

Die Geburt der Lithiumionen-Batterie

Akira Yoshino*

Chemiegeschichte · Energiespeicherung ·

Lithiumionen-Batterie

In den 1980er Jahren führte die Entwicklung tragbarer elektronischer Geräte wie Videokameras, Notebooks und Mobiltelefone zu einem wachsenden Bedarf an wiederaufladbaren Batterien mit erhöhter Speicherkapazität oder kleiner Größe und reduziertem Gewicht bei gegebener Kapazität. Allerdings sind konventionelle wiederaufladbare Batterien wie Blei-Säure- und Nickel-Cadmium-Batterien sowie die damals in Entwicklung befindlichen Nickel-Metallhydrid-Batterien hinsichtlich einer Verringerung von Größe und Gewicht limitiert. Was man also brauchte, war eine neue, kleine und leichte wiederaufladbare Batterie.

Im Wesentlichen wird zwischen Batterien zum Einmalgebrauch (Primärbatterien) und wiederaufladbaren Batterien (Sekundärbatterien) unterschieden. Eine Klassifizierung ist außerdem anhand des verwendeten Elektrolyten möglich: Batterien mit wässrigen Elektrolyten und Batterien mit nichtwässrigen Elektrolyten. Abbildung 1 zeigt einige gängi-

eine natürliche Grenze ihrer Speicherkapazität auf, was die Möglichkeiten zur Verringerung von Größe und Gewicht einschränkt. Auf der anderen Seite können Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyten eine Quellenspannung von 3 V oder mehr pro Zelle erreichen, was deutlich bessere Möglichkeiten für die Erhöhung der Speicherkapazität bietet. Ein wichtiges Beispiel ist die Lithiummetall-Batterie, eine Primärbatterie, die aus einem nichtwässrigen Elektrolyten und metallischem Lithium als Anodenmaterial besteht.

Versuche zur Umrüstung der Lithiummetall-Batterie in eine Sekundärbatterie führten trotz großer Bemühungen nicht zum Erfolg, und zwar aus zwei wesentlichen Gründen: 1) Beim Ladevorgang neigt Lithium zur Bildung von Dendriten auf der Anode, wodurch es leicht zu elektrischen Kurzschlüssen kommt. 2) Die hohe chemische Reaktivität von metallischem Lithium resultierte in schlechten Batteriecharakteristika, einschließlich einer ungenügenden Zyklenfestigkeit aufgrund von Nebenreaktionen, und warf unüberwindliche Sicherheitsprobleme durch das Risiko thermisch durchgehender Reaktionen auf.

Meine Forschungsgruppe war auf die Entwicklung einer praktischen neuen Sekundärbatterie mit nichtwässrigem Elektrolyten fokussiert, mit dem Ziel, den wachsenden Bedarf an kleinen und leichten Stromquellen für tragbare elektronische Geräte zu erfüllen. Wir konzipierten die Lithiumionen-Batterie (LIB) in den frühen 1980er Jahren und stellten im Jahr 1986 einen praktischen Prototyp fertig (die Patentanmeldung erfolgte 1985).^[1] Die LIB ist in Abbildung 1 als eine Sekundärbatterie mit nichtwässrigem Elektrolyten dargestellt, die vollständige Beschreibung ist die einer *nichtwässrigen Sekundärbatterie mit einem lithiumhaltigen Übergangsmetalloxid wie $LiCoO_2$ als Anode und einem kohlenstoffhaltigen Material als Kathode*.

Die Verwendung von $LiCoO_2$ als Anodenmaterial wurde zum ersten Mal von Goodenough und Mitarbeitern im Jahr 1979 erwähnt.^[2,3] 1982 berichteten Yazami und Touzain über die weltweit erste erfolgreiche elektrochemische Interkalation und Freisetzung von Lithium in Graphit.^[4,5] Auch wenn hierbei noch ein fester Elektrolyt zum Einsatz kam, lieferte dieses Experiment doch die wissenschaftliche Grundlage für die Verwendung von Graphit als Kathodenmaterial, so wie es heutzutage bei LIBs der Standard ist.

