

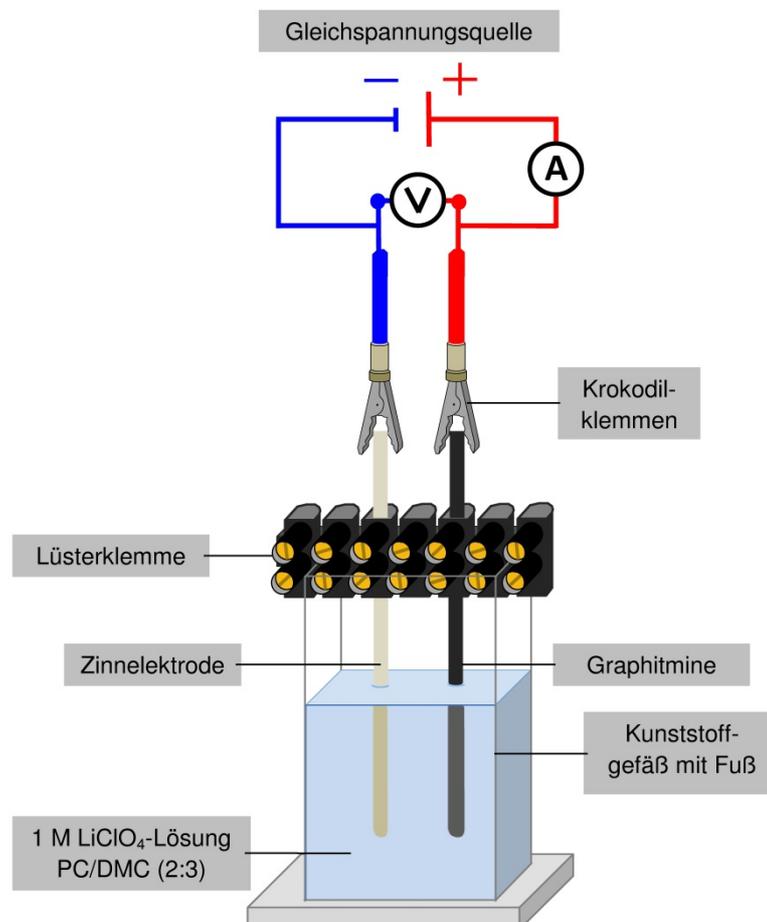
Experimente zum Themenfeld der Post-Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis von legierungsfähigen Metallen

Matthias Ducci, Maximilian Klaus, Marco Oetken

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

In diesem Experiment wird erstmalig ein Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulator auf der Basis einer Zinnanode vorgestellt, wobei Anodenmaterial einfacher Lötendraht aus dem Baumarkt genutzt wird!

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.faber-castell.de>), Lötendraht (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>), ausgebauter Verbraucher aus einer Glückwunschkarte mit Sound (optional), Magnetrührer, Lithiumperchlorat (07, Achtung; 03, brandfördernd), Dimethylcarbonat (DMC), (02, leicht-/ hochentzündlich), Propylencarbonat (PC), (07, Achtung).



1: 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 Abbildungen 1 und 2 aufgebaut. Der Lötendraht 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 Doppelseitigem 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.

