Der gegenwärtige Stand der Entwicklung auf dem Gebiete der Primärbatterien und Akkumulatoren

Autor(en): **Ruetschi, P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins : gemeinsames Publikationsorgan des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins (SEV) und des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätswerke (VSE)**

Band (Jahr): **58 (1967)**

Heft 10

PDF erstellt am: **31.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-916255

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Der gegenwärtige Stand der Entwicklung auf dem Gebiete der Primärbatterien und Akkumulatoren

Vortrag, gehalten an der Diskussionsversammlung des SEV vom 23. November 1966 in Yverdon,

von *P. Ruetschi,* Yverdon

621.353/621.355

In galvanischen Elementen (= elektrochemischen Zellen) gestaltet sich der Ablauf einer chemischen Reaktion so, dass ihre freie Energie direkt in Form von elektrischer Energie an einen äusseren Stromkreis abgegeben wird. Während der Entladung findet an der positiven Elektrode unter Aufnahme von Elektronen die Reduktion des sog. «positiven aktiven Materials» statt, während gleichzeitig an der negativen Elektrode unter Freisetzung von Elektronen das sog. «negative aktive Material» oxydiert wird. Der Reduktions- und der Oxydations-Teilvorgang der Gesamtreaktion sind also räumlich getrennt und

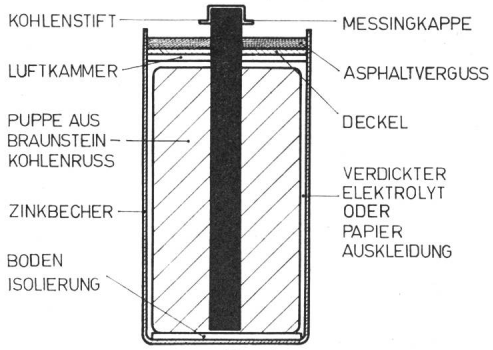

Fig. 1
Schematischer Schnitt durch eine zylindrische Leclanché-Zelle

durch den Fluss von Elektronen im äusseren Stromkreis gekoppelt. Dem ionenleitenden Elektrolyten fällt der Ladungstransport zwischen den Elektroden im Innern der Zelle zu.

Die *direkte Umwandlung* von «chemischer» Energie in «elektrische» Energie im galvanischen Element, ist frei von Hitze-, Geräusch- und Vibrationserscheinungen. Solche Elemente sind deshalb handliche, mobile Quellen elektrischer Energie. Eine einzelne Zelle, oder eine Kette von Zellen, wird als *Primärbatterie* bezeichnet, wenn ihr Aufbau nur eine einmalige Entladung bezweckt. Im Gegensatz dazu ist eine *Sekundärbatterie* (Akkumulator) so gebaut, dass sie eine Vielzahl von Wiederaufladungen zulässt, wobei elektrische Energie in Form von chemischer Energie gespeichert wird.

In der Primärbatterie wird im Laufe der Entladung wenigstens *ein* Elektrodenkörper aufgelöst oder derartig verwandelt, dass eine Rückbildung der ursprünglichen Struktur durch Wiederaufladung nicht mehr möglich ist. In Sekundärbatterien dagegen verlaufen die elektrochemischen Reaktionen, topochemisch oder epitaxial, d.h. unter Beibehaltung der Struktur der Elektrode selbst im mikroskopischen Bereich.

Durch die Vielfalt moderner Anwendungen für elektrochemische Zellen, und infolge der Entwicklung vieler neuartiger Zellsysteme, insbesondere für militärische Zwecke und für die Raumschiffahrt, ist allerdings heute in der Praxis die Abgrenzung zwischen Primär- und Sekundärbatterien oft ziemlich verwischt. So unterscheiden sich z.B. gewisse primäre Silber-Zinkbatterien von ebensolchen wiederaufladbaren Zellen nur durch die Art des Separators; anderseits werden spezielle stationäre Bleiakkumulatoren für marine Signalzwecke als Primärbatterien eingesetzt.

Galvanische Elemente lassen sich vom elektrochemischen Standpunkt aus nach der Art des Elektrolyten wie folgt ordnen:

I. Primärbatterien

1. Elemente mit Ammoniumchlorid-Elektrolyt (Leclanché-Elemente);
2. Elemente mit alkalischen, wässerigen Elektrolyten;
3. Elemente mit andersartigen wässerigen oder nicht-wässerigen Elektrolyten (Meerwasser, organische Lösungsmittel, Ammoniak, feste Ionenleiter, geschmolzene Salze).

II. Sekundärbatterien

1. Elemente mit Schwefelsäureelektrolyt (Bleibatterie);
2. Elemente mit alkalischen, wässerigen Elektrolyten;
3. Neue Elemente mit nichtwässerigen Elektrolyten.

Die Hauptziele der heutigen Forschung auf dem Gebiete der Primärbatterien und Akkumulatoren zerfallen in zwei Richtungen:

a) Verbesserung der klassischen Elemente;
b) Entwicklung neuartiger Systeme mit höherer Energiedichte.

Im Folgenden soll der gegenwärtige technische Stand der Primärbatterien und Akkumulatoren beschrieben werden.

I. Primärbatterien

1. Das Leclanché-Element

Die bekannteste und heute üblichste Form dieses Elementes ist die zylindrische Ausführung, wie sie schematisch in Fig. 1 dargestellt ist. Eine zweite gebräuchliche Ausführungsform ist die sog. Flachzelle. Flachelemente werden aufeinandergeschichtet und mit elastischen Bändern zusammengeschnürt (Fig. 2). So entstehen Batterien höherer Spannung. Zur Herstellung der positiven Elektrode wird ein Gemisch von Mangandioxyd und Kohlenruss mit einer Lösung von Ammoniumchlorid und Zinkchlorid angefeuchtet und danach in die

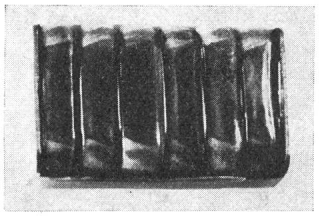

Fig. 2
Stapel von Leclanché-Flachzellen
6zellige Batterie, Spannung 9 V, Kapazität 250...300 mA/h

gewünschte Form gepresst. Die Art des Mischens und die Zusammensetzung der Mischung sind von ausschlaggebender Bedeutung für die Entladungscharakteristik der Zelle.

Ein bedeutender technischer Fortschritt wurde in den letzten Jahren mit der Einführung der sog. «Paperlined Cell» erzielt. In diesen Zellen ist der gelierte Elektrolyt durch ein dünnes Papier ersetzt, das mit Stärke imprägniert ist. Hiedurch kann der Durchmesser der Puppe vergrössert, und demnach die Kapazität bei gleichbleibendem Volumen der Zelle erhöht werden. Weitere wichtige Fortschritte wurden durch neuere Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der Braunsteinelektrode ermöglicht. Die modernen Forschungsergebnisse lassen eine differenzierte Auswahl der zu verwendenden Braunsteinsorten zu. Neben hochaktiven natürlich vorkommenden Braunsteinen werden immer mehr auch künstlich hergestellte Mangandioxyde verwendet. Elektrolytisch hergestellte Mangandioxyde zeichnen sich durch besonders hohe Kapazität aus. Durch Verbesserungen in der Konstruktion

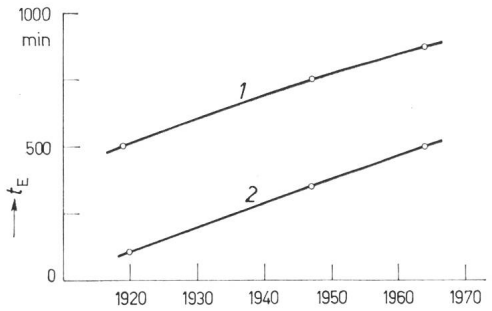

Fig. 3
Zunahme der Kapazität von Leclanché-Zellen während der letzten 45 Jahre
Entladung für 5 min alle 24 h über 4 Ω; t_E Entladungsdauer
1 US D-Zelle, Durchmesser 33 mm, Länge 60 mm; *2* US C-Zelle, Durchmesser 25 mm, Länge 50 mm

des Zellengehäuses und des Verschlusses gelang es, die Lagerfähigkeit der Zellen bedeutend zu erhöhen.

Reaktionsmechanismus und Kapazität

Die elektrochemische Reduktion von Mangandioxyd erfolgt unter Einbau von (OH)-Gruppen ins Kristallgitter, wobei Zwischenoxyde variabler Zusammensetzung auftreten. Schon das unreduzierte Ausgangsprodukt enthält eine geringe Anzahl von (OH)-Gruppen, sowie chemisch gebundenes Wasser:

Mangandioxyd

$$Mn^{IV}_{(1-n)} \quad Mn^{III}_{n} \cdot O_{(2-n)} \quad (OH)_n \cdot mH_2O$$

$$(1-n)\,MnO_2 \cdot nMnO\,(OH) \cdot mH_2O$$

n = Oxydationsgrad
m = Wassergehalt

In der ersten Phase der Entladung wird durch den Einbau von (OH)-Gruppen das Gitter aufgeweitet, ohne dass eine neue kristalline Phase entsteht. Diese homogene Reaktion ist die folgende:

$$Mn^{IV}_{(1-n_0)} \quad Mn^{III}_{n_0} \quad O_{(2-n_0)} \quad (OH)_{n_0} \cdot m_0H_2O$$

$$+ (n-n_0)\,e^- \quad \downarrow \quad + (n-n_0)\,H^+ \quad + (m-m_0)\,H_2O$$

$$Mn^{IV}_{(1-n)} \quad Mn^{III}_{n} \quad O_{(2-n)} \quad (OH)_n \cdot mH_2O$$

Die Reduktion erfolgt entweder durch Einwanderung von Protonen ins Kristallgitter oder durch Bildung von (OH)-Gruppen im Kristall durch Aufnahme von Wassermolekülen aus der Lösung.

