\_NiMH\\_Overview.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_NiMH_Overview.pdf).
- [10] C. A. VINCENT und B. SCROSATI: *Modern Batteries: An Introduction to electrochemical power sources*. Arnold, London, zweite Auflage, 1997.
- [11] F. V. CONTE: *Battery and battery management for hybrid electric vehicles: a review*. Technischer Bericht, Arsenal Research, Geschäftsfeld Monitoring; Springer-Verlag, Berlin, Oktober 2006.
- [12] S. DHAMEJA: *Electric vehicle battery systems*. Elsevier Verlag, Amsterdam, September 2002.
- [13] D. NAUNIN et al.: *Hybrid-, Batterie- und Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuge: Technik, Strukturen und Entwicklungen*. Expert Verlag, Renningen, 4. Auflage, 2007.
- [14] CEBI DEUTSCHLAND VERTRIEBS-GMBH, Bad Nauheim: *Products*, 05. Juni 2008. [http://www.cebi.com/cebi/content/index\\_en.html?a=5&b=9&c=19&d=72](http://www.cebi.com/cebi/content/index_en.html?a=5&b=9&c=19&d=72).

- [15] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (Herausgeber): *Batterie-, Brennstoffzellen- und Hybrid-Fahrzeuge: Tagung Dresden, 17. und 18. Februar 1998*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [16] SANYO COMPONENT EUROPE GMBH: *Prinzip der Li-Ionen-Zelle*, 5. Mai 2008. <http://www.sanyo-component.com/mc/products/industrial-batteries/technical-handbooks/li-ion.html>.
- [17] M. WAKIHARA und O. YAMAMOTO (Herausgeber): *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1998.
- [18] THIEME RÖMPP ONLINE: *Lithiierung*, 22. April 2008. <http://www.roempp.com>.
- [19] A123SYSTEMS, Watertown: *Technology, Applications, Products*, 03. Juni 2008. <http://www.a123systems.com/>.
- [20] T. L. HALACZEK und H. D. RADECKE: *Batterien und Ladekonzepte*. Franzis-Verlag, Feldkirchen, 1996.
- [21] *Super High Energy Ni-MH Battery Module: Nickel-Metal Hydride – Smart VH Module*. Datenblatt, Saft – Rechargeable Battery Systems, Bagnolet, 29. Mai 2008. [http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/VH\\_module.pdf](http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/VH_module.pdf).
- [22] L. F. TRUEB und P. RÜETSCHI: *Batterien und Akkumulatoren: mobile Energiequellen für heute und morgen*. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [23] H. BERGER: *Was treibt Autos von morgen an?* In: *Vortrag an der FH Joanneum, Kapfenberg*, 15. November 2007. Studiengang Elektronik & Technologiemanagement.
- [24] B. GERL: *Innovative Automobilantriebe: Konzepte auf der Basis von Brennstoffzellen, Traktionsbatterien und alternativen Kraftstoffen*. Verlag Moderne Industrie, Landsberg, 2002.
- [25] T. ENGEL: *Plug-in Hybrids: Studie zur Abschätzung des Potentials zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen im PKW-Verkehr bei verstärkter Nutzung von elektrischen Antrieben im Zusammenhang mit Plug-in Hybrid Fahrzeugen*. Verlag Dr. Hut, München, 2007.
- [26] K. D. BECCU und M. A. FETCENKO: *From Metal-hydride Batteries to Hybrid Vehicles*. In: *EET-2008 European Ele-Drive Conference*, Genf, 11–13. März 2008. Battelle Geneva R&D Center und Ovonic Battery Company.
- [27] U. KÖHLER, J. KÜMPERS und E. MEISSNER: *Hochleistungsbatterien für neue Fahrzeuganwendungen*. Spezial-Report, VARTA, Hannover.
- [28] ELEKTROAUTO, BATTERIEN, BRENNSTOFFZELLEN – PLATTFORM: *Batterien für Elektroautos und Hybridautos*, 29. Mai 2008. <http://www.elektroauto-tipp.de/modules.php?name=Battev>.
- [29] *NHE Module*. Datenblatt, Saft – Rechargeable Battery Systems, Bagnolet, 03. Juni 2008. [http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/NHE\\_en.pdf](http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/NHE_en.pdf).



