

Batterien

Von der Zelle zum System und zur Systemintegration



Dr. Matthias Vetter¹, Prof. Dr. Martin Winter²,
Dr. Michael Danzer³, Dr. Norbert Wagner⁴,
Matthias Puchta⁵, Dr. Marc Köntges⁶

1: Fraunhofer ISE

2: Forschungszentrum Jülich

3: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

4: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt

5: Fraunhofer IWES

6: Institut für Solarenergieforschung Hameln

FVEE Jahrestagung

Berlin, 3. November 2016

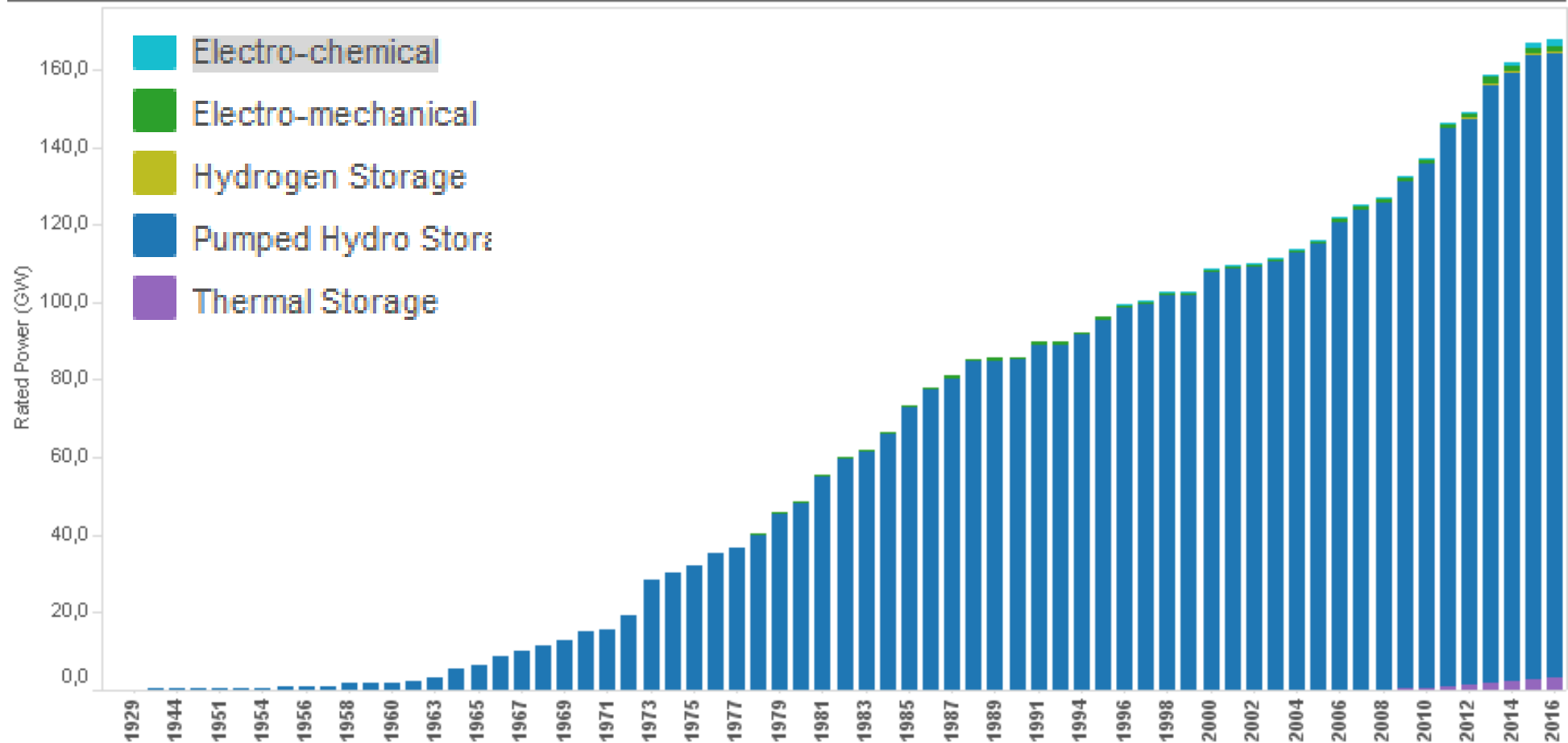
Agenda

- Motivation und Märkte für stationäre Batterien
- Lithium-Ionen Batteriezellen
 - Stand der Technik
 - Entwicklungspotentiale
 - Aktuelle Forschungsschwerpunkte und -ergebnisse der FVEE-Institute
- Lithium-Ionen Batteriesysteme
 - Stand der Technik
 - Entwicklungspotentiale
 - Aktuelle Forschungsschwerpunkte und -ergebnisse der FVEE-Institute
- Systemintegration
- Forschung und Entwicklung „neuer“ Batterietechnologien (Lithium-Schwefel, Lithium-Luft, Natrium-Ionen)
- Zusammenfassung Ausblick

Motivation und Märkte für stationäre Batterien

Stationäre Speicher – Globale Projekte

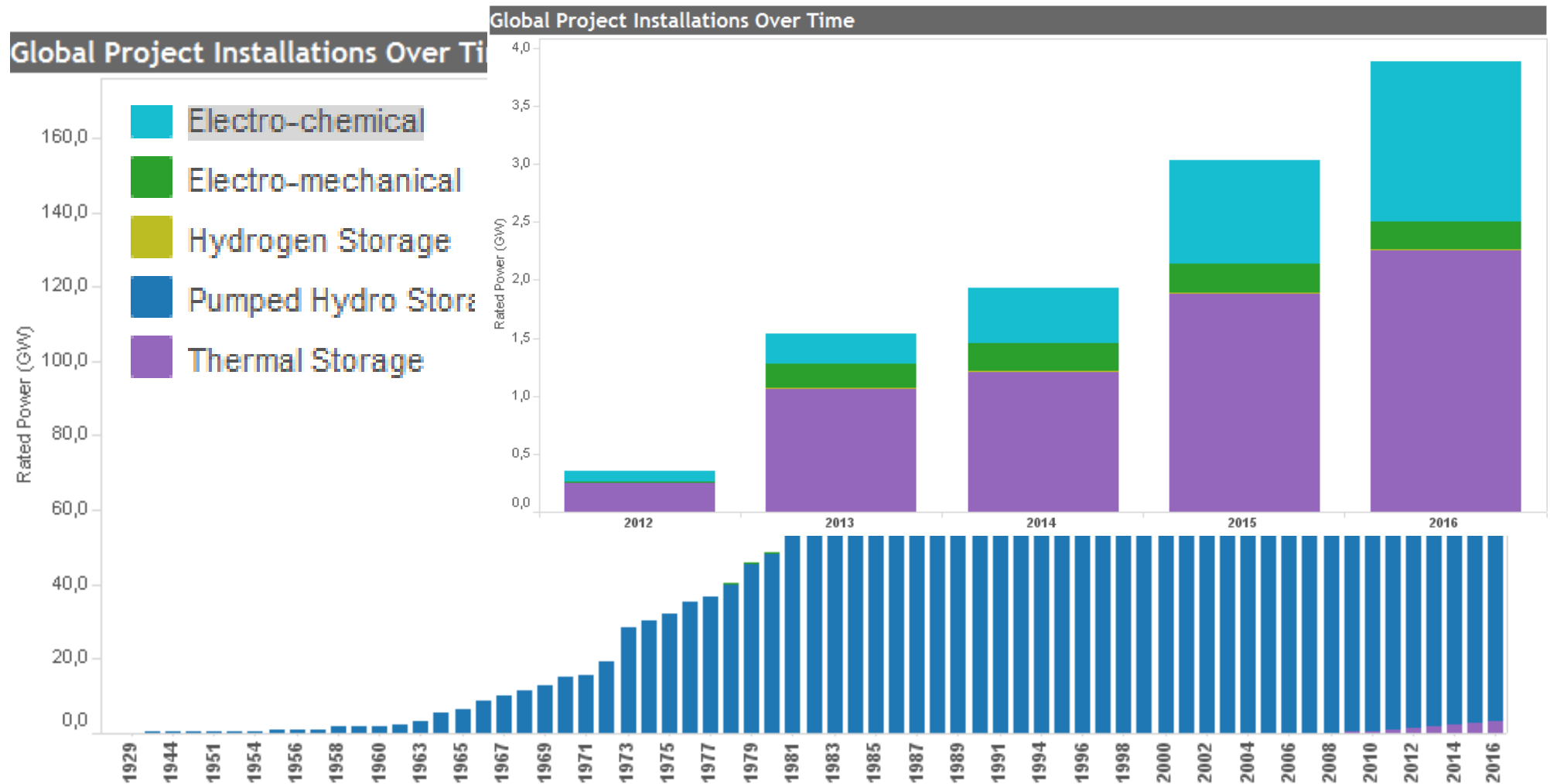
Global Project Installations Over Time



Source: http://www.energystorageexchange.org/projects/data_visualization

Motivation und Märkte für stationäre Batterien

Stationäre Speicher – Globale Projekte



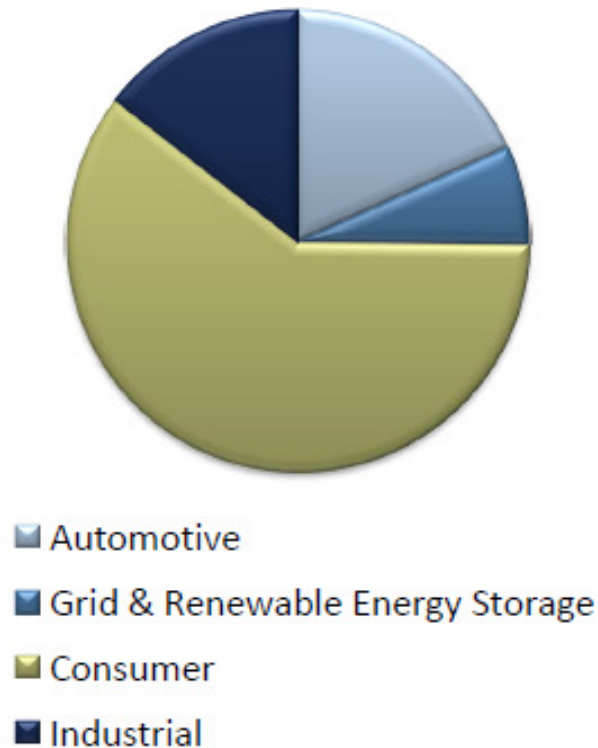
Source: http://www.energystorageexchange.org/projects/data_visualization

Motivation und Märkte für stationäre Batterien

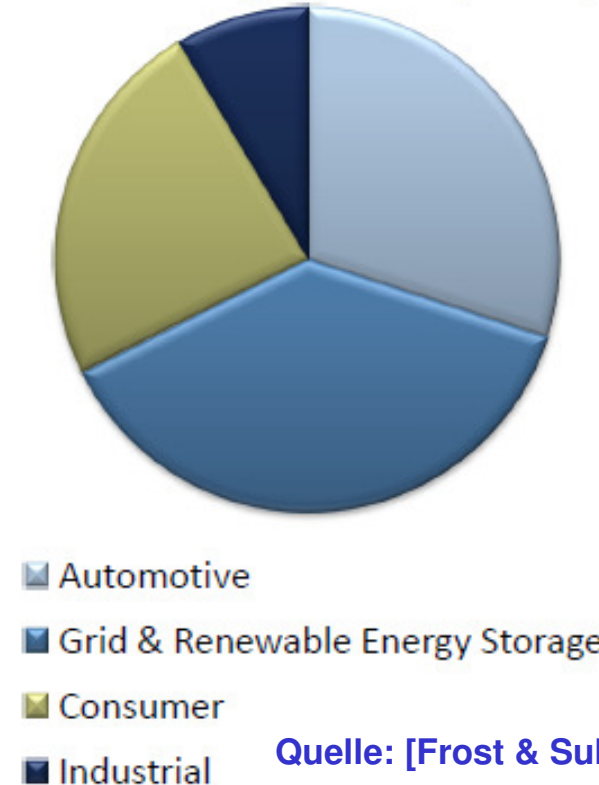
Marktprognosen für Lithium-Ionen Technologien

Umsatz 2013: 17.58 Bill. US\$ → Prognose: Mehr als das Vierfache bis 2020

Total Lithium-ion Battery Market: Percent Revenue Breakdown by Application, Global, 2013



Total Lithium-ion Battery Market: Percent Revenue Breakdown by Application, Global, 2020



Quelle: [Frost & Sullivan, 2014]

