



Die Welt der Batterien

Funktion, Systeme, Entsorgung

Inhaltsverzeichnis

| | | | |
|---|----|---|----|
| + Vorwort | 3 | + Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Sekundärbatterie-Systemen | |
| + Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien | | Nickel-Cadium | 21 |
| Anfänge | 4 | Nickel-Metallhydrid | 22 |
| Funktionsweise | 5 | Blei | 24 |
| Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärsystemen | 6 | Lithium | 25 |
| Unterschiede zwischen Trocken- und Nassbatterien | 9 | + Die Entsorgung | |
| Unterschiede zwischen Geräte-, Industrie- und Fahrzeugbatterien | 9 | Batteriegesetz Deutschland | 28 |
| Marktübersicht | 11 | Stiftung GRS Batterien | 29 |
| Bezeichnungen | 13 | Sammlung | 29 |
| + Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Primärbatterie-Systemen | | Sortierverfahren | 30 |
| Zink-Kohle | 14 | Verwertungsverfahren | 31 |
| Alkali-Mangan | 15 | + Wissenswertes im Umgang mit Batterien | 35 |
| Zink-Luft | 16 | + Anhang | |
| Silberoxid | 17 | Glossar | 37 |
| Lithium | 18 | Abkürzungen | 38 |
| | | Abbildungen und Quellen | 39 |
| | | Impressum | 40 |



Vorwort

+ Smartphones, Laptops und MP3-Player: In unserem alltäglichen Leben ist eine mobile Stromversorgung eine Selbstverständlichkeit geworden. Je leistungsfähiger unsere elektronischen Geräte werden, desto höher sind die Anforderungen an die Batterien und Akkus. Zudem beschäftigt uns im Moment vor allem das Thema Elektromobilität. Nur mit leistungsfähigen Akkus wird es möglich sein, die Zukunft der Mobilität effizient und klimafreundlich zu gestalten.

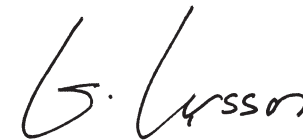
Jedes Jahr werden in Deutschland rund 1,5 Milliarden Batterien und Akkus verkauft. Dennoch ist der Markt der Batterien und Akkus komplex: Es gibt unterschiedliche Größen, verschiedene elektrochemische Systeme und Anwendungskonzepte. Eine Batterie, die für alle Anwendungsbereiche gleichermaßen geeignet ist, gibt es nicht. Jede Batterieart und jeder Batterietyp hat seine spezifischen Vorzüge für bestimmte Anwendungen.

Mit der Broschüre „Die Welt der Batterien“ möchten wir Ihnen die Vielfalt der elektrochemischen Systeme mit ihren Anwendungsbereichen sowie die aktuellen Recyclingverfahren näherbringen. Die vorliegende Neuauflage wurde notwendig, um die Veränderungen am Markt sowie das seit 1. Dezember 2009 in Kraft getretene Batteriegesetz (BattG) aufzuzeigen. Zudem haben wir auch neue Technologien in die Broschüre eingearbeitet.

Wir als Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien (GRS Batterien) sind verantwortlich für die Sammlung, Sortierung und Verwertung von gebrauchten Batterien und stehen damit vor der Herausforderung, das Recycling an die entsprechenden Marktverhältnisse anzupassen. Gemeinsam mit dem Zweirad-Industrie-Verband e.V. (ZIV) haben wir zum Beispiel eine Branchenlösung für die Batterie-Rücknahme von Elektrofahrrädern etabliert.

Auch in Zukunft stellen wir uns der Herausforderung, eine hohe Sammelquote zu garantieren, kompetenter Ansprechpartner und Vorreiter in Sachen Batterierecycling auch auf europäischer Ebene zu sein und eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Verwertung sicherzustellen.

Wir freuen uns, Ihnen die 3. neu überarbeitete Auflage präsentieren zu können und wünschen eine interessante Lektüre. —



Georgios Chryssos
Vorstand GRS Batterien
Hamburg, im Mai 2012

Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Anfänge 1789

+ Die Geschichte der elektrochemischen Energiespeicher begann mit der naturwissenschaftlichen Untersuchung der Elektrizität. Namen wie Luigi Galvani (1737–1798) und Alessandro Volta (1745–1827) sind mit diesen Arbeiten verbunden und leben auch heute noch in Bezeichnungen wie „galvanische Zelle“ und „Volt“ fort. Galvani fiel bei Experimenten 1789 auf, dass Froschbeine zu zucken beginnen, wenn sie mit zwei verschiedenen Metallen in Berührung kommen. Er schloss daraus auf einen Zusammenhang zwischen Elektrizität und Muskeltätigkeit. Zehn Jahre später baute Volta die erste einfache Batterie: Er schichtete Kupfer- und Zinkscheiben abwechselnd übereinander und legte zwischen die Scheiben jeweils ein in Salzlösung getränktes Stück Pappe. Diese „Voltasche Säule“ lieferte Energie, wenn die Scheiben durch Draht verbunden wurden. Die Spannung ließ sich mit mehreren in Serie geschalteten Säulen noch erhöhen. Johann Wilhelm Ritter (1776–1810), der mit Goethe auf dem Gebiet der Naturwissenschaften zusammenarbeitete, entwickelte 1802 eine Batterie, die sogenannte „Rittersche Säule“. Die Säule bestand aus übereinander geschichteten und mit Tafelsalz (Natriumchlorid) getränkten Kupfer- und Kartonscheiben. Diese Vorrichtung konnte mit elektrischem Strom geladen werden und gab bei der Entladung den Strom wieder ab. Sie gilt als Urform des Akkumulators – der wiederaufladbaren Batterie. An galvanischen Ele-

Geschichte der Batterieentwicklung

| | | | | | |
|------|-------------------------------|--|------|------------------------------------|--|
| 1600 | Gilbert (England) | Beginn der elektrochemischen Untersuchungen | 1901 | Edison (USA) | Erfindung der Nickel-Metallhydrid-Batterie |
| 1789 | Galvani (Italien) | Entdeckung von Elektrizität bei Tieren/Frosch-Experiment | 1932 | Schlecht & Ackermann (Deutschland) | Erfindung der gesinterten Elektroden |
| 1800 | Volta (Italien) | Entdeckung der Volta-Zelle/„Voltasche Säule“ | 1947 | Neumann (Frankreich) | Erfolgreiches Versiegeln der Nickel-Cadmium-Batterie |
| 1802 | Cruikshank (England) | Erste elektrische Batterie für Massenproduktion | 1960 | Union Carbide (USA) | Entwicklung der Alkali-Mangan-Batterie |
| 1802 | Ritter (Deutschland) | Erster Akkumulator „Rittersche Säule“ | 1970 | | Entwicklung der ventilregulierten Blei-Säure-Batterie |
| 1820 | Ampère (Frankreich) | Elektrizität durch Magnetfelder | 1990 | | Kommerzialisierung von Nickel-Metallhydrid-Batterien (z. B. für Fahrzeuge) |
| 1833 | Faraday (England) | Bekanntgabe des Gesetzes von Faraday | 1992 | Kordesh (Kanada) | Kommerzialisierung von wiederaufladbaren Alkali-Mangan-Batterien |
| 1836 | Daniell (England) | Entdeckung des „Daniell-Elements“/Galvanische Zelle | 1999 | | Kommerzialisierung von Lithium-Ion-Polymer-Batterien |
| 1859 | Planté (Frankreich) | Erfindung der Blei-Säure-Batterie | 2002 | | Begrenzte Herstellung von Brennstoff-Zellen (PEM, für Gerätebatterien und Fahrzeuge) |
| 1860 | Leclanché (Frankreich) | Erfindung der „Leclanché-Zelle“ Braunstein-Zink-Element | 2006 | | Erster MP3-Player mit „Bakterien-Batterie“ (noch nicht kommerziell nutzbar) |
| 1888 | Gassner/Schmidt (Deutschland) | Erfindung von Trockenzellen | 2007 | | Erste „Papierbatterie“ (noch nicht kommerziell nutzbar) |
| 1899 | Jungner (Schweden) | Erfindung der Nickel-Cadmium-Batterie | | | |

Das Prinzip der chemischen Speicherung elektrischer Energie ist möglicherweise sehr viel älter: Bereits die Parther (ca. 250 v.Ch.) nutzten Tongefäße, in denen ein Kupferblech und ein Eisenstab steckte. Dies wird als Beweis dafür gesehen, dass die Menschen auch zu dieser Zeit bereits die Galvanisierung beherrschten. Den Ägyptern wird nachgesagt, sie hätten schon vor über 4.300 Jahren mit Antimon galvanisierte Kupferplatten hergestellt.

menten wurde in den folgenden hundert Jahren sehr intensiv weitergearbeitet, sodass schon um die Wende vom 19. ins 20. Jahrhundert aus der nur stationär zu betreibenden Batterie ein recht brauchbares Trockenelement entstand. Entscheidende Beiträge zur Verbesserung haben hier der französische Ingenieur Georges Leclanché (1839–1882), der deutsche Arzt Dr. Carl Gassner (1855–1942) und Paul Schmidt

(1868–1948) geleistet. So erfand Leclanché das auch heute noch weit verbreitete Braunstein-Zink-Element mit Salmiakelektrolyten, während es Gassner und Schmidt später gelang, den bis dahin noch flüssigen Elektrolyten einzudicken und damit die Grundlage für eine transportable Batterie zu schaffen. —

Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Funktionsweise

+ Das Prinzip einer Batterie oder eines Akkumulators lässt sich mit zwei Wasserbehältern, die auf verschiedenen Höhen stehen, darstellen. Wird Wasser in den oberen Behälter gefüllt und werden beide Behälter mit einer Wasserleitung verbunden, kann durch den Wasserfluss ein Rad betrieben werden. Ist der obere Behälter leer, kann entweder neues Wasser eingefüllt oder aber das Wasser vom unteren in den oberen Behälter gefüllt werden. Letztlich funktioniert eine Batterie genauso wie diese beiden Wasserbehälter.

In einer Batterie werden die Behälter Elektroden genannt und zwischen den Elektroden fließt kein Wasser, sondern Elektronen. Die Elektronen sind in den Elektroden „gespeichert“ und betreiben dann kein Wasserrad, sondern eben ein Handy oder einen MP3-Player. Batterien und Akkumulatoren unterscheiden sich dadurch, dass, wenn die Elektrode (oberer Behälter) leer ist, entweder eine neue Batterie eingesetzt wird (neues Wasser einfüllen) oder ein Akkumulator wieder geladen wird (das Wasser vom unteren Behälter wird in den oberen gefüllt). Je höher der eine Behälter steht und je steiler das Wasserrohr ist, desto schneller dreht sich das Wasserrad.

Im Fall der Batterie werden die Höhe „Spannung“ und der Wasserfluss „Strom“ genannt. Je höher die Spannung ist (je höher der Wasserbehälter steht),

desto mehr Arbeit kann die Batterie oder der Akku liefern. Je größer die Wasserbehälter sind, desto länger kann das Wasserrad gedreht werden. Im Fall der Batterie wird die Größe des Wasserbehälters als Kapazität bezeichnet. Sie gibt an, wie viele Elektronen in den Elektroden gespeichert werden können – je höher die Kapazität ist, desto länger läuft der MP3-Player.

In der Batterie sollte man statt von Strom genauer von elektrischer Leistung sprechen, da der Strom stets von einer Spannung begleitet wird, und Strom multipliziert mit Spannung ist Leistung. Leistung multipliziert mit Zeit ist Energie. Die Batterie ist ein elektrochemischer Energiewandler, der gespeicherte chemische Energie auf direktem Wege in elektrische Energie umwandeln kann. Bildlich gesprochen bietet der Minuspol die Elektronen in großer Stückzahl und mit „hohem“ Druck an und der Pluspol „saugt“ die Elektronen wieder ab. Der „Druckunterschied“ entspricht der Spannung der Batterie; die pro Zeiteinheit fließende Menge der Elektronen ist der Strom.

Die Leistungsfähigkeit einer Batterie wird in Ampere und die Spannung in Volt ausgedrückt. Die chemische Zusammensetzung einer Batterie bestimmt die Spannung (Volt) und die Menge des aktiven Materials bestimmt die Leistungsfähigkeit (Ampere). —



Als Urform des Akkumulators gilt die sogenannte „Rittersche Säule“, die Ritter 1802 entwickelte.



Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärsystemen

+ Der Strom hört in den Polen natürlich nicht auf. In der Batterie gibt es immer einen vollständigen Stromkreis, in dem der Strom als Ionenstrom in der Elektrolytflüssigkeit von einer Elektrode zur anderen „fließt“. Hier laufen die dazugehörigen elektrochemischen Reaktionen ab: Verschiedene Elektrodenmaterialien geben die Elektronen ab (Minuspol), andere „saugen“ sie wieder auf (Pluspol).

Für Taschenlampen oder Fernbedienungen werden meistens Braunstein-Zink-Batterien benutzt. Hier gibt es die Varianten „Zink-Kohle“ und „Alkali-Mangan“, auch „Alkaline“ genannt. Bei beiden versorgt Zink den Minuspol mit Elektronen, weil das Zink seine Elektronen so schnell wie möglich abgeben möchte. Der Pluspol besteht aus Braunstein, der diese Elektronen dann wieder aufnimmt.

Diese Elektrodenmaterialien heißen „aktive Massen“ und dürfen sich in der Batterie nicht berühren, sonst entsteht ein Kurzschluss und die Batterie entlädt sich von selbst. Deshalb trennt ein Separator die aktiven Massen. Dieser besteht aus einer Art Papier, das mit Elektrolytflüssigkeit getränkt ist; durch seine Poren fließen die Ionen vom Braunstein zum Zink – so schließt sich dann der Stromkreis.

Bei wiederaufladbaren Batterien (auch Sekundärbatterien, Akkumulatoren oder kurz „Akkus“ genannt)

lässt sich die verbrauchte chemische Energie durch einen Aufladevorgang wiederherstellen. Dafür pumpt das Ladegerät die Elektronen vom Pluspol zum Minuspol zurück, wobei die dazugehörigen entladenen Elektrodenmassen wieder aufgeladen und damit reaktiviert werden. Der Entlade-/Ladevorgang lässt sich bis zu 1.000-mal wiederholen. Primärbatterien sind dagegen nur einmal entladbar.



Wenn man einen Kupferblech- und einen Zinkblechstreifen in eine Zitrone steckt, ohne dass die Bleche sich berühren, kann man zwischen den beiden Blechen eine Spannung von ungefähr 1 V messen. Diese Spannung reicht zum Betrieb einer elektrischen Uhr aus. Die beiden Metallstreifen werden Elektroden genannt. An ihnen laufen Reaktionen ab, bei denen Energie nicht als Wärme oder Licht, sondern in Form von elektrischer Energie abgegeben wird. Die Zitrone kann man zum Beispiel durch eine Kochsalz- oder eine andere leitfähige Lösung ersetzen. Man kann also immer dann eine Spannung messen, wenn man zwei unterschiedliche Metalle in eine leitfähige Lösung eintaucht.

Die Zitronenbatterie zeigt, dass bei chemischen Reaktionen Elektrizität entstehen kann. Ohne solche elektrochemischen Vorgänge gäbe es keine Batterien und Akkumulatoren.

Deutliche Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärsystemen bestehen bei der spezifischen, speicherbaren Energie und Belastbarkeit sowie bei der Selbstentladung. So ist beispielsweise die gewichts- und volumenbezogene Energiedichte von Primärbatterien in der Regel deutlich größer als die von Sekundärbatterien. Energiedichte ist die in einer Batterie oder Zelle gespeicherte Energie. Sie wird entweder zur Masse (spezifische

Energie – Wattstunden pro Gramm) oder zum Volumen (Energiedichte – Wattstunden pro Kubikzentimeter) in Beziehung gesetzt.

