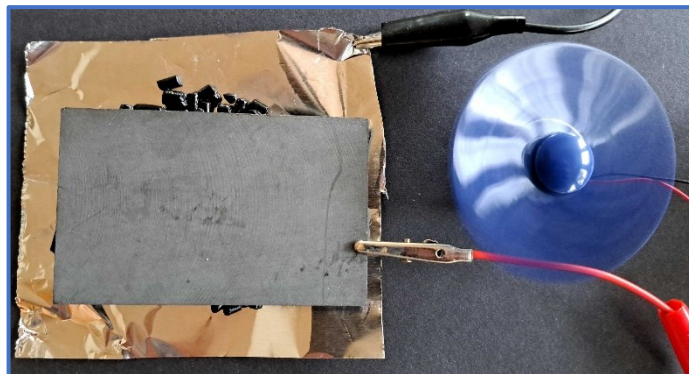


Batterien selber bauen

Elektrochemische Energiespeicherung verstehen



Klemens Koch Atelier A12/C fd, Klemens Koch (PHBern, klemens.koch@phbern.ch Gymnasium Biel-Seeland, VSN)

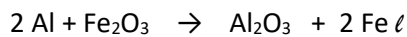
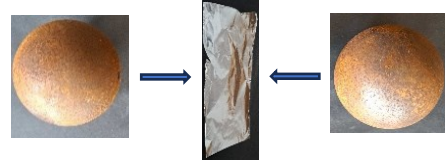
Übersicht zu den Experimenten

1. Smashing Thermit – unmittelbare Redoxreaktionen	2
Batterien – Redoxreaktionen „auf Distanz“ mit Elektronen/Ionen-Leitern	3
2. Aluminium/Luft-Batterie	3
3. Magnesium/Säure-(Bleistiftspitzer-)Batterie	4
Aufladbare Batterie mit umkehrbaren Redoxreaktionen	5
4. Ein «Powerbag» mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Akku	5
Nachfüllbare Brennstoffzelle?	7

1. Smashing Thermit – unmittelbare Redoxreaktionen

Unedle Metalle wie Aluminium geben Elektronen an edlere (oxidierte) Metalle wie Eisen ab. Reaktionen mit Elektronenübertragungen sind Redoxreaktionen.

Stossen zwei rostige Eisenkugeln mit Aluminiumfolie dazwischen mit genügend Energie zusammen, stossen auf der Nanoebene Eisenoxid- und Aluminium-Teilchen zusammen. Sind die Zusammenstösse erfolgreich, läuft die Thermitreaktion:



Rost wird vereinfacht als Fe_2O_3 formuliert.

Durchführung im abgedunkelten Raum mit Schutzbrille und Gehörschutz: Eine rostige Eisenkugel wird mit Aluminiumfolie umwickelt und tangential auf eine zweite rostige Eisenkugel geschlagen. Es knallt und Funken fliegen. Die beiden Aufschlagstellen auf den Eisenkugeln werden schwarz und glatt.

Bild: Thermitreaktion. Glühende Eisenfunken fliegen beim Aufprall weg.



Einsatz im Unterricht: Chemische Reaktionen formulieren und ihren Verlauf diskutieren, Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie, Stosstheorie, Redoxreaktionen, Thermitreaktion, Arbeit zu Wärme, glühende Funken (Wunderkerze).

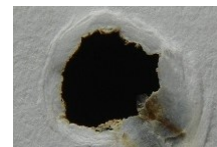
Diskussionen: Thermolyse des Papiers, Wieso Knall? (Gasexpansion? Wasserdampf?), Wieso Funken? (heisse Eisenpartikel, die oxidiert werden), Nanothermit (militärischer Sprengstoff)

Material: Zwei Eisenkugeln (Stahl, Durchmesser 5-8 cm), gut angerostet (Aktivieren durch Anschleifen der Oberfläche, HCl-Dämpfe oder Kochsalzlösung helfen dabei), Aluminiumfolie.

