

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

527

Schriftliche Ausarbeitung des
Experimentalvortrages zum Thema

Chemische Spannungsquellen

Gehalten von
Michael Ruppert
am 18.01.1996

Gliederung

1. Einleitung

2. Die nutzbare Energie chemischer Spannungsquellen

- 2.1. Vergleich zweier Energiequellen
- 2.2. Die Spannung U
- 2.3. Belastung einer Spannungsquelle

3. Erprobte Batteriesysteme

- 3.1. Überblick
- 3.2. Das Leclanché-Element
- 3.3. Der Blei-Akkumulator

4. Systeme für die Zukunft !?

- 4.1. Akkumulatoren mit Kunststoff-Elektroden

5. Literatur

1. Einleitung

Chemische Spannungsquellen wandeln gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie um. Dies geschieht folgendermaßen:

Werden der negative und der positive Pol einer chemischen Spannungsquelle elektrisch leitfähig miteinander verbunden und ist der Belastungswiderstand groß genug (siehe Kapitel 2.3.), findet an der Elektrode des negativen Pols eine chemische Reaktion statt, welche Elektronen an den äußeren Stromkreis abgegeben kann: eine Oxidation. Diese Elektrode wird als *Anode* bezeichnet. An der Elektrode des positiven Pols müssen die übertragenen Elektronen durch eine Reduktionsreaktion wieder aufgenommen werden: diese Elektrode heißt *Kathode*. Ein elektrochemisches (Halb-)System, in dem die Oxidation bzw. die Reduktion abläuft, also Elektrode, Elektrodenlösung und alle anderen an der Reaktion beteiligten Stoffe umfaßt, nennt man *Halbzelle* oder *Halbelement*. Die beschriebene Redoxreaktion wird erst durch Kombination zweier solcher Halbelemente ermöglicht; man spricht dann von einem *galvanischem Element*. Die technische Ausführung eines oder mehrerer in Reihe und/oder parallel geschalteter galvanischer Elemente wird *Batterie* genannt.

Da die Redoxreaktion auch in dem Fall, daß die beiden Pole nicht elektrisch leitfähig miteinander verbunden sind, spontan ablaufen würde, müssen die beiden chemischen (Halb-)Reaktionen örtlich voneinander getrennt werden. Andererseits ist eine ionenleitfähige Verbindung zwischen den beiden Halbelementen notwendig, damit ein Ladungsausgleich stattfinden kann, der dem Elektronen-Übergang durch den äußeren Stromkreis entspricht (innerer Stromkreis). Eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitiger örtlicher Trennung der Halbreaktionen wird durch den Einsatz von Separatoren und Elektrolyten erreicht.

Zwischen den beiden Polen einer chemischen Spannungsquelle liegt eine Gleichspannung an, welche auch bei Belastung aufrecht erhalten wird und die die Ursache für die Elektronen-Übergänge zwischen den beiden Halbzellen darstellt. Der resultierende Strom kann elektrische Arbeit verrichten, was insgesamt einer Umwandlung von chemischer (Reaktions-)Energie in elektrische Energie entspricht.

Die beschriebenen Vorgänge bei elektrochemischen Systemen können anhand des folgenden Versuches noch einmal verdeutlicht werden.

Versuch 1:

Prinzipieller Aufbau einer chemischen Spannungsquelle

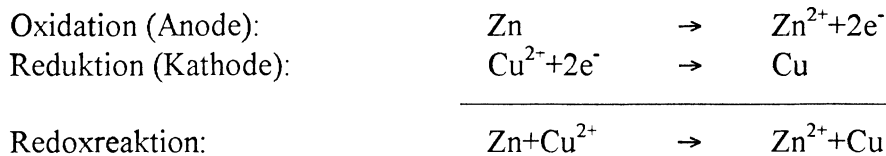
Chemikalien:

- 200 mL ZnSO₄-Lsg. (c=0,1 mol/L)
- 200 mL CuSO₄-Lsg. (c=1 mol/L)
- 10g KNO₃ und 5g Gelatine in 100 mL Wasser
- 1 Zn-Blech
- 1 Cu-Blech

Geräte:

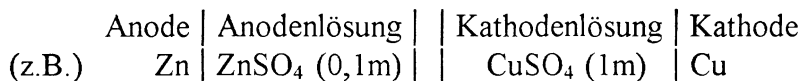
- 2 250 mL-Bechergläser
- 1 Salzbrücke (dünnes Glas-U-Rohr)
- 2 Krokodilklemmen
- 2 Kabel
- 1 Spannungsmeßgerät

Reaktionen:



Anmerkungen:

Es läßt sich eine Gleichspannung von $U \approx 1,1V$ messen. Entfernt man die Salzbrücke mit dem in Gelatine festgelegtem Elektrolyten KNO_3 , bricht die Spannung zusammen. Zellen mit den angegebenen Elektrodenreaktionen nennt man Daniell-Elemente. Für elektrochemische Systeme hat man folgende Kurzschreibweise festgelegt:



Ein senkrechter Strich symbolisiert einen Phasenübergang, zwei senkrechte Striche eine Trennwand zwischen zwei Halbelementen.

2. Die nutzbare Energie chemischer Spannungsquellen

2.1. Vergleich zweier Energiequellen

Bei der sprachlichen Umschreibung von elektrischen Vorgängen benutzt man Ausdrucksweisen wie

- Elektronen „fließen“
- elektrischer „Strom“ oder „Stromfluß“
- Elektronen werden auf ein Potential „gehoben“

Elektrische Vorgänge werden also mit Begriffen der Mechanik ausgedrückt, um eine gewisse Veranschaulichung zu erreichen. Dies legt folgenden Vergleich nahe:

Mechanisches System: Stausee

Wasser der Masse m besitzt eine Potentialdifferenz: $\Delta\varphi = g \cdot h$ gegenüber dem Bezugspunkt $h = 0$

Nutzbare Energie des Systems entspricht der zuvor geleisteten Hubarbeit:

$$W = m \cdot g \cdot h$$

Nutzbare Leistung:

$$P = W / t$$

Elektrochemisches System: Batterie

Elektronen der Ladungsmenge Q besitzen eine Potentialdifferenz: $\Delta E = U$ gegenüber des Bezugssystems Kathode

Nutzbare Energie des Systems entspricht der zuvor geleisteten Ladungstrennungsarbeit:

$$W_{el} = Q \cdot U = U \cdot I \cdot t$$

Nutzbare Leistung:

$$P_{el} = W_{el} / t = U \cdot I$$

2.2. Die Spannung U

Die maximal umwandelbare, als elektrische Arbeit nutzbare, chemische Energie ist vorgegeben durch die Abnahme der Gibbschen freien Energie G (freie Enthalpie) des Systems:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -W_{el} = -Q \cdot U$$

Da die Umsätze in Reaktionsgleichungen für Stoffmengen formuliert sind, rechnet man praktischerweise mit der Änderung der molaren freien Enthalpie ΔG_m :

$$\Delta G_m = -N_A \cdot e \cdot U = -F \cdot U$$

N_A : Avogadro-Konstante
 e : Ladung eines Elektrons
 F : Faraday-Konstante

Für z Elektronen in der Reaktionsgleichung ergibt sich somit

$$\Delta G_m = -z \cdot F \cdot U \quad (1)$$

Mit dieser Formel ist der Zusammenhang zwischen der molaren freien Enthalpie und der Spannung $U = \Delta E$ (Potentialdifferenz der beiden Halbzellen) gegeben. ΔG_m ist jedoch konzentrations- und temperaturabhängig. Dies berücksichtigt folgende allgemeingültige Beziehung:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^0 + RT \ln Q \quad (2)$$

ΔG_m^0 : molare freie Enthalpie für festgelegte Standardbedingungen [$T = 298 \text{ K}$,
 a (Lösungen) = 1 mol/L , a (Gase) = $1,013 \text{ bar}$]
 R : allgemeine Gaskonstante
 Q : Reaktionsquotient einer als spontan ablaufend formulierten Reaktionsgleichung

Einsetzen von (1) in (2): $U = U^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln Q$

Durch kleine Umformungen erhält man für $T = 298 \text{ K}$ die *Nernstsche Gleichung*:

$$U \approx U^0 - \frac{0,06V}{z} \cdot \log Q$$

Die Zellenspannung U läßt sich aber auch als Potentialdifferenz der beiden Einzelpotentiale einer Halbzelle angeben: $U = \Delta E = E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$

Für das Einzelpotential einer Halbzelle gilt dann ganz analog:

$$E \approx E^0 - \frac{0,06V}{z} \cdot \log Q_H$$

E^0 : Standardreduktionspotential bzgl. Normalwasserstoffelektrode
 z : Anzahl der Elektronen
 Q_H : Reaktionsquotient der als Reduktion formulierten Halbreaktion

Beispiele für Standardreduktionspotentiale E^0 in saurer Lösung:

Halbreaktion	E^0/V
$PbO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2 H_2O$	+1,46
$MnO_2 + 4 H^+ + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2 H_2O$	+1,23
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	+1,23
<hr/>	
$2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	0,00
<hr/>	
$Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Zn^{2+} + 2 e^- \rightarrow Zn$	-0,76

Versuch 2:

Konzentrationsabhängigkeit der Zellenspannung U

Chemikalien: ZnSO₄-Lsg. (c=0,01 mol/L)
 ZnSO₄-Lsg. (c=0,1 mol/L)
 ZnSO₄-Lsg. (c=1 mol/L)
 2 Zn-Bleche

Geräte: 2 U-Rohre mit Fritte
 2 Krokodilklemmen
 2 Kabel
 1 Spannungsmeßgerät

Systeme: 1.) Zn | ZnSO₄ (c= 0,1mol/L) || ZnSO₄ (c= 1mol/L) | Zn
 2.) Zn | ZnSO₄ (c= 0,01mol/L) || ZnSO₄ (c= 1mol/L) | Zn

Anmerkungen: Die Lösungen sollten erst kurz vor der Messung und gleichzeitig eingefüllt werden, damit keine Diffusionseffekte stören.
 Berechnung der zu erwartenden Spannungen mit Konzentrationen statt Aktivitäten:

$$E \approx E^0 - \frac{0,06V}{2} \cdot \log [Zn^{2+}]^{-1}$$

$$E (\text{Kathode}) \approx -0,76 V - 0,03 V \cdot \log 1 = -0,76 V$$

$$E (\text{Anode 1}) \approx -0,76 V - 0,03 V \cdot \log 10 = -0,79 V$$

$$E (\text{Anode 2}) \approx -0,76 V - 0,03 V \cdot \log 100 = -0,82 V$$

Zellenspannung U:

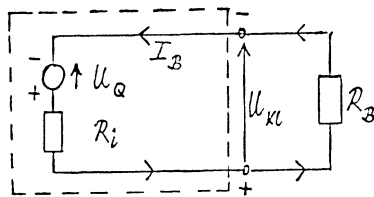
$$U_1 \approx -0,76 V - (-0,79 V) = 0,03 V$$

$$U_2 \approx -0,76 V - (-0,82 V) = 0,06 V$$

Während die gespeicherte Ladung Q elektrochemischer Systeme („Kapazität“ einer Batterie) durch die eingesetzte Menge der Edukte variiert werden kann, muß man zur Bereitstellung bestimmter Spannungen U von Batterien mehrere galvanische Elemente in Reihe schalten.

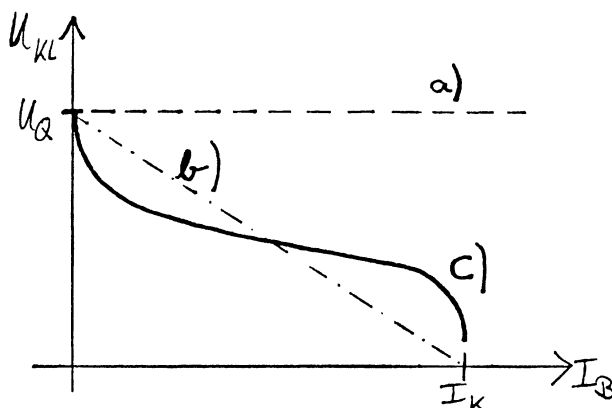
2.3. Belastung einer Spannungsquelle

Alle bisherigen Betrachtungen gelten ausschließlich für unbelastete Spannungsquellen ($R_B \approx \infty$). Die Klemmenspannung U_{KI} ist jedoch nicht belastungsunabhängig ($U_{KI} \neq U_Q = \text{const.}$), da reale Spannungsquellen einen inneren Widerstand R_i haben. Näherungsweise kann dies durch das Ersatzschaltbild für Spannungsquellen (gestrichelter Kasten) berücksichtigt werden:

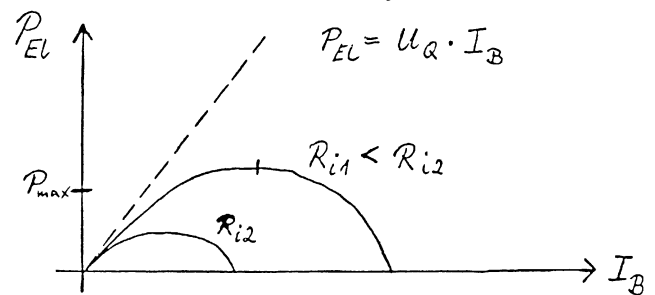


U_Q :	Quellenspannung
U_{KI} :	Klemmenspannung
R_i :	Innenwiderstand
R_B :	Belastungswiderstand
I_B :	Belastungsstromstärke

Strom-Spannungsdiagramm für



- a) ideale Spannungsquelle
- b) Näherung für $R_i = \text{const.}$
- c) reale Spannungsquellen



Die Abweichung von der linearen Näherung bei der Untersuchung realer Spannungsquellen ist damit zu erklären, daß auch der Innenwiderstand R_i nicht konstant, sondern von der Stromstärke I_B abhängig ist: mit zunehmender Stromstärke ändert sich beispielsweise die Temperatur oder die Konzentration im Elektrolyten.

Erreicht I_B den Wert der Kurzschlußstromstärke I_K bricht die Klemmenspannung U_{KI} rasch zusammen, was z.B. folgende Ursachen haben kann: die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktionen ist zu klein, es bildet sich eine Gas-Haut auf einer Elektrode oder der Ladungsausgleich kann nicht mehr schnell genug erfolgen.

Die elektrische Leistung einer Zelle läßt sich in guter Näherung mit der auf das Ersatzschaltbild angewendeten Maschenregel berechnen:

$$P_{el} = U_{KI} \cdot I_B = (U_Q - R_i I_B) \cdot I_B = U_Q \cdot I_B - R_i I^2$$

Je kleiner der Innenwiderstand R_i ist, desto

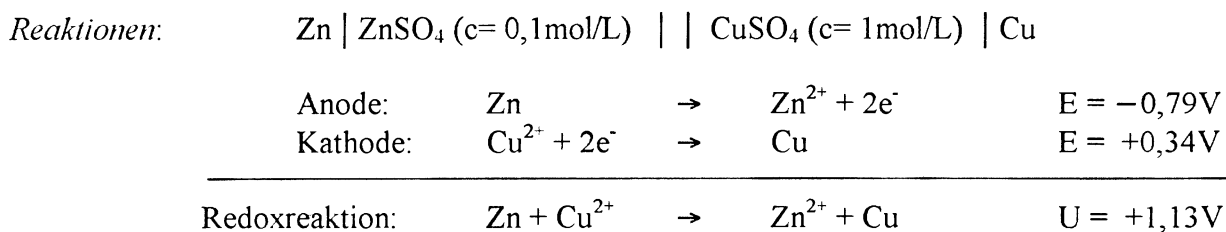
- weniger schnell macht sich der quadratische Anteil bei obiger Gleichung für zunehmende Stromstärken bemerkbar
- größer ist die maximal entnehmbare Stromstärke $I_B = \frac{U_Q}{R_B + R_i}$
- größer ist die nutzbare elektrische Leistung (P_{max} für $R_i = R_B$)

Der folgende Versuch kann diese Zusammenhänge verdeutlichen.

Versuch 3:
Einfluß des Innenwiderstandes R_i auf die elektrische Leistung P_{el}

Chemikalien: ZnSO₄-Lsg. (c=0,1 mol/L)
 CuSO₄-Lsg. (c= 1 mol/L)
 KNO₃-Lsg. (c=1 mol/L)
 3 Zn-Bleche
 3 Cu-Bleche

Geräte: 2 250 mL-Bechergläser
 1 Dreischenkel-U-Rohr mit zwei Fritten
 1 Tonzylinder
 1 Meßpipette
 2 Krokodilklemmen
 2 Kabel
 1 Spannungsmeßgerät
 E-Motoren mit unterschiedlicher Leistungsaufnahme



Anmerkungen:

- Auch der Aufbau des Daniell-Elementes aus Versuch 1 kann untersucht werden, ebenso ein U-Rohr mit Fritte, in das keine zusätzliche Elektrolytlösung eingefüllt wird
- Folgende Elemente werden aufgebaut:
 1. Dreischenkel-U-Rohr mit zwei Fritten: KNO₃-Lsg. (c=1mol/L) als Elektrolyt
 2. Becherglas: Die Lösungen werden durch einen zuvor mindestens 3 Stunden lang in KNO₃-Lsg. gewässerten Tonzylinder getrennt
 3. Trennung der Lösungen durch unterschiedliche Dichten: ZnSO₄-Lsg. wird in Becherglas vorgelegt und mit dichten CuSO₄-Lsg. vorsichtig unterschichtet (sehr gut sichtbar)
- Überprüfung der Ruhespannung: U₀ ≈ 1,1 V bei allen Systemen.
- Die unterschiedliche Trennung der Halbzellen führt zu kleiner werdenden Innenwiderständen in der Abfolge 1., 2., 3. ! Für eine vergleichende Demonstration muß darauf geachtet werden, daß die gleiche Elektrodenfläche in den jeweiligen Lösungen eintaucht (da der Stromfluß auch durch die effektiv zur Verfügung stehende Elektrodenoberfläche begrenzt wird).
- Das unter 3. beschriebene „Schwerkraft-Element“ wurde in dieser Form technisch eingesetzt, war jedoch gegenüber Erschütterungen sehr anfällig

3. Erprobte Batteriesysteme

3.1. „Spezialisten“ für jedes Einsatzgebiet

Anwendung	Spannungs- und Belastungsbereich	Besondere Anforderungen	Häufig verwendete Systeme
Armbanduhren, Taschenrechner	1,5-12 V / μ A	kleines Gehäuse	Zn Ag ₂ O Li MnO ₂
Auto (Starten)	12 V / A	kleiner Innenwiderstand, wiederaufladbar	Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂
Fahrzeugantrieb	24-96 V / A	möglichst geringes Gewicht (hohe Energiedichte), wiederaufladbar	Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂ Cd KOH NiOOH
Herzschrittmacher	3,7 V / mA	lange Lebensdauer, (Gas-)Dichtheit	Li SOCl ₂
Rasierapparate	2,4 V / mA	wiederaufladbar	Cd KOH NiOOH
Taschenlampen, andere Konsumgüter	1,2-12 V / mA	geringe Kosten	Zn NH ₄ Cl MnO ₂

Allgemeine Einteilung chemischer Spannungsquellen:

- *Primärelemente:* nicht wiederaufladbare Systeme
(unter bestimmten Bedingungen jedoch begrenzte Regeneration möglich)
- *Sekundärelemente:* wiederaufladbare Systeme
(Redoxreaktion kann durch Energiezufuhr größtenteils umgekehrt werden)

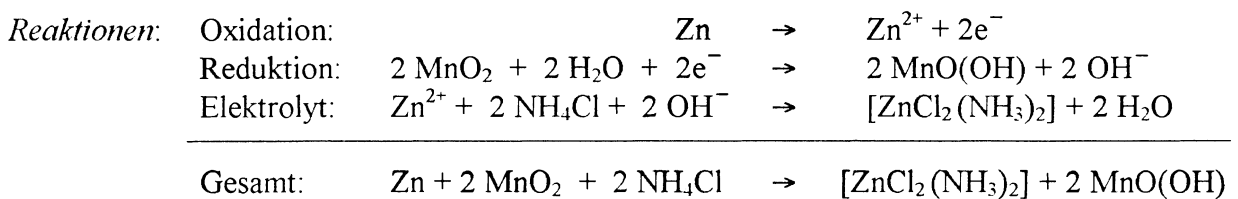
3.2. Das Lechlanché - Element

Das Lechlanché-Element (Zn | NH₄Cl | MnO₂) ist das wohl bekannteste Primärelement, welches nicht nur heute noch vielfach Verwendung findet, sondern seit 1865 auch das erste technisch nutzbar gemachte System ist. Die Energie-Dichte dieses Systems ist zwar die niedrigste im Vergleich zu aller derzeit verbreiteten Primärelemente, aber das sehr günstige Preis-Energie-Verhältnis sichert einen relativ großen Marktanteil. Alkalische Braunsteinzellen (Alkali-Mangan-Zellen), bei denen KOH als Elektrolyt eingesetzt wird, sind erst seit 1960 auf dem Markt. Für dieses System (sowie für Zn | Ag₂O-Zellen) könnte eine Regeneration durch ständiges Nachladen durch Solarzellen mit kleiner Leistung möglich sein. Hauptgebiet der aktuellen Forschung ist die Minderung der Gasentwicklung in den Zellen, welche Undichtheiten oder sogar Explosionen nach sich ziehen kann.

Versuch 4: Herstellung einer Lechlanché-Zelle (Trockenelement)

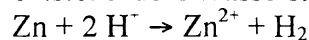
Chemikalien: 40 g MnO₂ + 7 g Aktivkohle + 40 mL NH₄Cl-Lsg. (w=20%)
30 g Mehl + 35 mL NH₄Cl-Lsg. (w=20%)
Zn-Mantel in 100 mL-Becherglas
Graphitelektrode

Geräte: 3 100 mL-Bechergläser
1 100 mL-Meßzylinder
Extraktionshülse aus Cellulose mit durchbohrtem Stopfen
2 Krokodilklemmen
2 Kabel
1 Spannungsmeßgerät
Birnchen mit geringer Leistungsaufnahme (1,2V / 150mA)



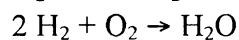
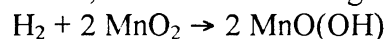
Anmerkungen: Spezielle Aufgabe des Elektrolyten neben Ladungsausgleich:

Oxidation von entstehendem Wasserstoff, der durch die Reaktion



gebildet wird. Eine H₂-Haut auf der Kathodenoberfläche hätte sowohl einen verminderten Stromfluß als auch die Ausbildung einer Gegenspannung zur Folge.

Die Oxidation im Elektrolyten erfolgt durch Braunstein direkt oder durch den Sauerstoff, mit dem die Kohle gesättigt ist:

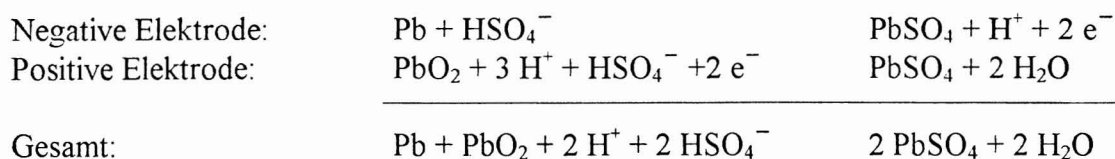


Die Überlastung der Zelle (Spannungszusammenbruch) ist möglich durch

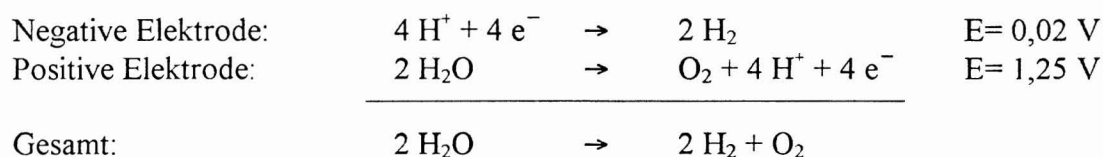
- Bildung einer NH₃-Haut auf der Kathode, falls die Diffusion der Zn²⁺-Ionen nicht schnell genug erfolgen kann, um den entstehenden Ammoniak komplex zu binden
- zu langsame Reaktionsgeschwindigkeit der stromliefernden Reaktionen

3.3. Der Blei-Akkumulator

Die Energiedichte dieses Systems ist noch geringer als die des Lechlanché-Elementes, was aber durch die Wiederaufladbarkeit überkompensiert wird. Beim Laden bzw. Entladen laufen folgende Hauptreaktionen ab:



Wie man leicht erkennen kann, ist die Säurekonzentration ein Maß für den Ladezustand der Zelle. Durch Energiezufuhr ist die Entladereaktion wieder umkehrbar, wobei es recht unterschiedliche Ladeverfahren gibt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren. Geht man von einer festen Ladespannung von 2,4 V aus, müßte spontan die Elektrolyse von Wasser einsetzen (siehe Einzelpotentiale der Halbreaktionen, berechnet für $\rho = 1,24 \text{ g / cm}^3$). Diese Nebenreaktion wird „Gasen“ des Akkumulators genannt:

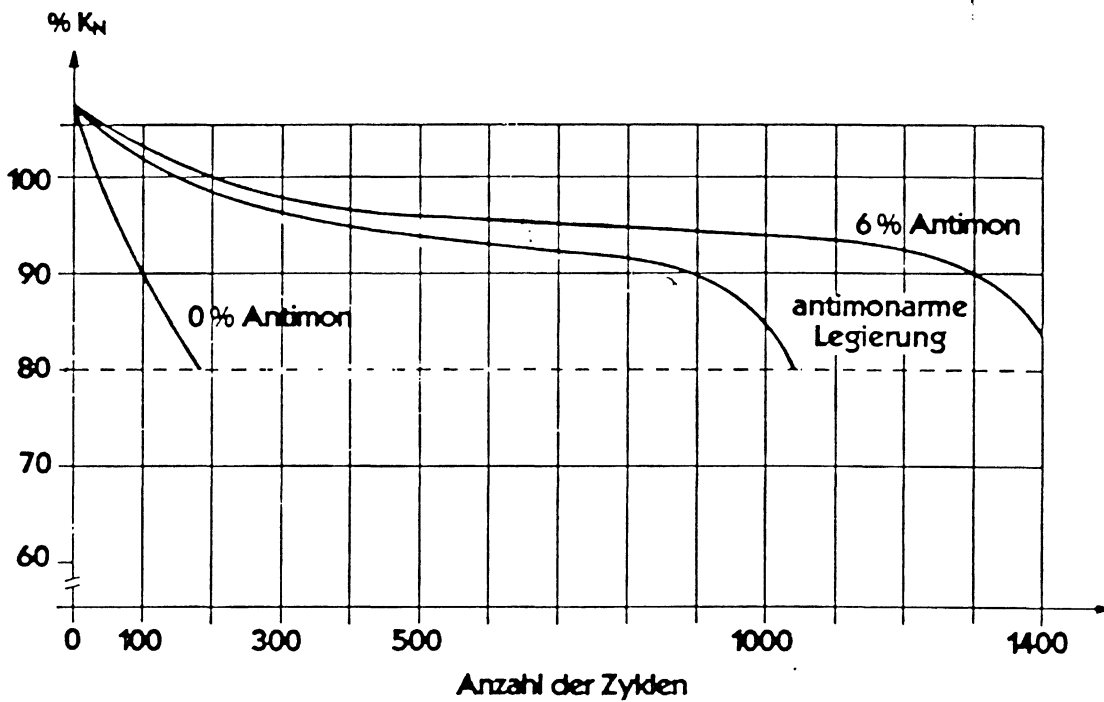
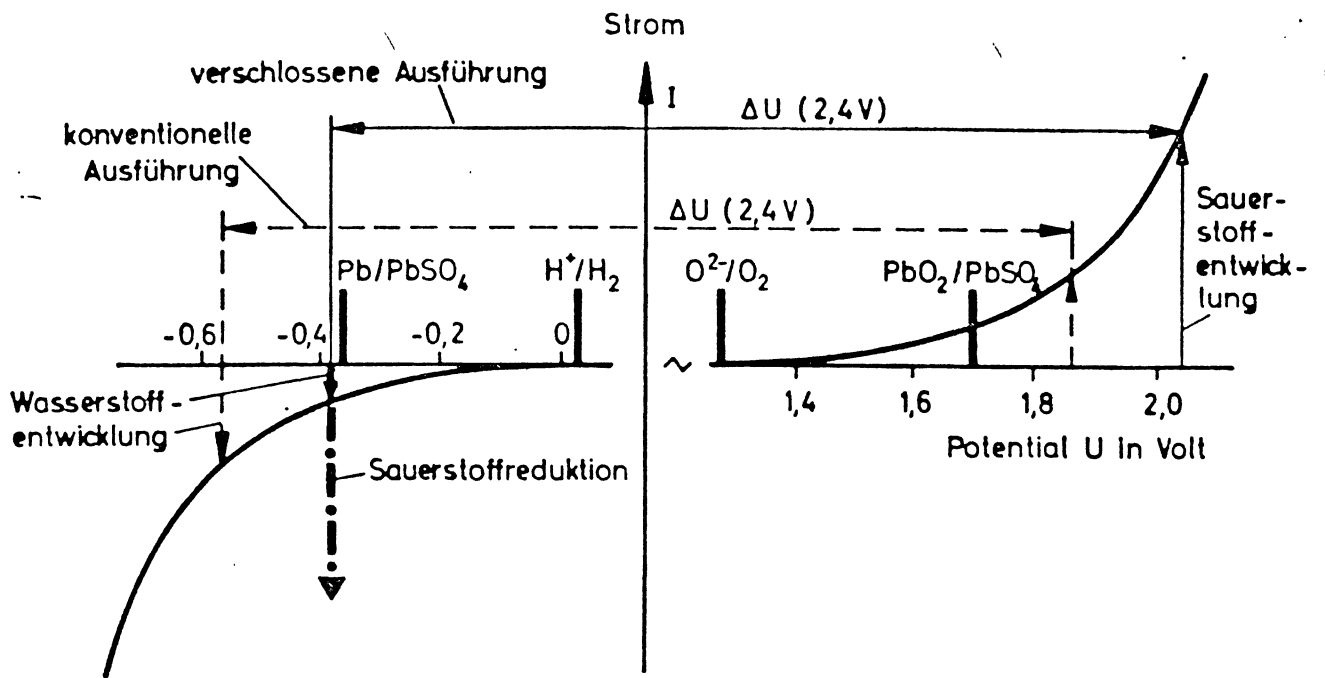


Die Einzelpotentiale beziehen sich jedoch auf die Normalwasserstoffelektrode, also auf die Reaktion an Platinelektroden. An Blei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserzersetzung jedoch stark vermindert, wodurch eine größere Gasentwicklung erst bei deutlich höheren Spannungen einsetzt. Man nennt dies „Überspannung“, und hat damit ein Maß geschaffen für die Geschwindigkeit bestimmter Reaktionen in Abhängigkeit von dem Elektrodenmaterial. Dies ist durch folgenden Versuch gut zu demonstrieren.

Versuch 5: Die Überspannung der Wasserzersetzung an Blei

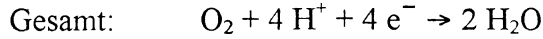
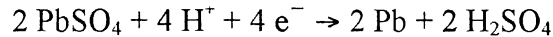
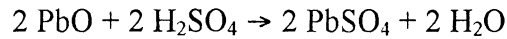
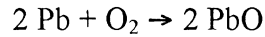
In die Küvette einer Projektionsapparatur für den Overhead-Projektor füllt man Schwefelsäure und legt an die Blei-Elektroden eine Spannung von ca. 2,4 V, so daß keine Gasbildung sichtbar ist. Hält man nun einen dünnen Platin-Draht an die negative Elektrode, setzt sofort eine deutlich sichtbare H_2 -Entwicklung an Platin ein.

In Blei-Akkumulatoren, in denen der Elektrolyt H_2SO_4 durch ein thixotropes Kieselsäuregel festgelegt ist, kann der beim Gasen entstehende Sauerstoff durch Poren und Risse schnell zur negativen Elektrode diffundieren, dort reduziert werden, und dadurch das Einzelpotential der negativen Elektrode zu positiveren Werten verschieben. Bei einer konstanten Ladespannung von ca. 2,4 V heißt das verstärkte Sauerstoff-Entwicklung, der jedoch in einen O_2 -Kreislauf eingebunden wird und dadurch nicht aus dem System entweicht. Der vermindert entstehende Wasserstoff kann z.B. durch das Batteriegehäuse entweichen, bei stärkerem Innendruckanstieg öffnet für kurze Zeit ein Sicherheitsventil, so daß eine Explosion verhindert wird.



Zyklusvergleich von Blei-Zellen mit unterschiedlichen Gitterlegierungen

Reaktionen an negativer Elektrode (statt H₂-Bildung):



oder direkte Reduktion gemäß dieser Gleichung.

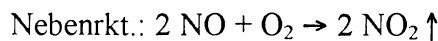
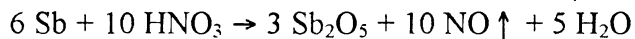
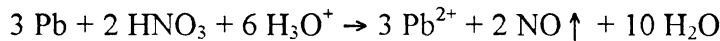
Die Gitter von Blei-Akkumulatoren sind aus einer Blei-Antimon-Legierung („Hartblei“) hergestellt. Grund hierfür ist neben der die Härtung des Bleis vor allem die Zyklenfestigkeit dieser Systeme. Negativ wirkt sich diese Legierung jedoch auf die Gasungsspannung und die Selbstentladungsrate aus. Man versucht daher möglichst antimonarme Legierungen zu verwenden, oder aber Blei-Zinn-Calcium-Legierungen einzusetzen, falls das möglich ist. Antimon läßt sich im Gitter eines Blei-Akkumulators einfach durch folgende Spezialreaktion nachweisen:

Versuch 6:

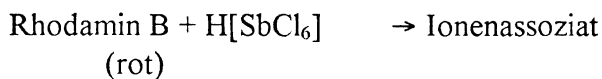
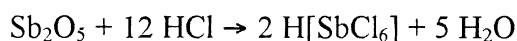
Nachweis von Antimon im Gitter eines Blei-Akkumulators

Reaktionen:

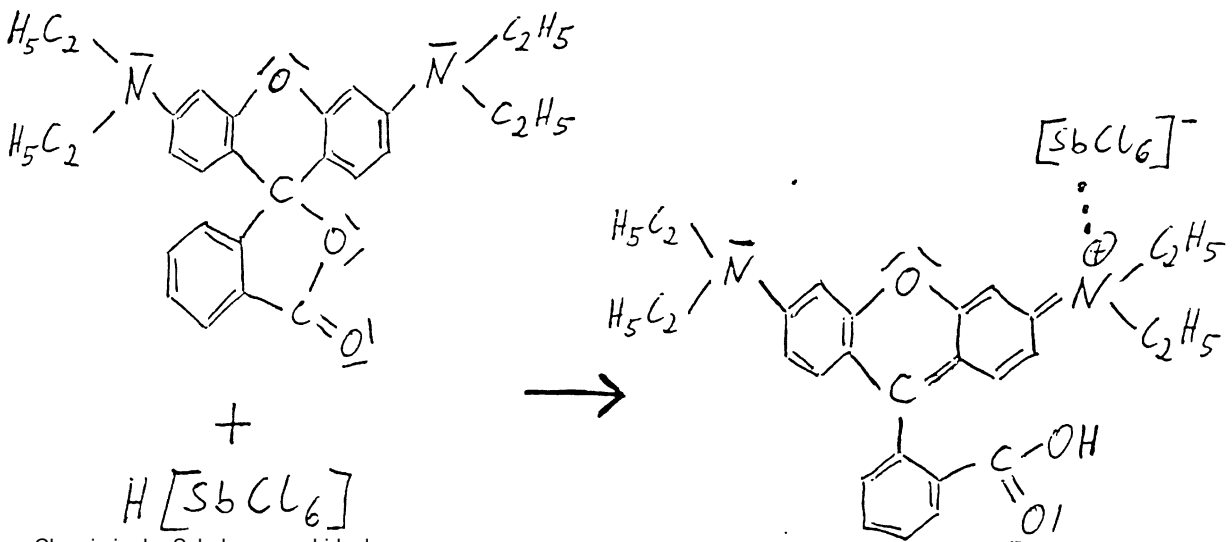
1. Oxidieren mit konz. HNO₃:



2. Versetzen mit salzsaurer Rhodamin B-Lsg.:



(violett)



4. Systeme für die Zukunft !?

4.1. Akkumulatoren mit Kunststoff-Elektroden

Der Vorteil eines Akkumulators, dessen eine Elektrode ein elektrisch leitfähiger Kunststoff ist, liegt klar auf der Hand: Die enorme Gewichtsersparnis führt zu hohen Energiedichten solcher Systeme. In Verbindung mit unedlen Metallen als negative Elektrode wie z.B. Lithium lassen sich Elemente mit akzeptablen Nennspannungen erreichen. Allerdings schließt dies die Verwendung von wäßrigen Elektrolyten aus, weshalb auf diesem Gebiet die Forschung in vollem Gange ist. Zur prinzipiellen Demonstration eines solchen Systems kann man einige Vereinfachungen machen:

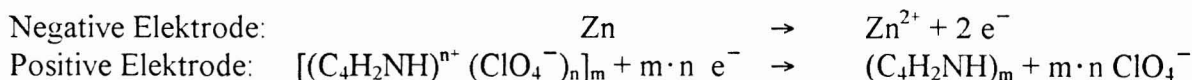
Versuch 7:

Zink-Polypyrrol-Akkumulator

<i>Chemikalien:</i>	300 mL MeOH 5 g NaClO ₄ 3 mL Pyrrol (C ₄ H ₅ N) 2 Zn-Bleche 2 Edelstahl-Bleche Graphitelektrode Phenolphthalein
<i>Geräte:</i>	3 250 mL-Bechergläser Magnetrührer mit Rührfisch 4 Krokodilklemmen 5 Kabel 1 Spannungsmeßgerät 1 Spannungsquelle (U = 6V) Fön Rasierklinge

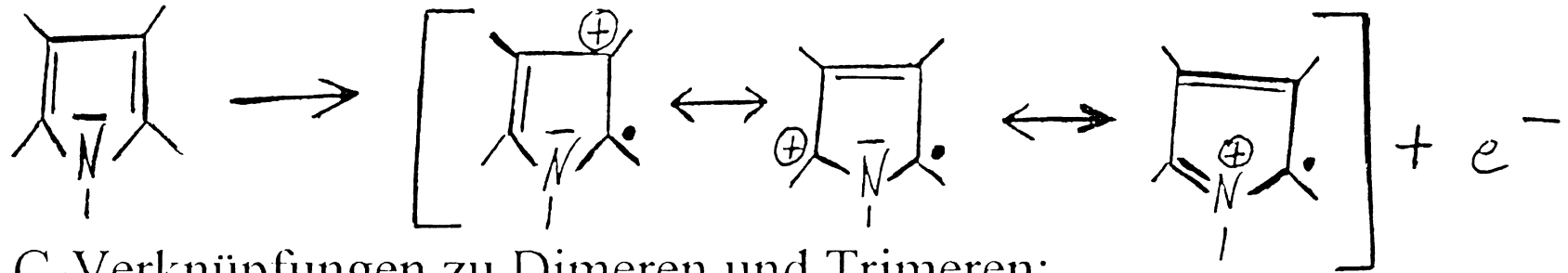
Reaktionen: Die Polymerisation wird (wahrscheinlich) eingeleitet durch direkte anodische Oxidation des Pyrrols zu einem Radikal-Kation. Aufgrund der mesomeren Grenzstrukturen sollte das Radikal in der 2-Stellung am stabilsten sein, weshalb die folgende C-C-Verknüpfung (neutrales Pyrrolmolekül wird von Radikal angegriffen) auch in 2-Stellung erfolgen sollte. Die so gebildeten Dimere und Trimere werden bei niedrigeren Potentialen als Pyrrol zu Radikal-Kationen oxidiert. Dadurch erfolgt ein rascher Aufbau der Polymerketten. Nebenreaktion ist die Abspaltung positiver Ladung durch Reaktion mit den kathodisch gebildeten Methanolat-Anionen. Eine Polymerkette baut sich somit aus neutralen und positiven Pyrrolmolekülen im Verhältnis 3:1 auf. Die geladenen Polypyrrolketten bilden dann Schichten, in deren Zwischenräumen Perchlorat-Anionen zum Ladungsausgleich eingelagert sind.

Entladereaktionen eines wiederaufladbaren Zn-Polypyrrol-Akkus:

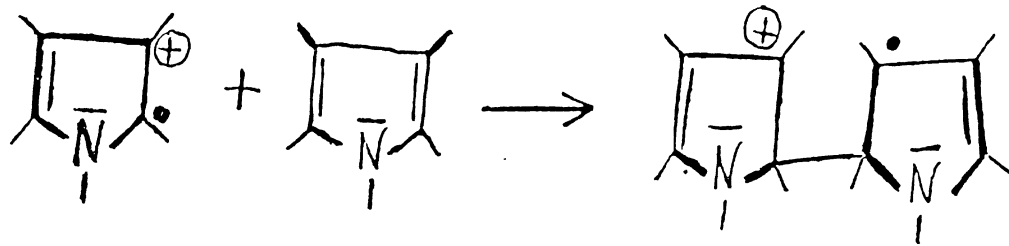


Zur Polymerisation:

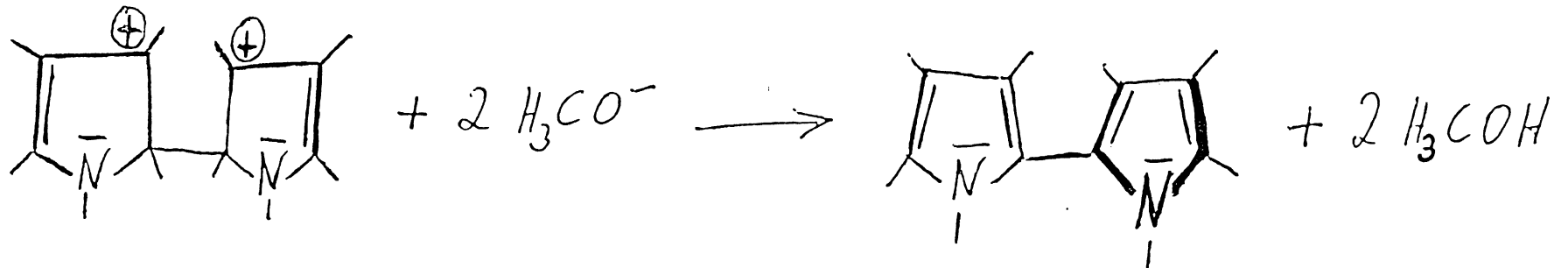
Anodische Oxidation des Pyrrols zum Radikal-Kation:



C-C-Verknüpfungen zu Dimeren und Trimeren:



Abspaltung positiver Ladung:



5. Literatur

- Berndt: Primärzellen und Akkumulatoren, in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Ergänzungsband, München 1970
- Dickerson: Prinzipien der Chemie, Berlin 1988
- Hehring: Physik für Ingenieure, Düsseldorf 1989
- Holleman: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin 1985
- Kiehne: Batterien / Gerätebatterien, Ehningen 1988
- Latzel: Themenheft: Batterien, in: Praxis der Naturwissenschaften (Chemie), Heft 3, Jg. 38 (1989)
- Rickert: Batteriesysteme für elektrisch angetriebene Straßenfahrzeuge, in: Elektrizitätswirtschaft, Heft 10, Jg. 91 (1992)
- Walcher: Praktikum der Physik, Stuttgart 1989