

Schlussbericht
(gem. Anlage 2 zu Nr. 8.2 NKBF 98)

Förderbekanntmachung

des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

zum 6. Energieforschungsprogramm

*Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige
und bezahlbare Energieversorgung*

vom 13. Dezember 2011

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Schlussberichts liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger:

Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW)
Dresden e.V.

Förderkennzeichen:

0325563C

Vorhabenbezeichnung:

Verbundprojekt: Batterie – Stationär in Sachsen (BaSta)

Teilvorhaben: Leibniz IFW



BaSta

Laufzeit des Vorhabens:

01.11.2012 – 31.10.2015, verlängert bis 30.04.2016

Berichtszeitraum:

01.11.2012 – 30.04.2016

Berichtersteller:

- IFW Dresden e.V., Helmholtzstr.20, 01069 Dresden

Koordinator:

Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Eckert, Dr.-Ing. Lars Giebeler

IFW Dresden e.V., Institut für Komplexe Materialien, 01069 Dresden

Telefon: +49 (351) 4659 652, E-Mail: l.giebeler@ifw-dresden.de

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzdarstellung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	3
1.4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	Fehler! Textmarke nicht definiert.
1.4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	Fehler! Textmarke nicht definiert.
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2	Eingehende Darstellung	5
2.1	Verwendung der Zuwendung, Ergebnisse im Vergleich zu den Zielen	5
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.4	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.5	Fortschritte bei anderen Stellen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.6	Veröffentlichungen der Ergebnisse	17

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses Vorhabens soll ein neuer Batterietyp für die Anwendung in stationären Speichern entwickelt werden. Neben dem Leistungsvermögen, Sicherheitsaspekten und der Lebensdauer werden die Kosten des elektrischen Energiespeichers als wesentliches Kriterium erachtet.

Um Rohstofflimitierungen und damit unabsehbare und kaum beeinflussbare Kosten zu vermeiden, wird in diesem Vorhaben auf das Natrium-Schwefel-Batteriesystem gesetzt, für das die Aktivmaterialien, Natrium und Schwefel, als Hauptkomponenten nahezu unbegrenzt zur Verfügung stehen und nur minimale Rohstoffkosten verursachen.

Der Nachteil klassischer Natrium-Schwefelbatterien ist die erhöhte Betriebstemperatur von 300 – 350 °C, die die Gesamteffizienz des Speichers drastisch verringern und Betriebskosten deutlich erhöhen.

Der innovative Ansatz in diesem Vorhaben ist es daher, einen neuen Batterietyp auf Basis des Natrium-Schwefel-Systems zu entwickeln, der die Vorteile bekannter Na-S-Zellen aufweist und den größten Nachteil durch ein neues Zellkonzept mit Betrieb bei Raumtemperatur umgeht.

Im Rahmen des Projektes sollen erste Demonstratorzellen entstehen, die folgende Spezifikationen erfüllen sollen:

- Betriebstemperatur: ca. 20 - 30 °C
- Energiedichte: 150 Wh/kg
- Zyklenstabilität: 300 Zyklen mit Kapazitätsretention > 80 %
- Abgeschätzte Kosten: 400 €/Wh

1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Projekts

Am **Leibniz-Institut IFW** kann auf einen großen Pool an Analysemethoden zurückgegriffen werden. Die Charakterisierung von neuen Materialien kann sowohl über klassische Werkstofftestverfahren, wie Zug- und Druckversuche oder Ätzungen, auch mit hochmodernen Raster- und Elektronenmikroskopen sowie einer neu beschafften Feldemissions-Auger-Sonde mit der weltweit höchsten Lateralauflösung erfolgen. Zudem sind unterschiedlichste physikalische und chemische Untersuchungsmethoden vorhanden, die nahezu jede Art der Charakterisierung von nahezu allen Materialsorten ermöglichen. Dazu gehört vor allem auch die umfangreiche Ausstattung des Batterielabors, welches die Herstellung, Charakterisierung und Weiterentwicklung von neuen Materialien für Batterieanwendungen ermöglicht und gewährleistet. Ergänzend zu den Labormethoden kann auch auf entsprechende Batterietestapparaturen an Großforschungseinrichtungen, in diesem Fall am Synchrotron PETRA III in Hamburg zugegriffen werden. Dadurch können mechanistisch-materialwandelnde Einflüsse *in operando* untersucht werden. Die Kompetenz des Instituts für Komplexe Materialien (IKM) am IFW Dresden e. V. kann auch an diversen hochrangigen Publikationen im Bereich der Synthese/Charakterisierung gezeigt werden.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Ziele sollten durch eine enge Vernetzung von 4 Professuren der TU Dresden mit 4 Instituten der Fraunhofer-Gesellschaft, dem Leibniz-IFW Dresden und der TU Bergakademie Freiberg erreicht werden. Der Arbeitsplan sah eine "bottom up"-Strategie von der Materialentwicklung und Charakterisierung über die Werkstoffprozessierung hin zur Systementwicklung und -charakterisierung vor.

Die wissenschaftlichen Arbeiten des Verbundprojekts erfolgten in 4 Arbeitspaketen. Der Zuwendungsempfänger war an den Arbeitspaketen AP 1 und AP 2 beteiligt und verantwortete allein das Arbeitspaket AP 3:

- AP 1: Materialien und Zellchemie für die Niedertemperatur-Natrium-Schwefel-Batterie
- AP 2: Fertigungstechnologie
- AP 3: Simulationsgestützter Entwurf, prototypischer Aufbau und experimentelle Erprobung von Na-S-Speichermodulen für hochkapazitive Batterie-Speicherwerke

AP 1	Materialien und Zellchemie für die Niedertemperatur-Natrium-Schwefel-Batterie	2012	2013	2014		2015	Einrichtung
AP 1.1	Entwicklung von S/C- und Na ₂ S/C-Nanokompositen als Kathodenmaterialien						
AP 1.2	Entwicklung von Legierungsanoden						
AP 1.2.1	Entwicklung von Na-basierten Legierungsanoden						L-IFW
AP 1.3	Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken						
AP 1.4	Untersuchungen zur Zellchemie, Screening von Flüssigelektrolyten und Elektrodenkombinationen						
1.4.1	Materialcharakterisierung						L-IFW
1.4.2	Mechanismenaufklärung						L-IFW
		M 1		M 2			

Verbundtreffen wurden aller 4 bis 5 Monate durchgeführt. Sie dienten dem wissenschaftlich-technischen Austausch zwischen den Forschern und der Kontrolle des Projektfortschritts.

