

Folie 10: Elektrische Energiespeicher

Ungeachtet langjähriger, fast hektischer Forschungsarbeit an geeigneten Energiespeichersystemen ist auch heute noch der Bleiakkumulator der am weitesten verbreitete Energieträger in Fahrzeugen. Früher verloren die Bleiakkus Wasser durch Verdunstung und das Entweichen von Wasserstoff und Sauerstoff („Gasen“). Heute verwendet man verschlossene (wartungsfreie) Bleiakkus, deren Zellen zugeschweißt sind und die lediglich ein Überdruckventil besitzen. Das Gasen verhindert man, indem die Bleigitter mit Antimon versetzt werden, das die Überspannung von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden erhöht.

Bleiakkumulator

Die *Abbildung oben* zeigt den Aufbau eines Bleiakkus. Das positive Gitter ganz links wird durch Umhüllung mit der so genannten aktiven Masse, die überwiegend aus Bleidioxid besteht, zur positiven Platte. Diese wird dann wie in einem Briefumschlag von dem Mikroglassvlies-Separator, also einer Trennschicht umhüllt, die die Berührung mit der negativen Platte und damit einen Kurzschluss verhindert.

Die negative Platte entsteht entsprechend, sie besteht überwiegend aus Blei, benötigt aber keine Trennschicht mehr, da die positive Platte bereits eingehüllt ist. Mehrere dieser positiven und negativen Platten werden nun zu Plattensätzen zusammenschaltet (Oberflächenvergrößerung) und zu einem Plattenblock ineinander geschoben.

Ein solcher Plattenblock liefert eine Spannung von etwa 2 Volt. Für eine 12-Volt-Starterbatterie werden also sechs dieser Blocks zusammenschaltet.

Die hier dargestellten Glasfaserseparatoren gehören zu hochwertigen Starterbatterien. Sie enthalten ein Kapillarnetz, das den Elektrolyten, die Schwefelsäure,

aufsaugt, so dass diese nicht mehr beweglich ist, also nicht auslaufen kann.

Abbildungen Mitte links und rechts: Entsprechend den Beobachtungen bei *Versuch 1 (Kopiervorlage 23)* zeigen die Abbildungen, dass die Bleibleche sich im geladenen Zustand des Akkus chemisch unterscheiden, im entladenen Zustand aber gleich sind. Die Darstellungen zeigen darüber hinaus, dass sich auch die Säurekonzentration bei diesen Vorgängen verändert.

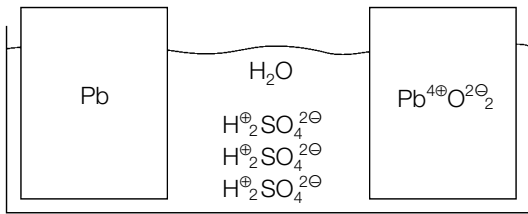
Versuch 1 zeigt, dass man einen Bleiaku immer wieder aufladen kann (Akkumulator = Sammler, Energiesammler oder -speicher). Dies unterscheidet ihn von einer Batterie. Schüler kennen aus dem Hausgebrauch Batterien, die nach Entleerung entsorgt werden müssen sowie die wieder aufladbaren Akkus. Nicht aufladbare Energiespeicher werden auch als *Primärelement*, aufladbare als *Sekundärelement* bezeichnet.

Die chemischen Abläufe beim Entlade- und Ladevorgang sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Vom metallischem Blei am Minuspol fließen Elektronen zum Bleidioxid des Pluspols, was als Stromfluss genutzt, bzw. gemessen werden kann. Beim Laden wird an der als Kathode geschalteten Seite das Pb^{2+} -Ion zu metallischem Blei reduziert, während es an der Anode zum Pb^{4+} -Ion oxidiert wird. Man kann an diesen Vorgängen den erweiterten *Reduktionsbegriff* als *Elektronenaufnahme* und den *Oxidationsbegriff* als *Elektronenabgabe* wiederholen oder einführen.

