

Zeitschrift: Pionier : Zeitschrift für die Übermittlungstruppen
Herausgeber: Eidg. Verband der Übermittlungstruppen; Vereinigung Schweiz. Feld-Telegraphen-Offiziere und -Unteroffiziere
Band: 65 (1992)
Heft: 11-12

Artikel: Stromversorgung von schnurlosen, mobilen Geräten mittels elektrochemischer Stromquellen [Fortsetzung]
Autor: Rüetschi, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-560707>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Stromversorgung von schnurlosen, mobilen Geräten mittels elektrochemischer Stromquellen II

Von Dr. P. Rüetschi, Dr. sc. nat. ETH, Direktor Leclanché SA, Yverdon-les-Bains

Fig. 5 stellt ein einfaches elektrisches Ersatzschaltbild für eine elektrochemische Zelle dar. R_1 ist der Ohmsche Widerstand von Elektrolyt und Elektroden, R_2 ist ein spannungsabhängiger Reaktionswiderstand an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. C bezeichnet die sogenannte Doppelschichtkapazität der Elektrodenoberfläche. Diese Kapazität ist aussergewöhnlich hoch, nämlich mehrere μF pro cm^2 realer Elektrodenoberfläche.

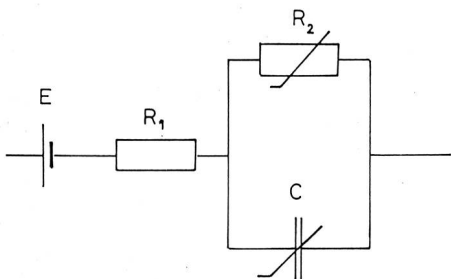


Fig. 5 Ersatzschaltbild für eine elektrochemische Zelle.

Eine charakteristische Eigenschaft aller elektrochemischen Stromquellen ist die Abnahme der Zellenspannung mit zunehmendem Entladestrom. Diese Spannungsabnahme ist bedingt durch die sogenannte «Polarisation» der Elektroden. Fig. 6 illustriert, wie die Verminderung der Klemmenspannung durch die Polarisation der Elektroden zustande kommt. Bei kleinen Entladeströmen macht sich insbesondere die sogenannte Aktivierungspolarisation «A» bemerkbar. Sie ist bedingt durch die Eigenschaft, dass der Strom in exponentieller Weise von der Aktivierungsenergie der Reaktion und damit vom Elektrodenpotential abhängt. Bei grösseren Entladeströmen wirkt sich der Ohmsche Widerstand von Elektrolyt und Elektroden als sogenannte Widerstandspolarisation «B» aus. Schliesslich erfolgt bei sehr hohen Strömen ein Spannungsabfall durch zu langsame Diffusion der reagierenden oder der gebildeten Stoffe, was zur sogenannten Konzentrationspolarisation «C» führt.

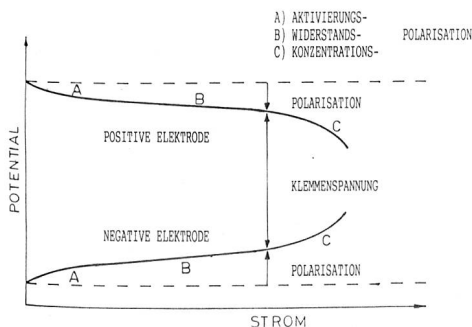


Fig. 6 Polarisationskurven.

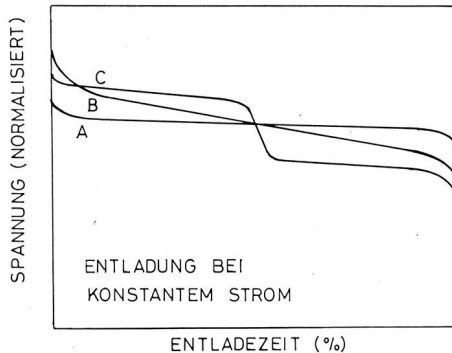


Fig. 7 Entladekurven bei konstantem Strom.

