

ÜBER DIE ANFORDERUNGEN AN DIE LADETECHNIK FÜR BLEIBATTERIEN IM AUTOMOTIVE-BEREICH*

Dr. rer. nat. Jonny Dambrowski
Abteilung F&E
Deutronic Elektronik GmbH, Adlkofen

16.10.07 - Version 1.0
05.03.09 Revision 1.2

Zusammenfassung

Der in den letzten 10-15 Jahren vollzogene Wandel in Betriebsführung, Technologie und Produktionsverfahren der Starterbatterie beschleunigt spezifische Alterungsmechanismen, aufgrund derer es zu immer frühzeitigeren Ausfällen kommt, wie die ADAC Pannenstatistiken der letzten Jahre unmissverständlich belegen. Im einzelnen sind dies

- (i) Einsatz von antimonfreien Blei-Calcium-Gitter \Rightarrow führt zu einer Verringerung der Ladefähigkeit¹ und Zyklenlebensdauer
- (ii) Änderung des Belastungsprofils durch deutlich gestiegene Energie- und Leistungsaufnahme im Fahrzeug bei gleichzeitigem Versorgungsdefizit durch den Generator \Rightarrow höhere Entladetiefe der Bleibatterie, besonders in den Sommer- und Wintermonaten.
- (iii) Zunahme des Standbystroms (auch Ruhestrom genannt) im Fahrzeug \Rightarrow hohe Entladetiefe bis hin zur Tiefentladung.
- (iv) Zyklisierung im teilentladenen Zustand (PSOC-Betrieb) aufgrund von Mangelladung

Daraus resultierende Alterungsmechanismen:

1. Aus (i) \Rightarrow drastische Form des sogenannten PCL-Effekts (=Premature Capacity Loss)
2. Aus (iii), (iv) \Rightarrow beschleunigte Sulfatierung als die häufigste Alterungserscheinung
3. Aus (ii), (iv) \Rightarrow begünstigt Säureschichtung und damit Sulfatierung
4. Aus (ii), (iii) \Rightarrow begünstigt Abschlamung und Dendridenbildung, was wiederum zu Kurzschlüssen (=Zellenschlüssen) im inneren der Bleibatterie führen kann

Eine adäquate Ladestrategie kann jedoch die erstgenannten Alterungsmechanismen verhindern und damit die Lebensdauer der Starterbatterie erheblich verlängern. Insofern ergeben sich neue Anforderungen an die Ladetechnik von Bleibatterien im Automotive-Bereich, die, solange die Bordnetzspannung im Fahrzeug auf ca. 15V begrenzt bleibt, es notwendig machen externe Ladegeräte mit speziellen Refreshalgorithmen einzusetzen. Zahlreiche Publikationen, die die Reversibilität der genannten Alterungsmechanismen nachgewiesen haben, geben dezente Hinweise und damit die Grundlage, wie man einen solchen, bis heute noch nicht existierenden, Algorithmus entwickeln könnte.

*Beachten Sie die Copyright 5 Hinweise.

¹Dies sieht man bereits an der aktuellen Normenlage [EN06], wonach vor dem Kapazitätstest die Starterbatterie mit 16V für eine Dauer von 24h zu laden ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Betriebsführung	4
3	Alterungsmechanismen	6
3.1	Sulfatierung — Rekristallisation	7
3.2	Säureschichtung	8
3.3	Kurzschluss — Dendridenbildung	9
3.4	Technologie und Produktionsverfahren	10
3.4.1	Einfluss der Gittertechnologie	10
3.4.2	Einfluss der Produktionsverfahren	11
4	Einfluss der Ladetechnik	11
5	Schlussfolgerungen und Ausblicke	14

1 Einleitung

Der Automotive- (oder Automobil-) Bereich umfasst alle Fahrzeuge mit einem Verbrennungsmotor. Das sind beispielsweise gewöhnliche PKW, Motorräder und LKW. Zu ihnen zählen aber auch Busse, Boote und Landmaschinen, insbesondere Traktoren und Rasenmäher.

Definition 1. Ein wiederaufladbarer Energiespeicher mit den elektrischen Basisfunktionen

1. Starten des Verbrennungsmotors, insbesondere bei tiefen Temperaturen,
2. Energieversorgung für die Beleuchtung bei abgestelltem Motor,
3. Stabilisierung der Energieversorgung für den Zündprozeß

in einem Fahrzeug mit Verbrennungsmotor heißt **Automotive-Batterie** oder **Starterbatterie**, kurz: SLI = Starting, Lighting, Ignition.

Gleichwohl in modernen Hybridfahrzeugen auch NiMH- oder Lithium-Ionen Batterien zum Einsatz kommen, soll hier stets von Bleibatterien mit flüssigem Elektrolyt die Rede sein, welche auch heute noch am häufigsten eingesetzt werden. Für den genannten Startvorgang sind kurzzeitig sehr hohe Ströme notwendig, die bei PKW im Bereich von $(500 - 1000)A$ für $(0.3 - 3)s$ [Eh05],[Ki03] Kap.9 liegen. Dem Rechnung tragend sind solche Akkumulatoren technologisch leistungsoptimiert. Der dafür erforderliche extrem niedrige Innenwiderstand wird erreicht durch

- sehr dünne Platten hoher Porösität,
- dünne Separatoren² mit sehr niedrigem Durchtrittswiderstand, wodurch sehr kleine Plattenabstände erzielbar sind.

Die daraus resultierende begrenzte Zyklenstabilität ist insofern unproblematisch, solange der Generator nach dem Start des Verbrennungsmotors die Versorgung der Verbraucher nahezu vollständig übernehmen kann. Konzipiert ist die Starterbatterie demnach für den Standby-Betrieb, genauer wird sie bei relativ hohem Ladezustand (ca.80% – 90%), flachen Zyklen mit selten vollständigen Ladungen sowie Entladungen betrieben. Jedoch liegt in der Praxis die Situation des niedrigen Ladungsumsatzes schon lange nicht mehr vor. Die Bordnetzversorgung liegt heute bereits bei über $2kW$ und wird sich bis 2010 verdoppeln [Eh05]. Ferner hält bislang die Anpassung der Generatorleistung mit dem Wachstum des Energiebedarfs im Fahrzeug nicht stand [Wa05]. Daher fordert man von der heutigen Starterbatterie neben der Kaltstartfähigkeit auch eine hohe Zyklenfestigkeit und aufgrund begrenzter Ladezeiten durch den Generator eine sehr gute Ladeakzeptanz. Beide Eigenschaften liegen heute nicht vor und werden darüber hinaus aufgrund technologischer Änderungen zusätzlich strapaziert.

Insgesamt haben sich also in den letzten 10-15 Jahren einerseits die Betriebsbedingungen(vgl.Def.2) und andererseits Technologie/Herstellungsverfahren der Starterbatterie signifikant geändert, während die Ladetechnik, insbesondere die des Generators, nahezu unverändert blieb. Gerade diese hat aber einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer des Energiespeichers, mit anderen Worten: andere Betriebsbedingungen oder andere Technologie/Herstellungsverfahren implizieren auch andere Anforderungen an die Ladetechnik bzw. an das Batteriemanagementsystem. Die Folge dieser Entwicklung sind frühzeitige Batterieausfälle, welche bei neuen Fahrzeugen bereits nach 1-2 Jahren [ADAC06], bei Oberklassemodellen bereits nach einigen Monaten [Sp04],[Ra04] auftreten können.

