

A. Elektro-chemische Grundlagen

Akkumulatoren dienen zur Speicherung elektrischer Energie. Hierbei wird nicht — wie im Kondensator — eine bestimmte Elektrizitätsmenge gespeichert, sondern die Energie wird in chemischer Form aufgespeichert und bei der Abgabe wieder in elektrische Energie zurückverwandelt.

Da die Wanderungsrichtung aller Ionen von der Stromrichtung abhängt, sind alle elektrochemischen Vorgänge umkehrbar, d. h. eine chemische Zersetzung, die bei der einen Stromrichtung hervorgerufen wird, kann durch einen in entgegengesetzter Richtung fließenden Strom wieder rückgängig gemacht werden.

Werden zwei gleiche Leiter 1. Klasse (Metalle oder Kohle) in einen Leiter 2. Klasse (leitende Flüssigkeit) getaucht, so ist nach außen hin keine EMK wirksam. Wird durch solch eine Zelle Strom hindurchgeschickt, so wirkt sie als Verbraucher, und zwar wird ein Teil (N_p) der Leistung zur Überwindung des inneren Widerstandes R_i der Zelle verbraucht und in Wärme umgewandelt. Ein anderer Teil (N_p) bewirkt jedoch chemische Veränderungen in der Zelle, meist Anlagerung von Gasen oder anderen Zersetzungsprodukten des Elektrolyten an den Elektroden, die sich unter Umständen mit dem Elektrodenmaterial chemisch verbinden. Diesen Vorgang bezeichnet man mit Polarisation. Zu der Polarisationsleistung N_p gehört eine Polarisationsspannung U_p , deren Höhe von der Art des Elektrolyten abhängig ist. Die Spannung die zur Zersetzung angewendet wird, muß immer größer als U_p sein, da U_p als Gegenspannung wirksam ist.

Die durch N_p hervorgerufenen chemischen Veränderungen bewirken, daß die elektrolytische Zelle annähernd wie ein Element wirkt, d. h. zwischen ihren Elektroden ist eine Spannung und zwar die Polarisationsspannung, nachweisbar. Bei Schließung des Stromkreises tritt ein Strom entgegengesetzt dem primären Zersetzungstrom auf, der eine Rückbildung der Polarisation zur Folge hat. Im Gegensatz zur Leistung N_p , die in Wärme umgesetzt wird und verlorengeht, kann auf diese Weise die Polarisationsenergie N_p teilweise zurückgewonnen werden.

Die technische Vervollkommnung dieser Erscheinung führt zur Konstruktion des Akkumulators oder Sammlers.

Dabei sind folgende Erfordernisse zu beachten:

1. Elektrodenmaterial und Elektrolyt sind so zu wählen, daß durch den primären Stromdurchgang das Elektrodenmaterial chemisch verändert wird, und zwar so, daß eine möglichst hohe EMK entsteht.
 2. Die entstandenen Zersetzungsprodukte müssen elektrisch gut leiten, damit der innere Widerstand der Zelle niedrig bleibt.
- Beide Forderungen sind beim Bleiakкумуляtor besonders gut erfüllt. Wegen seiner hohen EMK und des guten Wirkungsgrades ist dieser dort sehr verbreitet.

B. Wirkungsweise des Bleiakкумуляtors

Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure (H_2SO_4) vom spez. Gew. 1,18. Die Elektroden bestehen aus Bleiverbindungen:

im entladenen Zustand	+ Elektrode Bleisulfat ($PbSO_4$)	- Elektrode Bleisulfat ($PbSO_4$)
geladenen Zustand	Bleisuperoxyd (PbO_2)	Blei (Pb)

Aus untenstehender Tafel ist ersichtlich, daß bei der Entladung Säure verbraucht ($-2H_2SO_4$) und Wasser gebildet ($2H_2O$) wird, das spezifische Gewicht wird also kleiner. Bei der Ladung wird umgekehrt Säure rückgebildet ($+2H_2SO_4$) unter entsprechendem Wasserverlust ($-2H_2O$), was ein Ansteigen der Säuredichte zur Folge hat. Diese Veränderungen in der Säuredichte können zur Anzeige des Ladezustandes der Akkumulatorzelle herangezogen werden.