Ein Beirat, bestehend aus Industrievertretern, unterstützte das Vorhaben durch

- Teilnahme an Verbundtreffen, Bewertung der Ergebnisse
- Materialien, Stoffe, technische Hilfe, Hinweise zum Bedarf
- Nennung prioritäre Aufgabenstellungen aus Sicht der Industrie.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung, Ergebnisse im Vergleich zu den Zielen

AP 1.2.1 Entwicklung von Na-basierten Legierungsanoden

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Das Natrium-Schwefel-System: Hoch- und Niedertemperaturformen

Nach dem derzeitigen Stand ist eine Favorisierung der Natrium-Schwefel-(Na-S)-Batterie für eine stationäre Anwendung im Lastmanagement erkennbar. Dies bezieht sich auf die Verwendung von reichlich und preisgünstig verfügbaren Hauptkomponenten (Natrium, Schwefel) als auch auf Standzeiten und Kosten oder technische Daten wie spezifische Energie und Leistung. Darin ist die Natrium-Schwefel-Batterie vergleichbar leistungsfähig wie ein Bleiakkumulator, schwächer als Lithium-Ionen-Techniken aber technisch soweit fortgeschritten, dass vergleichsweise günstige Anschaffungs- und Betriebskosten möglich sind. Wenn z. B. die Kosten der Lithium-Ionen-Batterien bei 700 – 1.400 € pro kWh liegen, kommt ein Natrium-Schwefel-System mit 200 – 400 €/kWh aus [1,2]. Die Gesamtkosten sind derzeit höher als für Lithium-Ionen-Techniken bzw. liegen in einem vergleichbaren Rahmen wie Bleisysteme. Dies ist durch ihre Betriebstemperatur $T_B = 300 - 350\text{ °C}$, dem aggressivem Medium „flüssiges Natrium“ und den damit verbundenen notwendigen Sicherheitsmaßnahmen bedingt. Die in BaSta (Batterie - Stationär in Sachsen) zu entwickelnde Niedertemperaturvariante (NT-Na-S; $T_B = 20 - 25\text{ °C}$) will dies ändern.

Das Hochtemperatur-Natrium-Schwefel-System (HT-Na-S; siehe Abb. 1) ist eine Form der Sekundärbatterie, in der Natrium, abhängig von der Spannung, mit Schwefel zu verschiedenen Natriumpolysulfiden reagieren kann [4]:

$2\text{ Na} + x\text{ S} + \text{elektrische Energie} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$ ($x = 3 - 5$) bei Speicherung (Bruttoreaktionschema)

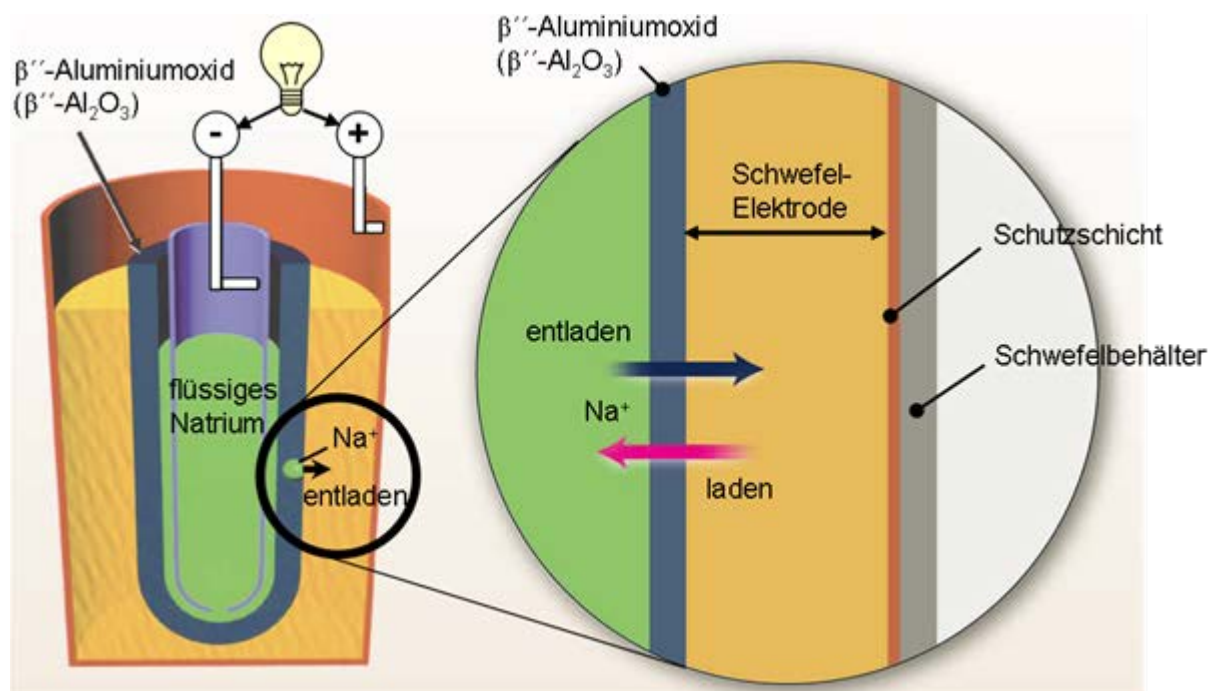
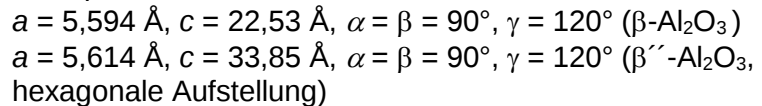


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Na-S-Zelle mit Darstellung der Migrationsrichtung der Na-Ionen in Abhängigkeit des Ladungszustandes [nach 1].

Jede Polysulfidbildungsstufe hat dabei ein spezifisches Einzelpotenzial. Die Bildung von Na_2S_3 erfolgt bei 1,78 V, während die Zusammensetzung Na_2S_5 bei 2,06 V erreicht wird [4]. Die theoretische spezifische Energie wird für die erste Polysulfidstufe Na_2S_3 mit 760 Wh kg^{-1} angegeben. Die Zellreaktion ist vollständig reversibel und wird daher mit einer coulometrischen Effizienz von 100 % angegeben [4]. Häufig wird die Entladung unterhalb des 100 %-Wertes limitiert. Dies liegt im Wesentlichen in der steigenden Korrosivität bei steigendem Schwefelgehalt in Na_2S_x und zur Vermeidung von lokalen Zellüberentladungen, die auf Ungleichheiten, z. B. aufgelöst durch Temperatur- oder Tiefenentladungsunterschiede, in der Zelle basieren können [5]. Bei der Ladung wird wiederum darauf verzichtet, den stöchiometrischen Bereich von $x < 2,7$ zu erreichen, da sich ab diesem Punkt bereits unter den Betriebsbedingungen unlösliches Na_2S_2 bildet und damit die Zelleistung erheblich vermindert [4]. Eine andere Quelle verweist auf Anteile inaktiven Natriums, wodurch nur zwischen 85 – 90 % der theoretischen spezifischen Kapazität erreicht werden [5].

Ein großer Nachteil von HT-Na-S-Batterien ist ihre Betriebstemperatur und die heftige Reaktion zwischen Na und S bei diesen Temperaturen. Daher wird ein keramischer Festkörperelektrolyt, der gleichzeitig als Behälter für das flüssige Natrium dient, aus einem Na^+ -leitenden Aluminiumoxid ($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) eingesetzt. $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind Strukturisotyp. Beide Strukturen bauen sich aus einzelnen Spinellblocks mit einer lokalen Symmetrie $-3m$ auf und unterscheiden sich entweder durch eine zusätzliche zweizählige Drehachse Raumgruppe $P6_3/mmc$, oder dreizählige Schraubenachse, Raumgruppe $R-3m$, parallel zu c_0 [6,7] (Abb. 2). Die Struktur wird alternierend durch dicht gepackte Spinelloxidschichten mit linearen Al-O-Al-Brücken aufgebaut und die Na-Ionen eingeschoben werden [6,7]. Da die Na-Ionen eine relativ niedrige Besetzungsdichte aufweisen, führt dies zu einer sehr hohen Ionenmobilität [4,7]. Ein Nachteil ist die Vergesellschaftung beider β -Formen, wobei sich $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen ab 1100°C bildet aber oberhalb von 1550°C wieder in die β -Phase und $\beta\text{-NaAlO}_2$ umwandelt [4]. In Batterien wird allerdings der Einsatz von $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ wegen seiner besseren Leitfähigkeit bevorzugt. Auf natürlichem Wege ist eine reine β'' -Phase nicht zu erhalten, weswegen bei der Herstellung Li_2O oder MgO zudosiert werden. Durch die Dotierung wird neben einer verbesserten ionischen Leitfähigkeit ohne elektronischen Beitrag vor allem eine Stabilisierung der β'' -Phase erreicht. Bei ca. 1600°C können über verschiedene Herstellungsprozesse Werkstoffe und Bauteile mit Anteilen von $> 90\%$ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhalten werden [4].

