

Werden Lithium-Ion Akkus sich im neuen Millennium behaupten?

Isidor Buchmann

Cadex Electronics Inc.

Isidor.buchmann@cadex.com

www.buchmann.ca

Edited May 2001

Nickel Cadmium (NiCd) war über viele Jahre hinweg der einzig verfügbare Akku für portable Geräte wie z.B. Handys, Laptops und Video Kameras. Um 1990 erschienen die Nickel Metallhydrid- (NiMH) und Lithium Ion-Akkus (Li-Ion), welche über ein wesentlich höheres Leistungsangebot verfügen. Beide Chemietypen kämpften gleichermaßen um Marktanteile mit den selben Argumenten, wie bessere Leistung und geringeren Abmessungen..

Wer wird als endgültiger Gewinner in diesem Millennium hervorgehen? Als Favorit hebt sich der Li-Ion Akku hervor. Er eignet sich besonders für leichte, kleine portable Geräte.

Die Li-Ion Zelle bedarf nur einer einfachen Wartung, welches ein grosser Vorteil gegenüber anderen Chemietypen ist. Der unerwünschte Memory-Effekt tritt nicht mehr ein und die vorgeschriebene zyklische Aufbereitung entfällt. Ergänzend zur hohen Kapazität ist die Selbstentladung des Li-Ion nur halb so gross im Vergleich zu NiCd und NiMH.

Ein Nachteil des Li-Ion Akkus ist erforderliche Schutzschaltkreis. Die Belastungsfähigkeit ist mittelmäßig und das Aufladen muß nach festgelegten Standards durchgeführt werden. Hinzu kommt, dass Li-Ion dem Alterungsprozess unterliegt, egal ob er benutzt wird oder nicht.

Rückblick

Die Pionierarbeit bei der Lithiumbatterie begann im Jahre 1912 durch *G. N. Lewis*. Jedoch dauerte es noch bis Anfang 1970, bis die ersten – nicht aufladbaren – Lithiumbatterien im Handel verfügbar waren. Anstrengungen zur Entwicklung wiederaufladbarer Batterien oder Akkus folgten in den Jahren nach 1980. Dies blieb allerdings aufgrund der Sicherheitsprobleme mit der latenten Explosionsgefahr erfolglos.

Lithium, das leichteste aller Metalle, hat das höchste elektrochemische Potential, und liefert somit die meiste Energie. Akkus, die das Lithiummetall als negative Elektrode (Anode) nutzen, sind in der Lage, eine hohe Spannung und eine grosse Kapazität zu liefern, was eine außergewöhnlich hohe Energiedichte ergibt..

Nach ausgiebigen Forschungsarbeiten mit Lithium-Akkus in den achtziger Jahren hat man herausgefunden, daß sich die Lithiumelektroden nach dem Zyklieren verändern, wodurch sich die Thermalstabilität verringert. Dadurch ist ein unkontrollierter Wärmearaufbau möglich. Geschieht dies, dann erreichen die Zelltemperaturen schnell den Schmelzpunkt des Lithiums, was zu einer heftigen Reaktion führt. Eine große Menge Lithium-Akkus, die nach Japan exportiert wurden, mußten im Jahre 1991 wieder eingezogen werden, nachdem einer dieser Akkus in einem Handy plötzlich heiße Gase abgab, und einem Anwender eine leichte Verbrennung zuführte.

Aufgrund der, dem Lithiummetall innewohnenden Instabilität, besonders beim Laden, verschob sich der Schwerpunkt in der Forschung zu nicht-metallischen Lithium-Akkus unter Verwendung von *Lithium-Ionen*. Obgleich die Energiedichte geringfügiger ist als beim Lithiummetall, ist die Li-Ion sicherer, vorausgesetzt

dass bestimmte Vorsichtsmaßnahmen beim Aufladen und Entladen getroffen werden. Im Jahre 1991 brachte *Sony* die ersten Li-Ion-Akku in den Handel. Andere Hersteller folgten bald darauf. Heute ist der Li-Ion Akku der Typ mit der größten Zuwachsrate

Li-Ion Versionen

Es gibt eine ganze Reihe verschiedenster Li-Ion Akkus, die im Laufe der Zeit herausgebracht wurden. Sonys Originalversion nutzte Coke als negative Elektrode. Seit 1997 wechselten die meisten der Li-Ion Hersteller, einschließlich Sony, zu Graphit Diese Elektrode liefert eine flachere Spannungskurve als Coke und zeigt einen scharfen Abknick, gefolgt von rapidem Spannungsfall, bevor die Entladung ganz abbricht (siehe Abbildung 1). Dadurch kann die nutzbare Energie eines Graphitsystems durch Entladen bis zu 3 Volt wiedergewonnen werden, während die ursprünglich von Sony entwickelte Coke-Version bis auf 2.5 Volt herunter entladen werden mußte, damit die gleiche Leistung erzielt werden konnte.

