

Messungen zum Laden und Entladen eines Modell-Bleiakkumulators

Von Peter Keusch, Jörg Baran und Jürgen P. Pohl

Die Messung des zeitlichen Ablaufs chemischer oder physikalischer Vorgänge mit Hilfe von Messdaten-Erfassungssystemen ist heute „Stand der Technik“ in der Industrie- und Hochschulforschung. Inzwischen stehen solche Systeme auch für den Einsatz an Schulen zur Verfügung. Elektrochemische Vorgänge eignen sich besonders gut für die genannte Datenerfassung, da bei ihnen die zeitlich variablen Größen Strom und Spannung auftreten, wobei die Stromstärke mit Hilfe eines Widerstands ebenfalls als Spannung messbar ist.

Einer der Autoren (P.K.) beschreibt in einem Beitrag im Internet [1] Lade- und Entladeexperimente an einem „Modell-Bleiakkumulator“, wobei die Messwert-Erfassung und -Auswertung mit Hilfe des Analog-Digital-Wandlers „CASSY-E-Leybold Didactic“ und des Programms „Messen und Auswerten“ erfolgen.

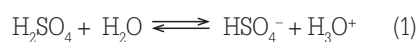
Wegen des erstaunlich einfachen Grundaufbaus der elektrochemischen Zelle einerseits – nämlich zwei Bleiplatten in einer wässrigen Schwefelsäurelösung – und der Vielzahl an Informationen auf der anderen Seite, die sich aus Durchführung und Auswertung des Experiments ergeben können, erschien es den Autoren sinnvoll, den o.g. Beitrag [1] zu ergänzen und zwar durch eine ausführliche Darstellung der elektrochemischen Grundlagen, sowie der Durchführung und Ergebnisse der Auswertungen. Dabei wird auf die eigentliche experimentelle Durchführung nicht mehr im Detail eingegangen.

Theoretische Grundlagen

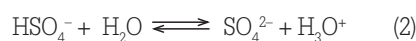
Die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Elektrolytlösung

Bei den im Folgenden beschriebenen Messungen wird wässrige Schwefelsäure-Lösung der Zusammensetzung 20 Massenprozent H_2SO_4 + 80 Massenpro-

zent H_2O (entsprechend 2,32 mol $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$ bei 298 K) verwendet. In Schwefelsäure-Lösungen liegen zwei Dissoziationsgleichgewichte vor:



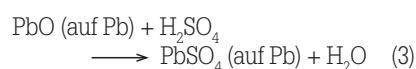
und



Die Gleichgewichtskonstanten (Dissoziationskonstanten) für die Reaktionen 1 und 2 haben bei 298 K die Werte $K(1) \approx 10^3$ und $K(2) \approx 10^{-2}$ [2]. Bei Konzentrationen im Bereich von 1 mol/L und darüber liegt H_2SO_4 im Wesentlichen in Form von HSO_4^- -Ionen vor (bei 3 mol/L etwa 90%). Erst bei Konzentrationen von etwa 0,01 mol/L ($\text{pH} \approx 2$) erfolgt der Wechsel von HSO_4^- als Hauptspezies zu SO_4^{2-} . Der Anteil der Spezies H_2SO_4 liegt bei den o.g. 3 mol/L deutlich unter 10 % und nimmt mit abnehmender Konzentration weiter ab. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, die Teilreaktionen mit Beteiligung von Sulfatspezies unter Verwendung der Ionensorte HSO_4^- zu formulieren, da Teilreaktionen einen gewissen Einblick in die Mechanismen der ablaufenden Vorgänge geben sollen. Demgegenüber sollen die Gesamtreaktionen unter Verwendung von H_2SO_4 formuliert werden

Die Vorbehandlung der Bleiplatten

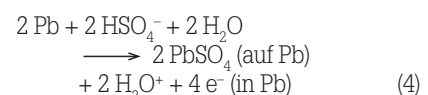
Beim Eintauchen der Bleiplatten in die Schwefelsäure-Lösung überziehen sich diese mit einer dünnen Schicht Bleisulfat. Diese primäre Bleisulfatschicht entsteht durch die Reaktion der Säure mit der Schicht von Blei(II)-Verbindungen (z. B. Oxid), mit der sich eine an Luft gelagerte Bleiplatte im Laufe der Zeit bedeckt:



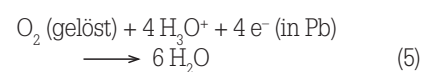
Eine weitere Möglichkeit der (stromlosen) Bleisulfatbildung auf Blei besteht

darin, dass durch den in der Lösung gelösten Sauerstoff eine Korrosion des Bleis erfolgt. Dabei handelt es sich prinzipiell um eine elektrochemische Reaktion, wobei die durch den anodischen Teilvorgang „gebildeten“ Elektronen durch den kathodischen Teilvorgang „verbraucht“ werden:

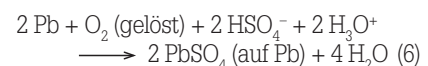
anodische Teilreaktion:



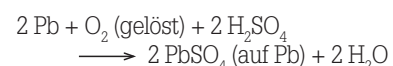
kathodische Teilreaktion:



stromlose Gesamtreaktion:



bzw.



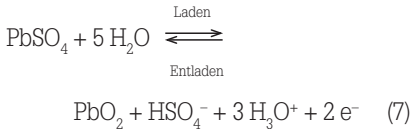
Laden und Entladen des (Modell-) Bleiakkumulators:

Nach Ausbildung der Bleisulfatbedeckungen auf den Bleiplatten liegt eine symmetrische elektrochemische Zelle vor, bei der zunächst nicht zwischen positiver und negativer Elektrode unterschieden werden kann. Wir wollen jedoch schon in diesem Zustand diejenige Bleiplatte als positive Elektrode bezeichnen, an der beim ersten Ladevorgang die anodische Reaktion $\text{PbSO}_4 \longrightarrow \text{PbO}_2$ abläuft. Als negative Elektrode bezeichnen wir die Platte, an der beim ersten Ladevorgang die kathodische Reaktion $\text{PbSO}_4 \longrightarrow \text{Pb}$ erfolgt.

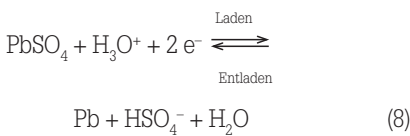
Als Ergebnis des ersten Ladevorgangs („Formation“) erhalten wir eine elektrochemische Anordnung, die grundsätzlich einer Zelle eines geladenen Bleiakkumulators entspricht und die wir deshalb als

Modell-Bleiakkumulator bezeichnen wollen. Beim Laden und Entladen dieser Zelle laufen – vergleichbar einem käuflichen Bleiakkumulator – im Wesentlichen die folgenden Vorgänge an den Elektroden ab:

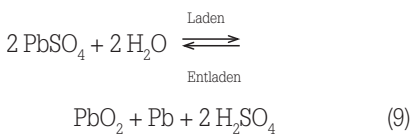
Teilreaktion an der positiven Elektrode:



Teilreaktion an der negativen Elektrode:

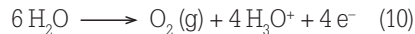


Addition der Gleichungen 7 und 8 unter Berücksichtigung von Gleichung 1 ergibt die Gesamtreaktion des Bleiakkumulators:

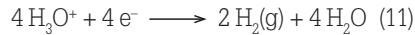


Weitere mögliche Reaktionen, die insbesondere gegen Ende des Ladens (mit ansteigender Zellspannung) zusätzlich zu den Reaktionen 7 bzw. 8 ablaufen können, sind die anodische Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode und die kathodische Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode, d. h. insgesamt eine elektrolytische Wasserzersetzung („Gasen“ des Bleiakkumulators beim Laden):

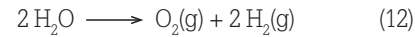
Anodische Nebenreaktion an der positiven Elektrode:



Kathodische Nebenreaktion an der negativen Elektrode:



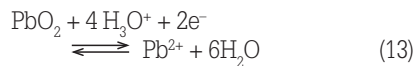
Gesamt-Nebenreaktion beim Laden des Bleiakkumulators:



Die Elektrodenpotenziale und die EMK des Modell-Bleiakkumulators:

Die potenzialbestimmenden Vorgänge an den Elektroden des Bleiakkumulators entsprechen weitgehend den Reaktionen 7 und 8; sie werden allerdings häufig unter Verwendung der Spezies Pb^{2+} formuliert:

positive Elektrode:



negative Elektrode:



Die den Gleichgewichten 13 und 14 entsprechenden Nernst-Gleichungen lauten:

$$\epsilon(\text{PbO}_2)/\text{mV} = 1449 - 118,4 \cdot \text{pH} - 29,6 \cdot \log\{c(\text{Pb}^{2+})/(\text{mol/L})\} \quad (15)$$

und

$$\epsilon(\text{Pb})/\text{mV} = -126 + 29,6 \cdot \log\{c(\text{Pb}^{2+})/(\text{mol/L})\} \quad (16)$$

Die Konzentration von Pb^{2+} -Ionen im Gleichgewicht mit PbSO_4 in Schwefelsäurelösungen im Konzentrationsbereich

zwischen 1 und 4 mol/L liegt in der Größenordnung von 10^{-5} mol/L. Für den Bereich 10 %ige bis 30 %ige und $T = 298 \text{ K}$ finden sich in Tabelle 1 die $c(\text{Pb}^{2+})$ -Werte und die pH-Werte sowie die Elektrodenpotenziale und die EMK E des Bleiakkumulators.

Diskussion und Auswertung der Messergebnisse

Entladekurven:

Bei der in **Abbildung 1** gezeigten Versuchsanordnung [1] für die Entladung des Modell-Bleiakkumulators wird der Entladestrom durch Serienschaltung einer externen Spannungsquelle $U(\text{ex})$, eines externen Widerstandes $R(\text{ex})$ und der elektrochemischen Zelle in einem Stromkreis erzeugt. Die Stromstärke $I(\text{Entladen})$ kann entsprechend der Gleichung

$$I(\text{Entladen}) = \frac{U(\text{ex}) + U(\text{Zelle})}{R(\text{ex})} \quad (17)$$

berechnet werden. Da sich die Zellspannung $U(\text{Zelle})$ während der Entladung verändert (**Abb. 2**), ist $I(\text{Entladen})$ prinzipiell nicht zeitlich konstant. Ist die Änderung von $U(\text{Zelle})$ jedoch relativ klein gegenüber $U(\text{ex}) + U(\text{Zelle})$, so kann die Stromstärke als näherungsweise konstant angenommen werden.

Zwischen Pluspol und Minuspol der elektrochemischen Zelle wird die Zellspannung in konstanten Zeitabständen gemessen. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers (ADW); die entsprechenden Messdaten sind in **Abbildung 2** in Form von „Entladekurven“ dargestellt. Die Entladekurven zeigen durch einen fast senkrechten Abfall

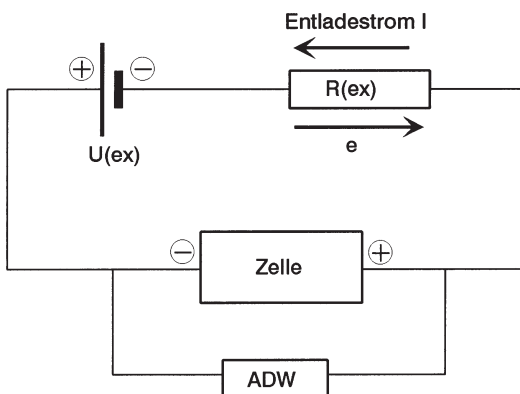


Abb. 1: Schematische Darstellung der elektrischen Anordnung zur Entladung der elektrochemischen Zelle

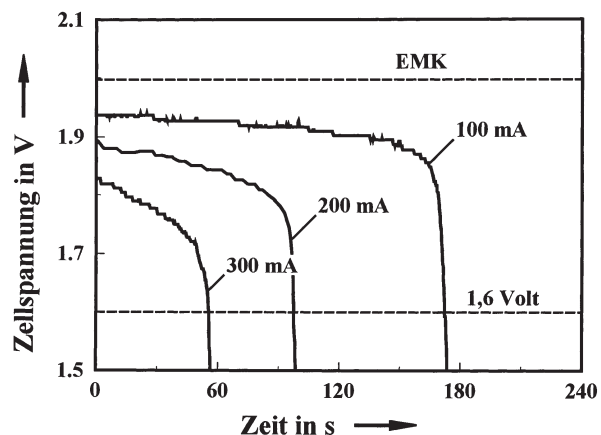


Abb. 2: „Entladekurven“: Zellspannung als Funktion der Entladezeit; Entladestromstärken: 100 mA, 200 mA und 300 mA

