

Bei den Batterien zur netzunabhängigen Versorgung elektrischer Geräte mit Strom dominieren heute die zum Einmalgebrauch konzipierten Alkalibatterien sowie die wiederaufladbaren Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Zellen. Der vorliegende Artikel zeigt, dass es technisch möglich ist und sowohl ökologisch wie ökonomisch sinnvoll wäre, auch Alkalibatterien mehrmals wieder aufzuladen. Die Gerätehersteller könnten dieser Methode zum Durchbruch verhelfen, indem sie die dazu notwendige einfache Ladeschaltung direkt in die Geräte einbauen würden.

Regenerierung von Alkalibatterien

Sie ist ökologisch und ökonomisch sinnvoll

Rolf Zinniker

Schon im dritten Jahrhundert v.Chr. haben die Parther in Mesopotanien (Irak) auf elektrochemischem Weg Strom erzeugt, der zum galvanischen Vergolden von Metallgegenständen diente. Dieses Wissen ging verloren, bis Alessandro Volta im Jahr 1800 die 'voltaische Zelle' entwickelte, den Vorläufer der heutigen Batterien.

Um 1859 konstruierte Gaston Planté das Blei/Säure-Element, das im Prinzip noch heute in der Autobatterie verwendet wird. Damit ist es möglich geworden, nicht nur elektrische Energie chemisch zu erzeugen, sondern den Vorgang auch wieder umzukehren, elektrische Energie chemisch zu speichern. Die Batterie wurde wiederaufladbar, der Akkumulator geboren.

Der Telegraphieingenieur Georges Lionel Leclanché konnte 1866 die Kohle/Zink Trockenbatterie patentieren lassen. Er begann auch gleich diese erstmals einfach verwendbare Batterie in industriellem Massstab zu produzieren. Da dieses System nicht wiederaufladbar ist, stellt das 'Leclanché Element' auch eines der ersten Wegwerfprodukte der Industriegesellschaft dar.

Um die Jahrhundertwende hat Thomas Alva Edison den Nickel/Eisen Akkumulator (NiFe) erfunden. Aus diesem wurde der Nickel/Cadmium Akkumulator (NiCd) entwickelt. Die mit seiner grossen Verbreitung als Batterieersatz in den Achzigerjahren rasch ansteigende Umweltbelastung mit Cadmium macht ihn trotz ausgezeichneter Eigenschaften zunehmend zum Problemkind.

Den Batterie - Massenmarkt dominiert heute die Ende der fünfziger Jahre entwickelte Alkali-Batterie als Weiterentwicklung des Leclanché Elementes. Sie verfügt über eine mehrfach grössere Kapazität und ist in der seit Ende der Achzigerjahre verfügbaren quecksilberfreien Ausführung umweltfreundlich. Ihre beschränkte Wiederaufladbarkeit wurde lange Zeit nicht ausgenützt und sogar bestritten.

Bereits in den Siebzigerjahren hat Karl Kordesch eine für die Wiederaufladung optimierte Alkalibatterie entwickelt. Ihr Erfolg wurde jedoch damals durch die stark aufkommenden NiCd Akkus verhindert. Erst 1993 hat ihr Siegeszug mit der Einführung der 'Renewal' Batterien durch Rayovac in den USA begonnen.

Indem 1996 die Firma Leclanché aus Yverdon als erster europäischer Hersteller eine eigene vollständig in der Schweiz entwickelte und hergestellte regenerierbare Alkalibatterie unter dem Namen 'Boomerang' einführt, lebt die Genialität des Georges Lionel Leclanché wieder auf.

AKKU PROBLEME

Fast jeder Anwender ist mit der Leistung von Akkus unzufrieden: die Betriebszeit der Geräte ist mit einer Ladung zu kurz, die Lebensdauer (gemessen in Anzahl Zyklen) zu wenig lang und die Kosten für den häufig notwendigen Ersatz sind zu hoch. Häufigster Grund dafür sind mangelnde Sorgfalt der Gerätehersteller und ungenügende Information der Anwender.

