

Potenzial Lithium-Batterie

26. ewb Energie-Lunch vom 14.11.2019

Rolf Widmer, Empa - Technology & Society Lab

Übersicht

Themen

- woher kommt und was ist Lithium (Li) ?
- weshalb ist Li als Energiespeicher wichtig?
- wieviel Li gibt es und wie weit reicht es ?
- wie funktioniert eine LIB?
- sind LIB schlechter als Erdöl oder Wasserstoff?
- Aussichten und take away messages

woher kommt Li ?

Salar Uyuni (Bolivien): mehr als Lithium!



woher kommt Li ?

Die Wertschöpfung hat begonnen ...



woher kommt Li ? ... von klein



woher kommt Li ? ... bis



woher kommt Li ?

... gross



woher kommt Li ?

... gross



woher kommt Li ?

ähnlich, doch grundverschieden



woher kommt Li ?

Talison Lithium Mine, West Australia



Overview and location of Greenbushes Operations

- im Besitz von Tianqi Lithium (China) und Albemarle Corp (USA)
- Produktionskapazität von Li-Konzentrat: 2.3 mio t/a
- ca. 1/4 der Weltproduktion

woher kommt Li ?

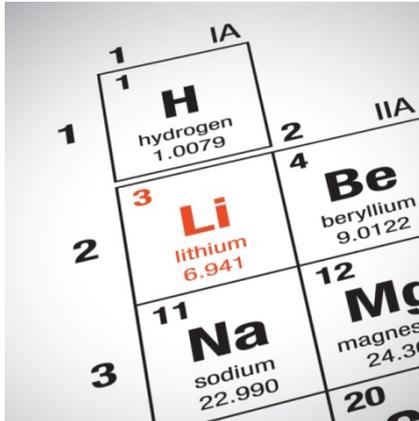
Mineral Spodumen ($\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)



<https://www.gettyimages.ch>, AUS: Operations at the Talison Lithium Mine

woher kommt Li ?

Lithium: ein ausserordentliches Urelement



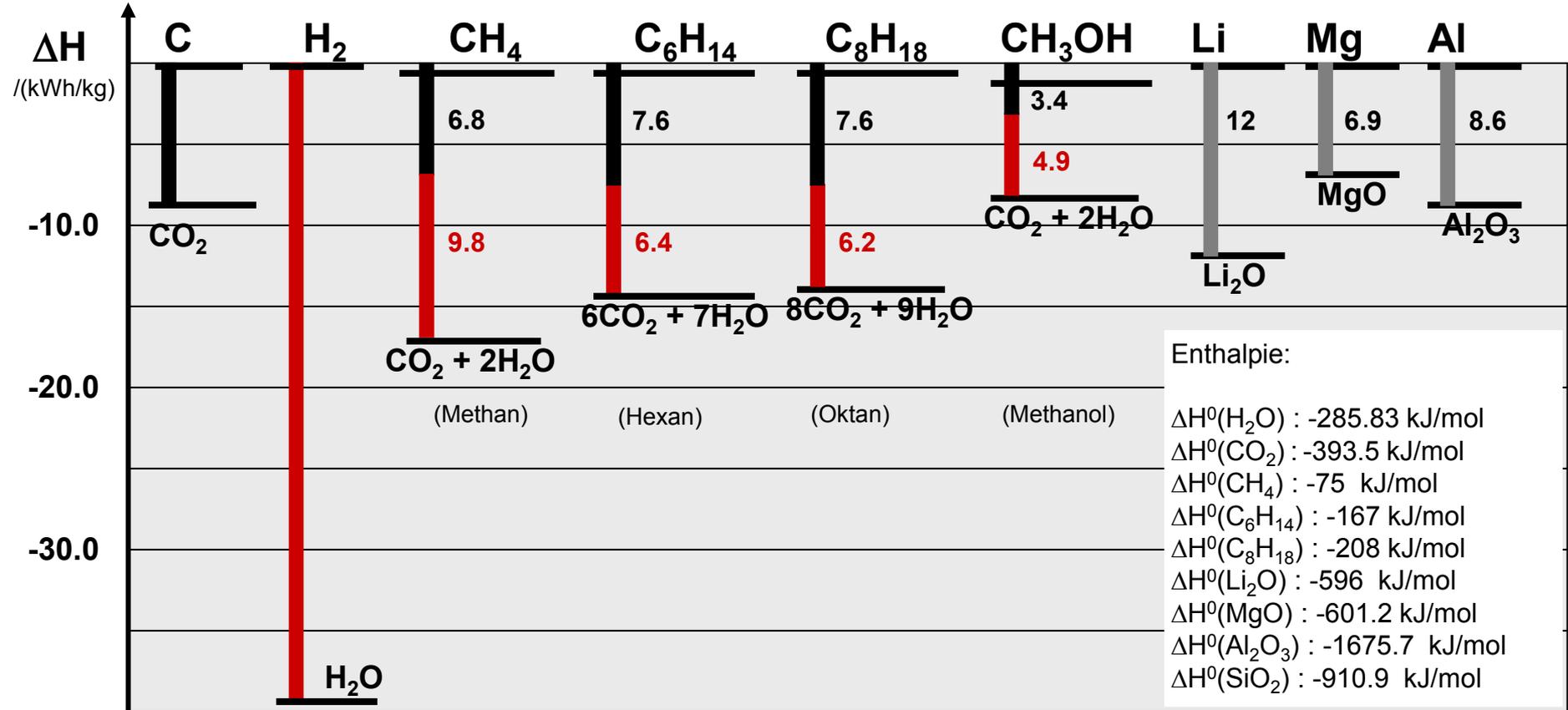
1	1	IA
1	H hydrogen 1.0079	2
2	Li lithium 6.941	4
3	Na sodium 22.990	12
		20
		IIA
		Be beryllium 9.0122
		Mg magnesium 24.305

- Li ist das leichteste Metall (Dichte = 0.543 kg/l)
- höchstes Standardpotenzial ($E^0 = -3,04 \text{ V}$)
- relativ häufig (in der Erdkruste häufiger als Cu)
- ungiftig (wird als Medikament verwendet)
- reagiert in metallischer Form heftig mit O_2 (brennt!)

- woher kommt und was ist Lithium (Li) ?
- **weshalb ist Li als Energiespeicher wichtig?**
- wieviel Li gibt es und wie weit reicht es ?
- wie funktioniert eine LIB?
- sind LIB schlechter als Erdöl oder Wasserstoff?
- Aussichten und take away messages

weshalb ist Li ein Thema ?

Gravimetrische Energiedichte



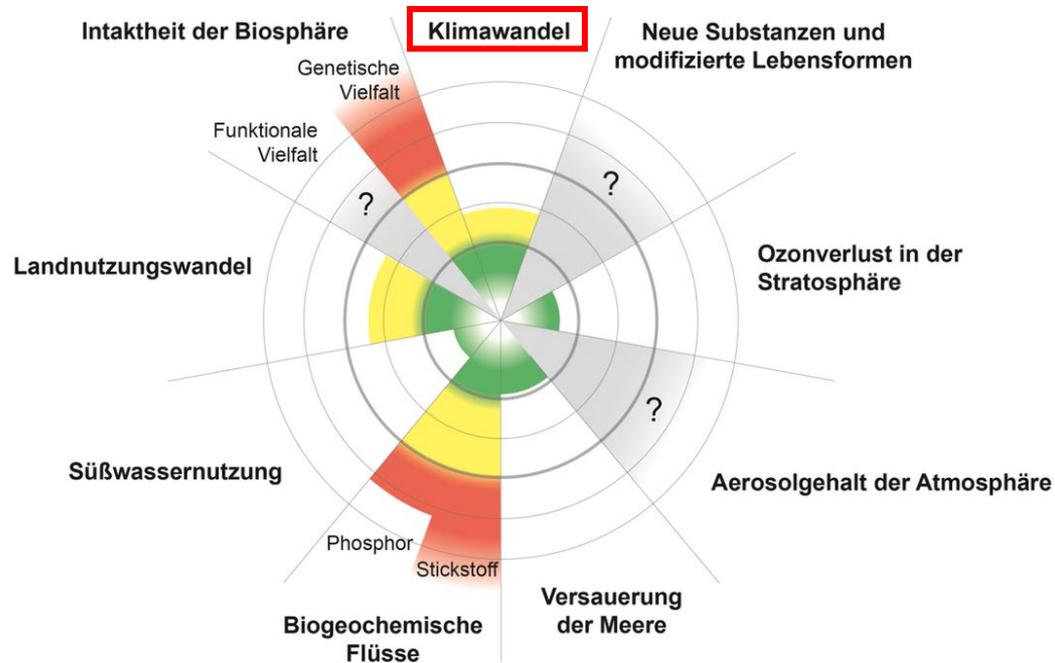
weshalb ist Li ein Thema ?

