

Batteriesysteme der Zukunft auf Basis von legierungsfähigen Metallen in Theorie und Praxis für die Schule und Hochschule

M. Klaus, M. Oetken

Legierungs-Elektrode - Lithium-Ionen-Akkumulator - Interkalation – Legierung

Das Ziel eines zeitgemäßen und modernen naturwissenschaftlichen Unterrichts kann nur darin bestehen, aktuelle Themenfelder konzeptionell und vor allem experimentell in die Curricula der Schulen und in die Studienordnungen der Hochschulen zu integrieren. Eines dieser aktuellen Themenfelder stellen Energiespeicher, wie z. B. Lithium-Ionen-Akkumulatoren, dar. Jedoch sind deren Aufbau und die technische Herstellung sehr aufwendig und stellen extrem hohe Ansprüche an die Chemie und den technischen Fertigungsprozess. Aus diesem Grund war dieses bedeutsame, zukunftsweisende Themenfeld für die Hochschule wie auch den Chemieunterricht bis vor wenigen Jahren weitgehend unerschlossen. Es ist das Anliegen des vorgelegten Beitrags diese Lücke weiter zu schließen und weitere spannende Themenfelder der post-Lithium-Ionen-Technologie zu erschließen und mit Experimenten untermauert vorzustellen.

Der Lithium-Ionen-Akkumulator ist der momentan leistungsfähigste, wiederaufladbare Batterietyp weltweit. Neben ihrer hohen Energiedichte überzeugen Lithium-Ionen-Akkumulatoren auch auf Grund einer hohen Zyklenstabilität. Mit einer molaren Masse von 6,94 g/mol und einem elektrochemischen Standardpotential von -3,05 V bietet das Element Lithium ideale Voraussetzungen für den Einsatz in elektrochemischen Batteriesystemen. Die Lithium-Ionen-Akkumulatortechnologie ist die derzeit eleganteste, aktuellste und auch effizienteste Methode elektrischen Strom zu konservieren.

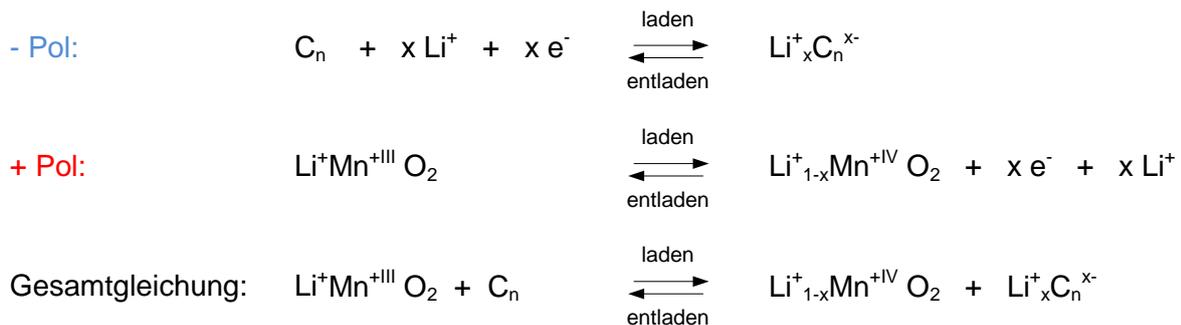
Die Entwicklung innovativer Akkumulatorsysteme auf der Basis von Lithium und in neuerer Zeit auch Natrium könnten somit eine Schlüsseltechnologie sein, um auch in Zeiten ohne ausreichendes Sonnen- oder Windenergiepotential regenerative Energiequellen effizient nutzen zu können.

Auch wenn bei der Entwicklung leistungsfähiger Batteriesysteme Lithiummetall als Anodenmaterial in jüngerer Zeit wieder auf Interesse stößt, konnten sich (sekundäre) Lithiummetall-Akkumulatoren bisher u.a. aufgrund ihrer Sicherheitsrisiken nicht durchsetzen. Es besteht die Gefahr, dass sich Dendritenäste bis zur Kathode ausbilden und die Zelle kurzschließen. Dieses mit dem Begriff „thermal runaway“ bezeichnete Durchbrennen führt zur völligen Zerstörung des Akkus durch Explosion des oftmals leicht entflammaren Elektrolyten.¹⁾

Ein Meilenstein war erreicht, als 1986 zum ersten Mal ein Akkumulatorprototyp vorgestellt wurde, der als Anode ein kohlenstoffbasiertes Material vorsah, in das Lithium-Ionen bei einem Lade-/Entladevorgang interkaliert/deinterkaliert wurden und somit die Nachteile einer Dendritenbildung umgangen wurden.²⁾ Stöchiometrisch stellt Li_1C_6 die maximal erreichbare Interkalationsverbindung dar.

Die so kommerziell eingesetzten Lithium-Ionen-Akkumulatoren weisen hinsichtlich ihrer Funktionsweise nicht nur eine „einseitige“ sondern eine „beidseitige“ simultane Interkalation/Deinterkalation von Lithium-Ionen auf. So werden beim Ladevorgang in die mit dem Minuspol verbundene Graphitelektrode Elektronen „hineingepumpt“. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität wandern positiv geladene Lithium-Ionen in das Graphitgitter. Die Lithium-

Ionen lagern sich unter Energieaufwand zwischen die durch schwach ausgebildete van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehaltenen Graphitschichtebenen ein. Die mit dem Pluspol verbundene Kathode, bestehend aus Mischmetalloxiden wie beispielsweise LiMnO_2 oder LiCoO_2 , deinterkaliert während des Ladevorgangs für jedes „entzogene“ Elektron ein Lithium-Ion aus seinem Schichtgitter, wobei z.B. Mangan (III) zu Mangan (IV) oxidiert wird. Beim Entladevorgang werden die in die Anode interkalierten Lithium-Ionen wieder deinterkaliert und in die Kathode eingelagert. Die an den Elektroden stattfindenden Lade-/Entladereaktionen können formal wie folgt dargestellt werden:

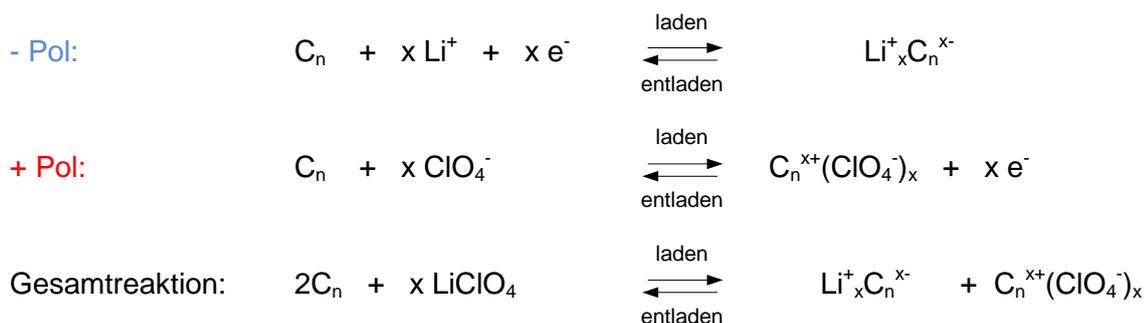


Aufgrund dieser hoch anspruchsvollen technischen Herstellung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren war es bis vor wenigen Jahren undenkbar Realexperimente zu diesem Themenfeld im Chemieunterricht einzusetzen. Ebenfalls sind die hochreaktiven und teilweise gesundheitsschädlichen Kathodenmaterialien für einen Einsatz in der schulischen oder universitären Ausbildung nicht praktikabel.

Recherchen der Autoren haben ergeben, dass Graphit die hochinteressante Eigenschaft besitzt, Anionen zu interkalieren.³⁾

Diese Forschungsergebnisse führten die Autoren zu weitergehenden Überlegungen hinsichtlich der Konstruktion eines Lithium-Ionen-Akkumulators, der sowohl als Anodenmaterial wie auch als Kathodenmaterial Graphit einsetzt. Diese Überlegung mag zunächst erstaunen, da eine aus zwei identischen Elektrodenmaterialien bestehende elektrochemische Zelle auf den ersten Blick wenig geeignet erscheint, eine Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode zu liefern. Die Arbeiten der Autoren haben jedoch gezeigt, dass sich diese so außerordentliche Eigenschaft des Graphits nutzen lässt, um einen Lithium-Ionen-Akkumulator für den Schul- und Hochschuleinsatz zu realisieren.^{4), 5), 6)}

Ein erfolgreicher Ladevorgang eines aus zwei Graphitelektroden bestehenden Akkumulators in einem geeigneten Elektrolyten mit Lithiumperchlorat als Leitsalz kann dann wie folgt formuliert werden (siehe Abbildung 1):



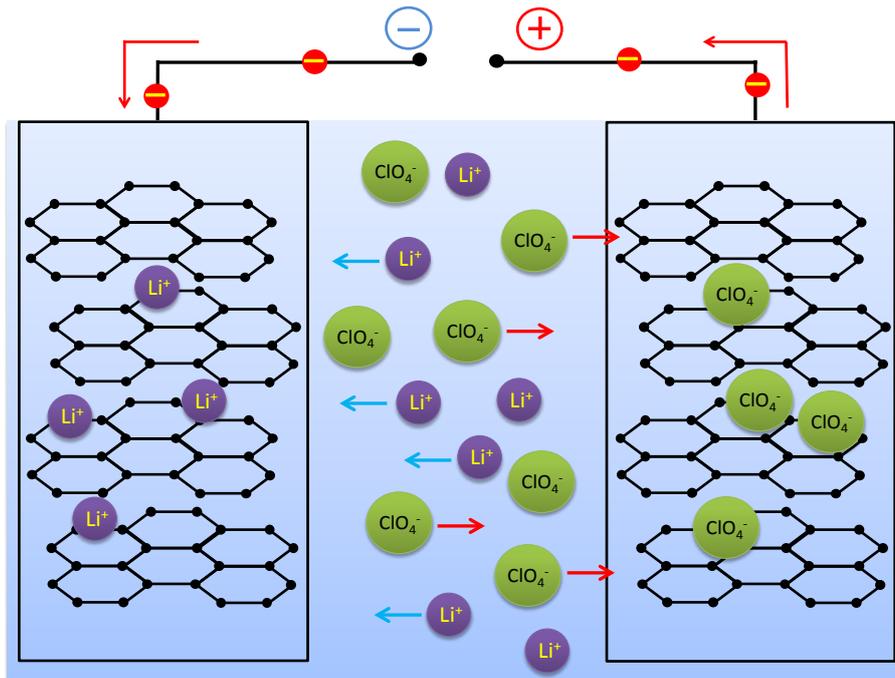


Abb. 1: Lithium-Ionen-Zelle auf Basis einer graphitischen Anode und Kathode. Ladevorgang, Lithium- bzw. Perchlorat-Ionen werden interkaliert.

