



Das Potenzial neuer Li-Batteriesysteme (Li-S, Li-Luft): Eine kritische Bewertung


Abteilung Elektrochemische Energietechnik

K.A. Friedrich



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
in der Helmholtz-Gemeinschaft

- 
- Der Vortrag soll einen Überblick über die laufenden Aktivitäten im Bereich neuer Li-Zellkonzepte, insbesondere Li-S und Li-Luft, geben und die Pressemeldungen in 2009 in einen realistischen Kontext bringen. Zunächst werden die theoretischen Potenziale dieser Systeme besprochen, die auch in den Pressemeldungen hervorgehoben werden, und anschließend wird der Stand der Technik, zunächst für Li-S und anschließend für Li-Luft, aufgezeigt. Die bestehenden Herausforderungen und kinetischen Limitierungen dieser Systeme werden diskutiert. Nach wie vor bestehen technische und chemische Hürden, diese Konzepte mit den notwendigen Eigenschaften und der notwendigen Zuverlässigkeit zu realisieren. Können die Probleme in den nächsten Jahren gelöst werden, besteht nach wie vor ein Zeithorizont von mind. 10 Jahren bis eine großtechnische Produktion aufgebaut werden kann.



Medieninteresse an den „neuen“ Li-Batterien Li-S und Li-Luft

& WIRTSCHAFT VDI nachrichten · 8. Januar 2010 · Nr. 1

FrISChe Luft soll Elektroautos Dampf mache

BATTERIETECHNOLOGIE: Lithium ist einer der wichtigsten Grundstoffe für Batterie-technologien. Die Forscher-gemeinschaft nutzt zurzeit verschiedene Ansätze, um jenseits der bekannten Lithium-Ionen-Technologie neue Akkumulatoren zu entwickeln, die vor allem den Anforderungen einer kommenden Elektromobilität gerecht werden können.

Das IBM-Forschungslabor im schweizerischen Rüschlikon bei Zürich hat sich ein neues Projekt auf die Fahnen geschrieben: die Lithium-Luft-Batterie, im Hausjargon kurz „Batt500“. Anders als



Technology Review

Neue Chance für die Luft-Batterie

Von Katherine Bourzac

Die Forschungsabteilung des IT-Konzerns IBM hat ein neues Projekt angekündigt. Wissenschaftler des Unternehmens hoffen, innerhalb der nächsten Jahre die Kommerzialisierung einer Batterie beginnen zu können. Die Firma arbeitet dazu mit mehreren Partnern zusammen. Eine viel versprechende, gleichzeitig aber einst fast

heise AUTOS

Zehnfache Akku-Kapazität durch Luftfüllung

Schottische Forscher wollen Akkukapazität auf das Zehnfache steigern

AIST NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

AIST HOME | Research results | Information | Research at AIST

> [Research results](#) > [Latest Researches](#) > Development of a New-type Lithium-Air Battery with Large Capacity

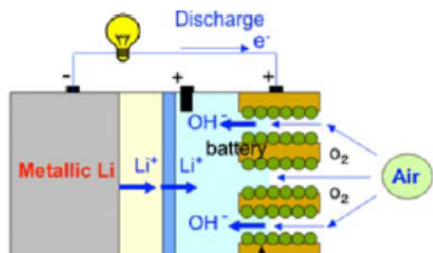
TRANSPORTATION | JULY 28, 2009 | BY GAS 2.0

New Lithium-Air Battery Has Huge Storage Capacity

By Andrew Williams

A team of Japanese scientists have developed a new type of lithium-air battery cell with an ultra-large capacity, and say that it holds great potential for the next-generation of electric cars.

Researchers at the country's National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) predict that at a filling station, the driver of a vehicle equipped with the new battery could make use of a