The elephant(s) in the room



weshalb ist Li ein Thema ?

"9 Planetare Leitplanken" (Planetary Boundaries)



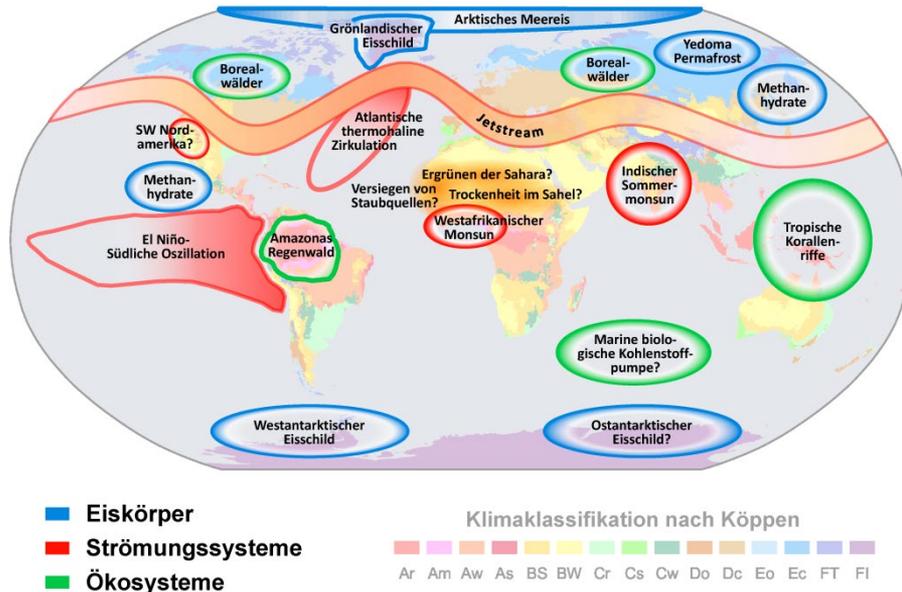
■ sicherer Handlungsraum verlassen; hohes Risiko gravierender Folgen	■ Menschheit agiert im sicheren Handlungsraum
■ sicherer Handlungsraum verlassen; erhöhtes Risiko gravierender Folgen	■ Belastbarkeitsgrenze nicht definiert

Rockström *et al.* 2009 and updated by Steffen *et al.* 2015
<https://www.bmu.de>



Roger Braithwaite via NASA

Kippelemente des Erdsystems



https://www.pik-potsdam.de/services/infotehk/kippelemente/kippelemente?set_language=de

Eiskörper

- Schmelzen des Arktischen Meereises
- Verlust des Grönland-Eispanzers
- Kollaps des Westantarktischen Eisschildes
- Teilkollaps in der Ostantarktis
- Auftauen der Yedoma-Dauerfrostböden
- Methan-Ausgasung aus den Ozeanen

Strömungssysteme

- Abschwächung der Atlantischen Thermohalinen Zirkulation
- Störung des El Niño-Phänomens
- Verlangsamung oder Einrasten der Planetarischen Wellen des Jet Streams
- Destabilisierung des Indischen Monsuns
- Verlagerung des Westafrikanischen Monsuns mit Auswirkung auf die Sahara
- Austrocknen des Nordamerikanischen Südwestens

Ökosysteme

- Umwandlung des Amazonas-Regenwaldes
- Rückgang der Nordischen Nadelwälder (Borealwälder)
- Zerstörung von Korallenriffen
- Abschwächung der Marinen Kohlenstoffpumpe

weshalb ist Li ein Thema ?

The Terawatt Challenge

20 TW

= 20 Billionen Watt (**fossil-C-frei !**)

Richard E. Smalley , Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge, 2004
MATERIAL MATTERS, (Nobel price 1996, 'Fullerene')

da PV nur 1/8 der Zeit voll produziert braucht's
entsprechend mehr/andere Kraftwerke und/oder
kurz, mittel und langzeit-Energiespeicher

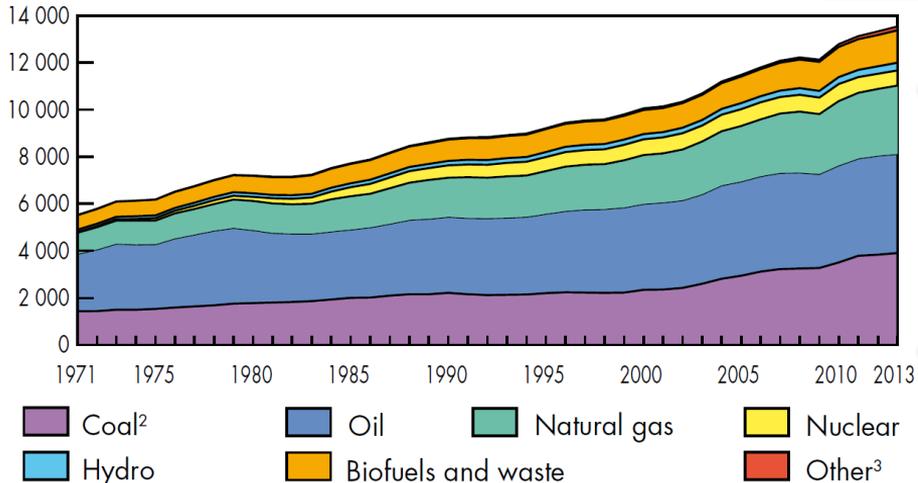


1 GW Ultra Mega Solar Park in Kurnool (India) | Telugu News | TV5 News

- = 2000 W/cap x 10'000'000'000 cap ("pro Kopf" (CH 2017 ca. 5000 W))
- = 1'000 MW/unit x 20'000 unit "GigaWatt Kraftwerke"
- = 1'000 MW/unit x 55 a x 365 units/a "deren Installationsrate"

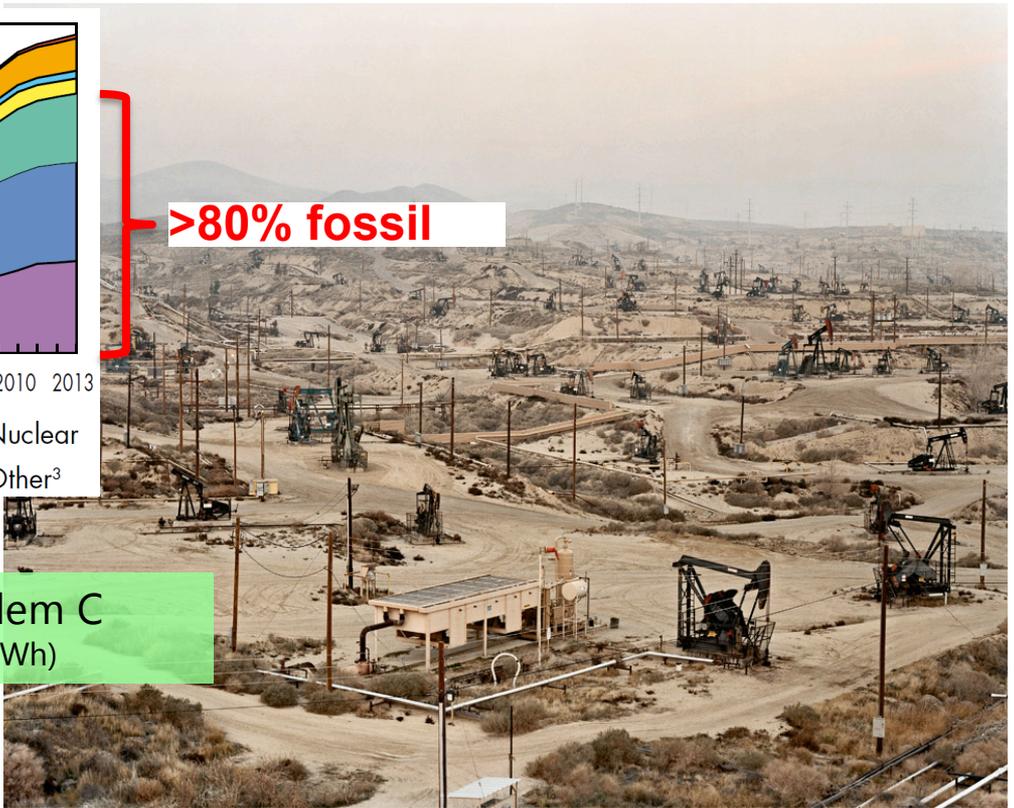
weshalb ist Li ein Thema ?

