

Thomas Wöhrle

9.1 Einleitung

Die Lithium-Ionen-Technologie ist aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Sehr viele Geräte werden heute mit Lithium-Ionen-Zellen betrieben. In den folgenden Unterkapiteln werden Historie, Zell-Materialien, -Elektroden und -Designs, Marktübersicht, Anwendungen, Technologie, Anforderungen und zukünftige Trends besprochen.

Die Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie ist komplex und interdisziplinär. Auf dem Gebiet der Zellentwicklung stehen nicht nur die Elektrochemie und die Materialwissenschaften im Vordergrund. Um eine Lithium-Ionen-Zelle zu entwickeln und mit konstanten Produktionsprozessen als Serienprodukt in den Markt zu bringen, benötigt man Kenntnisse in der Festkörperchemie (Struktur und Wirkungsprinzip der aktiven Materialien) und auch der metallorganischen Chemie (lithiierte Kohlenstoffe und Graphite) sowie in der Technischen Chemie (Misch-Prozesse und Up-Scales sowie Rheologie).

9.2 Historie der Batteriesysteme

Um das Jahr 1800 hatte der italienische Wissenschaftler Volta zum ersten Mal eine Batterie beschrieben. Um 1860 wurde die Blei-Säure Batterie erfunden und 1880 in einer weiterentwickelten Form auf den Markt gebracht. Abbildung 9.1 zeigt die Entwicklung der verschiedenen Batterien, die heute noch im Markt sind. Dagegen ist die Lithium-Technologie immer noch eine verhältnismäßig junge Technologie. Ab Mitte

T. Wöhrle (✉)

Robert Bosch Battery Solutions GmbH, Postfach 300 220, 70442 Stuttgart, Deutschland

e-mail: twoehrle@t-online.de

des Jahres 1960 wurden die ersten primären Lithium-Batterien als Massenprodukt eingeführt. In den 1970er Jahren beschäftigten sich renommierte Wissenschaftler mit Interkalations-Elektroden auf Basis von Lithium-Ionen. Diese hatten eine Paarung von Lithium mit Titansulfid (TiS_2) als Interkalations-Elektrode vorgeschlagen. Unter Interkalation versteht man eine Einlagerung von Ionen oder kleineren Molekülen in Schicht- oder Kanalstrukturen. Nachdem im Jahr 1990 die Markteinführung von wiederaufladbaren Lithium-Metall-Batterien wegen Sicherheitsproblemen fehlgeschlagen war, brachte Sony 1991 die sogenannte Lithium-Ionen-Zelle mit Interkalations-Konzept auf den Markt. Der Name Lithium-Ion wurde bewusst gewählt, da als Anode kein metallisches Lithium verwendet wird. Dabei griff Sony auf das Patent von J. Goodenough auf der Kathodenseite [1] und eigenen Arbeiten für die Kohlenstoffelektrode zurück. Für die damalige Sony Lithium-Ionen-Zelle wurde auf der Kathoden-Seite Lithiumkobaltoxid (LiCoO_2) und auf der Anodenseite amorpher Kohlenstoff eingesetzt. Diese Zelle wurde für typische Consumer-Anwendungen (Camcorder etc.) verwendet.

In Abb. 9.1 sind weitere Meilensteine aufgeführt, die in der Geschichte der Batterieentwicklungen wichtig waren. Viele der aufgeführten Batteriesysteme waren lange am Markt oder sind bis heute im Einsatz: Blei-Säure-Starterbatterien, primäre Zink-Kohle-Batterien (z. B. als zylindrische AA- und AAA- Bauform in Taschenlampen), alkalische Mangan-Rundzellen (Fotoapparate, Fernbedienung) und Nickel-Metallhydrid-Batterien (Rasierapparate, Festnetz-Telefone).

Basis der Lithium-Ionen-Technologie ist das Interkalations-Prinzip, welches in Abb. 9.2 gezeigt wird. Dabei nimmt der Elektrolyt nicht wie beispielsweise im Falle der Blei-Säure-Batterie an einer chemischen Reaktion teil, sondern die Lithium-Ionen interkalieren und deinterkalieren reversibel in und aus den jeweiligen Wirtsgittern. Dies wird auch als „Rocking-Chair“ Prinzip bezeichnet. Gemäß dieser Definition besitzen Lithium-Ionen-Zellen sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite Interkalations-Materialien.

