

# Übersicht über technisch relevante Akkumulatorsysteme \*

René Groß, BaSyTec GmbH

e-mail: [rg@basytec.de](mailto:rg@basytec.de)

Internet: <http://www.basytec.de/>

**Das Copyright liegt beim Autor**

## 1 Einleitung

Als Akkumulatoren (Sekundärzellen) werden elektrochemische Zellen bezeichnet, die zur Speicherung von Energie verwendet werden. Von den Batterien (Primärzellen) heben sie sich dadurch ab, daß sie sich vom Benutzer wieder aufladen lassen. Dies stellt an die verwendeten Systeme besondere Anforderungen, denn nicht nur die elektrochemischen Reaktionen müssen möglichst reversibel sein, sondern auch die Struktur sollte sich von einem Lade-/Entladezyklus zum nächsten und auch mit der Zeit möglichst wenig ändern. Zudem sollten die Akkumulatoren klein und leicht sein, große Entladeleistung bieten, sich schnell und sicher wieder aufladen lassen und in einem möglichst weiten Temperaturbereich die volle Performance bieten. Der Wirkungsgrad soll hoch sein, die Herstellung billig, die verwendeten Materialien ungiftig und umweltschonend sowohl bei der Produktion als auch bei der Entsorgung sein. Die Wartung sollte, wenn überhaupt notwendig, schnell und billig möglich sein, und auch die Selbstentladung darf den Wirkungsgrad nicht über Gebühr schmälern.

Ein System, das alle Anforderungen in idealer Weise kombiniert, gibt es nicht. Daher ist jeder Akkumulator, ob Prototyp oder Serienprodukt, ein auf den jeweiligen Einsatzzweck zugeschnittener, mehr oder weniger guter Kompromiß.

Jeder Akkumulator besitzt eine positive und eine negative Elektrode sowie einen Elektrolyten. Als negative Elektrode werden oft, aber nicht zwingend, Metallelektroden verwendet. Als Elektrolyt kommt – vielfach – Wasser mit Leitzusatz (Säure, Base, Salz), organisches Lösungsmittel mit Leitsalz oder ein anderer Ionenleiter zum Einsatz. Als Positive Elektrode sind mehr oder weniger stark oxidierte Metalle, bis hin zum Salz, in Verwendung. Auch die Aggregatzustände der Komponenten sind nicht unbedingt immer fest – flüssig – fest, auch andere Kombinationen sind denkbar. In der Praxis hat sich jedoch weniger als ein Dutzend verschiedener Systeme durchgesetzt. Dies hat mit der Verfügbarkeit der Materialien, der zu geringen theoretischen Energiedichte, technischen Problemen und vor allem dem hohen Forschungs- und Entwicklungsaufwand zu tun, der nötig ist, ein neues System zur Serienreife zu treiben. Selbst die Bleibatterie als eines der ältesten kommerziellen Akkumulatorsysteme ist heute noch in etlichen Belangen nicht vollständig verstanden und bietet noch viel Raum zur Verbesserung, der zunehmend genutzt wird.

Bevor nun die wichtigsten in der Elektrotraktion verwendeten Akkumulatortypen kurz charakterisiert werden, folgt eine Zusammenfassung wichtiger Begriffe.

## 2 Begriffe der Akkumulatortechnik

### 2.1 Ladung und Entladung

Als **Entladung** wird die Energieentnahme aus einem Akkumulator bezeichnet. Als **Nennkapazität**  $C_N$  wird die Kapazität bezeichnet, die mit dem Nennstrom  $I_N$  ohne Schädigung der Batterie entladen werden kann. Die Nennkapazität ergibt sich dann als Produkt aus Nennstrom mal Entladezeit  $t$ :

$$C_N = I_N t \quad (1)$$

Der **Nennstrom** eines Akkumulators ist der mittlere Entladestrom, für den die Batterie ausgelegt ist. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit hat man sich aber darauf geeinigt, als Nennstrom  $I_1$ ,  $I_3$ ,  $I_5$ ,  $I_{10}$  oder  $I_{20}$  zu verwenden. Die kleine Zahl hinter dem  $I$  gibt dabei an, innerhalb welcher Zeit (in h) die Batterie entladen wird. Entsprechend werden die Kapazitäten mit  $C_1$  bis  $C_{20}$  bezeichnet.

Die **Nennspannung** eines Akkumulators ist die mittlere Spannung, die sich bei Entladung mit Nennstrom einstellt. Der nutzbare Energieinhalt einer Batterie ergibt sich demnach aus dem Produkt aus Nennspannung mal Nennkapazität.

Ströme werden in der Akkumulatortechnik meist in Einheiten des Nennstroms angegeben. So bedeutet  $I_5$  bei einer Batterie mit einem Nennstrom von  $I_{10}$ , daß das Doppelte des Nennstromes fließt.  $5I_1$  sind dann das fünfzigfache des Nennstroms. Das Vorzeichen des Stroms wird so gewählt, daß ein Ladestrom positiv ist.

**Ladung** ist die Energiezufuhr in einen Akkumulator. Als **Überladung** wird dabei der Anteil des Stromes bezeichnet, der nicht in die Hauptreaktion des Akkumulators eingeht. Je nach System kann mit fortschreitender Ladung der Übergang zum Übergang langsam oder abrupt geschehen.

Die **Klemmenspannung** eines Akkumulators ist die Spannung, die direkt zwischen den Polen des Akkumulators gemessen wird.

### 2.2 Anode und Kathode

Allgemein ist in der Elektrochemie die **Anode** diejenige Elektrode, an welcher Oxidationsvorgänge stattfinden. Entweder, die **Anionen** (negativ geladene Ionen), werden an der Anode oxidiert, die Metalle der Anode gehen als Kation in Lösung.

Die **Kathode** ist die Gegenelektrode zur Anode, also diejenige Elektrode, an der Reduktionsvorgänge stattfinden. Dort werden entweder **Kationen** (positiv geladene Ionen) reduziert, oder Anionen gehen in Lösung.

Da in der Akkumulatortechnik je nach Richtung des Stroms (Ladung/Entladung) Anode und Kathode ihre Rollen tauschen, ist es eigentlich unrichtig, eine bestimmte Elektrode immer als Anode bzw. Kathode zu bezeichnen. Trotzdem hat es sich eingebürgert, bei Akkumulatoren die

Elektroden nach deren Rolle bei der Entladung zu bezeichnen. Als Anode wird beim Akkumulator also die negative Elektrode bezeichnet, als Kathode die positive Elektrode.

## 2.3 Ladefaktor und Wirkungsgrade

Da bei der Ladung eines Akkumulators ein Teil des eingeladenen Stroms in Nebenreaktionen fließen kann bzw. durch Selbstentladung verloren geht, steht für die Entladung nicht mehr die gesamte eingeladene Ladung zur Verfügung. Als Ladefaktor wird das Verhältnis aus eingeladener Kapazität  $C_{Lad}$  zu entnehmbarer Kapazität  $C_{Ela}$  bezeichnet:

$$f_L = \frac{C_{Lad}}{C_{Ela}} \quad (2)$$

Der Ladefaktor wird üblicherweise in % angegeben. Bei veränderlichen Bedingungen ist zudem wichtig, auf die Reihenfolge der Ladung und der Entladung, auf die der Ladefaktor bezogen wird, zu achten. In dieser Arbeit ist der Ladefaktor immer das Verhältnis zwischen eingeladener Kapazität und unmittelbar darauf entnehmbarer Kapazität. In Arbeiten, die auf das Entladeverhalten zielen, ist oft auch die umgekehrte Konvention üblich.

Beim Wirkungsgrad einer Batterie muß zwischen Amperestundenwirkungsgrad  $\eta_{Ah}$  und Energiewirkungsgrad (Wattstundenwirkungsgrad)  $\eta_{Wh}$  unterschieden werden. Der Amperestundenwirkungsgrad ist der Kehrwert des Ladefaktors:

$$\eta_{Ah} = \frac{1}{f_L} = \frac{C_{Ela}}{C_{Lad}} \quad (3)$$

Für den Energiewirkungsgrad müssen die eingeladenen Energien verglichen werden:

$$\eta_{Wh} = \frac{E_{Ela}}{E_{Lad}} \quad (4)$$

Da die Ladespannung immer höher ist als die Entladespannung, ist der Energiewirkungsgrad immer kleiner als der Amperestundenwirkungsgrad.

## 2.4 Lebensdauer

Als **Zyklus** bezeichnet man bei einem Akkumulator die Kombination aus Ladung und darauffolgender Entladung. Die **Zykluslebensdauer** ist als die Zahl der Zyklen definiert, bis zu der die Batterie in der Lage ist, 80% ihrer Nennkapazität abzugeben, normalerweise bei 80% Entladetiefe.

Oft werden mit Akkumulatoren sogenannte **Teilzyklen** gefahren, das heißt, die Akkumulatoren werden nicht vollständig entladen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß die Zyklenlebensdauer dann auf Vollzyklen umgerechnet werden, 100 Teilzyklen bis 40% Entladetiefe entsprechen dann 50 Vollzyklen. Oft wird auch die **akkumulierte Ladung** eines Akkumulators angegeben, die die während der gesamten Lebensdauer entnommene Ladung angibt. Diese Zahl ist dann von ihrer Bedeutung her von der Entladetiefe unabhängig.

Zusätzlich zur Zyklenlebensdauer ist noch die **Kalenderlebensdauer** eines Akkumulators von Bedeutung. Diese gibt die gesamte Betriebszeit, einschließlich Pausen und Ladezeiten, an.

Die Lebensdauer eines Akkumulators ist in der Regel sehr stark von dessen Betriebsführung, vom System und der Auslegung des Systems beeinflusst. Ein Akkumulator kann bezüglich der Lebensdauer für bestimmte Betriebsführungen optimiert sein. So sind z. B. sogenannte Standby Akkumulatoren für Alarmanlagen oder Notstromanlagen im Handel, die hauptsächlich dafür ausgelegt sind, im Vollladezustand möglichst lange Zeit zu überdauern.

### 3 Übersicht gebräuchlicher Systeme

| System                               | Reaktionen, Standardpotential  |      |
|--------------------------------------|--|------|
| Blei<br>25-45<br>Wh/kg               | Gesamt:  |      |
|                                      | $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad 2.047\text{V}$        | (5)  |
|                                      | Positive Elektrode:  |      |
|                                      | $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad 1.077\text{V}$ | (6)  |
|                                      | Negative Elektrode:  |      |
|                                      | $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad -0.970\text{V}$                          | (7)  |
| Nickel-<br>Cadmium<br>30-50<br>Wh/kg | Gesamt:  |      |
|                                      | $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cd} \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2 \quad 1.299\text{V}$            | (8)  |
|                                      | Positive Elektrode:  |      |
|                                      | $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \quad 0.490\text{V vs SHE}$      | (9)  |
|                                      | Negative Elektrode:  |      |
|                                      | $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^- \quad -0.809\text{V vs SHE}$                                | (10) |

|   |  |  |
|---|--|--|
| <p>Nickel-Metall-Hydrid</p> <p>40-100 Wh/kg</p>   | <p>Gesamt:</p> $\text{NiOOH} + \text{MeH} \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Ni(OH)}_2 + \text{Me} \quad 1.32\text{V} \quad (11)$ <p>Positive Elektrode:</p> $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \quad 0.49\text{V vs. SHE} \quad (12)$ <p>Negative Elektrode:</p> $\text{MeH} + \text{OH}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Me} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \quad -0.83\text{V vs. SHE} \quad (13)$ |  |
| <p>Natrium-Nickel-Chlorid</p> <p>80-100 Wh/kg</p> | <p>Gesamt:</p> $2\text{Na} + \text{NiCl}_2 \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Ni} + 2\text{NaCl} \quad 2.58\text{V} \quad (14)$ <p>Positive Elektrode:</p> $\text{NiCl}_2 + \text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Ni} + 2\text{Cl}^- \quad -0.12\text{V vs. SHE} \quad (15)$ <p>Negative Elektrode:</p> $2\text{Na} \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \quad -2.7\text{V vs. SHE} \quad (16)$   |  |
| <p>Li-Ion</p> <p>50- 270 Wh/kg</p>                | <p>Gesamt:</p> $\text{Li}_x\text{C}_m + \text{Li}_{(1-x)}\text{A}_z\text{B}_y \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{C}_m + \text{LiA}_z\text{B}_y < 4.3\text{V} \quad (17)$ <p>Positive Elektrode:</p> $\text{Li}_{(1-x)}\text{A}_z\text{B}_y + \text{Li}_x^+ + \text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{LiA}_z\text{B}_y \quad (18)$ <p>Negative Elektrode:</p> $\text{Li}_x\text{C}_m \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{C}_m + \text{Li}_x^+ + \text{e}^- \quad (19)$           |  |
| <p>Zink-Luft</p> <p>200 Wh/kg</p>                 | <p>Gesamt:</p> $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2(\text{OH})^- \xrightarrow{\text{Entladen}} \text{Zn(OH)}_4^{2-} \quad 1.62\text{V} \quad (20)$ <p>Positive Elektrode:</p> $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \xrightarrow{\text{Entladen}} 4\text{OH}^- \quad 0.401\text{V vs. SHE} \quad (21)$ <p>Negative Elektrode:</p>   |  |

|             |   |      |
|-------------|---|------|
|             | $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \xrightarrow{\text{Entladen}} \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^- -1.219\text{V vs. SHE}$  | (22) |
| Nickel-Zink | Gesamt:   |      |
| 55-80 Wh/kg | $2\text{NiOOH} + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Zn(OH)}_2 \quad 1.73\text{V}$        | (23) |
|             | Positive Elektrode:   |      |
|             | $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \quad 0.49\text{V vs. SHE}$ | (24) |
|             | Negative Elektrode:   |      |
|             | $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e}^- -1.24\text{V vs. SHE}$                                 | (25) |

### 3.1 Bleibatterien

Die Bleibatterie ist eines der ältesten Akkumulatorsysteme. Bereits 1850 von Josef Sinsteden vorgeschlagen, brachte sie Gaston Planté zur technischen Reife, so daß die Bleibatterie seit der Erfindung des elektrischen Generators 1866 zur breiteren Anwendung kommen konnte.

Die Elektroden der Planté-Batterie waren noch aus Bleiblechen, die durch wiederholte Lade- und Entladevorgänge zu Anode und Kathode formiert wurden. Um 1881 entwickelten A. C. Faure und E. Volckmar unabhängig voneinander pastierte Gitterplatten, mit denen die Leistung und die Lebensdauer entscheidend verbessert werden konnten [27].

Die Anode der Bleibatterie besteht im geladenen Zustand aus metallischem Blei, welches bei der Entladung (7) zu Bleisulfat ( $\text{Pb}^{2+}$ ) oxidiert wird. Das in der positiven Elektrode enthaltene Bleidioxid ( $\text{Pb}^{4+}$ ) wird bei der Entladung (6) ebenfalls zu Bleisulfat reduziert. Als Elektrolyt wird Schwefelsäure verwendet, welche an der Entladereaktion (5) verbraucht wird. Daher kann die Schwefelsäurekonzentration im Elektrolyten der Bleibatterie über den Umweg der Dichte desselben als Maß für den Ladezustand verwendet werden.

Wie aus (5) ersichtlich, liegt die Standardzellspannung mit 2.047V deutlich über der Zersetzungsspannung für den Elektrolyten Wasser, die bei 1.23V liegt. Diese Spannungsdifferenz teilt sich etwa symmetrisch auf die positive und die negative Elektrode auf, so daß in der Bleibatterie selbst im Stillstand sowohl Sauerstoff an der positiven Elektrode als auch Wasserstoff an der negativen Elektrode entsteht. Nur aufgrund der hohen Überspannungen für diese Überlade- bzw. Selbstentladereaktionen ist das Prinzip der Bleibatterie überhaupt möglich. Je nach der Art und Weise, wie mit diesen Reaktionen umgegangen wird, unterscheidet man bei der Bleibatterie grundsätzlich zwei Bauformen:

### 3.1.1 Geschlossene Bleibatterie

Bei der geschlossenen Bleibatterie stehen die Elektroden in einem Container mit verdünnter Schwefelsäure:

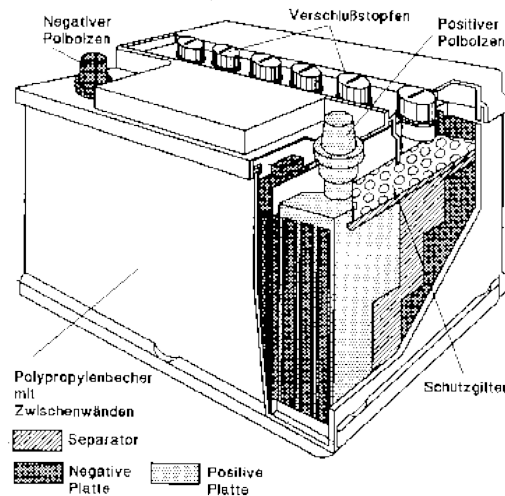
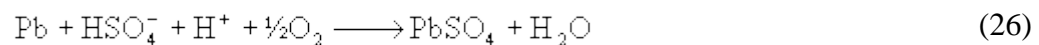


Abbildung 1: Verschlussene Bleibatterie [27]

Durch die Verschlussstopfen kann regelmäßig der Säurestand kontrolliert und gegebenenfalls mit destilliertem Wasser aufgefüllt werden. Die Verschlussstopfen enthalten kleine Löcher, durch die das entstehende Knallgas aus dem Batteriecontainer entweichen kann. Aufgrund dessen kann die Batterie nur in aufrechter Stellung betrieben werden. Im Englischen wird diese Bauform als "Flooded Batterie" bezeichnet.

### 3.1.2 Verschlussene Bleibatterie (engl. VRLA)

Die geschlossene Bleibatterie enthält keinen flüssigen Elektrolyten. Stattdessen ist dieser entweder an ein feines Glasfaservlies (Vliesbatterien) oder ein Silicagel aus feingemahlenem Siliziumdioxid (Gelbatterien) gebunden. Daher können Gaskanäle zwischen den Elektroden entstehen, der an der positiven Elektrode entstandene Sauerstoff kann zur negativen Elektrode diffundieren und wird dort wieder zu Wasser:



Dabei wird die negative Elektrode wieder entladen. Zusammen mit der Ladereaktion (6) wird der gesamte Prozeß als Sauerstoffkreislauf bezeichnet. Durch entsprechende Überdimensionierung der negativen Elektrode und Verwendung von Elektrodenmaterialien besonders hoher Wasserstoffüberspannung sowie den Zusatz von Inhibitoren zum Elektrolyten kann die Wasserstoffproduktion so weit gehemmt werden, daß während der Betriebszeit der Batterie kein

Elektrolyt nachgefüllt werden muß. Daher werden diese Batterien gerne als wartungsfreie Batterien bezeichnet, zudem können sie durch den festgelegten Elektrolyten in der Regel auch liegend betrieben werden. Aufgrund des Überdruckventils, welches trotzdem entstehendes Knallgas entweichen läßt, wird die Bauform im Englischen als "Valve Regulated" bezeichnet.

### **3.2 Nickel-Cadmiumbatterien**

Aufgrund ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Fehlbehandlung (Kurzschluß, Überladung), der hohen Zyklenlebensdauer und Leistungsdichte wird die Nickel-Cadmiumbatterie heute gern in allen Bereichen eingesetzt, in denen die relativ hohe Selbstentladerate keine allzu große Rolle spielt. Nickel-Cadmiumbatterien sind hochstromfähig sowohl beim Entladen (bei bestimmten Anwendungen innerhalb nur 60s) als auch bei der Ladung, bei geeigneter Bauform ist eine Schnellladung innerhalb 10 Minuten die übliche Vorgehensweise. Die Nickel-Cadmiumbatterie kann bei beliebigen Ladezuständen lange gelagert werden, ohne dabei Schaden zu nehmen. Eine unangenehme Eigenschaft von Nickel-Cadmiumbatterien ist der sogenannte Memory-effekt. Wird eine Nickel-Cadmiumbatterie mehrfach hintereinander nur bis zu einem bestimmten Ladezustand entladen, so wird auch in den nächsten ein bis drei Entladungen nur die Kapazität bis zu diesem Ladezustand verfügbar. Mit bestimmten Ladeverfahren, die mit Pulsen arbeiten, soll sich dieser Effekt vermeiden lassen [25][24][26].

Als positive Elektrode der Nickel-Cadmiumbatterie kommen heute fast nur noch Faser- oder Sinterelektroden zum Einsatz. Faserelektroden bestehen aus einem Vlies dünner Polypropylenfasern, die mit Nickel beschichtet sind. Die aktive Masse wird dann in dieses Vlies eingepresst [27]. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird oft noch Graphit zugegeben. Für hohe Leistungsdichte werden gesinterte Elektroden verwendet, die aktive Masse ist hier in eine poröse Nickelstruktur eingebracht [90].

Das elektrisch leitende Gerüst der Cadmiumelektrode ist in der Regel auch eine Faserstruktur, zum Teil mit Nickel, oft aber auch aus Eisen. Als Elektrolyt dient Kalilauge.

### **3.3 Nickel-Metallhydridbatterien**

Die Nickel-Metallhydridbatterie wird oft als der direkte Nachfolger der Nickel-Cadmiumbatterie angesehen. Sie besitzt eine höhere Energiedichte als letztere und enthält vor allem kein Cadmium, was der Umweltverträglichkeit des Systems sehr entgegen kommt. Durch die ähnliche Zellspannung können Nickel-Cadmiumbatterien oft direkt durch Nickel-Metallhydridbatterien substituiert werden. Einzig in der Leistungsdichte sind Nickel-Metallhydridbatterien in der Regel etwas schlechter, außerdem ist bei der Ladung zu beachten, daß der negative Zellspannungsgradient, der meist zur Erkennung des Vollladezustands benutzt wird, nur etwa 25% des Gradienten bei Nickel-Cadmiumbatterien beträgt.

Die positive Elektrode und der Elektrolyt der Nickel-Metallhydridbatterie entsprechen denen der Nickel-Cadmiumbatterie. Anodenseitig kommt eine Wasserstoffelektrode zum Einsatz, welche als Hydridspeicher ausgeführt ist: Wasserstoff wird in eine metallische Kristallstruktur eingelagert. Hierfür steht eine breite Palette geeigneter Legierungen zur Verfügung: Lanthan, Nickel, Cobalt, Neodym, Mangan, Zr und Praseodym sind übliche Bestandteile [28].



### 3.4 Natrium-Nickelchloridbatterien

Die Natrium-Nickelchloridbatterie wird (seit 1999 wurde) unter der Bezeichnung ZEBRA als Antriebsbatterie für Elektrofahrzeuge vermarktet.

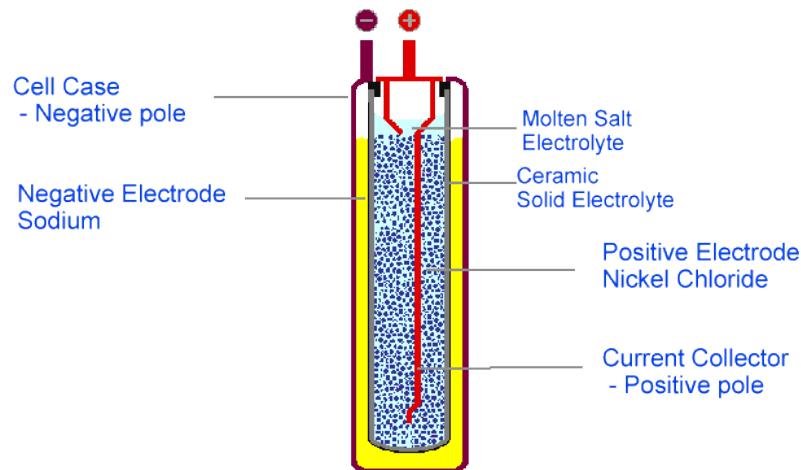


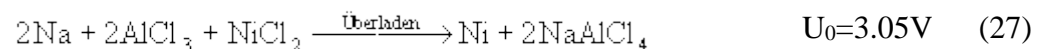
Abbildung 2: ZEBRA - Zelle [16]

Die Natrium-Nickelchloridbatterie gehört zu den Hochtemperaturbatterien. Ihre Betriebstemperatur liegt bei 270 bis 350°C, darunter ist sie nicht einsatzfähig. Als Separator wird ein Keramikbecher (Beta-Alumina) verwendet.

Die negative Elektrode besteht aus flüssigem Natrium, welches sich im Zellbecher (Edelstahl) befindet. Da das Natrium bei der Entladung verbraucht wird und sich damit der Füllstand ändert, befinden sich an der Außenhaut des Keramikbechers Edelstahlbleche, so daß das Natrium aufgrund der Kapillarwirkung zwischen den Blechen und dem Keramikbecher emporsteigt und somit die gesamte Außenhaut des Bechers bedeckt.

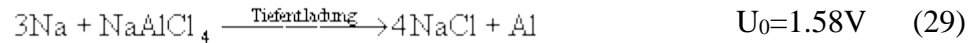
Da der Keramikbecher bei höheren Temperaturen für  $\text{Na}^+$ -Ionen leitfähig ist, diffundieren diese ins Innere, wo sie mit dem Nickelchlorid zu Kochsalz reagieren. Zusätzlich zum Nickelchlorid befindet sich noch  $\text{NaAlCl}_4$  (im Gleichgewicht mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{AlCl}_3$ ) im Keramikbecher, welches vor allem im entladenen Zustand, wenn die Nickelkonzentration gering ist, für den elektrischen Kontakt zum Stromableiter in der Mitte sorgt. Die Ruhespannung der ursprünglichen, nach diesem Prinzip aufgebauten Natrium-Nickelchloridbatterie beträgt über den gesamten Ladezustand konstant 2.58V bei 300°C.

Ist bei der Ladung der Natrium-Nickelchloridbatterie das  $\text{NaCl}$  verbraucht, so wird in der Überladereaktion (27) der Leitzusatz verbraucht[17]:



Durch (28) wird die in der Überladung zugeführte Energie in Wärme umgewandelt.

Bei der Tiefentladung wird Aluminium abgesondert:



Da das Aluminium in der Keramik abgeschieden wird, wird dadurch die Zelle irreversibel zerstört.

Da die Überladereaktion (27) und die Tiefentladereaktion (28) durch das zugehörige Potential deutlich von der Hauptreaktion (14) getrennt sind, ist der Ah-Wirkungsgrad der Natrium-Nickelchloridbatterie nahezu 1.

### 3.5 Lithium-Ionenbatterien

Aufgrund ihrer hohen Energiedichte wurde die Lithium-Ionenbatterie zu Beginn in hochwertigen akkubetriebenen Kleingeräten am häufigsten eingesetzt. Etwa seit dem Jahr 2000 folgten dann Elektrowerkzeuge und seit 2010 werden Li-Ionen Batterien auch für die Elektromobilität favorisiert. Seither sind die Preise für Lithium-Ionen Batterien drastisch gefallen. Seit etwa 2013 werden Li-Ionen Batterien auch in stationären Speichern eingesetzt. Im Jahr 2017 wurde der erste stationäre Li-Ionen Batteriespeicher mit über 100 MWh gebaut (Australien).

Ursprünglich wurden Batterien mit metallischer Anode verwendet, hauptsächlich als Primärzelle. Für die Verwendung in wiederaufladbaren Batterien war das metallische Lithium sehr schlecht geeignet, da es vor allem beim Laden den organischen Elektrolyten zersetzte und durch unkontrolliertes Wachstum Kurzschlüsse mit der Kathode erzeugte. Dadurch war die Zyklenlebensdauer deutlich limitiert. Außerdem war das Lithium vom sicherheitstechnischen Standpunkt her nur sehr schwer akzeptabel, da es die in ihm enthaltene Energie im Unglücksfall in der Regel explosiv freisetzt.

Daher wurden andere Materialien für die Anode gesucht. Heute wird zumeist Kohlenstoff (oder Graphit) verwendet, in dessen Wirtsgitter die Lithiumionen eingelagert werden können, man spricht von Insertionselektroden. Das Potential für diesen Einlagerungsvorgang liegt nur sehr wenig (max. 200mV) vom Potential einer metallischen Lithiumelektrode entfernt [18].

Als Elektrolyt werden oft organische Lösungsmittel mit Zusatz eines Leitsalzes verwendet, zumeist  $\text{LiPF}_6$ . Die Beständigkeit dieses Elektrolyten gegenüber der hohen Potentiale in diesem System ist einer der wesentlichen Punkte bei der Entwicklung der Lithium-Ionenbatterie. Da diese Beständigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, ist der sichere Betrieb von Lithium-Ionenbatterien bei höheren Temperaturen ( $>60^\circ\text{C}$ ) nur sehr eingeschränkt möglich. Schon sehr lange sind Lithium (-Ionen) -Polymerbatterien, deren Elektrolyt aus einer Polymerfolie besteht [20]. Seit ca. 2015 werden vermehrt Festkörperelektrolyte erforscht. Ziel ist die Entwicklung einer Festkörperbatterie (all solid state battery). Ein wesentlicher Vorteil wird in der Sicherheit gesehen, da Festkörperelektrolyte nicht brennen.

Auch die Kathode der Lithium-Ionenbatterie ist eine Insertionselektrode, meist wurde  $\text{MnO}_2$  und  $\text{NiO}_2$  und  $\text{CoO}_2$  verwendet [21][19]. Kobaltoxyd zeigt sehr gute Zyklenlebensdauern, daher wurde dieses Material lange eingesetzt. Nach 2010 wurden dann Teile des Kobalts durch Nickel und Mangan ersetzt ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ). In der weiteren Entwicklung wurde der Anteil des Kobalts immer weiter reduziert von Anfänglich 30 Prozent auf 20 und auf 10%. Aktuell werden große Anstrengungen unternommen, um den Kobaltanteil weiter zu reduzieren.

Das Potential all dieser Elektroden beträgt zwischen 2.5 und 4V vs. Li, in der Regel in zwei mehr oder weniger flachen Stufen bei etwa 2.5V und 3.6V. Meist werden beide Plateaus verwendet, in manchen Systemen wird aber auch nur die obere oder die untere Stufe genutzt.

Bei der Ladung einer Lithium-Ionenbatterie muß unbedingt vermieden werden, daß sich metallisches Lithium auf der Anode bildet, da hierdurch sowohl die Oberfläche als auch der Elektrolyt irreversibel geschädigt werden. Auch besteht in diesem Fall die Gefahr einer Explosion (durch die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Elektrolyten, thermisch z. B. durch Kurzschluß nach Dendritenwachstum oder elektrochemisch)[22]. Daher wird üblicherweise jede Zelle einzeln gegen Überspannung abgesichert.

### 3.6 Zink-Luftbatterien

Die Zink-Luftbatterie ist kein Sekundärsystem im eigentlichen Sinne, da sie nicht elektrisch wieder aufgeladen werden kann [15]. Vielmehr müssen die verbrauchten Zinkplatten aus dem Gehäuse entnommen und extern wieder aufgearbeitet werden. Trotzdem wurde das System für Flottenverbände ,z. B. bei der Deutschen Bundespost, getestet, da es für ein existierendes System mit 200Wh/kg eine seinerzeit konkurrenzlos hohe Energiedichte besaß und durch den einfachen mechanischen Aufbau auch relativ preisgünstig ist.

Die negative Zinkelektrode besteht aus einem Zinkblech, welches in den Elektrolyten, Kalilauge, taucht. Die positive Sauerstoffelektrode ist komplizierter aufgebaut:

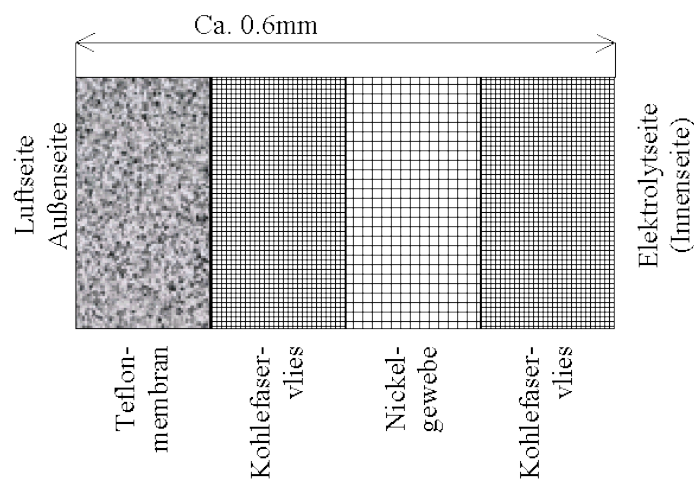


Abbildung 3: Sauerstoffelektrode einer Zink-Luftbatterie

Nach außen hin besteht die Sauerstoffelektrode aus einer Teflonmembran, die das Auslaufen des Elektrolyts verhindert und trotzdem für den Sauerstoff permeabel ist. Innen besteht die Elektrode aus einem Nickelgewebe, welches für die elektrische Leitfähigkeit und auch die mechanische Stabilität sorgt. Für eine hohe aktive Oberfläche ist ein Kohlefaservlies beiderseits des Nickelgewebes aufgebracht [90]. Um in Elektrofahrzeugen eine ausreichende Sauerstoffkonzentration an der Teflonmembran zu erhalten, ist in der Regel eine Zwangsbelüftung notwendig.

Den populärsten Einsatzort für Zink-Luftbatterien stellen Hörgeräte dar. Die verwendeten Knopfzellen werden allerdings nicht wiederaufgearbeitet.

### 3.7 Nickel-Zink-Batterien

Die positive Elektrode der Nickel-Zinkbatterie entspricht der in der Nickel-Cadmium- oder auch Nickel-Metallhydridbatterie verwendeten, allerdings mit metallischem Zink als negativer Elektrode. Diese Paarung, mit Kalilauge als Elektrolyt, verspricht eine höhere Energiedichte als die Nickel-Cadmium und auch die Nickel-Metallhydridbatterie, die Lebensdauer ist allerdings aufgrund der Zinkelektrode auf nur etwa 100-300 Zyklen eingeschränkt [90]. Deswegen wurde die Nickel-Zinkbatterie, obwohl schon 1930 patentiert [23], bis heute nicht in größerem Maßstab eingesetzt. Es gibt immer wieder Firmen, die versuchen dieses System zu kommerzialisieren.

## 4 Literatur

- [1] A. A. Kornyshev: "Metal Electrons In The Double Layer Theory", *Electrochimika Acta* 34 (1989) 1829
- [2] W. Schmickler, "Electron And Ion Transfer Reactions On Metal Electrodes", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2329
- [3] J. W. Halley: "Studies Of The Interdependence Of Electronic And Atomic Dynamics And Structure At The Electrode-Electrolyte Interface", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2229
- [4] J. N. Glosli, M. R. Philpott: "Molecular Dynamics Study Of Interfacial Electric Fields", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2145
- [5] S. Amokrane: "Microscopic Description Of The Electrode Surface And Double Layer Capacity At The Electrode/Solution Interface", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2097
- [6] A. Brodsky: "Mesoscopic Description Of An Electrochemical Interface", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2071
- [7] S. Lampersky: "Semi-Empirical Modelling Of The Properties Of The Electrode/Electrolyte Interface In The Presence Of Specific Anion Adsorption", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2089
- [8] E. Spohr, G. Tóht, K. Heinzinger: "Structure And Dynamics Of Water And Hydrated Ions Near Platinum And Mercury Surfaces As Studied By MD Simulations", *Electrochimika Acta* 41 (1996) 2131

- [9] A. A. Kornyshev, I. Vilfan: "Phase Transitions At The Electrochemical Interface", *Electrochimika Acta* 40 (1995) 109
- [10] Kurt Schwabe: "Physikalische Chemie Band 2: Elektrochemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1986
- [11] J. P. Carr, N. A. Hampson, R. Taylor: "The Impedance Of The PbO<sub>2</sub>/Aqueous Electrolyte Interphase", *J. Electroanal. Chem.* 27 (1970) 201
- [12] J. A. Harrison, H. R. Thirsk: "The Fundamentals Of Metal Deposition", in: A. J. Bard: "Electroanalytical Chemistry 5", Marcel Dekker Inc., New York 1971
- [13] Hans Rudolf Christen: "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Otto Salle Verlag, Frankfurt/Main, 1988
- [14] Jean-Claude Puipe, Frank Leaman: "Pulse-Plating", Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1986
- [15] Jonathan Whartman, Ian Brown, "Zinc Air Battery - Battery for Powering Electric Scooters and Electric Busses", *Electric Vehicle Symposium* 15, 1998
- [16] H. Böhm, R.N. Bull, A. Prassek: "ZEBRA's Response to the New EUCAR/USABC Abuse Test Procedures", *Electric Vehicle Symposium* 15, 1998
- [17] J. L. Sudworth: "Zebra Batteries", *Journal of Power Sources* 51 (1994)
- [18] Sid Megahed, Bruno Scrosati: "Lithium-ion Rechargeable Batteries", *Journal of Power Sources* 51 (1994) 79
- [19] Uwe Koehler, Franz J. Kruger, Jörg Kümpers, Matthias Maul, Eberhard Niggemann, Herbert H. Schönfelder: "Advanced Nickel-Metal Hydride and Lithium-Ion Batteries", *Electric Vehicle Symposium* 14, 1997
- [20] Claude LÉtourneau, Michel Gauthier, André BÉlanger, Doug Kuller, Joe Hoffman: "Lithium Polymer Battery Pack Design", *Electric Vehicle Symposium* 14, 1997
- [21] M. Broussely, G. Rigobert, D. Virey, L. Souliac, J. P. Planchat: "Progress in Li-Ion Battery System for Electric Vehicle", *Electric Vehicle Symposium* 14, 1997
- [22] K. M. Abraham: "Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development", *Electrochimika Acta* 38 (1993) 1233
- [23] J. J. Drumm, British Patent 365125, 17.07.1930
- [24] Alan Lavender: "30-minute charging can become the norm", *Batteries International* 1/1991, 40
- [25] Bengt-Erik Karlberg, Lars Willhammar: "An Ultra-Quick Charger For Nickel-Cadmium Batteries", *Power Sources Symposium* 15 (1995)
- [26] G. Wießpeiner: "CCS im Vergleich mit anderen Ladeverfahren", *Batterien und Ladekonzepte*, München, 1995
- [27] Hans-Dieter Jaksch: "Batterielexikon", Pflaum Verlag München 1993
- [28] N. Furukawa: "Development and commercialization of nickel-metal hydride secondary batteries", *Journal of Power Sources* 51 (1994) 45

- [29] A. T. Kuhn: "The Electrochemistry of Lead", Academic Press London 1979
- [30] M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Cabelcor, Brüssel 1966
- [31] J. R. Vilche, F. E. Varela: "Reaction Model Development for the Pb/PbSO<sub>4</sub> System", Journal of Power Sources 64 (1997) 39
- [32] D. Pavlov: "The lead-Acid Battery Lead Dioxide Active Mass: A Gel-Crystal System with Proton and Electron Conductivity", Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) 3075
- [33] L. Stewart, D. Bennion, R. LaFollette: "Mathematical Model of the Anodic Oxidation of Lead", Journal of the Electrochemical Society 141 (1994) 2416
- [34] E. Valeriotte, L. Gallop: "The Kinetics of the Potentiostatic Oxidation of Lead Sulfate Films on Lead in Sulfuric Acid Solution", Journal of the Electrochemical Society 124 (1977) 370
- [35] G. Wie, J. Wang: "Kinetics of the Formation Process of PbO<sub>2</sub> on Lead-Antimony Electrodes", Journal of Power Sources 52 (1994) 193
- [36] Z. Takehara, K. Kanamura: "The SEM Observation of the Potentiostatic Oxidation of Lead Sulfate on a Gold Plate in Sulfuric Acid Solution", Journal of the Electrochemical Society 134 (1987) 13
- [37] Z. Takehara: "Oxidation Mechanisms of Lead Sulfate in Sulphuric acid – Overview", Journal of Power Sources 30 (1990) 55
- [38] K. Asai, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando: "Capacity-Limiting Mechanism of Lead-Acid Battery Plates", Power Sources 10 (1984) 481
- [39] Pehr Björnbom: "Modeling the Recharge Kinetics of the Positive Electrode Active Mass of a Lead Acid Battery", Journal of the Electrochemical Society 134 (1987) 1600
- [40] D. Pavlov, E. Bashtavelova, D. Simonsson, P. Ekdunge: "Processes at the Micro-Level in the Oxidation of PbSO<sub>4</sub> to PbO<sub>2</sub> During Charging of Lead/Acid Battery Positive Plates", Journal of Power Sources 30 (1990) 77
- [41] D. Pavlov, B. Monahov: "Temperature Dependence of the Oxygen Evolution Reaction on Pb/PbO<sub>2</sub> Electrode", Labat 1996
- [42] E. Valeriotte, J. Nor, V. Ettl: "Very Fast Charging of Lead-Acid Batteries", 5<sup>th</sup> ILZRO International Lead-Acid Battery Seminar, 1991
- [43] F. J. Vaccaro, R. E. Landwehrle: "Experiments on Thermal Runaway and its Management for Electrolyte Immobilized Lead-Acid Batteries", INTELEC 13 (1991)
- [44] D. Berndt, E. Meissner: "Gas Evolution and Thermal Behaviour of Valve Regulated Lead Acid Batteries under Abnormal Operational Conditions", INTELEC 12 (1990)
- [45] M. K. Dimitrov: "Oxygen evolution on Lead Dioxide in Sulphuric Acid Solutions

- [46] P. Ruetschi, B. D. Cahan: "Anodic Corrosion and Hydrogen and Oxygen Overvoltage on Lead and Lead Antimony Alloys", *Journal of the Electrochemical Society* 104 (1957) 406
- [47] B. D. McNicol, D. Rand: "Power Sources for Electric Vehicles", Elsevier, Amsterdam 1984
- [48] N. V. Burmistrova, I. A. Aguf: "Influence of Pressure on the Kinetics of Gas Evolution During Charging of a Lead Battery", *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 62(1989) 1731. Übersetzung in: *Journal of Applied Chemistry* 51 (1990) 1607
- [49] D. Pavlov: "Energy Balance of the Closed Oxygen Cycle and Processes Causing Thermal Runaway in Valve-Regulated Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 131
- [50] D. Pavlov, B. Monahov: "Mechanism of the Elementary Electrochemical Processes Taking Place During Oxygen Evolution on the Lead Dioxide Electrode", *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3616
- [51] P. Mattesco, N. Bui, P. Simon: "In Situ Conductivity Studies of the Corrosion Layers on Lead-Tin Alloys in Sulfuric Acid", *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 443
- [52] J. Magyar, M. Kepros, R. Nelson: "Reference Electrode and Gassing Studies of Lead/Acid Charge-Discharge Processes", *Journal of Power Sources* 31 (1990) 93
- [53] M. Mayer, D. Rand: "Lead Oxide for Lead/Acid Battery Positive Plates: Scope for Improvement?", *Journal of Power Sources* 59 (1996) 17
- [54] J. Hoare: "The Electrochemistry of Oxygen", Wiley, New York 1968
- [55] C. V. D'Alkaine, A. Carubelli, M. C. Lopes: "The Kinetic Mechanism of the PbO<sub>2</sub> Discharge of the Lead/Acid Positive Plates", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 111
- [56] M. Metikoš-Hukovic, R. Babic, S. Brinic: "Influence of Antimony on the Properties of the Anodic Layer Formed on Pb-Sn Alloys", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 13
- [57] M. Kosai, S. Yasukawa, S. Osumi, M. Tsubota: "Effect of Antimony on Premature Capacity Loss of Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 67 (1997) 43
- [58] W. B. Brecht, J. A. Wertz: "Reference Electrode's Use in the Analysis of Battery Performance and Operation", 11. Battery conference, Long Beach, 1996
- [59] R. Babic, M. Metikoš-Hukovic, N. Lajqy, S. Brinic: "The Effect of Alloying with Antimony on the Electrochemical Properties of Lead", *Journal of Power Sources* 52 (1994) 17
- [60] C. S. Lakshmi, J. E. Manders, D. M. Rice: "Structure and Properties of Lead-Calcium-Tin Alloys for Battery Grids", *Journal of Power Sources* 73 (1998) 23
- [61] J. P. Hilger: "How to Decrease Overageing in Pb-Ca-Sn Alloys?", *Journal of Power Sources* 72 (1998) 184

- [62] P. Mattesco, N. Bui, P. Simon, L. Albert: "Effect of Polarization Mode, Time and Potential on the Properties of the Passive Layer on Lead-tin Alloys", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 21
- [63] N. E. Bagshaw: "Lead Alloys: Past, Present, Future", *Journal of Power Sources* 53 (1995) 25
- [64] G. I. Aidman: "A View on Chemically Synthesized Expanders for Lead/Acid Battery Negative Plates", *Journal of Power Sources* 59 (1996) 25
- [65] McGregor: "Active-Material Additives for High Rate Lead/Acid Batteries: Have There Been Any Positive Advances?", *Journal of Power Sources* 59 (1996) 31
- [66] P. T. Moseley: "Positive Plate Additives", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 47
- [67] H. Dietz, G. Hoogestraat, S. Laibach, D. v. Borstel, K. Wiesener: "Influence of Substituted Benzaldehydes and Their Derivates as Inhibitors for hydrogen evolution in Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 53 (1995) 359
- [68] W. Böhnstedt, C. Radel, F. Scholten, *Journal of Power Sources* 19 (1987) 301
- [69] H. Kronberger, C. Fabjan, N. Gofas: "Investigations of the Factors Causing Performance Losses of Lead/Acid Traction Batteries", *Journal of Power Sources* 50 (1994) 153
- [70] B. Culpin, D. Rand: "Failure Modes of Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 36 (1991) 415
- [71] D. Vutetakis, H. Wu: "The Effect of Charge Rate and Depth of Discharge on the Cycle Life of Sealed Lead/Acid Batteries", *Power Sources Symposium 1992*
- [72] N. Matsumoto, S. Takahashi, E. Hojo, Y. Nakayama, T. Koike: "Development of VRLA Batteries for Hybrid Vehicle Use and Their Performance in the Field", *Electric Vehicle Symposium 14* (1997)
- [73] J. Cun, J. Fiorina, M. Fraisse, H. Mabboux: "Increasing UPS Battery Life", *Intelec*, 1997
- [74] H. Becker, C. Gärtner: "Mikrosystemtechnik in den Life Sciences", *Physikalische Blätter* 55 (1999) 6/51
- [75] K. Jana: "Electric Vehicle Application Handbook for Genesis Sealed Lead Batteries 4<sup>th</sup> Edition", *Hawker Energy* 1998
- [76] M. Calábek, K. Mickea: "In Situ Measurement of Conductivity and Active Surface Area of Porous Electrodes by the Current Step Method – II. Experiments", *Electrochimica Acta* 33 (1988) 75
- [77] W. Bögel, J. Büchel, H. Katz: "Real-Life Battery Cycling on the Test Bench", *Journal of Power Sources* 72 (1998) 37
- [78] R. F. Nelson: "Valve-regulated Lead/Acid Battery Designs and Charging Strategies – Are They Linked?", *Journal of Power Sources* 73 (1998) 104
- [79] D. Pavlov: "A Theory of the Grid/Positive Active Mass (PAM) Interface and Possible Methods to Improve PAM Utilization and Cycle Life of Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 353 (1995) 9



- [80] B. A. Cole, M. A. Kepros, R. J. Schmitt: "A Discussion about Water Loss, Compression and the VRLA Cell", Intelec 1997
- [81] Y. Nakayama, E. Hojo, H. Umetani, M. Ohmori, F. Anan, K. Adachi: "Relationship between the Life Test Condition and the Failure Mode of a VRLA Battery for EV
- [82] P. Mauracher, E. Karden, K. Rembe: "Measurement of the Ultra-Low Frequency Impedance of Lead/Acid Batteries", LABAT 96
- [83] F. Huet: "A Review of Impedance Measurements for Determination of State-of-charge or State-of-health of Secondary Batteries", Journal of Power Sources 70 (1998) 59
- [84] Wilhelm Jost: "Diffusion In Solids, Liquids, Gases", Academic Press Inc., New York 1965
- [85] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack: "Taschenbuch der Chemie", Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1988
- [86] Hans Bode: "Lead Acid Batteries", John Wiley Verlag, New York, 1977
- [87] F. Beck, K.-J. Euler: "Elektrochemische Energiespeicher Band 1: Grundlagen, wäßrige Akkumulatoren", VDE Verlag GmbH, Berlin, 1984
- [88] Christopher M. A. Brett: "Electrochemistry: Principles, Methods And Applications", Oxford Science Publications, Oxford, 1993
- [89] D. R. Crow: "Principles And Applications Of Electrochemistry", Chapman And Hall, London, Third Edition 1988
- [90] David Linden: " Handbook Of Batteries, Second Edition", McGraw-Hill, New York, 1995
- [91] Philip H. Rieger: "Electrochemistry", Prentice-Hall International, London, 1987