Bei der Belastbarkeit ist die Reihenfolge genau umgekehrt: Hier weisen wiederaufladbare Systeme bessere Werte auf. Eine Ausnahme unter den wiederaufladbaren Systemen bezüglich ihres Energieinhalts bilden Lithium-Ion-Batterien. Diese können von allen Akku-Systemen pro Volumen oder Gewicht am meisten Energie speichern, und das für viele Male (Entladungen/Ladungen). Den höchsten Energieinhalt von allen elektrochemischen Systemen bietet die alkalische Zink-Luft-Primärzelle. Ist das Gerät ausgeschaltet, ruht auch die Batterie und die Prozesse der Entladung kommen zum Erliegen. Die positive Elektrode und die negative Elektrode stellen unter dieser Bedingung ihr elektrochemisches Gleichgewicht ein. Dieses ist für ein gegebenes System mit einer bestimmten Spannung verbunden (zum Beispiel Zink-Kohle 1,5 V pro Zelle, Bleibatterie 2 V pro Zelle).

In der Praxis laufen unter dieser Bedingung noch Selbstentladungsvorgänge ab, die – je nach System – von unterschiedlich großem Einfluss sind.

Die Selbstentladung ist ein temperaturabhängiger Reaktionsprozess an den Elektroden der Zelle

und unabhängig vom Verbraucher. Sie ist bei Primärbatterien sehr klein, im Gegensatz zu wiederaufladbaren Systemen. Hier kann es Boten-Ionen geben, die eine Selbstentladung fördern, wie etwa bei Nickel-Cadmium- (NiCd) und Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren (NiMH). Diese Boten-Ionen wandern zwischen den Elektroden hin und her und transportieren dabei Ladungen (der Fachmann spricht von einem sogenannten Redoxsystem). Bei den Systemen NiCd und NiMH kommt hinzu, dass ihre Nickel(hydroxid)-Elektrode nicht lagerstabil ist. Eine Selbstentladung von bis zu 30 Prozent pro Monat ist bei diesen Systemen „normal“. Derartige Standardakkus sind also nach rund drei Monaten „leer“. Aus diesem Grund ist es nicht ratsam, Taschenlampen oder Warnleuchten mit Standardakkus zu bestücken. Werden diese dann irgendwann gebraucht, sind die Batterien garantiert entladen. Für diese Zwecke empfehlen sich Primärbatterien der Systeme Zink-Kohle oder Alkali-Mangan.

Seit einigen Jahren sind aber auch weiterentwickelte NiMH-Akkumulatoren verfügbar, die als „low self discharge“ oder „ready to use“ vermarktet werden. Diese Akkus sind nach rund einem Jahr Lagerung noch immer zu ca. 75 Prozent „voll“.

Selbstentladungen sind also bei Akkus deutlich höher als bei Primärbatterien. Eine Ausnahme sind

auch hier die Lithium-Ion- und Lithium-Polymer-Batterien. Ihre Stärke ist eine geringere Selbstentladung bei gleichzeitig hohem Energieinhalt und hoher Belastbarkeit.

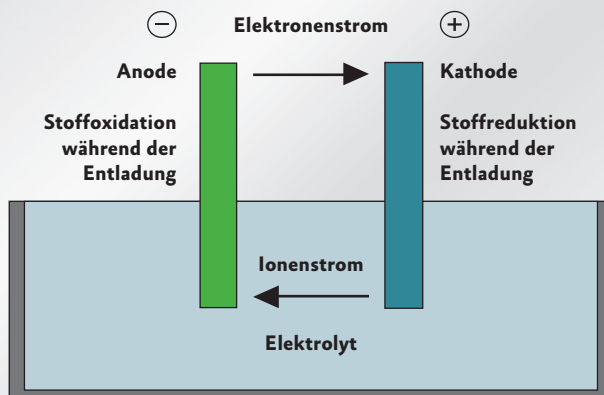
Bei Primärbatterien ist die elektrochemische Selbstentladung nicht nennenswert. Sie liegt bei Raumtemperatur deutlich unter zwei Prozent pro Jahr.

Parallel wirken jedoch noch Vorgänge, die ihren inneren Widerstand während der Lagerung erhöhen. Diese Vorgänge sind mit einer Abnahme ihrer Belastbarkeit verbunden.

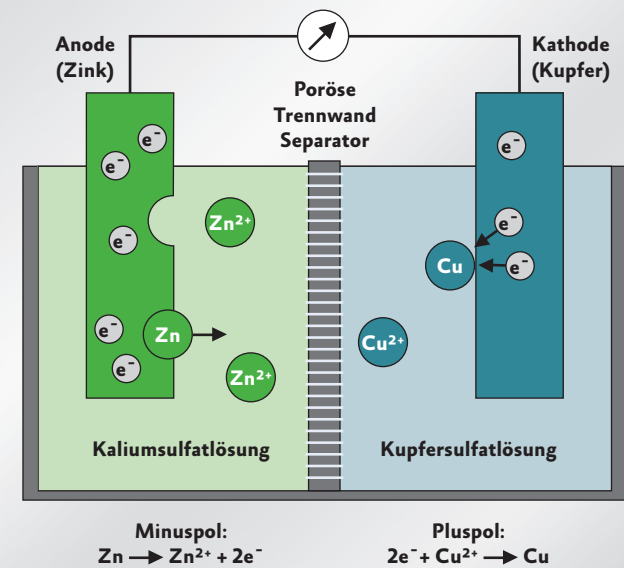
Bemerkbar macht sich der Verlust an nutzbarer Energie nur bei hohen Belastungen (Motor-Anwendung, Blitzlicht) – dieser Effekt hat jedoch nichts mit der elektrochemischen Selbstentladung zu tun. Bei niedrigen Entladeströmen ist der während der Lagerung gestiegene innere Widerstand nicht feststellbar. —

Unterschiede zwischen Primär- und Sekundärsystemen

Prinzip der Elektrolyse



Redoxreaktion als Spannungsquelle



Wird der Batterie elektrische Energie entnommen, geben die Zink-Atome (Minuspole) Elektronen ab (Oxidation) und gehen als Zink-Ionen in Lösung. Die Elektronen fließen über einen äußeren Leiter zum Verbraucher (beispielsweise eine Taschenlampe) und dann zum Pluspol der Batterie. Dort nehmen die Kupfer-Ionen die Elektronen auf (Reduktion). Diese Elektronenübertragung heißt in der Fachsprache Redoxreaktion. Der Stromkreis wird durch die Wanderung von Ionen zwischen den Elektroden durch den Elektrolyten geschlossen (Ionenstrom). Dieser Elektronenaustausch zwischen geeigneten Reaktionspartnern ist somit die Ursache der elektrischen Spannung in Batterien. An der Kathode findet also eine Reduktion und an der Anode eine Oxidation statt.

Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Unterschiede zwischen Trocken- und Nassbatterien

9

+ Der Unterschied zwischen einer Trocken- und einer Nassbatterie liegt in der Beschaffenheit des Elektrolyts. In einer Trockenbatterie liegt der Elektrolyt zum größten Teil gebunden in einem vollge-sogenen Papierträger vor, der zugleich als Separator dient. Dadurch wird verhindert, dass der Elektrolyt ausläuft. Trockenbatterien sind leichter zu transportieren und besitzen keine vorgeschriebene Betriebslage. Sie sind die am häufigsten genutzte

Energiequelle für transportable Kleingeräte, die nur kurzzeitig oder selten betrieben werden. Der Begriff „Trockenbatterie“ wird heutzutage kaum noch benutzt, da alle Primärbatterien sowie die gebräuch-lichen Alkali-Mangan-Batterien aus Trockenele-menten bestehen.

Bei „nassen“ Batterien werden hingegen flüssige Elektrolyte benutzt. Daher besteht die Gefahr, dass

die Flüssigkeit ausläuft. Nassbatterien dürfen des-halb nur in aufrechter Position genutzt und trans-portiert werden. Ein bekanntes Beispiel ist die in Kraftfahrzeugen üblicherweise zum Einsatz kom-mende Starterbatterie. Sie ist mit einem flüssigen Elektrolyten, nämlich Schwefelsäure, gefüllt und daher nur in aufrechter Position einsetzbar. —

Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Unterschiede zwischen Geräte-, Industrie- und Fahrzeugbatterien

+ Das BattG unterscheidet zwischen verschiede-nen Batterietypen, die nach ihrem Einsatzgebiet klassifiziert werden: Gerätebatterien, Industriebat-terien und Fahrzeugbatterien.

Gerätebatterien

Nach BattG (§ 2 Abs. 6) sind „Gerätebatterien [...] Batterien, die gekapselt sind und in der Hand gehalten werden können.“ Darunter fallen unter ande-rem alle Batterien für Mobiltelefone, Spielzeuge, schnurlose Elektrowerkzeuge und Haushaltsgeräte.

Industriebatterien

§ 2 Abs. 5 BattG definiert Industriebatterien als „[...] Batterien, die ausschließlich für industrielle, gewerb-liche oder landwirtschaftliche Zwecke, für Elektro-fahrzeuge jeder Art oder zum Vortrieb von Hybrid-fahrzeugen bestimmt sind.“

Dies sind zum Beispiel Batterien für die Not- oder Ersatzstromversorgung in Krankenhäusern, Flughä-fen oder Büros, Batterien für unterschiedlichste Geräte in der Mess-, Steuer- und Regelungstechnik,

oder Batterien für Geräte mit Elektroantrieb, wie Fahrräder, Autos oder Rollstühle, sowie Batterien zur Verwendung bei Solarmodulen und photovolta-ischen Anwendungen.

Fahrzeugbatterien

Das BattG definiert Fahrzeugbatterien nach § 2 Abs. 4 als „[...] Batterien, die für den Anlasser, die Beleuchtung oder für die Zündung von Fahrzeugen bestimmt sind.“

Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Unterschiede zwischen Geräte-, Industrie- und Fahrzeugbatterien

Vor allem Starterbatterien für Personen- und Lastkraftwagen fallen unter diesen Batterietyp. Für Fahrzeugbatterien gilt im Gegensatz zu Geräte- und

Industriebatterien eine Pfandpflicht von 7,50 Euro. Alle Batterien, die nicht in eine der drei Kategorien eingeordnet werden können, fallen auch unter den

Anwendungsbereich des BattG für Industriebatterien. —

Kurzcharakteristika und Anwendungsbeispiele gebräuchlichster Batterie-Systeme

| Typ | Zink-Kohle | Alkali-Mangan | Silberoxid | Zink-Luft | Nickel-Metallhydrid | Nickel-Cadmium-Akku | Blei |
|------------------------|---|---|--|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Spannung | 1,5 V | 1,5 V | 1,55 V | 1,6 V | 1,2 V | 1,2 V | 2 V |
| Minuspol Anode | Zink | Zink | Zink | Zink | wasserspeichernde Metalllegierung | Cadmium | Blei |
| Pluspol Kathode | Mangandioxid | Mangandioxid | Silberoxid | Zink | Nickelhydroxid | Nickelhydroxid | Bleioxid |
| Elektrolyt | Salmiak- oder Zinkchlorid | Kalilauge | Kalilauge | Kalilauge | Kalilauge | Kalilauge | Schwefelsäure |
| Eigenschaften | Spannung sinkt bei der Entladung deutlich ab, preiswert | auslaufsicher, hohe Leistung, langlebig | Spannung bleibt lange konstant, sehr langlebig | hohe Energiedichte, preiswert | hohe Belastbarkeit, wiederaufladbar | wiederaufladbar, preiswert | lange Lebensdauer, preiswert |

Kurzcharakteristika und Anwendungsbeispiele gebräuchlichster Lithiumbatterie-Systeme

| Typ | Lithium | Lithium-Ion |
|------------------------|--|---|
| Spannung | 3 V | 3,6 V |
| Minuspol Anode | Lithium | Lithium-Kobalt-Verbindungen |
| Pluspol Kathode | Mangandioxid | Graphit |
| Elektrolyt | Lithiumverbindung in org. Lösungsmittel | Lithiumverbindung in org. Lösungsmittel |
| Eigenschaften | sehr lange lagerfähig, Spannung bleibt sehr lange konstant | hohe Belastbarkeit, hohe Energiedichte, wiederaufladbar |

Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

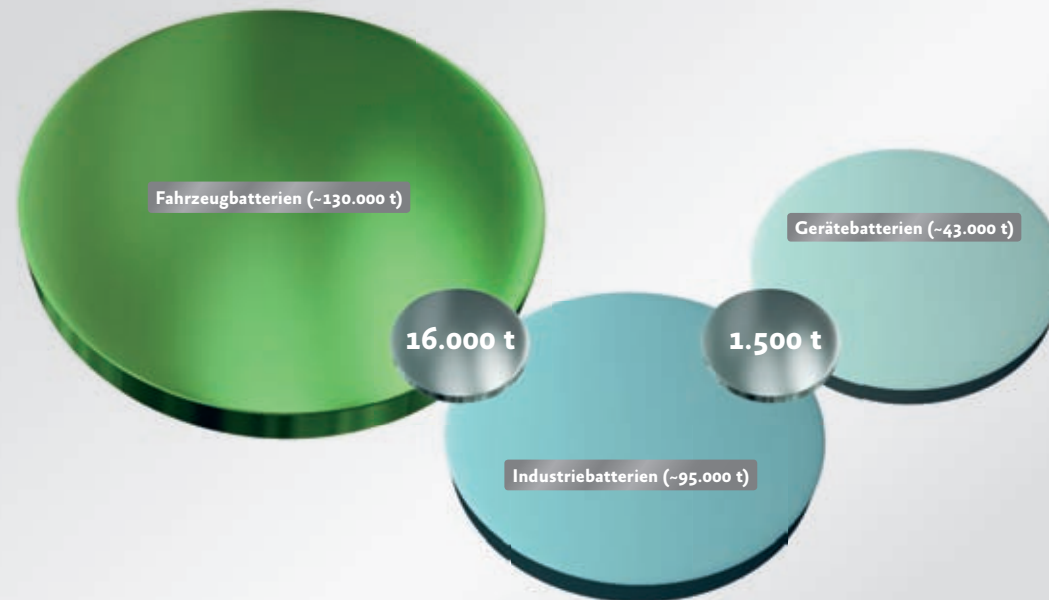
Marktübersicht

+ Deutschlandweit werden jährlich mehr als 1,5 Milliarden Gerätebatterien und Akkus in Verkehr gebracht. Dies entspricht einer Masse von mehr als 33.000 Tonnen pro Jahr. Drei von vier Batterien davon sind Primärbatterien.

Insgesamt gibt es derzeit rund 268.000 Tonnen Primär- und Sekundärbatterien auf dem deutschen Markt. Betrachtet man das Gewicht, spielen Starterbatterien für Fahrzeuge vor Industrie- und Gerätebatterien die größte Rolle.