The New York Times

September 15, 2009

Pursuing a Battery So Electric Vehicles Can Go the Extra Miles

By **JOHN MARKOFF**

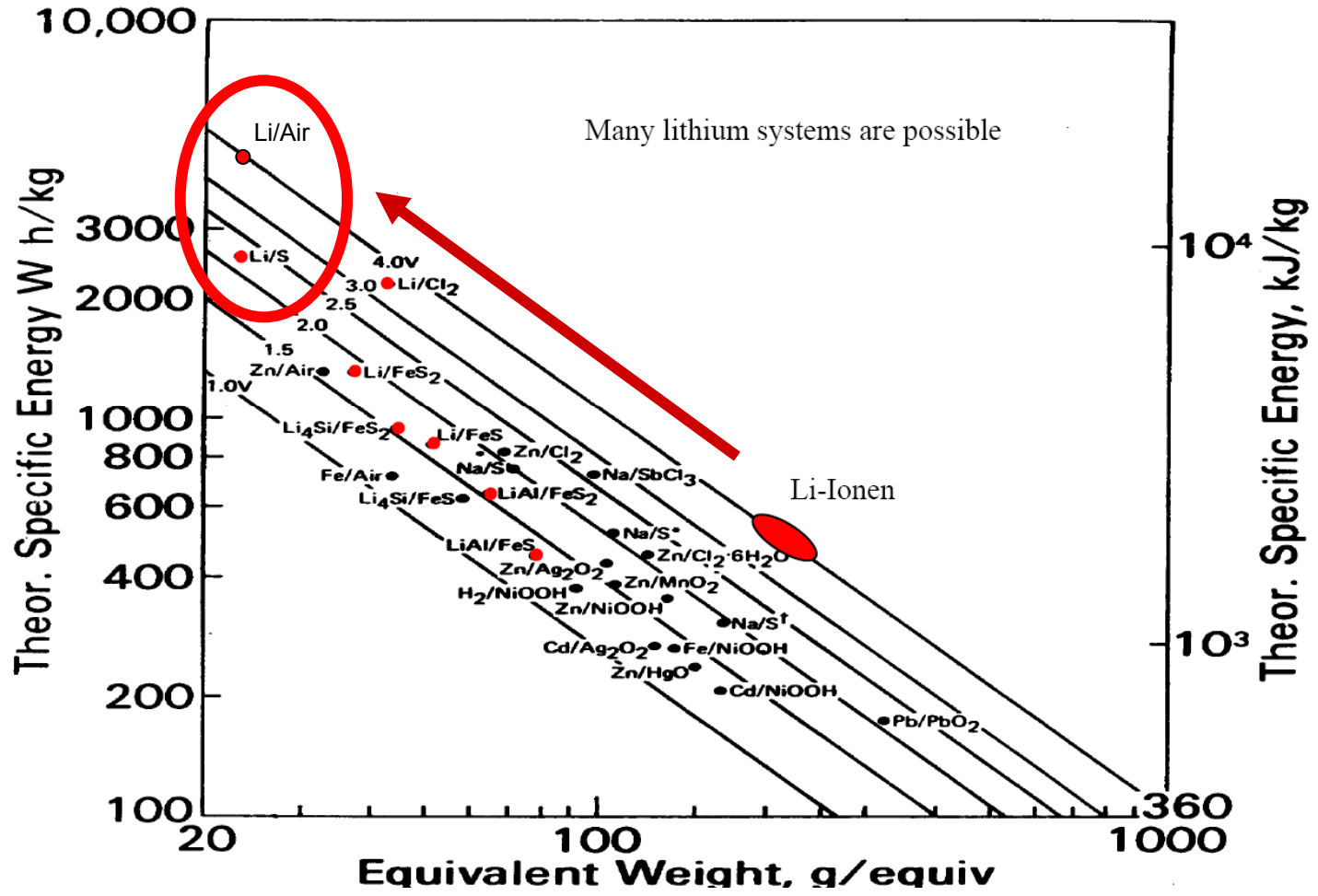
This copy is for your personal, noncommercial use only. You can order presentation-ready copies for distribution to your colleagues, clients or customers here or use the "Reprints" tool that appears next to any article. Visit www.nytreprints.com for samples and additional information. Order a reprint of this article now.



Theoretische Potenziale verschiedener Li-Systeme

Li Batterie Kombination	Theoretische spezifische Energiedichte (Wh/kg)	Theoretische spezifische Kapazität (mAh/g aktives Material)
Li / $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	428	285
LiC_6 / Li_xCoO_2	570	273
Li / $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$	890	412
Li / Li_xTiS_2	480	225
Li-S	2600 (vollst. Reaktion zu Li_2S)	1672
Li-Luft	5200 (mit O_2-Masse) 11140 (ohne O_2-Masse)	> 2500
Materialien sind einfach zu rezyklieren; verfügbar und wenig toxisch		

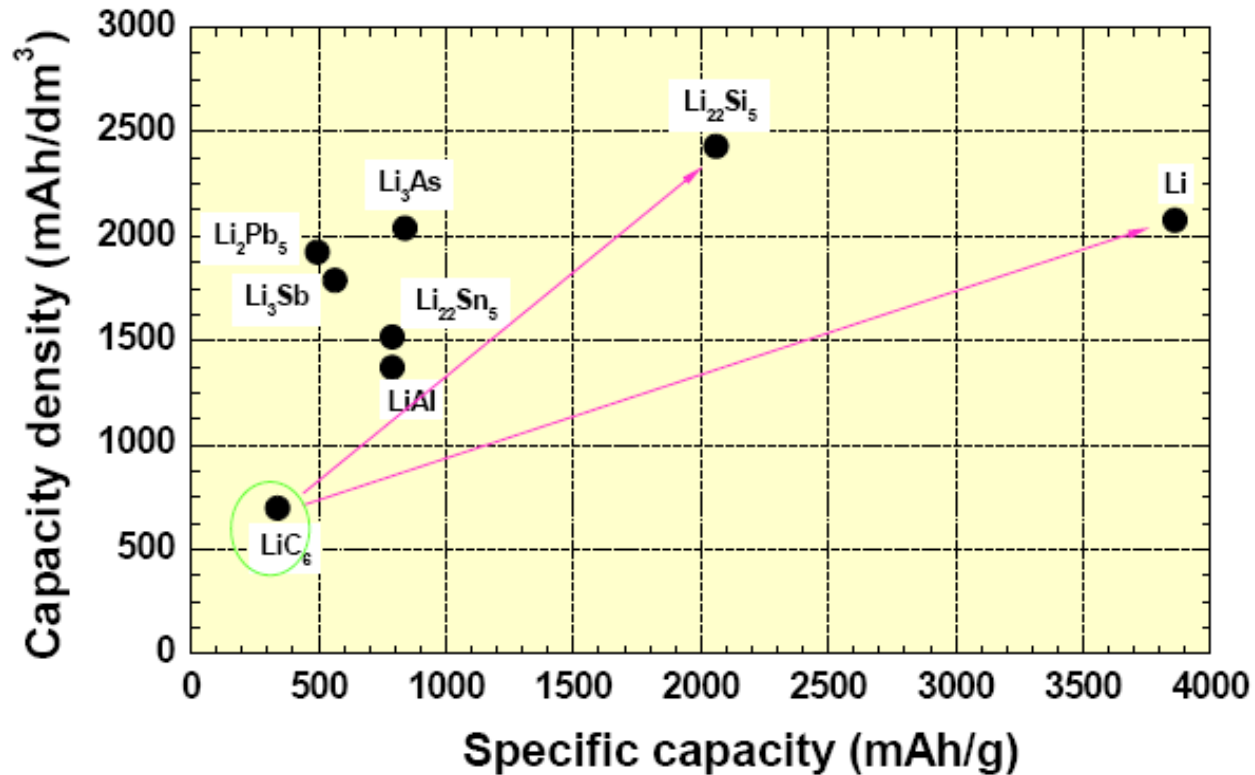
Theoretical Specific Energy



*E. J. Cairns, in "Lithium Battery Technology", ed. by H. V. Venkatesetty, John Wiley & Sons (1984) 179, Venkatesetty, John Wiley & Sons (1984) 179

