

# DATENBLATT

11.12.2014

## Einsatz von Nanomaterialien in der Energiespeicherung

### 1. Beschreibung der Anwendung

Eine nachhaltige Energieversorgung erfordert ein verstärktes Umsteuern hin zu erneuerbaren Energien. Bis zum Jahr 2050 sollen bei gleich bleibenden Anforderungen an die Versorgungssicherheit mindestens 60 Prozent des Bruttoendenergieverbrauchs in Deutschland aus erneuerbaren Energien gedeckt werden. Eine große Herausforderung ist die naturbedingt schwankende Leistungsabgabe vor allem der Wind- und Solarkraft. Um die Versorgung mit elektrischer Energie stets gewährleisten zu können, stehen verschiedene Flexibilitätsoptionen zur Auswahl, die dabei helfen, die Differenz zwischen Energieangebot und -nachfrage auszugleichen. Dazu gehört neben dem Netzausbau, dem Lastmanagement und dem Einsatz hochflexibler konventionelle Kraftwerke die Nutzung geeigneter Speicher. Energiespeicher umfassen ein breites Technik- und Anwendungsspektrum und werden entsprechend der gespeicherten Energieform klassifiziert (siehe Abbildung 1):

- Thermische Energie: Wärmespeicher;
- Chemische Energie: Akkumulator, Batterie, Redox-Flow-Zelle, Wasserstoff, Methan;
- Mechanische Energie: Schwungrad, Feder, Pumpspeicherkraftwerk;
- Elektrische Energie: Kondensator (Elektrotechnik), supraleitender magnetischer Energiespeicher (Radgen 2007).

Elektrizität lässt sich nur relativ aufwändig speichern. Sie muss zunächst in eine andere Energieform umgewandelt werden, was mit Verlusten verbunden ist. Je nach Speichertyp geht während der Energiespeicherung sowie bei der Zurückwandlung der gespeicherten Energie in Elektrizität weitere Energie verloren. Nanotechnische Innovationen tragen bereits heute zu verbesserter Energiewandlung, -speicherung und -übertragung bei. Zukünftig können nanotechnische Lösungsansätze (unter anderem durch gezielte Verwendung von Nanomaterialien<sup>1</sup>) im Energiesektor und speziell auch bei der Entwicklung innovativer Ansätze der Energiespeicherung eine herausragende Rolle spielen (Seitz et al. 2013). Die aktuelle Forschung und Entwicklung widmet sich insbesondere der Entwicklung und Verbesserung von wiederaufladbaren Energiespeichern. Batterien haben heute eine zentrale Bedeutung in vielen modernen Techniken und Anwendungen wie mobilen Telefonapparaten (Handy, Smartphone), Computern (Laptop, Tablet) und Elektrofahrzeugen. Im Bereich der mobilen Kommunikationstechnik besteht großes Interesse, immer kleinere und damit leichtere Batterien mit immer größeren Energiedichten zu fertigen. In allen mobilen Anwendungen der Energiespeicher werden niedrige Kosten und eine lange Haltbarkeit wesentliche Elemente des technischen Fortschritts sein.

<sup>1</sup> Nanomaterialien bestehen aus abgrenzbaren strukturellen Bestandteilen in einer Größenordnung von 1 – 100 Nanometern (1 nm = 10<sup>-9</sup> m) in mindestens einer Dimension (siehe auch die Empfehlung der Kommission vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU)). In der Umwelt kommen sowohl natürliche als auch anthropogen eingetragene Nanomaterialien vor. In der Nanotechnik werden technisch erzeugte Nanomaterialien genutzt.

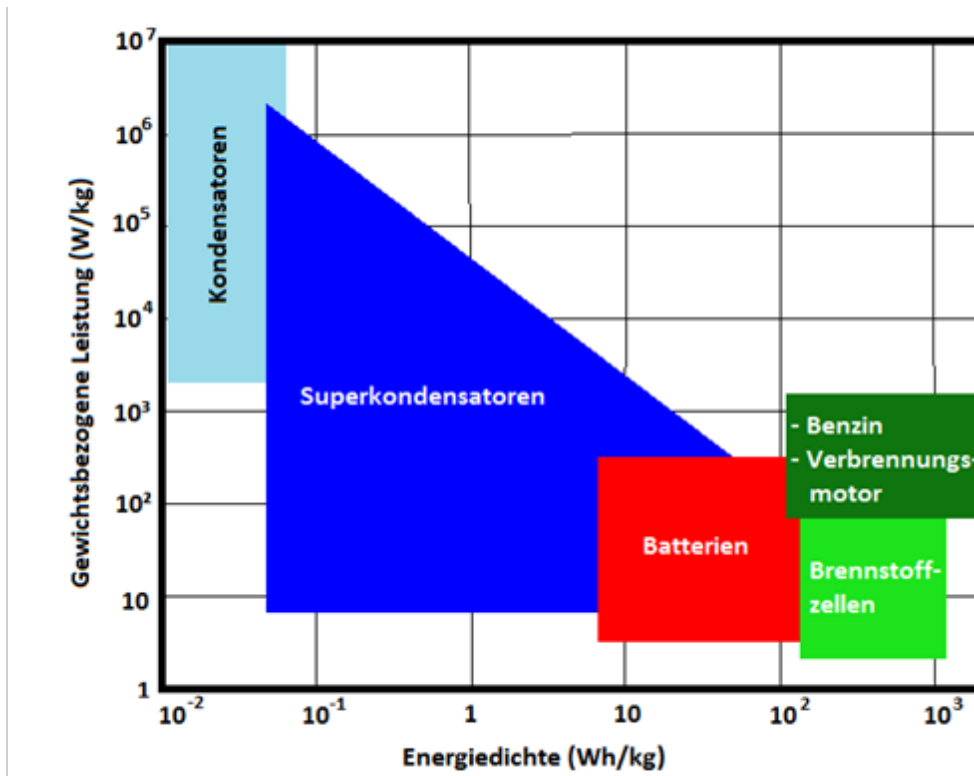
## Begriffsbestimmung: Batterie, Akkumulator, Kondensator

**Batterien** speichern elektrische Energie in Form von chemischer Energie. Alle Batterien arbeiten nach einem gemeinsamen Prinzip: Batterien bestehen aus zwei Elektroden, die zu einem Kreislauf verbunden sind: Die „positive Elektrode“ (Kathode) ist die Elektrode, die bei Anschluss der Batterie an einen Verbraucher Elektronen aufnimmt. Die „negative Elektrode“ (Anode) ist die Elektrode, die bei Betrieb Elektronen abgibt. Eine chemische Reaktion an der Anode bildet Elektronen während die chemische Reaktion an der Kathode Elektronen verbraucht. Die Reaktionen bilden den elektrischen Strom. Wieder aufgeladen wird eine Batterie durch einen umgekehrten Stromkreis, indem eine von außen angelegte Ladung die Elektronen in die entgegengesetzte Richtung zwingt. Die Batterie im elektrotechnischen Sinn beschreibt eine Kombination mehrerer gleichartiger galvanischer Zellen (Kombination aus den zwei Elektroden und einem Elektrolyten), die in Reihe oder parallel zusammengeschaltet sind und so chemische in elektrische Energie umwandeln. Ursprünglich umfasste der Begriff Batterie nur nicht wiederaufladbare Batterien (Primärbatterien). Diese eingeschränkte Definition ist heute sowohl umgangssprachlich als auch gesetzlich überholt. So versteht man heute unter Batterien sowohl Primär- als auch wiederaufladbare Sekundärzellen. Eine Sekundärzelle wird auch als **Akkumulator** oder **Akku** bezeichnet. Im technisch-wissenschaftlichen Rahmen wird wegen der Dominanz des Englischen für Akkumulator (englisch „rechargeable batteries“) der Begriff „wiederaufladbare Batterie“ oder „sekundäre Batterie“ verwendet. Da es in Batterien durch chemische Reaktionen während der Lade-Entladezyklen zu strukturellen Veränderungen der Elektrodenmaterialien kommt, ist die Zahl der Wiederaufladezyklen begrenzt.

Ein **Kondensator**, speziell der Elektrolytkondensator, ist ein elektrisches Bauelement, bei dem der Elektrolyt die Kathode und somit zweite Elektrode bildet. Die elektrische Energie speichert ein Kondensator in einem elektrischen Feld zwischen den Kondensatorplatten. Kondensatoren können ohne signifikante Materialveränderungen über mehrere Millionen Male geladen und entladen werden.

Abbildung 1:

## Vergleich der spezifischen Leistung mit der Energiedichte verschiedener Speicherformen<sup>2</sup> (nach Whittingham 2012)



<sup>2</sup> Gewichtsbezogene Leistung/spezifische Leistung (die Leistung bezeichnet die in einer Zeitspanne umgesetzte Energie); Energiedichte (Energie: Abrechnungseinheit für Strom: 1 kWh = 3,6·10<sup>6</sup> J).