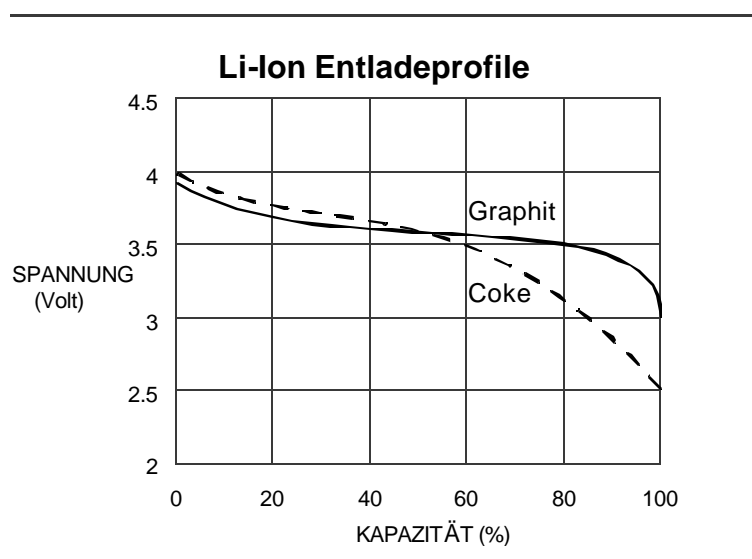


Abbildung 1: Entladecharakteristiken der Li-Ion mit Coke- und Graphitelektrode

Für die positive Elektrode entstanden zwei deutlich voneinander geprägte Chemiekomponenten. Es sind dies Kobalt und Mangan, letzteres auch als Spinell bekannt. Obwohl das Kobalt seit längerem angewandt wurde, ist doch Spinell in sich sicherer und wesentlich toleranter bei unsachgemäßem Handeln. Schutzschaltkreise lassen sich einfacher gestalten oder können ganz entfallen. Kleine prismatische Spinellpacks für mobile Telefone können so z.B. nur über eine Thermalsicherung und einen Temperatursensor verfügen um der Sicherheit zu entsprechen. Hinzu kommt, daß die Grundmaterialkosten von Mangan geringer sind als von Kobalt.

Nachteilig ist lediglich die etwas geringere Energiedichte von Spinell, der Leistungsverlust bei Temperaturen über 40°C, und der schnellere Alterungsverfall als bei Kobalt. Abbildung 2 vergleicht die Vor- und Nachteile dieser beiden unterschiedlichen Chemiekomponenten.

	Kobalt	Mangan (Spinell)
Energiedichte (Wh/kg)	140 ¹	120 ¹
Sicherheit	Beim Überladen gibt die Kobaltelektrode zusätzlich Lithium ab, daß sich in Lithiummetall umwandeln kann, wodurch ein mögliches Sicherheitsrisiko entstehen kann, falls kein Sicherungsschaltkreis besteht.	Beim Überladen verliert die Manganelektrode ihr Lithium, wodurch die Zelle lediglich erwärmt wird. Schutzschaltkreise können bei kleinen 1 und 2 Zellpacks entfallen.
Temperatur	Breiter Temperaturbereich	Leistungsverlust ab +40 °C
Alterung	Kurzzeitige Lagerung ist möglich. Impedanz erhöht sich mit dem Alter. Neuere Versionen bieten verlängerte Speicherfähigkeit.	Etwas weniger als bei Kobalt. Impedanz verändert sich nur gering während der Gesamtlebensdauer der Zelle. Aufgrund laufender technischer Verbesserungen läßt sich die Speicherzeit nur schwer bestimmen.
Lebenserwartung	300 Zyklen, 50% Kapazität nach 500 Zyklen	Kann kürzer als bei Kobalt sein.
Kosten	Rohmaterialkosten sind relativ hoch; Schutzschaltkreis verursacht zusätzliche Kosten.	Rohmaterial 30% billiger als bei Kobalt. Kostenvorteil durch reduzierte Schaltkreise.

