



FVEE Workshop
Ulm, 18./19.01.2010

Aktuelle Entwicklungstrends für Batterien und Supercaps

Mario Wachtler, Peter Axmann und Margret Wohlfahrt-Mehrens
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW)
Baden-Württemberg

Anforderungen an Fahrzeugbatterien und Entwicklungsbedarf

Entwicklungspotenziale für Lithium-Ionenbatterien

Alternative Systeme

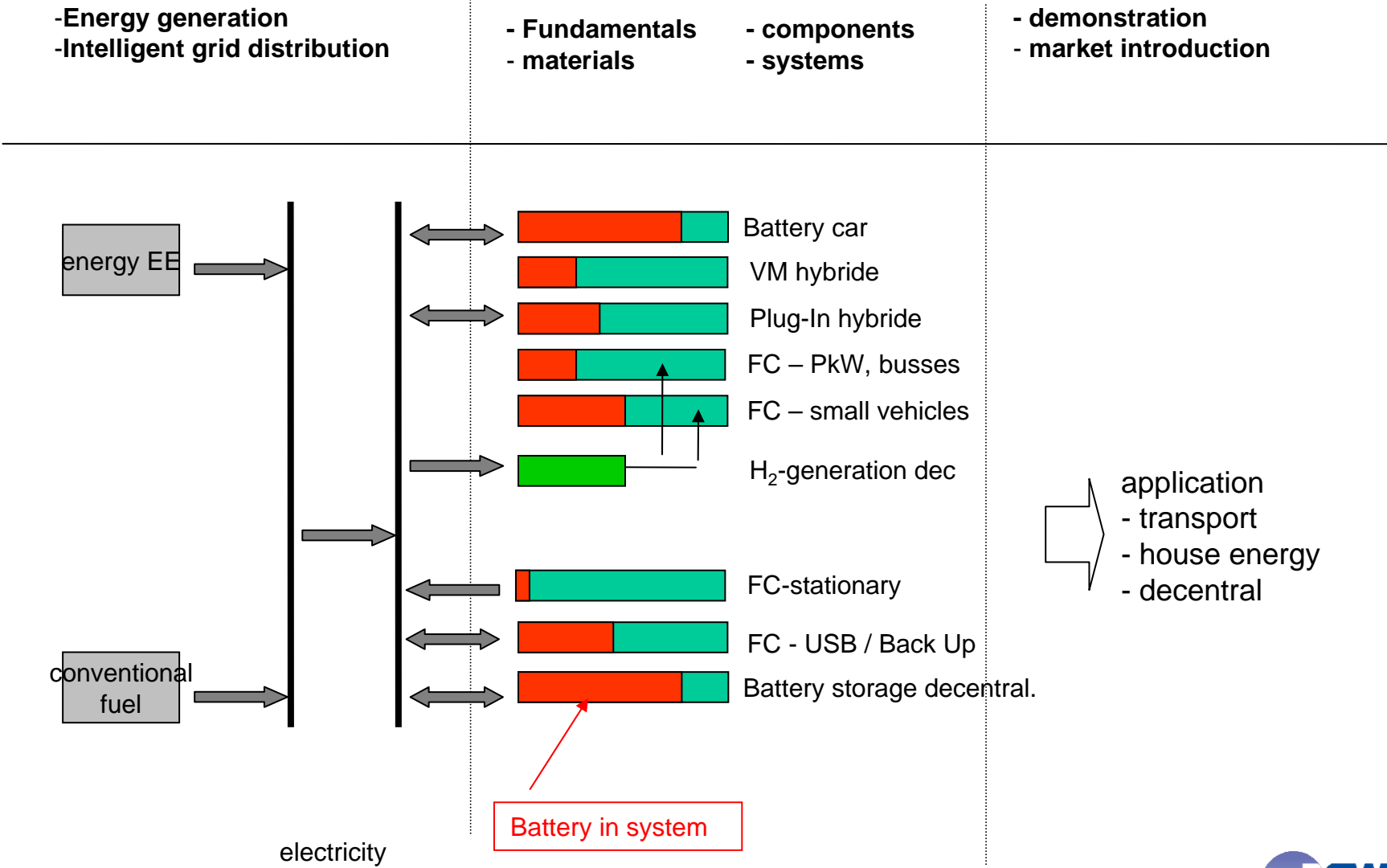
Neue Energiespeichersysteme - Motivation

- shortage of fossil fuels, increasing costs
 - Increasing mobility
 - Renewable energy sources necessary ecological and economic reasons
 - Intermediate storage of renewable energies
 - reduction CO₂ emission
-
- Electricity – universal and available energy carrier
 - Transport and distribution of electricity not critical
 - Conversion in mechanical energy with high efficiency



Electric energy storage key technology for the future

Energiespeicher – Schlüsseltechnologie für neue Antriebe



Anforderungen an HEV und EV-Batterien

Energy density

consumer: < 50 Wh
 hybride: 1-2 kWh
 plug-in HEV: 6 – 10 kWh
 traction : > 30 kWh

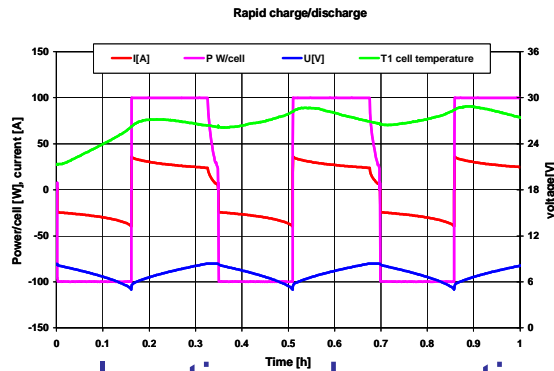


Safety



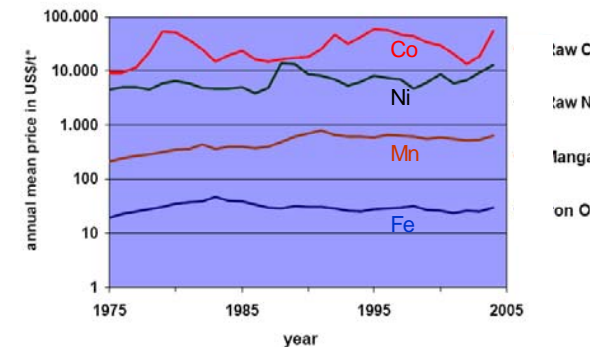
Life time

Power density

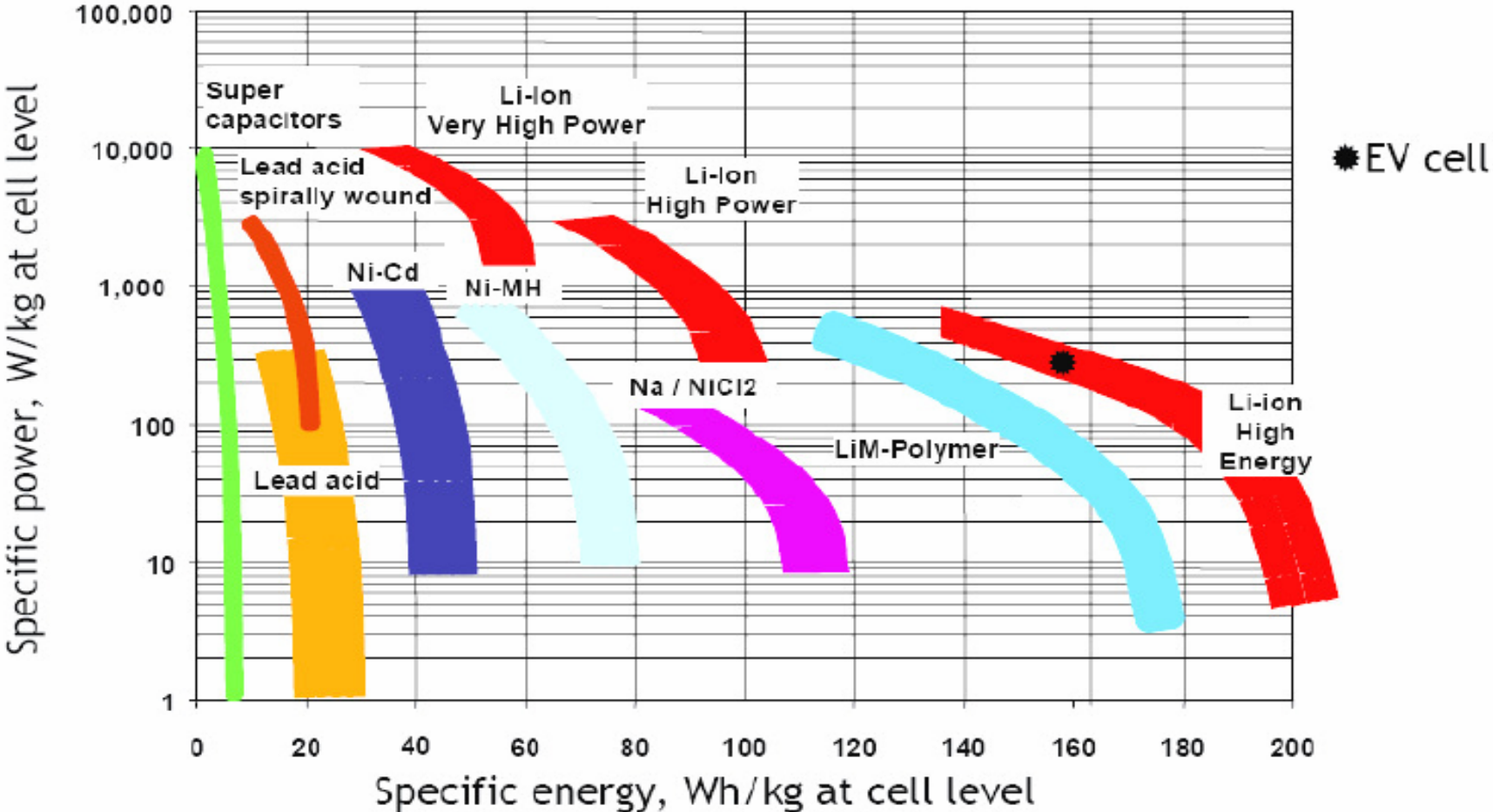


acceleration, charge time

costs



Vergleich wiederaufladbarer Energiespeichersysteme



Lithium-Ionen-Batterien: hohe Leistungen und hohe Energiedichten



Speichersysteme in Fahrzeugen

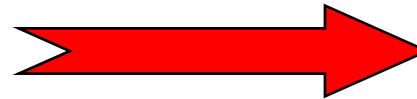
Die wichtigsten Anforderungen

- **(H)EV Antriebsbatterie**
 - Sehr hohe Leistungen
 - Lange Lebensdauer im zyklischen Betrieb
 - Geringes Gewicht / Volumen
- **Starterbatterie**
 - Hohe Leistung (Kaltstart!)
 - Mindestenergie erforderlich
 - Geringe Kosten
- **Back Up Systeme**
 - Sehr hohe Zuverlässigkeit
 - Diagnosefähigkeit
 - Geringe Selbstentladung

NiMH, Li-Ionen



Bleibatterien (Li-Ionen?)



