

**Schnellladung
und
Pulsladung
von Bleibatterien**

Dissertation
zur Erlangung
des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

René Groß

geboren am 06.09.1969 in Leonberg

im Jahr 2000

Schnellladung und Pulsladung von Bleibatterien

Dissertation
zur Erlangung
des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

René Groß

geboren am 06.09.1969 in Leonberg

im Jahr 2000

Amtierender Dekan:
Prof. Dr. Wolfgang Witschel

Erstgutachter:
Prof. Dr. Jürgen Garcke

Zweitgutachter:

Tag der Prüfung:

1 Vorwort

Diese Arbeit wurde während einer dreijährigen Periode am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg in Ulm (ZSW) durchgeführt. Bis zur endgültigen Fertigstellung sollte dann jedoch noch mehr als ein weiteres Jahr vergehen.

Das letzte Viertel der Arbeit wurde im Rahmen eines ALABC-Projektes (Advanced Lead Acid Battery Consortium, ein weltweiter Zusammenschluß von Bleimineralbetreibern, Bleiveredlern, Batterie- und Batteriesystemtechnikherstellern mit dem Ziel, den Absatz von Bleibatterien auch in Zukunft zu sichern und zu stärken) mit Fördermitteln der EU durchgeführt. Ziel des Projektes war, die Schnellladung von Bleipanzerplattenbatterien zu ermöglichen. Projektpartner waren der Batteriehersteller Chloride Motive Power (CMP, England), der die hierfür geeigneten Batterien konstruieren, und der Ladegerätehersteller Digatron (Aachen), der die für die Ladung benötigten Geräte bereitstellen sollte. Für diese Arbeit kamen jedoch sowohl die Batterien von CMP als auch die Ladegeräte von Digatron zu spät.

In der ersten Hälfte der Arbeit wurden hauptsächlich die für die Untersuchungen benötigten Geräte gefertigt. Dies stellte sich als großer Vorteil heraus, da neue Erkenntnisse und Ideen sofort in den Geräten umgesetzt werden konnten - was bei externer Bereitstellung sicher nicht so unkompliziert und schnell machbar gewesen wäre.

Trotz der dadurch nicht ganz optimalen Randbedingungen (zu späte Bereitstellung von Ladegeräten und Batterien) sind die Ergebnisse der Arbeit sehr fruchtbar und sicherlich für die weitere Entwicklung von Schnellladegeräten und Batterien relevant. Dazu beigetragen hat nicht zuletzt das gute Team des ZSW, allen voran Dr. Harry Döring als Leiter der Batteriegruppe ECA (ElektroChemische Akkumulatoren) sowie der Geschäftsbereichsleiter Prof. Jürgen Garcke. Für Diskussionen standen somit jederzeit kompetente Ansprechpartner zur Verfügung, sowohl was elektrochemische, batterietechnische als auch elektronische Fragestellungen betraf. Vor allem diesen Leuten ist es zu verdanken, daß mir die Zeit am ZSW in angenehmer Erinnerung bleiben wird.

Danken möchte ich zudem noch allen, die mich in dieser Zeit und auch heute ertragen und unterstützt haben. Hierzu zählen außer meinen Freunden vor allem auch meine Familie.

2 Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort.....	3
2	Inhaltsverzeichnis	5
3	Abkürzungen und Formelzeichen.....	9
4	Einführung	13
5	Grundlagen elektrochemischer Energiespeicher.....	16
5.1	Grundgleichungen.....	16
5.1.1	<i>Elektrostatik.....</i>	16
5.1.2	<i>Elektrolyte.....</i>	16
5.2	Elektrode und Doppelschicht	17
5.2.1	<i>Helmholtz'sches Kondensatormodell (1879).....</i>	18
5.2.2	<i>Gouy-Chapman-Modell (1911)</i>	18
5.2.3	<i>Stern-Modell</i>	19
5.2.4	<i>Grahame-Modell (1947).....</i>	20
5.3	Galvanische Elemente	22
5.3.1	<i>Referenzelektroden</i>	23
5.3.1.1	<i>Standard-Wasserstoffelektrode.....</i>	24
5.3.1.2	<i>Reversible Wasserstoffelektrode</i>	24
5.3.1.3	<i>Cadmiumelektrode.....</i>	24
5.3.1.4	<i>Quecksilber/Quecksilbersulfatelektrode.....</i>	25
5.3.1.5	<i>Kalomelektrode.....</i>	25
5.3.2	<i>Donnanpotential</i>	25
5.4	Reaktionskinetik	26
5.4.1	<i>Durchtrittsüberspannung</i>	26
5.4.2	<i>Konzentrationsüberspannung.....</i>	28
5.4.2.1	<i>Diffusion.....</i>	28
5.4.2.2	<i>Migration</i>	31
5.4.3	<i>Reaktionsüberspannung</i>	32
5.4.4	<i>Kristallisationsüberspannung.....</i>	32
5.4.5	<i>Widerstandsüberspannung</i>	34
5.5	Akkumulatoren	34
5.5.1	<i>Begriffe der Akkumulatortechnik.....</i>	35
5.5.1.1	<i>Ladung und Entladung.....</i>	35
5.5.1.2	<i>Anode und Kathode</i>	36
5.5.1.3	<i>Ladefaktor und Wirkungsgrade</i>	36
5.5.1.4	<i>Lebensdauer.....</i>	38
6	Bleibatterien.....	39
6.1	Grundlagen	39
6.1.1	<i>Der stationäre Fall: Das Pourbaix-Diagramm.....</i>	40
6.1.2	<i>Die positive Elektrode</i>	42
6.1.2.1	<i>Ladung.....</i>	43

6.1.2.2	Entladung.....	45
6.1.2.3	Sauerstoffentwicklung.....	46
6.1.3	<i>Die negative Elektrode</i>	48
6.1.3.1	Ladung.....	49
6.1.3.2	Entladung.....	49
6.1.3.3	Wasserstoffentwicklung.....	51
6.1.3.4	Sauerstoffreduktion.....	51
6.1.4	<i>Wärmehaushalt</i>	52
6.2	<i>Bauformen</i>	56
6.2.1	<i>Elektrolyte</i>	56
6.2.1.1	Geschlossene Batterien.....	56
6.2.1.2	Verschlossene Batterien.....	57
6.2.1.2.1	Bleigelbatterien.....	58
6.2.1.2.2	Bleivliesbatterien.....	58
6.2.2	<i>Elektrodenbauformen</i>	58
6.2.2.1	Planté-Platten.....	59
6.2.2.2	Folienelektroden.....	59
6.2.2.3	Panzerplatten.....	59
6.2.2.4	Gitterplatten.....	60
6.2.2.5	Bipolare Systeme.....	60
6.2.3	<i>Gitterlegierungen</i>	61
6.2.4	<i>Aktivmasse</i>	62
6.3	<i>Ladung</i>	63
6.4	<i>Ausfallursachen</i>	65
6.5	<i>Betriebsführung</i>	66
7	<i>Analyseverfahren</i>	68
7.1	<i>Galvanostatischer Einschaltvorgang</i>	69
7.2	<i>Potentiostatischer Einschaltvorgang</i>	70
7.3	<i>Zyklovoltammetrie</i>	70
7.4	<i>Impedanzspektroskopie</i>	71
8	Was verspricht man sich von der Pulsladung?	74
8.1	<i>Erhöhung des Ladestroms durch IR-freie Spannungsmessung</i>	75
8.2	<i>Reduzierung der Gasentwicklung</i>	80
8.2.1	<i>Sauerstoffentwicklung unter Berücksichtigung der Diffusion</i>	80
8.2.2	<i>Berücksichtigung der Doppelschichtkapazität</i>	83
8.2.3	<i>Berücksichtigung spezifischer Adsorption</i>	84
8.3	<i>Verbesserung des Massentransports</i>	87
8.4	<i>Bessere Aktivmassenausnutzung</i>	88
8.5	<i>Längere Lebensdauer</i>	91
8.6	<i>Erhöhung der Joule'schen Verluste</i>	91
9	Meßaufbau	93
9.1	<i>Übersicht</i>	93
9.2	<i>Referenzelektroden</i>	97
9.3	<i>Verwendete Batterien</i>	98

10	Messungen	101
10.1	Einfluß des Stroms.....	101
10.1.1	Einfluß des Ladestroms auf den Gesundheitszustand der Batterie	101
10.1.2	Einfluß des Ladestroms auf den Ladeverlauf.....	104
10.1.2.1	Einfluß IR-freier Spannungsregelung.....	104
10.1.2.2	Stromverlauf	106
10.1.2.3	Potentialverlauf.....	108
10.1.2.4	Aktivmassenstruktur.....	112
10.2	Einfluß des Ladeverfahrens	117
10.2.1	Einfluß des Ladeverfahrens auf den Wärmehaushalt.....	119
10.2.2	Einfluß des Ladeverfahrens auf den Ladefaktor	122
10.2.3	Einfluß des Ladeverfahrens auf die Druckentwicklung.....	124
10.2.4	Einfluß des Ladeverfahrens auf die Kapazitätsentwicklung	128
10.2.4.1	Einfluß des Ladeverfahrens auf den Stromverlauf / Ladungsakzeptanz	129
10.2.5	Einfluß des Ladeverfahrens auf den Potentialverlauf.....	131
10.3	Einfluß der Ladespannung.....	138
10.4	Einfluß der Pulsfrequenz die Ladung.....	144
10.5	Weitere Messungen.....	146
10.5.1	Messungen der Gaszusammensetzung.....	146
10.5.2	Abklingkurven nach Strompulsen.....	148
10.5.3	Impedanzmessungen	151
11	Zusammenfassung	153
11.1	Erreichbare Ladezeiten	154
11.2	Einfluß der Schnellladung auf den Gesundheitszustand der Batterie	157
11.2.1	Einfluß der Schnellladung auf den Temperaturverlauf.....	158
11.2.2	Einfluß der Schnellladung auf die Gasentwicklung	158
11.2.3	Einfluß der Schnellladung auf die Korrosionsschicht.....	159
11.2.4	Einfluß der Schnellladung auf die Aktivmassenstruktur	159
11.2.5	Einfluß der Schnellladung auf den Ladezustandsverlauf.....	159
11.3	Einfluß der Pulsladung	159
11.3.1	Erhöhte Stromamplitude.....	160
11.3.1.1	Einfluß auf die Aktivmassenstruktur.....	160
11.3.1.2	Einfluß auf die Ladungsakzeptanz	160
11.3.1.3	Einfluß auf die Elektrodenspannungen	161
11.3.1.4	Einfluß auf die Korrosionsschicht	161
11.3.2	Erhöhte Joule'sche Verluste	161
11.3.3	Verminderte Gasentwicklung	162
11.3.4	Einfluß auf den Massentransport	162
11.3.5	Einfluß von Entladepulsen und unterschiedlichem Duty Cycle	162
11.3.6	Einfluß der Pulsfrequenz	163
12	Literatur	164

3 Abkürzungen und Formelzeichen

A	Fläche [m ²]
a	Aktivität [mol/l]
C	Kapazität [F]
C _a	spezifische Kapazität [F/m ²]
c	Konzentration [mol/l]
c _i	Konzentration des Teilchens i [mol/l]
C _N	Nennkapazität [Ah]
c _w	Wärmekapazität [J/kg K]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
d	Abstand [m]
e	Elementarladung, $1.6021 \cdot 10^{-19}$ C
E	Elektrodenpotential [V]
E	Elektrische Feldstärke [V/m]
E	Energie [J]
E _r	Elektrodenruhepotential [V]
E _a	Aktivierungsenergie [J]
E ₀	Standardelektrodenpotential (vs. Hg/HgSO ₄ , falls nicht anders angegeben) [V]
f _L	Ladefaktor [%]
F	Faradaykonstante, 96485 C/mol = 26.8 Ah/mol
F	Kraft [N]
G	Freie Enthalpie [J/mol]
G	Leitwert [1/Ω]
H	Enthalpie [J/mol]

i	Elektrische Stromdichte [A/m^2]
i_0	Austauschstromdichte [A/m^2]
I	Elektrischer Strom [A]
I_N	Nennstrom [A]
j, j^F	Teilchenstromdichte [$mol/(s\ m^2)$]
j_k	Zeitlich konstanter Anteil der Teilchenstromdichte [$mol/(s\ m^2)$]
j_p	Periodischer Anteil der Teilchenstromdichte [$mol/(s\ m^2)$]
j^L	Teilchenlinienstromdichte [mol/s]
J	Teilchenstrom [mol/s]
k	Reaktionsgeschwindigkeit [mol/s]
k_B	Boltzmannkonstante, $1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K
l	Länge [m]
l_x	Spezifischer Leitwert [$m^2/(\Omega mol)$]
n	Anzahl
P	Leistung [W]
P_J	Joule'sche Leistung [W]
P_R	In Reaktion umgesetzte Leistung [W]
P_G	In Gasung umgesetzte Leistung [W]
P_{WL}	An die Umgebung abgegebene Leistung [W]
p_v	Volumenanteil der Poren [%]
Q	Elektrische Ladung [C]
Q_a	Flächenladungsdichte [C/m^2]
R	Gaskonstante, 8.31451 J/(Kmol)
R_i	Innenwiderstand [Ω]
r	Radius [m]
S	Entropie [J/mol]

T	Temperatur [°K, °C]
T _U	Umgebungstemperatur [°K, °C]
T _a	Anstiegs/Abfallzeit [s]
T _s	Abtastperiode [s]
t	Überföhrungszahl [dimensionslos]
t	Zeit [s]
u	Beweglichkeit [m/(sV)]
U	Zellspannung [V]
U _r	Gleichgewichtszellspannung
U ₀	Standardzellspannung [V]
v	Geschwindigkeit [m/s]
W	Reversible Wärme
Y	Admittanz [1/Ω]
x _{DL}	Diffusionsschichtdicke [m]
Z	Impedanz [Ω]
Z'	Realteil der Impedanz [Ω]
Z''	Imaginärteil der Impedanz [Ω]
z	Ladungszahl des Ions [dimensionslos]
α	Durchtrittsfaktor [dimensionslos]
α	Torsionsfaktor, Transporthinderungsfaktor [dimensionslos]
ε	Permittivität [dimensionslos]
ε	Emissionsgrad [dimensionslos]
ε ₀	Influenzkonstante, 8.8542 * 10 ⁻¹² As/(Vm)
λ	Labyrinthfaktor [dimensionslos]
λ	Wärmeleitkoeffizient [Wm/K]
v	Stoffmenge [mol]

η	Viskosität [N/m]
η	Überspannung [V]
η_C	Konzentrationsüberspannung [V]
η_Ω	Widerstandsüberspannung [V]
η_{Ah}	Amperestundenwirkungsgrad [%]
η_{Wh}	Wattstundenwirkungsgrad [%]
χ	Spezifischer Leitwert [$1/(\Omega \text{ m})$]
v	Stoffmenge [mol]
ρ	Spezifischer Widerstand [Ω/m]
ρ	Ladungsdichte [C/m^3]
σ^F	Oberflächenbedeckung [mol/m^2]
σ^L	Linienbedeckung [mol/m]
ρ_r	Reaktionsschichtdicke [m]
σ	Strahlungskonstante, $5.67 \cdot 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \text{K}^4)$
Φ	Potential [V]
Φ_Z	Nullladungspotential [V]

4 Einführung

In der heutigen Zeit nimmt die Bedeutung emissionsarmer und umweltverträglicher Energieträger mehr und mehr zu. Dadurch ist auch das herkömmliche Kraftfahrzeug mit Verbrennungsmotor in die Diskussion gekommen, unter Anderem im Zusammenhang mit dem immer häufiger auftretenden Sommersmog in Großstadtgebieten.

Da die Menschen der Industrienationen nicht bereit sind, auf ihre individuelle Mobilität zu verzichten, muß nach Alternativen für das verbrennungsmotorgetriebene Kraftfahrzeug gesucht werden.

Der emissionslose Elektromotor bietet sich hierfür auch wegen seines günstigen Wirkungsgrades an. Durch die jüngsten Fortschritte in der Leistungselektronik können elektrisch getriebene Fahrzeuge mittlerweile komfortabel und kraftvoll sein - wenn nur nicht das Problem der Speicherung der elektrischen Energie im Kraftfahrzeug wäre. Die dabei heute erzielbare Energiedichte liegt deutlich unter dem, was mit Benzin- oder Dieseltanks erreichbar ist - da ändert auch der zusätzliche Gewinn an Speicherkapazität durch die im Vergleich zum Verbrennungsmotor geringe Größe eines Elektromotors und die Möglichkeit der Nutzbremmung nichts.

Zur Energieversorgung eines Elektromotors im Kraftfahrzeug werden heute unterschiedliche Wege bestritten:

Im Elektrobatteriefahrzeug wird die Energie in einem Akkumulator gespeichert. Die damit erzielbaren Reichweiten sind jedoch aufgrund der geringen Energiedichte in einer Batterie relativ gering (je nach Typ etwa 30 bis maximal 200 km mit einer Ladung), zudem ist auch das hohe Gewicht der Batterien, welches bis fast zur Hälfte des gesamten Fahrzeuggewichts betragen kann, sehr von Nachteil. Nicht nur, daß es die Fahrleistungen (Dynamik) senkt, durch die hohe mitbewegte Masse steigt wiederum der Energieverbrauch. Die verhältnismäßig geringe Lebensdauer der Batterie (20 000 km werden zumeist nicht erreicht) und der hohe Preis senken zudem die Wettbewerbsfähigkeit im Vergleich zum Benzin- oder Dieselfahrzeug. Ein schnelles Auftanken ist in der Regel nur durch Austausch der gesamten Batterie möglich, was speziell konstruierte Fahrzeuge und eine entsprechende Infrastruktur erfordert.

Andererseits ist die mit diesen Fahrzeugen erzielbare Reichweite heutzutage hoch genug, um einen Großteil der Fahrten abzudecken [51]. Als Zweitfahrzeug hätte es daher durchaus Chancen.

Brennstoffzellen, also die kalte Verstromung von Wasserstoff oder in jüngster Zeit auch Methanol, sind heute von einem Großserieneinsatz im Kraftfahrzeug noch weit (nach allgemeiner Ansicht etwa 10 Jahre) entfernt, was für deren Zukunft jedoch keine Wertung darstellen soll. Wenngleich das Brennstoffzellenprinzip schon sehr lange bekannt ist, sind die für Kraftfahrzeuge geeigneten Niedertemperaturbrennstoffzellen mit Polymermembran (PEMFC) noch relativ jung.

Setzt man Brennstoffzellen ein, die mit Wasserstoff arbeiten, so ist dessen leichte und gleichzeitig volumenarme Speicherung heute nach wie vor ein ungelöstes Problem - wenn Hydrid-

speicher auch deutliche Fortschritte erzielt haben und heute fast serienreif sind. Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), die direkt mit flüssigem Methanol betrieben werden können, liegen in ihrer Entwicklung noch hinter den PEMFC. Reformersysteme, die den Wasserstoff aus einem flüssigen Energieträger wie z. B. Methanol erst im Fahrzeug erzeugen, sind schwer, komplex und träge in der Betriebsführung. Brennstoffzellen sind sehr anspruchsvoll, was die Reinheit des verwendeten Brennstoffs betrifft. Vor allem das in Reformersystemen unvermeidbare Kohlenmonoxid stellt ein großes Problem dar, weshalb zusätzlich zum eigentlichen Reformer noch eine aufwendige Gasreinigung benötigt wird. Trotzdem bauen viele Versuchsfahrzeuge auf diesem System auf.

Brennstoffzellen besitzen eine gute Peakleistung und gute Dynamik, die aber durch das träge Reformersystem wieder zunichte gemacht wird, weshalb meist zusätzliche Pufferbatterien oder Kondensatoren erforderlich sind, um die Leistungsspitzen zu decken.

Im Hybridfahrzeug (HEV, Hybrid Electric Vehicle) erfolgt die längerfristige Energieversorgung durch einen Verbrennungsmotor. Der zusätzliche elektrische Antrieb bezieht seine Energie aus einer relativ kleinen Pufferbatterie, die durch den Verbrennungsmotor geladen werden kann. Man unterscheidet zwischen parallelen Hybridlösungen, die zusätzlich zu einem üblichen verbrennungsmotorischen Antrieb einen zweiten elektrischen Antriebsstrang besitzen, und seriellen Hybriden, deren Verbrennungsmotor ausschließlich die Pufferbatterien speist. Zur Erhöhung der Leistungsdichte werden oft auch noch zusätzliche Superkondensatoren verwendet.

Da im seriellen Hybrid die Antriebsleistung beide Antriebsstränge durchlaufen muß, müssen beide entsprechend ausgelegt sein, was sowohl das Gewicht als auch die Kosten eines solchen Fahrzeugs hebt. Daher scheinen sich die parallelen Hybride durchzusetzen.

Die grundsätzliche Idee in einem Hybridfahrzeug besteht darin, den Verbrennungsmotor als primären Energielieferanten durch den zusätzlichen elektrischen Antrieb sowohl was den Wirkungsgrad als auch die Emission betrifft immer im optimalen Bereich betreiben zu können. Da Leistungsspitzen durch den elektrischen Antrieb gedeckt werden, kann der Verbrennungsmotor kleiner gewählt werden und besitzt dadurch im "normalen" Leistungsbereich einen höheren Wirkungsgrad (Power Assisted HEV). Der elektrische Antrieb besitzt dann eine sehr hohe Leistung, die aus Energiespeichern (Batterie oder Superkondensator) kleinerer Kapazität gewonnen werden kann. Batterien für diesen Einsatzzweck (hohe Leistungsdichte bei relativ geringer Energiedichte) befinden sich heute in der Entwicklung.

Andere HEV können auch mit abgeschaltetem Verbrennungsmotor nennenswerte Strecken zurücklegen (meist bis etwa 30 km), so daß diese auch in Gebieten, in denen ausschließlich emissionslos gefahren werden darf, eingesetzt werden können. Der Verbrennungsmotor darf hier jedoch nicht zu klein gewählt werden, da er außerhalb dieser Gebiete gleichzeitig die Batterien laden und das Fahrzeug bewegen muß.

Hybridlösungen sind aufgrund des doppelten Antriebs meist schwer, aufwendig und teuer. Der Verbrennungsmotor ist zwar in der Regel emissionsarm, jedoch nicht emissionslos. Daher findet sich diese Lösung hauptsächlich in Nischenanwendungen wieder, wo kurzzeitig emissionslos gefahren werden muß, ohne jedoch auf die hohe Reichweite eines Verbrennungsmotors zu verzichten.

Batterien sind der älteste und erprobteste Energiespeicher für Elektrofahrzeuge - bereits um die Jahrhundertwende gab es Elektrofahrzeuge mit Bleiakkumulatoren. Allerdings ist deren Energiedichte nach wie vor sehr begrenzt, auch mit neuen Batteriesystemen wie z. B. Lithiumionenbatterien sind nicht wesentlich über 200 km Reichweite erreichbar. Zudem sind diese neuen Batteriesysteme noch sehr teuer und die Sicherheit im Betrieb und bei Unfällen für den Masseneinsatz noch nicht gegeben, so daß die meisten Batteriefahrzeuge heute immer noch von den bewährten und relativ billigen Bleibatterien angetrieben werden.

Ein Weg, deren geringe Reichweite von 30 bis 100 km zu verlängern, wäre, die Batterien zwischendurch immer wieder nachzuladen - die meisten Fahrtstrecken sind ohnehin kürzer. Dazu muß aber die Ladung innerhalb kürzester Zeit erfolgen können - nicht, wie üblich, in 8 bis 14 Stunden. Die hundertprozentige Erzielung des Vollladezustands ist dabei nicht das vorrangige Ziel.

Bei Bleibatterien findet während der Ladung als Nebenreaktion immer auch ein gewisses Maß an Wasserzersetzung statt. Da der Anteil der Wasserzersetzung am Gesamtladestrom mit steigender Temperatur stark zunimmt, muß die Batterietemperatur deutlich unter 60°C gehalten werden, um sie noch laden zu können. Zudem sinkt bei erhöhter Temperatur die Lebensdauer der Batterie.

Bei hohen Ladeströmen steigt die Temperatur nicht nur aufgrund Joule'scher Verluste und der Reaktionswärme stärker an, auch der in verschlossenen Batterien vorhandene Sauerstoffkreislauf, während dem das zersetzte Wasser unter Wärmeentwicklung wieder rekombiniert wird, hebt die Temperatur. Daher ist die Minimierung der Gasentwicklung ein wichtiger Punkt. Durch über Ventile entweichendes Gas geht Elektrolyt verloren, was die Lebensdauer der Batterie begrenzen kann.

Das wichtigste Ziel bei der schnellen Ladung von Bleiakkumulatoren muß also lauten, die Wasserzersetzung, gleichbedeutend mit Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung, zu minimieren. Von theoretischen Überlegungen ausgehend haben Pulsladeverfahren das Potential, dies zu erreichen. Die Untersuchung, ob und wie dies auch in der Praxis erzielt werden kann, ist daher Inhalt dieser Arbeit. Zusätzlich sollen auch andere Einflüsse von Schnell- und Puls-ladeverfahren, z. B. auf die Lebensdauer und die Energiedichte, betrachtet werden.

Nach einer Zusammenstellung der wichtigsten Grundlagen des Arbeitsgebietes erfolgt zunächst eine theoretische Betrachtung der Effekte, die durch Schnell- oder Pulsladung erhofft werden. Nach der Vorstellung des verwendeten Meßaufbaus folgt die Interpretation der Meßergebnisse.

5 Grundlagen elektrochemischer Energiespeicher

5.1 Grundgleichungen

5.1.1 Elektrostatik

Das Potential Φ an einem bestimmten Punkt bezeichnet die potentielle Energie einer positiv geladenen Elementarladung, verglichen mit dem Unendlichen. Die elektrische Feldstärke E , die die auf eine Elementarladung ausgeübte Kraft angibt, erhält man aus dem Potential durch Gradientenbildung:

$$E = -\nabla\Phi \quad (1)$$

Aus einer gegebenen Ladungsverteilung kann das Potential Φ berechnet werden, indem die Poissongleichung gelöst wird:

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2)$$

5.1.2 Elektrolyte

Bei elektrischer Leitung wird zwischen elektronischer Leitung und ionischer Leitung unterschieden. Bei Metallen und Halbleitern findet man elektronische Leitung, der Strom wird von Elektronen getragen. Der Stromfluß ist nicht mit einem Stofftransport gekoppelt.

Ionische Leitung findet man in sogenannten Elektrolyten. Diese bestehen aus einem Wirt (z.B. einem Lösungsmittel), in welchem sich Ionen befinden, die sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes entsprechend dessen Orientierung bewegen können und dadurch einen Stromfluß bewirken, der immer auch mit einem Stofftransport gekoppelt ist. Das Verhältnis zwischen elektrischem Ladungstransport und Stofftransport wird durch die Faradaykonstante ausgedrückt:

$$Q = F z n \quad (3)$$

Die beweglichen Ladungsträger in Elektrolyten können positiv (Kationen) oder negativ geladen (Anionen) sein, sie können einfache oder mehrfache Ladung tragen. Sind mehrere verschiedene Ionen vorhanden, so tragen sie entsprechend ihrer Beweglichkeit und Ladung unterschiedlich zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Der Anteil des Ions i zur elektrischen Leitfähigkeit in einem bestimmten Elektrolyten wird mit der Überföhrungszahl t_i angegeben. Es gilt

$$\sum_i t_i = 1 \quad (4)$$

Aus der Beweglichkeit u_i eines Ions kann mittels des Stoke'schen Gesetzes

$$F = -6\pi\eta vr \quad (5)$$

der effektive Ionenradius r_{eff} des Ions im Lösungsmittel abgeschätzt werden [2]:

$$r_{\text{eff}} = \frac{|z|eF}{6\pi\eta l_x} \quad (6)$$

Aus Vergleichen mit kristallographischen Daten stellt man fest, daß die aus (6) gewonnenen Daten zum Teil drei Mal so groß sind wie die ersteren, und zwar vor allem bei „kleinen“ Ionen (Li^+ 2.38 Å zu 0.9 Å, Al^{3+} 4.39 Å zu 0.68 Å [3]). Die Ionen tragen eine Solvathülle aus Molekülen des Lösungsmittels mit sich, die aufgrund der Ladungsdichte um so größer ist, je kleiner die Ionen sind.

5.2 Elektrode und Doppelschicht

Eine elektrochemische Elektrode besteht aus einer elektronisch leitenden Phase, die an eine ionisch leitende Phase angrenzt. Bei Stromfluß über die Phasengrenze geht ionische Leitung in elektronische Leitung über, was mit einem Stoffumsatz gekoppelt ist. Bei einem kathodischen Prozeß (Reduktionsprozeß) werden Kationen abgeschieden bzw. treten Anionen in die Lösung, bei einem anodischen Prozeß (Oxidationsprozeß) ist es umgekehrt. Die Elektrode wird entsprechend als Anode oder Kathode bezeichnet.

Aufgrund der Unterschiede im elektrochemischen Potential zwischen beiden Phasen bildet sich an der Grenzfläche eine elektrische Doppelschicht aus, in welcher die Potentialdifferenz angeglichen wird. Für die Struktur dieser Doppelschicht gibt es verschiedene Modelle:

5.2.1 Helmholtz'sches Kondensatormodell (1879)

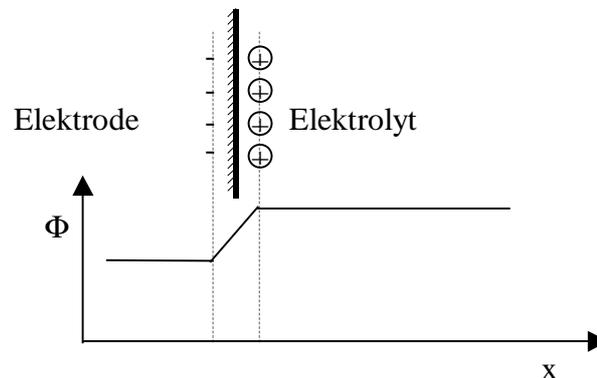


Abbildung 1: Helmholtz'sches Kondensatormodell

Beim Helmholtz'schen Kondensatormodell wird davon ausgegangen, daß die für den Potentialausgleich notwendigen Ladungen in einer Schicht an der Elektrodenoberfläche sitzen. Ist, wie in Abbildung 1, das Potential im Elektrolyten niedriger als in der Elektrode, so geschieht der Potentialausgleich durch Kationen direkt vor der Elektrodenoberfläche, das Ladungsgleichgewicht wird durch eine gesteigerte Elektronendichte in der Elektrodenoberfläche ausgeglichen. Aus der Poisson-Gleichung (2) ist ersichtlich, daß das Potential Φ in diesem Fall an der Stelle der negativen Ladungsträger einen Knick nach oben und an der Stelle der Kationen einen Knick nach unten haben muß, an allen anderen Stellen ist der Potentialverlauf linear. Die Anordnung der elektrischen Ladung in zwei Schichten entspricht der in einem Plattenkondensator. Aus der Kondensatorgleichung kann somit direkt die Flächenladungsdichte auf der Elektrodenoberfläche berechnet werden:

$$Q_a = \epsilon \epsilon_0 \frac{\Delta \Phi}{d} \quad (7)$$

Die spezifische Kapazität dieser Phasengrenze ist dann

$$C_a = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}, \quad (8)$$

unabhängig von der Potentialdifferenz $\Delta \Phi$. Diese Kapazität wird als Doppelschichtkapazität bezeichnet.

5.2.2 Gouy-Chapman-Modell (1911)

Aus den Theorien der Wärmelehre folgt, daß es keine scharfen Grenzen wie in 5.2.1 beschrieben geben kann. Vielmehr gehorcht die elektrische Ladungsdichte ρ und damit die Ionenkonzentration n_i des Ions i dem Boltzmann-Gesetz

$$n_i = n_i^0 e^{\frac{-z_i e \Delta \Phi}{k_B T}} \quad (9)$$

Durch Kombination von (9) mit der Poissongleichung (2) kann dann die Ionendichte im Elektrolyten berechnet werden.

Die elektrochemische Doppelschicht, wie sie durch das Gouy-Chapman-Modell beschrieben wird, besitzt also diffusen Charakter und reicht viele Ionenradien in den Elektrolyten hinein. Die charakteristische Dicke dieser Raumladungsschicht beträgt [4]

$$x_{DL} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2 z^2 e^2 n_i^0}} \quad (10)$$

Die Reichweite der Diffusionsschicht ist also um so größer, desto geringer die Ladungsträgerdichte ist. In metallischen Leitern ist sie in der Regel vernachlässigbar gering, während sie in Halbleitern und Elektrolyten merkliche Dimensionen annimmt.

Eine wichtige Folgerung aus dem Gouy-Chapman-Modell ist die spezifische Kapazität in Abhängigkeit des Potentials Φ [4]:

$$C_a = \sqrt{\frac{2 z^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 n_i^0}{k_B T}} \cosh\left(\frac{ze(\Phi - \Phi_Z)}{2k_B T}\right) \quad (11)$$

Die Doppelschichtkapazität hat ein Minimum am Potential Φ_Z , welches als Nullladungspotential (pze, potential of zero charge) bezeichnet wird. Die Doppelschichtkapazität ist symmetrisch und wächst auf beiden Seiten ins Unendliche.

5.2.3 Stern-Modell

Das Stern-Modell entspricht dem Gouy-Chapman-Modell, trägt jedoch dem Umstand Rechnung, daß die Ionen aufgrund ihres endlichen Radius nicht unbegrenzt dicht an der Elektrodenoberfläche sitzen können:

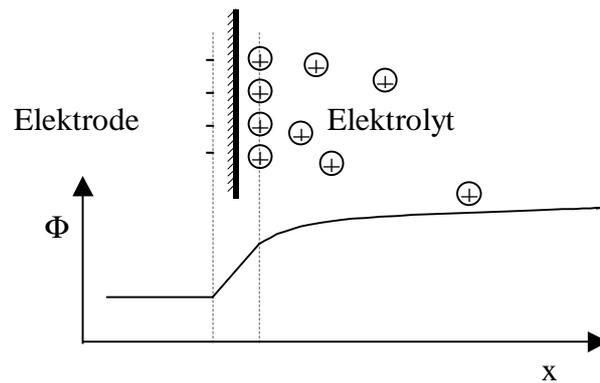


Abbildung 2: Stern-Modell

Das Stern-Modell entspricht einer Serienschaltung des Helmholtz'schen und des Gouy-Chapman-Modells, die jeweiligen Kapazitäten liegen in Serie. Daraus ergibt sich der prinzipielle Kapazitätsverlauf:

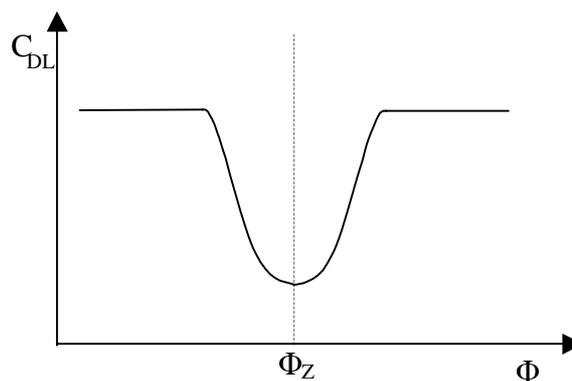


Abbildung 3: Doppelschichtkapazität im Stern-Modell

Beim Nullladungspotential existiert ein Minimum, nach oben hin ist die Doppelschichtkapazität durch die Kapazität aus dem Helmholtz'schen Modell begrenzt.

5.2.4 Grahame-Modell (1947)

Das Grahame-Modell entspricht dem Stern-Modell, führt jedoch zusätzlich eine zweite Helmholtz-Schicht ein:

- Die innere Helmholtzschicht (IHP) besteht aus spezifisch adsorbierten Ionen. Diese haben ihre Solvathülle an der Phasengrenze abgestreift.
- Die äußere Helmholtzschicht (OHP) ist durch den Ladungsmittelpunkt inklusive Solvathülle adsorbierter Ionen festgelegt.

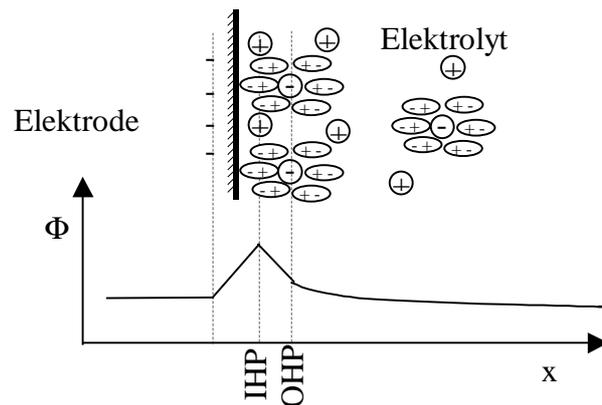


Abbildung 4: Grahame-Modell

Der genaue Potentialverlauf hängt von der gesamten Potentialdifferenz und von den gelösten Ionen ab.

Der aus dem Grahame-Modell resultierende Kapazitätsverlauf ist von diesen Parametern abhängig. Oft zeigt er zwei verschieden starke Minima, die maximale spezifische Kapazität ist jedoch durch die spezifische Kapazität der inneren Helmholtzschicht begrenzt. Diese mehrfachen Minima sind auch gemessen worden ([5], [6]), was für ein Modell mit zwei Helmholtzschichten spricht. Aus dem Modell können wichtige Folgerungen gezogen werden:

- Das in der Chemie oft angewandte Theorem der Elektroneutralität ist in der Nähe der Phasengrenze lokal nicht erfüllt. Daher kann bei Betrachtungen in der Nähe der Phasengrenze die ausgeglichene Ladungsbilanz nicht als Hilfsgröße benutzt werden.
- Wird das Potential der Phasengrenze von außen eingeprägt, so kann ein großer Teil dieses Potentials bereits in den Helmholtzschichten ausgeglichen werden. Setzt man in die Kondensatorgleichung (7) z. B. den effektiven Ionenradius eines Sulfations ein (2.5 \AA [3]) und geht von vollständiger Bedeckung der Oberfläche aus, so kann $\Delta\Phi$ daraus berechnet werden:

$$\Delta\Phi = \frac{ze}{2\epsilon\epsilon_0 r} \quad (12)$$

Mit einer Dielektrizitätskonstanten von 10 erhält man eine Potentialdifferenz von 7.2 V ($z=2$). In der Praxis auftretende Potentialdifferenzen von wenigen hundert Millivolt können also leicht durch eine geringfügige Änderung der Elektrodenbedeckung bereits in den Helmholtzschichten ausgeglichen werden.

- Durch die starken möglichen Potentialdifferenzen in den Helmholtzschichten ist das eigentliche Potential der Elektrodenoberfläche nicht notwendigerweise mit dem gemessenen Elektrodenpotential identisch. Eine Elektrode kann daher sowohl Anionen als auch Kationen adsorbieren, unabhängig vom eigentlichen Elektrodenpotential. Die Natur der

adsorbierten Spezies bestimmt das Potential in der Nähe der Phasengrenze stärker als das von außen eingetragene Potential.

Heute existieren viele Modelle, die auf Erweiterungen der oben vorgestellten Modelle basieren (z. B. [7], [8], [9]). Auch gibt es genauere Modelle, die mit quantenphysikalischen Methoden arbeiten und sowohl die Kristallstruktur der Elektrodenoberfläche als auch die spezifischen Eigenschaften der Elektrolytlösung berücksichtigen. Diese sind allerdings (noch) auf einfache Elektrodenoberflächen (Einkristalle bestimmter Raumrichtungen) und einfache Flüssigkeiten (meist ohne gelöste Ionen!) begrenzt, da die Schrödingergleichung explizit gelöst werden muß. Meistens wird hier mit periodischen Randbedingungen gearbeitet. Liegt die Temperatur merklich jenseits des absoluten Nullpunkts, kommt auch noch die Molekularbewegung hinzu, so daß zusätzlich noch zeitabhängig gerechnet werden muß ([10], [11], [12], [13], [14]).

5.3 Galvanische Elemente

Einer chemischen Reaktion kann die Reaktionsenthalpie ΔH zugeordnet werden, die auf den Formelumsatz bezogen wird. Bei einer Verbrennungsreaktion entspricht diese dem Heizwert (bei konstantem Druck). Bei einer elektrochemischen Reaktion kann maximal die freie Enthalpie ΔG gewonnen werden:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13)$$

Daraus kann die Standardzellspannung U_0 einer elektrochemischen Zelle berechnet werden (Spannung ist definiert als Energie je elektrischer Ladungseinheit):

$$U_0 = \frac{-\Delta G_0}{zF} \quad (14)$$

Da die Energie abgegeben wird, ist das Vorzeichen negativ. Die Differenz ΔW zwischen ΔH und ΔG tritt als reversible Wärmemenge in Erscheinung. Diese läßt sich auch über den Temperaturkoeffizienten der Standardzellspannung bestimmen (unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen):

$$\Delta W = \Delta H - \Delta G = T \Delta S = T \frac{d(T\Delta S)}{dT} = zFT \frac{dU_0}{dT} \quad (15)$$

Da die Entropie ΔS logarithmisch vom Aktivitätsverhältnis der Edukte und Produkte (also der reduzierten und oxidierten Reaktionsteilnehmer) der Reaktion abhängt, ist auch die Gleichgewichtszellspannung von diesen Aktivitäten abhängig:

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (16)$$

(16) wird als Nernstgleichung bezeichnet. a_{ox} und a_{red} sind die Aktivitäten der potentialbestimmenden Teilchen. Bei einer Metallelektrode erster Art vereinfacht sich die Nernstgleichung zu

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{ox} \quad (17)$$

Bildet das Metallion mit dem Anion eine schwerlösliche Verbindung, so entsteht in der Regel eine poröse Deckschicht aus dieser Verbindung an der Elektrodenoberfläche. Die Aktivität des Ions wird dann durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt. Ein solches System wird allgemein *Elektrode zweiter Art* oder *Mehrphasenelektrode* genannt.

Die *Standardzellspannung* U_0 ist als die Spannung definiert, die die Zelle in Ruhe hat, wenn alle potentialbestimmenden Teilchen die Aktivität 1 besitzen.

Bei Anwendung der Nernstgleichung ist zu beachten, daß sich das Potential alleine auf die Potentialdifferenz über der Phasengrenze bezieht. Wird durch die Diffusionsschicht eine zusätzliche Potentialänderung verursacht, so wird diese im Zell- oder Elektrodenpotential sichtbar. Für die Anwendung der Nernstgleichung ist nur die Potentialdifferenz direkt am Reaktionsort (in der Regel die Helmholtzschicht) entscheidend.

5.3.1 Referenzelektroden

Da (16) immer nur für die komplette elektrochemische Zelle gilt, man in der Elektrochemie aber in der Regel die Betrachtung auf eine einzelne Elektrode konzentrieren will, wird das Potential einer Elektrode gegen eine standardisierte Bezugs elektrode gemessen. Die Bezugselektroden zeichnen sich durch reproduzierbare, stabile Elektrodenpotentiale und möglichst einfache praktische Handhabbarkeit aus, weswegen zumeist Elektroden zweiter Art verwendet werden.

Wird die Standardzellspannung einer Elektrode gegen ein solches Bezugspotential angegeben, so spricht man vom *Standardelektrodenpotential* E_0 . In der Elektrochemie ist damit in der Regel das Potential gegen die Standard-Wasserstoffelektrode gemeint. Da es keine praktische Standardwasserstoffelektrode gibt ($a_{H^+} = 1$ kann man nicht herstellen), wird der Standardwert durch a_{H^+} -Variation und Extrapolation auf $a_{H^+} = 1$ erhalten.

Aus praktischen Gründen (einfache direkte Meßbarkeit) hat sich in bestimmten Bereichen eingebürgert, E_0 gegen andere Referenzen zu messen und ohne Umrechnung anzugeben. So wird im Bleisektor meist E_0 vs. Hg/HgSO₄ verwendet. Auch in dieser Arbeit sind Elektrodenpotentiale immer vs. Hg/HgSO₄, soweit nicht anders angegeben.

Folgende Elektroden spielen als Referenzelektrode eine Rolle:

5.3.1.1 Standard-Wasserstoffelektrode

Die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) ist die Referenzelektrode, gegen die Elektrodenpotentiale normalerweise in der theoretischeren Literatur angegeben werden. Die Elektrodenreaktion ist



in Wasser mit einem pH-Wert von 0 und bei einem Druck von 1013 hPa. Üblicherweise wird eine Platinelektrode verwendet, die mit Wasserstoff umspült wird. Da es keine echte Standardwasserstoffelektrode gibt ($a_{\text{H}^+} = 1$ kann man nicht herstellen), wird der Standardwert durch a_{H^+} -Variation und Extrapolation auf $a_{\text{H}^+} = 1$ erhalten. Weil hierdurch die Handhabung sehr aufwendig ist, wird die SHE in der Praxis kaum verwendet.

5.3.1.2 Reversible Wasserstoffelektrode

Die Reversible Wasserstoffelektrode (RHE) unterscheidet sich von der SHE dadurch, daß der pH-Wert nicht festgelegt ist, so daß sie direkt im Elektrolyten eingesetzt werden kann. Aufgrund der stark pH-abhängigen Protonenaktivität fällt ihr Potential gegen die SHE mit steigendem pH-Wert stark ab (mehrere hundert mV). Die RHE wird meist nur im akademischen Bereich verwendet, wenn sehr hohe Genauigkeit gefordert ist.

5.3.1.3 Cadmiumelektrode

Die Cadmiumelektrode wird gern in geschlossenen Bleiakkumulatoren verwendet, da sie dort sehr einfach anzubringen ist: ein einfacher Cadmiumdraht wird in den Elektrolyten gelegt. Die zugehörige Elektrodenreaktion lautet



das zugehörige Elektrodenpotential ist -0.402 V [15]. Die Cadmiumelektrode ist allerdings nicht langzeitstabil, auch bei Meßgeräten mit hoher Eingangsimpedanz geht das Cadmium nach wenigen Wochen in Lösung. Da es sich um eine Elektrode erster Art handelt, ist das Potential nicht stabil: Da die Cadmiumkonzentration im Elektrolyten mit steigendem Abstand zur Cadmiumelektrode sinkt, ist deren Potential zu negativeren Werten hin verschoben. Zudem stellt sich bei Anwesenheit von Wasserstoff ein Mischpotential ein, welches ebenfalls das Elektrodenpotential verschiebt. Daher beträgt die Meßgenauigkeit der Cadmiumelektrode bestenfalls 20 mV [15].

5.3.1.4 Quecksilber/Quecksilbersulfatelektrode

Für Batteriesysteme, die mit Schwefelsäure arbeiten, ist die Quecksilber/Quecksilbersulfatelektrode die wichtigste Referenzelektrode. Die Elektrodenreaktion lautet



Daraus folgt, daß das Potential von der Sulfat, also der Schwefelsäurekonzentration abhängig ist.

Die Nachteile der Quecksilber/Quecksilbersulfatelektrode sind die Giftigkeit des Quecksilbers und die hohe Impedanz, so daß Meßgeräte mit hohem Eingangswiderstand verwendet werden sollten. Wird das Quecksilbersulfat vor Lichteinfall geschützt, kann die Referenzelektrode über Jahre verwendet werden.

Das Standardpotential der Quecksilbersulfatelektrode beträgt 676 mV. Da sie die gleichen potentialbestimmenden Spezies hat, ist das Potential gegen die RHE bei gleichem pH-Wert mit 613mV nahezu unabhängig von der Schwefelsäurekonzentration.

Sofern nicht anders angegeben, werden in dieser Arbeit alle Einzelelektrodenpotentiale gegen diese Referenzelektrode angegeben.

5.3.1.5 Kalomelektrode

Die Kalomelektrode wird für alkalische Systeme verwendet. Die potentialbestimmende Reaktion lautet



das Potential hängt daher von der Chloridionenkonzentration ab. Das Quecksilber wird in der Regel über eine Fritte an eine gesättigte Kaliumchloridlösung (wegen derer konstanter Chloridionenkonzentration) angekoppelt, die die Verbindung zum Elektrolyten bildet. Gerne wird eine KCl-Salzbrücke verwendet, da bei dieser durch die fast identischen Überführungszahlen des Kalium- und des Chloridions kein potentialverfälschendes Donnanpotential entsteht. Das Standardelektrodenpotential von 268 mV wird dadurch auf 241 mV verschoben.

5.3.2 Donnanpotential

Liegt eine Membran zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Ionenkonzentrationen, so wandern die Ionen von der Seite höherer Konzentration zur Seite niedrigerer Konzentration. Sind die Beweglichkeiten der Ionen unterschiedlich, so bildet sich durch den unterschiedli-

chen Ladungstransport eine elektrische Potentialdifferenz über der Membran aus. Diese Membranspannung wird als Donnanpotential U_D bezeichnet:

$$U_D = -\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{a_i^1}{a_i^2} \quad (22)$$

Der untere Index i steht für die Ionensorte, der obere für die zwei Seiten der Membran. Bei einem binären Elektrolyten mit identischer Ionenladung z_i verschwindet das Donnanpotential, wenn die Überführungszahlen gleich, also 0,5, sind.

5.4 Reaktionskinetik

Die Nernstgleichung(16) beschreibt eine elektrochemische Zelle im Gleichgewicht, ohne äußeren Stromfluß. Bei Stromfluß ändern sich die Elektrodenpotentiale und damit auch die Zellspannung in Abhängigkeit des anliegenden Stromes. Diese Änderung wird als Überspannung η bezeichnet, sie ist als die Abweichung vom Gleichgewichtspotential definiert:

$$\eta = E - E_r \quad (23)$$

Eine positive Überspannung entspricht einem anodischen Strom, negative Überspannung einem kathodischen Strom.

Die an einer Elektrode auftretende Überspannung η setzt sich additiv aus unterschiedlichen Anteilen zusammen, die meist unabhängig voneinander betrachtet werden:

$$\eta = \sum_i \eta_i \quad (24)$$

Man unterscheidet zwischen Durchtrittsüberspannung, Konzentrationsüberspannung (Diffusionsüberspannung), Reaktionsüberspannung, Kristallisationsüberspannung und Widerstandsüberspannung.

5.4.1 Durchtrittsüberspannung

Bei einer elektrochemischen Durchtrittsreaktion treten elektrisch geladene Teilchen durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Dies ist mit einer Oxidation bzw. Reduktion der beteiligten Spezies verbunden:



Auch ohne äußeren Stromfluß laufen beide Reaktionen ab, wobei die Reaktionsraten der Hin- und der Rückreaktion gleich sind. Die Reaktionsraten lassen sich durch das Arrheniusgesetz beschreiben:

$$i = k_0 c e^{-\frac{E_a}{RT}} = i_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (26)$$

Die Energien sind daher boltzmannverteilt, nur die Teilchen, die die Aktivierungsenergie erreichen, nehmen an der Reaktion teil.

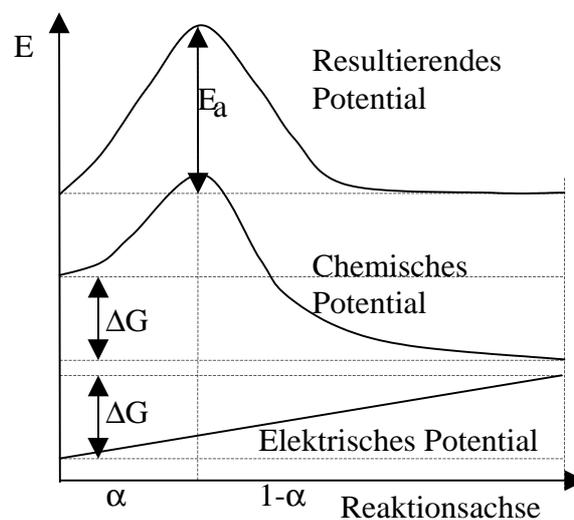


Abbildung 5: Energieschwelle bei Phasengrenzreaktionen (nach [16])

Ohne äußeren Stromfluß stellen sich die Potentiale so ein, daß die Energieschwelle E_a aus der Summe des elektrischen und des chemischen Potentials für beide Reaktionen gleich hoch ist, die Ströme für die Hin- und die Rückreaktion sind gleich und heben sich auf. Verschiebt man dieses Gleichgewicht durch Anlegen einer Überspannung η , so heben sich die beiden Ströme nicht mehr auf und man erhält

$$i = i_0 e^{\alpha \frac{zF}{RT} \eta} - i_0 e^{-(1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta} \quad (27)$$

(Butler-Volmer-Gleichung). Der Durchtrittsfaktor α kennzeichnet die Asymmetrie beider Reaktionen bezüglich der Reaktionsachse, bei symmetrischem Verlauf beträgt er 0.5.

Für $|\eta| \gg \frac{RT}{zF}$ und $\alpha \sim 0.5$ kann (27) genähert werden:

$$i \approx i_0 e^{\frac{zF}{2RT}\eta} \quad (28)$$

Durch Logarithmieren erhält man daraus

$$\ln i \approx \ln i_0 + \frac{zF}{2RT}\eta \quad (29)$$

(Tafel-Gleichung). Bei durchtrittskontrollierten Reaktionen erhält man bei der Auftragung von η über $\ln i$ Geraden. Aus der Extrapolation auf $\eta=0$ erhält man die Austauschstromdichte, aus der Steigung kann man auf z für diesen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt schließen: für $z=1$ erhält man etwa 118 mV/Dekade, für $z=2$ sind es 59 mV/Dekade bei Raumtemperatur. Dieses z ist nicht notwendigerweise mit der Ladungszahl der an der Gesamtreaktion beteiligten Ionen identisch, da die Reduktion bzw. Oxidation mehrerer Elektronen auch in Stufen passieren kann, von denen nur eine geschwindigkeitsbestimmend sein muß.

5.4.2 Konzentrationsüberspannung

Wenn sich durch die Reaktionen an der Phasengrenze die Konzentrationen der potentialbestimmenden Spezies als Folge des Stromflusses ändern, ändert sich nach (16) auch das Elektrodenpotential. Dadurch entsteht die sogenannte Konzentrationsüberspannung:

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_0}{a} \quad (30)$$

Für den Transport der Reaktionspartner in der Nähe der Phasengrenzfläche sind Migration und Diffusion verantwortlich. Erst wenn man sich weiter in der flüssigen Phase befindet, spielt Konvektion eine dominierende Rolle.

5.4.2.1 Diffusion

Unter Diffusion versteht man den durch einen Konzentrationsgradienten verursachten Transport. In makroskopischem Maßstab kann Diffusion durch die Fick'schen Gesetze beschrieben werden:

$$j_i = -D\nabla c_i \quad (31)$$

(1. Fick'sches Gesetz), D : Diffusionskoeffizient

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D\Delta c_i \quad (32)$$

(2. Fick'sches Gesetz)

Da (31) und (32) lineare Differentialgleichungen sind, sind Superpositionen gültiger Lösungen auch gültige Lösungen dieser Gleichungen.

Aus (32) kann man den Konzentrationsverlauf im stationären Fall ($\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$) für verschiedene Geometrien berechnen [17]. Man erhält (a und b Konstanten)

$$c_i = ax + b \quad \text{Ebene Geometrie (eindimensional)} \quad (33)$$

$$c_i = a \ln r + b \quad \text{Rotationssymmetrisch} \quad (34)$$

$$c_i = -\frac{a}{r} + b \quad \text{Kugelsymmetrisch} \quad (35)$$

Nimmt man eine gegebene Stoffmenge an, die zum Zeitpunkt $t=0$ räumlich konzentriert eingebracht wird und danach wegdiffundiert, so erhält man die instationären Lösungen

$$c_i(x, t) = \frac{\delta_{i,0}^F}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad \text{Ebene Geometrie (eindimensional)} \quad (36)$$

$$c_i(r, t) = \frac{\delta_{i,0}^L}{4\pi Dt} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad \text{Rotationssymmetrisch} \quad (37)$$

$$c_i(r, t) = \frac{v}{\sqrt{4\pi Dt}^3} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad \text{Kugelsymmetrisch} \quad (38)$$

In einer ebenen Geometrie wird die (ebenfalls durch (16) festgelegte) Konzentrationsüber-
spannung nach Abschalten des Stromes mit

$$\eta_c \propto e^{-\frac{1}{\sqrt{Dt}}} \quad (39)$$

abklingen, für rotationssymmetrische Symmetrien mit

$$\eta_c \propto e^{-\frac{1}{Dt}}, \quad (40)$$

wenn man die Aktivität mit der Konzentration gleich- oder in einen linearen Zusammenhang setzt. Für beliebige Ströme kann der resultierende Konzentrationsverlauf prinzipiell über

$$c_i(x, t) = \int_{-\infty}^t \frac{j_{i,t'}^F}{2\sqrt{\pi D(t-t')}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-t')}} dt, \quad \text{Ebene Geometrie (eindimensional)} \quad (41)$$

$$c_i(r, t) = \int_{-\infty}^t \frac{j_{i,t'}^L}{4\pi D(t-t')} e^{-\frac{r^2}{4D(t-t')}} dt, \quad \text{Rotationssymmetrisch} \quad (42)$$

$$c_i(r, t) = \int_{-\infty}^t \frac{J_{i,t'}}{\sqrt{4\pi D(t-t')^3}} e^{-\frac{r^2}{4D(t-t')}} dt, \quad \text{Kugelsymmetrisch} \quad (43)$$

errechnet werden. Leider lassen sich die Integrale in der Regel nicht analytisch lösen. Wenn Lösungen existieren, beinhalten diese zumeist die Fehlerfunktion und sind sehr unhandlich.

Für ebene Geometrie wählt man für konstante Stromdichte j einen exponentiellen Ansatz und erhält

$$c_i(x, t) = j \sqrt{\frac{t}{D}} e^{-\frac{x}{\sqrt{Dt}}} \quad \text{Ebene Geometrie (eindimensional)} \quad (44)$$

Die Konzentrationsüberspannung wird sich also wie

$$\eta_c \propto e^{\sqrt{\frac{t}{D}}} - 1 \quad (45)$$

entwickeln, wiederum linearen Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration vorausgesetzt.

Für die Behandlung der Diffusion in porösen, elektrolytgefüllten Medien benutzt man den Torsionsfaktor α , der das Verhältnis zwischen tatsächlichem Diffusionskoeffizienten $D_{\text{porös}}$ in der porösen Struktur und dem Diffusionskoeffizienten D_{frei} in der freien Flüssigkeit angibt:

$$\alpha = \frac{D_{\text{porös}}}{D_{\text{frei}}} \quad (46)$$

An der Gültigkeit der Fick'schen Gesetzen ändert sich dadurch nichts.

Bei bekanntem Volumenanteil p_v der Poren läßt sich der Faktor α aufteilen:

$$\alpha = \frac{p_v}{\lambda} \quad (47)$$

Der Transporthinderungsfaktor α ist nicht nur durch den durch p_v verringerten wirksamen Querschnitt begrenzt, sondern wird zusätzlich über den Labyrinthfaktor λ geschmälert. Der Labyrinthfaktor λ gibt den Faktor an, um welchen sich der Weg in der porösen Struktur gegenüber der geraden Linie verlängert. Für Bleielektroden liegt dieser im Bereich zwischen 2 und 2.5 [18].

Für sehr kleine Porendurchmesser, deren Radius im Bereich der Dicke der Helmholtzschicht liegt, gelten die Fick'schen Gesetze nicht mehr. Der Transportmechanismus ist dann selektiv an einzelne Ionensorten gebunden, da deren Wechselwirkung mit der Phasengrenze entscheidenden Einfluß gewinnt.

5.4.2.2 Migration

Unter Migration versteht man den Stofftransport geladener Teilchen im elektrischen Feld:

$$j_i = c_i u_i z_i \nabla \Phi \quad (48)$$

Die Bewegungsrichtung bei Migration ist nur vom elektrischen Feld und der Ladung abhängig, nicht von der Konzentration. Daher kann die Richtung der Migration auch entgegengesetzt zur Diffusion laufen. Tragen die Ionen eine Solvathülle, so wird dadurch deren elektrische Ladung nach außen hin abgeschirmt und die Migration behindert.

Eine spezielle Form der Migration ist die Elektroosmose. Bei der Elektroosmose wird die Ladungstrennung in der Helmholtzschicht genutzt, um über Migration in einer hinreichend engen Kapillare die gesamte Flüssigkeitssäule zu bewegen, da durch Reibung auch die Solvatmoleküle mitbewegt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit wird dann

$$v_{eo} = \frac{\epsilon \Phi_D}{4\pi\eta} E \quad (49)$$

mit elektrischer Feldstärke E , Permittivität ϵ der flüssigen Phase, Viskosität η und Doppelschichtpotential Φ_D . Mit diesem Prinzip lassen sich einfache Pumpen für die Mikrosystemtechnik bauen [19].

5.4.3 Reaktionsüberspannung

Die Reaktionsüberspannung ist eine spezielle Form der Konzentrationsüberspannung. Werden die direkten Produkte der reinen Elektrodenreaktion direkt vor der Elektrode durch eine andere chemische Reaktion in Folgeprodukte umgewandelt bzw. die Edukte der Elektrodenreaktion erst direkt vor der Elektrode gebildet, so können diese Sekundärreaktionen die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sein. Voraussetzung ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k kleiner als die Transportkonstante ist. Die Dicke ρ_r , innerhalb der die elektrolytisch generierte Anfangskonzentration auf $1/e$ abgefallen ist, nennt man Reaktionsschichtdicke:

$$\rho_r = \sqrt{\frac{D}{k}} \quad (50)$$

5.4.4 Kristallisationsüberspannung

Auch die Kristallisationsüberspannung ist eine spezielle Form der Konzentrationsüberspannung. Oft bleiben die Reaktionsprodukte einer Elektrodenreaktion nicht in Lösung, sondern kristallisieren aufgrund ihres kleinen Löslichkeitsproduktes auf der Elektrode aus. Wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit langsam ist, kann sich der lokale Konzentrationsüberschuß in Form einer Kristallisationsüberspannung bemerkbar machen. Neben der kathodischen Metallabscheidung gibt es analoges auch bei anderen anodischen und kathodischen Reaktionen.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist, vor allem zu Beginn einer Reaktion, nicht konstant. Kristallisation ist immer eine Gleichgewichtsreaktion, Teilchen lagern sich am Kristall an und gehen wieder in Lösung:



Die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind allerdings nicht nur von der Konzentration abhängig, sondern auch sehr von der Beschaffenheit des Anlagerungspunktes am Kristall. Je mehr Berührungspunkte zu schon am Kristall verankerten Ionen sich dort finden, desto mehr ist das Gleichgewicht von (51) in Richtung Kristallisation verschoben. Im anderen Extremfall, wenn sich also nur zwei „passende“ Ionen treffen, ist die Wahrscheinlichkeit, daß diese beieinanderbleiben, entsprechend gering. Je höher die Koordinationszahl am Anlagerungspunkt, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Ion seinen Platz behält.

Zur Kristallisation ist zunächst Keimbildung notwendig. Fehlen die Keime noch, so wird die Konzentration zunächst steigen und erst dann wieder abfallen, wenn sich genügend Kristallisationskeime gebildet haben oder die Anhäufung selbst einen Keim bildet.

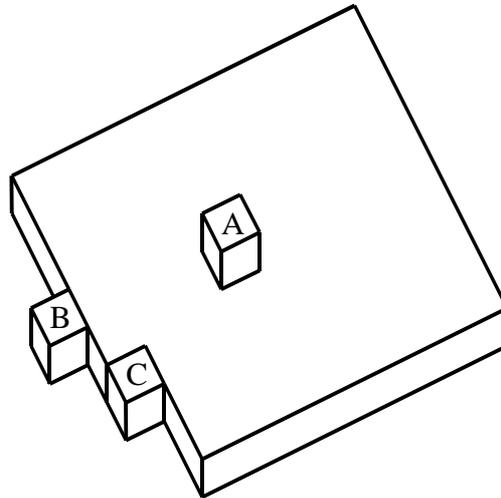


Abbildung 6: Kristallisationspunkte

Die Art des Kristallwachstums ist von der Relation der Kristallisationsgeschwindigkeiten an den verschiedenen Anlagerungspunkten abhängig (siehe Abbildung 6). Ist Punkt A hier stark benachteiligt, so wächst der Kristall bevorzugt in den dichtest gepackten Ebenen [20]. Diese müssen nicht notwendigerweise senkrecht zueinander stehen. Bei dieser Art Wachstum erhält man bevorzugt Kristalle mit glatten, ebenen Flächen. Man spricht von zweidimensionalem 2D-Wachstum. Ist das Wachstum bei A nicht wesentlich benachteiligt, so wird sich der Kristall gleichmäßig in alle Richtungen ausdehnen, man erhält eher kugelförmige Strukturen (dreidimensionales 3D-Wachstum).

Unter geeigneten Randbedingungen kann man in der Elektrochemie dieses nach Einschaltvorgängen sehen. Bei ausgeprägtem 2D-Wachstum wird die Konzentration leicht ansteigen, wenn eine Wachstumsebene voll ist und erst eine neue gebildet werden muß. Man erhält eine leichte Oszillation in der Überspannung (galvanostatischer Einschaltvorgang) beziehungsweise im Strom (potentiostatisch) von wenigen Perioden [21]. Außerdem kann unter Umständen am zeitlichen Verlauf der Kristallisationsüberspannung (wenn diese von den anderen Überspannungsarten getrennt werden kann) zwischen dem einen oder anderen Wachstumsmechanismus unterschieden werden.

Beim Kristallwachstum spielen Diffusionsprozesse eine Rolle. Bei geringem Konzentrationsüberschuß in der Lösung ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß ein an Punkt A befindliches Ion zu Punkt C diffundiert (an der Oberfläche oder auch in Lösung), bevor es endgültig in den Kristall eingebaut wird. Auf diese Art und Weise bilden sich auch ohne äußeren Stromfluß immer perfektere Kristalle. Ist der Konzentrationsüberschuß hoch, so ist auch die Wahrscheinlichkeit hoch, daß sich an A weitere Ionen anlagern, eine neue Ebene bildet sich.

