

Alternative elektrochemische Energiespeicher

André Weber

Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien (IAM-ET)

Adenauerring 20b, Geb. 50.40 (FZU), Raum 314

phone: 0721/608-7572, fax: 0721/608-7492

andre.weber@kit.edu

www.iam.kit.edu/et



Theoretische Energiedichte

$$w_{th,M} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{M_{mol}}$$

$$w_{th,V} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{V_{mol}}$$

nF : umgesetzte Ladungsmenge
 U_{th} : theoretische Zellspannung

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

M_{mol} : Molmasse
 V_{mol} : Molvolumen

Praktische Energiedichte

$$w_{pr,M} = \frac{\text{elektrische Energie}^*}{\text{Gewicht der Batterie}}$$

$$w_{pr,V} = \frac{\text{elektrische Energie}^*}{\text{Volumen der Batterie}}$$

* aus der geladenen Batterie entnehmbar

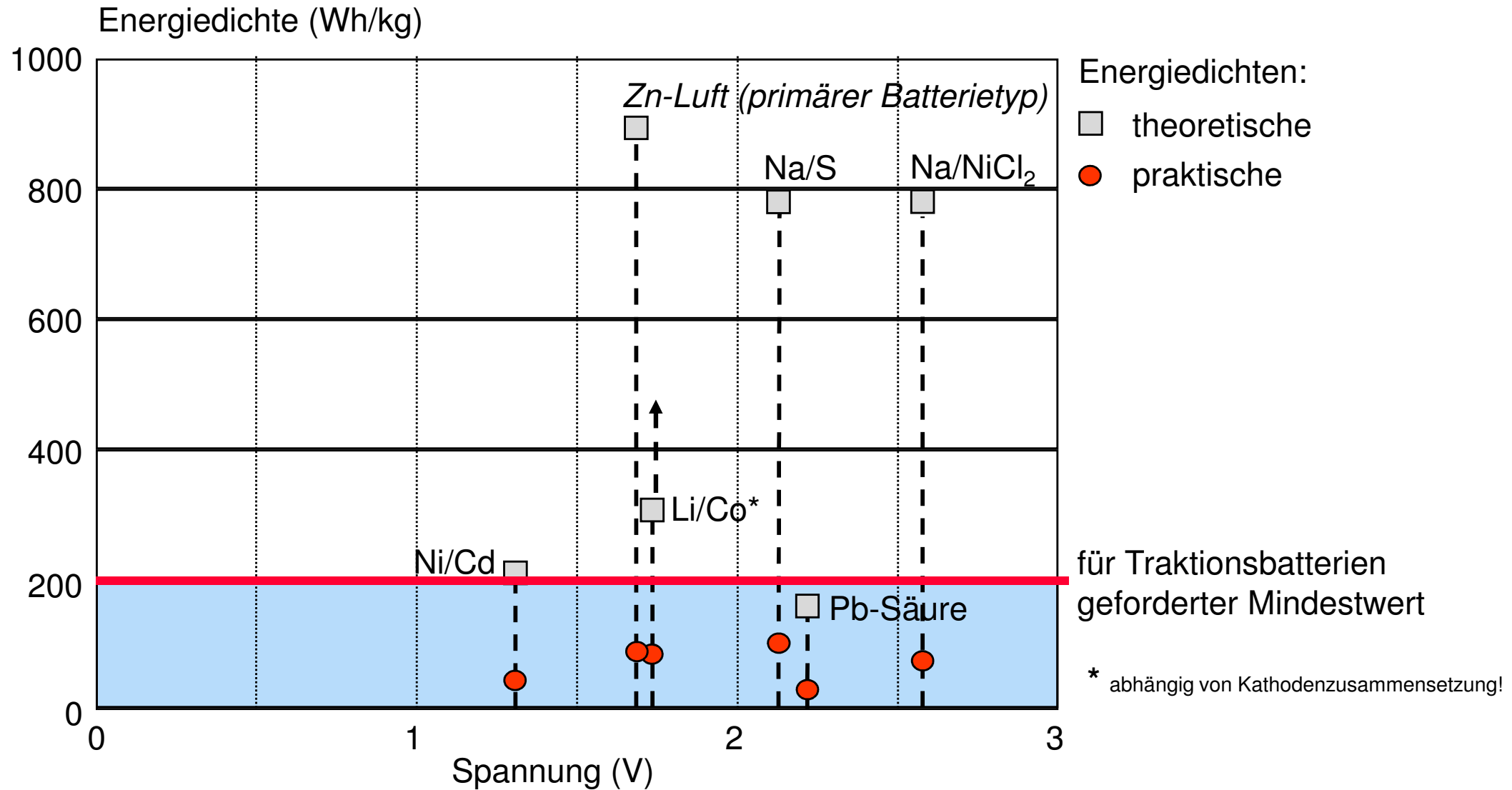
Theoretische spezifische Energien

⊕	⊖	Ladung		Entladung	spez. Energie Wh/kg
säurehaltige wässrige Lösung					
PbO ₂	Pb	PbO ₂ +2H ₂ SO ₄ +Pb	⇔	2PbSO ₄ + 2H ₂ O	161
alkalisch wässrige Lösung					
NiOOH	Cd	2NiOOH + 2H ₂ O + Cd	⇔	2Ni(OH) ₂ + Cd(OH) ₂	217
NiOOH	Fe	2NiOOH + 2H ₂ O + Fe	⇔	2Ni(OH) ₂ + Fe(OH) ₂	267
NiOOH	Zn	2NiOOH + H ₂ O + Zn	⇔	2Ni(OH) ₂ + ZnO	341
NiOOH	H ₂	2NiOOH + H ₂	⇔	2Ni(OH) ₂	387
MnO ₂	Zn	2MnO ₂ + H ₂ O + Zn	⇔	2MnOOH + ZnO	317
O ₂	Al	4Al + 6H ₂ O + 3O ₂	⇔	4Al(OH) ₃	2815
O ₂	Fe	2Fe + 2H ₂ O + O ₂	⇔	4Fe(OH) ₂	764
O ₂	Zn	2Zn + 2H ₂ O + O ₂	⇔	2Zn(OH) ₂	888
Pump-Batterie					
Br ₂	Zn	Zn + Br ₂	⇔	ZnBr ₂	436
Cl ₂	Zn	Zn + Cl ₂	⇔	ZnCl ₂	833
(VO ₂) ₂ SO ₄	VSO ₄	(VO ₂) ₂ SO ₄ + 2VSO ₄ + 2H ₂ SO ₄	⇔	2VOSO ₄ + V ₂ (SO ₄) ₃ + 2H ₂ O	114
geschmolzenes Salz					
S	Na	2Na + 3S	⇔	Na ₂ S ₃	760
NiCl ₂	Na	2Na + NiCl ₂	⇔	2NaCl + Ni	790
FeS ₂	LiAl	4LiAl + FeS ₂	⇔	2Li ₂ S + 4Al + Fe	650
Lithium (state of the art)					
LiCoO ₂	Li-C	Li _{y+x} C ₆ + Li _{1-(y+x)} CoO ₂	⇔	Li _y O ₆ + Li _{1-y} CoO ₂	320 [*]

^{*}für x=0.5 und y=0



Theoretische und praktische Energiedichten verschiedener Batterie - Typen

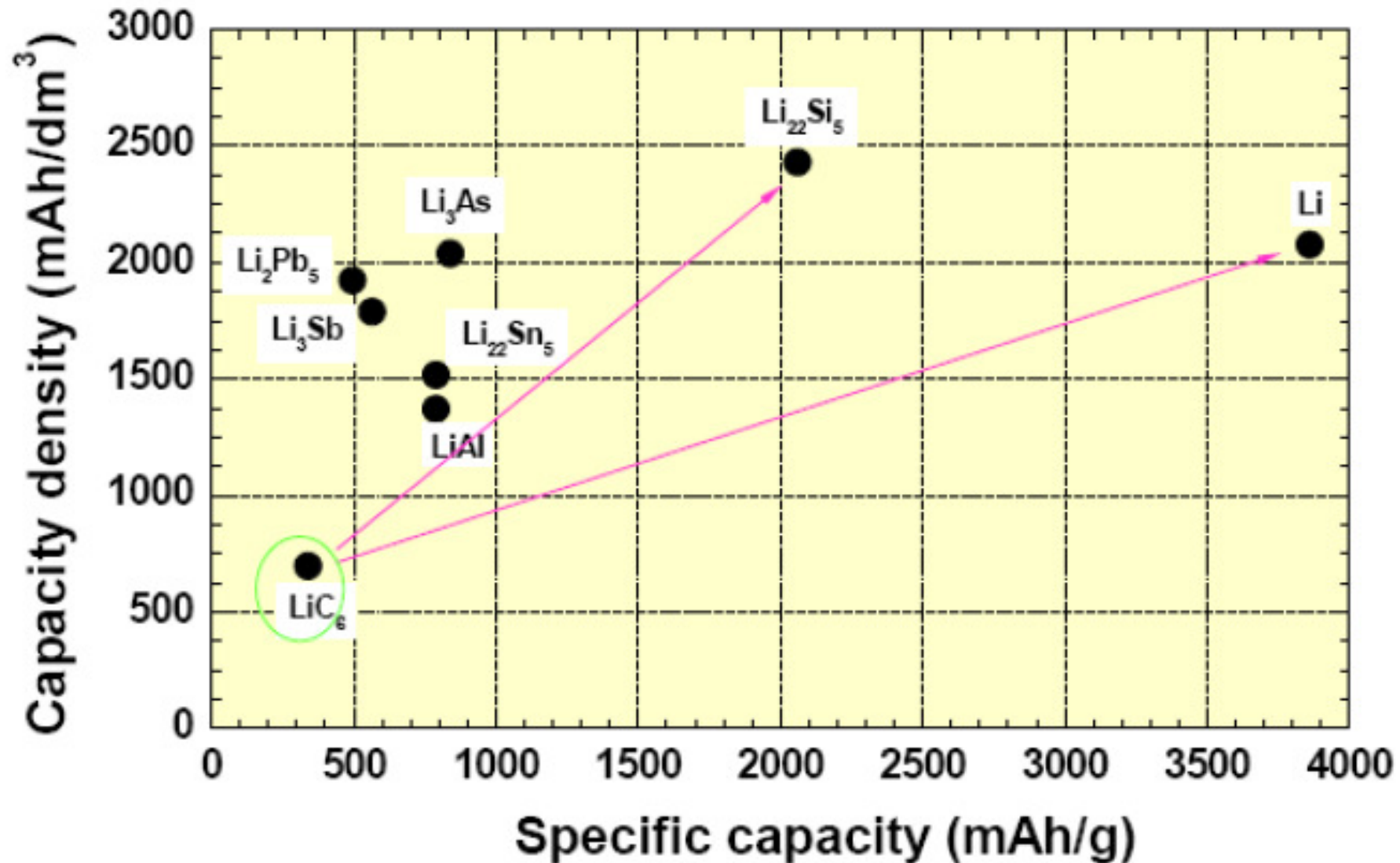


Alternative „Li“-Batterien

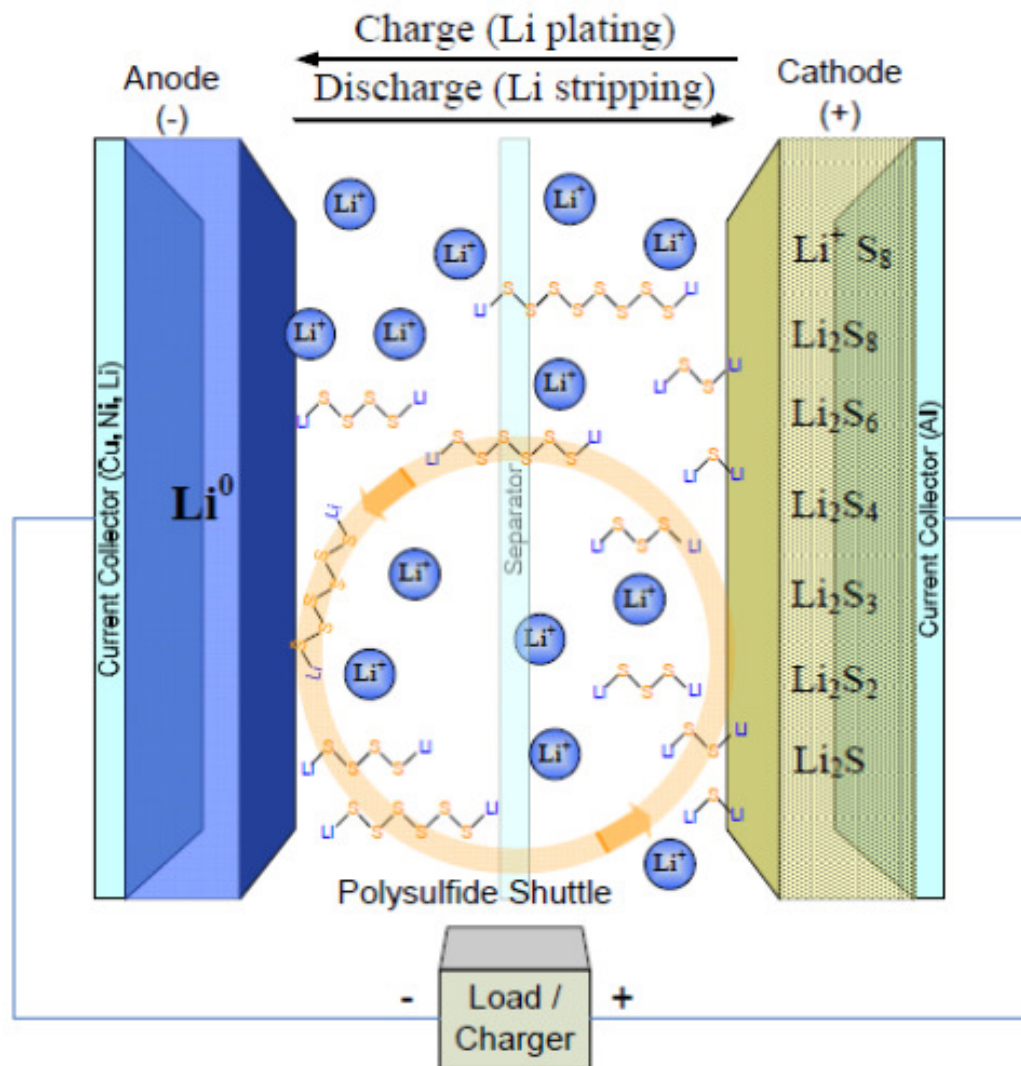
Li Batterie Kombination	Theoretische spezifische Energiedichte (Wh/kg)	Theoretische spezifische Kapazität (mAh/g aktives Material)
Li / $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	428	285
LiC_6 / Li_xCoO_2	570	273
Li / $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$	890	412
Li / Li_xTiS_2	480	225
Li-S	2600 (vollst. Reaktion 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		

Alternative „Li“-Batterien

Energiedichte Anodenwerkstoffe



Li-S 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

typische Zelldaten:

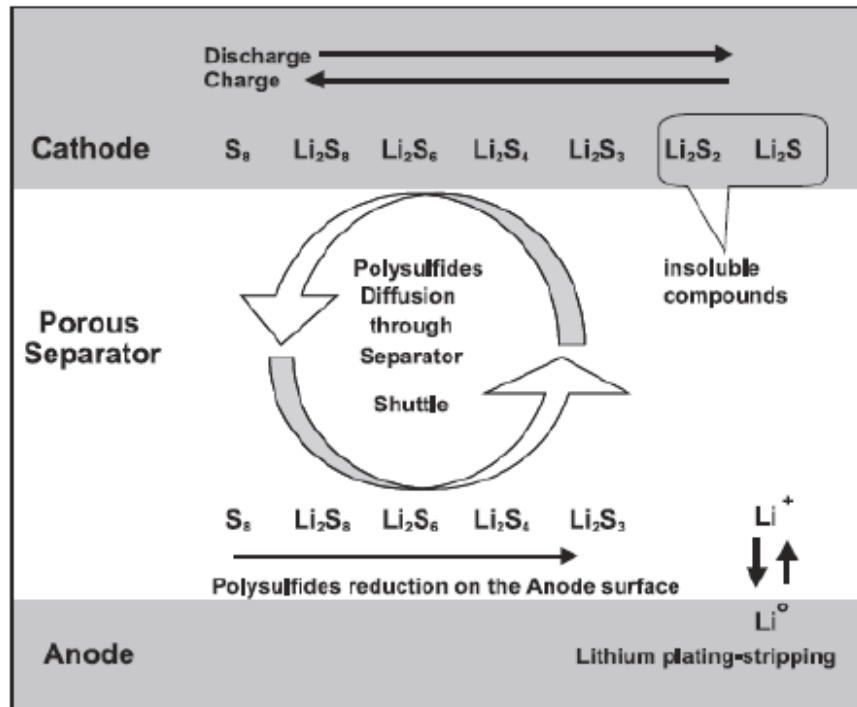
Kapazität 2.4 – 2.8 Ah

Spannung 2.1 V

Spezifische Energie 350 - 380 Wh/kg

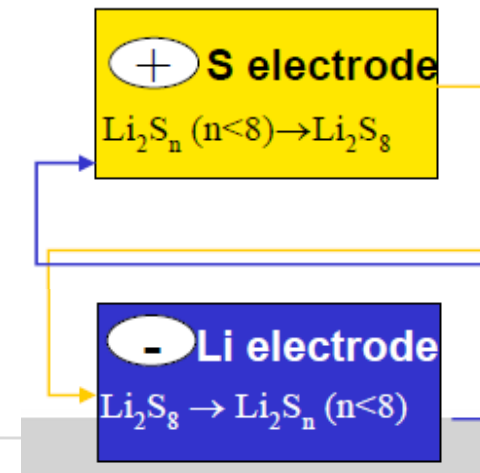
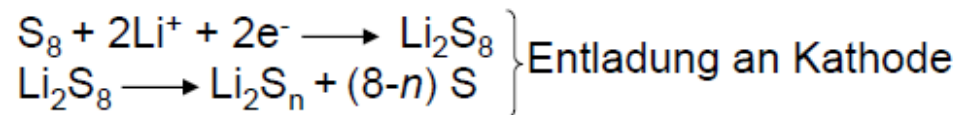
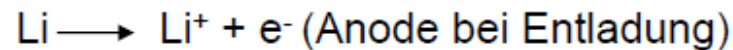
Zyklen ?, Temperatur?

Li-S Batterien



- RedOx-Reaktionsmechanismus (Lithium an der Anode und S werden oxidiert/reduziert) → hohe Energiedichte
- Während der Entladung werden Li-Polysulfide (Li₂S_n, 2 < n < 8) gebildet
- Bei Beladung werden die Polysulfide nicht komplett zu Schwefel reduziert

Shuttle Mechanismus:
 ✗ Selbstentladung der Batterie
 ✓ Schutz gegen Überladung



Lithium-Luft Batterie

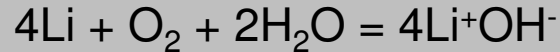
System mit wässrigem Katholyten

Funktionsweise

Allgemein

- hohe Kapazität der Anode wird ausgenutzt
- theoretische Kapazität 11,14 Wh/g
- Kathode wirkt nicht begrenzend
- Zellspannung 3,45V

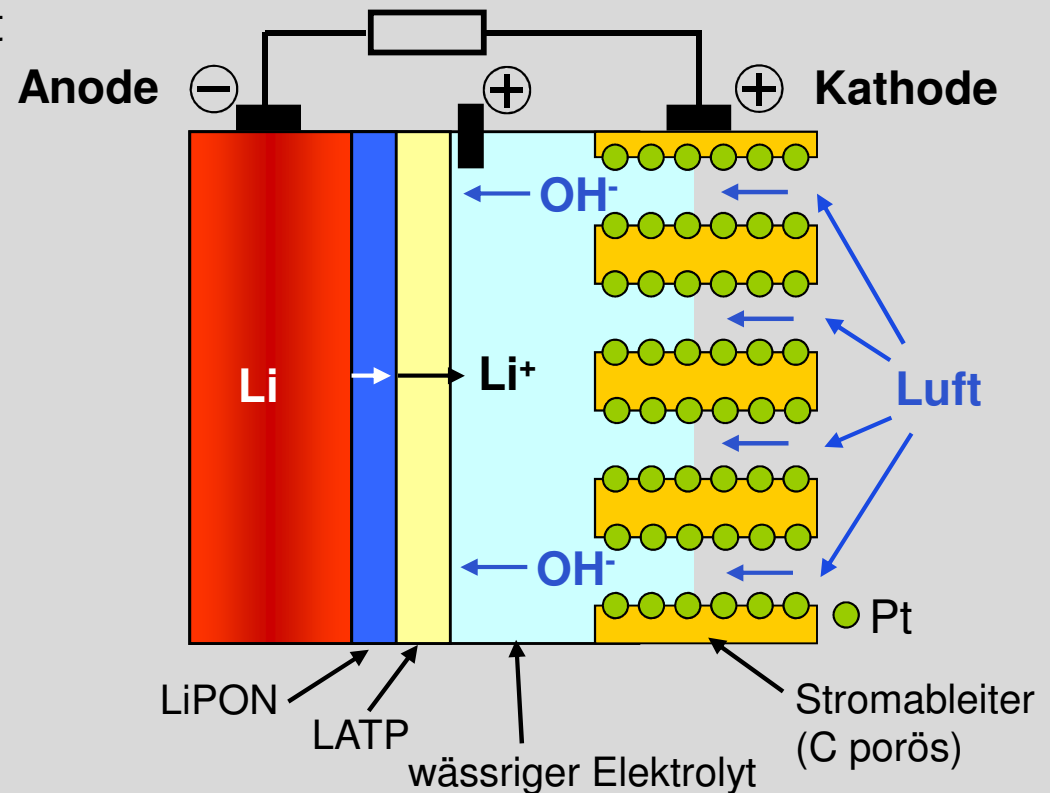
Reaktionsgleichung



In Untersuchung:

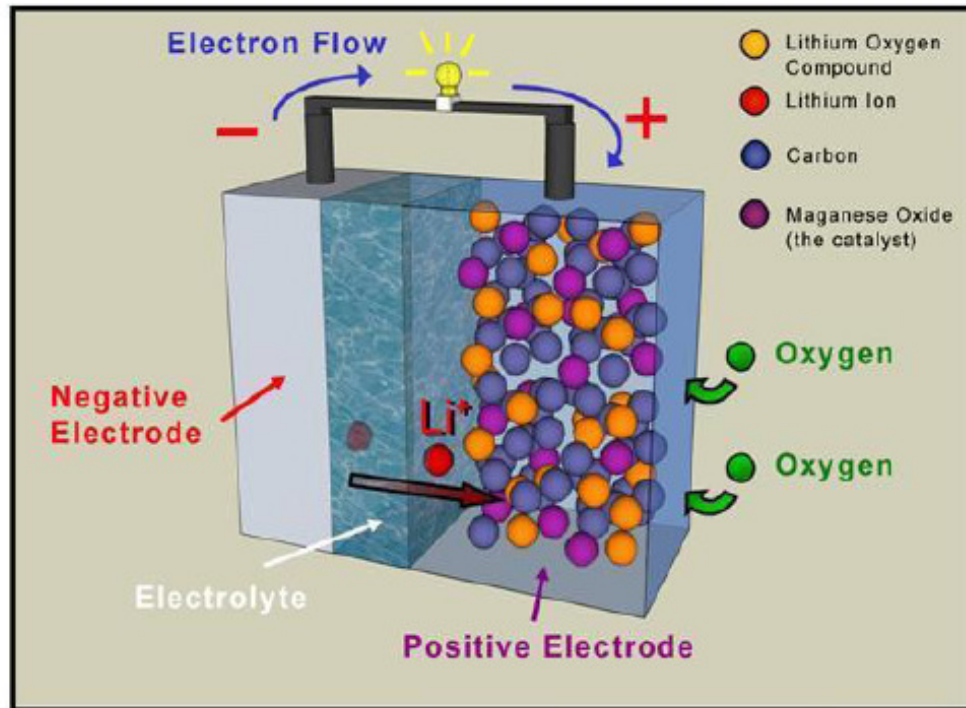
- Leitfähigkeit der Festelektrolyte
- chemische Stabilität der Festelektrolyte
- Nebenreaktionen am Katalysator

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (LATP) NASICON-Struktur (kristallin)
 $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-y}\text{N}_y$ (LiPON) Lithium-Phosphoroxynitrid (Glas)



