



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Schlussbericht Juli 2010

Potential des Batteriesystems Na/MCl₂

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Netze
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Battery Consult sagl
Villa Costa
CH-6839 Sagno
www.batteryconsult.ch (in Vorbereitung)

Autoren:

Cord-Henrich Dustmann, Battery Consult sagl, cdustmann@blüwin.ch

BFE-Bereichsleiter: Martin Pulfer

BFE-Programmleiter: Martin Pulfer

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 103 323 / 154 383

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Zusammenfassung

Batterien für Elektrofahrzeuge werden durch spezifische Leistung (Ziel: 500 W/kg) und spezifischen Energieinhalt (Ziel: ≥ 200 Wh/kg) charakterisiert. Diese Zielwerte können zur Zeit mit NaNiCl_2 -Batterien (ZEBRA) nicht erreicht werden, wodurch die anderen günstigen Eigenschaften wie Sicherheit, Potential für niedrige Kosten von 150 €/kWh und das einfache Recycling in den Hintergrund geraten sind. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass diese Zielwerte mit der gegenwärtigen Zellkonstruktion in der Tat nicht erreichbar sind. Die theoretische spezifische Energie dieses chemischen Systems ist jedoch mit 760 Wh/kg hoch genug und vergleichbar mit den entsprechenden Werten von Li-Systemen, so dass die Zielwerte mit einer Zellkonstruktion mit flachen, dünnen Kathoden in bipolarer Anordnung und modifizierter Kathodenrezeptur erreichbar sind. Auf die zur Realisierung erforderliche Forschungsthemen wurde ebenso hingewiesen wie auf die erforderlichen Verbesserungen bei der thermischen Auslegung der Batterie.

Abstract

Batteries for electric vehicles are characterized by their specific power (target: 500 W/kg) and their specific energy (target: ≥ 200 Wh/kg). These target values cannot be reached with the present generation of NaNiCl_2 -batteries (ZEBRA) by what the other advantageous capacities as there are safety, low cost potential of as low as 150 €/kWh and established simple recycling are disregarded. The present investigation shows in deed that the mentioned target values cannot be reached with the present cell design. But the theoretical specific energy of 760 Wh/kg for this chemical system is high enough and comparable with the corresponding values of Li-systems, so that the target values could be reached with a cell design of flat and thin cathodes in combination with a bipolar configuration and a modification of the cathode formula. The research issues to achieve these targets are mentioned as well as the required improvements in the thermal battery pack design.

Einleitung

Das Na/MCl₂ Batteriesystem wurde in den Jahren 1989 bis 1998 von der AEG Anglo Batteries GmbH aus dem Labor in die Pilotfertigung gebracht, 1999 in die Schweiz transferiert, von der Firma FZ Sonick (früher MES-DEA) im Tessin produziert und unter der Marke „ZEBRA“ vermarktet [1]. Seit Mitte der neunziger Jahre wurden wegen der Konzentration auf die fertigungsspezifischen Aufgabenstellungen keine grundlegenden Veränderungen am Batteriesystem vorgenommen. Daher sollen im Rahmen dieses Projektes die Potentiale für die Weiterentwicklung aufgezeigt werden. Eine reife Batterietechnologie wie die Bleibatterie erreicht als praktische spezifische Energie etwa 20% seines theoretischen Wertes. Übertragen auf das Na/MCl₂ System sollten hiernach etwa 200 Wh/kg erreichbar sein, denn die theoretische spezifische Energie beträgt 790 Wh/kg. In diesem Projekt soll nun diese sehr pauschale Annahme auf ihre Realisierbarkeit überprüft werden. Als zweiter grundlegender Parameter für die Beurteilung von Batterien soll die erreichbare Leistungsdichte geschätzt werden.

Ziel der Arbeit

Die Arbeit hat folgende Ziele:

1. Aufzeigen von Grenzen und Defiziten der gegenwärtigen ZEBRA Batterie Generation
2. Untersuchung des Potentials und der Grenzen zukünftiger Generationen derselben Batteriechemie
3. Benennung von Forschungsthemen, die dazu beitragen können, eine neue Generation Na/MCl₂ Batterien zu entwickeln.

Methode

Es werden die komplexen Anforderungen an die thermische Auslegung einer Batterie bezüglich räumlichem und zeitlichen Verhalten im Bezug auf den Betriebsmodus analysiert und die Methode für ein optimales Batteriedesign aufgezeigt. Die Überarbeitung der Batteriekonstruktion hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt.

Ebenso wird der Innenwiderstand einer ZEBRA Zelle auf seine Teilwiderstände unterteilt und deren Beiträge zum Gesamtwiderstand berechnet. Dazu wird für die Kathode ein vereinfachtes Widerstandsmodell erstellt und die Sensitivität der Einflussparameter ermittelt.

