

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de



**#4 Elektrochemische Energiespeicher Teil a –
„Einführung“**

**#4 Electrochemical Energy Storage part a –
„Introduction“**

Vorlesung #4a | Lecture #4a



Ministerium für
Kultur und Wissenschaft
des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license.
www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0

QR-Code: Business Card



**1. Electrochemical storage /
accumulators**

⇒ Learning objectives

- First cells/batteries, important inventors/inventions
⇒ Introduction to the topic of electrochemical storage systems
- Galvanic element, Daniell element
⇒ Basic understanding of elemental structure and the first cell
- Definition of anode, cathode and oxidation and reduction reactions
⇒ Dealing with the central terms

Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren

Inhalt ⇒ Lernziele

- Erste Zellen/Batterien, wichtige Erfinder/Erfindungen
⇒ Heranführung an das Thema elektrochemische Speicher
- Galvanisches Element, Daniell-Element
⇒ Grundverständnis für den elementaren Aufbau und die erste Zelle
- Definition von Anode, Kathode sowie Oxidations- und Reduktionsreaktionen
⇒ Umgang mit den zentralen Begriffen

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

Overview

Charge:

At the negative electrode, the electrode / the electrolyte is reduced

At the positive electrode, the electrode / the electrolyte is oxidized

Storage

Reduced or oxidized electrodes / electrolytes store the energy

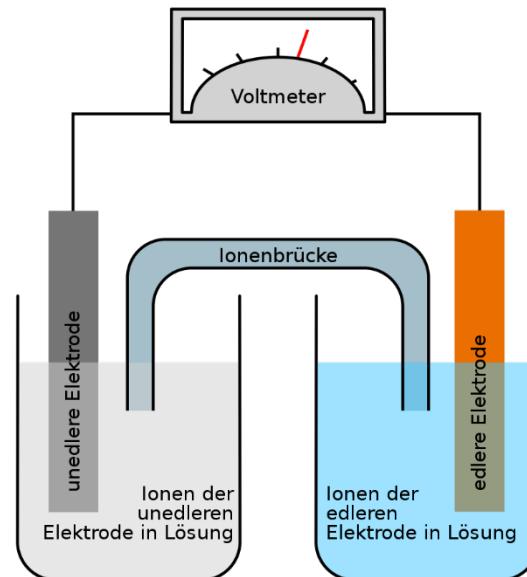
Discharge

At the negative electrode, the electrode / the electrolyte is oxidized

At the positive electrode, the electrode / the electrolyte is reduced

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

Übersicht



Galvanische Zelle, Henry Mühlfordt, CC-BY-SA 3.0 †
https://de.m.wikipedia.org/wiki/Datei:Galvanische_Zelle_2009-02-08.svg

Einspeicherung	Speicherung	Ausspeicherung
An der negativen Elektrode wird die Elektrode/der Elektrolyt reduziert An der positiven Elektrode wird die Elektrode/der Elektrolyt oxidiert	Reduzierte bzw. oxidierte Elektroden/Elektrolyte speichern die Energie	An der negativen Elektrode wird die Elektrode/der Elektrolyt oxidiert An der positiven Elektrode wird die Elektrode/der Elektrolyt reduziert

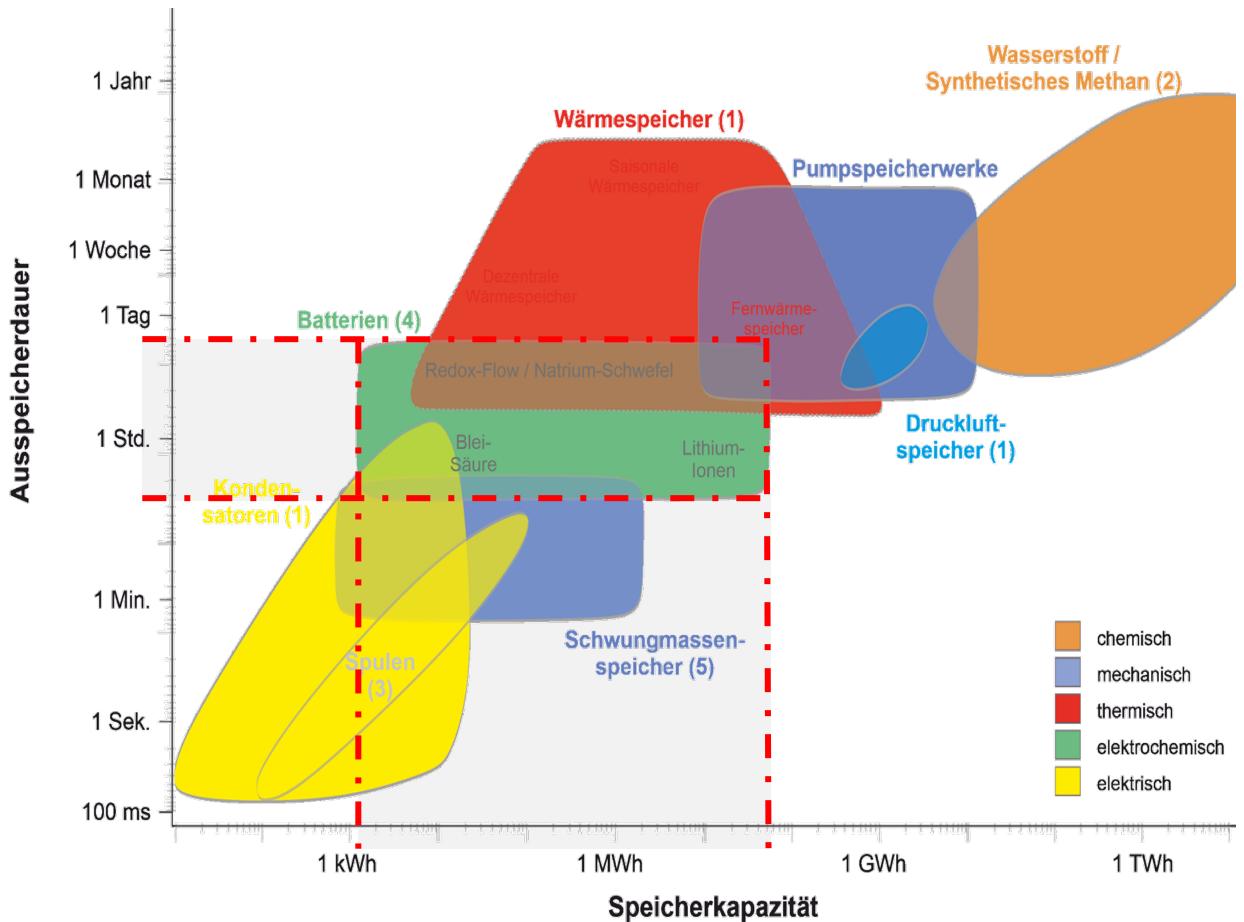
1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.1 Classification according to storage performance and capacity

- Seasonal storage
- Monthly storage
- Weekly storage
- Daily storage
- Hourly storage
- Storage for minutes
- Storage for seconds

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität

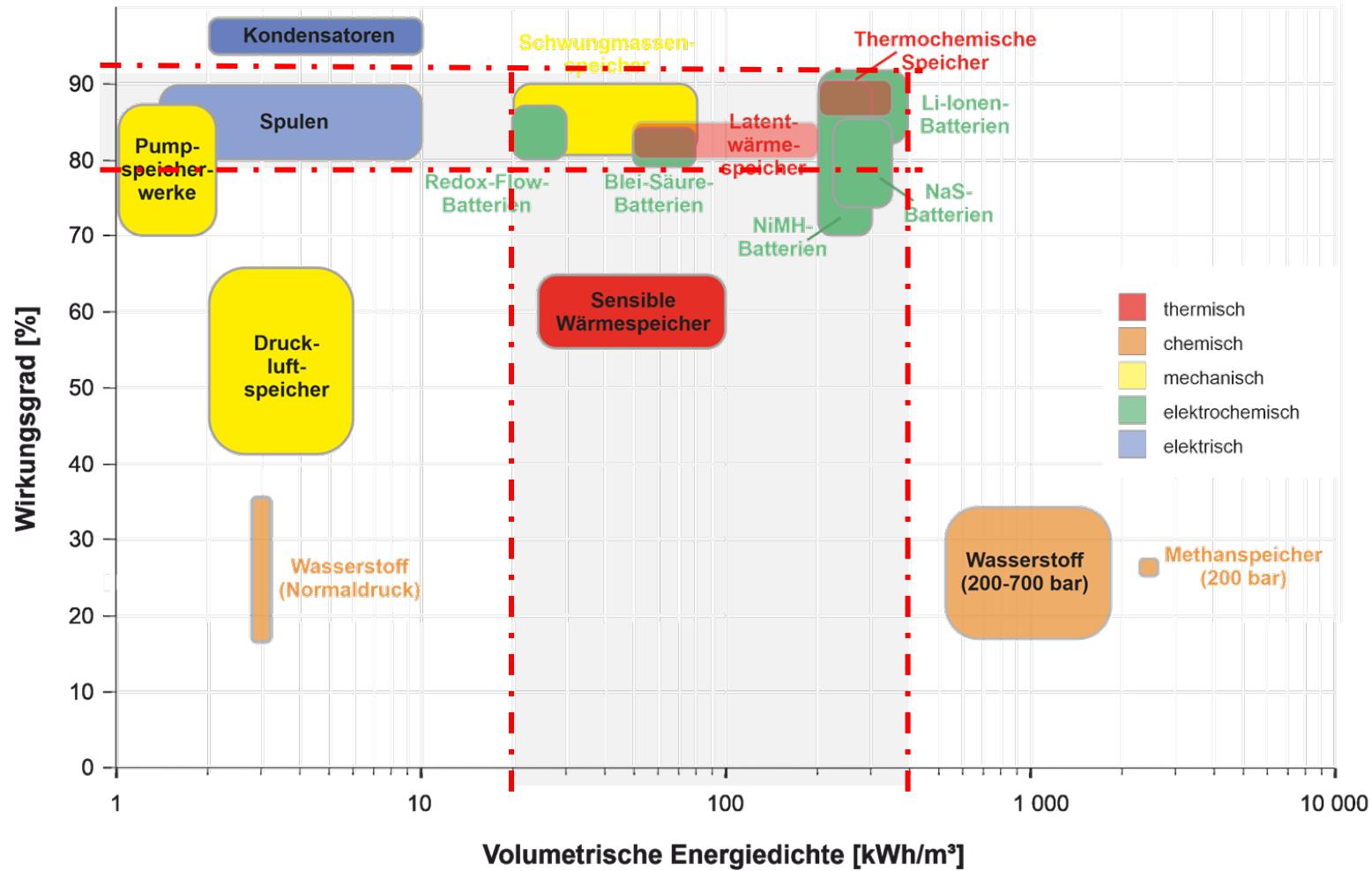


1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.1 Classification according to efficiency and volumetric energy density

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität



1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.2 History

Luigi Galvani und Allesandro Volta

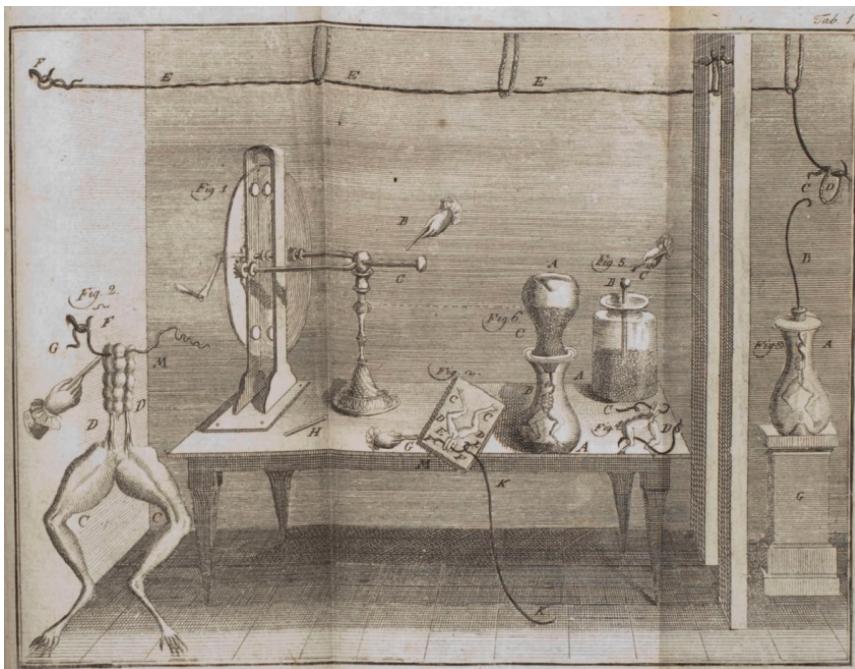
- Luigi Galvani (1737-1789) discovered in 1780 by experiments with frog legs that they began to twitch when they were touched with needles of iron and copper, which are connected by a wire.
- In 1792 Allesandro Volta learned of the frog experiments of the respected anatomist Luigi Galvani, who attributed this to animal electricity.
- For Galvani, the explanation was that the frog was a sort of Leyden bottle
- For Volta, the frog was a kind of detector.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

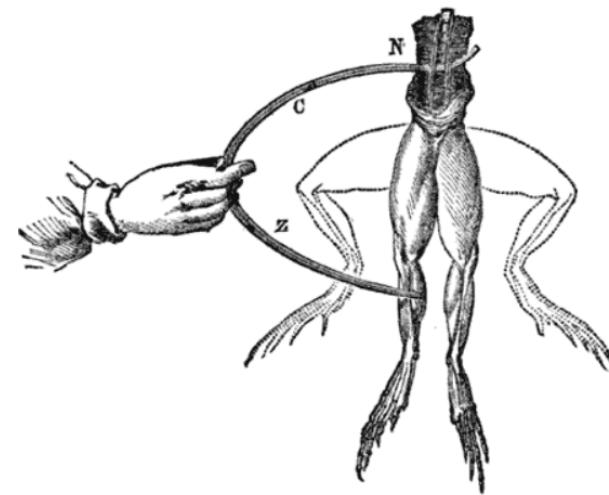
1.2 Historie

Luigi Galvani und Allesandro Volta

- LUIGI GALVANI (1737- 1789) entdeckte 1780 durch Experimente mit Froschbeinen, dass diese zu zucken begannen, wenn sie mit Nadeln aus Eisen und Kupfer berührt wurden, die durch einen Draht miteinander verbunden sind.



