forschungsinstitut
edelmetalle +
metallchemie

TECHNISCHE UNIVERSITÄT
ILMENAU

Wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Schwefel- Flow-Kathode

Arbeitgeber:	Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem)
Adresse:	Katharinenstraße 17, 72525 Schwäbisch Gmünd
Fachrichtung:	Elektrochemie
Betreuung:	Dr. Renate Freudenberger
Wissenschaftliche Betreuung:	Prof. Dr. Andreas Bund
Betreuende Universität:	Technische Universität Ilmenau
Projektlaufzeit:	01.04.2016 – 31.03.2019
Geplanter Promotionszeitraum:	01.07.2016 – 31.06.2019
Doktorand:	Mirko Ante
Telefon:	+49 71 71 – 1006 307
E-Mail-Adresse:	ante@fem-online.de

Schwäbisch Gmünd, den 09.10.17

Mirko Ante, M.Sc., Doktorand

Wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer Schwefel-Flow-Kathode

1 Einleitung

1.1 Aufbau

Ziel des Projekts S-Flow ist es, eine neuartige Lithium-Schwefel-Semi-Flow-Batterie zu entwickeln. In dieser neuartigen Batterie wird ein Katholyt auf Suspensionsbasis verwendet, welcher durch die Zelle gepumpt wird. Der Elektronenaustausch findet an einem Stromsammler statt, der zugleich ein Rührer ist und den Katholyten umwälzt.

Das gesamte Aktivmaterial ist an dispergierte Trägerpartikel gebunden, welche durch Konvektion bei Stößen elektrischen Kontakt zu einem Stromsammler haben. Die Trägerpartikel sind darüber hinaus mit Elektrokatalysatoren funktionalisiert, so dass die Elektrokinetik über den Effekt der stark erhöhten Elektrodenoberfläche hinaus verbessert wird.

Die Aufgaben dieser Promotion sind die Entwicklung einer geeigneten Legierung für die Trägerpartikel, die elektrokatalytisch für die Polysulfid-Halbzellreaktionen wirkt und einer Legierung für den Stromsammler, an der die Schwefelreaktionen nicht stattfinden. Der geplante Aufbau der Li-S-Flow-Zelle ist in Abbildung 1 dargestellt.

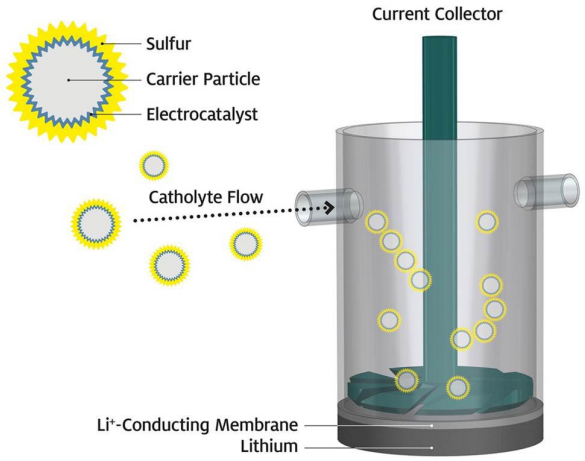


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau der S-Flow-Zelle. Die Dispersionspartikel (Trägerpartikel, Elektrokatalysatorbeschichtung und Schwefel) werden mittels Rührer (zugleich Stromsammler) durch die Zelle gepumpt. Die Lithiummetallelektrode ist durch ein lithiumionenleitendes Polymer geschützt.

1.2 Vorteile des S-Flow-Aufbaus

Diese Konstruktion kombiniert einige Vorteile von Lithium-Schwefel-Batterien, wie sie bislang häufig in der Literatur zu finden sind, mit denen klassischer Redox-Flow-Zellen wie beispielsweise der All-Vanadium-Redox-Flow-Zelle.

Durch den dispergierten Katholyten ist die gespeicherte Energie und die bereitgestellte Leistung des Systems unabhängig voneinander skalierbar (Menge des Katholyten entspricht Energie, Oberfläche des Stromsammlers entspricht Leistung), was erhebliche Vorteile bei der Speicherung erneuerbarer Energien gegenüber klassischer Li-S-Batterien mit sich bringt. Die Vorteile werden in Tab 1 aufgezeigt.

Tabelle 1: Vorteile der S-Flow-Konstruktion gegenüber dem bisherigen Li-S-Batterieansatz und RedOx-Flow-Zellen.

Vs. Li-S-Batterien	Vs. RedOx-Flow
Unabh. Skalierung von Energie und Leistung	Höhere volumetrische Energiedichte
Höhere Zyklenstabilität	Höhere gravimetrische Energiedichte
Geringere Selbstentladung	Höhere Zellspannung durch organische Lösungsmittel
Höhere Schwefelausnutzung	

1.3 Projektpartner

Das Projekt S-Flow wird von insgesamt vier Projektpartnern (zwei industrielle Unternehmen, ein einer Hochschule zugehöriges Institut und ein unabhängiges Forschungsinstitut) bearbeitet.

Die Promotion umfasst die Bearbeitung des Teilvorhabens des unabhängigen Forschungsinstituts. Hierzu gehören die Entwicklung einer elektrokatalytischen Beschichtung für Schwefelreaktionen, einer Beschichtung für den Stromsammler und eines Beladungsprozesses der Dispersionspartikel mit Schwefel.

