

Stephan Leuthner

2.1 Einleitung

Die Geschichte der Lithium-Ionen-Batterien hat 1962 ihren Anfang genommen. Es handelte sich zunächst um eine Batterie, die nach einmaliger Entladung nicht mehr aufgeladen werden konnte (Primärbatterie). Das Material der negativen Elektrode war Lithium, das Material der positiven Elektrode war Mangandioxid. Diese Batterie wurde 1972 durch das Unternehmen Sanyo auf den Markt gebracht. Die Firma Moli Energy entwickelte 1985 die erste wiederaufladbare Batterie (Sekundärbatterie) auf Basis von Lithium (negative Elektrode) und Molybdänsulfid (positive Elektrode); diese Bauart hatte jedoch Sicherheitsprobleme bedingt durch das Lithium auf der negativen Elektrode.

Der nächste Schritt in Richtung Lithium-Ionen-Batterien gelang durch die Nutzung von Materialien auf beiden Seiten der Elektroden, die eine Ein- und Auslagerung von Lithium ermöglichten und ein großes Spannungspotenzial besaßen. Das Unternehmen Sony entwickelte die erste wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie und brachte diese 1991 auf den Markt. Das Aktivmaterial der negativen Elektrode war Kohlenstoff, das der positiven Elektrode war Lithium-Kobaltdioxid [1]. Danach wurden die Lithium-Ionen-Batterien insbesondere in Ländern wie Südkorea und Japan weiterentwickelt und fanden Eingang in viele Anwendungen.

2.2 Anwendungen

Lithium-Ionen-Batterien wurden bereits seit 1991 in mobilen Consumer-Geräten in großer Zahl eingesetzt. Dies ist auf ihr geringes Gewicht und die hohe Energie zurückzuführen. Das größte Einsatzgebiet von Lithium-Ionen-Batterien sind mobile Telefone, gefolgt

S. Leuthner (✉)

Robert Bosch Battery Systems GmbH, Kruppstraße 20, 70469 Stuttgart, Deutschland

e-mail: stephan.leuthner@bosch-battery.de

von Notebooks. So waren bereits im Jahr 2000 nahezu alle Notebooks mit Lithium-Ionen-Batterien ausgestattet [2]. In diesen Geräten bestehen die Batteriepacks meist aus 3–12 Zellen, die entsprechend in Reihe bzw. parallel geschaltet sind. Auch viele Werkzeugmaschinen mit Akku werden zwischenzeitlich mit Lithium-Ionen-Batterien betrieben, wobei die Spannung je nach Einsatzgebiet von 3,6 bis 36 V variiert.

Lithium-Ionen-Batterien spielen eine immer größere Rolle im Themengebiet Elektromobilität. So werden die Batterien für Pedelecs (Fahrrad mit Treithilfe durch einen Elektroantrieb), Elektrofahrräder und Elektroroller eingesetzt. Für Automotive Anwendungen werden für verschiedene Arten von Hybrid-Fahrzeugen und sogenannte Plug-in-Hybridfahrzeugen und Elektrofahrzeuge Lithium-Ionen-Batterien verwendet. In Hybridbussen und Lkw mit Hybridantrieb sind auch Lithium-Ionen-Batterien in Anwendung. Für stationäre Anwendungen werden Lithium-Ionen-Batterien als Kleinpuffer von ca. 2 kWh bis hin zu Großanlagen von 5 MWh angeboten.

