



## Speichersysteme

# Versuche zu Lithium-Ionen-Akkus

M. HASSELMANN | M. OETKEN

In diesem Beitrag werden völlig neuartige Experimente zum Themenfeld Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Theorie und Praxis vorgestellt. Über eine einfache Lithium-Ionen-Batterie mit Graphitminen im Mikro-Maßstab bis zu einem leistungsfähigen „Lithium-Ionen-Power-Pack“ werden verschiedene Typen von Akkumulatoren präsentiert. Erste elektrochemische Kenndaten dieser Akkus lassen sich mit einfachen Mitteln bestimmen. Darüber hinaus wird gezeigt, wie sich die elektrochemisch erzwungene Intercalation von Ionen mit einfachen Experimenten eindrucksvoll nachweisen lässt. Abschließend wird ein Akkumulatorsystem auf der Basis von metallischem Lithium vorgestellt.

Weitere Informationen und Versuche sowie die ausführlichen Versuchsbeschreibungen finden Sie auf [www.chiuz.de](http://www.chiuz.de) als supporting information zu diesem Aufsatz.

Der Lithium-Ionen-Akkumulator ist der momentan leistungsfähigste, wiederaufladbare Batterietyp. Neben ihrer hohen Energiedichte überzeugen Lithium-Ionen-Akkus 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-Batterie gilt als Hoffnungsträger einer flächendeckenden Elektromobilität. Ebenso wird ihr eine entscheidende Stellung bei der stationären Speicherung elektrischer Energie aus regenerativen Energiequellen wie Sonne, Wind- und Wasserkraft prophezeit [1–5]. Dennoch finden elektrisch betriebene Fahrzeuge momentan nur einen eher geringen Absatzmarkt, da sie noch nicht die Reichweiten erzielen, die sich der Benutzer für eine flexible Elektromobilität wünscht. Bis zur Lithium-Ionen-Batterie, die das aus fossilen Energieträgern hergestellte Autobenzin gänzlich ersetzt, ist es noch ein weiter Weg.

Lithium-Ionen-Akkumulatoren basieren auf Intercalationselektroden und sind somit hinsichtlich ihrer Funktionsweise im Vergleich zu herkömmlichen sekundären Batterien ein völlig neuer Akkumulatortyp. In modernen Lithium-Ionen-Akkumulatoren kommen neben Graphit als Anodenmaterial zahlreiche zur Intercalation fähige Kathodenmaterialien zum Einsatz. Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit und u. a. zur Verbesserung der Zyklenstabilität konzentriert sich die Forschung momentan auf die Untersuchung von Elektrodenmaterialien im Nanometer-Maßstab aus beispielsweise  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  oder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , die u. a. aufgrund weitaus größerer Oberflächen einen besseren Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt herstellen [6].

Der Aufbau und die technische Herstellung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind allerdings sehr aufwendig und

ABB. 1 | ENTLADEVORGANG EINER  $\text{LiMnO}_2$ -PRIMÄRZELLE

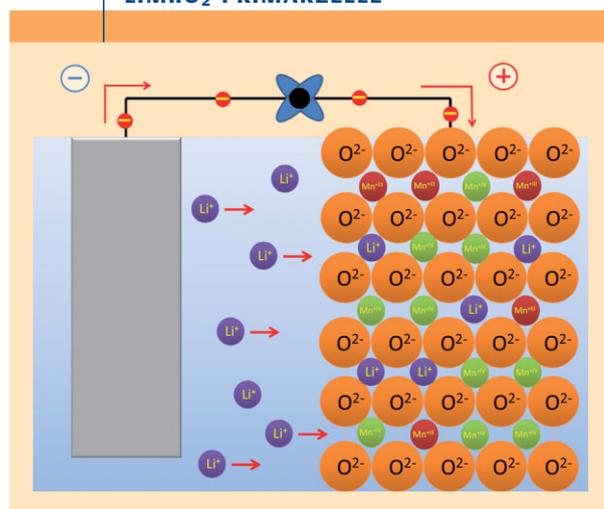
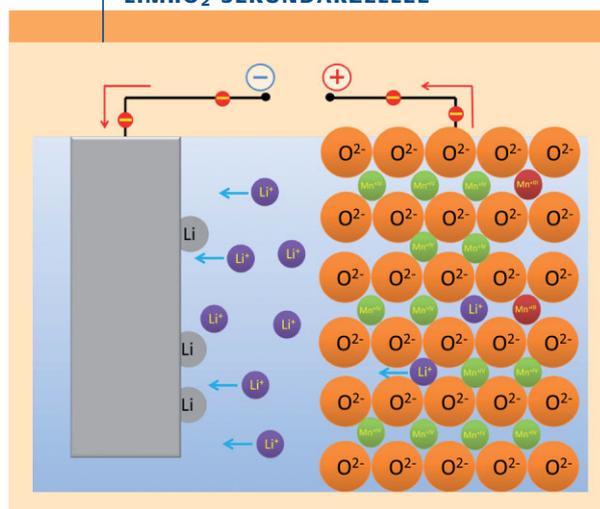


ABB. 2 | LADEVORGANG EINER  $\text{LiMnO}_2$ -SEKUNDÄRZELLE

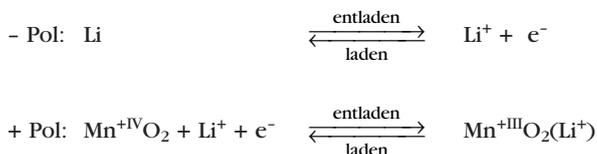


stellen extrem hohe Ansprüche an die Chemie und den technischen Fertigungsprozess. Aus diesem Grund ist dieses zukunftsweisende Themenfeld für die Hochschule wie auch den Chemieunterricht experimentell und konzeptionell weitgehend unerschlossen. Es ist Anliegen dieses Artikels, diese Lücke zu schließen.

Über eine einfache, selbsterzustellende Lithium-Ionen-Batterie im Mikromaßstab mit kostengünstigen Materialien bis hin zu einem leistungsfähigen „Lithium-Ionen-Power-Pack“ werden in diesem Beitrag verschiedene Typen und Ausbaustufen von Akkumulatoren vorgestellt. Darüber hinaus wird aufgezeigt, wie sich die elektrochemisch erzwungene Intercalation von Ionen mit einfachen Experimenten eindrucksvoll nachweisen lässt.

### Lithiummetall-Batterien

Die sich seit den 1960er Jahren entwickelnden Lithium-Batterien wurden zunächst mit einer metallischen Lithiumanode und einer zur Intercalation fähigen Kathode, z.B.  $\text{MnO}_2$ , in einem organischen, aprotischen Elektrolyten konstruiert. Beim Entladevorgang dieser primären Lithiumbatterien werden unter ständiger Auflösung der Lithiumanode für jedes zur Kathode transportierte Elektron ausgleichend ein Lithium-Ion in das  $\text{MnO}_2$ -Gitter eingelagert, wobei Mangan (IV) zu Mangan (III) reduziert wird (Abbildung 1).



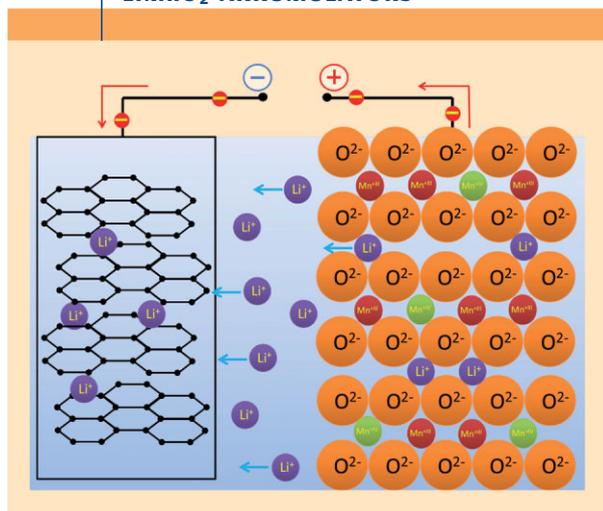
Sekundäre Lithium-Ionen-Akkumulatoren haben sich unter anderem aufgrund einiger Sicherheitsrisiken nicht durch-

gesetzt, denn beim Wiederaufladen kann es zur Bildung von Dendriten kommen (Abbildung 2). 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 [7].

