

Untersuchungen zu weiterentwickelten
Starterbatterien auf Basis
des Bleiakкумуляtors
für Mikrohybrid-Anwendungen im Fahrzeug

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Ellen Ebner

geboren am 20.08.1984 in Wolfsburg

2013

Referent: Prof. Dr. Michael Wark

Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 26.02.2013

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von April 2010 bis September 2012 im Bereich der Starterbatterieentwicklung unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Michael Wark und unter der fachlichen Betreuung von Herrn Dr. Alexander Börger in der Forschung und Entwicklung der Volkswagen AG in Wolfsburg angefertigt. Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

für meinen Vater Lutz

DANKSAGUNG

Ich bedanke mich bei allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Wark für seine Betreuung, seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft, sowie für seine Anregungen und konstruktive Kritik.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für die Übernahme des Co-Referats und

Herrn Prof. Dr. Detlef Bahnemann für die Begutachtung der Dissertation als Drittprüfer.

Herrn Dr. Alexander Börger für seine ausgezeichnete Betreuung meiner Dissertation vor Ort bei Volkswagen. Durch seine überragende fachliche Kompetenz, seine Begeisterung für die Thematik und seinen unermüdlichen Einsatz hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich habe während der kurzen Zeit unglaublich viel von ihm gelernt.

Herrn Hans-Georg Schmedes für seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft und seinen kompetenten Rat bei allen Fragestellungen rund um die Batterie.

Herrn Frank Millers, Herrn Hagen Märten und Frau Svenja Könnecke, den Kollegen aus dem Starterbatterielabor für die Koordination von Batterieprüfungen und ihren oft auch spontanen Einsatz.

Herrn Florian Kühnlenz und Herrn Maik Bärenklau für die Diskussion physikalischer Fragestellungen.

Herrn Ingo Metge und Herrn Christian Gucza für die Fahrerprobungen, sowie für ihre stete Diskussionsbereitschaft zu vielen Fragestellungen rund um die Batterie und auch Impedanzspektroskopie.

Frau Dr. Elisabeth-Maria Fellberg aus der Konzernforschung der Volkswagen AG für die zahlreichen Testmessungen zwischendurch und ihre Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen zur Impedanzspektroskopie.

Herrn Dr. Rolf Ramme aus dem Konzernlabor der Volkswagen AG für die gemeinsamen Aufnahmen von REM-Bildern.

Herrn Peter Rapp und Herrn Dr. Jörg Pucelik aus dem Werkstofflabor der Volkswagen AG für die Anfertigung von Elektrodenquerschnitten.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Armin Feldhoff und Herrn Frank Steinbach vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover für die Aufnahme von TEM-Bildern.

Frau Dr. Jana Panke vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover für die temporäre Überlassung ihres Laborar-

beitsplatzes, um gemeinsame Zyklovoltammetriemessungen durchführen zu können.

Frau Yvonne Gabbey-Uebe und Kerstin Janze vom Institut der Physikalischen Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover für ihre Hilfsbereitschaft bei allen administrativen Fragestellungen.

Herrn Daniel Burow von der FU Berlin für die Organisation von Raman-Messungen, für die Anfertigung von Fits einzelner Messungen, sowie für die netten arbeitsreichen Treffen mit vielen kreativen Anregungen.

Frau Heide Budde Meiwes, Frau Dr. Julia Kowal und Herrn Dominik Schulte von der RWTH Aachen für die sehr angenehme, effektive Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen.

Der Firma Johnson Controls, insbesondere Herrn Dr. Ludger Lübbers für die Beantwortung vieler Fragen rund um die Batterie und die Organisation von Messungen zur Bleisulfatanalytik.

Der Firma Moll, insbesondere Herrn Dr. Manfred Gelbke für seine stete Diskussionsbereitschaft, seine fachlich kompetenten Ratschläge und Hilfestellungen bei allen Fragen rund um die Batterie, sowie für seine Diskussionsbereitschaft und die vielen Anregungen zur gemeinsamen Publikation zum Thema Säureschichtung.

Der Firma Exide, insbesondere Herrn Dr. Jesus Valenciano für die Organisation von Messungen vor Ort und die Koordination des gemeinsamen Projektes sowie Herrn Dr. Melchor Fernández für seine Diskussionsbereitschaft.

Der Firma ABR, insbesondere Frau Dr. Eva Zena für die vorbildliche Organisation und Koordination des gemeinsamen Projektes, sowie für ihre Diskussionsbereitschaft und die vielen Anregungen zur gemeinsamen Publikation zum Thema Säureschichtung, und Herrn Martin Wieger, für viele interessante Diskussionen.

Der Firma Cabot Corp., insbesondere Frau Dr. Paolina Atanassova für die konstruktiven und diskussionsreichen gemeinsamen Treffen.

Der Firma Simtec Systems, insbesondere Herrn Bernd Kaufmann und Herrn Axel Kaufmann für die gute kooperative Zusammenarbeit.

Meinem Freund Rafael Schlüter für seine Geduld, sein Vertrauen und seine Unterstützung.

Meinem Vater Lutz Ebner, dem ich diese Arbeit widme für seine Förderung und finanzielle Unterstützung während meiner Ausbildung. Ich danke ihm für seine liebevolle Bestärkung und sein Vertrauen in mich, was mir all die Jahre sehr viel Halt gegeben hat.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Bleistarterbatterien für Mikro-Hybrid Fahrzeuge mit Start-Stopp Automatik und Bremsenergieerückgewinnung unterliegen auf Grund des Betriebes in einem Teilladezustand (**P**artial **S**tate **o**f **C**harge, **PSoC**) starken zyklischen Belastungen, die zu einem frühzeitigen Ausfall der Batterie führen. In der vorliegenden Arbeit wurden eingehende Untersuchungen zu Alterungserscheinungen wie Säureschichtung und Sulfatierung, die während des PSoC-Betriebes auftreten, in Abhängigkeit von der Temperatur vorgenommen. Daneben wurde die Effizienz passiver Mischelemente als Maßnahme gegen Säureschichtung und die Wirksamkeit von Carbon Blacks, die den negativen Aktivmassen der Batterie zugesetzt werden, untersucht. Für die Grundlagenuntersuchungen zur Säureschichtung und Sulfatierung wurden konventionelle Blei-Säure-Nassbatterien im Labor bei -5, 3, 27 und 60 °C mit 17,5 % Entladetiefe zyklisiert. Zur Bewertung der Effizienz der beiden Maßnahmen wurden konventionelle und weiterentwickelte Blei-Säure-Nassbatterien im Labor zyklisiert und in Fahrzeugen gealtert. Die Grundlagenuntersuchungen zur Säureschichtung und Sulfatierung zeigten, dass das Ausmaß von Säureschichtung mit steigender Temperatur abnimmt. Die während der Zyklisierung gebildeten Bleisulfatkristalle auf den negativen Elektroden unterschieden sich in Abhängigkeit von der Temperatur in ihrer Größe und Anzahl. Dabei nahm die Größe der Kristalle mit steigender Temperatur ab. Letztlich zeigte sich entgegen einer Analyse aus der Literatur, dass die Sulfatierung bei Nassbatterien nicht nur ein Oberflächenphänomen ist, sondern während der Zyklisierung (mit sinkender Temperatur) bis tief ins Platteninnere vordringt. Batterien mit passiven Mischelementen zeigten im Vergleich zu Batterien ohne Mischelemente sowohl im Labor als auch im Fahrzeug homogene Säuredichteverteilungen, geringe Sulfatierungsgrade und verringerte Innenwiderstandswerte und wiesen gegenüber Batterien ohne Mischelemente bis um den Faktor fünf verlängerte Lebensdauern auf. Darüber hinaus zeigte sich, dass Mischelemente nicht nur den Aufbau von Säureschichtung verhindern, sondern auch eine bestehende Schichtung abbauen können. Batterien mit Carbon Blacks zeigten in Laborerprobungen um den Faktor drei verlängerte Lebensdauern als solche ohne Carbon Black Additive und ebenfalls geringere Sulfatierungsgrade der negativen Elektroden. Das Ausmaß der Wirksamkeit unterschiedlicher Carbon Blacks in Bezug auf die Batterielebensdauer ist erster Linie abhängig von der inneren Ordnungsstruktur. Je höher der innere Ordnungsgrad, desto höher die Batterielebensdauer. Auch Parameter wie die Primärpartikelgröße, die Aggregatstruktur, die elektrochemische Aktivität sowie die Porosität spielen eine Rolle und

wirken sich in Summe auf die Batterielebensdauer aus. In Fahrerprobungen zeigten Batterien mit Carbon Blacks um den Faktor vier verbesserte Stromaufnahmen.

Schlagwörter: Bleistarterbatterie, Mikrohybrid, Carbon Black, passive Mischelemente

ABSTRACT

Lead acid starter batteries for micro-hybrid vehicles with automatic start-stop systems and regenerative braking are subject to high cyclical loads, due to their operation in a so called **P**artial **S**tate **o**f **C**harge (**PSoC**), which leads to an early battery failure. This work presents detailed investigations of aging effects, such as acid stratification and sulfation of the negative electrodes, which occur during PSoC operation, depending on the temperature. Furthermore the efficiency of passive mixing elements is examined for impeding acid stratification and the efficiency of carbon blacks, which are added to the battery's negative active masses. The investigations concerning acid stratification and sulfation included cycling of conventional flooded lead-acid batteries in the laboratory at -5, 3, 27 and 60 °C with 17.5 % depth of discharge. For evaluating the efficiency of the two measures, conventional and also enhanced lead-acid batteries were cycled in laboratory and aged in vehicles. The investigations of acid stratification and sulfation showed that the extent of the acid stratification decreased as the temperature increased. The lead sulfate crystals, forming on the negative electrodes during cycling, differed in size and quantity depending on the temperature. The crystal size decreased when the temperature increased. Contradictory to an analysis found in literature, it was found that the sulfation of the negative electrodes of flooded lead-acid batteries is not only a surface phenomenon, but that it penetrated deep into the interior of the plates during cycling. Compared to batteries without mixing elements, batteries with passive mixing elements showed as well in the laboratory as in the vehicle, comparably homogeneous acid density distributions, low degrees of sulfation, and decreased levels of internal resistance, while exhibiting a five times longer cycle life. Moreover, it was found that mixing elements not only prevent the formation of acid stratification, but that they are also able to break down already existing stratification in the electrolyte. In laboratory tests, batteries with carbon blacks exhibited a cycle life extended by a factor of three as well as decreased levels of sulfation on the negative electrodes. The degree of efficiency of different carbon blacks in regard to battery life is primarily dependent on the internal structure of the added carbon blacks. The higher the internal degree of order of the carbon black, the longer is the battery life. Parameters like primary particle size, aggregation structure, electrochemical activity, as well as porosity influence the battery-cycle life in sum. During vehicle testing, batteries with carbon black in the negative active masses showed by a factor of four improved current draws.

Keywords: Lead acid battery, micro-hybrid, carbon black, passive mixing elements

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzzusammenfassung	I
Abstract	III
1 Einführung – Motivation und Untersuchungsinhalte	1
2 Grundlagen – Der Blei-Säure-Akkumulator	5
2.1 Elektrochemie	5
2.1.1 Elektrodenreaktionen	5
2.1.2 Thermodynamik	8
2.1.3 Reaktionskinetik	11
2.2 Aufbau und technische Ausführung	13
2.3 Batteriekenngößen	15
2.4 Ersatzschaltbild	16
2.5 Ladeverfahren	18
2.6 Alterungserscheinungen	20
2.6.1 Säureschichtung und Sulfatierung	20
2.6.2 Korrosionserscheinungen	22
2.7 Neue Technologien als Maßnahme gegen Alterung	24
2.7.1 Konzepte zur Elektrolytkonvektion	25
2.7.2 Kohlenstoffe als Additiv in der negativen Aktivmasse	26
3 Experimentelles	33
3.1 Batteriealterung im Labor	33
3.1.1 Batterietypen	33
3.1.2 Batterieprüfgeräte	34
3.1.3 Eingangsscharakterisierungen	34
3.1.4 Zyklisierungen	35
3.1.4.1 Zyklisierungen mit 17,5 % Entladetiefe	35
3.1.4.2 H ₂ -Referenzelektroden-Messungen	38
3.1.4.3 Start-Stopp Test	38
3.1.4.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	39
3.1.5 Wasserverbrauchstest	40
3.1.6 Abschlusscharakterisierungen	41
3.1.7 Fahrbewegungssimulatoren	41
3.1.8 Säuredichtemessungen	42
3.2 Batteriealterung im Fahrzeug	45