Heutiger gesamter Primärenergiebedarf (TPES)



<http://www.iea.org/statistics/> in Mtoe

18 TW Primärenergie davon 80% aus fossilem C
(= ca. 14 Gt Öl_{eq} pro Jahr; 1 toe = 41.868 GJ = 11.63 MWh)



>80% fossil

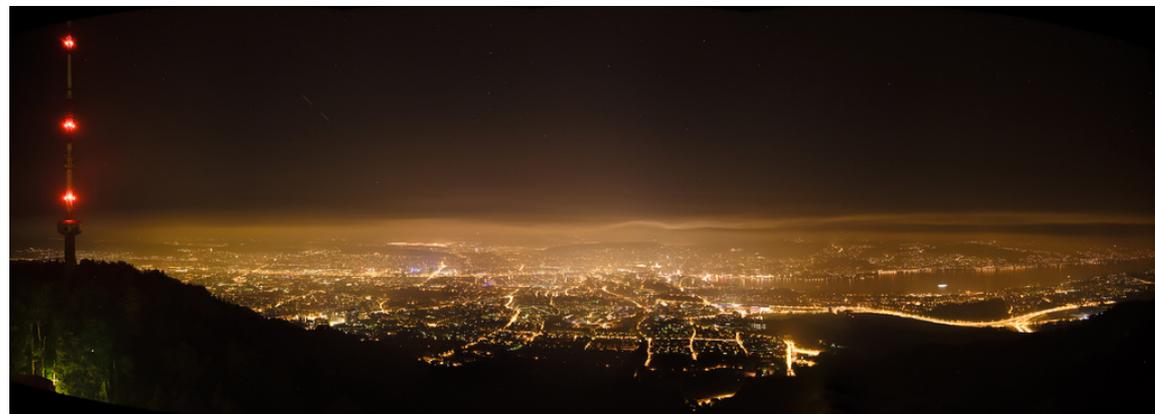
weshalb ist Li ein Thema ?

Endenergiebedarf der Schweiz 2017

850'000 TJ/a

≈ 250 000 GWh/a ≈ 27 GW

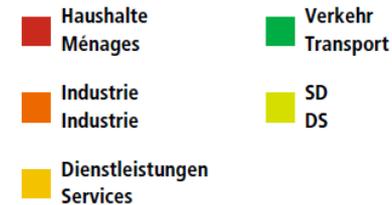
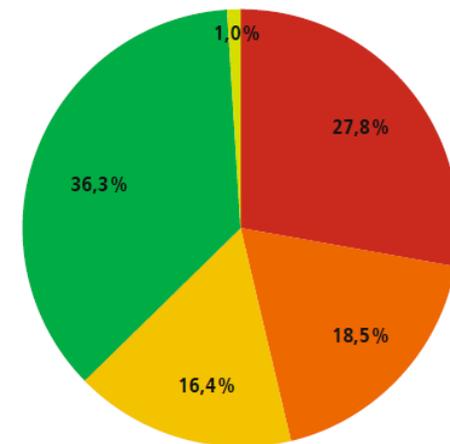
- zum Vergleich: techn. PV-Potenzial der CH-Dachfläche
≈ 100 000 GWh/a (davon 2017genutzt: 1800 GWh/a)



Potenzial Lithium Batterie, Rolf Widmer CARE/Empa, EnergieLunc h @ Winterthur 14.11.2019

<https://www.bfe.admin.ch/bfe/de/home/versorgun/statistik-und-geodaten/energiestatistiken/gesamtenergiestatistik.html>

Anteil 2017 der vier Sektoren in %
Parts en 2017 des quatre secteurs en %



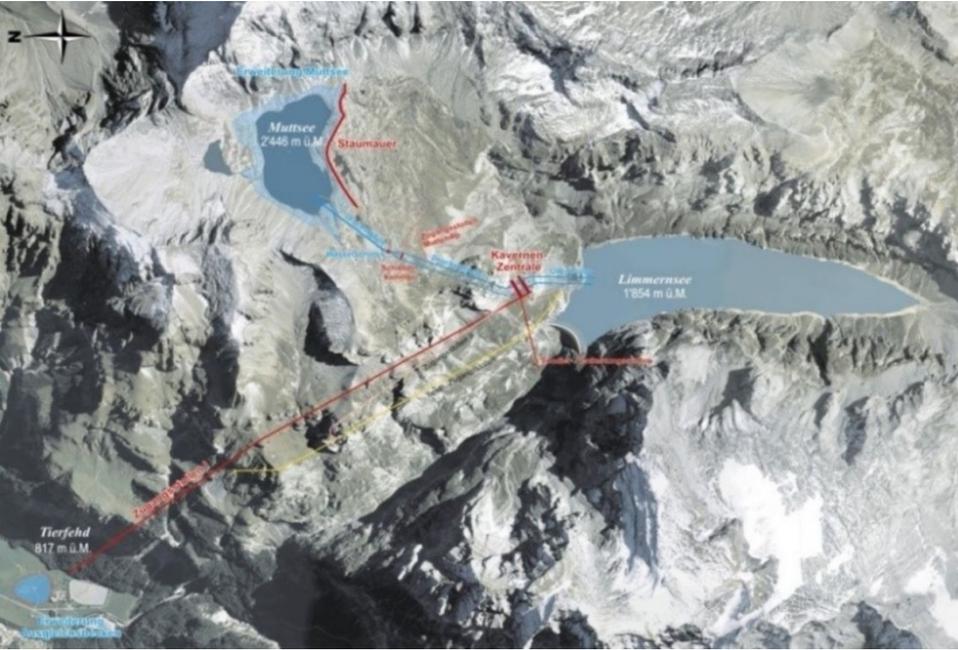
SD Statistische Differenz inklusive Landwirtschaft
DS Différence statistique y compris l'agriculture

Übersicht

Themen

- woher kommt und was ist Lithium (Li) ?
- weshalb ist Li als Energiespeicher wichtig?
- **wieviel Li gibt es und wie weit reicht es ?**
- wie funktioniert eine LIB?
- sind LIB schlechter als Erdöl oder Wasserstoff?
- Aussichten und take away messages

KLL Übersicht



Muttsee im KLL



<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/56/Muttsee.jpg>

Anlagenschema der KLL nach Ausbau Linth 2015



reicht das Li ?

Mutt- und Limmernsee (Kraftwerke Linth - Limmern)

CH Endenergiebedarf =
5000 Füllungen

- Wasservolumen= 24 Mm³ (Mutt)
- mittlere Fallhöhe= 650 m
- Speicherkapazität= **44 GWh**
- leistet max. 1,5 GW (versorgt u.a. SG)
- bei Volleistung in 30 Stunden leer
- ca. 50 €/kWh installierte Speicherkapazität
- Grand Dixence 50x soviel Energie
- CH Pumpspeicher Produktion **1'500 GWh**
- dies ist ca. 4% Wasserkrafternte der CH



Mutt- Limmernsee; <https://www.axpo.com>

reicht das Li ?