Bezogen auf das elektrochemische System Bleibatterien machen gegenwärtig Bleibatterien einen großen Teil aus: 2010 lag der Anteil an Bleibatterien bei ca. 96,6 Prozent. Daneben lag der Anteil an Nickel-Cadmium-Systemen bei ca. 1,4 Prozent, Lithium-Ion-Batterien machten ca. 1,3 Prozent der Inverkehrbringungsmenge aus. Die übrigen Marktanteile entfielen zu ca. 0,4 Prozent auf Zink-Luft-Batterien und zu ca. 0,35 Prozent auf Nickel-Metallhydrid-Systeme. Es ist davon auszugehen, dass die künftigen Entwicklungen eine deutliche Verschiebung hin zu Lithiumsystemen mit sich bringen. —

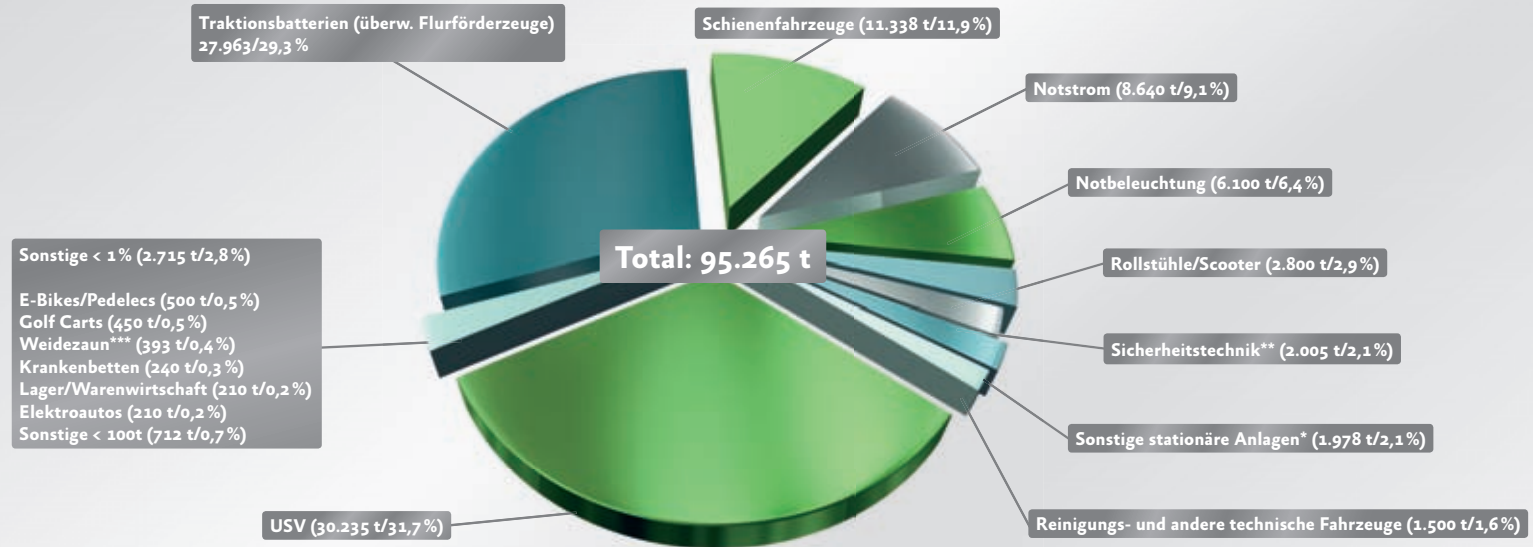
Die Verteilung von Geräte-, Industrie- und Fahrzeugbatterien auf dem Markt 2010



Quelle: Macrom

Marktübersicht

Der deutsche Markt für Industriebatterien 2010
Inverkehrbringungsmenge 2010 nach Anwendungsfeldern in t und %



* z. B. Solar- und Windkraftanlagen, Telekommunikation, Verkehrsanlagen

** z. B. Alarmanlagen, Videoüberwachung, Zutrittskontrolle

*** z. B. Ohne Fahrzeugbatterien, diese bei "Sonstige stationäre Anlagen"



Die Entwicklung und die Funktion der Gerätebatterien

Bezeichnungen

| Allgemeine Bezeichnung (Typ) | IEC-Bezeichnung | ANSI-Norm | JIS-Norm | Durchschnittsgewichte in g | Maße in mm |
|------------------------------|-----------------|-----------|-----------|----------------------------|--------------------|
| | AlMn/ZnC | AlMn/ZnC | AlMn/ZnC | AlMn/ZnC | |
| Micro | LR 3/R 3 | AAA | AM4/UM4 | 11/9 | Ø 10,5 X 44,5 |
| Mignon | LR 6/R 6 | AA | AM3/UM3 | 23/17 | Ø 14,5 X 50,5 |
| Baby | LR 14/R 14 | C | AM2/UM2 | 69/46 | Ø 26,2 X 50,0 |
| Mono | LR 20/R 20 | D | AM1/UM1 | 141/95 | Ø 34,2 X 61,5 |
| 9 V Block | 6 LR 61/6 F 22 | 1604 D | 6AM6/006P | 46/37 | 26,5 X 17,5 X 48,5 |

+ Die kleinste elektrochemische Einheit einer Batterie heißt Zelle. Sie besitzt noch kein gebrauchsfertiges Gehäuse, keine anschlussicheren Kontakte und ist in der Regel durch Löt- oder Schweißkontakte mit der Nachbarzelle innerhalb der Batterie verbunden. Eine Batterie ist an einem gebrauchsfertigen Gehäuse zu erkennen. Sie verfügt über anschlussichere Kontakte und ist gekennzeichnet mit Hersteller- und Typangabe, Batteriespannung und weiteren Angaben. Dabei ist die zylindrische Zelle noch immer die am weitesten verbreitete Bauform. Sie ist einfach zu produzieren, gestattet die

größte Energiedichte und ist mechanisch sehr stabil. Der Zylinder weist die Fähigkeit auf, innerem Druck sehr gut zu widerstehen. Weitere Standardformen sind Knopfzellen, Rundzellen, prismatische Zellen oder die flexible Folienzelle. —

größte Energiedichte und ist mechanisch sehr stabil. Der Zylinder weist die Fähigkeit auf, innerem Druck sehr gut zu widerstehen. Weitere Standardformen sind Knopfzellen, Rundzellen, prismatische Zellen oder die flexible Folienzelle. —

Zink-Kohle ZnC

+ 1860 erfand der französische Ingenieur Georges Leclanché (1839–1882) das Braunstein-Zink-Element mit Salmiakelktrolyten. Von dem nach ihm benannten galvanischen Element werden noch heute weltweit pro Jahr mehrere Milliarden Stück hergestellt. Die klassische Zink-Kohle-Batterie ist nach wie vor eine günstige Alternative zu Alkali-Mangan-Batterien oder wiederaufladbaren Batterie-Systemen. Steigende Ansprüche an Kapazität und Leistung verdrängen jedoch inzwischen langsam diesen Batterietyp.

Das Zink-Kohle-Element müsste eigentlich „Braunstein-Zink-System mit Salmiak- beziehungsweise mit Zinkchlorid-Elektrolyt“ heißen. Stattdessen bezieht man sich in der Bezeichnung auf die Ableiter Kohle (für die positive Elektrode, Kathode) und Zink (für die negative Elektrode, Anode). Aus Zink

bestehen gleichzeitig das negative Elektrodenmaterial und das Zellengefäß.

Die positive Elektrode besteht aus einer Braunsteinmasse mit einem zentral angeordneten Kohlestift als Ableiter. Als Elektrolyt dient – je nach System – eine Salmiaksalz- oder eine Zinkchlorid-Lösung. Das höherwertige System ist das Zinkchlorid-System. —

| Zink-Kohle/ZnC | |
|--------------------|----------------------------------|
| Vorteil | günstige Herstellung |
| Nachteil | begrenzte Kapazität und Leistung |
| Anwendungsbereiche | Wecker |
| | TV-Fernbedienung |
| | Küchenuhren Taschenrechner |



Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Primärbatterie-Systemen

Alkali-Mangan AIMn

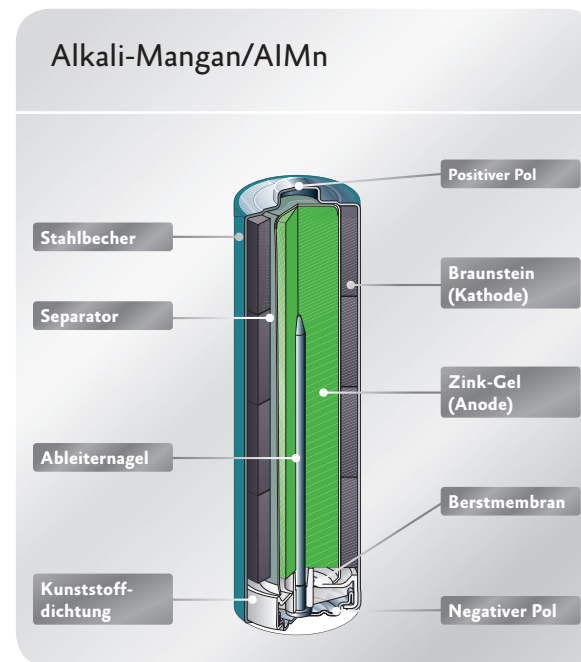
+ Schon seit dem Zweiten Weltkrieg ist bekannt, dass sich bei Batterie-Systemen mit alkalischem Elektrolyt relativ hohe Energiedichten bei relativ hoher Belastbarkeit realisieren lassen. Damals versuchten Entwickler in den USA, eine Braunstein-Zink-Zelle mit alkalischem Elektrolyt zu bauen. Dieser Zellentyp war zuerst nur für den militärischen Bereich gedacht. Anfang der 70er-Jahre fand er erst einen geringen Verbreitungsgrad im zivilen Markt.

Dieses Bild hat sich inzwischen vollständig gewandelt: Seit Mitte der 80er-Jahre haben die Absätze der alkalischen Rundzellen die der Zink-Kohle-Zellen in Europa übertroffen.

Die Alkali-Mangan-Batterie müsste richtiger als „Braunstein-Zink-Element mit alkalischem Elektrolyt“ bezeichnet werden, da weder Alkalien noch Mangan ihre aktiven Materialien darstellen. Bei diesem System besteht die Kathode aus einer Mischung von Mangandioxid und Graphit und die Anode aus Zinkpulver. Kathode, Separator und Anode sind mit der als Elektrolyt dienenden Kalilauge getränkt.

Alkali-Mangan-Batterien sind derzeit das am stärksten verbreitete Batterie-System – zwei Drittel aller in Deutschland in Verkehr gebrachten Batterien und Akkus gehören zu diesem System. Es gibt sie in allen

Baugrößen von der Knopfzelle bis zur mehreren Kilogramm schweren Industriebatterie. Abhängig vom Einsatzbereich haben AIMn-Batterien eine recht unterschiedliche Lebensdauer am Markt. Zur Zeit ist jede AIMn-Batterie im Abfallstrom fünf Jahre oder älter. Früher enthielten auch Rundzellen noch bis zu 2 Prozent Quecksilber. Heute sind alle AIMn-Batterien – bis auf Knopfzellen – quecksilberfrei.



Für Hochstromanwendungen sind heute spezialisierte Alkali-Mangan-Batterien erhältlich. Die verstärkte Kraft kommt durch Zinkpulver mit höheren aktiven Oberflächen. Gleichzeitig wurde der Innenwiderstand reduziert. Derartige Alkali-Mangan-Batterien leisten bis zu 15-mal mehr als vergleichbare Zink-Kohle-Batterien. —

| Alkali-Mangan/AIMn | |
|--------------------|---|
| Vorteil | höhere Kapazität und Strombelastbarkeit als Zink-Kohle-Batterien |
| | hohe Auslaufsicherheit |
| | gute Lagerfähigkeit |
| Nachteil | geringfügig teurer als Zink-Kohle-Batterien |
| Anwendungsbereiche | breites Anwendungsspektrum, u. a. MP3-Player, Taschenlampen, Rauchmelder, Blutdruckmessgeräte, Waagen, elektrische Spielzeuge |

Zink-Luft/Zn-Luft

+ In Batterien dieses Typs reagiert Luftsauerstoff zusammen mit einer katalytischen Kathode und einer Zink-Anode. Da die Kathode (positiver Pol) sehr dünn ist, steht dem Anodenmaterial (Zinkpulver) sehr viel Platz zur Verfügung. Dadurch erreichen die alkalischen Zink-Luft-Zellen von allen elektrochemischen Systemen die höchste Energiedichte und die höchste spezifische Energie und Kapazität.

Zink-Luft-Systeme sind im aktivierten Zustand (Klebefolie abgezogen, Luftöffnungen frei) nur begrenzt lagerfähig. Daher ist es erforderlich, sie bis zum Gebrauch luftdicht verschlossen zu halten. Nach Abziehen der Folie sollte die Zelle in einem Zeitraum von maximal 500 Stunden entladen werden. Dieses gilt insbesondere bei einem Betrieb in trockener Atmosphäre (beheizte Räume), da sie hier relativ schnell austrocknen können. Im versiegelten Zustand sind Zink-Luft-Batterien nahezu unbegrenzt lagerfähig. —



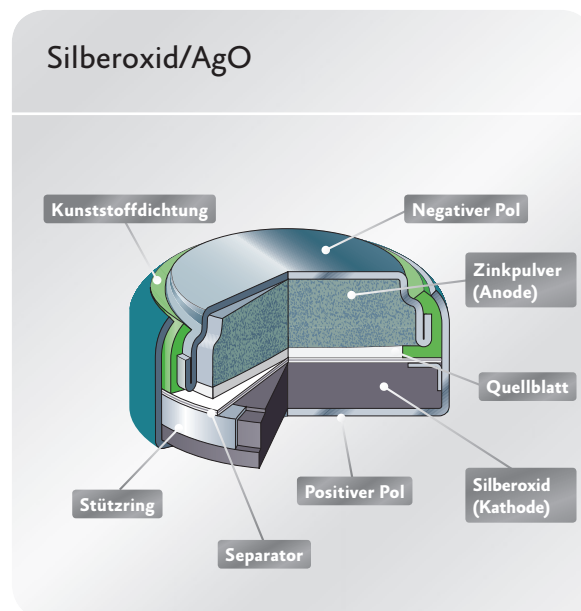
| Zink-Luft/Zn-Luft | |
|---------------------------|--|
| Vorteil | hohe Energiedichte |
| | hohe spezifische Energie und Kapazität |
| | flache Entladungskurve |
| Nachteil | umweltfreundlich |
| | im aktivierten Zustand nur begrenzt lagerfähig |
| | kein Einsatz in sauerstoffleerem Umfeld |
| Anwendungsbereiche | Hörgeräte |
| | Personenrufgeräte |
| | Sicherheitsleuchten im Straßenbau |
| | Weidezäune |

Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Primärbatterie-Systemen

Silberoxid AgO

+ Dieses System wird überwiegend als Knopfzelle bis zu den kleinsten Abmessungen gefertigt. Es ähnelt im Aufbau den Alkali-Mangan-Zellen. Anstelle von Braunstein dient Silberoxid in Tablettenform als Kathodenmaterial. Die Anode besteht aus Zinkpulver. —

| Silberoxid/AgO | |
|---------------------------|--|
| Vorteil | hoher Energiegehalt und hohe Belastbarkeit auf kleinstem Raum lange Lebensdauer |
| Nachteil | hohe Herstellungskosten durch teure Rohstoffe |
| Anwendungsbereiche | Armbanduhren medizinische Geräte wie Insulin-Einspritzgeräte für Diabetiker |





Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Primärbatterie-Systemen

Lithium-Materialkunde

+ Die Forscher und Entwickler haben im letzten Jahrhundert nahezu alle denkbaren Elektrodenkombinationen und Elektrolyte untersucht. Ein ganz besonderes Interesse galt dem Lithium zum Einsatz als negative Elektrode. Lithium ist ein Leichtmetall mit einer hohen spezifischen Kapazität (3,86 Ah/g) und einzigartigen elektrochemischen Eigenschaften. Von Anfang an standen die Entwickler jedoch vor Herausforderungen: Es galt, eine geeignete positive Elektrode zur negativen Lithium-Elektrode zu finden. Außerdem ist der Umgang mit Lithium schwierig. Es reagiert mit feuchter Luft und besonders intensiv mit Wasser. Schon bei 180° C schmilzt es.