Abbildung 2: Vergleich von Kobalt und Mangan als positive Elektroden.

¹ Basierend auf der gegenwärtigen 18650 Zellgeneration. Die Energiedichte ist bei prismatischen Zellen allgemein niedriger.

Chemikalien und Additive tragen ausgleichend dazu bei, die kritische Balance zwischen hoher Energiedichte, langer Lagerungszeit, verlängerter Zyklenlebensdauer und Sicherheitserfordernissen zu erreichen. Die hohe Energiedichte kann relativ leicht erreicht werden. Ein Hinzufügen von z.B. mehr Nickel anstatt von Kobalt steigert die Kapazität und senkt gleichzeitig die Herstellkosten, wobei jedoch die Zellen instabiler werden. Während ein neu in den Markt drängender Hersteller sich auf Zellen mit hoher Energiedichte konzentrieren mag, um schnell Marktanteile zu gewinnen, müssen in solch einem Fall Abstriche bei der Sicherheit, Lebensdauer, und bei der Lagerfähigkeit gemacht werden. Bekannte Hersteller wie Sony, Sanyo, Panasonic und NEC Moli legen einen besonders hohen Wert auf die Sicherheit ihrer Produkte.

Obgleich die Li-Ion Zellen gewissen Umweltschutzbestimmungen unterliegen, sind sie bei der Entsorgung weniger umweltgefährdend als z.B. auf Blei oder Kadmium basierende Akkus. Unter der Li-Ion Akku-Familie ist die Spinell am umweltfreundlichsten.

Laden des Li-Ion Akkus

Der Li-Ion Charger ist spannungsbegrenzend. In dieser Hinsicht ist der Li-Ion Lader ähnlich wie derjenige für Bleiakkus. Die Hauptunterschiede des Li-Ion Chargers liegen in der hohen Spannung pro Zelle, eng umrissener Spannungstoleranz, und dem Fehlen von Dauerlademöglichkeiten nach Erreichen der vollen Ladung.

Während der Bleiakku-Lader eine gewisse Flexibilität bei der oberen Spannungsbegrenzung erlaubt, verlangen die Hersteller von Li-Ion Zellen eine genaue Spannungseinstellung. Bei den zuerst auf den Markt gebrachten Graphitsystemen betrug die Spannungsgrenze 4.10 Volt pro Zelle. Obwohl eine Spannung über 4.10 Volts die Energiedichte steigern würde, war die Zelle wegen der Oxidation viel weniger lange haltbar. Dieser Effekt konnte inzwischen durch die Verwendung chemischer Additive weitgehend aufgehoben werden und die meisten neuen Li-Ion Zellen sind heute auf 4.20V eingestellt. Die enge gefaßte Toleranzspanne bei allen Li-Ion Akkus beträgt dennoch nur +/- 0.05 Volt pro Zelle.

Bei einem Ladestrom von 1C beträgt die Ladedzeit von Li-Ion Akkus ungefähr 3 Stunden. Während des Ladevorganges bleibt der Akku kühl. Er ist vollgeladen wenn die Spannung den oberen Grenzwert erreicht und der Strom sich auf zirka 3% der Nominalwerte bzw. auf 0.03C verringert.

Ein erhöhter Ladestrom verkürzt die Aufladezeit nicht sonderlich. Obwohl die Spannungsspitze mittels höherem Strom schneller erreicht wird, dauert es länger für den ‚Topping Charge‘. Abbildung 3 zeigt die Spannung und den Stromverlauf eines typischen Ladegerätes auf, während die Li-Ion Zelle das erste und zweite Aufladestadium durchläuft.

