

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

#7 NiMH, NaS, RF-Batterien Teil a –
 „Nickel-Metallhydrid-Batterien“

#7 NiMH, NaS, RF-Batteries part a –
 „Nickel Metal Hydride Batteries“

Vorlesung #7a | Lecture #7a



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



Nickel metal hydride battery

⇒ Learning objectives

- Basic operation of a nickel-metal hydride battery and sorting in terms of time and in comparison with other storage devices.
⇒ Introduction to the technology of the nickel-metal hydride battery
- Chemical reaction and knowledge of electrode materials
⇒ Basic understanding of the elementary chemical reactions involved in charging and discharging a nickel-metal hydride battery
- Structure of the cell, charge/discharge curve and advantages and disadvantages
⇒ Basic understanding of nickel-metal hydride battery operation

Nickel-Metallhydrid-Akkumulator**Inhalt ⇒ Lernziele**

- Grundsätzliche Funktionsweise einer Nickel-Metallhydrid Batterie sowie Einsortierung zeitlich und im Vergleich zu anderen Speichern
⇒ Heranführung an die Technologie der Nickel-Metallhydrid-Batterie
- Chemische Reaktion und Kenntnis der Elektrodenmaterialien
⇒ Grundverständnis für die elementaren chemischen Grundreaktionen beim Laden und Entladen einer Nickel-Metallhydrid-Batterie
- Aufbau der Zelle, Lade-/Entladekurve sowie Vor- und Nachteile
⇒ Grundverständnis für den Nickel-Metallhydrid-Batterie Betrieb

1. Nickel metal hydride battery

Overview

Charge:

Water is reduced and stored in the metal hydride. $2Ni(+II)$ in $Ni(OH)_2$ is oxidized to $Ni(+III)$ in $NiOOH$.

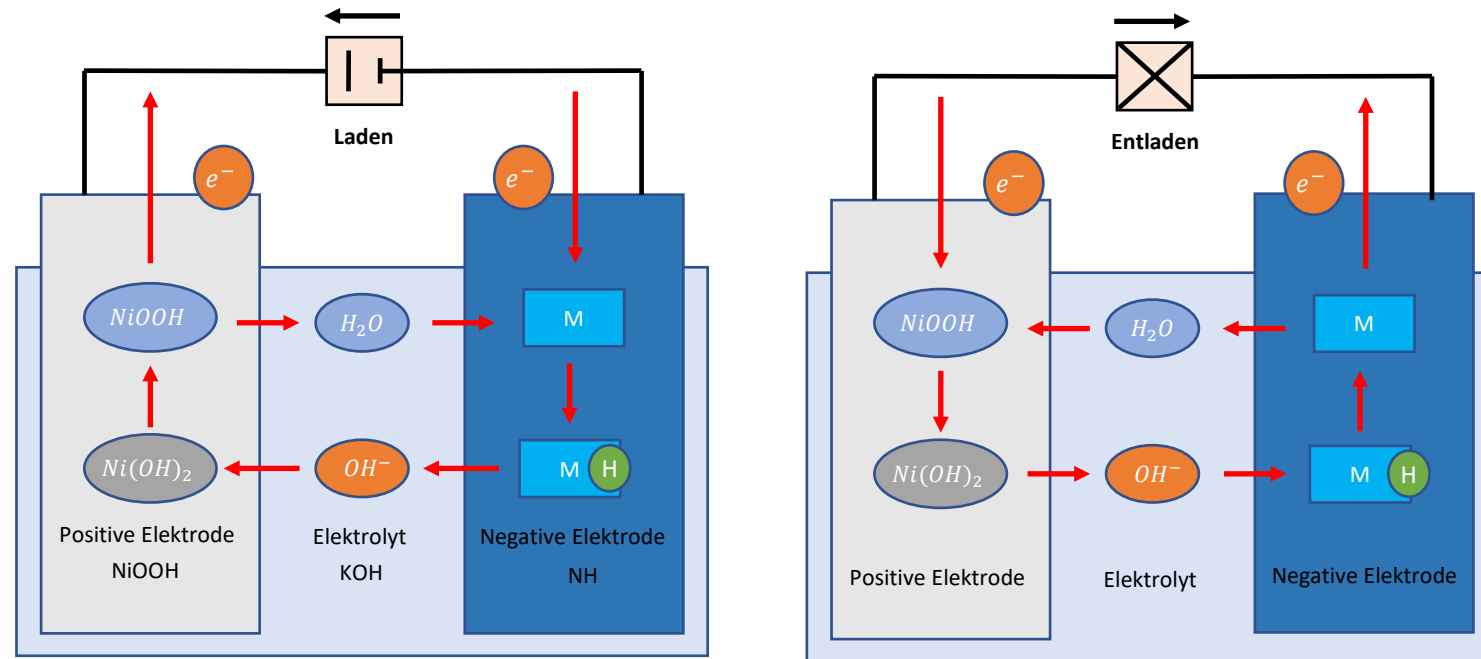
Storage

Hydrogen in the metal hydride and $Ni(+III)$ as $NiOOH$

Discharge

Hydrogen from the metal hydride is oxidized and water is formed. $Ni(+III)$ is reduced to $Ni(+II)$.

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator
Übersicht



Einspeicherung

Wasser wird zu Wasserstoff reduziert und im Metallhydrid eingespeichert. $Ni(+II)$ in $Ni(OH)_2$ wird zu $Ni(+III)$ in $NiOOH$ oxidiert.

Speicherung

Wasserstoff im Metallhydrid und $Ni(+III)$ als $NiOOH$

Ausspeicherung

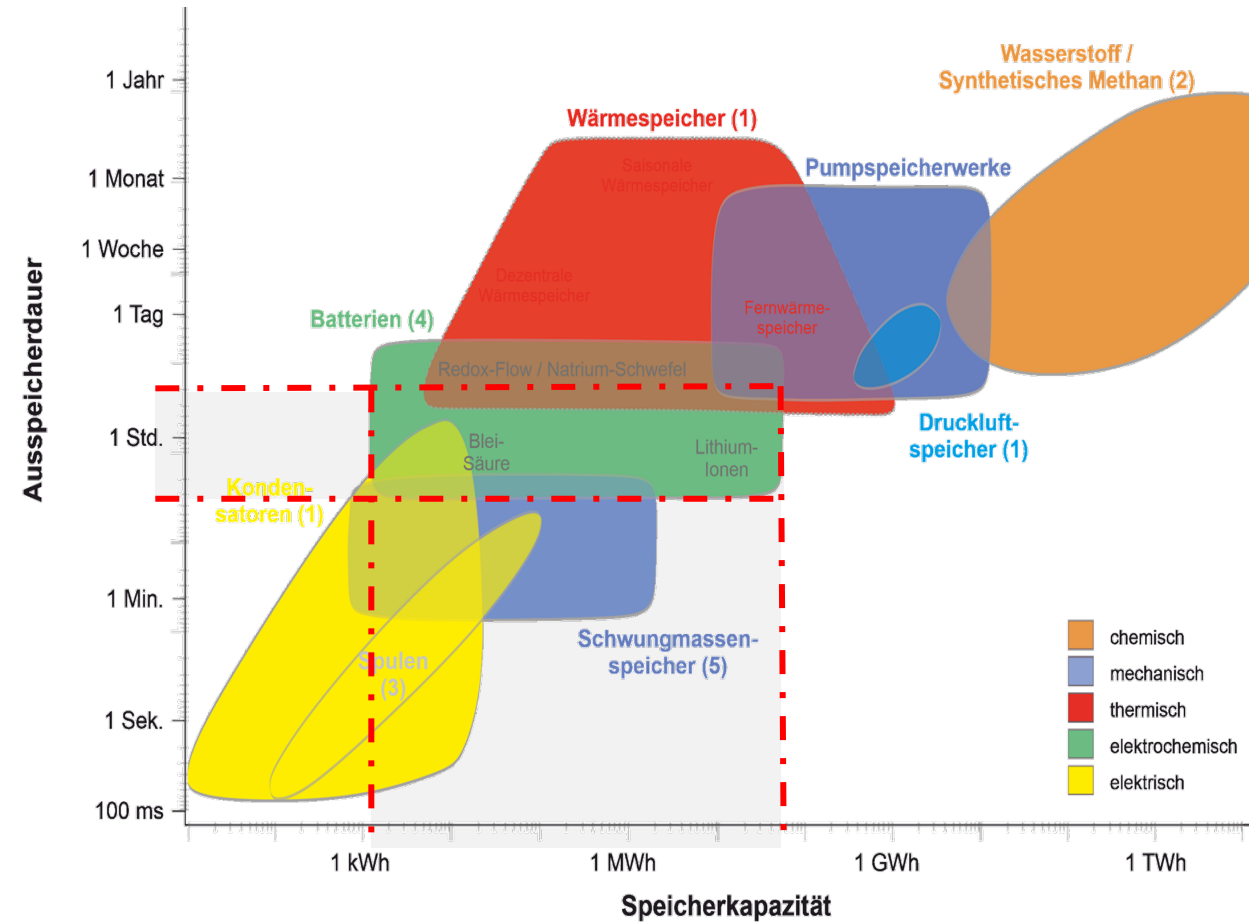
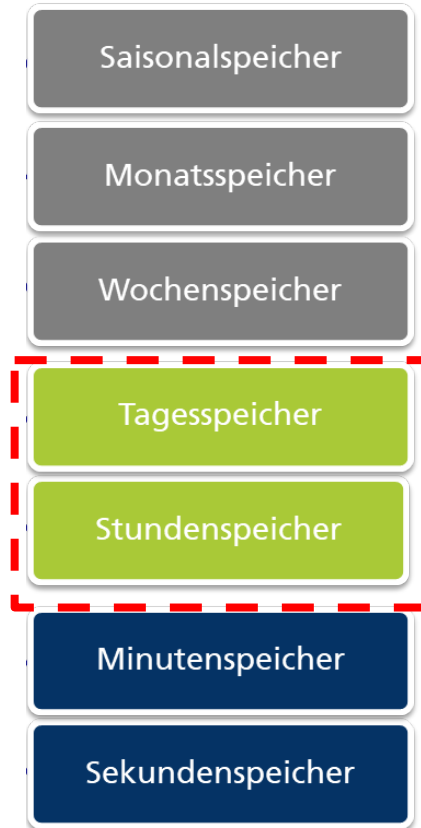
Wasserstoff aus dem Metallhydrid wird oxidiert und es bildet sich Wasser. $Ni(+III)$ wird zu $Ni(+II)$ reduziert.

1. Nickel metal hydride battery
 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. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

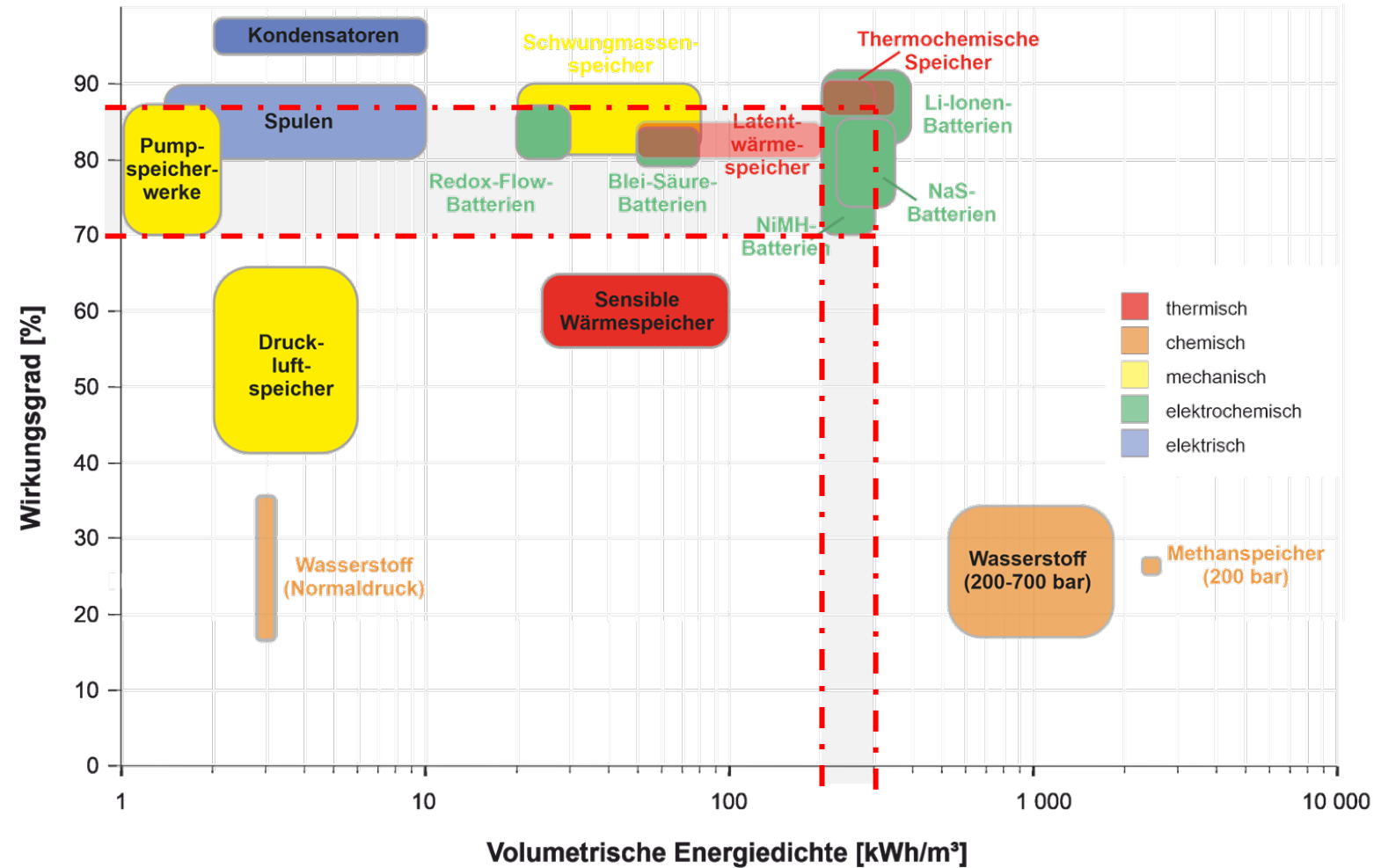
1.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität



1. Nickel metal hydride battery
 1.1 Classification according to efficiency and volumetric energy density

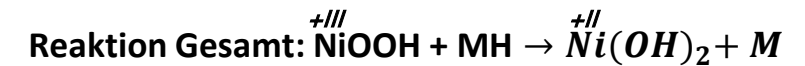
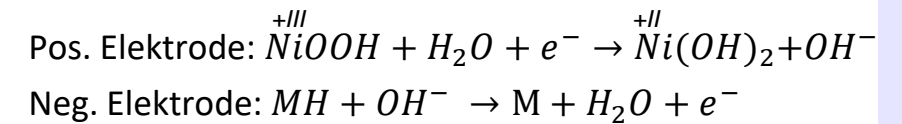
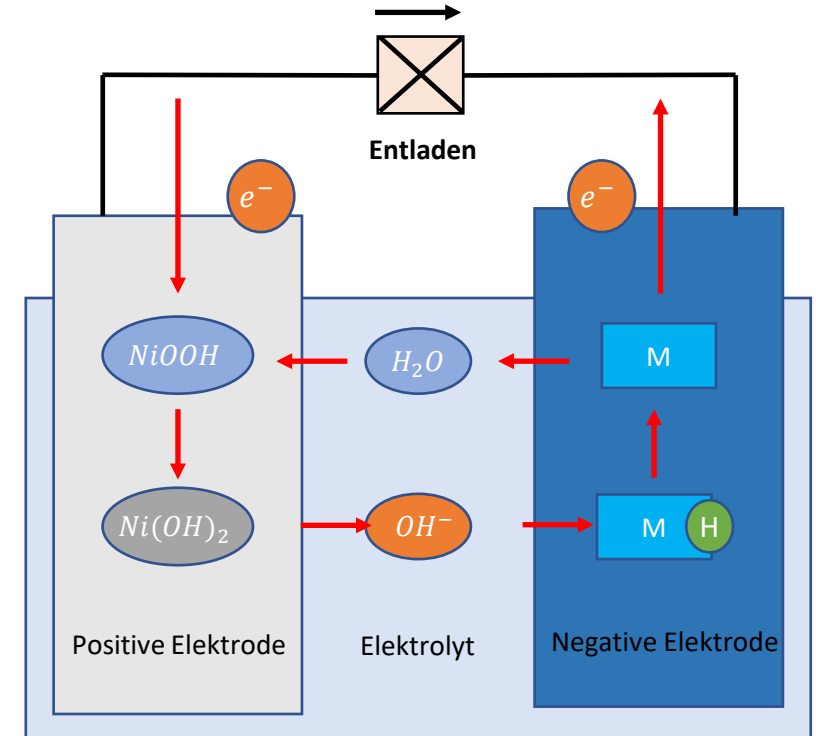
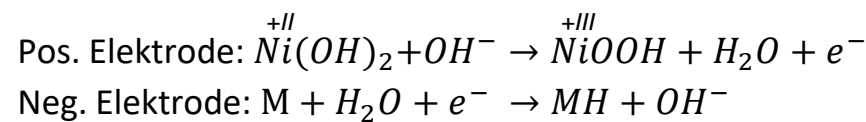
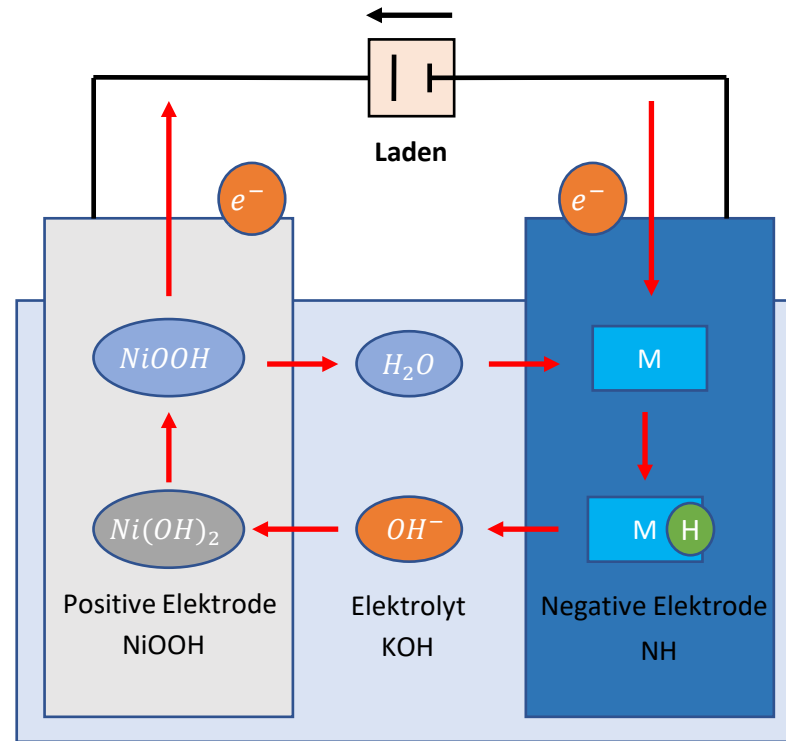
1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.1 Klassifizierung nach Wirkungsgrad und volumetrischer Energiedichte



1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.2 Grundlagen



1. Nickel metal hydride battery

1.2 Basics

During the discharge process, the hydrogen bound in the metal hydride is oxidized ("OMA") to H⁺ ions (protons) at the negative pole (anode). The proton reacts with the OH⁻ ions (KOH solution) to form water; one electron is released.

At the positive pole (cathode), nickel of oxidation state +3 (nickel(III) oxide hydrate NiO(OH)) is reduced to nickel of oxidation state +2 (in the form of nickel(II) hydroxide Ni(OH)₂) during the discharge process. The hydrogen is thereby removed from the H₂O, which then reacts to form OH⁻ ions; one electron is absorbed.

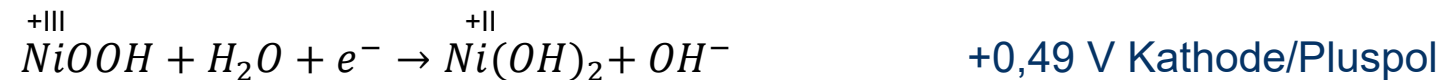
The hydrogen stored in the MH electrode is in equilibrium with the gas phase and the partial pressure of the hydrogen

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

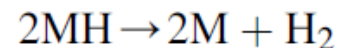
1.2 Grundlagen

- Beim Entladevorgang wird am Minuspol (Anode) der im Metallhydrid gebundene Wasserstoff zu H⁺-Ionen (Protonen) oxidiert („OMA“). Das Proton reagiert mit den OH⁻-Ionen (KOH Lösung) zu Wasser; ein Elektron wird frei.
- Am Pluspol (Kathode) wird beim Entladevorgang Nickel der Oxidationsstufe +3 (Nickel(III)-oxidhydrat NiO(OH)) zu Nickel der Oxidationsstufe +2 (in Form von Nickel(II)-hydroxid Ni(OH)₂) reduziert. Der Wasserstoff wird dabei dem H₂O entzogen, das dann zu OH⁻-Ionen reagiert; ein Elektron wird aufgenommen.

Reaktionsgleichungen: Entladen ->



- Der in der MH Elektrode gespeicherte Wasserstoff steht im Gleichgewicht mit der Gasphase und dem Partialdruck des Wasserstoffs



1. Nickel metal hydride battery

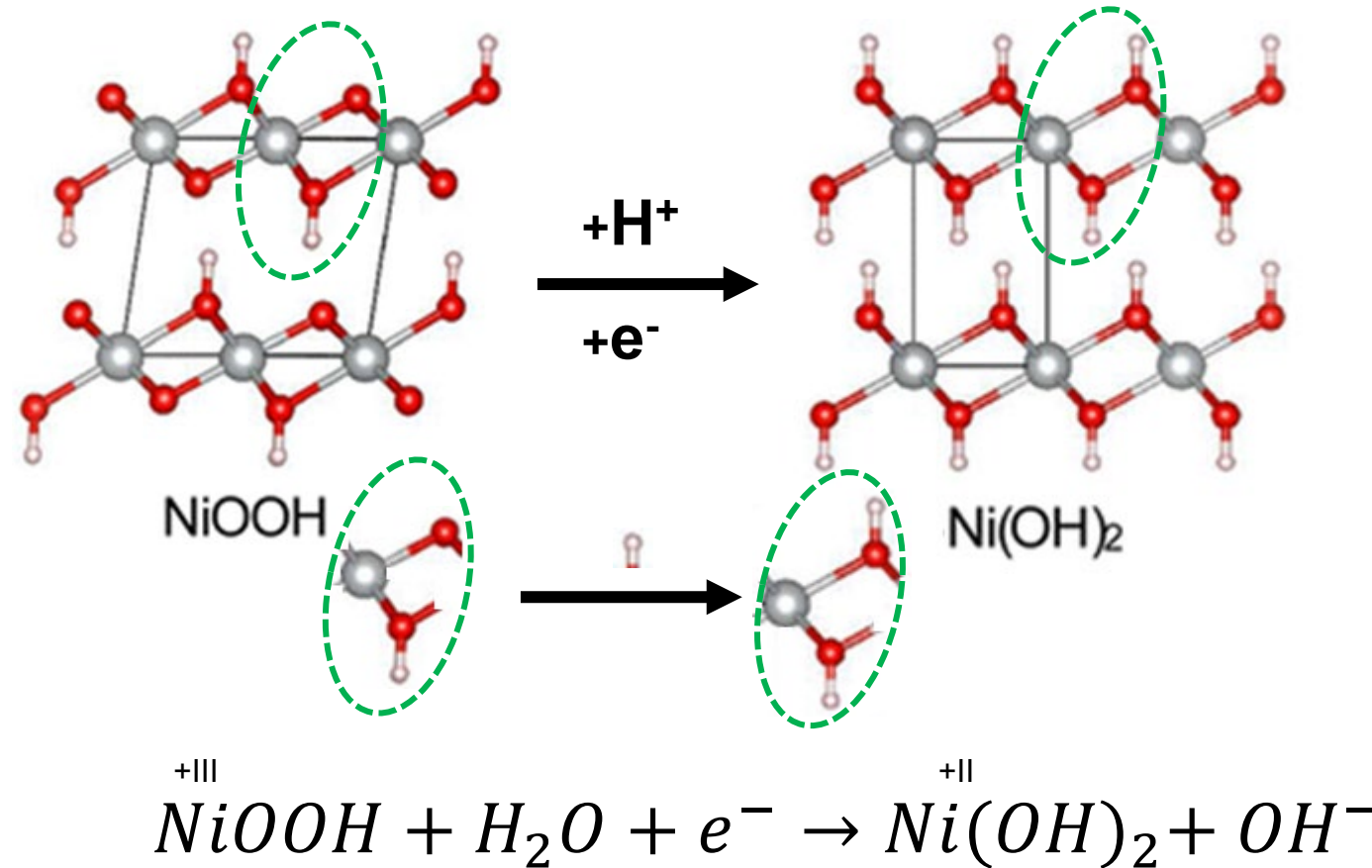
1.2 Basics

Cathode reaction during discharge

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.2 Grundlagen

Kathodenreaktion bei der Entladung



Alexander J. Tkalych, Kuang Yu, and Emily A. Carter: "Structural and Electronic Features of β -Ni(OH)₂ and β -NiOOH from First Principles", *The Journal of Physical Chemistry C* **2015** 119 (43), 24315-24322, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08481. <https://en.x-mol.com/paper/article/52612>

1. Nickel metal hydride battery

1.3 Materials and Structure

- Anode consists of metal alloy that can reversibly store hydrogen (eg $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$)
- Electrolyte: 20% potassium hydroxide solution (KOH) with pH 14
- Cathode: nickel hydroxide
- Anode is made much larger than cathode, so that in the end not the metal is oxidized, but always enough hydrogen is available.

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.3 Materialien und Aufbau

Materialien

- Anode besteht aus Metall-Legierung, die reversibel Wasserstoff speichern kann (bspw. $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$)
- Elektrolyt: 20%ige Kalilauge (KOH) mit pH 14
- Kathode: Nickelhydroxid
- Anode (Metallhydrid) wird viel größer als die Kathode (Nickelhydroxid) ausgeführt, damit am Ende nicht das Metall des Metallhydrids oxidiert wird, sondern immer genug Wasserstoff aus dem Metallhydrid bereit steht.

1. Nickel metal hydride battery

1.3 Materials and Structure

Structure

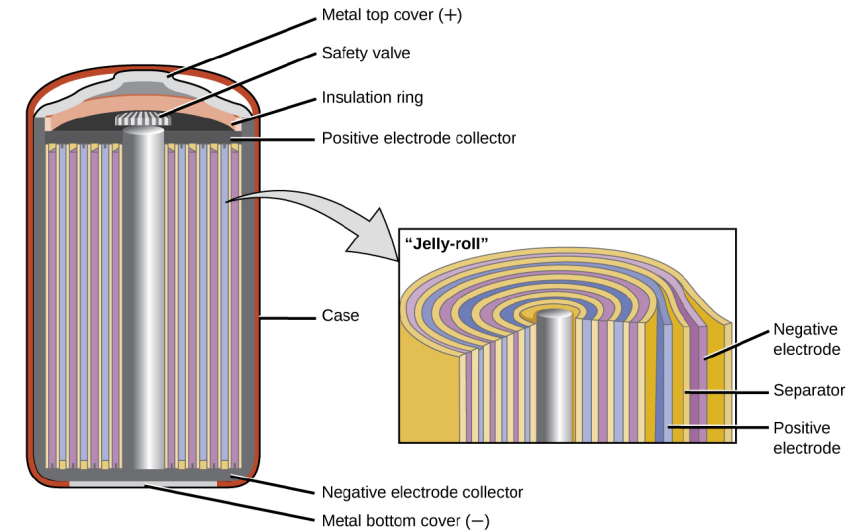
- Metal hydride powder serves as a negative electrode
- Separator absorbs the electrolyte (potassium hydroxide KOH) and prevents direct contact with the positive electrode
- The positive electrode consists of a sheet of nickel oxide hydrate
- The films are wound with an external negative electrode and encased in a metal cylinder. (Housing = negative pole of the battery)
- Positive pole is connected by means of electrical supply to the nickel oxide sheet.