Im Jahr 1981 begannen wir mit der Grundlagenforschung zu Sekundärbatterien mit nichtwässrigen Elektrolyten unter Verwendung von Polyacetylen als Kathodenmaterial. Polyacetylen ist ein elektrisch leitfähiges Polymer (Abbildung 2), das von Shirakawa (Nobelpreis 2000) entdeckt wurde.^[6] 1983

	Batterie mit wässrigem Elektrolyt	Batterie mit nichtwässrigem Elektrolyt (höhere Spannung, Kapazität)
Primärbatterie (Einweg)	Mn-Trockenzelle, Alkalitrockenzelle	Lithiummetall-Batterie
Sekundärbatterie (aufladbar)	Blei-Säure-Batterie, Nickel-Cadmium-Batterie, Nickel-Metallhydrid-Batterie	Lithiumionen-Batterie

Abbildung 1. Batterietypen.

ge Batteriearten gemäß dieser Klassifikation. Batterien mit einem wässrigen Elektrolyten haben den prinzipiellen Nachteil, dass die verfügbare Zellspannung auf etwa 1.5 V begrenzt ist. Dies ist die Spannung, bei der das Wasser des Elektrolyten durch die Elektrolyte zu dissoziieren beginnt. Batterien auf Basis eines wässrigen Elektrolyten weisen also

[*] Dr. A. Yoshino
General Manager, Yoshino Laboratory, Asahi Kasei Corporation
2-1, Samejima, Fuji City, Shizuoka 416-8501 (Japan)
E-Mail: yoshino.ab@om.asahi-kasei.co.jp

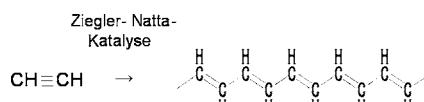


Abbildung 2. Struktur von Polyacetylen.



Abbildung 3. Die erste Testzelle einer Lithium-ionen-Batterie (1983).

erfanden wir eine neue Sekundärbatterie mit LiCoO_2 als Anode und Polyacetylen als Kathode.^[7] Das Anodenmaterial sollte ein lithiumhaltiges Übergangsmetallocid sein, das beim Ladevorgang Lithiumionen an die Kathode abgibt. Wir demonstrierten die Funktion der neuen Sekundärbatterie mit einem funktionsstüchtigen Modell in einem verschlossenen Glasröhrchen (Abbildung 3). Das Modell beruhte auf der gleichen Zellreaktion und dem gleichen Funktionsprinzip wie die heutige Lithiumionen-Batterie.

Unsere Modellzelle funktionierte zwar, allerdings war die verfügbare Speicherkapazität wegen der niedrigen Dichte des Polyacetylen begrenzt, und auch die chemische Stabilität des Polyacetylen war beschränkt. Wir begannen daher, nach einem neuen kohlenstoffhaltigen Kathodenmaterial zu suchen. Graphit war seinerzeit schon als Kathodenmaterial untersucht worden, allerdings wusste man, dass Propylencarbonat, das damals der übliche organische Elektrolyt war, beim Ladevorgang in Gegenwart von Graphit zersetzt wird. Zudem verursachte die Verwendung eines Festelektrolyten einen elektrischen Widerstand, der für praktische Lade- und Entladevorgänge zu hoch war. Wir untersuchten deshalb die Eignung verschiedener kohlenstoffhaltiger Materialien als Kathode. Wir fanden, dass kohlenstoffhaltiges Material mit einer gewissen kristallinen Struktur eine größere Speicherkapazität bot und keine Zersetzung des Propylencarbonats verursachte. Das erste Beispiel eines kohlenstoffhaltigen Materials mit einer gewissen kristallinen Struktur war VGCF (vapor-phase-grown carbon fiber), das 1977 von Oberlin, Endo und Koyama vorgestellt wurde.^[8]



Dr. Akira Yoshino wurde 1948 in Suita, Japan geboren. Er erlangte 1972 seinen M.S. in Ingenieurwissenschaften am Department of Petroleum Chemistry an der Kyoto University und arbeitete anschließend in der Forschungsabteilung bei Asahi Kasei in Kanagawa (Japan) an funktionellen Polymeren und elektronischen Materialien. 1981 begann er mit Forschungen an Sekundärbatterien und erfand 1985 ein neuartiges Batteriesystem C/LiCoO_2 , das später Lithiumionen-Batterie genannt wurde. Er entwickelte auch Methoden zur Elektrodenherstellung, Polyethylen-Separatoren, Carbonatelektrolyte, Sicherheitsvorrichtungen und Lademethoden. Neben seiner Arbeit bei Asahi Kasei ist er außerdem Adjunct Professor an der Kyoto University.