### Lithium-Ionen-Akkumulatoren

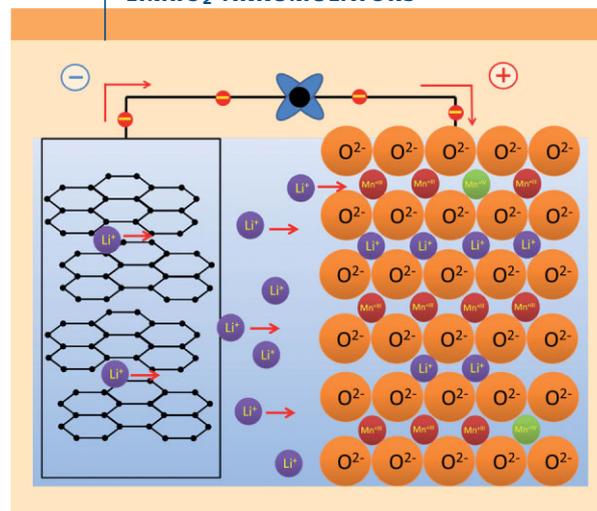
Moderne Lithium-Ionen-Akkumulatoren verbreiteten sich kommerziell erst gegen Ende des 20. Jahrhunderts aufgrund des vollständigen Verzichts von metallischem Lithium als Anodenmaterial. Lithium-Ionen-Akkus weisen hinsichtlich ihrer Funktionsweise eine „beidseitige“ Intercalation/Deintercalation von Lithium-Ionen auf. So werden beim Ladevorgang (Abbildung 3) in die mit dem Minuspol verbundene Graphitelektrode Elektronen „hineingepumpt“. Zur Wahrung der elektrischen Neutralität wandern positiv geladene Lithium-Ionen in das Graphitgitter. Graphit bietet mit seinem hexagonal-planaren Schichtgitter ideale Bedingungen zur Intercalation von Lithium-Ionen. Die Lithium-Ionen lagern sich unter Energieaufwand zwischen die durch schwach ausgebildete Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehaltenen Graphitschichtebenen ein. Die Intercalation – auch Insertion genannt – von Lithium-Ionen in Graphit verläuft stufenförmig [8]. So werden nach und nach immer dichter besetzte Graphit-Intercalationsverbindungen erreicht; stöchiometrisch maximal erreichbar ist  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Die mit dem Pluspol verbundene Kathode, bestehend aus Mischmetalloxiden wie  $\text{LiMnO}_2$  oder  $\text{LiCoO}_2$ , deintercaliert während des Ladevorgangs für jedes „entzogene“ Elektron ein Lithium-Ion aus seinem Schichtgitter, wobei Mangan (III) zu Mangan (IV) oxidiert wird.

ABB. 3 LADEVORGANG EINES  $\text{LiMnO}_2$ -AKKUMULATORS



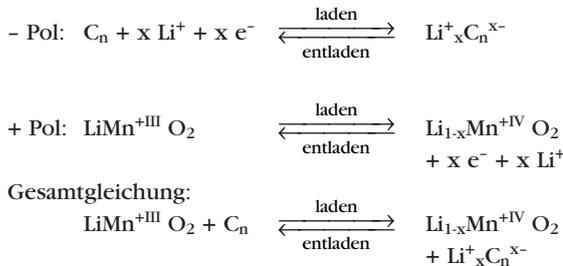
links: Graphitanode, in die Lithium-Ionen intercaliert werden; rechts:  $\text{LiMnO}_2$ -Kathode, aus der Lithium-Ionen deintercaliert werden.

ABB. 4 ENTLADEVORGANG EINES  $\text{LiMnO}_2$ -AKKUMULATORS



links: Graphitanode, aus der Lithium-Ionen deintercaliert werden; rechts:  $\text{LiMnO}_2$ -Kathode, in die Lithium-Ionen intercaliert werden.

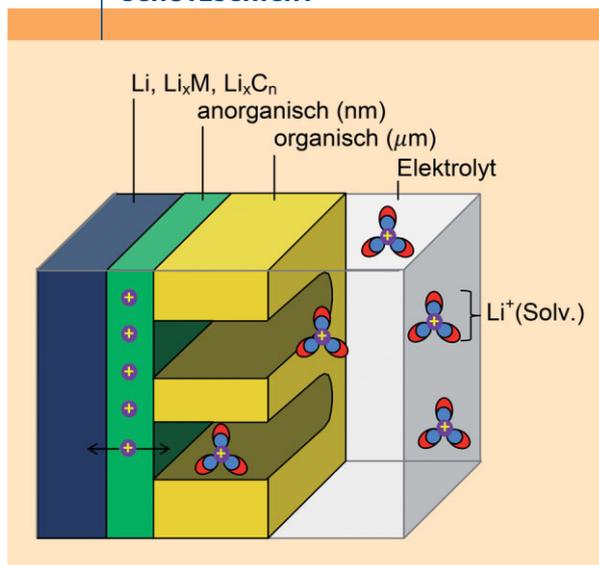
Beim Entladevorgang (Abbildung 4) werden die in die Anode intercalierten Lithium-Ionen wieder deintercaliert und in die Kathode eingelagert. Die an den Elektroden stattfindenden Lade-/Entladereaktionen können formal wie folgt dargestellt werden:



Die Lithium-Ionen wandern somit beim Lade- bzw. Entladevorgang ständig zwischen Anode und Kathode hin und her. Man spricht daher vom „Schaukelstuhleffekt“ bzw. von „rocking-chair“-Akkumulatoren [5], [9]. Bemerkenswert ist, dass der Intercalations- bzw. Deintercalationsvorgang bis auf die ersten Lade-/Entladevorgänge vollständig reversibel ist und dass die von der Graphitelektrode aufgenommenen Elektronen nicht zur Reduktion der intercalierten Lithium-Ionen führen. Bezug nehmend auf das Elektronengasmodell von Drude und Lorenz hat man gewissermaßen eine Lithiummetall-Elektrode im negativ geladenen Kohlenstoffgewand erzeugt.

Als Elektrolyt können nur nichtwässrige, polare, aprotische und mit einem geeigneten Lithiumsalz (z.B.  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ) versetzte Lösungsmittel (z.B. Propylencarbonat, Dimethylcarbonat) verwendet werden, da Lithium bzw. Lithium-Graphiteinlagerungselektroden nur in ihnen zwar

ABB. 5 FÜR LITHIUM-IONEN PERMEABLE SCHUTZSCHICHT



Solid Electrolyte Interphase – SEI-Schutzschicht (nach [11, S.8]).

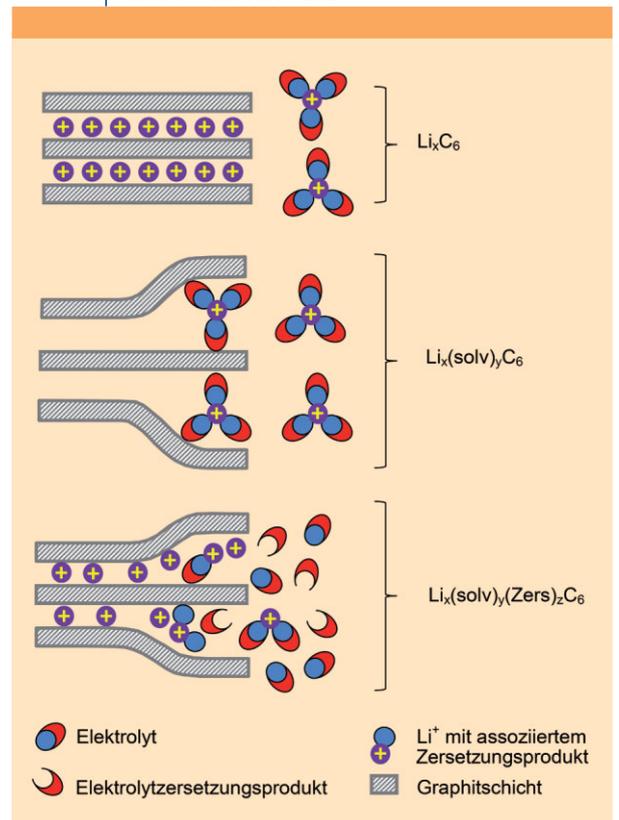
thermodynamisch instabil, jedoch kinetisch gehemmt und somit beständig sind.

Beim ersten Ladevorgang bildet sich eine aus organischen bzw. anorganischen Zersetzungsprodukten bestehende und für Lithium-Ionen permeable Schutzschicht (Solid Electrolyte Interphase – SEI, Abbildung 5) aus, die weitere Zersetzungsreaktionen der Elektrode bzw. des Elektrolyten verhindert [10].

Der Einsatz wässriger Lösungen, die eine vergleichsweise weitaus höhere Leitfähigkeit aufweisen, ist aufgrund der heftigen Reaktion von Lithium mit Wasser und der bei Ladespannungen von über 4 V einsetzenden Elektrolyse natürlich nicht möglich. Damit wird, was den technischen Herstellungsprozess von Lithium-Ionen-Akkumulatoren anbelangt, verständlich, dass eine aufwendige Trocknung des Elektrodenmaterials und besondere Schutzmaßnahmen wie das Arbeiten unter einer Argonatmosphäre oder im Vakuum notwendig sind. Besonders die Trocknung des Kathodenmaterials birgt einige Schwierigkeiten. So kann es bei der Trocknung von  $\text{MnO}_2$  bei zu hohen Temperaturen zur Veränderung der Modifikation kommen, die die Fähigkeit zur Intercalation verhindert.

Zur besseren Leitfähigkeit werden zum Teil verschiedene Mischelektrolyte verwendet, die einerseits aus einer

ABB. 6 DIE INTERCALATION VON LITHIUM-IONEN MIT SOLVATHÜLLE ...



... führt zur Exfoliation und teilweisen Zersetzung der eingelagerten Lösungsmittelmoleküle (nach [8, S.396]).

geringviskosen, eher unpolaren und einer hochviskosen, polaren Komponente bestehen, z.B. ein Dimethoxyethan-Propylencarbonat-Gemisch (1:1).

Ein aus technischer Perspektive unerwünschter Effekt ist die mögliche Co-Intercalation von Elektrolyt durch solvatisierte Lithium-Ionen (Abbildung 6) [8].