Ergebnisse

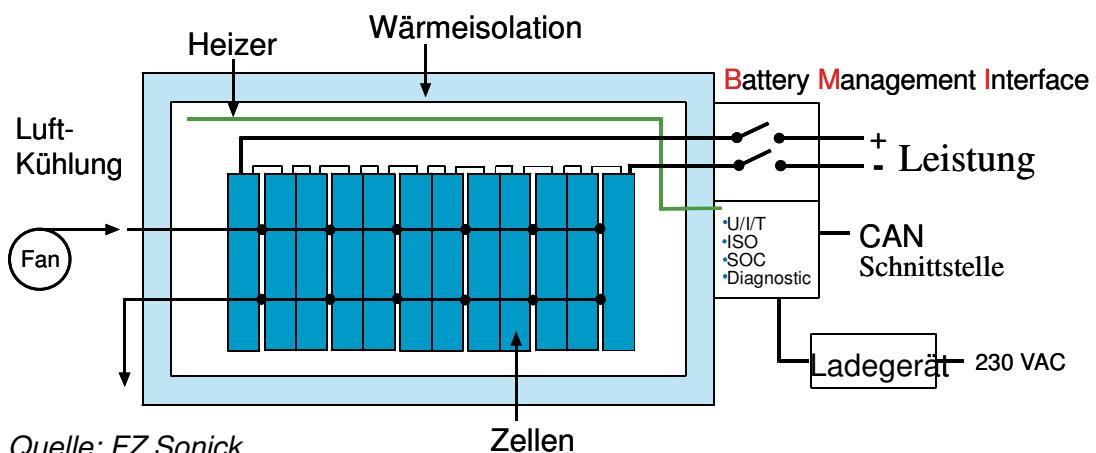
Aufbau der Batterie und Verbesserungspotential

Der Aufbau der Batterie [2, 3] und seine Sicherheitsaspekte [4, 5] wurden mehrfach dargestellt, weshalb hier nur kurz das wichtigste zusammengefasst werden soll:



Das Batteriesystem (Figur 1) besteht aus einem thermisch sehr gut isolierenden Gehäuse, einigen hundert in Serie und parallel geschalteten Zellen mit oder ohne Kühlung und dem Batterie Controller (Figur.2).

Figure 1: Standard Batterie Type Z5 mit den Daten: 21,2 kWh, 30 kW, 182 kg
Quelle: FZ Sonick



Quelle: FZ Sonick

Zellen

Bis zu 16 Batterien parallel (285 kWh / 510 kW)

Figur 2: ZEBRA Batterie mit den wesentlichen Systemkomponenten

Für Betrieb und Lebensdauer der Batterie ist eine möglichst homogene Temperaturverteilung innerhalb der Batterie wichtig. Dies ist insofern komplex, weil hier folgende Einflüsse mit unterschiedlichen zeitlichen und räumlichen Verhalten überlagert werden, diese sind:

1. Kühlung durch Wärmeverluste über die Oberfläche

Selbst bei der sehr guten Qualität der Wärmeisolation ($\lambda = 0,005 \text{ W/mK}$) betragen die typischen Verluste 56 W/m^2 bei 300°C typische Innentemperatur und 20°C Umgebungstemperatur. Mit einer Verdoppelung der Isolationsdicke von 25 mm auf 50 mm lässt sich dieser Wert halbieren.

Zeitverhalten: dauernd
Ort: Oberfläche

2. Kühlung durch die Stromzuführungen

Die Stromzuführungen sollen gut leitend den Strom zwischen dem Batterieinnenraum und aussen transportieren. Da nun aber gute elektrische Leiter auf Grund des Kirchhoffschen Gesetzes auch gute Wärmeleiter sind, erfolgt die Optimierung der Stromzuführungen nach folgenden Regeln:

- Batteriespannung so hoch wie möglich, damit der Leiterquerschnitt so niedrig wie möglich gewählt werden kann
- Bei spezifiziertem Dauerstrom soll die Zuführung im Temperatur-Gleichgewicht mit dem Batterieinnenraum sein, so dass die Wärmeverluste durch die ohmschen Verluste der Durchführung kompensiert werden. Der Wärmestrom in die Umgebung bleibt unverhindert, wird in diesem Zustand jedoch von der in der Zuführung erzeugten Verlustwärme aufgebracht.
- Die spezifische Wärme der Durchführung soll ausreichen, um die zusätzlichen Verluste bei Spitzenstrom abzufangen ohne die Wärmeverluste zu erhöhen.

Diese Regeln sind bei durchzuführenden Modelrechnungen anzuwenden.

