

Openbaar eindrapport Pureion project

TKI Urban Energy

30 oktober 2019



Titel

PUREION

Pure Silicon Li-ion

Programmalijn:

5..Energieregelsystemen en –diensten. Programmalijn 5c: verhogen flexibiliteit in het energiesysteem

Locatie(s) waar het project uitgevoerd wordt:

Leiden, Ulm (Duitsland), Münster (Duitsland), Eindhoven, Petten en Delft

Project samenvatting

Het Pureion project heeft tot doel het ontwikkelen van Li-ion batterij cellen met zeer hoge energiedichtheid op basis van de pure silicium anodes van LeydenJar Technologies en het inschatten van de impact van deze technologie op de kosten en flexibiliteit van het energiesysteem. Het consortium bestaat uit drie partijen: LeydenJar Technologies, een high tech venture die pure silicium anodes ontwikkeld op basis van een PECVD productiemethode, TNO (ECN is onderdeel geworden van TNO) en de Technische Universiteit Delft. Bij de aanvang van het project was de pure silicium anode succesvol getest in een prototype batterij cel. Doel was om de energiedichtheid van deze batterijcel significant te verbeteren in termen van energiedichtheid, levensduur (aantal malen laden en ontladen), laadsnelheid en grootte. In de batterij industrie wordt de energiedichtheid van batterijcellen jaarlijks met 2-3% verbeterd. De potentie van de pure silicium anodes, toegepast in een Li-ion batterij cel met NMC kathode materiaal is een verbetering van 50%. Een dergelijke stapverbetering heeft positieve consequenties voor de kosten en opslag van duurzame energie (naast andere applicaties) hetgeen onderzocht is door TNO. Bij aanvang van het project is het ontwikkeltraject in een vijftal werkpakketten onderverdeeld. De productie van pure silicium anodes vindt plaats op de High Tech Campus in Eindhoven, op basis van een prototype PECVD machine die bestemd was voor flexibele zonnelontwikkeling, maar toegepast is als anode productieplatform. Onder bepaalde procescondities groeit het silicium in de vorm van kolommen op het koperen substraat. Deze poreuze structuur biedt een mechanisch stabiele structuur tijdens het laden en ontladen van de anode, hetgeen nodig is omdat het silicium tijdens het laden zwelt. Zonder deze specifieke structuur zou de anode amper twee maal laden en ontladen overleven. Het project startte met enige vertraging omdat er een verbetering moest worden doorgevoerd in de productietechnologie om de homogeniteit en omvang van de anodes te verbeteren. Daarna heeft dit weer geleid tot een versnelling van het ontwikkeltraject omdat de voorspelbaarheid en reproduceerbaarheid van de anodes toenam en we meer materiaal konden produceren om meer proefcellen van te maken. We hebben in dat traject de oorspronkelijke structuur van de werkpakketten verlaten omdat bleek dat een aantal parallelle aspecten een direct verband met elkaar hielden. Zo hebben we in eerste instantie op gericht op het reduceren van de dikte van het koperfolie en op aanhechting op het koperfolie oppervlakte. Vervolgens zijn we ons gaan richten op het vergroten van de dikte van de siliciumlaag, zonder de oorspronkelijke structuur te verliezen. We toonden aan dat we ook dikkere lagen goed konden laden en ontladen, hetgeen een essentieel aspect is in het realiseren van voldoende capaciteit per cm^2 . Met een aanpassing van het laad en ontlad protocol en het optimaliseren van de laag, konden we ook dikkere lagen laden en ontladen op een hogere laadsnelheid (C/3). Een laadsnelheid van 1C staat op het programma voor het komend jaar. In de toepassing van de anode in een Li-ion batterijcel zijn we