So kann es dazu kommen, dass nicht nur „nackte“ Ionen, sondern auch Ionen mit Solvathülle eingelagert werden. Derart co-intercalierter Elektrolyt kann aufgrund der hohen Ladespannung in verschiedene Produkte (z.B. Propengas) zersetzt werden, die die Bildung eines SEI-Filmes, der weitere Co-Intercalation unterbindet, blockieren. Somit kommt es von Zyklus zu Zyklus zu einer immer stärkeren Aufweitung der Graphitschichten und schließlich zur Zerstörung des Elektrodenmaterials (Exfoliation) [12]. Verschiedene Elektrolyt-Additive bzw. Mischelektrolyte können diesen Effekt beträchtlich mindern und so zu einer höheren Zyklenstabilität beitragen [10], [13].

### Lithium-Ionen-Akkus – ein Thema für den Chemieunterricht?

Es stellt sich die Frage, wie dieses brandaktuelle und zukunftsweisende, technisch allerdings sehr aufwendige Themenfeld der Lithium-Ionen-Akkumulatoren für Schülerinnen und Schüler im Chemieunterricht bzw. für Studierende an der Hochschule zugänglich gemacht werden kann.

An dieser Stelle sei auf die Arbeiten von Vennemann und Dierks verwiesen, die erste, experimentelle und theoretische Vorschläge hinsichtlich einer didaktischen Umsetzung im Chemieunterricht liefern [14]. Der Einsatz von z.T. giftigen Elektrolyten sowie die vergleichsweise geringe Leistung des von ihnen entwickelten Lithium-Ionen-Akkumulators zeigen jedoch, dass hier noch Optimierungspotential besteht.

### Der redoxamphotere Charakter von Graphit

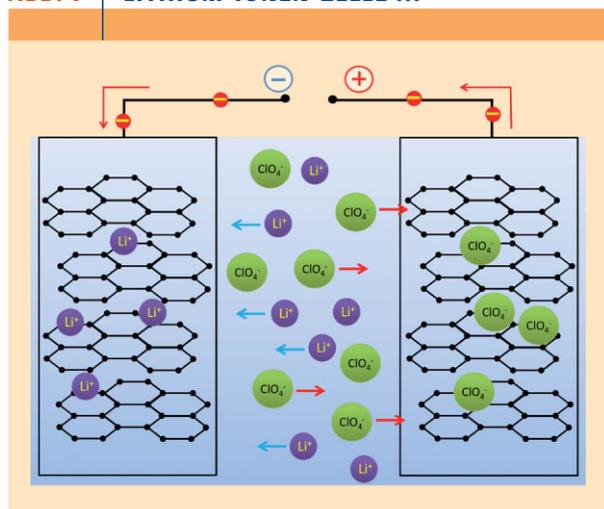
Graphit zeigt eine hochinteressante Eigenschaft, die es ermöglichen könnte, das Thema der Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf eine völlig neuartige und verblüffende Weise experimentell in der Schule und Hochschule umzusetzen.

Untersuchungen zur elektrochemischen Intercalation unter Verwendung von hoch geordnetem Graphit als Elektrodenmaterial („highly oriented pyrolytic graphite“ – kurz: HOPG) ergaben, dass grundsätzlich die Möglichkeit besteht, in wässrigen Lösungen Anionen zu intercalieren – insbesondere Perchlorat-Anionen. [15], [16].

Diese Forschungsergebnisse führten die Autoren zu einer interessanten Überlegung hinsichtlich der Konstruktion eines Lithium-Ionen-Akkumulators. Ist es möglich, das Kathodenmaterial herkömmlicher Lithium-Ionen-Akkumulatoren (z.B.  $\text{LiMnO}_2$ ) durch eine Graphitelektrode auszutauschen? 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. Doch an dieser Stelle sei nochmals darauf verwiesen, dass Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf einem – verglichen mit herkömmlichen elektrochemischen Zellen – völlig anderen Funktionsprinzip beruhen.

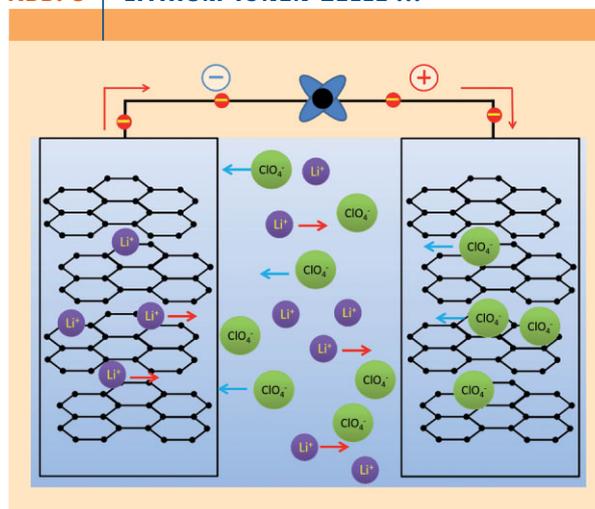
Der redoxamphotere Charakter von Graphit könnte neben der Intercalation von Lithium-Ionen möglicherweise auch die Intercalation von großen monovalenten Anionen wie Perchlorat-Anionen in organischen Elektrolyten ermöglichen. Ein erfolgreicher Ladevorgang eines aus zwei Graphitelektroden bestehenden Akkumulators in einem geeigneten Elektrolyten mit Lithiumperchlorat als Leitsalz könnte dann wie folgt formuliert werden (Abbildung 7):

ABB. 7 | LITHIUM-IONEN-ZELLE ...

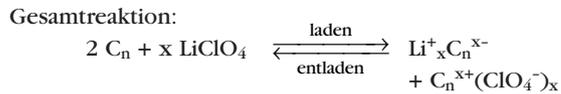
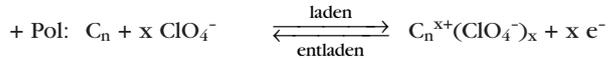
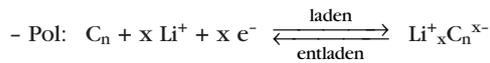


... auf Basis redoxamphoterer Graphitintercalationselektroden; Ladevorgang, Lithium- bzw. Perchlorat-Ionen werden intercaliert.

ABB. 8 | LITHIUM-IONEN-ZELLE ...



... auf Basis redoxamphoterer Graphitintercalationselektroden; Entladevorgang, Lithium- bzw. Perchlorat-Ionen werden deintercaliert.



Beim Ladevorgang werden analog zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Akkumulatoren durch „hineingepumpte“ Elektronen am Minuspol Lithium-Ionen intercaliert. Am Pluspol kommt es nun ebenfalls zur Einlagerung von Ionen – in diesem Fall in Folge des Verlusts von Elektronen von negativ geladenen Perchlorat-Anionen.

Beim Entladen würden dann diese elektrochemisch erzwungenen Einlagerungsprozesse umgekehrt ablaufen und es käme entsprechend der Abbildung 8 zur Deintercalation von Lithium-Ionen bzw. Perchlorat-Ionen.

Wenn dieser hier skizzierte Vorgang grundsätzlich gelänge und auch reversibel geführt werden kann, dann sollte sich nach einem Ladevorgang eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden einstellen und ein elektrischer Verbraucher betreiben lassen.

Die im Folgenden dargestellten Experimente sollen zeigen, dass es möglich ist, einen solchen Lithium-Ionen-Akkumulator zu realisieren und ein Stück weit den Weg von einer Idee hin zur Erschließung eines zukunftsweisenden und fachdidaktisch relevanten Themenfeldes skizzieren. Die ausführlichen Versuchsbeschreibungen finden Sie online

unter [www.chiuz.de](http://www.chiuz.de) als supporting information bei diesem Artikel.

### Die Experimente

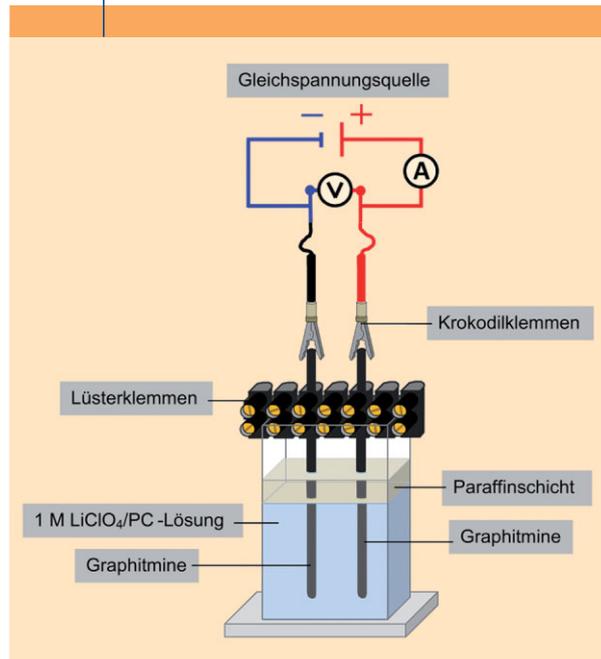
Die oben vorgestellten Überlegungen sollen nun im Experiment mit einem Lithium-Ionen-Akkumulator auf der Basis redoxamphoterer Graphitintercalationselektroden (Dual-Carbon-Cell) überprüft werden, wobei als Elektrodenmaterial Graphitminen eingesetzt werden sollen (Versuch 1). Abbildung 9 zeigt schematisch den Versuchsaufbau des Akkumulators. Als Elektrolyt dient Propylencarbonat (PC) mit einem geeigneten Leitsalz.

