VARTA
DIE BATTERIE-EXPERTEN

Spezial Report

1 tober 1996

Wiederaufladbare Lithium-Batterien: Li-Ion-Technologie

Dr. M. G. Hake

Wiederaufladbare Lithium-Batterien gehören zu den bei Raumtemperatur betriebenen Akkumulatoren, die die höchsten Energiedichten besitzen, also am meisten Energie bezogen auf ein bestimmtes Volumen oder Gewicht speichern und reversibel in Form von Strom abgeben können.

Wichtige Maße, die den Energieinhalt (in Wh) einer Batterie beschreiben, stellen die volumetrische Energiedichte in Wh/l oder die gewichtsbezogene spezifische Energie in Wh/kg dar. Relevante Größen für die Berechnung dieser Werte sind das Molekular- bzw. Atomgewicht der eingesetzten Elektrodenmaterialien, die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode und die Zahl der bei der Entladereaktion umgesetzten Elektronen.

Vor diesem Hintergrund ist Lithium für die Verwendung als Anodenmaterial prädestiniert. Es hat ein niedriges Atomgewicht (weniger als 7 g pro mol), insbesondere aber als unedles, elektropositives Element eine hohe Spannung gegenüber den meisten anderen chemischen Verbindungen.

Nicht wiederaufladbare Lithium-Primärbatterien werden bereits seit über 20 Jahren kommerziell genutzt. Solche Batterien können bei Anwendungen im Niedrigstrombereich Lebensdauern von über 10 Jahren erreichen. Dennoch versuchte man schon sehr früh, wiederaufladbare Lithium-Batterien zu entwickeln, die sich für eine Vielzahl heutiger und zukünftiger Anwendungen wie Mobiltelefone, tragbare Computer, Videokameras oder als Großbatterie für moderne Elektro-Straßenfahrzeuge mit zufriedenstellenden Reichweiten empfehlen.

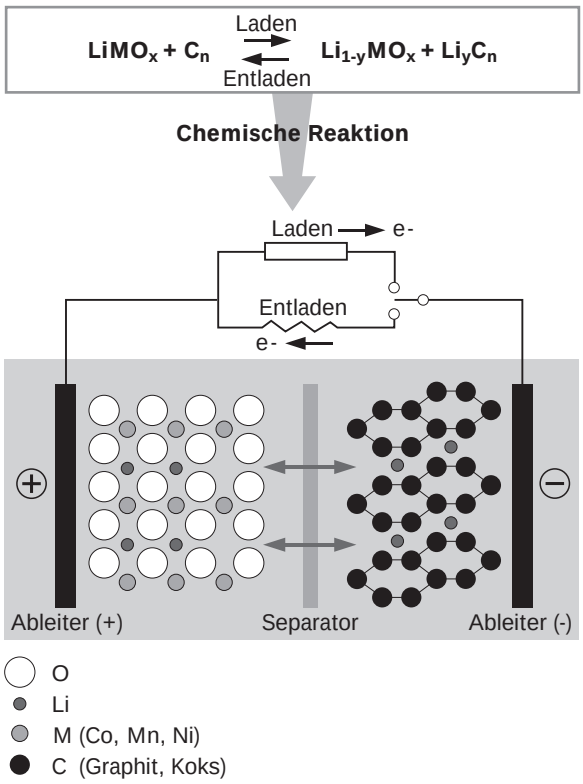
1. Technologie

Bei der Entwicklung wiederaufladbarer Lithium-Batterien ergaben sich aber gravierende Probleme. Dem großen Vorteil von Lithium, die hohe Spannung gegenüber anderen Verbindungen, entspricht gleichzeitig eine enorme chemische Reaktivität. Lithium ist gegen die in Frage kommenden Elektrolyte thermodynamisch instabil und bildet an der Oberfläche passivierende Deckschichten aus. Zudem scheidet sich beim Wiederaufladen Lithium aus der Elektrolytlösung nicht als kompaktes Metall, sondern als poröse, schwammige, dem Elektrolyten gegenüber hochreaktive Masse unter Einschluß diverser bei Nebenreaktionen entstehender Zersetzungsprodukte ab. Als Folge dieser parasitären Reaktionen und der teilweisen elektrochemischen Inaktivierung muß einerseits Lithium im Überschuß eingesetzt werden, andererseits kann das Dendritenwachstum in Batterien, die als Anode größere Mengen metallischen Lithiums verwenden, zu Sicherheitsproblemen führen.

Der Durchbruch gelang schließlich, als man als Anode anstelle des metallischen Lithiums sogenannte Kohlenstoff-Einlagerungselektroden aus Koks oder Graphit einführte. Hierbei wird Lithium beim Laden reversibel in diese Kohlenstoffgitter eingelagert. Unter Beachtung bestimmter Spannungsgrenzen werden bei der Einlagerung die Lithium-Elektronen an das Wirtsgitter abgegeben, so daß Lithium nicht als Metall abgeschieden, sondern ionisch interkaliert wird. Mit diesem Prinzip geht man elegant den meisten der Probleme aus dem Weg, die sonst mit der Verwendung von metallischen Lithium-Elektroden verbundenen sind.