combinaties aangegaan met NMC kathodemateriaal. NMC biedt de hoogste capaciteit van alle kathodematerialen en kan op die manier het beste bijdragen aan een hoge energiedichtheid op celniveau. We zijn begonnen met NMC 111 kathodemateriaal en hebben een steeds hogere capaciteit NMC kathode gebruikt (tot en met NMC 622). Op een dergelijk hoog niveau is het dunne koperfolie nog niet goed genoeg bestand tegen het zwellen en krimpen van het silicium, we hebben derhalve 1.000 Wh/l aangetoond, maar nog geen 1.200 Wh/l. De projectduur en -budget was niet voldoende om deze stabiliteit tijdig te verbeteren, dus dat staat op de rol voor de komende periode. Deze progressie van de anode technologie is door de batterij industrie positief beoordeeld. Het heeft geresulteerd in een aantal betaalde sampling programma's met batterijfabrikanten en OEM's die succesvol zijn afgerond. Het eerste commerciële project in een consortium met een batterijfabrikant en een OEM is gestart en er zijn meerdere vergelijkbare projecten in de pijplijn. Naast dit ontwikkeltraject is er parallel gewerkt aan de verbetering van de productiviteit van de PECVD machine en hebben met externe validatie geconcludeerd dat toepassing van deze verbetering kan leiden tot dezelfde kostprijs per kWh aan anode materiaal als dat gangbaar is in de traditionele (coating) productiemethode. In augustus 2019 is LeydenJar een demonstratiefabriek gestart om roll to roll productie van dubbelzijdige anodefolie aan te tonen. Dat vormt ook de basis voor toepassing van deze technologie in opslag van duurzame energie. Ook is LeydenJar op 1 oktober 2019 gestart met een eigen batterij laboratorium in Leiden om zelf knoop- en pouch cellen te maken en te testen. TNO heeft onderzocht welke vereisten er zijn voor gebruik van Li-ion batterij cellen in een aantal toepassingen van opslag van duurzame energie opslag. In het rapport "Overlap between sectoral needs and LeydenJar battery performance" concluderen Usmani en van Loo dat de anode technologie nog moet verbeteren in cycle life om toepasbaar te zijn in lokale opslag van duurzame energie, maar dat bij een stijgende energie consumptie en "pooling" van energie opslag op buurt- of kantoor niveau de technologie toepasbaar lijkt.

Project achtergrond

Lithium Ion batterij cellen worden gebruikt in tal van toepassingen. Naast levensduur en laadsnelheid is energie dichtheid een belangrijk aspect in de performance van een batterijcel. De eisen in gebruik van batterij cellen worden steeds hoger. Zo wil de gemiddelde consument langer gebruik maken van een smart phone voordat het weer opgeladen moet worden, wil een automobilist graag langer kunnen rijden op een akkulading en kan elektrisch vliegen alleen een realiteit worden als de batterijen een stuk lichter worden bij gelijkblijvende energie. Ook opslag van duurzame energie vergt een hogere energiedichtheid, bijvoorbeeld als men lokaal de opgewekte energie wil opslaan, maar beperkt is in gewicht of volume. Het knelpunt in het verbeteren van de energiedichtheid van Li-ion batterij cellen ligt in de kwaliteit van de anode. Huidige anodes zijn gemaakt van een koperen substraat met daarop een composiet van koolstof (grafiet). De theoretisch maximale capaciteit (gelegen in het aantal Lithium ionen dat grafiet kan binden) is reeds behaald en bedraagt ong. 350 mAh/g. Silicium biedt veel kansen als een beter anode materiaal omdat het veel meer Lithium ionen kan herbergen. Zo biedt het een theoretisch maximale capaciteit van 3.500 mAh/g (10 keer meer). Tijdens het lithiatieproces van het silicium, zet de legering van silicium en lithium echter fors uit, wel tot 300%. Dit leidt normaal gesproken tot een snelle breuk van het anodemateriaal, waarna het niet meer bruikbaar is. Als gevolg daarvan zijn er meerdere initiatieven in de batterij industrie om silicium in poedervorm toe te voegen aan het grafiet om daarmee de energiedichtheid te vergroten. Het maximale percentage daarvan is op dit moment zo'n 5% en kan naar verwachting niet meer dan 20% bedragen in een coating benadering. LeydenJar's anode bestaat voor 100% uit silicium en wordt in een poreuze structuur gerealiseerd in een ander type productieproces, PECVD. Toepassing van pure silicium anode biedt in potentie een grote stapverbetering in de energiedichtheid van Li-ion batterij cellen die niet met het gangbare coatingproces gerealiseerd kan worden.

Project doelstelling

In het Pureion project werken TNO, Technische Universiteit Delft en LeydenJar Technologies samen om prototype li-ion batterijcellen te ontwikkelen met een energiedichtheid tot 1.200 Wh/l, een laadsnelheid tot 1C en een levensduur tot 500 cycles. Daarnaast is een projectdoelstelling om grotere capaciteit cellen te ontwikkelen en te onderzoeken wat de impact is van de verbeterde Li-ion technologie op de kosten en flexibiliteit van het energiesysteem.