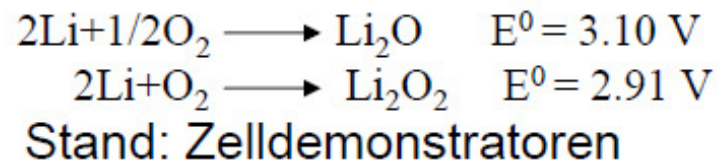
Lithium-Luft Batterie

System mit Feststoffkathode

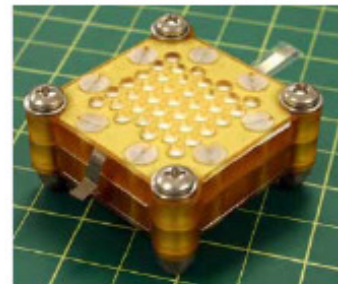


Vorteile

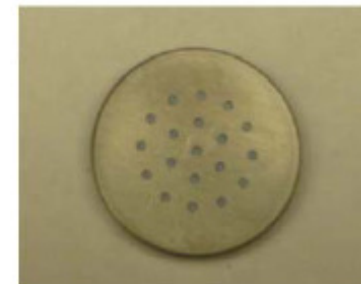
- Höchste theoretische Energiedichte (11140 Wh/kg, 5-10-fach höher als Li-Ionen Batterien).
- Kathodischer Reaktand aus der Luft braucht nicht gespeichert zu werden
- Vergleichsweise umweltfreundlich
- Höhere Sicherheit im Vergleich zu Li-Ionen Batterien da nur ein Reaktand im System vorhanden ist
-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



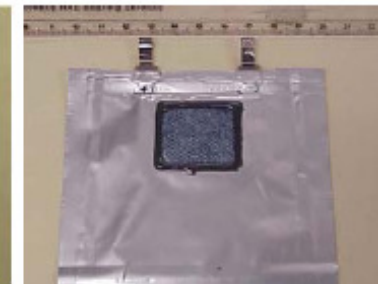
PolyPlus; Quallion,
Lithion/Yardney



Li/air cell

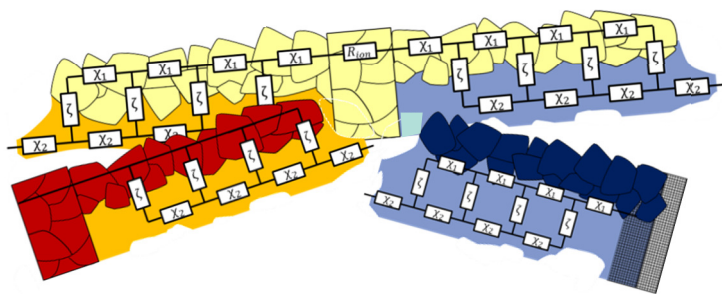
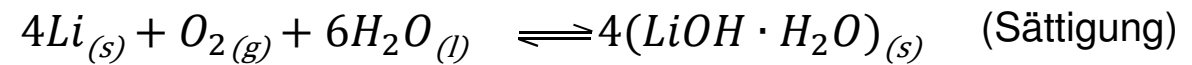
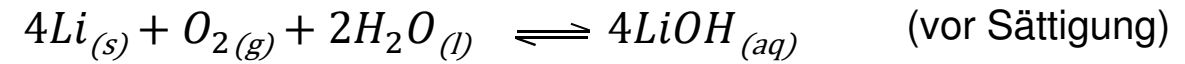
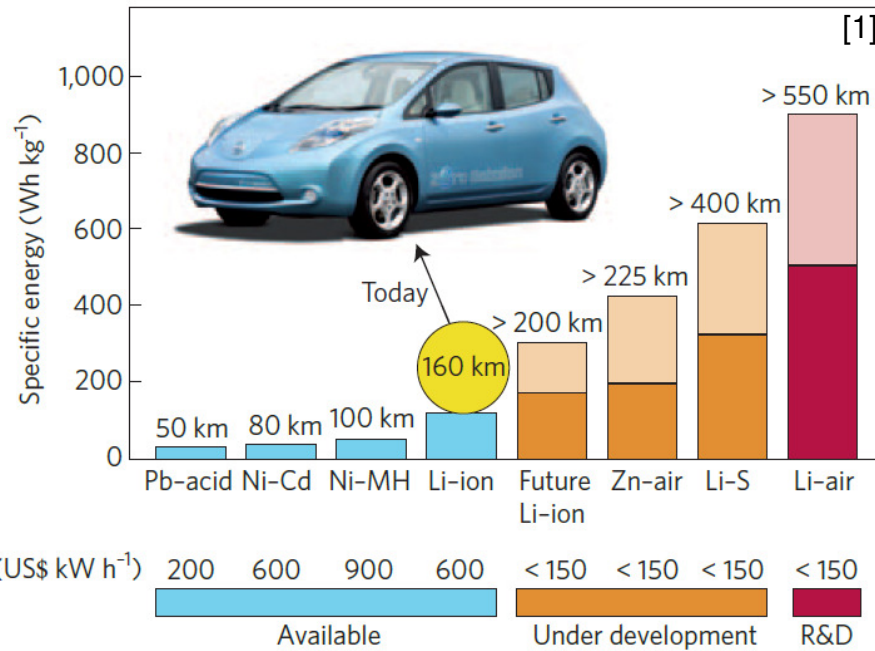


coin-type Li/air cell

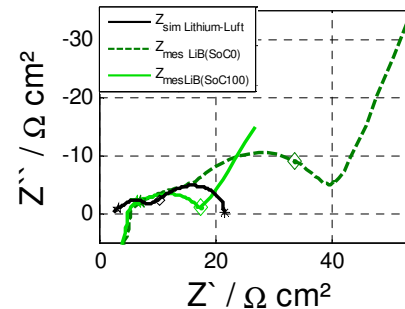


Li/air pouch cell

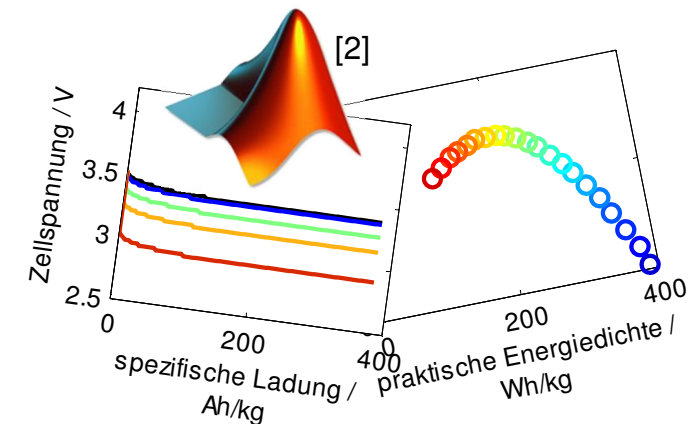
Li-Luft Batterie



realistische Bewertung und systematische Entwicklung über modellbasierte Simulation!

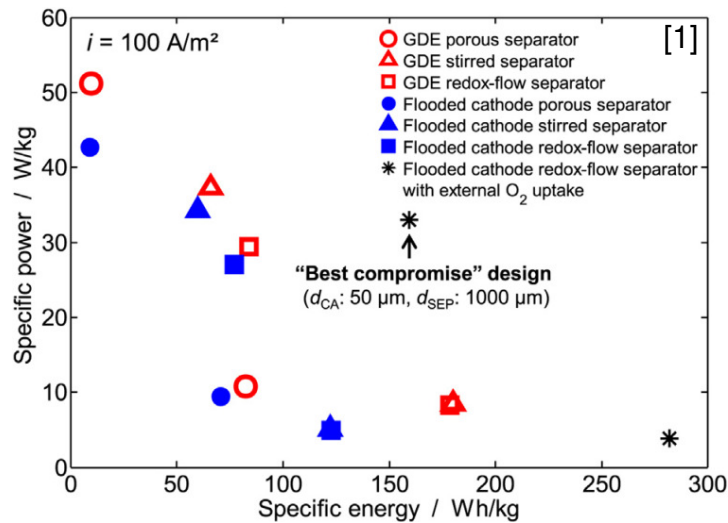


homogenisiertes Modell zur Festlegung von Designrichtlinien für minimale Impedanz!



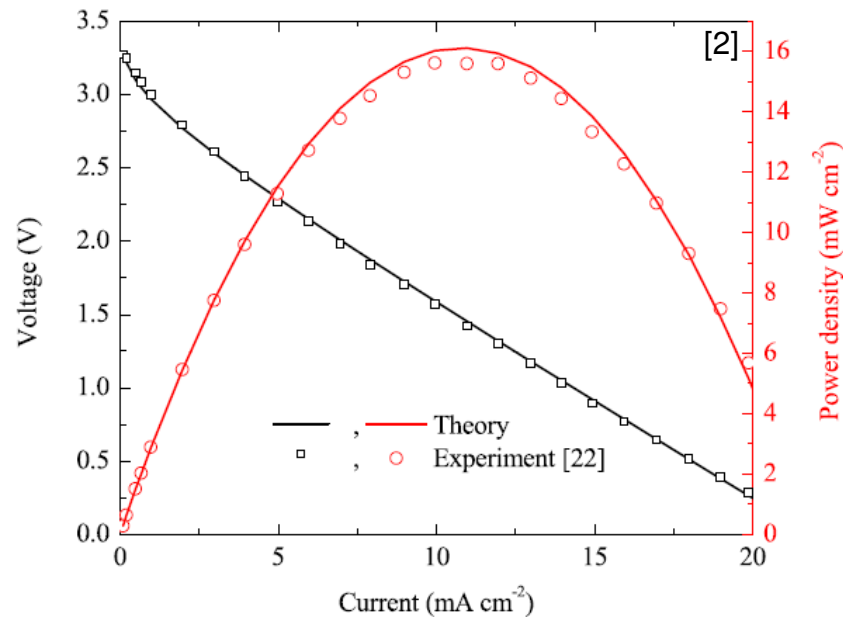
Simulation von Entladeckennlinien und Berechnung von spezifischer Energie und Leistung!

Li-Luft Batterie – Leistungssimulation



- Simulation von Entladekennlinien auf Basis eines 1D-Kontinuum-Modells
- Vergleich verschiedener möglicher Umsetzungsstrategien

Aber: Vernachlässigung der Festelektrolyt-Interfaces

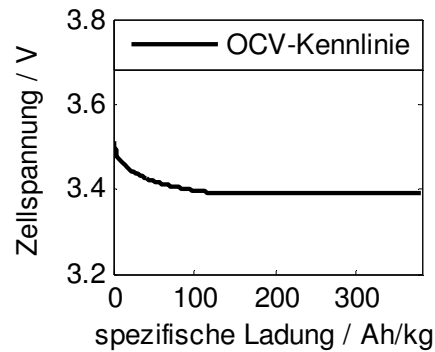


- Simulation der stationären DC-Zellspannung in Abhängigkeit der stromabhängigen Überspannungsbeiträge
- Gute Übereinstimmung von Simulation und Messung

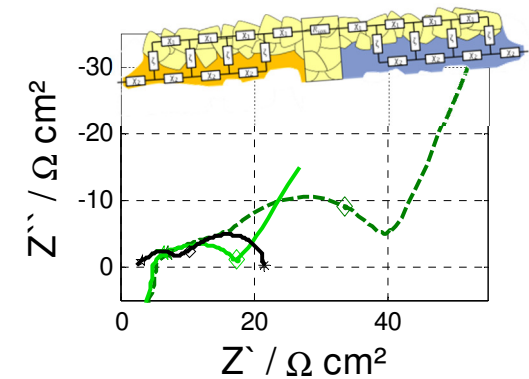
Aber: Keine Simulation von Entladekennlinien und keine Berücksichtigung einer Mikrostrukturierung

Li-Luft Batterie

Simulation von Entladekennlinien

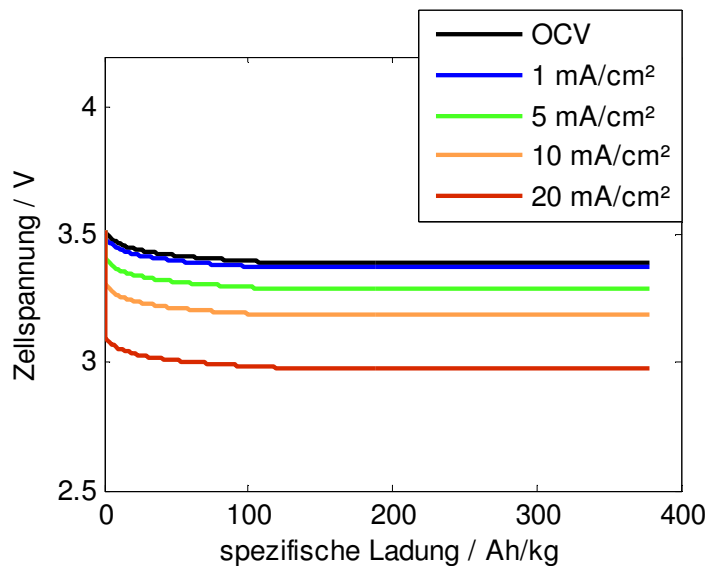


$$U_{sim}(SoC, t, I) = U_{th}(SoC) - R(SoC, t) \cdot I$$



Berechnung der Entladekennlinie
aus der theoretischen OCV-Kennlinie

Berechnung der Überspannung
aus simulierter EIS von
mikrostrukturierter Zelle

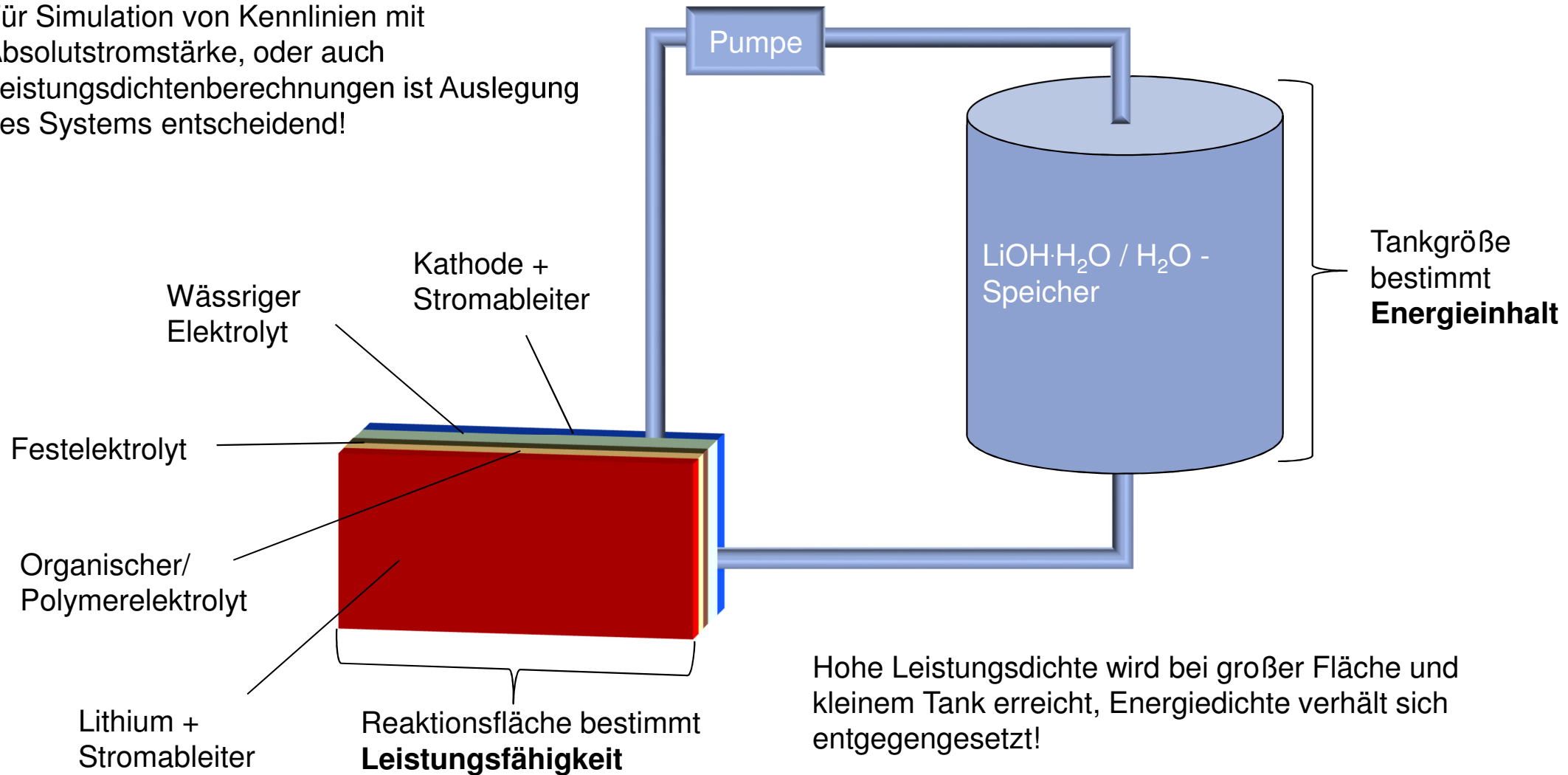


Näherungen:

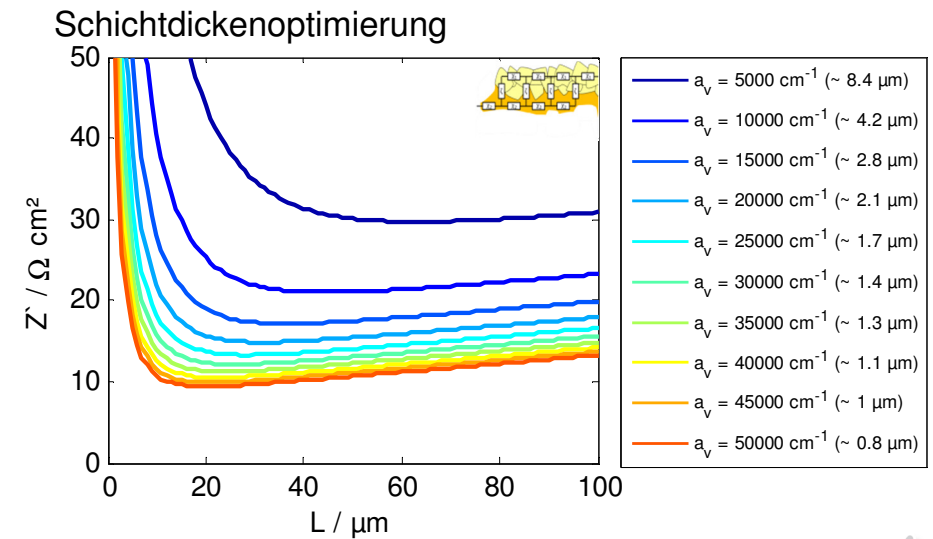
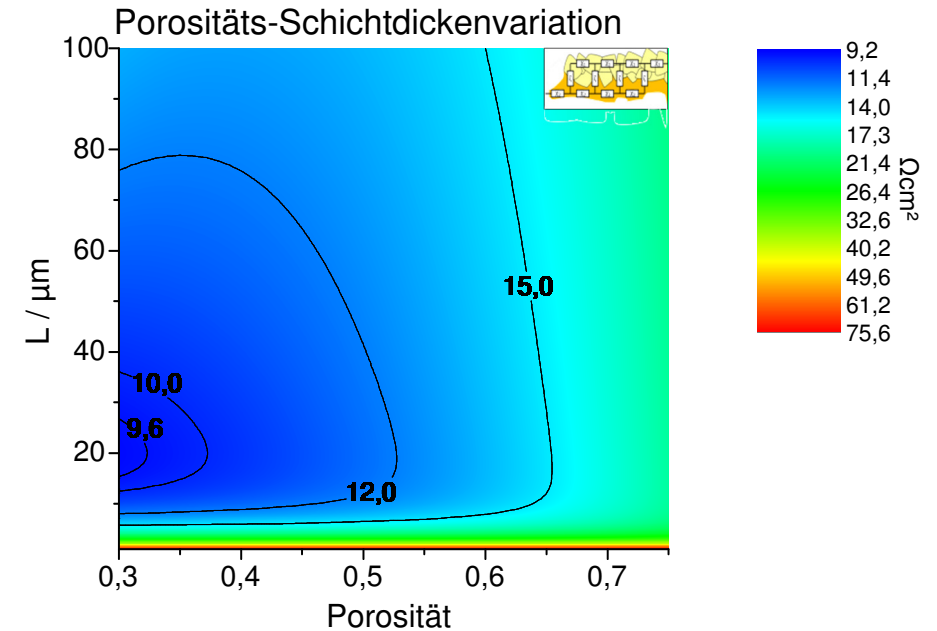
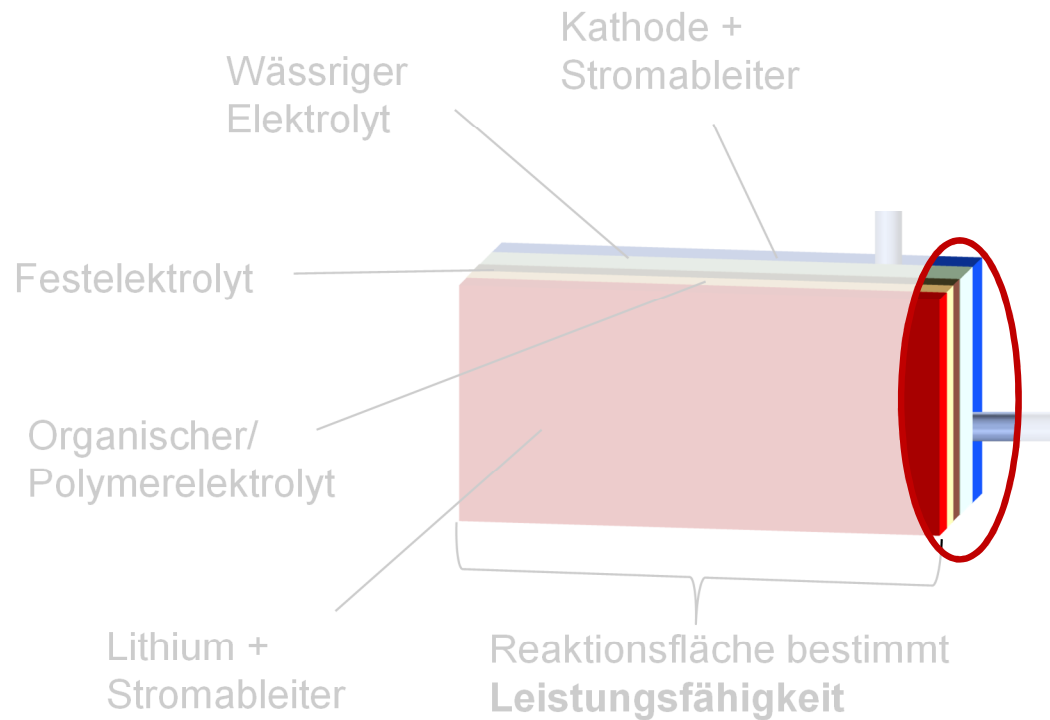
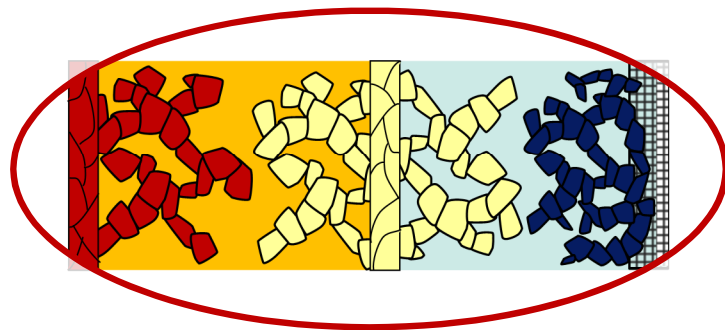
- Keine Berücksichtigung von Nichtlinearitäten
→ CT wird daher überschätzt (Butler-Volmer-Verhalten)
- Homogenisierte Betrachtung
- Entkoppelte Betrachtung
- Vernachlässigung von Verstopfen durch ausfallendes LiOH
→ Annahmen gerechtfertigt für gute Zirkulation des wässrigen Elektrolyts und Filtern des ausfallenden LiOH im externen Speicher (Tank)

Simulation von Entladekennlinien – Einfluss „Balancing“

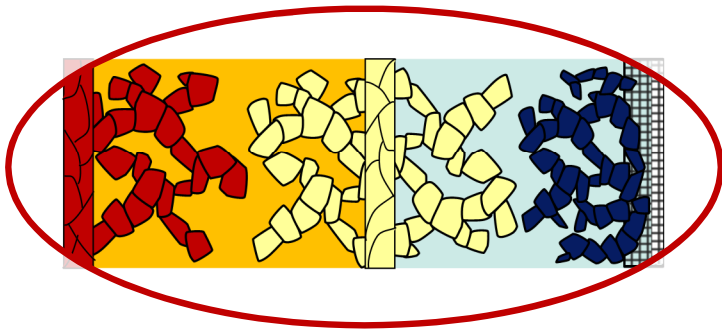
Für Simulation von Kennlinien mit Absolutstromstärke, oder auch Leistungsdichtenberechnungen ist Auslegung des Systems entscheidend!