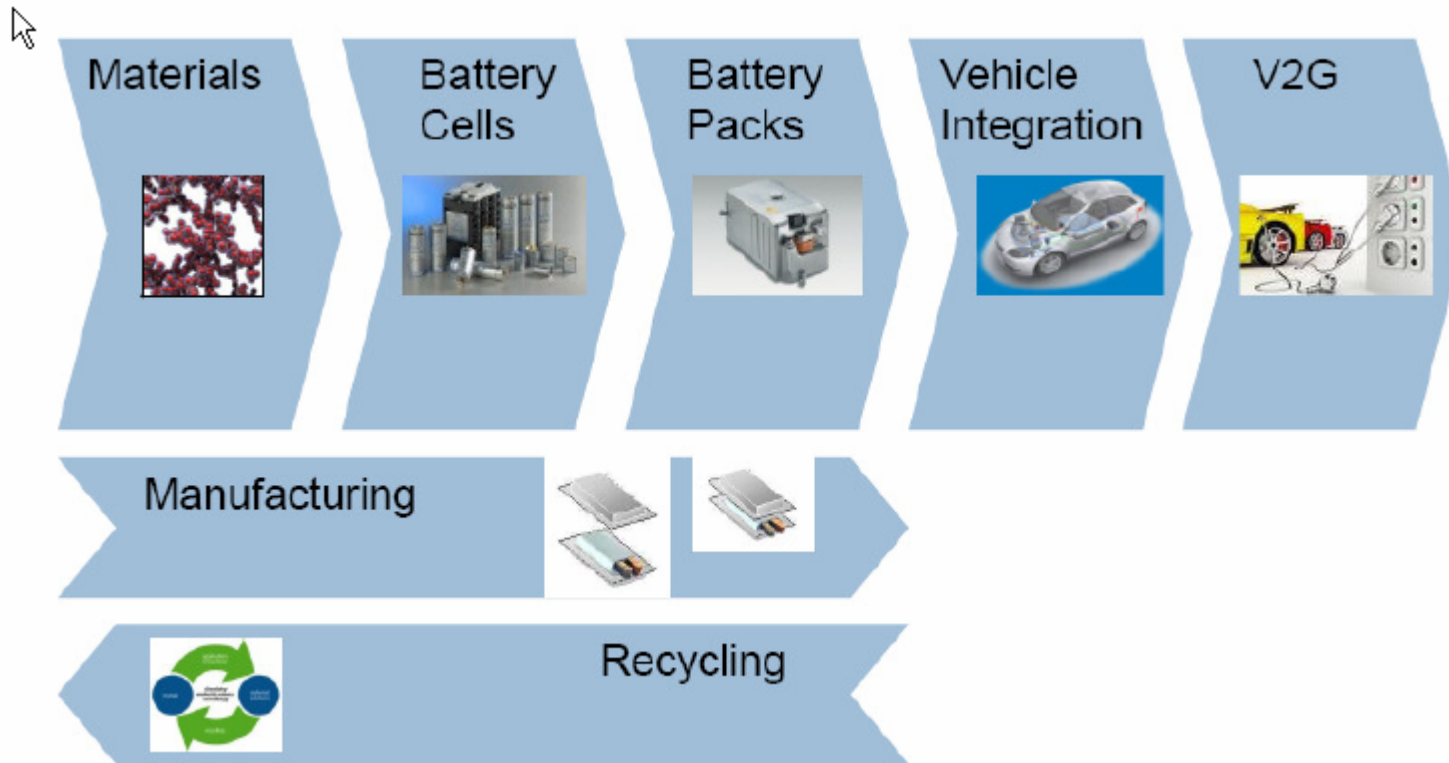
Blei?, Li-Ionen?

Doppelschichtkondensator?



Welche Technologien sind geeignet?

Technologiekette Fahrzeugbatterien



DOE Vehicle technology program

Long term research and development programmes

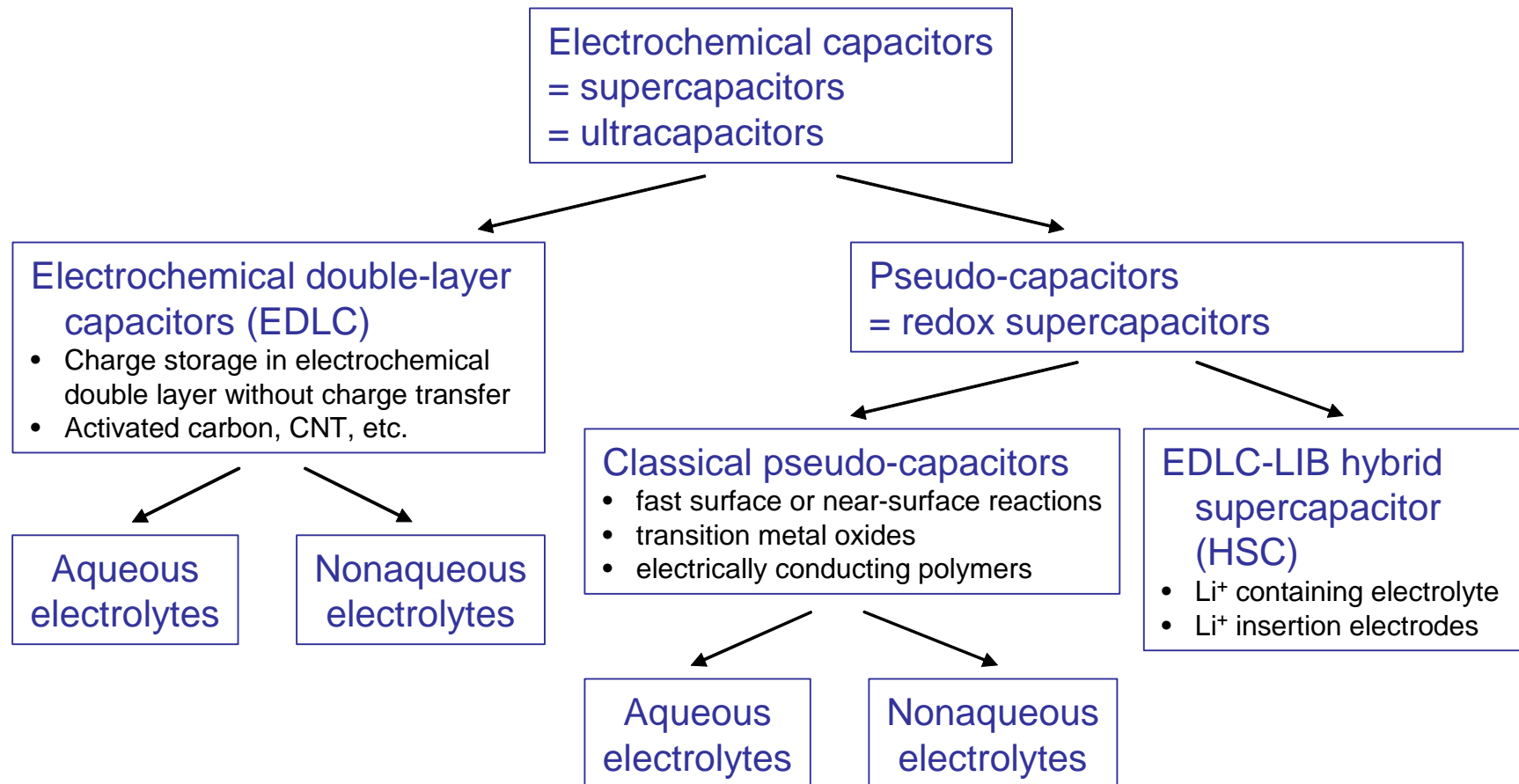
Cost – The current cost of Li-based batteries (the most promising chemistry) is approximately **a factor of three-five too high** on a kWh basis. The main cost drivers being addressed are the high cost of raw materials and materials processing, the cost of cell and module packaging, and manufacturing costs.

Performance – The performance barriers include the need for much **higher energy densities** to meet the volume/weight requirements, especially for the 40 mile system, and to reduce the number of cells in the battery (thus reducing system cost).