Quellen: Larry Peck, Texas A&M University. Erste Präsentation an BCCE 2000 als "Smashing Thermite". Bei Flinn Scientific im Sortiment. Auch <https://illumina-chemie.de/viewtopic.php?t=3786> (21.12.21). Stahlkugeln: www.kugel-winnie.de (Kanonenkugeln 50 mm, gehärtet, Material 1.3505, Qualität G500) bzw. www.schupbach.ch bzw. Kellenberger Roll-Technik AG, Oetwil am See, CH (Typ 50.0 mm G40 DIN 5401 W1.3505) bzw. <https://www.laminedefer.fr/boule/1147-boule-116f5.html>

P.S. Werden die rostigen Eisenkugeln ohne Alufolie aber mit einem aufgehängten Papier dazwischen frontal zur Kollision gebracht, zeigt das Papier bei der Kollisionsstelle schwarze Brandspuren und riecht verbrannt: Kinetische Energie wird in Wärmeenergie umgewandelt und/oder das Papier wird durch das Eisenoxid oxidiert.

Bild: «Brandloch» nach der Kollision zweier Kugeln mit Papier dazwischen.



Batterien – Redoxreaktionen „auf Distanz“ mit Elektronen/Ionen-Leitern

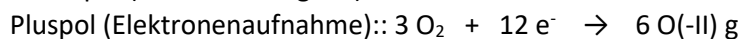
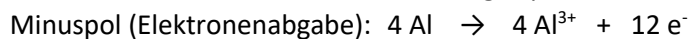
In Batterien laufen Redoxreaktionen örtlich getrennt, aber mit elektrischen Leitern verbunden. Sie leiten Elektronen und Ionen.

2. Aluminium/Luft-Batterie

Aluminium als unedles Metall gibt Elektronen ab, Sauerstoff nimmt Elektronen auf.

Das entspricht der **Sauerstoffkorrosion von Aluminium**: $4 \text{ Al s} + 3 \text{ O}_2 \text{ g/aq} \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$

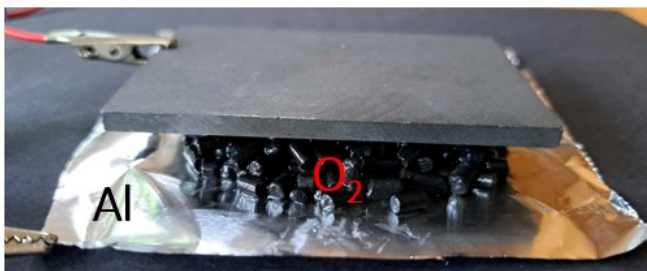
Teilchengleichungen:



Das Aluminium und der Sauerstoff regieren hier «auf Distanz»: Dazu wandern Elektronen durch elektrisch leitende Elektroden und Metalldrähte. Zum Ausgleich wandern Ionen über einen Elektrolyten, hier eine Kochsalzlösung. Die übertragene elektrische Energie kann frei umgewandelt werden, z. B. in Licht oder Bewegungsenergie, es ist Freie Enthalpie G!

Die andere Korrosionsmöglichkeit von Aluminium, in der Aluminium mit Säure reagiert, wird hier nicht beobachtet.

Durchführung: Auf einer Aluminiumfolie von ca. 15 cm x 15 cm werden etwa 40 ml gekörnte Aktivkohle (wie sie für Aquarien zur Entfernung unerwünschter Stoffe verwendet wird) platziert und mit halb-gesättigter Kochsalzlösung getränkt. Darauf wird eine Graphit-Plattenelektrode (ca. 70 mm x 40 mm) gelegt. Die Spannung von ca. 0.9 V zwischen der Aluminium- und der Graphit-Elektrode betreibt eine LED-Lampe mit elektronisch verringerter Betriebsspannung (Niedervolt-LED) oder einen Elektromotor mit geringer Anlaufspannung (Solar-Elektromotor) über längere Zeit. Bei Stillstand kann die Aktivkohle etwas befeuchtet werden. Die Aktivkohle kann feucht aufbewahrt und wiederverwendet werden. Die Alufolie zeigt nach dem Experiment ein fraktales Korrosionsmuster.



