

Experimentieranleitung für die Oberstufe



Der Lithium-Ionen-Akkumulator

Gamechanger in der Energiewende?



Juniorlabor
Merck // TU Darmstadt

Name:

Datum:

Inhaltsübersicht

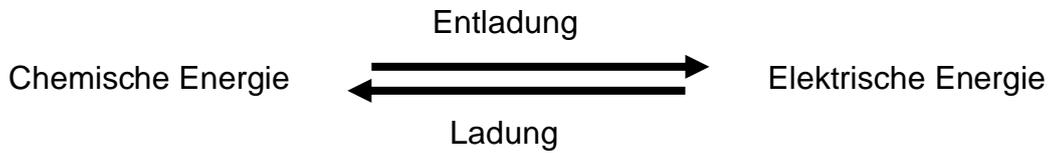
1	Allgemeine Laborregeln.....	3
2	Einleitung -Wie funktioniert eine Batterie bzw. ein Akku?.....	4
3	Jetzt wird experimentiert!.....	7
3.1	Laden- und Entladen eines Li-Akkus.....	8
3.1.1	Durchführung Versuch 1.....	10
3.1.2	Beobachtungen und Auswertung:.....	11
3.2	Versuch 2: Exfoliation durch Interkalation solvatisierter Ionen.....	13
3.2.1	Durchführung:.....	13
3.2.2	Beobachtungen und Auswertung:.....	14
3.3	Versuch 3: Nachweis der interkalierten Lithium-Ionen durch Flammenfärbung.....	15
3.3.1	Durchführung:.....	15
3.4	Versuch 4: Nachweis der interkalierten Lithium-Ionen durch Phenolphthalein.....	16
3.4.1	Durchführung:.....	16
3.4.2	Beobachtung:.....	17
3.5	Versuch 5: Nachweis der interkalierten Perchlorat-Ionen mit Bromthymolblau.....	18
3.5.1	Durchführung:.....	18
3.5.2	Beobachtung:.....	18

1 Allgemeine Laborregeln

Sicheres Arbeiten im Labor

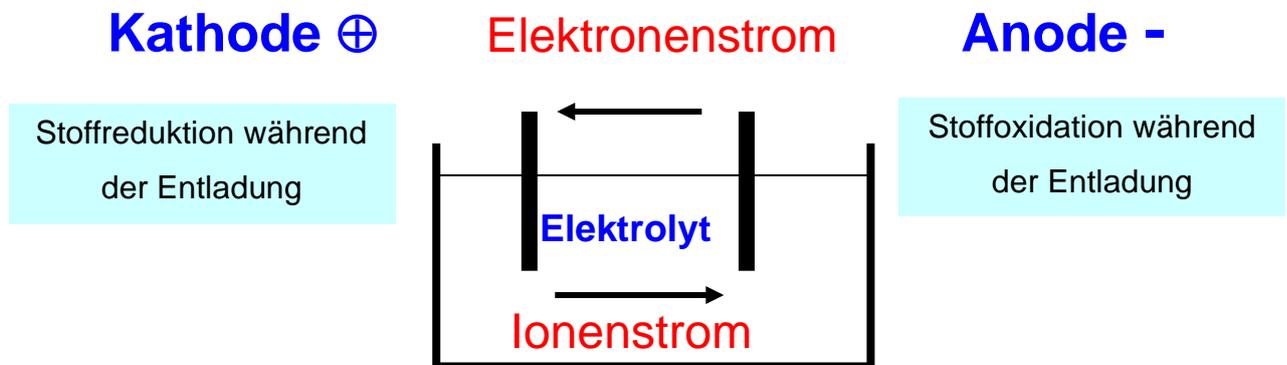
1. Im Labor müssen Schutzbrille und Kittel getragen werden!
2. Im Labor darf weder gegessen noch getrunken werden!
3. Jeder Hautkontakt mit Chemikalien ist zu vermeiden!
4. Das Labor darf nur mit festem Schuhwerk und langer Beinkleidung betreten werden.
5. Lange Haare sollten zusammengebunden werden.
6. Jacken und Taschen dürfen nicht ins Labor mitgenommen werden!
7. Im Labor müssen alle Gefäße in denen Chemikalien sind beschriftet werden.
8. Lies vor jedem Experiment genau die Versuchsanleitung.
9. Frage bei Problemen die Betreuer*innen.
10. Lasse den Versuchsaufbau stets von einem/r Betreuer*in kontrollieren!
11. Lies die Beschriftung von Chemikalien genau, bevor du sie verwendest.
12. Gehe sorgfältig und sachgerecht mit allen Laborgeräten um!
13. Abfälle dürfen nicht ohne Erlaubnis in den Ausguss entsorgt werden. Achte auf die Anweisungen zur Entsorgung von Chemikalienabfällen. Es stehen Kanister zur Entsorgung bereit. Frage auch hier im Zweifel immer einen Betreuer.
14. Halte die Laborräume und den Arbeitsplatz sauber!
15. Wenn du beim Experimentieren mit Chemikalien in Kontakt gekommen bist, wasche die betreffende Hautstelle sofort ab!
16. Chemikalien darf man nicht essen oder probieren.
17. Prüfe den Geruch einer Chemikalie stets durch Zufächeln!
18. Wasche dir nach dem Verlassen des Labors unbedingt die Hände!