Versuchsanordnung des Froschbein-Experiments, Luigi Galvani, Public Domain https://de.wikipedia.org/wiki/Luigi_Galvani#/media/Datei:Luigi_Galvani_Experiment.jpeg



Galvani Frogs legs electricity, Luigi Galvani, Public Domain
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Galvani-frogs-legs-electricity.jpg>

- 1792 erfuhr ALLESANDRO VOLTA von den Frosch-Experimenten des angesehenen Anatomen Luigi Galvani, die dieser auf animalische Elektrizität zurückführte.
- Für GALVANI lag die Erklärung darin, dass der Frosch eine Art Leidener Flasche war
- Für VOLTA war der Frosch dagegen eine Art Detektor.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.2 History

Volta Column

- In 1800 A. Volta constructed the so-called Volta column, the first working battery.
- A single element of the Volta column is called the Volta element.
- It consists of a copper foil, an electrolyte layer and a zinc foil.
- Since each cell provides only a low voltage, many of these elements are stacked in a column.
- This results in the stacking sequence copper, electrolyte, zinc, copper, electrolyte and again zinc, i. e. copper and zinc alternate and the electrolyte in this example is always between copper (below) and zinc (top).
- In 1803, Johann Wilhelm Ritter improved the Volta's column so that it was rechargeable" (accumulator instead of primary element)

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

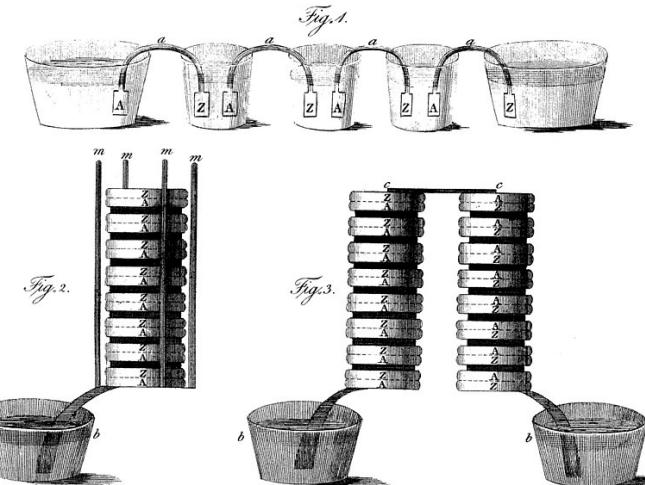
1.2 Historie

Volta-Säule

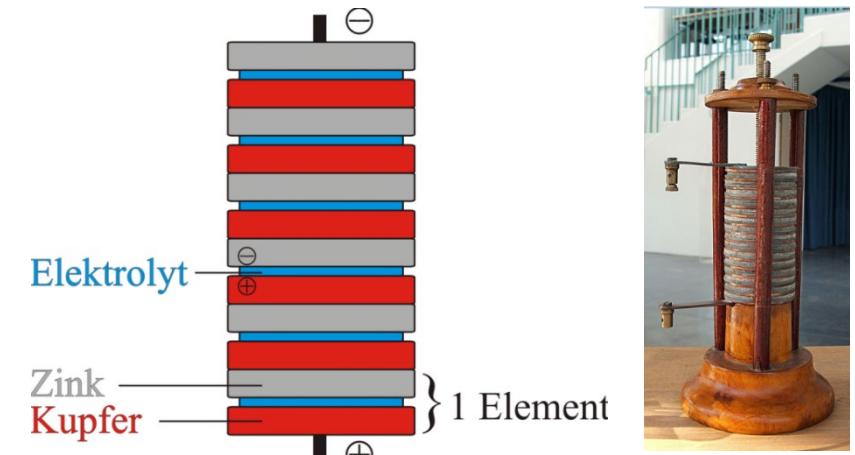
- 1800 konstruierte A. VOLTA die sog. Volta'sche Säule, die erste funktionierende Batterie.
- Ein einzelnes Element der Volta'schen Säule wird Voltaelement genannt.
- Es besteht aus einer Kupferfolie, einer Elektrolytschicht und einer Zinkfolie.
- Da jede Zelle nur eine geringe Spannung liefert, werden viele solcher Elemente in einer Säule übereinander gestapelt.
- Dabei ergibt sich die Stapelfolge Kupfer, Elektrolyt, Zink, Kupfer, Elektrolyt und wieder Zink, d.h., Kupfer und Zink wechseln sich ab und der Elektrolyt befindet sich in diesem Beispiel immer zwischen Kupfer (unten) und Zink (oben).
- 1803 verbesserte JOHANN WILHELM RITTER die Volta'sche Säule, so dass sie wiederaufladbar war (Akkumulator statt Primärelement)

Schematischer Aufbau einer Volta'schen Säule, NickB, CC-BY-SA 3.0†

https://de.wikipedia.org/wiki/Voltasche_S%C3%A4ule#/media/Datei:VoltascheSaeule_Schema.png



Batterien historischer galvanischer Zellen, Kurzon, Public Domain†
[https://de.wikipedia.org/wiki/Batterie_\(Elektrotechnik\)#/media/Datei:Volta_batteries.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Batterie_(Elektrotechnik)#/media/Datei:Volta_batteries.jpg)



Volta'sche Säule, Luigi Chiesa, CC-BY-SA 3.0†
https://de.wikipedia.org/wiki/Voltasche_S%C3%A4ule#/media/Datei:Pila_di_Volta_01.jpg

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.2 History

Batteries from 1800 to today

- Nickel-iron battery invented in 1901 by Thomas Edison and produced until 1975 (Edison Storage Battery Company 1972 bought by the company Exide).
- Electric car advertisement from 1911 - range 100-150 miles (!)

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.2 Historie

Batterien von 1800 bis heute

- Nickel-Eisen Batterie 1901 von Thomas Edison erfunden und bis 1975 produziert (Edison Storage Battery Company 1972 von der Firma EXIDE aufgekauft).
- Elektro-Auto Werbung von 1911. Reichweite 100-150 Meilen (!)



Nickel-iron batteries under the "Exide" brand, z22, CC-BY-SA 3.0†
https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%2E2%80%93iron_battery#/media/File:Thomas_Edison's_nickel%2E2%80%93iron_batteries.jpg

**THE BAILEY ELECTRIC
VICTORIA PHAETON**

A REPRESENTATIVE TYPE OF AMERICA'S BEST PRODUCTION

The use of the ELECTRIC is rapidly increasing,—it has a field of usefulness all its own. For the busy business man, in going to and from his home, office, bank, etc., or for making business calls; or for the lady in her shopping, calling, pleasure riding, the theatre, etc.—the "ELECTRIC" is just the right type of car,—and the BAILEY ELECTRIC is invariably chosen by the discriminating.

It is a dependable car,—always ready to use,—easily managed,—speed under perfect control,—noiseless, safe, clean, convenient and comfortable.

The RELIABILITY of service from the BAILEY ELECTRIC can, to a great degree, be traced to the

EDISON STORAGE BATTERY

with which the BAILEY ELECTRIC is equipped. It runs the BAILEY 150 miles under good conditions, and 100 miles under any conditions. Has range to satisfy every need.

In ease of operation, in simplicity of construction, in efficiency and reliability of its motive power, the BAILEY ELECTRIC VICTORIA PHAETON stands alone,—the proven perfect electric car.

PRICES,—\$2400 to \$2600

Correspondence solicited

S. R. BAILEY & COMPANY, Amesbury, Mass.

Advertisement of S.R. Bailey & Co. from 1913, Bailey Electric Automobile Company, Public Domain | https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bailey_Electric_ad_1911.jpg

Mehr Informationen auch unter: <http://www.earlyamericanautomobiles.com/baileystory.htm>

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

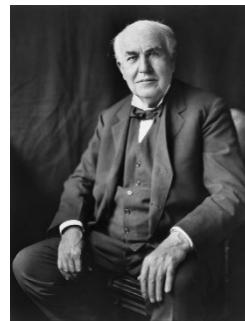
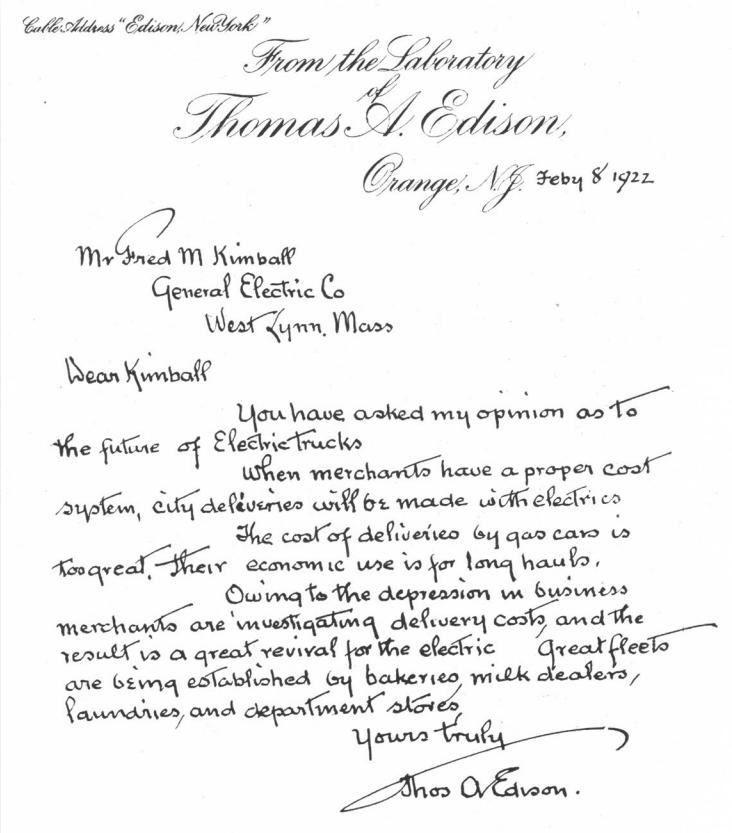
1.2 History

Batteries and electromobility 1922 (!)

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.2 Historie

Batterien und Elektromobilität 1922 (!)



Thomas Alva Edison, Louis Bachrach, Public Domain
https://de.wikipedia.org/wiki/Thomas_Alva_Edison#/media/Datei:Thomas_Edison2.jpg

Paris charging station for electric cabs/cars,
 Gravure van Poyet, Public Domain
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3e/Charging_station_in_Paris_for_electric_cars_and_electric_taxicabs%2C_around_1898.jpg



Feb 8th, 1922: “When merchants have a proper cost system, city deliveries will be made with electrics. The cost of deliveries by gas cars is too great.”

