



Michael Rumetshofer , *1989 Daniel Petsch,*1990

Schule: Höhere Technische Bundeslehr- und Versuchsanstalt, Waidhofen an der Ybbs

Eingang der Arbeit: Mai 2010

Zur Veröffentlichung angenommen: Juni 2010

Nicht wegwerfen, sondern aufladen

Entwicklung eines Wiederaufladeverfahrens für alkalische Braunstein-Zink-Primärzellen

Wir untersuchten für die am meisten verkaufte Batterie, die Alkali-Mangan-Batterie, ob diese grundsätzlich wieder aufladbar ist und entwickelten eine geeignete Ladetechnik, um eine möglichst hohe Anzahl an Lade-Entladezyklen bei minimalem Kapazitätsverlust zu erreichen.

1 Einleitung

Trotz des zunehmenden Einsatzes von Akkumulatoren (Sekundärzellen), die mit Hilfe einfacher Ladegeräte hunderte Male wieder aufgeladen werden können, nimmt der Verbrauch von Batterien (Primärzellen), die nach ihrer Entleerung weggeworfen werden, ständig zu. Das liegt hauptsächlich daran, dass Batterien im Vergleich zu Akkumulatoren gleicher Bauform eine höhere Spannung und eine geringere Selbstentladung besitzen und billiger sind. Es gibt deshalb Hersteller von Konsumelektronikprodukten, die den portablen Betrieb nur mit Batterien spezifizieren. Gelänge es, Batterien wieder aufzuladen, so hätte man einen elektrochemischen "Energiespeicher", der die Vorteile von Batterien mit denen der Akkumulatoren kombiniert.

Das Wiederaufladen der Batterien hat auch eine Entlastung der Umwelt zur Folge, da Batterien, die normalerweise weggeworfen werden, mehrmals wieder verwendet werden können. Ein durchschnittlicher Haushalt erspart sich zudem viel Geld. Schon bisher war bekannt, dass Alkali-Mangan-Batterien, sofern sie nicht zu stark entladen wurden, wieder aufgeladen werden können. Bedenkt man, dass



Abb. 1: Entladecharakteristik einer AA-Alkaline Batterie [1].



Abb. 2: Schematischer Aufbau und elektrochemische Vorgänge der Alkali-Mangan-Batterie.

viele Batterien, die weggeworfen werden, noch eine Restspannung von 1,3 V unter Last besitzen, so erkennt man gemäß Abb. 1 aus [1], dass sie noch eine Restkapazität von bis zu 50% besitzen und damit ohne Probleme wieder aufgeladen werden können.

2 Chemische Vorgänge in der Alkali-Mangan-Batterie

Um die Parameter für das Wiederaufladen festlegen bzw. auf Wertebereiche einschränken zu können, untersuchten wir die elektrochemischen Grundlagen des Funktionsprinzips der Alkali-Mangan-Batterie und der ebenfalls auftretenden parasitären Effekte, die einer Wiederaufladbarkeit möglicherweise entgegenstehen. Dabei wurde ein vereinfachtes Funktionsschema (Abb. 2) erstellt, in das die wichtigsten elektrochemischen Reaktionsgleichungen und der Massentransport eingezeichnet sind. Die aktiven Materialien in einer Alkali-Mangandioxid-Zelle sind elektrolytisch hergestelltes Mangandioxid, ein wässriger Alkali-Elektrolyt KOH (35 – 52%) und pulverisiertes Zink.

Die vereinfachte Reaktionsgleichung der Alkali-Mangan-Batterie lautet gemäß [3]:

Kathode: $2MnO_2 + H_2O + 2e^{-} \longrightarrow Mn_2O_3 + 2OH^{-}$ Anode: $Zn + 2OH^{-} \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^{-}$ Total: $Zn + 2MnO_2 \longrightarrow ZnO + Mn_2O_3$ Die Leerlaufspannung einer nicht entladenen Alkali-Mangan-Zelle liegt meist im Bereich von 1,5 bis 1,65 V und hängt hauptsächlich von der Aktivität und der Reinheit des verwendeten Mangandioxides und dem Zinkoxidgehalt in der Elektrolytlösung ab. Bei einer Spannung von 0,8 bis 1,0 V ist die Zelle entladen. Abb. 3 zeigt den Querschnitt durch eine zylindrische Alkali-Batterie.

