

Lithium-Schwefel Batterien: Neue Entwicklungen und Erkenntnisse

N. Wagner, M. Schwan, B. Sievert, B. Milow, F. Warth

04.12.2018

Werkstoff-Kolloquium 2018: Effiziente Energiewandlung und -speicherung



Thematische Ausrichtung der Fachgruppe „Batterietechnik“ (TT/ECE)

Charakterisierung und Herstellung
von **Li-Ionenbatterien** mit
in-situ und ex-situ-Messmethoden

- ✓ Diagnostik (SOC, SOH, ..)
 - ✓ Anpassung vorhandener Methoden an Batterien
 - ✓ Entwicklung neuer Methoden
- ✓ Alternative Anodenmaterialien
- ✓ Verlustmechanismen
- ✓ Alterung
- ✓ Sicherheit

Herstellung und Charakterisierung
von Kathoden für **Metall (Li, Mg,...)-Schwefel**
und Metall **(Li, Zn,...)-Luft-Batterien**
(Batterien der 4. Generation)

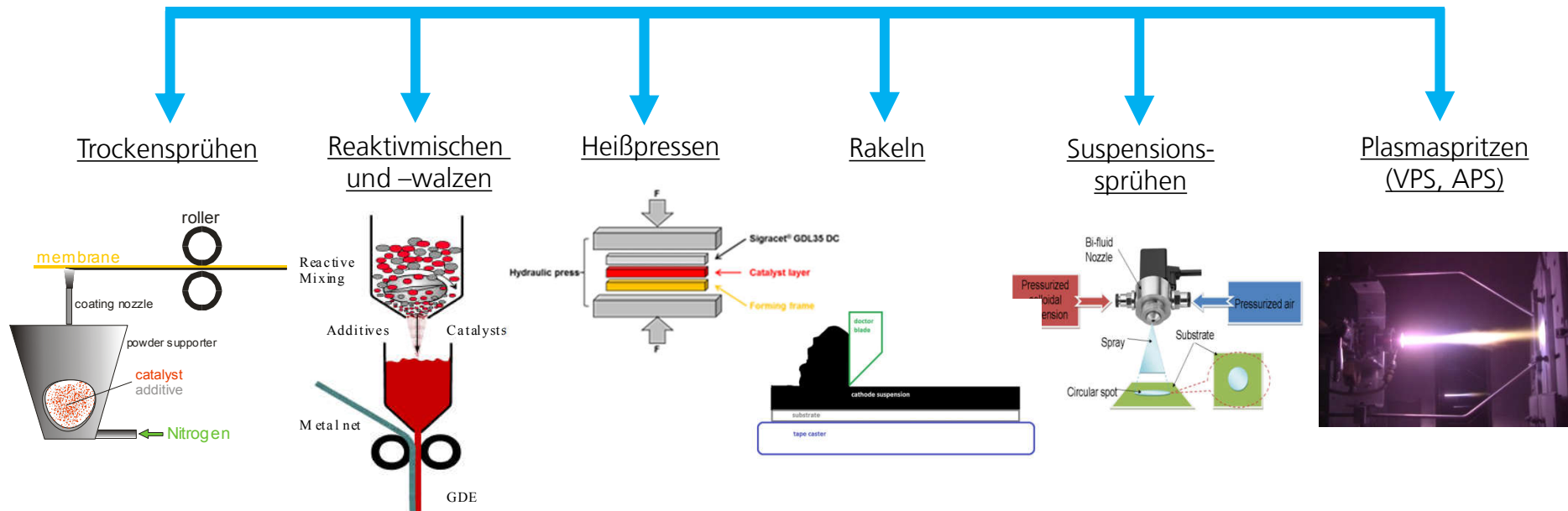
- ✓ Entwicklung neuer Herstellverfahren
- ✓ Materialuntersuchungen
 - ✓ Katalysatoren
 - ✓ Strukturierte Oberflächen
- ✓ Diagnostik (SOC, SOH, ..)
- ✓ Verlustmechanismen
- ✓ Alterung
- ✓ Sicherheit
- ✓ Neuartige Batteriekonzepte



TT-ECE Portfolio

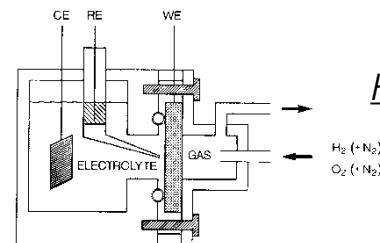
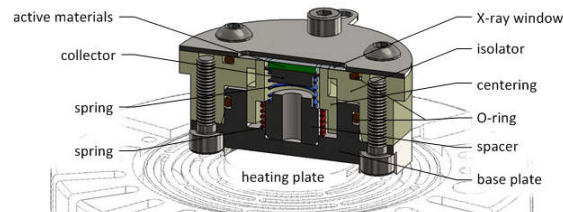
Elektrodenherstellung und Zelldesign

Herstelltechniken



Zelldesigns

In situ XRD - Zelle



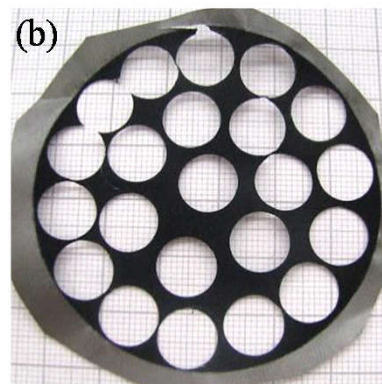
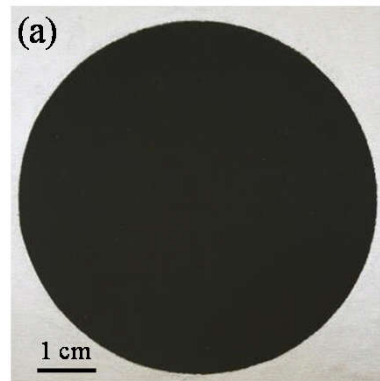
Halbzelle zur elektrochem. Charakterisierung



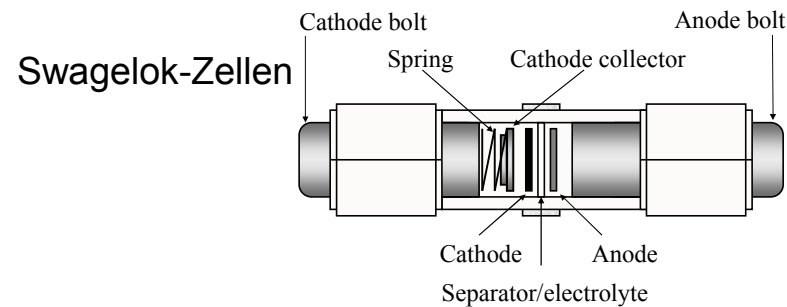


Herstellung von Testzellen und elektrochemische Charakterisierung

Kathoden, Anoden



Batteriezusammenbau in der Glove-Box



Batterie Tester

Klimaschrank





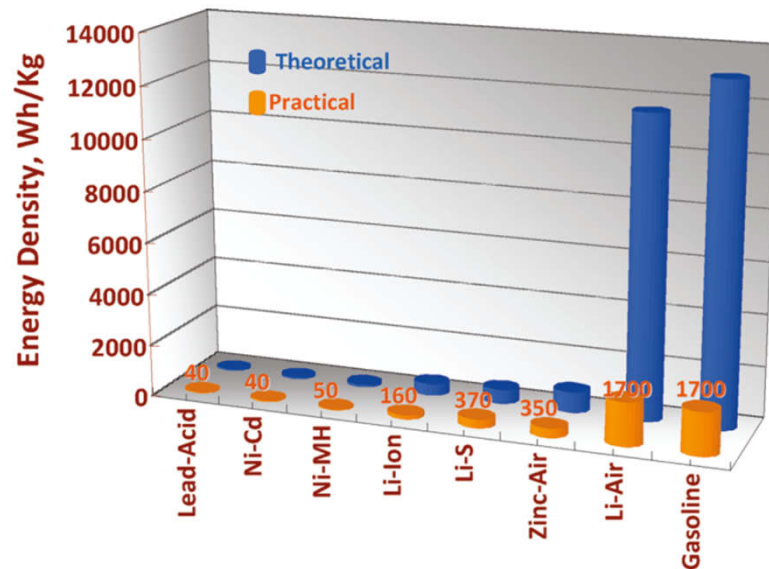
Lithium-Schwefelbatterien



Motivation

Warum Li-Schwefel Batterien?