Für allgemeine Anwendungen in Geräten aller Art werden grösstenteils Nickel-Cadmium (NiCd), noch selten Nickel-Metallhydrid (NiMH) Zellen eingesetzt. Mit beiden kann bei richtiger Behandlung eine Lebensdauer von 1000 Zyklen (jeweils volle Ladung und Entladung) erreicht werden. Dadurch wären beide äusserst wirtschaftlich und richtige Entsorgung vorausgesetzt, ökologisch sinnvoll einzusetzen. Praktisch wird diese hohe Zyklenzahl jedoch aus verschiedenen Gründen kaum erreicht:

In den meisten Anwendungen ist die Ausnützung der maximalen Akku-Lebensdauer gar nicht möglich, weil die Benützung zu wenig intensiv oder der Stromverbrauch zu klein ist.

Ein Taschenradio (Stromverbrauch etwa 10mA) müsste 50'000 Stunden (fast 6 Jahre!), ein Walkman (150mA) 3'300, ein CD-Player (500mA) 1'000 Stunden (3 Jahre lang jeden Tag 3 Stunden!) betrieben werden (alle Werte mit NiCd AA 500mAh Zellen). Einzig etwa in einem täglich benützten Mobiltelefon oder Notebook könnte die maximale Lebensdauer effektiv ausgenützt werden.

Durch falsche Behandlung (nur Teilentladung oder Überladung) sinkt die Betriebsdauer nach wenigen 10 bis 100 Zyklen soweit ab, dass der Anwender die Akkus ersetzt.

Der häufigste Grund ist der 'Memoryeffekt', der bei NiCd meistens, bei NiMH (entgegen vieler Behauptungen tritt er auch hier auf, allerdings chemisch-physikalisch anderer Form) immer durch das Fahren einiger voller Zyklen wieder rückgängig gemacht werden könnte.

Aus Bequemlichkeit oder als Reaktion auf vermeintlich ungenügende Leistung ersetzt der Anwender Akkus frühzeitig oder verwendet wieder Batterien.

Die Erfahrung und Untersuchungen zeigen, dass die mittlere Lebensdauer von NiCd standard Akkuzellen (Rundzellen in den Batteriegrössen) in der Schweiz nur etwa bei 25, in Deutschland bei 50 Zyklen liegt.

ALKALIBATTERIEN

Die heute am häufigsten verwendete Alkalibatterie ist eine Weiterentwicklung des seit 1866 bekannten Leclanché-Elementes (Kohle-Zink-Batterie) und wurde in den sechziger Jahren eingeführt (Bild 1). Ihre Vorteile sind eine hohe Energiedichte (über 300Wh/l), kleine Selbstentladung (mehrere Jahre lagerfähig) und ein günstiger Preis (1-2Fr./AA-Zelle). In der heute durchwegs quecksilber- und cadmiumfreien Ausführung enthält sie keine direkt umweltgefährdenden Stoffe mehr. Wegen der unvermeidlichen Schwermetalle muss sie trotzdem speziell entsorgt und recycelt werden. Dies verursacht Kosten von rund 5000 Franken pro Tonne. Jährlich gelangen etwa 50 Millionen Stück in den Umlauf. Die Rücklaufquote von nur gut 50% ist völlig unbefriedigend (alle Zahlen gelten für die Schweiz). Die Wiederaufladung von Alkalibatterien wäre ökonomisch und ökologisch sinnvoll.