3.2.1	Batterietypen	45
3.2.2	Fahrzeuge	45
3.2.3	Fahrprofile	46
3.2.4	Messdatenaufzeichnungen.....	47
3.3	Batteriealterungsanalytik.....	48
3.3.1	Batteriebefundungen	48
3.3.2	Bleisulfatanalytik.....	48
3.3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	49
3.3.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	50
3.3.2.3	Chelatometrie.....	50
3.3.2.4	Gravimetrie	51
3.3.2.5	Infrarot-Absorption an SO ₂	52
3.4	Untersuchungen an Carbon Blacks.....	52
3.4.1	Zyklische Voltammetrie.....	52
3.4.2	Ramanspektroskopie	53
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	54
3.4.4	Transmissionselektronenmikroskopie.....	54
3.4.5	Optische Atomemissionsspektrometrie.....	54
3.4.6	Stickstoffadsorptionsmessungen	55
3.4.7	Laserbeugung.....	55
4	Ergebnisse und Diskussion.....	56
4.1	Ausbildung von Säureschichtung und Sulfatierung in Abhängigkeit von der Temperatur	56
4.1.1	Säuredichten während der Batteriezyklisierung.....	56
4.1.2	Bleisulfatanalytik.....	69
4.1.2.1	Elektrodenoberflächen	69
4.1.2.2	Elektrodenquerschnitte	74
	Zusammenfassung und Bewertung.....	77
4.2	Wirksamkeit von passiven Mischelementen als Maßnahme gegen Säureschichtung.....	78
4.2.1	Wirkweise von Mischelementen – Nutzung von Bewegungen.....	78
4.2.2	Batteriealterung im Labor (A).....	81
4.2.2.1	Batteriezyklisierungen	82
4.2.2.2	Batteriebefundungen.....	87
4.2.2.3	Bleisulfatanalytik	88

4.2.2.4	Effektivität von Mischelementen in Abhängigkeit vom Prüfstand	91
	Zusammenfassung und Bewertung.....	93
4.2.3	Batteriealterung im Labor (B).....	93
4.2.3.1	Säuredichten während der Batteriezyklisierung	94
4.2.3.2	Säuredichten nach der Batterievoralterung.....	96
	Zusammenfassung und Bewertung.....	98
4.2.4	Batteriealterung im Fahrzeug (C)	99
4.2.4.1	Daten während der Fahrerprobung.....	99
4.2.4.2	Batteriebefundungen.....	104
4.2.4.3	Bleisulfatanalytik	105
	Zusammenfassung und Bewertung.....	110
4.3	Wirksamkeit von Kohlenstoffen in der negativen Aktivmasse als Maßnahme gegen Sulfatierung.....	111
4.3.1	Batteriealterung im Labor (A).....	112
4.3.1.1	Materialanalytik – Untersuchungen an reinen Kohlenstoffen	113
4.3.1.2	Elektrische Batterieprüfungen	115
4.3.1.3	Bleisulfatanalytik	119
4.3.1.4	Batteriebefundungen.....	121
4.3.1.5	H ₂ -Referenzelektrodenmessungen	122
	Zusammenfassung und Bewertung.....	125
4.3.2	Batteriealterung im Labor (B).....	126
4.3.2.1	Materialanalytik – Untersuchungen an reinen Kohlenstoffen	127
4.3.2.2	Elektrische Batterieprüfungen	137
	Zusammenfassung und Bewertung.....	143
4.3.3	Batteriealterung im Labor (C1) – Impedanzspektroskopie.....	143
4.3.4	Batteriealterung im Fahrzeug (C2)	147
	Zusammenfassung und Bewertung.....	150
5	Zusammenfassung und Ausblick	151
	Anhang.....	157
A.	Analysemethoden	157
A.1	Elektrochemische Verfahren	157
A.1.1	Zyklische Voltammetrie.....	157
A.1.2	Impedanzspektroskopie.....	158
A.2	Mikroskopie	162
A.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	162

A.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie.....	164
A.3	Spektroskopie	167
A.3.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	167
A.3.2	Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektroskopie.....	168
A.3.3	Ramanspektroskopie	169
A.4	Sonstige Methoden	171
A.4.1	Laserbeugung.....	171
A.4.2	Stickstoffadsorption	172
B.	Parameterfits Impedanzspektren	174
C.	Spannungslagen während des Start-Stopp Tests	176
D.	Batterieöffnungsbefunde	177
E.	Abkürzungen und Symbole	187
F.	Mathematische Notationen und SI-Präfixe	192
G.	Naturkonstanten.....	193
H.	Abbildungsverzeichnis	194
I.	Tabellenverzeichnis	199
J.	Literaturverzeichnis	201

1 EINFÜHRUNG – MOTIVATION UND UNTERSUCHUNGSINHALTE

Um 1800 entdeckte Volta, dass zwischen zwei metallischen Elektroden, die in einen Elektrolyten eintauchen, ein kontinuierlicher Stromfluss erzeugt wird (1).

Im Jahr 1854 erkannte der Arzt Sinsteden das Prinzip des Bleiakкумуляtors als solches (2); er entwickelte erstmalig Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure zur Stromspeicherung. Sinsteden beobachtete, dass während einer 15-minütigen Entladung eine Energieleistung von $0,1 \text{ Whkg}^{-1}$ erzeugt wird (3), (4). Unabhängig von Sinstedens Arbeiten entwickelte Planté 1859 einen Bleiakкумуляtor, mit aufgerollten, durch Gummibänder getrennten Bleielektroden (1), (2). Im Jahr 1881 wurden die Aktivmaterialien erstmalig separat hergestellt und in die Bleigitter hinein gebracht (Pastieren) (1). Diese für die industrielle Herstellung bedeutende Weiterentwicklung geht auf Fauré zurück. Bis heute werden die meisten Bleibatterien nach diesem Verfahren großtechnisch hergestellt.

Der Bleiakкумуляtor ist inzwischen über 150 Jahre alt und seine grundlegenden chemischen Wirkprinzipien sind bekannt. Auch heute noch gilt der Bleiakкумуляtor als der bedeutendste Speicher für elektrische Energie im Automobilbereich, insbesondere zum Starten von Verbrennungsmotoren, aber auch für stationäre Anwendungen.

Der Emissionsbericht des Umweltbundesamtes aus dem Jahr 2010 gab für den Anteil des Verkehrs an den energiebedingten CO_2 -Emissionen im Jahr 2008 einen Wert von 20,2 %. Dabei machte der Straßenverkehr über 19 % aus (5). Die EU Kommission fordert für Kraftfahrzeuge bis zum Jahr 2015 einen maximalen CO_2 -Ausstoß von 130 g/km (6).

Deshalb verfolgt die Automobilindustrie das Ziel, klimaschädliche CO_2 -Emissionen zu reduzieren. Dazu werden verschiedene alternative Antriebskonzepte zur Minderung des Kraftstoffverbrauchs entwickelt. Ein Konzept zur Kraftstoffeinsparung, zur Reduzierung von CO_2 und Schadstoffemissionen stellen zum Beispiel BlueMotion-Fahrzeuge der Marke Volkswagen dar, die sich durch eine Mikro-Hybrid-Funktion auszeichnen. Mikro-Hybrid-Fahrzeuge werden durch einen konventionellen Verbrennungsmotor angetrieben und verfügen über Start-Stopp-Systeme, die bei Fahrzeugstillstand (z.B. an einer roten Ampel oder im Verkehrsstau) eine automatische Abschaltung des Verbrennungsmotors veranlassen (7). Während des Fahrzeugstillstandes erhalten alle elektrischen Geräte, die an das Fahrzeugbordnetz angeschlossen sind, Strom von der Blei-

Starterbatterie. Neben einem Start-Stopp System bieten Mikro-Hybrid Fahrzeuge auch eine so genannte Rekuperationsfunktion. Beim sogenannten regenerativen Bremsen wandelt der Generator die kinetische Energie des Fahrzeuges in elektrische Energie um, die zum Laden der Batterie genutzt wird. Die dabei frei werdende Energie wird zur Ladung der Starterbatterie benutzt (8). Allerdings unterliegt die Bleistarterbatterie in Mikro-Hybrid Fahrzeugen starken zyklischen Belastungen. Typisch ist ein Betrieb der Starterbatterie in einem sogenannten Teilladezustand (PSoC), wodurch es zu einer wesentlich höheren Anzahl an Motorstarts und dadurch zu zusätzlichen Batterieentladungen in den Stoppphasen kommt. Damit ist ein frühzeitiger Kapazitätsverlust der Batterie durch vorzeitige Alterung (z.B. Korrosionsschäden der Gitter, Bewachsen der Aktivmassen mit Bleisulfatkristallen, die sog. Sulfatierung) der Batterie verbunden – diese Degradationen führen zu einer enormen Behinderung des weiteren Batteriebetriebes.

Derzeit werden in Mikro-Hybrid-Fahrzeugen vielfach Bleibatterien eingesetzt, deren Elektrolyt in einen Glasvlies gebunden ist (**A**bsorbent **G**lass **M**at Battery, **AGM**). Diese Batteriebauart stellt im Gegensatz zu konventionellen Nassbatterien mit flüssigem Elektrolyten eine zyklenfeste Variante dar.

Auf Grund der bei AGM-Batterien höheren Herstellungskosten und der höheren Temperaturempfindlichkeit ist es aus wirtschaftlicher Sicht von hoher Wichtigkeit die konventionelle Nassbatterie weiterzuentwickeln, um sie serienmäßig in Mikro-Hybrid Fahrzeugen einzusetzen. Der Markt bietet derzeit schon weiterentwickelte Starterbatterien an, die in der Batteriebranche üblicherweise als **E**nhanced **F**looded **B**atteries (**EFB**) bezeichnet werden. Im Unterschied zu konventionellen Nassbatterien verfügen EFBs über stärkere Gitter, optimierte Gitterzusammensetzungen und stabilere Vliesauflagen. Diese Batterietype zeigt zwar im Gegensatz zur konventionellen Nassbatterie eine bereits deutlich verlängerte Zyklenlebensdauer – allerdings besteht im Hinblick auf den *dauerhaften* Einsatz von EFBs in Mikro-Hybriden weiterhin großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit zwei weitere Verbesserungsmaßnahmen auf Grundlage von konventionellen Nassbatterien, insbesondere aber EFBs erprobt.

In der Arbeit werden zunächst die in Folge von Batteriezyklisierungen und Fahrerproben auftretenden altersbedingten Schädigungsbilder, wie die Sulfatierung der negativen Batterieelektroden, eingehend analysiert, um auf Grundlage dessen die Ausle-

gung von Batterien mit flüssigem Elektrolyten Mikro-Hybrid-Anwendungen im Fahrzeug anzupassen.

Als Verbesserungsmaßnahmen werden zwei Konzepte untersucht: Mischelemente zur Elektrolytkonvektion und Kohlenstoffe, die als Additive zu den negativen Aktivmassen gegeben werden. Diese Maßnahmen werden in Bezug auf ihre Wirkweise in der Batterie und auf die Lebensdauer zur Bewertung gebracht.

Dabei lautet die Kernfrage, auf welche die Untersuchungen dieser Arbeit abzielen:

Führt der Einsatz von Mischelementen bzw. der Zusatz von Kohlenstoffen zu einer signifikanten Steigerung der zyklischen Belastbarkeit der Batterie¹?

In Bezug auf die Maßnahme *Mischelemente zur Elektrolytkonvektion* werden die folgenden weiterführenden Fragestellungen untersucht:

- Nach welchem Mechanismus wirken Mischelemente in der Batterie?
- Wie wirkt sich eine angenommene Homogenisierung des Elektrolyten auf die Gesamtlebensdauer der Batterie aus? Welche chemischen und physikalischen Mechanismen spielen dabei die Hauptrolle?
- Können Mischelemente eine ungleichmäßige Säuredichteverteilung im Batterieelektrolyten verhindern bzw. auch beseitigen?

In Bezug auf die Maßnahme *Kohlenstoffzusätze im negativen Aktivmaterial* werden die folgenden weiterführenden Fragestellungen untersucht:

- Wie unterscheiden sich einzelne Kohlenstoffe hinsichtlich ihrer Wirksamkeit?
- Mit welchen Materialeigenschaften der Kohlenstoffe bzw. Mechanismen lassen sich die Unterschiede in der Wirkweise der Kohlenstoffe erklären?
- Nach welchem Mechanismus wirken Kohlenstoffe in der negativen Aktivmasse?

Grundlage aller Untersuchungen dieser Arbeit bilden Bleistarterbatterien unterschiedlicher Nennkapazitäten (59 Ah, 68 Ah, 69 Ah und 72 Ah) mit flüssigem Elektrolyten, wie sie typischerweise in Fahrzeugen der Mittelklasse eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Batterien werden sowohl im Labor als auch in Fahrzeugen gealtert, um einerseits

¹ Unter Erhalt der übrigen Batterieperformance

den nötigen Praxisbezug zu gewährleisten, andererseits aber auch die Zyklisierungen im Labor den Bedingungen im Fahrzeug anzupassen.

Nach den Zyklisierungen der Batterien im Labor bzw. den Erprobungen im Fahrzeug werden – um den Alterungszustand der einzelnen Batterien und die beiden verbessernden Maßnahmen beurteilen zu können – Alterungsanalysen vorgenommen.

2 GRUNDLAGEN – DER BLEI-SÄURE-AKKUMULATOR

2.1 ELEKTROCHEMIE

2.1.1 ELEKTRODENREAKTIONEN

Abbildung 2-1 zeigt das Schema des Bleiakкумуляtors als elektrochemische Zelle. In den Elektrolyten aus verdünnter Schwefelsäure (H_2SO_4) tauchen eine Elektrode aus fein verteiltem Blei(IV)-oxid (PbO_2) und eine Elektrode aus porösem Bleischwamm (Pb) (2), (9).