2.3 Bestandteile, Funktionsweise und Vorteile von Lithium-Ionen-Batterien

In Abb. 2.1 ist der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie gezeigt. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich der ionenleitfähige Elektrolyt (in dem ein dissoziiertes Lithium-Leitsalz enthalten ist) und ein Separator, eine poröse Membran, die die beiden Elektroden voneinander isoliert. In Lithium-Ionen-Batterien wandern einzelne Lithium-Ionen beim Entladen und Laden zwischen den Elektroden hin und her und werden in den Aktivmaterialien eingelagert. Beispielsweise werden beim Entladen, also während des Vorgangs der Auslagerung von Lithium aus der negativen Elektrode (Kupfer als Stromableiter), Elektronen abgegeben. Die Aktivmaterialien der positiven Elektrode bestehen beispielsweise aus Mischoxiden, währenddessen für die positive Elektrode meist Graphite oder amorphe Kohlenstoffverbindungen eingesetzt werden. In diesen Materialien wird das Lithium eingelagert. Beim Entladen wandern, wie in Abb. 2.1 gezeigt, Lithium-Ionen von der negativ geladenen Elektrode durch einen Elektrolyten und einen Separator zur positiv geladenen Elektrode. Gleichzeitig fließen die Elektronen als der Träger der Elektrizität von der negativ geladenen Elektrode über eine äußere elektrische Verbindung (Kabelverbindung) zur positiv geladenen Elektrode (Aluminium als Stromableiter). Beim Laden wird dieser Prozess umgekehrt, so dass in diesem Fall Lithium-Ionen von der positiv geladenen Elektrode durch den Elektrolyten und den Separator zur negativ geladenen Elektrode wandern.

Aus den einzelnen Zellmaterialien werden zylindrische, prismatische und laminierte Zellformen hergestellt, deren Aufbau in Kap. 9 detailliert beschrieben wird.

Je nach Anwendung wird eine Batteriezelle oder es werden mehrere Zellen verwendet, die in Serie in einem Modul verschaltet werden. Entsprechend der geforderten Kapazität können hierbei mehrere Batteriezellen parallel verschaltet werden. Mehrere Module verschaltet ergeben, wie in Abb. 2.2 beispielhaft für eine Automotive-Anwendung gezeigt, ein

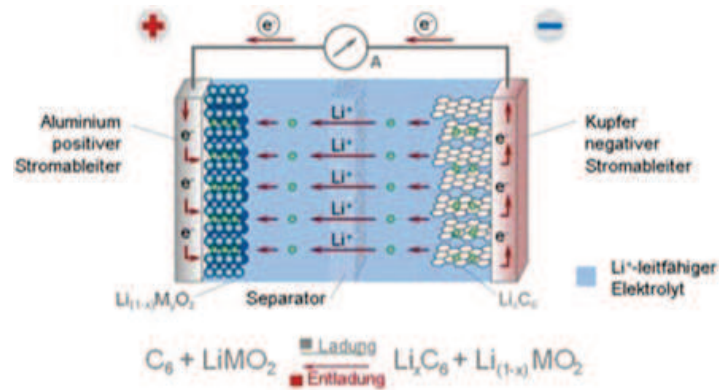


Abb. 2.1 Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie (dargestellt ist der Entladevorgang)

Abb. 2.2 Aufbau eines Batteriesystems für die Automotive-Anwendung (von links nach rechts: Batteriemodul, Batteriesystem) [3]



Batteriesystem. Automotive Batteriesysteme besitzen zur Steuerung ein Batteriemanagementsystem, das neben Zellüberwachungseinheiten und Sensorik zur Bestimmung der Zellspannungen und Temperaturen den Strom überwacht und das Zu- und Abschalten des Batteriesystems ermöglicht. Des Weiteren wird das Batteriemanagementsystem eingesetzt, um das Thermomanagement des Batteriesystems (zum Kühlen oder Heizen) zu steuern.

Vorteile von Lithium-Ionen-Batterien und der daraus abgeleiteten Systeme sind eine große spezifische Energie, große spezifische Leistung, hoher Wirkungsgrad beim Laden und Entladen und eine geringe Selbstentladung.

2.4 Ladeverfahren

Lithium-Ionen-Batterien werden in der Regel CC-CV (constant current–constant voltage) geladen, das heißt zunächst wird die Batterie mit einem konstanten Strom (constant current) bis zu einer bestimmten maximal zulässigen Spannungsgrenze geladen und dann weiter bei konstanter Spannung (constant voltage) mit abnehmendem Strom. Der Ladeprozess wird hierbei entweder nach einer fest definierten Zeit beendet oder nach Erreichen einer bestimmten Stromgrenze. Lithium-Ionen-Batterien können abhängig von den eingesetzten Materialien bis zu einer bestimmten erlaubten maximalen

Spannung geladen werden, nicht jedoch darüber hinaus. Werden die Batterien überladen, kommt es ab bestimmten Spannungen zu Zerfallsreaktionen. Je nach eingebauten Sicherheitsmaßnahmen können die nachgelagerten Zersetzungsreaktionen unterschiedlich stark sein. Auch die Ladeströme, mit denen eine Batterie maximal geladen werden kann, sind je nach Bauart limitiert und von der Temperatur abhängig.

