



Der erste Akkumulator auf Basis graphitischer Interkalationselektroden - Historischer Schritt zur Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Dominik Quarthal, Marco Oetken

Vorversuch: Herstellung einer Graphitschwefelsäure-Elektrode

Geräte und Chemikalien: Kunststoff-Dose (8 cm x 4,5 cm x 2cm; Tic-Tac-Dose), Spannungsquelle, Voltmeter, Verbindungskabel, Spannungsquelle/Netzgerät, Krokodilklemmen, Graphitmine (Faber Castell®, d = 3,15 mm, Härtegrad 6B, Länge ca. 13 cm; Bezugsquelle: <http://www.faber-castell.de>), Graphitfolie Keratherm® (Bezugsquelle: <http://www.conrad.de>; 1 x Folie 19 cm x 19 cm), Konzentrierte Schwefelsäure (95 - 97%, wasserfrei).

Durchführung: Es werden 40 mL der konzentrierten Schwefelsäure in das Kunststoffgefäß gegeben. Der Versuch wird wie in Abb. 1 dargestellt, aufgebaut. Man schaltet die Graphitmine als **- Pol**, die Graphitfolie als **+ Pol**. Beide Elektroden tauchen dabei ungefähr 3,5 cm tief in den Elektrolyten ein. Der Akkumulator wird nun für ca. zehn Minuten bei einer Spannung von etwa 1,90 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.

Beobachtung und Auswertung:

Während des Ladevorgangs wird eine zunehmende Aufweitung und Blaufärbung der positiv geschalteten Graphitfolie erkennbar. An der Bleistiftmine ist eine Gasentwicklung zu beobachten (siehe Abb. 2).

Bei dem an der Kathode entstehenden Gas handelt es sich um Wasserstoff, der durch die Reduktion der H₂SO₄-Moleküle entsteht:

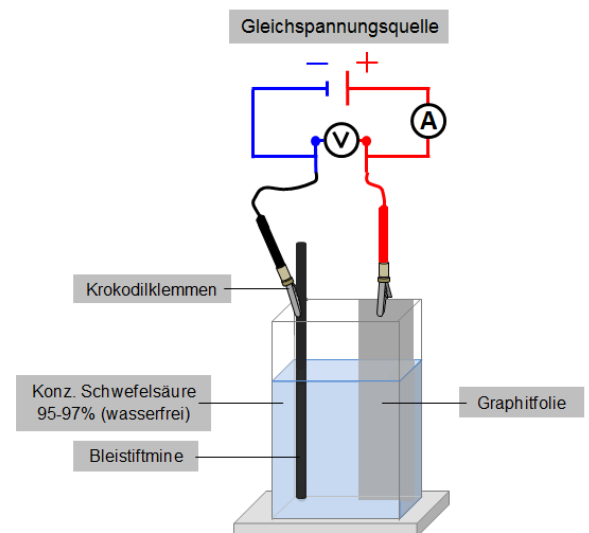
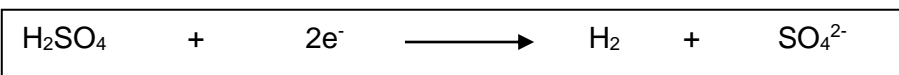


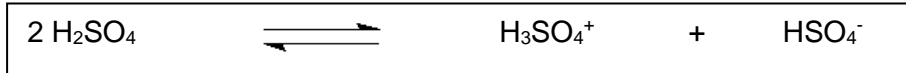
Abb. 1 : Versuchsaufbau einer Dual-Carbon-Zelle in konz. Schwefelsäure (wasserfrei).



Abb. 2: Ladevorgang einer Dual-Carbon-Zelle.
Links: Wasserstoffentwicklung;
Rechts: Blau gefärbte, aufgeweitete Graphitfolie.



Am **+ Pol** werden HSO_4^- -Ionen in das Graphitgitter eingelagert (interkaliert). Diese Reaktion ist grundsätzlich möglich, da auch konzentrierte Schwefelsäure in geringem Umfang dissoziiert vorliegt:



Durch die Interkalation von HSO_4^- -Ionen entsteht ein Graphitsalz, welches eine charakteristische blaue Farbe aufweist. Für den Versuch benötigt man wasserfreie Schwefelsäure, da die Graphitsalze heftig mit Wasser reagieren. Die Graphitschichten der Anode werden aufgeweitet, da sich mit jedem interkalierten HSO_4^- -Ion auch Schwefelsäure-Moleküle einlagern und dies führt zur mechanischen Beanspruchung der Elektrode. Das stöchiometrische Verhältnis der maximal interkalierbaren Stufe ist $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^- \cdot 2,4 \text{H}_2\text{SO}_4$, diese Verbindung weist die oben erwähnt blaue Farbe auf.

Hauptversuch: Der Akkumulator von W. Rürff und U. Hofmann

Geräte und Chemikalien: Kunststoff-Dose (8 cm x 4,5 cm x 2cm; Tic-Tac-Dose), Spannungsquelle, Voltmeter, Verbindungskabel, Spannungsquelle/Netzgerät, Krokodilklemmen, Graphitfolie Keratherm® (Bezugsquelle: <http://www.conrad.de>; 1 x Folie 19 cm x 19 cm), Konzentrierte Schwefelsäure (95 - 97%, wasserfrei), mit HSO_4^- - Ionen interkalierte Graphitfolie (Vorversuch), Elektromotor mit Luftschraube (Anlaufspannung: 0,20 V; Anlaufstrom: 30 mA).