## 1.1 Produkte und Zweck des Einsatzes von Nanomaterialien

Zu Anwendungs- und Entwicklungsbeispielen der Nanotechnik im Bereich Energiespeicher gehören (BMBF 2011):

- nanostrukturierte Elektrodenmaterialien und Separatoren für Superkondensatoren und Batterien,
  - optimierte Lithium-Ionen-Batterien für Automobilantriebe und stationäre Großspeicher durch Nanostrukturierung und Einsatz von Nanokompositen für Elektrodenmaterialien und Separator-/Elektrolytsysteme, Entwicklung neuer Batterietypen (Lithium-Luft, Lithium-Schwefel),
  - Kohlenstoffnanoröhren(CNT)-basierte Elektrodenmaterialien mit hohen Ladungskapazitäten für Superkondensatoren und Batterien,
- nanoporöse Adsorptionsspeicher u.a. auf Basis metallorganischer Käfigstrukturen für mobile Gasspeicher (Wasserstoff, Erdgas),
  - Wasserstoffspeicher auf Basis nanokristalliner Metallhydride.

Für auf Nanotechnik basierende Produkte aus der Energiespeicherbranche werden hohe Marktvolumina in den kommenden Jahren erwartet (siehe Tabelle 1):

Tabelle 1:

### Schätzung des Marktvolumens von nanotechnikbasierten Energiespeichern (aus Seitz et al. 2013)

| Marktsegment   | Weltweites Marktvolumen |                      | Jährliche Wachstumsrate |
|--|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Nano-optimierte Batterien  | 169 Mio. US\$ (2009)    | 1,1 Mrd. US\$ (2013) | 46%                     |
| Nano-optimierte Brennstoffzellen und Wasserstoffspeicher (Elektroden, Katalysatoren, Membrane, Nanomaterialien für die Wasserstoffproduktion und –speicherung) | 2 Mrd. US\$ (2008)      | Keine Angaben        | Keine Angaben           |
| Superkondensatoren   | 275 Mio. US\$ (2009)    | 713 Mio. US\$ (2014) | 21 %                    |

Die Einsatzbereiche für nanotechnikbasierte Energiespeicher werden vor allem in der Speicherung dezentral produzierter Energie sowie in der Elektromobilität gesehen: So wird die Speicherung von dezentral produzierter Energie (z.B. durch eine Kombination von Solaranlagen auf dem Dach und Speicherung in Privathaushalten oder in Firmen) in naher Zukunft an Bedeutung stark zunehmen. Insbesondere Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren werden dabei als wesentliche Zukunftstechniken betrachtet (Seitz et al. 2013).

Derzeitige Batterien sind für die großangelegte Umstellung des mobilen Verkehrs auf extern aufladbare Elektroautos noch immer zu schwer, zu groß und relativ teuer. Daher wird daran gearbeitet, wesentlich leistungsfähigere und leichtere Stromspeicher zu entwickeln und serienreif verfügbar zu machen. Lithium-Ionen-Batterien in Fahrzeugen mit verdoppelter Kapazität sollen bis 2020 serienreif zur Verfügung stehen (Pander 2014)<sup>3</sup>. Vollelektrische Fahrzeuge wird es zunächst nur in Nischenanwendungen oder für die Nutzung auf kurzen Strecken geben, solange bis eine Lösung – beispielsweise mit Hilfe der Nanotechnik – für die langen Aufladezeiten von Batterien (in der Regel mehrere Stunden) gefunden ist. Wenn die Aufladezeit eines elektrischen Autos auf ein annehmbares Maß verkürzt ist (dabei geht man von weniger als 10 Minuten Ladezeit aus), wird es einen Bedarf an entsprechender Infrastruktur geben (Walsh 2007).

<sup>3</sup> Gemeint ist, dass Batterien im Fahrzeug bei gleicher Größe, gleicher Masse und gleichen Kosten (im Mittel) in 2025 gegenüber 2014 eine doppelte Reichweite aufweisen können.

In den nächsten Abschnitten werden unterschiedliche Energiespeicherformen näher betrachtet:

- Lithium-Ionen-Batterie
- Lithium-Luft-Batterie / Natrium-Luft-Batterie
- Lithium-Schwefel-Batterie / Natrium-Schwefel-Batterie
- Gedruckte Batterie
- Superkondensator
- Nanokondensator
- Metallhydridspeicher.

#### 1.1.1 Lithium-Ionen-Batterie<sup>4</sup>:

Die aktuelle Forschung und Entwicklung widmet sich insbesondere den wiederaufladbaren Batterien auf Lithiumbasis. Diese Form der Batterie wird daher beispielhaft im Folgenden ausführlicher dargestellt. Lithium eignet sich für die Herstellung von Hochleistungsbatterien. Durch vergrößerte Elektrodenflächen und optimierte Separatoren lassen sich Energiedichten und Stabilität der Batterien erhöhen und damit neue Einsatzmöglichkeiten beispielsweise in Elektro- und Hybridfahrzeugen oder stationären Stromspeichern erschließen (BMBF 2011).

Lithium in Batterien hat eine Reihe von Vorteilen:

- seine hohe spezifische Ladung,
- sein stark negatives Normalpotenzial (-3,05 V),
- seine Stabilität in vielen organischen (und einigen anorganischen) Elektrolyten.

Lithium-Ionen-Batterien sind aktuell die am weitesten verbreiteten (wiederaufladbaren) portablen Energiespeicher: Fünf Milliarden Lithium-Ionen-Batterien kauften Verbraucher 2013 für die Verwendung in Laptops, Kameras, Mobiltelefonen und Elektrofahrzeugen (Van Noorden 2014). Damit sie sich für diese Verwendungen eignen, sollten die Batterien bei hoher Sicherheit und Verlässlichkeit eine hohe Spannung, eine hohe Kapazität und eine hohe Langlebigkeit aufweisen.

Lithium-Ionen-Batterien haben eine relativ hohe Energiedichte. Durch den Einsatz neuer Kathodenmaterialien (beispielsweise die Verbindung  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ ; NCA) konnte – innerhalb von zehn Jahren – die Energiedichte der Lithium-Ionen-Batterien nahezu verdoppelt werden. Je nachdem welches Subsystem der Lithium-Ionen-Batterien man betrachtet, erreichen sie aktuell Energiedichten von ca. 80 Wh/kg (Lithiumeisenphosphat; LFP) bis ca. 250 Wh/kg (NCA)(Whittingham 2012). Im Vergleich dazu besitzen Bleibatterien Energiedichten von ca. 40 Wh/kg.

Lithium-Ionen-Batterien weisen trotz hoher Spannungen eine insgesamt gute Stabilität auf. Bis 2017 könnte die Energiedichte auf 400 Wh/kg steigen (van Noorden 2014). Sie können weiterhin über eine ausreichende Formstabilität der Elektroden, hohe Werte für Zellspannung (Arbeitsspannung: 3,2 bis 3,7 Volt) und Zyklenzahl (bis über 5000 Zyklen) und einen unkomplizierten Zusammenbau der Zelle aus luft- und feuchtigkeitsbeständigen Verbindungen verfügen.

Die Lithium-Ionenbatterie besteht aus einem Elektrolyten, Kathode und Anode sowie einem Separator. Im Elektrolyten liegt Lithium in ionisierter Form vor, welches den Ladungstransport zwischen den Elektroden ermöglicht.

---

<sup>4</sup> „Lithium-Ionen-Batterie“ ist der Sammelbegriff für die im Stand der Technik gebräuchlichen Begriffe wie „Lithium-Ionen-Sekundärbatterie“, „Lithium-Ionen-Zelle“, „Lithium-Ionen-Akkumulator“. Ein Lithium-Ionen-Akkumulator besteht im Allgemeinen aus einer Serien- oder Reihenschaltung einzelner Lithium-Ionen-Zellen.

Während des Ladevorgangs wandern die Lithiumionen in Richtung Anode. Die Anode besteht typischerweise aus Graphit mit einer Kapazität von 370 Ah/kg. Weitere geeignete Materialien für die Anode sind Ruß, dotierter<sup>5</sup> Kohlenstoff und Fullere. Darüber hinaus sind sowohl nanostrukturierte Materialien (Nanodrähte, Nanostäbe, Nanoröhren und nanoporöse Partikel) als auch Nanokomposite (z.B. Kohlenstoffmatrix mit nanoskaligem Silizium oder Zinn) in Anwendung oder in der Entwicklung (Seitz et al. 2013). Grundsätzlich können alle Materialien verwendet werden, die in der Lage sind, Lithium in ihre Kristallstruktur einzulagern. Derartige Elektroden ermöglichen eine Kapazität von 700 Ah/kg (Whittingham 2012).

Die Lithiumionen wandern während des Entladevorgangs in Richtung Kathode. Als Kathodenmaterial wird derzeit noch vorrangig Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) verwendet. Aus ökonomischen<sup>6</sup> und ökologischen Gründen werden zunehmend neue Materialien eingesetzt. Hierzu zählen Nanomaterialien aus Phosphaten von Übergangsmetallen ( $\text{LiXPO}_4$  mit  $X = \text{Mn, Fe, Co}$  oder  $\text{Ni}$ ; besonders bevorzugt sind Lithiummanganphosphat, Lithiumkobaltphosphat, Lithiumeisenphosphat (LFP)<sup>7</sup>). Durch den Einsatz in ihrer nanopartikulären Form kann eine Reduktion der Menge des Einsatzmaterials ermöglicht werden. Außerdem kann durch eine Nanostrukturierung der Kathode deren Oberfläche vergrößert werden, dies führt zu einer verbesserten Energiespeicherung und Stabilität der Ladezyklen.