Die Stromspannungskurve einer Zelle hängt natürlich auch vom Entladezustand ab. Die zunehmende Polarisierung der Elektroden mit zunehmender Entladung führt zu den charakteristischen s-förmigen Kurven, wenn die Zelle mit konstantem Strom entladen wird. Fig. 7 zeigt drei Beispiele von möglichen Entladekurven: «A» für konstante Phasenzusammensetzung (z.B. bei der Quecksilberoxid-Zink-Zelle), «B» für variable Phasenzusammensetzung (z.B. bei der Mangandioxid-Zink-Zelle), «C» für eine zweistufige Reduktion (z.B. bei der Vanadiumoxid-Lithium-Zelle).

3. Primärbatterien und Akkumulatoren

Elektrochemische Stromquellen zerfallen in zwei Klassen: Primärbatterien und Akkumulatoren oder Sekundärbatterien.

Primärbatterien sind so gebaut, dass sie nur eine einmalige Entladung zulassen. Die Elektrodenreaktionen, welche während der Entladung ablaufen, führen zu irreversiblen Veränderungen der Struktur der Elektrode durch Auflösungs- und Kristallisationsvorgänge.

In Akkumulatoren oder Sekundärbatterien sind die Elektrodenprozesse umkehrbar, das heisst, die ursprüngliche Struktur und Zusammensetzung der Elektrode kann durch Aufladen wieder hergestellt werden.

Da Primärbatterien nur einmal gebraucht werden können, ist naturgemäss die von ihnen erzeugte elektrische Energie sehr teuer. Im allgemeinen gilt zudem: je kleiner die Batterie, desto höher der Preis der gelieferten Energie. So wird für die von den winzigen Uhrenbatterien gelieferte elektrische Energie effektiv weit über Fr. 10 000.– pro kWh bezahlt. Ein gewaltiger Preis für die Mobilität und Schnurlosigkeit! Natürlich kann er nur bezahlt werden, wenn der Energieverbrauch entsprechend klein ist. Handelsübliche zylindrische Primärbatterien für Radios und Taschenlampen liefern elektrische Energie zu einem Preis von Fr. 100.– bis Fr. 200.– pro kWh.

Die Energie aus Akkumulatoren ist dank ihrer

Aufladbarkeit wesentlich billiger. Dabei spielt die Zahl der erreichbaren Lade- und Entladezyklen eine wichtige Rolle. Für Nickel-Kadmium-Kleinakkumulatoren mit 1 bis 4 Ah Kapazität kostet die gelieferte Energie bei einer Lebensdauer von 500 Zyklen noch Fr. 5.– bis Fr. 10.– pro kWh, bei 1000 Zyklen die Hälfte. Der Aufladestrom aus dem Netz ist, auch wenn der Wirkungsgrad nur 70% beträgt, gegenüber den Amortisationskosten für die Batterie vernachlässigbar.

Nur grosse Bleiakumulatoren, wie sie z.B. für die elektrische Traktion eingesetzt werden und dabei 1000 bis 1500 lade- und Entladezyklen aushalten, liefern Strom zu einem Preis von unter Fr. 1.– pro kWh.

Der deutlich niedrigere Preis für elektrische Energie aus Akkumulatoren, verglichen zu demjenigen der Primärbatterien, wird etwas relativiert durch die Kosten der benötigten Ladegeräte. Die Verwendung von Akkumulatoren kann aber auch aus logistischer Sicht, z.B. im militärischen Bereich, hinderlich sein.

4. Die Vielfalt der elektrochemischen Systeme

Für den Fachmann sowohl als für den Nichtfachmann ist die unglaubliche Vielfalt der heute erforschten oder auch nur auf dem Papier vorgeschlagenen elektrochemischen Systeme eine stetige Herausforderung zur vergleichenden, kritischen Beurteilung. Alle paar Wochen erscheinen in Zeitungen oder Zeitschriften Artikel, welche eine neue, revolutionäre Batterie ankündigen.