- [30] *NHP Module*. Datenblatt, Saft – Rechargeable Battery Systems, Bagnolet, 03. Juni 2008. [http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/NHP\\_en.pdf](http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/NHP_en.pdf).
- [31] F. A. FÖDERMAYR: *Analysis of rechargeable energy storages for hybrid electric vehicles*. Diplomarbeit, Fakultät für Maschinenbau und Betriebswissenschaften, TU Wien, März 2008.
- [32] C. A. ROSENKRANZ, U. KÖHLER und J. L. LISKA: *Modern Battery Systems for Plug-In Hybrid Electric Vehicles*. Technischer Bericht, Johnson Controls-SAFT.
- [33] *High energy lithium-ion module*. Datenblatt, Saft – Rechargeable Battery Systems, Bagnolet, 03. Juni 2008. [http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/VLE\\_module.pdf](http://www.saftbatteries.com/130-Catalogue/PDF/VLE_module.pdf).
- [34] J. J. ROMM: *Der Wasserstoff-Boom*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [35] A. HEINZEL und F. MAHLENDORF: *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*. C. F. Müller Verlag, Heidelberg, 3. Auflage, 2006.
- [36] S. GEITMANN: *Wasserstoff & Brennstoffzellen: Die Technik von morgen!* Christiani Verlag, 2003.
- [37] R. VON HELMOLT und U. EBERLE: *Fuel cell vehicles: Status 2007*. Journal of Power Sources, 165:833–843, Jänner 2007.
- [38] J. LARMINIE und A. DICKS: *Fuel cell systems explained*. Wiley Verlag, zweite Auflage, 2005.
- [39] VERLAGSGRUPPE HANDELSBLATT GMBH: *Aktueller Platinpreis*, 31. Juli 2008. <http://www.handelsblatt.com/>.
- [40] A. DILDEY: *Die PEM-Brennstoffzelle als alternativer PKW-Antrieb*. Shaker Verlag, Aachen, 2005.
- [41] K. BOULOUCHOS und M. K. EBERLE: *Szenarien einer automobilen Zukunft*. In: *Vortragstagung SSM*. ETH Zürich, 20. September 2007.
- [42] S. M. SCHOENUNG und W. V. HASSENZAHL: *Long- vs. Short-Term Energy Storage Technologies Analysis — A Life-Cycle Cost Study — A Study for the DOE Energy Storage Systems Program*. Technischer Bericht, Sandia National Laboratories, August 2003.
- [43] G. J. SUPPES: *Roles of plug-in hybrid electric vehicles in the transition to the hydrogen economy*. International Journal of Hydrogen Energy, 31:353–360, 2006.
- [44] S. KARAMANOLIS: *Brennstoffzellen: Schlüsselemente der Wasserstofftechnologie*. Vogel Buchverlag, Würzburg, 2003.
- [45] P. BIEDERMANN et al.: *Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen*. Forschungszentrum Jülich, 2001.
- [46] E. BERIE und H. KOBERT: *Der Fischer Weltalmanach 2007*. Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt am Main, 2007.

- [47] M. PEHNT und J. NITSCH: *Ökobilanzen und Markteintritt von Brennstoffzellen im mobilen Einsatz*. In: *VDI-Konferenz "Innovative Fahrzeugantriebe"*, Dresden, 26. und 27. Oktober 2000. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
- [48] M. HERRY, N. SEDLACEK und I. STEINACHER: *Verkehr in Zahlen — Österreich, Ausgabe 2007*. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien, November 2007.
- [49] ADRES – AUTONOME DEZENTRALE REGENERATIVE ENERGIE-SYSTEME, Institut für Elektrische Anlagen und Energiewirtschaft, TU Wien: *Haushaltlastkurve von 100 Haushalten aus dem Winter 1991*.