2 Einleitung -Wie funktioniert eine Batterie bzw. ein Akku?



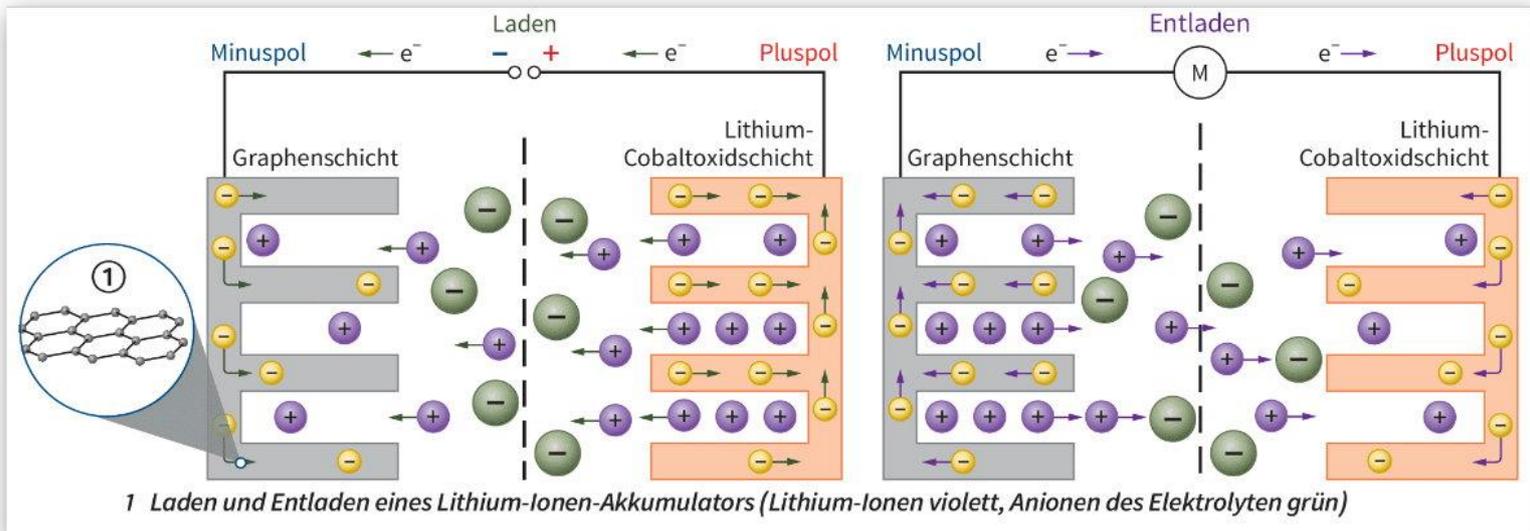
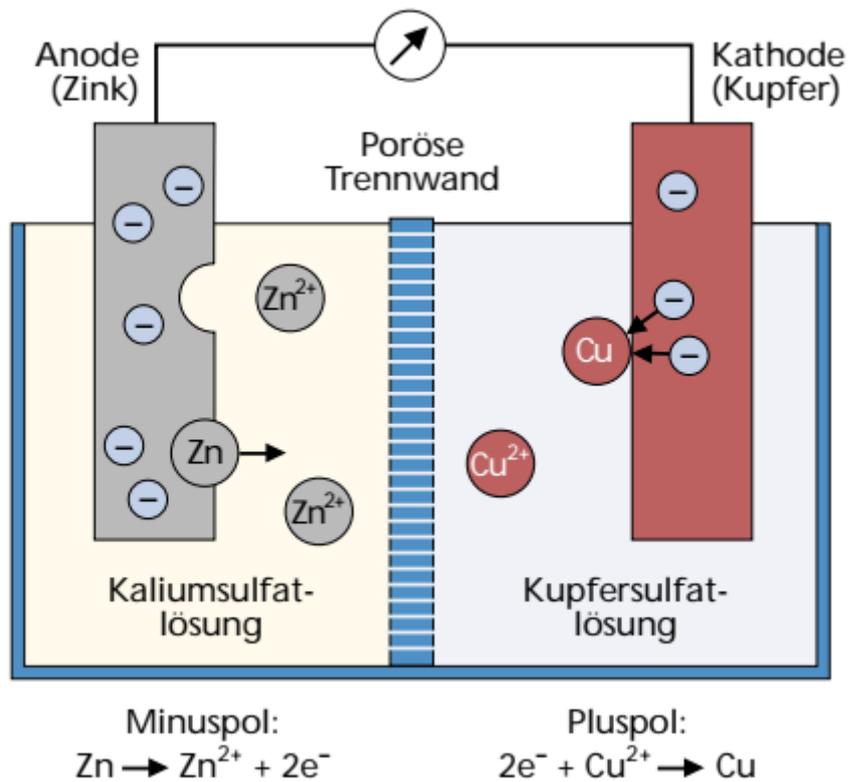
Schema einer Batterie:

zwei Stoffe in einen Elektrolyten getaucht



<p>Kathode, Bezeichnung für die positive Elektrode jeder elektrochemischen Stromquelle während der Entladung *. Bei geladenen Batterien/Akkus besteht die Kathode aus einem Metalloxid.</p>	<p>Anode, negative Elektrode jeder elektrochemischen Stromquelle während der Entladung *. Bei Batterien besteht die Anode aus einem Metall, beispielsweise Zink oder Blei, das bei Entladung „kalt verbrannt“ wird, das heißt es wird oxidiert.</p>
<p>* Bei einem Primärelement ist die negative Elektrode <i>immer</i> die Anode und die positive Elektrode <i>immer</i> die Kathode. Gleiches trifft beim Akku <i>nur bei der Entladung</i> zu.</p> <p style="text-align: center;">Definition von Anode = Ort der Oxidation Definition von Kathode = Ort der Reduktion</p>	

Redoxreaktion als Spannungsquelle: Zinkatome werden oxidiert, Kupferionen reduziert

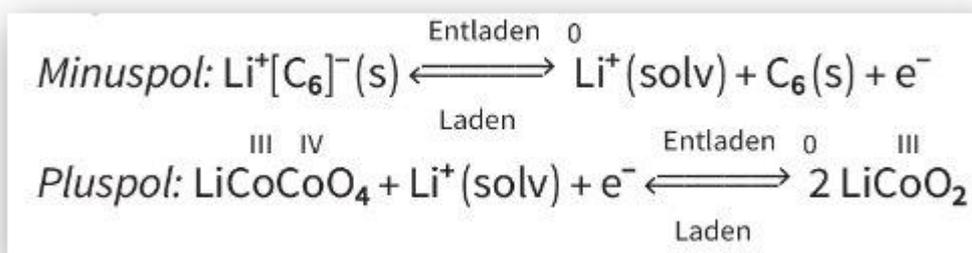


Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind die im Moment leistungsfähigsten Sekundärzellen für kommerzielle Anwendungen. Ihre Vorteile: Sie können viel Energie bei geringer Masse speichern und haben eine vergleichsweise hohe Nennspannung von etwa 3,7 V. Es gibt zahlreiche Typen von Lithium-Ionen-Akkus. Gemeinsam ist diesen Zellen, dass die Li^+ -Ionen nicht an den eigentlichen Elektrodenreaktionen teilnehmen, sondern nur

als Ladungsträger auftreten. Die Li^+ -Ionen sind in wasserfreien organischen Lösemitteln gelöst (Abb. 1).

Minuspol. Die negative Elektrode eines Lithium-Ionen- Akkus besteht aus Graphit oder neuerdings aus der Kohlenstoffmodifikation Graphen. Die C-Atome der Elektrode bilden Schichten aus miteinander verknüpften Sechsringen (Abb. 1 ①). Beim Ladevorgang werden Elektronen in das Gitter aus C-Atomen des Minuspols „hineingepumpt“, wobei die Elektronen im Gitter keinem festen Atom zugewiesen werden können, also delokalisiert sind. Durch die negative Aufladung des Gitters wandern Li^+ -Ionen aus dem Elektrolyten zwischen die Schichten aus C-Atomen ein. Es entstehen Einlagerungsverbindungen mit der Verhältnisformel Li_xC_n . Bei Graphit kommen auf 1 Li^+ -Ion im Verhältnis 6 C-Atome ($x=1$ und $n=6$).

Pluspol. Die positive Elektrode enthält meist Lithium- Metalloxide wie LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 . Diese Oxide können ebenfalls Li^+ -Ionen einlagern. Die elektrochemischen Vorgänge an diesen Elektroden sind sehr ähnlich. Für eine Elektrode aus Lithiumcobaltoxid gilt: Die Cobalt-Atome liegen im entladenen Zustand in der Oxidationsstufe + III vor. Etwa die Hälfte der Co^{3+} -Ionen wird während des Ladevorgangs zu Co^{4+} -Ionen in Form von $\text{LiCo}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_4$ oxidiert. Dabei werden Li^+ -Ionen freigesetzt und es gehen genauso viele Li^+ -Ionen in den Elektrolyten über, wie am Minuspol eingelagert werden. Die Ionenkonzentration im Elektrolyten ändert sich also nicht. Beim Entladevorgang werden die Prozesse des Ladevorgangs umgekehrt, sodass man für die jeweils maximale Zellreaktion folgende Elektrodenreaktionen angeben kann:



Die Li^+ -Ionen wandern beim Laden und Entladen nur als Ladungsträger zwischen Minus- und Pluspol hin und her. Dies wird auch als Rocking-Chair-Prinzip bezeichnet.