2.1 Kathode (Braunstein-Elektrode)

Die Kathode besteht aus elektrolytisch hergestelltem Mangandioxid MnO_2

Jugend forscht

(auch Braunstein genannt), dem Elektrolyten Kalilauge in den Poren der Elektrode, Kohlenstoff zur Verbesserung der Kathodenleitfähigkeit und Bindemittel [2]. In Batterien wird elektrolytisch hergestelltes MnO₂ statt chemischem oder natürlichem MnO₂verwendet. Der Grund dafür sind eine bessere Kristallstruktur, die größere Reaktionsfreudigkeit, die höhere Reinheit und dass die Oberfläche nicht durch Reaktionsprodukte blockiert wird. Der Braunstein bildet eine poröse Elektrode mit einer hohen spezifischen Oberfläche (bis 80m²/g).

Der erste Mechanismus, der beim Entladen der Zelle eintritt, wird gemäß [3] homogener Mechanismus genannt und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$

Dabei wird Mangandioxid MnO₂ durch Aufnahme eines Elektrons zu Manganoxihydroxid MnOOH reduziert, was zu einer Vergrößerung der Elektrode um ca. 17% führt. Durch diese Elektronenaufnahme wird aus einem Mn⁴⁺ ein Mn³⁺. Das Produkt MnOOH formt eine feste Lösung mit dem Reaktant und ist der Grund für die charakteristisch fallende Entladekurve.



Abb. 3: Querschnitt einer zylindrischen Alkali-Batterie (Quelle: wikipedia, Tympanus).

49

Durch Dehydration ergibt sich:

 $2MnOOH \longrightarrow Mn_2O_3 + H_2O$

Die Reduktion von MnO₂ zu MnOOH ist reversibel und stellt für die Wiederaufladbarkeit keine Hürde dar.

Das Problem der Wiederaufladbarkeit von Alkali-Mangan-Batterien ist gemäß [3] folgender heterogener Reaktionsmechanismus, in dem Mn³⁺ noch weiter zu Mn²⁺ reduziert wird.

Auflösung: $MnOOH + H_2O + OH^- \longrightarrow [Mn(OH)_4]^-$ Reduktion: $[Mn(OH)_4]^- + e^- \longrightarrow Mn(OH)_4]^{2-}$ Ausscheidung: $[Mn(OH)_4]^2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2OH^-$

Dieser heterogene Reaktionsmechanismus findet jedoch normalerweise erst bei niedrigen Spannungen statt. Lokal kann es bei hohen Stromdichten zu einer derartigen Potentialverteilung in der Elektrode kommen, dass dieser Mechanismus bereits bei höheren Spannungen auftritt. Bei dieser Reaktion geht das MnOOH zuerst in die Lösung, wird dort zu [Mn(OH)₄]²⁻ reduziert und anschließend aus der Lösung wieder ausgeschieden. Das feste Mn(OH), findet jedoch häufig keinen geeigneten Platz mehr an der Oberfläche der Kathode und geht in der Lösung verloren. In einer reversiblen Elektrodenreaktion muss aber jeder Teilschritt bei gleichen Bedingungen umkehrbar sein.

Durch die oben beschriebene flüssige Zwischenphase kann das Mn³⁺ über den Separator (siehe 2.4) in Wechselwirkung mit dem Zink treten, was zur Zinkkorrosion und Wasserstoffbildung führt. Die Korrosion des Zinks ist unter 2.2 näher erklärt.

Durch ein Neutronenbeugungsspektrum des MnO_2 kann bei x = 1,6 in MnO_x die Phasenumwandlung zwischen homogenem und heterogenem Reaktionsmechanismus festgestellt werden. Der Sauerstoffindex von x = 1,6 ist daher gemäß [3] die Grenze der Reversibilität, da erst ab diesem Zeitpunkt die Bildung von $Mn(OH)_2$ beginnt. Diese Grenze von x=1,6 wird bei einer Batteriespannung von 1,05 V erreicht. Wenn man die Batterie also nur mit wenig Strom und nicht unter 1,3 V entlädt (um deutlich von der kritischen Grenze entfernt zu sein), ist die Braunsteinkathode regenerierbar.