- Hohe theoretische Kapazität (1672 Ah kg^{-1})
- hohe spezifische Energiedichte (2500 Wh kg^{-1})
- Niedrige Materialkosten und hohe Verfügbarkeit von Schwefel
- Umweltfreundliche Materialien



Das Problem:

Hohe Kapazitätsdegradation
während des Zyklierens

G. Girishkumar et al., J. Phys. Chem. Lett., **2010**, 1, 2193-2203



Schwefel – Aktivmaterial für Sekundäre Batterien

Motivation

- + hohe theoretische Energiedichte und Kapazität von Li-S-Batterien
- + Schwefel ist günstig und in großen Mengen verfügbar
- + Li-S ungiftig vgl. mit anderen chem. Speichern (z.B. Ni, Cd, Co)

**→ Schlüsseltechnologie für künftige
mobile und stationäre Energiespeicher**



Source:

<http://auto.pege.org>

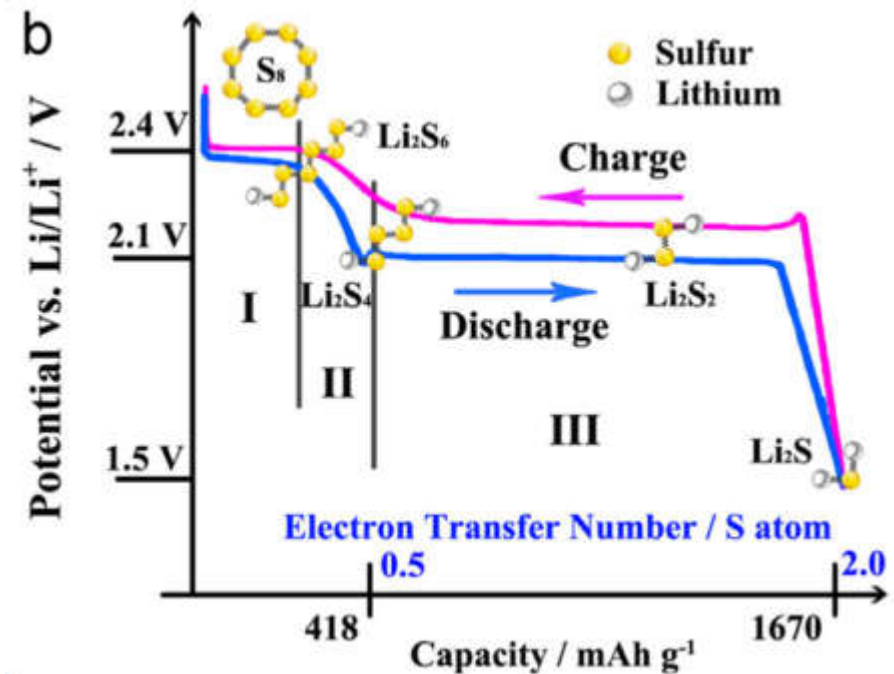
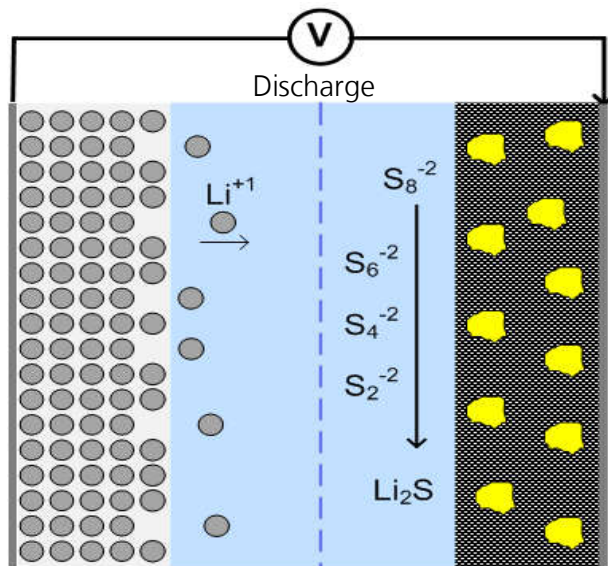


Li-Schwefel vs.- Li-Ionen Speichertechnologie

Parameter		Lithium-Ionen	Lithium-Schwefel
Zellspannung	[V]	3,5	2,1
Spez. Kapazität Kathode (theor.)	[mAhg ⁻¹]	140-200	1675
Spez. grav. Energiedichte (theor.)	[Whkg ⁻¹]	550	2600
Spez. vol. Energiedichte (theor.)	[Whl ⁻¹]	1800	2800
Spez. grav. Energiedichte (prakt.)	[Whkg ⁻¹]	150-250	500/800 (Lab.)
Lebenszyklus	Zyklen	3000-7000	1000 (Lab.)
Rohstoffkosten (LiCoO ₂ vs. S ₈)	USD/t	40.000	150



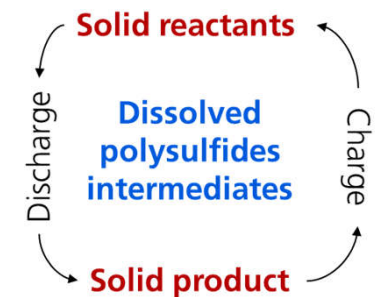
Li-Schwefel Batterie



Hohe theoretische Kapazität ($1675 \text{ Ah kg}_{\text{sulfur}}^{-1}$)
 Hohe Energiedichte (2500 Wh kg^{-1})
 Niedrige Materialkosten und gute Umweltverträglichkeit

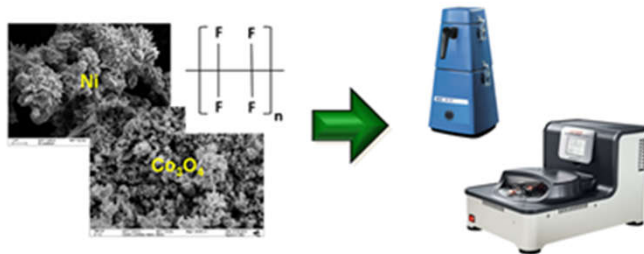


Hohe Degradation durch Polysulfidshuttle Mechanismus
 Degradations Mechanismen sind noch nicht vollständig erforscht

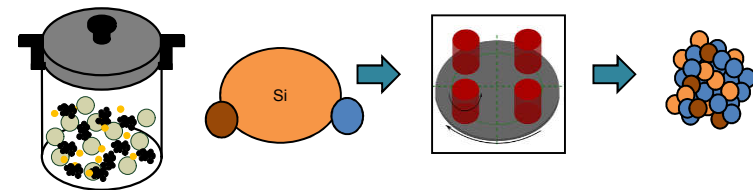


TT-ECE Portfolio Materialentwicklung

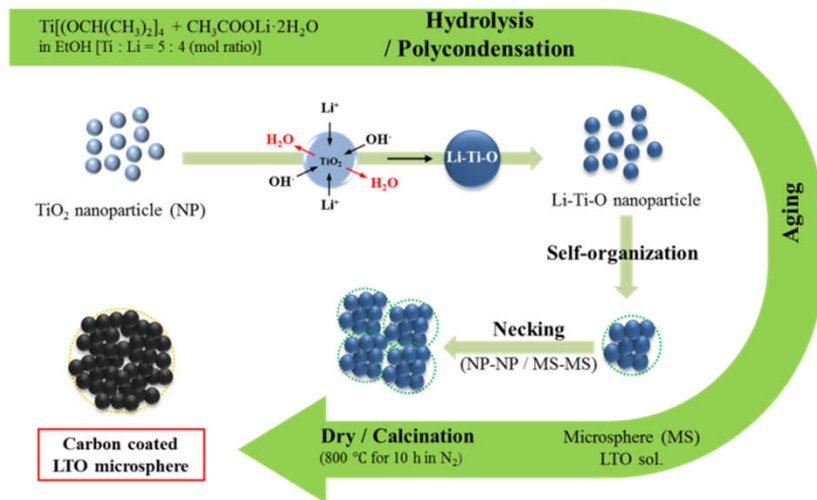
Mechanische Syntheseverfahren



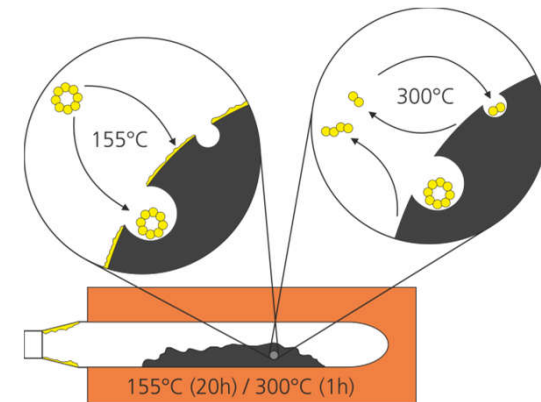
Gezielte Legierungsbildung



Nanostrukturierte Aktivmaterialien

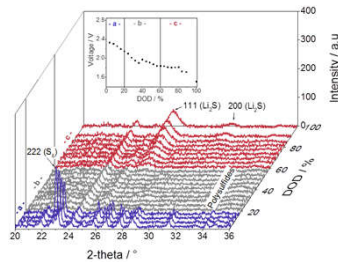


Infiltrationsprozesse in hochporöser Matrizen



TT-ECE Portfolio

Ex und *in situ* Methoden

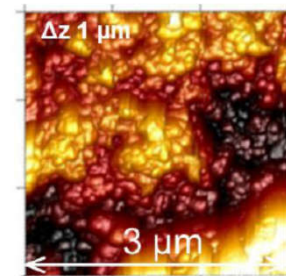


In situ Röntgendiffraktometrie (XRD)