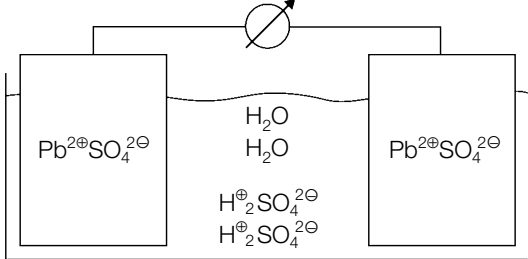
Wie erfolgt nun der Ladevorgang im Auto? Der Bleiakkumulator dient im Auto im Wesentlichen als Starterbatterie. Dieser Vorgang benötigt besonders bei kalten Temperaturen viel Energie. Bei laufendem Motor wandelt die Lichtmaschine – ein Dynamo, der vom Keilriemen angetrieben wird – mechanische Energie in elektrische Energie um, mit der der Akku während der Fahrt geladen wird.

Wie die folgende Darstellung zeigt, ändert sich die Schwefelsäurekonzentration des Bleiakkus mit dem Ladezustand. Im geladenen Zustand beträgt die Säurekonzentration 37 % und sinkt während des Entladevorgangs stetig ab. Proportional zur Säurekonzentration ändert sich auch die Säuredichte. Sie beträgt im geladenen Zustand des Akkus etwa $1,28 \text{ g/cm}^3$, bei entladem Akku ca. $1,10 \text{ g/cm}^3$. Der Ladezustand eines Bleiakkumulators mit flüssiger, nicht aufgesogener Säure lässt sich also mit Hilfe eines Dichtemessers oder Aräometers ermitteln, der in den Werkstätten als „Säureheber“ bekannt ist. Dies kann man im Unterricht leicht vorführen.

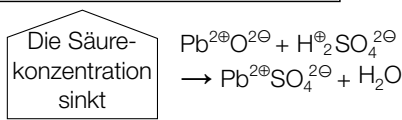
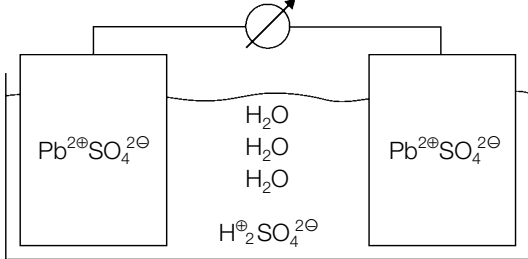
**Der Bleiakкумулятор
geladener Zustand**



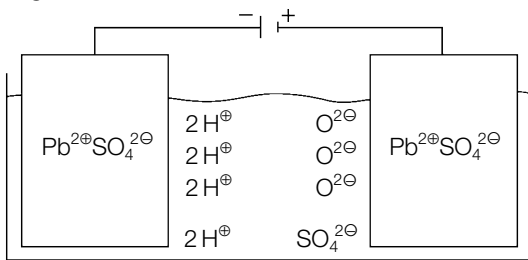
Vorgänge beim Entladen



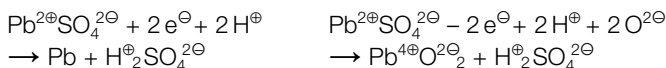
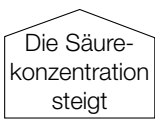
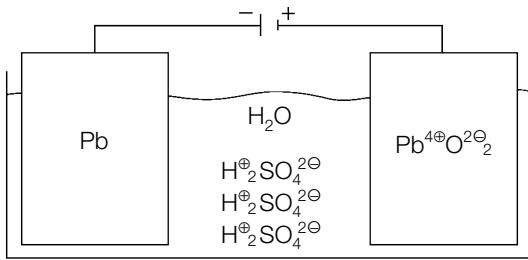
entladener Zustand



Vorgänge beim Laden



geladener Zustand



Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulator

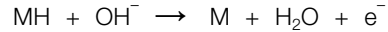
Die Abbildung unten links zeigt den schematischen Aufbau eines **Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulators**. Wie im Bleiakku sind mehrere Metallhydridplatten pro Einheit zur negativen Elektrode zusammengeschlossen, zwischen die – durch Separatoren getrennt – Platten aus Nickeloxidhydrat als positive Elektrode geschoben sind. Mehrere dieser Einheiten sind wiederum miteinander verbunden, um die erforderliche Spannung zu liefern. Auch dieser Akku hat ein Sicherheitsventil, das einen Überdruck durch Gasbildung im Gehäuse verhindert.