Die homogene Reduktion ist, je nach Bedingungen, bis zum Oxydationsgrad O/Mn von 1,75 bis 1,50 möglich (n = 0,5...1). Der Wert $n = 1$ entspricht der Grautit-Phase MnOOH. Bei weiterer Reduktion bilden sich neue Produkte, wie Hetaerolit, eine Verbindung von Mn_2O_3 und ZnO. Wegen der Kleinheit der Teilchen gestaltet sich die Röntgenanalyse sehr schwierig.

Neben Wassergehalt und Oxydationsgrad beeinflusst auch die Teilchengrösse und die innere Oberfläche des Braunsteines das elektrochemische Verhalten. Spezifische Oberflächen gebräuchlicher elektrolytischer Braunsteine liegen nach BET-Messungen bei 55...65 m²/g. Die Mangandioxydteilchen weisen Mikroporen auf, deren häufigste Form einen Durchmesser von 16...30 Å zeigt. Die Mikroporosität erreicht etwa 22% des Totalvolumens der Teilchen. Durch Korrelationen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften einerseits und Kapazität sowie Ladungserhaltung anderseits, lassen sich die zur Fabrikation geeignetsten Braunsteinsorten zum voraus auslesen, wodurch wesentliche Verbesserungen in Bezug auf Uniformität und Zuverlässigkeit erreicht werden.

1. $2e^- + (1/2)\,O_2 + 2H^+ \longrightarrow H_2O$
   $Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$
   $Zn + (1/2)\,O_2 + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2O$

2. $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
   $Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$
   $Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{++} + H_2$

Fig. 4
Selbstentladungs-Reaktionen im Leclanché-Element

Die Fortschritte in Bezug auf Kapazität handelsüblicher Zellen sind nach einem kürzlich erschienenen Bericht des amerikanischen National Bureau of Standards, Washington, in Fig. 3 festgehalten.

Die Kapazität eines Leclanché-Elementes sinkt natürlicherweise mit abnehmender Temperatur und fällt bei −25 °C auf Null. Durch Verwendung von Spezial-Elektrolyten kann aber der Temperaturbereich auf −40 °C ausgedehnt werden, wobei jedoch die Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur etwas leidet.

Lagerfähigkeit

Die Selbstentladung von Leclanché-Zellen hängt eng mit dem konstruktiven Aufbau zusammen. Je dichter die Zelle verschlossen ist, desto kleiner ist im allgemeinen die Selbstentladung.

Ein wesentlicher Grund für Kapazitätsverluste während der Lagerung ist das Austrocknen; dabei ist die Zinkelektrode

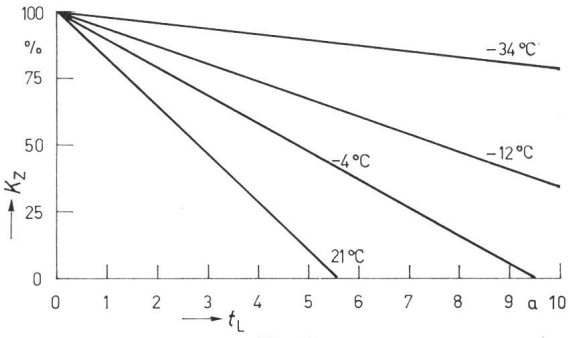

Fig. 5
Lagerfähigkeit von Leclanché-Zellen bei verschiedenen Temperaturen
Bei −34 °C beträgt der Kapazitätsverlust nach 10 Jahren nur 25 %
K_Z Zellenkapazität; t_L Lagerungsdauer

nicht mehr völlig benetzt und kann leicht von eindiffundierendem Luftsauerstoff oxydiert werden. Ein hermetischer Verschluss gegen Lufteintritt ist jedoch nicht zulässig, da die stetige Wasserstoffentwicklung an der Zinkelektrode einen gefährlichen Druckanstieg verursachen würde. Die moderne Entwicklung hat ausgeklügelte Kompromisslösungen geschaffen, welche das Entweichen von Wasserstoff gestatten, aber gleichzeitig eine Wasserverdampfung und Lufteintritt möglichst unterbinden.

Neben der Oxydation durch Luftsauerstoff tritt als zweite Selbstentladungsreaktion die Korrosion der Zinkelektrode unter Wasserstoffentwicklung auf (Fig. 4). Diese Reaktion wird durch Verunreinigungen stark katalysiert, wobei Spuren von Sb, As, Mo und Cu besonders gefährlich sind. Stetige Überwachung der Reinheit aller Zell-Komponenten mit modernsten Analysenmethoden hat das Ausmass dieser Reaktion sehr verringert.

Wichtig ist die Tatsache, dass die Wasserstoffentwicklung durch Zusatz von Inhibitoren stark vermindert werden kann.

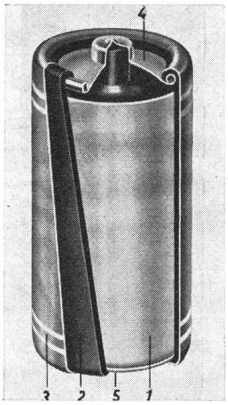

Fig. 6
Leclanché-Zelle mit Stahlblech-Mantel
1 Zinkbecher
2 Papierisolation
3 Stahlblech-Mantel
4 Stahlblech-Deckel
5 Stahlblech-Bodenscheibe

Eiweisskomponenten in der Paste, Chromsäure und Quecksilberverbindungen fallen als Inhibitoren in Betracht.

Die Selbstentladung kann durch Kalt-Lagerung weitgehend vermieden werden. Mittlere Selbstentladungswerte nach einer statistischen Studie aus dem U.S. Naval Ordonnance Laboratory zeigt Fig. 5.

Da die Lagerfähigkeit auch stark von der Art der äusseren Umhüllung der Elemente abhängt, sind auf diesem Gebiete ständige Anstrengungen im Gange. Zum Verschluss des Elementes dienen imprägnierte Karton-, Stahlblech- oder Plastikhülsen. Eine Ausführungsform mit Blechmantel ist in Fig. 6 dargestellt.

2. *Alkalische Primärbatterien*

Höhere Energiedichten als mit Leclanché-Elementen werden mit galvanischen Zellen erreicht, welche einen alkalischen wässerigen Elektrolyten, eine negative Elektrode aus feinem, amalgamiertem Zinkpulver und eine positive Elektrode aus einem Schwermetalloxyd, hier mit MO bezeichnet, enthalten. Die Reaktion zeigt Fig. 7 schematisch. Diese Schreibweise, in welcher die Hydratisierung von ZnO und die Zinkatbildung zur Vereinfachung weggelassen ist, zeigt, dass kein wesentlicher Verbrauch von Elektrolyt auftritt. Der Elektrolyt dient nur als Träger für den Sauerstofftransport von der positiven zur negativen Elektrode. Die Tatsache, dass solche Zellen in einem «halbtrockenen» Zustand zusammengebaut werden können, trägt wesentlich zur hohen Energiedichte bei.

Zylindrische Zellen mit ringförmigen positiven Elektroden aus Mangandioxyd-Russ-Gemisch, in deren Innern die aus amalgamiertem Zinkpulver gepresste negative Elektrode untergebracht ist, werden für tragbare Televisionsapparate eingesetzt.

Kleinste alkalische Mangandioxyd-Zink-Zellen in Knopfform sind heute weitgehend durch Quecksilberoxyd- oder Silberoxyd-Zellen ersetzt. Der Aufbau solcher Zellen ist schematisch in Fig. 8 wiedergegeben. Die positive Elektrode besteht aus Silber- oder aus Quecksilberoxyd, dem 5...10 % Graphitpulver beigemengt ist; die negative Elektrode bildet eine Tablette von gepresstem, amalgamiertem Zinkpulver. Der Deckel ist doppelwandig ausgeführt oder besteht aus Laminat, innen aus Kupfer oder Bronze, aussen aus Stahl oder vernickeltem Eisen. Das Material, welches mit der negativen Elektrode in Berührung steht, muss eine hohe Wasserstoffüberspannung aufweisen, da sonst im Kontakt mit der negativen Zinkelektrode spontane Wasserzersetzung auftritt. Amalgamiertes Kupfer- oder Bronzeblech hat sich am besten bewährt.

NEGATIVE ELEKTRODE

$$Zn + 2(OH)^- \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$$

POSITIVE ELEKTRODE

$$2e^- + MO + H_2O \longrightarrow M + 2(OH)^-$$

ZELLREAKTION

$$MO + Zn \longrightarrow ZnO + M$$

Fig. 7
Reaktionen in alkalischen Primärelementen

Die Stabilität der Zinkelektrode in alkalischen Elektrolyten ist für die Herstellung von hermetisch verschlossenen Zellen dieser Art von ausschlaggebender Bedeutung. Die Geschwindigkeit der spontanen Wasserstoffentwicklung nach

$$Zn + H_2O \longrightarrow ZnO + H_2$$

hängt sowohl von der Reinheit des Metalles und der Lösung, als auch von der Alkali-Konzentration, der Zinkatkonzentration im Elektrolyten und von der Art der Zinkoxyddeckschicht ab. Um Druckanstieg und Leckwerden der Zellen zu vermeiden, muss die Gasentwicklung in kleinsten Grenzen gehalten werden.

Die Miniaturisierung elektronischer Bauelemente und Schaltungen hat die Entwicklung kleinster batteriegespiesener Hörapparate, Übermittlungsgeräte, elektrischer Armbanduhren und selbst Intestinal-Kleinstsender für medizinische Untersuchungen der Magenflüssigkeit ermöglicht.