Beim Ladevorgang werden analog zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Akkumulatoren durch „hineingepumpte“ Elektronen am - Pol Lithium-Ionen interkaliert. Am + Pol kommt es nun ebenfalls zur Einlagerung von Ionen – in diesem Fall von Perchlorat-Anionen in Folge des Entzugs von Elektronen. Denn auch hier gilt das Prinzip der Wahrung der elektrischen Neutralität.

Beim Entladen laufen dann diese elektrochemisch erzwungenen Einlagerungsprozesse umgekehrt ab und es kommt entsprechend der Abbildung 2 zur Deinterkalation von Lithium-Ionen bzw. Perchlorat-Ionen.

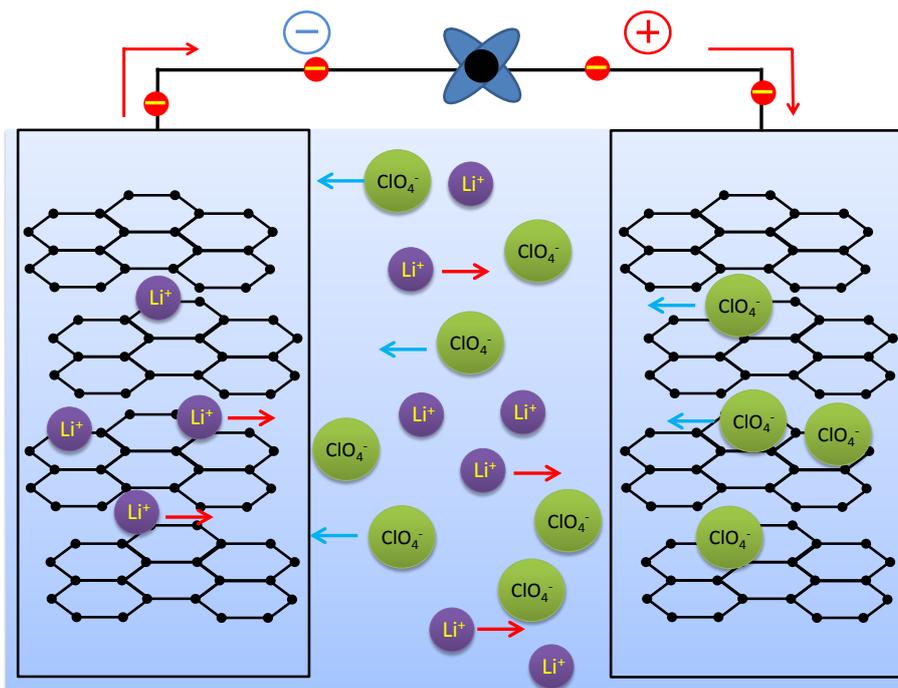


Abb. 2: Lithium-Ionen-Zelle auf Basis einer graphitischen Anode und Kathode.

Entladevorgang, Lithium- bzw. Perchlorat-Ionen werden deinterkaliert.

Die Autoren haben in früheren Arbeiten gezeigt, dass ein solcher Akkumulator auf Basis von redoxamphoteren Graphitinterkalationselektroden möglich ist.^{4), 5), 6)} Daher soll hier nicht weiter auf die Vorgänge in dem Akkumulator eingegangen werden. Der Schwerpunkt soll viel mehr auf die Thematisierung der Weiterentwicklung der Lithium-Ionen-Technologie, der sogenannten „Post-Lithium-Ionen-Technologie“ gelegt werden.

Als eine Alternative zu kohlenstoffbasierten Anodenmaterialien verfolgt eine brandaktuelle Strategie den Einsatz von geeigneten Lithium-Metallegierungen als Anodenmaterialien (vgl. Abbildung 3).

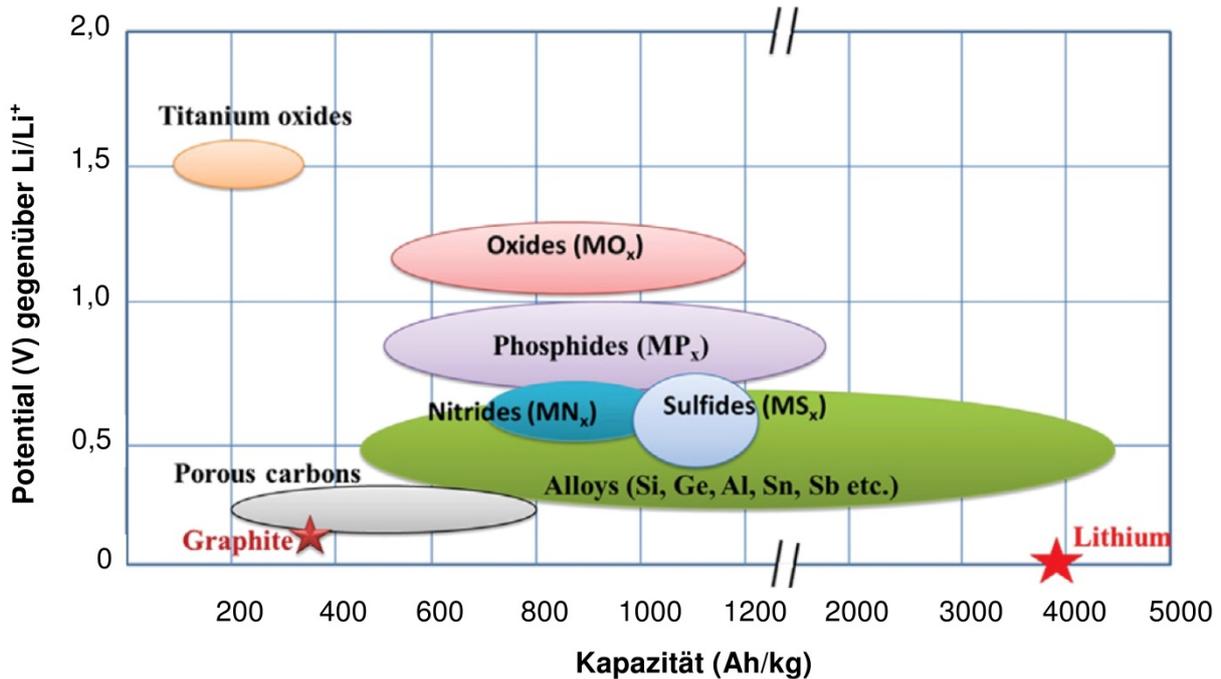


Abb. 3: Schematische Darstellung von Anodenmaterialien der nächsten Generation der Lithium-Ionen-Technologie. Potential der Anodenmaterialien gegen Li/Li⁺ und den dazugehörigen Leistungsdichten.⁷⁾

Lithium besitzt die interessante Eigenschaft mit zahlreichen Metallen (M) wie z.B. Al, Pb, Si, Sn, Pt, Ag, Au usw. Legierungen zu bilden (Li_xM), die auch bei Raumtemperatur reversibel Lithium-Ionen aufnehmen bzw. abgeben können.



Da die gebildeten Lithiumlegierungen häufig einen deutlichen ionischen Charakter aufweisen (Li⁺_xM^{x-}; Zintl-Phasen), kann die Packungsdichte der Lithium-Ionen in der jeweiligen Legierung bisweilen sogar höher ausfallen als im metallischen Lithium (vgl. Abbildung 3 und 4).

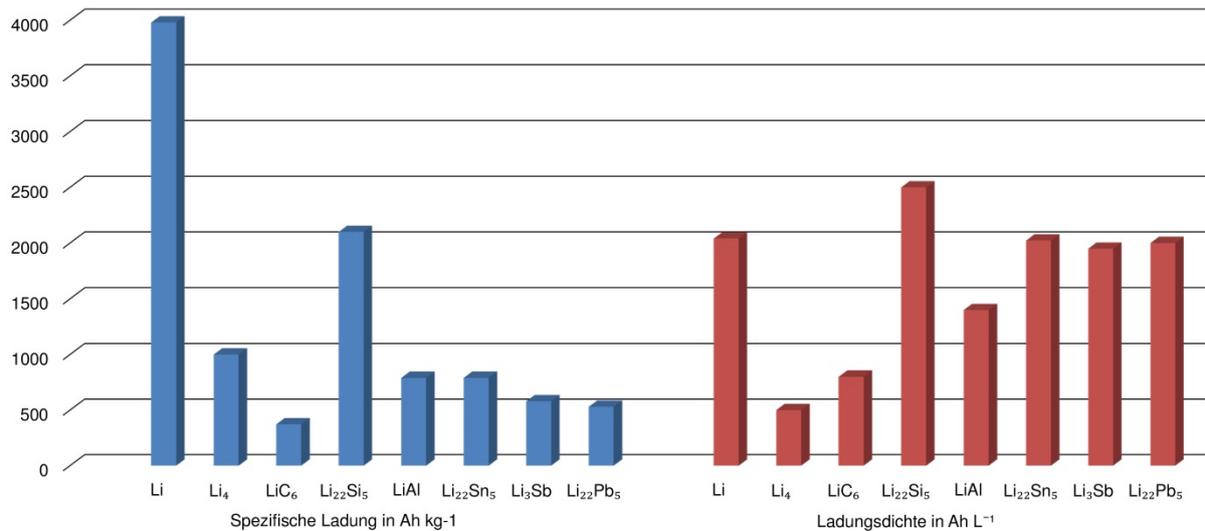


Abb. 4: Spezifische Ladung (links) und Ladungsdichte (rechts) einiger lithierter Anodenmaterialien, verändert nach ⁸⁾.

Das Elektrodenpotential des zu legierenden Metalls wird bei einem Ladevorgang in Folge des "hinzu" legierten Lithiums stark in den negativen Bereich (gegen NHE), je nach Legierung, nahe an das Potential des metallischen Lithiums verschoben.

Konsequenterweise verhält sich ein mit Lithium-Ionen legiertes Metall (Li_xM) völlig anders als das zu Grunde liegende Ausgangsmetall (M). In gewisser Weise fühlt man sich beim Laden bzw. Entladen eines solchen Akkumulatorsystems an eine Formulierung des deutschen Physikers und Chemikers *Johann Wilhelm Hittorf* (1824 - 1914) aus dem Jahre 1899 erinnert:

„Durch diesen Wechsel der Stromrichtung können wir beliebig oft das Problem der Alchemisten lösen, aus einem unedlen ein edles Metall herstellen und umgekehrt“. ⁹⁾

Beispielsweise besitzt das Sn/Sn^{2+} -Redoxsystem ein Elektrodenpotential von $E^0 = -0,14 \text{ V}$. Durch das elektrochemische „Einlegieren“ von Lithium-Ionen in Zinn kann dieses Potential auf fast $-2,6 \text{ V}$ (gegen NHE) abgesenkt werden und liegt somit im Potentialfenster der Alkalimetalle. Aufgrund dieser hohen Potentiale ist es nicht möglich, in wässrigen Medien zu arbeiten. Als Lösungsmittel dienen polare aprotische Lösungsmittel wie z. B. Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylencarbonat (EC) usw.