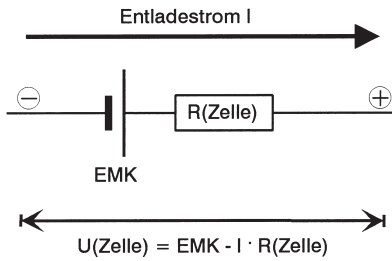


Abb. 3: Elektrisches Modell der elektrochemischen Zelle bei Entladung

deutlich das „Ende der Entladung“ an, d. h. den Zeitpunkt, an dem die Umwandlung von PbO_2 und Pb in PbSO_4 entsprechend Gleichung 9 praktisch abgeschlossen ist. Für die numerische Auswertung wurde als „Entlade-Endspannung“ der Wert 1,6 Volt gewählt. Die Entladestromstärken wurden als zeitlich konstant angenommen (100 mA, 200 mA und 300 mA).

Wie bereits an anderer Stelle diskutiert [3, 4], kann das Entladeverhalten einer elektrochemischen Zelle durch ein einfaches Modell bestehend aus einer Spannungsquelle, die die EMK E liefert, und einem nachgeschalteten „Zellwiderstand“ $R(\text{Zelle})$ beschrieben werden (Abb. 3). Damit kann das Aussehen der Entladekurve als Folge eines steilen Anwachsens von $R(\text{Zelle})$ gegen Ende der Entladung verstanden werden (Abb. 4). Tatsächlich zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen der entladenen Elektroden eine praktisch vollständige und damit elektrisch isolierende Bedeckung der Oberflächen mit Bleisulfat-Kristalliten.

Der Schnittpunkt der Entladekurven mit der Geraden „1,6 Volt“ (Abb. 2) liefert die Entladezeiten $t(\text{Entladen})$ (Tab. 2, Zeile 2). Mit Hilfe der Beziehung

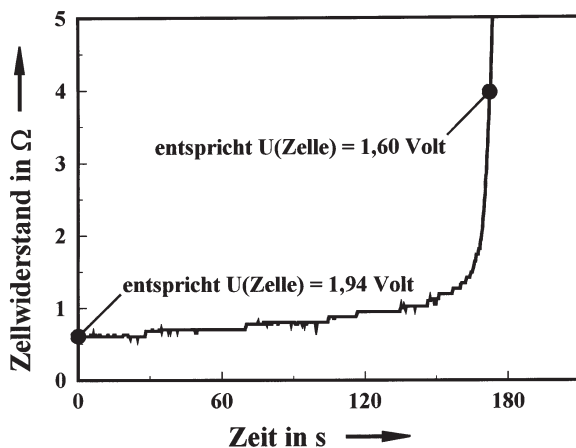


Abb. 4: Zellwiderstand als Funktion der Entladezeit; Entladestromstärke: 100 mA

% H_2SO_4 /Massen-%	10	15	20	25	30
$m(\text{H}_2\text{SO}_4) / (\text{mol/kg H}_2\text{O})$	1,13	1,80	2,55	3,40	4,37
$c(\text{H}_2\text{SO}_4) / (\text{mol/L})$	1,08	1,69	2,32	3,00	3,72
$c(\text{Pb}^{2+}) / (10^{-5} \text{ mol/L})$	2,2	2,0	1,7	1,3	0,9
pH-Wert	-0,68	-0,95	-1,18	-1,42	-1,65
$(\text{PbO}_2) / \text{mV}$	1667	1700	1730	1762	1794
$(\text{Pb}) / \text{mV}$	-264	-265	-267	-272	-275
$E(\text{Zelle}) / \text{mV}$	1931	1965	1997	2034	2069

Tab. 1: Elektrochemische Daten zum (Modell-) Bleiakkumulator bei 298 K: Elektrodenpotenziale (Zeilen 6 und 7) und EMK (Zeile 8) als Funktion des „Gehalts“ an H_2SO_4 in der Elektrolytlösung, angegeben als Massenprozent (Zeile 1), Molalität (Zeile 2) und Konzentration (Zeile 3). Zusätzlich angegeben ist die Pb^{2+} -Konzentration (Zeile 4) sowie der pH-Wert (Zeile 5).

