

ENERGIE

FESTELEKTROLYTE FÜR NATRIUM-BASIERTE BATTERIEN

Dr. Matthias Schulz, Dr. Jochen Schilm, Dr. Roland Weidl, Dr. Axel Rost

Batterien auf Basis von Natriumionen sind vor allem für stationäre Energiespeicher in großen Leistungsklassen attraktiv, da die erforderlichen Rohstoffe kostengünstig sind und die Zellkonzepte hohe Speicherdichten aufweisen. Während Hochtemperaturbatterien bereits einen fortgeschrittenen Entwicklungsstand vorweisen können, existieren Na/S-Niedertemperaturkonzepte ausschließlich im Labormaßstab. Es hat sich im Laufe ihrer Entwicklung herausgestellt, dass in allen bekannten Typen Natriumionen leitende keramische Separatoren entscheidende Funktionen erfüllen, um entweder den Betrieb prinzipiell zu ermöglichen oder Degradationsprozesse zu verhindern. Neben ihrer Funktion als Separator fungieren sie als Festelektrolyt und haben bedeutenden Einfluss auf Leistungsdichte und intrinsische Sicherheit der Batterien. Im IKTS werden Werkstoffe und Herstellungsverfahren für Komponenten der Na-Batterien entwickelt und charakterisiert.

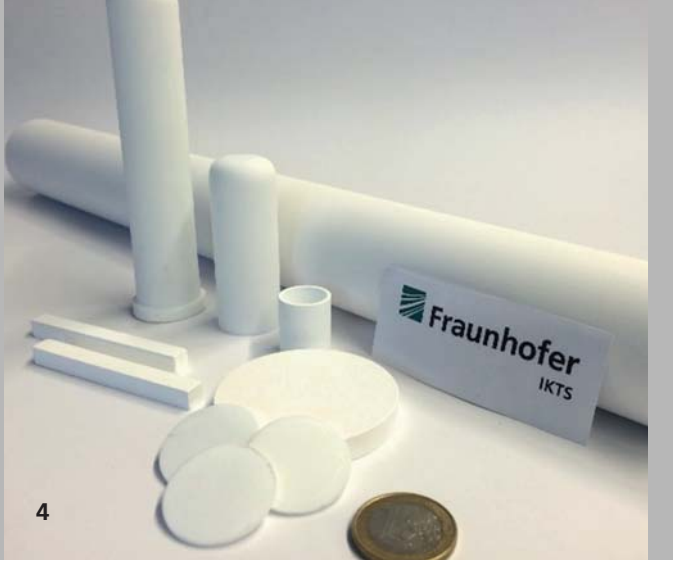
Niedertemperatur-Na/S-Batteriekonzepte

In Verbindung mit flüssigen Elektrolyten sind Niedertemperatur-Na/S-Batteriekonzepte seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung, da sie Anwendungstemperaturen unter 100 °C bis hin zur Raumtemperatur ermöglichen sollen. Eines ihrer Hauptprobleme stellt die Degradation durch die Migration von Natrium-Polysulfid-Verbindungen durch poröse und polymere Separatorfolien hindurch dar. Dieser Prozess lässt sich durch dichte und Natriumionen leitende Separatoren mit Festelektrolytfunktion vermeiden. Während Na-β-Aluminat diesen Anforderungen im Bereich der Hochtemperaturkonzepte gerecht wird, ergeben sich bei niedrigeren Betriebstemperaturen aufgrund der abgesenkten Betriebstemperatur andere Anforderungen an Elektrolytmaterialien. Hier ist es erforderlich, dichte, dünne und ionisch leitfähige Membranen zu realisieren, die eine gute Stabilität in Verbindung mit flüssigen Batterieelektrolyten aufweisen. Vielversprechende Materialsysteme stellen kristallisierende Gläser dar, die sich bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C über die Pulverroute verarbeiten lassen.

Als geeignete Technologien können das Foliengießen für monolithische planare Substrate und der Siebdruck für die Realisierung leitfähiger Schichten genannt werden. Im Basissystem Na₂O-RE₂O₃-SiO₂ (RE = Seltenerdoxide) lassen sich unter Verwendung von Additiven zahlreiche Zusammensetzungen als Gläser erschmelzen und in Pulverform zu Glaskeramiken verarbeiten. Die Sinterung in Verbindung mit einem Kristallisations-schritt zur Gefügeausbildung und Einstellung von leitfähigen Phasen kann unterhalb von 1000 °C erfolgen (Bild 1). Die Leitfähigkeiten der resultierenden Glaskeramiken liegen im Bereich der aus der Literatur für Beta-Aluminat und NASICON bekannten Werte (Bild 2). Bislang konnten Ionenleitfähigkeiten bis zu 0,25 mS/cm bei Raumtemperatur realisiert werden. So sind über das Foliengießen ionisch leitfähige Substrate mit Dicken von 160 µm hergestellt worden (Bild 3). Messungen dieser Substrate in Niedertemperatur-Na/S-Testzellen mit flüssigelektrolyten ergaben zu NASICON- und Beta-Aluminat-Substraten vergleichbare Resultate. Mögliche Anwendungen für solche Festelektrolyte stellen beispielsweise neuartige Natrium-Schwefel-Niedertemperaturbatteriekonzepte dar.