Für die legierungsfähigen Basismetalle werden im Unterschied zum Graphit (Li_1C_6) beachtliche Lithierungsgrade (z.B. $\text{Si}_1\text{Li}_{4,4}$ bzw. $\text{Sn}_1\text{Li}_{4,4}$) erreicht, ^{10), 11)} woraus sich deutlich vergrößerte gravimetrische und volumetrische Energiedichten ergeben (vgl. Abbildung 4) und sich die Leistungsfähigkeit eines entsprechenden Akkumulators im Vergleich zu den zur Zeit kommerziell eingesetzten Systemen um den Faktor 10 steigern ließe (siehe unten)! Selbst Blei, mit einer molaren Masse von $M = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, weist als Legierungsmaterial noch eine deutlich höhere spezifische Ladung und eine höhere Ladungsdichte auf als maximal lithierter Graphit.

Die Post-Lithium-Ionen-Technologie: „Legierungsakkumulatoren“

Im folgenden Kapitel sollen die elektrochemischen Vorgänge auf Teilchenebene und die Funktionsweise des Legierungs-Akkumulators beschreiben und thematisiert werden.

Das Basismetall (M) wird während des Ladevorgangs als Minuspol geschaltet. Durch die Spannungsquelle werden Elektronen in das Metall „hinein gepumpt“ und es lädt sich entsprechend negativ auf. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität werden nun aus dem Elektrolyt Lithium-Ionen einlegiert. Als Leitsalz werden Lithiumsalze wie Lithiumperchlorat (LiClO_4) eingesetzt. Dabei werden jedoch nicht die Lithium-Ionen zu Lithium-Atomen reduziert, sondern die Basismetallatome werden zu „Metall-Anionen“ (M^-) reduziert. Somit treten im Wirtsmetall metallische Anionen und Kationen auf. Sie können durch die Formeleinheit Li^+_xM^- repräsentiert werden. Diese Form erinnert stark an den Aufbau von Salzen, die als sogenannte Zintl-Phasen bezeichnet werden. Zintl-Phasen sind „[...] intermetallische Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den Legierungspartnern, deren Struktur im Einklang mit einer ionischen Bindung (salzartiger Charakter) steht [...]“.¹²⁾ Um solche starke heteropolare Bindungsanteile zu gewährleisten kombiniert man die eher elektropositiven Metalle der ersten und zweiten Hauptgruppe mit den eher elektronegativeren Metallen und Halbmetallen der dritten bis sechsten Hauptgruppe. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass es sich keinesfalls um ein „echtes“ Salz handelt. Die Bindung zwischen den Anionen und Kationen lässt sich als Zwischenform von metallischen und kovalenten Bindungen beschreiben. Dennoch weisen solche Zintl-Phasen Eigenschaften auf, die wir sonst auch von Salzen kennen, wie z. B. eine hohe Schmelztemperatur und geringe Duktilität. Auf der Kathodenseite werden durch die Gleichspannungsquelle Elektronen abgezogen. Daher lädt sich die Graphitelektrode positiv auf. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität werden Anionen (z.B. Perchlorat-Ionen) aus dem Elektrolyt in den Graphit interkaliert (vgl. Abbildung 5).

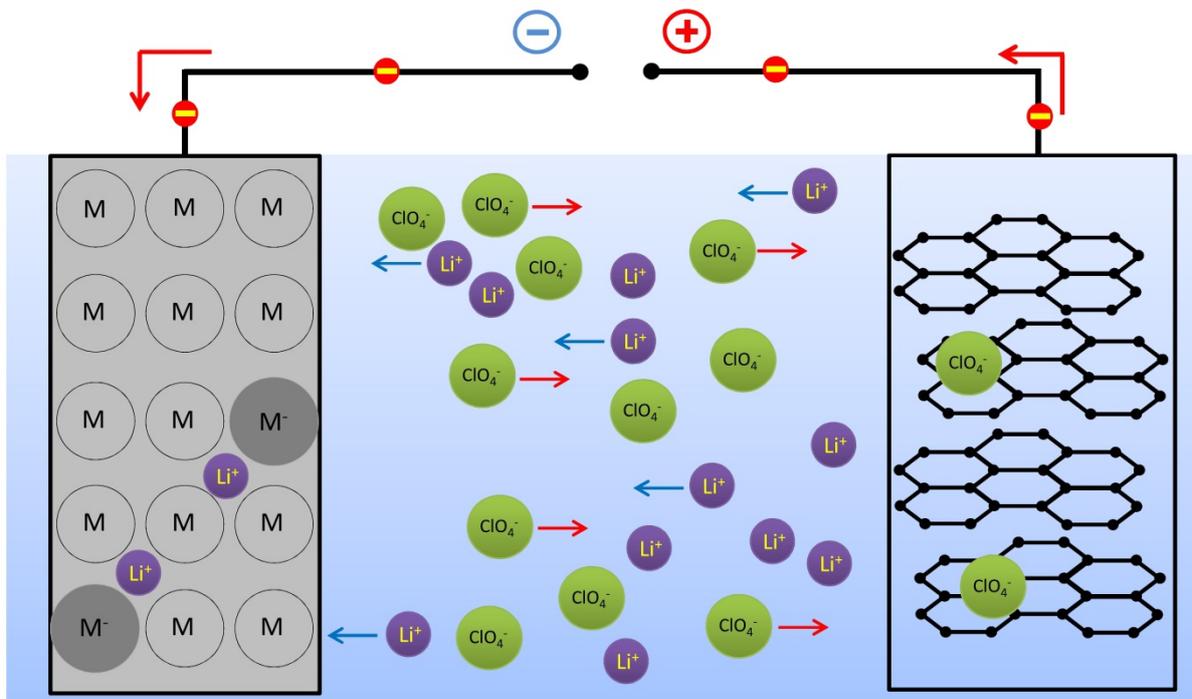


Abb. 5: Schematische Darstellung des Ladevorgangs eines Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulators auf der Teilchenebene.

Beim Entladevorgang laufen die oben beschriebenen Vorgänge in entgegengesetzter Richtung ab. Sowohl die Interkalation von Perchlorat-Ionen in Graphit wie auch das Einlegieren von Lithium-Ionen in das Basismetall (M) sind reversibel (vgl. Abbildung 6). Die ablaufenden Redoxreaktionen können wie folgt beschrieben werden:

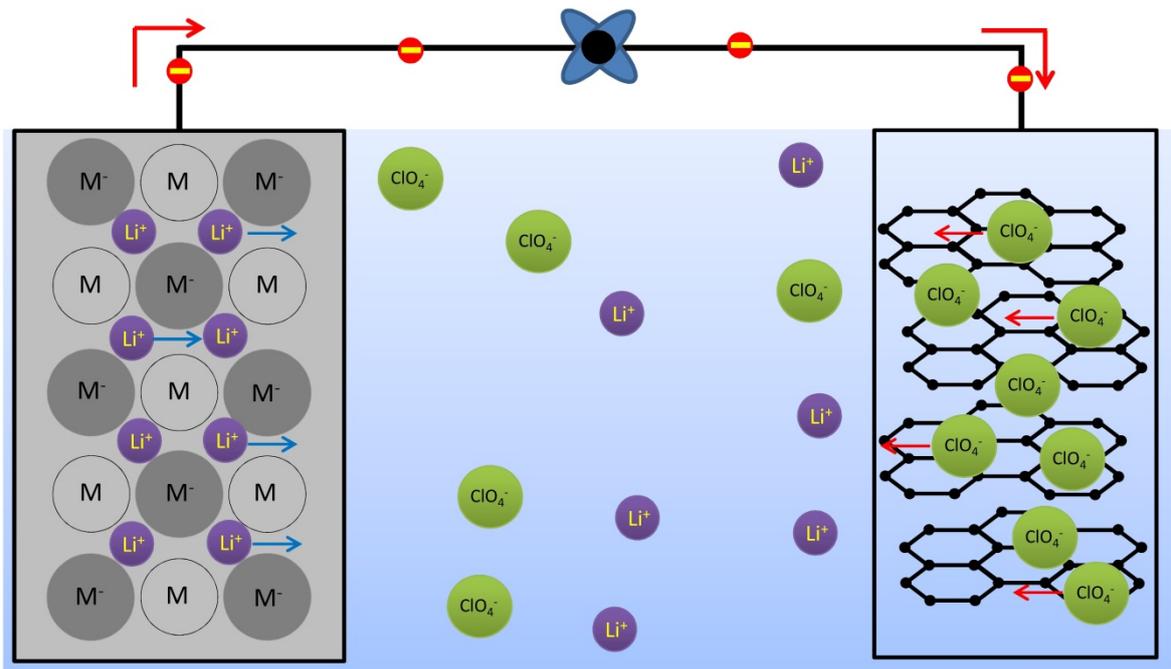
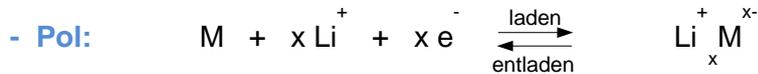


Abb. 6: Schematische Darstellung des Entladevorgangs eines Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulators auf der Teilchenebene.

Experimente zum Themenfeld der Post-Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis von legierungsfähigen Metallen

Die Intention dieser Onlineergänzung besteht darin, diese brandaktuelle Entwicklung auf dem Gebiet der elektrochemischen Speichersysteme mit geeigneten Schlüsselexperimenten anschaulich aufzuzeigen.

Es werden Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis von legierungsfähigen Metallen in Theorie und Praxis vorgestellt.

Der Abbildung 4 ist zu entnehmen, dass Zinn bei einem maximalen Lithiierungsgrad ($Sn_1Li_{4,4}$) ein äußerst vielversprechendes Anodenmaterial ist. Darüber hinaus ist Zinn deutlich kostengünstiger als andere mögliche Anodenmaterialien wie Silber, Platin oder Gold. Mit Blick auf den schulischen Einsatz ist es einfacher zu handhaben als Silicium. Auf den Einsatz von Blei soll aus gesundheitlichen Gründen verzichtet werden. Im folgenden Experiment wird ein Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulator auf der Basis einer Zinnanode vorgestellt, der sich in der Schule leicht realisieren lässt.

Versuch 1: Der Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulator mit Lötdraht

Geräte und Chemikalien: Kunststoff-Dose (8 cm x 4,5 cm x 2 cm; Tic-Tac-Dose), Lüsterklemmen (passend für Graphitminen, d = 3,15 mm), Voltmeter, Verbindungskabel, Schraubendreher, Spannungsquelle/Netzgerät, Krokodilklemmen, eine Graphitmine (Faber Castell®, d = 3,15 mm, Härtegrad 6B, Länge ca. 13 cm; Bezugsquelle: <http://www.fabercastell.de>), Lötdraht (aus dem Baumarkt; z.B. d = 3 mm, 97% Sn/ 3% Cu), Glockenankermotor (Anlaufspannung 0,08 Volt, Leerlaufstrom 1,5 mA: LEMO-SOLAR; Bezugsquelle <http://www.lemo-solar.de/shop/shopsuche.php>), ausgebaute Verbraucher aus einer Glückwunschkarte mit Sound (optional), Magnetrührer, Lithiumperchlorat (07, Achtung; 03, brandfördernd), Dimethylcarbonat (DMC), (02, leicht-/ hochentzündlich), Propylencarbonat (PC), (07, Achtung).

