



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Als der italienische Physikprofessor Alessandro Volta um 1800 die Voltasche Säule erfand, ahnte er sicher nicht, dass ihn diese Ur-Batterie unsterblich berühmt machen würde. Heute kennt jeder das Volt, die physikalische Einheit für die elektrische Spannung. Sogar ein amerikanisches Elektroauto soll demnächst seinen Namen durch die Straßen tragen.

Lithium ist Element Nummer Drei im Periodensystem. Man kann das Metall allerdings nicht einfach in die Hand nehmen. Maiers Mitarbeiter Dominik Samuelis zeigt es in einem sorgfältig verschlossenen Glasfläschchen. Darin liegt es harmlos silbrig glänzend in trockenem Argon-Schutzgas. „Lithium ist nämlich schon mit Spuren von Wasser hoch reaktiv“, erklärt der Chemiker. Diese Reak-

Eine volle Ladung Energie – elektrisierende Ideen für leistungsfähigere Batterien

Reine Elektroautos sind zum Symbol für „grüne“, Klima schonende Mobilität geworden. Ihr Image ist zwar cool, aber auf den Straßen sind sie immer noch Exoten. Ihr Problem: der wieder aufladbare Speicher für elektrische Energie, der **Akkumulator**. Selbst die besten Auto-Akkus mit Lithium-technologie können derzeit nur rund 0,1 Kilowattstunden (kWh) an Energie pro Kilogramm speichern. Ein Kilogramm Benzin oder Diesel enthält dagegen rund 12 kWh an nutzbarer chemischer Energie, also gut hundert Mal so viel.

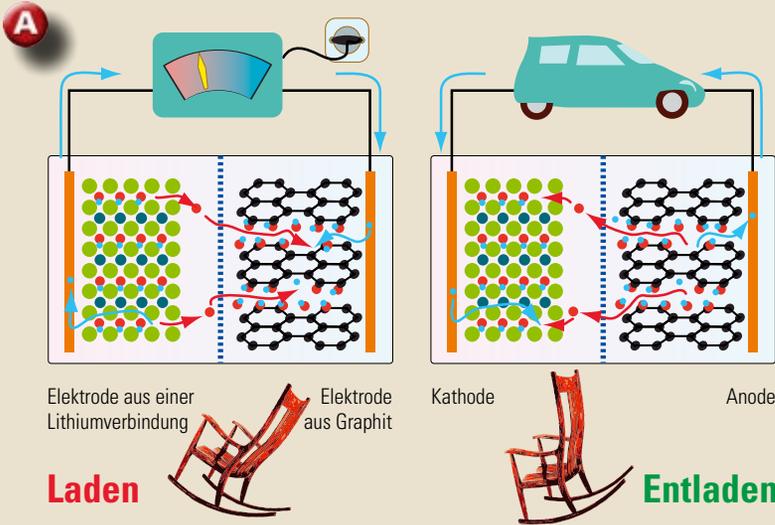
Trotzdem ist die Lage für E-Fans alles andere als hoffnungslos. Elektrische Antriebe sind nämlich viel effizienter als Verbrennungsmotoren. Elektroautos müssen deshalb deutlich weniger elektrische Energie an Bord mitführen, um auf vergleichbare Fahrleistungen zu kommen. Folglich muss die Forschung die spezifische Energiedichte der Akkus gar nicht auf das Niveau von fossilem Treibstoff steigern. Die Chancen für Elektroautos stehen also mittelfristig gut, und zwar dank Lithium. Für die „elektrochemischen“ Eigenschaften dieses Metalls interessiert sich Joachim Maier, Direktor am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Sein Team entwickelt völlig neue Ideen für effizientere Akkus auf Lithium-Basis. Sogar einige Patente halten die Stuttgarter Grundlagenforscher.