Na-β-Aluminat für Hochtemperaturbatterien

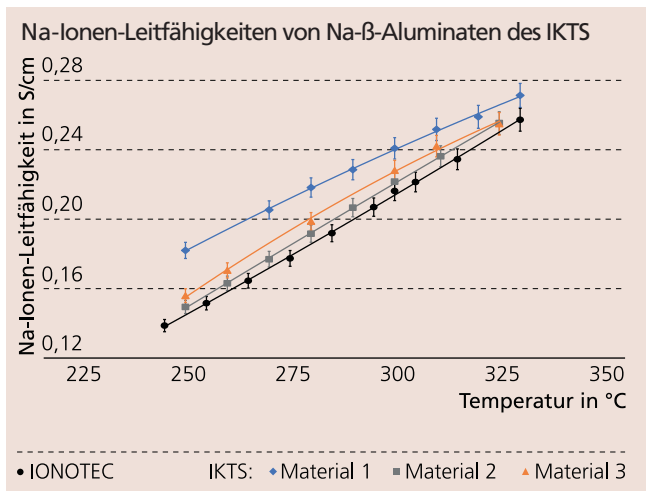
Na-β-Aluminat ist eine Keramik, die als Festkörperelektrolyt in Na/NiCl₂ und Na/S-Hochtemperaturbatterien zur Anwendung kommt. Bei Betriebstemperaturen von ca. 300 °C weisen die keramischen Separatoren eine exzellente Leitfähigkeit für Na-Ionen auf. Gleichzeitig zeigt die Keramik eine hervorragende Stabilität gegen schmelzflüssiges Natrium und aggressive Bestandteile der Kathode (S, NaAlCl₄). Na-β-Aluminat als auch die Batteriezellen werden aus kostengünstigen und verfügbaren Rohstoffen gefertigt und am IKTS durch neue technologische Ansätze hinsichtlich einer kostengünstigen Technologie neu bewertet.



Materialentwicklung

In einem Rohstoffscreening wurde Na-β-Aluminat-Pulver im Labormaßstab synthetisiert. Hinsichtlich optimaler physikalischer und elektrochemischer Eigenschaften wurden die Ansätze systematisch variiert. Nach der Pulversynthese liegt ein Na-β-Aluminat mit nahezu 100 % der gewünschten β"-Phase vor. Durch die Sinterung in angepassten natriumstabilen Kapseln werden Elektrolyte (Becher, Stäbe, Scheiben – Bild 4) für elektrochemische Tests hergestellt. Wichtige Kenngrößen wie die Dichte, der Phasenbestand und die Na-Ionen-Leitfähigkeit wurden an Laborproben bestimmt und so die optimale Rohstoff- und Aufbereitungstechnik ermittelt. Die Na-Ionen-Leitfähigkeit der Keramik wurde mit Impedanzspektroskopie in speziellen Hochtemperatur-Zellen bestimmt. Mit 0,24 S/cm bei 300 °C liegt diese im internationalen Vergleich im Spitzenfeld. Die Dichten liegen über 98 % des theoretischen Werts, womit die Festigkeiten von ca. 200 MPa erreicht werden. Ergebnis der Laboruntersuchungen ist eine Prozessroute für die Herstellung von Na-β-Aluminat-Festkörperelektrolyten vom Rohstoff bis zum fertigen Bauteil.

Die Laborergebnisse wurden in den Technikumsmaßstab überführt, sodass 20 kg Pulver- und Granulatchargen auf skalierbaren Aggregaten verarbeitet werden. Davon ausgehend werden Elektrolytrohre mit einer Länge von bis zu 300 mm und einem Durchmesser von bis zu 33 mm durch Pressen hergestellt (Bild 4). Für die Formgebung durch Extrusion wurden organische



Plastifikatoren und Binder getestet. Nach einem Optimierungsprozess werden zurzeit Elektrolytrohre mit 10 mm Durchmesser extrudiert, die nach der Sinterung Dichten von bis zu 95 % erreichen.

Zellentwicklung

Für die elektrochemische Charakterisierung des Na-β-Aluminats und die Tests an Na/NiCl₂-Kathoden (Bild 5) stehen am IKTS eine Reihe spezieller Hochtemperaturzellen zur Verfügung. Von Leitfähigkeitsmesszellen an Stäbchen und Becherproben bis hin zu 5 Ah Na/NiCl₂-Laborzellen (Bild 6) wurden die Eigenentwicklungen gebaut und getestet. Eine Übertragung der gewonnenen Erfahrungen auf 40-Ah-Laborzellen wird zurzeit umgesetzt. In CAD/FEM unterstützten Designstudien wurde ein industrialisierbares, kostengünstiges Zelldesign einschließlich Blechgehäuse und aller erforderlichen Verschlusskomponenten entwickelt. Die konstruktive Umsetzung in Prototypen befindet sich in Vorbereitung.

Leistungsangebot

- Materialentwicklung und Herstellung von Na-β-Aluminat-Pulvern, Granulaten und Elektrolyten
- Kathodenentwicklung und Charakterisierung (Na/NiCl₂)
- Materialentwicklung von leitfähigen Glaskeramiken
- Formgebungs- und Sinterverfahren für Festelektrolytkomponenten (Pressen, Foliengießen, Extrusion)
- Werkstoffwissenschaftliche und elektrochemische Material- und Komponentencharakterisierung
- Untersuchungen auf Zellebene (Zyklisierung, Degradation)

- 1 Gefüge einer Glaskeramik mit einer Leitfähigkeit von 0,24mScm⁻¹ bei RT.
- 2 Vergleich temperaturabhängiger Leitfähigkeiten von Glaskeramiken und NASICON.
- 3 Gesinterte, glaskeramische Folien.
- 4 Na-β-Aluminat-Elektrolyte.
- 5 3D-CAD einer 5 Ah Na/NiCl₂-Laborzelle.
- 6 Granuliertes Na/NiCl₂-Kathodenmaterial.