Zeitverhalten: sehr variabel entsprechend dem Stromprofil

Ort: Zellkontakte für Plus und Minus

3. Kühlung durch Kühlluft Ein- und Auslässe

Auch die Ein- und Auslässe für die Kühlluft stellen als direkte Verbindung zwischen dem warmen Innenraum und der Umgebung eine eigene Wärme-Verlustquelle dar. Konvektions-Verluste sind durch Rückschlag Klappen weitgehend unterbunden, aber die Wärmeleitung der Wellschlüche und die Strahlungsverluste bleiben.

Zeitverhalten: dauernd

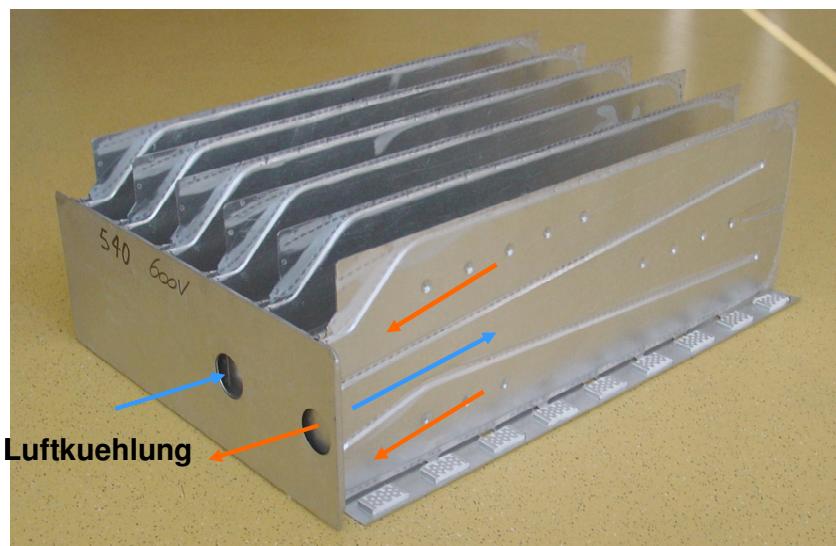
Ort: Batterie Frontseite

4. Kühlung durch Kühlkanäle

Bei gekühlten Batterien ist zwischen jede zweite Zellreihe ein Plattenwärmetauscher (Abb. 3) montiert, der bei Kühlbedarf mit Luft aus der Umgebung durchströmt wird. Die Kanäle der Kühlplatten sollen so dimensioniert sein, dass im gesamten Batterievolumen eine homogene Verteilung der Kühlleistung vorliegt. Wegen komplexer Strömungsverhältnisse muss dies für jeden Batterietyp berechnet und ggf durch Messungen verifiziert werden.

Zeitverhalten: kurzzeitig wenn die Kühlung eingeschaltet ist

Ort: Über Batterievolumen verteilt



Figur 3:
Kühlplatten mit
Strömungs-
richtungen der
Kühlluft

Quelle: FZ Sonick

5. Heizung durch AC-Heizer

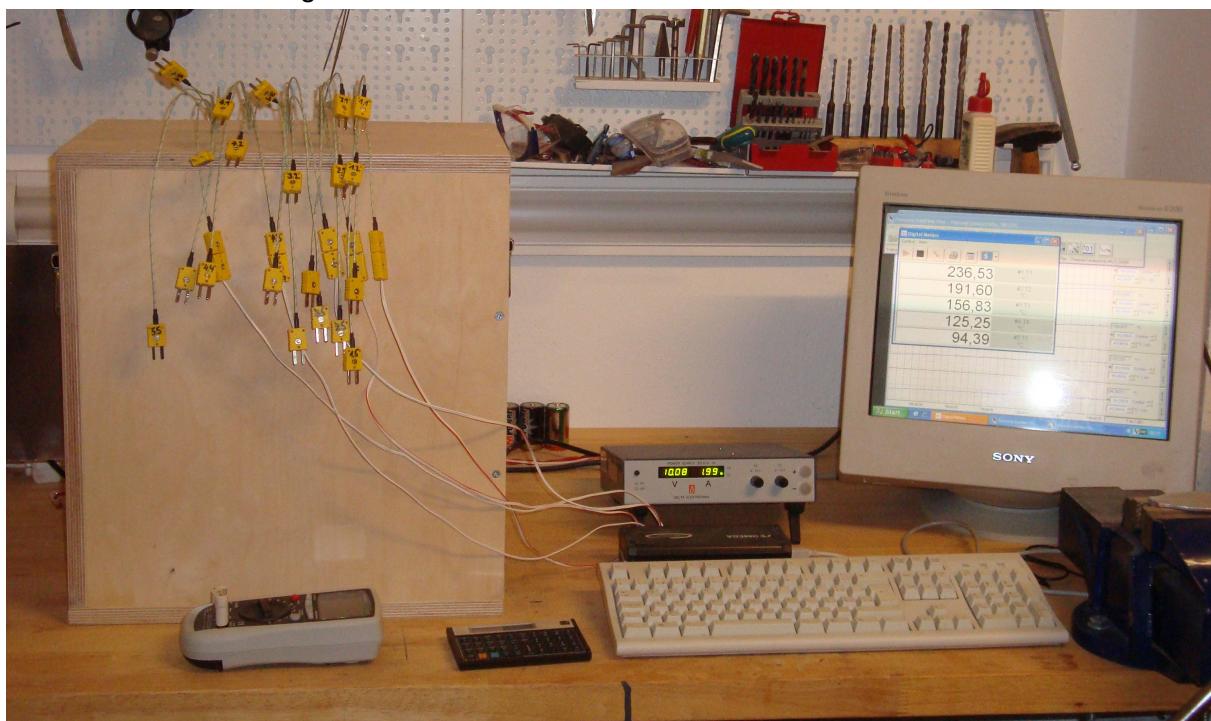
Zur Heizung der Batterie aus dem Netz ist oberhalb der Zellen ein sogenannter AC-Heizer angeordnet. Dieser hat eine unsymmetrische Verteilung der Heizleistung, die die höheren Verluste an der Frontseite der Batterie kompensieren soll. Die optimale Verteilung der Heizleistung ist Gegenstand einer Optimierung.

