Galvanische Elemente auf Lithium-Basis

Lithium-Ionen-Batterien sind wahre Kraftbündel. Weil sie von allen Akkus die höchste Energiedichte liefern, sind sie mittlerweile Standard für die Stromversorgung von tragbaren Geräten wie Notebooks, Handys, Camcordern, Akkuschraubern oder anderen Produkten. In den vergangenen Monaten haben Lithium-Akkus jedoch auch andere Schlagzeilen gemacht - als brennende oder explodierende Objekte, die ihre gespeicherte Energie auf unkontrolliertem Wege freisetzten. Daraufhin haben diverse renommierte Notebook-Hersteller mehr als zehn Millionen Akkus wegen Brandgefahr zurückgerufen.

Die Lithium- und Lithium-Ionen-Akkus

Laut *Brockhaus** sind Lithium-Ionenzellen "Akkumulatoren hoher spezifischer Energie (120-130 Wh/kg, bei einer Entladespannung von 4-5 V und ca. 1000 Lade- und Entladezyklen), bei denen Lithium-Ionen im Elektrodenmaterial eingelagert vorliegen (Interkalations-Elektroden)".
Die Lithium-Ionen-Batterien unterscheiden sich völlig von den Lithiumbatterien. Hier haben wir einen neuen Typ von galvanischen Elementen vor uns: Redoxaktiv ist nur das Elektrodenmaterial. Anders als etwa beim Daniell-Element oder Volta-Element sind die Ionen des Elektrolyten nicht am Redoxprozess beteiligt. Die eine Elektrode besteht aus exotischen Verbindungen wie Li_2MnO_2 (Lithium-manganat(II)) oder Li_2CoO_2 (Lithium-cobaltat(II)), die andere aus Graphit. Zwischen den Elektroden werden über einen äußeren Leiter oder den Verbraucher (bzw. beim Laden mit dem Ladegerät) Elektronen ausgetauscht. Den positiven Ladungsausgleich durch den Elektrolyten zwischen den Elektroden besorgen Lithium-Ionen, die aber am eigentlichen Redoxprozess nicht weiter beteiligt sind. Im Folgenden sind schematisch und stark vereinfacht die Elektrodenvorgänge skizziert.

Im entladenen Zustand ist der Aufbau des Elements:

Li_2MnO_2 | Li-Salz, organisches Lösemittel | Graphit

Beim Laden und Entladen laufen an den Polen folgende Vorgänge ab:
Ladevorgang (Elektrolyse)

Pol	Reaktion an der Elektrode	Elektrochemischer Vorgang	Bezeichnung der Elektrode
Minuspol	Graphit + 2 e^- + 2 Li^+ ———> Li_2Graphit	Reduktion	Kathode
Pluspol	Li_2MnO_2 ———> MnO_2 + 2 Li^+ + 2 e^-	Oxidation	Anode

Entladevorgang (Batterie)

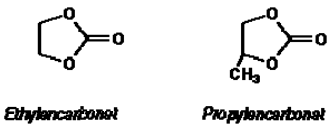
Pol	Reaktion an der Elektrode	Elektrochemischer Vorgang	Bezeichnung der Elektrode
Minuspol	Li_2Graphit ———> Graphit + 2 e^- + 2 Li^+	Oxidation	Anode
Pluspol	MnO_2 + 2 Li^+ + 2 e^- ———> Li_2MnO_2	Reduktion	Kathode

Während des Ladevorgangs wandern im Elektrolyten des Elements die Lithium-Ionen vom Pluspol zum Minuspol. Bemerkenswert ist, dass sie in einem organischen Lösemittel wie Ethylen- oder Propylencarbonat gelöst vorliegen. Ersteres ist eine andere Bezeichnung für das 1,3-Dioxolan-2-on, letzteres für 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on.

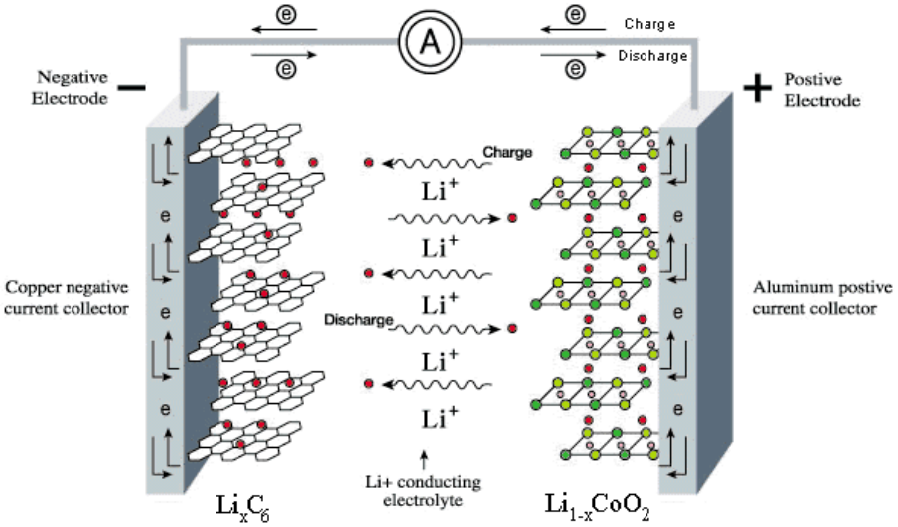
Stoff-Teilchen-Konzept
Struktur-Eigenschafts-Konzept
Konzepte zur chemischen Reaktion
Energie-Konzept