Quecksilberoxyd-Zink- und Silberoxyd-Zink-Zellen erreichen je nach Grösse des Elementes bei langsamer Entladung

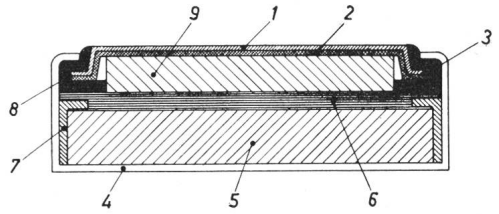

Fig. 8
Schnitt durch eine Quecksilberoxyd- oder Silberoxyd-Knopfzelle
1 Stahl- oder vernickeltes Eisenblech; *2* Kupfer- oder Bronzeblech; *3* Rand, mit Cu verschmiert; *4* Gehäuse aus Stahl oder vernickeltem Eisenblech; *5* HgO-Ag_2O-Elektrode; *6* Separator; *7* Abstützring; *8* Dichtungsring; *9* Zn-Elektrode

(100 h) Energiedichten von 0,4...0,6 Wh/cm³. Ein Wert, der von keiner anderen elektrochemischen Energiequelle übertroffen wird. Tabelle I enthält zum Vergleich die Energiedichten verschiedener Batteriesysteme.

Neueste Entwicklungen auf dem Gebiete der alkalischen Primärzellen betreffen Verbesserungen des Separators zur Verringerung des innern elektrischen Widerstandes und zur Verhinderung von elektrischen Kurzschlüssen durch kleinste metallische Quecksilber-Tröpfchen oder Silberdendrite. Wichtig ist auch die Berücksichtigung der Volumenkontraktion der positiven Elektrode während der Entladung.

Energiedichte von Primärbatterien bei 100-stündiger Entladung

Tabelle I

Zellensystem	Energiedichte Wh/cm³	Energiedichte Wh/g
Silberoxyd-Zink (alk.)	0,4 ...0,6	0,13...0,18
Quecksilberoxyd-Zink (alk.)	0,4 ...0,6	0,10...0,13
Kupferoxyd-Zink (alk.)	0,3 ...0,4	0,08
Luft-Zink (alk.)	0,25...0,4	0,12...0,18
Mangandioxyd-Magnesium (neutr.)	0,20...0,27	0,08...0,11
Dinitrobenzol-Magnesium (neutr.)	0,20...0,25	0,12...0,17
Mangandioxyd-Zink (alk.)	0,18...0,25	0,05...0,07
Silberoxyd-Kadmium (alk.)	0,25...0,3	0,08
Quecksilberoxyd-Kadmium (alk.)	0,25...0,3	0,07
Mangandioxyd-Zink (neutr.)	0,13...0,18	0,05...0,07
Silberchlorid-Magnesium (neutr.)	0,15...0,35	0,03
Kupferchlorid-Magnesium (neutr.)	0,1 ...0,3	0,03
Jod-Silber (fest)	0,05...0,1	0,02

In Silberoxyd-Zink-Zellen ist die Auswahl des Separators wegen der Löslichkeit von Silberoxyd in alkalischen Elektrolyten besonders wichtig. Cellulose-Membranen eignen sich am besten.

Eine besondere Art von alkalischen Primärzellen stellen die aktivierbaren Silber-Zink-Batterien dar (Batteries amorçables, Reserve Type Batteries), welche für militärische Zwecke dort zum Einsatz kommen, wo nach langer Lagerung unmittelbar eine Schnellentladung ausgeführt werden muss. Durch eine gasentwickelnde Sprengkapsel wird der separat gespeicherte Elektrolyt bei der Aktivierung in die Zelle eingepresst.

Es sollen zum Schluss noch die alkalischen Primärelemente erwähnt werden, in welchen Luftsauerstoff als Depolarisator dient. Sie werden in den USA, wie das Kupfer-Zink-Element, für Eisenbahn-Signalzwecke eingesetzt. In Luft-Elementen besteht die positive Elektrode aus einem porösen, schwach benetzten Kohle- oder Metallkörper, in welchem zudiffundierender Luftsauerstoff wie folgt reagiert.

Negative Elektrode

$$2\,Zn + 4\,(OH)^- \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,H_2O + 4e^-$$

Positive Elektrode

$$4e^- + O_2\,(Luft) + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,(OH)^-$$

Zellreaktion

$$O_2\,(Luft) + 2\,Zn \longrightarrow 2\,ZnO$$

3. Primärbatterien mit andersartigen Elektrolyten und Depolarisatormassen

Wässerige Elektrolyte

Es ist im Rahmen dieser Zusammenfassung unmöglich, die riesige Zahl von Primärelementen zu beschreiben, die in den letzen Jahren vorgeschlagen, untersucht, und zu Versuchszwecken gebaut wurden. Als relativ gebräuchliche Zellen können noch die Silberchlorid-Magnesium und Kupferchlorid-Magnesium-Zellen gelten. Diese kommen als Meerwasser-aktivierte Zellen für Notsignalzwecke und als Speisegerät in Wetterballonen zum Einsatz. Die Zellen werden in trockenem Zustand aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem Gebrauch durch Eingiessen von, oder Eintauchen in Süss- oder Meerwasser aktiviert. Durch die spontane Reaktion zwischen Magnesiumelektrode und Wasser entsteht Wärme, welche die Innentemperatur der Zelle sofort ansteigen lässt. Aus diesem Grund lassen sich solche Zellen auch bei tiefsten Aussentemperaturen bis −50 °C einsetzen.

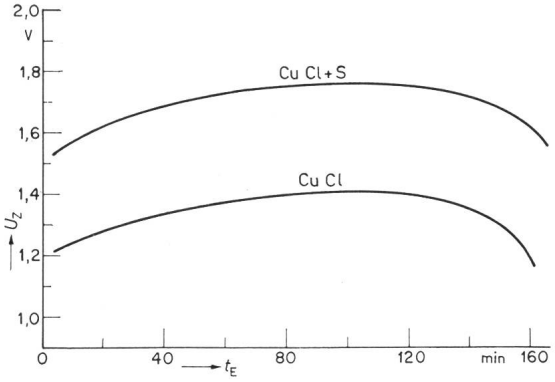

Fig. 9
Entladekurven einer amerikanischen Kupferchlorid-Magnesium-Zelle bei 37 mA mit Schwefel enthaltenden und schwefelfreien Elektroden
U_Z Zellenspannung; t_E Entladezeit

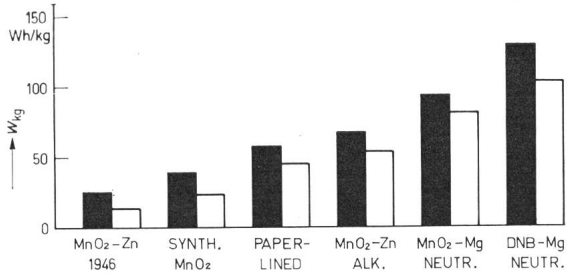

Fig. 10
Fortschritte in der Energiedichte W_{kg} von Primärbatterien bei 100-stündiger Entladung

■ in neuem Zustand bei 20 °C;
□ nach 2jähriger Lagerung bei 20 °C

Ein beachtlicher technischer Fortschritt wurde neulich mit Kupferchlorid-Magnesiumzellen durch Schwefelzusatz zur positiven Elektrode erzielt. Dadurch kann die Zellenspannung und deshalb auch die Leistung bedeutend verbessert werden (Fig. 9).

Keines der zahlreichen weiteren galvanischen Elemente, welche in technischen Zeitschriften, sowie in der Tagespresse beschrieben wurden, hat bis heute praktische Fabrikationsreife in grösserem Rahmen erlangt. Es liegt dies entweder an der ungenügenden technischen Entwicklung oder an ihrer völligen Unwirtschaftlichkeit.

Wird im Leclanché-Element die Zinkelektrode durch eine Magnesiumlegierung ersetzt und Magnesiumbromid oder Magnesiumperchlorat als Elektrolyt verwendet, entsteht eine Zelle hoher Energiedichte, die sich durch gute Lagerfähigkeit bei hohen Temperaturen auszeichnet und deshalb für militärische Ausrüstungen im Tropenklima in Betracht gezogen wird. Dank des geringen Gewichtes von Magnesium und der hohen Zellenspannung ist die Energiedichte pro Gewichtseinheit grösser als beim Leclanché-Element.

Zunehmendes Interesse nehmen Elemente mit organischen Depolarisatoren in Anspruch. Die positive Elektrode ist hier ein Presskörper aus organischen Oxydationsmitteln und Kohlenruss. Mit m-Dinitrobenzol werden bis heute die besten Resultate erzielt. Zusammen mit einer negativen Magnesiumelektrode ergeben sich sehr hohe Energiedichten pro Gewichtseinheit. In Bezug auf das beanspruchte Volumen bieten solche Zellen jedoch nur einen geringfügigen Vorteil gegenüber der herkömmlichen Leclanché-Batterie.

Fig. 10 stellt einen kürzlich veröffentlichten Vergleich des Energieinhaltes verschiedener Zellen dar. Es muss betont werden, dass es sich bei den MnO_2—Mg— und DNB—Mg— Elementen um Versuche handelt. Diese Zellen haben die zur Seriefabrikation nötige Verlässlichkeit noch nicht erreicht.

Geschmolzene Salze und nichtwässerige Elektrolyte

Weitgehende Forschungen sind im Gange, völlig neuartige Lösungen für elektrochemische Energiequellen zu finden. Das Hauptziel dieser Forschungen ist die Entwicklung von Batterien höherer Energiedichte.

Thermisch aktivierte Elemente benützen als Elektrolyt ein geschmolzenes Salz. Im erstarrten Zustand ist der Elektrolyt praktisch ein Nichtleiter und die Zelle kann ohne Selbstentladung für mehrere Jahre aufbewahrt werden. Vor Gebrauch muss das Element aufgeheizt werden, damit das Salz schmilzt. Das Aufheizen ist jedoch in vielen Fällen unerwünscht, weshalb sich die Verwendung solcher Elemente auf einige spezielle

militärische Anwendungen beschränkt. Negative Elektroden aus Mg oder Ca, Elektrolyte aus KCl-LiCl-Eutektikum, und positive Elektroden aus $ZnCrO_4$, WO_3 oder CuO sind im Gebrauch.

Feste Ionenleiter können als Elektrolyte dienen, wenn die Stromentnahme sich auf Bruchteile von Mikroampère pro cm^2 beschränkt. Als Festelektrolyte eignen sich vor allem Silberhalogenide, besonders AgJ, wobei Silber als negative Elektrode und ein Jod-Graphit-Gemisch als positive Elektrode dient.