Kristalline Endprodukte
 S_8 und Li_2S

Rasterkraft-
Mikroskopie (AFM)

Bildung von isolierenden
Schichten



Elektrochemische
Impedanzspektroskopie (EIS)

Impedanzanteile der
Einzelprozesse

Thermische Analyse und
Massenspektroskopie

Bindungsstabilität und
strukturelle Änderungen

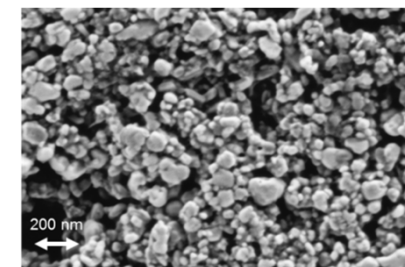


UV / VIS
Spektroskopie

Zwischenprodukte
 Li_2S_x

Rasterelektronen-
mikroskopie (REM)

Morphologische
Änderungen



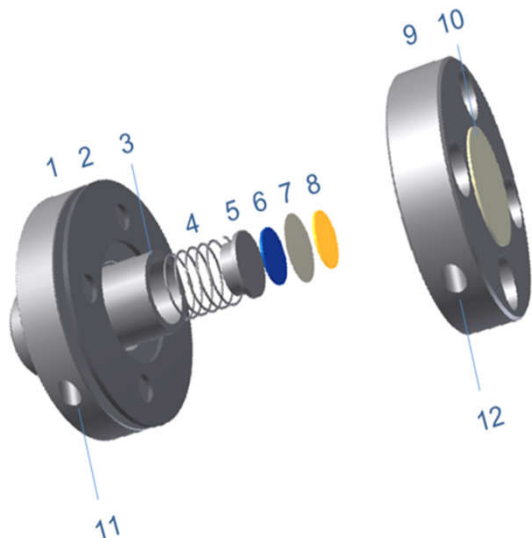
DSC, Kalorimeter
für Knopfzellen

Thermisches Verhalten, Wärmefluss





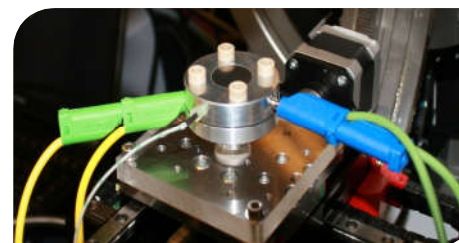
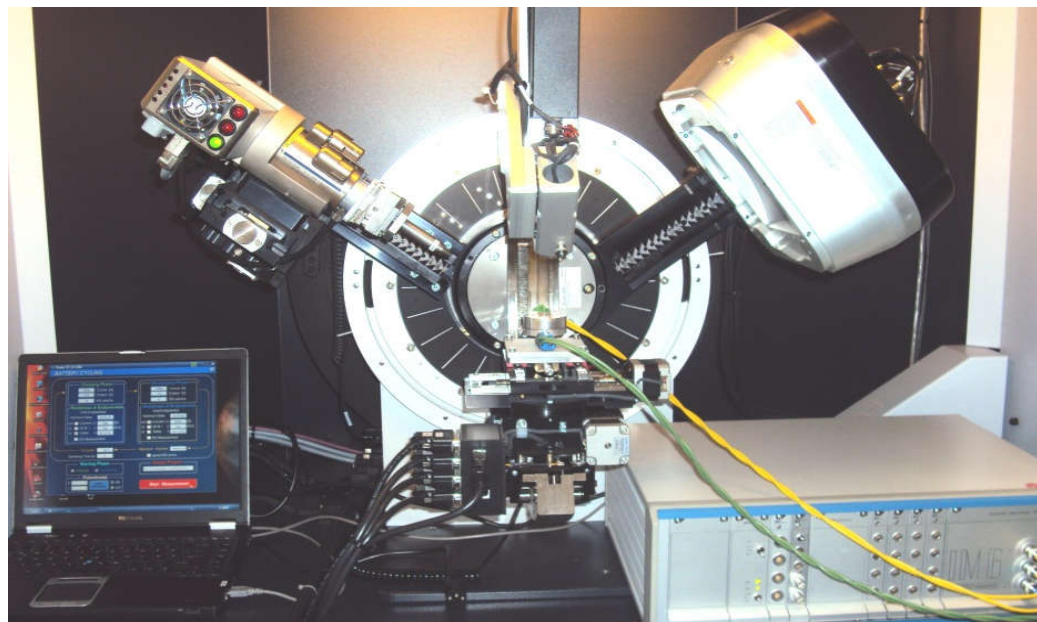
In-situ XRD: in-situ Zelle und Versuchsaufbau



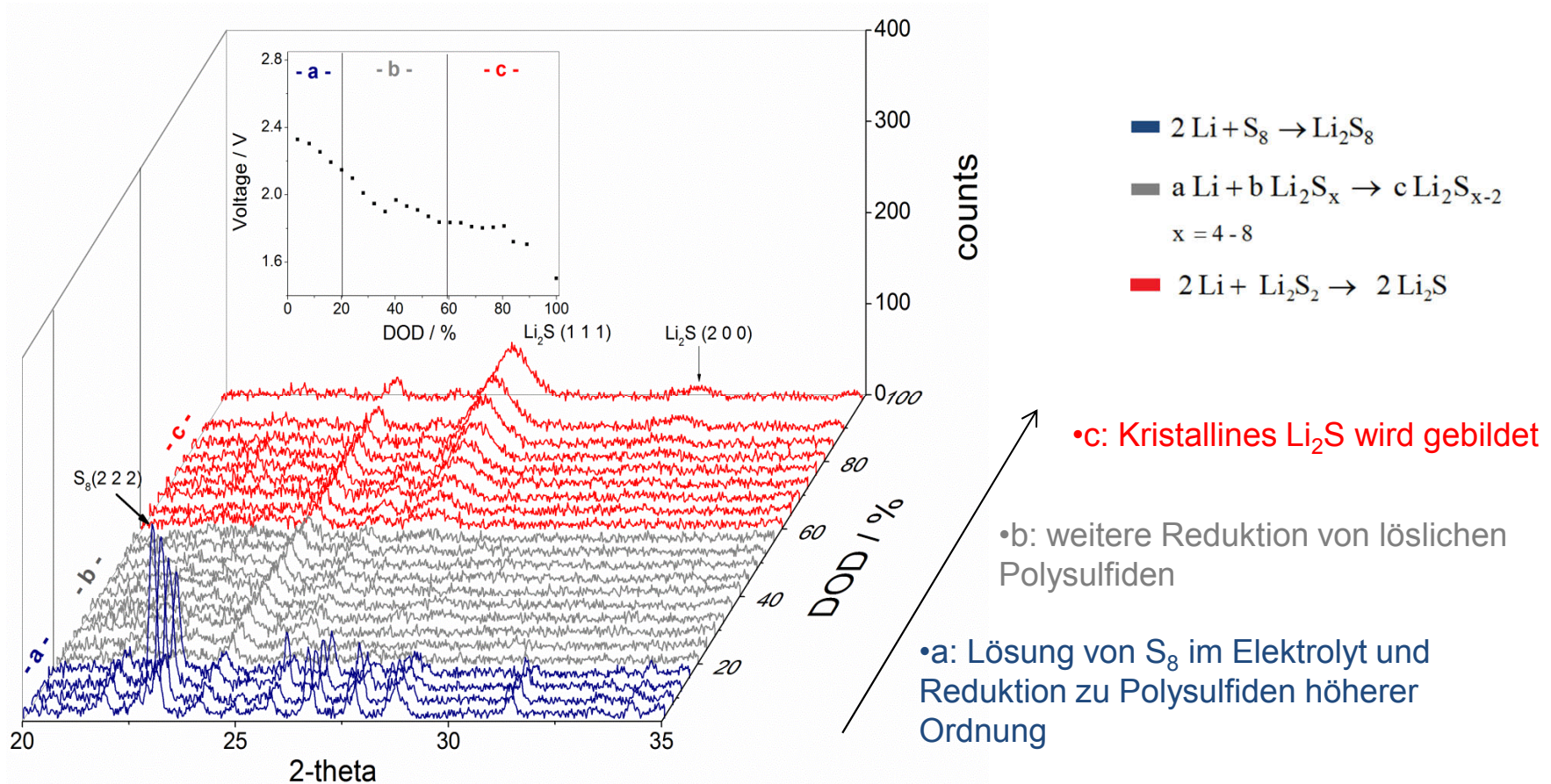
- 1) Anodenplatte
- 2) Polymerische Dichtung
- 3) Isolierendes Kunststoffrohr
- 4) Metallische Feder
- 5) Anodenkollektor