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

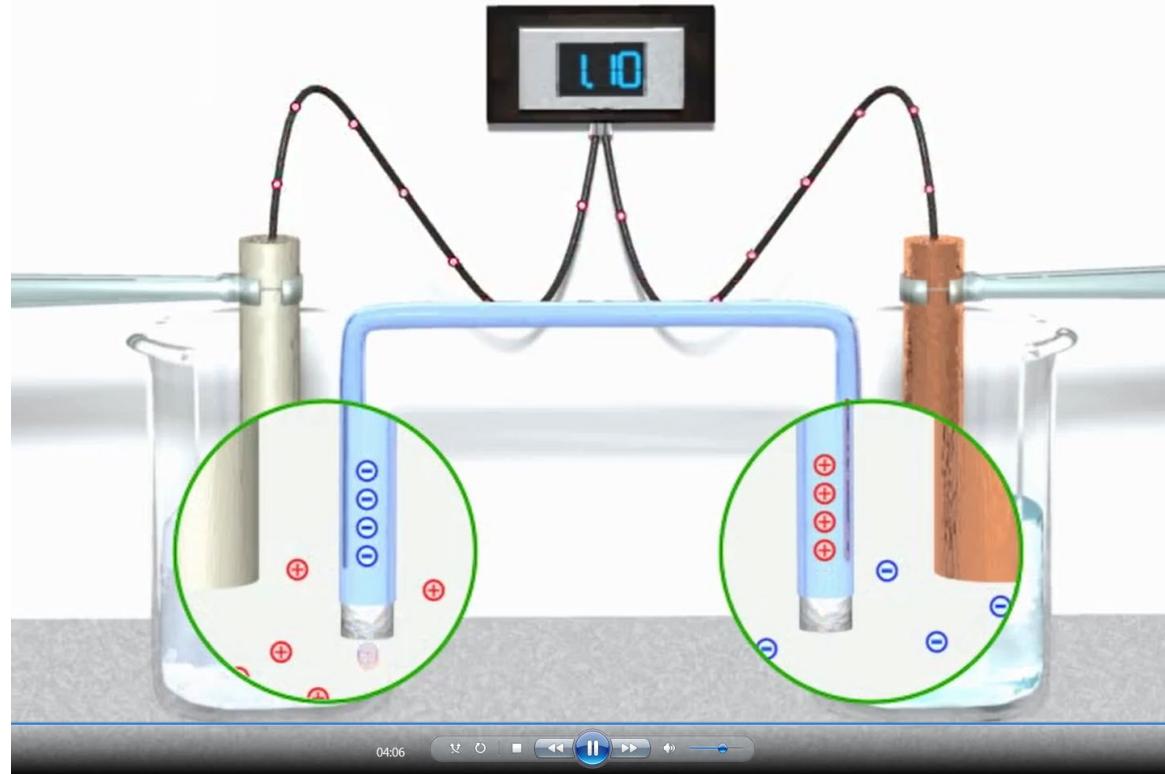
1.3 Introduction – Daniell* element as a galvanic cell

* The Daniell element is a galvanic cell and named after John Frederic Daniell, who developed it in 1836. It consists of a zinc and a copper half-cell.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.3 Einführung - Galvanische Zelle am Beispiel des Daniell* Elements

VIDEO: „Galvanische Zelle (Zink/Kupfer) / Daniell-Element“ [0:13 – 4:24]  Dt.



<https://youtu.be/rMGQmy5hNJU>

*Das Daniell-Element ist eine galvanische Zelle und nach John Frederic Daniell benannt, der diese 1836 entwickelte. Sie besteht aus einer Zink- und einer Kupfer-Halbzelle.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

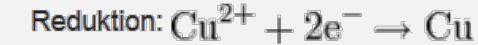
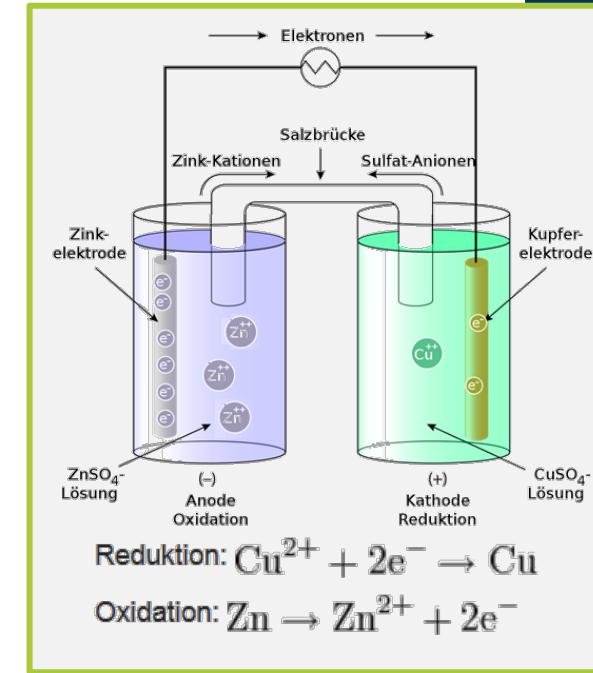
1.3 Introduction: Galvanic cell, Daniell element

- Two different metals in an electrolyte solution create a voltage (galvanic cell). Reason is the solution constraint, i.e. the respective tendency of the metals to go into solution and thereby form ions.
- Zinc is less noble than copper (higher solution). Therefore, relatively many zinc ions go into the solution at the zinc rod, but only relatively few copper ions at the copper rod (leaving behind electrons). The tension is due to the electron difference.
- The excess electrons in the oxidizing zinc (Zn) migrate via a conductor from zinc to copper (Cu). The dissolved copper ions absorb the electrons and deposit as copper on the electrode (cathode).
- Since positive zinc ions go into solution on one side and copper on the other side, the zinc solution becomes more and more positive and the copper solution becomes more and more negative. Therefore, a charge balance must take place. Sulfate anions $[SO_4]^{2-}$ migrate to the anode space via the salt bridge. This closes the circuit.
- Standard conditions have a voltage of 1.10V. This is the electrical source voltage, which consists of the redox potential of copper ($Cu = +0.34$ V), zinc ($Zn = -0.76$ V) each in 1 molar solution at room temperature.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.3 Einführung - Galvanische Zelle – Daniell-Element

- Zwei unterschiedliche Metalle in einer Elektrolytlösung erzeugen eine Spannung (galvanische Zelle). Grund ist die Lösungstension, d.h. die jeweilige Tendenz der Metalle, in Lösung zu gehen und dabei Ionen zu bilden.
- Zink ist unedler als Kupfer (höhere Lösungstension). Deshalb gehen am Zinkstab verhältnismäßig viele Zink-Ionen in die Lösung, am Kupferstab aber nur relativ wenige Kupfer-Ionen (und lassen Elektronen zurück). Die Spannung entsteht durch die Elektronendifferenz.
- Die überschüssigen Elektronen im oxidierenden Zink (Zn) wandern über einen Leiter vom Zink zum Kupfer (Cu). Die gelösten Kupfer-Ionen nehmen die Elektronen auf und lagern sich als Kupfer an der Elektrode (Kathode) ab.
- Da auf der einen Seite positive Zink-Ionen in Lösung gehen und sich auf der anderen Seite Kupfer ablagert, wird die Zinklösung immer positiver und die Kupferlösung immer negativer. Daher muss ein Ladungsausgleich stattfinden. Über die Salzbrücke wandern Sulfat-Anionen $[SO_4]^{2-}$ zum Anodenraum. So wird der Stromkreis geschlossen.



Bei Standardbedingungen liegt eine Spannung von 1,10 V vor. Dies ist die elektrische Quellen-spannung, die sich aus dem Redoxpotential von Kupfer ($Cu = +0,34$ V), Zink ($Zn = -0,76$ V) jeweils in 1 molarer Lösung bei Raumtemperatur zusammensetzt.

modified from: Daniell-Element, Rehua, CC-BY-SA 3.0! https://de.wikipedia.org/wiki/Daniell-Element#/media/Datei:Galvanic_cell_labeled.svg

Important:

- The OXIDATION ALWAYS takes place at the ANODE (see also "sacrificial anode")
- Negative and positive pole are always the same during charging and discharging - NO change
- Oxidation / anode and reduction / cathode change the electrode when switching from charging to discharging*

* With some battery types, the exchange from anode to cathode and vice versa is unfortunately not implemented in the language. In the case of lithium-ion batteries, for example, one speaks of "anode" material when referring to the negative electrode (negative pole).

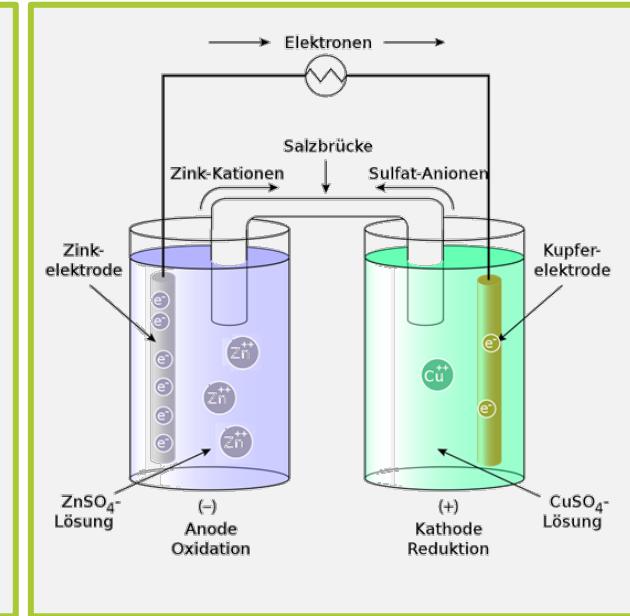
1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.3 Einführung – Anode–Kathode–“Eselbrücken“

Wichtig:

- Die Oxidation findet **immer** an der Anode statt (!, „Opfer-Anode“ als Korrosionsschutz)
- Minus- und Pluspol sind beim Laden und Entladen immer dieselben – Keine Änderung**
- Oxidation/Anode und Reduktion/Kathode gehören immer zusammen, wechseln aber die Elektrode beim Laden zu Entladen***

* Bei einigen Batterietypen wird leider der Tausch von Anode zu Kathode und umgekehrt sprachlich nicht umgesetzt. Man spricht bspw. bei Lithium-Ionen-Batterien von "Anoden"-material, wenn man die negative Elektrode (Minuspol) meint.



Entladen Akkumulator:

O-M-A

Oxidation – Minuspol - Anode

Laden Akkumulator:

O-P-A

Oxidation – Pluspol - Anode

modified from: Daniell-Element, Rehua, CC-BY-SA 3.0† https://de.wikipedia.org/wiki/Daniell-Element#/media/Datei:Galvanic_cell_labeled.svg

[†] CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode
	CC-BY-SA Attribution ShareAlike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-ND Attribution NoDerivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode
	CC-BY-NC Attribution NonCommercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-SA Attribution NonCommercial ShareAlike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-ND Attribution NonCommercial NoDerivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



ORCA.nrw

Technology
Arts Sciences
TH Köln

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg

HSD

iSEA

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:

DIGITALE
HOCHSCHULE
NRW
INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science
of the State of
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de



**#4 Elektrochemische Energiespeicher Teil b –
„Grundlagen“**

**#4 Electrochemical Energy Storage part b –
„Basics“**

Vorlesung #4b | Lecture #4b



Ministerium für
Kultur und Wissenschaft
des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license.
www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0

QR-Code: Business Card



1. Electrochemical storage /

accumulators

⇒ Learning objectives

- Standard electrode, standard potential, Nernst equation and its application ⇒ Understanding basic physics.
- Application of Nernst equation for galvanic cell and concentration cell ⇒ Being able to apply calculation equations
- Important characteristics of batteries ⇒ Overview of the most important properties
- Typical malfunctions of batteries ⇒ Basic understanding of deviating behavior
- Common battery types and their classification ⇒ Overview of different technologies

Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren

Inhalt ⇒ Lernziele

- Standardelektrode, Standardpotential, Nernst-Gleichung und ihre Anwendung
⇒ **Physikalische Grundlagen verstehen**
- Anwendung Nernst-Gleichung für Galvanische Zelle und Konzentrationszelle
⇒ **Berechnungsgleichungen anwenden können**
- Wichtige Kenngrößen von Batterien
⇒ **Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften**
- Typische Fehlfunktionen von Batterien
⇒ **Grundverständnis für abweichendes Verhalten**
- Gängige Batterietypen und ihre Einordnung
⇒ **Übersicht über verschiedene Technologien**

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.4 Electrode potential - Calculation of the amount of charge on the electrons

Energy storage in batteries takes place in the form of charge carriers, which are absorbed or released by reduction and oxidation processes. Their flow generates an electric current:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} [A]$$

An electron (or proton) has the elementary charge:

$$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} C$$

From the elementary charge e and the Avogadro constant,

$$N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23} mol^{-1}$$

is the Faraday constant:

$$F = e \cdot N_A = 9,648534 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$$

With electrons released by electrons, an amount of charge is transported by

$$Q = n \cdot F = n \cdot e \cdot N_A [C \text{ bzw. As}]$$

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.4 Elektrodenpotential – Berechnung der Ladungsmenge der Elektronen

- Energiespeicherung in Batterien erfolgt in Form von Ladungsträgern, die durch Reduktions- und Oxidationsvorgänge aufgenommen bzw. abgegeben werden. Dabei erzeugt der Fluss der Ladungsträger [in C bzw. As] einen elektrischen Strom [in A]:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} [A]$$

- Ein Elektron (bzw. ein Proton) besitzt die Elementarladung: $e = 1,602177 \cdot 10^{-19} As$ (oder C)