Separatoren spielen in allen Batterien eine Schlüsselrolle. Sie ermöglichen den freien Fluss der Ionen zwischen den Elektroden und schützen die Batterie vor einem inneren Kurzschluss und Überhitzung. Der Separator besteht aus einem Vlies aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern<sup>8</sup>, das ein- oder beidseitig mit einem ionenleitenden anorganischen Material<sup>9</sup> beschichtet ist. Vorzugsweise werden die Vliese aus Nanofasern der verwendeten Polymere gefertigt. Diese Vliese weisen eine hohe Porosität unter Ausbildung geringer Porendurchmesser auf. Das ionenleitende Material besteht aus Partikeln mit einem größten Durchmesser unter 100 nm. Eine hohe Reißfestigkeit und eine gute Biegsamkeit des Separators führen zudem dazu, dass sich dieser den auftretenden Veränderungen der Geometrien der Elektroden anpasst, ohne beschädigt zu werden.

### 1.1.2. Lithium-Luft-Batterie / Natrium-Luft-Batterie

Lithium-Luft-Batterien befinden sich aktuell noch in der Forschung und besitzen theoretisch eine hohe spezifische Energiedichte. Für Lithium-Luft-Batterien sind Energiedichten wie in einem Benzinmotor vorstellbar, also zehnmal mehr als bei heutigen Batterien. Lithium-Luft-Batterien nutzen atmosphärischen Sauerstoff: Beim Entladen wird Lithium zu Lithiumoxid oxidiert, wobei Energie frei wird; beim Aufladen der Batterie wird unter Rückbildung der Lithiumanode der Sauerstoff zurück in die Atmosphäre entlassen. Vorteil dieser Methode ist, dass die Kathode (hier Sauerstoff) nicht zum Gewicht oder Volumen der Batterie beiträgt. Nanostrukturierte Materialien sind bei diesen Batterien für die Struktur der Kathode (meist Kohle) und die Separatormembran wesentlich, um den Durchtritt von Sauerstoff zu erlauben und gleichzeitig den von Feuchtigkeit zu verhindern

(Kraytsberg und Ein-Eli 2011). Der entscheidende Nachteil einer Lithium-Luft-Batterie ist, dass eine Aufladung in einem Elektroauto sehr teuer wäre, so dass dieser Batterietyp wahrscheinlich für diese Anwendung nicht in Frage kommen wird (van Noorden 2014). Daher geben Experten der Entwicklung von Natrium-Luft-Batterien größere Chancen: Die zu erwartende Energiedichte ist fünfmal höher als bei Lithium-Ionen-Batterien der

5 Durch eine Dotierung werden Fremdatome in ein Grundmaterial eingebracht. Die eingebrachte Menge ist dabei sehr klein im Vergleich zum Grundmaterial (zwischen 0,1 und 100 ppm). Hierdurch verändert sich die Eigenschaft des Grundmaterials, z.B. die elektrische Leitfähigkeit.

6 Beispielsweise lässt sich Eisenphosphat deutlich billiger herstellen als Kobaltoxid. Kobalt wird nur in wenigen Ländern abgebaut, was ggf. zu enormen Preisschwankungen infolge von Rohstoffspekulationen führen kann. Rohstoffe für Eisenphosphat sind dagegen weltweit leichter verfügbar.

7 Lithiummetallphosphate können gegenüber Lithiummetall ein hohes Redoxpotenzial aufweisen. Für Lithiummanganphosphat ist ein Wert von 4,1 V, für Lithiumkobaltphosphat ein Wert von 5 V bekannt.

8 Die Polymerfasern bestehen aus sehr unterschiedlichen Polymeren wie beispielsweise Polyacrylnitril, Polyolefin oder Polyester. Bevorzugte Polyester sind Polyethylenterephthalate.

9 Das ionenleitende anorganische Material ist eine Verbindung aus der Gruppe der Oxide, Phosphate, Sulfate, Titanate, Silikate, Aluminiumsilikate eines der Elemente Zirkon, Aluminium, Silizium oder Lithium.

heutigen Generation, dazu ist Natrium als wichtige Komponente der Batterie preiswerter als Lithium. Bislang erreichen Batterien dieses Systems jedoch erst 100 Ladezyklen (van Noorden 2014).

### 1.1.3. Lithium-Schwefel-Batterie / Natrium-Schwefel-Batterien

Die Lithium-Schwefel-Batterie ist ein erfolgversprechender Batterietyp. Im Gegensatz zu den Lithium-Ionen-Batterien der heutigen Generation können diese eine zwei- bis fünfmal höhere Energiedichte erreichen. Darüber hinaus sind die für die Herstellung der Batterie benötigten Komponenten preiswerter. Lithium-Schwefel-Batterien stehen kurz vor der Markteinführung und werden dann voraussichtlich eine Energiedichte von rund 500 Wh/kg haben (van Noorden 2014). In Lithium-Schwefel-Batterien besteht die Anode aus reinem Lithium, das sowohl als Elektrode als auch der Erzeugung von Lithiumionen dient. Die Kathode besteht aus Schwefel. Beim Entladevorgang löst sich Lithium an der Anode auf und bildet an der Kathode mit Schwefel Lithiumsulfid. Beim Ladevorgang wird das entstandene Lithiumsulfid reduziert und Lithium an der Anode gebildet. Um einen vorschnellen Abbau der Schwefelelektrode zu verhindern, wird diese mit nanoskaligem Kohlenstoff wie z.B. Graphen<sup>10</sup>(Liu 2014) beschickt. Daneben gibt es auch Versuche, diese Batterien mit Kohlenstoffnanoröhren (CNT) zu optimieren. Weitere Optimierungsvarianten verwenden unterschiedliche Elektrolyte und verschiedene Zusammensetzungen der Anode: So werden besonders Silizium und Zinn als Anodenmaterialien vorgeschlagen, die die Zyklisierbarkeit verbessern sollen. Der Vorteil der Lithium-Schwefel-Batterie gegenüber vielen anderen Lithium-Ionen-Batterien ist der Verzicht auf knappe, teure, umwelt- und gesundheitsgefährdende Schwermetalle wie Kobalt oder Nickel. Schwefel ist für die Umwelt unbedenklich, allerdings sind die bei der Entladung entstehenden Lithiumsulfide giftig, sie reagieren mit Säuren zu giftigem Schwefelwasserstoff. Auch deswegen müssen die Zellen dicht geschlossen werden.

Weitere Entwicklungsarbeiten zielen darauf ab, Natrium statt Lithium einzusetzen, da Natrium eine höhere Verfügbarkeit hat. Die Energiedichten der Batterien mit Natrium als Anodenmaterial sind jedoch geringer. Vorstellbar ist daher der Einsatz in stationären Anwendungen, da bei diesen das Kostenkriterium und die Zyklenstabilität die Entscheidungsmerkmale sind.

### 1.1.4. Gedruckte Batterie

Eine weitere für die Energiespeicherung relevante Technik ist das Drucken elektronischer Bestandteile mit speziellen Tinten auf verschiedene Substrate (*Printed Electronics*). Da diese Tinten aus einer Dispersion metallischer Nanomaterialien bestehen, wird dieses Verfahren zur Nanotechnik gezählt. Die Tinten verfügen über gute leitende Eigenschaften und sind als Stromleiter schon weitverbreitet in der Anwendung. MOD-Tinten (Metall-organische Dekompositions-Tinten) verklumpen die Spritzdüsen nur in geringem Ausmaß. Die verwendeten Metalle sind Silber, Kupfer, Aluminium und Nickel. Ein weiterer Tintentyp besteht aus Metalloxiden, meist Zinkoxid. Diese sind transparent und stabil gegenüber Oxidierung. Organische Leiter und Metalle können als Elektroden genutzt werden und so das teure Indium-Zinn-Oxid (ITO) ersetzen. Gedruckte Batterien haben noch eine sehr geringe Kapazität. Experten erwarten, dass diese in naher Zukunft erhöht wird und dass diese Technik in ultradünnen, flexiblen und wiederaufladbaren Batterien angewendet wird.

### 1.1.5. Superkondensator

Ein Superkondensator überbrückt die technische Lücke zwischen Kondensator und Batterie. Wie in der Batterie dient der Elektrolyt als leitfähige Verbindung zwischen zwei Elektroden. Superkondensatoren haben unter den Kondensatoren die höchsten Kapazitätswerte pro Bauelement (etwa 10.000-fach größer als die von herkömmlichen Kondensatoren).

---

<sup>10</sup> Graphen ist ein zweidimensionales Netzwerk aus Kohlenstoff-Sechsecken

Superkondensatoren für die Speicherung elektrischen Stroms unterscheiden sich von aktuell gängigen Batterien (bspw. Lithium-Ionen-Batterien) im Wesentlichen durch folgendes Charakteristikum: Sie lassen sich sehr viel schneller laden und entladen. Die Speicherkapazität von Superkondensatoren ist im Allgemeinen noch sehr gering. Demzufolge stehen den hohen Leistungsdichten geringe Energiedichten gegenüber. Aufgrund der

niedrigen Zellspannungen der Superkondensatoren ist daher eine Reihenschaltung einer großen Anzahl von Elementen erforderlich, um die gewünschten Spannungen zu erzielen (Radgen 2007). Die aktuelle Forschung zielt besonders auf die Erhöhung sowohl der Leistung als auch der Energiedichte ab. Dabei sollen die Herstellungskosten gesenkt und umweltfreundliche Materialien eingesetzt werden.

