

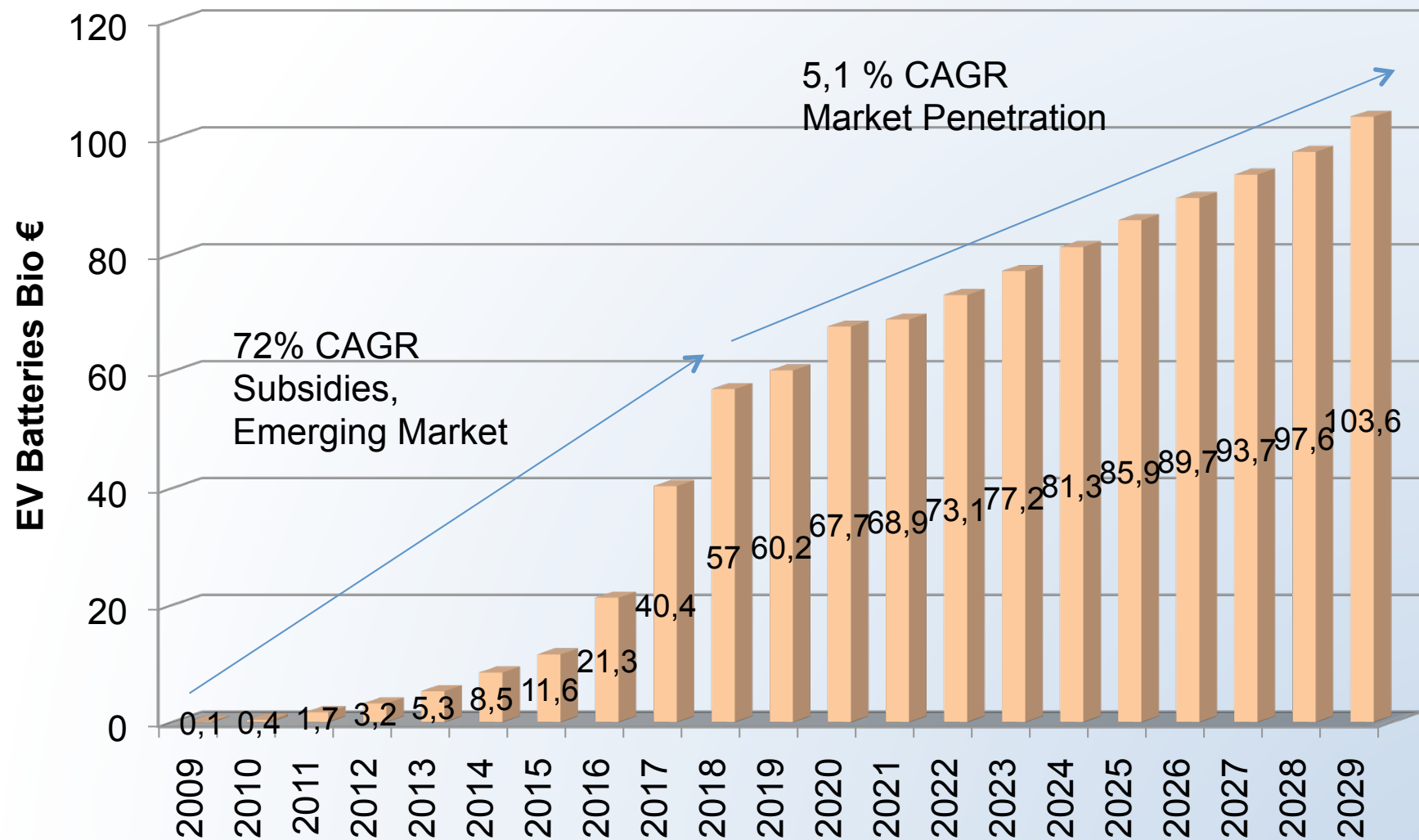
Lithium-Ionen-Batterien initiierten bereits eine technische Revolution und sie sind gut für mehr....



	Consumer Applications	LEV, Power Tools	Automotive HEV & EV	Stationary Elec. Storage
Market Size	€ 7Bio (2008)	medium € 0.7Bio (2008)	large € 25Bio (2020)	Very large
Market Introduction	1990 by Sony	2005	2009/10	Realization has to be proven
Chances for Newcomers	Minimal	Moderate	(Very) Good	Depends on starting position
Typ. Battery-Size (kWh)	0.001 – 0.1	0.1 – 1	1 – 100	100 – 10.000

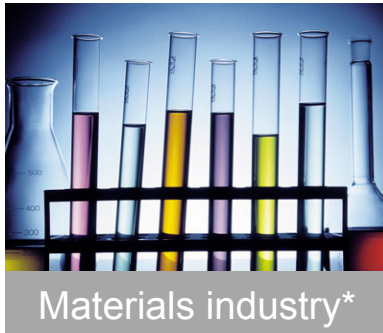


Der EV Batterie Markt übertrifft 50 Bio € in 2020 und 100 Mio in 2030





Batterien werden zur Schlüsseltechnologie



* > 10 Mio. Employees in Europe





Kooperation entlang der Wertschöpfungskette

Materials



Components



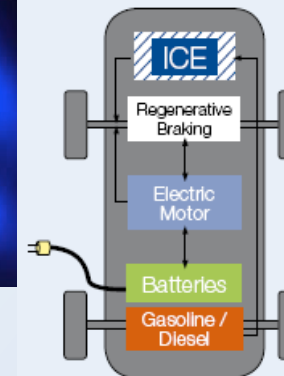
Cells



Batteries



System
Integration



Application



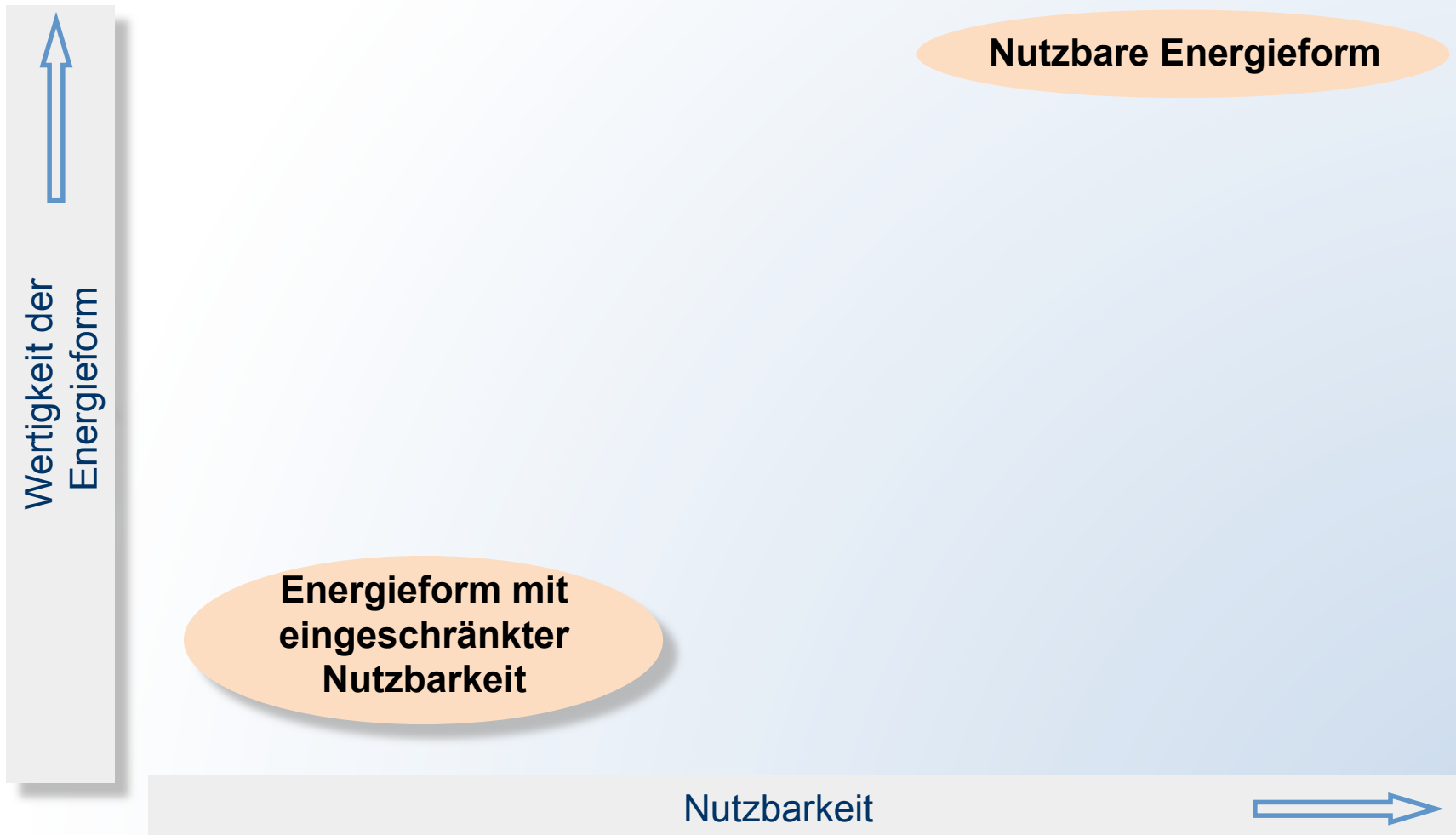
- ▶ Natural Sciences
- ▶ Material Sciences
- ▶ Electrochemistry
- ▶ Solid State Physics