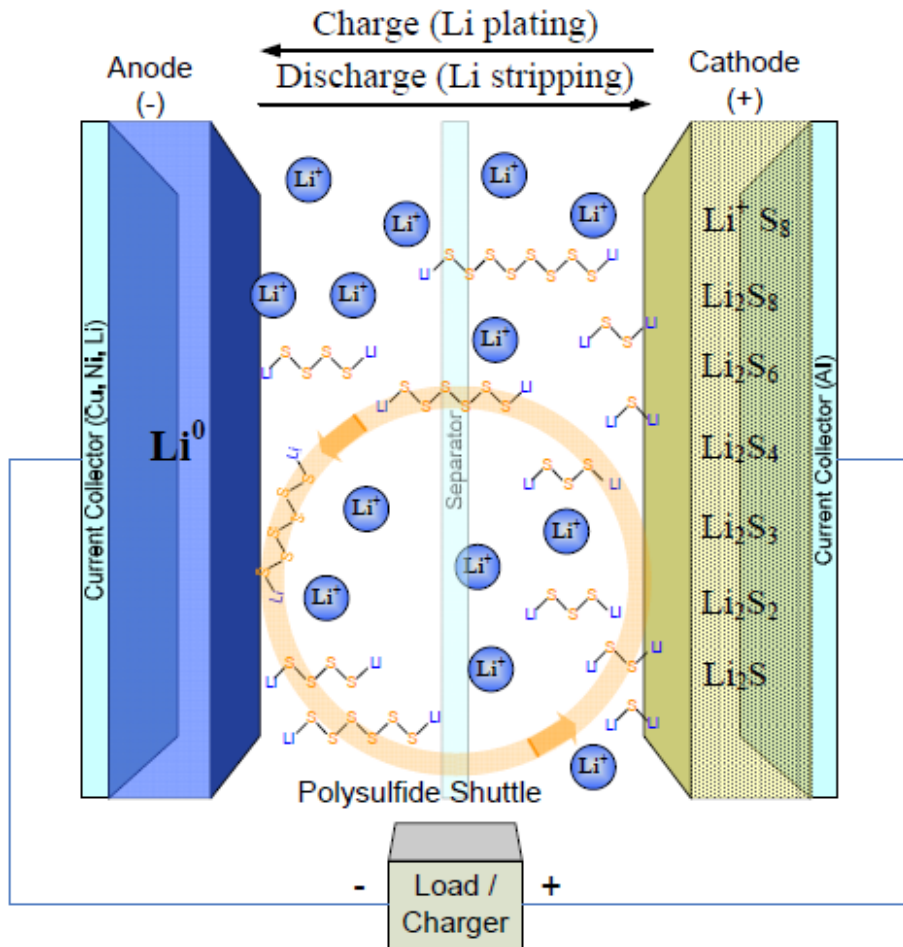


Negative Elektroden für Lithium-Batterien



Sehr hohe Kapazität nur bei Verwendung von Li-Metall

Lithium-Schwefel-Batterien



Vorteile:

- Hohe theoretische Kapazität (1675 mAh/g) und hohe spezifische Energiedichte (2500 Wh/kg) (vollständige Reaktion zu Li_2S)
- Niedrige Materialkosten und hohe Verfügbarkeit von Schwefel
- Umweltfreundliche Materialien (nicht toxisch)
- Intrinsischer Schutz gegen Überladung

Stand Sion Power (Kollaboration mit BASF):

Kapazität 2.4 – 2.8 Ah

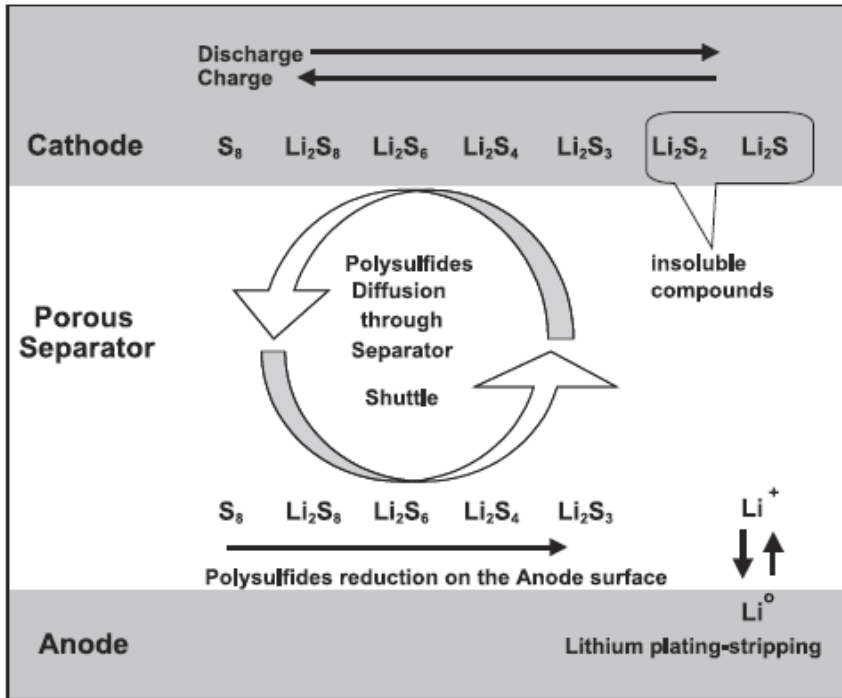
Spannung 2.1 V

Spezifische Energie 350 - 380 Wh/kg

Zyklen ?, Temperatur?