Superkondensatoren werden bereits in elektrischen Fahrzeugen angewandt, um beispielsweise den Entladeprozess der Batterien zu verbessern oder um in regenerativen Bremssystemen große Mengen an Energie sehr schnell zu speichern. Batterien wären für diese Anwendungen – mit gewünschten schnellen Leistungsaufnahmen/-abgaben – nicht geeignet. Die Lebensdauer der Superkondensatoren kann bis zu 80.000 Zyklen betragen, wobei dies stark von der Temperatur und Spannungsbeanspruchung abhängt.

Nanotechnische Lösungen sollen dazu beitragen, die elektrische Speicherfähigkeit hochkapazitiver Kondensatoren gegenüber herkömmlichen Kondensatoren deutlich zu erhöhen, so dass sie mit Batterien konkurrieren können. Für die Anwendung werden als Hauptmaterialien Kohlenstoffe, Metalloxide und leitende Polymere untersucht, wobei insbesondere mit Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT, MWCNT) Fortschritte erzielt werden (Seitz 2013). Graphen spielt ebenfalls eine wachsende Bedeutung, da dieses Material bedeutende theoretische und praktische Bedeutung hat: verhältnismäßig geringe Produktionskosten in der Massenproduktion, eine große Oberfläche, exzellente Leitfähigkeit und Kapazität. Entwicklungen mit Graphen erzielen eine theoretische spezifische Kapazität<sup>11</sup> von 550 Fg<sup>-1</sup>, wobei bisher Werte von 200-300 Fg<sup>-1</sup> erzielt werden konnten. Im Vergleich dazu erreicht ein herkömmlicher Kondensator mit aktiviertem Kohlenstoff eine spezifische Kapazität von 100 Fg<sup>-1</sup> (Liu 2014).

Weiterhin stehen beispielsweise flexible (biegsame) Superkondensatoren vor der Markteinführung, die durch den Einsatz von nanoporösen Nickelfluoridschichten (NiF<sub>2</sub>) auf thermoplastischen Kunststoffen ganz auf Lithium verzichten können. Wegen ihrer großen Oberfläche können sie viel Strom speichern (maximale Dichte der Kapazität 66 mF/cm<sup>2</sup>, Energiedichte 384 Wh/kg, Stromdichte 112 kW/kg) und zeigen keinen Abbau der Porenstruktur über 10.000 Lade-/Entladezyklen (Yang et al. 2014).

#### 1.1.6. Nanokondensator

Nanokondensatoren sind elektrische Kondensatoren, deren trennbare Einzelstrukturen im Aufbau kleiner als 100 nm sind. Sie befinden sich zurzeit noch in der Forschung. Eine der derzeitigen Entwicklungen beschäftigt sich mit der Herstellung einer Anordnung von Nanoröhren, die elektrisch untereinander verbunden sind, so dass sich daraus ein hochkapazitiver Gesamtkondensator ergibt. Weitere Forschungsarbeiten untersuchen unter anderem neue Oberflächenstrukturierungen der Elektroden. So lässt sich mit Hilfe einer nanoporösen hochgeordneten Aluminiumoxidschicht, die mit leitfähigen Titanitrid (TiN) beschichtet ist, die Leistungsdichte eines Nanokondensators um mehr als das Zehnfache gegenüber Elektrolytkondensatoren vergrößern (Banerjee et al. 2009).

Weitere Untersuchungen zur Optimierung der Kapazität und zu praktischen Fragen, wie die der Verkapselung, laufen derzeit. Vor allem die preisintensiven Herstellungskosten verhindern zurzeit noch einen raschen Einsatz der Nanokondensatoren.

---

<sup>11</sup> Die elektrische Kapazität wird in Farad gemessen. Ein Farad (1 F) ist diejenige Kapazität, die beim Anlegen einer Spannung von 1 Volt eine Ladungsmenge von 1 Coulomb (1 C = 1 As) speichert.

### 1.1.7. Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellen

Große Hoffnungen für den Fahrzeugantrieb der Zukunft knüpft man an Wasserstoff als Energieträger. Insbesondere Wasserstoff ist für die Brennstoffzellentechnik geeignet<sup>12</sup>: Wasserstoff ist nahezu unendlich verfügbar, hat eine sehr hohe Energiedichte (gewichtsbezogen z. B. dreimal so hoch wie Benzin) und verbrennt ohne schädliche Emissionen. Mehrere Automobilfirmen forschen zum Teil bereits seit über zwanzig Jahren mit staatlicher Förderung an Fahrzeugen, deren Treibstoff Wasserstoff ist.

Im Gegensatz zur Batterie muss bei der Brennstoffzelle ständig „energiereiche“ Substanz, zum Beispiel reiner Wasserstoff bei der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle, nachgefüllt werden. In der Brennstoffzelle werden Elektronen, die während der elektrochemischen Reaktion vom Wasserstoff an Sauerstoff abgegeben werden, in einen äußeren Stromkreis gezwungen, der nun einen Motor und Ähnliches antreiben kann. Als Reaktionsprodukt entsteht in Wasserstoffbrennstoffzellen schließlich reines Wasser.

Es wird heute eher für unwahrscheinlich gehalten, dass mit Wasserstoff betriebene Fahrzeuge in den kommenden 10 bis 15 Jahren einen bedeutenden Beitrag zur Verringerung der Treibhausgasemissionen leisten werden. Die Kosten für die Brennstoffzellen, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in elektrischen Strom umgewandelt werden kann, sind hoch. Für die Erzeugung von Wasserstoff ist Energie notwendig, sowohl zur Abtrennung des Wasserstoffs vom Kohlenstoffanteil fossiler Treibstoffe, als auch zur Trennung des Wasserstoffs vom Sauerstoff des Wassers. Die Speicherung von Wasserstoff kann als stark komprimiertes Gas, als kryogenes Gas oder gebunden an Feststoffe erfolgen. Um Wasserstoff zu verflüssigen, muss er auf 253°C gekühlt werden, was 30 bis 40 Prozent des Energiegehalts von Wasserstoff ausmacht (Seitz et al. 2013).

Gepresster und verflüssigter Wasserstoff bedeutet weiterhin eine Explosionsgefahr bei unentdeckten Leckagen. Daher werden aktuell zusätzliche Varianten zur Speicherung des Wasserstoffs entwickelt und gefertigt. Forscher wollen zu diesem Zweck nanostrukturierte Materialien nutzen, die große Mengen an Wasserstoff auf engstem Raum speichern. Hierfür finden Speichersubstanzen wie Ammoniumborane aber auch CNTs, Metallhydride oder Metalllegierungen mit Titan, Eisen oder Nickel Einsatz, an die der Wasserstoff physikalisch oder chemisch reversibel gebunden wird und so das Risiko einer Explosion eindämmen. Durch den Einsatz von Nanowürfeln aus metallorganischen Verbindungen, die mit einem dichten Netzwerk aus nanometerkleinen Poren durchzogen sind, kann eine sehr große Oberfläche zur Speicherung zur Verfügung gestellt werden. Der Wasserstoff kann über Wärmezuführung, elektrisch oder chemisch freigesetzt werden. Aufgrund der metallischen Bindung handelt es sich um einen sehr sicheren Speicher mit geringen Speicherverlusten. Insgesamt sind die Wirkungsgrade eines Wasserstoffspeichersystems derzeit jedoch bei etwa 29 % noch sehr niedrig. Langfristig hofft man, diesen Systemwirkungsgrad auf bis zu 46 % steigern zu können (Radgen 2007). Die Vorteile der Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden liegen in der kostengünstigen und sicheren Speicherung des Wasserstoffs (durchschnittlicher Arbeitsdruck < 10 bar) und der Handhabung bei Raumtemperatur. Durch die abwechselnden Be- und Entladezyklen wird das Speichermaterial selbst nicht verbraucht. Es entstehen somit keinerlei Abfallprodukte und ein solcher Tank kann für lange Zeit betrieben werden.

## 1.2 Freisetzung von Nanomaterialien bei der Verwendung

Bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der Energiespeicher ist nicht mit einer Freisetzung der Nanomaterialien zu rechnen, da diese in der Regel als Nanokomposite vorliegen, die im Speichersystem eingeschlossen sind. Die Nanomaterialien sollen zudem die Energiespeicher sicherer und haltbarer machen, sodass auch das Explosionsrisiko gegenwärtiger Energiespeicher wie Lithium-Ionen-Batterien vermindert würde. Die Sammlung/Rücknahme verbrauchter Energiespeicher muss durch ein geregeltes Rücknahmesystem gewährleistet sein, um so die Speicher einer sicheren und effizienten Behandlung und Verwertung zuzuführen. Bei sachgemäßer

<sup>12</sup> Die Nutzung von Wasserstoff ist nicht nur für Brennstoffzellen relevant ist. Wasserstoff (bzw. Methan) ist ein wichtiger Baustein in unseren langfristigen Szenarien, etwa zum Treibhausgasneutralen Deutschland 2050, in denen er durch Power to Gas allen Sektoren zur Verfügung steht, nicht nur dem Verkehr.