© Hoy, Kranz; 2008

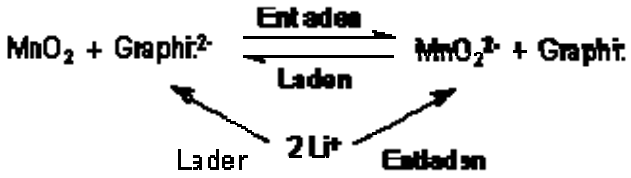
Mit freundlicher Unterstützung des FCI Fonds der Chemischen Industrie



Damit sich Lithiumsalze in organischen Lösemitteln lösen, muss man sie mit unpolaren, großen komplexen Anionen wie BF_4^-, ClO_4^- oder PF_6^- versehen. Durch ihre Wanderung und Einlagerung stabilisieren die Lithium-Ionen die negative Aufladung des Graphits. Hierzu tragen auch die **organischen, aprotischen Lösemittel** bei. "Aprotisch" heißt, dass sie keine Protonen abgeben können, die dem Graphit die negative Ladung "rauben" könnten, wie zum Beispiel: $Graphit^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow Graphit + H_2$



Der Gesamtvorgang im Akkumulator ist:



Die Lithium-Ionen wandern ("schwingen") zum Ladungsausgleich beim Laden und Entladen zwischen den Elektroden hin und her. Aus diesem Grund wird der Lithium-Ionenakkumulator auch als **"Swing-Batterie"** bezeichnet.

Noch eine Anmerkung zum Begriff *"Spezifische Energie":* Man bezieht die Energie aus praktischen Gründen auf eine Masseneinheit. Je größer der Wert ist, desto kleiner kann der Akku gebaut werden und wird so für technische Anwendung in kleinen Geräten interessant. Auch für den Einsatz als Energieträger in Elektroautos ist die Lithium-Ionenzelle in der Erpobung (siehe Abbildung – Tesla-Elektrosportwagen/USA). Einsame Spitze bei ungünstigen spezifischen Energiewerten ist hingegen der Bleiakku.

Stoff-Teilchen-Konzept
Struktur-Eigenschafts-Konzept
Konzepte zur chemischen Reaktion
Energie-Konzept

© Hoy, Kranz; 2008

Mit freundlicher Unterstützung des FCI Fonds der Chemischen Industrie

Vorteile
· Hohe Energiedichte - Potential für noch höhere Kapazitäten ist vorhanden
· Benötigt keine längere Formatierung, wenn neu. Eine einzige normale Ladung genügt.
· Verhältnismässig kleine Selbstentladung - die Selbstentladung ist weniger als die Hälfte jener auf Nickel basierenden Batterien.
· Kleine Wartung - da kein Memoryeffekt besteht, wird keine regelmässige Entladung benötigt.
· Ausgesprochen dünn - Batterien, die in der Form einer Kreditkarte gleichen, sind herstellbar.
· Flexibler Formfaktor - die Hersteller sind nicht mehr an die Standardzellen-Formate gebunden. Bei grossen Stückzahlen können beliebige Formen günstig hergestellt werden.
· Leicht - die Gelelektrolyte gestatten vereinfachtes Verpacken ohne metallische Hülle.
· Bessere Sicherheit - widerstandsfähiger gegen Überladung, kleineres Risiko gegen auslaufende Elektrolyte.

Grenzen
· Benötigt eine eingebaute Schutzschaltung, um Spannung und Strom innerhalb den Sicherheitslimiten zu halten.
· Ist der Alterung unterworfen, auch wenn sie nicht gebraucht wird
· Aufwendig in der Herstellung - ca. 40% höhere Herstellungskosten als bei Nickel-Kadmium.

Experiment zum Gefahrenpotenzial von Li-Akkus:

Chemikalien, Materialien
Erbsengrosses Lithiumstückchen, Wasser, Reagenzglas, Bunsenbrenner, Reagenzglasständer, Pinzette, Phenolphthalein, Schutzbrille, Kittel

Durchführung
Teil 1: In ein Reagenzglas wird fingerbreit Wasser eingefüllt. Li-Stück wird hinzugegeben.

Teil 2: Nach einer kurzen Beobachtungszeit von wenigen Sekunden wird die Reagenzglasöffnung für ca. 10 s mit dem Daumen verschlossen. Die Öffnung des Reagenzglases wird dann an die Sparflamme des Brenners gehalten.

Teil 3: Zugabe von Phenolphthalein.

Aufgaben:

Entwickeln Sie zu diesem Versuch eine computergestützte Präsentation unter Einbeziehung der folgenden Teilaufgaben:

1. Führen Sie den angegebenen Versuch durch!
2. Notieren Sie die Beobachtungen und werten Sie diese aus.
3. Beschreiben Sie die Funktionsweise eines Lithium-Ionen-Akkus unter Nutzung von Oxidationszahlen und Reaktionsgleichungen.
4. Stellen Sie Vor- und Nachteile des Li-Ionen-Akkus gegenüber. Beurteilen Sie die Zukunftsperspektiven dieser galvanischen Zelle!

Stoff-Teilchen-Konzept
Struktur-Eigenschafts-Konzept
Konzepte zur chemischen Reaktion
Energie-Konzept

© Hoy, Kranz; 2008

Mit freundlicher Unterstützung des FCI Fonds der Chemischen Industrie