Innerhalb gewisser Grenzen kann über die Kristallisationsüberspannung (indirekt über den Strom eingestellt) das Kristallwachstum beeinflusst werden. Je geringer der Strom, desto grö-

ßere Kristalle mit glatteren Flächen erhält man. Mit gepulstem Strom erhält man tendenziell kleinere Kristalle, da Keimbildung für neue Kristalle durch die höheren lokalen Konzentrationsüberschüsse (Im Puls fehlt die Zeit zum Wegdiffundieren) begünstigt wird. Häufig werden hierdurch aus Mikrokristalliten bestehende glattere Flächen erzeugt [22].

5.4.5 Widerstandsüberspannung.

Für die Widerstandsüberspannung sind die Ohm'schen Widerständen der stromführenden Teile in einer Elektrodenanordnung verantwortlich. Für die Widerstandsüberspannung gilt das Ohm'sche Gesetz:

$$\eta_{\Omega} = R_i I \quad (52)$$

Oft wird auch mit dem Leitwert G gearbeitet

$$G = \frac{1}{R_i} \quad (53)$$

beziehungsweise mit den spezifischen Größen, also dem spezifischen Widerstand ρ als Materialkonstante

$$i = \frac{E}{\rho_{\Omega}} \quad (54)$$

oder dem Leitwert χ

$$i = \chi \cdot E \quad (55)$$

Die elektrische Leitfähigkeit kann auch anisotrop sein. Für einen Körper konstanten Querschnitts in Stromrichtung erhält man den Ohm'schen Widerstand R aus dem spezifischen Widerstand ρ durch

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (56)$$

5.5 Akkumulatoren

Als Akkumulatoren (Sekundärzellen) werden elektrochemische Zellen bezeichnet, die zur Speicherung von Energie verwendet werden. Von 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 eine hohe spezifische Energie [Wh/kg] und Energiedichte [Wh/l] haben, 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 sie sollen umweltschonend sowohl in 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 (Elektrode-Elektrolyt-Elektrode), auch andere Kombinationen sind denkbar. In der Praxis haben 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.

5.5.1 Begriffe der Akkumulatortechnik

5.5.1.1 Ladung und Entladung

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

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 :

$$C_N = I_N t \quad (57)$$

In der Praxis ist die Nennkapazität für das Produkt auf der Basis von Erfahrungen durch den Hersteller vorgegeben. Einzelne Akkumulatoren können von diesem Nennwert zum Teil erheblich abweichen.

Die Entladetiefe (DoD, Depth of Discharge) bezeichnet die entladene Kapazität in Relation zur Nennkapazität. Diese wird häufig in Prozent angegeben.

Der *Nennstrom* eines Akkumulators ist der mittlere Entladestrom, für den die Batterie ausgelegt ist. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit hat sich eingebürgert, in Abhängigkeit von der Anwendung 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 Nennstroms fließt. $5I$ sind dann das Fünffache des Nennstroms. Das Vorzeichen des Stroms wird so gewählt, daß ein Ladestrom positiv ist.

Ladung ist die Energiezufuhr in einen Akkumulator. Als *Überladung* wird die Ladung über den Vollladezustand hinaus bezeichnet.

5.5.1.2 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 oder 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, was wohl mit dem Einsatz der Akkumulatoren als Energiespender bzw. mit Primärzellen zusammenhängt. Als Anode wird beim Akkumulator meist, aber nicht immer, die negative Elektrode bezeichnet, als Kathode die positive.

5.5.1.3 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:

$$f_L = \frac{C_{Lad}}{C_{Ela}} \quad (58)$$

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 (Coulomb'scher Wirkungsgrad) η_{Ah} und Energiewirkungsgrad (Wattstundenwirkungsgrad) η_{Wh} unterschieden werden. Der Amperestundenwirkungsgrad ist der Kehrwert des Ladefaktors:

$$\eta_{Ah} = \frac{1}{f_L} = \frac{C_{Ela}}{C_{Lad}} \quad (59)$$

Für den Spannungswirkungsgrad (Volta'scher Wirkungsgrad) vergleicht man die Ladespannung mit der Entladespannung:

$$\eta_U = \frac{U_{Ela}}{U_{Lad}} \quad (60)$$

Für den Energiewirkungsgrad müssen die eingeladenen Energien verglichen werden:

$$\eta_{Wh} = \frac{E_{Ela}}{E_{Lad}} \quad (61)$$

Der Energiewirkungsgrad kann aus dem Spannungswirkungsgrad und dem Amperestundenwirkungsgrad berechnet werden:

$$\eta_{Wh} = \eta_{Ah} * \eta_U \quad (62)$$

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

5.5.1.4 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, häufig bei 80 % Entladetiefe und definierten Lade- und Entladebedingungen.

Oft werden mit Akkumulatoren sogenannte *Teilzyklen* gefahren, das heißt, die Akkumulatoren werden nicht vollständig entladen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß die Zykluslebensdauer dann auf Vollzyklen umgerechnet werden, 100 Teilzyklen bis 40 % Entladetiefe entsprechen dann 50 Zyklen bis 80 % DoD. 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. Beim Vergleich dieser Zahlen ist allerdings Vorsicht geboten, da die Entladetiefe genau wie die gesamte Betriebsführung zusätzlich zum Aufbau der Batterie sehr stark in die erzielbare Lebensdauer eingehen. Die Umrechnung in Vollzyklen oder die akkumulierte Ladung können allenfalls einen Anhaltspunkt geben und sind sehr stark von weiteren Parametern abhängig.

Zusätzlich zur Zykluslebensdauer 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 Stand-by Akkumulatoren für Alarmanlagen oder Notstromanlagen im Handel, die hauptsächlich dafür ausgelegt sind, im Vollladezustand möglichst lange Zeit zu überdauern.

6 Bleibatterien

Die Bleibatterie ist eines der ältesten Akkumulatorsysteme. Bereits 1854 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 [23].

6.1 Grundlagen

Die Hauptreaktion der Bleibatterie lautet:



Der Elektrolyt (Schwefelsäure) nimmt aktiv an dieser Reaktion teil, er wird bei der Entladung der Bleibatterie verbraucht. Laut (16) ergibt sich die Zellspannung in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration zu

$$U = 2.047 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (64)$$

Da der Dissoziationsgrad der Schwefelsäure stark konzentrationsabhängig ist, darf die Aktivität der Schwefelsäure in dieser Gleichung nicht mit der Konzentration gleichgesetzt werden. Praktisch mißt man folgende Ruhespannungen:

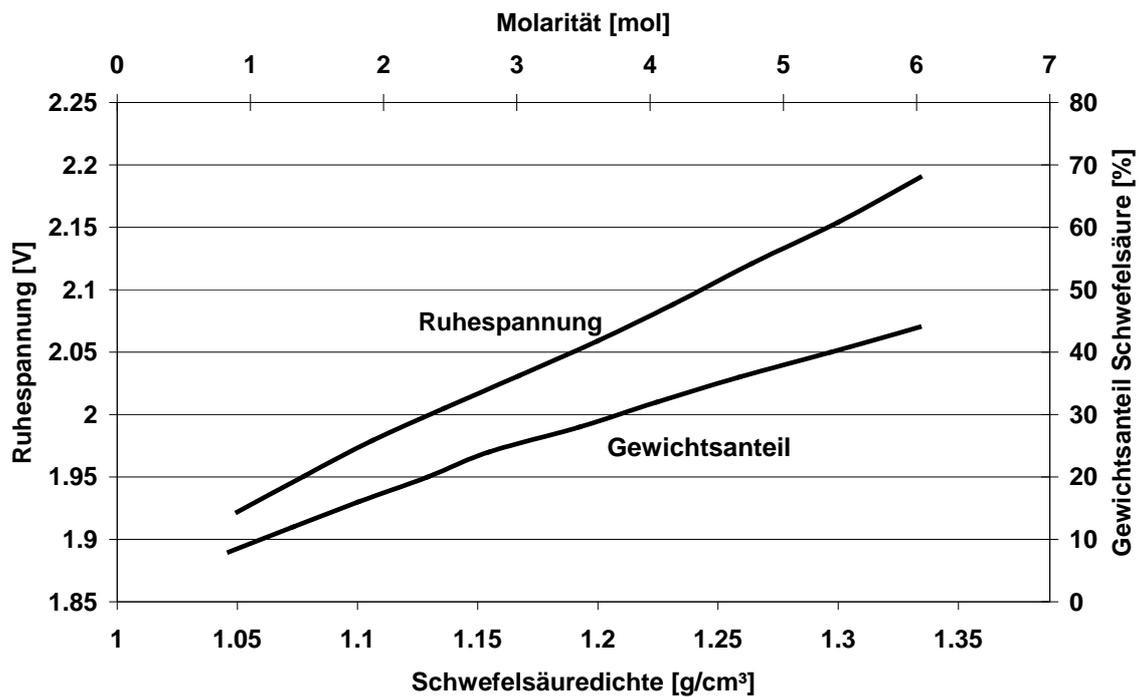


Abbildung 7: Ruhespannung in Abhängigkeit der Säurekonzentration (Daten aus [16], [24])

In der Literatur wird in der Regel statt der Molarität der Schwefelsäure deren Dichte angegeben, da diese eine sehr schnelle und einfache Konzentrationsmessung gestattet. Daher ist diese in Abbildung 7 als zweite Abszisse eingetragen. Der in der rechten Ordinate angegebene Gewichtsanteil entspricht dem Gewichtsanteil der Schwefelsäure an der gesamten Lösung.

6.1.1 Der stationäre Fall: Das Pourbaix-Diagramm

Um das elektrochemische Gleichgewichtsverhalten der Bleibatterie zu beschreiben, wird üblicherweise das nach M. Pourbaix benannte Diagramm verwendet [25]:

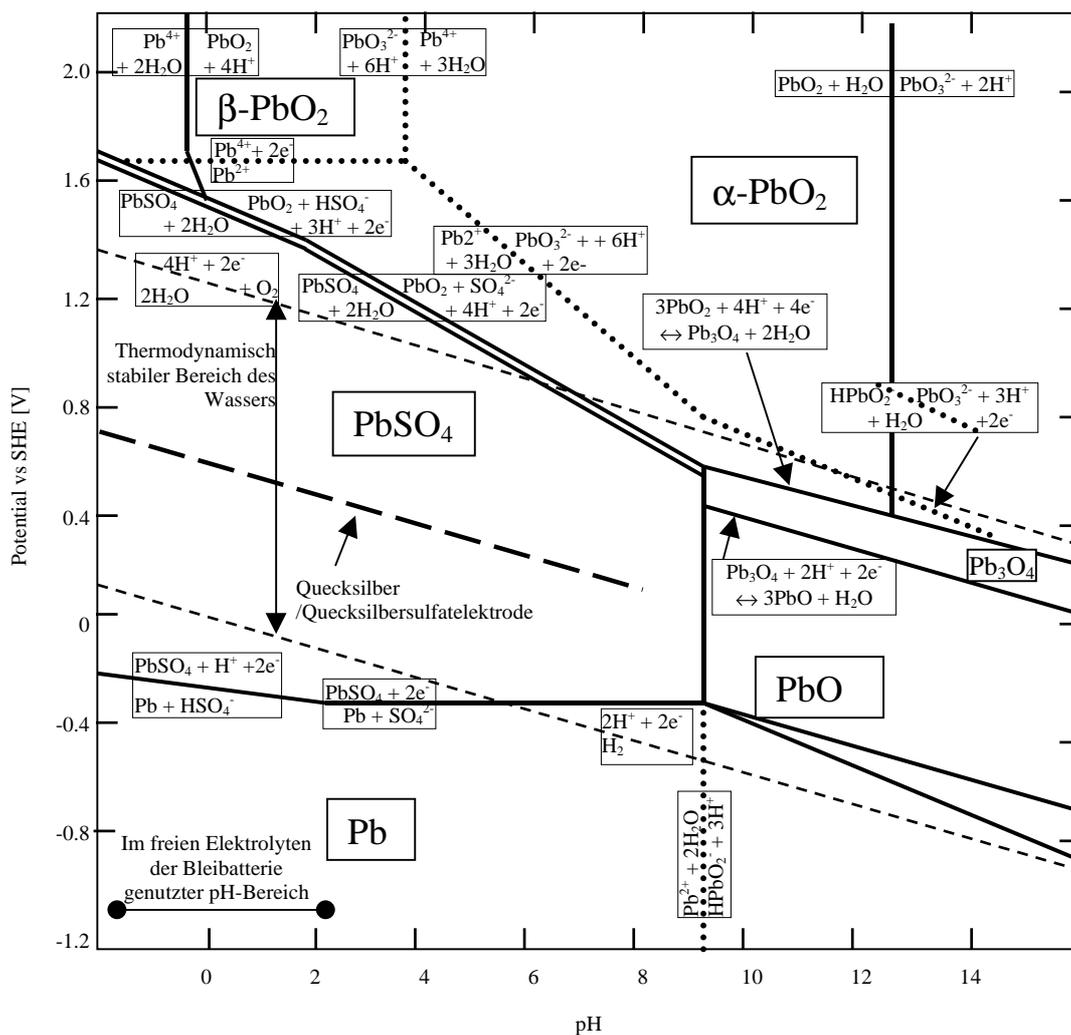


Abbildung 8: Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm (nach den Vorlagen aus [26])

Im Pourbaix-Diagramm sind die Phasengrenzen in der pH-Potential-Ebene aufgetragen. Durchgezogene Linien stehen dabei für Festkörperreaktionen, während die gepunkteten Linien Ionengleichgewichte in der Lösung kennzeichnen. Zusätzlich zu den Reaktionen des Blei/Bleisulfatsystems sind noch die Linien für die Wasserzerersetzung als dünne, gestrichelte Linien eingezeichnet. Da in dieser Arbeit Einzelelektrodenpotentiale immer gegen die Quecksilber/Quecksilbersulfatelektrode gemessen wurden, wurde das Potential dieser Referenzelektrode als dicke gestrichelte Linie ebenfalls in das Diagramm eingetragen.

Für die Betrachtung der Bleibatterie wäre normalerweise nur der pH-Bereich zwischen -1 und 2 interessant, da der pH-Wert des freien Elektrolyten (Schwefelsäure) in diesem Bereich liegt. Durch die Existenz von PbO in der Bleibatterie hat sich jedoch gezeigt, daß es lokal in den Poren der Aktivmasse bzw. unter Deckschichten auch zur Bildung eines basischen Milieus kommt ([27], [28]), so daß für die Betrachtung der Bleibatterie der gesamte pH-Bereich von Bedeutung ist. Hiervon ist vor allem die negative Elektrode betroffen. PbO wäre in saurer Umgebung nicht stabil.

Als wichtigste Erkenntnis aus Abbildung 7 folgt, wie schon erwähnt, daß bei der Bleibatterie sowohl die positive als auch die negative Elektrode außerhalb des thermodynamisch stabilen Bereichs des Wassers liegen. Vom thermodynamischen Gesichtspunkt her dürfte es die Bleibatterie also gar nicht geben, erst bei pH-Werten größer 7 wird das System stabil. Nur durch die hohe Überspannung der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffproduktion an den Elektroden ist die Bleibatterie möglich.

Die Doppellinie an der Grenzfläche zwischen Bleisulfat und Bleidioxid ist dadurch bedingt, daß das Bleidioxid in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt, die sich in der Potentiallage um etwa 18mV unterscheiden.

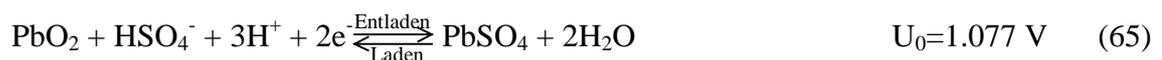
α -PbO₂ (untere Linie) besitzt eine tetragonale Struktur und ist rot gefärbt. Das α -PbO₂ ist sehr reaktionsträge, es nimmt an der Zyklisierung der Bleibatterie fast nicht teil und sorgt damit für die Erhaltung der positiven Aktivmassenstruktur ([16], [29]). Das α -PbO₂ bildet sich bevorzugt in alkalischer Umgebung.

β -PbO₂ hat eine gelbe Farbe und orthorhombische Struktur. Die elektrische Leitfähigkeit ist wesentlich besser als die von α -PbO₂. β -PbO₂ wird bevorzugt in saurer Umgebung gebildet.

Bei einem pH-Wert von etwa 2 liegt die Grenze, unterhalb der die Schwefelsäure nicht mehr vollständig dissoziiert, was sich im Knick der Potentialkurven für die positive und negative Elektrode ausdrückt. Da bei höherem pH-Wert keine Protonen mehr an der negativen Elektrodenreaktion beteiligt sind, ist diese pH - unabhängig.

6.1.2 Die positive Elektrode

Die Hauptreaktion an der positiven Elektrode lautet



Oft findet man auch



in der Literatur. Durch die hohe Säurekonzentration in der Bleibatterie ist die Schwefelsäure jedoch nicht vollständig dissoziiert, so daß (65) auch mit den gemessenen Elektrodenpotentialen besser übereinstimmt.

Die wichtigste Nebenreaktion an der positiven Elektrode der Bleibatterie ist die Wasserzerlegung:



(67) tritt sowohl bei der Ladung der Bleibatterie als auch im Stillstand in Kombination mit (65) auf. Bei letzterem wird durch (66) und (67) die Elektrode entladen.

6.1.2.1 Ladung

Für (65) findet man in der Literatur verschiedene Reaktionsmechanismen, die sich im wesentlichen danach gruppieren lassen, welche Elektrodenart die jeweiligen Forscher verwendet haben:

Gruppen, die an glatten ([30]), RDE- ([31]) oder Dünnschichtelektroden ([32], [33]) mit Potentialsprungtechnik Oxidationsstromkurven gemessen haben, geben für die Ladereaktion einen Prozeß an, der durch Keimbildung und Wachstum der PbO_2 -Kristalle kontrolliert wird. Uneinigkeit herrscht darüber, ob das Wachstum zweidimensional oder dreidimensional erfolgt, hier scheinen die Anfangsbedingungen Einfluß zu nehmen. Am prinzipiellen Prozeß ändert sich dadurch jedoch nichts.

Für poröse Elektroden, wie sie in Bleibatterien eingesetzt werden, ist das Verhältnis von Oberfläche zu kurzfristig zur Verfügung stehendem Elektrolytvolumen wesentlich ungünstiger, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch den Abtransport der Reaktionsprodukte, sondern durch die Versorgung mit Reaktionspartnern bestimmt wird ([34], [35]). Die Ladung der positiven Elektrode der Bleibatterie wird dabei in folgende Teilreaktionen aufgespalten:

Lösen des Bleisulfats:



Das Löslichkeitsprodukt von PbSO_4 in Wasser beträgt $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ([36]). Da die Konzentration der Sulfationen durch die Schwefelsäure mindestens einmolar, während der Ladung in den Poren mindestens zehnmolar ist, ist die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen kleiner $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$.

Als nächster Schritt folgt die Diffusion der Pb^{2+} -Ionen zur Bleidioxidoberfläche. Unter Berücksichtigung dessen, daß die Konzentrationsdifferenz kleiner als $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ sein muß und die Diffusionskonstante in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegt, wird klar, daß dieser Schritt die Ladung limitieren kann. Hinzu kommt, daß die Migrationsrichtung der positiv geladenen Pb^{2+} -Ionen von der positiven Elektrode weg liegt.

Der nächste Schritt ist die elektrochemische Oxidation des Bleis:



Und schließlich (vereinfacht) das Wachstum des Bleidioxidkristalls:



Als Zwischenschritt wird hier die Bildung von Bleihydroxid vorgeschlagen, was aus der Interpretation von Röntgenstreuexperimenten folgt ([29]). Demnach besitzt das Bleidioxid an der Oberfläche keine echte Kristallstruktur, sondern besteht aus einer Art Gel, welches durch die Hydratisierung von PbO_2 gebildet wird. Kristalline Zonen sollen von diesem Gel umlagert sein. Auch der Vergleich von TEM-Aufnahmen von chemisch gewonnenem und elektrochemisch erzeugtem Bleidioxid erhärtet diese These:

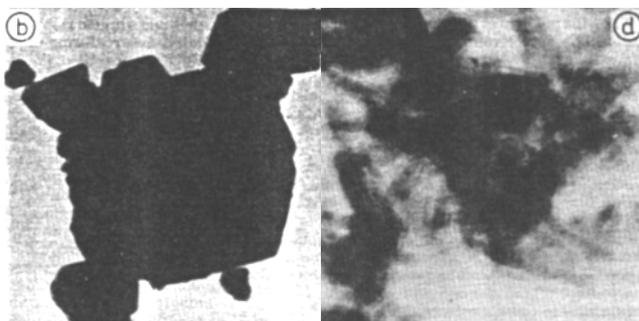


Abbildung 9: TEM-Aufnahmen von chemisch (links) und elektrochemisch (rechts) gewonnenem Bleidioxid ([29])

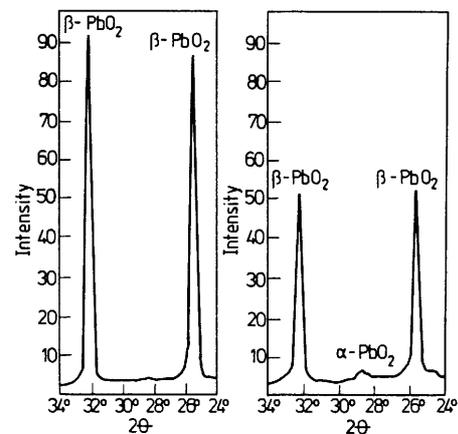


Abbildung 10: Röntgenstreubilder von chemisch (links) und elektrochemisch (rechts) gewonnenem Bleidioxid ([29])

Das elektrochemisch gewonnene Bleidioxid hat keine scharfen Ränder (Abbildung 9), und die PbO_2 -Peaks sind nicht so hoch (Abbildung 10), was aber natürlich genauso an der Probenpräparation liegen kann.

Je nach Distanz zwischen Bleisulfatkristall und Bleidioxid kann die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion entweder durch (68) (kleine Distanz) oder die Diffusion des Pb^{2+} -Ions bestimmt sein.

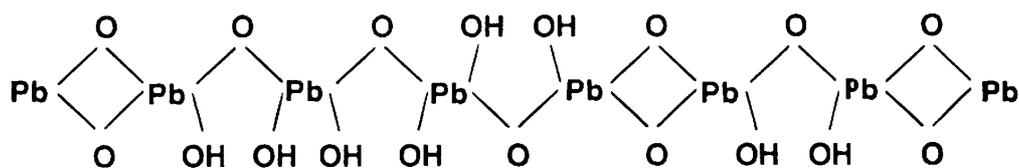


Abbildung 11: Struktur der Gelschicht auf der Bleidioxidelektrode ([47])

Die Struktur des hydratisierten Bleidioxids wird gerne mit einer Polymerstruktur verglichen, siehe auch Abbildung 11. Die Bleiatome sind dabei in langen Ketten angeordnet, entlang derer die OH-Gruppen eine gewisse Beweglichkeit besitzen. Die Bleiatome liegen bei β - PbO_2 in gerader Linie, für α - PbO_2 sind sie zickzackförmig angeordnet ([29]).

6.1.2.2 Entladung

Für die Entladung unter Einbeziehung der gelartigen Elektrodenstruktur kann man (65) in zwei Einzelreaktionen aufspalten ([29]):



Da die relativ großen Sulfationen relativ schlecht in die Gelschicht eindiffundieren können, finden die zwei Reaktionen räumlich getrennt statt. (72) findet in den tieferen Schichten der Elektrode statt, in denen noch genügend nicht-hydratisiertes PbO_2 vorhanden ist. Die zur Reaktion benötigten Protonen können leicht in die Gelstruktur eindiffundieren. (73) findet dagegen an der Oberfläche der Elektrode statt, das heißt, wenn das Vorprodukt aus (72) durch Abbau der darüberliegenden Schichten über (73) an die Oberfläche gelangt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei hauptsächlich durch (73) bestimmt, genauer gesagt durch die Versorgung mit Sulfationen.

Bei glatten Elektroden wird die Sulfationenversorgung durch die Bildung einer geschlossenen Bleisulfatschicht auf der Elektrodenoberfläche gehemmt, die die weitere Diffusion der Sulfationen hindert. Erst wenn diese Schicht aufgrund der unterschiedlichen Volumina von Bleidioxid und Bleisulfat Risse erhält (Bleisulfat nimmt, bezogen auf die Anzahl der Bleiatome, etwa das doppelte Volumen ein [15]), können die Sulfationen wieder leichter zur Reaktionsfront gelangen ([37]). Bei porösen Elektroden wird die genannte Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit nur für den Anfang der Entladung die Reaktionsgeschwindigkeit steuern, danach wird die Nachdiffusion der Sulfationen in die Poren der Aktivmasse der geschwindigkeitsbestimmende Faktor.

6.1.2.3 Sauerstoffentwicklung

Für die Sauerstoffentwicklung (67) mißt man mit großzügiger Interpretation Tafelgeraden:

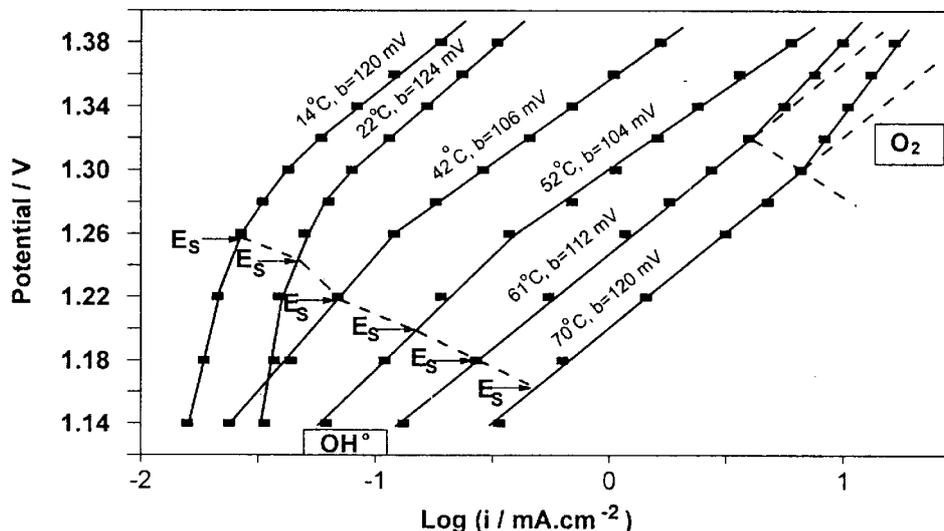


Abbildung 12: Tafelplot für O₂-Produktion auf PbO₂ ([48])

Über die Steigung der Tafelgeraden herrscht in der Literatur relative Uneinigkeit. Diese liegen bei Zimmertemperatur zwischen 72 mV/Dekade ([38]) und etwa 125 mV/Dekade ([39]). Tendenziell liegen die Werte niedriger für pastierte, echte Batterieelektroden ([38], [40]) als für glatte Modellelektroden ([41], [42]). Unumstritten ist, daß die Sauerstoffproduktion durchtrittskontrolliert abläuft.

Als Ursache für die unterschiedlichen Tafelkoeffizienten könnten unterschiedliche Reaktionsmechanismen verantwortlich sein. Laut [43] beträgt die Steigung der Tafelgeraden für Elektroden aus α -PbO₂ 70 mV/Dekade, für Elektroden aus β -PbO₂ werden 140 mV/Dekade gemessen. Damit würde die Geschwindigkeit der Sauerstoffproduktion auf β -PbO₂ durch einen Einelektronenübergang bestimmt, bei α -PbO₂ ist ein Zweielektronenübergang geschwindigkeitsbestimmend. Bei praktischen Bleidioxidelektroden mißt man dann ein Mischpotential, welches je nach Verhältnis zwischen α -PbO₂ und β -PbO₂ zur einen oder anderen Seite hin verschoben wäre. Die Tatsache, daß bei Batterieelektroden hauptsächlich β -PbO₂ umgesetzt wird, während die α -PbO₂-Konzentration über die Lebensdauer rasch abnimmt ([44]), deckt sich allerdings nicht mit dieser Erklärung.

Auch der Antimon- und Kobaltgehalt in der Elektrode wirkt sich auf die Steigung der Tafelgeraden aus ([39]): Bei pastierten Elektroden senkt z. B. Antimon die Steigung der Tafelgeraden von 125 mV/Dekade auf 90 mV/Dekade. Zusätzlich ausgeübter Druck (bis 50 kPa) hat auf diese Werte keinen erkennbaren Einfluß.

Auf Platin wurde nachgewiesen, daß die Oxidation des Sauerstoff über den Zwischenschritt von H₂O₂ läuft ([45]):

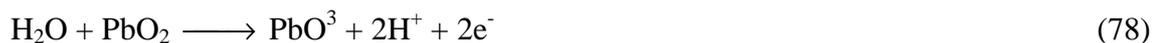


Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion dabei ist (75). Allerdings konnte in Bleibatterien bisher kein Wasserstoffperoxid nachgewiesen werden ([46]), daher wird vermutet, daß die Sauerstoffproduktion auf einer Bleidioxidelektrode einen anderen Weg nimmt.

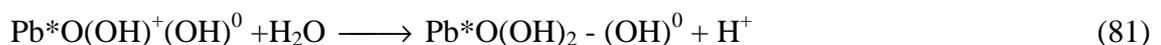
In [47] finden sich für eine Bleidioxidelektrode die folgenden Ansätze: Als erstes ein Mechanismus ohne aktive Mitwirkung der Bleidioxidelektrode:

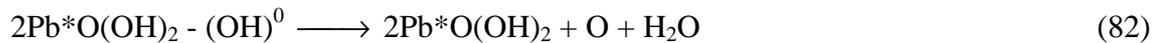


wobei die hohe Gleichgewichtsspannung für die Erzeugung des OH-Radikals gegen diesen Weg spricht. Mit Einbeziehung der Bleidioxidelektrode kann man schreiben:

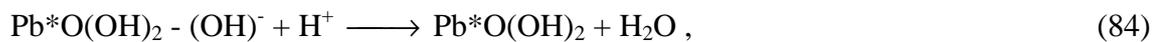
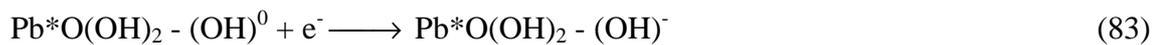


Der letztlich in [47] favorisierte Ansatz schließt die hydratisierte Oberflächenstruktur der Bleidioxidelektrode mit ein:





Als Indiz für diesen Ansatz wertet er die Reversibilität von (80) und (81)



die als Hysterese in Zyklovoltammogrammen gemessen werden kann. Zudem scheint bei höherer Temperatur (über 50 °C) ein anderer Reaktionsmechanismus vorzuliegen, der sich durch eine höhere Aktivierungsenergie im Arrheniusplot verrät:

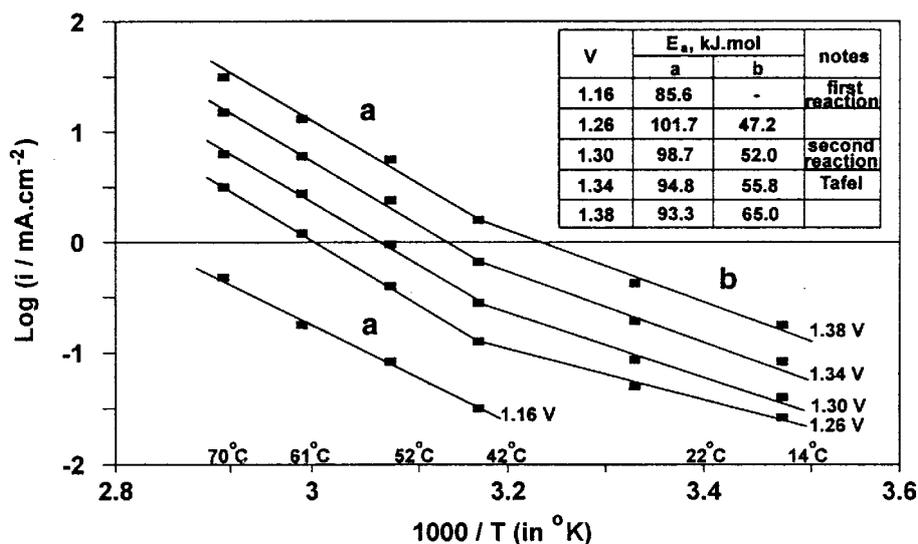


Abbildung 13: Arrheniusplot für O₂-Produktion auf PbO₂ ([48])

Deutlich ist der Knick bei etwa 45 °C zu sehen. Natürlich könnte dieser Sprung in der Steigung auch durch eine strukturelle Veränderung der Bleidioxidoberfläche hervorgerufen werden.

6.1.3 Die negative Elektrode

Die Hauptreaktion an der negativen Elektrode lautet:



6.1.3.1 Ladung

Die Ladung der negativen Elektrode geschieht über einen Lösungs/Fällungs-Prozeß: Das Bleisulfat geht in Lösung, die Bleiionen werden an der metallischen Oberfläche entladen und werden abgeschieden, die Sulfationen diffundieren in den Elektrolyten.

Wenn die Abdiffusion der Sulfationen unter der Bleisulfatschicht gehemmt ist, kann es zur Ausbildung eines alkalischen Milieus durch Übersättigung mit Sulfationen kommen. Dadurch wird das Wachstum einer Passivschicht aus Bleimonoxid gefördert. Aus Impedanzspektroskopischen Untersuchungen und photoelektrischen Messungen schließt man, daß diese Halbleitereigenschaften besitzt und einen pn-Übergang ausbildet ([28]).

6.1.3.2 Entladung

Metallisches Blei wird bei der Entladung in Bleisulfat umgewandelt. Die Reaktionsmechanismen auf glatten Elektroden wurden hauptsächlich von Vilche untersucht (Zusammenfassung in [28]) und von anderen Gruppen weitgehend übernommen. Für die Entladung werden drei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen:

1. Auf freier, metallischer Oberfläche gehen zweifach positiv geladene Bleiionen in Lösung. Aufgrund des schlechten Löslichkeitsprodukts des mit den im Elektrolyten vorhandenen Sulfationen entstehenden Bleisulfats wird die freie Oberfläche jedoch sehr schnell abgedeckt, so daß dieser Mechanismus in Akkumulatoren kaum eine Rolle spielt.
2. Wenn der Elektrolyt noch an das metallische Blei heranreicht, kommt es zu einer Lösungs-Fällungsreaktion des Bleiions mit anschließendem zweidimensionalen Bleisulfatkristallwachstum.
3. Ist die Elektrode mit Bleisulfat abgedeckt, so muß das Bleiion zunächst durch die Bleisulfatschicht in Richtung freier Elektrolyt diffundieren, bevor es sich an der Oberfläche als Bleisulfat absetzen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hauptsächlich durch die Diffusion des Bleiions bestimmt. Da der Diffusionsmechanismus nur in kristallinem Bleisulfat funktioniert, ist er auf dünne, einkristalline Schichten von Bleisulfat begrenzt. Sobald polykristallines Bleisulfat die Elektrode abdeckt, wird die Bleisulfatdiffusion und damit die Entladereaktion gestoppt.

Zusätzlich zu diesen mikroskopischen Mechanismen spielen an porösen Elektroden auch noch makroskopische Effekte eine reaktionslimitierende Rolle: Bei relativ hohen Säuredichten findet das Bleisulfatwachstum vorwiegend an den Hälsen der Poren in der Aktivmasse statt, bei niedrigeren Säuredichten bilden sich gleichmäßige, dichte Bleisulfatschichten über die gesamte Porenoberfläche. Ersteres limitiert die Entladung, da durch Verschluß der Poren der Säuretransport unterbunden wird, letzteres passiviert die Oberfläche in den Poren, so daß sich maximale Entladekapazität bei mittlerer Säuredichte einstellt:

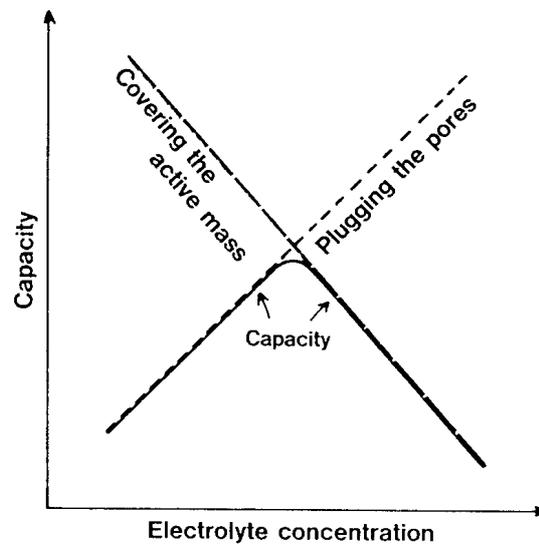


Abbildung 14: Kapazitätsverlust durch Aktivmassenabdeckung und Porenverschluß ([49])

Das Optimum ist natürlich auch durch die Länge der Poren, also die Dicke der Platten bestimmt, wie Abbildung 15 belegt:

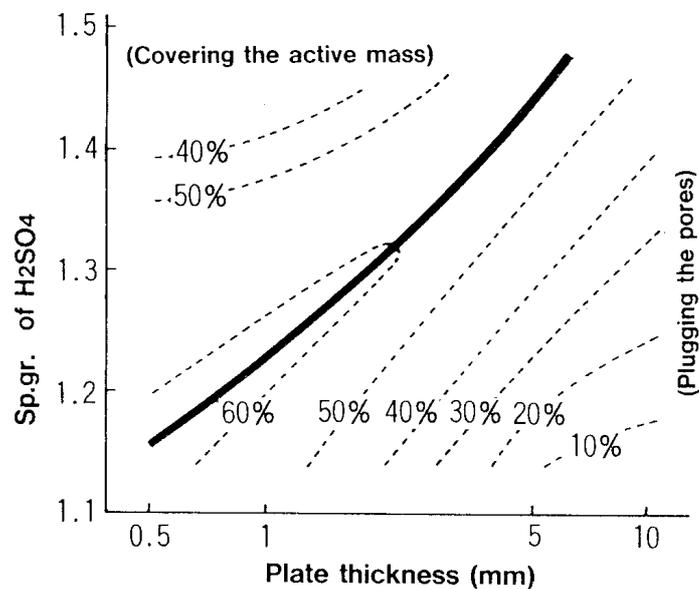


Abbildung 15: Aktivmassenausnutzung als Funktion der Säuredichte und der Plattendicke ([49])

Auch die Höhe des Entladestroms spielt eine Rolle: Je höher dieser ist, desto mehr wird das Optimum in Richtung Porenverschluß verschoben.

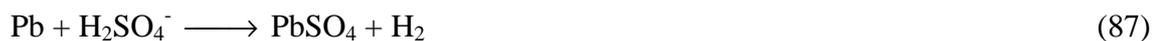
6.1.3.3 Wasserstoffentwicklung

An der negativen Elektrode der Bleibatterie tritt bei der Ladung immer auch Wasserstoffentwicklung auf:



Da das Gleichgewichtspotential der Hauptreaktion (85) unterhalb der Gleichgewichtsspannung von (86) liegt, müßte eigentlich zuerst Wasserstoff entstehen, bevor die negative Elektrode geladen wird. Nur aufgrund kinetischer Hemmung der Wasserstoffentwicklung ist die negative Elektrode stabil.

Auch in Ruhe kann unter Entladung der negativen Elektrode Wasserstoff entstehen:



Dadurch wird die negative Elektrode entladen (Selbentladung). Der entstandene Wasserstoff wird, im Gegensatz zum Sauerstoff, nicht wieder an der komplementären Elektrode zu Wasser zurückgebildet. Aufgrund des entstehenden Ungleichgewichts im Ladegrad zwischen den beiden Elektroden kann die durch (87) entladene negative Elektrode nicht wieder geladen werden. Diese Kapazität ist daher für das weitere Leben der Batterie verloren.

Die Reaktionsrate der Wasserstoffentwicklung ist eng an die Legierungsbestandteile Antimon bzw. Zinn geknüpft, welche die Wasserstoffentwicklung stark hemmen. Oft werden auch Inhibitoren sowie Expander, die in der Regel ebenfalls als Inhibitor wirken, zugesetzt, um die Wasserstoffentwicklung zu hemmen (siehe auch Kapitel 6.2.3 und 6.2.4). Ohne diese Legierungsbestandteile bzw. Zusatzstoffe wäre die Lebensdauer der Bleibatterie durch den beschriebenen Mechanismus zu stark reduziert.

6.1.3.4 Sauerstoffreduktion

Der an der positiven Elektrode entstehende Sauerstoff diffundiert in verschlossenen Bleibatterien zur negativen Elektrode und wird dort wieder reduziert. Dabei sind zwei Reaktionsmechanismen möglich:

1. Der Sauerstoff wird auf elektrochemischem Wege reduziert:



Auf Platin- und Kohleelektroden tritt dabei Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt auf ([46]). Auf Bleielektroden konnte dies jedoch nicht nachgewiesen werden, so daß (88) über einen Vierelektronenschritt abzulaufen scheint ([26]).

2. Der Sauerstoff wird auf chemischem Wege reduziert:



Dabei scheint PbO als Zwischenschritt aufzutreten, so daß man (89) aufspalten kann:



Das Produkt aus (91) wird dann über die normale Ladereaktion (85) wieder zu Blei umgesetzt, so daß über den gesamten Sauerstoffkreislauf aus (67) und (88) bzw. (89) und (90) in Verbindung mit (85) zwar Ladung, jedoch keine Stoffe umgesetzt werden. Die optimale Überladereaktion der Bleibatterie verursacht daher nur Reaktionswärme, jedoch keine stofflichen Veränderungen. Allerdings kann bei der Überladung durch (86) auch Wasserstoff entstehen, der nicht wieder reduziert wird und dadurch Wasser verbraucht.

Durch die Sauerstoffreduktion wird die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode unterdrückt (das Potential der Sauerstoffreduktion ist weit positiver), so daß diese in einer gut arbeitenden geschlossenen Bleibatterie außer für die Selbstentladung normalerweise keine Rolle spielt.

6.1.4 Wärmehaushalt

Der Wärmehaushalt der Bleibatterie wird durch das Zusammenspiel von Wärmeentwicklung, Wärmeverlust und Wärmekapazität bestimmt.

Für die Wärmeentwicklung in der Bleibatterie kommen in Frage:

- Joule'sche Wärme durch elektrischen Innenwiderstand
- Reaktionswärme durch Ladereaktion
- Reaktionswärme durch Wasserzersetzung
- Sauerstoffkreislauf,

wobei die Reaktionswärmen selbstverständlich auch negativ sein können.

Der Wärmeverlust der Bleibatterie kann durch folgende Effekte geschehen:

- Abstrahlung
- Wärmeleitung
- Konvektion
- Ableitung über ein Kühlsystem

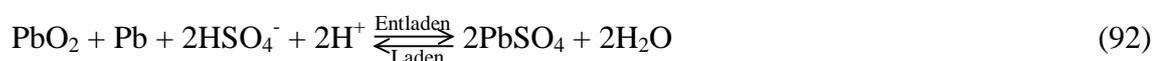
Die Wärmekapazität der Bleibatterie ergibt sich aus der Summe der Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten.

Die Reaktionswärmen ergeben sich aus den Differenzen zwischen Reaktionsenthalpie und freier Enthalpie (15). In [15] finden sich folgende Enthalpiewerte:

Tabelle 1: Enthalpie und freie Enthalpie ausgesuchter Stoffe ([15])

Material	Liegt vor	ΔH [kcal/mol]	ΔG [kcal/mol]
H ₂	Gasförmig	0	0
O ₂	Gasförmig	0	0
H ₂ O	Flüssig	-68.315	-56.687
H ⁺	In H ₂ O gelöst	0	0
SO ₄ ²⁻	In H ₂ O gelöst	-217.32	-177.83
HSO ₄ ⁻	In H ₂ O gelöst	-212.08	-180.55
Pb	Fest	0	0
PbSO ₄	Fest	-219.82	-194.36
PbO ₂	Fest, α -Form	-63.52	-51.94
PbO ₂	Fest, β -Form	-66.12	-52.34

Für die Ladereaktion ist es am zweckmäßigsten, mit



zu arbeiten, da die Schwefelsäure in der Bleibatterie nicht vollständig dissoziiert vorliegt. Mit den Werten aus Tabelle 1 erhält man dann einen Wert der Reaktionswärme von

$$\Delta W = 11.15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (93)$$

was sich auch in etwa mit dem Wert aus [50] (-11.6 kJ/mol) deckt. Da in (92) zwei Elektronen an jeder Elektrode umgesetzt werden, entspricht dies einem Wert von 208 J/Ah (verglichen mit 221 J/Ah aus [52]). Verglichen mit der durch die Hauptreaktion umgesetzten Energie entspricht dies etwa 3 %, das positive Vorzeichen bedeutet hier, daß die Reaktionswärme beim Entladen kühlt, beim Laden wärmt.

Für die Wasserzersetzung



erhält man analog

$$\Delta W = 97.37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (95)$$

was bei einem Elektronenumsatz von vier dann 908 J/Ah entspricht. Dies sind etwa 20 % der in (94) elektrochemisch umgesetzten Energie, die die Reaktion kühlt.

Die Joule'sche Wärme ist leider nicht so einfach aus

$$W = \int R_i I^2 dt \quad (96)$$

zu bestimmen, da der hier wirksame Innenwiderstand R_i einer Batterie nicht einfach bestimmbar ist und sich zudem aus mehreren Komponenten, die z. T. zeitverzögert wirken (die Diffusionsüberspannung, Doppelschichteffekte) zusammensetzt. Daher wurde in Kapitel 10.2.1 der Ansatz gewählt, für die Wärmebetrachtung pauschal jeden Spannungsabfall bezüglich der Gleichgewichtszellspannung, gleich welcher Herkunft, als Joule'sche Wärme zu betrachten. Damit ergibt sich die Joule'sche Wärme zu

$$W = \int (U - U_r) I dt \quad (97)$$

Selbstverständlich ist die Variation der Gleichgewichtszellspannung mit dem Ladezustand zu berücksichtigen.

Beim Sauerstoffkreislauf wird die gesamte der Reaktion zugeführte Energie in Wärme umgesetzt, so daß sich dieser Anteil zu

$$W = \int UI dt \quad (98)$$

ergibt.

Der Wärmeverlust einer Batterie ist wesentlich schwieriger zu beschreiben.

Der Verlust durch Abstrahlung wird durch das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz beschrieben:

$$P = \sigma(\epsilon_1 A_1 T_1^4 - \epsilon_2 A_2 T_2^4) \quad (99)$$

Mit dieser Formel wird das Gleichgewicht zwischen zwei Körpern, die gleichzeitig gegenseitig Strahlungsenergie emittieren und absorbieren, beschrieben. Die übertragene Leistung nicht nur von der vierten Potenz der Temperatur, sondern über die ϵ (Wertebereich etwa zwischen 0.05 und 1, für Kunststoffe etwa 0.9) auch stark von der Oberflächenbeschaffenheit und auch von der Fläche abhängig. Die Wärmeabstrahlung einer Batterie in einer heterogenen Umgebung wird somit zu einem nicht mit ausreichender Genauigkeit beschreibbaren Prozeß.

Der Verlust durch Wärmeleitung ist linear zur Temperaturdifferenz

$$P = \frac{\lambda A \Delta T}{d}, \quad (100)$$

wenn man von eindimensionalem Transport ausgeht. Für mehrdimensionalen Transport gehorcht die Temperaturverteilung im stationären, homogenen Fall der Laplacegleichung

$$\Delta T = 0. \quad (101)$$

Der Wärmetransport bleibt aber in jedem Fall linear von der Temperaturdifferenz abhängig.

Wärmetransport durch Konvektion entsteht durch Strömung in angrenzenden Flüssigkeiten oder Gasen. Da diese leichter werden, wenn sie wärmer sind, und sich dadurch nach oben bewegen, transportieren sie auf diese Weise auch die in ihnen enthaltene Wärmeenergie, was als Konvektion bezeichnet wird. Konvektion ist sehr stark von der Geometrie abhängig, in Luft ist sie der vorherrschende Wärmetransportmechanismus.

Bei einem aktiven Kühlsystem wird die erzeugte Wärme über ein Medium, oft der Einfachheit halber Luft oder wegen der höheren Wärmekapazität auch Wasser, abtransportiert, was einer erzwungenen Konvektion entspricht.

6.2 Bauformen

Bei einer Bleibatterie gibt es zwei Hauptkriterien, nach der die Bauformen unterschieden werden: Art des Elektrolyten und Art der Elektroden. Die anderen Parameter spielen im Betriebsverhalten der Bleibatterie zwar auch eine große Rolle, werden jedoch normalerweise nicht gesondert erwähnt.

6.2.1 Elektrolyte

6.2.1.1 Geschlossene Batterien

Die offene Bleibatterie, bei welcher die Elektroden in einem oben offenen Behälter mit Elektrolyt stehen, wird heute praktisch nicht mehr verwendet.

Bei der geschlossenen Batterie stehen die Elektroden in einem Container aus säurebeständigem Kunststoff (meist PP oder PVC), in welchem sich der flüssige Elektrolyt (verdünnte Schwefelsäure) befindet:

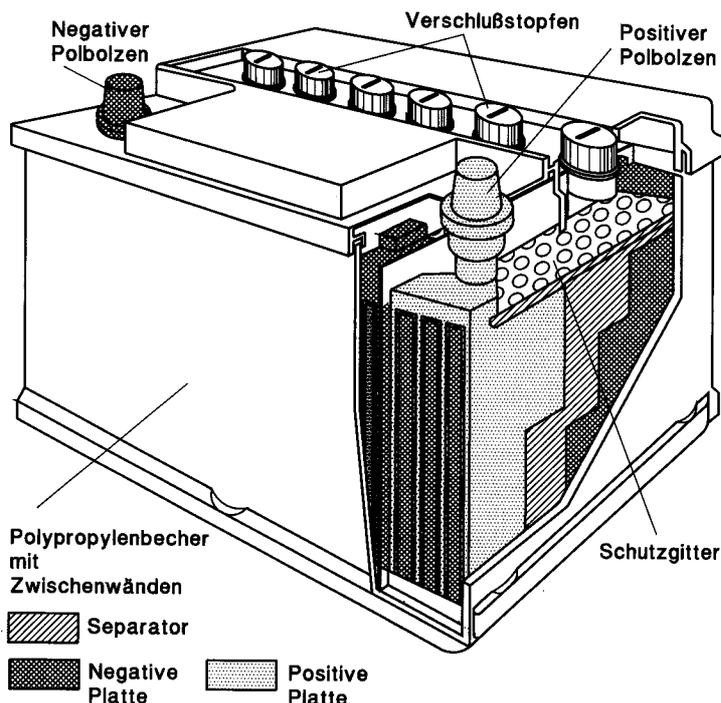


Abbildung 16: Geschlossene Bleibatterie [23]

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 Battery“ bezeichnet.

Unterhalb der Platten ist zum Gehäuseboden etwas Abstand. Hier kann sich von den Elektroden abblätterndes Material sammeln, ohne dabei einen Kurzschluß zwischen den Platten zu bilden.

Zwischen den Platten befindet sich ein Separator, meist aus porösem PP mit einer Stegstruktur, der für die Einhaltung des Abstandes zwischen den Platten verantwortlich ist. Oft befinden sich die Platten einer Polarität auch in Taschen aus diesem Material, vor allem um Kurzschlüsse im Bodenbereich durch herabrieselnde Aktivmasse zu vermeiden.

Die Gitter der Platten besitzen an der Oberseite angegossene Fahnen, auf die Verbinder aus Blei aufgeschmolzen werden (außerhalb des flüssigen Elektrolyten).

Das billige, bewährte Konstruktionsprinzip wird heute meist für Kfz-Starterbatterien, ältere Elektronutzfahrzeuge (z. B. Stapler) und für stationäre Batterieanlagen verwendet. Der Nachteil der Bauform ist, daß die Batterien nur stehend betrieben werden können und daß regelmäßig Wasser nachgefüllt werden muß. Auch als wartungsfrei bezeichnete Starterbatterien sind meist nach diesem Prinzip gebaut, allerdings mit Aktivmassenmaterialien, die möglichst wenig Neigung zur Wasserzersetzung aufweisen und zudem mit einem Überschuß Wasser, so daß nach Beendigung der Lebensdauer immer noch genügend Elektrolyt in der Batterie enthalten ist.

Eine andere Möglichkeit, Wartungsfreiheit zu erreichen, sind Rekombinatoren aus porösem, platinbeschichtetem Material (z. B. Al_2O_3). Das entstandene Knallgas rekombiniert am Platin wieder zu Wasser, so daß kein Gas nach außen hin entweicht. Allerdings sind die Rekombinatoren aufgrund des Platingehalts sehr teuer und können bei hohen Rekombinationsraten aufgrund ihrer Erwärmung das Knallgas in der Batterie zünden. Außerdem wird eine stöchiometrische Gaszusammensetzung benötigt. Wenn Wartungsfreiheit gefordert ist verwendet man daher meist verschlossene Batterien.

6.2.1.2 Verschlossene Batterien

Auch bei verschlossenen Batterien sind die Elektroden in einem Kunststoffgehäuse untergebracht. Allerdings befindet sich kein freier, flüssiger Elektrolyt in der Batterie, so daß Gaskanäle zwischen den Elektroden existieren. Durch diese Kanäle kann der an der positiven Batterieelektrode entstehende Sauerstoff zur negativen Elektrode diffundieren, wo er umgehend unter Entladung dieser Elektrode wieder abgebaut wird:



Gleichzeitig wird damit die Wasserstoffproduktion vermieden. Dadurch wird der Wasserverlust bei der Ladung vermindert.

Vorraussetzung für das Funktionieren dieses Sauerstoffkreislaufs ist allerdings, daß bei der Überladung zuerst Sauerstoff und kein Wasserstoff produziert wird, was durch geeignete Unterdimensionierung der positiven Elektrode und Elektrodenmaterialien mit hoher Wasser-

stoffüberspannung (auch durch Inhibitoren) an der negativen Elektrode erreichbar ist. Außerdem muß der Zutritt von Sauerstoff von außen unterbunden werden, da dieser zu einer einseitigen Entladung der negativen Elektrode führen würde. Daher sind verschlossene Bleibatterien mit einem Überdruckventil ausgerüstet, welches bei einem Innendruck wenige 100hPa über Atmosphärendruck öffnet und ansonsten schließt, so daß sich im Normalbetrieb mehrere 100hPa Unterdruck in der Zelle einstellen. Dieses Ventil gibt den Batterien die im englischen Sprachraum gebräuchliche Bezeichnung „valve regulated“.

Fabrikneue verschlossene Bleibatterien besitzen in der Regel noch einen Überschuß an flüssigem Elektrolyten, so daß sich die Gaskanäle noch nicht voll ausbilden konnten. Daher blasen diese Batterien bei den ersten Ladungen so lange Gas ab, bis die Kanäle funktionsfähig sind.

Aufgrund des festgelegten Elektrolyten kann die verschlossene Bleibatterie in der Regel in jeder beliebigen Einbaulage betrieben werden. Sollte allerdings, aus welchem Grund auch immer, im Betrieb Elektrolyt verbraucht werden, so kann dieser nicht nachgefüllt werden und die Batterie wird auf Dauer geschädigt.

Aufgrund der Art, wie der flüssige Elektrolyt festgelegt wird, unterscheidet man heute zwei Bauformen:

6.2.1.2.1 Bleigelbatterien

In Bleigelbatterien ist der Elektrolyt an die Oberfläche eines feinen Silicagels (SiO_2) adsorbiert. Das Gel hat, außer auf den Stofftransport im Elektrolyten (leichte Innenwiderstandserhöhung), keinen Einfluß auf die in der Batterie ablaufenden Reaktionen.

Zur mechanischen Trennung befindet sich meist auch noch eine grobe Glasfasermatte zwischen den Platten, manchmal auch Kunststoffstege als Abstandshalter.

6.2.1.2.2 Bleivliesbatterien

In Bleivliesbatterien ist der Elektrolyt an feine Glasfasern eines Vlieses gebunden. Zusätzlich zu dem feinen Vlies ist auch noch gröberes Vlies zwischen den Platten, welches für mechanische Stabilität sorgt. Heute werden oft Mischgewebe aus groben und feinen Fasern verwendet, die beide Funktionen in sich vereinen.

6.2.2 Elektrodenbauformen

Die in modernen Bleibatterien verwendeten Elektrodenbauformen sind nahezu unabhängig vom Elektrolytssystem, wenngleich manche Kombinationen eher selten sind.

Grundsätzlich bestehen die Elektroden aus einem Stromableiter aus Blei, auf welchen die aktive Masse angebracht ist.

6.2.2.1 Planté-Platten

Planté-Platten sind die älteste bei der Bleibatterie verwendete Bauform und werden heute nur noch bei höchsten Sicherheitsanforderungen in stationären Anlagen (z. B. Notstromversorgung in Atomkraftwerken) eingesetzt.

Planté-Platten bestehen ursprünglich aus reinem Bleiblech sowohl für die positive als auch für die negative Elektrode. Erst nach dem Zusammenbau der Batterie oder in einem mit Schwefelsäure gefüllten Formierbecken wird die aktive Masse durch wiederholtes Umladen auf elektrochemischem Wege gebildet.

Planté-Platten besitzen eine geringe spezifische Kapazität (aufgrund des hohen Bleiüberschusses und der geringen Porosität) und trotzdem eine geringe Zyklenlebensdauer, da die schwer kontrollierbare Umsetzung des Gittermaterials zu Aktivmasse zum Verlust der elektronischen Integrität der Platten führt.

6.2.2.2 Folienelektroden

Folienelektroden aus mit Aktivmasse bestrichenen Bleiblechen sind eine relativ neue Bauform für Bleibatterien. Der Vorteil liegt in extrem hohen zu erreichenden Leistungsdichten und in der Flexibilität bei der Gestaltung der Gehäuseformen. Folienelektroden können mit der Separatorzwischenlage entweder gewickelt oder gestapelt werden.

Folienelektroden werden ausschließlich in verschlossenen Bleibatterien eingesetzt. Nachteilig ist die kurze Zyklenlebensdauer bei tieferer Entladung. Da sich dies in Standby-Anwendungen kaum auswirkt, werden Bleibatterien mit gewickelten Folienelektroden gerne als Starterbatterie in modernen Flugzeugen eingesetzt, wo durch die hohe Leistungsdichte Kapazität und damit Gewicht gespart werden kann.

6.2.2.3 Panzerplatten

Panzerplatten (engl. tubular plates) sind die Elektrodenbauform, die üblicherweise in Traktionsanwendungen dann eingesetzt wurde, wenn mechanische Robustheit gefordert war.

Ursprünglich aus gelochten Bleirohren aufgebaut, wird heute üblicherweise doppelagiges Glasfaser- oder Polyestergewebe verwendet, welches ihn regelmäßigen Abständen vertikale Verbindungen aufweist. In die entstandenen Hohlräume bzw. in die Rohre wird Aktivmasse mit einem Bleidraht in der Mitte als Stromableiter eingepreßt. Durch diese Pressung erhalten die Platten ihre mechanische Stabilität, durch den Mantel wird Abblättern von Aktivmasse verhindert.

Nachteilig ist der im Vergleich zu Gitterplatten erhöhte Fertigungsaufwand sowie der erhöhte Innenwiderstand der Batterien, da die Röhrchen nicht beliebig dünn gestaltet werden können.

6.2.2.4 Gitterplatten

Gitterplatten stellen in der Bleibatterie heute die Standardelektrodenbauform dar. Oft werden sie auch mit anderen Bauformen kombiniert, z. B. positive Panzerplatten mit negativen Gitterplatten.

Die Gitterplatte besteht aus einem Bleigitter, in welches die Aktivmasse eingepreßt, pastiert ist. Das Gitter selbst wird entweder aus Blechen geformt (gestanzt und auseinandergezogen - Streckmetall) oder gegossen.

6.2.2.5 Bipolare Systeme

Da die Stromableiter und Zellverbinder einen wesentlichen Gewichts- und auch Widerstandsfaktor in der Bleibatterie darstellen, wurden etliche Anstrengungen unternommen, bipolare Elektrodenbauformen (positive Elektrode auf der einen Seite, negative auf der anderen) zu entwickeln. Das Problem daran ist die hohe Selbstentladung dieser Batterien, welche nur durch eine zuverlässige Trennung der Elektrolyträume benachbarter Zellen bekämpft werden kann. Problematisch sind hierbei sind nicht nur Durchgänge innerhalb der Elektrode, sondern vor allem auch die Verbindung des Elektrodenrands mit dem Zellgehäuse wirft große Probleme auf. Daher wird auch nach Alternativmaterialien zu Blei als Elektrodenträger gesucht. Dieses Material muß

- für Ionenleitung dicht
- sehr gut elektrisch leitend
- flüssigkeitsdicht
- schwefelsäurebeständig
- guten elektrischen und mechanischen Kontakt zu Blei und Bleioxid bietend
- und mit dem Gehäusekunststoff verschweißbar sein.

Derzeit hatte noch kein bipolares Bleibatteriesystem kommerziellen Erfolg.

Quasibipolare Systeme entstehen durch unterschiedliche Pastierung der zwei Hälften eines Gitters mit positiver bzw. negativer Aktivmasse. Die Platten benachbarter Zellen liegen somit nebeneinander, der elektrische Kontakt erfolgt über das gemeinsame Gitter. Die Trennung der Elektrolyträume erfolgt entweder durch Zwischenräume und wasserabweisendes Material auf dem Verbindungsgitter oder durch eingespritzten Kunststoff.

Auch quasibipolare Systeme haben das Problem der Selbstentladung und der kurzen Lebensdauer, weisen jedoch beachtliche Leistungs- und Energiedichte auf. Dennoch hat bisher noch kein System nennenswerte Marktanteile erringen können.

6.2.3 Gitterlegierungen

Die Legierung des Gitters spielt für den Betrieb der Bleibatterie insofern eine Rolle, als durch die Gitterlegierung das Interface zwischen Gitter und Aktivmasse beeinflusst wird. Zudem diffundieren die Legierungsbestandteile des Gitters mit der Zeit auch in die Aktivmasse, so daß auch deren elektrochemisches Verhalten durch die Gitterlegierung beeinflusst wird. Die Korrosionsbeständigkeit des Gitters sowohl in den Elektroden selbst sowie an den Ableitern und Zellverbindern und die mechanische Stabilität während der Produktion und beim Betrieb der Batterie sind ebenso wichtige Parameter für die Wahl der Gitterlegierung.

Antimon ist der wichtigste und älteste Legierungsbestandteil in Bleibatterien. Ursprünglich wegen der höheren Härte der Legierung und der besseren Gießbarkeit (Material schrumpft beim Erstarren und lässt sich daher besser entformen [16]) zugesetzt, erkannte man schon bald, daß Antimon auch auf die Lebensdauer der Batterien einen positiven Einfluß hat.

Die Härte der Gitterlegierung ist deswegen wichtig, damit die Gitter sich während der Produktion nicht schon durch ihr Eigengewicht verformen und während des Betriebs durch Bildung von Korrosionsschichten kein Gitterwachstum eintritt. Kalzium-Zinn-Legierungen sind von diesem Gesichtspunkt aus eine Alternative zu Antimon. Gitter aus Reinblei werden inzwischen auch verwendet, wegen des aufwendigeren Herstellungsprozesses hat jedoch nur ein Hersteller ein entsprechendes Produkt im Programm.

Antimon hat auf die Korrosionsschicht der positiven Elektrode einen günstigen Einfluß. Batterien ohne Antimon zeigen den Antimony-Free-Effect, oft auch als PCL-I (Premature Capacity Loss) bezeichnet. Dabei geht die Leitfähigkeit des Interface zwischen Gitter und Aktivmasse verloren, die Aktivmasse kann somit nicht mehr entladen werden. Wie Antimon dies verhindert, ist umstritten. Zum Einen scheint Antimon als Katalysator bei der Umsetzung von PbO zu PbO_n zu wirken, wodurch der Aufbau einer leitfähigen Korrosionsschicht ermöglicht wird [53]. Eine andere Möglichkeit ist, daß durch das im Interface in höherer Konzentration vorkommende Antimon die vorzeitige Entladung dieses Bereiches, vor der dahinter befindlichen Aktivmasse, verhindert wird [54].

Die Struktur der Aktivmasse der positiven Elektrode wird durch Antimon verfeinert, in Gegenwart von Antimon entstehen kleinere, langgestrecktere PbO_2 -Kristalle. Antimon scheint Kristallisationskeime zu bieten, so daß die Bildung neuer Kristalle begünstigt wird [30].

Auch die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode wird durch Antimon im positiven Gitter gehemmt. Höchstwahrscheinlich passiert dies über die Erhöhung der Sauerstoffüberspannung an der positiven Elektrode, so daß das Potential der negativen Elektrode gesenkt wird und damit die Wasserstoffentwicklung schwächer wird ([55], [56]). An der negativen Elektrode allerdings wird die Wasserstoffproduktion durch die Anwesenheit von Antimon eher begünstigt, was durch Inhibitoren wieder vermieden werden kann ([57]). Trotzdem sind aus diesem Grund zumindest die Gitter der negativen Elektroden verschlossener Batterien meist nicht aus Antimonlegierungen gefertigt und man geht zu Kalzium-Zinn-Legierungen über.