# Abkürzungsverzeichnis

AFC	<u>A</u> lkaline <u>F</u> uel <u>C</u> ell
BMI	<u>B</u> attery <u>M</u> anagement <u>I</u> nterface
BZ	<u>B</u> rennstoff <u>z</u> elle
C-Rate	<u>C</u> apacity <u>R</u> ate
CC	<u>C</u> onstant <u>C</u> urrent
CHG	<u>C</u> ompressed <u>H</u> ydrogen <u>G</u> as
CV	<u>C</u> onstant <u>V</u> oltage
DMFC	<u>D</u> irect <u>M</u> ethanol <u>F</u> uel <u>C</u> ell
DOD	<u>D</u> ePTH of <u>D</u> ischarge
FZ	<u>F</u> ahr <u>z</u> eu <u>g</u>
GDL	<u>G</u> as <u>D</u> iffusion <u>L</u> ayer
HE	<u>H</u> igh <u>E</u> nergy
HEV	<u>H</u> ybrid <u>E</u> lectric <u>V</u> ehicle
HP	<u>H</u> igh <u>P</u> ower
LHG	<u>L</u> iquid <u>H</u> ydrogen <u>G</u> as
MCFC	<u>M</u> olten <u>C</u> arbonate <u>F</u> uel <u>C</u> ell
MCMB	<u>M</u> eso <u>C</u> arbon <u>M</u> icro <u>B</u> e <u>B</u> eads
MH	<u>M</u> etal <u>H</u> ydride
PAFC	<u>P</u> hosphoric <u>A</u> cid <u>F</u> uel <u>C</u> ell
PEMFC	<u>P</u> roton <u>E</u> xchange <u>M</u> embrane <u>F</u> uel <u>C</u> ell
PTC	<u>P</u> ositiv <u>T</u> emperature <u>C</u> oefficient
SEI	<u>S</u> olid <u>E</u> lectrolyte <u>I</u> nterface
SOC	<u>S</u> tate <u>O</u> f <u>C</u> harge
SOFC	<u>S</u> olid <u>O</u> xide <u>F</u> uel <u>C</u> ell
tc	<u>t</u> aper <u>c</u> harge

USABC      United States Advanced Battery Consortium  
VKM        Verbrennungkraftmaschine  
ZEBRA      Zero Emission Battery Research Activity

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Gliederung der chemischen Energiespeicherung (nach [1, S. 5])	2
2.1	Weltweite Marktaufteilung nach Batterietechnologien auf Kostenbasis für 2002 (nach [1, S. 3])	5
2.2	Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle (nach [1, S. 7])	5
2.3	Ersatzschaltbild einer chemischen Zelle bei der Entladung bis zur Entladeschlussspannung (nach [2, S. 1476])	9
2.4	Entladeverhalten einer HE NiMH-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms [9]	16
2.5	Entladeverhalten einer HE NiMH-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [9]	16
2.6	Selbstentladung einer HE NiMH-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [9]	17
2.7	Zyklusfestigkeit einer NiMH-Batterie bei 100 % DOD [4, S 30]	18
2.8	Schematische Darstellung der Korrosion der negativen NiMH-Elektrode (nach [1])	19
2.9	Leistungsabgabe einer ZEBRA-Batterie in Abhängigkeit der DOD und der inneren Temperatur [4, S. 571]	21
2.10	Entladeverhalten einer ZEBRA-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms [10, S. 271]	22
2.11	Funktionsprinzip einer Li-Ionen-Zelle [16]	24
2.12	Entladeverhalten einer hochstromfähigen Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit des Entladestroms (nach [1, S. 137])	33
2.13	Entladeverhalten einer Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [1, S. 138]	33
2.14	Selbstentladung einer prismatischen Li-Ionen-Batterie in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur [16]	34
2.15	Entwicklung der Energiedichten verschiedener Batteriesysteme; Die Werte nach 2005 sind Schätzungen (nach [1, S. 129])	36
2.16	Aufladeverhalten eines HE NiMH-Batteriepacks [21]	41
2.17	Aufladeverhalten einer herkömmlichen Li-Ionen-Batterie [16]	42
2.18	Sankey-Diagramm der NiMH- und Li-Ionen-Systeme unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)	44
2.19	Sankey-Diagramm der ZEBRA-Systeme unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)	44
2.20	Sankey-Diagramm der NiMH-Systeme bei sporadischer Verwendung (Benutzung 1 mal im Monat, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom)	45