Ein Spannungsmessgerät zeigt nach Beendigung eines vierminütigen Ladevorganges eine Spannung von etwa 3,8 V an. Es ist möglich, eine kleine LED-Lampe für ca. fünf Minuten zum Leuchten zu bringen oder einen aus Glückwunschkarten ausgebauten Verbraucher (Summer) über mehr als 15 Minuten zu betreiben. Ein Elektromotor (z. B. Solarmotor RF 300) kann nach einem Ladevorgang von sechs Minuten für ca. 20 Sekunden betrieben werden, was angesichts der geringen Elektrodenoberfläche der Graphitminen bemerkenswert ist (Abbildung 10).

Ein genauer Blick auf die Graphitminen nach dem Ladevorgang zeigt, dass es insbesondere an der mit Lithium-Ionen intercalierten Mine zu einer leichten Aufweitung des Elektrodenmaterials gekommen ist. Bisweilen lösen sich auch kleine Graphitpartikel von der Elektrode ab und fallen zu Boden. Bei diesem Phänomen handelt es sich um das bereits beschriebene Phänomen der Exfoliation.

Die gemessene Spannung kann durch die elektrochemische Intercalation von Lithium-Ionen bzw. von Perchlorat-Ionen in die jeweilige Graphitelektrode erklärt werden. Die Elektrodenreaktionen können formal (vorläufig) wie folgt formuliert werden:

ABB. 9 | VERSUCHSAUFBAU MIT LÜSTERKLEMMEN ...



... von Versuch 1. Lithium-Ionen-Akkumulator (Dual-Carbon-Cell) im Mikromaßstab.

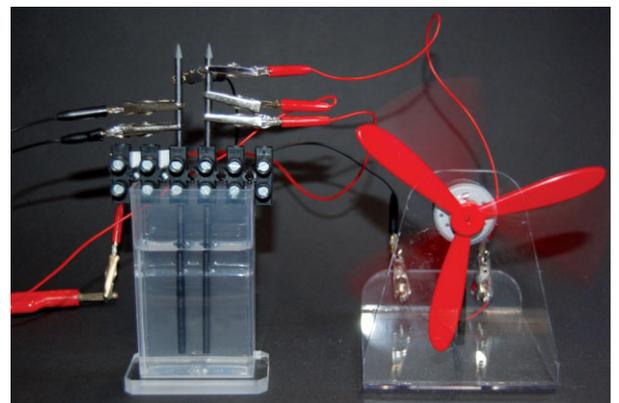
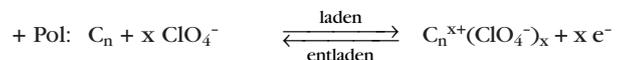
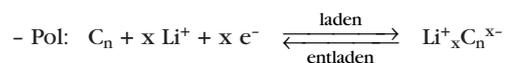


Abb. 10 Lithium-Ionen-Akkumulator auf der Basis redoxamphoterer Graphitintercalationselektroden (Dual-Carbon-Cell) mit Elektromotor als Verbraucher.

Mit diesem Experiment konnte die Funktionalität eines auf Basis von redoxamphoteren Graphitintercalationselektroden aufgebauten Lithium-Ionen-Akkumulators (Dual-Carbon-Cell) eindrucksvoll gezeigt werden.

Die Spannungsstabilität (offene Klemmenspannung) des Akkumulators ohne Verbraucher sinkt mit der Zeit ab. Unter den gegebenen Rahmenbedingungen ist ein kontinuierlicher Spannungsabfall allerdings auch zu erwarten ( $U = 2,5 \text{ V}$  nach 60 min). Es sei hier noch einmal an den technisch aufwendigen Herstellungsprozess eines kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulators erinnert. So haben wir beispielsweise auf eine aufwendige Entwässerung des Elektrolyten verzichtet. Ferner haben wir darauf verzichtet, die Elektrodenmaterialien im Hochvakuum bei  $120^\circ\text{C}$  zu trocknen und anschließend unter einer Argonatmosphäre zu verpacken. Spuren von Wasser im Elektrolyten oder geringe Mengen von Sauerstoffeinträgen führen zu chemischen Reaktionen mit den hoch reaktiven Elektrodenmaterialien und zu einem Absinken der offenen Klemmenspannung des Akkumulators.

In Versuch 1 wurde die Funktionalität eines auf Basis von redoxamphoteren Graphitintercalationselektroden aufgebauten Lithium-Ionen-Akkumulators (Dual-Carbon-Cell) mit Graphitminen als Elektrodenmaterial gezeigt. Nach Beendigung des Ladevorganges wurde eine Zellspannung von ca.  $3,8 \text{ V}$  gemessen. Nun stellt sich die Frage nach dem elektrochemischen Kräfteverhältnis der intercalierten Elektroden, d.h. aus welchen Einzelpotentialen sich diese Zellspannung zusammensetzt.

Im Folgenden sollen die Einzelpotentiale der mit Lithium-Ionen bzw. der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode gegenüber einer unbehandelten Graphitmine bestimmt werden. Das Standardelektrodenpotential einer mit Lithium-Ionen intercalierten Elektrode in wässriger Lösung kann experimentell natürlich nicht bestimmt werden. Dennoch können aussagekräftige Kenndaten über die Reduktions- bzw. die Oxidationskraft der beiden Intercalationselektroden in einem organischen Elektrolyten gewonnen werden, die für die hohe Zellspannung des in Versuch 1 präsentierten Lithium-Ionen-Akkumulators (Dual-Carbon-Cell) verantwortlich sind.

Die Einzelpotentiale werden in diesem Versuch gegenüber einer unbehandelten Graphitmine, deren Potential gegenüber einer Referenzhalbzelle gemessen wurde und damit bekannt ist, bestimmt. Das Potential einer unbehandelten Graphitmine gegenüber NHE (Verwendung einer Referenzhalbzelle, einer Zelle mit einer unbehandelten Graphitmine in einer  $1 \text{ M LiClO}_4/\text{Propylencarbonatlösung}$  und eine  $1 \text{ M LiClO}_4/\text{Propylencarbonatlösung}$  als Elektrolytbrücke) beträgt  $E = \text{ca. } 0,42 \text{ V}$ . Dieser Wert variiert minimal je nach Graphitmine, da die Minen mit Bindermaterial, etc. gefertigt wurden, und niemals absolut identisch sind.

Nach etwa sechs Minuten wird der Ladevorgang beendet und mit Hilfe der dazwischengeschalteten Voltmeter sofort das Elektrodenpotential der mit Lithium-Ionen bzw. der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode ge-



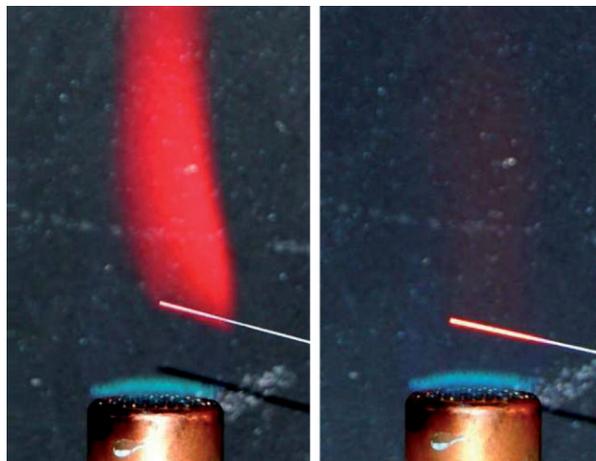
**Abb. 11** Versuchsanordnung zur Messung der Einzelpotentiale der Intercalationselektroden (kurz nach Beendigung des Ladevorgangs): Gesamtspannung (linkes Voltmeter); Potential der mit Lithium-Ionen intercalierten Elektrode vs. Graphit-Referenzelektrode (mittleres Voltmeter; das negative Vorzeichen des Potentials wurde aus Gründen der Anschaulichkeit durch entsprechende Polung erreicht); Potential der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Elektrode vs. Graphit-Referenzelektrode (rechtes Voltmeter).

genüber der graphitischen Referenzelektrode gemessen (Versuch 2; Abbildung 11).

Die mit Lithium-Ionen intercalierte Graphitelektrode liefert gegenüber der Referenz-Graphitmine ( $E = 0,42 \text{ V}$ ) eine Potentialdifferenz von  $2,18 \text{ V}$ . Das Einzelpotential der mit Lithium-Ionen intercalierten Graphitelektrode beträgt somit  $E(\text{Li}_x\text{C}_n) = -1,76 \text{ V}$  gegen NHE.

Die mit Perchlorat-Ionen intercalierte Elektrode hingegen liefert mit der Referenz-Elektrode eine Potentialdifferenz von  $1,73 \text{ V}$ . Das Einzelpotential der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Elektrode beträgt somit  $E(\text{C}_n(\text{ClO}_4)_x) = +2,15 \text{ V}$  gegen NHE.