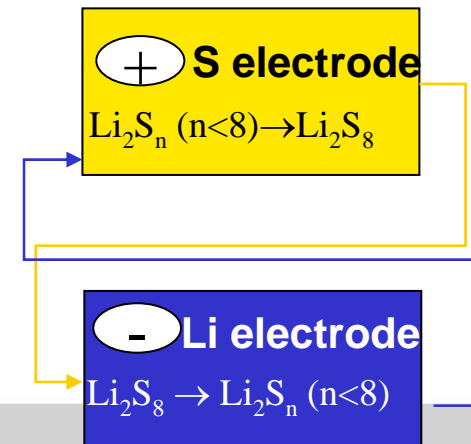
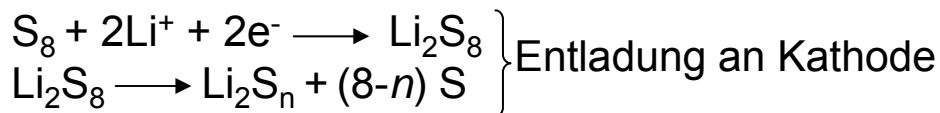


Lithium-Schwefel-Batterien



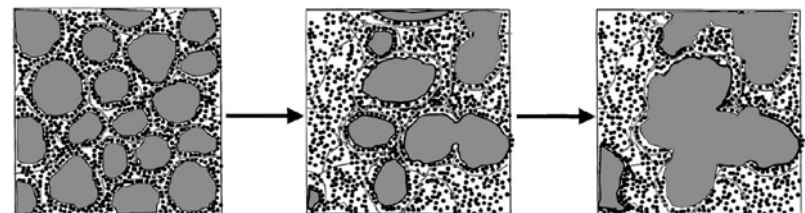
- RedOx-Reaktionsmechanismus (Lithium an der Anode und S werden oxidiert/reduziert) → hohe Energiedichte
- Während der Entladung werden Li-Polysulfide (Li_2S_n , $2 < n < 8$) gebildet
- Bei Beladung werden die Polysulfide nicht komplett zu Schwefel reduziert

Shuttle Mechanismus:
 ✗ Selbentladung der Batterie
 ✓ Schutz gegen Überladung



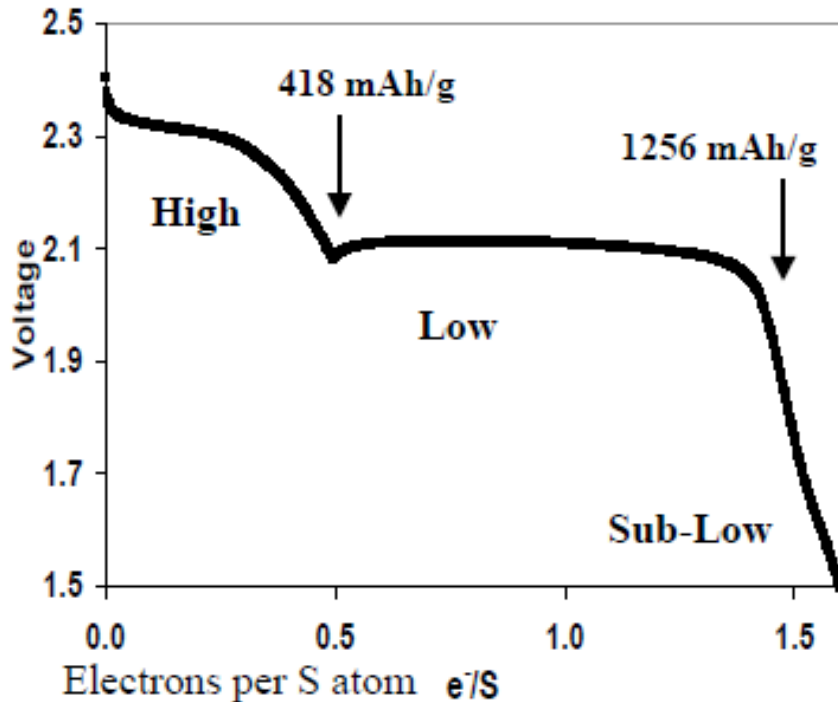
Probleme und Herausforderungen Li-S

- Niedrige Ausnutzung des aktiven Materials
- Unzureichende Wiederaufladbarkeit (Kapazitätsdegradation mit Lade-Entlade-Zyklen)
- Hohe Selbstentladung
- Niedrige elektronische Leitfähigkeit des Schwefels ($5 \times 10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Elektrochemische Irreversibilität
- Abscheidung von isolierenden und unlöslichen Produkten (Li_2S_2 und/oder Li_2S) auf den Elektrodenoberfläche
 - Blockade der elektrochemischen Reaktion, niedrige Entlade-Effizienz bei hohen Entladeraten
- Durch Löslichkeit der Polysulfide → irreversibler Verlust an Aktivmaterial, Kapazitätsdegradation bei hohen C-Raten
- Morphologieänderung des Kathodematerials (Vergrößerung der S-Partikel)

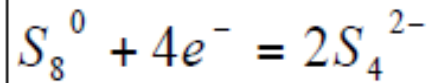


Model der Morphologieänderung bei Zyklierung

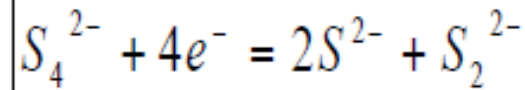
Kathodenlimitierung der Lithium-Schwefel-Batterien