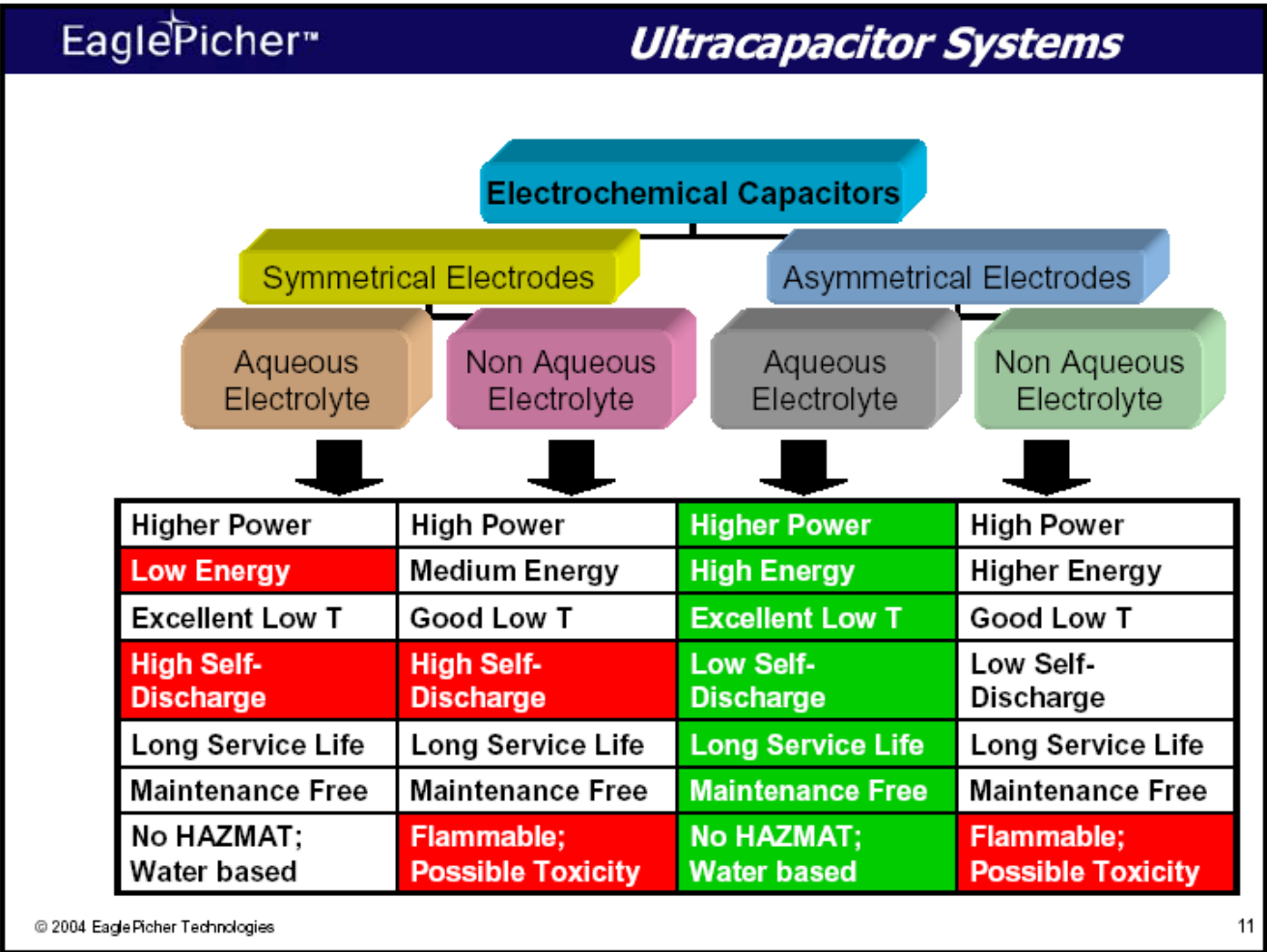
Abuse Tolerance – Many **Li batteries** are **not intrinsically tolerant to abusive conditions** such as a short circuit (including an internal short circuit), overcharge, over-discharge, crush, or exposure to fire and/or other high temperature environments. The use of Li chemistry in these larger (energy) batteries increases the urgency to address these issues.

Life – The ability to attain **a 15-year life, or 300,000 HEV cycles, or 5,000 EV cycles** are **unproven** and are anticipated to be difficult. Specifically, the impact of combined EV/HEV cycling on battery life is unknown and extended time at high state of charge (SOC) is predicted to limit battery life

Concepts for supercapacitors



Supercapacitor classification and performance

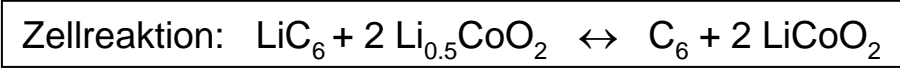
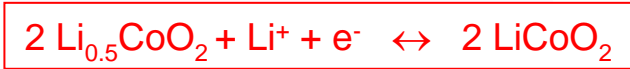
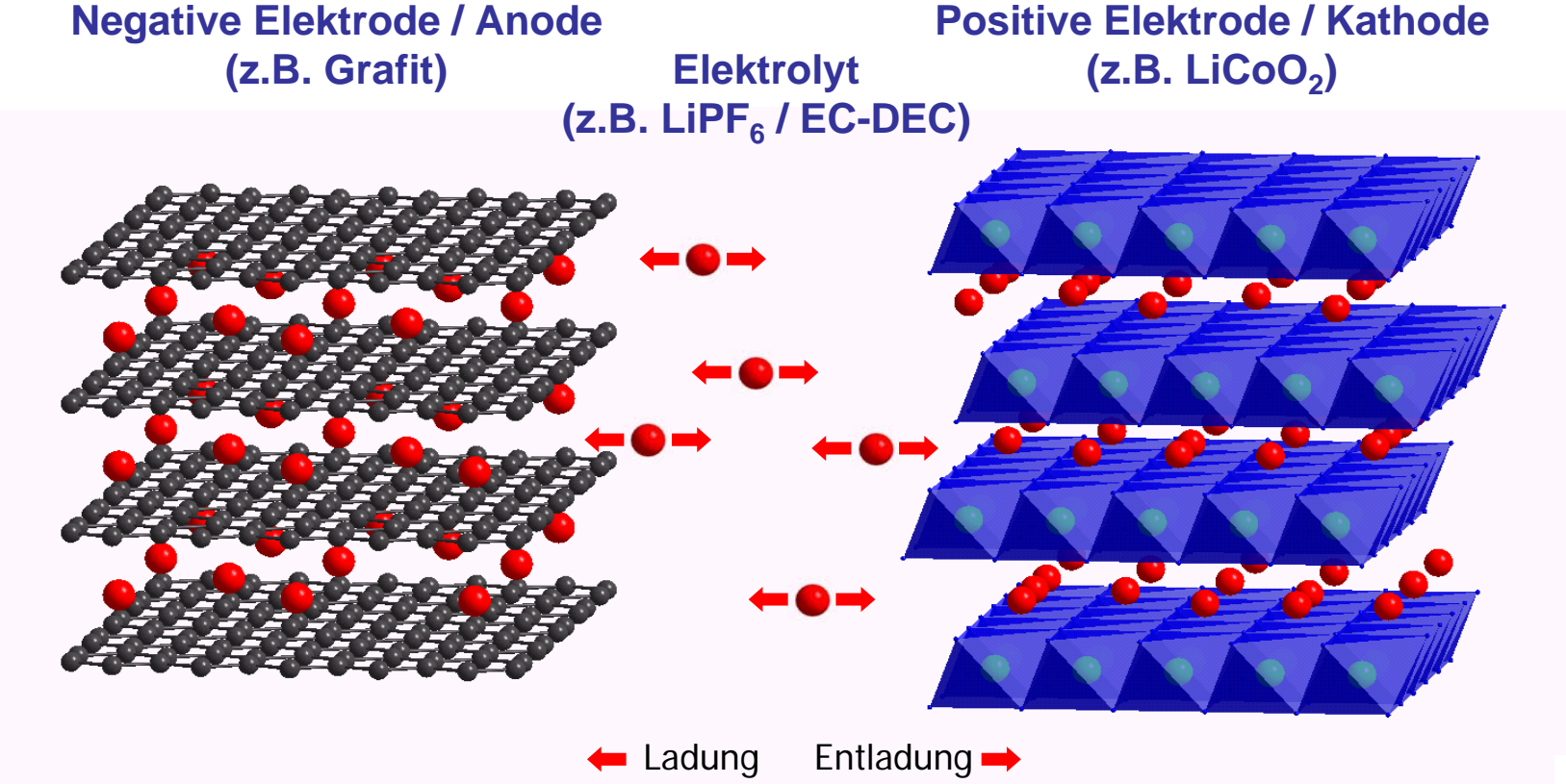


Anforderungen an Fahrzeugbatterien und Entwicklungsbedarf

Entwicklungspotenziale für Lithium-Ionenbatterien

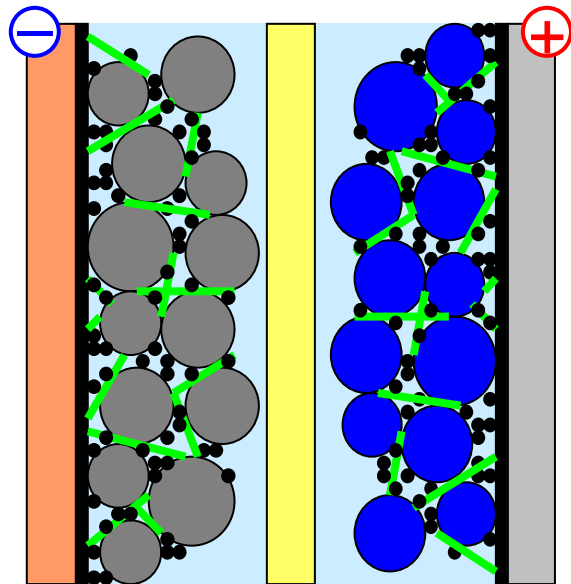
Alternative Systeme

Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie



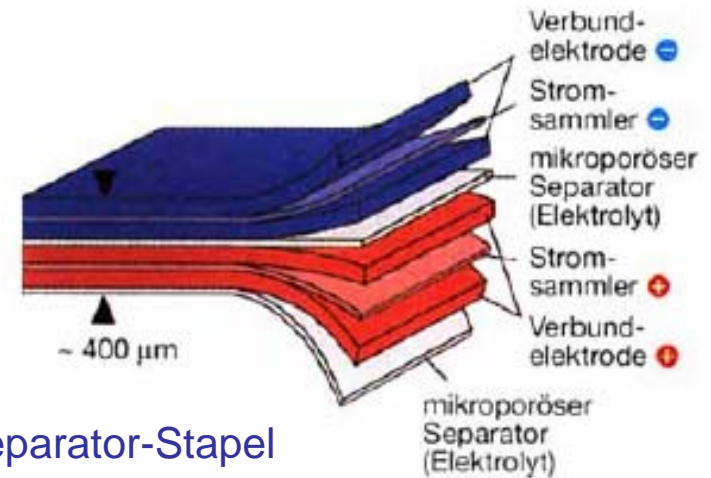
Technologie der LIB

Vorwiegend: Dünnschicht-Technologie



- Elektrolytlösung
- Separator oder Polymerelektrolyt
- Stromableiter (-)
- Stromableiter (+)
- Evt. Stromableiterbeschichtungen (-+)
- Polymerbinder (-+)
- Leitfähige Additive (-+)
- Aktivmaterial (-)
- Aktivmaterial (+)

Einseitig oder doppelseitig beschichtete Elektrodenbänder



Elektroden/Separator-Stapel

Quelle: M. Winter, J.O. Besenhard; *Chemie in unserer Zeit* 33 (1999), 320.

