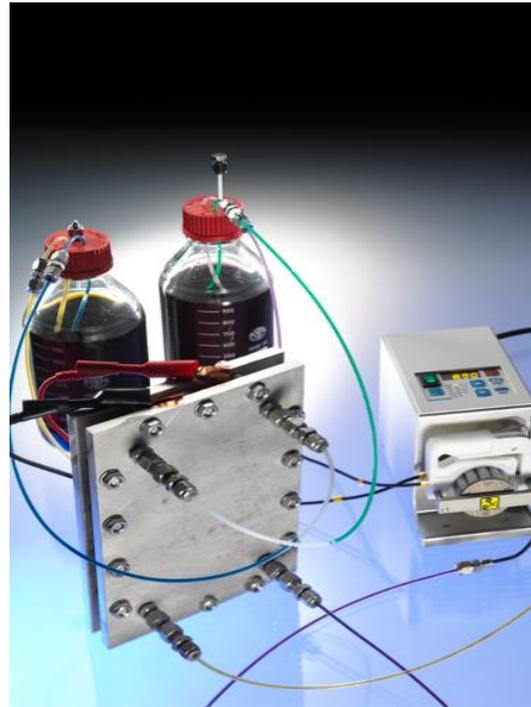
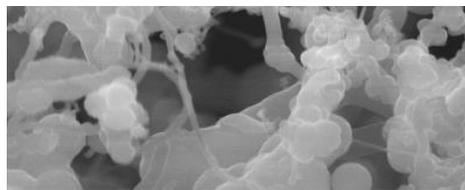
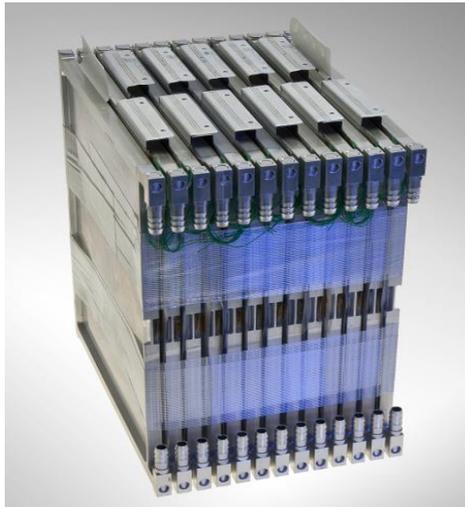


Lithium-, Silizium und Kohlenstoffanoden für el.chem. Speicher - warum auch Kohlenstoff ein NextGen Material sein wird

Frühjahrstagung Arbeitskreis Kohlenstoff, 26.04.2016 Meitingen

Markus Hagen, Jens Tübke

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Abteilung für Angewandte Elektrochemie (AE)

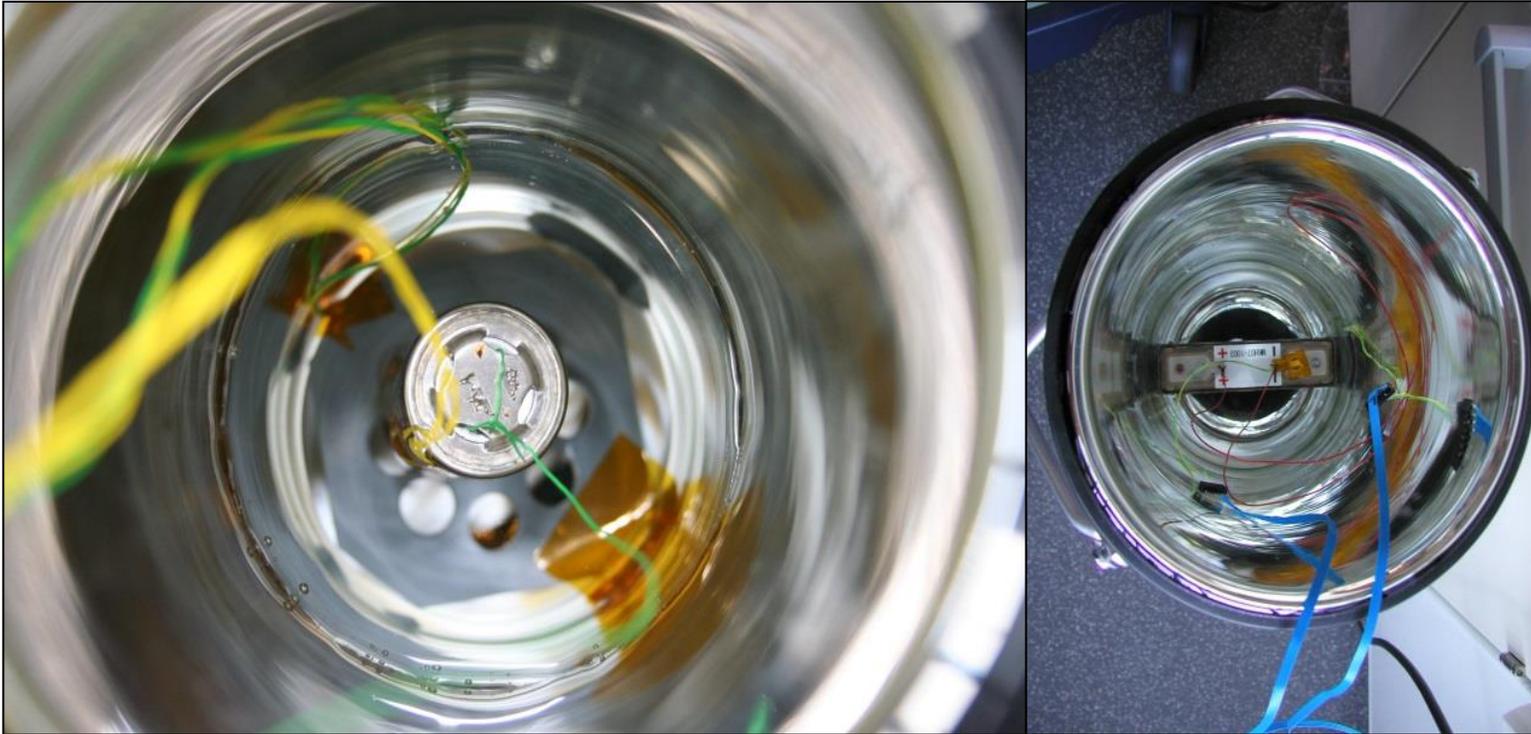


Fraunhofer ICT – Batterieforschung – Materialforschung (1)



