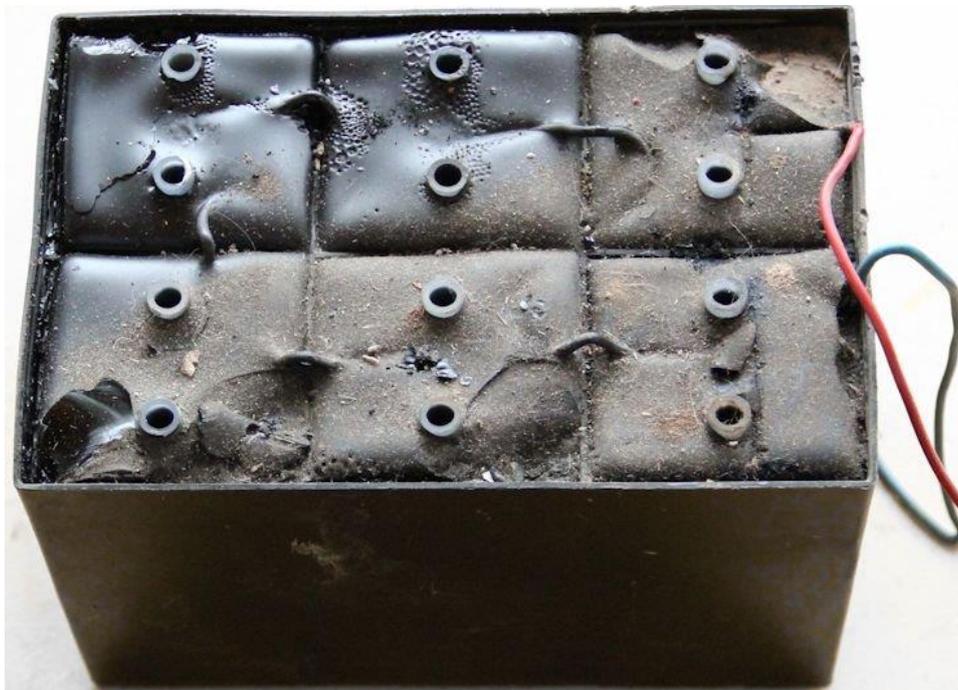


Galvanische Elemente

Alfons Reichert



Inhalt

Inhalt.....	2
1. Einleitung.....	1
2. Galvanische Elemente	3
2.1 Aufbau	3
2.2 Nennspannung	4
2.3 Ladespannung	5
2.4 Schaltungsarten.....	5
2.5 Kapazität.....	7
3. Batterietester	10
3.1 Bauteile.....	10
3.2 Aufbau	10
3.3 Versuche.....	11
4. Primärelemente	19
4.1 Zink-Kohle.....	19
4.2 Alkali-Mangan.....	21
4.3 Lithium-Mangan	22
4.4 Zink-Silberoxyd	23
4.5 Zink-Luft.....	24
4.6 Volta	26
4.7 Daniell.....	27
5. Sekundärelemente	28
5.1 Blei	28
5.2 Lithium.....	33
5.3 Nickel-Metallhydrid	36
5.4 Nickel-Cadmium	38
6. Brennstoffzellen.....	39
6.1 Wasserstoff.....	39
6.2 Weitere.....	46
7. Literaturverzeichnis.....	47

1. Einleitung

Galvanische Zellen speichern chemische Energie. Bei Bedarf wandeln sie sie in elektrische Energie um und stellen sie für diverse, mobile Elektrogeräte zur Verfügung, unabhängig vom Stromnetz. Im Zeitalter der grenzenlosen Mobilität, sei es im Verkehrswesen oder in der Kommunikationstechnik, sind sie unverzichtbarer Bestandteil unserer Lebenswelt. Ihre Bedeutung wird weiter zunehmen, wenn das Elektroauto das Verkehrsmittel der Zukunft wird. Entsprechend groß ist die Vielfalt an galvanischen Zellen, die entwickelt wurden und heute selbst im Lebensmitteldiskounter angeboten werden. Sie reichen vom Lithiumionen-Akku über die Knopfzellen bis zur klassischen Zink-Kohlebatterie in unterschiedlicher Ausführung und mit verschiedenen Spannungen für jeden Anwendungsbereich. Chemiker unterscheiden zwischen Primär- und Sekundärelementen. Primärelemente lassen sich nicht wieder laden, wie die klassische Zink-Kohlebatterie, Sekundärelemente dagegen schon. Typische Beispiele sind der Blei-Akku und der Lithiumionen-Akku. Umgangssprachlich nennt man Sekundärelemente Akkumulatoren, kurz Akkus, oder aufladbare Batterien, weil man in ihnen beim Laden neue Energie anhäufen kann. Der Begriff stammt vom lateinischen Wort „akkumulare“, das so viel wie ansammeln oder anhäufen bedeutet. Batterien sind Ansammlungen mehrerer gleicher galvanischer Elemente. Es kann sich dabei um Primärelemente, Sekundärelemente oder auch um Solarzellen handeln. Umgangssprachlich meint man mit Batterien allerdings meist Primärelemente. Brennstoffzellen sind artverwandt mit Solarzellen. Beide speichern keine Energie, sondern wandeln andere Energieformen nur in elektrische Energie um, die Solarzelle Lichtenergie, die Brennstoffzelle chemische Energie. Hört die Energiezufuhr auf, so liefern sie keinen Strom mehr. Sie sind reine Energiewandler, galvanische Elemente dagegen Energiespeicher und Energiewandler zugleich. Allen galvanischen Elementen und den Brennstoffzellen ist gemeinsam, dass in ihnen durch eine chemische Reaktion elektrische Energie freigesetzt wird, in Solarzellen dagegen durch einen physikalischen Vorgang an der Grenzschicht zweier unterschiedlich dotierter Halbleitermaterialien aus Lichtenergie.

In letzter Zeit kann man in Elektronikläden sogenannte Superkondensatoren kaufen, die Kapazitätswerte von bis zu mehreren tausend Farad aufweisen. Sie können bei manchen Anwendungen, etwa beim Elektroantrieb von Autos, die herkömmlichen Akkus ergänzen oder ersetzen, da sie inzwischen eine Energiedichte erreichen, die etwa 5% der eines Lithiumionen-Akkus entspricht. Sie lassen sich viel schneller laden als Akkus und das beliebig oft. Sie speichern Energie direkt in Form elektrischer Energie. Es finden keine Energieumwandlungen statt. Sollte sich ihre Energiedichte weiter steigern lassen, so könnten sie eines Tages Akkus vollständig verdrängen.

In der Schule nimmt das Thema Galvanische Elemente im Oberstufenunterricht der Chemie sowohl in den Grundkursen als auch in den Leistungskursen einen breiten Raum ein. Vor allem die chemischen Grundlagen wie Redoxreaktionen und Nernstgleichung werden ausführlich behandelt. Andererseits kann man wegen der Vielzahl der angebotenen Elemente nur zwei oder drei exemplarisch genauer unter die Lupe nehmen. In den Kapiteln 4 und 5 stelle ich mehrere unterschiedliche galvanische Elemente zur Auswahl vor. Alle habe ich bereits mehrfach im Unterricht besprochen. Meine Erfahrungen zeigen, dass das Thema wegen des Alltagsbezuges bei den Schülerinnen und Schülern sehr beliebt ist.

Will man im Chemieunterricht testen, ob eine Versuchsanordnung eine Spannung liefert, so kann man sie an einen Spannungsmesser anschließen. Viel motivierender für die Schüler ist es, wenn man mit der selbst gebauten Batterie ein Lämpchen zum Leuchten bringen kann.

Aber häufig reicht die Leistung der Batterie nicht aus, selbst Lämpchen mit sehr kleiner Leistung zu betreiben. Abhilfe schaffen sogenannte Low-Current LEDs, die seit Jahren im Elektronikhandel erhältlich sind. Sie benötigen nur den zehnten Teil der Leistung normaler LEDs. Außerdem kann man mit ihnen auch noch die Polung der Batterie ermitteln, da LEDs nur leuchten, wenn sie richtig gepolt an die Spannungsquelle angeschlossen werden. Ferner kann man im Elektronikhandel kleine Solarmotoren kaufen, die nur eine Spannung von $U = 0,3 \text{ V}$ und einen Strom von $I = 10 \text{ mA}$ benötigen. Auch sie können mit vielen selbst gebauten Batterien zum Laufen gebracht werden. Das motiviert die Schüler zusätzlich. Ich wünsche Ihnen viel Spaß beim Basteln und Experimentieren.

Stolberg, im April 2015 und Juli 2019

2. Galvanische Elemente

2.1 Aufbau

Abb.1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines galvanischen Elementes am Beispiel des historisch bedeutsamen Daniell-Elementes.

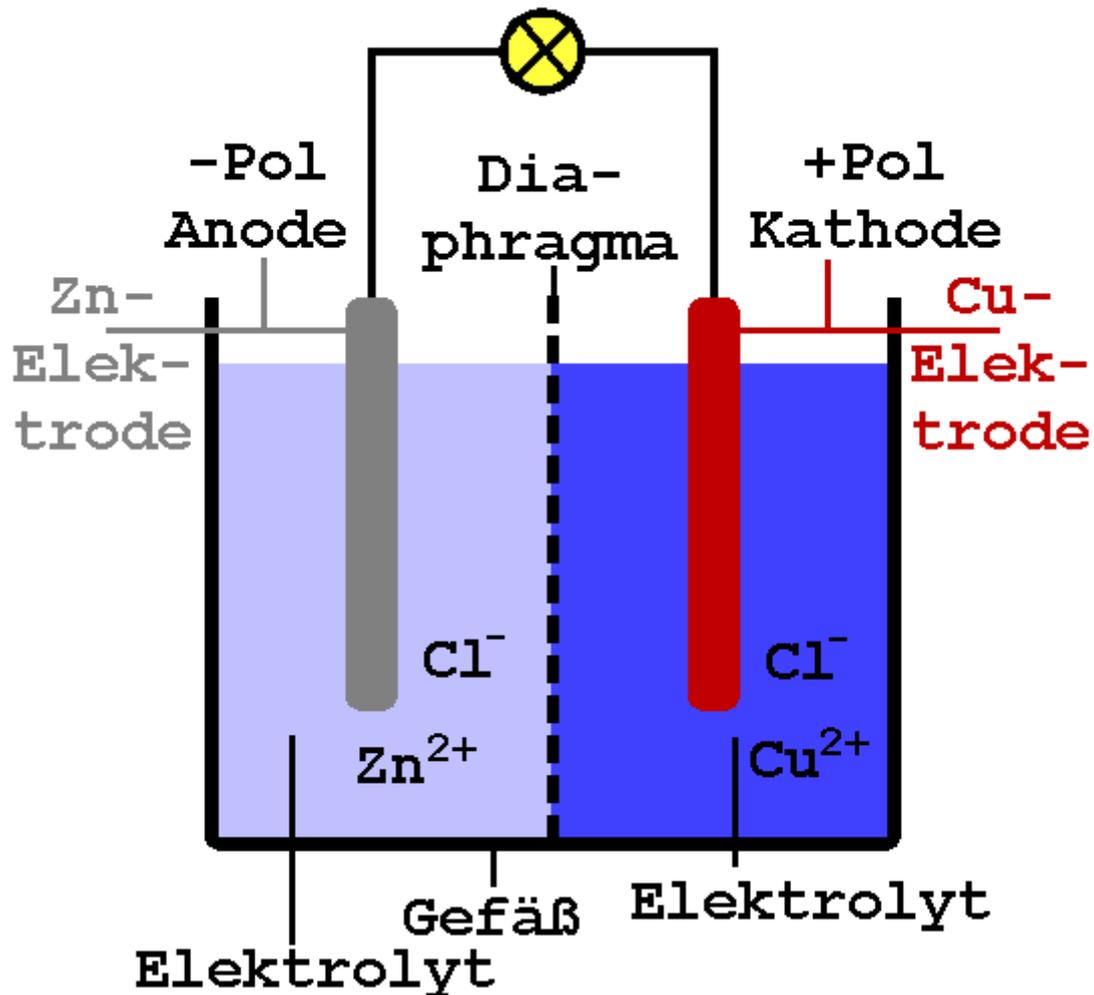


Abb.1: Aufbau eines galvanischen Elementes

Es besteht aus einem Gefäß mit zwei Halbzellen, in dem sich zwei leitfähige Flüssigkeiten, die Elektrolyten, befinden. Oft wird in beiden Halbzellen der gleiche Elektrolyt verwendet. Durch ihn wird der Stromkreis innerhalb der Batterie geschlossen. Außerdem sorgt er für den Ladungsausgleich zwischen den beiden Halbzellen. Die eine Halbzelle lädt sich während des Betriebes positiv, die andere negativ auf, weil Elektronen vom Minuspol zum Pluspol über das angeschlossene elektrische Gerät wandern. Die galvanische Zelle ist durch ein Diaphragma in beide Halbzellen unterteilt. Es lässt Ionen durch, aber nicht das Reduktionsmittel und das Oxidationsmittel. Anderenfalls könnten sie in Kontakt kommen und auf direktem Wege Elektronen austauschen. Der Stromfluss durch den Verbraucher käme zum Erliegen. In einer der beiden Halbzellen befindet sich das Oxidationsmittel, im Beispiel die Cu^{2+} -Ionen, in der anderen das Reduktionsmittel, hier das metallische Zink. Sie reagieren miteinander über die äußere leitende Verbindung und den Verbraucher. Dabei liefert das Reduktionsmittel

Elektronen, die über den Verbraucher zum Oxidationsmittel fließen und von ihm aufgenommen werden. In beide Halbzellen ragt jeweils ein leitender Stab, die Elektroden, in Abb.1 ein Zink- bzw. ein Kupferstab. Sie stellen den Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Verbraucher her und bilden den Plus- und Minuspol der galvanischen Zelle. Häufig sind sie zugleich einer der beiden Reaktionspartner. Am Pluspol nimmt das Oxidationsmittel Elektronen auf. Es wird reduziert. Daher bildet der Pluspol die Kathode. Am Minuspol gibt das Reduktionsmittel Elektronen ab. Es wird oxidiert. Der Minuspol ist damit die Anode. Der Strom entsteht durch die Redoxreaktion, bei der Elektronen den Besitzer wechseln. Sie muss exotherm sein, damit chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Das galvanische Element ist leer, wenn entweder das Oxidationsmittel oder das Reduktionsmittel verbraucht ist. In Sekundärelementen kann die Redoxreaktion durch eine externe elektrische Spannung umgekehrt werden, in Primärelementen nicht. In ihnen läuft während der Elektrolyse eine unerwünschte Nebenreaktion bevorzugt ab, bei der zudem häufig Gase entstehen. Die Batterie könnte explodieren, so dass man ein Primärelement niemals laden sollte.

Die Stoffe in den beiden Halbzellen bilden jeweils ein Redoxpaar, in der linken Halbzelle in Abb.1 das Redoxpaar Zn^{2+}/Zn , in der rechten Halbzelle Cu^{2+}/Cu . Jedem Redoxpaar kommt ein elektrochemisches Potential zu. Es ist umso positiver, je bereitwilliger ein Stoff Elektronen aufnimmt und umso negativer, je leichter er Elektronen abgibt. Da in der negativen Halbzelle ein Stoff Elektronen liefert und in der positiven Halbzelle ein anderer Stoff die Elektronen bindet, besitzt die negative Halbzelle stets ein kleineres Potential als die positive.

2.2 Nennspannung

Man kann die Spannung U einer Batterie berechnen, in dem man das Potential E_{ab} des Elektronen abgebenden Redoxpaares vom Potential E_{auf} des aufnehmenden Redoxpaares abzieht. Da bei einer Batterie am Pluspol von einem Stoff Elektronen aufgenommen und am Minuspol von einem anderen Stoff abgegeben werden, muss man die Differenz aus dem Potential E_+ des Pluspols, der Kathode, und dem Potential E_- des Minuspols, der Anode, bilden. Es gilt somit allgemein:

$$\begin{aligned} U &= E_{auf} - E_{ab} \\ &= E_+ - E_- \end{aligned}$$

Da das Potential eines Redoxpaares von der Konzentration der beteiligten Ionen, dem Druck eventuell reagierender Gase und der Temperatur abhängt, muss man zuvor das genaue Potential mit Hilfe der Nernstgleichung berechnen. Sie wurde vom Chemienobelpreisträger Walter Nernst aus thermodynamischen Überlegungen hergeleitet und lautet in ihrer allgemeinen Form:

$$E = E_0 + \frac{R * T}{z * F} * \ln \frac{\{c(ox), p(ox)\}}{\{c(red), p(red)\}}$$

Darin bedeuten:

E: Potential unter beliebigen Bedingungen

E_0 : Standardpotential bei 20°C, Konzentration aller beteiligten Ionen $c = 1\text{mol/l}$ und Druck aller Gase $p = 1013\text{hPa}$

R: molare Gaskonstante mit dem Wert $R = 8,3144\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

F: Faraday-Konstante mit dem Wert $F = 96487\text{ C/mol}$

T: Temperatur in K

z: Anzahl der übertragenen Elektronen

c,p: Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Ionen bzw. Druck der reagierenden Gase.

Mit „ox“ bzw. „red“ ist jeweils die oxidierte bzw. reduzierte Form eines Redoxpaares gemeint.