Bautypen von Li-Ionen-Zellen

Rundzellen



Quelle: Saft

Prismatische Zellen

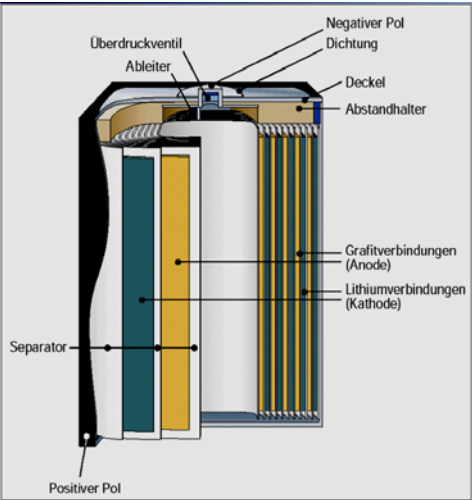


Quelle: Lithium Energy Japan

Coffee-Bag-Zellen

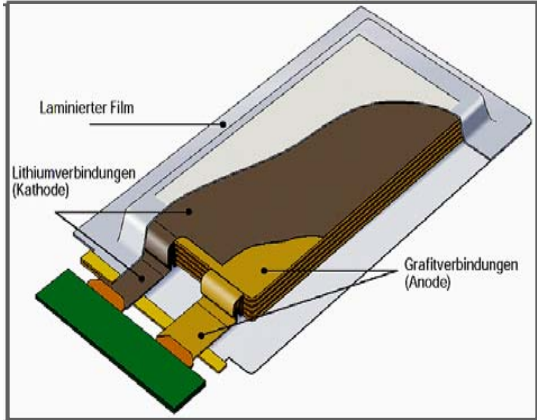


Quelle: AESC



Quelle: Varta

- Wickelelektrode
- Stapeltechnologie



Quelle: Varta

Zell-Typen der verschiedenen LIB-Hersteller

Hersteller	Typ	Kathode	Anode	Elektrolyt
Toyota	Metall, elliptisch, gewickelt	NCA	Grafit	flüssig
Panasonic	Metall, elliptisch, gewickelt	NMC	Am. Kohlenstoff	flüssig
JCS (Johnson Controls & SAFT)	Metall, zylindrisch, gewickelt	NCA	Grafit	flüssig
Hitachi *	Metall, zyl./ell., gewickelt	LMO / NMC	Hard Carbon	flüssig
AESC (Nissan & NEC)	Pouch, prismatisch, gestapelt	LMO / NCA	Hard Carbon	flüssig
Sanyo *	Metall, zylindrisch, gewickelt	NMC / LMO	Grafit	flüssig
GS Yuasa *	Metall, elliptisch, gewickelt	LMO / NMC	Hard Carbon	flüssig
A123	Metall/Pouch, zyl., gewickelt	LFP	Grafit	flüssig
LG Chem	Pouch, prismatisch, gestapelt	LMO	Am. Kohlenstoff	Gel
Samsung *	Metall, zylindrisch, gewickelt	NMC / LMO	Grafit	flüssig
SK	Pouch, prismatisch, gewickelt	LMO	Grafit	flüssig
Toshiba & EnerDel	Pouch/Metall, prism., gewickelt	LMO	LTO	flüssig
AltairNano	Pouch, prismatisch, gestapelt	LMO	LTO	flüssig
Li-Tec (Evonik & Daimler)	Pouch, prismatisch, gestapelt	NMC	Grafit / Hard Carbon	flüssig
Gaia	Metall, zylindrisch, gewickelt	NCA / LFP	Grafit	flüssig
Leclanché Lithium	Pouch, prismatisch, gestapelt	verschiedene	Grafit / LTO	flüssig

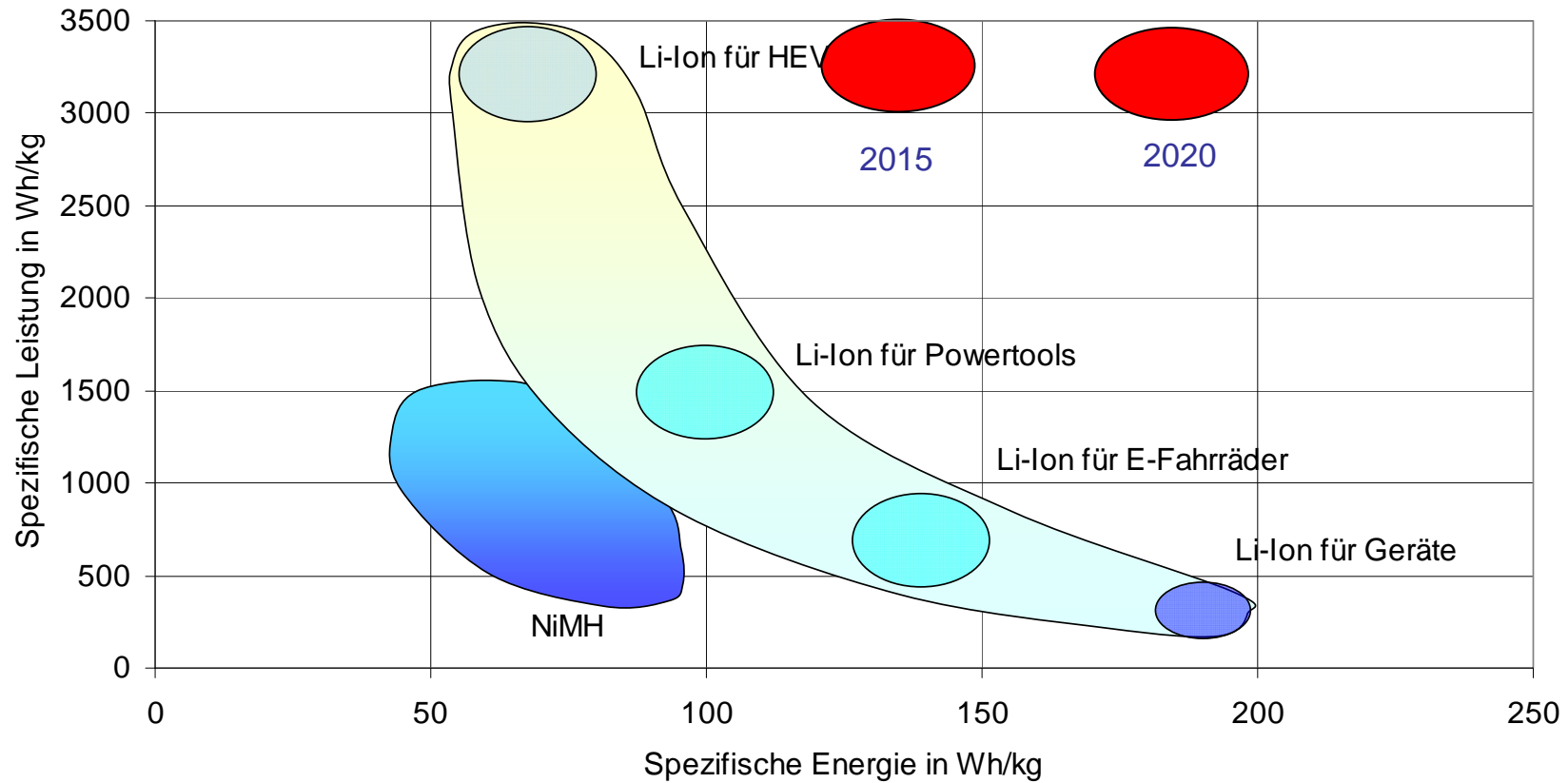
Quelle: M. Anderman: Tutorial E: Value Proposition Analysis for Lithium-Ion Batteries; Advanced Automotive Batteries Conference, 2009
 Ergänzt um Angaben zu deutschen LIB-Herstellern

* Daten unbestätigt



Lithium-Ionen-Batterien

Leistungs- und Energiedaten praktischer Zellen



Maximal zulässiger Entladestrom bei Hochenergietypen : typisch: 2C Rate
 Maximal zulässiger Entladestrom bei Hochleistungstypen: 10 – 40 C Rate