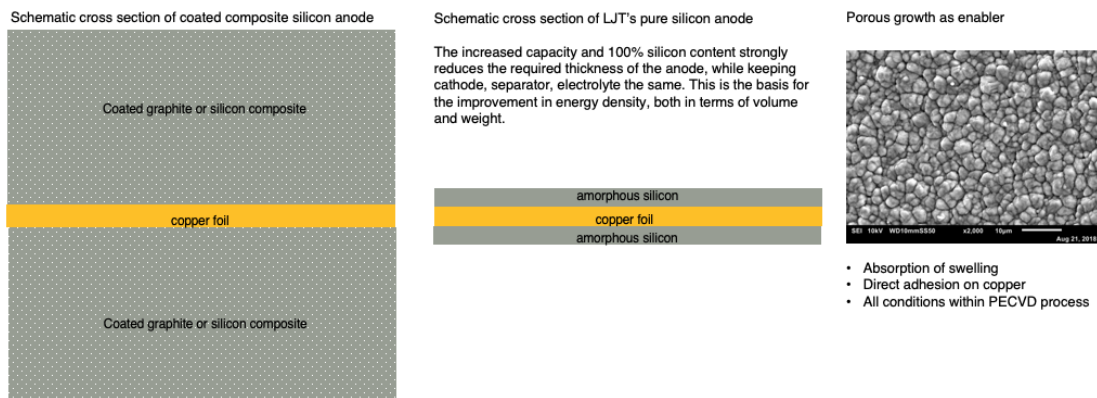
Project werkplan

Het project was opgedeeld in een vijftal werkpakketten, een viertal pakketten gericht op de technologie ontwikkeling en een vijfde gericht op een marktstudie. Het consortium van TNO, TU Delft en LeydenJar Technologies werkte nauw samen met twee wekelijkse conference calls om de

progressie te leiden. Daarbij sloten ook een aantal andere internationale experts aan die LeydenJar Technologies direct inhuurde. Er is afgeweken van de oorspronkelijk werkpakkettenstructuur omdat een groot aantal aspecten in samenhang moesten worden ontwikkeld en in sommige gevallen complexer bleken te zijn dan initieel gedacht.

Project resultaten, knelpunten en perspectief voor toepassing

De basis voor een Li-ion batterij cel met een hoge energie dichtheid is dat er een hoge capaciteit moet kunnen worden opgeslagen in een beperkte omvang (volume) of beperkt gewicht. In dit project is met name gewerkt aan het verbeteren van de energiedichtheid in volume in termen van Wh/l. Hoe dunner de elektrode (anode of kathode) bij een hoge capaciteit, hoe meer van dergelijke stacks in een batterij cel gecombineerd kunnen worden en dus tot een hogere energie dichtheid kunnen leiden. In het project is de anode verbeterd om tot een energie dichtheid te komen van 1.000 Wh/l, gebaseerd op een anode met een belading van 3,7 mAh/cm². De dikte van deze anode is zeer beperkt op basis van een koperen substraat met een dikte van 9 micron en een silicium laag van 13 micron. Dit is significant dunner dan een traditionele anode met koperensubstraatdikte van 10 micron en een actieve laag van grafiet van ongeveer 80 micron. De energiedichtheid van 1.000 Wh/l is nog niet definitief vastgesteld omdat er nog verbeteringen moeten worden doorgevoerd in de sterkte van de koperen substraat. De behaalde energiedichtheid van 1.000 Wh/l is reeds boven de verwachting in de markt ten aanzien van de ontwikkeling van de energiedichtheid in pouch cellen. De laadsnelheid van de Li-ion cellen met pure silicium anodes is standaard bepaald op C/3 (drie uur laden en drie uur ontladen). Dat past binnen de vereisten van een groot aantal toepassingen, maar niet in toepassingen waar een hoge laadsnelheid vereist is zoals powertools. In het vervolg op dit project zal de laadsnelheid verder worden verbeterd met een doelstelling van 1C.



Figuur 1. Dunnere anodes met hoge capaciteit als uitgangspunt voor Li-ion batterij cellen met hoge energie dichtheid

Door de hoge reactiviteit van het silicium met het elektrolyt, wordt bij het eerste gebruik van de batterij een laag gemaakt ("SEI") op de anode waarbij lithium ionen van de kathode verloren gaan. Het verlies daarvan is in dit project teruggebracht tot 350 mAh/g, hetgeen voldoende is voor het halen van een energiedichtheid van 1.000 Wh/l. De pure silicium anodes zijn gecombineerd in de cel met kathodes van een toenemende capaciteit (NMC111 en NMC622). Er is gewerkt aan de juiste balans van kathodes en anode. De efficiency van de cellen is verbeterd met een coulombic efficiency boven de 99,5%. Dit is een goede maatstaf voor de levensduur van de batterij in termen van aantal laad en ontlad cycli. Grotere cellen zijn aangetoond, waarbij meerdere lagen van kathode-elektrolyt-anode (twee) gecombineerd werden. Dit biedt potentie voor grotere capaciteitscellen, maar vereist eerst een verdere optimalisatie van de mechanische stabiliteit van het koperfolie.