Häufig werden Batterien bei Zimmertemperatur von 20°C betrieben. Damit kann man den Faktor vor dem Logarithmus durch eine Konstante ersetzen, wobei man gerne statt des natürlichen Logarithmus den Zehnerlogarithmus verwendet. Damit vereinfacht sich die allgemeine Gleichung wie folgt:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{8,3144\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 293\text{K}}{z \cdot 96487\text{ C/mol}} \cdot \ln 10 \cdot \log \frac{\{c(\text{ox}), p(\text{ox})\}}{\{c(\text{red}), p(\text{red})\}} \\ &= E_0 + \frac{0,058\text{ J/C}}{z} \cdot \log \frac{\{c(\text{ox}), p(\text{ox})\}}{\{c(\text{red}), p(\text{red})\}} \\ &= E_0 + \frac{0,058\text{ V}}{z} \cdot \log \frac{\{c(\text{ox}), p(\text{ox})\}}{\{c(\text{red}), p(\text{red})\}} \end{aligned}$$

2.3 Ladespannung

Bei einem Sekundärelement ist die benötigte Ladespannung U_L stets größer als die Nennspannung U beim Entladen. Die zusätzlich benötigte Spannung nennt man Überspannung $U_{\ddot{u}}$. Sie rührt von der Aktivierungsenergie für die Elektrodenreaktionen her und ist vom Elektrodenmaterial, von der Stromdichte und von den Stoffen abhängig, die abgeschieden werden sollen. Bei einem Bleiakкумуляtor z.B. beträgt die Nennspannung je nach Bedingungen pro Zelle $U = 2,0 - 2,2\text{ V}$, die Ladespannung dagegen $U_L = 2,4\text{ V}$. Für die Ladespannung gilt allgemein:

$$U_L = U + U_{\ddot{u}}$$

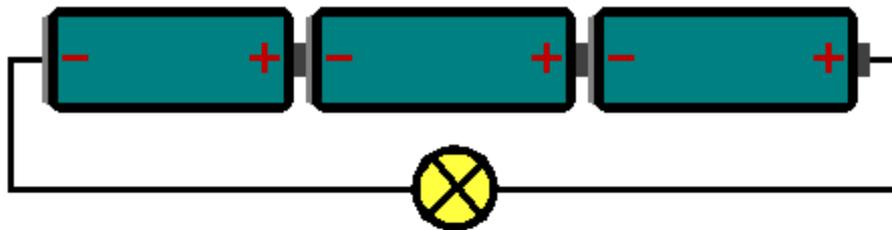
2.4 Schaltungsarten

Reicht die Spannung eines einfachen galvanischen Elementes nicht aus, um ein elektronisches Gerät zu betreiben, so kann man eine höhere Spannung erhalten, in dem man mehrere Elemente in Reihe schaltet (s. Abb.1).

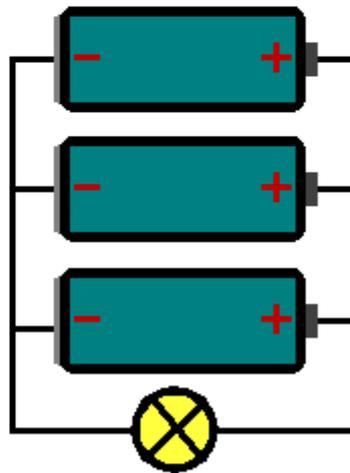
Dazu verbindet man den Minuspol des folgenden Elementes mit dem Pluspol des vorangehenden. Die Spannungen U_1, U_2 usw. der einzelnen Elemente addieren sich zur Gesamtspannung U . Es gilt:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 \dots$$

Der maximal abnehmbare Strom bleibt gleich. Eine Flachbatterie (s. Abb.2) enthält drei Elemente zu je $U_1 = 1,5V$ Spannung, um eine Batterie von $U = 4,5 V$ zu erhalten. In einer Blockbatterie (s. Abb.2) sind sechs Elemente zu je $U_1 = 1,5 V$ in Reihe geschaltet, damit sie eine Nennspannung von $U = 9 V$ liefert.



Reihenschaltung



Parallelschaltung

Abb.1: Schaltungsarten

In Geräten, die viel Strom benötigen, benutzt man Einzelelemente, die mehr Reduktions- und Oxidationsmittel enthalten, damit sie nicht so schnell leer werden. Sie haben zudem größere Elektrodenoberflächen. Man unterscheidet so je nach Dicke Monozellen (D), Babyzellen (C), Mignonzellen AA und Microzellen AAA (s. Abb.2). Alternativ kann man einzelne Zellen gleicher Nennspannung parallel schalten, damit sie mehr Strom liefern. Dazu verbindet man alle Minuspole und alle Pluspole miteinander zu einem gemeinsamen Minus- bzw. Pluspol (s. Abb.1). Die Spannung bleibt gleich, die Stromstärken I_1, I_2, I_3 usw. addieren sich zum Gesamtstrom I . Es gilt:

$$I = I_1 + I_2 + I_3 \dots$$

Eine dritte Möglichkeit ist die Gegeneinanderschaltung mehrerer Elemente unterschiedlicher Spannungen zu einer Batterie. Angenommen, man besitzt nur ein galvanisches Element mit $U_1 = 4,5 V$ und eins mit $U_2 = 1,5 V$. Verbindet man die beiden Minuspole miteinander, so erhält man eine Batterie mit $U = 3 V$. Der Pluspol der $1,5 V$ Batterie ist der Minuspol der Gesamtbatterie, der Pluspol der $4,5 V$ Batterie der Pluspol der gemeinsamen Batterie. Diese Schaltungsart wird nur in Notfällen benutzt.

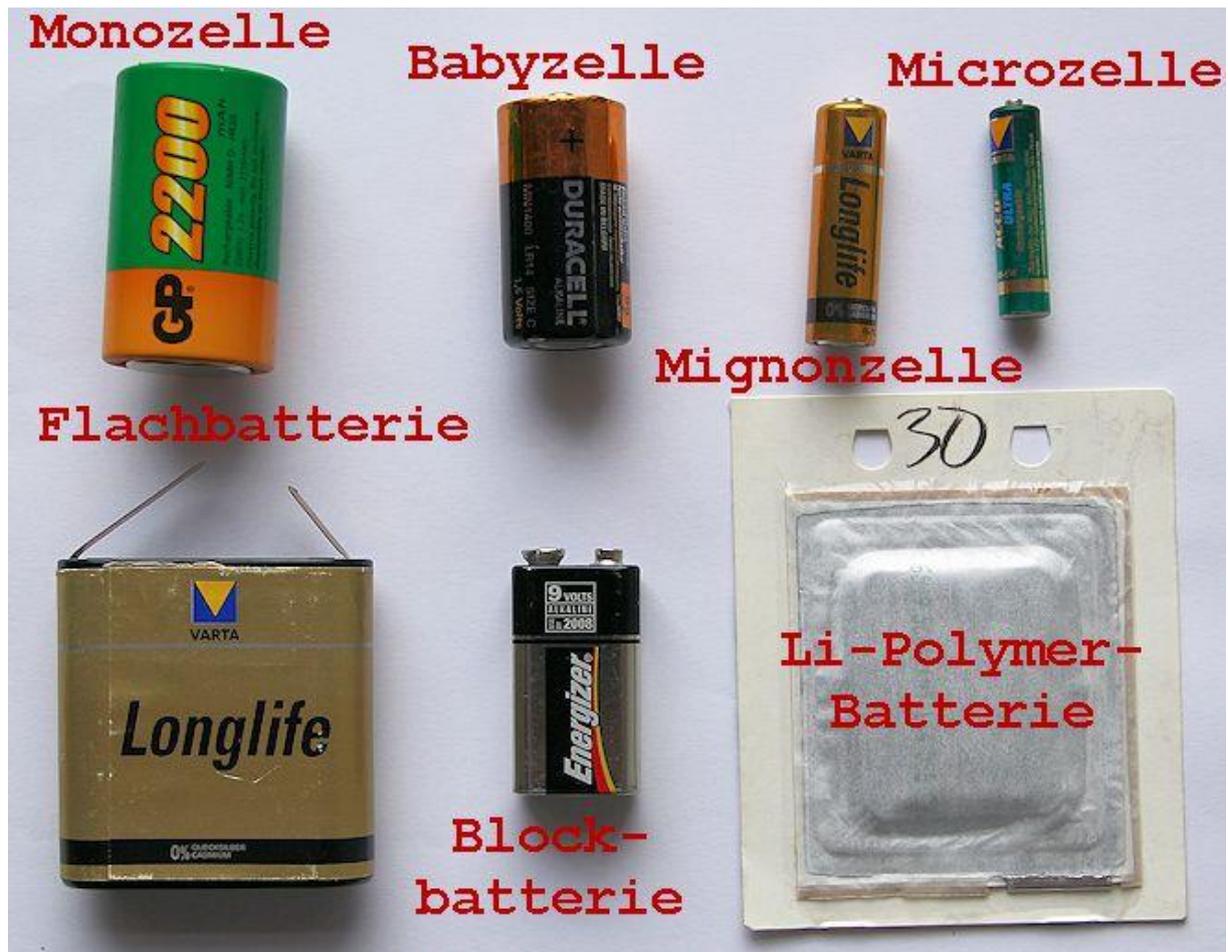


Abb.2: Batterietypen

2.5 Kapazität

Die gesamte Ladung, die eine Batterie zur Verfügung stellen kann, bezeichnet man umgangssprachlich als Kapazität Q der Batterie. Sie wird in mAh (Milli-Ampere-Stunden) oder bei größeren in Ah (Ampere-Stunden) angegeben. Sie ist umso größer, je dicker oder größer das galvanische Element ist. Es enthält dann mehr Reduktions- und Oxidationsmittel. Eine Batterie mit der Kapazität $Q = 2300\text{mAh}$ liefert $t = 1\text{h}$ lang einen Strom von $I = 2300\text{mA} = 2,3\text{A}$ oder $t = 2,3\text{h}$ lang einen Strom von $I = 1000\text{mA} = 1\text{A}$. Typische Kapazitätswerte einzelner NiMH-Akkus entnehmen Sie der folgenden Tabelle. Sie können je nach Hersteller um etwa 20% nach oben oder unten vom Mittelwert abweichen. Bei den entsprechenden Zink-Kohle-Batterien oder Alkali-Mangan-Batterien ist die Kapazität meist um 30 - 40% höher. Außerdem beträgt ihre Nennspannung $U = 1,5\text{V}$ statt $U = 1,2\text{V}$ bzw. als Blockbatterie $U = 9\text{V}$ statt $U = 8,4\text{V}$.

Größe	Q[mAh]	U[V]
Micro (AAA)	1000	1,2
Mignon(AA)	2200	1,2
Baby (C)	4000	1,2
Mono (D)	8000	1,2
9V-Block	230	8,4

Tabelle 1: Typische Kapazitäten NiMH-Akkus

Die Energie, die eine galvanische Zelle liefern kann, berechnet sich aus dem Produkt der Kapazität Q und der Spannung U , wobei man die Kapazität Q zuvor in As (Amperesekunden) umrechnen muss. Ein Rechenbeispiel mit einer Mignonzelle der Kapazität $Q = 2900\text{mAh}$ soll die Überlegungen verdeutlichen. Es gilt:

$$\begin{aligned}Q &= 2900\text{mAh} \\ &= 2,9\text{A} * 1\text{h} \\ &= 2,9\text{A} * 3600\text{s} \\ &= 10440\text{As}.\end{aligned}$$

Als Zink-Kohle Batterie liefert sie eine Energie

$$\begin{aligned}E &= Q * U \\ &= 10440\text{As} * 1,5\text{V} \\ &= 15660\text{J}.\end{aligned}$$

Dieser Wert klingt zunächst recht hoch. Vergleicht man die Energie jedoch mit der elektrischen Energie, die in Haushaltsgeräten umgesetzt wird, so relativiert sie sich sehr schnell. Die Energie im Haushalt wird in kWh (Kilowattstunden) abgerechnet. 1kWh kostet etwa 25 – 30 Cent. Dabei gilt:

$$\begin{aligned}1\text{kWh} &= 1000\text{W} * 3600\text{s} \\ &= 3.600.000\text{J}.\end{aligned}$$

Man benötigt

$$z = \frac{3.600.000\text{J}}{15660\text{J}} = 230$$

Batterien, um $E = 1\text{kWh}$ aus Batterien zu erhalten. Eine Mignonzelle kostet zurzeit etwa 2,80 €. Für eine Kilowattstunde aus Batterien müsste man folglich

$$P = 230 * 2,80\text{€} = 644\text{€}$$

auf den Tisch legen, also

$$n = \frac{644\text{€}}{0,25\text{€}} = 2576$$

mal so viel wie beim Strom aus der Steckdose. Bei Akkus fällt die Rechnung deutlich positiver aus, da sie theoretisch bis zu 1000mal geladen werden können. Aber die beim Laden nachgelieferte Energie muss auch aus der Steckdose bezogen werden. Außerdem benötigt man ein spezielles Ladegerät. Da Batterien und Akkus nach Ablauf ihrer Lebensdauer außerdem als

Sondermüll entsorgt werden müssen, sollte man nach Möglichkeit elektrische Geräte über Trafos an Steckdosen betreiben und nur dann Batterien oder Akkus verwenden, wenn es nicht anders möglich ist. Man schont seinen Geldbeutel und die Umwelt. Auch das sind Folgen der scheinbar grenzenlosen Mobilität, die uns die Werbung einreden will. Ich jedenfalls erledige meine digitalen Aktivitäten überwiegend an einem Laptop oder PC, der an eine Steckdose angeschlossen ist. Ich muss nicht in jeder Lebenslage und an jedem Ort online sein. Aber bei vielen lautet die Devise in Sachen Umweltschutz: „Ich bin selbstverständlich dafür, aber die Politiker sollen doch bitte erst mal bei den anderen anfangen.“

3. Batterietester

3.1 Bauteile

Für den Batterietester benötigt man pro Exemplar die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Bauteile. Sie sind im Versandhandel oder in jedem Elektronikladen erhältlich, da es sich durchweg um gängige Elektronikbauteile handelt.

Tabelle der benötigten Bauteile:

- 1 Low-Current LED, 5 mm
- 1 LED-Fassung mit Optik für 5 mm LED
- 2 schwarze Buchsen, 4 mm, vollisoliert
- 2 rote Buchsen, 4 mm, vollisoliert
- 4 Lötösen
- 1 Solarmotor 0,3 V/0,03 A
- 1 Kunststoffgehäuse 125x56x45 mm
- 2 Holzschraubchen zur Befestigung des Solarmotors
- 1 Stück Kabelisolierung
- 1 Schraube 18x3 mm mit Mutter und 2 Unterlegscheiben
- 1 Verschluss einer Sprudelflasche
- 1 leere Filmdose
- etwas Schalllitze und die üblichen Lötmaterialien

3.2 Aufbau

Zunächst bohrt man in den Gehäusedeckel mit einem Holzbohrer 2 cm vom unteren Rand und 1,5 cm von den Seiten entfernt zwei 8 mm Löcher für zwei der vier Buchsen. Zwischen die beiden Buchsenlöcher kommt dreieckförmig nach oben versetzt ein 10 mm großes Loch für die LED-Fassung. 2,5 cm oberhalb dieses Loches folgen zwei weitere 8 mm Löcher für die Buchsen des Solarmotors. Sie sind ebenfalls jeweils 1,5 cm vom rechten bzw. linken Rand entfernt. Zum Schluss müssen noch die Löcher für den Motor gebohrt werden. Für das Achsenlager benötigt man bei dem von mir verwendeten Motor ein 10 mm Loch. Es sollte sich 3 cm vom oberen Rand in der Mitte des Deckels befinden. Im Abstand von je 1 cm rechts und links von der Mitte dieses Loches bohrt man zum Schluss 2 Löcher mit 3 mm Durchmesser. Sie sind für die Holzschraubchen zur Befestigung des Motors gedacht. Danach werden die vier Buchsen am Deckel befestigt, die roten rechts, die schwarzen links. Die LED wird in die Fassung eingepresst und samt Fassung mit der Mutter am Gehäusedeckel im 10 mm Loch verschraubt. Um die leuchtende LED auch bei seitlichem Streulicht gut sehen zu können, kann man zwischen die LED-Fassung und den Gehäusedeckel eine leere Filmdose klemmen, in deren Boden man zuvor ein passendes Loch gebohrt oder mit einem scharfen Messer geschnitten hat. Man kann die Dose dabei zusätzlich mit etwas Klebstoff am Gehäuse stabilisieren. Bei der LED muss es sich unbedingt um eine **Low-Current-LED** handeln, da nur sie mit $I = 1 - 2 \text{ mA}$ und $U = 1,6 - 2 \text{ V}$ auskommt. Danach befestigt man den Solarmotor am Gehäuse. Den Propeller des Motors stellt man sich aus dem Verschluss einer Sprudelflasche selbst her. In den Verschluss sticht man mit einem Nagel ein ca. 4 mm großes Loch.

Durch ihn steckt man die 3 mm Schraube, wobei der Verschluss zwischen die beiden Unterlegscheiben geklemmt wird und mit der Mutter verschraubt wird. Als Verbindungsstück zwischen Schraube und Motorachse dient ein Stück Kabelisolierung. Anschließend verlötet man die Kathode der LED (kurzes Beinchen) über etwas Schaltlitze mit der schwarzen Buchse und die Anode (langes Beinchen) mit der roten Buchse. Je nach Bauart der Buchse kann man jeweils eine Lötöse verwenden, um die Schaltlitze mit der Buchse besser verlöten zu können. Denn bei manchen Buchsen gelingt das direkte Verlöten der Schaltlitze an der Buchse nur schwer, da beim Löten durch die Buchse zu viel Wärme abgeführt wird. Anschließend verbindet man die beiden oberen Buchsen mit den Anschlüssen des Solarmotors nach Möglichkeit jeweils über eine Lötöse. Dabei muss man nicht auf die Polung achten. Der Batterietester ist damit fertig und kann verschlossen werden. Mit ihm lassen sich die folgenden Versuche durchführen, selbstverständlich auch als Schülerversuche, sofern man mehrere Exemplare des Testers gebaut hat. Abb. 1 zeigt ihn im fertigen Zustand.



Abb.1: Tester

3.3 Versuche

Versuch 1:

Geräte:

Man benötigt ein U-Rohr mit Diaphragma, einen Zink- und einen Graphitstab, eine Pipette, einen Glasstab, zwei Kabel, den Batterietester, Stativmaterial, konz. Kaliumnitratlösung, elementares Brom (C, ätzend), Silbernitratlösung und rotes Blutlaugensalzlösung.