Der Nickel-Metallhydrid-Akkumulator wird in absehbarer Zeit den Nickel-Cadmium-Akkumulator ablösen um auf das giftige Schwermetall Cadmium verzichten zu können. Bei Kleingerätebatterien hat er bereits einen Marktanteil von über 30 %. Beide Energiespeicher sind alkalische Systeme mit Kalilauge als Elektrolyt. Im Gegensatz zum Bleiakku nimmt der Elektrolyt nicht an der elektrochemischen Reaktion teil und verändert daher nicht seine Konzentration.

Ein Metallhydrid ist eine Metallegierung, an deren Oberfläche Wasserstoffmoleküle absorbiert und in Wasserstoffatome gespalten werden, diese Atome wandern aufgrund ihres geringen Atomdurchmessers in das Metallgitter und bilden mit ihm eine Art Legierung. Das Metall verändert dadurch seine Eigenschaften, es wird spröde (Wasserstoffversprödung).

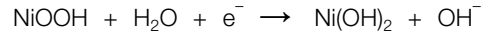
Ein solches Metallhydrid (MH) bildet jeweils den Minuspol einer NiMH (Nickel-Metall-Hydridzelle). Den Pluspol bildet Nickeloxidhydrat (NiOOH).

**Entladung
Minuspol**



Der Wasserstoff aus dem Metallhydrid wird oxidiert (gibt ein Elektron ab), das Proton verbindet sich mit einem Hydroxidion aus der Lauge zu Wasser.

Pluspol



Dreiwertiges Nickeloxidhydrat [Ni(III)O(OH)] wird zu Nickelhydroxid [Ni(II)(OH)₂] reduziert. Hierbei entstehen wieder Hydroxidionen, so dass die Konzentration der Lauge unverändert bleibt.

Die negative Elektrode ist stets überdimensioniert, damit bei Tiefentladung nur die positive Elektrode ganz entladen, die Metallhydrid-Elektrode dagegen nur teilentladen wird. So kann es nicht zur Oxidation des Metalls anstelle des Wasserstoffs kommen.

Bei der Aufladung werden die Reaktionen umgekehrt.

Es gibt bereits einen PKW, bei dem ein Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulator einen Elektromotor antreibt, den Prius von Toyota. Er besteht aus 228 in Reihe geschalteten Zellen mit einer Kapazität von je 6,5 Ah. Die Zellen stellen eine Spannung von $228 \times 1,2 \text{ V} = 273,6 \text{ Volt}$ bereit. Die Entladung ist auf 40 % der Gesamt-Energie von $273,6 \text{ V} \times 6,5 \text{ Ah} = 1750 \text{ Wh}$ begrenzt. Einschließlich Ladeelektronik weist die Batterie eine Masse von 53,3 kg auf.

Im alltäglichen Gebrauch werden NiMH-Speicher als Knopfzellen und Rundbatterien verwendet, bei denen der Elektrolyt eingedickt ist. Außerdem liefern sie auch

in Hörgeräten, Taschenlampen, Rasierapparaten, Blitzgeräten, schnurlosen Telefonen, Camcordern etc. Energie.

Lithium-Ionen-Akkumulator

Die **Abbildung unten rechts** zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators:

Rechts: die positive Elektrode aus Aluminium (grau) mit dem Metalloxid (hellblau)

Links: die negative Elektrode aus Kupfer (gelb) mit dem Lithiumgraphit (rosa)

Mitte: der für Lithiumionen durchlässige Keramik-Separator (blau), eingebettet in den Elektrolyten

Beim Entladen fließen die Elektronen vom Lithiumgraphit zum Metalloxid, die Lithiumionen wandern durch den Elektrolyten in dieselbe Richtung.

Beim Laden fließen die Elektronen vom Metalloxid zum Lithiumgraphit, die Lithiumionen wandern ebenfalls in diese Richtung.

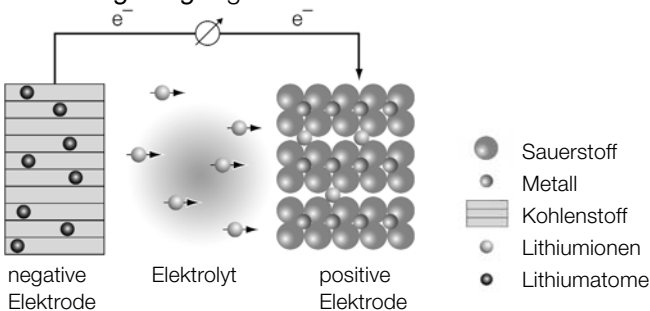
Lithium-Ionen-Akkumulatoren spielen heute im Elektronikbereich für Geräte mit hohem Energiebedarf eine wichtige Rolle, da sie eine hohe Energiedichte aufweisen. Wir kennen sie aus Laptops, Camcordern, Digitalkameras und Mobiltelefonen.

Die negative Elektrode besteht aus einer Lithium-Kohlenstoff-Verbindung. Das Lithium ist in den Kohlenstoffverbindungs- oder eher legierungsähnlich eingelagert, man spricht von einer Intercalationselektrode (Intercalation = Einlagerung).

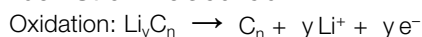
Die positive Elektrode besteht aus Metalloxiden, oft aus Mischoxiden (z. B. „Drittmaterial“: ein Drittel Cobalt, ein Drittel Nickel und ein Drittel Mangan). Auch in diese Elektrode werden die Lithiumionen eingelagert, man erhält also keine stöchiometrischen Verbindungen.

Bei der Entladung fließen die Elektronen von der Kohlenstoffelektrode zur Metalloxydelektrode. Gleichzeitig wandern die Lithiumionen durch den Elektrolyten vom Kohlenstoff zum Metalloxid.

Entladungsvorgang



An der negativen Elektrode werden Lithiumatome zu Li^+ -Ionen oxidiert, sie geben dabei jeweils ihr Außen-elektron in den Stromkreislauf ab.



An der positiven Elektrode wird das Mn^{4+} durch Elektronenaufnahme zum Mn^{3+} reduziert und nimmt wieder Lithiumionen aus der Elektrolytlösung auf.



Beim Lithium-Ionen-Akkumulator wandern einerseits – wie beschrieben – Elektronen in den Stromkreislauf und andererseits Lithiumionen innerhalb des Elektrolyten. Beim Entladen wandern die Lithiumionen von der Graphitelektrode zur Manganoxidentrode, beim Laden in der Gegenrichtung. Diese Hin- und

Herbewegung der Lithiumionen zwischen den Elektroden bezeichnet man auch als „Ionen-Swing“.

Die Menge dieser Lithiumionen wird in der Formel mit y angegeben. Deshalb besteht im oben dargestellten geladenen Zustand die Graphitelektrode aus diesen y Lithiumatomen (beim Laden haben die Ionen Elektronen aufgenommen und sind zu Atomen reduziert worden), die in einer beliebigen Zahl n an Kohlenstoffatomen verteilt sind ($Li_y C_n$).

Da diese y Lithiumionen beim Ladevorgang aus der Manganoxidentrode ausgewandert sind, enthält diese nicht mehr die ursprüngliche Menge von x Lithiumionen sondern nur noch $x - y$ ($Li_{x-y} (MnO_2)_x$).

Da Lithium bekanntlich heftig mit Wasser reagiert, müssen Lithium-Ionen-Akkumulatoren völlig wasserfrei sein. Die Elektrolyten sind deshalb organische Lösemittel für Lithiumsalze, z. B. Alkohol-Carbonate mit Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) oder Lithiumimid ($LiN(SO_2CF_3)_2$).

Dass das Lithiumhexafluorophosphat mit Wasser Flusssäure (HF) bildet, ist ein weiterer Grund dafür, dass Lithium-Ionen-Akkus niemals in Wasser getaucht werden dürfen. Sie werden zwar bei der Herstellung hermetisch verschlossen, reagieren aber bereits bei kleinsten Defekten in der Kapsel heftig, besonders im geladenen Zustand, weil dann sehr viel metallisches Lithium in der Graphitelektrode verteilt ist.

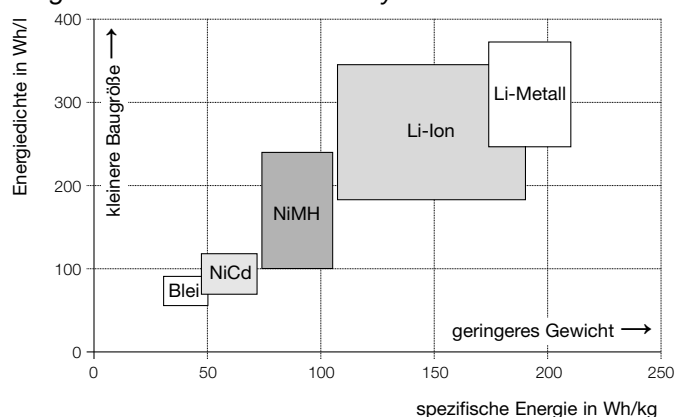
Lithium-Ionen-Akkumulatoren dürfen niemals überladen werden, dies erfordert ein besonderes Ladesystem. Bei einem namhaften Elektronikhersteller gab es vor einigen Jahren eine spektakuläre Rückrufaktion der Lithium-Ionen-Akkus, da einige Akkus explodiert sind. Durch Überhitzung waren die Polymer-Separatoren zerstört worden, so dass es zu einem Kurzschluss zwischen den Elektroden kam.

Die neueste Entwicklung sind temperaturbeständige keramische Separatoren, die den damals aufgetretenen Kurzschluss unmöglich machen.

Für den Vergleich verschiedener Akkumulatoren sind bestimmte physikalische Parameter von Bedeutung:

- **Ruhespannung**, das ist die Spannung zwischen den beiden Polen, wenn kein Strom fließt; sie wird durch die verwendeten Elektrodenmaterialien bestimmt
- **Gewichts- bzw. volumenbezogene Speicherkapazität** (theoretisch entnehmbare Ladungsmenge in Ah/kg bzw. Ah/l)
- **spezifische Energie** bzw. **Energiedichte** (masse- bzw. volumenbezogene nutzbare elektrische Energie einer Batterie in Wh/kg bzw. Wh/l)

Vergleich verschiedener Akkusysteme



Diese obige Darstellung sowie die unten stehende Tabelle verdeutlichen die Vorteile der neuen Akkusysteme aus Metallhydrid oder Lithium in Bezug auf die Verringerung von Gewicht und Volumen bei gleicher Leistung. Der Li-Ionen-Akku liefert darüber hinaus eine deutlich höhere Spannung.

Vergleich von Kenndaten der drei Akkumulatoren:

Batteriesystem		Pb/PbO ₂	NiMH	Li-Ion
Energiedichte massebezogen	Wh/kg	35	66	149
Energiedichte volumenbezogen	Wh/l	100	137	313
Leistungsdichte massebezogen	W/kg	100	150	664
Leistungsdichte volumenbezogen	W/l	230	310	1392
Zellenspannung	V	2,0	1,2	3,6

Außerdem werden bei der Beschreibung der Vorgänge in den Akkumulatoren die Begriffe Kathode und Anode konsequent vermieden. Der Minuspol oder die negative Elektrode wird beim Ladevorgang durch Verbindung mit der Kathode der Spannungsquelle selbst zur Kathode. In und an ihr laufen Reduktionsvorgänge also Elektronenaufnahmen ab. Beim Entladevorgang stellt sie den Minuspol der Batterie dar, weil sie Elektronen abgibt, in der Elektrode selbst laufen aber Oxidationsvorgänge ab. Um diese Verwirrung zu vermeiden, wurden nur die Begriffe Minuspol oder negative Elektrode oder Pluspol, bzw. positive Elektrode verwendet.