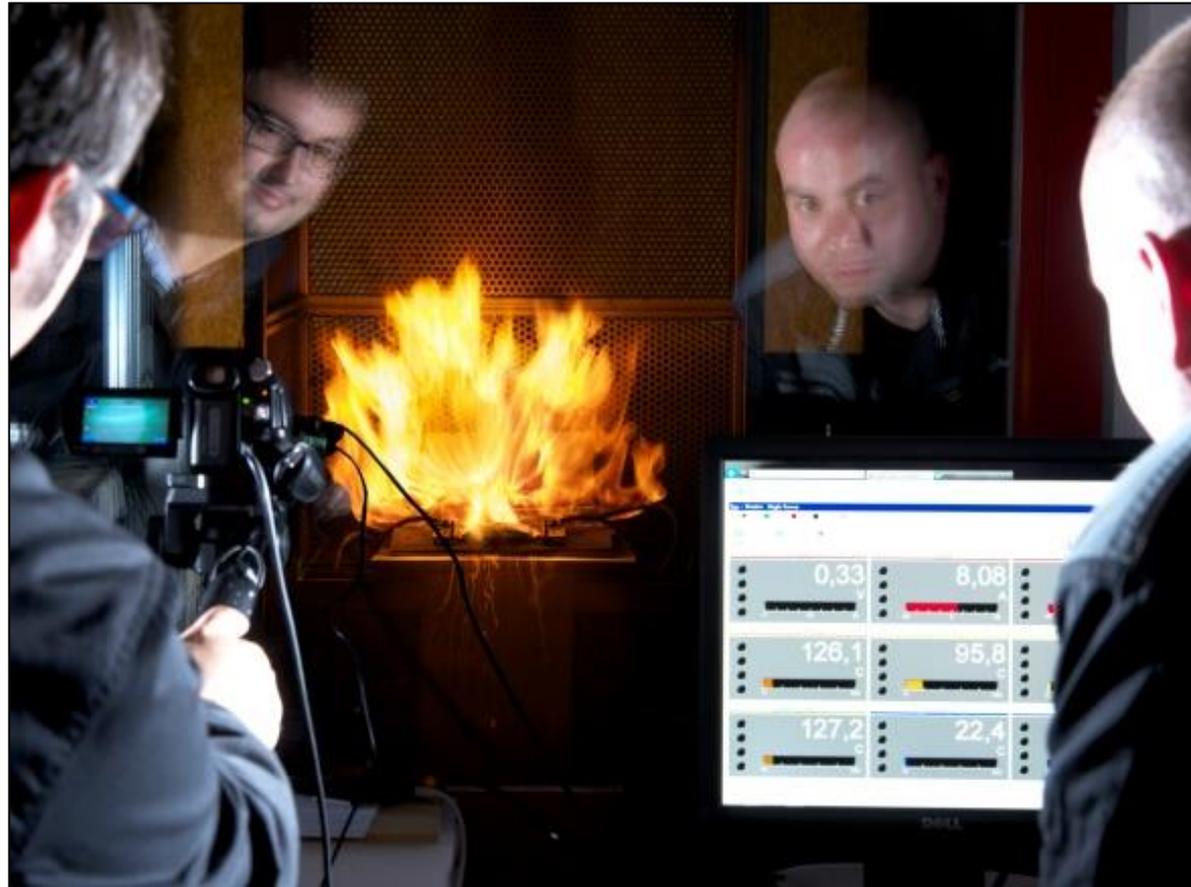
Materialtests: Elektroden, Separator, Elektrolyt, Ableiter – von Knopfzelle bis Demonstratorzelle, Studien

Fraunhofer ICT – Batterieforschung – Messdienstleistungen (2)



Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit, der Wärmekapazität, des internen Widerstands, der Kapazität etc.

Fraunhofer ICT – Batterieforschung – Sicherheitstests (3)



Sicherheitstests nach IEC Standard von Batteriezelle bis Modul inkl. zeitaufgelöster Gasanalytik

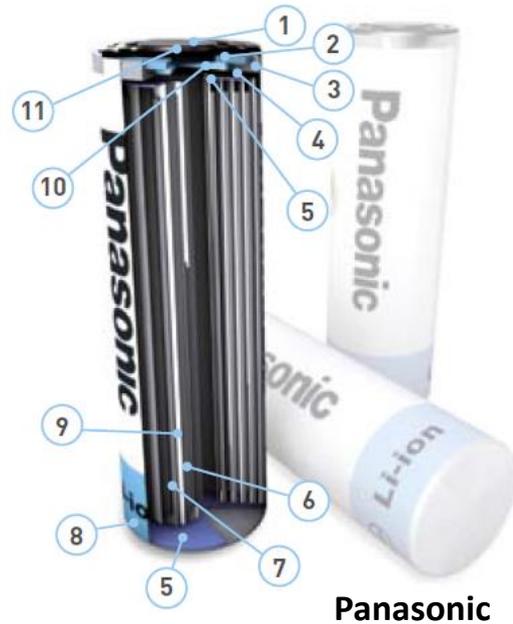
Übersicht

- **Stand der Technik**

- **Systeme bzw. Anoden der nächsten Generation**
 - Lithiummetall
 - Siliziumanoden
 - Alkalimetall-Schwefel / Kohlenstoff-Schwefel Systeme

- **Zusammenfassung**

Stand der Technik - Panasonic NCR18650B



Panasonic

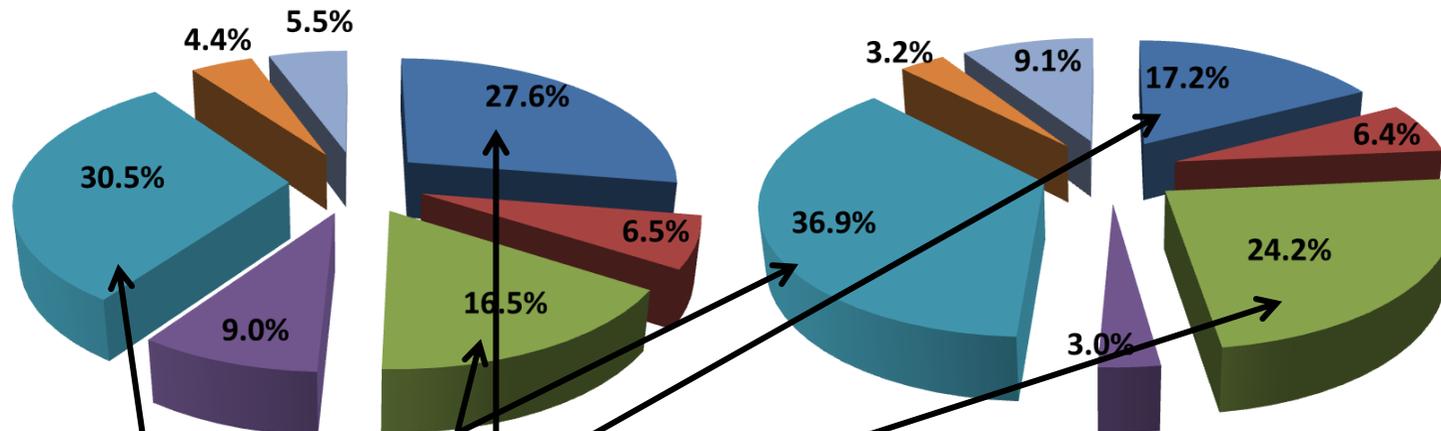
- 1 Positive pole
- 2 Positive Temperature Coefficient Device (PTC)
- 3 Gasket
- 4 Collector
- 5 Insulator
- 6 Cathode
- 7 Anode
- 8 Negative pole (cell can)
- 9 Separator
- 10 Current Interrupt Device (CID)
- 11 Exhaust gas hole