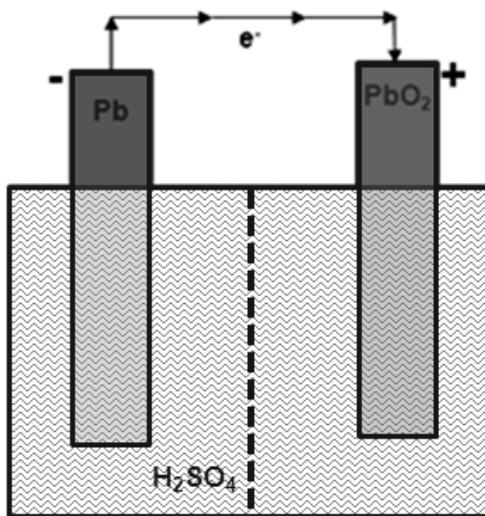
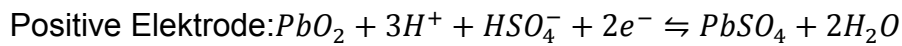
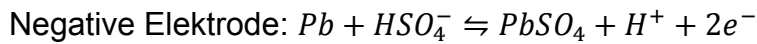


Abbildung 2-1. Schema des Bleiakкумуляtors als elektrochemische Zelle

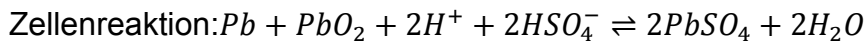
Zwischen den Elektroden befindet sich ein Separator aus Glasvlies, der die Elektroden unterschiedlicher Polarität galvanisch voneinander isoliert (10). Der Strom in den Bleibleitern und den Elektroden wird durch Elektronen transportiert. Abbildung 2-2 zeigt schematisch die über die Lösungsphase ablaufenden Reaktionen im Bleiakкумуляtor. Bei der Elektrodenreaktion an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt erfolgt an der Kathode (Pluspol) beim Entladen der Übergang vom 4-wertigen (Pb^{4+}) zum 2-wertigem Bleiion (Pb^{2+}) (Gleichung 2-1) (2). An der Anode (Minuspol) wird metallisches Pb zu Pb^{2+} oxidiert (Gleichung 2-2). (2). Die Schwefelsäure (H_2SO_4) stellt dabei nicht nur das ionenleitende Medium dar, sondern partizipiert an den ablaufenden Reaktionen (1), (2). Die Summe aus (Gleichung 2-1) und (Gleichung 2-2) ergibt die Zellenreaktion (Gleichung 2-3) des Gleichgewichtssystems.



Gleichung 2-1



Gleichung 2-2



Gleichung 2-3

Beim Ladevorgang laufen alle Prozesse in entgegengesetzter Richtung ab.

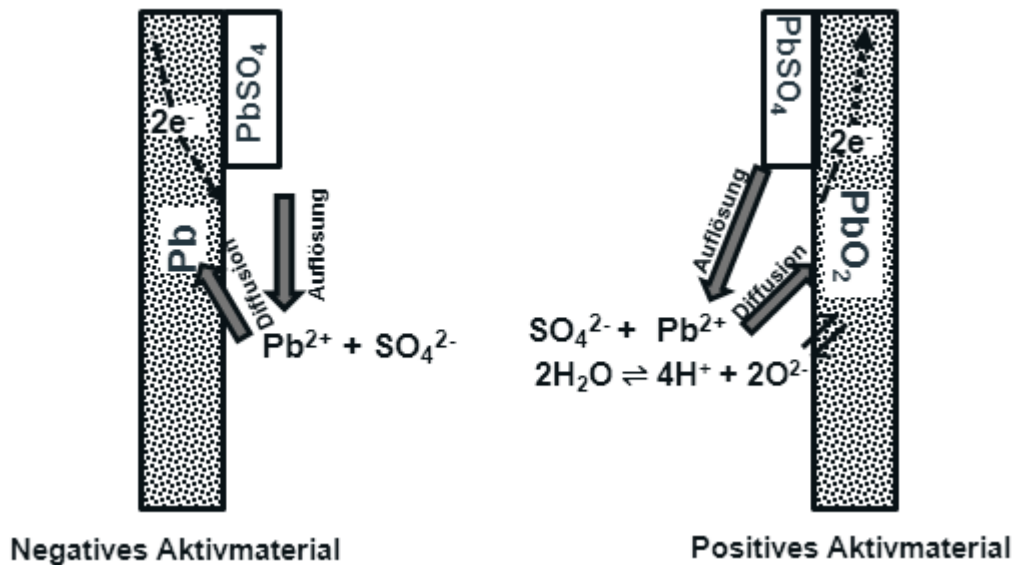


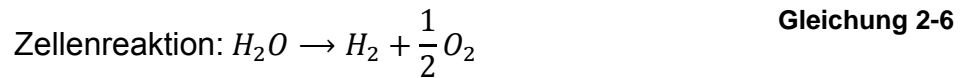
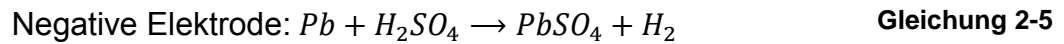
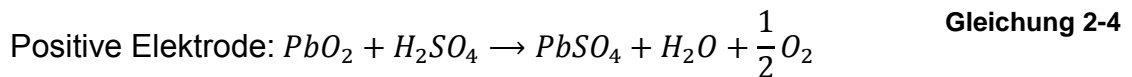
Abbildung 2-2. Über die Lösungsphase ablaufende Reaktionen im Bleiakкумулятор in Anlehnung an (1), (2)

Sowohl für die positive als auch für die negative Elektrode treten als Zwischenschritt im Elektrolyten gelöste Pb^{2+} -Ionen auf (2), die auf Grund der geringen Löslichkeit beim Entladen als Bleisulfat ($PbSO_4$) ausfallen (Gleichung 2-1, Gleichung 2-2, Abbildung 2-2). Beim Laden werden an beiden Elektroden die Pb^{2+} -Ionen verbraucht. An der positiven Elektrode wird dann PbO_2 gebildet, an der negativen Elektrode wird Pb galvanisch abgeschieden (Abbildung 2-2, Gleichung 2-1, Gleichung 2-2). Es kommt im Elektrolyten zu einer Verarmung an Pb^{2+} -Ionen, dies führt zur Auflösung von $PbSO_4$ -Kristallen.

Nebenreaktionen

Auf Grund des hohen Potentials im Bleiakкумулятор läuft die Wasserzersetzung als Nebenreaktion ab (1).

Ab einer Zellenspannung von 1,229 V wird Wasser in Sauerstoff (O₂) und Wasserstoff (H₂) gespalten (Abbildung 2-2, Gleichung 2-6) (11):

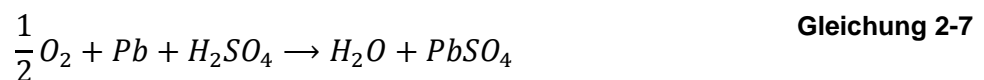


Die Elektrolyse von Wasser kann – da deren Gleichgewichtsspannung mit 1,229 V unter der Gleichgewichtsspannung der Zellenreaktion (Gleichung 2-3) liegt – nicht vermieden werden; die Reaktionen nach Gleichung 2-4 und Gleichung 2-5 laufen aber nur sehr gehemmt ab, d.h. der Bleiakкумуляtor funktioniert nur durch sehr hohe Wasserstoff- und Sauerstoff-Überspannungen (1), (2).

Selbstentladungsreaktionen

Negative Elektrode

Die Wasserstoffentwicklung (Gleichung 2-5) ist eine der wichtigsten Nebenreaktionen im Bleiakкумуляtor, die zu einer Selbstentladung der negativen Elektrode führt. Neben der Wasserstoffentwicklung führt auch die Reduktion von Sauerstoff (Gleichung 2-7) zur Selbstentladung der negativen Elektrode; sie spielt insbesondere in Batterien mit festgelegtem Elektrolyten (AGM-Batterien) eine Rolle.



Die Sauerstoffreduktion kann nur dann ablaufen, wenn der Sauerstoff die negative Elektrode erreicht (2), (1).

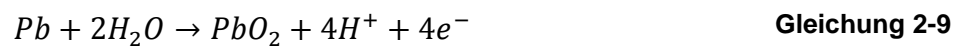
Befindet sich im Elektrolyten Eisen (Fe), so fördert die Reduktion von 3-wertigen Eisenionen (Fe³⁺) die Selbstentladung der negativen Elektrode (2), was sich negativ auf die Batterielebensdauer auswirkt:



Das 2-wertige Eisenion (Fe^{2+}) wird an der positiven Elektrode als so genanntes Shuttleelement wieder oxidiert. Auch andere im Elektrolyten vorhandene Metalle (z.B. Co, Cu, Mn), die in mehreren Oxidationsstufen vorkommen, wirken wie Fe.

Positive Elektrode

Wesentlich für die Selbstentladung der positiven Elektrode ist die Korrosion des positiven Gitters, bei der sich das Gitter auflöst (1), (2):



Eine detailliertere Beschreibung der Grundlagen zur Gitterkorrosion findet sich unter 2.6.2.

2.1.2 THERMODYNAMIK

Bei elektrochemischen Speichersystemen erklären die thermodynamischen Daten das Spannungsverhalten und einen Großteil der Temperatureffekte im Gleichgewichtszustand (1), (12). Die Reaktionsenthalpie ΔH gibt die freigesetzte oder absorbierte Energiemenge bei isobarer Prozessführung an (13). Die freie Reaktionsenthalpie ΔG beschreibt die Energiemenge, die maximal in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Durch die Reaktionsentropie ΔS , wird der reversible Wärmeeffekt charakterisiert (14). Das Vorzeichen der thermodynamischen Größen ist positiv, wenn das System Energie aufnimmt, bei Energieabgabe ist das Vorzeichen negativ. Die drei thermodynamischen Parameter hängen über die Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gleichung 2-10}$$

zusammen. Dabei ist T die absolute Temperatur in K. Die reversible Wärme $T \cdot \Delta S$ ist die Differenz aus ΔG und ΔH . $T \cdot \Delta S$ ist negativ, wenn der Umgebung Energie zugeführt wird und positiv, wenn der Umgebung Energie entnommen wird. Beim Laden wird Wärme frei, das führt zu einer Temperaturerhöhung der Batterie um bis zu 4 °C. Beim Entladen der Batterie kommt es zu einer Temperaturverminderung in gleicher Höhe (13), (14).

Die Energie, die bei Ablauf der Reaktion nach Gleichung 2-3 (von links nach rechts dargestellt) umgesetzt wird, ist gegeben durch

$$n \cdot F \cdot U_0 = -\Delta G \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Darin bedeutet n die Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante (96485,3365 As) und U_0 die Gleichgewichtszellenspannung.

Da ΔG und ΔH von der Aktivität der Reaktanten abhängen (sofern diese in Lösung gehen), gilt:

$$U_0 = U_{0S} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \sum_i \ln[(a_i)^{j_i}] \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Gleichung 2-12 wird als Nernst-Gleichung bezeichnet. Durch $(a_i)^{j_i}$ sind die Aktivitäten Reaktionsteilnehmer gegeben. Darin ist U_{0S} die Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen, alle Reaktanten liegen also mit einer Aktivität von 1 mol/L vor. R ist die universelle Gaskonstante ($8,31414621 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T die absolute Temperatur in K, a_i sind die Aktivitäten der Reaktanten und j_i die Zahlen der Äquivalente der Reaktanten. Mit Gleichung 2-3 und dem Wert der Standardgleichgewichtszellenspannung 1,928 V folgt unter Berücksichtigung, dass die Aktivitäten der Reaktionspartner, die als Festkörper vorliegen Eins sind (2):

$$U_0 = 1,928[V] + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{HSO_4^-}^2}{a_{H_2O}^2} \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Gleichung 2-13 führt zu dem in der Batterietechnik verwendeten Zusammenhang zwischen Ruhespannung und Elektrolytdichte (2):

$$U_0 = \rho + 0,84 \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsspannung kann durch Einführung eines Temperaturkoeffizienten α_{U_0} angegeben werden (1):

$$\alpha_{U_0} = \frac{dU_0}{dT} = \frac{\Delta S}{n \cdot F} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Dann ergibt sich für die temperaturabhängige Gleichgewichtsspannung (1):

$$U_0(T) = U_0 \cdot (298,15K) + \alpha_{U_0} \cdot (T - 298,15K) \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Darin ist T die Temperatur in K. Tabelle 2-1 beinhaltet die Werte der Bildungsenthalpien H_0 und der freien Bildungsenthalpien G_0 (15) für die im Bleiakкумуляtor an den Haupt- und Nebenreaktionen beteiligten Reaktanten.