Die Sekundärbatterie, die wir mit dieser neuen Kombination von Bestandteilen hergestellt hatten, zeigte eine stabile Ladung und Entladung mit vielen Ladungzyklen und langer Zyklusfestigkeit. Das Prinzip der Lithiumionen-Batterie ist bis heute gleichgeblieben. Die Kombination aus Elektrodenmaterial und Art der Zellreaktion führt zu folgenden Eigenschaften der Lithiumionen-Batterie:

- 1) Probleme aufgrund der hohen chemischen Reaktivität des metallischen Lithiums, wie sie bei der Lithiummetall-Batterie aufgetreten waren, werden vermieden.
- 2) Die Lithiumionen werden vom LiCoO_2 der Anode geliefert und zum kohlenstoffhaltigen Material der Kathode übertragen; dies stellte ein neuartiges Konzept einer Sekundärbatterie dar.
- 3) Eine Quellenspannung von 4 V oder mehr kann erreicht werden, einhergehend mit einer beträchtlichen Erhöhung der Energiedichte durch die Verwendung des nichtwässrigen Elektrolyten; dies ermöglichte eine deutliche Verringerung von Größe und Gewicht.
- 4) Die Zellreaktion ist keine chemische Umwandlung; dies resultiert in stabilen Batteriecharakteristika und einer langen Betriebsdauer, einschließlich exzellenter Zyklusfestigkeit bei wenig Verschleiß durch Nebenreaktionen und ausgezeichneten Speichereigenschaften.
- 5) Der Herstellungsprozess ist einfach und effizient; man benötigt keine spezielle Gasatmosphäre, weil LiCoO_2 trotz der vorhandenen Lithiumionen an der Luft stabil ist und die Kathode aus ebenfalls stabilem kohlenstoffhaltigem Material besteht.

Im nächsten Schritt mussten wir beweisen, dass unsere Lithiumionen-Batterie die Sicherheitsprobleme überwindet, die zuvor die Kommerzialisierung von Sekundärbatterien mit nichtwässrigem Elektrolyten verhindert hatten. So führten wir 1986 die weltweit ersten Sicherheitstests an Lithiumionen-Batterien durch (Abbildung 4). Ich wusste, dass bei schlechtem Ausgang der Tests die Entwicklung gestoppt würde. Da das Risiko einer Entflammung oder sogar einer Explosion bestand, musste ich eine zum Test von Explosivstoffen ent-

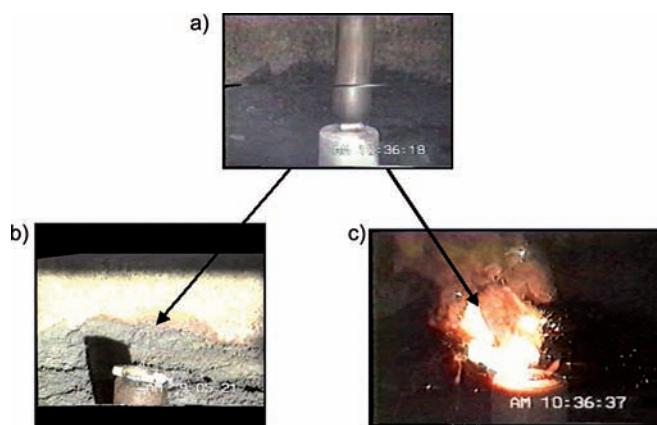


Abbildung 4. Erste Sicherheitstests mit Lithiumionen-Batterien 1986.
a) Der Moment des Aufpralls eines Eisenstücks auf eine Batterie.
b) Prototyp einer Lithiumionen-Batterie nach dem Aufprall. c) Lithiummetall-Batterie nach dem Aufprall.