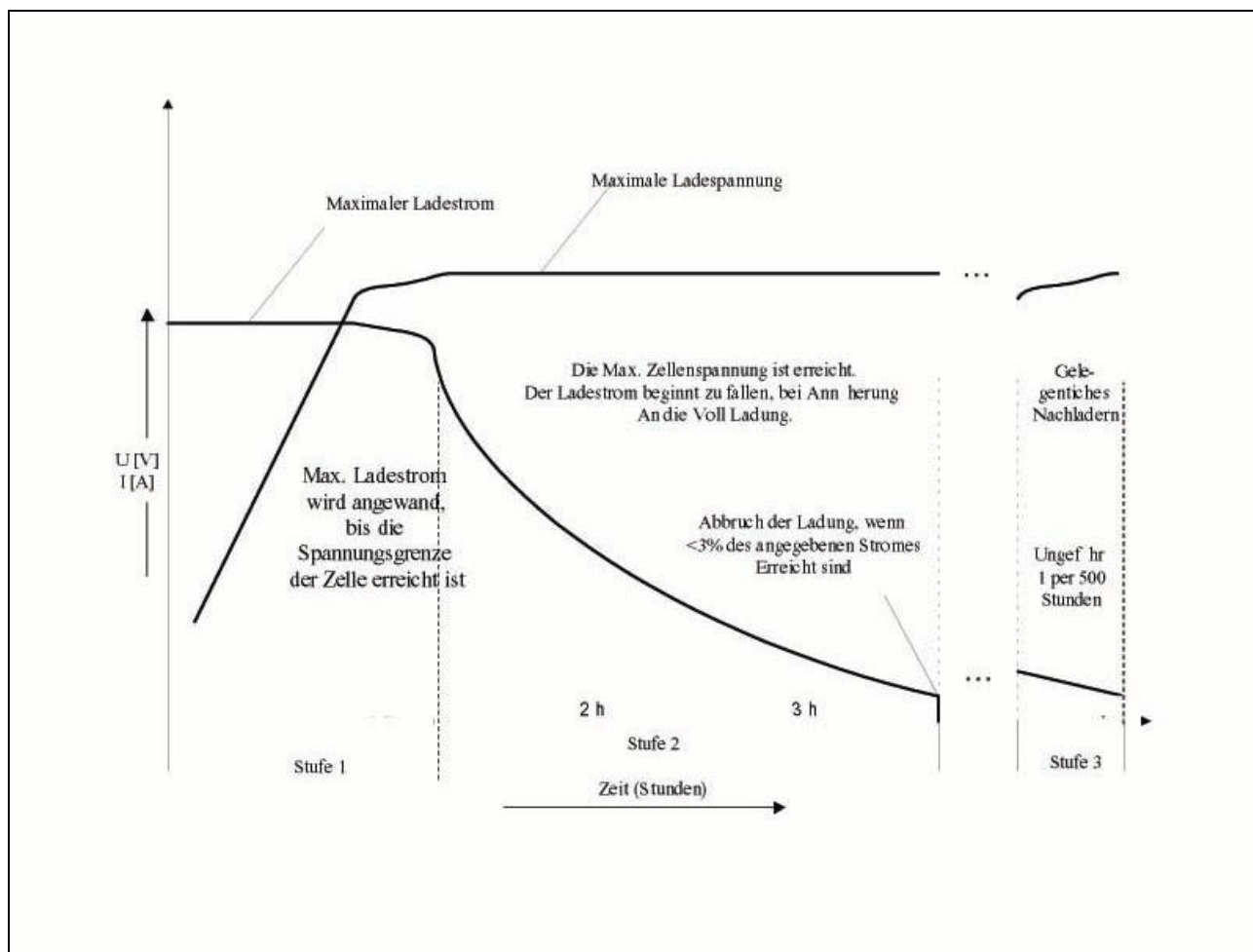


Abbildung 3: Ladeabschnitte eines Li-Ion Akkus

Wird der Anspruch erhoben, daß die Schnellladung eines Li-Ion-Akkus innerhalb einer Stunde abgeschlossen sein soll, geht dies gewöhnlich zu Lasten der Aufladung. Ein derartiges Ladegerät übergeht einfach die Stufe 2 und schaltet direkt in die ‚Fertig‘ Stufe, sobald die Spannung am Ende der ersten Stufe

erreicht ist. Der Aufladebereich beträgt an dieser Stufe ungefähr 70%. Die ‚Topping Charge‘ dauert typischerweise doppelt so lange wie die Anfangsladung in Stufe 1.