Die elektrochemische Wirkung von Zinn und Kalzium hängt entscheidend vom Verhältnis dieser beiden Legierungsbestandteile ab: Viel Zinn und möglichst wenig Kalzium ergeben

eine harte sowie mechanisch und elektrochemisch beständige Legierung ([58], [59]). Das Problem liegt dann allerdings darin, die geringen Kalziumkonzentrationen bei der Verarbeitung, vor allem beim Gießen, homogen verteilt einzubringen. Kalzium oxidiert in der Schmelze beim Kontakt mit Luftsauerstoff sehr schnell und neigt beim Erstarren der Schmelze zum Entmischen [16]. Ohne Gegenwart von Kalzium kann auch die positive Wirkung von Zinn nicht zur Geltung kommen. Ohne Kalzium fehlt der Legierung die notwendige mechanische Härte, außerdem wird die Zyklenlebensdauer durch mechanische Ausdehnung des Gitters im Betrieb limitiert ([60]).

In der Korrosionsschicht steigert Zinn als Legierungsbestandteil des Gitters die elektronische Leitfähigkeit. Gedoptes Zinnoxid ist elektrisch leitend, so daß die elektronische Leitfähigkeit in der Korrosionsschicht durch Zinnoxidbrücken sichergestellt werden kann ([61], [62]).

6.2.4 Aktivmasse

Die Aktivmassen verschiedener Batterietypen unterscheiden sich außer durch deren Herstellungsprozeß und der damit verbundenen unterschiedlichen Struktur auch durch Art und Menge von Zusatzstoffen (Additiven), die zu bestimmten Zwecken in die Aktivmasse eingebracht werden.

Expander, in der Regel organische zu Lignin verwandte Stoffe, sollen die hohe Oberfläche der negativen Elektrode sicherstellen. Ohne diesen Zusatz neigt die negative Elektrode zur Verbleiung, das bedeutet, die poröse Elektrodenstruktur geht verloren und mangels ausreichender Oberfläche und Elektrolytzugangs kann die negative Elektrode schlecht entladen werden ([63]).

Inhibitoren, wie Vanillin als deren bekanntesten Vertreter, sind organische Komponenten, welche die Entstehung von Wasserstoff an der negativen Elektrode hemmen. Mögliche Inhibitoren sind Benzaldehyde, Benzolsäuren oder Benzene ([64]). Deren Wirkung rührt daher, daß sie anstelle der Protonen auf der negativen Elektrode adsorbieren und damit die Reaktionszentren für die Wasserstoffentstehung blockieren ([65]). Verschlossene Bleibatterien ohne Inhibitoren oder Expander, die oft auch als Inhibitoren wirken, wären so gut wie undenkbar. Die langfristige Stabilität der verwendeten Substanzen stellt allerdings oft ein Problem dar.

In der positiven Elektrode sollen die Zusatzstoffe ebenfalls für den Erhalt der porösen Struktur sorgen. Zu diesem Zweck werden oft Microballons, Kohlenstoff, Zellulose oder Silica Gel in die positive Aktivmasse gemischt. Letzteres sorgt gleichzeitig für einen erhöhten Säuregehalt innerhalb der Elektrode, so daß kurzzeitig entnehmbare Energiedichte erhöht wird.

Andere Zusatzstoffe in der positiven Elektrode sollen für den Erhalt eines elektronisch leitfähigen Gerüsts innerhalb der Elektrode sorgen. Zu diesen Zusatzstoffen zählen verschiedene Metalloxide (Titan, Zinn, Barium) und Kohlefasern. Wenn man bedenkt, daß die Aktivmasenausnutzung in einer positiven Bleidioxidelektrode bei nur etwa 30% liegt, ist an dieser Stelle noch genügend Potential zur Erhöhung der Energiedichte der Bleibatterie gegeben ([66], [67]).

6.3 Ladung

Da bei der Bleibatterie die Knallgasentwicklung als Nebenreaktion noch unter dem Potential der Hauptreaktion (Ladereaktion) liegt, muß bei der Ladung die Ladespannung begrenzt werden, um nicht zu viel Gas zu entwickeln. Eine zu hohe Gasentwicklung würde durch den Wasserverlust und die mechanische Beanspruchung der Elektroden aufgrund der Gasblasen die Lebensdauer der Batterie begrenzen. Eine bei anderen Batteriesystemen übliche Konstantstromladung ist daher bei der Bleibatterie nur bei sehr geringen Ladeströmen (kleiner I_{20}) möglich, wird aber selten angewandt, da hierdurch die Sulfatierung gefördert wird. Eine früher häufig anzutreffende Konstantleistungsladung ist aus diesem Grund ebenso nicht optimal.

Bleibatterien werden daher heute üblicherweise zunächst mit konstantem Strom und danach mit konstanter Spannung geladen (IU-Ladung, engl. CC-CV charge). Der Umschaltzeitpunkt ist dann erreicht, wenn die Batterie die Ladespannung erreicht hat (Abbildung 45).

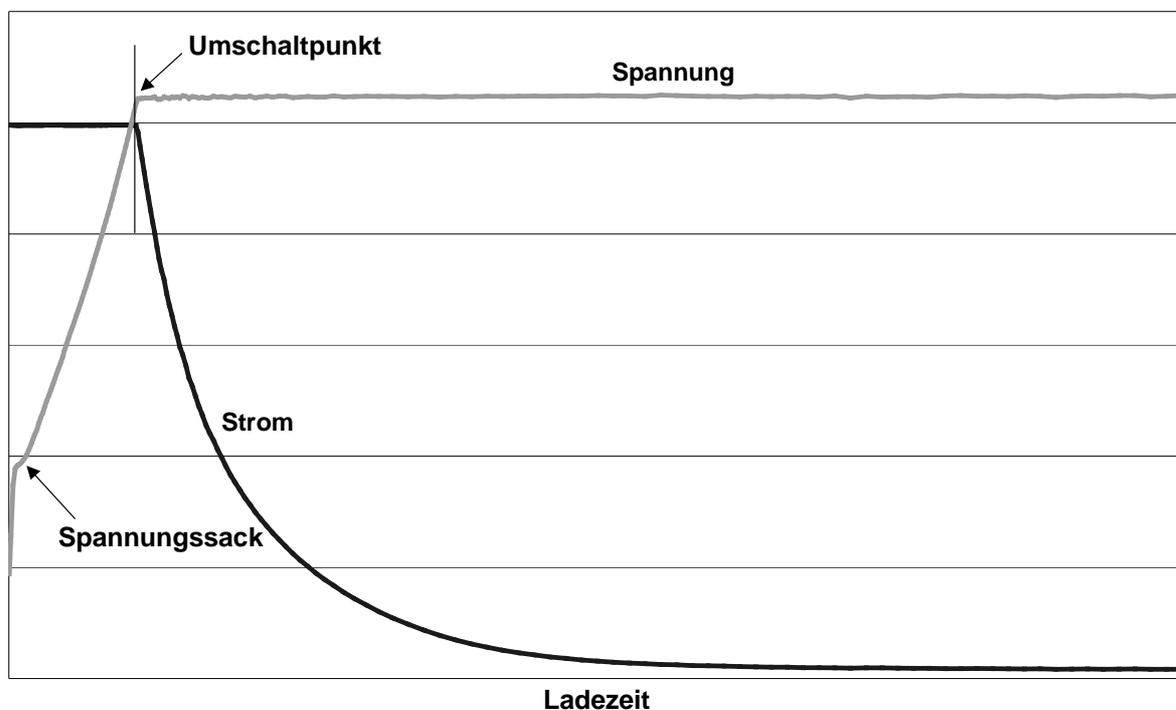


Abbildung 17: Strom- und Spannungsverlauf bei der Ladung einer Bleibatterie

Der Anfangsladestrom beträgt meist um I_{10} . Je höher der Anfangsladestrom, desto schneller wird der Umschaltzeitpunkt zur Konstantspannungsladung erreicht, so daß sich die Ladezeit bis zur Vollladung nicht beliebig verkürzen läßt. Eine Ladezeit von weniger als 5-8 h bis zur Vollladung läßt sich daher mit dieser Methode auch bei hohen Anfangsladeströmen nicht erreichen, in der Regel wird die Ladezeit mit 14 h angegeben.

Zu Beginn der Ladung wird oft der Spannungssack sichtbar. Dieser kann, je nach Batterie, Anfangsladestrom und Ladestrom, zu einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Abfall der Ladespannung in den ersten Minuten der Ladung führen. Ursache hierfür ist, daß der In-

nenwiderstand einer leeren Batterie sehr hoch ist und bei der Ladung aufgrund der sich schnell vergrößernden aktiven Elektrodenoberfläche stark sinkt. Danach steigt die Spannung aufgrund der sich mit dem Ladezustand erhöhenden Säuredichte wieder an.

Die Ladespannung in der Konstanzspannungsphase ist vom Batterietyp und vom Einsatzgebiet abhängig. Verschlossene Batterien und solche, die sehr lange geladen werden (z. B. Standby-Batterien) werden in der Regel mit einer geringeren Spannung geladen. Die Ladespannung bei Zimmertemperatur beträgt üblicherweise zwischen 2.3 und 2.45 V je Zelle. Da nach dem Arrheniusgesetz (26) die Reaktionsrate der Gasentwicklung mit der Temperatur stark steigt (die Ladereaktion ist diffusionskontrolliert und daher kaum temperaturabhängig), muß die Ladespannung bei sich stark ändernder Temperatur (durch hohen Ladestrom oder hohe Umgebungstemperaturen) entsprechend angepaßt werden, üblicherweise wird die Ladespannung je Zelle um 2 bis 4 mV/°C reduziert. In Batterien mit Sauerstoffkreislauf, bei welchen die Temperatur durch die Gasungsreaktion zusätzlich erhöht wird, kann sich die Gasung ohne Temperaturregelung so weit selbst verstärken, daß die Batterie explodiert (thermal runaway).

Ebenfalls aufgrund der bei erhöhter Temperatur gesteigerten Gasung lassen sich Bleibatterien bei hohen Temperaturen (jenseits von 50-60 °C) kaum noch laden. Außer der Selbstentladung ist bei diesen Temperaturen auch die Alterung stark beschleunigt.

Aufgrund des fließenden Übergangs des Ladestroms von der Ladung zur Gasung zum Ende der Ladung hin (siehe auch Abbildung 55) ist das Ende der Ladung einer Bleibatterie nur sehr schlecht zu bestimmen. Problematisch ist dies vor allem deshalb, weil sowohl Unter- als auch Überladung zu einer Verkürzung der Lebensdauer führen (Siehe auch Kapitel 6.4). Üblich sind heute folgende Methoden zur Beendigung der Ladung:

1. Die gesamte Ladung wird nach einer bestimmten Zeit beendet
2. Die Ladung wird eine bestimmte Zeit nach dem Umschaltzeitpunkt beendet
3. Die Ladung wird beendet, wenn der Ladestrom in der Konstanzspannungsphase unter eine bestimmte Schwelle gefallen ist
4. Die Ladung wird beendet, wenn ein bestimmter Ladefaktor (meist 102 bis 108 %) erreicht ist
5. Die Ladung wird nie beendet

Methode 1. ist sehr einfach anzuwenden, hat jedoch den Nachteil, daß auch eine volle Batterie die volle Zeit am Ladegerät verbleibt. Dies schadet der Batterie zwar in der Regel nicht allzu sehr, belegt aber unnötig lange einen Platz am Ladegerät und verbraucht unnötig Energie. Die zweite Methode ist daher vorzuziehen, da der Anfangsladestrom zumindest teilweise in die Ladedauer eingeht. Methode 3 ist in dieser Hinsicht noch besser, jedoch sehr schwierig anzuwenden, da sich der Verlauf des Stromabfalls bei verschiedenen Batterien, Vorgeschichte und Temperatur ändern. Um den absoluten Stromwert zu umgehen wird daher auch oft mit der Ableitung des Ladestroms über der Zeit gearbeitet. Wenn diese nahe bei Null ist, ist die

Ladung beendet, was allerdings eine sehr genaue Meßwerterfassung voraussetzt. Die Zeit wird daher sicherheitshalber als zusätzliches Kriterium benutzt.

Ist genau bekannt, wie weit die Batterie entladen wurde (was in der Regel nur beim Einsatz entsprechender Monitoringsysteme bei größeren Batterien der Fall ist), so ist die 4. Methode vorzuziehen, wieder in Verbindung mit einem zusätzlichen Zeitkriterium. Um der schleichen- den Unterladung zu entgehen, wird die Batterie in regelmäßigen Abständen mit einem höhe- ren Ladefaktor geladen.

In Standby-Systemen, die mit geringeren Ladespannungen arbeiten, wird die Ladung in der Regel nie beendet, die Batterien werden dauerhaft auf der Ladespannung gehalten, um im Ernstfall sichergehen zu können, daß die Batterien voll sind.

Da die "richtige" Ladespannung für eine Bleibatterie von vielen Faktoren abhängt und daher kaum zu bestimmen ist, andererseits von dieser die vollständige Ladung abhängt, wird an die Konstantspannungsphase gerne noch eine weitere Phase mit konstantem, stark reduziertem Ladestrom (I_{20} bis I_{60}) von wenigen (1-3) Stunden Dauer angehängt (IUI_a-Ladung). Dieser zusätzliche Ladestrom ist so gewählt, das er der Batterie selbst dann nicht schaden würde, wenn er komplett in die Gasung ginge. Die Batteriespannung stellt sich dann selbsttätig richtig ein.

6.4 Ausfallursachen

Die Ausfallursachen von Bleibatterien können, je nach Bauart und Betriebsführung, sehr unterschiedlich sein, wengleich manche Ursachen doch häufiger auftreten.

Laut einer Untersuchung in [68] sind externe Ereignisse die mit Abstand größte Ausfallursa- che, zumindest für Batterien in Standby-Anwendungen. Dazu zählen Ausfälle des Ladegerä- tes ebenso wie mechanische Beschädigungen, Brand, Wassereinbruch oder Kurzschlüsse in den Zuleitungen.

Die positive Elektrode ist in der Bleibatterie in der Regel diejenige mit der kürzeren Lebens- dauer. Meistens geht der elektrische Kontakt zwischen Gitter und Aktivmasse durch Gitter- korrosion verloren, aber auch das Gitter als solches kann durch Korrosion seine elektrische Integrität verlieren, was dann oft auch mit Gitterwachstum, das heißt einer Vergrößerung der mechanischen Dimension des Gitters, einhergeht. Aber auch der elektrische Kontakt inner- halb der Aktivmasse kann verlorengehen, das elektrisch leitende Skelett aus Bleidioxid geht verloren oder die Aktivmasse blättert ab, im Englischen als Shedding bezeichnet. Die Ursache hierfür kann in der wiederholten Umstrukturierung der Aktivmasse durch die Zyklisierung liegen oder auch durch erhöhte Gasung auf mechanischem Wege verursacht sein. Ein Weg, dies zu bekämpfen, ist die mechanische Kompression der Zellen, was entsprechend robuste Separatormaterialien erfordert.

Unterladung wird als häufige Ausfallursache genannt ([68]), wodurch die entladene Aktiv- masse mit der Zeit dauerhaft vom Ladeprozeß ausgeschlossen wird. Allerdings führt Überla- dung zum Wasserverlust, der in verschlossenen Batterien irreversibel sein kann, so daß die Wahl der besten Betriebsführung ein Balanceakt ist. Während leicht überladene Batterien anfangs aufgrund der besseren Aktivmassenausnutzung eine bessere Performance zeigen,

brechen sie dann mit zunehmender Zyklenzahl aufgrund des Wasserverlustes stark in der Kapazität ein. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß Überladung die Korrosion fördert.

Wenn der Separator die Trennung der beiden Elektroden nicht mehr sicherstellen kann, kommt es zu Kurzschlüssen, welche ebenfalls die Lebensdauer der Batterie verkürzen können. Die Aktivmasse der Elektroden kann entweder langsam und großflächig den Separator durchdringen und damit zu deutlich gesteigerter Selbstentladung durch Kurzschlußströme führen, oder einzelne Spitzen, Dendriten, sorgen für eine wesentlich niederohmigere Verbindung, die den Betrieb der Batterie innerhalb kürzester Zeit verhindern kann. Sorgt ein solcher Dendrit in einer geladenen Batterie für einen Kurzschluß, so ist der fließende Strom so hoch, daß der verursachende Dendrit dadurch zumeist zerstört wird, die Batterie heilt sich selbst. In Batterien mit flüssigem Elektrolyten kann heruntergefallene Aktivmasse, die sich im unteren Bereich der Batterie sammelt, ebenfalls zu Kurzschlüssen führen.

Eine häufige Ausfallursache an der negativen Elektrode ist der Kontakt mit Luftsauerstoff, der zur Entladung führt und mangels gegenpolarer entladener Aktivmasse in der Batterie nicht mehr geladen werden kann. In geschlossenen Batterien kann zu starkes Absinken des Elektrolytpegels durch mangelnde Wartung die Ursache sein, in verschlossenen Batterien ist meist ein defektes Ventil oder auch ein defektes Gehäuse die Ursache.

Wenngleich auch von Korrosion an der negativen Elektrode berichtet wird ([69]), ist dies doch eher selten anzutreffen. Oft findet man eine Sulfatierung der negativen Elektrode. Dabei ist das Bleisulfat der entladenen Elektrode in eine energetisch so stabile Form umkristallisiert, daß die entstandenen, großen und glattflächigen Kristalle nicht mehr geladen werden können (Die Lösung der Kristalle erfolgt nicht auf elektrochemischem Weg, sondern rein über das Lösungsgleichgewicht!). Da das Löslichkeitsprodukt von Bleisulfat sehr klein ist und daher die Löslichkeit von Bleiionendurch durch die in der Schwefelsäure enthaltenen Sulfationen gedrückt wird, kann diese Rekrystallisation nur bei geringer Säuredichte erfolgen. Dies kann entweder während langer Standzeiten im entladenen Zustand erfolgen, oder wenn in bestimmten Bereichen der Batterie aufgrund einer sich im Laufe der Betriebszeit ausbildenden Säure-schichtung (Stratifikation) die Säuredichte sinkt. Eine schlechte Ladung trifft in der Regel die weiter vom Ableiter entfernten Regionen und führt dann dort auf Dauer auch zur Sulfatierung, wenn diese Aktivmasse nicht regelmäßig wieder geladen wird.

Läßt im Laufe der Betriebszeit die Aktivität des Expanders nach, so führt dies zum Verlust der porösen Struktur der negativen Elektrode und damit zur Verbleiung: Die für die Entladung notwendige große aktive Oberfläche ist nicht mehr vorhanden ([57], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77]).

6.5 Betriebsführung

Die Betriebsführung hat einen entscheidenden Einfluß auf die Auslegung der verwendeten Bleibatterie.

Für Standby-Anwendungen ist eine möglichst lange Lebensdauer im Float-Betrieb (Batterie wird über ein Ladegerät mit konstanter Spannung immer leicht geladen) wichtig. Wenn die Batterie dann allerdings gebraucht wird, ist oft eine hohe Leistungsabgabe notwendig. Eine

Standby-Batterie muß im Laufe ihres Lebens nicht viele Lade/Entladezyklen durchmachen, sollte jedoch, auch bei tiefem Ladezustand (der auch durch Selbstentladung erreicht werden kann), lange gelagert werden können. Je nach Einsatzgebiet sollte sie auch möglichst wartungsfrei und temperaturbeständig, sowohl was Kälte als auch Wärme betrifft, sein.

Eine Kraftfahrzeugstarterbatterie befindet sich in der Regel außer nach langen Standzeiten mit vielen Verbrauchern (Alarmanlage, Radio, Uhr, ...) im geladenen Zustand, muß jedoch regelmäßig, vor allem auch bei tiefen Temperaturen und tiefen Ladezuständen, für wenige Sekunden eine hohe Leistung bereitstellen. Zudem sollte sie mechanisch robust und temperaturbeständig sein.

Solarbatterien benötigen eine lange Zyklenlebensdauer, da sie regelmäßig ge- und entladen werden. Zudem sind sie oft lange Zeit, im ungünstigsten Fall den ganzen Winter, bei tiefen Ladezuständen. Daher haben Solarbatterien meist eine im Verhältnis höhere Elektrolytmenge, um auch bei tiefen Ladezuständen gegen Sulfatierung resistent zu sein. Sind die Batterien, wie bei größeren Anlagen üblich, in klimatisierten Räumen untergebracht, spielt die Temperaturbeständigkeit keine große Rolle. In kleineren Anlagen, wie zum Beispiel einem Verkehrszeichen, treten jedoch regelmäßig extreme Temperaturen auf.

Antriebsbatterien für Fahrzeuge müssen eine hohe Zyklenlebensdauer aufweisen, außerdem spielen hier die spezifische Energie und die Energiedichte eine wichtige Rolle. Bei der Entladung werden regelmäßig auch in tiefen Ladezuständen noch große Leistungen verlangt, und die Batterien sollten schnell wieder geladen werden können. Für im Freien eingesetzte Fahrzeuge ist auch der Temperaturbereich wichtig. Bei beengten Einbauverhältnissen stellt die Wärmeabfuhr oft ein Problem dar. Vor allem in Hybridfahrzeugen wird oft eine extrem hohe Leistungsdichte gefordert.

7 Analyseverfahren

Bei der Analyse elektrochemischer Vorgänge stellt sich in der Regel das Problem, daß wesentlich weniger Parameter gemessen werden können als notwendig sind, das System zu beschreiben. Selbst im eindimensionalen Fall ist es unmöglich, Konzentrations- und Potentialverläufe, nicht einmal im stationären Fall, zu messen. Bestenfalls kann man ein Referenzpotential zwischen den Elektroden, mittels Lugginkapillaren ziemlich nah an der Oberfläche einer Elektrode, messen. Die Eigenschaften der Helmholtzschicht lassen sich auf direktem Wege jedoch keinesfalls messen.

Daher ist man darauf angewiesen, aus wenigen Meßdaten, in der Regel Potential und Strom in Abhängigkeit der Zeit, sehr viel Information zu produzieren. Durch die geringe vorhandene Information entsteht hierbei ein breiter Interpretationsspielraum, so daß die Aussagekraft mancher Messung sehr eingeschränkt sein kann.

Einen gewissen Ausweg stellen heutzutage numerische Simulationen des Systems dar, mit mehr oder minder guten Modellvorstellungen als Grundlage. Quantenmechanische Rechnungen einer Elektrodenoberfläche sind heutzutage bestenfalls für die Phasengrenze zwischen einem einfachen, reinen Lösungsmittel und einem Einkristall möglich, bei einer Systemgröße von wenigen hundert Atomen, womit dieses Verfahren für reale Probleme untauglich ist.

Mit MD-Rechnungen (Molekulare Dynamik, etwas abstrahierte Quantenmechanik) wird bestenfalls die Adsorption einfacher Ionen auf diesen Oberflächen beschreibbar (z. B. [14]). Durch den hohen Abstraktionsgrad ist jedoch schon auf dieser mesoskopischen Ebene eine hohe Zahl von unbekanntem Parametern notwendig, um die Ergebnisse der Simulation an das Experiment und damit an die Vorstellung des tatsächlichen Sachverhalts anzupassen. Durch die Art und Weise, wie die Parameter an das Experiment gefittet werden, entsteht schon bei Simulationsrechnungen auf molekularer Ebene ein großer Unsicherheitsfaktor. Die Beschreibung elektrochemischer Reaktionen mit diesen Verfahren ist bisher nicht möglich.

Andere Rechnungen basieren auf idealisierten Randbedingungen und vereinfachten Annahmen, um das jeweilige Problem rechnerisch handhabbar zu machen. Die Ergebnisse sind jedoch meist zu sehr auf diese Voraussetzungen, sowohl der Randbedingungen als auch der Annahmen, angewiesen, um ein universell nutzbares Werkzeug darzustellen.

Bei der Analyse elektrochemischer Messungen muß man sich genau über das vorhandene System im klaren sein. Eine poröse Elektrode unterscheidet sich sicher aufgrund ihrer wesentlich größeren aktiven Oberfläche und ihrem wesentlich schlechteren Materialtransport zum freien Elektrolyten hin von einer glatten Elektrode. Durch Rühren der flüssigen Phase oder gar mit einer rotierenden Elektrode lassen sich Transportphänomene weitgehend ausschalten, so daß die Durchtrittsreaktionen in den Vordergrund treten. Über die Rotationsgeschwindigkeit einer solchen rotierenden Elektrode läßt sich die Dicke der Diffusionsschicht beeinflussen, so daß auch daraus gewisse Informationen zu gewinnen sind.

In den folgenden Kapiteln werden einige Standard-Analysemethoden der Elektrochemie mit teils verschiedenen Interpretationsansätzen der gewonnenen Meßdaten beschrieben.

7.1 Galvanostatischer Einschaltvorgang

Beim galvanostatischen Einschaltvorgang wird einem sich zunächst stromlos im Gleichgewicht befindlichen System ein konstanter Strom aufgeprägt und die Potentialantwort ausgewertet.

Bei der Interpretation des Potentialverlaufs ist zu beachten, daß alle in Kapitel 5.4 genannten Überspannungsarten in Summe für jenen verantwortlich sind, zusätzlich zum Potential des durch die Doppelschicht gebildeten Kondensators. Die Trennung der einzelnen Überspannungen ist je nach System mehr oder minder gut, nie aber vollständig möglich.

Die schnellste Potentialänderung nach Einschalten des Stromes wird zweifellos durch die Widerstandsüberspannung verursacht. Diese verursacht eine Potentialänderung, welche nach dem Ohm'schen Gesetz (52) proportional zum angelegten Strom ist, im Idealfall mit senkrechter Stromanstiegsflanke also instantan.

Ein weiterer sehr schneller Mechanismus ist die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht. Da hier das Kondensatorgesetz

$$U = \frac{Q}{C} = \int \frac{I}{C} dt \quad (103)$$

gilt, ist die hiervon verursachte Potentialänderung linear von der Zeit abhängig.

Ist die Konzentrationsüberspannung potentialentscheidend und diffusionsbestimmt, so kann man nach (31) den Konzentrationsgradienten direkt an der Phasengrenze als zeitlich konstant annehmen, da konstanter Strom fließt. Unter der zusätzlichen Annahme gleichbleibender Konzentration in ausreichendem Abstand von der Elektrode kann dann (32) mittels Laplacetransformation gelöst werden. Man erhält

$$c(t) \Big|_{x=0} = c_0 - \frac{2i}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{t} \quad (104)$$

Nach (16) ergibt sich daraus

$$\eta_c(t) = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{2i}{zF\sqrt{\pi D}} \sqrt{t} \right) \quad (105)$$

Trägt man e^{η_c} über \sqrt{t} auf, so ist also ein linearer Zusammenhang zu erwarten.

Im Extremfall, wenn das Potential der Reaktion durch die Edukte der Reaktion bestimmt wird, kann deren Konzentration an der Phasengrenze bis auf 0 absinken. Dann steigt in der Regel das Potential stark an, da ein anderer Mechanismus, z. B. die Zersetzung des Elektrolyten, jetzt den Strom tragen muß.

Die Kristallisationsüberspannung, verursacht durch den gehemmten Abbau bzw. Abtransport der Reaktionsprodukte über Kristallisation, kann sehr vielfältige Potentialverläufe bedingen, aus welchen man Rückschlüsse auf den Wachstumsmechanismus ziehen kann.

Ist die Keimbildung sehr schlecht, so bildet sich zunächst eine sehr hohe Konzentration an der Oberfläche, die dann, wenn genügend Keime gebildet wurden, sehr stark absinkt. Im Extremfall kann das Potential nach dem Einschalten sogar leicht oszillieren [21], wenn sich der Vorgang wiederholt.

Durch Variation der Stromdichte und Vergleich mit der resultierenden Kristallgröße (was dem Abstand der Kristallisationskeime entspricht) läßt sich zudem die Diffusion beurteilen. Außerdem kann die Form des Potentialanstiegs mit dem genauen Wachstumsmechanismus (z. B. 2D/3D) korreliert werden.

7.2 Potentiostatischer Einschaltvorgang

Aus dem potentiostatischen Einschaltvorgang lassen sich prinzipiell ähnliche Informationen gewinnen wie aus dem galvanostatischen Einschaltvorgang. Ein Vorteil gegenüber letzterem ist, daß über eine geeignete Wahl des Potentials eine Beschränkung auf bestimmte Reaktionen möglich ist: Nur Reaktionen, deren Gleichgewichtspotential unter dem angelegten Potential liegt, können auftreten.

Andererseits sind potentiostatische Sprünge experimentell schwerer zu verwirklichen als galvanostatische, da die Dynamik im aufzubringenden Strom sehr groß sein kann. Aus diesem Grund ist das Verfahren auch auf Systeme kleiner Kapazität im zu untersuchenden Bereich beschränkt.

Für diffusionslimitierte Reaktionen erhält man ein \sqrt{t} -Gesetz:

$$i(t) = zF \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{c_1 - c_0}{\sqrt{t}} \quad [16] \quad (106)$$

Für kleine t ist der Strom überwiegend durch Durchtritt limitiert, hier gilt dieses Gesetz nicht. Auch die Doppelschichtkapazität läßt einen unendlich steilen Potentialsprung nicht zu.

7.3 Zykelvoltammetrie

Bei der Zykelvoltammetrie wird das Potential im interessierenden Bereich mit konstanter Rate zyklisch variiert. Im sich ergebenden Stromverlauf ist ablesbar, bei welchen Potentialen Reaktionen stattfinden: Elektrochemische Reaktionen geben sich durch mehr oder weniger breite Peaks in der i über Φ -Kurve zu erkennen. Nicht nur echte Stoffumwandlungen werden sichtbar, sondern z. B. auch Adsorptionsvorgänge. Daher ist das Verfahren auch zur Erforschung von Reaktionsmechanismen geeignet.

Typische Scangeschwindigkeiten liegen im Bereich von mV/s. Je höher die Scangeschwindigkeit liegt, umso breiter werden die Peaks. Daher muß für das spezielle Problem ein Kom-

promi zwischen möglichst hohen und möglichst schmalen Peaks gefunden werden. Das Verfahren ist, wie die meisten potentialkontrollierten Verfahren, auf Elektroden kleiner Kapazität beschränkt.

7.4 Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird dem System entweder ein sinusförmiger Strom- oder Spannungsverlauf veränderlicher Frequenz aufgeprägt und die komplexe Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} \quad (107)$$

oder die komplexe Admittanz

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{I}{E} \quad (108)$$

gemessen. Dabei ist sowohl der Betrag als auch die Phase zu berücksichtigen.

Damit das System harmonisch bleibt, darf die Anregung nicht zu groß gewählt sein, um im linearen Bereich zu bleiben.

Der Vorteil der Impedanzspektroskopie ist, daß man den Zustand des Systems weitgehend frei festlegen kann, die für die Messung benötigte Anregung wird diesem einfach überlagert. Je nachdem, wie lange man für die Aufnahme des Frequenzspektrums benötigt (die hierfür benötigte Zeit muß kurz sein gegenüber der Änderung des Zustands der Batterie), sind auch in situ-Messungen möglich, um z. B. die sich ändernde Impedanz während der Ladung einer Batterie zu messen.

Sehr schwierig ist die Interpretation der bei der Impedanzspektroskopie gewonnenen Daten. Verschiedene Methoden der Auftragung der Daten haben sich etabliert:

Im Bode-Plot werden Phasenwinkel und Betrag der Impedanz über einer logarithmischen Frequenzskala eingezeichnet.

Bei der Ortskurve der Impedanz wird der Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil dargestellt. In der Batterietechnik, wo meist kapazitives Verhalten herrscht, wird die imaginäre Achse meist invertiert dargestellt, um im 1. Quadranten zu bleiben. Die Ortskurve der Impedanz ist die gebräuchlichste Darstellung des Impedanzspektrums.

Bei der Ortskurve der Admittanz wird der Imaginärteil der Admittanz über dem Realteil gezeichnet. Die Admittanzdarstellung ist sinnvoll bei Systemen mit unterschiedlichen parallelgeschalteten Teilen, da diese in der Admittanzdarstellung einfach in Summe erscheinen.

Bei der Interpretation von Impedanzspektren behilft man sich in der Regel mit Ersatzschaltbildern, deren Parameter an die Meßdaten gefittet werden. Eine gewisse Unsicherheit besteht

natürlich darin, das geeignete Ersatzschaltbild zu verwenden. Zu komplexe Ersatzschaltbilder sind auch schlecht, da dann der Fit der Parameter schwieriger und im schlechtesten Fall nicht mehr eindeutig wird. Ersatzschaltbilder sind oft nicht eindeutig, häufig zeigen mehrere verschiedene Ersatzschaltbilder ein identisches Impedanzspektrum.

Das einfachste in der Elektrochemie verwendete Ersatzschaltbild berücksichtigt nur die Doppelschichtkapazität, den Serienwiderstand und den Durchtrittswiderstand:

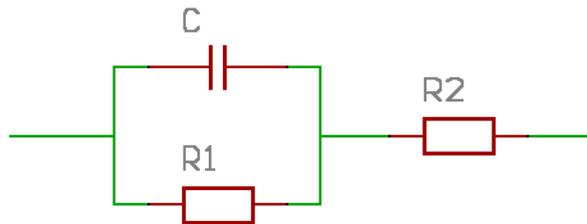


Abbildung 18: Einfaches Ersatzschaltbild einer Elektrode

Die Ersatzschaltbilder behelfen sich mit Elementen aus der Elektronik, sie stellen elektrische Zweipole dar, deren Impedanzverhalten weitgehend dem der elektrochemischen Zelle entspricht. Der Kondensator C im obigen Bild entspricht der Doppelschichtkapazität, Widerstand R₁ dem Reaktionswiderstand und R₂ dem Elektrolyt- und Elektrodenwiderstand. In einfachster Näherung und in bestimmten Frequenzbereichen lässt sich jede elektrochemische Zelle mit diesem Ersatzschaltbild beschreiben. Die Ortskurve der Impedanz ist halbkreisförmig:

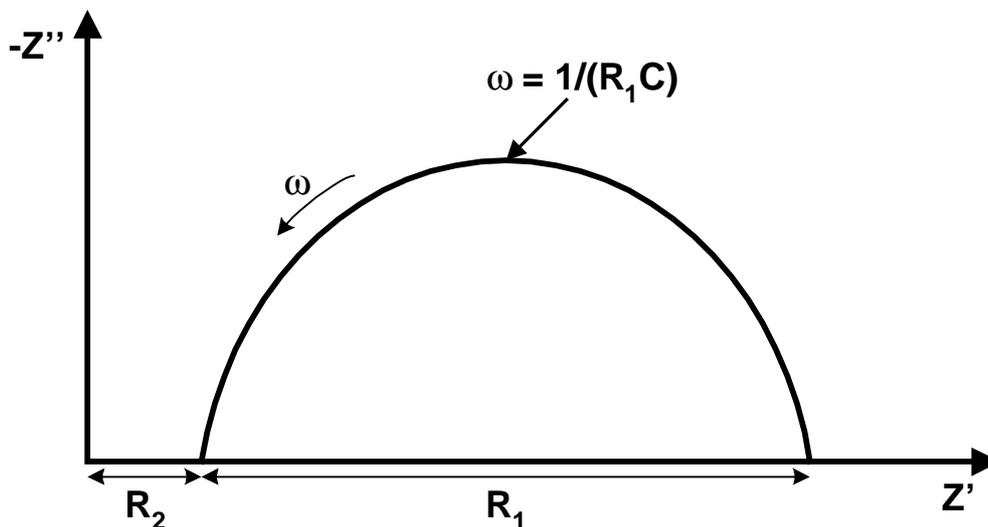


Abbildung 19: Ortskurve zu Abbildung 18

Aus dieser Ortskurve lassen sich die Parameter des Ersatzschaltbildes sehr einfach bestimmen.

Für zwei Elektroden in Serie, wie z. B. in einer Batterie, addieren sich beide Ersatzschaltbilder. Wenn beide im Frequenzbereich ausreichend getrennt sind, kann man mit Glück zwei nebeneinanderliegende Halbkreise erkennen, aus denen sich die Parameter beider Phasenübergänge entnehmen lassen. Gleiches gilt für einen einzelnen Phasenübergang mit zweistufiger Elektrodenreaktion und stark adsorbiertem Zwischenprodukt. Die Resonanzfrequenz $1/(R_1C)$ liegt meist im Bereich von etwa 1 Hz ([53], [62]).

Sind die Reaktionen zusätzlich diffusionskontrolliert, so kann man aus den Fick'schen Gleichungen (31) und (32) mittels Laplacetransformation die sogenannte Warburgimpedanz Z_W als zusätzliches Element im Ersatzschaltbild einfügen:

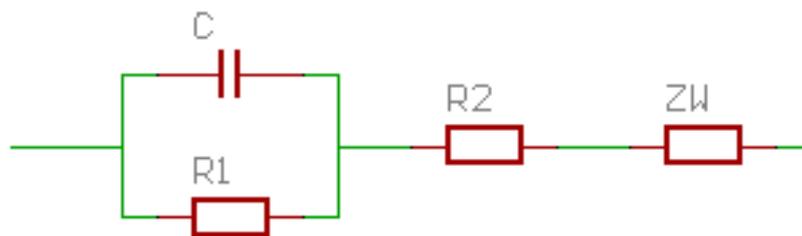


Abbildung 20: Ersatzschaltbild mit Warburg-Impedanz

Die Warburgimpedanz verursacht eine konstante Phasenverschiebung um 45° , sie wirkt in der Regel bei tiefen Frequenzen im Millihertzbereich. Die ideale Warburgimpedanz zeigt sich in der Ortskurve bei tiefen Frequenzen als Gerade mit 45° Steigung nach rechts oben.

Für poröse Elektroden läßt sich zeigen ([4]), daß sich diese Phasenverschiebung verringert, was andererseits wieder Rückschlüsse auf die Elektrodenstruktur zuläßt.

Die ideale Warburg-Impedanz gilt für unendliche Ausdehnung der Diffusionsschicht. In der Praxis ist dies in der Regel nicht erfüllt, so daß bei extrem tiefen Frequenzen wieder ein Abknicken der Ortskurve zur X-Achse hin zu beobachten ist ([78], [79]). Dies wird durch endliche Dicke der Diffusionsschicht verursacht, im freien Elektrolyten geschieht der Konzentrationsausgleich über andere Mechanismen, so daß hier konstante Konzentration herrscht und man von einem freien Ende spricht. Für ein geschlossenes, reflektierendes Ende wie z. B. an einer Wand ergibt sich genau umgekehrtes Verhalten: Die Impedanzkurve biegt bei kleinen Frequenzen senkrecht nach oben ab.

Bei realen Impedanzmessungen erhält man bei höheren Frequenzen oft auch induktives Verhalten, das heißt, die Ortskurve ragt (bei negativer Auftragung der imaginären Achse) auch in den 2. Quadranten hinein. Dieses Verhalten ist wohl durch die Zuleitungen zur Batterie, den verwendeten Shunt zur Strommessung, den Aufbau des Meßsystems, höheren Harmonischen bei zu großer Anregung und in seltenen Fällen auch durch die Impedanz der Batterie selbst verursacht.

8 Was verspricht man sich von der Pulsladung?

Die Pulsladung einer Batterie stellt gegenüber der sonst üblichen Ladung mit konstantem Strom oder Spannung einen deutlichen technischen Mehraufwand dar, vor allem bei höheren Leistungen.

Um definierte Ladepulse zu erhalten, scheidet eine getaktete Ladeelektronik mit Thyristoren, wie sie heutzutage wegen der geringen Verlustleistung und dem einfachen Aufbau in sehr vielen Ladegeräten verwendet wird, aus. Durch die verwendeten Drosseln, die zur Glättung des Ausgangsstroms dienen, sind steile Stromflanken mit solchen Geräten nicht möglich. Pulsladung ist nur möglich mit

- Geräten hoher Taktfrequenz, deren zusätzlicher Zwischenkreis verteuert diese gegenüber herkömmlichen Thyristorgeräten deutlich
- Oder mit lineargeregelten Geräten. Da diese jedoch einen deutlich geringeren Wirkungsgrad aufweisen, führt bei höheren Leistungen ab etwa 10 W die als Wärme abzuführende Energie zu einer merklichen Verteuerung, abgesehen vom Umweltaspekt.

Pulsladefähige Geräte kosten daher bei gleichem maximalen Ladestrom mindestens doppelt so viel wie herkömmliche Ladegeräte. Für die Zukunft könnte sich dies zumindest in Europa etwas ändern, da von den Stromversorgern sinusförmige Stromaufnahme mit einem Phasenwinkel von null Grad vorgeschrieben werden wird, was mit Thyristorgeräten nicht möglich ist. Der Preisunterschied von den dann erforderlichen Geräten zum Pulsladegerät wird nicht mehr so groß sein.

Ladegeräte für Pulsladung benötigen einen höheren Ausgangsstrom, da die Pausen zwischen den Ladepulsen durch einen höheren Strom ausgeglichen werden müssen, weil im Mittel der gleiche Strom zur Verfügung stehen soll.

In Abbildung 21 ist die maximale Stromamplitude für verschiedene Duty Cycles eingetragen. Für ein Taktverhältnis von 50 % wird der doppelte Maximalstrom wie bei Konstantstromladung benötigt, für noch kleinere Taktverhältnisse und zusätzliche Entladepulse steigt dieser Faktor noch stark an.

Eine Möglichkeit, den Ausgangsstrom eines Pulsladegerätes zu reduzieren, wäre die Anwendung der Pulsladung erst dann, wenn der Strom in der Konstantspannungsphase sowieso schon reduziert wurde, zum Beispiel, indem der Strom zunächst durch die Reduzierung des Duty Cycle und nicht durch Zurücknehmen der Amplitude zurückgenommen wird. Allerdings läßt sich das erste Maximum der Gasentwicklung, welches direkt vor der Stromabfallphase liegt, so nicht beeinflussen. Steile Flanken im Strom muß das Gerät trotzdem erzeugen können.

Aus diesen Gründen muß die Pulsladung, damit sie wirtschaftlich sinnvoll ist, gegenüber anderen Ladeverfahren entscheidende Vorteile bieten.

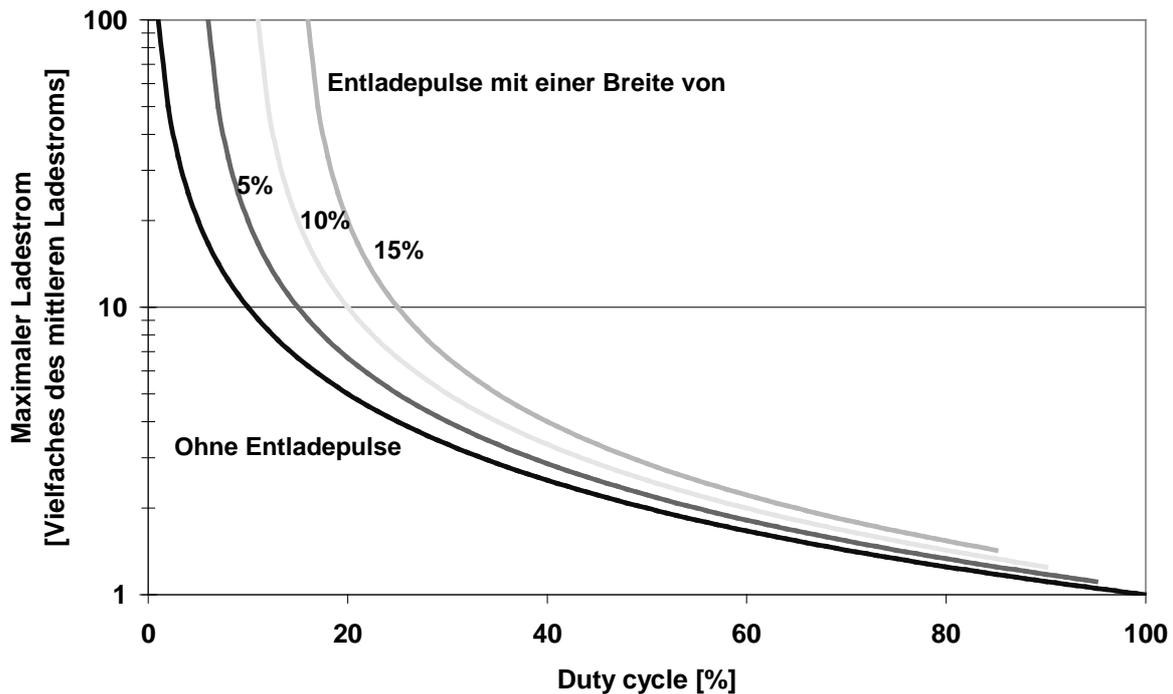


Abbildung 21: Amplitude des maximalen Ladestroms für unterschiedliche Duty Cycles und Entladepulse verschiedener Breite bei gleicher Amplitude wie der Ladepuls

Von einer Batterie wird hohe Energiedichte, hohe Leistungsdichte und eine lange Lebensdauer erwartet. Außerdem sollte sie sich schnell wieder aufladen lassen. Eine Verbesserung eines oder mehrerer dieser Punkte würde den erhöhten Aufwand der Pulsladung für manche Anwendungsgebiete rechtfertigen.

8.1 Erhöhung des Ladestroms durch IR-freie Spannungsmessung

Bei der Verkürzung der Ladezeit stoßen Akkumulatorsysteme, die mit begrenzter Zellspannung zu laden sind (Blei, Lithium), schnell an ihre Grenzen. Durch Erhöhung des Anfangsladestroms wird die Ladung zwar anfänglich schneller zugeführt, gleichzeitig verringert sich jedoch der Anteil der Ladung, der in dieser anfänglichen Konstantstromphase zugeführt werden kann, bevor die Batterie in die Spannungsbegrenzung läuft.

Vor allem bei einer Batterie mit hohem Innenwiderstand, wie der CMP-Batterie, ist der Punkt einer Konstantspannungsladung von Anfang an sehr schnell erreicht, bei "normaler" Ladung bereits bei halbstündigem Strom (Abbildung 22).

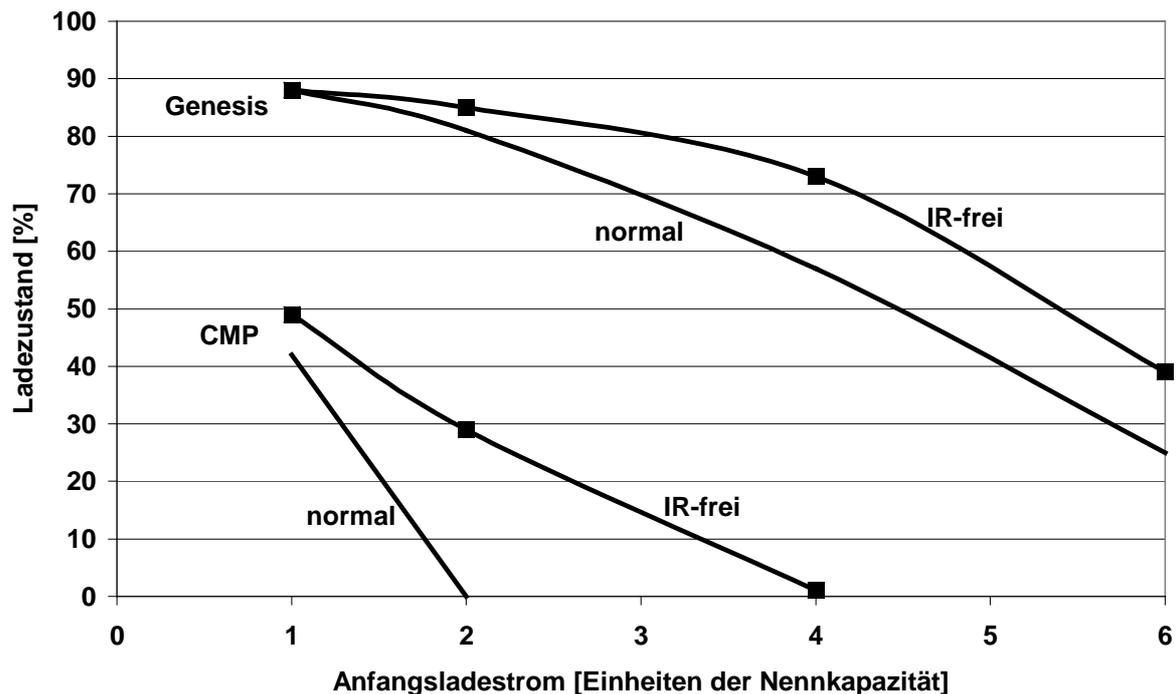


Abbildung 22: Lage des Umschaltpunkts von Konstantstrom auf Konstantspannung bei verschiedenen Anfangsladeströmen und Laderegimen (CMP-Batterie: 2.3 V, Genesis-Batterie: 2.4 V)

Diese Batterien können daher nicht beliebig schnell bis zum Vollladezustand geladen werden, da die Dauer der Konstantspannungsphase sich nicht verkürzen läßt, bei erhöhtem Anfangsladestrom verlängert sich diese sogar. Eine simple Erhöhung der Ladespannung kann die Batterie schädigen (Kapitel 6.3) und ist daher keine Lösung für das Problem.

Die Batteriespannung bei der Ladung setzt sich zusammen aus dem Spannungsabfall (Widerstandsüberspannung) an den Ohm'schen Widerständen der elektrischen Verbindungselemente (Gitter, Ableiter), dem Spannungsabfall im Elektrolyten und den Elektrodenspannungen. Für die Kontrolle der Lade- und der Gasungsreaktionen sind jedoch nur die Elektrodenspannungen entscheidend. Die anderen Spannungsabfälle tragen nicht zur Elektrodenreaktion bei und könnten daher schadlos der Regelspannung zugeschlagen werden. Aufgrund des fallenden Ladestroms sind diese jedoch nicht konstant (siehe auch Abbildung 23) und zudem stark vom Batterietyp und Alterungszustand abhängig. Eine einfache Möglichkeit der Anpassung stellt die Ladung mit einem Stromstufenprofil fallender Amplitude dar [80], die zur Umschaltung zur nächsten Stromstufe verwendete Spannung beinhaltet die Spannungsabfälle und ist daher von Umschaltzeitpunkt zu Umschaltzeitpunkt reduziert. Der die Spannungsabfälle erzeugende Innenwiderstand der Batterie muß bei diesem Verfahren jedoch vorher abgeschätzt werden. Wird er als zu hoch geschätzt, liegt die Umschaltspannung zu hoch und die Batterie kann geschädigt werden. Liegt er zu tief, wird nicht die optimale Ladezeit erreicht, da verfrüht auf einen geringeren Strom zurückgeschaltet wird. Eine Messung des Spannungsabfalls ist aus diesem Grund besser.

Daher hat Kordesch schon 1972 vorgeschlagen, die Ohm'schen Spannungsabfälle im Stromkreis zu bestimmen, indem während der Ladung wiederholt kurz der Strom abgeschaltet wird und die sich ohne Stromfluß ergebende Spannung als Kriterium zum Umschaltzeitpunkt zur Konstantspannungsladung benutzt wird [81]. Zur damaligen Zeit war die Elektronik allerdings noch nicht so weit fortgeschritten, daß seine Idee technische Bedeutung hätte erringen können, der prinzipielle Gedanke war jedoch gefunden.

In Abbildung 22 ist die Lage des Umschaltzeitpunktes von der Konstantstrom- zur Konstantspannungsphase auch nach der Methode von Kordesch eingezeichnet. Da hier der Spannungsabfall $I \cdot R$ abgezogen wird, wird die Methode als IR-freies Laden bezeichnet.

Bei der CMP-Batterie mit ihrem hohen Innenwiderstand ist der Effekt am ausgeprägtesten. Bei einer Ladung ohne Strombegrenzung wird hier etwa der doppelte Anfangsstrom erreicht, ohne an den Elektroden selbst eine unzulässig hohe Spannung anliegen zu haben.

Als Weiterentwicklung des Verfahrens kann man während der gesamten Ladung den Ohm'schen Widerstand durch kurze Stromunterbrechungen bestimmen und auch in der Konstantspannungsphase den Spannungsabfall an letzterem auf die gesamte Regelspannung aufschlagen. Damit erhält man wieder eine erhöhte Klemmenspannung, ohne an den Elektroden die Maximalspannung zu überschreiten:

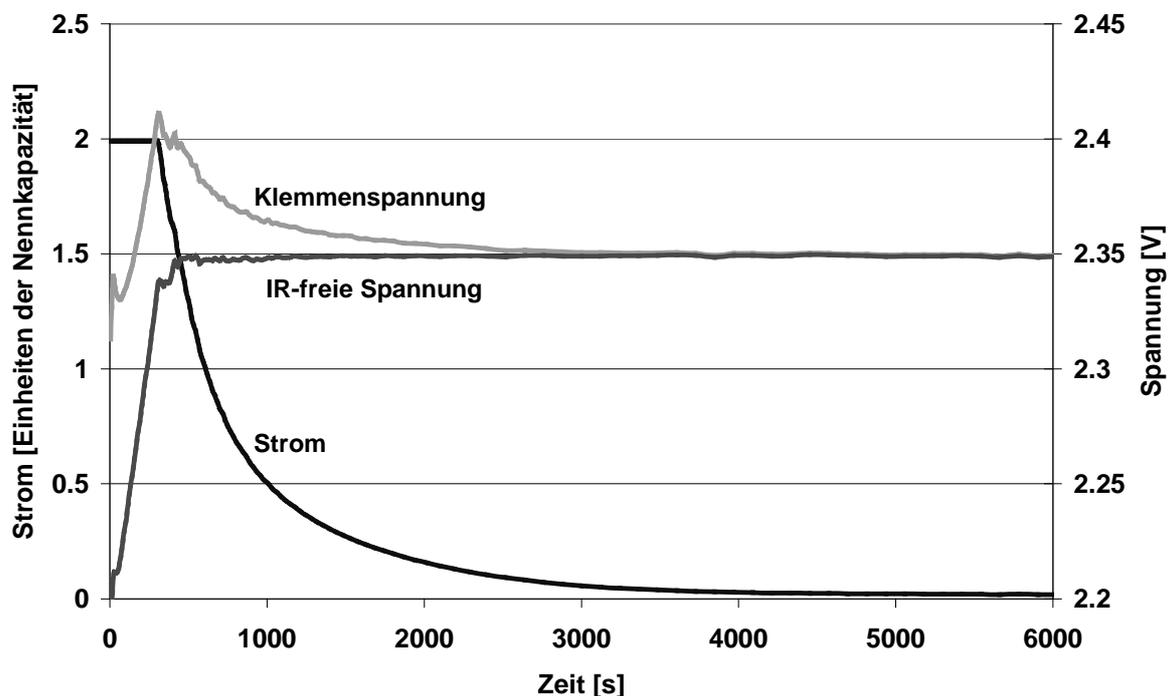


Abbildung 23: Strom- und Spannungsverlauf beim IR-freien Laden (CMP-Batterie)

Man sieht deutlich, wie die Klemmenspannung die Maximalspannung von hier 2,35V übersteigt. In der Konstantspannungsphase bewegen sich die beiden Spannungen dann wieder aufeinander zu, da aufgrund des abnehmenden Stroms der Spannungsabfall am Ohm'schen

Widerstand ebenfalls abnimmt. Obwohl der Anfangsładestrom hier nur halbstündig gewählt wurde, ist der Effekt bereits deutlich sichtbar.

Je schneller die Ladung sein soll, umso wichtiger wird es, den Ohm'schen Spannungsabfall zu berücksichtigen, vor allem, wenn, wie bei der Ladung von Traktionsbatterien, Ladezeiten im Minutenbereich angestrebt werden. Daher arbeitet auch der Minitcharger®, das wohl meistverwendete Ladegerät in diesem Sektor, mit diesem Verfahren. Gleichzeitig war der Minitcharger das erste kommerziell vertriebene Gerät, das dieses Verfahren benutzte [82]. Das Verfahren ist für alle Systeme tauglich, die mit konstanter Spannung geladen werden müssen.

Bei der Auslegung der Elektronik ist zu berücksichtigen, daß deren Geschwindigkeit unmittelbaren Einfluß auf die Messung des IR-freien Potentials hat. Durch das lokale Abklingen des Diffusionsgradienten und die Entladung der Doppelschicht sieht man nach dem Abschalten des Lādestromes nicht nur den steilen Ohm'schen Spannungsabfall, sondern das Potential sinkt danach mit sich verringernder Steigung weiter ab. Wird nicht nur der Ohm'sche Spannungsabfall gemessen, sondern aufgrund der Langsamkeit der Ladeelektronik auch noch ein Teil des darauffolgenden Abfalls, so mißt man ein zu geringes Potential und die Batterie wird irrtümlich mit einem zu hohen Potential geladen, was diese schädigen kann. Die Auswirkung einer solchen Verzögerung soll im Folgenden grob abgeschätzt werden:

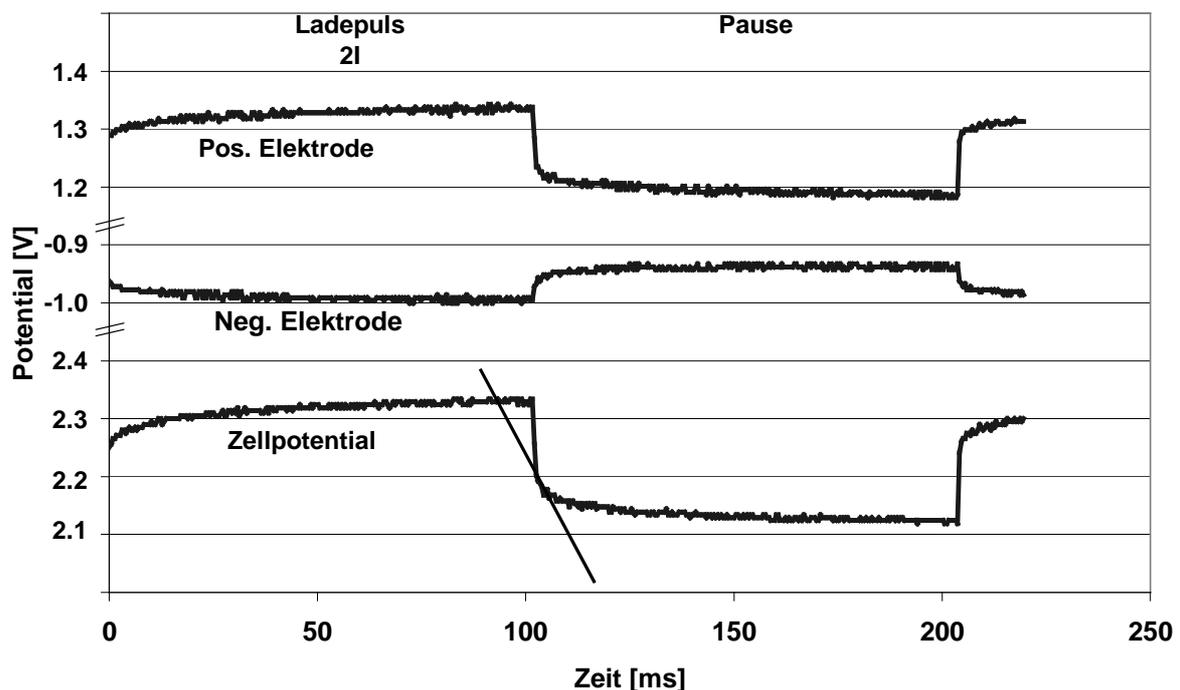


Abbildung 24: Potentialverläufe während der Pulsladung (CMP-Batterie, Ladezustand 5%)

Die anfängliche Steigung des Potentialabfalls beträgt etwa 15 mV/ms (dicke Linie) und liegt für alle gemessenen Batterien in diesem Bereich. Soll die Zellspannung auf etwa 30mV genau geregelt werden, so darf die Verzögerung der Messung maximal 2ms betragen. Dies betrifft sowohl die Abtastperiode T_s als auch die Abfall- bzw. Anstiegszeit T_a :

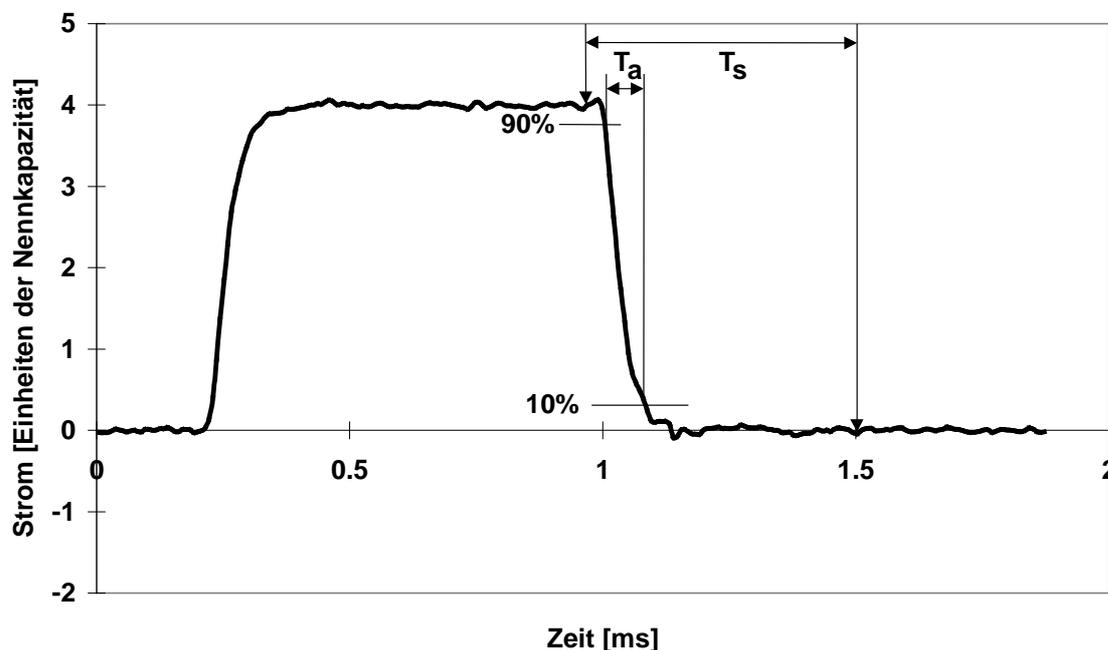


Abbildung 25: Ladestrompuls (48A Absolutwert, mit AT-MIO erzeugt und gemessen)

Die Anstiegs- bzw. Abfallzeit T_a ist üblicherweise als die Zeit definiert, die zwischen 10 % und 90 % der Signalhöhe vergeht. Diese Zeit ist normalerweise durch die Eigenschaften der Analogelektronik definiert, beim verwendeten Aufbau ist sie deutlich kürzer als die Abtastperiode.

Als Abtastperiode T_s gilt die Zeit, die zwischen der Aufnahme zweier Meßpunkte vergeht. Diese ist durch die Eigenschaft der Digitalelektronik gegeben.

Die oben angegebenen 2ms betreffen nun sowohl die Anstiegs/Abfallzeit T_a als auch die Abtastperiode T_s . Voraussetzung ist natürlich, daß die Flanke innerhalb der Abtastperiode liegt, wie in Abbildung 25 der Fall. Werden synchron Stellwerte angelegt und gemessen, ist diese Bedingung in der Regel auch gut zu erfüllen, andernfalls muß die Abtastperiode bei ausreichender Flankensteilheit mindestens doppelt so schnell wie die 2ms sein. Für AD-Wandler ohne Sample-And-Hold-Glied, wie dies für integrierende Wandler in der Regel der Fall ist, sollte mindestens die vierfache Abtastrate gewählt werden, also 2kHz. Integrierende Wandler scheiden somit für diese Anwendung in der Regel aus.

Um ausreichende Reserven zu haben, sollte bei diesem Verfahren die gesamte Bandbreite des verwendeten Ladegerätes mindestens 2 kHz betragen.

8.2 Reduzierung der Gasentwicklung

Will man Ladezeiten im Minutenbereich erreichen, so ist es nicht mehr allein ausreichend, den Ohm'schen Spannungsabfall zu berücksichtigen und IR-frei zu laden, sondern es muß

auch die Ladespannung leicht erhöht werden - andernfalls würde man den nötigen Ladestrom nicht erreichen, um in der geforderten kurzen Zeit die benötigte Ladung zuzuführen.

Damit fördert man jedoch gleichzeitig die Gasentwicklung, da diese im wesentlichen einer Tafelgleichung gehorcht. Erhöhte Gasentwicklung ist aus mehreren Gründen schädlich:

- Der mit der Gasentwicklung verbundene Wasserverlust kann zum vorzeitigen Ausfall der Batterie führen
- Die Gasentwicklung führt zu einer mechanischen Lockerung der Aktivmasse (Shedding, siehe Kapitel 6.4)
- Über den Sauerstoffkreislauf wird durch die erhöhte Gasung zusätzliche Wärme produziert. Damit steigt die Temperatur der Batterie, was wiederum zu erhöhter Gasung führt, so daß es im schlimmsten Fall zum "Thermal runaway" kommen kann ([46], [83]).

Zusätzlich senkt natürlich auch die erhöhte Temperatur an sich die Lebensdauer der Batterie.

Da die Wasserstoffentwicklung in verschlossenen Batterien unter anderem durch den Sauerstoffkreislauf stark gehemmt ist, spielt sie unter normalen Umständen kaum eine Rolle. Daher ist es hier ausreichend, allein die Sauerstoffentwicklung zu betrachten.

In der Galvanotechnik wird die Technik gepulster Ströme schon länger in technischem Umfang genutzt, um das Gleichgewicht zweier Reaktionen mit unterschiedlichem Zeitverhalten zu beeinflussen ([22], [84], [85], [86], [87], [88]).