Entsorgung der Energiespeicher ist für Nanomaterialien wie auch für die weiteren Komponenten eine nennenswerte Freisetzung aus dem Produkt nicht zu erwarten. Im Falle nicht sachgemäßer Entsorgung ist – infolge von Alterungsprozessen wie Verwitterung – eine Freisetzung nicht auszuschließen.

## 2 Umwelt- und Gesundheitsaspekte

### 2.1 Umweltentlastungspotenzial

Die Nutzung von Nanomaterialien in Energiespeichern erfolgt im Allgemeinen nicht vordergründig mit dem Ziel, eine Umweltentlastung herbeizuführen. Vielmehr ist die Entwicklung eines energieeffizienten Systems das maßgebende Ziel. Frühe Lebenszyklusanalysen zeigen, dass die ökologischen Belastungen, insbesondere bei der Herstellung der Nanomaterialien, oft größer sind als bei konventionellen, nicht-nanoskaligen Materialien (Illuminato and Miller 2010). Der Energiebedarf und damit die Umweltbelastung für synthetische Nanomaterialien können sehr hoch sein: Bekanntlich gehört die Herstellung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT) mit zu den energieintensivsten Prozessen (Energieverbrauch für CNT bis zu 100.000 MJ/kg; Graphen je nach Herstellungsverfahren 500 bzw. 1000 MJ/kg, Arvidsson et al. 2014, Kim and Fthenakis 2013). Die Herstellung von Nanomaterialien geht zudem mit einem hohen Verbrauch an Wasser und Lösemitteln sowie einer erheblichen Menge potenziell gefährlicher Stoffe als Nebenprodukte einher (Illuminato and Miller 2010). Auf der anderen Seite zeigt das Beispiel der erhöhten Haltbarkeit von Lithium-Ionen-Batterien, die mit Keramikseparatoren als nanoskaliger Komponente ausgestattet sind, durch den verringerten Bedarf des Austauschs eine Umweltentlastung. Zudem können durch die stark verminderte Explosionswahrscheinlichkeit Sicherheitsmaßnahmen, wie Wärmeableitkapazitäten oder Explosionsdämmung, verringert werden. Allerdings kann die Herstellung von Batterien mit solchen Keramikseparatoren, im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien, zu einer Erhöhung des Energiebedarfs führen (Zhang, 2007).

Im Rahmen einer im Auftrag des Umweltbundesamts (UBA) durchgeführten Fallstudie erfolgte eine vergleichende Untersuchung von konventionellen Antriebssystemen und neuen Systemen mit Hybridantrieb im öffentlichen Personennahverkehr (ÖPNV). Insbesondere wurden die zu erwartenden Umweltentlastungspotenziale durch nanotechnikbasierte Lithium-Ionen-Batterien untersucht (Steinfeldt et al. 2010). Die Fallstudie verglich den Einsatz neuer Hybridantriebe in Bussen unter Verwendung einer Nickel-Metallhydrid-Batterie bzw. einer nanotechnikbasierten Lithium-Ionen-Batterie mit einem konventionellen System (dieselbetriebener Stadtbus). Der serielle Hybridantrieb mit der Lithium-Ionen-Batterie erlaubt ein abgasfreies Fahren im reinen Batteriebetrieb auf kurzen Strecken. Für den Hybridbus mit Lithium-Ionen-Batterie wurde je nach Gewicht (400 kg bzw. 240 kg) und Lebenszeit (6 bzw. 10 Jahre) eine Kraftstoffeinsparung von 15 bis 25 Prozent ermittelt. Hieraus resultiert ein geringerer Treibhauseffekt<sup>13</sup>: Der verringerte Kraftstoffverbrauch übertrifft den Mehraufwand, der durch die Herstellung des Hybridsystems entsteht (Steinfeldt et al. 2010). Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die in der Studie gewonnenen Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da

zum Zeitpunkt der Studie (2008/2009) noch keine Daten aus der großindustriellen Fertigung von Lithium-Ionen-Batterien zur Verfügung standen und die genutzten Daten auf Abschätzungen beruhen. Für eine ökobilanzielle Bewertung wären aktuelle belastbare Daten nötig.

Je höher der Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung sein wird, desto wichtiger wird die Weiterentwicklung der Stromspeichertechniken. Maßgeblich für die Umweltfreundlichkeit von Energiespeichersystemen sind der Wirkungsgrad und die Entsorgung am Ende der Nutzungsphase. Gerade aufgrund der häufig in chemischen Energiespeichern zum Einsatz kommenden schädlichen Stoffe ist der Entsorgung der Systeme besonderes Augenmerk zu widmen (Radgen 2007). Die jeweiligen Anforderungen an die Entsorgung sind im Batteriegesetz festgelegt (siehe auch Abschnitt 3).

<sup>13</sup> Im Vergleich zum dieselbetriebenen Stadtbus bei einer Kilometerleistung von 240.000 km in sechs Jahren (Treibhauspotenzial: 279 Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente) ergibt sich eine Minderung des Treibhauspotenzials für einen Hybridbus (Treibhauspotenzial: 213 Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente) von bis zu 66 Tonnen CO<sub>2</sub>-Äquivalente.

Zu beachten ist, dass durch einen vermehrten Einsatz von Nanomaterialien in Verbraucherprodukten Effekte auftreten können, die unter Umständen die in Aussicht gestellten Umweltvorteile solcher Nanoprodukte konterkarieren können. Beispielsweise kann der Einsatz von Platin in nanopartikulärer Form Materialbedarf und Kosten für Brennstoffzellen verringern. Durch den verringerten Preis kann sich allerdings eine höhere Nachfrage ergeben, die wiederum zu einer höheren Produktion und damit verstärkter Nutzung von Ressourcen und höherer Emission führt (sogenannter Rebound-Effekt). Schätzungen ergeben, dass durch Ausstattung und Betrieb von 500 Millionen Fahrzeugen mit solchen Brennstoffzellen das eingesetzte Platin über die Abgase in einem solchen Maße emittiert werden würden und somit für eine Weiternutzung unwiederbringlich verloren gingen, so dass die weltweiten Vorräte an Platin innerhalb von 15 Jahren verbraucht sein würden (Illuminato and Miller 2010).

## 2.2 Umweltauswirkungen

Nanomaterialien, die in neuartigen Energiespeichern Einsatz finden, sind u.a. Graphen und CNTs. Eine Freisetzung dieser Nanomaterialien könnte ggf. während des Produktionsprozesses oder bei unsachgemäßer Verwendung und/oder Entsorgung erfolgen.

Kohlenstoffbasierte Nanomaterialien sind unter normalen Umweltbedingungen schwer abbaubar (Flores-Cervantes et al. 2014). Einige Studien konnten zeigen, dass unter oxidativen Bedingungen ein enzymatischer Abbau von CNTs erfolgen kann. Nicht funktionalisierte CNTs sind dabei schwerer degradierbar als CNTs mit einer Oberflächenfunktionalisierung (Allen et al. 2008 und 2009, Zhao et al. 2011). Aufgrund ihrer komplexeren Struktur wird angenommen, dass der Abbau mehrwandiger CNTs schwerer ist als der Abbau einwandiger CNTs (Russier et al. 2011).

CNTs können von wirbellosen Tieren und Wirbeltieren aufgenommen und zum größten Teil auch wieder ausgeschieden werden – insbesondere in Anwesenheit von CNT-freiem Futter (Jackson et al. 2013). Für Fische gibt es auch Hinweise, dass CNTs zu einem signifikanten Anteil im Organismus zurückbleiben können (Schäffer 2011). Zudem sind CNTs in der Lage, Pflanzengewebe zu penetrieren (Wild and Jones 2009). Auch Graphen kann von wirbellosen Tieren wie Flohkrebse aufgenommen, aber nicht vollständig ausgeschieden werden. Eine Weitergabe des akkumulierten Graphens an die Nachkommen wird diskutiert (Guo et al. 2013). CNTs, Graphen und auch Graphenoxid sind in der Lage mit organischen Schadstoffen zu interagieren und so ihren Transport in der Umwelt zu beeinflussen (Farre et al. 2009, Apul et al. 2013, Qi et al. 2014). Das könnte bewirken, dass organische Schadstoffe in Anwesenheit von kohlenstoffbasierten Nanomaterialien verstärkt bioverfügbar sind.

Die verfügbaren Daten zur potenziellen Umwelttoxizität von kohlenstoffbasierten Nanomaterialien sind unzureichend und nur schwer vergleichbar. Schädigende Wirkungen durch CNTs wurden bislang u. a. für Bakterien, Algen, Pflanzen, Flohkrebse und Fische untersucht (Jackson et al 2013). Das Ausmaß der Ökotoxizität von CNTs ist abhängig von der Art (einwandig, mehrwandig), Länge, Durchmesser, Funktionalisierung des Kohlenstoffgitters als auch eventuell vorhandener Verunreinigungen. Die Mechanismen der toxischen Wirkung sind dabei unterschiedlich (z.B. Bildung von Sauerstoffradikalen, durch Abschattung bedingte verminderte Photosyntheseleistung, Beeinflussung des Fraßverhaltens (Long et al. 2012, Schwab et al. 2011, Zhu et al. 2009, Jackson et al. 2013)). Informationen zur Wirkung von Graphen und Graphenoxiden in der Umwelt sind derzeit noch sehr limitiert und bislang auf Algen, Bakterien, Flohkrebse und Fischembryonen beschränkt. Graphenoxid wirkt bakterientoxisch und auch für Graphen konnten toxische Wirkung auf Leuchtbakterien, aber auch Grünalgen nachgewiesen werden (Pretti et al. 2014).