Zwar haben gegenüber letzteren Lithium-Kohlenstoff-Einlagerungselektroden – je nach Lade-

Abb. 1: Grundprinzip von Lithium-Ion



zustand – ein ca. 100 mV edleres, negatives Potential, doch lassen sich dennoch mit bestimmten Gegenelektroden Zellspannungen bis zu 4 V realisieren. Als solche kommen Kathoden in Betracht, die Lithiumkobaltoxyd, Lithiumnickeloxyd oder auch spezielle Lithiummanganoxyde (Spinelltyp) enthalten und bei hohem Potential Lithium reversibel in das metalloxydische Wirtsgitter ein- und auslagern können.

Da hier lediglich Lithium-Ionen zwischen den Elektrodengittern ausgetauscht werden, spricht man – als Abgrenzung zu Lithium-Metall-Batterien, die als Anode metallisches Lithium verwenden – in der Literatur von Lithium-Ionen- oder in Anspielung auf die zwischen den Elektroden „swingenden" Lithium-Ionen auch von SWING-Batterie (Abbildung 1). Diese weisen eine hervorragende Zyklenfestigkeit auf, sofern bestimmte Spannungsgrenzen beim Laden und Entladen eingehalten werden.

Lithium-Batterien erfordern spezielle organische Elektrolyte, bei denen ein organisches oder anorganisches Lithiumsalz in bestimmten organischen Lösungsmitteln (beispielsweise Kohlensäureester) gelöst ist. Das Lithiumsalz fungiert als Leitsalz, indem es den Ladungstransport zwischen den Elektroden durch den Separator hindurch, der den direkten elektrischen Kontakt (Kurzschluß) von Kathode und Anode verhindert, ermöglicht. Der Separator ist ein mikroporöser, dünner Film aus Kohlenwasserstoffen wie PE, PP.

Seit vielen Jahren arbeitet man an der Entwicklung fester Polymerelektrolyte, die die konventionellen flüssigen organischen Elektrolyte ersetzen sollen und einen Separator überflüssig machen. Man unterscheidet dabei mehrere Klassen. Reine Polymerelektrolyte haben nur bei höheren Temperaturen (>100°C) eine ausreichende Lithium-Ionen-Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur weisen solche Zellen nur eine sehr geringe Belastbarkeit auf.

Eine andere Klasse besteht aus einem Polymer, das ähnlich wie ein Separator einen Flüssigelektrolyten in sich aufnimmt, sich selbst aber hinsichtlich der Ionenleitung passiv verhält. Ein solcher Polymerelektrolyt hat in etwa so gute elektrische Eigenschaften wie ein in einen Flüssigelektrolyten getauchter konventioneller Separator, aber die mechanischen Eigenschaften eines Plastikfilms.

Anstelle von Metallgefäßen als Zellgehäuse können Aluminium- oder metallisierte Kunststoffolien verwendet werden. Es lassen sich beliebige Formen realisieren, um beispielsweise in Geräten Hohlräume zu nutzen. Auch sind besonders flache, folienähnliche Anordnungen möglich.

Als Komponenten für die positive und negative Elektrode, Elektrolyt und Separator bei wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Systemen kommen folgende Materialien in Frage:

Positive Elektrode (Kathode):
Lithiumkobaltoxyd ($LiCoO_2$),
Lithiummanganoxyd ($LiMn_2O_4$),
Lithiumnickeloxyd ($LiNiO_2$)

Negative Elektrode (Anode):
Graphit, Koks;
MCMB (Mesocarbon Microbeads)

Organischer Elektrolyt (flüssig):
Li-Salz gelöst in speziellen Solventien
(z. B. Kohlensäureestern)

Separator:
mikroporöser Film aus Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE)

Fester Polymerelektrolyt:
Lithium-Ionen leitendes festes Polymer oder Polymermatrix, die konventionelle organische Flüssigelektrolyte aufnimmt

Die wesentliche elektrische Systemperformance bei 5-stündiger Entladung (0,2 CA) Nennspannung, Kapazität und Energieinhalt (bezogen auf die „Mignon"-AA-Baugröße) bei Verwendung unterschiedlicher Kathoden- und Anodenmaterialien ist:

Kathode (+) / Anode (-)	Li-Kobaltoxyd			Li-Manganoxyd (Spinell)		
	Spannung	Kapazität	Energie	Spannung	Kapazität	Energie
Graphit	3,7 V	500 mAh	1.850 Wh	3,8 V	450 mAh	1.710 Wh
Koks	3,6 V	400 mAh	1.440 Wh	3,7 V	360 mAh	1.332 Wh

Die höhere spezifische Kapazität von Graphit gegenüber Koks, Lithium-Ionen in seine Struktur einzulagern, resultiert je nach Abschaltspannung in bis zu 30 - 50 % höheren Energieinhalten von Lithium-Ionen-Zellen in Graphit-Technologie (Siehe dazu 6. Entladecharakteristik).

