

# BATTERIEN UND AKKUS

## ELEKTROCHEMISCHE BESCHREIBUNG

Dr.Rolf Zinniker

### EINFÜHRUNG

Der unaufhaltsame Boom mobiler elektronischer Geräte von Walkman, Discman, über Camcorder, Funktelefon, GPS-Empfänger bis zu Notebook- und Palmtop- Rechnern, hat zu einem stetig zunehmenden Bedarf an immer leistungsfähigeren Batterien und Akkus geführt, - wobei auch primitivere Verbraucher wie Zahnbürste Akkuwerkzeuge und nicht zuletzt die Taschenlampe nicht vergessen werden dürfen.

In diesem Kapitel werden grundsätzlich Aufbau und Funktion elektrochemischer Elemente und die wichtigsten Typen zum Einsatz in Batterien und Akkumulatoren besprochen.

### Energiedichte

Die Energiedichte bezüglich Volumen oder Gewicht ist eine wichtige charakteristische Grösse eines Energieträgers. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele im Vergleich zu Batterien und Akkus.

ENERGIEDICHTE [Wh/kg]	ENERGIETRÄGER
$1.2 \times 10^{10}$	Kernfusion (schneller Brüter)
$1.7 \times 10^8$	Kernspaltung (Uran 235)
$3.3 \times 10^4$	Wasserstoff
$1.3 \times 10^4$	Benzin
<b>20 - 300</b>	<b>Batterien und Akkus</b>
1.5	Super Kondensator
$5 \times 10^{-2}$	Elektrolyt Kondensator

Batterien und Akkus können eine oder mehrere identische Zellen enthalten. Mehrere Zellen können in Serie, parallel oder gemischt angeordnet sein. Eine Serieschaltung erhöht die Spannung, eine Parallelschaltung die Strombelastbarkeit. Eine Zelle enthält als zentralen Teil ein elektrochemisches Element.

## ELEKTROCHEMISCHE ELEMENTE

Die physikalisch-chemischen Vorgänge in einem elektrochemischen Element sind im Detail recht kompliziert und schwierig zu beschreiben. Prof. Uhlig gibt in seiner Vorlesung 'Grundlagen der Elektrochemie' eine anschauliche Erklärung die im nächsten Abschnitt wiedergegeben ist.

### Grundlegende Funktion

Nach [4] kann man sich die Vorgänge in einem elektrochemischen Element anhand des folgenden Modells einfach vorstellen:

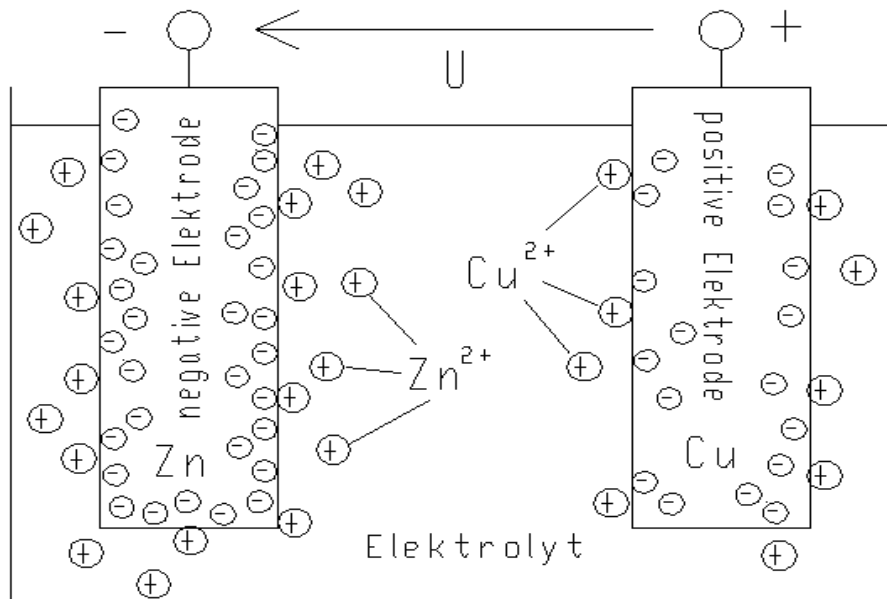


Bild 1: Modell zur Funktion eines elektrochemischen Elementes.

Wenn man einen Zinkstab (Zn) in einen Elektrolyten eintaucht, so gehen Zink Ionen in Lösung und hinterlassen ihre zwei Valenzelektronen im Metallstab. Zwischen den positiv geladenen Ionen ( $Zn^{2+}$ ) und dem negativ geladenen Zinkstab baut sich ein elektrisches Feld auf, das der weiteren Auflösung von Zink-Ionen entgegenwirkt, es baut sich ein Gleichgewicht auf, zwischen Zinkstab und Lösung entsteht eine definierte Spannung. Der Überschuss von Elektronen im Zinkstab bewirkt nach aussen einen 'Elektronendruck'.