Spezifikationen Panasonic NCR18650B

Nominelle Kapazität (25 °C):	ca. 3250 mAh
Nominelle Spannung:	3.6 V
Gewicht:	47.5 g
Gravimetrische Energiedichte:	ca. 243 Wh/kg
Gravimetrische Energiedichte nach 500 Zyklen:	ca. 227 Wh/kg
Volumetrische Energiedichte:	ca. 676 Wh/l

18650 Zelle – relative Materialverteilung

a) 18650 "LiCoO₂-graphite" 39.4g (1990s) **b)** Panasonic NCR18650B "NCA-graphite" ~47g (2014)



- Verminderung der Anteile Passivmaterialien
- Erhöhung des Anteils an Aktivmaterialien

- Passive components / Housing
- Cu current collector
- Anode electrode material
- Al current collector
- Cathode electrode material
- Separator
- Electrolyte

18650 Zelle – absolute Materialverteilung

- Verminderung der Masse Passivmaterialien
- Erhöhung der Masse Aktivmaterialien
- Erhöhung Masse der Zelle
- Erhöhung von Zellkapazität und -energie

Kann die Spezifische Energiedichte weiter mit 6% pro Jahr steigen?

vermutlich nicht ...

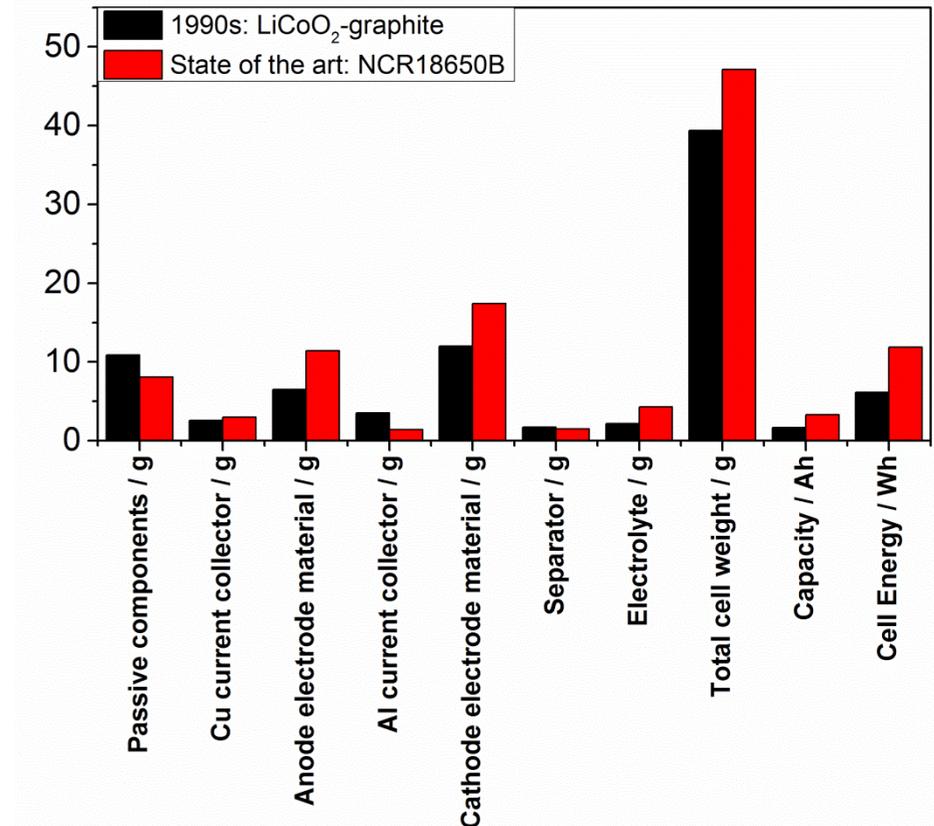
Nächste Entwicklungsschritte:

Separator: 9 μm \rightarrow 7 μm \rightarrow 5 μm

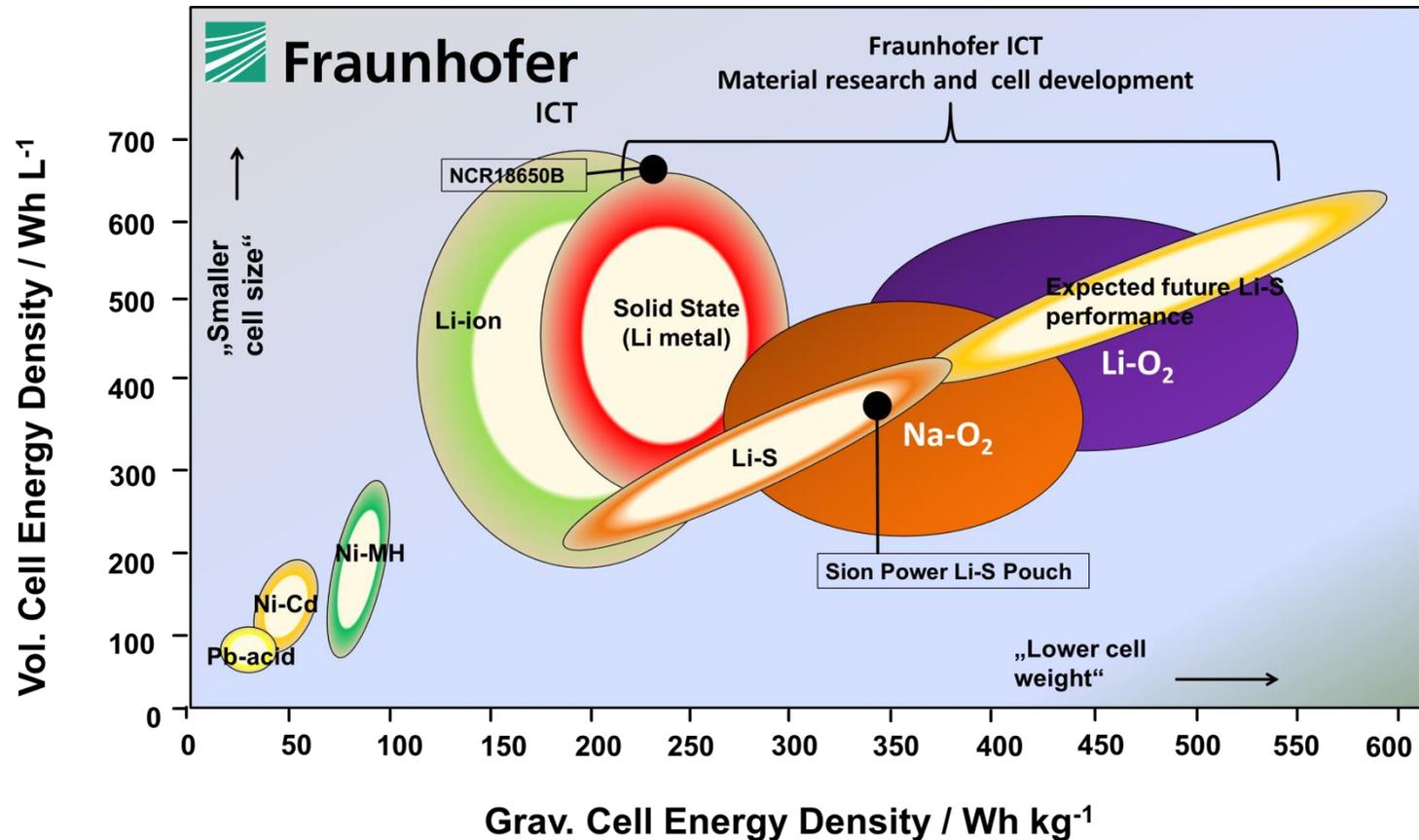
Al Ableiter: 15 μm \rightarrow 10 μm

Cu Ableiter: 10 μm \rightarrow 6 μm

Grav. E.: <300 Wh/kg; Vol. E.: <900Wh/l (18650 Zellen)