Im Folgenden soll überprüft werden, ob sich die Intercalation der Lithium-Ionen bzw. der Perchlorat-Ionen mit schulisch relevanten Mitteln nachweisen lässt. Eine nahe-



**Abb. 12** Flammenfärbung der mit Lithium-Ionen intercalierten Graphitmine (links) und der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitmine (rechts).

liegende Nachweisreaktion für Lithium bzw. Lithium-Ionen ist die bei den Alkalimetallen auftretende charakteristische Flammenfärbung. Dieser auf den ersten Blick einfache Nachweis könnte sich jedoch in der Praxis als durchaus problematisch darstellen, da zwar grundsätzlich Lithium-Ionen durch den Ladevorgang in die Elektrode intercaliert werden, andererseits jedoch auch Elektrolyt mit dem Leitsalz in die porige Struktur der Elektrode eindringen kann und das Ergebnis somit verfälschen würde. Unter der Maßgabe, dass der Pluspol (Perchlorat-Ionen-Seite) als Referenzelektrode für einen negativen Nachweis auf Lithium-Ionen dienen soll, muss ein positiver Lithium-Ionennachweis auf der Lithium-Ionen-Seite durch eine unterschiedlich starke rote Flammenfärbung der beiden Graphitelektroden beurteilt werden. Um diesen Unterschied möglichst deutlich herauszustellen, gilt es, folgende Parameter richtig aufeinander abzustimmen: Elektrolysezeit, Elektrodenmaterial, Elektrolyt und Ladespannung (siehe Versuch 3 in der supporting information unter [www.chiuz.de](http://www.chiuz.de) bei diesem Aufsatz).

Wird eine entsprechend der unter Versuch 3 angegebenen Bedingungen mit Lithium-Ionen dotierte Graphitmine in die Brennerflamme gehalten, zeigt sich eine deutliche karminrote Flammenfärbung (Abbildung 12). Die mit Perchlorat-Ionen dotierte Graphitelektrode zeigt keine rötliche Flammenfärbung.

Die als Minuspol geschaltete Graphitelektrode erlangt durch die Intercalation der Lithium-Ionen zunehmend metallischen Charakter (Lithium) und besitzt dadurch ein hohes Reduktionspotential. Wie beschrieben, wird bei der Herstellung handelsüblicher Lithium-Ionen-Akkumulatoren sorgfältig darauf geachtet, dass keine Feuchtigkeit in den Akkumulator eingetragen wird, da die hochreaktiven Elektroden mit Wasser reagieren können. Es stellt sich somit die Frage, wie sich eine mit Lithium-Ionen intercalierte Graphitelektrode im wässrigen System verhält. Zeigt sich möglicherweise ein ähnliches Redoxverhalten, wie man es von metallischem Lithium kennt?

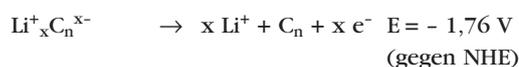
Der Versuch 4 wird entsprechend der Abbildung 9 aufgebaut. Es wird ca. fünf Minuten bei einer Spannung von etwa 4,5 V geladen. Anschließend wird die als Minuspol geschaltete Graphitelektrode der Versuchsanordnung entnommen und in ein kleines, mit Wasser gefülltes Reagenzglas ge-

stellt. Entlang der Elektrodenoberfläche steigen schon nach kurzer Zeit Gasblasen auf (Abbildung 13).

Offensichtlich reagiert eine mit Lithium-Ionen intercalierte Graphitelektrode mit Wasser. Bei den an der Elektrodenoberfläche anhaftenden Gasblasen könnte es sich demnach um Wasserstoff handeln, d.h. die Elektrode würde sich im wässrigen System wie metallisches Lithium verhalten. Die zuvor durch den Ladevorgang in die Elektrode hineingepumpten Elektronen könnten unter Bildung von Wasserstoff und Hydroxidionen auf die Wassermoleküle übertragen worden sein.

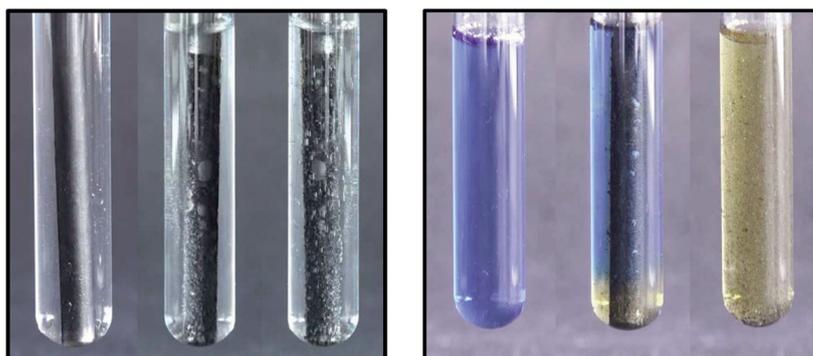
Um diese Vermutungen zu überprüfen, wird der Versuch 4 noch einmal durchgeführt und die mit Lithium-Ionen intercalierte Elektrode in ein kleines, mit Wasser und zwei bis drei Tropfen Phenolphthaleinlösung gefülltes Reagenzglas gestellt. Beim Eintauchen der Elektrode in die Phenolphthaleinlösung kann eine pink-violette Färbung entlang der Elektrodenoberfläche beobachtet werden. Schüttelt man das Reagenzglas, färbt sich die komplette Lösung deutlich pink-violett. Eine als Referenz eingesetzte Graphitmine, die ohne einen entsprechenden Ladevorgang ebenfalls fünf Minuten in die Elektrolytlösung getaucht wurde, zeigt erwartungsgemäß keine Verfärbung der Phenolphthaleinlösung.

Eine mit Lithium-Ionen intercalierte Graphitelektrode verhält sich erwartungsgemäß wie eine aus Lithiummetall bestehende Elektrode in wässriger Lösung. Die mit Lithium-Ionen intercalierte Graphitelektrode reagiert mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Hydroxidionen.



Anmerkung: Der entstehende Wasserstoff kann aufgrund der geringen Mengen nicht mit der Knallgasprobe nachgewiesen werden. Möglichkeiten, den an der Elektrode anhaftenden Wasserstoff dennoch nachzuweisen, sind in z.B. in [17] nachzulesen.

Nachdem die intercalierten Lithium-Ionen eindrücklich und auf anschauliche Weise experimentell nachgewiesen sowie die Reversibilität der Intercalation gezeigt wurde, soll



**Abb. 13** Reagenzglas links: unbehandelte Graphitmine in Wasser; Reagenzglas Mitte/rechts: Gasentwicklung an der mit Lithium-Ionen intercalierten Graphitelektrode im wässrigen System (zeitlicher Verlauf).

**Abb. 14** Bromthymolblaulösung (links); einsetzende Gelbfärbung nach Eintauchen der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode (Mitte); Gelbfärbung der gesamten Lösung nach Umschütteln (rechts).

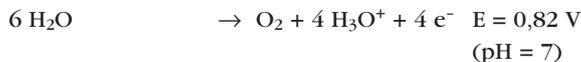
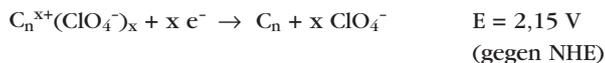
im Folgenden eine experimentelle Möglichkeit für den Nachweis der intercalierten Perchlorat-Ionen beschrieben werden (Versuch 5).

Überträgt man die aus dem vorherigen Experiment gewonnenen Ergebnisse bzw. Überlegungen auf die Intercalation der Perchlorat-Ionen am Pluspol ergibt sich Folgendes: Für die beim Ladevorgang der Graphitelektrode entzogenen Elektronen wandern ausgleichend negativ geladene Perchlorat-Ionen in die Kohlenstoffmatrix. So müsste, analog zu den im vorherigen Versuch genannten Überlegungen eine mit Perchlorat-Ionen intercalierte Graphitelektrode unter Bildung von Sauerstoff und Oxonium-Ionen mit Wasser reagieren, wenn der Anionenintercalationsvorgang im wässrigen System ebenfalls reversibel ist.

Um diese Überlegung experimentell zu überprüfen, wird ein fünfminütiger Ladevorgang bei ca. 4,5 V mit 3,15 mm dicken Graphitelektroden durchgeführt. Lässt man die mit Perchlorat-Ionen intercalierte Graphitelektrode mit Wasser reagieren, bilden sich tatsächlich nach kurzer Zeit kleine Gasblasen. Bei längerem Warten bzw. durch Umschütteln steigen vermehrt Gasblasen auf.

Beim Eintauchen der als Pluspol geschalteten Graphitelektrode kann eine Umfärbung der Bromthymolblaulösung nach gelb beobachtet werden (Abbildung 14).

Der Versuch zeigt eindrucksvoll, dass eine mit Perchlorat-Ionen intercalierte Graphitelektrode offensichtlich ebenfalls mit Wasser reagiert. Die beim Ladevorgang der Graphitelektrode entzogenen Elektronen werden den Wassermolekülen unter Bildung von Oxonium-Ionen und Sauerstoff entzogen.

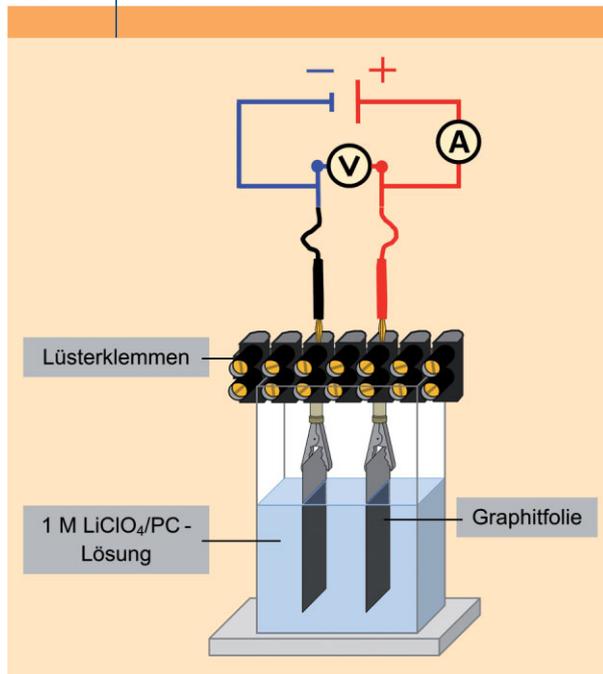


Anmerkung: Der beim Eintauchen der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode in Wasser entstehende Sauerstoff kann aufgrund der geringen Mengen nicht mit der Glimmspanprobe nachgewiesen werden. Eine Möglichkeit, den entstehenden Sauerstoff dennoch nachzuweisen, ist in [17] nachzulesen.