Aus: Chemie heute Sek II, westermann

3 Jetzt wird experimentiert!

Energiespeicher „Lithium-Ionen-Akkumulator“		
Stoff	H- und P-Sätze	GHS-Symbole
Graphit(-folie) Symbol: C	H: - P: -	
Stoff: Propylencarbonat Formel: C ₄ H ₆ O ₆	H: 319 P: 305+351+338	
Dimethylcarbonat Formel: C ₃ H ₆ O ₃	H: 225 P: 210, 233, 240, 241 242, 243	
Lithiumperchlorat Formel: LiClO ₄	H: 271, 302, 314 P: 210, 220, 280, 371+380+375, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 310	
Salzsäure (2 mol/l)	H: 290, 314, 335 P: 280, 303+361+353, 305+351+338+310	
Natronlauge (2 mol/l)	H-Sätze: 290, 314 P-Sätze: 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310	
Phenolphthalein	H: 315, 341, 350, 361f P: 202, 264, 282, 302+352, 308+313, 332+313	
Bromthymolblau (0,1% alkoholische Lösung)	H: 225, 319 S: 210, 233, 280, 337+313	

Entsorgung:

- Propylencarbonat-Dimethylcarbonat-Lithiumperchlorat-Lösung: Lösungsmittelabfall
- Kontaminierte Graphitfolie/Graphitstäbe: Feststoffabfall
- Phenolphthalein-Lösung: Lösungsmittelabfall
- Bromthymolblau-Lösung: Lösungsmittelabfall

Laborsicherheit



Im Labor nicht essen oder trinken!

Keine Chemikalien probieren!



Anleitung sorgfältig lesen!
Bei Bedarf nachfragen!
Sicherheits- und Entsorgungshinweise beachten!



Auf Sicherheitseinrichtungen achten!



Bei Hautkontakt mit Chemikalien und nach der Laborarbeit Hände waschen !