Am Kupferstab (Cu) spielen sich die genau gleichen Vorgänge ab. Das Gleichgewicht entsteht jedoch schon bei weit weniger in Lösung gegangenen Kupferionen ( $Cu^{2+}$ ). Damit ist aber im Kupferstab der Elektronenüberschuss und der 'Elektronendruck' geringer als im Zinkstab. Zwischen Kupfer- und Zinkstab kann eine Spannung gemessen werden und wenn durch einen Widerstand zwischen beiden eine leitende Verbindung hergestellt wird, so bewegen sich Elektronen von der Seite des höheren zur Seite des niedrigeren Elektronendrucks, also vom Zink- zum Kupferstab, es fließt ein Strom. Der Kupferstab wird zur positiven, der Zinkstab zur negativen Elektrode.

## Elektrochemisches Element

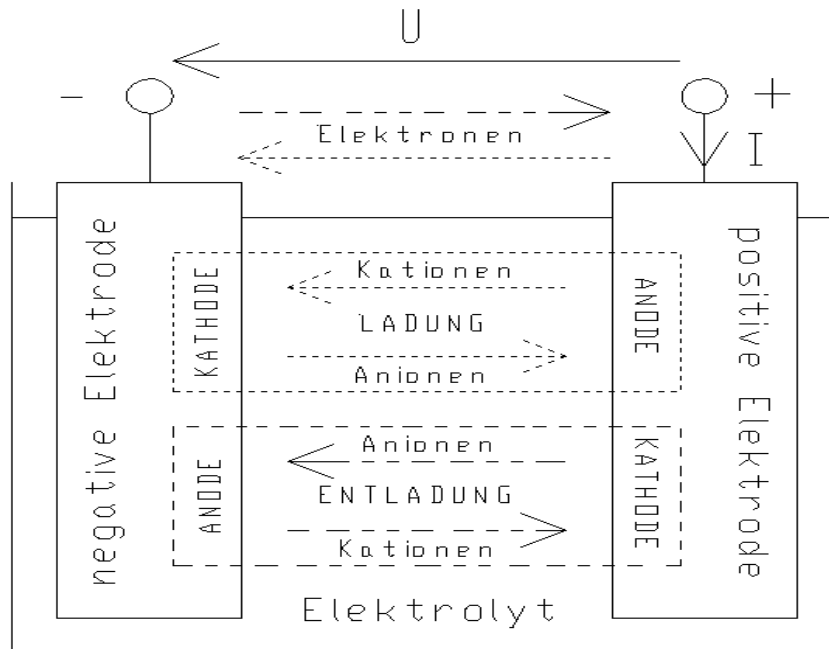


Bild 2: Aufbau eines elektrochemischen Elementes.

Ein elektrochemisches Element besteht aus zwei Elektroden die entsprechend der Polarität als positiv und negativ bezeichnet werden und einem beide verbindenden Elektrolyten. Die normalerweise festen Elektroden bestehen meistens aus Metallen (z.B Nickel und Cadmium), Metalloxiden (z.B. Mangandioxid) oder metallischen Verbindungen und werden beim äusseren Elektronen - Stromfluss oxidiert und reduziert. Über den ionenleitenden normalerweise flüssigen Elektrolyten (z.B. Kalilauge) werden zum Schliessen des Stromkreises Ionen zwischen den Elektroden ausgetauscht.

Während der Ladung (sofern möglich) und der Entladung laufen im Element Redox-Reaktionen ab. Per Definition wird die oxidierende (Elektronen abgebende) Elektrode als Anode, die reduzierende (Elektronen aufnehmende) als Kathode bezeichnet. Bei der Ladung wird die positive Elektrode oxidiert und ist damit die Anode, die negative Elektrode wird reduziert und ist die Kathode. Bei der Entladung sind die Reaktionen genau umgekehrt, die positive Elektrode wird reduziert, sie ist die Kathode, die negative oxidiert, sie wird zur Anode.

ELEKTRODE	LADUNG	ENTLADUNG
positiv	Anode	Kathode
negativ	Kathode	Anode

Elektronen bewegen sich über die äussere Schaltung (z.B Widerstand bei der Entladung, Stromquelle bei der Ladung) von einer Elektrode zur anderen. Der Stromkreis wird durch die interne Wanderung von Ionen zwischen den Elektroden durch den Elektrolyten geschlossen. Neben der Leitfähigkeit der Elektroden bestimmt vor allem diejenige des Elektrolyten den Innenwiderstand des Elementes.

## Batterien und Akkus

### Akku:

Beim Akku (Akkumulator) ist die chemische Hauptreaktion vollständig umkehrbar. Die Anzahl der Lade-Entladezyklen (kurz Zyklen) ist theoretisch unbegrenzt, die Kapazität konstant. Praktisch tritt jedoch immer eine Begrenzung durch Nebenreaktionen auf, die die Lebensdauer mit einem zunehmenden Kapazitätsverlust begrenzen. Gewisse Nebenreaktionen sind unvermeidlich (z.B. Korrosion), andere können durch richtige Behandlung verzögert oder gar unterdrückt, bzw. bei falscher Behandlung beschleunigt oder gar erst ausgelöst werden. Praktisch erreichbare Zyklenzahlen liegen im Bereich von einigen 10 (falsch behandelte NiMH Akkus im Haushalt) bis zu wenigen 10'000 Zyklen (NiCd Akkus für die Raufahrt).