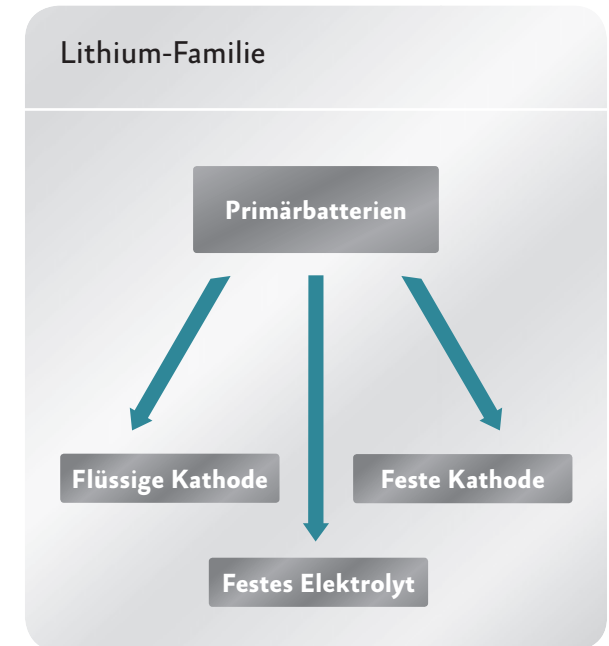
Aufgrund der heftigen Reaktionsfähigkeit des Lithiums mit Wasser werden in den Zellen nur wasserfreie Materialien verwendet. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Batterie-Systemen kommen auch nur wasserfreie Elektrolyte zum Einsatz. Sie beste-

hen vielfach aus organischen und anorganischen Lösungsmitteln. Zusätze bestimmter Salze fördern die Leitfähigkeit.

Innerhalb der Primärbatterien lassen sich verschiedene chemische Zusammensetzungen mit Lithium unterscheiden:

- + Lithium-Mangandioxid (LiMnO_2)
- + Lithium-Sulfurdioxid (LiSO_2)
- + Lithium-Sulfurylchlorid (LiSO_2Cl_2)
- + Lithium-Thionylchlorid (LiSOCl_2)
- + Lithium-Eisendifulsid (LiFeS_2)
- + Lithium-Vanadiumpentoxid (LiV_2O_5)
- + Lithium-Silber-Vanadiumoxid ($\text{LiAgV}_4\text{O}_{11}$)
- + Lithium-Silberchromat ($\text{LiAg}_2\text{CrO}_4$)
- + Lithium-Kupferoxid (LiCuO)
- + Lithium-Lodethyl (LiI_2)
- + Lithium-Bleiiodid (LiPbI_2)

Lithium-Familie



Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Primärbatterie-Systemen

Lithium

+ Lithium-Mangandioxid (LiMnO₂)

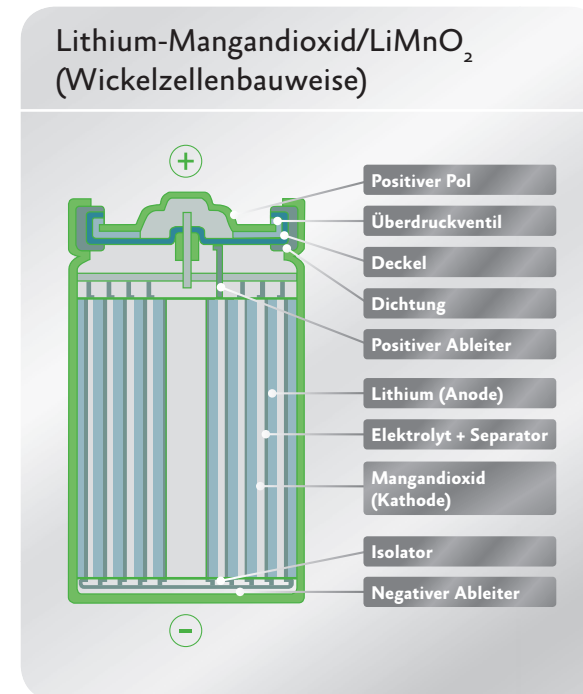
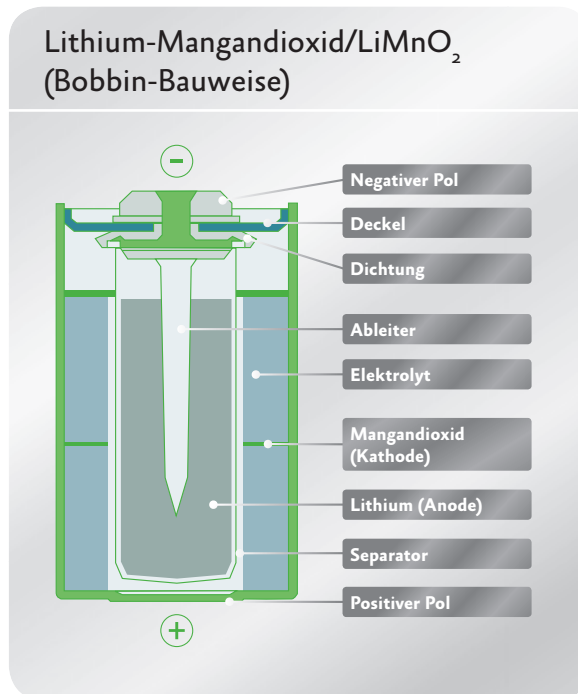
Es gibt mehrere Typen und ein breites Größensystem von Lithium-Primärbatterien. Sie unterscheiden sich durch die Zusammensetzung des Elektrolyts und des aktiven Materials der positiven Elektrode, also des sich beim Entladen reduzierenden Teils. Dieses Material kann flüssig sein oder fest wie bei den Lithium-Mangandioxid-Zellen. Bei diesen Zellen besteht die negative Elektrode aus Lithium und die positive Elektrode aus Mangandioxid. Das System Lithium-Mangandioxid ist am weitesten verbreitet. Zu den Vorteilen der Lithium-Zellen zählen hohe Spannungslage, hohe Energiedichte, flache Entladungskurven, sehr gutes Lagerverhalten und ein weit nutzbarer Temperaturbereich. Sie sind zudem in allen Bauformen erhältlich.

Lithium-Primärbatterien gibt es in unterschiedlichen Bauweisen. Bei der Bobbin-Konstruktion hat die Kathode eine zylindrische Form. Die Anode ist von innen gegen die Wand des Batteriebeckers gerollt. Dadurch ergeben sich einige Vorteile für die Sicherheit, da bei unbeabsichtigtem Kurzschluss die Ströme nicht sehr hoch werden. Die Wärme, die hauptsächlich an der Berührungsfläche zwischen Anode und Kathode gebildet wird, kann nach außen abgeführt werden. Das führt dazu, dass die Batterien auch ohne Sollbruchstelle keinen Überdruck aufbauen können. Bei der Flachzellenbauweise

wird die Anode an den Becherboden gepresst. Die Kathode hat die Form einer Scheibe und befindet sich, durch den Separator getrennt, über der Anode. Diese Bauweise hat dieselben Vorteile im Hinblick auf die konstruktive Sicherheit wie die Bobbin-Bauweise. Bis auf das Dichtungssystem (gebördelte Kunststoffdichtung) sind Lithium-Knopfzellen ähnlich aufgebaut.

Eine weitere Entwicklung ist die dünne Lithium-Flachzelle, auch Lithium-Papierzelle genannt. Diese Batterie misst weniger als 0,4 Millimeter und passt perfekt in scheckkartengroße, intelligente Smartcards mit batteriebetriebenen Mikrochip sowie integriertem Display.

Ohne Batterie in der Karte sind die sogenannten Transponderfunktionen über größere Entfernungen

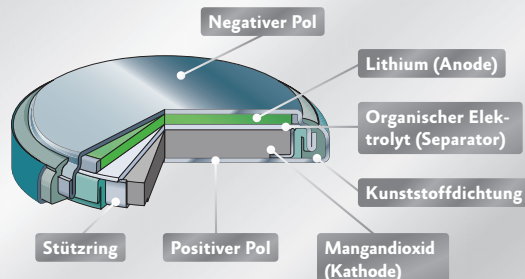


Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Primärbatterie-Systemen

Lithium

nicht möglich. Die Bezeichnung „Transponder“ setzt sich zusammen aus Transmitter (Sender) und Responder (Beantworter). Smartcards öffnen nicht nur Türen, sie können den gesamten Zahlungsverkehr abwickeln. Egal, ob Fahrscheine im Personennahverkehr, Flugtickets, Autobahn- oder Parkgebühren bezahlt werden müssen, ob beim Einchecken auf dem Flughafen oder im Hotel: Die „smarte Karte“ übernimmt für ihren Besitzer all diese Verpflichtungen. Die neue Flachzelle ist auch ideal geeignet für andere Anwendungen, bei denen sehr niedrige Bauhöhen flache Batterien erfordern.

Lithium-Mangandioxid/LiMnO₂



Lithium-Eisendisulfid (LiFeS₂)

In den vergangenen Jahren sind neue Anwendungen entstanden (z.B. Digitalkameras), die sehr hohe Anforderungen an die Hochstrombelastbarkeit stellen. Dies betrifft speziell Primärbatterien der Baugrößen AAA und AA. Eine technisch sehr effiziente Lösung für diese Anwendungen bieten Lithium-Eisendisulfid-Batterien. Das Besondere an diesem System ist die Nennspannung von 1,5 V, die es erlaubt, Lithiumbatterien in Geräten einzusetzen, die normalerweise mit Alkali-Mangan oder NiMH-Batterien betrieben werden. Durch die Flachzellenbauweise und die Verwendung eines organischen Elektrolyten erzielen die Lithium-Eisendisulfid-Batterien gegenüber Alkali-Mangan-Batterien deutliche

Vorteile bei Anwendungen im Hochstrombereich oder im Tieftemperatureinsatz (bis -40° C).

Lithium-Thionylchlorid (LiSOCl₂)

Durch die Verbindung von Lithium und Elektrolyten mit niedrigem Gefrierpunkt – wie z.B. nicht entflammendes Thionylchlorid (SOCl₂) – entstehen Batterien mit hoher Energiedichte, geringem Gewicht und niedriger Selbstentladung, die selbst unter extremen Bedingungen einsatzfähig sind. Je nach Zellentyp und Bauweise kommen die LiSOCl₂-Zellen als Energiequelle für sehr unterschiedliche Anwendungen zum Einsatz, wie z.B. Back-up-Systeme, Verbrauchszähler oder Sicherheits-, Alarm- und Ortungssysteme. —

| Lithium | |
|---------------------------|--|
| Vorteil | geringe Selbstentladung |
| | hohe Spannungslage |
| | hohe Energiedichte |
| | flache Entladungskurve |
| | gut lagerbar |
| Nachteil | weit nutzbarer Temperaturbereich |
| | vergleichsweise hohe Kosten bei der Herstellung |
| Anwendungsbereiche | Langzeitanwendungen in der Elektronik, Telekommunikation und im Messwesen |
| | digitale Fotokameras, Smartcards, Sicherheits-, Alarm- oder Ortungssysteme |

Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Sekundärbatterie-Systemen

Nickel-Cadmium NiCd

+ In den 90er-Jahren war der Nickel-Cadmium-Akkumulator das meistgebräuchliche wiederaufladbare Batterie-System im Endverbraucherbereich. Inzwischen wurde es fast vollständig durch Nickel-Metallhydrid-Akkus (NiMH) und Lithiumsysteme abgelöst. Diese weisen höhere Energiedichten auf und enthalten keine umweltschädlichen Schwermetalle wie Cadmium.

Die aktiven Komponenten von NiCd-Akkumulatoren sind im geladenen Zustand Nickelhydroxid in der positiven Elektrode und Cadmium in der negativen Elektrode. Der Elektrolyt besteht aus Kaliumhydroxid. Die Vorteile dieses Batterie-Systems,

auch gegenüber neueren Akku-Systemen, sind hohe Belastbarkeit, Schnellladefähigkeit und Kältefestigkeit bis -15°C . Ein Nachteil ist der relativ geringe Energieinhalt gegenüber alkalischen und Lithium-Primärsystemen. Außerdem kann es zum Memory-Effekt kommen.

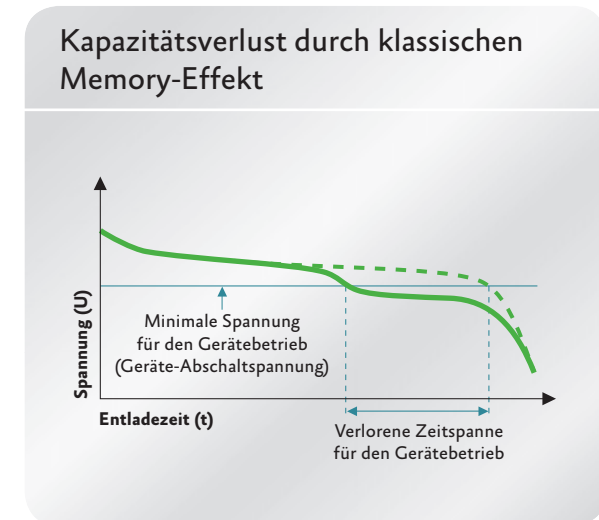
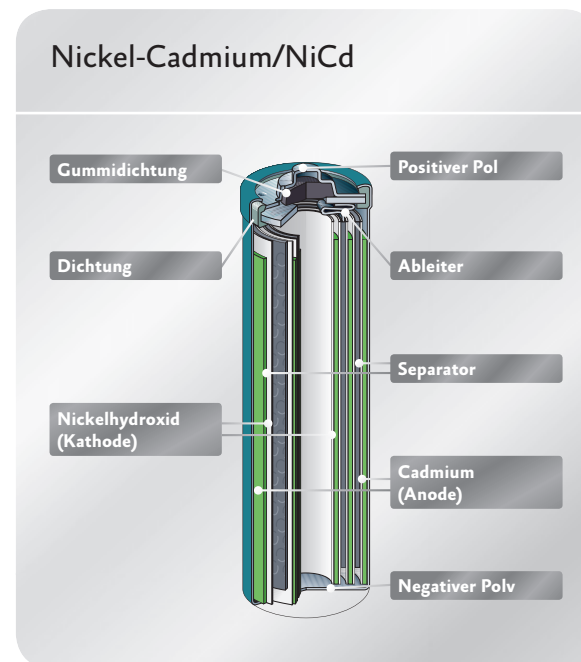
Das Inverkehrbringen von Gerätebatterien, die mehr als 0,002 Gewichtsprozent Cadmium enthalten, ist

seit Mitte 2009 verboten. Vom Verbot ausgenommen sind Not- und Alarmsysteme einschließlich Notbeleuchtung, medizinische Ausrüstung und schnurlose Werkzeuge.