Abbildung 9.2 zeigt das Lithium-Interkalations-Prinzip für die Ladung bzw. Entladung der Zelle am Beispiel von Graphit auf der Anode und Lithiumkobaltoxid (LiCoO_2) auf der Kathodenseite. Als sogenanntes Lithium-Leitsalz wird Lithium-hexa-Fluorophosphat (LiPF_6) verwendet, welches in organischen Carbonaten gelöst ist. Bei der Ladung der Zelle wandern die Lithium-Ionen aus dem Lithium-Kobalt-Oxid durch den mit Elektrolyten benetzten Separator und dann in die Graphitschicht. Bei der Entladung spielt sich der umgekehrte Prozess ab.

Es gibt verschiedene Gründe für den Erfolg der Lithium-Ionen-Technologie. Gegenüber Natrium- oder Kalium-Ionen besitzt das kleine Lithium-Ion eine signifikant schnellere Kinetik in den verschiedenen oxydischen Kathoden-Materialien. Zudem können sich Lithium-Ionen im Unterschied zu den anderen Alkali-Metallen reversibel in Graphit oder Silizium ein- und auslagern. Ein weiterer Grund sind die mit einer lithiierten Graphitelektrode erreichbaren sehr hohen Spannungen.

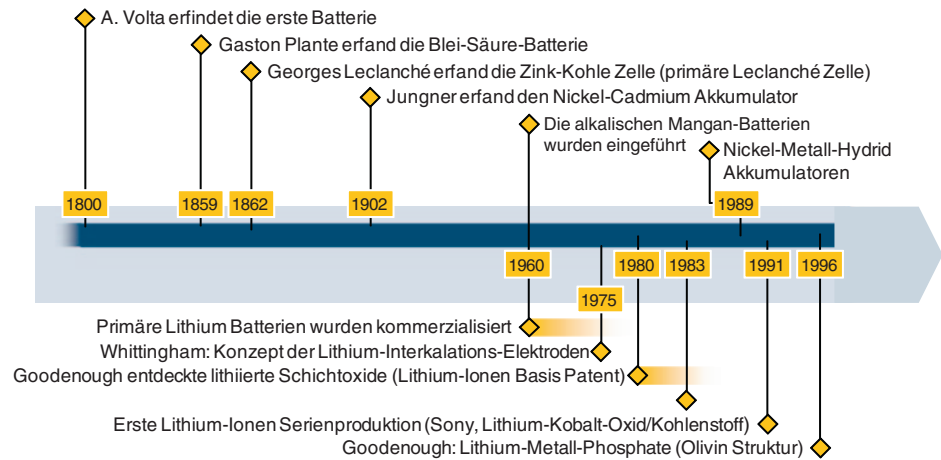


Abb. 9.1 Übersicht der Meilensteine in der Batterieentwicklung

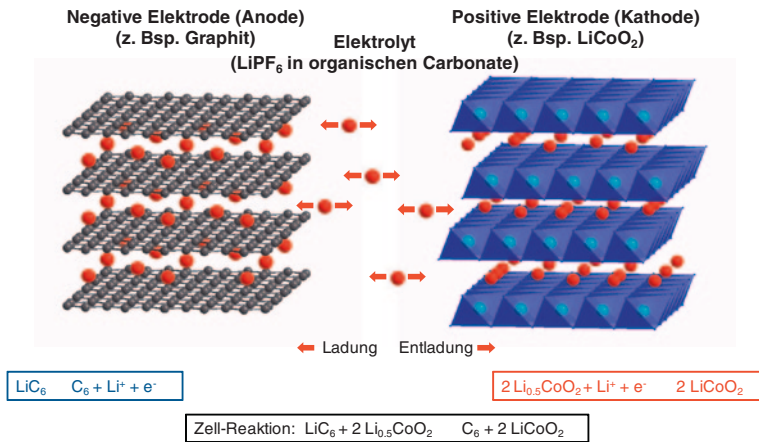


Abb. 9.2 Interkalations-Konzept mit reversibler Lithium-Ionen-Wanderung für eine Lithium-Ionen-Zelle

9.3 Aktive Zellmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen

Die äußere Zell-Spannung einer Lithium-Ionen-Zelle ergibt sich aus der Differenz des Potentials der positiven Elektrode und der negativen Elektrode. Neben dem bereits erwähnten System LiCoO₂/Kohlenstoff gibt es eine Fülle von weiteren Kombinationen von positiven und negativen Aktiv- Materialien.