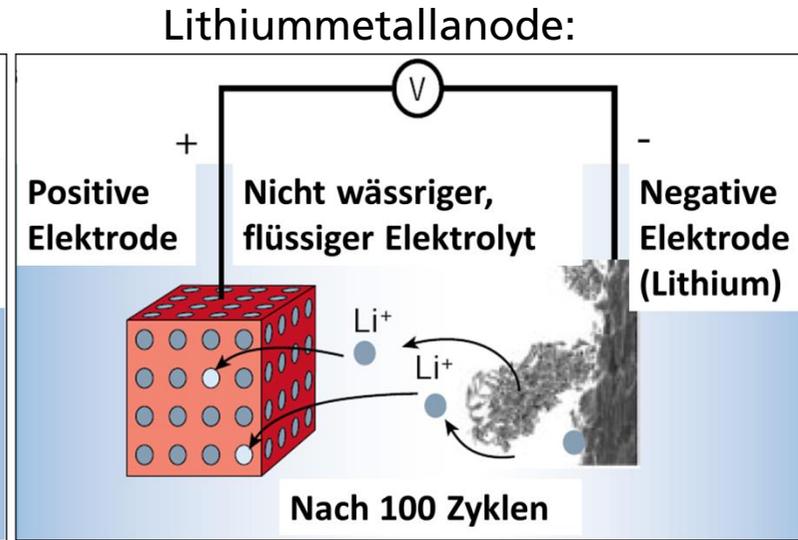
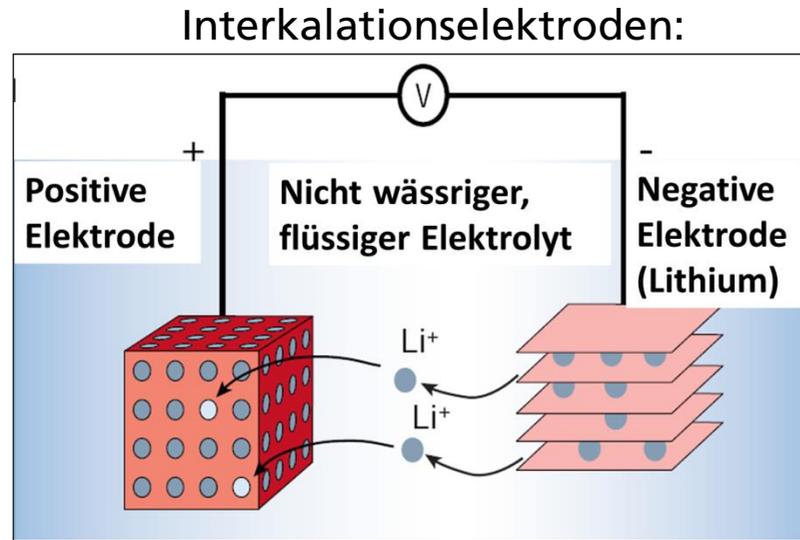


Energiedichten verschiedener elektrochemischer Speichersysteme (auf Zellebene)



Lithiummetall

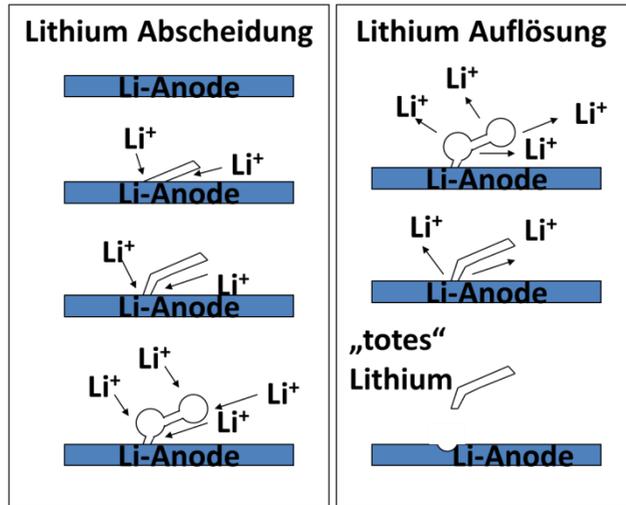
Lithiummetall (1)



- Reversible Einlagerung in ein Wirtsgitter – Volumenarbeit ~10%
- Hohe Zyklenzahlen >1000
- Weitgehend stabile SEI auf Anode (Graphit)
- Limitierte Kapazität (Graphit: ~330 mAh/g)

- Kompletter Umbau der Lithiumanode (Auflösen und Neuabscheidung)
- Limitierte Zyklenzahl ~100-300
- SEI muss ständig „repariert“ werden
 - Elektrolytdekomposition (Zelle trocknet aus)
 - Lithiumüberschuss notwendig
- Hohe Kapazität (Lithium: ~3000 mAh/g)

Lithiummetall (2)



Entstehung „totes Lithium“

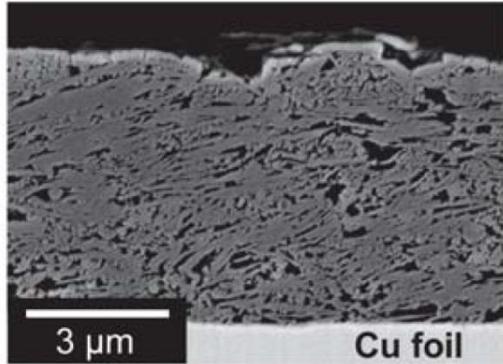


Laden und Entladen einer Li-S Zelle

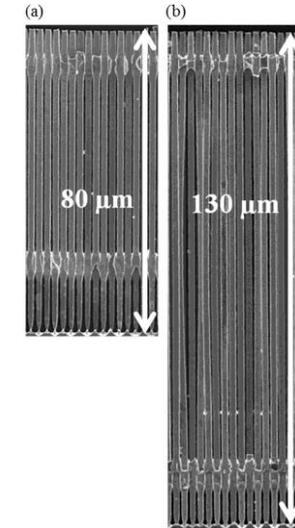
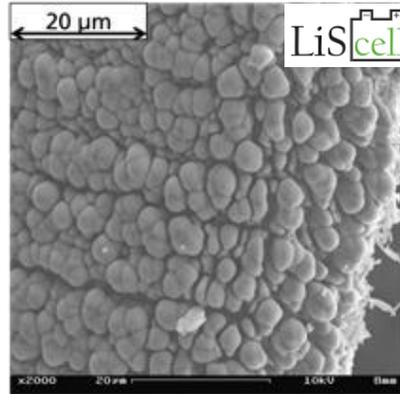
- SEI und Elektroden nicht perfekt homogen → bevorzugte lokale Abscheidung von Lithium
- Das Lithium wird nicht plan sondern „schwammig“, „porös“ oder „stengelförmig“ abgeschieden
 - Es entsteht eine neue, frische Lithiumoberfläche → Verbrauch von Elektrolyt und Bildung einer neuen SEI
 - Stengelförmiges Lithium kann abbrechen → Kontaktverlust → elektrochemisch „totes Lithium“
- Lösungsansätze: Solid State Zellen, Nischenmärkte (geringe Zyklenzahl ist i.O.), Mitteltemperaturzellen