Aus der Elementarladung e und der Avogadro-Konstanten (Teilchen pro Mol) N_A ergibt sich die Faraday-Konstante (Ladung pro mol) F:

$$N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23} mol^{-1}$$

$$F = e \cdot N_A = 9,648534 \cdot 10^4 As mol^{-1}$$

$$F = 96.485 As mol^{-1}$$

- Bei n-mol freigesetzten Elektronen wird eine Ladungsmenge Q transportiert

$$Q = n \cdot F = n \cdot e \cdot N_A [C \text{ bzw. As}]$$

Standard electrode potential:

The standard electrode is used in electrochemistry for the determination of the normal potential. It is a galvanic half cell that meets the standard conditions:

Temperature T = 298.15 K = 25 °C

Pressure p = 101325 Pa

Concentration c = 1 mol / L

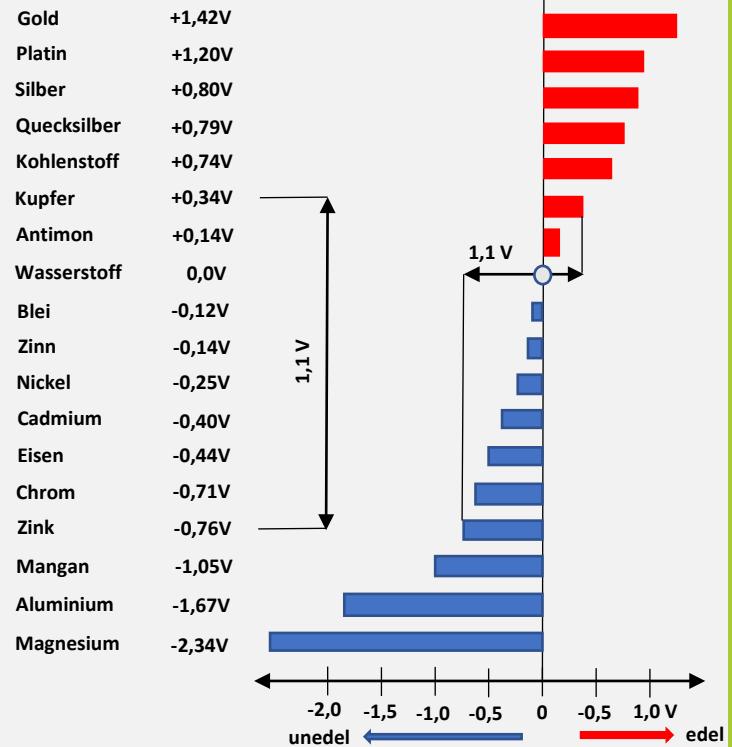
The electrode potential E, which is measured against the normal hydrogen electrode, is the normal potential E^0 of the half cell.

In deviation from the standard conditions, the electrode potential E is determined using the Nernst equation.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.4 Elektrodenpotential – Elektrochemische Spannungsreihe

Standardelektrodenpotential



Die Standardelektrode dient in der Elektrochemie zur Bestimmung des Normalpotentials. Sie ist eine galvanischen Halbzelle, die die Standardbedingungen erfüllt:

Temperatur T = 298,15 K = 25 °C

Druck p = 101325 Pa (1013,25 mbar)

Konzentration c = 1 mol/L

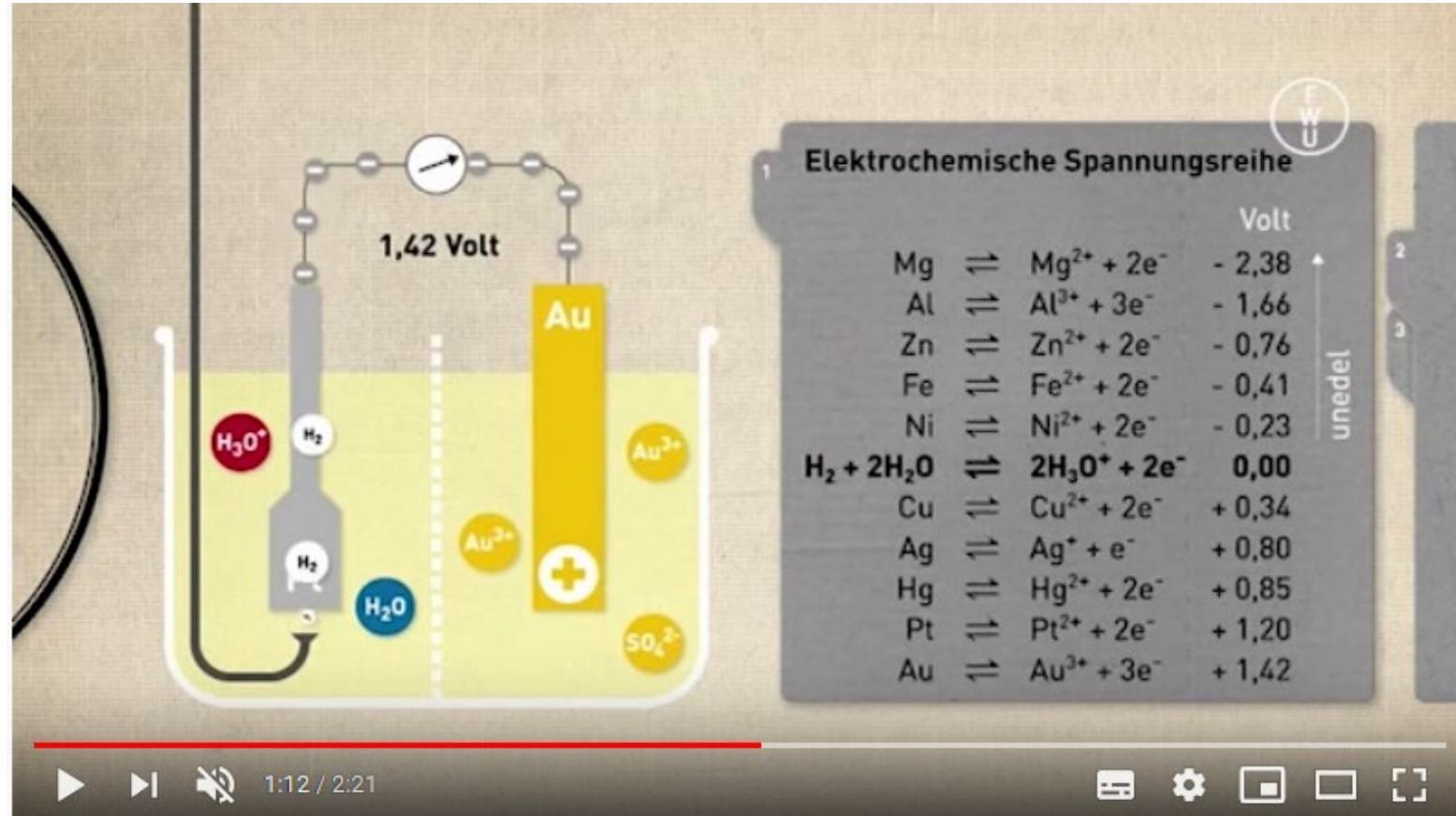
Das Elektrodenpotential E, das gegen die Normal-Wasserstoffelektrode gemessen wird, ist das Normalpotential E^0 der Halbzelle.

Bei Abweichung von den Standardbedingungen wird das Elektrodenpotential E mit Hilfe der Nernst-Gleichung ermittelt.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.4 Elektrodenpotential – Elektrochemische Spannungsreihe

VIDEO: „Elektrochemische Spannungsreihe“ [0:00 – 2:21]



<https://youtu.be/TGf0peEKpjA>

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.4 Nernst equation

The Nernst equation describes the concentration and temperature dependence of the electrode potential of a redox couple:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

By combining the natural constants R, F, the natural logarithm conversion factor to the decadal logarithm and fixing it at a temperature of 25 °C (298 K), this form is simplified to (see right).

E = electrode potential

E° = standard electrode potential

R = universal or molar gas constant

T = absolute temperature

z_e = Number of transferred electrons (also equivalent number)

F = Faraday constant

a = activity of the redox partner concerned

[Activity. This refers to the proportion of particles that actually play a role in the process under analysis. This is because not all particles in solution, especially charged particles, take part in the reaction process, since they influence each other and thus cannot move freely.]

Example: Dissolved salt with 1 mol/l. The concentration is very high. Therefore, the oppositely charged particles do not separate properly. Let us assume that this is 20% of the respective ions, then the activity is 0.8.

(The activity a is dimensionless in contrast to the concentration c.)

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.4 Elektrodenpotential – Nernst-Gleichung

- Die Nernst-Gleichung beschreibt die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

- Durch Zusammenfassen der Naturkonstanten R, F, dem Umrechnungsfaktor für den Natürlichen Logarithmus zum Dekadischen Logarithmus und der Festlegung auf eine Temperatur von 25 °C (298,15 K) sowie der Annahme, dass die Aktivitäten den Konzentrationen entsprechen (bei geringer Konzentration) vereinfacht sich diese Form zu:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^\circ + \frac{8,314 \cdot 298,15}{z \cdot 96485} V \cdot \frac{1}{\lg(e)} \cdot \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = E^\circ + \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

E: Elektrodenpotential [V]

E° : Standardelektrodenpotential [V]

R: Universelle Gaskonstante R=8,31447 J mol⁻¹ K⁻¹

T: Temperatur [K]

Aktivität. Darunter versteht man den Anteil der Teilchen, die bei dem untersuchten Vorgang tatsächlich eine Rolle spielen. Denn nicht alle in Lösung befindliche, vor allem geladene Teilchen, nehmen am Reaktionsgeschehen teil, da sie sich gegenseitig beeinflussen und sich so nicht frei bewegen können.

Beispiel: Gelöstes Salz mit 1 mol/l. Die Konzentration ist sehr hoch. Deshalb trennen sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen nicht richtig voneinander. Nehmen wir an, das seien 20 % der jeweiligen Ionen, dann ist die Aktivität 0,8.

(Die Aktivität a ist im Gegensatz zur Konzentrationen c dimensionslos.)

z: Anzahl der übertragenen Elektronen [-]

F: Faraday-Konstante 96485,34 As mol⁻¹

a: Aktivität des betreffenden Redox-Partners

c: Konzentration des Redox-Partners [mol/L]

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.5 Concentration element, application of the Nernst equation

- A concentration element consists of two half-cells containing electrolytes with the same constituents but with different ion concentrations.
- An example is a copper concentration element of two copper electrodes and two copper sulfate solutions, which differ only in concentration. When current flows, the concentrations in the cells then become the same:



- Based on the Nernst equations for the partial reactions, one obtains for the voltage ΔE of the Cu concentration element

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_g(\text{Cu}^{2+})}{c_k(\text{Cu}^{2+})}$$

- In general, the voltage of a concentration element is:

$$\Delta E = \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_g}{a_k}$$

- At 22-26 °C also applies:

$$\Delta E = \frac{0,059V}{z_e} \lg \frac{a_g}{a_k}$$

- The difference between the half cells is independent of E^0

$$\Delta E = \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c_{\text{Anode}}(\text{Cu}^{2+})}{c_{\text{Kathode}}(\text{Cu}^{2+})}$$

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.5 Anwendung der Nernst-Gleichung - Konzentrationselement

- Ein Konzentrationselement besteht aus zwei Halbzellen, die Elektrolyte mit den gleichen Bestandteilen enthalten, aber mit unterschiedlicher Ionenkonzentration.
- Ein Beispiel ist ein Kupfer-Konzentrationselement aus zwei Kupferelektroden und zwei Kupfersulfat-Lösungen, die sich nur in der Konzentration unterscheiden. Bei Stromfluss gleichen sich dann die Konzentrationen in den Zellen an, bis in beiden dieselbe Konzentration vorliegt:

- Allgemein gilt für die Spannung eines Konzentrationselementes die Nernst-Gleichung

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

- Anhand der Nernst-Gleichungen für die Teilreaktionen erhält man für die Spannung ΔE des Cu-Konzentrationselements:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})}$$

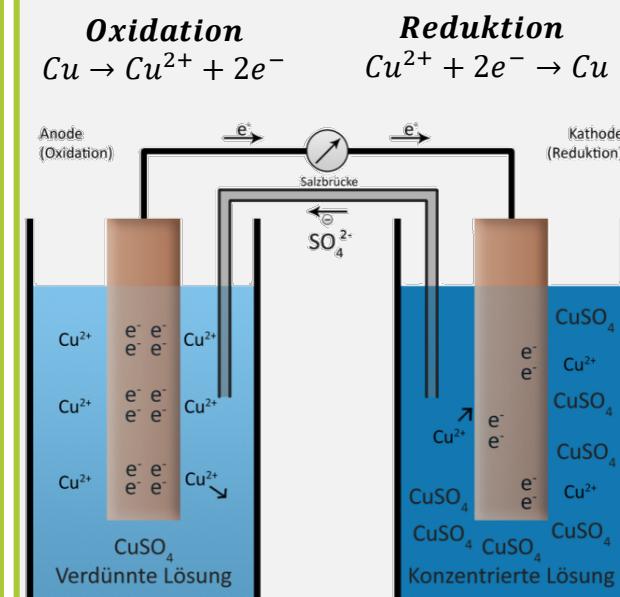
- Bei 22-26°C gilt auch

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})}$$

- Die Differenz der Halbzellen ist unabhängig von E^0

$$\Delta E = \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c_{\text{Anode}}(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})} - \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c_{\text{Kathode}}(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu})}$$

$$\Delta E = \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{c_{\text{Anode}}(\text{Cu}^{2+})}{c_{\text{Kathode}}(\text{Cu}^{2+})}$$



Kupfer-Konzentrationselement, Niko Lang, CC-BY-SA 2.5†
https://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung#/media/Datei:Konzentrationselement_Kupfer.png

1. Electrochemical storage /
accumulators – basics

1.5 Concentration element, application of
the Nernst equation

Video: „Nernst equation and concentration
element“

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.5 Anwendung der Nernst-Gleichung - Konzentrationselement

VIDEO: „Nernst-Gleichung und Konzentrationselement“ [0:00 – 5:23] Dt.