6) **Anode: Lithium**
7) Separator (Celgard 2500)
imprägniert mit Elektrolyt
(LiPF₆:TEGDME)
8) **Kathode**

- 9) Kathodenplatte
- 10) Al/Be-Fenster
- 11-12) Löcher zum Einschliessen der
Bananenstecker



In-situ XRD: erste Entladung



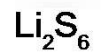
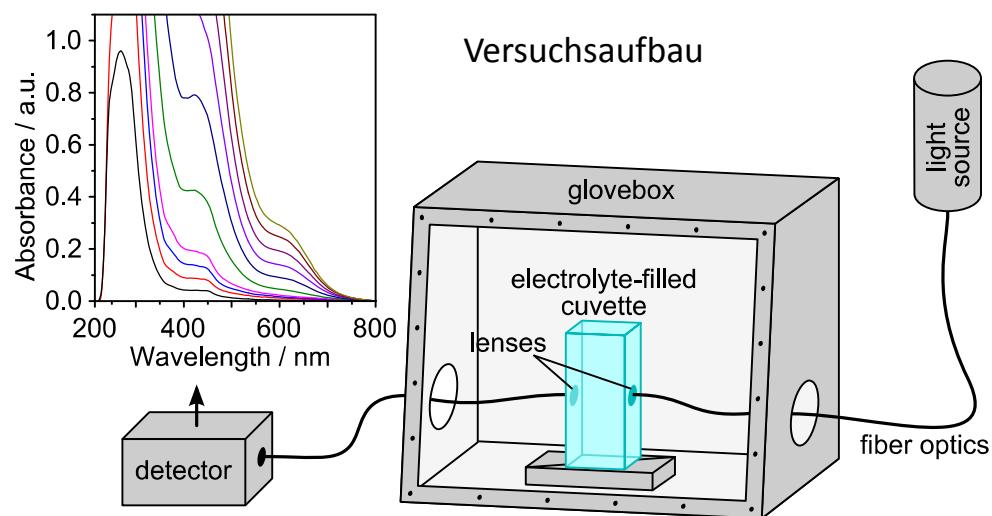
•Entladestromdichte: 300 mA g^{-1} . Entladekapazität: $1276 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$.





UV-vis Spektroskopie

Untersuchung und Bestimmung von Reaktionszwischenprodukten (Polysulfide)



Wellenlänge e /nm	Spezies (in TEGDME)
245, 255, 282	S^- (Li_2S)
243, 265, 289	Zyklo S_8
332	S_6^{2-}
425	S_4^{2-}
615	$\text{S}_3^{\cdot-}$

References:

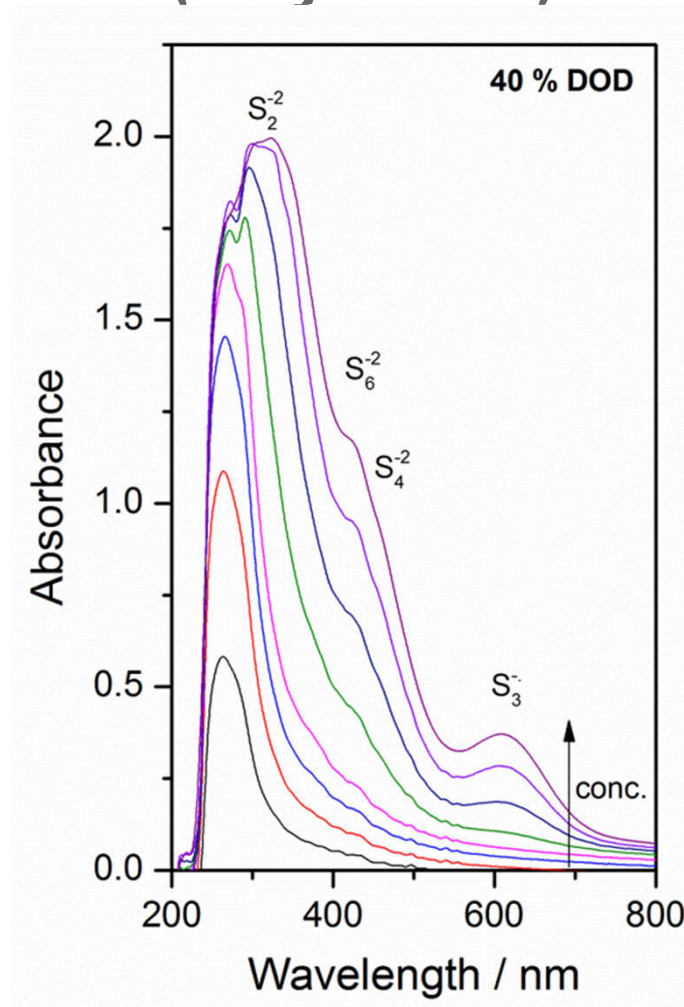
- Stöchiometrische Mischung von Li_2S und S_8 in TEGDME*
- Li_2S in TEGDME
- S_8 in TEGDME

N. A. Cañas, D. N. Fronczek, N. Wagner, A. Latz, K. A. Friedrich. J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 12106–12114.

*TEGDME: Tetraethylene glycol dimethyl ether



UV-Vis Spektroskopie – Bestimmung von Zwischenprodukten (Polysulfide)



EIS während des Zyklierens: Ersatzschaltbild

Ersatzschaltbild

Abgeflachte Halbkreise der Impedanzantwort

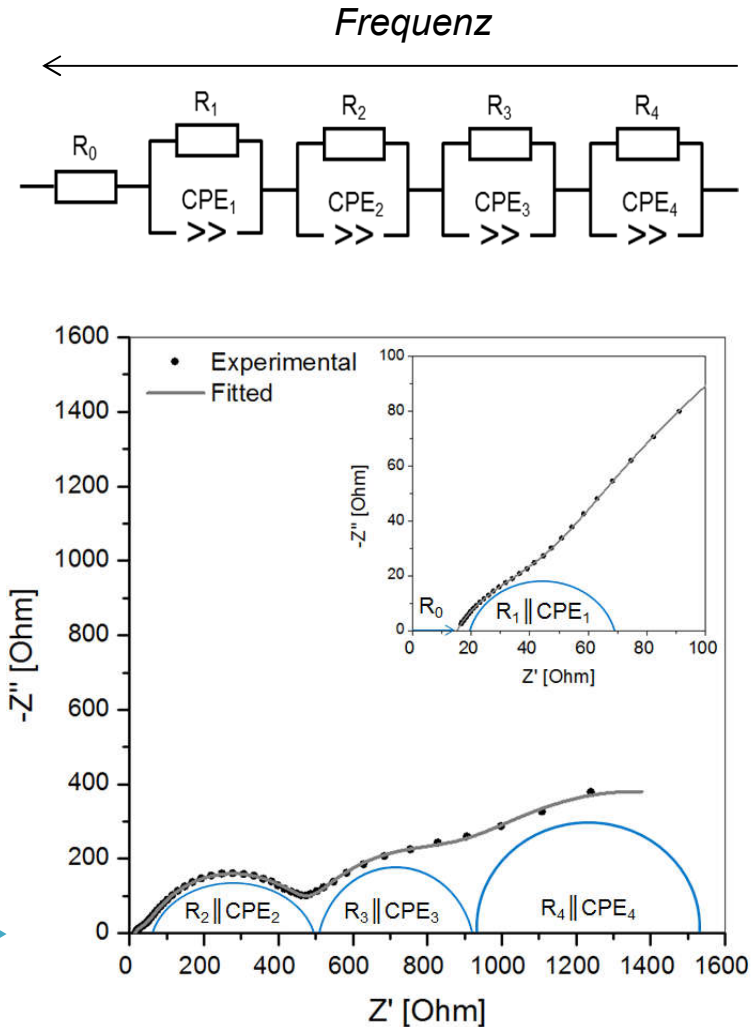
Kein ideales Verhalten der Kathode:
Inhomogenität, unterschiedliche Konzentrationen