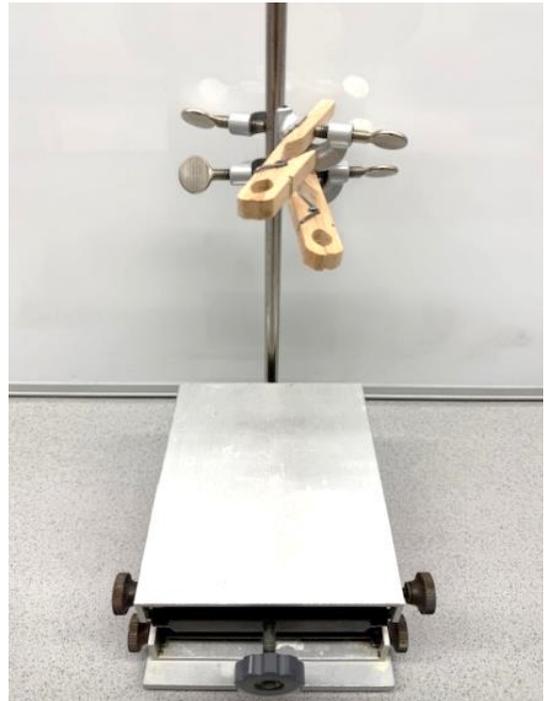


created with BioRender.com

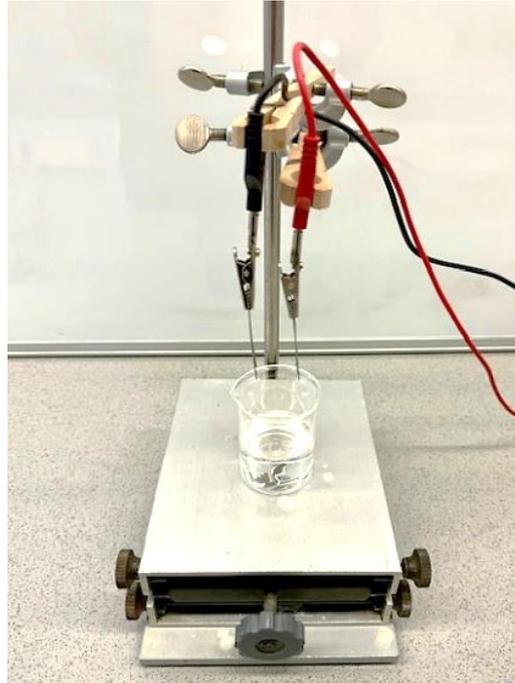
3.1 Laden- und Entladen eines Li-Akkus

Material: Becherglas (100 mL), Becherglas (50 mL), zwei Bechergläser (25 mL) Rührfisch, Magnetrührer, Spatel, Waage, Messzylinder, Glastrichter, Stativstange, zwei Stativmuffen, zwei Stativklammern, zwei Reagenzglasklammern, Hebebühne, zwei Krokodilklemmen, Kabel, Gleichspannungsquelle, Schere, Ventilator, Vernier LabQuest, Multimeter, Bunsenbrenner, Feuerzeug, Tiegelzange, Pipetten

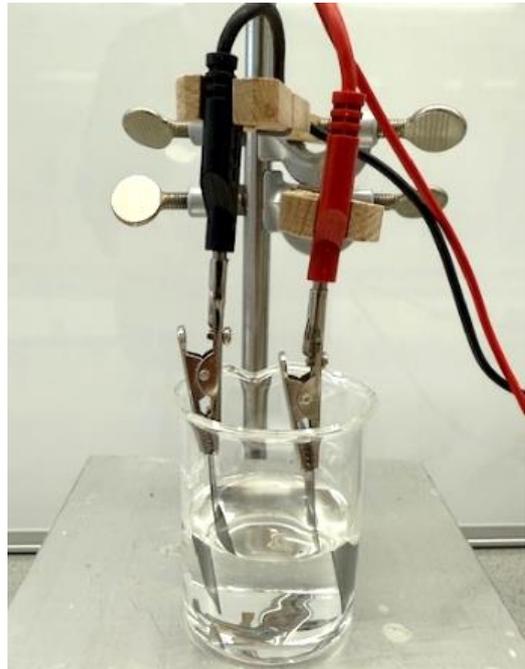
- Das Stativ wird aufgebaut und an diesem werden zwei Reagenzglasklammern mithilfe der beiden Muffen befestigt.
- Eine Hebebühne wird auf der Stativplatte platziert.



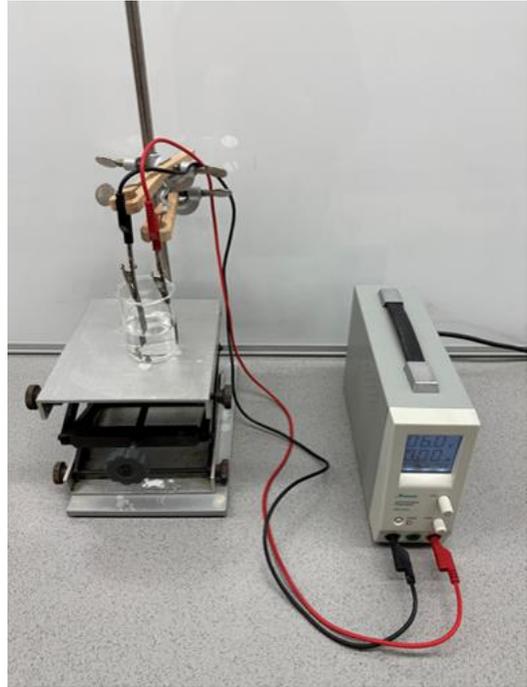
- Zwei Stücke Graphitfolie (Elektroden, etwa $2,5\text{ cm} \times 7\text{ cm}$, liegen bereit) werden an jeweils einem Ende mithilfe einer Krokodilklemme an einem Kabel befestigt.
- Das Becherglas mit der Lithiumperchlorat-Lösung (Elektrolyt) wird auf einer Hebebühne unterhalb der Graphitelektroden platziert.



- Durch Hochfahren der Hebebühne werden die Graphitelektroden möglichst weit in die Lösung eingetaucht und unter Zuhilfenahme der Reagenzklammern stabilisiert (siehe Abbildung).
- Dabei ist sicherzustellen, **dass die Krokodil-klemmen nicht in Kontakt mit dem Elektrolyten treten.**
Weiterhin ist zu beachten, dass sich die Elektroden (und die Krokodilklemmen) unter keinen Umständen berühren (Brandgefahr!).



- Die elektrische Schaltung zum Laden der elektrochemischen Zelle wird wie in der Abbildung dargestellt aufgebaut, hierzu wird eine Spannungsquelle benötigt.
- Der obere Rand der Elektroden wird jeweils mit + oder – markiert, damit später noch eine Zuordnung möglich ist.