In den beiden vorangegangenen Versuchen wurde anschaulich gezeigt, dass sich die bei der Reaktion der mit Lithium-Ionen intercalierten Graphitelektrode und Wasser entstehenden Hydroxidionen bzw. die bei der Reaktion der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode und Wasser gebildeten Oxoniumionen durch einen geeigneten Indikator nachweisen lassen. Im Versuch 6 wird eine intercalationsgesteuerte Neutralisation mit Graphitintercalationselektroden durchgeführt, bei der beispielsweise eine wässrige saure Lösung zunächst durch Zugabe einer mit Lithium-Ionen intercalierten Graphitelektrode in eine alkalische Lösung, und anschließend wieder in die anfängliche saure Lösung – durch Zugabe einer mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitmine – überführt wird. Alles Weitere zu diesem Experiment können Sie in der supporting information unter [www.chiuz.de](http://www.chiuz.de) bei diesem Artikel nachlesen.

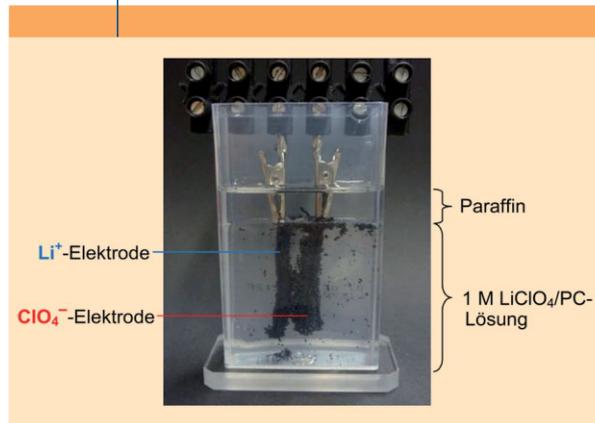
Eine weitere Möglichkeit, den Vorgang einer Intercalation von Ionen in die Kohlenstoffmatrix zu verdeutlichen, besteht mit dem Phänomen der Exfoliation (Versuch 7). Wie eingangs beschrieben, werden häufig nicht die „nackten“ Kationen bzw. Anionen intercaliert, sondern mit dem Lösungsmittel solvatisierte Ionen und es entstehen solvatisierte Intercalationsverbindungen  $(\text{Li}^+_x(\text{solv})_y)_y\text{C}_6$  bzw.  $\text{C}_n[\text{ClO}_4^-]_x(\text{solv})_y$  mit der Folge einer starken Volumenzunahme der Elektrodenmaterialien bis hin zu einer vollständigen

ABB. 15 | VERSUCHSAUFBAU ...



... zur Demonstration der durch die Intercalation (solvatisierter) Ionen verursachten Exfoliation.

ABB. 16 | EXFOLIATIONSZUSTAND ...



... des Elektrodenmaterials im Experiment nach einem Ladevorgang von drei Minuten in Propylencarbonat (1 M LiClO4) bei ca. 4,5 V.



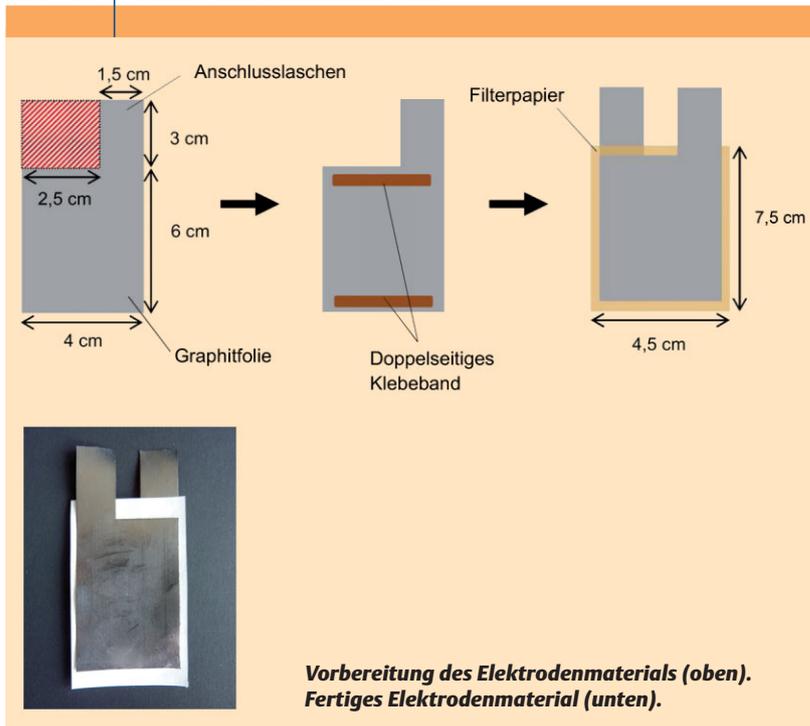
**Abb. 17a/b** Ausmaß der Exfoliation des Elektrodenmaterials (rot: Perchlorat-Ionen-Intercalationselektrode, schwarz: Lithium-Ionen-Intercalationselektrode), von links: in PC (1:1), in EC-DMC (1:1)

digen Zerstörung. Auch wenn das Problem der Exfoliation für die Herstellung handelsüblicher Akkumulatoren ein großes Problem darstellt, liefert es aus der didaktischen Perspektive interessante Einblicke in den Vorgang der Intercalation von Ionen in eine Kohlenstoffmatrix.

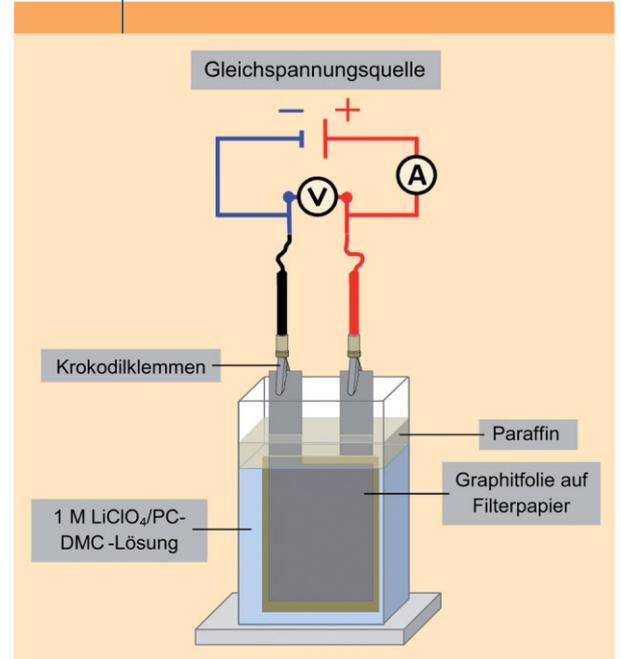
Als bestes Elektrodenmaterial hinsichtlich der Intercalationsfähigkeit und damit der Leistungsfähigkeit hat sich eine 0,2 mm dicke Graphitfolie herausgestellt, die eigentlich als Wärmeableitfolie im Handel vertrieben wird.

Zunächst werden zwei Graphitfolienstreifen der Größe 1,5 cm × 5 cm zurechtgeschnitten und entsprechend der Abbildung 15 bzw. 16 aufgebaut und verschaltet. Die Elektroden sollten einen Abstand von ca. 1 cm haben. Nun wird ein Ladevorgang von ca. drei Minuten bei etwa 4,5 V durchgeführt. Schon nach ca. zwei Minuten ist eine deutliche Aufweitung bzw. Zerstörung der Graphitfolie erkennbar, sodass der Ladevorgang bereits nach drei bis vier Minuten abgebrochen werden muss.

**ABB. 18** | VERSUCHSVORBEREITUNG



**ABB. 19** | VERSUCHSAUFBAU



**Versuchsaufbau zur Leistungssteigerung des Lithium-Ionen-Akkumulators (Dual-Carbon-Cell) durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche.**

Die starke Co-Intercalation von solvatisierten Ionen kann durch verschiedene Maßnahmen drastisch reduziert werden. So wurden im Folgenden der Grad der Exfoliation des Elektrodenmaterials in Abhängigkeit verschiedener Elektrolytkompositionen (Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC); Ethylencarbonat (EC); Diethylcarbonat (DEC)) untersucht. Dazu wurden in den einzelnen Elektrolytkompositionen Graphitfolienstreifen als Elektrodenmaterial verwendet und unter exakt gleichen Bedingungen geladen. Nur durch die Bildung eines schützenden SEI-Filmes, d.h. durch den Aufbau einer passivierenden, jedoch für Lithium-Ionen weiterhin permeablen Deckschicht kann das Ausmaß der Exfoliation deutlich reduziert und somit eine hohe Zyklenstabilität realisiert werden. In Abbildung 17 können die Ausmaße der Exfoliation des Elektrodenmaterials exemplarisch für den Einsatz von Propylencarbonat und einer auf Ethylencarbonat basierten Elektrolytkomposition beurteilt werden.