Aufgrund von T_B zwischen 300 und 350°C ist eine thermisch isolierende Verpackung notwendig. Diese muss zusätzlich Kriterien wie niedrige Kosten, niedriges Volumen und Gewicht aufweisen, als auch tragfähige Eigenschaften und logischerweise eine thermische Langzeitstabilität besitzen [4]. Neben einer sehr aufwendigen Vakuumabschirmung befinden sich vor allem isolierende mikroporöse Materialien und gepresste Glasfaserplatten in der Anwendung. Ein thermisches Management durch Ölbad- oder Luftkühlung bzw. -heizung sind für einen effektiven Betrieb ebenfalls nötig [4].



Seite 7

SnSb und $\text{Sn}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}$ können höhere Zyklenzahlen und höhere spezifische Kapazitäten als für die einzelnen Metalle erzielt werden [14]. Die Legierung kann auch mit 1000 A kg^{-1} sehr schnell zyklisiert werden. Dabei nimmt zwar die spezifische Kapazität rapide ab, kann aber bei niedrigen Laderaten wiederhergestellt werden [14].

Aluminium- Silizium-Legierungen mit Natrium

Über Schmelzen von Aluminium und Silizium werden eutektoide Legierungen erhalten, die mit weiteren Zusätzen hinsichtlich ihrer Druck- und Zugstabilität als auch textuell beeinflusst werden können [15]. Der Nachteil ist die geringe Löslichkeit von Natrium beim klassischen Schmelzen. Die Herstellung einer NaAlSi-Phase gelingt dahingegen sehr gut bei Drücken um 5,5 GPa und Temperaturen zwischen 1300 – 1400 °C [16]. Anhand von *ab initio* Rechnungen wurden thermodynamische Eigenschaften berechnet, um Materialentwicklungen im HT-Na-S-System zu initiieren, da NaAlSi dort als Korrosionsprodukt an der Phasengrenze Aluminium- β'' - Al_2O_3 auftritt [17]. Dort sorgt es durch seine Entstehung für Instabilitäten, Natriumlecks und schlussendlich zur Zerstörung der Batterie. Nichtsdestotrotz kann es aufgrund seiner anzunehmenden hohen theoretischen spezifischen Kapazität, höher als von Na-Ge, als Anodenmaterial für die Niedrigtemperaturvariante sehr interessant sein.

Natriumhaltige Kohlenstoffe

Grundsätzlich könnte auch reines Natrium als Anode verwendet werden, wovon aufgrund seiner wesentlich höheren Reaktivität im Vergleich zu Lithium allerdings in kommerziellen oder kommerzialisierbaren Zellen abzusehen ist.

Für die Anode einer Niedrigtemperatur-Natrium-Schwefel-Batterie eignen sich daher wie bei den Lithium-Systemen natriumhaltige Kohlenstoffe. Trotz ihrer niedrigen theoretischen spezifischen Kapazität von 279 Ah kg^{-1} , bezogen auf die Verbindung NaC_8 [18], sind in der Literatur einige Anwendungsbeispiele zu finden. Neben der Verwendung von Petrolkoxen [19] und Kohlefasern [18] sind auch exotischere Kohlenstoffformen, wie Hohlkugeln [20], untersucht worden. Letztere erreichen mit einer spezifischen Kapazität von ca. 230 Ah kg^{-1} einen vergleichsweise hohen Wert [6] sind aber hinsichtlich ihrer Herstellung schwieriger zugänglich. Die wichtigen anderen Formen bleiben weit hinter dem erwünschten Wert um 279 Ah kg^{-1} zurück [18,19]. Durch die sehr niedrige spezifische Kapazität des Kohlenstoff-Natrium-Systems und die gegenüber Lithium damit wesentlich niedrigere Energiedichte des Gesamtsystems macht die gleichzeitige Entwicklung von Natriumlegierungen mit signifikant höherer spezifischer Kapazität zur Steigerung der Systemenergiedichte notwendig.

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Electrical energy storage for the grid: A battery of choices*, Science 334 (2011) 928-930
- [2] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmut, R. Villafáfila-Robles, *A review of energy storage technologies for wind power applications*, Renew. Sustain. Ener. Rev. 16 (2012) 2154-2171
- [3] Europäische Kommission, Generaldirektion Unternehmen und Industrie, *Critical raw materials for the EU - Report of the Ad-hoc working group on defining critical raw materials*, Version 30.07.2010
- [4] H. Böhm, *Materials for high-temperature batteries*, in: C. Daniel, J.O. Besenhard (Hrsg.), *Handbook of battery materials*, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011
- [5] J.W. Braithwaite, W.L. Auxer, *Sodium-beta batteries*, in: D. Linden, T.B. Reddy (Hrsg.), *Handbook of batteries*, 3. Aufl., McGraw-Hill Co., New York, 2002
- [6] M. Bettman, C.R. Peters, *The crystal structure of $\text{Na}_2\text{O-MgO-5 Al}_2\text{O}_3$ with reference to $\text{Na}_2\text{O-5 Al}_2\text{O}_3$ and other isotypal compounds*, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1774-1780

- [7] C.R. Peters, M. Bettman, J.W. Moore, M.D. Glick, *Refinement of the structure of sodium- β -alumina*, Acta Crystallogr. B 27 (1971) 1826-1834
- [8] G. Weddigen, W. Fischer, *Der Einfluss der Schwefel-Elektrode auf die Eigenschaften von Natrium/Schwefel-Zellen*, Chem. Ing. Tech. 49 (1977) 345
- [9] G. Weddigen, *Electrical data of sodium/sulphur cells operating with dissolved catholyte*, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1225-1227
- [10] S.H. Balagopal, J.H. Gordon, A.V. Virkar, A.V. Joshi, *Selective metal cation-conducting ceramics*, US Patent 5,580,430 (1996)
- [11] W.G. Coors, C. Boxley, M. Robins, A. Eccleston, *Low temperature molten sodium secondary cell with sodium ion conductive electrolyte membrane*, WO2012061823A2 (2012)
- [12] C.-W. Park, J.-H. Ahn, Ho-Suk Ryu, Ki-Won Kim, and H.-J. Ahn, *Room-Temperature Solid-State Sodium/Sulfur Battery*, Electrochem. Solid State Lett. 9 (2006) A123-A125
- [13] H. Ryu, T. Kim, K. Kim, J.-H. Ahn, T. Nam, G. Wang, H.-J. Ahn, *Discharge reaction mechanism of room-temperature sodium-sulfur battery with tetra ethylene glycol dimethyl ether liquid electrolyte*, J. Power Sources 196 (2011) 5186–5190
- [14] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, W. Wang, L. Kovarik, Z. Nie, J. Liu, *High capacity, reversible alloying reactions in SbSn/C nanocomposites for Na-ion battery applications*, Chemical Communications 48 (2012) 3321-3323
- [15] S. Hegde, K.N. Prabhu, *Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys*, Journal of Materials Science 43 (2008) 3009-3027
- [16] S. Kuroiwa, H. Kawashima, H. Kinoshita, H. Okabe, J. Akimitsu, *Superconductivity in ternary silicide NaAlSi with layered diamond-like structure*, Physica C 466 (2007) 11-15
- [17] J. Qin, W. Lu, D. Zhang, T. Fan, *First principles calculation of thermodynamic properties of NaAlSi ternary*, Physica B 407 (2012) 193-197
- [18] P. Thomas, D. Billaud, *Sodium electrochemical insertion mechanisms in various carbon fibres*, Electrochimica Acta 46 (2001) 3359-3366
- [19] R. Alcántara, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, R. Menéndez, R. Santamaria, J.M. Jiménez-Mateos, *Electrochemical, textural and microstructural effects of mechanical grinding on petroleum coke for lithium and sodium batteries*, Carbon 41 (2003) 3003-3013
- [20] K. Tang, L. Fu, R.J. White, L. Yu, M.M. Titirici, M. Antonietti, J. Maier, *Hollow-carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries*, Advanced Energy Materials, doi: 10.1002/aenm.201100691