BERECHNUNG VON KONZENTRATIONSELEMENT MIT SILBER

$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \times \log \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})}$

$E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = 0,8 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \times \log \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag})}$
 $[c(\text{Ag}) = 1]$

BEISPIEL: Ag / Ag⁺ (0,1 mol/L) // Ag⁺ (1 mol/L) / Ag

Spannung Halbzelle Ag/Ag⁺ (0,1 mol/L): $E = 0,8 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \times \log \frac{0,1 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}}$
 $= 0,8 \text{ V} - 0,059 \text{ V} = 0,74 \text{ V}$

Spannung Halbzelle Ag/Ag⁺ (1 mol/L): $E = 0,8 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \times \log \frac{1 \text{ mol/L}}{1 \text{ mol/L}}$
 $= 0,8 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \times 0 = 0,8 \text{ V}$

Spannung der Zelle insgesamt: $0,8 \text{ V} - 0,74 \text{ V} = 0,06 \text{ V}$

https://youtu.be/khyu7_WoLlg

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.5 Concentration element, application of the Nernst equation

Calculation example Nernst equation:

There is a Daniell element. The concentration of zinc ions is $c = 0.4 \text{ mol/l}$, that of copper ions $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$.

What voltage can still be measured?

1. Set up the reaction equation and calculate ΔE

2. Calculation of the voltages of the two half cells

$[\text{Cu}] = 1$, since it is a solid

$[\text{Zn}] = 1$, since it is a solid

3. Voltage between the two electrodes

Solid electrode: In the calculation, the concentration of 1 mol/L is always assumed for solid electrodes (purely arithmetically!).

Reason: Actually, the activity (i.e. the number of active species) has to be determined, which mostly corresponds to the concentration in the case of dissolved substances. In the case of a solid electrode, the activity is constant as long as the solid electrode is present in excess and has a sufficiently large (constant) surface (the reaction takes place there); It does not matter whether 10 g of electrode or 100 g of solid are still present, the activity is always the same, namely the same as when determining the standard potential. The Nernst equation only describes the deviation from the standard conditions (reduced fixed electrode, 1 mol/L oxidized ion concentration). The assumption of the concentration 1 mol/L is therefore computationally necessary in order to be able to calculate with both the correct units and the simplified formula.

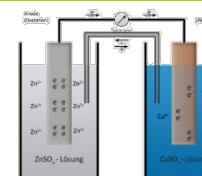
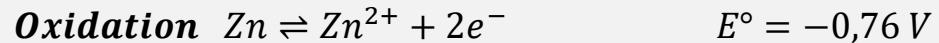
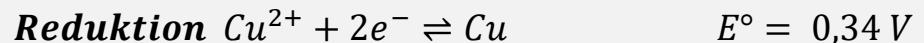
1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.5 Anwendung der Nernst-Gleichung - Daniell-Element

Rechenbeispiel Nernst-Gleichung

Es liegt ein Daniell-Element vor (Cu/Zn). Die Konzentration der Zinkionen beträgt $c=0,4 \text{ mol/L}$, die der Kupferionen 1 mmol/L . Welche Spannung kann gemessen werden?

1. Reaktionsgleichung aufstellen mit Standardpotential



Kupfer-Konzentrationselement, Niko Lang, CC-BY-SA 2.5†
https://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung#/media/Datei:Konzentrationselement_Kupfer.png

2. Konzentration und Elektronenzahl in Nernst-Gleichung einsetzen und Berechnung von ΔE :

$$\text{Kath. (Cu)} : \Delta E_K = E^\circ + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}} = +0,34 \text{ V} + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{0,001}{1} = +0,25 \text{ V} (\text{Cu Feststoff d.h. } [\text{Cu}] = 1)$$

$$\text{An. (Zn)} : \Delta E_A = E^\circ + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \frac{0,4}{1} = -0,77 \text{ V} (\text{Zn Feststoff d.h. } [\text{Zn}] = 1)$$

3. Spannung zwischen den beiden Elektroden

$$\Delta E = \Delta E_K - \Delta E_A = (0,25 \text{ V}) - (-0,77 \text{ V}) = 1,02 \text{ V}$$

Feststoffelektrode: Bei der Berechnung wird für Feststoffelektroden (rein rechnerisch!) immer die Konzentration 1 mol/L angenommen.

Begründung: Eigentlich muss ja die Aktivität (also Anzahl der aktiven Spezies) bestimmt werden, was zumeist bei gelösten Stoffen, der Konzentration entspricht. Bei einer Feststoffelektrode ist die Aktivität konstant, solange die Feststoffelektrode im Überschuss vorhanden ist und eine ausreichend große (konstante) Oberfläche aufweist (dort findet die Reaktion ja statt); es ist egal ob noch 10 g Elektrode oder 100 g Feststoff vorliegen, die Aktivität ist immer dieselbe und zwar dieselbe wie bei der Bestimmung des Standardpotenzials. Die Nernst-Gleichung beschreibt nur die Abweichung von den Standardbedingungen (reduzierte Festelektrode, 1 mol/L oxidierte Ionen-Konzentration). Die Annahme einer Konzentration 1 mol/L bei einer Feststoffelektrode ist daher rechnerisch notwendig, um sowohl mit den richtigen Einheiten als auch der vereinfachten Formel rechnen zu können.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.5 Concentration element, application of the Nernst equation

Calculation example Nernst equation -
following balances:

A Daniell element is present (Cu / Zn). The concentration of zinc ions is $c = 0.4 \text{ mol/L}$, that of copper ions is 1 mmol/L . How many Ah are transferred with 1 mmol of electron transfer, how many mol or g of copper ions have been reduced or how many mol or g of zinc have been oxidized?

1. Conversion of electron transfer to Ah
Faraday constant 96485 As/mol (Electrons bzw. Ionen)
1 mmol corresponds to 96,485 As or 0,0268 Ah
2. Since 2 electrons are required per mole of zinc or copper, 0.5 mmol of copper or zinc has been reduced or oxidized for 1 mmol.
3. The molar mass of copper is 63.546 g/mol and of zinc it is 65.38 g/mol. If 0.5 mmol of copper was reduced, 31.773 mg of the solution changed to elemental copper on the electrode and at the same time 32.69 mg of zinc went into solution.
4. The change in voltage could only be determined here if the change in concentration is known, but the respective electrolyte volume must also be specified for this.

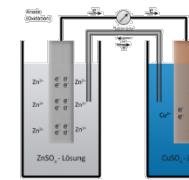
1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.5 Anwendung der Nernst-Gleichung - Daniell-Element

Rechenbeispiel Nernst-Gleichung – Nachfolgende Bilanzen

Es liegt ein Daniell-Element vor (Cu/Zn). Die Konzentration der Zinkionen beträgt $c=0,4 \text{ mol/L}$, die der Kupferionen 1 mmol/L . Wieviel Ah werden übertragen bei 1 mmol Elektronenübergang, wieviel mol bzw. g Kupferionen sind reduziert bzw. wieviel mol bzw. g Zink oxidiert worden?

1. Umrechnung Elektronenübergang in Ah
Faraday-Konstante 96485 As/mol (Elektronen bzw. Ionen)
1 mmol entspricht 96,485 As bzw. 0,0268 Ah



Kupfer-Konzentrationselement, Niko Lang,
CC-BY-SA 2.5†
https://de.wikipedia.org/wiki/Nernst-Gleichung#/media/Datei:Konzentrationselement_Kupfer.png

2. Da jeweils 2 Elektronen pro Mol Zink bzw. Kupfer benötigt werden, sind bei 1 mmol jeweils 0,5 mmol Kupfer- bzw. Zink reduziert bzw. oxidiert worden.

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$$

$$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$$
3. Molare Masse von Kupfer ist 63,546 g/mol und von Zink ist sie 65,38 g/mol. Wenn 0,5 mmol Kupfer reduziert wurde sind damit 31,773 mg aus der Lösung zu elementarem Kupfer an der Elektrode geworden und zugleich 32,69 mg Zink in Lösung gegangen.
4. Die Änderung der Spannung zu ermitteln wäre hier nur möglich, wenn die Konzentrationsänderung bekannt ist, hierzu muss aber das jeweilige Elektrolytvolumen noch angegeben sein.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.6 Characteristics of accumulators

SOC, DOD, Coulomb / Energetic Efficiency

soc (current state of charge) State of Charge: 0% (fully discharged) - 100% (fully charged) **DOD** (max. Possible depth of discharge) Depth of Discharge Share of usable capacity in relation to the nominal capacity. An accumulator that can only be operated between 20% and 100% has a DOD of 80% (reason, for example, because with a lead accumulator, the use of the lower 20% leads to faster aging).

Coulomb efficiency is calculated as the ratio between the amount of charge taken from a battery (measured in Ah) and the amount of charge charged into the battery. If you start and end the observation period for the same state of charge, this value can never be greater than 1. The amount of charge that can not be recharged (ie the proportions that make up a Coulomb efficiency of less than 1) is lost in irreversible side reactions (eg gassing or aging effects such as corrosion and the formation of passivation layers).

The **energetic efficiency** results from the ratio of the temporal integration of the power removed from the battery and the time integration of the battery supplied power. It summarizes the Coulomb efficiency and the overvoltages that occur (eg internal resistance). The deviations from the 100% base are largely converted into heat. Therefore, the electrical efficiency is always less than the coulombic efficiency. And it is also of great importance for the temperature of the battery cells.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.6 Kenngrößen von Akkumulatoren

Kenngrößen von Akkumulatoren: SOC, DOD, Coulomb-/Energetischer-Wirkungsgrad

- **SOC** (aktueller Ladezustand) State of Charge: 0% (vollst. entladen) – 100% (vollst. geladen)
- **DOD (max. mögliche Entladetiefe)** Depth of Discharge
Anteil der nutzbaren Kapazität bezogen auf die nominale Kapazität. Ein Akkumulator, der nur zwischen 20% und 100% betrieben werden kann hat ein DOD von 80% (Grund bspw. weil bei einem Bleiakkumulator die Nutzung der unteren 20% zur schnelleren Alterung führen).
- **Coulomb- Wirkungsgrad**
Der Coulomb-Wirkungsgrad berechnet sich aus dem **Verhältnis** zwischen der aus einer Batterie **entnommenen Ladungsmenge** (gemessen in Ah) und der **in die Batterie eingeladenen Ladungsmenge**. Beginnt und beendet man den Betrachtungszeitraum beim gleichen Ladezustand, kann dieser Wert nie größer als 1 werden. Die Ladungsmenge, die nicht wieder entladen werden kann (also die Anteile, die einen Coulomb'schen Wirkungsgrad von kleiner 1 ausmachen) geht in **irreversiblen Nebenreaktionen** verloren (bspw. Gasung oder Alterungseffekte wie Korrosion und die Bildung von Passivierungsschichten).
- **Energetischer Wirkungsgrad**
Der energetische Wirkungsgrad ergibt sich aus dem **Verhältnis** der zeitlichen Integration der aus der Batterie **entnommenen Leistung** und der zeitlichen Integration der Batterie **zugeführten Leistung**. Er fasst den Coulomb'schen Wirkungsgrad und die auftretenden Überspannungen (bspw. Innenwiderstand) zusammen. Die **Abweichungen** von der 100% Basis werden **weitgehend in Wärme umgesetzt**. Daher ist der elektrische Wirkungsgrad immer geringer als der Coulomb-Wirkungsgrad. Und er ist auch für die Temperatur der Batteriezellen von großer Bedeutung.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.6 Characteristics of accumulators

- Energy content (capacity) Wh or Ah
- Power (charge / discharge) W
- Internal resistance W
- Energy density (gravimetric) Wh / kg
- Energy density (volumetric) Wh / L
- Coulomb efficiency (round-trip) % (relative to Ah)
- Energy efficiency (round-trip) % (relative to Wh)
- Max. Charge / discharge rate C
(1C = 1 h charging, 10 C = 1/10 h charging,
0.1 C = 10 h charging)
- Self discharge % / day
- Maximum unloading depth% DOD
- Calendar Life: Years (until capacity has dropped to 80%)
- Cycle life cycles (until capacity has dropped to 80%)
- Temperature range ° C