Die in der Literatur beschriebene Bildung des SEI-Filmes [z.B. 10–12] in EC-basierten Elektrolytkompositionen sowie in Elektrolytkompositionen mit DMC oder DEC können mit den vorliegenden Ergebnissen bestätigt werden, denn das Elektrodenmaterial wird bei der Verwendung von EC bzw. von DMC im Überschuss mit PC kaum bzw. nur geringfügig aufgeweitet. Beim Einsatz von PC kommt es jedoch zur drastischen Aufweitung des Elektrodenmaterials – zu sehr starker Exfoliation (Abb. 17a). In PC ist die Bildung einer schützenden Deckschicht nicht möglich [18]. Die Zersetzungsprodukte des gerade zu Beginn co-intercalierten Elektrolyts durch solvatisierte Lithium-Ionen verhindert die

Bildung eines passivierenden SEI-Filmes. Die Zugabe von DEC zu PC kann analog zu DMC bzw. EC die Exfoliation des Elektrodenmaterials stark unterdrücken. Es lässt sich festhalten, dass die Bildung ternärer Lithium-Ionen-Graphit-Intercalations-Verbindungen in PC bevorzugt ist, in den beschriebenen Mischelektrolyten jedoch weitestgehend verhindert wird [8].

Mit den folgenden Experimenten soll nun die Leistungsfähigkeit dieser ungewöhnlichen elektrochemischen Zelle optimiert werden (Versuch 8).

In diesem Zusammenhang ist es hilfreich, sich den Aufbau eines kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulators zu vergegenwärtigen. Bei der industriellen Fertigung von leistungsfähigen Lithium-Ionen-Akkumulatoren stapelt man dünne Schichtelektroden (alternierend Anode/Kathode) aufeinander, um eine möglichst große Oberfläche zu erzielen. Für den schulischen Einsatz hat sich als Elektrodenmaterial nach unseren bisherigen Recherchen die bereits im vorherigen Versuch eingesetzte Graphitfolie als besonders geeignet erwiesen.

Da sich die Graphitfolie sehr leicht zuschneiden und biegen lässt, lassen sich perspektivisch verschiedene Ak-

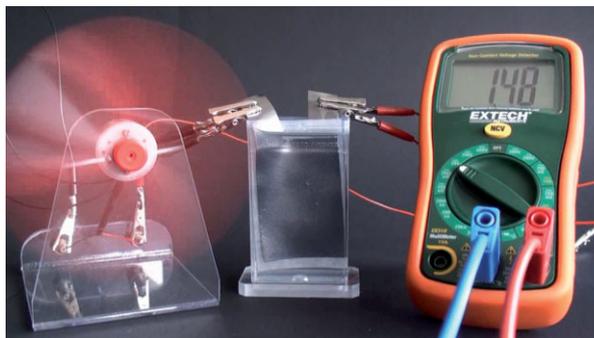
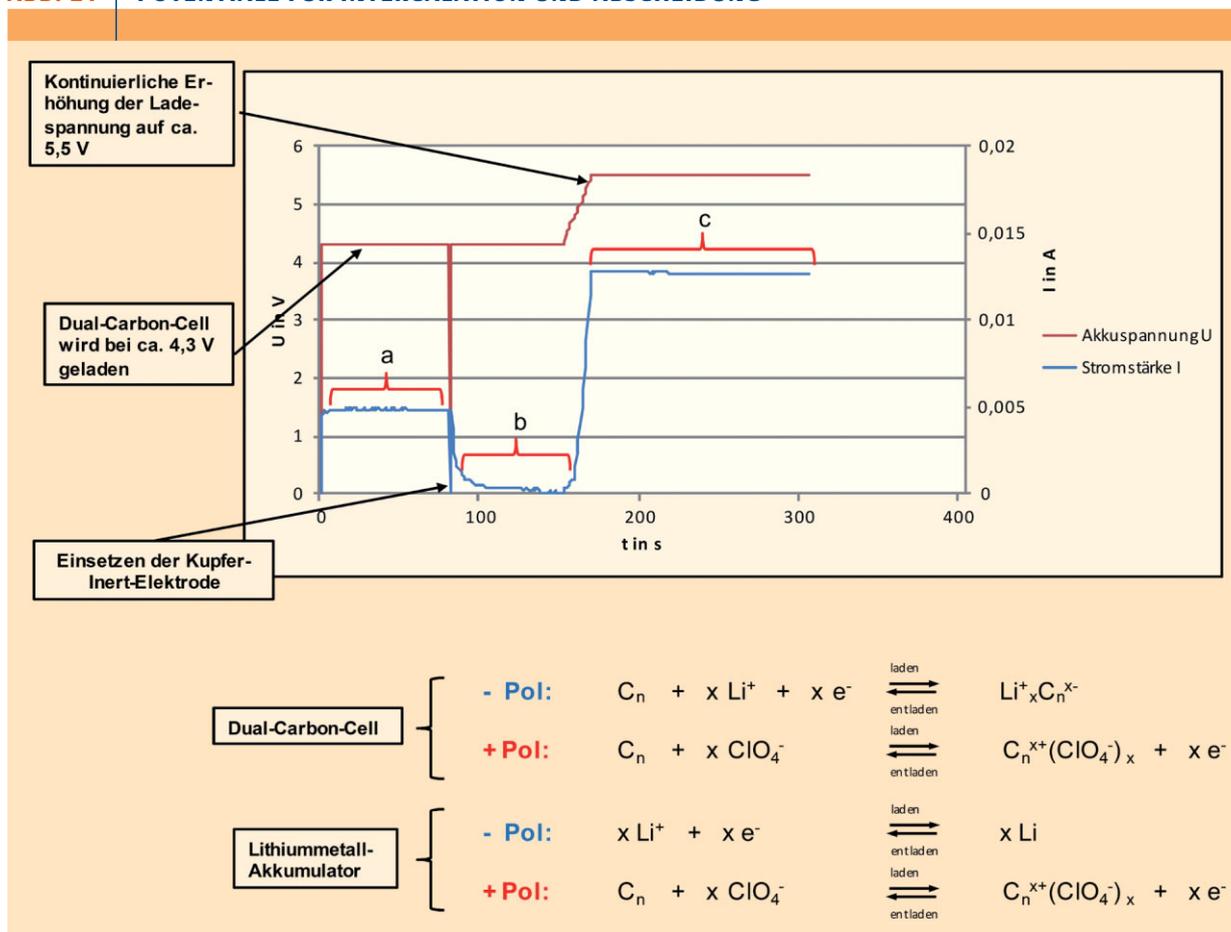


Abb. 20 Entladevorgang des „Lithium-Ionen-Power-Packs“ mit einem Elektromotor.

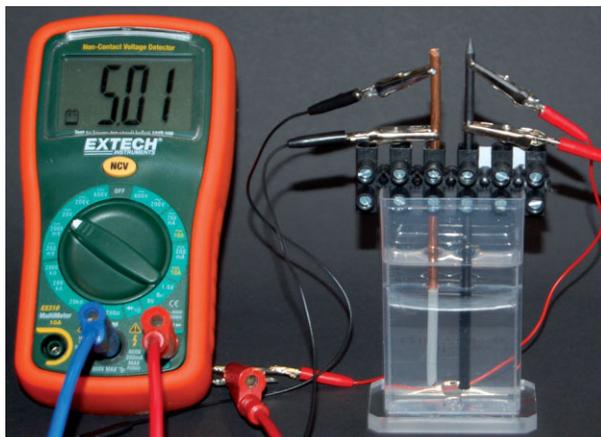
kumulatorbauweisen realisieren. Somit eignet sich die Graphitfolie sehr gut für den schulischen Einsatz.

Zunächst werden zwei ca. 4 × 9 cm große Graphitfolienstücke zurechtgeschnitten. Danach wird bei jedem Folienstück ein 2,5 × 3 cm großes Rechteck herausgeschnitten, sodass eine kleine Anschlusslasche von ca. 1,5 × 3 cm absteht (siehe Abb. 18, oben links). Die Folienstücke wer-

ABB. 21 | POTENTIALE FÜR INTERCALATION UND ABSCHIEDUNG



Intercalations- vs. Abscheidungspotential von Lithium-Ionen bzw. Lithium unter Verwendung einer Intercalations- (Graphit) und Inertelektrode (Kupfer).



**Abb. 22 Elektrochemische Abscheidung von metallischem Lithium! Der Lithiummetall-Perchlorat-Ionen-Intercalationsakkumulator.**

den anschließend mit zwei oben und unten positionierten kleinen Streifen doppelseitigen Klebbandes auf die Vorder- und Rückseite eines  $4,5\text{ cm} \times 7,5\text{ cm}$  großen Filterpapierstücks geklebt (Abbildung 18a, mittleres und rechtes Bild).

Der Versuch wird nun entsprechend der Abbildung 19 aufgebaut. Die beiden Graphitfolienstücke werden als Pluspol bzw. Minuspol geschaltet und ca. sechs Minuten bei einer Spannung von etwa  $4,5\text{ V}$  geladen. Nach Beendigung des Ladevorgangs wird der Akkumulator mit einem Elektromotor entladen. Es können mehrere Lade-/Entladevorgänge durchgeführt werden.

