

Sicherheitskonzepte für Lithium-Ion-Batterien



Stromspender für Hybrid- und Elektrofahrzeuge attraktiv – Innovative Schutzmaßnahmen als Forschungsziel

Leistungsfähige wieder aufladbare Batterien sind eine der wichtigsten Komponenten der Elektroauto- und Hybridfahrzeugtechnologie und stellen hier den wohl am schwierigsten zu beherrschenden Systembestandteil dar. Speziell die in der Branche geforderten Auflagen an Leistungsfähigkeit und Sicherheit der Batteriesysteme gehören zu den Herausforderungen bei der Entwicklung von Akkumulatorentechnologien.

■ Jens Tübke



Batterien: Leistungsfähig und wieder aufladbar müssen sie für zukünftige Anwendungen sein.

Die Senkung des Kraftstoffverbrauchs und die damit verbundene Reduzierung des CO₂-Ausstoßes stellt in den kommenden Jahren eine der zentralen Herausforderungen für die Fahrzeugindustrie dar. Als eine wirksame Technik ist heute der Elektro- und Hybridantrieb bei allen Herstellern unumstritten. Ein weiteres Einsatzgebiet von Lithium-Ion-Batterien im Kilowattstunden-Bereich stellt die Speicherung erneuerbarer Energie dar. Aufgrund der Zunahme der fluktuierenden Einspei-

sung regenerativer elektrischer Energie werden Batterien benötigt, die verlustarm und kosteneffizient im Kilowatt-Bereich speichern. In diesen beiden Anwendungsgebieten ist auf dem Batteriemarkt in den nächsten Jahren die höchste Wertschöpfung zu erwarten.

Mehr Leistung für Elektrofahrzeuge

Die heute schon in Hybridfahrzeugen eingesetzten Nickel-Metallhydrid-Batterien dürften mittelfristig aus technischer

Sicht, aber auch aus Kostengründen den Anforderungen an leistungsfähigere Systeme (höhere Kapazität, höhere spezifische Energie und Leistung) kaum gerecht werden. Mit Lithium-Ion-Zellen lassen sich die technischen Anforderungen an Speicherkomponenten für Elektro- und Hybridfahrzeuge (Kapazität, Leistung, Lebensdauer) erheblich besser erfüllen.

Die Entwicklung der Lithium-Ion-Technologie wurde in den letzten Jahren mit dem vorrangigen Ziel der Erhöhung der Energiedichte vorangetrieben. Das >

AUTOR

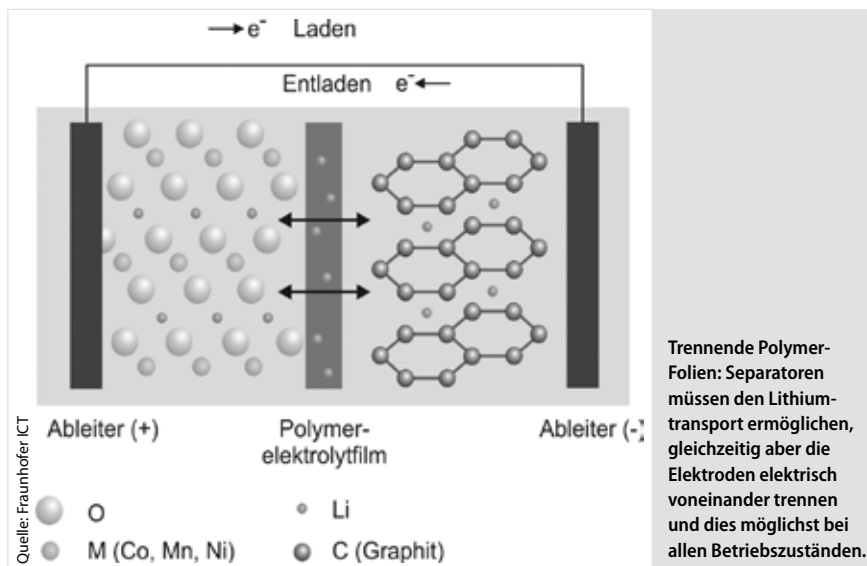
Dr. rer. nat. Jens Tübke
Abteilungsleiter Angewandte Elektrochemie
am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie in Pfinztal