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.3 Materialien und Aufbau

Aufbau

- Metallhydrid-Pulver dient als negative Elektrode
- Separator nimmt den Elektrolyten (Kalilauge KOH) auf und verhindert den unmittelbaren Kontakt zur positiven Elektrode
- Die positive Elektrode besteht aus einem Blech mit Nickeloxid-Hydroxid
- Die Folien werden mit außen liegender negativer Elektrode aufgewickelt und mit einem Metallzylinder ummantelt. (Gehäuse = negativer Pol des Akkus)
- Pluspol ist mittels elektrischer Zuleitung zum Nickeloxid Blech verbunden.



Aufbau einer Nickel-Batterie, (hier am Beispiel einer NiCd)
 Download for free at <https://openstax.org/details/books/chemistry-2e>.



Aufbau eines NiMH-Akkus, Anton, CC-BY-SA 3.0† <https://de.wikipedia.org/wiki/Nickel-Metallhydrid-Akkumulator#/media/Datei:NiMH-Akku.jpg>

1. Nickel metal hydride battery

1.4 Characteristics

- Energy density 80 Wh / kg
- 1.2 V, constant voltage
- Temperature > 0° C
- 500 charge cycles possible (with intelligent charge)
- No deep discharge below 1V
- Capacity dependent on the discharge current

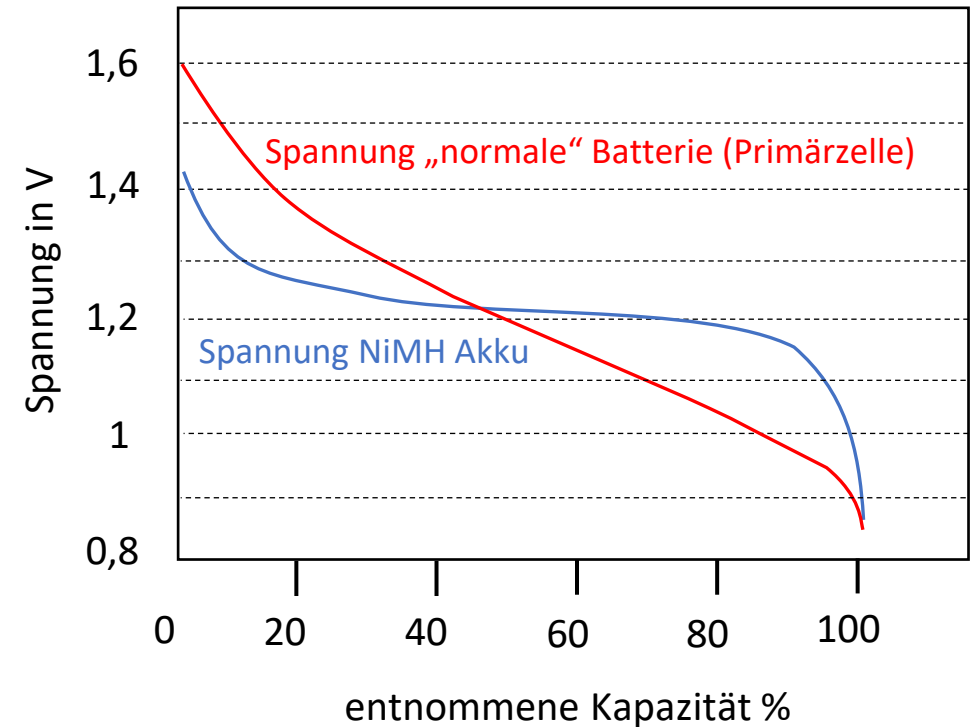
Voltage curve: NiMH accumulator vs. primary battery

While the nominal voltage is 1.2 V for NiMH, the voltage loss over the discharged capacity is significantly lower than with normal primary cells, so that, for example, after 50% discharge, the voltage of the NiMH battery is higher than that of the primary cell.

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.4 Eigenschaften

- Energiedichte 80 Wh/kg
- konstante Spannungslage von ca. 1,2 V (bei 0,1 C) (Vorteil für den Verbraucher, Nachteil bei Bestimmung des Ladezustands)
- Temperatur > 0°C
- 500 Ladezyklen (bei intelligenter Ladung)
- Keine Tiefentladung unter 1 V



Während die nominale Spannung 1,2 V bei NiMH beträgt, ist der Spannungsverlust über die entnommene Kapazität deutlich geringer als bei normalen Primärzellen, so dass bspw. nach 50% Entladung die Spannung des NiMH Akkus höher ist als die der Primärzelle.

1. Nickel metal hydride battery

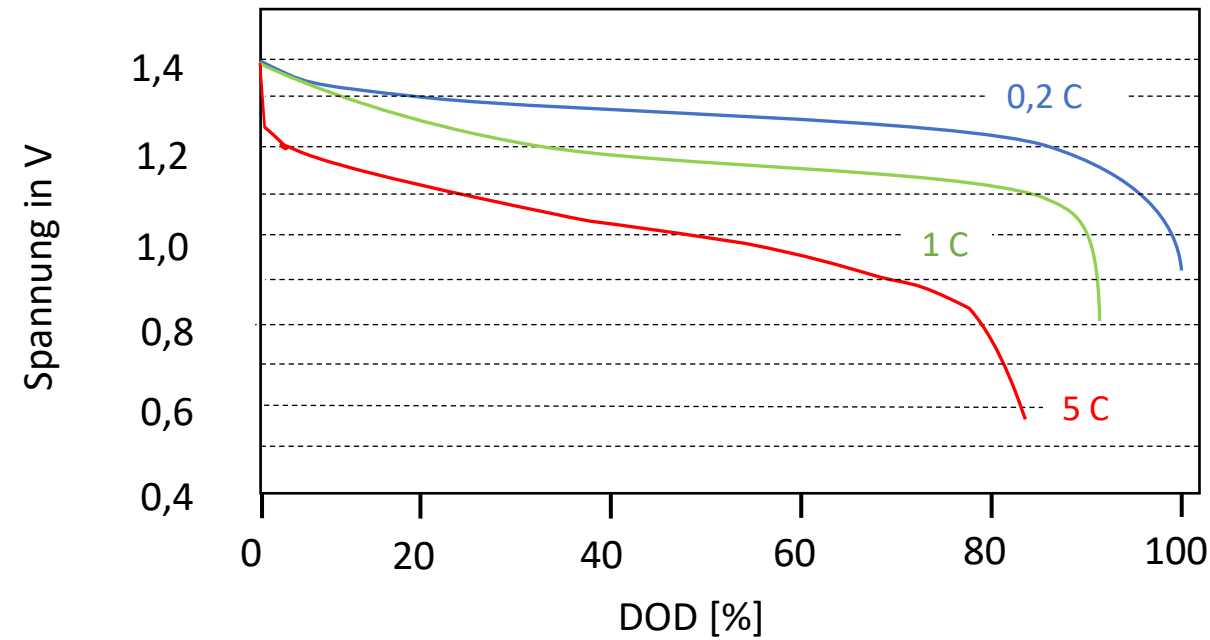
1.4 Characteristics

- Capacity depends on discharge current
- The voltage level drops as the discharge rate C increases (inner resistance)
- The voltage level of approx. 1.2 V, which is constant at 0.1 C, becomes linearly dependent on the state of charge (SOC) at a higher C
- At $C > 2$, the voltage can drop below 1.0 V at half discharge!

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.4 Eigenschaften

- Kapazität vom Entladestrom abhängig
- Die Spannungslage fällt bei steigender Entladerate C (Innenwiderstand!)
- Die bei 0,2 C fast konstante Spannungslage von ca. 1,2 V wird bei höheren Laderaten (hier 5 C) linear abhängig vom Ladezustand (SOC)
- Bei $C > 2$ kann die Spannung bei halber Entladung schon unter 1,0 V sinken !



1. Nickel metal hydride battery

1.4 Comparison to NiCd batteries

Advantages

- Same voltage like NiCd batteries
- Double energy density (80 Wh / kg).
- No memory effect
- Heavy metal-free

Disadvantages

- Less cycle resistance compared to NiCd batteries
- Lower charge / discharge current
- Lower temperature range
- Intelligent charging required
- Damage during deep discharge.

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.4 Eigenschaften – Vorteile gegenüber NiCd Akkus (Vorläufer)

Vorteile

- Gleiche Spannung NiCd-Akkus
- Doppelte Energiedichte (80 Wh/kg) von NiCd.
- Kein Memory-Effekt
- Schwermetall-frei

Nachteile

- Geringere Zyklenfestigkeit gegenüber NiCd-Akkus
- Geringerer Lade-/Entladestrom
- Geringerer Temperaturbereich
- Intelligentes Ladeverfahren erforderlich
- Schädigung bei Tiefentladung.

1. Nickel Metal Hydride Battery

1.5 Summary

- Anode is made of metal alloy, which can store hydrogen reversibly; cathode is made of nickel hydroxide and electrolyte is 20% potash lye (KOH) with pH 14
- Anode (metal hydride) is made much larger than the cathode (nickel hydroxide), so that in the end the metal of the metal hydride is not oxidized, but there is always enough hydrogen available from the metal hydride
- During discharge, hydrogen from the metal hydride is oxidized to H^+ and reacts with OH^- of the potash to form H_2O ; at the cathode, trivalent $NiOOH$ is reduced to divalent $Ni(OH)_2$
- "Proven" technology, substitute for NiCd batteries (similar, constant voltage level) without Cd as heavy metal
- Only suitable for low currents (low C rates) and lower number of cycles
- Good, constant voltage (approx. 1.2V)
- Construction mostly as classic round cell

1. Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1.5 Kurzzusammenfassung / „Take aways“

1. Anode besteht aus Metall-Legierung, die reversibel Wasserstoff speichern kann; die Kathode besteht aus Nickelhydroxid und als Elektrolyt dient 20%ige Kalilauge (KOH) mit pH 14
2. Anode (Metallhydrid) wird viel größer als die Kathode (Nickelhydroxid) ausgeführt, damit am Ende nicht das Metall des Metallhydrids oxidiert wird, sondern immer genug Wasserstoff aus dem Metallhydrid bereit steht.
3. Beim Entladen wird Wasserstoff aus dem Metallhydrid zu H^+ oxidiert und reagiert mit OH^- der Kalilauge zu H_2O ; an der Kathode wird dreiwertiges $NiOOH$ zu zweiwertigem $Ni(OH)_2$ reduziert
4. „Bewährte“ Technologie, Ersatz für NiCd-Batterien (ähnliche, konstante Spannungslage) ohne Cd als Schwermetall
5. Nur für geringe Ströme geeignet (geringe C-Raten) und geringere Zyklenzahl
6. Gute, konstante Spannungslage (ca. 1,2 V)
7. Aufbau zumeist als klassische Rundzelle

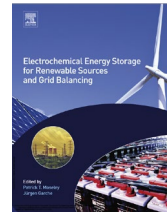
Weiterführende Literatur

Further Reading










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

- Kapitel 7.3: “Nickel-Batterien”



Moseley, P.T.; Garch J. [Hrsg./Ed.]: „Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing“

- Chapter 14: “Nickel-Cadmium and Nickel-Metal Hydride Battery Energy Storage”

†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 Share Alike (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 No Derivatives (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 Non Commercial (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 Non Commercial Share Alike (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 Non Commercial No Derivatives (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

Hochschule Düsseldorf
University of Applied Sciences
HSD

ISEA

Stromrichter-
technik und
Elektrische
Antriebe

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:



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

#7 NiMH, NaS, Redox-Flow-Batterien Teil b –
 „Natrium-Schwefel-Batterien“

#7 NiMH, NaS, Redox-Flow Batteries part b –
 „Sodium Sulfur Batteries“

Vorlesung #7b

| Lecture #7b Vorlesung



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



Sodium-sulfur battery⇒ **Learning objectives**

- Basic functioning of a sodium-sulphur battery as well as sorting in terms of time and in comparison to other storage systems
⇒ Introduction to the technology of the sodium-sulphur battery
- Chemical reaction ⇒ Basic understanding of the elementary basic chemical reactions when charging and discharging a sodium-sulphur battery
- Characteristics and structure
⇒ Basic understanding of the advantages and disadvantages of a high-temperature battery; knowledge of structure and cooling concepts; Influence of the C rate etc. on the performance; risks

Natrium-Schwefel-Akkumulator**Inhalt ⇒ Lernziele**

- Grundsätzliche Funktionsweise einer Natrium-Schwefel-Batterie sowie Einsortierung zeitlich und im Vergleich zu anderen Speichern
⇒ **Heranführung an die Technologie der Natrium-Schwefel--Batterie**
- **Chemische Reaktion**
⇒ **Grundverständnis für die elementaren chemischen Grundreaktionen beim Laden und Entladen einer Natrium-Schwefel-Batterie**
- **Charakteristika und Aufbau**
⇒ **Grundverständnis für die Vor- und Nachteile einer Hochtemperaturbatterie; Kenntnis von Aufbau und Kühlkonzepten; Einfluss der C-Rate etc. auf die Performance; Risiken**

2. Sodium-sulfur battery

Overview

Charge:

Na⁺ from the sodium pentasulfide is reduced to elemental Na and the sulfur is oxidized to elemental sulfur

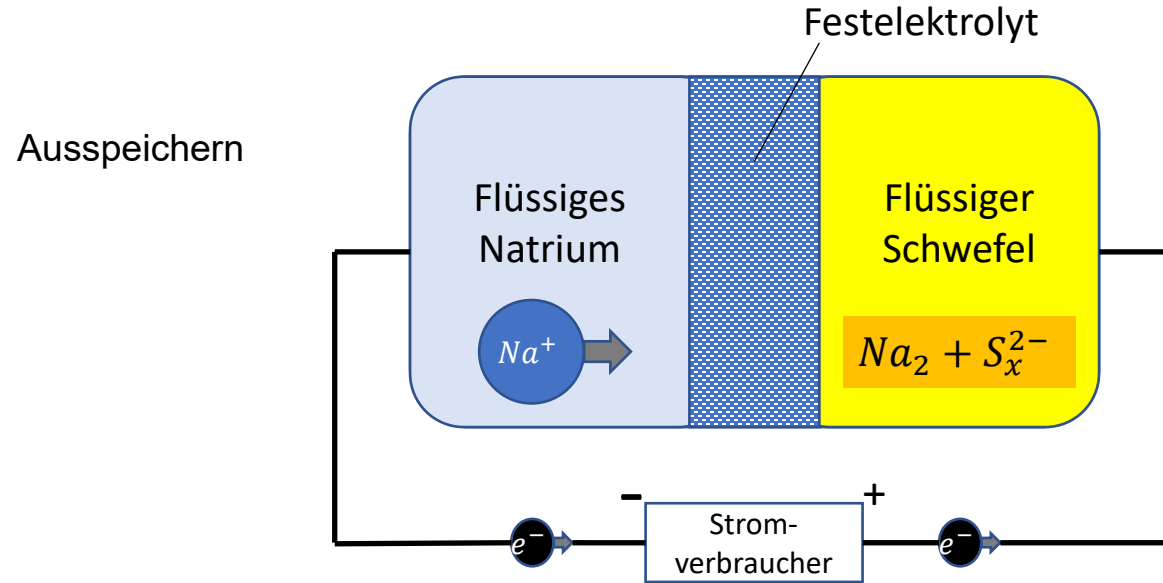
Storage

Elemental sodium and elemental sulfur (both liquid)

Discharge

Na is oxidized to Na⁺ and the sulfur is reduced to sodium pentasulfide

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator
Übersicht



Einspeicherung	Speicherung	Ausspeicherung
Na ⁺ aus dem Natriumpolysulfid wird reduziert zu elementarem Na und der Schwefel wird oxidiert zu elementarem Schwefel	Elementares Natrium und elementarer Schwefel (beide flüssig)	Na wird oxidiert zu Na ⁺ und der Schwefel wird reduziert zu Natriumpolysulfid

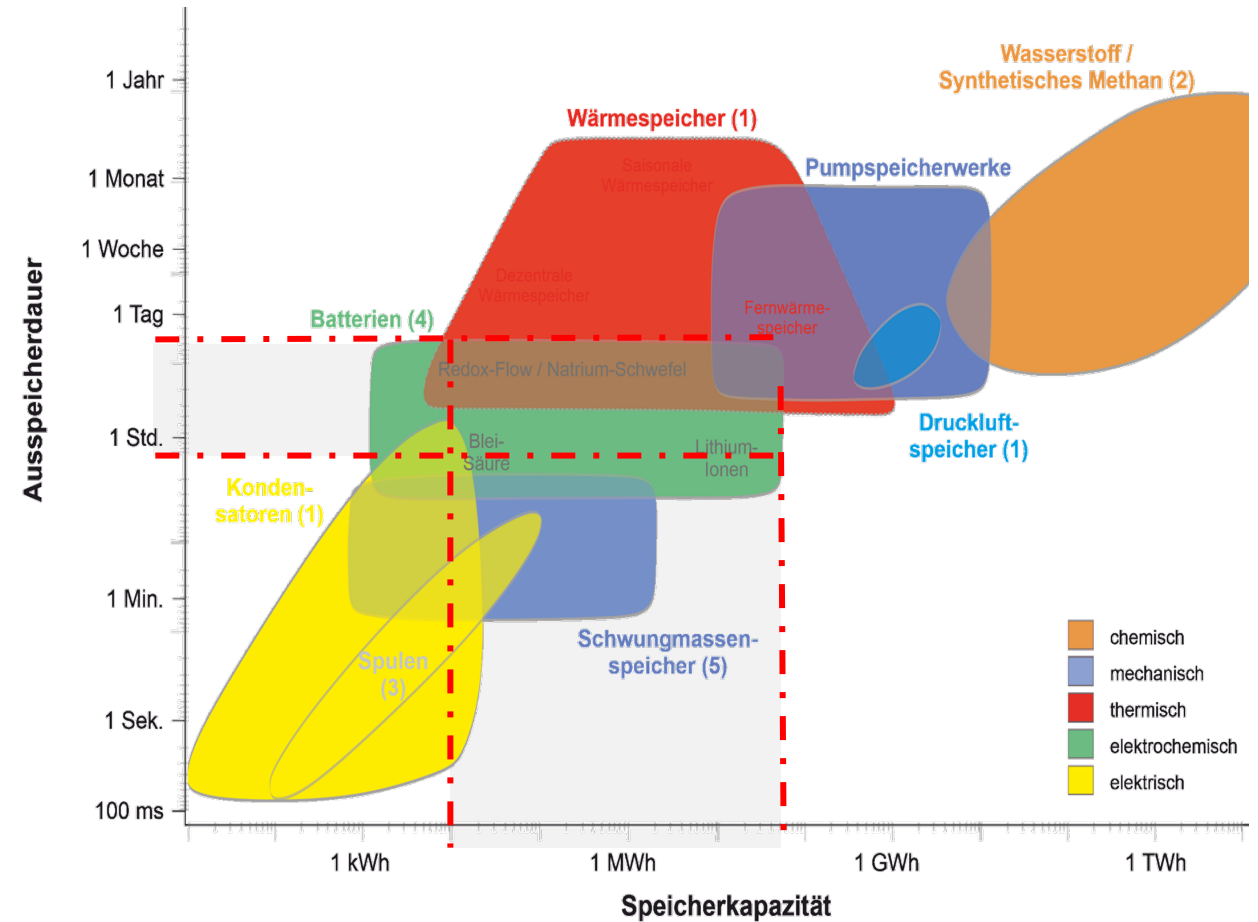
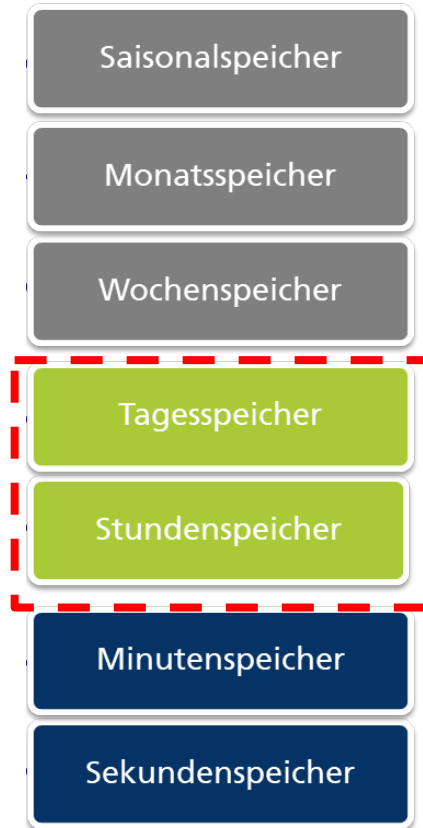
2. Natrium-sulfur battery

2.1 Classification according to storage performance and capacity

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

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität



2. Natrium-sulfur battery

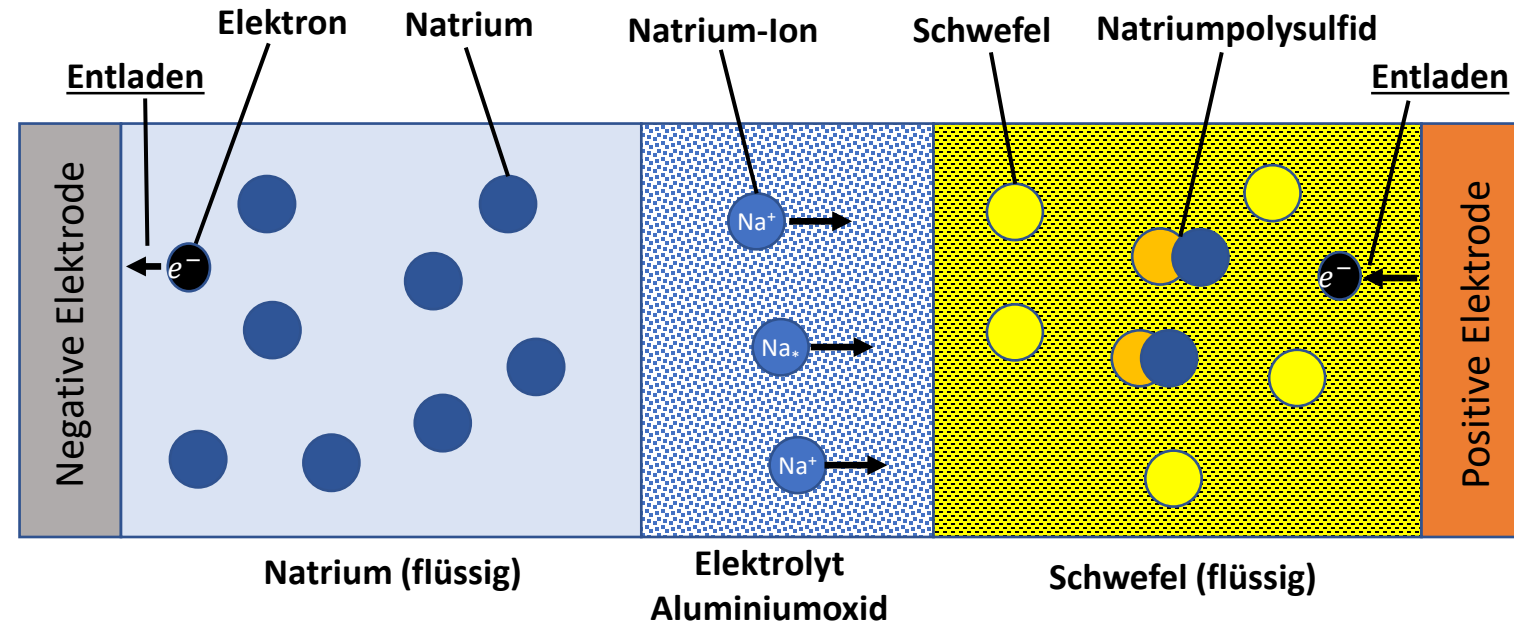
2.2 Basics

The anode consists of molten sodium, the cathode of a graphite fabric soaked in liquid sulfur. An aluminum oxide containing sodium is used as the electrolyte. Since sodium reacts strongly with water, the accumulator must be well protected against environmental influences. In addition to the advantage that the essential basic materials such as sodium, sulfur and aluminum are readily available, sodium-sulfur accumulators have a comparatively high storage density in the range of shortly above 200 Wh/kg.

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

Die **Anode** besteht aus **geschmolzenem Natrium**, die **Kathode** aus einem mit **flüssigem Schwefel** getränkten Graphitgewebe. Als **Elektrolyt** kommt ein natriumhaltiges **Aluminiumoxid** (Keramik) zum Einsatz. Da Natrium heftig mit Wasser reagiert, muss der Akkumulator gut gegenüber Umwelteinflüssen geschützt werden. Natrium-Schwefel-Akkumulatoren haben, neben dem Vorteil, dass die wesentlichen Grundmaterialien wie Natrium, Schwefel und Aluminium leicht verfügbar sind, eine vergleichsweise hohe Speicherdichte im Bereich knapp über 200 Wh/kg.