Cooperation



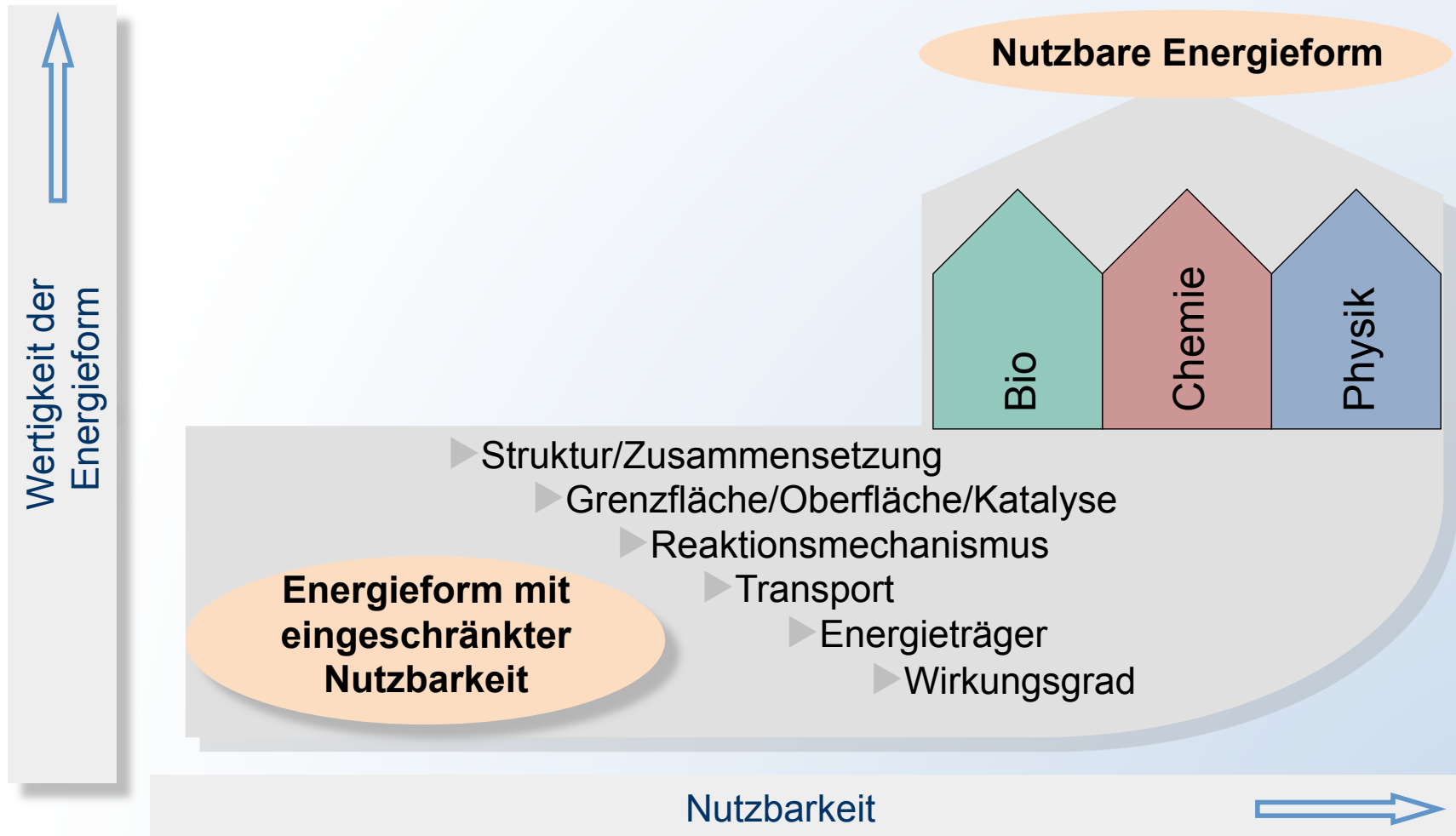
- ▶ Mechanical Engineering
- ▶ Electrical Engineering
- ▶ Powertrain Construction
- ▶ Car Construction

Die Wertigkeit der Energie definiert sich über ihre Nutzbarkeit





Die Wertigkeit der Energie definiert sich über ihre Nutzbarkeit



Perspektiven und Herausforderungen der Elektromobilität



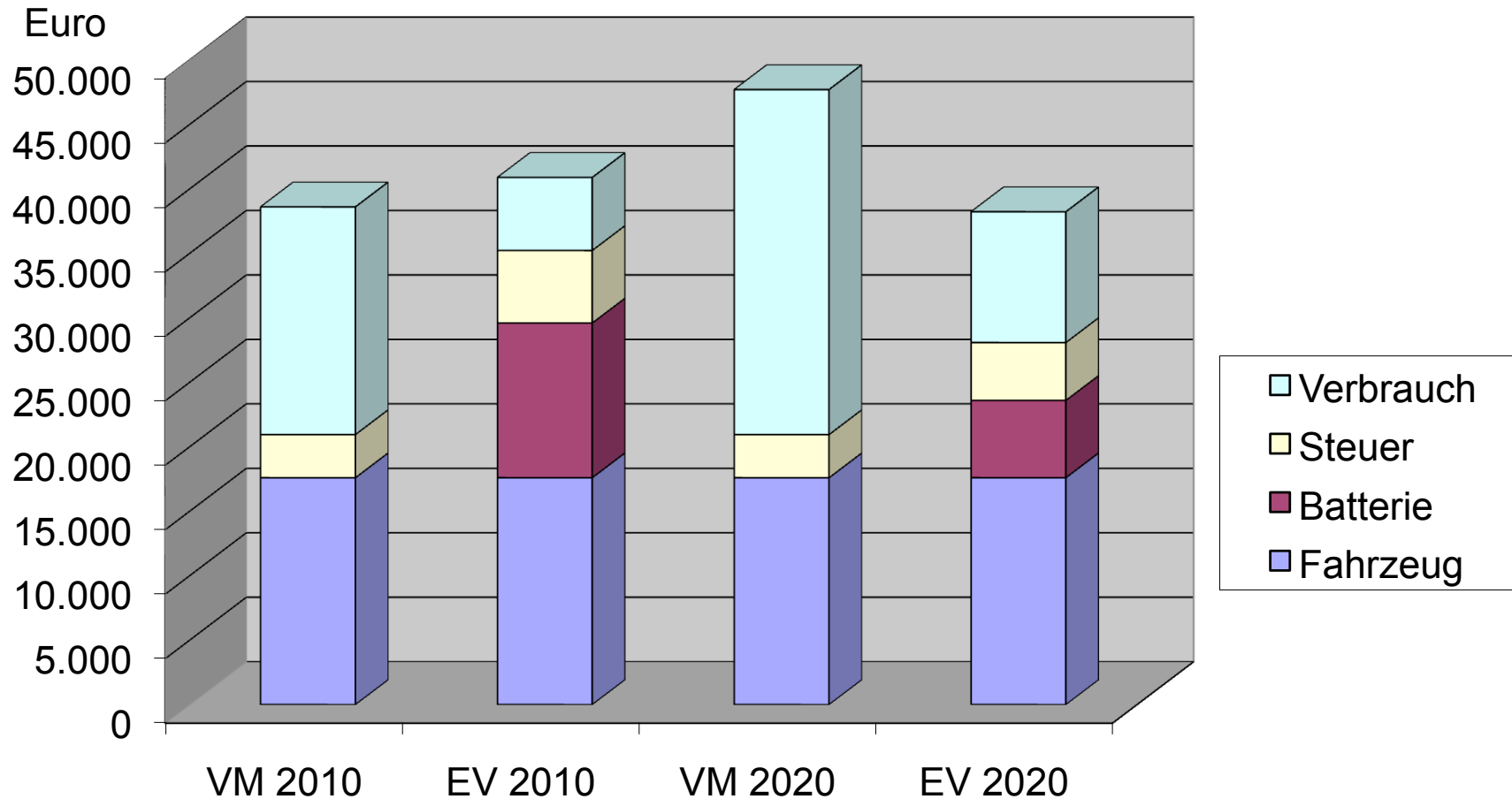
Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Durchbruch gegenüber VM-Fahrzeugen