T +49/721/4640-343
F +49/721/4640-800343
jens.tuebke@ict.fraunhofer.de

BATTERIE-TESTS

Sicherheitsnormen und Prüfvorschriften

Um die Sicherheit von Batterien ausreichend beschreiben und prüfen zu können, sind eine Reihe von Normen und Prüfvorschriften entwickelt worden. Dazu gehören das „FreedomCar – Elektrische Energiespeichersysteme Abuse Test Manual für Elektrofahrzeuge und Hybridfahrzeuge“, die VDA-Testspezifikationen für Lithium-Ion-Batterien für Hybrid-Elektrofahrzeuge, Tests nach den „UN Regulations on Transport of Dangerous Goods ADR 2003“, IATA DGR 2003 und der IMDG Code 2002 sowie der UL 1642 (Standard for Safety for Lithium-Batteries). Die Tabelle auf der nächsten Seite unten zeigt eine Übersicht über die für die Prüfung nach VDA durchzuführenden elektrischen, mechanischen und thermischen Tests.



ermöglichte immer höhere Kapazitäten auf kleinerem Bauraum. Lithium-Ionen-Batterien verfügen im Gegensatz zu wässrigen Akkusystemen (Blei-Säure, Nickel-Metallhydrid) aber über keine auf der Batteriechemie beruhende Überlade- beziehungsweise Überentlademechanismen. Thermische, mechanische und elektrische Belastungen sind daher nur innerhalb bestimmter Grenzen zulässig. Beim Überschreiten dieser Grenzen kann es zu Gas- und Wärmeentwicklung kommen. In der Folge würden die Batteriegehäuse platzen und die Inhaltsstoffe abbrennen. Die Sicherheit der Batterien muss deshalb über externe Mechanismen erreicht und sichergestellt werden.

Lithium-Ionen als „Gäste“ im Wirtsgitter

Die Entwicklung wieder aufladbarer Lithium-Batterien wurde nach ersten Arbeiten von G. N. Lewis (1912) erst Ende der 1970er Jahre mit der Entdeckung möglich, dass eine Reihe von Oxiden bei nur geringen Volumenänderungen Lithium-Ionen in ihre Gitterstruktur einlagern, ohne dass eine echte chemische Bindung ausgebildet wird. Die Lithium-Ionen können als „Gäste“ im Wirtsgitter ein- und ausgelagert werden. Dabei setzt man vorrangig lithiumhaltige Metalloxide wie LiMO_2 ein.

Das „M“ steht dabei für Metalle wie Kobalt, Nickel, Mangan und Aluminium als Interkalationsverbindungen, beispielsweise LiMn_2O_4 und Li_xCoO_2 .

Erste Lithium-Batterien beruhten auf der Verwendung von Lithium als Anodenmaterial. Das Auflösen und wieder Abscheiden metallischen Lithiums beim Laden und Entladen dieser Batterien erfolgt aber nicht reversibel, was die Zyklenzahl begrenzt. Das weitaus größere Problem besteht zusätzlich in der sehr hohen Reaktivität von metallischem Lithium gegenüber anderen Batterie-Materialien. Mit dem Einsatz von Graphiten als Interkalationsverbindungen auf der Anodenseite konnte Lithium als Elektrodenmaterial vollständig ersetzt und die Betriebssicherheit dieser Batterien deutlich verbessert werden.

Die Lade- und Entladereaktion einer solchen Zelle besteht lediglich in einem Transfer von Lithium-Ionen zwischen zwei Interkalationselektroden unterschiedlichen Potentials. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden unterschiedlichen Materialien ist dabei die Klemmspannung der Zelle. Die Lithium-Ionen dienen nur dem Ladungsausgleich innerhalb der Elektroden, so dass sich zu keiner Zeit metallisches Lithium in der Zelle befindet. Aus diesem Grunde werden solche Batterien auch als „Swing-Batterien“ oder „Li-

thium-Ion“ bezeichnet. Die Zellspannung liegt – abhängig von den verwendeten Materialien für die Elektroden – zwischen 2,5 und 4,2 V.

Lithium-Ionen-Batterien werden seit einigen Jahren kommerziell in kleinen portablen Geräten, wie Mobiltelefonen, PDAs, Notebooks, Camcordern und ähnlichen elektronischen Geräten als Energiespeicher verwendet. Aufgrund der kurzen Innovationszyklen dieser Geräte spielt die Lebensdauer und das Alterungsverhalten der Lithium-Ionen-Batterien eine untergeordnete Rolle. Mit zunehmender Verwendung dieses Batterie-Typs in Applikationen, die für eine deutlich längere Lebensdauer (beispielsweise Hybrid- und Elektrofahrzeuge, Speichersysteme für erneuerbare Energien) ausgelegt sind, gewinnt diese Thematik immer mehr an Bedeutung.

Speziell für die Anwendung in Hybrid- und Elektrofahrzeugen hat das United States Advanced Battery Council (USABC) für 42 V-Lithium-Ionen-Batterien eine Kalenderlebensdauer von 15 Jahren für Hybridfahrzeuge und von zehn Jahren für Elektrofahrzeuge gefordert. In Kraftfahrzeugen ist auch das elektrische Anforderungsprofil an das Batteriesystem ungleich höher als in Geräten der mobilen Unterhaltungselektronik. Die Beherrschung einer um Größenordnungen höheren Kapazitätsklasse unter extremen Umgebungseinflüssen erfordert eine deutlich verbesserte Sicherheit auf der Ebene der Batteriechemie und des Batteriesystems.