Zellaufbau und Modellparameter – Modellgestützte Designrichtlinienbestimmung



Zellaufbau und Modellparameter – Verwendete Design- und Materialparameter (Reaktionsfläche)

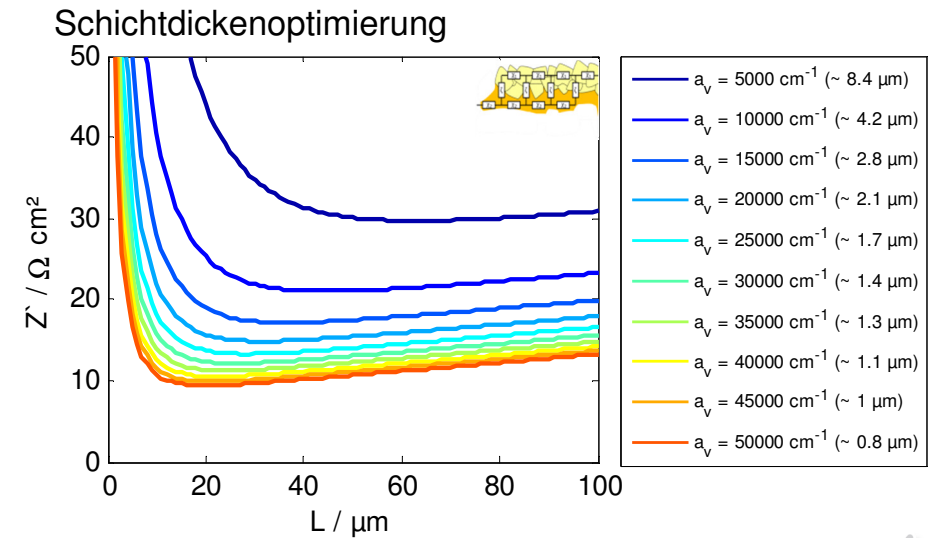
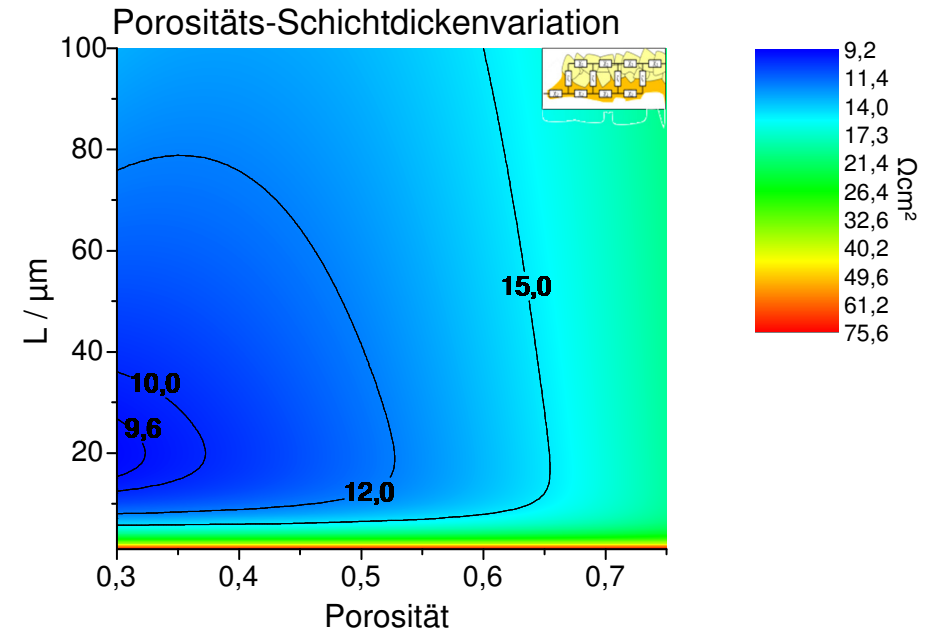
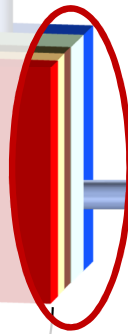


a_v	50000 cm ⁻¹
L_{Li}	60 μm
ϵ_{Li}	0,5
$L_{org-Int}$	20 μm
$\epsilon_{org-Int}$	0,3
L_{H_2O-Int}	2,7 μm
ϵ_{H_2O-Int}	0,3
L_{Kat}	9,4 μm
ϵ_{Kat}	0,75

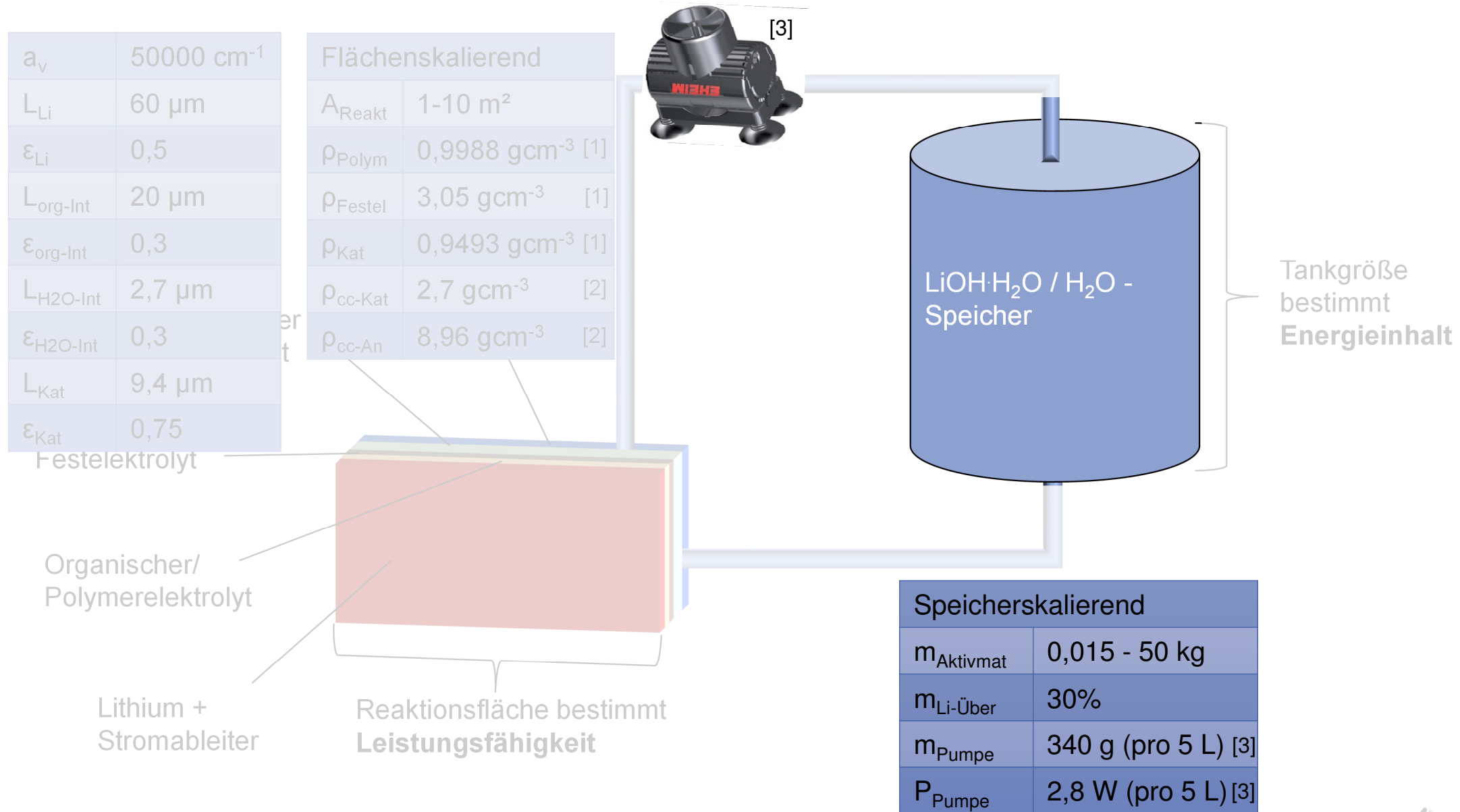
Stromableiter

Flächenskalierend	
A_{Reakt}	1-10 m ²
ρ_{Polym}	0,9988 gcm ⁻³ [1]
ρ_{Festel}	3,05 gcm ⁻³ [1]
ρ_{Kat}	0,9493 gcm ⁻³ [1]
ρ_{cc-Kat}	2,7 gcm ⁻³ [2]
ρ_{cc-An}	8,96 gcm ⁻³ [2]

Reaktionsfläche bestimmt
Leistungsfähigkeit

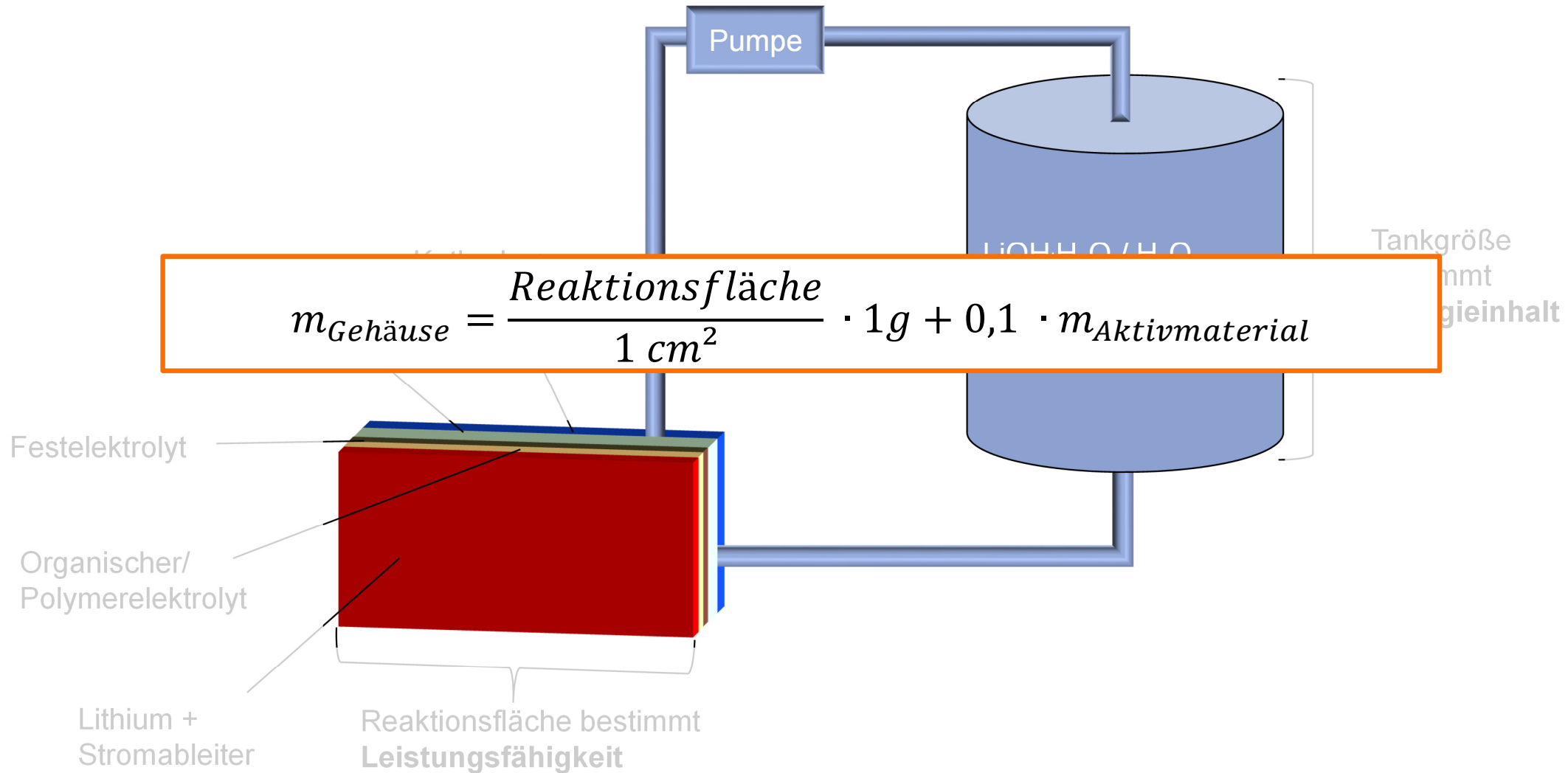


Zellaufbau und Modellparameter – Verwendete Design- und Materialparameter (Speicher)

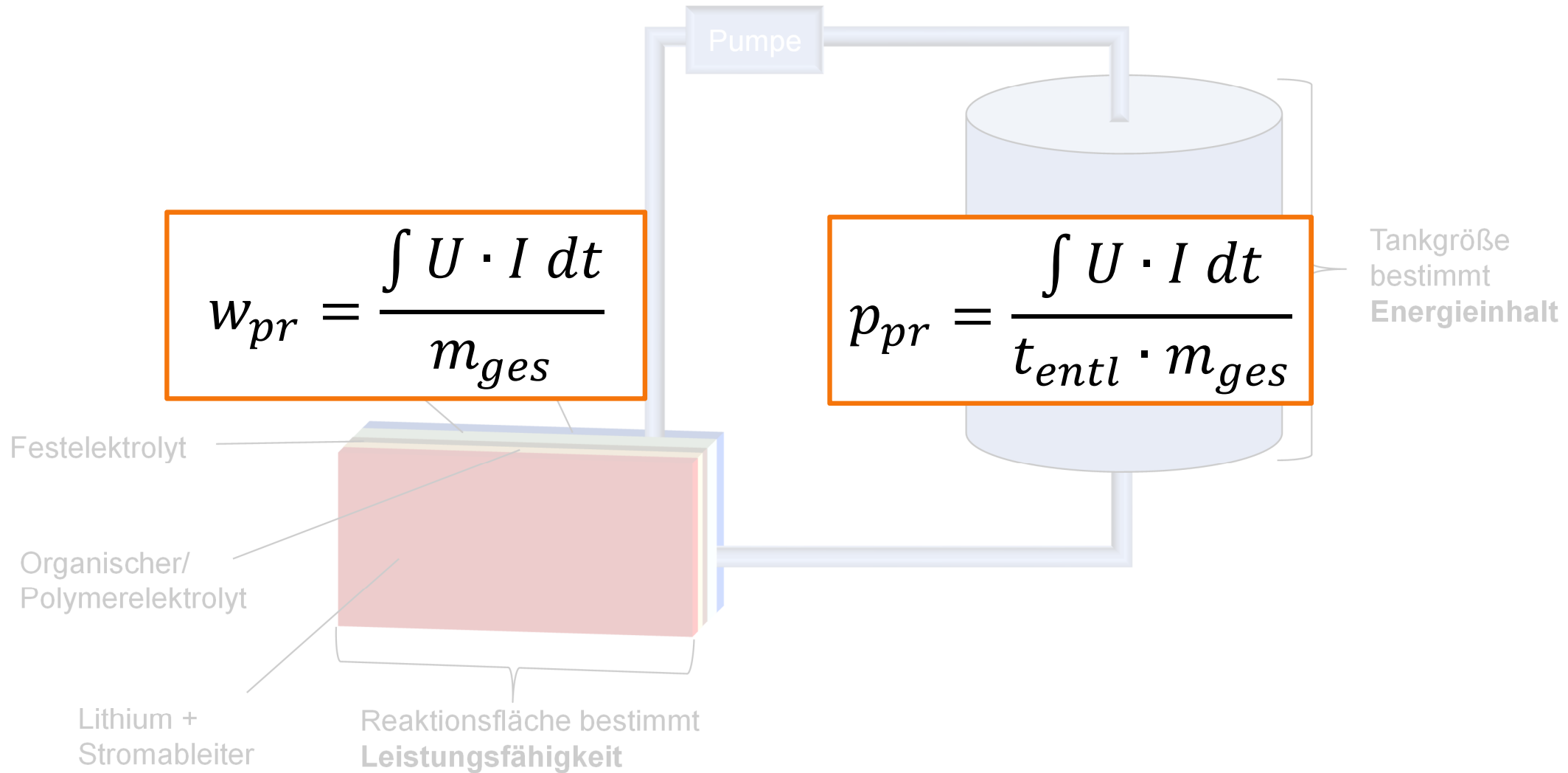


Zellaufbau und Modellparameter – Gehäusemasse

Abhängigkeit von Reaktionsfläche und Aktivmasse



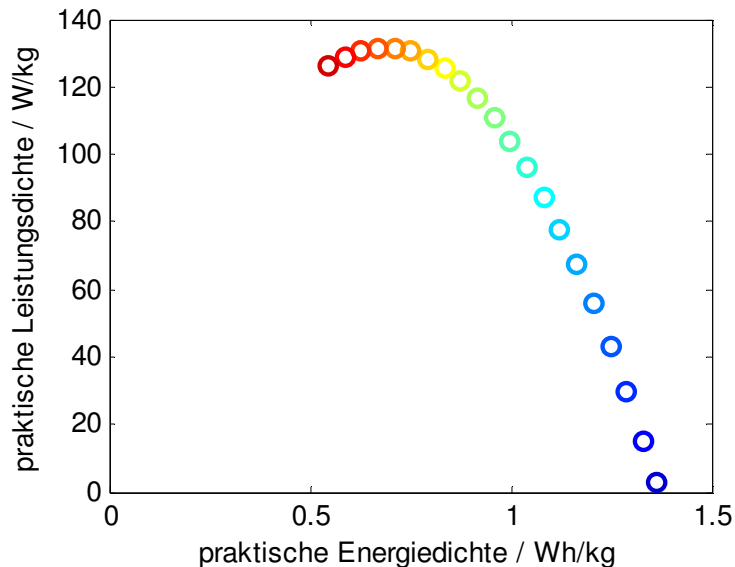
Berechnung der Energie- und Leistungsdichte – Formeln



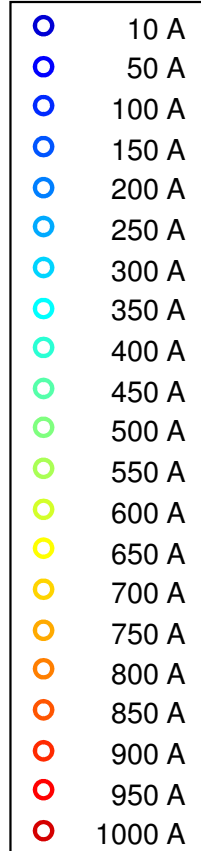
Leistungsdichteberechnung – Einfluss „Balancing“

Leistungsoptimiert vs. Energiedichtenoptimiert

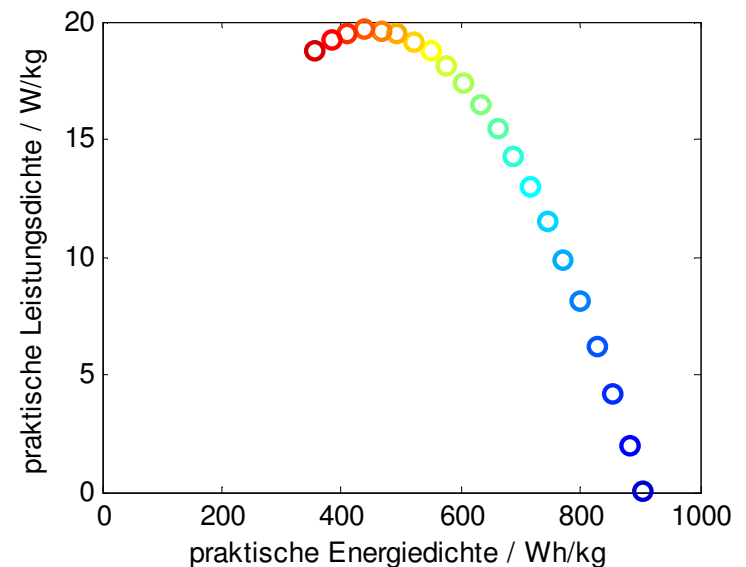
Ohne Tank (nur Wasser in Porosität (11,4 g))
inkl. Pumpengewicht & -leistung (Fläche 1 m²)



- Fiktive „Hochleistungs“-Lithium-Luft Zellen könnten Leistungsdichten von mehr als 130 W/kg erreichen
- Nur theoretischer Bedeutung, da diese Konfiguration nur Energiedichten von ca. 1 Wh/kg erlaubt



50 kg Wasserspeicher
inkl. Pumpengewicht & -leistung (Fläche 1 m²)

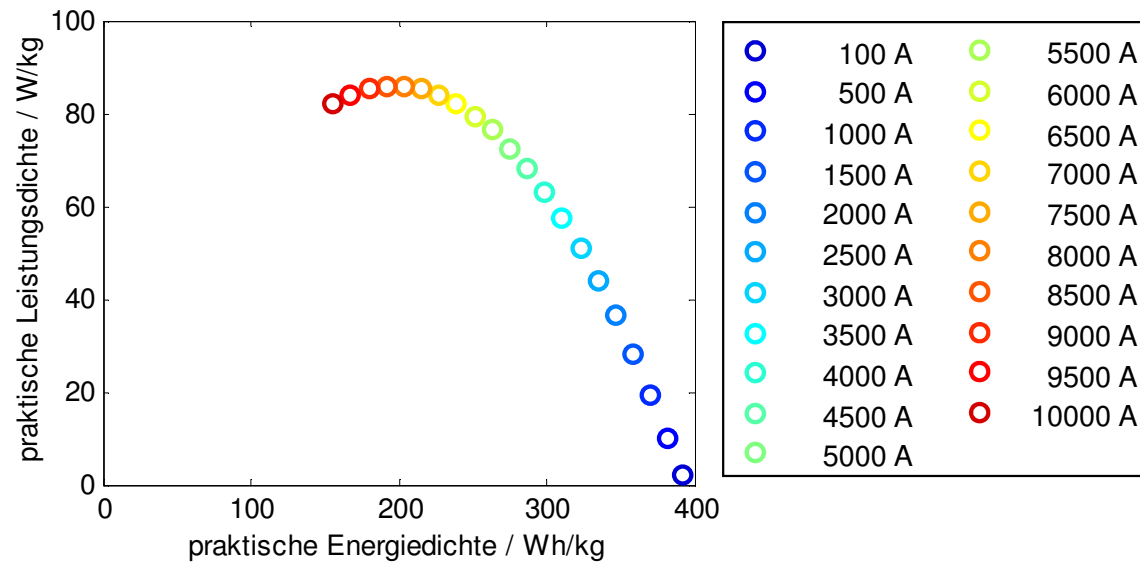


- Traktionsbatterien (ca. 19 kWh) ermöglicht 450 Wh/kg bei einer Stromrate von 700 A
- Optimaler Ladebetrieb (Leistungsmaximum) wäre ~C/27
- Bei 150 A noch über 800 Wh/kg erreichbar

Leistungsdichteberechnung – Einfluss „Balancing“

Leistungs- und Energiedichtenkompromis

50 kg Wasserspeicher
inkl. Pumpengewicht & -leistung (Fläche 10 m²)



- „Leistungsoptimierte“ Traktionsbatterien (19 kWh) liefert 200 Wh/kg bei einer Stromrate von 7000 A (>C/3)
- Entladung mit ~C/6 liefert mehr als 300 Wh/kg