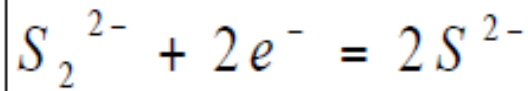
High plateau – fast kinetics



Low plateau – moderate kinetics



Sub-Low plateau – very slow kinetics



R.D. Rauh, K.M. Abraham, *J. Electrochem Soc.*, 1979

E. Peled, H. Yamin, *J. Electrochem Soc.*, 1989

Quelle: Sion Power

- Schwefel Ausnutzung nimmt mit Entladerate ab
- Verlust an Kapazität ist mit Kathodendicke korreliert
- Mit größerer Kathodendicke und höherer Entladerate nimmt die Massentransport-hemmung zu weil die Li_2S -Bildung sich auf die Oberfläche der Kathode konzentriert (Passivierung der Oberfläche)

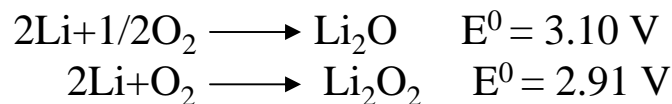
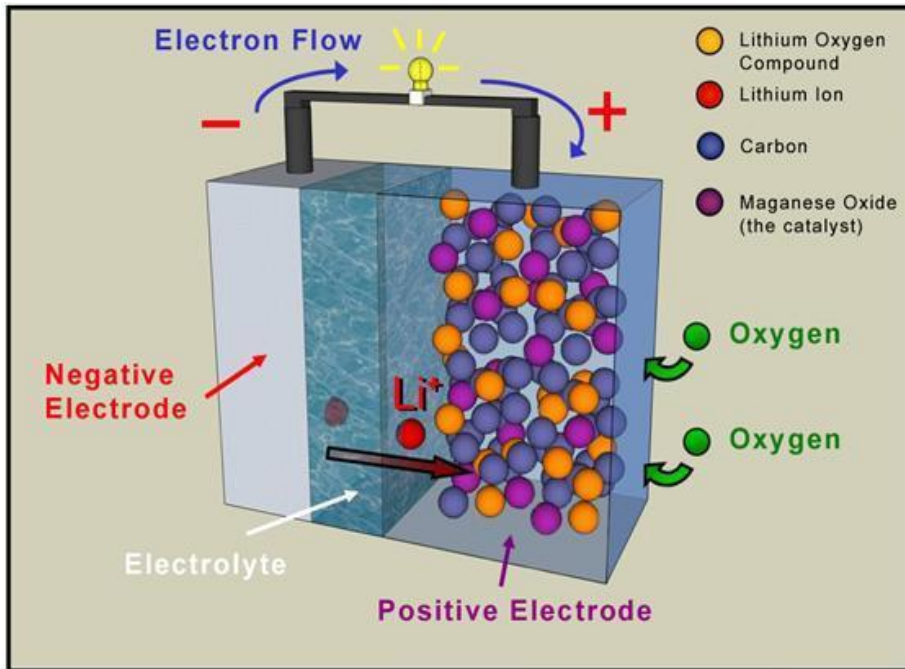
Lösungsansätze

- **Schutzschichten an der Anode**
Z.B. Legierungen mit Mg, Zn, Si, Additive wie $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$, Li_2CO_3 oder Lithium Phosphor Oxynitrid (LIPON)
- **RedOx-Mediatoren zur Erhöhung der S-Ausnutzung**
BASF-Entwicklungen; Vanadium oxides, silicates, metal oxides (CuO , Bi_2O_3 , SnO , ZnO , Mn_2O_3), transition metal chalcogenides
- **Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Kathode**
z.B. durch Kohlenstoffbeschichtungen
- **Nichtporöse Li^+ -leitfähige Membranen zwischen Anode und Kathode**
- **Entwicklung von Elektrolyten mit höherer Leitfähigkeit aber geringer Löslichkeit von Polysulfiden**
z.B. Ionische Flüssigkeiten
- **Alternative Binder**
z.B. Gelatine

Lithium-Luft-Batterien (Semi-Brennstoffzelle)

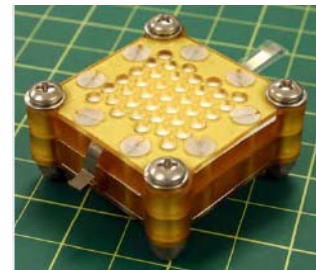
Vorteile

- Höchste theoretische Energiedichte (11140 Wh/kg, 5-10-fach höher als Li-Ionen Batterien).
- Kathodischer Reaktand aus der Luft braucht nicht gespeichert zu werden
- Vergleichsweise umweltfreundlich
- Höhere Sicherheit im Vergleich zu Li-Ionen Batterien da nur ein Reaktand im System vorhanden ist
- Potenzial für hohe Zyklenzahl und lange Lagerfähigkeit

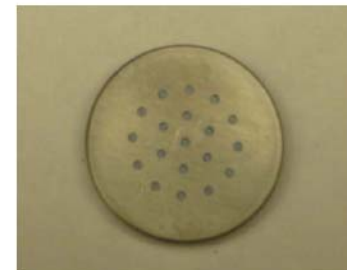


Stand: Zelldemonstratoren

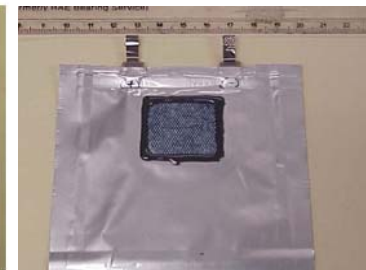
PolyPlus; Quallion,
Lithion/Yardney



Li/air cell



coin-type Li/air cell



Li/air pouch cell





Probleme und Herausforderungen Li-Luft

Kathoden-Limitierungen

- Niedrige Kapazität und Rezyklierbarkeit durch Passivierung und Blockierung der Kathode durch irreversible Li_2O_2 und vor allem Li_2O -Bildung
- Bei hohen Entladenraten mit niedrigem O_2 -Partialdruck entsteht viel Li_2O anstatt Li_2O_2 -> hohe Irreversibilität