Es stellt sich daher die Frage, in wie weit der Anwender selbst, d.h. z.B. Kfz-Werkstatt, der Fahrzeugbesitzer aber auch das Automobilwerk, etwas gegen die vorzeitigen Batterieausfälle unternehmen kann. Gleichwohl der Anwender keinen Einfluss auf die Ladetechnik bzw. das Batteriemanagementsystem im Fahrzeug hat, besteht aber dennoch die Möglichkeit ein *externes* Ladegerät einzusetzen, um frühzeitige Ausfälle der Starterbatterie zu vermeiden.

²Typische PE-Separatoren von Traktionsbatterien sind doppelt so dick und haben einen viermal so großen Widerstand als bei Starterbatterien. Typische Werte [Boe99]: $d_{SLI} = 0.25mm$, $R_{SLI} = 60m\Omega cm^{-2}$, bzw. $d_{Tr} = 0.5mm$, $R_{Tr} = 280\Omega cm^{-2}$

2 Betriebsführung

Definition 2. Unter der **Betriebsführung** eines Akkumulators versteht man

1. die durch die Applikation vorgegebenen Betriebsbedingungen, d.h. das typische mechanische, thermische und elektrische Belastungsprofil,
2. die für das Funktionieren des Energiespeichers notwendige Überwachungs- und Ladestrategie, kurz (Batteriemanagementsystem=:BMS) genannt.

Kurz: Betriebsführung = Betriebsbedingungen + BMS. Hieraus lässt sich bereits schließen, dass die Betriebsführung von entscheidender Bedeutung für die Lebensdauer eines Energiespeichers in der Applikation ist. Während man oft keinen Einfluß auf 1. hat, gibt es aber gerade im Bereich des Batteriemanagementsystems Optimierungsspielraum, welcher meist nur unzureichend ausgenutzt wird. Dass man 1. nicht ändern kann ohne dabei 2. anzupassen, zeigt die nachfolgende ADAC-Pannenstatistik.

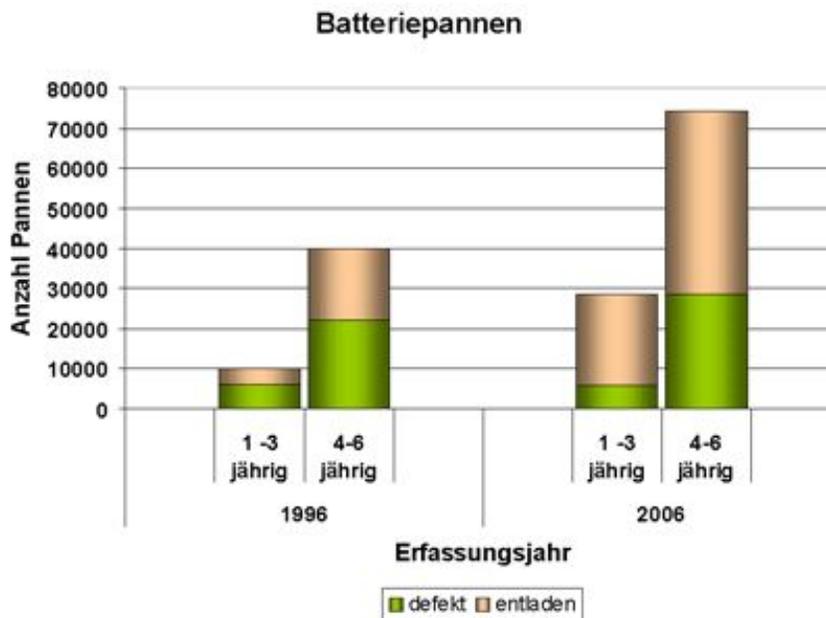


Abbildung 1: Batterieausfälle in Deutschland im 10-Jahresvergleich [ADAC06]

Hiernach sind die häufigsten erfassten elektrischen Ausfälle auf defekte oder entladene Batterien zurückzuführen [ADAC06], [ADAC05], (Abb.1). Während bis zum Jahr 2000 hauptsächlich Fahrzeuge der Oberklasse davon betroffen waren, tauchen mittlerweile auch Mittelklassewagen in der Batterieausfallstatistik auf. Die Hauptursache liegt in der rasanten Zunahme der Elektronik-Komponenten im Fahrzeug (Abb.2), die sich in den Betriebsbedingungen der Starterbatterie wie folgt niederschlägt:

- (i) Aufgrund der negativen Energiebilanz zwischen Generator und Verbrauchern, erreicht die Starterbatterie zunehmend tiefere Ladezustände (Abb.3), d.h. der Energie- und Leistungsverbrauch im Fahrzeug ist zeitweise größer als der Generator liefern kann. Die Differenz muß demnach die Starterbatterie liefern, welche folglich tiefer zyklisiert wird. Besonders deutlich wird dies in extremen Jahreszeiten wie Sommer und Winter, wo durch den Einsatz von Klimaanlage, Sitz-(bis 130W), Heckscheiben-(bis 350W), Frontscheibenheizung (bis 1.3kW) etc. mehr Energie verbraucht wird.

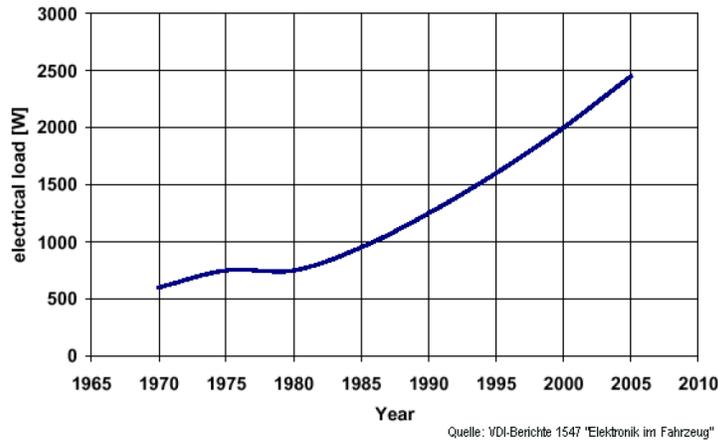


Abbildung 2: Zunahme der mittleren Leistung im Kfz

- (ii) Selbst ein abgestelltes Fahrzeug entlädt aufgrund der angeschlossenen Überwachungs- und Steuer-elektronik die Batterie fortwährend mit niedrigem Strom, dem sogenannten Ruhestrom, was wieder-um bei langen Standzeiten bis zur Tiefentladung des Energiespeichers führen kann. Beispielsweise liegt beim PKW der Ruhestrom im Bereich von ca. $(10 - 100)mA$. Dasselbe Schicksal der Tiefentladung erleiden auch saisonweise eingesetzte Fahrzeuge wie Motorräder, Rasenmäher, Traktoren etc., wobei hier nicht notwendigerweise die Elektronik allein für die Entladung des Energiespeichers verantwortlich ist. Aufgrund der langen Standzeiten ist auch der Beitrag durch die Selbstentladung der Bleibatterie ein nicht zu vernachlässigender Faktor.
- (iii) Da die Fahrzeit beim PKW im Durchschnitt gerade mal 30 Minuten, selten 3 Stunden oder mehr [Sa06] beträgt, wird die Starterbatterie nur selten vollgeladen.