Durchführung: Es wird der Aufbau des Vorversuchs verwendet. Man ersetzt lediglich die negativ geschaltete Bleistiftmine durch eine Graphitfolie (Abb. 3) und entlädt mithilfe des Elektromotors (ca. 5-7 Minuten). Anschließend wird umgepolt und die Apparatur erneut mit 2,0 V geladen.

Beobachtung und Auswertung:

Während des Entladevorgangs entfärbt sich die positiv geschaltete Elektrode und die neue Graphitfolie wird zunehmend aufgeweitet. Sobald der Akkumulator vollständig entladen ist, sind beide Graphitfolien von der Größe der Aufweitung sowie vom farblichen Aussehen (grau) identisch (siehe Abb. 4). Nach der Umpolung färbt sich die neue (nun positiv

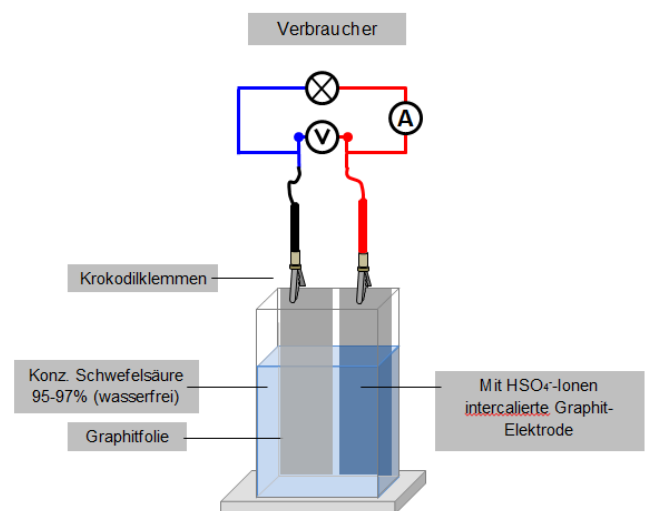


Abb. 3: Versuchsaufbau des historisch ersten Akkumulators auf Basis graphitischer Interkalationselektroden.

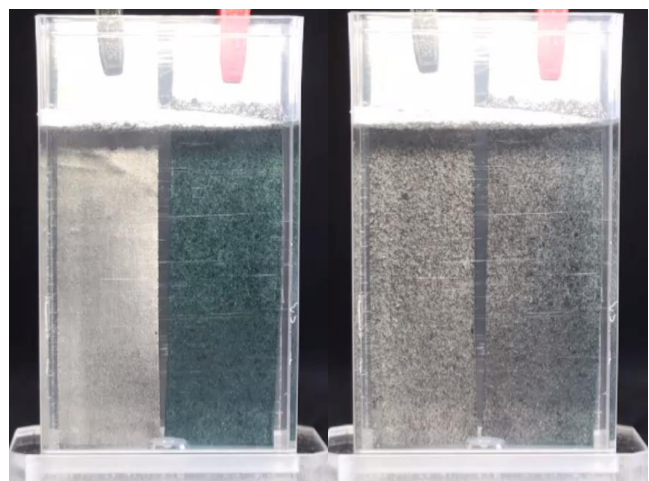
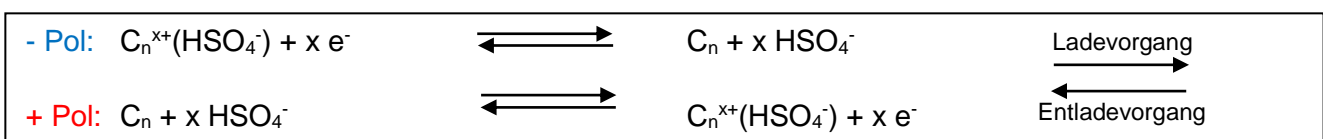


Abb. 4: Dual-Carbon-Akkumulator; Links: Vor dem Entladevorgang; Rechts: Nach dem Entladevorgang.



geschaltete) Graphitfolie blau, an der anderen Elektrode ist keine Gasentwicklung oder farbliche Änderung erkennbar. Beim Entladevorgang werden aus dem blauen Graphitsalz HSO_4^- -Ionen ausgelagert (deinterkaliert), während sich am **+ Pol** HSO_4^- -Ionen einlagern. Es werden solange Ionen deinterkaliert, bis die zuvor blaue Elektrode nur noch halbvoll mit HSO_4^- -Ionen besetzt ist bzw. interkalieren in die andere Folie solange Ionen, bis auch diese halbvoll besetzt ist. Auch hier werden H_2SO_4 -Moleküle mit eingelagert. Daher ist auch hier eine Aufweitung der Elektrode erkennbar. Wird der Akkumulator nun geladen kehren sich die Vorgänge des Entladevorganges um. Durch die Umpolung färbt sich nun die andere Elektrode blau.

Die Reaktionsgleichungen können wie folgt formuliert werden:



Der hier vorgestellte Akkumulator wurde 1938 von W. Rüdorff und U. Hofmann entwickelt und war der Erste, welcher auf Basis graphitischer Interkalationselektroden beruhte. Rüdorff und Hofmann legten somit den Grundstein für die heutigen Lithium-Ionen-Akkumulatoren, die ebenfalls auf der Ein- und Auslagerung von Li^+ -Ionen beruhen.