Elektrolyt-Limitierungen

- Niedrige O_2 -Löslichkeit und hohe Wasserlöslichkeit im Elektrolyten
- Hohe Abdampftrate -> Elektrolytverlust

Anoden-Limitierungen

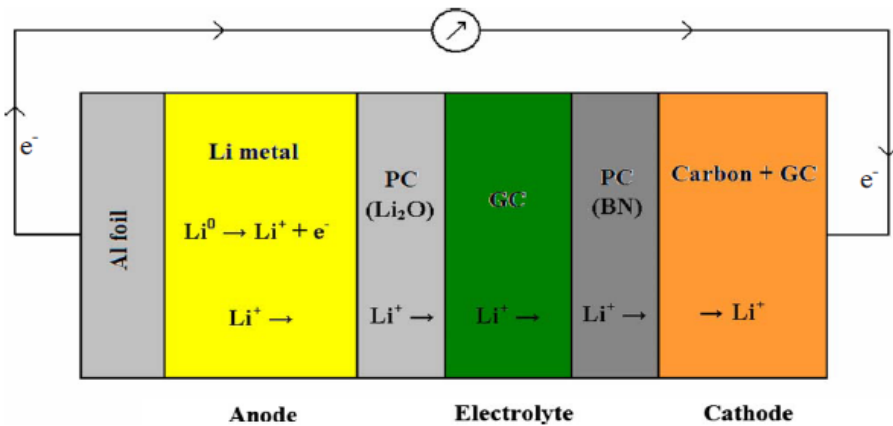
- Hohe Feuchte Empfindlichkeit (Reaktion der Luftfeuchte mit metallischem Lithium -> exotherme Reaktion!)
- Blockierung der Li-Anode und Dendriten-Bildung

Lösungsansätze für Li-Luft-Batterien

- Schutz des Lithiummetalls vor Wasser → Verwendung hydrophober Elektrolyte, keramische Li^+ leitfähige Membranen mit Wasser abweisenden Eigenschaften
- Vermeidung der Bildung von Li_2O an der Kathode → Verwendung von wässrigen Elektrolyten
- Vermeidung der Kathoden-Blockierung durch Li_2O_2 und Li_2O → hoch polare Elektrolyte und mikroporöse Kohlenstoffmaterialien
- Verstärkung der Löslichkeit von Li_2O_2 und Li_2O → Verwendung von starken Lewis-Säuren (z.B. Trispentafluorphenylboran (TPFPB)) und zusätzlichen Salzen (z.B. Mischung von Li und K, oder TBA)
- Verbesserung der Kinetik und Reversibilität → Verwendung von Katalysatoren, Verbesserung der O_2 -Löslichkeit (z.B. Manganoxide (MnO_x/C))



Zell-Demonstrator von Dayton Research Institute und Airforce RL

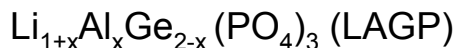


Dreilagige Wasser resistente Li-Anoden mit Lithium-Folie als aktives Material, Lithium-leitfähiger wasserstabiler Festelektrolyt, Schutzgrenzschicht zwischen Lithium-Metall und Festelektrolyt

- ✓ Gute Reversibilität im Bereich 75-85 °C
- ✗ Schlechte Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen → Niedrige Kapazität

Glass-ceramic (GC) membrane

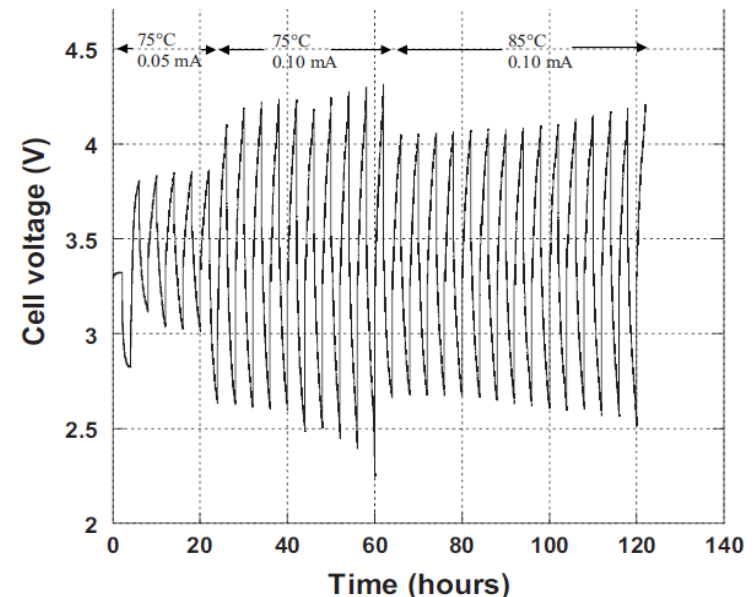
NASICON type lithium ion conducting solid electrolyte