Entladestrom in mA	100	200	300
Entladezeit (bis 1,6 V) in s	172,5	97,5	55,5
elektrische Ladung in C	17,3	19,5	16,7
Stoffmenge (PbO_2 bzw. Pb) in 10^{-5} mol	8,97	10,1	8,65
Zellspannung in V	1,94 bis 1,60	1,89 bis 1,60	1,83 bis 1,60
Mittelwert der Zellspannung in V	1,91	1,84	1,77
elektrische Energie in J	32,9	35,9	29,4
el. Energie in kJ / mol PbO_2	367	355	340
Wirkungsgrad Laden → Entladen	≈ 0,45	≈ 0,44	≈ 0,42

Tab. 2: Ergebnisse der Entlademessungen und Auswertungen

$$Q_{\text{el}}(\text{Entladen}) = I(\text{Entladen}) \cdot t(\text{Entladen}) \quad (18)$$

erhält man die bei der jeweiligen Entladung geflossene elektrische Ladungsmenge ¹⁾ (Tab. 2, Zeile 3), die dann über das Faraday'sche Gesetz

$$n(\text{PbO}_2) = n(\text{Pb}) = \frac{Q_{\text{el}}(\text{Entladen})}{2 \cdot F} \quad (19)$$

in die (umgesetzten) Stoffmengen von Bleidioxid und Blei umgerechnet werden kann (Tab. 2, Zeile 4).

Zur Bestimmung der elektrischen Energie $E_{\text{el}}(\text{Entladen})$, die die Zelle bei einer Entladung liefert, muss das folgende Integral zwischen $t = 0$ und $t(\text{Entladen})$ berechnet werden:

$$E_{\text{el}}(\text{Entladen}) = I(\text{Entladen}) \cdot \int U(\text{Zelle}) dt \quad (20)$$

Stehen die $U(\text{Zelle})$ -Werte zur Verfügung, kann die Integration numerisch (z. B. mit Hilfe einer Tabellenkalkulation) durchgeführt werden. Ein einfacherer Weg besteht darin, die Fläche unter der Entladekurve durch eine Rechteckfläche anzunähern und zwar unter Verwendung eines geschätzten Mittelwertes $U(\text{Zelle})$ der Zellspannung. Die berechneten

Mittelwerte finden sich in **Tabelle 2**, Zeile 6. E_{el} (Entladen) kann dann wie folgt berechnet werden:

$$E_{el}(\text{Entladen}) = I(\text{Entladen}) \cdot U(\text{Zelle}) \cdot t(\text{Entladen}) \quad (21)$$

Durch Division der so erhaltenen Energie-Werte (**Tab. 2**, Zeile 8) durch die PbO_2 -Stoffmengen erhält man die auf einen Umsatz von ein Mol Bleidioxid bezogenen Größen (**Tab. 2**, Zeile 8). Diese geben die elektrischen Energien an, die bei einem molaren Umsatz der Zellreaktion Gleichung 9 abgegeben worden wären. Die Werte für die drei Entladestromstärken zeigen deutlich, dass die von der Zelle gelieferte Energie mit abnehmender Stromstärke zunimmt. Der Grenzwert für $I(\text{Entladen}) \rightarrow 0$ beträgt $406,8 \text{ kJ / mol}$ und wird in [4] berechnet. Die hier erhaltenen Werte betragen zwischen 84 % und 90 % dieses maximal möglichen Wertes.

Ladekurve:

Die Versuchsanordnung für die Aufladung des Modell-Bleiakkumulators [1] ergibt sich aus der Entlade-Anordnung (**Abb. 1**, S. 2) durch Vertauschen von Pluspol und Minuspol der externen Spannungsquelle $U(\text{ex})$. Damit ändern sich sowohl die Richtung des Elektronenflusses wie auch die (technische) Stromrichtung; die Bezeichnung „ $I(\text{Entladen})$ “ muss durch „ $I(\text{Laden})$ “ ersetzt werden. Die Ladestromstärke errechnet sich nach

$$I(\text{Laden}) = \frac{U(\text{ex}) - U(\text{Zelle})}{R(\text{ex})} \quad (22)$$

Wir verwenden im Folgenden auch diesmal die Näherung eines zeitlich konstanten Ladestroms (100 mA).

Abbildung 5 zeigt eine „Ladekurve“, die durch Messung der Zellspannung beim Aufladen in Abhängigkeit der Ladezeit erhalten wurde. Diese Kurve soll als exemplarisch betrachtet werden, d. h. wir gehen davon aus, die Aufladung vor jeder der drei oben diskutierten Entladungen sei genau entsprechend **Abbildung 5** verlaufen.