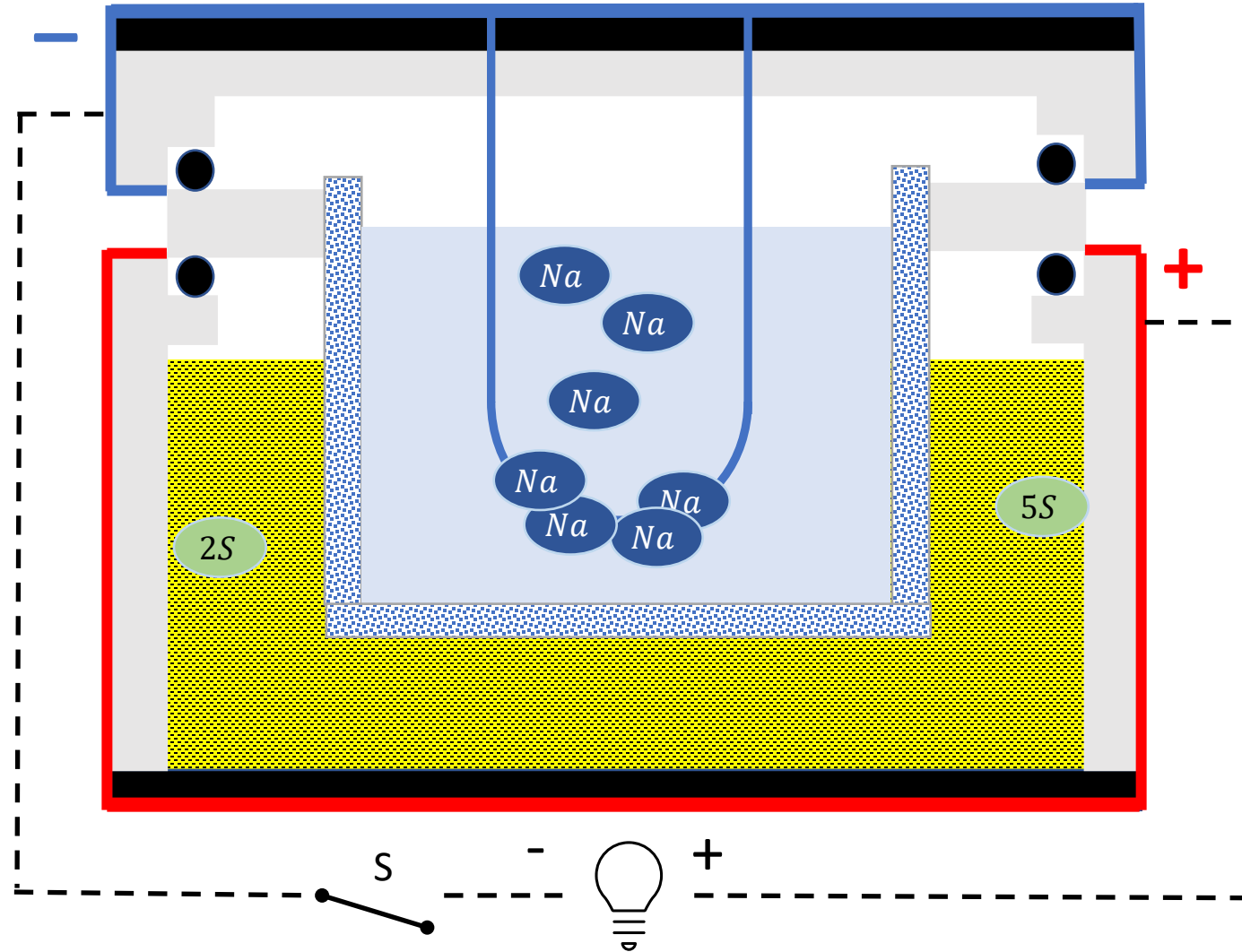


2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

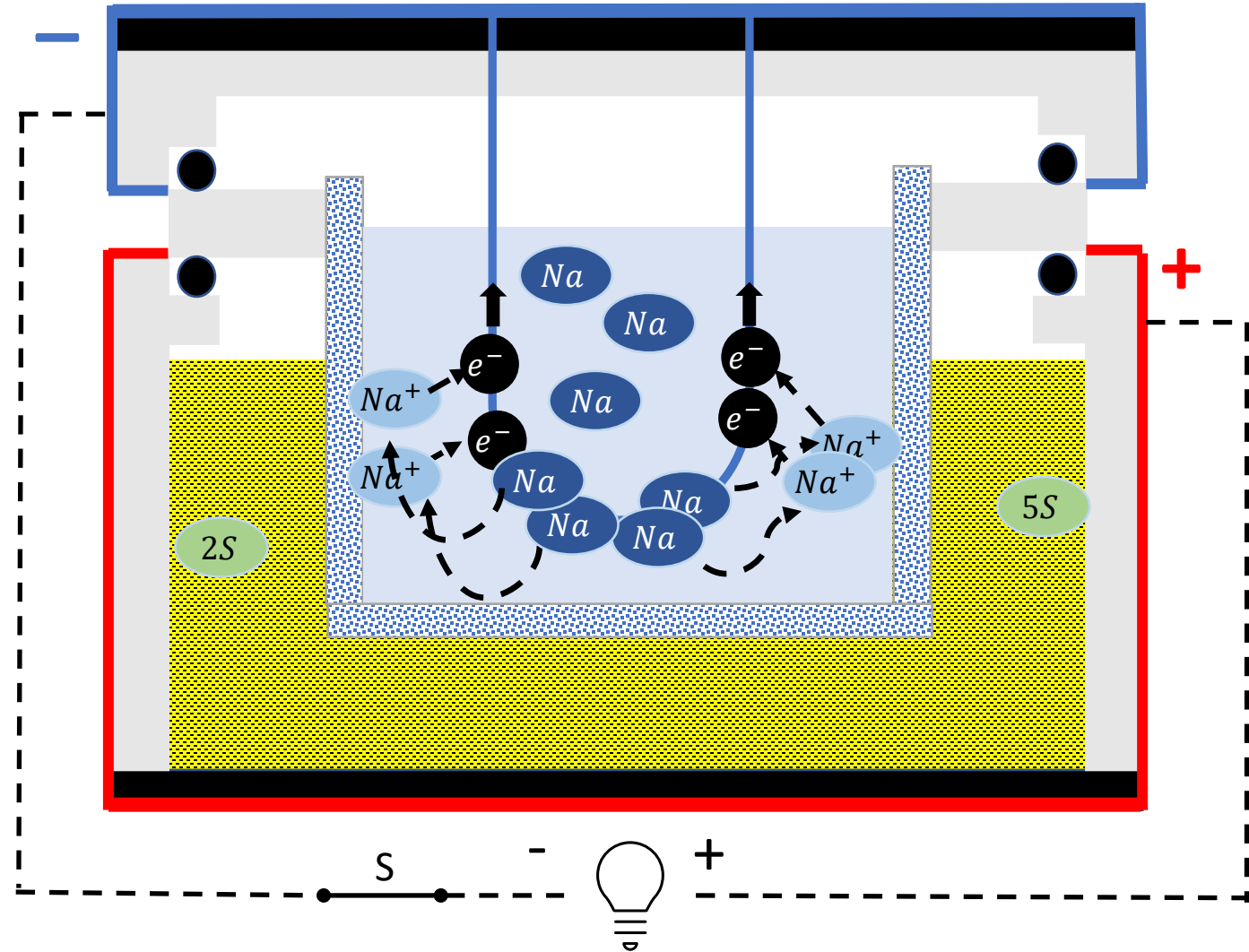


2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

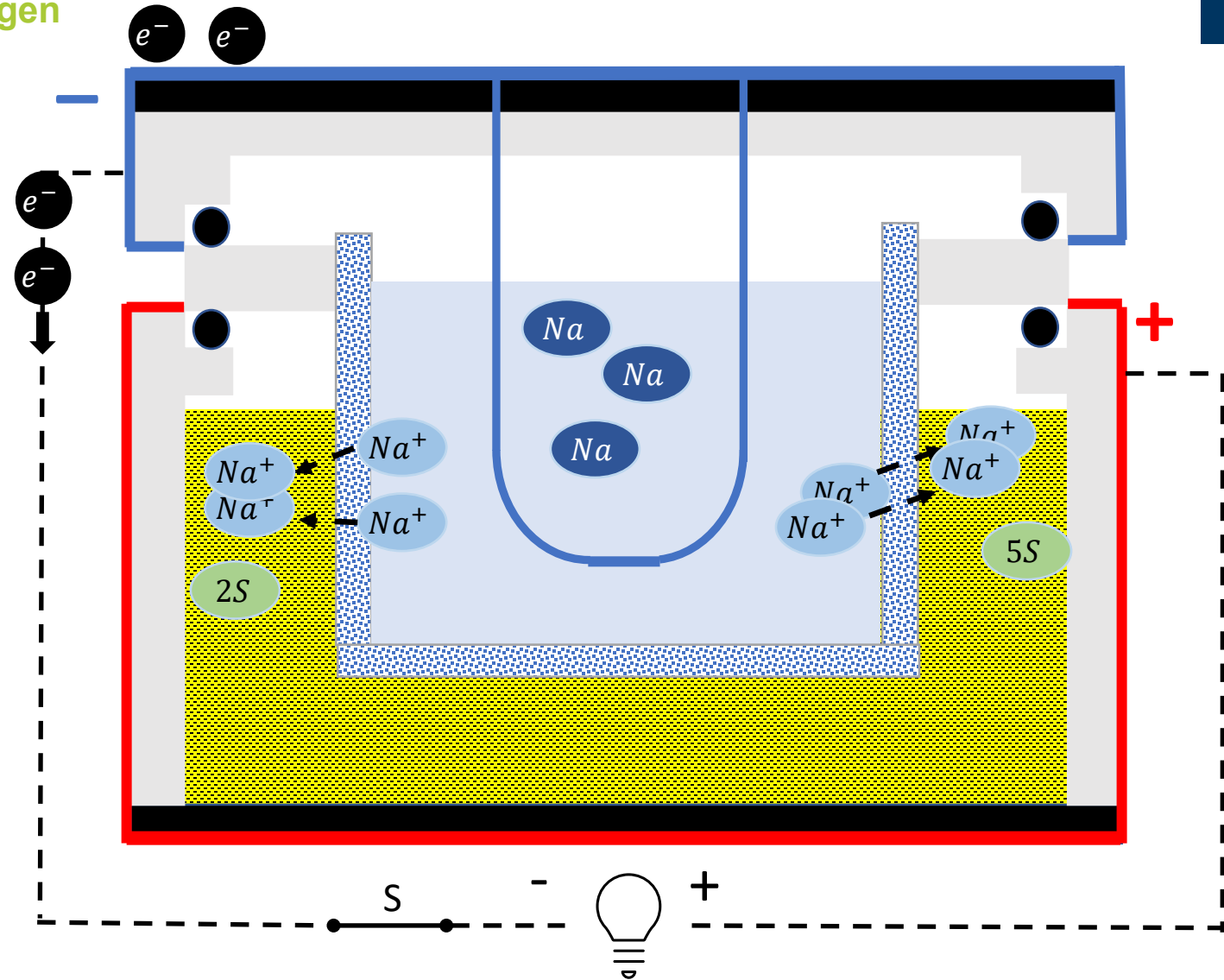


2. Natrium-sulfur battery

2.2 Basics

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

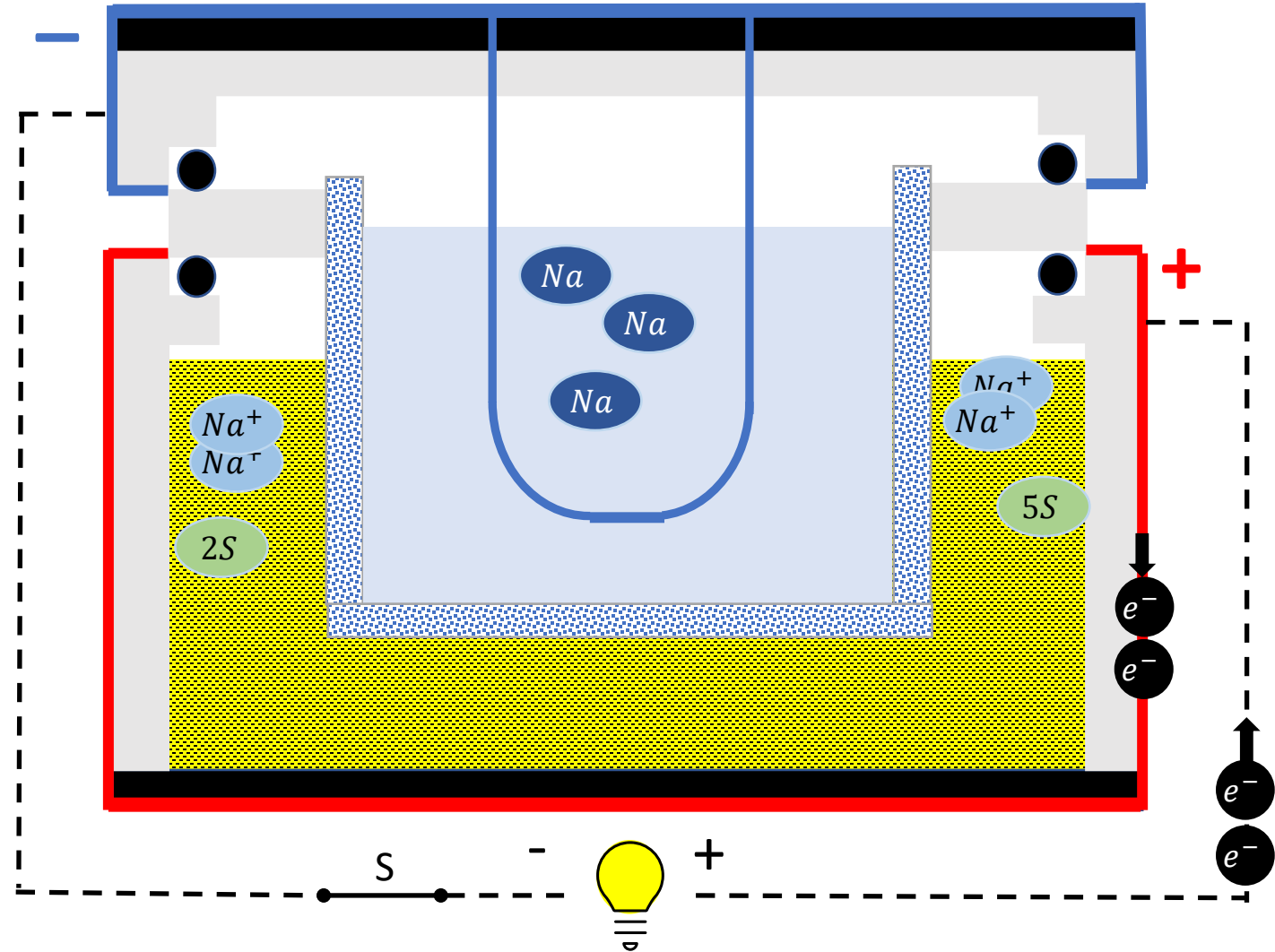


2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

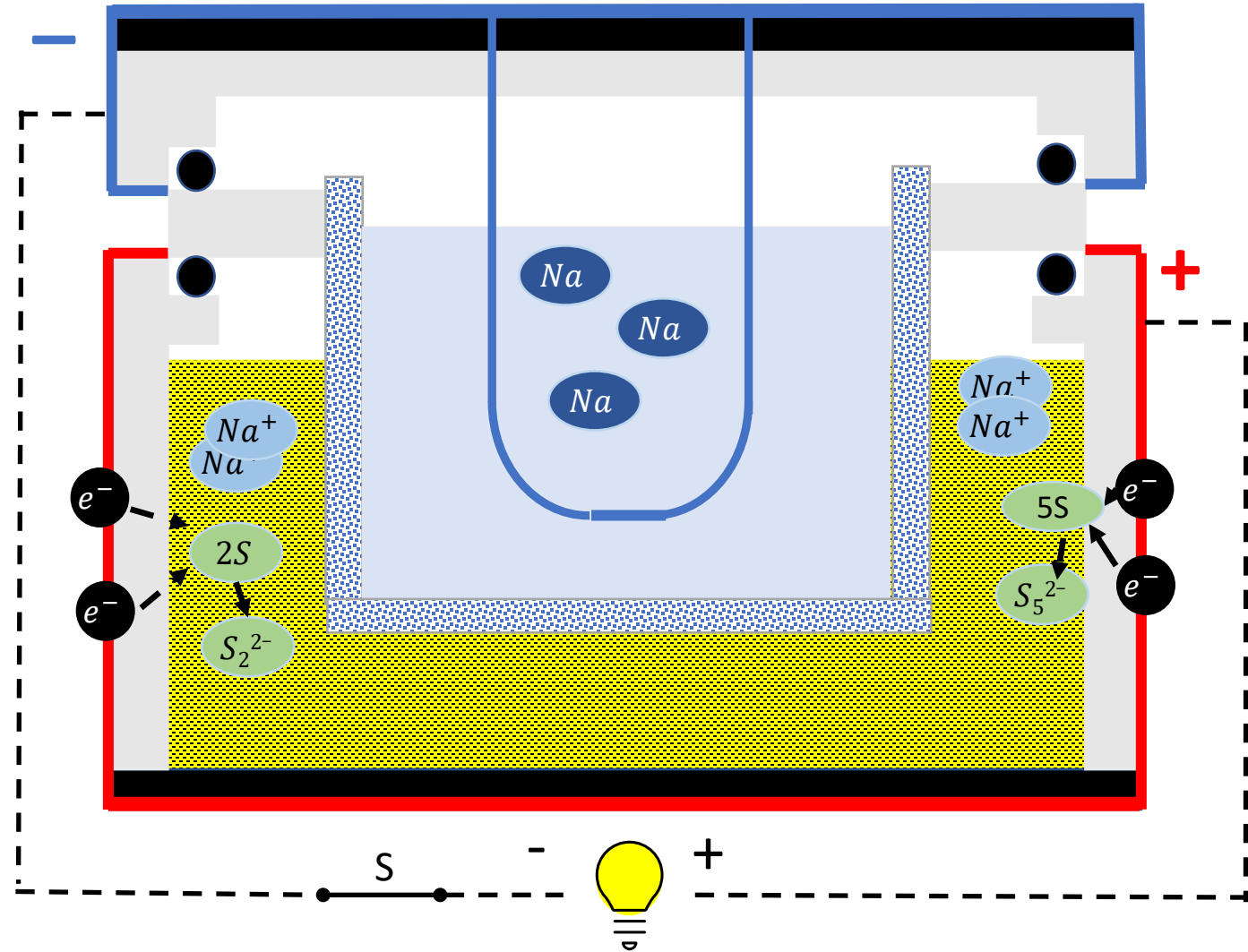


2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

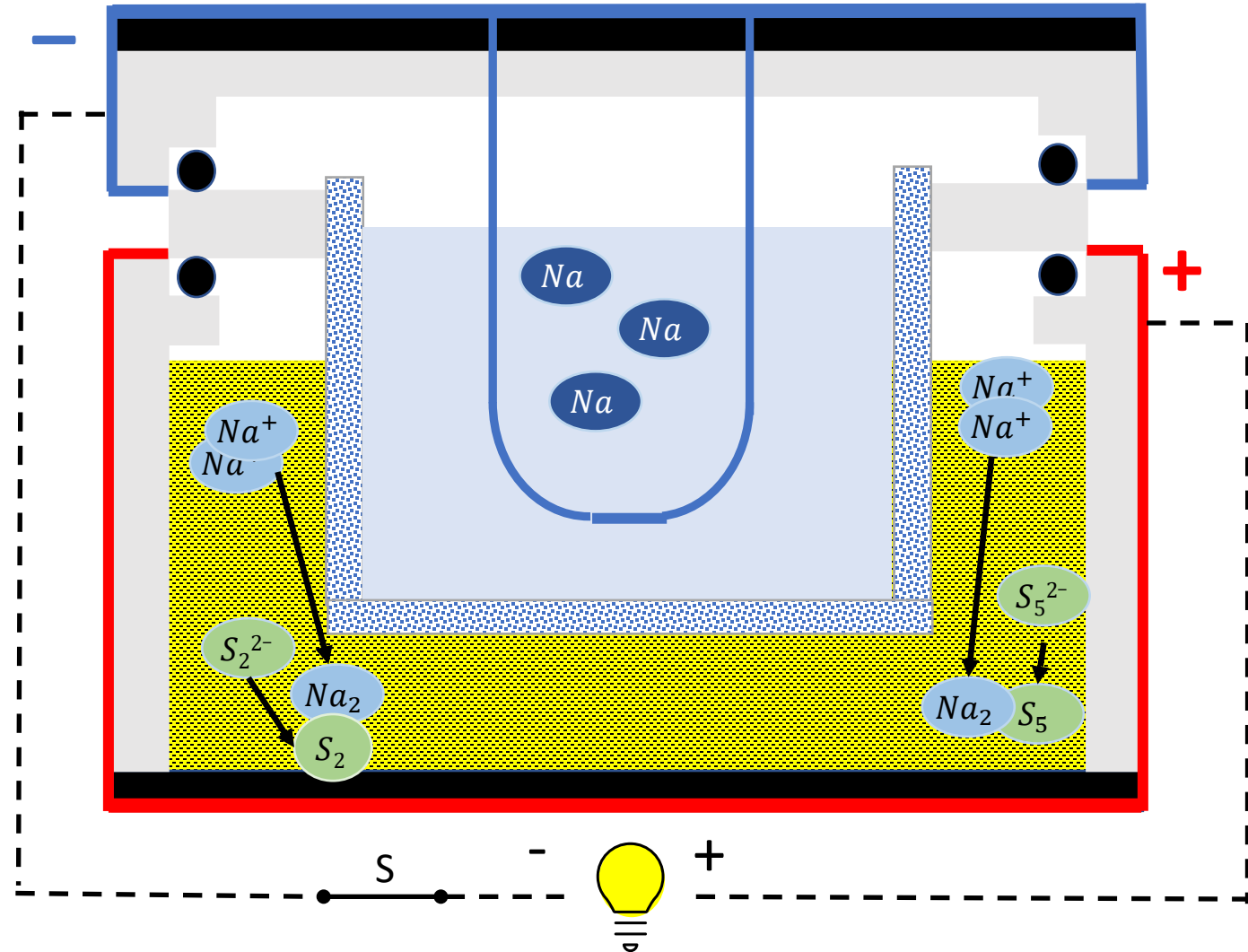
2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen



2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

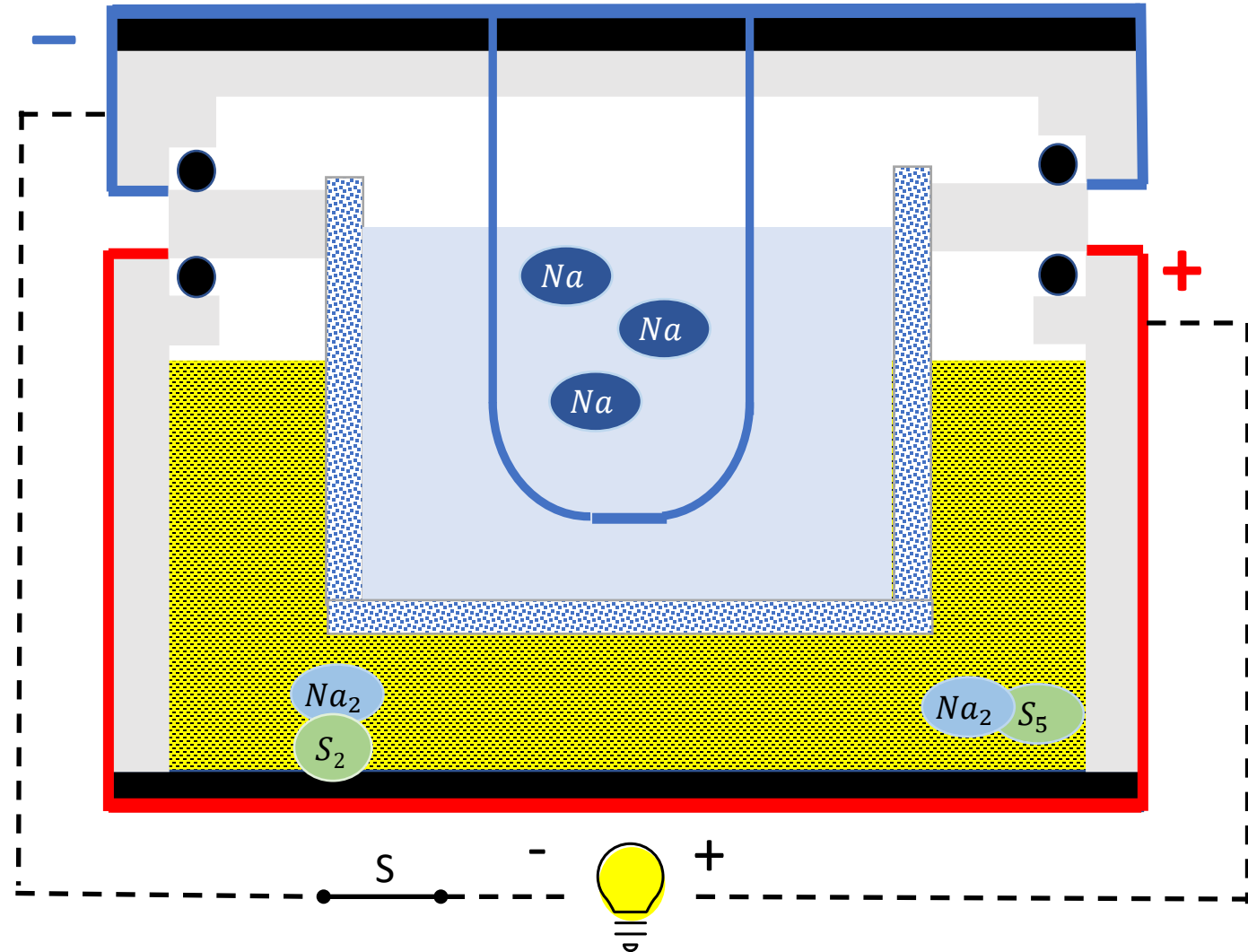


2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

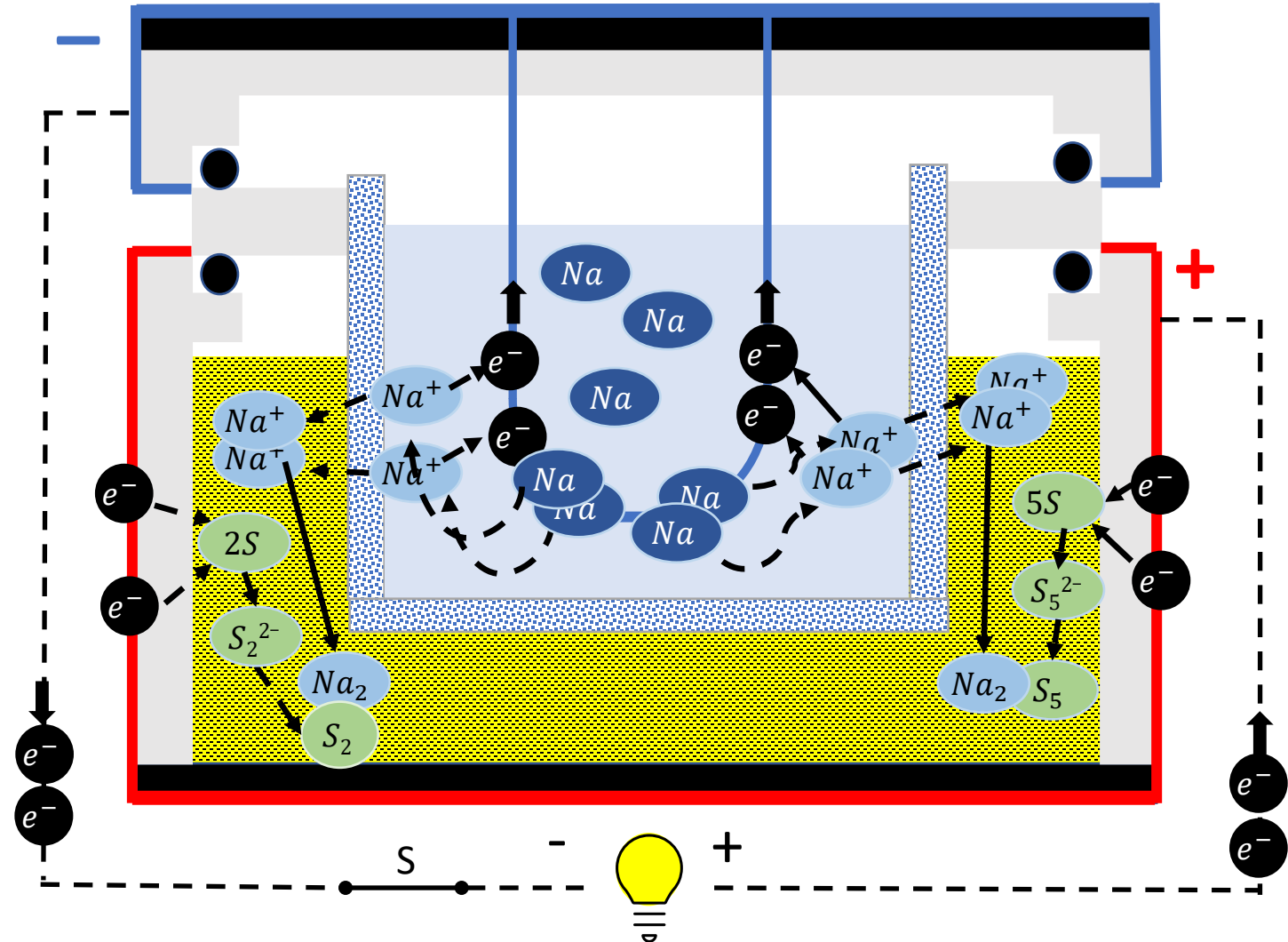


2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen



2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

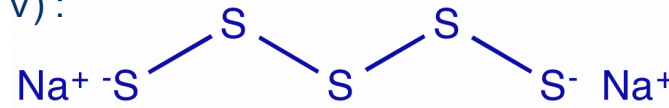
- At very high charge (2.08 V):
 $2 \text{ Na} + 5 \text{ S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_5$
 (sodium pentasulfide)
- At high charge (1.9 V):
 $2 \text{ Na} + 4 \text{ S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4$
 (sodium tetrasulfide)
- At low charge (1.78 V):
 $2 \text{ Na} + 3 \text{ S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$
 (sodium trisulfide)
- If the charge is too low (total discharge):
 $2 \text{ Na} + 2 \text{ S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2$
 (sodium disulfide)

During discharge, polysulfides are formed from the pentasulfide. At a final discharge voltage of 1.9 V, Na_2S_4 is predominant, at 1.78 V Na_2S_3 . With further discharge (total discharge!) Na_2S_2 is formed. The previously constant low internal resistance increases very rapidly, which leads to high energetic losses and thermal damage to the cell.