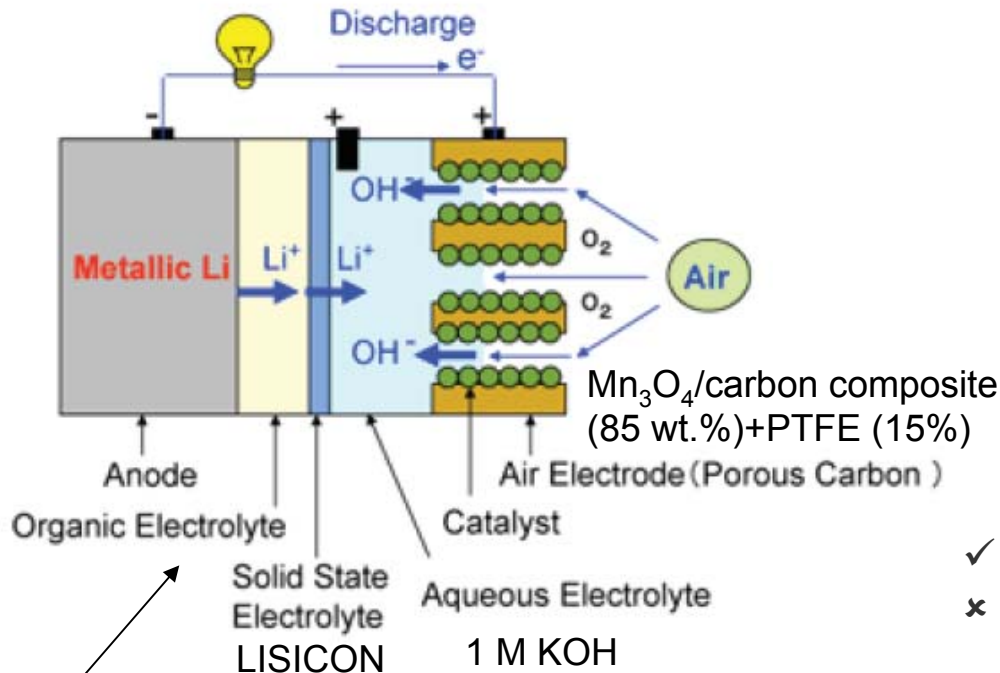
✗ unstable when in contact with lithium metal

Polymer-ceramic (PC) membrane

poly(ethylene oxide) (PEO) + $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (LiBETI), Li_2O or boron nitride (BN)



Zell-Demonstrator vom Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Japan

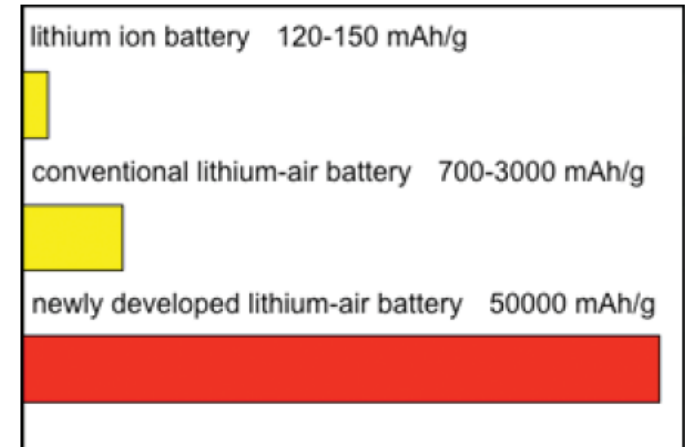


1 M $LiClO_4$ in EC/DMC

Positive electrode : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Negative electrode : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

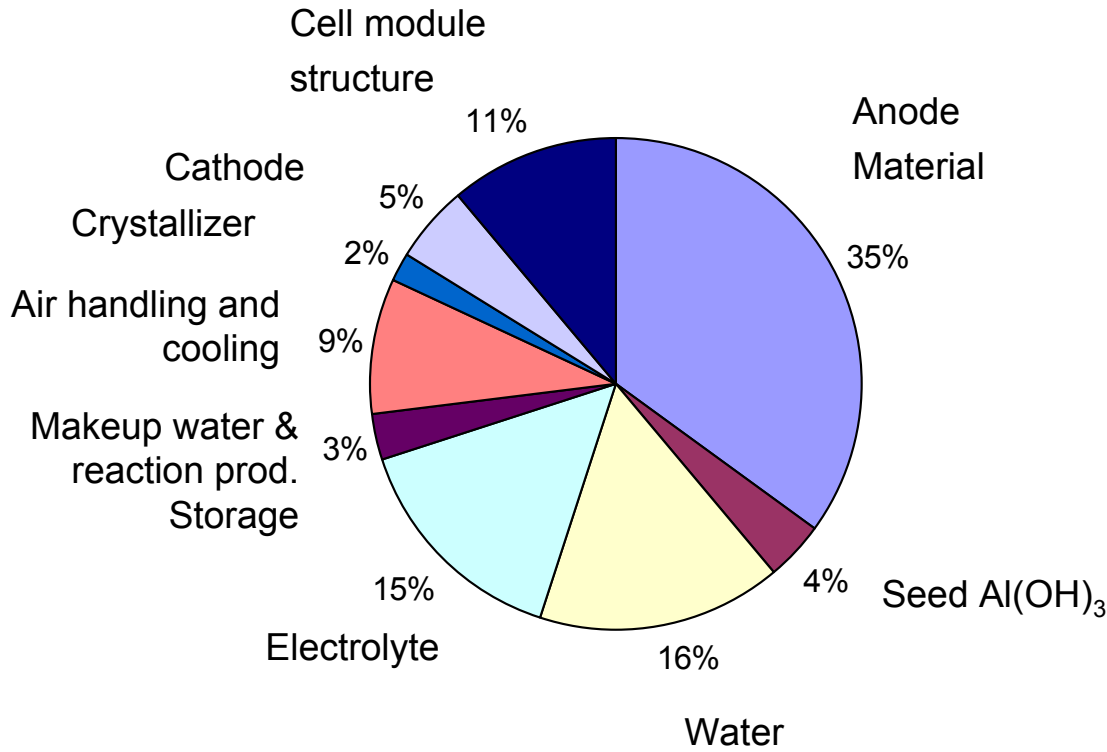
Battery reaction : $4Li + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Li^+ + 4OH^-$



- ✓ Hohe Kapazität nach Zyklierung
- × Widerstand von LISICON erhöht sich mit Stromdichte
- × LISICON ist nicht stabil in alkalischer Lösung für lange Zeiten
- × Masse der wässrigen Lösung und der Hilfselektrode