8.2.1 Sauerstoffentwicklung unter Berücksichtigung der Diffusion

Da für die Sauerstoffentwicklung auf einer Bleidioxidelektrode Tafelgeraden gemessen werden (siehe Abbildung 12), kann man davon ausgehen, daß die Sauerstoffproduktion durch die Durchtrittsreaktion kontrolliert wird und somit die Reaktionsrate im Wesentlichen von der Durchtrittsüberspannung abhängt. Die Ladereaktion hingegen wird durch die Diffusion der an der Reaktion beteiligten Spezies kontrolliert, so daß die Reaktionsrate hier auch eine zeitabhängige Komponente besitzt; die Konzentrationsüberspannung der Ladereaktion steigt proportional zur Wurzel der Zeit. Dies begünstigt wiederum die Sauerstoffentwicklung. Daher sollte nach Anlegen eines Ladestroms der in die Gasung fließende Anteil mit der Zeit zunehmen.

Schaltet man nun zyklisch den Ladestrom ab, nachdem der in die Gasung fließende Anteil ein bestimmtes Limit erreicht hat und erst dann wieder an, wenn das System wieder weitgehend im Gleichgewicht ist, so wäre durch Pulsladung eine teilweise Unterdrückung der Gasung denkbar.

Wird zur Zeit $t=0$ ein konstanter Strom angelegt, so kann man (41) umformen zu

$$c(x, t) = \int_0^t \frac{j}{2\sqrt{\pi D(t-t')}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-t')}} dt, \quad (109)$$

Setzt man statt j die elektrische Stromdichte i ein, so erhält man

$$c(x, t) = \int_0^t \frac{i}{2z_L F \sqrt{\pi D(t-t')}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-t')}} dt, \quad (110)$$

Allerdings ist in (110) noch nicht berücksichtigt, daß nicht der gesamte Strom in die Ladereaktion, die mit dieser Gleichung betrachtet wird, fließt. Die in die Gasungsreaktion fließende Stromdichte kann mit (28) abgeschätzt werden:

$$i_G = i_0 e^{\frac{z_G F}{2RT} \eta} \quad (111)$$

mit

$$\eta = \frac{RT}{z_L F} \ln c(0, t) \quad (112)$$

aus (16). Damit kann man den Gasungsstromdichte abschätzen zu

$$i_G = i_0 c^{\frac{z_G}{2z_L}} \quad (113)$$

und aus (110) wird

$$c(x, t) = \int_0^t \frac{i - i_0 c(0, t)^{\frac{z_G}{2z_L}}}{2z_L F \sqrt{\pi D(t-t')}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-t')}} dt, \quad (114)$$

Diese Gleichung ist analytisch kaum lösbar, daher wurde (114) auf numerischem Wege angegangen. Aus Abbildung 12 ist ersichtlich, daß für z_G in diesem Fall 1 zu wählen ist, obwohl es sich eigentlich um eine Zweielektronenreaktion handelt. Für z_L ist der Ladungsaustausch für die gesamte Reaktion einzusetzen, also 2. Man erhält

$$c(x, t) = \int_0^t \frac{i - i_0 \sqrt[4]{c(0, t)}}{2z_L F \sqrt{\pi D(t-t')}} e^{-\frac{x^2}{4D(t-t')}} dt, \quad (115)$$

für die Sulfationenkonzentration, des potentialbestimmenden Spezies an der positiven Elektrode der Bleibatterie. Durch die Lösung dieser Gleichung ist die Aufteilung des Stromes in Gasungs- und Ladereaktion möglich:

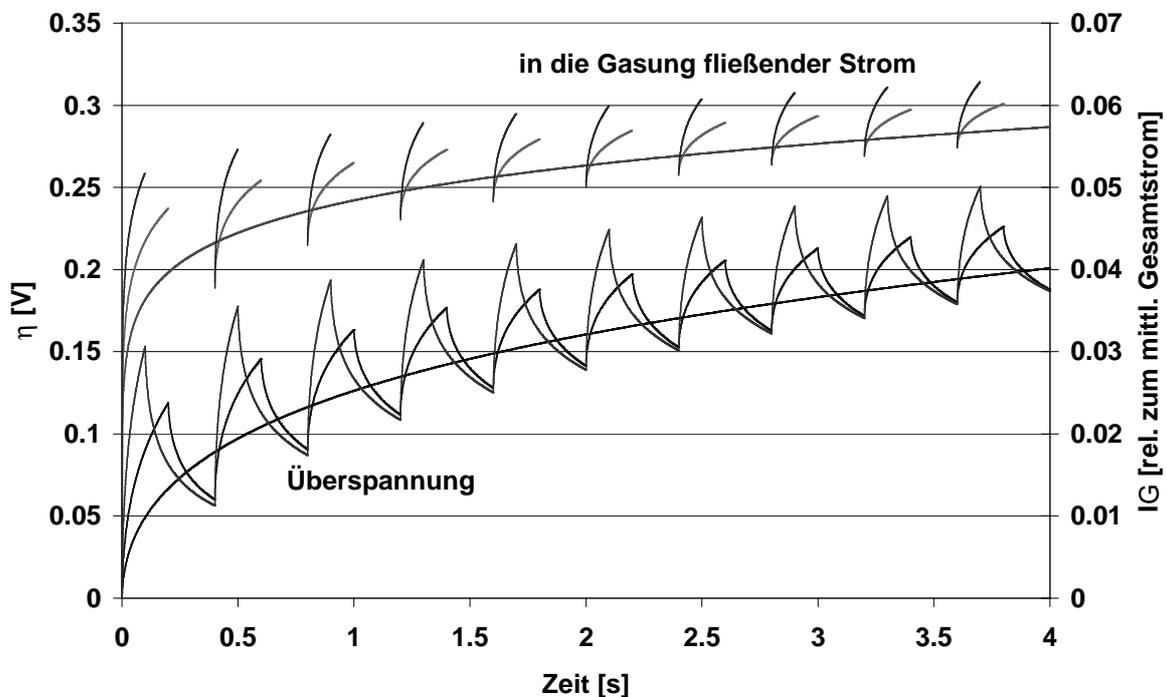


Abbildung 26: Überspannung und Anteil des in die Gasung fließenden Stroms für Konstantstromladung und für Pulsladung mit 50 % und 25 % duty cycle bei gleichem mittleren Strom. Die gewählten Parameter entsprechen etwa einer einstündigen Ladung, beginnend bei 80 % Ladezustand

Für die Erstellung von Abbildung 26 wurde angenommen, daß in den Pausen zwischen den Ladepulsen auch kein Strom in die Gasung fließt, die Doppelschicht also nicht über Gasentwicklung entladen wird. Im Mittel ist der in die Gasung fließende Strom um so geringer, je geringer der Duty Cycle ist. Das diesem Schaubild zugrunde liegenden Modell (Gleichung (115)) ist jedoch stark vereinfacht und berücksichtigt unter anderem nicht

1. Die kinetische Hemmung der Sauerstoffentwicklung auf der Bleidioxidelektrode. Die in (111) einfließende Überspannung η ist auf das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffentwicklung bezogen, das, welchen Reaktionsmechanismus man auch immer zugrunde legen mag (vergleiche Kapitel 6.1.2.3), auf jeden Fall deutlich unter dem Potential der positiven Bleidioxidelektrode liegt. Damit ist die Gültigkeit von (111) für dieses Problem zumindest eingeschränkt.
2. Die Fick'schen Gesetze, die für die Herleitung von (115) verwendet wurden, gelten für homogene, kontinuierliche Systeme. An der Phasengrenze zur Bleidioxidelektrode ist die Kontinuität jedoch nicht mehr erfüllt, hier muß die räumliche Ausdehnung einzelner Ionen berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 5.2). Daher müßte zumindest dieser Bereich sepa-

rat betrachtet werden. An der Elektrodenoberfläche tritt auch spezifische Adsorption auf, die durch Stromfluß stark beeinflusst wird. Daher muß auch die spezifische Bedeckung der Oberfläche mit in Betracht gezogen werden.

3. Im instationären Fall, wie bei der Pulsladung, muß auch die Fähigkeit der elektrochemischen Doppelschicht, Ladung zu speichern, berücksichtigt werden. Damit wird zumindest die Annahme, daß in den Pausen zwischen den Ladepulsen kein Strom in die Gasung fließt, hinfällig, die in der Doppelschicht gespeicherte Ladung kann sehr wohl in die Gasung fließen.

8.2.2 Berücksichtigung der Doppelschichtkapazität

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Doppelschicht ergibt sich folgendes Bild:

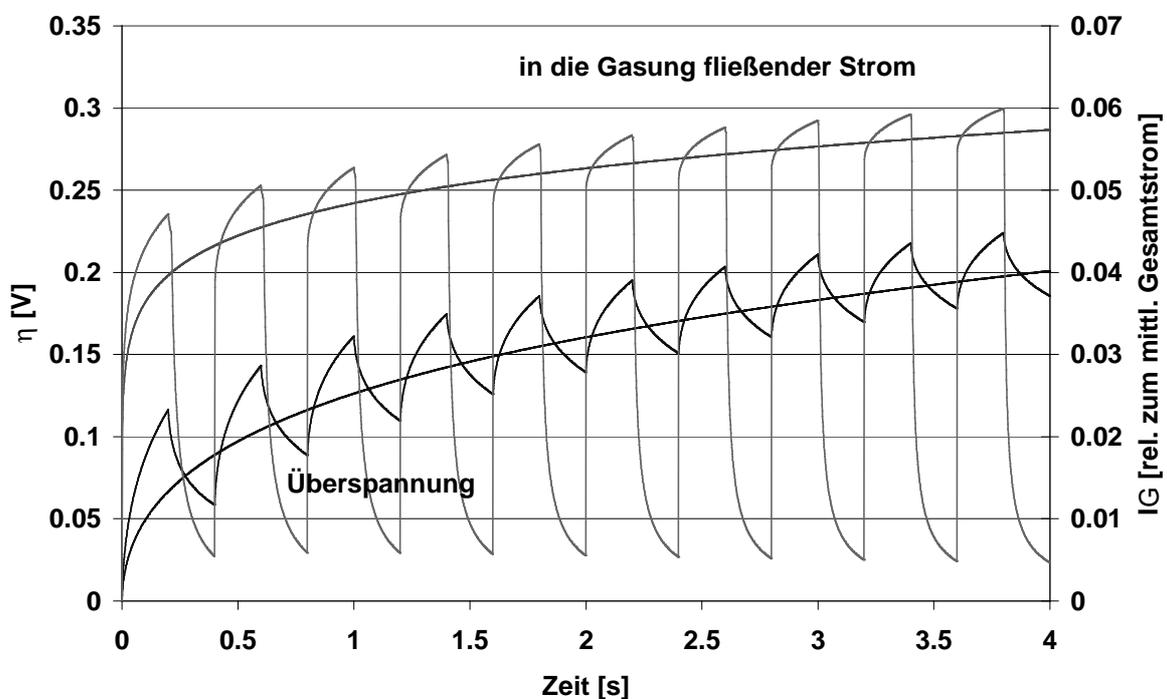


Abbildung 27: Überspannung und Anteil des in die Gasung fließenden Stroms für Konstantstromladung und für Pulsladung mit 50 Duty Cycle bei gleichem mittleren Strom und unter Berücksichtigung der Doppelschichtkapazität

Der in die Gasung fließende Strom geht in den Pausen nicht auf 0, sondern wird aus der Doppelschichtkapazität heraus noch eine gewisse Zeit aufrecht erhalten. Die Überspannung hat eine etwas kleinere Amplitude als ohne Berücksichtigung der Doppelschichtkapazität, da ein Teil des Stroms in der Doppelschicht gepuffert wird.

Da die Doppelschicht den in die Gasung fließenden Strom noch eine Zeit lang aufrecht erhält, sollten die Pausen zwischen den Ladepulsen bei dieser Betrachtungsweise optimalerweise möglichst lang sein, damit der Anteil der Zeit, in der noch Strom aus der Doppelschicht in die

Gasung fließt, möglichst klein wird. Auch unter Berücksichtigung der Entladung der Doppelschicht durch die Gasungsreaktion wird für die Pulsladung im Vergleich zur Konstantstromladung ein deutlich reduzierter Gasungsstrom berechnet.

8.2.3 Berücksichtigung spezifischer Adsorption

Da die elektrochemische Doppelschicht bei den bei der Pulsladung gebräuchlichen Frequenzen sicher eine Rolle spielt, muß bei genauerer Betrachtung der Vorgänge während der Pulsladung selbige berücksichtigt werden.

Die Ladung der Bleidioxidelektrode besteht aus mehreren Einzelschritten, wie auch die Sauerstoffentwicklung. Es entstehen Zwischenprodukte, die wiederum miteinander in Wechselwirkung treten können, und sei es nur, weil sie durch ihre Anwesenheit die Adsorption anderer Stoffe auf der Oberfläche verhindern.

Der erste Schritt zur Ladung der Bleidioxidelektrode ist die Lösung des Bleisulfats:

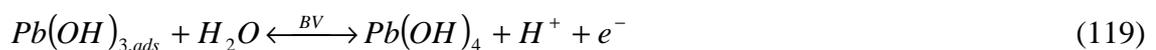


Diese Reaktion ist hauptsächlich diffusionskontrolliert, da das in Lösung gehende Pb^{2+} -Ion erst vom Nichtleiter Bleisulfat zum Leiter Bleidioxid diffundieren muß, um auf elektrochemischen Wege weiterreagieren zu können.

Das positiv geladene Bleiion ist innerhalb des Elektrolyten H_2O von Wasserionen umgeben. Spätestens bei Anlagerung an der Bleidioxidelektrode kann das Bleiion als $Pb(OH)_2$ -Molekül betrachtet werden:



Nach [35] wird das Bleiion dann zunächst zu $Pb(OH)_4$ weiteroxidiert, bevor es innerhalb der gelartigen Elektrode zu PbO_2 dehydratisiert:



Die mit BV gekennzeichneten Reaktionsschritte sind durch die Butler-Volmer-Gleichung (27) durch das Elektrodenpotential und den äußeren Strom beeinflusst.

Spätestens das $Pb(OH)_4$ ist nicht mehr nur an der Oberfläche adsorbiert, sondern schon in die Struktur der Elektrodenoberfläche eingebunden.

Die Dehydratisierung findet innerhalb der Elektrode statt:



so daß der Wassergehalt mit zunehmender Eindringtiefe in die Elektrode abnimmt.

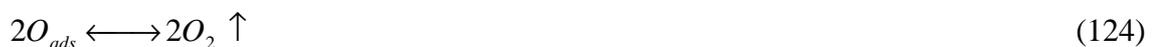
Die konkurrierende Sauerstofferzeugung benötigt wohl als ersten Reaktionsschritt die Adsorption von Wasser:



Der folgende Elektronenübergang



steht in Konkurrenz zu den Elektronenübergangsschritten der Ladereaktion (118) und (119). Für die Bildung des Sauerstoffmoleküls können sich entweder zwei adsorbierte Sauerstoffatome vereinigen



oder das Sauerstoffmolekül wird bereits bei der Oxidation des ersten Sauerstoffatoms gebildet:



Auch ist noch möglich, daß der adsorbierte Sauerstoff direkt in die Oxidation des Bleis geht:



Das bei der Sauerstoffentwicklung auf Platinelektroden als gesichert geltende Zwischenprodukt H_2O_2 konnte auf Bleidioxidelektroden nie nachgewiesen werden.

Man erhält ein äußerst komplexes Reaktionsschema. Da schon bei den meisten Einzelreaktionen kaum Informationen über deren kinetische Parameter existieren, und die Vielzahl freier Parameter zu groß ist für einen sinnvollen Parameterfit an gemessene Strom-Spannungskurven, sollen die Abhängigkeiten der Reaktionen untereinander hier nur qualitativ diskutiert werden.

Zu Beginn der Ladung sind sicher (118) und (119) die vorherrschenden Elektronenübergangsreaktionen, da ja die Entwicklung von Sauerstoff so gut wie nicht beobachtet werden kann. Die Oberfläche der in Ruhe befindlichen Bleidioxidelektrode ist mit $Pb(OH)_2$ bedeckt, auf welchem OH^- oder Wassermoleküle adsorbiert sind. Manche Autoren postulieren auch eine Abdeckung der Oberfläche mit Bleisulfationen. Auch nach Einschalten des Stromes ändert sich die Zusammensetzung der Oberfläche wenig, da

- Aufgrund der großen für die Ladung verfügbaren Oberfläche die Stromdichte noch relativ gering ist
- Durch die noch große Menge verfügbaren Bleisulfats die Versorgung mit Pb^{2+} -Ionen noch nicht begrenzt ist
- Die Diffusionspfade für die Pb^{2+} -Ionen noch relativ kurz sind
- Wegen der geringen Säuredichte die Löslichkeit des Bleisulfats noch gut ist.

Zum ersten Punkt ist noch hinzuzufügen, daß die verfügbare Oberfläche nicht nur durch die Bleidioxidoberfläche bestimmt ist, da diese noch an zwei Randbedingungen geknüpft ist:

- Elektrischer Kontakt zum Gitter
- Freies Bleisulfat muß sich in hinreichend kleiner Entfernung zur Bleidioxidoberfläche befinden

Auch bei der im höheren Ladegrad in Ruhe befindlichen Elektrode besteht die Oberfläche hauptsächlich aus $Pb(OH)_2$ [29]. Allerdings ist bei Stromfluß die Reaktionsrate von (123) bzw. (125) deutlich größer geworden, da aufgrund der höheren Säuredichte die Elektrodenpotential gestiegen ist. Zudem ist der Nachtransport des Bleiions behindert, da die Diffusionswege länger geworden sind und vor allem weil auch die Löslichkeit des Bleiions aufgrund der erhöhten Säuredichte stark abgenommen hat. Für die Löslichkeit des Bleiions ist jedoch die Säurekonzentration an der Bleisulfatoberfläche und nicht die an der Bleidioxidoberfläche maßgebend, so daß eine lokale Konzentrationserhöhung an der Bleidioxidoberfläche durch einen Ladepuls auf die Löslichkeit des Bleiions keinen negativen Einfluß hat.

Die erhöhte Säuredichte behindert letztlich also die Ladereaktion und fördert damit die Sauerstoffentwicklung.

Direkt nach Einschalten des Ladestroms ist die Sauerstoffentwicklung auf Mechanismus (125) begrenzt, da noch wenige adsorbierten Sauerstoffatome auf der Elektrodenoberfläche vorhanden sind. Mit zunehmender Zeit und steigender Anzahl von adsorbierten Sauerstoffatomen wird jedoch auch die Reaktion (124) möglich. Sollte nun die Sauerstoffentwicklung durch (125) gegenüber (124) mit der vorgelagerten Reaktion (123) aufgrund deren höherer Komplexität mit geringerer Reaktionsrate ablaufen, so stiege die Sauerstoffentwicklung mit der Zeit überproportional stark an. Rechtzeitige Abschaltung des Ladestroms müßte letztlich also wieder zur Reduzierung der Sauerstoffentwicklung führen, zumal die Oberfläche durch (126) wieder von adsorbierten Sauerstoffatomen gereinigt wird, so daß der nächste Ladepuls wieder mit einer geringeren O_{ads} -Konzentration begonnen wird.

8.3 Verbesserung des Massentransports

Der Pulsladung wird oft nachgesagt, daß durch den gepulsten Ladestrom der Massentransport verbessert wird (z. B. [89]).

Da die Fick'schen Gesetze beide lineare Differentialgleichungen sind, sind beliebige Superpositionen von Lösungen dieser Gleichungen auch Lösung der Gleichungen. Eine durch eine beliebige, periodische Ladestromdichte $i(t)$ verursachte Teilchenstromdichte $j(t)$ kann man daher zerlegen in einen konstanten Anteil j_k und einen periodischen Anteil j_p :

$$j = j_k + j_p(t) \quad (127)$$

Der periodische Anteil $j_p(t)$ kann dabei so gewählt werden, daß sein zeitliches Mittel über eine Periode 0 wird:

$$\int_0^T j_p(t) dt = 0 \quad (128)$$

Betrachtet man Gleichung (36) für den eindimensionalen Fall, so stellt man fest, daß die Konzentration eines Stoffes, der zum Zeitpunkt $t=0$ bei $x=0$ eingebracht wurde, innerhalb der Zeit T an der Stelle

$$l_D = \sqrt{4DT} \quad (129)$$

auf das $1/e$ -tel der bei $x=0$ vorhandenen Konzentration abgeklungen ist. Für den periodischen Strom bedeutet dies, daß die durch ihn hervorgerufene Konzentrationsänderung sich nur innerhalb der Diffusionslänge l_D auswirken kann.

Das durch einen periodischen Ladestrom verursachte Konzentrationsprofil entspricht also außerhalb der Diffusionslänge l_D dem durch einen konstanten Strom hervorgerufenen Konzentrationsprofil. Nur innerhalb der Diffusionslänge ist eine Oszillation sichtbar, der Stofftransport außerhalb der Diffusionslänge wird durch Pulsladung also nicht beeinflusst und somit wird der Stofftransport innerhalb der Batterie durch Pulsladung kaum beeinflusst.

Aus (115) läßt sich das durch die Pulsladung hervorgerufene Konzentrationsprofil berechnen und ist beispielhaft in Abbildung 28 gezeigt:

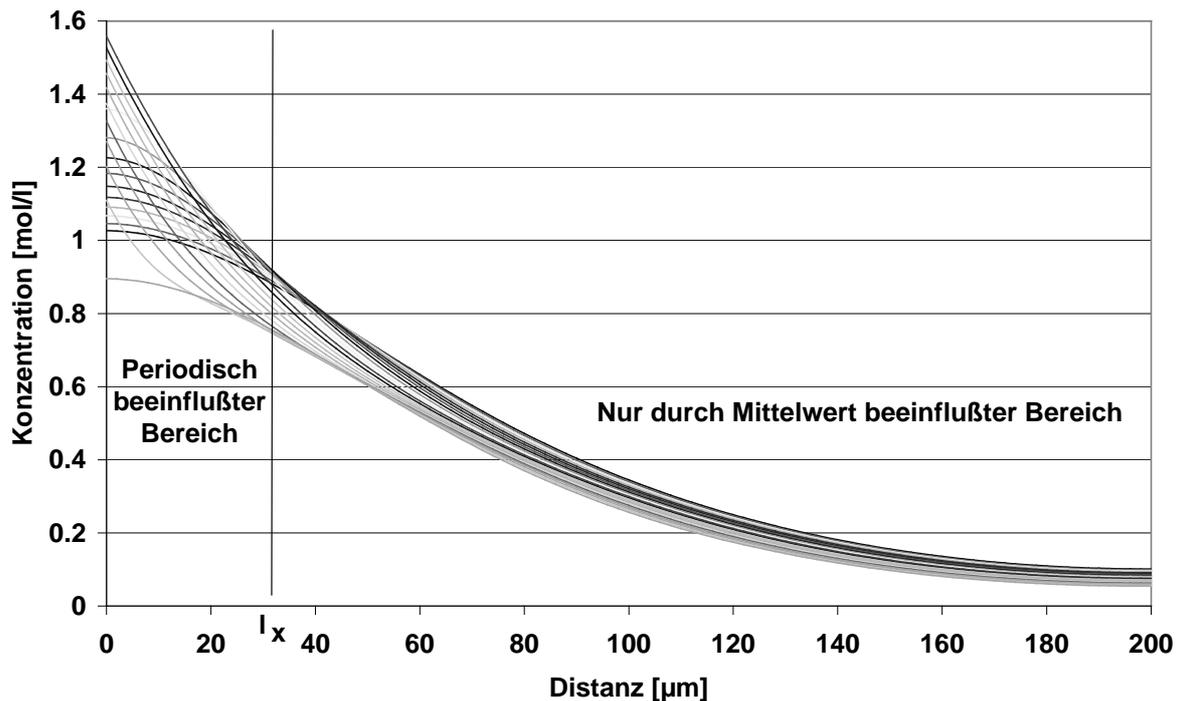


Abbildung 28: Berechneter Konzentrationsverlauf bei gepulstem Ladestrom mit 50 % Duty Cycle während der 6. Periode ($D=2.59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [90], $i_k=3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $f=10 \text{ Hz}$)

Man sieht deutlich, daß sich der zeitabhängige Anteil des Ladestroms jenseits der Diffusionslänge nicht fortsetzen kann.

Durch den gepulsten Ladestrom erniedrigt sich der für den stationären Stofftransport notwendige Konzentrationsgradient, da die Konzentration direkt an der Elektrode begrenzt ist und der instationäre Anteil hier zusätzlichen Raum erfordert. Daher wird der Stofftransport durch Diffusion über die Pulsladung eher leicht reduziert als begünstigt.

8.4 Bessere Aktivmassenausnutzung

Ein großes Problem, vor allem bei höheren Lade- und vor allem Entladeströmen, ist die mangelnde Aktivmassenausnutzung in der Bleibatterie. Für die positive Bleidioxidielektrode be-

trägt diese nur zwischen 20 % und bestenfalls 40 % der insgesamt vorhandenen aktiven Masse ([67], [91]). Bei steigendem Entladestrom geht dieser Wert deutlich zurück ([92]):

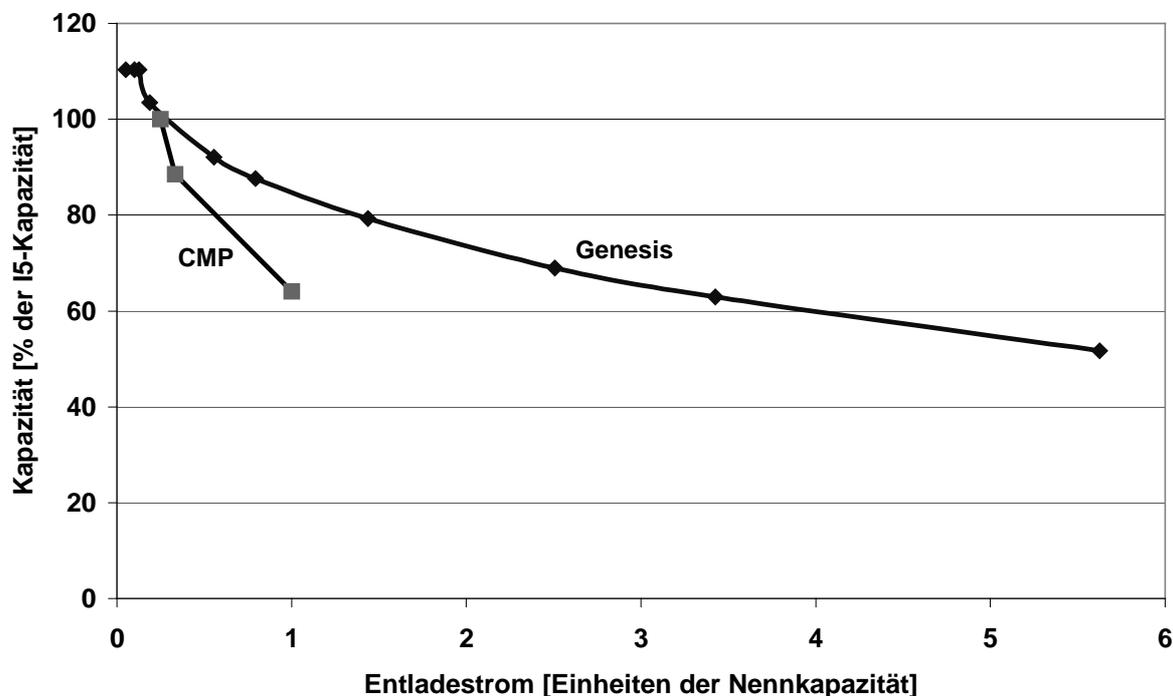


Abbildung 29: Abnahme der entnehmbaren Kapazität mit steigendem Entladestrom für zwei verschiedene Batterietypen

Da durch die schlechte Aktivmassenausnutzung die Energiedichte der Batterie sinkt, ist eine möglichst hohe Aktivmassenausnutzung anzustreben.

In der positiven Elektrode ist dieser schlechte Wert bei frischen Elektroden hauptsächlich auf die mangelhafte Entladung der geladenen Aktivmasse zurückzuführen. Erst bei älteren Elektroden verhindert die Sulfatierung (Kapitel 6.4) auch die Ladung der entladenen Aktivmasse. Diese mangelhafte Entladung hat zwei Gründe:

1. Auf der Elektrolytseite wird die Oberfläche der Elektrode mit sinkendem Ladegrad zunehmend mit Bleisulfat abgedeckt, die Poren in der Elektrode werden verstopft. Dieses verhindert den Transport weiterer Sulfationen zur Reaktionsfront und behindert so die weitere Entladung der Aktivmasse.
2. Auf der Elektrodenseite dient das Aktivmassegerüst aus Bleidioxid auch als Träger für den Entladestrom. Verschwindet dieses Gerüst, indem es durch seine Entladung in Bleisulfat umgewandelt wird, so verlieren weiter Richtung Elektrolyt liegende Partikel den elektrischen Kontakt zum Gitter und können somit nicht mehr entladen werden.

Während ersterer Grund bei höherer Entladestromdichte vermehrt auftritt, ist letzterer bei niedrigeren Entladestromdichten der entscheidendere. Grund dafür ist, daß bei hohen Entlade-

stromdichten die Elektroden durch die dann großen Gradienten im Konzentrationsverlauf der Sulfationen und im Potentialverlauf innerhalb des Elektrolyten sowie durch Verstopfung der Poren vom Rand der Elektroden zur Mitte hin entladen werden, während bei niedrigeren Stromdichten die Entladung gleichmäßiger über die gesamte Elektrodendicke verteilt ist. Dieser Effekt ist in der Bleisulfatverteilung einer entladenen Bleidioxidelektrode deutlich zu erkennen:

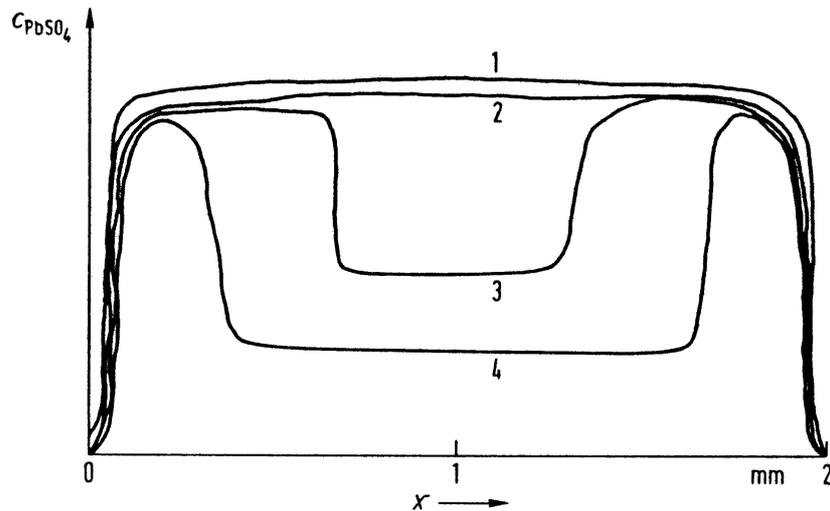


Abbildung 30: Bleisulfatverteilung über die Dicke einer mit unterschiedlichen Entladestromdichten entladenen Bleidioxidelektrode (aus [16], 1: I_{20} , 2: I_5 ; 3: I , 4: $6I$)

Vor allem bei hohen Entladeströmen, wie sie in der Elektrotraktion auftreten, ist also anzustreben, daß weder die Poren noch die gesamte Elektrodenoberfläche mit einer undurchlässigen Bleisulfatschicht abgedeckt werden.

In der Galvanotechnik wird schon länger ausgenutzt, daß die Korngröße des abgeschiedenen Materials durch gepulste Ströme beeinflußt werden kann ([22], [84], [85], [86], [87], [88]). Daher liegt der Schluß nahe, daß auch durch Pulsladung die Korngrößenverteilung der geladenen Aktivmasse zu kleineren Strukturen hin verschoben werden kann. Wenn sich die Struktur der geladenen Aktivmasse auch in der des Entladeproduktes niederschlägt, was zumindest bei höheren Entladeströmen wahrscheinlich ist ([35]), so sollte die Bleisulfatschicht feinkristalliner werden und damit an den Korngrenzen Diffusionspfade für die Sulfationen behalten. Dadurch sollte die Aktivmassenausnutzung steigen.

Die Poren allerdings wären in einer feinkörnigeren Aktivmasse kleiner und leichter zu verschließen, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen größer wird. Allerdings nimmt auch das Volumen der hinter der Oberfläche liegenden Aktivmasse selbst ab, so daß sich letztlich die Frage stellt, ob die Pore zuerst vollständig entladen oder verschlossen wird.

8.5 Längere Lebensdauer

Die Beeinflussung der Lebensdauer durch Pulsladung kann wegen der unterschiedlichen Ausfallursachen nicht global geschehen, sondern kann nur differenziert auf die einzelnen Ausfallursachen bezogen erfolgen.

Ist das Ende der Lebensdauer der Batterie durch Austrocknung, also Wasserverlust gegeben, so ist dies durch Pulsladung in der Regel positiv zu beeinflussen, siehe auch Kapitel 8.2. Austrocknung kann ihre Ursache jedoch auch in übermäßiger Korrosion haben, was weiter unten betrachtet wird.

Auch Sulfatierung, also eine übermäßige Vergrößerung der Bleisulfatkristalle, sollte durch Pulsladung zu verringern sein, da die Pulsladung zu einer feineren Aktivmassenstruktur führt (siehe Kapitel 8.4). Die Auflösung bereits sulfatierter Bleisulfatkristalle durch Pulsladung ist allerdings unwahrscheinlich, da die Auflösung nicht auf elektrochemischem Wege erfolgt und somit durch den gepulsten Ladestrom nicht zu beeinflussen ist.

Bei der Betrachtung der Korrosion sind mehrere Aspekte zu beachten:

1. Korrosion wird tendenziell durch höhere Überspannungen gefördert ([93]). Sollte dies auch für die während der Pulsladung kurzzeitig erhöhte Überspannung zutreffen, so würde Pulsladung die Korrosion fördern
2. Korrosion wird durch erhöhte Temperatur gefördert ([94]). Wird durch die Reduzierung des Sauerstoffkreislaufs die Temperatur der Batterie vermindert (Kapitel 8.2), so kommt dies auch der Verminderung der Korrosion entgegen.
3. Durch die während der Pulse stark erhöhte Stromdichte (vergleiche Abbildung 21) kann es lokal an Stellen mit verminderter Leitfähigkeit, wie z. B. der Korrosionsschicht, zu Temperaturerhöhungen kommen (vergleiche [76], [95]). Durch diese Temperaturerhöhung wird wiederum die Korrosionsschicht geschädigt und ein Teufelskreis entsteht, der letztlich zum Ausfall der Batterie führen kann.

Die positive Beeinflussung der Korrosion durch Pulsladung ist also fraglich. Die Höhe der negativen Beeinflussung hängt eng mit dem Aufbau der verwendeten Batterie zusammen, da dieser großen Einfluß auf die in 1 bis 4 gelisteten Punkte hat.

8.6 Erhöhung der Joule'schen Verluste

Da die Joule'schen Verluste am Ohm'schen Innenwiderstand der Batterie mit vergrößertem Ladestrom quadratisch ansteigen, sind diese für konstanten Strom geringer, gleichen mittleren Strom vorausgesetzt:

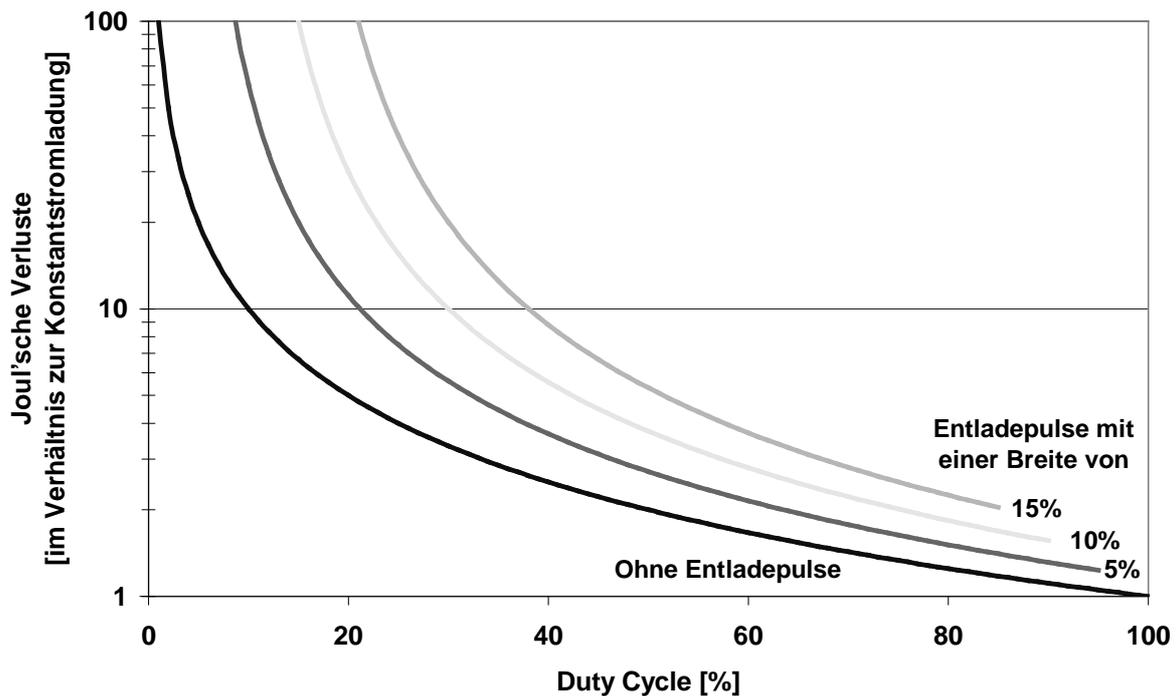


Abbildung 31: Joule'sche Verluste für unterschiedliche Duty Cycles und Entladepulse verschiedener Breite bei gleicher Amplitude wie der Ladepuls

Bei 50% Duty Cycle sind diese schon doppelt so hoch wie bei Konstantstromladung, die Batterie wird dadurch bei der Ladung also doppelt so stark erwärmt.

Letztlich ist aber nur die gesamte Erwärmung der Batterie maßgeblich, für die noch weitere Faktoren eine Rolle spielen:

- Erwärmung durch nicht-Ohm'sche Anteile des Innenwiderstands. Dazu zählt zum Beispiel auch die Diffusionsüberspannung, die durch Pulsladung letztlich kaum beeinflusst wird (vgl. Kapitel 8.3)
- Erwärmung über den Sauerstoffkreislauf. Dieser Anteil ist am Ende der Ladung größer als die Erwärmung über den Innenwiderstand und lässt sich durch Pulsladung merklich reduzieren.
- Durch Pulsladung und die damit verbundene feinere Struktur der Aktivmasse sowie die Beeinflussung der Korrosionsschicht wird der Innenwiderstand der Batterie beeinflusst und damit die Joule'schen Verluste beeinflusst

9 Meßaufbau

Die Messungen für diese Arbeit wurden größtenteils an kompletten Batterien mittels einer speziell hierfür aufgebauten Apparatur durchgeführt.

Da für die schnelle Pulsladung eine hohe Leistung benötigt wird, sind herkömmliche, in der Elektrochemie üblicherweise verwendete Potentiostaten, was deren Strombereich anbelangt, um mindestens zwei Größenordnungen zu schwach. Handelsübliche Batteriezyklisiergeräte könnten zwar den erforderlichen Strom liefern, erreichen jedoch keine Pulse mit der für akademische Zwecke notwendiger Flankensteilheit.

Aus finanziellen Gründen schied auch eine Kombination geeigneter gekaufter Komponenten aus, so daß letztlich der Eigenbau einer entsprechenden Apparatur erfolgte.

9.1 Übersicht

In Abbildung 32 ist das Blockschaltbild des Meßaufbaus dargestellt:

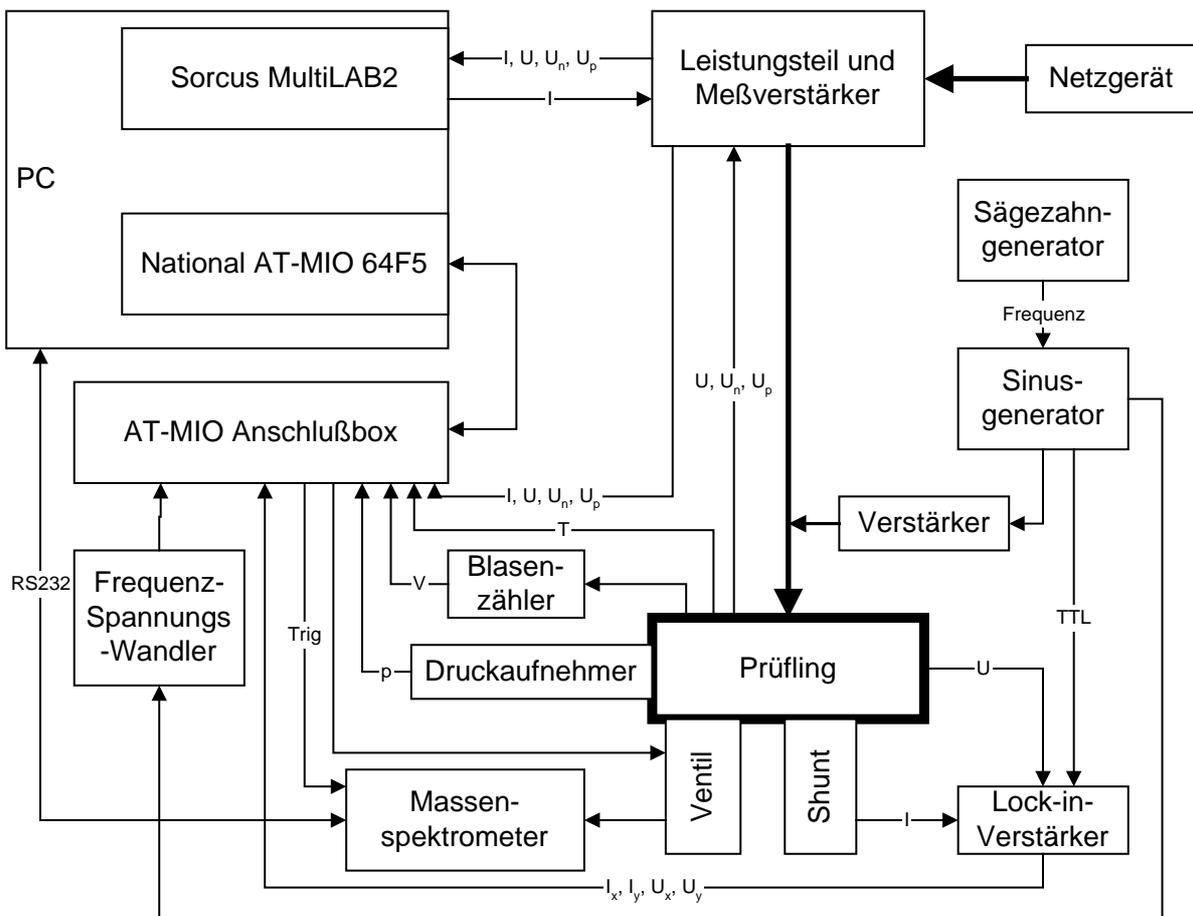


Abbildung 32: Blockschaltbild des Meßaufbaus

Der Kern des Meßaufbaus ist der PC mit der eingebauten Multilab-Karte sowie der Leistungsteil mit dessen Netzteil. Alle anderen Komponenten sind optional und nur für bestimmte Meßaufgaben notwendig.

Auf dem PC (Pentium 166) läuft das Benutzerinterface (Windows 3.1 unter Delphi), außerdem ist dieser für die übergeordnete Steuerung sowie die Datenspeicherung zuständig. Zusätzlich beherbergt er die AT-MIO-Karte sowie die Multilab-Karte.

Die *Multilab-Karte* (Sorcus MultiLABII) übernimmt die eigentliche Steuerung und Regelung der Pulsladung, sowie das grundlegende Sampling der Meßdaten. Sie besitzt einen eigenen Mikroprozessor, der alle zeitkritischen Vorgänge überwacht. Den Leistungsteil steuert sie über einen analogen (Stromvorgabe) und mehrere digitale Ausgänge.

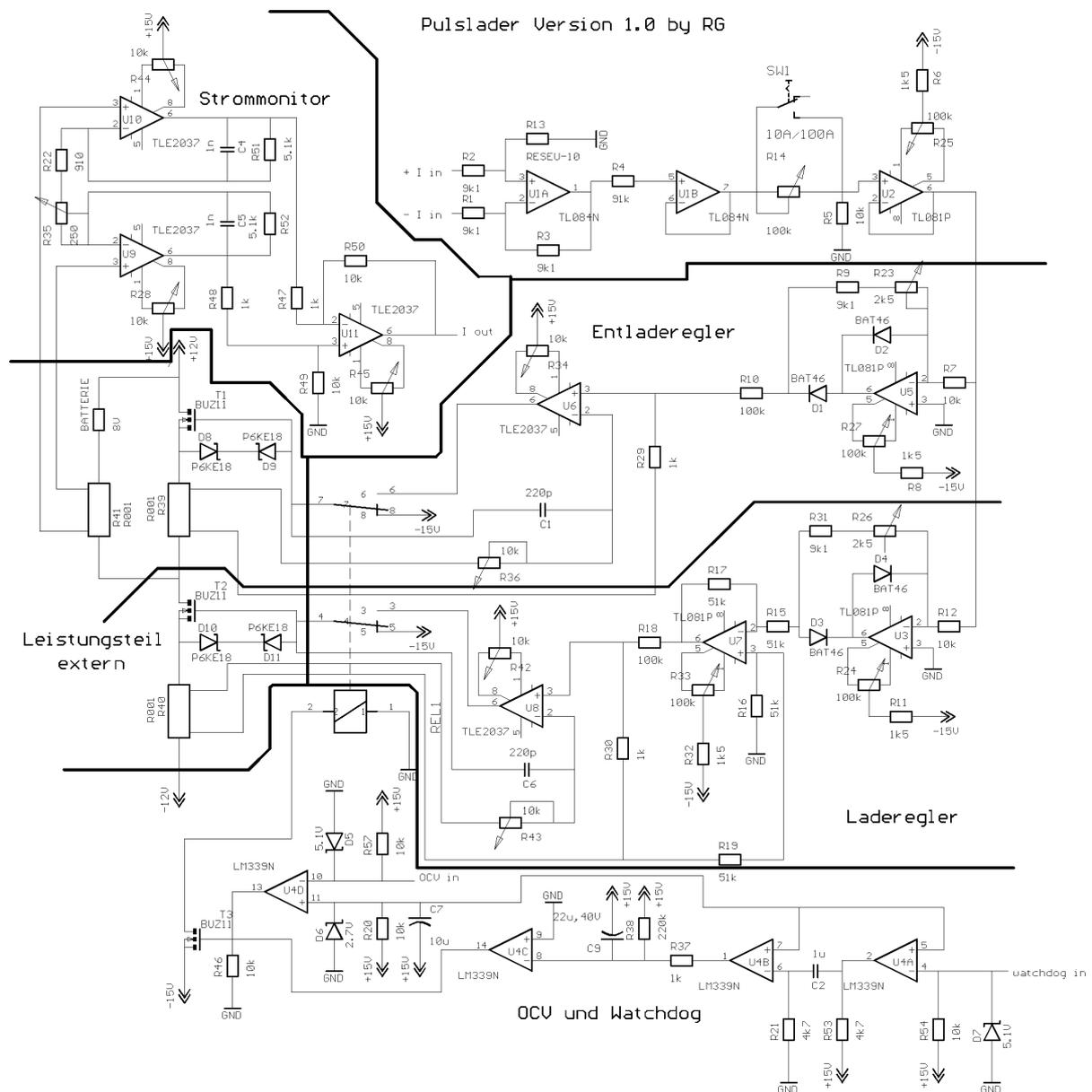


Abbildung 33: Schaltplan des Leistungsteils

Der *Leistungsteil* (Eigenbau), der auch Meßverstärker für Strom und Referenzelektroden enthält, liefert bis zu ± 100 A bei 10 V, bei einer Anstiegsgeschwindigkeit von weniger als 100 μ s. Er ist konventionell mit MOSFET-Bausteinen aufgebaut.

Die Ausgangsbrücke des Leistungsteils besteht aus zwei mal 10 parallelgeschalteten BUZ11, die mit etwa 3 A vorgespannt sind. Dadurch sind schnelle Anstiegsflanken auch beim Nulldurchgang möglich. Beide Transistorbänke werden über getrennte PI-Regler angesteuert. Die Stromversorgung des Leistungsteils erfolgt über ein separates Netzteil, welches eine konstante Ausgangsspannung von etwa 12 V liefert.

Die ebenfalls im PC eingebaute *AT-MIO-Karte* (National Instruments) beinhaltet zusätzliche Analogeingänge, die mit 100 kHz auch deutlich schneller als die der MultiLAB sind (etwa 500 Hz). Außerdem bietet die AT-MIO zusätzliche Funktionen wie zum Beispiel Timer-Ein- und Ausgänge, die für die Steuerung des Gaseinlaßventils ins Massenspektrometer oder den Blasen-zähler verwendet werden. Alle Anschlüsse an die AT-MIO erfolgen über eine Interfacebox, die über Flachbandkabel mit dem PC verbunden ist.

Mit einem *Blasenzähler* (Lichtschranke) wurde anfangs die Menge des ausströmenden Gases gemessen. Die Empfindlichkeit des Instruments war jedoch für die geringen austretenden Gasmengen nicht ausreichend und zudem an das Ansprechen des Sicherheitsventils gekoppelt, so daß die produzierte Gasmenge später über den Druck mittels *Druckaufnehmer* gemessen wurde. Dazu wurde der Innendruck der Batterie zu Beginn der Ladung mit Hilfe des Massenspektrometers auf 700 hPa eingestellt, so daß das Sicherheitsventil in der Regel nicht öffnete.

Mit dem *Massenspektrometer* (Balzers QMS420) sollte das entstandene Gasgemisch analysiert werden. Der hohe Gasverbrauch des Instruments konnte zwar durch Einsatz eines getakteten Einlaßventils (Einspritzventil aus einem Opel Vectra), welches nur etwa alle Minute für 1 ms geöffnet wurde, deutlich reduziert werden, jedoch leider auch auf Kosten der Meßgenauigkeit. Da das Spektrometer immer noch deutlich mehr Gas verbrauchte als in der Batterie bei der Ladung erzeugt wurde, wurde auf Spektrometermessungen weitgehend verzichtet und das Instrument nur noch zur Einstellung des Anfangsdrucks vor dem Laden verwendet.

Mit den restlichen Komponenten wurde ein *Impedanzspektrometer* aufgebaut, um das Impedanzverhalten der Batterie während der Ladepulse aufnehmen zu können. Da die Ladepulse sehr kurz sind (etwa 100 ms), war die Impedanzmessung auf hohe Frequenzen von 70 bis 200 kHz beschränkt. Der *Sägezahngenerator* bildet die Frequenzvorgabe für den *Sinusgenerator*, dessen Ausgangssignal mittels eines kleinen *Verstärkers* kapazitiv dem Ladestrom überlagert wurde. Sowohl der Wechselanteil des Stroms als auch der Spannung wurden direkt am Prüfling gemessen und über einen selbstentwickelten *Lock-In-Verstärker* x- und y-Anteil gegenüber dem Referenzsignal direkt vom Sinusgenerator mittels der AT-MIO gesampelt. Da bei der hohen Frequenz und den extrem kleinen Signalen (wenige 10 μ V Wechselanteil) die Meßleitungen extrem kurz gehalten werden mußten, wurde der Lock-in-Verstärker direkt am Prüfling angebracht und der Strom über einen zusätzlichen Shunt unmittelbar am Prüfling gemessen. Kommerzielle Lock-In-Verstärker waren mit den schnellen Scans (etwa 100 Hz) des Spektrums überfordert, außerdem war nur ein Eingang verfügbar, so daß eine Eigenentwicklung aufgebaut wurde:

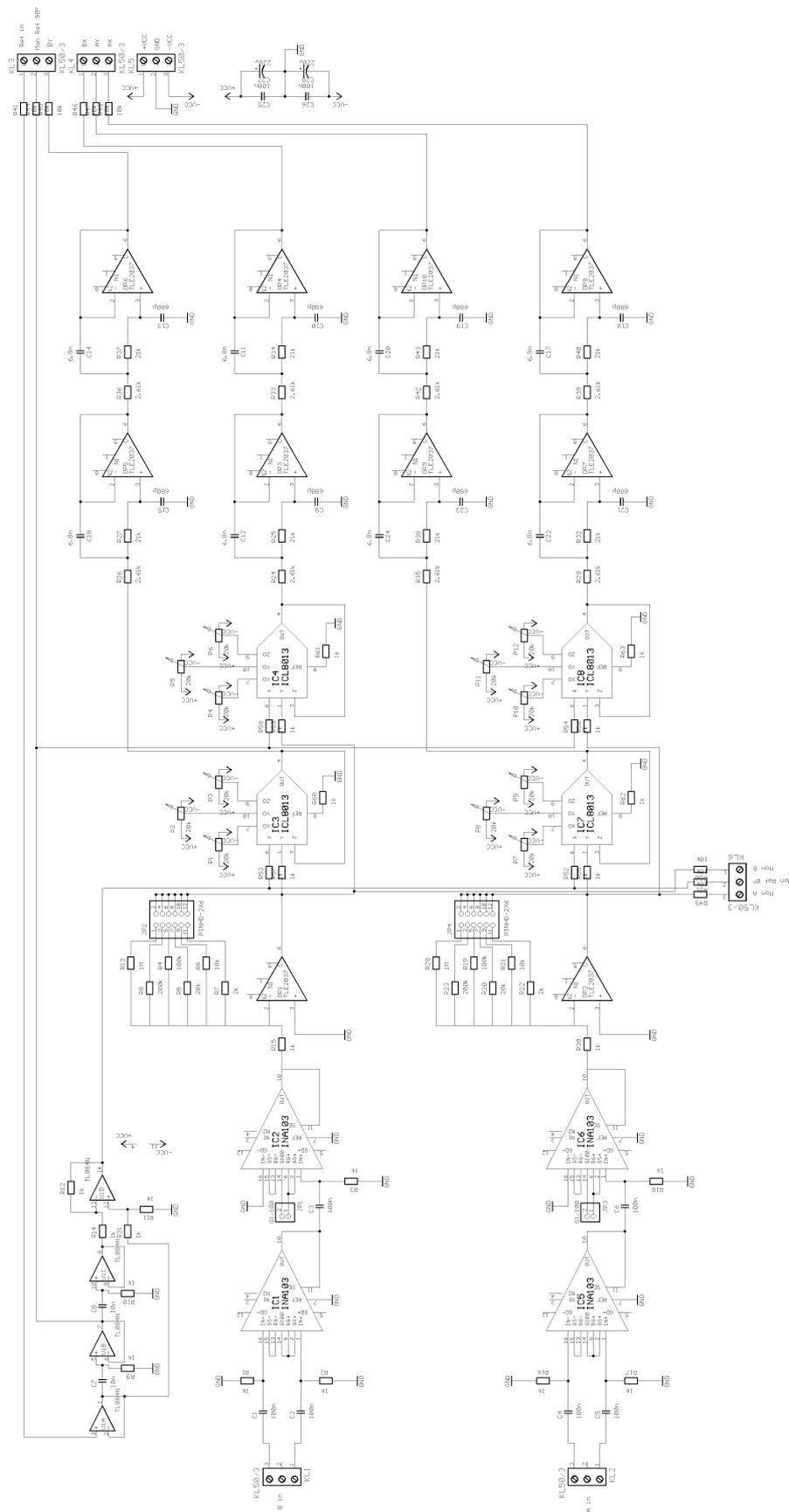


Abbildung 34: Schaltplan des Lockinverstärkers

Nach einem zweistufigen Vorverstärker werden die Eingangssignale jeweils mit dem Referenzsignal und einem zweiten Signal gleicher Amplitude und Frequenz, welches um 90° phasenverschoben ist, multipliziert. Mit einem zweistufigen Tiefpaß wird danach der Gleichanteil der Signale herausgefiltert. Die Schaltung findet auf einer Europaplatine Platz.

9.2 Referenzelektroden

Ein Großteil der Untersuchungen wurde mit Referenzelektrode durchgeführt, um durch die Betrachtung der einzelnen Elektroden die Pulsladung spezifischer beurteilen zu können.

Als Referenzelektrode wurden Quecksilber/Quecksilbersulfatelektroden verwendet. Um die VRLA-Batterien gasdicht halten zu können, wurde das Säurebassin für die Referenzelektroden durch eine Nafionmembran vom Innenraum der Batterien abgetrennt. Der Kontakt zwischen Nafionmembran und Batterieelektrolyt wird über eine Brücke aus Batteriegel (Mischung aus Silicapulver und Schwefelsäure mit 1.28 g/cm^3) hergestellt:

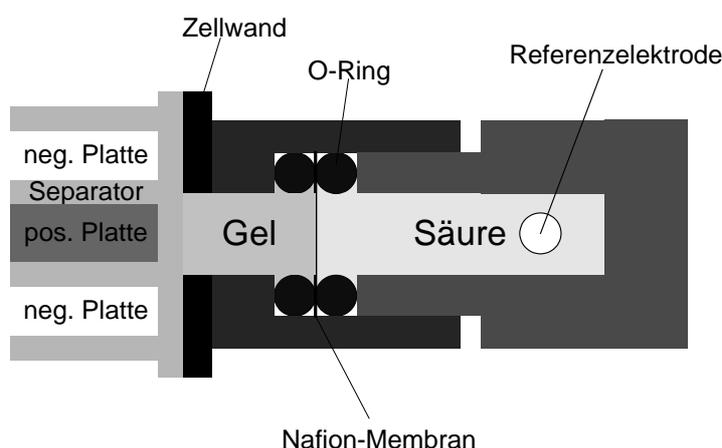


Abbildung 35: Schema der Anbringung der Referenzelektroden an den Zellen

Die eigentliche Referenzelektrode wird dann in das außen angebrachte, nach oben offene Säurebassin eingetaucht. Die Nafionmembran hat einen Durchmesser von 10 mm, das Verbindungsloch durch die Zellwand 6 mm.

Die Verbindung der außen angebrachten PVC-Teile zur Zellwand erfolgte je nach Batterie unterschiedlich:

- Auf das PVC-Gehäuse der Dryfit-Batterien konnte das Verbindungsstück direkt aufgeklebt werden
- An der Genesis-Batterie wurde das Verbindungsstück mit kleinen Treibschrauben aufgeschraubt, als Dichtung wurde ein zusätzlicher O-Ring verwendet

- Die CMP-Batterie wurde bereits mit einem Gewinde im Packstück (siehe Abbildung 36) geliefert, so daß das Verbindungsstück mit einem O-Ring als Dichtung einfach eingeschraubt werden konnte

Die Säuredichte in allen mit den Referenzelektroden zusammenhängenden Teilen betrug 1.28 g/cm^3 . Da die Referenzelektroden einen Impedanzwandler mit extrem hochohmigen Eingängen ($>10 \text{ G}\Omega$) direkt an den Elektroden erhielten, war die gesamte Konstruktion sehr langzeitstabil. Innerhalb von 3 Jahren war im Vergleich zu neuen Elektroden keine Degeneration zu beobachten.

In [96] wird der durch das Donnanpotential an der Referenzelektrode verursachte Meßfehler mit 51 mV abgeschätzt, allerdings für eine Säuredichte in den Referenzelektroden von 1.33 g/cm^3 . Die tatsächliche, korrigierte Elektrodenspannung geht dadurch mit sinkendem Ladegrad zu negativeren Werten. Die Aktivität der Schwefelsäure wurde hierbei über die Ruhespannung einer Blei/ Bleidioxidelektrodenanordnung bestimmt, für die Überföhrungszahl ein Schätzwert angenommen.

Für die hier durchgeführten Messungen wird auf die Korrektur des Donnanpotentials verzichtet. Zum Einen sind alle Messungen nur vergleichend zu sehen, wobei ausschließlich Werte bei identischem Ladegrad, also gleichem Donnanpotential verglichen werden. Zum Anderen ist die Bestimmung des Donnanpotentials selbst nur mit großem Fehler durchführbar, da die Säuredichte an den Elektroden während der Ladung (nicht in Ruhe!) kaum bestimmt werden kann.

9.3 Verwendete Batterien

Für die hier gezeigten Messungen wurden aus verschiedenen Gründen unterschiedliche VRLA-Batterien verwendet, durchweg jedoch Einzelzellen, zum Teil aus größeren Batterien extrahiert. Die wichtigsten Daten aller Batterien sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die angegebenen Daten beziehen sich jeweils auf eine Einzelzelle.

Die *große Dryfit-Batterie*, eine Solarbatterie mit 250 Ah in Geltechnologie mit Panzerplatten, wurde wegen deren hoher elektrischer Kapazität, die auch eine hohe Wärmekapazität bedingt, für die Wärmemessung verwendet. Für die kleineren Batterien hatte sich herausgestellt, daß die Umgebungseinflüsse im Verhältnis zur Trägheit der Batterie nicht ausreichend abgeschirmt werden konnten, um die Wärmemessungen mit hinreichender Genauigkeit durchführen zu können. Die große Dryfit-Batterie wurde zusätzlich in eine große Kiste mit Styroporflocken gestellt, so daß rundum zwischen 10 und 20 cm Wärmeisolierung zur Verfügung stand.

Die *kleine Dryfit-Batterie* mit 4.2 Ah Nennkapazität ist eigentlich für Standby-Anwendungen bestimmt. Sie besitzt Gitterplatten (3 negative, 2 positive) und ist ebenfalls in Gel-Technologie aufgebaut. Sie wurde wegen ihres relativ kleinen Innenwiderstandes und der damit verbundenen Leistungsdichte ausgewählt. Ihre Kapazität liegt so, daß mit dem zur Verfügung stehenden 100 A -Prüfstand bei 50% Duty Cycle noch mit 10 I geladen werden kann.

Die *Genesis-Batterie* ist heute Stand der Technik, was die Verwendung von Bleibatterien für Traktionsanwendungen betrifft. Sie besitzt extrem dünne Platten in Gittertechnologie, wo-

durch sie einen sehr niedrigen Innenwiderstand besitzt. Als zusätzliche Besonderheit sind die Gitter zur Verminderung der Korrosion ohne Zusatz jeglicher Legierungsbestandteile gefertigt. Die Platten sind bei dieser Batterie stark komprimiert eingebaut. Der Elektrolyt ist in einem Glasvlies festgelegt.

Tabelle 2: Verwendete Batterien

Bez.	Hersteller	Typ	Bauform pos neg Elektrolyt	Kapazität/bei Strom [Ah]	Größe l*b*h [mm]	Gewicht [kg]	Energiedichte [Wh/kg]
Kleine Dryfit	Sonnenschein	A506 4.2s	Gitter Gitter Gel	4.2/ I ₂₀	52*22*98	0.3	28
Große Dryfit	Sonnenschein	5OpzV250	Panzer Panzer Gel	250/ I ₁₀	126*208*40 0	23.5	21
Genesis	Hawker	G16EP	Gitter Gitter AGM	16/ I ₁₀	76*31*167	1.0	32
CMP	CMP		Panzer Gitter AGM	10/ I ₅	158*45*105	2.195	9.11

Die *CMP-Batterie* wurde für diese Messungen von CMP aus Komponenten größerer Zellen zusammengesetzt, um mit dem vorhandenen Puls Ladegerät auch Zellen mit Panzerplatten laden zu können, die es normalerweise - aufgrund der Mindestdicke der Elektroden für die Panzerplatte - in diesem Kapazitätsbereich nicht gibt. Daher ist die CMP-Batterie für Hochstromanwendungen nicht geeignet. Zudem sind die Aktivmassenverhältnisse nicht aufeinander abgestimmt, so daß die CMP-Batterie hier nur zu Studienzwecken, nicht jedoch als Vergleich zu kommerziellen Produkten dienen kann. Diese Batterie ist kein Maßstab für die von der Firma CMP in Serie gebauten Batterien!

