



Arbeitskreis Energie (AKE) in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Herbstsitzung, 21.10.2010, Physikzentrum Bad Honnef

Stand und Perspektiven von Hochleistungsbatterien für mobile Anwendungen

Martin Winter

Institut für Physikalische Chemie (IPC); WWU Universität Münster

„Deutschland soll Leitanbieter für Elektromobilität werden: 1 Mio. E-Fahrzeuge in 2020“: **Nur ein Wunschtraum?**



1800: 1. Primärbatterie, Volta (IT)

1802: 1. Akkumulator, Ritter (GER)

1834: 1. Batteriebetriebener Motor in Modellauto, Davenport (USA)

1899: 1. Elektrofahrzeug: „Lohner“ Porsche (GER)

1901: „Die weltweite Nachfrage nach Kraftfahrzeugen wird eine Million nicht überschreiten - allein schon aus Mangel an verfügbaren Chauffeuren.“, G. Daimler (GER) *(aus wikipedia)*

Achtung! Gottlieb Daimler (1834 – 1900) *(aus wikipedia)*

1900: 4,192 KFZ in USA gefertigt: 38% E-KFZ und 22% Benzin-KFZ

1908: Ford (USA) startet Massenproduktion von Verbrennungs-KFZ

1914: >50% der KFZ in den USA mit Verbrennungsmotor

Das Bessere ist der Feind des Guten“

(Le mieux est l'ennemi du bien.

Voltaire, 1694-1778, Dictionnaire Philosophique)

Batterien werden zur Schlüsseltechnologie



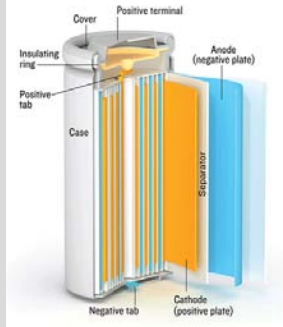
Materials industry*



Energy provider*



Auto maker + Tier 1*



Future technology:
Electric car

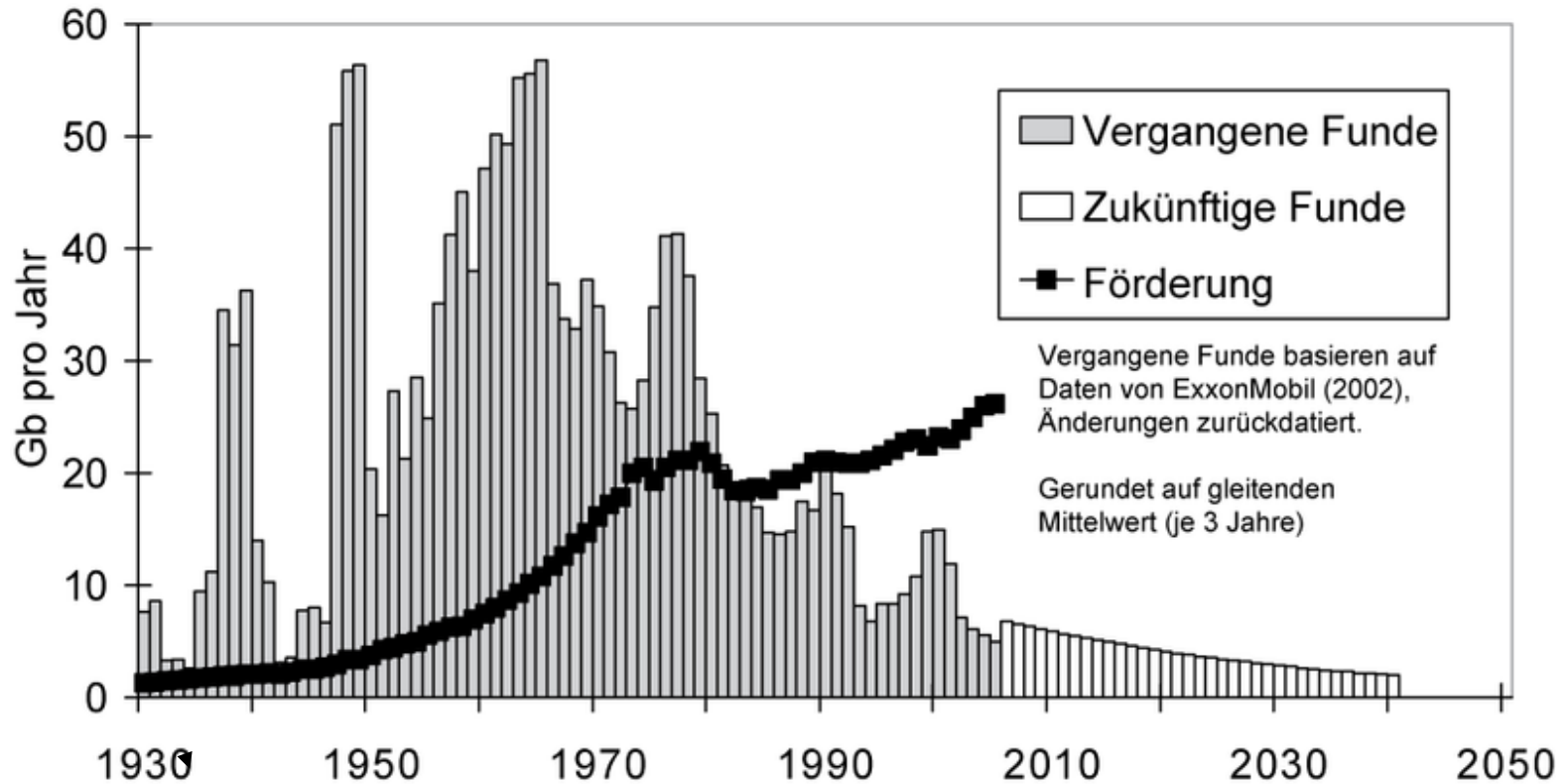


Future technology:
Renewable energy

* > 15 Mio. Employees in Europe

Warum Batterien?

Wir haben ein Problem: Das Öl wird knapper!



Der Zeitpunkt "Peakoil" ist dann erreicht, wenn die Flächen unter der Förderkurve und die akkumulierten Flächen für "Funde" gleich sind.

Wir haben (noch) ein Problem: Wir wissen nicht, wann uns das Öl dann wirklich ausgeht?



Zur "Schonung der Ölreserven", hat die OPEC im Jahr 1985 beschlossen, dass die Fördermenge der jeweiligen OPEC-Staaten von den jeweiligen Reserven abhängt.

Geschätzte Öl-Reserven von OPEC-Staaten in G-Barrel

Jahr	<u>Abu Dhabi</u>	<u>Dubai</u>	<u>Iran</u>	<u>Irak</u>	<u>Kuwait</u>	<u>Saudi-Arabien</u>	<u>Venezuela</u>
1980	28,00	1,40	58,00	31,00	65,40	163,35	17,87
1983	30,51	1,44	55,31	41,00	64,23	162,40	21,50
1984	30,40	1,44	51,00	43,00	63,90	166,00	24,85
1985	30,50	1,44	48,50	44,50	90,00	169,00	25,85
1987	31,00	1,35	48,80	47,10	91,92	166,57	25,00
1988	92,21	4,00	92,85	100,00	91,92	166,98	56,30
1989	92,20	4,00	92,85	100,00	91,92	169,97	58,08
1990	92,20	4,00	93,00	100,00	95,00	258,00	59,00
1992	92,20	4,00	93,00	100,00	94,00	258,00	62,70
2004	92,20	4,00	132,00	115,00	99,00	259,00	78,00

Die Sonne liefert **stündlich** die Energie, welche die Menschheit **jährlich** verbraucht!



Per anno:

Sonnenenergieeinstrahlung: 120 000 (TW) Tera-Watt

Energieverbrauch: <20 TW

Das Dilemma der Energie: „Just in time“



Aus der Mühle schaut der Müller,
der so gerne mahlen will.

Stiller wird der Wind und stiller
und die Mühle stehet still.

„So geht’s immer, wie ich finde“,
ruft der Müller voller Zorn.

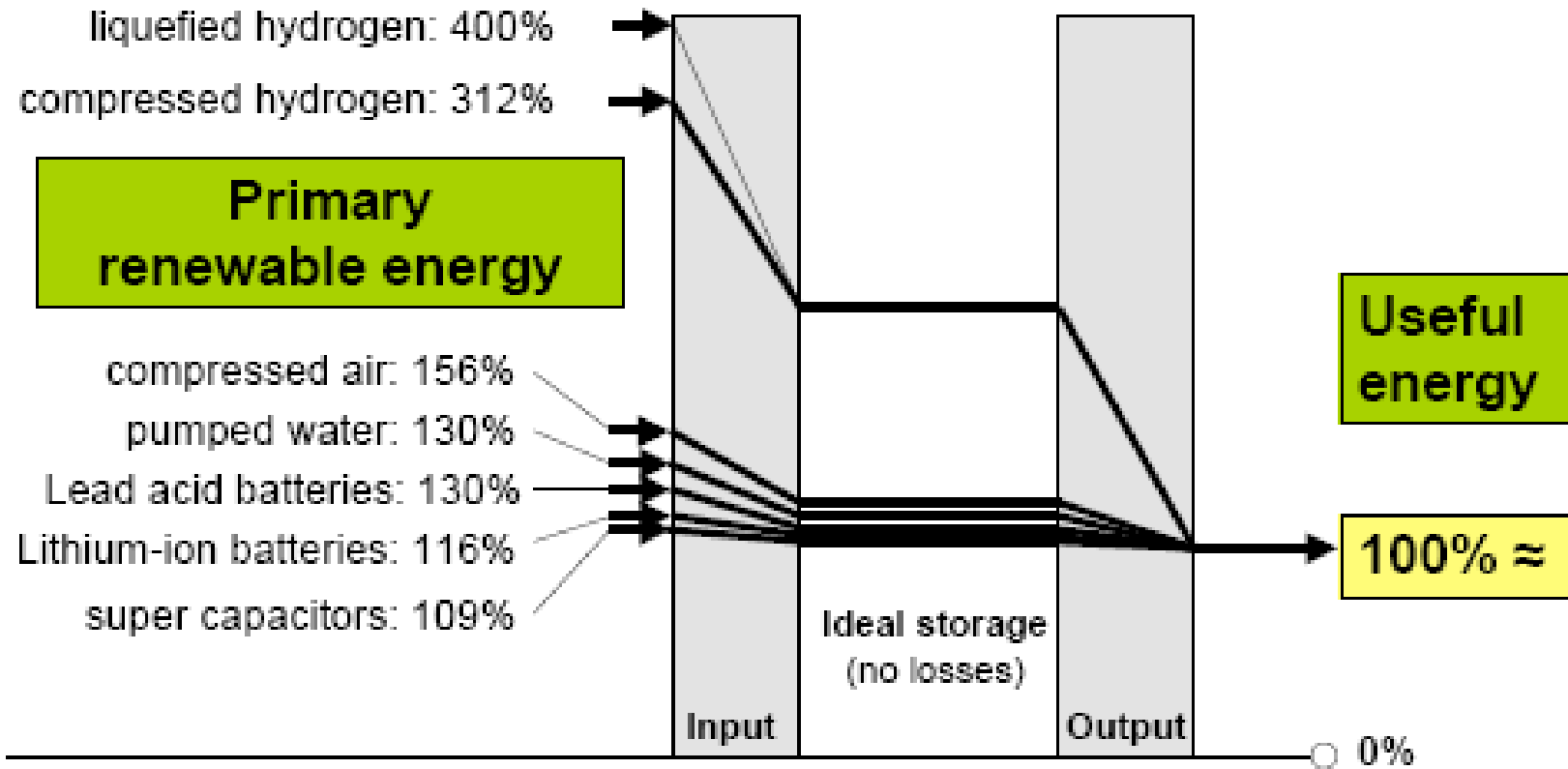
„Hat man Korn, so fehlt’s am Winde,
hat man Wind so fehlt’s am Korn.“

Wilhelm Busch



Warum Lithium-Ionen?

Effiziente Speicherung und Nutzung von Elektrizität ist der Schlüssel



Elektrizität: Input, Speicherung & Output

Availability of Battery Systems for Automotive



High Power Batteries for Hybrids (mild – full HEVs)

-**NiMH** is state of the art. Basically, 2 suppliers from Japan.

Good fit for hybrids as it combines good performance with the advantages of series production and large fleets on the road.

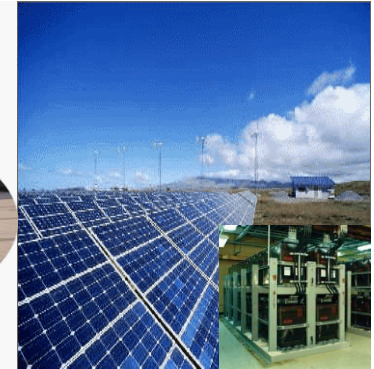
-**Li-Ion** is at the transition to industrialization. Many suppliers in R&D or Pre-Production stage. Activities in EU, USA and Asia. Higher energy advantage is not that important for HEV, but is a nice to have, as it results in smaller volume and weight. Overall a module that is 20% smaller and 30% lighter than Ni-MH can be used.

High Energy Batteries for EVs (plug-in hybrids & battery EVs):

- Presently, series production is in preparation
- R&D activities world-wide. Center of Interest: Li-Ion
- Massive invest for industrialization necessary.

Warum Lithium-Ionen?

Revolutionär schnelle Technologiefortschritte und Marktdurchbrüche wurden erzielt und es geht weiter....