Weiter muss beachtet werden, dass die Batterie nicht überladen wird bzw. die Ladespannung 1,65 V nicht übersteigt, weil es gemäß [4] zur Entstehung von löslichen Mn^{6+} -Formen (Manganat) kommt, die zu MnO_2 und Sauerstoff zerfallen. Dieser produzierte Sauerstoff wird zur Anode "gedrückt", wo es zur Bildung und Ablagerung (Passivierung) von ZnO kommt. Außerdem erhöht sich der Druck in der Zelle, wodurch es zu einer Verformung oder gar zum "Auslaufen" der Batterie kommt.

Es gibt noch eine Menge anderer Parameter, die das Verhalten der Reaktionen beeinflussen, die aber von den Batterie-Käufern nicht verändert werden können. Solche Parameter wären gemäß [3] die Struktur des Braunsteins, die Anzahl der Fremdionen, die Teilchengröße, die spezifische Oberfläche, die Porosität, der Kathodenpressdruck und die Konzentration der Kalilauge.

Auf der Suche nach Möglichkeiten, diesen heterogenen Reaktionsmechanismus und alle anderen parasitären elektrochemischen Reaktionen möglichst zu verlangsamen bzw. hintan zu halten, hatten wir die Idee, die Batterie beim Laden zu kühlen, weil bekanntermaßen Reaktionen bei Temperaturreduktion von 10°C mit einer geringeren Geschwindigkeit ablaufen.

2.2 Anode (Zink-Elektrode)

Bei der Alkali-Mangan-Batterie wird als Anodenmaterial zur Erreichung einer möglichst großen Oberfläche pulverisiertes Zink verwendet. Durch die größere Oberfläche (Reduktion der Stromdichte) wird die Strombelastbarkeit verbessert und die festen und flüssigen Phasen werden homogener verteilt, wodurch die Massentransportpolarisation minimiert wird [2].

Zink besitzt ein Standardreduktionspotential von -0,763 V und wird wegen seiner hohen spezifischen Kapazität (0,82 Ah/g) als Anodenmaterial verwendet. Das verwendete Zink muss allerdings höchste Reinheit besitzen, um Korrosionen zu umgehen. Die Kontaktierung zum Anodenmaterial erfolgt über einen Messingstab.

Die Reaktionen, die gemäß [3] an der Anode stattfinden, können folgendermaßen beschrieben werden.

$$Zn + OH^{-} \longrightarrow Zn(OH) + e^{-}$$

$$ZnOH + OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_{2}^{-}$$

$$Zn(OH)_{2}^{-} + OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_{3}^{-} + e^{-}$$

$$Zn(OH)_{3}^{-} + OH^{-} \longrightarrow [Zn(OH)_{4}]^{2}$$

Ab einem Punkt, der von der Anfangszusammensetzung der Anode, der Belastung und der Tiefe der Entladung abhängt, wird der Elektrolyt mit Zinkat $[Zn(OH)_4]^2$ überflutet, was zur Folge hat, dass sich das Produkt der obigen Reaktionsgleichung zu Zinkhydroxid Zn(OH)₂ ändert [2].

$$[Zn(OH)_4]^{2-}$$
 \rightarrow $Zn(OH)_2+2OH^{-}$

In wasserarmen Gegenden der Zink-Anode dehydriert $Zn(OH)_2$ langsam zu ZnO. Entsteht dieses Zinkoxid (ZnO) zu nahe an der Oberfläche, schlägt es sich auf der Anode nieder und blockiert dadurch OH⁻-Ionen an der Anodenoberfläche (Transportbehinderungen durch den Oberflächenniederschlag). Dieser Effekt wird Passivierung des Zinks genannt,

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

tritt aber nur unter starker Strombelastung, sehr niedrigen Temperaturen und niedriger KOH- und hoher Zinkkonzentration auf.

Die bei langer Lagerung von Batterien auftretende Selbstentladung liegt gemäß [2] auch an dem Verhalten der Zink-Anode: Und zwar ist das Zink so aktiv, dass es Wasser reduzieren kann und dabei Wasserstoff erzeugt.