Zeitverhalten: EIN/AUS vom BMI geregelt

Ort: Oberhalb der Zellen, Heizleistungsverteilung nach Berechnung

Zur Optimierung dieser räumlich und zeitlich variablen Betriebsbedingungen ist eine Berechnung erforderlich, in die als wesentlicher Parameter die Wärmeleitfähigkeit der Zellen eingeht, die zudem noch vom Ladezustand abhängt. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieses Projektes zunächst die transversale Wärmeleitfähigkeit der Zellen gemessen. Ein entsprechender Messstand wurde aufgebaut und ist in Figur 4 dargestellt. Als erstes Ergebnis wurde aus den Temperaturgradienten (Figur 5) eine Wärmeleitfähigkeit der Zellen im entladenen Zustand von 2 W/mK errechnet.

Dieser Wert liegt etwa um den Faktor 100 niedriger als der für Aluminium, woraus sich zur Erreichung der erforderlichen Temperaturhomogenität die Anforderungen für die Batteriekonstruktion ergeben.



Figur 4: Anordnung zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von Batterie-Zellen Typ ML3, jede der 5 thermisch in Serie angeordneten Zellen ist mit 5 Thermolelementen ausgestattet, so dass ein 2-dimensionales Temperaturprofil gemessen werden kann

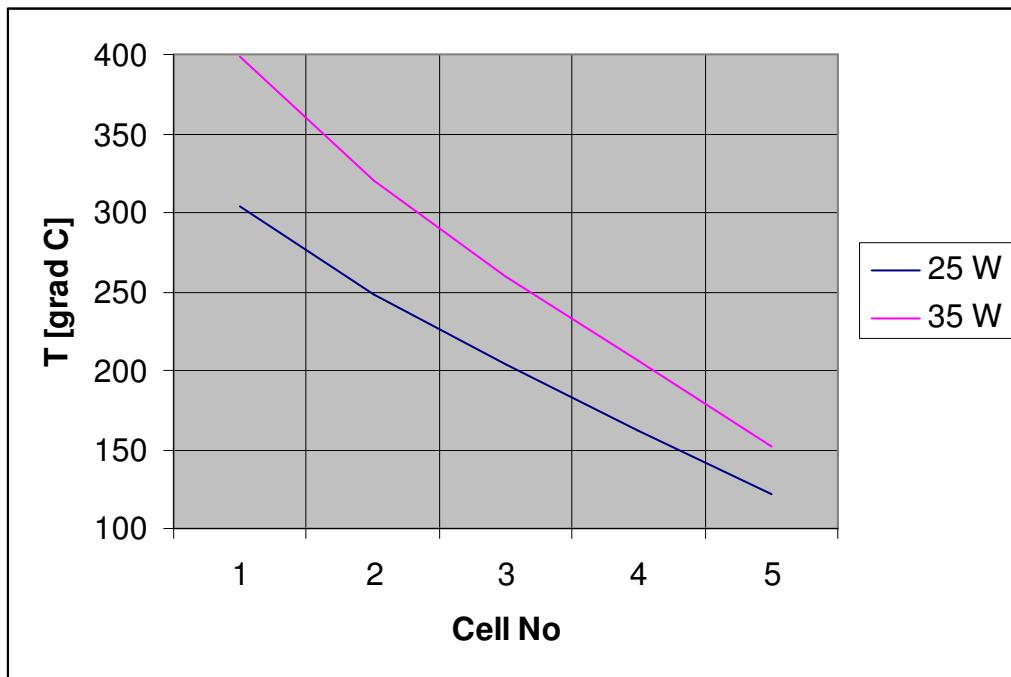


Figure 5: Temperaturgradienten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit. Eine Zelle entspricht 36 mm Abstand. Die Abweichung von einer Geraden hat seine Ursache in parasitären Wärmeverlusten, die in einer Simulation noch detailliert zu bestimmen sind.

Aufbau der Zellen und Verbesserungspotential

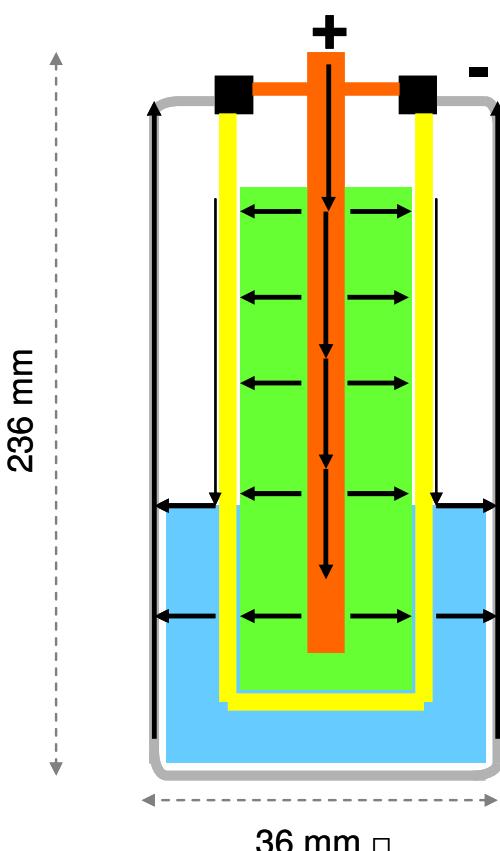