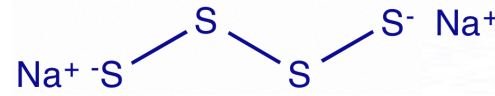
2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

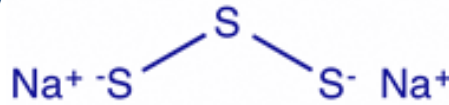
- Bei sehr hohem SOC (2,08 V) :



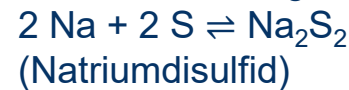
- Bei hohem SOC (1,9 V) :



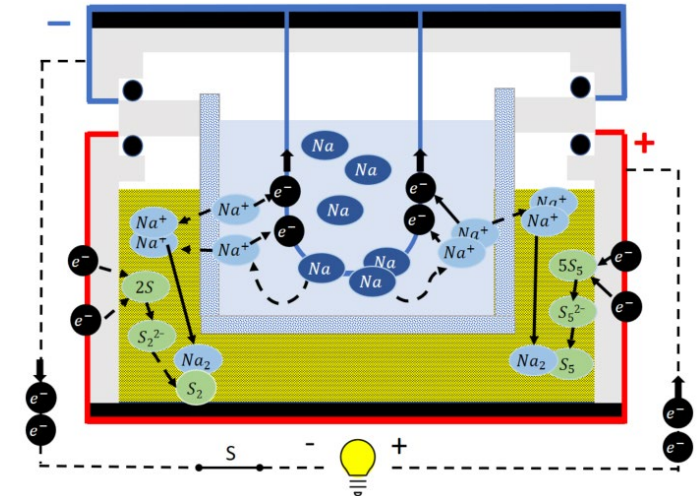
- Bei geringem SOC (1,78 V) :



- Bei Tiefentladung:



Beim Entladen bilden sich Polysulfide aus dem Pentasulfid. Bei einer Entladeschlussspannung von 1,9 V liegt vorrangig Na_2S_4 vor, bei 1,78 V Na_2S_3 . Bei weiterer Entladung (Tiefentladung!) bildet sich Na_2S_2 . Der bisher konstant geringe Innenwiderstand steigt sehr rasch an, was zu hohen energetischen Verlusten und thermischen Schädigung der Zelle führt.



2. Sodium-sulfur battery

2.2 Basics

Structure

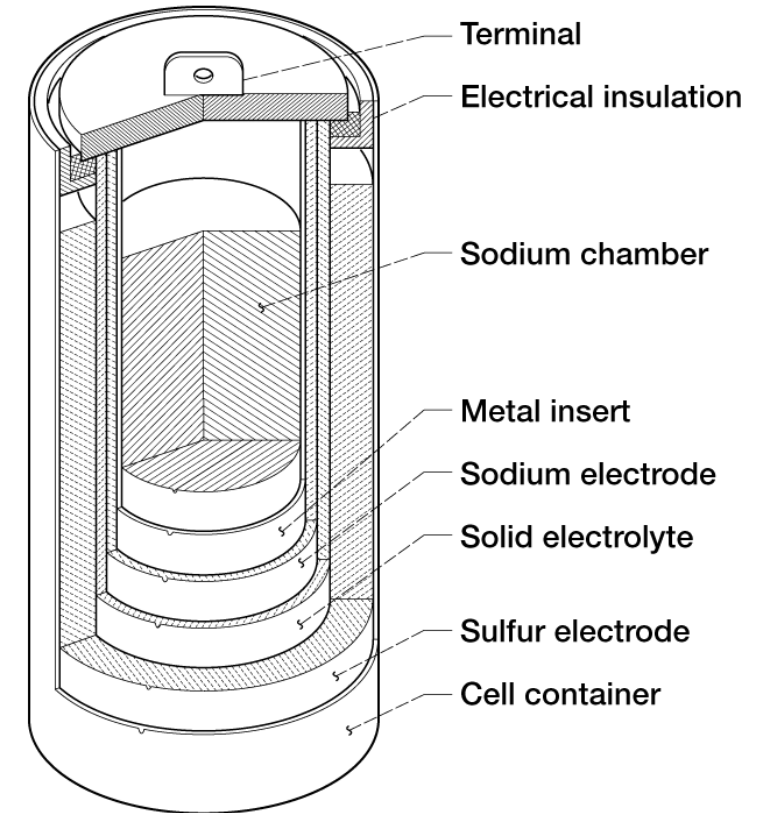
- HT accumulator (about 350 °C):
Temperature necessary so that both electrodes are liquid and the solid electrolyte Na^+ becomes conductive
- Negative electrode (inner cell area): molten sodium Na^+
- conductive solid electrolyte $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (β -aluminate)
- Positive electrode (outer cell area): molten sulfur in graphite felt, as sulfur is NOT conductive. Together in the heat-insulating container, which is tempered from the outside.

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.2 Grundlagen

Aufbau

- HT-Akkumulator (ca. 350 °C):
Temperatur notwendig damit beide Elektroden flüssig vorliegen und der Festelektrolyt Na^+ leitend wird
- Negative Elektrode (innerer Zellbereich):
geschmolzenes Natrium Na^+
- leitender Festelektrolyt $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (β -Aluminat)
- Positive Elektrode (äußerer Zellbereich):
geschmolzener Schwefel in Graphitfilz, da Schwefel NICHT leitfähig ist.
Gemeinsam im wärmeisolierenden Behälter, der von außen temperiert wird.



Cut-away schematic diagram of a sodium-sulfur battery., Sandra Hanbo, CC-BY-SA 4.0 †
https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium%E2%80%93sulfur_battery#/media/File:NaS_battery.png

2. Sodium-sulfur battery

2.3 Characteristics

- High energy density 218 Wh/kg
- Low electrochemical self-discharge
- High "thermal self-discharge"
- In sum, high self-discharge, especially at standstill
- High fire risk (substances, temperature)
- Beware of deep discharge
- High cycle resistance
- Cheap starting materials (sulfur, sodium)

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.3 Eigenschaften

- Hohe Energiedichte 218 Wh/kg
- Geringe elektrochemische Selbstentladung
- Hohe „thermische Selbstentladung“
- In Summe hohe Selbstentladung, vor allem bei Stillstand
- Hohes Brandrisiko (Stoffe, Temperatur)
- Vorsicht vor Tiefentladung
- Hohe Zyklfestigkeit
- Günstige Einsatzstoffe (Schwefel, Natrium)
- Leistungs- zu Kapazitätsverhältnis theoretisch wählbar, üblich aber 1:6

2. Sodium-sulfur battery

2.3 Characteristics

- 2500 cycles at 100% DOD
(= 2500 full cycles)
- 4500 cycles at 90% DOD
(= 4050 full cycles)
- 6500 cycles at 65% DOD
(= 4225 full cycles)
- Reason: Deep discharge leads to sodium disulfide (corrosive) and high internal resistance (thermal problem)
- **Capacity decreases about 1.3% / year**
- **Efficiency approx. 0.2% / year**

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

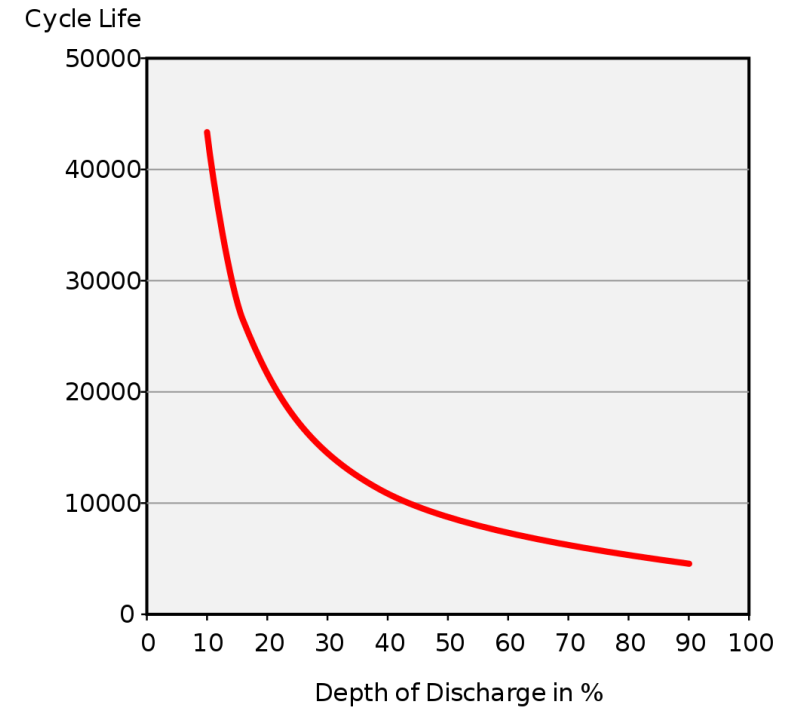
2.3 Eigenschaften

Zyklen / Vollzyklen

- 2500 Zyklen bei 100% DOD
(=2500 Vollzyklen)
- 4500 Zyklen bei 90% DOD
(=4050 Vollzyklen)
- 6500 Zyklen bei 65% DOD
(=4225 Vollzyklen)
- Grund: Tiefentladung führt zu Natriumdisulfid (korrosiv) und hohem Innenwiderstand (thermisches Problem)

Alterung

- Kapazität sinkt um ca. 1,3% pro Jahr,
- der Wirkungsgrad um ca. 0,2% pro Jahr



Anzahl der Lade-/Entladezyklen als Funktion der relativen Entladetiefe, wdw, CC-BY-SA 3.0 †
https://de.wikipedia.org/wiki/Natrium-Schwefel-Akkumulator#/media/Datei:NaS-Battery_Cycle_Life_as_Function_of_Depth_of_Discharge.svg

2. Sodium-sulfur battery

2.4 Cooling / Temperature control

- Na - solid batteries operate at temperatures around 300°C. So they are warmer than the environment in all cases. They do not need to be cooled down with air conditioning like Li batteries.
- Despite the high temperature, only the additional heat flow (leakage current) must be dissipated; however, since Na batteries operate quite "slowly" (from 1C to 0.25C), they are quite efficient. That is, there is very little power dissipation (=heat flux that has to be "cooled away"). In fact, it's the other way around - you have to be careful not to let the battery cool down.
- The cell pack is wrapped in microporous insulation, which allows a precisely calculated heat loss that corresponds to the heat loss in nominal operation. This means that the cells are installed well isolated and then cooled completely passively via the housing wall as a general rule.
- This works as long as you always run the same cycles. For deviations from the normal state, the systems still have ventilators that simply blow cold air around the housing.
- **Conclusion:** All commercial systems for stationary energy storage with NaS and NaNiCl have this cooling: normally completely passive, free radiation via the housing, occasionally supported by simple convection via ventilators.

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.4 Kühlung / Temperierung

- Na-Festkörperbatterien arbeiten bei Temperaturen um die 300°C. Sie sind also in allen Fällen wärmer als die Umgebung. Sie müssen nicht mit einer Klimaanlage heruntergekühlt werden wie Li-Batterien.
- Trotz der hohen Temperatur muss nur der zusätzliche Wärmestrom (Verluststrom) abgeführt werden; da Na-Batterien jedoch recht „langsam“ betrieben (von 1C bis 0.25C), sind sie recht effizient. Das heißt, es entsteht sehr wenig Verlustleistung (=Wärmestrom, der „weggekühlt“ werden muss). Eigentlich ist es sogar umgekehrt – man muss aufpassen, dass einem die Batterie nicht auskühlt.
- Der Zellpack ist in eine mikroporöse Isolation eingepackt, die einen genau berechneten Wärmeverlust zulässt, der dem Wärmeverlust im Nennbetrieb entspricht. D.h. die Zellen werden gut isoliert eingebaut und dann über die Gehäusewand im Regelfall komplett passiv gekühlt.
- Das funktioniert sofern man immer die gleichen Zyklen fährt. Für Abweichungen vom Normalzustand haben die Systeme noch Lüfter, die einfach kalte Luft um das Gehäuse blasen.
- **Fazit:** Alle kommerziellen Systeme zur stationären Energiespeicherung mit NaS haben diese Kühlung: im Normalfall komplett passiv, freie Strahlung über das Gehäuse, ab und zu unterstützt durch einfache Konvektion über Lüfter.

2. Sodium-sulfur battery

2.5 Advantages and disadvantages

Advantages

- completed several thousand charging cycles
- both high performance, as well as with slow discharges easily
- relatively light and cheap in production
- to be able to retrieve large power peaks quickly
- cost-effective materials

Disadvantages

- high operating temperature
- special formwork to withstand the high heat requirements
- additional equipment the heat required to reach the operating temperature is generated (in less frequent use)
- safety risk: sulfur, sodium
- deep discharges must be avoided as they can damage the battery sustainably.

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.5 Vor- und Nachteile

Vorteile

- mehrere Tausend Lade-Zyklen absolviert
- sowohl hohe Leistungen, wie auch mit langsamen Entladungen problemlos
- relativ leicht und in der Produktion günstig
- schnell große Leistungsspitzen abrufen zu können
- kostengünstige Materialien

Nachteile

- hohe Betriebstemperatur
- spezielle Verschalung, um den hohen Hitzeanforderungen standhalten zu können
- Zusatzgeräte die benötigte Wärme zum Erreichen der Betriebstemperatur erzeugt werden (bei seltenerem Betrieb)
- Sicherheitsrisiko: Schwefel, Natrium
- Tiefentladungen muss vermieden werden, da diese die Batterie nachhaltig beschädigen können

2. Sodium-sulfur battery

2.6 Applications

- With the first German large-scale sodium-sulfur battery, Younicos and Vattenfall compensate for short-term grid fluctuations in Berlin.
- Currently, sodium-sulfur batteries in large-scale PV projects e.g. used in Japan. They help to absorb power peaks and serve as buffer current storage in the modern power supply.
- In Berlin-Adlershof, since the end of 2012, a 1-megawatt sodium-sulfur battery as a demonstration plant has been compensating for grid fluctuations in Europe for the first time and is being used by the transmission system operator for the balancing energy market. Due to the complex storage technology, sodium-sulfur accumulators are not yet used on a smaller scale in the private PV sector.

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.6 Anwendungen

- Mit der ersten deutschen Natrium-Schwefel-Großbatterie gleichen Younicos und Vattenfall kurzfristige Netzschwankungen in Berlin aus.
- Aktuell werden Natrium-Schwefel-Batterien in PV-Großprojekten z. B. in Japan eingesetzt. Dabei helfen sie Leistungsspitzen abzufangen und dienen als Puffer-Stromspeicher in der modernen Stromversorgung.
- In Berlin-Adlershof gleicht seit Ende 2012 eine 1-Megawatt Natrium-Schwefel-Batterie als Demonstrationsanlage erstmals in Europa Netzschwankungen aus und wird vom Übertragungsnetzbetreiber für den Regelenergie-markt eingesetzt. Aufgrund der komplexen Speichertechnik werden Natrium-Schwefel-Akkumulatoren noch nicht in kleinerem Maßstab im privaten PV-Bereich eingesetzt.



Zukunft der PV-Akkutechnologie: Die Natrium-Schwefel-Batterie im Detail, Greenhouse Media,

www.energie-experten.org/erneuerbare-energien/photovoltaik/stromspeicher/natrium-schwefel-batterie.html

2. Sodium-sulfur battery

2.7 Other high temperature accumulator: Zebra battery

Structure and characteristics

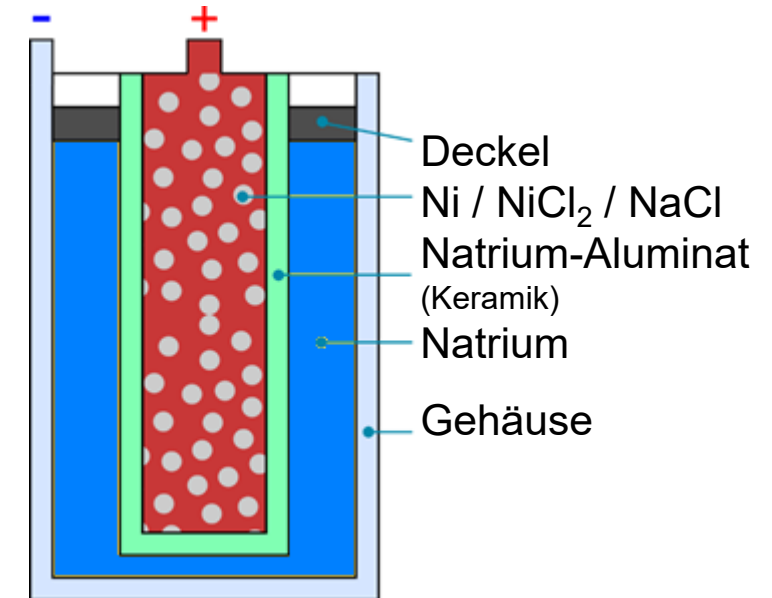
- Combination of solid electrolyte (ceramic) and liquid electrolyte (molten salt)
- Sodium is in the anode compartment (see NaS)
- Sulfur is replaced by a liquid salt solution of nickel chloride and sodium chloride on a sintered nickel electrode:
- Separator is a solid electrolyte (ceramic) of sodium aluminate
- Anode reaction: $2 \text{Na} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^-$
- Cathode reaction:
 $\text{NiCl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2 \text{Cl}^-$
- Overall response:
 $2 \text{Na} + \text{NiCl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaCl} + \text{Ni}$
- Voltage level: 2.58 V (falling on discharge)

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.7 Anderer Hochtemperatur-Akkumulator: Zebra-Batterie

Aufbau und Eigenschaften

- Kombination aus Fest-elektrolyt (Keramik) und flüssigem Elektrolyt (geschmolzenes Salz)
- Natrium ist im Anodenraum (siehe NaS)
- Schwefel wird durch eine flüssige Salzlösung aus Nickelchlorid und Natriumchlorid an einer gesinterten Nickelelektrode ersetzt:
- Separator ist ein Festelektrolyt (Keramik) aus Natrium-Aluminat
- Anodenreaktion: $2 \text{Na} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^-$
- Kathodenreaktion: $\text{NiCl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2 \text{Cl}^-$
- Gesamtreaktion: $2 \text{Na} + \text{NiCl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaCl} + \text{Ni}$
- Spannungslage: 2,58 V (fallend bei Entladung)



basierend auf: Schnittdarstellung durch eine Natrium-Nickelchlorid-Zelle, wdw, CC-BY-SA 3.0 †
https://de.wikipedia.org/wiki/Zebra-Batterie#/media/Datei:Sodium-nickel-chloride_cell.svg

2. Sodium-sulfur battery

2.7 Other high temperature accumulator: Zebra battery

Characteristics

- Properties comparable with NaS battery
- The operating temperature is approx. 270-350 °C, which is provided by waste heat (see efficiency) when used continuously. Otherwise a trace heating is necessary.
- Efficiency approx. 80%
- Energy density approx. 100-120 Wh/kg
- Usual design: single cells that are assembled into larger units (common thermal insulation).
- Other variant with iron instead of nickel: cheaper but less powerful
- Robustness, longevity etc. enable use in industrial and military environments

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.7 Anderer Hochtemperatur-Akkumulator: Zebra-Batterie

Eigenschaften

- Eigenschaften vglb. mit NaS Batterie
- Die Betriebstemperatur beträgt ca. 270-350 °C, die bei dauerhafter Nutzung durch Abwärme (siehe Wirkungsgrad) bereitgestellt wird. Ansonsten ist eine Begleitheizung notwendig.
- Wirkungsgrad ca. 80%
- Energiedichte ca. 100-120 Wh/kg
- Übliche Bauform: Einzelzellen, die zu größeren Einheiten (gemeinsame thermische Isolierung) verbaut werden
- Weitere Variante mit Eisen anstatt Nickel: kostengünstiger aber weniger leistungsfähig
- Robustheit, Langlebigkeit etc. ermöglichen Einsatz in industriellem und militärischem Umfeld



Molten Salt Secondary Battery, RudolfSimon, CC-BY-SA 3.0 † [https://de.m.wikipedia.org/wiki/Datei:Molten_Salt_Battery_\(Zebra\).JPG](https://de.m.wikipedia.org/wiki/Datei:Molten_Salt_Battery_(Zebra).JPG)

2. Sodium-sulfur battery

2.7 Other high temperature accumulator: Zebra battery

Example battery (Fiamm)

- FZSONICK 48TL200
- Nominal voltage: 48 V
- Max. discharge current 150 A
- Max discharge power 7.2 kW
- Capacity 9.6 kWh
- Discharge time: 1.3 h
- DOD: 100% possible
- Weight 104 kg; Volume 89 L
- Efficiency approx. 80%
- Energy density approx. 108 Wh/L or 92 Wh/kg

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.7 Anderer Hochtemperatur-Akkumulator: Zebra-Batterie

Beispielbatterie (Fiamm)

- FZSONICK 48TL200
- Nominalspannung: 48 V
- Max. Entladestrom 150 A
- Max Entladeleistung 7,2 kW
- Kapazität 9,6 kWh
- Entladezeit: 1,3 h
- DOD: 100% möglich
- Gewicht 104 kg; Volumen 89 L
- Wirkungsgrad ca. 80%
- Energiedichte ca. 108 Wh/L bzw. 92 Wh/kg



Daten von: <https://batterytestcentre.com.au/batteries/fiamm-sonick/>

2. Sodium-sulfur battery

2.8 Summary

- NaS accumulators are high-temperature batteries (about 300°C). This feature also determines the specifics of this battery type.
- As a polysulfide, sulfur can be connected to two Na⁺ as S₂²⁻ to S₅²⁻
- The cells are placed in a thermally insulated container with heating and ventilation (for temperature control).
- The electrodes sodium and sulfur are in liquid form, the separator consists of a ceramic in solid form
- The water "reactive" sodium is protected by a metal container from the environment.
- During operation, the heat of reaction (power loss) is sufficient to maintain the temperature. For rest periods, a heating system is required.
- This also determines the efficiency: actually, the battery has a low self-discharge. In case of longer downtimes, the battery discharges to maintain the operating temperature above average.
- Applications are therefore more hourly / daily memory and less likely to have longer storage periods.
- Capacity ratio is at typical design about 1: 6, i. e. 6 full load hours can be stored.

2. Natrium-Schwefel-Akkumulator

2.8 Kurzzusammenfassung / „Take aways“

1. NaS Akkumulatoren sind Hochtemperaturbatterien (ca. 300°C). Diese Eigenschaft bestimmt auch die Besonderheiten dieses Batterietyps.
2. Schwefel kann als Polysulfid als S₂²⁻ bis S₅²⁻ mit zwei Na⁺ verbunden sein.
3. Die Zellen werden in einem wärmeisolierten Behälter mit Heizung und Belüftung (zur Temperierung) platziert.
4. Die Elektroden Natrium und Schwefel liegen in flüssiger form vor, der Separator besteht aus einer in fester Form vorliegenden Keramik
5. Das mit Wasser „reaktionsfreudige“ Natrium wird durch einen Metallbehälter vor der Umgebung geschützt
6. Während des Betriebs reich die Reaktionswärme (Verlustleistung) zur Aufrechterhaltung der Temperatur aus. Für Ruhephasen ist ein Heizsystem erforderlich.
7. Dies bestimmt auch den Wirkungsgrad: eigentlich hat die Batterie eine geringe Selbstentladung. Im Falle längerer Stillstandzeiten entlädt sich die Batterie zur Aufrechterhaltung der Betriebstemperatur überdurchschnittlich schnell.
8. Anwendungen sind daher eher Stunden-/Tagesspeicher und seltener längere Speicherperioden.
9. Leistung zu Kapazitätsverhältnis liegt bei üblichem Design bei ca. 1:6, d.h. 6 Volllaststunden können gespeichert werden.

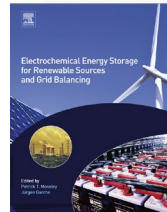
Weiterführende Literatur

Further Reading



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

- Kapitel 7.5: „Natrium-Schwefel-Batterien“



Moseley, P.T.; Garch J. [Hrsg./Ed.]: „Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing“

- Chapter 15: “High-Temperature Sodium Batteries for Energy Storage”










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

- Kapitel 2.4: „Natrium-Batterien“



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

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 Share Alike (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 No Derivatives (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 Non Commercial (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 Non Commercial Share Alike (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 Non Commercial No Derivatives (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

Hochschule Düsseldorf
University of Applied Sciences
HSD

ISEA
Stromrichter-
technik und
Elektrische
Antriebe

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:



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

#7 NiMH, NaS, Redox-Flow-Batterien Teil c –
 „Redox-Flow-Batterien“

#7 NiMH, NaS, Redox-Flow Batteries part c –
 „Redox Flow Batteries“

Vorlesung #7c | Lecture #7c



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



Redox Flow battery⇒ **Learning objectives**

- Basic functionality of a redox flow battery as well as sorting in terms of time and in comparison to other storage systems
⇒ Introduction to the technology of redox flow batteries
- Chemical reaction and structure
⇒ Basic understanding of the elementary basic chemical reactions during charging and discharging as well as the special features of external electrolyte (storage) tanks
- Cell, stack and system structure and system variants
⇒ Basic understanding of the materials used, the special, stacked structure and how these are implemented in reality.

Redox-Flow-Batterien**Inhalt ⇒ Lernziele**

- Grundsätzliche Funktionsweise einer Redox-Flow Batterie sowie Einsortierung zeitlich und im Vergleich zu anderen Speichern
⇒ **Heranführung an die Technologie Redox-Flow-Batterien**
- Chemische Reaktion und Aufbau
⇒ **Grundverständnis für die elementaren chemischen Grundreaktionen beim Laden und Entladen sowie der Besonderheit externer Elektrolyt (Speicher)-Tanks**
- Zell-, Stack- und Systemaufbau und Systemvarianten
⇒ **Grundverständnis der eingesetzten Materialien, des besonderen, gestackten Aufbaus und wie diese in der Realität umgesetzt werden.**

3. Redox flow battery

Overview

Charge:

Electrolyte I is reduced, and electrolyte II is oxidized.

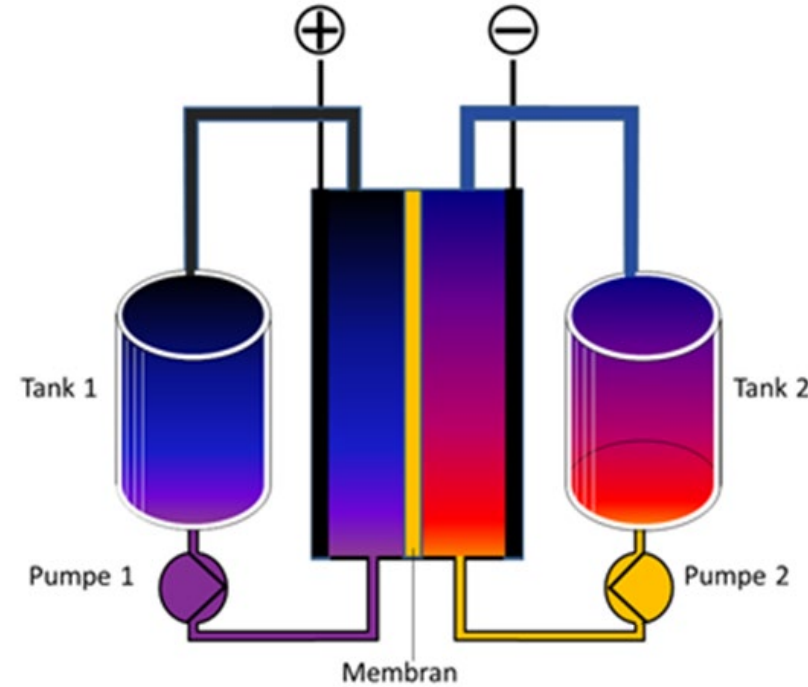
Storage

Storage of the reduced electrolyte I or the oxidized electrolyte II in two separate tanks.

Discharge

Electrolyte I is oxidized, and electrolyte II is reduced.

3. Redox-Flow-Batterie
Übersicht



Einspeicherung

Elektrolyt I wird reduziert und Elektrolyt II wird oxidiert.

Speicherung

Speicherung des reduzierten Elektrolyten I bzw. des oxidierten Elektrolyten II in zwei separaten Tanks.

Ausspeicherung

Elektrolyt I wird oxidiert und Elektrolyt II wird reduziert.