	Konsumer Anwendungen	LEV, Power Tools, Utilities	Automotive HEV & EV	Stationary Elec. Storage
Marktgröße Batterien	ca 6,5 Mrd €* (2009)	Medium (2009)* ca. 1 Mrd. €	Groß (2020) >25 Mrd €	Sehr groß
Markteinführung	1990 durch Sony	2005	2010 Erste Fahrzeuge	Realisierbarkeit wird überprüft
Chancen für Deutschland	Minimal	Moderat	Gut bis sehr gut	Sehr günstige Ausgangsposition
Typische Batteriegrößen (kWh)	0,001 – 0,1	0,1 – 1	1 – 100	100 – 10.000

*zusammen ca. €7,5 Milliarden im Krisenjahr 2009

Lithium-Ionen Zellen: Unterschiedliche Anwendungen ⇒ unterschiedliche Größen

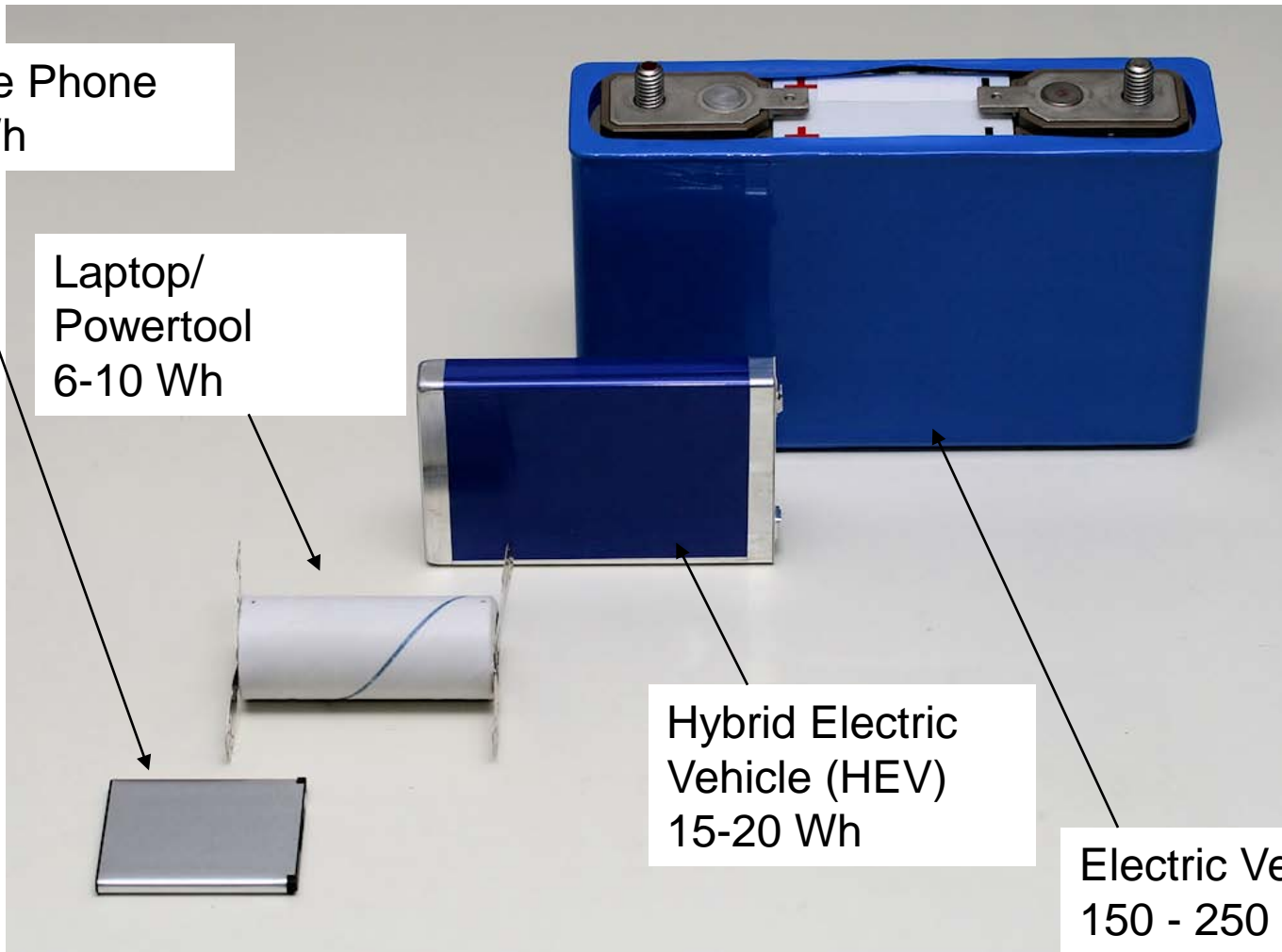


Mobile Phone
2-3 Wh

Laptop/
Powertool
6-10 Wh

Hybrid Electric
Vehicle (HEV)
15-20 Wh

Electric Vehicle (EV)
150 - 250 Wh





Kann man 1000 km mit einer Batterieladung fahren?

....Kein Problem, nur wird das eine recht schwere Batterie sein:



Blei-Akku
30 Wh/kg
↓
6.000 kg

Ni-MeH
80 Wh/kg
↓
2.250 kg

Li-Ion (heute)
150 Wh/kg
↓
1.200 kg

Li-Ion (Zukunft)
>200 Wh/kg
↓
<900 kg

"Super-Batterie"
1500 Wh/kg
↓
120 kg

**Die Batteriereichweite hat Grenzen:
Reichweiten von wenigen 100 km
mögen kein Fahrspass sein...**



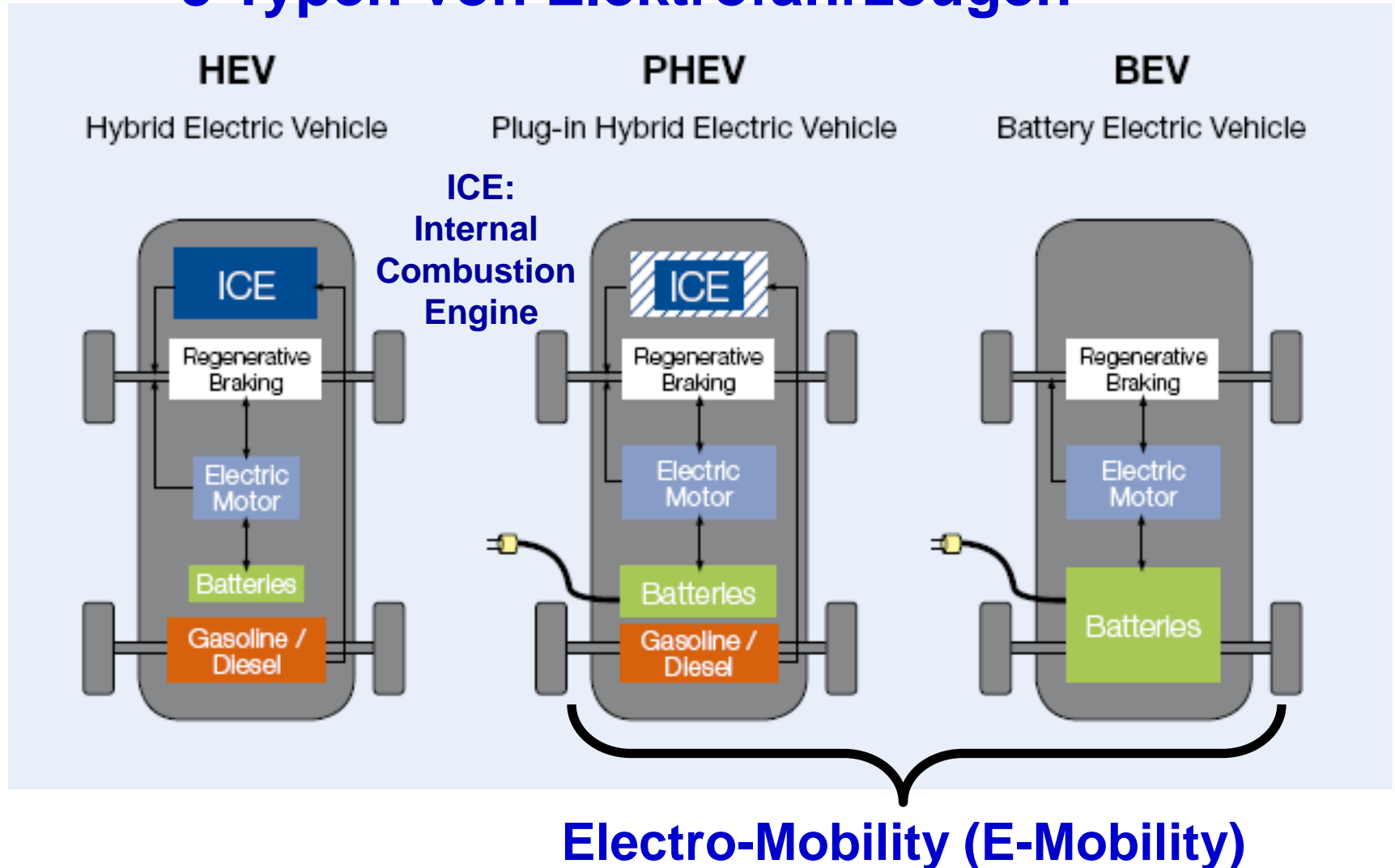
**...aber die “letzte Alternative” zu Benzin und Diesel ist
überhaupt kein Spass!**





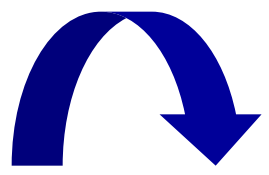
Der Reichweitenkompromiss: "Hybride"- und "Plug-In"-Hybride

3 Typen von Elektrofahrzeugen

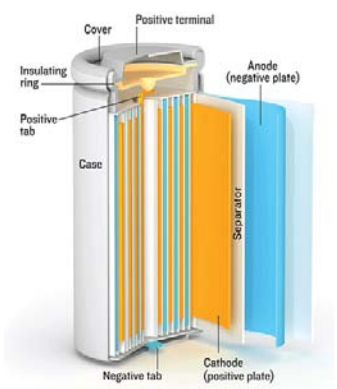




Die Lithium-Ionen-Zelle: Konservierung von Elektronen (= Strom) in der High-Tech-Chemie-Dose

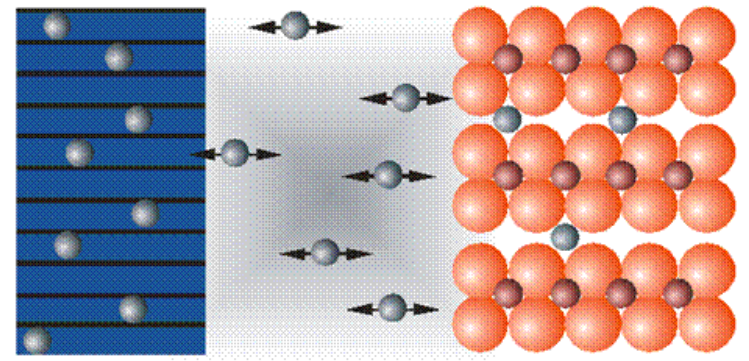








Chemie & Physik
Materialwissenschaften
Elektrochemie
Dünnschicht-Technologie
Nano-Technologie



Internes Design

Interne Chemie



Negative Electrode "Anode"	Electrolyte	Positive Electrode "Cathode"
 Oxygen  Metal	 Graphite  Lithium	 Discharge  Charge

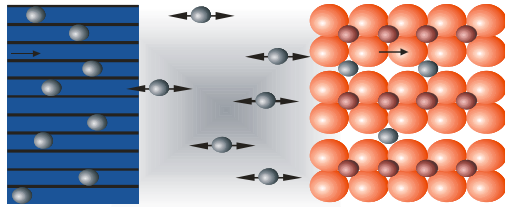
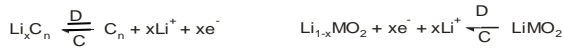
Große Vielfalt an Materialien
 ⇒ Evolutionäre Technologiefortschritte
 über "Drop-in-Approach"
 ⇒ "Roadmap über mehrere Generationen"



Der Lithium-Ionen-Vorteil: Variabilität ⇒ Maßgeschneiderte Lösungen

Material-Vielfalt der Lithium-Ionen-Batterie ⇔

Baukastenprinzip

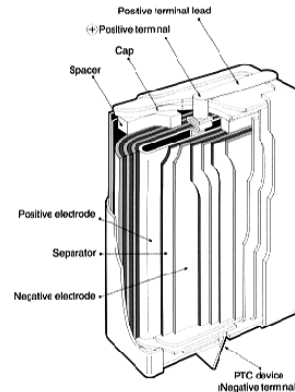
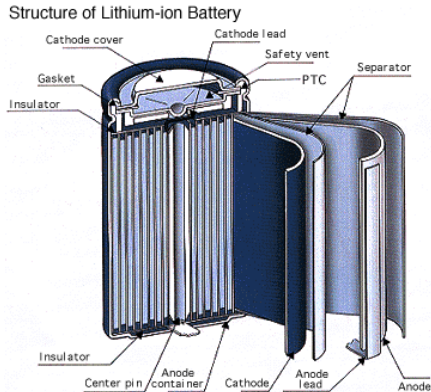


Negative Electrode Electrolyte Positive Electrode

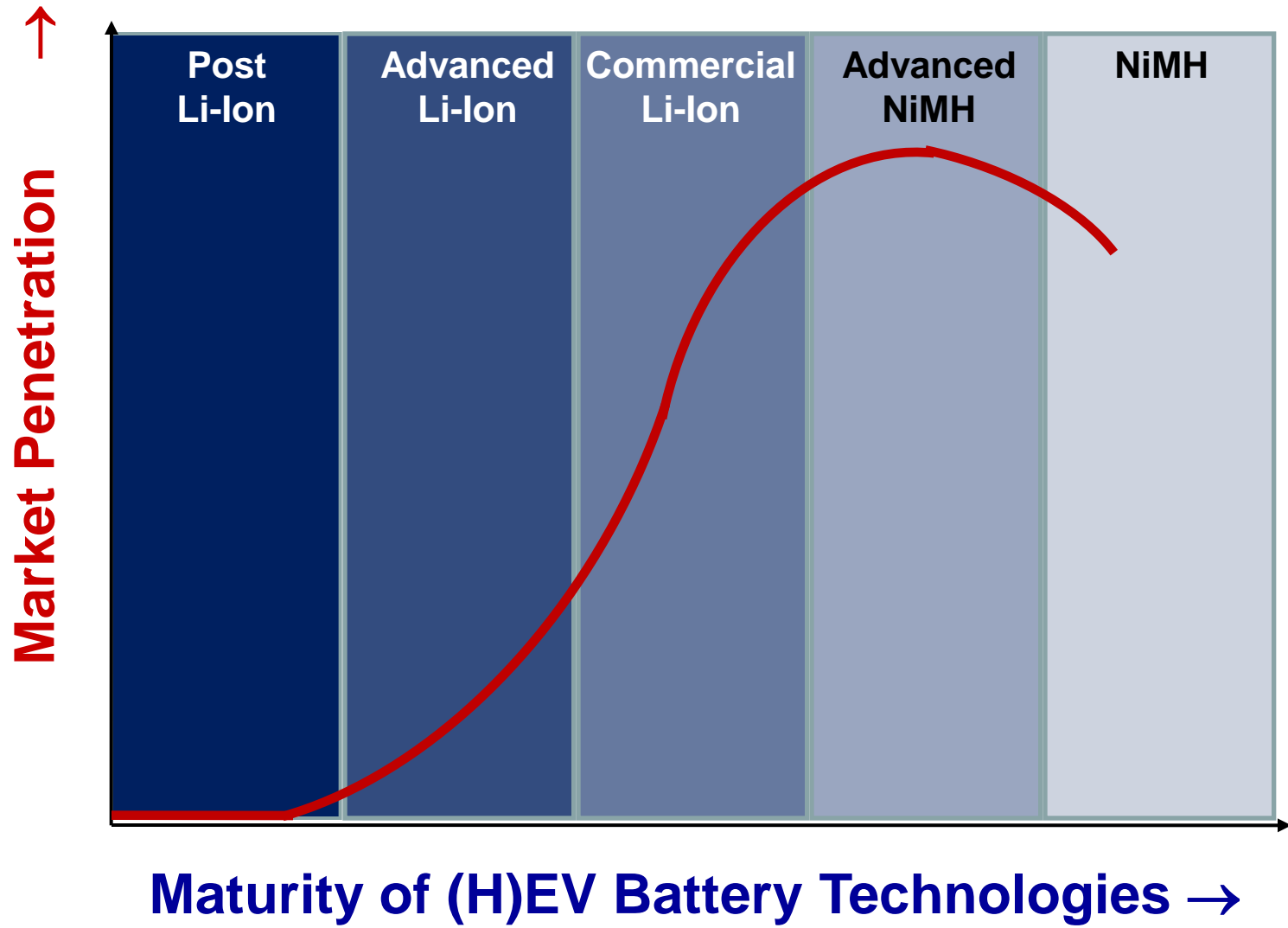
 Oxygen	 Graphite	Discharge
 Metal	 Lithium	Charge



Design-Vielfalt: Auslegung entsprechend Anforderungsprofil der Anwendung



Die "Beste" ("Ultimative") Lösung: Eine Batterie für Automobile Traktion und die dazugehörige "Evolution"



Sicherheit

...ist ein Risiko für die Markteinführung der Lithium-Ionen-Technologie



Risikofaktoren: Elektromobilität

- Hohe Energie, große Batterie
- Entzündliche Materialien

Es gibt keine einfache Lösung

Sicherheitstests in Labor sind notwendig, aber nicht ausreichend

Auch vermeintlich "sichere" Zellen können im Auto unsicheres Verhalten zeigen: Feldtests unter Realitätsbedingungen notwendig

Hot Topics

A converted Prius with A123 cells causes fire in US

Feb 2008 CEPCI purchase Prius, converted to PHEV by Hybrids Plus using A123 cells.
Jun 7, the Prius causes fire from battery while driving on road.