Speicherkapazität und Energiedichte von Batterien

Lebensdauer und Anzahl der Entladezyklen

Ladeleistungen und -geschwindigkeit

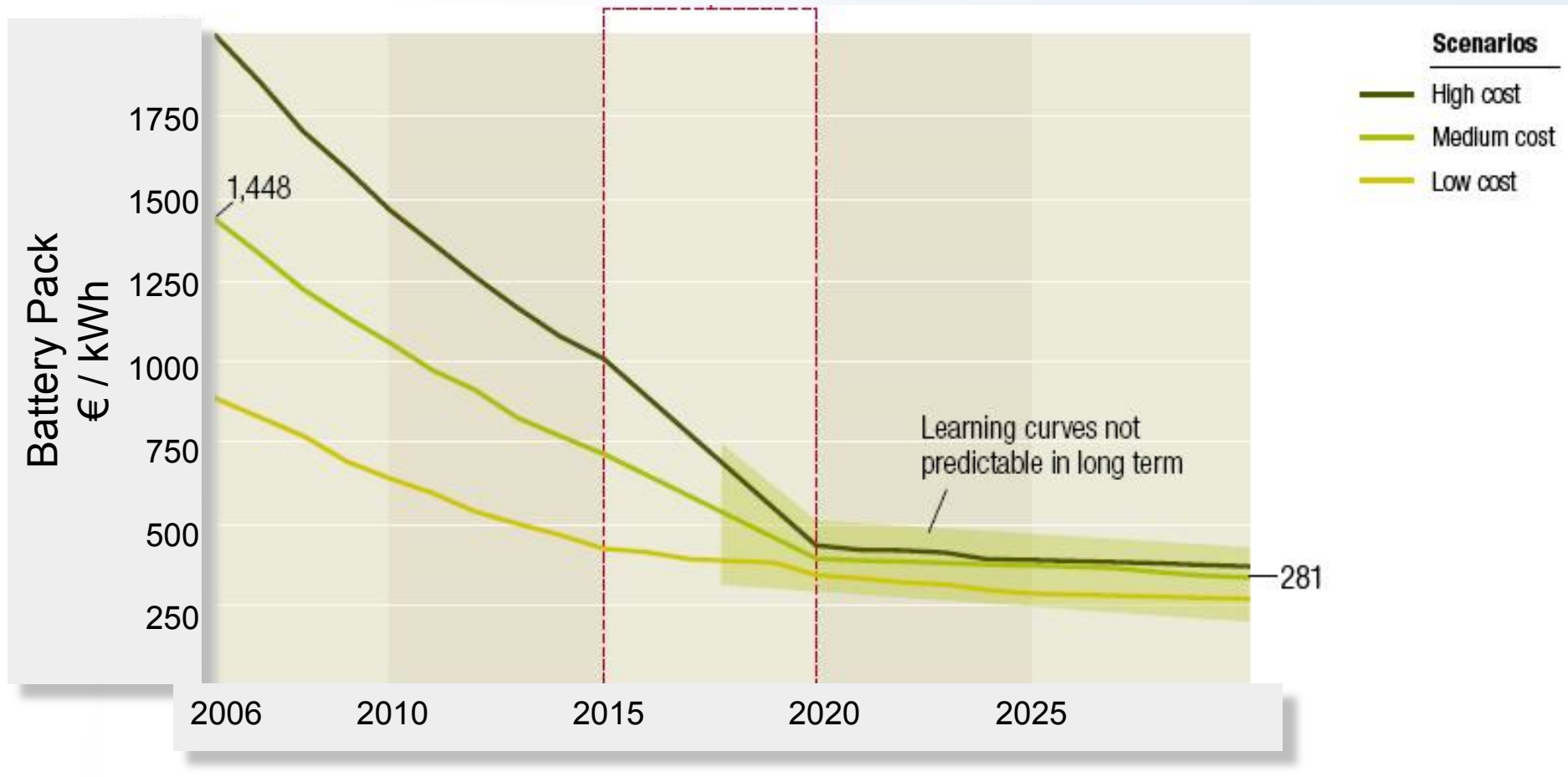
Vollkosten: Elektromobilität wird billiger als VM- Mobilität, aber ...



Courtesy of Roland Berger

VM Verbrennungsmotor
EV Reinelektrofahrzeug

Do Prices reach 20% of today's Value?



* Quelle: Mc Kinsey & Company

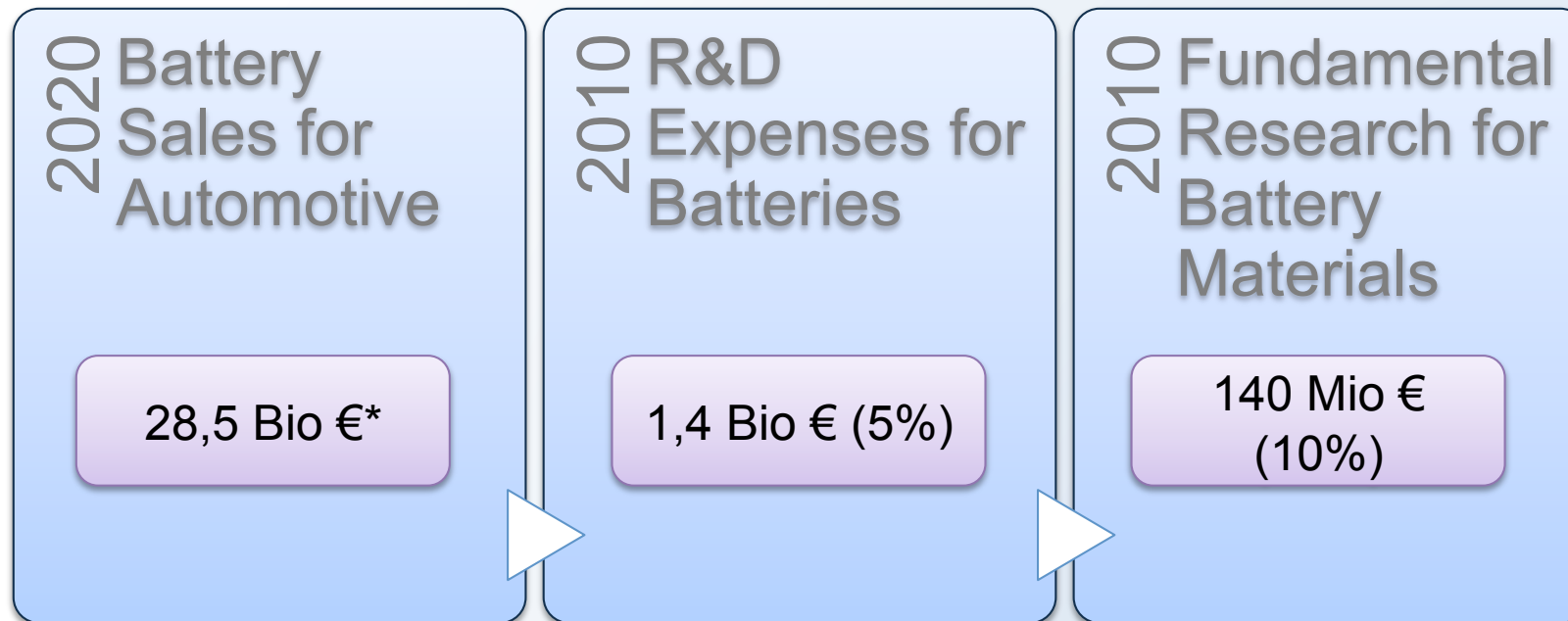
Elektromobilität braucht Rahmenbedingungen und eine serientaugliche Technik



Der Erfolg der Elektromobilität wird beeinflusst durch

- ▶ die gesellschaftliche Wahrnehmung der Debatte um die Klimaerwärmung und die Ölressourcen
- ▶ die staatlichen Rahmenbedingungen (Anreize, Steuerpolitik, Zertifikate in globaler Relation)
- ▶ Die Großserientauglichkeit der Technik
- ▶ € ... € ... €

Ohne zusätzliche Anstrengungen in der (Grundlagen)Forschung ist das Potenzial nicht zu heben