Alle Alkalibatterien können trotz dem Aufdruck "nicht wiederaufladbar" grundsätzlich wieder aufgeladen werden. Da bei ihnen, im Gegensatz zu Akkus, jedoch auch irreversible Hauptreaktionen auftreten, nimmt die Kapazität mit jedem Zyklus unwiederbringlich ab. Je nach Anwendung und Behandlung (keine Tiefentladungen, frühzeitig laden) kann normalen Alkalibatterien mit Wiederaufladung typischerweise die drei- bis fünffache Anfangskapazität entnommen werden. Da diese jedoch nicht für die Wiederaufladung vorgesehen sind, können zwei unerwünschte Effekte auftreten:

- Zinkkristalle können den Separator durchdringen und interne Feinschlüsse erzeugen. Eine rasche Selbstentladung (innert wenigen Tagen bis Wochen) ist die Folge. Wenn diese bis zur Tiefentladung geht, steigt die Auslaufgefahr durch Korrosion (jede tiefentladene Batterie hat die Tendenz auszulaufen, deshalb die Anweisung, entladene und nicht benutzte Batterien sofort aus Geräten zu entfernen).
- Bei der Aufladung können verstärkt Gase gebildet werden (Wasserstoff und Sauerstoff), die nicht mehr vollständig gebunden werden. Dies führt zum Druckanstieg und zum Öffnen der Berstmembran mit anschließendem Elektrolyt-austritt. Eine Explosion der Batterie tritt dagegen nicht auf.

Die Methode zum Wiederaufladen von Alkalibatterien ist sehr einfach die Spannung darf die Grenze von rund 1.7V nicht überschreiten (sonst vermehrte Sauerstoffbildung) [2]. Es genügt somit, entweder den Ladeprozess vor Erreichen dieser kritischen Spannung zu beenden oder die Ladespannung auf darunter liegende Werte zu begrenzen. Die Batterie nimmt im zweiten Fall automatisch nur so lange Strom auf, bis sie wirklich vollgeladen ist, im ersten Fall (abschalten) bleibt sie unvollständig geladen. Es gibt praktisch nur zwei brauchbare Ladegeräte für Alkalibatterien auf dem Markt: der High-Tech-Eco-Charger aus China arbeitet mit Abschaltung, der genial einfache Alkaricharger aus Deutschland mit Begrenzung.

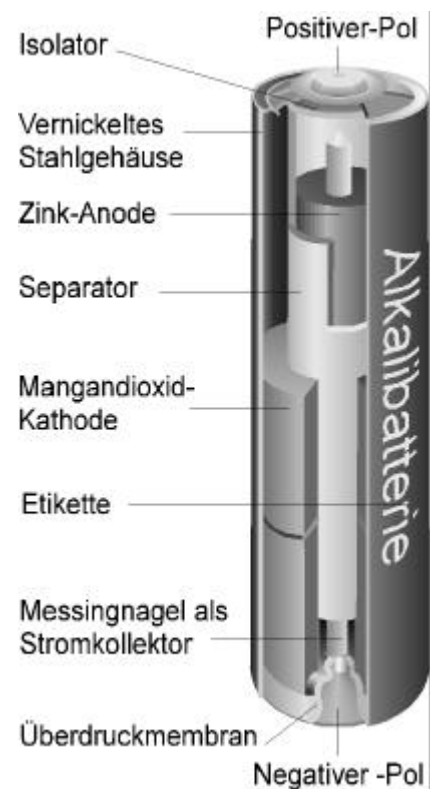


Bild 1 Prinzipieller Aufbau einer Alkalibatterie (Grafik Andreas Senft)