2.5 Definitionen (Kapazität, elektrische Energie, Leistung und Wirkungsgrad)

Für Batterien sind die Kenngrößen wie nominale Kapazität, elektrische Energie und Leistung gebräuchliche Kenngrößen. Sie werden zur Charakterisierung einer Batteriezelle oder eines Batteriesystems herangezogen und werden daher an dieser Stelle erläutert.

Die Kapazität ist diejenige Menge an elektrischer Ladung, die von einer Leistungsquelle unter spezifischen Entladebedingungen geliefert wird. Die Kapazität ist abhängig vom Entladestrom, der Entladeschlussspannung, der Temperatur und der Art und Menge der Aktivmaterialien. Die Einheit ist Ah.

Die Energie einer Batterie oder eines Akkus berechnet sich nach dem Produkt aus Kapazität und mittlerer Entladespannung. Die Einheit ist Wh. Die spezifische Energie bezieht sich auf die Masse des Akkus und hat die Einheit Wh/kg, die Energiedichte bezieht sich auf das Volumen des Akkus und hat die Einheit Wh/l.

Die Leistung ist das Produkt aus Strom und der Spannung beispielsweise während der Entladung. Die Leistung hat die Einheit W.

Der Wirkungsgrad von Lithium-Ionen-Batterien ist sehr hoch, meistens oberhalb 95 %. Der Wirkungsgrad ist definiert als diejenige Energie, die bei einer Entladung frei wird, dividiert durch die Energie, die während einer Ladung eingespeichert wird.

2.6 Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien

In Abb. 2.3 ist am Beispiel eines Automotive Lithium-Ionen-Batteriesystems gezeigt, dass hinsichtlich der Produktsicherheit die chemische, elektrische, mechanische und funktionale Sicherheit zu beachten sind. Die chemische Sicherheit wird durch die Auslegung einer Batteriezelle vorgegeben, beispielsweise durch die Auswahl der entsprechenden Aktivmaterialien und den Aufbau an sich. Die elektrische Sicherheit wird durch die Isolierung der Kabel eines Batteriesystems und der entsprechenden Gehäuse und Teilkomponenten erreicht. Die mechanische Sicherheit wird durch entsprechende Konstruktion, beispielsweise durch eine spezielle Crash-Box, bewerkstelligt. Die funktionelle Sicherheit wird durch Überwachung der Zellen über entsprechende Sensoren, die Batteriesteuerungseinheit, Aktuatoren, wie den Relais zum Zu- und Abschalten des Batteriesystems und entsprechenden Kommunikationsschnittstellen erzielt.

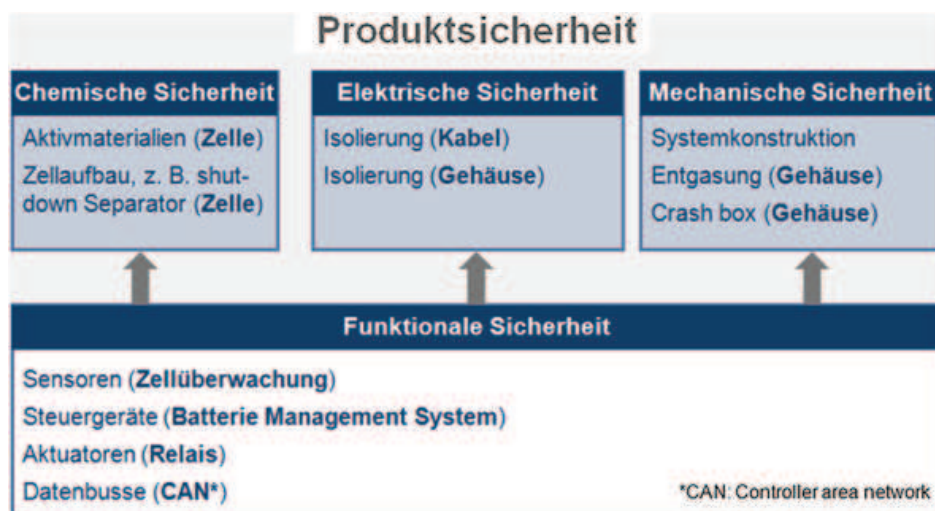


Abb. 2.3 Produktsicherheit von Lithium-Ionen-Batterien am Beispiel von Automotive Lithium-Ionen-Batteriesystemen [4]