Siliziumanoden (Si)

Siliziumanoden (2) – Typen/Möglichkeiten



Han et al., Energy Environ. Sci., 2012, 5, 9014



Quiroga-González et al., Nanoscale Research Letters (2014) 9:417

Si-Pastenelektrode

- 10-30% Si (+Graphit, +Binder, +Leitruß)
- Normale Dicke (80-120 μm) \rightarrow moderate Steigerung der mögliche grav. + vol. Energiedichte
- Fertigung: Slurry + Standardcoater

Fazit: Geringe Verbesserung bei moderat höherem Preis und geringerer Zyklenzahl (<500)

Dünnschicht Si Anode

- 100% Si (kein Binder, kein Leitruß)
- Dünne Elektroden ($\sim 1-10 \mu\text{m}$) \rightarrow hohe mögliche grav. + vol. Energiedichte
- Fertigung: PVD, CVD

Fazit: Gute Verbesserung bei höheren Kosten und geringerer Zyklenzahl (200-300)

Strukturierte, geordnete Si Anode

- 100% Si (kein Binder, kein Leitruß)
- Dünne Elektroden ($\sim 20-60 \mu\text{m}$) \rightarrow hohe mögliche grav. + vol. Energiedichte
- Fertigung: CVD, Ätzen

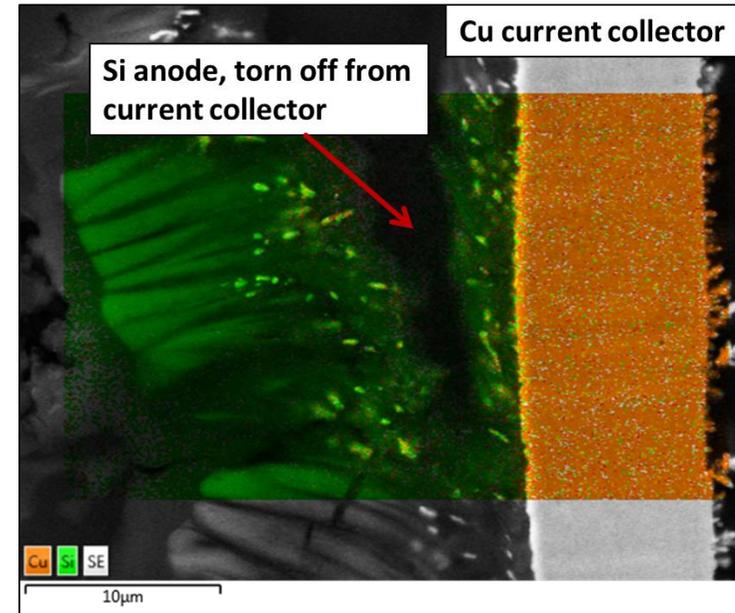
Fazit: Gute Verbesserung bei extrem höheren Preis und geringerer Zyklenzahl (~ 1000)

Siliziumanoden (3) – Mechanische Spannungen



Si Dünnschichtanode nach ca. 20 Zyklen

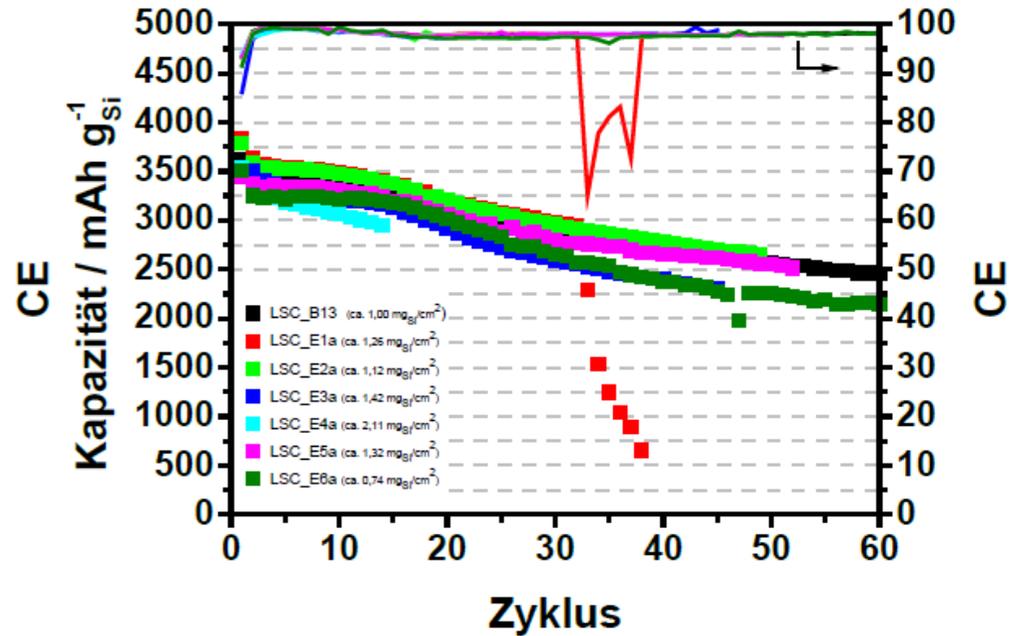
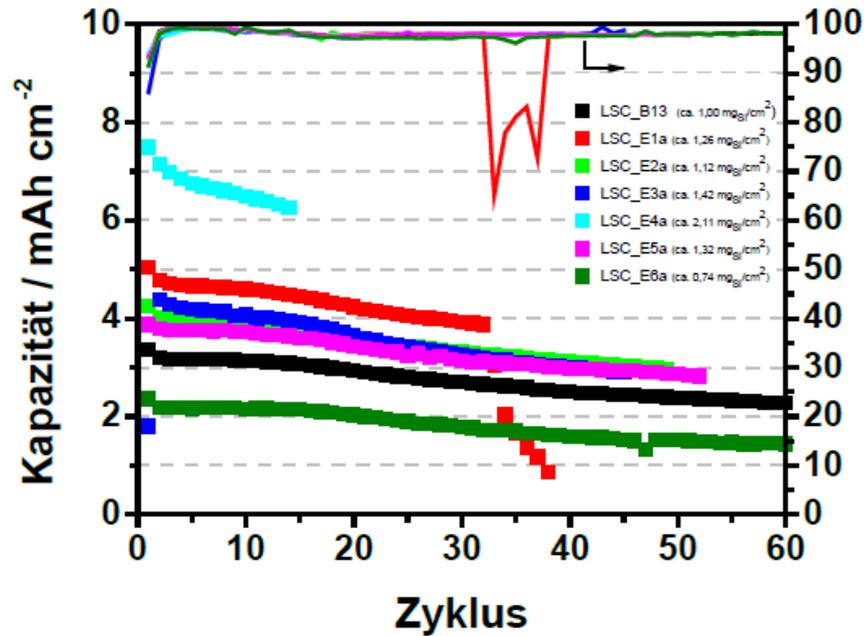
- Canyonartige Struktur der Si Anode
- Cu Ableiter zerfetzt („Spaghettisieb“)
- Makroskopische Abbildung in Pouch Folie → Pouch Zelle ändert ihre Form