2. Aufbau

Lithium-Ionen-Zellen werden nicht als Masse-, sondern als Wickelzellen ausgelegt. Bei ersteren ist die Kathoden- und Anodenmasse in kompakter Form angeordnet. Wickelzellen dagegen bestehen aus dünnen Elektrodenstreifen, die, durch den Separatorstreifen voneinander isoliert, als Sandwich spiralförmig gewickelt werden. Dadurch haben Wickelzellen eine wesentlich größere Elektrodenoberfläche als Massezellen, so daß die elektrochemischen Reaktionen zwischen Kathode und Anode beim Laden und Entladen effizienter ablaufen und infolgedessen wesentlich höhere Ströme fließen können. Dieses wirkt sich in einer schnelleren Ladefähigkeit und höheren Belastbarkeit (entnehmbare Entladeströme) aus.

3. Bauformen

Neben den sich aus dem spiralförmigen Wickel direkt ableitenden zylindrischen Rundzellen ist es auch möglich, den Sandwich aus Kathode/Separator/Anode entweder um einen paddelförmigen Wickeldorn oder um einen Hohlwickel mit anschließendem Plattdrücken zu wickeln. Beides ergibt an den Ecken leicht abgerundete quaderförmige Wickel, die nicht in ein zylindrisches, sondern in ein sogenanntes prismatisches Zellgehäuse eingeschoben werden.

Prismatische Lithium-Ionen-Zellen gewinnen aufgrund ihrer hervorragenden Raumökonomie zunehmende Bedeutung. Das Li-Ion-System hat gegenüber Ni-Cd oder Ni-MH die dreifache Nennspannung. Eine Li-Ion-Zelle vermag daher drei Ni-Cd- oder Ni-MH-Zellen – beispielsweise als Rundzellen – spannungskompatibel zu ersetzen. Unter geometrischen Gesichtspunkten ist dafür eine prismatische Li-Ion-Zelle, deren Abmessungen sich aus Höhe und Durchmesser der Rundzellen ableiten, prädestiniert. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit, besonders flache Zellen mit nur 6 - 8 mm Dicke zu bauen, die besonders als sogenannte Slimline-Batterien für Cellular-Mobiltelefone Verwendung finden.

Aus einer Vielzahl zylindrischer und prismatischer Baugrößen haben sich ein paar Typen herauskristallisiert, die sich als Standardtypen am Markt zu etablieren scheinen. Die erste war eine zylindrische Rundzelle mit 18 mm Durchmesser und 65 mm Höhe, die bei einer Kapazität von 1.200 mAh zuerst in einer Camcorder-Batterie auf den Markt kam. Mittlerweile wird diese Zelle auch in zunehmenden Maße von mehreren Computerherstellern in Notebook-Batterien eingebaut. Eine weitere Rundzelle mit ca. 14 mm Durchmesser, 50 mm Höhe (AA-Baugröße) und 500 mAh Kapazität gewinnt an Bedeutung für Palmtops und PDAs (Personal Digital Assistants).

Im Telekommunikationsbereich dagegen dominieren flache, prismatische Zellen mit 6 - 8 mm Dicke, 30 - 40 mm Breite und ca. 48 mm Höhe. Als eine sehr populäre Zelle scheint eine mit Dicke/Breite/Höhe = 8,6/34/48 mm zur Standardzelle für diese Applikation zu avancieren, die bei einer Kapazität von ca. 1 Ah einen Energieinhalt von 3,5 Wh hat. Das Besondere dabei ist, daß die komplette Batterie, bestehend aus Zelle, Kunststoffgehäuse sowie elektronischen und mechanischen Schutzschaltungen, nur ein Gewicht von gut 40 g hat.

4. Sicherheitsmerkmale

Lithium-Ionen-Zellen sind nicht kompatibel zu Ni-Cd- oder Ni-MH-Zellen. Sie erfordern neben einer speziellen Ladetechnik (Siehe Kapitel 5.) vor allem ein ausgeklügeltes Sicherheitskonzept und Zellmanagement, das eine Reihe mechanischer und elektronischer Sicherheitselemente beinhaltet. Erst deren Implementation im Rahmen einer professionellen Assemblierung führt zu einer funktionsfähigen und zuverlässigen Li-Ion-Batterie und schafft die Voraussetzung, die hohen Energiedichten der Li-Ion-Technologie sicher zu nutzen.

Wie bereits Ni-Cd- oder Ni-MH-Zellen sind auch Li-Ion-Zellen mit einem Berstventil ausgestattet, das, wenn es unter Mißbrauchsbedingungen zur Elektrolytzersetzung und Gasbildung kommen sollte, bei einem definierten Zellinnendruck öffnet und das Gas kontrolliert entweichen läßt.