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

Dieser als "Korrosion" bezeichnete Vorgang führt zu einer Übergasung und kann sowohl bei langer Lagerung, ohne die Zelle jemals überhaupt verwendet zu haben, als auch nach einer Teilentladung entstehen. Zusätzlich zum Aufbau des

Gasdrucks, welcher eine Verformung oder einen Auslauf der Batterie bedeuten kann, hat die Korrosion von Zink einen Verlust der Anodenkapazität und Selbstentladung der Kathode durch den Wasserstoff zur Folge. Die Geschwindigkeit der Übergasung von purem Zink ist ziemlich gering, aber die Anwesenheit von Schwermetallverunreinigungen in spürbaren Mengen begünstigt die Gasentstehung dramatisch, weil sie als Kathodenstellen für die Wasserstoffentwicklung wirken. Außerdem hängt die Korrosion des Zinks auch von der Elektrolytkonzentration ab.

Ein weiteres Problem für das Wiederaufladen ist gemäß [3] die Bildung von Dendriten, was mit der hohen Löslichkeit von Zink, speziell der sehr hohen Mobilität des Zn(OH)42-, in konzentrierter Kalilauge zusammen hängt. In der wiederaufladbaren Alkali-Mangan-Batterie konnte die Dendritenbildung durch einen geeigneten Separator aus regenerierter Cellulose und spezielle Lademethoden praktisch eliminiert werden. Diese Separatoren verhindern die Ausbildung von Zinkbrücken (Kurzschlüsse) und stellen nur wenig Hindernis für den Ionentransport dar. Unter speziellen Lademethoden versteht man z.B. die Impulsladung, bei der entstehende Dendriten durch die starken Impulse teilweise wieder aufgelöst werden.

Die Gestaltsänderung der Anode spielt, verglichen mit anderen Batterien, bei der Alkali-Mangan-Batterie nur eine untergeordnete Rolle.

2.3 Elektrolyt

Als Elektrolyt dient eine konzentrierte Lauge aus KOH (35 % - 52 %), die die Wasserstoffentwicklung reduziert und durch deren Dissoziation in K^{*} und OH⁻-Ionen der Innenwiderstand der Batterie gering ist.

2.4 Separator

Der Separator dient zum räumlichen Trennen der Anode und der Kathode und besteht bei der Alkalibatterie aus Vliesstoffen (Polyvinylalkohol-Mikrofasern und Zellulose). Dieser muss möglichst kleine Poren haben, um das Durchdringen von Zink-Dendriten so gut wie möglich zu verhindern. Der Separator muss die Elektrolytlösung aufnehmen können, um den OH⁻-Ionen das "Durchwandern" zu ermöglichen und muss aber zugleich elektrisch isolierend sein.

3 Entwicklung des Ladeverfahrens

Die aus der Theorie der elektrochemischen Vorgänge zum Laden von Batterien erhobenen erforderlichen Ladebedingungen wurden im Folgenden mit einer Vielzahl von Messreihen überprüft bzw. optimiert.

3.1 Beschreibung des Messaufbaus

Dazu war es notwendig, einen computergesteuerten Messaufbau zu konstruieren, der Entlade- und Ladekennlinien und das Zyklenverhalten der Batterien bei verschiedenen Lademethoden aufnehmen kann (Abb. 4).

Die Zyklenkennlinien werden folgendermaßen aufgenommen: Eine neue Batterie wird im Messaufbau montiert und mit 150 mA bis zur gewünschten Entladespannungsmarke (Entladetiefe) entladen. Der computergesteuerte Messaufbau nimmt einmal pro Minute die Batteriespannung und den Entladestrom auf, woraus dann die Energie errechnet wird, die der Batterie entnommen wurde. Die Energie dieser Erstentladung dient als Referenz (100%) für die Zyklenkennlinie. Nach dem Entladen wird die Batterie mit dem zu testenden Ladeverfahren bis zur Ladeschlussspannung von 1,65 V geladen und danach wieder mit



51

150 mA auf die gewünschte Entladespannungsmarke entladen. Beim Entladen wird wiederum die entnommene Energie berechnet und zur Erstentladung ins Verhältnis gesetzt. Daraus ergibt sich ein Wert, der angibt, wie viel Prozent der Energie der Erstentladung der Batterie noch entnommen werden konnten.

3.2 Auswirkungen der Entladetiefe

Die Entladetiefe ist für die Wiederaufladbarkeit von großer Bedeutung, weil ab dem Unterschreiten einer bestimmten Entladeschlussspannung der heterogene Mechanismus der Braunstein-Elektrode einsetzt (Reduktion der Mn³⁺ zu Mn²⁺). Dieser Prozess ist, wie in 2.1 behandelt, wegen der flüssigen Zwischenphase nicht reversibel.