2.7 Lebensdauer

Im Laufe der Zeit können sich die Eigenschaften eines Batteriesystems ändern. Nachfolgend werden drei Alterungseffekte, die in Lithium-Ionen-Batteriezellen beobachtet werden können, anschaulich erläutert. Die Batteriezellen bestehen aus verschiedenen Materialien, die miteinander in Kontakt sind und miteinander reagieren können. Bei hohen Temperaturen laufen diese Reaktionen beschleunigt ab. Die Kapazität der Batteriezelle nimmt daher mit der Zeit ab, außerdem kommt es zu einem Anstieg des Innenwiderstands einer Batteriezelle, so dass die Leistung ebenfalls mit der Zeit abnimmt. Batteriezellen werden so ausgelegt, dass die spezifizierte Kapazität beziehungsweise der spezifizierte Innenwiderstand der Zelle bis zum Ende der Lebensdauer garantiert werden kann.

Auf dem Aktivmaterial der negativen Elektrode wird bei der Herstellung durch geeignete Herstellprozesse eine beständige Schicht aufgebaut, die als „Solid Electrolyte Interface“ (SEI) bezeichnet wird. Diese Schicht schützt das Aktivmaterial vor dem direkten Kontakt mit dem Elektrolyten. Käme dieser in direkten Kontakt mit dem Aktivmaterial, würden sich Teile des Elektrolyten zersetzen. Durch chemische Prozesse werden im Laufe der Lebensdauer auf dieser bereits vorhandenen SEI weitere Deckschichten aufgebaut. Dies führt zur Abnahme der Kapazität der Batterie, da ein Teil der in Lösung befindlichen Lithium-Ionen im Elektrolyten in Verbindungen überführt werden, die sich dann nicht mehr an den elektrochemischen Reaktionen beteiligen können. Außerdem nimmt die Dicke der Schicht zu, die Lithium-Ionen im Elektrolyten durchwandern müssen, so dass es durch einen Anstieg des Stofftransportwiderstandes zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands kommt.

Alterungsmechanismen können weiterhin durch mechanische Belastungen hervorgerufen werden. Mechanische Spannungen entstehen, wenn die Lithium-Ionen in die

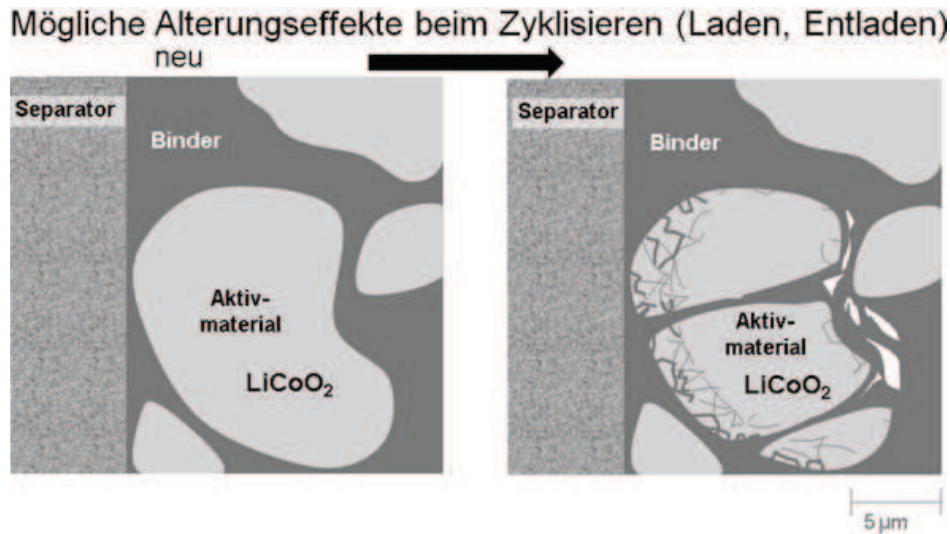


Abb. 2.4 Alterungsvorgänge beim Zyklisieren im Aktivmaterial an der positiven Elektrode [7]

