

„Lithium-Batterien“

Margret Wohlfahrt-Mehrens

Lithium-Batterien sind, verglichen mit den konventionellen Systemen wie Alkali-Mangan, Blei-Säure oder Nickel/Cadmium, eine sehr junge Technologie. Trotz ihrer erst relativ kurz zurückliegenden Markteinführung zeigen sie im Bereich der Gerätebatterien bereits das größte Marktwachstum und beginnen die etablierten Systeme zu verdrängen. 2005 wurden ca. 1 Milliarde Zellen bei einem Umsatz von ca. 4,5 Milliarden US\$ verkauft. Ihr Potential ist, insbesondere im Hinblick auf die Zellchemie, noch nicht ausgeschöpft.

Grundlagen und Funktionsprinzip

Die kleinste eigenständige elektrochemische Speichereinheit ist die galvanische Zelle. Eine Kombination mehrerer galvanischer Zellen bezeichnet man als Batterie. Durch die Art der Zellen, deren Anzahl und Verschaltung - in Serie oder parallel - lassen sich Batterien gewünschter Gesamtspannung bzw. Gesamtkapazität anfertigen.

Die galvanische Zelle selbst enthält als eigentliche Speichereinheiten eine negative und eine positive Elektrode. Die Elektroden sind in der Zelle elektronisch voneinander isoliert aber ionisch leitend über einen Elektrolyten verbunden. In den Elektroden befindet sich das für die Speicherung notwendige Aktivmaterial. Werden die beiden Elektroden einer geladenen Zelle extern miteinander verbunden, so tritt der Entladeprozess ein. Hierbei findet an der negativen Elektrode eine Oxidation und an der positiven Elektrode eine Reduktion des Aktivmaterials statt. Über den äußeren Stromkreis fließen Elektronen, der Ladungsausgleich im Zellinnern erfolgt ionisch über den Elektrolyten.

Generell unterscheidet man Primärzellen, die nur einmalige Entladung erlauben, von den wiederaufladbaren Sekundärzellen oder Akkumulatoren.

Wichtige Kenngrößen von Batteriesystemen sind:

- Ruhespannung (englisch "open circuit voltage", OCV), Spannung zwischen den beiden Polen, wenn kein Strom fließt; sie wird durch die verwendeten Elektrodenmaterialien bestimmt
- Gewichts- bzw. volumenbezogene Speicherkapazität (theoretisch entnehmbare Ladungsmenge in Ah/kg bzw. Ah/l)
- spezifische Energie bzw. Energiedichte (masse- bzw. volumenbezogene nutzbare elektrische Energie einer Batterie in Wh/kg bzw. Wh/l)

Wie Abbildung 1 zeigt, zeichnen sich die Lithium-Systeme im Vergleich zu anderen bekannten Batteriesystemen durch weitaus höhere spezifische Energie und Energiedichte aus.