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.6 Kenngrößen von Akkumulatoren

➤ Energieinhalt (Kapazität)	Wh bzw. Ah
➤ Leistung (Lade-/Entlade-)	W
➤ Innenwiderstand	Ω
➤ Energiedichte (gravimetrisch)	Wh/kg
➤ Energiedichte (volumetrisch)	Wh/L
➤ Coulomb-Wirkungsgrad (round-trip)	% (bezogen auf Ah)
➤ Energetischer-Wirkungsgrad (round-trip)	% (bezogen auf Wh)
➤ Max. Lade-/Entladerate	C (1C = 1 h Laden, 10 C=1/10 h Laden, 0,1 C=10 h Laden)
➤ Selbstentladung	%/Tag
➤ Maximale Entladetiefe	%DOD
➤ Kalendarische Lebensdauer:	Jahre (bis Kapazität auf 80% gefallen ist)
➤ Zykluslebensdauer	Zyklen (bis Kapazität auf 80% gefallen ist)
➤ Temperaturbereich	°C

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

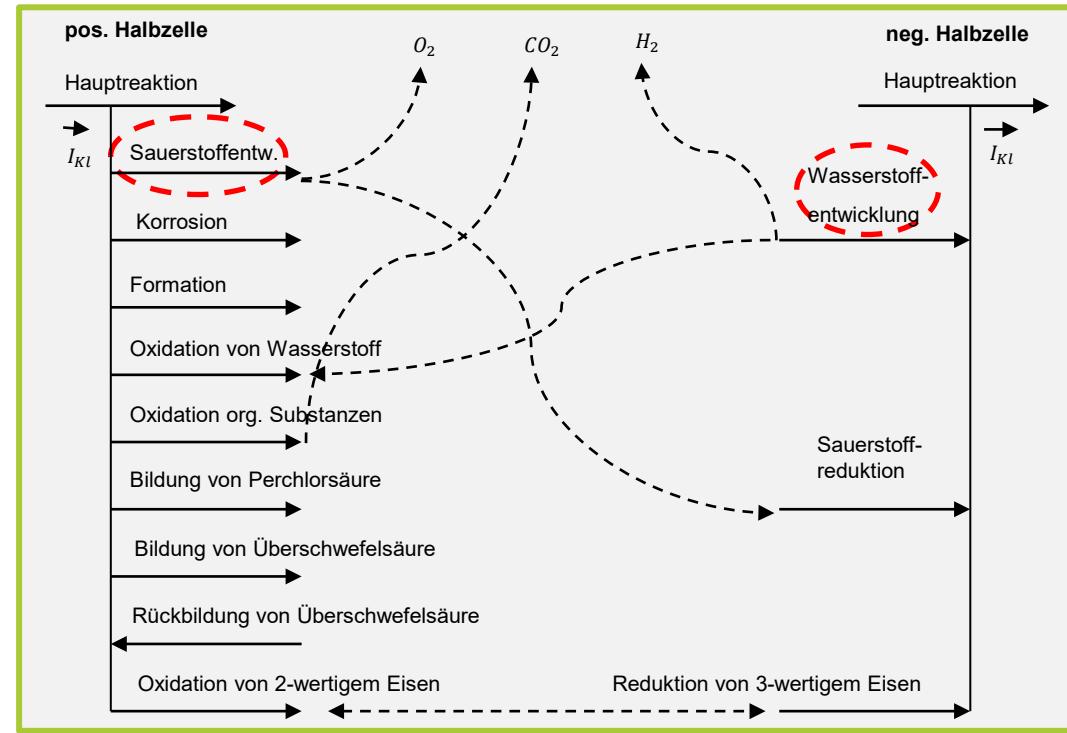
1.7 Losses – Irreversible side reactions

- Side reactions may occur at a certain electrode potential, eg during the charging process hydrogen / oxygen evolution at the electrodes
- One cause is the depletion of reaction components with almost fully charged accumulator.
- These reactions reduce the coulomb efficiency of energy storage
- Further secondary processes in the cells lead to chemical changes in the reactants, which can lead to the aging of electrodes, for example.
- Further side reactions are e.g. Electrolyte decomposition, corrosion etc.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.7 Verluste – irreversible Nebenreaktionen (am Beispiel Blei-Säure-Batterie)

- Bei einem bestimmten Elektrodenpotenzial können Nebenreaktionen ablaufen bspw. beim Ladeprozess Wasserstoff-/Sauerstoffentwicklung an den Elektroden
- Eine Ursache ist die Verarmung von Reaktionskomponenten bei nahezu vollgeladenem Akkumulator.
- Diese Reaktionen verringern den Coulomb-Wirkungsgrad der Energiespeicherung
- Weitere Nebenprozesse in den Zellen führen zu chemischen Veränderungen der Reaktanden, was beispielsweise zur Alterung von Elektroden führen kann.
- Weitere Nebenreaktionen sind z.B. Elektrolytzersetzung, Korrosion etc.



Eigene Zeichnung basierend auf: <https://basytec.de/Literatur/Bleibatterie.pdf>

Declining Capacity

Energy storage in a battery can conceptually be divided into three imaginary segments of the available energy, the empty zone that can be refilled, and the unusable part (rock content). Figure 1 illustrates these three sections.

Although the manufacturer specifies the runtime of portable equipment based on a battery performing at 100 percent, most packs in the field operate at less capacity. As time goes on, the performance declines further and the battery gets smaller in terms of holding capacity. A pack should be replaced when the capacity drops to 80 percent. This is the end-of-life threshold and may vary according to application and company policy.

Besides age-related losses, sulfation and grid corrosion are the main killers of lead acid batteries.

With nickel-based batteries, the so-called rock content is often the result of crystalline formation, also known as “memory,” and a full discharge can sometimes restore the battery.

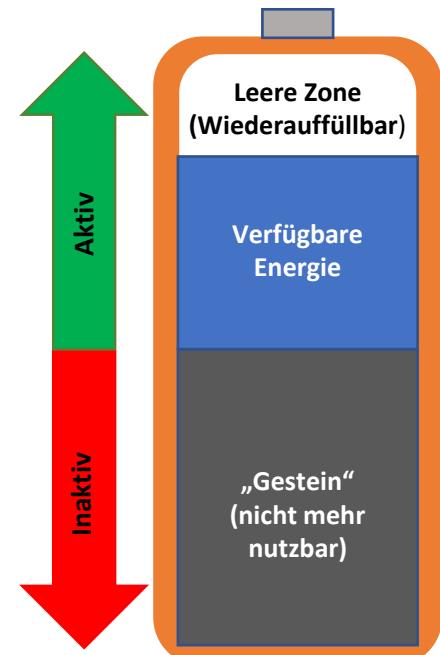
The aging process of lithium-ion is cell oxidation, a process that occurs naturally as part of usage and aging and cannot be reversed.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.7 Verluste - Batteriekapazitätsverlust

Ein Akku kann konzeptionell in drei imaginäre Segmente unterteilt werden:

- die verfügbare Energie,
- die leere Zone, die wiederaufgefüllt werden kann,
- den unbrauchbaren Teil



Eigene Zeichnung basierend auf: <https://batteryuniversity.com/article/four-renegades-of-battery-failure>

Obwohl der Hersteller die Laufzeiten tragbarer Geräte anhand einer 100-prozentigen Batterieleistung festlegen, arbeiten die meisten Akkus im Feld mit geringerer Kapazität, da diese mit der Zeit abnimmt.

Ein Akku sollte ersetzt werden, wenn die Kapazität auf 80 Prozent sinkt. Das ist der Schwellenwert für das Ende der Lebensdauer kann je nach Anwendung und Unternehmensrichtlinien variieren.

- Neben altersbedingten Verlusten sind Sulfatierung und Gitterkorrosion die Haupt-“killer“ von Blei-Säure-Batterien.
- Bei Batterien auf Nickelbasis ist tritt der sogenannte Memory-Effekt auf („Gesteinsbildung“), der evtl. durch eine vollständige Entladung rückgängig gemacht werden kann.
- Der Alterungsprozess von Lithium-Ionen ist die Zelloxidation, ein Prozess, der nicht rückgängig gemacht werden kann.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.7 Rising Internal Resistance

High capacity has limited use if the battery is unable to deliver the stored energy effectively. To bring the power out, the battery needs low internal resistance. This is especially important with heavy loads and high current pulses, as elevated resistance causes the voltage to collapse. The device turns off and valuable energy is left behind.

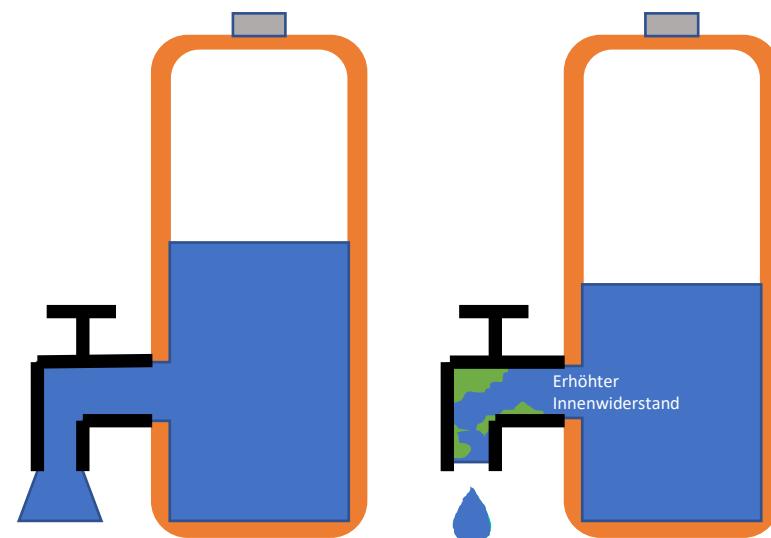
Lead acid has a very low internal resistance, and the battery responds well to high current bursts lasting for only a few seconds. Due to inherent sluggishness, however, lead acid does not perform well with a sustained discharge at high current.

Alkaline, carbon-zinc and other primary batteries have relatively high internal resistance, and this relegates their use to low-current applications such as flashlights, remote controls, portable entertainment devices and kitchen clocks. As the batteries discharge, the resistance increases further and voltage drops. This explains why regular alkaline cells have a relatively short runtime in digital cameras. The high internal resistance limits most primary batteries to “soft” applications.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.7 Verluste – Steigender innerer Widerstand

Eine hohe Kapazität bringt wenig, wenn die Batterie die gespeicherte Energie nicht effektiv liefern kann. Um die Leistung zu liefern, benötigt die Batterie einen **geringen Innenwiderstand**. Dies ist besonders wichtig bei **hohen Lasten** und **Hochstromimpulsen**, da ein **erhöhter Widerstand** dazu führt, dass die **Spannung zusammenbricht**. Das Gerät schaltet sich aus und wertvolle Energie bleibt zurück.



Eigene Zeichnung basierend auf: <https://batteryuniversity.com/article/four-renegades-of-battery-failure>

Blei-Säure Batterien haben einen sehr geringen Innenwiderstand und die Batterie reagiert gut auf **hohe Stromspitzen**, die nur **wenige Sekunden andauern**. Aufgrund der inhärenten Trägheit funktioniert dies jedoch nicht bei einer anhaltenden Entladung bei hohem Strom.

Alkali-, Kohlenstoff-Zink- und andere **Primärbatterien** weisen einen **relativ hohen Innenwiderstand** auf, was ihre Verwendung auf Anwendungen mit **geringem Stromverbrauch** wie Taschenlampen, Fernbedienungen, tragbare Unterhaltungsgeräte und Küchenuhren beschränkt. Wenn sich die Batterien entladen, steigt der Widerstand weiter an und die Spannung sinkt. Dies erklärt, warum normale alkalische Zellen in Digitalkameras eine relativ kurze Laufzeit haben. Der hohe Innenwiderstand beschränkt die meisten Primärbatterien auf „strom-“ und damit leistungsschwache Anwendungen.

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.7 Elevated Self-discharge

All batteries are affected by self-discharge. Self-discharge is not a manufacturing defect per se, although poor manufacturing practices and improper handling can promote the problem. The amount of electrical leakage varies with chemistry.

