



Goldfarbene Elektroden ohne Goldatome

Martin Hasselmann, Maximilian Klaus, Dominik Quarthal, Marco Oetken

Geräte und Chemikalien: Kunststoff-Dose (8 cm x 4,5 cm x 2cm; Tic-Tac-Dose), Lüsterklemmen (passend für Graphitminen, d = 3,15 mm), Spannungsquelle, Voltmeter, Verbindungskabel, Schraubenzieher, Spannungsquelle/Netzgerät, Krokodilklemmen, zwei Graphitminen (Faber Castell®, d = 3,15 mm, Härtegrad 6B, Länge ca. 13 cm; Bezugsquelle: <http://www.faber-castell.de>), Glockenankermotor (Anlaufspannung 0,08 Volt, Leerlaufstrom 1,5 mA: LEMO-SOLAR; Bezugsquelle <http://www.lemo-solar.de/shop/shopsuche.php>), optional: ausgebauter Verbraucher aus einer Glück-wunschkarte mit Sound (optional), Magnetrührer, Lithiumperchlorat (03-brandfördernd, 07-Achtung), Ethylencarbonat (07-Achtung), Dimethylcarbonat (02-leicht-/hochentzündlich), Paraffin (optional).

Durchführung: Es werden 40 mL (ca. 10,6 g auf 100 mL Lösungsmittel; Volumenverhältnis ein Teil EC auf ein Teil DMC; entspricht einer 1 molaren Lösung) der Elektrolytlösung in das Kunststoffgefäß gegeben. Der Versuch wird wie in Abb. 1 dargestellt, aufgebaut. Die beiden Graphitminen werden als **- Pol** bzw. **+ Pol** geschaltet und tauchen dabei ca. 3,5 cm tief in den Elektrolyten ein. Es wird ca. sechs Minuten bei einer Spannung von etwa 4,80 V geladen. Zur Reduktion des Wassereintrags durch Luftfeuchtigkeit, kann der Elektrolyt optional mit flüssigem Paraffin vorsichtig überschichtet werden. Das Paraffin sollte aber erst eingefüllt werden, nachdem die Elektroden in den Elektrolyten eingetaucht wurden, da sonst die Elektroden die Paraffinschicht durchstechen und so, zumindest kurzzeitig, mit Paraffin „ummantelt“ werden. Anschließend wird der Akkumulator mit dem Glockenankermotor oder dem Summer der Glückwuschkarte entladen.

Beobachtung und Auswertung: Das Spannungsmessgerät zeigt nach Beendigung des Ladevorganges eine beachtlich hohe Spannung von etwa 4,4 V an, die innerhalb einer Minute auf ca. 4,2 V herabfällt. Schon nach ca. zwei Minuten nach Beginn des Ladevorgangs ist an der mit dem Minuspol der elektrischen Spannungsquelle verbundenen Graphitelektrode eine zunächst schwach blaue, dann rötliche und schließlich eine goldene Verfärbung erkennbar (siehe Abb. 3). Während des Entladevorganges ist die Elektrodenverfärbung von blau nach gold über rot in umgekehrter Richtung erkennbar (dieser Farbenwechsel zeigt sich besonders gut, wenn nach dem Ladevorgang kein elektrischer Verbraucher angeschlossen wird,

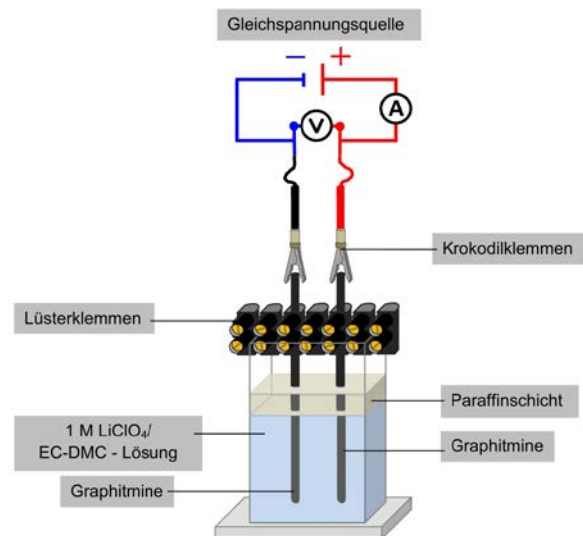


Abb. 1 : Versuchsaufbau einer Dual-Carbon-Zelle mit herkömmlichen Graphitminen als Elektrodenmaterial.

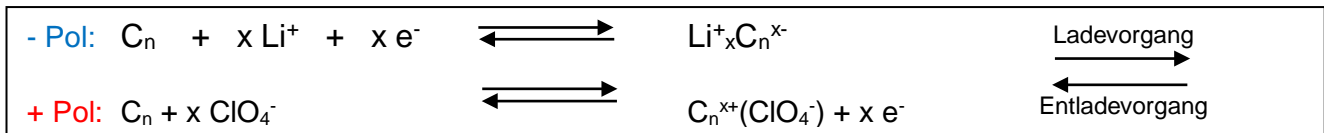


Abb. 2: links: maximal lithiierte Graphitelektrode (LiC_6)



sondern das System eine Zeit lang „sich selbst“ überlassen wird). Die Selbstentladung erfolgt durch den minimalen Wassergehalt im Elektrolyt bzw. durch dementsprechende Rückstände in den Minen selbst.