Schon vor vielen Jahren habe ich die Proliferation von Batteriesystemen durch das Bild der Fig. 8 zu illustrieren versucht: der babylonische Turm der Batteriesysteme. Die Blöcke, aus denen der Turm gebaut ist, sind die einzelnen Batteriesysteme. Sie sind mit den chemischen Symbolen der entsprechenden Elektroden und des verwendeten Elektrolyten bezeichnet. Zuerst sind die ältesten und bewährtesten Blöcke, die Bleibatterie, die Mangan-Zink-Batterie oder der Nickel-Kadmium-Akkumulator; Systeme, die seit über 100 Jahren bekannt sind. Zuerst sind die neuesten Batteriesysteme, darunter viele Arten von Lithiumbatterien, zum Teil in wackeliger Position.

Welche Systeme sind wohl die Energiequellen der Zukunft? Diese Frage ist sowohl für Batterieentwickler als auch für Batterieanwender von grossem Interesse. Ich glaube, dass die folgenden Auswahlkriterien entscheidend sein werden:

- ein vorteilhafter Preis für die von der Batterie gelieferte elektrische Energie. Das bedingt insbesondere auch hohe Lebensdauer
- hermetisch verschlossene, wartungsfreie Ausführung

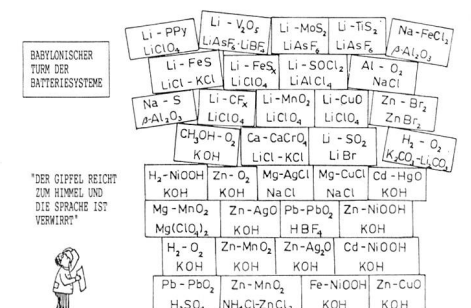


Fig. 8 Der babylonische Turm der Batteriesysteme.

– hohe Energiedichte
 – keine umweltschädlichen Stoffe entladend.
 Zu der Vielfalt der heute erforschten elektrochemischen System gesellt sich eine gewaltige Vielzahl von Batteriegrößen, angefangen von kleinen Knopfzellen bis zu den mächtigen Traktionsbatterien.
 Im folgenden soll auf den Stand der Entwicklung von kleineren Stromquellen, im Kapazitätsbereich von 1 bis 10 Ah näher eingegangen werden.

5. Kleine Stromquellen in zylindrischer Ausführung

Der mechanische Aufbau von zylindrischen Kleinzellen ist aus Fig. 9 ersichtlich. Gezeigt sind hier Schnitte durch eine klassische Mangandioxid-Zink-Zelle mit Zinkchlorid/Ammoniumchlorid-Elektrolyt (links), eine Alkali-Mangan-Batterie (Mitte) und eine Lithium-Schwefeldioxid-Batterie (rechts).

Die positive Elektrode ist schraffiert eingezeichnet. Man erkennt, dass sie bei der Lithium-Schwefeldioxid-Zelle am dünnsten ist und auch die grösste Oberfläche aufweist, weshalb solche Zellen auch für hohe Entladeströme geeignet sind.

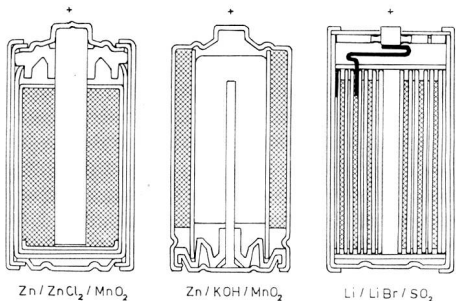


Fig. 9 Aufbau von zylindrischen Batterien.

Die negative Elektrode besteht bei der klassischen Zelle (links) aus einem äusseren Zinkbecher, bei der Alkali-Mangan-Batterie aus einer Masse von Zinkpulver im Zentrum der Zelle und bei Lithiumbatterie aus einer spiralförmig gewickelten Lithiumfolie. Die Lithiumbatterie besitzt einen nichtwässrigen Elektrolyten aus Lithiumbromid in einem organischen Lösungsmittel.