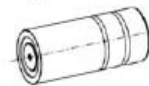
Reference : Report of Investigation NRECA PHEV fire.doc



Specification of the battery

26650cell
Made by A123

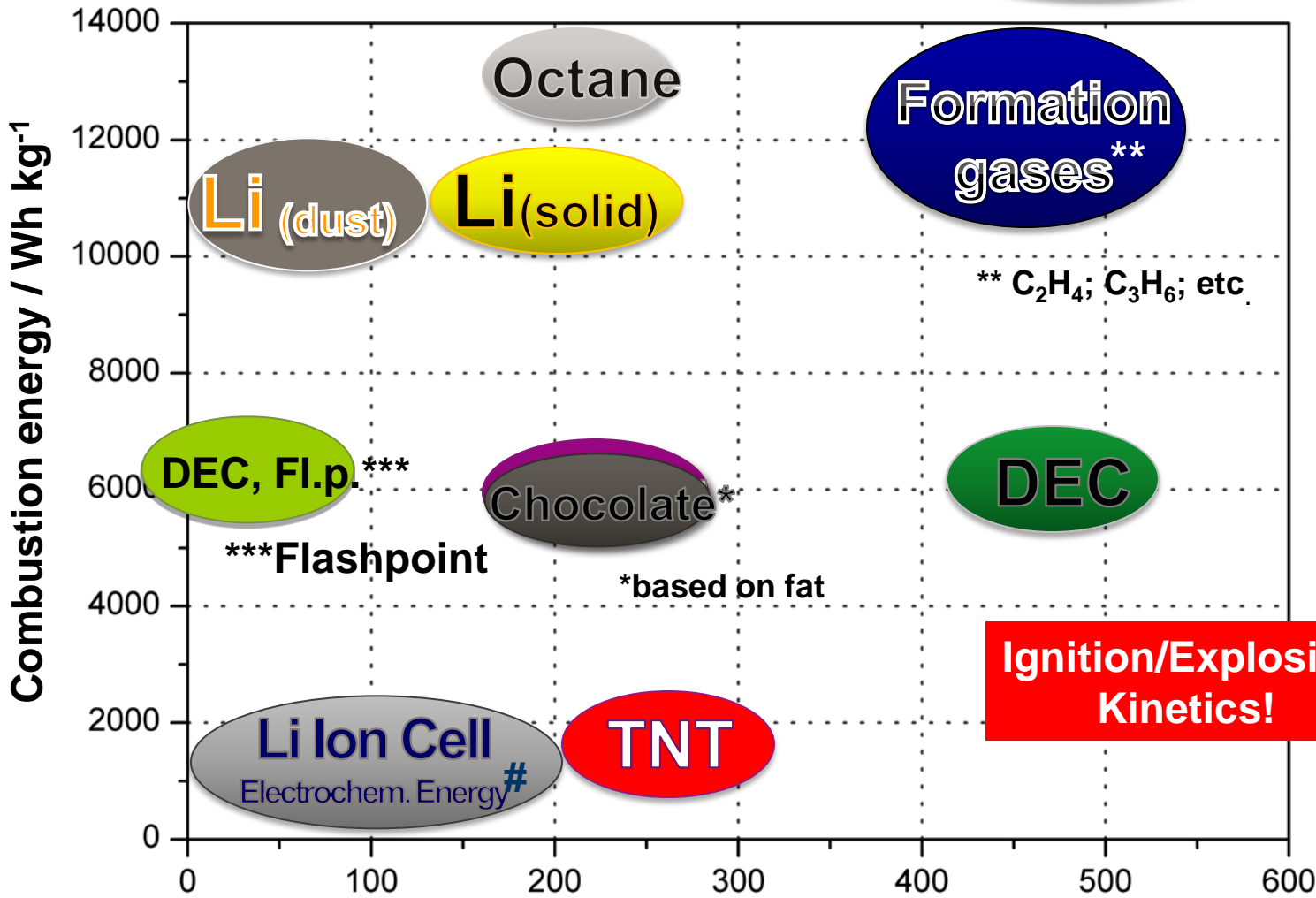
10parallel & 60series



Es ist bekannt, dass die Computerindustrie die Zellhersteller stark unter Druck gesetzt hat, dass die Energieinhalte heraufgesetzt werden und die Preise herunter. Glücklicherweise wird die Automobilindustrie dies nicht tun, oder?

Sicherheitsbetrachtungen: Ist hohe Energie immer gefährlich?

H₂ (39500 Wh kg⁻¹)



** C₂H₄; C₃H₆; etc.

***Flashpoint

*based on fat

Ignition/Explosion Kinetics!

#Ref. value

Ignition temperature of self combustion / °C

„Wissenschaft“ der Feuerbekämpfung und Feuervermeidung



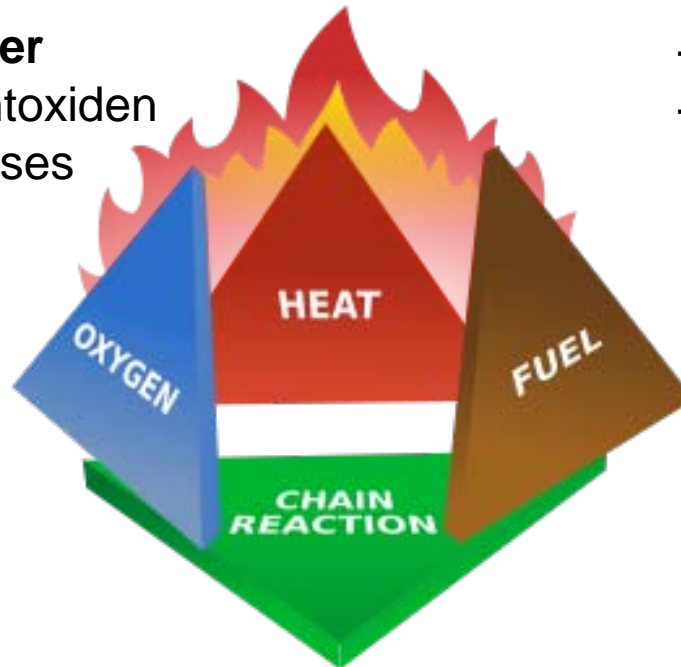
"Feuer-Tetraeder" als Hilfsmittel zur Bewertung der Sicherheit von Li-Batteriematerialien:



Energiefreisetzung über
-Zersetzung von Anode/Kathode
-Zellkurzschluß: intern / extern

Sauerstoff-Zugang über
-Zersetzung von Schichtoxiden
-Öffnung des Zellgehäuses

Brennbare Komponenten:
-Li (Dendriten)
-Elektrolytlösungsmittel
-Gase (Wasserstoffreich)



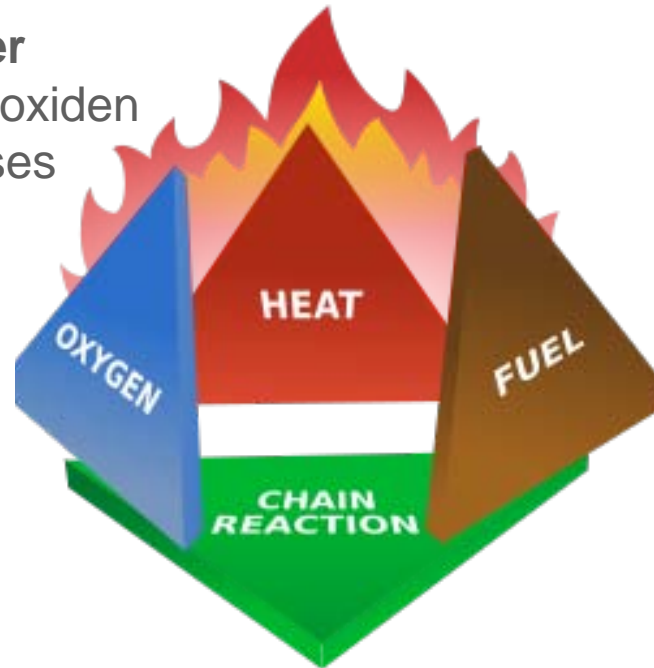
(Radikalische) **Kettenreaktion**



"Feuer-Tetraeder" als Hilfsmittel zur Bewertung der Sicherheit von Li-Batteriematerialien: Gegenmassnahmen

Energiefreisetzung über
-Zersetzung von Anode/Kathode
-Zellkurzschluß: intern / extern

Sauerstoff-Zugang über
-Zersetzung von Schichtoxiden
-Öffnung des Zellgehäuses



(Radikalische) Kettenreaktion

- ✓ **Materialstabilisierung**
- ✓ **Kühlen, Wärmetransfer, etc.**
- ✓ **Keramische Separatoren**

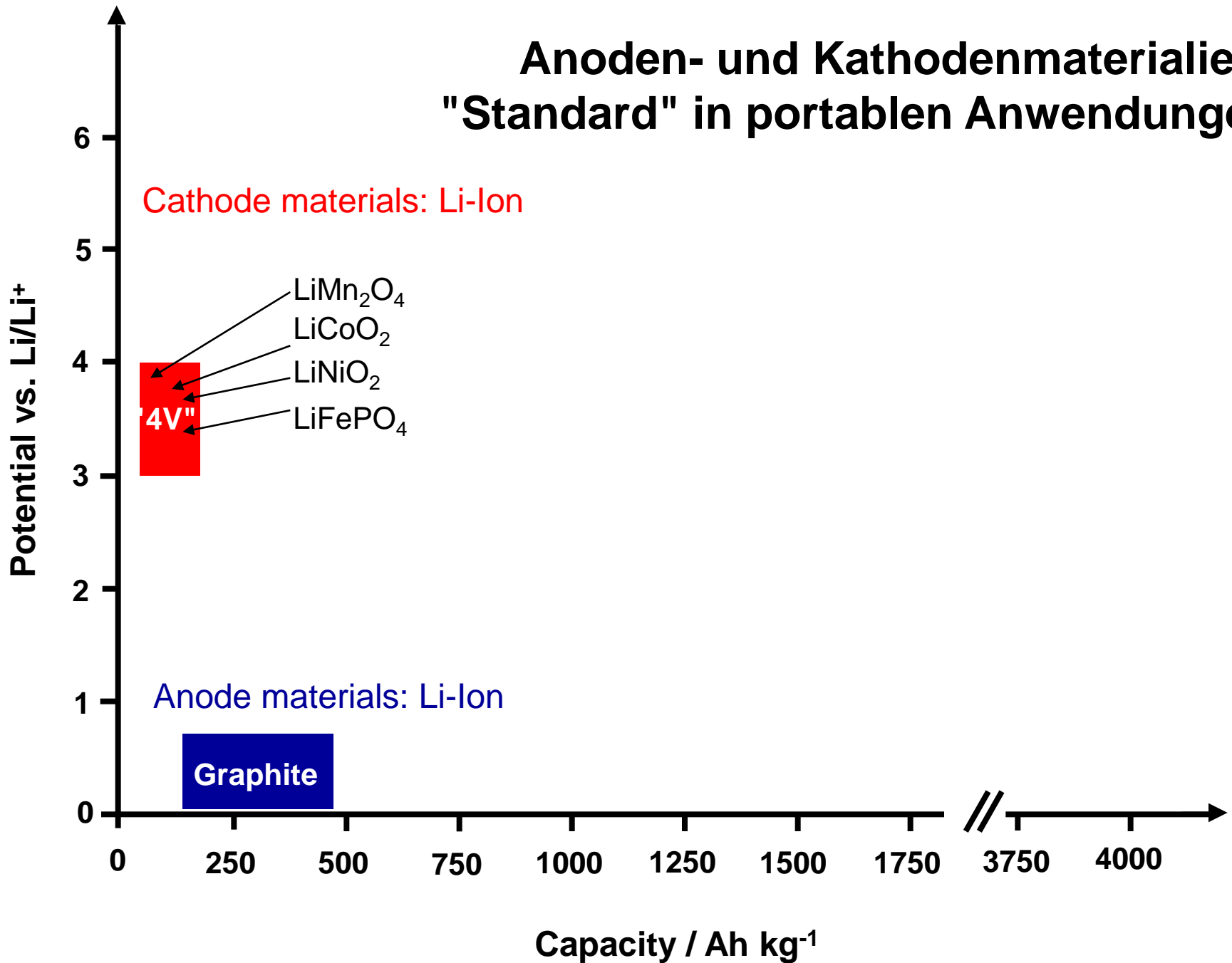
Brennbare Komponenten:
-Li (Dendriten)
-Elektrolytlösungsmittel
-Gase (Wasserstoffreich)

- ✓ **Keine Li-Dendriten**
- ✓ **Nichtentflammbare Elektrolyte**
- ✓ **Unterdrückung der Gasbildung (EL-Additive)**

