

3.4. Aufgaben zur Elektrochemie

Aufgabe 1: Redoxreihe der Metalle

Vergleiche die Metalle Zink und Kupfer bzw. ihre Ionen Cu^{2+} und Zn^{2+} hinsichtlich ihres edlen bzw. unedlen Charakters, als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel und hinsichtlich ihrer Ionisierungsenergie.

Aufgabe 2: Die erweiterte Redoxreihe

Skizziere den Aufbau der folgenden Zellen, formuliere die Elektrodenreaktionen und gib die Zellspannung U^0 unter Normalbedingungen an.

- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{I}^-|\text{I}_2$
- $\text{I}^-|\text{I}_2||\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$
- $\text{I}^-|\text{I}_2||\text{Ag}|\text{Ag}^+$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$
- $\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+|\text{MnO}_2||\text{MnO}_2|\text{MnO}_4^-, \text{H}^+$

Aufgabe 3: Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale

Berechne die Zellspannung U der folgenden Zellen für die angegebenen Konzentrationen.

- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(2 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(2 \text{ mol/l})$
- $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(2 \text{ mol/l})$
- $\text{I}^-(2 \text{ mol/l})|\text{I}_2||\text{Cl}^-(0,0001 \text{ mol/l})|\text{Cl}_2(1 \text{ bar})$
- $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l})||\text{Cl}^-(0,0001 \text{ mol/l})|\text{Cl}_2(1 \text{ bar})$
- $\text{Mn}^{2+}(0,0001 \text{ mol/l}), \text{H}^+(2 \text{ mol/l})|\text{MnO}_2||\text{MnO}_2|\text{MnO}_4^-(0,1 \text{ mol/l}), \text{H}^+(2 \text{ mol/l})$

Aufgabe 4: Batterien

Beschreibe die folgenden galvanischen Zellen mit einer Skizze in U-Rohr-Darstellung und den Gleichungen für Oxidation und Reduktion. Berechne die Zellspannung U^0 mit Hilfe der Redoxreihe und vergleiche mit dem tatsächlichen Wert. Wie lassen sich die Abweichungen erklären?

- Leclanché-Zelle
- Alkali-Mangan-Zelle
- Quecksilberoxid-Knopfzelle
- Silberoxid-Knopfzelle
- Zink-Luft-Zelle

Aufgabe 5: Korrosion und Lokalelemente

Skizziere die Anordnung und formuliere die Redoxreaktionen für die folgenden Vorgänge:

- Korrosion von Eisen durch Sauerstoff
- Eisen-Kupfer-Lokalelement
- Korrosionsschutz bei Weißblech
- Korrosionsschutz bei Zinkblech

Aufgabe 6: Elektrolyse

Beschreibe die folgenden Elektrolysen mit einer Skizze in U-Rohr-Darstellung und Angabe der Gleichungen für Oxidation und Reduktion. Berechne außerdem die theoretische Zersetzungsspannung.

- Elektrolytische Gewinnung von Aluminium aus Bauxit
- Eloxalverfahren
- Chloralkalielektrolyse
- Elektrolytische Gewinnung von Reinkupfer aus Messing

Aufgabe 7: Akkumulatoren

Beschreibe den Aufbau der folgenden Akkumulatoren in U-Rohr-Darstellung und formuliere die Gleichungen für Lade- und Entladevorgang. Berechne die Zellspannung U^0 mit Hilfe der Redoxreihe und vergleiche mit dem tatsächlichen Wert. Wie lassen sich die Abweichungen erklären? Gib außerdem die maximale Ladespannung an und begründe.

- Knallgaszelle bei pH 0 und pH 5
- Chlorknallgaszelle geladen (pH 14, $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$) und entladen (pH 7, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/l}$)
- Bleiakku geladen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$) und entladen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$)
- Ni-Cd-Akku geladen ($[\text{OH}^-] = 5 \text{ mol/l}$) und entladen ($[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$)
- Ni-MH-Akku
- Li-Ionen-Akku

3.4. Lösungen zu den Aufgaben zur Elektrochemie

Aufgabe 1: Redoxreihe der Metalle

Zink ist unedler, hat die kleinere Ionisierungsenergie, wird leichter oxidiert und ist ein stärkere Reduktionsmittel als Kupfer. Cu^{2+} -Ionen werden dafür leichter reduziert als Zn^{2+} -Ionen und sind stärkere Oxidationsmittel.