Abbildung 9.3 zeigt eine Übersicht der Referenzpotentiale (gegen Li/Li⁺) auf der Ordinate. Die spezifischen Kapazitäten sind auf der Abszisse in [Ah/kg] angegeben [2].

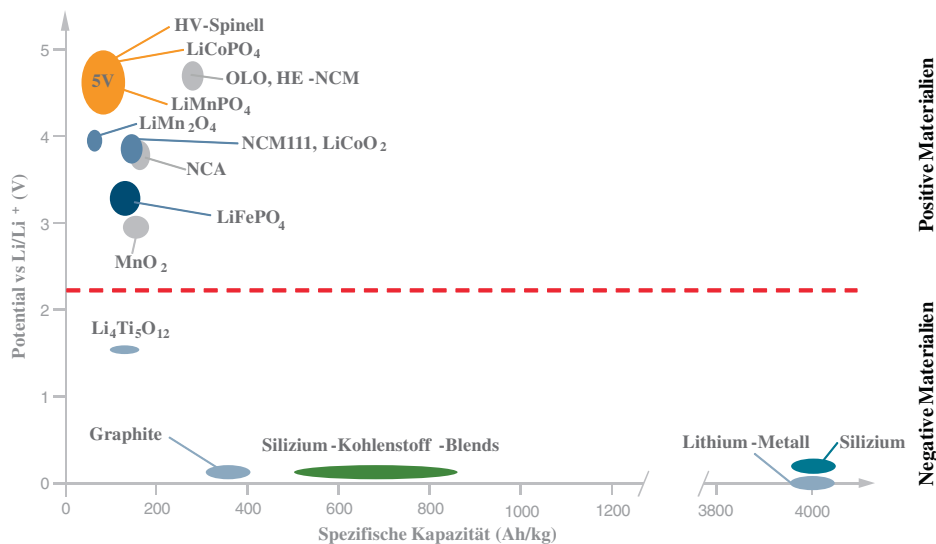


Abb. 9.3 Potentiale und spezifische Kapazitäten verschiedener positiver und negativer aktiven Materialien für Lithium-Ionen-Zellen (Legende der Abkürzungen: HV-Spinell (Hochvolt-Spinell); LiCoPO₄ (Lithiumkobaltphosphat); OLO (Overlithiated oxide); HE-NCM (High-energy NCM); LiMnPO₄ (Lithiummanganphosphat); LiMn₂O₄ (Lithium-Mangan-Spinell); LiFePO₄ (Lithiumeisenphosphat); NCM111 (LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O₂); NCA (LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂); MnO₂ (Manganoxid, Braunstein))

Bei Lithium-Ionen-Zellen können im Unterschied zu den konventionellen Akku-Systemen wie Blei-Säure, Nickel/Cadmium oder Nickel-Metall-Hydrid, die alle nur auf einem festen chemischen System basieren, verschiedene aktive Materialien eingesetzt werden.

Mit verschiedenen Aktivmaterialien ergeben sich für die Zellen die jeweiligen Spannungen. So erzielt man zum Beispiel mit Lithiumkobaltoxid gegen Kohlenstoff höhere Spannungen als mit Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) gegen Lithiumtitanat (Li₄Ti₅O₁₂).

Näherungsweise wird eine Lithium-Ionen-Zelle so ausbalanciert, dass die reversiblen Kapazitäten der positiven und negativen Elektroden gleich sind.