Abbildungen: Aluminium/Luft-Batterie mit Elektromotor

Quellen: M. Tamez, J. H. Yu: Aluminum–Air Battery, Journal of Chemical Education, 84/12, p. 1936A, Dec. 2007, K. Koch: LED-Lampen mit einfachen galvanischen Zellen betreiben, c+b, Bulletin des Vereins Schweizerischer Naturwissenschaftslehrerinnen und –lehrer VSN vsn.ch, Ausgabe 1/13 Frühjahr 2013.

3. Magnesium/Säure-(Bleistiftspitzer-)Batterie

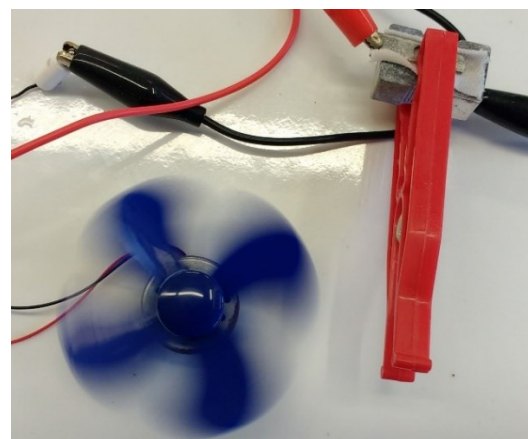
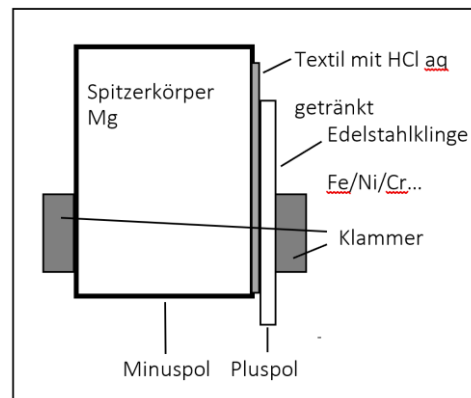
Magnesium als unedles Metall gibt Elektronen ab, Wasserstoffkationen der Säure nehmen Elektronen auf. Das entspricht der **Säurekorrosion von Magnesium**: $\text{Mg} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2$

Teilchengleichungen: Minuspol (Elektronenabgabe): $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$
Pluspol (Elektronenaufnahme): $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Vorprüfung: Ein Magnesium-Bleistiftspitzer (z.B. von Faber-Castell®: 50-31 Metall-Einzelspitzer) wird in Salzwasser gelegt. Er entwickelt dabei an der Edelstahlklinge ein Gas, das pneumatisch aufgefangen und mit dem Knallgastest als Wasserstoff nachgewiesen werden kann. Am Spitzerkörper entsteht ein weisser Festkörper: schwerlösliches Magnesiumhydroxid. Die Edelstahlklinge und der Magnesiumblock bilden ein Lokalelement.



Der elektrische Strom, insbesondere das Fließen von Elektronen, zeigt sich deutlich, wenn wir einen Spitzer zur Batterie umbauen: Dazu wird die Edelstahlklinge vom Magnesiumblock abgeschraubt. Auf den Magnesiumblock wird ein Stück saugfähiges Textil und darauf die Edelstahlklinge gelegt. Die drei Teile werden mit einer Klammer zusammengehalten. Die beiden Metallteile (aus Magnesium und Edelstahl) werden je mit einem Kabel mit Krokodilklemme an einen Elektromotor mit geringer Anlaufspannung und Leistungsaufnahme oder eine Niedervolt-LED (welche nur eine 1.5V-Batterie benötigt, in der die Spannung also hochtransformiert wird) angeschlossen. Das Textil wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure HCl aq ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$) angefeuchtet: Der Motor dreht bzw. die LED leuchtet.



Aufladbare Batterie mit umkehrbaren Redoxreaktionen

Bei aufladbaren Batterien werden die Entlade-Reaktionen umgedreht. Diese Auflade-Reaktionen laufen dann nicht freiwillig, sie müssen erzwungen werden.