Source: http://www.energystorageexchange.org/projects/data_visualization

Motivation und Märkte für stationäre Batterien

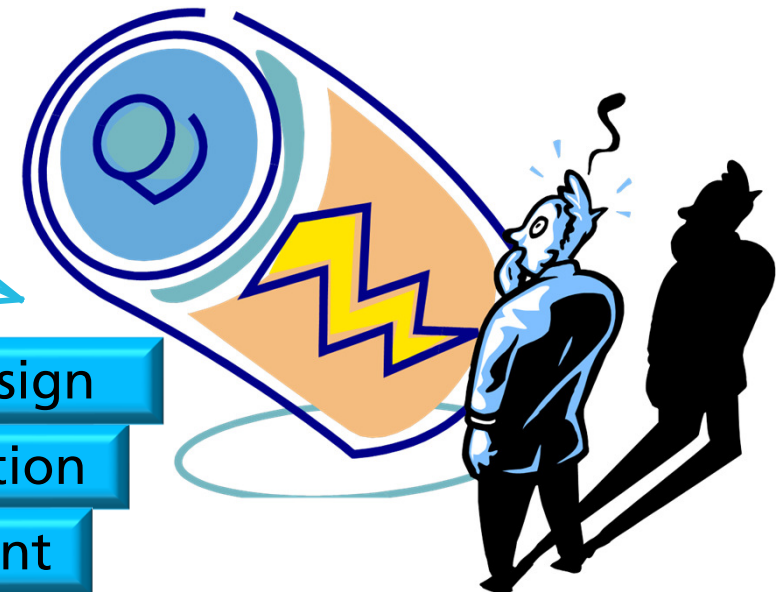
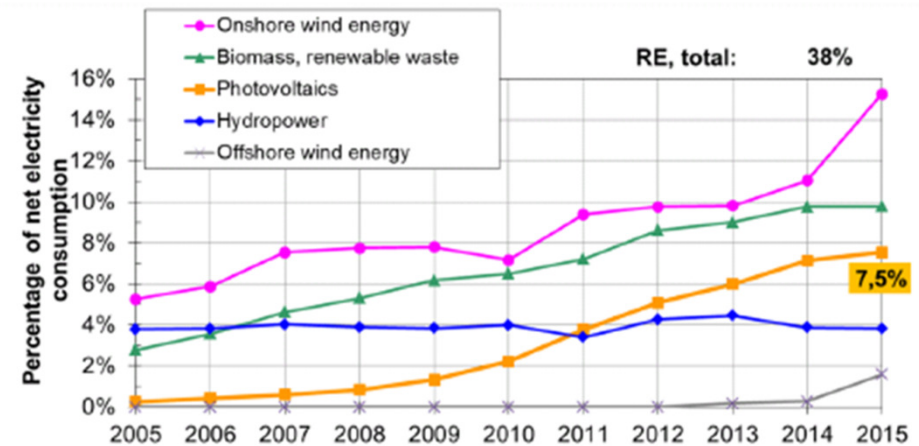
Beispiel PV-Anwendungen



„Before the meter“



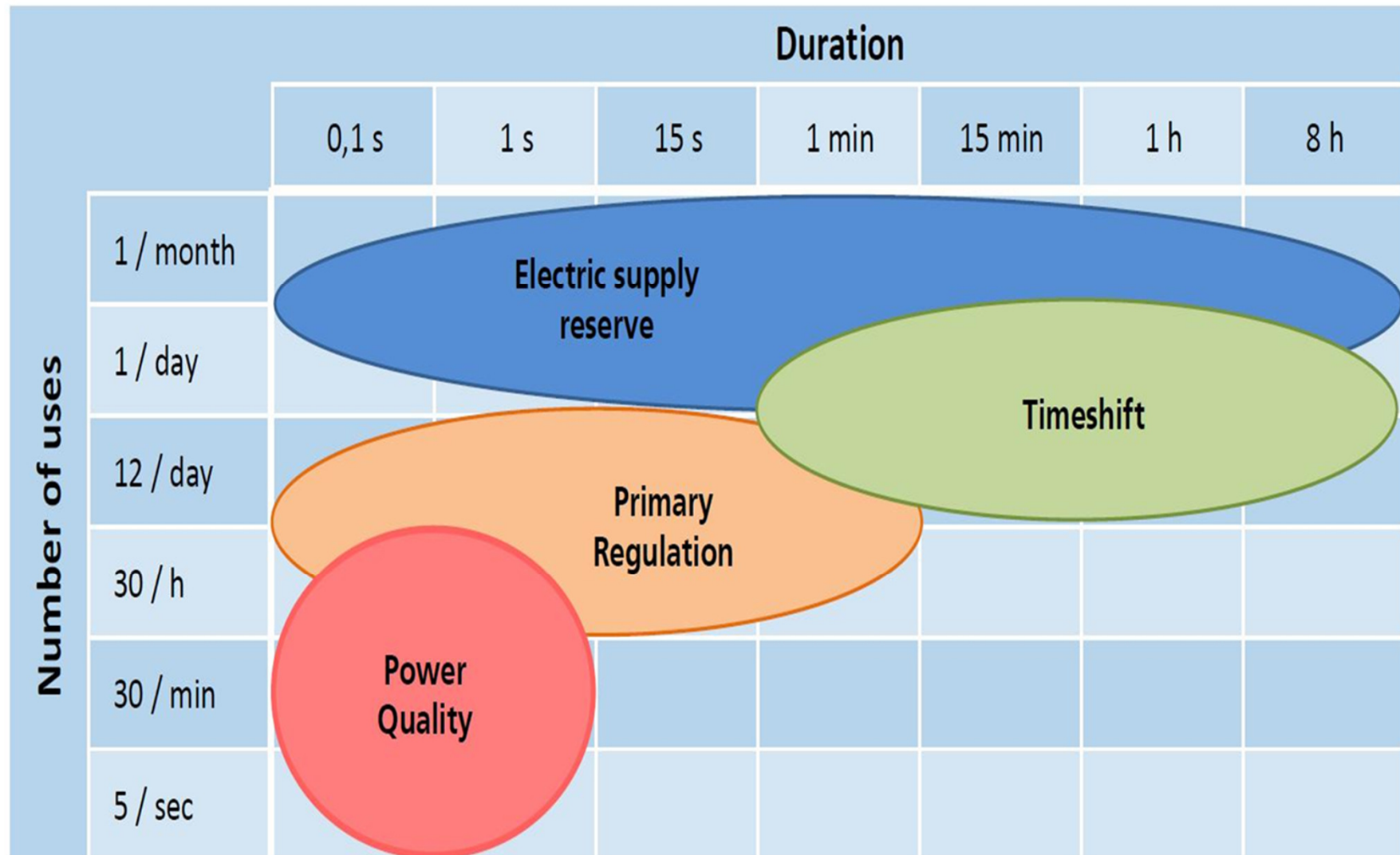
„Behind the meter“



Systemdesign
Systemintegration
Energiemanagement

Motivation und Märkte für stationäre Batterien

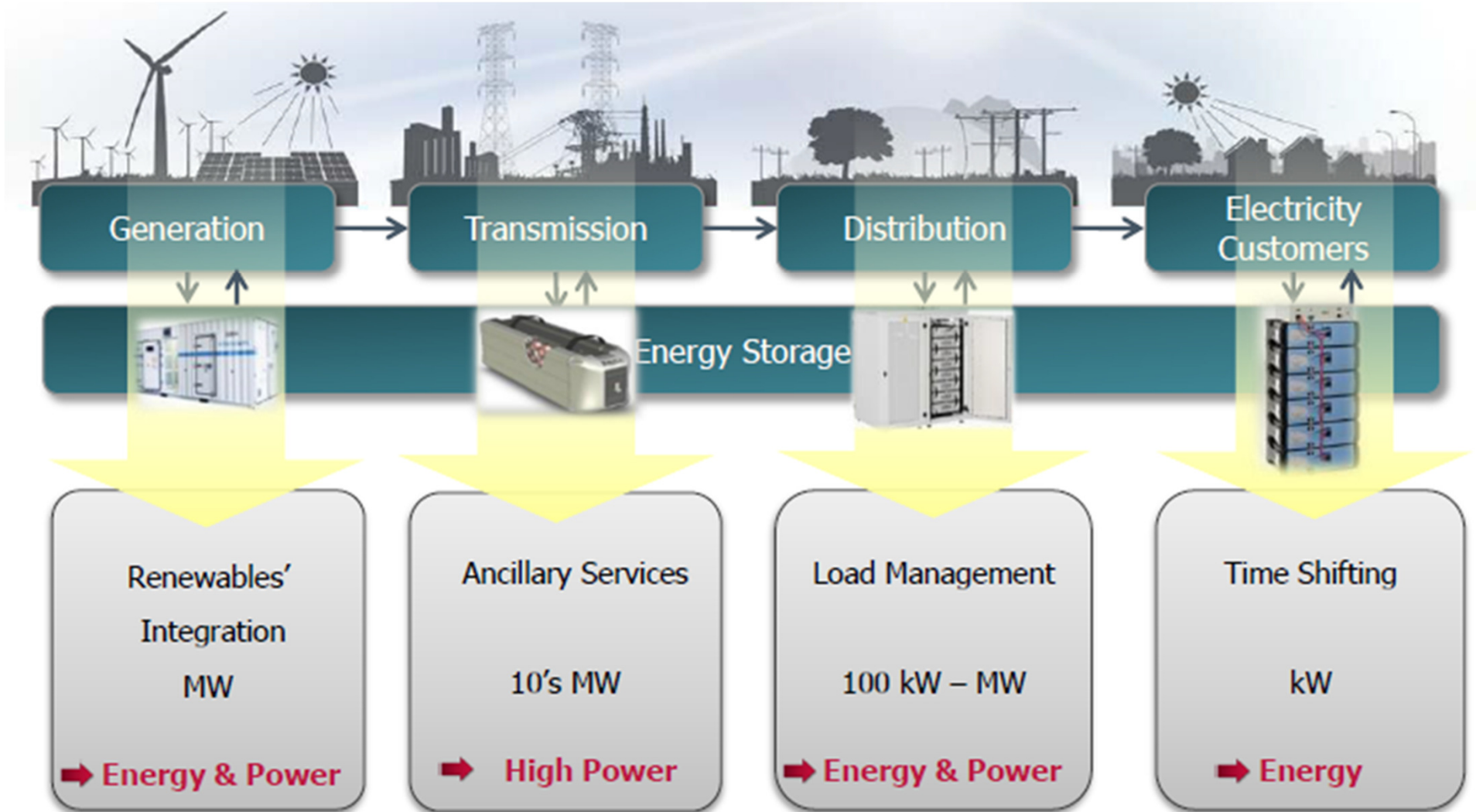
Aufgaben



Quelle: IEC white paper electrical energy storage, 2011

Motivation und Märkte für stationäre Batterien

Einsatz erzeuger-, netz- und verbraucherseitig

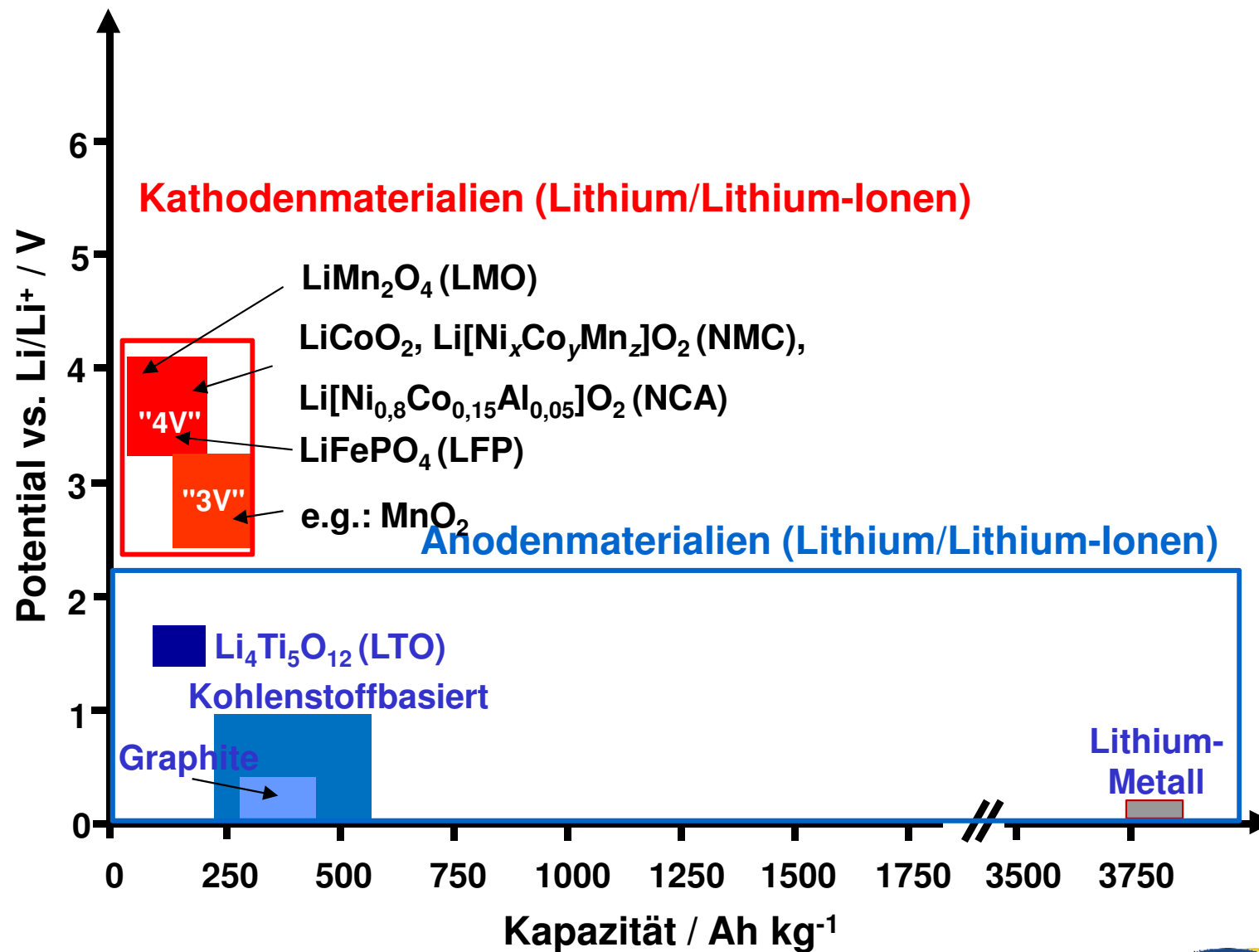


Quelle: Michael Lippert, Li-ion battery storage and renewables, Intersolar Munich, 2014