Wichtigstes Sicherheitselement ist die Batteriezelle

Die Auslegung einer Batterie mit verbesserter Sicherheit muss auf drei Ebenen erfolgen:

1. Auswahl einer geeigneten Batteriechemie (Anoden- und Kathodenmaterial, Separator und Elektrolyt),
2. Auslegung eines Zellengehäuses mit Schutzvorrichtungen,
3. Verschaltung mehrerer Zellen zu einer Batterie mit Batteriemangement zur Einhaltung der elektrischen und thermischen Betriebsparameter.

Das wichtigste Sicherheitselement stellt allerdings die Einzelzelle mit ihren Sicherheitsmerkmalen dar. Wenn alle „äußeren“ Sicherheitsfeatures versagen, entscheiden allein die Chemie und der Aufbau der Einzelzellen über das weitere

TESTS NACH VDA-TESTSPEZIFIKATIONEN FÜR LITHIUM-ION-BATTERIEN VON HYBRID-ELEKTROFAHRZEUGEN

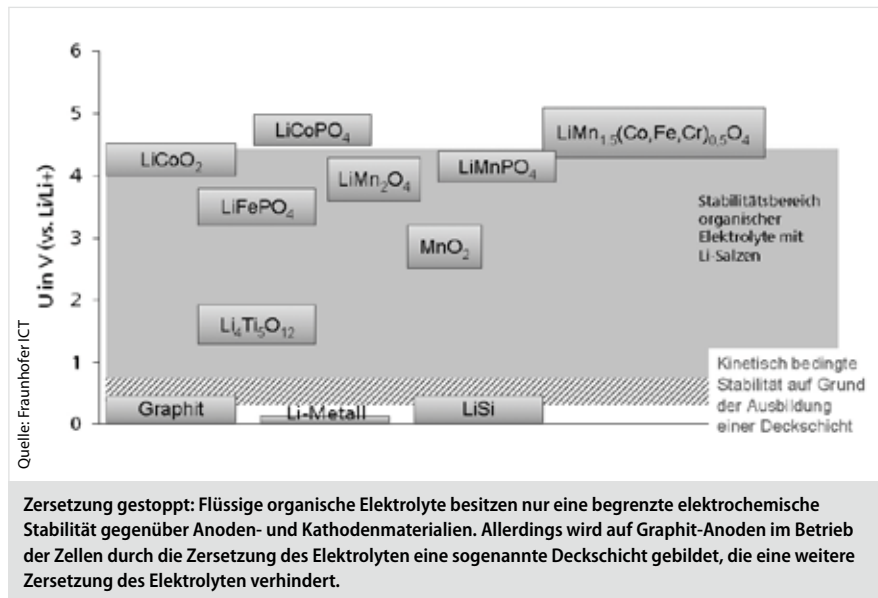
Mechanisch	Thermisch	Elektrisch
Kontrollierter Crash	Thermische Stabilität	Überladung und Überspannung
Penetration	Simuliertes Brennstoff-Feuer	Kurzschluss
Falltests	Temperierte Lagertests	Überentladung / Spannungsumkehr
Immersion	Schnelle zyklische Roll-over-Simulation	Mechanischer Schock

Schicksal des Batteriepacks. Eigensichere Zellen (kurzschlussfest, nicht brennbar, nicht explosiv, kein „thermal runaway“) lassen sich nur mit neuen Materialien erreichen, die heute aber in der Regel noch geringere Energie- und Leistungsdichten aufweisen. Hier ist noch intensiver Forschungs- und Entwicklungsbedarf erkennbar.

Die Auswahl des richtigen Kathodenmaterials hat dabei einen entscheidenden Einfluss nicht nur auf die elektrische Performance der Lithium-Ion-Zellen sondern auch auf die Sicherheit im Betrieb. Ursache dafür sind die unterschiedlichen Stabilitäten der verwendeten Wirtsgitter. Bei geladenen Zellen (Lithium ist in der Anode eingelagert) befindet sich weniger Lithium in den Kathodenmaterialien und die Metalloxid-Gitter verändern sich durch migrierende Atome beziehungsweise Veränderung von Gitterabständen. Bei einigen Metalloxid-Gittern kann dies bei höheren Temperaturen bis zur explosionsartigen Freisetzung des Sauerstoffs führen. Die Freisetzung von Sauerstoff und Veränderung der Einlagerungs-Gitter ist ein exothermer Prozess, der auch als „thermal runaway“ bezeichnet wird. Überschreitet eine Zelle einen Temperaturbereich von 200 °C, kann – abhängig vom verwendeten Kathodenmaterial – dieser Prozess ablaufen und zu einer Zerstörung der Zellen (Platzen, Brand) führen. Aus diesem Grund erscheint der Einsatz von beispielsweise LiFePO_4 sinnvoll, das diese exotherme Reaktion bei erhöhten Temperaturen nicht zeigt.