Die gemessene Spannung kann durch die elektrochemisch bedingte Interkalation von Lithium-Ionen bzw. von Perchlorat-Ionen in die jeweilige Graphitelektrode erklärt werden. Die Elektrodenreaktionen können wie folgt formuliert werden:



Wie bereits oben erwähnt verläuft die Einlagerung von Lithium-Ionen in Graphit stufenförmig. Zunächst werden bestimmte Graphitschichten in größerer Entfernung voneinander mit Lithium-Ionen besetzt. So bilden sich nach und nach immer dichter besetzte Graphiteinlagerungsverbindungen. Die elektrochemisch, stöchiometrisch maximal erreichbare Lithium-Graphiteinlagerungsverbindung ist LiC_6 , die sich makroskopisch an der goldenen Farbe identifizieren lässt. Bevor LiC_6 erreicht wird, bilden sich rote und blaue Einlagerungsverbindungen der Stöchiometrie LiC_{12} bzw. LiC_{18} , bei denen zwischen zwei mit Lithium-Ionen besetzten Interkalatschichten zwei bzw. drei unbesetzte Graphitschichten liegen (siehe Abb. 3).

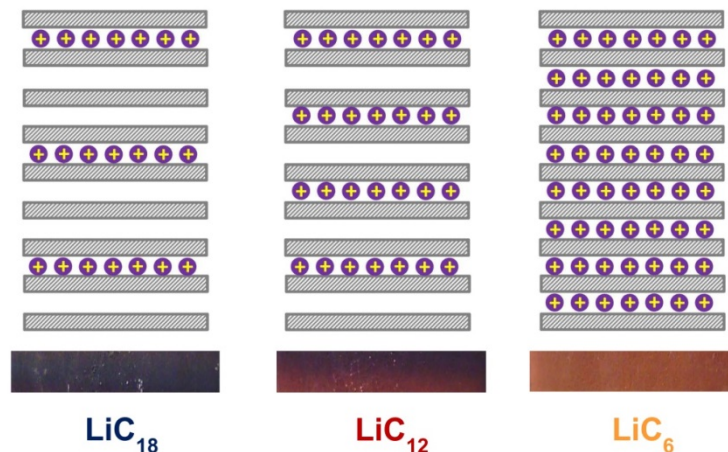


Abb. 3: Stufenförmige Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit. LiC_{18} stellt jeweils durch drei Graphitschichten voneinander getrennte Interkalationsschichten mit Lithium-Ionen dar und ist blaufarben, bei dem rotfarbenen LiC_{12} sind nur zwei Graphitschichten zwischen zwei Interkalationsschichten. Das goldfarbene LiC_6 ist die stöchiometrisch (elektrochemisch!) maximal erreichbare Interkalationsverbindung, hier liegt nur eine Graphitschicht zwischen zwei Interkalationsschichten.

Wird die Ladespannung nur um wenige Zehntelvolt erhöht bzw. um einige Zeit verlängert, kommt es zur Bildung elementaren Lithiums und damit zur Gefahr der Dendritenbildung.

Um die einzelnen Interkalationsverbindungen LiC_6 , LiC_{12} und LiC_{18} optisch noch besser zu erkennen, wird das vorangegangene Experiment mit einer kleinen Änderung erneut durchgeführt.



Wird die Ladespannung nur um wenige Zehntelvolt erhöht bzw. die Ladezeit verlängert, kommt es zur Bildung elementaren Lithiums und damit zur Gefahr der Dendritenbildung.

Die Gefahr der Dendritenbildung:

Geräte und Chemikalien: Der Versuch wird wie oben beschrieben aufgebaut. Die Durchführung unterscheidet sich lediglich in der Ladespannung. Diese wird zur bessern Veranschaulichung drastisch erhöht und auf 5,5 V eingestellt. Die schwarze Graphitmine überzieht sich zügig mit einer hellgrauen matten Schicht. Bei dieser Schicht handelt es sich um elementares Lithium. Wird der Ladevorgang fortgesetzt

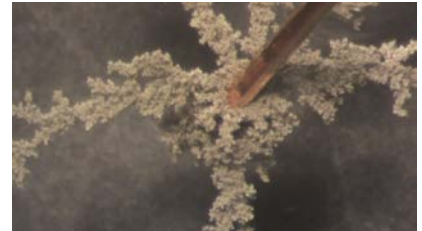


Abb.4: Dendritenwachstum an der Anode

kann ein Dendritenwachstum von metallischem Lithium in Richtung der Kathode beobachtet werden. Abbildung 4 veranschaulicht solch ein Dendritenwachstum an einem Kupferstab. Durch die immens große Oberfläche des elektrolytisch abgeschiedenen Lithiums ist dieses hochgradig reaktiv und sollte auf keinen Fall unkontrolliert mit Wasser zur Reaktion gebracht, sondern mit Ethanol entsorgt werden.