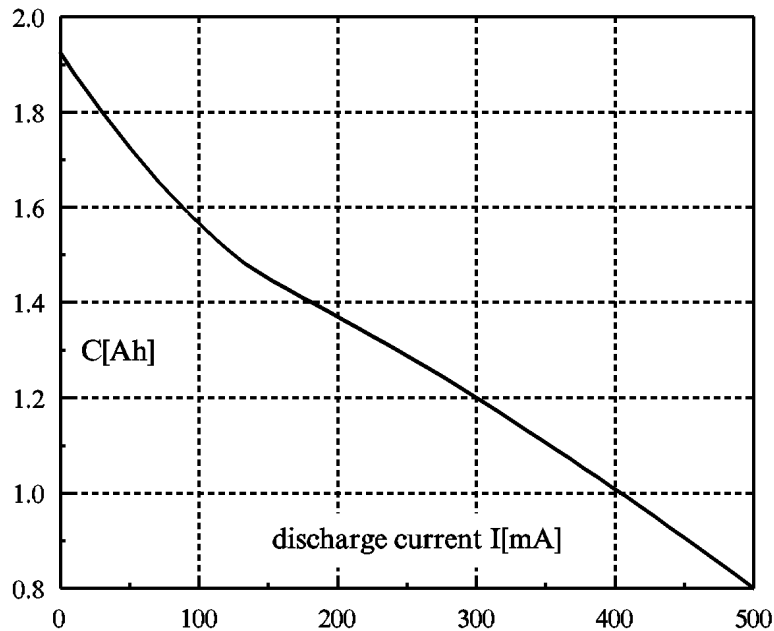


Bild 2 Anfangskapazität in Abhängigkeit des Entladestromes (AA-Zellen nach BTI - Technologie)

Über Sinn oder Unsinn der Wiederaufladung von normalen Alkalibatterien wurde und wird viel geschrieben und gestritten [3,4]. Häufig erfolgt jedoch die Diskussion unter dem Gesichtspunkt der durchaus legitimen Vertretung eigener Interessen, denn jede wiederaufgeladene Batterie bedeutet, dass eine Batterie weniger verkauft wurde. Wenn ein Anwender sinnvoll ökonomisch und ökologisch handeln wollte, so hatte er bis jetzt in Europa und besonders in der Schweiz gar keine andere Wahl, als normale Alkalibatterien wieder aufzuladen. Nur in den USA sind bereits 1993 speziell für die Wiederaufladung entwickelte Batterien (Renewal von Raovac, BTI-RAM-Technologie; BTI_ Battery Technologies Inc.; RAM: Rechargeable Alkaline Manganese) mit grossem Erfolg eingeführt worden. Nachdem im April in der Schweiz Leclanché die erste regenerierbare Alkalibatterie, die Boomerang, eingeführt hat, kann auch diese nur empfohlen werden. Sie vermeidet die vorgängig beschriebenen Nachteile bei der Wiederaufladung (Leclanché verwendet sinnvoll den Ausdruck Regeneration) und bringt eine höhere Leistung.

Wiederaufladbare Alkalibatterien

Die Idee der wiederaufladbaren Alkalibatterie entstand in den sechziger Jahren und wurde bis heute unermüdlich von deren Vater, Karl Kordesch, verfochten und weiterentwickelt. Die Unterschiede zur normalen Alkalibatterie sind zwar gering, da aber der Teufel bekanntlich im Detail liegt, durchaus entscheidend. Vor allem zwei Probleme müssen gelöst werden: die Verhinderung nicht reversibler Hauptreaktionen und die Bindung von entstehenden Gasen. Das erste ist mit einem verstärkten Separator und speziellen Abdichtungen, der Rest mit Zusätzen und geschickter Dosierung der Materialien lösbar.

Bei der wiederaufladbaren Zelle darf nur das erste Elektron des Mangan Dioxids entladen werden, sonst wird die Ladefähigkeit stark reduziert. Dadurch unterscheiden sich die chemischen Grundreaktionen an der Kathode von der normalen Zelle. Eine Entladung des zweiten Elektrons kann durch eine Limitierung des Zinks in der Anode verhindert werden [1]. Je stärker diese gewählt wird, umso geringer wird die Anfangskapazität und der beim Zyklieren nachfolgende Kapazitätsverlust.