Aufgabe 2: Die erweiterte Redoxreihe

- a) **Anode:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,54 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,30 \text{ V}$
- b) **Anode:** $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,82 \text{ V}$
- c) **Anode:** $2 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$ (Red);
 $U^0 = 0,80 \text{ V} - 0,54 \text{ V} = 0,36 \text{ V}$
- d) **Anode:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 2,12 \text{ V}$
- e) **Anode:** $3 \text{Mn}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{MnO}_2 + 12 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$,
Kathode: $2 \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $U^0 = 1,68 \text{ V} - 1,21 \text{ V} = 0,47 \text{ V}$

Aufgabe 3 : Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale

- a) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4} - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 1,11 \text{ V}$
- b) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4} - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 2) = 0,98 \text{ V}$
- c) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 2 - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 1,24 \text{ V}$
- d) $U^0 = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 2 - (0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 0,13 \text{ V}$
- e) $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} - (0,54 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{2^2}) = 1,07 \text{ V}$
- f) $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} - (-0,76 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 10^{-4}) = 2,47 \text{ V}$
- g) $U^0 = 1,68 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{3} \log (0,1 \cdot 2^4) - (1,21 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{2^4}{10^{-4}}) = 0,32 \text{ V}$

Aufgabe 4: Batterien, Korrosion und Lokalelemente

- a) **Anode:** gering entladen $\text{Zn} + 4 \text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$,
 stark entladen $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Kathode gering entladen $2 \text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{NH}_3$;
 stark entladen $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$
 $U^0 = 0,20 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 1,42 \text{ V}$ für stark entladene Zustand, tatsächlich zu Beginn mindestens 1,5 V
Aufbau: Der Minuspol besteht aus einem Zinkbecher, der beim Entladevorgang teilweise aufgelöst wird und deshalb von einem Stahlmantel umgeben ist. Der Pluspol ist ein Graphitstab in der Mitte, der von MnO_2 -Pulver und dem Separator aus Papp umgeben ist .
Elektrolyt: ges. NH_4Cl -Lösung. Die benötigten Protonen werden zunächst durch NH_4^+ und dann durch H_2O geliefert. Durch den Abbau des Wassers trocknet die Batterie beim Entladevorgang aus (**Trockenbatterie**)
- b) **Anode:** gering entladen $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}^-$,
 stark entladen $\text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Kathode entladen $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$;
 $U^0 = 0,20 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 1,42 \text{ V}$ für stark entladene Zustand, tatsächlich zu Beginn mindestens 1,5 V
Aufbau: Der Minuspol besteht aus einem Messingnagel, der in einen Kern aus gepresstem Zinkpulver sitzt. Der Pluspol besteht aus Graphitpulver am Gehäuserand („inside-out-design“, vgl. Leclanché-Element!).
Elektrolyt: Kalilauge mit pH 14,4. Durch den Abbau des Wassers trocknet die Batterie beim Entladevorgang aus (**Trockenbatterie**)

- c) **Anode:** $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$,
Kathode: $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Hg} + 2 \text{OH}^-$;
Elektrolyt: Mit Stärke verdickte Kalilauge
 $U^0 = 0,79 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 2,01 \text{ V}$, tatsächlich nur 1,30 V, da die an den Elektroden gebildeten Produkte Hg und Zn(OH)_2 durch den halbfesten Elektrolyten nur schlecht abgeführt werden und die weitere Reaktion hemmen
- d) **Anode:** $\text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{e}^-$,
Kathode: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-$;
Elektrolyt: Mit Stärke verdickte Kalilauge.
 $U^0 = 0,80 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 2,02 \text{ V}$, tatsächlich nur 1,50 V wegen halbfestem Elektrolyten (s.o.)
- e) **Anode:** $2 \text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Zn(OH)}_2 + 4 \text{e}^-$,
Kathode: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$;
Elektrolyt: Mit Stärke verdickte Kalilauge
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-1,22) \text{ V} = 1,62 \text{ V}$, tatsächlich nur 1,50 V wegen halbfestem Elektrolyten (s.o.)