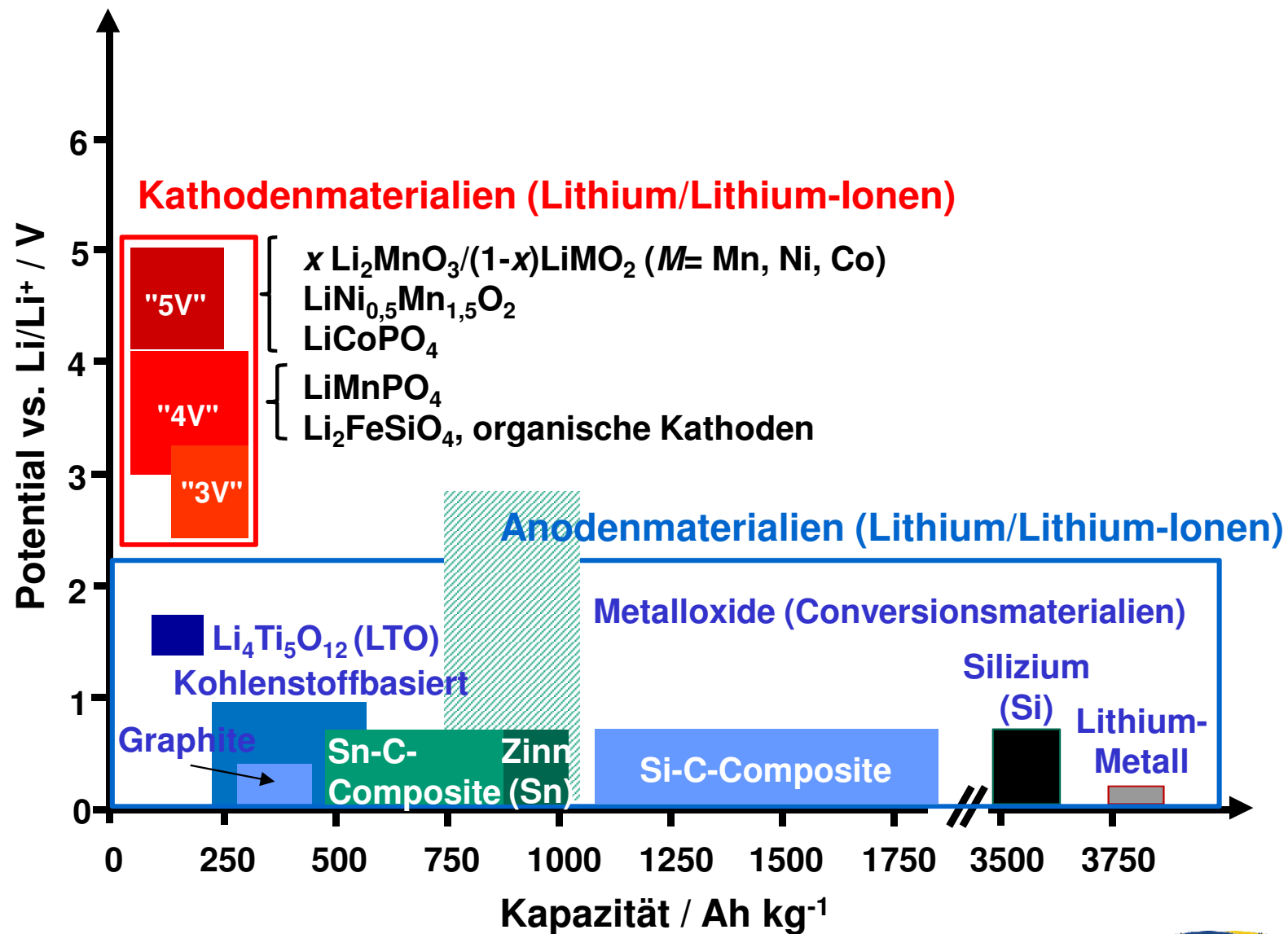
Lithium-Ionen Batteriezellen – Stand der Technik

Storage Techn.	Nominal Voltage [V]	Capacity per Cell [Ah]	Response Time	Energy Density [Wh/kg]	Energy Density [Wh/l]	Power Density [W/l]	Typical Discharge Time	Energy-Efficiency η_{Wh} [%]	Lifetime [a]	Typ. Cycle Lifetime [cycles]
Li-Ion	3.7	0.05 -100	< sec	60 - 200	200 - 400	1300 - 10000	hours	85 - 98	5 - 15	500 - 10 ⁴

Lithium-Ionen Batteriezellen – Stand der Technik

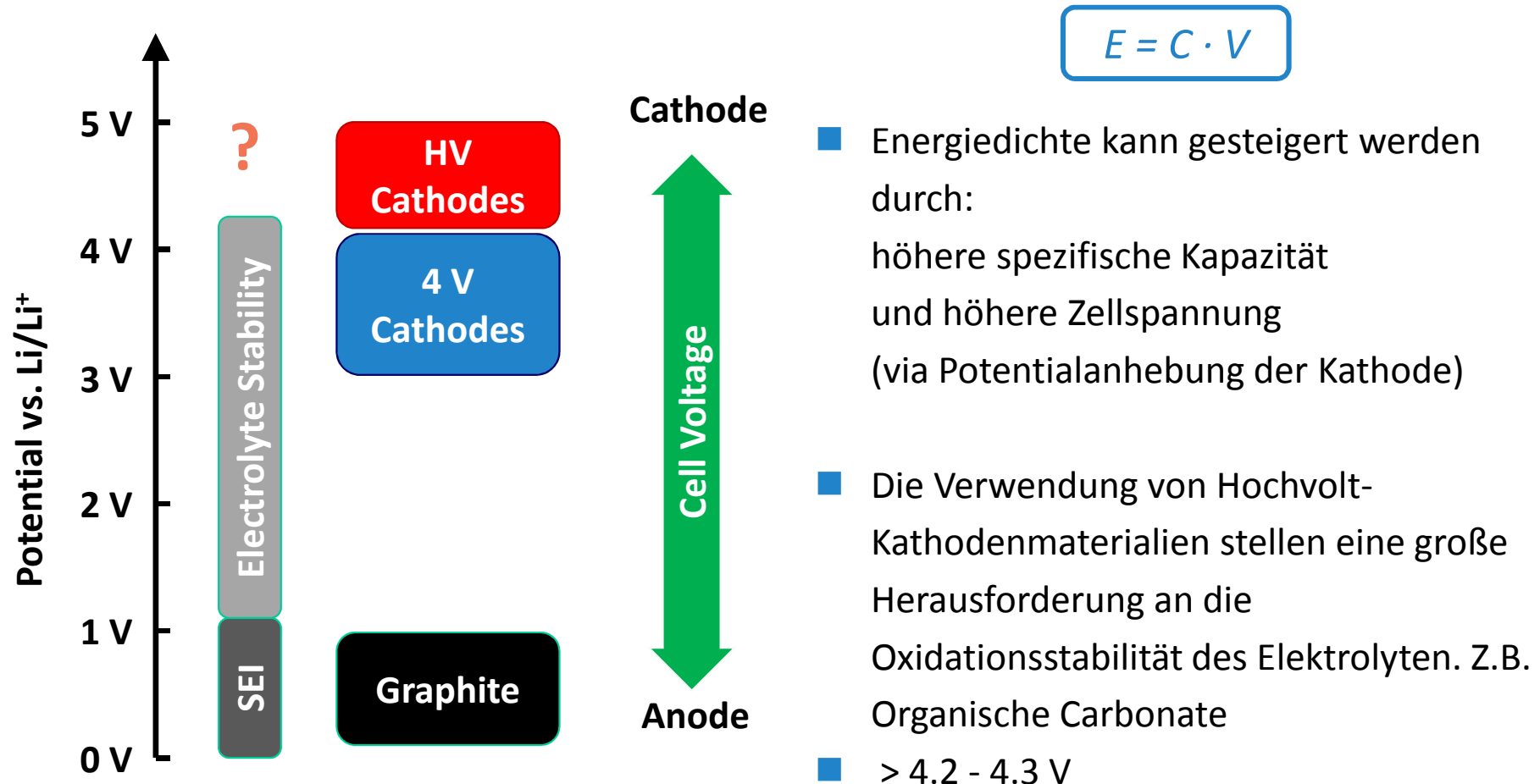


Lithium-Ionen Batteriezellen – Entwicklungspotentiale



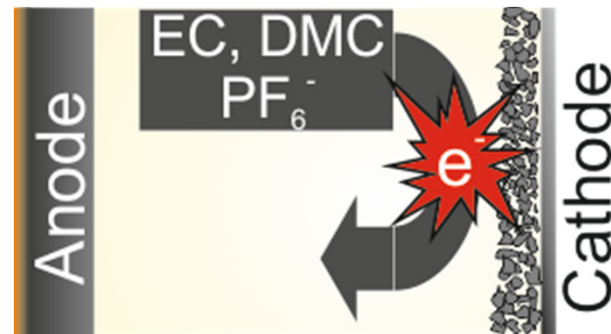
Lithium-Ionen Batteriezellen – Entwicklungspotentiale