2. Aufgaben/Ziele

Es wurde im Wesentlichen die Realisierung von Legierungsanoden auf Basis der ternären Legierungssysteme Na-Sb-Sn und Na-Al-Si sowie die Herstellung sodierter Kohlenstoffe (poröser *hard carbon*-Typ) anvisiert. Der Anteil der TUD Eckert umfasste dabei hauptsächlich die metallurgisch-präparative Seite.

Das Ziel war die Entwicklung einer funktionierenden Anode für eine Niedrigtemperatur-Na-S-Zelle mit einer theoretischen spezifischen Kapazität entweder gleich der des Kohlenstoffs oder, besser, darüber. Dazu wird aufgrund der Neuheit dieses Gesamtansatzes und zur Risikominimierung eine Parallelentwicklung angestrebt. Zum einen sollen leistungsfähige Kohlenstoffanoden hergestellt werden, deren Entwicklungsziel zudem Langlebigkeit ist. Für höhere spezifische Kapazitäten wird zeitgleich eine Entwicklung der Legierungsanodensysteme beginnen. Das System NaAlSi ist dabei ein Sonderfall, da es nicht über die normalen Schmelzverfahren darstellbar ist. Dadurch wird die reaktive Mahlung von Na, Al und Si mittels Hochenergiemahlung notwendig. Diese Mahltechnik wurde als Alternative zur sehr aufwendigen Hochdrucksynthese bei 5,5 GPa und 1300 - 1400 °C identifiziert.

Folgende Meilensteine wurden definiert:

- Materialauswahl der funktionsfähigsten Legierungen sowie deren Herstellung
- Ermittlung von Einfluss der Herstellung und der Zusammensetzung
- Stabilität des Materials in Abhängigkeit der Zyklenzahl (> 50 Zyklen) und/oder Kapazität (> 300 Ah kg⁻¹)
- Optimierung der Herstellung auf maximale Leistung und Lebensdauer und Versuch der Herstellung größerer Mengen
- Langlebigkeit und Stabilität des Materials mittels Kohlenstoffbeschichtung zu optimieren

Sämtliche Meilensteine wurden erreicht. Nach Zusatz von FEC zum Elektrolyt konnten auch 50 Zyklen erreicht werden und eine spezifische Kapazität von 300 Ah kg⁻¹ wurde bereits zu einem frühen Stadium erreicht.

3. Arbeitsbeschreibung

Im System Na-Sb-Sn wurden entsprechend der in den Arbeitstreffen besprochenen Parameter elektrochemisch und basisstrukturell untersucht. Dabei kamen verschiedene Charakterisierungsmethoden, sowohl physikalisch als auch physiko-chemisch bzw. chemisch zum Einsatz. Die Legierungsentwicklung und die Probenpräparationen sowie die spezielle strukturelle Charakterisierung wurden von den Kollegen der TU Dresden bzw. der TUBAF durchgeführt.

4. Ergebnis

Als Ergebnisse werden hier vor allem die wesentlichen Ergebnisse in starkgekürzter Form dargestellt.

Vor der eigentlichen elektrochemischen Charakterisierung wurden Röntgendiffraktogramme der Na-Sb-Sn-Legierungen mittels Rietveldanalyse ausgewertet, um Aussagen zur Struktur der erhaltenen Legierungen zu bekommen. Da diese nicht perfekt angepasst werden konnten, wird angenommen, dass in allen untersuchten Zusammensetzungen unbekannte Phasen vorhanden sind. Um diese zu separieren bzw. den Phasenanteil zu erhöhen, wurden diverse Versuche mit unterschiedlichen Methoden (Schmelzen/Kugelmahlen), unterschiedlichen Startmaterialien (NaSbSn / Na+Sb+Sn / NaSn+Sb) sowie unterschiedlichen Glühtemperaturen/-zeiten durchgeführt. Den größten Anteil der unbekannten Phase enthält die Probe Na₂₀Sb₃₀Sn₅₀. Außerdem treten bei den verschiedenen Zusammensetzungen noch einmal weitere unbekannte Phasen auf. Die Hochenergiemahlungen wurden zunächst mit Vorlegierungen der entsprechenden Zusammensetzungen durchgeführt. Im Folgenden wurde nun

auch die Mahlung einer NaSn-Vorlegierung in Verbindung mit elementarem Sb-Pulver vorgenommen. Durch diese Vorgehensweise tritt auch hier, im Gegensatz zur ternären Vorlegierung (siehe Bericht TU).

Die so erhaltenen Elektroden wurden mit Natrium als Gegenelektrode und 1M NaClO₄ in PC galvanostatisch zyklisiert. Im Hinblick auf die verschiedenen PVdF-Typen ist kein Trend zu erkennen. Im ersten Zyklus wird eine spezifische Kapazität von ca. 250 mAh/g gemessen; bereits ab dem zweiten Zyklus fällt diese auf < 10 mAh/g. Die Ursache liegt im Kontaktverlust zwischen Elektrode und Al-Folie zu liegen. Außerdem spielen auch weiterhin die zum Kontaktverlust führenden Volumenänderungen während der kristallinen Phasenumwandlungen eine wesentliche Rolle.

Um die verschiedenen Phasen der Legierungen zu trennen und so die unbekannte Phase zu isolieren, wurden neue Synthesewege beschrieben bzw. einzelne Parameter variiert.

Die folgende Liste stellt eine Übersicht darüber dar:

- Einfluss der Glühtemperatur
- Einfluss der Glühdauer
- Einfluss der Zusammensetzung
- Einfluss der Syntheseroute: mit und ohne Kugelmahlen
- Einfluss der Ausgangsstoffe
- Einfluss der Mahldauer

Das REM-Bild (Abb.3 links) zeigt eine Kristall- bzw. Partikelform, die nur in Pulvern, die die unbekannte Phase enthalten, auftritt und dieser möglicherweise zuzuordnen ist. Abbildung 3 (rechts) stellt ein mögliches Röntgendiffraktogramm der unbekannten Phase dar.