Eine Dauerladung kann nicht angewandt werden, da die Li-Ion keine Überladung verträgt. Eine Dauerladung kann dazu führen, dass sich Lithiummetalle auf den Elektroden ablagern, eine Kondition, die zur Instabilität führt. Statt dessen erfolgt eine kurze Spitzenladung, um den geringen Stromverlusten, die durch die Selbstentladung und den Bedarf des Schutzschaltkreises auftreten, auszugleichen.

Eine Nachladung sollte alle 500 Stunden oder nach 20 Tage erfolgen. Typischerweise erfolgt die Nachladung automatisch durch den Charger, sobald die Spannung unter 4.05 Volt/Zelle abgesunken ist.

Schutzschaltkreis

Handelsübliche Li-Ion Akkus enthalten oft ‚redundant‘ Schutzvorrichtungen, um die Sicherheit unter allen erdenklichen Umständen zu gewährleisten. Die Ladung wird unterbrochen, falls die Spannung in einer Zelle 4.30 Volt übersteigt. Geht die Zelltemperatur über den Grenzwert von 90°C, wird sofort eine andere Sicherung ausgeöst. Ein Überdruckschutzschalter unterbricht den Ladestrom permanent, falls ein bestimmter Zellendruck überschritten wird; und ein interner Spannungskontrollschaltkreis löst die Verbindung zum Akku bei zu niedriger und zu hoher Spannung. Ausnahmen von diesen Schutzvorkehrungen werden bei prismatischen oder zylindrischen Spinellpacks mit nur einer oder zwei Zellen gemacht.

Der Li-Ion Akku wird typisch zu 3 Volt pro Zelle entladen. Die geringste erlaubte ‚Niederspannung‘ ist 2.5 Volt/Zelle. Bei längerer Lagerung ist jedoch eine Entladung unterhalb dieser Spannungsgrenze möglich. Manche Hersteller empfehlen eine kurze ‚trickle‘ Ladung‘ um den Akku langsam wieder auf den ‚akzeptablen‘ Spannungswert zu bringen. Nicht alle Ladegeräte sind geeignet um Akkus, die unter 2.5 Volt/Zelle herabgesunken sind, wieder zu laden.

Manche Li-ion Akkus besitzen eine Schaltung, welche die Verbindung endgültig unterbricht, falls die Zellspannung unter 1.5 Volt absinkt. Diese Vorkehrung wird getroffen, um das Nachladen eines Akkus im falschen Spannungsbereich zu verhindern. Eine Tiefenentladung führt zum sogenannten Verkupferungseffekt, welcher einen Zellen-Kurzschluß auslösen kann.

Die meisten Hersteller liefern die Li-Ion Zellen nicht einzeln aus, sondern nur als Akkupack komplett mit einem Schutzschaltkreis. Diese Vorsichtsmaßnahme ist begrifflich, wenn man die bestehende Explosions- und Feuergefahr bedenkt, falls der Akku außerhalb der Sicherheitsgrenzen geladen oder entladen wird.

Besondere Vorsicht ist geboten, wenn durch statische Elektrizität oder durch ein fehlerhaftes Ladegerät der Schutzschaltkreis des Akkus zerstört wurde. Derartige Beschädigungen veranlassen den integrierten Sicherungshauptschalter durch Kurzschluss in die aktivierte „ON Position“ zu bringen, ohne daß der Anwender sich dessen bewußt wird. Ein Akku mit fehlerhaftem Schutzschaltkreis scheint dann normal zu funktionieren, ist jedoch nicht imstande die Sicherheit zu gewähren. Falls dieser Akku mit einem schlechten Ladegerät überladen wird, kann der Akku überhitzen, sich verformen und schließlich mit einer Stichflamme explodieren. Ein solcher Akku ist ebenfalls feuergefährlich, wenn die Kontakte unwissend kurzgeschlossen werden.

Analysen für Lithium Ion Akkus

In der Vergangenheit wurden die Akku-Analysen dazu benutzt, um Akkus, die unter dem „Memory Effekt“ litten, wieder aufzubereiten. Mit dem heute überwiegenden Gebrauch von nickelfreien Akkus ist Memory ein untergeordnetes Problem und die Aufgabe des Analysers schiebt sich zur Akku-Qualitätskontrolle, Schnelltesten und Verifikation der Akkukapazität.