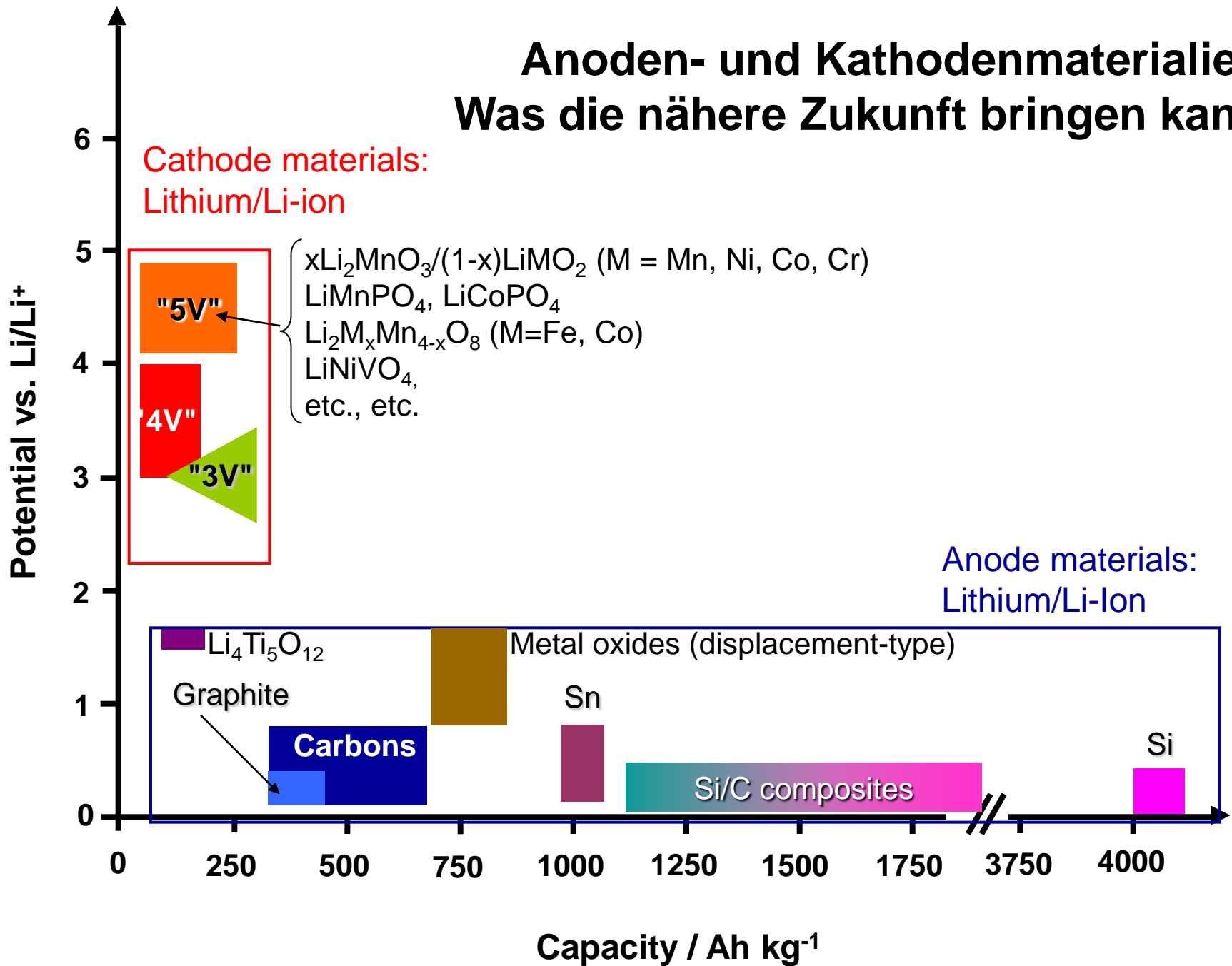
- ✓ **Radikalfänger**
- ✓ **Shut-down-Elektrolytadditive und Separatoren**

- ✓ **Stabilere Kathoden (Phosphate),**
- ✓ **Unterdrückung von Zellinnendruck-Aufbau über Gasbildung**

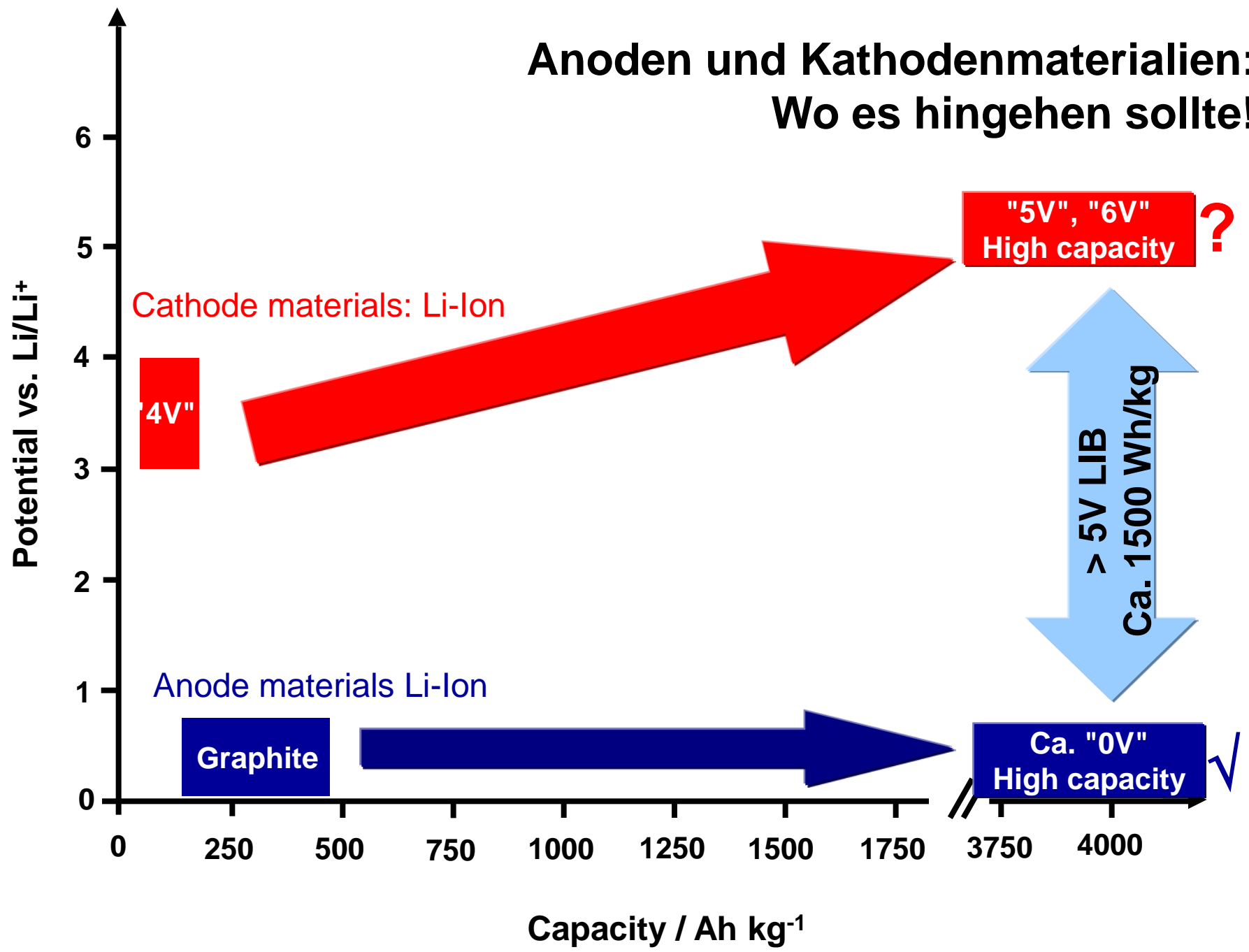
Anoden- und Kathodenmaterialien: "Standard" in portablen Anwendungen



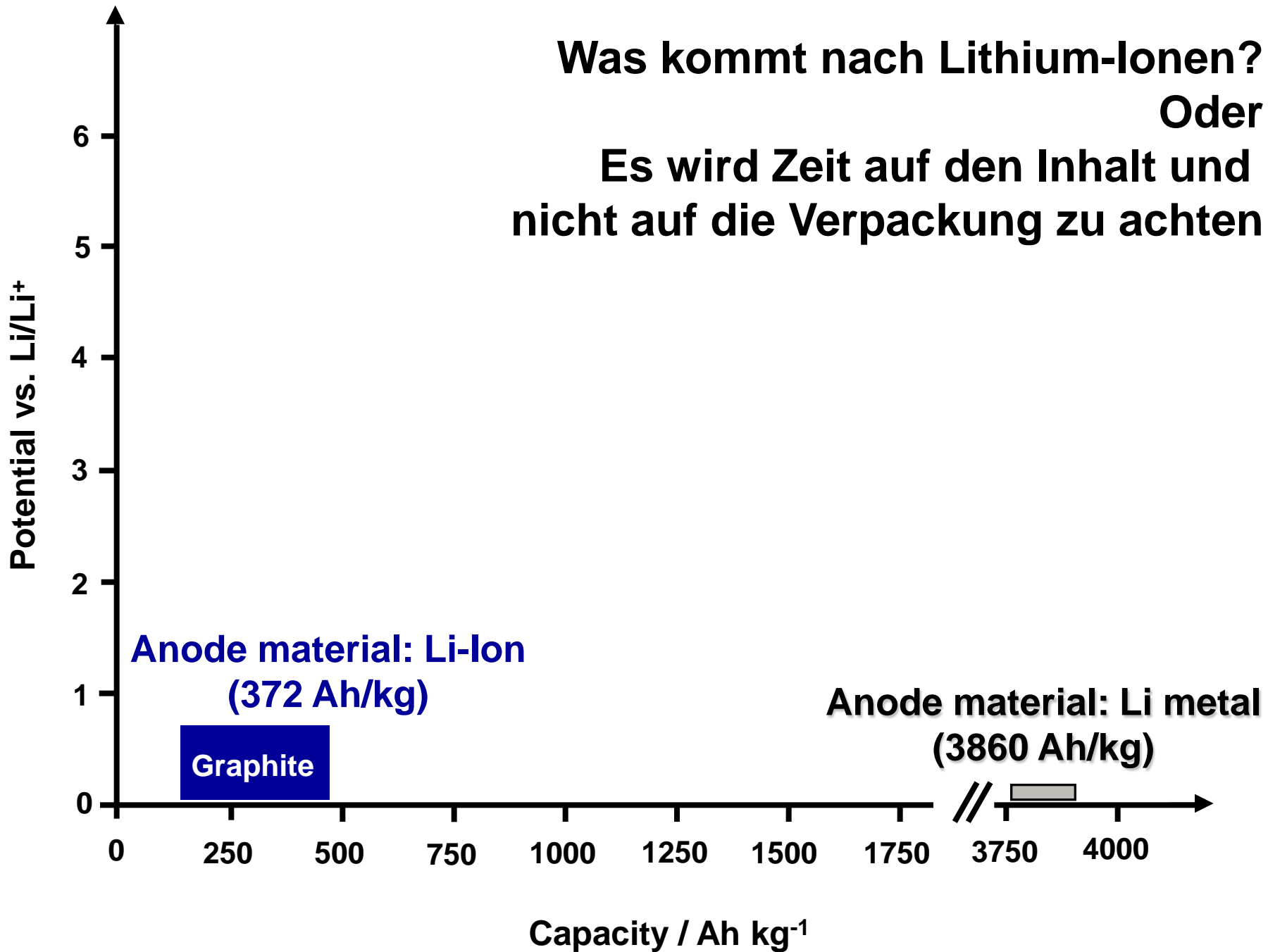
Anoden- und Kathodenmaterialien: Was die nähere Zukunft bringen kann!



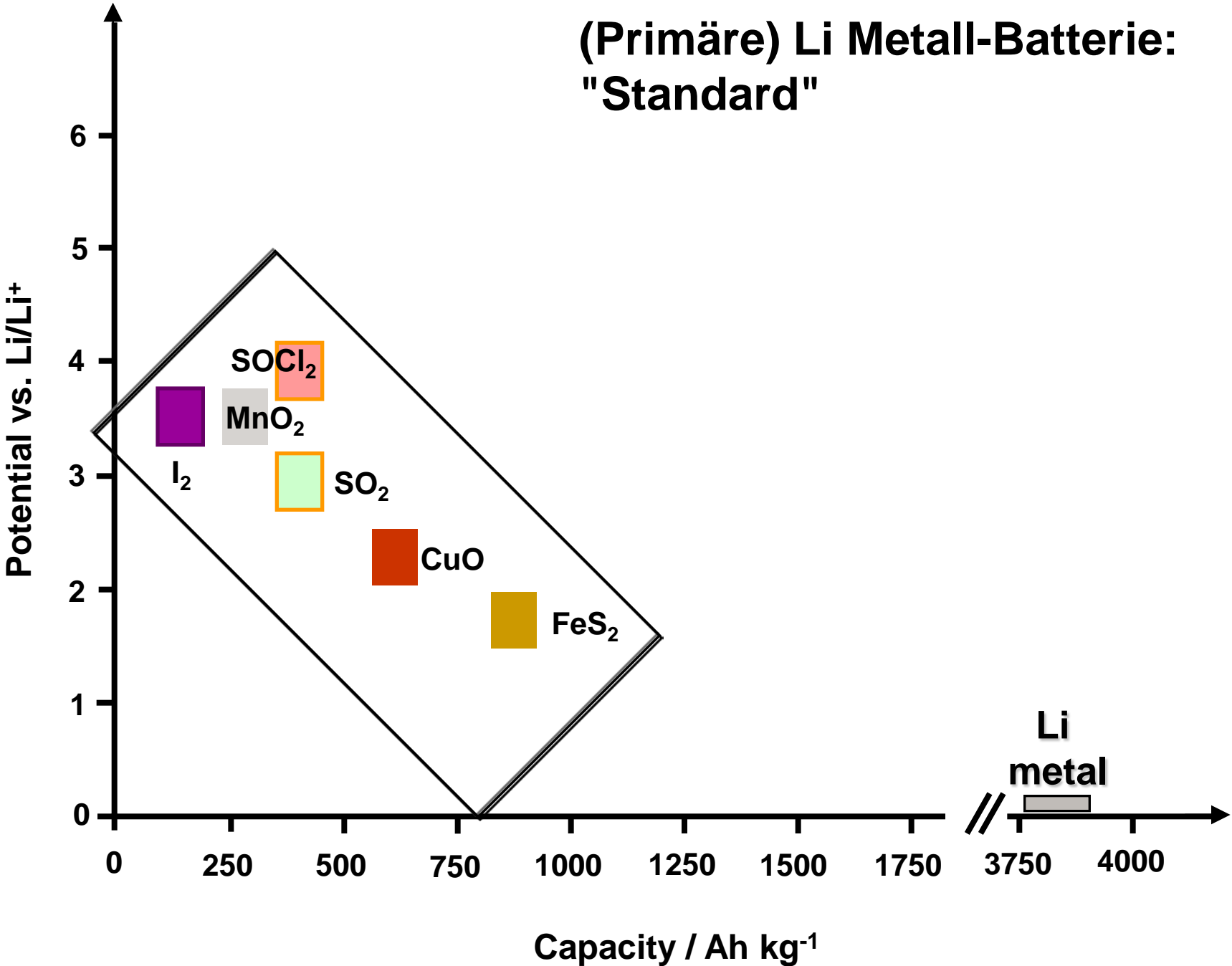
Anoden und Kathodenmaterialien: Wo es hingehen sollte!