Hohe Energiedichte mit Hochvolt-Kathodenmaterialien



Lithium-Ionen Batteriezellen – Entwicklungspotentiale

Hochvolt-Zellchemie – Lösungsmittel vs. Additive



Oxidative Elektrolytzerersetzung



Thermodynamischer Ansatz

Elektrolyt-Lösungsmittel

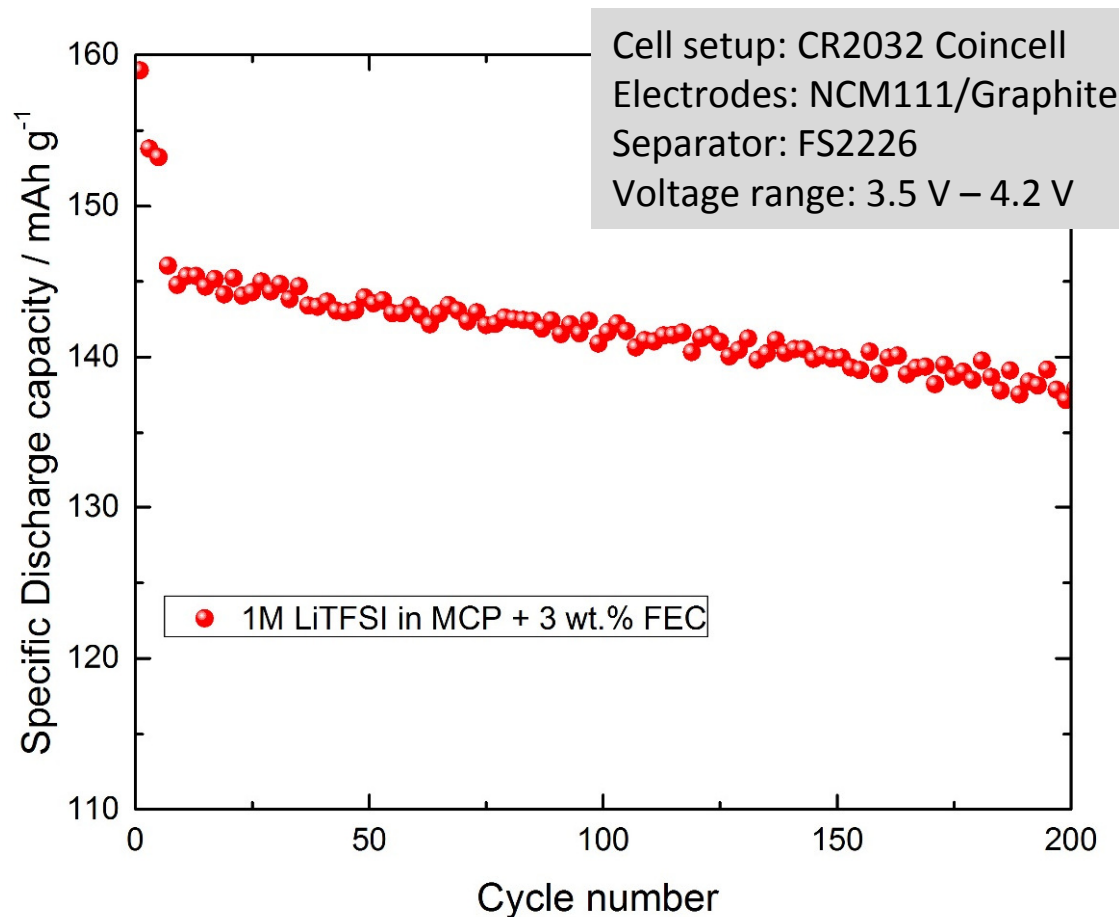


Kinetischer Ansatz

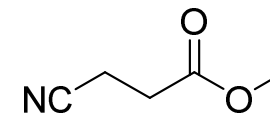
Elektrolyt-Additive

Lithium-Ionen Batteriezellen – FZ Jülich / Meet

Hochvolt-Zellchemie – Neuartiges Elektrolyt-Lösungsmittel



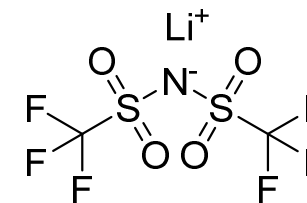
Cyano Esters



Methyl 3-cyanopropanoate (MCP)



LiTFSI/MCP-basierter
Elektrolyt zeigt gute
Zyklenstabilität in
NMC111/Graphit Vollzellen

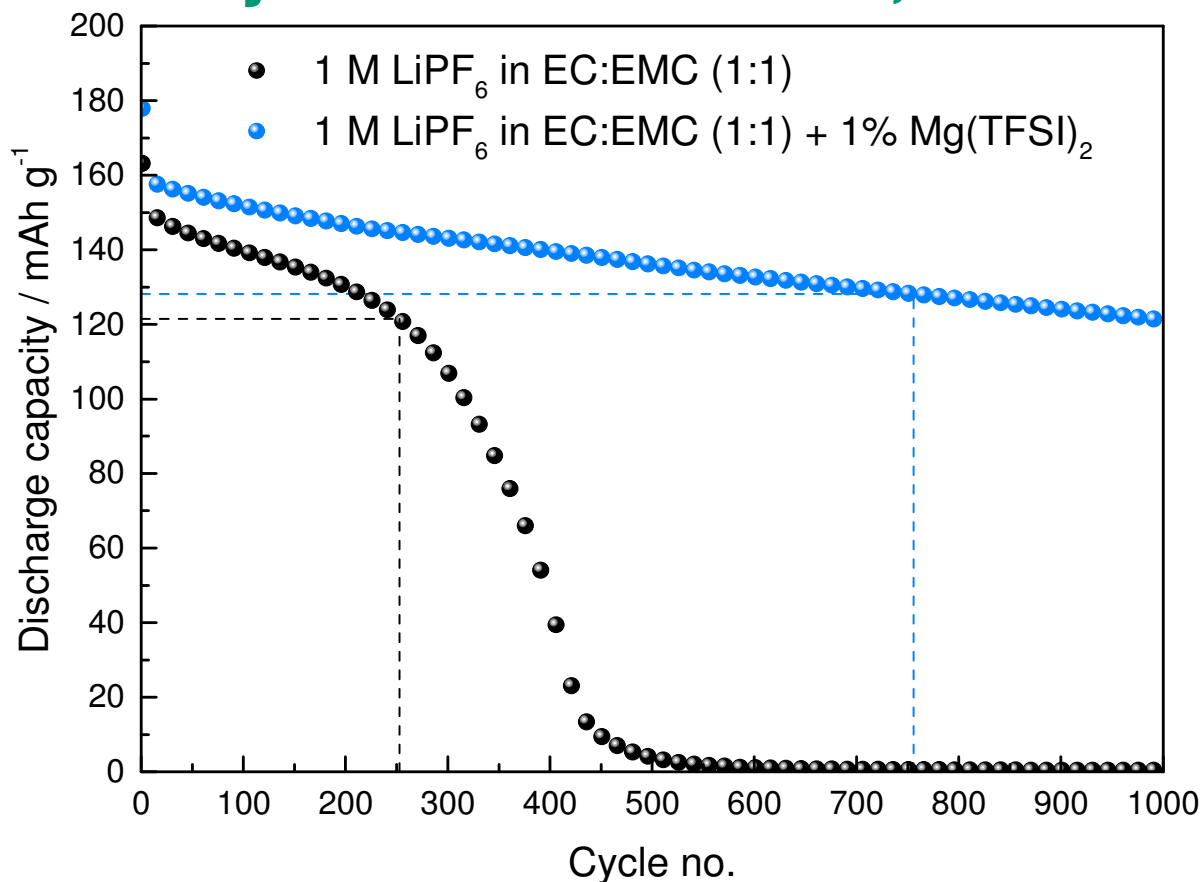


LiTFSI

S. Brox, S. Röser, T. Husch, S. Hildebrand, O. Fromm, M. Korth, M. Winter, I. Cekic-Laskovic, ChemSusChem, 2016

Lithium-Ionen Batteriezellen – FZ Jülich / Meet

Hochvolt-Zellchemie – Effekt des Additivs $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ auf die Zyklenstabilität bei 4,5V



- 3 Zyklen: C/10 und CV-Step bei 4,5 V bis $C \leq 0,02C$
- 1.000 Zyklen: 1C und CV-Step bei 4,5 V bis $C \leq 0,2C$

- End of life (EOL) Kriterium:
80% der initialen Kapazität nach der Formierung
 - ❖ nach **250** Zyklen **ohne** Mg^{2+}
 - ❖ nach **750** Zyklen **mit** Mg^{2+}

Electrolyte	Coulombic efficiency 1 st /%	Coulombic efficiency 5 th /%
1 M LiPF_6 in EC:EMC (1:1)	78.5	99.1
+ 1% $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$	87.9	99.7

R. Wagner, et.al, Advanced Materials Interfaces 2016

Lithium-Ionen Batteriezellen – DLR

Untersuchung des Solid Electrolyte Interphase - Schicht



SEI ist entscheidend für:

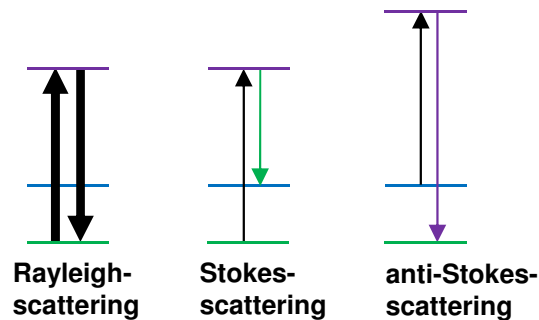
- Sicherheit
- Langlebigkeit
- Zyklierfähigkeit

Fragestellung:

- Zusammensetzung
- Dicke
- Langzeitwachstum

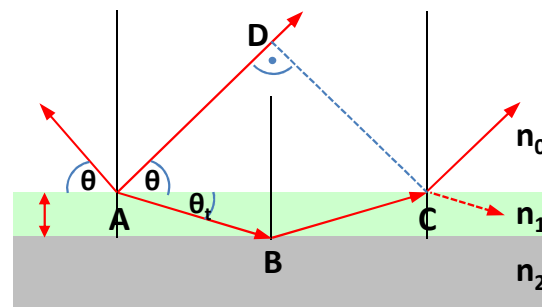
Chemische Zusammensetzung

Raman Spektroskopie



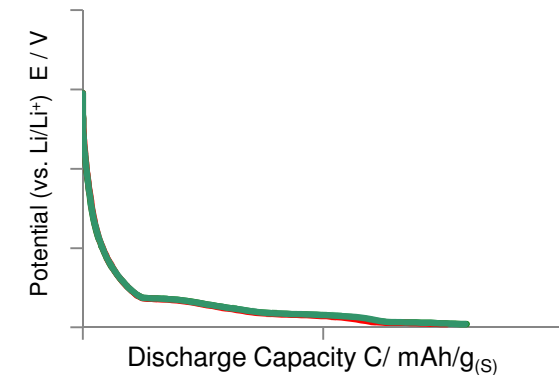
Dicke

Reflektometrie



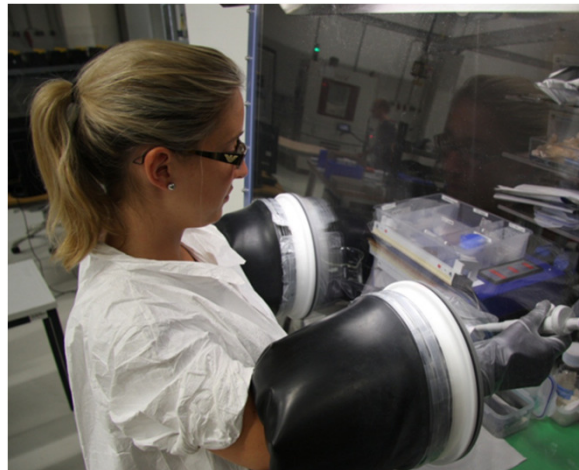
Langzeitwachstum

Zyklieren

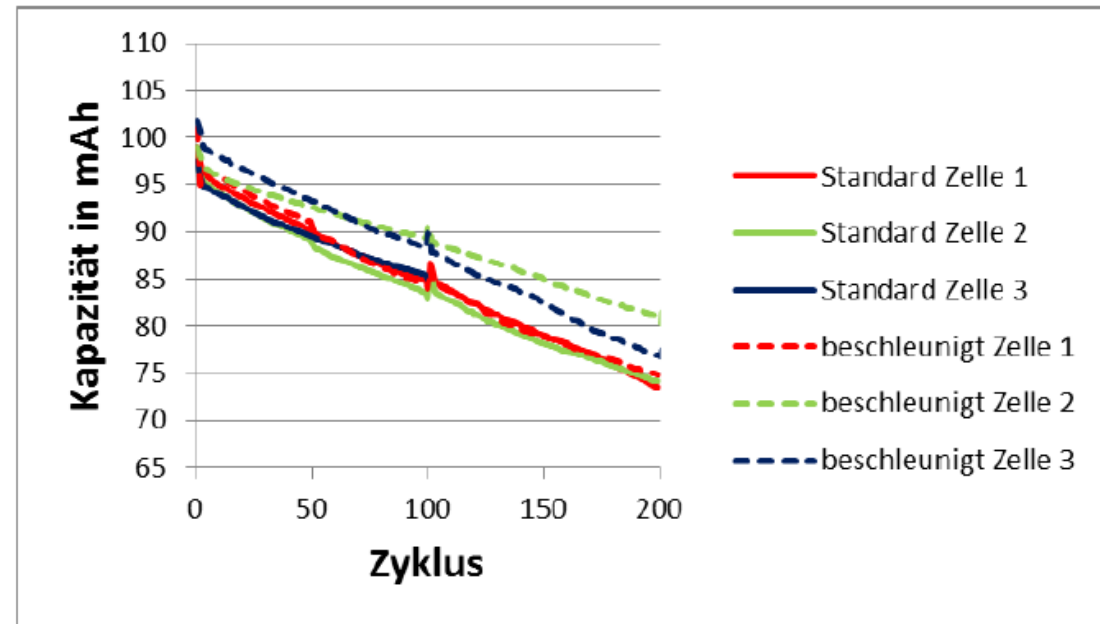


Lithium-Ionen Batteriezellen – Fraunhofer ISE

Beschleunigung des Formiervorgangs in der Serienproduktion



Elektrolytbefüllung von Lithium-Ionen Zellen in der Glovebox vor der Formierung

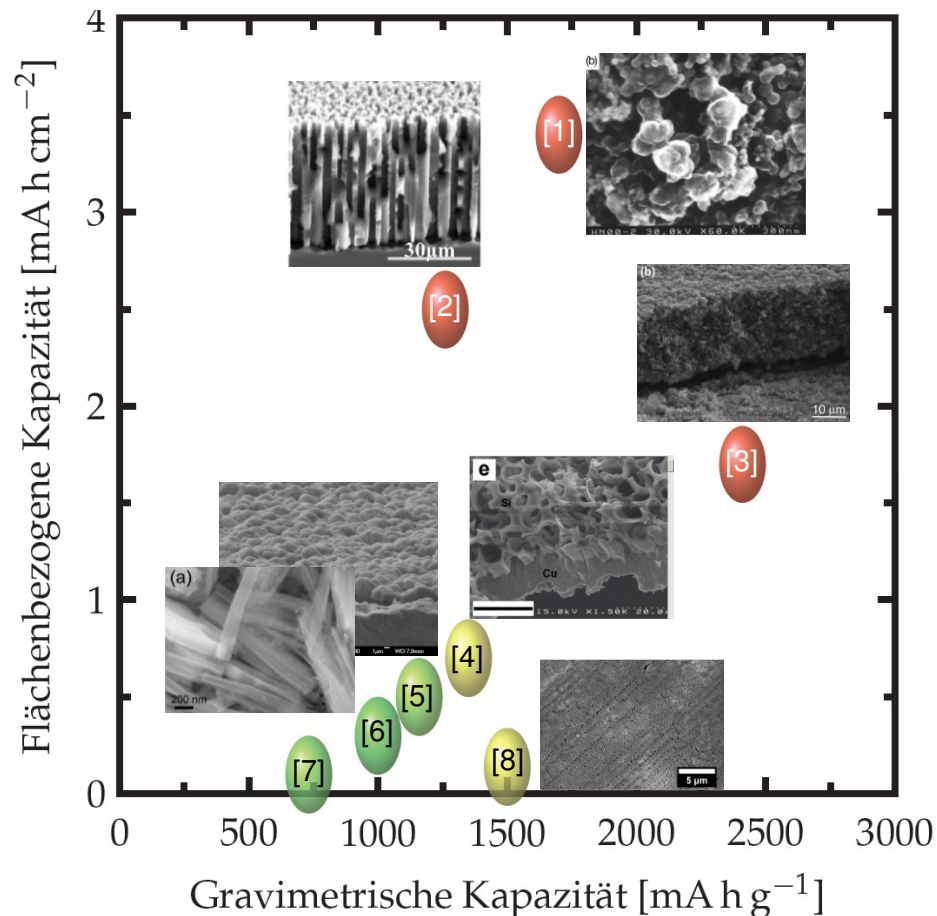


Gleichbleibende Zellqualität (Graphit/NMC) bei beschleunigtem Formiervorgang

- Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter bei der Formierung
- Simulation der SEI-Bildung (Solid Electrolyte Interface)
- Eine Beschleunigung des Formiervorgangs von 81,3 auf 10,4 Stunden möglich

Lithium-Ionen Batteriezellen – ISFH

Entwicklungspotential Silizium als Anodenmaterial



- Kapazitäten mit $>1 \text{ Ah/g}$ ausgezeichnet
- Aktuelle Ansätze entweder zu instabil (<30 Zyklen rot),
- da Volumenausdehnung Anode zerstört,
- oder stabil (grün >500 Zyklen) aber zu geringe Flächenbezogene Kapazität ($<2 \text{ mAh/cm}^2$),
- da viel Volumen für Ausdehnung bereitgestellt wird.
- Neue Ansätze müssen Flächenbezogene Kapazität und Stabilität gleichzeitig zeigen

[1] H. Li, et al., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(11):547, 1999.
 [2] M. Thakur, et al. *Chemistry of Materials*, 24(15):2998–3003, 2012.
 [3] D. Reyter, et al., *Journal of Power Sources*, 239:308–314, 2013
 [4] E. Luais, et al., *J. Power Sources*, 242:166–170, 2013.

[5] H. Yang, et al., *Journal of Power Sources*, 174(2):533–537, 2007
 [6] M. Ge, et al., *Nano Letters*, 12(5): 2318–2323, 2012.
 [7] S. Wolter, et al., *Semicond. Sci. Technol.*, 31(1):014007, 2016.
 [8] Als Patent angemeldet

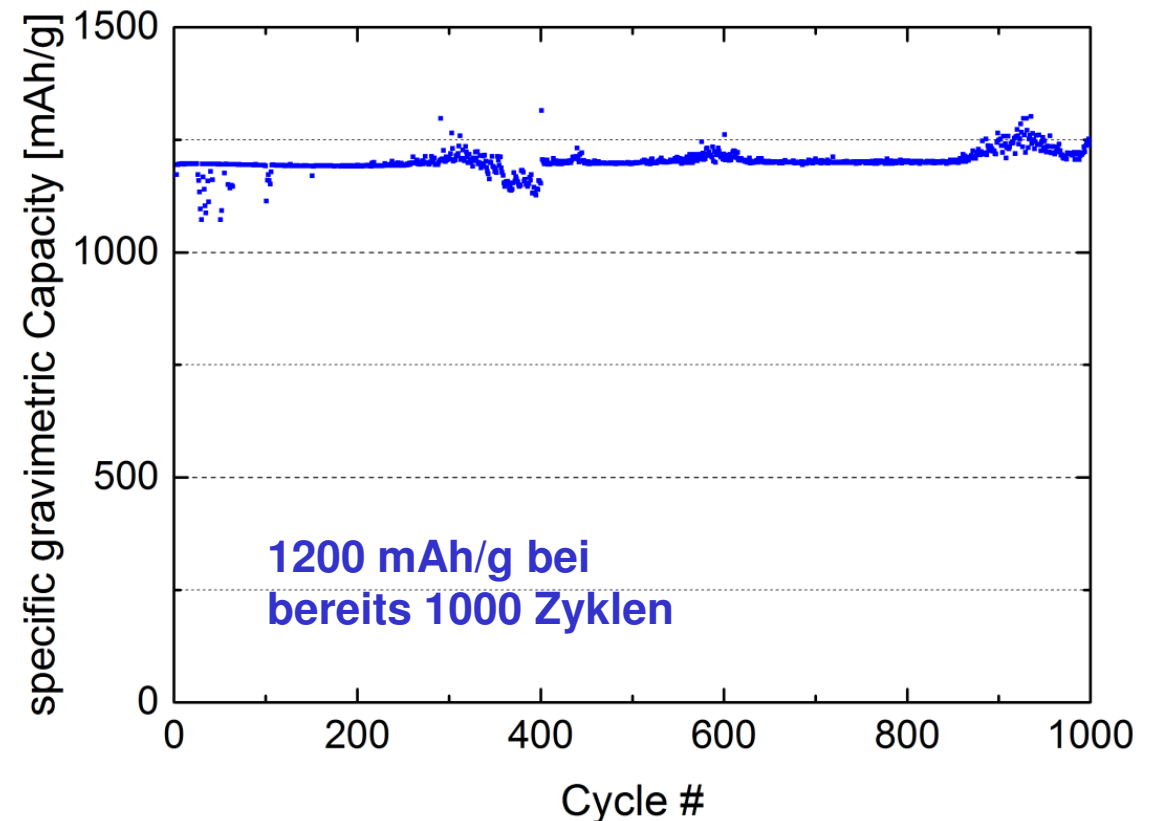
Lithium-Ionen Batteriezellen – Fraunhofer ISE

Neuartige Anoden auf Silizium-Basis

- Kapazität Graphit Anode auf ~ 350 mAh/g begrenzt
- Anoden auf Si-Basis erlaubt theor. ~4200 mAh/g
- Zentrales Praxisproblem: niedrige Zyklenfestigkeit

Ansatz: neuartiger Graphenmantel um Si-Partikel

- Einfacher Syntheseprozess
- Keine Nanopartikel benötigt
- Dem Elektrolyt wird dabei ein C-Partikel „vorgegaukelt“
-> Unkritische SEI Bildung
- Hohe Zyklenzahlen und Kapazitäten erreicht

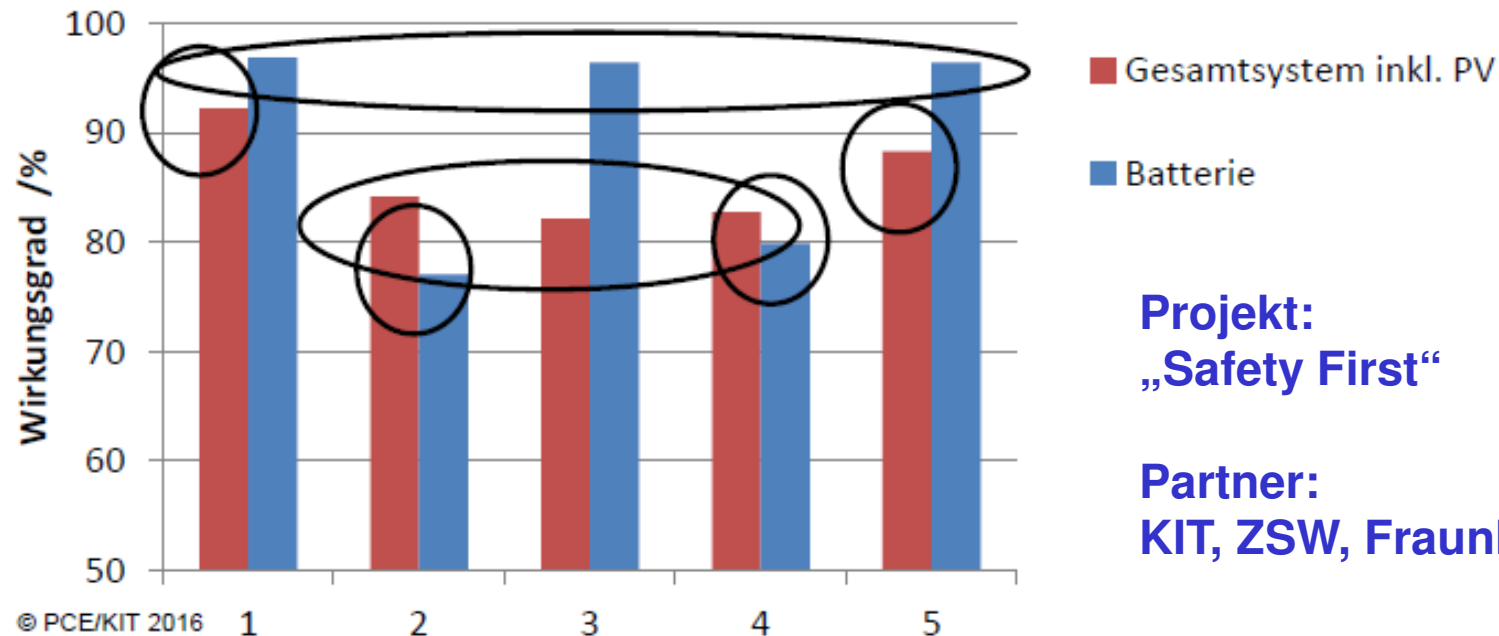


Coin Cell: Si-Anode // Li
 Noch nicht optimierte Zyklierung
 Lade- und Entladeraten: Durchgängig 1C
 Formierung: 2 Zyklen bei 1/24 C

Quelle: D. Biro, Fraunhofer ISE.