Durchführung:

Man spannt das U-Rohr in ein Stativ ein und füllt beide Schenkel des U-Rohres mit der konzentrierten Kaliumnitratlösung. In einen der beiden Schenkel taucht man die Zinkelektrode. In den anderen Schenkel fügt man mit der Pipette ein paar Tropfen Brom hinzu und rührt mit dem Glasstab um. Man steckt die Graphitelektrode hinein und schließt über die beiden Kabel den Motor oder die LED des Testers an. Dabei muss man bei der LED auf die richtige Polung achten. Der Zinkstab ist der Minuspol.

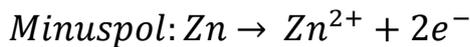
Beobachtung:

Die LED leuchtet und der Motor läuft. Vertauscht man die Anschlüsse, so brennt die LED nicht, der Motor läuft. Bei längerem Betrieb entfärbt sich das Brom vollständig. In der Brom-

halbzelle entsteht bei Zusatz von Silbernitratlösung ein gelblicher Niederschlag. In der anderen Halbzelle bildet sich bei Zugabe von rotem Blutlaugensalz ein gelber Niederschlag.

Folgerung:

Im U-Rohr liegt eine Batterie vor, deren Pluspol der Kohlestab und deren Minuspol der Zinkstab ist. Im Betrieb entstehen aus dem elementaren Brom Bromidionen und aus dem metallischen Zink Zinkionen, wie die Reaktionen mit Silbernitratlösung bzw. rotem Blutlaugensalz beweisen. Da der dazu nötige Elektronenaustausch nicht durch direkten Kontakt der beiden Reaktionspartner, sondern nur über die äußeren Kabel und damit über die LED bzw. den Motor stattfinden kann, fließt ein elektrischer Strom. An den Polen laufen folgende Reaktionen ab:



Versuch 2:

Geräte:

Man benötigt ein U-Rohr mit Diaphragma, zwei Graphitstäbe, zwei Kabel, eine Gleichspannungsstromquelle mit $U = 10\text{ V}$, Stativmaterial, den Batterietester, ein Voltmeter und konz. Zinkbromidlösung.

Durchführung:

Man spannt das U-Rohr ins Stativ ein und füllt beide Hälften des U-Rohres mit konz. Zinkbromidlösung (C, ätzend). In beide taucht man je einen der beiden Graphitstäbe. Man verbindet sie über die Kabel mit der Gleichspannungsquelle und elektrolysiert $t = 5\text{ min}$ bei $U = 10\text{ V}$. Dann ersetzt man die Spannungsquelle durch die LED, den Motor bzw. das Voltmeter. Den genauen Versuchsaufbau entnehmen Sie Abb.1.

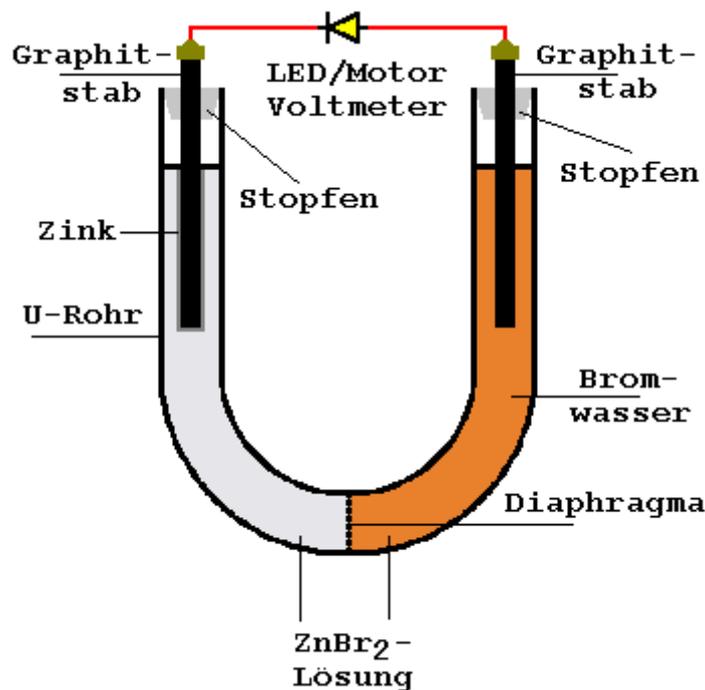


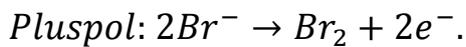
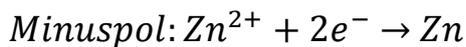
Abb.1: Versuchsaufbau

Beobachtung:

Bei der Elektrolyse bildet sich am Pluspol eine bräunliche Lösung, am Minuspol auf der Graphitelektrode ein grauer Belag. Schließt man die LED statt der Spannungsquelle an, so leuchtet sie, wenn ihre Polung mit der Polung der vorher angeschlossenen Spannungsquelle übereinstimmt, anderenfalls nicht. Nach längerem Betrieb entfärbt sich die bräunliche Lösung wieder und auch der graue Belag verschwindet. Der Motor läuft unabhängig von der Polung. Das Voltmeter zeigt eine Spannung von etwa $U = 1,8 \text{ V}$ an.

Folgerung:

Bei der Elektrolyse bildet sich am Pluspol aus den Bromidionen des Zinkbromids elementares Brom und am Minuspol aus den Zinkionen elementares Zink. Dabei finden an den Elektroden folgende Reaktionen statt:



Verwendet man die Zelle anschließend als Batterie, so laufen die Reaktionen wie bei Versuch 1 in die andere Richtung ab. Offensichtlich liegt hier ein Akku vor. Er entsteht, wenn man die chemische Reaktion, die bei einer Elektrolyse stattfindet, umkehrt. Dabei bleibt die Zuordnung der Pole erhalten. So kann man die bei der Elektrolyse hineingesteckte Energie wieder zurückgewinnen.

Versuch 3:

Geräte:

Man benötigt ein U-Rohr mit Diaphragma, zwei Bleistäbe, zwei Kabel, eine Gleichspannungsstromquelle mit $U = 10 \text{ V}$, Stativmaterial, ein Voltmeter, den Batterietester und verdünnte Schwefelsäure oder noch besser Batteriesäure (C, ätzend).

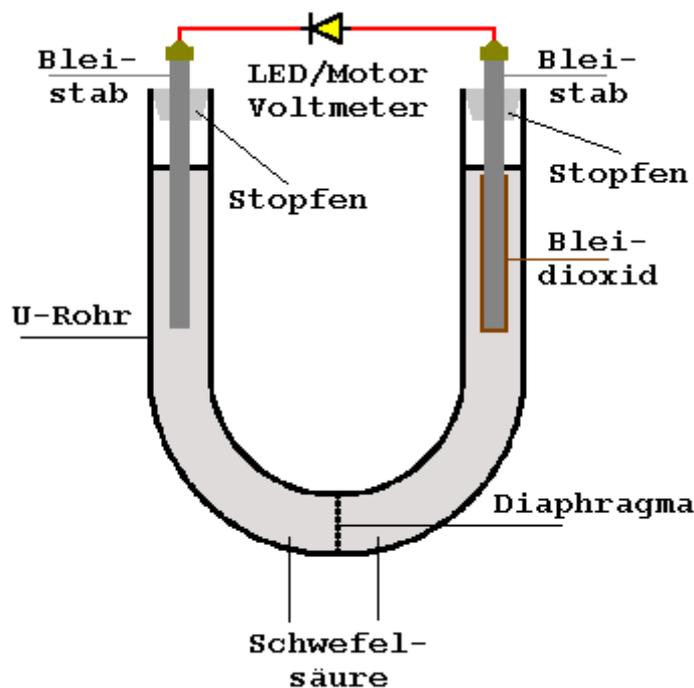


Abb.2: Versuchsaufbau

Durchführung:

Man spannt das U-Rohr in das Stativ ein und füllt in beide Schenkel des U-Rohres verdünnte Schwefelsäure (C, ätzend) bzw. Batteriesäure. Man taucht je eine Bleielektrode ein und elektrolysiert bei $U = 5 \text{ V}$ ca. $t = 5 \text{ min}$. Dann tauscht man die Spannungsquelle gegen die LED, den Motor bzw. das Voltmeter aus. Den genauen Versuchsaufbau entnehmen Sie Abb.2.

Beobachtung:

Bei der Elektrolyse bildet sich auf der Bleielektrode am Pluspol ein brauner Belag, am Minuspol scheidet sich ein Gas ab. Im Batteriebetrieb leuchtet die LED bei richtiger Polung und der Motor läuft unabhängig von der Polung. Dabei überziehen sich beide Elektroden mit einem weißen Belag. Das Voltmeter zeigt eine Spannung von etwa $U = 2 \text{ V}$ an.

Folgerung:

In diesem Versuch spielen sich an den Elektroden die chemischen Reaktionen ab, die beim Laden und Entladen einer Autobatterie von größter Wichtigkeit sind. Der braune Belag ist Bleidioxid, der weiße Belag Bleisulfat. Die Vorgänge beim Laden und Entladen werden in Kapitel 5.1 genauer beschrieben.

Versuch 4:

Geräte:

Man benötigt ein U-Rohr mit Diaphragma, einen Zink- und einen Graphitstab, einen Spatel, einen Glasstab, ein Becherglas mit $V = 100 \text{ ml}$, zwei Kabel, den Batterietester, Stativmaterial, konz. Ammoniumchloridlösung und Braunsteinpulver.

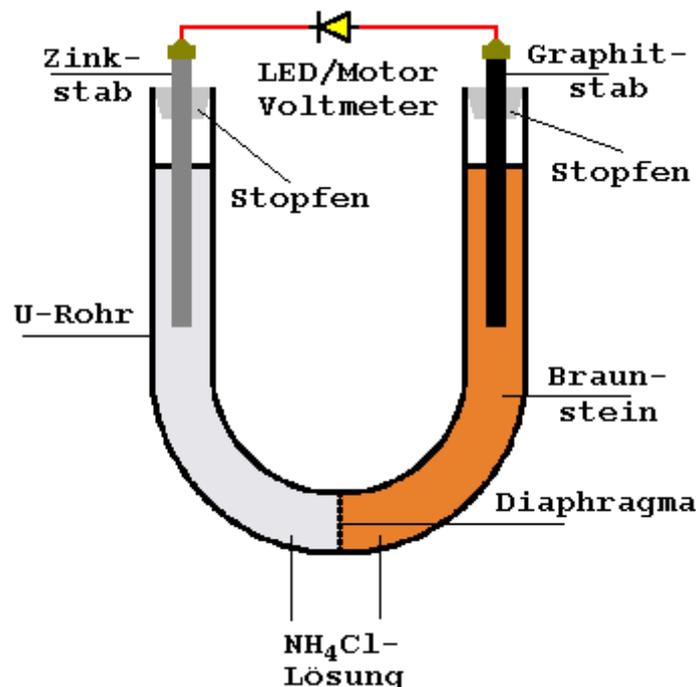


Abb.3: Versuchsaufbau

Durchführung:

Man spannt das U-Rohr in ein Stativ ein und füllt einen der beiden Schenkel mit Ammoniumchloridlösung. In die Lösung steckt man den Zinkstab als Elektrode. Dann stellt man im Becherglas aus etwa 50 ml Ammoniumchloridlösung und zwei Spatelspitzen Braunsteinpulver

durch kräftiges Umrühren mit dem Glasstab eine Suspension her und füllt sie in den zweiten Schenkel des U-Rohres. Als Elektrode dient in dieser Halbzelle der Graphitstab. Man lässt die Anordnung etwa zehn Minuten ruhen und schließt dann an beide Elektroden zuerst das Voltmeter, dann die LED und zum Schluss den Motor an. Den genauen Versuchsaufbau entnehmen Sie Abb.3.

Beobachtung:

Das Voltmeter zeigt eine Spannung von etwa $U = 1,3 \text{ V}$ an, wobei der Zinkstab der Minuspol ist. Die LED leuchtet nicht, der Motor läuft ein paar Minuten. Eventuell muss man ihn kurz anstoßen, damit er startet.

Erklärung:

Die Anordnung bildet eine galvanische Zelle, deren Aufbau dem der klassischen Zink-Kohle-Batterie entspricht. Zink ist das Reduktionsmittel, Braunstein das Oxidationsmittel. Die chemischen Vorgänge werden in Kapitel 4.1 näher beschrieben. Die LED leuchtet nicht, da die Spannung zu gering ist.

Versuch 5:

Geräte:

Man benötigt einen sauren Apfel, etwa der Sorte Boskop, eine Zitrone, ein etwa $5 \times 1 \text{ cm}^2$ großes Kupferblech, ein 5cm langes zweilagiges Stück Magnesiumband (F, leicht entzündlich), zwei Krokodilklemmen, etwas Schmirgelpapier und einen Batterietester.

Durchführung:

Man reinigt die Metallbleche mit dem Schmirgelpapier, so dass ihre Oberfläche blank ist. Man steckt sie in den sauren Apfel oder die Zitrone, so dass sie sich nicht berühren. Dann verbindet man sie mit Hilfe der Krokodilklemmen und der Kabel mit der LED bzw. dem Motor und zwar das Magnesiumband mit dem Minuspol, das Kupferblech mit dem Pluspol. Man bewegt beide Metalle im Apfel auf und ab.

Beobachtung:

Die LED leuchtet kurz auf, der Motor läuft meistens nicht von alleine. Dann muss man ihn ein wenig anstoßen. Bewegt man das Magnesiumband im Apfel bzw. der Zitrone hin und her, so blitzt die LED immer wieder kurzzeitig auf und der Motor läuft kurz.

Erklärung:

Die Säure des Apfels bzw. der Zitrone bildet mit den beiden Metallen, einem edlen und einem unedlen eine Batterie. Dabei entsteht aus den Wasserstoffionen der Säure molekularer Wasserstoff. Die Spannung einer solchen Batterie hängt von den verwendeten Metallen ab. Sie beträgt bei einer Kupfer/Magnesium-Batterie $U = 1,5 - 2 \text{ V}$. Daher leuchtet die LED. Der Motor läuft manchmal nicht, da der entnommene Strom zu gering ist. Die Richtigkeit dieser Deutung zeigt der folgende Versuch.

Versuch 6:

Geräte:

Man benötigt 15%ige Apfel-, Wein- oder Zitronensäurelösung (Xi, reizend), ein etwa $5 \times 1 \text{ cm}^2$ großes Kupferblech, ein 5cm langes zweilagiges Stück Magnesiumband (F, leicht entzündlich), zwei Krokodilklemmen, etwas Schmirgelpapier, ein Becherglas mit $V = 200 \text{ ml}$ und einen Batterietester.

Durchführung:

Man füllt das Becherglas etwa 3 cm hoch mit der Säurelösung, taucht die Kupfer- und die Magnesiumelektrode in die Lösung und verbindet sie mit Hilfe der Krokodilklemmen und der

Kabel mit der LED bzw. dem Motor und zwar das Magnesiumband mit den Minuspol, das Kupferblech mit dem Pluspol. Man bewegt beide Metalle in der Lösung leicht hin und her.

Beobachtung:

Die LED leuchtet kurz hell auf, der Motor läuft los, wenn der Abstand der Elektroden gering ist, bleibt aber nach einiger Zeit stehen. Berühren sich die Metalle, so erlischt die LED und der Motor stoppt. Am Kupfer und am Magnesium tritt eine starke Gasentwicklung auf. Bewegt man das Magnesiumband hin und her, so leuchtet die LED immer wieder kurz auf und der Motor startet immer wieder für kurze Zeit.

Erklärung:

Magnesium ist sehr unedel. Daher reagiert es nicht nur indirekt über die Kupferelektrode mit den Wasserstoffionen, sondern auch direkt. Dadurch bildet sich um das Magnesium herum eine Wasserstoffwolke, die den Ionenaustausch zwischen dem Magnesium und der Lösung erschwert. Der Stromfluss kommt zum Erliegen. Durch das Bewegen des Magnesiumbandes löst sich der Wasserstoff von der Elektrode, der Strom kann für einen kurzen Moment wieder ungehindert fließen. Die genauen chemischen Vorgänge an den Elektroden werden in Kapitel 4.6 beschrieben.

Versuch 7:

Geräte:

Man benötigt die Geräte und Chemikalien aus den Versuchen 5 und 6 und ein etwa 5x1cm² großes Zinkblech.

Durchführung:

Man ersetzt in den Versuchen 5 und 6 Magnesium durch das Zinkblech.

Beobachtung:

Die LED leuchtet nicht. Je nach Größe und Abstand der Elektroden läuft der Motor, zumindest wenn man die Säurelösungen aus Versuch 6 verwendet.

Erklärung:

Zink ist wesentlich edler als Magnesium. Daher liefert die Kupfer/Zink-Batterie eine geringere Spannung als die Kupfer/Magnesium-Batterie, unter günstigen Bedingungen etwa $U = 0,8 \text{ V}$. Das reicht für den Motor, nicht aber für die LED. Dass diese Deutung richtig ist, zeigt der folgende Versuch.

Versuch 8:

Geräte:

Man benötigt die Geräte aus den Versuchen 5-7 und zusätzlich ein zweites Kupfer- bzw. Zinkblech, ein weiteres Kabel und zwei weitere Krokodilklemmen.

Durchführung:

Man teilt den Apfel in zwei Hälften. In jede Hälfte steckt man ein Zink- und ein Kupferblech. Ein Zinkblech wird mit Hilfe zweier Krokodilklemmen und einem Kabel mit dem Kupferblech der zweiten Apfelhälfte verbunden. Das andere Zinkblech verbindet man mit der Minusbuchse der LED bzw. des Motors, das zweite Kupferblech mit der Plusbuchse.

Beobachtung:

Die LED leuchtet schwach. Der Motor läuft meist, abhängig von der Größe der Elektroden.

Erklärung:

Durch die Reihenschaltung der beiden Batterien erhält man eine Spannung von ca. $U = 1,6 \text{ V}$. Das reicht gerade für die LED.

Versuch 9:

Geräte:

Man benötigt eine Mignonzelle, zwei Kabel und den Batterietester.

Durchführung:

Man schließt die Mignonzelle an die LED bzw. den Motor an, wobei man bei der LED auf die Polung achtet.

Beobachtung:

Die LED leuchtet nicht, selbst wenn die Mignonzelle noch voll ist. Der Motor läuft, sofern die Batterie nicht leer ist.

Erklärung:

Mignonzellen liefern eine Spannung zwischen $U = 1,2$ und $U = 1,5$ V, je nachdem, ob es sich um einen Akku oder eine normale Batterie handelt. Diese Spannung reicht nicht, um die LED zum Leuchten zu bringen. Der Motor benötigt jedoch nur $U = 0,3$ V, um zu laufen. Allerdings liefert nur eine volle Batterie den erforderlichen Strom.

Versuch 10:

Geräte:

Man benötigt eine Solarbatterie aus vier Solarzellen, eine Schreibtischlampe, mehrere Kabel und einen Batterietester.

Durchführung:

Man schließt den Motor und die LED an eine Solarzelle an und beleuchtet sie mit einer Schreibtischlampe. Dabei beachtet man die Polung bei der LED.

Beobachtung:

Der Motor läuft, wenn auch langsam, die LED leuchtet nicht.

Erklärung:

Solarzellen liefern nur eine Spannung von $U = 0,4 - 0,5$ V. Das reicht für den Motor, nicht aber für die LED.

Versuch 11:

Geräte:

Man benötigt die Geräte aus Versuch 10.

Durchführung:

Man schaltet drei bzw. vier Solarzellen in Reihe, wobei man den Minuspol einer Solarzelle mit dem Pluspol der nachfolgenden verbindet. Der freie Minuspol wird mit dem Minuspol der LED, der freie Pluspol mit dem Pluspol der LED verbunden.

Beobachtung:

Die LED leuchtet bei vier Zellen hell auf, bei dreien leuchtet sie nicht.

Erklärung:

Drei Zellen liefern eine Spannung von $U = 1,2 - 1,5$ V, vier zwischen $U = 1,6 - 2$ V. Nur im zweiten Falle ist sie hoch genug, um die LED zum Leuchten zu bringen.

Versuch 12:

Geräte:

Man benötigt die Geräte aus Versuch 10.

Durchführung:

Man schaltet mehrere Solarzellen parallel, in dem man die Minuspole jeweils miteinander verbindet, ebenso die Pluspole. An diese Batterie schließt man den Motor bzw. die LED an.

Beobachtung:

Die LED leuchtet nicht, der Motor läuft schneller als in Versuch 10.

Erklärung:

Bei der Parallelschaltung von Batterien bleibt die Spannung gleich, der abnehmbare Strom steigt. Mit $U = 0,4 - 0,5 \text{ V}$ ist die Spannung für die LED zu gering, der höhere Strom lässt den Motor schneller laufen.

Versuch 13:

Geräte:

Man benötigt einen Superkondensator mit den Daten 22F/2,3V, eine Gleichspannungsquelle, ein Voltmeter, vier Kabel, zwei Krokodilklemmen und einen Batterietester.

Durchführung:

Man legt das Voltmeter an die Spannungsquelle und stellt eine Spannung von $U = 2 \text{ V}$ ein. Man schließt mit Hilfe der Krokodilklemmen zusätzlich den Kondensator an. Dabei muss man auf die richtige Polung achten. Die Spannung am Voltmeter sinkt vorübergehend. Erreicht sie wieder ihren Ausgangswert von $U = 2 \text{ V}$, so klemmt man den Kondensator ab und schließt ihn an die LED bzw. den Motor an.

Beobachtung:

Die LED leuchtet für längere Zeit hell auf und der Motor läuft etwa 45 Minuten lang.

Erklärung:

Beim Laden speichert der Superkondensator elektrische Ladungen und elektrische Energie. Sie treiben die LED bzw. den Motor an. Da er eine große Kapazität hat, nimmt er im Gegensatz zu herkömmlichen Kondensatoren viel Ladung auf. Kleinere elektrische Geräte lassen sich mit ihm längere Zeit betreiben.

4. Primärelemente

4.1 Zink-Kohle

Abb.1 zeigt den Aufbau einer herkömmlichen Zink-Kohle-Batterie, auch als *Leclanché-Element* bekannt.

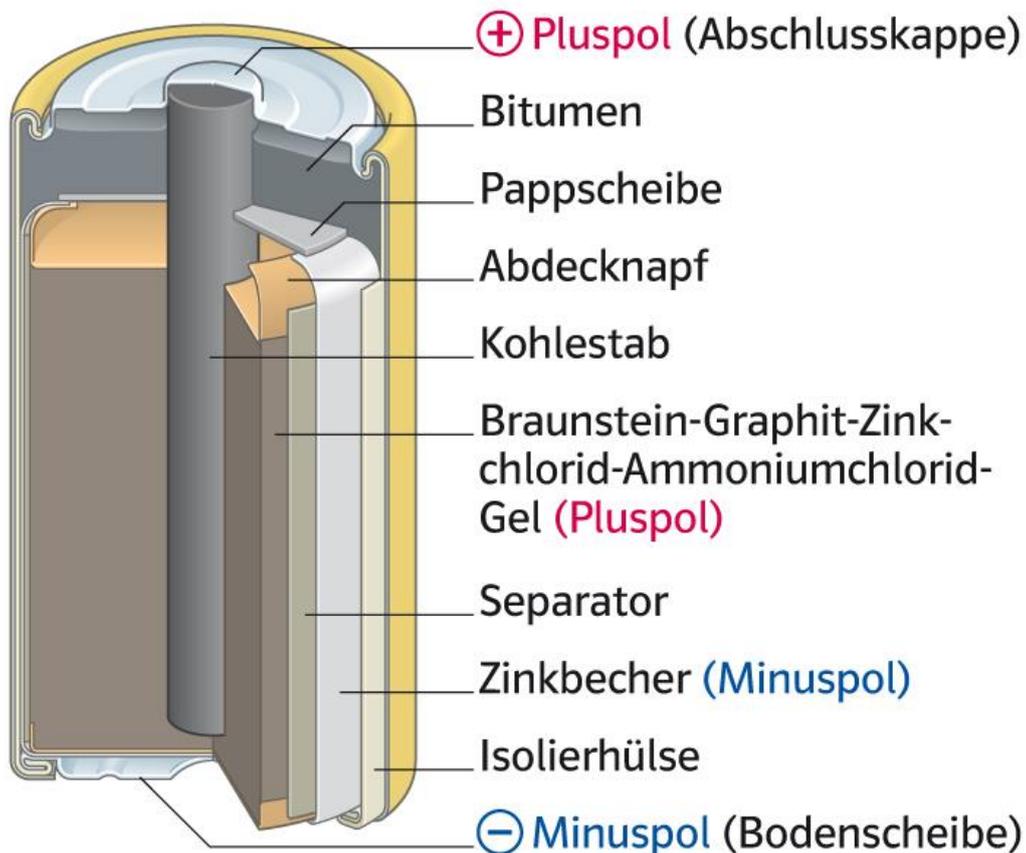
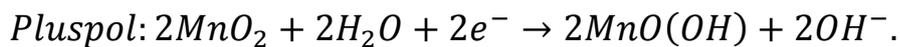
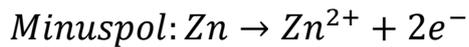
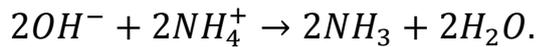


Abb.1: Innenleben einer Zink-Kohle-Batterie¹⁾

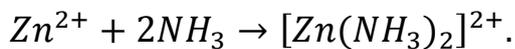
Sie kann man im Handel in den Bauformen Monozelle, Babyzelle, Mignonzelle, Microzelle, Flachbatterie und Blockbatterie erwerben. Früher wurde sie sehr vielseitig eingesetzt, heute jedoch meist nur noch in Taschenlampen und Spielzeug. Das Leclanché-Element wurde bereits 1866 von Georges Leclanché entwickelt, patentiert und zum ersten Mal 1867 auf der Pariser Weltausstellung der Öffentlichkeit vorgestellt. Sie war damals eine Besonderheit unter den Batterien, da sie, wie bis dahin üblich, statt einer Elektrolytlösung nur eine feuchte Elektrolyt-Paste enthielt. Sie war damit „trocken“ und besser zu handhaben. Der Minuspole, die Anode, besteht aus einem Zinkbecher, der Pluspol, die Kathode aus einem Kohlenstab in der Mitte des Elementes, der von einer feuchten Paste aus Braunstein MnO_2 , Ruß C, Ammoniumchlorid NH_4Cl und Stärke umgeben ist. Braunstein ist das Oxidationsmittel, Zink das Reduktionsmittel. Der Ruß erhöht die elektrische Leitfähigkeit der Paste, Ammoniumchlorid dient als Elektrolyt. Die Stärke verdickt das wässrige Gemisch zu einer Paste. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab.



Die Nennspannung beträgt im unbelasteten Zustand etwa $U = 1,5\text{V}$. Im Betrieb sinkt sie, da am Pluspol Hydroxidionen gebildet werden. Sie erhöhen den pH-Wert, das Potential $\text{MnO}(\text{OH})/\text{MnO}_2$ fällt ab. Die Hydroxidionen werden jedoch nach und nach durch Ammoniumionen des Elektrolyten nach folgender Reaktionsgleichung gebunden:

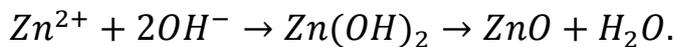


Das so am Pluspol entstehende Ammoniakgas isoliert die Kohlelektrode, so dass beim längeren Betrieb der Zelle auch die Stromstärke sinkt. In einer Pause erholt sich die Zelle wieder. Das Ammoniakgas diffundiert in die Zelle und reagiert mit den am Minuspol gebildeten Zinkionen zu einer Komplexverbindung nach folgender Reaktionsgleichung:



Um die Bildung des Ammoniaks zu unterdrücken, verwendet man heute als Elektrolyt größtenteils Zinkchlorid ZnCl_2 statt Ammoniumchlorid NH_4Cl .

In einer weiteren Nebenreaktion reagieren die Zinkionen mit den gebildeten Hydroxidionen zu Zinkhydroxid, das sich durch Abgabe von Wasser in Zinkoxid umwandelt. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Der Zinkbecher löst sich beim Betrieb langsam auf, so dass Zinkoxid auslaufen kann. Es wirkt ätzend und kann die Platine von elektronischen Geräten zerstören. Daher sollte man die Batterien nach Gebrauch aus den elektrischen Geräten nehmen. Zink-Kohle-Batterien dürfen auf keinen Fall in einem Ladegerät geladen werden. An den beiden Polen würde sich aus dem Wasser und den Hydroxidionen Wasserstoff bzw. Sauerstoff abscheiden. Es entsteht Knallgas und die Batterie könnte explodieren.

4.2 Alkali-Mangan

Alkali-Mangan-Batterien, auch kurz als Alkaline-Batterien bezeichnet, kommen als Micro- oder Mignonzellen in den Handel. Sie besitzen eine Nennspannung von $U = 1,5 \text{ V}$ und gelten als auslaufsicher. Sie werden meist in Elektrogeräten mit hohem Energieverbrauch wie Fotoapparate, Blitzlichter oder tragbare Audiogeräte eingesetzt. Sie sind eine Weiterentwicklung der herkömmlichen Zink-Kohle-Batterie. Als Elektrolytlösung enthalten sie Kalilauge KOH. Ihren genauen Aufbau entnehmen Sie Abb.1.

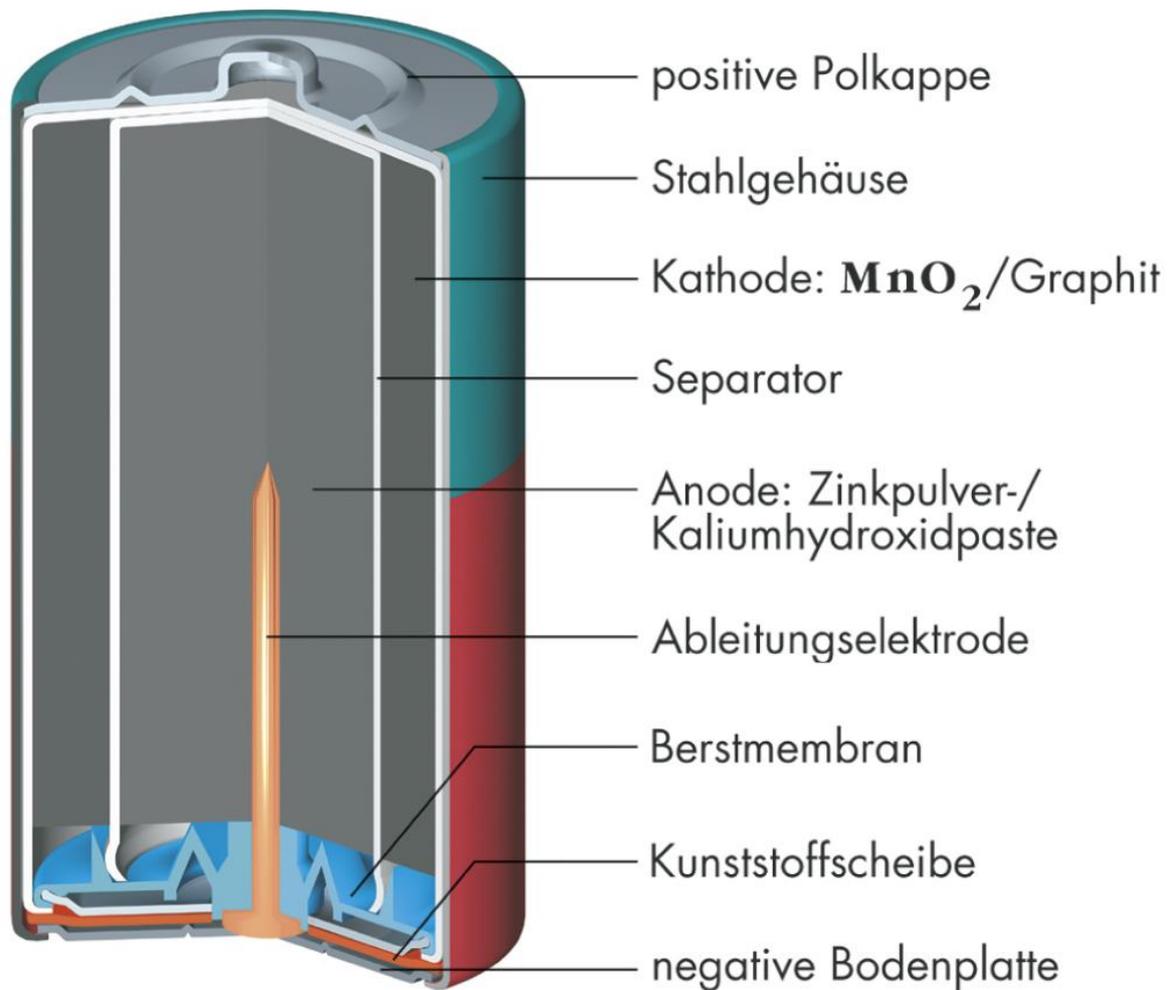
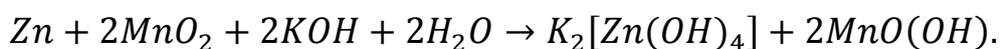


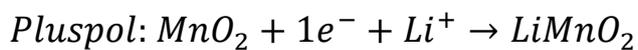
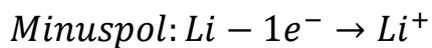
Abb.1: Alkali-Mangan-Batterie²⁾

Da sich die Zinkelektrode in der alkalischen Lösung sehr schnell auflösen würde, ist sie mit Quecksilber amalgamiert. Um den Innenwiderstand niedrig zu halten, wird der Anodenpaste Zinkpulver zugesetzt. So vergrößert sich die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Ableitungselektrode. Insgesamt läuft in der Alkali-Mangan-Batterie folgende chemische Reaktion ab:

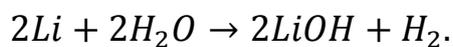


4.3 Lithium-Mangan

Lithiumbatterien sind sehr leicht, da Lithium nur eine Dichte von $\rho = 0,53\text{g/cm}^3$ hat. Damit ist ihre Energiedichte, also der Energieinhalt pro g, höher. Da Lithium ein starkes Reduktionsmittel ist, haben sie mit $U = 3\text{ V}$ eine höhere Nennspannung als herkömmliche Batterien. Sie kommen als 3V-Stabbatterie, als Knopfzellen oder als 9V-Blockbatterien, die aus drei Einzelzellen besteht, in den Handel. Lithium-Mangan-Batterien entladen sich kaum von selbst, da die Lithiumionen nur vom Minuspol zum Pluspol wandern, wenn gleichzeitig Elektronen über einen Verbraucher vom Minuspol zum Pluspol fließen. Das ist aber nur bei einem geschlossenen Stromkreis der Fall. Wegen ihrer langen Lebensdauer werden sie in Fotoapparaten mit hohem Strombedarf, in Rauchmeldern und in elektronischen Datenspeichern eingesetzt. Lithium bildet das Anodenmaterial, Braunstein das Kathodenmaterial. An den Elektroden laufen folgende Teilreaktionen ab:



Die durch Oxidation gebildeten Lithiumionen werden in das Kristallgitter des Braunsteins eingebaut. Gleichzeitig werden die Mangan(IV)-Ionen des Braunsteins zu Mangan(III)-Ionen reduziert. Wasserhaltige Elektrolytlösungen scheiden aus, da Lithium mit Wasser heftig reagiert zu Wasserstoff und Lithiumhydroxid nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Batterie würde platzen und auslaufen, da LiOH sehr ätzend ist. Stattdessen verwendet man spezielle organische, polare Lösungsmittel wie Ester oder Ketone mit darin gelöstem Lithiumperchlorat (LiClO_4).

Die Reaktion zwischen Li und MnO_2 lässt sich nicht einfach umkehren. Verwendet man LiMn_2O_4 als Pluspol und Graphit als Minuspol, so kann die Batterie geladen werden. Sie wird zum Lithiumionenakku (s. Kapitel 5.2). Außerdem steigt die Nennspannung auf $U = 3,3 - 3,8\text{V}$. Aber für viele Geräte, die nur wenig Strom benötigen, sind Batterien preiswerter als Akkus.

4.4 Zink-Silberoxyd

Abb.1 zeigt den Aufbau einer Zink-Silberoxyd-Knopfzelle.

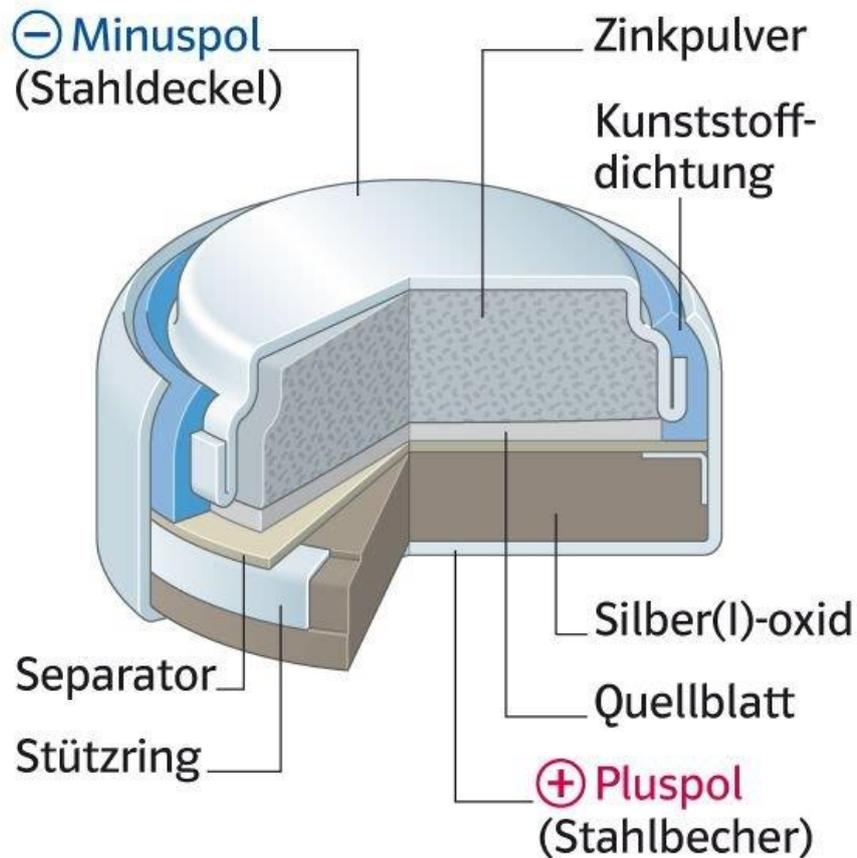
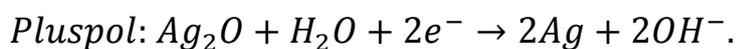
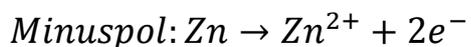


Abb.1: Aufbau einer Zink-Silberoxyd-Knopfzelle¹⁾

Sie hat eine Nennspannung von $U = 1,55\text{V}$ und ist sehr langlebig. Die Anode besteht aus Zinkpulver, die Kathode aus Silberoxydpulver mit je einer Ableitungselektrode aus Stahl. An den Polen laufen folgende Reaktionen ab:



Als Elektrolyt wird Kalilauge verwendet. Die Zink-Silberoxyd-Knopfzelle wird hauptsächlich in Uhren und Herzschrittmachern eingesetzt. Beim Entladen bildet sich Silber, das recycelt werden kann.

4.5 Zink-Luft

Abb.1 zeigt den Aufbau einer Zink-Luft-Knopfzelle.

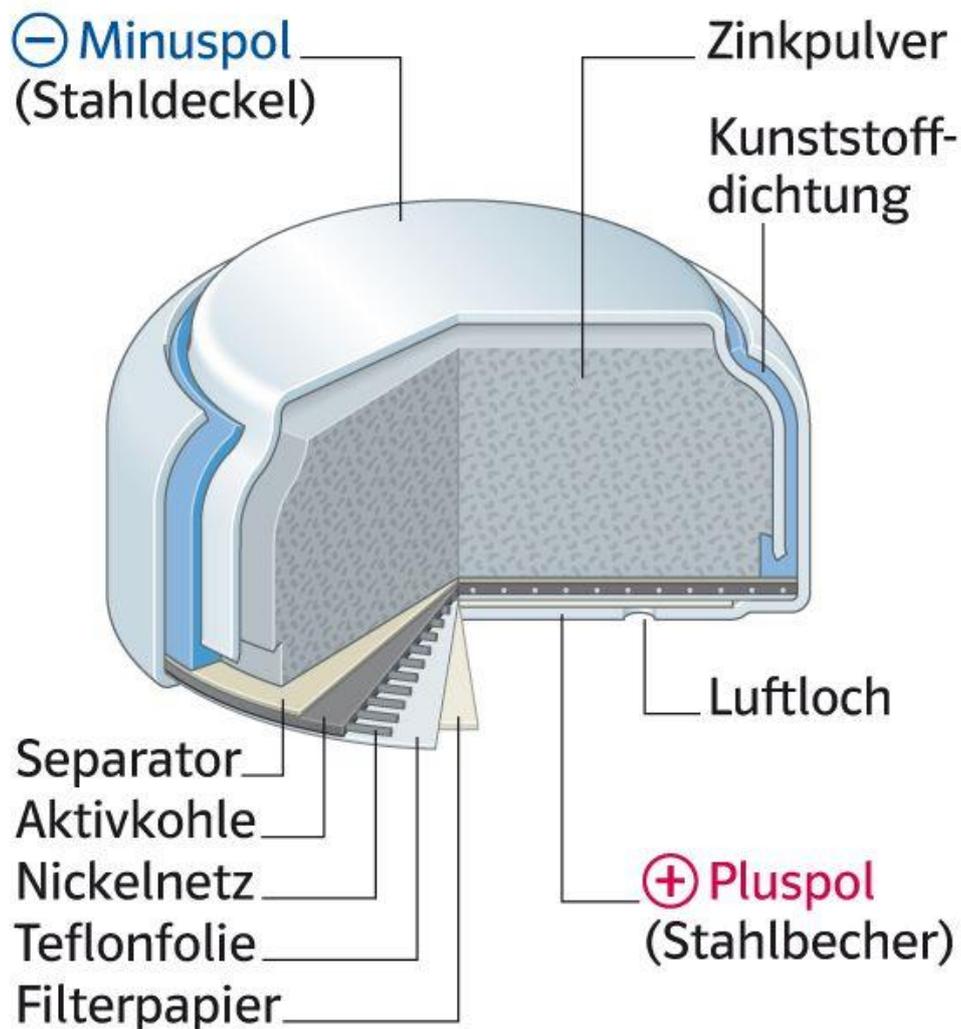


Abb.1: Aufbau einer Zink-Luft-Knopfzelle¹⁾

Sie hat eine Nennspannung von $U = 1,4 \text{ V}$ und wird in Hörgeräten eingesetzt. Für Armbanduhrer ist sie nicht geeignet, da diese wasserdicht sein müssen und somit den Zustrom von Sauerstoff unterbinden. Eine mehrzellige Zink-Luft-Batterie versorgt elektrische Weidezäune mit Strom. In Abb. 2 kann man deutlich sechs Einzelzellen erkennen, ebenso die Luftlöcher jeder Zelle, so wie das rote Ableitkabel des Pluspoles und das blaue des Minuspoles. Sie sind offensichtlich in Reihe geschaltet. Die Nennspannung der Batterie von $U = 8,4 \text{ V}$ wird wie bei der Zündung im Auto durch einen Unterbrecherkontakt und eine Zündspule auf mehrere tausend Volt hochtransformiert. Die Tiere erhalten beim Berühren des Zaunes einen kurzen Stromschlag, der sie in Zukunft vom Weidezaun zurückschrecken lässt.

An der Anode der Zink-Luft-Batterie wird Zink oxidiert, als Oxidationsmittel dient Luftsauerstoff, als Elektrolyt Kalilauge. Die Kathode ist ein Gemisch aus Aktivkohle und Ruß. Es absorbiert an seiner Oberfläche Sauerstoff, der über eine Öffnung nachströmen kann. An den beiden Polen laufen folgende Reaktionen ab:

Minuspole: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

Pluspol: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$.

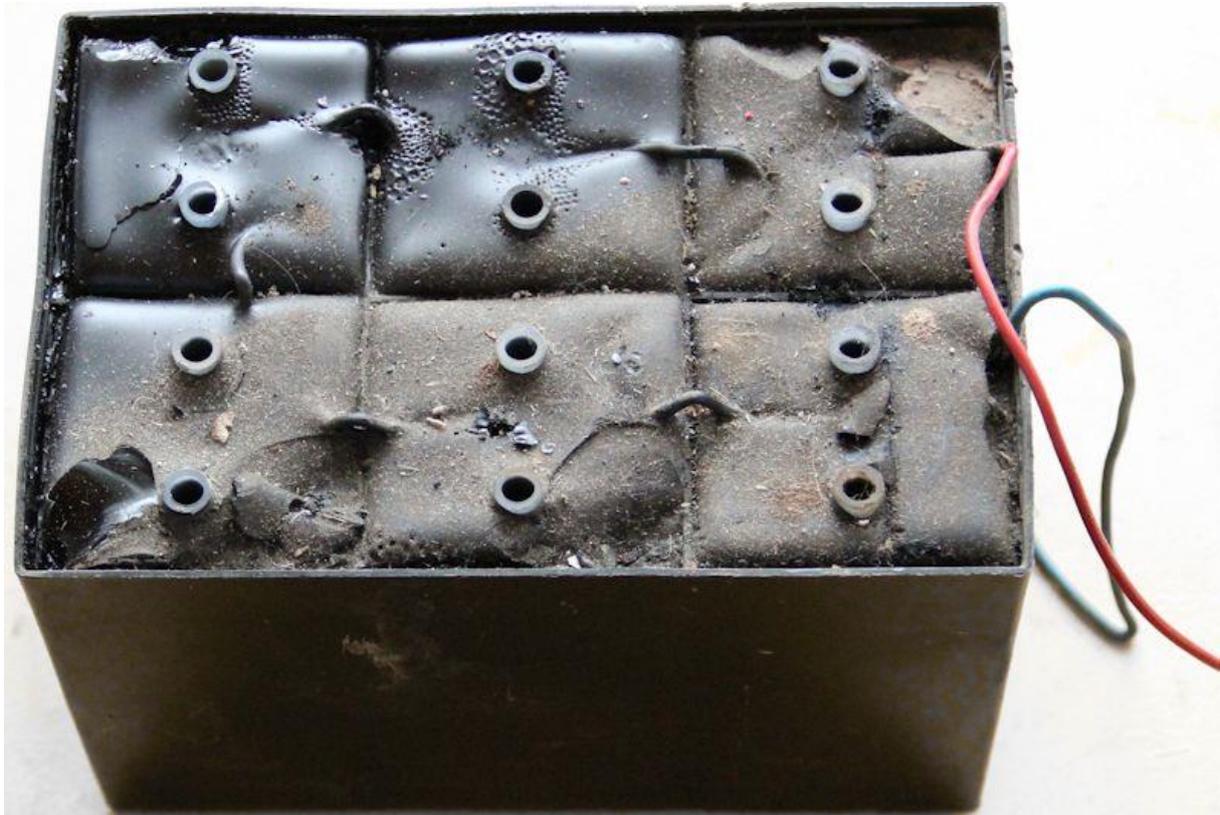
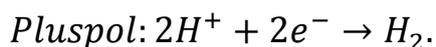
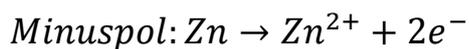


Abb.2: Weidezaunbatterie

4.6 Volta

In Kapitel 3.3 werden mehrere Versuche vorgestellt, in denen wässrige Lösungen von Fruchtsäuren als Elektrolyt für eine Batterie verwendet werden. Als Minuspol diente ein unedles Metall, etwa Zink oder Magnesium, als Pluspol ein halbedles oder ein edles Metall wie Kupfer oder Silber. Ihr Aufbau entspricht dem des ersten Galvanischen Elementes, das der italienische Naturforscher Alexandro Volta erfunden hat. Es bestand aus Zink- und Kupferplatten, zwischen denen mit Schwefelsäure getränkte Filzscheiben lagen. Da sich die Zinkplatten während des Betriebes rasch auflösten, konnte sich die Voltasche Säule in der Technik nicht durchsetzen. Heute wird sie in Fruchtehren wiederentdeckt. Es handelt sich um kleine Digitaluhren, die nur eine geringe Spannung und nur wenig Strom benötigen. Als Batterie kommen zwei Apfel- oder Zitronenhälften oder zwei Behälter mit Cola zum Einsatz. In beiden Hälften bzw. Dosen stecken jeweils ein Kupfer- und ein Zinkblech. Das Zinkblech ist der Minuspol, das Kupferblech der Pluspol. Als Elektrolyt dient die Säure der Früchte bzw. der Cola. Sie oxidiert das Zink zu Zinkionen und wird selbst zu Wasserstoff reduziert. Das Zinkblech löst sich nach und nach auf und muss nach einer gewissen Zeit durch ein neues ersetzt werden. Wenn die Früchte ausgetrocknet sind oder die Säure aufgebraucht ist, muss man sie austauschen. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:



Die Spannung einer Zelle beträgt etwa $U = 0,8 \text{ V}$. Die beiden Teilbatterien sind in Reihe geschaltet. So liefern sie mit rund $U = 1,6 \text{ V}$ genügend Spannung und Strom, um die Uhr anzutreiben. Leider reagiert das Zink auch auf direktem Weg mit der Fruchtsäure, da es in Kontakt mit der Säure steht. Es wird daher recht schnell zersetzt. Die Lebensdauer ist begrenzt. Die Fruchteuhr hat keine große praktische Bedeutung. Sie ist eine nette Spielerei oder dient als Dekoration.

Eine ähnliche Batterie wurde wahrscheinlich schon in der Zeit um 250 v. Chr. von den Parthern benutzt, um Gegenstände galvanisch zu vergolden. Sie bestand aus einem Tongefäß, in das ein Kupferzylinder und ein Eisenstab eingelassen waren. Das Tongefäß war vermutlich mit Essig oder Traubensaft gefüllt. Die galvanische Zelle lieferte eine Spannung von etwa $U = 0,5 \text{ V}$, die ausreichte, um Gegenstände zu vergolden. Dazu wurden der Gegenstand und ein Stab aus Gold in eine Goldsalzlösung getaucht. Der Gegenstand wurde mit dem Eisenstab, der Goldstab mit dem Kupferzylinder der Batterie verbunden. An der Anode der Elektrolysezelle gehen Goldatome als Ionen in Lösung, an der Kathode scheiden sich Goldionen als Goldatome ab. Die benötigte Zersetzungsspannung beträgt 0 V. Es wird lediglich eine kleine Spannung benötigt, um einen Stromfluss aufrecht zu erhalten. Auf diese Art und Weise werden auch heute noch Metalle raffiniert, von Fremdatomen befreit.

4.7 Daniell

Die erste technisch brauchbare Batterie stammt von dem englischen Professor für Chemie John Frederic Daniell. Er lehrte am Kings College in London und ersetzte in der Voltaschen Säule den Elektrolyten Schwefelsäure durch Kupfer- bzw. Zinksulfatlösung, in die die jeweiligen Metalle eintauchten. Beide Flüssigkeiten waren durch einen Tonzylinder voneinander getrennt. Die Zinkplatten wurden weniger schnell verbraucht, weil sie nicht mit einer Säure in Kontakt standen. Abb.1 zeigt den Aufbau eines Daniell-Elementes, nachgebaut mit schulischen Mitteln. Der Tonzylinder wird durch ein U-Rohr mit Diaphragma ersetzt.

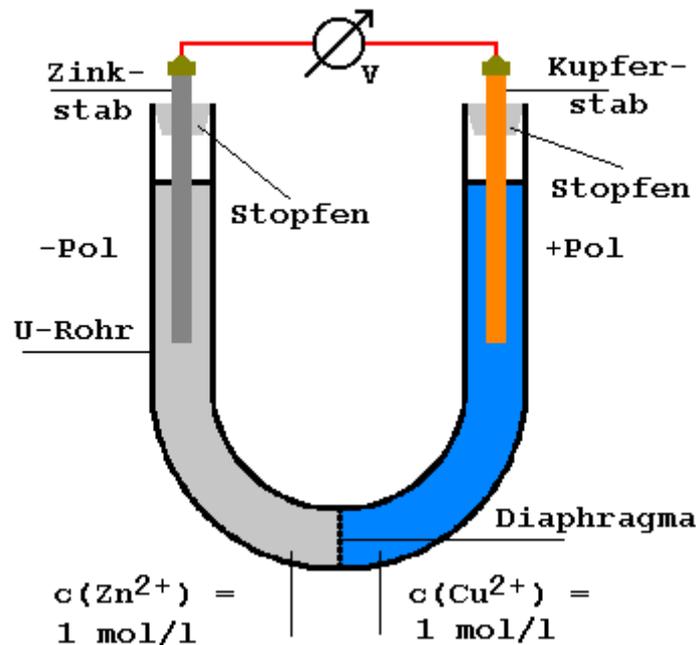
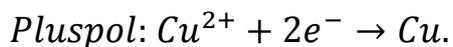
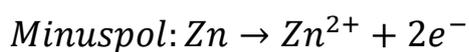


Abb.1: Daniell-Element

An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:



Die Spannung beträgt:

$$U = E_0(\text{Cu}) - E_0(\text{Zn}) = 0,35\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,11\text{V}.$$

Im Vergleich zu den heute üblichen Spannungen von $U = 1,5\text{ V}$, etwa beim *Leclanché-Element*, ist sie relativ klein. Daher hat das *Daniell-Element* heute keine große praktische Bedeutung mehr. Außerdem ist Kupfer recht teuer. Bei der Zink-Kohle-Batterie verwendet man den wesentlich preiswerteren Braunstein MnO_2 als Oxidationsmittel.

5. Sekundärelemente

5.1 Blei

Abb.1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines Blei-Akkus.

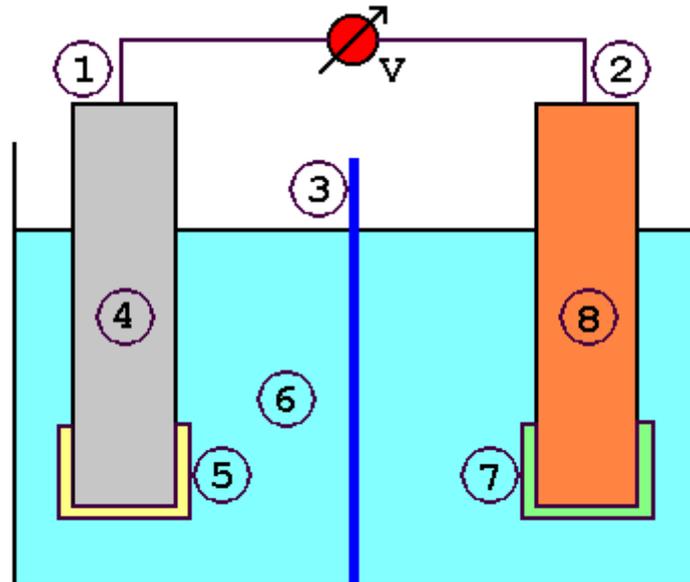
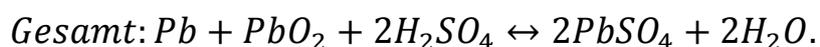
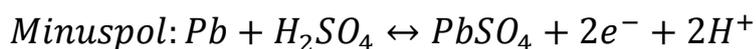


Abb.1: Aufbau eines Blei-Akkus

Die Zahlen in der Abbildung haben folgende Bedeutungen:

- 1: Minuspol, Anode
- 2: Pluspol, Kathode
- 3: Diaphragma
- 4: Blei Pb
- 5,7: Bleisulfat $PbSO_4$
- 6: Elektrolyt, Schwefelsäure H_2SO_4
- 8: Bleidioxid PbO_2

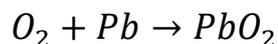
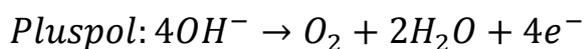
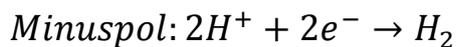
Als Minuspol dient ein Bleistab, der zugleich das Reduktionsmittel ist. Er wird beim Entladen zu Bleisulfat oxidiert und bildet damit die Anode. Am Pluspol wird das Oxidationsmittel Bleidioxid zu Bleisulfat reduziert. Es stellt die Kathode dar. Die Schwefelsäure ist der Elektrolyt. Sie bindet außerdem die am Minus- und Pluspol entstehenden Bleiionen Pb^{2+} zu Bleisulfat $PbSO_4$. Die Reaktionsgleichungen lauten:



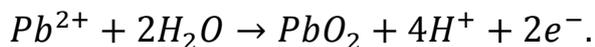
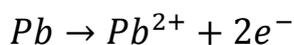
Die nach rechts zeigenden Pfeile beschreiben die Reaktionsabläufe beim Entladen, die nach links laufenden beim Laden.

Betrachtet man die Gesamtreaktionsgleichung, so sieht man, dass beim Entladen Wasser entsteht und beim Laden verbraucht wird. Es muss beim Laden von außen zugefügt werden, wenn es beim Entladen zum Teil verdunstet ist. Moderne Batterien sind allerdings so abgedichtet, dass sie kein Wasser verlieren. Sie benötigen beim Laden kein zusätzliches Wasser. Beim Entladen wird Schwefelsäure verbraucht. Daher sinkt während des Einsatzes die Dichte der Batteriesäure. Mit einer Dichtespindel kann man den Ladungszustand der Batterie überprüfen. Beim Laden wird sie wieder zurückgebildet.

Beim ersten Laden wird Wasser zersetzt. Es bildet sich am Minuspol, der Kathode, Wasserstoff und am Pluspol, der Anode, Sauerstoff, der sofort mit Blei zu Bleidioxid weiterreagiert. Zu Beginn enthält die Zelle zwei Bleielektroden. Die Reaktionsgleichungen lauten im Einzelnen:



Während des Ladevorganges kann sich hochexplosives Knallgas bilden. Es ist immer wieder zu gefährlichen Unfällen gekommen. Daher sind Blei-Akkus heute, wenn sie ausgeliefert werden, bereits geladen. Um die Spannung des Blei-Akkus zu berechnen, muss man die Elektrodenpotentiale für folgende Redoxpaare betrachten:



Sie hängen von den Konzentrationen der H^+ -Ionen und der Pb^{2+} -Ionen ab. Schwefelsäure dissoziiert als starke Säure in der ersten Stufe praktisch vollständig, in der zweiten nur zu 1%. Mit diesen Überlegungen erhält man für die Konzentrationen der Ionen im Elektrolyten bei einer Konzentration der Schwefelsäure von $c = 2,9 \text{ mol/l}$:

$$c(\text{H}^+) = (2,9 + 0,01 * 2,9) \text{ mol/l} = 2,93 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{HSO}_4^-) = (2,9 - 0,01 * 2,9) \text{ mol/l} = 2,87 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,01 * 2,9 \text{ mol/l} = 0,029 \text{ mol/l}.$$

Die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen errechnet man mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes von PbSO_4 . Es gilt:

$$c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{L(\text{PbSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})} = 6,9 * 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Mit Hilfe der Nernstschen Gleichung erhält man für die Elektrodenpotentiale:

$$\begin{aligned}
 E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= E_0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0,058\text{V}}{2} * \log(c(\text{Pb}^{2+})) \\
 &= -0,13\text{V} + \frac{0,058\text{V}}{2} * \log(6,9 * 10^{-7}) \\
 &= -0,31\text{V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E(\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2) &= E_0(\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2) + \frac{0,058\text{V}}{2} * \log\left(\frac{c^4(\text{H}^+)}{c(\text{Pb}^{2+})}\right) \\
 &= 1,46\text{V} + \frac{0,058\text{V}}{2} * \log\left(\frac{2,93^4}{6,9 * 10^{-7}}\right) \\
 &= 1,46\text{V} + 0,23\text{V} \\
 &= 1,69\text{V}.
 \end{aligned}$$

Die Spannung der Batterie beträgt damit:

$$\begin{aligned}
 U &= E(\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2) - E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) \\
 &= 1,69\text{V} - (-0,31\text{V}) \\
 &= 2,0\text{V}.
 \end{aligned}$$

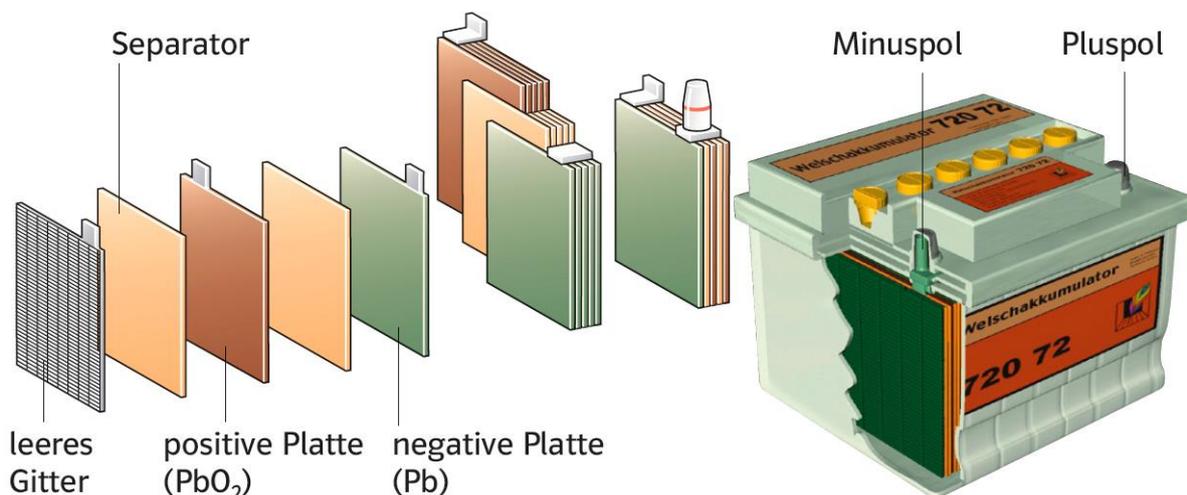


Abb.2: Bleiakкумуляtor¹⁾

Im PKW besteht die Batterie aus sechs Zellen, die in Reihe geschaltet sind (s. Abb.2). Damit hat sie eine Nennspannung von $U = 12\text{ V}$. Autobatterien besitzen je nach Größe eine Nennkapazität von etwa $Q = 60\text{ Ah}$. Sie entspricht physikalisch der Ladung der Batterie. Mit ihr kann man bei gegebener Stromstärke die Zeit t errechnen, bis die Batterie leer ist. Dieser Fall

tritt z.B. ein, wenn man vergisst, das Vorderlicht auszuschalten. Bei modernen Autos ist diese Gefahr allerdings gering, da das Licht automatisch ausgeht, wenn man das Auto ausmacht. Die Stromstärke ergibt sich aus der Leistung der Lampen. Es gilt:

$$I = \frac{P}{U} = \frac{2 * 55W}{12V} = 9,17A.$$

Für die Zeit, bis der Akku leer ist, erhält man:

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{60Ah}{9,17A} = 6,54h.$$

Dabei setzt man voraus, dass sie sich gleichmäßig entlädt, was mit Sicherheit nicht realistisch ist. Zu Beginn entlädt sie sich schneller. Sinkt die Spannung ab, so sinkt auch die Stromstärke. Der wirkliche Entladevorgang verläuft exponentiell. Außerdem besteht heute die Beleuchtung beim Auto häufig aus LEDs, die eine deutlich geringere Leistung besitzen. Blei-Akkus sind sehr schwer, da Blei eine hohe Dichte hat. Um die benötigte Bleimasse zu errechnen, ermittelt man mit Hilfe des Faradaygesetzes zunächst die Stoffmengen an Blei an beiden Elektroden. Es gilt für jeden der beiden Pole:

$$n_1(Pb) = \frac{Q}{z * F} = \frac{60A * 3600s}{2 * 96487C/mol} = 1,12mol$$

und damit

$$m_1 = n_1 * M = 1,12mol * 207,2g/mol = 231,9g.$$

Für beide Elektroden zusammen benötigt man also:

$$m = 2 * m_1 = 2 * 231,9g = 463,8g,$$

wenn man das Blei voll ausnutzen kann. Da es aber nur zu 60% umgesetzt werden kann, erhält man letztendlich:

$$m(Pb) = \frac{463,8g}{0,6} = 773g.$$

Hinzu kommen das Gehäuse, die Bleigitter und die Scheider, auch Separatoren genannt (s. Abb.2). Sie machen den Blei-Akku so schwer. Er eignet sich nicht zum Antrieb von Elektroautos. Lithiumionen-Akkus enthalten als wesentlichen Bestandteil Lithium, das als Leichtmetall eine viel kleinere Dichte hat als das Schwermetall Blei. Die Batterien sind viel leichter. Sie haben daher eine höhere Energiedichte. Blei-Akkus haben weitere Nachteile. Lädt man sie mit einer zu großen Stromstärke, so wird in einer Nebenreaktion Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt. Es bildet sich Knallgas, das zu sehr gefährlichen Explosionen führen kann. Beim Ladevorgang kann die Entladereaktion nicht vollständig rückgängig gemacht werden. Bei jedem Ladevorgang sinkt daher die Nennkapazität des Akkus immer weiter ab. Gleichzei-

tig steigt durch das gebildete Bleisulfat der Innenwiderstand. Die maximal abnehmbare Stromstärke sinkt. Irgendwann ist sie so gering, dass das Auto sich nicht mehr starten lässt, vor allem im Winter, da die Leistung der Batterie zusätzlich mit sinkender Temperatur abnimmt. Der Anlasser benötigt eine Stromstärke von $I = 150 \text{ A}$. Mit der Nennkapazität der Batterie erhält man für die Zeit t , die man im Idealfall den Anlasser betätigen kann

$$t = \frac{60Ah}{150A} = 0,4h = 24min.$$

In der Praxis ist die Batterie nach etwa zehn Startversuchen nicht mehr in der Lage, die benötigte Stromstärke zu liefern.

5.2 Lithium

Abb.1 zeigt den Aufbau eines Lithiumionen-Akkus.

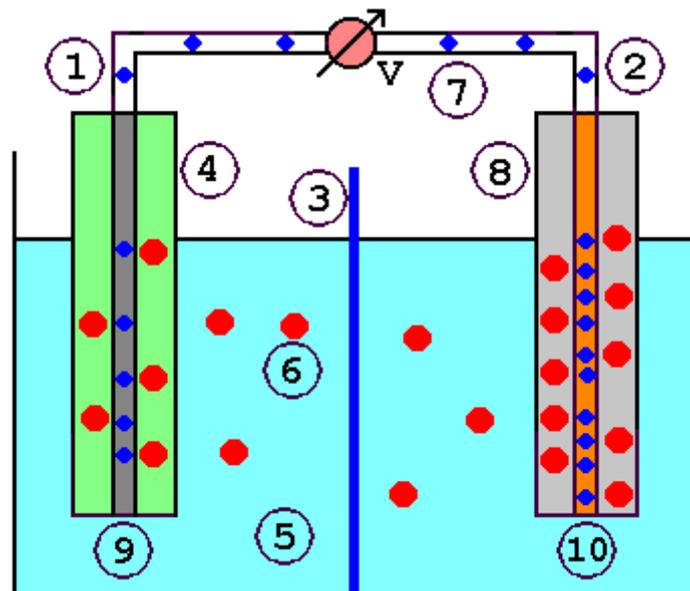
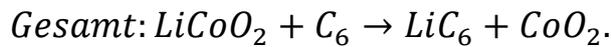
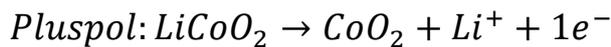
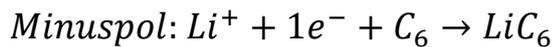


Abb.1: Aufbau Li^+ -Ionen-Akku

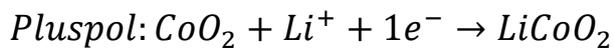
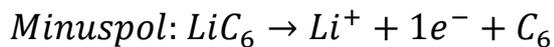
Die Zahlen in der Abbildung haben folgende Bedeutung:

- 1: Minuspol, Anode
- 2: Pluspol, Kathode
- 3: Diaphragma
- 4: Graphit mit eingelagerten Lithiumatomen LiC_6
- 5: Elektrolyt
- 6: Lithiumionen Li^+
- 7: Elektronen
- 8: Kobaltdioxid CoO_2 oder Dimangantetroxid Mn_2O_4 ,
Lithiumkobaltdioxid LiCoO_2 oder Lithiumdimangantetroxid LiMn_2O_4
- 9: Kupfer Cu
- 10: Aluminium Al

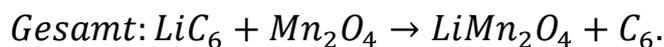
LiC_6 besteht aus Kohlenstoffsechseringen, in die sich jeweils ein Lithiumion und ein Elektron einlagern. Inwieweit sich beide dabei zu Lithiumatomen verbinden, ist umstritten. Beim Laden werden durch die externe Stromquelle Lithiumionen und Elektronen vom Pluspol, der Kathode, zum Minuspol, der Anode, gepumpt und in die Graphitstruktur eingebunden. Die Elektronen stammen von Co(III)- bzw. Mangan(III)-Ionen, die am Pluspol zu Co(IV)- bzw. Mn(IV)-Ionen oxidiert werden. Die Lithiumionen werden aus dem Reduktionsmittel LiCoO_2 bzw. LiMn_2O_4 freigesetzt, so dass Kobaltdioxid CoO_2 bzw. Mn_2O_4 entsteht. Die Reaktionen lauten:



Analog kann man die Reaktionsgleichungen mit Manganionen formulieren. Beim Entladen wandern die Lithiumionen durch das Diaphragma und die Elektronen durch den elektrischen Verbraucher wieder vom Minuspol zum Pluspol. Die Elektronen reduzieren Co(IV)/Mn(IV)-Ionen zu Co(III)/Mn(III)-Ionen, die Lithiumionen lagern sich in das Kristallgitter von CoO₂ bzw. Mn₂O₄ ein und bilden mit ihm wieder das Reduktionsmittel. Folgende Reaktionen laufen ab:



Enthält der Akku statt Kobaltdioxid Dimangantetroxid, so ergibt sich folgende Gesamtreaktionsgleichung:



Lithiumionen-Akkus werden vielseitig verwendet, in Kameras, in Laptops und in Elektroautos. Sie verdrängen immer mehr Nickelmetallhydrid-Akkus und Nickel-Cadmium-Akkus. Sie sind sehr leicht bei gleicher Kapazität, da Lithium nur eine Dichte von $\rho = 0,53 \text{ g/cm}^3$ hat. Nickel und Cadmium zählen zu den Schwermetallen. Cadmium ist außerdem hochgiftig. Lithiumionen-Akkus besitzen im Gegensatz zu den beiden anderen keinen Memory-Effekt. Die Spannung ist mit $U = 3,6 - 4V$ rund dreimal höher als bei herkömmlichen Akkus. Sie entsteht durch das Konzentrationsgefälle an Lithiumionen zwischen dem Minus- und dem Pluspol. Die Li-Akkus vertragen sehr viel mehr Ladezyklen und lassen sich schnell aufladen, da nur Lithiumionen und Elektronen vom Pluspol zum Minuspol gepumpt werden. Sie entladen sich kaum von selbst. Es fallen weniger Schadstoffe an. In Zukunft sollen die organischen Elektrolytlösungen vermehrt durch leitende Polymere ersetzt werden, so dass die Akkus nicht mehr auslaufen können. Abb.2 zeigt einen solchen Lithium-Akku auf Polymerbasis. Das Metallgehäuse wurde ebenfalls durch Kunststoffe ersetzt. Die Zelle kann jede beliebige Form annehmen und passt in kleinste Hohlräume in den elektronischen Geräten. Die Lithiumionen-Akkus haben aber auch einige Nachteile: Lithium lässt sich nur aufwändig durch Elektrolyse aus seinen Salzen gewinnen. Außerdem müssen sie unter einer Argon-Schutzatmosphäre hergestellt werden, da Lithium an der Luft sehr schnell oxidiert wird. Daher sind sie vergleichsweise teuer. Und der Abbau der Lithiumsalze verursacht große ökologische Schäden.

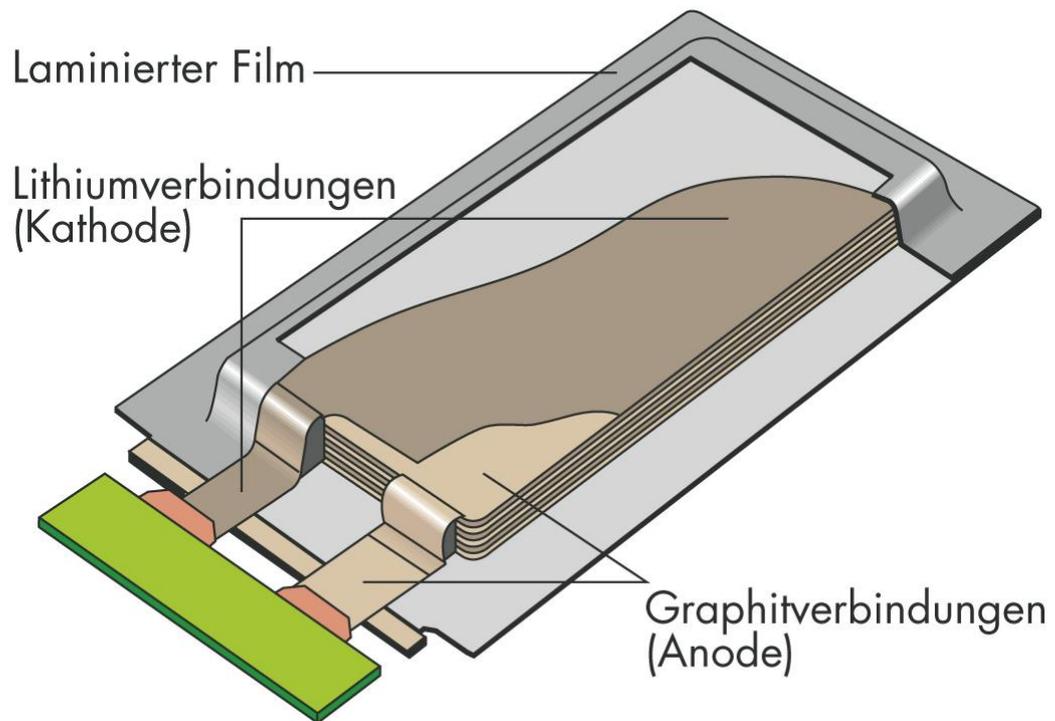


Abb.2: Aufbau eines Lithium-Polymerakkus²⁾

5.3 Nickel-Metallhydrid

Abb.1 zeigt den Aufbau eines Nickel-Metallhydrid-Akkus. Sie haben Nickel-Cadmium-Akkus praktisch vollständig aus dem Markt verdrängt, da Cadmium sehr giftig ist und daher aufwändig als Sondermüll entsorgt werden muss. Heute werden sie jedoch immer mehr durch Lithiumionen-Akkus ersetzt.

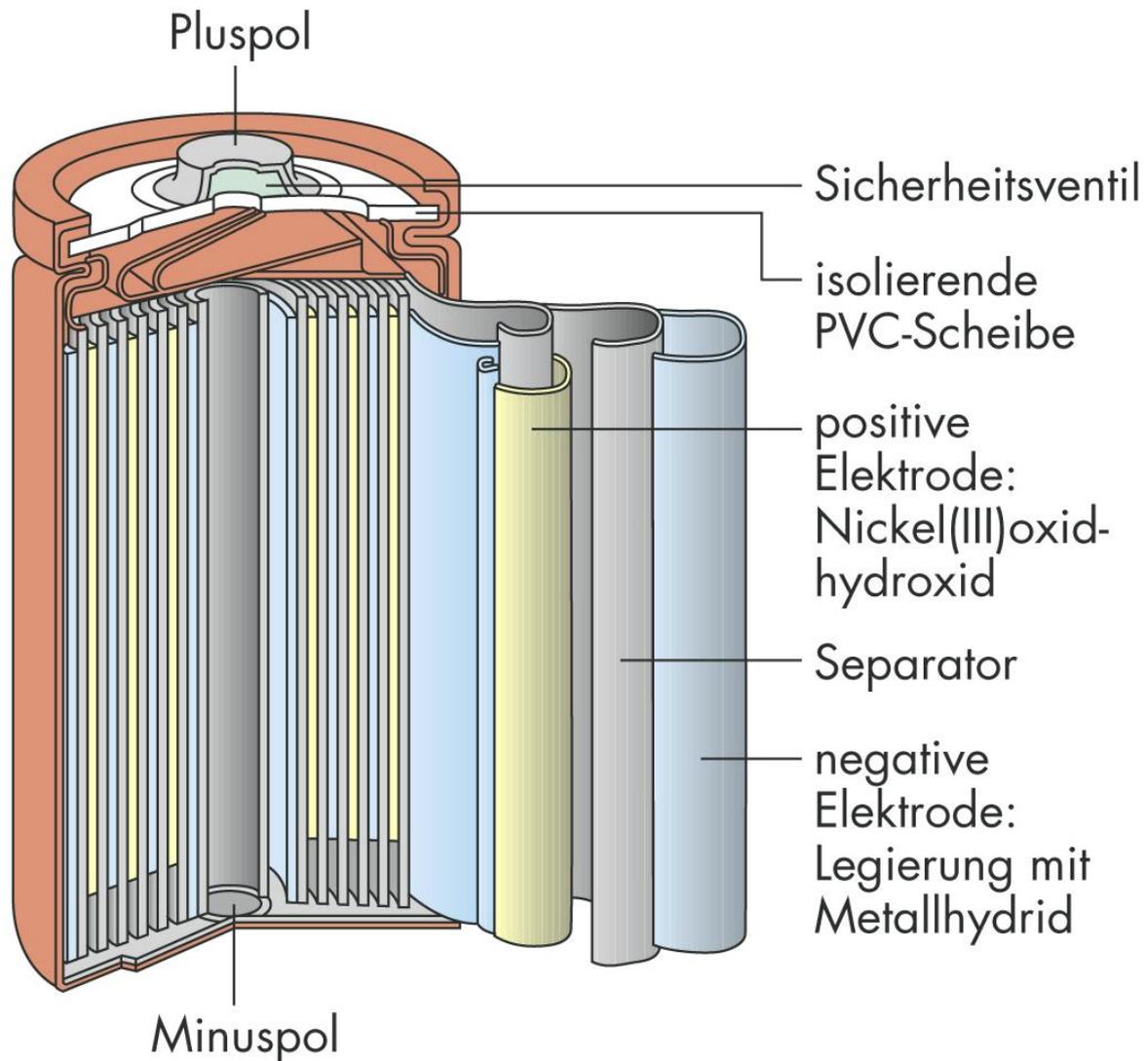
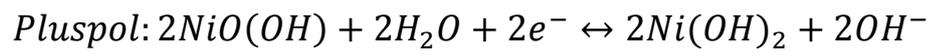


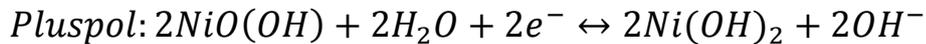
Abb.1: Aufbau eines Ni/MeH₂-Akkus²⁾

Als positive Elektrode dient Nickel(III)oxidhydroxid NiO(OH), als negative eine Metalllegierung aus Nickel, Lanthan und Cer. Sie kann Wasserstoffgas absorbieren und lässt sich mit der chemischen Formel MeH₂ beschreiben. Als Elektrolyt verwendet man Kalilauge KOH. Das Sicherheitsventil baut den Druck ab, wenn sich beim Laden Wasserstoffgas bilden sollte, das durch die Metalllegierung nicht gebunden wird. An den Polen laufen folgende Reaktionen ab. Der Pfeil nach rechts beschreibt die Vorgänge beim Entladen und der Pfeil nach links beim Laden.



5.4 Nickel-Cadmium

Beim Nickel-Cadmium-Akku dient Cadmium als negative Elektrode und Nickel(III)oxidhydroxid NiO(OH) als positive Elektrode, als Elektrolyt benutzt man Kalilauge KOH . An den Polen laufen folgende Reaktionen ab. Der Pfeil nach rechts beschreibt die Vorgänge beim Entladen und der Pfeil nach links beim Laden.



Früher wurden Nickel-Cadmium-Akkus sehr häufig in elektrischen Kleingeräten wie Kameras, Fernbedienungen usw. eingesetzt. Er wurde als Knopfzelle, Mignonzelle und Blockbatterie vertrieben und besitzt eine Nennspannung von $U = 1,3 \text{ V}$. Heute ist er kaum noch erhältlich, da Cadmium sehr giftig ist und als Sondermüll aufwändig entsorgt werden muss. Außerdem tritt bei ihm der sogenannte Memory-Effekt auf. Wenn man den Akku vor der vollständigen Entladung nachlädt, entstehen auf der negativen Elektrode kleine Kristalle aus einer komplexen Nickel-Cadmium-Verbindung mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$. Wiederholt sich dieser Vorgang mehrmals, wird die Schicht dieser Verbindung immer dicker. Dadurch verringert sich die wirksame Oberfläche der Cadmium-Elektrode immer mehr, der Akku liefert nur noch für wenige Minuten die Nennspannung. Er sollte daher vor jedem Laden vollständig entladen werden. Die Schicht aus $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ lässt sich entfernen, indem man ihn mehrmals vollständig entlädt und anschließend mit der Nennspannung wieder auflädt. Spezielle elektronische Ladegeräte erledigten diese Aufgabe selbstständig.

6. Brennstoffzellen

6.1 Wasserstoff

Brennstoffzellen speichern keine Energie, da die chemischen Stoffe laufend von außen nachgeliefert werden. Sie wandeln chemische Energie nur in elektrische Energie um. Sie sind mit den Solarzellen artverwandt, die Lichtenergie in elektrische Energie umwandeln. Fällt kein Licht auf sie, so liefern sie keinen Strom.

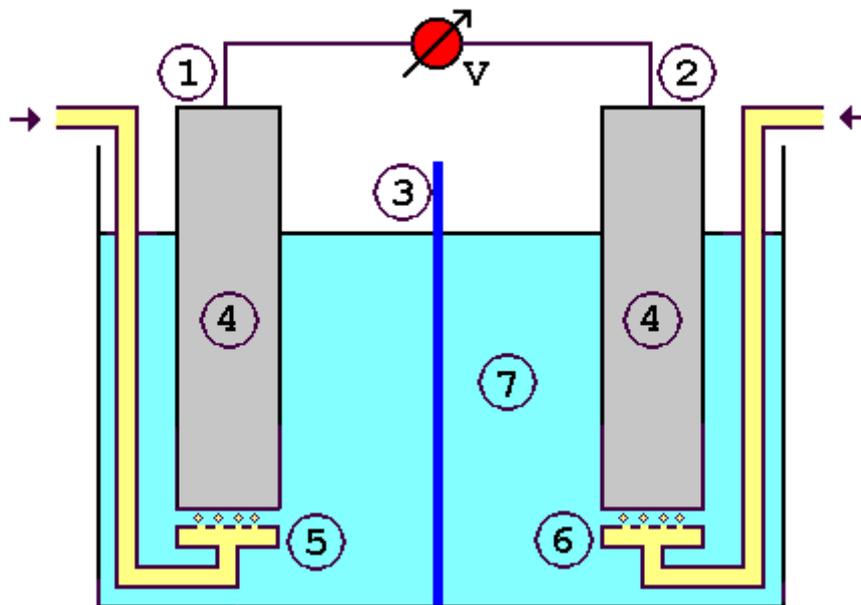
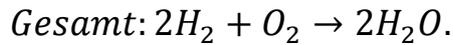
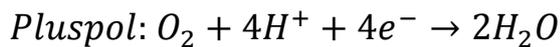
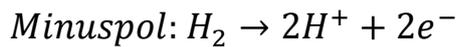


Abb.1: Aufbau einer Brennstoffzelle

Abb.1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle. Die Zahlen in der Abbildung haben folgende Bedeutungen:

- 1: Minuspol, Anode
- 2: Pluspol, Kathode
- 3: Diaphragma
- 4: Nickel Ni
- 5: Wasserstoff H_2
- 6: Sauerstoff O_2
- 7: Elektrolyt, Kalilauge KOH

Die Zuordnung ergibt sich aus dem allgemeinen Aufbau einer Batterie, für die man zwei Elektroden als Minus- bzw. Pluspol benötigt. In der Brennstoffzelle bestehen sie aus Nickel. Beide tauchen in einen Elektrolyten ein, hier Kalilauge KOH. Die Halbzellen sind durch ein Diaphragma getrennt, damit das Oxidationsmittel, hier Sauerstoff und das Reduktionsmittel, in diesem Falle Wasserstoff nicht in direkten Kontakt kommen können. An den beiden Polen laufen folgende Reaktionen ab:



Um die Spannung zu erhalten, berechnet man zunächst die Potentiale der beiden Halbzellen mit Hilfe der Nernstschen Gleichung. Dazu benötigt man die Konzentration der H^+ -Ionen im Elektrolyten, wobei die OH^- -Ionenkonzentration aufgrund der Konzentration des Elektrolyten KOH

$$c(OH^-) = 5 \text{ mol/l}$$

beträgt. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes für die Autoprotolyse des Wassers ergibt sich:

$$\begin{aligned} c(H^+) &= \frac{K_W}{c(OH^-)} \\ &= \frac{10^{-14}(\text{mol/l})^2}{5 \text{ mol/l}} \\ &= 2 * 10^{-15} \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Für das Potential der Wasserstoffhalbzelle erhält man bei einem Wasserdruckdruck $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ (s. Kapitel 2.2):

$$\begin{aligned} E(2H^+/H_2) &= 0V + \frac{0,058V}{2} * \frac{\{c(ox), p(ox)\}}{\{c(red), p(red)\}} \\ &= 0V + \frac{0,058V}{2} * \log \frac{c(H^+)^2}{p(H_2)} \\ &= 0V + \frac{0,058V}{2} * \log(2 * 10^{-15})^2 \\ &= -0,87V. \end{aligned}$$

Für das Potential der Sauerstoffhalbzelle ergibt sich bei einem Sauerstoffdruck $p(O_2) = 1 \text{ bar}$, wobei die Konzentration des Wassers in der wässrigen Lösung als konstant vorausgesetzt und damit gleich 1 gesetzt wird:

$$\begin{aligned}
E(O_2 + 4H^+/2H_2O) &= 1,23V + \frac{0,058V}{4} * \frac{\{c(ox), p(ox)\}}{\{c(red), p(red)\}} \\
&= 1,23V + \frac{0,058V}{4} * \log \frac{c(H^+)^4 * p(O_2)}{c(H_2O)^2} \\
&= 1,23V + \frac{0,058V}{4} * \log(2 * 10^{-15})^4 \\
&= 0,36V.
\end{aligned}$$

Die Spannung der Brennstoffzelle beträgt somit:

$$\begin{aligned}
U &= E(O_2 + 4H^+/2H_2O) - E(2H^+/H_2) \\
&= 0,36V - (-0,87V) \\
&= 1,23V.
\end{aligned}$$

Die Spannung nimmt zu, wenn man den Sauerstoffdruck und den Wasserstoffdruck erhöht. Dadurch steigt das Potential der Sauerstoffhalbzelle, während das der Wasserstoffhalbzelle sinkt, so dass die Spannung steigt (s. Nernstsche Gleichung). Die Konzentration des Elektrolyten hat dagegen keinen Einfluss auf die Spannung, da sie sich aufgrund der Nernstschen Gleichung auf beide Potentiale in gleicher Weise auswirkt.

Gewinnt man den Wasserstoff und Sauerstoff für die Brennstoffzelle in einem Hoffman-Apparat durch Zersetzen von Wasser (s. Versuch 1), das mit Schwefelsäure bis auf einen pH-Wert von pH = 0 angereichert wurde, so erhält man die Strom-Spannungskennlinie in Abb. 3 bzw. 4 (s.u. Versuch 1). Aus ihnen kann man ablesen, dass die Zersetzungsspannung U_Z des Wassers unter diesen Bedingungen

$$U_Z = U_L = 2,2V$$

beträgt. Sie entspricht der Ladespannung U_L für eine nachgeschaltete Brennstoffzelle. Erst ab dieser Spannung beobachtet man Gasentwicklung an beiden Platinelektroden und die Brennstoffzelle könnte einen Strom liefern. Man braucht eine Überspannung $U_{\ddot{U}}$

$$\begin{aligned}
U_{\ddot{U}} &= U_L - U \\
&= 2,2V - 1,23V \\
&= 0,97V.
\end{aligned}$$

Diese zusätzliche Spannung wird benötigt, damit Strom durch den Hoffmann-Apparat fließen kann. Er sorgt für den Nachschub der benötigten Ionen an den Elektroden. Die Überspannung hängt u.a. vom Material der verwendeten Elektroden ab. Außerdem stehen die gebildeten Gase an den Elektroden unter einem höheren Druck als dem Normaldruck, da jeweils die Flüssigkeitssäule eines Schenkels auf ihnen lastet.

Versuch 1:

Aufbau:

Man benötigt den Aufbau in Abb. 2. Statt cassy mobile kann man auch zwei getrennte Messgeräte, ein Voltmeter und ein Amperemeter benutzen.