Durch Mischkristallbildung mit verschiedenartigen Anionen lässt sich die Raumtemperaturleitfähigkeit fester Elektrolyte stark erhöhen. In neuester Zeit wurde entdeckt, dass Ag_3SI eine besonders hohe Leitfähigkeit zeigt und Stromdichten bis zu 100 $\mu A/cm^2$ zulässt, was einem bedeutenden Fortschritt gleichkommt. Leider ist die Energiedichte solcher Zellen kleiner als diejenige von alkalischen Primärelementen, da das als Depolarisator wirkende Jod viel Raum beansprucht.

Besondere Beachtung fanden in neuester Zeit Zellen mit flüssigen nichtwässerigen, organischen Elektrolyten. Im Gegensatz zu wässerigen Elektrolyten sind in solchen Lösungen Leichtmetalle wie Lithium und Magnesium beständig und können als negative Elektroden eingesetzt werden, was den Bau von ultraleichten Elementen ermöglicht.

Von den vielen bisher vorgeschlagenen Elektrolytsystemen, einschliesslich Phenol-Amin-Salzen, Lösungen in Acetonitril, Dimethyl Sulfoxyd, Dimethylformamid, γ-Butyrolacton und Propylen-Karbonat scheint das letzte bis jetzt die besten Resultate zu ergeben. Elemente mit Propylen-Karbonat-Elektrolyt, mit einer positiven Elektrode aus Kupferchlorid oder Kupferfluorid und einer negativen Elektrode aus Lithium, sind wohl heute die höchstentwickelten Zellen dieser Art.

Ammoniak wird als Aktivierungsflüssigkeit für gewisse Tieftemperaturelemente in Betracht gezogen. Solche Zellen enthalten eine negative Elektrode aus Lithium oder Magnesium, einen Elektrolyten aus KSCN oder NH_4SCN, der in NH_3 gelöst wird und eine positive Elektrode aus Dinitrobenzol, Schwefel oder Quecksilbersulfat.

II. Sekundärbatterien

1. Der Bleiakkumulator

Starterbatterien

Den mechanischen Aufbau einer Starterbatterie zeigt Fig. 11. Die positiven und negativen Elektroden bestehen aus Hartbleigittern, in welche eine Paste aus Bleioxyd und Schwefelsäure eingestrichen ist. Diese sog. «aktive» Masse wird

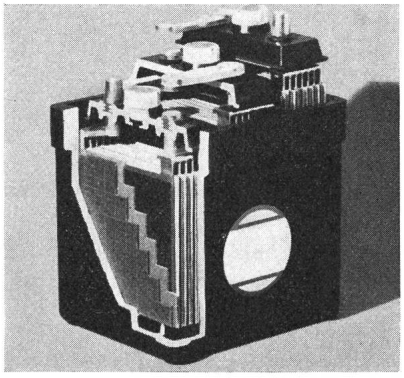

Fig. 11
Schnitt durch eine Starterbatterie
Kapazität 88 Ah bei 10stündiger Entladung und 95 Ah bei 20stündiger Entladung

Reaktionen in Bleiakkumulatorplatten

Tabelle II

Mischen:

$PbO + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$

$PbSO_4 + 3\,PbO + H_2O \longrightarrow 3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$

Altern:

$Pb + (1/2)O_2\,(Luft) \longrightarrow PbO$

$3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O \longrightarrow 3\,PbO\,PbSO_4 \cdot H_2O\,(krist.)$

Formieren:

$(PbO + 3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O) \longrightarrow Pb$

$(PbO + 3\,PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O) \longrightarrow PbO_2$

durch Abstehen und Trocknen ausgehärtet. Positive und negative Platten werden zusammen mit isolierenden Separatoren zu Elementen aufgeschichtet und die Platten gleicher Polarität verschweisst. Die Formierung der negativen Platten zu metallischem Blei und der positiven Platten zu Bleidioxyd geschieht durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure, entweder direkt im Batteriegehäuse oder in speziellen Formierungsbehältern.

Stetige Fortschritte wurden in den letzten Jahren in den Herstellungsverfahren für Bleipulver erzielt, wodurch Feinheit und Regelmässigkeit in engsten Grenzen gehalten werden können. Neben Bleipulver aus Kugelmühlen wird immer mehr auch das sog. Barton-Oxyd verwendet, ein Pulver, das durch Oxydation flüssiger Bleitröpfchen in einem Reaktor bei 370...420 °C erhalten wird. Die rote tetragonale Form von PbO ist allgemein reaktiver als die gelbe, orthorhombische Form und wird deshalb bevorzugt.

Bleioxyde für Akkumulatorpasten enthalten 20...40 % freies metallisches Blei, welches sich während des Alterns der Platten durch Reaktion mit Luftsauerstoff oxydiert. Die entstehende Wärme erzeugt, zusammen mit der in der Platte enthaltenen Feuchtigkeit, die notwendigen Bedingungen zum Verwachsen der basischen Bleisulfat-Kristalle. Es ist dieser Vorgang, welcher der Platte die nötige Festigkeit verleiht, so dass sie im Akkumulator Hunderte von Ladungen und Entladungen, Vibration und Schock auszuhalten vermag. Die Zusammensetzung, insbesondere Wasser- und Säuregehalt der Paste, sind von grösster Bedeutung für die Kapazität der hergestellten Platten. Bei der Komposition der Paste muss auch ihre Verarbeitbarkeit auf einer automatischen Pastiermaschine berücksichtigt werden. Die Dichte der Paste liegt zwischen 3,8 und 4,4 g/cm^3.

In Tabelle II sind die Reaktionen während der einzelnen Phasen der Plattenherstellung zusammengestellt. Die thermodynamischen Daten der Reaktion im Bleiakkumulator:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2H_2O$$

sind bekannt. Das mit Hilfe von röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Analyse sich ausweitende Verständnis der Reaktionen in den aktiven Massen hat aber in neuester Zeit zur Verbesserung der Lebensdauer wesentlich beigetragen.

Wichtige neue Erkenntnisse beziehen sich insbesondere auf die Rekristallisationsvorgänge während des Alterns und auf die Ausbildung zweier kristallographisch verschiedener Modifikationen von Bleidioxyd während der Formation der positiven Platten.

Das tetragonale β-PbO_2 bildet sich hauptsächlich an der Oberfläche oder allgemein dort, wo die Säure während der

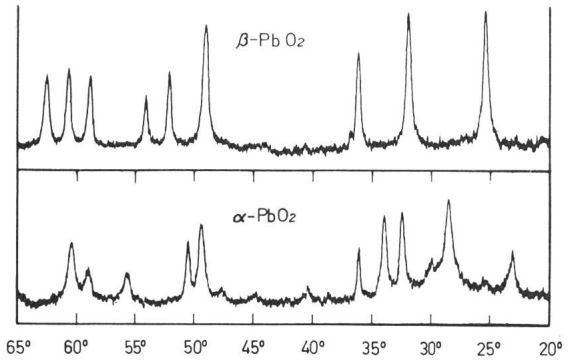

Fig. 12
Röntgendiagramme von α- und β-PbO_2-Elektroden

Formierung freien Zutritt hat. Im Gegensatz dazu findet sich das orthorhombische α PbO_2 im Innern der Platte oder dort, wo die Schwefelsäurediffusion verhindert ist, sodass effektiv alkalische Bedingungen vorliegen. Die Röntgendiagramme von α- und β-PbO_2 sind in Fig. 12 wiedergegeben.

Normale positive Starterplatten enthalten nach ihrer Formierung in verdünnter Schwefelsäure 20...50 % α-PbO_2 und 50...80 % β-PbO_2, je nach Pastenzusammensetzung und Formationsbedingungen. Die β-Modifikation neigt zur Ausbildung feinster, oft kugeliger, Kristallteilchen, die sich während der Entladung mit gutem Ausnützungsgrad in Bleisulfat umwandeln lassen. Die α-Modifikation bildet relativ grosse, meist langgestreckte Kristalle, welche sich nur an der Oberfläche zu Bleisulfat entladen lassen. Deshalb sinkt die Kapazität von positiven Platten mit zunehmendem Gehalt an α-PbO_2. Fig. 13 zeigt Entladekurven von α- und β-PbO_2-Elektroden, die aus reinen Pulvern der betreffenden Modifikation gepresst wurden.

Negative Platten enthalten kapazitätssteigernde Zusätze in der Form von Ligninderivaten. Das bessere Verständnis der Wirkungsweise dieser Stoffe in Bezug auf ihr Adsorptionsverhalten und ihr Einfluss auf das Kristallwachstum von Bleisulfat- und Bleimetallteilchen, hat zu einer Steigerung der Kapazität, besonders bei Tieftemperatur-Schnellentladung geführt.

Die Selbstentladung der negativen Platten nach:

$$Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2$$

wird durch Antimonausscheidung stark katalysiert. Durch Zusatz von Anisaldehyd und Kadmiumsulfat kann die Selbstentladung vermindert werden. Auch die Art des Separators

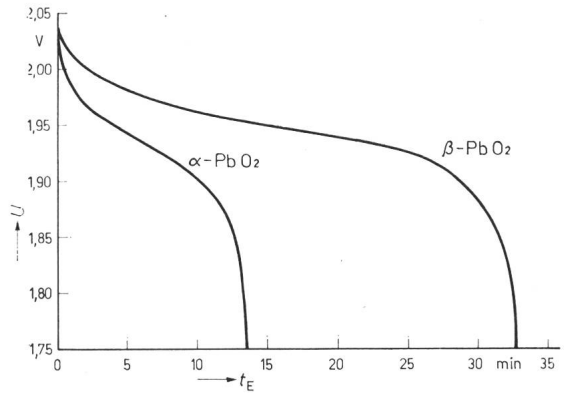

Fig. 13
Entladekurven von α- und β- PbO_2-Elektroden
Die Elektroden sind Pulver-Presskörper aus den betreffenden Modifikationen; Entladestrom 63 mA/g; U Spannung; t_E Entladungsdauer

beeinflusst die Selbstentladung. In der Entwicklung neuer Separatoren aus PVC, Polyäthylen, Hartgummi, Latex-Kieselgur und kunststoffimprägniertem Papier, sind wichtige Fortschritte zu verzeichnen.

Im Giessen der Gitter wurden in den letzten Jahren ebenfalls wesentliche Fortschritte erzielt. Durch genaues Studium des Bleiflusses in der Giessform und durch Legierungs-Zusätze, welche die Giessfähigkeit erhöhen, können schwache, brüchige Stellen und mangelhaftes Ausfüllen der Form vermieden werden.

Die Erkenntnis, dass die Lebensdauer einer Starterbatterie weitgehend von der Korrosionsfestigkeit der positiven Gitter abhängt, hat zu besonderen Anstrengungen zur Verbesserung der Gitterlegierungen geführt. Zusätze von Arsen, Silber, Kobalt, Selen, Tellur und Cadmium finden in neuester Zeit besondere Beachtung. Auch die Verwendung von dispersionsverstärktem Blei ist vorgeschlagen worden.

Um die Startfähigkeit und den Ausnützungsgrad der aktiven Masse zu erhöhen, werden unter Führung der grossen amerikanischen Hersteller immer dünnere Platten eingesetzt. Während die Dicke der positiven Platten früher bei 2,4...2,5 mm lag, findet man heute in den Produkten europäischer Firmen meist Dicken von 1,7...1,9 mm, wogegen man in den Vereinigten Staaten schon bei 1,3...1,5 mm angelangt ist.

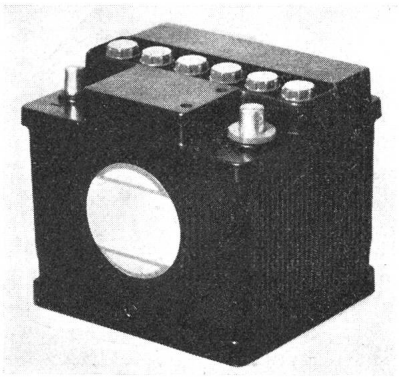

Fig. 14
Starterbatterie mit Monodeckel
Spannung 12 V, Kapazität 36 Ah bei 20stündiger Entladung

Dank der grossen Korrosionsfestigkeit moderner Legierungen erreicht man trotz dünnster Gitter eine garantierte Lebensdauer von 4 Jahren.

Die erwähnten Fortschritte haben auch eine Verringerung des Gewichtes und eine damit verbundene Steigerung der Energiedichte mit sich gebracht. Sie liegt für moderne Starterbatterien bei 0,032...0,035 Wh/g und bei 0,08...0,09 Wh/cm^3 bei 20-stündiger Entladung.

Auf dem Gebiet der Batteriekästen ist als wesentliche Neuheit die sog. Monodeckelkonstruktion erschienen (Fig. 14). Die Polbrücken zwischen den einzelnen Zellen der Batterie liegen unter dem Deckel und sind in Epoxyd-Kunstharz eingebettet, sodass jede einzelne Zelle dicht verschlossen ist. Solche Gehäuse zeichnen sich durch gute Dichtheit aus und verhindern die Bildung unschöner Sulfatkrusten auf dem Deckel. Allerdings muss man zugestehen, dass es sich hier vor allem um einen ästhetischen und nur in zweiter Linie um einen technischen Fortschritt handelt. Die Batteriekästen aus Hartgummi haben sich bestens bewährt. Neuestens wird mit Batteriekästen und Deckeln aus Kunststoff experimentiert.

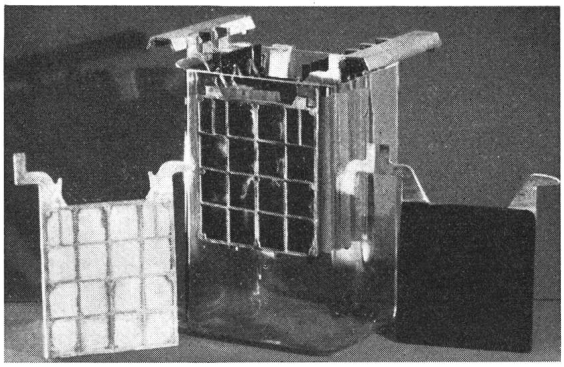

Fig. 15
Planté-Batterie mit positiven Grossoberflächenplatten *(rechts)* **und negativen Taschenplatten** *(links)*
Kapazität 36 Ah pro Platte; Zellenkapazität 108 Ah

Zum Schluss ist die sich immer weiter ausdehnende Verwendung von trocken-geladenen Batterien zu erwähnen, in denen die Platten geladen eingebaut sind, und welche durch Eingiessen von Säure direkt einsatzfähig werden. Diese Batterien können in trockenem Zustand mehrere Jahre gelagert werden.

Stationäre Batterien

Stationärbatterien finden in Kraftwerken, Telephonzentralen, Notstrom-, Zugbeleuchtungs-, Alarm-, Signal- und Sende-Anlagen Verwendung. Batterien mit sog. Röhrchenplatten ersetzen die Typen mit altbewährten Planté Grossoberflächenplatten (Fig. 15) überall dort, wo der Platz beschränkt ist und wo auf kleinster Fläche möglichst viel Kapazität gespeichert werden muss. Die Platzeinsparung im Vergleich zu Planté-Grossoberflächenplatten beträgt 50 %.

Batterien mit Röhrchenplatten sind mit Hartgummideckeln verschlossen, und die Nut zwischen Deckel und Kasten ist mit Asphalt oder Kunstharz vergossen. Das Entweichen von Säurenebeln ist somit auf ein Mindestmass beschränkt.

Während der Lebensdauer, welche bis 2 Jahrzehnte beträgt, sind stationäre Batterien der sog. Schwebe- oder Pufferladung ausgesetzt. Hierbei bleibt die Batterie dauernd mit dem Ladegerät verbunden. Die Ladeerhaltungsströme liegen meist unter 1 mA/Ah, der Wasserverbrauch bei 1 cm^3 pro Jahr und pro Ah.

Die Ladeerhaltungsströme steigen mit zunehmendem Alter der Batterie an, da durch Korrosion der positiven Gitter Antimon herausgelöst und an der negativen Platte niedergeschlagen wird. Dieser Vorgang verursacht eine Verminderung der Wasserstoffüberspannung, sodass bei gleichbleibender Ladespannung der Elektrolyse-Strom und damit der Wasserverbrauch ansteigt.

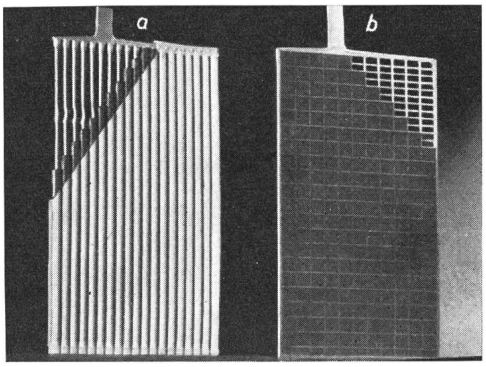

Fig. 16
Positive Röhrchenplatte *(a)* **und negative Pastenplatte** *(b)* **für Traktionsbatterie**
Kapazität 70 Ah pro Platte

Die positiven Röhrchenplatten (Fig. 16) bestehen aus parallel angeordneten, porösen Kunststoffröhrchen, welche nach Einführung der Hartblei-Gitter mit Bleioxyd gefüllt, und nachher formiert, das heisst geladen werden. Die Röhrchen selbst bestehen entweder aus einem Gewebe von Kunststoffasern oder Glas, oder aber aus gelochter PVC-Wandung, welche innen mit Glasseide ausgefüttert ist (Fig. 17).

Stationäre Batterien mit Röhrchenplatten werden in Kapazitäten von 10 bis 2000 Ah gebaut. Kleinere Typen für Zugbeleuchtung und ähnliche Zwecke werden in mehrteiligen Hartgummi-Blockkasten geliefert.

In den Vereinigten Staaten werden für Telephonzentralen in grossem Maßstab Batterien mit flachen, pastierten Platten und Gittern aus Blei-Kalzium-Legierung verwendet. Eine typische moderne Zelle ist in Fig. 18 dargestellt. Da solche Zellen kein Antimon enthalten, zeichnen sie sich durch sehr kleine Selbstentladung und eine absolute Konstanz des Schwebestromes über die gesamte Lebensdauer aus. Der Vergleich mit einer antimonhaltigen Batterie ist nach amerikanischen Unterlagen in Fig. 19 wiedergeben.

Das einwandfreie Giessen von Blei-Kalzium-Gitterplatten bietet erhebliche Schwierigkeiten. Es treten leicht Unregel-

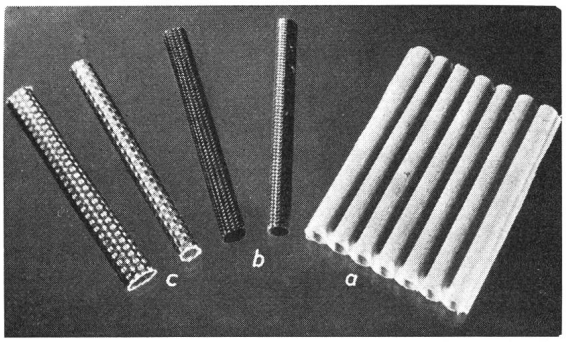

Fig. 17
Verschiedene Typen von Röhrchen für Röhrchenplatten
a gewobenes Mehrfach-Röhrchen; *b* rundes und quadratisches kunststoffimprägniertes Glasgewebe-Röhrchen; *c* rundes und ovales Röhrchen aus mit Glasseide gefüttertem und gelochtem PVC

mässigkeiten auf, wenn nicht alle Bedingungen wie Kalziumgehalt, Temperatur und Gussgeschwindigkeit genauestens kontrolliert sind. Ausserdem neigen Gitter aus Kalzium-Blei-Legierung zu Passivierungserscheinungen. Diese sind durch isolierende Bleisulfatschichten auf der Gitteroberfläche verursacht. Es ist auch bekannt, dass Blei-Kalziumgitter wiederholte Tiefentladungen schlecht ertragen. Durch Zusatz von Phosphorsäure zum Elektrolyten können diese Passivierungserscheinungen wenigstens teilweise behoben werden.

Für Stationärbatterien ist die richtige Auswahl der Schwebespannung von grösster Bedeutung. Es kommt insbesondere darauf an, dass die positive Elektrode am genau richtigen Potential gehalten wird, nämlich bei etwa 1,2 V gegen eine Quecksilbersulfat-Referenzelektrode. Bei diesem Potential ist das positive Gitter mit einer schützenen PbO_2-Schicht bedeckt. Wird ein niedrigeres Potential gewählt, steigt die Korrosion an, und es bilden sich dicke Schichten von Bleisulfat. Wird anderseits das Potential zu hoch gewählt, erhöht sich die anodische Oxydation von Blei zu Bleidioxyd, wodurch ebenfalls eine schnellere Zerstörung des Gitters stattfindet. Die ungefähre Zusammensetzung und Dicke der Korrosionsschicht als Funktion des angelegten Potentials ist in Fig. 20 dargestellt. Der

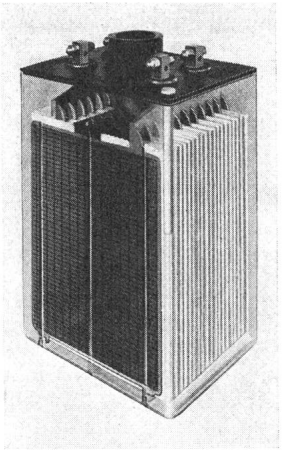

Fig. 18
Moderne amerikanische Stationärbatterie in transparentem Polystyrolkasten mit Gittern aus Kalzium-Blei-Legierung und Sicherheits-Ventil
Kapazität 1680 Ah

Korrosionsstrom als Funktion des angelegten Potentials ist in Fig. 21 wiedergegeben.

Traktionsbatterien

In Traktionsbatterien werden sowohl flache, pastierte positive Platten, welche zur Verhinderung der Abschlammung mit Glasmatten abgedeckt sind, als auch positive Röhrchenplatten (Fig. 22) verwendet. Infolge des zunehmenden Energiebedarfs und der kleinen Bodenfläche der elektrischen Fahrzeuge werden die Traktionsbatterien höher und höher gebaut. Die zunehmende Plattenhöhe bringt besondere Probleme in Bezug auf das Giessen mit sich. Druckgussverfahren sind allgemein üblich. Dabei muss aber eine Legierung verwendet werden, welche der durch anodische Oxydschichten verursachten Dehnung der Gitterstäbe widersteht. Die längsten gebräuchlichen Gitter erreichen heute eine Länge von etwa 520 mm, aber es dürften sich in der Zukunft noch längere Typen einbürgern. Die Formierung der Platten wird, wie bei der Starterbatterie, entweder nach dem Zusammenbau in Batteriekasten oder in besonderen Formierungsbehältern ausgeführt.

Neuerdings werden für spezielle Zwecke Platten mit viereckigen Röhrchen verwendet, wodurch die Menge der aktiven Masse und die Kapazität noch gesteigert werden kann. Durch den kompakten Zusammenbau, den die Röhrchenplatten erlauben, bleibt im Hinblick auf die grosse Kapazität sehr wenig Raum für die Säure. Zur weiteren Steigerung der Kapazität müsste die Erhöhung der Säurekonzentration ins Auge gefasst werden. Die Energiedichten liegen heute bei 0,035 Wh/g und 0,09 Wh/cm³ bei 10-stündiger Entladung.

Beim Zusammenbau von Traktionsbatterie-Elementen zu fertigen Einheiten ist auf gute Schockisolation zu achten. Der Asphalt zum Verguss der Deckel muss sorgfältig ausgewählt sein, um Rissbildung durch Temperaturschwankungen und Vibration zu vermeiden.

Durch das neuerliche Interesse an elektrischen Autos wird der Weiterentwicklung der Traktionsbatterie höchste Aufmerksamkeit geschenkt.

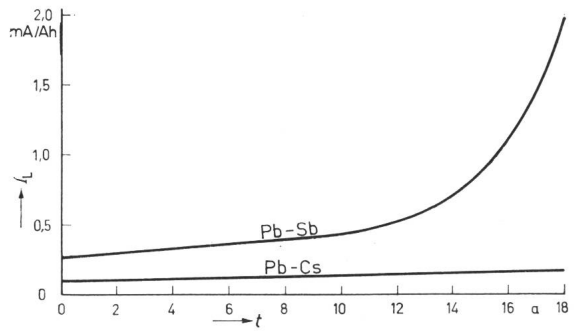

Fig. 19
Stromfluss I_L bei Schwebeladung (2,17 V) für Batterien mit Kalzium- und Antimon-Bleigittern
nach C und D Batteries Inc., USA
t Zeit (Jahre)

Wartungsfreie Bleibatterien

Obwohl mehrere wartungsfreie Akkumulatoren auf den Markt gelangt sind, welche kein Nachfüllen von Wasser benötigen, ist ihre Anwendung heute noch auf wenige spezielle Anwendungen, wie in tragbaren Televisions-, Tonband- und Projektionsgeräten beschränkt. In solchen Zellen ist der Elektrolyt eingedickt oder in absorbierenden Separatoren aufgesaugt. Ein typisches Produkt ist in Fig. 23 gezeigt.

Die Zahl der Entlade-Zyklen liegt gegenwärtig nur bei 30...200. Die Gitter aus Blei-Kalziumlegierung gewährleisten wohl eine sehr kleine Selbstentladung, 20...40 % per Jahr, aber die Lebensdauer ist je nach Gebrauch auf 1...3 Jahre beschränkt. Die heutigen, auf dem Markt erhältlichen Batterien sind nicht hermetisch verschlossen; die sich bei Ladung und Überladung bildenden Gase entweichen durch ein Auslassventil. Wohl absorbiert die negative Elektrode einen Teil des entstehenden Sauerstoffes, wie dies beim alkalischen, gasdichten Nickel-Kadmium-Akkumulator der Fall ist; der

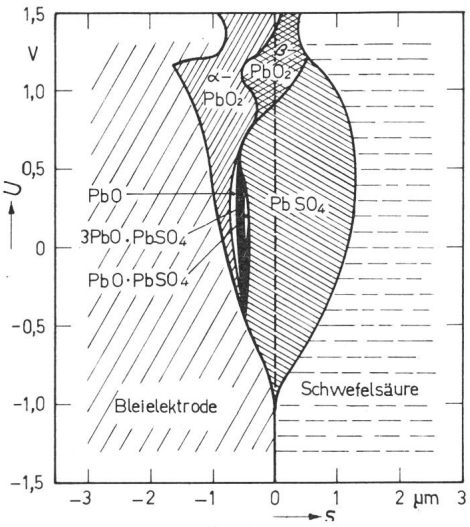

Fig. 20
Zusammensetzung der Korrosionsschicht einer Bleielektrode in 4,2 molarer Schwefelsäure als Funktion des angelegten Potentials *U* nach 24 h bei 30 °C
U gegen eine Hg/Hg_2SO_4-Referenzelektrode; *s* Dicke

Wasserstoff jedoch kann nicht absorbiert, sondern muss nach aussen entlüftet werden.

Erst durch den Vorschlag, im Innern von gasdichten Akkumulatoren Brennstoffelektroden unterzubringen, welche die entstehenden Gase elektrochemisch verzehren, ist die Frage eines hermetisch verschlossenen Bleiakkumulators, vorerst wenigstens theoretisch, gelöst worden. Dieses Prinzip ist in Fig. 24 dargestellt.

2. *Alkalische Akkumulatoren*

Nickel-Eisen- und Nickel-Kadium-Akkumulatoren

Die von *Edison* und *Jungner* erfundenen Nickel-Eisen- und Nickel-Cadmium-Akkumulatoren behaupten weiterhin ihre Stellung als robuste Energiequellen für Traktionszwecke, besonders in Minenlokomotiven für Zugbeleuchtung und Hilfsbeleuchtung auf Schiffen und für mancherlei stationäre Anlagen.

Die positiven Platten bestehen aus vernickelten, perforierten Stahlblech-Röhrchen (Fig. 25) oder Taschen, welche mit Nickelhydroxyd gefüllt und in einen vernickelten Stahlrahmen eingespannt sind. Solche Elektroden zeichnen sich durch praktisch wartungsfreie Lagerung und durch eine sehr lange

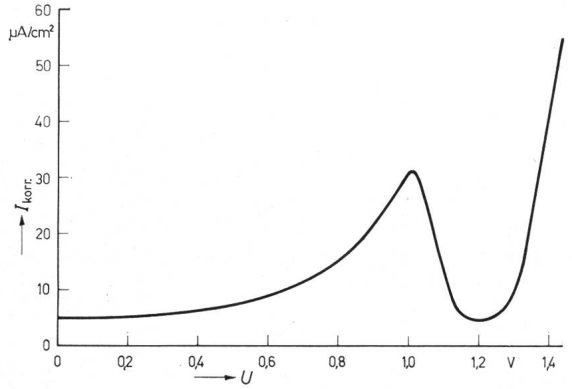

Fig. 21
Stationärer Korrosionsstrom $I_{korr.}$ (nach 24 h) einer Bleielektrode in 4,2 molarer Schwefelsäure bei 30 °C als Funktion des Elektrodenpotentials U
gegen eine Hg/Hg_2SO_4-Referenzelektrode

Lebensdauer aus (3000 Zyklen während 10...20 Jahre). Die negativen Platten bestehen aus vernickelten, perforierten Stahlblech-Taschen, welche feinstverteiltes, oxydiertes Eisen oder eine Kadmium-Eisen-Mischung enthalten. Sie haben eine ähnliche Lebensdauer wie die positiven Röhrchenplatten.