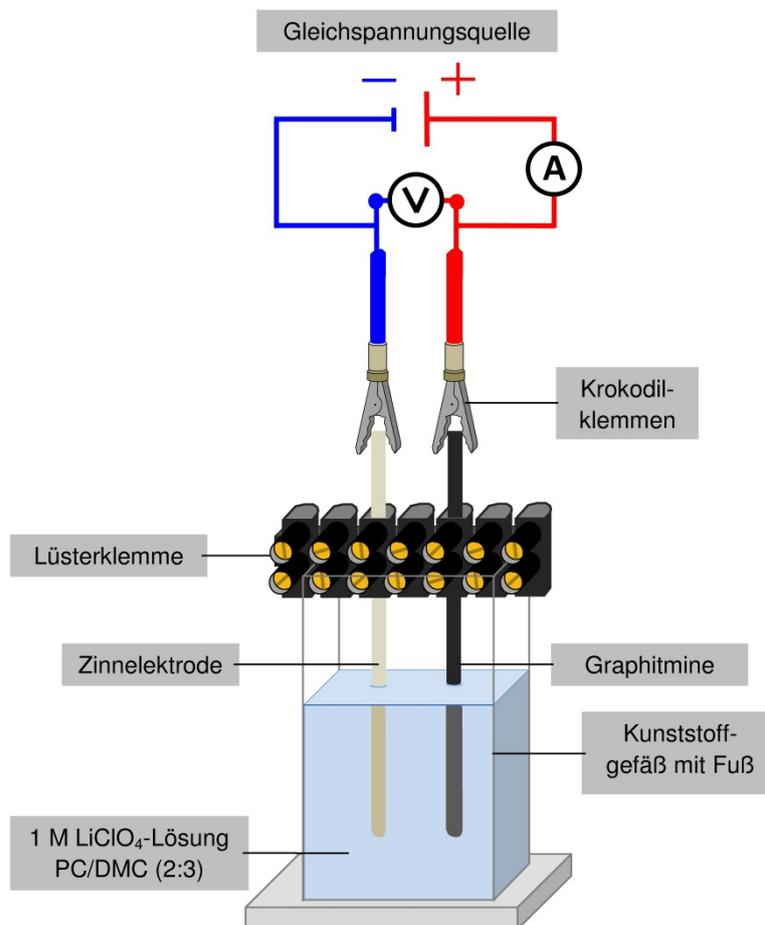


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators auf Basis einer Zinnanode.

Herstellung der Elektrolytlösung: Es wird eine ca. 1 molare Elektrolyt-Lösung hergestellt, indem 10,6 g Lithiumperchlorat zu 100 mL eines Gemisches aus Propylencarbonat (40 mL) und Dimethylcarbonat (60 mL) hinzugegeben werden. Anschließend wird für ca. 20 Minuten mit dem Magnetrührer gerührt, bis das Lithiumperchlorat vollständig gelöst ist.

Durchführung: Der Versuch wird entsprechend Abbildung 7 und 8 aufgebaut. Der Lötdraht wird als **- Pol** und die Graphitmine als **+ Pol** geschaltet. Beide Elektroden sollten ca. 4,0 cm tief in den Elektrolyten eintauchen. Zur besseren Fixierung kann man die Dose mit Doppel-

seitigem Klebeband auf dem Tisch befestigen. Es wird ca. fünf Minuten bei einer Spannung von etwa 4,8 V geladen. Die Spannung sollte 5,0 V nicht übersteigen, da sich sonst elementares Lithium abscheiden kann.

Anschließend wird der Akkumulator mit dem aus einer Glückwunschkarte ausgebauten Summer bzw. dem Motor entladen. Es können mehrere Ladevorgänge durchgeführt werden.

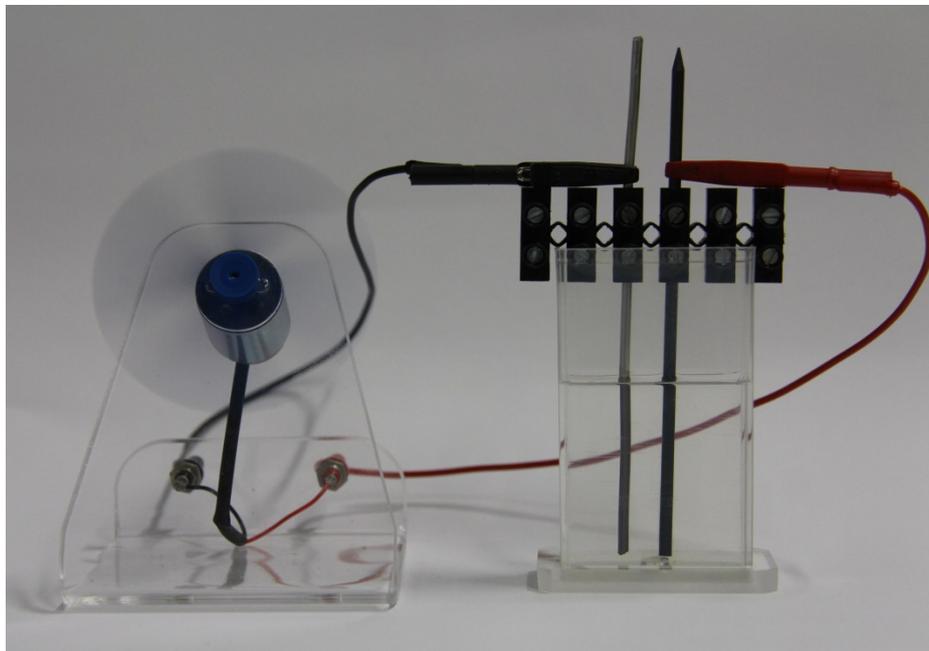
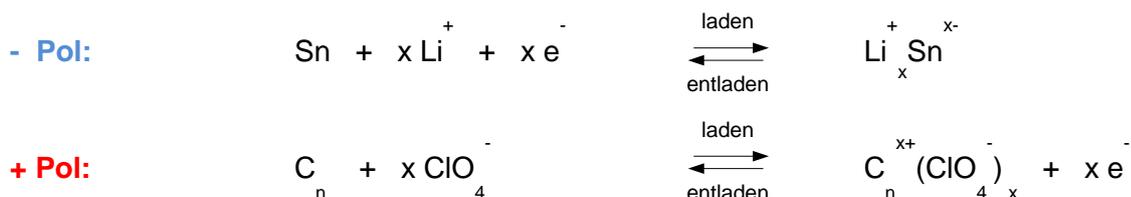


Abb. 8: Betreiben eines Elektromotors mit dem Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulators.

Beobachtung: Das Spannungsmessgerät zeigt nach Beendigung des Ladevorganges eine Spannung von etwa 4,3 V an. Es ist möglich, den Glockenankermotor nach einem Ladevorgang für mehrere Minuten zu betreiben. Des Weiteren ist nach dem Ladevorgang an der Anode (Lötdraht) ein dunkler Überzug zu sehen, der nach dem Entladevorgang fast vollständig verschwindet.

Auswertung: Die gemessene Spannung kann mit den oben beschriebenen Vorgängen an der Anode (Legierungsbildung) bzw. Kathode (Interkalation von Anionen) erklärt werden. Der beim Ladevorgang zu beobachtende dunkle Überzug, ist auf die Bildung der Legierung/Zintl-Phasen (Li_xSn^x) und der damit verbundenen strukturellen Veränderung der Oberfläche zurückzuführen. Die Elektrodenreaktionen können mit Zinn als Basismetall wie folgt formuliert werden:



Somit konnte gezeigt werden, dass sich Zinn als Anodenmaterial grundsätzlich eignet. Der Akkumulator liefert mit ca. 4,3 V eine beachtliche Spannung. Im nächsten Versuch soll ermit-

telt werden, wie sich diese Spannung aus den Einzelpotentialen der Anode bzw. Kathode zusammensetzt und wie diese Potentiale gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) zu verorten sind.

Versuch 2: Bestimmung der Einzelpotentiale

Geräte und Chemikalien: Wie in Versuch 1, zusätzlich eine weitere Bleistiftmine als Referenzelektrode sowie ein weiteres Spannungsmessgerät.

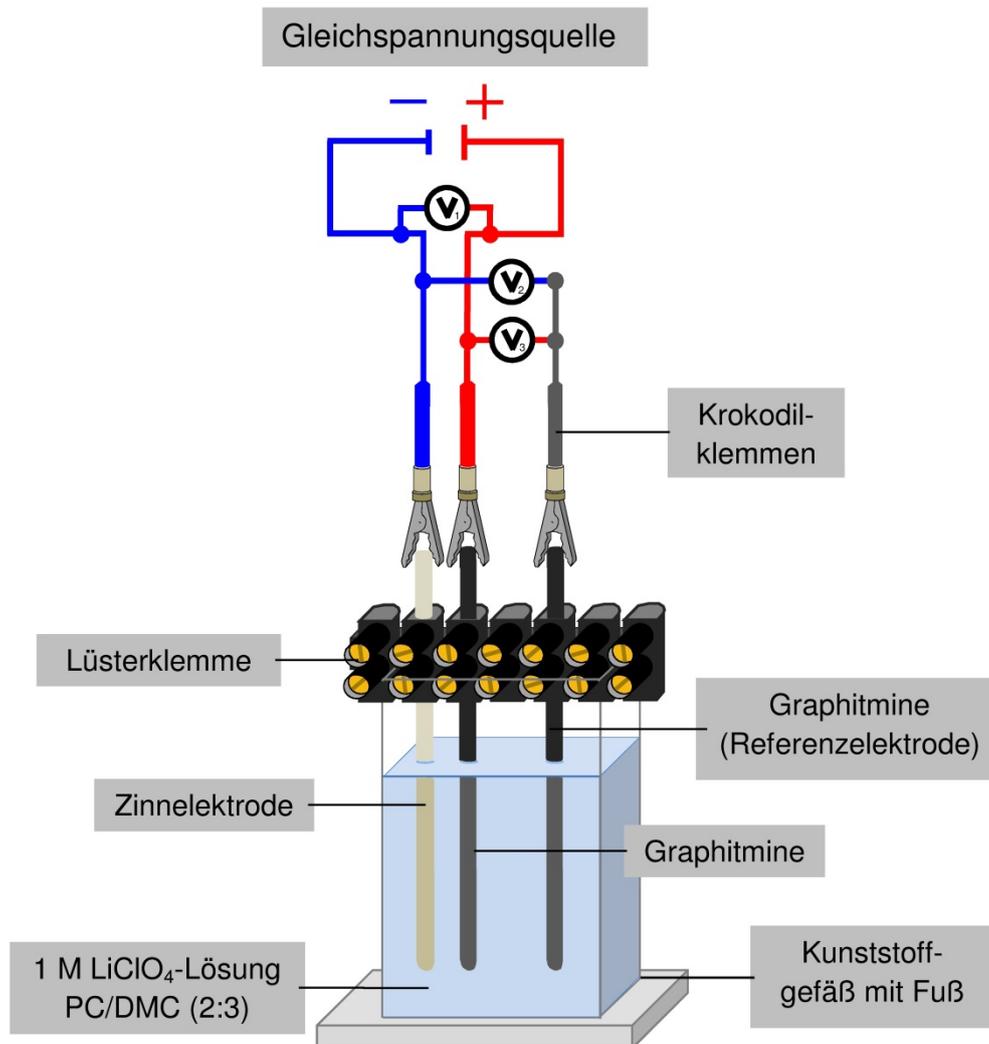


Abb. 9: Schematischer Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators zur Bestimmung der Einzelpotentiale.

Herstellung der Elektrolytlösung: Die Herstellung der Elektrolytlösung erfolgt wie in Versuch 1 beschrieben.

Durchführung: Der Versuch wird entsprechend Abbildung 9 aufgebaut. Der Lötdraht wird als **- Pol** und eine Graphitmine als **+ Pol** geschaltet. Die zweite Graphitmine wird nicht geladen, sie dient als Referenzelektrode. Das Elektrodenpotential der Referenzelektrode wurde in einem Vorversuch bestimmt und beträgt je nach Mine und Bindermaterial ca. 0,42 V gegen NHE. Die Elektroden sollten auch hier ca. 4,0 cm tief in den Elektrolyten eintauchen. Es wird ca. fünf Minuten bei einer Spannung von etwa 4,8 V geladen.

Anschließend wird die Spannungsquelle entfernt. Auf den Spannungsmessgeräten kann nun das jeweilige Potential der Anode und der Kathode gegenüber der Referenzelektrode ermittelt werden. Ebenfalls können die Potentiale mit einer Messwerterfassungs/Software, wie z. B. Cassy, aufgezeichnet werden (Vgl. Abbildung 10)

Beobachtung: Das Spannungsmessgerät zeigt nach Beendigung des Ladevorganges eine Spannung von etwa 4,2 V an.

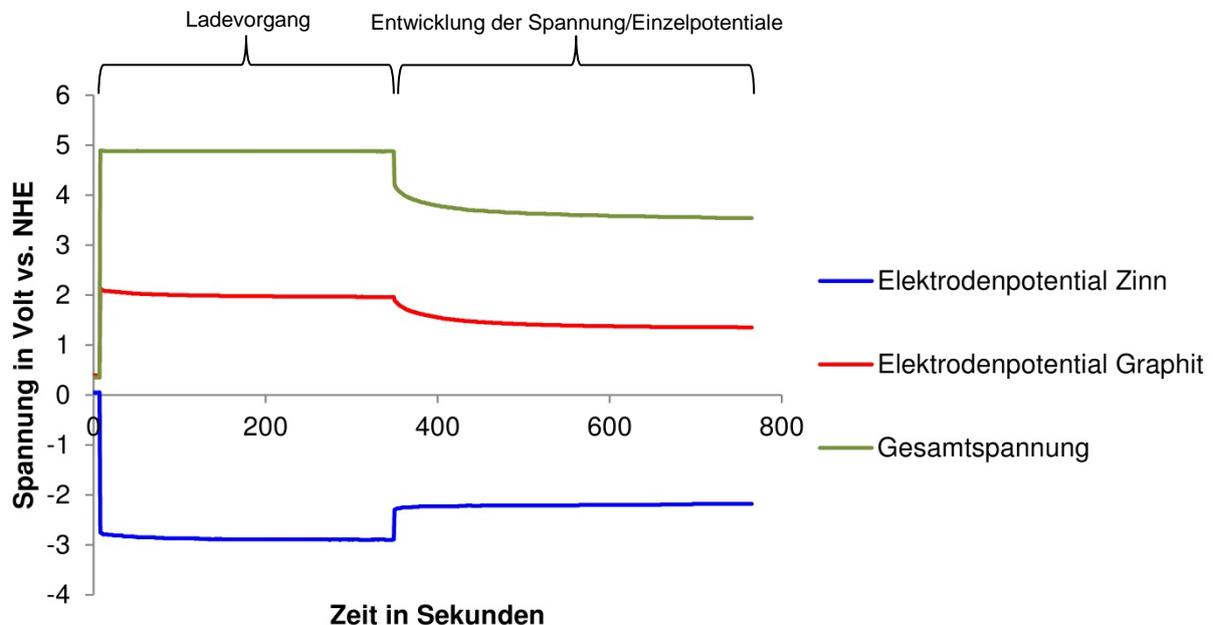


Abb. 10: Verlauf der Einzelpotentiale eines Legierungsakkumulators gegenüber einer Referenzelektrode aus Graphit.

Auswertung:

Die Legierungs-Elektrode zeigt gegenüber der Referenz-Graphitmine eine Potentialdifferenz von 2,72 V an. Das Einzelpotential der Legierungselektrode-Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) beträgt somit:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \\ -2,72 \text{ V} &= 0,42 \text{ V} - E(\text{Li/Li}^+) \\ \mathbf{-2,3 \text{ V}} &= \mathbf{E(\text{Li/Li}^+)} \end{aligned}$$

Mit demselben Versuchsaufbau lässt sich selbstverständlich auch die Messung des Elektrodenpotentials der mit Perchlorat-Ionen interkalierten Graphitelektrode integrieren.

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \\ 1,48 \text{ V} &= E(\text{C}^+\text{ClO}_4^-/\text{C} + \text{ClO}_4^-) - 0,42 \text{ V} \\ 1,9 \text{ V} &= \mathbf{E(\text{C}^+\text{ClO}_4^-/\text{C} + \text{ClO}_4^-)} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich eine Gesamtspannung von:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \\ \Delta E &= 1,9 \text{ V} - (-2,3 \text{ V}) \\ \mathbf{\Delta E} &= \mathbf{4,2 \text{ V}} \end{aligned}$$

Die gemessene Spannung kann mit den oben beschriebenen Vorgängen an der Anode (Legierungsbildung) bzw. Kathode (Interkalation von Anionen) erklärt werden. Die Elektrodenreaktionen können mit Zinn als Basismetall wie oben bereits dargestellt, formuliert werden. Das

Elektrodenpotential der Anode bleibt über mehrere Minuten sehr stabil, wohingegen das Potential der Kathode langsam ab fällt, sobald die Spannungsquelle entfernt wird. Daraus kann geschlossen werden, dass es an der Anode zu keiner nennenswerten Auslagerung von Lithium-Ionen aus dem Wirtsmetall kommt und die entstandene Zintl-Phase ($\text{Li}_x\text{Sn}_n^{x-}$) sehr stabil ist.

Durch das stark negative Potential der Anode, sollte es möglich sein ähnliche Reaktionseigenschaften gegenüber wässrigen Lösungen zu erzielen, wie mit reinen Alkalimetallen. Daher soll das Verhalten einer mit Lithium-Ionen legierten Zinnelektrode in wässriger Lösung überprüft werden.

Versuch 3: Reaktion von lithiiertem Lötendraht mit Wasser

Geräte und Chemikalien: Siehe Versuch 1, zusätzlich: Reagenzglasständer, kleine Reagenzgläser (Durchmesser $D = \text{ca. } 50 \text{ mm}$), Einwegpipetten, Phenolphthaleinlösung oder Thymolphthaleinlösung, dest. Wasser.

Durchführung: Versuchsaufbau und Durchführung wie in Versuch 1. Ein Reagenzglas wird mit destilliertem Wasser etwa 4 cm hoch gefüllt und mit zwei bis drei Tropfen Indikatorlösung versetzt. Nach dem Ladevorgang wird die Zinnelektrode aus der Lüsterklemme genommen und in das mit Phenolphthalein versetzte dest. Wasser gestellt. Die Zinnelektrode sollte danach gut getrocknet und abgeschmirgelt werden bevor sie wiederverwendet wird.

Beobachtung: Beim Eintauchen der Zinnelektrode in das mit Phenolphthalein versetzte dest. Wasser kann an der Elektrode eine heftige Gasentwicklung beobachtet werden. Darüber hinaus kommt es zu einer Pinkfärbung der Indikator-Lösung (vgl. Abbildung 11).

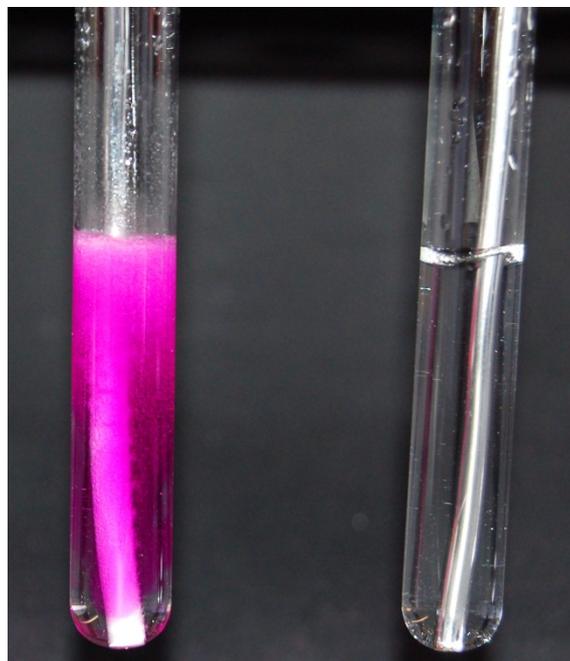


Abb. 11: Verhalten eines mit Lithium-Ionen legierten Zinn-Drahtes (Lötendraht) in Wasser, das mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt wurde (linke Seite). Entsprechendes Verhalten eines unbehandelten Zinn-Drahtes (rechte Seite).