* Quelle: Deutsche Bank, Handelsblatt, Credit Suisse: 55 Bio €

Japan fährt die Förderung für
Energiespeicher F&E hoch:
2008: € 44 m → 2009: € 57 m



NEDO's R&D on Batteries



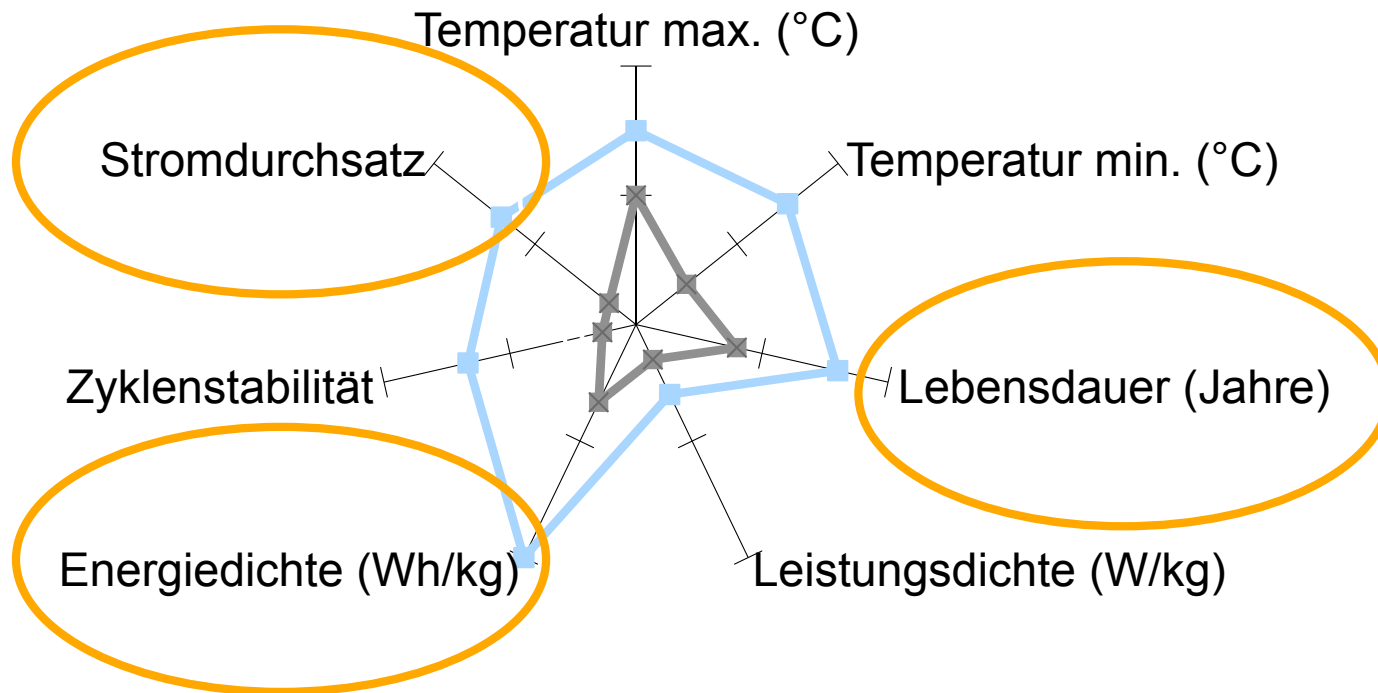
Yen 20 b = 150 Mio
Yen 22 b = 165 Mio



Source:
Prof. Zempachi OGUMI,
Program manager, NEDO
ICC, Kyoto University

New Energy Development
Organization
[http://www.nedo.go.jp/
english/introducing/
index.html](http://www.nedo.go.jp/english/introducing/index.html)

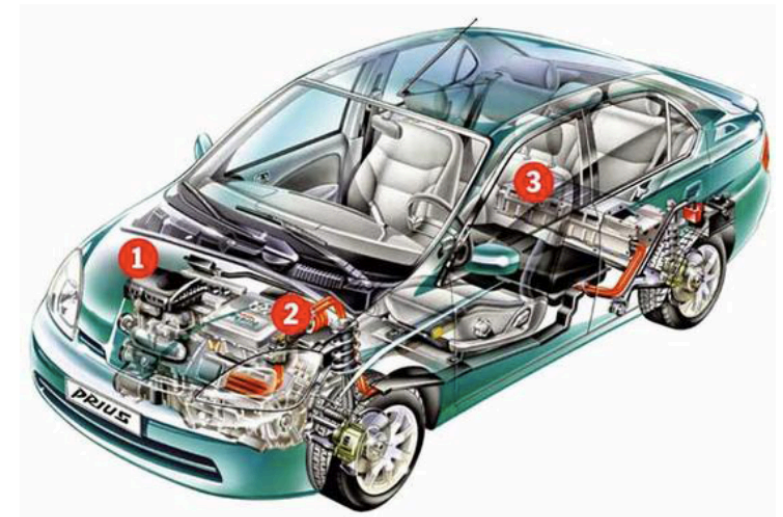
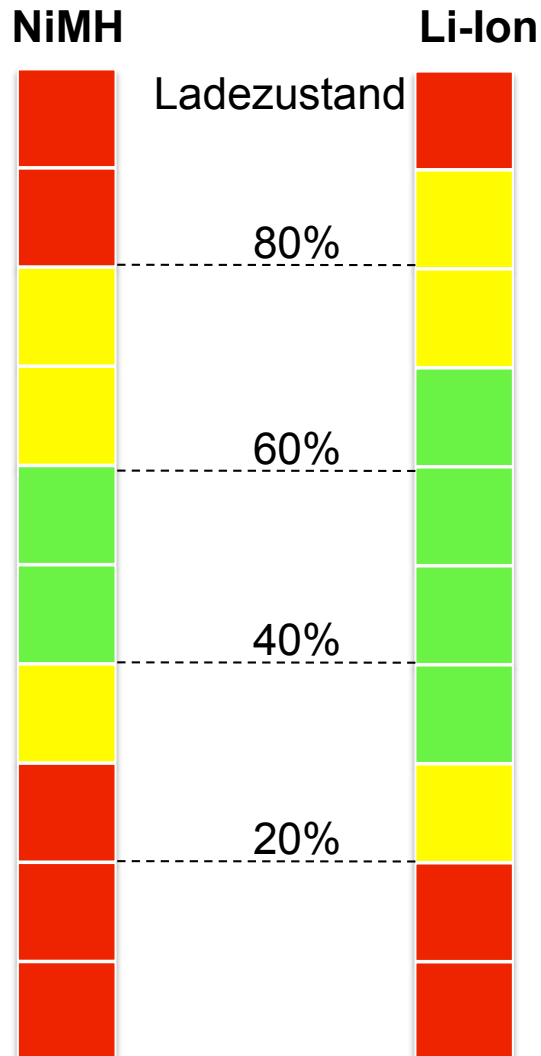
Die technischen Herausforderungen



—x— State of the Art —■— Requirements for automotive use

+ Sicherheit

Die Batterie ist nicht über den gesamten Ladezustand verfügbar



- 1 Laufruhig, leise, wirtschaftlich – der Vierzylinder-Benziner mit variabler Ventilsteuerung ist nur dann im Einsatz, wenn er wirklich gebraucht wird
- 2 Geniestreich: Ein E-Motor für den Antrieb, einer zum Starten und zum Akkuladen. Dazu ein Planetengetriebe, das – elektronisch angesteuert – stufenlos jede gewünschte Übersetzung herstellt
- 3 228 Stück Nickel-Metallhydrid-Akkus sind oberhalb der Hinterachse untergebracht. Sie liefern 273,6 Volt Gleichstrom, der – zu Drehstrom umgewandelt – die E-Motoren speist

**Burn rubber,
not gasoline.**

Introducing the Tesla Roadster:

- 100% electric
- 0 to 60 in about 4 seconds
- 135 mpg equivalent
- 250 miles per charge
- about 1¢ per mile*

Perspektiven und Herausforderungen der Elektromobilität



Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Durchbruch gegenüber VM-Fahrzeugen

Speicherkapazität und Energiedichte von Batterien

Lebensdauer und Anzahl der Entladezyklen

Ladeleistungen und -geschwindigkeit

Batterie mit 1000 km Reichweite?