Es wird der Frage nachgegangen, welches Verbesserungspotential besteht bezüglich Reduktion des Innenwiderstandes für eine höhere Leistung und bezüglich Erhöhung des Energieinhaltes. Diese beiden Fragen müssen getrennt voneinander behandelt werden. Der Innerwiderstand setzt sich aus den einzelnen Widerstandsanteilen beim Durchgang des Stromes durch die Zelle zusammensetzt und ist damit von den beteiligten Materialien und Querschnitten und damit von der Konstruktion der Zelle abhängig, während der Energieinhalt wesentlich von der Chemie der Zelle bestimmt wird.

Innenwiderstand

In Figur 6 ist der Querschnitt einer Zelle als Prinzipbild gezeigt, mit den wesentlichen Stromwegen als Pfeile eingetragen. Es sollen die Anteile des Stromweges einzeln betrachtet werden, da deren Widerstandsanteile zu addieren sind, um den Gesamtwiderstand der Zelle zu berechnen. Der Einfluss der Temperatur wird nur qualitativ angegeben und für die Werte als mittlere Betriebstemperatur von 300°C angenommen. Der Stromweg wird von Plus nach Minus verfolgt:

1. Stromableiter der Kathode (rot in Figur 6)

Im Stromableiter wird der Strom aus der Kathode gesammelt, so dass die Stromstärke vom unteren Ende nach oben kontinuierlich von Null zum Gesamtstrom zunimmt. Eine lineare Stromverteilung angenommen wird daher die halbe Länge für die Berechnung angesetzt.



Der Stromableiter der Kathode besteht aus zwei Drähten aus Nickel, $\varnothing 4 \text{ mm}$, Länge 210 mm , $\rho_{300^{\circ}\text{C}} = 2,48 \cdot 10^{-7} \Omega\text{m}$. Damit ergibt sich für den Stromableiter ein Anteil am Gesamtwiderstand von $1 \text{ m}\Omega$.

Figur 6: Prinzipbild einer Zelle mit den Stromwegen als Pfeile eingetragen. Der Stromfluss ist als von + nach - definiert.