Muttsee mit Lithium-Ionen Batterie ersetzen

- gleiche Speicherkapazität mit LIB ?
1kWh LIB: LYP300AH LiFePO₄, 306x362x56 mm³, 10 kg, ca. 200 g Li
- 10 000 solcher LIB in einem 40' Container

4 400 Container

= 1 Muttsee (energiemässig)

= 1/100 Muttsee (volumenmässig)

- 100 E-Autos (BEVs) = 1 Container
- 440 000 BEV = 1 Muttsee
- dies entspricht etwa 10% der heutigen CH PW-Flotte



Limmernsee; <https://www.axpo.com>

Zwischenstand

- der notwendige Umbau der Energieerntemaschine der Welt und der Schweiz ist massiv (wenn wir uns nicht beeilen, wird das verbliebene fossile C Budget knapp).
- trotz kluger Kombination von erneuerbaren Energiequellen (u.a. Wasser-Sonne-Wind) braucht's grosse Energiespeicher (Akkumulatoren wie Pumpspeicher, Batterien, ...).
- Die Schweiz verfügt bereits über grosse Speicherkapazitäten (Wasserkraft). Sie ist im Vergleich zum Jahresenergiebedarf (250 000 GWh/a) jedoch erstaunlich klein (1'500 GWh/a Jahresumsatz in den Pumpspeicherwerken).
- Der Einbezug zukünftiger BEV (d.h. LIB in 'vehicle to grid') würde die CH-Speicherkapazität nur unbedeutend erhöhen (1x Muttsee).

reicht das Li ?

Die Erde hat drei Li Ressourcen

- **Solen in Salzseen** (Anden, China – Tibet)
- **Erze** in Gesteinen and Tone (AU, USA, CN, Kongo, Kanada etc.)
- **Meerwasser** (direkte Extraktion oder zusammen mit Entsalzung)



	identifizierte Li Ressourcen / Mt	Massenanteil / ppm
Salzseen (brines)	19.3 - 52.3	20 - 1 500
Minen (ores)	10.5 - 11.7	5 100 - 14 000
Meere	224'000	0.17

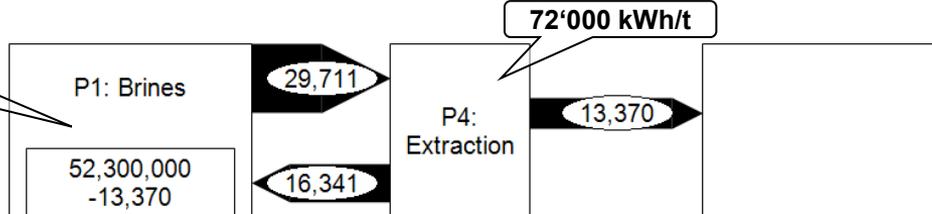
Sources: Yaksic et Tilton 2009, Garret 2004, Evans 2008.

reicht das Li ?

Lithium Lager & Flüsse (von 2000 bis 2200)



52.3 Mt
1'500ppm



der Energieaufwand für Li Gewinnung:

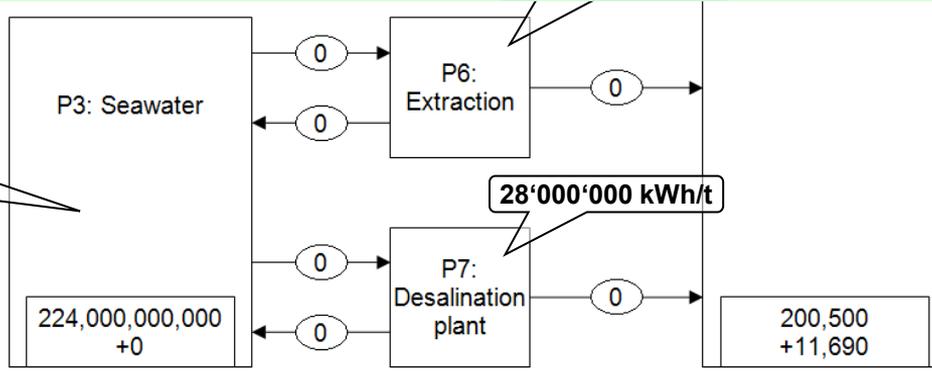
- ist aus dem Meer z.Z. fast 1000 x grösser als aus Solen. Die Sonne hat da die Arbeit bereits gemacht!
- ist aus dem Recycling z.Z. 7x grösser als aus Solen, u.a. deshalb ist Recycling (noch) nicht wirtschaftlich!



11.7 Mt
14'000ppm



224'000 Mt
0.17ppm



Carles 2010, Master thesis, EPFL/EMPA,
%Initial stocks from Yaksic and Tilton 2009,
%concentrations: source Garrett 2004

reicht das Li ?

Zeitverlauf der Li-Lagerverschiebung

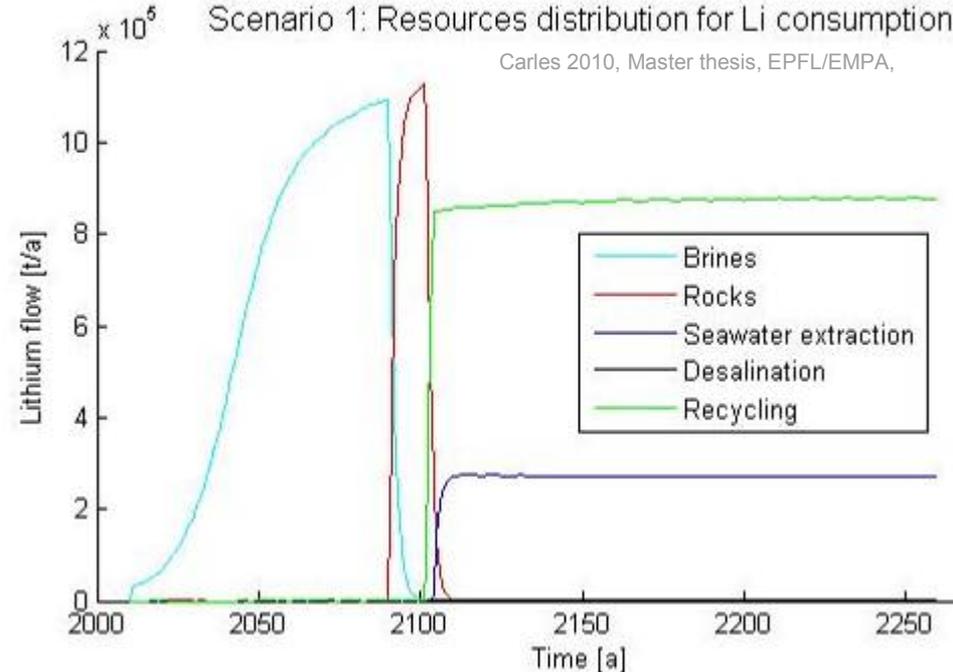
- **Salzseen** erschöpfen vor 2100 bei ca. 1,1 mio t/a
- **Minen** erschöpfen ca. 20 Jahre danach ebenfalls bei ca. 1,1 mio t/a
- **Li Recycling** beginnt nachdem Solen und Minen erschöpft sind mit ca. 0,9 mio t/a
- **Li aus Meerwasser** kompensiert Li Verluste mit ca. 0,3 mio t/a

"base scenario 1": der Li-Fluss wird nur durch min. Energie bestimmt

"OLIEC scenario 2": ein Li Kartell der Tiefstpreisproduzenten

"S-Korean scenario 3": Protektion der heimischen Industrie

"Swiss scenario 4": Pionier für zukünftige high-tech Recycling-Märkte



BEV 2050: >50% der Fhz-Flotte; 2100: >85%
 LIB 2100: > 95% des gesamten Li Bedarfs
 Li Flüsse erreichen 1.2mio t/a im 2100