Entlädt man eine Batterie so stark, dass die Batteriespannung unter 1,3 V sinkt, verschlechtert sich die Wiederaufladbarkeit dramatisch (Abb. 5).

3.3 Auswirkung des Ladestroms

Am einfachsten funktioniert das Laden mit niedrigem Gleichstrom. Grund dafür ist wieder der heterogene Mechanismus der Braunstein-Elektrode. Wird eine Batterie nämlich mit hohem Strom geladen, so steigt die Spannung in der Batterie über den kritischen Wert für das Einsetzen des heterogenen Reaktionsmechanismus. Diese Auswirkungen sind in Abb. 6 gut zu erkennen.

Eine weitere Lademethode ist das Laden mit Stromimpulsen: Wir versuchten, Batterien mit Rechteckstromimpulsen (ca. 100 mA-Impulse mit einem Tastverhältnis von 1:10 und einer Frequenz von 1Hz) zu laden. Der Vergleich mit einer äquivalenten Gleichstromladung von 10 mA brachte schlechtere Ergebnisse (Abb. 7).

3.4 Auswirkungen der Ladetemperatur

Die in Punkt 2.1 beschriebene Idee, die parasitären elektrochemischen Reaktionen durch Kühlung der Batterie zu verlangsamen, wurde durch die Aufnahme zweier Lade-Entladezyklen bei 5°C und 20°C Batterietemperatur bei sonst identischen Ladeparametern überprüft. Wir erhielten jedoch zunächst das enttäuschende Ergebnis, dass die wiederentnehmbare Kapazität bei tiefen Temperaturen nicht höher ist, sondern niedriger. Diese Ergebnisse erweckten aber nur auf



Abb. 5: Zyklenkennlinien bei verschiedenen Entladetiefen. Die Wiederaufladbarkeit verschlechtert sich, wenn die Batterie zu tief entladen wird.







Abb. 7: Vergleich der Zyklenkennlinien von Gleichstromladung und Impulsladung.

Grund unserer graphischen Darstellung diesen Anschein, da nämlich, wie in Abb. 8 ersichtlich, bei tiefer Temperatur der Innenwiderstand stark zunimmt, wird die Ladeschlussspannung von 1,65 V bei 5°C schon viel früher erreicht und weniger Energie in die Batterie geladen.

Um möglichst viel Energie in eine Alkali-Mangan-Batterie hinein zu bekommen, muss daher zunächst bei tiefer Temperatur geladen werden und nach dem vorzeitigen Erreichen der Ladeschlussspannung die Batterie wieder erwärmt werden, wodurch der Innenwiderstand und die Batteriespannung so weit absinken, dass bis zum neuerlichen Erreichen der Ladeschlussspannung möglichst viel Energie hinein geladen werden kann.

Die Ladekennlinie Abb. 9 verdeutlicht diese Methode. Man erkennt darin sehr gut, wie die Ladespannung während des Kühlvorganges ("Kühlen") zunächst die 1,65 V erreicht und nach Anstieg der Temperatur ("Heizen") der Ladevorgang bis zum neuerlichen Erreichen der Ladeschlussspannung fortgesetzt wird.

Die erste nach diesem neuen von uns entwickelten Ladeverfahren aufgenommene Zyklenkennlinie (Abb.10) zeigt, verglichen mit einer Zyklenkennlinie bei Raumtemperatur, eine deutliche Zunahme der wiederentnehmbaren Energie bzw. eine wesentliche Verbesserung der Wiederaufladbarkeit.

Mit der Kühl-Heiztechnik (grüne Kurve) kann wesentlich mehr Energie in die Batterien geladen werden, als bei Dauerladung mit 5°C (violette Kurve), 20°C (blaue Kurve) oder 35°C (orange Kurve).

3.5 Weitere Optimierung des Ladeverfahrens - das Ladegerät CWR-02

In dem modifizierten Ladeverfahren wird schon unmittelbar nach dem Erreichen der Ladeschlussspannung im Kühlbetrieb von Konstantstrom- auf Konstantspannungsladung umgeschaltet, um bereits während des Erwärmungsvorganges weiterzuladen. Das hat den Vorteil, dass der mit zunehmender Erwärmung sinkende Innenwiderstand ein zusätzliches Hineinladen von Energie bei den noch etwas kühleren elektrochemisch besseren Verhältnissen ermöglicht. Die Ladespannung, den Ladestrom und die Batterietemperatur einer AA-Al-



Abb. 8 Leitfähigkeit von verdünnter Kalilauge in Abhängigkeit von der Dichte und Temperatur [5].



Abb. 9: Ladeverfahren mit Kühlen und Heizen.

kali-Mangan-Zelle mit Konstantstromladung im gekühlten und Konstantspannungsladung im erwärmten Zustand zeigt beispielhaft Abb. 11.

Nun entwickelten wir das Ladegerät CWR-02 (siehe Abb. 12), bei dem die erforderliche Kühlung der Batterie durch Anordnung des gesamten Ladegerätes in einem im Haushalt befindlichen Kühlschrank erfolgt, da eine aktive, durch das Ladegerät erfolgende Kühlung der Batterien zu aufwendig und zu teuer wäre. Beim Ladegerät CWR-02 wird die Ladeenergie durch einen im Ladegerät eingebauten Akku bereitgestellt, der nach dem Ladevorgang über ein internes Netzgerät an der Steckdose geladen werden kann.

Die Batterien werden bei Kühlschranktemperatur zuerst mit Konstantstromladung und beim Erreichen der Abschaltspannung mit Konstantspannungsladung geladen und können dann außerhalb des Kühlschrankes bei Raumtemperatur an der Steckdose noch zusätzlich nachgeladen werden. Der gesamte Ladevorgang wird mittels Mikrokontroller geregelt und überwacht. Die Ladung der Alkalibatterien erfolgt über FET-gesteuerte Abwärtswandler und der μ C nutzt den sleep mode, da wegen des Akkubetriebs im Kühlschrank auf ein effizientes Energiemanagement geachtet werden musste. Abb. 13 zeigt das Funktionsschema des Batterieladegerätes CWR-02.

4 Zusammenfassung

Trotz vermehrtem Einsatz von Akkumulatoren nimmt der Verbrauch von Einwegbatterien weltweit zu, weil Batterien eine höhere Zellspannung und eine geringere Selbstentladung besitzen. Im

54



Zuge dieses Projektes wurde ein Ladegerät für Alkalibatterien entwickelt, welches ein neues Ladeverfahren verwendet, mit dem bis zu 90% der Nennkapazität mehrmals wieder in die Batterie hineingeladen werden können. Das Ladeverfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Batterie im gekühlten Zustand geladen wird, um die der Wiederaufladbarkeit entgegenstehenden elektrochemischen Vorgänge zu minimieren.

Abb. 10: Zyklenkennlinien bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zum neuen Ladeverfahren.





Abb. 12: Das Ladegerät CWR-02.

Abb. 11: Ladeverfahren Konstantstromladung mit anschließender Konstantspannungsladung



Abb. 13 : Funktionsschema CWR-02.

Wenn es gelingt, durch den Einsatz von Batterieladegeräten Alkalibatterien doppelt so lang wie bisher zu verwenden, könnten pro Jahr allein in Deutschland 2.500 Tonnen Batteriemüll reduziert werden, was etwa 250 LKWs zu je 10 Tonnen mit Alkalibatterien entsprechen würde [6].

Danksagung

Wir möchten uns ganz herzlich bei unserem Betreuungslehrer Prof. Dipl.-Ing. Dr. Helmut Walter bedanken, der uns immer tatkräftig unterstützt hat.

Literatur:

- [1] Duracell, www.duracell.de
- [2] D. Linden: Handbook of Batte-
- ries. McGraw-Hill, 1995.

[3] Christian Faistauer: Modellbildung und ergänzende Untersuchungen am alkalischen Braunstein-Zink-System - Dissertation an der Technischen Universität Graz, 1993.
[4] K. Kordesch, L. Binder, J. Gsell-

mann, W. Taucher, Ch. Faistauer: Rechargeable Alkaline Zinc-Manganese Dioxide Batteries. Technische Universität Graz.

[5] Andreas Jossen, Wolfgang Weydanz: Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. 1. Auflage. – Inge Reichardt Verlag, 2006.

[6] Innovation Network Austria GmbH, 14. April 2010, www.pressetext.at/news/091127006/ein-ladegeraet-fuer-wegwerfbatterien/