Constant Phase Element (CPE) oder Q-Element in
Parallelschaltung mit einem Widerstand

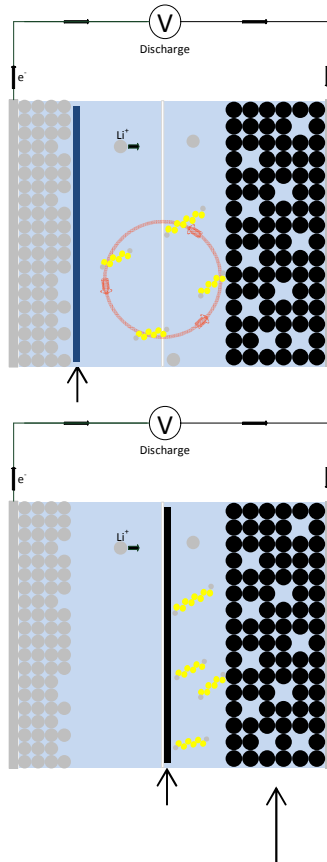
$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\pi\omega RQ)^n}$$

n : Stauchungsfaktor
 R : Widerstand
 ω : Kreisfrequenz
 j : $\sqrt{-1}$

Beispiel eines Impedanzspektrums (schwarz) und
der Anpassung mit dem Modell (grau)



Herausforderung: Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus



Additive im Elektrolyt

LiNO_3

Zersetzung an der Anode zu einer Barriere

Schicht vor Separator

Kohlenstofffließ

Beschichtung mit CarbonNanotubes, Graphen

Sperrschicht für die Polysulfide

Elektrisch leitfähige Matrix mit geeignetem

Porensystem

Kohlenstofffließ

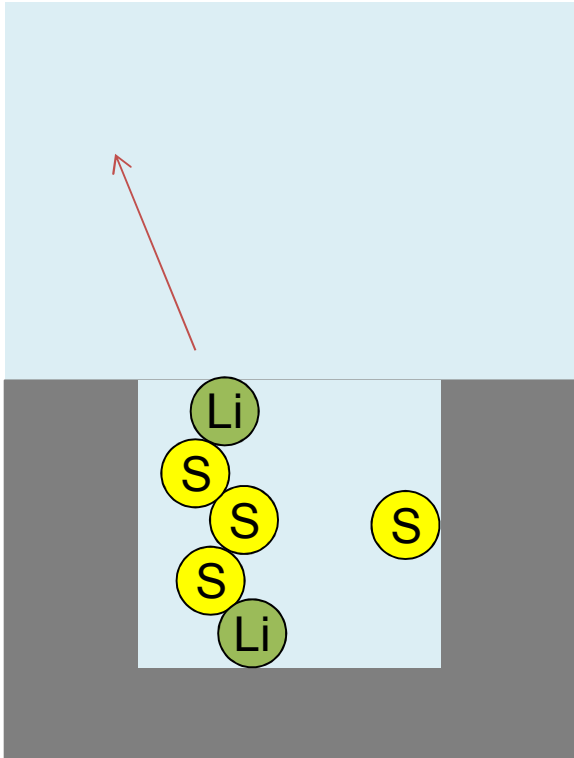
Aerogele



Verschiedenste Kohlenstoff Varianten

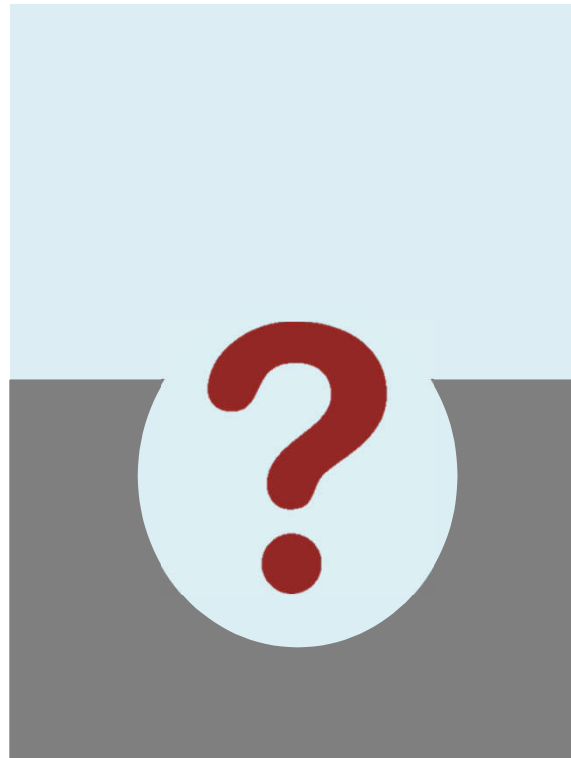
Problem:
Polysulfide wandern zur
Anode

- Selbstentladung
- Degradation



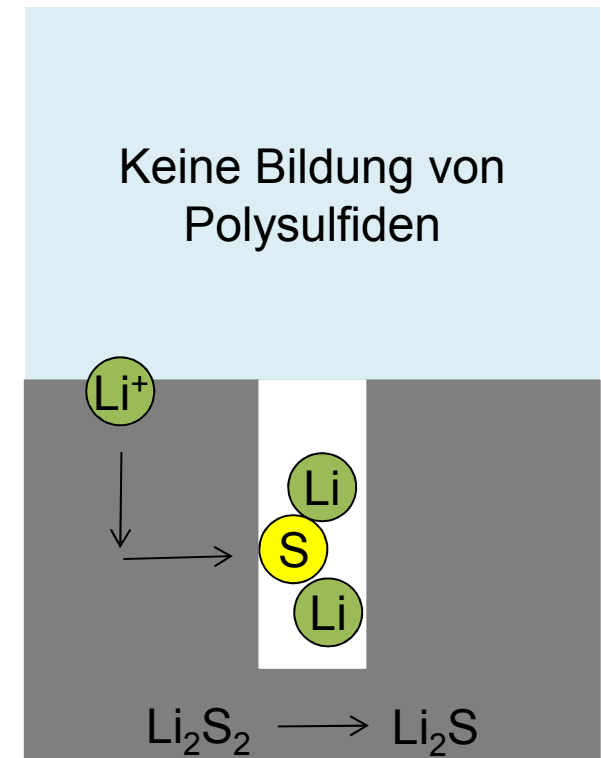
Aerogel

Porengröße ?
Porenform ?
Leitfähigkeit ?
Composites ?

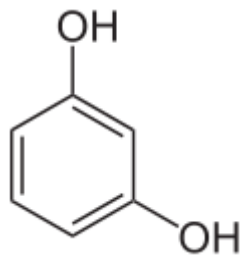


Coconut Shell Idea Fichtner (HUI-Ulm)

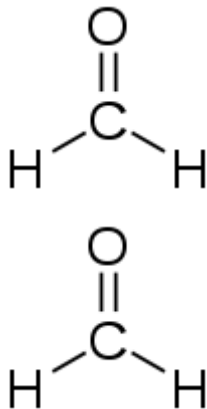
Ultramicroporous
carbon
Pore $\varnothing \approx 0.6$ nm



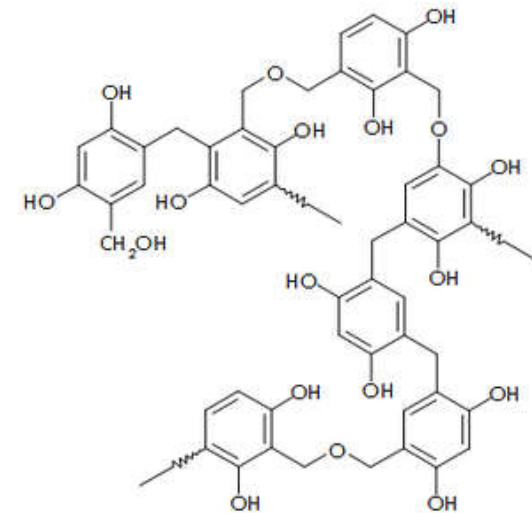
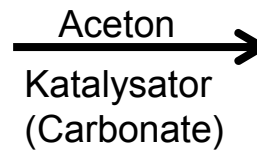
Kohlenstoff Aerogels