### Batterie:

Bei der Batterie ist die chemische Hauptreaktion entweder gar nicht oder nur unvollständig umkehrbar. In letzterem Fall ist die Anzahl Zyklen begrenzt, die Kapazität nimmt mit jedem Zyklus ab. Praktisch erreichbare Zyklenzahlen liegen im Bereich von ein paar (3 - 10 für normale Alkalibatterien) bis zu einigen 100 Zyklen (speziell aufladbare Alkalibatterien).

### Primär und sekundär Elemente:

In der klassischen Betrachtungsweise unterscheidet man sekundär und primär Elemente, je nachdem ob die chemischen Reaktionen umkehrbar sind oder nicht. Akkus enthalten sekundär Elemente, Batterien Primärelemente. Englisch werden daher Batterien als 'Primary Batteries' und Akkus als 'Secondary Batteries' bezeichnet. Sekundär Elemente lassen sich laden und entladen. Sie werden normalerweise entladen hergestellt und müssen vor dem ersten Einsatz geladen werden. Primär Elemente werden immer betriebsbereit hergestellt. Sie sind nur für eine einmalige Entladung vorgesehen.

Schon seit langem ist bekannt, dass auch Batterien begrenzt wieder aufgeladen, oder regeneriert werden können. An der Entwicklung von speziell wiederaufladbaren Alkalibatterien wurde seit Ende der 60er Jahre gearbeitet (Prof.K.Kordes). Erst seit kurzer Zeit werden jedoch entsprechende kommerzielle Produkte angeboten (Rayovac Renewal seit Herbst 1994 in USA, Leclanche Boomerang seit Frühling 96 in der Schweiz, BIG, AccuCell und EubaKom in Deutschland). Diese konnten sich jedoch nicht in der erhofften Art durchsetzen, einzelne sind auch bereits wieder verschwunden..

In [1], der anerkannten Batterie und Akku Bibel, werden die speziell wiederaufladbaren Alkalibatterien den 'Secondary Batteries' (also den Akkus) zugeordnet und es wird anerkannt, dass auch gewisse 'Primary Batteries' (auch normale Alkalibatterien Batterien) bedingt aufgeladen werden können.

## Praktischer Zellenaufbau

Gegenüber dem bisher dargestellten rein funktionalen Aufbau eines elektrochemischen Elementes kommen im praktischen Aufbau einer Zelle weitere Elemente hinzu, im Wesentlichen Gehäuse, Anschlüsse, Stromsammler, Separator, Dichtungen und Sicherheitselemente.

Das Gehäuse dient dem mechanischen Aufbau, die Anschlüsse der elektrischen Kontaktierung, die Stromsammler der Verbindung zwischen Elektroden und Kontakten. Der Separator, eine ionendurchlässige Folie zwischen positiver und negativer Elektrode, isoliert die beiden sicher voneinander. Dichtungen verhindern ein Austreten von Elektrolyt und Sicherheitselemente (Ventil, Berstmembran) sorgen bei Überdruck infolge Gasbildung für einen kontrollierten Druckabbau.

Je nach Technologie wird für den Aufbau die Block- oder Wickelform gewählt. Beide sind nachstehend am Beispiel der Alkalibatterie (Blockform) und NiMH Akku (Wickelform) dargestellt und beschrieben.

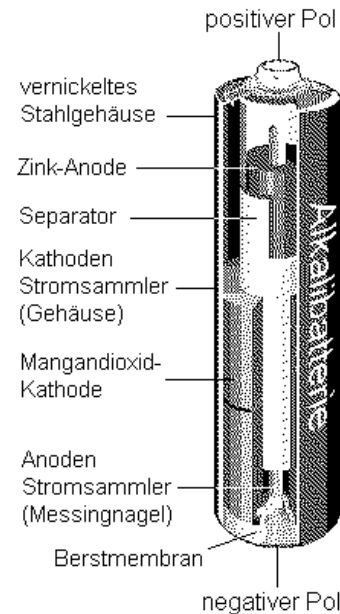
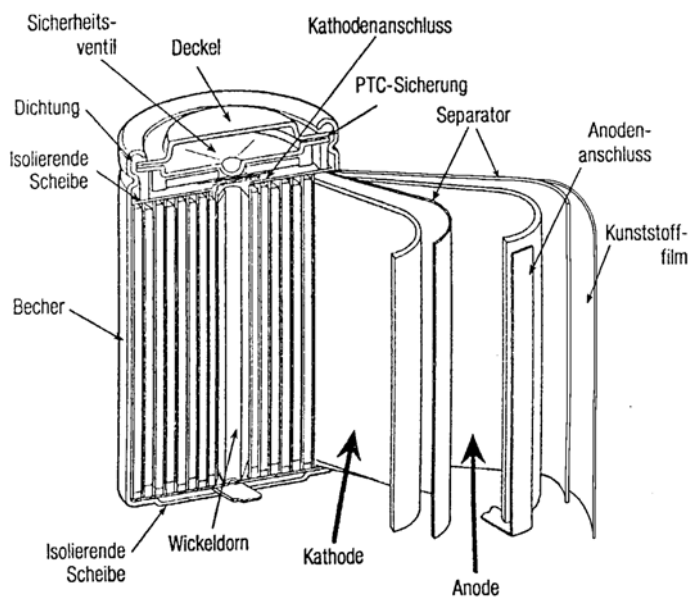


Bild 3: Zelle mit gewickelten Elektroden (z.B. NiMH Akku).