Zusätzlich sind die Zellen mit einem Polyswitch (PTC – Positive Temperature Coefficient) gekoppelt, der bei höheren Strömen (je nach Auslegung > 3 A) reversibel hochohmig wird und beispielsweise im Kurzschlußfall sperrt. Dieses Sicherheitselement besteht aus einer Mischung spezieller Polymere und leitfähiger Komponenten und liegt bei Raumtemperatur in einer kristallinen Form vor, in der die leitfähigen Partikel Ketten mit niedrigem elektrischen Widerstand bilden. Dieser Widerstand ist einerseits gering genug, um den Innenwiderstand der Zelle nicht zu sehr zu erhöhen, andererseits ausreichend, um bei höheren Strömen genügend Verlustwärme zu erzeugen, damit der Polyswitch unter Aufbrechen der gut leitfähigen Ketten in eine amorphe Struktur mit hohem elektrischen Widerstand übergeht. Auch bekannt sind NTC-(Negative Temperature Coefficient)Thermistor und Kennwiderstand zur Temperaturkontrolle und Batterie-Identifizierung.

Als Besonderheit erfordern Li-Ion-Zellen – als externe Hartplatine angeordnet – spezielle elektronische Schutzschaltungen (PCM – Protection Circuit Module), die bei Fehlverhalten des Laders oder Gerätes bei vorgegebenen Lade- und Entladeschlußspannungen abschalten und zusammen mit speziellen Sicherungen die Zelle vor unzulässigen Spannungsniveaus bzw. Strömen schützen und gefährliche Zustände, die irreversible Elektrolytzersetzungen und Zellschädigungen zur Folge haben können, verhindern sollen.

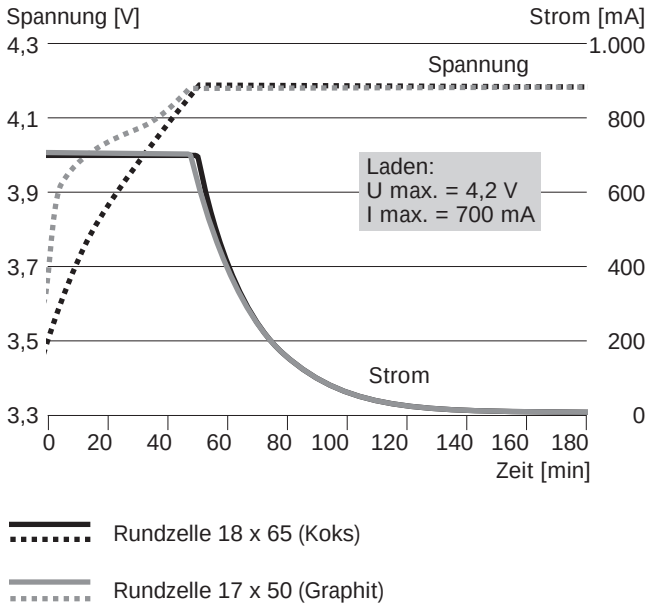
Weiterer Schutz kann softwareseitig im Gerät/Lader oder im ASIC der Schutzschaltung (PCM) hinsichtlich einer definierten zusätzlichen Strom- und Spannungsbegrenzung geboten werden.

5. Ladecharakteristik

Im Gegensatz zu den Ni-Cd- und Ni-MH-Systemen, die mit geringen Strömen aufgrund des internen Sauerstoffkreislaufes überladen werden können, ist das bei dem Li-Ion-System nicht möglich. Es muß eine vorgegebene Abschaltspannung 4,20 V (+/- 50 mV) strikt eingehalten werden. Sollte das Ladegerät diesbezüglich versagen, muß die Schutzschaltung die Ladung unterbinden und sperren.

Li-Ion-Zellen werden nach dem sogenannten I/U-Verfahren geladen. Begonnen wird mit einem konstanten ca. einstündigen (1 CA) Ladestrom bis die Abschaltspannung von 4,2 V erreicht ist. Dann wird diese Spannung konstant gehalten, indem der Ladestrom kontinuierlich heruntergeregelt wird. Für eine 100%-Kapazitätsladung nach dieser Methode wird eine Ladezeit von ca. drei Stunden benötigt. Der zulässige Temperaturbereich beim Laden liegt zwischen 0°C und +45°C.

Abb. 2: Laden bei RT



Diese besonderen Anforderungen an die Ladetechnik setzen wiederum spezielle Ladegeräte voraus. Handelsübliche Ni-Cd- oder Ni-MH-Lader, die mit einem geringen Strom dauerladen, zeit-, spannungs- oder temperaturbegrenzt laden oder differentielle Abschaltkriterien nutzen, können nicht verwendet werden.

Abbildung 2 zeigt I/U-Ladungen von zwei Lithium-Ionen-Rundzellen 17x50 (Durchmesser 17 mm, Höhe 50 mm) in Graphit- und 18x65 (Durchmesser 18 mm, Höhe 65 mm) in Koks-Technologie. Die Ladung wird begonnen mit einem Konstantstrom von 700 mA bis zur Abschaltspannung von 4,2 V, dann wird bei dieser konstanten Spannnung der Strom kontinuierlich heruntergeregelt. Die Gesamtladezeit beträgt hier 3 Stunden. Nach einer Stunde sind bereits > 80 % der Gesamtkapazität eingeladen, nach zwei Stunden > 99 % der Gesamtkapazität.