Übersicht

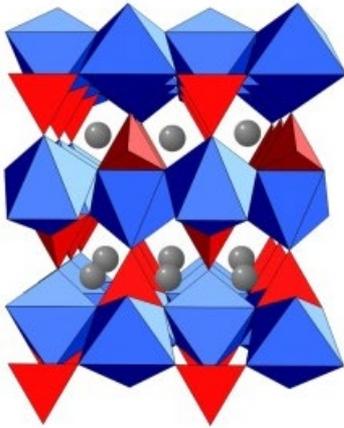
Themen

- woher kommt und was ist Lithium (Li) ?
- weshalb ist Li als Energiespeicher wichtig?
- wieviel Li gibt es und wie weit reicht es ?
- **wie funktioniert eine LIB?**
- sind LIB schlechter als Erdöl oder Wasserstoff?
- Aussichten und take away messages

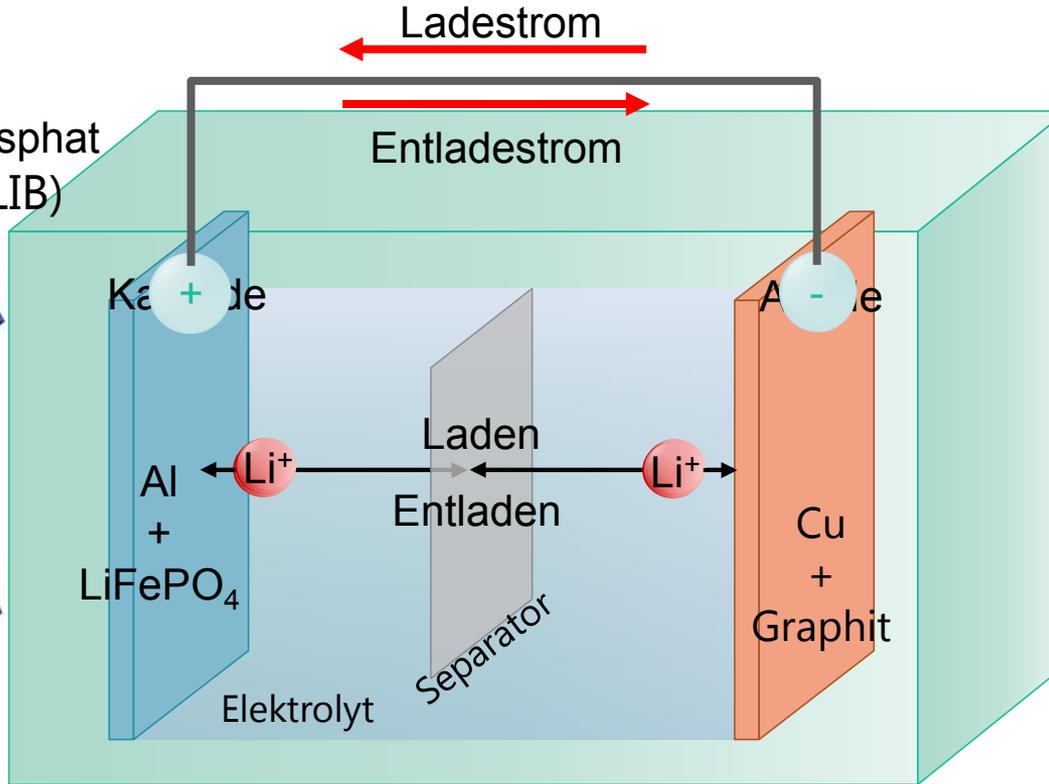
wie funktioniert eine LIB?

Prinzipschema einer Lithium Ionen Batterie (LIB)

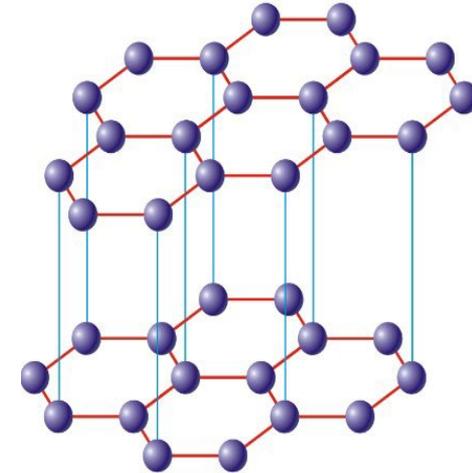
z.B.
LithiumEisenPhosphat
 LiFePO_4 ("LFP" LIB)



Natur: Triphylin



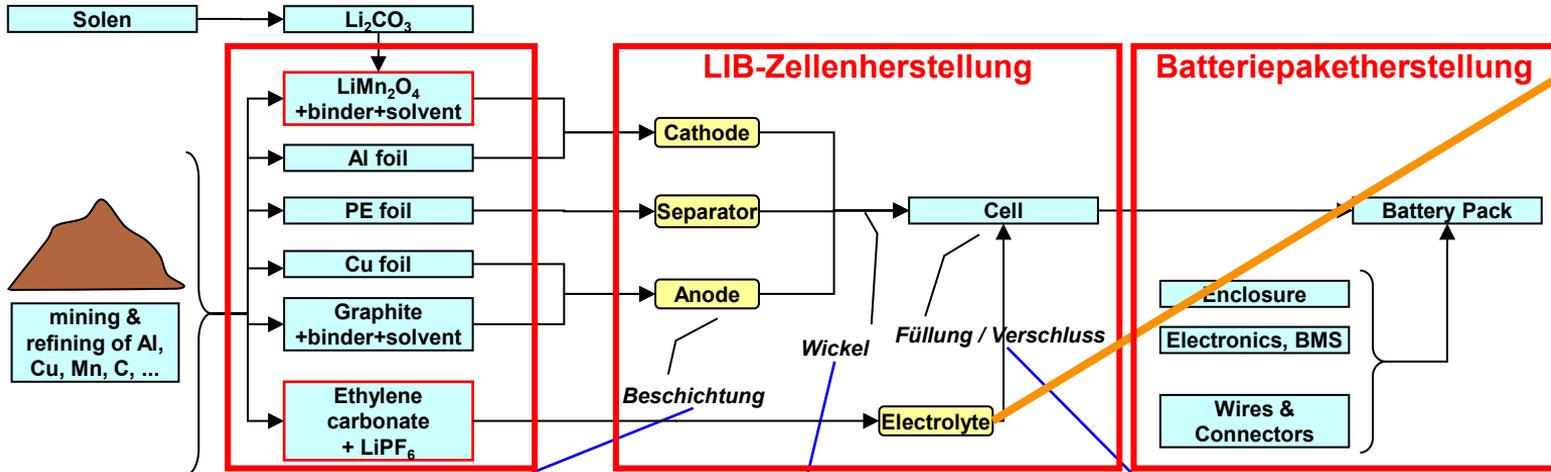
z.B.
Graphit



entwickelt von [John Goodenough](#), [Stanley Whittingham](#), [Akira Yoshino](#) and [Rachid Yazami](#) 1970s–1980s

wie funktioniert eine LIB?

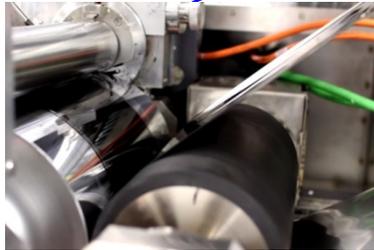
Herstellung einer Li-Ionen Batterie



wo lauert Gefahr ?