Tabelle 2-1. Bildungsenthalpien H_0 in [kJ/mol] und freie Bildungsenthalpien in [kJ/mol] G_0 für die an den Reaktionen im Bleiakкумуляtor beteiligten Reaktanten (15)

Reaktant	Bildungsenthalpie H_0 [kJ/mol]	Freie Bildungsenthalpie G_0 [kJ/mol]
Pb	0	0
PbO ₂	-277,4	-217,4
PbSO ₄	-919,9	-813,2
H ⁺	0	0
H ₂ SO ₄	-814,0	-690,1
HSO ₄ ⁻	-887,3	-755,4
SO ₄ ⁻	-909,3	-744,0
H ₂ O	-285,8	-237,2

Mit den Werten aus Tabelle 2-1 ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 2-3 für die Reaktionsenthalpie $\Delta H = -359,4$ kJ und für die freie Bildungsenthalpie $\Delta G = -372,6$ kJ. Damit lässt sich mit der Gleichung für die Zellenreaktion (Gleichung 2-3) und Gleichung 2-11 das Gleichgewichtspotential berechnen zu $U_{0S} = 1,931$ V. Mit Gleichung 2-10 lässt sich der reversible Wärmeeffekt für die Zellreaktion (Gleichung 2-3) der Bleibatterie bestimmen zu 13,2 kJ (15).

2.1.3 REAKTIONSKINETIK

In einem stark vereinfachten Modell nach Helmholtz, welches die Grenzfläche von Elektrode und Elektrolytlösung beschreibt, reihen sich solvatisierte Ionen entlang der Oberfläche der Elektrode auf. Die Ionen liegen durch die Moleküle ihrer Solvathülle in einer bestimmten Entfernung von der Elektrodenoberfläche. Diese Ionen-schicht wird als äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet. Eine zweite Ebene, die innere Helmholtz-Schicht, besteht aus den Ladungen an der Elektrodenoberfläche. Nach diesem Modell ändert sich das elektrische Potential E zwischen innerer und äußerer Helmholtz-Schicht linear (16), (17). Physikalisch bedeutet das, dass sich ein Kondensator ausbildet. Wegen der großen Aktivmasseoberfläche und dem geringen Abstand der Ladungsträger ergibt sich eine Doppelschichtkapazität (1). Neben dem Helmholtz-Modell finden sich in (16) und (17) weitere, differenziertere Modelle, die z.B. störende Effekte durch thermische Bewegungen der Ionen berücksichtigen. An der Grenzfläche Elektrode/Elektrolytlösung findet fortwährend ein Austausch von Ladungsträgern statt. Abweichungen des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential U_0 bei Stromfluss werden als Überspannungen U_η bezeichnet (17). Es ist:

$$U_\eta = U - U_0 \quad \text{Gleichung 2-17}$$

U_η setzt sich additiv zusammen aus (17):

- | | |
|---|---|
| • Ohmschen Überspannungen
$U_{\eta, Ohms}$ | Bedingt durch den ohmschen Widerstand der Stromableiter, des Elektrolyten und des Aktivmaterials |
| • Diffusionsüberspannungen
$U_{\eta, Diff}$ | Bedingt durch den Ladungstransport |
| • Durchtrittsüberspannungen
$U_{\eta, Durch}$ | Bedingt durch die Aktivierung der Ionen beim Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze |
| • Kristallisationsüberspannungen
$U_{\eta, Krist}$ | Bedingt durch die Bildung von Kristallisationskeimen oder den Einbau neuer Ionen in einen Kristallverband |
| • Adsorptionsüberspannungen
$U_{\eta, Adsor}$ | Bedingt durch eine gehemmte Adsorption |
| • Konzentrationsüberspannungen
$U_{\eta, Konz}$ | Bedingt durch den Stofftransport innerhalb des Elektrolyten |

- Reaktionsüberspannungen

Bedingt durch vor- bzw. nachgelagerte Einzelreaktionen

$U_{\eta, \text{Reak}}$

Positive Überspannungen gehen mit Metallauflösung einher (Ladung), negative Überspannungen mit Metallabscheidung (Entladung). Der beim eingestellten Gleichgewichtspotential ($U_{\eta} = 0$) in beiden Richtungen fließende, gleich große Strom wird als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet. Beim eigentlichen elektrochemischen Schritt, der Reduktion von Pb^{2+} -Ionen zu elementarem Pb an der Anode (Gleichung 2-2) steigt die Stromdichte exponentiell mit U_{η} . Die in Gleichung 2-18 dargestellte Strom-Spannungskurve, die als Butler-Volmer-Gleichung bekannt ist, beschreibt diese exponentielle Abhängigkeit zwischen dem Strom und U_{η} .

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot U_{\eta}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot U_{\eta}\right) \right] \quad \text{Gleichung 2-18}$$

Darin ist durch i die externe Stromdichte, durch i_0 die Austauschstromdichte, durch $n \cdot F$ die Strommenge und durch α ($0 < \alpha < 1$) eine Konstante gegeben, die als Durchtrittsfaktor bezeichnet wird. Abbildung 2-3 zeigt die Strom-Spannungskurve für $\alpha = 0,5$ am Beispiel der negativen Elektrode einer Bleibatterie (1).

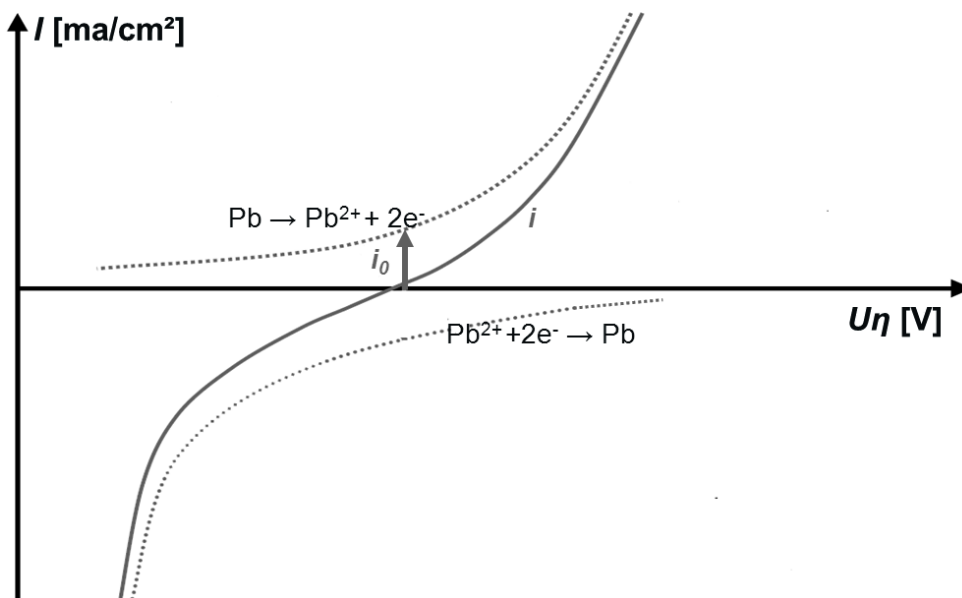


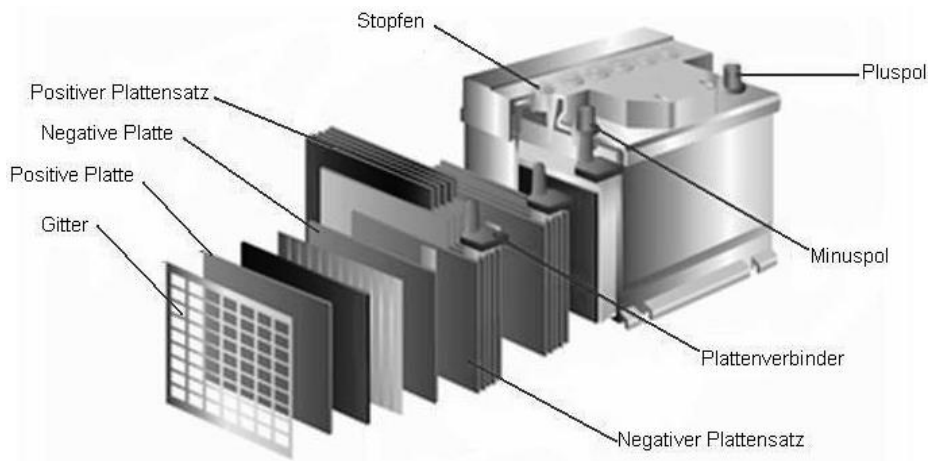
Abbildung 2-3. Strom-Spannungskurve am Beispiel der negativen Elektrode einer Bleibatterie

2.2 AUFBAU UND TECHNISCHE AUSFÜHRUNG

Eine 12-Volt-Starterbatterie besteht aus sechs in Reihe geschalteten Zellen, deren Nennspannung (U_N) nach *DIN 40 729* auf je 2 V festgelegt ist. Damit beträgt die Nennspannung für Bleistarterbatterien 12 V. Grundsätzlich wird zwischen geschlossenen und verschlossenen Batterien unterschieden. Bei der geschlossenen Bauart handelt es sich nach *EN 50 342* um eine Batterie mit frei beweglichem (flüssigem) Elektrolyten. Bei verschlossenen Batterien (VRLA-Batterien, **V**alve **R**egulated **L**ead **A**cid) ist der Elektrolyt festgelegt. Dabei wird zwischen zwei unterschiedlichen Ausführungen unterschieden. Bei der AGM-Batterie ist der Elektrolyt in ein Glasvlies eingebunden; bei der Gel-Batterie befindet sich der Elektrolyt in einem Mehrkomponenten-Gel. Abbildung 2-4 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Blei-Säure-Nassbatterie. Die Zellen sind in einen durch Trennwände unterteilten Blockkasten aus Polypropylen eingebaut. Jede Zelle besteht aus einem positiven und negativen Plattensatz, die einzelnen Plus- bzw. Minusplatten sind parallel geschaltet. Bei der Nassbatterie sind die positiven und negativen Platten als Gitterplatten ausgeführt, in die die aktive Masse hinein pastiert ist. Dem negativen Aktivmaterial können – um einer so genannten Verbleiung² entgegenzuwirken – organische Spreizmittel auf Huminsäure- oder Ligninbasis zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um hochpolymere, aromatische Verbindungen, von denen es aber lediglich Struktur motive gibt (2). Die Elektroden sind über die Pole und Zellverbinder fixiert. Zwischen Elektroden unterschiedlicher Polarität befinden sich Separatoren aus Glasvlies, die verhindern, dass es durch Abschlämmung³ von Aktivmasse zu einem Kurzschluss zwischen positiver und negativer Elektrode kommt. Der Elektrolyt füllt den freien Zellenraum und die Poren der Platten aus. Die Endpole, Zellen- und Plattenverbinder bestehen aus Blei. Der Blockdeckel verschließt die Batterie nach oben (10). In Abbildung 2-4 ist ein Blockdeckel mit Verschlussstopfen abgebildet. Die Verschlussstopfen dienen der Erstbefüllung mit Säure und ggf. auch der Wartung.

² Die Verbleiung führt zu einer Verdichtung der Poren des negativen Aktivmaterials (= Verlust der inneren Aktivmasseoberfläche), wodurch die Elektrolytdiffusion behindert wird.

³ Während des Betriebes der Batterie kommt es zur Ablösung kleiner Masseteilchen (Bleischlamm) aus den Platten.



© Cornelsen Schulverlage GmbH 2013

Abbildung 2-4. Aufbau eines Bleiakкумуляtors (mit freundlicher Genehmigung von Cornelsen Schulverlage GmbH (18))

Heutzutage werden ausschließlich wartungsfreie Batterien in Fahrzeuge eingebaut, bei denen keine regelmäßige Überprüfung des Elektrolyten erforderlich ist (10). Als absolut wartungsfrei gilt die AGM-Batterie. Der wesentliche Unterschied zum Nassbatteriedesign liegt darin, dass der Überladestrom durch den so genannten Sauerstoffkreislauf innerhalb der Zelle aufgenommen wird. So wird der bei Gasung an der positiven Elektrode entstehende Sauerstoff (Gleichung 2-4) an der negativen Elektrode wieder verbraucht (Gleichung 2-7). Die Entstehung von Wasserstoff wird unterdrückt, folglich ist der Wasserverlust in einer AGM-Batterie sehr gering. Dieser Kreislauf ist möglich, weil sich zwischen positiver und negativer Platte kleine Gaskanäle bilden, über die der Sauerstoff transportiert wird (2), (10). Abbildung 2-5 verdeutlicht schematisch den Sauerstoffkreislauf.