Resorcinol
(1,3-dihydroxybenzene oder
ortho-dihydroxybenzene)

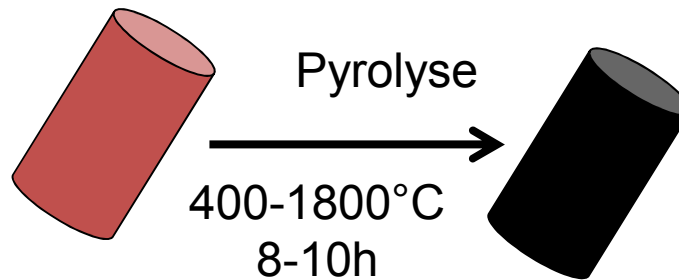


Formaldehyde
(methanal)

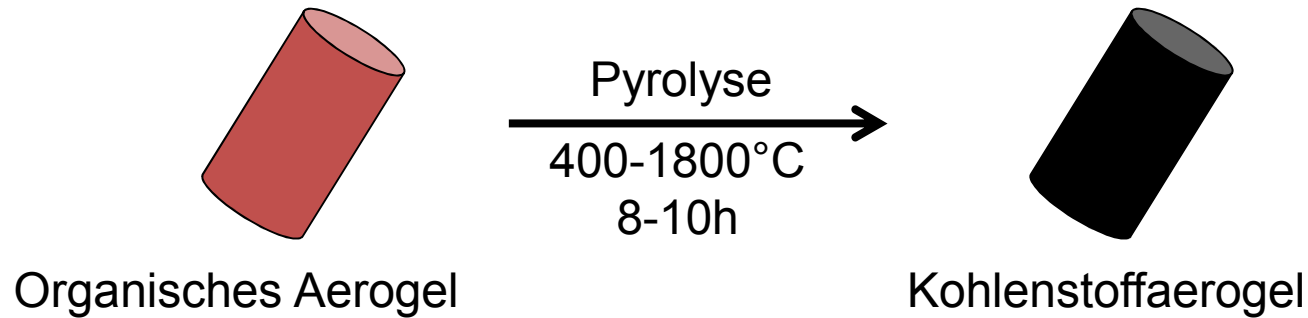


Resorcinol-formaldehyde (RF)
(Polymerketten)





Kohlenstoff Aerogels



Kohlenstoffaerogel

Mesoporöses Kohlenstoffsystem

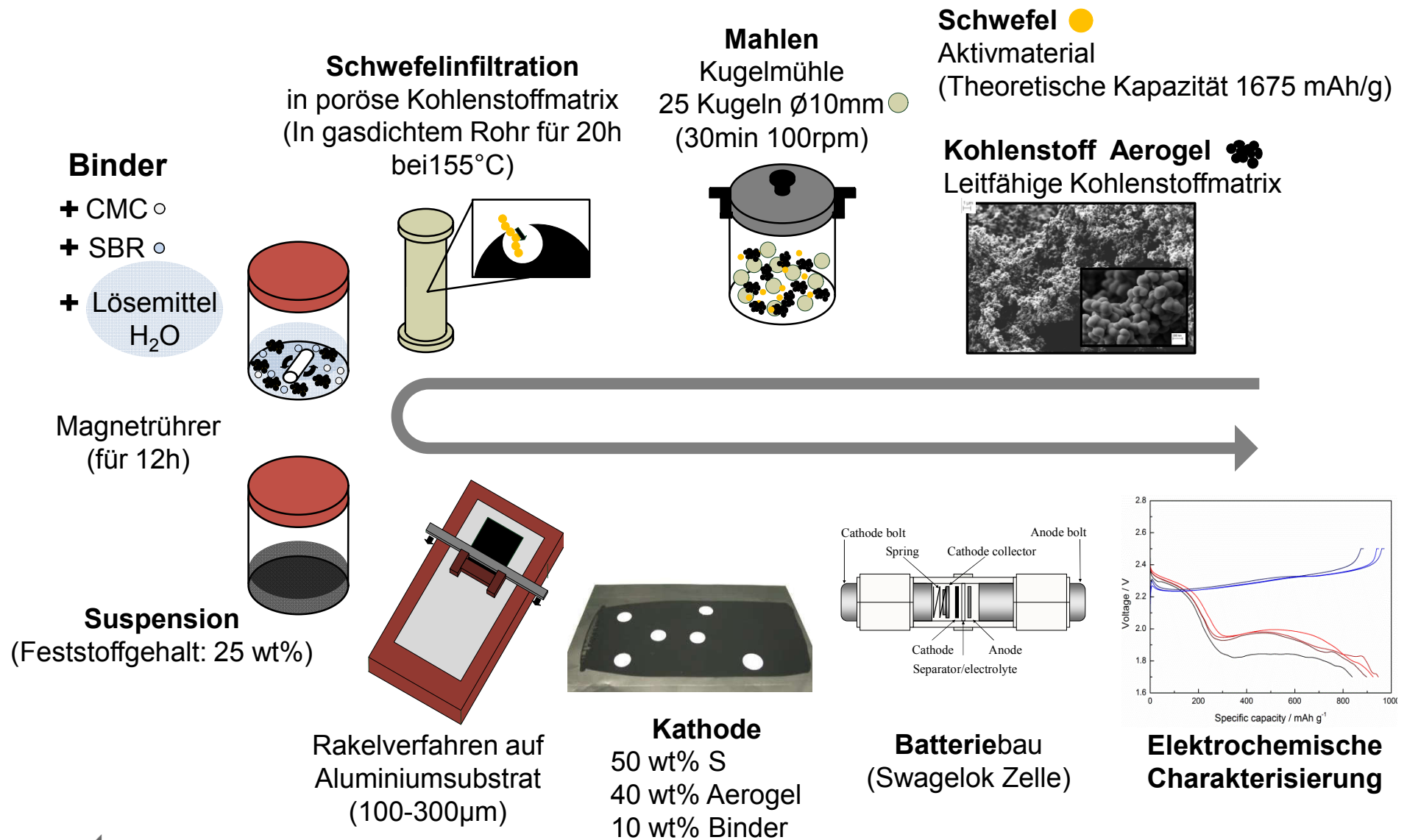
Porendurchmesser: 7 - 10 nm + < 2nm Mikroporen

Oberfläche: 500 - 2500 m² g⁻¹

Elektrisch leitfähig



Prozesskette

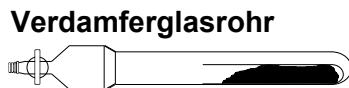


Hochporöse Kohlenstoff-Aerogele und Schwefelinfiltration aus der Gasphase

Kohlenstoff-Aerogel:

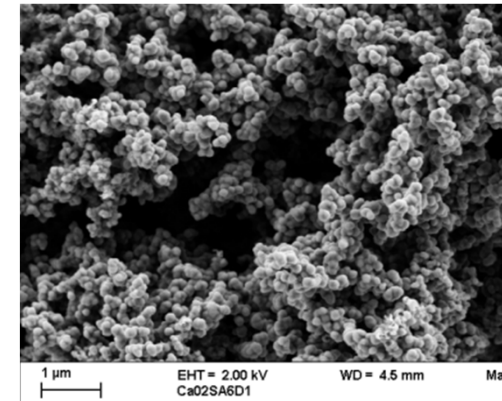
- Bimodale Porenstruktur:
 1. Mesoporös: 2-35nm -> Elektrolyt Zugang
 2. Nanoporös: 0,5-0,6nm -> Schwefel-Ablagerung
- Porenvolum: 0,2 cm³/g
- Oberfläche: 659 m²/g

Infiltration in zwei Schritten:

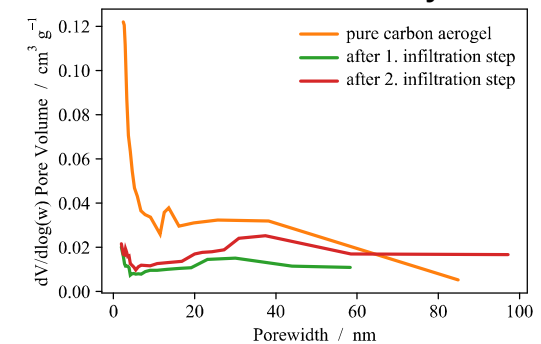


1. Gasphaseninfiltration
 - 600°C (6h) unter Vakuum in geschlossener Glasampulle.
 - Einlagerung von Schwefel in die Nanoporen
2. Abdampfung von Schwefel von der Aerogeloberfläche
 - 330°C (1,5h) in Argonatmosphäre in einem Glasrohr mit Kondensationsfalle
 - Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit
 - Entfernung von Schwefel der mit dem Elektrolyten reagieren könnte

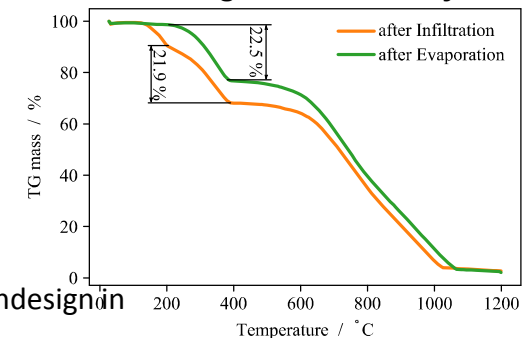
Scanning Electron Microscope



BET surface area analysis



Thermogravimetric analysis

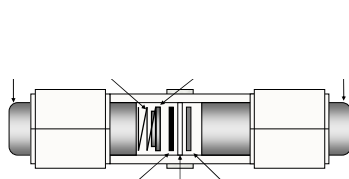


B. Milow, M. Schwan, N. Wagner, F. Warth: Flexible Kohlenstoff-Aerogele für Kathodendesign in Lithium-Schwefel Batterie, Deutsche Patentanmeldung, Aktenzeichen: 2018/151

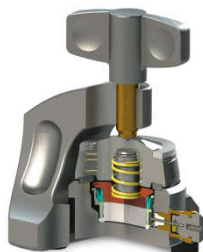


Reproduzierbarkeit

- Temperatur der Zellen kann konstant bei 25°C gehalten werden.
- Professionelle Zellgehäuse von EL – CELL:
 - Konstanter Anpressdruck
 - Bessere Positionierung der Elektroden
 - Höhere Dichtigkeit
 - Möglichkeit zur Verwendung einer Referenzelektrode



Swagelok Cell



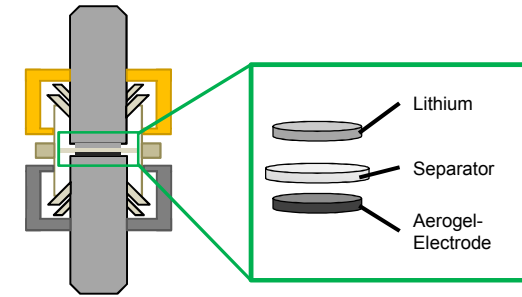
EL-Cell PAT-Core



Klimakammer mit 64 Testkanälen

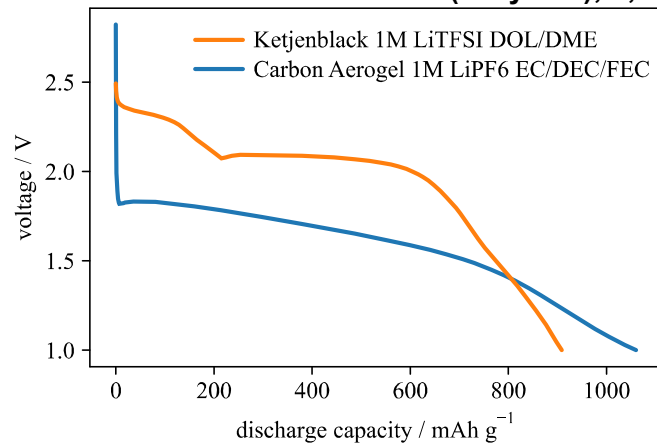


Elektrochemische Charakterisierung in Carbonat-basierten Elektrolyten

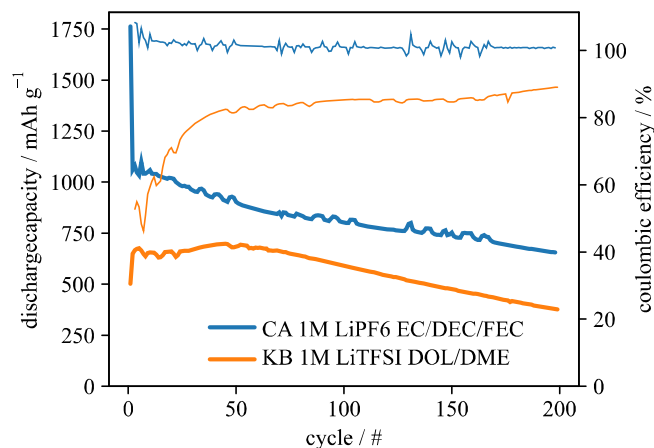


Testing battery cell

Entladeverhalten (2. Zyklus); 0,1C

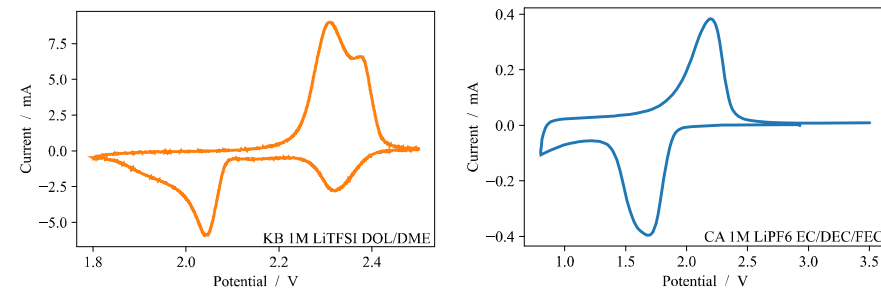


Zyklusstabilität (0,3C)



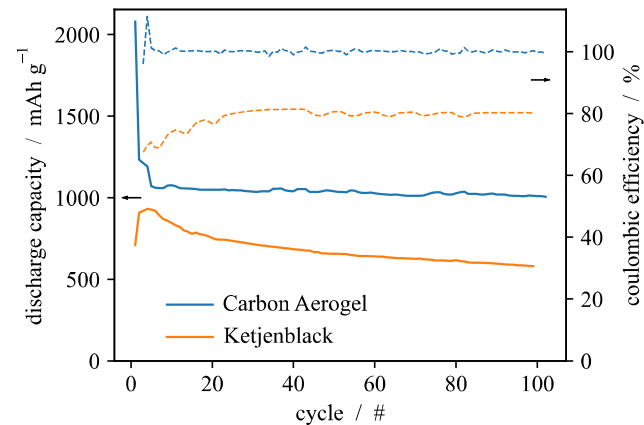
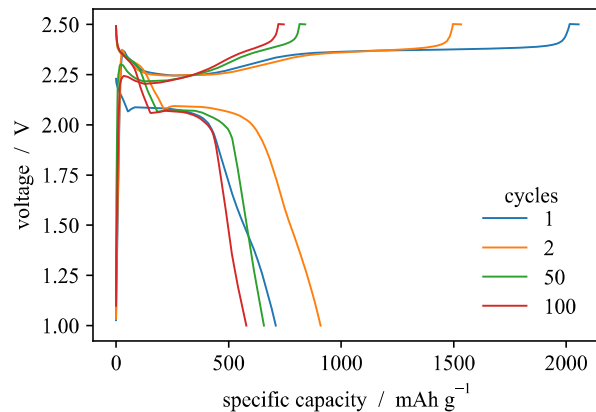
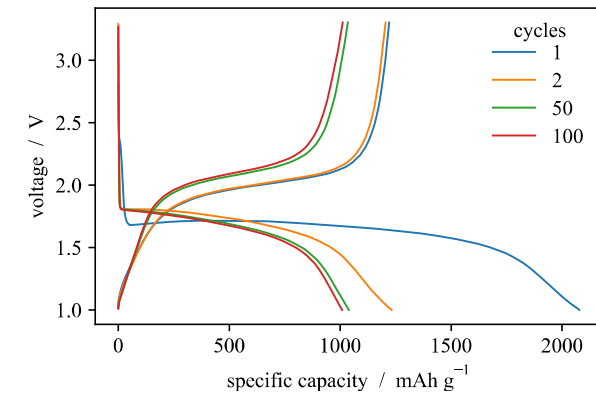
- Hohe Ionenleitfähigkeit (Carbonate)
- Verringerter Schuttle-Effekt
- Weites Spannungsfenster (1-3,3V)
- ✓ Hohe spezifische Kapazität
- ✓ Hoher Coulombscher Wirkungsgrad
- ✓ Einsatz von Graphit- oder Siliziumanoden möglich (erhöhte Sicherheit)
- ✓ Bindersystem :CMC **wässrig**

Cyclovoltammetry



Stabile Entladekapazität über 100 Zyklen

- 1te Entladung liegt über der theoretischen Kapazität
 - Coulombsche Effizienz um 100%
 - Entladekapazität über 1000 mAh g⁻¹
- Was passiert im 1ten Zyklus?
- Welcher Mechanismus ist verantwortlich für die Unterdrückung des Shuttle-Mechanismus?