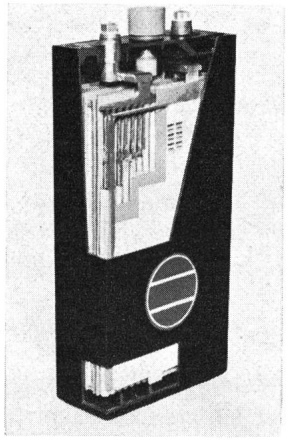

Fig. 22
Schnitt durch eine moderne Traktions-Zelle
Kapazität 288 Ah bei 5stündiger Entladung

Ein wichtiger Fortschritt in Bezug auf die Entladungscharakteristik bei hohen Strömen wurde durch die Einführung der gesinterten Eisenelektrode erzielt. Diese besteht aus einer auf einem Stahlrahmen aufgesinterten Masse von Kupferpulver und Eisenoxyd. Zellen mit gesinterten negativen Platten eignen sich zum Einsatz für Hilfsbeleuchtungs- und Signal-Anlagen und andere stationäre Zwecke.

Dank kompakter Bauweise und Verbesserung der Elektrodenkapazität konnte die Energiedichte (pro Volumeneinheit) alkalischer Batterien im Verlaufe der letzten 10 Jahre verdoppelt werden (Tabelle III).

Intensive Forschung erweiterte das Verständnis der Elektrodenreaktion. Für die Nickelhydroxyd-Elektrode wurden kapazitätssteigernde Zusätze gefunden. Durch Einlagerung von Kobalt- und Lithium-Ionen in die Nickelhydroxyd-Kristalle konnte eine wesentliche Verbesserung des Ausnützungsgrades der aktiven Masse erzielt werden. Eine grosse Anzahl andersartiger Beimengungen wurde ebenfalls untersucht. Die Reaktionen der Kadmium, Eisen- und Nickel-Elektrode sind die folgenden:

Gasdichte Akkumulatoren

Tabelle III

Zellensystem	Zellenspannung V	Energiedichte Wh/g	Lebens-Zyklen
AgO-Zn [1])	1,8/1,6	0,12	200 (1 Jahr)
AgO-Cd [1])	1,4/1,2	0,07	500 (3 Jahre)
NiO (OH)-Cd [1])	1,3	0,03	1000 (5 Jahre)
MnO_2-Zn [1])	1,5	0,06	100 (2 Jahre)
PbO_2-Sb [2])	1,6	0,03	100 (3 Jahre)
PbO_2-Pb [2])	2,0	0,03	100 (3 Jahre)

[1]) alkalisch; [2]) sauer

Negative Elektrode

$$Cd + 2\,(OH)^- \longrightarrow Cd\,(OH)_2 + 2e^-$$
$$Fe + 2\,(OH)^- \longrightarrow Fe\,(OH)_2 + 2e^-$$
$$3\,Fe\,(OH)_2 + 2\,(OH)^- \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2O + 2e^-$$

Positive Elektrode

$$e^- + Ni\,O\,(OH) + H_2O \longrightarrow Ni\,(OH)_2 + (OH)^-$$

Während der Entladung von Nickel-Oxy-Hydroxyd zu Nickelhydroxyd findet zur Bildung von (OH)-Ionen entweder

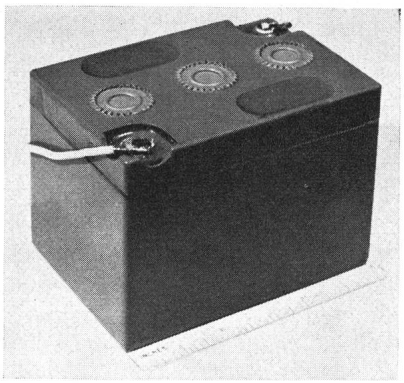

Fig. 23
Wartungsfreie Bleibatterie mit absorbiertem Elektrolyten
Spannung 6 V, Kapazität 2 Ah

eine Einwanderung von Protonen ins Kristallgitter oder eine Aufnahme von Kristallwasser statt.

$$(O^{--}) + H^+ \longrightarrow OH^-$$
$$(O^{--}) + H_2O \longrightarrow 2\,(OH)^-$$

Die Aufnahme von Alkali-Ionen im Gitter muss ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Besondere Beachtung verdient die kapazitätsvermindernde Wirkung von Ferrationen auf die Nickel-Oxy-Hydroxyd-Elektrode. Es muss durch sorgfältiges Vernickeln der Stahlrahmen und durch Kapazitätsüberschuss der negativen Eisen-Elektrode dafür gesorgt werden, dass kein Eisen in Lösung geht.

Die Reaktion der Kadmium-Elektrode verläuft unter Zwischenbildung löslicher Komplexionen, $Cd(OH)_3^-$ oder $Cd(OH)_4^-$. Bei Tiefentladung wird die Elektrode durch Ausbildung von CdO-Deckschichten passiviert. Wichtig ist die Verhinderung der Teilchenvergrösserung bei fortgesetztem Zyklen durch wachstumshindernde Zusätze.

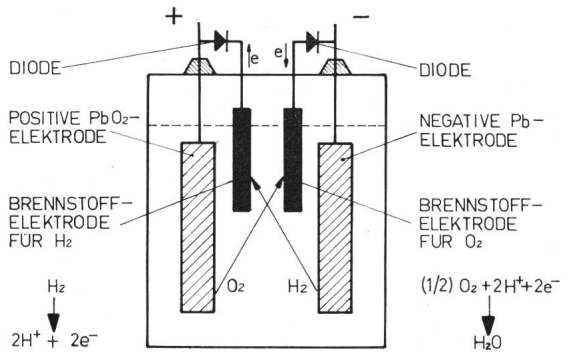

Fig. 24
Prinzip des gasdichten Bleiakkumulators mit Brennstoffelektroden
zur internen elektrochemischen Vernichtung von Wasserstoff- und Sauerstoffgas

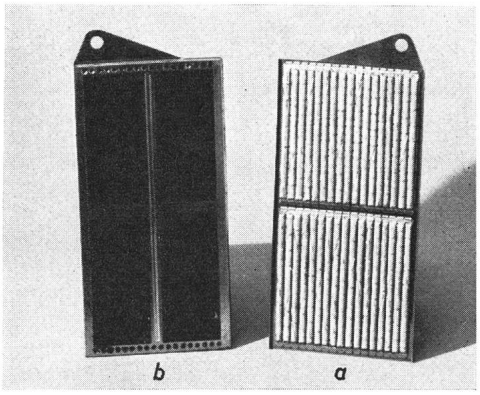

Fig. 25
Positive Röhrchenplatte (*a*) und negative Sinterplatte (*b*) eines modernen Nickel-Eisen-Akkumulators
Kapazität 36 Ah pro Platte

Sehr stark hat sich in den letzten Jahren der Anwendungsbereich der Nickel-Kadmiumbatterien mit Sinterelektroden ausgedehnt. Sinterelektroden bestehen aus einem metallischen Gerüst von gesintertem Kabonylnickelpulver (80 % Porenvolumen) auf vernickeltem, perforiertem Stahlblech oder Nickelgewebe. Zur Herstellung von positiven Elektroden wird dieser Sinterkörper mit Nickelsalzen imprägniert, welche nachträglich durch Elektrolyse oder durch Behandlung mit Lauge in Nickelhydroxyd verwandelt werden. Auf ähnliche Weise werden negative Sinterelektroden mit Kadmiumhydroxyd gefüllt.

Die Herstellung der Sinterplatten geschieht heute vollautomatisch, meist durch Eintauchen eines vernickelten, perforierten Stahlbandes oder Nickelgewebe-Bandes, in eine durch Gelierungsmittel stabilisierte, viskose Aufschlämmung von Karbonylnickelpulver und anschliessendes Sintern in reduzierender Atmosphäre bei 900 °C.

Platten für rechteckige Zellen werden durch Aufschweissen von Plattenfahnen miteinander verbunden. Dünne Filze aus Kunststoffasern dienen als Separatoren. Zylindrische Zellen werden durch Aufrollen von dünnen bandförmigen Elektroden mit dazwischenliegendem Separator angefertigt.

Nickel-Kadmiumzellen mit Sinterelektroden können mit sehr hohen Strömen entladen werden. Die Lebensdauer hängt von der *Tiefe* des Entladezyklus und der Temperatur ab. Die Selbstentladung von Nickel-Kadmium-Zellen mit Sinterelektroden ist relativ hoch, besonders in den ersten Wochen der Lagerung.

In neuester Zeit wurde die Erzeugung von aktivem NiO (OH) in Sinterplatten durch direkte anodische Oxydation des Nickel-Sinter-Gerüstes weiter erforscht und entwickelt.

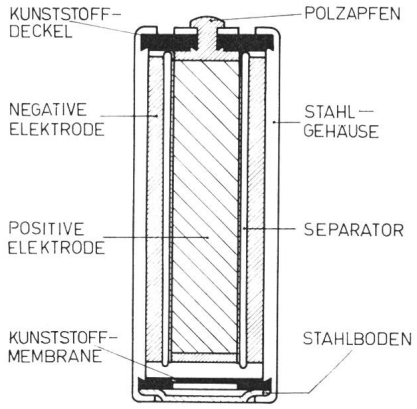

Fig. 26
Schnitt durch eine einfache, zylindrische und gasdichte Nickel-Kadmium-Zelle mit gepressten Pulverelektroden

Für kleinere Zellen und für Anwendungen, in denen keine hohen Entladungsströme verlangt werden, haben sich Nickel-Kadmium-Zellen mit Elektroden aus Pulver-Presskörpern bewährt. Positive Elektroden dieser Art bestehen aus einem Gemisch von Nickelhydroxyd und Graphitpulver, negative Elektroden aus einem Gemisch von Kadmiumoxyd und Nickelpulver. Die Elektroden werden zu Tabletten gepresst und in einen Mantel aus Nickelgewebe eingepackt. Der Aufbau einer zylindrischen Ausführung mit gepressten Elektroden zeigt Fig. 26.

Kleinste Nickel-Kadmiumzellen werden in der sog. Knopf-Form gebaut (Fig. 27). Sie enthalten entweder gesinterte oder gepresste Elektroden in Rondellenform und sind von ähnlicher Bauart wie die beschriebenen Quecksilberoxyd-Primär-Knopfzellen.

Von grösster Bedeutung für die Entwicklung und vermehrte Anwendung des Nickel-Kadmiumakkumulators ist der Umstand, dass solche Zellen in hermetisch verschlossener Form gebaut werden können. Wenn beim Zusammenbau dafür gesorgt wird, dass die positive Elektrode kapazitätsmässig weniger entladenes aktives Material enthält als die negative Elektrode, so tritt am Ende der Aufladung an der positiven Elektrode Sauerstoffentwicklung ein, während sich an der negativen Elektrode immer noch Kadmiumhydroxyd redu-

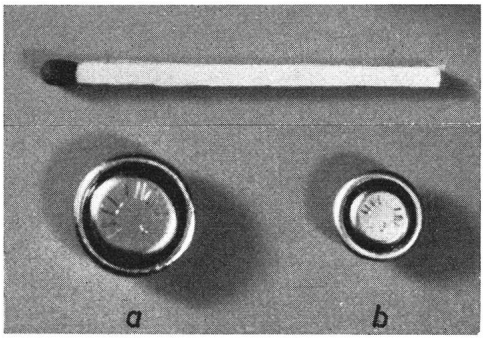

Fig. 27
Gasdichte Nickel-Kadmium-Knopfzellen
a für 60 mA/h; *b* für 20 mA/h

ziert. In Elementen mit halbtrockenen Platten und Separatoren kann der Sauerstoff leicht zur negativen Elektrode diffundieren und dort elektrochemisch nach

$$4\,e^- + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,(OH)^-$$

reduziert werden. Im stationären Zustand der Überladung dient dann der gesamte Stromfluss zur Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode und zur equivalenten Sauerstoffreduktion an der negativen Elektrode. Alle zylindrischen und knopfförmigen gasdichten Zellen beruhen auf diesem Prinzip.

Gasdichte Nickel-Kadmium-Zellen werden auch als Energiespeicher in Satelliten verwendet. Anstelle der Dichtung mittels Kunststoffring ist in vielen Satellit-Batterien eine Keramik-Metall-Lötverbindung getreten.

Neueste Studien befassen sich mit der Einführung von Brennstoff-Elektroden zur internen Vernichtung der Gase bei Schnelladung und zur Ladungskontrolle von gasdichten Zellen.

Druckanstieg infolge Umpolung der Zelle kann durch Beimischung von «antipolarer» Masse zu den Elektroden oder durch Parallelschaltung von Dioden vermieden werden (Fig. 28). Unter den vielerlei neuen Anwendungen für gasdichte Zellen sei die elektrische Zahnbürste, der Rasierapparat und die wiederaufladbare Taschenlampe erwähnt.

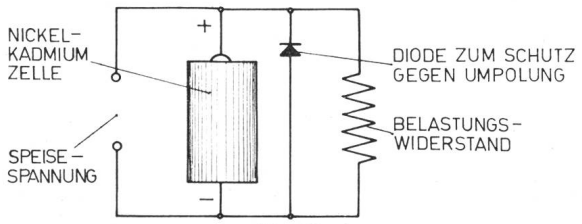

Fig. 28
Diodenschaltung zur Verhinderung der Umpolung von Nickel-Kadmium-Zellen

Nickel-Kadmium-Elemente sind bis heute die einzigen in *gasdichter* Ausführung gebauten galvanischen Zellen, welche in grösserem Maßstab hergestellt werden. Andere Typen von gasdichten Akkumulatoren sind in Tabelle III angeführt; sie haben zum Teil das experimentelle Stadium noch nicht überschritten.

Silber-Zink- und Silber-Kadmium-Akkumulatoren

Der Silber-Zink-Akkumulator besteht aus einer positiven Elektrode aus Silberoxyd und einer negativen Elektrode aus feinverteiltem, amalgamiertem Zink. Die positive Elektrode wird durch Sintern von Silberpulver und nachträglicher anodischer Oxydation hergestellt. Negative Elektroden werden aus Zinkoxyd und Bindemittel gepresst und danach elektrochemisch zu metallischem Zink reduziert. Silber-Zink-Akkumulatoren werden gegenwärtig in Bezug auf Energiedichte von keinem andern Batterie-System erreicht (Tabelle IV). Leider ist die Lebensdauer infolge der relativ hohen Löslichkeit der Zinkelektrode beschränkt. Durch fortgesetztes Laden und Entladen finden in der negativen Elektrode Umlagerungen statt. Es bilden sich auch Zinkdendrite, welche zu Kurzschlüssen führen. Durch Entwicklung besserer semipermeabler Cellulose-Separatorenmembranen ist es gelungen, die Lebensdauer bedeutend zu verbessern.

Silber-Kadmium-Zellen haben dank der Unlöslichkeit und der Reversibilität der Kadmiumelektrode eine bedeutend längere Lebensdauer als Silber-Zink-Akkumulatoren. Hauptsächlichste Probleme ergeben sich, wie beim Silber-Zink-Akkumulator, aus der Löslichkeit und der stark oxydierenden und der penetrierenden Wirkung von Silberoxyd, was eine langsame Durchdringung und oxydativen Abbau des Separators zur Folge hat.

Da Silber sowohl ein mono- als auch ein di-valentes Oxyd bildet, zeigt die Entladekurve des Silber-Zink-Akkumulators zwei Stufen: die erste bei 1,75 V, die zweite bei 1,50 V. Die Entladung der Silberelektrode verläuft nach folgender Formel:

$$2e^- + 2\,AgO + H_2O \longrightarrow Ag_2O + 2\,(OH)^-$$
$$2e^- + Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2Ag + 2\,(OH)^-$$

Silber-Zink und Silber-Kadmium-Akkumulatoren werden zur Zeit ausschliesslich für militärische Zwecke und in der Weltraumtechnik verwendet.

In neuester Zeit ist es gelungen Silber-Zink- und Silber-Kadmium-Akkumulatoren in hermetisch verschlossener Ausführung zu bauen. Die Energiedichten von alkalischen Akkumulatoren sind in Tabelle IV zusammengestellt. Mangelnde Ladungsfähigkeit der Silberelektrode hat sich als ein wichtiges Problem entpuppt.

Energiedichte von Sekundärbatterien bei 10-stündiger Entladung

Tabelle IV

Zellensystem	Energiedichte	
	Wh/cm³	Wh/g
Silberoxyd-Zink [1])	0,20...0,25	0,10...0,15
Silberoxyd-Kadmium [1])	0,10...0,15	0,09...0,10
Nickeloxyd-Eisen [1]) (+ Röhrchenplatte; — Sinterplatte)	0,06...0,09	0,03...0,04
Nickeloxyd-Kadmium [1]) (Sinterplatten)	0,05...0,09	0,03...0,04
Nickeloxyd-Kadmium [1]) (Taschenplatten)	0,04...0,07	0,02...0,03
Bleidioxyd-Blei [2]) (Starterbatterien)	0,08...0,09	0,032...0,035
Bleidioxyd-Blei [2]) (Röhrchenplatten)	0,09	0,035

[1]) alkalisch; [2]) sauer

3. *Neue Elemente mit wässerigen und nichtwässerigen Elektrolyten*

Eine grosse Zahl neuartiger galvanischer Zellen wurde in den letzten Jahren mit dem Ziel erforscht, Akkumulatoren höherer Energiedichte zu entwickeln. Es sollen hier nur einige dieser Versuche beschrieben werden.

Durch Zusammenbau positiver Bleidioxydelektroden mit negativen Antimonelektroden in Schwefelsäure-Elektrolyt gelingt die Herstellung eines billigen gasdichten Akkumulators. Die Energiedichte kommt derjenigen der Nickel-Kadmium-Zelle gleich, die Lebensdauer und das elektrische Verhalten bei tiefen Temperaturen sind jedoch wesentlich ungünstiger.

Die alkalische Nickeloxyd-Zink-Zelle leidet an den Schwächen des Silber-Zink-Akkumulators, nämlich kurzer Lebensdauer, ohne die Energiedichte dieses zu erreichen.

Mit wiederaufladbaren alkalischen Mangandioxyd-Zink-Zellen wurden bedeutende Fortschritte erzielt, und die ersten solchen Zellen werden in tragbaren Televisionsapparaten verwendet. Die Lebensdauer ist jedoch noch sehr beschränkt (Tabelle III).

Neue Wege werden durch Anwendung nichtwässeriger Elektrolyte beschritten. Laut kürzlicher Berichte hat die Ford-Gesellschaft in den USA eine Batterie entwickelt, welche als Elektrolyt geschmolzenes Na_2S in einem porösen Aluminiumoxyd-Sinterkörper benützt. Als positive Elektrode dient geschmolzener Schwefel, als negative Elektrode geschmolzenes Natrium. Da Natrium und Schwefel sehr leichte Elemente sind, ist die theoretische Energiedichte dieses Systems ausserordentlich hoch. Nachteilig wird sich für viele Anwendungen jedoch die benötigte hohe Arbeitstemperatur von 250...300 °C auswirken.

Als neuartige Elektrolyte werden in Anlehnung an die erwähnten Entwicklungen betreffend Primärzellen auch Salzlösungen in Propylen-Karbonat und γ-Butyrolacton in Betracht gezogen. Einige Anfangserfolge wurden mit negativen Elektroden aus metallischem Lithium und positiven Elektroden aus Kupferfluorid erzielt.

Zellen dieser Art haben eine theoretische Energiedichte, welche diejenige des Bleiakkumulators um etwa das 10-fache übersteigt. Es dürfte jedoch noch viele Jahre dauern bis ein zuverlässiger Akkumulator mit einer Energiedichte von über 0,2 Wh/g und mit einer Lebensdauer von 2000...3000 Zyklen, z. B. zum Einsatz in einem elektrisch betriebenen Auto, entwickelt ist.

Adresse des Autors:
Dr ès. sc. techn. *P. Ruetschi,* Directeur technique de Leclanché S. A., 1400 Yverdon.