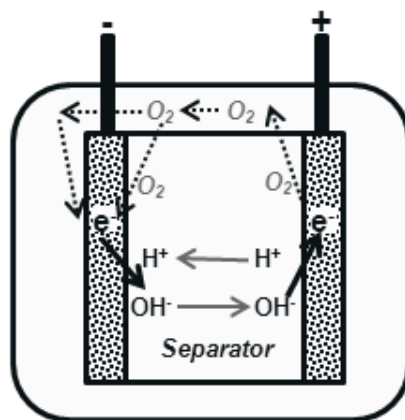


Abbildung 2-5. Schematische Darstellung des internen Sauerstoffkreislaufs im verschlossenen Bleiakкумуляtor nach (2)

2.3 BATTERIEKENNGRÖßEN

Zu den wesentlichen Kenngrößen einer Batterie gehören die Kapazität, die Nennspannung und der Kälteprüfstrom. Die Kenngrößen sind durch die europäische Norm *EN 50 342* festgelegt. Die Batteriekapazität hängt von der Größe des Entladestroms I_E ab. Je höher die entnommene Strommenge ist, desto kleiner ist die verfügbare Kapazität bei einer definierten Endspannung (10). Bei Starterbatterien ist die Kapazität stets auf eine 20-stündige Entladezeit und eine definierte Endspannung von 10,5 V bezogen und wird als Nennkapazität K_{20} bezeichnet. Bei der Nennkapazität K_{20} handelt es sich um die einer Batterie zugeordnete Elektrizitätsmenge in [Ah]. K_{20} muss sich mit einem festgelegten Strom I_{20} (Entladenennstrom in [A]) in 20 h bis zu einer festgelegten Entladespannung von 10,5 V bei (27 +0/-2) °C entnehmen lassen. Es gilt:

$$K_{20} = I_{20} \cdot 20 \quad \text{Gleichung 2-19}$$

Der der Nennkapazität K_{20} zugeordnete Entladenennstrom I_{20} ergibt sich dann wie folgt:

$$I_{20} = \frac{K_{20}}{20} \quad \text{Gleichung 2-20}$$

Das Verhältnis der noch entnehmbaren Restkapazität K_R und Nennkapazität der Batterie unter den oben genannten Nennbedingungen wird als Ladezustand (**S**tate **o**f **C**harge, **SOC**) bezeichnet (Gleichung 2-21).

$$SOC = \frac{K_R}{K_{20}} \quad \text{Gleichung 2-21}$$

Es ist auch üblich, die so genannte C-Rate zu verwenden. Sie ist definiert als der Quotient aus der Nennkapazität und einer Stunde. So hat z.B. eine Batterie mit einer Nennkapazität von 59 Ah eine 1 C-Rate von 59 A.

Der Kälteprüfstrom I_{CC} gibt die Stromabgabefähigkeit der Batterie bei Kälte an. Nach *EN 50 342* muss die Batteriespannung bei der Entladung – und 10 s danach – mit dem Kälteprüfstrom und - 18 °C mindestens 7,5 V betragen. Der Kälteprüfstrom ist ein Maß für die Startfähigkeit der Batterie bei Kälte und abhängig von der Aktivmasseoberfläche, der Plattenanzahl und dem Abstand der Platten zueinander.

Eine weitere wichtige, das Startverhalten der Batterie kennzeichnende Größe ist der Innenwiderstand R_i . Er setzt sich bei einer 12 V Starterbatterie aus den inneren Wider-

ständen der einzelnen Zellen und der Zellverbinder zusammen. Dazu gehören im Wesentlichen der Übergangswiderstand zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten, der Widerstand, der aus den Platten mit den Separatoren resultiert, sowie Widerstände aus den einzelnen Verbindungsteilen wie Platten- und Zellverbinder (10).

Als Leerlaufspannung wird die Spannung der unbelasteten Batterie bezeichnet. Nach abgeschlossenen Lade- und Entladevorgängen verändert sich die Leerlaufspannung bis zu einem Wert U_0 , der als Ruhespannung (**O**pen **C**ircuit **V**oltage, **OCV**) bezeichnet wird. Die Ruhespannung ist die Summe aus den einzelnen Ruhespannungen der Zellen. Die Ruhespannung ist vom Ladezustand und von der Elektrolyttemperatur abhängig. Die Einstellung der Ruhespannung nach einem Lade- bzw. Entladevorgang kann bis zu mehreren Tagen dauern und wird zur Bewertung des Ladezustandes herangezogen.

Eine von der Leerlaufspannung U_0 und vom Spannungsabfall U_i am Innenwiderstand R_i der Batterie abhängige Spannung ist die Klemmenspannung U_k . Gemessen wird U_k zwischen dem positiven und negativen Pol einer Batterie. U_k ist definiert als:

$$U_K = U_0 - U_i \text{ mit } U_i = I_E \cdot R_i \quad \text{Gleichung 2-22}$$


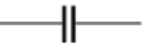


Die Ladespannung, oberhalb derer eine Batterie zu gasen beginnt, wird nach *DIN 40 729* als Gasungsspannung bezeichnet. Erhöhte Gasung birgt neben erhöhtem Wasserverlust auch die Gefahr der Knallgasbildung. Die maximale Spannung, mit der eine Batterie geladen werden kann, ohne, dass es zu erhöhter Gasung kommt, ist nach *DIN VDE 0510* festgelegt und abhängig von der jeweiligen Betriebstemperatur, sowie der Batteriebauart (so liegt z.B. bei einer 12 V Batterie der Maximalspannungswert je nach Elektrolyttemperatur zwischen 14,4 und 14,7 V (10)).

2.4 ERSATZSCHALTBILD

Die in der Batterie auftretenden Überspannungen (vgl. 2.1.3) sind abhängig vom Strom, der Temperatur, dem Ladezustand und auch dem Alter der Batterie (1). Während mit Hilfe von Gleichstrommessungen lediglich die Summe aller auftretenden Überspannungen U_η bestimmt werden kann, eignen sich Wechselstrommessungen zur Bestimmung der einzelnen Überspannungsanteile U_{η_i} . Wechselstromwiderstände (Impedanzen, Z)

sind durch die dynamischen Vorgänge in der Batterie abhängig von der Kreisfrequenz ω (1). Impedanzen werden bei unterschiedlichen Frequenzen gemessen (Impedanzspektroskopie). Mittels der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (**EIS**) können Vorgänge innerhalb elektrochemischer Systeme (wie z.B. Energiespeicher) analysiert werden und damit bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen behilflich sein. Aus Impedanzspektren können Ersatzschaltbilder angefertigt werden, mit denen das elektrische Batterieverhalten charakterisiert werden kann und die Informationen über eine Batteriezelle liefern (12). Die einzelnen Batteriekomponenten (wie z.B. Aktivmassen, Elektrolyt, elektrochemische Doppelschicht, etc.) können als ein Element eines Ersatzschaltbildes dargestellt werden. In Tabelle 2-2 finden sich verschiedene elektrische Schaltzeichen, aus denen ein Ersatzschaltbild für eine Analyse eines elektrochemischen Systems angefertigt werden kann. Die einzelnen Elemente können seriell, parallel oder seriell und parallel geschaltet sein.

Tabelle 2-2. Impedanz-Elemente: Elektrische Schaltzeichen und zugehörige Symbole

Element	Formelzeichen	Symbol	Gleichung
Widerstand	$R [\Omega]$		$Z = R$
Kondensator	$C [F]$		$Z = \frac{1}{i\omega C}$
Spule	$L [H]$		$Z = i\omega L$
Warburg	$W \left[\frac{\Omega}{\sqrt{s}} \right]$		$Z_W = \frac{W^4}{\sqrt{i\omega}}$

So lässt sich z.B. die elektrochemische Doppelschicht mit dem Ladungsdurchtritt durch ein Ersatzschaltbild als eine Parallelschaltung aus einem Kondensator C und einem Widerstand R darstellen. Sind ein frequenzabhängiger Kondensator und ein frequenzabhängiger Widerstand in Serie geschaltet, so entspricht dies im Allgemeinen der so

⁴ W (Warburg-Parameter) ist wie folgt definiert: $W = \frac{|v| \cdot p \cdot R \cdot T \cdot \alpha}{z^2 \cdot F^2 \cdot c \cdot \sqrt{D} \cdot A}$. Darin ist durch v ein stöchiometrischer Wert gegeben, durch p die Reaktionsordnung, durch R die universelle Gaskonstante, durch T die Temperatur, durch n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, durch F die Faraday-Konstante, durch c die Konzentration, durch D die Diffusionskonstante und durch A die Elektrodenfläche. α ist der Quotient aus dem Stromanteil und Wechselstrom.

genannten Warburg-Impedanz W (17), ein Konzentrationswiderstand (R_K), durch den z.B. Diffusionsvorgänge in einer elektrochemischen Zelle beschrieben werden. Abbildung 2-6 zeigt ein in der Praxis häufig benutztes Ersatzschaltbild für ein elektrochemisches System nach Geuer (19) mit zwei RC-Gliedern (da eine Batterie aus einer Reihenschaltung von zwei Elektroden besteht), dem ohmschen Widerstand R_i , der Induktivität L , sowie der Ruhespannung U_0 .

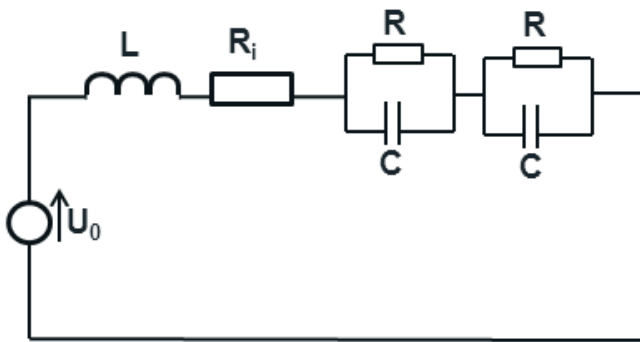


Abbildung 2-6. Einfaches Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems nach Geuer

Die Größen der einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes können mit Hilfe eines Parameterfits bestimmt werden.

2.5 LADEVERFAHREN

Bleibatterien können mit unterschiedlichen Verfahren geladen werden. Nach *DIN 41 772* wird zwischen unterschiedlichen charakteristischen Ladekennlinien unterschieden. Dabei bedeuten (10):

- W Widerstand konstant (Ladestrom sinkt, wenn die Ladespannung steigt).
- U Spannung konstant.
- I Ladestrom konstant.
- a Automatisch abschalten.
- e Automatisch neu einschalten.
- o Automatisch auf andere Kennlinie umschalten.

Die unterschiedlichen Ladekennlinien können auch miteinander kombiniert werden, wie z.B. *WU*, *IU* und *WoW*. Eine Auswahl der wichtigsten, in der Praxis am häufigsten verwendeten Kennlinien findet sich in Abbildung 2-7.

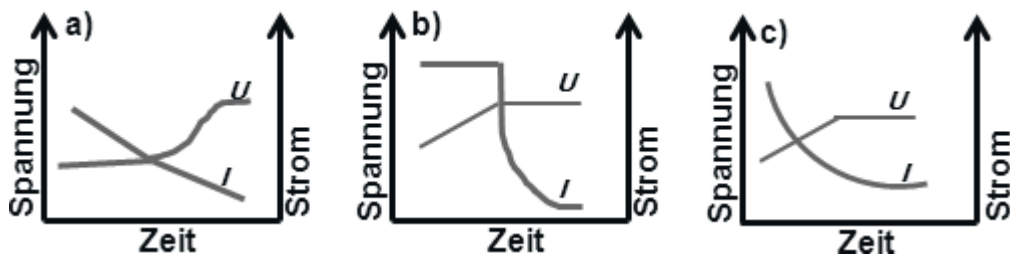


Abbildung 2-7. Auswahl unterschiedlicher Ladekennlinien: a) *W*-Ladekennlinie, b) *IU*-Ladekennlinie, c) *WU*-Ladekennlinie

Bei der *W*-Ladekennlinie (Abbildung 2-7a) wird der Ladestrom durch den Ladekreiswiderstand und die Spannungsdifferenz (gemäß dem Ohm'schen Gesetz) bestimmt. Der Ladestrom wird auf Grund des langsamen Anstieges der Ladespannung kleiner. Nachteilig an diesem Verfahren ist das nicht kontrollierbare Ladeende sowie die lange Dauer der Ladezeit bis zur Vollladung der Batterie. Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *IU*-Ladung werden diese Nachteile vermieden (Abbildung 2-7b). Bei diesem Ladeverfahren wird so lange mit einem konstanten Strom geladen, bis eine definierte Ladeendspannung erreicht ist. Damit wird ein Überladen der Batterie verhindert. Der anfängliche Ladestrom bei dieser Ladeart liegt in der Regel bei einer 0,2 C-Rate. Die Spannung in der *U*-Ladephase wird in der Regel zwischen 2,23 und 2,45 V pro Batteriezelle eingestellt (1). Auch mit dem *WU*-Ladeverfahren, welches in Abbildung 2-7c dargestellt ist, wird eine Überladung der Batterie verhindert. Neben diesen in der Praxis oft verwendeten Ladeverfahren existieren noch weitere, wie z.B. die *IUoU*-Ladekennlinie, bei der nach Erreichen einer bestimmten Ladeendspannung (~2,4 V pro Zelle) dauerhaft auf eine niedrigere Spannung 2,23 V pro Zelle) umgeschaltet wird. Beim Laden nach der *Wa*-Kennlinie wird, sobald der Wert einer bestimmten Grenzspannung erreicht ist, entweder auf schwächere *W*-Ladekennlinien umgeschaltet oder die Ladung beendet (10). In (10) werden noch weitere, für Bleibatterien geeignete Ladeverfahren beschrieben, die aber nur in Spezialfällen Anwendung finden.