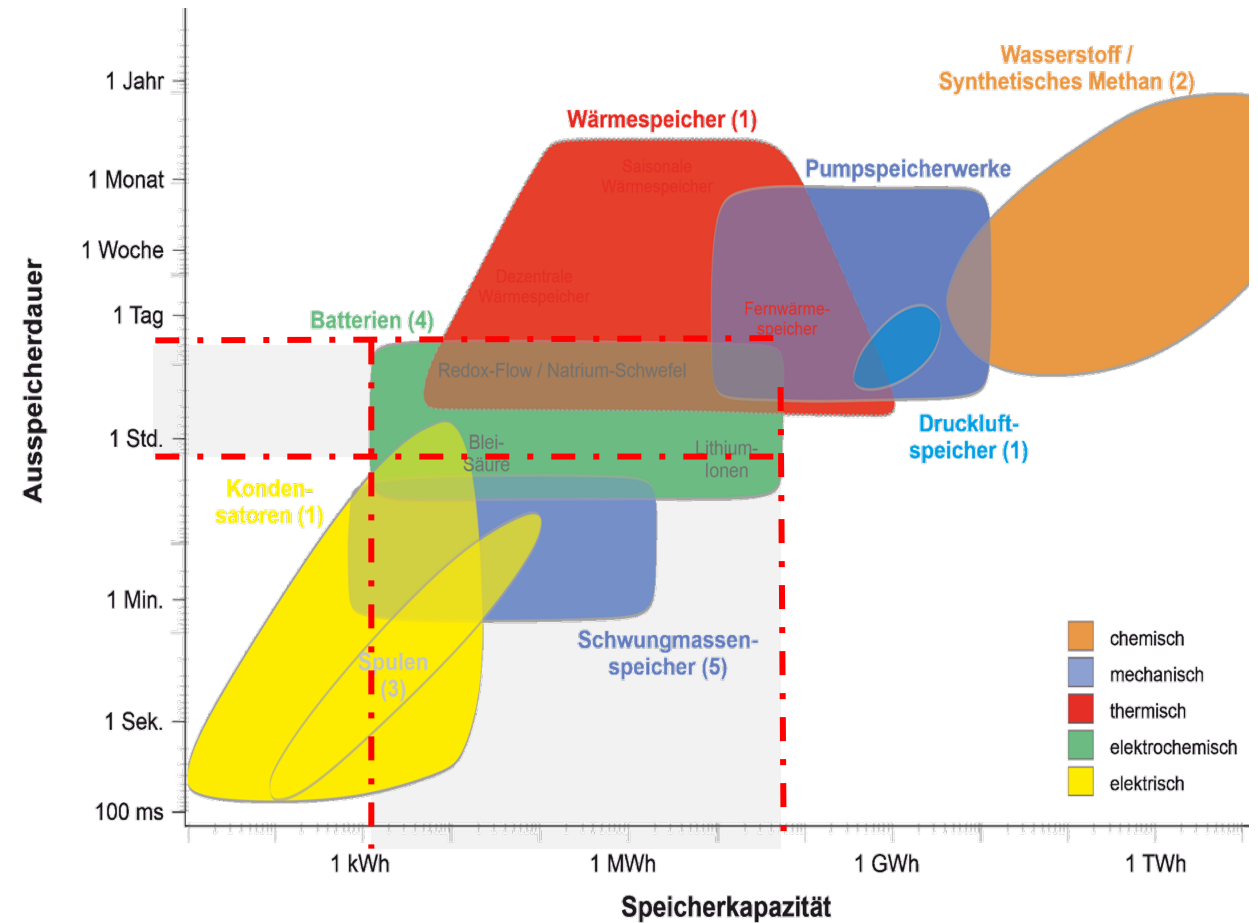
Schema einer Redox-Flusszelle, Nick B., CC-BY-SA 3.0 † https://de.wikipedia.org/wiki/Redox-Flow-Batterie#/media/Datei:Redox_Flow_Zelle_Deutsch_Farbverlauf.png

3. Redox flow battery
3.1 Classification according to storage performance and capacity

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

3. Redox-Flow-Batterie

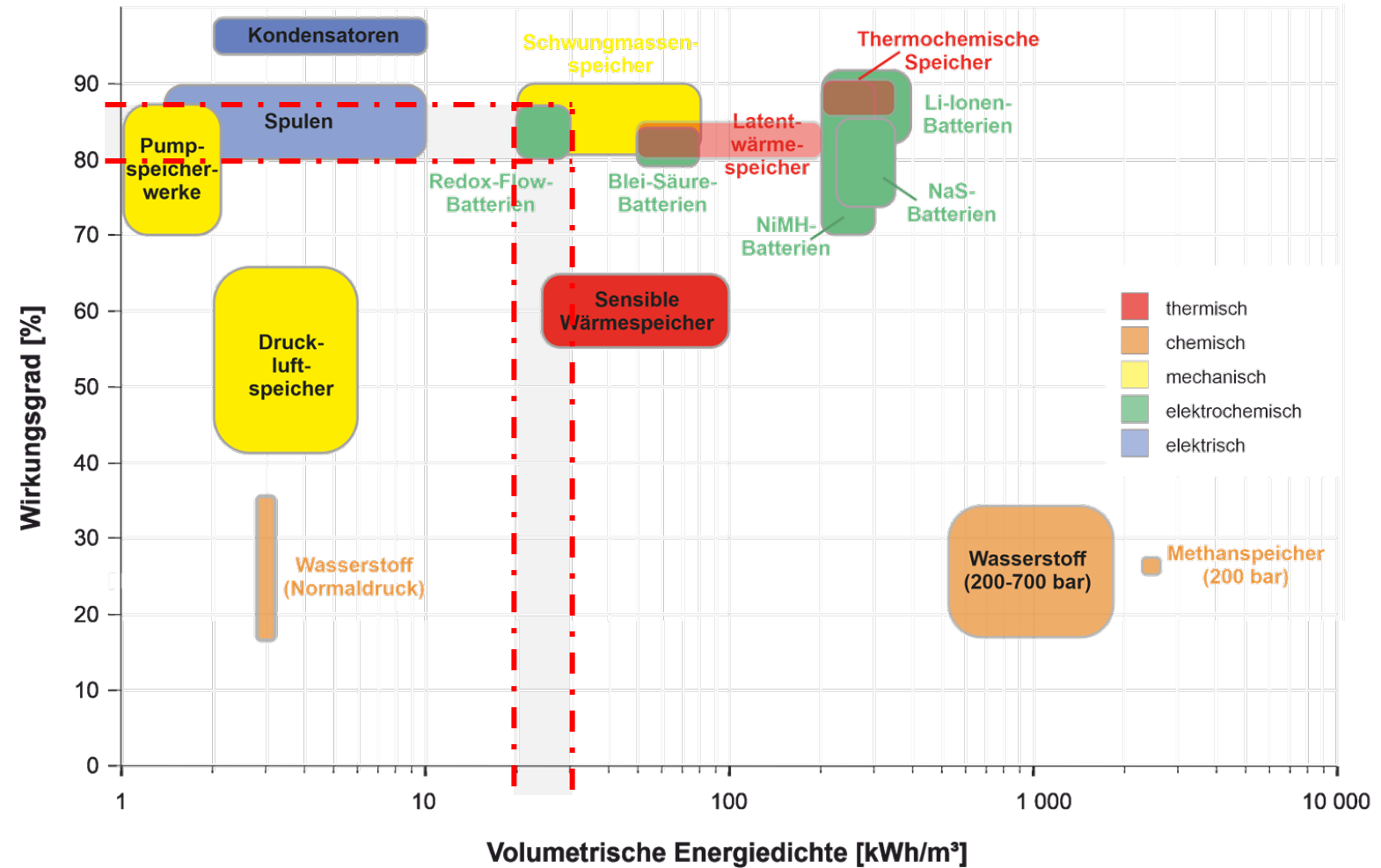
3.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität



3. Redox flow battery
 3.1 Classification according to efficiency and volumetric energy density

3. Redox-Flow-Batterie

3.1 Klassifizierung nach Wirkungsgrad und volumetrischer Energiedichte



3. Redox flow battery

3.2 Basics

Charge/ discharge

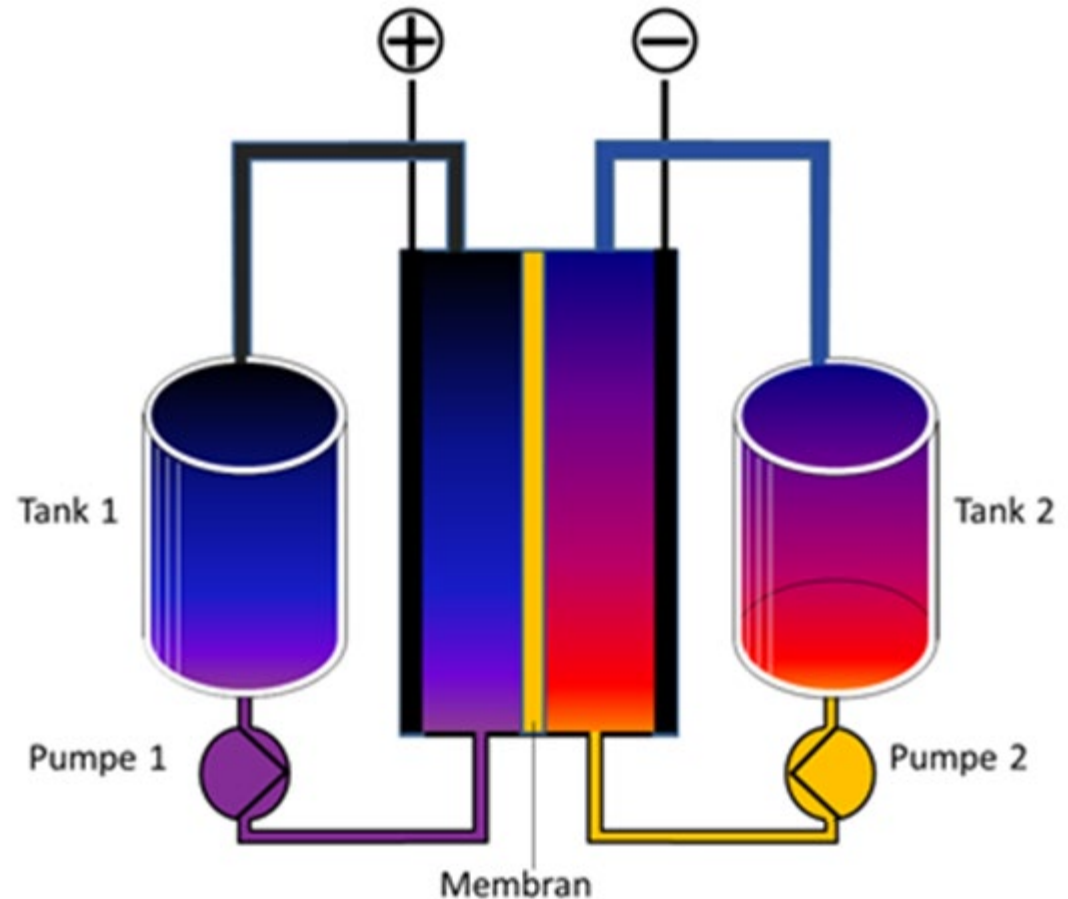
- In a cell or stack, a flowing electrolyte is oxidized or reduced
- The electrolyte is stored in external tanks (anode and cathode respectively)
- As a rule, the electrolyte is only partially discharged and remixed
- Power (kW) and capacity (kWh) can be scaled independently

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen

Prinzip Laden/Entladen

- In einer Zelle bzw. Stack wird ein durchfließender Elektrolyt oxidiert bzw. reduziert
- Der Elektrolyt wird in externen Tanks (Anode und Kathode jeweils) gespeichert.
- Der Elektrolyt wird im Regelfall nur teilentladen und rückvermischt
- Leistung (kW) und Kapazität (kWh) können unabhängig skaliert werden



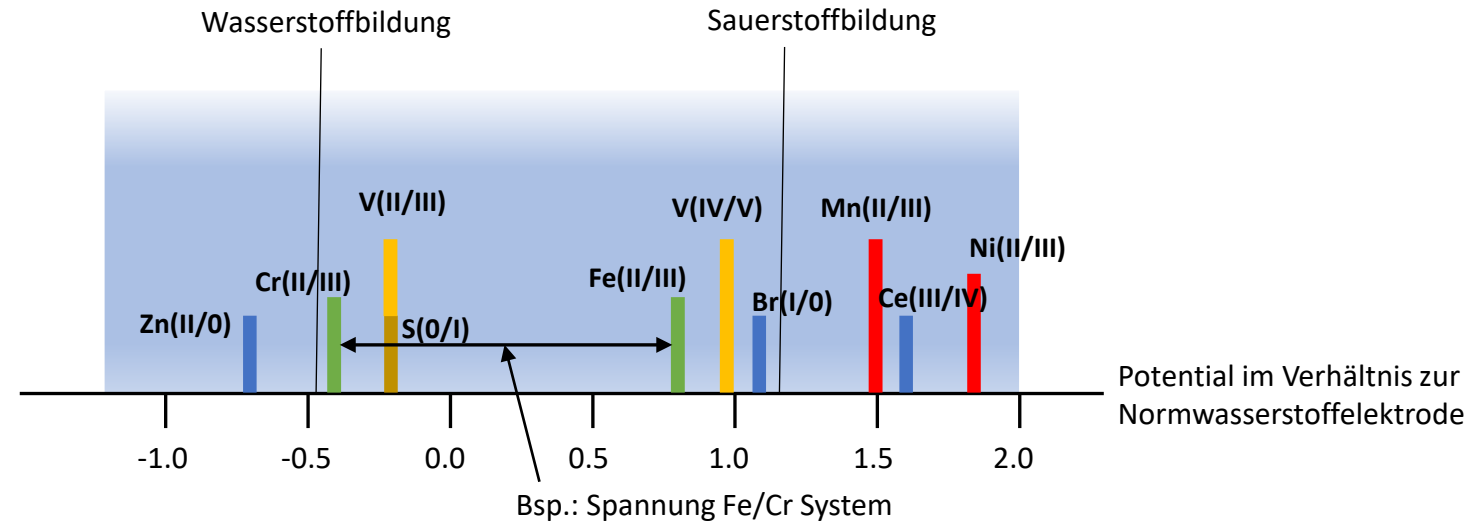
Schema einer Redox-Flusszelle, Nick B., CC-BY-SA 3.0 †

https://de.wikipedia.org/wiki/Redox-Flow-Batterie#/media/Datei:Redox_Flow_Zelle_Deutsch_Farbverlauf.png

3. Redox flow battery
3.2 Basics – Material pairings

Material pairings

3. Redox-Flow Batterie
3.2 Grundlagen - Materialpaarungen



Batteriechemie	Standardgleichgewichtsspannung	Elektrolyte
Vanadium/Vanadium	1,26 V	1,6 M VSO ₄ in 2 M H ₂ SO ₄
Fe/Cr	1,18 V	1M FeCl ₂ / CrCl ₃ in 2M HCl
Polysulfide-Bromid	1,5 V	NaS ₂ / NaBr
...		

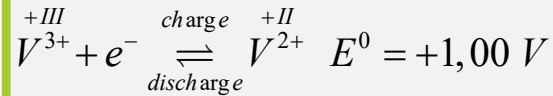
Meistverbreitete Technologie

3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

- 1 electron per reaction step
- During discharge, vanadium is oxidized from V²⁺ to V³⁺ at the anode
- During discharge, vanadium is reduced from V⁵⁺ (or VO₂⁺) to V⁴⁺ (or VO²⁺) at the cathode

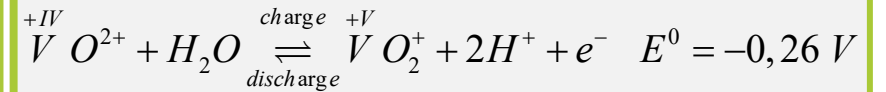
3. Redox-Flow Batterie
3.2 Grundlagen – Vanadium-RFB

Negative Elektrode

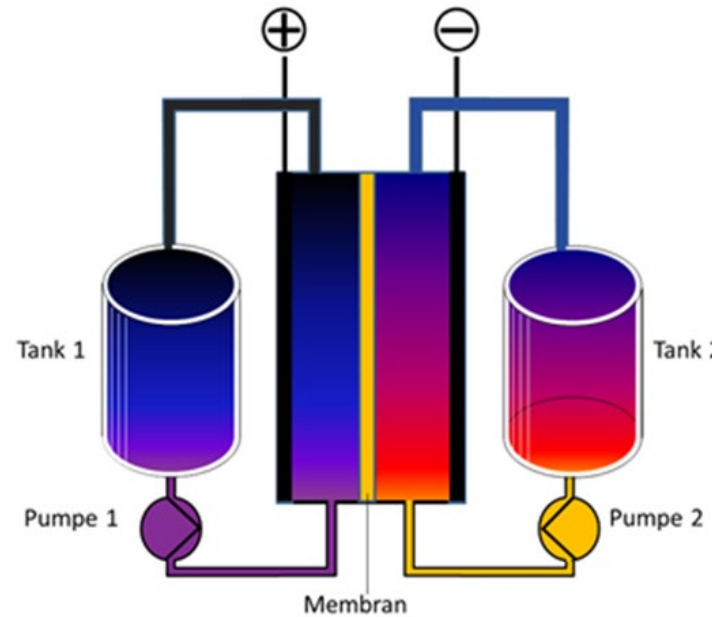


1 Elektron pro Reaktions-schritt

Positive Elektrode

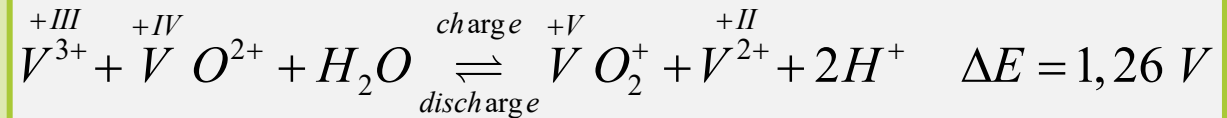


Beim Entladen wird an der „Anode“ Vanadium von V²⁺ auf V³⁺ oxidiert



Beim Entladen wird an der „Kathode“ Vanadium von V⁵⁺ (bzw. VO₂⁺) auf V⁴⁺ (bzw. VO²⁺) reduziert

Gesamtreaktion



Schema einer Redox-Flusszelle, Nick B., CC-BY-SA 3.0 † https://de.wikipedia.org/wiki/Redox-Flow-Batterie#/media/Datei:Redox_Flow_Zelle_Deutsch_Farbverlauf.png

3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction

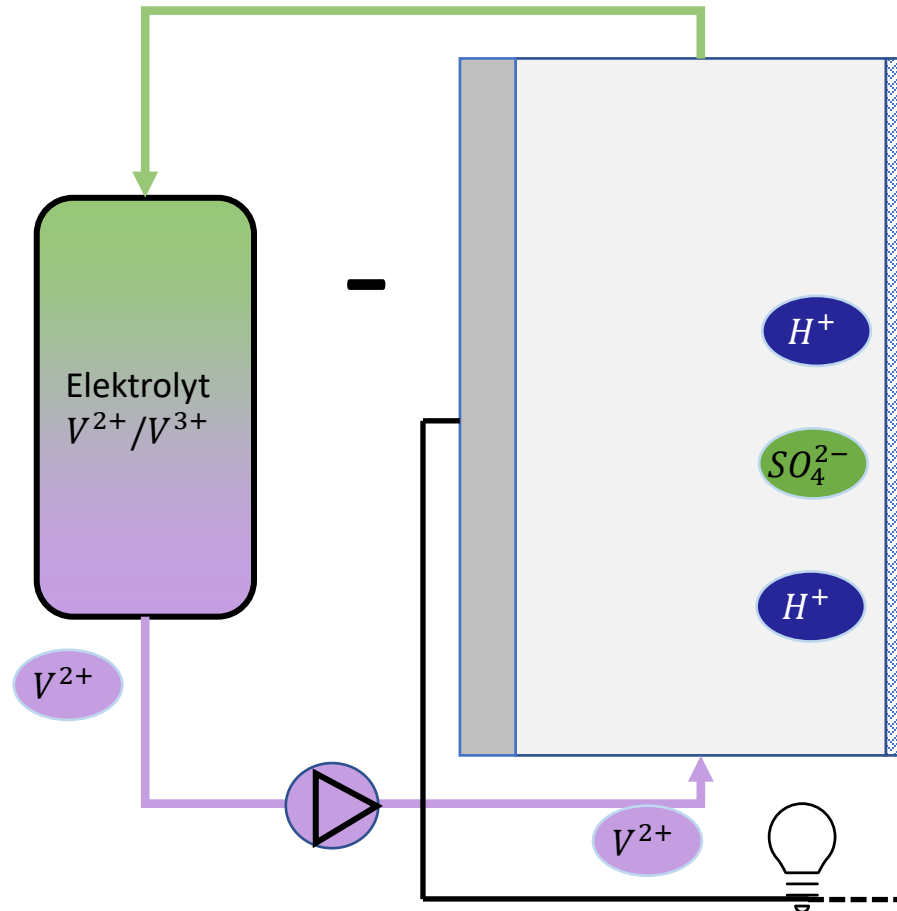
Discharge

- Anode vanadium is oxidized from V²⁺ to V³⁺
- Electrolyte 2 M H₂SO₄
- Membrane: Proton conducting ("Nafion")

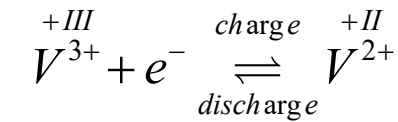
3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Anode: Oxidation von V²⁺ zu V³⁺



- Elektrolyt: 2 M H₂SO₄
- Membran: Protonenleitend („Nafion“)



Wässrige Lösungen von Vanadiumsalzen in verschiedenen Oxidationsstufen. Steffen Kristensen, Public Domain † <https://de.wikipedia.org/wiki/Vanadium-Redox-Akkumulator#mediator/Datei:Vanadiumoxidationstates.jpg>

3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction

Discharge

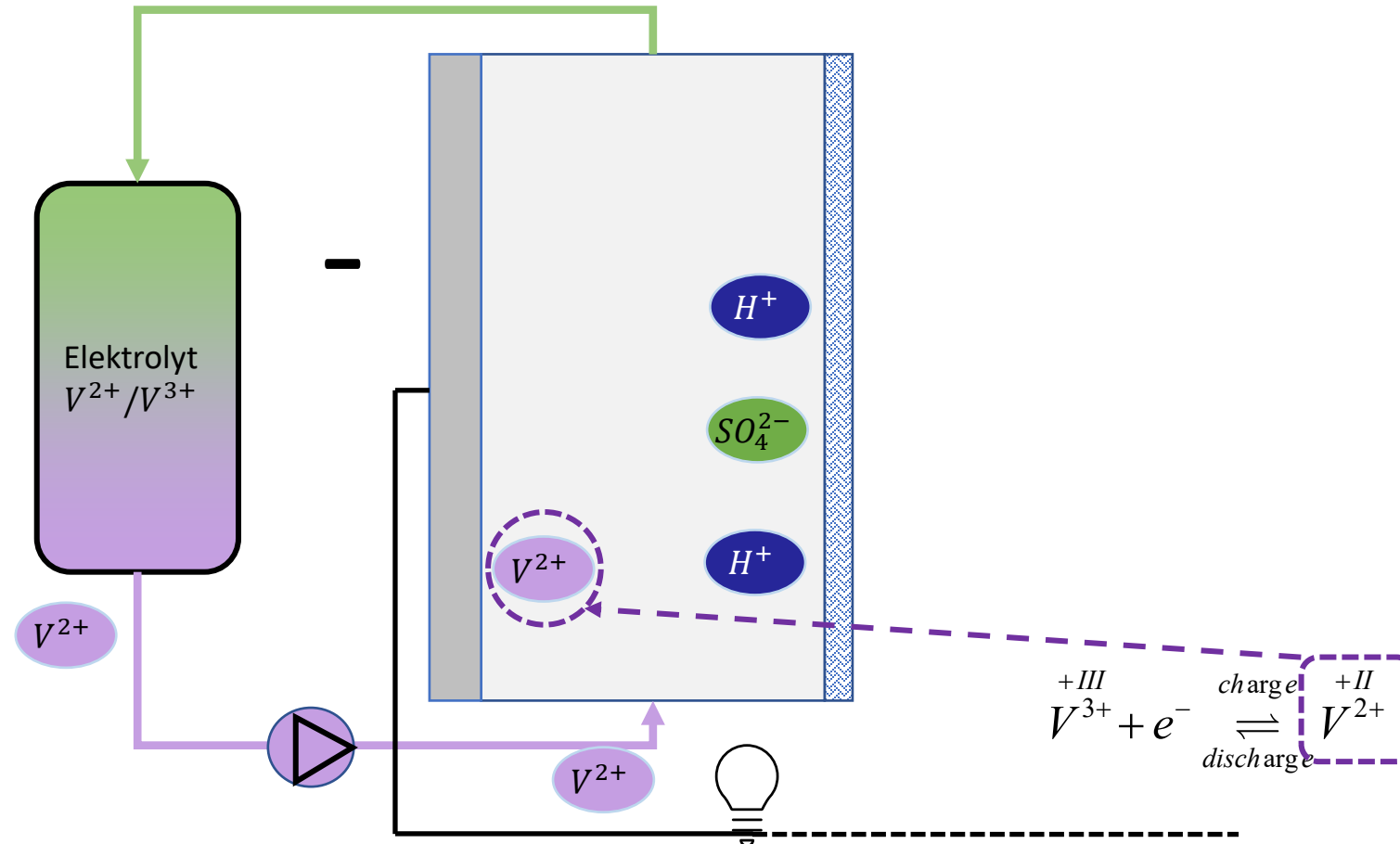
- Anode vanadium is oxidized from V^{2+} to V^{3+}
- V^{2+} is pumped into the anode side of the redox flow cell

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Anode: Oxidation von V^{2+} zu V^{3+}

- V^{2+} wird in die Anodenseite der Redox-Flow-Zelle gepumpt



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

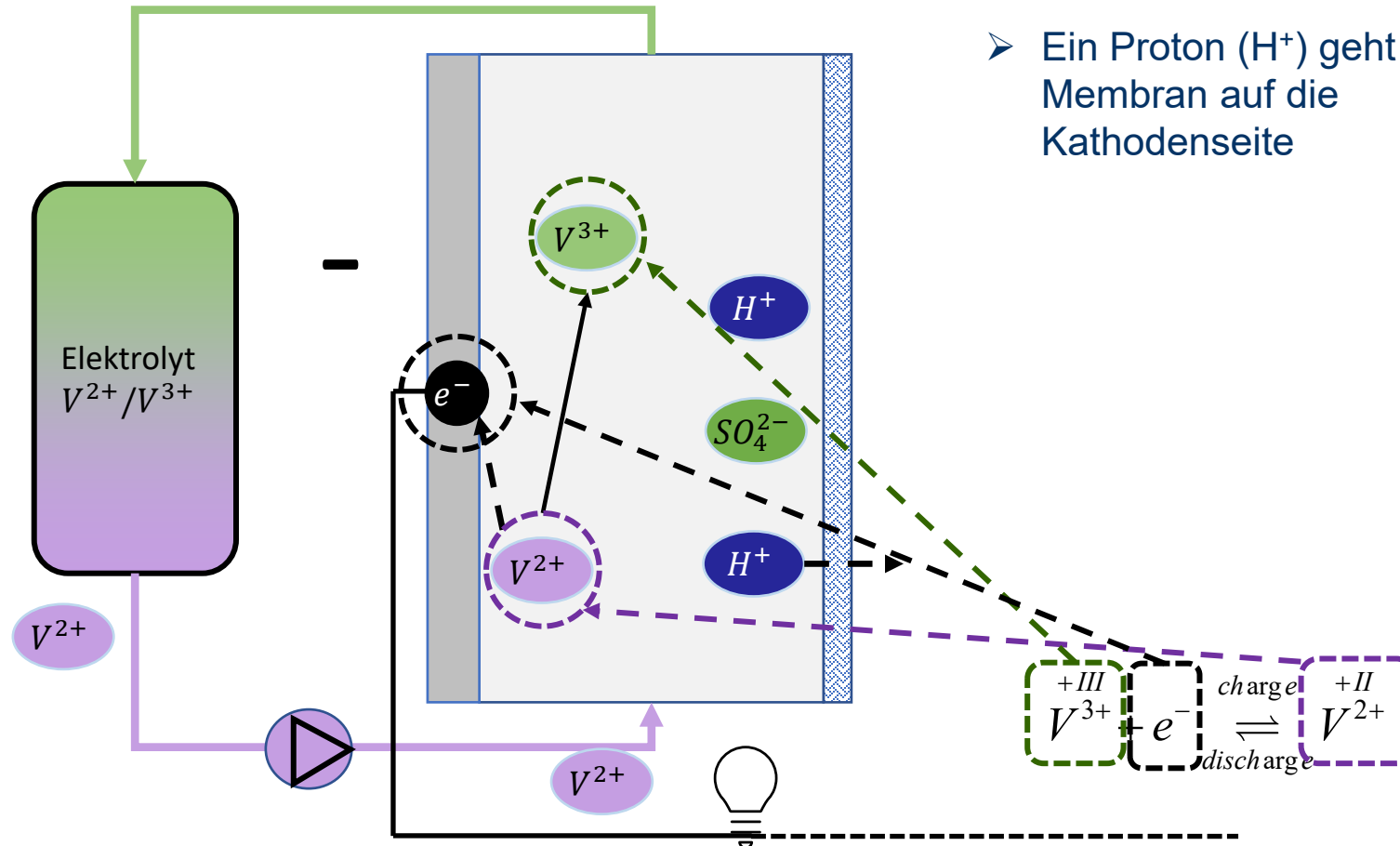
Illustration of the reaction

- V^{2+} is oxidized to V^{3+} by emitting an electron.
- A proton (H^+) passes through the membrane to the cathode side