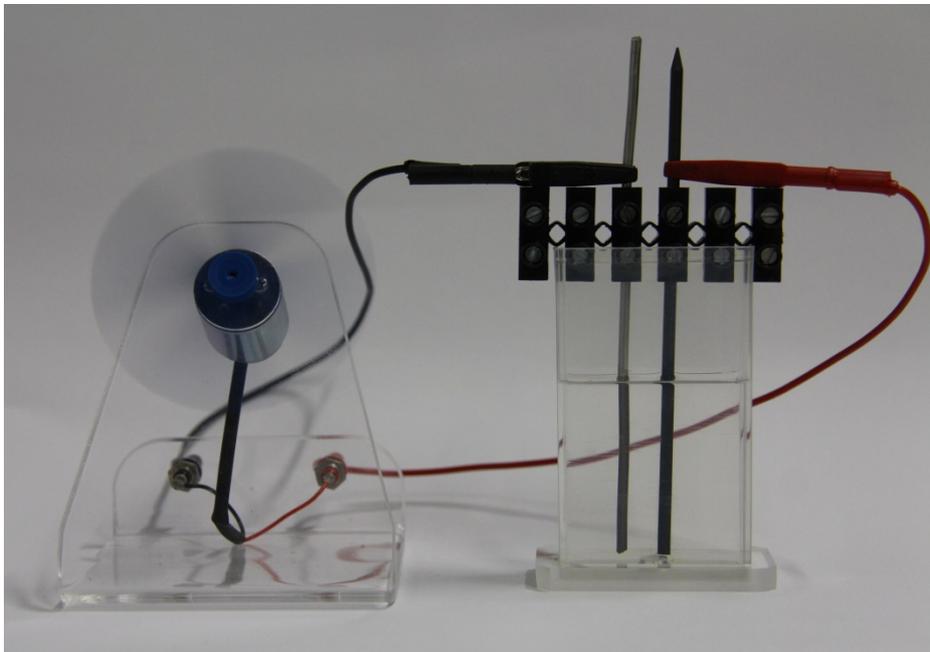
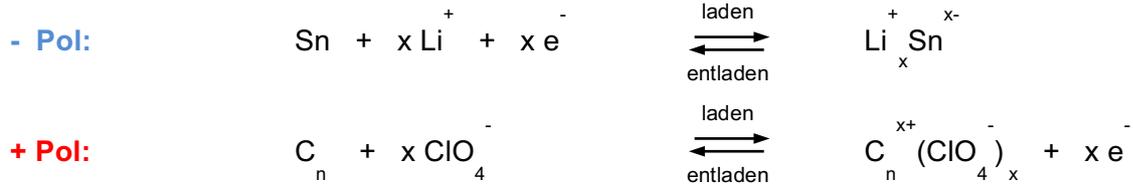


Abb. 2: Betreiben eines Elektromotors mit dem Lithium-Ionen-Legierungs-Akkumulators.

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 (Lötendraht) 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 (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 4,3 V eine beachtliche Spannung. Im nächsten Versuch soll ermittelt 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.