Auswertung: Durch das Auftreten der typischen Pinkfärbung des Indikators kann rückgeschlossen werden, dass Hydroxidionen entstehen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das entstandene Gas Wasserstoff sein muss. Wie oben bereits beschrieben, wird das Elektro-

denpotential des Lötdrahtes durch das Einlegieren der Lithium-Ionen deutlich in den negativen Bereich verschoben (- 2,3 V gegen NHE). Das Potential liegt somit im typischen Bereich der Alkalimetalle und theoretisch kommt es in Wasser zu folgenden Reaktionen:

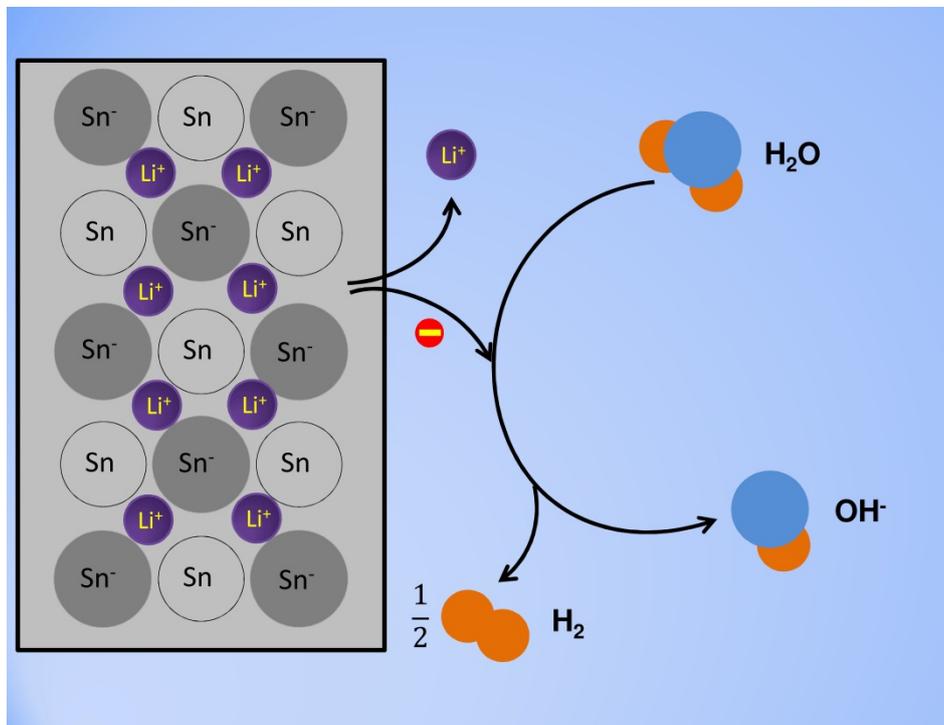
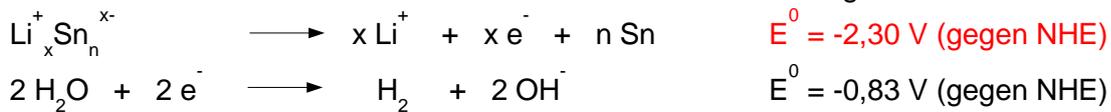


Abb. 12 Redoxreaktion der mit Lithium-Ionen legierten Zinnelektrode und Wasser.

Der Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulator mit Zinnfolie

Die Versuche 1 bis 3 zeigen eindrücklich, dass es möglich ist, Lithium-Ionen in ein Wirtsmetall wie Zinn einzulegieren. Die Leistungsfähigkeit des Akkumulators ist auf Grund der geringen Elektrodenoberfläche recht gering. Daher soll nun versucht werden, ob mit folienartigem Elektrodenmaterial eine Leistungssteigerung möglich ist. Auf der Kathodenseite wird als Elektrodenmaterial Graphitfolie Keratherm® (Bezugsquelle: www.conrad.de) eingesetzt. Als Anodenmaterial wird Zinnfolie verwendet (Bezugsquelle: Künstlerbedarfshandel; <http://www.kremer-pigmente.com>). Versuch 4 soll zeigen, dass die Verwendung der Zinnfolie als Anodenmaterial möglich ist und dass gleichzeitig eine erhebliche Leistungssteigerung erreicht wird.

Versuch 4: Der Legierungs-Akkumulator in der leistungsgesteigerten Variante

Geräte und Chemikalien: Wie in Versuch 1, zusätzlich: Graphitfolie Keratherm® (Bezugsquelle: www.conrad.de), Zinnfolie (Bezugsquelle: Künstlerbedarfshandel; <http://www.kremer-pigmente.com>), Elektromotor (z. B. Solarmotor RF 300 mit Luftschaube; Anlaufspannung

0,4 Volt, Spannungsbereich 0,4 - 5,9 Volt, Anlaufstrom 25 mA; Bezugsquelle: <http://kids-and-science.tradoria.de>), Schere, Bleistift, Geodreieck; eine Lüsterklemme, Schraubenzieher sowie Graphitminen und Lötendraht werden in diesem Versuch nicht benötigt.

Herstellung der Elektrolytlösung: Die Herstellung der Elektrolytlösung erfolgt wie in Versuch 1 beschrieben.

Vorbereitung des Elektrodenmaterials: Sowohl die Zinnfolie wie auch die Graphitfolie werden passend zu dem Kunststoffgefäß zugeschnitten. Die Elektrodenmaße betragen etwa 4 cm · 8 cm.

Durchführung: Das vorbereitete Elektrodenmaterial wird in die Tic-Tac-Dose gestellt und etwa 4 cm hoch mit Elektrolyt befüllt. Der Versuch wird nun entsprechend der Abbildung 13 aufgebaut. Die Zinnfolie wird hierbei mit dem - Pol verbunden; die Graphitfolie mit dem + Pol verbunden. Die Ladespannung beträgt etwa 4,8 bis 4,9 V. Sie sollten eine Spannung von 5,0 V nicht überschreiten, da sich sonst elementares Lithium auf der Anode abscheiden kann. Die Ladedauer beträgt 5 Minuten.

Nach Beendigung des Ladevorgangs wird der Akkumulator mit drei in Reihe geschalteten Elektromotoren entladen. Es können mehrere Ladevorgänge durchgeführt werden.

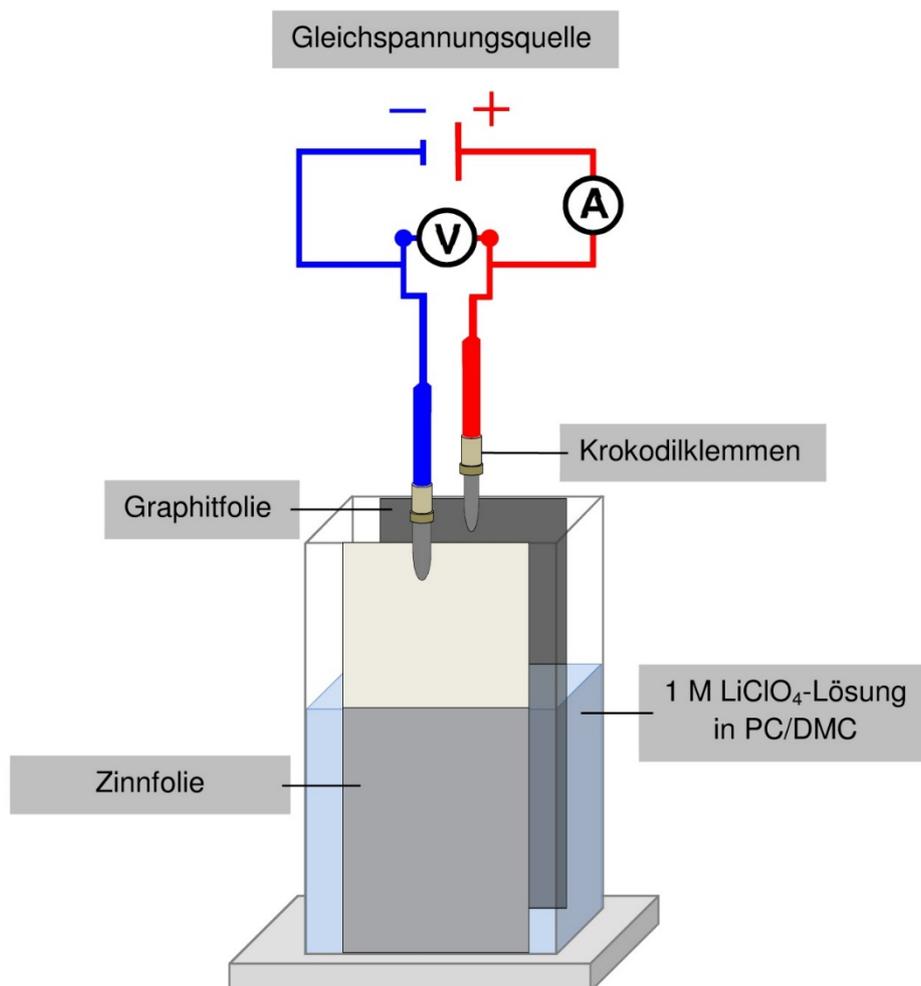


Abb. 13: Lithium-Ionen-Akkumulator auf Basis einer Zinnanode im Küvettenansatz.

Beobachtung/Auswertung: Der Akkumulator kann drei Elektromotoren für ca. fünf Minuten betreiben. Verglichen mit dem in Versuch 1 vorgestellten Dual-Ionen-Akkumulator basierend auf einer Zinn- und einer Graphitmine, zeigt sich in diesem Versuch die enorme Leistungssteigerung durch die stark vergrößerte Elektrodenoberfläche. Die Abbildung 14 zeigt ein mit Cassy aufgenommenen Lade- und Entladevorgang.

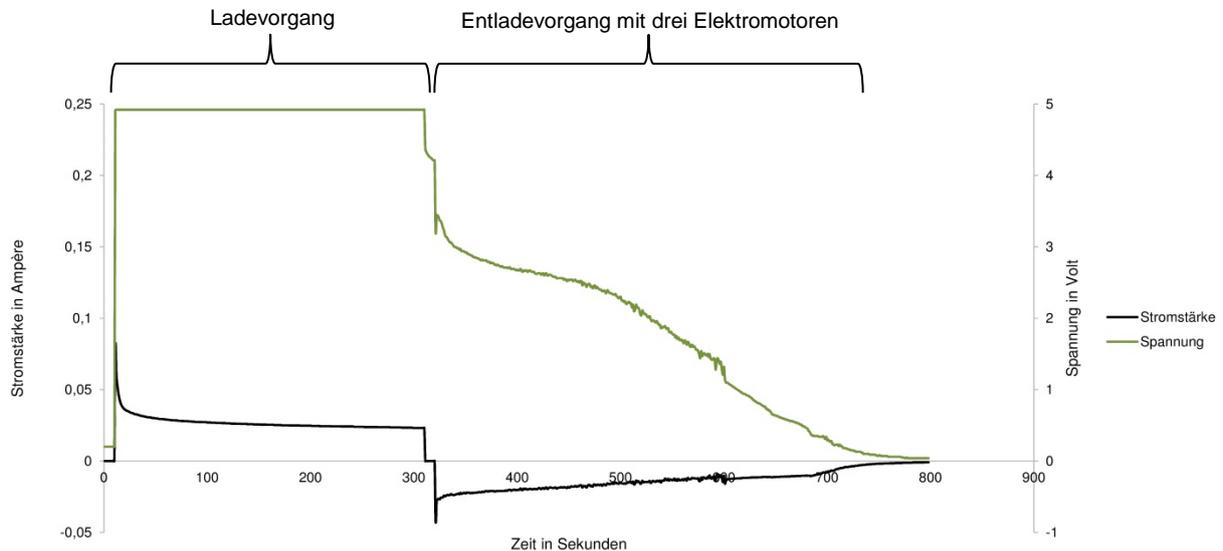


Abb. 14: Lade- und Entladekurve eines Legierungsakkumulators im Küvettenansatz.

Mit Hilfe dieser Messung lässt sich nun die Stromausbeute A_i berechnen und zeigen, dass sowohl die Ein- wie auch die Auslagerung der Ionen hochgradig reversibel ist:

$$A_i = \frac{\int_{t_2}^{t_3} \text{Entladestrom } dt}{\int_0^{t_1} \text{Ladestrom } dt} = \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = \frac{6,15C}{8,05C} = 0,764$$

t_1 =Ende des Ladevorgangs; t_2 =Beginn des Entladevorgang; t_3 =Ende des Entladevorgangs

Die Stromausbeute beläuft sich somit auf ungefähr 76%.