Lithium-Ionen Batteriesysteme – Stand der Technik

Beispiel Performance-Tests für PV-Heimspeicher



Projekt:
„Safety First“

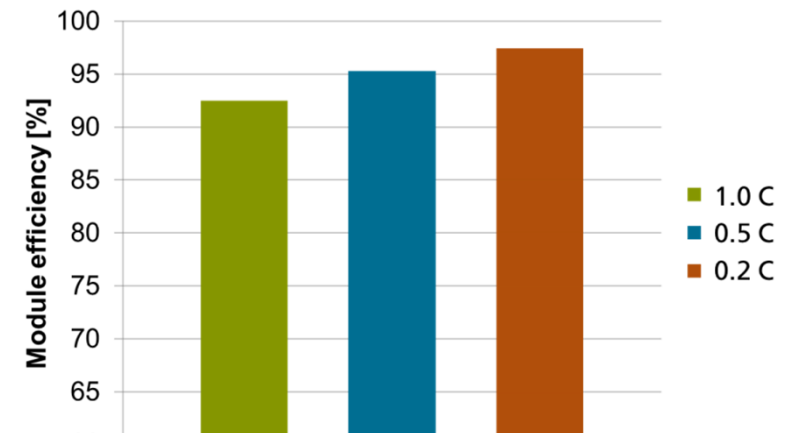
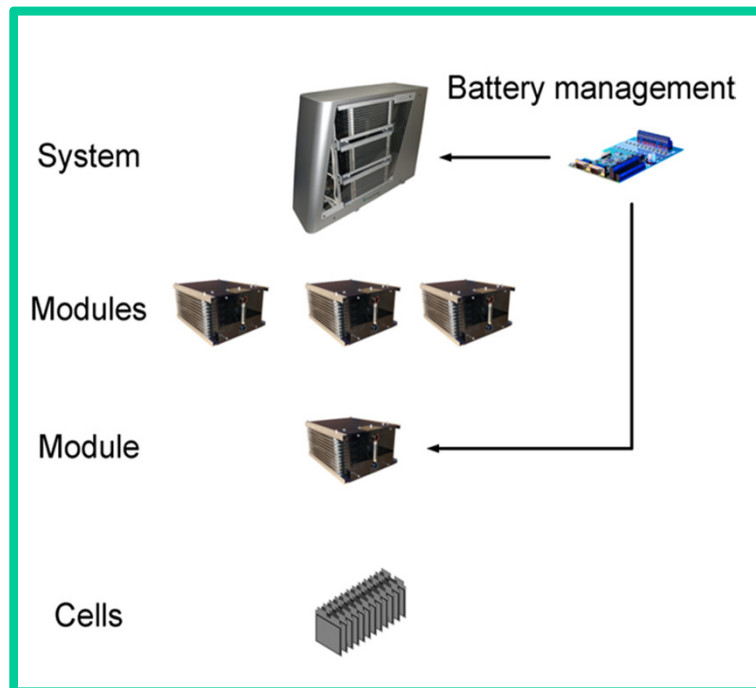
Partner:
KIT, ZSW, Fraunhofer ISE

- Wirkungsgrad Gesamtsystem zwischen 82 % und 92 %
- Wirkungsgrad Batterie:
 - Hoch: zwischen 96 % und 97 %
 - Niedrig: zwischen 75 % und 80 %

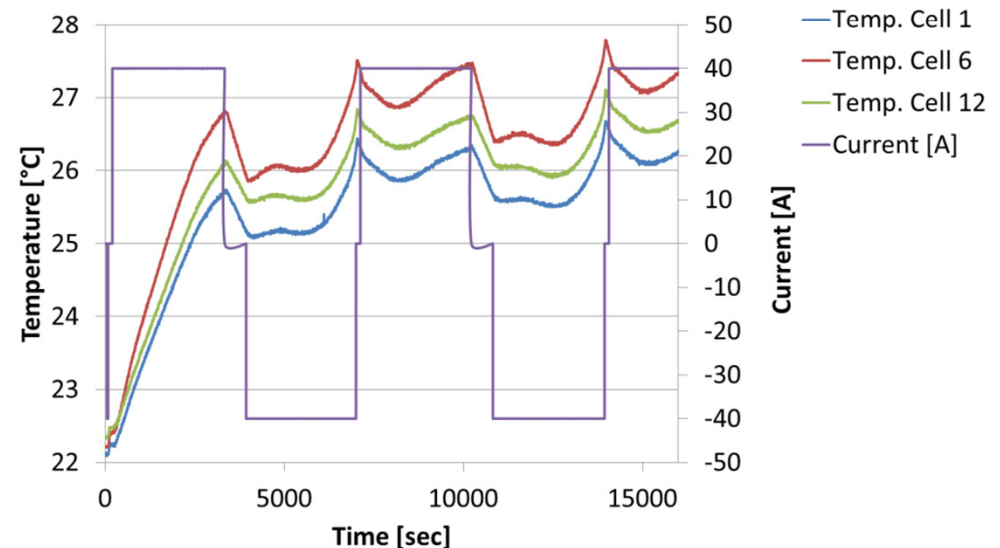
Lithium-Ionen Batteriesysteme – Stand der Technik

Beispiel PV-Heimspeicher

- Optimiertes Systemdesign
- Optimiertes Batteriemanagement
- Optimiertes thermisches Management
- Hohe Wirkungsgrade auf Modul- und Systemebene



Cell temperatures of a module @ 1C/1C



Projekt „Der hybride Stadtspeicher“
Fraunhofer ISE, Umsicht, ISIT, AST

Lithium-Ionen Batteriesysteme – Entwicklungspotentiale

Beispiel: Mittlere und große gewerbliche Speicher

- Optimierte, zuverlässige und auf großformatige Lithium-Ionen-Zellen zugeschnittene Aufbau- und Verbindungstechniken: Elektrische Kontaktierung, mechanische Stabilität und thermische Ankopplung
- Verringerung und Optimierung des Werkstoffeinsatzes im Batteriepackaging für Batteriemodule und Batteriesysteme
- Reduktion der Produktionszeiten und Produktionskosten von Batteriemodulen und Batteriesystemen
- Effiziente Kühlkonzepte und Thermomanagement für eine weitestgehend homogene Temperaturverteilung über die großen Zellflächen und die Batteriemodule
- Optimiertes, zuverlässiges und kostengünstiges Batteriemanagement mit reduziertem Sensorik- und Aktorikaufwand durch den Einsatz von modellbasierten Verfahren
- Erhöhung der Batterie-Lebensdauer auf Systemebene (Alterung und Lebensdauerprognose)
- Hohe Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit durch modellbasierte stochastische Filter zur Zustandsbestimmung des Systems

Lithium-Ionen Batteriesysteme – Entwicklungspotentiale

Beispiel: Vergleich Energiedichte von LIBs und PLIBs

*Annahme: Li-Metal

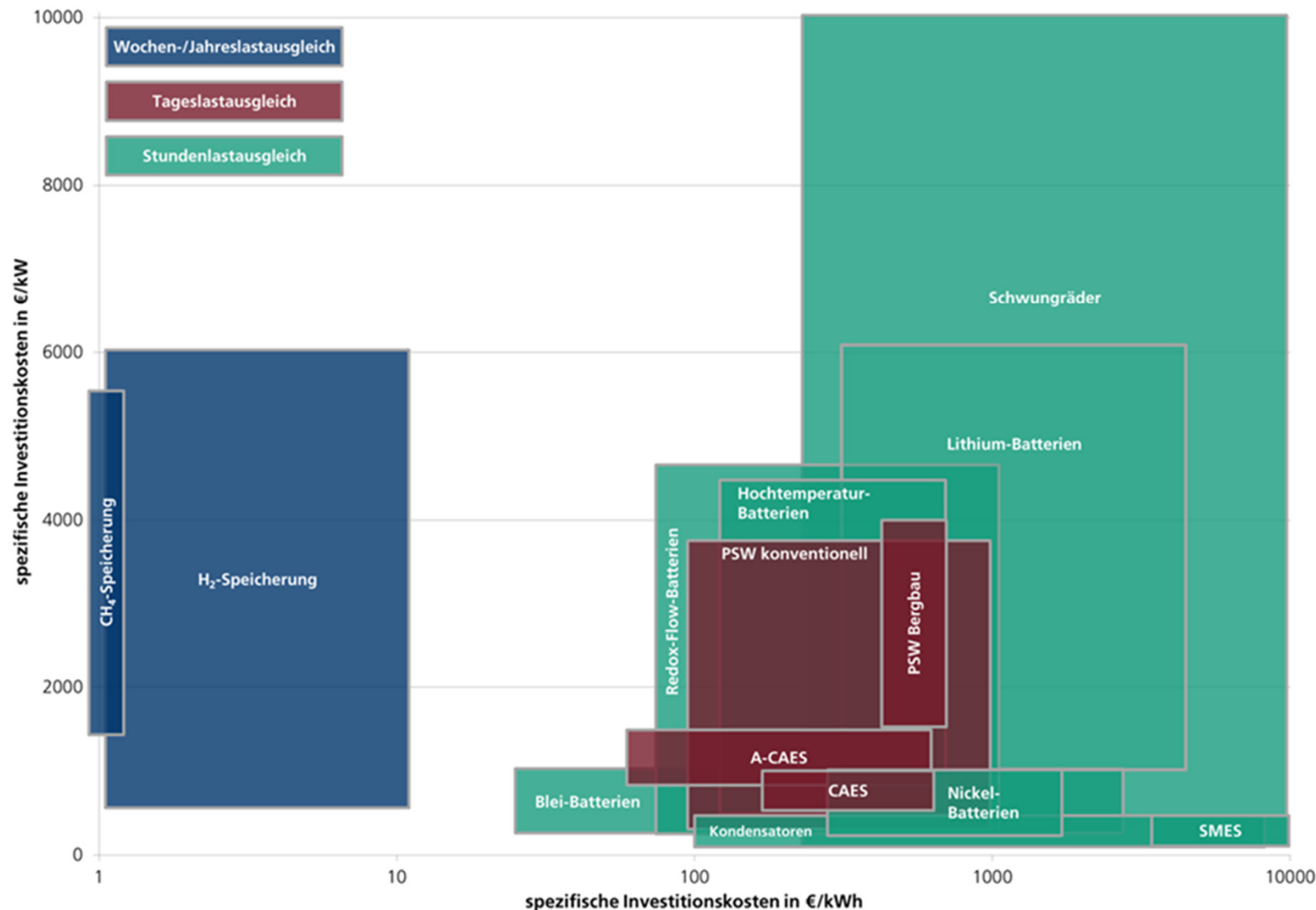
	LIB	LIB optimistisch*	Li / Sulfur optimistisch*	Li / O ₂ optimistisch*
Spezifische Energie / Wh(total) / kg (Zelllevel)	250	530	550	710
Spezifische Energie / Wh (total) / kg (Systemlevel)	150	290	300	280
Energiedichte / Wh (total) / L (Zelllevel)	520	1050	620	760
Energiedichte / Wh (total) / L (Systemlevel)	230	375	260	240

- Li-Ionen Systeme haben das Potential für Steigerung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte um den Faktor ~ 2
- Systemlevel-Analysen des Li/S und Li/O₂ Systems deutet auf vergleichbare gravimetrische Energiedichten, jedoch auf signifikant geringere volumetrische Energiedichten für PLIBs vs. optimierte LIBs
- Systemlevel-Analysen des Li/O₂ Systems keine großen Vorteile mit Blick auf gravimetrische Energiedichten und signifikante Nachteile mit Blick auf volumetrische Energiedichten

[1] T. Greszler, Beyond Lithium Ion 5, Berkeley, CA 2012.

Lithium-Ionen Batteriesysteme – Fraunhofer IWES

Investitionskosten Batteriesysteme im Vergleich



Quellen: UMSICHT,
IWES; Metastudie
Energiespeicher für
BMWi

Lithium-Ionen Batteriesysteme – Fraunhofer IWES

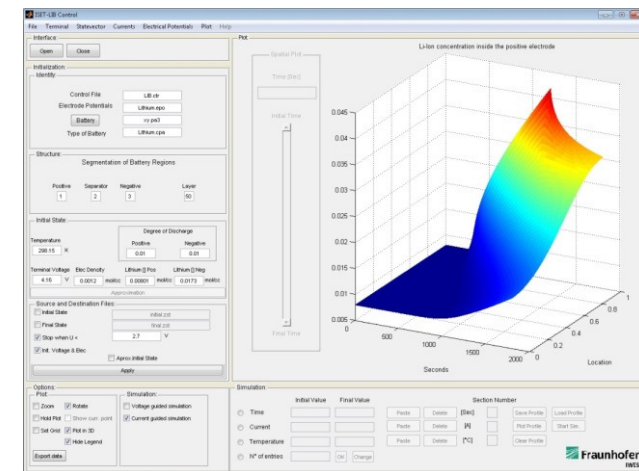
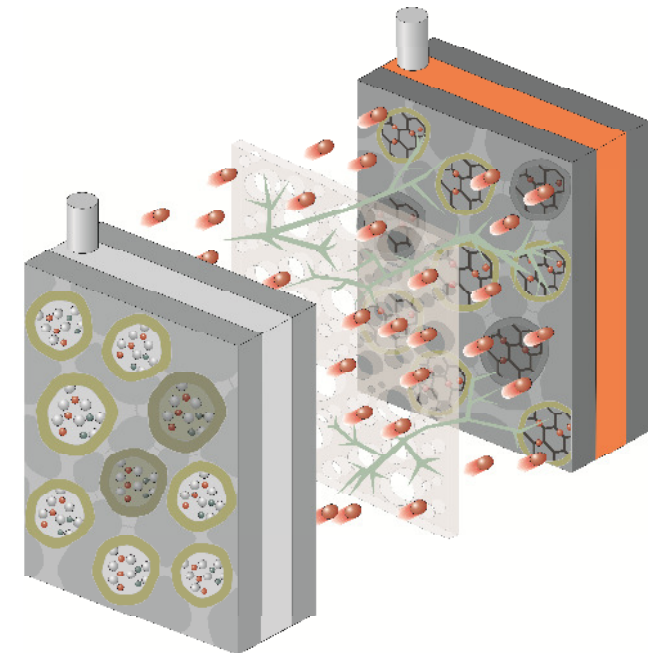
Simulation gealterter Batterien

Abgeschlossene F&E:

- Analyse der Alterungsprozesse
- Quantitative Auswirkung auf Modellparameter identifiziert
- Verfahren zur quantitativen Ermittlung der Modellparameter entwickelt
- Implementierung in ISET-LIB

F&E-Bedarf:

- Simulation der Alterungsprozesse



Lithium-Ionen Batteriesysteme – Fraunhofer ISE

Zellcharakterisierung und Modellierung

Ersatzschaltbild

(Temp, C-Rate, Zeit, DOD, SOC)

**Verifizierung durch EIS,
Impulstest und Last-
profiltest mittels
Batteriezelltester**

**elektr.
Modell**

**Parameterge-
steuerter
C-Verlust +
Ri-Anstieg**

(Temp, C-Rate, Zeit, DOD, SOC)

**Verifizierung durch Zyklentest
und kalendarische Alterung**

**Alteru.
Modell**



Wärmeberechnung

(Temp, C-Rate, SOC, R, dU/dT)

Joule'sche + entropische
Wärme, Wärmekapazi.