tion ist ähnlich heftig wie beim Natrium, dem schwereren Verwandten des Lithiums. Das Lithium spielt also nicht nur in der „Linksobenaußen“-Position im Periodensystem. Es ist generell ein chemischer Extremist. Für Hochleistungsakkus ist es aus zwei Gründen so einzigartig attraktiv: Erstens ist das Atom winzig und damit ein Leichtgewicht. Das erhöht die pro Kilogramm Akku

speicherbare Menge an elektrischer Ladung. Zweitens verhält sich Lithium innerhalb der **elektrochemischen Spannungsreihe** – dem Laufsteg der elektrochemischen Elemente – besonders „elektropositiv“. Es ist damit ein williger Elektronenspender. Aber warum ist das für Akkus gut?

Dazu muss man wissen, dass die zweite Schraube zur Optimierung ihrer Speicherkapazität die elektrische Spannung zwischen dem Plus- und dem Minuspol ist. Je höher diese Zellspannung ist, desto mehr elektrische Energie passt in den Akku – sofern seine →





Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Akku-Zelle: Beim Laden „pumpt“ das Ladegerät im äußeren Stromkreis Elektronen (blaue Punkte und Pfeile) in die Graphitelektrode – und damit auch elektrische Energie. Im Inneren der Zelle wandern die Lithium-Ionen (rote Kreise und Pfeile) von der Gegenelektrode herüber, vereinigen sich mit den Elektronen (blau) und lagern sich zwischen den Graphitschichten (schwarz) ein. Beim Entladen wird die Graphitelektrode zum Minuspol (Anode), die Gegenelektrode zum Pluspol (Kathode). Die Hin- und Herbewegung der Lithium-Ionen beim Laden und Entladen heißt *Schaukelstuhl-Effekt*. Die für die Ionen durchlässige Separatormembran (blau gestrichelte Linie) verhindert einen direkten Kontakt der Elektroden, also einen Kurzschluss.

© Grafik: Roland Wengenmayr

→ Chemie ansonsten unverändert bleibt. Und hier kommt die Spannungsreihe ins Spiel: Würde man eine Lithium-Elektrode an eine Wasserstoff-„Normalelektrode“ anschließen, die die Null-Volt-Linie markiert, läge das Lithium bei minus 3,04 Volt. Das ist Rekord in der Spannungsreihe. Wenn man also leistungsfähige Akkus entwickeln will, paart man den Elektronenspendler Lithium mit einem möglichst gierigen Elektronenfresser am anderen Pol der Zelle. Dann sind Zellspannungen über 5 Volt erreichbar! Zum Vergleich: Handelsübliche Lithium-Ionen-Akku-Zellen liegen derzeit bei 3,6 bis 3,8 Volt, Alkali-Einwegbatterien bei mickrigen 1,5 Volt.

EINFACH UND SCHNELL SPEICHERN

Die theoretisch höchstmögliche Zellspannung liegt bei fast 6 Volt. Dazu müsste man Lithium mit seinem extremsten Gegenspieler verkuppeln: Fluor, das am stärksten elektronegative Element. Nach dieser Überlegung würde also der stärkste aller Akkus eine Elektrode besitzen, in die Fluorgas geleitet wird. Die andere Elektrode steckte in einem Klotz aus Lithiummetall. Dort wären nämlich die Lithiumatome als Speicher für elektrische Ladung am dichtesten zusammengepackt. Ein solcher Lithium-Fluorgas-Akku käme theoretisch auf eine spezifische Energiedichte von fast 10 kWh/kg. Er wäre mit Diesel und Benzin konkurrenzfähig. Allerdings ist Fluor so reaktiv, korrosiv und giftig, dass niemand ernsthaft einen solchen Akku bauen wollte. Außerdem wäre diese primitive Konstruktion kein funktionsfähiger elektrochemischer Energiespeicher, dazu fehlen wichtige Zutaten.