6. Entladecharakteristik

Auch beim Entladen darf eine bestimmte Spannungsuntergrenze nicht unterschritten werden. Sie liegt bei Verwendung von Lithiummanganoxyd-Kathoden bei 2,7 V und bei Lithiumkobaltoxyd-Kathoden bei bis zu 2,3 V. Je nach Applikation und verwendeter Chiptechnologie, die bestimmte Mindestspannungsniveaus für ihren Betrieb erfordern, wird aber auch mitunter bei höheren Spannungen (> 3,0 V) abgeschaltet.

Lithium-Ionen-Zellen können sowohl mit Konstant- als auch mit speziellen Pulsströmen entladen werden. Die zulässigen Maximalströme betragen für Konstantentladungen 1 - 2 CA und für Pulsentladungen 3 - 4 CA. Der zulässige Temperaturbereich für den Entlademodus liegt zwischen -20°C und +60°C, wobei natürlich bei tieferen Temperaturen die Belastbarkeit stark sinkt.

In Abbildung 3 sind Konstantstromentladungen mit 700 mA bis 3,1 V bei zwei Rundzellen 17x50 (Graphit) und 18x65 (Koks) dargestellt. Die etwa volumenbezogen 50 % größere Rundzelle 18x65 als Kokstype erzielt bei dieser Abschaltspannung sogar noch etwas weniger Kapazität als die kleinere 17x50-Graphitzelle (ca. 70 min Entladezeit: 1,16 h x 700 mA = ~ 800 mAh).

Die Entladekurve der Graphitzelle verläuft deutlich flacher als die der Kokstype und fällt erst zum Schluß stark ab. Deshalb wirkt sich auch eine Abschaltspannung $\gtrsim$ 3,0 V nur unwesentlich auf die erzielbare Kapazität aus (bei Raumtemperatur). Kokszellen dagegen gewinnen noch deutlich an Kapazität (+ 20 - 25 %), wenn sie bis 2,7 V entladen werden.

Abb. 3: Entladen bei RT

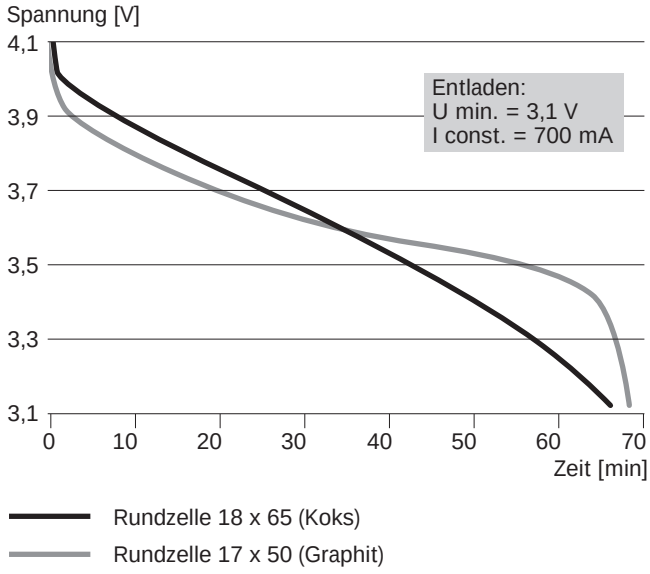
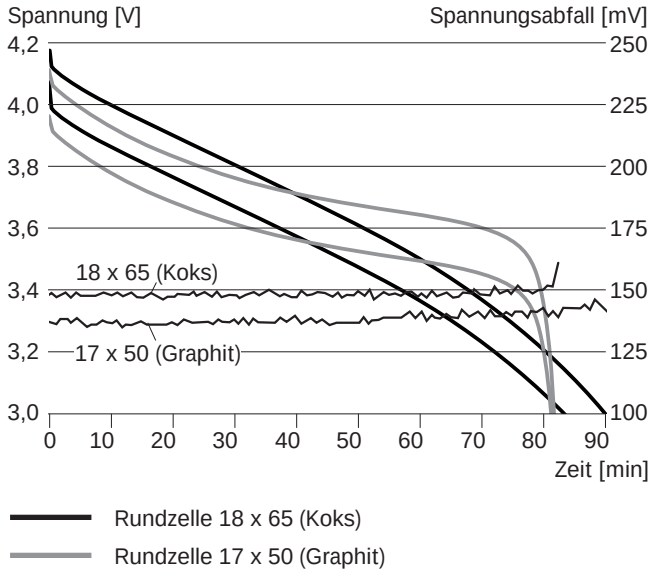


Abb. 4: GSM-Test bei 25°C



Da die mittlere Entladespannung von Graphitzellen um ca. 100 mV höher liegt als die der Koksversionen, schneiden diese in den resultierenden Energien (Integral unter der Entladekurve) noch besser ab.