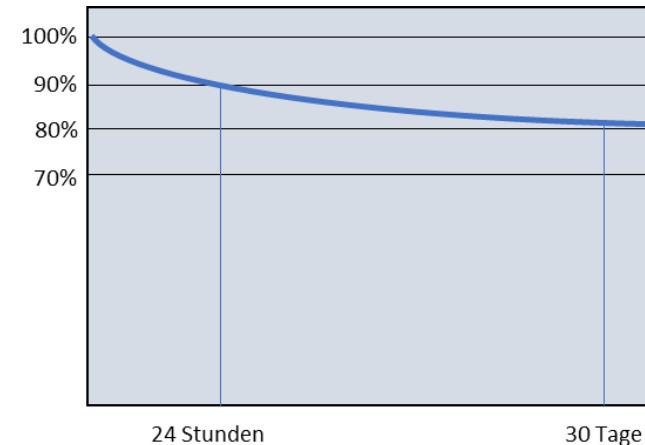
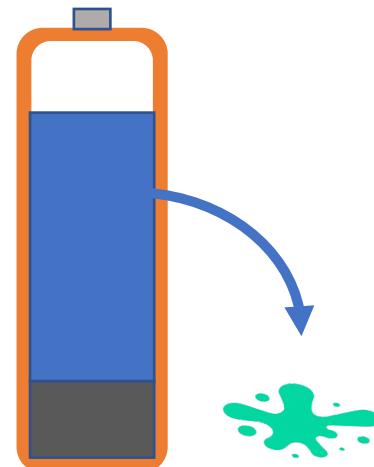
- Primary cells, such as lithium and alkaline, are among the best in retaining the energy.
- Nickel-based rechargeable systems, in comparison, leak the most and need recharging if the battery has not been used for a few days.
- High-performance nickel-based batteries are subject to higher self-discharge than the standard versions with lower energy densities.
- The energy loss is asymptotical, meaning that the self-discharge is highest right after charge and then tapers off.
- Nickel-based batteries lose 10 to 15 percent of their capacity in the first 24 hours after charge, then 10 to 15 percent per month.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.7 Verluste - Selbstentladung

Alle Batterien sind von Selbstentladung betroffen. Selbstentladung ist an sich kein Herstellungsfehler, obwohl schlechte Herstellungspraktiken und unsachgemäße Handhabung das Problem fördern können. Das Ausmaß der elektrischen Leckage hängt auch von der „Batterie-Chemie“ ab.

- Primärzellen wie Lithium und Alkali gehören zu denen mit der geringsten Selbstentladung.
- Im Vergleich dazu „lecken“ wiederaufladbare Systeme auf Nickelbasis am meisten und müssen aufgeladen werden, wenn der Akku einige Tage lang nicht verwendet wurde.
- Hochleistungsbatterien auf Nickelbasis unterliegen einer höheren Selbstentladung als die Standardversionen mit niedrigeren Energiedichten.
- Der Energieverlust ist asymptotisch, das bedeutet, dass die Selbstentladung direkt nach dem Laden am höchsten ist und dann abnimmt.
- Batterien auf Nickelbasis verlieren in den ersten 24 Stunden nach dem Laden 10 bis 15 Prozent ihrer Kapazität, dann 10 bis 15 Prozent pro Monat.



Eigene Zeichnung basierend auf: <https://batteryuniversity.com/article/four-renegades-of-battery-failure>

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.7 Premature Voltage Cut-off

Not all stored battery energy can or should be used on discharge, and some reserve is almost always left behind when the equipment cuts off. There are several reasons for this.

Most cell phones, laptops and other portable devices turn off when the lithium-ion battery reaches 3V/cell on discharge. The manufacturers choose this relatively high voltage threshold to allow for some self-discharge while in storage, giving a grace period before the protection circuit opens at about 2.5V/cell.

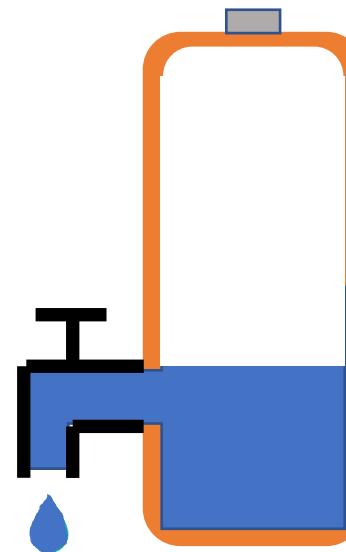
A hybrid battery on a car never fully discharges and operates mainly on a state-of-charge of 20 to 80 percent. This is the most effective working bandwidth of the battery, and staying within this range delivers the longest service life. A deep discharge with a full recharge causes undue stress to any battery, including Li-ion.

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.7 Verluste – Vorzeitige Spannungsabschaltung

Nicht die gesamte gespeicherte Energie kann oder darf beim Entladen verwendet werden, so dass beim Abschalten des Geräts fast immer eine gewisse Reserve zurückbleibt. Dafür gibt es mehrere Gründe. Die meisten Handys, Laptops und anderen tragbaren Geräte werden ausgeschaltet, wenn der Lithium-Ionen-Akku beim Entladen 3 V / Zelle erreicht. Die Hersteller wählen diese relativ hohe Spannungsschwelle, um eine gewisse Selbstentladung während der Lagerung zu ermöglichen. Dies gibt eine Schonfrist, bevor die Schutzschaltung bei etwa 2,5 V die Zelle komplett vom Stromkreis trennt.

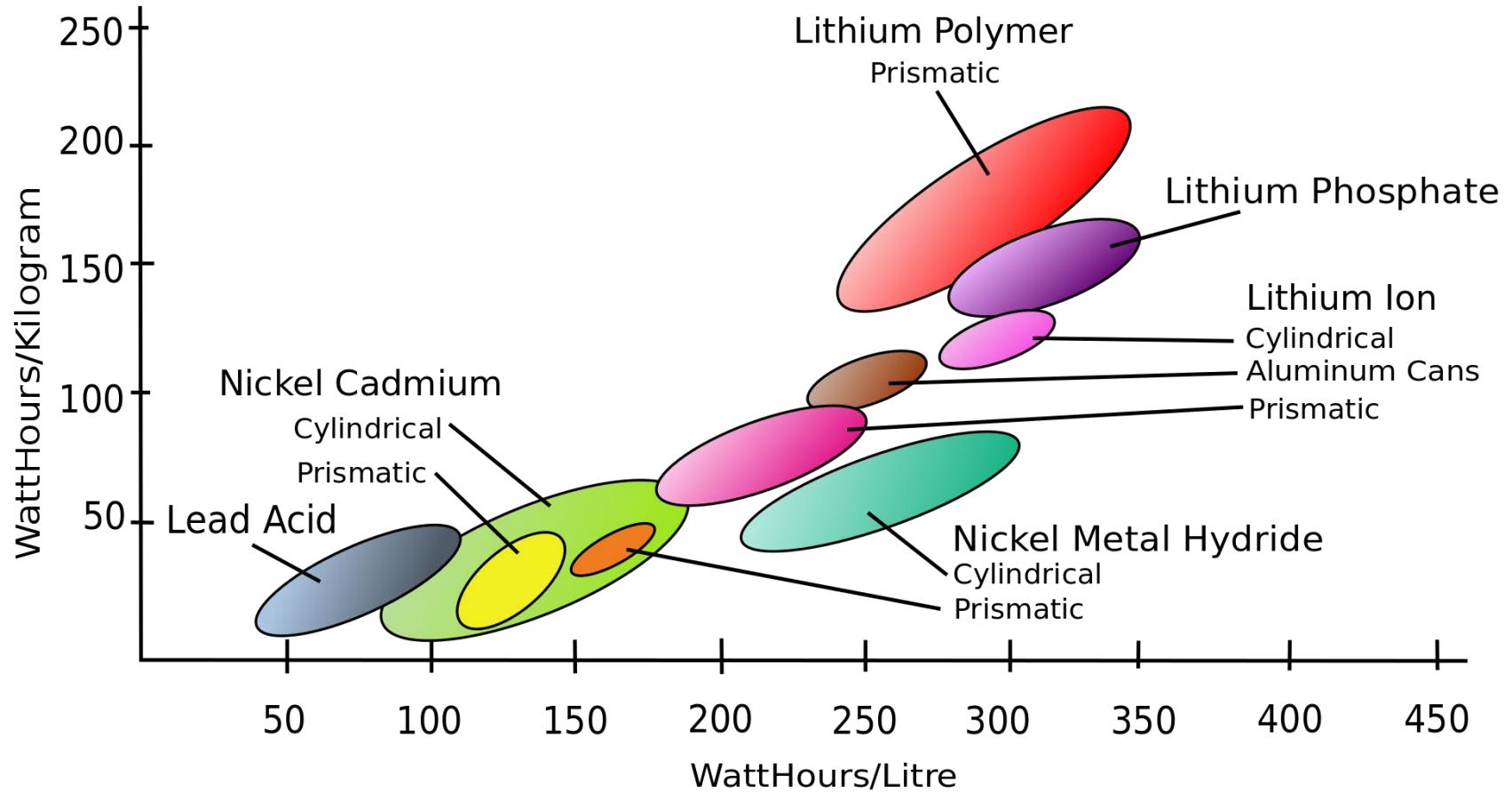
Eine Traktionsbatterie (Akkumulator) in einem Auto entlädt sich nie vollständig und arbeitet zumeist mit einem Ladezustand von 20 bis 80 Prozent. Dies ist die effektivste Arbeitsbandbreite des Akkus. Wenn Sie in diesem Bereich bleiben, ist die Lebensdauer am längsten. Eine Tiefenentladung mit vollständiger Aufladung führt zu einer übermäßigen Belastung aller Batterien, einschließlich Li-Ionen.



Eigene Zeichnung basierend auf: <https://batteryuniversity.com/article/four-renegades-of-battery-failure>

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.8 Übersicht über gängige Batterietypen – Energiedichte (grav./volum.)



Energiedichten: Energie/Volumen bzw. Energie/Gewicht, Barrie Lawson, CC-BY-SA 3.0t
https://de.wikipedia.org/wiki/Akkumulator#/media/Datei:Secondary_cell_energy_density.svg

1. Electrochemical storage / accumulators – basics

1.9 Short summary / "Take aways"

1. Electrochemical storage devices (accumulators) cover a wide range of applications: from minute to hourly to daily storage. They are modular and thus almost infinitely scalable.
2. The physical basis is a redox reaction (metal in electrolyte solution), whereby the anode is oxidized and the cathode reduced. During charging, the positive pole is the anode to be oxidized, during discharging the negative pole.
3. The Nernst equation allows the potential of the electrodes to be determined as a function of temperature, concentration and the standard electrode potential of the respective electrode.
4. The most important efficiency parameters are the Coulomb efficiency (Ah/Ah), which considers side reactions as losses, and the energetic efficiency (Wh/Wh), which additionally considers ohmic losses (internal resistance etc.).
5. An accumulator is usually not used in the full capacity range (e.g. only 20-80% state of charge - SOC) to prevent premature aging.
6. The accumulator loses capacity and performance due to calendar and cyclic aging.
7. Accumulators have - depending on the "battery chemistry" - energy densities of 50-350 Wh/L resp. 10-220 Wh/kg

1. Elektrochemische Speicher / Akkumulatoren - Grundlagen

1.9 Kurzzusammenfassung / „Take aways“

1. Elektrochemische Speicher (Akkumulatoren) decken einen weiten Bereich von Anwendungen ab: von Minuten- über Stunden- bis Tagesspeicher. Sie sind modular und damit nahezu beliebig skalierbar
2. Physikalische Grundlage ist eine Redox-Reaktion (Metall in Elektrolytlösung), wobei die Anode oxidiert und die Kathode reduziert wird. Beim Entladen ist der Minuspol die zu oxidierende Anode („O-M-A“), beim Laden der Pluspol („O-P-A“).
3. Die Nernst-Gleichung
$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$
 ermöglicht das Potential der Elektroden zu ermitteln in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und dem Standardelektroden-potenzial der jeweiligen Elektrode.
4. Wichtigste Effizienzkennwerte sind die Coulombsche Wirkungsgrad (Ah/Ah), der Nebenreaktionen als Verluste berücksichtigt und der energetische Wirkungsgrad (Wh/Wh), der zusätzlich ohmsche Verluste (Innenwiderstand etc.) berücksichtigt.
5. Ein Akkumulator wird zumeist nicht im vollständigen Kapazitätsbereich eingesetzt (bspw. nur 20-80% Ladezustand – SOC), um vorzeitige Alterung zu verhindern.
6. Durch kalendarische und zyklische Alterung verliert der Akkumulator Kapazität und Leistung
7. Akkumulatoren haben – abhängig von der „Batterie-Chemie“ - Energiedichten von 50-350 Wh/L bzw. 10-220 Wh/kg

Further Information**EXCURSUS: Maximum theoretical storage density**

- Electrochemical energy storage is mass-based:
1 mole of elemental lithium weighs 6.94 g
1 mole of elemental lead weighs 207.20 g
- Each atom can hold a finite amount (usually one or two) of elemental charge carriers ($e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ As), i.e. 1-2 moles of charge carriers correspond to about 96,485 As to 192,970 As
- and have a finite voltage potential to the counter electrode (1-5 V), i.e. 96,485 Ws to 964,850 Ws or 26.8 Wh to 268 Wh per mole.
- Since maximum electron number, highest volt position and lowest molar mass do NOT occur together, there is a lower theoretical storage density. For example, with 2 electrons and 3.7 V approx. 200 Wh per mole. With two electrodes and an average molar mass of 16.5 g / mol, a maximum theoretical energy density of 12 kWh/kg (anode and cathode) or in total approx. 6 kWh / kg.
- In real systems, the energy densities are typically three times lower due to additional components (such as current collectors, electrolyte, separator, housing, additional materials) that do not contribute to the energy storage capacity.
- the best accumulators of today reach approx. 0.26 kWh/kg (gasoline for comparison: approx. 12 kWh/kg)