2.6 ALTERUNGERSCHINUNGEN

2.6.1 SÄURESCHICHTUNG UND SULFATIERUNG

Die erhöhte Anzahl der Ladungen und Entladungen, denen die Batterie in Mikro-Hybriden ausgesetzt ist, begünstigen die Bildung von Konzentrations- und damit Dichtegradienten im Elektrolyten der Batterie. Das Auftreten von Säuredichtegradienten wird auf die bei der Ladung entstehende Säure höherer Dichte zurückgeführt, die auf Grund der Schwerkraft zu einem vertikalen Konzentrationsgradienten führt (20) (Abbildung 2-8b). Dieses Phänomen wird als Säureschichtung bezeichnet. Ein geschichteter Batterieelektrolyt führt zu Leistungsminderung und vorzeitiger Alterung der Batterie. Bei einem vorhandenen vertikalen Konzentrationsgradienten nimmt die an den Elektroden wirkende elektromotrische Kraft (EMK, die durch die Potentialdifferenz ΔE der Pb- bzw. PbO₂-Elektrode gegeben ist), beschrieben durch die Nernst-Gleichung von oben ($\Delta E = 1,922 \text{ V}^5$, (21), (22)) nach unten ($\Delta E = 1,951 \text{ V}^5$, (21), (22)) zu. In Bereichen hoher EMK werden die Elektroden bevorzugt entladen, wobei sich in der aktiven Masse Bleisulfatkristalle (PbSO₄-Kristalle) ausbilden (20) (Abbildung 2-8c), deren Zahl und Größe abhängig von der Schwefelsäurekonzentration und der Temperatur ist. Diese irreversible Anreicherung von Bleisulfat während des Betriebes der Bleibatterie im PSoC-Betrieb gilt als das gravierendste Alterungsphänomen der *negativen* Elektrode und wird als Sulfatierung bezeichnet.

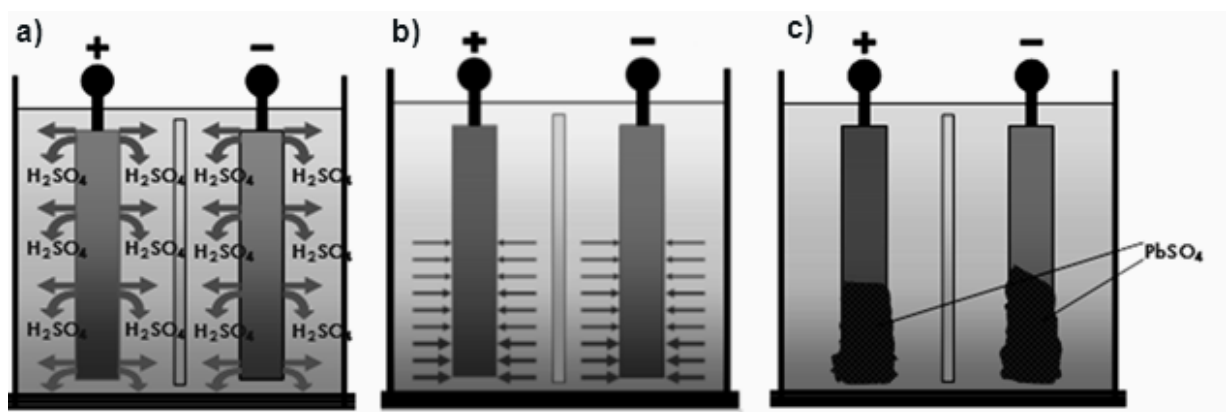


Abbildung 2-8. Schematische Darstellung der Prozesse in der Bleibatteriezelle während der Entstehung von Säureschichtung und Sulfatierung (23)

⁵ $\Delta E = 1,922 \text{ V}$ ergibt sich mit $\Delta E = 2,041 + 0,059 \lg \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$ (11) und $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,00716$ bzw. $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9618$. Entsprechend ergibt sich $\Delta E = 1,951 \text{ V}$ für $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0214$ bzw. $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9387$.

Die bei der Sulfatierung gebildeten Bleisulfatkristalle sind schwerlöslich, nicht leitend und elektrochemisch kaum aktiv. Ob die gebildeten Bleisulfatkristalle wieder in Blei- bzw. Bleioxid umgewandelt werden können, hängt davon ab, wie lange eine Batterie in Betrieb ist und wie viele Bleisulfatkristalle sich bereits auf der Oberfläche ausgebildet haben. Die Lösung und Fällung von Bleisulfat sind durch ein dynamisches Gleichgewicht beschrieben. Die Lösung bzw. Fällung finden an der Elektrodenoberfläche statt, bevorzugt werden kleine Bleisulfatkristalle aufgelöst (1). Je nach Konzentrationslage können die Sulfatkristalle beim Laden der Batterie nur schwer oder – bei irreversibler Bleisulfatbildung – nicht mehr in geladene aktive Masse umgewandelt werden (24), d.h. es entstehen immer größere Kristalle (Umkristallisationseffekt) (1). Der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Bleisulfat und der Schwefelsäurekonzentration wurde von Vinal und Craig (25) sowie Danel und Plichon (26) genauer untersucht. Bleisulfat ist am besten in der aktiven Schwefelsäure-konzentration-Region ($1,10 \text{ g/cm}^3 < c(\text{H}_2\text{SO}_4) < 1,27 \text{ g/cm}^3$) löslich. In der passiven Schwefelsäurekonzentration-Region ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) > 1,28 \text{ g/cm}^3$) ist Bleisulfat schlecht löslich (11).

Für die Entstehung der Sulfatierung werden neben dem erstgenannten Mechanismus von Catherino et al. (20) in der Literatur mehrere unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Moseley (27) geht davon aus, dass bei hohen Entladeströmen die Bildung von Bleisulfat an der für die Säurediffusion leichter zugänglichen Elektrodenoberfläche erfolgt. Daraus resultiert letztlich eine dichte Sulfatschicht, welche die Diffusion der Säure erschwert (28). Pavlov et al. (29) nehmen an, dass ein dauerhafter Betrieb der Batterie im teilladenen Zustand zu einer Rekristallisation des Bleisulfats führt, d.h. es werden große Bleisulfatkristalle ausgebildet, die beim Laden nur schwer wieder in elementares Blei umgewandelt werden können. Weiterhin wird angenommen, dass hohe Ladeströme zu einer hohen Polarisierung der negativen Elektroden führen, wodurch die Ladeeffizienz reduziert und die Akkumulation von Bleisulfat begünstigt wird. Hollenkamp et al. (30) gehen davon aus, dass die Sulfatierung bei Batterien mit flüssigem Elektrolyten ausschließlich ein Oberflächenphänomen ist.

In der Praxis sind die Starterbatterie und damit auch der Elektrolyt Temperaturschwankungen ausgesetzt. Zum einen ist dies auf vorherrschende Witterungsverhältnisse zurückzuführen, zum anderen auf den Verbauort der Batterie im Fahrzeug. Falls die Starterbatterie im Motorraum verbaut ist, kann sie in gemäßigten Klimazonen Temperaturen von über $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt sein. Bei tiefen Temperaturen und Säurekonzentrationen wie sie im entladenen Bleiakkumulator üblich sind, kann der Elektrolyt auch gefrie-

ren (2). Durch die Entladung bildet sich in den Poren der Elektrode in Abhängigkeit von der Entladestromstärke Wasser, welches bei niedrigen Temperaturen gefrieren kann. Der Vorgang basiert auf der Ausbildung von (in diesem Falle horizontalen) Säurekonzentrationsgradienten. Bei niedrigen Temperaturen laufen die Lade- und Entladereaktion (Gleichung 2-1, Gleichung 2-2) nur gehindert ab (2). Verantwortlich sind neben der schlechteren Leitfähigkeit des Elektrolyten die verringerte Löslichkeit des Bleisulfates und der schlechtere Transport der Reaktanden von bzw. zur Elektrodenoberfläche wie auch das verstärkte Auftreten konkurrierender Nebenreaktionen (Wasserstoffentwicklung, Gleichung 2-5). Bei höheren Temperaturen laufen die Entlade- und Ladereaktion auf Grund von beschleunigten Diffusionsvorgängen schneller ab. Darüber hinaus steigt die Leitfähigkeit des Elektrolyten an (2). Aber auch hier treten neben Lade- bzw. Entladereaktionen vermehrt konkurrierende Reaktionen auf (wie z.B. Sauerstoffentwicklung, Gleichung 2-4).

2.6.2 KORROSIONSERSCHEINUNGEN

Positives Gitter

Korrosionsprozesse führen zu irreversiblen Schäden an den Polen und Polbrücken, in ungünstigen Fällen auch an den Stromableitern, den Elektroden und der aktiven Masse (12). Die Korrosion des positiven Gitters in Bleibatterien hängt von der Temperatur (ein Temperaturanstieg von 10 K führt gemäß der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 2-23) zu einer Verdopplung der Korrosionsrate), dem Potential, der Fertigung (Gießeingenschaften, Pastierung, Platteneinbau), dem Legierungsmaterial, sowie von der Schwefelsäurekonzentration ab (12), (13).

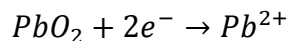
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

Gleichung 2-23

Darin ist durch A ein präexponentieller Faktor, durch T die absolute Temperatur in K, durch E_A die Aktivierungsenergie, durch k die Geschwindigkeitskonstante, und durch R die universelle Gaskonstante gegeben.

Säureschichtung führt durch eine ungleichmäßige Strombelastung des Gitters zu Korrosion (12).

Beim Laden läuft die elektrochemische Oxidation des positiven Gitters gemäß Gleichung 2-9 ab (2). Die Korrosionsgeschwindigkeit entspricht dabei dem Korrosionsstrom, der der Korrosionsreaktion zugeordnet ist (31). Die Gegenreaktion (Gleichung 2-24) kann zur Bildung eines Mischpotentials führen. Dass das Trägermaterial nicht innerhalb kurzer Zeit zerstört wird, ist auf eine Passivierungsschicht aus Bleioxid zurückzuführen, die das Bleigitter bis zu einem gewissen Grad vor einem Korrosionsangriff schützt (2).



Gleichung 2-24

Der Korrosionsstrom beträgt in Starterbatterien bei einer Ladespannung von 2,4 V pro Zelle 6 A/cm², das entspricht einer Eindringtiefe von 0,09 mm pro Jahr (31). An der negativen Elektrode ist die Gitteroberfläche im Verhältnis zur inneren Oberfläche des aktiven Materials sehr klein. Deshalb tritt am negativen Gitter keine bzw. eine kaum wahrnehmbare Korrosion auf (32). Um Gitterkorrosion zu verhindern, sollte die Batterie in einem möglichst hohen Ladezustand gehalten werden (20). Darüber hinaus spielt auch die verwendete Gitterlegierung und die Fertigungsweise eine Rolle. Gussgitter⁶, die neben Calcium auch Zinn und Silber (*Pb-Ca-Sn-Ag*) als Legierungsbestandteil enthalten, zeigen sich in elektrischen Belastungstests korrosionsbeständig. Streckmetallgitter⁶ und Stanzgitter⁶ zeigen sich korrosionsbeständig, wenn sie Calcium und auch Zinn (*Pb-Ca-Sn*) als Legierungsbestandteil enthalten. Dabei nimmt die Korrosionsbeständigkeit mit zunehmendem Zinngehalt zu.

Negative Stromableiter

Die Korrosion der negativen Stromableiter (Abbildung 2-9) tritt insbesondere während des Start-Stopp-Betriebes im PSoC-Modus auf. Eingehende Untersuchungen zu diesem Alterungsphänomen wurden von Takeuchi et al. (33) an *Pb-Ca-Sn*-Gittern vorgenommen. Im Rahmen ihrer Untersuchung wurden die korrosionsgeschädigten Gitter und Stromableiter mittels elektrochemischer Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM) begutachtet. Es stellt sich heraus, dass die Korrosion der negativen Stromableiter insbeson-

⁶ Gussgitter werden durch Formgießen, Streckmetallgitter werden durch Schneiden und Strecken des Ausgangsmaterials hergestellt. Stanzgitter werden aus einer Platte des ausgerollten Materialrohstoffs gestanzt.

dere bei einem Potential (gemessen gegen eine Pb/PbSO₄-Elektrode) von - 80 mV am stärksten ist.

Lösungsansätze zur Senkung der Korrosionsrate bestehen u.a. in periodischen Vollladungen der Batterie und optimierter Legierungszusammensetzungen der negativen Stromableiter (33).