Die Energie einer Zelle berechnet sich aus dem Produkt von nominaler Kapazität und der mittleren Entladespannung (nominale Spannung); sie hat die Einheit [Wh]. Die spezifische Energie und die Energiedichte sind wichtige Kenngrößen für Batterien und sie sind ein Maß für die nutzbare elektrische Energie bezogen auf die Masse [Wh/kg] bzw. das Volumen [Wh/l]. Aus Abb. 9.3 ist ersichtlich, dass man prinzipiell die Energiedichte erhöhen kann, indem man Materialien einsetzt, die höhere Zellspannungen realisieren oder höhere spezifische Kapazitäten besitzen.

Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht aus lithiertem Metalloxid (bspw. LiCoO₂) und einem Graphit. Der Vorteil ist dabei, dass alle Aktivmaterialien im stabilen Zustand zu Elektroden verarbeitet werden. Zunächst ist diese Zelle nach der Herstellung jedoch im ungeladenen Zustand (0 V) und muss erst in einen gebrauchsfertigen Zustand gebracht

Tab. 9.1 Beispiele für passive Materialien in einer Lithium-Ionen-Zelle

Material	Funktion
Leitruß (Carbon Black)	Elektrisches Leitadditiv in den Elektroden
Leitgraphit	Elektrisches Leitadditiv in den Elektroden
Elektrodenbinder (in organischen Lösemitteln oder in Wasser löslich)	Bindet Aktivmaterial an Leitadditive und die Elektrode an den metallischen Kollektor
Separator	Trennung der Elektroden mittels poröser Membran
Lithium-Leitsalz	Der eigentliche Elektrolyt: durch Dissoziation des Salzes im organischen Lösemittel wird eine Lithium-Ionen-Leitfähigkeit erreicht. Es wird fast ausschließlich Lithium-hexa-Fluoro-Phosphat (LiPF_6) eingesetzt
Elektrolyt-Lösemittel	Löst bzw. dissoziiert das Lithium-Leitsalz. Zumeist werden organische Carbonate wie Ethylencarbonat (EC) oder Diethylcarbonat (DEC) eingesetzt
Aluminium-Kollektor	Leitet die Elektroden von der Kathode (positive Elektrode) ab
Kupfer-Kollektor	Leitet die Elektroden von der Anode (negative Elektrode) ab
Gehäuse- bzw. Verpackungsmaterial	Verhindert Feuchteintritt in Zelle und Lösemit-telaustritt aus Zelle

werden. Dies erfolgt durch die sogenannte Formation, in der die Lithium-Ionen-Zelle erstmalig geladen wird. Eine Besonderheit gibt es dabei bei Graphiten und Kohlenstoffen. Bei der ersten Ladung bildet sich eine Schutzschicht (SEI Solid Electrolyte Interface) um die Partikeloberfläche. Hierbei wird Lithium „verbraucht“, das dann nicht mehr für die Zyklisierung zur Verfügung steht [3].

9.4 Passive Zellmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen

Für die volle Funktion einer Lithium-Ionen-Batterie ist der Einsatz von sogenannten passiven Materialien („Totmaterial“) notwendig. Tabelle 9.1 gibt eine Aufstellung dieser Materialien mit kurzer Beschreibung ihrer Funktion.

9.5 Gehäuse und Verpackungstypen

Die heute am Markt eingesetzten Lithium-Ionen-Zellen besitzen ausnahmslos Gehäuse bzw. Verpackungsmaterial, welches Metall-basiert ist. Hierdurch wird der Eintritt von Feuchte in die Zelle, welche eine Hydrolyse des Leitsalzes LiPF_6 zu Fluorwasserstoff