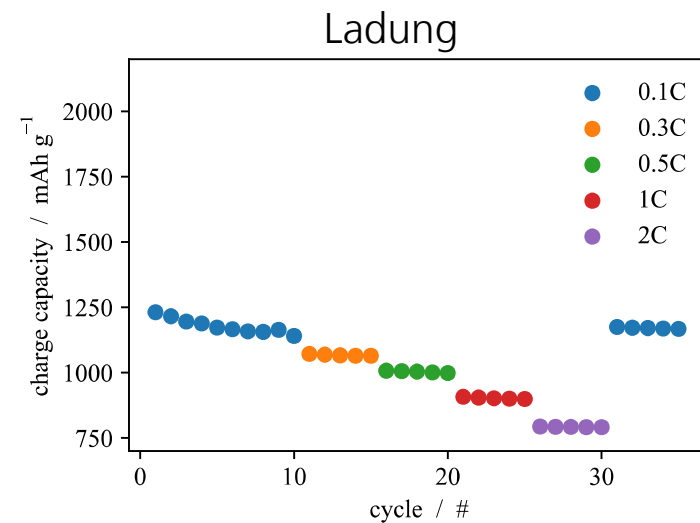
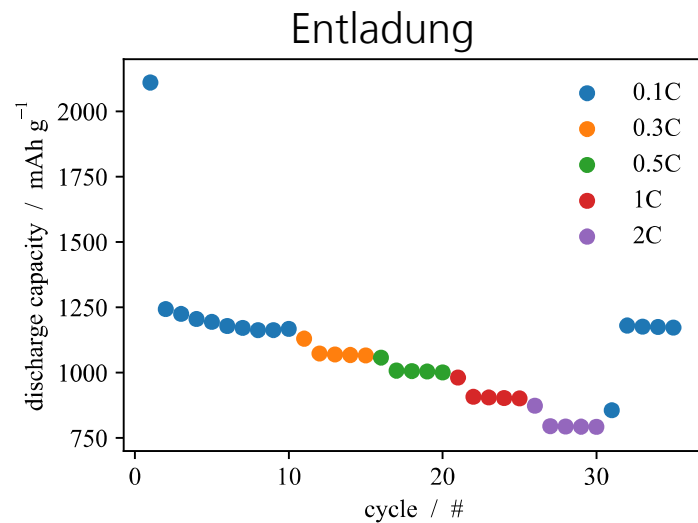
Batterie Parameter:

Aerogel:	6SMBI259Dsf-RF (WSF) / CA02 (DLR)
CA electrode:	S/CA02/binder ratio of 22:68:10
Ketjenblack (KB):	S/KB/binder ratio of 50:40:10
Zelltyp:	EL-Cell
Elektrolyt:	1M LiTFSI in DOL / DME, @ 25 °C
Schwefelbeladung:	0,66–0,82 mgS/cm ²
Elektrolytmenge:	45µl Elektrolyt pro mg Schwefel
Formierung:	C/10 (167mA/g)
Zyklisierung:	C/3 (553 mA/g)



C-Raten Stabilität

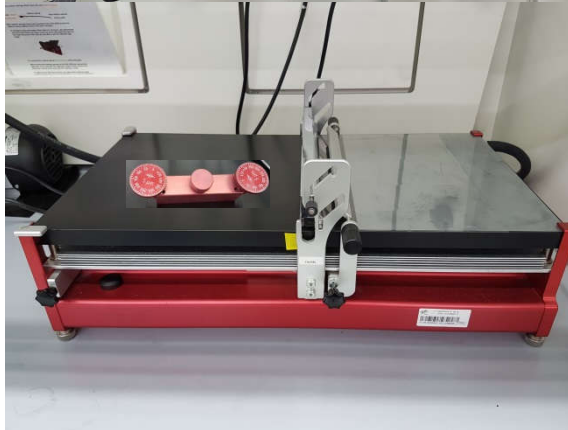
- Hohe Kapazität bei großen Strömen
 - Keine irreversiblen Verluste
 - Erste Entladung bei höherem Strom liefert noch immer nahezu die selbe Kapazität wie bei vorhergegangener Entladung!
- Abhängigkeit von der Ladegeschwindigkeit.



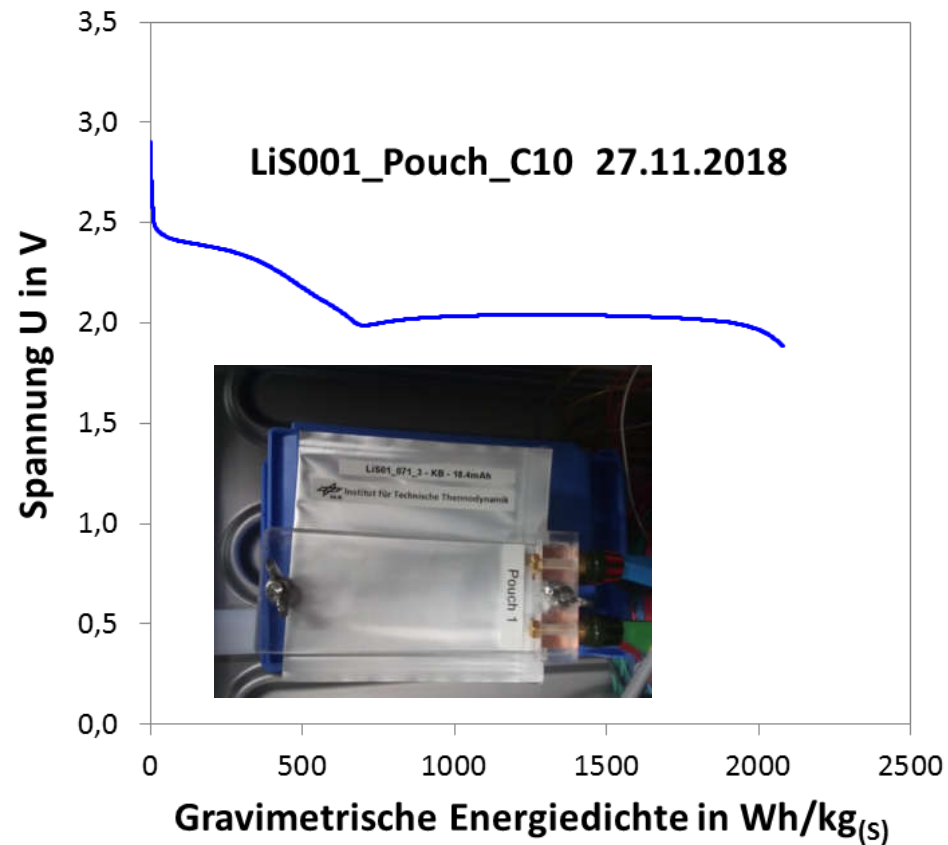
EL-CELL, 1M LiTFSI in DOL / DME, @ 25 °C



Pouchzellenherstellung



Erste Lithium Schwefel Pouchzelle



LiS Zelle mit Ketjenblack Kathode

S/KB/BM:	50/40/10
Mass Schwefel:	11,02 mg
Flächenbeladung:	0,73 mg/cm ²
Elektrodenfläche:	15,0 cm ²
Th. Nom.kap:	18,4 mAh
Elektrolyt:	1M LiTFSI 0,5M LiNO ₃ In TEGDME
Elektrolytmenge:	750µL



Zusammenfassung und Ausblick

- Synthese und Charakterisierung der Matrixstrukturen (Kohlenstoff-Aerogele)
- „Grüne“ Prozessierkette auf Wasserbasis
- Erfolgreiche Infiltrierung von Schwefel in die Matrixstrukturen
- Pouchzellen erfolgreich hergestellt