Die Aufgaben der Projektpartner umfassen unter anderem Projektkoordination, Konstruktion einer S-Flow-Zelle, Entwicklung einer Membran zum Schutz der Lithiummetallelektrode, Entwicklung der Trägerpartikel und Beschichtung mit der in dieser Arbeit vorgegebenen elektrokatalytischen Beschichtung und die Entwicklung des Dispersionselektrolyten.

1.4 Elektrokatalyse

Die Bewertung der katalytischen Aktivität erfolgt mittels Aufnahme chronopotentiometrischer (Stromdichte-Potential-) Kurven. Für elektrochemische Reaktionen mit Durchtritt von einem Elektron kann mit der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 1) die Austauschstromdichte einer Reaktion ermittelt werden.

Durch die Komplexität der Schwefel- und Polysulfidreaktionen sind die genauen Austauschstromdichten für die jeweiligen Einzelreaktionen nicht ermittelbar, die Stromdichte-Potential-Kurven wurden dennoch mit gutem Ergebnis (Abb. 2) mit einer leicht modifizierten Butler-Volmer-Gleichung mit Diffusionslimitierung (Gl. 2) angepasst und die Quasiaustauschstromdichte $\left(j_0^*\right)$ als kumulierte charakteristische Grüße für die gesamten Reaktionen am jeweiligen Material bestimmt.

Je größer j_0^*, desto größer ist die katalytische Aktivität für die positiven Elektrodenreaktionen und desto besser ist das Katalysatormaterial für den Einsatz in der S-Flow-Zelle geeignet. Ist j_0^* für ein Material sehr klein, so ist es gut für den Stromsammler geeignet.

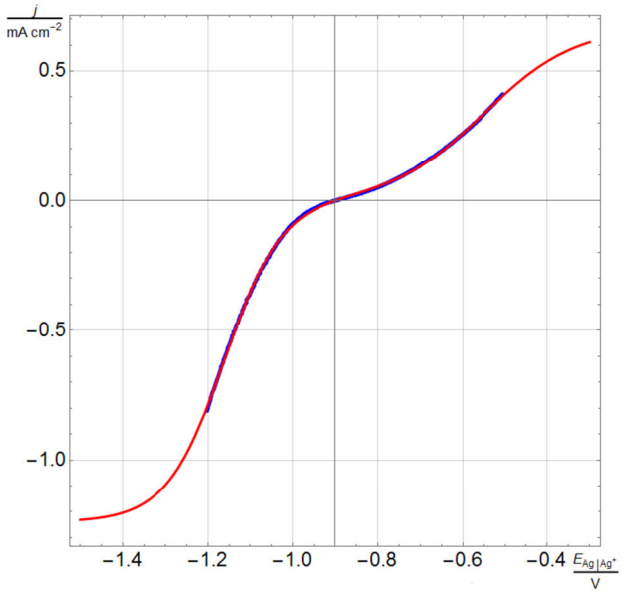


Abbildung 2: Gemessene Stromdichte-Potential-Kurve an Kobaltfolie (blau) und angepasste Kurve (rot) mittels diffusionslimitierter Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2) zur Validierung der Auswertungsmethode.

Die Entwicklungen von Elektrokatalysator und Stromsammler für die Schwefelreaktionen sind für sämtliche Typen von Metall-Schwefel-Batterien von Bedeutung, somit kann die Promotion auch neben den Projektzielen einen Beitrag für den Durchbruch neuer Batteriesysteme leisten und somit helfen, regenerativen Energien als festen Bestandteil der Energieversorgung zu etablieren.

2 Ergebnisse

Es wurden Beschichtungen und Folien unterschiedlicher Materialien auf ihre Eignung als Elektrokatalysator untersucht (Tab. 2). Die ablaufenden Reaktionen weisen an den verschiedenen Materialien erheblich unterschiedliche

$$j = j_0\left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha F\eta}{RT}\right)\right] \qquad (1)$$

j: Stromdichte; j_0: Austauschstromdichte; α: Durchtrittsfaktor;
F: Faraday-Konst.; η: Potential vs Ruhe; R: allg. Gaskonst.

$$j = \frac{j_0^* \cdot \left[\exp(\beta_a \eta) - \exp(\beta_c \eta)\right]}{1 + j_0^* \cdot \exp(\beta_a \eta)/j_{\mathrm{lim,a}} - j_0^* \cdot \exp(\beta_a \eta)/j_{\mathrm{lim,c}}} \qquad (2)$$

j_0^*: Quasiaustauschstromdichte; β: Sammelkonstante;
$_a$: anodisch; $_c$: kathodisch; j_{lim}: Diffusionsgrenzstrom.

Tabelle 2: Auflistung von untersuchten Materialien und Beschichtungen, deren Quasiaustauschstromdichten $\left(j_0^*\right)$ *und deren Eignung für die Elektrokatalysebeschichtung der dispergierten Trägerpartikel.*

Material	j_0^* (Zyk 2) / mA cm^{-2}	Eignung Kat	Begründung / Bemerkung
Pt	0,020	nein	Teuer, keine Vorteile, Verfärbung nach Zyklisierung (chem. Angriff)
Aluminium	0,025	nein	Geringe j_0^* (evtl. Kandidat für Stromsammler)
ITO	0,046	nein	Aufwendig (gesputtert), keine Vorteile
Glasartiger Kohlenstoff	0,051	nein	Teuer, keine Vorteile
Rostfreier Stahl	0,052	nein	Mittlere j_0^*
Kobalt	0,066	**empfohlen**	Chem. und mechanisch stabil, hohe j_0^* auch nach 1000 Zyklen
Chrom (~7% S)	0,438	gut	j_0^* abhängig von S-Gehalt. Nach 1000 Zyklen geringere j_0^*
Nickel	0,622	gut	Günstiger, aber chem. instabiler als Co, relativ hohe j_0^*
Ni-S (~12% S)	0,817	nein	Nach einigen Monaten Alterung in Ar geringe j_0^*
Kupfer	0,884	nein	Geringe chem. Stabilität