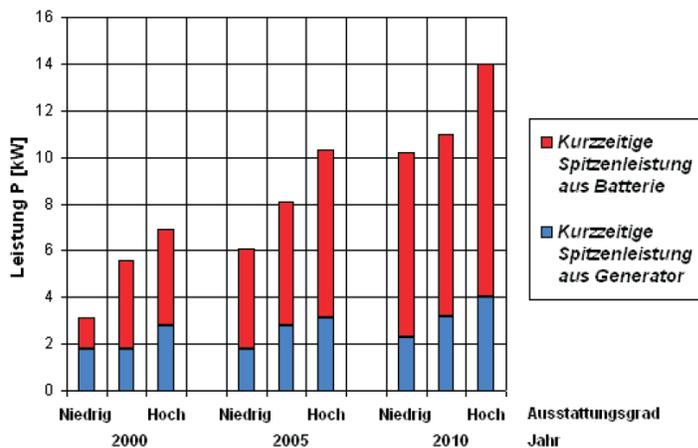


Abbildung 3: Anstiegs des Leistungsbedarf im Fahrzeug [Fa06]

Man nennt die unter (iii) beschriebene Betriebsführung auch *Zyklisieren im (teilentladenen Zustand = engl. Partial State of Charge PSOC)*. Dies ist beispielsweise auch bei der Anwendung im Solar-Bereich der Fall. Im Zuge der Kraftstoffeinsparung sind heutige Fahrzeuge unter ergonomischen Gesichtspunkten konstruiert. Hieraus resultiert eine drastische Zunahme der Temperatur unter der Motorhaube, da die Luftzirkula-

tion und damit die Kühlung eingeschränkt ist. Weil die Starterbatterie auch heute noch oft im Motorraum verbaut ist, wird sie demzufolge auch bei höheren Temperaturen betrieben.

Zusammenfassend lassen die sich aus der klassischen und heutigen Betriebsführung ergebenden Anforderungen an die Starterbatterie wie folgt vergleichen:

Klassische Anforderungen:

1. Hohe Kaltstartfähigkeit
2. Standby-Betrieb
3. Überladefestigkeit
4. Temperaturstabilität

Heutige Anforderungen:

1. Hohe Kaltstartfähigkeit
2. Hohe Zyklenstabilität im PSOC sowohl durch sehr hohe als auch niedrige Lade- und Entladeströme
3. Hohe Ladeakzeptanz
4. Wartungsfreiheit
5. Überlade- und Überentladefestigkeit, letzteres heißt, robust gegen Tiefentladung
6. Verbesserte Temperaturstabilität, vor allem bei hohen Temperaturen

Aus der Gegenüberstellung folgt, dass die klassisch existierende scharfe Grenze zwischen Automotive- und Traktionsbereich, immer mehr verschimmt. Noch deutlicher ist diese Verschmelzung, wenn man die derzeit stark aufkeimende Hybrid- bzw. Elektrofahrzeugentwicklung (=HEV/EV) mit berücksichtigt. Gemäß dieser Entwicklung wird auch klar, warum die klassische Definition der Starterbatterie wie in Def.1 nicht mehr gültig ist. Eine den heutigen Anforderungen gerechte Definition wird in [Ra04] S.389-399 vorgeschlagen.

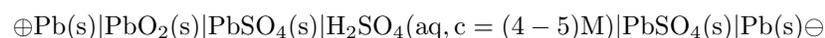
3 Alterungsmechanismen

Definition 3. Unter der **Alterung** eines Akkumulators versteht man das Schwinden folgender Qualitätskenngrößen während der Betriebszeit bzw. der Lagerung:

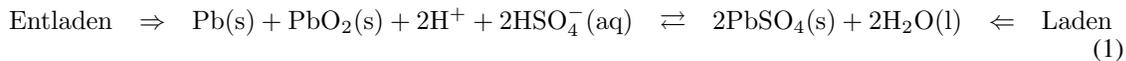
- Leistungsfähigkeit und damit seiner Hochstrombelastbarkeit
- aktuellen Kapazität, d.h. die unter Nennbedingungen verfügbare Kapazität
- Ladeakzeptanz
- Wirkungsgrade
- Geschwindigkeit der Selbstentladung

Die Alterung beginnt bereits mit dem Zeitpunkt der Fertigstellung des Energiespeichers. Ihre Geschwindigkeit ist allerdings sowohl von der Betriebsführung, als auch von der Wahl der technologischen Ausführung der Batterie in der Applikation abhängig. Eine nicht geeignete Wahl impliziert auch eine beschleunigte Alterung. Es macht beispielsweise keinen Sinn eine Automotive-Batterie in einer Standby-Applikation einzusetzen, denn um die hohe Kaltstartleistung zur Verfügung zu stellen, sind hauchdünne Gitter notwendig, die kaum Korrosionsreserven übrig lassen. Binnen kurzer Zeit wären die Gitter durchkorrodiert und also die im Standby-Bereich erzielbaren Lebensdauern von ca. 15-20 Jahren völlig illusorisch.

Für die nun folgenden Betrachtungen ist es sinnvoll sich sowohl Phasenschema



als auch die Elektrodenreaktionen



für die Energieaufnahme und -entnahme der Bleibatterie ins Gedächtnis zu rufen.

Aus der Betriebsführung des Energiespeichers ergeben sich spezifische Alterungsmechanismen. Im Automotive-Bereich sind dies vor allem:

1. Sulfatierung (Rekristallisation, d.h. Bildung großer Bleisulfat-Kristalle auf Kosten der Kleineren)
2. Säureschichtung (vertikaler Konzentrationsgradient der Schwefelsäure)
3. Zellenschluss (durch Dendridenbildung)

3.1 Sulfatierung — Rekristallisation

Sulfatierung ist die häufigste Alterungserscheinung im Automotive-Bereich [Sa06]. Hierunter versteht man die Bildung schwerlöslicher (elektrochemisch wenig aktiver) Bleisulfat-Kristalle (PbSO_4), die beim Wiederaufladen der Bleibatterie nur schwer oder nicht vollständig in geladene aktive Masse, also in Bleischwamm (Pb) bzw. poröses Bleidioxid (PbO_2) umgewandelt werden können. Dies führt zu einer Kapazitätsminderung und ferner zu einer Erhöhung des Innenwiderstandes, was wiederum eine verminderte Startfähigkeit der Batterie nach sich zieht. Die negative Platten der Bleibatterie haben eine größere Tendenz zu sulfatieren als positive [Ru04]. Eine möglichst hohe Ladeakzeptanz, d.h. Ladefähigkeit, ist eine wesentliche Anforderung im Automotive-Bereich und Sulfatierung ist ein Mechanismus von mehreren (siehe 3.4), welcher die Ladeakzeptanz signifikant verschlechtert. Dies ist für die negative Elektrode von Y. Yamaguchi et.al. [Ya01] durch morphologische Untersuchungen bewiesen und von M.Thele et.al. [Th07] mittels rein elektrischen Messmethoden postuliert worden.

Sulfatierung wird beschleunigt durch folgende Betriebsführung:

- (i) Zyklieren im PSOC (insbesondere bei Mangelladung)
- (ii) Entladung mit kleinen Strömen
- (iii) Lange Standzeiten im entladenen Zustand
- (iv) Hohe Temperaturen

Im ersten Fall werden die beim Entladen gebildeten Bleisulfatkristalle nicht vollends in aktive Masse umgewandelt. Eine darauffolgende erneute Entladung führt nicht zu neuer Keimbildung, sondern setzt an den bereits vorhandenen PbSO_4 -Kristallen an, welche somit wachsen. Zum zweiten Fall: Für die Bildung von PbSO_4 sind sowohl Pb^{+2} - als auch SO_4^{2-} -Ionen notwendig. Bei kleinen Entladeströmen ist die Konzentration der Pb^{+2} -Ionen im Elektrolyt niedrig, so dass eine Anlagerung an bereits bestehende Kristalle wahrscheinlicher ist, als dass sich genügend viel Blei -und Sulfationen zusammenfinden, um einen neuen Kristall zu bilden. Der dritte und vierte Fall folgt aus der Tatsache, dass die Bleisulfatlöslichkeit mit sinkender Säuredichte und steigender Temperatur vgl. (Abb.6) zunimmt.

Die schwammige Definition lässt schon erahnen, dass Sulfatierung bis zu einem gewissen Grad reversibel ist. Es gilt: Je größer die nichtleitenden Bleisulfatkristalle werden, desto schwieriger ist es sie beim Ladevorgang wieder in aktive Masse zu konvertieren. Diese Bedingung ist hinreichend aber nicht notwendig, denn es gibt auch sulfatierte Elektroden, deren Sulfatkristalle klein sind [Ya00]. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die elektrochemische Aktivität von PbSO_4 nicht nur auf dessen Größe allein zurückzuführen ist. Morphologische Untersuchungen von Y. Yamaguchi et.al. an der negativen Platte ergaben, dass es zwei Arten von Bleisulfatkristallen gibt. Eine Variante wird auf chemischen Wege, mit glatter Oberfläche, und

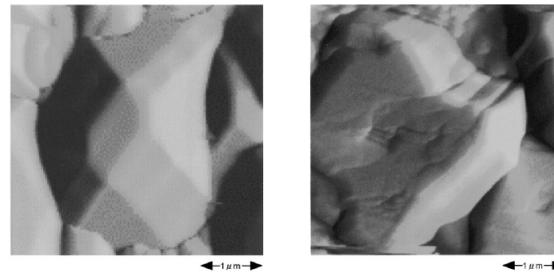


Abbildung 4: Unterschied zwischen chemisch(links) und elektrochemisch(rechts) gebildeten PbSO_4 -Kristallen [Ya00]

eine zweite Variante auf elektrochemischen Wege, mit rauer Oberfläche, gebildet. Eine glatte Oberfläche impliziert eine niedrigere Oberflächenenergie und höhere Festigkeit, so dass die auf chemischen Wege gebildeten Bleisulfatkristalle beim Laden schwieriger abgebaut werden können, als jene mit rauer Oberfläche. Aufgrund dieser Beobachtung schlugen Yamaguchi und Koautoren ein neues Sulfatierungsmodell vor (Abb.5). Zu ähnlichen Erkenntnissen sind M. Thele et.al in [Th06], [Th07] durch rein elektrische Messun-

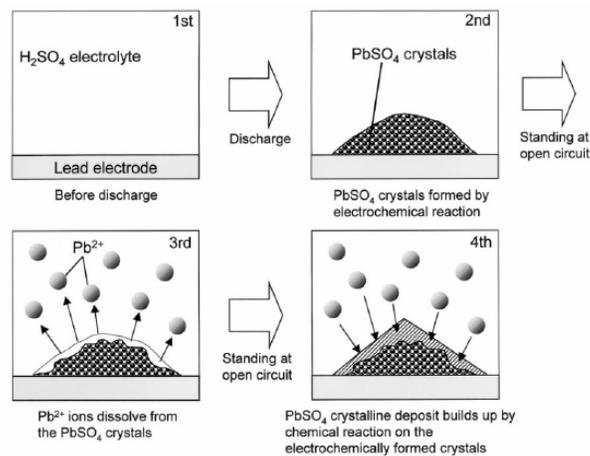


Abbildung 5: Sulfatierungsmodell nach [Ya00]

gen gekommen. Aufgrund der Tatsache, dass die Ladeakzeptanz einer geladenen Bleibatterie bei flacher Zyklisierung mit der Zeit zunimmt, folgerten sie, dass sich jüngere Bleisulfatkristalle leichter in aktive Masse konvertieren lassen als ältere. Es bilden sich demnach sogenannte *verhärtete* Bleisulfatkristalle mit niedriger elektrochemischer Aktivität.

3.2 Säureschichtung

Bei Bleibatterien nimmt der Elektrolyt, verdünnte Schwefelsäure, an den Elektrodenreaktionen teil (siehe (1)), mit der Folge, dass sich sowohl beim Laden als auch Entladen aufgrund lokaler Dichteunterschiede eine von unten nach oben sinkende Säuredichte entsteht. Mit Säureschichtung ist die Ausbildung eines vertikalen Konzentrationsgradienten und damit Dichtegradienten der Schwefelsäure im Elektrolyten gemeint. Mit jedem Lade- bzw. Entladeprozess verstärkt sich der Dichteunterschied und damit der Grad der Säureschichtung. Das lässt sich wie folgt erklären: Der Widerstand von den oberen Elektrodenbereichen zu den Anschlußpolen ist niedriger als der von den unteren Elektrodenbereichen. Daher sinkt beim Entladen die Säuredichte oben schneller als unten. Hinzu kommt, dass aufgrund der niedrigeren Säuredichte oben, der

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ -Vorrat dort eher erschöpft ist als unten und also die unteren Regionen, je nach Entladeschlussspannung noch weiter entladen werden. Analog verhält es sich beim Laden: Der niedrigere Widerstand der oberen Regionen zu den Polen lässt die Säuredichte dort schneller steigen als unten. Alsdann sinken aufgrund von Gravitation und Diffusion die so gebildeten Bereiche höherer Säuredichte nach unten. Da bei der vorhergehenden Entladung oben weniger Sulfationen vorhanden waren, ist die Umwandlung der entladenen aktiven Masse in geladene aktive Masse dort eher erreicht als unten. Bei nicht angepaßter Ladeschlussspannung werden die unteren Regionen daher nicht vollständig geladen.

Aus den obigen Betrachtungen folgt, dass die aktuelle Kapazität um so stärker abfällt, so höher der Grad der Säureschichtung ist. Ein extremes Beispiel liefert Tuphorn, bei dem eine 55cm hohe Bleibatterie mit $1.24\text{g}/\text{cm}^3$ Säuredichte nach nur 6 Vollzyklen oben $1.13\text{g}/\text{cm}^3$ und unten $1.31\text{g}/\text{cm}^3$ erreicht hatte. Zum Vergleich, eine leere Starterbatterie hat eine Säuredichte von ca. 1.10cm^3 und eine volle ca. $1.28\text{g}/\text{cm}^3$.

Da das elektrochemische Potential der Bleibatterie von der Säuredichte abhängt und diese im unteren Elektrodenbereich konzentriert ist, so ist auch hier die Ruhespannung der Batterie verhältnismäßig hoch. Deswegen kann man bei Bleibatterien im Allgemeinen *nicht* von der Ruhespannung auf den Ladezustand schließen. Eine durch Säureschichtung gealterte Bleibatterie kann eine hohe Ruhespannung und zugleich einen niedrigen Ladezustand haben.

Des weiteren führt die Säureschichtung zu einem von der Elektrodenhöhe abhängigen elektrochemischen Potential, welches innerhalb der Batterie zu Umladungsprozessen führt. Dabei werden die oberen Bereiche niedrigerer Säuredichte geladen und die unteren Bereiche hoher Säuredichte entladen. Dies kann, je nach Grad der Säureschichtung, zur Sulfatierung der unteren aktiven Massen führen.

Insgesamt wird die Säureschichtung beschleunigt durch die folgende Betriebsführung:

- (i) Tiefe zyklische Beanspruchung der Bleibatterie, insbesondere Zyklisierung im PSOC
- (ii) Hohe Lade- und Entladeströme

Der aus der Säureschichtung resultierende Sulfatierungsmechanismus hängt wesentlich von der Betriebsführung ab [Gu07]. Beispielsweise führen lange Standzeiten oder kleine Entladeströme eher zur Tiefentladung der unteren Elektrodenbereiche und damit zur Sulfatierung der *unteren* aktiven Massen. Hohe Entladeströme hingegen bewirken Sulfatierung der *oberen* Regionen. Das liegt daran, dass in Regionen niedriger Säuredichte die Entladeprodukte aufgrund von Rekristallisation zum Wachstum tendieren und also zur Sulfatierung (siehe Abb.6). Wie Abschnitt 2 zeigt, sind beide Varianten im Automotive-Bereich präsent.

3.3 Kurzschluss — Dendridenbildung

Die Säuredichte bei Starterbatterien variiert zwischen Zustand "leer" $\Leftrightarrow 1.10\text{g}/\text{cm}^3$ und "voll" $\Leftrightarrow 1.28\text{g}/\text{cm}^3$. In diesem Bereich nimmt die Löslichkeit des Bleisulfat mit sinkender Säuredichte zu vgl.(Abb.6).

Bei hoher Sulfatlöslichkeit kommt aber Bleisulfat nicht nur an der Elektrode selbst vor, sondern kann in gelöster Form sogar bis zum Separator wandern. Bei einer erneuten Ladung werden die gelösten Bleisulfateilchen dort in Pb bzw. PbO_2 umgewandelt und können hier einen Kurzschluss verursachen, indem sie sich in Form von Dendriden anordnen. Als Dendrid bezeichnet man in diesem Fall das nadelförmige Wachsen von Pb bzw. PbO_2 .

Die irreversible Dendridenbildung wird demnach begünstigt, durch lange Standzeiten im entladenen Zustand bzw. wenn die Starterbatterie aus tiefem Ladezustand heraus geladen wird.

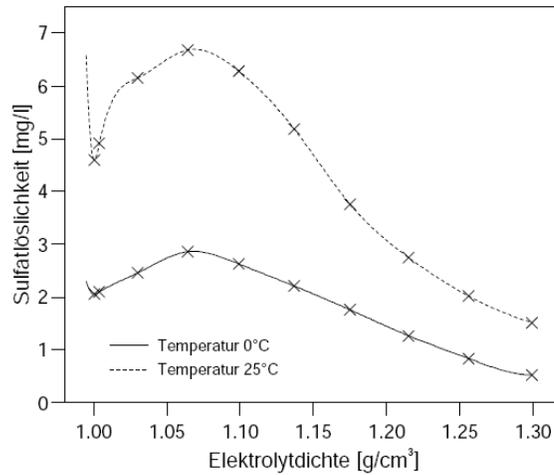


Abbildung 6: Löslichkeit des Bleisulfat in Abhängigkeit der Säuredichte bei verschiedenen Temperaturen

3.4 Technologie und Produktionsverfahren

Durch besondere technologische Ausführungen lassen sich Bleibatterien hinsichtlich ihres Einsatzzweckes optimieren. Das sind z.B. Geometrie und Größe der Elektroden, Additive in den aktiven Massen und im Elektrolyt oder spezielle Legierungsbestandteile in den Gittern. Aber auch Optimierungen im Bereich der Separatoren und Produktionsverfahren spielen eine Rolle.

Neben den für alle Starterbatterien gleichermaßen geltenden technologischen Eigenschaften, wie hohe Leistungsdichte durch extrem dünne Gitter (in denen die hochporöse und weiche aktive Masse eingepastiert ist), sowie sehr dünne Separatoren für möglichst geringe Plattenabstände, hat sich jedoch ein technologischer Wandel sowohl im Bereich der Gitterlegierungen als auch in der Gitterproduktion in den letzten 20 Jahren vollzogen. Beides hat unmittelbare Konsequenz auf das Betriebsverhalten, welches teilweise konträr zu den heutigen Anforderungen an die Automotive-Batterie ist (vgl. Abschnitt 2). Dies soll in den folgenden beiden Abschnitten herausgearbeitet werden.

3.4.1 Einfluss der Gittertechnologie

Im Folgenden werden rein technologische Aspekte betrachtet und also sämtliche Einflüsse aufgrund der Betriebsführung für einen Augenblick außer acht gelassen. Tabelle 1 zeigt stark vereinfachend die Umstellung der Gittertechnologie in ihren Auswirkungen³.

	PbSb	~	PbSb-niedrig	~	Hybrid-Typ	~	PbCa	~	PbCa-niedrig
Wartungsfreiheit	--	~	o/+	~	+	~	++	~	++
Zyklenstabilität	++	~	+	~	o	~	--	~	--
Ladeakzeptanz	++	~	+	~	o	~	-	~	-

Tabelle 1: Wechsel von Blei-Antimon zu Blei-Kalzium Gittern bei Starterbatterien

Definition 4. Eine Starterbatterie heißt **wartungsfrei**, falls während der gesamten Betriebszeit kein Wasser nachgefüllt werden muss.

³Legende: ++ :⇔ "sehr gut", + :⇔ "gut", o :⇔ "ausreichend", - :⇔ "schlecht", -- :⇔ "sehr schlecht"

Demnach ist eine wartungsfreie Starterbatterie nicht notwendig verschlossen. Umgekehrt ist aber jede verschlossene Bleibatterie wartungsfrei. Die Wartungsfreiheit war eine der zentralen Forderungen der Automotive-Industrie und schließlich der Grund für die sukzessive Umstellung von PbSb- auf PbCa-Gittertechnologie (Tab.2). Allerdings ist mit diesem Wechsel eine erhebliche Verschlechterung der Zyklenstabilität und der Ladeakzeptanz verbunden (Tab.1), die ihre Ursache in einem komplexen Alterungsmechanismus, nämlich den sogenannten frühzeitigen Kapazitätsverlust (PCL := **P**remature **C**apacity **L**oss) hat. Der PCL-Effekt geht im Wesentlichen auf zwei Mechanismen zurück:

PCL1: Bildung nichtleitender (passivierender) Schichten zwischen Gitter und positiver aktiver Masse

PCL2: Verlust der elektrischen Leitfähigkeit der (positiven aktiven Masse =:PAM)

Aus den Arbeiten von D. Pavlov [Pa93] und L. Apateanu et.al. [Ap93] geht hervor, dass bei antimonfreien Gitterlegierungen, wie PbCa-Gittern, der PCL-Effekt besonders ausgeprägt ist. Zum Beispiel fand man in den US-Naval Research Laboratories heraus, dass unter den dort üblichen Zyklenbelastungen die positive Platte mit PbCa-Gittern innerhalb 10 Zykeln unbrauchbar war [Ho96]. Durch Variation der Ca-Konzentration und durch Zugabe weiterer Legierungsbestandteile wie Al, Zn oder Ag können mechanische Stabilität, Korrosionsbeständigkeit, Gitterwachstum, Ladeakzeptanz und die Zyklenlebensdauer verbessert werden (Tab.2). Jedoch liegen diese immer noch deutlich unter der PbSb(Sn)-Performance, denn Zinn reduziert die Korrosionsgeschwindigkeit in positiven PbSb-Gittern und verbessert den elektrischen Kontakt und damit die elektrische Leitfähigkeit zwischen Gitter und PAM [Pr06]. Auch erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit in der PAM bei PbSb-Gittern aufgrund der Tatsache, dass Antimon im Laufe der Betriebszeit durch Korrosion in die PAM gelangt [Pa01].

3.4.2 Einfluss der Produktionsverfahren

Die Gitter der positiven und negativen Elektrode von Starterbatterien werden heute nicht mehr gegossen, sondern überwiegend in der Streckmetalltechnik gefertigt. Die traditionelle Gusstechnik ist bei weichen Gittermaterialien, wie z.B. niedrig-PbCa-Gitter (Tab.2), ungeeignet. In solchen Fällen verwendet man dann vorzugsweise die Streckmetalltechnik, mit der sich darüber hinaus hohe Stückzahlen mit gleichmäßiger Qualität bei verminderter Ausschussrate realisieren lassen [Wa05].

Grundsätzlich spielen Herstellungsverfahren eine nicht zu unterschätzende Rolle, wenn es um die Performance des Energiespeichers geht, denn sie geben gleichsam ein Maß für die Resistenz gegen Fehlbehandlung durch unsachgemäße Betriebsführung an. Neben mechanischer Stabilität, Korrosionsgeschwindigkeit/Gitterwachstum der positiven Gitter sind auch Temperaturstabilität und elektrische Eigenschaften vom Herstellungsverfahren abhängig. Positive PbCa-Gitter, gefertigt in der Streckmetalltechnik, sind im Vergleich zu gegossenen PbCa-Gittern robuster gegen Überladung und Lagerung bei hohen Temperaturen, besitzen allerdings eine schlechtere Ladeakzeptanz aus tiefentladendem Ladezustand. Die Ladeakzeptanz hängt zudem deutlich von der Konzentration der Legierungszusätze Kalzium, Zinn und Silber ab [Fo99].

Insgesamt steht damit die mit dem Wandel in Gittertechnologie und Produktionsverfahren beobachtbare Verringerung der Zyklenstabilität sowie Ladeakzeptanz im Widerspruch zu der in Abschnitt 2 dargelegten Betriebsführung.

4 Einfluss der Ladetechnik

Die Ladung wiederaufladbarer Energiespeicher hat nicht nur den Zweck die entnommene Ladungsmenge wieder einzulagern, sondern auch Alterungsmechanismen aufzuheben oder wenigstens zu minimieren. Mit anderen Worten, die Ladetechnik hat einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer des Energiespeichers, wie (Abb.7) zeigt. Beispielsweise führt eine permanent zu hohe Ladespannung zu verstärkter Gasung und damit Wasserverlust und zu anodischer Korrosion. Ist hingegen die Ladespannung zu niedrig,

Legierung	PbSb		PbCa	
	Standard	niedrig	Standard	niedrig
Gew-%	4 – 7	0.3 – 3	0.09 – 0.13	0.02 – 0.08
weitere Zusätze	As, Sn, Cu	Se, Te, S,	Al, 0.3-1.5 Sn, 0.01-0.04 Ag	
Ausführung	+/- Elektrode, Hybridform nur -		+/- Elektrode, bei Hybridform nur +	
Wartungs - Intervall	4-6 Wochen (gealtert) [Bo02]	3-5 Jahre im EHL-Betrieb [Be03]	-	-
pos.Wirkung	sehr gute Zyklenstabilität, Härte, Gießbarkeit und mechanische Stabilität; bei Sb-arm: ebenfalls gute Zykeneigenschaften erreichbar, Antimonvergiftung kaum noch vorhanden bei < 2%Sb ⇒ wartungsarm, mechanische Stabilität, Gießbarkeit und Härte durch kornverfeinernde Zusätze wie Se, Te, S, Cu		deutlich höhere H_2 -Überspannung gegenüber PbSb, ⇒ äußerst niedriger Wasserverbrauch, sehr niedrige Selbstentladung ⇒ wartungsfrei über gesamte Betriebszeit; niedrig-PbCa: geringere Korrosion; Sn verbessert: Korrosionsverhalten, mechanische Stabilität, Ladeakzeptanz; Sn bewirkt zusätzlich höhere H_2 - und O_2 -Überspannung ⇒ noch geringere Selbstentladung und damit Wasserverbrauch, verringert Wachstumsgeschwindigkeit der $PbSO_4$ -Kristallen [Bu97]; Ag: vermindert Korrosionsgeschwindigkeit und Gitterwachstum der pos. Elektrode bei erhöhten Temperaturen[Pr02]	
neg.Wirkung	Wegen Antimonvergiftung ⇒ vermehrte Wasserstoffbildung, hohe Selbstentladung der negativen Elektrode, hoher Wasserverbrauch über die gesamte Betriebszeit mit immer kürzer werdenden Wartungsintervallen		hohe Korrosionsrate, Gitterwachstum vor allem im zyklischen Betrieb, sehr schlechte Zykeneigenschaften(PCL-Effekt) und begrenzte Ladeakzeptanz vor allem bei U-konst-Ladung [Ra04], [Ki03], [Sa06]; niedriger Ca-Gehalt: schlechte mechanische Stabilität und Gießbarkeit ~> Streckmetalltechnik; Ag: reduziert O_2 -Überspannung[Bu97]	

Tabelle 2: In Starterbatterien verwendete Legierungen mit ihren Eigenschaften

so droht Sulfatierung und damit Kapazitätsverlust. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist Mangelladung bei Bleibatterien in PbCa-Gittertechnologie schwerwiegender wie Überladung.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass der Wandel in Betriebsführung, Gittertechnologie und Gitterproduktionsverfahren die Alterungsmechanismen

1. Sulfatierung
2. Säureschichtung
3. PCL-Effekt
4. Kurzschluss

beschleunigt und damit zu frühzeitigen Batterieausfällen führen kann. Der entscheidende Punkt an dieser Stelle ist, dass, bis auf Kurzschluss, alle genannten Alterungsmechanismen zu großen Teilen reversibel sind, sofern eine geeignete Ladestrategie verfolgt wird.

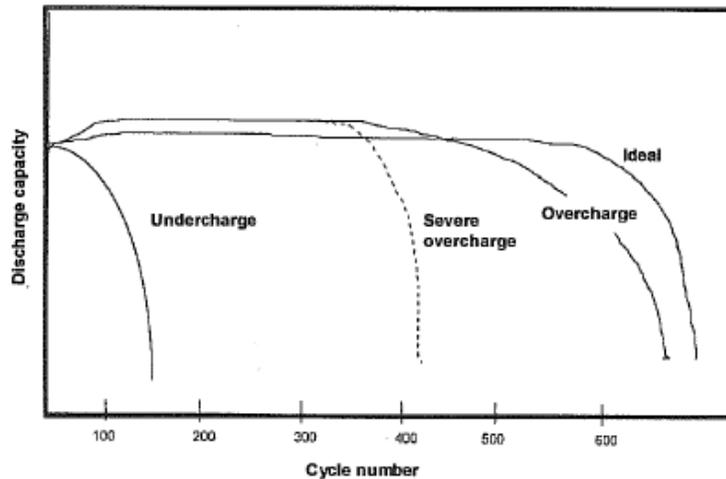


Abbildung 7: Erreichbare Zyklenzahl in Abhängigkeit der Lademethode bei Bleibatterien mit PbCa-Gittern [Ra04]

Feldversuche belegen, dass auch stark sulfatierte Bleibatterien durch geeignete Ladekennlinien zu 100% wiederhergestellt werden können. In vielen Fällen gelingt es die aktuelle Kapazität einer durch Sulfatierung gealterten Bleibatterie erheblich zu erhöhen, so dass diese wieder voll einsetzbar ist [Sa06],[Ca04]. Allerdings fehlt bis heute ein allgemein gültiges und anerkanntes Verfahren, welches aus den in der Praxis zur Verfügung stehenden Parametern Strom, Spannung und Temperatur

- den Sulfatierungsgrad mißt, d.h. den Anteil schwerlöslicher Bleisulfatkristalle vom Gesamtsulfatvolumen,
- die aktiven Massen sulfatierter Bleibatterien vollständig wiederherstellt

Die bisher erfolgversprechendsten Methoden basieren auf IUI_a -Ladekennlinien, deren zweite Konstantstromphase (typ. $0.02C_{20}$) zeit- oder amperestunden- aber nicht spannungsbegrenzend ist. Ladefaktoren von 1.5-2 sind dabei keine Seltenheit und dies unter Umständen über mehrere Zyklen hinweg. Dabei können Ladespannungen von ca. $2.75V/Zelle$ auftreten, die aber jenseits der maximal zulässigen Bordnetzspannung von $15.5V$ [BMW03] liegen. Selbst die für den Kapazitätstest in der Norm DIN-EN 50342-1 vom November 2006 [EN06] vorgeschriebene *EN-Ladung* ($16V$, $24h$ bei $25^\circ C$) reicht nicht aus, um sämtliche Bleisulfatkristalle wieder in geladene aktive Masse umzuwandeln [Sa06], und also erst recht nicht die Ladeverfahren der meisten derzeit verfügbaren kommerziellen Ladegeräte. Im Fahrzeug sind damit jedenfalls beide Lademethoden nicht anwendbar. Die Umwandlung der Bleisulfatkristalle in geladene aktive Masse ist u.a. abhängig von der Ladespannung und der Temperatur. Hohe Temperaturen *und* hohe Ladespannungen verbessern den Abbau der Bleisulfatkristalle. Allerdings soll die bloße Anhebung der Temperatur kaum Vorteile bringen [Sa06].

Die Säureschichtung ist ein reversibler Alterungsmechanismus [Ca04], allerdings nur solange sich noch keine irreversible Sulfatierung eingestellt hat. Sie kann durch die im Traktionsbereich häufig eingesetzte Elektrolytumwälzung oder durch kontrollierte Gasung (z.B. $(10 - 20)\%$ Überladung) aufgehoben werden.

Der PCL-Effekt ist in folgendem Sinne reversibel⁴: Auf Basis morphologischer Untersuchungen der Zwischenschicht Gitter-PAM und der PAM selbst, konnte Pavlov in [Pa01] zeigen, dass hohe Ladeströme $\geq 1.5C_N$ bei Bleibatterien in PbCa-Gittertechnologie sowohl PCL1 als auch PCL2 aufheben, während kleine Ladeströme, im Bereich von $C_N/5$ zu massiven Kapazitätsverlust bereits nach wenigen Zyklen führen (Abb.8). Die Relevanz hoher Ladeströme ist nur bei PbCa-Gittertechnologie von Bedeutung, d.h. hohe

⁴Dabei wurde der Optimierungsspielraum durch technologische Verfahren ausser Acht gelassen, da diese vom Anwender nicht beeinflusst werden können.

Ladeströme bei Bleibatterien in PbCa-Gittertechnologie liefern dieselben guten Zykleneigenschaften wie bei PbSb-Gittern.

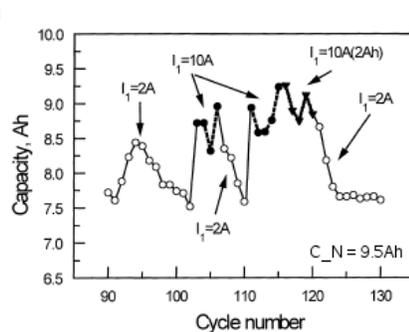


Abbildung 8: Einfluss des Ladestromes auf die Kapazitätsentwicklung einer Bleibatterie in PbCaSn-Technologie [Pa01]

5 Schlussfolgerungen und Ausblicke

Um eine deutlich höhere Lebensdauer von Starterbatterien mit antimonfreien PbCa-Gittern zu erzielen, sollte daher eine intelligente Ladestrategie insbesondere folgendes berücksichtigen:

1. Es ist die Bildung schwer löslicher Bleisulfatkristalle zu vermeiden. Dazu sollte je nach zyklischer Belastung, Entladetiefe oder Standzeit in gewissen Abständen eine Refreshladung durchgeführt werden. Da die hierbei auftretende Ladespannung die maximal zulässige Bordnetzspannung erheblich überschreiten kann, erscheint es sinnvoll, diese Refreshladung von einem *externen* Ladegerät durchführen zu lassen, welches gegenüber herkömmlichen Ladern Ausgangsspannungen von bis zu 18V liefern kann. Dazu ist natürlich die Batterie abzuklemmen. Damit während der Refreshladung die am Bordnetz angeschlossenen Speicher (Uhr, Datum, Radioeinstellung, etc.) ihre Daten nicht verlieren, ist bei diesem Ladegerät ein zweiter Ausgangskreis mit geringer Leistung (ca. 30W) vorzusehen, der dann die Stützung des Bordnetzes während der Refreshladung übernimmt.
2. Die Refreshladung belastet die Starterbatterie hinsichtlich Wasserverbrauch und Korrosion. Daher sind die Refreshintervalle auch unter Berücksichtigung dieser beiden Alterungsmechanismen geeignet zu wählen.
3. Es besteht in zweierlei Hinsicht die Notwendigkeit ein Ladegerät hoher Leistung zu wählen. Erstens behebt ein Ladevorgang mit hohem Ladestrom den PCL-Effekt und den damit einhergehenden Kapazitätsverlust, und zweitens sorgt die Erwärmung der Batterie für einen besseren Abbau der Bleisulfatkristalle, so dass nach der Refreshladung schließlich eine höhere Kapazität zur Verfügung steht.
4. Zumindest sollten die verwendeten Ladegeräte über eine hohe Initialleistung verfügen, also ca. $22.5C_N$ Watt für 5 Minuten. Bei höherer Initialleistung vermindert sich die Initialzeit.
5. In Anbetracht der Tatsache, dass Starterbatterien in PbCa-Technologie eine deutlich bessere Temperaturstabilität aufweisen, erscheint es sinnvoll, in heißen Sommermonaten auf die Temperaturkompensation der Ladespannung zu verzichten, um von der positiven Wirkung hoher Temperaturen beim Abbau der Bleisulfatkristalle zu profitieren.
6. Es ist Säureschichtung in Starterbatterien zu vermeiden. Refreshladungen heben diesen Alterungseffekt vollständig auf.

7. Der Lader hat defekte Zellen — wie z.B. interne Kurzschlüsse — zu erkennen und den Ladeprozess mit einer entsprechenden Meldung abzubrechen. Wegen Abschnitt 3 ist es nicht auszuschließen, dass interne Kurzschlüsse auch *während* der Ladung eintreten können.

Die vorangegangenen Schlussfolgerungen zeigen, dass es vieles noch zu präzisieren gilt und damit genügend Optimierungsspielraum vorliegt. Für die Entwicklung geeigneter Ladeverfahren ist es unabdingbar, sich mit den physikochemischen Prozessen, die beim Laden und Entladen von Bleibatterien vonstatten gehen, auseinanderzusetzen. Ist man sich der Mechanismen erst bewußt, so lassen sich hieraus erst jene Größen finden, die den gesuchten Effekt beeinflussen (z.B. den Abbau der Bleisulfatkristalle). Die Mechanismen der Säureschichtung oder Sulfatierung sind bis heute noch nicht vollständig verstanden. Das beweist jedenfalls die Fülle der auch heute noch erscheinenden Publikationen zu diesen Themen.

Manche moderne Fahrzeuge verfügen über ein ausgeklügeltes Energiemanagement, welches nicht zuletzt erst durch einen intelligenten Batteriesensor möglich wurde, der permanent Ladezustand(=SOC), Alterungszustand(=SOH) und Startfähigkeit(=SOF) überwacht. Bei Fahrzeugen, die einen intelligenten Batteriesensor bereits enthalten, ist die Umsetzung der oben aufgeführten Anforderungen wesentlich leichter zu realisieren, denn der Batteriesensor zeichnet von Anbeginn alle relevanten Batterie- und Betriebsdaten auf. Folglich lassen sich mit Hilfe dieser Daten die Refreshintervalle leichter bestimmen, da die Vorgeschichte der Batterie bekannt ist. Eine mögliche Symbiose von Automobilhersteller und Ladegerätehersteller könnte daher sein, dass das BMS den Refreshzeitpunkt bestimmt, sodann die für die Refreshladung notwendigen Daten an das externe Ladegerät sendet, aufgrund derer dann die Ladeparameter ermittelt werden. Auf diese Weise ließe sich die Ladezeit optimieren und die durch die Refreshladung unvermeidliche Gasung und Korrosion minimieren.

Copyright-Hinweise

Die Rechte dieses Artikels liegen beim Autor. Die Wiedergabe, auch auszugsweise, ist nur nach schriftlicher Genehmigung des Autors gestattet. Richten Sie Ihre Anfrage mit Angabe von Ort und Zweck der Wiedergabe an: sales@deutronic.com

Literatur

[ADAC06] ADAC-Pannenstatistik 2006,

www.adac.de/Auto_Motorrad/pannenstatistik_maengelforum/pannenstatistik_2006/Batterien/default.asp?ComponentID=179505&SourcePageID=17958

[ADAC05] ADAC-Pannenstatistik 2005, Stand 04/06,

www.adac.de/images/Pannenstatistik\%202005_tcm8-145338.pdf

[Be86] D. Berndt: *Bleiakkumulatoren*, VARTA, 1986

[Be99] D. Berndt: *Lead Oxides* in J.O. Besenhard(Ed.): *Handbook of Battery Materials*, 1999

[Be03] D. Berndt: *Grundlagen elektrochemischer Energiespeicher*, aus H.-A. Kiehne: *Batterien*, Expert-Verlag 2003

[Boe99] W. Böhnstedt: *Separators* in J.O. Besenhard(Ed.): *Handbook of Battery Materials*, 1999

[Bo02] Robert Bosch GmbH: *Batterien und Bordnetze für Kraftfahrzeuge*, 2002

[BMW03] BMW-Group: *Qualitätsvorschrift für Batterieladegeräte und Fremdstromversorgungen*, 2003

[Bu97] N. Bui et.al.: *The Tin effect in lead -calcium alloy*, *Journal of Power Sources* 67 (1997) 61-67

- [Ca04] H. A. Catherino et.al.: *Sulfation in lead-acid batteries*, Journal of Power Sources 129 (2004) 113-120
- [Cl04] T.J. Clough: *Antimon positive grids*, Battery Man Magazine, 2004
- [Eh05] C. Ehret et.al.: *Ehrfahrungen und Entwicklungslinien von BM und Diagnosesystemen Energiepeicher für Bordnetze und Antriebssysteme*, HDT, 2006
- [Fa06] R. M. Fabis, *Beitrag zum Energiemanagement in Kfz-Bordnetzen* Dissertation, 2006
- [Fo99] S. Fouache et.al.: *Effect of calcium, tin and silver contents in the positive grids of automotive batteries with respect to the grid manufacturing process*, J. of Power Sources 78 (1999) Seite 12-32
- [EN06] Deutsche Norm DIN-EN 50342-1: *Blei-Akkumulatoren-Starterbatterien — Teil 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfungen*, November 2006
- [Ap93] L. Apateanu et.al. *Electrolyte stratification in lead acid batteries: Effect of grid antimon und relationship to capacity loss* J.Power Sources 46 (1993) 239-250
- [Ho96] A.F. Hollenkamp *When is capacity loss in lead/acid batteries "premature"?*, Journal of Power Sources 59 (1996) 87-98
- [Ki03] H.A. Kiehne et.al., *Batterien — Grundlagen und Theorie, aktueller technischer Stand und Entwicklungstendenzen*, Expert-Verlag, 2003
- [Ko97] M. Kosai et.al. *Effect of animony on premature capacity loss of lead-acid batteries* Journal of Power Sources 67 (1997) 43-48
- [Pa93] D. Pavlov: *Premature capacity loss PCL of the postive lead acid battery plate: a new concept to describe the phenomenon* Journal of Power Sources 42 (1993) 345-363
- [Pa01] D. Pavlov: *Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of PAM of lead acid batteries* Journal of Power Sources 93 (2001) 234-257
- [Pr02] R.D. Prengaman et.al. *Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries* Journal of Power Sources 107 (2002) 280-300
- [Pr06] R.D. Prengaman *New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries* Journal of Power Sources 158 (2006) 1110-1116
- [Ra04] D.A.J. Rand, P.T. Moseley et.al.: *Valve Regulated Lead Acid Batteries*, ELSEVIER , 2004
- [Ru04] P. Ruetschi: *Aging mechanisms and service life of lead-acid-batteries*, Journal of Power Sources 127 2004 33-44
- [Sa06] D.U. Sauer et.al.: *Charging performance of automotive batteries*, 10th ELBC, Athen, 2006
- [Gu07] Y. Guo et.al.: *Effects of elektrolyte stratification of flood lead acid batteries*, ECS 154 (2007) A1-A6
- [Sp04] D.U. C. Wüst.: *Schlamm im Stromtank*, Zeitschrift: Der Spiegel, 2004
- [Th06] M. Thele et.al.: *Impedance-based overcharging and gassing model for VRLA/AGM batteries*, 10.ELBC Athen, 2006
- [Th07] M. Thele et.al.: *Modeling of the charge acceptance of lead acid batteries*, Journal of Power Sources 168 (2007) 31-39
- [Wa05] R. Wagner et.al., *Einsatz von Bleibatterien in Kraftfahrzeugen Energiepeicher für Bordnetze und Antriebssysteme*, HDT, 2006

- [Ya00] Y. Yamaguchi et.al.: *In situ analysis of electrochemical reactions at a lead surface in sulfuric acid*, Journal of Power Sources 85 2000 22-28
- [Ya01] Y. Yamaguchi et.al.: *Study of charge acceptance for the lead-acid battery through in-situ EC-AFM observation — influence of open-circuit standing on negative electrode*, Journal of Power Sources 102 2001 155-161