Die bislang in ökologischen Labortestsystemen ermittelten ökotoxisch wirkenden Konzentrationen an CNTs liegen derzeit weit oberhalb der aktuell modellierten, in der Umwelt zu erwartenden Konzentrationen (Gottschalk

et al. 2013). Identisches ist für Graphen zu erwarten. Demnach wäre derzeit, bei sachgemäßer Anwendung und Entsorgung, von keinem Umweltrisiko durch diese Nanomaterialien auszugehen. Diese Einschätzung des potenziellen Umweltrisikos gilt es allerdings in Anbetracht der steigenden Einsatzbereiche und -mengen und im Einklang mit neu generiertem Wissen zu Umweltexposition und -effekten periodisch zu aktualisieren.

### 2.3. Gesundheitliche Auswirkungen

CNTs werden als Fasern unterschiedlicher Länge und unterschiedlichen Durchmessers, ein- oder mehrwandig, gestreckt oder in verknäuelter Form und mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften hergestellt. Es gibt Hinweise, dass lange, rigide Fasern nach dem Einatmen asbestartige Wirkungen, wie die Entwicklung von Tumoren (Mesotheliomen), hervorrufen können (Poland et al. 2008, Takagi et al. 2008 und 2012, Sakamoto et al. 2009, Xu et al. 2012). Eine vergleichende Übersicht über die Lungentoxizität von CNTs und Asbest findet sich bei Donaldson et al. (2013).

Die im Auftrag des UBA durchgeführte Auswertung von Inhalationsstudien und von Studien mit intratrachealer Verabreichung von einwandigen (SWCNTs) und mehrwandigen (MWCNTs) an Nagern belegt, dass die Gruppe der CNTs ein breites Toxizitätsspektrum aufweist und dass neben der Faser-Form zusätzliche Aspekte toxizitätsbestimmend sind (Schröder et al. 2014).

Eine ebenfalls im Auftrag des UBA durchgeführte Kurzzeitinhalationsstudie an Ratten mit definierten MWCNTs führte einen Tag nach Exposition zu einer entzündlichen Reaktion; dieser Effekt war nach 28 Tagen wieder verschwunden. Mittels eines hochauflösenden Lichtmikroskops wurden einzelne MWCNTs in Leber und Nieren und im Pleuraspalt nachgewiesen. Damit ist belegt, dass die Fasern nach Inhalation nicht lokal in der Lunge verbleiben, sondern in die Pleura (Brustfell) und andere Gewebe/Organe wandern können (Bellmann et al. 2014). Für Mäuse wurde nach einmaliger Inhalation von  $30 \text{ mg/m}^3$  MWCNTs über 6 Stunden ebenfalls ein extrapulmonaler Transport der Fasern gezeigt (Rymann-Rasmussen et al. 2009). Ob bestimmte CNTs das Potenzial haben, Tumore der Pleura zu induzieren, muss im Einzelfall durch Langzeituntersuchungen abgeklärt werden. Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Verbundprojektes („CarboTox“) sollten in-vitro-Screening-Verfahren erarbeitet werden, die eine erste Einschätzung bezüglich einer möglichen krebserzeugenden Wirkung von CNTs erlauben. Das Vorhaben ist abgeschlossen, die Ergebnisse sind derzeit aber noch nicht publiziert. Die Graphene sind humantoxikologisch noch nicht ausreichend untersucht. Als wesentliche Faktoren, die für die Toxizität eine Rolle spielen, werden die Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies, die Adsorption von Stoffwechsel-relevanten Molekülen sowie die Interaktion mit Lipiden von Zellmembranen diskutiert. Übersichten über den derzeitigen Erkenntnisstand finden sich bei Guo und Mei (2014) sowie Bianco (2013).

In einer vergleichenden Kurzzeitstudie an Ratten zur Inhalationstoxizität von Graphen und MWCNTs wurden Anzeichen für Entzündungsreaktionen für das ausgewählte Graphen bei Expositionskonzentrationen von  $10 \text{ mg/m}^3$  und für die ausgewählten MWCNTs bei  $0.5 \text{ mg/m}^3$  festgestellt. Mikrogranulome wurden für das ausgewählte Graphen bei  $10 \text{ mg/m}^3$  und für die ausgewählten MWCNTs bei  $2.5 \text{ mg/m}^3$  beobachtet (Ma-Hock et al. 2013).

Die bislang in Tierversuchen ermittelten toxisch wirkenden Konzentrationen an CNTs liegen derzeit weit oberhalb der aktuell modellierten, in der Atmosphäre zu erwartenden Konzentrationen (Gottschalk et al. 2013). Identisches ist für Graphen zu erwarten. Bei sachgemäßer Anwendung und Entsorgung von oben genannten Energiespeichern ist derzeit von keinem gesundheitlichen Risiko durch dort verwendete Nanomaterialien auszugehen. Analog zur Umweltrisikobewertung gilt es, auch bei der Bewertung gesundheitlicher Risiken durch CNTs und Graphen diese Einschätzung im Einklang mit neu generiertem Wissen zu Exposition und toxikologischen Effekten periodisch zu aktualisieren.

### 3. Rechtliche Rahmenbedingungen

Im Jahr 2006 erließ die EU die Batterierichtlinie<sup>14</sup>. Ihr Ziel ist es, die Umweltbelastungen durch Altbatterien zu reduzieren. In Deutschland wurde sie 2009 durch das Batteriegelgesetz (BattG)<sup>15</sup> in nationales Recht umgesetzt. Das Gesetz gilt für alle Arten von Batterien, also Fahrzeugbatterien, Industriebatterien und die aus dem Alltag bekannten Gerätebatterien. Im Rahmen der Produktverantwortung verpflichtet das Gesetz die Hersteller (Produzenten, Importeure, etc.) zur Rücknahme der anfallenden Altbatterien. Beispielsweise geschieht dies im Bereich der Gerätebatterien durch die Einrichtung von Rücknahmesystemen für Altbatterien. Alle gesammelten und identifizierbaren Altbatterien müssen, soweit technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar, nach dem Stand der Technik behandelt und stofflich verwertet werden. Darüber hinaus begrenzt das Gesetz den Einsatz von Quecksilber und Cadmium in Batterien. Das Batteriegelgesetz regelt nicht explizit in Batterien enthaltene Nanomaterialien.

Weiterhin müssen sich Hersteller von Batterien im BattG-Melderegister des UBA anzeigen und dabei Angaben zur Wahrnehmung ihrer Produktverantwortung hinterlegen. Nanomaterialspezifische Angaben werden nicht abgefragt.

Die für die Herstellung von Energiespeichersysteme innerhalb der EU eingesetzten Stoffe unterliegen den Vorgaben der REACH-VO (EG) Nr. 1907/2006<sup>16</sup>. Als Stoffe fallen Nanomaterialien grundsätzlich unter REACH. Den spezifischen Eigenschaften von Nanomaterialien wird in REACH allerdings nicht Rechnung getragen, so dass es aktuell keine gesonderten Pflichten für Nanoformen eines Stoffes gibt. Die EU-Kommission und Mitgliedsstaaten arbeiten daher derzeit daran, REACH an die Erfordernisse für Nanomaterialien anzupassen (Schwirn et al. 2014). Soweit Energiespeichersysteme in die EU importiert werden, greifen die vergleichsweise nur geringen REACH-Pflichten für Erzeugnisse.

### 4. Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Mittel- bis langfristig werden nanobasierte Energiespeicher einen bedeutenden Teil des Marktes einnehmen. Die Vor- und Nachteile unterschiedlicher Materialien in der Ausstattung von Energiespeichern werden maßgeblich über die künftigen Marktchancen und Anwendungsbereiche entscheiden. Zur technischen Optimierung der nanobasierten Bestandteile sind Arbeiten notwendig, deren Zielsetzung darin besteht, bisherige Materialien unter Berücksichtigung von Rohstoffknappheit und Energieverbrauch durch umweltfreundlichere, besser verfügbare und kostengünstigere Materialien zu ersetzen. So ist aus heutiger Sicht davon auszugehen, dass die Verfügbarkeit der Elektrodenmaterialien wie Kobalt oder Seltene Erden, die die EU-Kommission als kritische Rohstoffe einstuft<sup>17</sup>, den Einsatz von lithiumbasierten Energiespeichersystemen für Anwendungen in Transport, Stromnetz und Speichern in Wohn- und Gewerbegebäuden hemmen wird. Da sich derzeit noch keine Speichertechnik als eindeutig günstigste Technik herauskristallisiert hat, sollte der Förderansatz möglichst breit sein und eine Vielzahl unterschiedlicher Speichertechniken berücksichtigen (Radgen 2007). Insbesondere die Forschung ist systematisch auf den Ersatz von einerseits kritischen und umweltgefährdenden Rohstoffen zu lenken, um die Absicherung von technologischen Umweltentlastungseffekten zu sichern<sup>18</sup>.