2.21	Sankey-Diagramm der ZEBRA-Systeme bei sporadischer Verwendung (Benutzung 1 mal im Monat, 20°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom) . . . . .	45
2.22	Sankey-Diagramm der Li-Ionen-Systeme unter Niedrigtemperaturbedingungen (Benutzung täglich, -10°C Umgebungstemperatur und 1 C-Rate Entladestrom) . . . . .	46
2.23	Vergleich der resultierenden Effizienzbänder der drei Batterietechnologien unter den oben beschriebenen Bedingungen . . . . .	47
2.24	Derzeitige und zukünftige Preisentwicklung der drei Batterietypen sowie das wirtschaftliche Ziel der USABC (Werte sind gesammelt aus [26], [11], [7], [25, S. 23], [24, S. 52] und [15, S. 76]) . . . . .	49
2.25	Ragone-Diagramm mit den drei Batterietechnologien NiMH, ZEBRA und Li-Ionen. Die P/E-Linien stellen die konstanten Verhältnisse Leistung zu Energie von 2 bzw. 3 dar. (Werte sind gesammelt aus [26], [6, S. 229], [11], [7], [27], [28], [21], [29], [30], [22, S. 216], [13], [31], [4, S. 571], [14], [23], [32] und [33]) . . . . .	53
3.1	Rohstoffe bzw. Verfahren der globalen Wasserstoffproduktion - Mengenangaben bei Normbedingungen (nach [34, S. 53]) . . . . .	56
3.2	Übersicht der wichtigsten Verfahren der Wasserstofferzeugung [35, S. 27] .	57
3.3	Aufbau einer Brennstoffzelle mit protonenleitenden Elektrolyten (nach [1, S. 257]) . . . . .	66
3.4	Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle [38, S. 62] . . . . .	68
3.5	Die Entladespannung und die Leistung einer Brennstoffzelle in Abhängigkeit des Entladestroms [40, S. 36] . . . . .	69
3.6	Sankey-Diagramm des H <sub>2</sub> -BZ-Systems mit CHG-Tank unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom) .	73
3.7	Sankey-Diagramm des H <sub>2</sub> -BZ-Systems mit LHG-Tank unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom) .	73
3.8	Sankey-Diagramm des H <sub>2</sub> -BZ-Systems mit MH-Tank unter Idealbedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom) .	73
3.9	Sankey-Diagramm des H <sub>2</sub> -BZ-Systems mit LHG-Tank bei sporadischer Verwendung (Benutzung 1 mal im Monat, 20°C Umgebungstemperatur und Nennentladestrom) . . . . .	75
3.10	Sankey-Diagramm des H <sub>2</sub> -BZ-Systems mit CHG-Tank unter Hochstrombedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Maximalentladestrom) . . . . .	76
3.11	Sankey-Diagramm des H <sub>2</sub> -BZ-Systems mit LHG-Tank unter Hochstrombedingungen (Benutzung täglich, 20°C Umgebungstemperatur und Maximalentladestrom) . . . . .	76
3.12	Vergleich der resultierenden Effizienzbänder der drei H <sub>2</sub> -BZ-Fahrzeugsysteme unter den oben beschriebenen Bedingungen . . . . .	76
3.13	Derzeitige und zukünftige Preisentwicklung der PEMFC mit allen Nebengeräten sowie das wirtschaftliche Ziel der Masseneinführung (Dreieckige Werte stammen aus [42, S. 24f], die viereckigen aus [43, S. 356] und das wirtschaftliche Ziel aus [13, S. 120] sowie [37, S. 836]) . . . . .	78