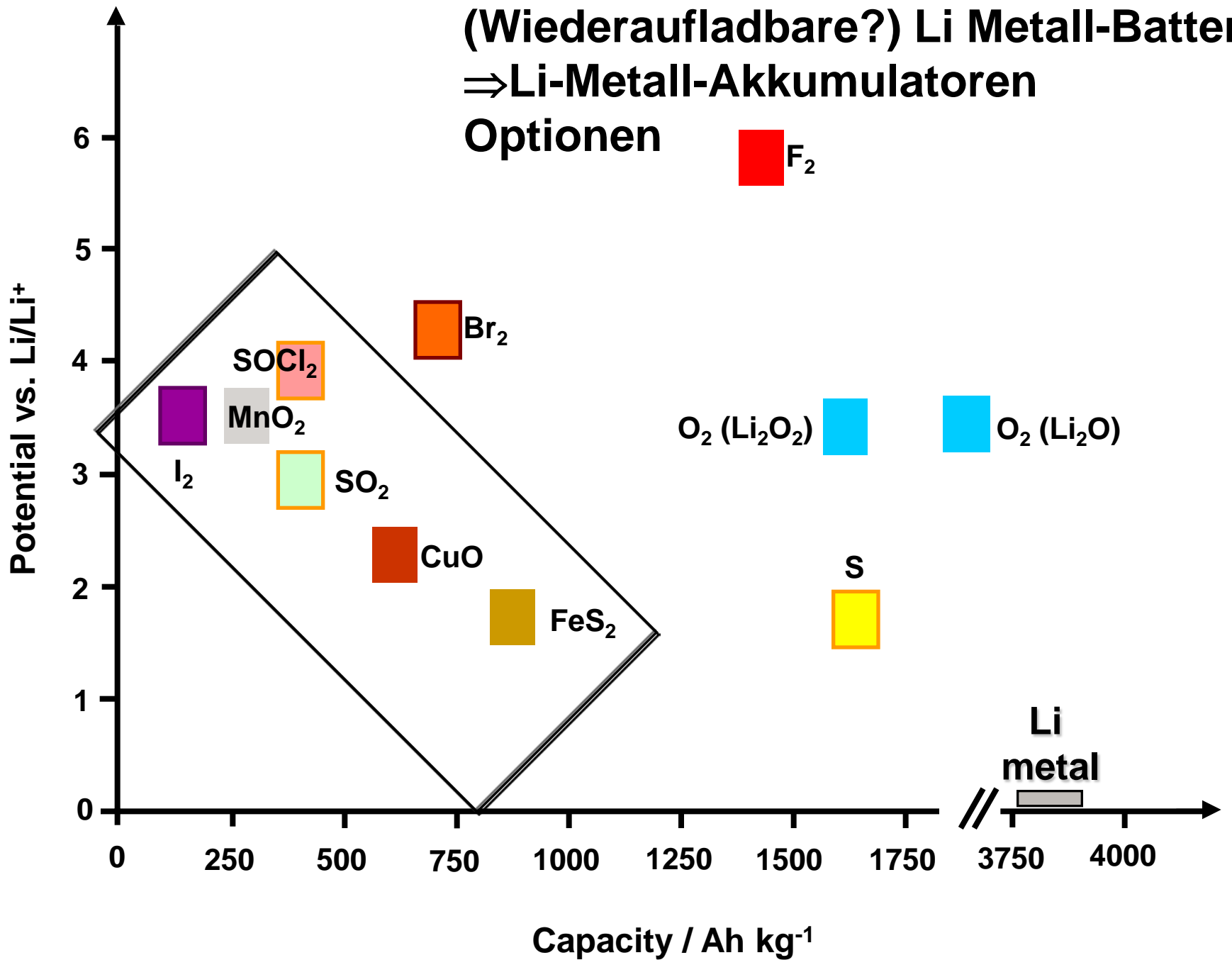
**Was kommt nach Lithium-Ionen?
Oder
Es wird Zeit auf den Inhalt und
nicht auf die Verpackung zu achten**



(Primäre) Li Metall-Batterie: "Standard"



(Wiederaufladbare?) Li Metall-Batterie ⇒ Li-Metall-Akkumulatoren Optionen



Chemie lehrt: Kombination von "Extrem" und "Leicht" liefert Hochspannung & Hochenergie



Main-Group Elements

1
IA
1 H 1.00794
2
IIA
3 Li 6.941
4 Be 9.012182
11 Na 22.989768
12 Mg 24.3050
19 K 39.0983
20 Ca 40.078

Transition Metals

3
IIIB
4
IVB
5
VB
6
VIB
7
VIIB
8
VIII
9
VIIIIB
10
IB
11
IB
12
IIB

13
IIIA
14
IVA
15
VA
16
VIA
17
VIIA
18
VIII A
2 He 4.002602
5 B 10.811
6 C 12.011
7 N 14.00674
8 O 15.9994
9 F 18.9984032
10 Ne 20.1797
13 Al 26.981539
14 Si 28.0855
15 P 30.973762
16 S 32.066
17 Cl 35.4527
18 Ar 39.948
31 Ga 69.723
32 Ge 72.61
33 As 74.92159
34 Se 78.96
35 Br 79.904
36 Kr 83.80
49 In 114.818
50 Sn 118.710
51 Sb 121.760
52 Te 127.60
53 I 126.90447
54 Xe 131.29
81 Tl 204.3833
82 Pb 207.2
83 Bi 208.98037
84 Po (209)
85 At (210)
86 Rn (222)
114 Uuq (289)
116 Uuh (289)
118 Uuo (293)

Period

1
2
3
4
5
6
7

Inner-Transition Metals

*Lanthanides

**Actinides

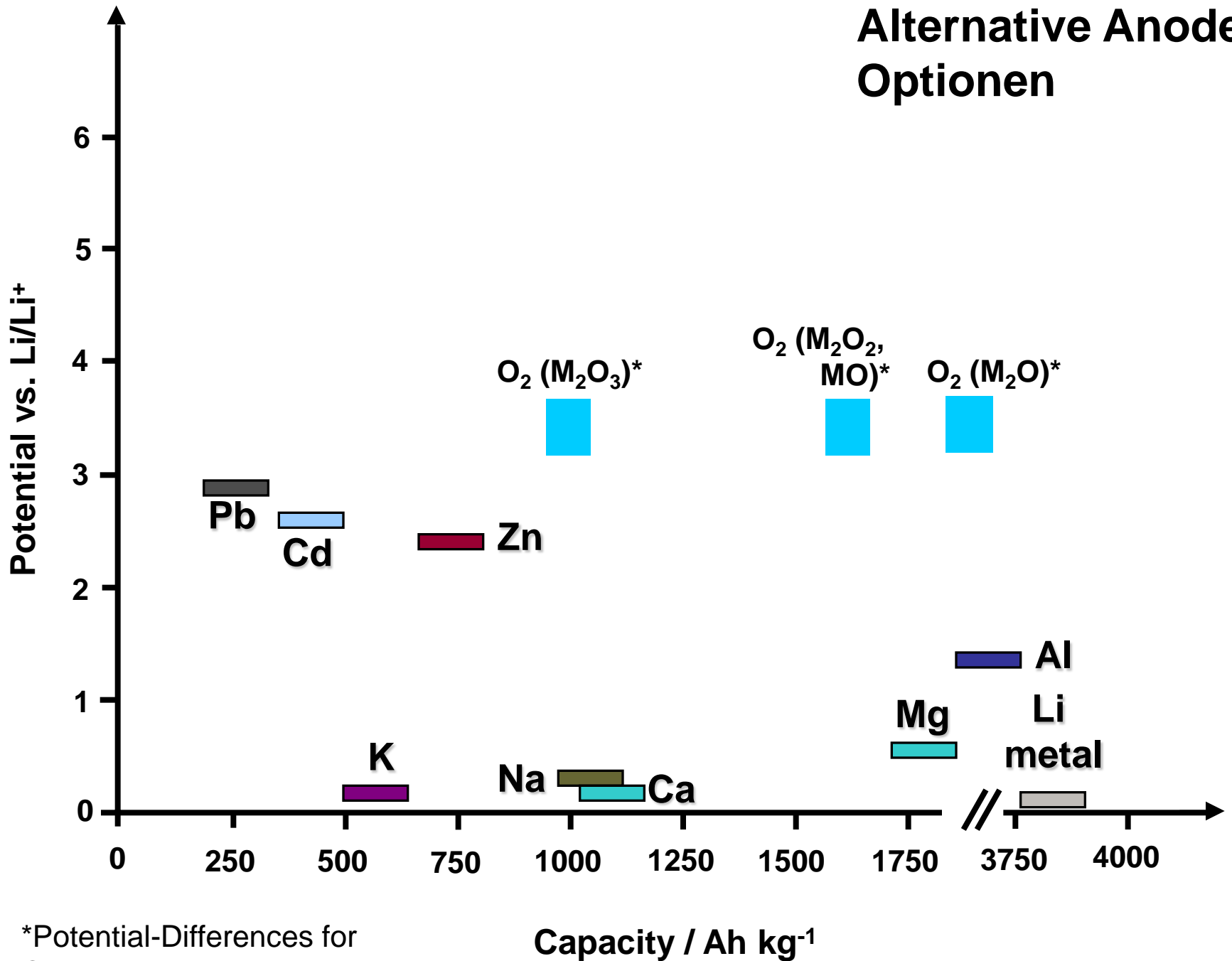
58 Ce 140.115	59 Pr 140.90765	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.965	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92534	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93032	68 Er 167.26	69 Tm 168.93421	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
90 Th 232.0381	91 Pa 231.03588	92 U 238.0289	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (257)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

Metal
 Metalloid
 Nonmetal

Legend:
 1 H 1.00794
 Atomic number
 Symbol
 Atomic weight

Hohe Spannung, hohe Energie, aber auch hohe Reaktivität (Sicherheit, Leben)

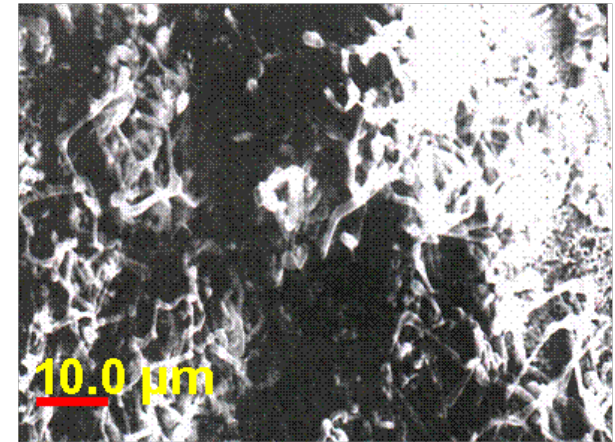
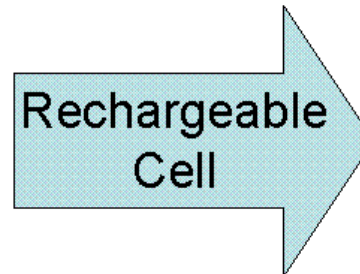
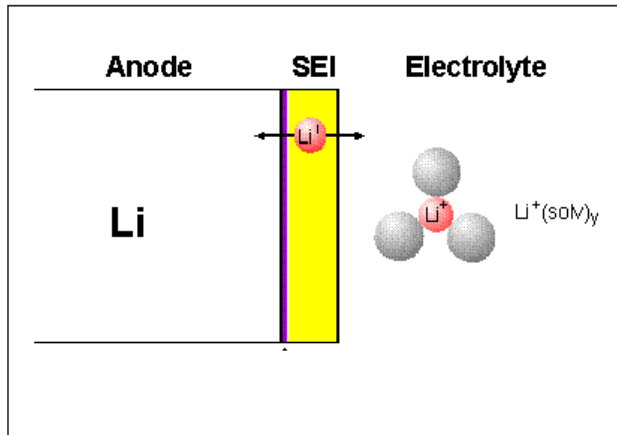
Alternative Anoden: Optionen



*Potential-Differences for
O₂-electrodes not regarded!

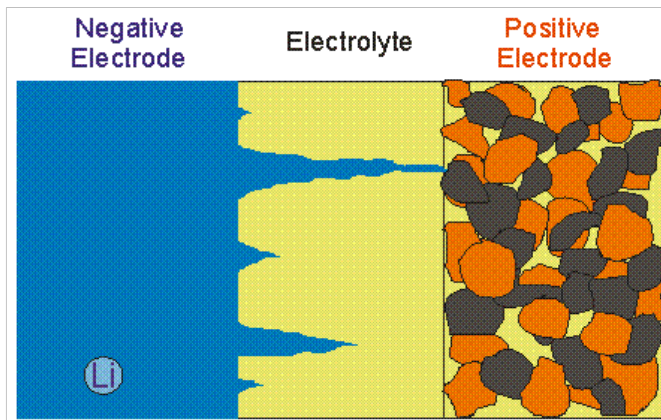


Li Metall Akkumulator: Hohe Energie, aber Dendritenrisiko



Recharge of Li metal electrode:
=Li plating!

- ⇒ Li deposition inhomogeneous
- ⇒ High surface area Li



Dendrites ⇒ Short-Circuit
⇒ Thermal Runaway ⇒ ...

Continuous surface changes and high surface area (dendritic) metallic Li are safety and performance problem!

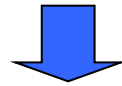
⇒ Li metal replacement necessary!