**Verifizierung durch
Kalorimetrie**

**therm.
Modell**

$$\dot{Q} = R \cdot I^2 + I \cdot T \cdot \frac{dU}{dT}$$



**Lastprofil + therm.
Fahrzeugmodell**

(Temp_{Umgebung}, Design)

**EV
Modell**

**Verifizierung durch Testfahrten
und CFD-Simulation**



Lithium-Ionen Batteriesysteme – Fraunhofer ISE

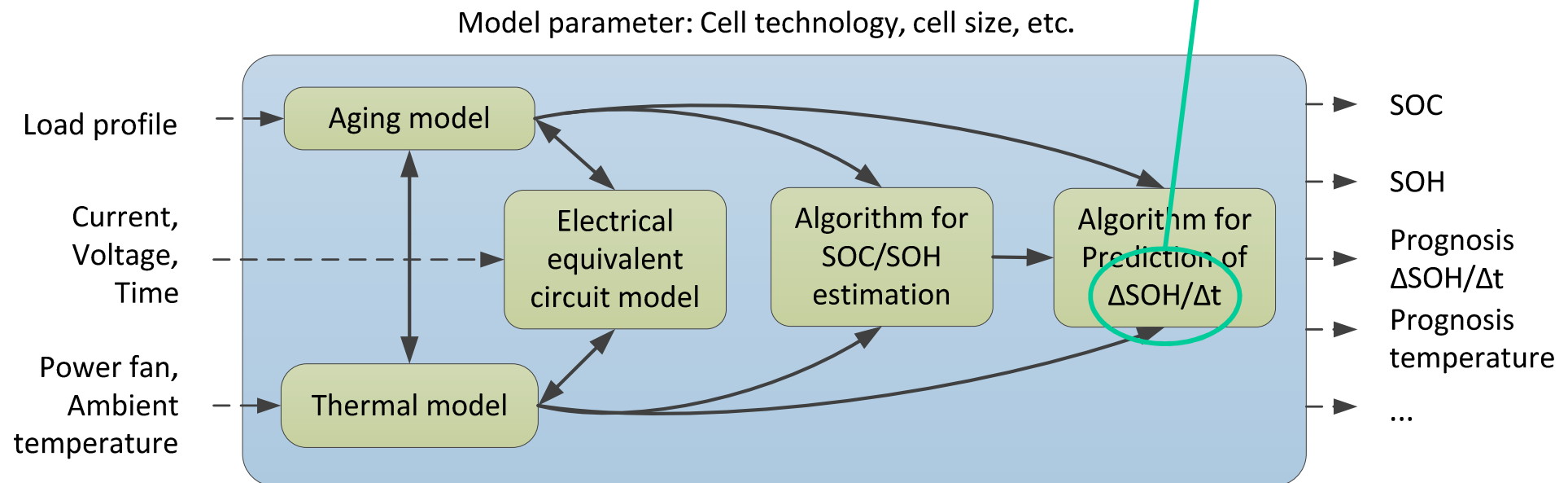
Intelligentes Batteriemanagement – „In-Situ“

Lebensdauerprognose

- Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung
- Optimierte Betriebsführungsstrategien

Δ SOH:

- Degradation der Kapazität ΔC
- Erhöhung des Innenwiderstandes ΔR_i



Lithium-Ionen Batteriezellen – Fraunhofer ISE und ZSW

Gefährdungspotentiale und Sicherheit

Operation limits for Li-Ion- batteries

- **Thermisch:** Kritische Temperaturen durch Überladung, interne / externe Kurzschlüsse, externe Erwärmung

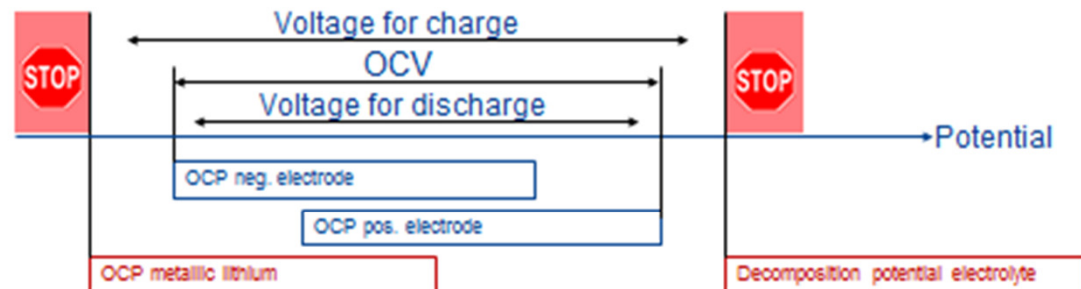
→ Gefahr des „Thermal Runaways“

- **Mechanisch:** Beschädigung des Zellgehäuses

→ Interne Kurzschlüsse
→ Emission von verdunstetem Elektrolyt
→ Feuer

- **Emissionen** bei schadhaften Zellen

→ U.a. mögliche Entstehung von Flusssäure



- Limitation of the operation voltage window and limitation of the current (in particular charge current)
- No tolerance against overcharge and over discharge (deep discharge)

Temperature limits

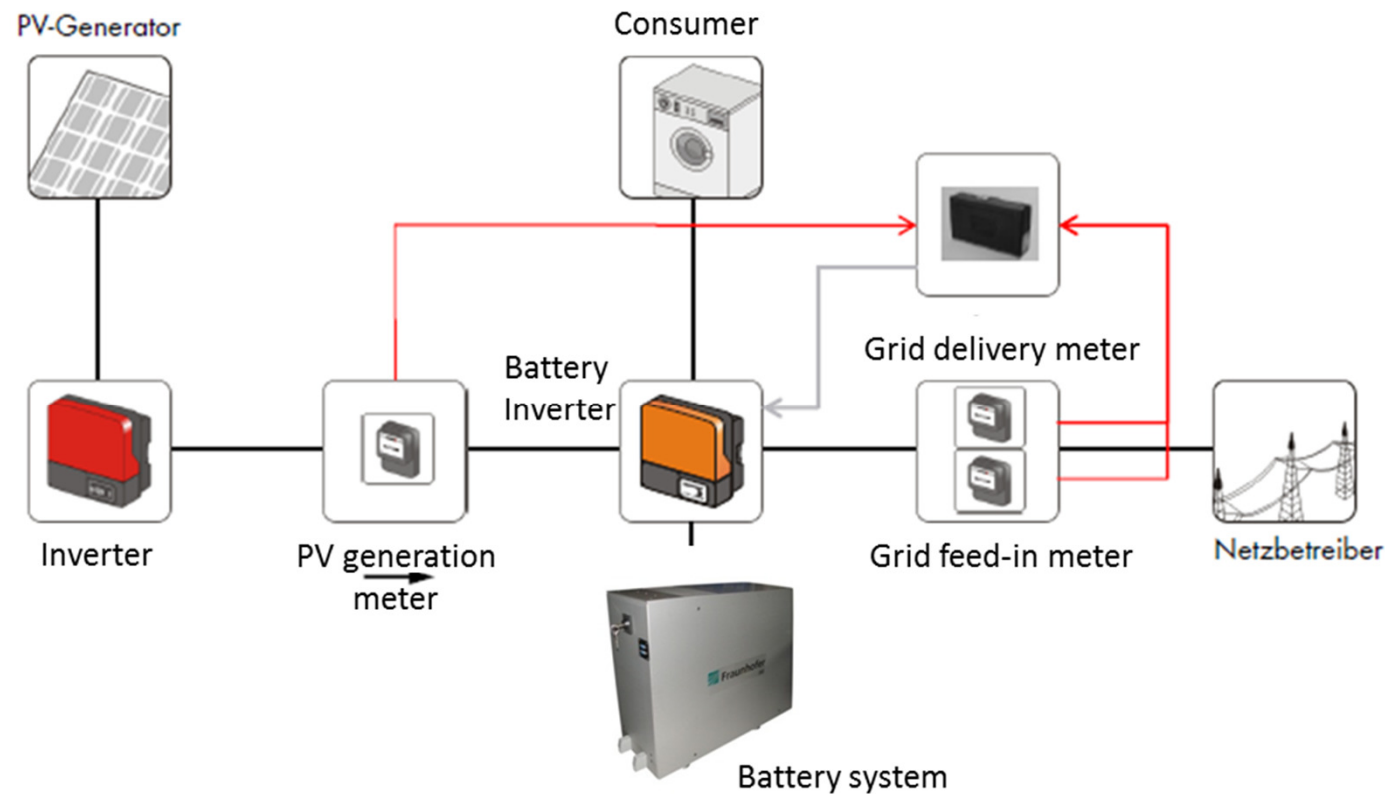
- Comfortable range 10 – 30 °C
- Usual operation window 0 – 50 °C
- Higher temperatures: accelerated ageing, safety
- Lower temperatures risk for Li plating while charging

Quelle: Bopp, Döring et. al.:
Report on Types and Hazards
of Electrical Energy Storage
Systems, project SPEISI, 2016.

- Verwendung qualitativ hochwertiger Zellen
- Aufbau und Verbindungstechniken inklusive Kühlung und Sicherheitskomponenten nach „Stand der Technik“
- Zuverlässiges thermisches Management
- Zuverlässiges Batteriemanagement

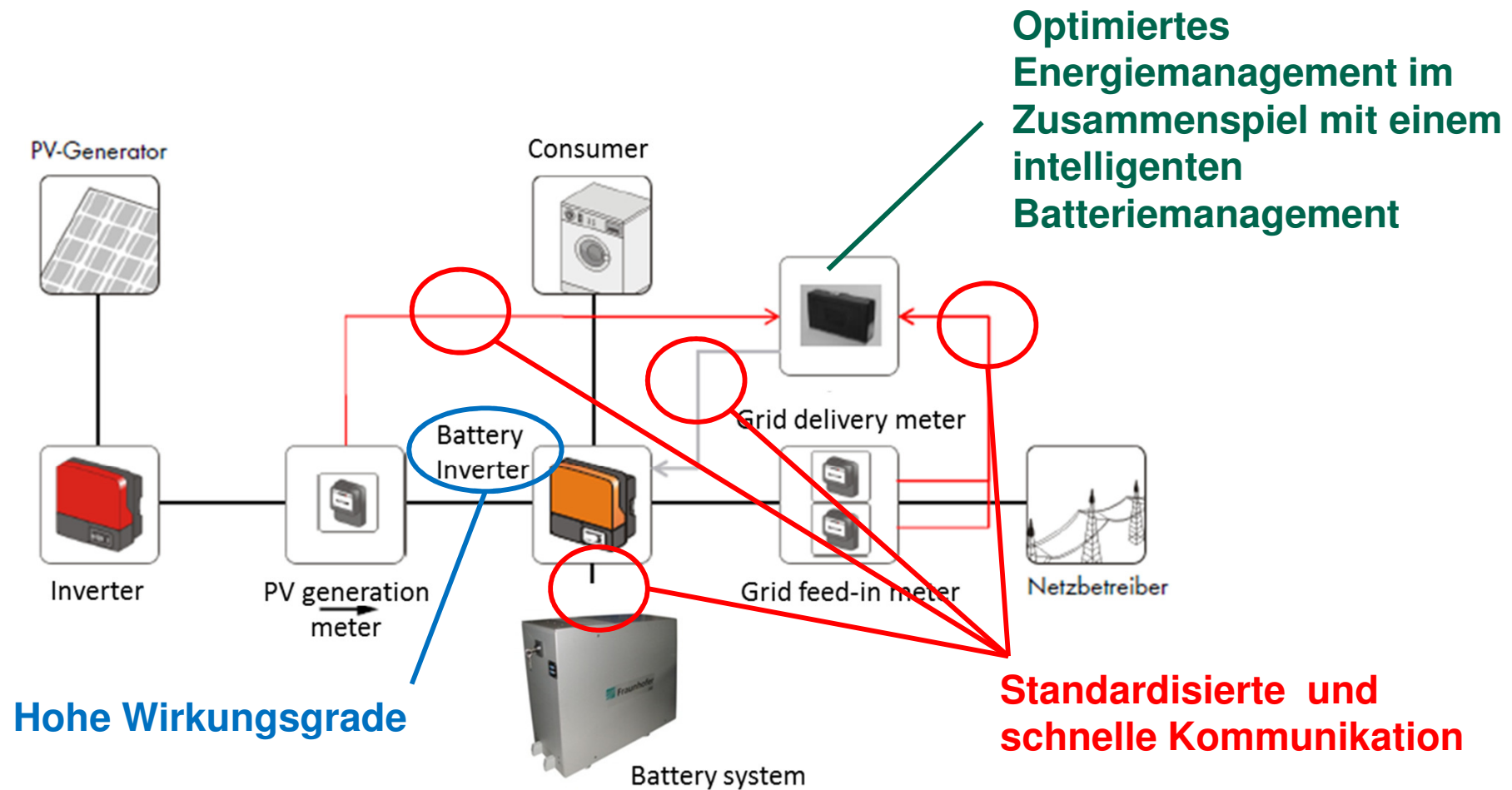
Systemintegration

Beispiel PV-Heimspeicher



Systemintegration

Beispiel PV-Heimspeicher



Forschung und Entwicklung „neuer“ Technologien: DLR Lithium-Schwefel Batterien

Ziel:

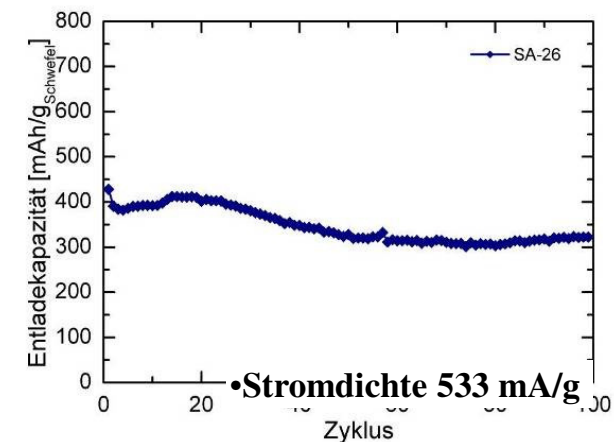
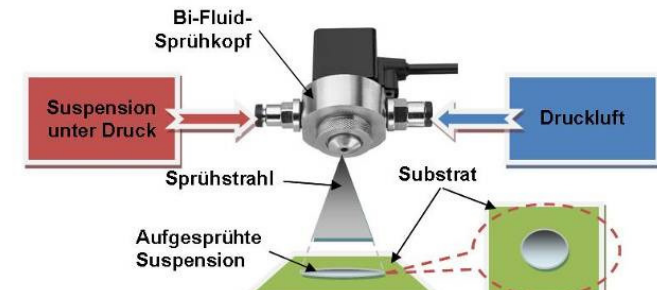
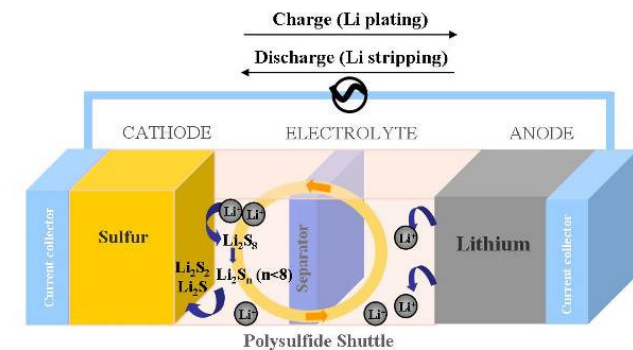
- Hochleistungsbatterien für Elektromobilität
- Transfer von DLR Know-how aus dem BZ Bereich für Batterie-Elektrodenentwicklung

Arbeitsschwerpunkte:

- Anwendung von Trockensprühverfahren und Suspensionssprühverfahren für Kathodenentwicklung
- Elektrochemische Charakterisierung
- Multiskalenmodellierung zum Verständnis von Versagensmechanismen und verbesserten Zellkonfigurationen

Bisherige Ergebnisse:

- Präparation von Kathoden mit Suspensionssprühverfahren
- Untersuchungen zum Langzeitverhalten



Forschung und Entwicklung „neuer“ Technologien: DLR Lithium-Luft Batterien

Ziel:

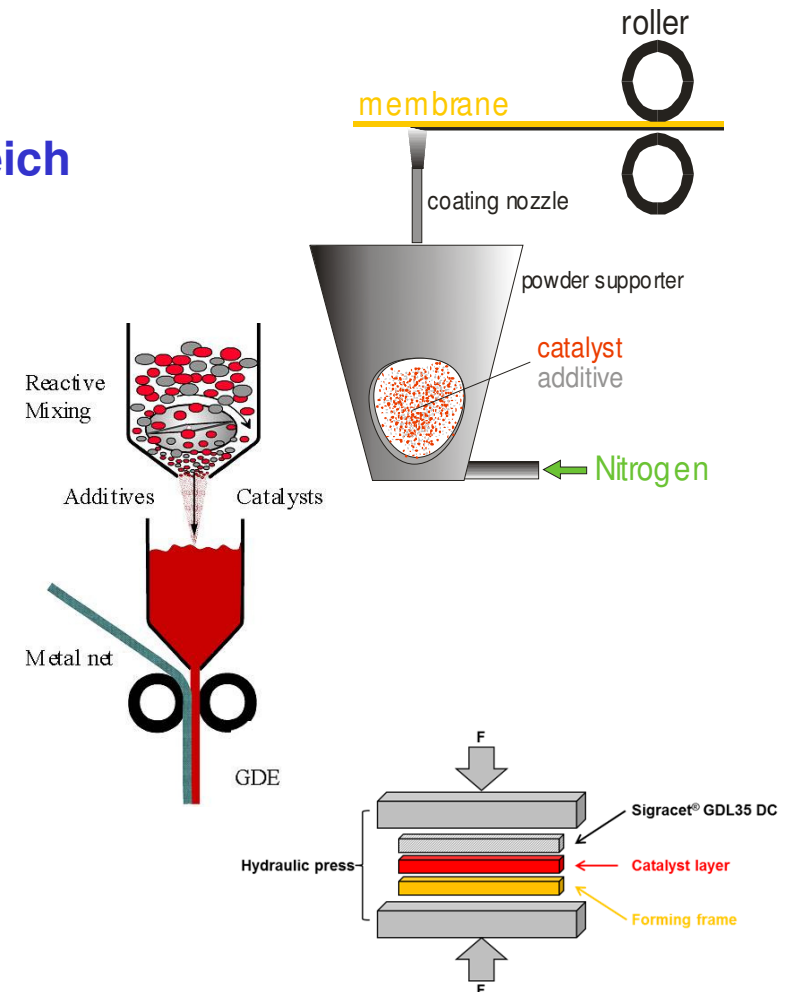
- Hochleistungsbatterien für Elektromobilität
- Transfer von DLR Know-how aus dem BZ Bereich für Batterie-Elektrodenentwicklung

Arbeitsschwerpunkte:

- Anwendung von Trockensprüh-, Walz- und hydraulisches Pressverfahren für Kathodenentwicklung
- Elektrochemische Charakterisierung
- Multiskalenmodellierung zum Verständnis von Versagens-mechanismen und verbesserten Zellkonfigurationen

Bisherige Ergebnisse:

- Herstellung von kohlenstofffreien Gasdiffusionselektroden
- Untersuchungen zum Langzeitverhalten



D. Wittmaier, N. Wagner, A. Hatem, H. Baltruschat, *Bifunktionaler Katalysator als Kathodenmaterial für die Metall-Luft-Batterie*

Deutsche Patentanmeldung, DE 10 2014 102 304.8, 2014

D. Wittmaier, N. Wagner, *Bifunktionaler Katalysator und Leitzusatz als Kathodenmaterial für die Metall-Luft-Batterie*

Deutsche Patentanmeldung, DE 10 2014 111 701.8, 2014

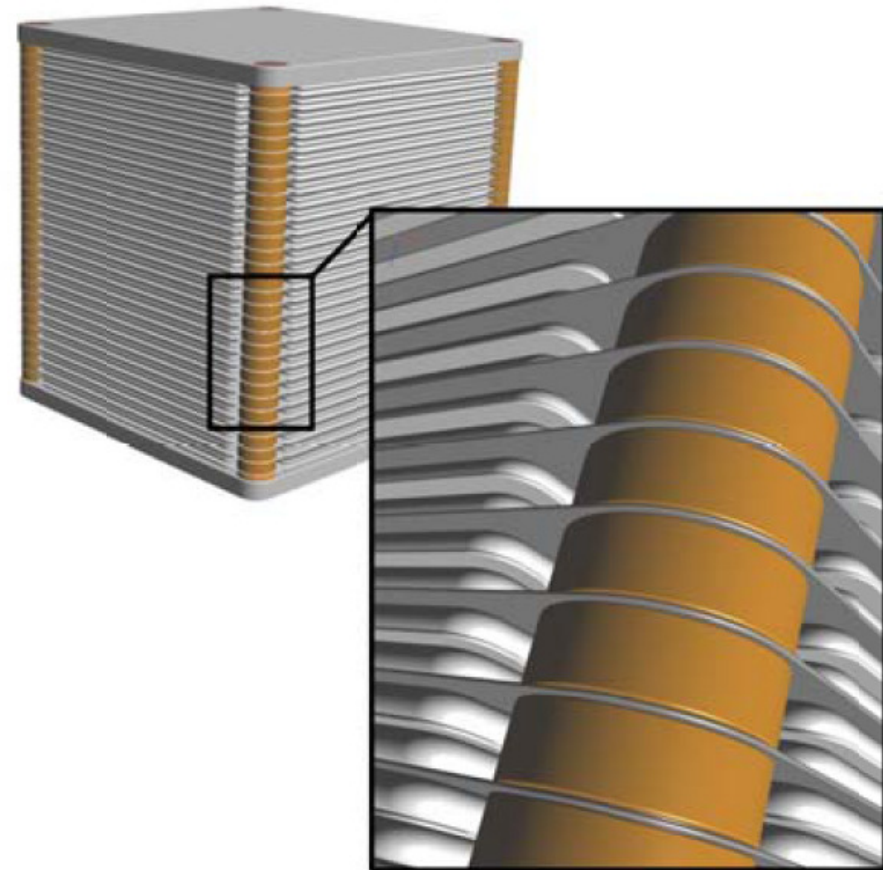
Forschung und Entwicklung „neuer“ Technologien: ISE

Natrium-Ionen Batterien für stationäre Anwendungen

- Lithiumverfügbarkeit und Preis unsicher (Li in 2016 x3 hoch)
- Organische Elektrolyte: Giftig, Brandgefahr, Recycling?

Ansatz: Entwicklung einer Natrium-Ionen Zelle mit wässrigem Elektrolyt

- Alle Materialien können einfach synthetisiert werden
- Ungiftig und recycelbar
- Einfacher Herstellungsprozeß (aus P bekannte Hochleistungsdrucktechnologie)
- Erste Demozellen hergestellt
- Nächstes Ziel: komplettes Batteriemodul



Geplante Architektur der Na-Ionen Batteriezelle
Gefördert vom Wirtschaftsministerium BW

Quelle: D. Biro, Fraunhofer ISE.

Zusammenfassung und Ausblick

- Internationale Märkte für Batterien: Starkes Wachstum
- Lithium-Ionen Batterien
 - Sehr interessant für stationäre Anwendungen (neben der Elektromobilität)
 - Optimierungspotentiale auf Zellebene nach wie vor vorhanden und müssen erschlossen werden
 - Optimierungspotentiale auf Systemebene nach wie vor vorhanden und müssen erschlossen werden
 - Intelligente Systemintegration wichtig, um die Potentiale auch in der Praxis umzusetzen
- „Neue“ Batterietechnologien wie Lithium-Schwefel, Lithium-Luft oder Natrium-Ionen als Alternativen interessant, aber noch großer F&E-Aufwand bis zur Marktetablierung
- Redox-flow Batterien als Mittelfristspeicher: Marktpotential ?
- Aber: „Alte“ Technologien wie Blei-Batterien werden auf Sicht nicht verschwinden

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !!!

**Vielen Dank an die Fördermittelgeber auf
nationaler und internationaler Ebene**

Kontakt: matthias.vetter@ise.fraunhofer.de