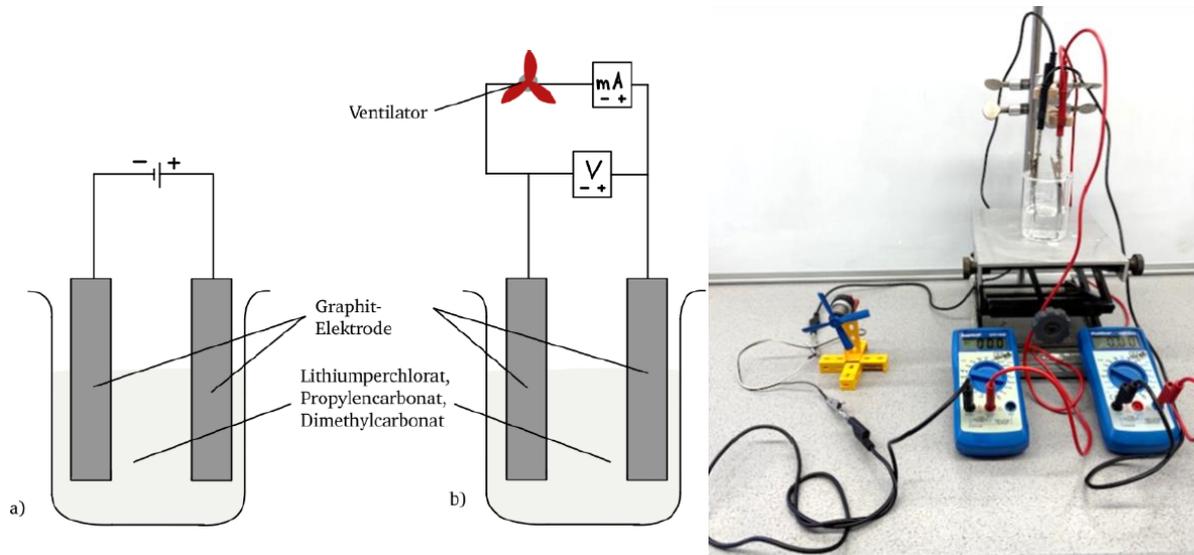


3.1.1 Durchführung Versuch 1

- **Erster Lade-/Entladevorgang:**
 - Der Lithium-Ionen-Akkumulator wird 10 *min* bei einer Spannung von 6 V geladen.
 - Anschließend wird, vor dem Entladeprozess, die Ruheklemmen-spannung mithilfe des Multimeters gemessen und in der Ergebnistabelle notiert. (Tipp: Das Multimeter sollte erst eingeschaltet werden, wenn die Schaltung abgeschlossen ist, da sonst Strom verbraucht wird.)
 - Danach wird der Ventilator mithilfe von Krokodilklemmen in den Stromkreis geschaltet und dessen Drehzeit gestoppt und in der Ergebnistabelle notiert.
- **Zweiter Lade-/Entladevorgang:**
 - Der Akku wird ein weiteres Mal bei gleicher Spannung geladen.
 - Während des folgenden Entladevorgangs wird zusätzlich zum Ventilator das digitale Messgerät (Vernier LabQuest2) in den Stromkreis geschaltet und mit diesem die Spannung und Stromstärke aufgezeichnet.
 - Falls kein digitales Messgerät vorhanden ist, können alternativ zwei Multimeter verwendet werden. Mit diesen wird der Verlauf der Spannung

und Stromstärke beobachtet. Messbereiche: 20 V (Spannung), 20 mA (Strom)

- Protokollieren Sie die Daten in der Tabelle.