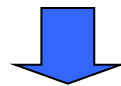
Backwards to Li Metal

The Starting Point: Alternative Electrolytes*

Solid polymer electrolyte
based on **PEO** Poly(ethylene oxide)



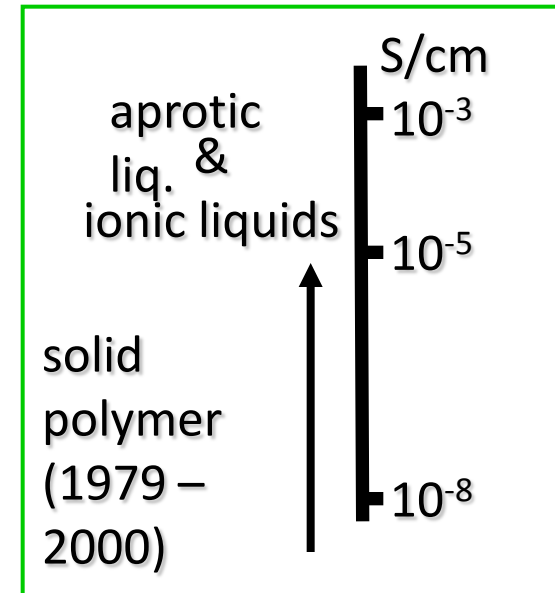
Overcoming the conductivity
drawback of PEO electrolytes



PEO-LiX-Ionic Liquid (IL) electrolytes

Polymer matrix (PEO) + 2 salts (LiX and IL)

Conductivity Window



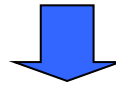
*Prof. S. Passerini,
Uni Münster



PEO-LiX-IL “Solid Polymer Electrolytes (SPE)”

Problem for the incorporation of ILs in PEO

Over a certain content (ca. 10mol.%) of the IL,
the mechanical stability becomes poor



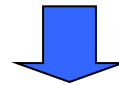
Crosslinking (cl) of PEO

**Enhance the IL content \Rightarrow
Increase conductivity of the film
while maintaining the mechanical stability**



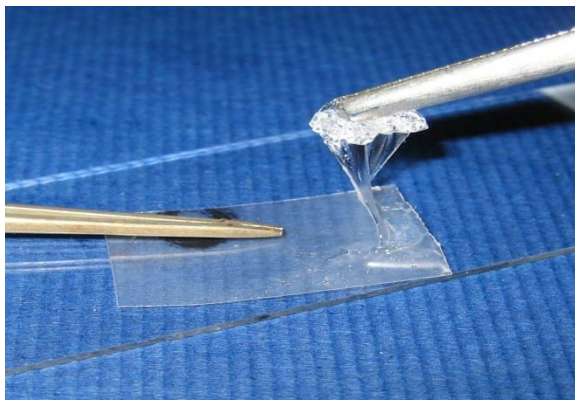
Mechanical Stability of an Electrolyte Film Composed of cl-PEO/IL/Li Salt

With non crosslinked composites, the limiting composition for mechanically stable film is approx. 10/1/1 (with higher IL content sticky gels are obtained)



With crosslinked PEO, it is possible to significantly improve the mechanical stability

PEO : LiTFSI : **PYR₁₄TFSI** = 10:1:2 (mol)

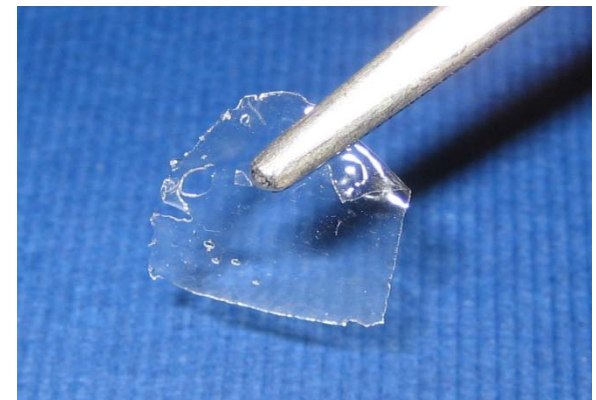


UV-curing



365 nm

5 min per side



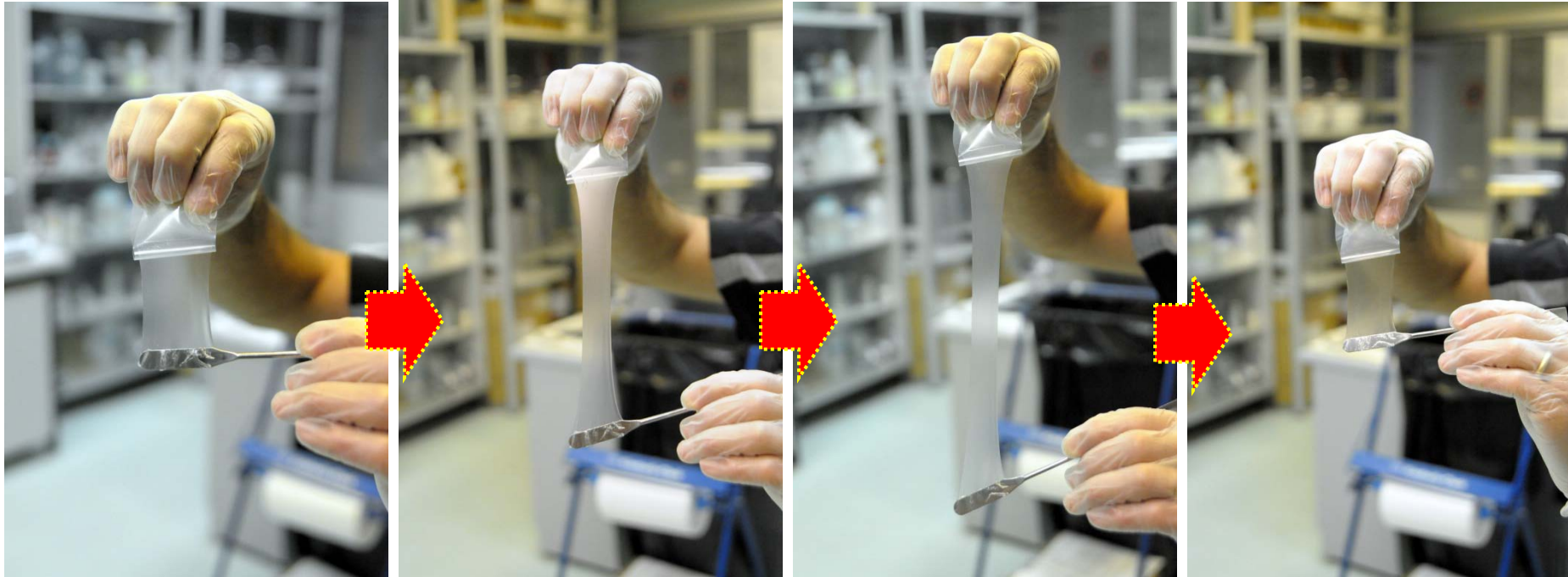
PEO is sensitive to $\beta + \gamma$ radiation (fragmentation !)

UV crosslinking with a photoinitiator (benzophenon) is possible*



Mechanical Properties: Elastomeric Behavior

PEO / LiTFSI / $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ (10:1:2) + 5% (PEO wt.) Benzophenone



Fully amorphous
&
Highly adhesive

Very good
mechanical
properties

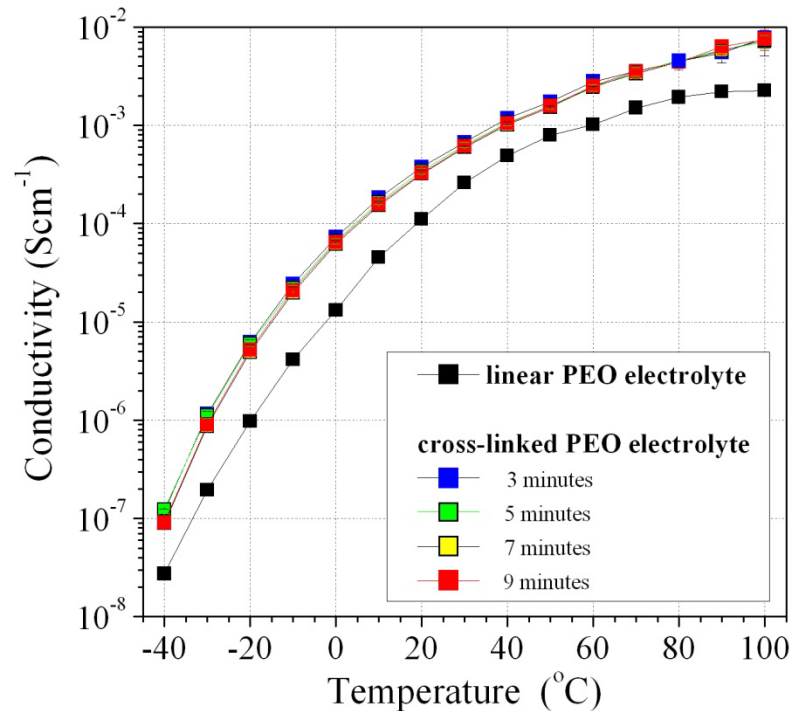
Elastomeric
behaviour



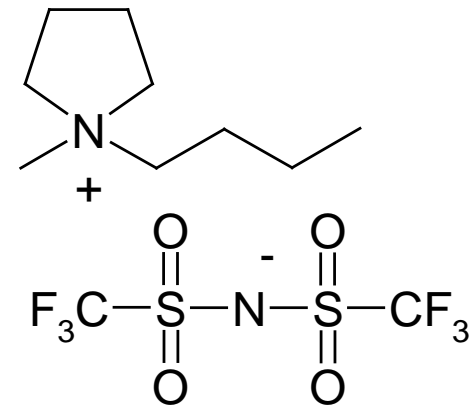
Ionic Conductivity vs. Temperature

(from Impedance Spectroscopy)

Cu / cl-PEO-LiTFSI-PYR₁₄TFSI (10:1:2) / Cu



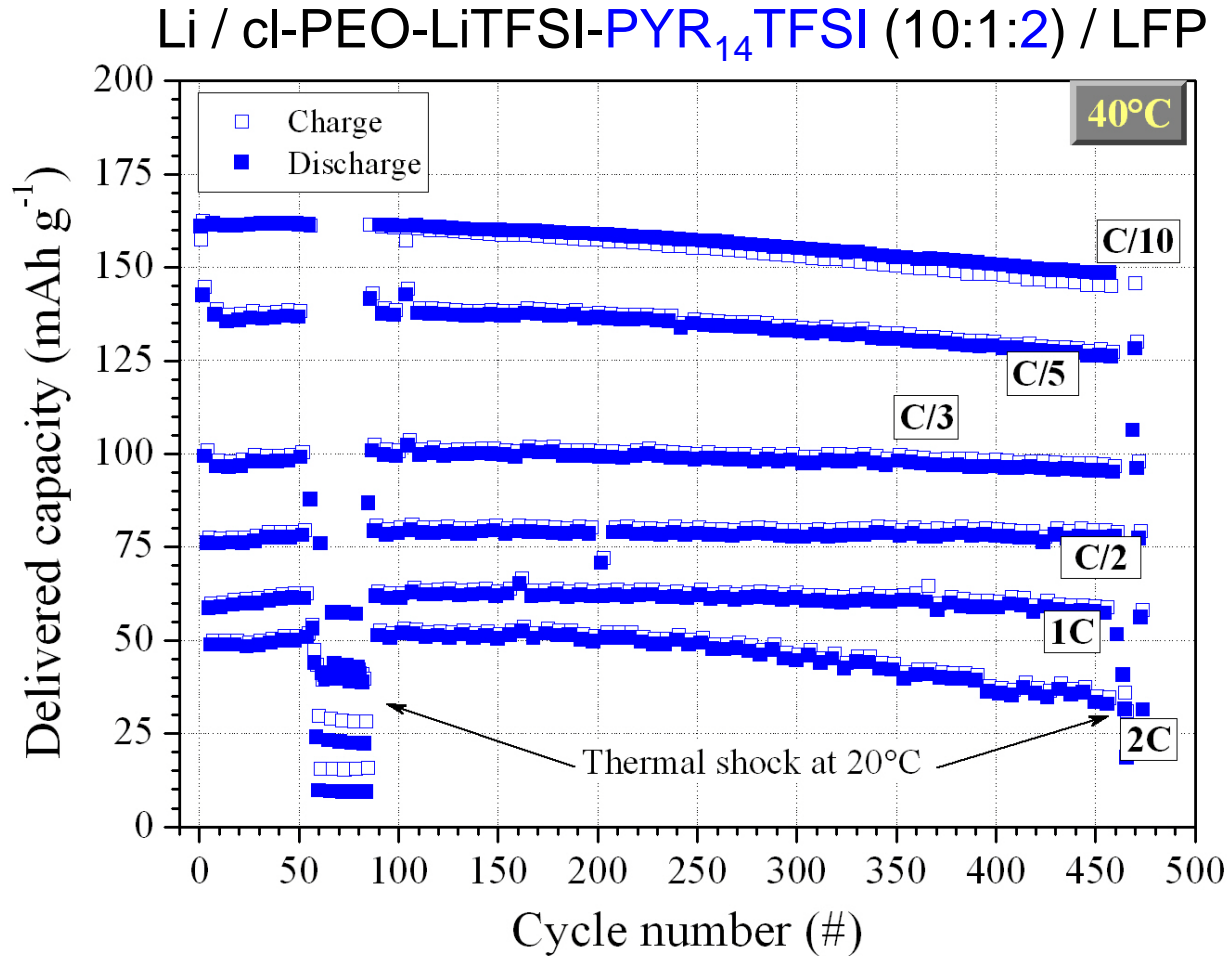
PYR₁₄⁺TFSI⁻



- ❖ Ionic conductivity of the cl-electrolyte is about 5 times higher than that of the self-standing, non cross-linked electrolyte, because of the higher fraction of IL in the film. Optimum conductivity for composition: cl-PEO-LiTFSI-PYR₁₄TFSI (10:1:2)
- ❖ No strong effect of the curing time