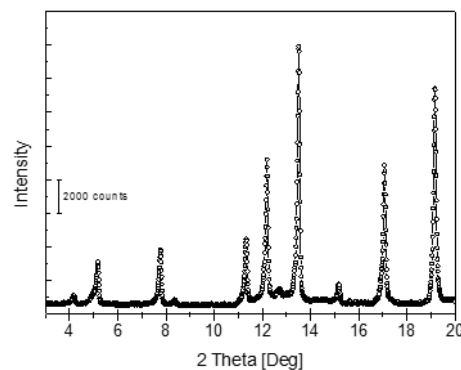
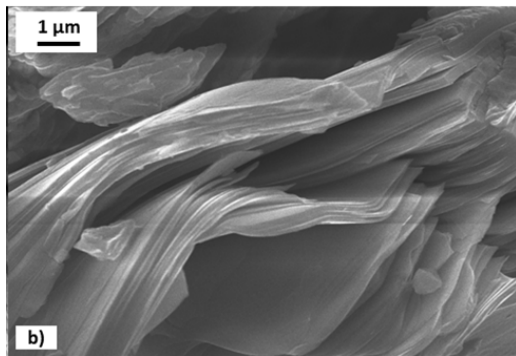


Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Na₂₀Sb₃₀Sn₅₀-Pulvers (links). Potentielles Röntgendiffraktogramm der unbekannten Phase im Na-Sn-Sb-System (rechts) nach Subtraktion der bekannten Phasen.

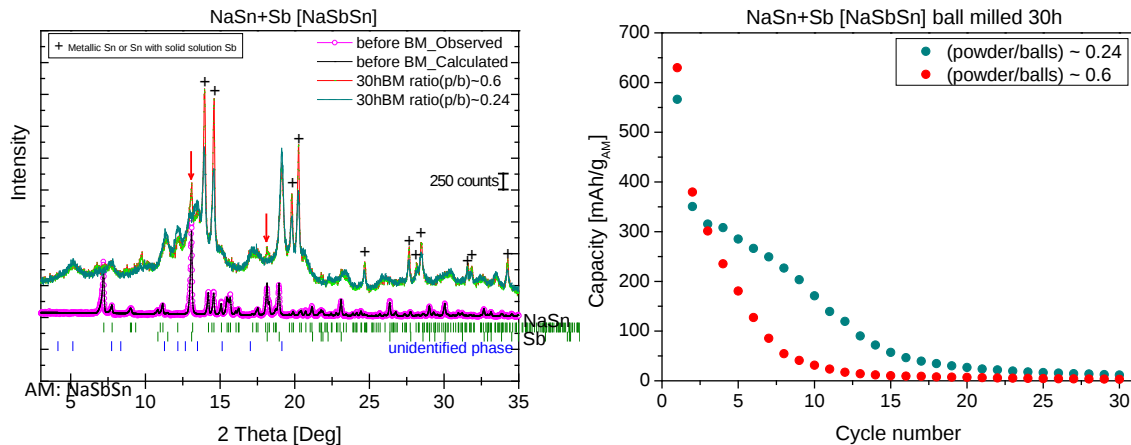


Abbildung 4: Röntgendiffraktogramme der 30h gemahlene Legierung NaSbSn in verschiedenen Pulver/Kugel-Verhältnissen (links). Entwicklung der spezifischen Kapazitäten der entstandenen Pulver mit einer Laderate von 30 mA/g_[AM] (rechts). Die Berechnung wurde mit NaSbSn als Aktivmaterial (AM) durchgeführt.

Die Legierungen enthalten kein elementares Natrium. Jedoch sind auch die Natriumphasen sehr luftempfindlich, was eine metallographische Präparation unmöglich macht. Um die Projektpartner vom Fraunhofer IFAM mit Elektrodenmaterial für die Infiltrierung von Schäumen beliefern zu können, wurden größere Pulvermengen, d.h. mit kleinerem Kugel/Pulver-Verhältnis, gemahlen. Als Ausgangsstoffe wurden die binäre Legierung NaSn und elementares Sb eingesetzt; diese beiden Phasen sind im Röntgendiffraktogramm zu sehen (Abb. 4 links). Beim Mahlvorgang ändert sich in beiden Ansätzen die Phasenzusammensetzung. Die Phase NaSb kann nicht mehr eindeutig detektiert werden; stattdessen sind Reflexe von metallischem Sn sichtbar. Es ist möglich, dass dieses auch Sb-Atome in fester Lösung enthält. Weiterhin enthalten die Pulver die bereits erwähnte unbekannte (möglicherweise ternäre) Phase. Ein Unterschied zwischen den beiden Ansätzen ist, dass das mengenmäßig aufskalierte Material (p/b ~ 0,6) noch elementares Sb enthält (mit Pfeilen markiert). Aufgrund der größeren Pulvermenge scheint das Material schlechter durchmischt und die mechanische Legierungsbildung unvollständig zu sein. Womöglich ist dies der Grund, dass die Zyklenstabilität ab dem 4. Zyklus deutlich schlechter ist (Abb. 4 rechts, siehe auch Abb. 8).

Die Elektrodenmaterialslurry wurde auf zwei unterschiedlichen Stromabnehmern getestet: Al-Folie und Stahlnetz. Es wurde festgestellt, dass die Slurry während der Zyklierung den Kontakt zur Al-Folie verliert. Ein "strukturierter" Stromabnehmer, wie das Stahlnetz, verbessert die Zyklenstabilität bei höheren Kapazitäten (Abb. 5). Zusätzlich zur Strukturierung muss demnach sowohl eine gute Homogenisierung als auch eine gute Adhäsion gegeben sein.

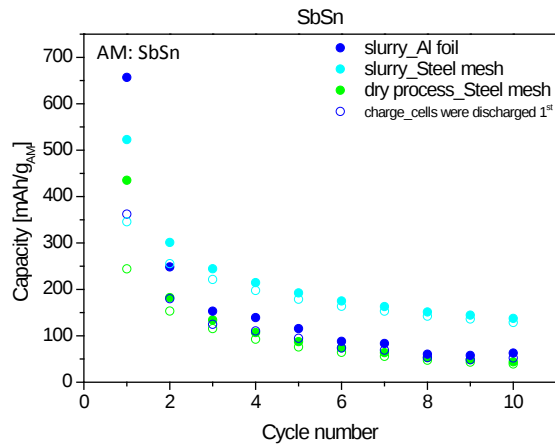


Abbildung 5: Entwicklung der spezifischen Kapazität einer SbSn-Slurry auf verschiedenen Stromkollektoren (Al-Folie und Stahlnetz) sowie einer Trockenprozessierung auf Stahlnetz.

Sn und Sb können jeweils sodiiert und desodiiert werden. Jedoch sinkt die Kapazität innerhalb von 5 Zyklen sehr schnell ab. Eine Präsoziiierung dieser Elemente (NaSb, NaSn) bewirkt demgegenüber eine Kapazitätssteigerung. Die Kombination in einer ternären Legierung (NaSbSn) führt noch einmal zu einer deutlichen Kapazitätssteigerung bereits ab dem 3. Zyklus (Abb.6).