4. Ein «Powerbag» mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Akku

Vorgehen beim Bau, Betrieb und Abbau des Akkus, d. h. der aufladbaren galvanischen Zelle

Benötigte Alltagsmaterialien: ZIP-Beutel, Schwammtuch (Vetex®), Aluminiumfolie, Kochsalz-Lösung ca. 20 m-%, Spannungsquelle (5-9 V, mind. 2 A, z. B. Schnelllade-USB-Ladegerät oder 9V-Batterie), Verbindungskabel, Elektromotor oder LED mit geringem Strombedarf.

1. Das Schwammtuch (Separator) so zuschneiden, dass es genau in den ZIP-Beutel passt.
2. Die zwei Aluminiumfolien (Elektroden) etwas kleiner als das Schwammtuch zuschneiden.
3. Die beiden Aluminiumfolien unten und oben auf das Schwammtuch legen, so dass überall etwas Rand bleibt und das «Sandwich» vorsichtig in den Beutel schieben.
4. Die Krokodilklemmen so an den Folien befestigen, dass sie seitlich aus den später verschlossenen Beutel geführt werden können. Kurzschlüsse vermeiden! Minuspol oben.
5. 50 mL Kochsalzlösung langsam einfüllen und das Schwammtuch befeuchten (Salzbrücke). Den Beutel so weit wie möglich verschliessen, so dass die Kabel austreten aber möglichst kein Gas.
6. **Laden:** Die äussere Spannungsquelle anschliessen. Auf Merkmale einer Reaktion achten. Nach ca. 3 min die Spannungsquelle abtrennen und die (Leerlauf-) Zellspannung messen.
7. **Entladen:** Die Zelle an einen Motor oder eine LED anschliessen und die Arbeitsspannung messen. Bei nachlassender Leistung den Beutel mit der flachen Hand leicht drücken.

Der Lade-/Entladezyklus kann mehrere Male wiederholt werden. Achte beim Abbau der Zelle auf einen allfälligen Geruch im Beutel und miss die pH-Werte der Flüssigkeiten auf den beiden Alufolien



Abbildung: Aufbau und Anschlüsse des «Powerbags»: Das Multimeter (Einstellung =20V) kann immer angeschlossen bleiben, aber niemals gleichzeitig externe Spannung und der (empfindliche) Motor.

Überlegungen zu diesem «Powerbag»

1. Welche chemischen Reaktionen könnten beim Laden mit den vorliegenden Ausgangsstoffen Aluminium, Wasser und Natriumchlorid ablaufen und
2. welche Stoffe könnten also beim Laden entstehen und beim Entladen reagieren und
3. wie könnten diese Stoffe nachgewiesen werden?

Diskussion: «Powerbag» mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Akku? Brennstoffzelle?

1. Reaktionen beim Laden

Beim **Laden** läuft mit **Wasser** folgende chemische Reaktion: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

An der Kathode (- Minuspol der Elektrolyse): $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^-$

An der Anode (+ Pluspol der Elektrolyse): $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

Gesamtreaktion: $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{OH}^- + 4 \text{H}^+$

Würden die Ionen diffundieren, reagieren $4 \text{OH}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O}$, d. h. es werden von den 6 Wassermolekülen in der Gesamtreaktion nur zwei durch eine Redoxreaktion umgesetzt.

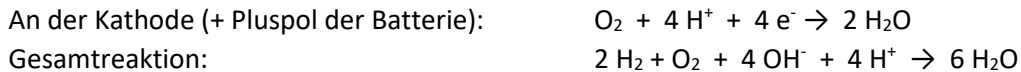
2. Nachweise für diese Reaktionen beim Laden

Die Gasbildung bei der Elektrolyse zeigt sich durch ein hörbares **Knistern**. **Wasserstoffgas** und **Sauerstoffgas** zeigt sich in der Knallgasreaktion: Ein brennender Gasanzünder im Beutel führt zu einem leisen «Plopp». Wegen der geringen Gasmenge nicht immer, aber meistens.

Oxoniumionen H_3O^+ an der Anode bzw. **Hydroxid-Anionen OH^-** an der Kathode können beim Abbau der Zelle mit dem pH-Papier nachgewiesen werden. (Eigentlich sollten sie beim Entladen wieder zurückreagieren, da aber ein Teil der Gase entweicht und nicht mehr zurückreagiert, bleiben die Konzentrationen an H_3O^+ bzw. OH^- auch nach dem Entladen erhöht.)