Das Phänomen Memory-Effekt

Der klassische Memory-Effekt hat mit den Eigenschaften der negativen Cadmium-Elektrode zu tun, tritt also nur bei Nickel-Cadmium-Akkus auf. Er ist ein Phänomen, das die Akkus bei falscher Handhabung schnell außer Gefecht setzen kann. Die technische Erklärung ist, dass bei einer Dauerladung mit niedrigen Strömen oder bei Aufladung vor der voll-

| Nickel-Cadmium/NiCd | |
|---------------------------|---|
| Vorteil | hohe Belastbarkeit |
| | schnell ladefähig |
| | kältefest bis -15°C |
| Nachteil | umweltschädlich |
| | geringer Energiegehalt |
| Anwendungsbereiche | Memory-Effekt |
| | Not- und Alarmsysteme einschließlich Notbeleuchtung |
| | medizinische Ausrüstung |
| | schnurlose Werkzeuge |



Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Sekundärbatterie-Systemen

Nickel-Cadmium NiCd

ständigen Entleerung an der negativen Elektrode bestimmte metallische Kristalle entstehen. Dadurch verringert sich die verfügbare Kapazität der negativen Elektrode bei gegebener Belastung immer mehr, sodass der Akku nur noch wenige Minuten die nötige Spannung liefert.

Jetzt empfiehlt es sich, auf keinen Fall vorsorglich nachzuladen, sondern den Energiespeicher so weit

zu entleeren, bis das Gerät nicht mehr funktioniert. Dann ist die sogenannte Geräte-Abschaltspannung erreicht und der Ladevorgang kann beginnen.

Ein Akku kann auf einfache Weise entladen werden, indem man das Gerät so lange betreibt, bis dieses nicht mehr genügend Spannung erhält. Besser ist es jedoch, ein Ladegerät mit Entladefunktion zu verwenden. Ist ein NiCd-Akku einmal durch den klas-

sischen Memory-Effekt lahmgelegt, kann er durch vollständige Entladung mit einem speziellen Refreshing-Gerät wieder reaktiviert werden. Der klassische Memory-Effekt ist also reversibel.

Moderne Ladegeräte vermeiden den Memory-Effekt durch exakte Messung des Ladezustands sowohl vor der eigentlichen Ladung als auch bei Erreichen der maximalen Kapazitätsgrenze. —

Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Sekundärbatterie-Systemen

Nickel-Metallhydrid NiMH

+ Batterien dieses Systems bestehen im geladenen Zustand aus den folgenden Hauptkomponenten: einer positiven Elektrode aus Nickelhydroxid, einer negativen Elektrode aus einer Wasserstoff speichernden Legierung und einem alkalischen Elektrolyt. Der wesentliche Unterschied zwischen NiMH- und NiCd-Batterien besteht darin, dass das Cadmium vollständig durch eine Wasserstoff speichernde Legierung ersetzt ist. Aufgrund der schnellen Innovationszyklen ist die Energiedichte pro Volumen für NiMH-Akkus inzwischen wesentlich

höher als bei herkömmlichen NiCd-Akkus. Die Entwicklung bei Nickel-Metallhydrid-Batterien geht in verschiedene Richtungen. Zum einen werden durch Optimierungen der Elektroden und Elektrolyten die mögliche Anzahl der Zyklen deutlich verbessert und nähern sich Bereichen, welche bisher nur von Nickel-Cadmium-Zellen erreicht wurden. Zum anderen geht die Entwicklung aber auch zu Zellen mit verringertem Innenwiderstand, um deutlich mehr Leistung bei gleichzeitig geringerer Erwärmung zu erhalten. Diese Zellen kommen etwa zum

Einsatz, wo sie zum Teil auch über einen längeren Zeitraum Ströme bis zu 30 Ampere oder mehr liefern müssen.

Ein weiterer Fortschritt ist die Entwicklung von NiMH-Zellen für Anforderungen im Hochtemperaturbereich. Genutzt werden diese in Notleuchten oder in Back-up-Anwendungen, und sie bieten den Vorteil, dass sie bei gleicher Kapazität ein deutlich kleineres Volumen als Nickel-Cadmium-Batterien mit vergleichbarer Kapazität haben. So kommen NiMH-Batterien für viele Anwendungen in Frage,

für die auch das System NiCd genutzt wurde – der prinzipielle Aufbau beider Batterie-Systeme ist identisch. Dem Problem der Selbstentladung begegneten die Hersteller in den vergangenen Jahren, indem sie die Elektrodenmaterialien modifizierten und verbesserte Separatoren einsetzten. Dies führte dazu, dass vollgeladene Akkus nach einem Jahr Lagerzeit immer noch zu rund 75 Prozent voll sind und damit für Anwendungen interessant werden, bei denen bislang nur Primärbatterien sinnvoll eingesetzt wur-

| Nickel-Metallhydrid/NiMH | |
|---------------------------|---|
| Vorteil | cadmiumfrei |
| | hohe Energiedichte und hohe Kapazität |
| Nachteil | höhere Selbstentladung wie Lithium-Ionen-Akkus |
| | Lazy-Battery-Effekt |
| Anwendungsbereiche | Spielzeuge, Audio-, Foto-, Videogeräte |
| | Rasierapparate, elektrische Zahnbürsten |
| | schnurlose Telefone, schnurlose Werkzeuge |
| | Antriebsbatterien für Elektrofahrräder und -autos |

den. Derartige Akkus sind im Consumer-Bereich für die gängigen Größen erhältlich und werden zum Beispiel als „low self discharge“ oder „ready to use“ vermarktet.

Bei der NiMH-Technologie kann ein Lazy-Battery-Effekt (Batterieträgheitseffekt), vergleichbar mit dem klassischen Memory-Effekt, auftreten. Dieser lässt sich ebenfalls wieder vollständig beheben.

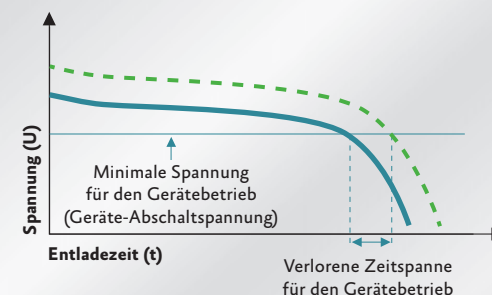
Die Ursachen sind im Prinzip die gleichen wie beim klassischen Memory-Effekt (Dauerladungen beziehungsweise nur Teilentladungen), wirken sich aber auf die positive Nickelhydroxid-Elektrode aus. Die Entladespannung sinkt hier nur geringfügig ab, zudem gibt es die gleiche einfache Verjüngungskurve, indem der Akku von Zeit zu Zeit komplett entladen und wieder aufgeladen wird, am besten zwei- bis dreimal hintereinander.

Für diesen Vorgang ist ein Ladegerät mit Entlade-funktion von Vorteil. So lassen sich die Folgen des Lazy-Battery-Effekts vollständig beseitigen und der Akku erhält seine alte Leistungsfähigkeit zurück. Der Lazy-Battery-Effekt ist weit weniger gravierend als der klassische Memory-Effekt. Die Spannung liegt zwar etwas tiefer als normal, die Nutzungsdauer bleibt jedoch fast vollkommen erhalten. Wie

beim klassischen Memory-Effekt nimmt der Akku auch hier keinen Schaden.

Doch es gibt auch Einschränkungen: Standard-NiMH-Akkus sind nicht für den Betrieb bei Temperaturen unterhalb von -10°C oder über 45°C geeignet. Bereits in der Nähe des Gefrierpunktes weisen sie einen deutlichen Kapazitätsverlust auf, bei etwa -20°C ist keine nennenswerte Stromentnahme möglich. Spezielle NiMH-Akkus können bis zu 65°C betrieben werden und eignen sich daher auch in der Kombination mit Solarzellen. —

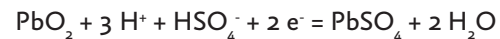
Lazy-Battery-Effekt: vorübergehende Kapazitätsminderung



Blei Pb

+ Der Bleiakкумулятор wurde 1859 von dem französischen Physiker Gaston Planté entwickelt und gehört zu den ältesten Akku-Systemen überhaupt. Im Unterschied zu anderen Akkumulatoren hat eine Zelle 2V. Der Bleiakku hat keinen Memory-Effekt, kann also unabhängig vom Entladezustand immer wieder geladen werden. Die Elektroden bestehen aus Blei bzw. Bleioxid. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure.

Positive Elektrode:



Negative Elektrode:



Gesamtreaktion:



Bleiakkus werden überall dort eingesetzt, wo Gewicht und Volumen der Batterie nachrangig sind. Es existieren vornehmlich zwei Bauweisen:

+ Geschlossene Bleiakku (Nassbatterien):

Dieser Akku-Typ ist mit flüssiger Schwefelsäure gefüllt und mit Verschlussstopfen geschlossen. Da man diese Verschlüsse öffnen kann, um regelmäßig destilliertes Wasser nachzufüllen, werden solche Batterien auch manchmal als „offene Zellen“ bezeichnet. Sie dürfen nur aufrecht betrieben werden. Die ätzende Säure könnte sonst auslaufen.

+ Verschlossene Blei-Gel/Vlies-Akkus (Trockenbatterien):

Diese Zellen enthalten ein Überdruckventil, welches einem erhöhten Betriebsdruck standhält. Dieses Ventil kann jedoch nicht geöffnet werden. Der Elektrolyt wird dabei entweder in einem „Gelkissen“ eingelagert oder mittels Glasfaservlies gebunden. Da der Elektrolyt nicht flüssig ist, können Bleiakkus in beliebiger Lage betrieben werden – auch über Kopf, was bei Bleiakku mit flüssigem Elektrolyt undenkbar ist. Bleiakkumulatoren mit Vlies-Technologie nehmen mittlerweile die bedeutendere Marktstellung ein. —

| Blei Pb | |
|--------------------|---|
| Vorteil | kostengünstige Herstellung |
| | einfaches Aufladen |
| Nachteil | hohes Gewicht, teilweise nur aufrecht einsetzbar |
| Anwendungsbereiche | Starterbatterie in Fahrzeugen (Blei-Nass-Akkus) |
| | Notstromanlagen, Alarmanlagen |
| | medizinische Geräte (Blei-Gel-Akkus) |
| | als Pufferakku für die Überbrückung der sonnenlosen Zeit bei Solaranlagen oder der Beleuchtung von Wohnmobilen (Solarakkus) |

Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Sekundärbatterie-Systemen

Lithium

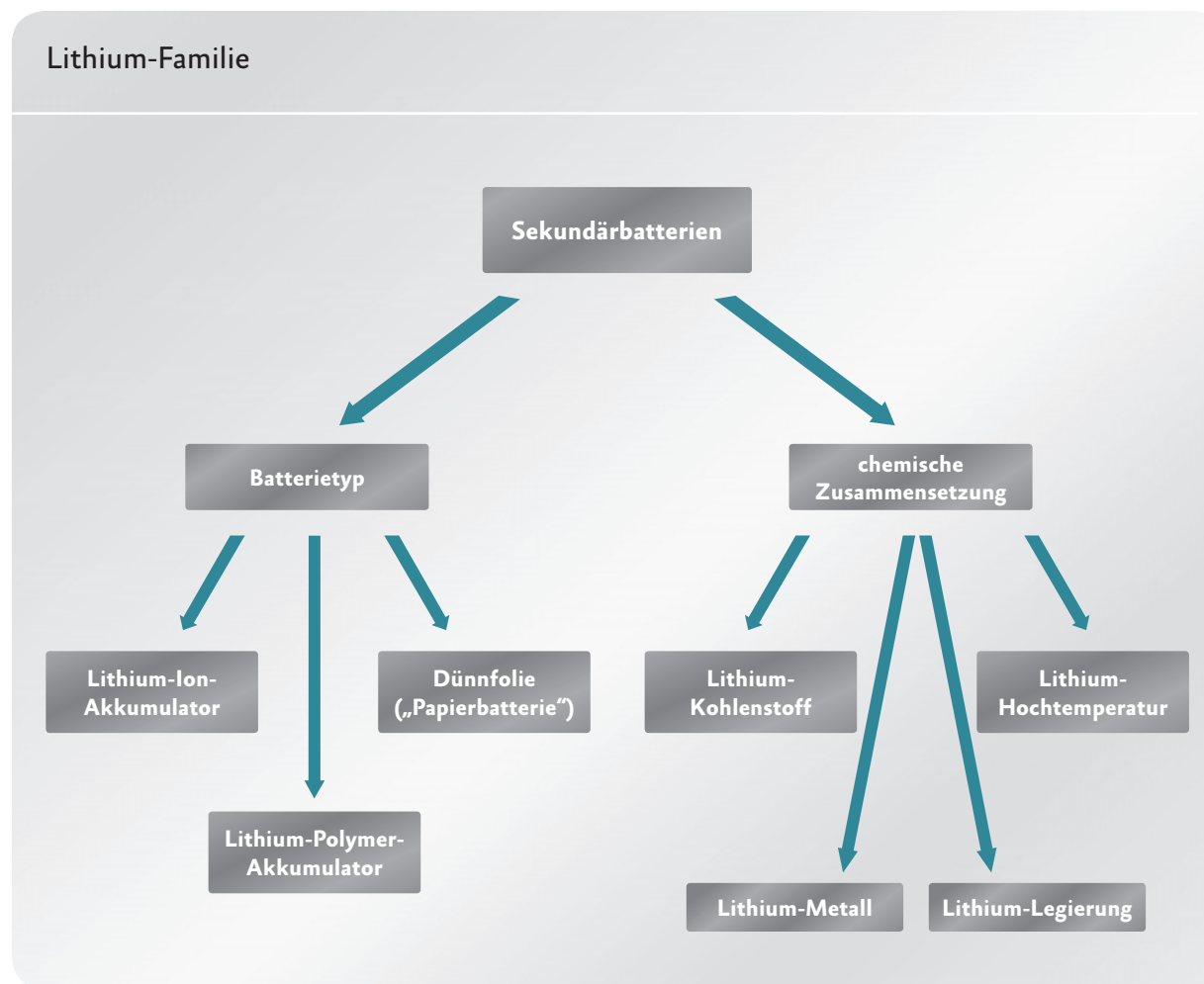
Auch innerhalb der Familie der Sekundärbatterien unterscheidet man Lithium-Akkus mit verschiedener chemischer Zusammensetzung:

- + Lithium-Mangandioxid ($\text{Li}_x\text{C}_6\text{LiMn}_2\text{O}_4$; LiAlMnO_2)
- + Lithium-Cobaltdioxid ($\text{Li}_x\text{C}_6\text{LiCoO}_2$)
- + Lithium-Titansulfid (LiAlTiS_2)
- + Lithium-Vanadumpentoxid (LiAlV_2O_5)
- + Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4)
- + Lithium-Eisendisulfid (LiFeS_2)
- + Lithium-Eisenmonosulfid (LiFeS)

+ Lithium-Ion (Li-Ion)

Lithium-Ionen-Akkumulator, abgekürzt Li-Ion-Akku, ist der Oberbegriff für verschiedene Akku-Typen, bei denen eine Elektrode aus Lithium besteht. Das Material der zweiten Elektrode variiert. Lithium-Ion-Akkus eignen sich für viele Einsatzzwecke, bei denen es auf hohe Energiedichten ankommt.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien enthalten kein metallisches Lithium. Zwar funktionieren Lithiumbatterien auch wie galvanische Zellen – allerdings findet bei ihnen keine chemische Reaktion der aktiven Materialien statt. Stattdessen werden in positiver Elektrode und negativer Elektrode Lithium-Ionen eingelagert, die beim Laden gewissermaßen von einer Elektrode zur anderen gepumpt werden.



Quelle: TU Freiberg

Technik, Produktion und Anwendungsbereiche von Sekundärbatterie-Systemen

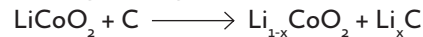
Lithium

Sie werden quasi zwischen positivem und negativem Einlagematerial ausgetauscht.