Die weitere Diskussion der Ladekurve stützt sich auf folgende Beobachtungen:

- a) Offenbar werden während der Ladung die (elektro-)chemischen Vorgänge der Entladung rückgängig gemacht. Allerdings kann bei der Beobachtung des Ladevorgangs nach einiger Zeit an beiden Elektroden eine Gasentwicklung wahrgenommen werden. Dieses „Gasen“ tritt auch beim Laden von industriell gefertigten Bleiakkumulatoren gegen Ende des Ladens auf.
- b) Die Ladekurve zeichnet sich im Zeitbereich nahe 150 s durch einen relativ starken Anstieg der Zellspannung aus.
- c) Die bei der Ladung geflossene elektrische Ladungsmenge ($Q_{el}(\text{Laden}) = 30 \text{ C}$) ist deutlich größer als die Entlade-Ladungsmengen (**Tab. 2**, Zeile 3).

Hiervon ausgehend beschreiben wir das Verhalten beim Laden durch folgendes Modell:

Im Zeitbereich 0 s bis 150 s läuft in der elektrochemischen Zelle praktisch ausschließlich die Zellreaktion Gleichung 9 ab, d. h. die Umwandlung von $PbSO_4$ in PbO_2 und Pb . Bei $t = 150 \text{ s}$ ändern sich die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle in der Weise, dass auf diese Reaktion im Mittel (über den Zeitraum bis $t = 300 \text{ s}$) nur noch etwa 20 % des Stromes

entfallen. Die restlichen 80 % werden für die Nebenreaktion (Gl. 12) aufgewendet, nämlich die Entwicklung von O_2 (positive Elektrode) und von H_2 (negative Elektrode) („Wasserelektrolyse“). Dieser Vorgang kann prinzipiell bereits bei einer Zellspannung von wenig mehr als 1,23 V stattfinden. Tatsächlich ist die kinetische Hemmung beider Gasentwicklungen an den hier vorliegenden Elektroden (PbO_2 und Pb) jedoch so hoch, dass die Zellspannung auf über 2,53 V anwachsen muss (**Abb. 5**), damit die Wasserelektrolyse mit der durch die Stromstärke vorgegebenen Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen kann.

Dieses Modell ist die Basis für die Auswertung der Ladekurve, deren Ergebnisse in **Tabelle 3** Seite 5 zusammengestellt sind. Wesentlich ist, dass sowohl die geflossene elektrische Ladung wie auch die aufgewendete elektrische Energie im ersten Zeitbereich (bis 150 s) zu 100 % auf die „eigentliche“ Aufladung (PbO_2 - und Pb -Bildung) entfallen. Im zweiten Zeitbereich (nach 150 s) teilen sich die genannten Größen im Verhältnis 20 : 80 auf die eigentliche Aufladung und die Wasserelektrolyse auf (**Abb. 6**).

Unter energetischen Gesichtspunkten hat der hier durchgeführte Aufladevorgang eine relativ geringe Effizienz: Mehr als 40 % der eingesetzten elektrischen Energie entfallen auf die Erzeugung gasförmiger Nebenprodukte, die zur Energieabgabe der Zelle bei der Entladung nichts beitragen. Für einen Lade-/Entlade-Wirkungsgrad

$$\frac{E_{el}(\text{Entladen})(\text{mol Umsatz})}{E_{el}(\text{Laden})(\text{mol Umsatz})}$$

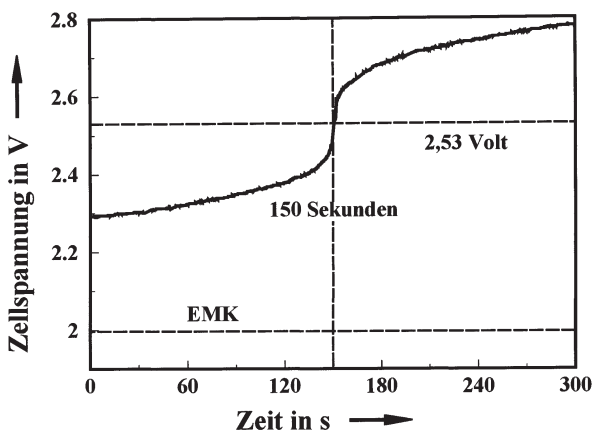


Abb. 5: „Ladekurve“: Zellspannung als Funktion der Aufladezeit; Ladestromstärke: 100 mA