C. Praktischer Aufbau des Bleiakкумуляtors

In einem zweckentsprechenden Gefäß sind die Elektroden — meist in Plattenform — angeordnet:

— Platten: bestehen aus Hartblei mit gitterförmigen (Gitterplatte) oder kastenförmigen Aussparungen (Kastenplatte). Die Kastenplatten sind mit perforierten Deckeln versehen. In die Aussparungen wird als aktive Masse Bleiglatte (PbO) eingestrichen. Da die aktive Masse die Neigung zum Schrumpfen hat und dann aus der Platte herausfallen würde, wird ihr ein Treibmittel zugesetzt.

+ Platten: Ausführung richtet sich nach der Art der Entladung: Bei größeren Entladestromdichten Grobflächenplatten. Diese bestehen aus dünnen Bleirippen mit Stegen. Die Stege vergrößern die Oberfläche der Platte auf etwa das Achtfache. Seltener sind diese Grobflächenplatten außerdem noch mit einer Füllmasse (Mennige, Pb_3O_4) versehen. Auch Gitterplatten mit Füllmasse kommen zur Anwendung. Die Füllmasse der positiven Platten neigt zum Treiben.

Im Gefäß steht jeweils eine positive Platte zwischen zwei negativen. Die Platten werden auf gleichem Abstand gehalten (Rippen im Glas, Hartgummitische, imprägnierte Holzretorten). Je alle positiven und negativen Platten einer Zelle sind untereinander mit Bleistreifen verbunden (parallelgeschaltet).

Elektrolyt: Verdünnte, reine Schwefelsäure ohne Verunreinigung durch Salpetersäure, Chlor, Arsen oder andere Fremdstoffe. Zur Verdünnung dient nur destilliertes Wasser. Der Elektrolyt muß 10...15 mm über dem Plattenrand stehen.

Chemische Vorgänge bei Ladung und Entladung des Bleiakкумуляtors

	Ladung		Zustand		Entladung	
	+ Platte	- Platte	+ Platte	- Platte	+ Platte	- Platte
Richtung des Elektronenstromes und Wanderungsrichtung der Ionen						
Anfangszustand der Platten dazu: Ion ferner verbraucht:	$PbSO_4$ $+ SO_4$ $+ 2H_2O$	$PbSO_4$ $+ H_2$	$PbSO_4$ $+ SO_4$ $+ 2H_2O$	$PbSO_4$ $+ H_2$	PbO_2 $+ H_2$ $+ H_2SO_4$	Pb $+ SO_4$
Endzustand der Platten ferner gebildet:	PbO_2 $+ 2H_2SO_4$	Pb $+ 2H_2SO_4$	PbO_2 $+ 2H_2SO_4$	Pb $+ 2H_2SO_4$	$PbSO_4$ $+ 2H_2O$	$PbSO_4$ $+ 2H_2O$
Im Elektrolyten wird verbraucht: gebildet: also Änderung:	$- 1H_2SO_4$ $+ 3H_2SO_4$	$- 2H_2O$	$- 1H_2SO_4$ $+ 2H_2SO_4$	$- 2H_2O$	$- 2H_2SO_4$	$- 2H_2O$
Plattenfarbe im Endzustand	schokoladenbraun	mausgrau	schokoladenbraun	mausgrau	hellrotbraun	hellgrau
Spezifisches Gewicht des Elektrolyten (g/cm ³)	1,20...1,28 je nach Art der +-Platte und Temperatur des Elektrolyten		1,20...1,28 je nach Art der +-Platte und Temperatur des Elektrolyten		1,18	

D. Elektrische Eigenschaften und Angaben für die Praxis

1. Die Spannung

Spannung einer Zelle

Mittlere EMK 2,0 V

Am Ende der Ladung . . 2,75 V

Am Ende der Entladung im Mittel 1,8 V

Am Ende schneller Entladung 1,75 V

Am Ende langsamer Entladung 1,83 V

Die Spannung ist von der Belastung abhängig wegen des Spannungsabfalls am inneren Widerstand R_i :

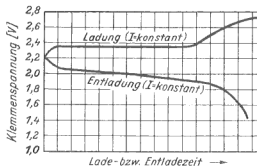
$$U_E = E - I R_i$$

Die Ladungsspannung muß um die Polarisations-EMK größer sein, als $I R_i$:

$$U_L = I R_i + E$$

Index E = Entladung
Index L = Ladung.

Der Akkumulator gilt als entladen, wenn seine Klemmspannung unter Belastung den Wert 1,8 V erreicht hat.