Man sollte gemeinhin davon ausgehen, daß neue Akkus fehlerfrei arbeiten. Dennoch stellten viele Anwender fest, daß Akkus frisch aus der Schrumpfverpackung, nicht immer den Kapazitätsspezifikationen der Hersteller entsprechen. Mittels eines entsprechenden Akku-Analysierers lassen sich alle neu erworbenen Akkus als Teil der Qualitätskontrolle genau prüfen. Darüber hinaus können so Garantiereklamationen substantiell festgehalten werden, falls das Speichervermögen während der Garantiezeit unterhalb der vom Hersteller spezifizierten Grenze abfällt.

Die typische Lebensdauer eines Li-Ion liegt zwischen 300-500 Entlade- und Ladezyklen oder bei zwei Jahren. Der Verlust an Akkukapazität erfolgt anfänglich oft ohne Wissen des Anwenders. Obwohl voll aufgeladen, regressiert der Akku zu einem Punkt, wo er möglicherweise weniger als die Hälfte seines ursprünglichen Speichervermögens halten kann. Die Funktion des Akku-Analysers liegt hauptsächlich darin, die Schwachen rechtzeitig auszusondern.

Ein Akku-Analyser kann auch dazu verwendet werden, um die Ursache von zu kurzen Betriebszeiten zu ermitteln. In einigen Fällen wird der Akku nie voll geladen, oder ein tragbares Gerät zieht mehr Strom als erwartet. Viele der heutigen Akku-Analysen können die Entladung puls-genau simulieren und die Betriebszeit von digitalen Geräten nachvollziehen.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von modernen Akku-Analysen ist die Fähigkeit den Innenwiderstand abzulesen. Als Teil der natürlichen Alterung steigt der Innenwiderstand der Li-Ion und anderer Akkus allmählich durch fortschreitende Zelloxidation. Je höher der Widerstand, desto schlechter ist der Zustand des Akkus.

Cadex hat ein eigenständiges pulsierendes Verfahren entwickelt, um den Innenwiderstand der Akkus zu messen. Bekannt als *OhmTest*, wird der Wert in Milliohm ($m\Omega$) innerhalb von zehn Sekunden ermittelt, ohne daß der Akku entladen wird. Als ein Bestandteil der C7000 Akku-Analysen Serie läßt sich mittels des *OhmTestes* eine große Anzahl Akkus innerhalb Minuten durchprüfen. Diese Technik ist bei Unternehmen besonders nützlich, die Mengen von Akkus auf ihre Leistungswerte hin überprüfen müssen, bevor sie freigegeben werden.



***Abbildung 4: Cadex 7400
Akku-Analyser mißt den
Innenwiderstand.***

*Die $m\Omega$ -Werte lassen sich als
Bestandteil des Akku-
Schnelltestes ablesen oder in
das Programm zum
Rekonditionieren eingliedern.*

Es soll jedoch vermerkt werden, daß der *OhmTest* nicht endgültige Schlüsse über den Ladezustand oder den Gesundheitszustand der Zelle zuläßt. Die Werte können weit auseinander liegen und hängen von vielen Umständen ab, wie z.B. der Akku-Chemie, der Zellgröße (mAh), Art der Zelle, Anzahl der in Serie verbundenen Zellen, Schutzschaltkreisen, Verdrahtung und Material der Kontakte. Der Ladezustand zur Zeit der Ablesung spielt ebenfalls eine Rolle. Ein Akku muß mindestens 50% geladen sein, um aussagefähige Resultate zu gewinnen. Eine feste Verbindung ist unerläßlich, da ein schlecht verbundener Kontakt ein höherer Widerstand hat. Krokodilklemmen und lange Verbindungen sind nicht geeignet.

Um den *OhmTest* zur Akkubewertung nutzbringend und aussagekräftig anzuwenden, ist es wichtig, die Werte eines guten Akkus als Bezugsgröße heranzuziehen. Weil jedoch jeder Akkutyp anders ist, sind Referenzwerte für jedes Modell nötig.

Zusammenfassung

Der Li-Ion erhält gute Bewertungen in der Kapazität und Zuverlässigkeit. Die Liefermängel sind behoben und die Preise gefallen. Aus diesen Gründen werden in Zukunft immer mehr portable Geräte mit Li-Ion Akkus ausgerüstet sein.