5.1	Ladeleistungsverhalten in Abhängigkeit des Ladesstandes SOC von Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	84
5.2	Anteil der werktäglichen Wege nach Wegzweck und Modal-Split Österreich 1995 [48, S. 102] . . . . .	85
5.3	Werktägliches zeitliches Verlaufsprofil der Beginnzeiten der Wege pro Tag nach Wegzweck in Niederösterreich 2003 [48, S. 97] . . . . .	86
5.4	Fahrtstreckenprofil von Berufspendlern mit den balkengezeichneten Startzeitbereichen . . . . .	87
5.5	Fahrtstreckenprofil von Dienstfahrten mit den balkengezeichneten Startzeitbereichen . . . . .	87
5.6	Fahrtstreckenprofil von privaten Erledigungen/Einkäufen mit den balkengezeichneten Startzeitbereichen . . . . .	87
5.7	Die über einen ganzen Tag aufgenommene Ladeleistung des Ladegeräts eines Berufspendlers . . . . .	89
5.8	Der Ladezustandsverlauf SOC eines Berufspendlers . . . . .	89
5.9	Die über einen ganzen Tag aufgenommene Ladeleistung des Ladegeräts eines Dienstfahrers . . . . .	90
5.10	Der Ladezustandsverlauf SOC eines Dienstfahrers . . . . .	90
5.11	Die über einen ganzen Tag aufgenommene Ladeleistung des Ladegeräts von privaten Erledigungen/Einkäufen . . . . .	91
5.12	Der Ladezustandsverlauf SOC von privaten Erledigungen/Einkäufen . . . . .	91
5.13	Verteilung der Ladestartzeitpunkte von Berufspendlern . . . . .	93
5.14	Verteilung der Ladestartzeitpunkte bei Dienstfahrten . . . . .	93
5.15	Verteilung der Ladestartzeitpunkte von privaten Erledigungen . . . . .	93
5.16	Ladeprofile der drei Fahrprofile und das Gesamtladeprofil von 100 BEV im Fahrprofilmix . . . . .	94
5.17	Ladeprofile des ungesteuerten Ladens von 50 BEV aus Abb. 5.16 und von 100 Haushalten sowie das Summenladeprofil beider . . . . .	97
5.18	Ladeprofile des gesteuerten Ladens von 50 BEV aus Abb. 5.16 und von 100 Haushalten sowie das Summenladeprofil beider . . . . .	98

# Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenstellung wichtiger Aktivmaterialien für die negative Elektrode einer Li-Ionen-Zelle (nach [1, S. 114]) . . . . .	25
2.2	Zusammenstellung wichtiger Aktivmaterialien für die positive Elektrode einer Li-Ionen-Zelle (nach [1, S. 118]) . . . . .	28
2.3	Anforderungen einer Li-Ionen-Zelle in Hybridfahrzeugen (nach [1, S. 132])	37
2.4	Bewertung der drei Batteriesysteme anhand mehrerer Kriterien . . . . .	54
2.5	Ziele für den wirtschaftlichen Erfolg der Batterietechnologie (nach [13, S. 9])	55
3.1	Übersicht der volumetrischen und gravimetrischen Reichweitenleistung für typische Fahrzeuge mit Druckwasserstoff- und Flüssigwasserstofftanks sowie reversiblen Metallhydridspeicher [24, S. 141] . . . . .	62
4.1	Unterschiede der zwei Speichertechnologien im allgemeinen Aufbau . . . . .	81
5.1	Gesamtstreckenlänge, Anzahl der Wege, Lademöglichkeiten und Speichergröße der drei betrachteten Fahrprofile . . . . .	86