In den vergangenen Jahren sind immer dichtere und zuverlässigere Batterieverschlüsse entwickelt worden. Bei der Lithiumbatterie ist der Deckel auf den Becher geschweisst, und der positive Anschluss ist eine Metall-Glas-Durchführung.

Für die Mangandioxid-Zink-Zellen konnten völlig quecksilberfreie Zinkelektroden entwickelt werden, und zwar sowohl für Zellen mit alkalischem als auch für Zellen mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ Elektrolyt. Bezüglich der Lithiumbatterien hat sich die Entwicklung auf die Erhöhung der Sicherheit konzentriert. Lithiumbatterien sind so energiereich, dass sie bei Missbrauch zu feuer speienden Granaten werden können.

Die Energiedichten von zylindrischen Primärzellen von 33 mm Durchmesser und 61 mm Länge sind in Fig. 10 vergleichend dargestellt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die maximale Energie, welche bei langsamer Entladung (Entladedauer > 100 Stunden) von der Zelle geliefert wird.

Die Technologie der aufladbaren Energiequellen macht zurzeit eine Phase rapider Entwicklung durch. Neben den klassischen Blei- und Nickel-Kadmium-Akkumulatoren erscheinen neue Systeme, insbesondere Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren und die aufladbaren Lithiumbatterien.

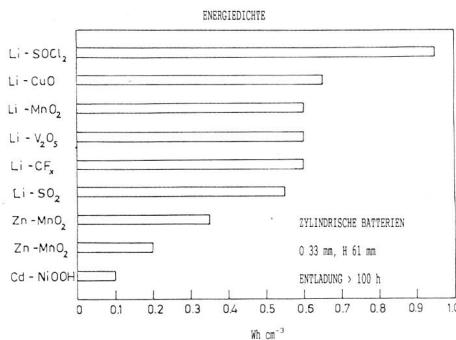


Fig. 10 Energiedichte von zylindrischen Batterien.

In nachstehender Tabelle sind technische Daten für zylindrische Akkumulatoren zusammengestellt.

Aufladbare Batterien

Durchmesser 33 mm, Höhe 61 mm

System	Nominalspannung (V)	Wh · dm ⁻³	Wh · kg ⁻¹	Zykluszahl
Pb-PbO ₂	2,0	100	28	250
Cd-NiOOH	1,2	110	32	400
MH-NiOOH	1,2	150	55	400
Li-MoS ₂	1,8	150	70	150
Li-Polymer	3,5	20	85	100
Li-TiS ₂	2,2	150	100	100
Li-V ₂ O ₅	3,0	150	100	100
Li-SO ₂	2,8	200	135	50

Die Zahl der Lade-Entlade-Zyklen, welche eine Batterie aushalten kann, hängt sehr stark von der jeweiligen Entladedepte ab. Die Werte in obiger Tabelle beziehen sich auf eine 100prozentige Entladung. Das heisst, bei jeder Entladung wird die Nominalkapazität entnommen. Wird hingegen bei jeder Entladung nur ein Teil der Energie entnommen, steigt die Zahl der Zyklen, und zwar in exponentieller Weise mit abnehmender Entladedepte. Diese Beziehung ist in Fig. 11 für die drei Systeme Lithium-Schwefeldioxid (Li-SO₂), Lithium-Molybdänsulfid (Li-MoS₂) und Nickel-Kadmium (Cd-NiOOH) dargestellt. Die dünngezogenen Kurven stellen die über die entsprechende Zykluszahl kumulierte, total von der Batterie abgegebene Energie dar. Wird beispielsweise der Batterie bei jeder Entladung 50 Whkg⁻¹ entnommen, so er-

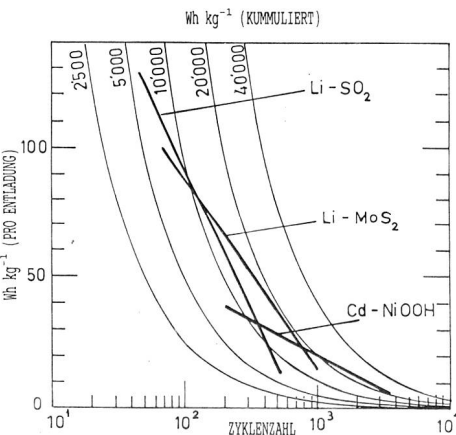


Fig. 11 Abhängigkeit der Zykluszahl von der Entladedepte.

gibt sich nach 100 Zyklen eine total abgegebene Energie von 5000 Whkg⁻¹. Die Figur zeigt, dass die höchsten kumulierte Energie vom Nickel-Kadmium-Akkumulator erzielt wird, wenn pro Entladung etwa 15 Wh/kg entnommen werden.

Von den neueren aufladbaren Batterien hat das Metallhydrid-Nickel-System (MH-NiOOH) besonders gute Aussichten, innert kurzer Zeit einen wichtigen Marktanteil zu erobern. Die Lithiumsysteme (Lithium-Molybdänsulfid, Lithium-Polymer, Lithium-Titansulfid, Lithium-Vanadiumoxid, Lithium-Schwefeldioxid) bieten bezüglich volumetrischer Energiedichte (Whcm⁻³) nur unwesentliche Vorteile, haben zurzeit eine noch völlig ungenügende Lebensdauer im Zyklenbetrieb und stellen Probleme bezüglich Sicherheit.

6. Nickel-Wasserstoff-Akkumulatoren

Schon seit vielen Jahren setzt man zur Stromversorgung von Satelliten, Nickel-Wasserstoff-Akkumulatoren ein, in welchen beim Laden an der negativen Elektrode gasförmiger Wasserstoff erzeugt wird. Letzterer wird in der Batterie als Gas, unter Druck (bis etwa 50 kg cm⁻²) gespeichert; das Batteriegehäuse ist entsprechend druckfest gestaltet. Beim Entladen wird der Wasserstoff an der katalytisch aktiven, negativen Elektrode elektrochemisch oxidiert, wie in einer Brennstoffzelle. Diese Batterien haben sich als äusserst zyklusfest erwiesen, sind aber leider relativ voluminös.

Der Gedanke, den Wasserstoff nicht als Gas, sondern in der Form einer festen Metall-Wasserstoff-Verbindung (sogenanntes Hydrid) zu speichern, wird schon seit Jahrzehnten verfolgt. Es ist jedoch erst in neuester Zeit gelungen, technisch brauchbare, preisgünstige Wasserstoff-Speicherelektroden zu entwickeln. Intermetallische Lanthan-Nickel-Verbindungen (LaNi₅) sowie sogenannte AB₂-Legierungen auf der Basis von Zirkonium und Vanadium scheinen sich hierzu besonders gut zu eignen. Damit können Nickel-Wasserstoff-Akkumulatoren mit einem inneren Wasserstoffdruck von weniger als 2 kg cm⁻² gebaut werden.

Der Nickel-Wasserstoff-Akkumulator enthält im Gegensatz zum Nickel-Kadmium-Akkumulator keine umweltschädlichen Schwermetalle wie Kadmium. Er kann in den gleichen Abmessungen gebaut werden und hat dieselbe Spannung wie der Nickel-Kadmium-Akkumulator. Seine Energiedichte von 150 bis 170 Wh dm⁻³ übertrifft diejenige des Nickel-Kadmium-Akkumulators um 30 bis 50%. Er schneidet auch bei der Energie pro Gewichtseinheit wesentlich besser ab (bis zu 60 Wh kg⁻¹), versus 40 Wh kg⁻¹).

Da die Herstellung von reinem Lanthan recht teuer ist, versucht man, es durch das sehr viel billigere Mischmetall zu ersetzen, das aus einer Mischung der Erdmetalle Lanthan, Cer, Neodym und Praseodym besteht.

Die Mischmetall-Nickel-Speicherlegierungen, welchen aus noch zu erläuternden Gründen Kobalt, Aluminium, Silizium und Mangan zugesetzt werden, bilden mit Wasserstoff stabile Hydride mit einem Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck von unter 2 kg cm⁻² (Fig. 12). Pro LaNi₅-Einheit können theoretisch bis zu sechs Wasserstoffatome gespeichert werden. Das Hydrid hätte dann theoretisch die Zusammensetzung LaNi₅H₆. Daraus errechnet sich die theoretische Kapazität zu 370 mAh g⁻¹. Der Einsatz des Lanthans durch Mischmetall und die weiteren zur Verbesserung der Lebensdauer benötigten Legierungszusätze (Co, Mn, Al, Si) verringern die praktisch erzielbare Kapazität auf etwa 250 mAh g⁻¹. Doch auch so kann die negative Elektrode noch bedeutend mehr Ka-

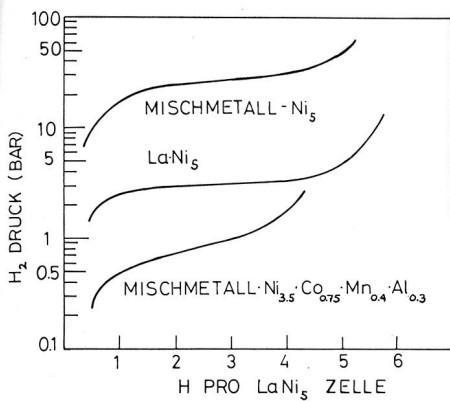


Fig. 12 Gleichgewichts-Wasserstoffdruck für Wasserstoff-Speicherelektroden.

azität liefern als eine Kadmiumelektrode gleichen Volumens.

Typische Lade- und Entladekennlinien eines Nickel-Wasserstoff-Akkumulators sind in Fig. 13 dargestellt im Vergleich zu den entsprechenden Kurven eines gleich grossen Nickel-Kadmium-Akkumulators. Diese Kurven demonstrieren die grosse Ähnlichkeit der Lade- und Entladespannungen, aber auch die grössere Kapazität des Nickel-Wasserstoff-Akkumulators. Beim Laden eines Nickel-Wasserstoff-Akkumulators sollte der Ladefaktor nicht mehr als 1,25 betragen (Ladekapazität = 125% der Entladekapazität; bei höheren Ladefaktoren leidet die Lebensdauer.

Bezüglich des mechanischen Aufbaus unterscheiden sich Nickel-Wasserstoff- und Nickel-Kadmium-Akkumulatoren praktisch nicht. Schnittbilder durch eine zylindrische Ausführung mit spiralförmig gewickelten Elektroden und durch eine Knopfzelle sind in Abb. 14 dargestellt.

Der Nickel-Wasserstoff-Akkumulator erreicht bei tiefen Temperaturen bis jetzt noch nicht die Strombelastbarkeit des Nickel-Kadmium-Akkumulators. Bei Raumtemperatur sind jedoch Entladeströme bis zum Dreifachen der Kapazität C (für eine Batterie von 1 Ah Kapazität, also bis zu einem Strom von 3 A) möglich. Für Ströme, welche einer Gebrauchsdauer von etwa einer Stunde oder mehr entsprechen, bietet der Nickel-Wasserstoff-Akkumulator einen Kapazitätsvorteil von bis zu 50% (Fig. 15).