Ein großer Teil des Gehäuses ist mit Packstücken aus Kunststoff aufgefüllt, daher ist die Energiedichte dieser Batterie sehr gering:

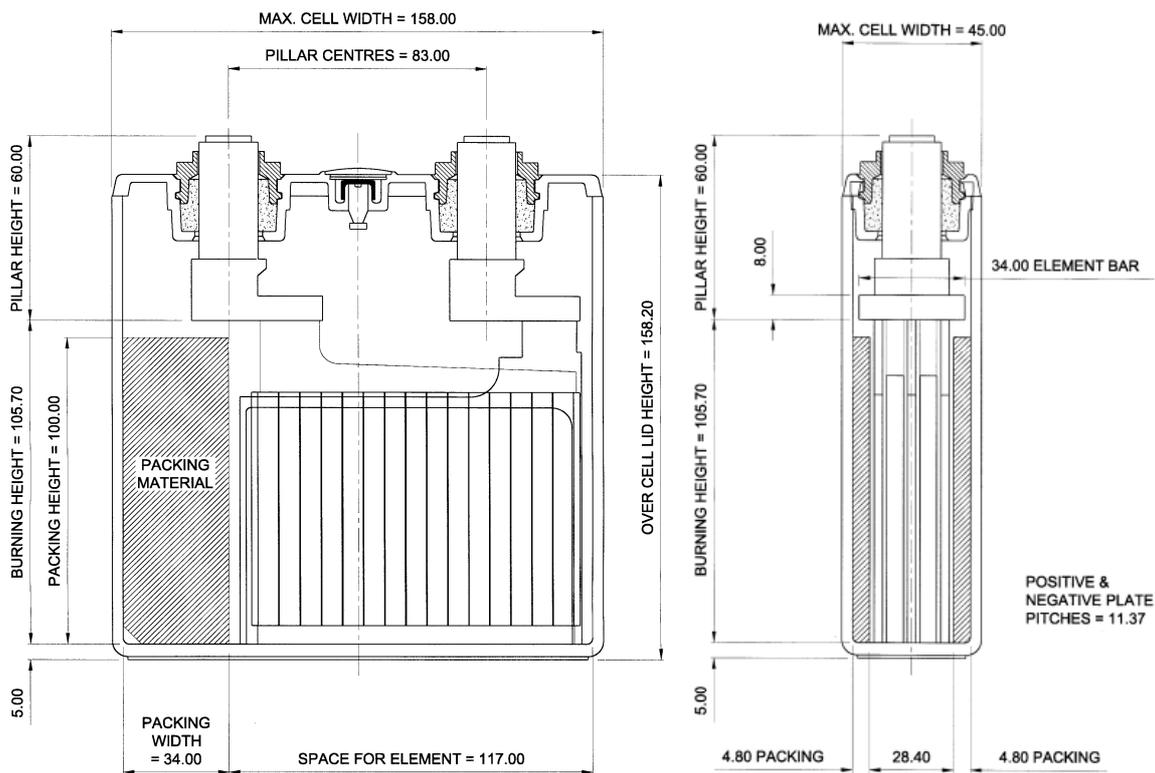


Abbildung 36: Skizze der verwendeten CMP-Zellen

Genauere Informationen zum Aufbau der CMP-Batterie gibt die folgende Tabelle:

Tabelle 3: Aufbau der CMP-Batterie

Positive Platten		Negative Platten	
Zahl je Zelle:	2	Zahl je Zelle:	3
Höhe:	89.1 mm	Höhe:	80.7 mm
Breite:	102 mm	Breite:	110 mm
Dicke:	5.45 mm	Dicke:	2.65 mm
Röhrchen- ϕ :	5.8 x 4.65 mm	Vertikale Drähte:	5
Kern- ϕ :	2.15 mm	Horizontale Drähte:	9
Aktivmasse:	101 g	Aktivmasse:	70 g

10 Messungen

10.1 Einfluß des Stroms

Bei der Schnellladung von Akkumulatoren muß mit erhöhtem Ladestrom gearbeitet werden, um die gleiche Ladungsmenge in kürzerer Zeit zuzuführen.

Allein schon dieser erhöhte Strom - ohne Betrachtung eines instationären Stromverlaufs - hat deutlichen Einfluß auf den Ladeverlauf.

10.1.1 Einfluß des Ladestroms auf den Gesundheitszustand der Batterie

Obwohl hier hauptsächlich die Ladung untersucht wurde, hat auch die Höhe des Entladestroms deutlichen Einfluß auf die erzielten Ergebnisse.

Da die hier durchgeführten Untersuchungen hauptsächlich auf den Einsatz der Batterie in Fahrzeugen zielen, wurde in der Regel mit einstündigem Strom entladen, was im Mittel den Bedürfnissen im Elektrofahrzeug entspricht. Daß die dabei gewonnen Ergebnisse nicht unbedingt auch für andere Einsatzgebiete gelten, zeigt Abbildung 37:

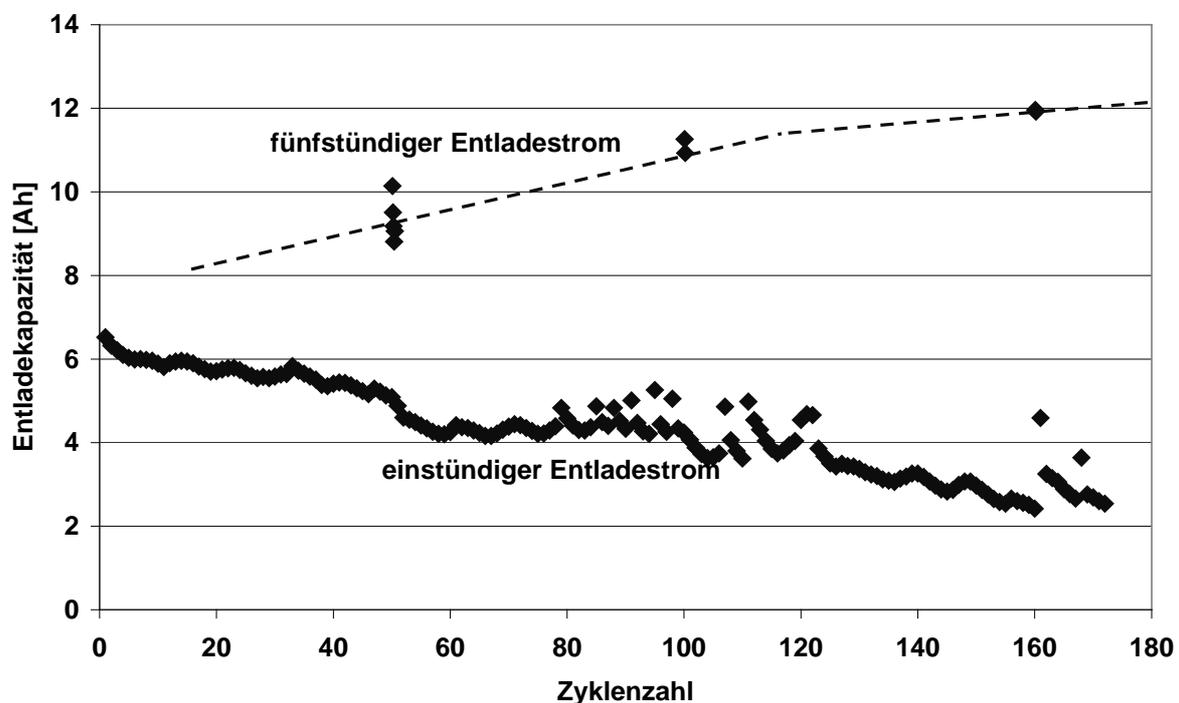


Abbildung 37: Kapazitätsverlauf bei 4I Ladestrom (CMP-Batterie, Konstantstromladung)

Eine CMP-Batterie wurde mit 15-minütigem Strom IU-geladen, dazwischen mit einstündigem Strom entladen. Die Entladekapazität sinkt dabei annähernd linear ab, bis nach 150 Zyklen

nur noch etwa 50 % der ursprünglichen Entladekapazität verfügbar sind. Auch eine zwischenzeitliche Erhöhung der Ladespannung (von 2.35 V auf 2.4 V ab Zyklus 91, auf 2.45 V ab Zyklus 131) konnte an diesem Verlauf nichts ändern.

Beim regelmäßig durchgeführten Kontrollzyklus mit fünfstündigem Lade- und Entladestrom ist diese Tendenz jedoch genau umgekehrt: auch nach 180 Zyklen ist der Kapazitätsverlauf noch ansteigend! Dieselbe Batterie mit derselben Vorgeschichte hätte also unter Betrachtung des fünfstündigen Stroms noch nicht einmal ihr Kapazitätsmaximum erreicht, während sie beim Einsatz im EV schon lange ausgefallen wäre.

Es stellt sich die Frage, ob die Ursache für den Kapazitätsverlust durch den erhöhten Ladestrom oder durch den erhöhten Entladestrom verursacht wurde. Daher wurde eine Zelle identischer Bauart mit fünfstündigem Strom geladen, aber ebenfalls mit einständigem Strom entladen:

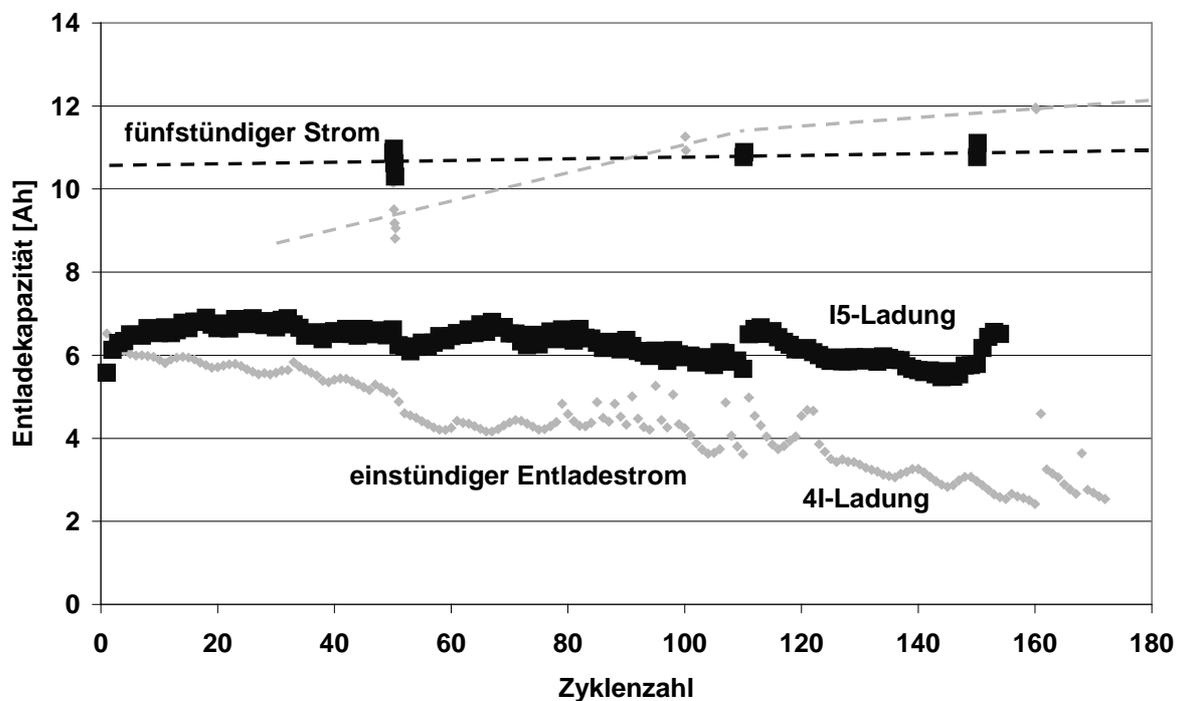


Abbildung 38: Kapazitätsverlauf bei I_5 und $4I$ Ladestrom (CMP-Batterie, Konstantstromladung)

Aus Abbildung 38 ist zu schließen, daß die Ursache hauptsächlich im erhöhten Ladestrom begründet liegt. Das Kapazitätsmaximum bei einständiger Entladung liegt zwar bei etwa 20 Zyklen im üblichen Bereich, der darauffolgende Kapazitätsabfall ist jedoch sehr schwach ausgeprägt, auf jeden Fall deutlich schwächer als bei den zum Vergleich ebenfalls eingetragenen Daten aus Abbildung 37. Der beschleunigte Kapazitätsabfall ist also hauptsächlich durch den erhöhten Ladestrom bzw. einer daran gekoppelten Ursache bewirkt. Bei Betrachtung der Einzelelektrodenpotentiale zeigt sich, daß die positive Elektrode die Kapazität begrenzt.

Aus den Messungen zeigt sich, daß bei den 4I-geladenen Batterien die Kapazität bereits bei der ersten I_5 -Entladung wieder ihren vollen Wert erreicht. Die schnelle Ladung behindert folglich nicht die vollständige Ladung, sondern die Entladung der Batterie. Gleiches folgt auch aus der Bestimmung des Sulfatanteils der geladenen positiven Platten beider unterschiedlich geladenen Batterien - dieser ist praktisch identisch. Werden bei einer 4I-geladenen Batterie bei schneller Entladung die elektronischen Pfade zum Gitter zu schnell zerstört, so daß die entfernteren Bereiche dann nicht mehr entladen werden können? Unter der Annahme ausreichender Schwefelsäureversorgung an der gesamten Elektrode könnte dies wegen des elektronischen Spannungsabfalls über der Elektrode der Fall sein, näher am Gitter gelegene Bereiche sehen dann eine geringere Spannung als die äußeren und werden folglich schneller entladen. In diesem Modell hätte die schnellere Ladung zu einer höheren Porosität und folglich zu einer höheren Säuremenge im Inneren geführt - was durch Messungen jedoch nicht bestätigt werden konnte (Abbildung 47).

Die wahrscheinlichere Erklärung für diesen Effekt ist daher, daß die schnelle Ladung die Korrosionsschicht so weit schädigt, daß bei hohen Entladeströmen der Kontakt zwischen Gitter und Aktivmasse vorzeitig abreißt [76]. Bei niedrigen Stromdichten (immerhin Faktor 20 zwischen 4I und I_5 , was der 400-fachen Belastung durch Ohm'sche Verluste am Innenwiderstand entspricht) bleibt die Integrität der Korrosionsschicht erhalten.

Bei einer Batterie mit so dicken Elektroden und einer vergleichsweise geringen Kontaktfläche zwischen Gitter und Aktivmasse wie der CMP-Batterie ist der Effekt natürlich wesentlich ausgeprägter, als es bei einer Batterie mit dünneren Elektroden wie der Genesis-Batterie zu erwarten wäre.

Auf die I_5 -Kapazität hat die schnelle Ladung eindeutig einen positiven Einfluß: in Abbildung 38 sieht man beim Vergleich der entsprechenden Kurven deutlich, daß diese bei der 4I-Ladung bei höheren Zyklenzahlen über der I_5 -Ladungskurve liegt. Daß dies nicht an einer Streuung der verwendeten Batterien liegt, zeigt der Verlauf der Kurven: bei I_5 findet man über den gesamten gemessenen Bereich gleichbleibende Kapazität, die man mit der Arbeitsphase der Batterie gleichsetzen würde. Bei 4I liegt die I_5 -Kapazität zwar anfangs darunter, steigt dann jedoch über diejenige der I_5 -Ladung. Während der gemessenen 150 Zyklen ist das Kapazitätsmaximum noch nicht erreicht, befindet sich die Batterie immer noch in der Formierungsphase? Für den weiteren Verlauf der Kurve wäre jedenfalls zu erwarten, daß diese in ein Plateau mündet, um dann langsam abzufallen. In der I_5 -Kurve, die sich schon längst im Plateau befindet, ist der Abfall früher zu vermuten. Bezüglich der I_5 -Ladung und Entladung hat die schnelle Ladung die Lebensdauer der Batterie also mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich verlängert.

In Abbildung 38 ist ein weiteres Problem zu sehen: Obwohl die Kapazitätskurve eigentlich einen glatten Verlauf haben sollte, ist sie wellenförmig, stellenweise zeigen einzelne Meßpunkte größere Abweichungen. Ursache hierfür könnten Schwankungen der Umgebungsbedingungen sein, z. B. der Temperatur.

der damit höheren Spannung wird der Umschaltzeitpunkt zur Konstantspannungsladung schon bei einem geringeren Ladezustand erreicht.

Bei der Genesis-Batterie bedarf es eines wesentlich höheren Stroms, um einen deutlichen Effekt zu erreichen:

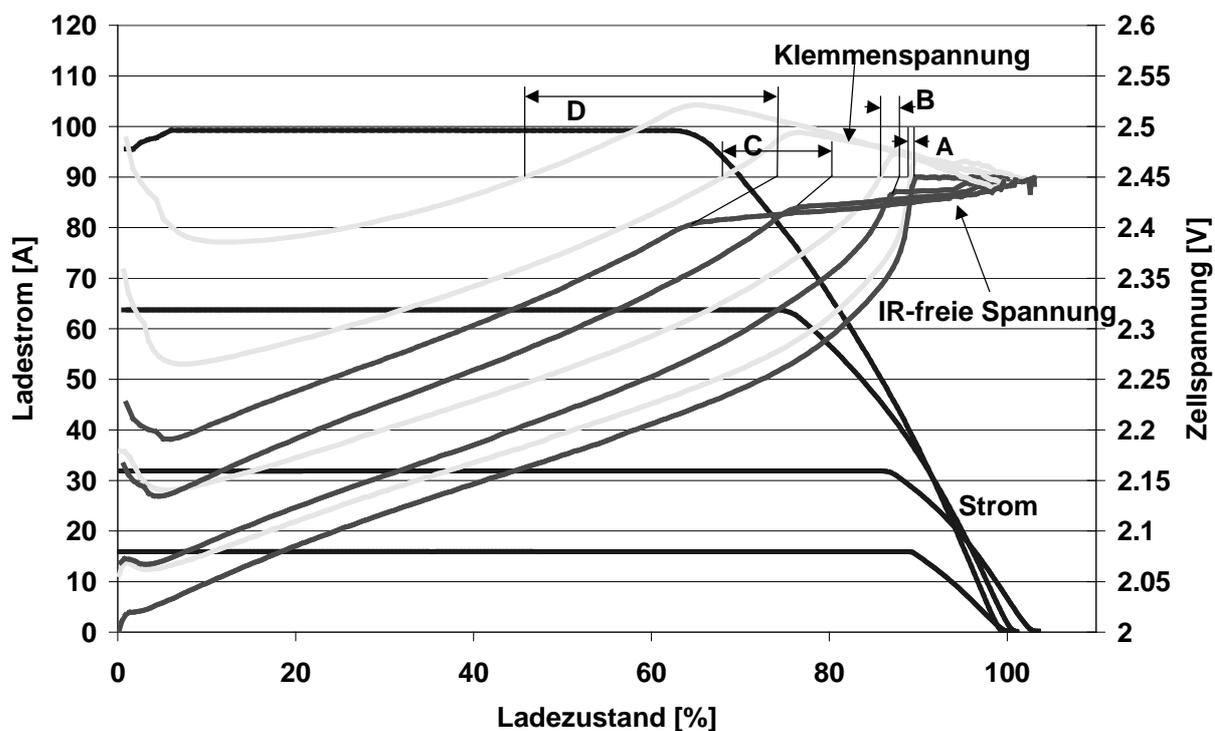


Abbildung 40: Verlauf von Strom, Klemmenspannung und IR-freier Spannung für verschiedene Ladeströme (Genesis-Batterie, Konstantstromladung)

Erst bei knapp 100 A, was einer 6I-Ladung entspricht, verschiebt sich der Umschaltzeitpunkt wesentlich (A bis D).

Da die IR-freie Spannungsregelung die Regelspannung hier nicht genau erreicht hat, wurden die Kurven zur Umschaltspannung hin interpoliert.

Die IR-freie Ladung bringt also um so mehr Gewinn, je höher der Anfangsladestrom ist. Dies ist auch noch vom Batterietyp abhängig, bei Batterien mit höherem Innenwiderstand wird der Zeitgewinn durch IR-freie Ladung schon bei geringeren Ladeströmen deutlich. Dieser Zeitgewinn wird nicht allein durch Verlängerung der Konstantstromphase erreicht, auch in der Konstantspannungsphase wird der Strom erhöht.

Der erhöhte Aufwand für IR-freie Ladung beginnt sich, je nach Batterietyp, etwa ab einstündigem Ladestrom zu lohnen. Für mehr als halbstündige Ladung ist es unverzichtbar, IR-frei zu laden. Für normalen, fünfstündigen oder noch geringeren Ladestrom, bringt IR-freie Ladung keine Vorteile.

10.1.2.2 Stromverlauf

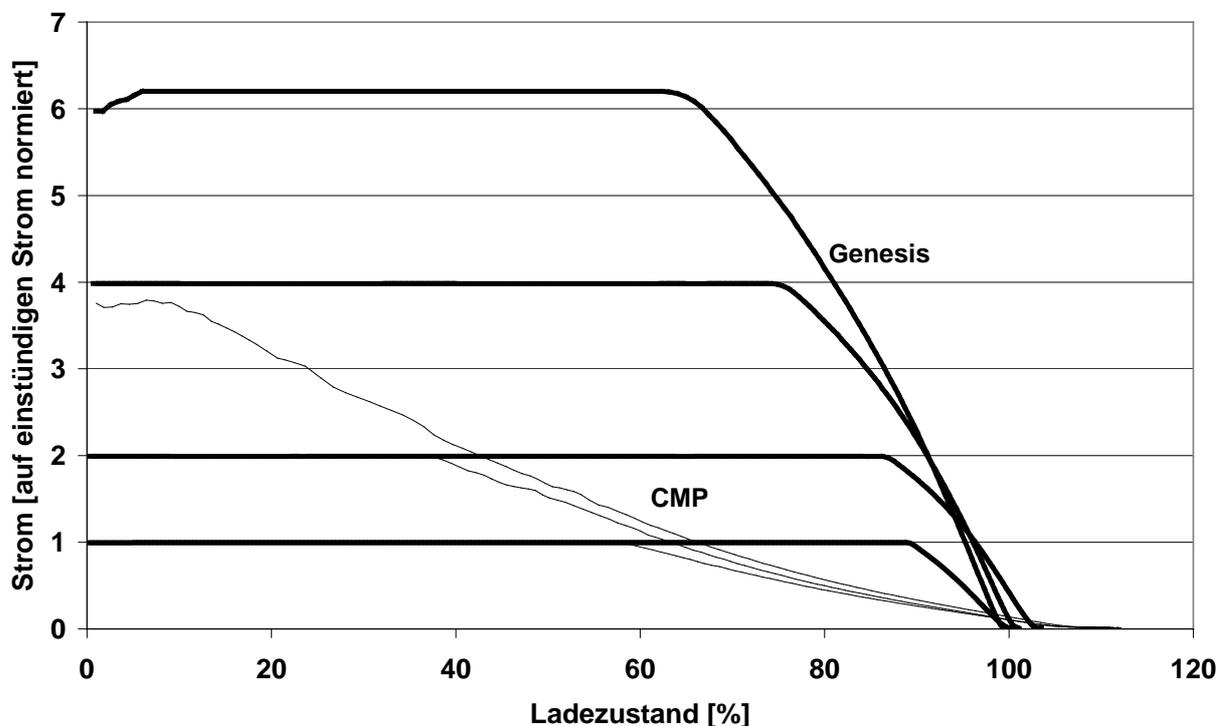


Abbildung 41: Stromverlauf bei verschiedenen Anfangsladeströmen (IU-Ladung, 2.35 V bei der CMP-Batterie, 2.45 V bei der Genesis-Batterie)

Wie in Abbildung 41 zu sehen, ist der prinzipielle Stromverlauf bei der CMP-Batterie weit mehr vom Anfangsladestrom beeinflusst als bei der Genesis-Batterie. Das liegt daran, daß bei diesen Messungen die Genesis-Batterie wesentlich weiter vom maximal ohne Strombegrenzung möglichen Ladestrom weg liegt als die CMP-Batterie, bei welcher dieser Punkt schon bei viertelstündigem Ladestrom erreicht wird.

Auffällig ist die Tatsache, daß der Stromverlauf in der Konstanzspannungsphase bei der Genesis-Batterie mit negativer zweiter Ableitung erfolgt, bei der CMP-Batterie jedoch mit positiver. Der Vollladezustand wird bei der Genesis-Batterie also wesentlich definierter erreicht als bei der CMP-Batterie, bei welcher der Ladefaktor durch Wahl einer entsprechenden Ladezeit nahezu beliebig variiert werden kann. Die Genesis-Batterie nimmt bei verlängerter Ladezeit fast keinen Strom mehr an.

Aus einer einfachen Abschätzung folgt ein linearer Abfall des Ladestroms mit dem Ladezustand: Unter der Annahme örtlich konstanter Sulfationenkonzentration steigt diese linear mit dem Ladezustand. Die zugehörige Ruhespannung und damit auch die für die Ladung zur Verfügung stehende Überspannung hängt laut (16) logarithmisch von der Konzentration und damit vom Ladezustand ab. Da der resultierende Ladestrom nach der Tafelgleichung (29) exponentiell mit der Überspannung steigt, ergibt sich letztlich ein linearer Zusammenhang zwischen Ladezustand und Ladestrom. Allerdings sind die dieser Abschätzung zugrundeliegen-

den Annahmen nur bedingt erfüllt, die Sulfationenkonzentration ist nicht konstant und die Reaktionsrate der Ladereaktion ist zum geringsten Teil durchtrittskontrolliert. Trotzdem beobachtet man Kurven, die gut zu dieser Abschätzung passen.

Die erhöhte Variabilität der CMP-Batterie gegenüber dem Ladefaktor kann nur durch die bei dieser Batterie wesentlich erhöhte Gasentwicklung verursacht sein, anders ist eine nahezu beliebige Erhöhung des Ladefaktors nicht zu erklären. Dies erstaunt, vor allem wenn man bedenkt, daß die Genesis-Batterie mit 2.45 V geladen wird, während die Ladespannung für die CMP-Batterie nach Werksangaben nur 2.35 V beträgt. Unter ausschließlich potentialmäßiger Betrachtung müßte die Genesis-Batterie also mehr gasen als die CMP-Batterie, woraus man schließen kann, daß die Hemmung der Gasentwicklung bei der CMP-Batterie wesentlich geringer ist als bei der Genesis-Batterie.

Umgekehrt läßt diese Betrachtung darauf schließen, daß man die Hemmung der Gasentwicklung aus der Form der Stromkurve in der Konstantspannungsphase beurteilen kann. Je mehr diese nach unten hin gebogen ist, desto besser sind die Elektroden bezüglich der Gasentwicklung designt.

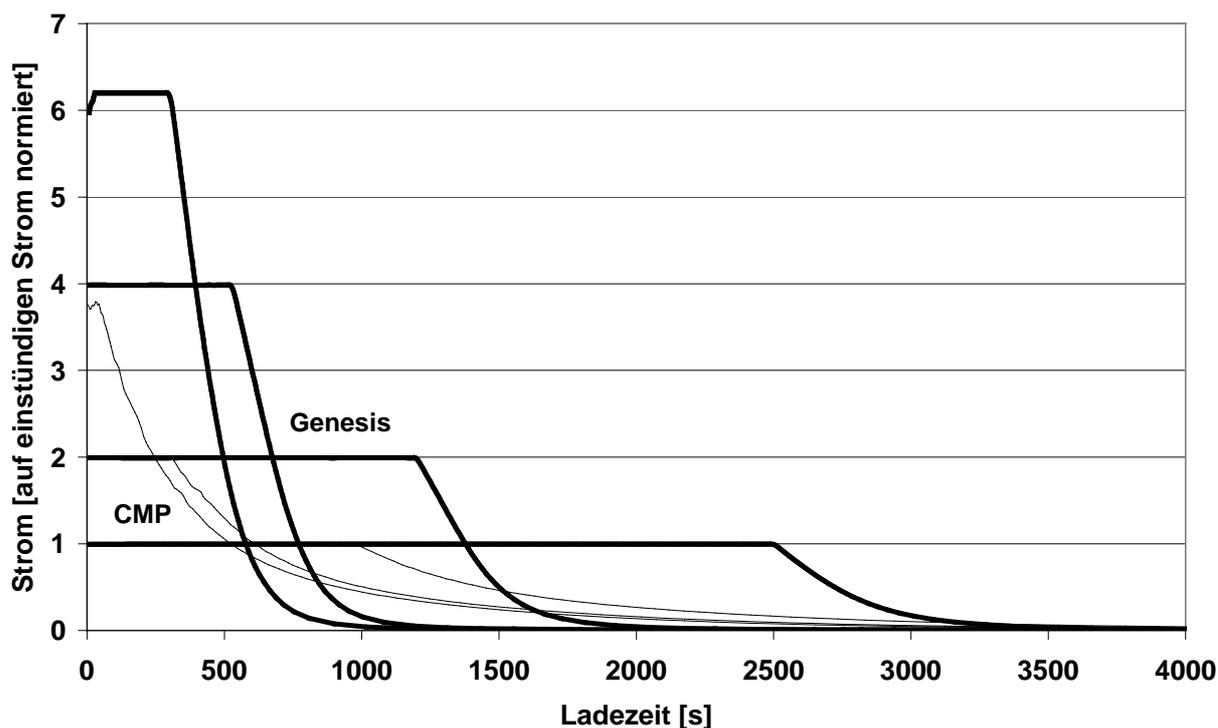


Abbildung 42: Stromverlauf bei verschiedenen Anfangsladeströmen (IU-Ladung, 2.35 V bei der CMP-Batterie, 2.45 V bei der Genesis-Batterie)

Zeichnet man Abbildung 41 über der Zeit statt über dem Ladezustand (Abbildung 42), so treten die Unterschiede beider Batterien noch deutlicher zutage.

Bei identischen Anfangsladeströmen schneiden sich die Stromkurven beider Batterien im Stromabfallbereich. Die Genesis-Batterie verharrt viel länger in der Konstantstromphase, um dann wesentlich steiler abzufallen, wie schon in Abbildung 41 zu sehen. Auch nähert sich die Genesis-Batterie viel schneller der Null als die CMP-Batterie - wieder als Folge der verringerten Gasung.

10.1.2.3 Potentialverlauf

Natürlich wird auch der Potentialverlauf der Batterie und der Einzelelektroden durch einen variierten Anfangsladestrom beeinflusst. Da bei höherem Anfangsladestrom die Batterie sich länger in der Konstanzspannungsladung befindet, verschiebt sich der Knick im Spannungsverlauf nach hinten (Pfeile):

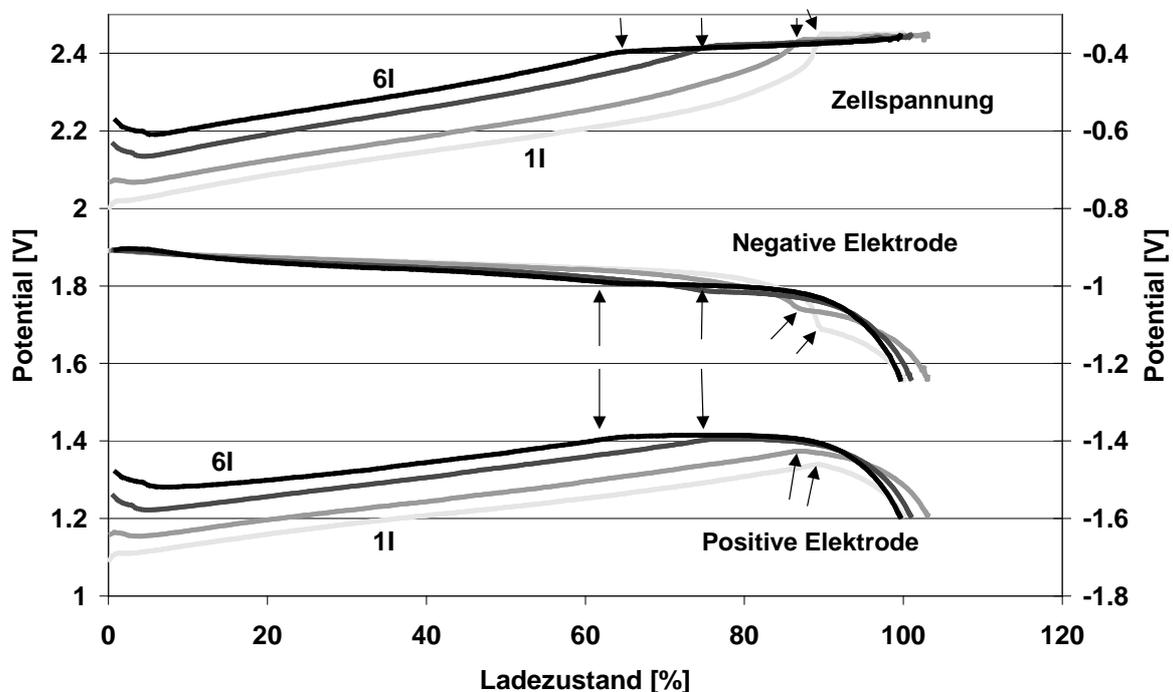


Abbildung 43: Potentialverlauf (IR-kompensiert) bei 1I, 2I, 4I und 6I Anfangsladestrom (Genesis-Batterie)

Betrachtet man den Zellspannungsverlauf bei kleineren Ladeströmen, so findet sich kurz vor Erreichen der Spannungsbegrenzung ein deutlicher Knick des Zellspannungsverlaufs nach oben. Dessen Ursache findet sich in einer verstärkten Polarisation der negativen Elektrode, während das Potential der positiven Elektrode bis zum Erreichen der Umschaltunkte nahezu linear ansteigt - sieht man von der Aktivierungsphase in den ersten 5 % des Ladezustands ab. In der darauffolgenden Konstantspannungsphase (der Zellspannung!) setzt sich die zunehmende Vergrößerung des negativen Elektrodenpotentials fort, wobei die im Vollladezustand erreichte Steigung betragsmäßig um so kleiner ist, je geringer der Anfangsladestrom war.

Dies überrascht, da bei geringem Anfangsladestrom die Ladung der Aktivmassen eigentlich hätte gleichmäßiger stattfinden sollen, wodurch der Vollladezustand mit der damit verbundenen Potentialverschiebung beider Elektroden zur negativen Seite hin deutlicher in kürzerer Zeit (da für alle Elektrodenbereiche gleichzeitig) zu sehen sein sollte. Dies liegt auch nicht daran, daß Abbildung 43 über dem Ladezustand aufgetragen ist:

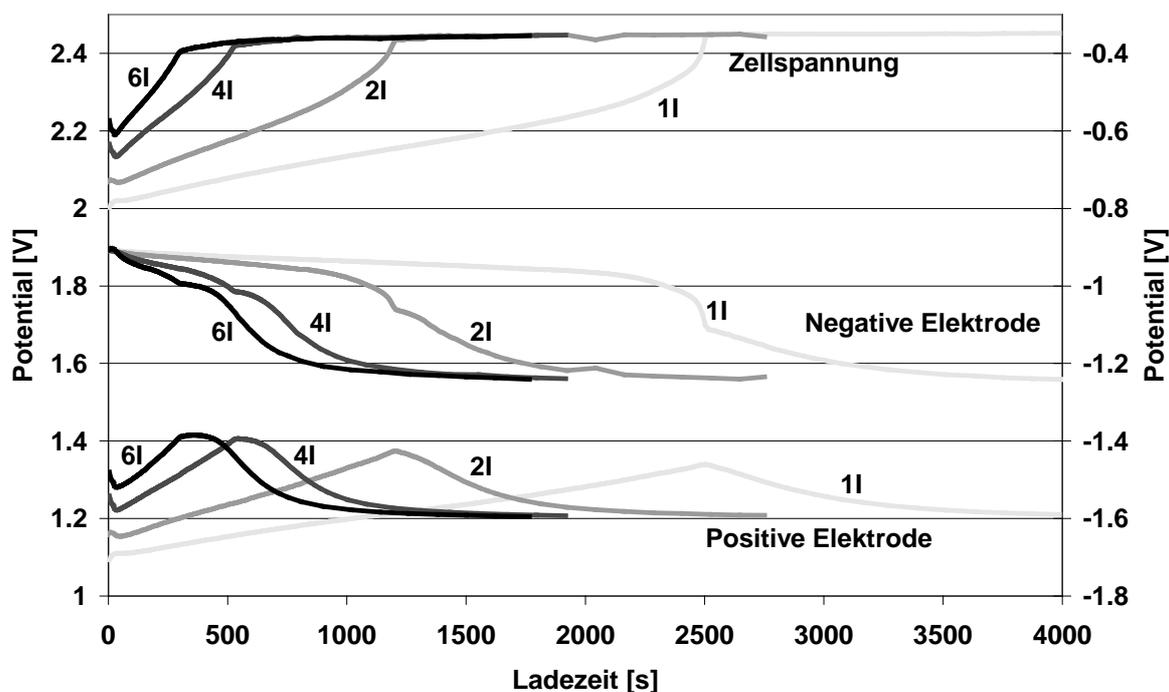


Abbildung 44: Potentialverlauf (IR-kompensiert) bei 1I, 2I, 4I und 6I Anfangsladestrom (Genesis-Batterie)

Auch in der Auftragung über der Zeit findet sich dieser Effekt. Der betragsmäßige Spannungsanstieg der negativen Elektrode nach der Umschaltung zur Konstantspannungsladung ist um so steiler, je größer der Anfangsladestrom war.

Vor Erreichen des Umschaltpunkts stimmt vorige Folgerung: Je höher der Anfangsladestrom, desto weniger ist der Potentialanstieg der negativen Elektrode ausgeprägt.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten nach dem Umschaltpunkt ist in Abbildung 41 und Abbildung 42 zu finden: Je höher der Anfangsladestrom, desto steiler ist auch der Stromabfall - selbstverständlich bei identischem Absolutbetrag verglichen. Die Steigung des Potentialverlaufs der negativen Elektrode folgt hier also dem Stromverlauf - für höhere Anfangsladeströme deutlich steiler, was ebenfalls nicht zu obiger Überlegung über die Gleichmäßigkeit der Ladung paßt.

Wodurch könnte sich in dieser Phase die sofortige Ladung eines Bleisulfatpartikels der negativen Elektrode verzögern?

1. Die elektrische und/oder ionische Leitung zum Skelett ist schlecht - eine schlechte Erklärung in einer geladenen Bleielektrode
2. Der Abtransport der Sulfationen ist schlecht - wäre denkbar. Je geringer der Anfangsladestrom, desto gleichmäßiger kann sich das Blei anlagern, womit sich eine Deckschicht ergibt, die die Diffusion der Sulfationen behindert.
3. Der Abstand zu einer Bleioberfläche ist zu groß - durch geringeren Anfangsladestrom könnte sich eine glattere, kompaktere Struktur des Bleis mit weniger Dendritenwachstum ergeben, so daß dies durchaus der Fall sein könnte.

Jede mögliche Erklärung dieses Phänomens beinhaltet also, daß sich die Struktur der negativen Elektrode bei höherem Anfangsladestrom verbessert.

Das Potential der positiven Elektrode zeigt im Gegensatz zur negativen Elektrode im Umschaltzeitpunkt ein ausgeprägtes Maximum. Dieses ist um so höher, je größer der Anfangsladestrom war - da der Potentialanstieg der negativen Elektrode vor dem Umschaltzeitpunkt geringer war. Daher ist im Umschaltzeitpunkt bei höherem Anfangsladestrom mit gesteigerter Gasung zu rechnen.

Die erhöhte Zellspannung bei höherem Strom in der Konstantstromphase wird fast ausschließlich durch die positive Elektrode verursacht. Da die Diffusion der Protonen um Größenordnungen schneller ist, sollte die Diffusionsüberspannung hauptsächlich durch die Sulfationen verursacht sein - von diesen wird bei der Ladung an beiden Elektroden die gleiche Anzahl frei. Nach Abbildung 8 ist die durch die Säuredichte verursachte Potentialänderung an der positiven Elektrode nur um den Faktor zwei größer, also muß der Transport an der positiven Elektrode wesentlich schlechter sein.

Bei der CMP-Batterie ist die Potentialverschiebung zwischen positiver und negativer Elektrode deutlich weniger ausgeprägt:

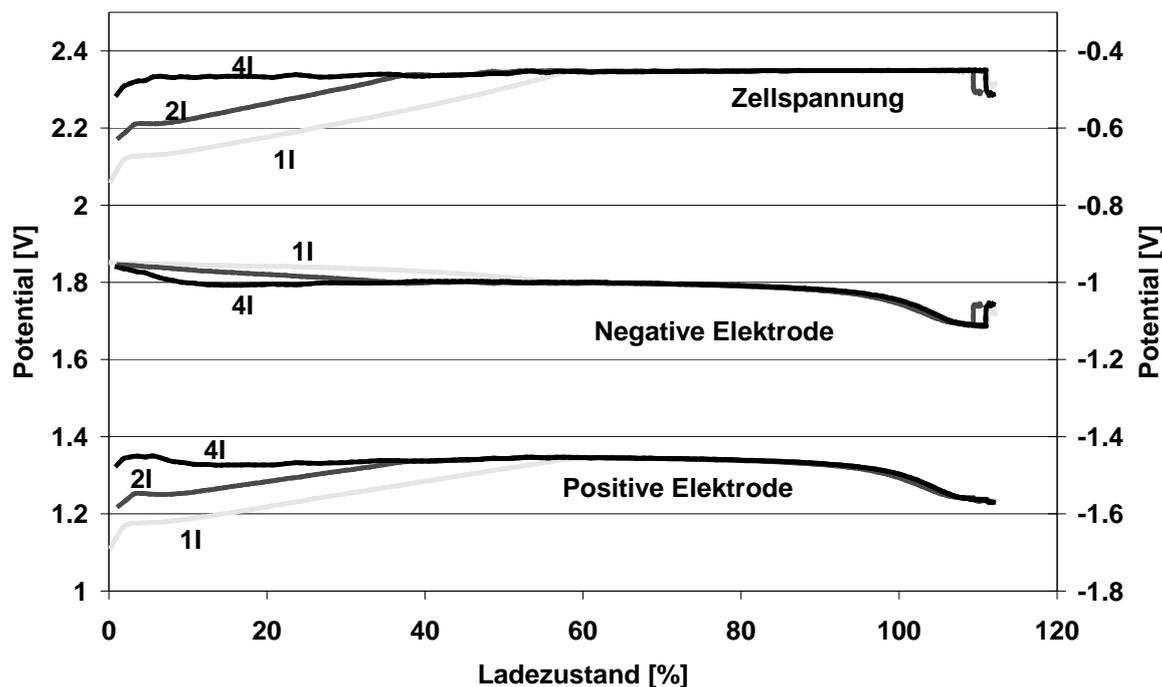


Abbildung 45: Potentialverlauf (IR-kompensiert) bei 1I, 2I und 4I Anfangsladestrom (CMP-Batterie)

Die Potentialverläufe sind insgesamt flacher, und natürlich liegen die Umschaltunkte auch hier früher.

Die Potentialverläufe der Einzelelektroden sind, von den höheren Potentials vor dem Umschaltpunkt einmal abgesehen, nahezu unabhängig vom Anfangsladestrom. Wie auch bei der Genesis-Batterie wird hier durch variierten Strom hauptsächlich das Potential der positiven Elektrode beeinflusst, aber auch an der negativen Elektrode ist ein deutlicher Effekt sichtbar. Hier machen sich wahrscheinlich die dickeren Elektroden der CMP-Batterie bemerkbar.

Die Höhe des Maximums des positiven Elektrodenpotentials ist bei der CMP-Batterie nahezu unabhängig vom Anfangsladestrom - und liegt zumindest bei höheren Strömen deutlich unterhalb des bei der Genesis-Batterie erreichten. Auch ist das Maximum deutlich weniger ausgeprägt, man findet ein Plateau, das vom Umschaltpunkt an bis etwa 95 % SOC reicht. Letzteres kommt daher, daß bei der Genesis-Batterie der Umschaltpunkt wesentlich später liegt, näher vor der folgenden Potentialverschiebung ins Negative. Dadurch wird das Plateau deutlich schmaler.

Daß sich bei der Genesis-Batterie das positive Elektrodenpotential noch nach oben verschieben kann, zeigt, daß bei diesem Batterietyp die Grenze der Ladungsakzeptanz an der positiven Elektrode noch nicht erreicht ist - im Gegensatz zur CMP-Batterie, bei welcher die durch die Sauerstoffentwicklung gegebene Grenze bei den untersuchten Ladeströmen immer erreicht ist.

Bei den dicken positiven Elektroden der CMP-Batterie ist ein Phänomen zu beobachten, das bei anderen Batterien wie der Genesis-Batterie normalerweise nicht sichtbar wird: Am Anfang der Ladung steigt das positive Elektrodenpotential nahezu linear an:

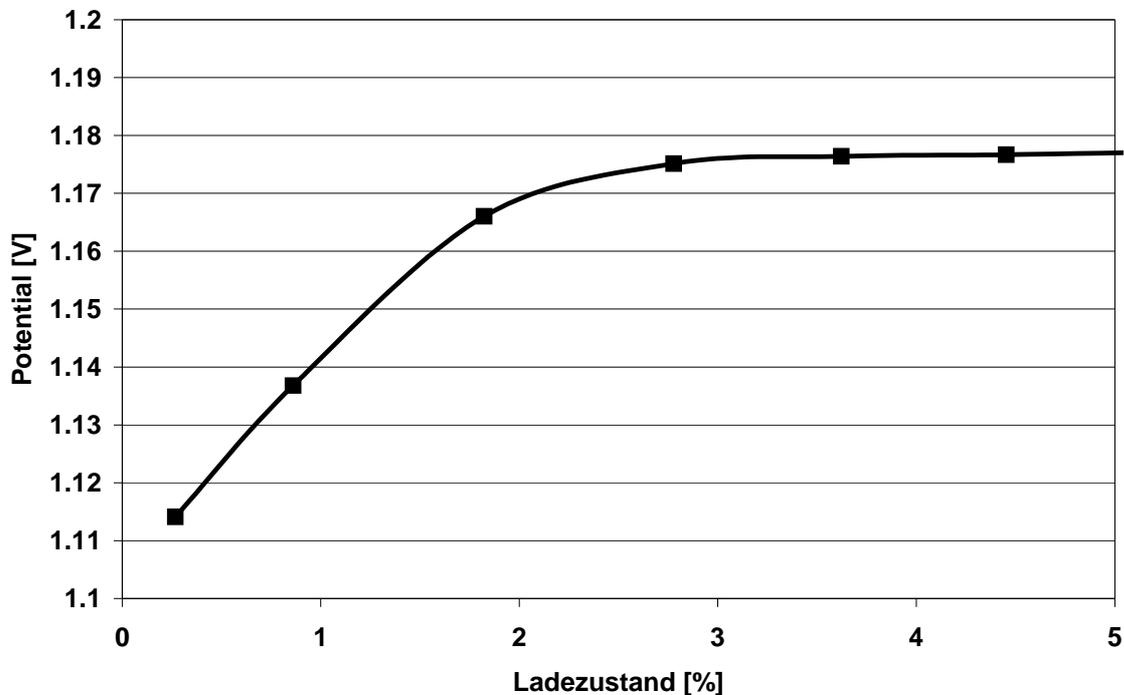


Abbildung 46: Potentialverlauf der positiven Elektrode zu Beginn der Ladung bei einstündigem Anfangsladestrom (CMP-Batterie)

Die Steigung beträgt etwa 5 mV/%Ladezustand. 1 % Ladezustand entspricht etwa 0.002 mol Schwefelsäure. Wenn in der positiven Elektrode etwa 7 % Wasser enthalten sind, entspricht dies etwa 15 g, so daß sich die Säuredichte dadurch insgesamt um etwa 0.15 mol/kg ändern sollte, was etwa 15 mV entspricht - bei räumlich konstanter Säuredichteänderung in der Elektrode. Da man aber ein abfallendes Profil von der Mitte her erhält, stimmen die gemessenen 50 mV sehr gut mit dieser Abschätzung (15 mV mit etwa Faktor 3 zu multiplizieren) überein.

10.1.2.4 Aktivmassenstruktur

Nach Kapitel 8.4 sollte die Aktivmassenstruktur durch erhöhten Ladestrom feiner werden. Daher wurde Aktivmasse geladener positive Elektroden der mittels Ramanbeugung und Porosimetrie untersucht, die mit unterschiedlichen Ladeströmen etwa 150 Mal zyklisiert worden waren.

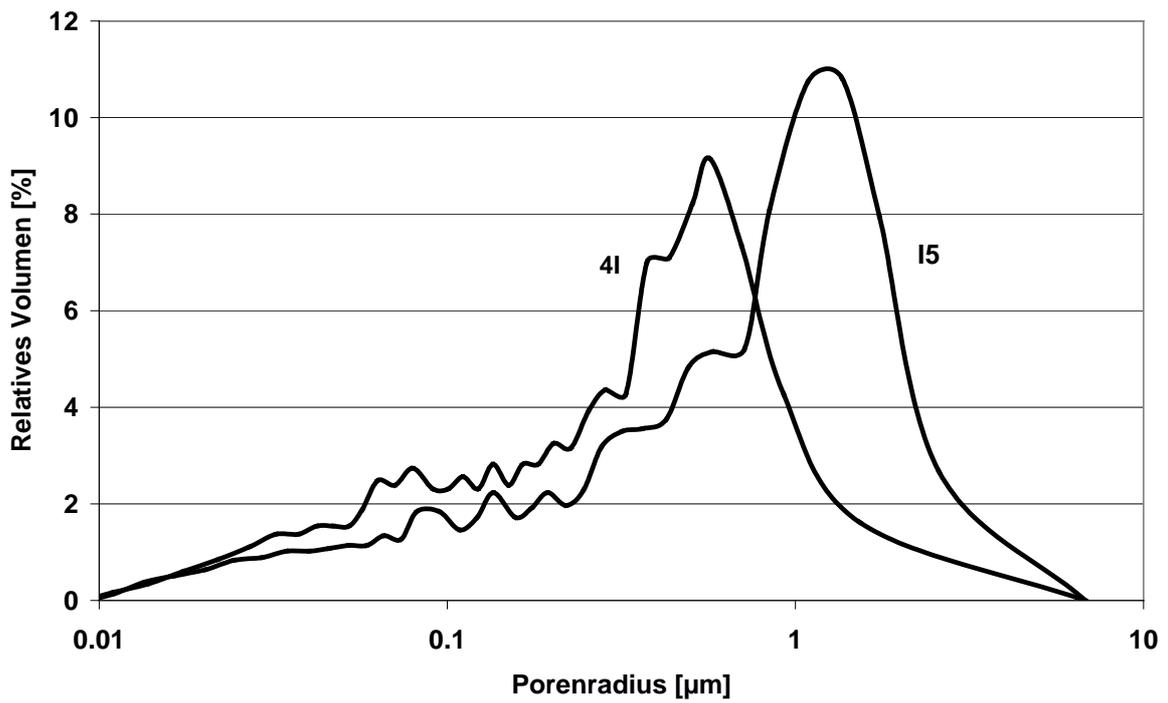


Abbildung 47: Porosimeterdaten geladener positiver Aktivmasse der CMP-Batterie

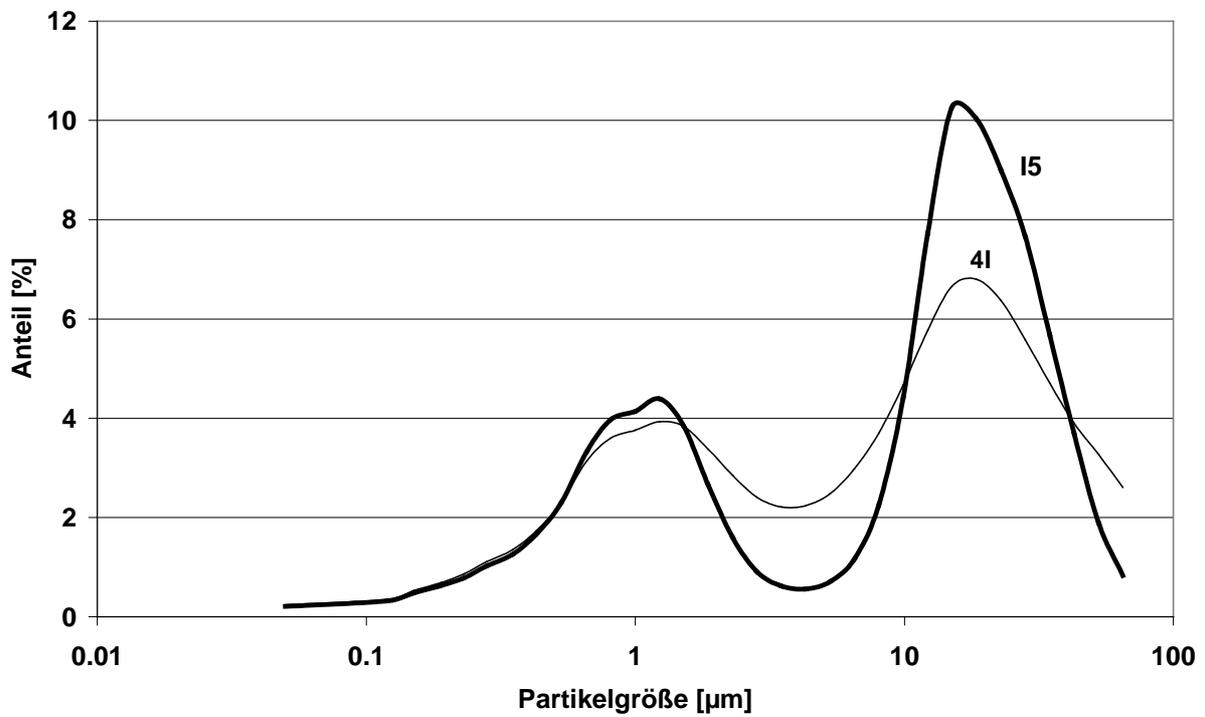


Abbildung 48: Korngrößenverteilung der geladenen positiven Aktivmasse der CMP-Batterie

Sowohl im Porosimeter als auch im Mastersizer wird diese Annahme bestätigt. Die Partikel ebenso wie die Poren werden kleiner und die Oberfläche steigt von $1.42 \text{ m}^2/\text{g}$ bei I_5 auf $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ bei $4I$.

Bei den Poren ist eine Verschiebung des Maximums bei höherem Ladestrom zu kleinerer Porengröße hin zu beobachten (Abbildung 47): Von etwa $1.1 \mu\text{m}$ bei I_5 bis auf $0.6 \mu\text{m}$ bei $4I$. Die Kurvenform bleibt ansonsten ähnlich.

Die Partikelgrößenverteilung hingegen hat für beide Proben zwei Maxima bei etwa $1.2 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$. Beim höheren Ladestrom ist das zweite Maximum nur etwa halb so hoch, dafür ist das dazwischenliegende Minimum nicht so ausgeprägt. Durch den erhöhten Ladestrom wird die Partikelgrößenverteilung also insgesamt gleichmäßiger: Die Bildung neuer Nukleationskerne wird auf Kosten des weiteren Wachstums bereits bestehender Partikel bevorzugt.

Unter dem Elektronenmikroskop sind diese geringen Unterschiede in der Struktur so gut wie gar nicht zu sehen:

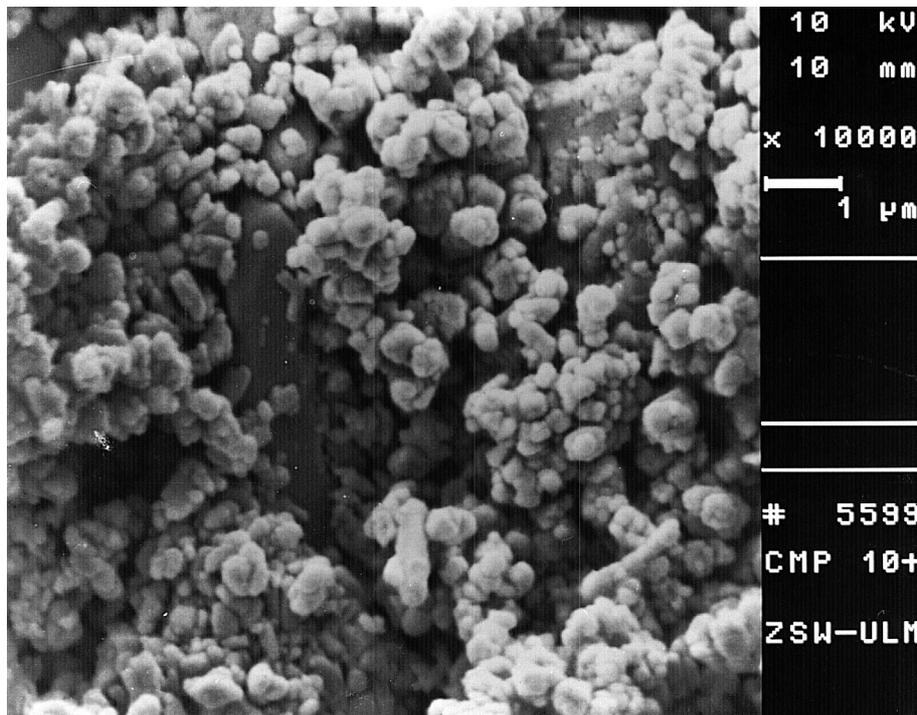


Abbildung 49: REM-Bild der positiven Aktivmasse der mit I_5 geladenen CMP-Batterie (gleiche Batterie wie in Abbildung 38)

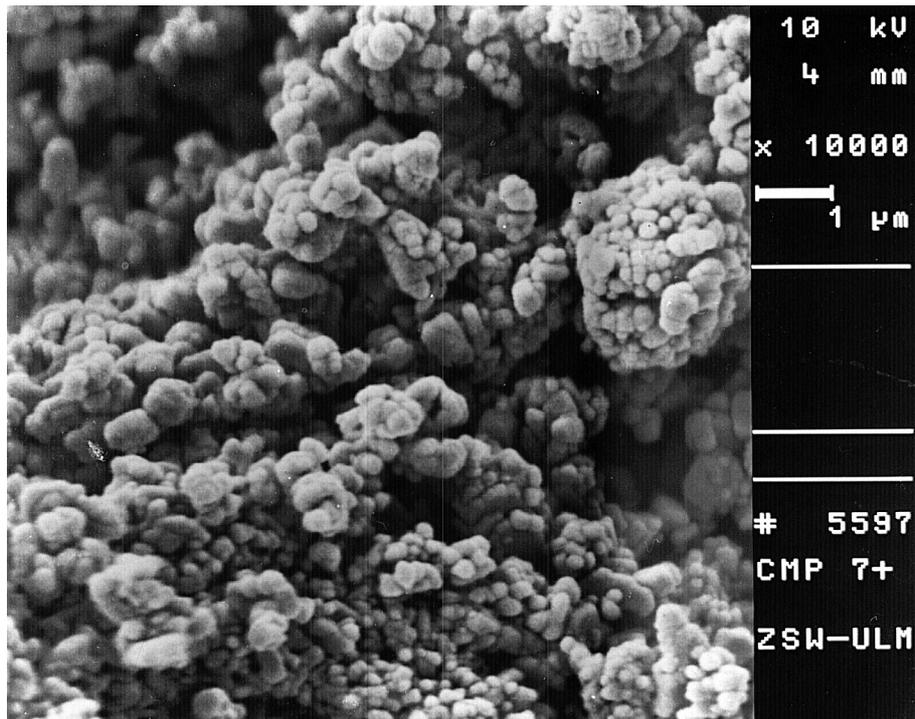


Abbildung 50: REM-Bild der positiven Aktivmasse der mit 4I geladenen CMP-Batterie (gleiche Batterie wie in Abbildung 38)

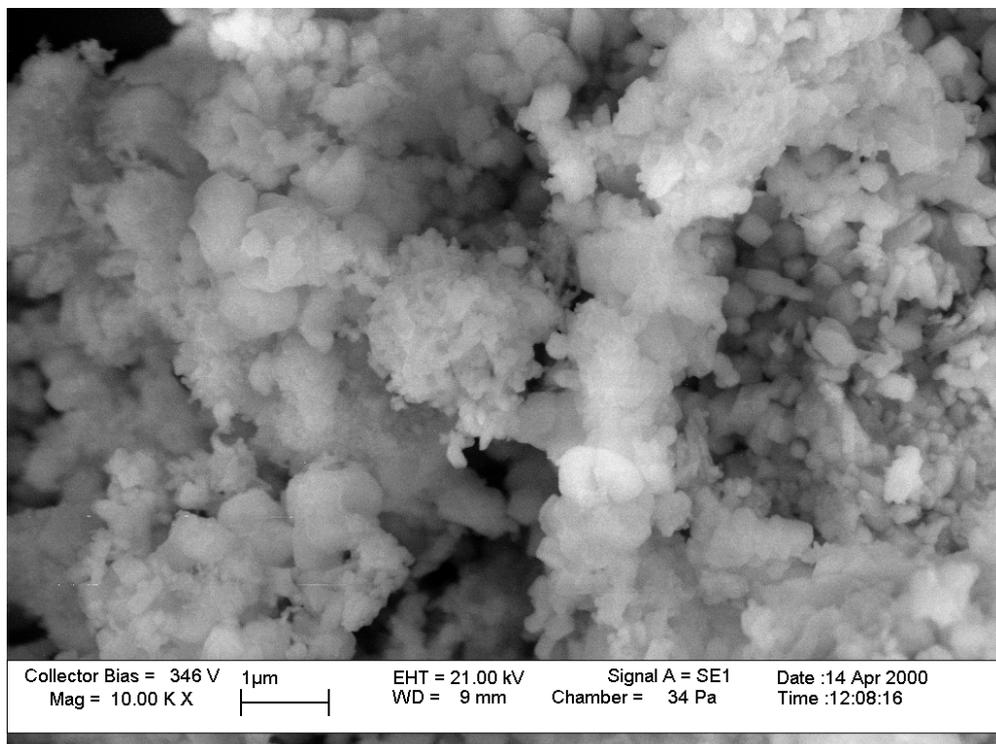


Abbildung 51: REM-Bild der positiven Aktivmasse der mit I₅ geladenen CMP-Batterie (gleiche Batterie wie in Abbildung 38)

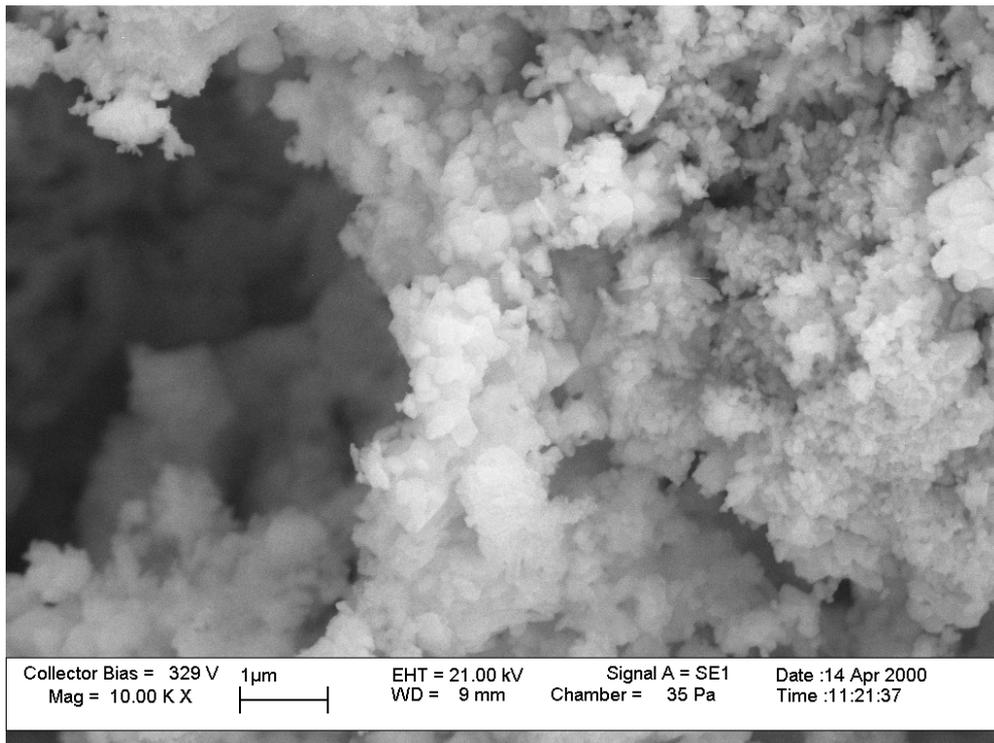


Abbildung 52: REM-Bild der positiven Aktivmasse der mit 4I geladenen CMP-Batterie
(gleiche Batterie wie in Abbildung 38)

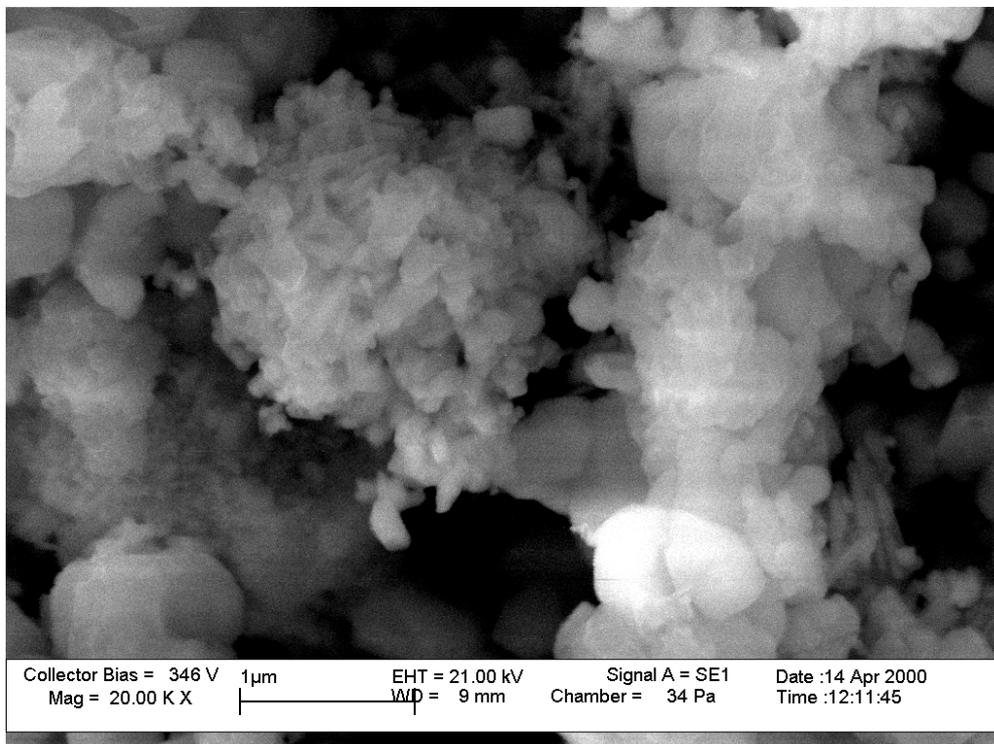


Abbildung 53: REM-Bild der positiven Aktivmasse der mit I₅ geladenen CMP-Batterie
(gleiche Batterie wie in Abbildung 38)

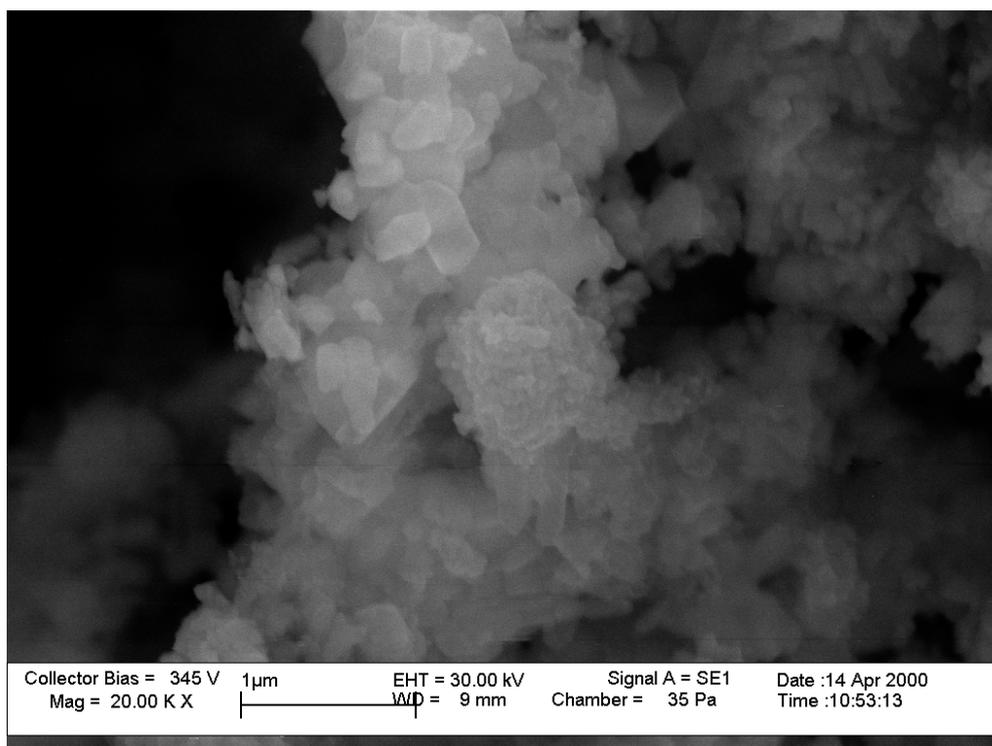


Abbildung 54: REM-Bild der positiven Aktivmasse der mit 4I geladenen CMP-Batterie (gleiche Batterie wie in Abbildung 38)

Die ersten beiden Bilder wurden konventionell mit goldbesputterten Proben aufgenommen, die restlichen Bilder ohne Vorbehandlung der Proben.

Beim Vergleich der Bilder könnte man meinen, daß bei 4I die Struktur mehr blumenkohlartig ist, man meint auch insgesamt etwas kleinere Partikel zu sehen. Diese feinen Unterschiede können jedoch ebenso zufällig durch die Wahl des Bildfelds verursacht sein, wenn das Bemühen bei der Fotografie auch dahin ging, möglichst einen repräsentativen Bildausschnitt abzulichten.

Nach den geringen Unterschieden zwischen den Proben, wie sie in Abbildung 48 zu sehen waren, ist auch nicht zu erwarten, dies in den REM-Bildern zu sehen.

Der hohe Ladestrom hat sich nicht auf die eigentliche Struktur der Proben, d. h. auf die Form der Kristalle ausgewirkt. Durch Zusatz von Additiven oder Legierungsbestandteilen lassen sich hier teilweise deutlich im Bild sichtbare Effekte erzielen. Die Höhe des Ladestroms ist in dieser Hinsicht daher nicht signifikant.

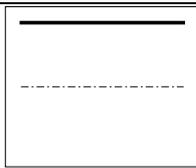
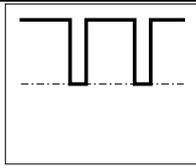
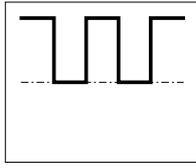
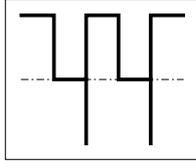
10.2 Einfluß des Ladeverfahrens

Der Anfangsladestrom ist durch die gewünschte Ladezeit gegeben: möglichst schnell (Minutenbereich), wodurch der Anfangsladestrom so hoch wie möglich gewählt werden mußte - zumeist durch die Ausgangsleistung des Ladegeräts begrenzt. Vergleichsmessungen mit ge-

ringeren Ladeströmen wurden hauptsächlich dazu verwendet, um die Reaktion der Batterien auf diese hohen Ladeströme abschätzen zu können.

Daher wurde untersucht, ob sich durch eine Variation des Stromverlaufs im kürzeren Zeitbereich die Ladung in irgendeiner Form günstig beeinflussen ließ. Dazu wurden verschiedene Pulssequenzen vergleichend untersucht:

Tabelle 4: Zusammenstellung untersuchter Pulssequenzen

Bild	Kurzz.	Beschreibung
	CC	Konstantstromladung
	PC75	Pulsladung mit einem Duty-Cycle von 75 %
	PC50	Pulsladung mit einem Duty-Cycle von 50 %
	PCDC	Pulsladung mit einem Duty-Cycle von 50 % und Entladepulsen mit einer Breite von 5 % der Periodendauer. Die Amplitude der Entladepulse war immer identisch mit der Amplitude der Ladepulse

Sofern nicht anders angegeben, beträgt die Pulsfrequenz immer 5 Hz. Als übergeordnetes Ladeverfahren wurde in der Regel ein IUI_a-Verfahren verwendet, mit gepulstem Ladestrom nur in den ersten zwei Ladephasen. Während der U-Ladung wurde immer die Amplitude des Stroms, für Lade- und Entladepulse im gleichen Maße, verringert, nicht der Duty-Cycle. Die Amplitude der Ladepulse wurde nach Möglichkeit so gewählt, daß an deren Ende die Regelspannung (IR-kompensiert) erreicht wurde. Wurde die Regelspannung vor Ende des Ladepulses erreicht, so wurde der Strom im Puls entsprechend reduziert, so daß die Regelspannung nicht überschritten wurde.

Regelspannung ist die Zellspannung am Ende der Ladepulse, wenn die Spannung am größten ist. Die mittlere Spannung in der Pulsladung ist daher um so geringer, je höher der Wechselanteil im Ladestrom ist.

Der Duty Cycle stellt das zeitliche Verhältnis des Ladeimpulses zu den Pausen- und Entladeimpulsen dar. Ein Duty Cycle von 50 % bedeutet daher, daß die Dauer der Ladeimpulse und die Zeit zwischen den Ladeimpulsen identische Länge aufweisen.

10.2.1 Einfluß des Ladeverfahrens auf den Wärmehaushalt

Für die Messung des Wärmehaushalts wurde die große Dryfit-Batterie verwendet, aufgrund derer im Verhältnis zur Oberfläche großen Wärmekapazität die Empfindlichkeit gegenüber Umgebungseinflüssen nicht so groß ist. Zusätzlich wurde die Batterie für diese Messungen allseitig mit gut 10 cm Styroporflocken verpackt. Um eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Batterie zu erhalten, wurde mit einem verringerten Ladestrom von nur I_5 gearbeitet.

Da während der Versuche kein Öffnen des Ventils festgestellt werden konnte, wurde angenommen, daß der gesamte in die Sauerstoffproduktion fließende Strom über den Sauerstoffkreislauf in Wärme umgewandelt wird.

Für die Temperatur gilt dann

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_J + P_R + P_G + P_{WL}}{c_w} \quad (130)$$

(P_J : Joule'sche Leistung, P_R : Leistung durch Reaktionswärme, P_G : Leistung aus Sauerstoffkreislauf, P_{WL} : durch Wärmeleitung abgeführte Leistung) Wenn es gelingt, alle Leistungen P und die Wärmekapazität c_w der Batterie zu ermitteln, kann über den Temperaturgradienten auch die in die Gasung fließende Leistung P_G berechnet werden.

Die durch Wärmeleitung an die Umgebung abgegebene Leistung P_{WL} kann während des Abkühlvorgangs der Batterie nach dem Entladen oder Laden ermittelt werden, wobei die Abkühlkurve nach dem Entladen für die letztlich ermittelte in die Gasung fließende Leistung stimmigere Ergebnisse liefert. Nach dem Laden finden wohl noch Ausgleichsvorgänge statt, während derer der bei der Ladung produzierte Sauerstoff an der negativen Elektrode abgebaut wird und dadurch die Wärmebilanz verfälscht.

Während des Abkühlens gilt

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_{WL}}{c_w}, \quad (131)$$

da im stromlosen Fall alle anderen Anteile 0 werden. Für P_{WL} mußte der Ansatz

$$\frac{P_{WL}}{c_w} = -a(T - T_U) - b(T - T_U)^2 \quad (132)$$

gewählt werden, um die gemessene Abkühlkurve mittels der Parameter a und b mit ausreichender Genauigkeit fitten zu können. Der Wärmeverlust findet also nicht nur durch reine Wärmeleitung statt (linearer Anteil), sondern auch zu einem wesentlichen Teil durch Konvektion (höhere Anteile). Dies setzt natürlich wieder die Anfälligkeit des Meßaufbaus gegenüber Umgebungseinflüssen herauf!

Die Wärmekapazität der Batterie wird während der Entladung bestimmt. Für den Temperaturgradienten gilt dann

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_J + P_R}{c_w} + \frac{P_{WL}}{c_w} \quad (133)$$

Der letzte Term kann mit (132) aus der Temperaturdifferenz zur Umgebung berechnet werden. Die in die Reaktionswärme fließende Wärme erhält man aus (93).

Für den Joule'schen Anteil P_J darf nicht das Produkt aus Strom und dem gemessenen Innenwiderstand verwendet werden, da dieses nur den rein Ohm'schen Anteil berücksichtigen würde. Die Diffusionsüberspannung bliebe hierbei unberücksichtigt. Daher muß zusätzlich zum Ohm'schen Anteil (über $P_{\Omega} = R_i I^2$ berechnet) noch der in der Diffusionsüberspannung liegende Anteil berücksichtigt werden. Diesen erhält man näherungsweise aus

$$P_D = \bar{I}(\bar{U} - R_i \bar{I} - U_r), \quad (134)$$

gemittelt über jeweils eine Periode. Die Gleichgewichtszellspannung U_r wird über den aktuellen Ladezustand abgeschätzt. Damit hat man alle Informationen, um aus (133) die Wärmekapazität der Batterie (in Abhängigkeit des Ladezustands!) abzuschätzen.

Für die Ladung kann damit der in die Gasung fließende Anteil des Ladestroms berechnet werden (Abbildung 55).

Bei dieser Messung wurde ausnahmsweise nicht auf die maximale Elektrodenspannung zu Ende der Ladepulse geregelt, sondern auf die mittlere Elektrodenspannung. Der zu sehende Effekt kann also nicht durch die bei einer Pulsladung sonst verringerte mittleren Zellspannung verursacht sein.

Man erkennt, daß in der Pulsladung die Gasung deutlich später einsetzt als bei Konstantstromladung. Durch die Pulsladung wird auch die Lage des Umschaltpunktes zur Konstantspannungsladung nach hinten verschoben (Pfeile) - anscheinend drückt die Pulsladung hier auch das Zellpotential nach unten. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß es sich hier um einen relativ kleinen (fünfstündigen) Ladestrom handelt.

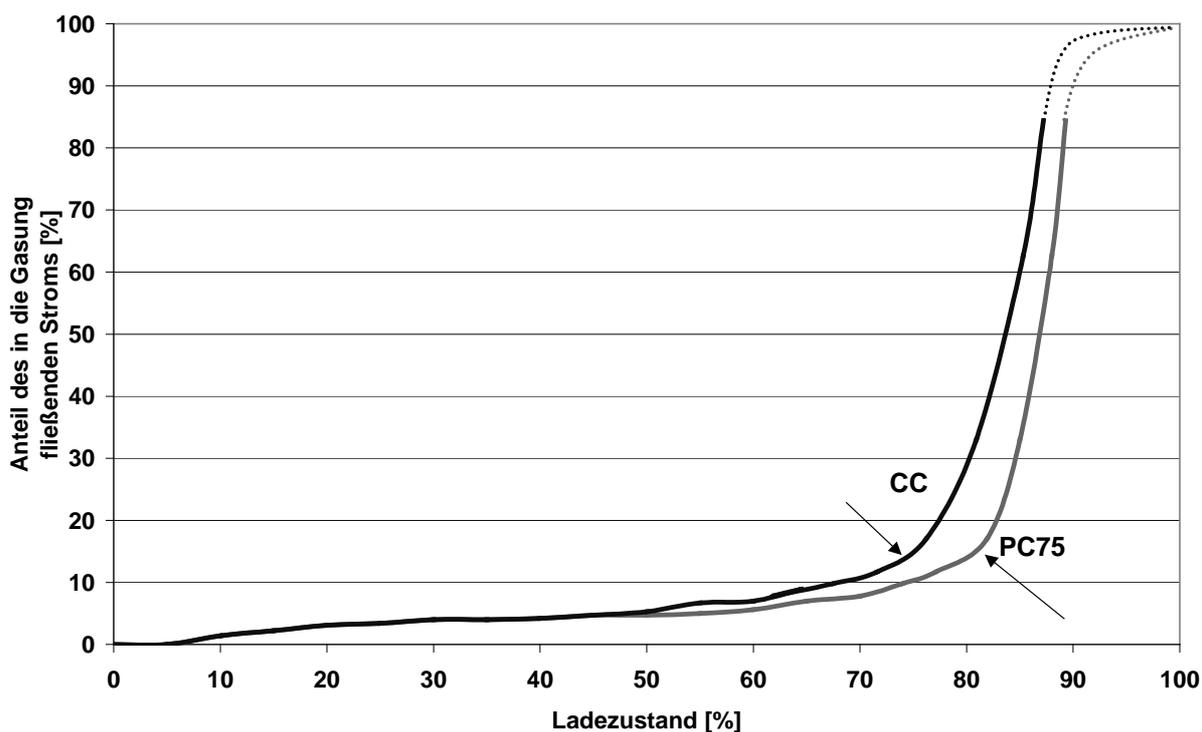


Abbildung 55: Anteil des in die Gasung fließenden Stroms (große Dryfit-Batterie, 100 Hz, mittlerer Anfangsładestrom I_5 mit Begrenzung der mittleren Zellspannung auf 2.45 V. Das Schaubild wurde anhand der gemessenen Temperatur- und Stromkurven berechnet)

Man stößt jedoch sehr schnell an die Grenzen des hier beschriebenen Verfahrens, weshalb diese Messungen hier nicht auch für andere Laderegime (höherer Strom, andere Batterien) wiederholt werden konnten:

- Durch die Annahme homogener Temperaturverteilung innerhalb der Batterie ist man auf verhältnismäßig geringe Ladeströme eingeschränkt, da sich andernfalls schnell ein merklicher Temperaturgradient innerhalb der Batterie aufbauen würde
- Die Wärmeleitung außerhalb der Batterie muß wesentlich geringer sein als diejenige innerhalb der Batterie, was gute und vor allem homogene Isolation erfordert. Das begrenzt wiederum den maximalen Ladestrom, da sich andernfalls die Batterie zu stark erwärmen würde - es steht nur ein relativ kleines Temperaturfenster von etwa 25 °C (deutlich über Raumtemperatur wegen der notwendigen Abkühlung) bis wenig über 50 °C (wegen der mit steigender Temperatur verstärkten Gasung) zur Verfügung.
- Die Wärmekapazität der Batterie im Verhältnis zur Wärmeleitung muß groß sein, um die Empfindlichkeit gegenüber Umgebungseinflüssen zu verringern.

Alle diese Punkte haben zur Folge, daß diese Messungen nur mit der großen Dryfit-Batterie und nur bei diesem geringen Ladestrom möglich waren. Auch bei bestmöglicher Isolation gelangen mit den anderen Batterien keine plausiblen Ergebnisse - die genannten Grenzen

wurden immer zu schnell erreicht. Daher wurden keine weiteren Messungen dieser Art mehr durchgeführt.

10.2.2 Einfluß des Ladeverfahrens auf den Ladefaktor

Der Ladefaktor einer Batterie ist größer hundert Prozent, da ein Teil des Ladestroms nicht in die Ladereaktion, sondern in eine Nebenreaktion fließt - bei Bleibatterien hauptsächlich die Gasentwicklung (67) und (86), bei verschlossenen Bleibatterien zusätzlich auch noch der Sauerstoffkreislauf.

Eine Reduzierung der Gasentwicklung sollte sich demnach auch in einer Verringerung des Ladefaktors niederschlagen. Über den Ladefaktor ist es also bei Vermeidung von Unterladung möglich, eine Verringerung der Gasung durch Pulsladung zu beurteilen.

In Abbildung 56 wurde hierzu abwechselnd mit Konstantstrom (1I) und Pulsstrom (Rechteck 50%, 4I, 5 Hz) geladen:

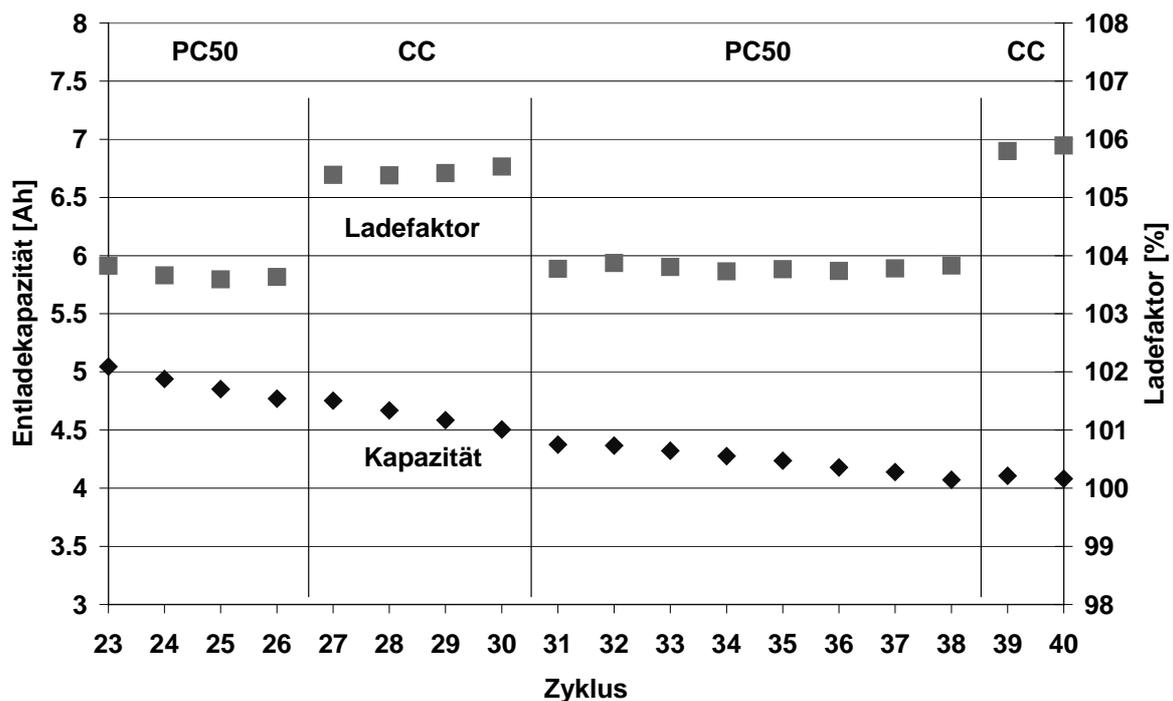


Abbildung 56: Ladefaktor bei wechselndem Ladeverfahren (CMP-Batterie)

Die Ladung wurde jeweils nach zwei Stunden abgebrochen, die Ladespannung betrug jeweils 2,35 V.

Der Ladefaktor ist für die Pulsladung konstant um etwa zwei Prozent niedriger als in der Konstantstromladung. Das bedeutet gleichzeitig, daß bei dieser Ladung die Überladung und damit die Gasung über die gesamte Ladezeit gesehen um etwa ein Drittel reduziert werden konnte.

Der Blick auf die Kapazitätskurve zeigt, daß die Pulsladung hier fast keinen Einfluß auf den Kapazitätsverlauf hat. Der Vollladezustand sollte also mit beiden Ladeverfahren erreicht worden sein - zumindest bei der Pulsladung hätte die Ladezeit also noch ohne negativen Einfluß verkürzt werden können. Auch der Ladefaktor hätte durch geeignetere Wahl der Ladezeit in der Pulsladung noch weiter reduziert werden können.

Die kleine Dryfit-Batterie zeigt im Ladefaktor ein deutliches Einschwingverhalten:

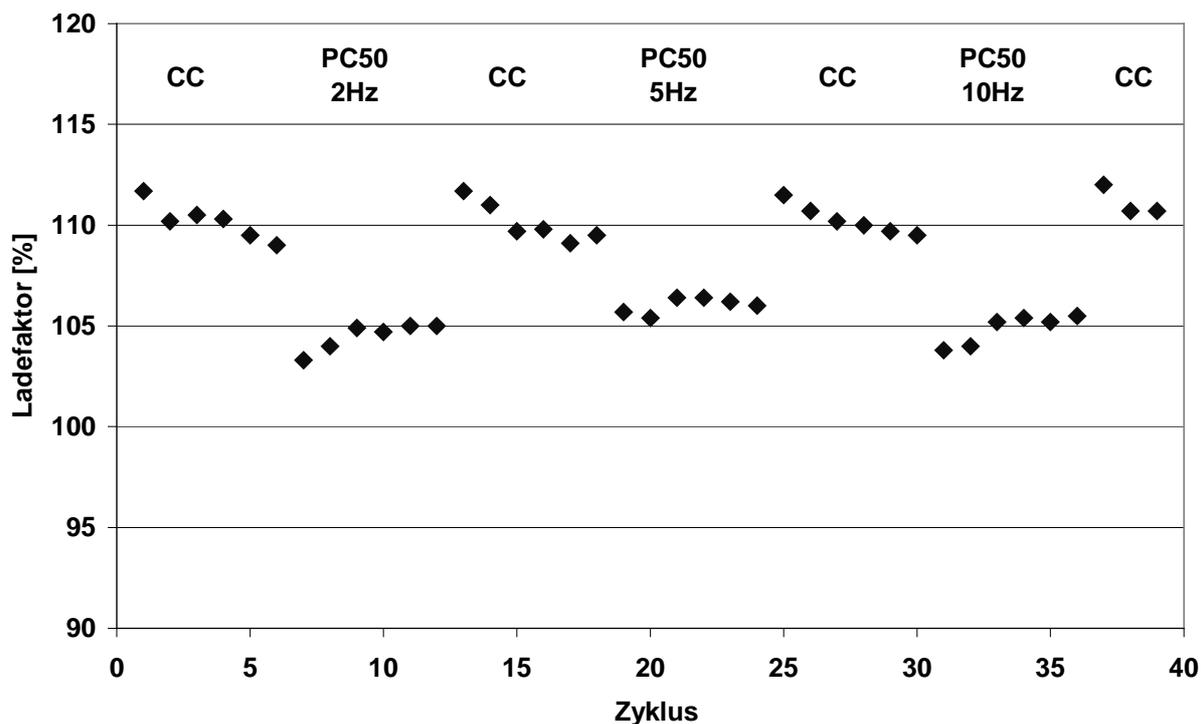


Abbildung 57: Ladefaktor bei wechselndem Ladeverfahren (kleine Dryfit-Batterie)

Beim Wechsel des Ladeverfahrens ist der Ladefaktor nicht konstant, sondern schwingt auf einen bestimmten Wert ein. Aufgrund des hohen Anfangsladestroms (immer 10I) bei langer Ladezeit (2 h) und dabei hoher Ladespannung (2.45 V) ist der Ladefaktor insgesamt sehr hoch, zu hoch. Trotzdem ist der Unterschied zwischen Konstantstromladung und Pulsladung deutlich, die Überladung ist bei der Pulsladung nur etwa halb so hoch.

Das Einschwingen des Ladefaktors könnte aufgrund eines Strukturwechsels der Aktivmasse durch das Ladeverfahren herrühren. Während der Pulsladung wächst die aktive Oberfläche, die Batterie wird schneller vollgeladen, an der größeren Oberfläche entsteht bei konstantem Potential mehr Sauerstoff, der Ladefaktor steigt bei sonst gleichbleibenden Bedingungen wieder an. Während der Konstantstromladung schrumpft die Oberfläche wieder, der Ladefaktor sinkt.

Aufgrund der nicht idealen Ladefaktoren bei zeitgesteuerter Ladung wurde für weitere Versuche auf eine IUI_a-Ladung übergegangen. Die U-Phase wurde anhand eines bestimmten Mindeststromes - oder nach einer Maximalzeit - beendet, die I_a-Phase betrug konstant zwanzig

Minuten. Aufgrund der recht ungenauen Beendigung der U-Phase (Problem der genauen Strommessung im unteren Bereich) und der darauffolgenden zeitgesteuerten I_a -Phase wurden damit kaum verwertbare und zudem stark streuende Ladefaktoren gemessen.

10.2.3 Einfluß des Ladeverfahrens auf die Druckentwicklung

Die Entwicklung des Batterieinnendruck während der Ladung ist, wenn man vom Sauerstoffverzehr an der negativen Elektrode und der Druckerhöhung durch die Erhöhung der Temperatur absieht, ein relativ direktes Maß für die Größe der Gasentwicklung beim Laden.

Der Temperaturanstieg verursacht einen Druckanstieg von etwa 10 hPa bei 3 °K Temperaturerhöhung. Da jedoch nur die Außentemperatur an nicht zusätzlich isolierten Zellen gemessen wurde, kann die tatsächliche durch den Temperaturanstieg verursachte Druckerhöhung deutlich größer sein.

Da bei der CMP-Batterie mit deren starker Gasung der Öffnungspunkt des Sicherheitsventil bei etwa 1200 hPa regelmäßig erreicht wurde, wurde der Innendruck vor der Ladung auf 700 hPa abgesenkt. Dadurch wurden auch gut vergleichbare Kurven gewonnen.

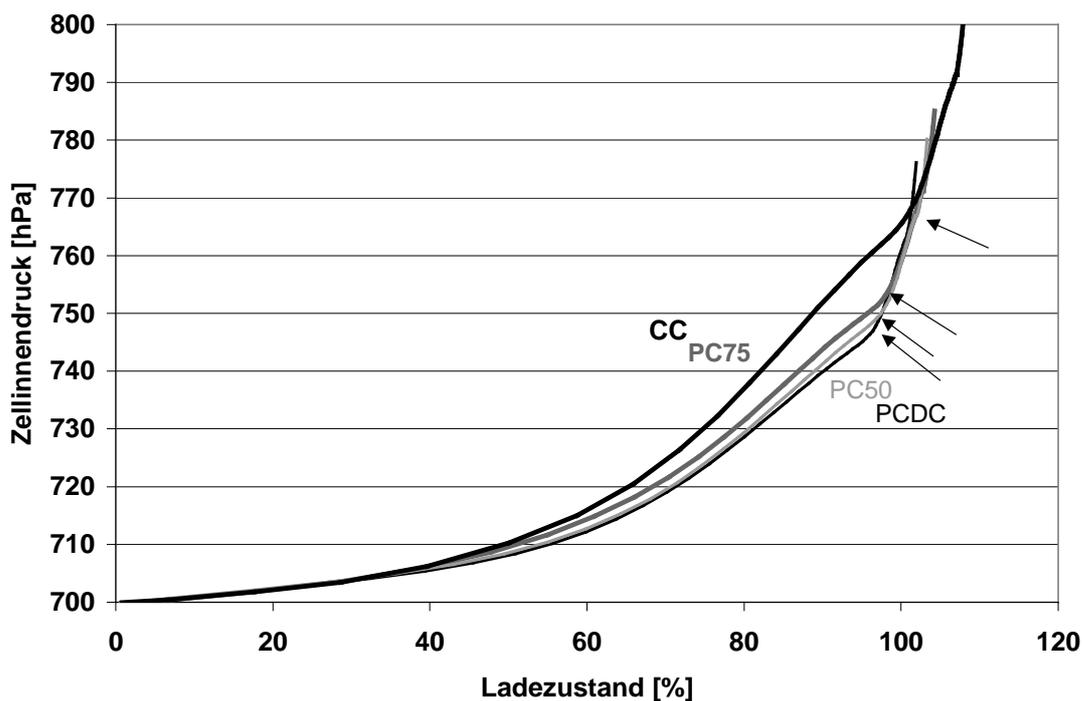


Abbildung 58: Entwicklung des Zellinnendruck während der Ladung mit verschiedenen Ladeverfahren (CMP-Batterie, 2I)

Bei der CMP-Batterie unterscheiden sich die gemessenen Druckkurven bei den verschiedenen Ladeverfahren kaum. Anfänglich, bis knapp 40 % Ladezustand, steigt der Innendruck annähernd linear und für alle Ladeverfahren fast identisch an. Dieser Bereich könnte durch die Temperaturerhöhung dominiert sein - die 7 hPa entsprechen etwa 2.1 °C. Bei Konstantstrom-

ladung ist dies auch der Bereich, in welchem noch mit konstantem Strom geladen wird, die anderen Ladeverfahren befinden sich von Anfang an in der Spannungsbegrenzung.

Im mittleren Ladezustandsbereich steigen die Kurven dann stärker an, münden jedoch auch in einen nahezu linearen Bereich zwischen 70 % und 90 % des Ladezustands. In diesem Bereich sind die Kurven deutlich gestaffelt - je geringer der duty cycle, desto geringer wird auch die Druckerhöhung. Mittels Entladepulsen wird letztere nochmals reduziert. Auch bei diesen Messungen ist also eindeutig zu sehen, daß Pulsladung die Gasung verringert - der Temperatureffekt würde eine Staffelung der Kurven genau umgekehrt bewirken, die tatsächliche Reduktion der Gasung ist noch größer als aus Abbildung 58 zu sehen.

Der annähernd gerade Verlauf der Kurven in diesem Bereich bedeutet nicht zwangsläufig, daß ein konstanter Anteil des Ladestroms in die Gasung fließt. Vielmehr kompensieren sich drei Effekte gegenseitig:

1. Der weiter steigende Anteil des in die Gasung fließenden Stroms bewirkt eine Zunahme der Gasung und damit eine Krümmung der Gasungskurve nach oben
2. Die aufgrund des sinkenden Gesamtstroms sinkende Temperatur bewirkt eine Krümmung der Kurve nach unten.
3. Der steigende Sauerstoffpartialdruck forciert die Sauerstoffreduktion an der negativen Elektrode, was insgesamt den Druckanstieg bremst

Der insgesamt sinkende Ladestrom sollte keinen direkten Einfluß auf die Kurvenform haben, da dieser durch die Auftragung über dem Ladezustand kompensiert wird.

Der dritte Ladezustandsbereich ist vom mittleren durch deutliche Knicke in der Gasungskurve abgegrenzt (Pfeile). Die Ursache dieser Knicke ist nicht der Übergang in die abschließende Konstantstromphase, dieser liegt etwa 5 % später im Ladezustand (die abschließende Konstantstromphase lädt noch etwa 1 % der Betriebskapazität). Die Lage der Knickpunkte liegt mit sinkendem Wechselanteil im Ladestrom bei höherem Ladezustand, sie verschieben sich annähernd mit den durch die unterschiedlichen Ladeverfahren variierten Ladefaktoren (diese entsprechen den Endpunkten der Kurven). Die Knicke liegen jedoch, zumindest für die Puls-ladeverfahren, eindeutig vor Erreichen von 100 % Ladezustand, kennzeichnen also nicht den Vollladezustand.

Die Knickpunkte liegen jedoch annähernd gleich weit vom Ladeendpunkt entfernt. Bei Konstantstromladung liegt der Knick also deswegen weiter hinten im Ladezustand, weil der Ladefaktor höher ist als bei den Puls-ladeverfahren und der tatsächliche Ladezustand der Batterie (entnehmbare Ladung im Gegensatz zu eingeladener Ladung) hinterherläuft.

Die Knicke kennzeichnen also eine Veränderung während der Ladung, die vom Ladeverfahren unabhängig zu sein scheint und nur vom tatsächlichen Ladezustand der Batterie abhängt. Beim Vergleich mit dem Stromverlauf (Abbildung 62, gezeigt sind dieselben Ladungen) fällt auf, daß die Knicke im Druckverlauf sich auch im Stromverlauf wiederfinden. Vor den Knicken fällt der Ladestrom nahezu linear mit dem Ladezustand, danach bewegt er sich asymptotisch an die Abszisse. Die Knicke scheinen daher den Bereich zu kennzeichnen, ab welchem

der Großteil des eingeladenen Stroms in die Gasung fließt. Dazu paßt auch, daß der Zellinnendruck nach den Knicken nahezu linear mit nur leichter Krümmung nach oben steigt.

Die Temperaturmessungen bei der CMP-Batterie zeigen keinerlei verwertbare Information - aufgrund der großen Totvolumina im Gehäuse wurde fast ausschließlich die Umgebungstemperatur gemessen. Eine Korrelation des Temperaturverlaufs zur Ladung war nie möglich - die Regelcharakteristik der Klimaanlage war dagegen im Temperaturverlauf sehr gut sichtbar.

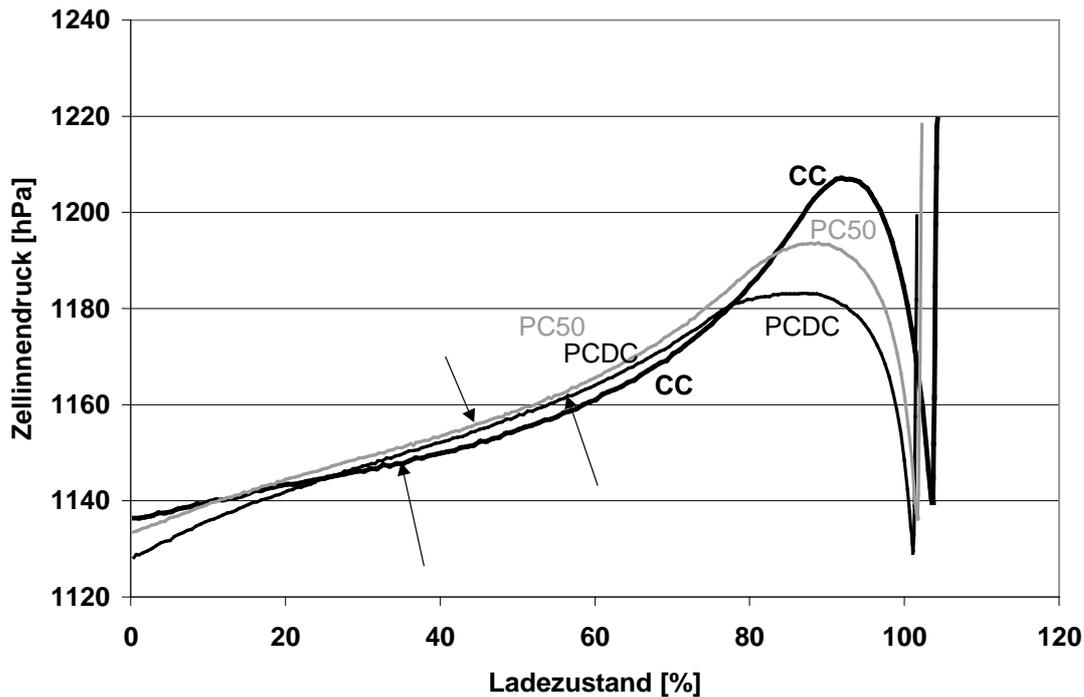


Abbildung 59: Entwicklung des Zellinnendrucks während der Ladung mit verschiedenen Ladeverfahren (Genesis-Batterie, 2I)

Bei der Genesis-Batterie zeichnet der Druckverlauf ein gänzlich anderes Bild, zumindest bei diesem für die Genesis-Batterie recht geringen Strom von nur 2I.

Zunächst steigt der Zellinnendruck fast linear an. Dieser Anstieg dürfte wohl durch den Temperaturanstieg im Inneren verursacht sein (Abbildung 60).

Der Temperaturverlauf folgt verzögert dem kompletten ersten Buckel des Druckverlaufs. Da der Temperaturfühler außen an der Zelle angebracht ist, folgt er dem tatsächlichen Temperaturverlauf im Inneren nur teilweise und verzögert. Die kleineren Temperaturschwankungen sind, wie schon bei der CMP-Batterie erwähnt, durch die Klimaanlage verursacht.

Das erste Maximum erreicht der Zellinnendruck nach dem Zeitpunkt, zu welchem die Regelspannung erreicht ist und der Übergang von Konstantstrom- zu Konstantspannungsregelung erfolgt. Der Umschaltzeitpunkt ist durch den Übergang von positiver zu negativer Krümmung der

Kurven zu erkennen. Da die den Druckverlauf bestimmende Gastemperatur der Elektroden-temperatur nur verzögert folgt, liegt das Druckmaximum später.

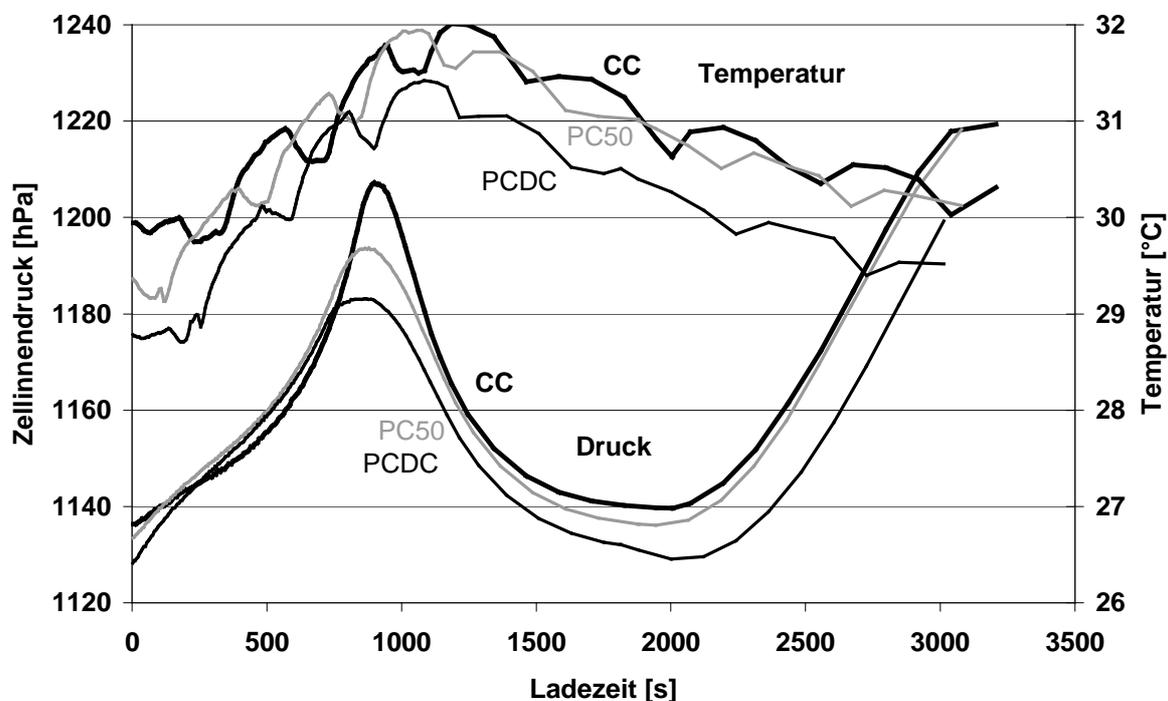


Abbildung 60: Entwicklung des Zellinnendrucks und der Außentemperatur während der Ladung mit verschiedenen Ladeverfahren (Genesis-Batterie, 2I)

Nachdem der Zellinnendruck bis zum Erreichen des Vollladezustands aufgrund der mit sinkendem Ladestrom sinkenden Temperatur und des Sauerstoffverzehr an der positiven Elektrode wieder nahezu auf den Ausgangswert zurückgeht (Phase 2), steigt er danach in einer dritten Phase wieder steil an - ohne daß die Temperatur ein ähnliches Verhalten zeigen würde.

Das Druckmaximum am Umschaltzeitpunkt von der Konstantstrom- zur Konstantspannungsphase ist daher bei der Genesis-Batterie eindeutig durch die Sauerstoffentwicklung (und die steigende Temperatur) bestimmt und durch das Ladeverfahren beeinflusst.

Der lineare Bereich am Anfang der ersten Phase steigt um so steiler, je höher der Wechselstromanteil im Ladestrom ist. Dies ist verständlich, da der Anstieg durch die Temperaturerhöhung verursacht wird. Diese folgt wiederum aus den Ohm'schen Verlusten über dem Innenwiderstand, die mit steigendem Wechselanteil wachsen (siehe Abbildung 31).

Die vor dem Umschaltzeitpunkt einsetzende Sauerstoffentwicklung sorgt dann für eine Krümmung der Kurve nach oben, die um so später und weniger ausgeprägt erfolgt, je höher der Wechselanteil im Ladestrom ist (Pfeile in Abbildung 59). Ein hoher Wechselanteil im Lade-

strom senkt dadurch auch die Höhe des Druckmaximums, obwohl der Druck ganz zu Beginn der Ladung aufgrund der höheren Ohm'schen Verluste stärker ansteigt.

Die Druckerhöhung im Maximum muß allein durch Sauerstoff und nicht durch Wasserstoff verursacht sein, weil ansonsten der Druck nicht wieder auf seinen Ursprungswert hätte fallen können.

Beim zweiten Druckanstieg unterscheiden sich die unterschiedlichen Ladeverfahren überhaupt nicht - können sie auch nicht, dieser wird alleine durch die folgende Konstantstromphase (immer ohne Wechselanteile) verursacht.

10.2.4 Einfluß des Ladeverfahrens auf die Kapazitätsentwicklung

Aufgrund der begrenzten Kapazität an Testkanälen konnten hier nur wenige, da zeitaufwendige Tests gefahren werden:

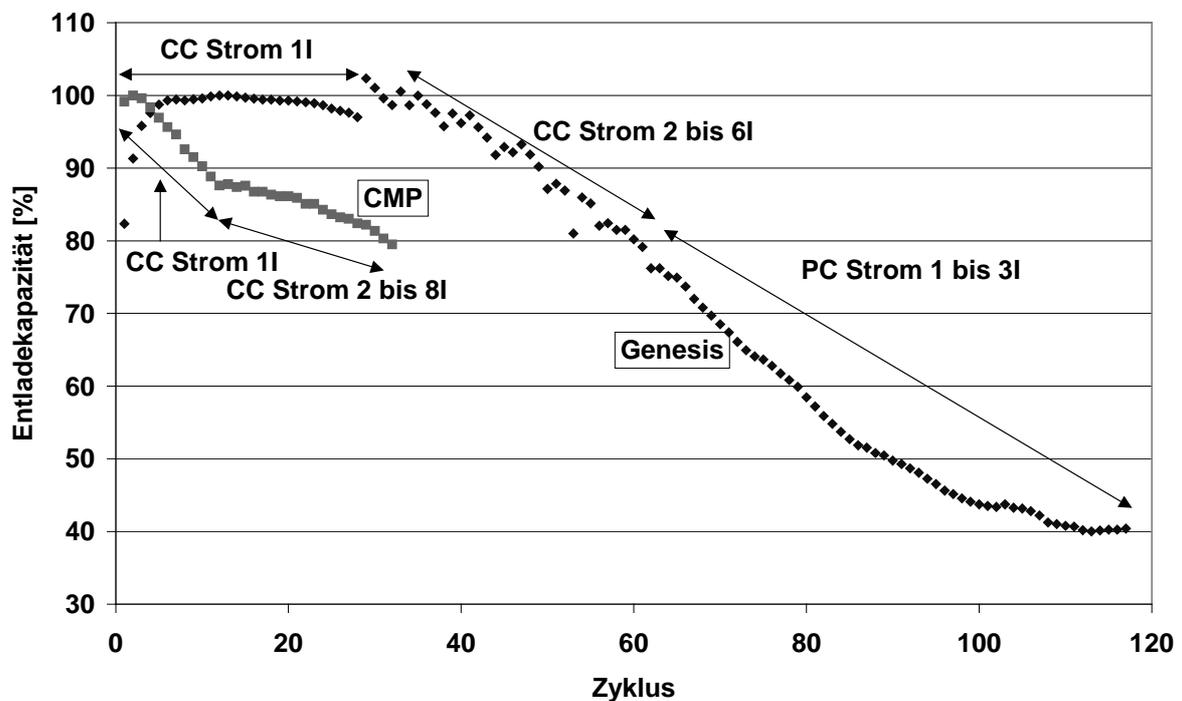


Abbildung 61: Einfluß des Laderegimes auf den Kapazitätsverlauf (alle 5 Zyklen anderes Laderegime)

Bei der Genesis-Batterie ist zu erkennen, daß in der Schnellladung der ursprüngliche Kurvenverlauf fortgesetzt wird, nur mit einem Sprung der Kapazität um etwa 10 % nach oben. Zwischen den einzelnen Schnell- und Pulsladeverfahren ist keine deutliche Änderung des Kurvenverlaufs zu erkennen. Daraus läßt sich schließen, daß weder die Schnell- noch die Pulsladung bei dieser Batterie einen negativen Einfluß auf den Kapazitätsverlauf und damit auf die Lebensdauer haben, wenngleich das Ergebnis dieser einen Messung nicht überbewertet werden sollte.

Bei der CMP-Batterie wird der Kapazitätsabfall durch die Schnellladung zumindest gebremst, diese Batterie zeigt jedoch eine extrem schnelle Alterung. Dies ist wohl der Einzelstückfertigung in Handarbeit zuzuschreiben. Die Schnellladung hat auch hier einen positiven Einfluß auf die Lebensdauer.

Aufgrund der extrem schlechten Performance der CMP-Batterie in der Pulsladung wurden hier keine Lebensdauertests mehr gefahren.

10.2.4.1 Einfluß des Ladeverfahrens auf den Stromverlauf / Ladungsakzeptanz

Vor allem bei der CMP-Batterie hat sich gezeigt, daß bei erhöhtem Wechselstromanteil die Ladungsakzeptanz der Batterie bei etwas höheren Ladeströmen deutlich sinkt:

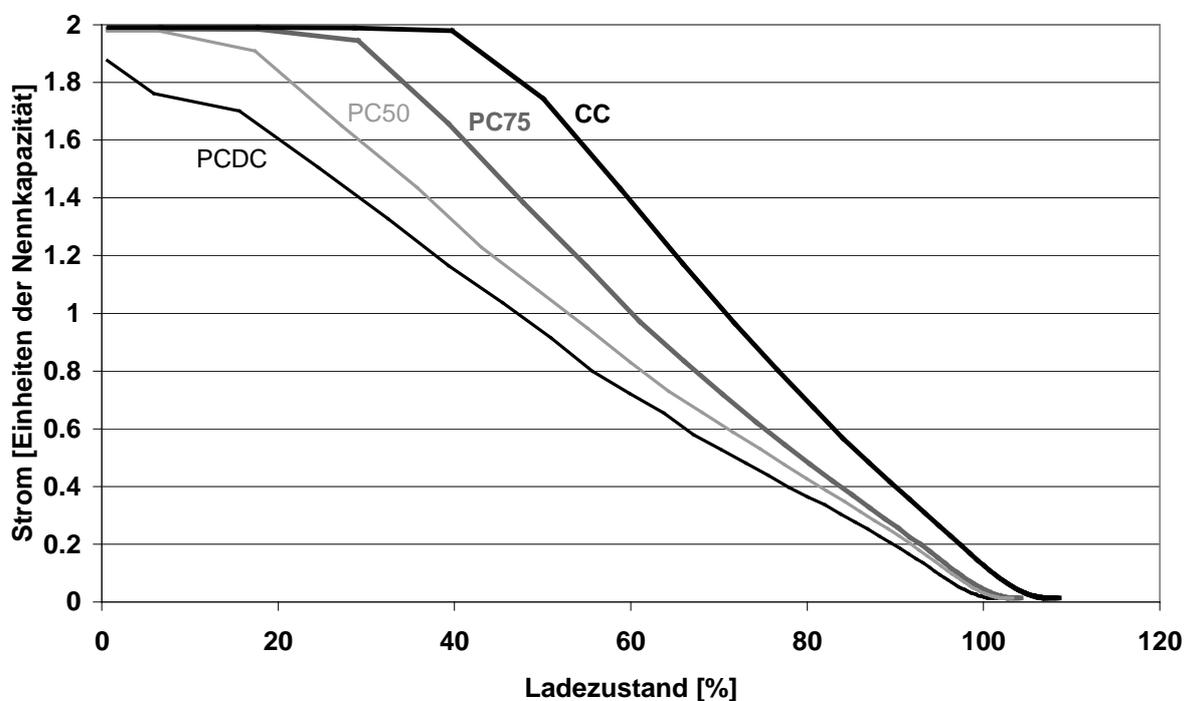


Abbildung 62: Ladestromverlauf bei unterschiedlichen Pulsformen (CMP-Batterie)

Beim Verfahren mit Entladepulsen werden nicht einmal mehr 2I erreicht!

Ein Grund für das so dramatische Zusammenbrechen der Stromaufnahme, natürlich neben der deutlichen Zunahme der Spitzenströme (siehe auch Abbildung 21) ist wohl auch das Absinken der mittleren Zellspannung: Regelspannung ist die Zellspannung am Ende der Ladepulse, wenn die Spannung am größten ist. Die mittlere Spannung in der Pulsladung ist daher um so geringer, je höher der Wechselanteil im Ladestrom ist.

Die verringerte mittlere Zellspannung ist jedoch nicht, zumindest nicht alleine, für die Reduktion der Gasung durch Pulsladung verantwortlich, sonst könnte sich vor Erreichen der Regel-

spannung noch kein so deutlicher Effekt zeigen (vergleiche Abbildung 59/ Abbildung 60). Die günstige Beeinflussung der Gasung beim Laden ist also nicht durch das gesenkte mittlere Zellpotential, sondern tatsächlich durch kinetische Einflüsse verursacht.

Bei der Genesis-Batterie ist das Einbrechen der Ladungsakzeptanz durch Pulsladung nicht so dramatisch:

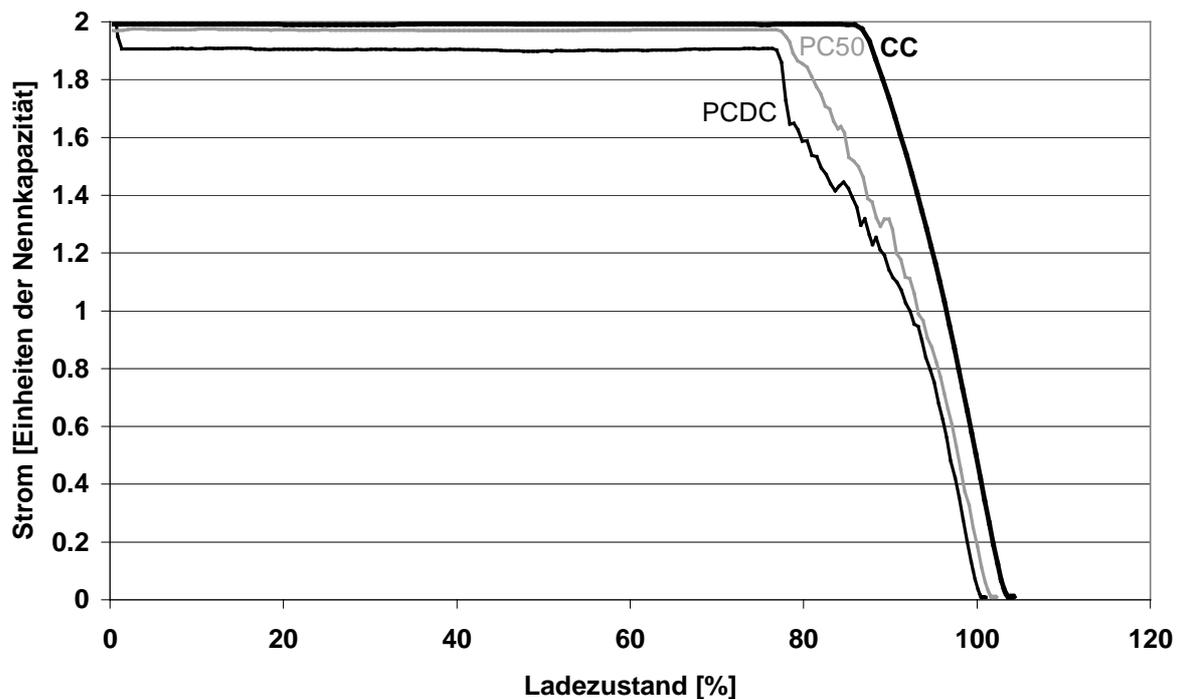


Abbildung 63: Ladestromverlauf bei unterschiedlichen Pulsformen (Genesis-Batterie)

Zwar wird auch hier der Umschaltzeitpunkt zur Spannungsregelung etwas früher erreicht, die gesamte Ladung wird durch die Pulsladung jedoch nicht so nennenswert wie bei der CMP-Batterie verzögert.

Die grundsätzliche Form des Stromverlaufs wird durch die Pulsladung für die jeweilige Batterie nicht nennenswert beeinflusst, wenn auch bei der Genesis-Batterie deutlich zu sehen ist, daß die Stromregelung in der Pulsladung nicht ganz so gut arbeitet wie in der Konstantstromladung. Daher arbeiten die meisten Hersteller von Puls-ladegeräten nicht mit einer kontinuierlichen Stromregelung wie hier, sondern mit einem Stromstufenprofil, welches einfacher zu realisieren ist: Jedes Mal, wenn die Regelspannung wieder erreicht ist, wird auf die nächstniedrigere Stromstufe zurückgeschaltet.

10.2.5 Einfluß des Ladeverfahrens auf den Potentialverlauf

Nachdem die vorigen Messungen gezeigt haben, daß durch Pulsladung mit unterschiedlichen Pulsformen die Gasung, also hauptsächlich die Sauerstoffentwicklung, vermindert werden

kann, interessiert natürlich auch die Frage, ob dies auch im Potentialverlauf der einzelnen Elektroden sichtbar wird.

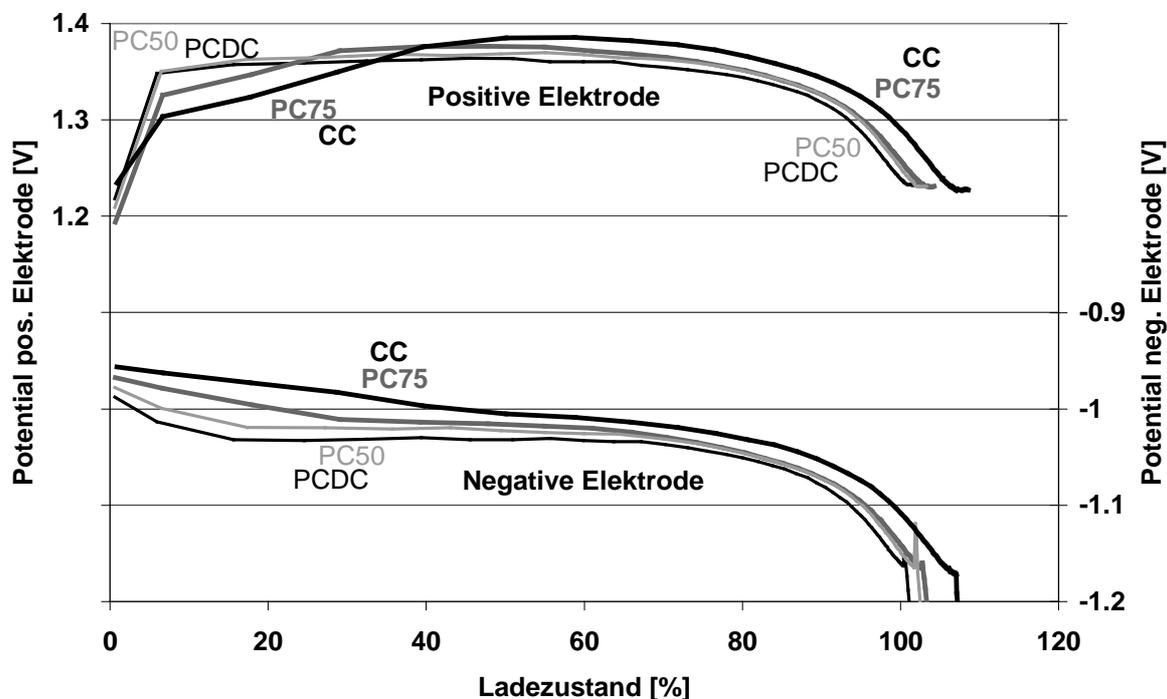


Abbildung 64: Potentialverlauf bei unterschiedlichen Pulsformen (CMP-Batterie, 2I Lade-strom)

Eine verminderte Sauerstoffentwicklung könnte aus zwei Gründen Ursache für eine Verschiebung der Potentiallage der Batterie in die negative Richtung sein:

1. Eine Elektrode, an der weniger Sauerstoff produziert wird, sollte ein niedrigeres Potential haben. Also ist das Potential der positiven Elektrode geringer, also negativer
2. Wenn weniger Sauerstoff an der positiven Elektrode produziert wird, wird auch weniger an der negativen Elektrode wieder reduziert. Dadurch wird das Potential der negativen Elektrode nicht mehr durch die Sekundärreaktion Sauerstoffreduktion vermindert, verschiebt sich also in negative Richtung.

Während der zweite Punkt unstrittig ist, könnte das Elektrodenpotential der positiven Elektrode jedoch auch positiver werden: Durch die kinetische Hemmung der Sauerstoffentwicklung ist das Potential der positiven Elektrode nach oben hin nicht durch die einsetzende Gassing begrenzt, so daß das Potential weiter ansteigen könnte und sich das Potentialniveau dadurch insgesamt etwas in positive Richtung bewegt.

Bei der CMP-Batterie führen die unterschiedlichen Pulsformen zu einer eindeutigen Staffelung der Potentiallagen der negativen Elektrode (Abbildung 64).

Je höher der Wechselanteil im Ladestrom ist, desto negativer ist das Potential zu jeder Zeit, wobei dieser Effekt während der Konstantstromphase am größten ist. Da, wie in Abbildung 58 zu sehen, in dieser Phase noch sehr wenig oder gar kein Gas entsteht, ist eine Verschiebung des Potentials aufgrund der Reduktion von Sauerstoff sehr unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist, daß das Potential durch die in der Pulsladung höhere Stromamplitude und die dadurch verursachte höhere Diffusions- und Reaktionsüberspannung in den negativen Bereich gedrückt wird.

An der positiven Elektrode ist während der Konstantstromphase der selbe Effekt zu beobachten: Je höher der Wechselanteil des Ladestroms, desto höher ist auch das Potential der positiven Elektrode.

Die Höhe des Wechselstromanteils wird auch bei Betrachtung der Variation der Zellspannung während einer Pulssequenz deutlich:

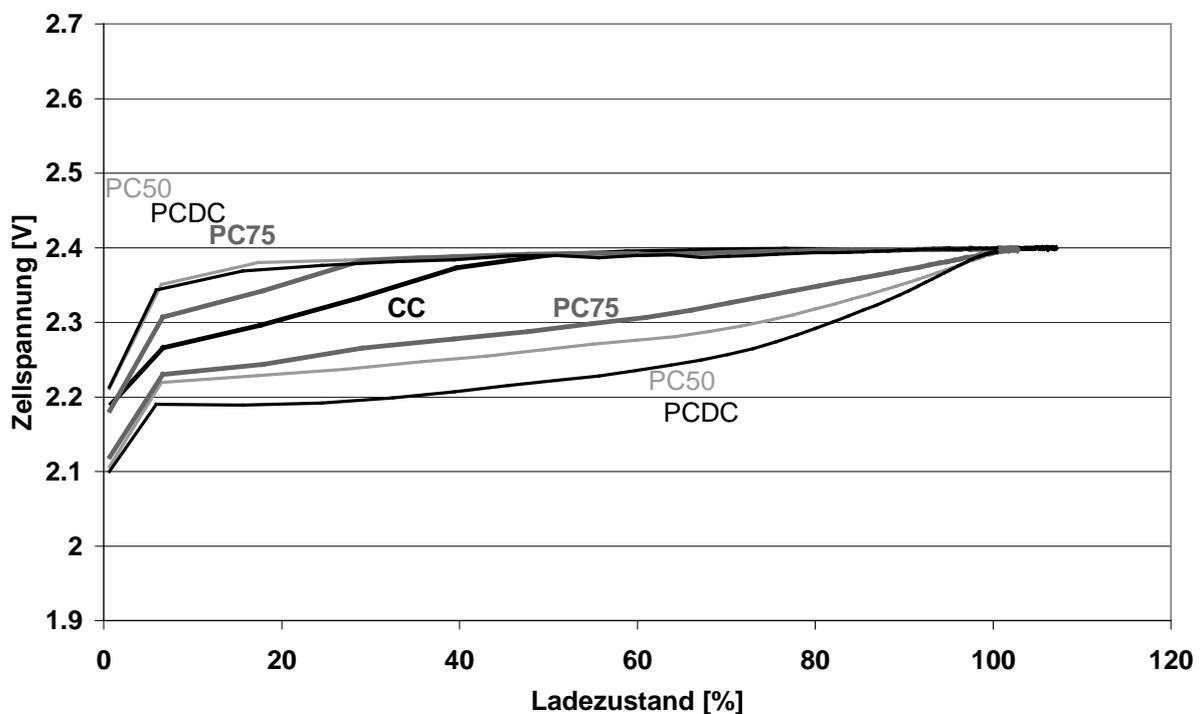


Abbildung 65: Höchste und niedrigste Zellspannungen während einer Periode bei unterschiedlichen Pulsformen (CMP-Batterie, 2I Ladestrom)

In Abbildung 65 ist jeweils die minimale und die maximale Zellspannung während einer Pulssequenz aufgetragen, wie üblich IR-kompensiert. Bei Konstantstromladung gibt es nur eine Linie, die Spannung bleibt konstant.

Die Zellspannung variiert um fast 200 mV, auch noch im hohen Ladezustand bei bereits deutlich gefallenem Ladestrom (vergleiche Abbildung 62). Dies wiegt um so mehr, als in diesen Werten der Ohm'sche Anteil bereits nicht mehr enthalten ist, es ist also allein die Variation

der Konzentrationsüberspannung (in Verbindung mit der Doppelschichtkapazität), die die hohen Unterschiede in der Zellspannung verursacht.

Diese Variation in der Zellspannung entspricht bei Vernachlässigung der Doppelschichtkapazität dem periodisch beeinflussten Diffusionsüberspannungsanteil aus Abbildung 28. Das bedeutet wiederum, daß für die stationäre Diffusion etwa die Hälfte dieser Variation verloren geht, da in der mittleren Konzentration an der Reaktionsfront nach oben hin noch Raum für den periodischen Anteil verbleiben muß. Der stationäre Anteil des Diffusionsgradienten ist in der Pulsladung geringer, wodurch der Abtransport der in der Ladung entstehenden Schwefelsäure verlangsamt wird und sich folglich die Ladungsakzeptanz der Batterie verringert.

Mit Hilfe dieser Überlegung kann der Verlust an Ladungsakzeptanz grob abgeschätzt werden. Vergleicht man in Abbildung 65 die Werte von CC und PC50 bei etwa 50 % Ladezustand, so beträgt die Variation der Zellspannung bei PC50 an diesem Punkt knapp 150 mV, was 75 mV Verlust im stationären Diffusionsgradienten bedeutet. Die CMP-Batterie hat im geladenen Zustand eine Ruhespannung von 2.15 V, von der Regelspannung 2.35 V verbleiben also noch 200 mV für den Diffusionsgradienten. Eine Verringerung desselben um 75 mV bedeutet also einen Verlust von fast 40 %.

Der Anteil der Doppelschichtkapazität kann durch den Vergleich obiger Rechnung mit der in Abbildung 62 gemessenen Ladungsakzeptanz ermittelt werden: Sie beträgt bei 50 % Ladezustand und PC50 etwa 1I, im Vergleich zu 1.8I bei CC, was einen Verlust von 45 % darstellt. Die Doppelschichtkapazität kann also den Verlust an Ladungsakzeptanz durch Pulsladung nicht wesentlich reduzieren. Bedenkt man, daß die Nutzung der Doppelschichtkapazität zumindest teilweise mit Stoffbewegung verbunden ist (im Elektrolyten gibt es keine freie Ladungen wie in einem Leiter), so ist dies auch nicht allzu verwunderlich.

Bei der Genesis-Batterie, deren Ladungsakzeptanz sich durch unterschiedliche Pulsformen kaum beeinflussen läßt (Abbildung 63), verhält sich die Zellspannungsvariation etwas anders:

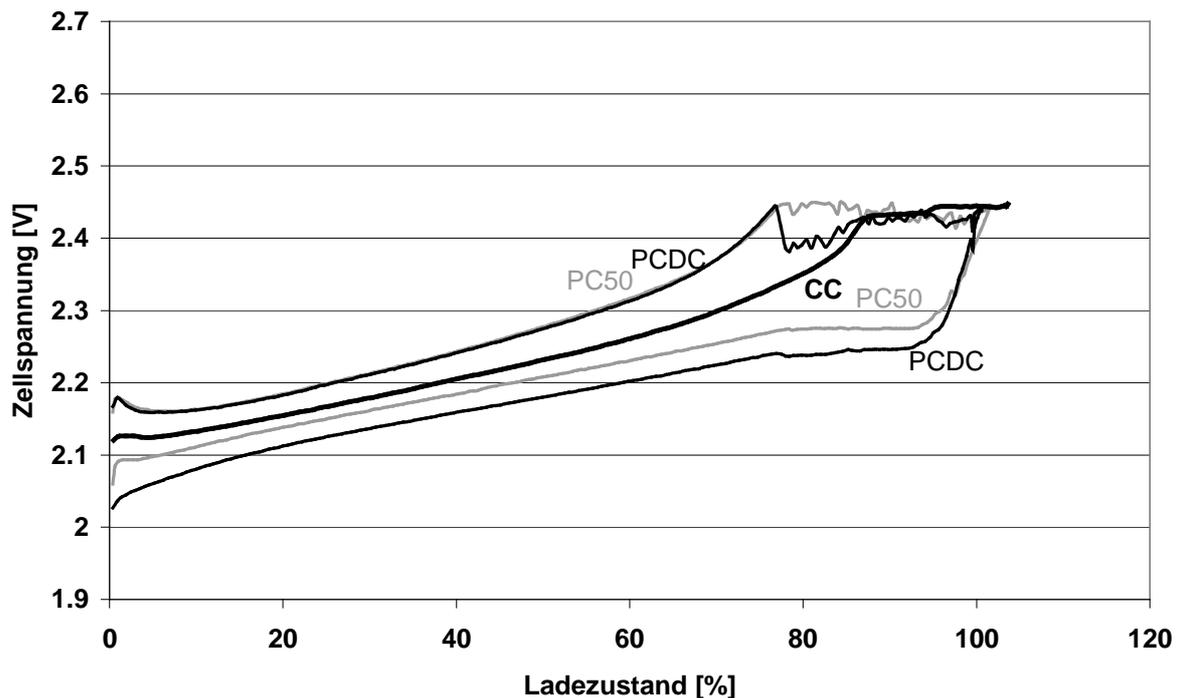


Abbildung 66: Zellspannungsbereich bei unterschiedlichen Pulsformen (Genesis-Batterie, 2I Ladestrom)

Die Amplitude ist insgesamt nur etwa halb so hoch, die Absolutwerte liegen deutlich tiefer - die Spannungsbegrenzung wird auch erst sehr viel später erreicht. Die Genesis-Batterie hat so extrem dünne Elektroden (nur etwa 1-2 mm dick), daß für den Säuretransport nur eine sehr geringe Diffusionsüberspannung benötigt wird, dadurch ist das Spannungsniveau während der Ladung deutlich geringer. Die höhere Oberfläche der Elektroden indes führt nur zu einer Halbierung der Amplitude, hier wäre mehr zu erwarten gewesen - die positiven Elektroden besitzen immerhin nur 1/3 der Dicke im Vergleich zur CMP-Batterie. Wahrscheinlich wird hier aufgrund der im Vergleich zur Dicke größeren Abstände der Gitterstäbe die Aktivmasse nicht so homogen geladen und dadurch ein Teil der durch die geringere Dicke gewonnenen Vorteile verschenkt. Ein weiterer Vorteil der Genesis-Batterie ist natürlich auch deren durch die sehr geringe Gasung recht hoch wählbare Ladespannung von 2.45 V, dadurch vergrößert sich der Arbeitsspannungsbereich beim Laden deutlich. Durch all diese Punkte wird die Ladungsakzeptanz der Genesis-Batterie durch unterschiedliche Pulsformen kaum beeinflusst.

Auffällig ist bei der Genesis-Batterie die Tatsache, daß die Zellspannungsamplitude im Stromabfallbereich fast konstant bleibt, um dann erst sehr spät mit dem sich verringern Strom kleiner zu werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, daß der Ladestrom im selben Verhältnis wie die aktive Oberfläche der Elektroden abnimmt. Die Abnahme der aktiven Oberfläche muß jedoch sehr großflächig geschehen, da sonst die im Verhältnis im relativ großen Maßstab wirksame Diffusion nicht so deutlich beeinflusst werden könnte. Entweder komplette Poren gehen dabei mehr oder weniger schlagartig für die weitere Ladung verloren, oder ganze Bereiche der Elektrodenoberfläche nehmen plötzlich keinen Strom mehr

auf- hatte die Ladeelektronik deswegen auch diese deutlichen Probleme mit der Stromregelung? Der Weg zum Vollladezustand unterscheidet sich in dieser Hinsicht jedenfalls deutlich von dem der CMP-Batterie.

Da sich die CMP-Batterie in Abbildung 64 überwiegend in der Spannungsbegrenzung befindet, wurde der Potentialverlauf nochmals bei halbiertem Ladestrom gemessen:

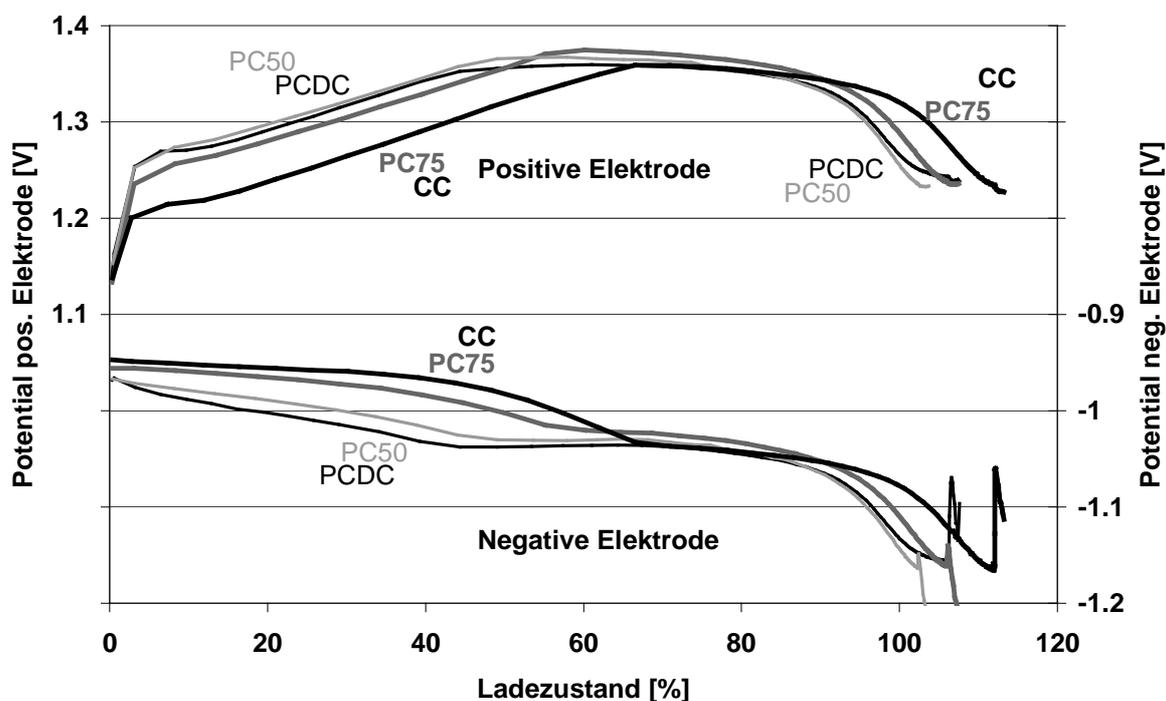


Abbildung 67: Potentialverlauf bei unterschiedlichen Pulsformen (CMP-Batterie, 1I Ladestrom)

Am grundsätzlichen Verlauf der Kurven ändert sich dadurch nichts, außer, daß die Spannungsbegrenzung und damit der Kreuzungspunkt der Potentiallagen der positiven Elektrode später erreicht wird.

Beachtenswert ist noch das Verhalten der negativen Elektrode in der Nachladephase (Konstantstrom): Bei PC50 und PC75 wird deren Potential negativer, bei den anderen Ladeverfahren geht es in den positiven Bereich. Für ein Verhalten wie in PC50/PC75 müssten zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die negative Elektrode ist voll geladen, andernfalls würde die fortlaufende Ladereaktion das Potential begrenzen
2. Es ist wenig Sauerstoff an der negativen Elektrode vorhanden, der deren Potential durch Entladung derselben in positive Richtung drücken würde.

Daß die beiden Pulsladeverfahren im Gegensatz zur Konstantstromladung dieses Verhalten zeigen, wäre noch verständlich. Warum aber zeigt das PCDC-Verfahren (als Pulsladeverfahren mit dem höchsten Pulsanteil) dieses Verhalten nicht auch? In der Alterung der Batterie während der Zyklen kann das Verhalten nicht liegen- die Reihenfolge, in der die Kurven aufgenommen wurden, war PCDC-PC75-PC50-CC, mit je zwei Ausgleichszyklen dazwischen.

Der Potentialverlauf der Genesis-Batterie ähnelt bis auf das spätere Erreichen der Spannungsbegrenzung dem der CMP-Batterie:

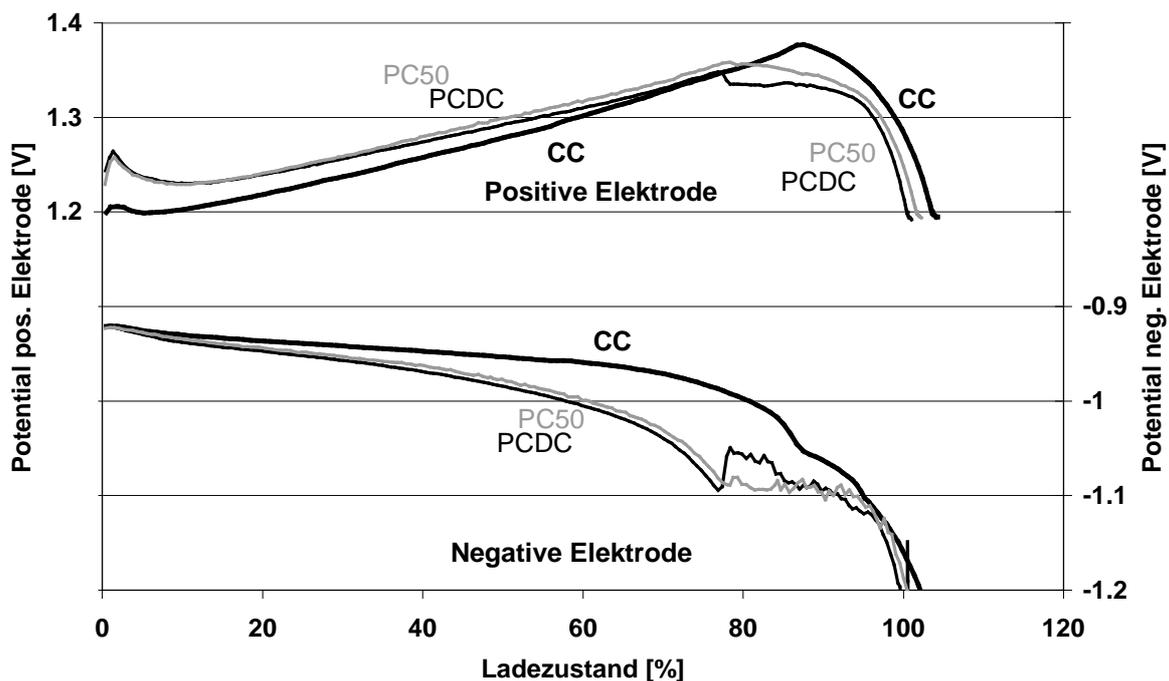


Abbildung 68: Potentialverlauf bei unterschiedlichen Pulsformen (Genesis-Batterie, 2I Ladestrom)

- In der Konstantstromphase ist das Potential beider Elektroden für die Pulsladeverfahren höher
- Die Potentiallagen der positiven Elektrode kreuzen sich beim Erreichen der Spannungsbegrenzung
- Nach Erreichen der Spannungsbegrenzung verschiebt sich das gesamte Potential in den negativen Bereich

Allerdings unterscheidet sich das PCDC-Verfahren vom PC50-Verfahren in der Potentiallage bei der Genesis-Batterie nur kaum, während bei der CMP-Batterie zumindest bei der negativen Elektrode in der Konstantstromphase ein deutlicher Unterschied zu sehen war.

Die "Aktivierungsphase" der positiven Elektrode (bis zum ersten Minimum im Potentialverlauf) ist bei der Genesis-Batterie wesentlich deutlicher ausgeprägt als bei der CMP-Batterie, bei welcher man dieses Minimum nur erahnen kann. Das spricht für die weiter oben geäußerte Vermutung, daß ganze Elektrodenbereiche zu einem definierten Zeitpunkt so weit als möglich geladen sein können und dann keinen Strom mehr annehmen - nur daß wir hier die Entladung betrachten. Da diese vollständig entladenen Bereiche zunächst wieder elektrischen Kontakt zum Gitter finden müssen, wird die Aktivierungsphase so deutlich sichtbar.

Die Höhe des Maximums des positiven Elektrodenpotentials im Umschaltzeitpunkt zur Spannungsregelung ist bei der Genesis-Batterie im Gegensatz zur CMP-Batterie deutlich vom Ladeverfahren abhängig: je höher der Wechselanteil, desto tiefer liegt das Maximum. Ist dies auch ein Anzeichen für die verringerte Sauerstoffentwicklung an dieser Elektrode?

Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt jedenfalls bei der kleinen Dryfit-Batterie:

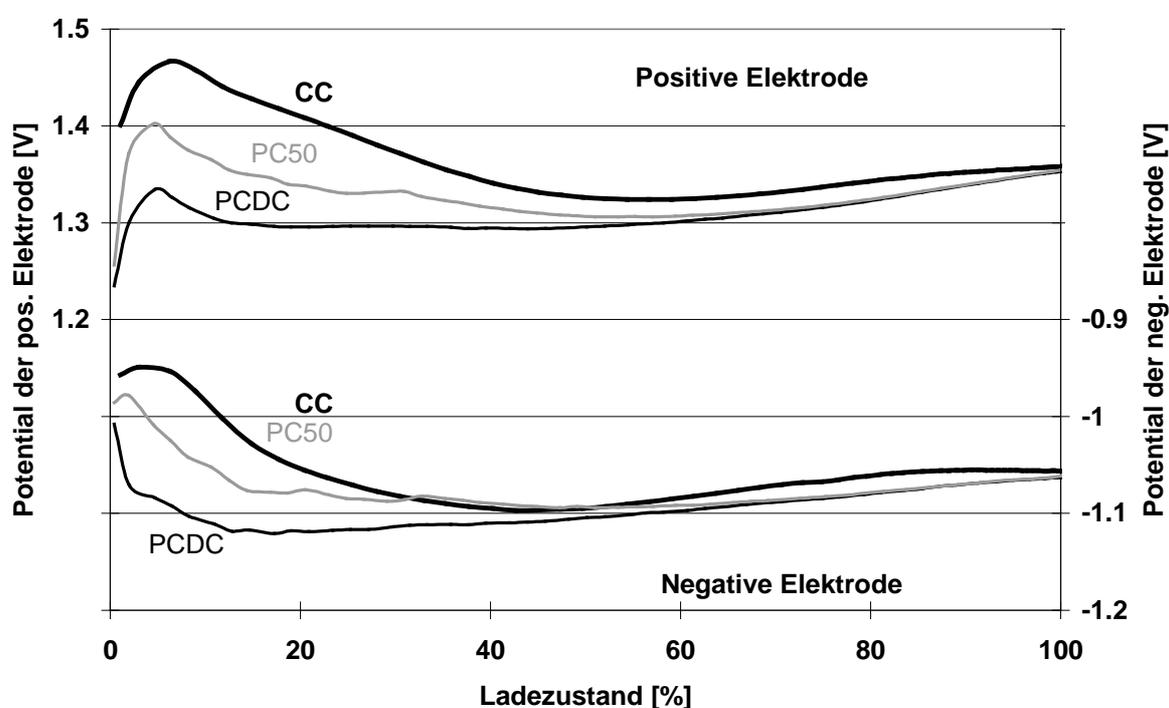


Abbildung 69: Potentialverlauf bei unterschiedlichen Pulsformen (kleine Dryfit-Batterie, 10I Ladestrom)

Aufgrund des sehr hohen Ladestroms liegt das Maximum auch entsprechend früh - die Batterie wurde fast vollständig in der Spannungsbegrenzung geladen. Ob der hohe Strom auch bei der Genesis-Batterie die Höhe des Maximums des positiven Potentials deutlicher beeinflussen würde, konnte aufgrund des begrenzten Ausgangsstroms des verwendeten Gerätes leider nicht gemessen werden.

Bei dieser Batterie verschiebt sich das Potential gegen Ende der Ladung allerdings in die positive Richtung - ist hier vielleicht die positive Elektrode stärker kapazitätslimitierend? Eine andere Erklärung ist, daß die Batterie hier noch nicht vollgeladen wurde - bei den

andere Erklärung ist, daß die Batterie hier noch nicht vollgeladen wurde - bei den anderen Versuchen wurde mit dieser Batterie oft ein Ladefaktor von 110 % erreicht. Die Verschiebung des Potentials in negative Richtung wäre demnach in Abbildung 69 schlicht noch nicht erreicht.

10.3 Einfluß der Ladespannung

Um bei der schwierig zu ladenden CMP-Batterie eventuell über die Ladespannung eine Verbesserung zu erzielen, wurde der Einfluß verschiedener Ladespannungen auf den Ladeverlauf untersucht. Zunächst der Einfluß der Ladespannung auf Kapazitätsverlauf und Ladefaktor:

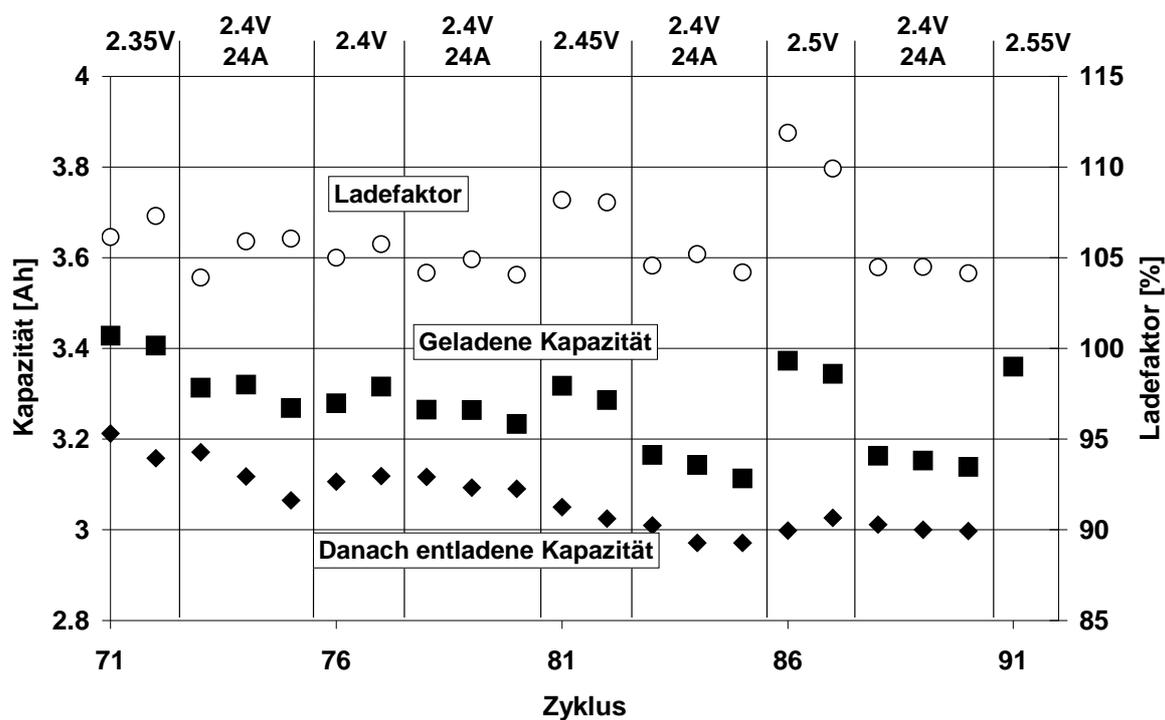


Abbildung 70: Einfluß der Ladespannung auf Ladefaktor und Kapazitätsverlauf (CMP-Batterie)

Zwischen den Ladungen mit unterschiedlicher Ladespannung und ohne Strombegrenzung wurden die Batterien je drei Mal mit 2.4 V und 24 A (2I) geladen.

Erwartungsgemäß steigt der Ladefaktor mit zunehmender Ladespannung an. Im Kapazitätsverlauf (entladene Kapazität) läßt sich jedoch keine eindeutige Tendenz ausmachen, sie scheint mit zunehmender Ladespannung mal zu steigen, mal zu fallen.

Durch erhöhte Ladespannung erhofft man sich nicht nur eine schnellere Ladung, sondern auch ein zuverlässigeres Erreichen des Vollladezustands. Wenn die Batterie schon in den Hauptladephase (IU) ausreichend voll geladen wurde, so sollte die anschließende Nachladung mit konstantem Strom nur zu einem Gasungsstrom führen, ohne am Ladezustand der Batterie noch Änderungen hervorrufen zu können. Daher wurde die Zellspannung am Ende

dieser Nachladephase gemessen, um festzustellen, ab welcher Ladespannung sich am Ladezustand nichts mehr ändert:

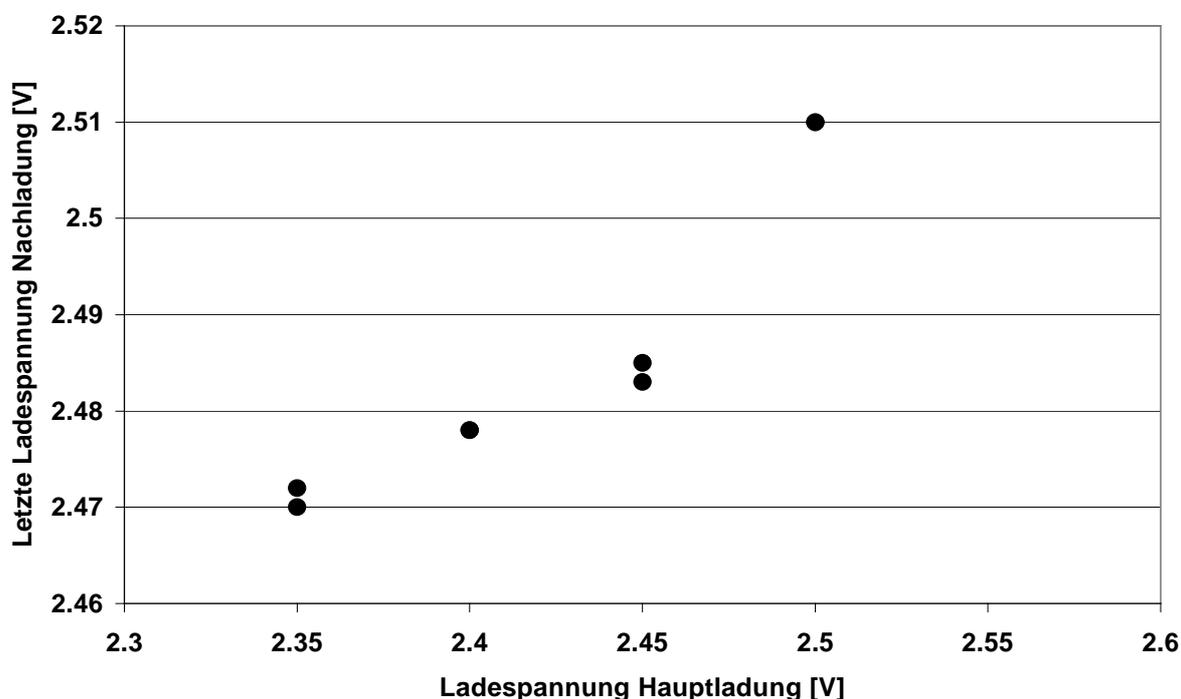


Abbildung 71: Einfluß der Ladespannung auf die Spannung am Ende der Nachladephase (CMP-Batterie)

Das erwartete Plateau bei höheren Ladespannungen stellt sich leider noch nicht ein. Bei 2.55 V ist diese Messung leider nicht geglückt, da die Ladespannung zu so großer Gasung geführt hat, daß die Ladung nicht beendet werden konnte. Es ist also nicht möglich, die Ladespannung bei der CMP-Batterie so hoch zu wählen, daß schon in der Hauptladephase ausreichende Vollladung erzielt werden kann.

Ob dies bei 2.5 V annähernd erreicht wurde, kann man am Druckverlauf in der Nachladephase abschätzen (Abbildung 72).

Bei 2.5 V Ladespannung findet man bei dem gewählten Nachladestrom von I_{50} annähernd eine Gerade, die Batterie scheint also voll zu sein und der Nachladestrom zu 100 % in die Gasung zu fließen. Mit höherem Strom wäre es allerdings denkbar, daß ein noch größerer Anteil der Aktivmasse hätte geladen werden können. Die dicke Gerade stellt den aufgrund des Gasvolumens und des Nachladestroms abgeschätzten maximalen Druckanstieg dar. Da der Sauerstoff zum Teil an der negativen Elektrode wieder reduziert wird, kann der tatsächliche Druckanstieg diesen Wert nicht erreichen. Zudem war die Abschätzung des Gasvolumens in der Batterie mit großen Fehlern behaftet.

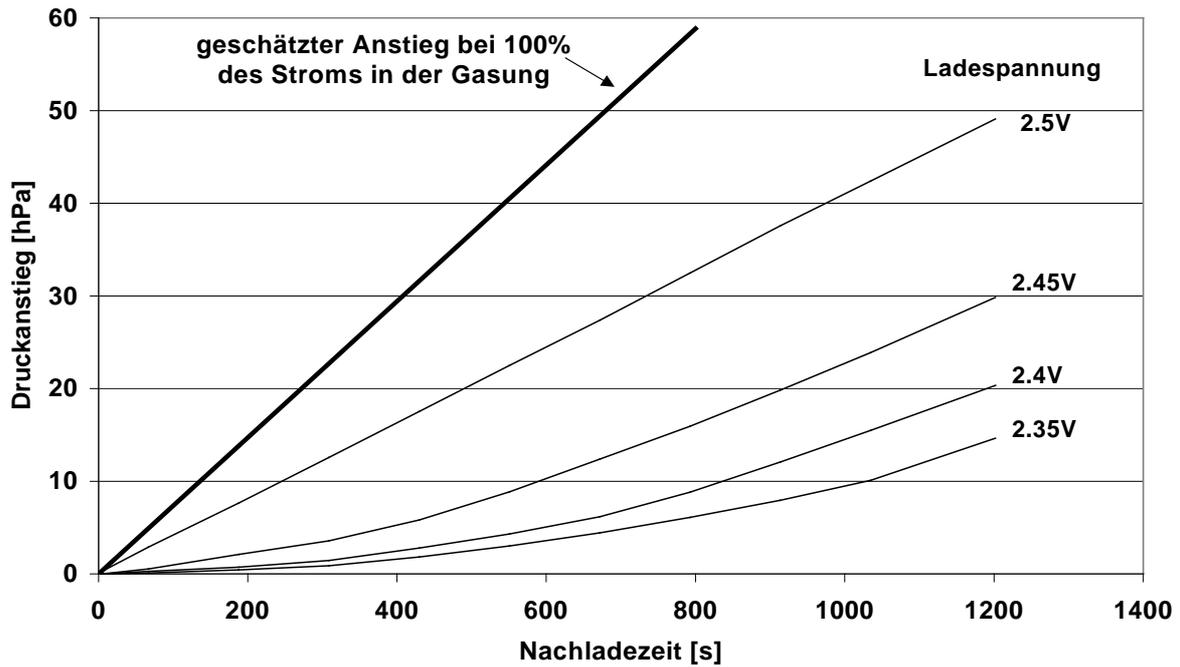


Abbildung 72: Druckanstieg in der Nachladephase (CMP-Batterie)

Als nächstes wurde der Druckanstieg während der verschiedenen Ladephasen untersucht:

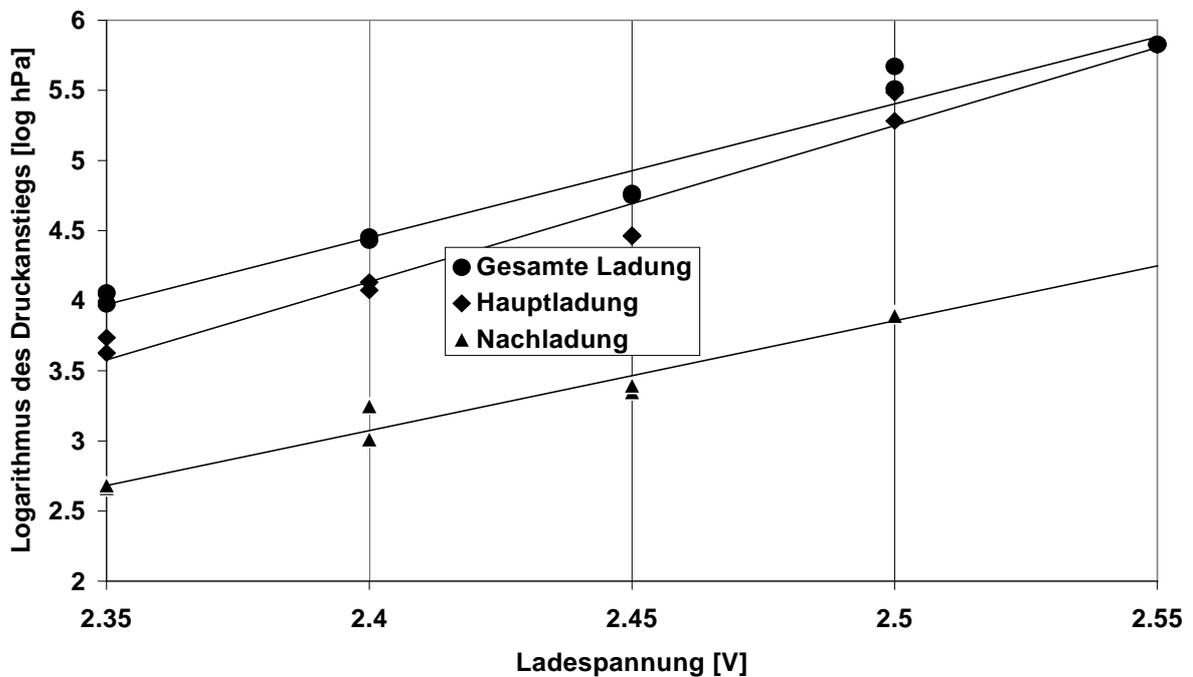


Abbildung 73: Einfluß der Ladespannung auf den Druckanstieg (CMP-Batterie)

Erwartungsgemäß findet man Tafelgeraden für die Gasung, diese scheint also weitgehend unabhängig von der Hauptreaktion nur von der Ladespannung anzuhängen.

Der ebenfalls einer Tafelgeraden folgende Druckanstieg in der Nachladephase liegt daran, daß der in der Hauptladung in die Ladereaktion fließende Strom wohl ebenfalls in einer Tafelbeziehung von der Ladespannung abhängt. Damit ist die Menge der noch nicht geladenen Aktivmasse bestimmt, diese wird mit höherer Ladespannung kleiner. Im gleichen Maße kann in der Nachladung weniger Aktivmasse geladen werden, der restliche Stromanteil muß in die Gasung fließen.

Der Stromverlauf bei höherer Ladespannung liegt anfangs erwartungsgemäß über dem Verlauf bei 2.35 V, sinkt aber schnell unter diesen ab, da durch den anfangs höheren Strom die Batterie schneller zum hohen Ladezustand kommt (Abbildung 74). Trägt man die gleichen Werte über dem Ladezustand auf, so ergibt sich das erwartete Bild (Abbildung 75).

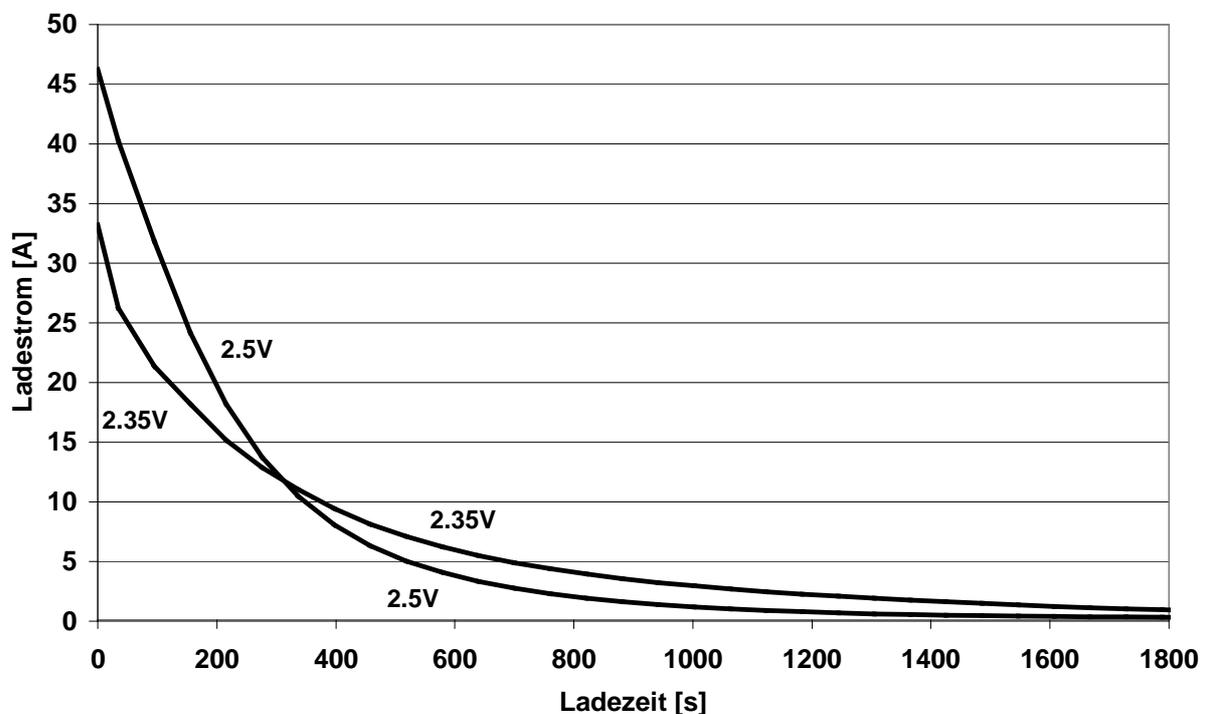


Abbildung 74: Einfluß der Ladespannung auf den Stromverlauf(CMP-Batterie)

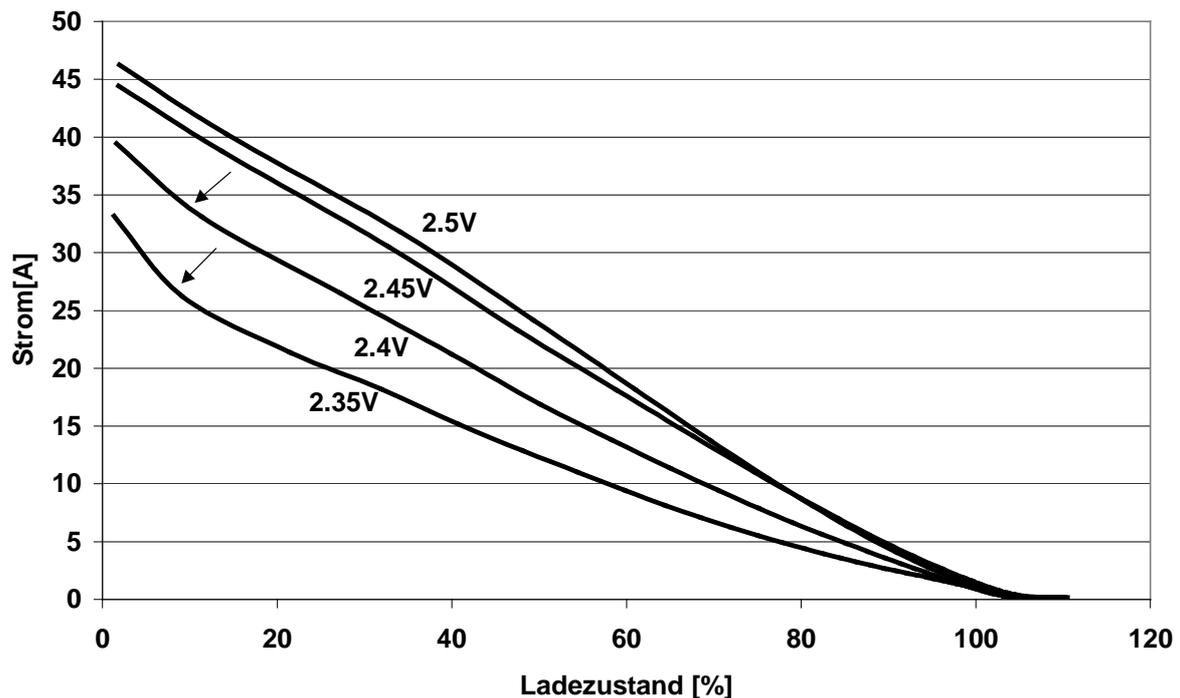


Abbildung 75: Einfluß der Ladespannung auf den Stromverlauf(CMP-Batterie)

Bei 2.35 V fließt immer ein geringerer Strom als bei 2.5 V.

Bei 2.35 V und 2.4 V findet sich Anfangs ein Knick im Stromverlauf (Pfeile). Es wird vermutet, daß anfangs der Strom stärker absinkt, während sich das für den Abtransport der Sulfationen notwendige Konzentrationsgefälle über dem Elektrodenquerschnitt aufbaut. Ist hier ein stationärer Zustand erreicht, so trägt nur noch der steigende Ladezustand zum Absinken des Stromes bei. Aufgrund des deutlich höheren Stromniveaus als in Abbildung 46 (Anfangs 3I gegenüber konstant 1I in Abbildung 46) liegt der Knick bei etwa dem dreifachen Ladezustand (10 % anstatt 3 %), da für den Aufbau des benötigten dreifach höheren Gradienten (siehe (31)) auch die dreifache Ladungsmenge bereitgestellt werden muß.

Die Ausprägung des Knicks wird mit steigender Ladespannung deutlich schwächer, ab 2.45 V ist er nicht mehr zu sehen. Sollte der Knick durch den Aufbau des Konzentrationsgefälles in der Elektrode verursacht sein, so würde das bedeuten, daß ab 2.45 V kein ausgeprägtes Konzentrationsgefälle aufgebaut wird. Das Maximum der Reaktionsfront würde sich folglich anfangs weniger im Inneren der Elektrode befinden und dann nach außen wandern, sondern sich von außen nach innen bewegen.

Die Lage der Reaktionsfront wird durch zwei gegenläufige Einflüsse bestimmt:

1. Der Ohm'sche Widerstand vom Gitter zur Reaktionsfront senkt das Potential ab, je größer die Entfernung zum Gitter ist. Dadurch wird sich die Reaktionsfront anfangs mehr am Gitter ausbilden

2. Die Diffusionsüberspannung, die sich im Elektrolyten ausbildet, wirkt genau in die gegen-
teilige Richtung: Sie ist um so größer, je weiter man sich vom Rand der Elektrode entfernt
(Da Sulfationen entgegen dem elektrischen Feldverlauf durch Diffusion nach außen trans-
portiert werden, muß deren Konzentration im Inneren höher sein). Im stationären Zustand
einer planaren Geometrie ist der Diffusionsgradient eine lineare Funktion des Ortes, im
instationären Zustand eine Exponentialfunktion.

Je nachdem, welcher Einfluß vorherrscht, befindet sich das Maximum der Reaktionsfront eher
innen oder außen an der Elektrode. Für die unterschiedlichen Ladespannungen kann man sich
nun folgende Modellvorstellungen bilden:

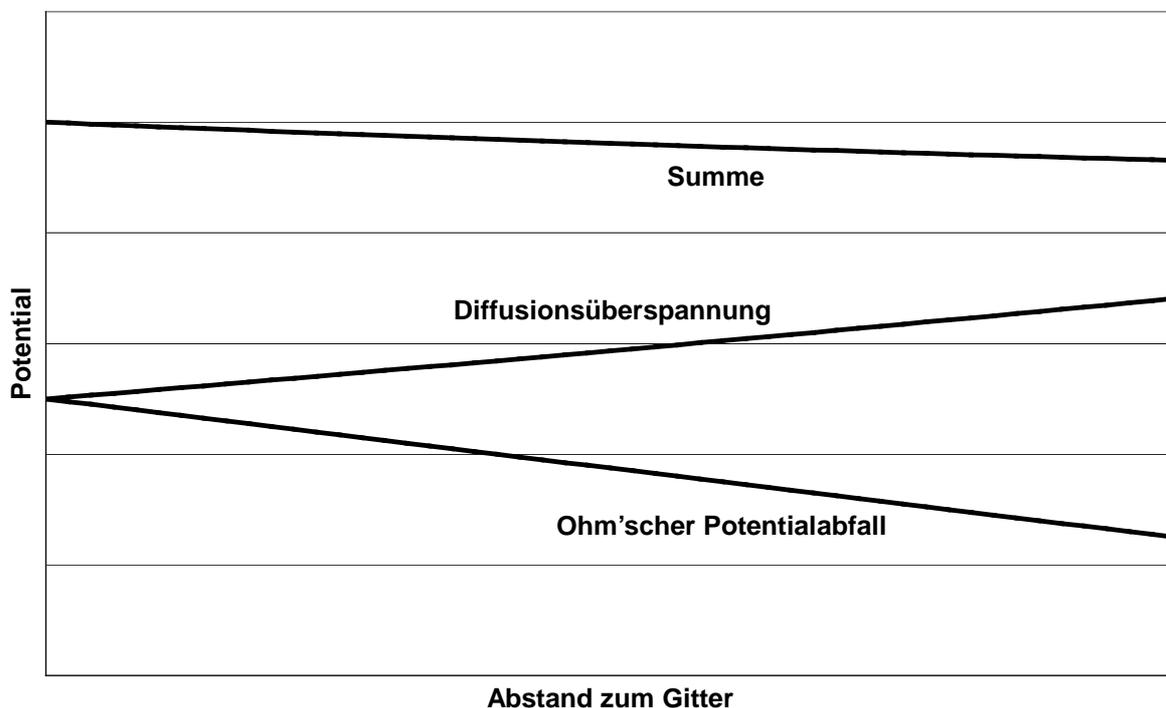


Abbildung 76: Modellvorstellung der Potentialverläufe bei 2.35 V Ladespannung

Bei 2.35 V befindet sich die Elektrode weitgehend im stationären Zustand. Der Diffusions-
gradient befindet sich zwar im Aufbau, kann aufgrund seiner geringen Steigung den Ohm-
schen Potentialabfall nicht kompensieren, so daß das Maximum der Summe am Gitter liegt.
Hier wird sich auch die Reaktionsfront befinden.

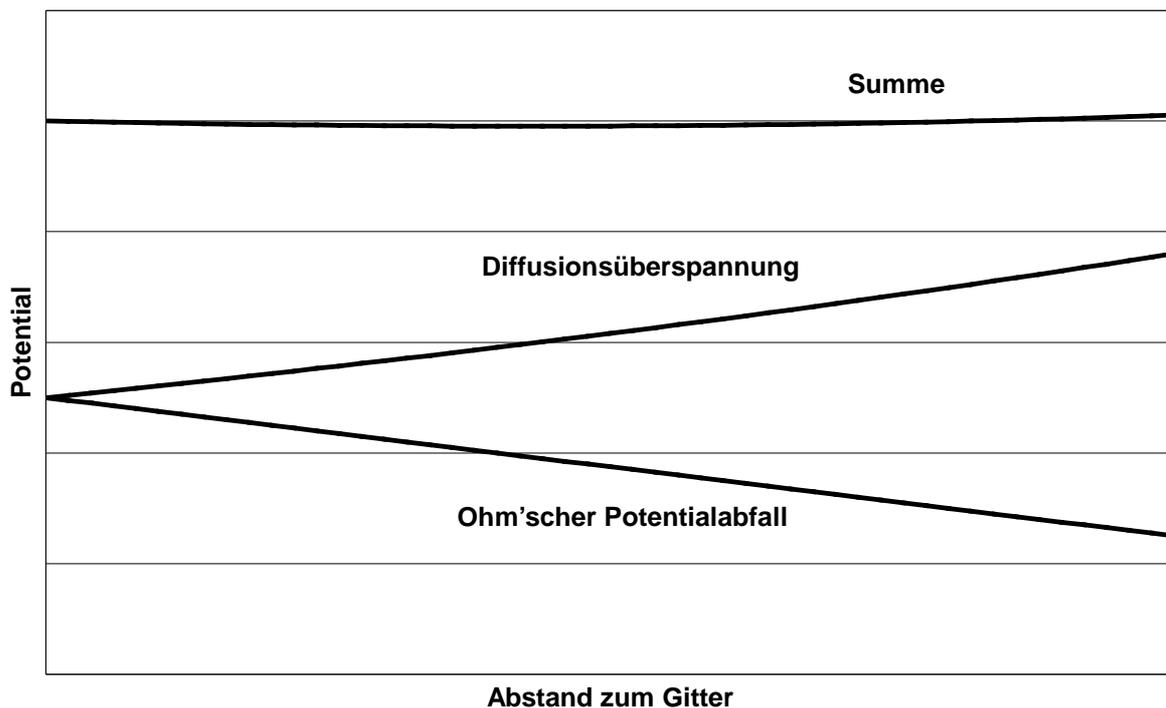


Abbildung 77: Modellvorstellung der Potentialverläufe bei 2.5 V Ladespannung

Bei 2.5 V ist der Diffusionsgradient größer und zudem stärker gekrümmt, so daß der Ohm'sche Potentialabfall besser kompensiert wird. Die Reaktionsfront ist wie das Maximum der Summenfunktion wesentlich weniger ausgeprägt, sie befindet sich eher im äußeren Bereich.

10.4 Einfluß der Pulsfrequenz die Ladung

Da die Pulsfrequenz die Kosten der Ladeelektronik nicht unwesentlich beeinflusst, wurde untersucht, welchen Einfluß die Pulsfrequenz auf die Ladung hat. Dazu wurde die kleine Dryfit-Batterie abwechselnd im PC50-Verfahren bei verschiedenen Frequenzen und mit konstantem Strom geladen. Bei 10I Strom wurde die Ladung nach 90 Minuten, bei 1I Strom nach 180 Minuten beendet; es handelt sich um eine reine IU-Ladung ohne Nachladephase.

Insgesamt zeigt die kleine Dryfit-Batterie den von Bleibatterien bekannten qualitativen Kapazitätsverlauf. Die Formierungsphase reicht bis etwa zum 20. Zyklus, die Arbeitsphase bis etwa Zyklus 70 und dann folgt die Kapazitätsabfallphase.

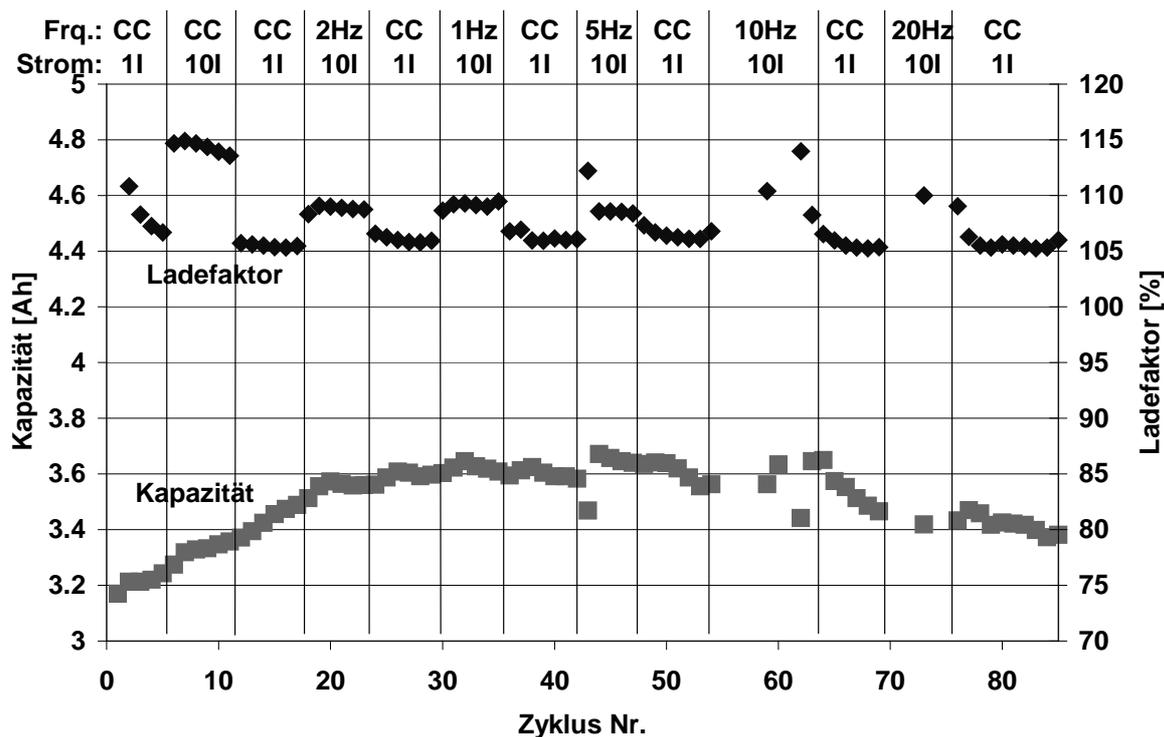


Abbildung 78: Einfluß der Pulsfrequenz auf den Kapazitätsverlauf und den Ladefaktor (kleine Dryfit-Batterie)

Der Ladefaktor lag bei diesen Messungen aufgrund der für diese Batterie recht hohen Ladespannung und auch der thermischen Isolierung mit etwa 30 mm Styropor, die die Temperatur beim Laden und damit die Gasung zusätzlich steigert, sehr hoch. Zudem läßt der Ladefaktor erkennen, daß, vor allem bei den Ladungen mit 10I, die Ladezeit deutlich zu lang gewählt war.

Am Ladefaktor zeigt sich wieder die deutliche Verringerung durch Pulsladung: Von fast 115 % bei Konstantstromladung bis auf knapp 110 % bei Pulsladung. Allerdings schwankt der Ladefaktor bei Pulsfrequenzen über 5 Hz sehr stark, hier waren wohl die Grenzen der verwendeten Geräte erreicht.

Während der Ladefaktor bei einem und zwei Herz Pulsfrequenz etwa identisch liegt, sinkt er bei 5 Hz nochmals deutlich ab. Gleichzeitig ist die Kapazität bei der Ladung mit 5Hz deutlich gesteigert, ohne in den nachfolgenden CC-Ladungen wieder allzu sehr abzusinken. Bei allen anderen Frequenzen war kein so deutlicher Einfluß auf die Kapazität zu sehen. Bei den hohen Frequenzen über 10 Hz schwankt die Kapazität aufgrund der Grenzen der Ladeelektronik stark, wohl wurde die Batterie hierdurch auch noch zusätzlich geschädigt.

Zusammenfassend zeigt diese Messung, daß 5 Hz oder etwas mehr, sofern es die Elektronik zuläßt, die geeignete Frequenz für die Pulsladung ist.

10.5 Weitere Messungen

10.5.1 Messungen der Gaszusammensetzung

Wie oben beschrieben, wurde versucht, das während der Ladung in der Batterie produzierte Gas mit einem Massenspektrometer zu analysieren. Um den relativ hohen Gasverbrauch eines solchen Gerätes zu minimieren, wurde nicht mit stetigem Fluß, sondern mit einzelnen Gasstößen gearbeitet, die mit einem handelsüblichen Einspritzventil für Benzinmotoren erzeugt wurden. Bei einem Spannungsimpuls von 1.5ms liefert dieses die besten Ergebnisse, was die Reproduzierbarkeit der am Detektor gemessenen Pulse angeht (Abbildung 80). Die Pulse wurden dann aufgenommen und über die Zeit integriert, was ein Maß für den Partialdruck des untersuchten Gases darstellt.

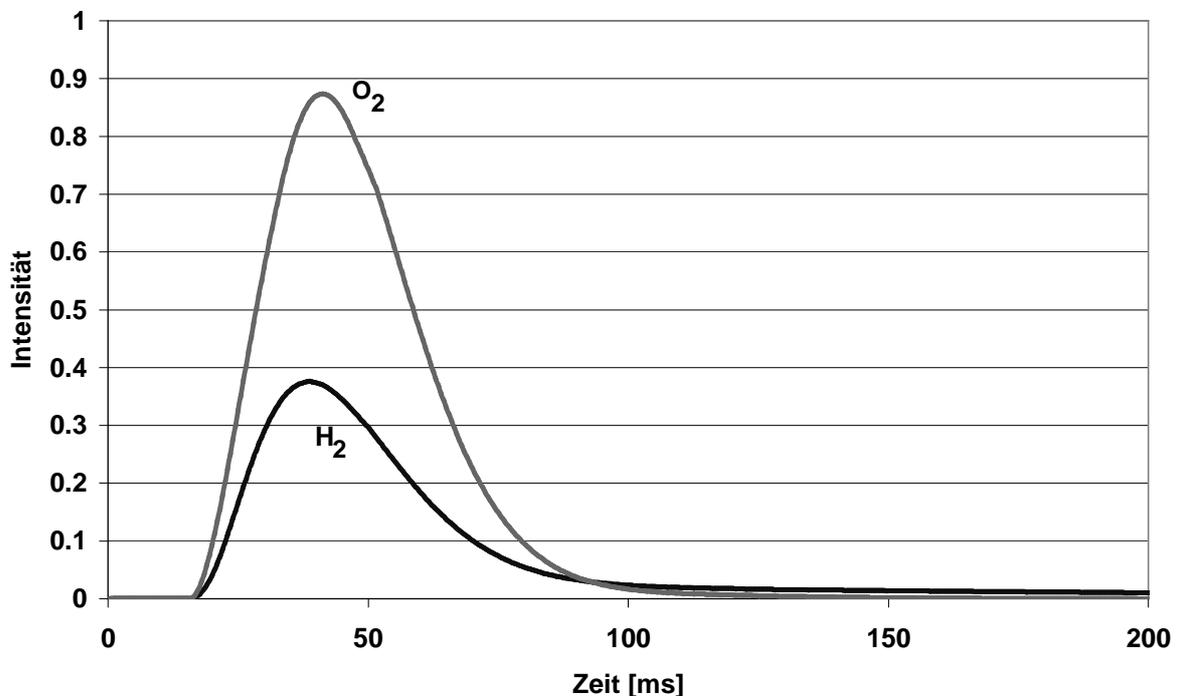


Abbildung 79: Gasstöße am Detektor des Massenspektrometers

Man sieht deutlich die Flugzeit vom Einlaß zum Detektor sowie die Flugzeitverteilung der einzelnen Teilchen.

Ein Problem des Quadrupol-Massenspektrometers ist, daß der Detektor zwar eine hohe Reproduzierbarkeit aufweist, jedoch immer nur eine Gasart zu einer Zeit gleichzeitig messen kann (nur Teilchen einer Masse erreichen den Detektor, alle anderen werden abgelenkt). Daher sind zur Messung von n Gasarten mindestens n Öffnungen des Einlaßventils notwendig, die leider in ihrer Amplitude (d. h. Menge des eingelassenen Gases) sehr stark streuen.

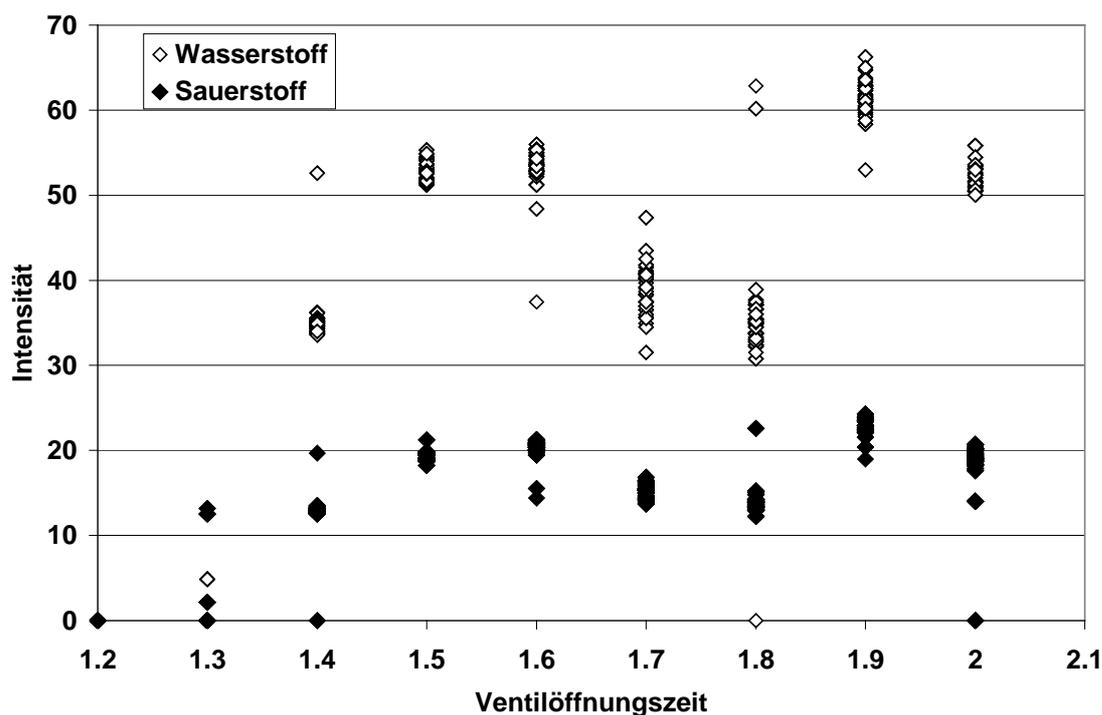


Abbildung 80: Stöchiometrisches Knallgasgemisch bei verschiedenen Ventilöffnungszeiten

Dadurch ist zur Erzielung von ausreichender Genauigkeit doch wieder relativ viel Gas notwendig - zu viel, um dieses stetig aus einer der verwendeten Batterien abzusaugen.

Zudem läßt sich das abgesaugte Volumen aufgrund des in den Leitungen befindlichen Gases nicht beliebig reduzieren - eine Veränderung der Gaszusammensetzung kommt dann zu stark verzögert am Spektrometer an. Daher ist es auch nicht möglich, nur zu bestimmten Zeiten der Ladung kurz die Gaszusammensetzung zu messen.

Das Massenspektrometer hat sich aus diesen Gründen für die Messung der Gaszusammensetzung während der Ladung als nicht praktikabel erwiesen.

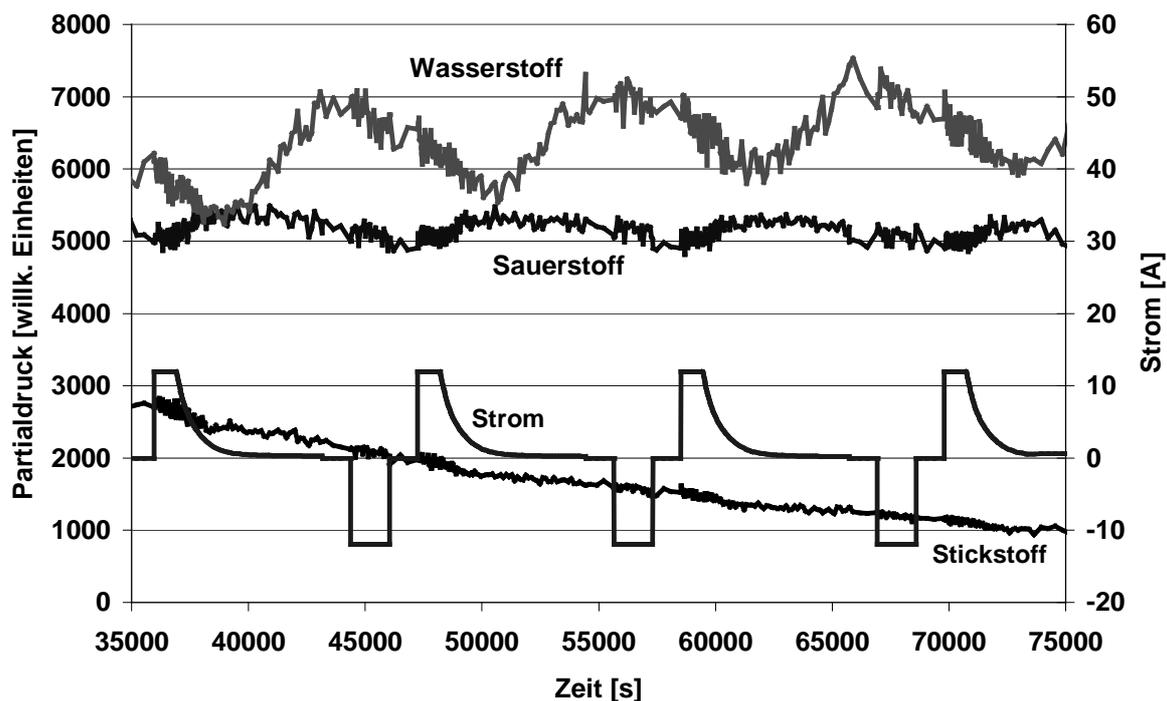


Abbildung 81: Variation der Gaszusammensetzung während mehrerer Zyklen (CMP-Batterie, CC)

Bei der CMP-Batterie sieht man deutlich, daß bereits zu Beginn der Ladung der Sauerstoffpartialdruck steigt - und am Ende der Ladung wird dann auch noch Wasserstoff erzeugt. Diese Batterie ist also sicher nicht ideal gebaut, bei einem funktionierenden Sauerstoffkreislauf sollte eigentlich kein Wasserstoff entstehen. Der noch in der Batterie enthaltene Stickstoff wird zunehmend durch das erzeugte Knallgas verdrängt, dessen Anteil sinkt damit stetig ab.

10.5.2 Abklingkurven nach Strompulsen

Um zu verifizieren, ob der Potentialverlauf zwischen den Ladepulsen durch Diffusionsvorgänge bestimmt wird, wurde nach kurzen Stromimpulsen (300 ms mit 100 A) die Abklingkurven gemessen. Um Verfälschungen durch überlagerte Vorgänge auszuschließen, befand sich die Batterie, eine kleine Dryfit-Batterie, davor in Ruhe. Die Messungen wurden mit Referenzelektrode durchgeführt, um beide Elektroden getrennt betrachten zu können. Die Referenzelektroden waren für die schnellen Transienten teilweise zu langsam, die durch diese verursachten Artefakte sind jedoch klar zu erkennen und diesen zuzuordnen.

Für die schnellen Messungen wurde zwar der Leistungsteil des verwendeten Pulsladegerätes benutzt, dieser jedoch mit einem Pulsgenerator angesteuert, um die schmalen Pulse zu erhalten. Die Meßdaten wurden mit der AT-MIO aufgenommen.

Logarithmiert man Gleichung (45), so erhält man für Diffusionsvorgänge einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Überspannung und der Wurzel der Zeit. Daher wurden in den folgenden Bildern diese beiden Größen aufgetragen.

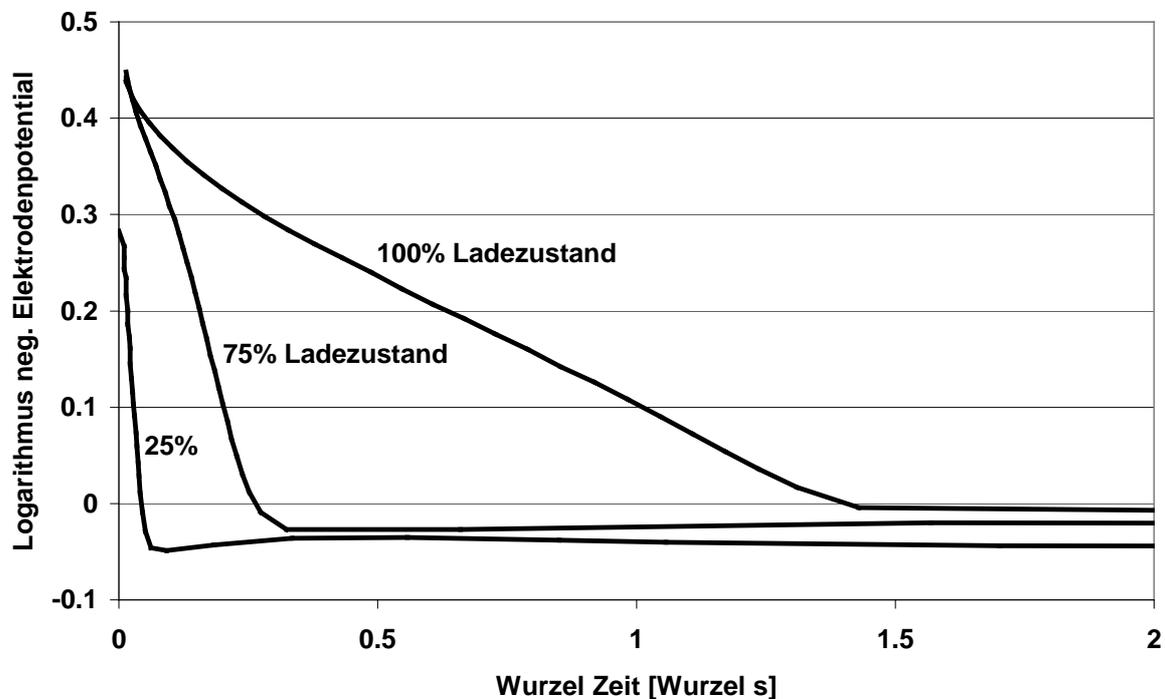


Abbildung 82: Abklingkurve nach einem Stromimpuls mit 100A für 300ms (kleine Dryfit-Batterie)

Einen schönen linearen Zusammenhang erhält man für die negative Elektrode. Für kleine Zeiten ist die Gerade nahezu perfekt. Je höher der Ladezustand, desto größer wird auch die Abklingzeit, wobei letztere im Vollladezustand überproportional groß wird. Danach ist kein ausreichender Spannungshub mehr feststellbar, um noch einen Zusammenhang feststellen zu können.

Das Abklingverhalten der negativen Elektrode ist folglich mit hoher Wahrscheinlichkeit diffusionskontrolliert.

An der positiven Elektrode findet man diesen Zusammenhang nicht:

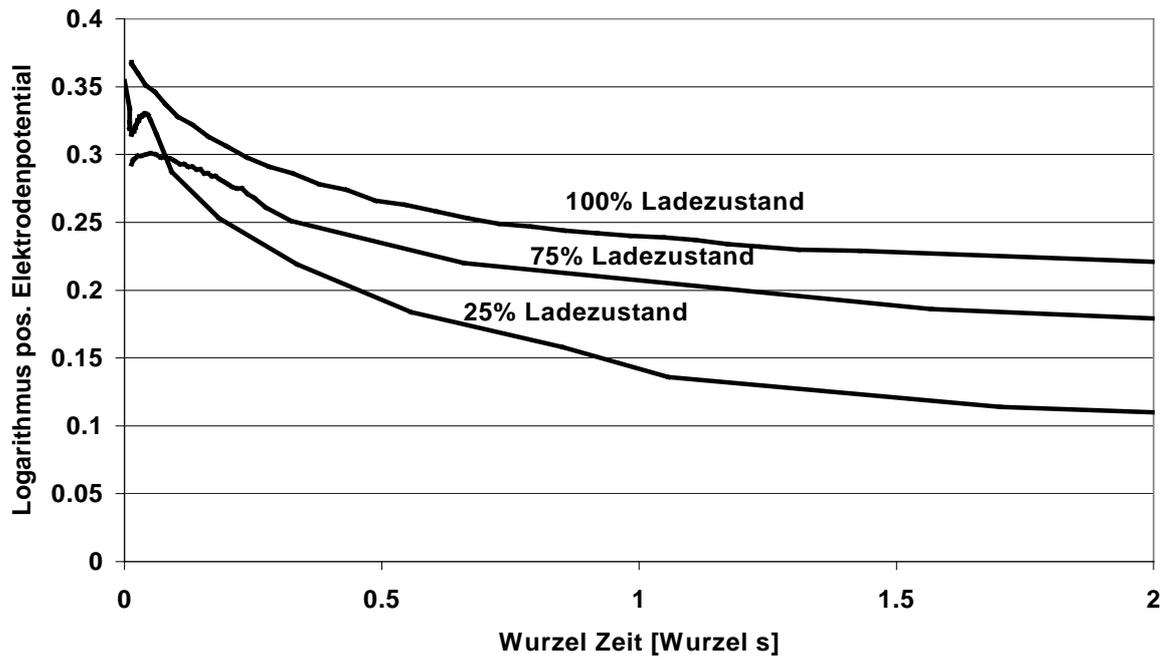


Abbildung 83: Abklingkurve nach einem Stromimpuls mit 100 A für 300 ms (kleine Dryfit-Batterie)

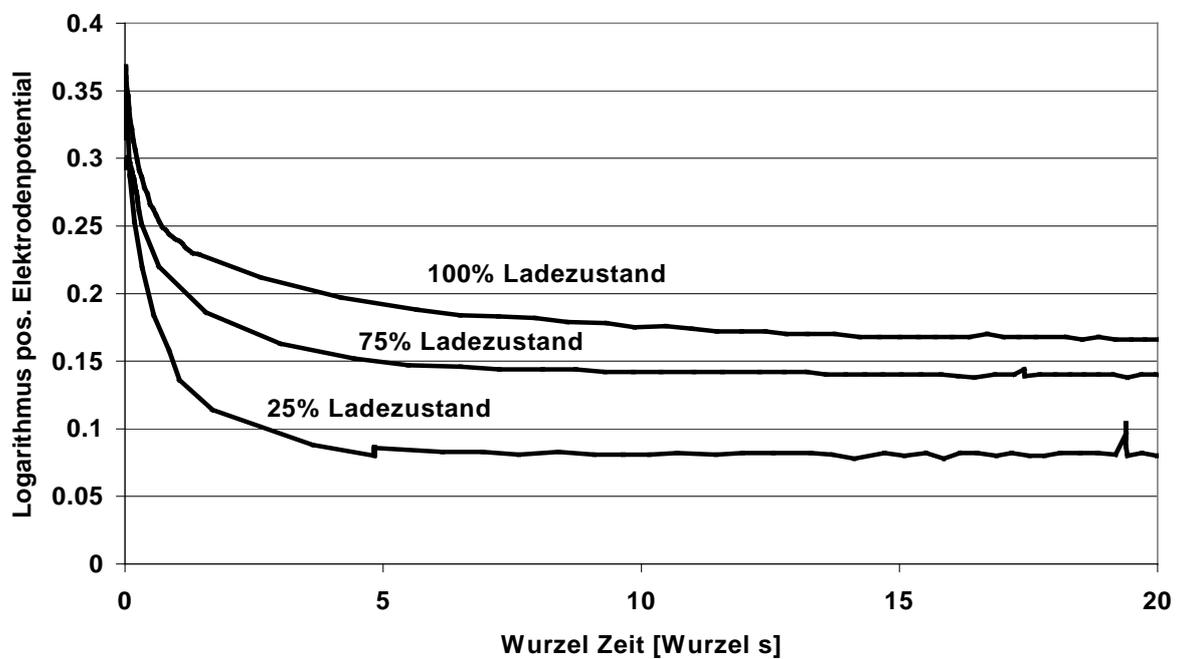


Abbildung 84: Abklingkurve nach einem Stromimpuls mit 100 A für 300 ms (kleine Dryfit-Batterie)

Man erhält in keinem Zeitbereich eine Kurve, die mit der Diffusionsgleichung (45) zu beschreiben wäre.

Bereits in Kapitel 8.2.3 wurde vermutet, daß spezifische Adsorption an der Elektrodenoberfläche für die Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode eine entscheidende Rolle spielt. Für den kurzen Strompuls kann ein großer Teil der dabei fließende Ladung komplett an der Oberfläche adsorbiert werden. Diese Ladung verursacht natürlich einen nicht diffusionsartigen Transienten.

Ein weiterer Effekt, der das Wurzel-t Gesetz stört, ist die Doppelschichtkapazität - diese verursacht Abklingzeiten im Sekundenbereich (Kapitel 7.4). Die Doppelschichtkapazität sollte exponentielles Abklingen der Überspannung über der Zeit bedingen - auch dies wird bei den gemessenen Kurven nicht gefunden.

Das Abklingverhalten an der positiven Elektrode ist durch eine Mischung aus Diffusion, Adsorption und Doppelschichtverhalten beeinflusst. Eine Trennung dieser Einflüsse ist bei den gemessenen Kurven nicht möglich.

10.5.3 Impedanzmessungen

In allen bisherigen Messungen wurde ein festes Pulsmuster zum Laden der Batterien verwendet und dessen Auswirkung auf den Ladevorgang untersucht.

Was fehlte, war eine Methode, das "richtige" Pulsmuster von der Batterie diktieren zu lassen. Der Potentialverlauf bot hierzu keine Anhaltspunkte - an welcher Stelle einer stetig steigenden oder fallenden Kurve hätte man den Umschaltpunkt setzen wollen? Daher wurde die Impedanz der Batterie während der Ladepulse gemessen - in der Hoffnung, hieraus Rückschlüsse auf den richtigen Zeitpunkt ziehen zu können.

Da das gesamte Impedanzspektrum innerhalb weniger Millisekunden untersucht werden mußte, war der Frequenzbereich auf relativ hohe Frequenzen beschränkt. Untersucht wurde der Frequenzbereich zwischen 100 kHz und 200 kHz, der alle 10 ms ein Mal durchgescannt wurde.

Leider hat sich gezeigt, daß die Impedanz zwar von der Stromstärke abhängt, sich während der Pulse jedoch nicht meßbar ändert:

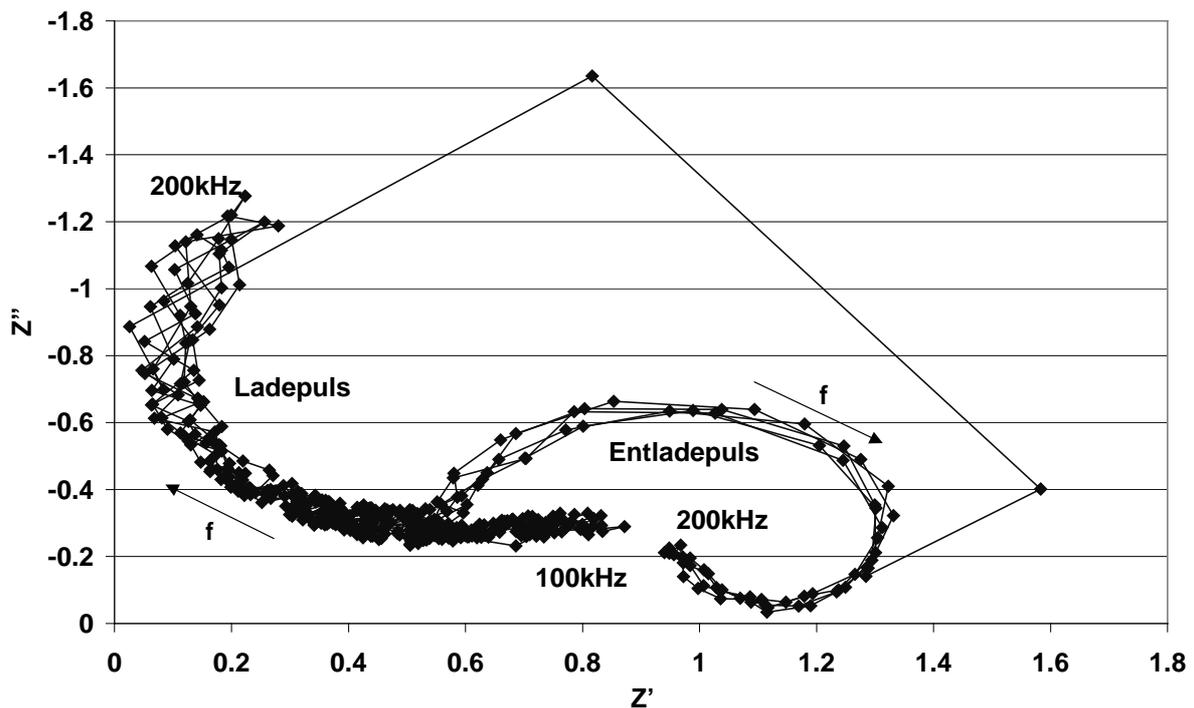


Abbildung 85: Impedanz während eines Lade- und Entladepulses
(kleine Dryfit-Batterie, je 300 ms/2I, Ladezustand etwa 80 %)

Damit war diese Methode zur Festlegung der Pulssequenz nicht brauchbar. Trotzdem nachfolgend zwei Erkenntnisse dieser Messungen:

Als sehr schwierig hat sich herausgestellt, wirklich die Impedanz der Batterie und nicht die von Zuleitungen usw. zu messen. Dazu mußte der zur Impedanzmessung verwendete Shunt direkt an der Batterie montiert werden, die Länge aller Leitungen von der Batterie durfte 10cm nicht übersteigen, und zur Vermeidung von Einstreuungen mußten die Kabel verdrillt werden. Da durch kapazitive Kopplung der Absolutwert des Stromes nicht ausgewertet wurde, sollte in Abbildung 85 hauptsächlich die Batterie und nicht die Verkabelung gemessen worden sein, andernfalls würde sich das Spektrum zwischen Lade- und Entladepuls nicht so deutlich unterscheiden.

In Abbildung 85 wurde, selbst bei diesen hohen Frequenzen, kapazitives Verhalten der Batterie gemessen. Dies wurde zusätzlich anhand der Strom- und Spannungskurven auf dem Oszilloskop verifiziert. Induktives Verhalten wurde detektiert, nachdem - in der Hoffnung, besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten - mit einer stärkeren Spannungsquelle etwa das zehnfache Signal eingekoppelt wurde (10 V über 330 Ω /10 μ F), bei sonst identischem Meßaufbau. Die Impedanzmessung ist also sehr empfindlich gegenüber der Amplitude des eingekoppelten Signals, dieses muß so klein wie möglich gewählt werden.

11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die schnelle Ladung von Bleibatterien untersucht. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf Pulsladeverfahren und die Frage gerichtet, in wieweit diese zur Reduktion der Sauerstoffentwicklung beim Laden geeignet sind.

Ladezeiten von unter einer Stunde für Bleibatterien sind ohne Ladegeräte mit der Möglichkeit des IR-freien Ladens schwer möglich. Mit solchen Geräten und hierfür geeigneten Batterien stellt dies jedoch kein Problem dar, wenn auch die beim Laden entstehende Wärme genau kontrolliert werden muß (Kapitel 8.6).

Bei der theoretischen Betrachtung der Pulsladung wird klar, daß diese den Stofftransport und somit die Ladungsakzeptanz beim Laden hemmen kann (Kapitel 8.3). Daß dies bei entsprechend konstruierten Batterien keine wesentliche Limitierung sein muß, wurde an der Batterie "Genesis" von Hawker gezeigt. Bei ungeeigneten Batterien (solchen, bei denen der Stofftransport von vornherein eine Limitierung darstellt) kann die Pulsladung jedoch daran scheitern, in viel stärkerem Maße als die Schnellladung an sich.

Die Betrachtung der Diffusion allein ist für das Verständnis der während der Pulsladung ablaufenden Vorgänge nicht ausreichend, da der Einfluß der Pulsladung hauptsächlich im Bereich der Doppelschicht abzulaufen scheint. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind jedoch zu komplex, um sie mit den zur Verfügung stehenden Mitteln zu erkennen und zu trennen (Kapitel 8.2). Auch die schnelle Impedanzspektroskopie im Puls (Kapitel 10.5.3) hat hier keine Ergebnisse gezeigt. Dennoch deuten die meisten Modellvorstellungen darauf hin, daß durch Pulsladung die Sauerstoffentwicklung beim Laden reduziert ist.

Die erwartete Reduktion der Gas- und damit auch Wärmeentwicklung beim Laden hat sich in allen Experimenten gezeigt: Die Sauerstoffentwicklung kann durch Pulsladeverfahren um etwa 50 % reduziert werden, egal, ob über den Ladefaktor (Kapitel 10.2.2), die Druckentwicklung (Kapitel 10.2.3) oder den Wärmehaushalt (Kapitel 10.2.1) gemessen wird. Die durch die Pulsladung erhöhte Joule'sche Wärme wird dadurch mehr als überkompensiert, so daß dadurch auch ein positiver Einfluß auf die Lebensdauer zu erwarten ist.

Entladepulse zwischen den Ladepulsen erhöhen diesen Effekt noch leicht, verursachen jedoch erheblichen Mehraufwand bei den verwendeten Ladegeräten.

Ladegeräte für die Schnell- und auch die Pulsladung müssen in der Lage sein, Stromflanken mit Anstiegs- und Abfallzeiten von weniger als einer Millisekunde zu erzeugen, innerhalb dieser Zeit muß auch die Zellspannung ober- und unterhalb dieser Flanke gemessen werden. Für die eigentliche Pulsladung sind 5 bis 10 Hz ausreichend, eventuelle Entladepulse sollten jedoch mit einer Breite von 5 ms zu erzeugen sein.

Ein positiver Effekt von Schnell- und Pulsladeverfahren auf die Morphologie der Aktivmassen konnte in dieser Arbeit nicht belegt werden - die hierzu notwendigen Lebensdauertests konnten mit dem einzigen Prüfstand nicht durchgeführt werden. Die wenigen durchgeführten Untersuchungen in dieser Richtung deuten jedoch auf einen positiven Einfluß der Schnell- oder Pulsladung auf die Morphologie und damit die Lebensdauer hin.

Bei geeigneten Batterien ist es möglich, diese innerhalb nur weniger Minuten ohne negativen Einfluß auf die Lebensdauer zu laden. Die Pulsladung ist geeignet, die Wärmeentwicklung und die Gasung hierbei zu reduzieren, so daß ein günstiger Einfluß auf die Ladezeit und die Lebensdauer zu erwarten ist.

11.1 Erreichbare Ladezeiten

Ist die Bereitstellung der für diese schnelle Ladung benötigten elektrischen Leistung sowie der Transfer vom Netz (oder einer anderen Energiequelle) zur Batterie (über Steckverbinder, Kabel, Leistungselektronik) geklärt, so können Ladezeiten im Minutenbereich heute durchaus erreicht werden:

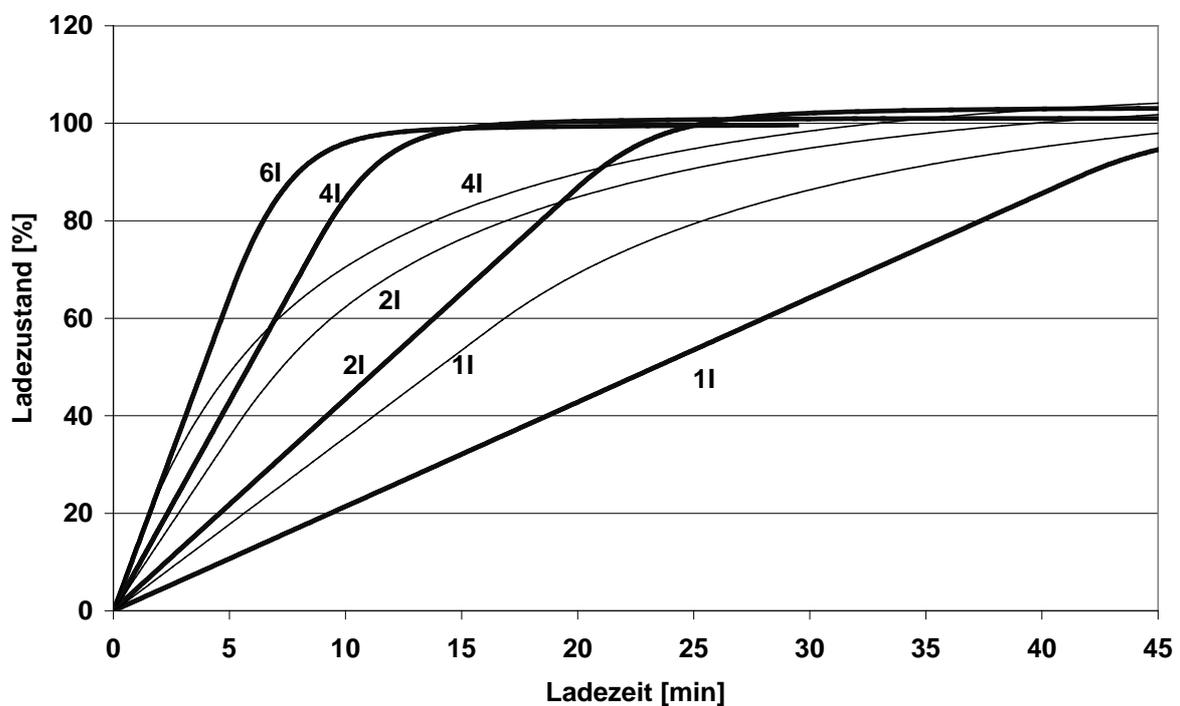


Abbildung 86: Verlauf des Ladezustands bei verschiedenen Anfangsladeströmen. IU-Ladung IR-kompensiert, 2,35 V bei der CMP-Batterie (dünne Linien), 2,45 V bei der Genesis-Batterie (dicke Linien)

Für die Genesis-Batterie ist zu sehen, daß diese bei einem Ladestrom von 6I innerhalb gut 5 Minuten 80% Ladezustand erreicht (Durch die folgende einstündige Entladung wird die Nennkapazität nicht erreicht). Praktisch wird die Batterie im Elektrofahrzeug nie vollständig entladen, so daß diese Kurven z. B. ab einem Restladezustand von 20% zu zeichnen sind:

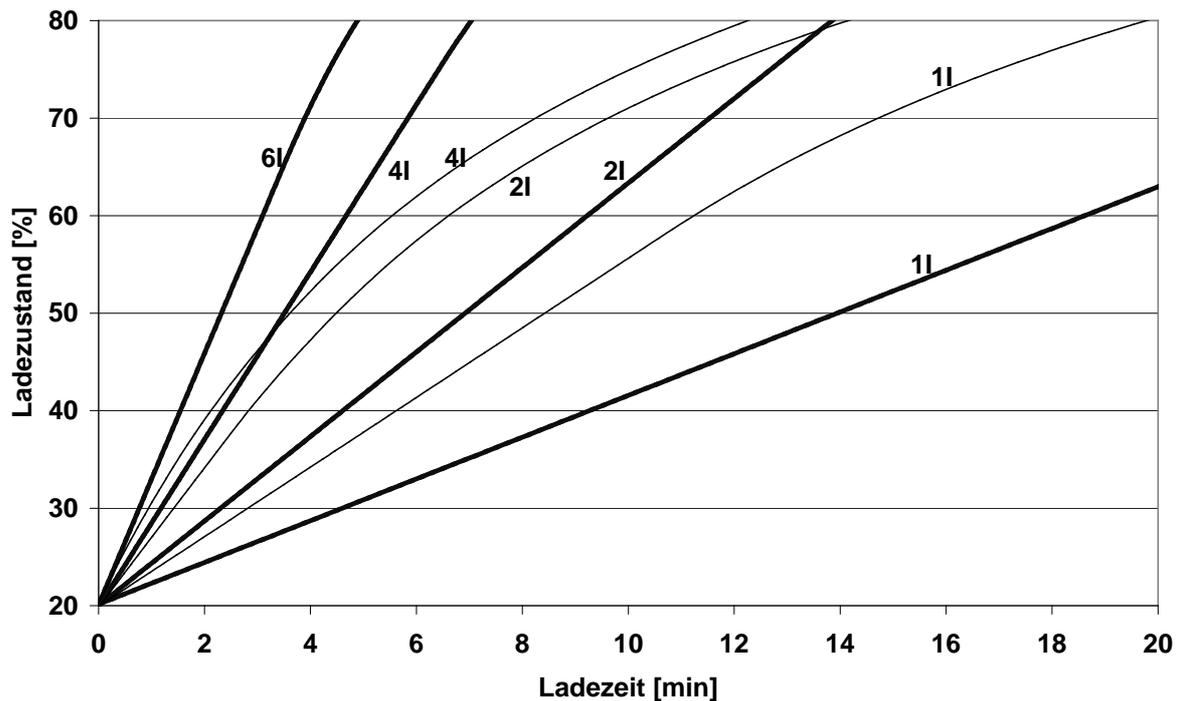


Abbildung 87: Verlauf des Ladezustands bei verschiedenen Anfangsladeströmen. IU-Ladung IR-kompensiert, 2.35 V bei der CMP-Batterie (dünne Linien), 2.45 V bei der Genesis-Batterie (dicke Linien)

Die Genesis-Batterie kann bei einem Ladestrom von 6I in nur knapp 5 Minuten wieder bis auf 80% Ladezustand geladen werden.

Für ein Mittelklassefahrzeug mit einem Energieinhalt von 15 kWh in der Batterie bedeutet dies (Nachladung von 80% in 5 Minuten), daß eine Ladeleistung von etwa 150 kW an der Batterie zur Verfügung stehen muß. Dies ist sicher eine nicht zu vernachlässigende Größe, ist aber für öffentlich genutzte Ladestationen möglich.

Für die Genesis-Batterie verlängert sich bei reduziertem Ladestrom die Ladezeit entsprechend, bei weiter erhöhtem Ladestrom (mit dem zur Verfügung stehenden Equipment war dies nicht möglich) wäre es auch denkbar, diese weiter zu verkürzen:

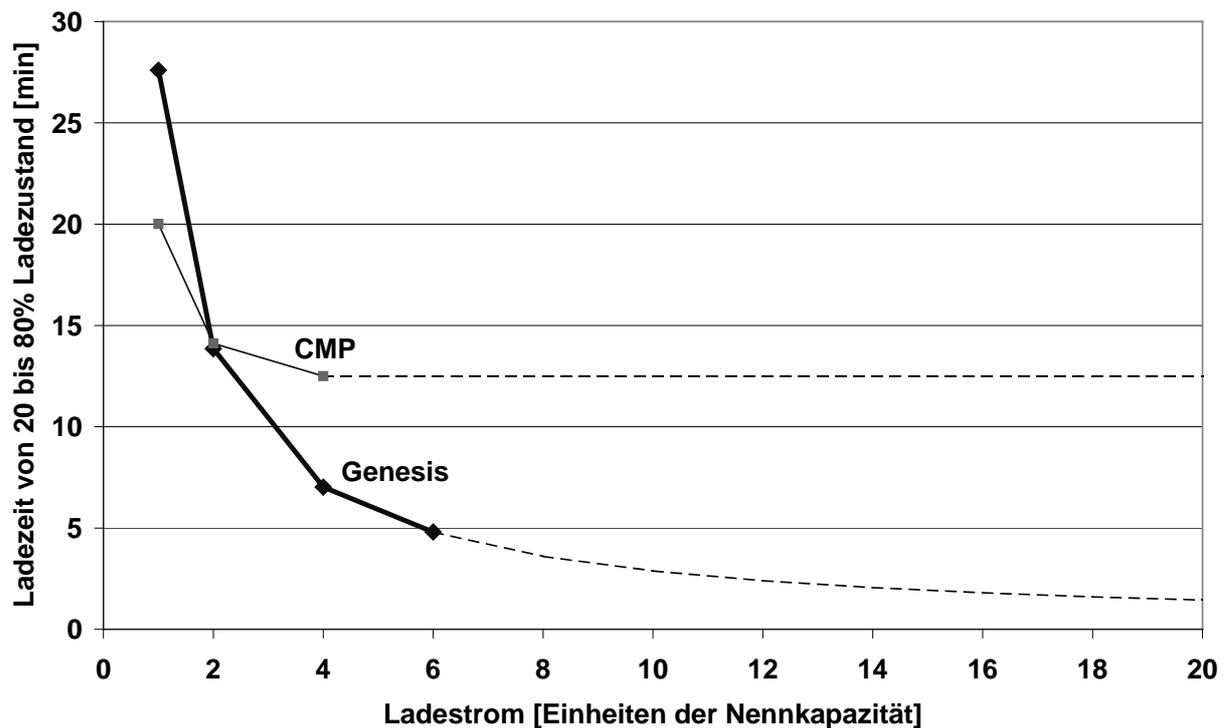


Abbildung 88: Ladezeit von 20 bis 80 % SOC bei verschiedenen Anfangsladeströmen. IU-Ladung IR-kompensiert, 2.35 V bei der CMP-Batterie (dünne Linien), 2.45 V bei der Genesis-Batterie (dicke Linien)

Für die Genesis-Batterie ist im untersuchten Bereich die Ladezeit umgekehrt proportional zum Ladestrom, man erhält einen hyperbelförmigen Kurvenverlauf. Bei weiterer Erhöhung des Ladestroms würde sich dieser fortsetzen (gestrichelter Verlauf).

Für eine nicht so niederohmige Batterie wie die CMP-Batterie kann bei 4I der maximale Ladestrom schon erreicht sein (vergleiche auch Abbildung 39). Schon bei der Verdoppelung des Ladestroms von 2I auf 4I war kaum eine Verkürzung der Ladezeit zu erreichen, da die Batterie sich die meiste Zeit in der Spannungs- und nicht in der Strombegrenzung befindet. Zur Erzielung kurzer Ladezeiten spielt also auch die Ladungsakzeptanz der Batterie eine Rolle, eine Batterie mit ungünstigerer Geometrie und damit schlechterer Ladungsakzeptanz ist für die extrem schnelle Ladung daher nicht geeignet (Siehe Kapitel 10.1.2).

Eine für diese kurzen Ladezeiten unverzichtbare Methode zur Erhöhung der Ladungsakzeptanz ist die IR-freie Spannungsregelung. Bei der IR-freien Spannungsregelung werden die Ohm'schen Spannungsabfälle an Zuleitungen, Verbindern und Elektroden gemessen und der Regelspannung zugeschlagen. Bei der Genesis-Batterie läßt sich dadurch der Umschaltzeitpunkt von der Strom- zur Spannungsregelung um bis zu 30% (bei 6I) nach hinten verschieben (siehe Abbildung 40). Ohne dieses Verfahren müßte man auch bei der Genesis-Batterie den Ladestrom auf 2I reduzieren, um mit vollem Strom bis über 80% Ladezustand laden zu können.

Doch auch in der Konstantspannungsphase erreicht die IR-freie Regelung noch eine deutliche Erhöhung des Ladestroms, auch wenn der Effekt durch den zurückgehenden Ladestrom und

damit auch den zurückgehenden Spannungsabfall an den Ohm'schen Leitern mit steigendem Ladezustand kleiner wird.

Für die technische Umsetzung der IR-freien Ladung gibt es zwei unterschiedliche Ansätze:

1. Der Ohm'sche Spannungsabfall wird durch kurze Unterbrechungen des Ladestroms mit großer Flankensteilheit (Siehe Diskussion in Kapitel 8.1) gemessen und für die Ladung berücksichtigt. Für die Erzeugung und Messung dieser Flanken ist bereits ein bedingt pulsladefähiges System notwendig. Der Minitcharger® als eines der ersten Schnellladegeräte für den Elektrotraktionssektor arbeitet mit diesem Verfahren
2. Der Ohm'sche Innenwiderstand der Batterie wird einmalig über dem Ladezustand gemessen und im Spannungsprofil des Ladegerätes berücksichtigt. Da dieser jedoch auch stark vom Gesundheitszustand und vom nicht unbedingt genau bekannten Ladezustand der Batterie abhängig ist und bei Fehlern die Batterie stark geschädigt werden kann, wird dieses Verfahren kaum angewandt.

Die IR-freie Ladung beginnt sich erst bei einständigen und höheren Ladeströmen zu lohnen (Kapitel 8.1).

11.2 Einfluß der Schnellladung auf den Gesundheitszustand der Batterie

Nach den Untersuchungen von Valeriotte mit dem Minitcharger [97] wird die Zyklenlebensdauer der Bleibatterie durch die Schnellladung nicht negativ beeinflusst, konnte sogar von 250 auf über 1000 Zyklen gesteigert werden. Allerdings ist diese Untersuchung nicht zu verallgemeinern, da bei ungeeigneten Batterien die Erhöhung des Ladestroms durchaus zu einer Verkürzung der Zyklenlebensdauer führen kann (siehe z. B. auch Abbildung 38).

Die Lebensdauer einer Bleibatterie ist allerdings nicht nur durch einen, sondern durch das Zusammenspiel vieler Faktoren (siehe Kapitel 6.4) festgelegt. Das Ausschalten eines dieser Faktoren führt daher nicht zwangsläufig zu einer deutlichen Verlängerung der Lebensdauer, sondern kann vielmehr zu einer Verlagerung des Problems auf andere lebensdauerbegrenzende Faktoren beziehungsweise zu einer Verschlechterung anderer Kenngrößen der Batterie (z. B. Kapazität oder Leistung) führen.

Der Einfluß der Schnellladung auf die Lebensdauer der Batterie kann daher nicht allgemeingültig diskutiert werden. Vielmehr sind verschiedene Aspekte im Einzelfall gegeneinander abzuwägen.

In den wenigen durchgeführten Versuchen zur Lebensdauer bei verschiedenen Ladezeiten ist kein eindeutiger Einfluß des Ladestroms auf die Lebensdauer zu finden. Bei der CMP-Batterie scheint der Effekt stark vom Entladeregime abzuhängen: Dieselbe Batterie zeigt bei einständigem Entladestrom einen negativen Effekt durch die Schnellladung, während bei fünfständigem Strom ein eher positiver Effekt zu verzeichnen ist (Abbildung 37/ Abbildung 38). Auf jeden Fall verschiebt sich die Aktivmassenstruktur in Richtung feinere Struktur mit höherer Oberfläche (Kapitel 10.1.2.4).

In einer anderen Messung (Abbildung 61) war, zumindest für die CMP-Batterie, auch bei einstündigem Entladestrom durch die Schnellladung ein positiver Einfluß auf den Kapazitätsverlauf erkennbar. Bei der Genesis-Batterie hat sich durch die Schnellladung die entnehmbare Kapazität zwar leicht nach oben verschoben, der qualitative Kurvenverlauf bleibt jedoch unverändert.

11.2.1 Einfluß der Schnellladung auf den Temperaturverlauf

Daß erhöhte Temperatur die Lebensdauer der Bleibatterie erniedrigt ist eine allgemein akzeptierte Tatsache (z. B. [98], [99]). Dieser Effekt wird auch bei beschleunigten Lebensdauertests ausgenutzt, nach einer Faustformel verkürzt sich die Lebensdauer auf die Hälfte, wenn die Temperatur um nur 10 °K erhöht wird.

Grund für diese Reduzierung der Lebensdauer sind die allgemein bei erhöhter Temperatur erhöhten Reaktionsraten (nach der Butler-Volmer-Gleichung (27) ist $k \sim e^{\frac{1}{T}}$) und damit auch die beschleunigte Korrosion und Gasentwicklung. Auch die Sulfation erhöht sich bei erhöhter Temperatur durch die gesteigerte Löslichkeit des Bleisulfats im Elektrolyten.

Die Joule'schen Verluste, die in der Konstantstromphase den Löwenanteil des Temperaturanstiegs verursachen, steigen mit dem Quadrat des Ladestroms (siehe auch Kapitel 8.6). Der Sauerstoffkreislauf spielt in dieser Phase noch keine wesentliche Rolle, was auch durch die Messung der Druckentwicklung in Abbildung 58 (CMP-Batterie) bzw. Abbildung 59 (Genesis-Batterie) bestätigt wurde. Da die Ladezeit sich gleichzeitig umgekehrt proportional zum Ladestrom verkürzt, bleibt der resultierende absolute Temperaturanstieg letztlich proportional zum Ladestrom, was durch Messungen bestätigt wird [100].

Bei langsamer Ladung kann die entstehende Wärme allerdings noch abgeführt werden, während sie bei der Schnellladung fast vollständig in der Batterie verbleibt. Der verbleibende Temperaturanstieg ist daher bei der Schnellladung größer.

11.2.2 Einfluß der Schnellladung auf die Gasentwicklung

Der Einfluß der Schnellladung mit konstantem Strom auf die Gasentwicklung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Die Gasentwicklung wird durch den erhöhten Ladestrom jedoch aus verschiedenen Gründen gefördert:

- Die Reaktionsrate der Gasentwicklung, die der Tafelgleichung (29) gehorcht, ist durch die durch den erhöhten Ladestrom gesteigerte Temperatur erhöht
- Aufgrund des bei höherem Ladestrom insgesamt höheren Potentialniveaus wird die Gassung gesteigert
- Über den Sauerstoffkreislauf erhöht die gesteigerte Gasentwicklung die Temperatur, was zu nochmals gesteigerter Gasentwicklung führt

11.2.3 Einfluß der Schnellladung auf die Korrosionsschicht

Die Korrosionsschicht wird bei der Schnellladung sowohl durch das allgemein erhöhte Temperaturniveau als auch durch die durch die erhöhte Stromdichte stark erhöhte lokale Temperatur am Übergang zwischen Gitter und Aktivmasse in Mitleidenschaft gezogen. Dies könnte der Grund dafür sein, daß die CMP-Batterie bei einstündigem Entladestrom durch die Schnellladung so sehr geschädigt scheint, während sie bei behutsamerer Entladung (mit fünfständigem Strom) von der Schnellladung zu profitieren scheint (Kapitel 10.1.1).

11.2.4 Einfluß der Schnellladung auf die Aktivmassenstruktur

Aus der Galvanotechnik ist seit langem bekannt, daß sich mit erhöhtem Strom eine feinere Struktur erzielen läßt, da Konzentration gelöster Teilchen höher wird und sich damit die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß ein neuer Kristallisationskeim gebildet wird.

Dieser Effekt läßt sich auch bei der Ladung der Bleibatterie nachweisen (Kapitel 10.1.2.4), wenngleich er sich durch die wiederholte Entladung weniger stark auswirken kann.

11.2.5 Einfluß der Schnellladung auf den Ladezustandsverlauf

Ein bei der wiederholten Schnellladung einer Bleibatterie nicht zu vernachlässigender Effekt ist die Tatsache, daß die Bleibatterie in regelmäßigen Abständen wieder voll geladen werden muß, um nicht durch fortschreitende Sulfation der nicht geladenen Aktivmassenanteile langfristig an Kapazität zu verlieren. Möglicherweise war dies auch der Grund für die bei der Genesis-Batterie in Abbildung 61 bei der Schnellladung doch relativ stark fallenden Kapazität.

11.3 Einfluß der Pulsladung

Da die Pulsladung einen nicht unerheblichen technischen Aufwand darstellt (Kapitel 8), wurde deren Einfluß auf die speziell bei der Schnellladung vorhandenen Probleme untersucht.

Letztlich dreht sich bei der Schnellladung alles um die Wärmeentwicklung und die dadurch verursachte lokale (z. B. am Gitter-Aktivmasse-Interface [76]) und globale Temperaturerhöhung in der Batterie und deren Folgen.

Unter Pulsladung versteht man die Ladung mit zeitlich nicht konstantem Strom, wobei die betrachteten Zeiten klein im Verhältnis zur gesamten Ladezeit sind. Die verwendeten Strompulse besitzen daher eine Länge von wenigen Sekunden bis hinunter in den Sub-Sekundenbereich.

In Kapitel 9.1 wurde gezeigt, daß bereits für die IR-freie Ladung eine Bandbreite des verwendeten Ladegerätes von etwa 2kHz notwendig ist. Diese Bandbreite steht daher auch für die Pulsladung zur Verfügung, so daß mit einem solchen Gerät - abgesehen vom maximal notwendigen Ladestrom - Pulse im Millisekundenbereich ohne zusätzliche Kosten in der Hardware erzeugt werden können.

Bei der Ladung mit instationärem Strom sind die verschiedensten Stromprofile möglich. Letztlich stellt auch die Ladung mit pulsweitenmodulierter Stromamplitude ohne ausreichende Glättung, wie sie bei handelsüblichen mit Thyristoren primär geregelten Ladegeräten auftritt, eine Pulsladung dar, die sich in den verursachten Effekten nicht von einer beabsichtigten Pulsladung unterscheiden muß. Ansonsten sind Stromprofile mit rechteck-, sägezahn-, sinusförmigem oder sonstigem Stromprofil denkbar.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden durchweg Rechteckprofile, teilweise auch mit Entladepulsen, verwendet (siehe Kapitel 10.2).

Die Pulsladung bringt grundsätzlich mindestens drei Effekte mit sich:

11.3.1 Erhöhte Stromamplitude

Da bei der Pulsladung im Mittel derselbe Strom wie bei der Konstantstromladung fließen soll, ist bei der Pulsladung die maximale Stromamplitude gegenüber der Konstantstromladung je nach Wechselanteil deutlich erhöht (Abbildung 21).

11.3.1.1 Einfluß auf die Aktivmassenstruktur

Der Einfluß der erhöhten Stromamplitude auf die Aktivmassenstruktur wurde zwar nicht explizit untersucht, jedoch lassen sich durch die mit Konstantstrom durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 10.1.2.4) bzw. durch die in der Galvanotechnik veröffentlichten Resultate (z. B. [22]) Rückschlüsse darauf ziehen, daß sich durch die Pulsladung die Aktivmassenstruktur verfeinern und sich damit die Oberfläche vergrößern läßt. Dies läßt sich allerdings nicht beliebig fortsetzen, da die Oberfläche durch Poren mit dem Elektrolyten verbunden sein muß, welche für die Diffusion der Sulfationen groß genug sind. Durch eine zu feine Struktur läßt sich die Oberfläche so dicht bedecken, daß keine ausreichende Verbindung zum Elektrolyten mehr besteht und die darunterliegende Aktivmasse letztlich nicht mehr aktiv am Betrieb der Batterie teilnimmt, zudem wird die Ausbildung eines alkalischen Milieus unter der Deckschicht ermöglicht, was letztlich zu gesteigerter Korrosion und damit reduzierter Lebensdauer führen kann.

11.3.1.2 Einfluß auf die Ladungsakzeptanz

Bei einer Batterie mit verhältnismäßig dicken Elektroden, wie z. B. der CMP-Batterie, kann durch die erhöhte Stromdichte die Ladungsakzeptanz so weit herabgesetzt werden, daß die gewünschten Ladezeiten nicht mehr zu erreichen sind (siehe Kapitel 1.5.1). Bei der Genesis-Batterie mit deren dünnen Elektroden ist dieser Effekt kaum zu spüren.

Als Kompromiß könnte man anfangs mit konstantem Strom laden, um erst in der Stromabfallphase zur Pulsladung überzugehen. Da die Pulsladung primär die Gasentwicklung reduzieren soll, die vor allem gegen Ende der Ladung auftritt (aber auch am Ende der Konstantstromphase), bleibt bei dieser Vorgehensweise der Hauptvorteil der Pulsladung zumindest am Ladeende erhalten.

11.3.1.3 Einfluß auf die Elektrodenspannungen

Während durch die Pulsladung die Gesamtspannung der Batterie deutlich vergrößert wird (Abbildung 65/ Abbildung 66), verschiebt sich die Spannungslage mehr oder weniger deutlich in negativer Richtung (Abbildung 67 bis Abbildung 69). Der Effekt ist am Umschalt- punkt zur Konstantspannungsladung am größten und bei der CMP-Batterie am wenigsten ausgeprägt. Der Effekt kann nicht durch die Stromamplitude hervorgerufen sein, da er bei Konstantstromladung mit vergrößertem Strom in umgekehrter Richtung auftritt (Abbildung 43/Abbildung 44). Die Ursache ist daher eindeutig in der Beeinflussung der Reaktionskinetik durch die Pulsladung zu suchen.

Eine mögliche Erklärung ist die durch die Pulsladung verminderte Sauerstoffentwicklung an der positiven Elektrode (Kapitel 8.2 bzw. 11.3.3). In Abbildung 68 (Genesis-Batterie) ist deutlich zu sehen, daß durch die Pulsladung das Potential der positiven Elektrode kaum beeinflußt wird, das Potential der negativen Elektrode jedoch von Anfang an niedriger liegt als bei der Konstantstromladung und dadurch auch der Umschalt- punkt zur Spannungsbegren- zung früher erreicht wird. Da durch die Pulsladung deutlich weniger Sauerstoff an der posi- tiven Elektrode produziert wird, kann dieser an der negativen Elektrode nicht wieder reduziert werden und dem negativen Elektrodenpotential fehlt die Begrenzung in negative Richtung, wodurch sich das Gesamtpotential zur negativen Elektrode hin verschiebt. Letztlich ist diese Beobachtung also wieder ein Indiz für die durch die Pulsladung verringerte Gasentwicklung.

Bei der CMP-Batterie (Abbildung 67) ist die schlechte Ladungsaktzeptanz so ausgeprägt, daß sich das Potential der positiven Elektrode durch die Pulsladung in positive Richtung ver- schiebt, trotz des geringen mittleren Ladestroms bei diesen Messungen (einstündig). Bei der kleinen Dryfit-Batterie, bei der mit dem vorhandenen Equipment auch bei 10I Ladestrom noch Pulsladung möglich war, wird bei diesem hohen Strom auch das positive Elektrodenpo- tential im Umschalt- punkt deutlich erniedrigt (Abbildung 69). Auch dies ist ein Zeichen für durch die Pulsladung verminderte Sauerstoffentwicklung.

11.3.1.4 Einfluß auf die Korrosionsschicht

Analog zum erhöhten Ladestrom wird auch durch die Pulsladung die Belastung der Korrosi- onsschicht erhöht, hauptsächlich durch die höhere lokale Temperatur durch die erhöhte Stromdichte. Da durch die Pulsladung die gesamte Temperatur der Batterie jedoch erniedrigt wird, ist bei ausreichender Kontaktfläche zwischen Gitter und Aktivmasse durch die Pulsladung kein negativer Einfluß auf die Korrosionsschicht zu erwarten. Genauere Untersuchun- gen in dieser Richtung wurden jedoch nicht durchgeführt.

11.3.2 Erhöhte Joule'sche Verluste

Durch die bei der Pulsladung erhöhte Stromdichte werden die Joule'schen Verluste bei der Ladung deutlich erhöht (Abbildung 31). Dieser Effekt wird jedoch vor allem durch die ver- ringerte Gasung mehr als überkompensiert, so daß der Temperaturanstieg bei der Pulsladung letztlich geringer ausfällt.

11.3.3 Verminderte Gasentwicklung

Hauptgrund für die Anwendung von Pulsladeverfahren ist die Hoffnung, dadurch die Gas-, vor allem die Sauerstoffentwicklung beim Laden zu reduzieren. Dies stützt sich darauf, daß die Ladung diffusionskontrolliert, die Sauerstoffproduktion jedoch durchtrittskontrolliert abläuft, so daß sich der Reaktionsschwerpunkt wegen der sinkenden Verfügbarkeit von für die Ladung notwendigen Bleionen (durch die hohe lokale Sulfationenkonzentration und dem damit verbundenen Löslichkeitsprodukt des Bleisulfats) mit fortschreitendem Stromfluß zur Sauerstoffproduktion verlagern sollte. Dieser Effekt konnte in verschiedenen Modellrechnungen (Kapitel 8.2) nachgewiesen werden.

Auch in allen Messungen wurde die durch Pulsladung reduzierte Sauerstoffentwicklung nachgewiesen, egal, ob vom Wärmehaushalt (Kapitel 10.2.1), vom Ladefaktor (Kapitel 10.2.2), der Druckentwicklung (Kapitel 10.2.3) oder der Potentiallage (Kapitel 10.2.5) auf die Gasentwicklung geschlossen wurde.

Da durch die verminderte Sauerstoffentwicklung auch die Wärmeentwicklung über den Sauerstoffkreislauf reduziert wird, kommt diesem Punkt bei der Schnellladung eine wichtige Rolle zu.

Wird die Schnellladung durch Probleme mit der Wärmeentwicklung durch den Sauerstoffkreislauf oder durch wegen hohem Wasserverlust verringerter Lebensdauer begrenzt, so ist die Pulsladung ein wirksames Mittel, dies zu bekämpfen.

11.3.4 Einfluß auf den Massentransport

Manchmal hat die Pulsladung auch den Ruf, aufgrund des im Puls höheren Konzentrationsgefälles den Massentransport (vor allem der Sulfationen von der Reaktionsfront weg) zu beschleunigen.

Da jedoch das verfügbare maximale Konzentrationsgefälle durch die Elektrodenspannung begrenzt ist und die Konzentration bei der Pulsladung oszilliert (Kapitel 8.3), tritt der gegenteilige Effekt auf: Der resultierende Massentransport wird durch die Pulsladung begrenzt, was man deutlich bei der Messung der Ladungsakzeptanz sieht (Kapitel 10.2.4.1).

11.3.5 Einfluß von Entladepulsen und unterschiedlichem Duty Cycle

Durch Entladepulse zwischen den Ladepulsen läßt sich der Wechselanteil eines gepulsten Ladestroms weiter erhöhen, ebenso wie durch Verringerung des Duty Cycle. Durch die Notwendigkeit, auch in schnellen Pulsen entladen zu können, erhöht sich allerdings der Aufwand und der Preis des benötigten Ladesystems.

Um den erreichbaren Nutzen zu beurteilen, wurden viele Messungen mit vier verschiedenen Verfahren durchgeführt: Konstantstrom, 75% Duty Cycle, 50% Duty Cycle und 50% Duty Cycle mit Entladepulsen von 5% Breite (In der Reihenfolge steigender Wechselstromamplitude), jeweils bei identischem mittlerem Strom.

In der Regel wurden alle zuvor beschriebenen Effekte der Pulsladung durch die steigende Wechselstromamplitude verstärkt. Der deutlichste Effekt wird jedoch immer durch den Wechsel von Konstantspannungsladung zur Pulsladung erzielt, während der Übergang zu Pulsladeverfahren mit höherem Wechselanteil manchmal auch überhaupt keine Verbesserung mehr bewirkt (wie z. B. in Abbildung 68). Ursache ist wohl eine gewisse Sättigung: Wenn die Gasung bereits durch "normale" Pulsladung fast vollständig unterdrückt werden kann, so ist durch eine weitere Erhöhung des Wechselstromanteils kein Effekt mehr zu erzielen. Daher muß jeweils im Einzelfall geprüft werden, ob Entladepulse lohnen oder ob sie nur zur Erhöhung der Joule'schen Verluste und zu einer Verteuerung des Ladesystems führen.

11.3.6 Einfluß der Pulsfrequenz

In den durchgeführten Untersuchungen konnte im untersuchten Bereich von einem bis zwanzig Hertz kein nennenswerter Einfluß der Pulsfrequenz festgestellt werden. Allerdings wurde dieser Parameter durch zeitliche und technische Einschränkungen kaum näher untersucht, so daß sich hier eventuell noch geringfügige Verbesserungen ergeben könnten.

Da die benötigte Bandbreite des Systems für die Fähigkeit des IR-freien Ladens mit etwa 2kHz festliegt, macht es allerdings kaum Sinn, zu Wiederholfrequenzen von weniger als 5Hz zu wechseln.

12 Literatur

- [1] Jonathan Whartman, Ian Brown, "Zinc Air Battery - Battery for Powering Electric Scooters and Electric Busses", Electric Vehicle Symposium 15, 1998
- [2] Kurt Schwabe: "Physikalische Chemie Band 2: Elektrochemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1986
- [3] Philip H. Rieger: "Electrochemistry", Prentice-Hall International, London, 1987
- [4] Christopher M. A. Brett: "Electrochemistry: Principles, Methods And Applications", Oxford Science Publications, Oxford, 1993
- [5] J. P. Carr, N. A. Hampson, R. Taylor: "The Impedance Of The PbO₂/Aqueous Electrolyte Interphase", J. Electroanal. Chem. 27 (1970) 201
- [6] A. A. Kornyshev, I. Vilfan: "Phase Transitions At The Electrochemical Interface", Electrochimica Acta 40 (1995) 109
- [7] S. Amokrane: "Microscopic Description Of The Electrode Surface And Double Layer Capacity At The Electrode/Solution Interface", Electrochimica Acta 41 (1996) 2097
- [8] A. A. Kornyshev: "Metal Electrons In The Double Layer Theory", Electrochimica Acta 34 (1989) 1829
- [9] S. Lampersky: "Semi-Empirical Modelling Of The Properties Of The Electrode/Electrolyte Interface In The Presence Of Specific Anion Adsorption", Electrochimica Acta 41 (1996) 2089
- [10] A. Brodsky: "Mesoscopic Description Of An Electrochemical Interface", Electrochimica Acta 41 (1996) 2071
- [11] J. N. Glosli, M. R. Philpott: "Molecular Dynamics Study Of Interfacial Electric Fields", Electrochimica Acta 41 (1996) 2145
- [12] J. W. Halley: "Studies Of The Interdependence Of Electronic And Atomic Dynamics And Structure At The Electrode-Electrolyte Interface", Electrochimica Acta 41 (1996) 2229

-
- [13] W. Schmickler, "Electron And Ion Transfer Reactions On Metal Electrodes", *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2329
- [14] E. Spohr, G. Tóht, K. Heinzinger: "Structure And Dynamics Of Water And Hydrated Ions Near Platinum And Mercury Surfaces As Studied By MD Simulations", *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2131
- [15] Hans Bode: "Lead Acid Batteries", John Wiley Verlag, New York, 1977
- [16] F. Beck, K.-J. Euler: "Elektrochemische Energiespeicher Band 1: Grundlagen, wäßrige Akkumulatoren", VDE Verlag GmbH, Berlin, 1984
- [17] Wilhelm Jost: "Diffusion In Solids, Liquids, Gases", Academic Press Inc., New York 1965
- [18] 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
- [19] H. Becker, C. Gärtner: "Mikrosystemtechnik in den Life Sciences", *Physikalische Blätter* 55 (1999) 6/51
- [20] Hans Rudolf Christen: "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Otto Salle Verlag, Frankfurt/Main, 1988
- [21] J. A. Harrison, H. R. Thirsk: "The Fundamentals Of Metal Deposition", in: A. J. Bard: "Electroanalytical Chemistry 5", Marcel Dekker Inc., New York 1971
- [22] Jean-Claude Puipe, Frank Leaman: "Pulse-Plating", Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1986
- [23] Hans-Dieter Jaksch: "Batterielexikon", Pflaum Verlag München 1993
- [24] David Linden: " Handbook Of Batteries, Second Edition", McGraw-Hill, New York, 1995
- [25] M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Cabelcor, Brüssel 1966
- [26] A. T. Kuhn: "The Electrochemistry of Lead", Academic Press London 1979

- [27] L. Stewart, D. Bennion, R. LaFollette: "Mathematical Model of the Anodic Oxidation of Lead", *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 2416
- [28] J. R. Vilche, F. E. Varela: "Reaction Model Development for the Pb/PbSO₄ System", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 39
- [29] 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
- [30] G. Wie, J. Wang: "Kinetics of the Formation Process of PbO₂ on Lead-Antimony Electrodes", *Journal of Power Sources* 52 (1994) 193
- [31] 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
- [32] 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
- [33] Z. Takehara: "Oxidation Mechanisms of Lead Sulfate in Sulphuric acid – Overview", *Journal of Power Sources* 30 (1990) 55
- [34] 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
- [35] D. Pavlov, E. Bashtavelova, D. Simonsson, P. Ekdunge: "Processes at the Micro-Level in the Oxidation of PbSO₄ to PbO₂ During Charging of Lead/Acid Battery Positive Plates", *Journal of Power Sources* 30 (1990) 77
- [36] W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack: "Taschenbuch der Chemie", Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1988
- [37] C. V. D'Alkaine, A. Carubelli, M. C. Lopes: "The Kinetic Mechanism of the PbO₂ Discharge of the Lead/Acid Positive Plates", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 111

-
- [38] F. J. Vaccaro, R. E. Landwehrle: "Experiments on Thermal Runaway and its Management for Electrolyte Immobilized Lead-Acid Batteries", INTELEC 13 (1991)
- [39] 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
- [40] J. Magyar, M. Kepros, R. Nelson: "Reference Electrode and Gassing Studies of Lead/Acid Charge-Discharge Processes", Journal of Power Sources 31 (1990) 93
- [41] M. K. Dimitrov: "Oxygen evolution on Lead Dioxide in Sulphuric Acid Solutions", Journal of Power Sources 31 (1990) 121
- [42] 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
- [43] B. D. McNicol, D. Rand: "Power Sources for Electric Vehicles", Elsevier, Amsterdam 1984
- [44] M. Mayer, D. Rand: "Lead Oxide for Lead/Acid Battery Positive Plates: Scope for Improvement?", Journal of Power Sources 59 (1996) 17
- [45] J. Hoare: "The Electrochemistry of Oxygen", Wiley, New York 1968
- [46] 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
- [47] 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
- [48] D. Pavlov, B. Monahov: "Temperature Dependence of the Oxygen Evolution Reaction on Pb/PbO₂ Electrode", Labat 1996
- [49] K. Asai, M. Tsubota, K. Yonezu, K. Ando: "Capacity-Limiting Mechanism of Lead-Acid Battery Plates", Power Sources 10 (1984) 481

- [50] D. Berndt, E. Meissner: "Gas Evolution and Thermal Behaviour of Valve Regulated Lead Acid Batteries under Abnormal Operational Conditions", INTELEC 12 (1990)
- [51] P. Moseley: "High-rate, valve-regulated lead/acid batteries - suitable for hybrid electric vehicles?", Journal of Power Sources 84 (1999) 237
- [52] E. Valeriotte, J. Nor, V. Ettl: "Very Fast Charging of Lead-Acid Batteries", 5th ILZRO International Lead-Acid Battery Seminar, 1991
- [53] 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
- [54] 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
- [55] 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
- [56] W. B. Brecht, J. A. Wertz: "Reference Electrode's Use in the Analysis of Battery Performance and Operation", 11. Battery conference, Long Beach, 1996
- [57] B. Culpin, D. Rand: "Failure Modes of Lead/Acid Batteries", Journal of Power Sources 36 (1991) 415
- [58] J. P. Hilger: "How to Decrease Overageing in Pb-Ca-Sn Alloys?", Journal of Power Sources 72 (1998) 184
- [59] 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
- [60] N. E. Bagshaw: "Lead Alloys: Past, Present, Future", Journal of Power Sources 53 (1995) 25
- [61] 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

-
- [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] G. I. Aidman: "A View on Chemically Synthesized Expanders for Lead/Acid Battery Negative Plates", *Journal of Power Sources* 59 (1996) 25
- [64] 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
- [65] W. Böhnstedt, C. Radel, F. Scholten: "Antimony Poisoning in Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 19 (1987) 301
- [66] McGregor: "Active-Material Additives for High Rate Lead/Acid Batteries: Have There Been Any Positive Advances?", *Journal of Power Sources* 59 (1996) 31
- [67] P. T. Moseley: "Positive Plate Additives", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 47
- [68] K. Jana: "Electric Vehicle Application Handbook for Genesis Sealed Lead Batteries 4th Edition", Hawker Energy 1998
- [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] W. Bögel, J. Büchel, H. Katz: "Real-Life Battery Cycling on the Test Bench", *Journal of Power Sources* 72 (1998) 37
- [71] B. A. Cole, M. A. Kepros, R. J. Schmitt: "A Discussion about Water Loss, Compression and the VRLA Cell", Intelec 1997
- [72] J. Cun, J. Fiorina, M. Fraisse, H. Mabboux: "Increasing UPS Battery Life", Intelec, 1997
- [73] 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)

- [74] 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"
- [75] R. F. Nelson: "Valve-regulated Lead/Acid Battery Designs and Charging Strategies – Are They Linked?", *Journal of Power Sources* 73 (1998) 104
- [76] 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* 53 (1995) 9
- [77] 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
- [78] P. Mauracher, E. Karden, K. Rembe: "Measurement of the Ultra-Low Frequency Impedance of Lead/Acid Batteries", *LABAT* 96
- [79] 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
- [80] "Verfahren zum vorzugsweisen schnellen Laden von wiederaufladbaren Batterien", Österreichisches Patent Nr. 016575 ,1134/91 vom 6.3.1990
- [81] P. Kordesch: "Charging method for batteries, using the resistance-free voltage as endpoint indication", *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 1053
- [82] E. Valeriotte, D. Jochim: "Very Fast Charging of Low-resistance Lead/acid Batteries", *Journal of Power Sources* 40 (1992) 93
- [83] D. Pavlov: "Processes Causing Thermal Runaway in Valve Regulated Lead/acid Batteries", *Journal of Power Sources* 40 (1992) 93
- [84] H. Cheh: "The Limiting Rate of Deposition by P-R Plating", *Journal of the Electrochemical Society* 118 (1971) 1132
- [85] H. Cheh: "The Application of Pulsed Electrolysis to the Deposition of Thin-Film Multilayered Materials", *HK International Symposium on Electrochemical Science & Technology*, 1995, K4-1

-
- [86] L. Nikolova, K. Ignatova, S. Stefanova: "Effect of Pulsating Electrolysis Parameters on the Morphology and Structure of Pd-Ag Powder", *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 1059
- [87] B. Popov, K. Yin, R. White: "Galvanostatic Pulse and Pulse Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys from Electrolytes Containing Organic Compounds on a Rotating Disc Electrode", *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 1321
- [88] H. Schultz, M. Pritzker: "Modeling the Galvanostatic Pulse and Pulse Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys on a Rotating Disk Electrode", *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2033
- [89] M. Mankikar: "Podrazhansky's Algorithm", *Electronic Engineering Times* 807 (1994)
- [90] R. Cantrell, D. Edwards, P. Gill: "Predicting lead/acid electrode performance using finite difference equations", *Journal of Power Sources* 73 (1998) 204
- [91] D. Rand: "The Lead/acid Battery - a Key Technology for Global Energy management", *Journal of Power Sources* 64 (1997) 157
- [92] N. Bagshaw: "Improving Active Mass Utilization", *Journal of Power Sources* 67 (1997) 105
- [93] A. Hollenkamp, K. Constanti, M. Koop, L. Apateanu, M. Calábek, K. Micka: "Effects of Grid Alloy on the Properties of Positive Plate Corrosion Layer in Lead/Acid Batteries. Implications for Premature Capacity Loss under Repetitive Deep-Discharge Cycling Service", *Journal of Power Sources* 48 (1994) 195
- [94] D. Nowak: "Gas Detection and minimization of Gas and Heat Production at the End of Fast Charging", *Journal of Power Sources* 40 (1992) 105
- [95] M. Maja, G. Morello, P. Spinelli: "A Model for Simulating Fast Charging of Lead/Acid Batteries", *Journal of Power Sources* 40 (1992) 81
- [96] M. Carpenter, D. Bernardi, J. Wertz: "The Use of Hg/Hg₂SO₄ Reference Electrodes in Valve Regulated Lead/ACID Cells ", *Journal of Power Sources* 63 (1996) 15

-
- [97] K. Tomantschger, E. M. Valeriote, J. Sklarchuk, T. G. Chang, M. J. Dewar, D. M. Jochim, D. Hsu: "Evaluation of Valve Regulated Lead/Acid Batteries in an Electric Vehicle Using Normal and Fast Charging Technics", Electric Vehicle Symposium 14 (1997)
- [98] Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie e. V., Hannover: "Merkblatt Lebensdauerbetrachtungen bei Antriebsbatterien"
- [99] A. Pesaran, A. Vlahinos, S. Burch: "Thermal Performance of EV and HEV Modules and Packs", Electric Vehicle Symposium 14 (1997)
- [100] Chang, Valeriote, Jochim: "Comparative fast Charging of Lead/Acid Batteries", ISATA 26 (1993) 405

13 Danksagung und Erklärung

Diese Arbeit wurde während einer dreijährigen Periode am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg in Ulm (ZSW) durchgeführt. Ich möchte mich bei der Institutsleitung dafür bedanken, daß ich dieses Projekt am ZSW durchführen durfte.

Das letzte Viertel der Arbeit wurde durch die ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium, ein weltweiter Zusammenschluß von Bleimineralbetreibern, Bleiveredlern, Batterie- und Batteriesystemtechnikherstellern mit dem Ziel, den Absatz von Bleibatterien auch in Zukunft zu sichern und zu stärken) mit Fördermitteln der EU finanziert. Einer der Projektpartner war die Firma CMP (Chloride Motive Power, England), die die in der Arbeit als „CMP-Batterien“ bezeichneten Batterien zur Verfügung gestellt haben. Allen möchte ich für diese Mithilfe danken.

Mein größter Dank gilt jedoch all denen, die mir die Arbeit am ZSW so wertvoll gemacht haben. Besonders hervorheben möchte ich Prof. Dr. Jürgen Garche, Dr. Harry Döring und Dr. Andreas Jossen, die mir wichtige Anregungen und Diskussionen schenkten.

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit allein und nur mit Hilfe der aufgelisteten Literatur durchgeführt habe.

14 Summary

In this paper the influence of fast and pulse charging on lead acid batteries have been examined.

The aim is to enable recharging of lead acid batteries in a time which is comparable to the time necessary to refill gasoline into an ICE car. This would overcome the relatively short driving range of an electric driven vehicle.

If recharge durations of less than one hour have to be achieved it is necessary to detect the ohmical resistance of the battery and the cables by short charge current interruptions and add the voltage produced by this resistance to the control voltage. By this way, the maximum charge voltage can be achieved at the electrodes without getting too much oxygen and hydrogen production. Without doing this, charge acceptance of the battery will be too low to achieve short charge durations.

The biggest problem when fast charging lead acid batteries is that too much heat is produced. One of the main sources of heat in modern VRLA batteries is the oxygen cycle: Oxygen is produced at the positive electrode, diffuses to the negative and is consumed there again, discharging the negative electrode. By this way, 100% of the charge current may be converted to heat. As oxygen production is enhanced by increased temperature, even a closed loop may occur: oxygen increases temperature, temperature promotes oxygen: thermal runaway.

Therefore, a way has to be found to get less percentage of the charge current into oxygen production and more into charging the positive electrodes. Hydrogen production in VRLA batteries usually may be neglected.

It has been proofed that pulse charging is a good way to decrease oxygen production and therefore heat, although Joule's losses are increased by pulse charging. All measurements done (temperature, pressure, charge factor) have shown that pulse charging much reduces oxygen production. It is not the reduced medium charge voltage (as maximum voltage is controlled during pulse charging, medium voltage is less) which is responsible for this effect, as it is also visible within the constant current charge phase where voltage limitation is inactive.

But not all types of batteries are suitable for pulse charging, as the measurements have shown: Charge acceptance and life time may be reduced if the batteries are not able to carry the increased peak current.

One important factor which limits charge acceptance is the transport of SO_4 Ions from the front of the charge reaction where they are produced during charging into the bulk electrolyte. Pulse charging causes oscillations of the concentration directly in front of the electrodes. Depending on the pulse sequence, much of the concentration difference caused by this oscillations could be lost for the gradient supporting diffusion of the SO_4 ions into the bulk of the electrolyte. If the charge acceptance of the battery is limited here, pulse charging prolongs charge time by decreasing charge acceptance. This behaviour could be shown for the CMP batteries used in these examinations, whereas the Dryfit batteries and the Genesis batteries were not much limited here.

Joule's losses increase with the square of the charge current. If the ohmical resistance of the battery is too high, pulse charging much heats the battery. If the ohmical resistance of a part of the battery (for example the corrosion layer) is too high, this part may be overheated and injured by increased charge currents as for pulse charging. I assume that the high current lifetime of the CMP battery was reduced by this way, as the low current capacity still remained good. As great areas of the corrosion layer were harmed, the battery could not be fully discharged by higher discharge currents, whereas low discharge currents found their way. The other batteries did not show this behaviour, lifetime seemed to be the same for different charge methods. But as it was not possible to carry out lifetime cycling, further examinations have to be made.

It has been shown that pulse charging is a good way to reduce heat production during fast charging of VRLA batteries. For modern high power batteries it is possible to recharge 80% of capacity within less than five minutes.