Abhängig vom Ladezustand: NEIN

Abhängigkeit von T : JA, $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

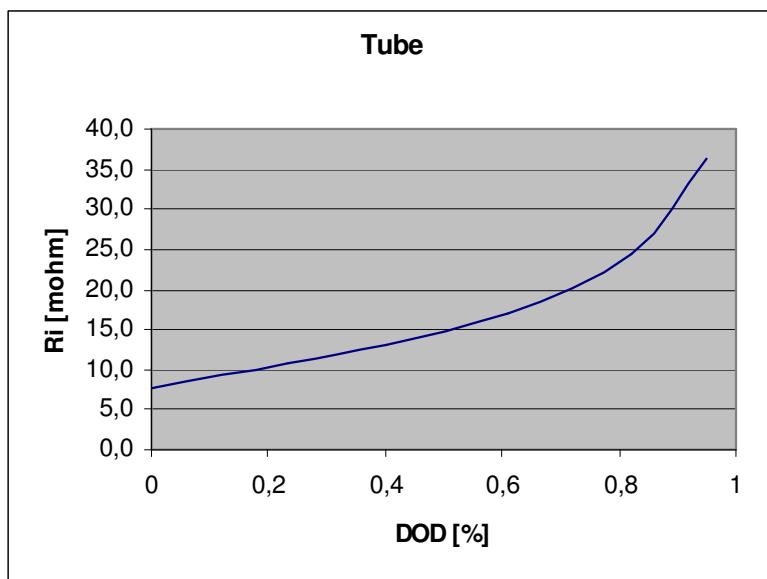
Höhere Temperatur bedeutet höheren Widerstand

2. Elektronen- und Natriumionenleitung in der Kathode, (grüner Bereich in Figur 6)

In der Kathode erfolgt die Elektronenleitung durch die nicht in Chlorid umgewandelten Nickelbrücken zwischen Stromableiter und Reaktionsort und die Na^+ -Ionenleitung durch das NaAlCl_4 in den Zwischenräumen. Der Reaktionsort wandert durch die Kathode, woraus sich in einer Modellrechnung der in Figur 7 dargestellte Widerstandsverlauf abschätzen lässt. Diese Rechnung ist mit Unsicherheiten behaftet, weil die Ionenleitfähigkeit von NaAlCl_4 nicht zuverlässig bekannt ist und weil die Nickelbrücken nicht konstant bleiben.

Abhängig vom Ladezustand: JA, siehe Figur 7

Abhängigkeit von T: JA, mit vorliegenden Daten nicht abschätzbar, Forschungsbedarf



Figur 7: Anteil der Kathode am Innenwiderstand als Funktion der Entladetiefe

3. Na^+ -Ionenleitung im Elektrolyten (gelb in Figur 6)

Der Reagenzglas förmige Elektrolyt aus β -Keramik hat eine Oberfläche von $A=2,56 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ und eine Dicke von durchschnittlich $d=1,4 \text{ mm}$ woraus sich mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_\beta=5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$ ein Beitrag zum Zellwiderstand von $2,7 \text{ m}\Omega$ ergibt. Dies ist ein 40% Beitrag bei niedrigen Entladetiefen und wird bei höheren Entladetiefen weniger im Verhältnis zum dominierenden Widerstandsanteil der Kathode. Allerdings kann durch Verbesserungen am Material ein Faktor 2 Verbesserung erzielt werden, wie dies durch NGK in Japan demonstriert wird.

Abhängig vom Ladezustand: NEIN

Abhängigkeit von T: JA, $\alpha = -5,5\% \text{ K}^{-1}$

Höhere Temperatur bedeutet niedrigerer Widerstand

4. Stromableiter der Anode (schwarz in Figur 6)

Der Stromableiter der Anode besteht aus den „shims“ und dem Zellgehäuse. Beide Komponenten sind aus Stahl gefertigt. Die dünne Na-Kapillarschicht zwischen β -Keramik und shims wird nicht berücksichtigt. Der Strom tragende Querschnitt der shims ist 80 mm^2 und die Strompfadlänge beträgt 5 mm , woraus sich mit einem spezifischen Widerstand von $15 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ der vernachlässigbare Beitrag von $0,01 \text{ m}\Omega$ ergibt.

Das Zellgehäuse mit einer Strom tragenden Querschnittsfläche von $43,2 \text{ mm}^2$ und der halben Zelllänge von $0,1 \text{ m}$ trägt mit $0,35 \text{ m}\Omega$ zum Gesamtwiderstand der Zelle bei.