Literatur

- Wikipedia Nickel-Cadmium-Akkumulator/Lithium-Ionen-Batterie
- Varta Internetseite
- Internetseite Fa. PSS GmbH & Co. KG (www.pss-battery.de)
- CHEMKON 2005, 12, Nr. 1 „Lithium-Batterien“
- GDCh Internetseite Lithiumbatterien

Lösungen zu den Kopiervorlagen

Kopiervorlage 21: Blei- und Nickel-Metallhydrid-Akkumulator

1. a) Das positive Gitter links wird durch Umhüllung mit der so genannten aktiven Masse zur positiven Platte aus überwiegend Bleioxid. Diese wird dann wie in einem Briefumschlag von dem Mikroglasvlies-Separator, also einer Trennschicht, umhüllt, die die Berührung mit der negativen Platte und damit einen Kurzschluss verhindert. Die negative Platte entsteht entsprechend, sie besteht überwiegend aus Bleidioxid, benötigt aber keine Trennschicht mehr, da ja die positive Platte bereits eingehüllt ist. Mehrere dieser positiven und negativen Platten werden nun zu Plattensätzen zusammengeschaltet (Oberflächenvergrößerung!) und zu einem Plattenblock ineinander geschoben.
 - b) Ein solcher Plattenblock liefert eine Spannung von ca. 2 V. Für eine 12-V-Starterbatterie werden also sechs dieser Blocks zusammengeschaltet.
2. Batterien werden nach der Entleerung entsorgt, Akkumulatoren können wieder aufgeladen werden.

3. Entladener Zustand → Platten gleich, Säurekonzentration niedrig; geladener Zustand → Platten ungleich, Säurekonzentration hoch
4. a) Nickel-Metallhydrid-Akkumulator
b) Metalllegierung, die Wasserstoff speichert
c) $MH + OH^- \rightarrow M + H_2O + e^-$
d) Toyota Prius
5. Hohes Gewicht des Bleiakkus. Blei ist ein giftiges Schwermetall. Für elektrisch betriebene Autos werden hohe Leistungen benötigt, bei möglichst geringem Gewicht und Volumen.

Kopiervorlage 22: Lithium-Ionen-Akkumulator

1. a) *Negative Elektrode:* Poröses Graphit, in das Lithium eingelagert werden kann.
Positive Elektrode: Metalloxid, in das Lithiumionen eingelagert werden können.
 - b) Beim Entladen wandern Lithiumionen vom Graphit zum Metalloxid, beim Laden in der umgekehrten Richtung. Die Lithiumionen schwingen also zwischen den Elektroden hin und her.
 - c) Der Elektrolyt muss völlig wasserfrei sein, da dieses heftig mit Lithium reagiert. Man braucht also ein organisches Lösemittel für Lithiumsalze (also ein stark polares Lösemittel, das Ionenverbindungen lösen kann).
 - d) Da Lithium, aber auch eine der wichtigsten Elektrolytflüssigkeiten heftig mit Wasser reagieren, darf niemals Wasser in diese Zellen eindringen.
2. Besonders in Laptops, aber auch Mobiltelefonen und Akkuschaubern oder anderen Elektrowerkzeugen. Diese Akkus liefern auf kleinem Raum über einen ziemlich langen Zeitraum eine vergleichsweise hohe Spannung.
3. *Elektroden:* Unterschiedliche Materialien, zwischen denen eine Spannung aufgebaut wird. Die negative Elektrode hat ein höheres Potenzial als die positive.
Separatoren: Trennen die Elektroden, damit es nicht zum Kurzschluss kommt.
Elektrolyt: Flüssiges oder zumindest feuchtes Medium, in dem Ionen wandern können.
Sicherheitsventil: Verhindert Überdruck im Batteriegehäuse, falls es zum Gasen kommt.
Deckel und Pluspol: Der Deckel bildet den positiven Batteriepol, er ist mit den positiven Elektroden leitend verbunden.
Gehäuse und Minuspol: Ist mit den Schichten der negativen Elektrode leitend verbunden, bildet also den negativen Batteriepol.
Isolierung: Trennt die Batteriepole voneinander.
Dichtung: Verhindert das Auslaufen des Elektrolyten.

Kopiervorlage 23: Versuch zum Bleiakkumulator

Die Bleibleche reagieren mit der Schwefelsäure und überziehen sich mit Bleisulfat. Zwischen den chemisch gleichen Platten fließt kein Strom. Beim Ladevorgang werden die Platten an Anode und Kathode verändert. Die Anode wird braun, die Kathode wird wieder zum metallischen Blei. Zwischen den unterschiedlichen Platten fließt Strom. Der Stromfluss lässt mit der Zeit nach, der Akku wird entladen. Die Platten sehen wieder gleich aus. Das System lässt sich erneut laden und entladen. (Schema siehe Seite 32.)