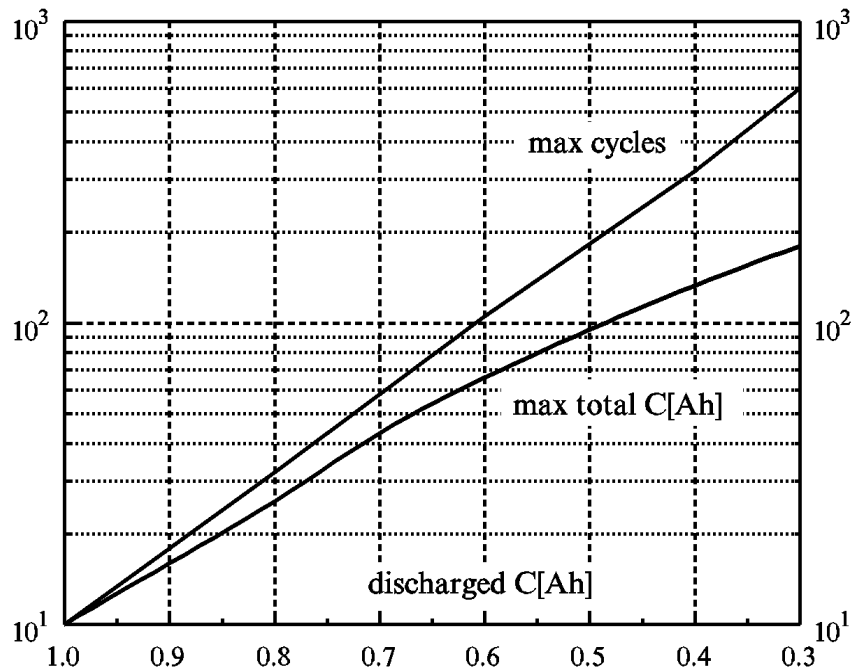


Bild 3 Einfluss der Entladetiefe auf die Lebensdauer von Alkalibatterien:

Die mit regenerierbaren Alkalibatterien erreichbaren Leistungen hängen sehr stark von der Anwendung ab, besonders vom Entladestrom und der Entladetiefe. Da Messungen leicht Wochen bis Monate dauern können, wäre eine Vorhersage sehr nützlich. An der diesjährigen 'Power Sources Konferenz' zeigt K.Kordesch eine Zusammenfassung der bisherigen Erfahrungen mit RAM Batterien nach BTI-Technologie [6]. Die beiden folgenden Bilder entstanden nach dieser Quelle.

Das Bild 1 zeigt die Anfangskapazität (bei der ersten Entladung einer neuen Batterie maximal entnehmbare Kapazität) in Abhängigkeit des Entladestromes (vollständige Entladung bis 0.8V - 0.9V je nach Strom) für AA-Zellen. Die Abnahme der Kapazität mit zunehmendem Strom ist gross: regenerierbare Alkalibatterien sind für Anwendungen mit hohem Stromverbrauch weniger geeignet.

Den Einfluss der Entladetiefe auf die Lebensdauer zeigt das Bild 3. Die maximale Anzahl erreichbarer Zyklen ('max cycles', obere Kurve) steigt stark an, wenn die bei jeder Entladung entnommene Kapazität ('discharged C', x-Achse) beschränkt wird und die kumulierte entnommene Kapazität ('max total C', untere Kurve) wird vervielfacht. Die Angaben sind vielleicht etwas optimistisch, im Trend jedoch sicher richtig.

Wie oft Alkalibatterien praktisch wieder aufgeladen werden können hängt vor allem auch davon ab, bis zu welcher minimalen Kapazität es der Anwender für sich und seine Anwendung noch sinnvoll findet. Tatsächlich kann sich die Kapazität im Bereich von 300 bis 400mAh bis weit über 100 Zyklen stabilisieren. Ob dies auszunützen sinnvoll ist hat jeder selbst zu entscheiden.

Eine Schweizer Entwicklung

In der Schweiz wurden 1984 bei Leclanché in Yverdon-les-Bains Forschungsarbeiten zur Entwicklung einer eigenen wiederaufladbaren Alkalibatterie aufgenommen und 1986 konnte der damalige Forschungsleiter und Batteriepionier Paul Rüetschi eine aufladbare Alkalibatterie zum Patent angemeldet. Das ganze Projekt wurde dann allerdings schubladisiert. Dies war damals sicher richtig. Die Konsumenten hätten

neben den noch immer als Batterieersatz propagierten bis zu 1000 mal wiederaufladbaren NiCd-Akkus wohl wenig Interesse für eine nur einige 10 mal regenerierbare Alkalibatterie gezeigt.