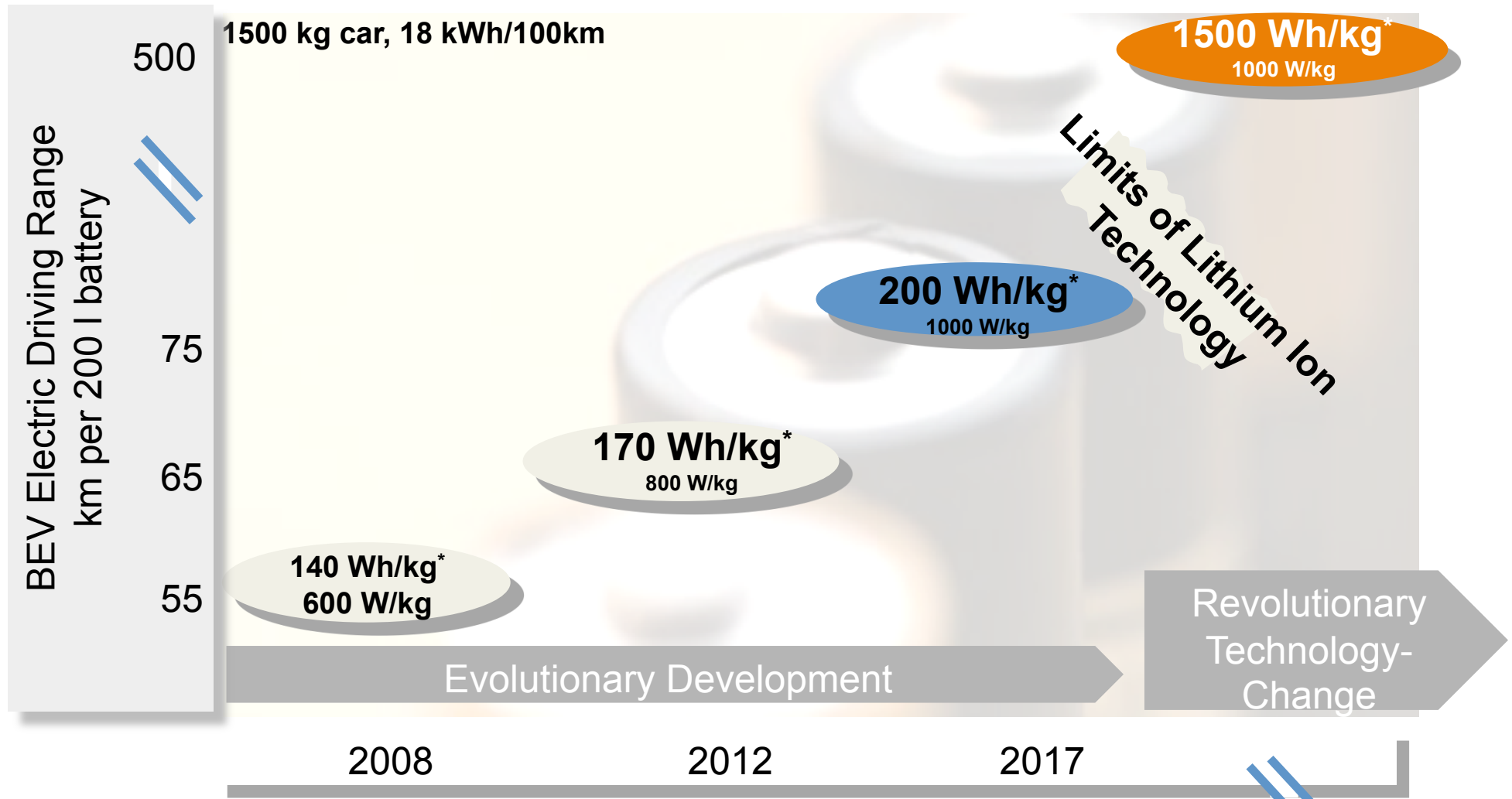
Batterie mit 1000 km Reichweite?



Für 1000 km Reichweite sind 180 kWh nötig ...
... und diese wiegen:

Lead-Acid 30 Wh/kg ↓ 6.000 kg	Ni-MeH 80 Wh/kg ↓ 2.250 kg	Li-Ion (Today) 150 Wh/kg ↓ 1.200 kg	Li-Ion (Future) >200 Wh/kg ↓ <900 kg	"Super-Battery" 1500 Wh/kg ↓ 120 kg
--	---	--	--	--

Extrem hohe Energiedichten machen eine komplett andere Zellchemie nötig



1500 kg car, 18 kWh/100km

1500 Wh/kg*
1000 W/kg

200 Wh/kg*
1000 W/kg

170 Wh/kg*
800 W/kg

140 Wh/kg*
600 W/kg

Revolutionary
Technology-
Change

Evolutionary Development

2008

2012

2017

*) Spec. Energy on Cell Level

Der Schlüssel zum Erfolg sind Materialien, ihre Chemie, ihre Physik und ihre Technologie



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

37
Rb
85.4678

38
Sr
87.62

55
Cs
132.90543

87
Fr
(223)

Transition Metals

3
IIB

4
IVB

5
VB

6
VIB

7
VIIB

8
VIII

9
VIII B

10
X

11
IB

12
IIB

13
IIIA

14
IVA

15
VA

16
VIA

17
VIIA

18
VIII A

2
He
4.002602

6
C
12.011

7
N
14.0064

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
74.9216

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

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

**Actinides

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
(252)

100
Fm
(257)

101
Md
(258)

102
No
(259)

103
Lr
(262)

Metal

Metalloid

Nonmetal

Hohe Spannung + hohe Energie
→
Hohe Reaktivität
? Sicherheit
? Alterung



Hohe Zellspannungen sind nur durch Li/Li⁺ erreichbar

The Li Electrode Potential (1913)*

THE POTENTIAL OF THE LITHIUM ELECTRODE.

BY GILBERT N. LEWIS AND FREDERICK G. KEYES.

Received February 17, 1913.

The method used in measuring the electrode potentials of sodium² and potassium³ has, with some modifications, proved applicable to the determination of the potential of the lithium electrode.

Owing to the extreme solubility of metallic lithium in ethyl amine, this solvent could not be employed. Preliminary measurements had indicated the insolubility of lithium in propyl amine; and, after lithium iodide was found to be soluble in this solvent, it was chosen for our experi-

¹ THIS JOURNAL, 33, 1091.

² Lewis and Kraus, *Ibid.*, 32, 1459 (1910).

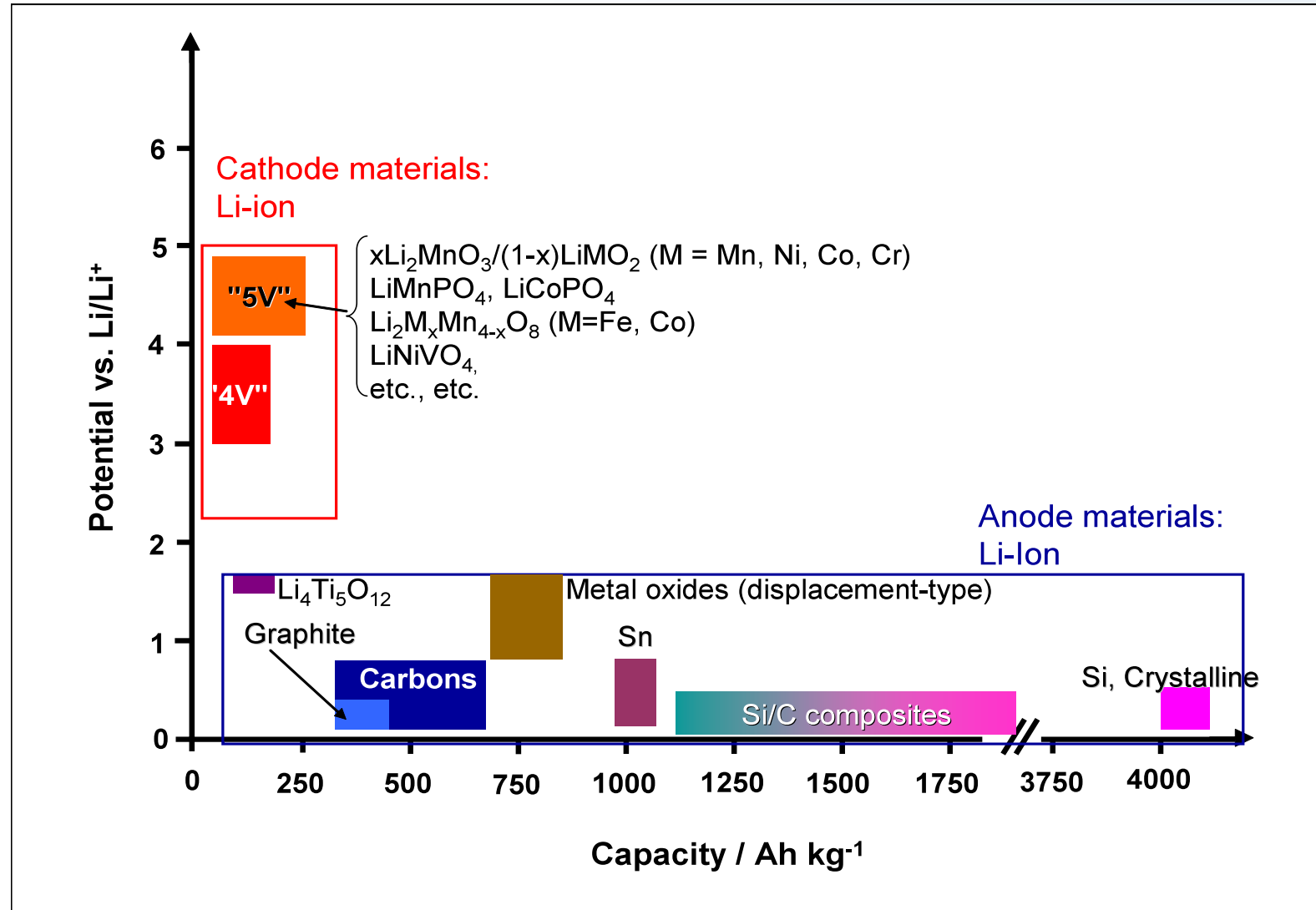
³ Lewis and Keyes, *Ibid.*, 34, 119 (1912).

Source: Gilbert N. Lewis & Frederick G. Keyes, J. Am. Chem. Soc., 35 (1913) 940.

Standard Reduction Potentials at 25°C

Reduction Half-Reaction	E° (V)
F ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 F (aq)	2.87
H ₂ O ₂ (aq) + 2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O(l)	1.78
MnO ₄ ⁻ (aq) + 8 H ⁺ (aq) + 5 e ⁻ → Mn ²⁺ (aq) + 4 H ₂ O(l)	1.51
Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2 Cl ⁻ (aq)	1.36
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (aq) + 14 H ⁺ (aq) + 6 e ⁻ → 2 Cr ³⁺ (aq) + 7 H ₂ O(l)	1.33
O ₂ (g) + 4 H ⁺ (aq) + 4 e ⁻ → 2 H ₂ O(l)	1.23
Br ₂ (l) + 2 e ⁻ → 2 Br ⁻ (aq)	1.09
Ag ⁺ (aq) + e ⁻ → Ag(s)	0.80
Fe ³⁺ (aq) + e ⁻ → Fe ²⁺ (aq)	0.77
O ₂ (g) + 2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ O ₂ (aq)	0.70
I ₂ (s) + 2 e ⁻ → 2 I ⁻ (aq)	0.54
O ₂ (g) + 2 H ₂ O(l) + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻ (aq)	0.40
Cu ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cu(s)	0.34
Sn ⁴⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Sn ²⁺ (aq)	0.15
2 H ⁺ (aq) + 2 e ⁻ → H ₂ (g)	0
Pb ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Pb(s)	-0.13
Ni ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Ni(s)	-0.26
Cd ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Cd(s)	-0.40
Fe ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Fe(s)	-0.45
Zn ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Zn(s)	-0.76
2 H ₂ O(l) + 2 e ⁻ → H ₂ (g) + 2 OH ⁻ (aq)	-0.83
Al ³⁺ (aq) + 3 e ⁻ → Al(s)	-1.66
Mg ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → Mg(s)	-2.37
Na ⁺ (aq) + e ⁻ → Na(s)	-2.71
Li ⁺ (aq) + e ⁻ → Li(s)	-3.04

Mehr Energiedichte: Neue Anoden und Kathodenmaterialien



Perspektiven und Herausforderungen der Elektromobilität



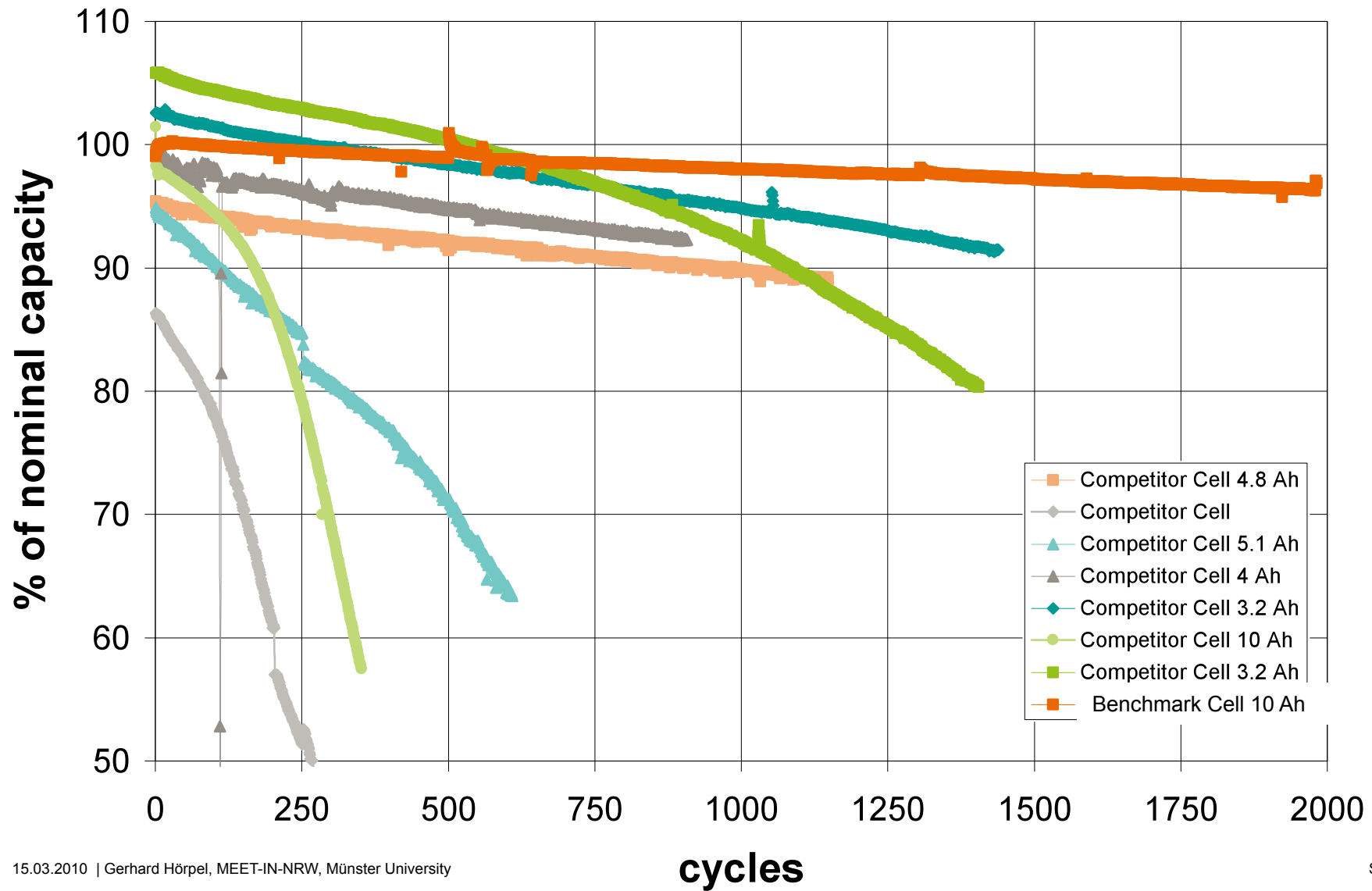
Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Durchbruch gegenüber VM-Fahrzeugen

Speicherkapazität und Energiedichte von Batterien

Lebensdauer und Anzahl der Entladezyklen

Ladeleistungen und -geschwindigkeit

Zyklusstabilitäten kommerzieller High-Power-Zelltechnologien



Batteriealterung ist „menschlich“

Alterung wird gefördert durch

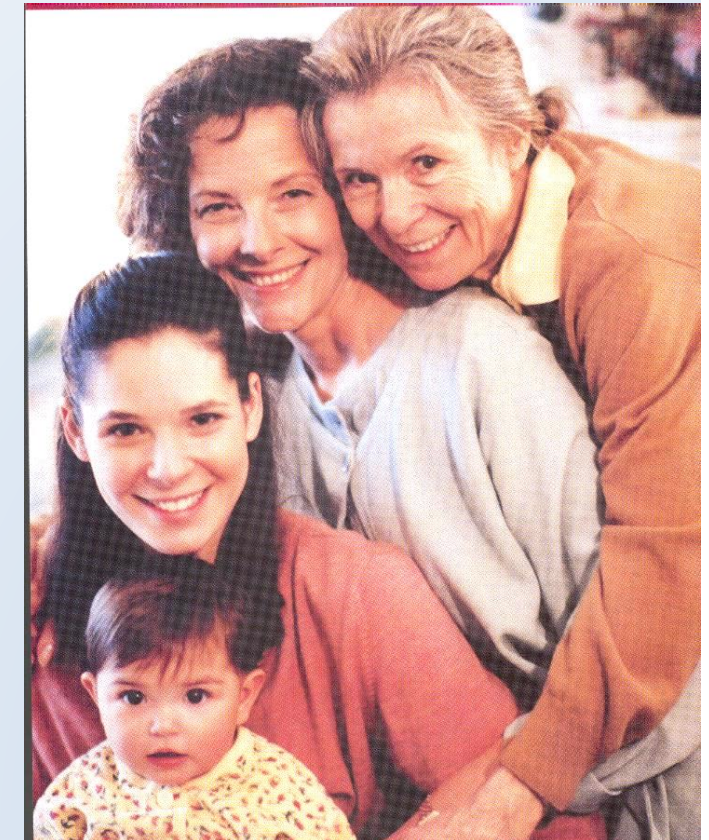
- ▶ Erhöhten Stromdurchsatz (z.B. V2G!)
- ▶ Unsaubere Ausgangsmaterialien (z.B. H₂O)
- ▶ Temperaturen außerhalb RT
- ▶ SOC nahe 100 und kleiner 20%

Mechanismen der Alterung:

- ▶ „Fältchen“ und Risse im Graphit
- ▶ Zerstörung der Kathodenkristallgitter
- ▶ Abbau der SEI → Zersetzung des Elektrolyten

Antiaging

- ▶ Elektrolytadditive
- ▶ HF-Fänger

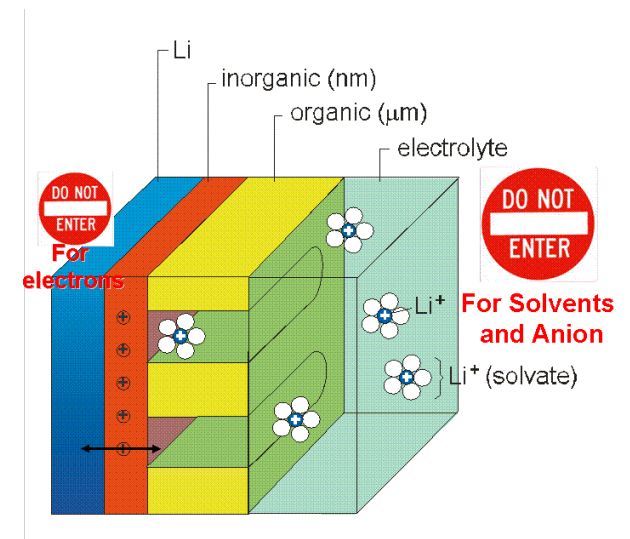


Ohne das Solid-Electrolyte-Interface keine Li-Ionen-Technologie

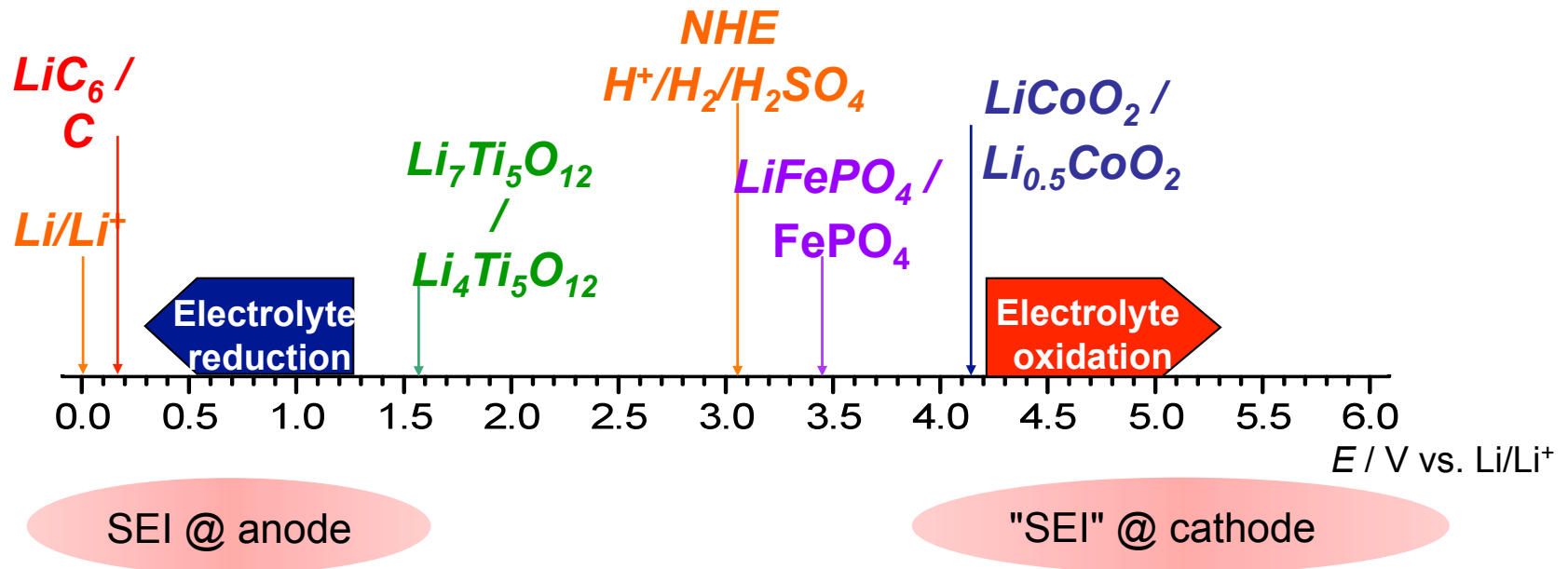


SEI = Solid-Electrolyte-Inter-face
= Schutzfilm auf dem Anodenpartikel

- ▶ **Zusammensetzung:** Anorganische Li-Salze eingebettet in eine (polymer)organische Matrix aus Carbonat-Zersetzungsprodukten
- ▶ **Aufgabe:**
 - ▶ Schutz des Elektrolyten vor dem Zersetzungspotential der Li-Graphit-Elektrode
 - ▶ Sicherstellung der Permeabilität für unsolvatisiertes Li^+
- ▶ **„Geheimtips“**
 - ▶ Je dünner die SEI ist, desto besser ist die Li^+ -Permeabilität → Lade-/Entladeverhalten
 - ▶ Eine dünne SEI ist leichter zerstörbar und fördert dann die vorzeitige Alterung



Wie kann man die Alterung der Elektroden/Materialien verzögern?



Bespiele:

- Elektronisch: Langsame SEI-Bildung, danach im 1. Zyklus kleine Δ SOC
- Thermisch: Batterieklimatisierung, keinesfalls bei $T < 0^\circ\text{C}$ laden!
- Chemisch: Stabilere Materialien, Elektrolytadditive
- Ideal: Kombination aus allen drei

Perspektiven und Herausforderungen der Elektromobilität



Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Durchbruch gegenüber VM-Fahrzeugen

Speicherkapazität und Energiedichte von Batterien

Lebensdauer und Anzahl der Entladezyklen

Ladeleistungen und -geschwindigkeit

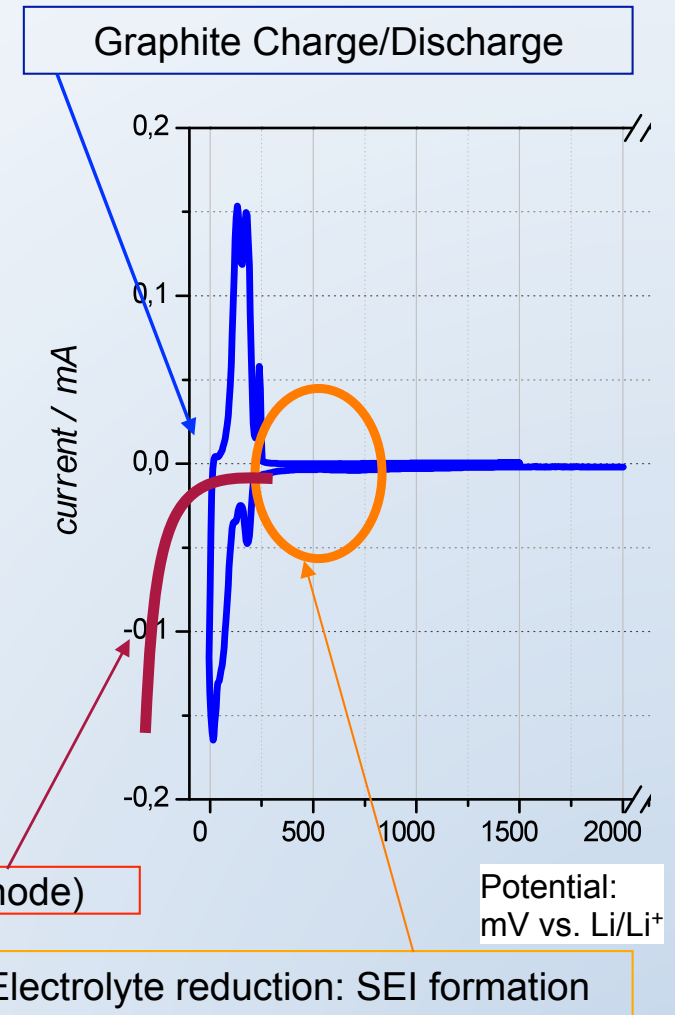
Graphitische und C-Anoden sind schnell ladbar, wenn ...