„Shut-down“-Separatoren verhindern Brände

Als Separatoren werden poröse Polymerfolien eingesetzt, in die der Elektrolyt „eingequollen“ ist, der den Ladungstransport (Li-Ionen) zwischen den Elektroden ermöglicht. Gleichzeitig müssen Separatoren die Elektroden elektrisch voneinander trennen und dies möglichst bei allen Betriebszuständen. So werden zum Teil so genannte „Shut-down“-Separatoren eingesetzt, die bei etwa 130 °C durch partielles Aufschmelzen ihre Porosität verlieren und somit keinen Ladungsausgleich zwischen den Elektroden mehr zulassen. Damit liefert eine solche Zelle keinen Strom und kann sich zum Beispiel im Falle eines Kurzschlusses nicht weiter aufheizen. Ein weiteres Sicherheitsfeature bei Separatoren können keramische Partikel darstellen, die auch bei deutlich höheren Tem-



peraturen eine Separation der Elektroden gewährleisten.

Außerdem besitzen die verwendeten flüssigen organischen Elektrolyte nur eine begrenzte elektrochemische Stabilität gegenüber den Anoden- und Kathodenmaterialien. Auf den Graphit-Anoden wird im Betrieb der Zellen durch die Zersetzung des Elektrolyten eine so genannte Deckschicht oder Passivierungsschicht gebildet, die eine weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindern und so lange eine problemlose Funktion der Zellen ermöglichen (solange diese Schicht erhalten bleibt).

Zu den Sicherheitsvorkehrungen auf Zellenebene gehört natürlich auch das Zellengehäuse. Dieses sollte möglichst mit einer Berst-Sicherung ausgestattet sein, um bei einer Gasentwicklung in den Zellen dieses Gas ab einem bestimmten Überdruck kontrolliert abzulassen. Damit wird eine unkontrollierte Explosion des Zellengehäuses verhindert. Ein weiteres Sicherheitsfeature stellen CIDs (current interruption devices) dar, die den Stromkreis bei einem Druckanstieg innerhalb der Zellen unterbrechen.

Über das Batteriemanagementsystem (BMS) werden die unteren und oberen Spannungsgrenzen beim Laden und Entladen der Zellen überwacht, ebenso wie die maximalen Lade- und Entladeströme sowie die minimale und maximale Ladebeziehungsweise Entladetemperatur. Neben diesen aktiven Überwachungselementen lassen sich weitere passive Überwachungsbauteile einsetzen wie Schmelzsicherungen und Thermoswitche.

Diese Schutzeinrichtungen können allerdings nur dann wirksam sein, wenn die

Einwirkung auf die Zellen von außen erfolgt (beispielsweise externer Kurzschluss oder zu hohe Temperaturen). Tritt der Defekt innerhalb der Zellen auf, entscheiden allein die gewählte Batteriechemie und die Auslegung des Zellengehäuses über die weiteren Auswirkungen.

Zusammenfassung

Maßnahmen zur Erhöhung der Eigensicherheit betreffen in der Regel die Elektrodenmaterialien, den Elektrolyten und den Separator. Auch ist die zuverlässige Überwachung des gesamten Systems Ziel unterschiedlicher Forschungsvorhaben. Bei der Optimierung des Elektrolyten liefern beispielsweise ionische Flüssigkeiten aufgrund ihres geringen Dampfdruckes, ihrer guten elektrochemischen Stabilität und der schlechten Entflammbarkeit beste Voraussetzungen. So könnte die Eigensicherheit von Lithium-Ion-Batterien deutlich erhöht werden.

Ziel weiterer Entwicklungen wird es sein, geeignete Lithium-Ion-Batterien für den Einsatz im höheren Kapazitäts- und Leistungsbereich zu entwickeln, sowie innovative, konstruktive und elektronische Schutzkonzepte zu realisieren, die den sicheren Betrieb unter allen Umständen ermöglichen und eine Entflammung des Energiespeichers zuverlässig verhindern helfen. ■

Dieser Beitrag als PDF und weiterführende Informationen (ähnliche Beiträge, technische Daten, Direktlinks zum Hersteller etc.) sind online verfügbar auf www.energy20.net

more@click E2K09706