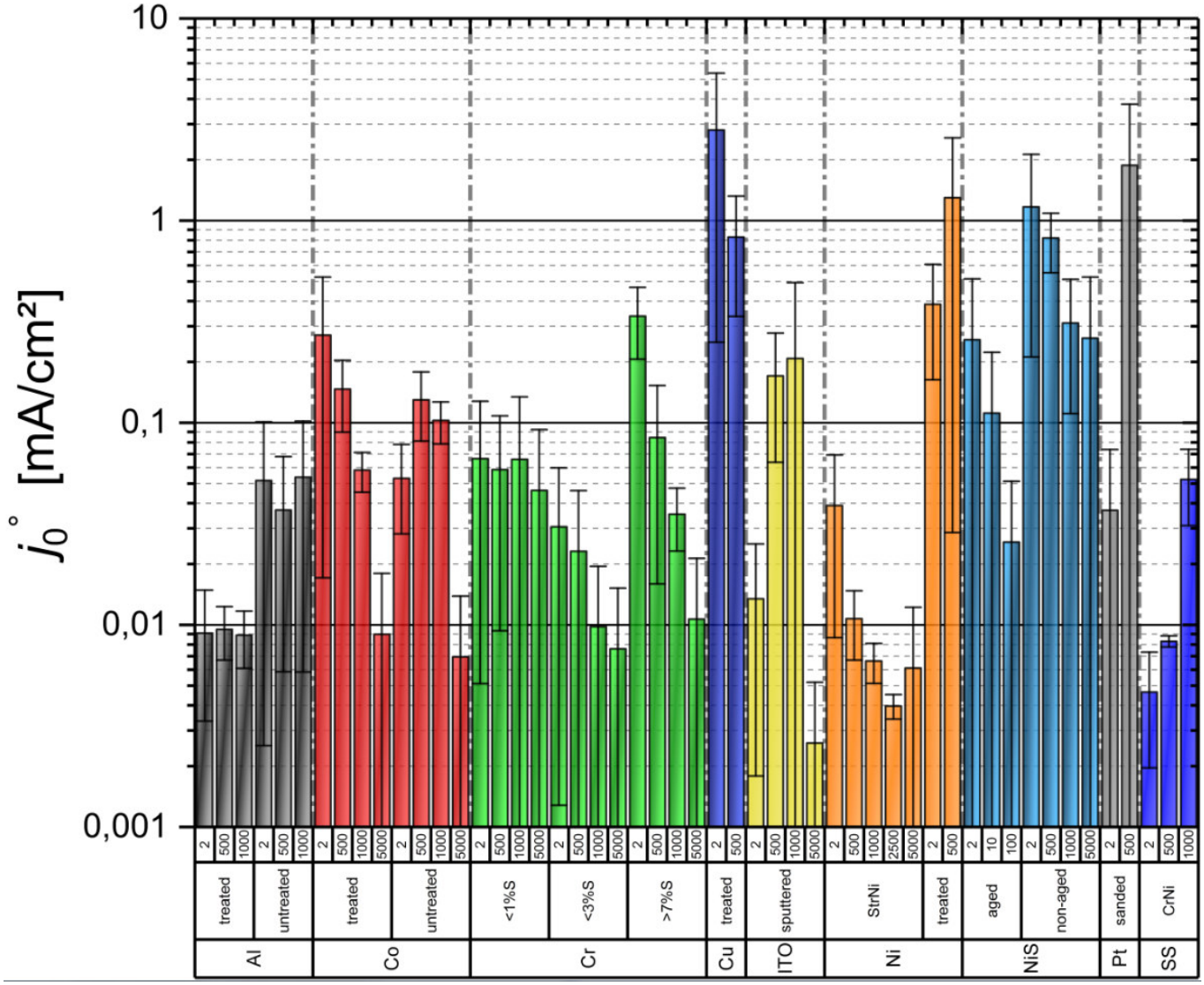


Abbildung 3: Quasiaustauschstromdichten vermessener Materialien in logarithmischer Darstellung nach unterschiedlich vielen Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven. Treated: Entfettung (Schlötter El-KG und dekapiert in 5-vol% H_2SO_4. Non-aged: Messung erfolgte maximal 2 Wochen nach Abscheidung der NiS-Schicht, aged: Probe mehrere Monate in Ar vor Vermessung.

Stromdichten auf. Dies zeigt, dass die Elektrodenkinetik durch verschiedene Elektrodenbeschichtungen oder geschickte Materialwahl im Sinne des Projektansatzes beeinflussbar ist.

Abb. 3 zeigt die j_0^*-Werte der bisher vermessenen Materialien nach unterschiedlichen Zyklenzahlen der Stromdichte-Potential-Kurven. Jeder Messpunkt ist Resultat von mindestens zwei Messungen.