Aufgabe 5: Korrosion und Lokalelemente

- a) **Anode:** $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode** (z.B. Graphit): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,44) \text{ V} = 0,84 \text{ V}$
- b) **Anode:** $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode** (Kupfer): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,44) \text{ V} = 0,84 \text{ V}$ (vgl. Korrosion)
- c) **Anode:** $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode** (Zinn): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,44) \text{ V} = 0,84 \text{ V}$ (vgl. Korrosion)
- d) **Anode:** $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox), **Kathode:** $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 0,40 \text{ V} - (-0,76) \text{ V} = 1,16 \text{ V}$ (vgl. Zink-Luft-Batterie)

Aufgabe 6: Elektrolyse

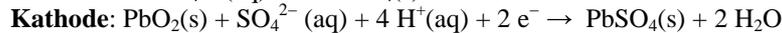
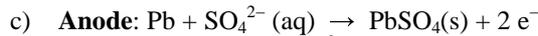
- a) **Anode** (Graphit): $3 \text{C}^{\pm 0} + 6 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}^{+IV}\text{O}_2 + 12 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode (Graphit): $4 \text{Al}^{3+} + 12 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{Al}$ (Red);
 $U^0 \approx 4 \text{ V}$ (Schmelzpunktniedrigung von ca. 2050 °C auf ca. 950 °C durch Zugabe von Kryolith Na_3AlF_6 , Spannung $U = 5 \text{ V}$, Stromstärke $I = 200\,000 \text{ A}$)
- b) **Anode** (Al): $2 \text{Al} + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$ (Ox)
Kathode (Graphit): $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (Red).
 $U^0 = 1,66 - (-0,83) \text{ V} = 2,49 \text{ V} + \text{ca. } 1 \text{ V}$ Überspannung. Die natürliche 0,1 µm dicke Al_2O_3 -Schicht wird durch Behandlung mit heißer Lauge (Bildung von Na-Aluminat $\text{Na[Al(OH}_4\text{)]}$) oder Schwefelsäure (Bildung von Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) zunächst entfernt und dann neu aufgebaut bis 10 – 20 µm Dicke. Vorteile: Mohs-Härte 9 (Kratzfestigkeit), gleichmäßige Schichtdicke (Aussehen) und gute Färbbarkeit (Die Schicht ist zwar gleichmäßig dick aber porös und absorbiert organische und anorganische Farbstoffe gleichermaßen)
- c) **Anode** (Graphit): $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode (Graphit): $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - (-0,83) \text{ V} = 2,19 \text{ V}$ (An der Anode wird bei hohen Stromdichten und $\text{pH} > 7$ Cl^- anstelle des eigentlich unedleren OH^- oxidiert, da die Überspannung der O_2 -Entwicklung dann wesentlich höher ist als die der Cl_2 -Entwicklung, vgl. Tabelle der Überspannungen)
Zum Vergleich: Schmelzelektrolyse von NaCl :
Anode: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}$ (Red);
 $U^0 = 1,36 \text{ V} - (-2,71) \text{ V} = 4,04 \text{ V}$
- d) **Anode** (Rohkupfer): $2 \text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2 \text{e}^-$ (Ox),
Kathode (Reinkupfer): $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (Red);
 $\text{Me} = \text{Cu}$ und unedlere Verunreinigungen Fe, Spannung $U = 0,3 \text{ V}$

Aufgabe 7: Akkumulatoren

- a) **Anode** (Pt): $2 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
Kathode (Pt): $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
Elektrolyt: 1 m H_2SO_4
pH 0: $U^0 = 1,23 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log 1^4 - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log 1^2) = 1,23 \text{ V}$
pH 5: $U^0 = 1,23 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \log (10^{-5})^4 - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (10^{-5})^2) = 1,23 \text{ V}$
- b) **Anode** (Pt): $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
Kathode (Pt): $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$
Elektrolyt: 1 m KOH

geladen: pH 0: $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{(10^{-4})^2} - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (10^{-14})^2) = 2,42 \text{ V}$

entladen: pH 3: $U^0 = 1,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{1^2} - (0,00 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log (10^{-7})^2) = 1,77 \text{ V}$



Elektrolyt: 2 m $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \text{ mol/l}$ und $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol/l}$.

geladen: $U^0 = 1,68 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log(2 \cdot 4^4) - (-0,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{2}) = 2,13 \text{ V}$

entladen: $U^0 = 1,68 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log(0,1 \cdot 0,2^4) - (-0,36 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{0,1}) = 1,93 \text{ V}$

Beim Befüllen des Akkus mit Schwefelsäure wird die Pb-Kathode zunächst durch H^+ oxidiert. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$. Das dabei gebildete PbSO_4 haftet an der Kathode und blockiert H^+ , lässt aber SO_4^{2-} passieren. Aufgrund dieser selektiven Ionendurchlässigkeit wird einerseits die Zersetzung der Pb-Kathode durch die Säure verhindert und andererseits das Laden des Akkus durch Spannungsumkehr ermöglicht.