3. Beim Entladen läuft die Umkehrreaktion von oben: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

An der Anode (- Minuspol der Batterie): $2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$



Bei beiden Reaktionen sind ein guter Kontakt mit der Salzbrücke und kurze Wege für den Strom im Elektrolyten wichtig, um den elektrischen Widerstand zu verringern. Dazu hilft ein leichtes Drücken auf den «Powerbag», es erhöht die Leistungsfähigkeit des Akkus.

4. Weiter nachgewiesene und denkbare Redoxreaktionen

Es gibt im System weitere mögliche Ausgangsstoffe für Redoxreaktionen.

Aluminium ist ein unedles Metall und ein starkes mögliches Reduktionsmittel. Üblicherweise wird es durch die Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche geschützt. In Gegenwart von Chlorid-Anionen können sich aber stabile Tetrachloridoaluminat-Komplexe bilden, was den Schutz mindert: Die Aluminium-Anode (Pluspol bei der Elektrolyse) wird beim Laden teilweise oxidiert, das zeigen die entstehenden Löcher. Aluminium wird auch beim Entladen (Anode, Minuspol bei Batterie) etwas oxidiert, das zeigen die Löcher dort.

Die Aluminium(III)-Kationen können z. B. mit dem Morin-Test nachgewiesen werden:

«Nachweis von Aluminium mit Morin

Eine Spatelspitze Morin wird in ca. 10 ml Methanol (T, F) oder Ethanol (F) gelöst. Man benötigt zwei Reagenzgläser. In ein Reagenzglas gibt man nur 5 ml Essigsäure ($c \sim 2 \text{ mol/l}$), in das zweite die essigsäure Probe mit dem Aluminiumsalz.

Man tropft zu beiden Gläschen die gleiche Menge an Morin-Reagenz und vermischt gut. Zur Beurteilung des Auftretens der Fluoreszenz müssen die Gläschen von der Seite her hell bestrahlt werden (mit direktem Sonnenlicht oder besser noch mit einer UV-Lampe). Zum Erkennen der Fluoreszenz schaut man *von oben* auf den Flüssigkeitsspiegel.

Ergebnis: Man sieht eine grüne Fluoreszenz. Je mehr Aluminium die Lösung enthält, desto stärker ist die Fluoreszenz.»

Quelle: https://www.chemieunterricht.de/dc2/tip/05_14.htm, April 24

Natriumchlorid setzt beim Lösen Natrium-Kationen und Chlorid-Anionen frei.

Natrium-Kationen könnten grundsätzlich reduziert werden, sind aber ein viel zu schwaches Oxidationsmittel, um in Wasser zu reagieren. Wasser reagiert zuerst.

Die Chlorid-Anionen könnten grundsätzlich oxidiert werden, das tun sie auch in wässrigen Lösungen bei anderen, edleren Elektrodenmaterialien wie Kohlenstoff oder Platin. In unserer Reaktion mit der Aluminiumelektrode ist aber kein Geruch nach Chlor festzustellen: Wasser und Aluminium werden also vorher oxidiert.

Nachfüllbare Brennstoffzelle?

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, bei der Brennstoff und Sauerstoff laufend zugeführt und das Reaktionsprodukt abgeführt werden, so dass sie eigentlich nie erschöpft ist. Eine Brennstoffzelle wird nicht elektrisch geladen, sondern mit Brennstoff.

5. Ist der «Powerbag» eine Brennstoffzelle?

Im Unterschied dazu wird beim «Powerbag» Wasserstoff und Sauerstoff im Beutel durch Elektrolyse produziert, gespeichert und beim Entladen direkt wieder verbraucht. Sie werden nicht von aussen zugeführt, er ist also keine Brennstoffzelle. Gemeinsam ist aber, dass auch Brennstoffzellen häufig Wasserstoff (und Sauerstoff) verwenden.

Nach einer Anleitung und persönlicher Mitteilung von Thierry Chuard, PHBern (2024)