Der Akkumulator kann einen Elektromotor für ca. vier- bis fünf Minuten betreiben (Abbildung 20). Verglichen mit dem in Versuch 1 vorgestellten Akku basierend auf zwei Graphitminen zeigt sich in diesem Versuch die deutliche Leistungssteigerung durch die stark vergrößerte Elektrodenoberfläche. In kommerziellen, technisch realisierten Lithium-Ionen-Akkumulatoren werden durch Einsatz gestapelter dünner Schichtelektroden enorme Leistungsfähigkeiten erzielt. Zur weiteren Leistungssteigerung kann auch eine alternierende Kathoden-Anoden-Verschaltung realisiert werden [siehe dazu auch 17].

Abschließend soll noch eine außerordentlich interessante Variante von Versuch 1 diskutiert werden. Es soll der Frage nachgegangen werden, was passiert, wenn man unter sonst identischen Bedingungen die Kohlenstoffanode durch eine Kupferelektrode austauscht, d. h. ein Elektrodenmaterial einsetzt, in das bei einem Ladevorgang keine Lithium-Ionen intercaliert werden können (Abbildung 21).

Zunächst wurde der Lithium-Ionen-Akkumulator mit zwei Graphitminen wie in Versuch 1 beschrieben geladen, wobei die Ladespannung und der fließende Strom mit der Zeit aufgezeichnet werden. Der Abbildung 21 ist zu entnehmen, dass der Akkumulator mit etwa  $4,3\text{ V}$  geladen wurde und sich ein Stromfluss von ca.  $5\text{ mA}$  einstellt, resultierend aus der Intercalation der Lithium-Ionen bzw. der Per-

chlorat-Anionen (Messbereich a). Nach ca. 80 Sekunden wurde dann die Kohlenstoffanode durch eine Kupferelektrode ausgetauscht.

Die aufgenommenen Messwerte zeigen nun einen interessanten Verlauf. Man kann deutlich erkennen, dass nach wie vor eine Ladespannung von etwa  $4,3\text{ V}$  anliegt (Messbereich b). Man erkennt weiter, dass der Stromfluss unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen zusammenbricht, d. h. es laufen offensichtlich keine Elektrodenreaktionen mehr ab. Dieser Befund ist zunächst wenig überraschend, da wie oben angedeutet mit der Kupferelektrode ein Elektrodenmaterial eingesetzt wird, in das im Gegensatz zu einer Kohlenstoffelektrode keine Lithium-Ionen intercaliert werden können.

Nun wurde die angelegte Ladespannung manuell schrittweise erhöht. Bei einer Ladespannung ab ca.  $4,8\text{ V}$  setzt plötzlich ein nennenswerter Stromfluss ein, der dann mit zunehmender Ladespannung weiter ansteigt (Messbereich c). Wirft man nun einen Blick auf die Kupferelektrode dieses elektrochemischen Systems, so kann man etwas Faszinierendes beobachten (Abbildung 22): An der Kupferelektrode hat sich metallisches Lithium abgeschieden.

Mit dieser elektrochemisch erzwungenen Abscheidung von metallischem Lithium wird die Tür für die Behandlung eines brandaktuellen Themenfeldes in der Schule aufgetan: Man hat hier ein neuartiges Batteriesystem vorliegen auf der Basis von metallischem Lithium auf der einen Seite und einer mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode auf der anderen Seite. Mit diesem elektrochemischen System streift man ein hochaktuelles Themenfeld, denn in der aktuellen Batterieforschung forscht man zurzeit wieder intensiv an Akkumulatorsystemen auf der Basis von metallischem Lithium wie dem Lithium-Luft-Akkumulator, der aus verschiedenen Gründen noch einmal deutlich leistungsfähiger wäre als die bisher kommerziell eingesetzten Lithium-Ionen-Akkumulatoren!

Ein Blick auf das Voltmeter in Abbildung 22 verrät, dass es dieses Akkumulatorsystem „in sich hat“. Nach einem vierminütigen Ladevorgang besitzt der Akkumulator eine Ruhespannung von etwa  $5\text{ Volt}$ . Die hohe Spannung setzt sich zusammen aus dem negativen Lithiumpotential von etwa  $-3,0\text{ V}$  und dem extrem positiven Potential von etwa  $+2,0\text{ V}$  der mit Perchlorat-Ionen intercalierten Graphitelektrode.

Mit diesem Akkumulatorsystem wie auch dem elektrochemisch abgeschiedenen Lithium selbst lassen sich eine Vielzahl von weiteren schulrelevanten Experimenten und Untersuchungen durchführen. Eine genaue Darstellung würde allerdings den Rahmen dieses Beitrags sprengen.

### Dank

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

## Schlagwörter

Lithium – Graphit-Elektrode – Lithium-Ionen-Akkumulator – Intercalation

## Literatur

- [1] G. Neumann, Lithium-Akkumulatoren: Stand der Technik und zukünftige Entwicklungen, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, 83, 2042.
- [2] M. Winter, M. Kunze, A. Lex-Balducci, Elektromobil in die Zukunft, *Forschung* **2010**, 35, 14.
- [3] M. Wohlfahrt-Mehrens, Mit dem Akku auf die Überholspur, *Forschung* **2010**, 35, 38.
- [4] A. Vezzini, Mobilität und Erneuerbare Energien, Elektrofahrzeuge, *Physik in unserer Zeit* **2010**, Heft 1, 36.
- [5] R. Wegenmayr, R. Eine volle Ladung Energie – elektrisierende Ideen für leistungsfähige Batterien, *TechMax* **2010**, 13, 1, URL: [http://www.g-o.de/redaktion/presseportal/mpg/techmax\\_13\\_10.pdf](http://www.g-o.de/redaktion/presseportal/mpg/techmax_13_10.pdf) (Stand: 26.02.2011).
- [6] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2972.
- [7] O. Crowther, A. C. West, Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, 155, A806.
- [8] J. O. Besenhard (Hrsg.), M. Winter, Lithiated Carbons, *Handbook of Battery Materials*, Wiley VCH, Weinheim, **1999**.
- [9] B. Scrosati, Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?, *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, 139, 2776.
- [10] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes, *Journal of Power Sources* **1995**, 228.
- [11] K. Möller, M. Winter, Primäre und wiederaufladbare Batterien, **2005**, URL: <http://www.ak-tremel.chemie.uni-mainz.de/Chiuz/Script%20TU%20Graz%20Lithium-Batterien.pdf> (Stand: 26.02.2011).
- [12] M. Winter, The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries, *Zeitschrift Physikalische Chemie* **2009**, 223, 1395.
- [13] V. Suryanarayanan, B. Noel, Effect of solvents and solvent mixtures on intercalation/de-intercalation behaviour of Li<sup>+</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions in polypropylene-graphite composite electrodes, *Journal of Power Sources* **2001**, 94, 137.
- [14] W. Dierks, H. Vennemann, Lithium-Batterien, *Chemkon* **2005**, Heft 1, 7.
- [15] D. Alliata, P. Häring, O. Haas, R. Kötz, H. Siegenthaler, Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy, *Electrochemistry Communications* **1999**, 1, 5.
- [16] B. Schnyder, D. Alliata, R. Kötz, H. Siegenthaler, Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study, *Applied Surface Science* **2001**, 173, 221.

- [17] M. Hasselmann, M. Oetken, Elektrische Energie aus dem Kohlenstoffwandwich, Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis redoxamphoterer Graphitintercalationselektroden, *Chemkon* **2011**, Heft 3, 160.
- [18] A. N. Dey, B. P. Sullivan, The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite, *Journal of Electrochemical Society* **1970**, 117, 222.

## Hinweis!

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungs- und Entwicklungsprojektes ist bereits ein erster Experimentierkasten (**Lithium**<sup>+</sup>) entwickelt worden und kann bei der Firma Hedinger bestellt werden. Nähere Informationen zum Experimentierkasten **Lithium**<sup>+</sup> finden Sie unter: [http://www.der-hedinger.de/shop/artikel-einzelansicht/artikel/LAS\\_110.html](http://www.der-hedinger.de/shop/artikel-einzelansicht/artikel/LAS_110.html)

## Die Autoren



Marco Oetken absolvierte ein Lehramtsstudium Gymnasium der Fächer Chemie und Biologie an der Universität Oldenburg. Nach Vertretungsdozenturen an der Pädagogischen Hochschule Weingarten und der Universität Wuppertal erfolgte 2004 ein Ruf auf eine C3-Professur für Chemie und ihre Didaktik an die Pädagogische Hochschule Freiburg. Seit 2007 hat er eine W3-Professur für Didaktik der Chemie an der Pädagogischen Hochschule Freiburg inne. 2012 Rufe auf eine W3-Professur an die Universität Münster und Oldenburg abgelehnt und das Bleibeangebot der Pädagogischen Hochschule Freiburg angenommen.



Martin Hasselmann studierte Chemie, Physik und Mathematik für das Lehramt an Realschulen. 2011 schloss er sein Studium mit dem 1. Staatsexamen ab und promoviert seitdem im Arbeitskreis von Prof. Dr. Oetken über die experimentelle und konzeptionelle Erschließung des Themenfeldes „Lithium-Ionen-Akkumulatoren“ für die Schule und Hochschule.

### Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Marco Oetken, Martin Hasselmann, Pädagogische Hochschule Freiburg, Abteilung Chemie, Kunzenweg 21, 79117 Freiburg, E-Mail: [marco.oetken@ph-freiburg.de](mailto:marco.oetken@ph-freiburg.de), [Martin.Hasselmann@ph-freiburg.de](mailto:Martin.Hasselmann@ph-freiburg.de)