In Abbildung 4 werden GSM-Pulsentladungen für beide Rundzellen wiedergegeben (T = 25°C). Puls- und Standby-Takte liegen im Millisekundenbereich. Die jeweils obere Entladekurve entspricht dem Standby-Strom (~ 0,1 CA), die untere dem Puls-Strom (~ 1 CA). Deren Unterschied resultiert in dem Spannungsabfall beim Übergang von der Standby- in die Puls-Belastung (ca. 130 mV für die 17x50-Graphitzelle und ca. 140 mV für die 18x65-Kokszelle).

Da die Pulsbelastung Abschaltkriterium ist, erreicht die kleinere 17x50-Graphitzelle bei einer Abschaltspannung von 3,0 V die gleiche Entladezeit (> 80 Minuten) wie die größere 18x65-Kokszelle.

7. Systemvergleich

Nachstehende Übersicht zeigt einen Vergleich der System-Performance des Lithium-Ionen-Systems mit den 1,2 V - Ni-Cd- und Ni-MH-Systemen für einstündige Entladung (1 CA). Volumen, Gewichte, Kapazitäten und Energiedichten sind auf die AA-Baugröße bezogen:

		Ni-Cd (Standard)	Ni-MH (Standard)	Ni-MH (HighCap)	Li-Ion
Kapazität	[mAh]	700	1.000	1.400	500
Nennspannung	[V]	1,2	1,2	1,2	3,6
Energie	[mWh]	840	1.200	1.680	1.800
Volumen	[ml]	8,25	8,25	8,25	8,25
Gewicht	[g]	26	25	26	18
Energiedichte	[Wh/l]	102	145	204	218
Spez. Energie	[Wh/kg]	32	48	65	100
Zyklenlebensdauer		1.000	1.000	500	500-1.000
Selbstentladung (RT)	[%/m]	20	20	25	<10
Schnelladefähigkeit	[min]	10*	60**	60**	120***
Belastbarkeit (kont.)	[CA]	25*	5	3	2
Belastbarkeit (Puls)	[CA]	45*	10	5	4

*Spezielle Versionen (Schnellade- und Hochstromtypen)
**Mit spezieller Ladetechnik (differentielle Abschaltkriterien)
***80 % Kapazität in 60 Minuten (für 100 % Kapazität 2-3 h Ladezeit erforderlich)

Abb. 5: Energiedichten AA-Zellen

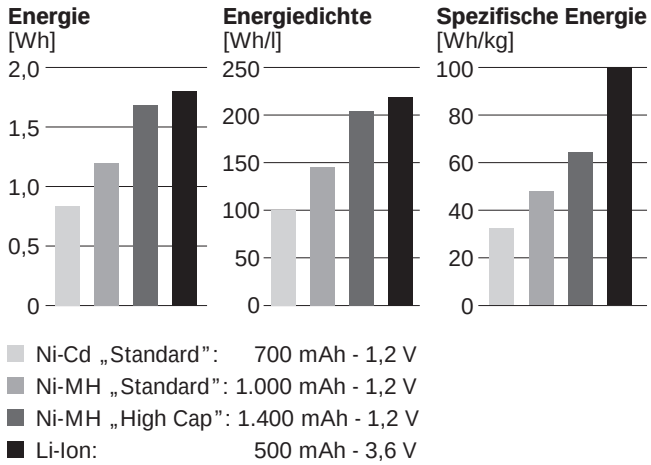


Abbildung 5 gibt den Energieinhalt sowie die volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten für die AA-Zelle in den verschiedenen Systemen und Ausführungen wieder. Besonders deutlich wird der gewichtsbezogene Vorteil des Lithium-Ionen-Systems.

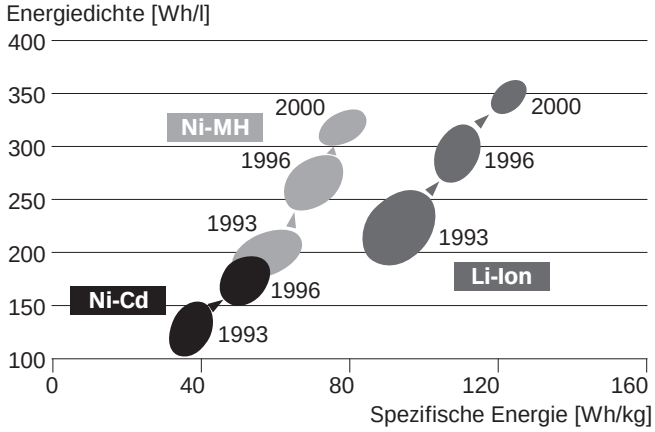
Abbildung 6 gibt die Entwicklung der Energiedichten für die drei wiederaufladbaren Systeme von 1993 über den gegenwärtigen Stand bis zum Jahr 2000 wieder. Die volumetrische Energiedichte ist gegen die gravimetrische Spezifische Energie aufgetragen.