De studie naar toepassing van deze verbeterde Li-ion technologie heeft geconcludeerd dat de cycle life nog verder ontwikkeld moet worden om toepasbaar te zijn voor lokale opslag van duurzame energie. In geval van verhoogde energieconsumptie en mogelijk bij "pooling" van opslag in buurtbatterijen is er reeds een applicatie voorhanden.

Bijdrage van het project aan de doelstelling van de regeling

In het projectvoorstel van Pureion is vermeld dat het project bijdraagt aan de doelstelling van programmalijn 5 doordat de waarde van decentraal opgewekte elektriciteit helpt verhogen. Het project

Pureion verlaagt potentieel de kosten per kWh opslagcapaciteit van Li-ion batterijen en maakt de toepassing ervan voor diverse use cases van opslag goedkoper onder de aannahme van vergroting van de cycle life en schaalgrootte van de batterij.

In parallel aan de activiteiten binnen dit Pureion project, heeft LeydenJar de productiviteit van de PECVD tool verhoogd. In samenwerking met batterij consultancy P3 Group is een kostenbenchmark opgesteld voor anode productie. Op basis van grootschalige productie (5 GWh omvang) zijn de kosten van anodeproductie ingeschat op € 22 per kWh. LeydenJar verwacht op basis van de door haar aangetoonde versnelling van de productiviteit van de PECVD machine en schaalvoordelen dat zij minstens tegen dezelfde kostenvoet moet kunnen produceren. De komende demonstratiefabriek in Eindhoven is daar een belangrijke stap in. Dat rechtvaardigt de gedachte dat een verhoging van de energiedichtheid met 50% bij gelijkblijvende kostenreductie een significante kostenbesparing impliceert voor opslag van duurzame energie met Li-ion batterij cellen.

Spin off binnen en buiten de sector

- Neutron depth profiling: methode geschikt gemaakt door TU Delft voor verder academisch onderzoek en analyses voor de batterij industrie
- Andere marktsegmenten: eerste toepassing in e-flight met een Europese OEM en batterij fabrikant
- Nader onderzoek naar buurtbatterij met Recoy
- Andere toepassing van poreus silicium technologie voor absorptie van CO² door TNO
- Verhogen van kennis en kunde van Li-ion batterij cell chemistry en internationale expert netwerken door TU Delft

Overzicht van openbare publicaties over het project en waar deze te vinden of te verkrijgen zijn

- IDTechEx Show, Berlijn, 10 april 2019, Pure Silicon Anodes For High Energy Density Li-ion: Morphology And Production Tool, LeydenJar Technologies
Read more at: <https://www.idtechex.com/europe2019/show/en/speakers/13546/pure-silicon-anodes-for-high-energy-density-li-ion-morphology-and-production-tool>
- IDTechEx Show, Santa Clara, 14 november 2018, Pure Silicon Anodes For High Energy Density Li-ion: Morphology And Production Tool, LeydenJar Technologies
Read more at: <https://www.idtechex.com/usa2019/show/en/speakers/12331/pure-silicon-anodes-for-high-energy-density-li-ion-morphology-and-production-tool>
- Korea Interbattery Conference, Seoul, 10 oktober 2018, "Boosting battery energy with pure silicon anodes, LeydenJar Technologies" http://interbattery.or.kr/en/wp-content/uploads/sites/2/2019/03/InterBattery2018ShowAnalysis_ENG.pdf
- Graz Batterie days (TU Delft / Klaus Brandt)