Um das zu verstehen, schauen wir uns zunächst die einfachsten Speicher für elektrische Energie an, die **Kondensatoren**: Sie

speichern die elektrische Energie in purer elektrostatischer Form. Wer schon einmal beim Griff zur Türklinke einen elektrischen Schlag bekommen hat, weiß wovon die Rede ist. Kondensatoren besitzen zwei einander gegenüberstehende Platten, die durch einen Isolator getrennt sind. Beim Aufladen nimmt eine Platte Elektronen auf, sie wird negativer. Die gleiche Menge an Elektronen wird der anderen Platte entzogen. Übrig bleiben dort die zugehörigen Atome als positiv geladene Ionen. Da diese fest an ihre Plätze im atomaren Kristallgitter der Metallplatte gekettet sind, können sie den Elektronen nicht hin-

terher fließen. Deshalb baut sich zwischen beiden Platten ein elektrisches Feld auf, sie speichern so die Energie **elektrostatisch**. Beim Entladen des Kondensators fließen die Elektronen durch einen außen angeschlossenen Stromkreis wieder zurück zur positiven Platte. Mit der frei werdenden Energie können sie unterwegs Arbeit leisten, zum Beispiel eine Glühlampe aufleuchten lassen. Kondensatoren sind die schnellsten Speicher und Lieferanten für elektrischen Strom. Allerdings setzt – zumindest bei einfachen Kondensatoren – die Ausdehnung ihrer Platten ihrer Speicherkapazität sehr enge Grenzen.

CHEMIE EINES LITHIUM-IONEN-AKKUS

Metallhülle Separator-Membran

Anode Kathode

Kupfer Aluminium
Graphit Lithium-Eisenphosphat

Füllung mit flüssigem Elektrolyt

Die chemischen Oxidations-Reduktions-Reaktionen beim Laden und Entladen: In der Graphit-Anode bilden mehrere (x) Lithium-Ionen (Li⁺) mit der gleichen Anzahl von Elektronen (e⁻) und einigen (n) benachbarten Kohlenstoff-Atomen (C) eine sogenannte Interkalationsverbindung.

Die Reaktionsgleichung an der Anode ist demnach beim Laden: $nC + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_n$
und beim Entladen: $Li_xC_n \rightarrow nC + xLi^+ + xe^-$

An der Kathode spielt das Eisen (Fe) die entscheidende Rolle. Beim Laden wird es vom zweiwertigen Fe²⁺ zum dreiwertigen Fe³⁺ oxidiert: $LiFePO_4 \rightarrow FePO_4 + Li^+ + e^-$
und beim Entladen wieder umgekehrt zu Fe²⁺ reduziert: $FePO_4 + Li^+ + e^- \rightarrow LiFePO_4$

© Grafik: Roland Wengenmayr

Wieder aufladbare Akkus und Einwegbatterien haben eine wesentlich größere Speicherkapazität. Ihre Zellen werden ebenfalls über ihre zwei Anschlüsse mit Elektronen geladen. Beim Entladen liefern auch sie einen Elektronenstrom, der Arbeit leistet. Im Unterschied zu Kondensatoren braucht aber das Laden und das Entladen viel mehr Zeit. Das liegt daran, dass Akkus die elektrische Energie zum Speichern in chemische Energie umwandeln. Beim Entladen machen sie das wieder rückgängig. Beim Speichern gehen die Elektronen eine Bindung ein. Dazu brauchen sie als Partner positiv geladene Ionen. In Akkus sind diese positiven Ladungsträger beweglich. Das unterscheidet alle elektrochemischen Zellen von Kondensatoren. Die Ionen fließen im Zellinneren zwischen beiden Elektroden, wobei je nach Laden oder Entladen ihre Fließrichtung wechselt. Für die Ionen-Rennbahn sorgt eine Elektrolytlösung. Diese muss einerseits die positiven Ionen möglichst gut leiten, andererseits aber die negativen Elektronen wie ein Isolator blockieren. Sonst würden die Elektronen kurzerhand durch das Zellinnere flitzen, anstatt im äußeren Stromkreis mühsam zu arbeiten. So ein interner Kurzschluss kann bei leistungsfähigen Akkus richtig gefährlich werden.