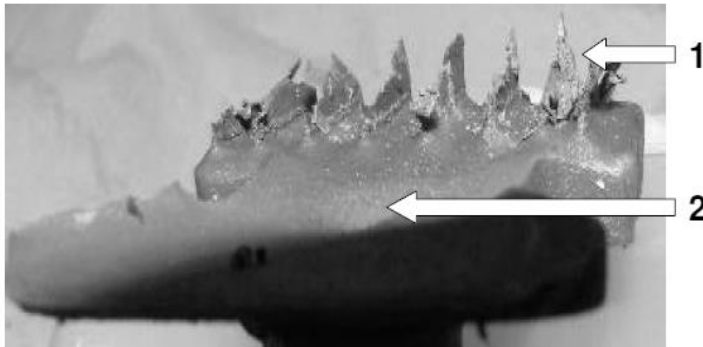


Abbildung 2-9. Korrodierte negative Stromableiter (1) an der negativen Zellbrücke (2) (34)

2.7 NEUE TECHNOLOGIEN ALS MAßNAHME GEGEN ALTERUNG

Durch die erhöhten Anforderungen, denen die Starterbatterie in Mikro-Hybrid-Fahrzeugen ausgesetzt ist, ist es zwingend erforderlich, dass die Zyklenfestigkeit der Starterbatterie erhöht wird. Ein Konzept zur Verlängerung der Batterielebensdauer stellt die sogenannte weiterentwickelte Bleibatterie (**E**nanced **F**looded **B**attery, EFB) mit flüssigem Elektrolyten dar, die sich durch ein verändertes Gitterdesign und eine – im Gegensatz zu konventionellen Nassbatterien – vorhandene Glasvliesauflage auszeichnet. Die Dicke der Gitter wird erhöht, um neben der verfrühten Korrosion der positiven Gitter auch einer Korrosion der negativen Stromableiter entgegenzuwirken. Darüber hinaus wird die Erweichung der positiven Aktivmasse verzögert (35). Auf Grundlage dieses Batteriedesigns wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Verbesserungsmaßnahmen (wie passive Mischelemente und der Einsatz von Kohlenstoffen in das negative Aktivmaterial, die im Folgenden unter 2.7.1 und 2.7.2 erläutert werden), erprobt.

2.7.1 KONZEPTE ZUR ELEKTROLYTKONVEKTION

Um Säureschichtung bei Batterien mit flüssigem Elektrolyten zu vermeiden bzw. zu beseitigen, muss für eine ausreichende Elektrolytdurchmischung gesorgt werden. Der Säureschichtung wirkt die Diffusion entgegen. Allerdings ist die natürliche Diffusion allein keine ausreichende Maßnahme gegen Säureschichtung, da die Diffusion erst nach sehr langer Zeit zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden und damit zur Homogenisierung des Elektrolyten führt. Deshalb werden Konzepte benötigt, die den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden im Elektrolyten beschleunigen.

Es gibt einige Arbeiten, die sich mit aktiver Elektrolytumwälzung beschäftigen. So zeigte beispielsweise Sauer, dass eine aktive Elektrolytumwälzung in Batterien für Photovoltaik-Anlagen zu einer Verminderung der Säureschichtung und damit auch zur Reduzierung der Sulfatierung führt (13). Auch ein Überladen der Batterie führt – auf Grund der dadurch entstehenden Gasung – zu Elektrolytdurchmischung (1). Insbesondere bei letzterem Konzept ist daran zu denken, dass eine erhöhte Gasung auch zu vermehrtem Wasserverlust in der Batterie führt, was ein Nachfüllen an Elektrolyt nötig machen kann.

Unter Berücksichtigung, dass heutzutage ausschließlich wartungsfreie Batterien eingesetzt werden, ist diese Methode zur Elektrolytkonvektion für Mikro-Hybrid-Anwendungen als ungeeignet zu bewerten.

Alternativ kann auch Druckluft in die Batterie eingeblasen werden, um eine Homogenisierung des Elektrolyten zu erzielen (36). Die Druckluft wird durch sich in den Batteriezellen befindliche Röhrchen eingeblasen. Daraus resultiert – ähnlich wie beim zuvor beschriebenen Gasungskonzept – eine Elektrolytvermischung. Dieses Prinzip zur Elektrolytumwälzung wird in Gabelstaplerbatterien genutzt.

In dieser Arbeit wird die Wirkung so genannter passiver Mischelemente (37) (Abbildung 2-10) untersucht. Mittels passiver Mischelemente wird die Elektrolytbewegung ausgenutzt, die beim Bewegen des Fahrzeugs insbesondere durch Beschleunigungsvorgänge, Kurvenfahrten und Bremsvorgänge entsteht. Ein passives Mischelement unterteilt einen Batteriezellenraum in zwei miteinander kommunizierende Volumenräume (V_1 und V_2) (Abbildung 2-10) (37). Die Mischelemente sind aus Polypropylen gefertigt (Abbildung 2-10). Das in Abbildung 2-10 gezeigte Mischelement (linkes Teilbild) ist für eine Batterie mit einer Nennkapazität von 69 bzw. 72 Ah vorgesehen und kann ein Vo-

lumen von bis zu 37 mL fassen. Die in Batterien mit einer Nennkapazität von 59 Ah eingesetzten Mischelemente weisen entsprechend ein geringeres Volumen auf.

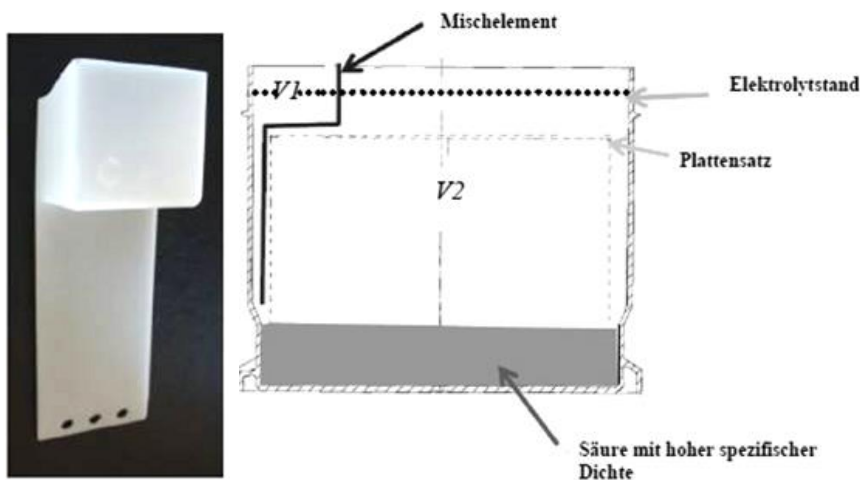


Abbildung 2-10. Frontansicht des Mischelements aus Polypropylen (links) und Unterteilung eines Batteriezellenraums in die Volumenräume V1 und V2 (rechts) (mit freundlicher Genehmigung der Firma Johnson Controls)

Pro Batteriezelle wird ein Mischelement eingesetzt, welches auf den jeweiligen Plattensatz in der Zelle gesteckt wird und damit in unmittelbarem Kontakt mit der Zellwand steht (Abbildung 2-10). Für die Anbringung des Mischelements sind keine Änderungen des Zelldesigns notwendig.

2.7.2 KOHLENSTOFFE ALS ADDITIV IN DER NEGATIVEN AKTIVMASSE

Von Kohlenstoff sind mehrere Modifikationen bekannt. Neben den seit langem bekannten Modifikationen Graphit und Diamant gibt es eine Vielzahl von neuen Materialien wie z.B. Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen und auch nanokristalline Diamantphasen, deren Anwendungsmöglichkeiten sich über weite Bereiche (Medizin, Elektrotechnik, etc.) erstrecken. Sehr viel länger bekannt (5000 v. Chr.) sind Ruße (engl. Carbon Blacks) und Holzkohle, die aus Holz hergestellt und u.a. für die Herstellung von Eisen verwendet wurden (38). Auch heute noch stellen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Carbon Blacks ein für die Industrie wichtiges Material dar. Ruße werden schon

seit vielen Jahren als Additiv in den negativen Aktivmassen von Bleibatterien genutzt, um den Stromtransport innerhalb des Aktivmaterials zu verbessern (2).

Graphit – Grundstruktur des Carbon Black

Graphit besteht aus Schichten von Kohlenstoffatomen, sog. Graphenlagen (Abbildung 2-11). Die Kohlenstoffatome werden innerhalb der Schichten durch kovalente Bindungen in sechsgliedrigen Ringen zusammen gehalten, wobei von jedem C-Atom drei σ -Bindungen ausgehen, was einer sp^2 -Hybridisierung entspricht (9), (38). Die C-C-Bindungslänge im Graphit beträgt 142 pm. Graphit weist – ebenso wie Benzol ein delokalisiertes π -Elektronensystem in der Ringebene auf. Auf Grund des mit 335 ppm großen Abstandes der einzelnen Kohlenstoffschichten zueinander ist die Anziehung zwischen den einzelnen C-Schichten gering (9). In der thermodynamisch stabilsten, hexagonalen Graphitstruktur (α -Modifikation des Graphits) sind die einzelnen Graphenlagen abwechselnd angeordnet (ABAB), d.h. die Atome einer Lage B liegen über den Sechseck-Mittelpunkten der sich darüber befindlichen Ebene A (Abbildung 2-11). Die hexagonale Elementarzelle mit der Symmetrie D_{6h}^4 enthält insgesamt vier Kohlenstoffatome (38).

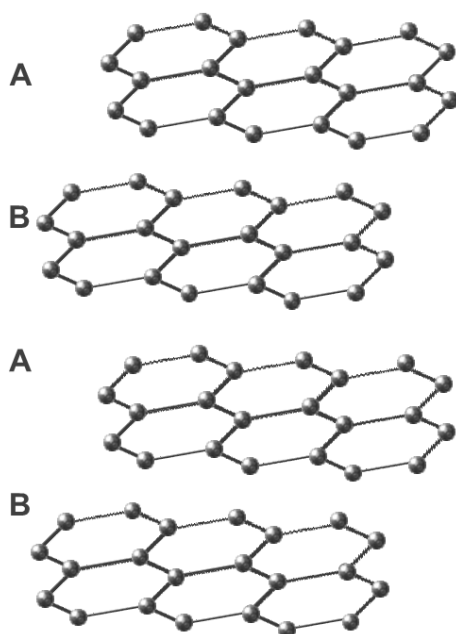


Abbildung 2-11. (a) Hexagonale Schichtstruktur des α -Graphits

In der instabileren, rhomboedrischen β -Modifikation des Graphits sind wabenförmige, ebene Graphenlagen in der Reihenfolge ABCABC angeordnet. Die Elementar-

zelle enthält ebenfalls vier Kohlenstoffatome, weist aber insgesamt größere Abmessungen als α -Graphit auf (38). Im natürlich vorkommenden Graphit sind bis zu 30 % der rhombischen Kristallstruktur des Graphits zu finden (39), (40). Während im Graphit die Struktur durch hochgeordnete Schichten beschrieben wird (Abbildung 2-11), weisen Carbon Blacks eine turbostratische Struktur auf (41), (42). Dabei liegen die einzelnen Schichten innerhalb der Carbon Black Struktur ebenso wie im Graphit parallel zueinander, sind aber entlang der C-Achse gegeneinander verschoben (41), (42), (43), (44). Abbildung 2-12 zeigt schematisch den Vergleich zwischen den beiden Kristallstrukturen des Graphits sowie der turbostratischen Kristallstruktur von Carbon Blacks.



Abbildung 2-12. Schematische Darstellung der hexagonalen (links) und rhombischen (mitte) Kristallstruktur im Graphit sowie die turbostratische (rechts) Kristallstruktur, wie sie bei Carbon Blacks zu finden ist

Carbon Black ist die englische Bezeichnung für einen Industrieruß, welcher in der Form kolloidaler Partikel vorkommt, diese werden auch als Primärteilchen oder -partikel bezeichnet. Im Carbon Black lagern sich die Primärpartikel zu Aggregaten zusammen (Abbildung 2-13), deren Form in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern im Produktionsprozess variiert. Unterschieden wird zwischen sphärischen, elliptischen, linearen und verzweigten Aggregaten (45). Dabei werden Aggregatstrukturen mit kleinen, wenig verzweigten Aggregaten auch als niedrig strukturierte und solche mit ausgedehnten, verzweigten Strukturen als hoch strukturierte Carbon Blacks bezeichnet. Mehrere Aggregate lagern sich wiederum zu Agglomeraten zusammen (Abbildung 2-13).

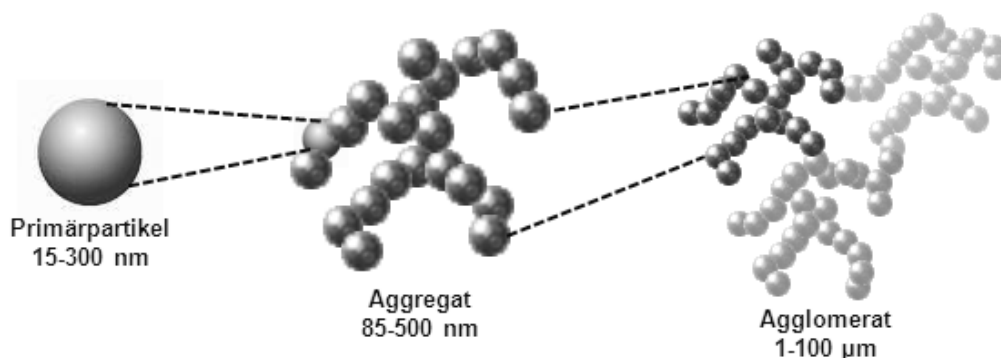


Abbildung 2-13. Schematische Darstellung eines einzelnen Carbon-Black-Partikels, eines Aggregats und eines Agglomerates nach (46)

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur von Carbon Blacks hat sich neben elektronenmikroskopischen Methoden und der Röntgendiffraktometrie auch die Ramanspektroskopie als Verfahren – insbesondere zur Bestimmung von amorphen bzw. kristallinen Regionen innerhalb der Carbon Black-Struktur – etabliert (73). Ein typisches Ramanspektrum eines Carbon Blacks leitet sich von dem des Graphits ab, allerdings zeigen sich mehrere und insbesondere auch breitere Banden, die auf die sich in den Carbon Blacks befindlichen amorphen Bereiche zurückzuführen sind. Im hochgeordneten Graphit (D_{6h}) liegt die intensivste Bande, die als G-Mode bezeichnet wird, bei 1580 cm^{-1} (E_{2g}) (47). Bei Carbon Blacks tritt neben dem ersten Peak bei 1580 cm^{-1} , ein zweiter Peak bei einer Wellenzahl von 1350 cm^{-1} , die sogenannte D1-Mode (A_{1g}) als Folge einer Symmetrierniedrigung beim Auftreten kleiner Kristallite, auf (Abbildung 2-14) (47), (48).