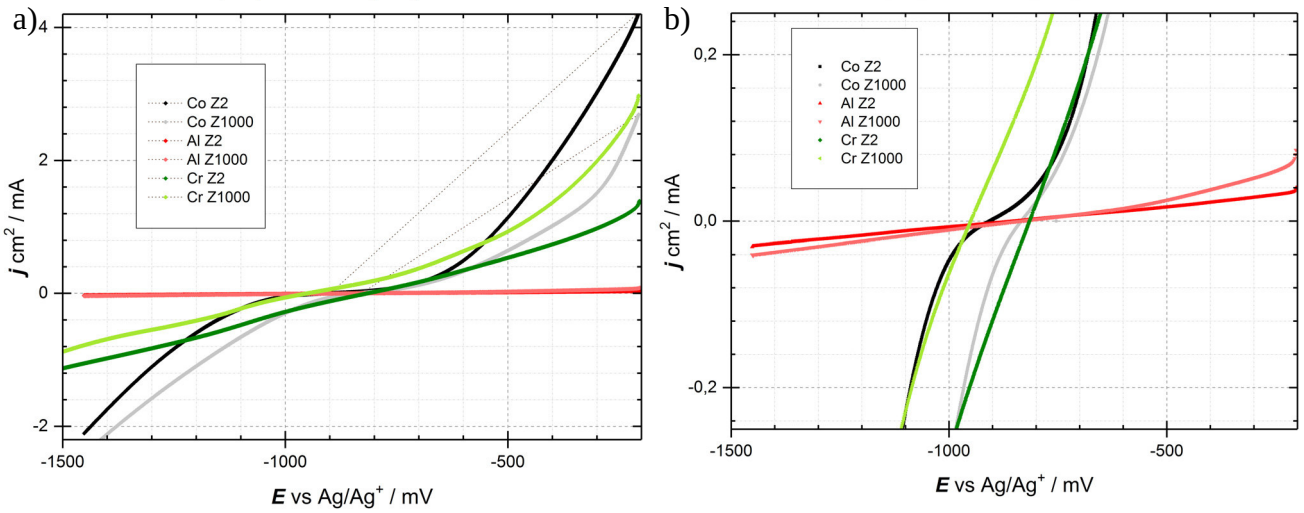


Abbildung 4: a) Exemplarische Stromdichte-Potential-Kurven bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s an Kobalt, Aluminium und Chrom nach den Zyklenzahlen 2 und 1000. b) Gleiche Darstellung wie in a, jedoch mit Spreizung der Stromdichte (Y-Achse) zur besseren Erkennbarkeit der Aluminium-Kurve.

Abb. 4 zeigt exemplarisch einen Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von metallischem Kobalt, metallischem Aluminium und elektrolytisch abgeschiedenem Chrom. Hier werden erhebliche Unterschiede der j_0^* von Aluminium (Kandidat für Stromsammler) und Kobalt (Kandidat für Katalysator) deutlich. Andere Materialien, die gleich hohe oder höhere j_0^* aufweisen (Cu, Ni), sind wegen ungenügender chemischer Stabilität oder der Abnahme von j_0^* nach einigen Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven ungeeignet. Kupfer ist das Material mit höchstem j_0^* während der ersten j-U-Kurven, erhält aber einen dunklen Überzug durch das Zyklisieren und XRD-Messungen lassen als Reaktionsprodukte kupfersulfidhaltige Mischkristalle vermuten (Abb. 5). In Tabelle 2 sind Begründungen für die Eignung der Kandidaten und den Ausschluss aller anderen untersuchten Materialien genannt.

Die Oberfläche der untersuchten Kobaltfolie verändert sich kaum während des Zyklisierens, wie Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops (REM) vor und nach den Stromdichte-Potential-Kurven zeigen (Abb. 6).

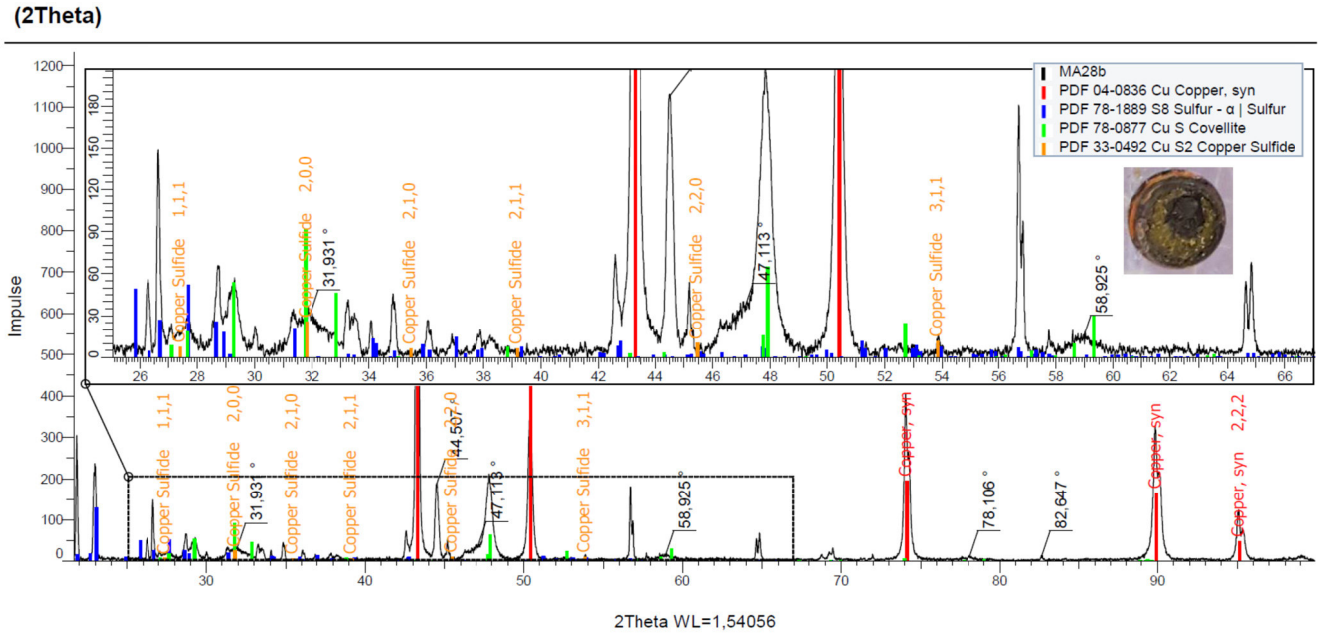


Abbildung 5: Röntgenpulverdiffraktogramm der schwarzen Substanz auf Kupfer nach 1800 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Messung. Rechts im Bild: Fotografie der zyklisierten Kupferprobe.