MEHR PLATZ FÜR ENERGIE

Jede Batterie- und Akkusorte hat ihre ganz eigene, oft komplizierte Elektrochemie. Beim Lithium-Ionen-Akku ist zumindest das chemische Grundprinzip einfach zu verstehen. Wie bei allen Akkus darf man sich nur davon nicht verwirren lassen, dass die Begriffe „Pluspol“ (= Kathode) und „Minuspol“ (= Anode) nur beim Entladen auch die Richtung angeben, in die der Strom fließt – die Elektronen kommen vom Minuspol und wandern über den äußeren Stromkreis zum Pluspol. Im Inneren der Batterie wandern gleichzeitig Lithium-Ionen von der Anode durch den Elektrolyt zur Kathode (**Abb. A**). Beim Laden des Akkus wird dieser Vorgang umgekehrt. Hierbei zieht das Ladegerät Elektronen aus der Kathode heraus und pumpt sie in die Anode, während gleichzeitig im Inneren der Batterie Lithium-Ionen von der Kathode durch den Elektrolyt zur Anode fließen.

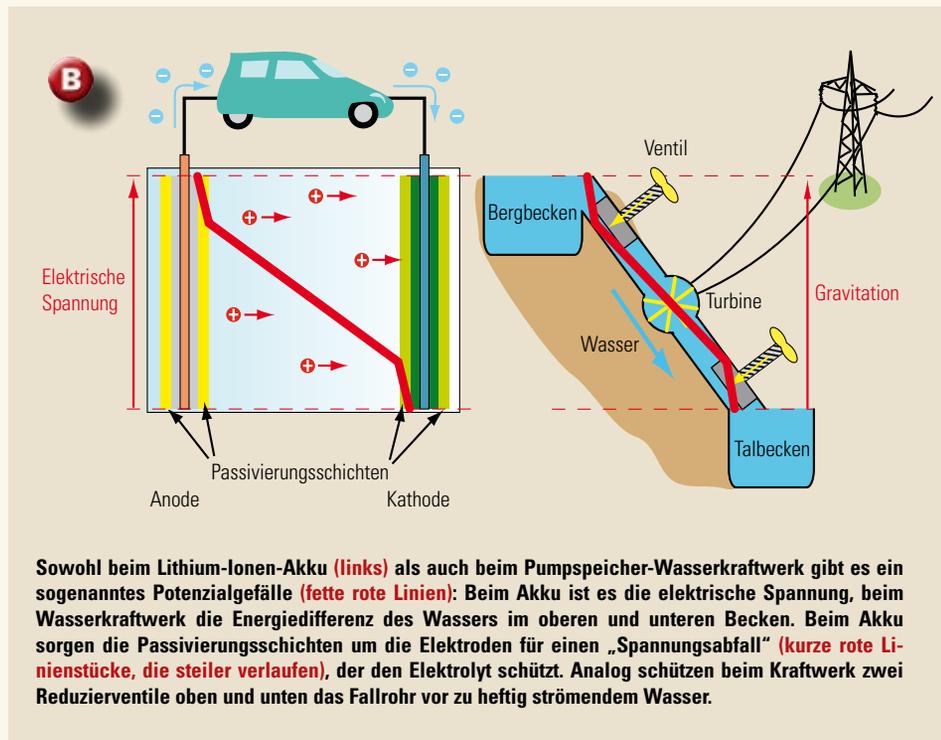
Die **Anode** besteht bei den etablierten Lithium-Ionen-Akkus aus Graphit. Es kann Lithium wie ein Schwamm aufnehmen und trägt so maßgeblich zur hohen Speicherkapazität bei. Graphit ist aus mehreren Ebenen mit wabenförmigen Kohlenstoff-Sechseringen aufgebaut. Die kleinen Lithium-Ionen können in diese Ebenen wie in ein Parkhaus hinein

fahren und dort chemisch einparken. Dabei bilden sie mit den ankommenden Elektronen neutrales Lithium. Tatsächlich ist das allerdings ein bisschen komplizierter (**siehe Kasten Seite 2**).