Bei Verwendung von Wasserstoff-Speicherelektroden aus reinem LaNi_5 beobachtet man im Laufe wiederholter Ladung und Entladung einen stetigen Abfall der Kapazität von anfänglich 300 bis 350 mAh g^{-1} auf letztlich weniger als 100 mAh g^{-1} nach 400 Zyklen. Wird dagegen ein Teil des Nickels der intermetallischen Verbindung LaNi_5 durch Kobalt und weitere Legierungsbestandteile ersetzt wie Mangan, Titan, Aluminium und Silizium, so findet beim Zyklen solcher Speicherlegierungen nur ein sehr geringer Kapazitätsabfall statt (Fig. 16).

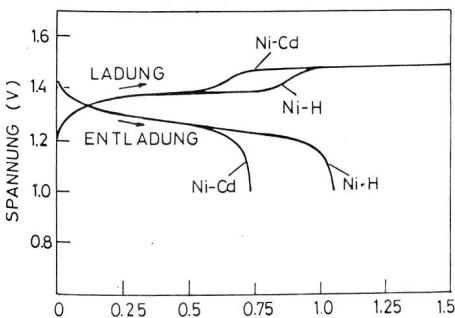


Fig. 13 Lade- und Entladekurven von Nickel-Kadmium und Nickel-Wasserstoff.

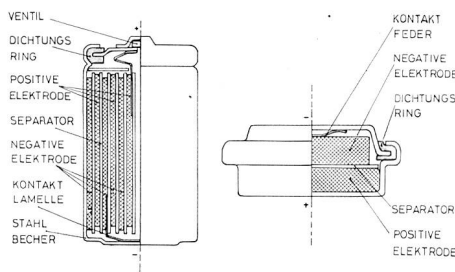


Fig. 14 Aufbau von Nickel-Wasserstoff-Akkumulatoren.

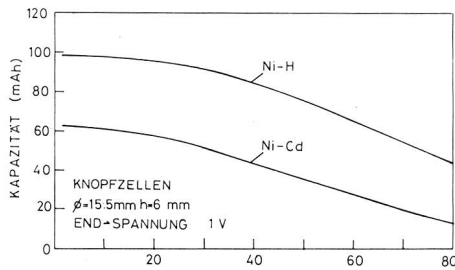


Fig. 15 Kapazität als Funktion des Entladestroms.

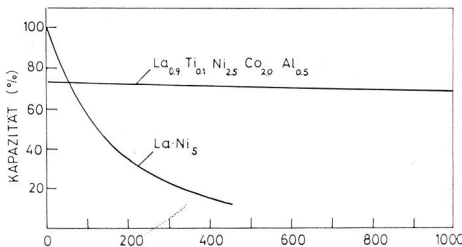


Fig. 16 Kapazität als Funktion der Zyklenzahl.

Nickel-Wasserstoff-Akkumulatoren werden voraussichtlich in vielen Anwendungen die Nickel-Kadmium-Akkumulatoren ersetzen.

7. Zellen mit bipolaren Elektroden

In neuester Zeit haben sich Vorschläge gehäuft, Akkumulatoren mit sogenannten bipolaren Elektroden zu bauen. Man erhofft von dieser Bauweise insbesondere eine höhere Leistungsdichte (W cm^{-3}). Es ist darauf hinzuweisen, dass es sich hier durchaus nicht um ein neues Prinzip handelt. Ein bipolarer Aufbau wird seit Jahrzehnten schon in gewissen Batterien verwendet, z. B. in Thermalbatterien oder in sogenannten Mangandioxid-Zink-Flachzellen.

Das Prinzip der bipolaren Elektroden besteht darin, das positive, aktive Material auf der einen und das negative, aktive Material auf der anderen Seite einer elektronisch leitenden, aber elektrolytundurchlässigen Trennwand anzuordnen. Diese Trennwand ist also gleichzeitig Zellenwand und Zellenverbindungsteil. Dieses Prinzip ist in Fig. 17 dargestellt.

Der bipolare Aufbau stellt an die Trennwand die Anforderung, dass sie im verwendeten Elektrolyten sowohl beim Potential der positiven als auch beim Potential der negativen Elektrode korrosionsfest sein muss. Dazu muss die Trennwand völlig dicht mit der äusseren Ummantelung verbunden sein. Sie muss des weitern, wie schon erwähnt, elektronisch leitend, aber für den Elektrolyten undurchlässig sein. Diese Anforderungen sind in vielen Fällen technisch sehr schwierig zu realisieren.