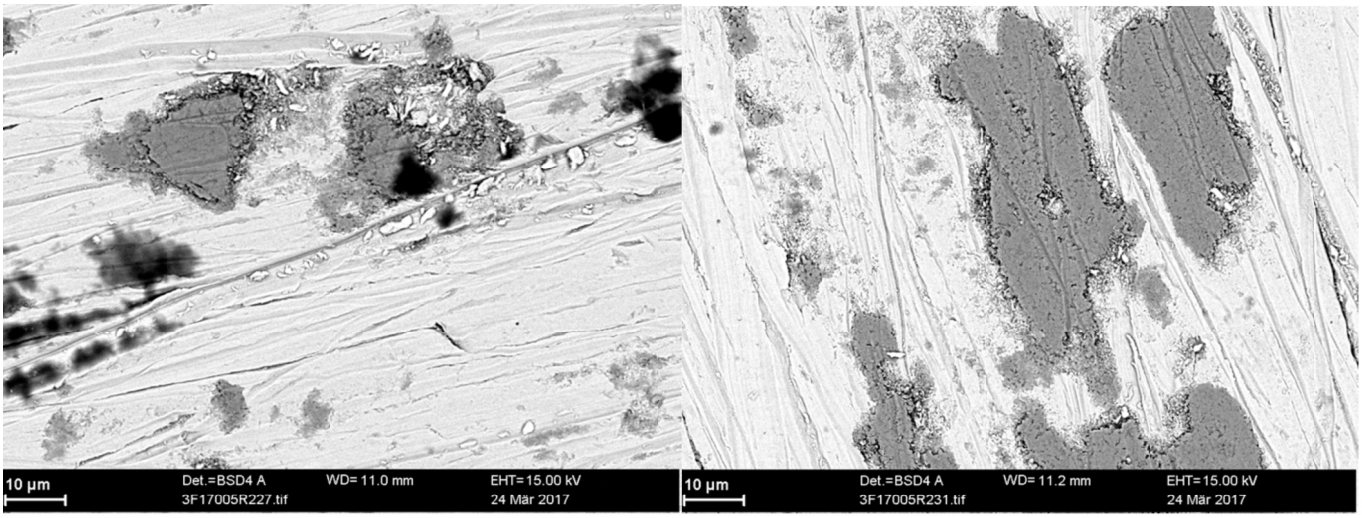


Abbildung 6: REM-Aufnahmen von kommerzieller Kobaltfolie unbehandelt (links); Nach der Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven in 1M Li_2S_8*-Elektrolyten (rechts).*

Kobalt wurde daher als Beschichtungskandidat ausgewählt und bereits elektrochemisch abgeschieden. Eine elektrolytische Kobaltbeschichtung wurde bereits entwickelt. Abbildung 7 zeigt REM-Aufnahmen der Kobaltschichten vor und nach 5000 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven. Es wird deutlich, dass die Oberfläche der Kobaltbeschichtung unverändert aus der elektrochemischen Belastung hervorgeht.

3 Ausblick

Es soll getestet werden, ob die Abscheidung und Charakterisierung schwefelhaltiger Kobaltschichten unter Zugabe von Thioharnstoff höhere j_0^* erzielt.

Die Eignung von Aluminium als Stromsammler muss noch zweifelsfrei bewiesen werden.

Für die Beladung der elektrokatalytischen Trägerpartikel mit Schwefel sollen zwei verschiedene Ansätze getestet werden, im flüssigen Zustand mittels Druck und Hitze im Laborreaktor und die elektrochemische Abscheidung des Schwefels auf die Partikel. Ein Laborreaktor (Autoklav) wurde angeschafft, um die Partikel mittels Druck und Hitze zu beladen.

Durch die elektrochemische Schwefelbeschichtung der Partikel sollen alle aktiven Zentren mit einer dünnen Schwefelschicht beladen werden, ohne dass die Schwefelschicht zu dick und damit isolierend wirkt.