1993 erreichte Ni-Cd bereits bis zu 150 Wh/l und 40 Wh/kg. Andererseits weisen auch einige (kleinere) Zellen weniger als 100 Wh/l und 30 Wh/kg auf, was mehr an einer schlechten Raumausnutzung, d.h. an einem ungünstigen Verhältnis von aktivem zu passivem Zellvolumen, als an eigentlicher Systemperformance liegt.

Gegenwärtig stoßen die besten Ni-Cd-Zellen in den Bereich von Ni-MH im Jahr 1993 vor. Zur Zeit liegt Ni-MH bei bis zu 280 Wh/l und 80 Wh/kg (4/3 A mit 3.500 mAh). Im Jahr 2000 soll Ni-MH sogar 300 Wh/l und 80 Wh/kg überschreiten.

Li-Ion erscheint in dieser Darstellung einerseits wesentlich weiter rechts andererseits aber nur leicht höher als Ni-MH. Dieses Bild veranschaulicht den herausragenden gewichtsbezogenen Energieinhalt von Lithium-Ionen-Zellen.

Abb. 6: Trend in Energiedichten



Dagegen können die besten Ni-MH-Zellen volumenbezogen in ihrer Energie konkurrieren. Li-Ion lag bereits 1993 über 80 Wh/kg und 200 Wh/l. Gegenwärtig werden über 100 Wh/kg und ungefähr 300 Wh/l realisiert. Die Vorschau für das Jahr 2000 prognostiziert über 120 Wh/kg und etwa 350 Wh/l.

8. Ausblick

Die ersten Lithium-Ionen-Zellen verwendeten als Kathodenmaterial Lithiumkobaltoxyd und in der Anode Koks (amorpher Kohlenstoff). Der Übergang zu Graphit, der eine höhere spezifische Kapazität als normaler Koks hat, bewirkt eine Kapazitätssteigerung – bei gleichem Zellvolumen bzw. bei gleicher Baugröße – um ca. 30 % (vgl. Kap. 5 und 6; mittlerweile sind allerdings auch amorphe Kohlenstoffe entwickelt worden, die in ihrer spezifischen Kapazität dem Graphit nahe kommen).

Eine weitere Option besteht in dem Gebrauch von MCMB- (Mesocarbon Microbeads) Kohlenstoffen. Es handelt sich um kugelförmige, isotrope Graphite (oder Kokse), die zwar einerseits eine etwas geringere Einlagerungskapazität aufweisen, aber andererseits aufgrund der geringeren inneren Oberfläche sich in Mißbrauchstests moderater verhalten.

Die Verwendung von Lithiummanganoxyd mit etwas niedrigerer spezifischer Kapazität als Lithiumkobaltoxyd als Kathodenmaterial hat eine ca. 10 %ige Kapazitätseinbuße zur Folge. Allerdings liegt die Nennspannung hier etwas höher, so daß in der Energieausbeute der Verlust ein wenig gedämpft wird.

Der große Anreiz hinsichtlich der Verwendung von Lithiummanganoxyd-Kathoden besteht in der wesentlich günstigeren Kostenperspektive gegenüber Lithiumkobaltoxyd. Kobalt ist als strategisches Element in seinen Ressourcen und seiner Verfügbarkeit beschränkt und damit ein teurer Ausgangsstoff. Das für Li-Ion-Zellen verwendete Manganoxyd basiert auf billigem Braunstein (Mangandioxyd) und muß nach speziellen chemischen Syntheseverfahren zu Lithiummanganoxyden $LiMn_2O_4$ des sogenannten Spinelltyps (AB_2O_4) umgesetzt werden. Dieses Lithiummanganoxyd vermag wie Lithiumkobaltoxyd – aber im Gegensatz zu dem in Primärzellen verwendeten Primärbraunstein – Lithium-Ionen reversibel in sein Metalloxyd-Wirtsgitter ein- und auszulagern und schafft damit erst die für wiederaufladbare Zellen wesentliche Voraussetzung.

Zur Zeit weisen diese Lithiummanganoxyde allerdings noch eine gegenüber den Kobaltverbindungen schlechtere Zyklenstabilität auf, dennoch denkt man durch besondere Optimierungsarbeiten an der Zellchemie dieser Probleme Herr werden zu können.

Als weiteres Kathodenmaterial kommt auch $LiNiO_2$ in Frage, das in vielen Kriterien eine mittlere Position einnimmt. In der Zyklenstabilität

ist es gegenwärtig noch besser als $LiMn_2O_4$ aber schlechter als $LiCoO_2$. Auch in den Kosten rangiert es zwischen den beiden anderen Verbindungen und wird zur Zeit als Kompromißalternative betrachtet.

In der Umweltrelevanz werden Manganoxyde günstiger gesehen als die Kobaltanaloga. Kobalt gilt wie Nickel als toxikologisch nicht unbedenklich, ganz zu schweigen von Cadmium, Quecksilber oder Blei, die in zahlreichen wiederaufladbaren und Primärbatterien enthalten sind.