Si Dünnschichtanode nach ca. 50 Zyklen

- Abriss vom Ableiter (Kontaktverlust)

Siliziumanoden (4) – Ergebnisse Dünnschichtanoden



- Sehr hohe Flächenkapazitäten bis 8 mAh/cm² (Stand der Technik: ca. 4 mAh/cm²)
- Die theoretische Kapazität wird in den initialen Zyklen realisiert
- Abfall der Kapazität vermutlich primär durch mech. Spannungen

Alkalimetall-Schwefel / Kohlenstoff-Schwefel Systeme

Das System Li-S (1) – Stand der Technik

Electrical Specifications:

Nominal Voltage:	2.15V
Maximum Charge Voltage:	2.5V
Minimum Voltage on Discharge:	1.7V
Nominal Capacity @ 25°C:	2.5 Ah @ C/5
Maximum continuous discharge rate:	2C
Maximum charge rate:	C/5
Specific Energy:	350 Wh/kg
Energy Density:	320 Wh/l
Cell Impedance:	25 mΩ



Typical applications include:

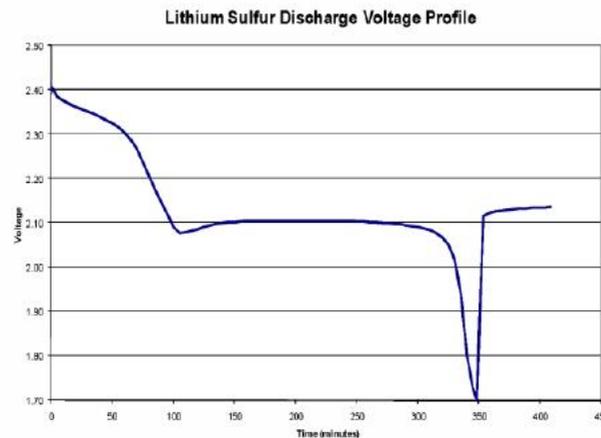
- Unmanned Vehicle Systems
- Weight sensitive electronic applications
- Military communication systems
- Sensors

Mechanical Specifications:

Configuration:	Prismatic
Length:	55 mm (top flanged folded)
Width:	37 mm
Thickness:	11.5 mm
Weight:	~16 g

Environmental Specifications:

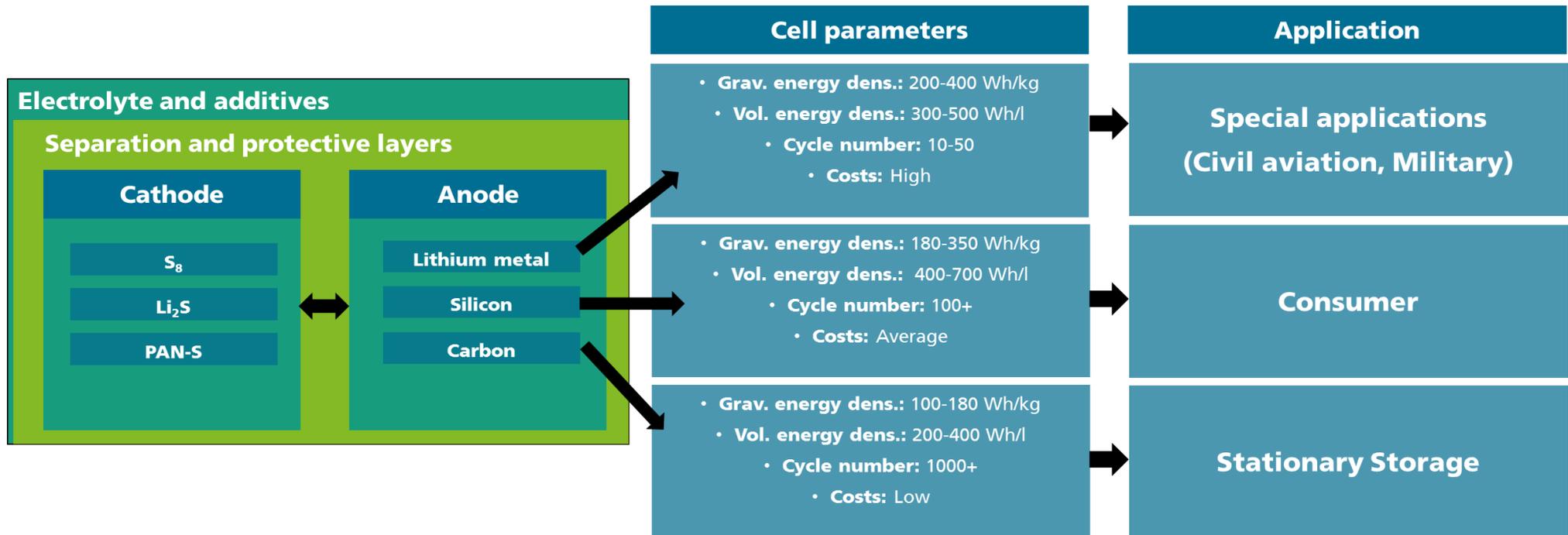
Discharge Temperature:	-20°C to +45°C
Charge Temperature:	-20°C to +45°C
Storage Temperature:	-40°C to +50°C



- Hohe gravimetrische Energiedichte
- Niedrige volumetrische Energiedichte
- Interessanter Temperaturbereich