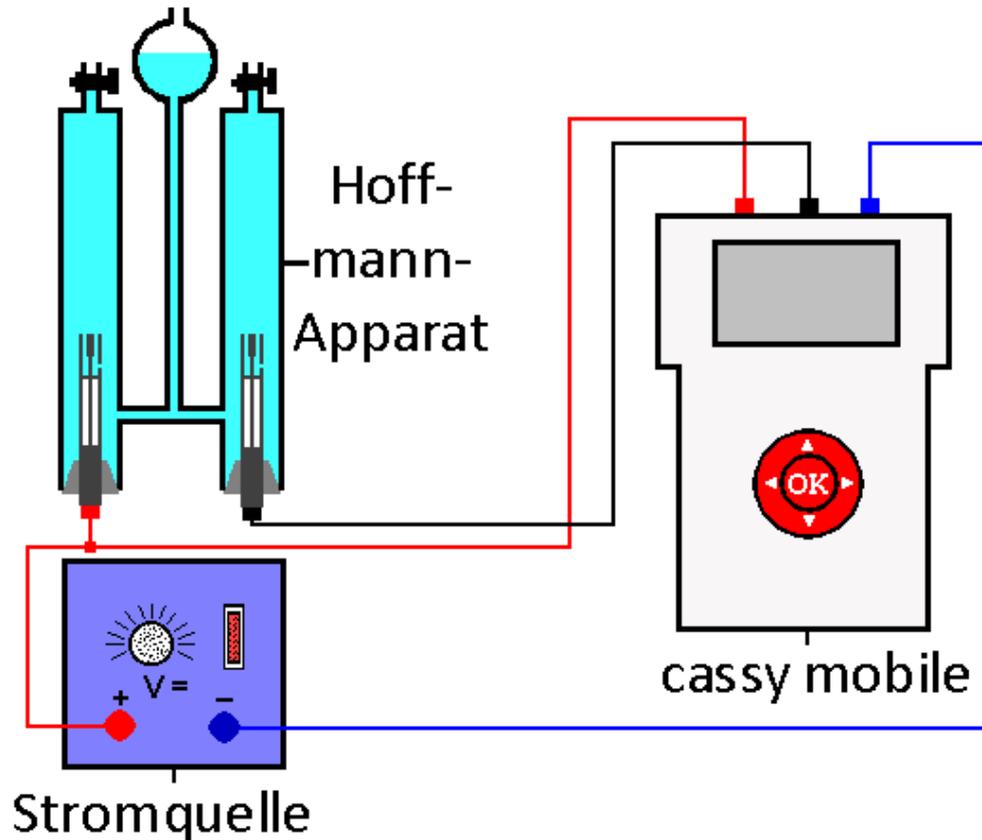


Abb.2: Versuchsaufbau

Durchführung

Man erhöht die Gleichspannung, beginnend bei 0 V in kleinen Schritten von ca. 0,2 V und speichert jeweils den Messwert durch Drücken der OK-Taste. Wenn man Multimeter benutzt, notiert man sich die Messwerte und trägt sie mit Excel in ein Messdiagramm ein. Man beendet den Versuch, wenn man eine Spannung von $U = 3,0\text{ V}$ erreicht hat. Man zieht die Stecker der Stromquelle und beobachtet die Spannung.

Beobachtung:

Man erhält mit cassy mobile die Messkurve in Abb. 3, mit Excel die Messkurve in Abb. 4.

Auswertung

Legt man eine Ausgleichsgerade durch den steil ansteigenden Teil der U/I - Kennlinie, so schneidet sie in beiden Fällen die U -Achse bei

$$U_L = 2,2\text{ V}.$$

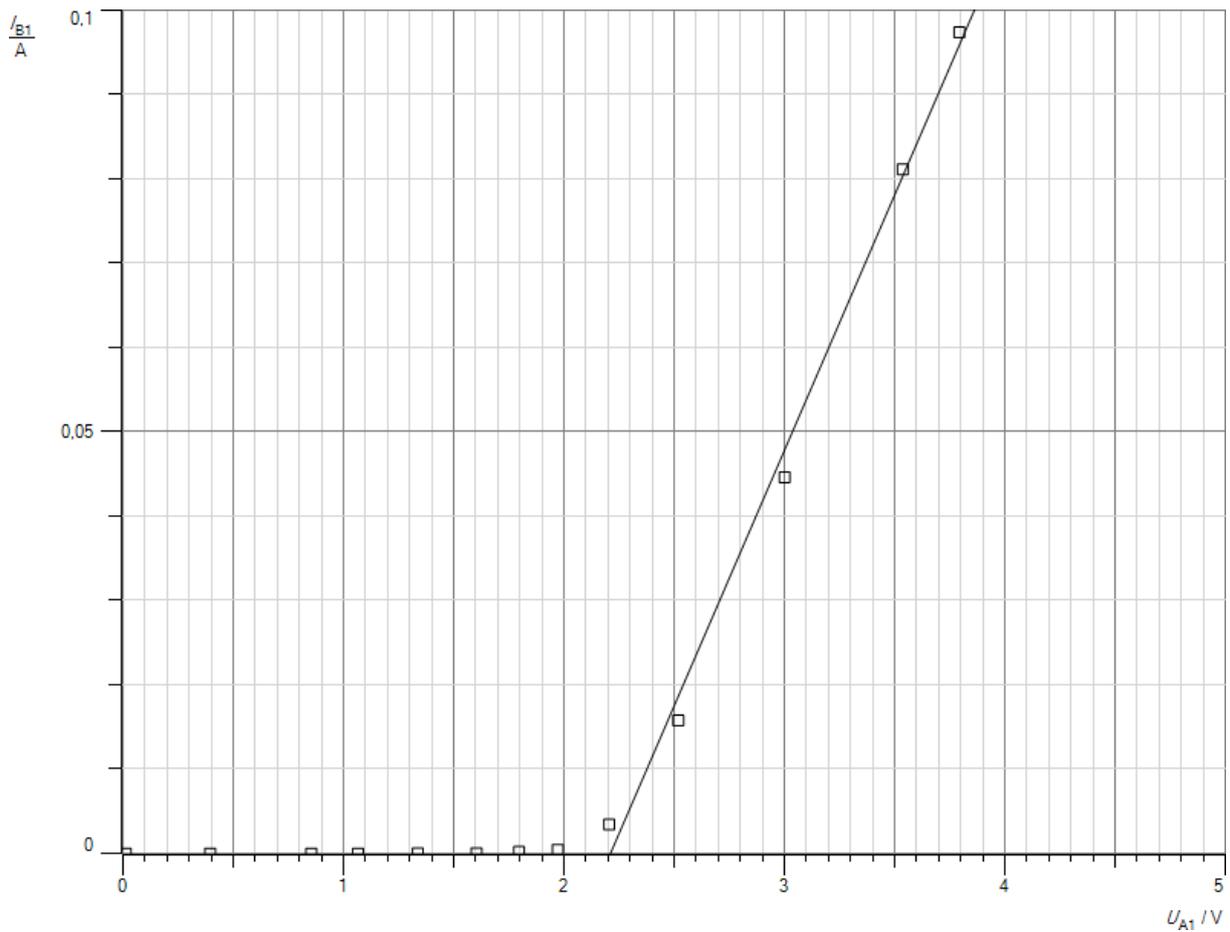


Abb. 3: Messkurve mit cassy mobile

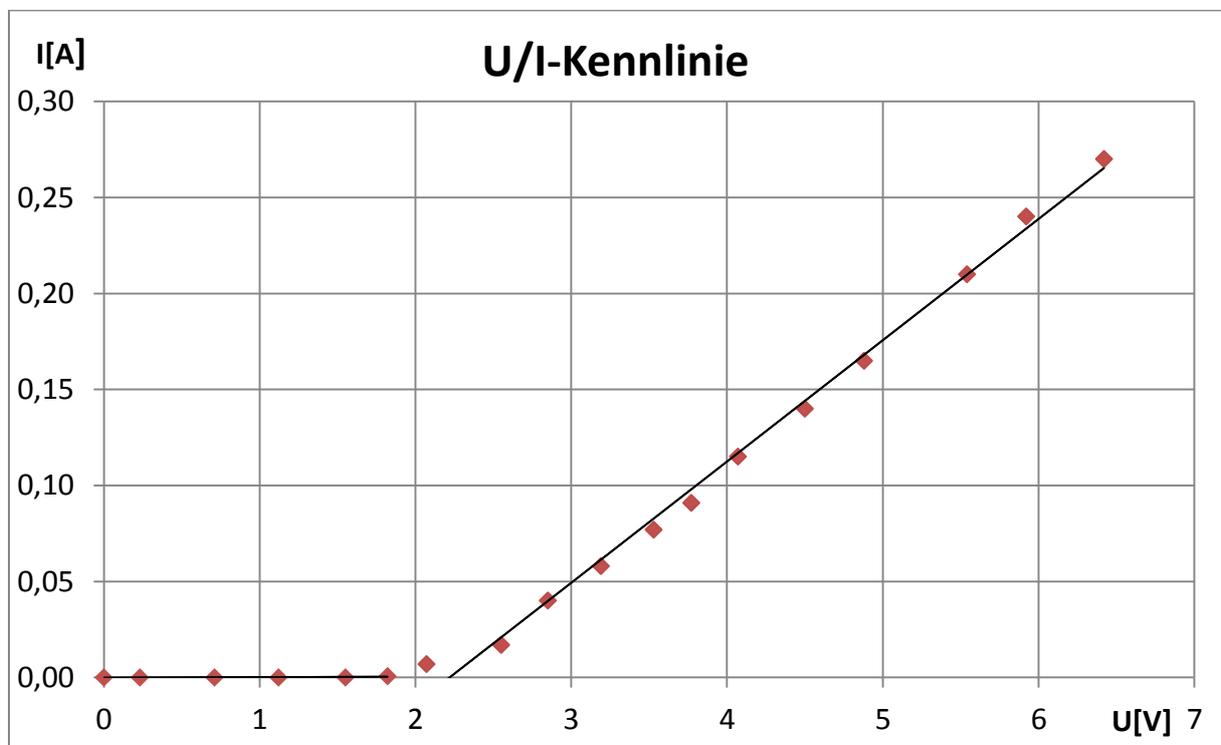


Abb.4: Messkurve mit getrennten Multimetern

Nach dem Ziehen des Steckers zeigt das Messgerät eine Spannung $U = 1,25 \text{ V}$ an. An den Elektroden haftet ein wenig Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgas. Außerdem liegen in der Lösung noch Hydroxid- und Oxoniumionen vor. Es entsteht eine galvanische Zelle mit der oben berechneten Spannung. Da die Messung der Spannung fast stromlos erfolgt, spielt die Überspannung keine Rolle.

Die Firma Heliocentris bietet einen Experimentiersatz an, mit dem man die Vorgänge rund um eine Brennstoffzelle sehr anschaulich demonstrieren kann. Er besteht aus einer Solarzelle, einer Elektrolysezelle für Wasser, einer Brennstoffzelle und einer Anzeigeeinheit. Sie enthält ein Voltmeter, ein Amperemeter, einen kleinen Motor und eine kleine Lampe. Damit kann man den folgenden Versuch durchführen.

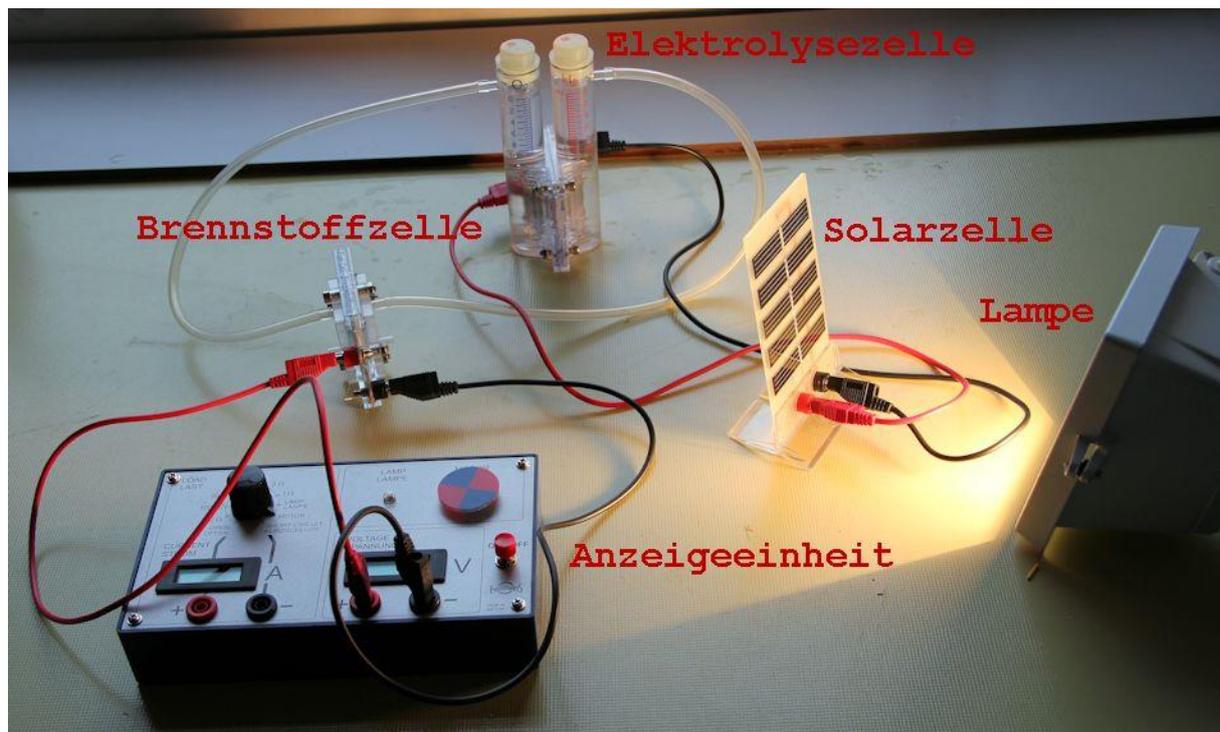


Abb. 5: Experimentiersatz

Versuch 2:

Aufbau:

Abb. 5 zeigt den genauen Versuchsaufbau.

Durchführung:

Man baut den Experimentiersatz nach Abb. 5 auf. Man füllt die Elektrolysezelle bis zur Nullmarke mit destilliertem Wasser und elektrolysiert anschließend 10 Minuten lang. Dann schaltet man die Anzeigeeinheit ein. Zeigt sie eine Spannung von etwa $U = 1,1 \text{ V}$ an, so steckt man die Kabel auf den Stromeingang A um und schaltet mit dem Wählschalter den Motor bzw. die Lampe ein.

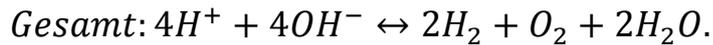
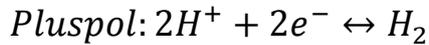
Beobachtung:

Während der Elektrolyse bilden sich an beiden Polen Gase. Wählt man den Motor aus, so läuft er, solange die Lampe die Solarzelle beleuchtet und damit die Elektrolysezelle Wasserstoff und Sauerstoff nachliefert. Das kleine Anzeigelämpchen leuchtet meist nur sehr

schwach.

Erklärung:

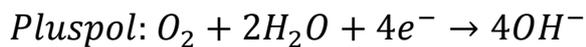
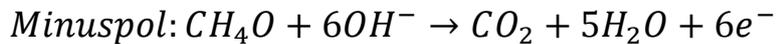
An den Polen der beiden Zellen laufen folgende Reaktionen ab. Der Pfeil nach rechts gilt für die chemische Reaktion in der Elektrolysezelle, der Pfeil nach links für die Vorgänge in der Brennstoffzelle.



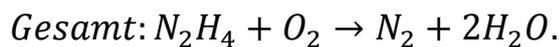
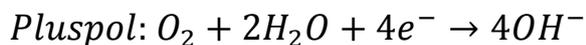
Brennstoffzellen werden immer wieder als Antrieb für Elektroautos ins Gespräch gebracht. Sie sind sehr viel leichter als Blei-Akkus, da sie nur Nickel als Elektroden enthalten und nicht das sehr viel schwerere Blei. Dafür sind sie schwieriger zu handhaben wegen der Gase. Vor allem der Wasserstoff bereitet Probleme, da er hoch explosiv ist. Er müsste in größerer Menge in einem speziellen Tank im Auto gelagert werden. Man benutzt heute Feststofftanks. Sie bestehen aus porösen Materialien, in die sich Wasserstoffgas einlagern kann. Aber auch der Tankvorgang ist nicht ungefährlich und erfordert äußerste Vorsicht. Dafür stehen Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse von Wasser nahezu unbegrenzt zur Verfügung. Die für die Elektrolyse benötigte elektrische Energie könnte man wie im Versuch gezeigt mit Solarzellen gewinnen. Als Abgas entsteht nur harmloses Wasser, während Bleirückstände aus Blei-Akkus recycelt werden müssen, da sie für die Umwelt hochgiftig sind. Die andere Alternative sind Lithiumionen-Akkus. Sie haben allerdings eine 60mal geringere Energiedichte als Wasserstoff. Die Akkus benötigen viel Platz und sind entsprechend schwer. Außerdem ist die Herstellung von Li-Akkus sehr aufwändig und teuer.

6.2 Weitere

Da Wasserstoff schwierig zu handhaben ist, weil er hoch explosiv und gasförmig ist, wurden weitere Brennstoffzellen entwickelt. In ihnen dient ein anderer Stoff als Reduktionsmittel, etwa Methanol oder Hydrazin. Mit Methanol laufen in Kalilauge als Elektrolyt folgende Reaktionen an den Polen ab:



Mit Hydrazin lauten die Reaktionsgleichungen mit Kalilauge als Elektrolyt wie folgt:



Beide Stoffe bieten den Vorteil, dass sie flüssig und nicht hochexplosiv sind. Sie lassen sich gefahrloser handhaben und lagern. Dafür stehen sie nicht unbegrenzt zur Verfügung. Als Abgase werden wie bei der Wasserstoffbrennstoffzelle nur Stoffe gebildet, die in der Luft sowieso vorhanden sind: CO_2 , H_2O und N_2 .

7. Literaturverzeichnis

- 1) Elemente Chemie 2, Klett-Verlag, Stuttgart 2010
- 2) Chemie 2000+, Sekundarstufe II, Buchners Verlag, Bamberg 2007