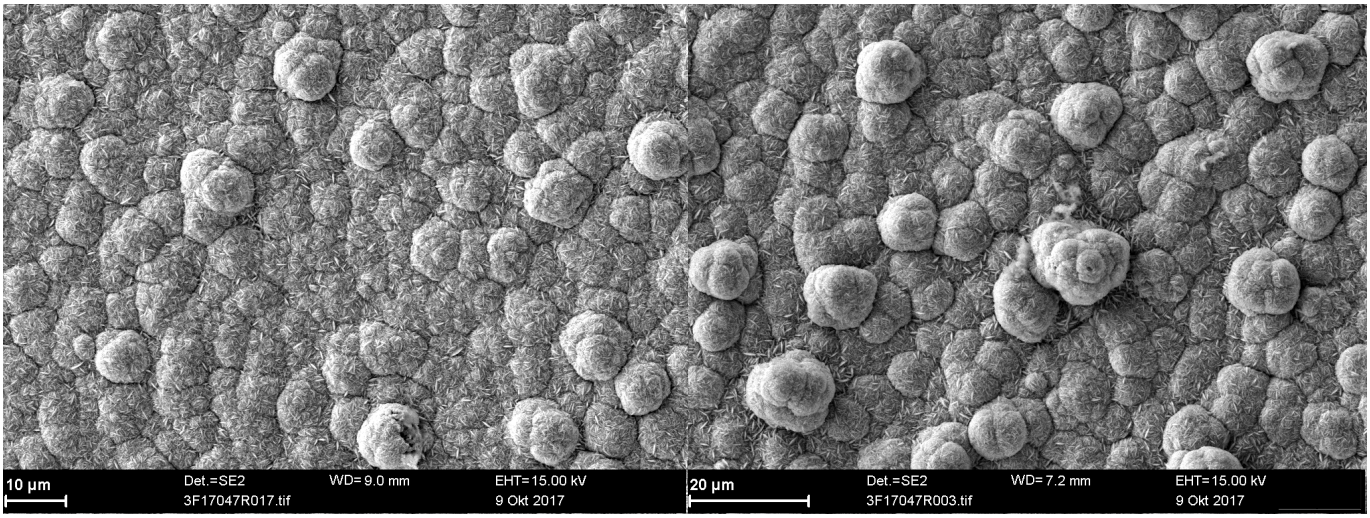


Abbildung 7: REM-Aufnahmen von galvanisch abgeschiedenem Kobalt vor (links) und nach (rechts) 5000 Durchläufen der Stromdichte-Potential-Kurven. Vergrößerung beider Aufnahmen: 1000x.

Electrocatalysts for Lithium-Sulfur Energy Storage Systems

Mirko Ante [fem], Şeniz Sörgel [fem], Renate Freudenberger [fem], Andreas Bund [Ilm]

1. MOTIVATION

Lithium-Sulfur (Li-S) battery systems theoretically provide very high specific gravimetric energy (2600 Wh/kg [1]) and volumetric energy density (2800 Wh/l [2]). Hence, Li-S batteries are one of the key technologies for both the upcoming electromobility and stationary applications. Furthermore, the Li-S battery system is potentially cheap [3] and environmentally benign [4]. However, the technical implementation suffers from cycling stability, low charge and discharge rates and incomplete understanding of the complex polysulfide reaction mechanism [5].

2. PROJECT

The aim of this project is the development of a Li-S battery system with a sulfur flow dispersion catholyte. The catholyte consists of carrier particles dispersed in a non-aqueous electrolyte. The particles are to be functionalized with an electrocatalytic coating to improve the sulfur reactions. The sulfur will be coated onto the electroactive coating on the carrier particles. The fully functionalized particles will be pumped through the cell.

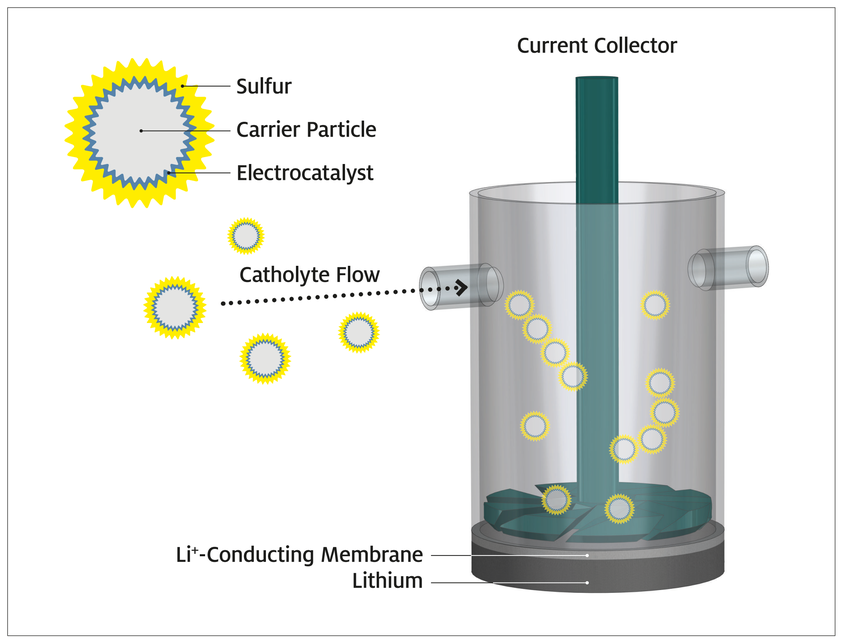


Fig. 1: Lithium-Sulfur battery system with a sulfur flow dispersion catholyte

Varta Microbatteries
> Project coordination
> Prototype

Aalen University of Applied Science
> Catholyte
> Application of catalytic particles

Freudenberg New Technologies
> Separator
> Lithium ion conducting membrane

fem Research Institute
> Sulfur ⇌ Lithium sulfide electrocatalyst
> Inert current collector

Fig. 2: Project partners

3. AIM OF THIS WORK

> Development of an electrocatalyst/electrocatalytic coating
> Improvement of the kinetics of polysulfide reactions
> Decrease of the sulfur half-cell's overpotential
> Increase of the cell efficiency
> Improvement of charge and discharge rates

Later, an inert current collector coating will be developed in order to hinder the electrochemical precipitation of the non-conductive charge product (S_8) or discharge products (Li_2S_2 and Li_2S) and favor their precipitation on the dispersed particles. The S-Flow Cell concept (*Fig. 1*) must then be demonstrated.