Spannungsverlauf bei Ladung und Entladung

Das Bild zeigt den Spannungsverlauf bei Ladung und Entladung eines Akkumulators. Die Kurven sollen einen qualitativen Überblick geben. Der genaue Kurvenverlauf ist für jede Zelle individuell verschieden. Erklärungen für den starken Anstieg der Klemmspannung gegen Ende der Ladung: Wenn die chemische Umwandlung (Ladung) beendet ist, wird die aufgewendete Energie allein zur Wasserstoffzeugung verwendet (Kochen des Akkumulators). Der freierwandelnde Wasserstoff ruft dabei eine zusätzliche Polarisationsspannung hervor, die nun von der Ladungsspannung mit überwunden werden muß.

Abhängigkeit der EMK von der Säuredichte		Temperatur	
Bei einem spez. Gew. (ρ) von 1,10 1,30 g/cm ³	ΔU	$\sim 5 \text{ mV/}^\circ\text{C}$	gültig für normalen Temperaturbereich
$EMK (V) \approx 0,84 + 0 \cdot (\rho \text{ g cm}^{-3})$	ΔT	$\sim 5 \text{ mV/}^\circ\text{C}$	gültig für normalen Temperaturbereich
Beispiel: Säuredichte 1,22 + 0,84 = 2,06 Volt (Ruhe-spannung)	d. h. für 1°C Temperaturerhöhung gehen etwa 0,005 V pro Zelle verloren.		
	Im Betrieb sollte die Temperatur nicht höher als 45°C sein.		
	Beispiel: Wenn bei 20°C die Spannung mit 2,0 V gemessen wurde ist die Spannung bei einer Betriebstemperatur von 40°C nur noch 1,9 V.		
	Achtung: Unter 0°C sinkt die Spannung sehr stark ab!		

2. Innenwiderstand R_i

Faustformel für den Innenwiderstand pro Zelle:

$$R_i [\Omega] = \frac{0,15}{\text{Kapazität [Ah]}}$$

3. Die Ladung. Bei Erreichung der Entladegrenze (nicht unterschreiten!) Neuladung notwendig.

Bei Nichtbenutzung alle 4..6 Wochen Entladung und anschließende Ladung notwendig, sonst „Hartharden“ der Platten, d. h. Sulfation, Bildung schwer löslicher PbSO₄-Kristalle.

Ladestromstärke höchstens so groß, wie von der Fabrik angegeben.

Richtwerte: Kapazität 14 28 42 Ah/10 Max. Ladestrom 1,4 2,8 4,2 A

Im letzten Drittel der Ladezeit Reduzierung der Ladestromstärke auf die Hälfte zweckmäßig. (Sonst Leistungsverlust durch Elektrolytzersetzung, starke Wasserstoffbildung, unnötige Erwärmung.) Ferner ist die Einschaltung von Ruhephasen zweckmäßig.

Ladung beendet, wenn: Spannung stark ansteigt (siehe Bild), starke Wasserstoffbildung, Säuredichte groß, d. h. ca. 1,24.

Polung: +Klemme des Akkumulators mit +Pol der Ladeeinrichtung verbinden.

4. Entladung. Entladestromstärke nicht höher als von der Fabrik angegeben, sonst Werfen der Platten, Herausfallen der aktiven Masse! Nicht weiter als bis zur Entladegrenze 1,8 V entladen!

5. Selbstentladung. Auch im unbenutzten Zustand findet eine Selbstentladung statt! Sie ist besonders groß bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit von Fremdstoffen.

Erkennungszeichen:
Nach Unterbrechung des Ladestromes „Nachkochen“ der Säure, das Nachkochen hält oft stundenlang in gleicher Stärke an.

Abhilfe:
Wo hohe Temperatur nicht zu vermeiden, Füllsäure mit geringerer Dichte (1,20) verwenden!
Nur reine Säure verwenden. Zum Verdünnen nur destilliertes Wasser nehmen!

6. Kapazität oder Fassungsvermögen. Kapazität = diejenige Elektrizitätsmenge, die vom geladenen Akkumulator während der Entladezeit (bis zur Entladegrenze 1,8 V) geliefert werden kann.

Dimension der Kapazität = Amperestunden Ah (Stromstärke \times Zeit). Die an sich näher liegende Dimension „Wattstunden Wh“ für die Kapazität ist nicht üblich, da je während der Entladung die Spannung nicht konstant ist.