Die grosse Beachtung der Aktivitäten des Autors zur Wiederaufladung von Alkalibatterien in der Öffentlichkeit und der Erfolg von Rayovac mit den wiederverwendbaren 'Renewal' Batterien in USA hat 1994 zu einer neuen Lage geführt. Die Schubladen wurden wieder geöffnet und die Entwicklung mit neuem Elan zu Ende geführt, - nicht zuletzt auch deshalb, weil mit der vom Autor entwickelten und zum Patent angemeldeten extrem einfachen und effizienten Ladeschaltung auch ein optimales Ladegerät zur Verfügung stand. Dieses arbeitet mit Spannungsbegrenzung und lädt damit die Batterien optimal

Im Frühling 1996 konnte schliesslich Leclanché als erster europäischer Batteriehersteller eine eigene regenerierbare Alkalibatterie präsentieren und als bislang einzige auf dem schweizerischen Markt einführen: 'Boomerang', die Alkalibatterie die über 25 mal verwendet werden kann, Power that comes back. Sie wird vorläufig nur in der am weitesten verbreiteten Grösse AA (Mignon) hergestellt. 'Boomerang' ist als Ersatz für nicht wiederaufladbare Batterien gedacht und ist deshalb auf eine möglichst grosse Anfangskapazität, (vergleichbar mit normalen Alkalibatterien) ausgelegt. Dafür fällt die Kapazität etwas rascher ab. Um den Unterschied zu Akkus, die bei richtiger Behandlung immer wieder auf ungefähr die Anfangskapazität aufgeladen werden können herauszustreichen, verwendet Leclanché geschickt den Ausdruck 'regenerieren' an Stelle von 'aufladen' und das Ladegerät wird zum Regenerator.

Die Leistungsfähigkeit der Boomerang Batterie illustriert das Bild 4. Im Labor wurde eine Batterie an 10 Ohm Last jeweils bis auf 0.9V entladen und anschliessend im Regenerator wieder voll geladen (bis der Ladestrom von anfänglich ca 65 auf 15mA abgesunken ist). Dargestellt sind die in jedem Zyklus entnommene Kapazität und die fortlaufend summierte totale Kapazität.

Die Anfangskapazität liegt mit knap 1.9Ah nur unwesentlich (ca 10%) unter der normalen (sehr guten) Alkaline-Professionelle von Leclanche. Nachher ist der Abfall auf das 'Plateau' um 500mAh relativ steil: bei der 5. Entladung fällt die Kapazität auf das Niveau einer NiMH, in der 10. einer besseren NiCd Zelle. Erst im 20. Zyklus wird die standard NiCd Kapazität (500mAh) knapp unterschritten. Die totale Kapazität überschreitet im 25. Zyklus mit knapp 19Ah die zehnfache Anfangskapazität.

Wirtschaftlichkeit der Wiederaufladung von Alkalibatterien

Die bei der Regeneration pro Batterie anfallenden Stromkosten sind im Bild 5 je Zyklus und fortlaufend summiert sowie pro entladene Amperestunde dargestellt (im ersten Zyklus muss gar nicht geladen werden, die Batterien sind neu, Stromkosten = 0). Angenommen wurde, dass immer ein vollständiger Satz von 4 Batterien geladen wird und ein Stromtarif von 20Rp/kWh. Der Boomerang Regenerator benötigt unabhängig von der Anzahl eingelegter Batterien und dem Regenerationszustand konstant ca 3.5W.

Für 25 Zyklen betragen die Stromkosten total für 4 Batterien etwas über 30 Rappen. Die Kosten für die Regeneration einer entladenen Amperestunde liegen ziemlich konstant bei knapp 0.5 Rappen.