4. RESULTS

The three major requirements criteria for suitable electrocatalyst are:

1. High apparent exchange current density
2. Stable cyclability and constant apparent exchange current density after cycling
3. Chemical and electrochemical stability

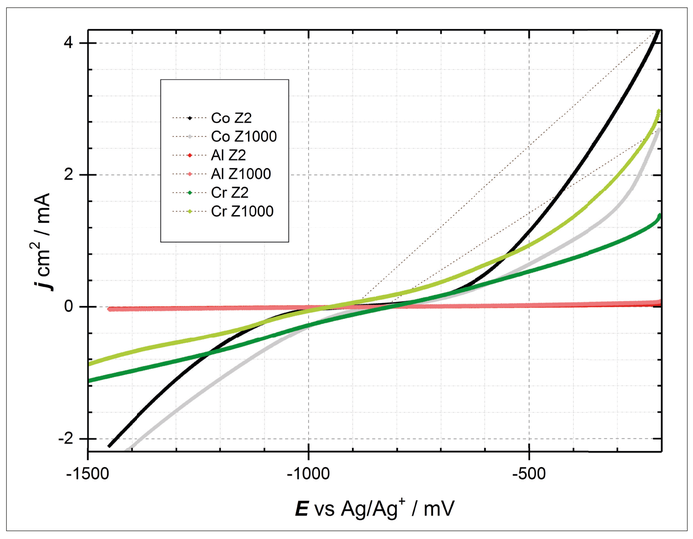


Fig. 3: Current density potential curves of cobalt foil in a non-aqueous electrolyte (1:1 DME:DOL, containing 1 mole per liter Li_2S_8 and 0,75 mole per liter LiTFSI) by potentiodynamic measurements. The curves have been recorded in potentiodynamic experiments from −0.2 to −1.5 V vs. a Ag/Ag+ reference electrode. The sweep rate was 50 mV/s, electroplated chromium and an aluminium foil to show the kinetic differences of the polysulfide reactions

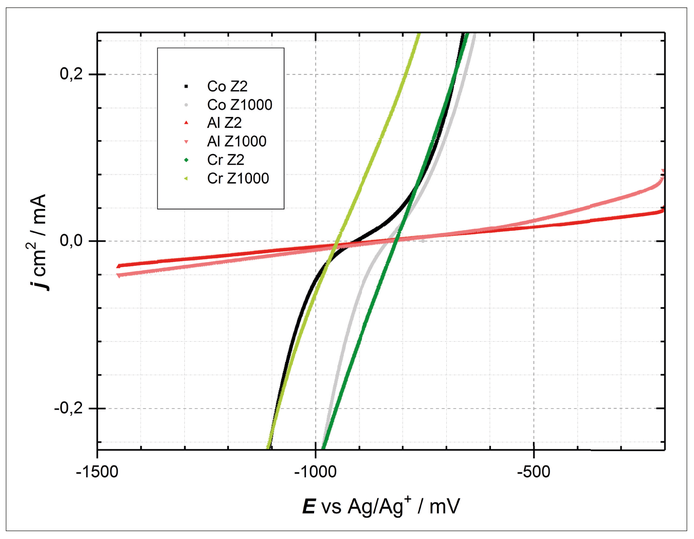
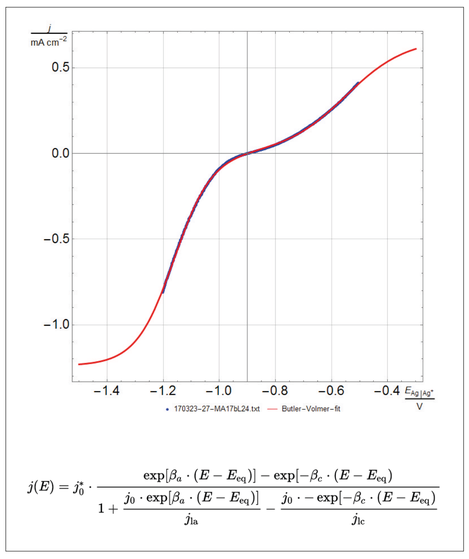


Fig. 4: The same graph (*Fig. 3*) with enlarged *j*-axis to indicate the shape of the aluminium graph



$$j(E) = j_0^* \cdot \frac{\exp[\beta_a \cdot (E - E_{eq})] - \exp[-\beta_c \cdot (E - E_{eq})]}{1 + \frac{j_0 \cdot \exp[\beta_a \cdot (E - E_{eq})]}{j_{la}} - \frac{j_0 \cdot -\exp[-\beta_c \cdot (E - E_{eq})]}{j_{lc}}}$$

Fig. 5: The current density potential curves have been fitted with the Butler-Volmer equation including diffusion limitation at large overpotentials. Current density potential curve of Co (blue) and the Butler-Volmer-fit respecting the diffusion limitation (red)