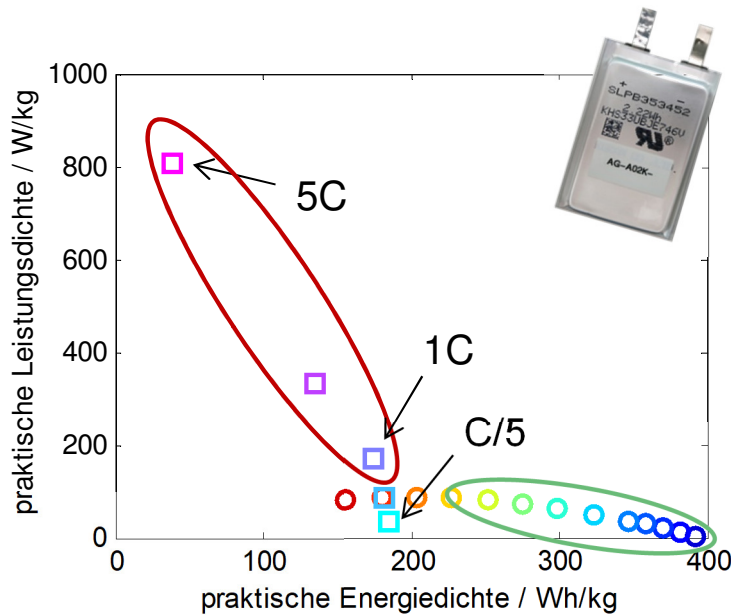
Fazit

- Vorteil der wässrigen Lithium-Luft Batterie ist, dass die zyklierende Wassermenge gleichzeitig als interne Kühlung dient
- Temperatur sollte daher nicht begrenzend sein für hohe Stromdichten im Gegensatz zu HL- und HE-Lithium Ionen Batterien^[1]

Simulation Leistungsdichten – Praxistauglichkeit

Vergleich mit kommerziellen Lithium-Ionen Batterien

○	0.6 A/kg
○	3.1 A/kg
○	6.1 A/kg
○	9.2 A/kg
○	12.2 A/kg
○	18.4 A/kg
○	24.5 A/kg
○	30.6 A/kg
○	36.7 A/kg
○	42.9 A/kg
○	49.0 A/kg
○	55.1 A/kg
○	61.2 A/kg
□	9.3 A/kg (HE)
□	23.3 A/kg
□	46.7 A/kg
□	93.3 A/kg
□	233.3 A/kg



- Schlechtere Leistungsdichte als Lithium-Ionen Batterien
 - Deutliche Energiedichtensteigerung scheint praktisch erreichbar
- In der Praxis für Anwendungen ohne hohe Leistungsansprüche geeignet (z.B. Konsumelektronik)^[1]
- Alternativ Kombination mit Leistungsfähigeren Speichern für begrenzte „Beschleunigungsphasen“ (z.B. Elektromobilität)^[1]



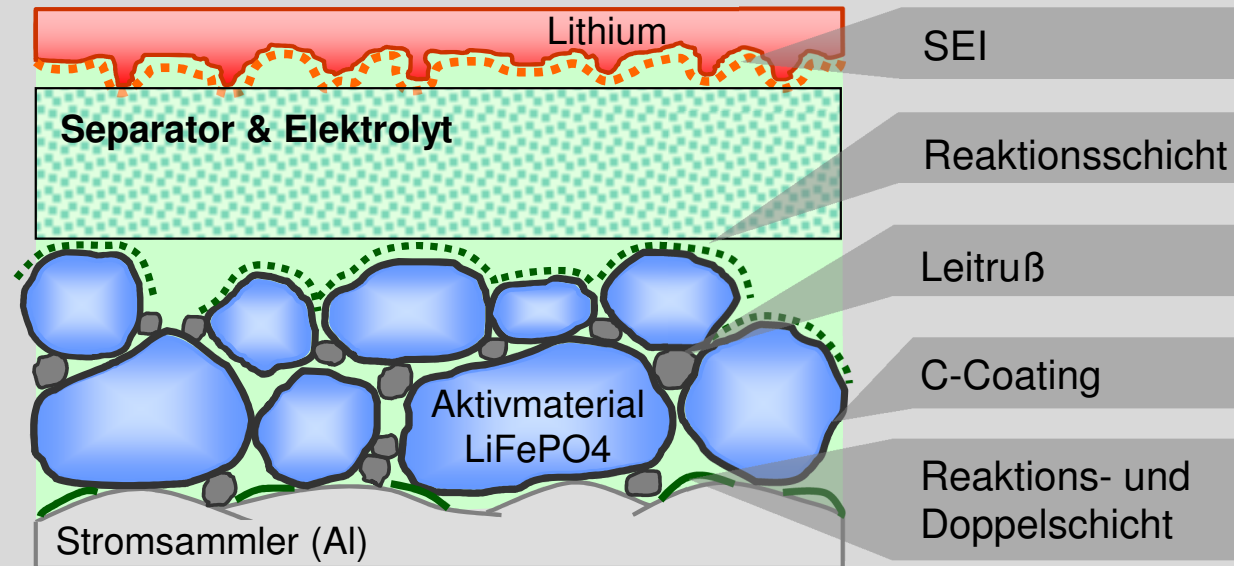
[2]



[3]

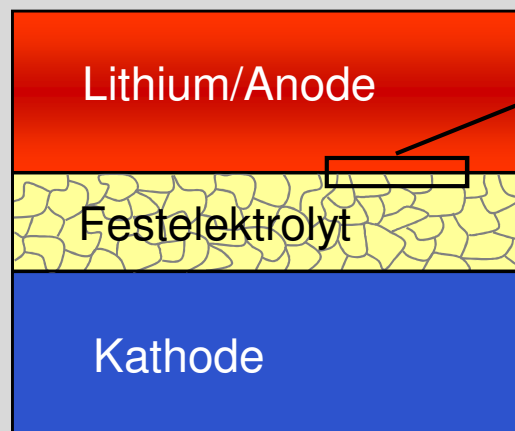
All Solid State Batterien

Aufbau Li-Ionen Zelle mit Flüssigelektrolyt

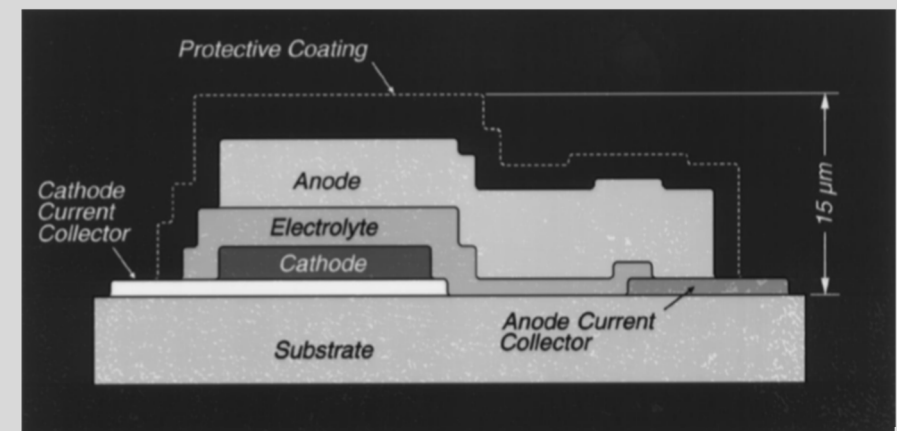


Dünnschichtzelle mit LIPON

- miniaturisierte Li-Ionen Zelle
- Zyklenanzahl > 50
- Herstellung PVD-Sputtern



Bates, Dudney SSI 135 (2000) 33-45)



Gaberscek, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 10 A170-A174 2008



All-Solid-State Battery

Toyota 2016: LGPS electrolyte and composite electrodes

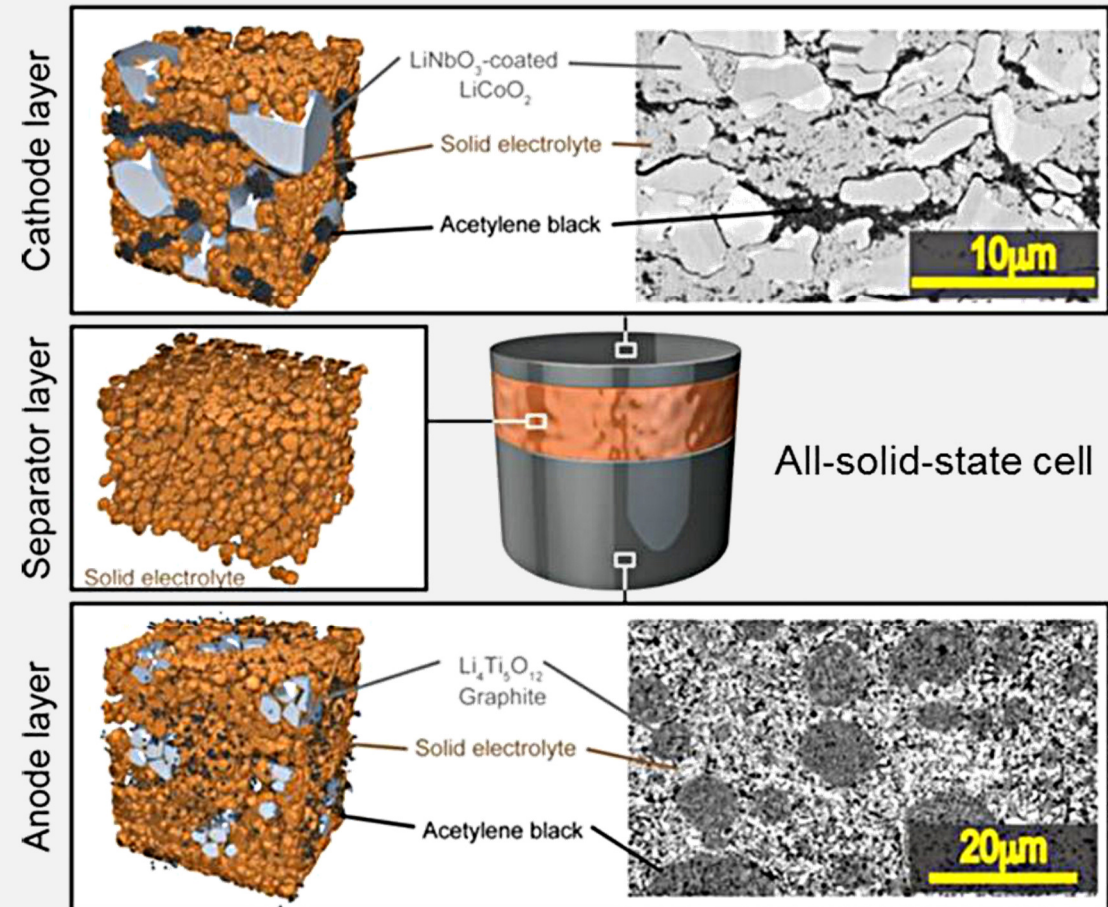
Literature:



“High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors”

Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and **R. Kanno**, Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

Microstructure All-Solid-State Battery:

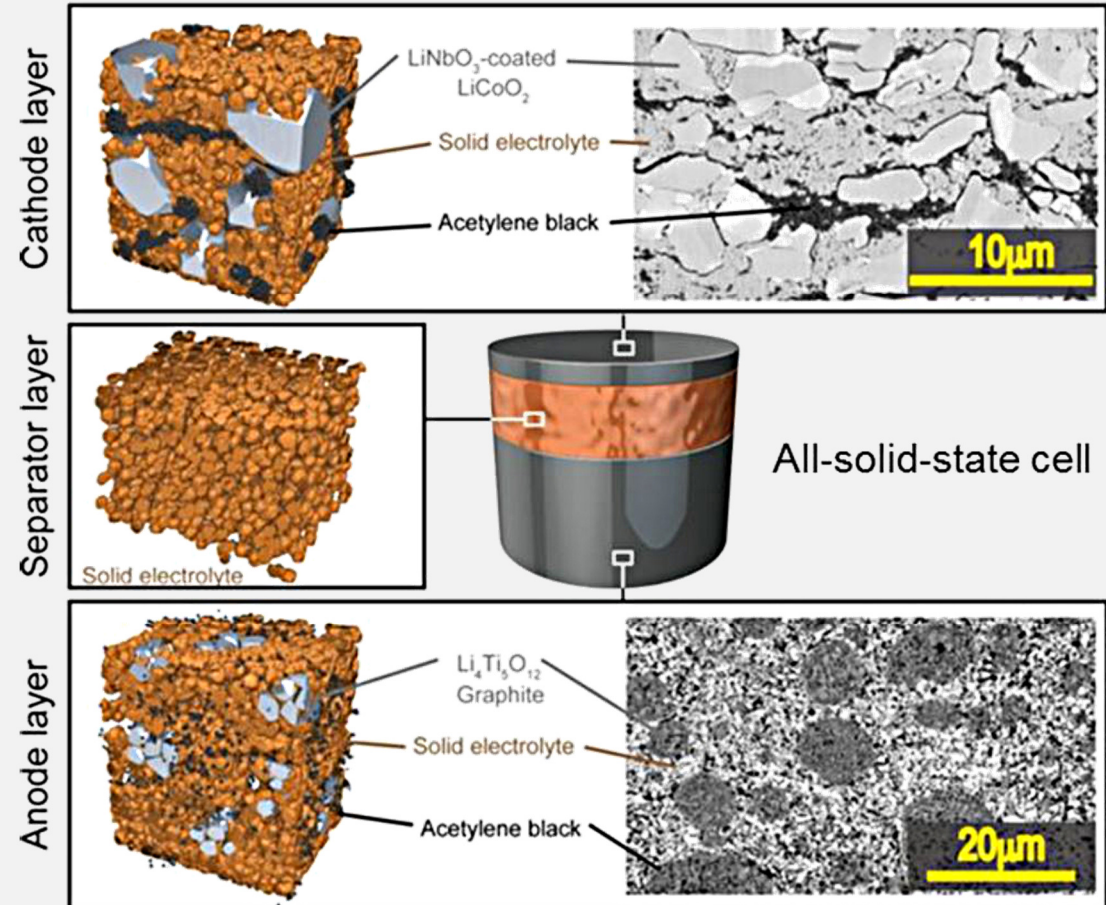
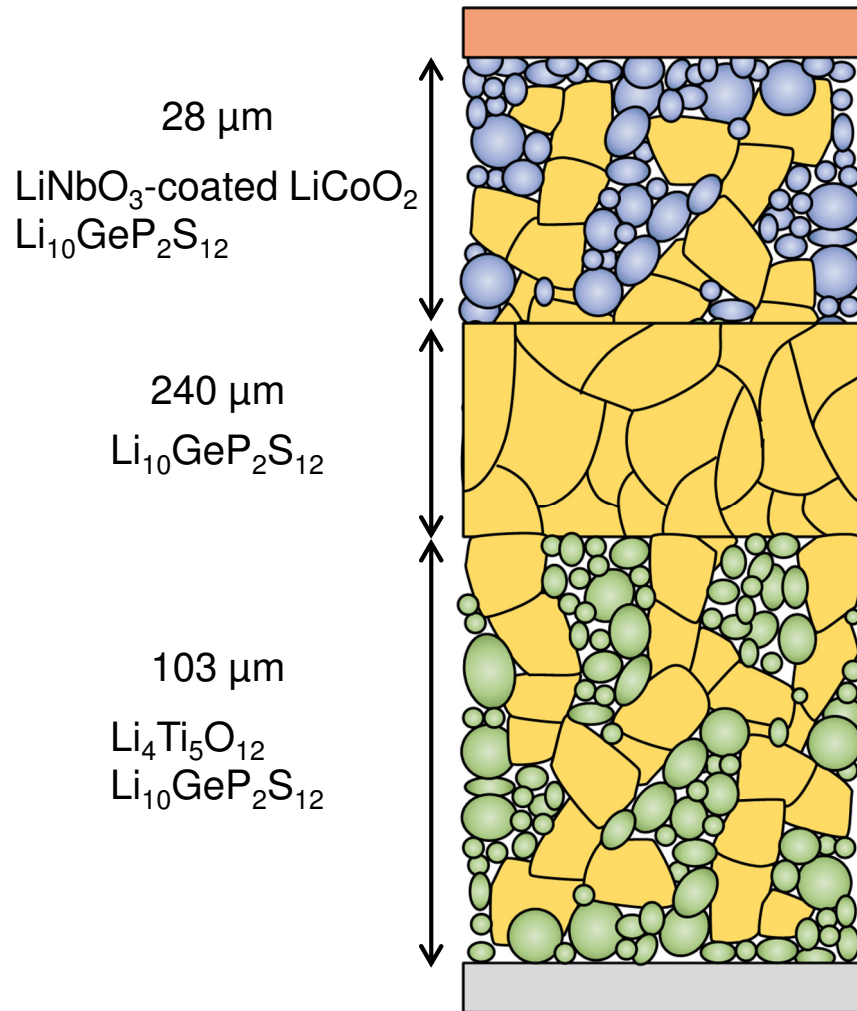


Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, “High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors,” Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

All-Solid-State Battery

Toyota 2016: LGPS electrolyte and composite electrodes

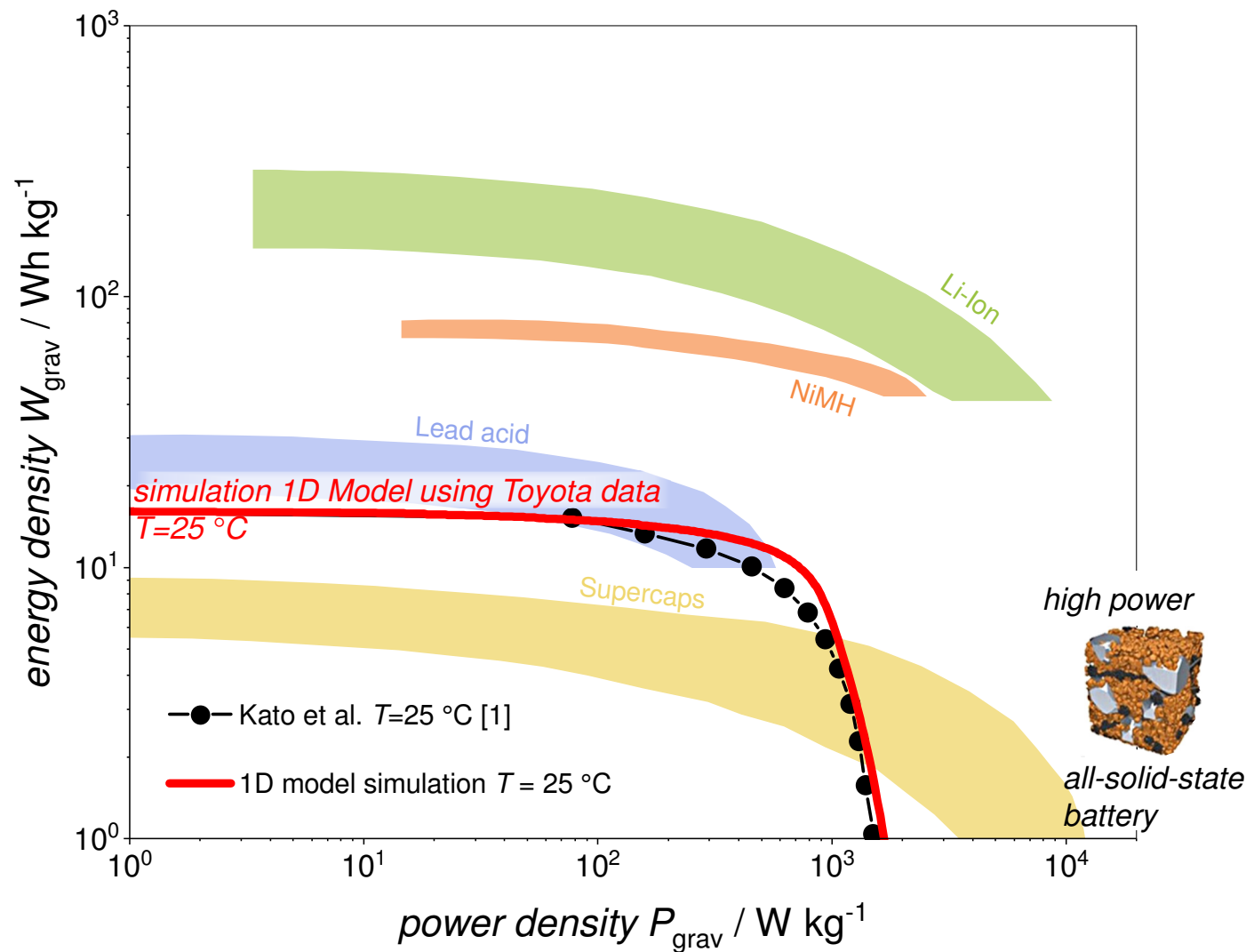
Microstructure All-Solid-State Battery:



Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

Ragone Diagram

All-Solid-State Li-Ion Battery: Simulation 1D Model



Ragone diagram on cell level

Y. Kato, S. Hori,^[1] T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

www.iam.kit.edu/net



Institut für Angewandte Materialien
Elektrochemische Technologien

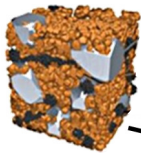
Quelle: IAM-ET

Vorlesung BBS 11 - alternative elektrochemische Energiespeicher.pptx, Folie: 26, 30.03.2021

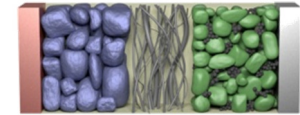
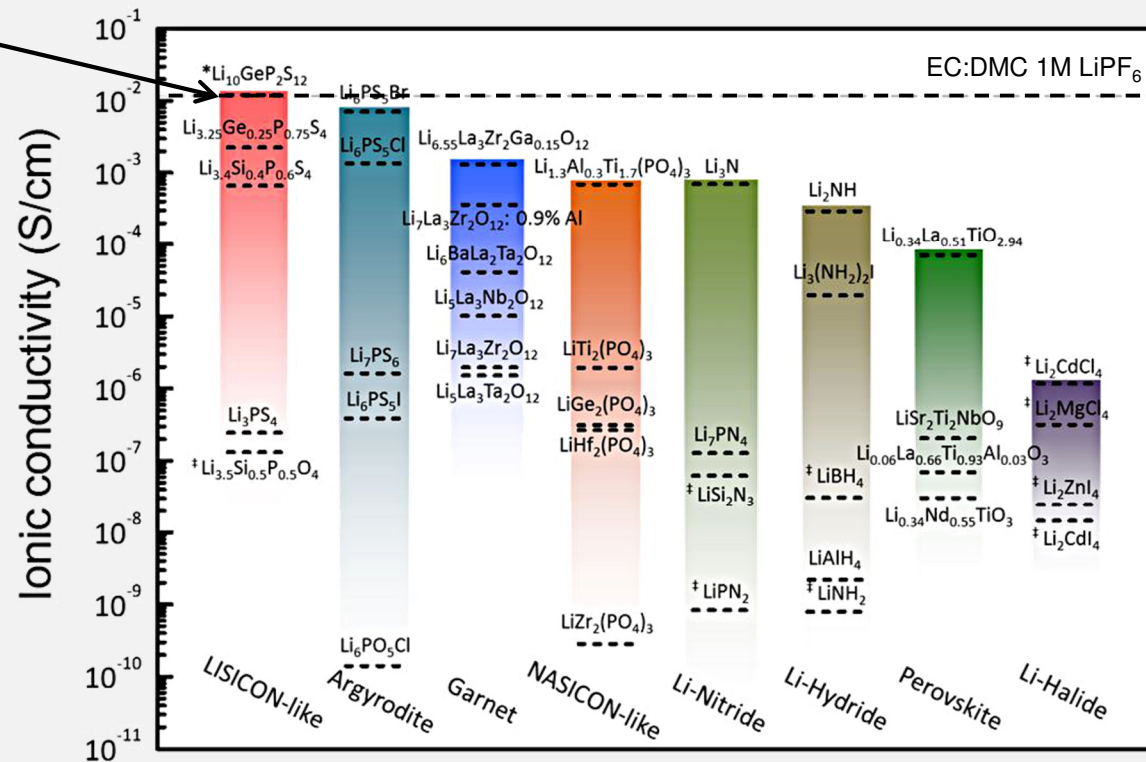
All-Solid-State Battery

solid electrolyte: ionic conductivity

Kanno et al.



conductivity:

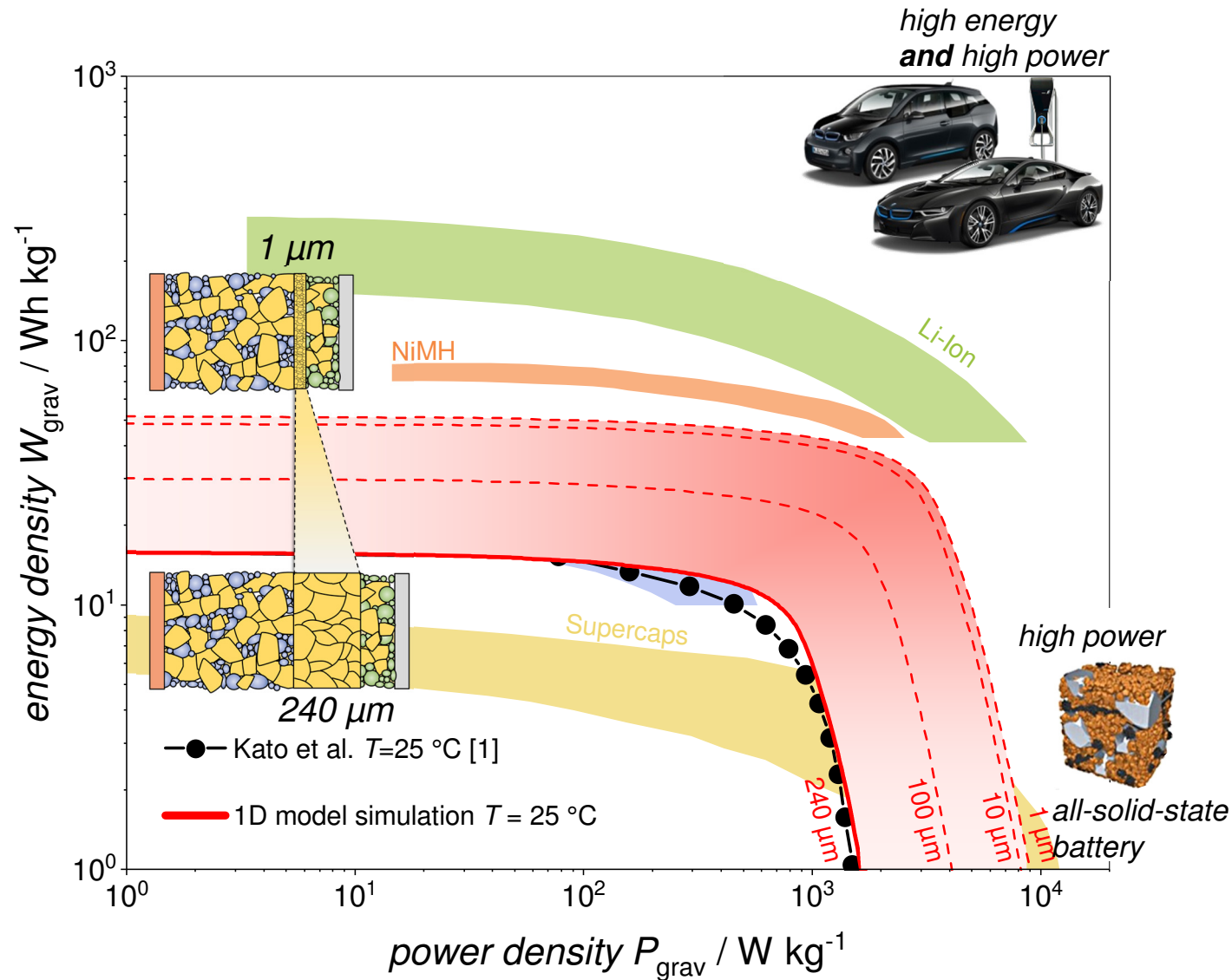


J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H. H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction," Chem. Rev., vol. 116, no. 1, pp. 140–162, 2016.