Ein weiterer Entwicklungsschritt besteht in der Verwendung fester Polymerelektrolyte gegenüber konventionellen organischen Flüssigelektrolyten. Ihr Vorteil ergibt sich aus einer inhärenten Auslaufsicherheit, Fertigungsvorteilen (beispielsweise keine nachträgliche Elektrolytbetankung) und der Möglichkeit, beliebige Zellformen zu realisieren.

Das Li-Ion-System wird für eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen es auf höchste Energiedichten – gewichts- und volumenbezogen – ankommt, zukünftig als das System der Wahl gesehen. Hauptanwendungen dabei werden die Telekommunikation (Cellular-Mobiltelefone) und tragbare Computer (Laptops, Notebooks, Palmtops) sein.

Gegenüber Ni-Cd ist Li-Ion in den Energiedichten um den Faktor 2 - 3 besser, Ni-MH erreicht in der volumenbezogenen Energiedichte (ED in Wh/l) in dieser Baugöße mit neuen Hochkapazitätszellen die Werte von Li-Ion (Graphit-Technologie), in der gewichtsbezogenen spezifischen Energie (SE in Wh/kg) liegt Li-Ion um ca. 50 % höher. Folgender Vergleich zweier von den Abmessungen sehr ähnlicher Rundzellen, die gegenwärtig überwiegend in Notebook-Batterien Anwendung finden, möge dies illustrieren (D: Durchmesser, H: Höhe):

		Ni-MH	Li-Ion
D x H	[mm]	17 x 67	18 x 65
Volumen	[ml]	15,21	16,54
Gewicht	[g]	53	40
Kapazität	[mAh]	3.500	1.300
Spannung	[V]	1,2	3,6
Energie	[Wh]	4,2	4,68
ED	[Wh/l]	276	283
SE	[Wh/kg]	79	117

Li-Ion fällt dagegen in zwei Punkten besonders im Vergleich zu Ni-Cd zurück, in den Kosten und der Belastbarkeit.

Der relative Preisindex der drei Systeme Ni-Cd / Ni-MH / Li-Ion zueinander ist gegenwärtig ungefähr 1 / 2 / >4 (bezogen auf die gleiche Baugröße). Für Ni-MH werden kaum Perspektiven gesehen, die Kosten auf das Niveau von Ni-Cd zu senken, da die Wasserstoff speichernde Metallegierung in der Anode als teures Ausgangsmaterial verbleibt. Anders verhält es sich beim Lithium-Ionen-System. Eine deutliche Kostenoptimierung erscheint realisierbar, wenn es gelingt, in der Kathode die speziellen nach ausgereiften Syntheseverfahren hergestellten und zugleich zyklenstabilen Lithiummanganoxyde einzusetzen, wobei aber das Niveau von Ni-Cd kaum zu erreichen sein dürfte. Dennoch erscheint ein gewisser Preisaufschlag für das Premiumsystem in Anbetracht der exzellenten Energiedichten als gerechtfertigt.

Systembedingt – der organische Elektrolyt hat etwa eine um den Faktor 100 geringere Leitfähigkeit als die wässrig-alkalischen Elektrolyte des Ni-Cd- oder Ni-MH-Systems – wird aber die Belastbarkeit von Li-Ion deutlich gegenüber der von Ni-Cd zurückbleiben, besonders wenn man von Stündigkeitswerten (in CA) spricht. Da Ni-Cd auch in der Schnelladefähigkeit führend ist, bleibt es für Power Tools Anwendungen wie Akkuschrauber oder -bohrer erste Wahl.

Eine beim Li-Ion-System scheinbar niedrige Belastbarkeit bezogen auf die CA-Werte wird allerdings dadurch relativiert, daß entscheidend natürlich auch die Energiedichte ist, die hinter einer Entladung in einer gewissen Stündigkeit steckt. Aussagekräftigere Werte sind daher die Leistungsdichte (in W/l) oder die spezifische Leistung (in W/kg). In jedem Fall ist die Belastbarkeit des Lithium-Ionen-Systems für seine Hauptanwendungen wie Mobiltelefone und tragbare Computer ausreichend.

Ferner erscheint das Lithium-Ionen-System von allen Raumtemperatursystemen auch als große Traktionsbatterie für Elektro-Straßenfahrzeuge unter den Gesichtspunkten ausreichende Belastbarkeiten, die für zügiges Beschleunigen benötigt werden, hohe Energiedichten für akzeptable Reichweite und Kostenperspektive bei Verwendung von Lithiummanganoxyden am vielversprechendsten zu sein. Zur Zeit werden große Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen zur Realisierung einer solchen Batterie unternommen, da man in Zukunft einen beträchtlichen Markt für emissionsfreie Elektro-Straßenfahrzeuge als Fortbewegungsmittel im Individualverkehr in Innenstädten oder Ballungszentren erwartet.