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

- V^{2+} wird durch Abgabe eines Elektrons zu V^{3+} oxidiert
- Ein Proton (H^+) geht durch die Membran auf die Kathodenseite



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

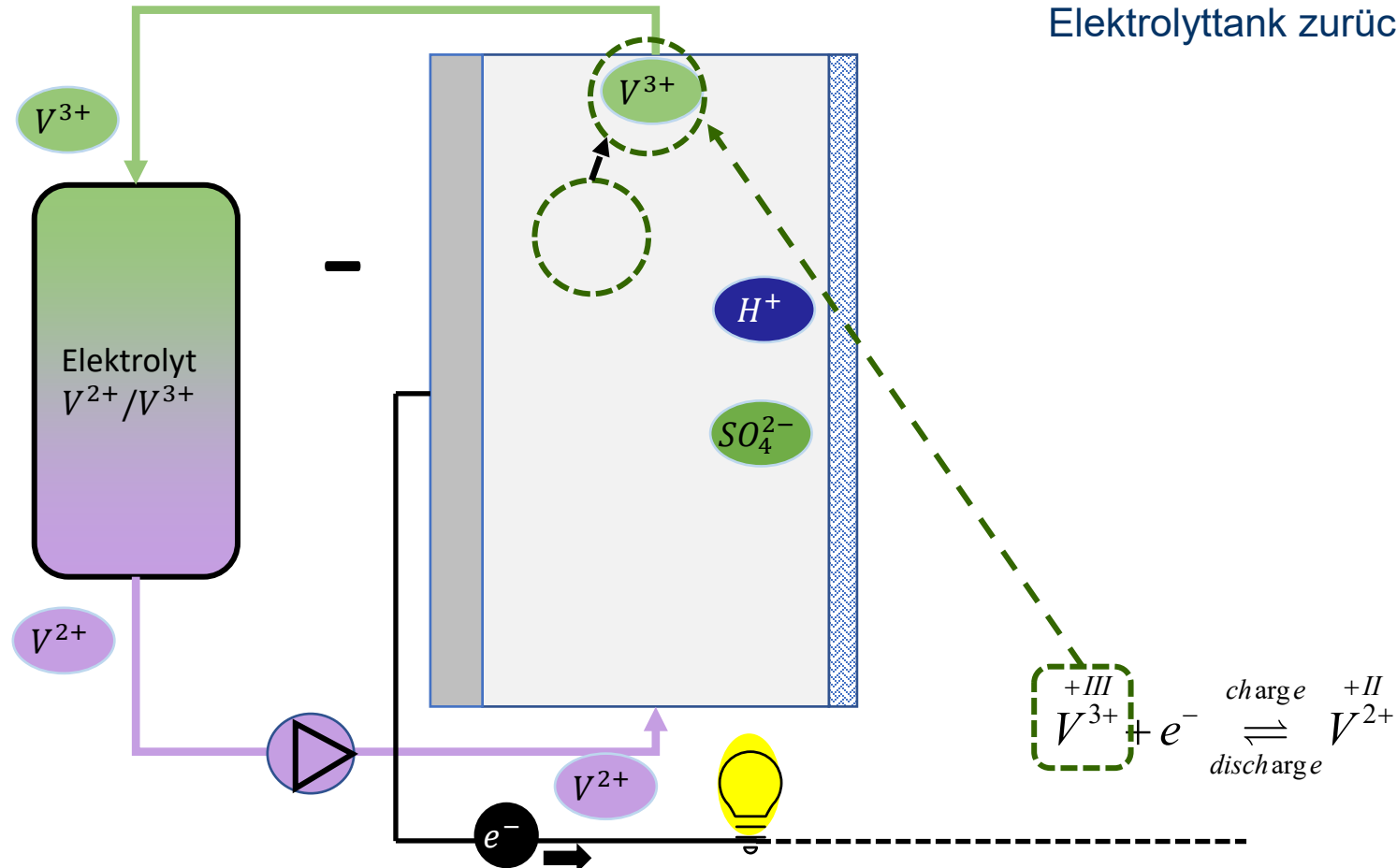
Illustration of the reaction

- V^{3+} continues to flow towards the cell outlet and returns to the electrolyte tank

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

- Das V^{3+} strömt weiter Richtung Zellausgang und geht in den Elektrolyttank zurück

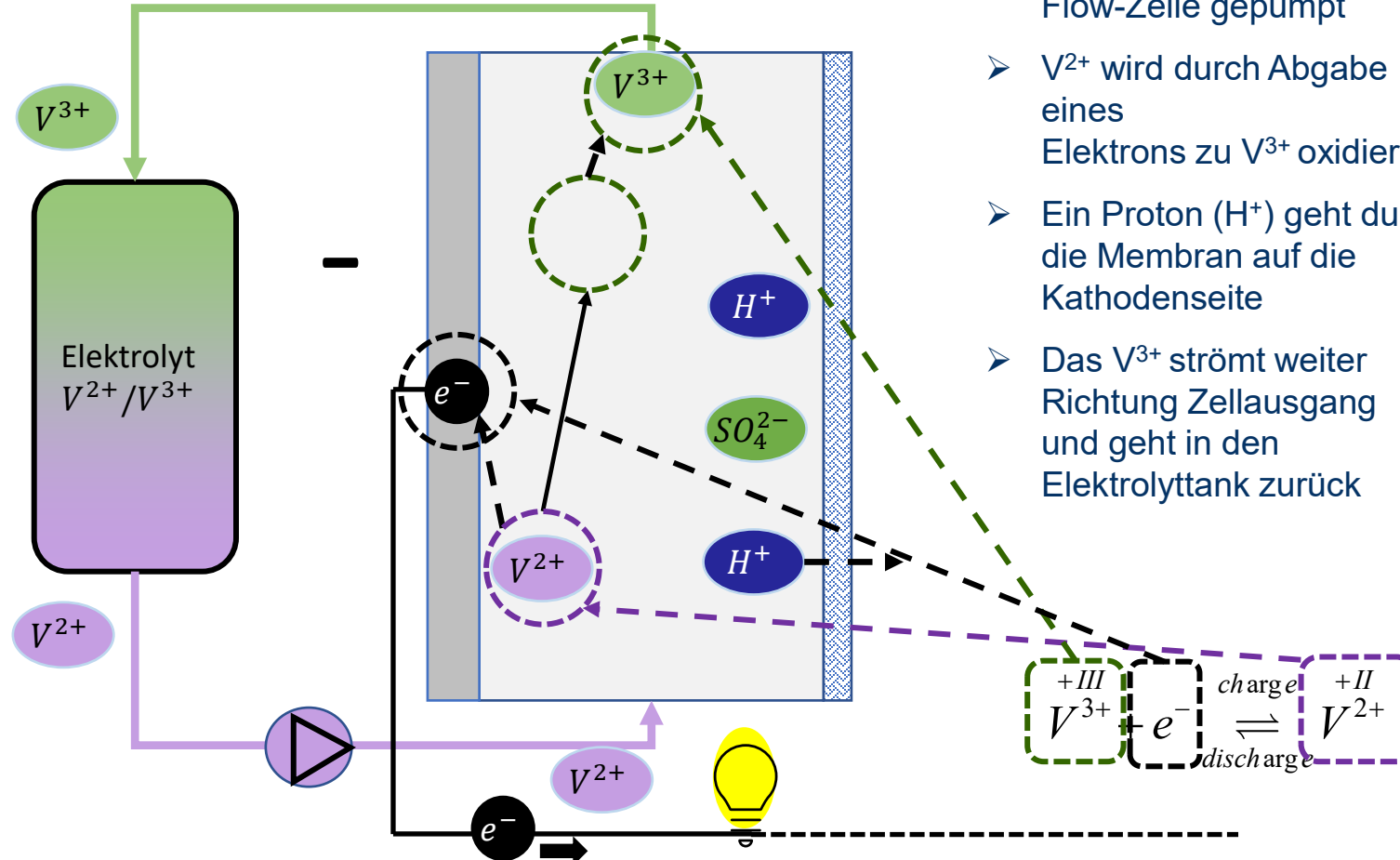


3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction

- V^{2+} is pumped into the anode side of the redox flow cell
- V^{2+} is oxidised to V^{3+} by emitting an electron.
- A proton (H^+) passes through the membrane to the cathode side
- V^{3+} continues to flow towards the cell outlet and returns to the electrolyte tank

3. Redox-Flow Batterie
3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration



- V^{2+} wird in die Änodenseite der Redox-Flow-Zelle gepumpt
- V^{2+} wird durch Abgabe eines Elektrons zu V^{3+} oxidiert
- Ein Proton (H^+) geht durch die Membran auf die Kathodenseite
- Das V^{3+} strömt weiter Richtung Zellausgang und geht in den Elektrolyttank zurück



Wässrige Lösungen von Vanadiumsalzen in verschiedenen Oxidationsstufen. Steffen Kristensen, Public Domain † <https://de.wikipedia.org/wiki/Vanadium-Redox-Akkumulator#/media/Datei:Vanadiumoxidationstates.jpg>

3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

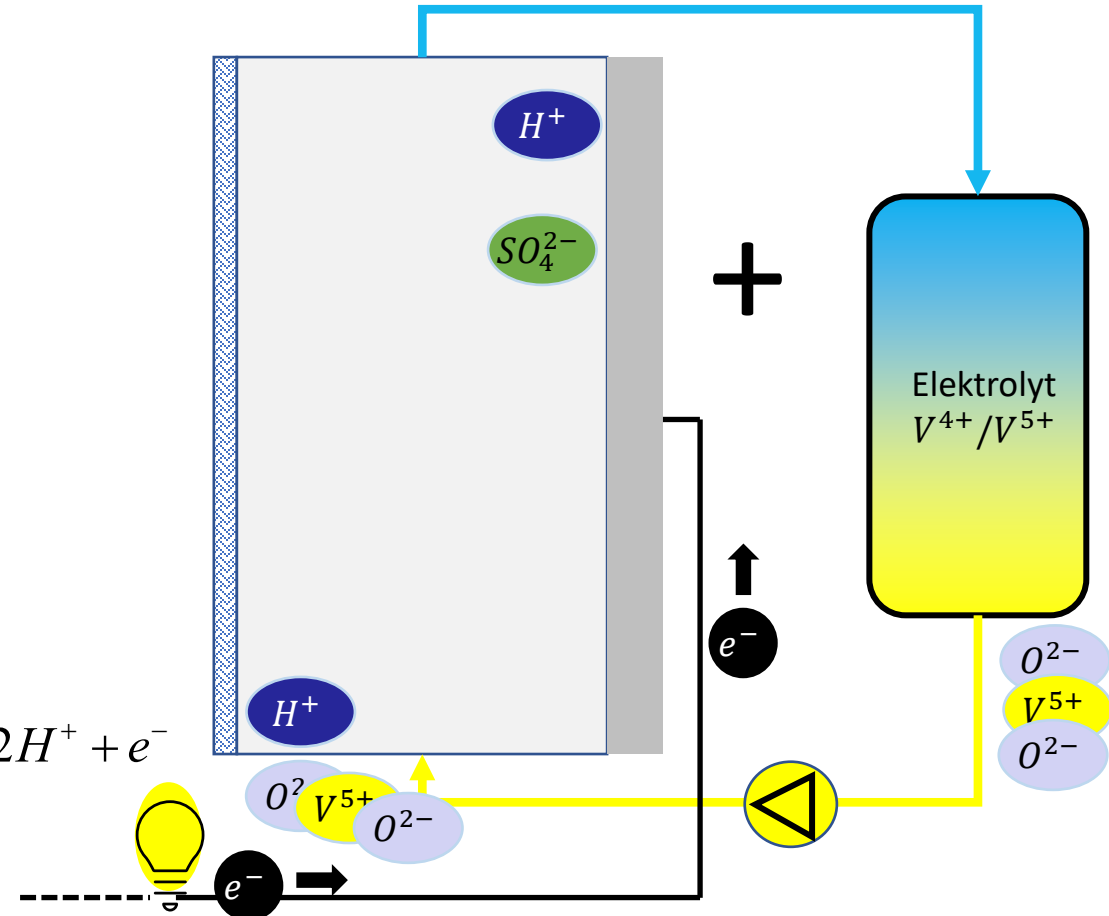
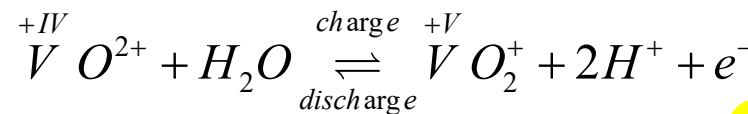
Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

- Electrolyte 2 M H_2SO_4
- Membrane: Proton conducting ("Nafion")

3. Redox-Flow Batterie
3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- Elektrolyt: 2 M H_2SO_4
- Membran: Protonenleitend („Nafion“)



Wässrige Lösungen von Vanadiumsalzen in verschiedenen Oxidationsstufen. Steffen Kristensen, Public Domain
<https://de.wikipedia.org/wiki/Vanadium-Redox-Akkumulator#/media/Datei:Vanadiumoxidationstates.jpg>

3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

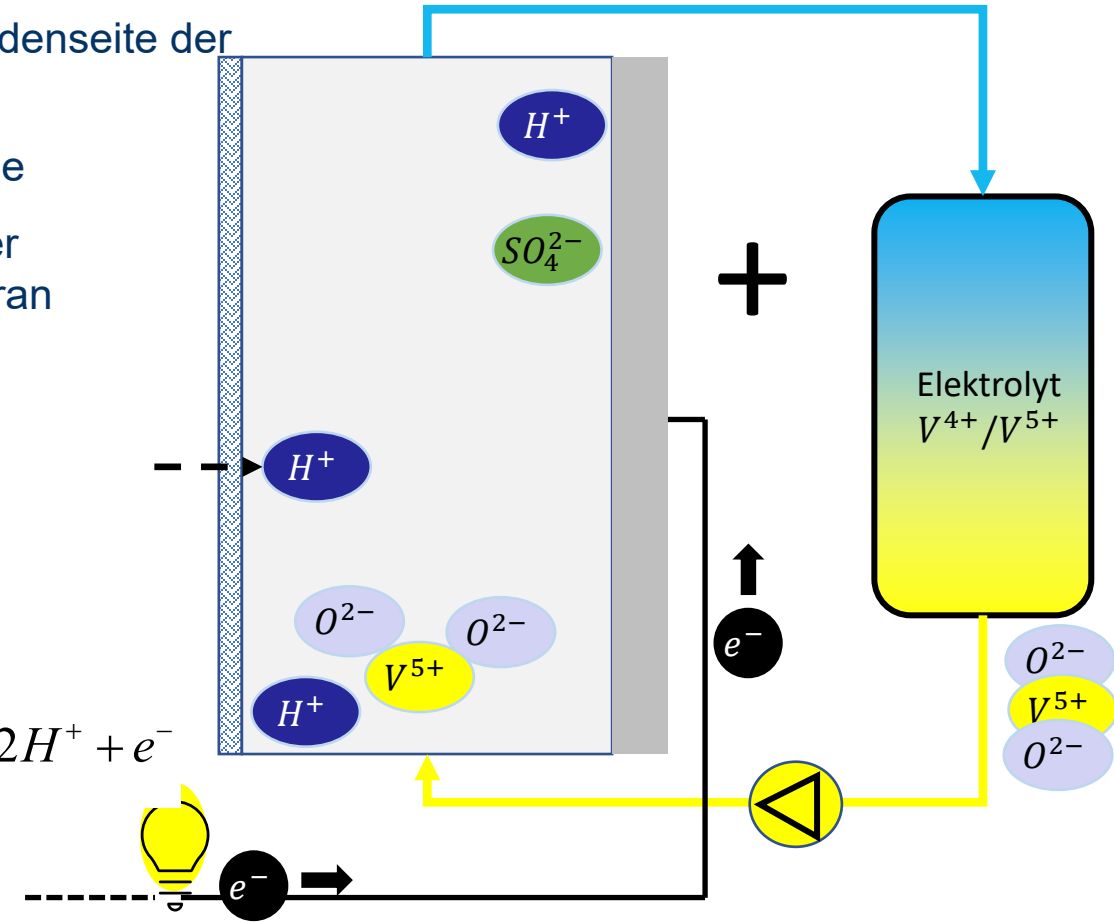
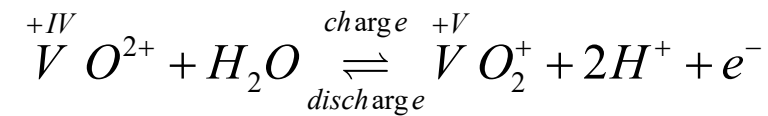
Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

- V^{5+} is pumped into the cathode side of the redox flow cell as VO_2^+
- An electron goes to the electrode
- A proton (H^+) passes through the membrane from the anode side

3. Redox-Flow Batterie
3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird als VO_2^+ in die Kathodenseite der Redox-Flow-Zelle gepumpt
- Ein Elektron geht zur Elektrode
- Ein Proton (H^+) kommt von der Anodenseite durch die Membran



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

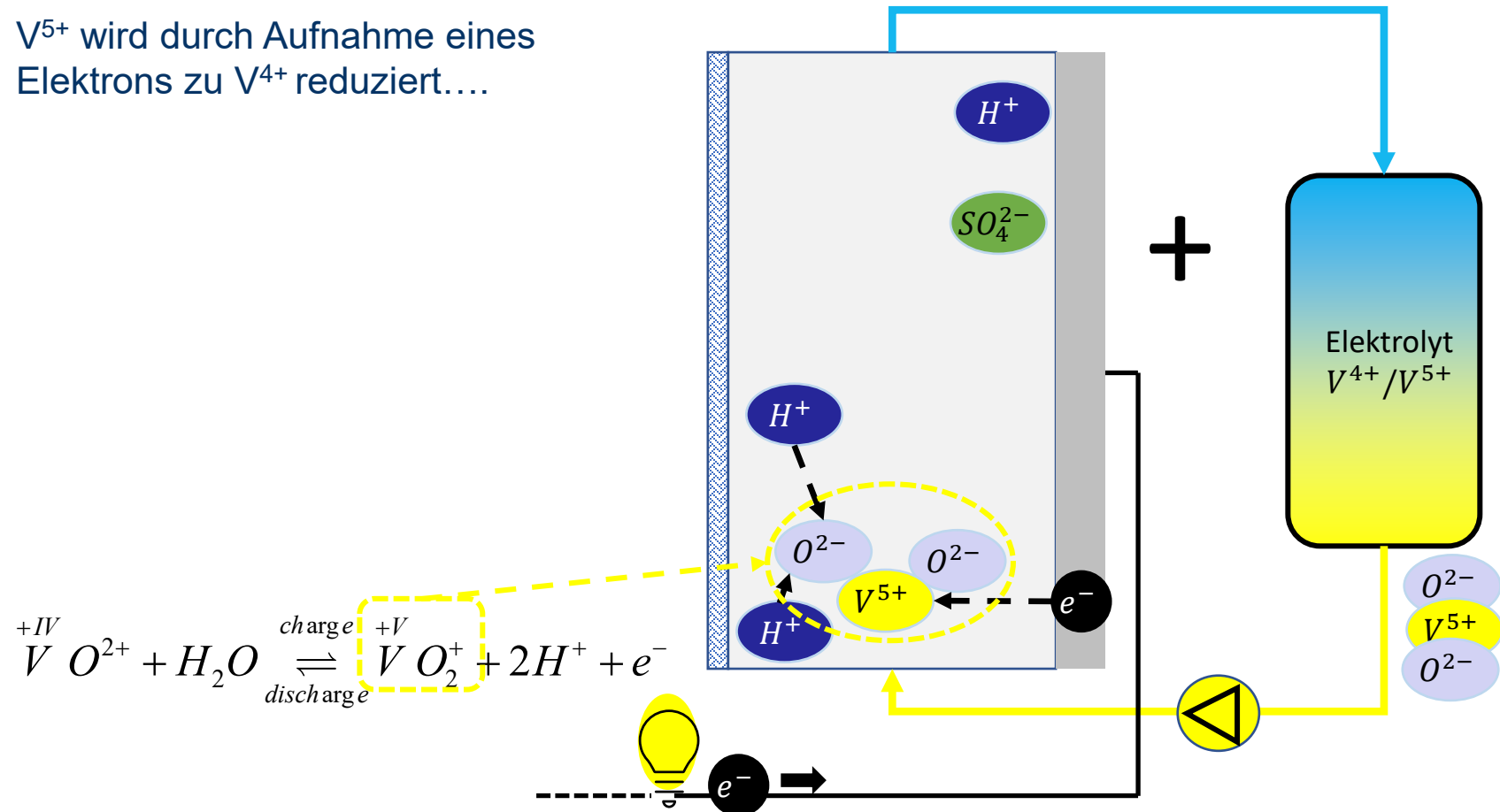
- V^{5+} is reduced to V^{4+} by taking up an electron...

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird durch Aufnahme eines Elektrons zu V^{4+} reduziert....



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

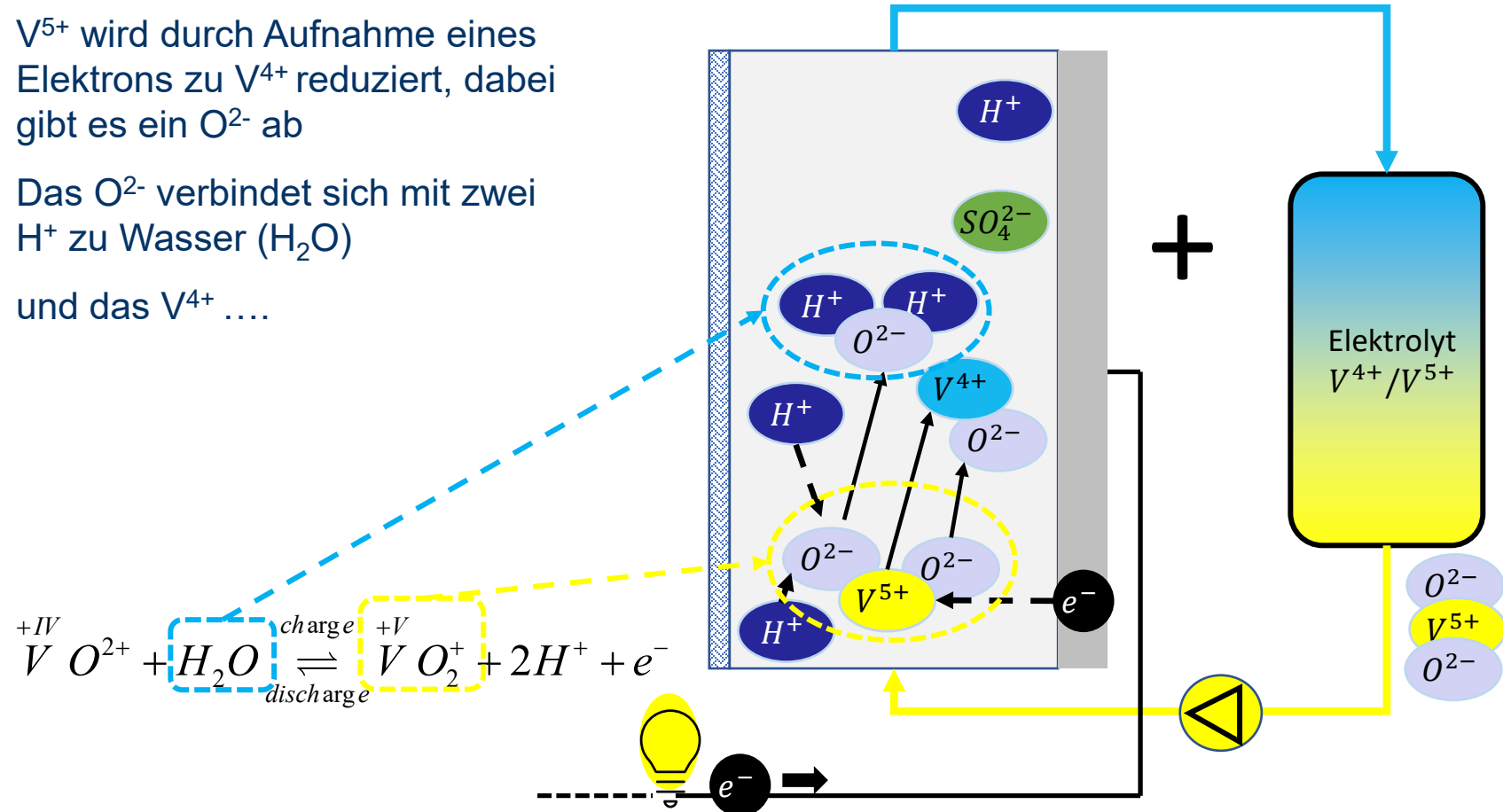
- V^{5+} is reduced to V^{4+} by absorbing an electron, releasing an O^{2-} in the process
- The O^{2-} combines with two H^+ to form water (H_2O)
- and the V^{4+} ...

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird durch Aufnahme eines Elektrons zu V^{4+} reduziert, dabei gibt es ein O^{2-} ab
- Das O^{2-} verbindet sich mit zwei H^+ zu Wasser (H_2O)
- und das V^{4+}



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

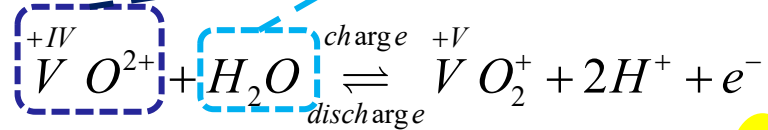
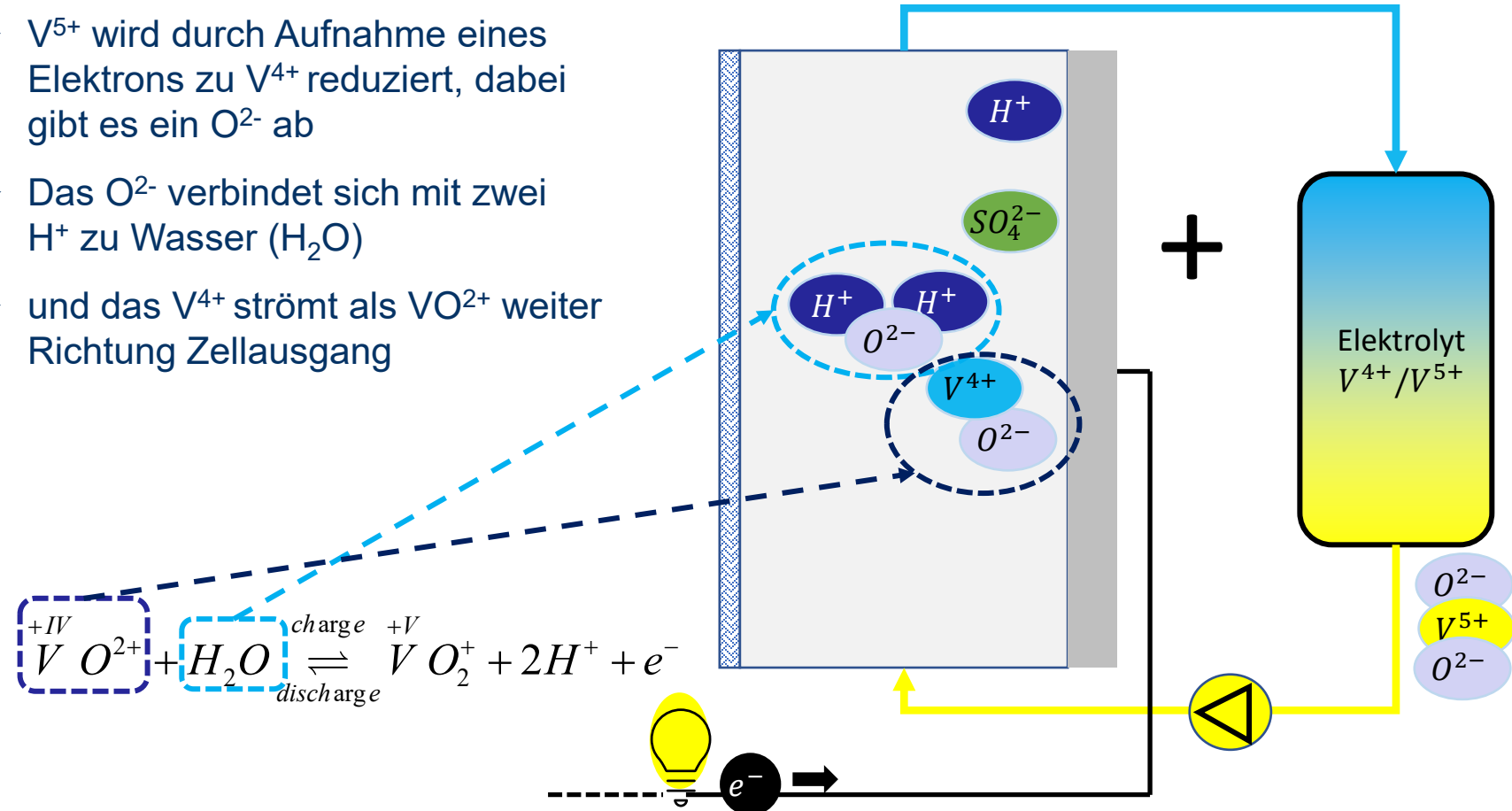
- V^{5+} is reduced to V^{4+} by absorbing an electron, releasing an O^{2-} in the process
- The O^{2-} combines with two H^+ to form water (H_2O)
- and the V^{4+} flows on as VO^{2+} in the direction of the cell outlet.