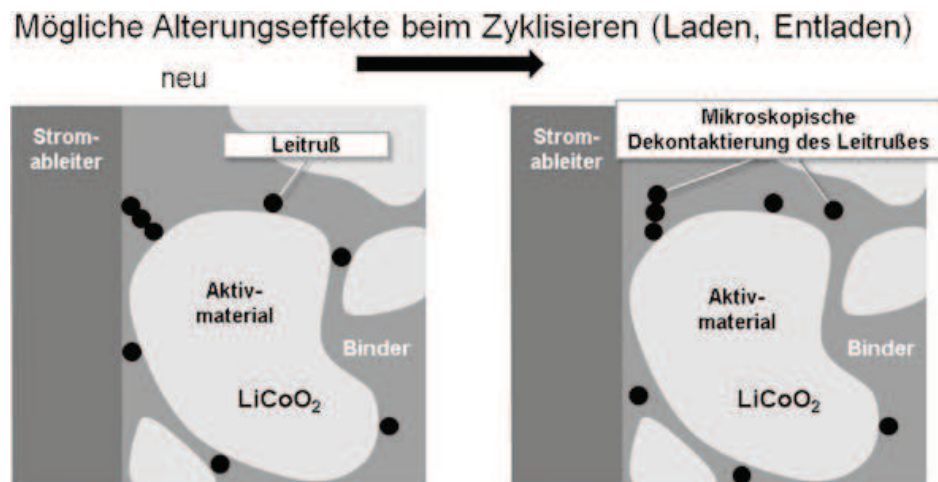


Abb. 2.5 Alterungsvorgänge beim Zyklisieren im Aktivmaterial an der positiven Elektrode. Auftrennung von elektrischen Leitpfaden [7]

Aktivmaterialien eingelagert werden. Dabei können, wie in Abb. 2.4 gezeigt, mechanische Spannungen innerhalb der Partikel der Aktivmaterialien auftreten, die zur Rissbildung innerhalb der Partikel und zu deren Auseinanderbrechen führen. Somit sind einzelne Partikel des Aktivmaterials nicht mehr elektrisch angebunden. Diese Art der Belastung und die Auswirkungen sind detailliert in [5] beschrieben.

Ein weiterer Alterungsvorgang resultiert aus Dehnvorgängen der Aktivmaterialien beim Einlagern der Lithium-Ionen und führt zu einer Volumenänderung der Partikel. Diese Belastung kann, wie in Abb. 2.5 gezeigt, zur Auftrennung der elektrischen Leitpfade (mittels Leitruß, einem speziellen Kohlenstoffleiter werden gezielt elektrische Leitpfade zwischen den Partikeln und dem Stromableiter bereitgestellt) führen, so dass die Partikel des Aktivmaterials nicht mehr elektrisch mit den Stromableitern verbunden

sind. Dieser Alterungsvorgang kann prinzipiell an der positiv und an der negativ geladenen Elektrode stattfinden. Weitere Alterungsmechanismen sind in [6] ausführlich beschrieben. Die Lebensdauer von den Batteriezellen ist von den Betriebsbedingungen, den eingesetzten Materialien, der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Qualität des Herstellungsprozesses abhängig. Je nach Anwendungsfall, Auslegung der Lithium-Ionen-Batteriezelle und Betriebsbedingung wird die Lebensdauer unterschiedlich sein.

Literatur

1. Ozawa K (2009) Lithium ion rechargeable batteries – materials, technology, and new applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
2. Garche J (2009) Encyclopedia of electrochemical power sources, Bd 6. Elsevier B. V.
3. Robert Bosch Battery Systems GmbH, Stuttgart
4. Reitzle A, Fetzer J, Fink H, Kern R (2011) Safety of lithium-ion batteries for automotive applications. AABC Europe, Mainz
5. Aifantis KE, Hackney SA, Kumar RV (2010) High energy density lithium batteries. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
6. Garche J (2009) Encyclopedia of electrochemical power sources. Secondary batteries – lithium rechargeable systems – lithium-ion: aging mechanisms, Bd 5. Elsevier B. V.
7. Leuthner S, Kern R, Fetzer J, Klausner M (2011) Influence of automotive requirements on test methods for lithium-ion batteries. Battery testing for electric mobility, Berlin