Leistung vs. Energie

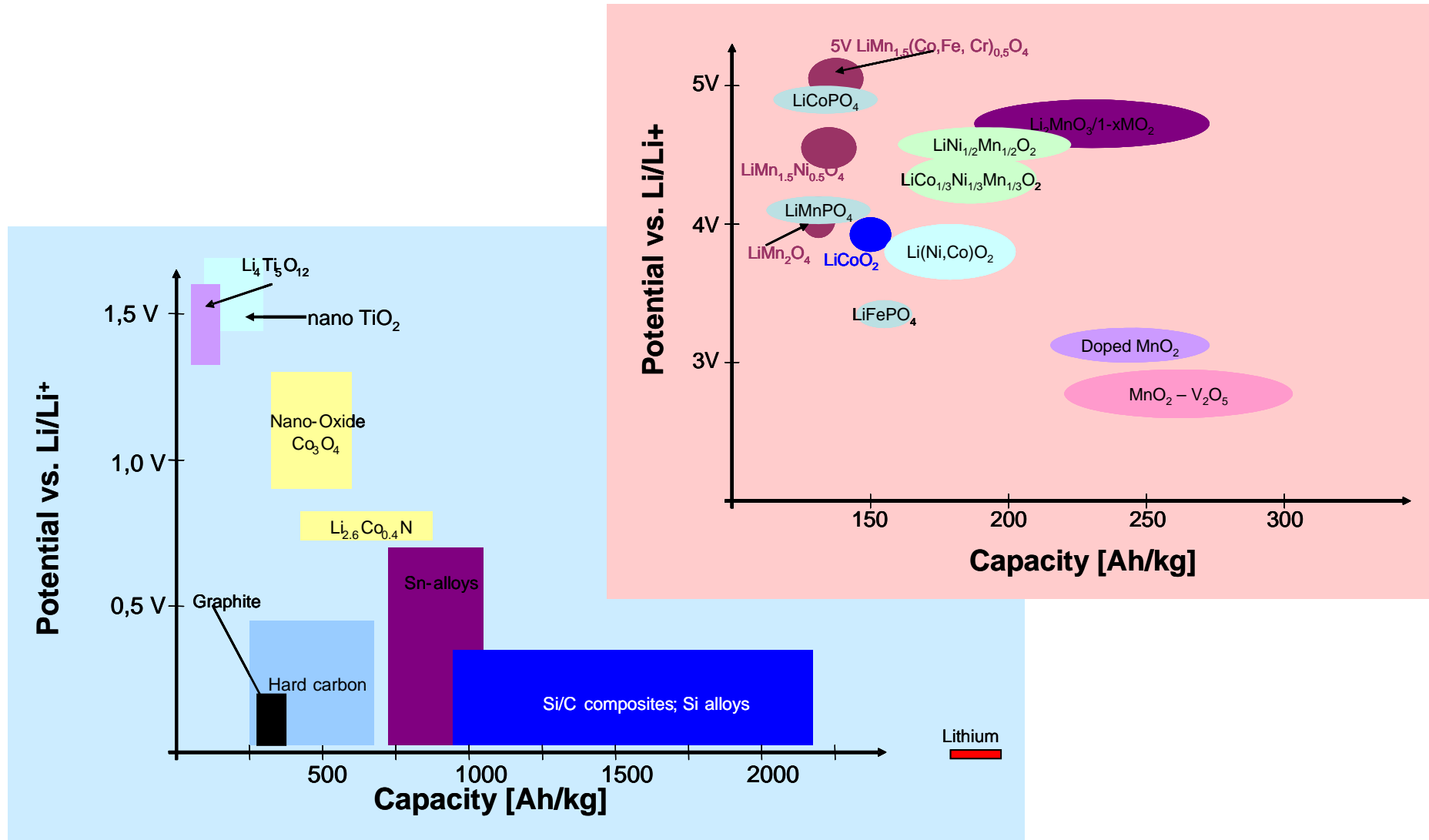
Optimierung hinsichtlich Leistung

- Hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten
- Vermeidung von langen Diffusionswegen (möglichst geringe Dicke von Separator und Aktivmasseschichten)
- Gute Perkolation, Partikel-Partikelkontakt, hoher Anteil Leitzusätze
- Kurze Wege zum Ableiter
- Verwendung Elektrodenreaktionen mit hoher Kinetik

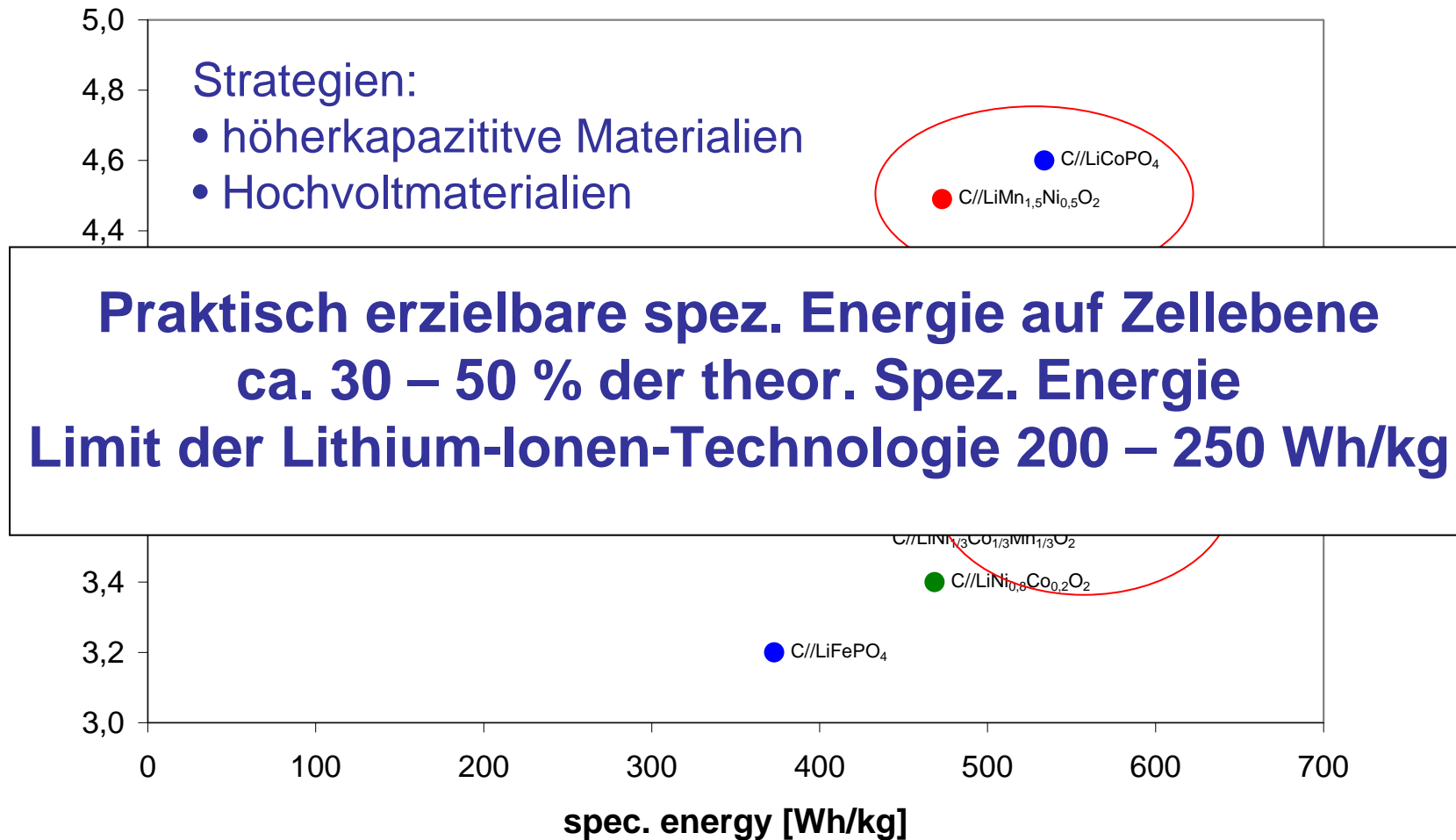
Kontra Energiedichte

- Verwendung Elektrodenreaktionen mit hoher Ausnutzung
- dicke Elektroden mit hoher Massenbelegung
- Einsparung von Passivkomponenten (Ableiter, Leitzusätze)

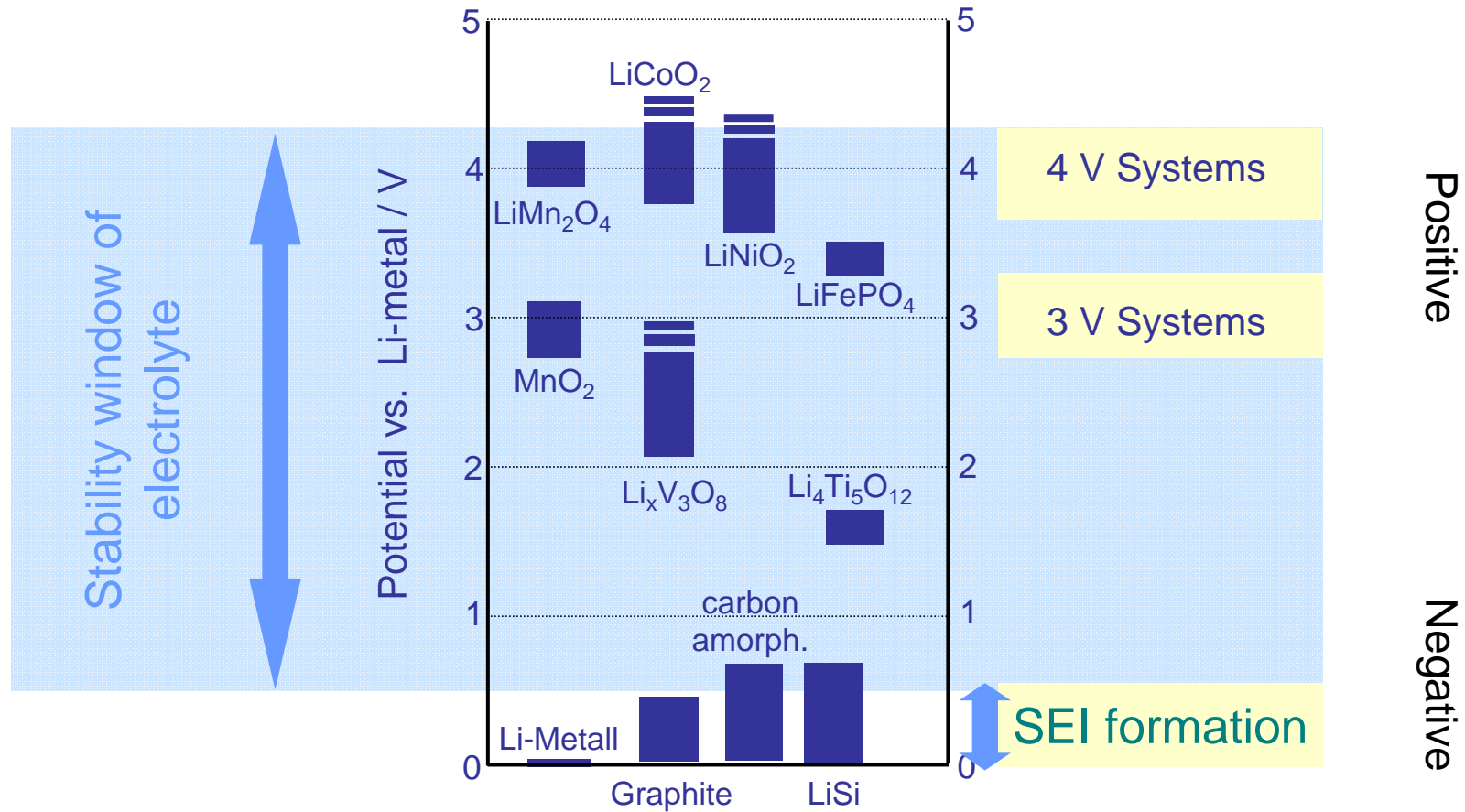
Materialvielfalt zur Verbesserung von Lithium-Ionen-Batterien: Anoden und Kathoden