Die **Kathode** besteht bei heutigen Akkus in der Regel aus einer geeigneten Lithiumverbindung, die ebenfalls wie ein Schwamm für Lithium-Ionen wirkt. Bei kommerziell verbreiteten Zellen ist das vor allem Lithium-Kobaltoxid. Zunehmend an Attraktivität gewinnt inzwischen Lithium-Eisenphosphat. Neben guten Materialeigenschaften hat es

vierungsschichten um die Elektroden. Diese schützen einerseits das Elektrodenmaterial vor dem chemisch aggressiven Elektrolyt. Andererseits reduzieren sie die elektrische Spannung, der der Elektrolyt direkt ausgesetzt ist. Der Clou: Trotzdem verbessert die hohe Zellspannung die Speicherfähigkeit.

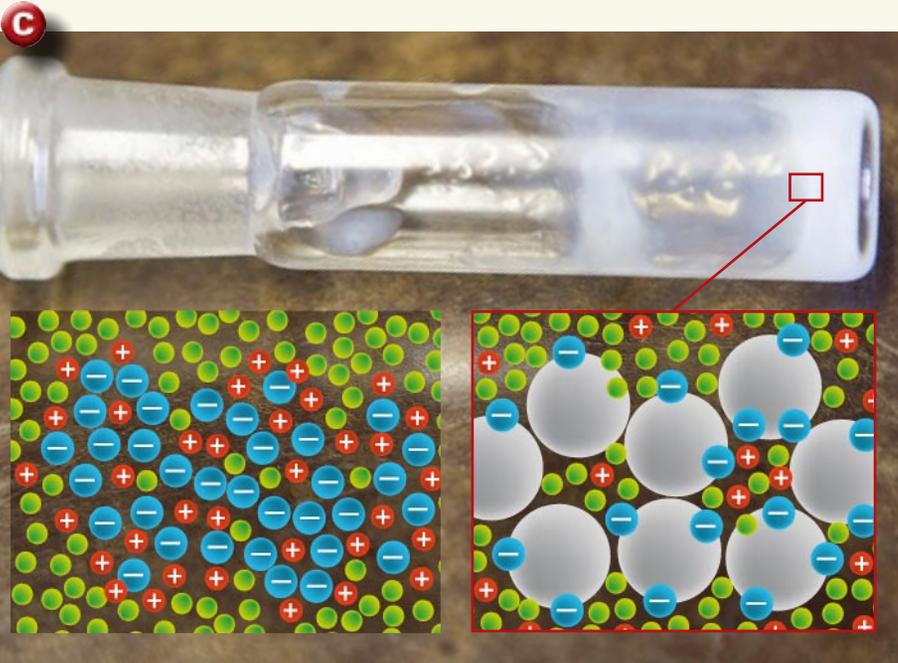
Um zu verstehen, wie das im Prinzip funktioniert, hilft der Vergleich mit den größten Speichern für elektrische Energie: Pumpspeicher-Wasserkraftwerke. Sie speichern elektrische Energie, indem sie das Wasser von einem Becken in ein höher gelegenes



den Vorteil, dass es keine umweltschädlichen, teuren und seltenen Elemente wie Kobalt enthält (**siehe Kasten Seite 2**). Sollten Elektroautos mit großen Akkus sich massenhaft durchsetzen, würden diese seltenen Rohstoffe ohnehin knapp werden. Die Lithiumvorräte der Erde reichen dagegen für eine breite Elektromobilität, wenn die Altkakus konsequent recycelt werden. Das zeigt ein führender Lithiumproduzent, Chemetall, in einer Studie. (www.chemetallithium.com/index.php?id=56)