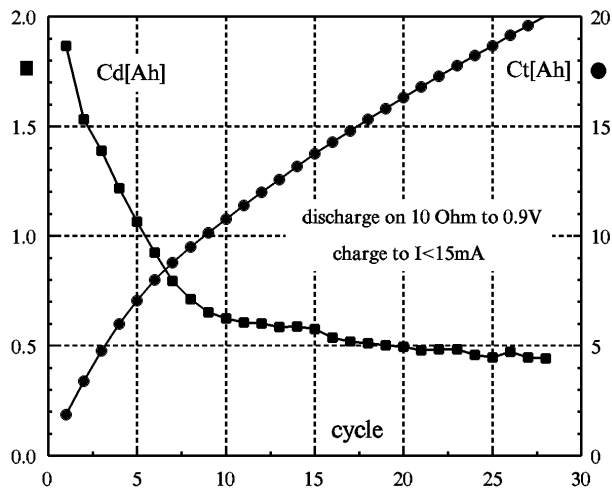


Bild 4 Boomerang Zyklenverhalten, C_d = pro Zyklus entnehmbare Kapazität, C_t = totale Kapazität.

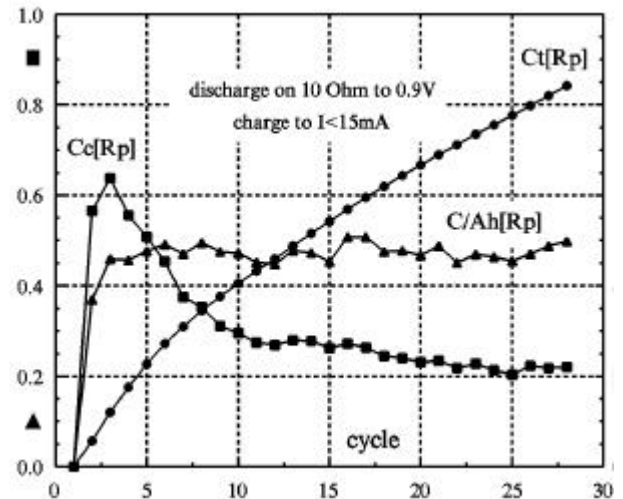


Bild 5 Regenerationskosten, C_c = pro Zyklus, C_t = totale, C/Ah = pro entladene Ah.

Nach den vorstehenden Testdaten kann jetzt der Aufwand zum Betrieb eines Gerätes mit regenerierbaren Boomerang Batterien (mit Regeneration) und mit normalen Alkalibatterien (ohne Aufladung) anhand der Graphiken von Bild 6 und 7 verglichen werden.

Mit einem Satz (4 Stück) Boomerang Batterien und 24 maliger Regeneration kann das Gerät ca 150 Stunden lang betrieben werden. Der Anwender muss dazu einmal einen Batteriesatz im Elektrogeschäft kaufen gehen und zur Entsorgung zurückbringen. Zusätzlich muss er 9 mal die vier Boomerangs vom Gerät in den Regenerator und nach der Regeneration wieder zurück ins Gerät stecken. Dabei fallen total Kosten von netto ca. Fr.12.35 und 4 Batterien zum Recyklieren an.

Um die gleiche Betriebsdauer des Gerätes mit normalen Alkalibatterien zu erreichen muss der Anwender etwa 10 mal (abhängig von der Leistungsfähigkeit der gewählten Marke) einen Batteriesatz im Elektrogeschäft kaufen gehen und zur Entsorgung zurückbringen. Dabei fallen total Kosten von netto ca. Fr.37 bis Fr.79.50 und ca. 40 Batterien (je nach Marke und Geschäft) zum Rezyklieren an.