Bild 4: Zelle mit Blockelektroden

### Wickelzelle:

Den typischen Aufbau einer Zelle mit Wickelelektroden zeigt das Bild 4 am Beispiel eines NiMH Akkumulators (die Angaben von Anode und Kathode beziehen sich auf die Entladung). Die beiden Elektroden bestehen je aus einem Trägergitter mit aufgebrachtener aktiver Elektrodenmasse (Nickel und Mischmetall-Legierung). Die beiden bandförmigen Elektroden sind mit zwei Separatoren als Zwischenlage zu einem Wickel aufgedreht. Ein Sicherheitsventil und ein PTC-Widerstand sind die Sicherheitselemente.

Interessante Angaben zum Gewichtsanteil der verschiedenen Komponenten von gewickelten NiMH Zellen der Grösse AA (14x50mm) sind in der folgenden Tabelle 1 [2] aufgeführt.

Zelle	Gehäuse	Separator	pos. Elektrode	neg.	Rest
25g	23%	6%	30%	38%	3%

Tabelle 1: Gewichtsanteile für NiMH Wickelzelle AA.

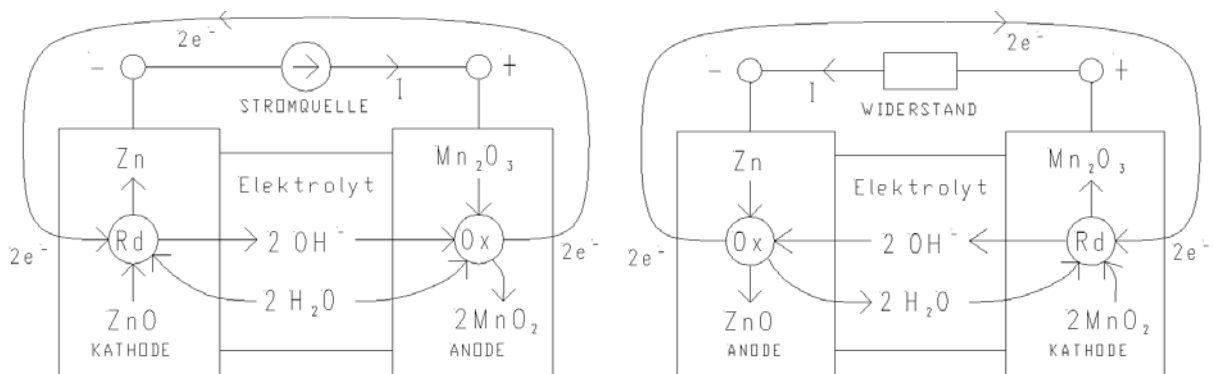
### Blockzelle:

Den typischen Aufbau einer Zelle mit Blockaufbau zeigt das Bild 5 am Beispiel einer Alkalibatterie (Anode und Kathode beziehen sich auf die Entladung). Das Gehäuse dient dem mechanischen Aufbau. Die beiden Elektroden (Zink und Mangandioxid) sind als kompakte Blöcke (Zylinder bzw. Hohlzylinder) ausgebildet und werden durch einen ionendurchlässigen Separator voneinander getrennt (isoliert). Dieser ist mit Elektrolyt getränkt. Als Stromsammler der positiven Elektrode dient das Gehäuse, in die negative Elektrode ist ein Messingnagel eingesetzt. Sicherheitseinrichtungen, hier eine Berstmembran (sonst auch Ventil oder Bördelschutz) garantieren einen gefahrlosen Betrieb bei falscher Behandlung. Eine Etikette dient schlussendlich zur Bezeichnung und Identifikation.

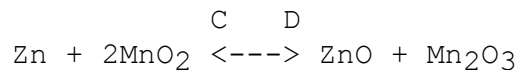
Die folgende Beschreibung der wichtigsten Zellenarten erfolgt durchgehend gleich: Auf Figuren die schematisch die Vorgänge beim Laden und Entladen der Zelle zeigen folgt die Gesamtgleichung der chemischen Hauptreaktion der gesamten Zelle (beide Elektroden kombiniert). Für Entladung gilt die Richtung von links nach rechts (D=Discharge), für die Ladung von rechts nach links (C=Charge). In der Gesamtgleichung erscheinen die Bewegungen der Ladungsträger nicht, da sie sich für beide Elektroden gegenseitig aufheben. Diese zeigen erst die anschliessend besprochenen Reaktionen an beiden Elektroden einzeln

### Alkali-Mangan Batterie

Bei der Alkali Batterie besteht die negative Elektrode aus Zink (Zn), die positive aus Mangandioxid ( $MnO_2$ ). Als Elektrolyt wird verdünnte Kalilauge (KOH) verwendet. Die Zellen werden in Blockform hergestellt.