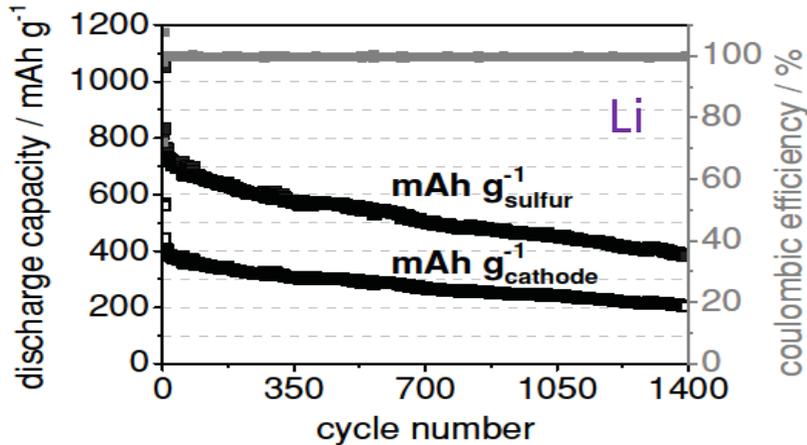
Quelle: Sion Power

Das System Li-S (2) – Viele Optionen

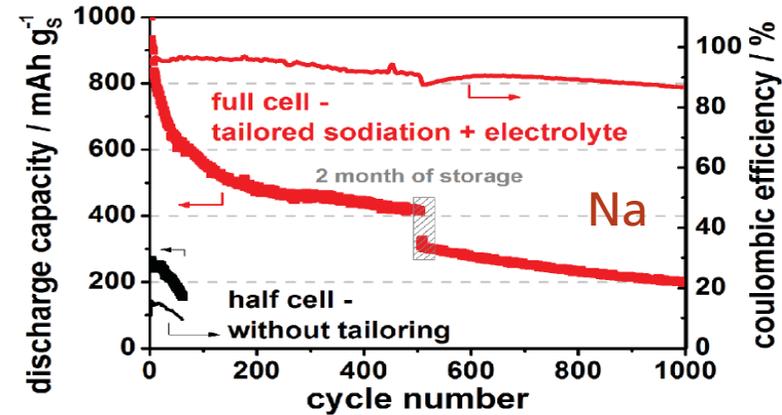


- Die Wahl der Anode bestimmt die mögliche Anwendung!

Das System Li-S (3) – Vergleich Na-S – Hard Carbon Anoden



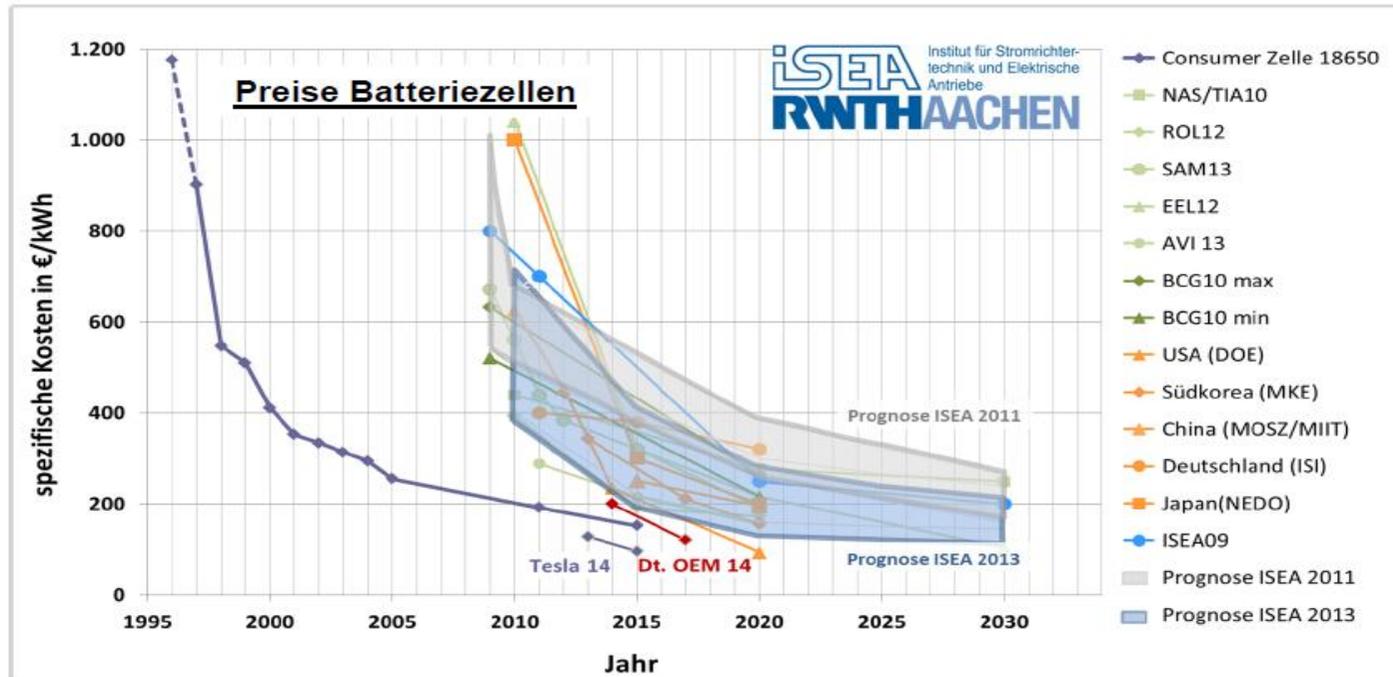
Brückner et al., Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 1284–1289



Kohl et al., Adv. Energy Mater. 2016, 1502185

- Sehr hohe Zyklenzahlen mit Hard Carbon Anode realisierbar
- Energiedichten moderat (100-200 Wh/kg)
- Die SEI hat großen Einfluss auf die erreichbare Zyklenzahl – eine Vorbehandlung der Anode in Carbonatelektrolyt + FEC steigert die Zyklenzahl erheblich

Preisentwicklung Energiespeicher (4)



- Preise für Batteriezellen fallen schneller als erwartet
- Elektromobilität dominiert die Entwicklung
- Auswirkung auch auf stationäre Speichersysteme

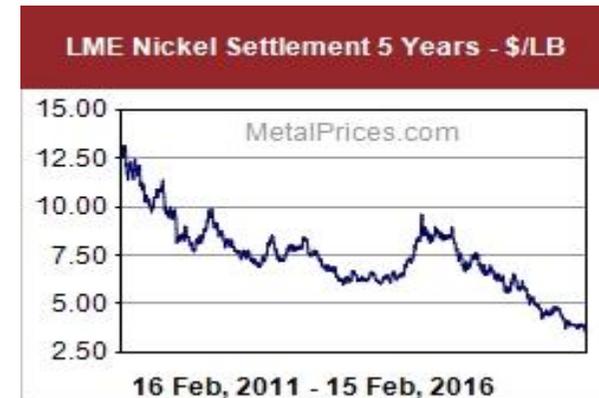
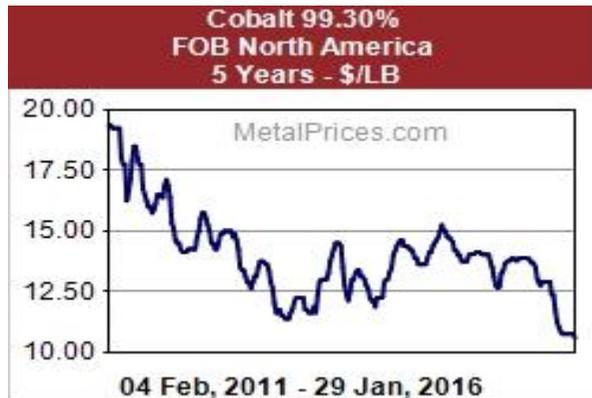
26.08.2014