14 Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. September 2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG.

15 Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegelgesetz - BattG) vom 25. Juni 2009 (BGBl. I S. 1582), das zuletzt durch Artikel 4 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist

16 Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH).

17 Europäische Kommission (2014): Report on critical raw materials for EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Brüssel.

18 Mit Bezug zu Energiespeichern wurden und werden im Rahmen des Umweltforschungsplans (Ufoplan) folgende Projekte in diesem Zusammenhang gefördert: „Weiterentwicklung der abfallwirtschaftlichen Produktverantwortung unter Ressourcenschutzaspekten am Beispiel von Elektro- und Elektronikgeräten“ (FKZ 3711 95 318), „Ableitung von Recycling- und Umweltaforderungen und Strategien zur Vermeidung von Versorgungsrisiken bei innovativen Energiespeichern“ (FKZ 3713 93 307), „Substitution als Strategie zur Minderung der Kritikalität von Rohstoffen für Umwelttechnologien –Potentialermittlung für Second-Best-Lösungen“ (FKZ 3714 93 316 0).

Im Bereich der Forschung und Entwicklung stehen oft technikbezogene Fragen im Bereich der Stromspeichertechniken im Vordergrund, wie die Erhöhung der Systemwirkungsgrade, die Erhöhung der Standfestigkeit (Zyklenzahl), die Steigerung der Energiespeicherdichten, die Reduktion der Systemkosten und die verbesserte Sicherheit. Zusätzlich besteht hinsichtlich des Umweltverhaltens der in Energiespeichern enthaltenen (Nano-) Materialien, ihrer Auswirkungen auf die Menschen und die Umwelt sowie der Umweltverträglichkeit der Energiespeicher folgender Forschungs- und Entwicklungsbedarf:

- Prüfung der Bedeutung des Bedarfs an Rohstoffen, insbesondere knapper Rohstoffe und damit einhergehende Umweltbe- und -entlastungseffekte;
- Untersuchung der möglichen Freisetzung, des Verhaltens in der Umwelt und der Wirkung auf Mensch und Umwelt der in Energiespeichern enthaltenen Stoffe entlang des gesamten Lebenszyklus, einschließlich der Entsorgung;
- Prüfung der Recyclingmöglichkeiten zur Rückgewinnung der spezifischen Technikmetallfrachten aus Energiespeichern. Die Auswirkungen auf die Sammlung und Entsorgung nach dem Batteriesgesetz (BattG) sind zu überprüfen. Insbesondere kann die Demontage und Verwertung neuartiger Energiespeicher wegen darin enthaltener Stoffe (z.B. hochreaktiven Lithiums in Lithium-Ionen-Batterien) eine Herausforderung darstellen<sup>19</sup>.

## 5. Fazit

Das Umweltbundesamt hält die Nutzung von Nanomaterialien und Nanostrukturen in Energiespeichersystemen für eine vielversprechende Zukunftsentwicklung. Bei der erfolgreichen Ausgestaltung einer nachhaltigen Energieversorgung durch ein verstärktes Umsteuern hin zu erneuerbaren Energien können solche Speichersysteme einen bedeutenden Beitrag leisten. Die Entwicklung dieser Speichersysteme steht heute noch am Beginn, erste Produkte erscheinen aber bereits auf dem Markt. Aufgrund der dynamischen Entwicklung der unterschiedlichen Systeme sowie der neuartigen auf Nanotechnik basierenden Systeme ist derzeit nicht absehbar, welche dieser verschiedenen Techniken in Zukunft eine wesentliche Rolle spielen werden. Zudem ändern sich bei Elektroanwendungen für Verbraucher die Techniken sehr schnell. Trendmäßig ist aber zu erwarten, dass diese Energiespeicher kleiner, preiswerter, leichter, effektiver, sicherer und langlebiger werden.

Für das Umweltbundesamt ist die frühzeitige Prüfung der Umweltverträglichkeit neuer Techniken ein wichtiges Anliegen. Dies gilt insbesondere dann, wenn neuartige Stoffe, wie Nanomaterialien mit Menschen im unmittelbaren Kontakt stehen oder auf ihrem Lebensweg in die Umwelt gelangen können. Bei bestimmungsgemäßem Gebrauch und sachgerechter Entsorgung der Energiespeicher ist nicht mit einer Freisetzung der Nanomaterialien in die Umwelt zu rechnen, da diese in der Regel im Speichersystem eingeschlossen sind. Nach derzeitigem Kenntnisstand wird kein Umweltrisiko durch Nanomaterialien in Energiespeichern gesehen. Die Einschätzung des potenziellen Umweltrisikos gilt es allerdings in Anbetracht der steigenden Einsatzbereiche und -mengen und im Einklang mit neu generiertem Wissen zu Umweltexposition und -effekten periodisch zu aktualisieren. Offene Fragen bestehen hinsichtlich der Bedeutung für den Rohstoffverbrauch sowie der Möglichkeit der Rückgewinnung der in den Energiespeichern eingesetzten Stoffe. Hierfür liegen bisher nur unzureichende Daten vor. Das Umweltbundesamt empfiehlt daher, diese Themenfelder weiter zu untersuchen.

---

<sup>19</sup> Die Bundesregierung fördert bereits jetzt Forschungs- und Entwicklungsprojekte für die zukünftig benötigten Recyclingtechniken für Lithium-Ionen-Batterien.

## 6. Quellen- und Literaturverzeichnis

- Allen, B.L., Kichambare, P.D., Gou, P., Vlasova, I., Kapralov, A.A., Konduru, N., Kagan, V.E., Star, A. (2008): Biodegradation of single-walled carbon nanotubes through enzymatic catalysis. *Nano Lett* 8(11), pp. 3899-3903.
- Allen, B.L., Kotchey, G.P., Chen, Y., Yanamala, N.V., Klein-Seetharaman, J., Kagan, V.E., Star, A. (2009): Mechanistic investigations of horseradish peroxidase-catalyzed degradation of single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc* 131(47), pp. 17194-17205.
- Apul, O., Wang, G., Zhou, Q.Y., Karanfil, T. (2013): Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: comparison with carbon nanotubes and activated carbon. *Water Research* 47(4), pp. 1648-1654.
- Arvidsson, R., Kushnir, D., Sandén, B.A., Molander, S. (2014): Prospective Life Cycle Assessment of Graphene Production by Ultrasonication and Chemical Reduction. *Environmental Science and Technology* Vol. 48, pp. 4529-4536.
- Banerjee, P., Perez, I., Henn-Lecordier, L., Lee, S.B., Rubloff, G.W. (2009): Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage. *Nature Nanotechnology* Vol. 4, pp. 292-296; DOI:10.1038/nano.2009.37
- Bellmann, B., Creutzenberg, O., Hackbarth, A., Schaudien, D., Leonhardt, A. (2014): Toxikologie von Nanomaterialien, Wirkmechanismen und Kanzerogenität CNT-Kinetik nach Kurzzeitinhalation. Umweltbundesamt Dessau-Roßlau TEXTE 77/2014.
- Bianco, A. (2013): Graphene: Safe or Toxic? The Two Faces of the Medal (Minireview). *Angewandte Chemie International Edition* 52(19), pp. 2-14.
- BMBF 2011: nano.DE-Report 2011. Status quo der Nanotechnologie in Deutschland. [www.bmbf.de/pub/nano-DE-Report\\_2011.pdf](http://www.bmbf.de/pub/nano-DE-Report_2011.pdf)
- Donaldson, K., Poland, C.A., Murphy, F.A., MacFarlane, M., Chernova, T., Schinwald, A. (2013): Pulmonary toxicity of carbon nanotubes and asbestos: Similarities and differences. *Adv. Drug Delivery Rev.* 65, 2078-2086.
- Farre, M., Gajda-Schranz, K., Kantiani, L., Barcelo, D. (2009): Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 393(1), pp. 81-95.
- Flores-Cervantes, D.X., Maes, H.M., Schaffer, A., Hollender, J., Kohler, H.P. (2014): Slow biotransformation of carbon nanotubes by horseradish peroxidase. *Environmental Science & Technology* 48(9): pp. 4826-4834.
- Gottschalk, F., Sun, T. and Nowack, B. (2013): Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution* 181, pp. 287-300.
- Guo, X., Dong, S., Petersen, E.J., Gao, S., Huang, Q., Mao, L. (2013): Biological uptake and depuration of radio-labeled graphene by *Daphnia magna*. *Environmental Science & Technology* 47(21), pp. 12524-12531.
- Guo, X. and Mei, N. (2014): Assessment of the toxic potential of graphene family nanomaterials. *Journal of Food and Drug Analysis* 22(1), pp. 105-115.
- Illuminato, I. and Miller, G. (2010): Nanotechnology, climate and energy: over-heated promises and hot air? Friends of the Earth. <http://www.foe.org>.
- Jackson, P., Jacobsen, N.R., Baun, A., Birkedal, R., Kuhnel, D., Jensen, K.A., Vogel, U., Wallin, H. (2013): Bioaccumulation and ecotoxicity of carbon nanotubes. *Chemistry Central Journal* 7(1), pp. 154.
- Kim, H.C. and Fthenakis, V. (2013): Life cycle energy and climate change implications of nanotechnologies. *J. Ind. Ecol.* Vol. 17(4), pp. 528-541.