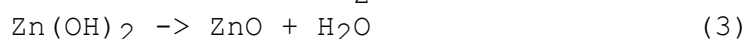
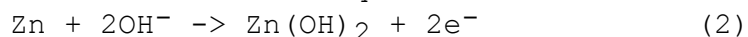
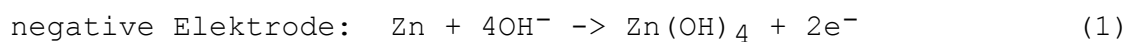
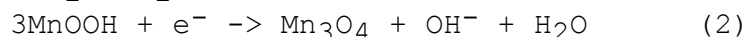


Hauptreaktionen in der Alkalibatterie bei Regenerierung (links) und Entladung (rechts).



#### Entladung:

An der positiven Elektrode wird das höherwertige Mangan-2 Dioxid ( $MnO_2$ ) unter Elektronenaufnahme und Abgabe von  $OH^-$  Ionen zum niederwertigeren Mangan-1.5 Dioxid oder noch tiefer reduziert. An der negativen Elektrode wird im Prinzip Zink unter Elektronenabgabe und Aufnahme von  $OH^-$  Ionen zu Zinkoxid oxidiert. Die an beiden Reaktionen beteiligten Elektronen wandern unter Leistungsabgabe durch die Last (Widerstand) von der negativen zur positiven Elektrode, die  $OH^-$  Ionen durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode. Zusätzlich wird dem Elektrolyten an der positiven Elektrode Wasser entzogen und an der negativen zugeführt. Die in den folgenden Gleichungen angegebenen gesamten Reaktionen sind recht kompliziert und im Detail noch immer nicht abschliessend erforscht.



Es treten weiter Nebenreaktionen auf: Zink als sehr aktives Element kann Wasser zu Wasserstoffgas reduzieren, wobei kleinste Verunreinigungen mit Schwermetallen die Reaktion

dramatisch beschleunigen können. Durch hohe Reinheit und Zugabe von Inhibitoren (z.B. Blei, Indium, Quecksilber) wird die Gasbildung unterdrückt. Schon seit einiger Zeit wird aus ökologischen Gründen auf Quecksilber verzichtet.

### Ladung:

Bei der Ladung (bzw. Regenerierung) kann nur die erste Reduktionsstufe des Manganoxids wieder in den Ausgangszustand ( $\text{MnO}_2$ ) oxidiert werden [5]. Dadurch erklärt sich der mit jeder Enladung verbundene Kapazitätsverlust der umso grösser ausfällt je stärker die Batterie entladen wird.

## NiCd Akkumulator

Beim Nickel-Cadmium Akkumulator besteht die negative Elektrode aus Cadmium (Cd), die positive aus Nickel (Ni). Als Elektrolyt wird verdünnte Kalilauge (KOH) verwendet. Die Zellen werden in Wickeltechnik hergestellt.

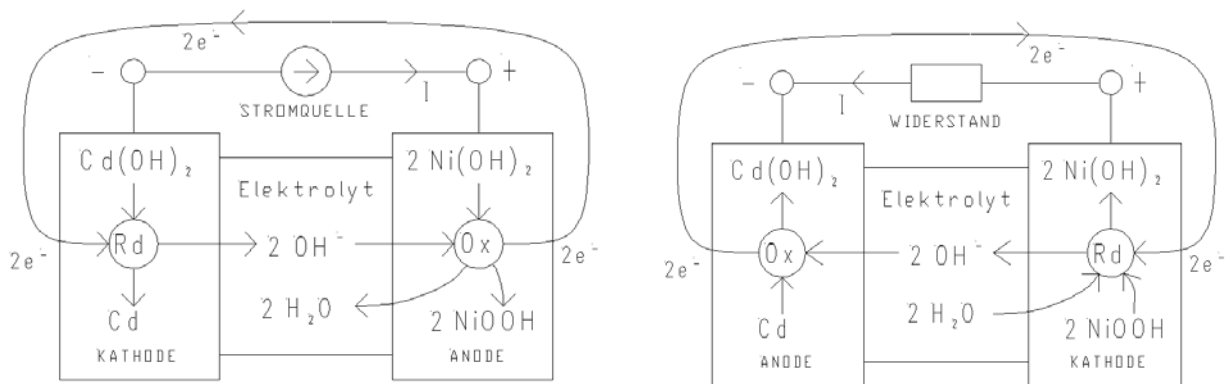
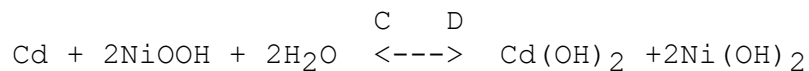
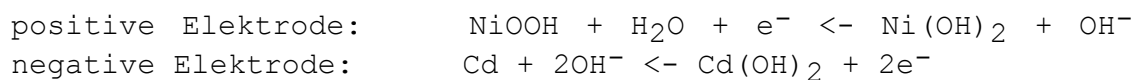


Bild 5: Hauptreaktionen im NiCd Akku bei Ladung (links) und Entladung (rechts).