Neuartige Materialkombinationen für die Elektroden und das Elektrolyt sind der Schlüssel, um die Lithium-basierten Akkus zu verbessern. Höhere Zellspannungen werfen dabei neue Probleme auf. Mehr als etwa 3,5 Volt hält nämlich kein Elektrolyt aus, ohne sich zu zerlegen. Zum Glück bilden sich beim allerersten Laden der Zelle Passi-

pumpen (**Abb. B**). Ihre Pumpenturbinen wandeln also elektrische Energie zum Speichern in potenzielle Energie im Gravitationsfeld der Erde um. Wenn sie die gespeicherte Energie wieder ins Netz speisen sollen, lassen sie das Wasser ins untere Becken ab. Dabei fällt es durch Rohre durch die Pumpenturbinen, die nun als Turbinen wirken. Beim Akku entspräche das Bergbecken somit der Anode, das Talbecken der Kathode und ihr Höhenunterschied der elektrischen Spannung. Das Wasser übernimmt die Rolle der Ionen, die Fallrohre die des Elektrolyten. Die Pumpenturbinen bilden schließlich den Anschluss an den äußeren Stromkreis, hier das elektrische Netz. Die Passivierungsschichten an den Elektroden wirken nun wie zwei Reduzierventile oben und unten in den Fallrohren. Sie vermindern den Wasserdruck in den Rohren und schützen sie so. Trotzdem bleibt die gesamte Energiedifferenz (also die



▲ **Links:** Im Elektrolyten einer normalen Akkuzelle sind die Lithium-Ionen (rot) in Schalen von negativ geladenen Anionen (blau) des Elektrolyts nahezu gefangen (Lösemittel grün). Das behindert ihre Bewegung. **Rechts:** Die Nanokörnchen des „nassen Sands“ (grau) binden die Anionen an ihrer elektrisch positiv geladenen Oberfläche. Das setzt mehr Lithium-Ionen für den Ladungstransport zwischen den Elektroden frei. Der Akku arbeitet effizienter. Im Glasröhrchen sieht der nasse Sand aus wie ein Gel, und ist auch eines.

→ „Spannung“) zwischen oberem und unterem Becken unverändert – und somit die Speicherkapazität des Kraftwerks.

Der **Elektrolyt** besteht aus Lithiumsalzen in einem organischen Lösemittel. Wasser scheidet dafür aus, denn das würde heftig mit dem Lithium reagieren. Die komplexe Flüssigkeit enthält positiv geladene Lithium-Ionen und genau so viel negativ geladene Gegen-Ionen, zum Beispiel Hexafluorphosphat. Zwischen ihnen herrschen starke elektrische Anziehungskräfte, weshalb beide Ionen-Sorten sich gerne zusammenklumpen. So bleibt der Elektrolyt über größere Distanzen hinweg elektrisch neutral, was viel Energie spart. Leider werden die Lithium-Ionen im Klammergriff der Gegen-Ionen ziemlich unbeweglich. Das behindert den Ladungstransport in der Zelle und vernichtet einen Teil ihrer gespeicherten Energie. Jedes positiv geladene Ion ist zudem von einer Schale negativ geladener Gegen-Ionen umgeben. Diese Gegen-Ionen sind wiederum Teile anderer Schalen, in deren Kernen weitere Lithium-Ionen sitzen (**Abb. C links**).