Li/LFP Cell: Cycling at Various C-Rates

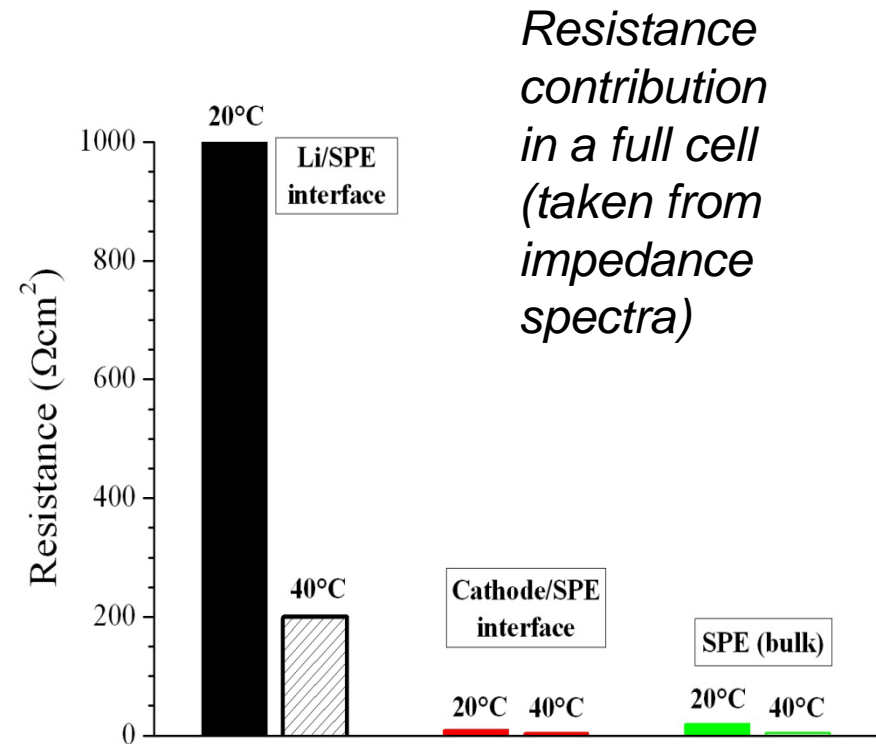
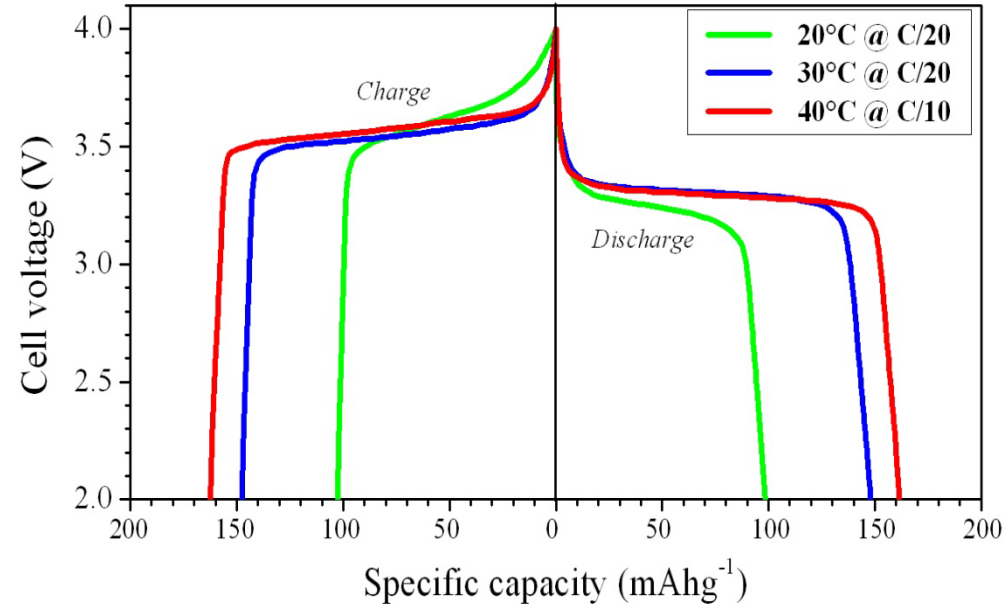


C-rate normalized to LFP capacity. Good cycling stability at 40°C



Li/LFP Cell: Limited Capacity at Temp. $<40^{\circ}\text{C}$

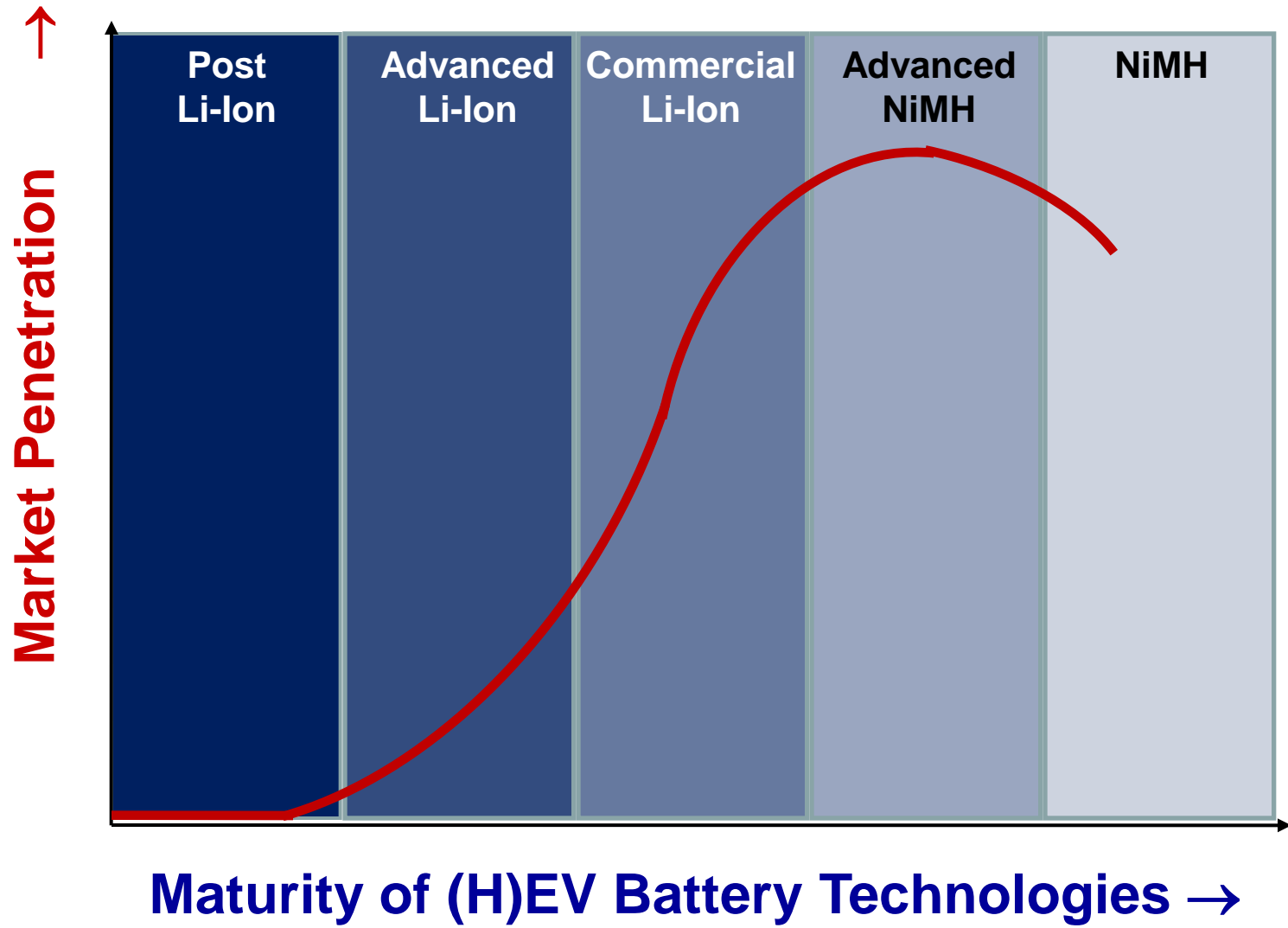
Li / cl-PEO-LiTFSI-PYR₁₄TFSI (10:1:2) / LFP



Limited capacity at $T < 40^{\circ}\text{C}$ mainly due to the interfacial resistance

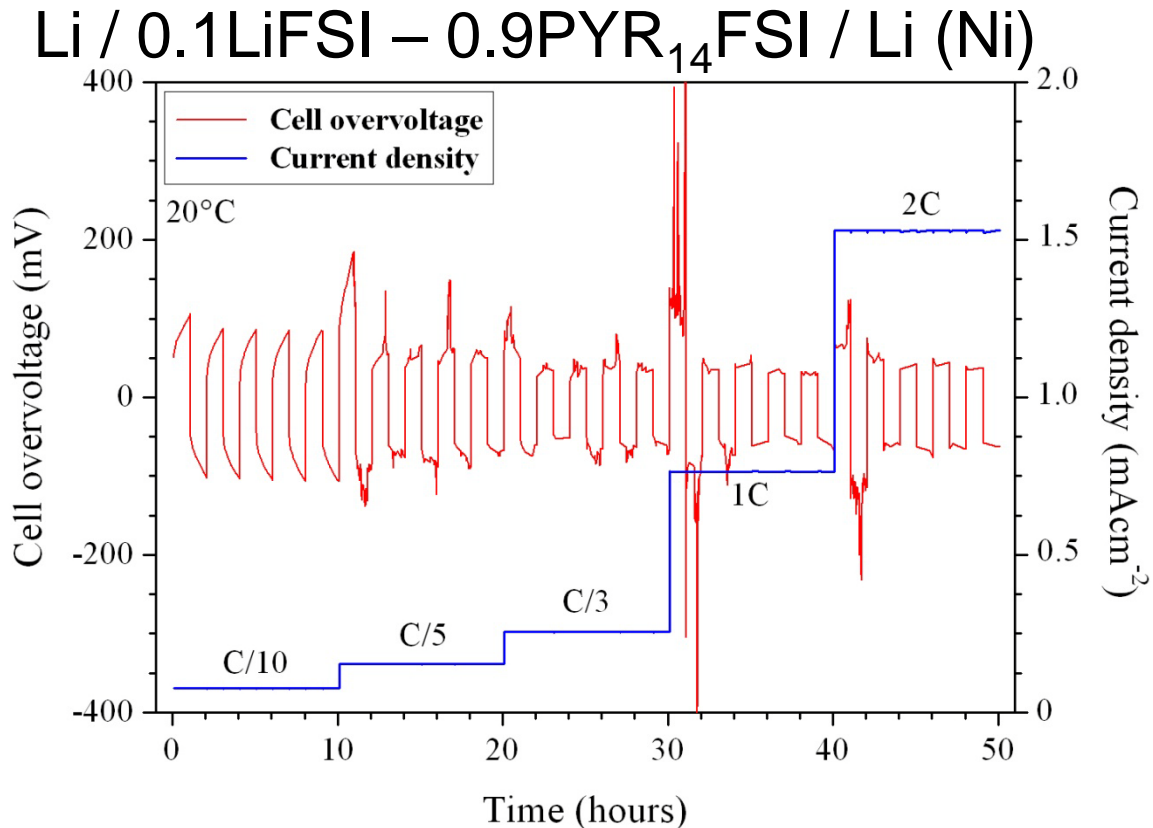
⇒ Need for the optimization of the interface at the Li metal anode

Die "Beste" ("Ultimative") Lösung: Eine Batterie für Automobile Traktion und die dazugehörige "Evolution"





Li Anode Performance at Various Current Densities \Rightarrow Dendrites



C-rates normalized to LFP capacity! Non-Woven Separator

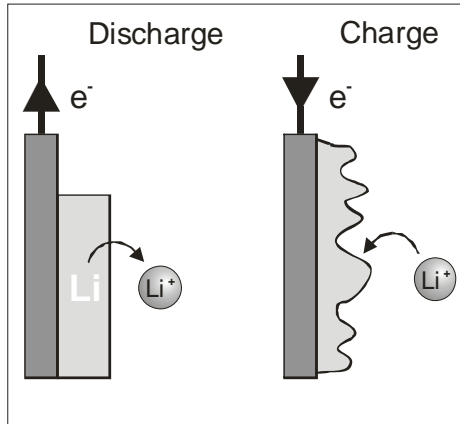
With increasing the current density the probability for dendrites increases!



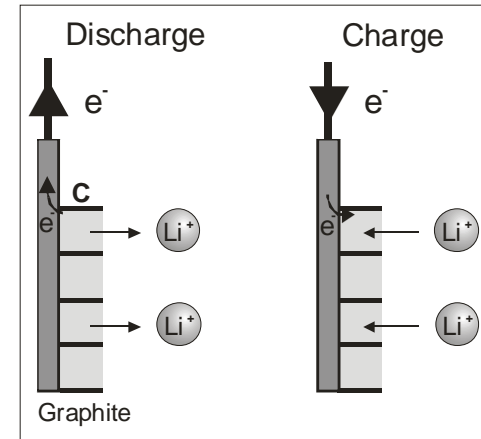
Vorwärts (= Rückwärts) zu Li Metall:

Gewinn: Energie

Verlust: Reversibilität, Dynamik, Sicherheit



- No weight loss due to host material
- Non-uniform material use
- Shape change
- Surface highly reactive with electrolyte



- Host material brings in extra weight & volume
- Uniform material utilization possible via whole surface area.
- No dramatic shape change
- Surface less reactive with electrolyte
- High surface area materials possible

Reversibility: Poor
Safety: Poor
Dynamics, Power: Poor
Energy: Eventually Good for EV

High
Good
 Good for HEV
 "Enough" for PHEV
 and "City Car"

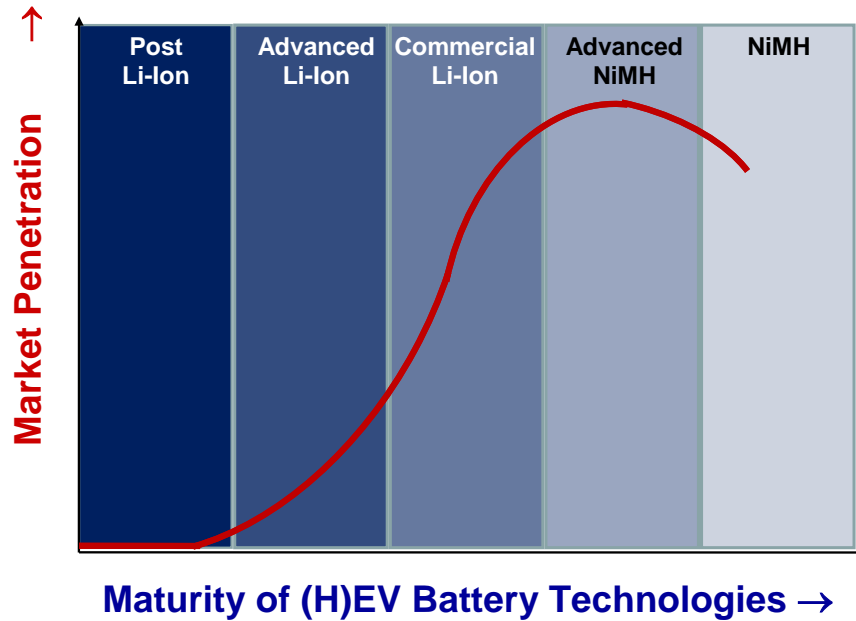
Li Metall in "Superbatterien": Was ist anders (= besser) im Vergleich zu den 70ern und 80ern?