Obwohl eine Temperaturerhöhung auf die Kapazität einen günstigen Einfluß ausübt, sollte man die Aufstellung von Akkumulatoren in unmittelbarer Nähe von Ofen, Heizungskörpern usw. vermeiden, denn die Selbstentladung wird in hohem Maße vergrößert. In Tropenländern wählt man aus diesem Grunde eine Füllsäure geringeren spezifischen Gewichtes (ca. 1,20), die eine Kleinhaltung der Selbstentladung bewirkt.

Richtwerte für den Zusammenhang zwischen Leistung und Gewicht

Ortsfeste Batterien: 5... 8 Wattstunden je kg Batteriegewicht
Boots-, Lok- und Triebwagenbatterien: 11...17 Wattstunden je kg Batteriegewicht
Automobilbatterien: 22...36 Wattstunden je kg Batteriegewicht

Abhängigkeit der Kapazität von	
Entladestromstärke	Temperatur
Je geringer die Entladestromstärke, desto größer ist die Kapazität.	Die Temperatur beeinflusst nicht nur die Spannung, sondern auch die Kapazität.
Bei stärkerem Strom fällt der Säuregehalt in den Poren der wirksamen Masse schneller ab, und die Spannung erreicht in kürzerer Zeit die Entladegrenze von 1,8 Volt.	Die Kapazitätswerte beziehen sich daher auf eine Temperatur von 15...20°C.
Daher wird die von der Fabrik garantierte Kapazität für eine bestimmte Entladezeit, meist für 3, 10 oder 100 Stunden angegeben. (z. B. 15 Ah/10, 25 Ah/100).	Bei höheren Temperaturen nimmt die Kapazität zu.
Beispiel: Wenn die Kapazität bei 3stündiger Entladung = 100 % gesetzt wird, beträgt	Ursache:
bei einer Entladezeit von	1. Leitfähigkeit des Elektrolyten wird größer, d. h. R_i kleiner. Daher Spannungswert $I R_i$ kleiner, und die Entladegrenze (1,8 V) wird erst erreicht, wenn die EMK schon kleiner ist, als bei tieferen Temperaturen.
3 Std. 5 Std. 7½ Std. 10 Std.	2. (Überwiegende Ursache). Erleichterung der Diffusion bei erhöhter Temperatur, da je bei jeder Flüssigkeit die Beweglichkeit der kleinsten Teilchen mit steigender Temperatur größer wird.
die Kapazität in Ah	100 % 111,1 % 122,7 % 134,3 %
Achtung! Unter 0°C nimmt die Kapazität sehr stark ab.	Faustformel: Die Kapazität steigt pro 1°C Temperaturerhöhung um etwa 1%.

7. Die Wirtschaftlichkeit (Wirkungsgrad, Gütegrad)

Wirkungsgrad (%) = 100 \times $\frac{\text{bei der Entladung entnommene Arbeit (Wh)}}{\text{bei der Ladung aufgewendete Arbeit (Wh)}}$
beträgt 70...80 %, je nach Entladegrad. Bei kurzer Entladegzeit geringerer Wirkungsgrad.

Gütegrad (%) oder **Amperestunden-wirkungsgrad** = 100 \times $\frac{\text{entnommene Elektrizitätsmenge (Ah)}}{\text{aufgewendete Elektrizitätsmenge (Ah)}}$
beträgt 90 % und mehr.

Der Wirkungsgrad ist kleiner als der Gütegrad, da die zur Ladung erforderliche mittlere Spannung höher ist als die mittlere Spannung bei der Entladung.

Zu beachten bei der Messung von Wirkungsgrad und Gütegrad: Gleichmäßige Temperatur bei Ladung und Entladung ($\pm 2^\circ\text{C}$). Bei Ermittlung des Wirkungsgrades ist für Lade- und Entladespannung ein mittlerer Wert einzusetzen, der sich durch Planimetrieren der Kurven (Bild), d. h. des Spannungsverlaufs bei Ladung u. Entladung, ergibt. Nicht arithmetisches Mittel aus Anfangs- und Endspannung einsetzen!

8. Säurebereitung: Das Füllen des Akkumulators geschieht mit reiner, mit destilliertem Wasser verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,24...1,285 g/cm³. Die Dichte wird gelegentlich auch in „Grad Baumé“ (Bé) ausgedrückt. Es entspricht:

Bé	0°	13°	24°	33,3°	42°	49°
Spez. Gew.	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Reines Wasser:	spez. Gew. = 1,0 = 0° Bé					
konzentr. H ₂ SO ₄ :	spez. Gew. = 1,84 = 66° Bé					
Akkumulator-Säure	spez. Gew. = 1,24...1,285 = 28...32 Bé					