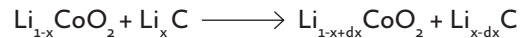
Dieses ist eine sicherere Alternative im Vergleich zur Lithiummetall-Galvanisierung. Die Energiedichte wird dabei hauptsächlich durch das Kathodenmaterial bestimmt – gängig ist zurzeit vor allem Kobaltoxid, das für Werte von bis zu 180 Wattstunden pro Kilogramm geeignet ist. Mit Lithium-Nickel-Kobalt (LiNiCo) lassen sich sogar Energiedichten bis 240 Wh/kg erreichen.

Die prinzipielle Reaktionsgleichung kann wie folgt dargestellt werden:

Anfangsladung:



Beim Entladen findet der umgekehrte Vorgang statt: Lithium-Ionen werden vom negativen Material freigesetzt und kehren in das positive Material zurück:

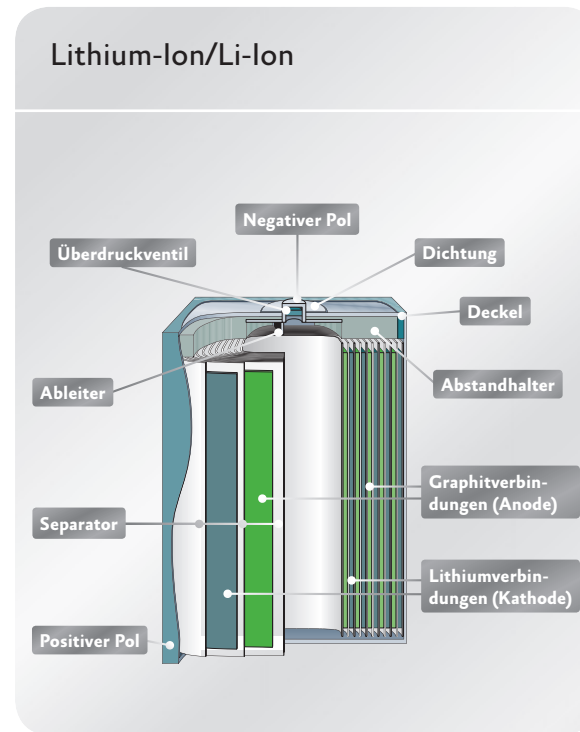


Diese Batterien besitzen von allen wiederaufladbaren Systemen die höchste Energiedichte und können daher am meisten Energie, bezogen auf ein bestimmtes Volumen oder Gewicht, abgeben. Wie bei anderen Sekundärsystemen hängt die Zyklen-

dauer von der Anwendung ab. Die Energiedichte von Lithium-Ion ist typischerweise etwa das Doppelte einer Standard-Nickel-Cadmium-Batterie. Zudem gibt es noch Potenzial für höhere Energiedichten. Die Belastungscharakteristik ist recht gut, sie verhält sich in Bezug auf die Entladung ähnlich wie Nickel-Cadmium. Die hohe Spannung von 3,6 V

pro Zelle erlaubt den Bau einzelliger Batterien. Die meisten Mobiltelefone arbeiten mit einer Einzelzelle. Eine Batterie auf Nickelbasis benötigt zum Erreichen der gleichen Spannung 3 in Serie geschaltete 1,2 V-Zellen. Lithium-Ion-Akkus sind nicht kompatibel zu NiCd- oder NiMH-Akkus. Sie erfordern eine spezielle Ladetechnik und ein besonderes Zellenmanagement.

Wiederaufladbare Lithiumbatterien haben keinen Memory- oder Lazy-Effekt. Zur Lagerung empfehlen die meisten Hersteller eine 40-Prozent-Ladung in kühler Umgebung.



| Lithium Ion/Li-Ion | |
|---------------------------|--|
| Vorteil | kein Memory-Effekt |
| | lange Lagerfähigkeit |
| | geringe Selbstentladung |
| Nachteil | hohe Energiedichte |
| | lange Haltbarkeit |
| Anwendungsbereiche | empfindlich gegenüber Tiefentladungen und Überladungen |
| | Mobiltelefone |
| | Laptops, MP3-Player |
| | schnurlose Werkzeuge |
| | Elektroantrieb bei E-Autos |

+ Lithium-Polymer (Li-Polymer)

Seit Jahren arbeiten Wissenschaft und Industrie an der Entwicklung fester Polymerelektrolyte, die konventionelle flüssige organische Elektrolyte ersetzen sollen und einen klassischen Separator überflüssig machen.

Die Lithium-Polymer-Batterie unterscheidet sich also von anderen wiederaufladbaren Lithiumbatterien in der Art des verwendeten Elektrolyts. Dieser Elektrolyt gleicht einer plastikähnlichen Schicht, die für Elektrizität nicht leitfähig ist, aber einen Ionenaustausch gestattet (Austausch elektrisch geladener Atome oder Gruppen von Atomen).

Der Polymerelektrolyt ersetzt das traditionelle poröse Trennelement, welches mit Elektrolyt gesättigt ist. Da diese Akkus keinen flüssigen Elektrolyten besitzen, sind sie absolut auslaufsicher. Anstelle von Metallgefäßen als Zellengehäuse können daher Aluminium- oder metallisierte Kunststofffolien Verwendung finden.

Die Lösung mit trockenem Polymer bietet Vereinfachungen in Bezug auf Herstellung, Robustheit, Sicherheit und schlanke Formen an. Es lassen sich beliebige Formen realisieren, um beispielsweise in Geräten Hohlräume zu nutzen. Auch besonders flache, folienähnliche Anordnungen sind möglich. Mit einer Zelldicke von etwa einem Millimeter können Gerätekonstrukteure ihrer Phantasie für Form, Beschaffenheit und Größe freien Lauf lassen.

Jedoch leidet das trockene Lithium-Polymer unter schwacher Leitfähigkeit. Der innere Widerstand ist zu hoch, um die für moderne Kommunikationsgeräte nötigen Stromspitzen liefern zu können, was zu Problemen mit der Festplatte von mobilen Computern führt. Eine Erwärmung der Zellen auf 60° C und mehr verbessert zwar die Leitfähigkeit, ist aber eine Anforderung, die für tragbare Anwendungen nicht umsetzbar ist.

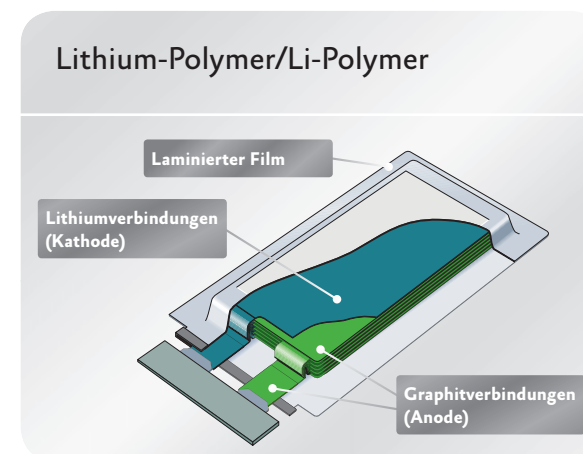
Die meisten kommerziellen Lithium-Polymer-Batterien, die heute für die mobile Telefonie verwendet werden, sind Hybridzellen und enthalten Gel-Elektrolyte. Die richtige Bezeichnung dafür ist Lithium-Ion-Polymer. Es ist die einzige funktionierende Polymer-Batterie für den mobilen Einsatz. Auch wenn Charakteristik und Leistung der beiden Typen (Lithium-Ion-Batterie und Lithium-Ion-Polymer-Batterie) ähnlich sind, ist die Lithium-Ion-Polymer-Batterie die einzige, bei der ein fester Elektrolyt das poröse Trennelement ersetzt. Der Gel-Elektrolyt wird nur beigefügt, um die Ionenleitfähigkeit zu verbessern.

Neue Akkutechnologie auf Lithiumbasis

Um den wachsenden Anforderungen gerecht zu werden, wird vor allem im Bereich Lithium geforscht. Weiterentwicklungen des Li-Ionen-Akkus sind neben Lithium-Polymer etwa Lithium-Titanat, Lithium-Luft, Lithium-Mangan, Lithium-Eisen-Phosphat oder

Lithium-Eisen-Mangan-Phosphat.

Diese neuen Verbindungen gelten in erster Linie für den Einsatz in den Bereichen Elektromobilität und regenerative Energien als Hoffnungsträger. —



| Lithium-Polymer/Li-Polymer | |
|----------------------------|---|
| Vorteil | einfache Herstellung |
| | Robustheit |
| | schlanke und vielfältige Formen |
| Nachteil | verbesserte Sicherheit |
| | hoher Innenwiderstand |
| Anwendungsbereich | Nischenanwendungen, z. B. Kreditkarten oder Modellbau |

Die Entsorgung

Batteriegelgesetz (BattG)

+ Seit dem 01. Dezember 2009 gilt in Deutschland das Batteriegelgesetz, kurz BattG, das die zuvor geltende Batterieverordnung (BattV) ablöste.

Das „Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren“ dient der Umsetzung der EU-Batterierichtlinie von 2006 in Deutschland. Unter das Gesetz fallen alle Typen von Batterien, also sowohl Primär- als auch Sekundärbatterien, sofern diese als Gerätebatterien, Industrie- oder Fahrzeugbatterien eingesetzt werden. Ausgenommen von den gesetzlichen Regelungen sind Batterien, die in Geräten, Waffen oder Munition verbaut sind, die die Sicherheitsinteressen der Bundesregierung betreffen sowie Ausrüstungsgegenstände, die für den Einsatz im Weltraum verwendet werden.

Das deutsche Batteriegelgesetz gilt für alle Hersteller und Importeure von Batterien und batteriebetriebenen Produkten, sofern die Hersteller ihre Produkte auf dem deutschen Markt in Verkehr bringen.

Mit dem BattG gibt es erstmals auch verbindliche Quoten für die Sammlung und die Wiederverwertung von Altbatterien. Für 2012 wurde eine Sammelquote von 35 Prozent festgelegt, für 2016 schreibt das Gesetz dann eine Quote von 45 Prozent vor.

GRS Batterien hat die für 2012 definierte Zielmarke schon im Vorfeld übertroffen und sammelte 2011 bereits über 45 Prozent. Die zudem vorgeschriebene Verwertungsquote von 100 Prozent wird bei allen identifizierbaren Systemen ebenfalls schon jetzt erreicht.

Eine weitere wesentliche Neuerung, die sich aus dem BattG ergibt, ist die Pflicht für Hersteller und Importeure von Batterien und Akkus, sich einmalig in dem entsprechenden Melderegister beim Umweltbundesamt (UBA) zu registrieren.

Die Registrierung beim UBA ist unabhängig von der gegebenenfalls erforderlichen Registrierung bei der Stiftung ear, bei der sich Hersteller, Importeure und Inverkehrbringer hinsichtlich der Anforderungen des ElektroG registrieren müssen.

Mit der Registrierung beim UBA-Melderegister soll ein Überblick über die am Markt vertretenen Unternehmen gewährleistet werden, gleichzeitig soll „Trittbrettfahrerei“ vermieden werden: Wer sich seiner gesetzlichen Pflicht zur Entsorgung der eigenen Produkte zu Lasten von Wettbewerbern entzieht, muss zukünftig mit Bußgeldern rechnen.

Bei all dem gilt nach wie vor: Batterien und Akkus dürfen nicht im Hausmüll entsorgt werden, sondern

gehören unabhängig von ihrem elektrochemischen System gesondert entsorgt und fachgerecht recycelt. Um dem Verbraucher die Rückgabe möglichst einfach zu machen, können gebrauchte Batterien und Akkus sowohl im Handel, wo sie verkauft werden, als auch an kommunalen Annahmestellen wie Recycling- oder Wertstoffhöfen abgegeben werden.

Sowohl der Handel als auch die Kommunen sind gesetzlich verpflichtet, gebrauchte Batterien und Akkus unabhängig von der Marke und dem elektrochemischen System der Batterie unentgeltlich zurückzunehmen und zu verwerten.

Im Rahmen der geteilten Produktverantwortung haben Hersteller und Importeure von Batterien zudem die Pflicht, Handel und Kommunen mit geeigneten Sammelbehältern auszustatten und die gesammelten Gerätebatterien unentgeltlich zurückzunehmen.

Um diese umfassende Rücknahme zu gewährleisten, bietet das Batteriegelgesetz den Herstellern und Importeuren zwei Möglichkeiten: Entweder installieren sie ein herstellereigenes Rücknahmesystem für ihre Batterien oder sie schließen sich dem Gemeinsamen Rücknahmesystem an. ➡

Die Entsorgung Stiftung GRS Batterien

+ Die Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien – kurz GRS Batterien – ist das gemeinsame, nicht gewinnorientierte Rücknahmesystem der Hersteller für Gerätebatterien. GRS Batterien ist das vom Bundesumweltministerium festgestellte Rücknahmesystem, das bundesweit flächendeckend tätig ist und die Sammlung, Sortierung und Wiederverwertung der Altbatterien organisiert.

GRS Batterien wurde 1998 von den Firmen Duracell, Energizer, Panasonic, Philips, Saft, Sanyo, Sony, Varta und dem Zentralverband der Elektrotechnik- und Elektronikindustrie (ZVEI) gegründet. Inzwischen übernimmt GRS Batterien die Produktverantwortung für über 2.500 Batteriehersteller und -importeure. Abhängig von Gewicht und elektrochemischem System zahlen die Hersteller und

Importeure einen Entsorgungskostenbeitrag für ihre in Deutschland in Verkehr gebrachten Batterien und Akkus an GRS Batterien.

Die aktuellen Zahlen und Fakten zum System werden regelmäßig auf der Internetseite www.grs-batterien.de veröffentlicht. —

Die Entsorgung Sammlung



+ Die Hersteller und Importeure, die sich dem Gemeinsamen Rücknahmesystem angeschlossen haben, bringen jährlich fast 1,5 Milliarden Batterien und Akkus in Verkehr. Die Rücknahme wird von GRS Batterien organisiert, wobei es bundesweit ca. 170.000 Sammelstellen gibt.

Die bekannte grüne Sammelbox ist sowohl im Handel als auch bei gewerblichen und industriellen Verbrauchern sowie in öffentlichen Einrichtungen oder Kommunen zu finden. Die Sammelbehälter müssen trocken sowie vor Beschädigungen und Witterungseinflüssen geschützt gelagert werden. Lithiumbatterien und -akkus fallen unter das Gefahrgutrecht

und sind durch eine geeignete Verpackung und/oder durch Isolierung der Pole (z. B. Klebestreifen) gegen Kurzschluss und Beschädigungen zu sichern.

Im Jahr 2011 nahm GRS Batterien bereits über 14.700 Tonnen gebrauchter Batterien und Akkus zurück. Insgesamt wurden seit Stiftungsgründung über 160.000 Tonnen Batterien gesammelt.

Mit diesen Kennzahlen, dem dichten Sammelstellennetz und der bundesweiten Rückhollogistik ist GRS Batterien das leistungsfähigste Batterierücknahmesystem in Europa. —

Die Entsorgung Sortierverfahren

+ Die Sammlung der Gerätebatterien und -akkus erfolgt als Gemisch, da vom Verbraucher eine Vorsortierung nicht geleistet werden kann. Erst nach der Sammlung werden die Batterien und Akkus in die elektrochemischen Systeme getrennt. Diese Sortierung ist wichtig für die nachfolgende Verwertung, denn je nach Inhaltsstoff der Batterie gibt es unterschiedliche Verwertungsverfahren.

Zwei Sortierverfahren werden von GRS Batterien genutzt:

Das elektromagnetische Verfahren

Dieses Verfahren identifiziert das System magnetischer Rundzellen mithilfe eines elektromagnetischen Sensors. Je nachdem, welches elektrochemische System gerade den Sensor passiert, wird ein anliegendes Magnetfeld unterschiedlich gestört. Diese „Störung“ induziert eine Spannungsänderung, die man messen kann. So lassen sich mit einer Leistung von bis zu acht Batterien pro Sekunde die jeweiligen Batterie-Systeme erkennen. Die Sortierreinheit beträgt dabei mindestens 98 Prozent.

Das Röntgenverfahren

Nach einer Größensortierung werden die Rundzellen durch einen Röntgensensor geleitet. Das Batterie-System wird anhand der Graustufung im Röntgenbild erkannt. Mit diesem Verfahren können mehr

als 30 Batterien pro Sekunde in einer Reinheit von mehr als 98 Prozent sortiert werden. Die Gesamtkapazität der Sortieranlagen beträgt über 15.000 Tonnen pro Jahr.

Unabhängig vom Sortierverfahren durchlaufen alle AIMn- und ZnC-Batterien anschließend einen weiteren Sortierschritt, den UV-Sensor. Bis zum Jahr 2005 haben europäische Batteriehersteller quecksilberfreie AIMn- und einen Teil der quecksilberfreien ZnC-Batterien mit einem UV-sensiblen Pigment im Lack versehen. Werden so markierte Batterien vom

Sensor erkannt, sind diese garantiert quecksilberfrei und können kostengünstig verwertet werden.

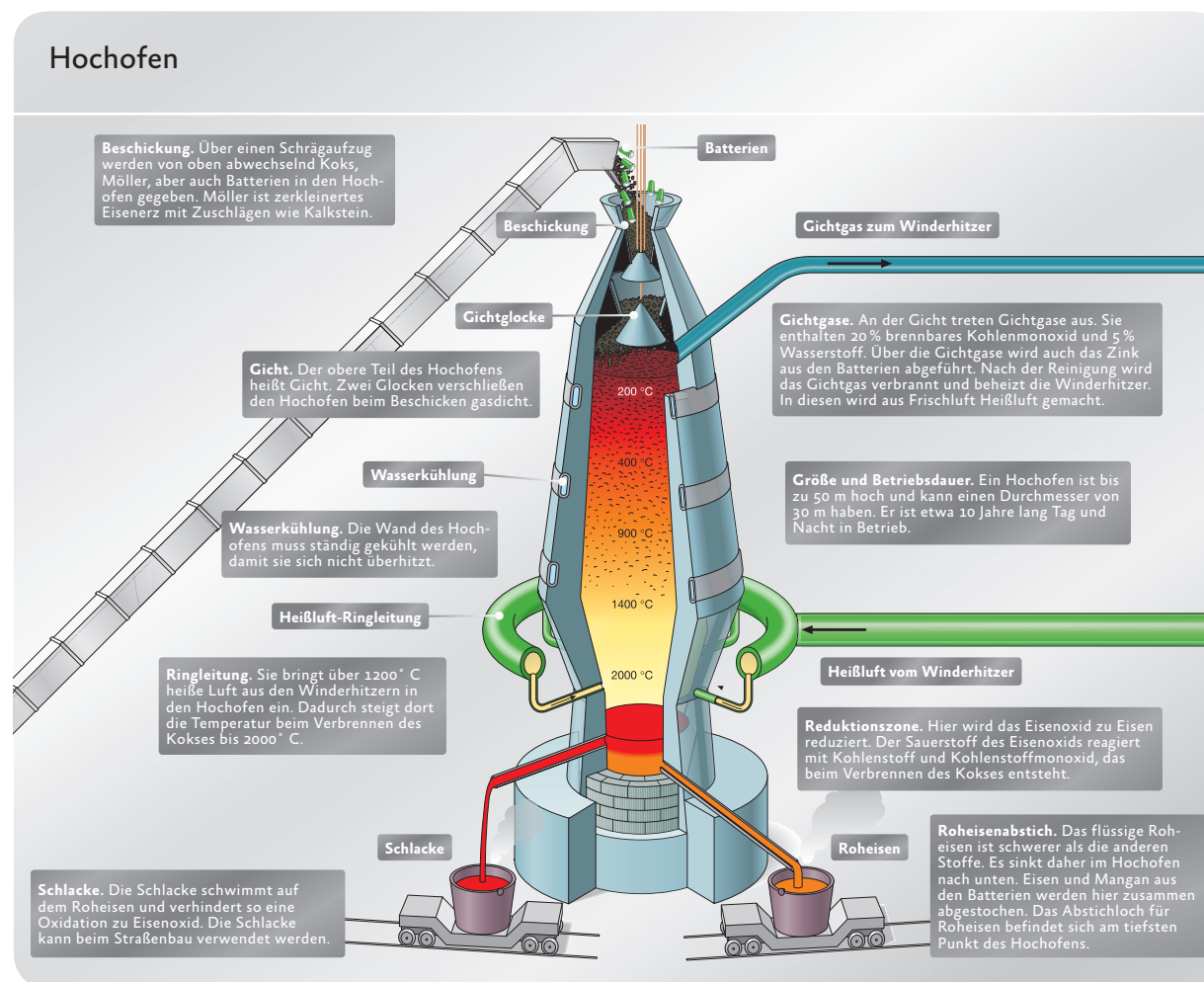
Zwar ist bereits seit 2001 das Inverkehrbringen quecksilberhaltiger Batterien (bis auf Knopfzellen) verboten, doch befinden sich noch immer ältere Batterien mit einem unbekanntem Quecksilbergehalt im Abfallstrom. GRS Batterien ermittelt durch Analysen regelmäßig den Quecksilbergehalt gesammelter AIMn- und ZnC-Batterien. Die Ergebnisse zeigen, dass der Quecksilbergehalt kontinuierlich abnimmt. Deshalb ist das UV-sensible Pigment nicht mehr notwendig. —



Die Entsorgung Verwertungsverfahren

+ Durch die rasante Entwicklung mobiler Geräte aller Art befinden sich immer mehr Batterien im Umlauf: Pro Jahr werden allein in Deutschland rund 270.000 Tonnen an Geräte-, Fahrzeug- und Industriebatterien auf den Markt gebracht. Damit befindet sich auch ein großer Anteil an wiederverwertbaren Stoffen im Umlauf, die durch fachgerechtes Recycling in wesentlichen Teilen zurück in den Wertstoffkreislauf geführt werden können. Rund 90 Prozent der zurückgegebenen Batterien werden einem metallurgischen Recycling zugeführt, wodurch vor allem Eisenwerkstoffe zurückgewonnen werden. Das schließt Wertstoffkreisläufe und spart im Vergleich zum Abbau und zur Aufbereitung neuer Rohstoffe erhebliche Mengen an Energie ein.

Für das Recycling von Batterien und Akkumulatoren werden unterschiedliche Verfahren angewandt. Für ein besonders effizientes Recycling und die Rückgewinnung qualitativ besonders hochwertiger Produkte eignet sich das Verfahren im Hochofen. In diesem werden quecksilberfreie Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien eingeschmolzen, wobei hauptsächlich Roheisen, Zinkkonzentrat und Schlacke erzeugt werden.



Die Entsorgung Verwertungsverfahren

Altbatterien können je nach elektrochemischem System durch unterschiedliche Verwertungsverfahren aufbereitet werden. Dabei steht einerseits die Wiedergewinnung wertvoller Rohstoffe im Mittelpunkt. Andererseits müssen die Verwertungsverfahren gewährleisten, dass keine gefährlichen Stoffe wie Quecksilber oder Cadmium in die Umwelt gelangen, sondern fachgerecht entsorgt werden.

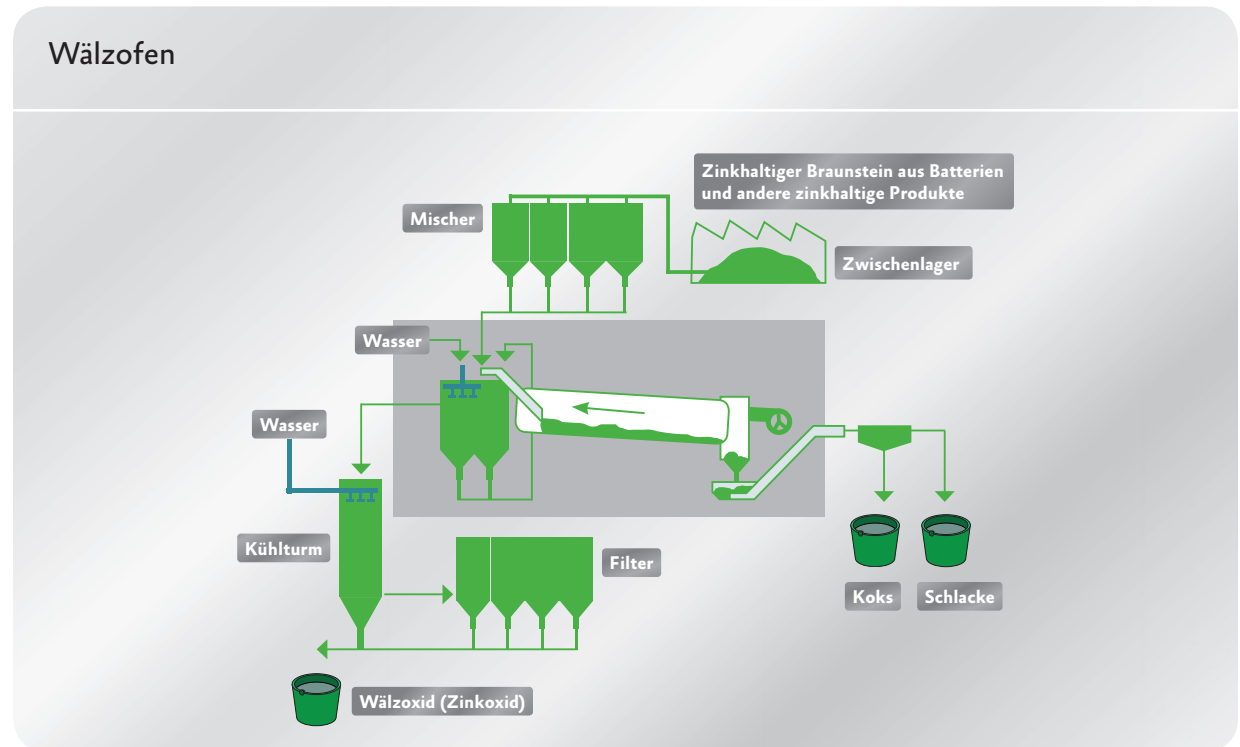
Nachfolgend werden einige der am meisten angewandten Verwertungsverfahren näher beschrieben.

+ AlMn- und ZnC-Batterien

Neben der Verwertung im Hochofen werden noch andere Verfahren genutzt:

1. Drehrohröfen (Wälzöfen) sind riesige Maschinen, die kontinuierlich arbeiten. Die Öfen werden von innen beheizt. Das kann zum Beispiel über einen Gasbrenner geschehen. Die Altbatterien sind bei dieser sogenannten direkten Beheizung in direktem Kontakt mit dem entstehenden Rauchgas. Eine andere Möglichkeit der Beheizung ist die indirekte Art. Hier wird die Wärme von außerhalb des Reaktionsraumes über die Drehrohrwand übertragen. In den Drehrohröfen werden Teile zuvor zerkleinerter Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien zu Zinkoxid weiterverarbeitet. Zinkoxid wird in diversen Branchen als Grundstoff benötigt, etwa der

Wälzöfen



Farb- oder Pharmaindustrie. Um Zinkoxid zu erhalten, müssen die Batterien vorher in die eisenhaltigen Anteile und den Braunstein (Manganoxid) getrennt werden – das geschieht mechanisch. Der Eisenanteil wird an Stahlwerke weitergegeben, der Braunstein landet zur Zinkoxid-Gewinnung im Drehrohröfen.

Für den Betrieb ist ein sogenannter Konti-Betrieb zu gewährleisten. Das bedeutet, dass der Ofen ohne Unterbrechung 24 Stunden am Tag, 7 Tage die Woche und rund 50 oder 51 Wochen im Jahr in Betrieb sein muss.

2. Beim Einschmelzen von Batterien in Elektrostahlöfen wird aus Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien Ferromangan und Zinkstaub gewonnen. Ferromangan dient zum Beispiel als Zusatz bei der Herstellung von Eisenlegierungen. Zinkstaub ist ein wichtiger Grundstoff der Industrie und entsprechend begehrt. In erster Linie dient er dem Korrosionsschutz metallischer Bauteile. Die anfallende Schlacke wird im Bauwesen, etwa als Zusatzstoff für Zement, verwendet.

+ Lithium-Primärbatterien

Lithium-Primärsysteme – so nennt man die nicht wiederaufladbaren Lithiumbatterien – werden über ein vakuumdestillatives Verfahren wiederverwertet. Hierunter versteht man die temperaturabhängige Abtrennung der einzelnen Anteile eines Stoffgemisches im weitgehend luftleeren Raum (Vakuum). Vorteil dieses Verfahrens: Die Temperaturen können durch das erzeugte Vakuum niedrig gehalten werden. Dadurch sind die Kosten vergleichsweise gering, sowohl die Cadmium-Belastung des Nickel-Eisen-Gemisches als auch die Abgasbelastung sind niedrig. Der Schwerpunkt dieses Verwertungsverfahrens liegt auf der Wiedergewinnung von nickelhaltigem Eisen und Ferromangan. Ersteres ist eine viel verwendete Legierung, Ferromangan ein wichtiger Legierungszusatz. Das Lithium allerdings kann noch nicht zurückgewonnen werden, es fungiert im Prozess lediglich als Reduktionsmittel.

+ Lithium-Sekundärbatterien

Lithium-Sekundärbatterien, so nennt man die wiederaufladbaren Li-Ionen- beziehungsweise Li-Polymer-Akkus, werden ebenfalls metallurgisch wiederverwertet. Dabei werden die kompletten Akkus in einem großen Ofen eingeschmolzen, wobei eine Legierung aus Kobalt, Nickel und Kupfer übrig bleibt. Diese kann aufgeschmolzen werden, wodurch die einzelnen Bestandteile entnommen werden können. Das Lithium kann auch bei diesem Verfahren noch nicht zurückgewonnen werden; an Verfahren für die Rückgewinnung von Lithium wird gegenwärtig gearbeitet.

+ NiMh-Akkumulatoren

Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren (NiMh) sind ähnlich wie die bekannteren Nickel-Cadmium-Akkumulatoren (NiCd) aufgebaut. Allerdings sind sie frei von giftigem Cadmium und besitzen eine höhere Energiedichte. Das Recycling dieses Batterietyps konzentriert sich auf die Wiedergewinnung des Nickels. Auch hier kann die Vakuumdestillation angewandt werden. Dabei konzentriert man sich auf das Entfernen des enthaltenen Wasserstoffs. Wie beim Recyclingvorgang von NiCd-Akkus bleibt am Ende ein Nickel-Eisen-Gemisch. Das Endprodukt können Stahlhersteller für ihre Produktion weiterverwenden. Bei einem zweiten Verfahren werden die Altbatterien in einer Schneidmühle geöffnet. So kann

der Wasserstoff entweichen. Anschließend werden die Akkus zusammen mit anderen nickelhaltigen Abfällen gemischt und als Vorlegierung für die Edelstahlproduktion verwendet. Wegen der möglichen Wasserstofffreisetzung bei der Zerkleinerung der NiMh-Batterien muss die Verarbeitung in einer überwachten Atmosphäre (explosionssicher) stattfinden.

+ Bleibatterien

Bleibatterien werden größtenteils in Autos als sogenannte Starterbatterien verwendet. Sie bestehen aus metallischem Blei- und Bleiverbindungen (63 Prozent), Schwefelsäure (29 Prozent) und Kunststoffen (8 Prozent). Im Recyclingprozess werden die verbrauchten Akkumulatoren zunächst mechanisch aufbereitet, also die oben genannten Bestandteile voneinander getrennt. Der zurückgewonnene Bleiinhalt wird metallurgisch aufbereitet und kann anschließend erneut in Batterien verwendet werden. Auch die anderen Bestandteile können wiederaufbereitet werden, sodass sich der Rohstoffkreislauf schließt.

+ Bleiakkus

Die zum Recycling angelieferten Bleiakkumulatoren werden zunächst in einem zweistufigen Zerkleinerungsprozess aufbereitet. Durch die anschließende Trennung der Inhaltsstoffe in einem Schwimm-Sink-Verfahren werden metallisches Blei, z. B. die Batteriepole und die in dem Akku eingesetzten Bleigitter, von

Die Entsorgung

Verwertungsverfahren

der sogenannten Batteriepaste (Bleioxidfraktion) sowie von einer Polypropylenkunststofffraktion getrennt. Die so gewonnene Metallfraktion sowie die über eine Membranfilterpresse entwässerte Oxidfraktion werden zu Handelsblei weiterverarbeitet. Auch das Polypropylen durchläuft eine weitere Aufbereitungsstufe, um anschließend erneut für industrielle Anwendungen eingesetzt werden zu können. In dem Trennprozess fällt in geringen Mengen auch eine Kunststoffrestfraktion an, die Ebonit und Papierseparatoren enthält, die einer sonstigen Verwertung zugeführt wird.

+ NiCd-Batterien

Nickel-Cadmium-Batterien mit mehr als 0,002 Gewichtsprozent Cadmium sind seit einigen Jahren in der EU prinzipiell verboten, da Cadmium giftig ist. Dieser Batterietyp wird nur noch mit Sondergenehmigung in Nischenanwendungen, etwa für medizinische Ausrüstung, eingesetzt. Dennoch befinden sich noch NiCd-Batterien im Rücklauf. In der Regel wird das Schwermetall Cadmium im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre (reaktionshemmende Umgebung) durch Destillation zurückgewonnen, da es einen deutlich niedrigeren Siedepunkt als die anderen Bestandteile wie Stahl und Nickel hat. Das Cadmium kann bei der Herstellung neuer NiCd-Batterien wiederverwendet werden. Stahl und Nickel eignen sich zur Stahlerzeugung.

+ Quecksilberhaltige Knopfzellen

Knopfzellen der Systeme Zink-Luft, Silberoxid und Alkaline können nach wie vor bis zu zwei Gewichtsprozent Quecksilber enthalten. Gegenwärtig existieren in Deutschland mehrere Verfahren zur Aufbereitung dieses Batterietyps. In erster Linie geht es darum, das Schwermetall Quecksilber kontrolliert zu entnehmen und so in einem geschlossenen Kreislauf zu halten. Bei der sogenannten vakuothermischen

Behandlung werden die aufbereiteten Altbatterien nahezu im Vakuum (wenige Millibar) auf Temperaturen von 350 bis 650° C erhitzt. Dabei verdampft das restliche enthaltene Quecksilber, kondensiert anschließend bei niedrigeren Temperaturen und kann nach der Reinigung dem Wirtschaftskreislauf wieder zugeführt werden. Der quecksilberfreie Stahl kann ebenfalls dem Rohstoffkreislauf zugeführt werden.



Wissenswertes im Umgang mit Batterien

+ Haben Batterien ein Verfallsdatum?

Mit Ablauf der häufig auf der Batterie oder der Verpackung abgedruckten Datums Codierung wird eine Batterie nicht zwangsläufig unbrauchbar. Vielmehr kann der Verbraucher bis zu diesem Zeitpunkt davon ausgehen, dass er die Batterie ohne Einschränkung verwenden kann. Mit Ablauf der Datums Codierung können je nach Hersteller etwaige Garantieansprüche eingeschränkt sein oder ganz entfallen.

+ Wann sollte eine Batterie nicht mehr verwendet werden?

Wenn eine Batterie außen beschädigt, verformt oder ausgelaufen ist, sollten Sie diese nicht mehr nutzen. Entsorgen Sie die Batterie – geschützt mit einer zusätzlichen Hülle – am besten schnellstmöglich an einer der Sammelstellen.

+ Enthalten Batterien Schadstoffe?

Neben wertvollen Rohstoffen können Batterien auch giftige Schwermetalle wie Blei, Cadmium oder Quecksilber enthalten. Deshalb ist eine gesonderte Entsorgung und ein fachgerechtes Recycling erforderlich. Autobatterien sind aufgrund ihres Bleikerns und der in ihnen enthaltenen Säure sonst besonders schädlich für die Umwelt.

Für die meisten Batterie-Systeme ist es inzwischen verboten, Quecksilber und Cadmium zu verwenden.

Es sind aber noch viele Altbatterien im Umlauf, die diese Schwermetalle enthalten. Batterien, die völlig schadstofffrei sind, gibt es derzeit allerdings nicht.

+ Was kann bei Batterien auslaufen?

Die Flüssigkeit, die beim Auslaufen aus der Batterie austritt, ist der Elektrolyt, der normalerweise den Ladungstransport zwischen Plus- und Minuspol bewerkstelligt. Bei Zink-Kohle-Batterien enthält der Elektrolyt häufig das Salz Ammoniumchlorid, welches in wässriger Lösung sauer reagiert. Bei alkalischen Batterien wird als Elektrolyt verdünnte Kalilauge verwendet.

Um ein Auslaufen zu vermeiden, sollten folgende Punkte beachtet werden:

- Primärbatterien nicht wieder aufladen
- keine gebrauchten und neuen Batterien in einem Gerät mischen
- keine unterschiedlichen Marken oder Sorten in einem Gerät mischen
- keine Batterien mit beschädigtem Label nutzen
- keine Batterien längere Zeit unbeobachtet in einem Gerät lassen
- keine Batterien bearbeiten oder versuchen, die Form zu verändern
- nicht kurzschließen und auf die Polarität achten

+ Kann ein akkubetriebenes Gerät, z. B. ein Notebook, ständig an der Steckdose bleiben?

Das hängt von der Batterie ab. Bei NiCd-Akkus tritt der sogenannte Memory-Effekt auf. Geräte mit solchen Batterietypen sollten daher vor dem Aufladen vollständig entladen werden. Bei Lithium- oder NiMh-Akkus kann das Gerät dagegen gefahrlos mit eingesetztem Akku am Stromnetz betrieben werden.

+ Sollten Mofabatterien im Winter ausgebaut werden?

Mofabatterien können ausgebaut und anschließend frostsicher aufbewahrt werden. Hier bietet es sich an, sie zwischendurch einmal aufzuladen, bevor sie im Frühling wieder eingebaut wird. Jedoch muss sie in den kalten Jahreszeiten nicht ausgebaut werden. Mofabatterien verlieren täglich ungefähr 1 Prozent ihrer Leistung. Pro 10° C Temperaturanstieg verdoppelt sich diese Entladung sogar. Wird das Mofa also in Sommermonaten nicht häufig benutzt, sollte die Batterie ausgebaut und in kühleren, trockenen Räumen gelagert werden.

+ Wie wirken sich Hitze und Kälte auf Batterien aus?

Hitze wie auch Kälte haben negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Batterien und Akkus. Bei übermäßiger Hitze und direkter Sonneneinstrahlung fließen die Elektronen leichter und der Akku ist

Wissenswertes im Umgang mit Batterien

schneller leer. Aus diesem Grund sollten beispielsweise keine Handys im Auto liegengelassen werden. Bei niedrigen Temperaturen laufen die chemischen Prozesse langsamer ab, da die Flüssigkeit in der Batterie durch Kälte reaktionsträger wird und somit weniger Ladung transportiert.

+ Wann eignet sich eine Batterie, wann ein Akku?

Da Akkus eine längere Zeit viel Energie liefern können, bieten sie sich vor allem für die Geräte an, die mehr Strom verbrauchen (Digitalkameras, Laptops und Mobiltelefone). Bei der Anwendung mit geringerer Stromentnahme (Fernbedienung, Uhren) sind sie jedoch aufgrund ihrer hohen Selbstentladung häufiger zu wechseln.

+ Kann eine Batterie in einem anderen Gerät weiter genutzt werden, wenn sie im ursprünglichen Gerät versagt?

Ja, denn die notwendige Restkapazität ist für verschiedene Nutzungen unterschiedlich, z.B. kann eine Batterie, die in einer Kamera versagt, in einer Wanduhr weiter genutzt werden.

+ Was genau ist der Memory-Effekt und wie kann er verhindert werden?

Der Memory-Effekt tritt bei Nickel-Cadmium-Akkus auf, die nach einer bestimmten Technologie (Sintertechnologie) gefertigt wurden.

Es handelt sich dabei um einen Kapazitätsverlust, der durch falsches Ladeverhalten eintritt. Lädt man NiCd-Akkus auf, ohne sie zuvor vollständig zu entleeren, können an der Cadmium-Elektrode bestimmte metallische Kristalle entstehen. Dadurch verringert sich die verfügbare Kapazität der negativen Elektrode. Weitere Informationen auf Seite 21 NiCd-Akkus.

+ Was versteht man unter Tiefenentladung?

Die Stromentnahme bis zur vollständigen Erschöpfung der Kapazität bezeichnet den Zustand eines Akkus, in dem die Spannung unter die Entladeschlussspannung absinkt. Dieser Zustand ist schädlich für den Akku und sollte möglichst vermieden werden.

+ Wie sollte eine Batterie gelagert werden?

Batterien verlieren während der Lagerung an Ladung. Werden Sie bei einer Umgebungstemperatur unter 20° C aufbewahrt, verlangsamen sich die chemischen Prozesse innerhalb der Batterie und damit die Entladung. Batterien und Akkus sollten aber trotzdem nicht im Kühlschrank aufbewahrt werden, da aufgrund der dort herrschenden hohen Luftfeuchtigkeit Korrosion an den Batteriepolen auftreten kann. Ideal ist ein moderat temperierter, trockener Lagerplatz, z.B. im Keller.

+ Schadet es Mobiltelefonen, diese bereits wieder zu laden, wenn der Akku noch nicht ganz leer ist?

Mobiltelefone nutzen NiMH-Akkus oder mittlerweile zum größten Teil Akkus mit Lithium-Technologie. Diese sind nicht anfällig für den Memory-Effekt und können also mit jedem Energiestand an das Ladegerät angeschlossen werden.



Anhang

Glossar

Aktive Masse: das Material in den Elektroden, das an den Lade- und Entladereaktionen teilnimmt

Anode*: negative Elektrode jeder elektrochemischen Stromquelle während der Entladung. Bei Batterien besteht die Anode aus einem Metall, beispielsweise Zink oder Blei, das bei Entladung „kalt verbrannt“ wird, das heißt es wird oxidiert.

Elektrode: meistens ein metallischer Leiter, der dazu dient, elektrische Ladungsträger in eine Flüssigkeit, in ein Gas, in ein Vakuum oder auf die Oberfläche eines festen Körpers zu leiten, zum Beispiel bei der Elektrolyse

Elektrolyse: das Zerlegen einer Ionen leitenden Flüssigkeit (Elektrolyt) bei Anlegen einer ausreichend hohen Spannung. Die Elektrolyseprodukte eines wässrigen Systems sind die Gase Wasserstoff und Sauerstoff.

Elektrolyt: Ionen leitende Flüssigkeit, die im Inneren der Batterie/des Akkus den funktionsnotwendigen Ladungs- und Stofftransport zwischen den Elektroden sicherstellt. Zum Einsatz kommen flüssige, pastöse oder feste Elektrolyte.

Elektron: negativ geladenes Teilchen

Inerte Atmosphäre: reaktionsträge Atmosphäre, zum Beispiel Edelgase

Ion: elektrisch geladenes Teilchen

Kathode*: Bezeichnung für die positive Elektrode jeder elektrochemischen Stromquelle während der Entladung. Bei geladenen Batterien/Akkus besteht die Kathode aus einem Metalloxid.

Sekundärbatterie: wiederaufladbare Batterie, Akku

Selbstentladung: Kapazitätsverlust einer Zelle während der Lagerung. Die Höhe der Selbstentladung wird von der Umgebungstemperatur beeinflusst.

Vakuumdestillativ: temperaturabhängige Abtrennung der einzelnen Anteile eines Stoffgemisches im Vakuum

* Bei einem Primärelement ist die negative Elektrode immer die Anode und die positive Elektrode immer die Kathode. Gleiches trifft beim Akku nur bei der Entladung zu.

Anhang

Abkürzungen

AgO: Silberoxid

AIMn: Alkali-Mangan

ANSI: American National Standards Institute, US-amerikanische Stelle zur Normung industrieller Verfahrensweisen. Das deutsche Gegenstück ist das Deutsche Institut für Normung e.V. (DIN).

BattG: Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren

BattV: Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren (abgelöst durch das BattG)

Cd: Cadmium

ElektroG: Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten

Hg: „Hydrargyrum“, Quecksilber

Hg-frei: quecksilberfrei

Hg-haltig: quecksilberhaltig

HgO: Quecksilberoxid

IEC: International Electrotechnical Commission, internationales Normierungsgremium im Bereich der Elektrotechnik und Elektronik mit Sitz in Genf

JIS: Japanese Industrial Standard, japanische Organisation für Normung

Li, primär: Lithium, nicht wiederaufladbares Lithiumsystem

Li-Ion/Li-Polymer: Lithium-Ion, wiederaufladbares Lithiumsystem

NiCd: Nickel-Cadmium

NiMH: Nickel-Metallhydrid

Pb: „Plumbum“, Blei

ppm: parts per million (zum Beispiel ein Milligramm pro Kilogramm)

Zn-Luft: Zink-Luft

ZnC: Zink-Kohle

Abbildungen, Quellen

Abbildungen:

Seite 5: Varta

Seite 6: NATUR PLUS 7-10 Chemie, © 2003 Schroedel Verlag

Seite 11: Macrom Marketingresearch & Consult, Der deutsche Markt für Industriebatterien 2010, Studie im Auftrag von GRS Batterien, 2010

Seite 25: Technische Universität Bergakademie Freiberg, Welt der Lithium-Batterien und Akkumulatoren, 2011

© Bildungshaus Schulbuchverlage Westermann Schroedel Diesterweg
Schöningh Winklers GmbH www.schroedel.de

Quellen:

Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (Batteriegesetz) vom 25.06.2009 (BGBl.I S. 1582)

Battery University, <http://www.batteryuniversity.com> (Stand 2007)

Fraunhofer, <http://www.ict.fraunhofer.de/deutsch/glossar/batterie.html> (Stand 2007)

Drösser Stahllexikon, <http://www.droesser.de> (Stand 2007)

NATUR PLUS 7-10 Chemie, © 2003 Schroedel Verlag

© Bildungshaus Schulbuchverlage: Blickpunkt Chemie, 2003
(Westermann Schroedel Diesterweg Schöningh Winklers GmbH)

Umweltbundesamt, umweltbundesamt.de



Dieses Druckerzeugnis wurde auf
FSC-zertifiziertem Papier gedruckt.

Herausgeber:
**Stiftung Gemeinsames
Rücknahmesystem Batterien**

Heidenkampsweg 44
20097 Hamburg
www.grs-batterien.de
info@grs-batterien.de