In kommerziellen, technisch realisierten Lithium-Ionen-Akkumulatoren werden durch Einsatz gestapelter dünner Schichtelektroden enorme Leistungsfähigkeiten erzielt.

Durch den Einsatz der recht dünnen Zinnfolie eröffnen sich nun weitere Möglichkeiten, wie die einlegierten Lithium-Ionen im Zinn nachgewiesen werden können. Im folgenden Versuch soll über eine Flammenfärbung ermittelt werden, ob sich die Lithium-Ionen in der Zinnfolie auf diese Weise einfach nachweisen lassen.

Versuch 5: Nachweis der einlegierten Lithium-Ionen in der Zinnfolie durch Flammenfärbung

Geräte und Chemikalien: Wie bei Versuch 4. Zusätzlich: Ein 50 mL Becherglas und 40 mL reines Propylencarbonat (PC) ohne Leitsalz.

Herstellung der Elektrolytlösung: Die Herstellung der Elektrolytlösung erfolgt wie in Versuch 1 beschrieben.

Vorbereitung des Elektrodenmaterials: Die Graphitfolie wird passend zu dem Kunststoffgefäß zugeschnitten. Das Elektrodenmaß der Graphitfolie beträgt ca. 4 cm · 8 cm. Die Zinnfolie wird dagegen deutlich schmaler zugeschnitten. Hier betragen die Elektrodenmaße ungefähr 1 cm · 8 cm. Somit kann in der Zinnfolie ein höherer Lithierungsgrad erreicht werden, was eine intensivere Flammenfärbung ermöglichen sollte.

Durchführung: Das vorbereitete Elektrodenmaterial wird in die Tic-Tac-Dose gestellt und etwa 4 cm hoch mit Elektrolyt befüllt. Der Versuch wird nun entsprechend der Abbildung 15 aufgebaut. Die Zinnfolie wird hierbei mit dem - Pol verbunden; die Graphitfolie mit dem + Pol verbunden. Die Ladespannung beträgt etwa 4,8 bis 4,9 V. Sie sollten eine Spannung von 5,0 V nicht überschreiten, da sich sonst elementares Lithium auf der Anode abscheiden kann. Die Ladedauer beträgt 7 Minuten.

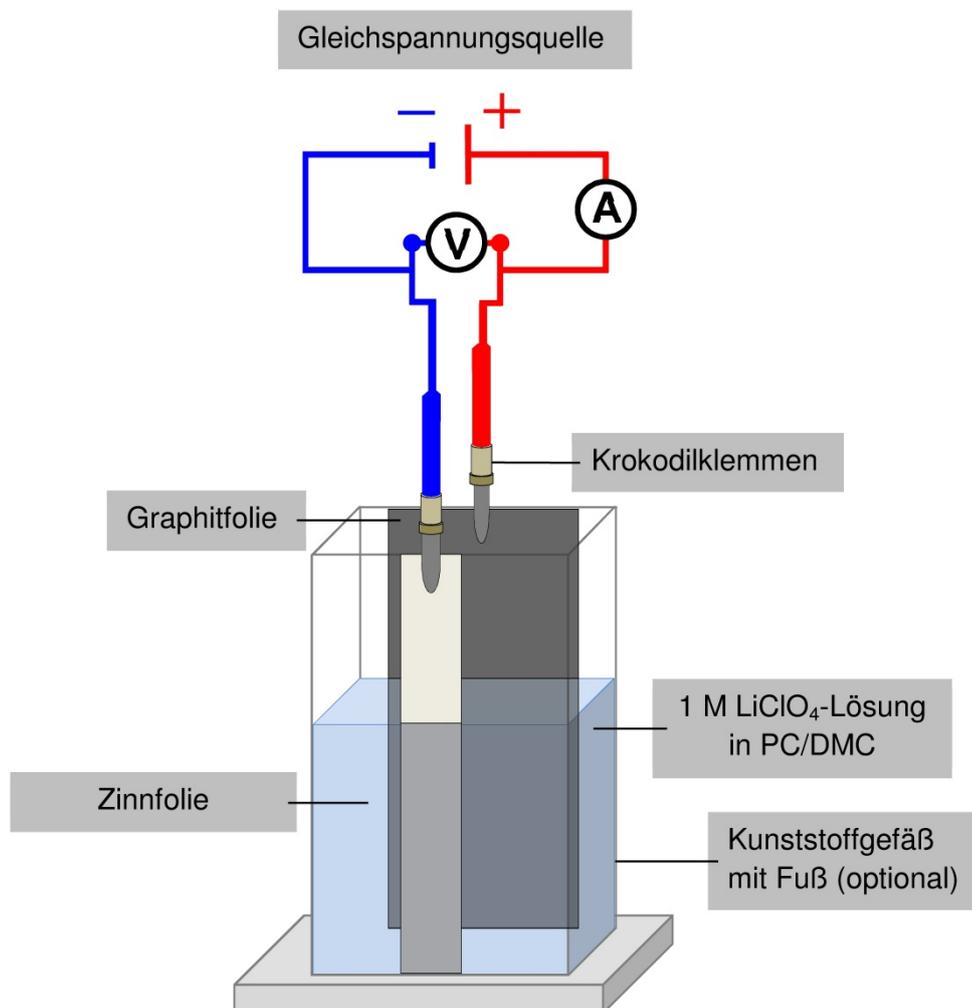


Abb. 15: Versuchsaufbau zur Vorbereitung des Elektrodenmaterials

Nach etwa sieben Minuten wird nun die Zinnanode vorsichtig mit der Pinzette aus dem Kunststoffgefäß herausgenommen und in einer reinen PC-Lösung „gewaschen“ um anhaftende Lithium-Ionen aus dem Elektrolyt von der Anode abzuwaschen. Diese könnten die Flammenprobe stark beeinflussen. Anschließend wird die Elektrode in der rauschenden Flamme des Kartuschenbrenners verbrannt. Als Referenz wird eine Zinnfolie für 7 Minuten in einer Lithium-Ionen haltigen Elektrolytlösung eingelegt und ebenfalls anschließend in einer reinen PC-Lösung gewaschen. Dabei sollten jeweils frische PC-Lösungen verwendet wer-

den, da schon geringe Mengen an Lithium-Ionen die Flammenfärbung „verfälschen“ können. Anschließend wird auch die nicht geladene Zinnfolie in der rauschenden Brennerflamme verbrannt.

Beobachtung/Auswertung:

Die mit Lithium-Ionen legierte Zinnfolie brennt mit karminroter Flamme ab. Die nicht legierte Zinnfolie brennt mit leuchtend gelber Flamme (vgl. Abbildung 16). Somit kann sehr einfach und anschaulich gezeigt werden, dass Lithium-Ionen in das Zinn einlegiert wurden.

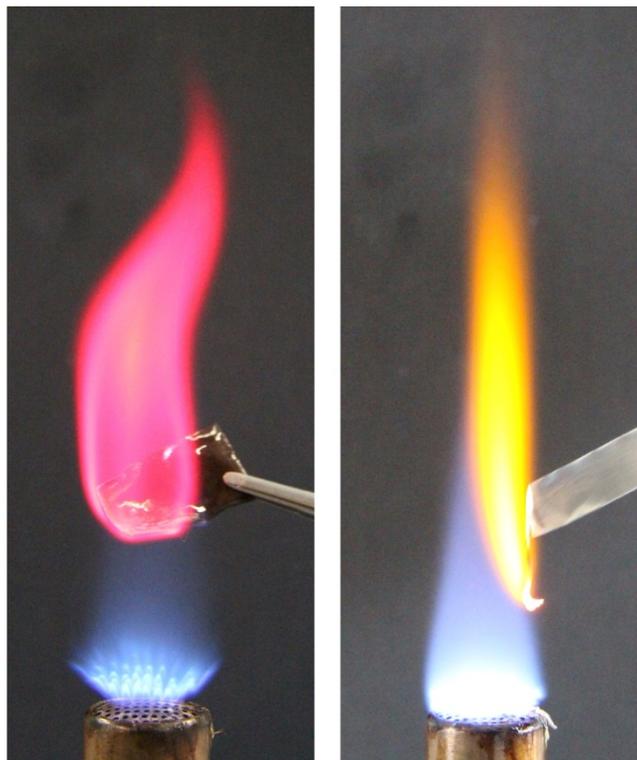
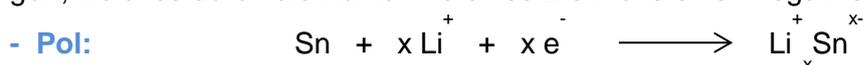


Abb. 16: Links: positive Flammenprobe, rechts: negative Flammenprobe

Versuch 6: Nachweis der entstehenden Zintl-Phasen durch die erhöhte Schmelztemperatur

Durch die Flammenfärbung konnte gezeigt werden, dass Lithium-Ionen in das Wirtsmaterial einlegiert waren. Am Minuspol werden positiv geladene Lithium-Ionen in das Zinn eingelagert, welches durch die Aufnahme eines Elektrons einen negativen Charakter erhält.



Die so auftretenden Zintl-Phasen haben im Vergleich zum Basismetall (Sn) veränderte physikalische Eigenschaften. Durch ihren salzartigen Aufbau weisen diese sogenannten Lithiumstannide eine deutliche höhere Schmelztemperatur auf als das Reinform Zinn (vgl. Abbildung 17).

Li_xSn_y	x in Li_xSn	Melting point (°C)	d_x (g cm^{-3})	Specific charge (A h kg^{-1})	Charge density (A h L^{-1})	Plateau potential for formation at 415°C (V vs. Li/Li^+)	$D_{\text{chem-max}}$ at 415°C ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Plateau potential for formation at 25°C (V vs. Li/Li^+) ³	$D_{\text{chem-max}}$ at 25°C ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
Li_2Sn_5	0.4	319	6.11 ^a	88.3	539.5	7	7	$\sim 0.760^4$	N/A
LiSn	1	≥ 485	5.10 ^a	213.3	1087.8	0.569	$4.10 \cdot 10^{-6}$	0.660 ⁵	$8.0 \cdot 10^{-8 \text{ c}}$
' Li_3Sn_2 '	1.5	465	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$
Li_7Sn_3	2.33	500	3.67 ^a	463.6	1701.4	0.456	$4.07 \cdot 10^{-5}$	0.530	N/A
Li_5Sn_2	2.5	≥ 698	3.54 ^a	492.5	1743.5	0.430	$5.89 \cdot 10^{-5}$	0.485 ⁶	$5.0 \cdot 10^{-7 \text{ c}}$
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	2.6	716	3.46 ^a	509.6	1763.2	0.390	$7.59 \cdot 10^{-4}$	0.485 ⁶	N/A
Li_7Sn_2	3.5	783	2.96 ^a	656.0	1941.8	0.284	$7.76 \cdot 10^{-5}$	0.420	$\frac{8}{8}$
' Li_4Sn '	4	≥ 684	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{8}{8}$
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	4.4	758	2.56 ^b	790.2	2022.9	0.170	$1.91 \cdot 10^{-5}$	0.380	$5.9 \cdot 10^{-7 \text{ d}}$
Refs.		[101]	^a [108], ^b [109]			[33]	[32]	[105]	^c [105], ^d [106]

Abb. 17: Darstellung einiger physikalischer und chemischer Daten von Lithiumstannid in unterschiedlichen Kompositionen.⁸⁾

Elementares Zinn weist eine Schmelztemperatur von ca. 230 °C auf. Schon ein geringer Anteil an Lithium-Ionen ($\text{Li}_{0,4}\text{Sn}$) erhöht die Schmelztemperatur um fast 90°C (vgl. Abbildung 17).