Ragone Diagram

All-Solid-State Li-Ion Battery: Simulation 1D Model



Ragone diagram on cell level

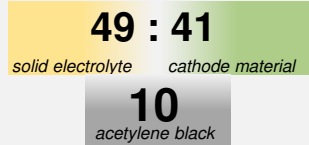


All-Solid-State Battery

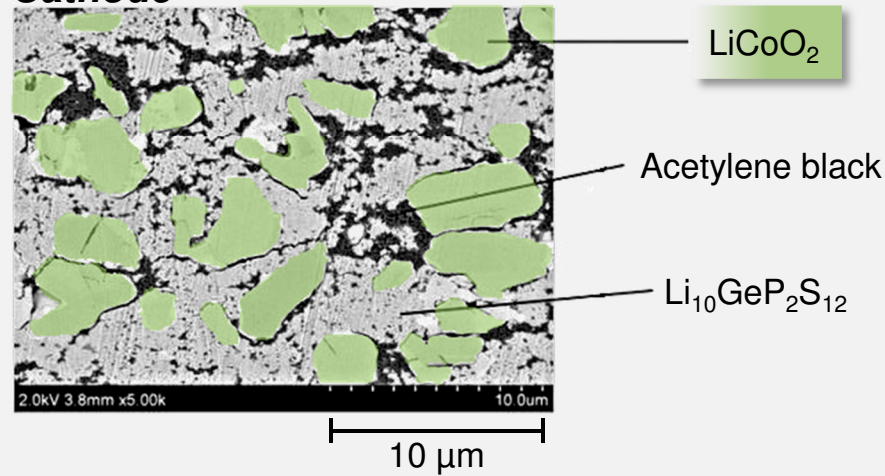
Volume Fractions Composite Electrodes (Toyota SLIB)

Composite Microstructure in [1]:

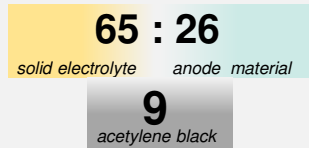
volume fraction:



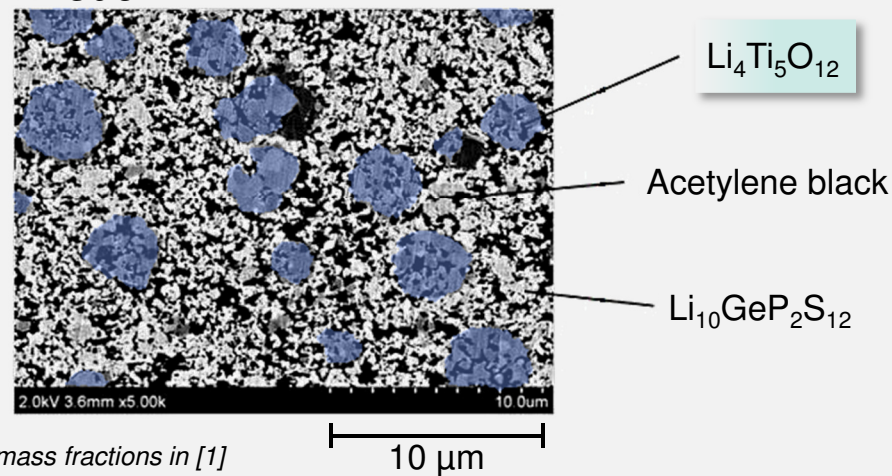
Cathode



volume fraction:



Anode



volume fractions calculated from mass fractions in [1]

[1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.



Li-ion Battery

Volume Fractions “Composite” Electrodes (commercial high power)

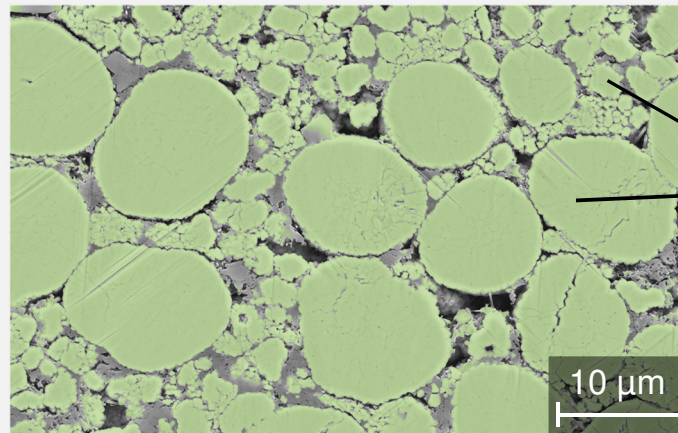
Microstructure Commercial Li-ion Battery:

Cathode

volume fraction:

20 : 80

liquid electrolyte cathode material



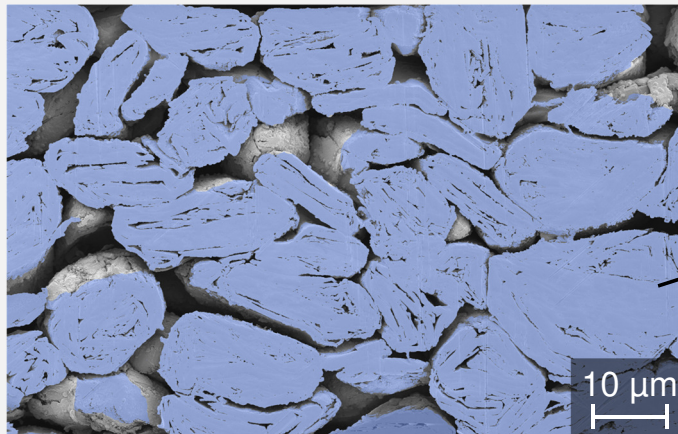
NCA

Anode

volume fraction:

25 : 75

liquid electrolyte anode material



graphite

commercial 18650 cell

All-Solid-State Battery

Change Volume Fractions Composite Electrodes (step 2)

Optimized Electrolyte Thickness:

$$C_{\text{cell}} = 0.4 \text{ mAh}$$

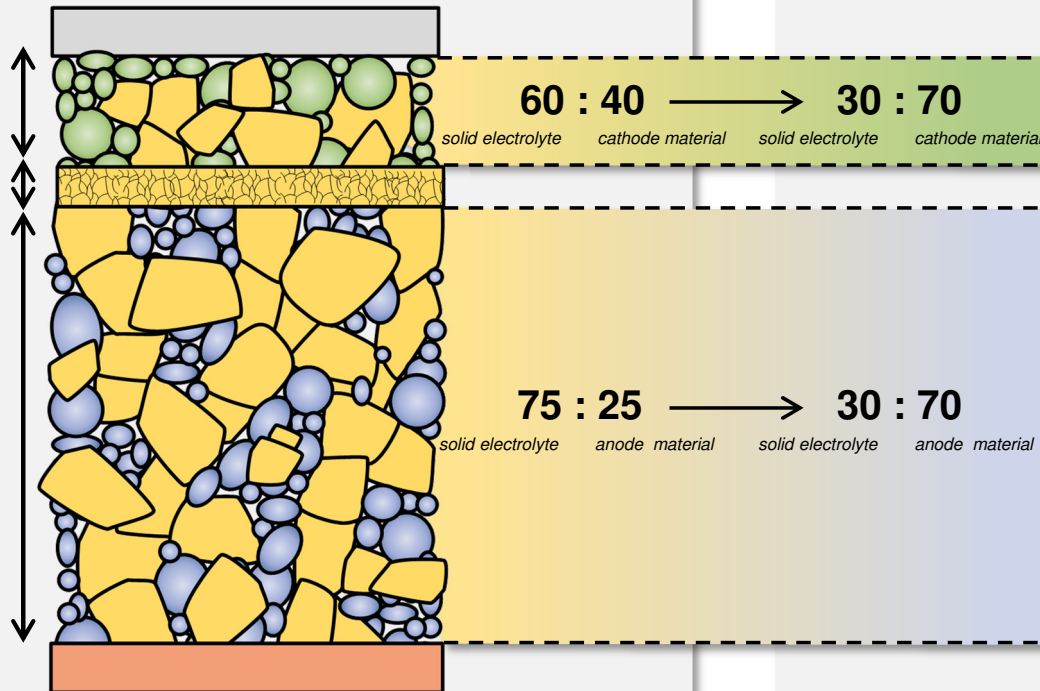
$$R_{\text{anode}} = 3.9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

$$R_{\text{cathode}} = 2.8 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

28 μm
 LiCoO_2
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

1 μm
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

103 μm
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$



Reduction of Electrolyte down to 30 %:

$$C_{\text{cell}} = 0.7 \text{ mAh}$$

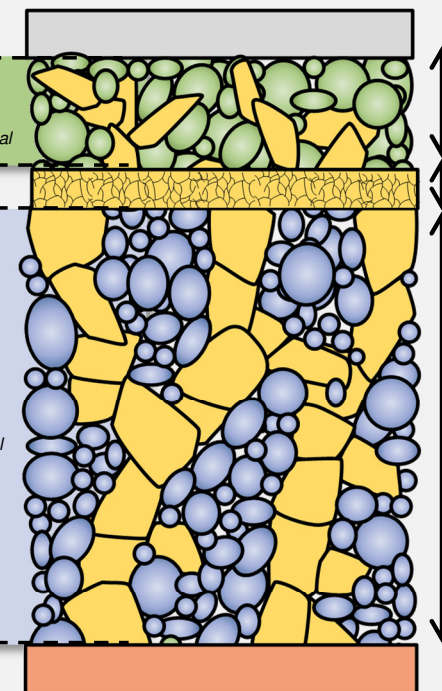
$$R_{\text{anode}} = 4.3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

$$R_{\text{cathode}} = 2.9 \text{ } \Omega\text{cm}^2$$

28 μm
 LiCoO_2
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

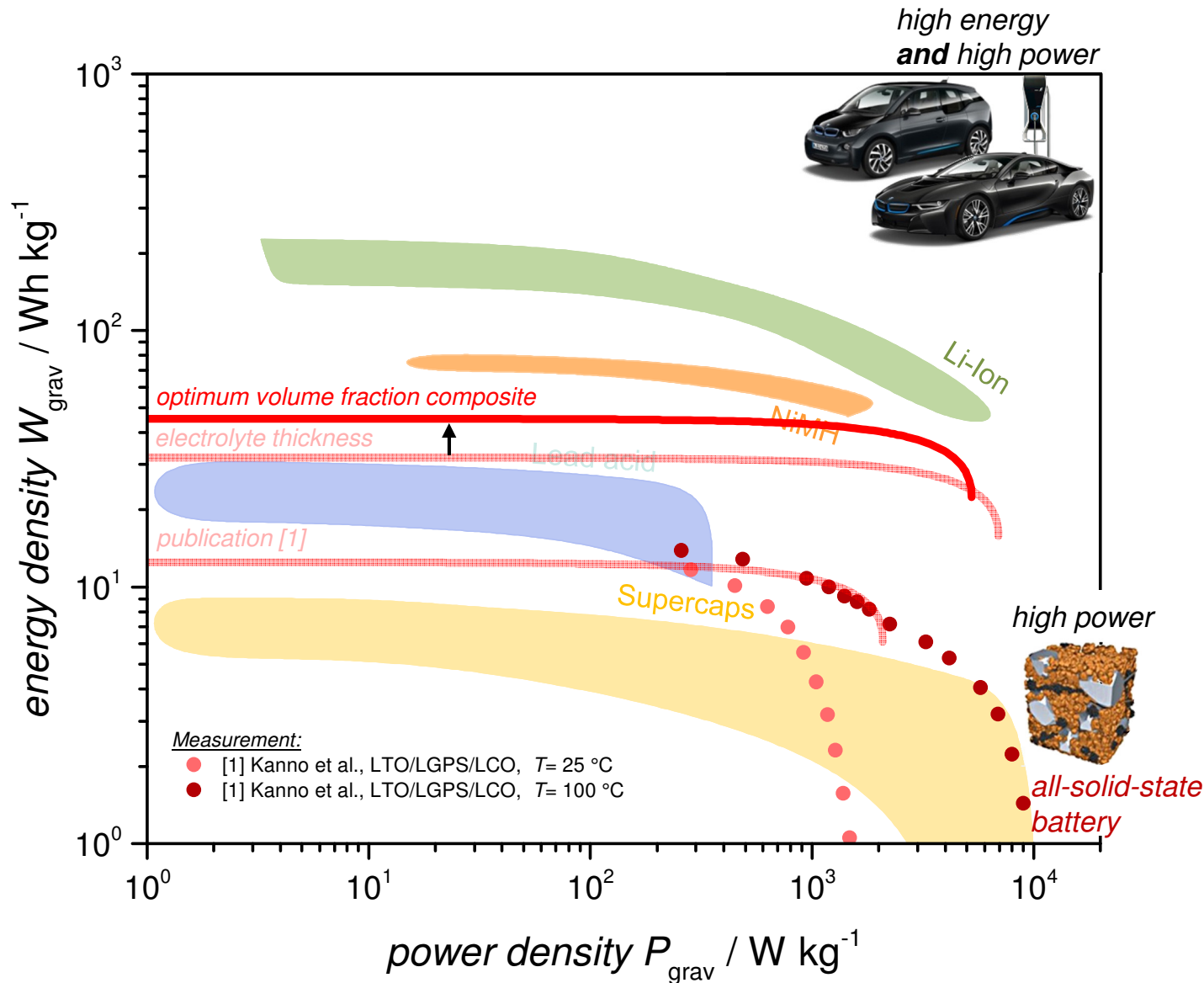
1 μm
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

103 μm
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$



Ragone Diagram

All-Solid-State Li-Ion Battery: Simulation 1D Model



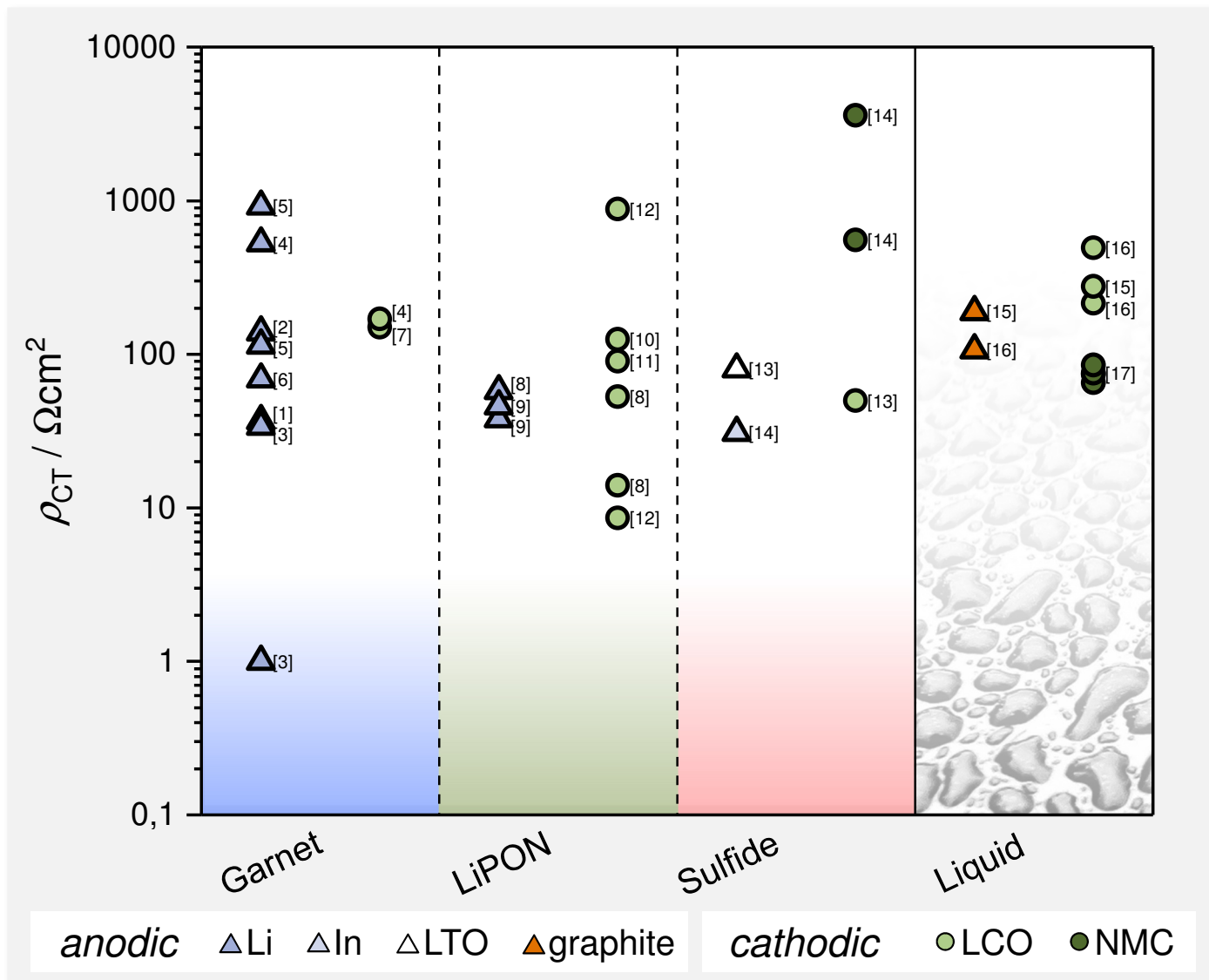
Ragone diagram on cell level

[1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

www.iam.kit.edu/net

Specific Charge Transfer Resistance ρ_{CT}

Literature Values

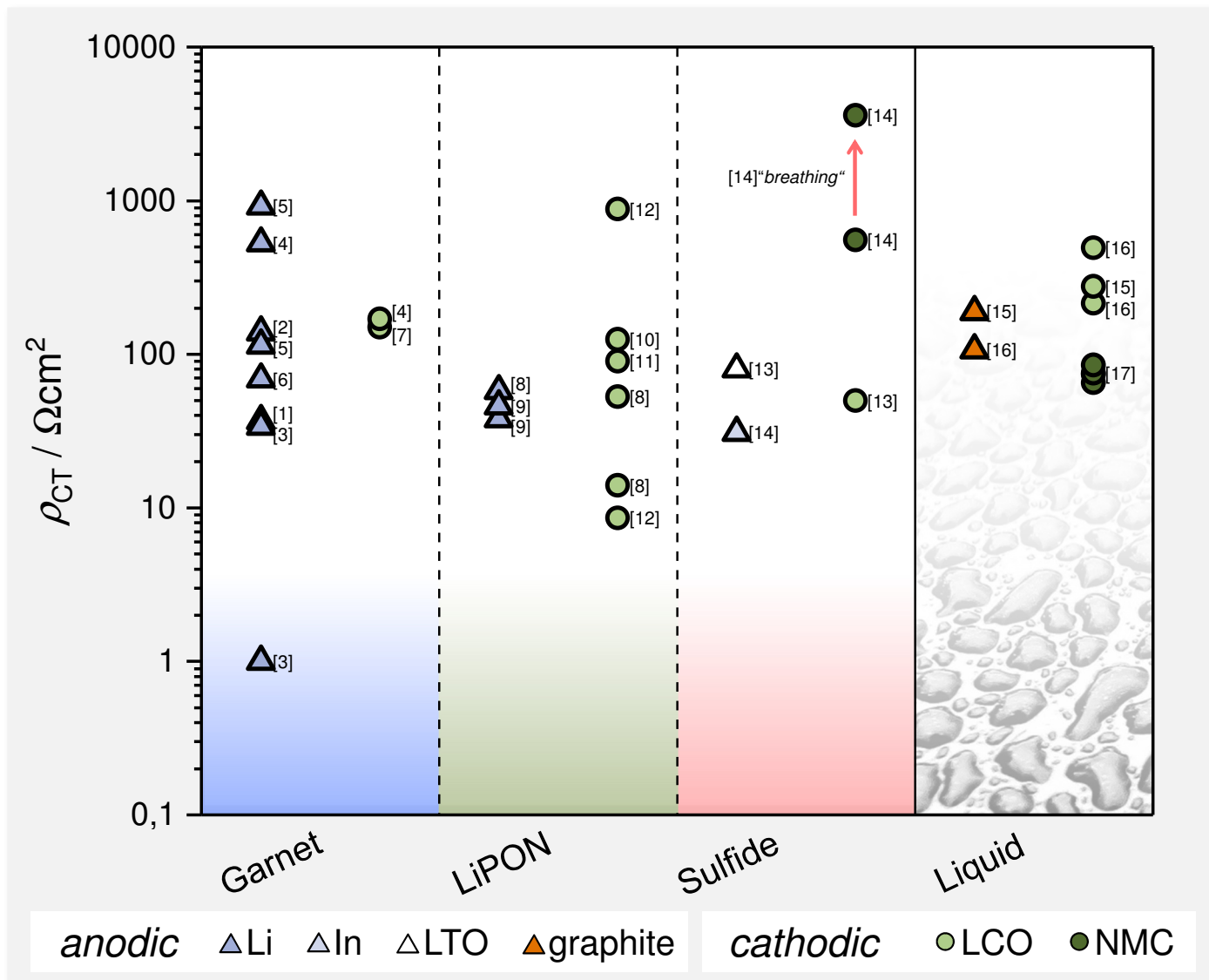


references

- [1] Li/LLZO
L. Cheng et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 2073–2081, 2015.
- [2] Li/Au/LLZO
C. L. Tsai et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10617–10626, 2016.
- [3] Li/Al₂O₃/LLZO
E. D. Wachsman et al., *Nat. Mater.*, DOI: 10.1038/NMAT4821, 2016.
- [4] Li/LLZO & LiCoO₂/LLZO
S. Ohta et al., *J. Power Sources*, vol. 202, pp. 332–335, 2012.
- [5] Li/Ge/LLZO & Li/LLZO
E. D. Wachsman et al., *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201606042, 2017.
- [6] Li/LLZO
H. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. A666–A671, 2017.
- [7] LiCoO₂/Nb/LLZO
Y. Iriyama et al., *J. Power Sources*, vol. 260, pp. 292–298, 2014.
- [8] Li/LiPON & LiCoO₂/LiPON
IAM-ET, P. Braun unpublished data.
- [9] Li/LiPON
S. Larfaillou et al., *J. Power Sources*, vol. 319, pp. 139–146, 2016.
- [10] LiCoO₂/LiPON
Y. Iriyama et al., *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 745–748, 2005.
- [11] LiCoO₂/LiPON
N. Kuwata et al., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. A521, 2010.
- [12] LiCoO₂/LiPON
N. Kuwata et al., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. A521, 2010.
- [13] Li₄Ti₅O₁₂/LGPS & LiCoO₂/LGPS estimated from:
Y. Kato and R. Kanno et al., *Nat. Energy*, vol. 1, pp. 1–7, 2016.
- [14] Li-In/Li₃PS₄ & NMC811/Li₃PS₄ estimated from:
J. Janek et al., *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 13, pp. 5574–5582, 2017.
- [15] LiCoO₂/LiPF₆ & graphite/LiPF₆
M. Ender, Doctoral Dissertation, KIT Scientific Publishing, 2014.
- [16] LiCoO₂-NCA/LiPF₆ & graphite/LiPF₆
IAM-ET, M. Weiss unpublished data..
- [17] NMC/LiPF₆
IAM-ET, J. Costard unpublished data.