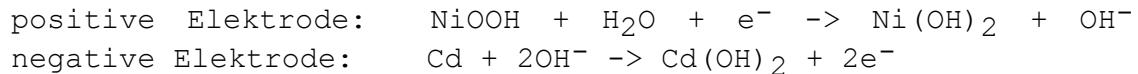
### Ladung:

An der positiven Elektrode wird Nickel-Hydroxid ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) unter Abgabe von Elektronen und Aufnahme von  $\text{OH}^-$ -Ionen zu einem höherwertigen Nickeloxid (Nickel-Oxi-Hydroxid,  $\text{NiOOH}$ ) oxidiert. An der negativen Elektrode wird unter Aufnahme von Elektronen und Abgabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen Cadmium-Hydroxid ( $\text{Cd(OH)}_2$ ) zu Cadmium reduziert. Die an beiden Reaktionen beteiligten Elektronen werden durch die Ladequelle (Stromquelle) von der positiven zur negativen Elektrode transportiert, die  $\text{OH}^-$ -Ionen wandern durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode. Zum Ladungsausgleich wandern  $\text{OH}^-$ -Ionen von der erzeugenden negativen Elektrode durch den Elektrolyten zur absorbierenden positiven Elektrode. Zusätzlich wird dem Elektrolyten aus der negativen Elektrode Wasser zugeführt.



**Entladung:**

An der positiven Elektrode wird das höherwertige Nickel-Oxi-Hydroxid NiOOH unter Elektronenaufnahme und Abgabe von OH<sup>-</sup> Ionen zum niederwertigeren Nickelhydroxid Ni(OH)<sub>2</sub> reduziert. An der negativen Elektrode wird Cadmium unter Elektronenabgabe und Aufnahme von OH<sup>-</sup> Ionen zu Cadmium-Hydroxid (Cd(OH)<sub>2</sub>) oxidiert. Die an beiden Reaktionen beteiligten Elektronen wandern unter Leistungsabgabe durch die Last (Widerstand) von der negativen zur positiven Elektrode, die OH<sup>-</sup> Ionen durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode. Zusätzlich wird dem Elektrolyten an der positiven Elektrode Wasser entzogen.



Die NiCd Zelle ist äusserst ausgereift und wird in verschiedenen Versionen angeboten. Sie ist extrem robust und verträgt höchste Belastungen, wie sie vor allem beim Einsatz in Elektrowerkzeugen vorkommen.

Cadmium ist leider ein extrem umwelt- und gesundheitsgefährdendes Schwermetall das bei Mensch und Säugetieren Leber, Nieren und Knochen angreift. Deshalb sollten NiCd Akkus nur noch dort eingesetzt werden, wo es absolut notwendig ist. Die Rezyklierung ist zu einem sehr grossen Teil möglich und gut organisiert, doch leider werden zu viele Zellen dem Kreislauf entzogen (wandern in den Kehrriech), sodass die Einführung eines Pfandes (Schweiz) oder sogar einem gänzliches Verbot (EU) erwogen werden.

**NiMH Akkumulator**

Wasserstoff wird allgemein als ideale Energiequelle der Zukunft betrachtet (verbrennt schadstofffrei zu Wasser). Für den Transport und die Speicherung wird neben gasförmiger und flüssiger Speicherung in Druck- bzw. Thermogefässen seit Anfang der 70er Jahre auch die Speicherung in festen Körpern untersucht. Dabei wurden Metallegierungen gefunden, die den Wasserstoff in ihrem Kristallgitter sehr effizient speichern können. Solche werden als negative Elektrode im NiMH Akku eingesetzt. Die Tabelle 2 zeigt die Wasserstoff Speicherkapazitäten der verschiedenen Medien (Quelle Furukawa).

SPEICHER	SPEICHERKAPAZITÄT IN 1 cm <sup>3</sup>
Druckbehälter (200atm, 0°C)	200cm <sup>3</sup>
Kühlbehälter (-253C)	784cm <sup>3</sup>
Metallegierung	1000cm <sup>3</sup>

Tabelle 2: Wasserstoff Speicher.

Im NiMH Akku wird die problematische Cadmium Elektrode des NiCd Akkus durch eine Wasswestoff absorbierende Mischmetallelektrode ersetzt. Diese kann in zwei Gruppen eingeteilt werden, AB<sub>5</sub> und AB<sub>2</sub>. Die positive Elektrode wird vom NiCd Akku unverändert übernommen. Die ersten NiMH Akkus wurden 1990 von Sanyo/Matsushita kommerziell in grösserem Umfang hergestellt.