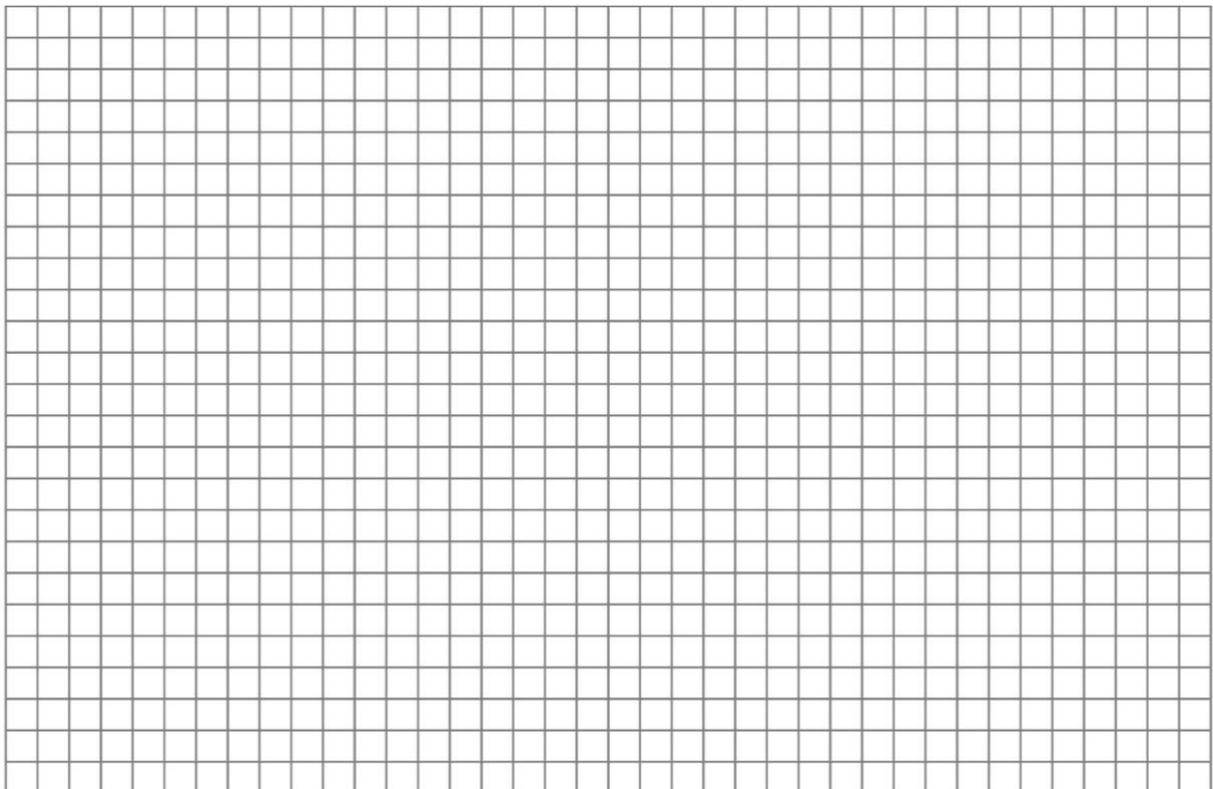


3.1.2 Beobachtungen und Auswertung:

<u>Ergebnistabelle:</u>	
Ruheklemmenspannung vor dem ersten Entladen	
Drehzeit des Ventilators, erste Entladung	
Drehzeit des Ventilators, zweite Entladung	
Sonstige Beobachtungen (z.B. Veränderung der Elektroden):	

Zeit/Spannung/Stromstärke	Zeit/Spannung/Stromstärke

Stellen Sie die Änderung von Spannung und Strom in Abhängigkeit von der Zeit dar (x-Achse: t in min; y-Achse: Spannung in V bzw. Strom in mA)

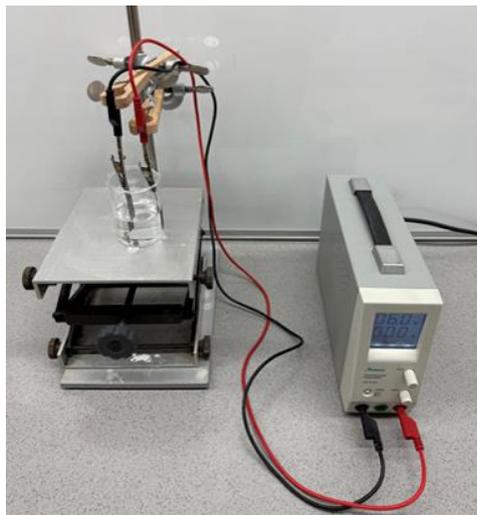


Was sind nun die Erkenntnisse?

3.2 Versuch 2: Exfoliation durch Interkalation solvatisierter Ionen

3.2.1 Durchführung:

- Es werden unterschiedliche Elektrolytlösungen hergestellt, bei welchen sich das Verhältnis von Propylencarbonat (PC) zu Dimethylcarbonat (DMC) unterscheidet.
- Jede Gruppe stellt ein anderes Verhältnis her (siehe Zettel am Platz).
- Beispielsweise können folgende Elektrolytlösungen hergestellt werden: Jeweils 5,3 g Lithiumperchlorat werden unter Rühren gelöst in ...
- 50 mL Dimethylcarbonat
- 10 mL Propylencarbonat und 40 mL Dimethylcarbonat (20:80)
- 20 mL Propylencarbonat und 30 mL Dimethylcarbonat (40:60)
- 30 mL Propylencarbonat und 20 mL Dimethylcarbonat (60:40)
- 40 mL Propylencarbonat und 10 mL Dimethylcarbonat (80:20)
- 50 mL Propylencarbonat
- Der Lithium-Ionen-Akkumulator wird gemäß Versuch 1 aufgebaut und verschaltet.



- Die verschiedenen Akkumulatoren werden **für 2 min bei einer Spannung von 6 V** geladen.

- Im Anschluss ihre Elektroden auf eine geeignete und mit dem verwendeten Lösungsmittelverhältnis beschriftete Unterlage (Uhrglas oder Küchenpapier) gelegt.
- Zum Vergleich werden die Elektroden aller Gruppen auf einem Tablett nebeneinandergelegt (Laborteam fragen).