Dr.M.Leuthold - Stromspeicher - Düsseldorf
 PGS Power Generation and Storage Systems

4

RWTH AACHEN
 UNIVERSITY

Preisentwicklung Material

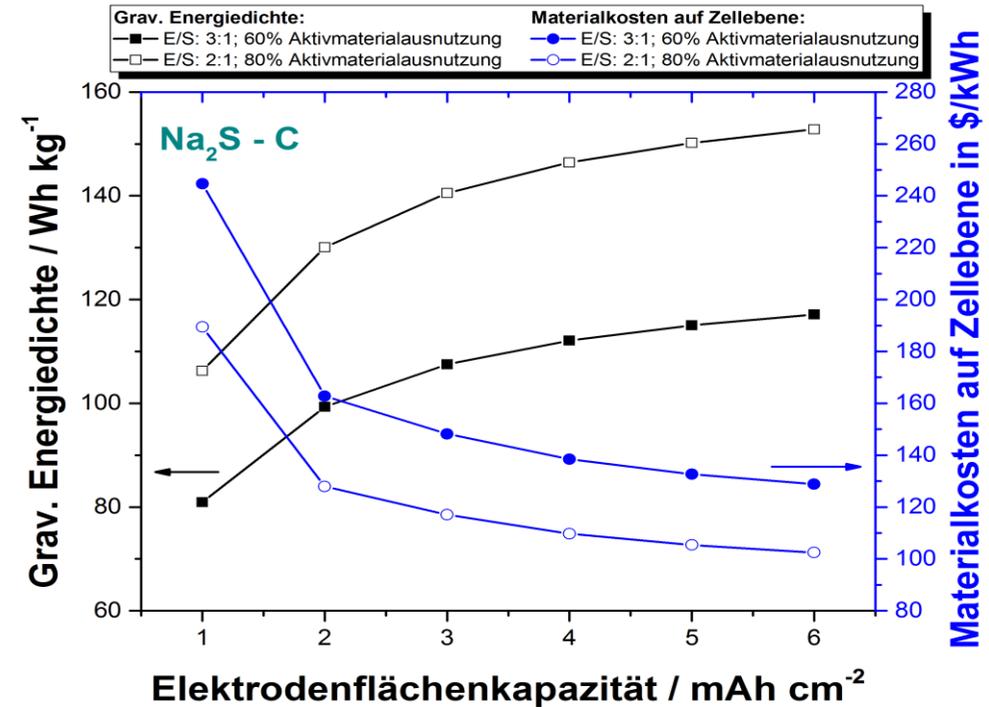
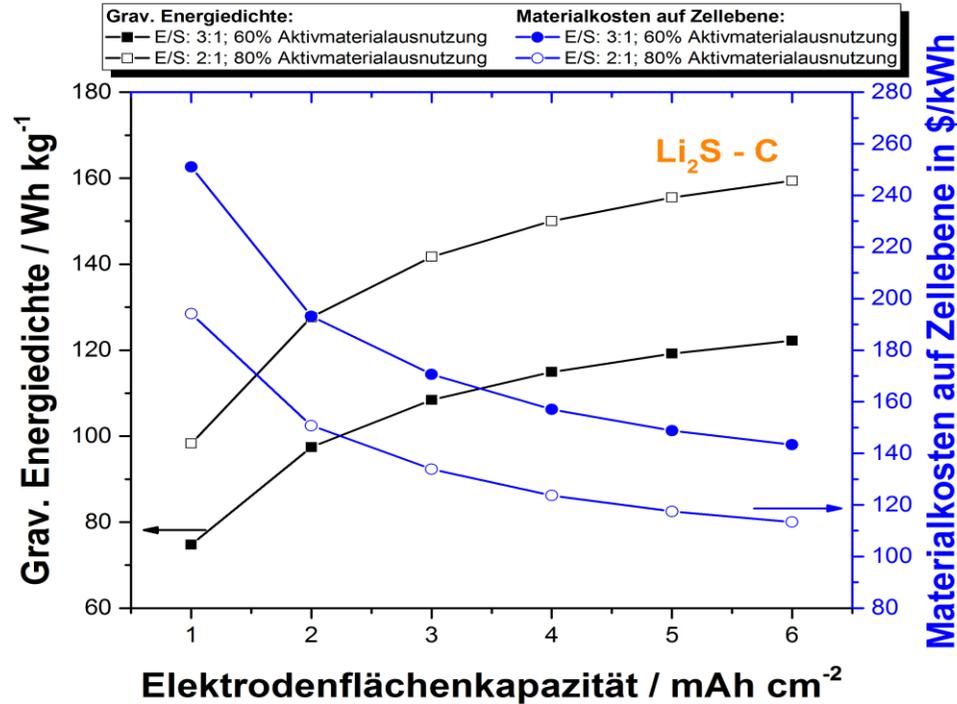


Lithium: 5-6 k\$/t (2013, signumBox)

Natrium: 2 k\$/t (2016, Alibaba)

Stand: 16.02.2016, <https://www.metalprices.com>

Kosten in Abhängigkeit der Elektrodenkapazität



- Speicherkosten in \$/kWh sinken mit höherer Elektrodenkapazität

(Materialpreise aus W.F. Howard, R.M. Spotnitz, Journal of Power Sources 165 (2007) 887-891 + Expertenbefragung).

Zusammenfassung (1)

- Die Energiedichte wurde in den letzten Jahren 20 Jahren durch Senkung des Passivgewichts, Steigerung des Aktivgewichts und bessere Aktivmaterialien verdoppelt.
- Insbesondere die Speicherkosten müssen deutlich sinken und stabil bleiben.

Zusammenfassung (2)

- Zellen mit Lithiummetall oder Siliziumanoden werden vermutlich immer geringere Zyklenzahlen aufweisen als Kohlenstoffanoden.
- Schwefelkathoden kombiniert mit Kohlenstoffanoden könnten eine sehr interessante Option für kostengünstige stationäre Speicher werden!

Batterieforschung - Kontaktinformationen

Abteilungsleitung Angewandte Elektrochemie:

Prof. Jens Tübke

Phone: +49 721 4640 343

Mail: Jens.Tuebke@ict.fraunhofer.de

Gruppenleitung Batterie: Dr. Markus Hagen

Phone: +49 721 4640 716

Mail: Markus.Hagen@ict.fraunhofer.de

Materialforschung: Thomas Berger

Phone: +49 721 4640 319

Dr. Michael Holzapfel

Phone: +49 721 4640 508

Mail: Thomas.Berger@ict.fraunhofer.de

Mail: Michael.Holzapfel@ict.fraunhofer.de

Sicherheitstests: Matthias Krampfert

Phone: +49 721 4640 899

Mail: Matthias.Krampfert@ict.fraunhofer.de

Analytik: Dr. Michael Abert

Phone: +49 721 4640 658

Mail: Michael.Abert@ict.fraunhofer.de



Danke für Ihre Aufmerksamkeit

SEM: CNT-Bündel auf einer Schwefelkathode