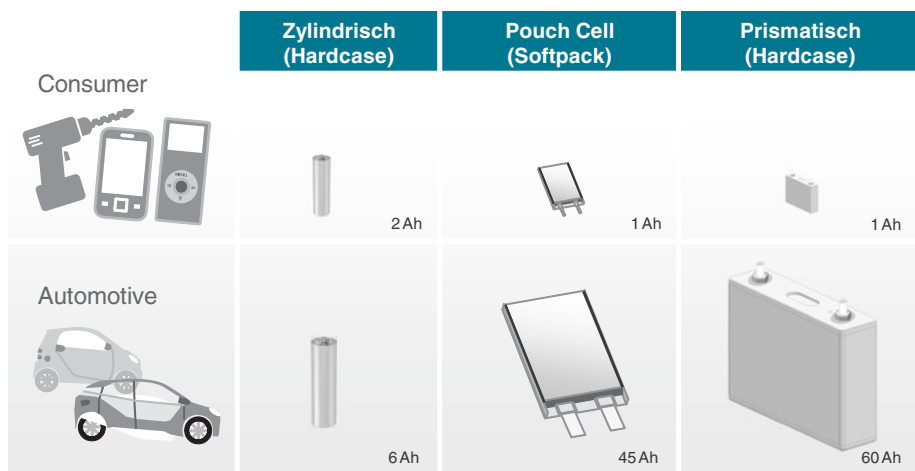


Abb. 9.4 zeigt die verschiedenen Gehäuse und Verpackungstypen gemäß Stand der Technik für Lithium-Ionen-Zellen

(HF) initiiert, verhindert. Ferner wird der Austritt von Lösemitteln aus der Zelle durch Diffusion prohibiert. Nur Metall kann diese Funktion bewerkstelligen. Ein reines Kunststoff-basiertes Gehäuse ist nicht einsetzbar, da jeder Kunststoff (auch Polypropylen) feuchtedurchlässig ist und auch gegen bestimmte organische Lösemittel nicht diffusionsfest ist. Die derzeitigen am Markt üblichen Gehäuse- und Verpackungstypen für Lithium-Ionen-Zellen sind in Abb. 9.4 aufgeführt.

Die metallischen festen Gehäuse (Hardcase) gibt es in der Regel in Aluminium und Edelstahl-Ausführung. Die hochveredelten Aluminium-Verbundfolien für die Pouch-Verpackung sind mehrlagig aufgebaut; eine gängige Film-Sequenz für Consumer-Zellen ist beispielsweise: Polyamid (25 μm)/Walzaluminium (40 μm)/Polypropylen (50 μm). Die einzelnen Lagen sind laminiert.

1991 erfolgte die Markteinführung einer zylindrischen Rundzelle für Consumer-Anwendungen in Edelstahlgehäuse durch Sony. Die 18650-Rundzelle ist eine Standardtype und die weitverbreitetste Zelle am Markt. Daher wird sie günstiger hergestellt als andere Zell-Typen. Anwendung findet sie insbesondere bei Laptops und Powertools. Abbildung 9.5 zeigt ihre zylindrische Form und die Außenmaße.

9.6 Globale Marktanteile der Lithium-Ionen-Zellhersteller

Lithium-Ionen-Zellen werden bis heute praktisch ausschließlich in Asien produziert. Etwa die Hälfte aller Zellen wird immer noch in Japan produziert. In Abb. 9.6 sind die weltweiten Marktanteile der wichtigsten Lithium-Ionen-Zellhersteller veranschaulicht.

Abb. 9.5 Zylindrische 18650 Rundzelle (18 entspricht dem Durchmesser in mm; 650 entspricht der Länge in 0,1 mm Einheiten, also 65 mm)



Dabei sind die zylindrischen und prismatischen Zellen mit festem Gehäuse (Hardcase) und die Softpacks (Pouch) zusammengefasst.

9.7 Innerer Aufbau der Lithium-Ionen-Zellen

Es gibt zylindrische Wickel, prismatische Flachwickel und ein gestapeltes Zell-Design (Abb. 9.7).

Mitte der 1990er Jahre wurden von der Firma Sanyo prismatische Gehäuse basierend auf tiefgezogenem Aluminium produziert, welche einen prismatischen Flachwickel enthielten. Um das Jahr 2000 wurden die Pouch-Zellen (Softpacks) für Consumer-Anwendungen auf den Markt gebracht; diese gab es mit Flachwickel und in gestackter Variante (Tab. 9.2 und 9.3).