Wenn nun in den zuvor beschriebenen Versuchen tatsächlich Lithium-Ionen in das Zinn eingelegt werden, müsste sich folgerichtig die Schmelztemperatur der entstandenen Verbindung erhöhen. Dies gilt es in einem Versuch zu überprüfen.

Geräte und Chemikalien: Wie bei Versuch 4. Zusätzlich 2 Objektträger aus Glas.

Herstellung der Elektrolytlösung: Die Herstellung der Elektrolytlösung erfolgt wie in Versuch 1 beschrieben.

Vorbereitung des Elektrodenmaterials: Wie in Versuch 5.

Durchführung: Wie in Versuch 5. Die Ladedauer beträgt ca. 15 – 20 Minuten.

Nach etwa fünfzehn Minuten wird nun die Zinnanode vorsichtig mit der Pinzette aus dem Kunststoffgefäß herausgenommen.

Die legierte Zinnelektrode wird zeitgleich mit einer unbehandelten Zinnfolie der gleichen Größe auf einen vorgeheizten (ca. 250 °C) Magnetrührer gelegt. Es empfiehlt sich die Folien nicht direkt auf den Magnetrührer zu legen, sondern auf einen Objektträger aus Glas, um die Heizquelle nicht zu verschmutzen (vgl. Abbildung 18).

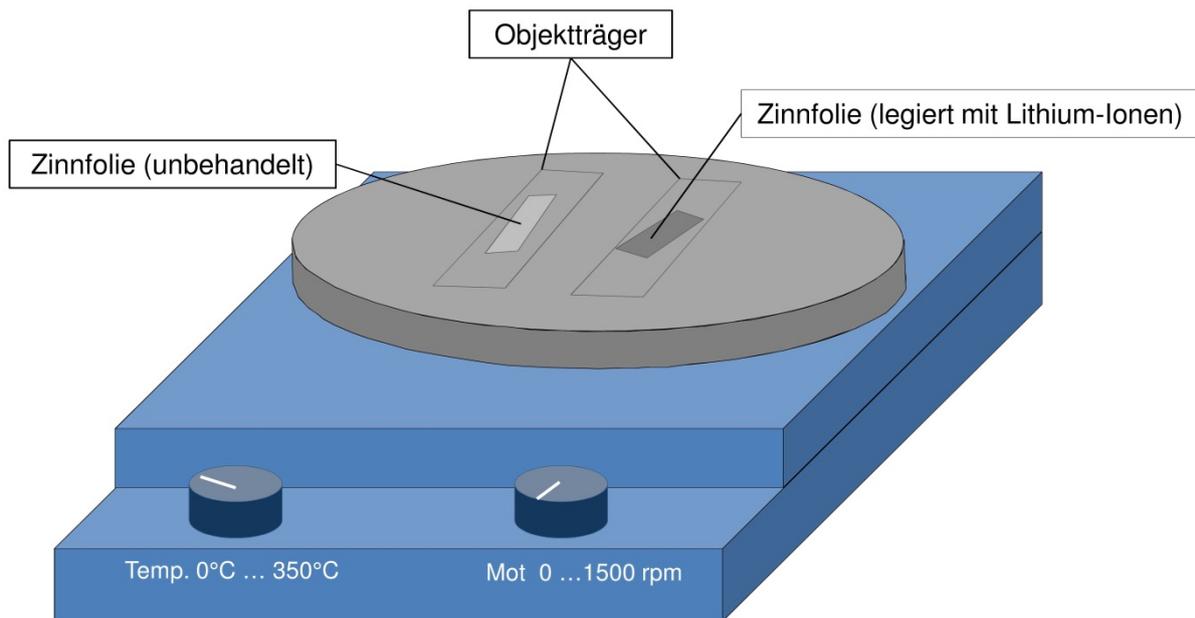


Abb. 18: Versuch zum Nachweis der erhöhten Schmelztemperatur bei lithiiertem Zinn.

Beobachtung/Auswertung:

Die mit Lithium-Ionen legierte Zinnfolie schmilzt nicht. Die unbehandelte Zinnfolie schmilzt und erhält einen goldglänzenden Überzug. Dabei handelt es sich um Zinnoxid (vgl. Abbildung 19).



Abb. 19: Verhalten einer unbehandelten (links) und einer lithiierten (rechts) Zinnfolie bei ca. 250 °C.

Durch dieses Experiment lässt sich eindrucksvoll zeigen, dass sich die physikalischen Eigenschaften des Zinns durch das Einlegieren von Lithium-Ionen verändert haben. Die Formation der Zintl-Phasen, also das Auftreten von heteropolaren Bindungsanteilen im Wirtsgitter, steigert wie erwartet die Schmelztemperatur gegenüber dem elementaren Zinn.

Ein weiterer Beweis dafür, dass Lithium-Ionen in das Metall eingelagert wurden kann mit demselben Versuchsaufbau, aber einer deutlich höheren Temperatur der Heizplatte gezeigt werden. Dabei wird die Heizplatte auf 350 °C vorgewärmt. Es werden ebenfalls eine lithiierte und eine unbehandelte Zinnfolie auf den Magnetrührer gelegt. Die unbehandelte Folie schmilzt direkt und überzieht sich ebenfalls wieder mit einem goldgelben Überzug. Die lithiierte Zinnfolie reagiert jedoch ab und verbrennt mit karminroter Flamme (vgl. Abbildung 20).

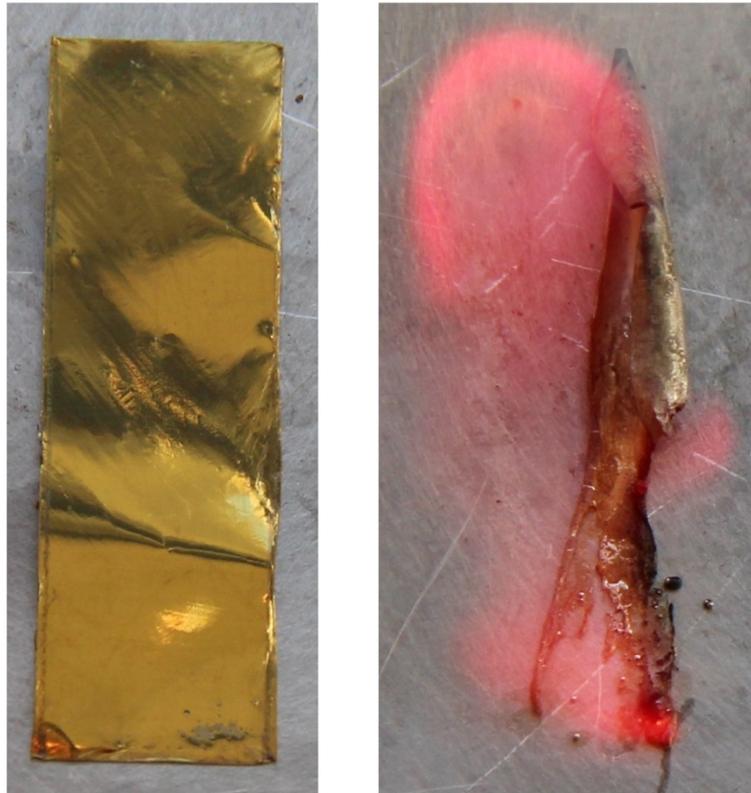


Abb. 20: Verhalten einer unbehandelten (links) und eine lithiierten (rechts) Zinnfolie bei ca. 350 °C.

Somit kann gezeigt werden, dass durch das Lithieren der Zinnfolie die physikalischen Charakteristika und die chemischen Eigenschaften verändert werden,

Zusammenfassung und Ausblick

Die Onlineergänzung soll es interessierten Leserinnen und Lesern ermöglichen Einblicke in einen Bereich der Post-Lithium-Ionen-Technologie zu erhalten. Durch die Versuchsvorschriften ist es nun für Lehrende möglich, diese Thematik mit einfachsten Mitteln in der Schule und Hochschule zu thematisieren und zu präsentieren.

Die Autoren hoffen, dass sich somit die Tür für die Behandlung eines zukunftsweisenden Themenfeldes über elektrochemische Speichersysteme der Zukunft in der Schule und Hochschule ein Stück weit geöffnet hat.

Wir danken dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)** und dem **Fonds der Chemischen Industrie** für die großzügige finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Hinweis!

Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Forschungs- und Entwicklungsprojektes sind zwei Experimentierkästen entwickelt worden und können ab sofort bei der Firma Hedinger bestellt werden.

Nähere Informationen zum Experimentierkasten **Lithium⁺** finden Sie unter:

http://www.der-hedinger.de/produkte/neuheiten-im-programm/artikel/LAS_110.html

Nähere Informationen zum Experimentierkasten **Lithium^{POWER}** finden Sie unter:

http://www.der-hedinger.de/produkte/neuheiten-im-programm/artikel/LAS_200.html

Anschriften der Verfasser:

Maximilian Klaus, Prof. Dr. Marco Oetken, Pädagogische Hochschule Freiburg, Abteilung Chemie, Kunzenweg 21, 79117 Freiburg, E-Mail: maximilian.klaus@ph-freiburg.de, marco.oetken@ph-freiburg.de,

Literatur:

1. O. Crowther, A.C. West, J. Electrochem. Soc., 2008, 155, A806-A811
2. A. Yoshino, T. Sanechika, T. Nakajima, US Patent 4,668,595, 1985
3. D. Alliata, P. Häring, O. Haas, R. Kötz, H. Siegenthaler, Electrochem. Commun., 1999, 1, 5–9
4. M. Hasselmann, M. Oetken, CHEMKON, 2011, 18, 160–172
5. M. Hasselmann, M. Oetken, Chemie und Schule VCÖ, 2012, 27, 6–10
6. M. Hasselmann, M. Oetken, PdN-ChiS, 2013, 62, 32–38
7. S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, J. Power Sources 2014, 257, 421–443
8. M. Winter, J. O. Besenhard, Electrochi. Acta 1999, 45, 31–50
9. W. Hittorf, Z. Elektrochem., 1899/1900 6 (1899/1900) 6
10. S. Iwamura, H. Nishihara, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, T. Osaka, T. Kyotani, Sci. Rep. 2015, 5, 8085
11. M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, Chem. Rev. 2014, 114, 11444–11502
12. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin; New York, 2007