- ... die Geschwindigkeit der Desolvatation hoch ist
- ... der Transfer des Li^+ aus der Lösung durch die SEI in die Elektrode ausreichend schnell ist (\rightarrow dünne SEI mit hoher Anzahl von Li-Kanälen)
- ... die Einlagerung des Li^0 in das Kohlenstoffgitter ausreichend schnell ist (\rightarrow hohe Oberfläche)

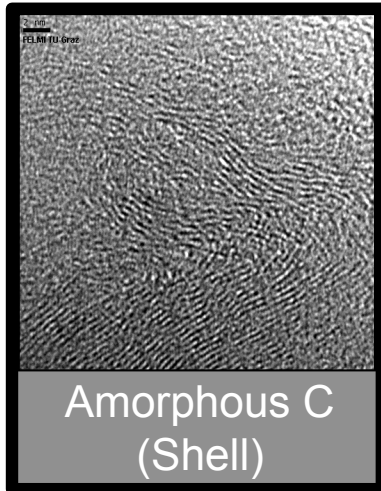
Allerdings:

- ... Schnellladen führt zur metallischen Lithiumabscheidung mit Gefahr von Dendridenbildung \rightarrow Kurzschluß



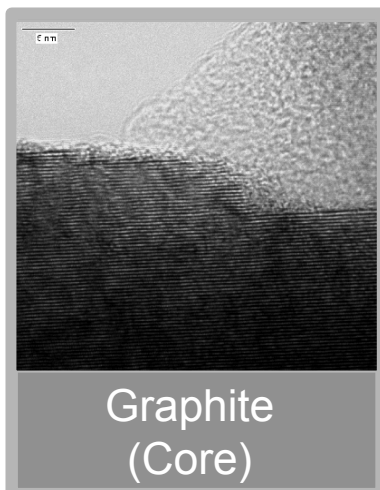


Wie werden Anoden schneller?



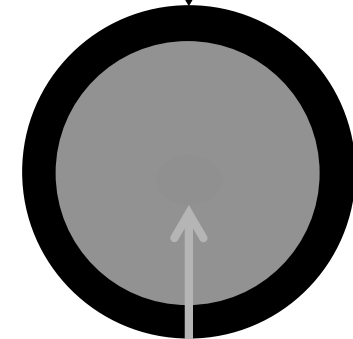
Amorpher C:

- ▶ Electrolyt tolerant
- ▶ Große Oberfläche für Li^+ -Aufnahme
- ▶ Struktur verhindert solvatisierte Intercalation
- ▶ Erleichtert Li^+ -Desolvatation während Laden
- ▶ → gute Eignung für die Schale



Graphit:

- ▶ Hohe Kapazität / niedriger Preis
- ▶ Flaches Lade-/Entlade-Potential
- ▶ Gute Eignung für Kern





Lithium...mehr als Batterien

Key Products

Key Applications

Lithium carbonate



Li-Ion-Batteries



Glass ceramics

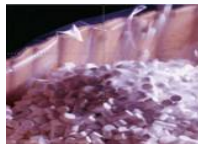


Cement



Aluminum

Lithium hydroxide



Li-Ion-Batteries



Grease



CO₂ Absorption



Mining

Lithium metal



Lithium Batteries



Pharmaceuticals

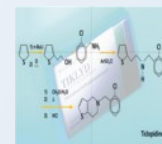


Al - alloys

Butyl-lithium



Elastomers



Pharmaceuticals



Agrochemicals

Lithium specialties



Electronic Materials



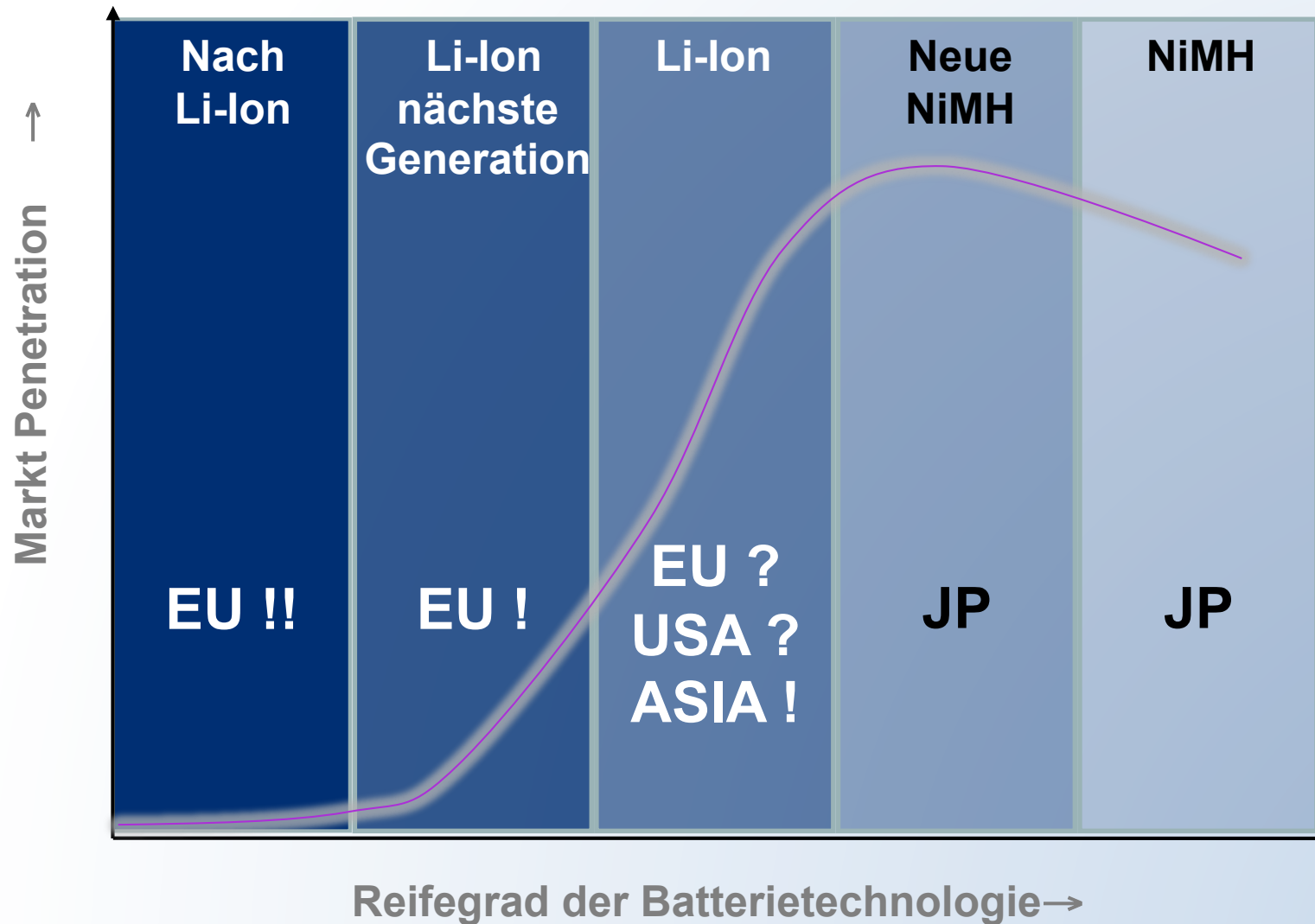
Pharmaceuticals



Agrochemicals

Courtesy of
Chemetall GmbH,
Dr. Rainer Aul

Ist der asiatische Vorsprung noch einzuholen?



Die Batterieforschung in Münster ... 2010