- Kraytsberg,A., Ein-Eli,Y. (2011): Review on Li-air batteries – Opportunities, limitations and perspective. Journal of Power Sources. Vol. 196, pp. 886-893.
- Liu,J. (2014): Charging graphene for energy. Nature Nanotechnology, Vol. 9, pp. 739-741.
- Long,Z., Ji,J., Yang,K., Lin,D. , Wu,F. (2012): Systematic and quantitative investigation of the mechanism of carbon nanotubes' toxicity toward algae. Environmental Science & Technology 46(15), pp. 8458-8466.
- Ma-Hock,L., Strauss,V., Treumann,S., Küttler,K., Wohlleben,W., Hofmann,T., Gröters, S., Wiench,K., van Ravenzwaay,B., Landsiedel,R. (2013): Comparative inhalation toxicity of multi-wall carbon nanotubes, graphene, graphite nanoplatelets and low surface carbon black. Part Fibre Toxicol. 17;10:23. doi: 10.1186/1743-8977-10-23.
- Pander,P. (2014): Neue Akkutechnologie – Eine doppelte Portion, bitte. Spiegelonline 14.02.2014, <http://www.spiegel.de/auto/aktuell/batterie-projekt-ein-lithium-ionen-akku-mit-doppelt-so-viel-kapazitaet-a-953200.html>.
- Poland,C.A., Duffin,R., Kinloch,I., Maynard,A., Wallace,W., Seaton,A., Stone,V., Brown,S., MacNee,W., Donaldson,K. (2008): Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. Nature Nanotechnology 3: 423-428
- Pretti,C., Oliva,M., Pietro,R.D., Monni,G., Cevasco,G., Chiellini,F., Pomelli,C., Chiappe,C. (2014): Ecotoxicity of pristine graphene to marine organisms. Ecotoxicology and Environmental Safety 101, pp. 138-145.
- Qi, Z., Hou, L., Zhu, D., Ji, R., Chen, W. (2014): Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil. Environmental Science & Technology 48(17): 10136-10144.
- Radgen,P. (2007): Zukunftsmarkt elektrische Energiespeicherung. Umwelt, Innovation, Beschäftigung 05/07 (Hrsg. Umweltbundesamt und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/zukunftsmarkt-elektrische-energiespeicherung>.
- Russier,J., Menard-Moyon,C., Venturelli,E., Gravel,E., Marcolongo,G., Meneghetti,M., Doris,E., Bianco,A. (2011): Oxidative biodegradation of single- and multi-walled carbon nanotubes. Nanoscale 3(3), pp. 893-896.
- Ryman-Rasmussen,J.P., Cesta,M.F., Brody,A.R., Shipley-Phillips,J.K., Everitt,J.I., Tewksbury,E.W., Moss,O.R., Wong,B.A., Dodd,D.E., Andersen,M.E., Bonner,J.C. (2009): Inhaled carbon nanotubes reach the subpleural tissue in mice. Nature Nanotechnology 4, 747 - 751
- Sakamoto,Y., Nakae,D., Fukumori,N., Tayama,K., Maekawa,A., Imai,K., Hirose,A., Nishimura,T., Ohashi,N., Ogata,A. (2009): Induction of mesothelioma by a single intrascrotal administration of multi-wall carbon nanotube in intact male Fischer 344 rats. J Toxicol Sci. 34(1):65-76.
- Schäffer,A., von Lochow,H.E.C., Baumgartner,W., Daniels,B., Deutschmann,B., Rhiem,S., Simon,A., Stibany,F., Maes,H.M. (2011): [Umweltverhalten und –effekte kohlenstoffbasierter Nanopartikel](#). Konferenzbeitrag: Nanotechnologie und Wasserwirtschaft, Düsseldorf.
- Schröder,K., Pohlenz-Michel,C., Simetska,N., Voss,J.-U., Escher,S., Mangelsdorf,I. (2014): Carcinogenicity and Mutagenicity of Nanoparticles – Assessment of Current Knowledge as Basis for Regulation. Umweltbundesamt Dessau-Roßlau TEXTE 50/2014. <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/carcinogenicity-mutagenicity-of-nanoparticles>.
- Schwab,F., Bucheli,T.D., Lukhele,L.P., Magrez,A., Nowack,B., Sigg,L., Knauer,K. (2011): Are carbon nanotube effects on green algae caused by shading and agglomeration? Environmental Science & Technology 45(14), pp. 6136-6144.

- Schwirn,K., Tietjen,L., Beer,I. (2014): Why are nanomaterials different and how can they be appropriately regulated under REACH? Environmental Sciences Europe 2014, 26:4. <http://www.enveurope.com/content/26/1/4>.
- Seitz,S., Moller,B.P., Thielmann,A., Sauer,A., Meister,M., Pero,M., Kleine,O., Rohde,C., Bierwisch,A., de Vries,M., Kayser,V. (2013): Nanotechnology in the sectors of solar energy and energy storage. Technology Report by the International Electrotechnical Commission (IEC).
- Steinfeldt,M., v.Gleich,A., Petschow,U., Pade,C., Sprenger,R.-U. (2010): Entlastungseffekte für die Umwelt durch nanotechnische Verfahren und Produkte. Umweltbundesamt Dessau-Roßlau TEXTE 33/2010.
- Takagi,A., Hirose,A., Nishimura,T., Fukumori,N., Ogata,A., Ohashi,N., Kitajima,S., Kanno,J. (2008): Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube. J Toxicol Sci 33: 105-116.
- Takagi,A., Hirose,A., Fukumori,N., Tsuda,H., Kanno,J. (2012): Dose-dependent mesothelioma induction by intraperitoneal administration of multi-wall carbon nanotubes in p53 heterozygous mice. Cancer Sci. 103(8):1440-4. doi: 10.1111/j.1349-7006.2012.02318.x. Epub 2012 Jun 21
- Van Noorden,R. (2014): A better battery. Nature Vol. 507, 6 March 2014. <http://www.nature.com/news/the-rechargeable-revolution-a-better-battery-1.14815>
- Walsh,B. (2007): Environmental Beneficial Nanotechnologies: Barriers and Opportunities. Oakdene Hollins. A Report for Department for Environment, Food and Rural Affairs (UK), May 2007.
- Whittingham,M.S. (2012): History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. Proceedings IEEE Vol. 100, pp. 1518-1534. Doi: 10.1109/JPROC.2012.2190170.
- Wild,E. and Jones,K.C. (2009): Novel method for the direct visualization of in vivo nanomaterials and chemical interactions in plants. Environmental Science & Technology 43(14), pp. 5290-5294.
- Xu,J., Futakuchi,M., Shimizu,H., Alexander,D.B., Yanagihara,K., Fukamachi,K., Suzui,M., Kanno,J., Hirose,A., Ogata,A., Sakamoto,Y., Nakae,D., Omori,T., Tsuda,H. (2012): [Multi-walled carbon nanotubes translocate into the pleural cavity and induce visceral mesothelial proliferation in rats](#). Cancer Sci.103(12):2045-50. doi: 10.1111/cas.12005. Epub 2012 Oct 10.
- Yang,Y., Ruan,G., Xiang,C., Wang,G., Tour,J.M. (2014): Flexible Three-Dimensional Nanoporous Metal-Based Energy Devices. J. Am. Chem. Soc. 136 (17), pp 6187–6190; DOI: 10.1021/ja501247f.
- Zhang,S.S. (2007): A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. Journal of Power Sources 164(1), 352-364. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065. <http://wenku.baidu.com/view/28a312c38bd63186bcebbc69.html>
- Zhao,Y., Allen,B.L., Star,A. (2011): Enzymatic degradation of multiwalled carbon nanotubes. Journal of Physical Chemistry A 115(34), pp. 9536-9544.
- Zhu,X., Zhu,L., Chen,Y., Tian,S. (2009): Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to Daphnia magna. Journal of Nanoparticle Research, 11, pp.67–75.



## **Autoren:**

Das Datenblatt wurde von Mitgliedern des Arbeitskreises „Nanotechnik“ des Umweltbundesamtes erstellt. Insbesondere haben daran mitgewirkt:

Dr. Wolfgang Dubbert (III 2.1 – Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie, Feuerungsanlagen)

Dr. Kathrin Schwirn (IV 2.2 – Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel, Nanomaterialien)

Dr. Doris Völker (IV 2.2 – Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel, Nanomaterialien)

Petra Apel (II 1.2 – Toxikologie, Gesundheitsbezogene Umweltbeobachtung)

Weitere Zuarbeiten erfolgten von

Martin Lange (I 3.2 – Schadstoffminderung und Energieeinsparung im Verkehr)

Felix Müller (III 2.2 – Ressourcenschonung, Stoffkreisläufe, Mineral- und Metallindustrie)

Mark Nowakowski (I 2.2 – Energiestrategien und -szenarien)

Dr. Andreas Ostermeier (I 3.2 – Schadstoffminderung und Energieeinsparung im Verkehr)

Falk Petrikowski (III 1.2 – Rechtsangelegenheiten, Vollzug ElektroG und BattG)