Systemanalyse: Massenverteilung für Al-Luft

Massenverteilung Al-Luft

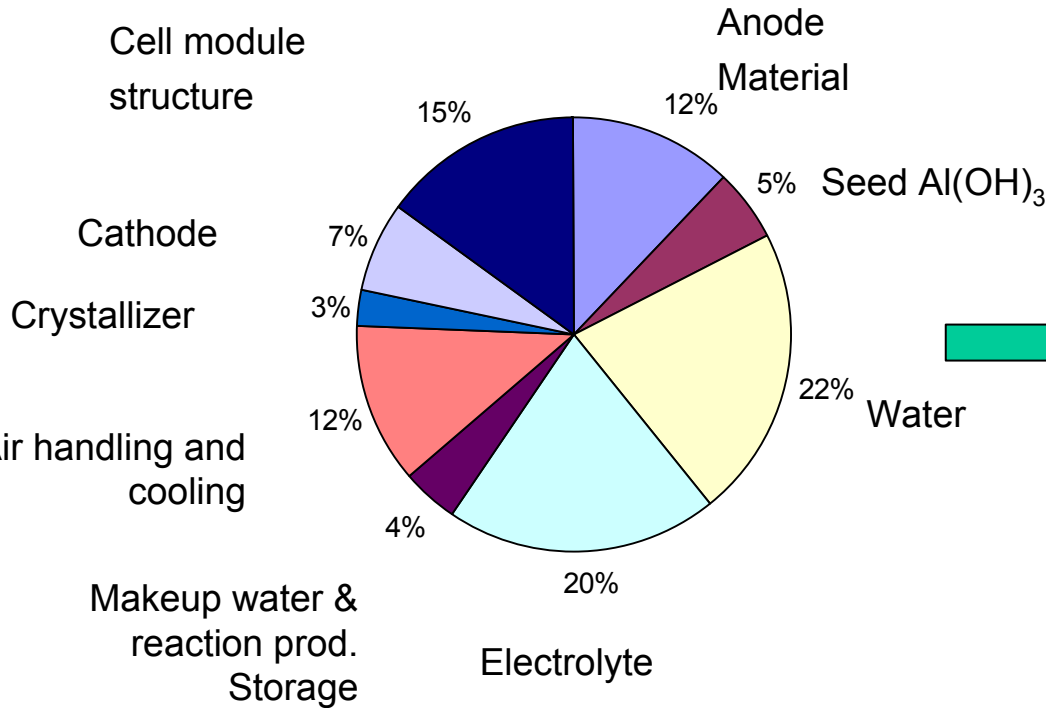


Massenverteilung einer voll aufgeladenen Al/Luft Batterie nach Yang et al.
Max. Leistung **34,8 kW**
Masse **240 kg** Volumen **329 l**

Systemanalyse: Massenverteilung für Li-Luft bei Entladung

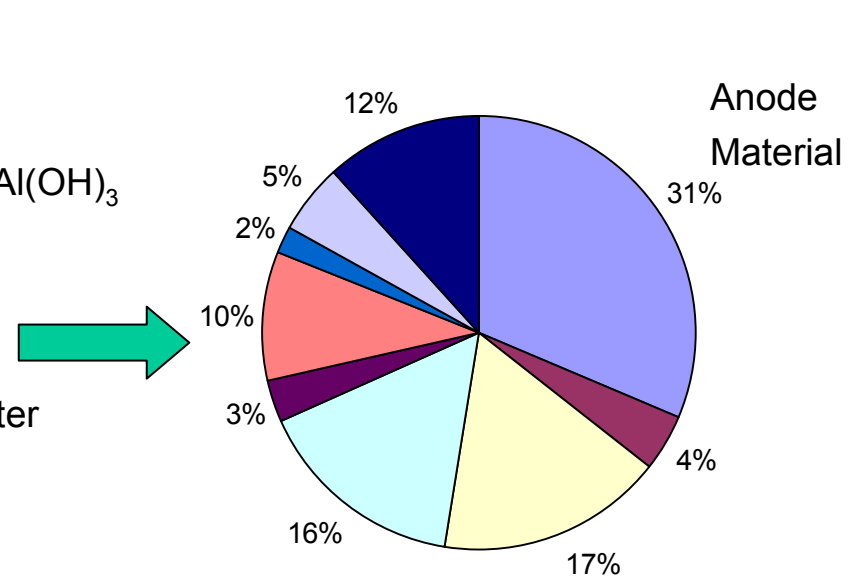
Aufgeladen mit 178 kg

Massenverteilung Li-Luft



Entladen mit 227 kg bei 50 % Ausnutzung des Li zu Li_2O_2

Massenverteilung Li-Luft entladen



Bekannte Player

➤ Lithium-Schwefel:

- Sion Power (Kooperation mit BASF)
- Sandia NL
- Universitäten (Osaka Prefecture U., Gyeongsang National U.)



➤ Lithium-Luft

- Polyplus tritt als potenzieller Zellhersteller auf
- Quallion tritt als potenzieller Pack-Hersteller auf
- IBM forscht auf dem Gebiet (Zellhersteller)
- AIST/ Kyushu Institute of Technology
- Argonne National Lab/Pacific Northwest National Laboratory
- Air Force (Anwender)
- Universitäten (St. Andrews U., Toyama Prefectural U., Northeastern U., Yamaguchi U.)





Fazit

- Weltweite Entwicklungen zu den „Neuen“ Systemen Li-S und Li-Luft (begrenzte veröffentlichte (referierte) Arbeiten ca. 60 Paper)
- Li-S ist wesentlich weiter entwickelt im Vergleich zu Li-Luft
- Bisher nur Zelldemonstratoren für Li-Luft mit komplexen Aufbau
- Beide Technologien haben bisher begrenzte Zyklen < 100 und unzureichende Kapazität bei hoher Entladerate
- Hohes Entwicklungspotenzial vorhanden
- Entwicklungshorizont mind. 10 Jahre

Danksagung: Dr. Seniz Sörgel (Literaturstudie) und J. Garche (FcBAT)