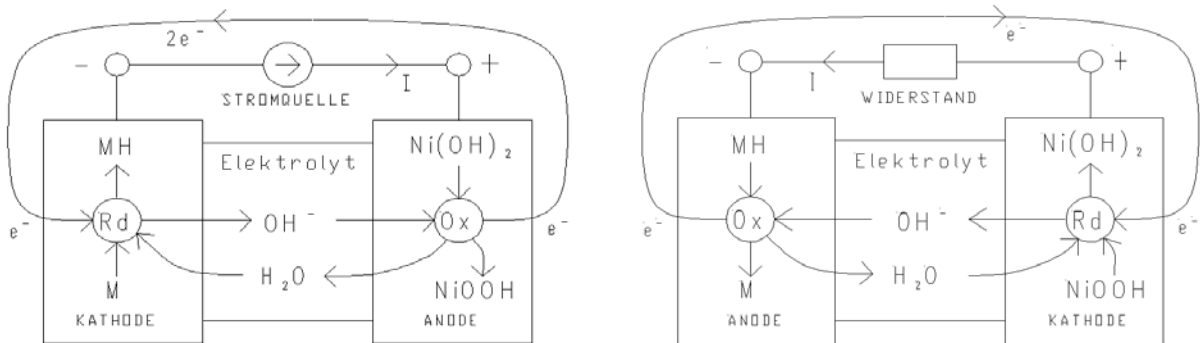


**AB<sub>5</sub> Legierungen:**

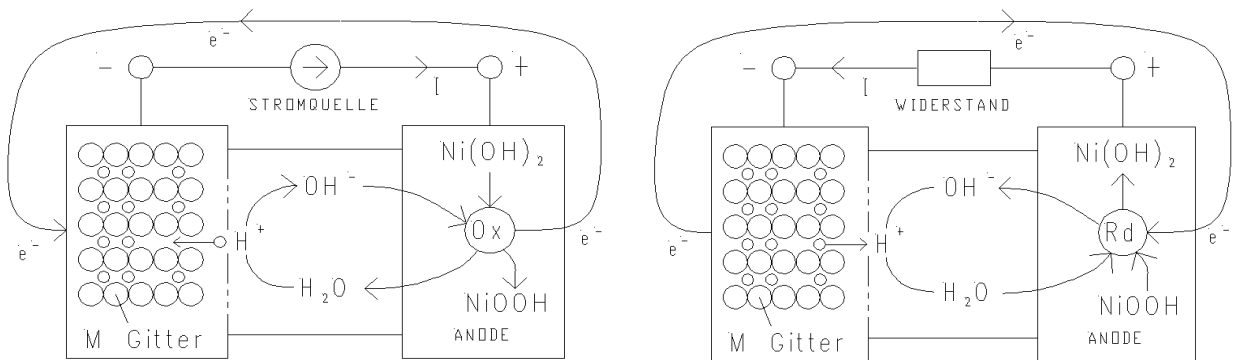
Die AB<sub>5</sub> Legierungen sind Mischmetalle seltener Erden (Lanthaniden) auf der Basis von Lanthan (La) und Nickel (Ni), effektiv LaNi<sub>5</sub>. Zum teilweisen Ersatz von La und Ni werden folgende Zusätze beigemischt um vor allem die Lebensdauer der Zellen zu verbessern. Typische Komponenten sind Mn, Ni, Cu, Cr, Al, Co, Zr, Ce (Cer), Pr (Praseodym) und Nd (Neodym). In der Schweiz bieten z.B. Varta und Furukawa AB<sub>5</sub> - Produkte an.

**AB<sub>2</sub> Legierungen:**

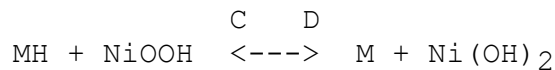
Die AB<sub>2</sub> Legierungen basieren auf Verbindungen von Titan (Ti) und Nickel (Ni), effektiv TiNi<sub>2</sub>. Hauptsächlich Zusätze sind hier Chrom (Cr), Vanadium (V) und Zirkonium (Zr). AB<sub>2</sub> Legierungen weisen eine höhere Kapazität als AB<sub>5</sub> auf (nach [1] ca 400mAh/g gegenüber 250-300). Bei weniger stabilen Verhalten (z.B. höhere Selbstentladung) sind die Materialkosten geringer. Nach [2] enthält AB<sub>2</sub> Batterieschrott Wertstoffe für etwas über Fr.3000 pro Tonne gegenüber deutlich über Fr.8000 bei AB<sub>5</sub>. In der Schweiz bietet z.B. Migros (mio GREEN accu) AB<sub>2</sub> - Produkte an.



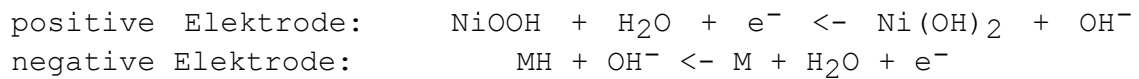
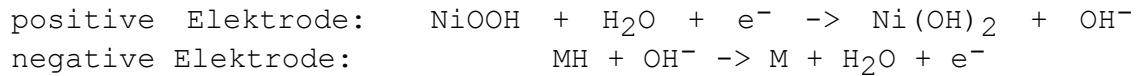
Hauptreaktionen im NiMH Akku bei Ladung (links) und Entladung (rechts).



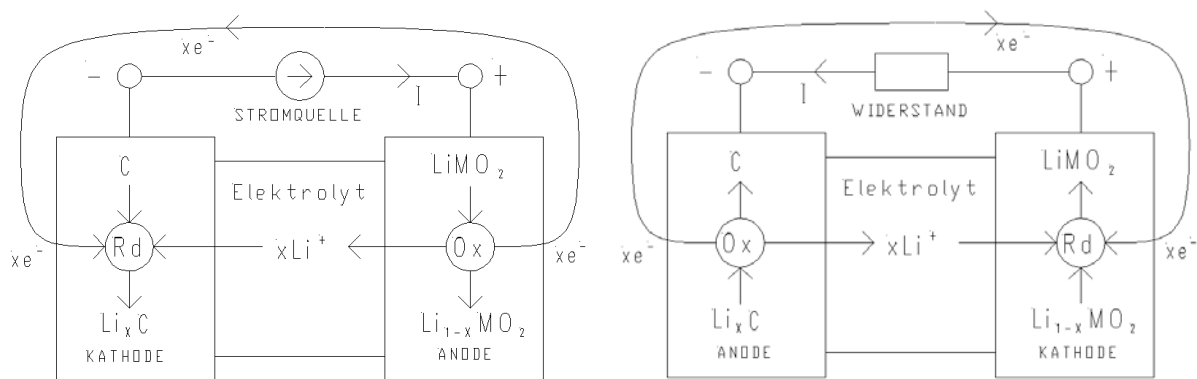
Wasserstoff Speicherung im NiMH Akku bei Ladung (links) und Entladung (rechts).