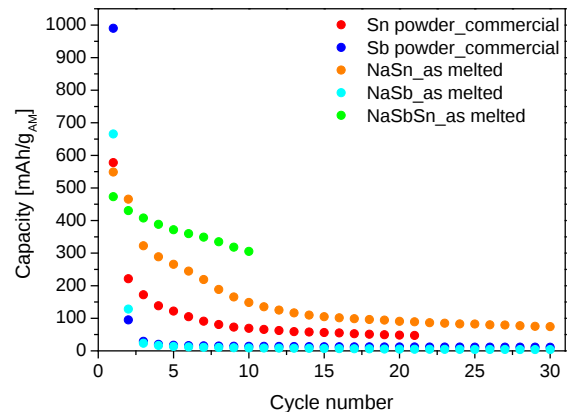
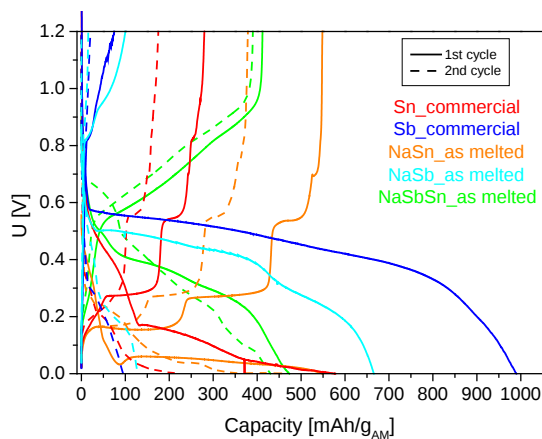


Abbildung 6: Entwicklung der spezifischen Kapazitäten der elementaren Pulver Sn und Sb, der sodiierten Pulver NaSn und NaSb sowie der ternären Legierung NaSbSn mit einer Laderate von 30 mA/g_{AM}. Die Berechnung wurde jeweils mit der gesamten Zusammensetzung als Aktivmaterial (AM) durchgeführt.

Die pulverfähigen Legierungen wurden galvanostatisch zyklisiert. Na-haltige Legierungen haben eine geringere Anfangskapazität als SbSn. Jedoch zeigen die Legierungen mit ungefähr gleichen Phasenanteilen eine verbesserte Zyklenstabilität (Abb. 7).

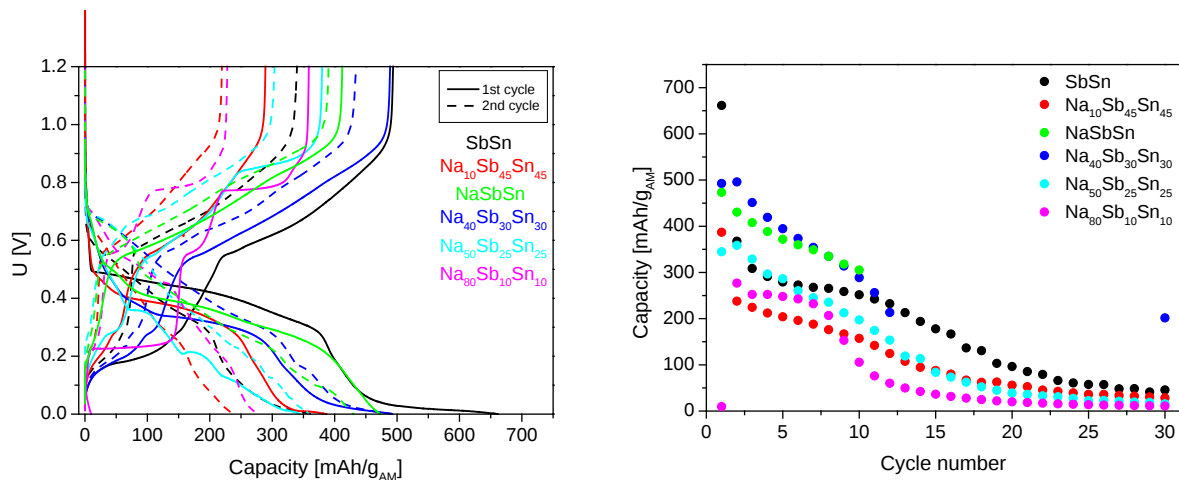


Abbildung 7: Entwicklung der spezifischen Kapazitäten verschiedener ternärer Na-Sb-Sn-Legierungen mit einer Laderate von 30 mAh/g_{AM}. Die Berechnung wurde jeweils mit der gesamten Zusammensetzung als Aktivmaterial (AM) durchgeführt.

Durch lange Mahlzeiten sich der amorphe Anteil erhöhen und so kristalline Phasenumwandlungen, die zum Brechen der Partikel während der elektrochemischen Untersuchungen und somit zum Kontaktverlust führen, vermeiden. Jedoch bleibt ein Großteil des Pulvers kristallin. Um das Pulver wieder komplett zu kristallisieren, wurde eine Wärmebehandlung durchgeführt. Dies führt zu einer leichten Kapazitätssteigerung (Abb. 8).

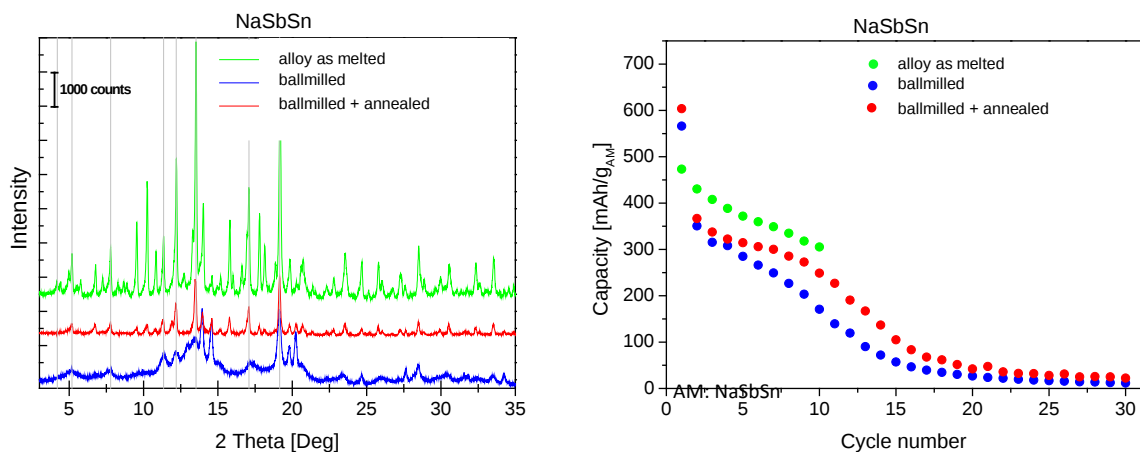


Abbildung 8: Röntgendiffraktogramme der Legierung NaSbSn nach langer Mahldauer bzw. nach langer Mahldauer und Wärmebehandlung (links). Die grauen Linien kennzeichnen die Reflexpositionen der unbekannten Phase. Entwicklung der spezifischen Kapazitäten dieser Pulver mit einer Laderate von 30mA/g_{AM} (rechts). Die Berechnung wurde mit NaSbSn als Aktivmaterial (AM) durchgeführt.

Die beschriebenen Na-Al-Si-Pulver (siehe Bericht TU) wurden als Elektrodenmix direkt auf Stahlnetze verpresst und galvanostatisch zyklisiert. Die folgende Abbildung zeigt, dass ausschließlich die Legierung, in der Bor bereits schmelzmetallurgisch integriert wurde, eine signifikante spezifische Kapazität erreicht (Abb.9).

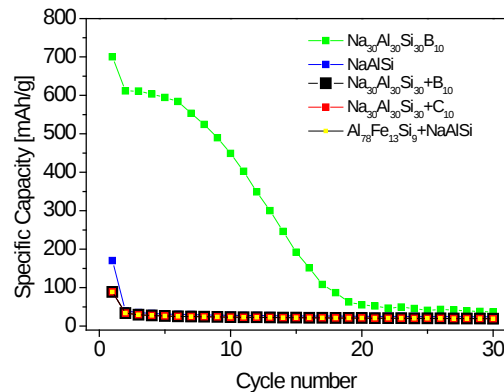


Abbildung 9: Entwicklung der spezifischen Kapazitäten verschiedener Pulver im Na-Al-Si System mit einer Laderate von C/50. Die mit „+“ gekennzeichneten Zusatzstoffe wurden nicht schmelzmetallurgisch, sondern erst im Mahlschritt integriert. Die Berechnung wurde jeweils ohne den Na-Anteil im Aktivmaterial (AM) durchgeführt.

Gewöhnlich wird *carbon black* als leitfähiger Zusatzstoff für Anodenmaterialien in kommerziellen Li-Ionen-Batterien verwendet. Wie in Abbildung 10 (links) zu sehen ist, zeigt das NaSbSn-Pulver selbst nur eine geringe elektronische Leitfähigkeit, wodurch nahezu keine spezifische Kapazität während des Zyklierens erreicht werden konnte. Mit Hilfe von leitfähigen Additiven zeigt das Material jedoch eine reversible Kapazität, welche von der Art des Leitzusatzes abhängig ist. Die Verwendung von *carbon black* führt in Verbindung mit dem Legierungspulver nicht zu einem befriedigenden Ergebnis, da die spezifische Kapazität von Zyklus zu Zyklus schnell abnimmt. Kohlenstoff-Nanoröhren hingegen stabilisieren das Na-Sb-Sn-System für etwa 10 Zyklen bei einer Kapazität von ca. 360 mAh/g [AM]. Darauf folgt ein plötzlicher Kapazitätsabfall. Je nach Art des Leitadditivs treten im Potentialverlauf unterschiedliche Plateaus auf (Abb. 10 rechts). Im Gegensatz zu *carbon black* sind mit Kohlenstoff-Nanoröhren die beiden Plateaus bei 0,3 V bzw. 0,6 V waagrecht. Für *carbon black* existiert das Plateau bei 0,3 V nach 10 Zyklen nicht mehr, was der geringen Kapazität entspricht.

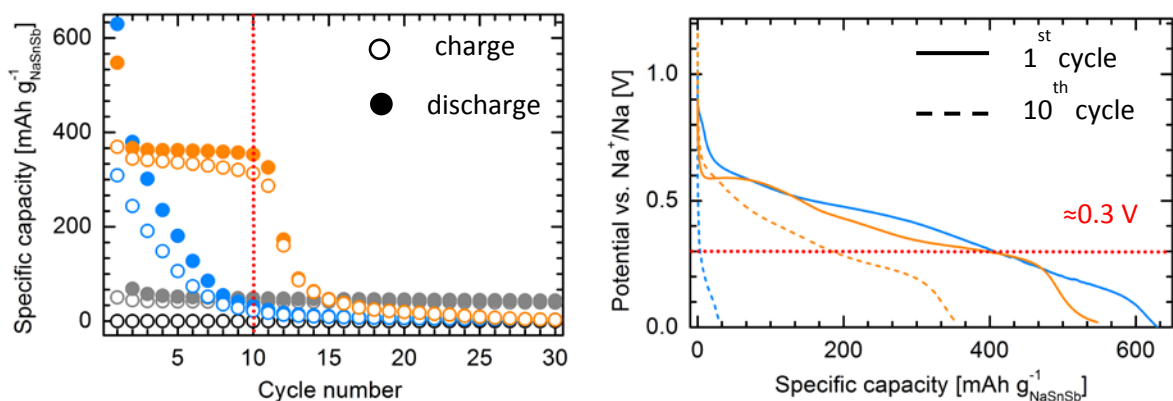


Abbildung 10: Galvanostatisches Zyklieren der NaSbSn-Pulver mit verschiedenen Leitzusätzen, gemessen mit einem Strom von 30 mA/g [AM]. Spezifische Kapazitäten (links), Potentialverläufe (rechts). Schwarz: ohne Leitadditiv; grau: nur Kohlenstoff-Nanoröhren; blau: mit *carbon black*; orange: mit Kohlenstoff-Nanoröhren.

Am PETRAIII-Synchrotron des DESY in Hamburg wurden *in operando* Messungen von verschiedenen präsodiierten SbSn Verbindungen durchgeführt. Um zu einem grundlegenden Verständnis zur Verhalten des Präsodierungsmechanismus und der dabei involvierten Pha-

sen zu kommen, wurde der Einfluss der Natriummenge auf die entstehenden Phasen, Elektrolytadditive und unterschiedliche elektrochemische Behandlungen untersucht, z.B. erst eine vorgeschaltete Sodierung oder eine Desodierung. Nach einer Messzeit von 30s konnte jeweils ein Diffraktogramm des entsprechenden Ladungszustands erhalten werden, wodurch pro Stunde fünf Messsequenzen durchgeführt werden konnten, um eine saubere Beobachtung der entstehenden Phasen zu gewährleisten, wozu auch die Identifizierung von Zwischenphasen, Phasenübergänge oder Strukturänderungen im Detail zu betrachten sind.

Erste Analysen deuten auf ein unterschiedliches Verhalten der Systeme beim Triggern verschiedener Einflussfaktoren hin, z.B. in Abhängigkeit der Natriummenge, des Elektrolytadditivs oder der elektrochemischen Behandlung. Für Zellen, die NaSnSb und metallisches Na als Elektroden enthalten und ein 1M NaClO₄ in PC enthaltender und mit 2 Vol.-% FEC versetzter Elektrolyt zugesetzt wurde, konnte im Verlauf nach der ersten Entladung ein Verschwinden der Ausgangsphase festgestellt werden (Sodierungsprozess). Zudem erfolgte die Bildung einer nanokristallinen Phase und amorphen Anteilen (siehe Abb. 12). Während des Wiederaufladens (Desodierung) wird eine neue unbekannte Phase gebildet. Der Versuch einer Strukturaufklärung der neuen Phase ist in Bearbeitung. Andere Material/Elektrolytkombinationen mit dem gleichen Elektrodenmaterial aber anderen Elektrolyten oder unter Verwendung anderer elektrochemischer Parameter zeigten diese neue Phase nach dem ersten Zyklus nicht. Daher sollte das System noch genauer und grundlegender untersucht werden.

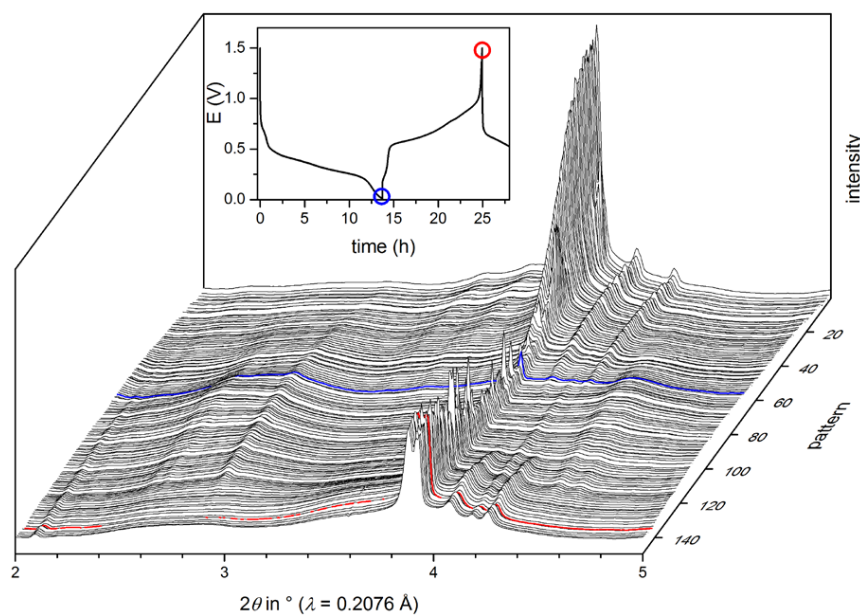


Abb. 11: *In operando* Synchrotronpulverdiffraktogramme von zyklisierten NaSbSn – Na Halbzellen und die dazugehörige Elektrochemie (kleines Bild) mit gekennzeichneten Extrema für volle Ladung oder Entladung, die farbgleich im Wasserfalldiagramm auch die entsprechenden Diffraktogramme anzeigen.

5. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Metallische Anoden können eine Alternative zu Kohlenstoff bieten, allerdings müssen die Parameter, die eine metallische Anode wirkungsvoll einsetzbar machen, stark verbessert und vor allem auch die an den Reaktionen beteiligten Phasen verstanden werden. Erst dann lässt sich eine wirkliche Optimierung durchführen. Deshalb werden die elektrochemisch sodierten Kohlenstoffe vorerst die günstigste und leistungsfähigste Möglichkeit für die NT-Na-S-Batterie sein. Nichtsdestotrotz können die Legierungen auch außerhalb des Energiesektors unter Umständen Anwendung finden.

2.2 Veröffentlichungen der Ergebnisse (erfolgt oder geplant, nach Nr. 11 NKBF 98)

- Veröffentlichungen

M.L. Martine, G. Parzych, F. Thoss, L. Giebeler, J. Eckert, Na–Sb–Sn ternary phase diagram at room temperature for potential anode materials in sodium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 268, 261-264 (2014).

L. Dreval, M. Zschornak, W. Münchgesang, O. Fabrichnaya, D. Rafaja, M.L. Martine, L. Giebeler, M. Motylenko, Thermodynamic assessment and first principle calculations of the Na–Sb–Sn system, *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1725-1742 (2017).

- Tagungen: Vorträge + Poster

M.L. Martine, M. Bouchard, F. Thoss, G. Parzych, J. Eckert, L. Giebeler, mESC-IS International Conference, Ankara, Türkei (2015), NaSbSn compound as negative material for Na cells at room temperature.

M.L. Martine, M. Bouchard, F. Thoss, G. Parzych, J. Eckert, L. Giebeler, Lithium-Ion Battery Discussions, Arcachon, Frankreich (2015), NaSbSn compound as negative material for Na cells at room temperature.

M.L. Martine, G. Parzych, F. Thoss, L. Giebeler, J. Eckert, 1st symposium on Na batteries, Vitoria-Gasteiz, Spain (2013), Na-Sb-Sn Ternary Phase Diagram at Room Temperature for Potential Anode Materials in Na-Ion Batteries.

M.L. Martine, G. Parzych, F. Thoss, L. Giebeler, J. Eckert, 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2013) Symposium A: Advanced Energy Storage Systems: Lithium ion batteries and beyond, Singapur (2013), Na-Sb-Sn Ternary Phase Diagram at Room Temperature for Potential Anode Materials in Na-Ion Batteries.

M.L. Martine, G. Parzych, F. Thoss, L. Giebeler, J. Eckert, Lithium-Ion Battery Discussions, Arcachon, Frankreich (2013), A Na-Sb-Sn Ternary Phase Diagram at Room Temperature for Potential Anode Materials in Na-ion Batteries.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Batterie – stationär in Sachsen (Basta)		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Eckert, Jürgen; Giebeler, Lars	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.04.2016	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation Schlussbericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden e.V., Helmholtzstr. 20, D-01069 Dresden, Deutschland	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 0325563C	
	11. Seitenzahl 17	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53123 Bonn	13. Literaturangaben 23	
	14. Tabellen 1	
	15. Abbildungen 11	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Die Entwicklung und Umsetzung umfasst eines völlig neuartigen Batteriekonzeptes, der die Vorteile der bisherigen Na-S-Hochtemperaturbatterien (z.B. niedrige Kosten und hohe Verfügbarkeit der notwendigen Rohstoffe) mit der Performance moderner Lithium-Ionenbatterien, jedoch auf Na-Ionenbasis, im Niedertemperaturbereich verknüpft. Dazu müssen neue Elektroden- bzw. Separatormaterialien mit vorteilhafter Interaktion und Degradationsstabilität in verschiedenen neuartigen Elektrolyten entwickelt werden. Darüber hinaus werden geeignete Verfahren zur Herstellung und Fertigung dieser Komponenten zu Niedertemperatur-Na-S-Batterien generiert. Die Ziele sollen durch die außerordentlich enge Vernetzung mehrerer Professuren der TU Dresden mit verschiedenen Instituten der Fraunhofer Gesellschaft, dem Leibniz IFW Dresden e.V. und der TU Bergakademie Freiberg erreicht werden. Der Arbeitsplan sieht eine 'bottom up' Strategie von der Materialentwicklung und Charakterisierung über die Werkstoffprozessierung hin zur Systementwicklung und -charakterisierung vor. Die universitären Einrichtungen arbeiten dabei vorwiegend grundlagenorientiert auf dem Gebiet der Materialentwicklung für einen völlig neuen Batterietyp. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden unmittelbar in die anwendungsorientierte Forschung überführt. Entscheidend ist die interaktive Zusammenarbeit zu allen Zeitpunkten und auf allen Ebenen des Gesamtvorhabens.		
19. Schlagwörter Elektrode; Elektrolyt; Elektrische Batterie; Fertigungstechnik; Natrium; Schwefel; Feststoff; Physikalischer Vorgang; Chemische Reaktion; Quantitative Analyse; Alterung; Materialschaden; Degradation; Voruntersuchung; Werkstoffkunde; Energiespeicherung; Rohmaterial; Neuartige Materialien; Langzeitverhalten; technische Lebensdauer; Verfahrenstechnik		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report		
3. title Batteries – Stationary in Saxony (Basta)			
4. author(s) (family name, first name(s)) Eckert, Jürgen; Giebeler, Lars		5. end of project 30.04.2016	
		6. publication date	
		7. form of publication Final report	
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden e.V., Helmholtzstr. 20, D-01069 Dresden, Germany		9. originator's report no.	
		10. reference no. 0325563C	
		11. no. of pages 17	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53123 Bonn		13. no. of references 23	
		14. no. of tables 1	
		15. no. of figures 11	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date)			
18. abstract Development and realization of a novel battery concept involves the combination of the advantages of the field-tested sodium-sulfur high temperature batteries (e.g. low costs and uncritical availability of raw materials) with the performance of modern lithium ion batteries. On the basis of sodium, this project focuses on a low temperature version of the sodium-sulfur battery system. For this reason new electrode and separator materials need to be developed with advantageous interaction properties and degradation stabilities in novel electrolytes. Beyond the previous scope methods for production and manufacturing of the individual components for the low temperature sodium-sulfur battery have to be engineered. The tasks will be reached by a close network of partners from different chairs of TU Dresden, four Fraunhofer institutes, the Leibniz Institute IFW Dresden e.V. and the TU Bergakademie Freiberg. The working plan starts with a 'bottom up' strategy from the material's development and characterization <i>via</i> the material's processing until the battery managing system development and characterization. The universities primarily work on the fundamental basis of the material's development for this novel battery type. The acquired knowledge is directly transferred into the applied science part. To be successful, an interactive cooperation at all moments and on all levels is essential.			
19. keywords Electrode; electrolyte; electrical battery; manufacturing engineering; sodium; sulfur; solid matter; physical process; chemical reaction; quantitative analysis; ageing; material defect; degradation; screening; materials science; energy storage; raw material; novel materials; long-term behavior; durability; process engineering			
20. publisher		21. price	