worfene Anlage ausleihen. Bei den Sicherheitstests ließen wir ein Eisenstück auf die Batterien fallen. Abbildung 4c zeigt das Testergebnis mit einer Lithiummetall-Batterie: Es erfolgte eine heftige Entflammung. Abbildung 4b zeigt das Ergebnis mit einer Lithiumionen-Batterie: keine Entflammung. Dies war eine große Erleichterung, denn wäre die Lithiumionen-Batterie entflammt, wäre sie nicht kommerzialisiert worden. Ich betrachte den Erfolg dieser Tests als „die Geburtsstunde der Lithiumionen-Batterie“.

Nach weiteren Entwicklungen wurde die Lithiumionen-Batterie 1991 von Sony und 1992 von Asahi Kasei/Toshiba kommerzialisiert. Mit der Markteinführung der Lithiumionen-Batterie war nun eine Energiedichte verfügbar, die rund doppelt so groß wie die von Nickel-Cadmium- oder Nickel-Metallhydrid-Batterien war. Dies ermöglichte eine beträchtliche Verringerung von Größe und Gewicht der Stromversorgung tragbarer Geräte. Dank der Quellenspannung von 4 V oder mehr war es außerdem möglich, Mobiltelefone mit einer einzigen Speicherzelle zu betreiben.

Wie Abbildung 5 zeigt, ist der Einsatz der Lithiumionen-Batterie rapide expandiert, und ein weiterer Anstieg ist vorzusehen. Alltägliche Anwendungen von LIBs sind tragbare Geräte wie Videokameras, Laptops, Mobiltelefone und viele andere elektronische Geräte mit vormals nicht verfügbaren Merkmalen und Funktionen. Mit ihrer hohen Speicherkapazität, hohen Stromentladung und exzellenten Zyklusfestigkeit wird die Lithiumionen-Batterie auch zunehmend in Elektrofahrzeugen verwendet, und es wird prognostiziert, dass dieser Markt steil expandieren wird.

Nicht zuletzt führte die Massenproduktion und fortwährende technische Optimierung der Lithiumionen-Batterie auch zu vielen technischen Fortschritten im Bereich kohlenstoffhaltiger Materialien, Polymere und keramischer Materialien sowie in den beteiligten Disziplinen der Elektrochemie, Oberflächenchemie, Polymerchemie, Kohlenstoffchemie und Keramikchemie.

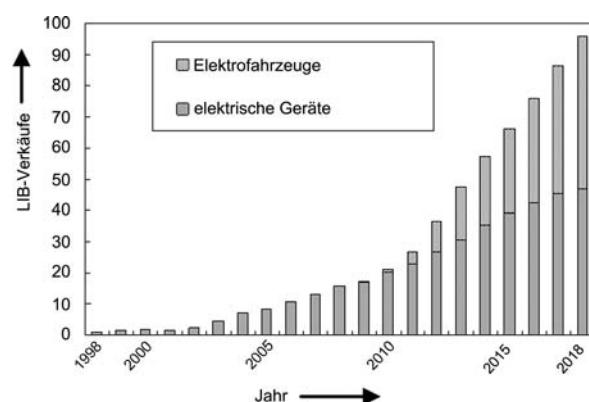


Abbildung 5. Prognostizierter Bedarf an Lithiumionen-Batterien. GWh = Gigawattstunden.

Eingegangen am 18. Juli 2011
Online veröffentlicht am 28. Februar 2012

Übersetzt von Dr. Harald Schwarz, Leipzig

- [1] A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, USP4,668,595, **1985**; A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, JP1989293, **1985**.
- [2] J. B. Goodenough, K. Mizushima, P. J. Wiseman, EP17400B1, **1979**.
- [3] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 783–789.
- [4] R. Yazami, P. Touzain, **1982**, *International Meeting on Lithium Batteries*, Rom, Abstract #23.
- [5] R. Yazami, P. Touzain, *J. Power Sources* **1983**, 9, 365–371.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [7] A. Yoshino, K. Sanechika, Japanese Patent Application 1985-127669, **1985**.
- [8] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **1976**, 32, 335–343.