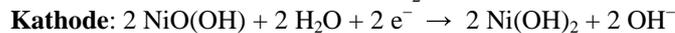
Gasdichte Akkus enthalten zusätzlich eine winzige spezielle Pt-Elektrode zur kontrollierten „Rekombination“ des beim Überladen entstehenden Knallgases. Entladene Akkus (Starterbatterie!) frieren wegen des verminderten Schwefelsäuregehaltes leichter ein.



Elektrolyt: Mit Stärke verdickte KOH

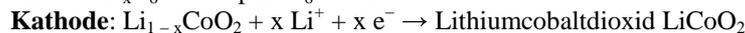
$U^0 = 0,49 \text{ V} + -(-0,71 \text{ V}) = 1,2 \text{ V}$ unabhängig vom pH-Wert

Gasdichte Akkus enthalten neben der „Rekombinationselektrode“ (s.o.) eine überdimensionierte Cd-Anode, die überschüssigen O_2 in Form von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ bindet. Beim Überladen wird zunächst an der überdimensionierten Cd-Elektrode ebenfalls im Überschuss vorhandenes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ weiter reduziert, während an der vollständig oxidierten $\text{NiO}(\text{OH})$ -Elektrode bereits OH^- zu O_2 oxidiert wird. Der Sauerstoff diffundiert zur Cd-Elektrode und oxidiert dieses wiederum zu $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Dadurch kann der Akku theoretisch beliebig lange geladen werden. Praktisch wird der Akku dadurch geschädigt, weil gelöste $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Komplexe ebenfalls zur Cd-Elektrode wandern und dort zu Ni reduziert werden. Das an der Cd-Elektrode gebildete Ni lagert sich dort ein und bildet die deutliche edlere Legierung $\text{Ni}_3\text{Cd}_{21}$ mit dem Halbzellenpotential $-0,59 \text{ V}$. Die eingelagerten Ni-Atome können erst durch **Tiefenentladung** mit Kurzschlußstrom wieder zu Ni^{2+} oxidiert werden. (**Memory-Effekt**) .Außerdem setzt der O_2 -Abbau an der Cd-Elektrode erst bei einem O_2 -Überdruck von einigen bar ein!



Elektrolyt: Mit Stärke verdickte KOH

$U^0 = 1,35 \text{ V}$. M = H-speicherndes Metall. Optimal wäre Platin, weitaus billiger und annähernd mit gleicher Kapazität sind Legierungen wie z.B. $\text{V}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_{20}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_5\text{Co}_5\text{Fe}_6\text{Mn}_6$. **Kein Memory-Effekt.**



Elektrolyt: Wasser würde sofort mit dem eingelagerten Li reagieren. Man verwendet daher organische LM (Mischung aus verschiedenen Alkylcarbonaten $\text{R}_1\text{—O—CO—O—R}_2$ mit $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$) mit Leitsalzen wie z.B. Li-Perchlorat LiClO_4 , Li-Hexafluorophosphat LiPF_6 oder Li-Trifluorsulfat LiCF_3SO_3 zum Transport der Li^+ -Ionen. Die Anionen müssen groß und schlecht kristallisierbar sein, damit sie sich in dem organischen LM lösen und nicht auskristallisieren. Bei der Verwendung von LiPF_6 muss der Wasseranteil unter 20 ppm liegen, da PF_6^- sonst unter Bildung von Flußsäure hydrolysiert! Nach dem ersten Laden lagert sich ein Teil der großen Anionen in den Schichten der **Anode** ein und „verstopft“ diese, so dass nur noch die viel kleineren Li^+ -Ionen passieren können und so eine (weitere) Zerstörung der Anode verhindert wird (vgl. Passivierung!). Da alle in Frage kommenden Anionen starke Oxidationsmittel sind, reagieren sie auch mit dem in der geladenen **Kathode** eingelagerten Li-Atomen zu den entsprechenden Li-Salzen. Auch hier bildet sich aber nur eine dünne Schicht, die nur noch Li^+ durchlässt und vor weiterer Zerstörung schützt!

$U^0 = 4,2 \text{ V}$, aber dafür wegen des nichtwässrigen Elektrolyten hoher Innenwiderstand und geringe Entladeströme. Wegen der hohen Spannung sind Brandsicherungen und elektronische Betriebskontrolle (Strom, Spannung, Temperatur) notwendig. **Kein Memory-Effekt.**