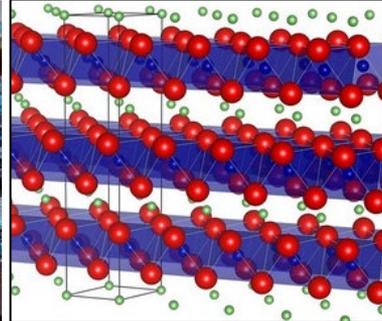
(c) Empa



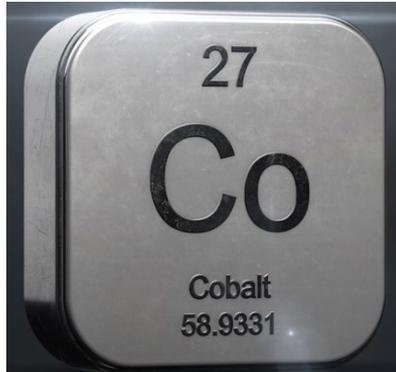
heute ist Lithium lediglich 1 bis 2% Massenanteil einer LIB der Rest ist "Verpackung"!

foto: cuberg.net, <https://www.electrive.com/2018/01/30/boeing-invests-aerospace-battery-startup-cuberg/>

Kobalt in LIB (als Kathodenmaterial)



<https://www.thestar.com/business/2018/12/18/osc-approves-30m-settlement-with-katanga-over-failed-drc-risk-disclosure.html>

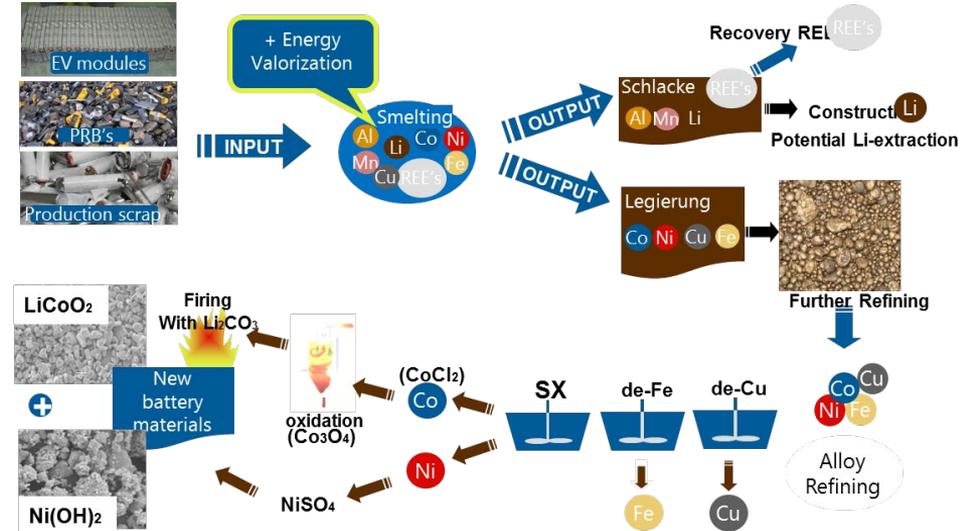


- etwas seltener in der Erdkruste als Cu, Ni, Cr
- In Spuren sehr wichtig für Wiederkäuer. Giftig in höheren Dosen
- Häufig gebraucht als Legierungsbestandteil, z.B. in Flugzeugturbinen
- Förderung meist als Nebenprodukt von Cu oder Ni, ca. USD 50 / kg
- Ca. 75% stammt aus grossen Minen (Congo), 13% aus Artisanal- und Kleinbergbau* mit nachweislich enormen sozialen Problemen
- **nicht alle LIB benötigen Co (LFP ist Co-frei!). Co-Anteil in NMC LIB: ~ 8% bei NMC 1:1:1, ~ 3% bei NMC 8:1:1 (NMC = LiNiMnCoO₂)**

wie funktioniert eine LIB?

LIB Recycling

- LIB Recycling ist Pflicht (CH: Inobat)
- Derzeit etabliert sind pyro- und hydro-metallurgische Verfahren. (>95% der Zielmetalle werden zurückgewonnen)
- Zwar könnte Li zurückgewonnen werden, aber die heutigen Zielmetalle sind (in EU) Co, Ni und Cu. In CN ist auch Li Pflicht.
- Anreize/Auflagen könnten erforderlich sein, um eine frühzeitige und großflächige Li-Rückgewinnung zu gewährleisten.



pyro -metallurgischer LIB Recyclingprozess von umicore @ Hoboken.

Prospective Environmental Assessment of Lithium Recovery in Battery Recycling, Carl Vadenbo, master thesis, ETHZ/Empa 2009

Übersicht

Themen

- woher kommt und was ist Lithium (Li) ?
- weshalb ist Li als Energiespeicher wichtig?
- wieviel Li gibt es und wie weit reicht es ?
- wie funktioniert eine LIB?
- **sind LIB schlechter als Erdöl oder Wasserstoff?**
- **Aussichten und take away messages**

sind LIB schlechter ?

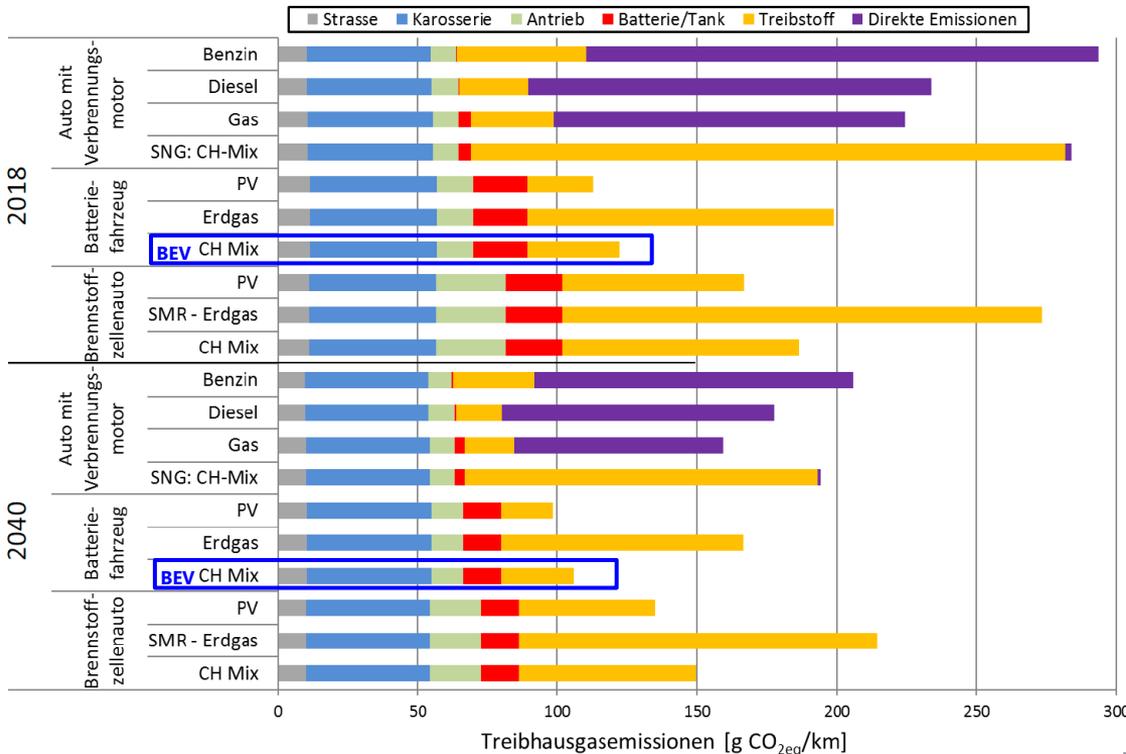
Ökobilanz der Elektromobilität (Das Neuste: SCCER Mobility, 2019)

LCA-Ergebnisse: Treibhausgasemissionen



Das SCCER Projekt zeigt nebst anderen Studien aus der Schweiz:

- Trotz eher überschätzten Batterie-Umweltauswirkungen "gewinnen" BEV, heute und in Zukunft, bei Treibhausgasen und der Gesamt-Umweltbelastung.
- Synthetische Treibstoffe und Brennstoffzellen "verlieren" gegen BEV, heute und in Zukunft.



The environmental burdens of passenger cars: today and tomorrow; September 3, 2018
Brian Cox (brian.cox@psi.ch) Christian Bauer (christian.bauer@psi.ch)
Laboratory for Energy Systems Analysis, Paul Scherrer Institut (PSI); www.psi.ch/lea/

sind LIB schlechter ?

Energiebedarf eines Fahrzeugs

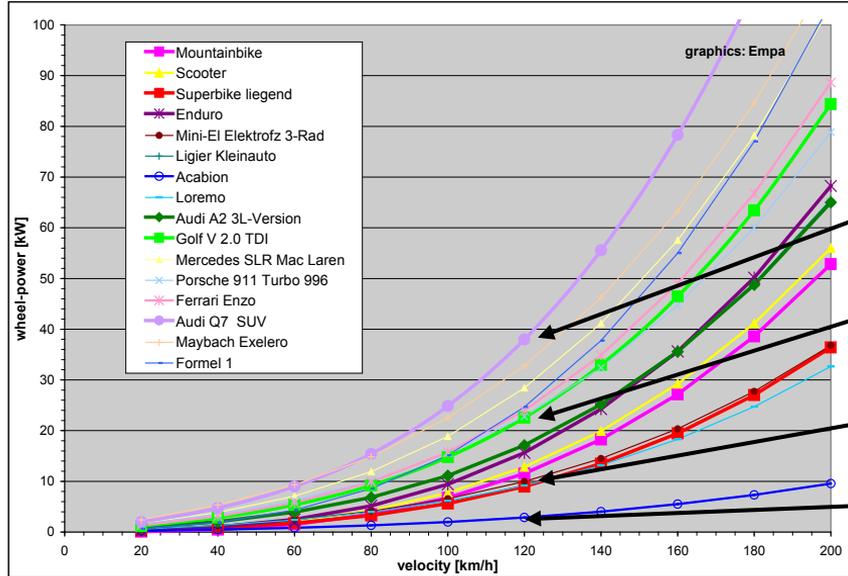
Fhz-Typ bestimmt
Radenergiebedarf, dieser bestimmt
Verbrauch und Batterie!
Oft werden Äpfel mit Birnen
verglichen!



Isaac Newton's laws of motion and gravity 1687

Energie 'am Rad' hängt lediglich von 4 Faktoren ab:

- Masse $kg \downarrow$
- Frontfläche $m^2 \downarrow$
- Luftwiderstand $c_w \downarrow$
- Rollwiderstand $\mu \downarrow$



38kW@120km/h
52PS an den Rädern



23kW@120km/h
31PS an den Rädern



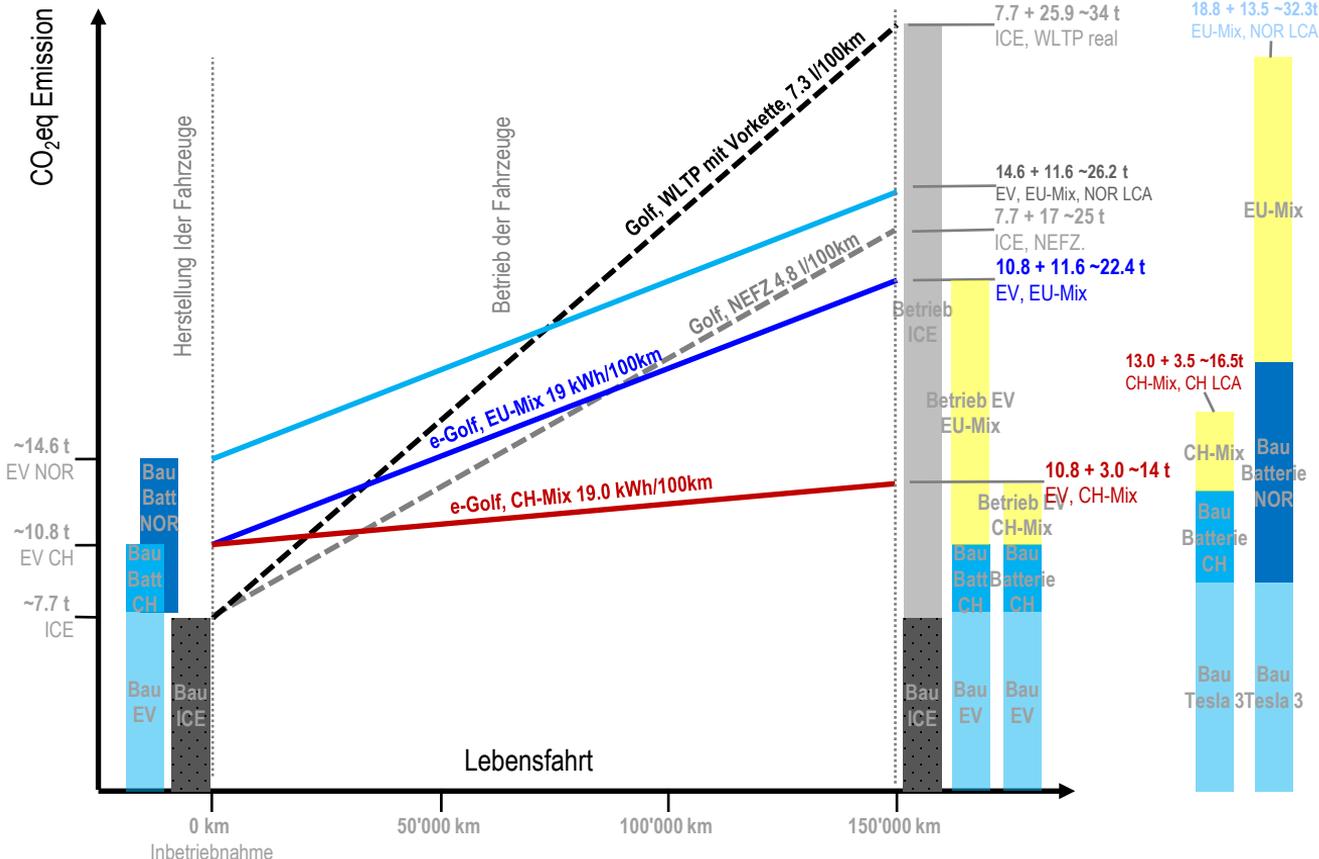
12kW@120km/h
16PS an den Rädern



3kW@120km/h
4PS an den Rädern

sind LIB schlechter ?

CO₂eq -Emission über die Lebensdauer



ICE vs. EV

CO₂-Emission Herstellung

Beispiel: **Golf VII**; 1.0 TSI; 63 kW, 175 Nm, 1206 kg

Masse	Masse kg	kgCO ₂ /kg Ecoinvent v3.6	kgCO ₂ Herstellung
Chassis/Antrieb	1206	6.393 kg CO ₂ /kg	7710 kg CO ₂
Total CH	1206		7710 kg CO₂

Beispiel: **eGolf VII**; 100 kW, 290 Nm, 1615 kg

Masse	Masse kg	kgCO ₂ /kg Ecoinvent v3.6	kgCO ₂ Herstellung
Chassis/Antrieb	1300	6.393 kg CO ₂ /kg	8310 kg CO ₂
Batterie CH/Empa	315	7.878 kg CO ₂ /kg	2480 kg CO ₂
Batterie NOR/NTNU	315	20 kg CO ₂ /kg	6300 kg CO ₂
Total CH	1615		10790 kg CO₂
Total NOR	1615		14610 kg CO₂

NOR: 150 - 200 kgCO₂eq/kWh, Annahme 0.114 kWh/kg, -> 17.1 - 22.8 kgCO₂eq/kg
 CH: 7.878 kgCO₂eq/kg / 0.114 kWh/kg = 69 kg CO₂eq/kWh

Tesla Model 3 Performance, 75 kWh, 473 PS, 1927 kg (1449kg chassis + 478 kg battery)
 9263 kgCO₂eq chassis + 3766 kgCO₂eq battery = 13029 kgCO₂eq total CH
 9263 kgCO₂eq chassis + 9560 kgCO₂eq battery = 18823 kgCO₂eq total NOR

CO₂-Emission Betrieb

Beispiel: **Golf VII**; 1.0 TSI; 63 kW, 175 Nm, 1206 kg (1.5 TSI OPF ACT DSG 7G, 110kW, 250Nm, 1320kg)

	l/100km	kgCO ₂ /150'000km
NEFZ	4.8 (5.1)	17'010 kg CO ₂
NEFZ +38% = Real	6.6 (7.0)	23'390 kg CO ₂
WLTP	6.1 (6.2)	21'620 kg CO ₂
WLTP +20% Vorkette	7.3 (7.4)	25'940 kg CO ₂

Berechnung Benzin: ~6l/100km (0.06l/km); 0.06l x 0.75kg/l = 0.045kg, 0.045kg/km x 3.15 kgCO₂/kg = 0.142 kgCO₂/km
 0.142 kgCO₂/km x 150'000km = 21'263 kg CO₂

Beispiel: **eGolf VII**; 100 kW, 290 Nm, 1615 kg

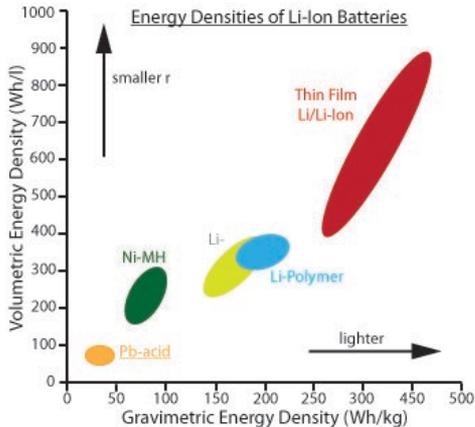
	kWh/100km	kgCO ₂ /150'000km CH-Mix (106g)	kgCO ₂ /150'000km ENTSO-e-Mix (408g)
NEFZ	13.2	2'100 kg CO ₂	8'080 kg CO ₂
NEFZ +38% = Real	18.2	2'890 kg CO ₂	11'140 kg CO ₂
WLTP	15.8	2'510 kg CO ₂	9'670 kg CO ₂
WLTP +20% Ladeverlust	19.0	3'020 kg CO ₂	11'630 kg CO ₂

Berechnung Elektrizität, 16 kWh/100km; (0.16 kWh/km) = 0.017kgCO₂/km, x 150'000km = 2'544 kg CO₂
 0.16kWh/km x 0.106kg/kWh (CH) = 0.0653kgCO₂/km, x 150'000km = 9792 kg CO₂
 0.16kWh/km x 0.408kg/kWh (ENTSO) = 0.0653kgCO₂/km, x 150'000km = 9792 kg CO₂

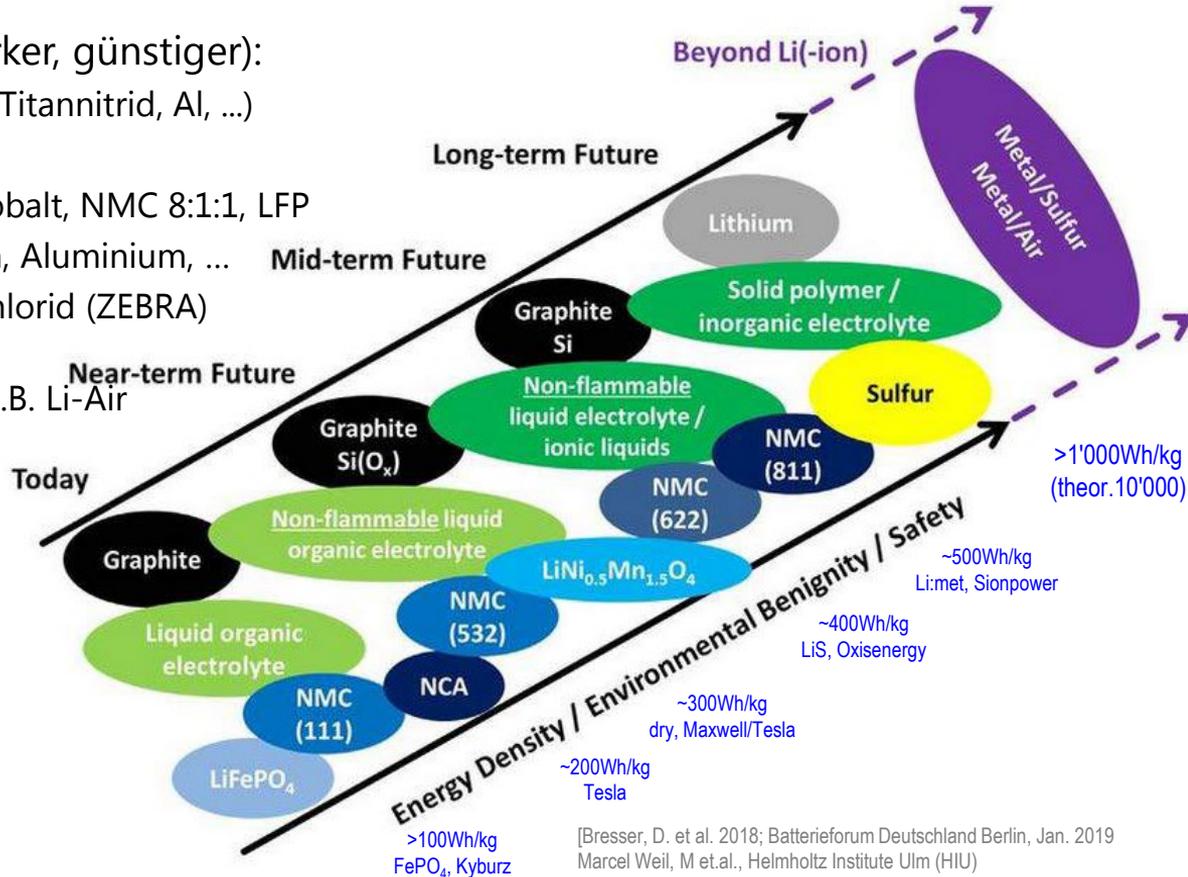
Tesla Model 3 Performance, 22 kWh, 3498 kg CO₂ CH-Mix, 13464 kg CO₂ EU-Mix
 TOTAL Tesla CH LCA, CH-Mix: 13029 + 3498 = **16527 kgCO₂eq**
 TOTAL Tesla NOR LCA, EU-Mix: 18823 + 13464 = **32287 kgCO₂eq**

gute Aussichten? Forschung...

- zZ rasche Entwicklung (sicherer, stärker, günstiger):
 - Solid-state Elektrolyten (closo-borane, Titanitrid, Al, ...)
 - Anode: Graphit mit Silizium, Li-Metall
 - Kathode: Reduktion oder Ersatz von Cobalt, NMC 8:1:1, LFP
 - neue Reaktionen: Natrium, Magnesium, Aluminium, ...
 - Alternative Konzepte: Natrium Nickelchlorid (ZEBRA) und Redox-Flow Batterien
 - the holy grail: 'Luft - Metall' Batterien z.B. Li-Air



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ragone_Plot_for_diff_Li_batteries.jpg



[Bresser, D. et al. 2018; Batterieforum Deutschland Berlin, Jan. 2019
Marcel Weil, M et al., Helmholtz Institute Ulm (HIU)]

Take away messages

- LIB sind wohl die z.Z. besten mobilen, wiederaufladbaren Stromspeicher. (ökologischsten, langlebigsten, kapazitäts- und leistungsstärksten, ...)
- selbst langfristig (>2100) könnte Li für mobile Anwendungen der Energieträger der Wahl sein, falls:
 - frühzeitig globales Recycling installiert wird, wo Li zurückgewonnen wird (>95%)
 - die Lebensdauer der LIB maximiert wird (jeder Umlauf verliert Li)
 - die Gewinnungskosten für Li aus Meerwasser stark reduziert werden können
- zukünftige LIB werden brandsichere Elektrolyte verwenden (solid state LIB).
- Der Umweltschaden von LIB und EV wird z.Z. heftig debattiert. Die Aufregung wird sich legen, el. Antriebe werden sich durchsetzen und die el. Energiespeicher werden deutlich besser.
- selbstverständlich müssen/werden Syn-Fuels, Fuel-Cell,... weiterentwickelt, insbesondere für stationäre Anwendungen.
- ob der zukünftige Energieträger Li sein wird? oder H₂? die Natur wählte Zucker!)

merci!

rolf.widmer@empa.ch
www.empa.ch/tsl