Spezifische Energie verschiedener Elektrodenkombinationen (Materialebene)



Electrodenmaterialien und Stabilitätsgrenzen



Charged state - Positive within stability window of electrolyte

Electrolyte thermodynamically not stable against negative

Potenziale unterschiedlicher Anodenmaterialien

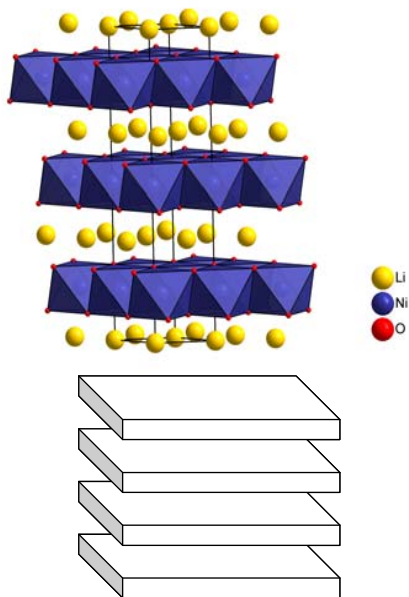
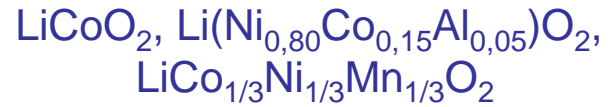
Material	Energie-dichte	Leistungs-dichte	Sicherheit	Stabilität	Kosten pro Ah
Grafit	Yellow-Green	Yellow	Yellow-Green	Yellow-Green	Yellow-Green
Amorpher Kohlenstoff / Hard Carbon	Yellow	Yellow-Green	Yellow-Green	Yellow	Yellow
LTO $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Red	Green	Green	Green	Grey
Si	Green	Yellow-Green	Grey	Red	Grey
Li *	Green	Orange	Red	Red	Grey

* Erfordert spezielle geladene Kathodenmaterialien

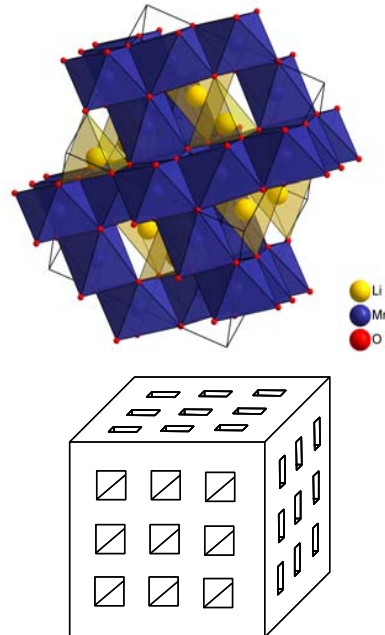
Sehr gut  Sehr schlecht

Kathodenmaterialien

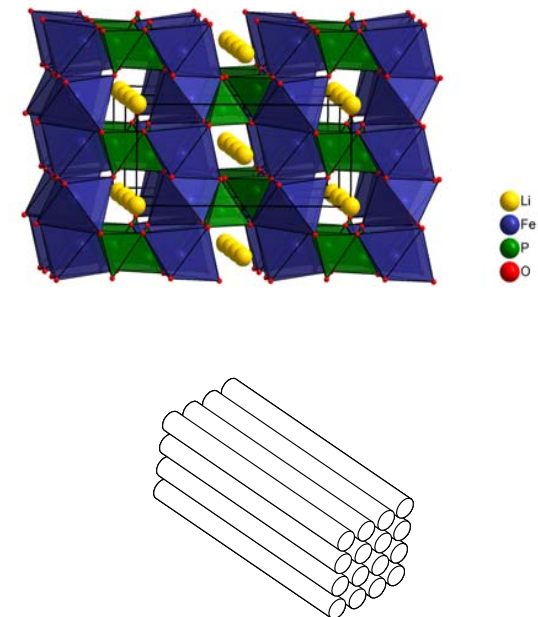
Schichtstruktur



Spinellstruktur



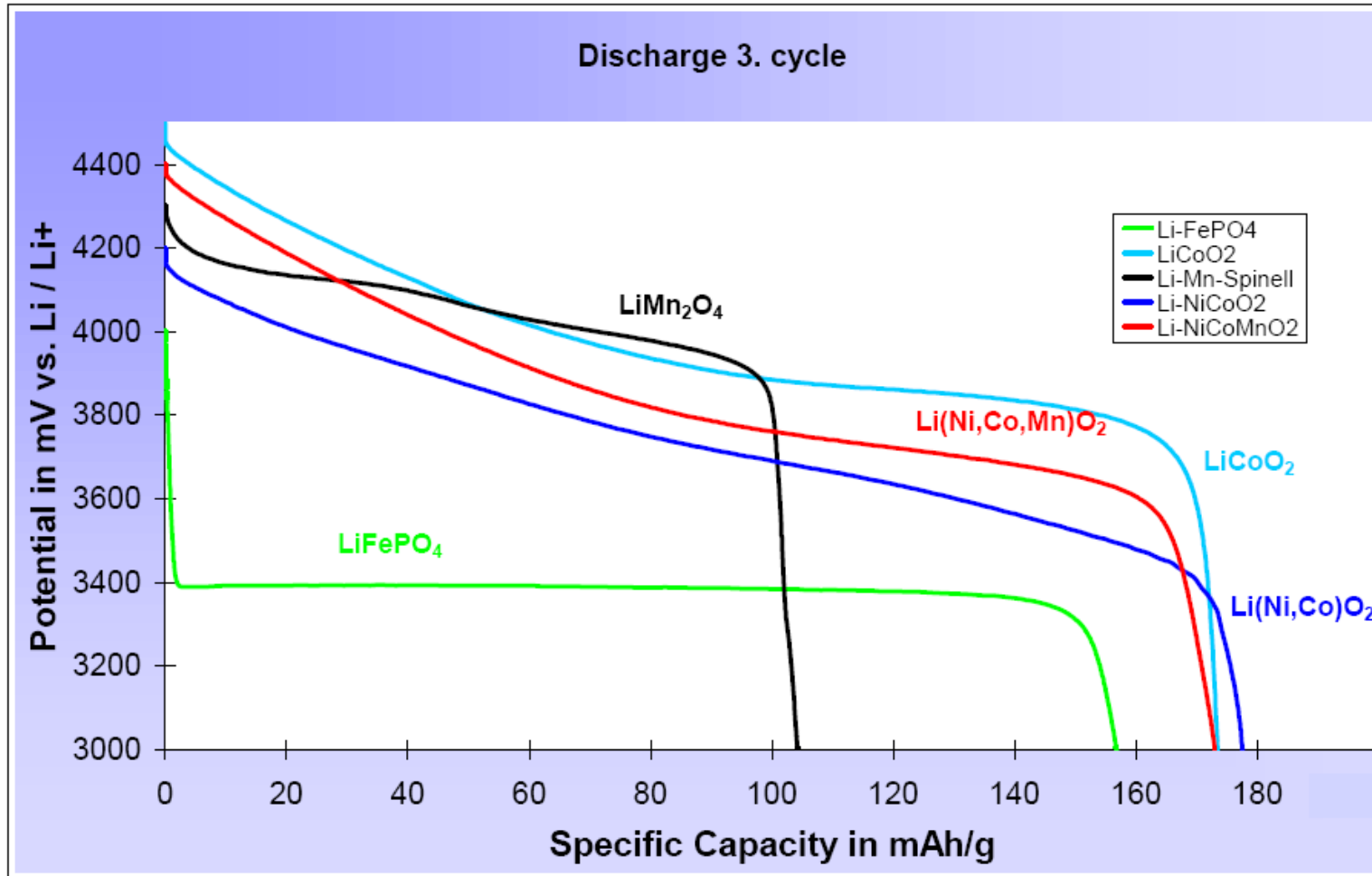
Olivinstruktur



In Abhängigkeit vom Strukturtyp:

- Unterschiede in den Li-Diffusionswegen
- Unterschiede in der Potentiallage und in den Potentialverläufen
- Unterschiede in den Reaktionsmechanismen (Phasenübergängen)
- Unterschiede in der Stabilität im delithiierten Zustand

