

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 638/2009**
(22) Anmeldetag: **27.04.2009**
(43) Veröffentlicht am: **15.11.2010**

(51) Int. Cl.⁸: **H01M 10/44** (2006.01),
H02J 7/00 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

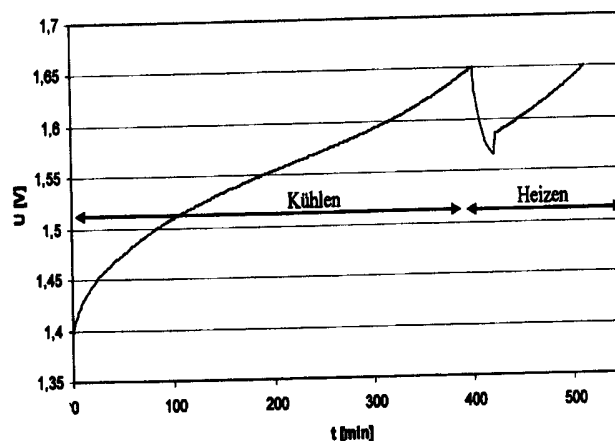
RUMETSHOFER MICHAEL
A-3335 WEYER (AT)
PETSCH DANIEL
A-3292 GAMING (AT)

(72) Erfinder:

RUMETSHOFER MICHAEL
WEYER (AT)
PETSCH DANIEL
GAMING (AT)

(54) **OPTIMIERTES VERFAHREN ZUM WIEDERAUFLADEN VON BATTERIEN (PRIMÄRZELLE)**

(57) Die Erfindung betrifft ein optimiertes Verfahren zum Wiederaufladen von Batterien bzw. Primärelementen, bei dem erstmals die Batterie (zu Beginn des Ladevorganges) gekühlt wird um die bekannten, einer Wiederaufladung entgegenstehenden unerwünschten, elektrochemischen Nebenreaktionen so weit wie möglich einzudämmen. Da der Innenwiderstand bei tiefer Temperatur stark ansteigt und damit die Ladeschlussspannung früher erreicht wird, wird nach einem Erwärmungsvorgang der Ladevorgang bei höherer Temperatur fortgesetzt, wodurch die hineinladbare Energie maximiert werden kann. Wenn es erforderlich ist, können auch mehrere solcher Kühl-Heizzyklen durchgeführt werden und von Konstantstrom- auf Konstantspannungsladung umgeschaltet werden.

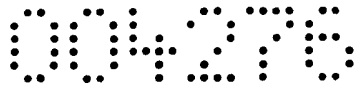


004275

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein optimiertes Verfahren zum Wiederaufladen von Batterien bzw. Primärelementen, bei dem erstmals die Batterie (zu Beginn des Ladevorganges) gekühlt wird um die bekannten, einer Wiederaufladung entgegenstehenden unerwünschten, elektrochemischen Nebenreaktionen so weit wie möglich einzudämmen. Da der Innenwiderstand bei tiefer Temperatur stark ansteigt und damit die Ladeschlussspannung früher erreicht wird, wird nach einem Erwärmungsvorgang der Ladevorgang bei höherer Temperatur fortgesetzt, wodurch die hineinladbare Energie maximiert werden kann. Wenn es erforderlich ist, können auch mehrere solcher Kühl- Heizzyklen durchgeführt werden und von Konstantstrom- auf Konstantspannungsladung umgeschaltet werden.

Fig. 1



Optimiertes Verfahren zum Wiederaufladen von Batterien (Primärzellen)

Die Erfindung betrifft ein optimiertes Verfahren zum Wiederaufladen von Batterien bzw. Primärelementen, bei dem erstmals die Batterie (zu Beginn des Ladevorganges) gekühlt wird, um die bekannten, einer Wiederaufladung entgegenstehenden, unerwünschten elektrochemischen Nebenreaktionen so weit wie möglich einzudämmen, gleichzeitig aber ein Höchstmaß an hineingeladener Energie zu erreichen.

Trotz des zunehmenden Einsatzes von Akkumulatoren (auch Sekundärelemente genannt), die mit Hilfe einfacher Ladegeräte hunderte Male wieder aufgeladen werden können, nimmt der Verbrauch von Batterien (auch Primärelemente genannt), die nach deren Entleerung leider weggeworfen werden, ständig zu. Das liegt hauptsächlich daran, dass Batterien im Vergleich zu Akkumulatoren gleicher Bauform

- immer eine viel höhere Kapazität,
- eine höhere Spannung und
- eine viel geringere Selbstentladung

besitzen. Es gibt deshalb auch viele Hersteller von Konsumelektronikprodukten, die den portablen Betrieb nur mit Batterien zulassen beziehungsweise spezifizieren.

Gelänge es, Batterien wieder aufzuladen, so hätte man einen elektrochemischen „Energiespeicher“, der die Vorteile von Batterien mit denen der Akkumulatoren kombiniert.

Schon bisher war bekannt, dass z.B. Alkali-Mangan-Batterien, so fern sie nicht zu stark entladen wurden, teilweise wieder aufgeladen werden können. Bedenkt man, dass die meisten solcher Batterien, die weggeworfen werden, noch eine Restspannung von 1,3V, und damit noch eine Restkapazität von bis zu 50% besitzen, so wird deutlich, welch enorme Ressourcen hier durch vorzeitiges Wegwerfen weltweit verschwendet werden.

Bei Alkali-Mangan-Batterien stehen aber einer Wiederaufladbarkeit unerwünschte Nebenreaktionen entgegen:

Eine davon ist der heterogene Reaktionsmechanismus, bei dem gelöstes Mn^{3+} zu Mn^{2+} reduziert und damit aus der Lösung wieder ausgeschieden wird. Das sich dabei bildende $\text{Mn}(\text{OH})_2$ findet häufig keinen geeigneten Platz mehr an der Kathodenoberfläche und geht verloren.

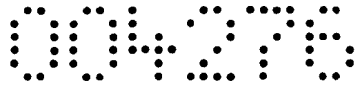
Wenn man aber die Batterie nicht zu stark entlädt, und der Ladestrom entsprechend niedrig gewählt wird, kann in einer Alkali-Mangan-Batterie sehr oft ein Großteil der Primärenergie wieder hineingeladen werden.

Weiters muss beachtet werden, dass die Batterie nicht überladen wird bzw. die Ladespannung 1,65V nicht übersteigt, weil es in einer weiteren Nebenreaktion zur Entstehung von löslichen Mn^{6+} -Formen (Manganat) kommt, die zu MnO_2 und O_2 zerfallen. Dieser produzierte Sauerstoff wird zur Anode gedrückt, wo es zur Bildung und Ablagerung von ZnO kommt. Außerdem steigt der Druck in der Zelle an, wodurch es zu einer Verformung oder gar zum „Auslaufen“ der Batterie kommt.

Das heißt, der Ladevorgang muss bei Erreichen einer Zellspannung von 1,65V abgebrochen werden.

Bei diesem neuen Ladeverfahren wird zu Beginn des mit einem Gleichstrom oder pulsierenden Strom erfolgenden Ladevorganges die Batterie zunächst gekühlt, weil bekanntermaßen chemische Reaktionen, und damit insbesondere die Nebenreaktionen, bei Temperaturreduktion von 8-10°C nur mehr mit der halben Geschwindigkeit ablaufen und außerdem die Beweglichkeit der Ladungsträger abnimmt, wodurch es zu weniger Behinderungen im Massentransport kommt.

Da der Innenwiderstand bei tiefer Temperatur stark ansteigt, wird zwar die Ladeschlussspannung von 1,65V früher erreicht und zunächst weniger Energie in die Batterie hineingeladen, doch kann das erfindungsgemäß durch einen weiteren Ladevorgang,



der nach einer nach der ersten Abschaltung erfolgenden Erwärmung (auf Raumtemperatur oder darüber hinaus) gestartet wird, überkompensiert werden. Damit kann in Summe mehr Energie in die Batterie geladen werden als wäre der gesamte Ladevorgang bei Raumtemperatur erfolgt. Die zeitliche Abhängigkeit der Ladespannung bei diesem Ladeverfahren zeigt beispielhaft Fig.1.

Wenn es erforderlich ist, können auch mehrere solcher Kühl- Heizzyklen durchgeführt werden, bei denen die Ladeschlussspannung, beginnend bei niedrigen Werten, schrittweise auf 1,65V gesteigert wird.

Die erforderliche Kühlung der Batterie kann aktiv mit einem Kühler (Peltierelement, Eiswürfel oder ähnlichem) oder passiv durch Anordnung des Ladegerätes in einem im Haushalt befindlichen Kühlschrank erfolgen.

Bei Anordnung in einem Kühlschrank kann die Stromversorgung des Ladegerätes über das Kühlschranklicht erfolgen: Dazu entfernt man die Glühlampe und schraubt in deren Fassung ein Adapterkabel mit Gewindestecker ein. Die Glühlampe wird dann in eine dafür vorgesehene Fassung im Ladegerät eingeschraubt und von diesem versorgt. Der bei höherer Temperatur durchzuführende Nachladevorgang erfolgt dann außerhalb des Kühlschranks.

In einer anderen Ausführungsform wird die Ladeenergie durch einen im Ladegerät eingebauten Akku bereitgestellt, der nach erstmaligem Erreichen der Ladeschlussspannung und Entfernung des Ladegerätes aus dem Kühlschrank über ein internes oder externes Netzgerät nachgeladen wird, und die dabei entstehende Abwärme zur Erwärmung der zu ladenden Batterien genutzt werden kann. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur kann der Ladevorgang fortgesetzt werden.

In einem 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-Alkali-Mangan-Zelle mit Konstantstromladung im gekühlten und Konstantspannungsladung im erwärmten Zustand zeigt beispielhaft Fig.2.

004276

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufladen gebrauchter entladener Batterien (Primärzellen), bei welchem an die Batteriepole eine konstante oder pulsierende Gleichspannung zum Laden angelegt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die aufzuladende Batterie während des Ladevorganges, vorzugsweise auf 5-10°C, gekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Erreichen einer an den Polen der Batterie gemessenen Ladespannung von etwa 1,65 V die Stromzufuhr unterbrochen bzw. auf Konstantspannungsladung umgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Erreichen der an den Polen gemessenen Ladespannung von etwa 1,65 V die Kühlung der Batterie beendet bzw. die Batterie erwärmt wird, bis die Stromaufnahme der Batterie beendet ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Ladestrom ein Strom zwischen einem Hunderstel bis einem Zehntel der Kapazität der Batterie angelegt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aufladung Batterien mit einer Restspannung von etwa 1,3 V eingesetzt werden.

004276

Ladekennlinie 50mA 1,3V

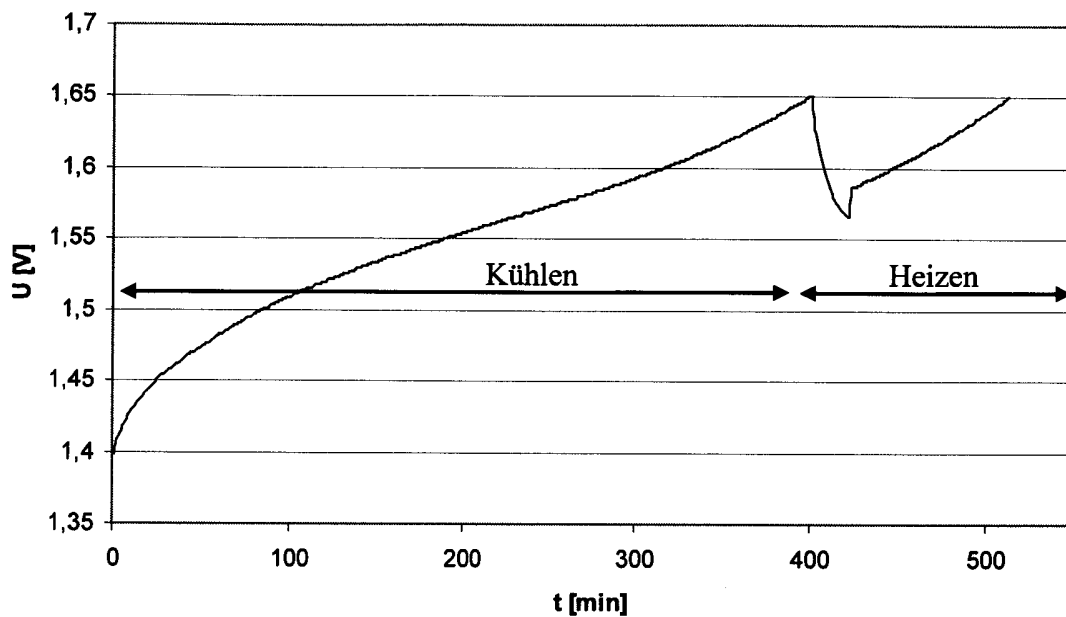


Fig. 1 Ladespannung bei Konstantstromladung im gekühlten und erwärmten Zustand einer AA-Alkali-Mangan-Zelle.

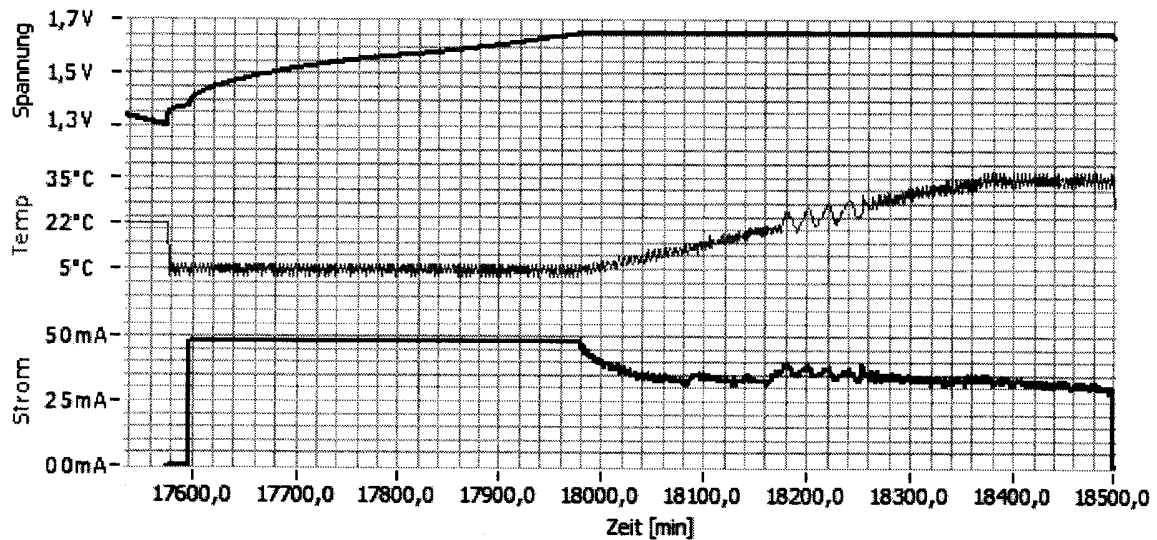


Fig. 2 Ladespannung, Ladestrom und Batterietemperatur an einer AA-Alkali-Mangan-Zelle mit Konstantstromladung im gekühlten und Konstantspannungsladung im erwärmten Zustand.



1. Verfahren zum Aufladen gebrauchter entladener Batterien, vorzugsweise alkalischer Primärzellen, bei welchem an die Batteriepole eine konstante oder pulsierende Gleichspannung zum Laden angelegt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die aufzuladende Batterie während des Ladevorganges, vorzugsweise auf 5-10°C, gekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Erreichen einer an den Polen der Batterie gemessenen Ladespannung von etwa 1,65 V die Stromzufuhr unterbrochen oder auf Konstantspannungsladung umgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Erreichen der an den Polen gemessenen Ladespannung von etwa 1,65 V die Kühlung der Batterie beendet und der Ladevorgang mit Konstantspannungsladung und ohne Kühlung weitergeführt wird, bis die Stromaufnahme der Batterie beendet ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Ladestrom ein Strom zwischen einem Hunderstel bis einem Zehntel der Kapazität der Batterie angelegt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aufladung Batterien mit einer Restspannung von etwa 1,3 V eingesetzt werden.

NACHGEREICHT



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : H01M 10/44 (2006.01); H02J 7/00 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: H01M 10/44, H02J 7/00M10C3B		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): H01M, H02J		
Konsultierte Online-Datenbank: EPOQUE: Epodoc, WPI, TXT		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 27. April 2009 eingereichten Ansprüchen 1-5 erstellt.		
Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	AT 406719 B (ENSTORE FORSCHUNGS- ENTWICKLUNGS- UND VERTRIEBSGESELLSCHAFT mbH) 25. August 2000 (25.08.2000) <i>gesamtes Dokument, bes. Beschreibung Seiten 6-7; Figuren 3 und 4</i>	1, 2
	--	
X	DE 3606991 A1 (DENNEBORG ERIK) 10. September 1987 (10.09.1987) <i>gesamtes Dokument</i>	1, 5
	--	
A	DE 19638062 A1 (UNOMAT GMBH & CO KG) 19. März 1998 (19.03.1998) <i>gesamtes Dokument</i>	1-5

Datum der Beendigung der Recherche: 17. März 2010 ☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt		
Prüfer(in): Dr. WIEDERMANN		
⁷ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungs- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		