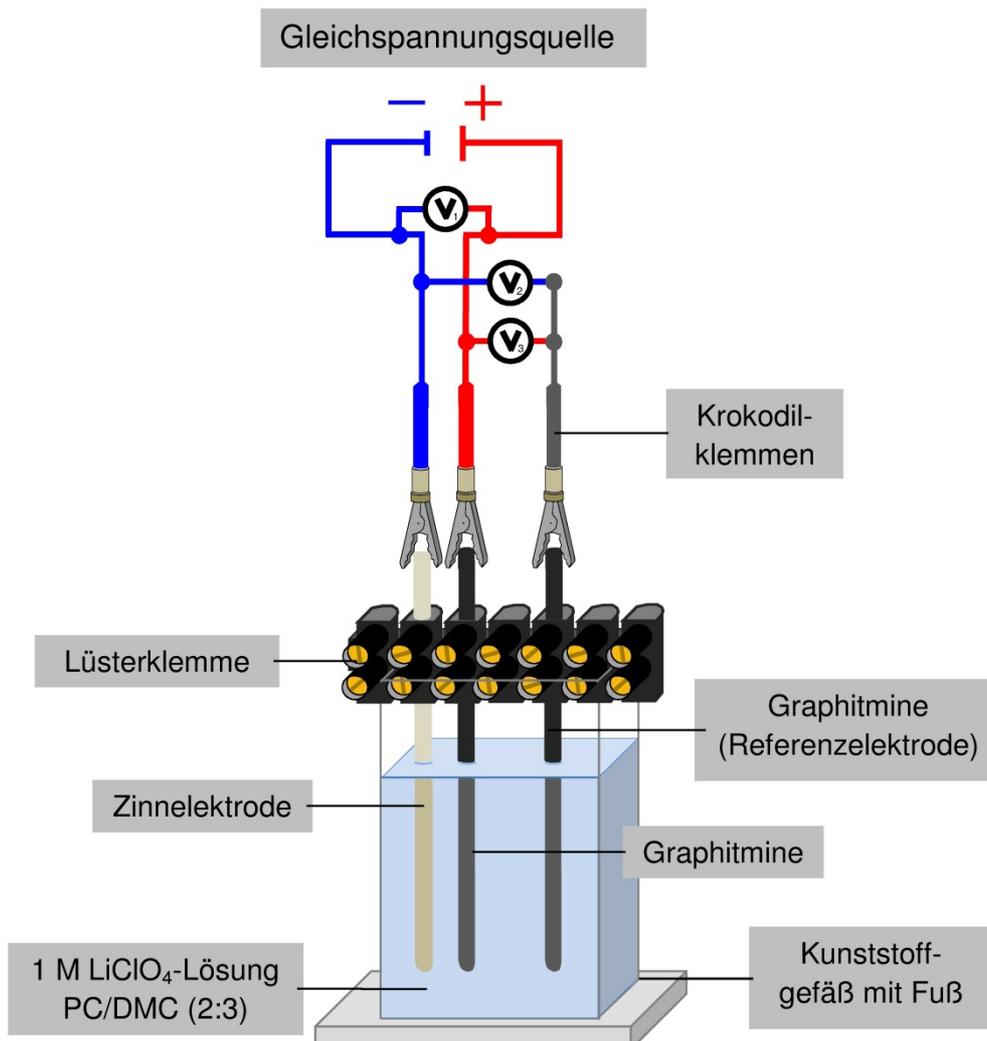


Abb. 3: Schematischer Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators zur Bestimmung der Einzelpotentiale.

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

Durchführung: Der Versuch wird entsprechend Abbildung 3 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 4).

Beobachtung: Das Spannungsmessgerät zeigt nach Beendigung des Ladevorganges eine Spannung von etwa 4,3 V an.