Discharge curves of various cathode materials



Potenziale unterschiedlicher Kathodenmaterialien

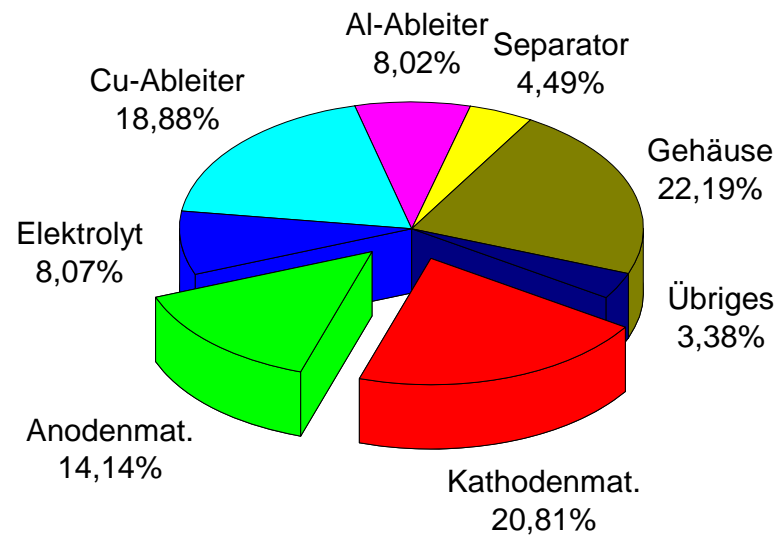
Material	Energie-dichte	Leistungs-dichte	Sicherheit	Stabilität	Kosten pro Ah
LCO LiCoO_2	Yellow	Orange	Red	Light Green	Red
NCA $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	Bright Green	Bright Green	Red	Bright Green	Yellow
NMC $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	Light Green	Light Green	Orange	Bright Green	Yellow
LMO LiMn_2O_4	Red	Bright Green	Light Green	Red	Yellow
LFP LiFePO_4	Red	Bright Green	Bright Green	Bright Green	Bright Green

Sehr gut  Sehr schlecht

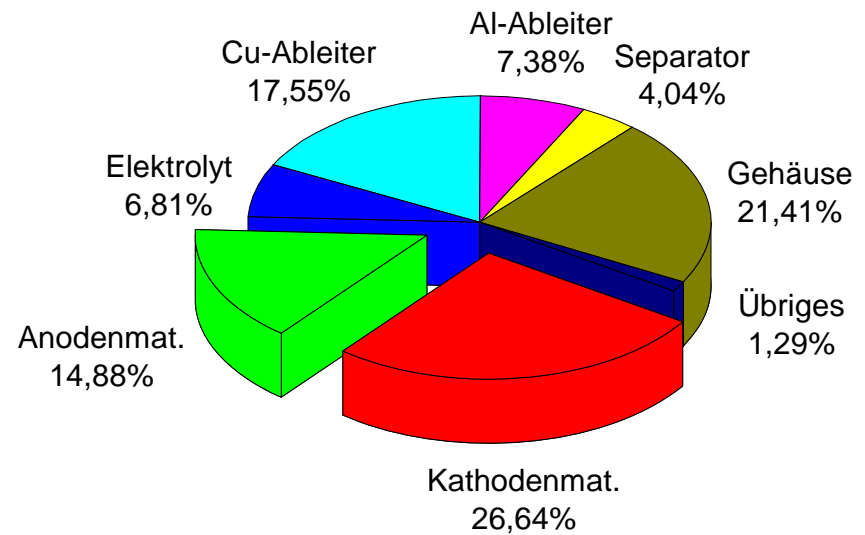


Vergleich High-Energy-Zelle vs. High-Power-Zelle praktische Systeme

High-Power-Zelle (Bautyp 18650)



High-Energy-Zelle (Bautyp 18650)



Potenziale zur Erhöhung der Spezifischen Energie

Neue Kathodenmaterialien mit höheren Kapazitäten

- Kathodenmaterialien mit höherem Li⁺-Umsatz (gemischte Mn-Oxide, Li₂FeSiO₄, ...)
→ Zyklenstabilität?

Neue Anodenmaterialien mit höheren Kapazitäten

- Si-Metall oder Si-Komposite
→ Zyklenstabilität?
→ Sicherheit?
→ Anoden/Kathodenbalance?

Erhöhung der Zellspannung

- Hochvoltkathodenmaterialien (Hochvolt-Spinelle, LiCoPO₄, ...)
→ Stabile Elektrolyte?
→ Stabilität, Sicherheit?

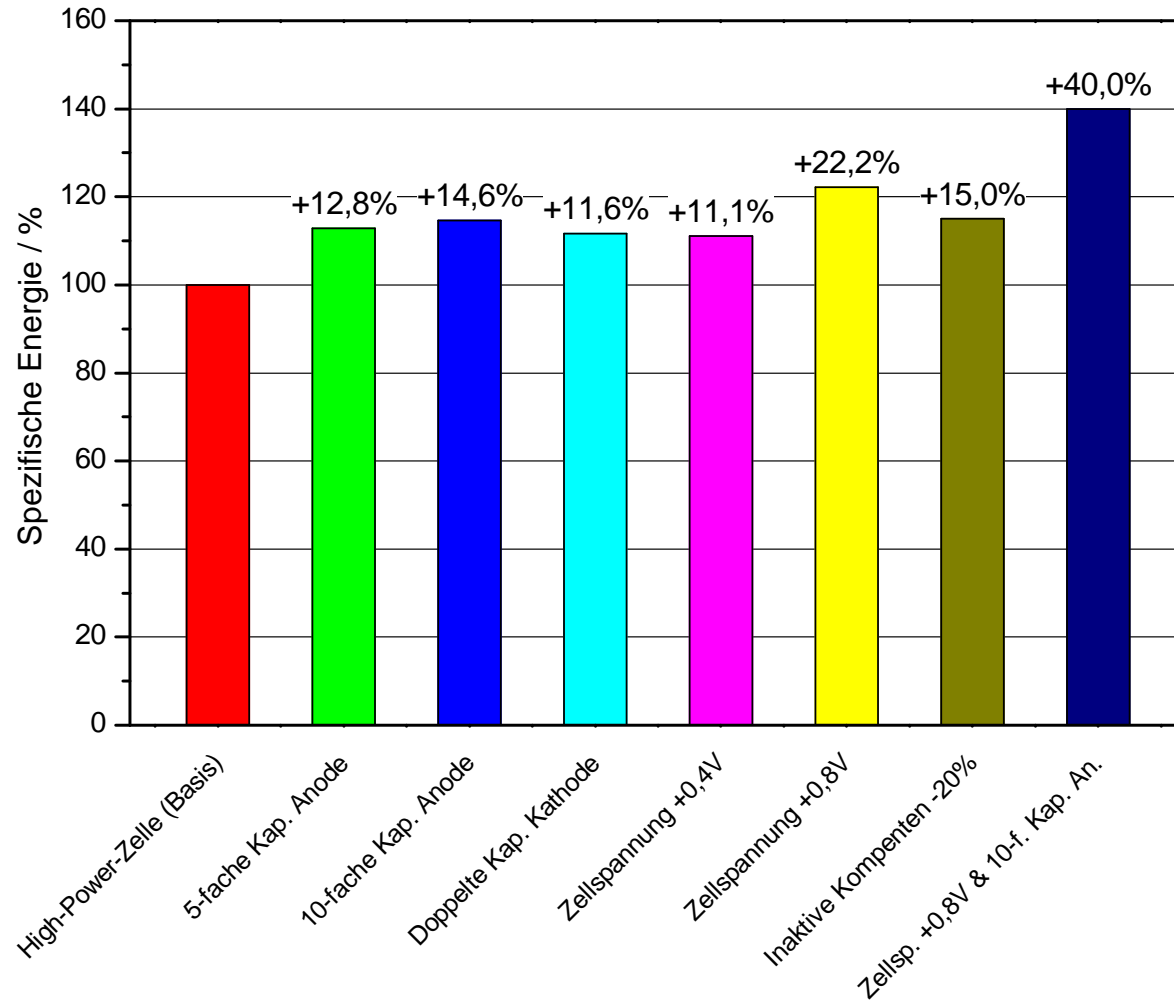
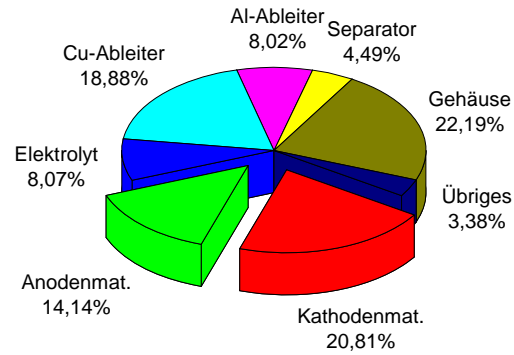
Geringerer Anteil an „inaktiven“ Komponenten

- Dickere Elektroden
→ Leistung?
- Dünnere, leichtere Stromableiterfolien
- Dünnere, leichtere Separatoren
- Leichtere Zellgehäuse
→ Sicherheit?

Neue Batteriesysteme?

- Li-Schwefel
- Li-Luft

Potenziale zur Erhöhung der Spezifischen Energie in praktischen Systemen



Sicherheit von großformatigen Batterien

Intrinsisch-chemisch:

- Neue Elektrodenmaterialien
- Neue Elektrolyte
- Neue Separatoren

Bauseitig:

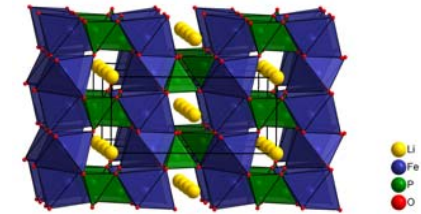
- Berstventile
- Batterie-Einhausung
- Konservative Auslegung: geringere Energieinhalte?