Man kann sich das wie die Fans zweier gegnerischer Fußballmannschaften vorstellen, die wild durcheinander zu zwei verschiedenen Aufgängen im Stadion streben. Sie ziehen sich auch noch gegenseitig an, um... nun ja. Kurzum: Der Strom ins Stadion droht

zu stocken, weshalb der Veranstalter Ordner in die Menge schleust. Diese halten die Fans einer Mannschaft fest, um die gegnerischen Fans schnell in ihren Block zu schleusen. Genau diese Idee hatten die Stuttgarter Forscher. Sie mischten extrem feine, nur zehn bis hundert Nanometer (Milliardstel Meter) winzige Partikel in den Elektrolyten. Diese sind zum Beispiel aus **Siliziumdioxid**, also Nanosand! Die Sandkörnchen wirken als Ordner: Da ihre Oberfläche elektrisch positiv geladen ist, binden sie einen Teil der negativ geladenen Gegen-Ionen an sich (**Abb. C rechts**). Das befreit zusätzliche Lithium-Ionen. Die größere Menge an (fast) ungehindert fließenden Lithium-Ionen senkt den elektrischen Widerstand des Elektrolyten deutlich. Das verringert den Energieverlust im Akku und beschleunigt das Laden und Entladen.

DAS BESTE VON BEIDEM

Noch radikaler ist ein anderes Forschungsprojekt der Stuttgarter: Ein völlig neuartiger elektrochemischer Energiespeicher kombiniert die Schnelligkeit des Kondensators mit der überlegenen spezifischen Energiedichte des Akkus. Das Material besteht aus zwei Sorten feiner **Nanopartikel**. Sie sind zu einer Art hartem Schwamm mit vielen Poren verpresst. Die Poren – die kleinsten messen nur wenige Nanometer – stehen miteinander in Kontakt und sind mit Elektrolyt gefüllt. Sie

bilden ein perfektes Schnellstraßensystem für Lithium-Ionen, das sich in immer feinere Nebenstraßen verzweigt, und machen die riesige innere Oberfläche des Schwamms gut für diese zugänglich. Die für die Speicherung des Lithiums zuständigen Nanopartikel bestehen zum Beispiel aus Titandioxid in einer Kristallform, die Anatas heißt. Die andere Partikelart ist aus gut elektrisch leitendem Metall, etwa Silber. Die Silberpartikel bilden wie die Poren ebenfalls ein schnelles, fein verzweigtes Transportnetz – allerdings für die Elektronen.

Das Anatas hat eine Doppelfunktion: Einmal kann es wie Graphit metallische Lithium-Atome gut in sich aufnehmen. Die Elektronen zu den eintreffenden Lithium-Ionen liefert das Silberpartikelnetz an. Beim Laden kommt noch eine zweite Eigenschaft des Anatas ins Spiel: Seine Partikeloberflächen können die positiven Lithium-Ionen auch ohne Elektronen aufnehmen. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld. Auf der Oberfläche benachbarter Silberpartikel sammeln sich entsprechend viele Elektronen. Also bilden beide Partikel-sorten zusammen einen schwammartigen Kondensator mit riesiger Fläche. Zusätzlich zur elektrochemischen Energiespeicherung kann er also im „Turbogang“ weitere elektrische Energie sehr schnell aufnehmen und wieder abgeben.

So vereinigt der neue Nanoschwamm die Vorteile beider Speichertechnologien. Mit solchen Ideen zeigen die Stuttgarter Max-Planck-Wissenschaftler, dass Grundlagenforschung völlig neue Akkutypen hervorbringen kann. Das sind wirklich elektrisierende Zukunftsaussichten!

Schlagwörter: Akkumulator, Lithium, elektrochemische Spannungsreihe, Kondensator, elektrostatisch, Anode, Kathode, Elektrolyt, Siliziumdioxid, Nanopartikel

Link-Tipps: Animation zum Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Zelle unter www.sblimotive.co.kr/de/produkte/funktionsprinzip.html
Elektrochemische Spannungsreihe (dt. Wikipedia mit Fehlern) unter [en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))

WWW.MAXWISSEN.DE

– der Link zur Forschung für Schüler und Lehrer

Hier finden Sie Hintergrundinformationen und didaktisches Material zu den jeweils zweimal im Jahr erscheinenden Ausgaben von BIOMAX, GEOMAX und TECHMAX. Weitere Exemplare können Sie kostenlos bestellen bei: