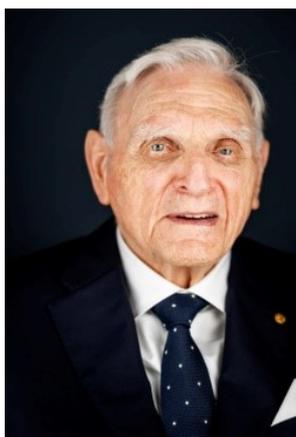


Lithium-Ionen-Akkus - Nobelpreis in Chemie 2019

Bericht: Wolfgang Czieslik

2019 wurde der Nobelpreis in Chemie für die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie – genauer des Lithium-Ionen-Akkus – an Stanley Whittingham, John Goodenough und Akira Yoshino verliehen. Die Lithium-Ionen-Akkus gehören weltweit zum Alltag sehr vieler Menschen und sie haben das Potential eine Gesellschaft ohne fossile Brennstoffe zu ermöglichen.[\[1\]](#)



John Bannister Goodenough (*25. 07. 1922 in Jena als Sohn des US-amerikanischen Historikers Erwin Ramsdell Goodenough) hat an der Yale University und der University of Chicago Mathematik und Physik studiert (Promotion 1952) und am MIT und der University of Oxford (England) an der Entwicklung von Speichertechnologien (RAM) und wieder aufladbaren Batterien gearbeitet bis er 1986 Professor an der University of Texas in Austin wurde.



Michael Stanley Whittingham (* 22. 12. 1941 in Nottingham, England) hat an der University of Oxford Chemie studiert (Dr. Phil 1968) und an verschiedenen Stationen in den Bereichen Festkörperchemie und Elektrochemie gearbeitet bis er 1988 Chemieprofessor und Direktor des Instituts für Materialforschung an der Binghampton University im US-Bundesstaat New York wurde.

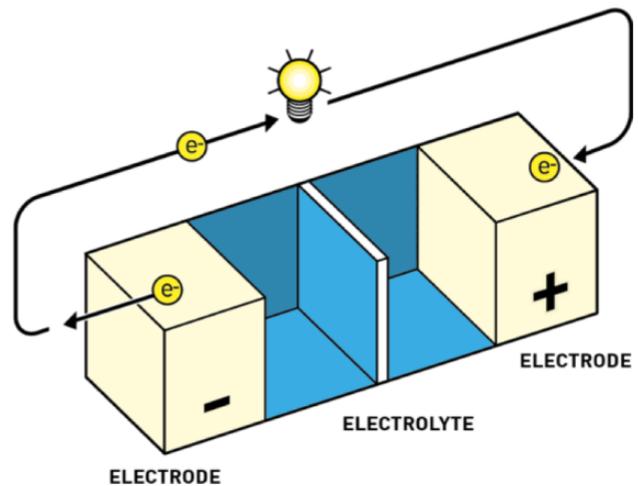
Akira Yoshino (*30. 01. 1948 in Suita, Präfektur Osaka, Japan) hat an der Universität Kyoto Ingenieurwissenschaften studiert (Master 1972; Promotion 2005 an der Universität Osaka) und für die Firmen Asahi Kasei (Japanischer Chemiekonzern) und A&T Battery (Gemeinschaftsunternehmen von Asahi Kasei und Toshiba) an der Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkus bis zur Serienreife (Patentierung 1985) gearbeitet.



Bildnachweis: © Nobel Media. Photo: A. Mahmoud [\[2\]](#)

Grundprinzip einer Batterie

Eine Batterie besteht grundsätzlich immer aus zwei Elektroden, die durch einen Elektrolyten getrennt sind. Die Elektroden werden häufig durch eine Barriere getrennt, so dass kein Kurzschluss entstehen kann. An den Elektroden finden Reduktions- und Oxidationsprozesse statt, die zu einem Elektronenfluss führen, wenn sie über einen Verbraucher miteinander verbunden sind. An der elektrisch negativen Elektrode werden Elektronen abgegeben (Oxidation) und an der elektrisch positiven Elektrode werden Elektronen aufgenommen (Reduktion).



Daniell-Element [3]

Im Daniell-Element bestehen die Anode aus Zink und die Kathode aus Kupfer. Der Elektrolyt ist im Anodenraum eine wässrige Zinksulfatlösung und im Kathodenraum eine wässrige Kupfersulfatlösung, wobei für die Reduktion und die Oxidation nur die Zink- bzw. die Kupferionen von Interesse sind.

Tauchen die Metalle in die jeweilige Lösung ein, dann lösen sich zweifach positiv geladene Ionen aus dem Metallverband und lassen jeweils zwei negativ geladene Elektronen zurück. Dieser Prozess kommt relativ

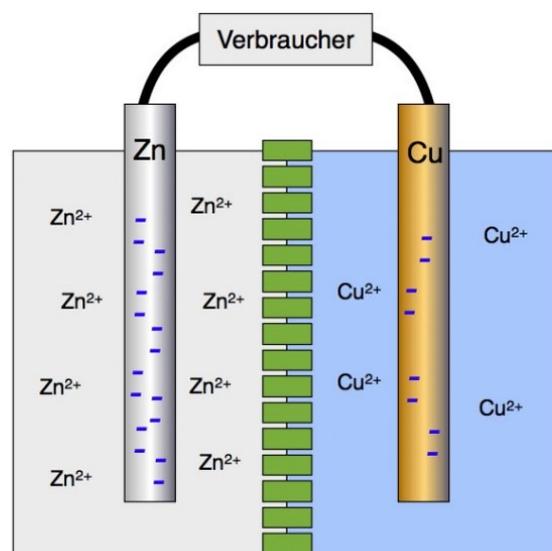
schnell zum Stillstand, da sich an der Metalloberfläche eine Doppelschicht mit negativ geladenen Elektronen auf der Metallseite und positiv geladenen Ionen auf der Elektrolytseite bildet.

Da die Zink-Ionen ein größeres Bestreben haben in Lösung zu gehen als die Kupfer-Ionen, ist die Zink-Elektrode stärker negativ aufgeladen als die Kupfer-Elektrode. Zwischen beiden Elektroden kann eine elektrische Spannung gemessen werden.

Verbindet man beide Elektroden über einen Verbraucher (Glühlampe, LED, Motor) miteinander, dann wandern die Elektronen von der Zink-Elektrode zur Kupfer-Elektrode, so dass der Ladungsüberschuss abgebaut wird. Es fließt ein elektrischer Strom, mit dem ein Motor angetrieben werden kann.



John Frederic Daniell [4]
(* 12. März 1790 in London; † 13. März 1845 ebenda); britischer Physikochemiker



Blei-Akkumulator [5]

Das Daniell-Element kann wie andere ähnlich aufgebaute Batterien nur entladen werden. Eine wieder aufladbare Batterie, ein Akkumulator, ist beispielsweise der Bleiakku, der immer noch in den meisten Autos verbaut wird.

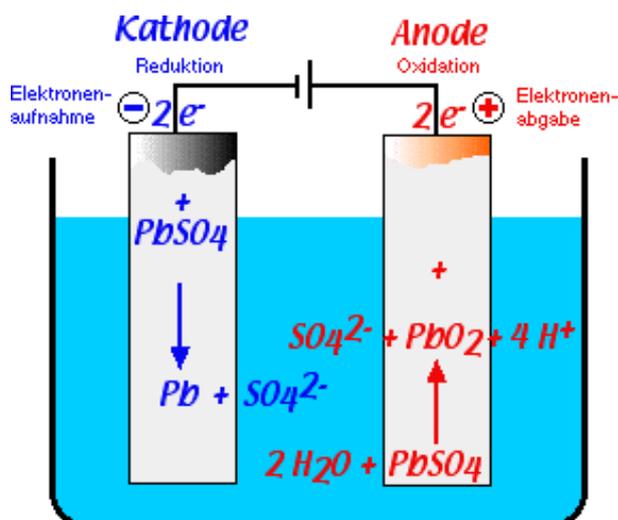
Der erste Bleiakku wurde 1854 von dem deutschen Mediziner und Physiker Wilhelm Josef Sinsteden entwickelt. Im einfachsten Fall besteht der Bleiakku aus zwei Bleiplatten, die sich gegenseitig nicht berühren, in einem Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure (37 % Massenanteil).



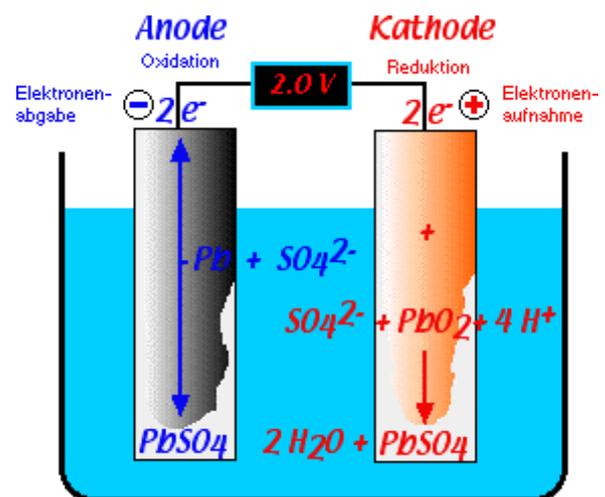
Wilhelm Josef Sinsteden
(auch *Josef Sinsteden*;
* 6. Mai 1803 in Kleve;
† 12. November 1891 in Xanten) war ein deutscher Mediziner und Physiker. [6]

Im entladenen, neutralen Zustand lagert sich an beiden Elektroden eine Schicht aus Bleisulfat ($PbSO_4$, die kristalline Struktur wird aus zweifach positiv geladenen Blei-Ionen (Pb^{2+}) und zweifach negativ geladenen Sulfat-Ionen (SO_4^{2-}) gebildet) an. Legt man nun eine Gleichspannung an die beiden Elektroden an, dann findet am negativen Pol eine Reduktion (Aufnahme von Elektronen) und am positiven Pol eine Oxidation (Abgabe von Elektronen) statt. Bei diesem Vorgang, dem Aufladen des Akkus, werden an der negativen Elektrode zweifach positiv geladenen Blei-Ionen zum ungeladenen Blei-Atom reduziert. An der positiven Elektrode werden zweifach positiv geladenen Blei-Ionen unter Abgabe von Elektronen zu vierfach positiv geladenen Blei-Ionen oxidiert. Im aufgeladenen Zustand haben die positiven Elektroden eine Schicht aus Blei(IV)-oxid (PbO_2) und die negativ gepolten Elektroden bestehen aus mehr oder weniger porösem Blei (Bleischwamm).

Beim Entladen des Akkus geben ungeladene Blei-Atome Elektronen ab und werden zu zweifach positiv geladenen Blei-Ionen oxidiert. Jedes der vierfach geladenen Blei-Ionen nimmt zwei Elektronen auf und wird damit zum zweifach geladenen Blei-Ion reduziert. Bei diesem Vorgang wird elektrische Energie frei, die beispielsweise für den Antrieb eines Motors genutzt werden kann.



Aufladen des Bleiakkus
Negativer Pol: $Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$
Positiver Pol: $Pb^{2+} \Rightarrow Pb^{4+} + 2e^-$
Für diesen Vorgang muss elektrische Energie zugeführt werden. [7]



Entladen des Bleiakkus
Negativer Pol: $Pb \Rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
Positiver Pol: $Pb^{4+} + 2e^- \Rightarrow Pb^{2+}$
Bei diesem Vorgang wird elektrische Energie frei. [8]

Lithium – Ionen – Akku

Beim Entladen einer Batterie werden am negativen Pol Elektroden abgegeben und am positiven Pol Elektronen aufgenommen. Eine große elektrische Spannung zwischen den beiden Elektroden entsteht dann, wenn das Material der negativen Elektrode eine möglichst große Neigung zur Abgabe von Elektronen hat und das der positiven Elektrode eine möglichst große Neigung zur Aufnahme von Elektronen. Nun könnte man denken, dass analog zum Daniell-Element eine Batterie aus einer Li/Li⁺ - Halbzelle und einer Au/Au³⁺ - Halbzelle besonders gute Ergebnisse liefern würde. Theoretisch würde die Spannung zwischen diesen Halbzellen 4,5 V betragen. Die Frage ist allerdings ob solch eine Batterie den Anforderungen in der Praxis genügen kann und ob sie preiswert ist.

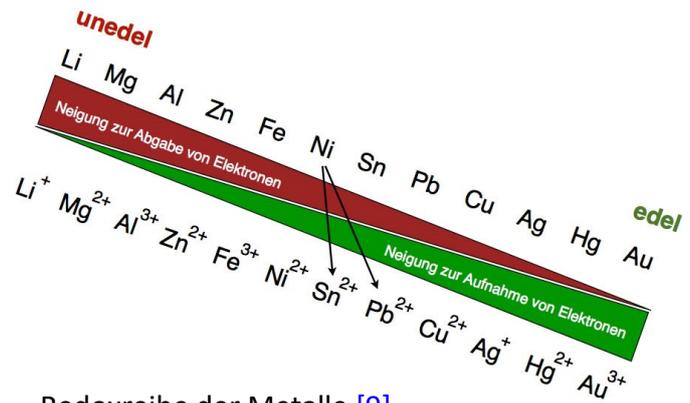
Allerdings ist Lithium schon in den 1960er und 1970er Jahren wegen seiner großen Neigung zur Abgabe von Elektronen ein interessanter Kandidat als Elektrodenmaterial gewesen. Lithium reagiert allerdings gut mit Sauerstoff – Bildung eines Oxides – und mit Wasser bildet sich Wasserstoff. Dies bedeutet, in einer Batterie mit Lithium als Elektrodenmaterial müssen Sauerstoff, also auch Luft, und Wasser abwesend sein. Als Elektrolyt kommt daher nur ein nichtwässriges Medium in Frage.

Das Ergebnis der sehr komplexen Entwicklung war eine

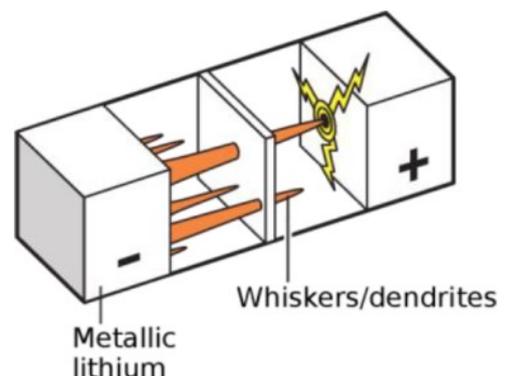
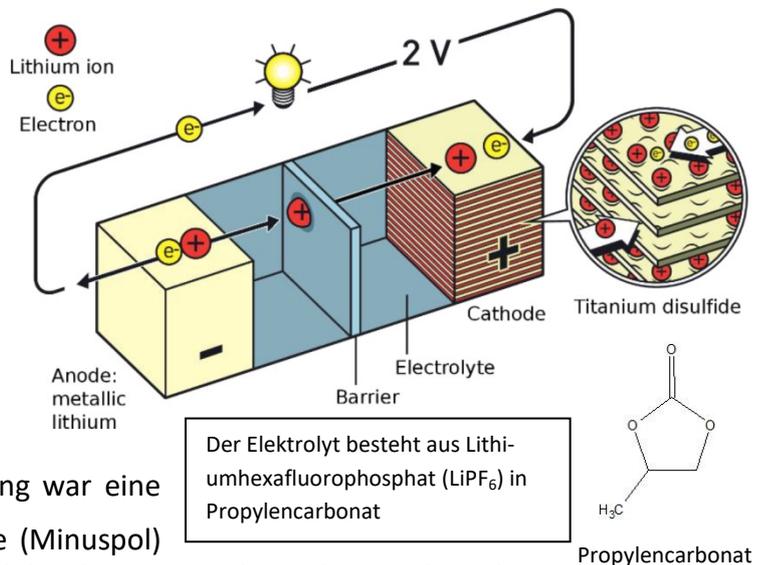
Batterie mit metallischem Lithium als Anode (Minuspole) und Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) als Elektrolyt in Propylencarbonat als nichtwässrigem Lösungsmittel. **Stanley Whittingham** konnte zeigen, dass Titandisulfid (TiS₂) als Kathode (Pluspol) gut geeignet ist. Titandisulfid enthält schichtweise angeordnete Titandisulfid-Moleküle, zwischen denen positiv geladene Lithium-Ionen eingelagert (Interkalation) werden können, ohne die Gitterstruktur des Titandisulfids zu zerstören.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden bei Exxon große Zellen mit bis zu 45Wh entwickelt. Diese verwendeten Lithium als Anode, Titandisulfid als Kathode und am Ende der Entwicklung Tetramethylborat als Elektrolyten.

Ein Problem mit dem reaktiven Metall Lithium konnte allerdings nicht behoben werden. Bei wiederholten Lade- und Entlade-Zyklen bildeten sich an der Metalloberfläche Dendriten, die die Trennschicht durchdringen und bis zur Gegenelektrode reichen, was zu einem Kurzschluss mit potenzieller Brandgefahr führte. Die Lösung dieses Problems erwies sich als so schwierig, dass die weitere kommerzielle Entwicklung dieser Batterien im Wesentlichen zum Erliegen kam.



Redoxreihe der Metalle [9]

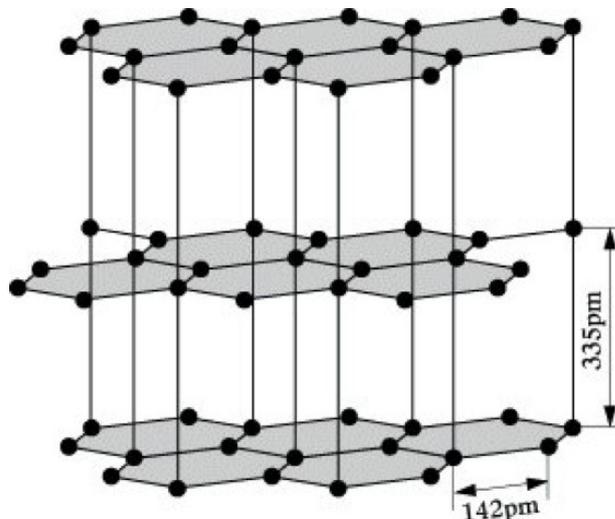


Die weitere Entwicklung führte dann zu einem Zellentyp, bei der sowohl die Anode als auch die Kathode Elektronen aufnehmen kann (Ionen-Transferzellen-Konfiguration). Für die Kathode hatte man ja mit Titandisulfid ein Material in das Lithium-Ionen interkalieren können und das Elektronen aufnehmen kann.

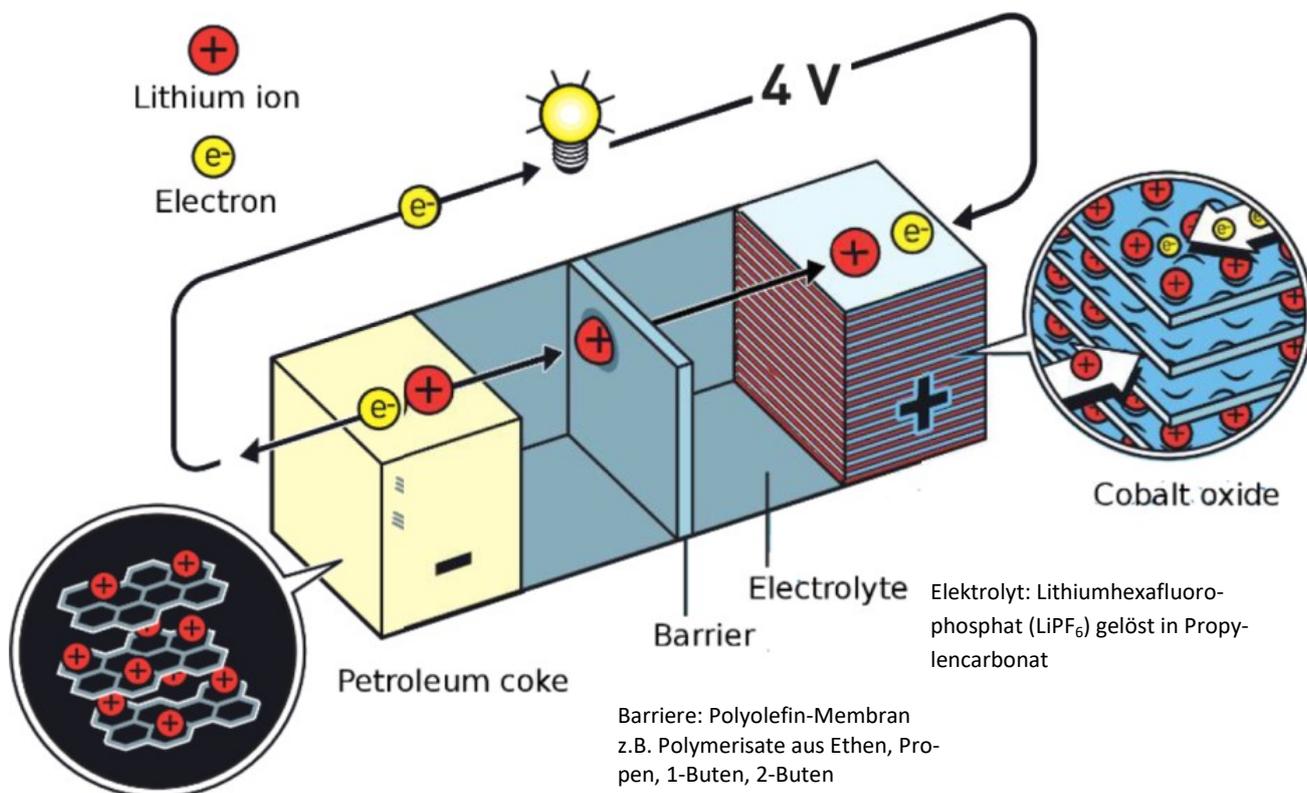
Für die Anode erschien Graphit besonders attraktiv, da die Kohlenstoffatome Schichten von Sechsecken bilden, zwischen denen Lithium-Ionen eingelagert werden können. Sechs Kohlenstoffatome können bis zu einem Lithium-Ion zugeordnet werden. Allerdings führte die Interkalation von Lithium-Ionen unter bestimmten Umständen zur Zerstörung der Elektroden. 1985 fand **Akira Yoshino** bei der Asahi Kasei Corporation speziell behandelten Petrolkoks, in das effektiv und wiederholt Lithium-Ionen eingelagert werden konnten.

In der Entwicklung von Kathodenmaterialien gelang

etwa um 1980 der Gruppe um **John B. Goodenough** ein Durchbruch als diese Kobaltdioxid (CoO_2) als geeignetes Kathodenmaterial entdeckten. Im Gitter von Kobaltoxid gibt es ebenso wie im Titandisulfid Schichten, zwischen denen Lithium-Ionen ohne dramatische Gitterausdehnung eingelagert werden können. Das Kathodenmaterial besteht also aus LiCoO_2 , wobei das Lithium-Ion im Cobalt-oxid-Gitter hinreichend mobil ist. Einer Elementarzelle aus einem Cobalt-Ion (Co^{3+}) und zwei Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) kann ein Lithium-Ion (Li^+) zugeordnet werden.



Kristallstruktur des hexagonalen Graphits [10]



Lithium-Ionen-Akkumulator mit allen Komponenten (modifiziert mit Abbildungen aus [1])

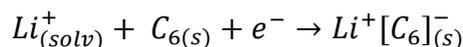
Ladung und Entladung des Lithium Ionen Akkus

Im entladenden, neutralen Zustand bestehen eine Elektrode im Wesentlichen aus modifiziertem Graphit und die andere Elektrode aus Lithium-Cobaltoxid.

Aufladen:

Zum Aufladen des Lithium-Ionen-Akkus wird die Graphit-Elektrode mit dem Minuspol einer Gleichspannungsquelle verbunden und die Lithium-Cobaltoxid-Elektrode mit dem Pluspol.

Am negativen Pol werden Lithium-Ionen des gelösten Lithiumhexafluorophosphats (LiPF_6) in das Graphitgitter der negativen Elektrode eingelagert (Interkalation). Dies kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Im statistischen Mittel werden jeweils einem Lithium-Ion sechs Kohlenstoff-Atome zugeordnet. Die elektrische Ladung ist über die Kohlenstoffatome delokalisiert. Dies ist im Prinzip eine Reduktion.

Am positiven Pol werden Elektronen vom dreifach positiv geladenen Cobalt-Ion abgezogen, so dass ein vierfach geladenes Cobalt-Ion entsteht. Dies ist einer Oxidation

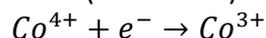


Die Lithium-Ionen wandern durch den Elektrolyten und die Barriere, eine semipermeable Membran, zur Graphit Elektrode und werden dort eingelagert. Lithium-Ionen (Li^+) dienen während des Aufladens als Ladungsträger. Sie nehmen aber am negativen Pol keine Elektronen (e^-) auf und werden damit nicht zu neutralen Lithium-Atomen reduziert.

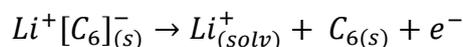
Entladen:

Bei Entladen verlaufen die Prozesse im Prinzip umgekehrt zum Ladevorgang.

Verbindet man den negativen Pol – die Graphit-Elektrode – über einen Verbraucher - eine Lampe, ein Motor u.ä. – mit dem positiven Pol – die Cobaltoxid-Elektrode -, dann wandern Elektronen von der Graphit Elektrode zur Cobalt-Elektrode. Es fließt ein elektrischer Strom. Das Elektron wird vom vierfach geladenen Cobalt-Ion aufgenommen (Reduktion).



Das liegt schlicht und einfach daran, dass vierfach geladene Cobalt-Ionen ein stark positives Redoxpotenzial haben, nämlich je nach pH-Wert zwischen +1,2 Volt (neutrales Medium) und +0,83 Volt (alkalisches Medium). Dies bedeutet diese Ionen nehmen gerne Elektronen auf. Das Redoxpotenzial für Lithium liegt dagegen bei -3,045 Volt. Lithium-Atome geben also gerne Elektronen ab. Gleichzeitig wandern Lithium-Ionen von der Graphit-Elektrode zur Cobaltoxid-Elektrode und werden dort wieder inkaliert.



Zur Diskussion: E-Auto – Individualverkehr - Klimakrise

Es ist sicherlich richtig, dass es erst mit dem Lithium-Ionen-Akku möglich ist rein elektrisch betriebene Fahrzeuge mit einer ausreichenden Reichweite zu konstruieren. Es stellt sich aber die Frage ob es wirklich sinnvoll ist, alle mit Benzin betriebenen Pkw durch E-Autos zu ersetzen, was allem Anschein nach das Ziel der Wirtschaft aber auch der Politik zu sein scheint.

Hier der Vergleich des Energiebedarfs eines Benziners und eines E-Autos [\[11\]](#), [\[12\]](#):

Hyundai Ioniq Elektro Style: etwa 15 kWh / 100 km

Hyundai i10 1.2 Style: etwa 6 L Benzin / 100 km; umgerechnet in kWh / 100km sind dies 50,4 kWh / 100 km (Heizwert Benzin: 8,4 kWh / L)

Nur für den Betrieb ist der Energiebedarf eines Benziners also etwa dreimal so groß wie der eines Elektroautos.

Was heißt es für die Stromproduktion in Deutschland wenn alle heute vorhandenen Pkw durch E-Autos wie den Hyundai Ioniq Elektro Style ersetzt werden?

Es gibt zurzeit etwa 47 Mio. Pkw; Annahme: Durchschnittlich gefahrene Strecke pro Jahr 10.000 km. Jedes E-Auto hätte pro Jahr einen Energiebedarf von 1.500 kWh.

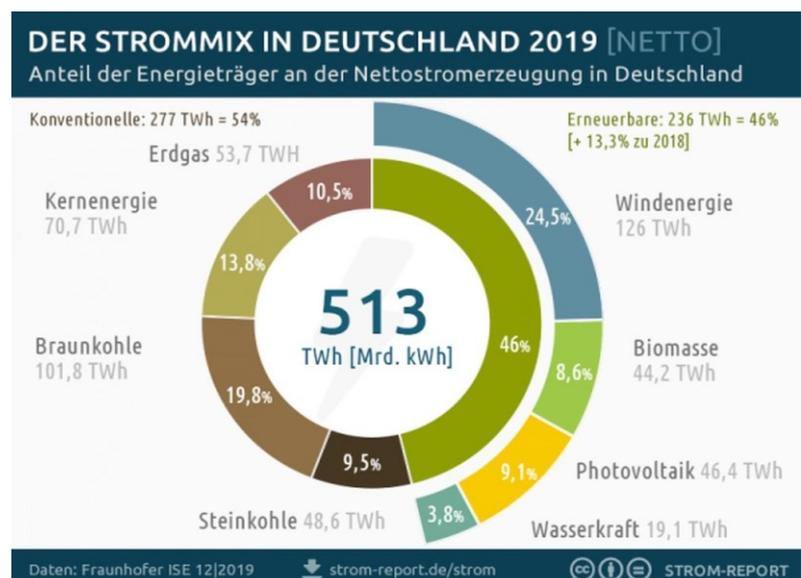
Der Ersatz von 47 Mio Benzinern durch E-Autos würde zu einem Bedarf an elektrischer Energie von $7,05 \times 10^{13}$ Wh pro Jahr = 70,5 TerraWh pro Jahr führen.

Dies sind etwa 40% der Energie aus Photovoltaik und der Windenergie in Deutschland im Jahr 2019, die zusätzlich allein für den Betrieb von E-Autos zur Verfügung stehen müssten.

Ein E-Auto emittiert im Fahrbetrieb zwar kein Kohlenstoffdioxid, aber für die Produktion, die Wartung und Entsorgung ist die Emission mindestens genauso groß wie die eines Autos mit Verbrennermotor. Außerdem werden für die Herstellung der Batterie eines E-Autos Materialien wie Lithium und Cobalt, verwendet, die knapp werden

können und teilweise unter zweifelhaften Umständen gewonnen werden. [\[14\]](#), [\[15\]](#)

Diese Betrachtungen, die hier nur mit Zahlen für Deutschland angestellt wurden – tatsächlich aber mit Daten für die gesamte Welt angestellt werden müssten – zeigen mir, dass der Ersatz aller Pkw mit Verbrennermotor durch E-Autos möglicherweise einen Beitrag zur Erreichung der Ziele des Pariser Klimaabkommens leisten kann. Aber es wird meines Erachtens nicht reichen und zu einem Raubbau an den vorhandenen Ressourcen führen. Die Ziele des Pariser Klimaabkommens können nur erreicht werden wenn der Ressourcen- und Energiebedarf wesentlich verringert wird. Im Verkehrsbereich könnte dies mit der Entwicklung von Recyclingtechniken bis hin zu einer konsequenten Kreislaufwirtschaft und der Entwicklung von bedarfsgerechten Gemeinschaftsverkehren (öffentlicher Nahverkehr auf der Schiene und der Straße, Fahrradwege, Anruftaxi, Car to go u.a.) erreicht werden.



Strommix in Deutschland 2019 [\[13\]](#)

Quellenangaben und Literaturhinweise

1. Dieser Bericht basiert auf dem Bericht der Royal Swedish Academy of Science über den Nobelpreis in Chemie 2019 „Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2019“ . Bilder, für die kein gesonderter Bildnachweis angegeben wurde, stammen aus diesem Bericht. <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/advanced-chemistryprize2019-2.pdf>
2. Bildnachweis John B. Goodenough, M. Stanley Wittingham, Akira Yoshino: Nobel Media, A Mahmoud; <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>
3. Daniell – Element: Chemieseiten von Ulrich Helmich <https://www.u-helmich.de/che/Q1/inhaltsfeld-3-ec/2-GalvanischeZellen/seiteEC-2-3.html>
4. Bildnachweis: John Frederic Daniell https://de.wikipedia.org/wiki/John_Frederic_Daniell
5. Blei – Akkumulator: Chemieseiten von Ulrich Helmich <https://www.u-helmich.de/che/Q1/inhaltsfeld-3-ec/62-Akkus/seiteEC-62-Blei.html>
6. Bildnachweis: Wilhelm Josef Sinsteden https://de.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Josef_Sinsteden
7. Bildnachweis: Blei –Akkumulator aufladen <http://w3.restena.lu/ddnuc/Haus/zimmer/garage/bleiakku/aufldung.htm>
8. Bildnachweis: Blei –Akkumulator entladen <http://w3.restena.lu/ddnuc/Haus/zimmer/garage/bleiakku/entldung.htm>
9. Bildnachweis: Redoxreihe der Metalle <https://www.u-helmich.de/che/Q1/inhaltsfeld-3-ec/2-GalvanischeZellen/seiteEC-2-4.html>
10. Bildnachweis: Kristallstruktur des hexagonalen Graphits <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/graphitstruktur/3858>
11. ADAC-Test E-Autos: <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/tests/elektromobilitaet/stromverbrauch-elektroautos-adac-test/>
12. ADAC Autotest Hyundai i10 1.2 Style: https://www.adac.de/_ext/itr/tests/Autotest/AT5582_Hyundai_i10_1.2_Style/Hyundai_i10_1.2_Style.pdf
13. Bildnachweis: Strommix in Deutschland 2019 <https://strom-report.de/strom/#strommix-2019-deutschland>
14. Wie umweltfreundlich sind Elektroautos?, Bundesumweltministerium, Oktober 2019 https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Broschueren/elektroautos_bf.pdf
15. Lithium und Kobalt Bremsen Rohstoff-Engpässe das Elektroauto aus?, Wirtschaftswoche, 15. November 2017, <https://www.wiwo.de/technologie/mobilitaet/lithium-und-kobalt-bremsen-rohstoff-engpaesse-das-elektroauto-aus/20560144.html>

Für weitere Informationen zur Elektrochemie sind meines Erachtens folgende Chemiebücher für Interessierte, nicht nur Chemiker, geeignet:

G. Baars, H. R. Christen, **Chemie**, HEP Verlag, Bern 2008; ISBN: 978-3-03905-393-3
<https://www.hep-verlag.ch/artikel-nach-verlag/hep-verlag/chemie>

Andrew Burrows, John Holman, Andrew. Parsons, Gwen Pilling, Gareth. Price, **Chemistry**³, Oxford University Press, New York 2017, ISBN: 9780198733805
<https://global.oup.com/academic/product/chemistry-9780198733805?cc=de&lang=en&#>