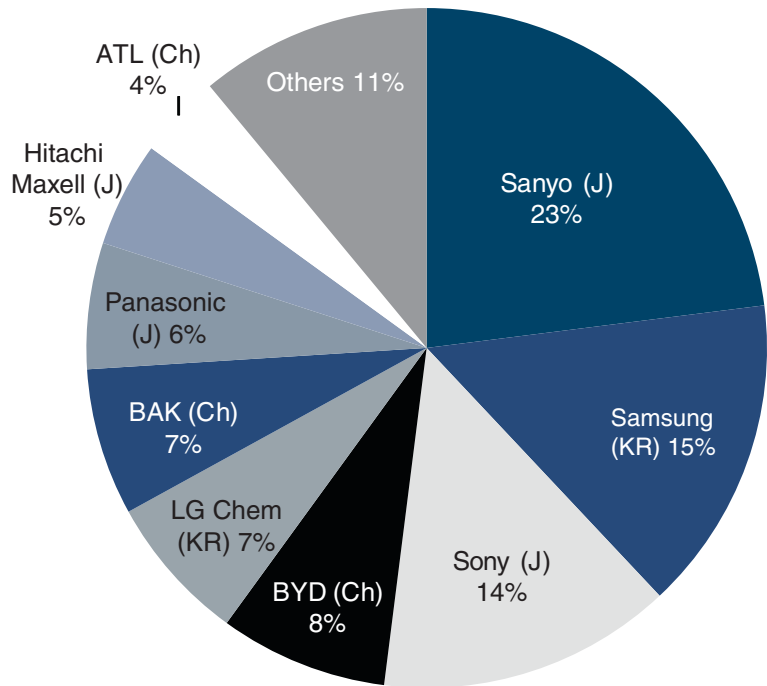


Abb. 9.6 Die Aufteilung des weltweiten Marktes von wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zellen (Stand 2010, [4])

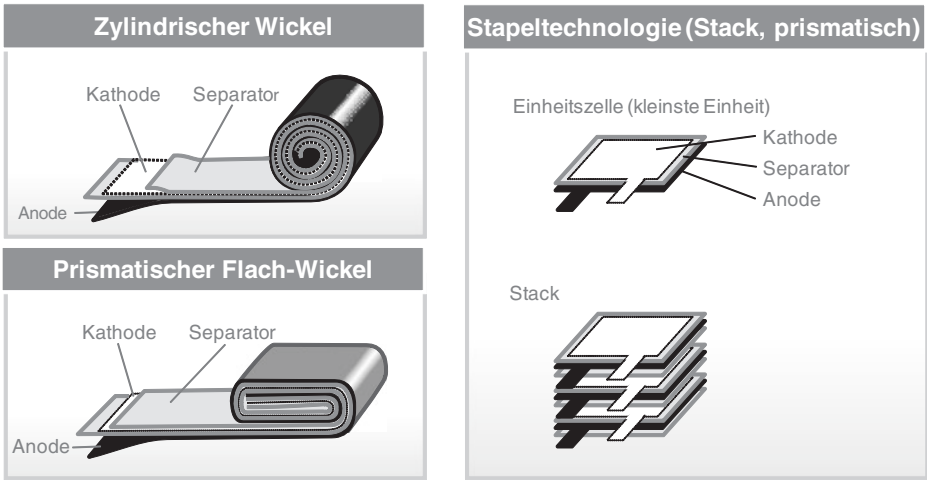


Abb. 9.7 zeigt einen zylindrischen Wickel (oben links), einen prismatischen Flachwickel (unten links) und einen gestapelten („gestackten“) Aufbau

Tab. 9.2 Beispiele verschiedener Kombinationen von Gehäusen und innerem Zell-Aufbau für Consumer-Lithium-Ionen-Zellen

Zellengehäuse	Design	Typische Applikationen	Auswahl an Herstellern
Rundzelle (Hardcase)	Rundwickel	Laptop, Powertools	Samsung SDI, Sony, Sanyo
Prismatisch (Hardcase)	Flachwickel	Mobil-Telefon	Samsung SDI, Sanyo
Pouch (Softpack)	Flachwickel	Mobil-Telefon, iBook, dünne Laptops iPad	Sony, Samsung SDI
Pouch (Softpack)	Stapel-Zelle	MP3-Player, Smartphone	Varta, ATL China

Tab. 9.3 Beispiele verschiedener Kombinationen von Gehäusen und innerem Zell-Aufbau für Automotive Lithium-Ionen-Zellen

Zellengehäuse	Design	Beispiele für Applikationen	Auswahl an Herstellern
Rundzelle (Hardcase)	Rundwickel	Hybridfahrzeug (HEV für Hybride- Electrical-Vehicle), beispielsweise im Mercedes S400.	Johnson Controls SAFT
Prismatisch (Hardcase)	Flachwickel	Plug-in Hybrid (PHEV)	SB LiMotive GS Yuasa Japan
Prismatisch (Hardcase)	Flachwickel	Elektrofahrzeug (EV, electric vehicle)	SB LiMotive GS Yuasa Japan Panasonic
Pouch (Softpack)	Stapel-Zelle	Elektrofahrzeug (EV, electric vehicle)	LG Chem, SK Innovation Korea NEC/AESC

Ein Nischenprodukt sind Lithium-Ionen-Knopfzellen. Diese werden in kleineren Stückzahlen, beispielsweise für Bluetooth-Anwendungen, produziert.

9.8 Produktion von Lithium-Ionen-Zellen

Der Herstellungsprozess umfasst die Schritte der Massezubereitung für die Elektrodenbeschichtung, das Schneiden der beschichteten Mutterrollen, das Konfektionieren der Zelle mit positiver und negativer Elektrode und dem Separator, das Elektrolyt-Befüllen und die Formation. Abbildung 9.8 zeigt schematisch die Herstellungssequenz einer prismatischen Wickelzelle in einem Hardcase-Gehäuse [5].

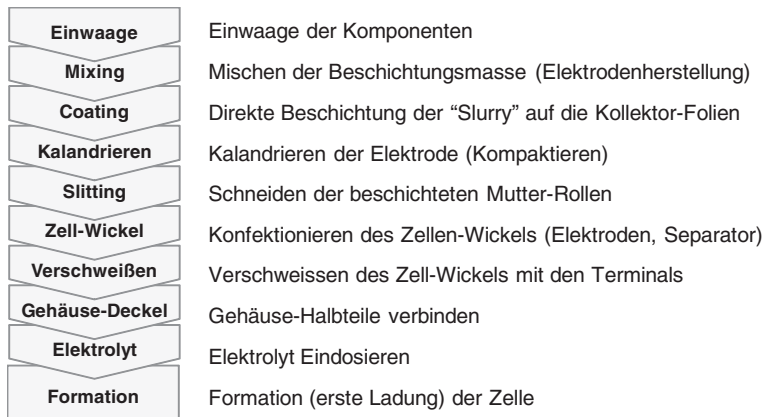


Abb. 9.8 Überblick über den Herstellungsprozess einer Lithium-Ionen-Zelle [5]

Bei der Variante mit dem Zellenstack wird anstelle des Wickels ein Stack, bestehend aus Elektroden und Separatoren, hergestellt; die übrigen Produktionsschritte sind gleich oder zumindest sehr ähnlich.

9.9 Anforderungen an die Lithium-Ionen-Zelle

An die Lithium-Ionen-Zelle werden verschiedene Anforderungen gestellt. Diese können u. a. sein: Energiedichte, Kosten, Sicherheitseigenschaften, Dimensionen, Gewicht, maximale Spannung, Schnellladefähigkeit, Leistung bei Ladung bzw. Entladung. In aller Regel wird die Zelle gemäß den Anforderungen entwickelt.

Soll eine Lithium-Ionen-Zelle für Consumer-Anwendungen entwickelt werden, die an der USB-Schnittstelle innerhalb von fünf Stunden vollständig geladen wird, können dickere Elektroden – im Vergleich zu einer Zelle in einem Mobiltelefon mit einstündiger Ladezeit – bei gleicher Zellchemie eingesetzt werden.

Bei automotiven Applikationen ist die Produktentwicklung noch komplexer. Hier müssen eine Vielzahl von Anforderungen, wie beispielsweise das Kaltstartverhalten, maximale Geschwindigkeit, notwendige Leistung, erforderliche Reichweite, günstige Kosten und die Erfüllung von Sicherheitstest, gleichzeitig erfüllt werden. Dies bedarf einer sehr sorgfältigen Auswahl aller Zellmaterialien sowie des Elektroden- und Zell-designs. Oft sind noch zusätzliche Sicherheitselemente auf Zellebene (wie Berstventil, Überladeschutz-Bauteil und Schmelzsicherung) notwendig. Zudem werden in automotiven Zellen oft dünne keramische Schichten auf die Elektroden oder den Kunststoff-Separator appliziert, um eine zusätzliche Schutzfunktion, etwa bei einem Ausfall des Separators, auszuüben. Eine oft angekündigte Konkurrenz von Brennstoff-Zellen zu der Lithium-Ionen-Technologie auf dem Markt hat sich nicht eingestellt. In [6] wird die Technologie der Brennstoff-Zelle der Lithium-Ionen-Technologie gegenübergestellt.

9.10 Ausblick

Durch die Anforderungen im Automotiven Bereich wird die Lithium-Ionen-Technologie weitere Verbesserungsschübe auf der Material- und Designseite sowie in der Produktionstechnologie erfahren. Dadurch werden auch Kosten-Senkungen erreicht.

Die Energiedichten auf Zellebene mit den heute etablierten Materialien und den Gehäusformen (Hardcase, Softpack) für Consumer-Zellen ist praktisch ausgereizt. Eine Erhöhung der Energiedichte kann hier nur mit dem Einsatz von Aktivmaterialien mit höherer spezifischen Kapazität oder höheren Spannungen erzielt werden. Es ist anzunehmen, dass bei Consumer-Zellen bereits in den nächsten Jahren Kohlenstoff-Silizium-Blends auf der Anodenseite eingesetzt werden. Diese besitzen bereits bei 10 % Silizium-Anteil (bezogen auf das Gewicht) eine spezifische Kapazität von ca. 700 mAh/g, also rund doppelt so viel wie beim Interkalations-Graphit.

Auf der Kathodenseite sind derzeit die High-Energy NCM, auch als OLO (Overlithiated oxides) bezeichnet, Gegenstand der Entwicklung. Dieses Aktivmaterial besitzt eine spezifische Kapazität von ca. 280 mAh/g bei einer mittleren Entladespannung von ca. 3,5 V gegen Graphit. Alternativ werden Hochvoltspinnelle entwickelt, die eine spezifische Kapazität von ca. 130 mAh/g besitzen und eine ungefähre mittlere Entladespannung von 4,6 V aufweisen. Für beide genannten Materialien müssen aber noch elektrochemisch stabilere Elektrolytformulierungen entwickelt werden.

Um dem Sicherheitsaspekt weiter Rechnung zu tragen, werden Separatoren entwickelt, die mechanisch, thermisch und elektrochemisch stabiler sind als die derzeitig verwendeten Polyolefin-Separatoren. Dazu zählen zum Beispiel Entwicklungen mit Polyimid-basierter Membran. Eine Alternative zu den Polyolefin-Separatoren könnten auch Polyester-basierte Membrane mit besserer thermischer und mechanischer Stabilität sein. Andere Konzepte sehen mit Keramik beschichtete Separatoren vor und zielen damit ebenso auf Verbesserung der thermischen und mechanischen Eigenschaften.

Literatur

1. Goodenough JB, Mizushima K, Wiseman JP EP0017400B1
2. Tarascon JM, Armand M (2001) Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414:359–367
3. Winter M, Besenhard JO (2011) Lithiated carbons. In: Daniel C, Besenhard JO (Hrsg) *Handbook of battery materials*, Kap. 15, 2. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim
4. CGGC (2010) basierend auf (METI, 2010; NEDO, 2009)
5. Fink H, Fetzter J, Wöhrle T (2010) Production of automotive Li-ion batteries. In: WGP-Tagung, Erfurt, 06 Mai 2010
6. Ilic D, Holl K, Birke P, Wöhrle T, Birke-Salam F, Perner A, Haug P (2006) Fuel cells and batteries: competition or separate paths? *J Power Sources* 155:72–76