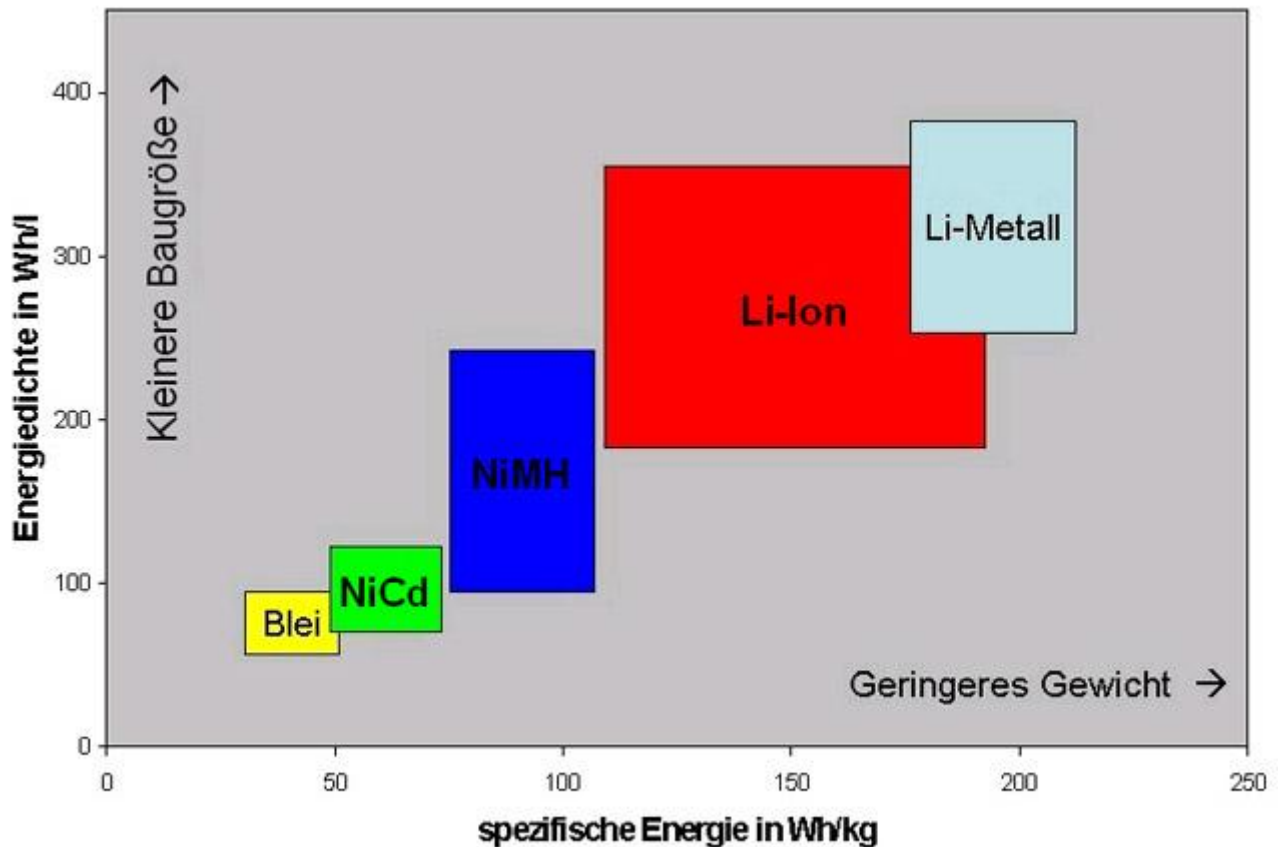


Abbildung 1

Lithium-Batterien

Lithium-Batterie ist ein Sammelbegriff für die Vielzahl primärer und sekundärer Batteriesysteme, in denen Lithium in reiner oder gebundener Form als Aktivmaterial der negativen Elektrode verwendet wird. Es gibt eine Fülle möglicher Kombinationen von Anoden-, Elektrolyt- und Kathodenmaterialien.

Lithium ist das leichteste Metall im Periodensystem (Atommasse $M = 6,941 \text{ g/mol}$; Dichte $0,53 \text{ g/cm}^3$) und steht am negativen Ende der elektrochemischen Spannungsreihe ($-3,04 \text{ V}_H$). Die daraus resultierende hohe theoretische Kapazität von 3860 Ah/kg und die in Kombination mit verschiedenen Kathodenmaterialien realisierbaren hohen Zellspannungen machen es zum idealen Anodenmaterial.

Allerdings muss die hohe Reaktivität metallischen Lithiums gegenüber Wasser oder feuchter Luft berücksichtigt werden. Als Elektrolyte können daher nur Lösungen wasserfreier Lithiumsalze in organischen Lösemitteln oder Festkörperelektrolyte verwendet werden. Zudem muss der Zusammenbau der Lithium-Batterien unter Schutzgas oder zumindest in Trockenräumen erfolgen.

Primäre Lithium-Batterien

Bereits in den siebziger Jahren kamen die ersten primären Lithiumzellen auf den Markt. Vorteile gegenüber herkömmlichen Systemen, wie z.B. den Alkali-Mangan-Batterien, sind höhere Zellspannung, höhere spezifische Energie bzw. Energiedichte, geringere Selbstentladung und lange Lagerfähigkeit. Selbst nach 10 Jahren Lagerung können noch mehr als 80% der Nennkapazität entnommen werden. Die primären Systeme finden ihre

Einsatzgebiete in Uhren, Kameras, Taschenrechnern, Back-up-Systemen für Speicherchips, medizinischen Geräten und Anwendungen im militärischen Bereich.

Primäre Lithium-Systeme verwenden metallisches Lithium als Anode. Die gängigen kommerziellen Typen unterscheiden sich im Kathodenmaterial und dem verwendeten Elektrolyten:

- Lithium-Mangandioxid Li-MnO_2 Nennspannung: 3.0 V weit verbreitete Batterie für den Einsatz in Kameras, Uhren und Back-up-Systemen
- Lithium-Kohlenstoffmonofluorid $\text{Li-(CF}_x)_n$ Nennspannung: 3.0 V etwas höhere Kapazität als das Li-MnO_2 System, aber deutlich teurer, wird hauptsächlich im medizinischen Bereich eingesetzt
- Lithium-Eisendisulfid Li-FeS_2 Nennspannung: 1.5 V hochstromfähig, Einsatz in Kameras
- Lithium-Iod Li-I_2 Nennspannung: 2.8 V Einsatz als Stromversorgung in medizinischen Implantaten (Herzschrittmacher)

Sekundäre Lithium-Batterien

Portable elektronische Geräte wie Handys, Notebooks, Digitalkameras, Camcorder, portable CD-Player, MP3-Player und elektronische Spielzeuge haben unser Leben in den letzten Jahren stark verändert. Diese Entwicklung wäre undenkbar gewesen ohne wiederaufladbare Gerätebatterien.

Im Bereich portabler Systeme sind Neuentwicklungen oft an die Verfügbarkeit leistungsfähigerer Akkumulatoren gebunden. Diesen Markt dominieren die Lithium-Batterien mit höherer Energiedichte, flexibleren Designs und höherer Lebensdauer verglichen mit anderen Batteriesystemen.

Lithium-Ionen-Batterien

Seit den frühen sechziger Jahren wurde eine Reihe von wieder aufladbaren Zelltypen mit Lithiummetall als Anode entwickelt. Ein großer Nachteil dieser Batterien war das inhärente Sicherheitsrisiko. Das Sicherheitsproblem liegt hier bei der negativen Elektrode. Beim Ladevorgang wird metallisches Lithium auf der negativen Elektrode abgeschieden. Diese Abscheidung erfolgt nicht als kompaktes Metall, sondern in Form poröser und nadelförmiger Metallabscheidungen, so genannter Dendriten. Diese können lokale Kurzschlüsse in der Batterie verursachen, die mit starker Wärmeentwicklung einhergehen. Übersteigt die lokale Temperatur den Schmelzpunkt des Lithiums, kommt es zu explosionsartigen Reaktionen mit dem Elektrolyten.

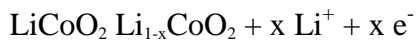
Der Durchbruch gelang 1991 der Firma Sony mit der Markteinführung einer wieder aufladbaren Lithium-Ionen-Batterie.

Das Funktionsprinzip dieser Zelle ist in Abbildung 2 gezeigt. In diesem System können sowohl Kathoden- als auch Anodenaktivmaterial Lithium reversibel einlagern. Die negative Elektrode enthält an Stelle metallischen Lithiums nun Kohlenstoff als Speichermedium, die positive ein Lithium-Übergangsmetalloxid, in kommerziellen Zellen vorwiegend LiCoO_2 . Vorteilhaft ist, dass die Zelle im entladenen Zustand zusammengebaut wird; so dass beide Elektroden an trockener Luft verarbeitet werden können.

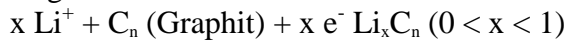
Beim Ladeprozess werden Lithium-Ionen aus dem Lithium-Übergangsmetalloxid ausgelagert, zur negativen Elektrode transportiert und dort in das Wirtsgitter des Kohlenstoffs eingelagert, beim Entladeprozess verläuft der Prozess umgekehrt. Der Elektrolyt dient nur als Transportmedium für die Lithium-Ionen und nimmt selbst nicht an der Reaktion teil. Der

Elektrolytfilm kann also sehr dünn ausgelegt werden.
 Beim Laden findet folgende vereinfachte Zellreaktion statt:

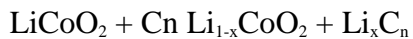
Positive Elektrode:



Negative Elektrode:



Gesamtreaktion:



Dieser Typ von Lithium-Ionen-Zelle hat eine Nennspannung von 3,6 V, dreimal so hoch wie die eines Nickel/Metallhydrid-Akkumulators, eine spezifische Energie von 120-160 Wh/kg und eine Energiedichte von 200-300 Wh/l.

Durch die Vermeidung von metallischem Lithium ist die Sicherheit deutlich erhöht. Dennoch ist für die Lithium-Ionen-Batterien der Einsatz spezieller Laderegler erforderlich, da die Zellen empfindlich gegen Überladung sind. Zahlreiche konstruktive Sicherheitsmaßnahmen wurden getroffen, um Brände, wie sie bei Lithiummetall-Batterien auftraten, zu vermeiden. Sicherheitsventile verhindern einen zu hohen Druckanstieg im Innern der Zelle und PTC-Widerstände schützen vor Überhitzung und Überladung.

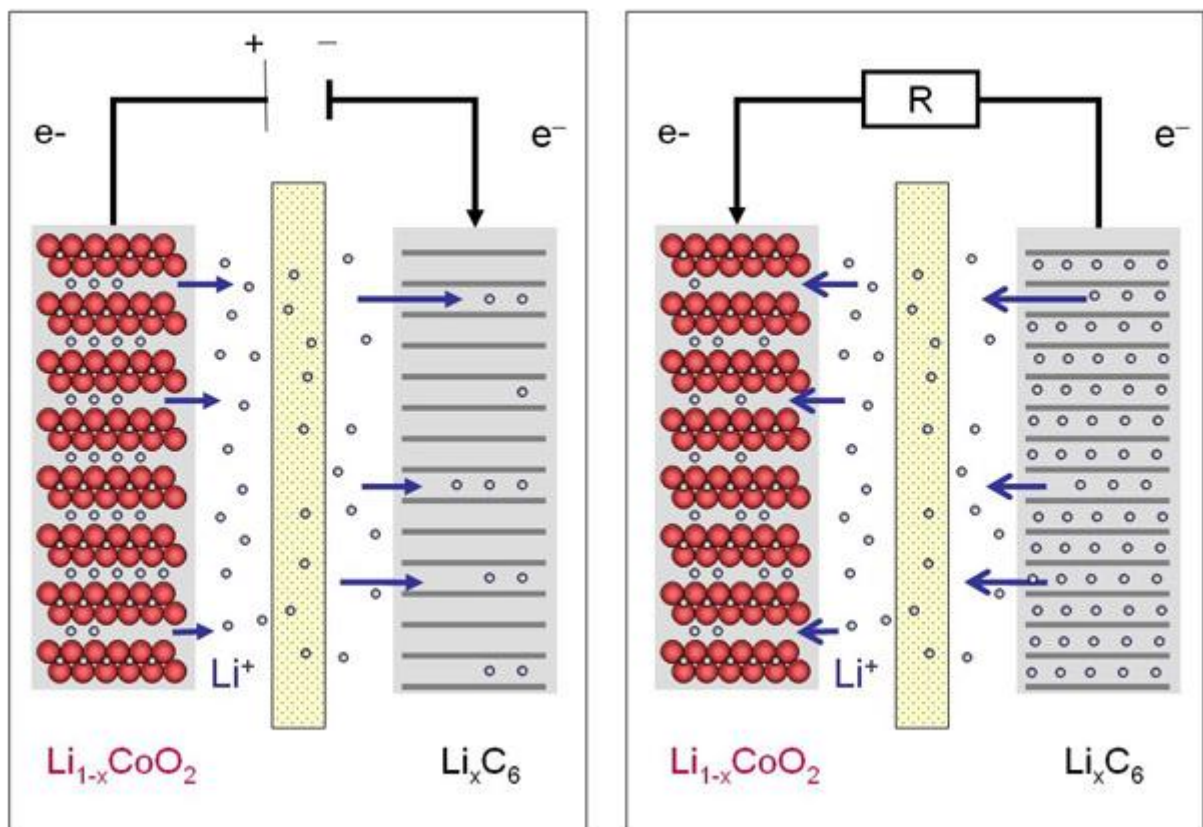


Abbildung 2

Lithium-Polymer-Batterie

Eine Variante der Lithium-Ionen-Zelle ist die Lithium-Polymer-Zelle. Elektrodenmaterialien und Zellchemie sind identisch, es wird aber an Stelle des flüssigen Elektrolyten eine Polymermatrix verwendet, die den Flüssigelektrolyten vollständig aufsaugt und auslaufsicher fixiert.

Bei der Lithium-Polymer-Zelle wird kein festes Gehäuse mehr benötigt. Eine durch Aluminiumfolie verstärkte Plastikfolie genügt als Verpackung. In diese können die Zellen einfach unter Vakuum eingeschweißt werden. In Anlehnung an die Vakuumverpackung von Kaffee werden diese Polymerzellen auch häufig "coffee bag"-Zellen genannt.

Diese Technik ermöglicht die Herstellung dünnerer Zellen und größere Designflexibilität. Weitere Vorteile sind höhere Energiedichte durch den kompakten Aufbau und niedrigere Herstellungskosten. Die Flexibilität des Designs macht Lithium-Polymerzellen besonders attraktiv für den Mobiltelefon- und Computermarkt.

Neben den oben beschriebenen Zellen gibt es Entwicklungen von Lithium-Polymerzellen mit (*Fest-*)Polymerelektrolyt. Als Elektrolyt wird ein Polymer mit einem darin gelösten Lithiumsalz eingesetzt, das keine flüssigen Lösungsmittel mehr enthält. Der Ionentransport erfolgt ausschließlich über die Polymermatrix. Die Leitfähigkeit dieser reinen Polymerelektrolyte ist deutlich geringer als die der Flüssigelektrolyte. Da diese Art von Polymerelektrolyt sehr reduktionsstabil ist, kann hier wieder metallisches Lithium in Form einer Folie als negative Elektrode eingesetzt werden. Die Bildung von Lithiumdendriten und die damit verbundenen Sicherheitsrisiken treten nicht auf. Wegen der deutlich geringeren Leitfähigkeit des Polymerelektrolyten liegt die Betriebstemperatur dieses Systems bei 60-80°C. Damit eignet es sich nicht für portable Anwendungen.

Ausblick

Die Anforderungen an Energie- und Leistungsdichte von Batteriesystemen steigen immer weiter. Eine Reihe von überwiegend asiatischen Firmen produziert Rund- und prismatische Zellen verschiedener Größe und Kapazität für den Einsatz in Camcordern, Mobiltelefonen und tragbaren Computern. 2005 wurden die ersten Lithium-Ionenzellen in schnurlosen Werkzeugen, so genannten Power Tools, eingesetzt.

Neue Fahrzeugkonzepte, wie z.B. das Hybridauto, benötigen leistungsfähigere Batterien. Der Hybridantrieb erfordert eine Energie von 1-2 kWh bei kurzzeitigen Spitzenleistungen von über 20 kW, sowohl im Lade- als auch Entladevorgang.

Das Lithium-Batteriesystem besticht bereits heute durch seine hohe Energiedichte. Diese kann durch die Vielfalt der möglichen Aktivmaterialien noch weiter gesteigert werden. Gleichzeitig zielen die Entwicklungen auf die Verbesserung der Sicherheit, der Lebensdauer und des Hochstromverhaltens.

Die Kombinationsbreite verschiedener geeigneter Materialien ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Neue Materialien, Nanokomposite und neue Zellkonzepte bieten Entwicklungspotential für weitere Verbesserungen und neue Anwendungen.

Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Helmholtzstr. 8
D-89081 Ulm
Tel.: +49 (0)731 9530 601
E-Mail: margret.wohlfahrt-mehrens@zsw-bw.de