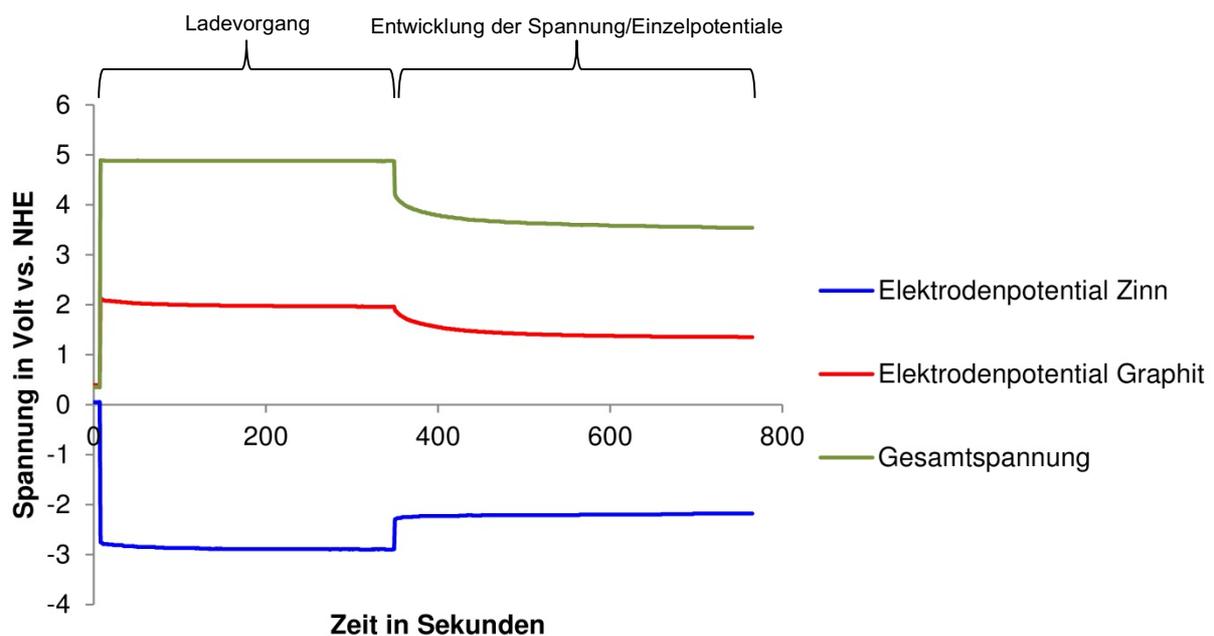


Abb. 4: Verlauf der Einzelpotentiale eines Legierungsakkumulators gegenüber einer Referenzelektrode aus Graphit.

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:

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

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

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \\ 1,48 \text{ V} &= E(\text{C}^+\text{ClO}_4^-/\text{C} + \text{ClO}_4^-) - 0,42 \text{ V} \\ \mathbf{2,0 \text{ V}} &= \mathbf{E(\text{C}^+\text{ClO}_4^-/\text{C} + \text{ClO}_4^-)} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich eine Gesamtspannung von:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode}) \\ \Delta E &= 2,0 \text{ V} - (-2,3 \text{ V}) \\ \mathbf{\Delta E} &= \mathbf{4,3 \text{ V}} \end{aligned}$$

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 sowie Alkoholen mit verschiedener Kettenlänge 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 5).

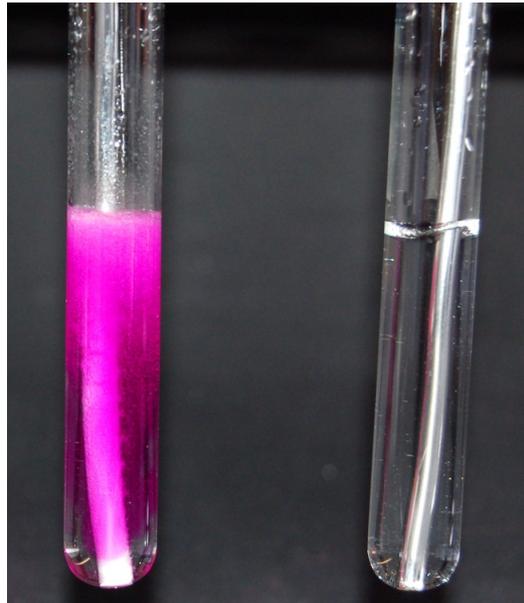


Abb. 5: Verhalten eines mit Lithium-Ionen legierten Zinn-Drahtes (Löt draht) in Wasser, das mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt wurde (linke Seite). Entsprechendes Verhalten eines unbehandelten Zinn-Drahtes (rechte Seite).

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 Elektrodenpotential des Löt drahtes 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 theoriekonform kommt es in Wasser zu folgenden Reaktionen:

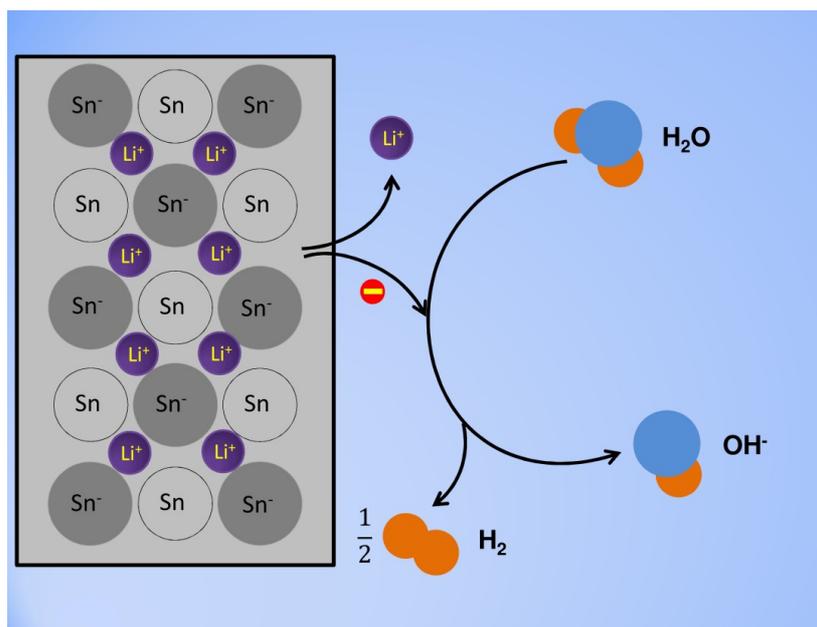
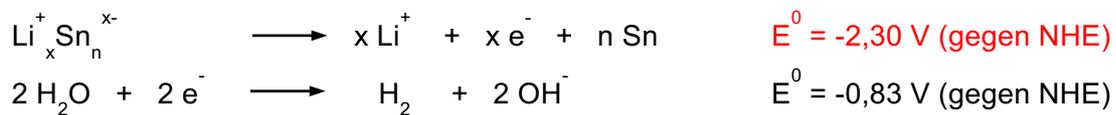


Abb. 6 Redoxreaktion der mit Lithium-Ionen legierten Zinnelektrode und Wasser.

Literatur:

- [1] Crowther, O.; West, A.C.: Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth. In: Journal of the Electrochemical Society, Volume 155, Issue 11, S. A806-A811 (2008)
- [2] Yoshino, A.; Sanekika, T.; Nakajima, T.: USP4, 668, 595, 1985
- [3] Alliaata, D./Häring, P./Haas, O./Kötz, R./Siegenthaler, H. (1999): Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy. In: Electrochemistry Communications, Vol. 1, No. 1, S. 5-9
- [4] Hasselmann, M.; Oetken, M.: Elektrische Energie aus dem Kohlenstoffsandwich – Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis redoxamphoterer GraphitInterkalationselektroden; CHEMKON 18/ 4 (2011)
- [5] Hasselmann, M.; Oetken, M.: Elektrochemie - Perspektiven nachhaltiger Energieversorgung, Teil 1, Chemie und Schule, VCÖ 4/2012, S. 6 - 10; ISSN: 1026-5031
- [6] Hasselmann, M.; Oetken, M.: Ein Akku macht "blau"!; PdN-ChiS, 62 (2), 32 - 38 (2013)
- [7] Goriparti, S.; Miele, E.; De Angelis, F; Di Fabrizio, E; Zaccaria, R.; Capiglia, C. (2014): Review on Recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. In: Journal of Power Sources, Vol.: 257; S.: 421 – 443
- [8] Winter, M., Besenhard, J.: Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. In: Electrochimica Acta, 45, 31-51, (1999)
- [9] Hittorf, W.: Über das Verhalten des Chroms; Z. Elektrochem. 6 (1899/1900) 6
- [10] Iwamura, S.; Nishihara, H.; Ono, Y.; Morito, H.; Yamane, H.; Nara, H.; Osaka, T.; Kyotani, T. (2015): Li-Rich Li-Si Alloy As A Lithium-Containing Negative Electrode Material Towards High Energy Lithium-Ion Batteries, Scientific Reports, 5, Article number 8085, S. 1-8
- [11] Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. (2014): Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, Chemical Review, No. 114, S. 11444-11502
- [12] Holleman-Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; 102. Auflage, Berlin: De Gruyter, 2007