Contactpersonen

LeydenJar Technologies: Christian Rood, cr@leyden-jar.com +31633979489

TNO: Wim Soppe, wim.soppe@tno.com

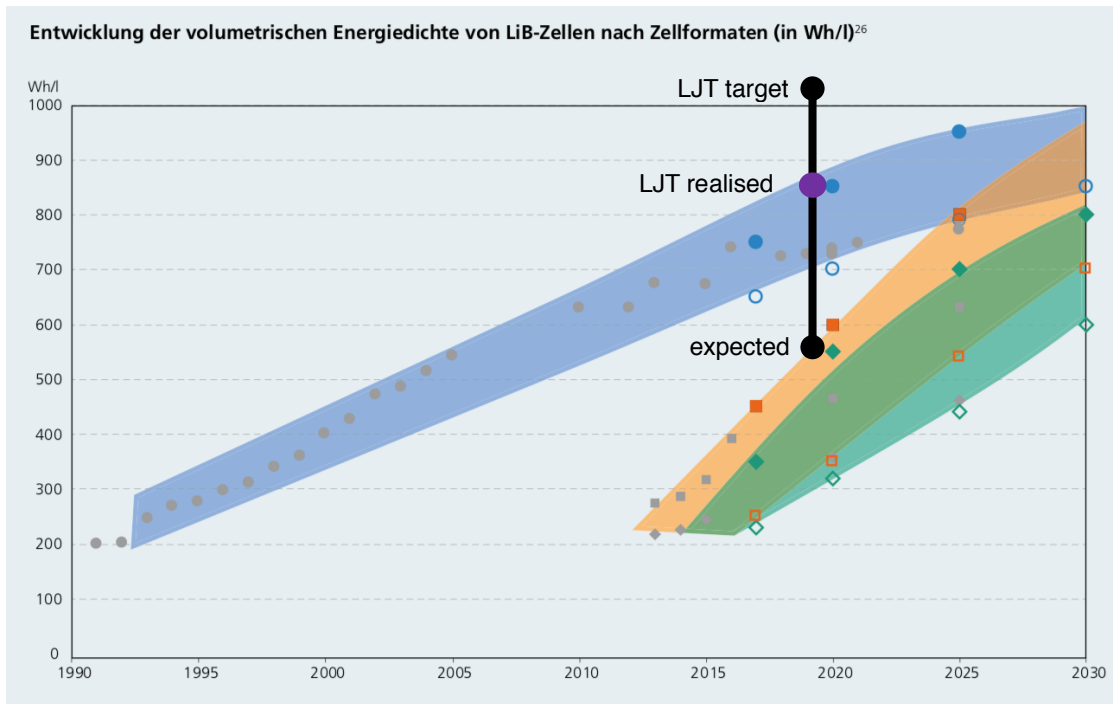
TU Delft: Frans Ooms, f.g.b.ooms@tudelft.nl

Subsidie

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.

Project conclusies

Het belangrijkste resultaat is het aantonen van een Li-ion batterij pouch cel met een dubbelzijdige anode en aan weerszijde enkelzijdige kathodes met een energiedichtheid van 1.000 Wh/l. Dit is de basis voor grotere pouch cellen met een herhaling van bovenstaande combinatie ("stack"). In de gezaghebbende batterij roadmap van Fraunhofer wordt de verwachte ontwikkeling van de energiedichtheid op celniveau weergegeven. De energiedichtheid op celniveau is typisch 85% van de energiedichtheid op stackniveau in verband met de verpakking en getolereerde ruimte in de cel als geheel. De door ons aangetoonde 1.000 Wh/l (850 Wh/l op celniveau) bevindt zich boven de verwachting van de industrie voor pouch cellen (het oranje gebied). Bij het behalen van ons lange termijn doel van 1.200 Wh/l op stack level zullen we verwachtingen in alle celtypes ruim overtreffen.



Figuur 2. Battery roadmap van Fraunhofer (2017) met verwachte ontwikkeling van energie dichtheid per type format cell.

Naast de energiedichtheid is in dit project gewerkt aan de laadsnelheid en de levensduur van de cel gemeten in het aantal keren laden en ontladen waarbij een minimale resterende capaciteit van 80% moet zijn bereikt. Elektrolyt ontwikkeling heeft tot goede resultaten geleid, waarbij de eerste commerciële toepassing nu in bereik zijn en er voldoende grond is om een nog hogere efficiency te halen waardoor ook andere toepassingen zoals consumenten elektronica, elektrisch rijden en opslag van duurzame energie in bereik zijn. De resultaten uit dit project hebben er mede toe geleid dat LeydenJar Technologies een subsidie heeft gekregen van de Europese Unie ter grootte van € 2,2 mln voor de verdere doorontwikkeling van de anode en batterij technologie en het realiseren van een demonstratiefabriek om productie van anodefolie in Eindhoven te demonstreren. Ook zijn de eerste commerciële projecten gestart met batterijfabrikanten en OEM's in de automobielsector. De doorontwikkeling van de pure silicium anode technologie biedt daarmee ook kansen voor de opslag van duurzame energie. In 2019 behaalde TNO met LeydenJar de tweede prijs voor de Innovation Award van EARTO (European Association of Research and Technology Organisations, koepelorganisatie van 350 kennisinstituten in Europa, zoals TNO).