Weitere Informationen

EXKURS: Maximale theoretische Speicherdichte

- Elektrochemische Energiespeicherung ist massebezogen
1 Mol elementares Lithium wiegt 6,94 g
1 Mol elementares Blei wiegt 207,20 g
- Jedes Atom kann eine endliche Menge (normalerweise ein oder zwei) an elementaren Ladungsträgern ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ As) aufnehmen, d.h. 1-2 Mol Ladungsträgern entsprechen ca. 96.485 As bis 192.970 As
- und haben ein endliches Spannungspotential zur Gegenelektrode (1-5 V), d.h. 96.485 Ws bis 964.850 Ws bzw. 26,8 Wh bis 268 Wh pro Mol.
- Da maximale Elektronenzahl, höchste Voltlage und geringste molare Masse NICHT zusammen eintreten ergibt sich eine geringere theoretische Speicherdichte. Beispielsweise bei 2 Elektronen und 3,7 V ca. 200 Wh pro Mol. Bei zwei Elektroden und einer mittleren molaren Masse von 16,5 g/mol ergibt sich eine maximale theoretische Energiedichte 12 kWh/kg (jeweils Anode und Kathode) bzw. insgesamt ca. 6 kWh/kg.
- In realen Systemen sind die Energiedichten aufgrund zusätzlicher Komponenten (wie Stromkollektoren, Elektrolyt, Separator, Gehäuse, zusätzliche Materialien), die nicht zur Energiespeicherkapazität beitragen, typischerweise um das Dreifache niedriger.
- die besten Akkus von heute erreichen ca. 0,26 kWh/kg (Benzin zum Vergleich: ca. 12 kWh/kg)

Li Lithium 0,98	Pb Blei 2,33
6.94	207,20

Grafik entnommen aus: Periodensystem der Elemente, Antonsusi, Public Domain https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem#/media/Datei:Periodensystem_Einfach.svg

Further Information

Overview on typical battery types –
chemical reactions and boundary
conditions

Weitere Informationen**Übersicht über gängige Batterietypen – Reaktionen und Randbedingungen**

Sekundärbatterien	Negativ	Positiv	Zellreaktion	Temp./ Elektrolyt	E [V]	g/Ah	Ah/kg
Blei-Säure	Pb	PbO ₂	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	RT, sauer	2,1	8,32	120
Edison (Nickel-Eisen)	Fe	NiOOH	$Fe + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$	RT, alkal.	1,4	4,46	224
Nickel-Cadmium	Cd	NiOOH	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	RT, alkal.	1,35	5,52	181
Nickel-Metall- Hydrid	MH	NiOOH	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	RT, alkal.	1,35	6,50	206
Li/ Eisen- monosulfid	Li(Al)	FeS	$2Li(Al) + FeS \rightarrow Li_2S + Fe + 2Al$	HT, anorg.	1,33	2,99	345
Natrium Schwefel	Na	S	$2Na + 3S \rightarrow Na_2S_3$	HT, $\beta - Al_2O_3$	2,1	2,65	377
Natrium/ Nickelchlorid	Na	NiCl ₂	$2Na + NiCl_2 \rightarrow 2NaCl + Ni$	HT, $\beta - Al_2O_3$	2,58	3,28	305
Li/ Mangan-dioxid	Li	MnO ₂	$Li + Mn(IV)O_2 \rightarrow Mn(IV)O_2(Li+)$	RT, org.	3,5	3,50	286
Li/ Eisendisulfid	Li(Al)	FeS ₂	$2Li(Al) + FeS_2 \rightarrow Li_2FeS_2 + 2Al$	HT, anorg.	1,73	3,50	285

RT = Raumtemperatur / HT= Hochtemperatur

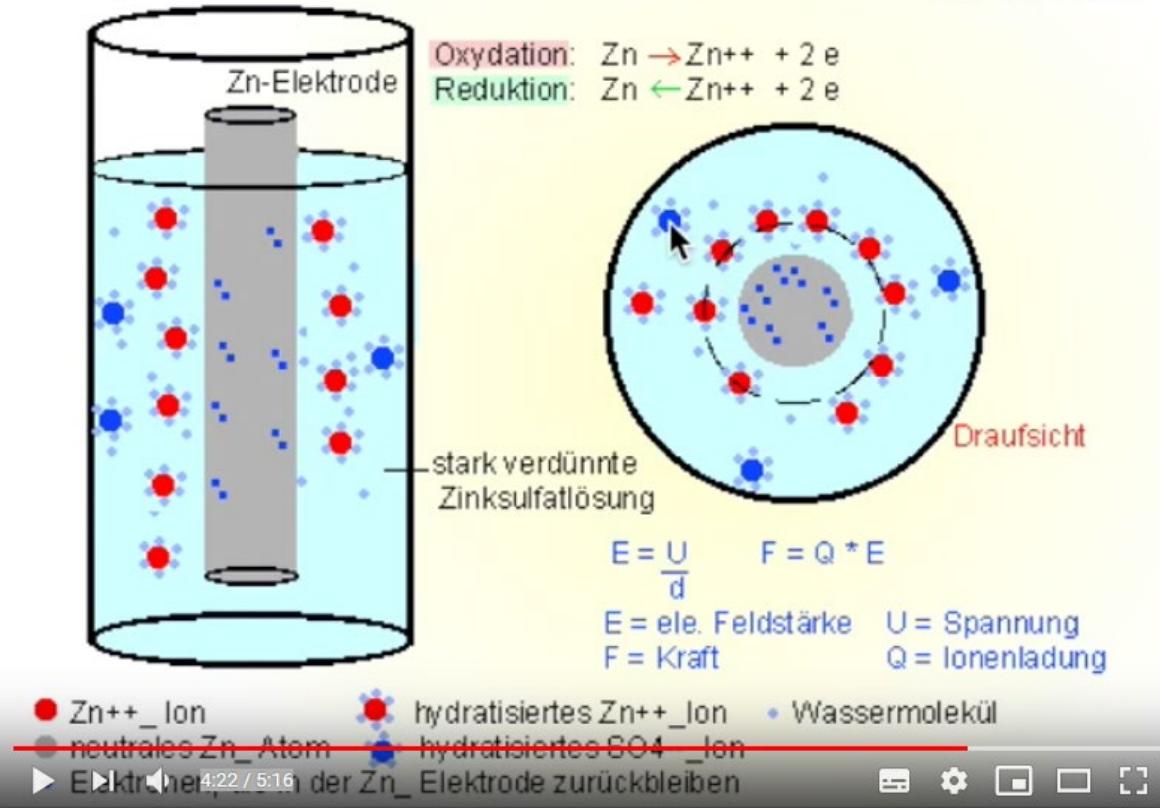
Daten aus: STERNER, STADLER (Hrsg.), „Energiespeicher – Bedarf – Technologien – Integration“

Weiterführende Videos

Further video

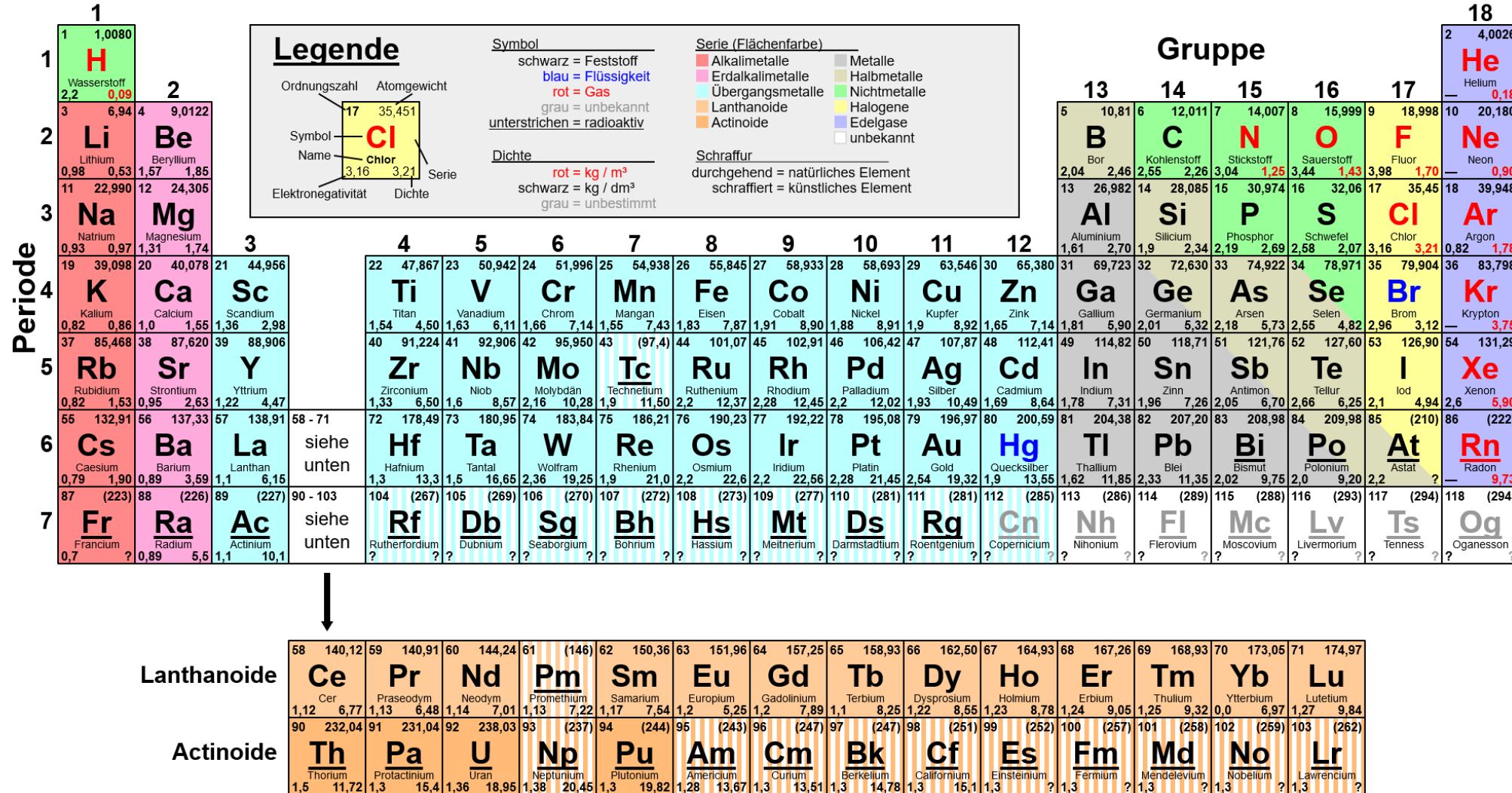
VIDEO: „Bildung eines elektrochemischen Potentials“ [0:00 – 5:16]  Dt.

Bildung eines elektrochemischen Potentials (vereinfacht) 2016 A. Wendt



<https://youtu.be/u1ro74YmM-U>

Further Data / Information



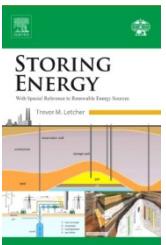
Periodensystem der Elemente, Antonsusi, Public Domain https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem#/media/Datei:Periodensystem_Einfach.svg

Further Reading



Michael Sterner, Ingo Stadler (Hrsg.); „Energiespeicher – Bedarf – Technologien – Integration“

- Kapitel 7 „Elektrochemische Energiespeicher“



Trevor M. Letcher (ed.); „STORING ENERGY: with Special Reference to Renewable Energy Sources“

- Chapter 11 „Rechargeable Batteries with Special Reference to Lithium-Ion Batteries“

Further Reading / Moodle Download



Eisner, Sauer et al.;
„Energiespeicher“, Schriftenreihe Energiesystem der Zukunft

- Seiten 22-42 / Kapitel 2 „Elektrochemische Energiespeicher“



Ausfelder et al. „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung“

- S. 55-61 / Kapitel 4.3 „Technologien zur Speicherung in Form elektrochemischer Energie“

[†] CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode
	CC-BY-SA Attribution ShareAlike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-ND Attribution NoDerivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode
	CC-BY-NC Attribution NonCommercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-SA Attribution NonCommercial ShareAlike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-ND Attribution NonCommercial NoDerivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



ORCA.nrw

Technology
Arts Sciences
TH Köln

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg

HSD

iSEA

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:

DIGITALE
HOCHSCHULE
NRW
INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science
of the State of
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0