Der Vorteil der bipolaren Konstruktion besteht darin, dass durch einfaches Aufeinanderstapeln der Komponenten und Verbinden der Trennwände mit der Ummantelung Batterien hoher Spannung gebaut werden können. Die

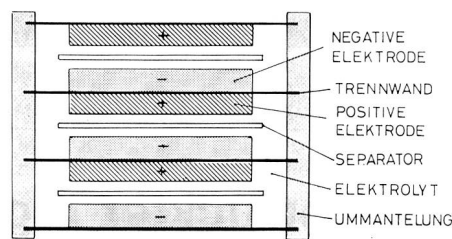


Fig. 17 Bipolare Elektroden-Anordnung.

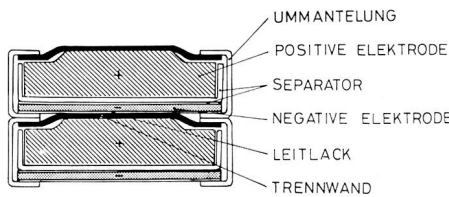


Fig. 18 Mangandioxid-Zink-Flachzellen.

Zellenverbindung in Serie ergibt sich von selbst. Es resultiert daraus eine Verminderung des inneren Widerstandes und eine höhere Leistungsdichte, aber nicht notwendigerweise eine höhere Energie pro Gewichtseinheit.

Mangandioxid-Zink-Flachzellen sind nach dem Prinzip der bipolaren Elektroden aufgebaut (Fig. 18). Die positive Elektrode besteht aus einer Tablette aus Mangandioxid, die negative Elektrode aus einer Zinkscheibe, welche auf ihrer Unterseite mit einem leitfähigen Lack überzogen ist. Zwischen den Elektroden sind Separatoren angeordnet. Die Trennwand besteht aus einer elektronisch leitenden, aber elektrolytundurchlässigen Folie aus Graphit-Isobutylen. Die Trennwand bildet den Kontakt zwischen der positiven Elektrode der einen Zelle mit der negativen Elektrode der Nachbarzelle.

Batterien, welche aus solchen Flachzellen aufgebaut sind, finden in Funkgeräten Verwendung (Fig. 19 und 20). Fig. 19 zeigt eine 7,5-V-Batterie mit einer Kapazität von 4,8 Ah und einer kurzzeitigen Leistung von 4 W. Fig. 20 zeigt eine 27-V-Batterie mit einer Kapazität von ebenfalls 4,8 Ah und einer kurzzeitigen Leistung von 38 W.

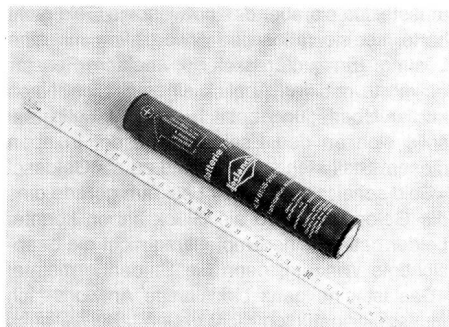


Fig. 19 5,7-V-Flachzellen-Batterie.

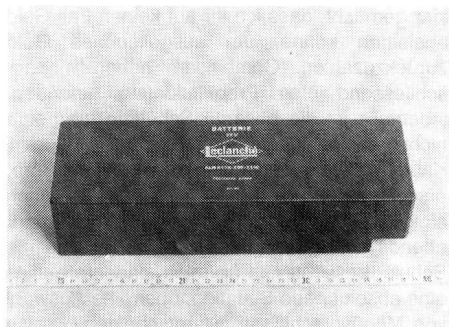


Fig. 20 27-V-Flachzellen-Batterie.