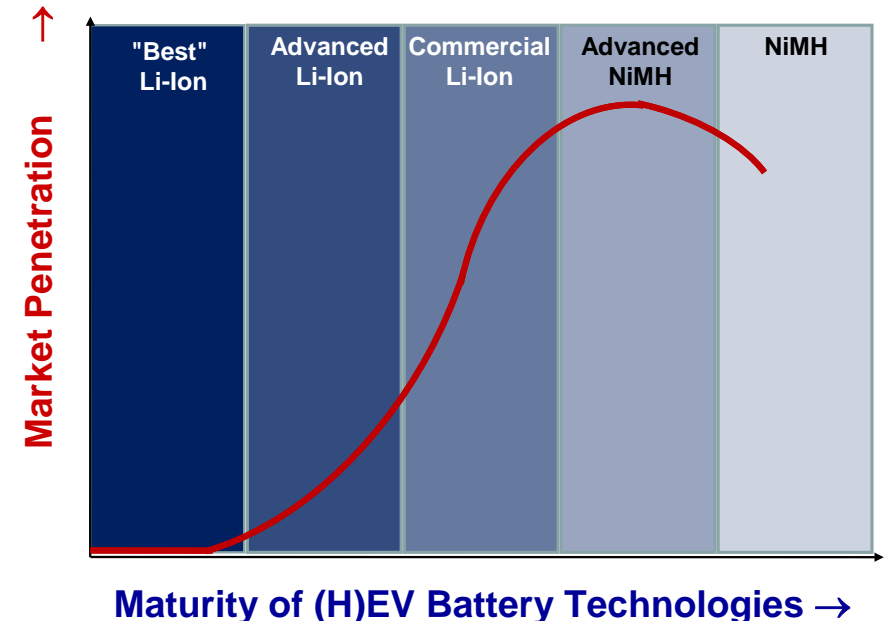
- Nonflammable electrolytes are available
- Novel (for instance ceramic) separators are available
- Thin film ceramic coatings will help to handle/diminish dendrite problems
- In 70ies/80ies: 2 - 3V Li metal was considered as high voltage system, difficult to handle. Today, 4V lithium ion batteries are standard systems:
⇒ System experience from lithium ion batteries can be used for Li metal battery development
- Production technology is far more advanced: Will improve uniformity
- **The chance is there!**
- **Not unlikely: Li metal battery will replace high energy system in hybrid configuration, e.g., the combustion engine**
- **LIB remains as highly efficient, dynamic, "auxiliary" power system**



Eine "Alternative" (oder "Zwischen-") Lösung: Zwei Batterien für die Automobile Traktion



Hochenergiebatterie
⇒ Reichweite!



"Beste" Li-Ionen:
Hochleistungsbatterie
⇒ Schnellladefähig
⇒ Dynamisch

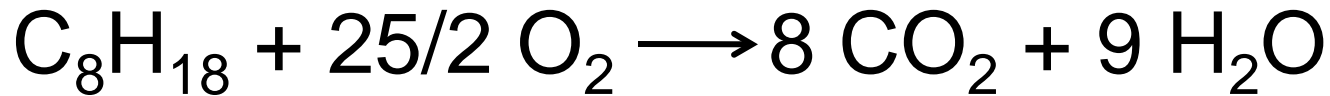
**Die Reichweite-Grenzen gibt es,
weil Batterien umweltbewusst sind!**

Benzin vs. Li: Ein Vergleich



Verbrennungsmotor

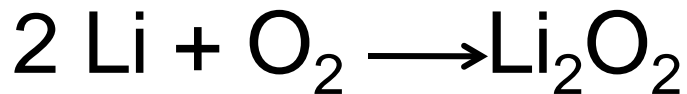
Benzin + Sauerstoff (Luft) → CO₂ und Wasser



Gasförmige Produkte

Lithium/Luft-Batterie

Lithium + Sauerstoff (Luft) → Lithiumoxide, -peroxide



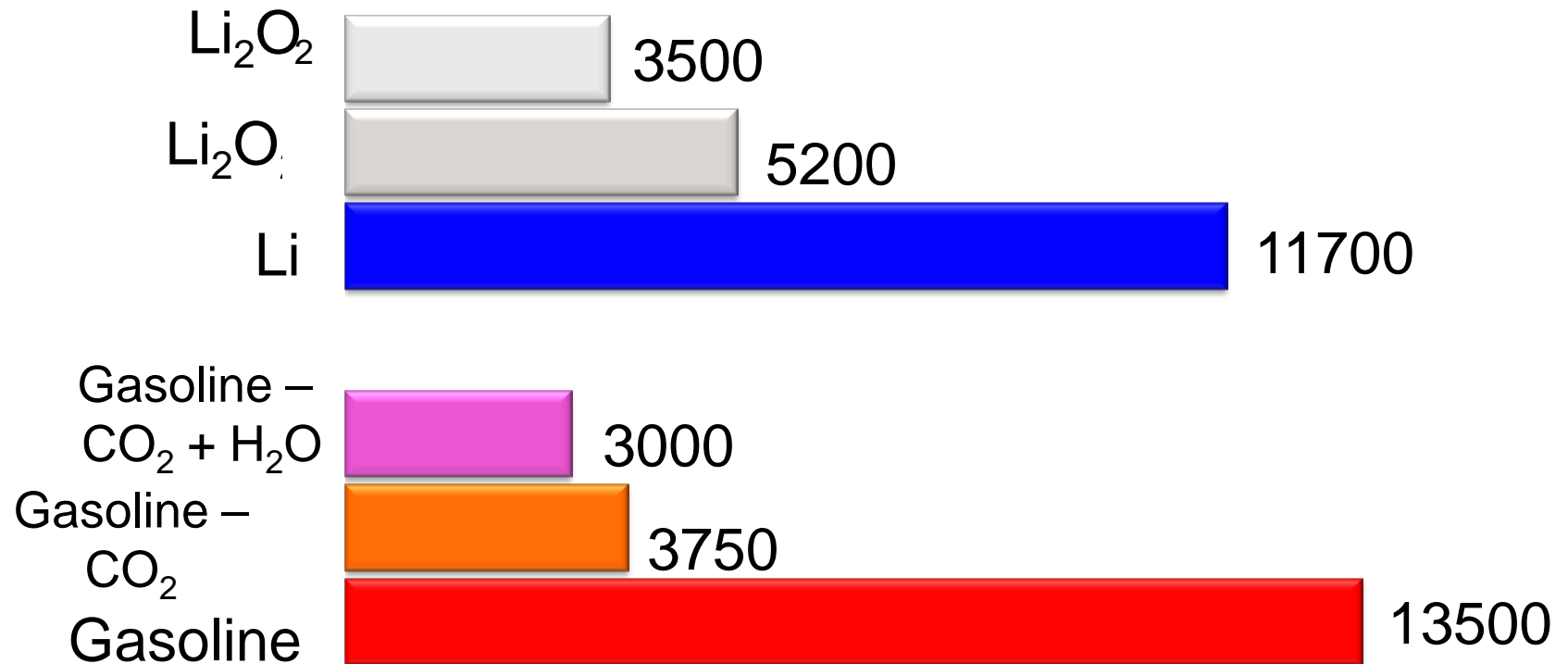
Feste Produkte



Theoretische Spezif. Energien (Wh/kg) von Lithium/Luft- und Benzin/Luft- Reaktionen



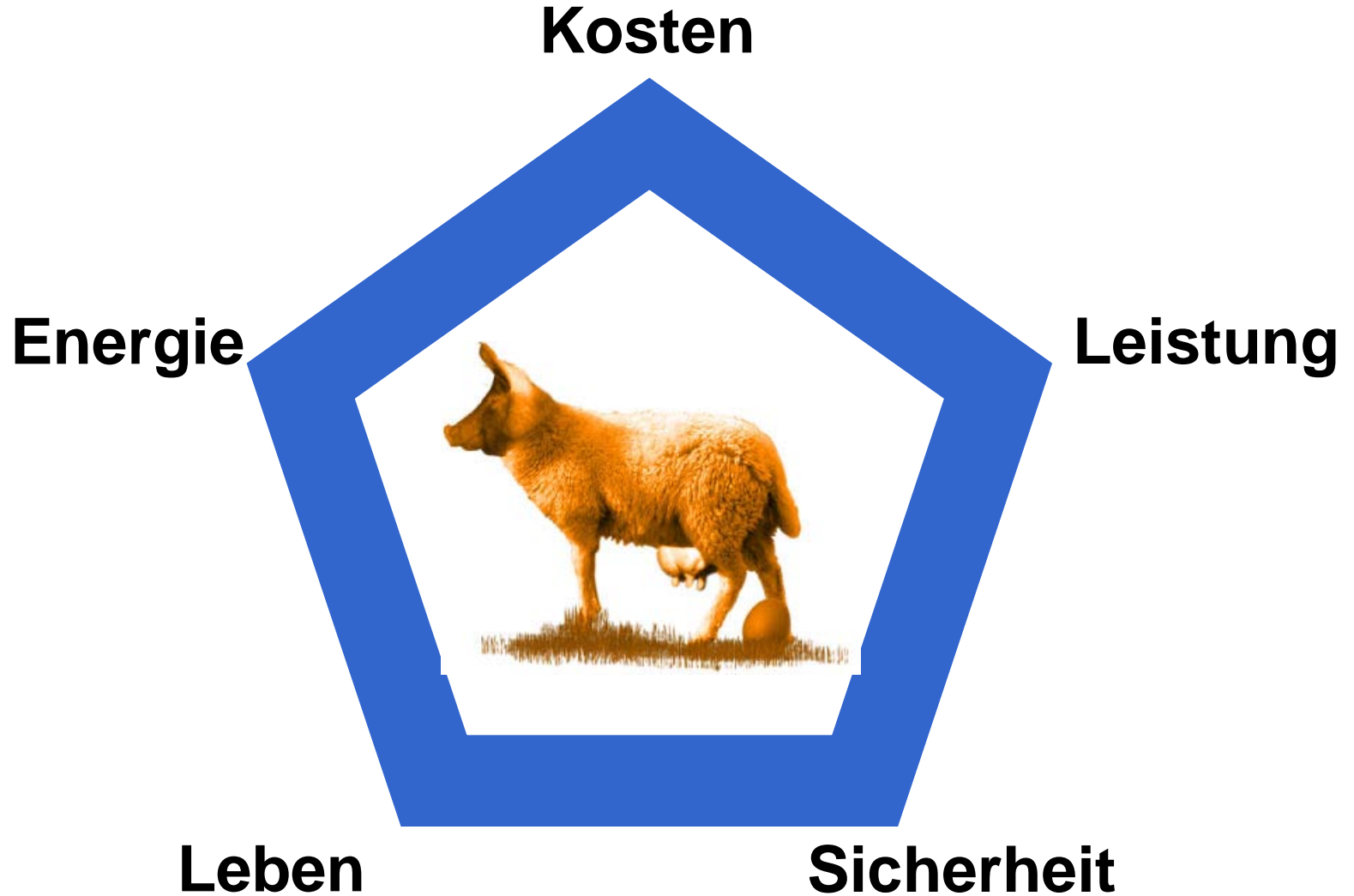
Mit/ohne Berücksichtigung des Gewichts der Reaktionsprodukte



Benzin hat eine hohe Energiedichte, weil die schweren Reaktionsprodukte abgestossen werden. Speicherung dieser Produkte an Board des Fahrzeugs würde die Energiedichte reduzieren, aber die Umwelt schonen.

Kann ein Batterietyp alle Anforderungen erfüllen?

„Die eierlegende Wollmilchsau“?





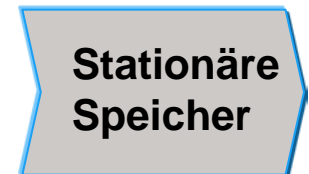
Die Herausforderung: Das Schliessen der Wertschöpfungsketten

Energietechnologie, Energieversorger, Elektrotechnik, Elektronik



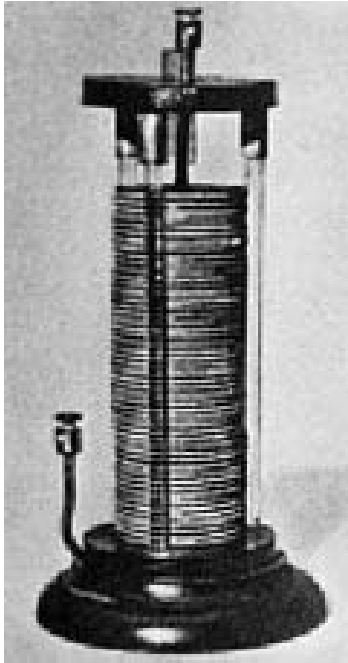
Chemie, Materialwissenschaften, Produktionstechnologie, Elektrotechnik, Maschinenbau ...und Elektrochemie

Und viele weitere Anwendungen.



Johann Wilhelm Ritter (1776 - 1810)

Der “Vater” der Akkumulator und Brennstoffzellen-Technologie



Johann Wilhelm Ritter

Im Jahr 1803 hat der Deutsche Johann Wilhelm Ritter die erste wiederaufladbare Batterie entwickelt, die sogenannte “Ritter” Säule. Die Ladereaktion entspricht der Wasserzersetzung in die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff. Die produzierten Gase konnten dann während der Entladung gleich wieder zu Wasser rekombiniert werden.

= 1. Akkumulator und 1. Wasserstoff/Sauerstoff (Brennstoff-) Zelle!

Wikipedia.de über Johann Wilhelm Ritter, Internetzitate vom 30.9.2010



1) „1799 gründete er die Zeitschrift „Beyträge zur nähern Kenntniß des Galvanismus“. Hierin legte er ...dar, dass die galvanischen Vorgänge immer an Oxidation und Reduktion gebunden sind. Deshalb gehört Ritter ...zu den eigentlichen Begründern der elektrochemischen Theorie, ... “

2) Viele von Ritters zahlreichen Entdeckungen sind bis heute nahezu unbeachtet. Schuld daran hatte er auch selbst, denn er bediente sich einer weitschweifigen Darstellungsweise, die an die Schriften der Romantiker erinnert,... Aufgestellt hat er als erster das heutige sogenannte Voltasche Spannungsgesetz im Mai 1801, also Monate bevor es der spätere Namensgeber mangelhaft formulierte.

3) „Im Jahre 1808 brachte er ein erstes und letztes Heft über Siderismus (siehe auch: Wünschelrute) heraus, um dann über ein System der Naturkräfte nachzudenken, in dem alle denkbaren Phänomene erfasst sind.

4) Er kam jedoch nur zu Ansätzen, denn kaum 33 Jahre alt verstarb er am 23. Januar 1810 in München, mitverursacht durch die an seinem Körper durchgeführten galvanischen Selbstversuche.“

Die Batterie(-Zelle)
ist das Herz der
Elektromobilität
(Elektro- “Chemie”
ist das Herz
der Batterie)

Klare Ziele,
klare Worte:
keine falsche
Bescheidenheit

Wünsche und
Realität vereinigen.
Chancen ergreifen!

Elektrochemie
ist zum Sterben
schön

Angewandte Batterie- und Batteriematerialforschung



Münster
Electrochemical
Energy
Technology



[www.uni-muenster.de/
MEET](http://www.uni-muenster.de/MEET)

Die Batterieforschung in Münster ... 2010



Bis Dahin!