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird durch Aufnahme eines Elektrons zu V^{4+} reduziert, dabei gibt es ein O^{2-} ab
- Das O^{2-} verbindet sich mit zwei H^+ zu Wasser (H_2O)
- und das V^{4+} strömt als VO^{2+} weiter Richtung Zellausgang



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

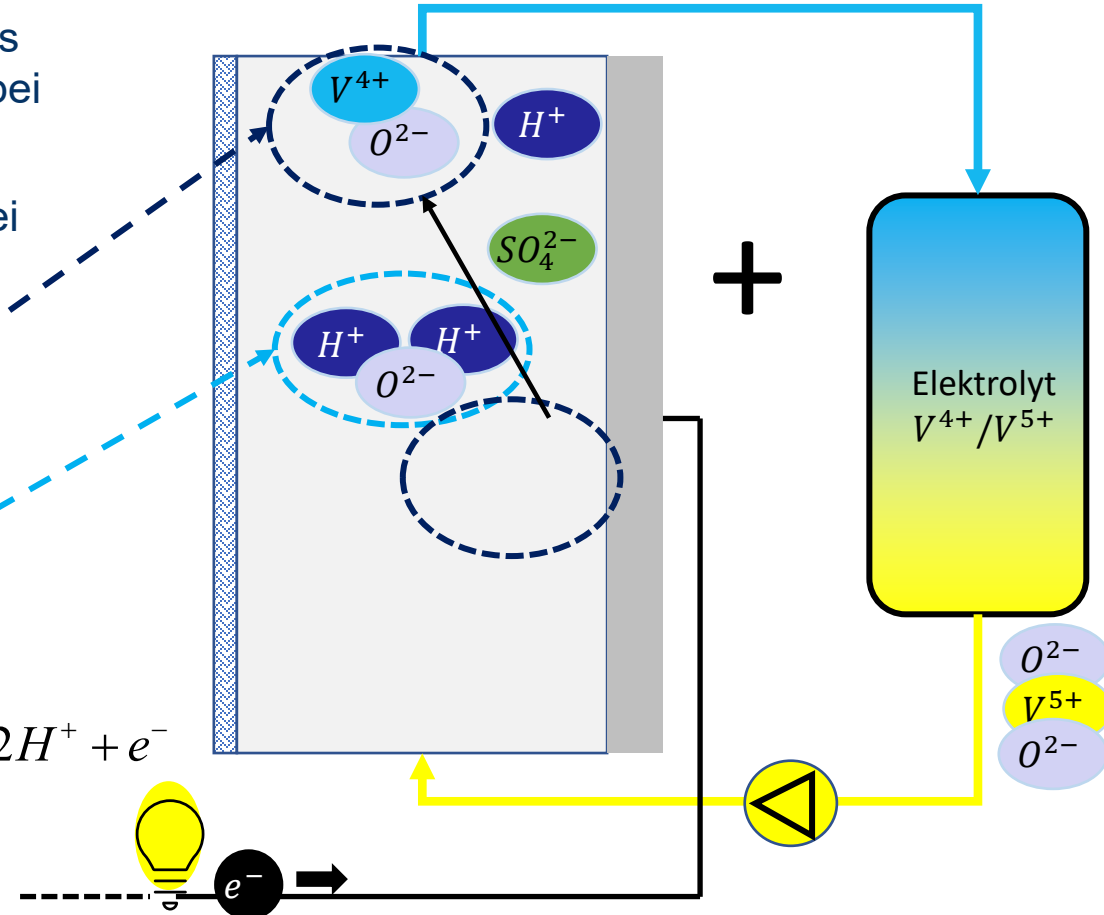
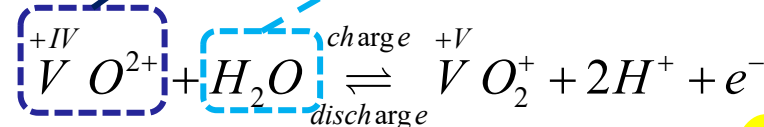
- V^{5+} is reduced to V^{4+} by absorbing an electron, releasing an O^{2-} in the process
- The O^{2-} combines with two H^+ to form water (H_2O)
- and the V^{4+} flows on as VO^{2+} in the direction of the cell outlet.

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird durch Aufnahme eines Elektrons zu V^{4+} reduziert, dabei gibt es ein O^{2-} ab
- Das O^{2-} verbindet sich mit zwei H^+ zu Wasser (H_2O)
- und das V^{4+} strömt als VO^{2+} weiter Richtung Zellausgang



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

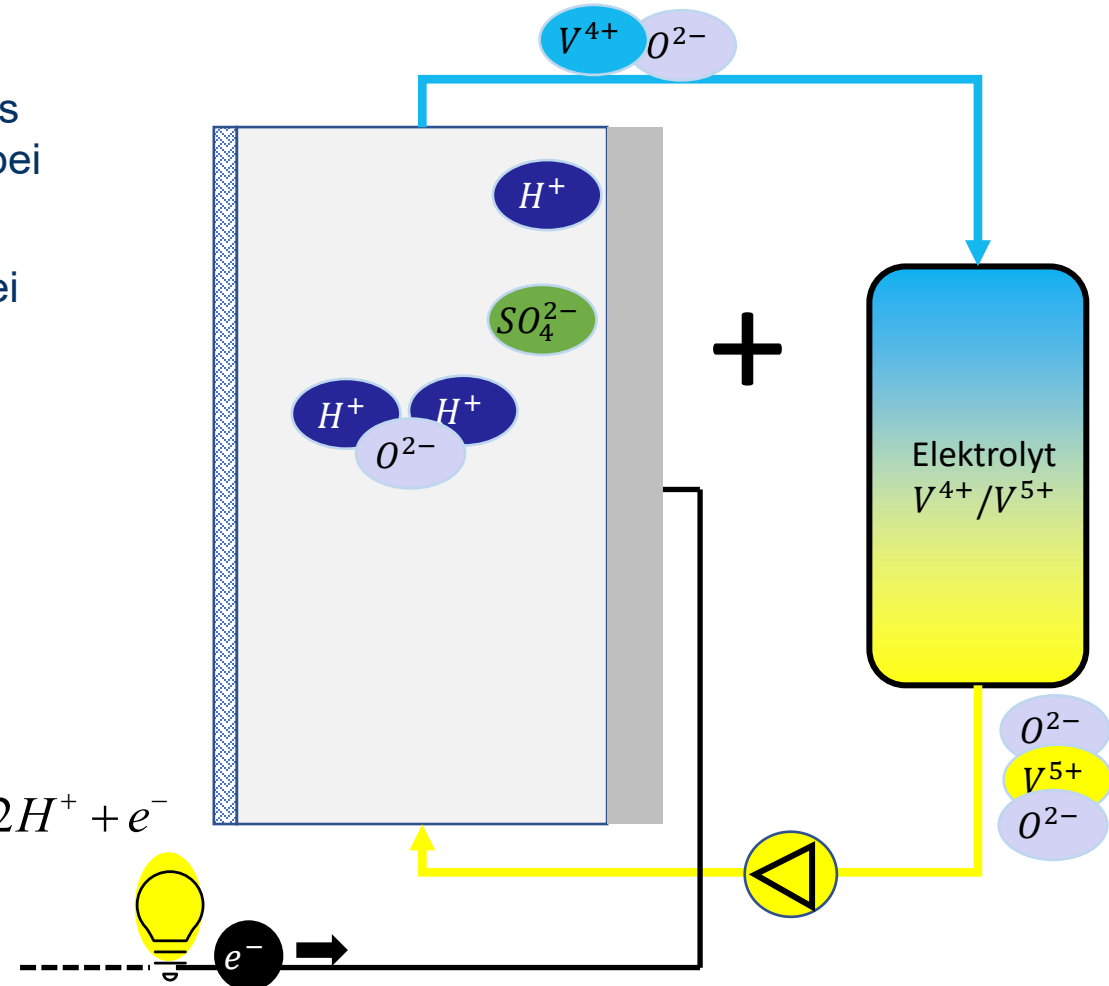
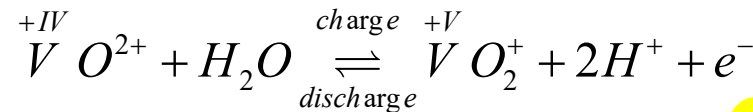
- V^{5+} is reduced to V^{4+} by absorbing an electron, releasing an O^{2-} in the process
- The O^{2-} combines with two H^+ to form water (H_2O)
- and the V^{4+} flows on as VO^{2+} in the direction of the cell outlet and goes back into the electrolyte tank

3. Redox-Flow Batterie

3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird durch Aufnahme eines Elektrons zu V^{4+} reduziert, dabei gibt es ein O^{2-} ab
- Das O^{2-} verbindet sich mit zwei H^+ zu Wasser (H_2O)
- und das V^{4+} strömt als VO^{2+} weiter Richtung Zellausgang und geht in den Elektrolyttank zurück



3. Redox flow battery
3.2 Basics - Vanadium RFB

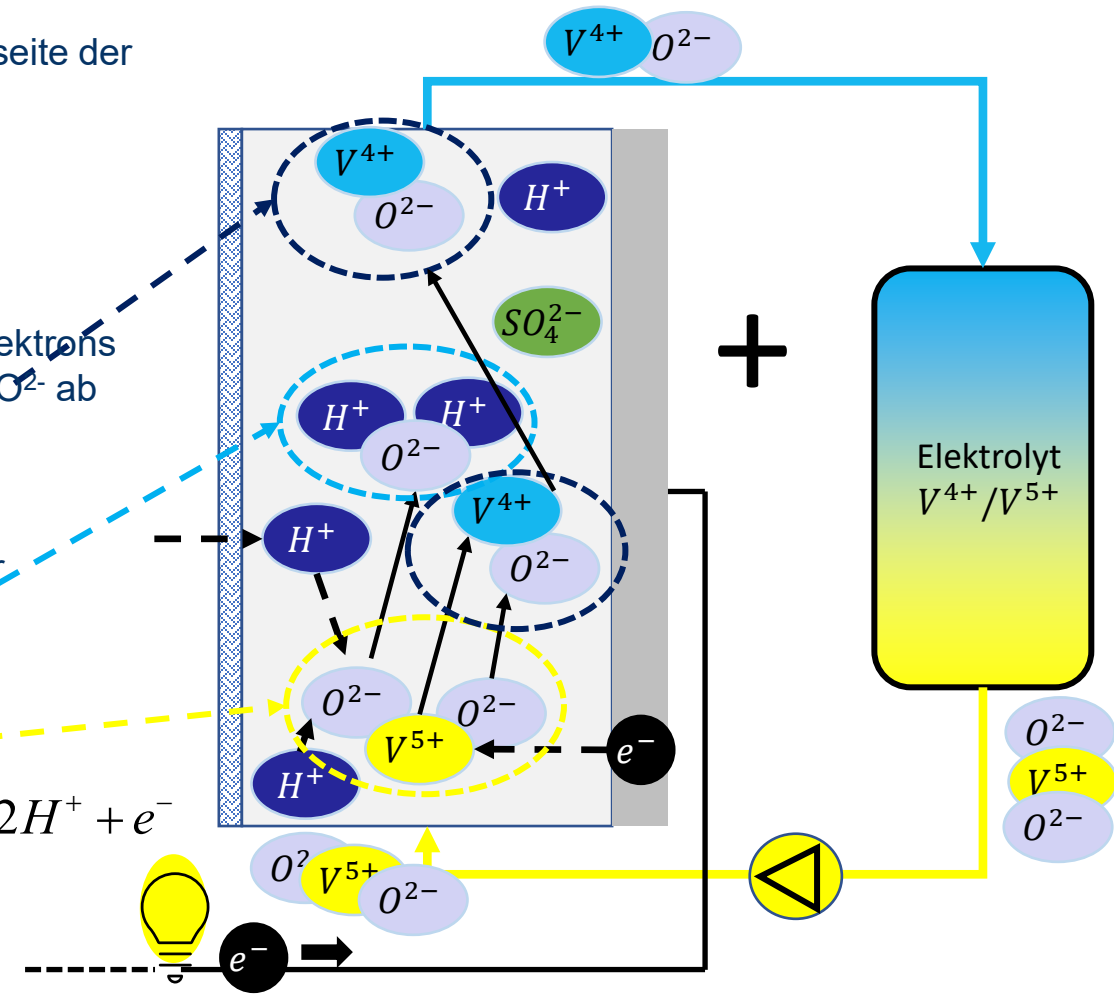
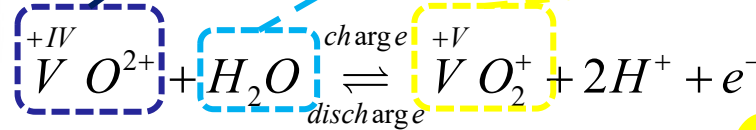
Illustration of the reaction
Discharge Cathode: reduction of V^{5+} to V^{4+}

- V^{5+} is pumped into the cathode side of the redox flow cell as VO_2^+ .
- An electron goes to the electrode
- A proton (H^+) comes through the membrane from the anode side.
- V^{5+} is reduced to V^{4+} by taking up an electron, thereby emitting an O^{2-}
- The O^{2-} combines with two H^+ to form water (H_2O), and the V^{4+} flows on as VO^{2+} in the direction of the cell outlet and goes back into the electrolyte tank

3. Redox-Flow Batterie
3.2 Grundlagen – VRFB- Reaktions-Illustration

Entladen – Kathode: Reduktion von V^{5+} zu V^{4+}

- V^{5+} wird als VO_2^+ in die Kathodenseite der Redox-Flow-Zelle gepumpt
- Ein Elektron geht zur Elektrode
- Ein Proton (H^+) kommt von der Anodenseite durch die Membran
- V^{5+} wird durch Aufnahme eines Elektrons zu V^{4+} reduziert, dabei gibt es ein O^{2-} ab
- Das O^{2-} verbindet sich mit zwei H^+ zu Wasser (H_2O)
- und das V^{4+} strömt als VO^{2+} weiter Richtung Zellausgang und geht in den Elektrolyttank zurück



Wässrige Lösungen von Vanadiumsalzen in verschiedenen Oxidationsstufen. Steffen Kristensen, Public Domain † <https://de.wikipedia.org/wiki/Vanadium-Redox-Akkumulator#/media/Datei:Vanadiumoxidationsstates.jpg>

6. Redox flow battery

6.3 Structure

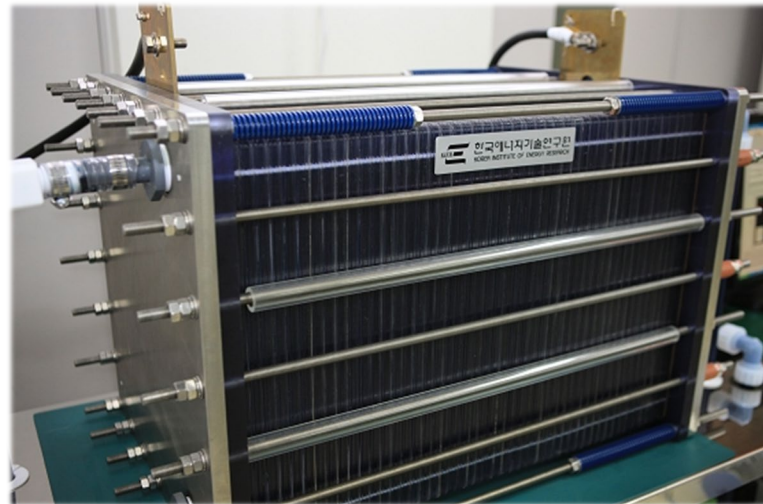
- Bipolar structure, i.e. "stacked" construction
- Cell separation by bipolar plates
- Half cell separation by membrane
- Structure according to "filter press" principle

"Overflow" approx. 5-fold, e.g. approx. 20% of the electrolyte is oxidized or reduced in each case, the rest goes back unchanged into the respective tank and is mixed.

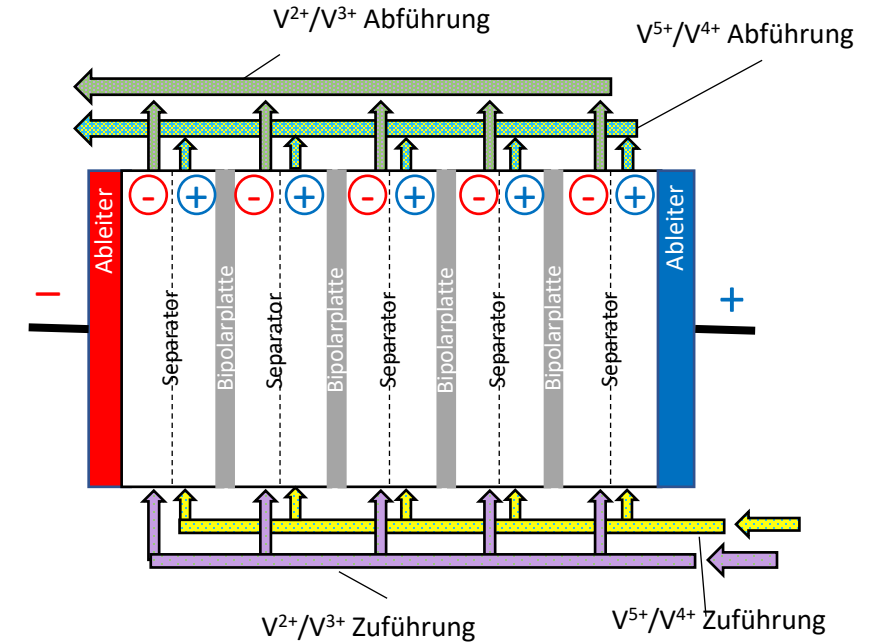
3. Redox-Flow Batterie

3.3 Aufbau - Stack

- Bipolarer Aufbau, d.h. „gestackte“ Bauweise
- Zelltrennung durch Bipolarplatten
- Halbzelltrennung durch Membran
- Aufbau nach „Filterpressen“-Prinzip
- Alle Zellen werden parallel durchströmt



Korean institute of energy research <http://www.kier.re.kr/>



„Überströmung“ bspw. 5-fach, d.h. es werden jeweils ca. 20% des Elektrolyten oxydiert bzw. reduziert, der Rest geht unverändert wieder zurück in den jeweiligen Tank und wird vermisch.

3. Redox flow battery

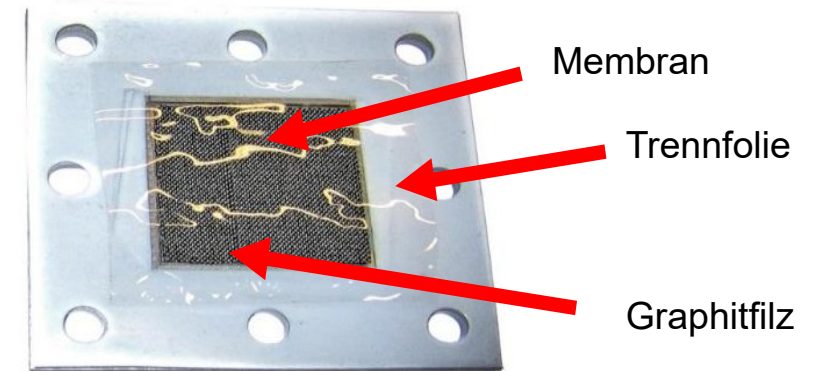
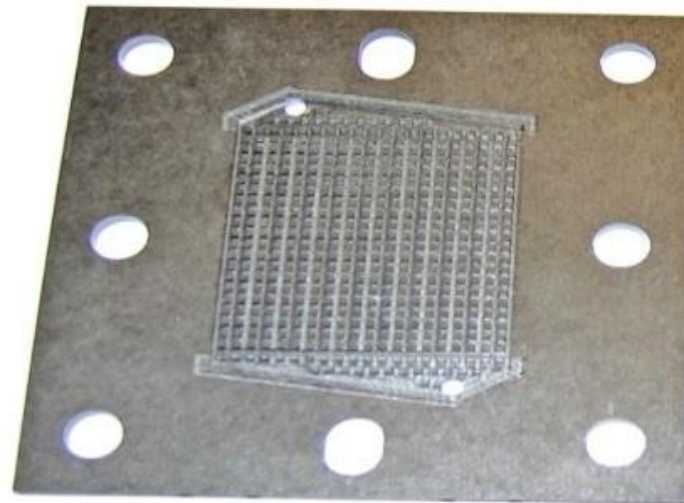
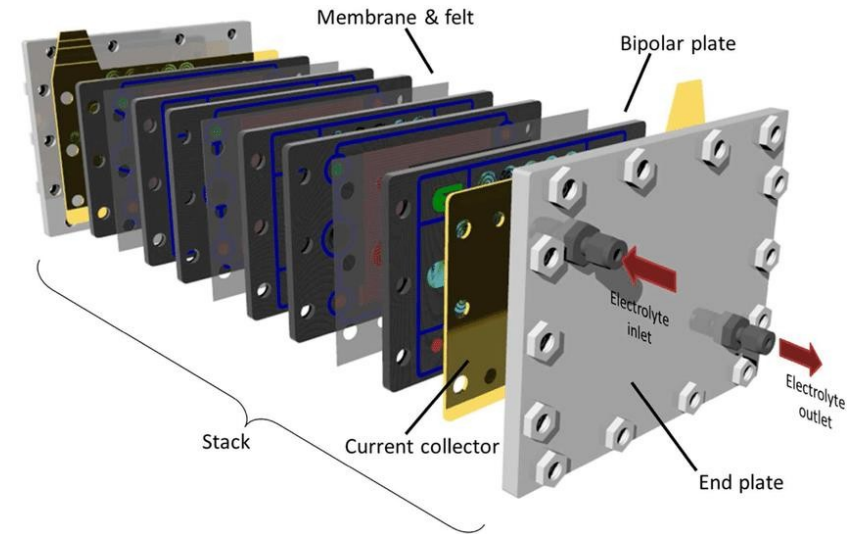
3.3 Structure

- overall structure
- Both electrodes: graphite felt (>90% porosity, conductive, flowable electrode space)
- bipolar plate (electrical connection and material separation of the cells)

3. Redox-Flow Batterie

3.3 Aufbau - Komponenten

- Gesamtaufbau
- Beide Elektroden: Graphitfilz (>90% Porosität, leitfähiger, durchströmbarer Elektrodenraum)
- Bipolarplatte (elektrische Verbindung und stoffliche Trennung der Zellen)



RWTH Aachen, ISEA



3. Redox flow battery

3.3 Materials

Elektrolyte discharging

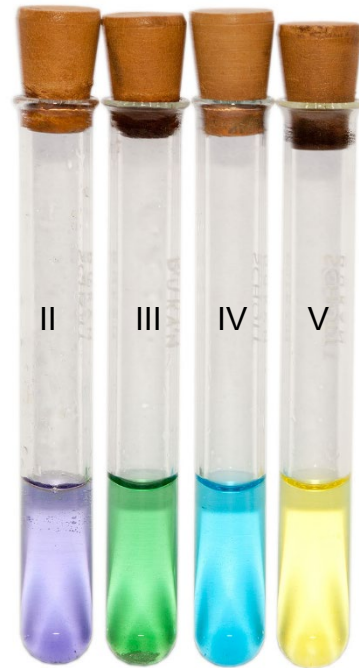
- Anode V^{2+} oxidized to V^{3+}
Anolyte changes from purple to green
- Cathode V^{5+} reduced to V^{4+}
Catholyte changes from yellow to blue

3. Redox-Flow Batterie

3.3 Aufbau - Materialien

Elektrolyt (1,5-1,6 M VSO_4 in 2 M H_2SO_4)

- Anode V^{2+} zu V^{3+} oxidiert
Anolyt wechselt von Lila zu Grün
- Kathode V^{5+} zu V^{4+} reduziert
Katholyt wechselt von Gelb zu Blau



Wässrige Lösungen von Vanadiumsalzen in verschiedenen Oxidationsstufen. Steffen Kristensen, Public Domain †
<https://de.wikipedia.org/wiki/Vanadium-Redox-Akkumulator#/media/Datei:Vanadiumoxidationstates.jpg>

Membran NAFION® (perfluorosulfonic acid membrane)



3. Redox flow battery

3.3 Structure

Above:

- "Classic" construction with cord seals and a wide frame
- Open at the membrane surface
- Distribution channels each not visible, because on the back

Below:

- Large stack of Fraunhofer UMSICHT with 5000 cm² outer surface or 4500 cm² active area
- External distribution channels for surface optimization and better fluid distribution

3. Redox-Flow Batterie

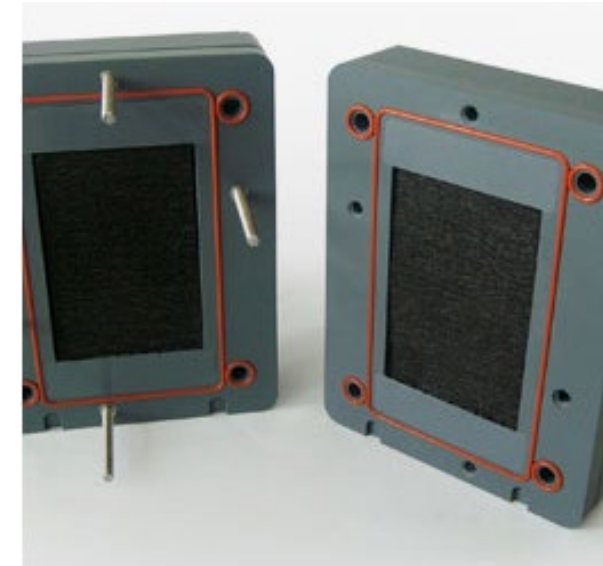
3.3 Aufbau - Stack

Oben

- „klassischer“ Aufbau mit Schnurdichtungen und breitem Rahmen
- An der Membranfläche geöffnet
- Verteilkanäle jeweils nicht sichtbar, weil auf der Rückseite

Unten

- Großstack Fraunhofer UMSICHT mit 5000 cm² Außenfläche bzw. 4500 cm² aktiver Fläche
- Externe Verteilkanäle zur Flächenoptimierung und besseren Fluidverteilung



<http://www.balticfuelcells.de/rfb.html>



Forschern von Fraunhofer UMSICHT ist es durch ein neues Design gelungen, die Größe und Leistungsfähigkeit der Batteriestacks zu erhöhen.
© Fraunhofer UMSICHT

Fraunhofer UMSICHT

<http://www.umsicht.fraunhofer.de/de/presse-medien/2013/redox-flow.html>

Abbildung/Foto von CC BY-SA ausgenommen. Alle Rechte bei den jeweiligen Inhaber:innen.
Sketch/picture excluded from CC BY-SA. All rights with the respective owner.