Batterie-Management-System (BMS):

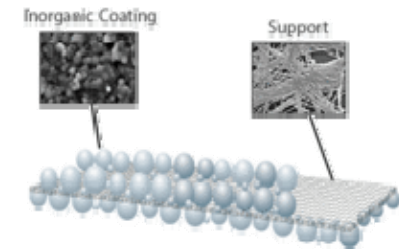
- Elektronische Überwachung der Batterie und der Einzelzellen

Kühlung

LiFePO_4



Keramischer Separator Separion®



Quelle: Evonik Degussa

Continental Hybridbatterie



Quelle: Continental



Anforderungen an Fahrzeugbatterien und Entwicklungsbedarf

Entwicklungspotenziale für Lithium-Ionenbatterien

Alternative Systeme

Energiespeicher: theoretische spezifische Energie

Material	Atomgewicht g/mol	Potential vs. NHE in V	Anzahl ausgetauschter Elektronen	Dichte g/cm ³	Kapazität Ah/kg
Li	6.94	-3.05	1	0.534	3.860
Na	23.0	-2.7	1	0.97	1.160
Mg	24.3	-2.4	2	1.74	2.200
Al	26.9	-1.7	3	2.7	2.980
Ca	40.1	-2.87	2	1.54	1.340
Fe	55.8	-0.44	2	7.85	960
Zn	65.4	-0.76	2	7.1	820
Cd	112	-0.4	2	8.64	480
Pb	207	-0.13	2	11.3	260

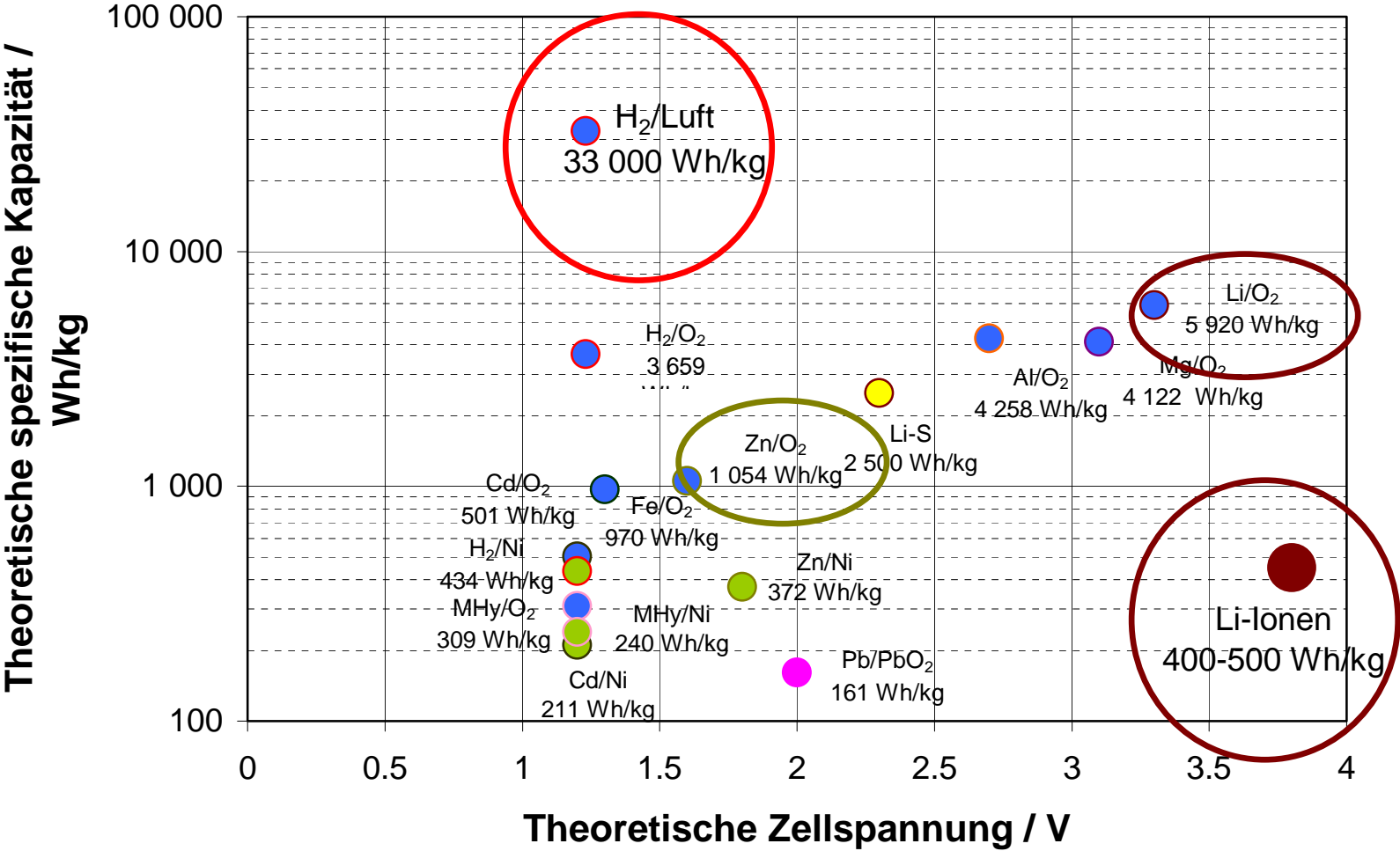
Lithium ist das elektropositivste Metall und hat die höchste Kapazität

Energiespeicher: theoretische spezifische Energie

Spannungsreihe					
reduzierte Form	⇌	oxidierte Form	+	z·e	
Li (s)	⇌	Li ⁺ (aq)	+	e ⁻	-3,04
K (s)	⇌	K ⁺ (aq)	+	e ⁻	-2,92
Ca (s)	⇌	Ca ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-2,87
Na (s)	⇌	Na ⁺ (aq)	+	e ⁻	-2,71
Al (s)	⇌	Al ³⁺ (aq)	+	3e ⁻	-1,68
Mn (s)	⇌	Mn ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-1,19
Zn (s)	⇌	Zn ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-0,76
S ²⁻ (aq)	⇌	S (s)	+	2e ⁻	-0,48
Fe (s)	⇌	Fe ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-0,41
Cd (s)	⇌	Cd ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-0,40
Sn (s)	⇌	Sn ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-0,14
Pb (s)	⇌	Pb ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	-0,13
H ₂ + 2 H ₂ O	⇌	2 H ₃ O ⁺ (aq)	+	2e ⁻	0,00
Sn ²⁺ (aq)	⇌	Sn ⁴⁺ (aq)	+	2e ⁻	+0,15
Cu (s)	⇌	Cu ²⁺ (aq)	+	2e ⁻	+0,34
2 J ⁻ (aq)	⇌	J ₂ (s)	+	2e ⁻	+0,54
Fe ²⁺ (aq)	⇌	Fe ³⁺ (aq)	+	e ⁻	+0,77
Ag (s)	⇌	Ag ⁺ (aq)	+	e ⁻	+0,80
NO + 6 H ₂ O	⇌	NO ₃ ⁻ (aq) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	3e ⁻	+0,96
2 Br ⁻ (aq)	⇌	Br ₂	+	3e ⁻	+1,07
6 H ₂ O	⇌	O ₂ (g) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	4e ⁻	+1,23
2 Cr ³⁺ (aq) + 21 H ₂ O	⇌	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ₃ O ⁺ (aq)	+	4e ⁻	+1,33
2 Cl ⁻ (aq)	⇌	Cl ₂	+	2e ⁻	+1,36
Pb ²⁺ (aq) + 6 H ₂ O	⇌	PbO ₂ (s) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	2e ⁻	+1,46
Au (s)	⇌	Au ³⁺ (aq)	+	3e ⁻	+1,50
Mn ²⁺ (aq) + 12 H ₂ O	⇌	MnO ₄ ⁻ (aq) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+	5e ⁻	+1,51
2F ⁻ (aq)	⇌	F ₂ (g)	+	2e ⁻	+2,87

Theoretische spez. Energie ausgewählter Systeme			
System	[Ah/kg] theor.	[V]	[Wh/kg] theor.
Li//F ₂	1.035	5,91	6.115
Li//O ₂	1.787	4,27	7.629
Mg//O ₂	1.330	3,61	4.801
Zn//O ₂	659	2,0	1.317
H₂//O₂	2.978	1,23	3.663 <i>(33.000 nur H₂)</i>
Li//S _x	1.165	2,56	2.980
Na//NiCl ₂	304	2,58	783
Li//MO ₂	93	3,5	1050
C ₆ //LiCoO ₂	170	4,2	420

Metall/Luftsysteme: Theoretische spezifische Energien



Metall/Luftsysteme: Entwicklungsbedarf

- Reversibilität der Metallelektrode (Phasentransformationen, Volumenänderungen während Ladung/Entladung)
- Explorative Forschung: Verbesserung der Kinetik und Reversibilität für Rekonstitutionsreaktionen
- Verbesserung des Energiewirkungsgrads der Lufterlektrode
- Explorative Forschung: wiederaufladbare Lufterlektrode in organischen Elektrolyten
- Systementwicklung für offene Systeme (Carbonatisierung, Feuchteempfindlichkeit, Umwelteinflüsse)

Ausblick

- Batterie-System der Wahl (insbesondere für PHEV & EV): Li-Ionen
- Energiedichtesteigerungen bis maximal 250 Wh/kg
Material – Zelle - Systemebene
- Primärziel: Kostenreduktion
Materialien, Zelldesign, Fertigungstechnologie, Systementwicklung,
Qualitätssicherung
- Volumenmarkt ab 2015

Aufholbedarf in Europa und Amerika ggü. Japan, Korea und China

- Automobilindustrie ist Treiber für neue Generation an Lithium-Ionen-Batterien
- Lithium-Ionen-Batterien verfügen über hohe Zukunftspotenziale für mobile und stationäre Anwendungen
- Neue Aktivmaterialien und Materialkombinationen haben weitere Verbesserungspotenziale in Hinblick auf Energie, Leistung, Sicherheit

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
www.zsw-bw.de

Industriennahe Forschung für eine nachhaltige Energietechnik
Batterien – Brennstoffzellen – Photovoltaik – Biomasseumwandlung
Materialien – Modellierung – Komponenten – Systeme – Testzentrum



Stuttgart



Widderstall



Ulm