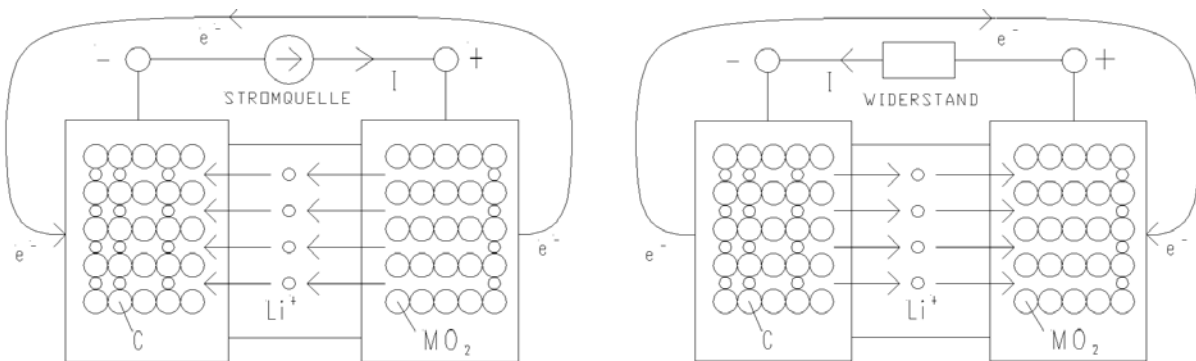
Als Elektrolyt wird verdünnte Kalilauge (KOH) eingesetzt. Er dient nur als Transportmedium und nimmt an den Reaktionen nicht teil. Er wird weder in seiner Zusammensetzung (wie beim Blei Akku) noch in der Konzentration (wie beim NiCd Akku) verändert.

**Ladung:****Entladung:****Lithium Ionen Akkumulator**

Als Metall M werden vor allem Kobalt (Co), Nickel (Ni) und oder Mangan (Mn) verwendet. Der Kohlenstoff (C) der negativen Elektrode kann in Form von Graphit oder graphitisierter Kohle (Coke) vorhanden sein.

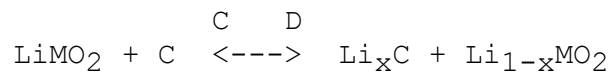


Hauptreaktionen im Lithium Ionen Akku bei Ladung (links) und Entladung (rechts).

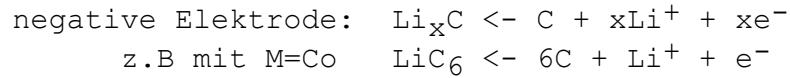
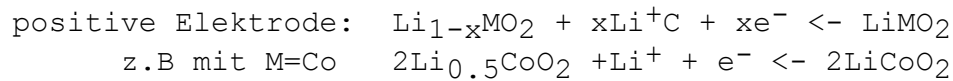
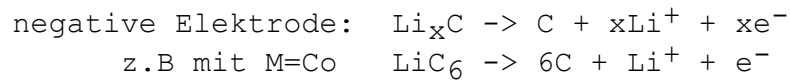
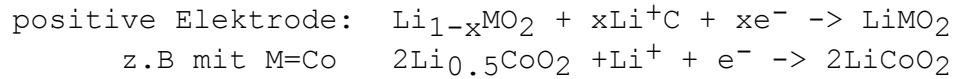


Speicherung der Lithium Ionen im Lithium Ionen Akku bei Ladung (links) und Entladung (rechts).

Abstand der Graphit - Gitterebenen ca. 0.335nm, Durchmesser der Lithiumionen ca. 0.12nm. Volumenänderung zwischen Ein- und Auslagerung ca.9% [3].



Der Parameter x hängt von der Zusammensetzung der Metallegierung M ab und liegt zwischen 0 und 0.8.

**Ladung:****Entladung:****LITERATUR**

- [1] D.Linden, 'Handbook of Batteries', McGraw-Hill 1995.
- [2] H.R.Elsener, 'Nickelmetall-Hydrid-Akkus: Umweltfreundlicher und energiereicher als NiCd-Speicherbatterien', AFIF Newsletter Nr.4 April 1995.
- [3] P.Rüetschi, 'Interkalationsverbindungen für Litiumionen-Batterien', Neue Zürcher Zeitung 16.10.1996 S.65.
- [4] W.Uhlig, 'Grundlagen der Elektrochemie', Vorlesungstext zu Integrierte Chemie II ETHZ.
- [5] Ch.Faistauer, 'Modellbildung und ergänzende Untersuchungen am alkalischen Braunstein-Zink-System', Dissertation TU Graz 1995.