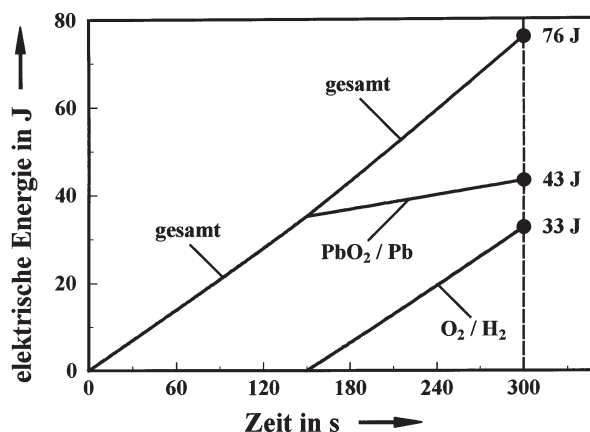


Abb. 6: Elektrische Energie beim Laden (100 mA) als Funktion der Aufladezeit. Dargestellt ist die Gesamtenergie sowie die Anteile der PbO_2 -/ Pb -Bildung und der O_2 -/ H_2 -Entwicklung

ergeben sich relativ „schlechte“ Werte (Tab. 2, Zeile 9), wenn für $E_{\text{el}}(\text{Laden})$ der Gesamtwert (der ja auch tatsächlich aufgewendet wurde) eingesetzt wird. Erfolgt das Aufladen eines Bleiakкумуляtors nicht mit konstanter Stromstärke sondern mit einem „intelligenteren“ Verfahren, bei dem die hier beobachtete starke Entwicklung von Nebenprodukten vermieden wird, dann wird auch der Wirkungsgrad deutlich besser.

Literatur

- [1] http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/cassy_pb_akku.htm
- [2] Bode, H.: „Lead-Acid Batteries“, John Wiley & Sons, New York, 1977
- [3] Baran, J., Pohl, J. P.: Die galvanische Zelle als „Blackbox“, NiU-Chemie, 10 (1999), Nr. 54, S. 37
- [4] Pohl, J. P.: Die elektrochemische Zelle – Quelle elektrischer Energie, NiU-Chemie, 12 (2001) Nr. 66, S. 8.

Ladezeit in s	150 bis 300	150 bis 300	0 bis 300
Ladestrom in mA	100	100	100
elektrische Ladung in C	15	15	30
davon: PbO ₂ -/Pb-Anteil in %	100	≈ 20	≈ 60
davon: O ₂ -/H ₂ -Anteil in %	0	≈ 80	≈ 40
Stoffmenge (PbO ₂ bzw. Pb) in 10 ⁻⁵ mol	7,8	≈ 1,6	≈ 9,4
Stoffmenge (O ₂) in 10 ⁻⁵ mol	0	≈ 3,1	≈ 3,1
Stoffmenge (H ₂) in 10 ⁻⁵ mol	0	355	340
Zellspannung in V	2,29 bis 2,53	2,53 bis 2,78	2,29 bis 2,78
Mittelwert der Zellspannung in V	2,33	2,74	2,53
elektrische Energie in J	35	41	76
davon: PbO ₂ -/Pb-Anteil in J	35	≈ 8	≈ 43
davon: O ₂ -/H ₂ -Anteil in J	0	≈ 33	≈ 33
elektrische Energie in kJ / mol PbO ₂	449	≈ 2560	≈ 810

Tab. 3: Ergebnisse der Auflademessung und Auswertung

Anmerkung

- 1) Die Größe entspricht im Wesentlichen der „Kapazität“ des Bleiakкумуляtors, die bei Auto-Starterbatterien im Bereich zwischen etwa 50 und 100 Ah liegt.

► **Peter Keusch**, geb. 1940, Akademischer Direktor, Institut für Organische Chemie in Regensburg,
Peter.Keusch@chemie.uni-regensburg.de

Jörg Baran, geb. 1968, wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Physikalische Chemie in Dortmund.
bari@steak.chemie.uni-dortmund.de

Jürgen Pohl, geb. 1942, Professor für Physikalische Chemie in Dortmund.
pohl@steak.chemie.uni-dortmund.de ◀