Specific Charge Transfer Resistance ρ_{CT}

Literature Values

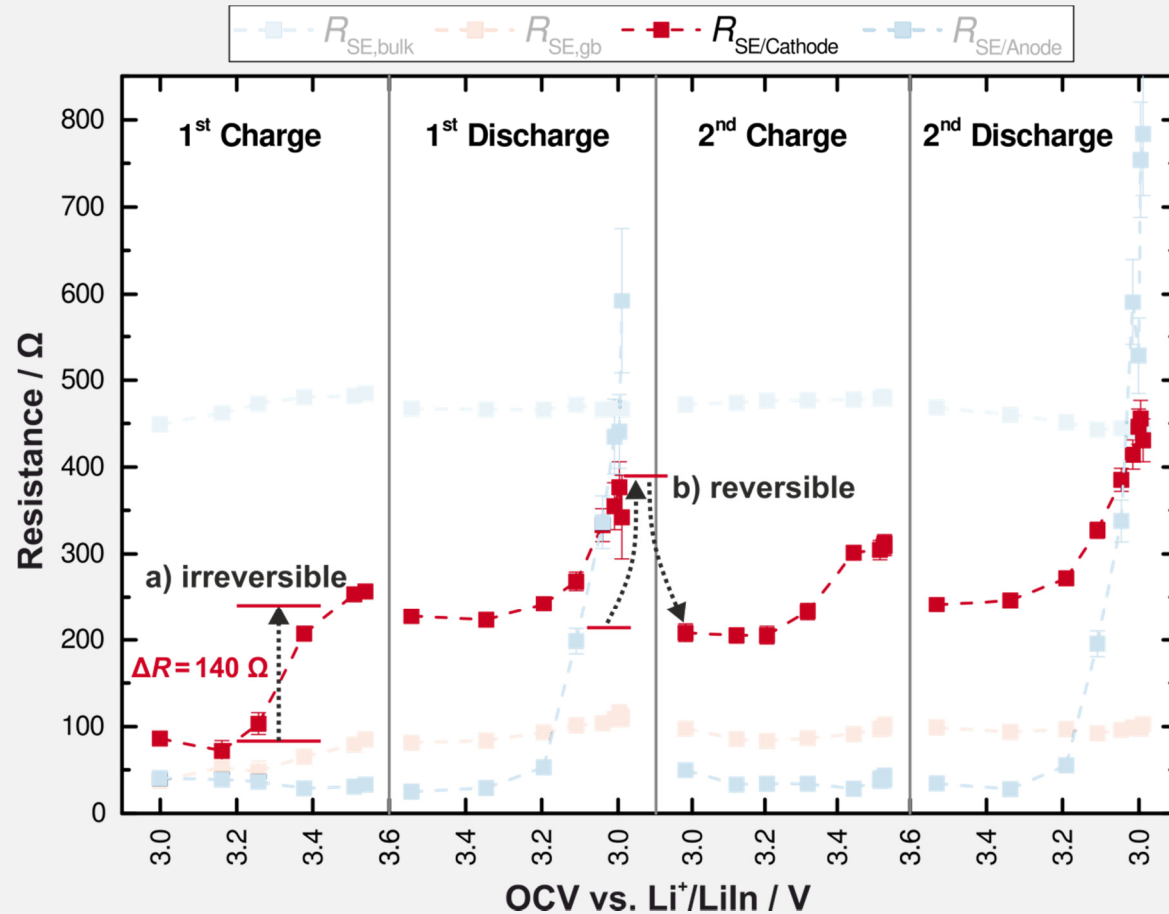


references

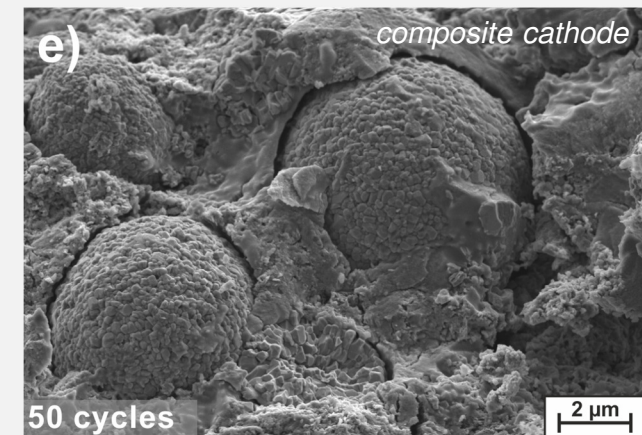
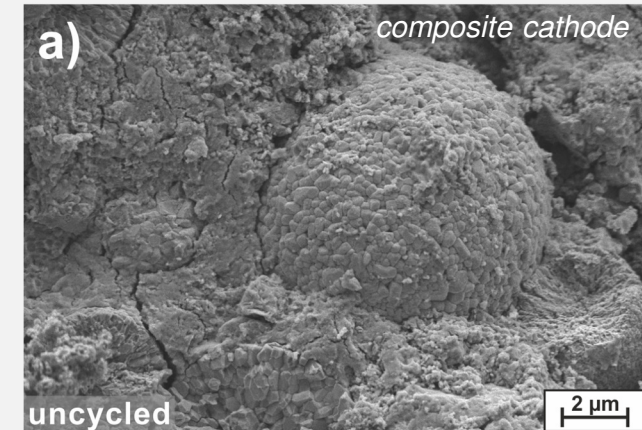
- [1] **Li/LLZO**
L. Cheng et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 2073–2081, 2015.
- [2] **Li/Au/LLZO**
C. L. Tsai et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10617–10626, 2016.
- [3] **Li/Al₂O₃/LLZO**
E. D. Wachsman et al., *Nat. Mater.*, DOI: 10.1038/NMAT4821, 2016.
- [4] **Li/LLZO & LiCoO₂/LLZO**
S. Ohta et al., *J. Power Sources*, vol. 202, pp. 332–335, 2012.
- [5] **Li/Ge/LLZO & Li/LLZO**
E. D. Wachsman et al., *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201606042, 2017.
- [6] **Li/LLZO**
H. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 4, pp. A666–A671, 2017.
- [7] **LiCoO₂/Nb/LLZO**
Y. Iriyama et al., *J. Power Sources*, vol. 260, pp. 292–298, 2014.
- [8] **Li/LiPON & LiCoO₂/LiPON**
IAM-ET, P. Braun unpublished data.
- [9] **Li/LiPON**
S. Larfaillou et al., *J. Power Sources*, vol. 319, pp. 139–146, 2016.
- [10] **LiCoO₂/LiPON**
Y. Iriyama et al., *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 745–748, 2005.
- [11] **LiCoO₂/LiPON**
N. Kuwata et al., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. A521, 2010.
- [12] **LiCoO₂/LiPON**
N. Kuwata et al., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. A521, 2010.
- [13] **Li₄Ti₅O₁₂/LGPS & LiCoO₂/LGPS** estimated from:
Y. Kato and R. Kanno et al., *Nat. Energy*, vol. 1, pp. 1–7, 2016.
- [14] **Li-In/Li₃PS₄ & NMC811/Li₃PS₄** estimated from:
J. Janek et al., *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 13, pp. 5574–5582, 2017.
- [15] **LiCoO₂/LiPF₆ & graphite/LiPF₆**
M. Ender, Doctoral Dissertation, KIT Scientific Publishing, 2014.
- [16] **LiCoO₂-NCA/LiPF₆ & graphite/LiPF₆**
IAM-ET, M. Weiss unpublished data..
- [17] **NMC/LiPF₆**
IAM-ET, J. Costard unpublished data.

Specific Charge Transfer Resistance mechanical stress at the interface

anode solid electrolyte composite cathode
In-foil / $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ / $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$



R. Koerver, I. Dursun, T. Leichtweiß, C. Dietrich, W. Zhang, J. Binder, P. Hartmann, W. G. Zeier and J. Janek, "Role of the interface in the capacity fade in solid-state batteries with nickel-rich layered oxide cathodes," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 13, pp. 5574–5582, 2017.

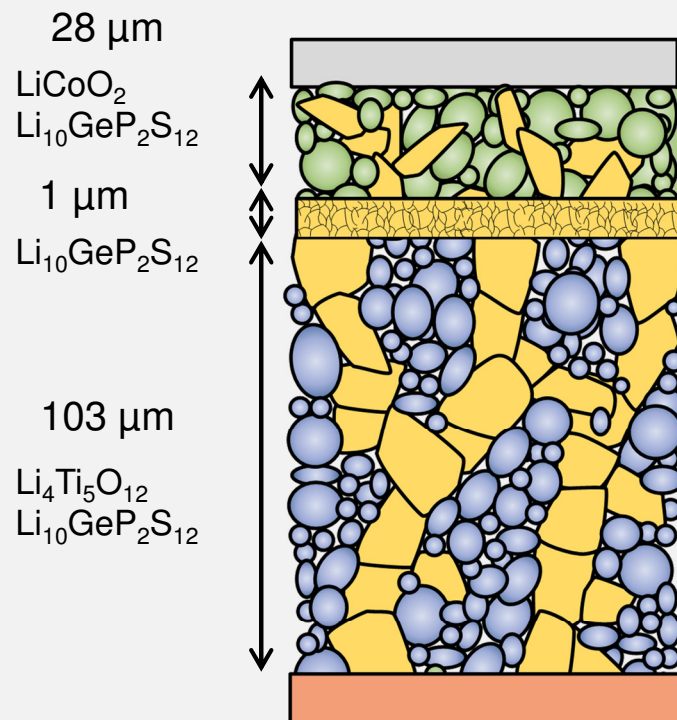


All-Solid-State Battery

Change Cathode Material (step 3)

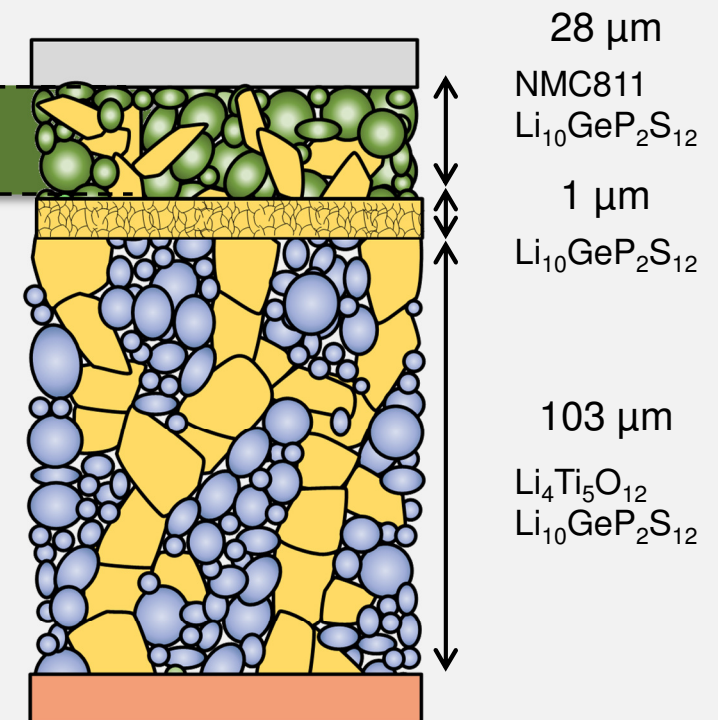
Optimized Composite Electrodes:

$$C_{\text{cell}} = 0.7 \text{ mAh}$$



NMC811 cathode material:

$$C_{\text{cell}} = 1.9 \text{ mAh}$$



LCO

NMC811

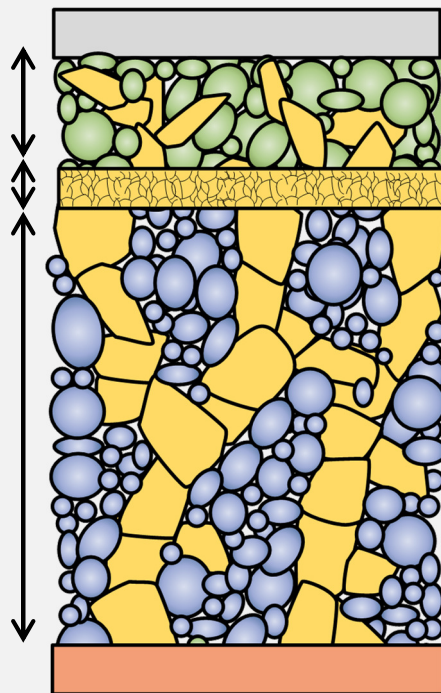
All-Solid-State Battery

Capacity Matching (step 4)

Optimized Cathode Material:

$C_{\text{cell}} = 0.7 \text{ mAh}$

28 μm
 LiCoO_2
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
1 μm
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
103 μm
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$



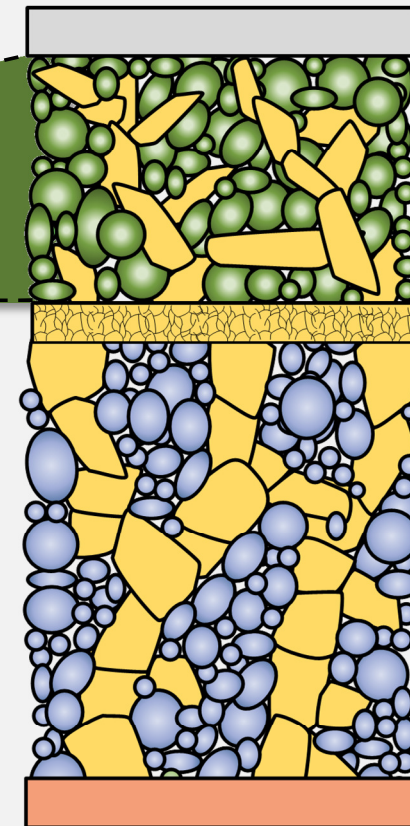
Capacity Matching:

$C_{\text{cell}} = 4 \text{ mAh}$

Capacity Ratio:

1 : 1
 $C_{\text{cathode}} \quad C_{\text{anode}}$

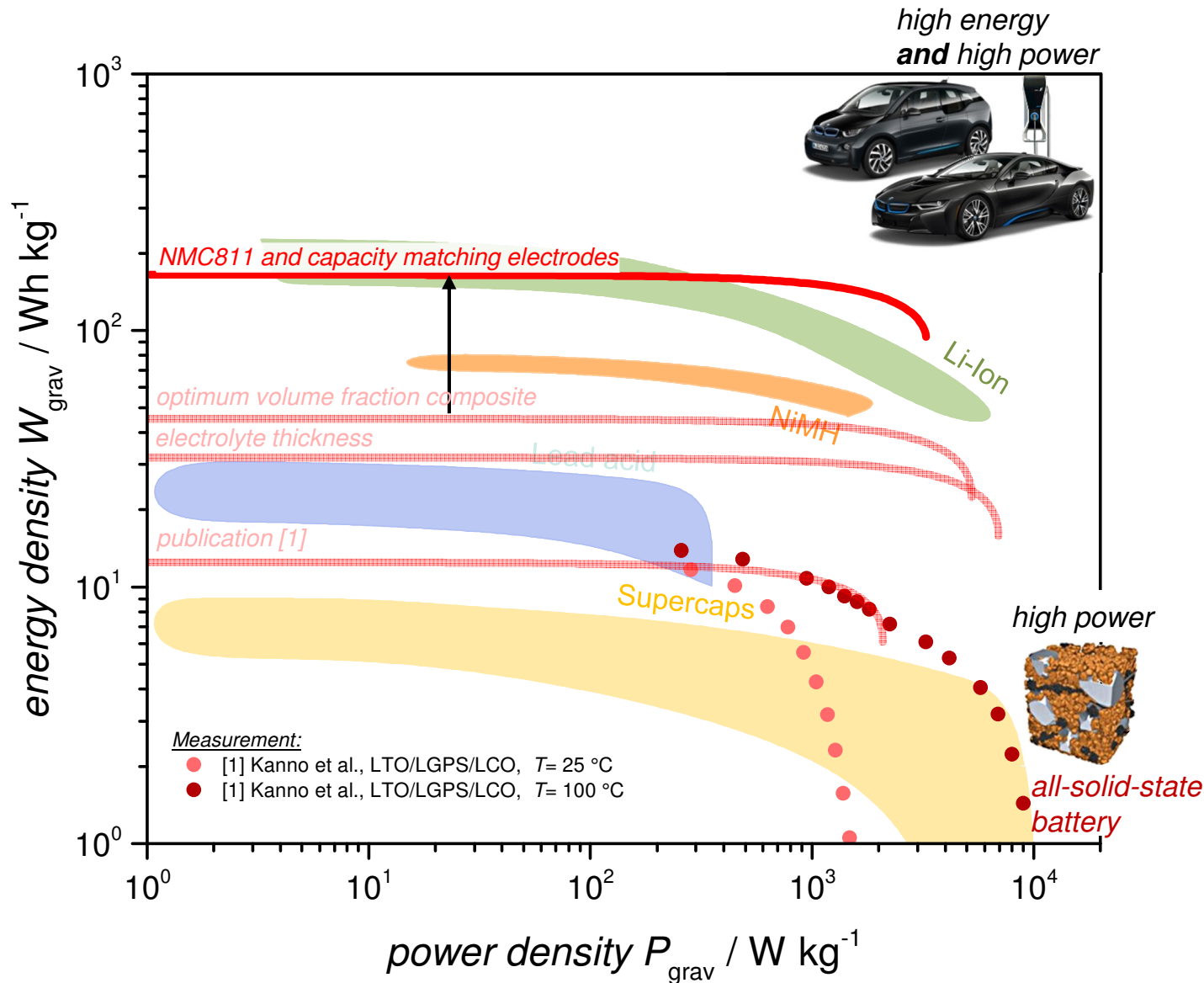
28 μm → 60 μm



60 μm
NMC811
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
1 μm
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
103 μm
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$

Ragone Diagram

All-Solid-State Li-Ion Battery: Simulation 1D Model



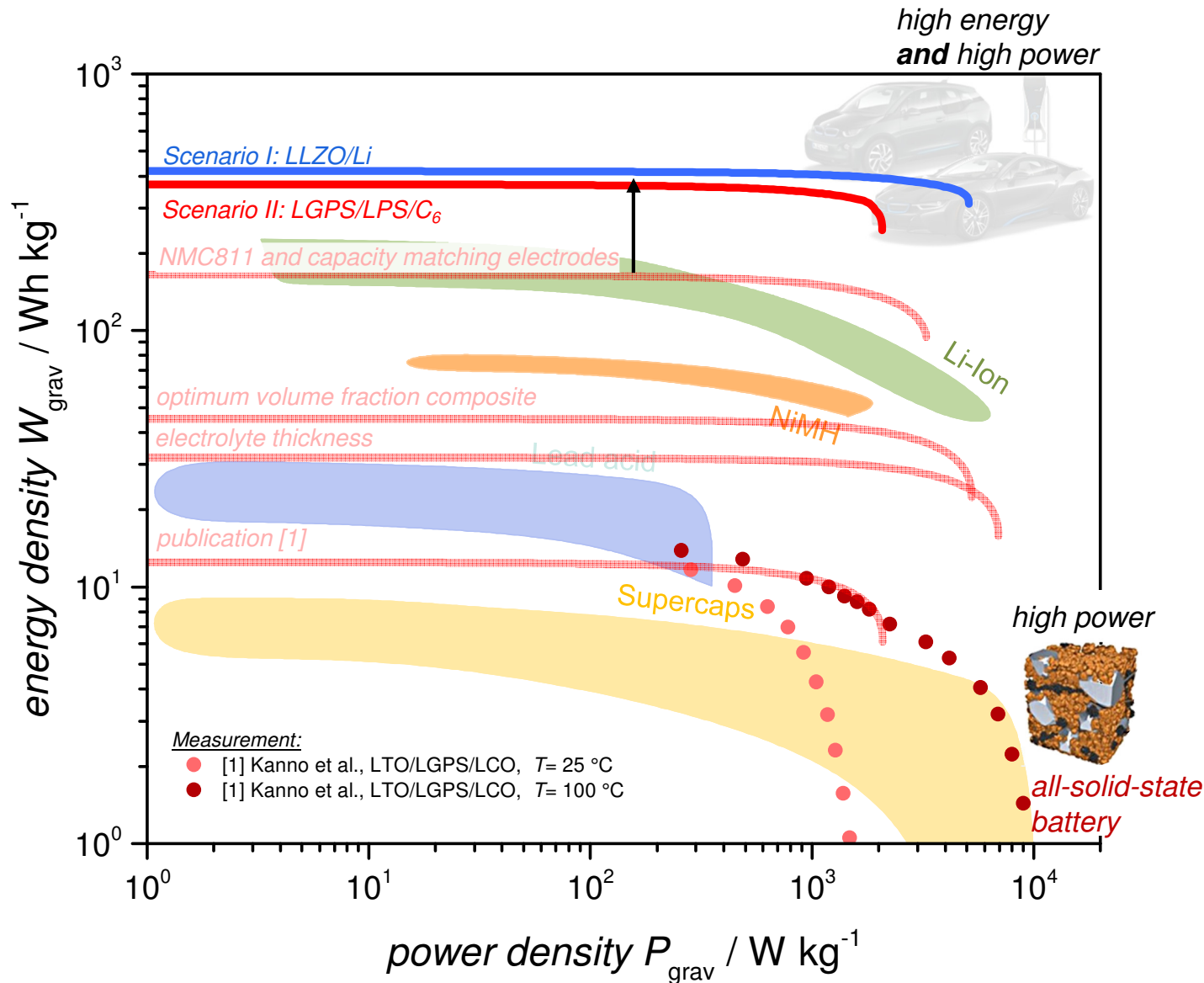
Ragone diagram on cell level

[1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

www.iam.kit.edu/en

Ragone Diagram

All-Solid-State Li-Ion Battery: Simulation 1D Model

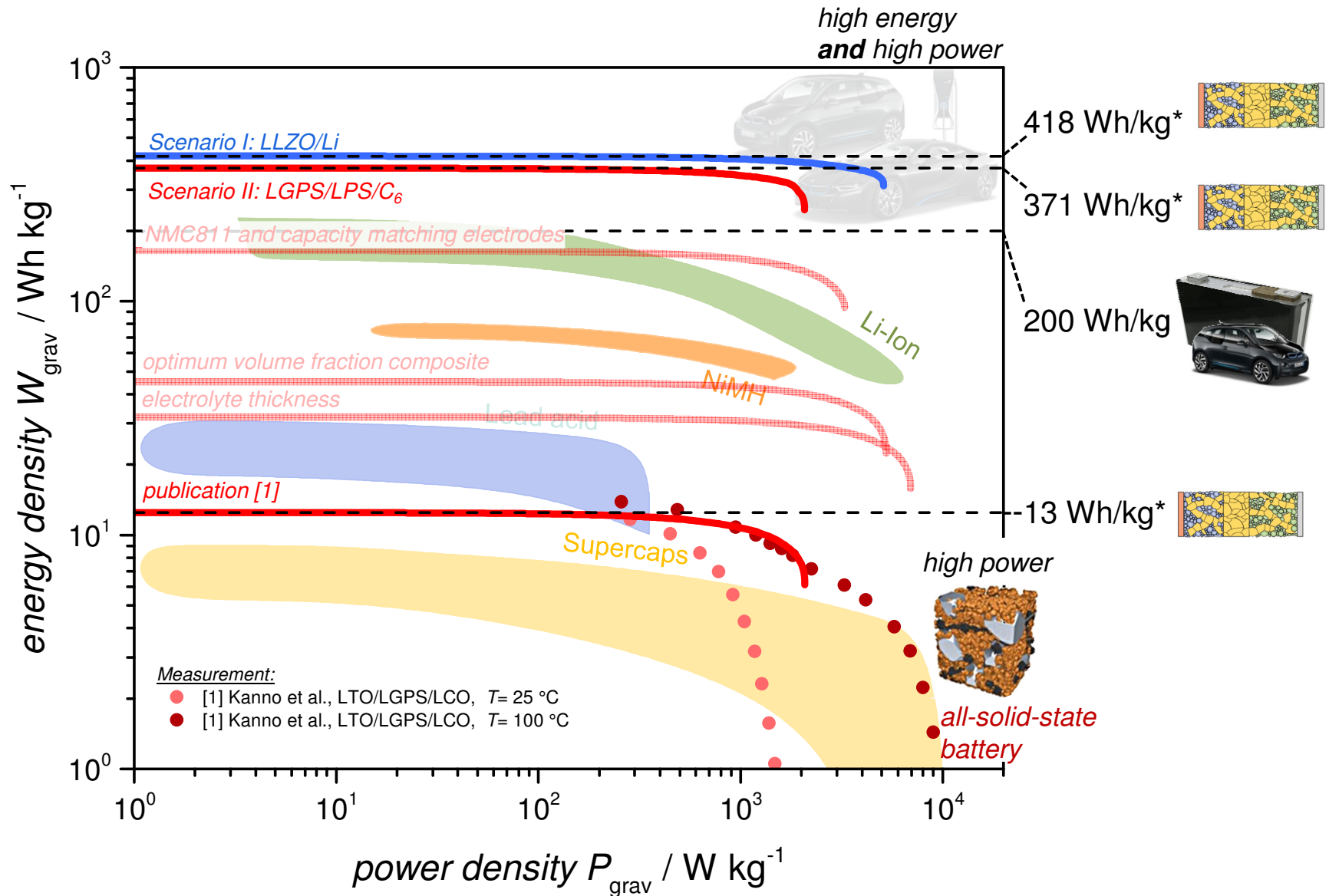


Ragone diagram on cell level



Ragone Diagram

All-Solid-State Li-Ion Battery: Simulation 1D Model



* mass of current collectors and housing are not taken into account

Ragone diagram on cell level

[1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," Nat. Energy, vol. 1, pp. 1–7, 2016.

www.iam.kit.edu/net

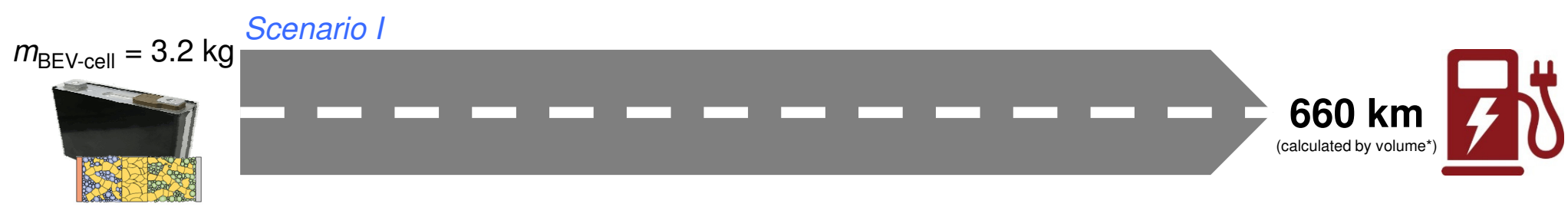
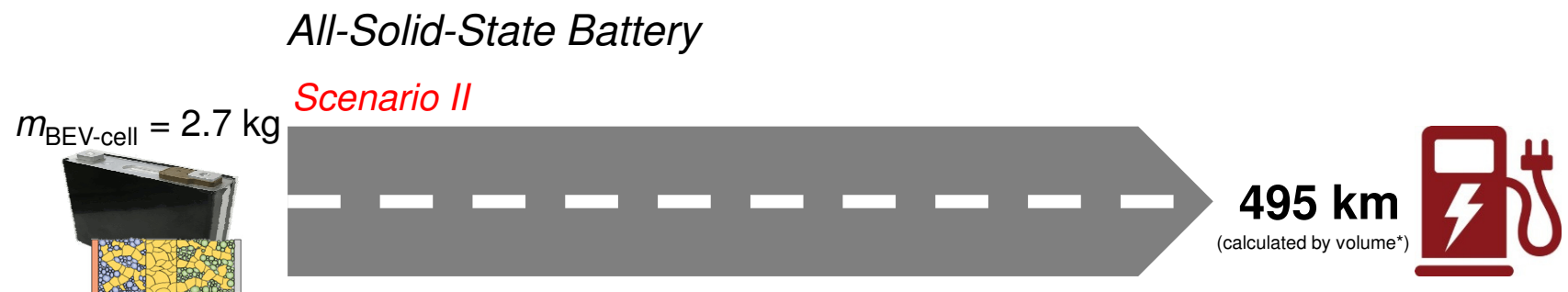


Institut für Angewandte Materialien
Elektrochemische Technologien

Quelle: IAM-ET

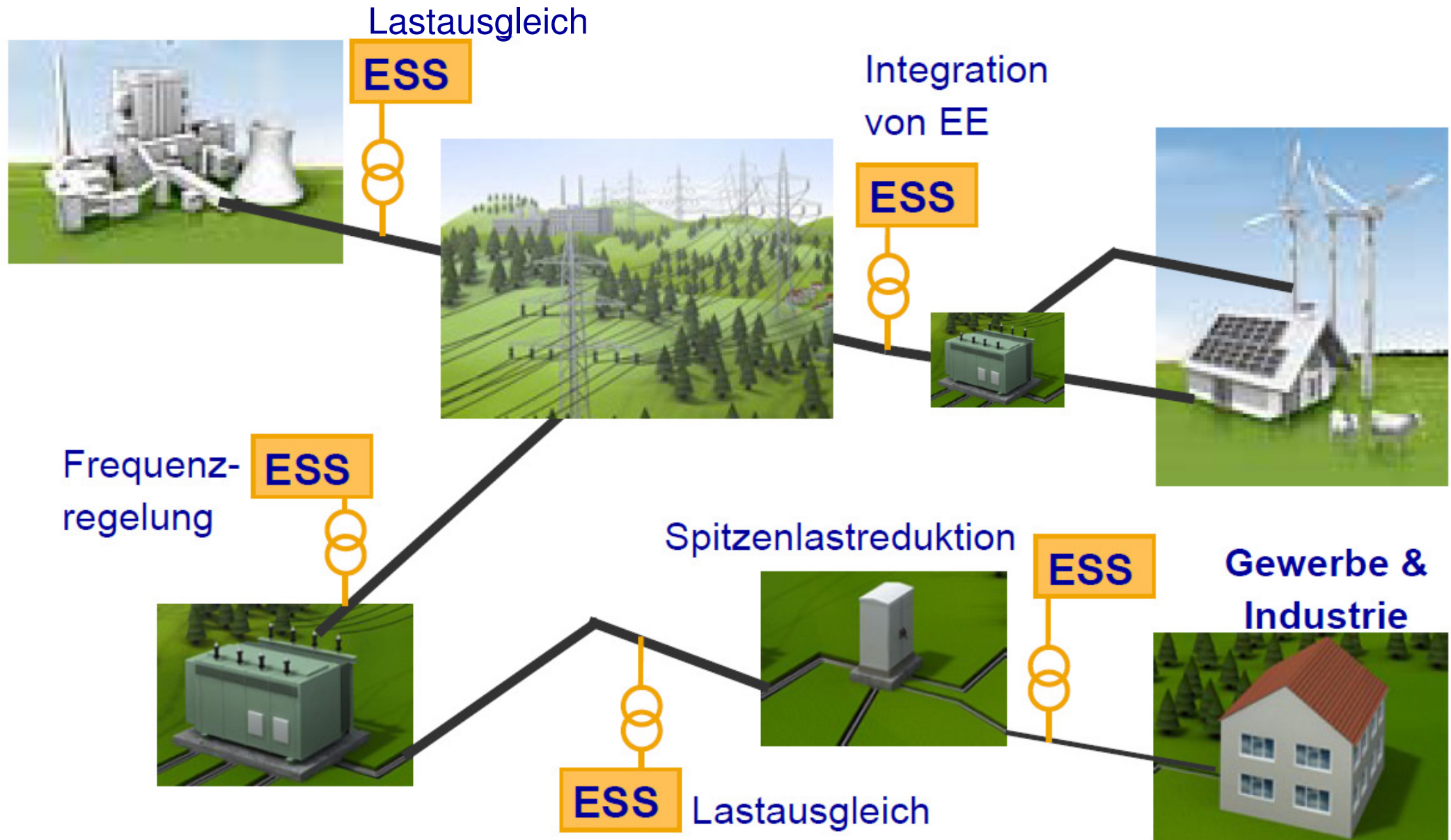
Vorlesung BBS 11 - alternative elektrochemische Energiespeicher.pptx, Folie: 40, 30.03.2021

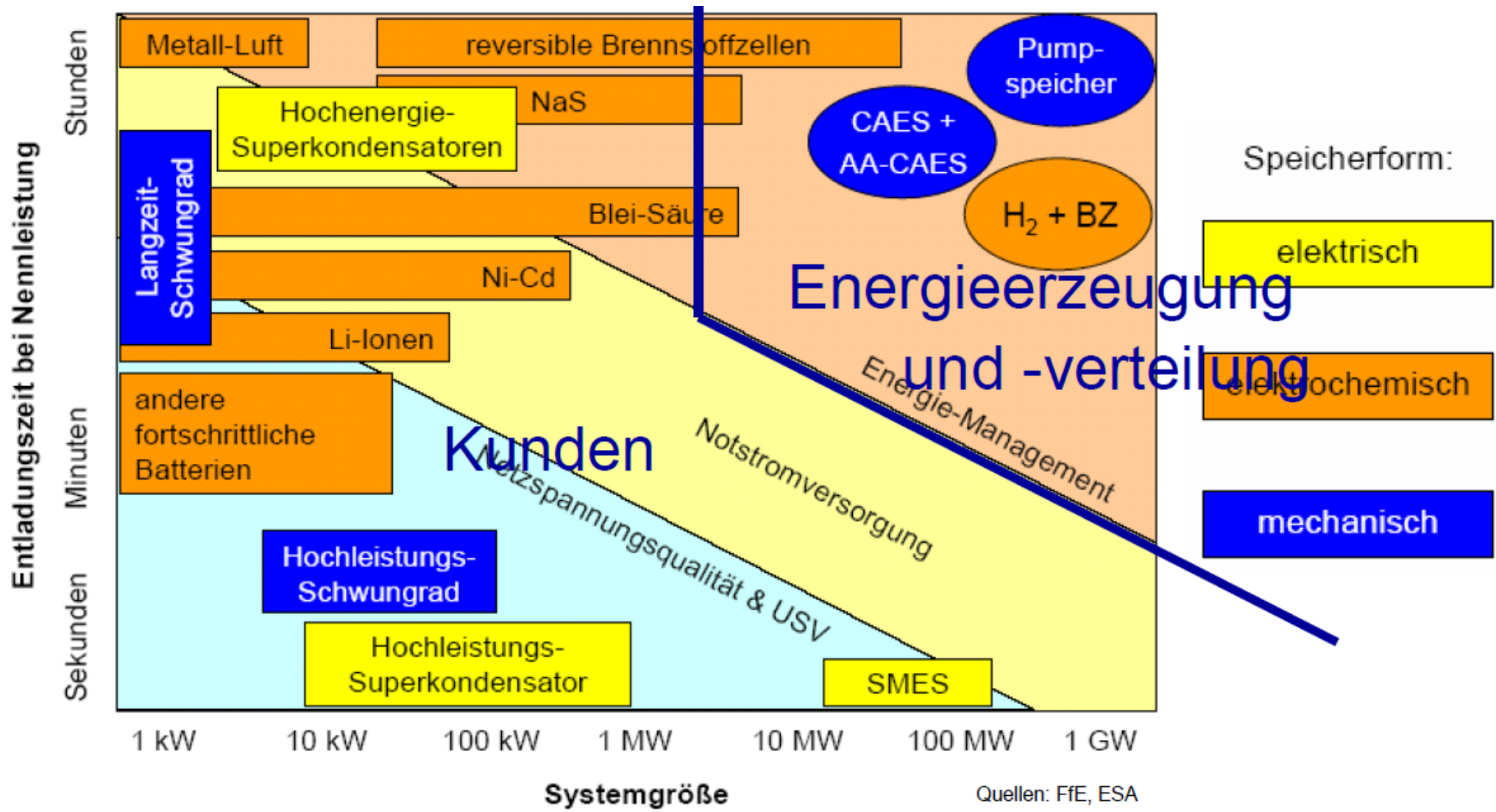
Electric Range Prediction



* taking into account 10 µm current collector

Energiespeicher für das Versorgungsnetz





Elektrochemische Speichersysteme

Blei-Säure Batterie

Prinzip: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{Pb}$

Einsatzstatus:

EVU	Bundesstaat	Jahr der Installation	Nennleistung (MW)	Entladezeit [h]	Anlagekosten geschätzt [Mio. €]
HELCO	Hawaii (USA)	1993	10	1,5	4,6
PREPA	Puerto Rico (USA)	1994	20	0,7	4,8
VERNON	Kalifornien (USA)	1995	3	1,5	1,4
SW Herne	NRW (D)	1997 (?)	1,2	1	0,8

Anbieter:

Exide Battery

Crown Battery

Hoppecke Batterie Systeme GmbH

u.a.

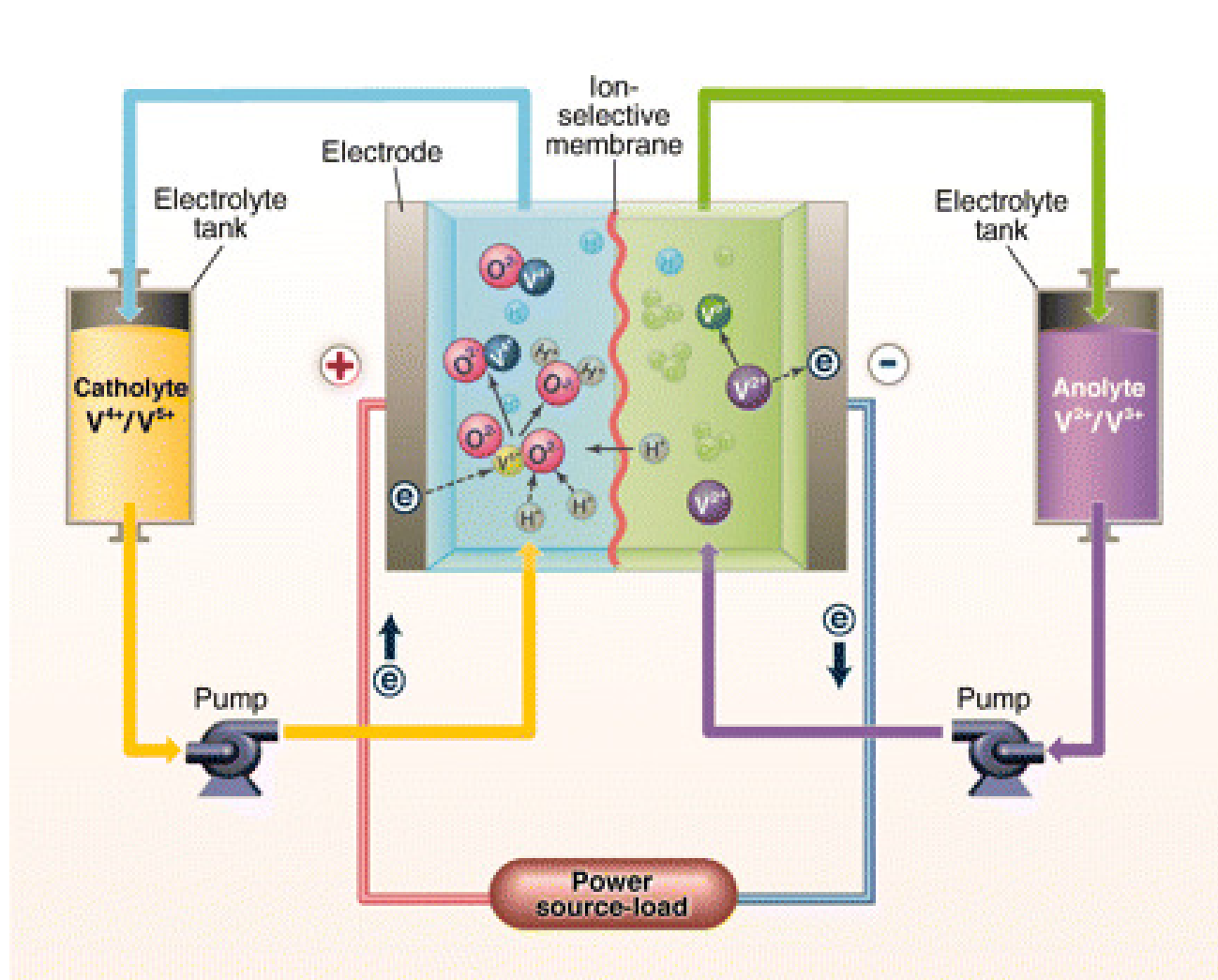


Quelle: Stadtwerke Herne



Quelle: Stadtwerke Herne

Redox-Flow Batterien

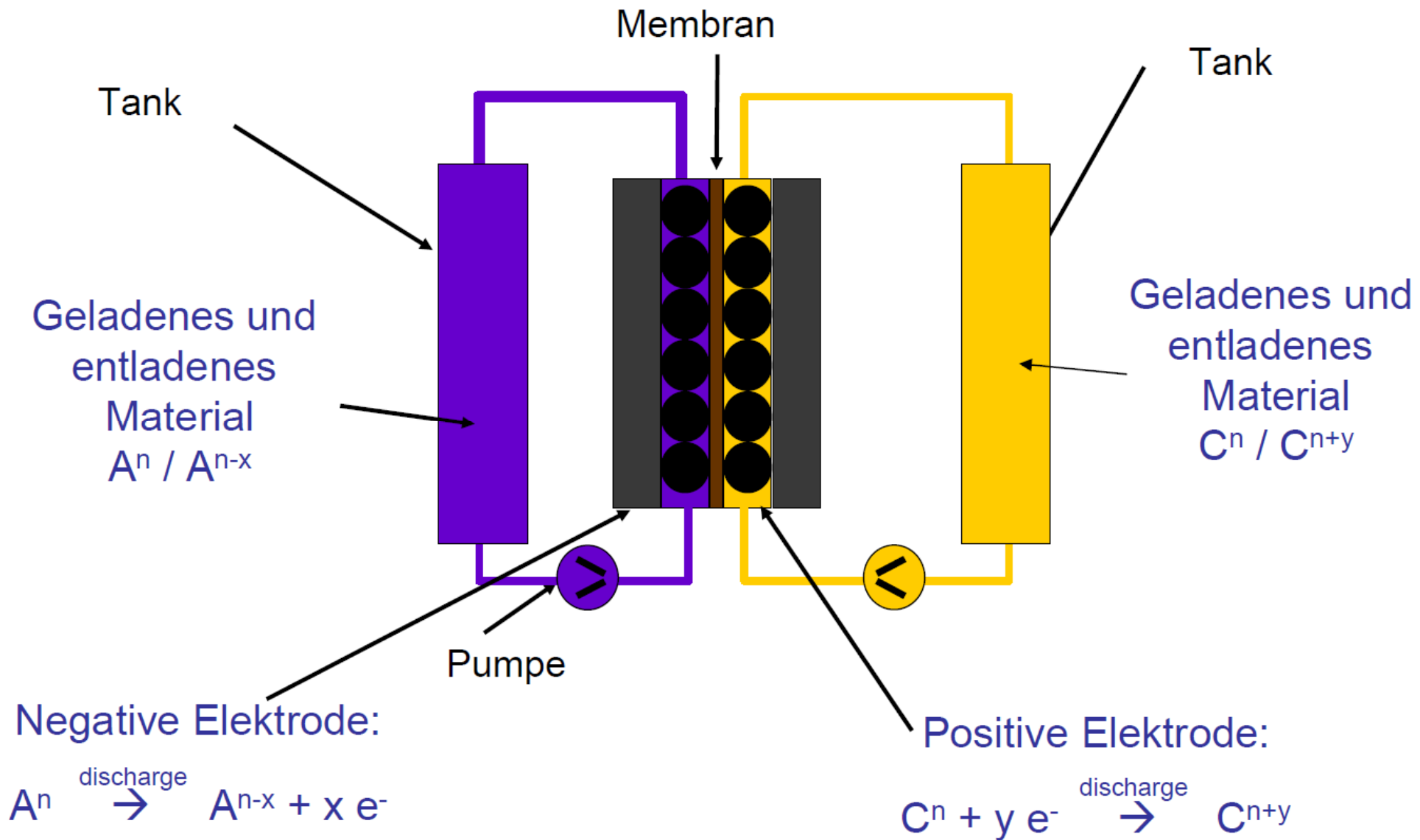


Redox-Flow Batterie

Entwicklungsgeschichte

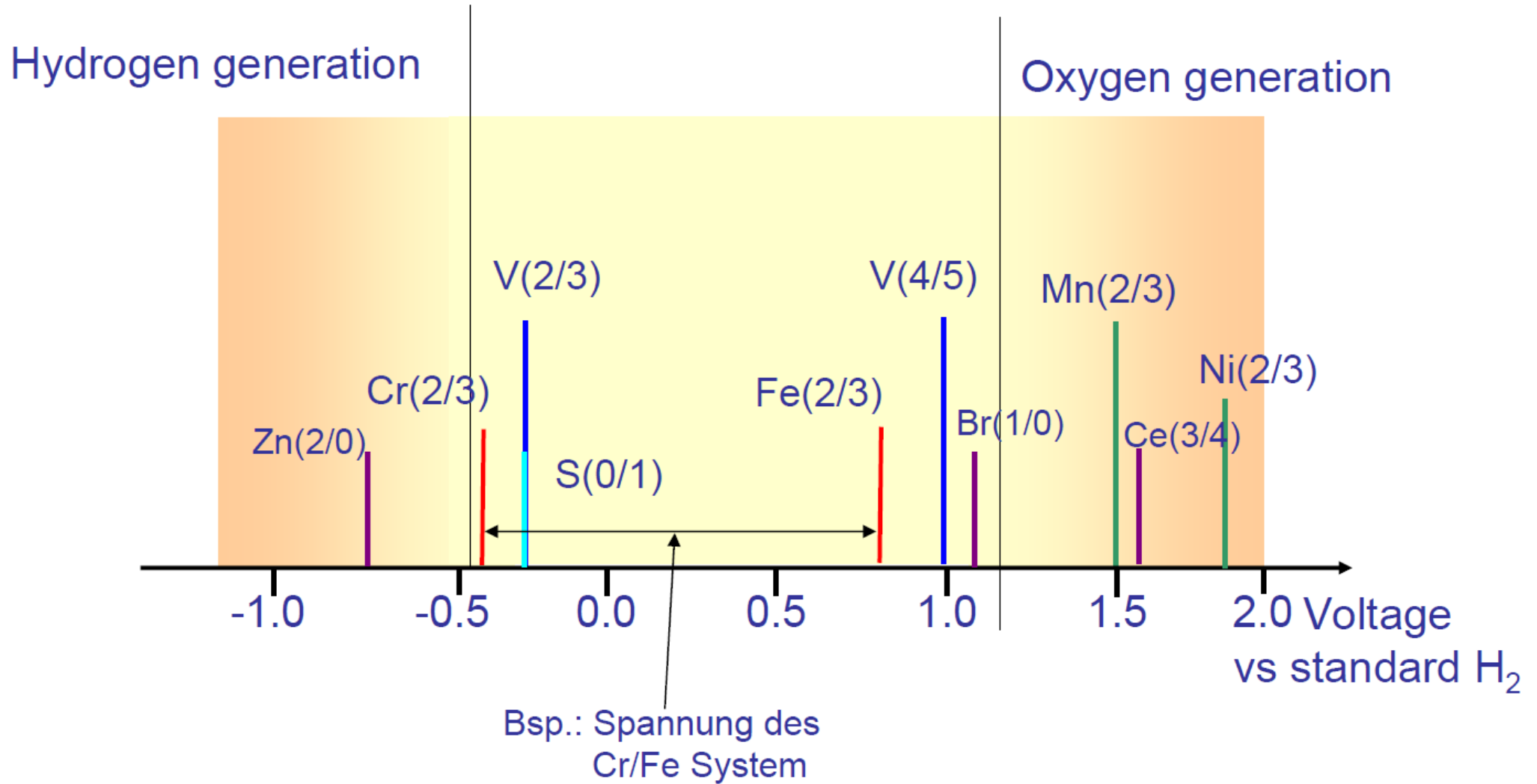
- Die Entwicklung von Redox Flow Batterien begann mit dem Fe-Ti System in den 70er Jahren. Verwendet wurde FeCl_3 und TiCl_2 , beide in einem alkalischen Elektrolyten.
- Zur Erzielung besserer Eigenschaften wurde Ti^{2+} durch Cr^{2+} ersetzt.
- Während der 80er Jahre wurde hauptsächlich von der NASA das Eisen Fe-Cr System weiterentwickelt.
- Es wurden Systeme mit bis zu 10 kW Leistung auf Basis Fe-Cr gebaut. Wesentliche Nachteile waren die sehr teure Membran, sowie das Altern der Membran.
- In den 80er Jahren wurde von einer Australischen Gruppe um Prof. Skyllas-Kazacos die Vanadium Redox Flow Batterie (VRB) entwickelt.
- Mehrere Installationen des VRB Systems in Japan seit dieser Zeit.

Redox-Flow Batterie



Redox-Flow Batterie

Materialpaarungen und Spannungen





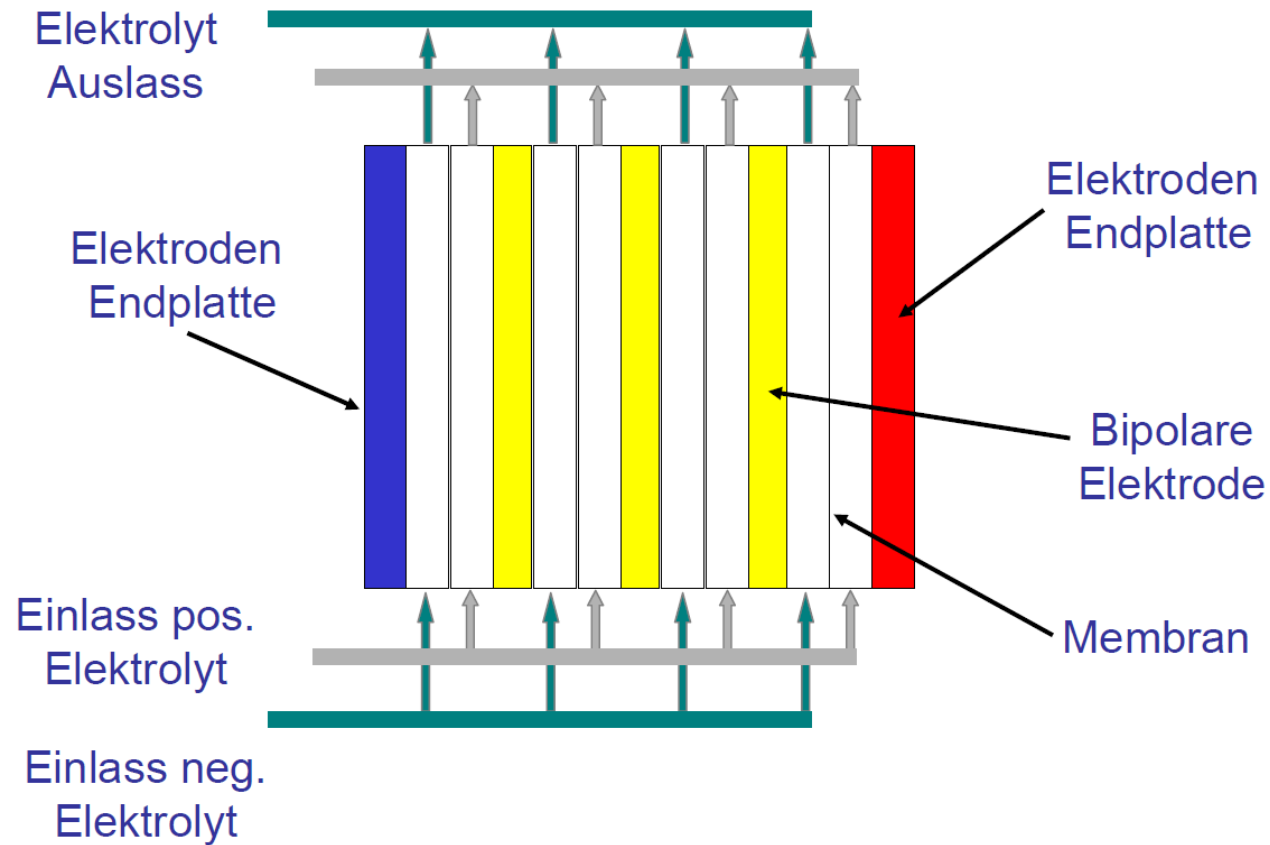
DATEN VON REDOX-FLOW-BATTERIEN

Redox-Flow-System	Energiedichte Elektrolyt [Wh/l]	Stromdichte [mA/cm ²]	Arbeitsbereich [°C]	DC-Wirkungs- grad*
Eisen-Chrom	40	100	5 - 60	75 %
Zink-Brom	96	> 100	20 - 50	65 - 75 %
Polysulfid-Bromid	80	60		60 - 75 %
Vanadium-Vanadium	30	80	0 - 40	70 - 86 %
Vanadium-Bromid	35 - 70			66 - 75 %

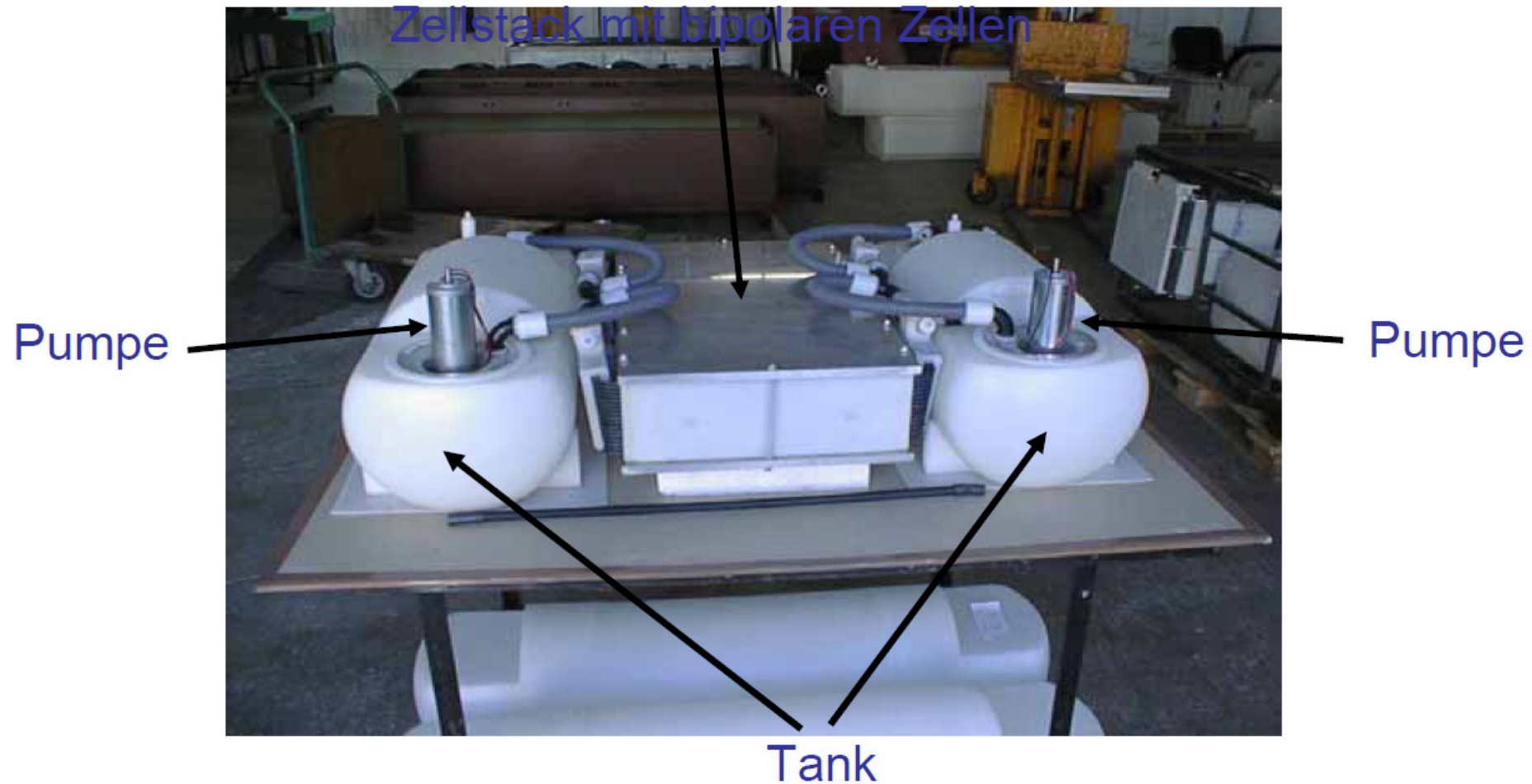


Redox-Flow Batterie

Stackdesign (ähnlich einer BSZ)

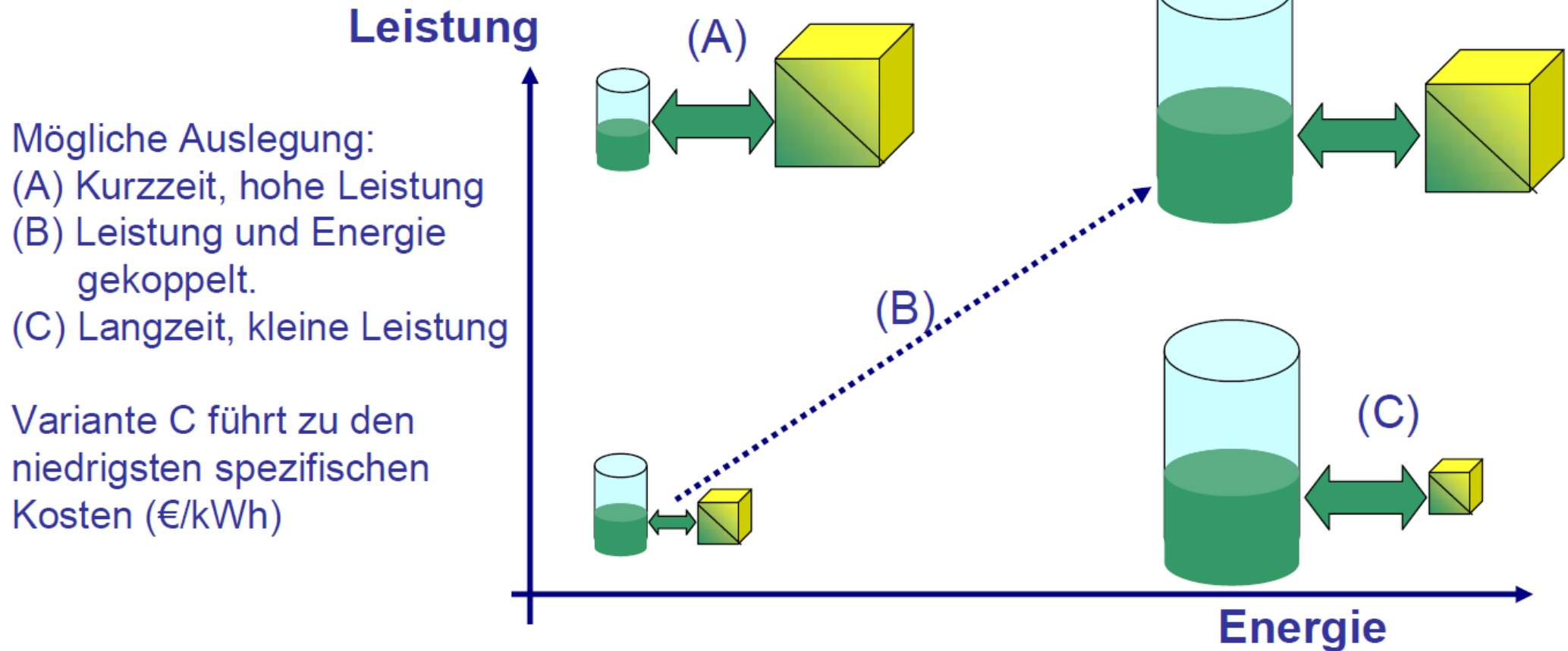


Redox-Flow Batterie Systemdesign



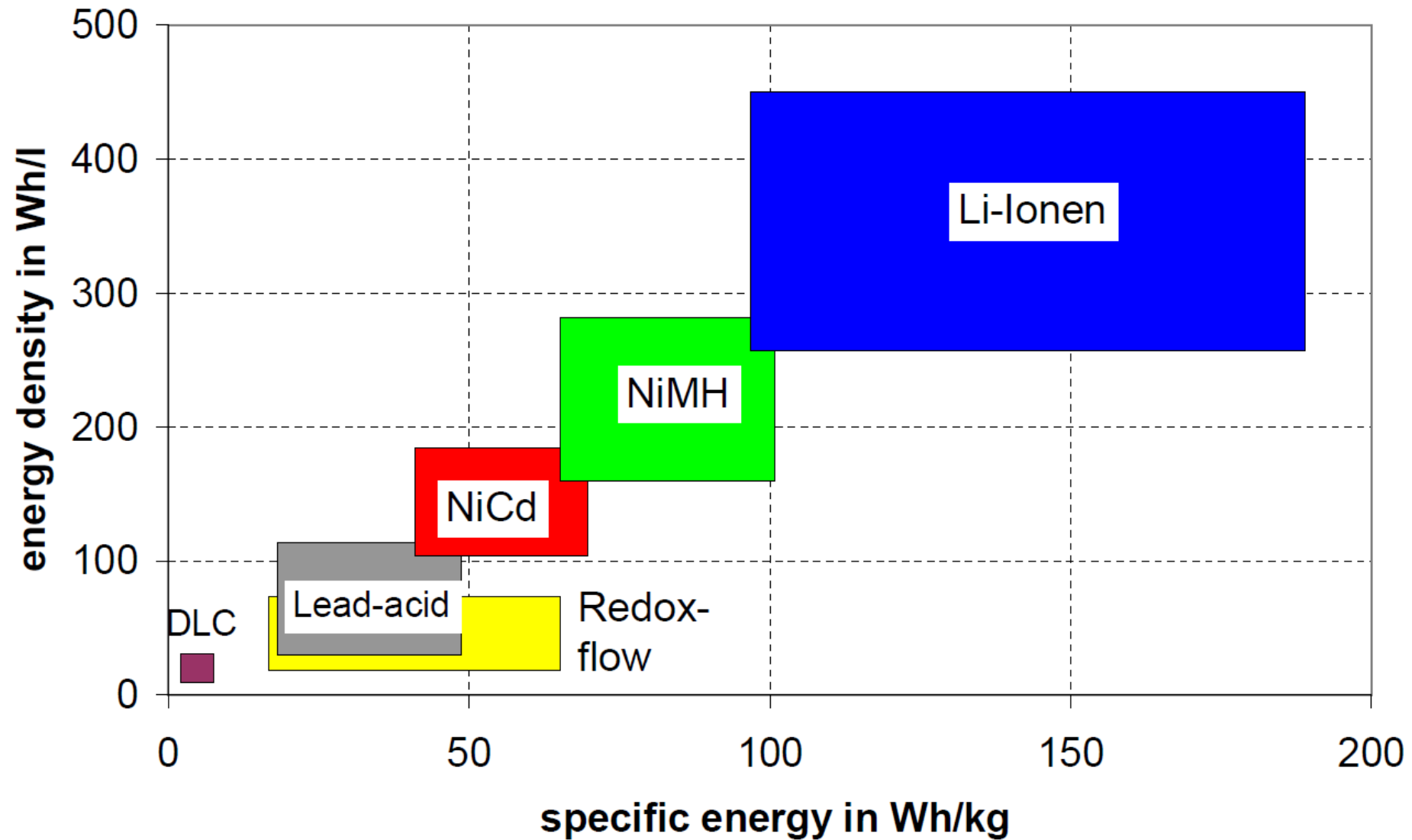
Redox-Flow Batterie

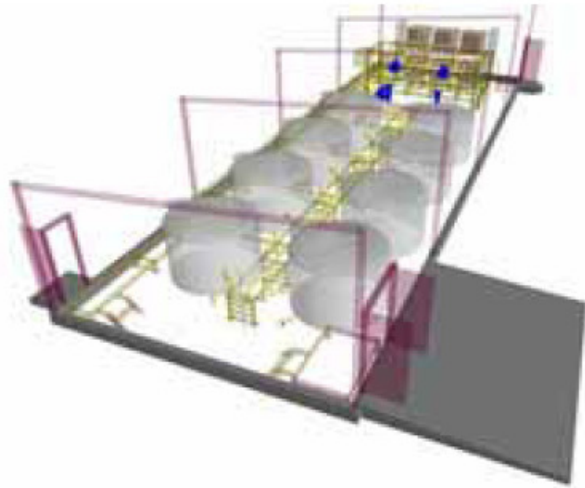
Auslegung



Redox-Flow Batterie

Vergleich mit anderen Systemen





PacifiCorp (Moab, Utah) 2MWh VRB-ESS (VRB Power Systems)

Pos: $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

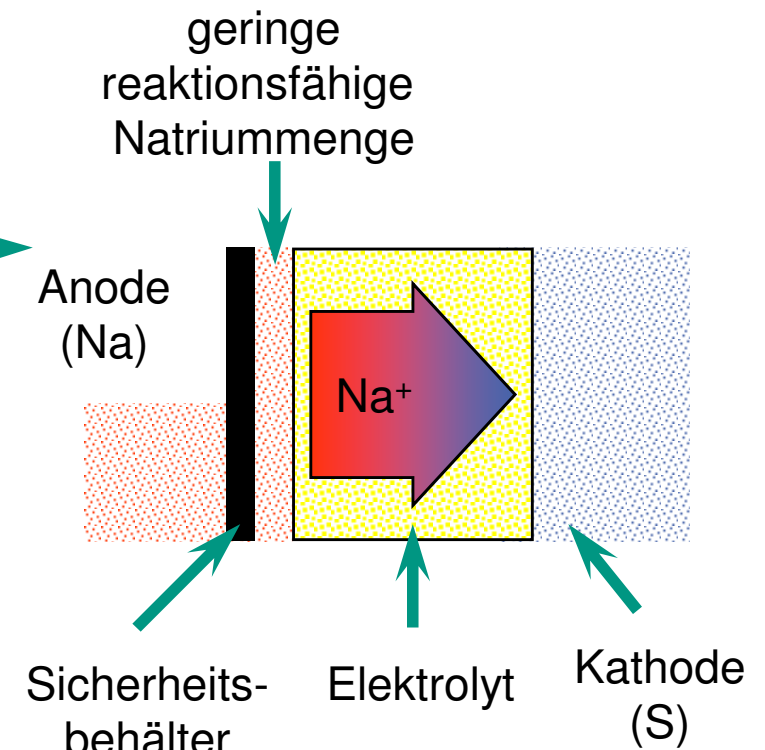
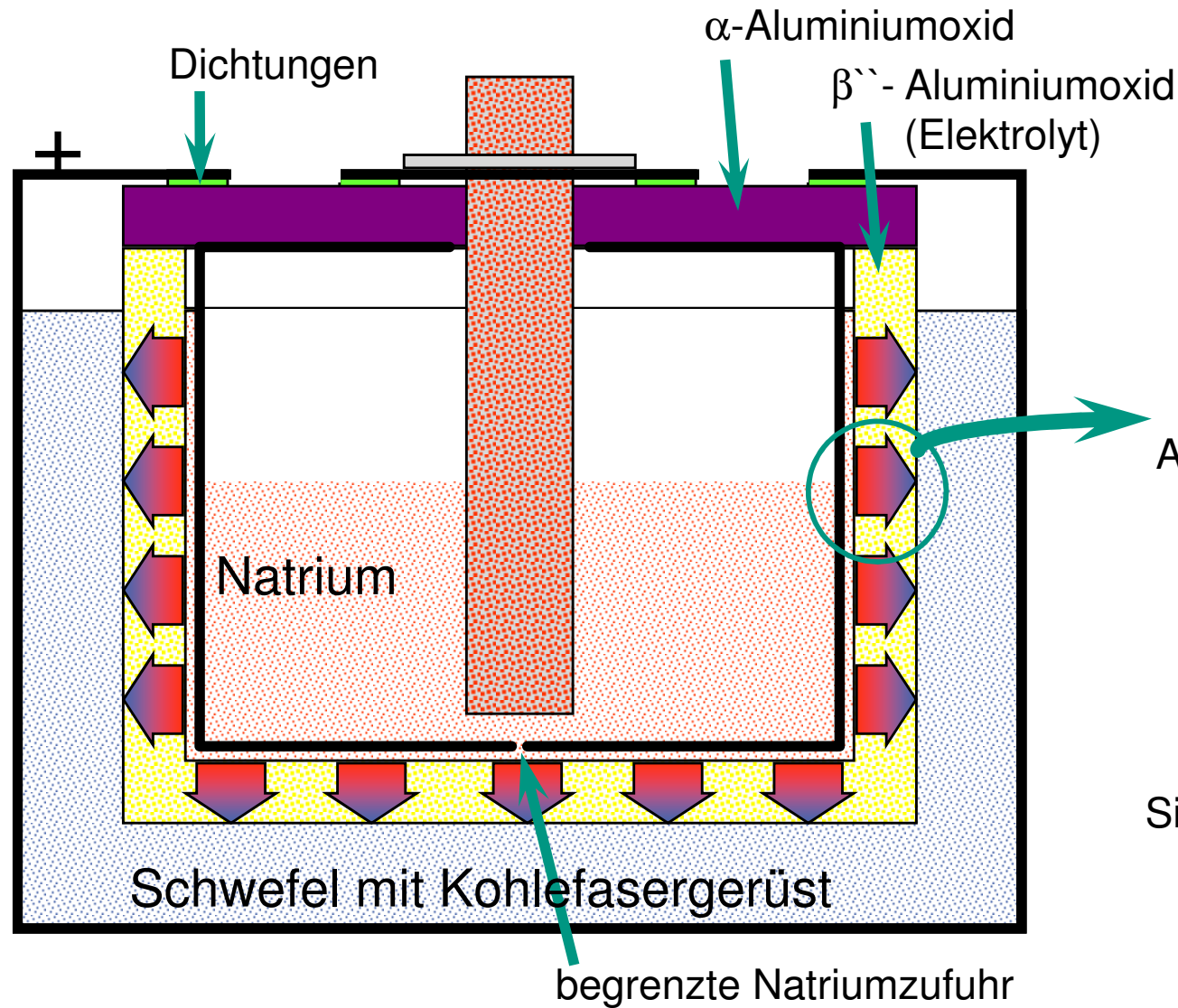
Neg: $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{e}^-$

Lebensdauer: 10 000 Zyklen und mehr
(Herstellerangaben)



Natrium/Schwefel – Batterie

Funktion und Schema



Elektrochemische Speichersysteme

NaS-Batterie (Japan)

- › Über 40 wirtschaftliche Anwendungen seit 2003
- › Alle im MW Bereich
- › Genutzt für:
 - › Lastbegrenzung
 - › Unterbrechungsfreie Stromversorgung
 - › Notstromversorgung
- › Größte NaS Batterie Anwendung:
9,6 MW; 57,6 MWh
(Hitachi)