Der Li-Ion hat sich einen starken Marktanteil bei tragbaren Geräten erobert, welche einen geringen Formfaktor verlangen. Das erfolgreichste und beliebteste Einsatzgebiet ist bei Handys und Notebook Computern.

Wegen der schnellen Alterung ist der Li-Ion besser für Anwendungsbereiche mit hektischen Bedienungserfordernissen geeignet. Bei höheren Stromanforderungen und Anwendungen mit regelmäßigen vollständigen Entladungen schneidet der Li-Ion dagegen schlechter ab. Typische Anwendungsbereiche, in denen der Li-Ion weniger geeignet ist, sind elektrische Werkzeuge (Powertools), Defibrillatoren und Funkgeräte.

Ein weiterer Bereich, in dem die Li-Ion nicht überzeugend ist, sind Gebiete mit nur gelegentlichem Energiebedarf. Wird zum Beispiel ein Laptop Computer hauptsächlich am Stromnetz betrieben, altert der Li-Ion dennoch genau so schnell, und der Akku wird nicht wirtschaftlich genutzt. Für solche Anwender könnten andere Akkuchemien wirtschaftlicher sein. Hohe Temperaturen in einigen Laptops können ebenfalls zum vorzeitigen Versagen des Li-Ion führen. Feldtests haben jedoch ergeben, daß Li-Ionen Akkus im Bezug auf Wärmeempfindlichkeit sich besser verhalten als NiMH Akkus.

Die Lithium-Polymer-Akkus stehen noch vor etlichen Hindernissen, die überwunden werden müssen bis die Leistungen des Li-Ion-Akkus erreicht oder gar überholt sind. Ein Nachteil der Lithium-Polymer ist das ungünstige Verhältnis zwischen speicherbarer Energie und Preis. Aus diesem Grund wird dieser Akku heute nur für sehr kleine tragbare Geräte, wie Handys gebraucht.

Der Lithium-Polymer verfügt über eine kleinere Energiedichte als der Li-Ion Akku, hat der aber ein geringeres Gewicht und eine dünne Bauform. Bis jetzt wurde noch kein Standard-Formfaktor für den Li-Polymer festgelegt, da er sich nahezu in jeder beliebigen Form und Größe herstellen läßt. In der Zukunft können diese Akkus möglicherweise die Verschaltung eines Gerätes bilden.

Dieser Artikel ist ein Auszug aus **Batteries in a Portable World** — A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers (second edition) {Ein Handbuch über wiederaufladbare Batterien für Nicht-Ingenieure}. In diesem Buch wertet Herr Buchmann den Akku im täglichen Gebrauch und erklärt seine Stärken und Schwächen. Das dreihundertseitige Buch ist erhältlich bei Cadex Electronics Inc. über book@cadex.com, tel. +1 604 231-7777 oder in den meisten Buchhandlungen. Um mehr Details über das Buch zu erhalten, besuchen sie die Website www.buchmann.ca.

Zum Autor

Isidor Buchmann ist Gründer und Geschäftsleiter CEO von Cadex Electronics Inc. in Richmond (Vancouver) BC, Kanada. Herr Buchmann kommt aus der Radio Kommunikation und hat das Verhalten von Akkumulatoren in allen täglichen Anwendungsbereichen über zwei Jahrzehnte studiert. Als Autor vieler Artikel, Schriften und Bücher mit Themen über die Akkuwartungstechnologie ist Herr Buchmann ein weithin als Fachberater bekannter Vortragsredner, der technische Schriften und Präsentationen auf Seminaren und Konferenzen rund um die Welt durchführt.

Die Firma

Cadex Electronics Inc. ist einer der führenden Anbieter in Design und Herstellung von hochwertigen Akkuanalysierern und Ladegeräten. Die preisgekrönten Erzeugnisse werden eingesetzt, um die Lebensdauer von Akkus im Einsatz bei der drahtlosen Kommunikation, bei Notdiensten, der Biomedizin, mobilen Computern, Rundfunk, Luftfahrttechnik, und auf dem Sektor der Wehrtechnik und Weltraum zu verlängern und zu warten. Cadex Produkte werden in über 100 Länder verkauft.

Dank

Der Dank des Verfassers gebührt besonders Herrn Ulrich Von-Sacken, Ph.D., Mr. Mark Reid und Mr. Paul Craig von Moli Energy Ltd. für ihre Kommentare und Vorschläge.