Die Kosten werden in diesem Vergleich als netto bezeichnet weil weder der Aufwand für den Weg ins Geschäft noch zum Kauf des Regenerators berücksichtigt sind. Wegen der gewaltigen Verringerung der Umweltbelastung (um 90%!) darf der Regeneratorpreis getrost als Umweltschutzbeitrag abgebucht werden, obschon er bereits in diesem Beispiel durch die Kosteneinsparung amortisiert werden kann. Nur im Vergleich mit den billigsten normalen Batterien (Fr.3.70 das 4-er Paket) reicht es bei seinem Ladenpreis von Fr.37 nicht ganz.

Ob dem Anwender die beträchtlichen Einsparungen an Kosten sowie die Schonung von Ressourcen und Umwelt die Mühe des Regenerierens wert sind, muss er selbst entscheiden. Die Antwort wäre wohl uneingeschränkt ja, wenn die Regeneration direkt im Gerät erfolgen könnte. Hier sind die Gerätehersteller gefordert; gegen eine solche Integration Spricht heute nichts mehr. die Ladetechnik für Alkalibatterien ist sehr einfach, und mit einer vom Autor entwickelten Ladeschaltung ist bereits eine ideale, in ihrer Einfachheit kaum mehr zu unterbietende Lösung aufgezeigt worden.

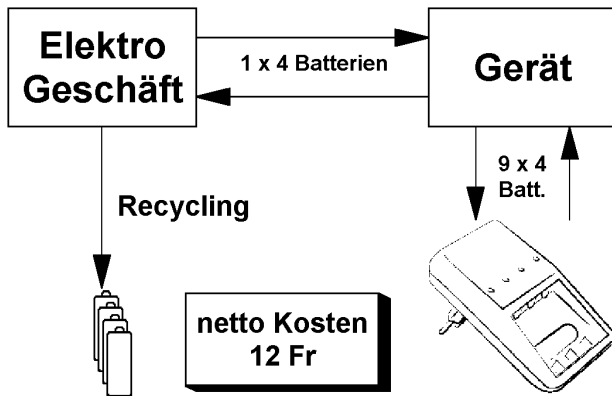


Bild 6 Betriebsaufwand für Regenerierbare Alkalibatterien

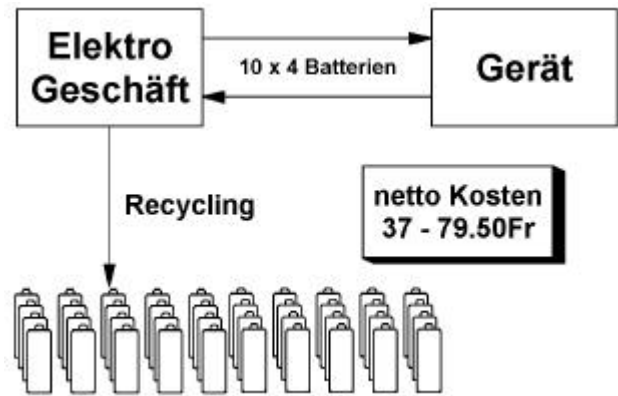


Bild 7 Betriebsaufwand für normale Alkalibatterien

Literatur

- [1] R.Zinniker: Befriedigend, aber noch nicht gut. Computerworld 1995, Nr.49, S.A15-A17
- [2] R.Zinniker: Wiederaufladung von Alkalibatterien, MegaLink, Nr. 6/94, S.28-32
- [3] R.Zinniker: Lohnt sich die Wiederaufladung von Alkalibatterien? Elektrotechnik 46 (1995)11, s.45-51
- [4] R.Zinniker: Alkali-Batterien als Ersatz für Akkumulatoren? Infelinfo 1996, Nr.1, S.2-6
- [5] K. Kordes, M. Weissenbacher, 'Rechargeable Alkaline Manganese dioxide - Zinc Batteries', Journal of Power Sources Vol 51 1994.
- [6] K. Kordes, J. Daniel-Ivad, 'Rechargeable Manganese Dioxide Batteries', 37th Power Sources Conference, Juni 1996.
- [7] D. Linden, 'Handbook of Batteries', McGraw-Hill 1995.