3. Redox flow battery

3.3 Structure

Top: Design

- New, seal-free because fully welded stack design
- In addition, **no use** of pressure screws and complex end plates

Below: Realization

- Dimensions 310 x 230 x 270 mm (approx. 19 L)
- Power 2.5 kW peak resp. 1.8 kW continuous power
- Volumetric stack power density of 0.13 kW/L (peak) resp. 0.094 kW/L (continuous power)

3. Redox-Flow Batterie

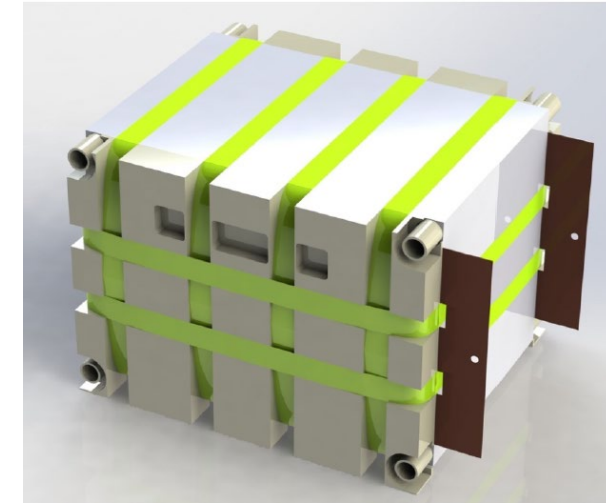
3.3 Aufbau – Stack – Innovation VOLTERION®

Oben: Entwurf

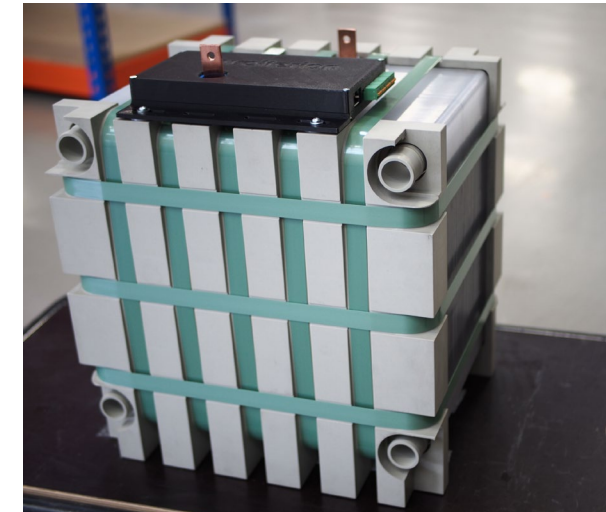
- Neues, dichtungsfreies weil vollverschweißtes Stackdesign
- Zusätzlich Verzicht auf Anpressschrauben und aufwendige Endplatten

Unten: Realisierung

- Abmaße 310 x 230 x 270 mm (ca. 19 L)
- Leistung 2,5 kW Peak bzw. 1,8 kW Dauerleistung
- Volumetrische Stackleistungsdichte von 0,13 kW/L (Peak) bzw. 0,094 kW/L (Dauerleistung)



© Volterion



3. Redox flow battery

3.4 Design variants: 4-tank vs. 2-tank systems

2-tank construction

- Continuous change in the concentration of the oxidation state within the tanks
- Loading / unloading without changing the pump direction
- Less volume required compared to a 4-tank solution

4-tank structure

- No change in the concentration of the oxidation levels in the tank, but the volume in the tank changes
- Longer switching time from loading to unloading
- Approx. Double the container volume necessary

3. Redox-Flow Batterie

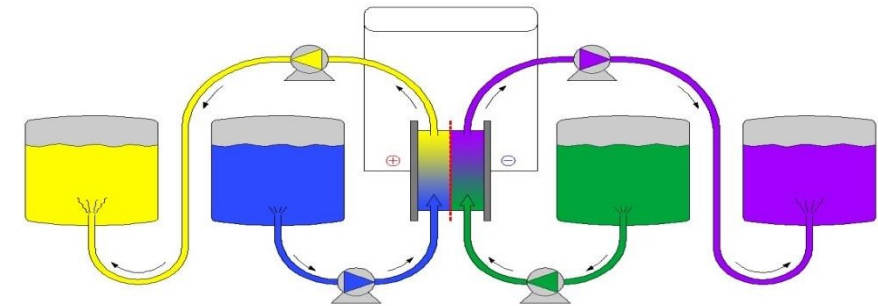
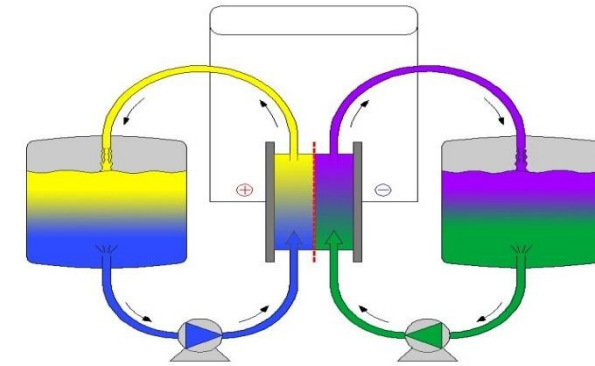
3.4 Aufbau Varianten: 4-Tank vs. 2-Tank-Systeme

2-Tank Aufbau

- kontinuierliche Konzentrationsänderung des Oxidationszustandes innerhalb der Tanks
- Laden/Entladen ohne Änderung der Pumpenrichtung
- geringeres Volumen notwendig im Vergleich zu 4-Tank-Lösung

4-Tank Aufbau

- Keine Konzentrationsänderung der Oxidationsstufen im Tank, dafür ändert sich das Volumen im Tank
- Längere Umschaltzeit vom Laden zum Entladen
- Ca. doppeltes Behältervolumen notwendig



© RWH Aachen, ISEA

3. Redox flow battery

3.4 Design variants: Flow-by vs. Flow-through

Flow-through (state of the art)

- Electrolytes flow through a graphitic fleece with over 90 % porosity (despite compression)
- Fleece electrodes are installed in compressed form for better contacting compared to plate electrodes
- Reaction possible throughout the cell (conductive fleece), but probably highest activity close to the separator

Flow-by (R&D)

- Electrolytes flow over a graphitic fleece or a structured plate electrode
- Narrower electrode spaces and higher current densities possible
- Lower reactant conversion compared to flow-through -> considerably higher volume flows required
- Use especially with higher-viscosity electrolytes, e.g. organic electrolytes
- Still many unresolved technical questions

3. Redox-Flow Batterie

3.4 Aufbau Varianten: Flow-by vs. Flow-through

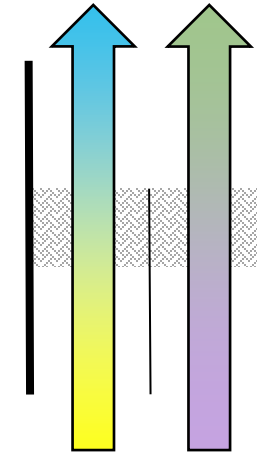
Flow-through (State of the art)

- Elektrolyte durchströmen ein graphitisches Vlies mit über 90 % Porosität (trotz Kompression)
- Vlieselektroden werden komprimiert verbaut, zur besseren Kontaktierung gegenüber den Plattenelektroden
- Reaktion in der gesamten Zelle möglich (leitfähiges Vlies), jedoch vermutlich höchste Aktivität nah am Separator

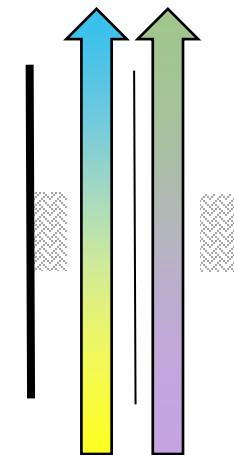
Flow-by (in Entwicklung)

- Elektrolyte überströmen ein graphitisches Vlies oder eine strukturierte Plattenelektrode
- Schmalere Elektrodenräume und höhere Stromdichten möglich
- Geringerer Reaktandenumsatz gegenüber Flow-through -> wesentlich höhere Volumenströme erforderlich
- Einsatz insbesondere bei höherviskosen Elektrolyten, z. B. organischen Elektrolyten
- Noch viele ungelöste technische Fragen

Flow-through



Flow-by



3. Redox flow battery

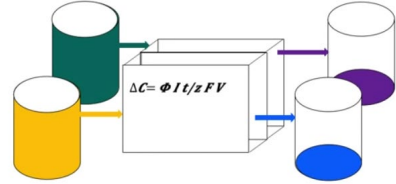
3.4 Design variants: 4-tank vs. 2-tank systems

3. Redox-Flow Batterie

3.4 Aufbau Varianten: 4-Tank vs. 2-Tank-Systeme

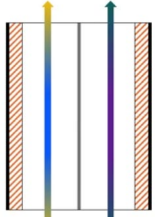
VIDEO „Making a vanadium redox flow battery “; [0:00-7:30] engl. 

Faraday



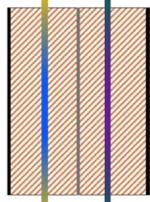
2:09 / 7:30

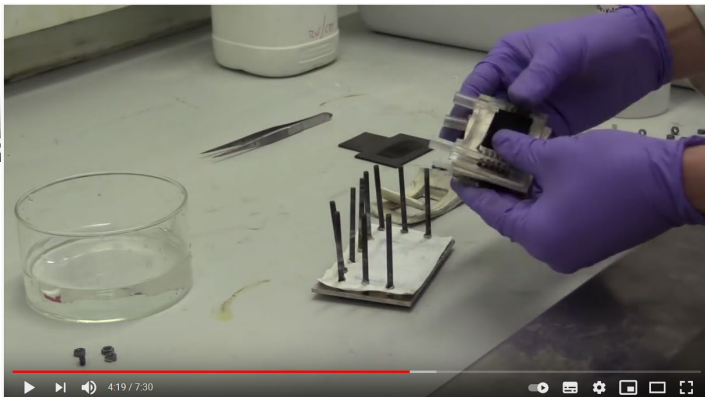
Flow past



2:38 / 7:30

Flow through





4:19 / 7:30

<https://youtu.be/u1TYDh8QRlc>

3. Redox flow battery
3.5 Systems

3 Redox-Flow Batterie
3.5 Systeme



Vanadium Flow Battery Juices Onion Plant, POWER, <https://www.powermag.com/vanadium-flow-battery-juices-onion-plant/>



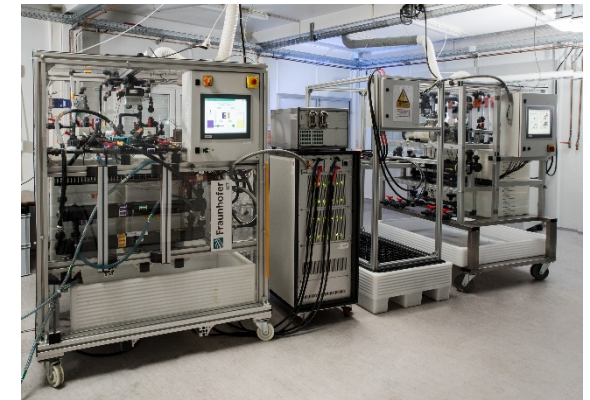
Sustainable Energy – Storage Challenges, Samsung Engineering https://tunza.eco-generation.org/file/cache_1365064.jpg



Vanadium Redox Flow Battery, Shanefelan <https://www.flickr.com/photos/shanephelan/3704404831/>



Cellcube, <https://www.cellcube.com/de/der-cellcube/>



Redox-Flow Batterien ,Fraunhofer ICT <https://www.ict.fraunhofer.de/de/komp/ae/rfb.html>

Energy Storage | #7 NiMH, NaS, RF Batteries

3. Redox flow battery

3.6 Characteristics

Advantages:

- Performance and capacity separately scalable and good (subsequent) expandability.
- Cycle stability: >15,000 and long service life
- Very low self-discharge during standstill
- Fast response time
- Higher power possible (but efficiency losses higher)
- Over-/undercharging uncritical
- Very good recycling possibility
- No limited resource (vanadium is used as a steel refiner)
- No fire or explosion hazard
- No "thermal runaway", in worst case short circuit heating by 1-2 °C

3. Redox-Flow Batterie

3.6 Charakteristika der Vanadium-Redox-Flow Batterie

Vorteile:

- Leistung und Kapazität getrennt skalierbar und gute (nachträgliche) Erweiterbarkeit
- Zyklenfestigkeit: >15.000 und lange Lebensdauer
- Sehr geringe Selbstentladung bei Stillstand
- Schnelle Reaktionszeit
- Höhere Leistungen möglich (jedoch Wirkungsgradverluste höher)
- Über-/Unterladen unkritisch
- Sehr gute Recyclingmöglichkeit
- Keine begrenzte Ressource (Vanadium wird als Stahlveredler eingesetzt)
- Keine Brand- oder Explosionsgefahr
- Kein „thermal Runaway“, bei worst case Kurzschluss Erwärmung um 1-2 °C

3. Redox flow battery

3.6 Characteristics

Disadvantages:

- Energy density only approx. 20-30 Wh/L related to electrolyte
- Sealing and costs the biggest problems so far
- Efficiency lower than Li-ion (Coulomb): approx. 80% at DC cell level
- Losses due to pumping, therefore only AC-AC energy efficiency: $\approx 70-75\%$.
- Pumps often critical component so far (risk of failure)
- Number of cells in stack limited by shunt current
- Electrolyte must not be released into the environment
- Complex structure (incl. electronics)

Characteristics:

- "Tankable" but energy density too low for mobile applications
- Discussed more as a large-scale or mains battery
- Advantages in daily cyclical use
- Usual (economic) power to capacity ratio: 1 to 6
- Operating range frost-free up to approx. 40°C

3. Redox-Flow Batterie

3.6 Charakteristika der Vanadium-Redox-Flow Batterie

Nachteile:

- Energiedichte nur ca. 20-30 Wh/L bezogen auf Elektrolyt
- Dichtigkeit und Kosten die größten Probleme bisher
- Effizienz geringer als bei Li-Ionen (Coulomb): ca. 80% auf DC Zellebene
- Verluste durch Pumpaufwand, daher auch nur AC-AC Energie-Effizienz: $\approx 70-75\%$
- Pumpen bisher oft kritisches Bauteil (Ausfallgefahr)
- Zellzahl im Stack durch „shunt current“ begrenzt
- Elektrolyt darf nicht in die Umwelt gelangen
- Komplexer Aufbau (inkl. Elektronik)

Charakteristika

- „tankbar“ aber Energiedichte für mobile Applikationen zu gering
- Wird eher als Groß- bzw. Netzbatterie diskutiert.
- Vorteile im tageszyklischen Einsatz
- Übliches (ökonom.) Leistungsverhältnis zu Kapazitätsverhältnis: 1 zu 6
- Betriebsbereich frostfrei bis ca. 40°C

3. Redox flow battery

3.7 Other redox flow chemistries

Zinc-bromine hybrid flow battery

- Hybrid flow, as zinc is partially solid

Advantages

- Higher energy density (up to 65 Wh/L)
- Also good recyclability
- Cost-effective raw materials

Disadvantages

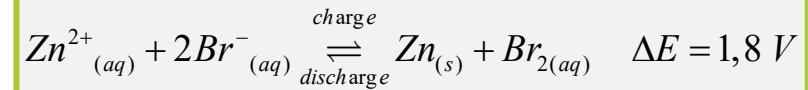
- Lower lifetime and cycle stability
- With 70% energy efficiency even lower than VRFB
- Risk of zinc dendrite growth (short circuit through the membrane possible)

3. Redox-Flow Batterie

3.7 Andere Redox-Flow Chemien

Zink-Brom-Hybrid-Flow-Batterie

- Hybrid Flow, da Zink teilweise fest vorliegt

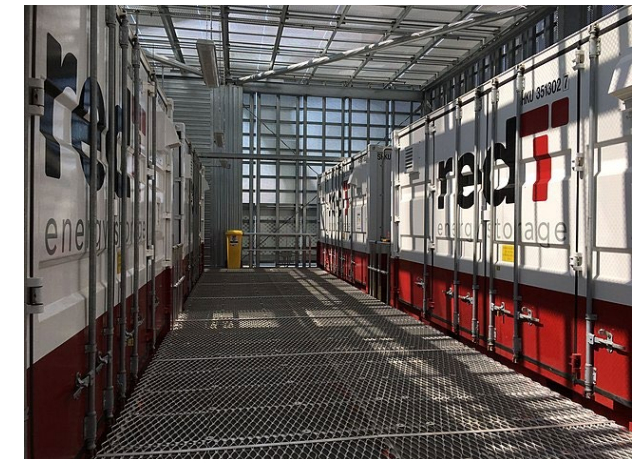
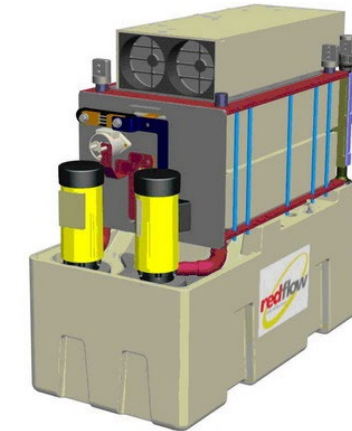


Vorteile

- Höhere Energiedichte (bis 65 Wh/L)
- Ebenfalls gute Recyclierbarkeit
- Kostengünstige Rohstoffe

Nachteile

- Geringere Lebensdauer und Zyklfestigkeit
- Mit 70% Energieeffizienz nochmals geringere Effizienz als VRFB
- Gefahr von Zink-Dendriten-Wachstum (Kurzschluss durch die Membran möglich)



RedFlow ZBM zinc-bromine battery, RedFlow Technologies Ltd, CC-BY-SA 2.5 † https://commons.wikimedia.org/wiki/File:RedFlow_ZBM_Module.jpg

redT energy's vanadium redox flow machines installed in Melbourne, Opel2231, CC-BY-SA 4.0 † https://commons.wikimedia.org/wiki/File:RedT_energy_vanadium_redox_flow_machines.jpg

3. Redox flow battery

3.7 Other redox flow chemistries

Vanadium air/oxygen flow battery

- Anolyte must be charged externally (rather primary cell)

Advantages

- Higher energy density (up to 100 Wh/kg)

Disadvantages

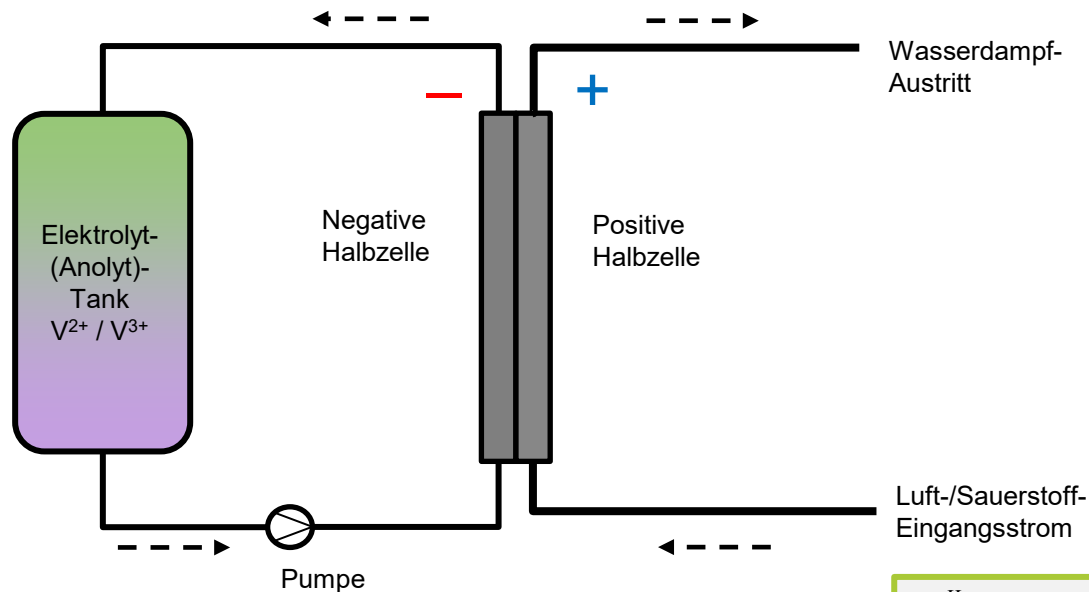
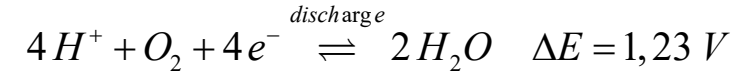
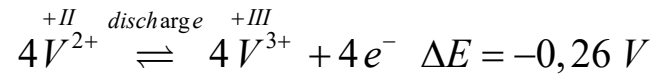
- Still under development
- External recharging necessary!

3. Redox-Flow Batterie

3.7 Andere Redox-Flow Chemien

Vanadium-Luft/Sauerstoff-Flow-Batterie

➤ Anolyt muss extern geladen werden (eher Primärzelle)

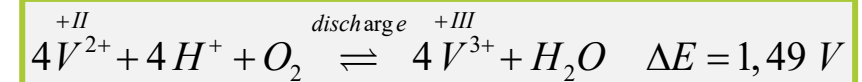


Vorteile

- Höhere Energiedichte (bis 100 Wh/kg)

Nachteile

- Noch in der Entwicklung
- Externe Wiederaufladung notwendig!



3. Redox-Flow battery

3.8 Summary

- Redox flow batteries are independently scalable in terms of power and capacity; a common (application-dependent) capacity-to-power ratio is 1:5 to 1:10.
- The energy density of the electrolyte is rather low with approx. 20 Wh/L, therefore stationary (large) applications are preferred.
- The most common electrolyte is vanadium
- Stack construction enables larger systems (cost reduction through scale-up) but also through mass production (numbering up)
- Storage in electrolyte tanks also allows for large capacities
- Advantages:
 - Non-flammable electrolyte (due to high water content)
 - Electrolyte almost completely recyclable (ecology!, economy!)
 - Very long lifetime (>20 years)
 - Deep-discharge capable, robust
 - Future cost reduction in stack construction through standardization and mass production
- Disadvantages
 - Low energy density
 - Low cost reduction for vanadium electrolyte (at times rather cost increase)
 - Compared to other batteries a lot of auxiliary technology necessary (pumps etc.)

3. Redox-Flow Batterie

3.8 Kurzzusammenfassung / „Take aways“

1. Redox Flow Batterien sind bzgl. Leistung und Kapazität unabhängig skalierbar; ein häufiges (anwendungsabhängiges) Kapazitäts- zu Leistungsverhältnis ist bei 1:5 bis 1:10
2. Die Energiedichte des Elektrolyten ist mit ca. 20 Wh/L eher gering, daher werden stationäre (große) Anwendungen bevorzugt.
3. Häufigster Elektrolyt ist Vanadium
4. Der Stackaufbau ermöglicht größere Systeme (Kostenreduktion durch Scale-up) aber auch durch Massenproduktion (numbering up)
5. Die Speicherung in Elektrolyttanks ermöglicht zugleich große Kapazitäten
6. Vorteile:
 - nicht brennbarer Elektrolyt (wg. hohem Wasseranteil)
 - Elektrolyt nahezu vollständig recyclebar (Ökologie!, Ökonomie!)
 - Sehr lange Lebensdauer (>20 Jahre)
 - Tiefentladefähig, robust.
 - zukünftig Kostensenkung beim Stackbau durch Standardisierung und Massenproduktion
7. Nachteile
 - Geringe Energiedichte
 - Geringe Kostenreduktion beim Vanadium-Elektrolyten (zeitweise eher Kostensteigerung)
 - Vgl. viel Hilfsttechnik notwendig (Pumpen etc.)

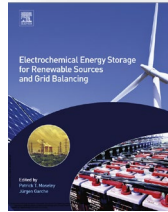
Weiterführende Literatur

Further Reading



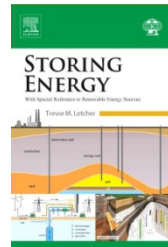
Michael Sterner, Ingo Stadler (Hrsg.); „Energiespeicher – Bedarf – Technologien – Integration“

- Kapitel 7.6: „Redox-Flow-Batterien“



Moseley, P.T.; Garch J. [Hrsg./Ed.]: „Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing“

- Chapter 17: „Redox Flow Batteries“



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

- Chapter 12: „Vanadium Redox Flow Batteries“

Weiterführende Literatur

Further Reading



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

- Kapitel 2.5: “Redox-Flow Speicher”








Siehe auch Moodle



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

Kapitel 4.3 „Technologien zur Speicherung in Form elektrochemischer Energie“

Siehe auch Moodle

†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 Share Alike (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 No Derivatives (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 Non Commercial (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 Non Commercial Share Alike (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 Non Commercial No Derivatives (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

Hochschule Düsseldorf
University of Applied Sciences
HSD

ISEA

Stromrichter-
technik und
Elektrische
Antriebe

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:



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

6. Redox flow battery

6.3 Structure

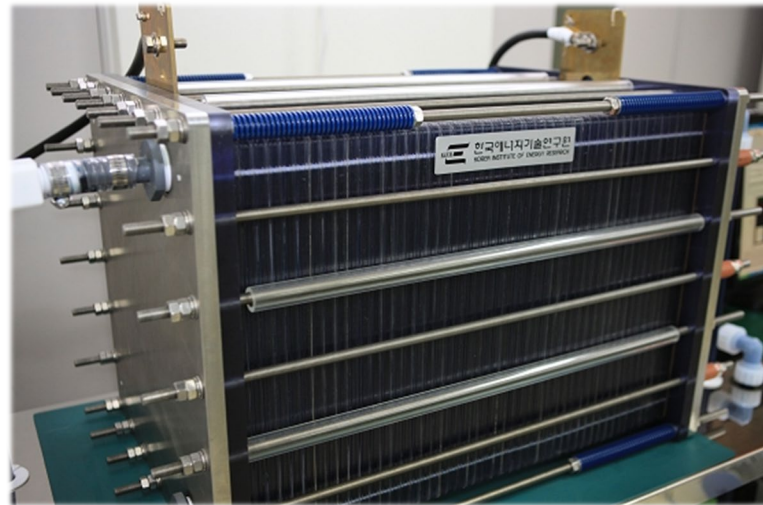
- Bipolar structure, i.e. "stacked" construction
- Cell separation by bipolar plates
- Half cell separation by membrane
- Structure according to "filter press" principle

"Overflow" approx. 5-fold, e.g. approx. 20% of the electrolyte is oxidized or reduced in each case, the rest goes back unchanged into the respective tank and is mixed.

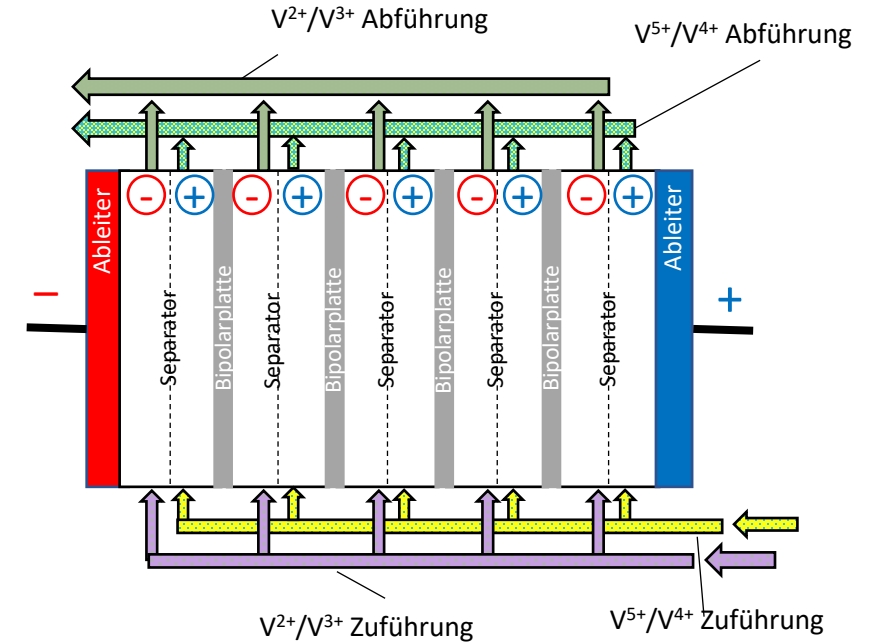
3. Redox-Flow Batterie

3.3 Aufbau - Stack

- Bipolarer Aufbau, d.h. „gestackte“ Bauweise
- Zelltrennung durch Bipolarplatten
- Halbzelltrennung durch Membran
- Aufbau nach „Filterpressen“-Prinzip
- Alle Zellen werden parallel durchströmt



Korean institute of energy research <http://www.kier.re.kr/>



„Überströmung“ bspw. 5-fach, d.h. es werden jeweils ca. 20% des Elektrolyten oxydiert bzw. reduziert, der Rest geht unverändert wieder zurück in den jeweiligen Tank und wird vermisch.