3.2.2 Beobachtungen und Auswertung:

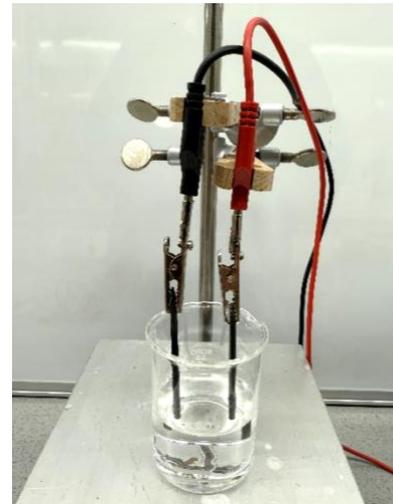
Interpretation:

Frage: Erklären Sie, wie es zur Exfoliation kommt und welchen Einfluss die verwendeten Lösungsmittel haben.

3.3 Versuch 3: Nachweis der interkalierten Lithium-Ionen durch Flammenfärbung

3.3.1 Durchführung:

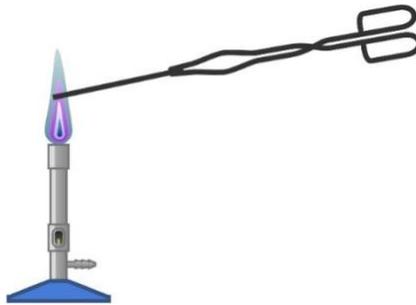
- Der Akkumulator aus Versuch 1 wird erneut aufgebaut.
- Anstelle von Graphitfolie werden für diesen Versuch **Graphitstäbe** verwendet (Bleistiftminen aus Graphit, die zuvor in der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht wurden).



- **Spülen der Elektroden:**
 - In ein Becherglas wird eine Propylencarbonat-Dimethylcarbonat-Lösung (PC/DMC 20 ml : 30 ml) sowie ein Rührfisch gegeben.
 - Dieses wird auf einen Magnetrührer gestellt.
 - Die Elektroden werden dem Akkumulator entnommen und die kontaminierten Anteile der Elektrode in die organische Lösung getaucht, sodass diese unter geringem Rühren etwa vier Minuten gesäubert werden.

- Es ist darauf zu achten, dass der Rührfisch die Elektroden nicht berührt.
- **Flammenfärbung:**
 - Anschließend werden die Elektroden mit einer Tiegelzange mit der Seite, die Kontakt zum Elektrolyten hatte voran, nacheinander in eine nicht-leuchtende Brennerflamme gehalten (**Abzug!**).

Beobachtung:



Negativ geladene Elektrode (--Pol)	Positiv geladene Elektrode (+-Pol)

3.4 Versuch 4: Nachweis der interkalierten Lithium-Ionen durch Phenolphthalein

3.4.1 Durchführung:

- Der Akkumulator aus Versuch 1 wird für 5 Minuten bei einer Spannung von 6 V erneut aufgeladen.
- Die Elektroden werden dem Akkumulator entnommen und für einige Minuten in jeweils ein mit wassergefülltem Becherglas (25 mL) gegeben. (Das Becherglas kann zwischendurch vorsichtig geschwenkt werden.)
- Anschließend werden die Elektroden aus den Bechergläsern kurz entnommen und in das mit Wasser befüllte Becherglas jeweils 1-2 Tropfen Phenolphthalein gegeben.
- Die Elektroden werden wieder in das Becherglas getaucht.

3.4.2 Beobachtung:

Negativ geladene Elektrode (--Pol)	Positiv geladene Elektrode (+-Pol)

Erkenntnis:

3.5 Versuch 5: Nachweis der interkalierten Perchlorat-Ionen mit Bromthymolblau

3.5.1 Durchführung:

- Der Akkumulator aus Versuch 1 wird für fünf Minuten bei einer Spannung von 6 V erneut aufgeladen.
- In zwei Bechergläser (25 mL) werden ca. 20 mL Wasser gegeben sowie jeweils ein Tropfen der wässrigen Bromthymolblaulösung hinzuge tropft.
- Die Bechergläser werden leicht geschwenkt.
- Anschließend wird unter Verwendung einer Pipette langsam Salzsäure und ggf. Natronlauge hinzugegeben, sodass weiterhin eine bläuliche Färbung erkenntlich ist, die Lösung jedoch kurz vor dem Umschlagspunkt (grün bzw. gelb) eingestellt wird (ähnlich wie in der Abbildung).



- Die Elektroden werden in die beiden Bechergläser gestellt.

3.5.2 Beobachtung:

Negativ geladene Elektrode (--Pol)	Positiv geladene Elektrode (+-Pol)
------------------------------------	------------------------------------

--	--

Erkenntnis:
