

# Der Memory-Effekt

## - Ursachen, Auswirkung und Vermeidung -

*Andreas Jossen, Thi Binh Phan, Svoboda Vojtech, Harry Döring  
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg,  
GB 3 - Energiespeicherung und Energiewandlung, Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm  
Tel. 0731-9530-0, Fax: 0731-9530-666, aj@basytec.de*

**Das Copyright liegt bei den Autoren**

## 1 Einführung

Oft wird in der Literatur im Zusammenhang mit NiCd Batterien von dem Memory-Effekt gesprochen. Im allgemeinen wird eine Reduktion der Entladespannung auf eine zweite, niedrigere Spannungsstufe als Memory-Effekt bezeichnet. Da diese zweite Spannungsstufe unterhalb der Abschaltspannung des zu versorgenden Gerätes liegen kann, kann es zu einer Kapazitätsreduktion kommen.

Die in Bedienungsanleitungen und ähnlichen Dokumenten genannten physikalischen und elektrochemischen Beschreibungen sind nicht selten widersprüchlich. Ferner wird oft behauptet, daß der Memory-Effekt bei anderen Speichersystemen (NiMH, Blei, Li-Ionen) nicht auftritt und daß er sich durch den Einsatz spezieller Ladeverfahren vermeiden läßt.

Aus der Literatur ist bekannt, daß der Memory-Effekt durch eine Entladung bis zu einer sehr niedrigen Spannung (z.B. 0.5V/Zelle) wieder aufgehoben werden kann. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche Ladegeräte mit einer Entladevorrichtung. Die Batterie wird dann bevor Sie geladen wird, vollständig entladen.

Dieser Beitrag beschreibt einleitend die physikalischen und elektrochemischen Ursachen für den Memory-Effekt, bzw. für Effekte, die eine ähnliche Auswirkung haben. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse einer meßtechnischen Untersuchung an verschiedenen Batterien (NiCd, NiMH, Li-Ionen und Blei) vorgestellt und diskutiert. Hier wird insbesondere der Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Betriebsbedingungen und dem resultierenden Spannungsrückgang dargestellt.

Unter welchen Bedingungen das Rekonditionieren von Zellen erfolgreich ist, wird ebenfalls betrachtet. Auch soll die Frage beantwortet werden, ob durch den Einsatz spezieller Ladeverfahren die Ausbildung von Spannungsstufen beeinflußt werden kann.

## 2 Ursachen des Memory-Effekts

Es gibt verschiedene Ursachen für die Ausbildung von Spannungsstufen beim Entladen. Nachfolgend werden diese Ursachen genauer erläutert.

### 2.1 Rekristallisationsvorgänge

Eine oft beschriebene Ursache der Reduktion der Entladespannung ist die Rekristallisation von feinkristallinen zu grobkristallinen Strukturen. Die hiermit verbundene Reduktion der aktiven Elektrodenoberfläche führt zu einem erhöhten Widerstand. Ein derartiger Effekt ist physikalisch denkbar für die Cadmium-Elektrode einer NiCd Batterie, sowie für die Blei- und  $\text{PbO}_2$ -Elektrode des Bleiakкумуляtors.

Grobkristalline Strukturen treten bevorzugt bei kleinen Strömen und während des stromlosen Betriebs / Lagerung auf.

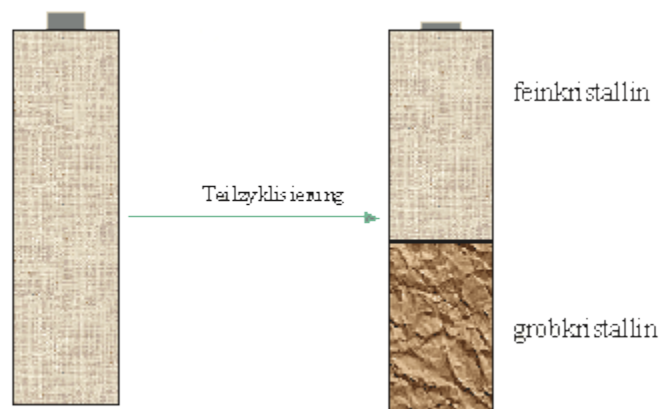


Abbildung 1: Vorstellung der Kapazitätsreduktion durch Rekristallisationsvorgänge

Ein etwas anderer Effekt kann auftreten, wenn Rekristallisationsvorgänge am teilentladenen Aktivmaterial auftreten [9]. Insbesondere bei verschlossenen Bleibatterien wurde beobachtet, daß geladene Aktivmasse von entladener Aktivmasse (Bleisulfat) „umschlossen“ wurde und so nicht mehr am Lade-/Entladeprozess partizipieren kann. Mehrmaliges Zyklieren mit erhöhter Ladespannung, reduzierter Entladespannung und vergleichsweise großem Strom führt zur Aufhebung des Effektes [10].

Die hier beschriebene Rekristallisation führt zu einer geringeren Oberfläche der Aktivmasse und damit zu einem höheren Widerstand der Elektrode, die Ruhespannung bleibt hiervon praktisch unbeeinflusst.

## 2.2 Intermetallische Verbindungen

Ende der 70-er Jahre beschrieb Barnard [4], daß es durch Überladung zur Bildung der intermetallischen Verbindung  $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$  in der Cd-Elektrode zwischen der Cd-Aktivmasse und dem Kollektor-Ni (Sintergerüst der Elektrode) kommen kann. Dieser Effekt wird daher vorwiegend bei gesinterten Elektroden beobachtet. Das Potential der  $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$  Verbindung liegt um etwa 120 mV unterhalb dem des reinen Cadmiums. Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Spannungsverlauf.

Die Ausbildung der zweiten Entladestufe hängt wesentlich vom Ni-Gehalt der Elektrode, von der Temperatur und der Dauer der Überladung ab. In [7] wird berichtet, daß lange Lagerzeiten (hier 2 Jahre) ebenfalls zur Bildung von  $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$  führen.

Die Bildung der intermetallischen Phasen reduziert die Ruhespannung, führt aber praktisch nicht zu einer Erhöhung des Innenwiderstands.

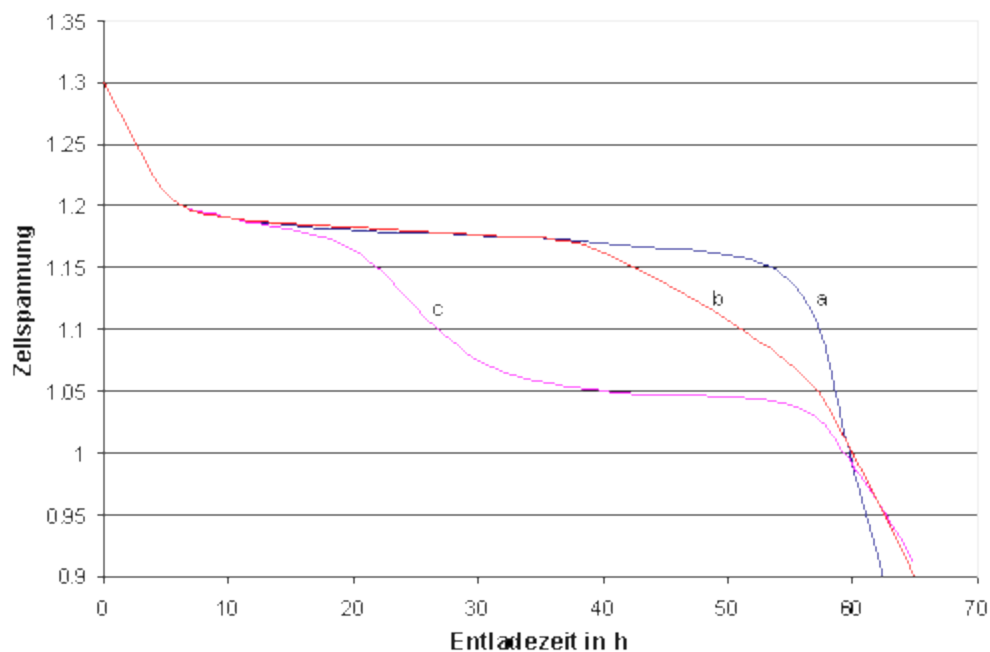


Abbildung 2: Spannungsverläufe während der Entladung mit einstündigem Strom [4]. Die Veränderungen der Kurvenverläufe sind auf die Bildung von  $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$  innerhalb der negativen Elektrode zurückzuführen.

a: Normale Entladekurve

b: Nach Überladung bei 25°C mit C/12 A für 2 Monate

c: Nach Überladung bei 75°C mit C/12 A für 2 Monate

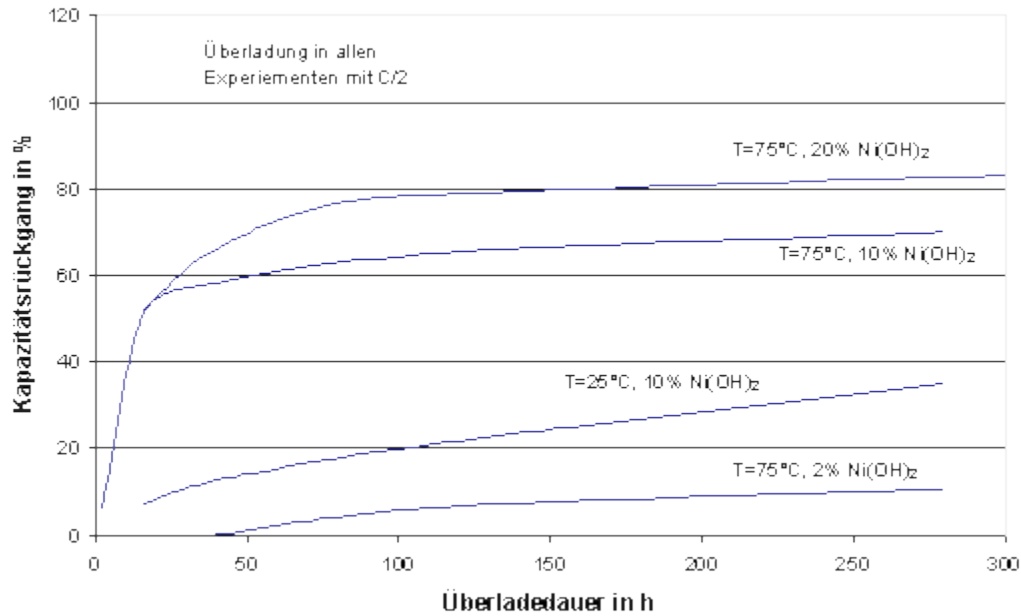


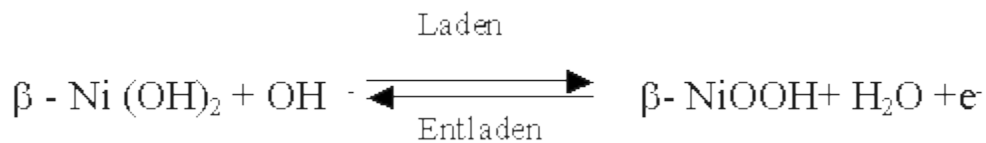
Abbildung 3: Kapazitätsverlust, bedingt durch eine 2. Entladestufe nach Überladung in Abhängigkeit der Überladedauer, der Temperatur und des Ni(OH)<sub>2</sub> Gehalts der Cd Elektrode. Diagramm erstellt nach Ergebnissen von [4, Bild 2]

Laut Herstellerangaben ist die Bildung von Ni<sub>5</sub>Cd<sub>21</sub> durch Inaktivierung des Sinternickels heute eliminiert. Moderne Zellen sollten daher den beschriebenen Effekt nicht aufweisen.

### 2.3 Phasentransformationen

Die Lade- und Entladereaktionen der Nickelhydroxid-Elektrode (bei NiCd, NiMH und NiH Batterien) sind sehr komplex. Dies hängt teilweise damit zusammen, daß es kristallografisch unterschiedliches Nickelhydroxid gibt.

Stark vereinfacht gilt für die Lade / Entladereaktion:



Unter gewissen Umständen, kann es jedoch zu kristallografischen Veränderungen des Nickelhydroxides kommen. Insbesondere beim Überladen erfolgt die Bildung von g - NiOOH. Wird g - NiOOH entladen, dann wird nicht b - Ni(OH)<sub>2</sub>, sondern a - Ni(OH)<sub>2</sub> gebildet. Das a - Ni(OH)<sub>2</sub> geht dann wieder in b - Ni(OH)<sub>2</sub> über. Dieser Kreislauf wurde von Bode [5] beschrieben und ist in Abbildung 4 dargestellt.

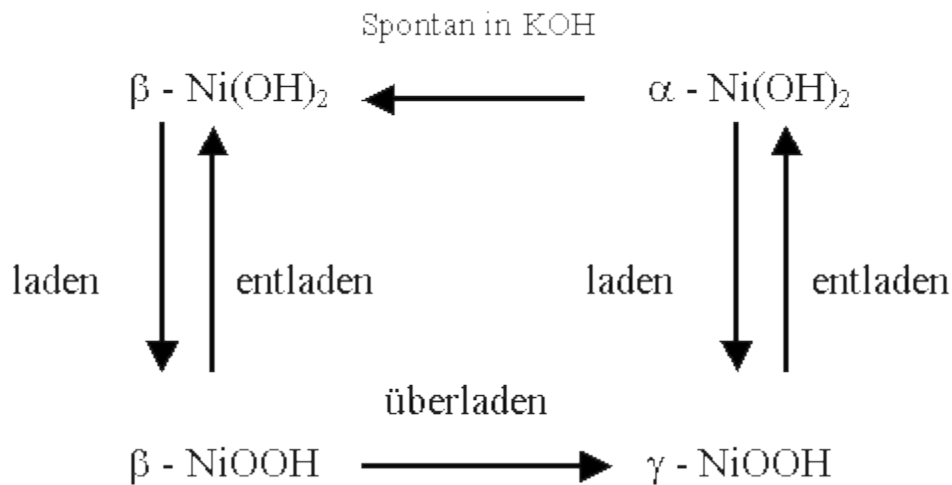


Abbildung 4: Bode Zyklus [5]

In [6] wurde gezeigt, daß das reversible Potential des Systems  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  /  $\beta\text{-NiOOH}$  um etwa 60 mV oberhalb dem Potential  $\alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$  /  $\gamma - \text{NiOOH}$  liegt. Abbildung 5 zeigt diese Charakteristik. Eine Erklärung für die Ausbildung einer zweiten Entladestufe besteht also darin, daß es zur Bildung von  $\gamma\text{-NiOOH}$  kommt. In neueren Untersuchungen [3] wurde zudem gezeigt, daß  $\gamma\text{-NiOOH}$  auch durch Teilzyklisierung gebildet wird. Es wurde ferner beobachtet, daß die Bildung von  $\gamma\text{-NiOOH}$  bei einer Teilzyklisierung am Stromkollektor beginnt und dann in Richtung Elektrolyt wächst. Hierdurch kommt es dann zu einer Erhöhung des Durchtrittswiderstands.

Da die Volumina in Richtung  $\beta\text{-NiOOH} \rightarrow \gamma\text{-NiOOH} \rightarrow \alpha - \text{Ni}(\text{OH})_2$  zunehmen, kommt es in der Nickel-Elektrode durch Überladung und Teilzyklisierung zu einem erhöhten mechanischen Streß [8], der eine Lebensdauerreduzierung nach sich zieht. Die Phasentransformation ist zwar in erster Linie ein Ruhepotentialphänomen, könnte aber auch durch unterschiedliches Entladeverhalten von  $\beta\text{-NiOOH}$  und  $\gamma\text{-NiOOH}$  sowie durch die beschriebene Auflockerung der Masse, die den Innenwiderstand der Zelle beeinflusst, überlagert werden.

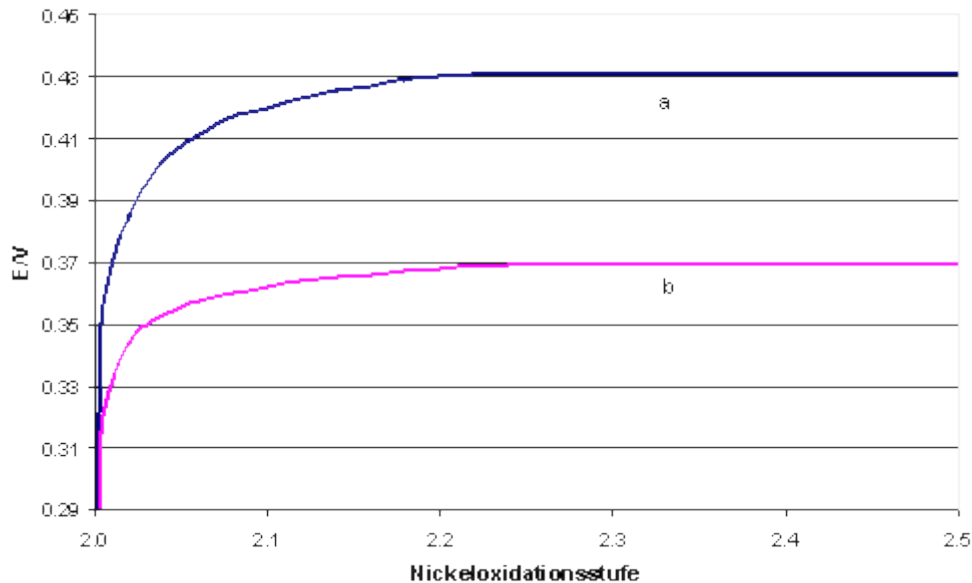


Abbildung 5: Reversibles Potential für  
a: beta - Ni(OH)<sub>2</sub> / beta - NiOOH  
b: alpha - Ni(OH)<sub>2</sub> / gamma - NiOOH  
in Abhängigkeit der Oxidationsstufe des Nickels. Quelle: [6]

## 2.4 Weitere Effekte

Tritt bei mehrzelligen Batteriepacks eine Entladestufe auf, so ist dies oft auf unterschiedliche Kapazitäten (bedingt durch unterschiedliche Alterung oder unterschiedliche Selbstentladerate) der Einzelzellen zurückzuführen. In einem 12 V NiCd oder NiMH Batteriepack entspricht die Zellspannung einer einzelnen Zelle in etwa der bekannten Spannungsstufe des Memory-Effktes (120 mV \* 10 Zellen). Unter diesen Bedingungen wird die vorzeitige Erschöpfung einer einzelnen Zelle oft fälschlicherweise als Memory-Effekt des Batteriepacks bezeichnet.

## 3 Meßtechnische Untersuchungen

### 3.1 Versuchsbeschreibung

Für die Untersuchungen stand ein Batterietestsystem der Firma BaSyTec zur Verfügung. Die Fragestellungen der Untersuchung sind folgendermaßen:

- · Welche Batterietechnologien zeigen einen Memory-Effekt?
- · Welche Elektrode und welcher Effekt sind die Ursache?
- · Ist die Ursache in der Überladung oder in einer Teilzyklisierung begründet?
- · Welchen Einfluß haben Zyklenzahl, Zyklientiefe und Strom bei einer Teilzyklisierung

Es wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

Schritt	Beschreibung
1 Initialisierung	2 Vollzyklen (Entladen-Laden mit $I = 1/3 \text{ CA}$ )
2 Zyklisierung	Teilzyklisierung mit folgenden Parametern: n: Anzahl der Teilzyklen (2, 5, 10, 20, 30, 50, 100) DOD: Tiefe der Teilzyklen (10, 30, 60%) Id: Entladestrom der Teilzyklisierung (0.1, 0.33, 1 CA)
3 Abschlußtest	2 Vollzyklen (Entladen-Laden mit $I = 1/3 \text{ CA}$ )

Ausgewertet werden immer die zwei letzten Vollzyklen des Abschlußtests sowie der zweite Zyklus der Initialisierung.

*Überladung:*

Schritt	Beschreibung
1 Initialisierung	2 Vollzyklen (Entladen-Laden )
2 Überladung	Überladen für unterschiedliche Zeiten und mit unterschiedlichen Strömen
3 Abschlußtest	2 Vollzyklen (Entladen-Laden)

Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurden die Versuche an jeweils zwei identischen Batterien durchgeführt. Neben diesen Tests wurden noch weitere Einzeltests durchgeführt.

## 3.2 Durchgeführte Messungen

### 3.2.1 NiCd Batterien und NiMH Batterien

A: Verhalten bei Teilzyklisierung

Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen exemplarisch die Spannungsverläufe beim Entladen nach einer vorangegangenen Teilzyklisierung für eine NiCd und eine NiMH Zelle. Beide Zellen wurden mit 50 Teilzyklen bei einer Zyklientiefe von 60% (1.8h Entladezeit bei  $I = 0.33 \text{ CA}$ ) belastet. Deutlich erkennbar ist der Spannungsrückgang bei der ersten Entladung nach der Teilzyklisierung im Bereich 30 – 60% DOD. Bei der 2. Entladung ist dieser Spannungsrückgang nicht mehr erkennbar. Neben der Spannungsstufe ist auch ein Kapazitätsverlust von etwa 3% erkennbar. Die Reduktion der Kapazität ist jedoch nicht abhängig von der Anzahl der zuvor durchlaufenen Teilzyklen.

Dieses Verhalten zeigen alle untersuchten NiCd und NiMH Batterien gleichermaßen. In keiner einzigen Messung wurde eine Spannungsstufe von mehr als 50 mV beobachtet. Bei den untersuchten Zellen in AAA, AA und C Größe ist die Spannungsstufe immer deutlich oberhalb von 1.1V. Dies gilt auch bei großen Strömen. Anders sieht es bei

Massezellen, wie den untersuchten Knopfzellen aus. Hier wurde nach einer Teilzyklisierung und der damit verbundenen Spannungsstufe, bereits bei 3-stündigem Entladestrom eine Reduktion der Kapazität um bis zu 10% beobachtet.

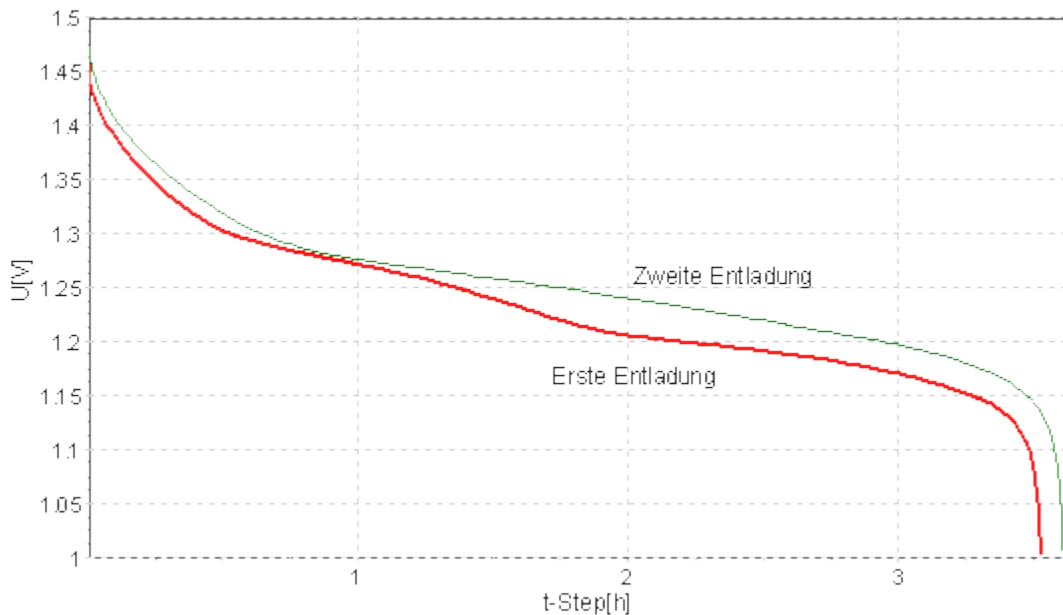


Abbildung 6: Spannungsverlauf für eine NiCd Zelle nach 50 Teilzyklen mit 60% DOD

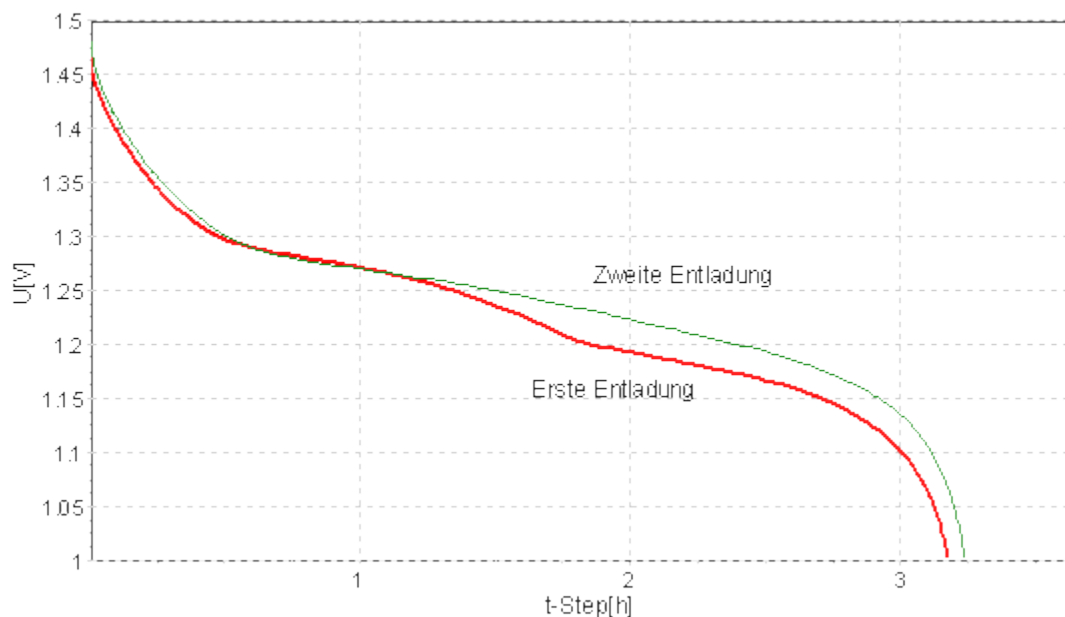


Abbildung 7: Spannungsverlauf für eine NiMH Zelle nach 50 Teilzyklen mit 60% DOD

Abbildung 8 zeigt die Höhe der entstehenden Spannungsstufe in Abhängigkeit der Anzahl der zuvor durchlaufenen Teilzyklen (60% DOD).



Der Kurvenverlauf ist in etwa logarithmisch. Bereits nach 2 Teilzyklen kommt es zu einer erkennbaren Spannungsstufe. Die Unterschiede zwischen 50 und 100 Teilzyklen ist dann nur noch gering. Es fällt auf, daß das Verhalten der NiCd und der NiMH Batterie nahezu identisch ist. Das läßt den Schluß zu, daß der beobachtete Effekt von der Nickelhydroxid Elektrode hervorgerufen wird. Der Maximalwert der Spannungsstufe von etwa 50 mV wird bei höheren Zyklenzahlen nicht mehr wesentlich ansteigen. Ein Maximalwert von etwa 60 mV erscheint als realistisch.

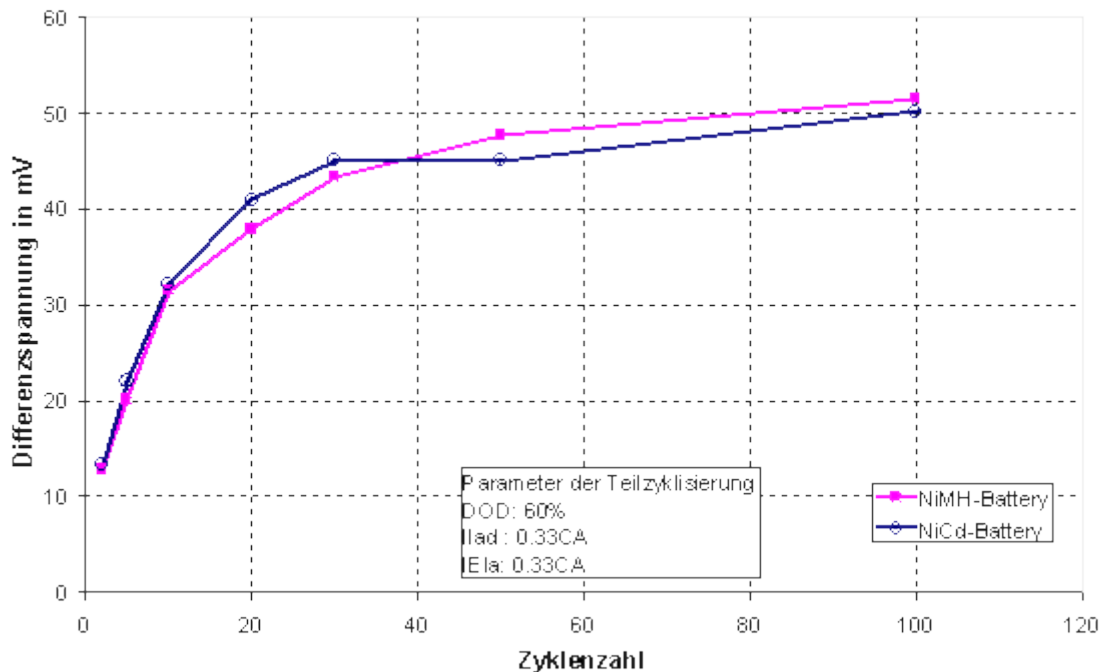


Abbildung 8: Höhe der Spannungsstufe in Abhängigkeit des Zykluszahl der Teilzyklisierung

Abbildung 9 zeigt die Höhe der Spannungsstufe in Abhängigkeit der Zyklientiefe der vorangegangenen Teilzyklisierung. Demnach nimmt die Höhe der Stufe mit zunehmender Entladetiefe zu.

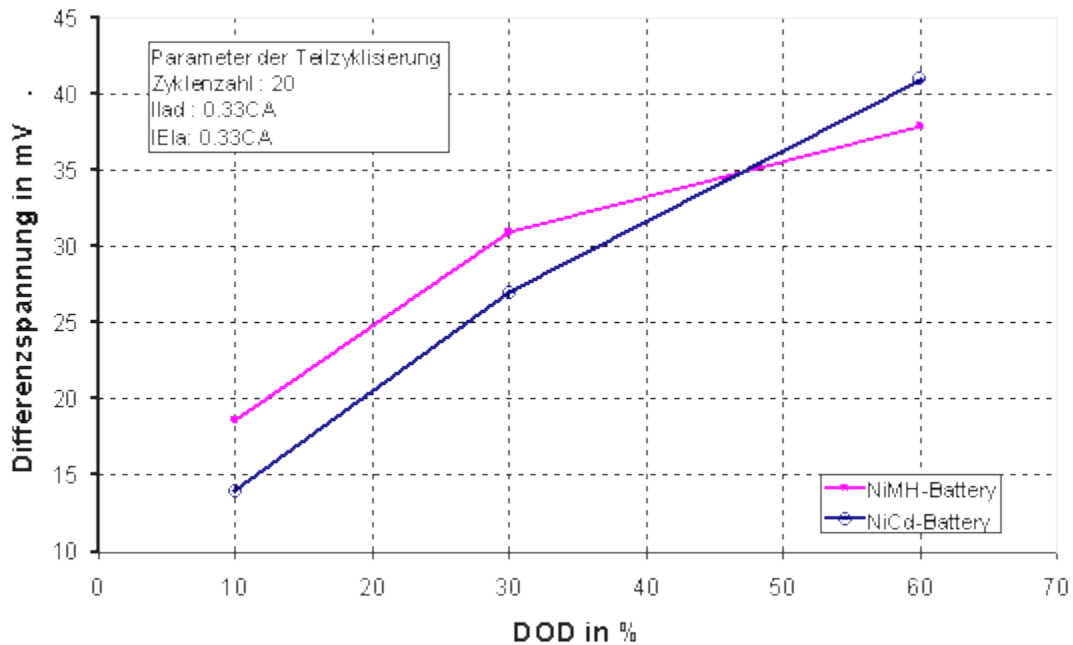


Abbildung 9: Höhe der Spannungsstufe in Abhängigkeit der Entladetiefe der Teilzyklen

Abbildung 10 zeigt die Höhe der Entladestufe in Abhängigkeit vom Ladestrom während der Teilzyklisierung. Tendenziell zeigen die Kurven, daß es bei einer Teilzyklisierung mit kleinerem Ladestrom zu einer stärkeren Ausbildung der Spannungsstufe kommt. Die Unterschiede zwischen der NiCd und der NiMH Batterie sollten nicht verallgemeinert werden, da die Ursache in der Nickel-Hydroxid Elektrode zu suchen ist.

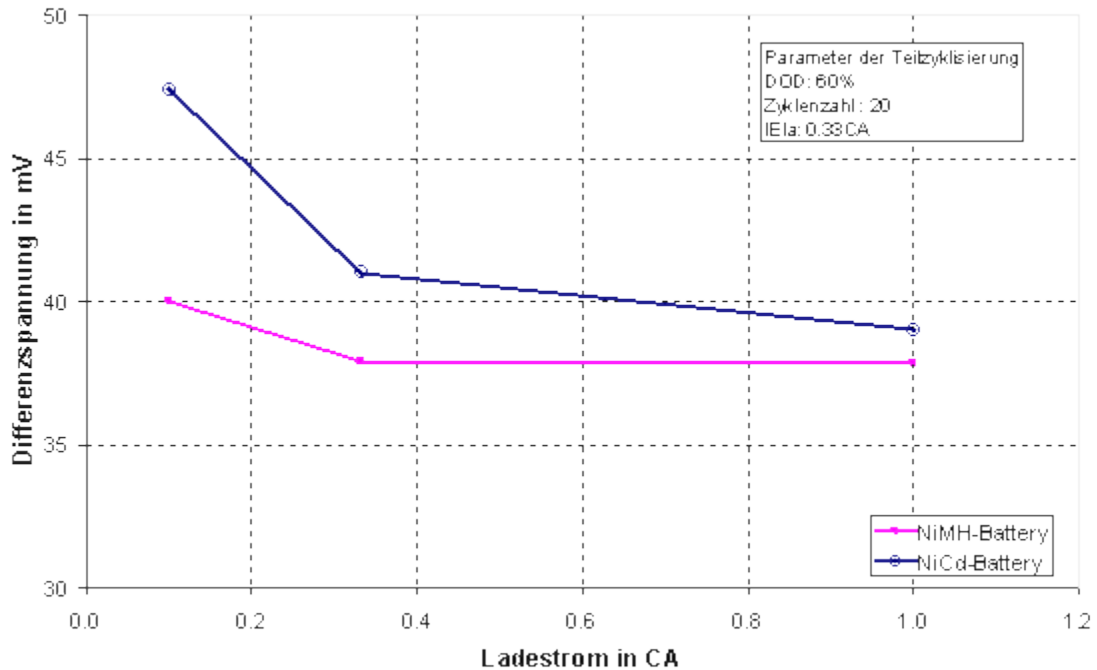


Abbildung 10: Höhe der Spannungsstufe in Abhängigkeit des Ladestroms der Teilzyklisierung

Abbildung 11 zeigt das Verhalten, in Abhängigkeit vom Entladestrom in der Teilzyklisierung. Wieder zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten der beiden untersuchten Batterien. Große Entladeströme während der Entladung führen zu einer geringeren Spannungsstufe.

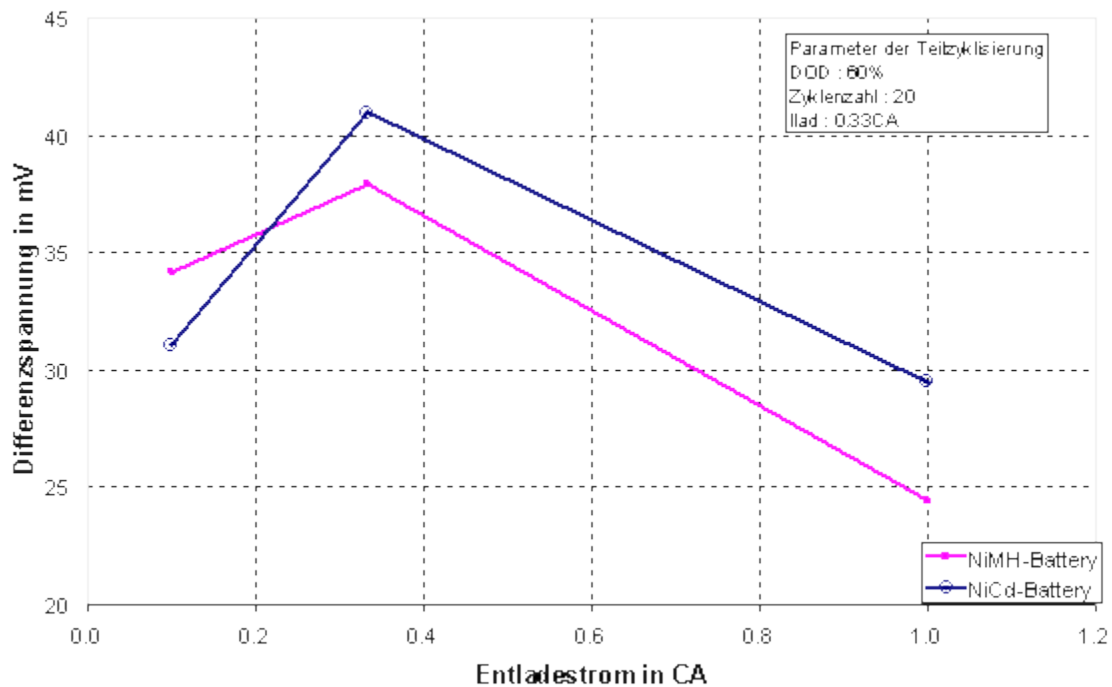


Abbildung 11: Höhe der Spannungsstufe in Abhängigkeit des Entladestroms der Teilzyklisierung

Um festzustellen, ob die Spannungsstufe auf einen erhöhten Innenwiderstand oder auf die Ruhespannung zurückzuführen ist, wurde, nachdem die Batterien mit jeweils der gleichen Teilzyklisierung beaufschlagt wurden, der Entladestrom des Abschlußtests variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt. Demnach ist für Entladeströme größer als 0.2 CA die Spannungsstufe nahezu konstant. Für kleiner Entladeströme nimmt die Höhe der Spannungsstufe jedoch sichtbar ab. Das läßt den Schluß zu, daß die Spannungsstufen sowohl von der Veränderung der Ruhespannung und der Veränderung des Innenwiderstandes herrühren.

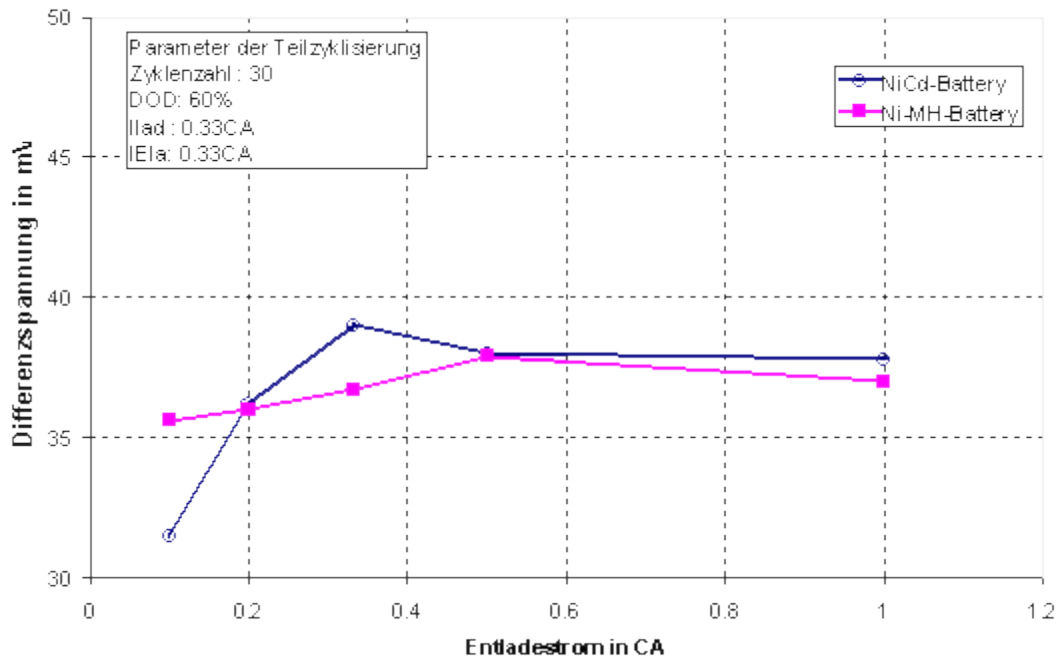


Abbildung 12: Höhe der Spannungsstufe in Abhängigkeit vom Entladestrom bei jeweils identischer Teilzyklisierung

## B: Verhalten bei Überladen

Um festzustellen, ob die Ausbildung der Spannungsstufe auf die Zyklisierung selbst, bzw. auf das Vollladen und das damit verbundene Überladen zurückzuführen ist, wurde in einer Versuchsreihe die Zelle nicht vollgeladen, sondern der Ladevorgang wurde beim Erreichen einer Spannung von 1.5V beendet. Die Entladung wurde ebenfalls spannungslimitiert (1.2V). Auch unter diesen Bedingungen kommt es zur Ausbildung der beschriebenen Spannungsstufen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Teilzyklisierung selbst und nicht eine damit verbundene Überladung für die beobachteten Spannungsstufen verantwortlich ist.

In einem weiteren Versuch wurden mehrere Zellen mit Konstantstrom (0.1, 0.2 und 0.5 CA) für Zeiten zwischen 10 und 100 Stunden überladen. Die nach einer Überladung durchgeführten Entladungen zeigen in keinem Fall eine Spannungsstufe oder eine Änderung der Kurvenform (insbesondere eine Abflachung im Bereich des Entladeendes). Abbildung 13 zeigt exemplarisch eine Meßreihe, bei der eine NiCd Batterie für 10, 30 und 70 h mit einem Strom von 0.5CA überladen wurde.

Dies läßt den Schluß zu, daß die untersuchten Zellen nicht zur Bildung von Ni<sub>5</sub>Cd<sub>21</sub> neigen.

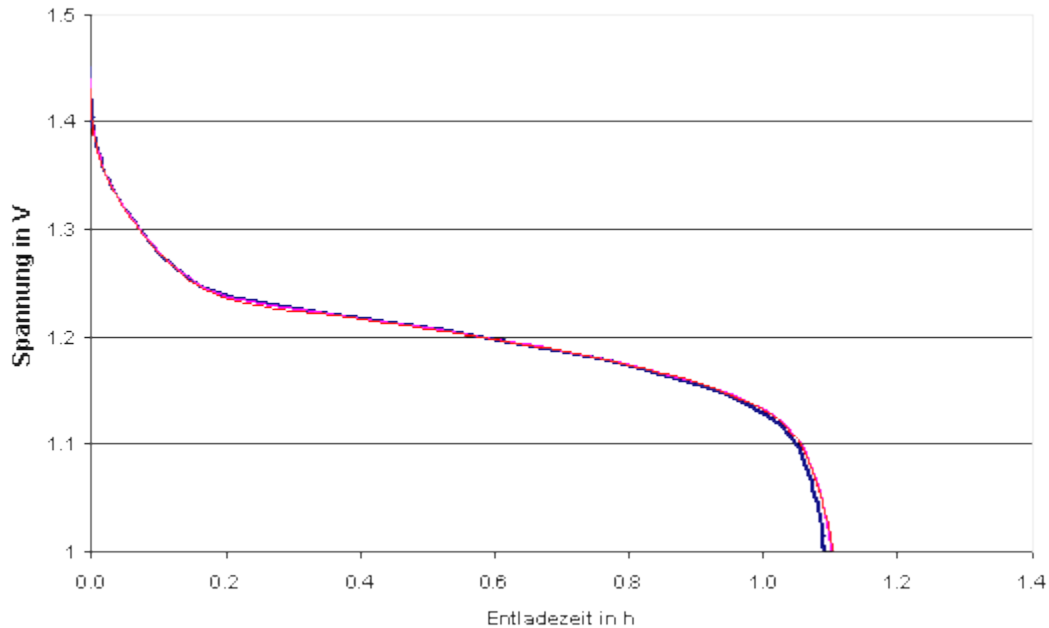


Abbildung 13: Entladekurven für eine NiCd Batterie nach 10, 30 und 70 h Überladung mit 0.5CA.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der beobachtete Memory-Effekt bei den untersuchten NiCd und NiMH Batterien nahezu identisch ist und daher liegt der Schluß nahe, daß dieser Effekt auf die positive Nickelhydroxid Elektrode zurückgeführt werden kann. Sowohl die Spannungsverläufe, als auch die Abhängigkeiten von den Strömen, der Zyklenzahl und der Zyklientiefe sind bei NiCd und NiMH Batterien sehr ähnlich. In keinem Fall wurde eine Spannungsstufe von mehr als 50 mV beobachtet. Die Ausbildung der Spannungsstufe wird beeinflusst durch die Zyklenzahl, die Zyklientiefe und den Ladestrom. Möglicherweise können sehr kleine Ladeströme ( $< 0.1$  CA) während der Teilzyklisierung zu einer beschleunigten Ausbildung der Spannungsstufe führen, wohingegen große Entladeströme zu einer weniger schnellen Ausbildung der Spannungsstufe führen.

In allen Fällen konnte die Spannungsstufe durch eine vollständige Entladung bis auf 0.8V nahezu vollständig eliminiert werden. Bei moderaten Entladeströmen ( $< 1$  CA) kommt es nicht zu einem frühzeitigen Abschalten von Verbrauchern (Abschaltsschwelle 1 V). Lediglich bei Knopfzellen wurde ein Kapazitätsrückgang bei Strömen ab etwa 0.2 CA beobachtet. Dies ist auf den höheren Innenwiderstand dieser Zellen zurückzuführen.

Beim Überladen konnte kein Memory-Effekt nachgewiesen werden.

### 3.2.2 Bleibatterien

Die Untersuchungen wurden an kleinen Blei-Gel-Batterien durchgeführt. Abbildung 14 zeigt die Spannungsverläufe während der ersten und zweiten Entladung nach vorangegangener Teilzyklisierung (66% DOD,  $I = 0.25$  CA für 2.4 h). Deutlich erkennbar

ist eine Spannungsstufe bei etwa 2.2 - 2.4 h. Die Höhe der Spannungsstufe beträgt etwa 30 mV. Spannungsstufen ähnlicher Größe wurden auch bei geringeren Zyklentiefen (DOD = 33%) gefunden. Bezogen auf die höhere Nennspannung entspricht dies etwa der Hälfte des Wertes der untersuchten NiCd und NiMH Batterien. Die Bestimmung der genaueren Zusammenhänge, z.B. die Abhängigkeit von der Zyklenzahl, ist aufgrund der geringen Anzahl von Meßreihen noch nicht möglich.

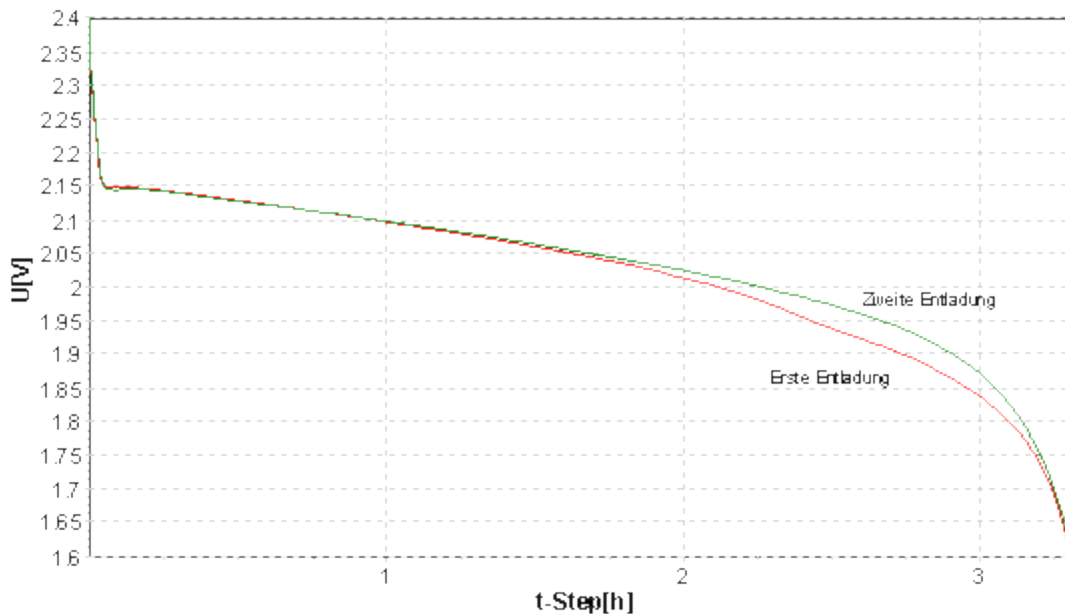


Abbildung 14: Spannungsverläufe der 1. und 2. Entladung nach einer vorangegangenen Teilzyklisierung mit 20 Zyklen, 66% DOD und  $I=0.25CA$ .  $T=20^{\circ}C$

### 3.2.3 Li-Ionen Batterien

An Li-Ionen Batterien wurden vier Versuchsreihen zur Ermittlung der Entladekurven nach vorangegangener Teilzyklisierung durchgeführt. Bei allen Messungen waren keine Spannungsstufen erkennbar. Auch gab es keinen reversiblen Kapazitätsverlust durch die Teilzyklisierung.

Abbildung 15 zeigt exemplarisch die Entladekurven (1. und 2. Entladung nach der Teilzyklisierung).

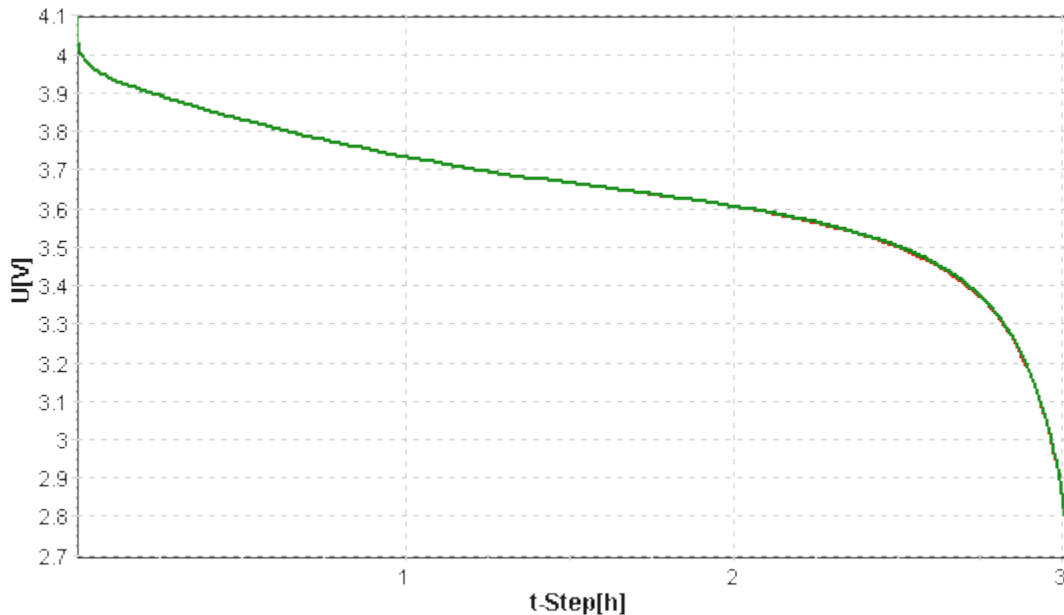


Abbildung 15: Spannungsverläufe der 1. und 2. Entladung nach einer vorangegangenen Teilzyklisierung mit 20 Zyklen, 66% DOD und  $I=0.66C_A$ .  $T=20^{\circ}C$

## 4 Zusammenfassung und Empfehlungen

An den von uns untersuchten Zellen wurde folgendes festgestellt:

Bei NiCd und NiMH Batterien wurde die Bildung einer zweiten Entladestufe beobachtet. Allerdings war der Spannungsrückgang auf die zweite Stufe nie größer als 50 mV. Das Verhalten von NiCd und NiMH Batterien war bei allen Vergleichsmessungen sehr ähnlich, was überraschenderweise die Vermutung nahelegt, daß die Ursache in der positiven Ni-Elektrode liegt.

Die in der Literatur erwähnten 100-140 mV, die in Zusammenhang mit der Bildung von  $Ni_5Cd_{21}$  in der negativen Elektrode stehen, konnten bei keiner der untersuchten NiCd Batterien nachgewiesen werden. Dies läßt den Schluß zu, daß die Batteriehersteller durch Materialwahl und Produktionstechnologien die Bildung von  $Ni_5Cd_{21}$ , zumindest an den von uns untersuchten Zellen, eliminiert haben.

Die entstehenden Spannungsstufen haben nur dann einen negativen Einfluß auf die verfügbare Kapazität, wenn bei hohen Strömen die Abschaltspannung hoch gewählt ist, wohl reduzieren Sie aber in geringem Maße die verfügbare Energie.

Die Messungen an Bleibatterien zeigen, daß es hier ebenfalls zu einem Spannungsrückgang kommen kann. Für weitergehende Aussagen sind jedoch noch mehr Messungen notwendig.



Unter Berücksichtigung der Ergebnisse können folgende Empfehlungen für den Betrieb von NiMH und NiCd Batterien gegeben werden:

- Die Abschaltspannung sollte bei größeren Strömen an den Strom angepaßt werden. Dies gilt im besonderen bei der Verwendung von Massezellen.
- Eine vollständige Entladung vor jeder Ladung ist nicht notwendig und nicht empfehlenswert. Gelegentliches Vorentladen (etwa alle 50 Teilzyklen) ist empfehlenswert. Bei Batteriepacks sollte allerdings darauf geachtet werden, daß es dabei nicht zur Umpolung einzelner Zellen kommt.
- Das Laden mit kleinen Strömen (< 0.1CA) sollte möglichst vermieden werden.
- Dauerladen führt nicht zum Memory-Effekt. Allerdings ergibt sich eine insgesamt etwas niedrigere Spannung bei einer anfänglich etwas höheren Kapazität. Mit zunehmender Überladedauer nimmt die Kapazität jedoch ab.

Die Messungen an Bleibatterien zeigen, daß es ebenfalls zu einem Spannungsrückgang kommen kann, für weitergehende Aussagen sind jedoch noch mehr Messungen notwendig.

Die Messungen zeigen, daß Li-Ionen Batterien keinen Memory-Effekt aufweisen.

## 5 Literatur

[1] N. Sac-Epée et al., Evidence of direct  $\text{g-NiOOH} \rightleftharpoons \text{b Ni(OH)}_2$  Transitions during Electrochemical Cycling of the Nickel Hydroxide Electrode, Journal of Electrochemical Society Vol. 145, No. 5, Mai 1998, Seite 1434 ff

[2] Yuichi Sato et al., Possible Cause of the Memory Effect Observed in Nickel-Cadmium Secondary Batteries, Journal of Electrochemical Society Vol. 143, No. 10, Oktober 1996, Seite L225 ff

[3] Yuichi Sato et al., Cause of the Memory Effect Observed in Alkaline Secondary Batteries Using Nickel Electrode, Bull. Chem. Soc. Jpn, 73, No. 8, 2000, Seite 1699

[4] R. Barnard et al.: A cause of „stepped“ discharge curves in Nickel-Cadmium Cells, Power Sources 6 (1977), Seite 161 ff

[5] H. Bode et al.: Zur Kenntnis der Nickelhydroxid-Elektrode (II). Über die Oxidationsprodukte von Ni-(II)-hydroxiden, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Bd. 366(1969), H. 1-2, Seite 1 ff.

[6] R. Barnard: Studies concerning charged Nickel hydroxide electrodes, Part III. Reversible potentials at low state of charge, Journal of Electroanal. Chem., 119 (1981), Seite 17 ff.

[7] H. Yasuda et al., Nickel-Cadmium Alloy Formation in Negative Plates of Sintered-Type Nickel-Cadmium Cells, Progress in Batteries & Solar Cells, Vol. 3, 1980, Seite 266 ff.

[8] D.Davolio, E. Sorgni, The ‚memory effect‘ on nickel oxide electrodes: electrochemical and mechanical aspects, Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998), Seite 1313 ff

[9] J. Garche, H. Döring: Einfluß von Tiefentladungen auf die Batterielebensdauer, Workshop Elektrochemische Speicher in regenerativen Energiesystemen, hrsg. vom ZSW, Ulm 1993

[10] A. Jossen et al.: Field Experience with a Charge Equalizer and Methods for Refreshing of Lead Acid Batteries, Eurosun, Freiburg 1996

## Danksagung

Dieses Vorhaben wurde mit Unterstützung der Alexander von Humboldt-Stiftung durchgeführt. Frau Phan war im Rahmen eines Georg Forster-Forschungsstipendiums als Wissenschaftlerin am ZSW in Ulm tätig.