Abhängig vom Ladezustand: sehr gering durch die variable Na Füllhöhe

Abhängigkeit von T: JA, sehr gering

5. Zusammenfassung der Widerstandsbeiträge

Komponente	Widerstandsbeitrag bei 80%DOD [mΩ]	Gewicht [g]	R _i Flachzelle 20 St. bipolar
Stromableiter Kathode	1	55	0,05
Kathode	24	370	2
β"-Keramik Elektrolyt	3	150	1,8
Stromableiter Anode	0,4	110	0,05
Total	28,4	685	3,9

Table 1: Beiträge der Zellkomponenten zum Innenwiderstand

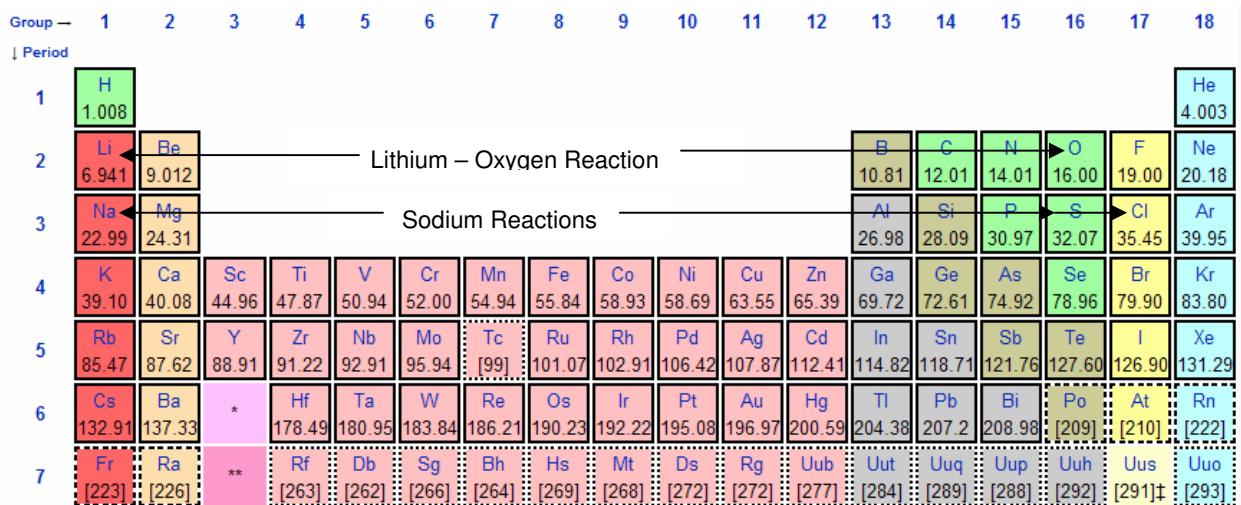
Folgende Schlussfolgerungen lassen sich hieraus ableiten:

- 95% des Widerstandes werden durch die Kathode und den Elektrolyten bestimmt. Hier liegen die Ansätze zu Verbesserungen, insbesondere weil die Transportmechanismen in der Kathode noch nicht hinreichend verstanden sind
- Auch der β"-Keramik Elektrolyt erfordert weitere Untersuchungen, um wirtschaftliche Wege zur Reduktion des Widerstandes zu finden und um die von der Stromdichte abhängige Alterung zu verstehen und die Grenzen auszuweiten
- Ein weiterer Weg zu Reduktion des Innenwiderstandes ist eine dünne Kathode, die jedoch eine flache Zellkonstruktion erfordert

Eine angestrebte spezifische Leistung von 500 W/kg würden bei gleichem Zellgewicht einen Innenwiderstand von 3,8 mΩ erfordern. Dies ist offensichtlich mit dieser jetzigen Zelle nicht möglich, so dass das Konzept einer flachen bipolar aufgebauten Zelle mit einem günstigeren Verhältnis von aktiver zu passiver Masse erarbeitet werden muss, um die Vorteile des chemischen Konzeptes besser nutzen zu können.

Spezifische Energie

Die spezifische Energie wird vor allem durch die in der reversiblen chemischen Reaktion umgesetzten Energie und das Gewicht der Reaktanten bestimmt. Dies bedeutet, dass diejenigen Elemente des Periodischen Systems der Elements am besten geeignet sind, die oben links und oben recht angeordnet sind wie in Figur 8 dargestellt.



Figur 8: Periodisches System der Element mit Reaktionspaaren

Zusätzlich muss es einen Elektrolyten geben, der in Anwesenheit der Reaktanden dauerhaft beständig ist. Außerdem müssen für eine Massenfertigung in breiter Anwendung des Batteriesystems die verwendeten Rohmaterialien uneingeschränkt und kostengünstig verfügbar sein. Hier hat das NaMCl₂-System deutliche Vorteile, wenn es gelingt, die in Tabelle 2 im Vergleich zu Li-Batterien dargestellte praktische spezifische Energie von 200 Wh/kg zu erreichen [6].