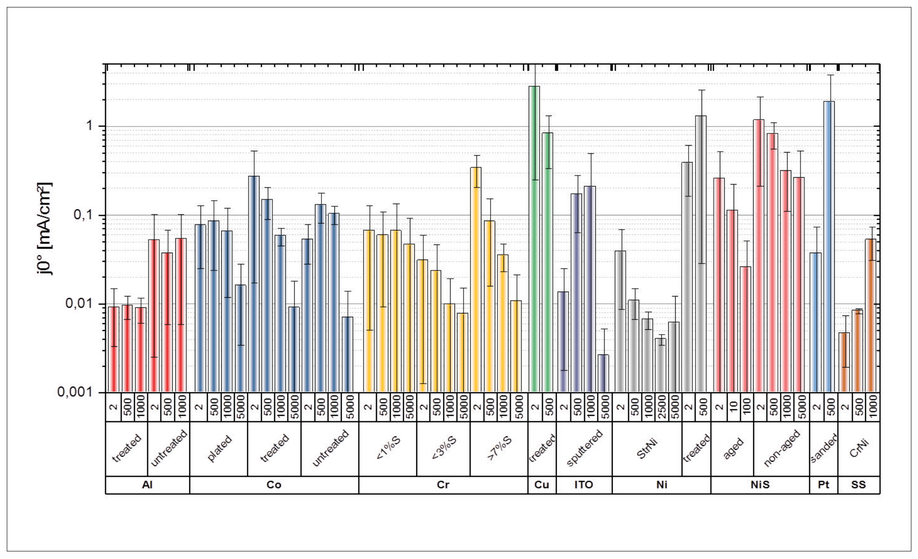


Fig. 6: Apparent exchange current densities of the materials, measured at least twice and evaluated by a Butler-Volmer-fit (*Fig. 5*), depending on the materials, their pretreatment and the cycle number

MATERIALS	j_0^* (Cycle 2)	CATALYST SUITABILITY	COMMENTS
Glassy carbon	non-reproduced	✗	Expensive, no advantages
Ni-S	0,817	✗	Decreased j_0^* after some months of storage in Ar
Pt	0,020	✗	Expensive, no advantages, chemically degrading
Ni	0,622	✔	Cheaper and higher j_0^* than Co but less stable
Cr	0,438	✔	j_0^* is function of S content
ITO	0,046	✗	Expensive, no advantages
Co	0,066	✔	Chemically and mechanically stable, high j_0^*, cycling stable
Al	0,025	✗	Low j_0^*, candidate for current collector
Cu	0,884	✗	Chemically instable
Stainless steel	0,052	✗	j_0^* not high

Table 1: A list of the tested materials and estimated suitability as electrocatalytic coating. Cobalt has been selected as polysulfide electrocatalyst

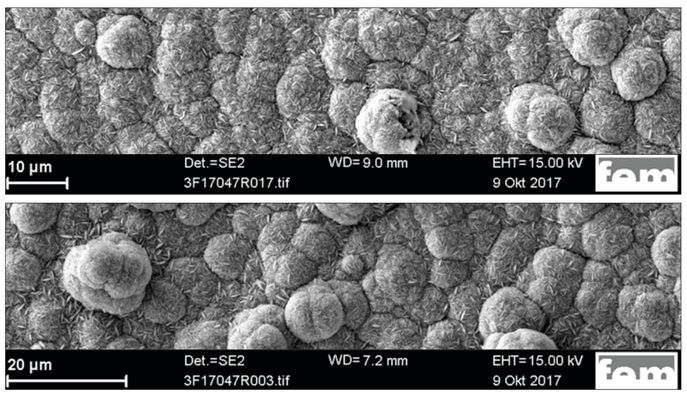


Fig. 7: SEM images of the Co electrodeposition, dried (top) and after 5000 cycles of current density potential curves in a polysulfide electrolyte (bottom)

5. CONCLUSION

A **Co** electrodeposition as electrocatalyst for sulfur reactions has been developed:
> High apparent exchange current density for the sulfur half-cell
> Cycling stability
> No change of the surface after cycling
> Coating shows high electrocatalytic activity

Al is a strong candidate for the current collector:
> Very low apparent exchange current density
> High electric conductivity
> No coatings necessary
> Mechanical stability
> Light-weight

References

[1] L. Liu, Y. Hou, Y. Yang, M. Li, X. Wang, and Y. Wu: *A Se/C composite as cathode material for rechargeable lithium batteries with good electrochemical performance*, RSC Adv., vol. 4, no. 18, pp. 9086–9091, 2014

[2] X. Ji and L. F. Nazar: *Advances in Li–S batteries*, J. Mater. Chem., vol. 20, no. 44, pp. 9821–9826, 2010

[3] S. M. Schoenung and W. Hassenzahl: *Energy storage systems cost update*, Sandia Natl. Lab. Albuquerque, April, p. 30, 2011

[4] H. Xu, L. Qie, and A. Manthiram: *An integrally-designed, flexible polysulfide host for high-performance lithium-sulfur batteries with stabilized lithium-metal anode*, Nano Energy, vol. 26, pp. 224–232, Aug. 2016

[5] H. Pan et al.: *On the Way Toward Understanding Solution Chemistry of Lithium Polysulfides for High Energy Li-S Redox Flow Batteries*, Adv. Energy Mater., vol. 5, no. 16, pp. 1–7, Aug. 2015

Contact

Author Mirko Ante, ante@fem-online.de, T +49 7171 1006-307, F +49 7171 1006-900
fem Research Institute for Precious Metals and Metals Chemistry, Katharinenstr. 17, 73525 Schwäbisch Gmünd/Germany
Ilm TU Ilmenau, Arrheniusbau, Gustav-Kirchoff-Str. 6, 98693 Ilmenau/Germany

Acknowledgements

We would like to thank the German Ministry of Economics and Energy for funding this research project. We would also like to thank Oliver Kesten for the visualisation of the Lithium-Sulfur Flow Cell.

Supported by: Federal Ministry for Economic Affairs and Energy on the basis of a decision by the German Bundestag