Table 2 Chemistry Data		unit	LiCoO ₂	LiFePO ₄	Na ₂ S ₅	NaNiCl ₂	Comments
Anode Material			Li	Li	Na	Na	
Anode Standard Potential	V		3,01	3,01	2,71	2,71	
Anode Mat. Spec. Energy	Wh/g		11,7		3,16		
Anode Material Cost	€/kg		35		0,53 ¹	0,12 ²	¹ metal, ² salt
Theoretical Specific Energy	Wh/kg	647	375	542	790	C included	
		1122	543			C not included	
Practical Specific Energy 25% of theoretical assumed	Wh/kg	162/280	94/136	136	198	C incl./not incl.	
Open Circuit Voltage	V	4,1	3,2	2,08	2,58		
Mol Weight	g	169,9	229,7	206,3	175,6	C included	
		97,9	157,8			C not included	
Abundance Earth	ppm	Li 17	Fe 56000	Na 23600	Ni 84		
		Co 25	P 1050	S 350	Cl 145		

Der Wert von 25% der theoretischen spezifischen Energie ist für eine reale Batterie bei der ausgereiften Technik der Bleibatterien erreicht.

Dieses Ziel von 200 Wh/kg für die Gesamtbatterie erfordert bei 85% Gewichtsanteil der Zellen für diese allein eine spezifische Energie von 235 Wh/kg. Die 86% entsprechen dem heute realisierten Wert. Bei Annahme der heutigen Kapazität von 38 Ah und OCV=2,58V ergibt sich ein maximal zulässiges Zellgewicht von 417 g. Bei 370 g Gewicht der Kathode allein verbliebe nur 47 g für den β -Keramik Elektrolyten und das Zellgehäuse. Dies ist nicht möglich. Dennoch ist die Situation nicht aussichtslos, wenn man bedenkt, dass nur etwa 20% des in der Kathode enthaltenen Nickels für die chemische Reaktion genutzt wird und der andere Teil im wesentlichen der elektronischen Leitfähigkeit innerhalb der Kathode dient. Könnte man nun diese elektronische Leitfähigkeit durch Additive im NaAlCl_4 Flüssig-Elektrolyten erreichen, wäre eine Reduktion des Kathodengewichtes um knapp 100 g möglich, so dass für den β -Keramik Elektrolyt und das Zellgehäuse 147 g zu Verfügung stünden. Dies erscheint durch eine bipolar aufgebaute Flachzelle durchaus möglich. Die Auslegung, Konstruktion und Erprobung einer solchen Flachzelle würde den Rahmen dieser Potential-Untersuchung bei weitem sprengen. Aber am Anfang stünde sicherlich die Untersuchung der Optionen für die Kathodenauslegung einschliesslich der Untersuchung der Transportmechanismen in der Kathode. Das Konzept besteht darin, die für den Na^+ -Ionentransport erforderliche Porosität gleichzeitig für den Elektronentransport zu verwenden. Entsprechende Messungen können an einer einfachen Anordnung in inerter Atmosphäre durchgeführt werden. Hier besteht wesentlicher erster Forschungsbedarf.

Schlussfolgerungen

Gegenüber dem heutigen Stand der Technik von NaNiCl_2 -Batterien (ZEBRA) besteht erhebliches Verbesserungspotential sowohl auf Batterieniveau als auch besonders auf Zellniveau. Wegen des erwiesenen hohen Sicherheitsniveaus dieses Batteriesystems und der uneingeschränkten Verfügbarkeit der Rohstoffe sollten entsprechende Forschungsanstrengungen zur Ausschöpfung dieses Potentials zeitnah in Angriff genommen werden. Dies gilt insbesondere wegen der grossen wirtschaftlichen Bedeutung elektrischer Energiespeicher und der zur Zeit noch führenden Position der Schweiz.

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Name
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
ρ	Ωm	Spezifischer Widerstand
α	K^{-1}	Temperaturkoeffizient des Widerstandes
A	m^2	Fläche
d	m	Wandstärke

Referenzen

- [1] www.fzsonick.com (2010)
- [2] C.-H. Dustmann: **Advances in ZEBRA batteries**, Journal of Power Sources 127 (2004) 85 – 92
- [3] C.-H. Dustmann, R.C. Galloway: **ZEBRA Battery – Material Cost, Availability and Recycling**, EVS-20, Nov.15–19 2003 Long Beach, California
- [4] A. van Zyl, C.-H. Dustmann: **Safety Aspects of ZEBRA High Energy Batteries**, evt95, Paris, p. 57, 1995
- [5] C.-H. Dustmann, A. Bito: **Safety of High Temperature Sodium Batteries**, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol 4. Amsterdam: Elsevier; 2009, pp. 324-333
- [6] C.-H. Dustmann: **Li or Na**, iamf, Genf 10.-13.3.2009