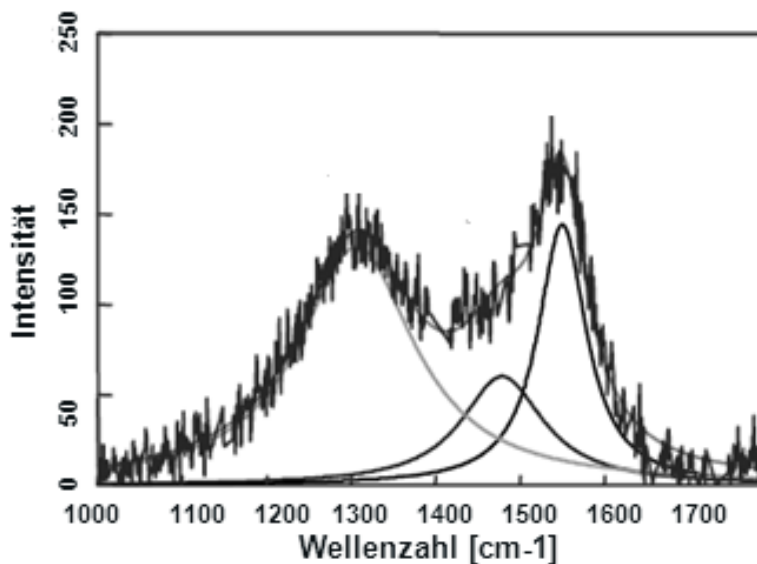


Abbildung 2-14. Typisches Ramanspektrum eines Carbon Blacks nach (41)

Weitere, in Carbon Blacks auftretende Banden, die mit amorphen Strukturen in Verbindung gebracht werden (41), finden sich in Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3. Übersicht der in Carbon Blacks auftretenden Banden, die nach Sadezky et al. (47) mit amorphen Strukturen innerhalb der Carbon Blacks in Verbindung gebracht werden

Bande	Wellenzahl [cm⁻¹]	Struktur / Domäne	Symmetrie
D2	1620	ungeordnet / graphitisch	E_{2g}
D3	1500	amorph	-
D4	1200	ungeordnet / graphitisch	A_{1g}

Um die Größe graphitartiger Domänen innerhalb der Carbon-Black Strukturen zu bestimmen, eignet sich Gleichung 2-25, die auf Koenig und Tunistra (49) zurückgeht.

$$L_a[nm] = 4,35 \cdot \frac{I_g}{I_d} \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Dabei ist L_a ein Maß für die Ordnung (= Kristallitgröße) innerhalb der Carbon Black-Strukturen; je größer der Quotient der Intensitäten von G- (I_g) bzw. D-Mode (I_d) ist, desto stärker ist die sogenannte Graphitsierung (= kristalline Ordnung) (47).

Herstellung

Der Großteil der Carbon Blacks wird durch eine thermisch-oxidative Spaltung im sogenannten Furnace Black-Prozess hergestellt. Dabei wird in einer Brennkammer durch die Verbrennung von Erdgas und aromatischen Ölen ein Heißgas (1200 bis 1800 °C) erzeugt. Durch eine unvollkommene Verbrennung und Pyrolyse der Rohstoffe wird neben Wasserstoff und anderen gasförmigen Verbindungen Carbon Black gebildet. Weitere Methoden zur Herstellung von Carbon Black sind das Channel-Black-, das Lamp-Black- und das Thermal-Black-Verfahren (46), (50). Das bis ins 16. Jahrhundert einzig bekannte so genannte Lamp-Black-Verfahren ist das älteste; dabei werden vorwiegend Baum-Harze unter begrenzter Luftzufuhr verbrannt (51). Carbon Blacks, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, werden als Lamp Blacks bezeichnet (45). Je nach Herstellungsprozess beinhalten Carbon Blacks neben Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel auch Metall-Verunreinigungen (wie z.B. Chrom, Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Zinn und Titan).

Carbon Blacks in der negativen Aktivmasse von Bleibatterien

Viele Arbeiten (27), (28), (29), (52), (53) berichten über einen positiven Einfluss von in die negativen Aktivmassen eingebrachten Kohlenstoffen auf die Lebensdauer von Bleibatterien. So reduziert ein Kohlenstoffzusatz in den negativen Aktivmassen von Bleibatterien Plattensulfatierung. Unterschiedliche Kohlenstoffeigenschaften (wie z.B. spezifische Oberfläche, oder Leitfähigkeit) werden in einigen Arbeiten mit der Batterielebensdauer korreliert (27), (28), (54), (55), (56). Es ist allerdings auch bekannt, dass Kohlenstoffe, die Metallverunreinigungen enthalten, die die Wasserstoffüberspannung erniedrigen, zu erhöhten Wasserverbräuchen führen, die Effizienz der Ladereaktion negativ beeinflussen und durch Reduktionsreaktionen zu Selbstentladungseffekten der negativen Elektroden führen können (vgl. Gleichung 2-8) (29), (57). So wird eine Cobalt-Konzentration ab 1 ppm in Bezug auf erhöhte Gasungsraten als kritisch angesehen (11). Die Konzentration im Elektrolyten von Arsen, Nickel und Antimon sollte – ebenso wie die Konzentration von Cobalt – nicht höher sein als 1 ppm. Eine differenzierte Klassifizierung (zulässige Höchstgrenzen im Bleibatterie-Elektrolyten) einzelner Elemente in Bezug auf den Einfluss auf erhöhte Gasungsraten findet sich in (57), (58).

Über die Wirkungsweise von Kohlenstoffen in der negativen Aktivmasse existieren die folgenden drei Ansätze.

1. Kohlenstoff bildet im entladenen Zustand der Batterie ein leitfähiges Netzwerk um den Isolator Bleisulfat und bedingt damit eine effiziente Wiederaufladung (Abbildung 2-15) (53).

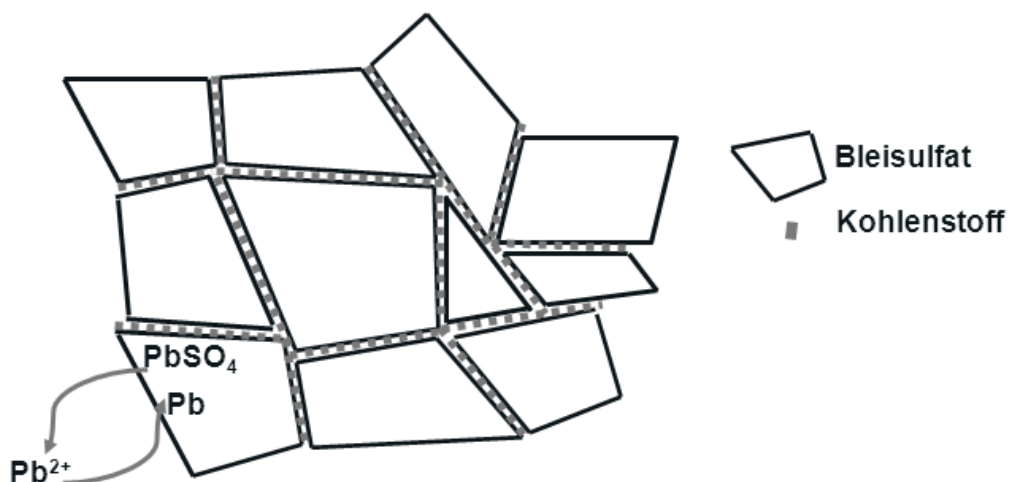


Abbildung 2-15. Schematische Darstellung des leitfähigen Kohlenstoff-Netzwerks nach Shiomi et al. (53)

2. Kohlenstoff stellt eine große Oberfläche zur rein kapazitiven Ladungsspeicherung zur Verfügung und ergänzt damit die Faraday'sche Ladungsspeicherung, was sich in einer besseren Stromaufnahme der Batterie äußert (27).
3. Beim Laden erfolgt die Rückführung von Bleisulfat zu elementarem Blei simultan an der Oberfläche von Blei und den elektrochemisch aktiven und als Katalysator fungierenden Kohlenstoffen (29), (54).

Untersuchungen zur Richtigkeit bzw. zum Einfluss der drei Modelle auf die Gesamtwirkung des Kohlenstoffs in der negativen Aktivmasse sind Bestandteil dieser Arbeit.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 BATTERIEALTERUNG IM LABOR

3.1.1 BATTERIETYPEN

Grundlage der experimentellen Untersuchungen im Labor sind Bleisäurestarterbatterien unterschiedlicher Nennkapazitäten gemäß Tabelle 3-1 mit flüssigem Elektrolyten. Als Referenz wurde stets eine 12 V 68 Ah AGM-Batterie mit festgelegtem Elektrolyten eingesetzt.

Tabelle 3-1. Angaben zu Nennkapazität, Hersteller, Größe, Einbauten, Massezusätze der im Rahmen der Laboralterungen untersuchten Batterietypen

Nennkapazität	Hersteller	Größe	Misch- element	Kohlenstoff- zusatz	Technolo- gie
12 V 72 Ah	JCI	H6	x	-	Nassbatterie
12 V 72 Ah	JCI	H6	-	-	Nassbatterie
12 V 69 Ah	JCI	H6	x	-	EFB
12 V 69 Ah	JCI	H6	-	-	EFB
12 V 68 Ah	JCI	H6	-	-	AGM- Batterie
12 V 59 Ah	JCI	H5	x	-	EFB
12 V 59 Ah	JCI	H5	x	-	EFB
12 V 59 Ah	Exide	H5	-	x	EFB

3.1.2 BATTERIEPRÜFGERÄTE

Die in der Arbeit verwendeten Versuchsbatterien wurden in Batteriezyklisierern⁷ **BTS-500** der Firma **Digatron** bzw. **ICC 100 / 20** und **Cyle** der Firma **ABR** gealtert. Je nach Temperatureinstellung fanden die Batteriezyklisierungen in Wasserbecken der Firma **Kustan** bzw. **ABR** oder in einer Klimakammer des Typs **WT 600** der Firma **Weiss** statt. Die Innenwiderstände der Batterien wurden mit einem Messgerät des Typs **No. 3554** der Firma **Hioki** bestimmt. Die Gewichte der Batterien wurden mit einer **CP-34 1001 S-Waage** von **Sartorius** bestimmt.

3.1.3 EINGANGSCHARAKTERISIERUNGEN

Zur Charakterisierung der jeweiligen Batterieprüflinge und um durch den Batterie-Fertigungsprozess bedingte Fehler bzw. Ungleichmäßigkeiten zu eliminieren, wurde vor einer Batteriezyklisierung die Ruhespannung (OCV), der Innenwiderstand (R_i) sowie das Gewicht bestimmt. Im Anschluss an diese Vorvermessung wurden in einem Initialtest (bei 27 °C) die Kapazitäten und Kaltstarteigenschaften der Batterien bestimmt. Dazu wurden die Batterien in der Reihenfolge Kapazität - Ladung - Kaltstart geprüft. Diese Prüfsequenz wurde dreimal wiederholt. Tabelle 3-2 zeigt den Ablauf dieser Prüfsequenz im Detail.

⁷ In vorausgehenden Tests hat sich erwiesen, dass die Prüfergebnisse, die an den unterschiedlichen elektrischen Testsystemen von Digatron bzw. ABR durchgeführt wurden, miteinander vergleichbar sind.

Tabelle 3-2. Ablauf des Initialtest bestehend aus Kapazitäts- und Kaltstartmessung mit anschließender Bestimmung der Ladeschlussspannung

Messung	Beschreibung Prüfablauf
a) Kapazität	Entladen mit $I = I_{20}$ bis 10,5 V 24 h laden mit $U = 16$ V bzw. 14,8 V (falls Technologie AGM) und $I_{max} = 5 \cdot I_{20}$
b) Kaltstart	Lagerung der Batterie bis die Elektrolyttemperatur $(- 18 \pm 1)$ °C beträgt 10 s entladen mit $I = 640$ A 10 s Pause Entladen mit $I = 320$ A bis $U < 6$ V 16 h laden mit $U = 16$ V / 14,8 V (falls Technologie: AGM) und $I_{max} = 5 \cdot I_{20}$
c) Wiederaufladung	16 h laden mit $U = 16$ V und $I_{max} = 5 \cdot I_{20}$ Messen der Klemmenspannung in jeder Batteriezelle

Die Kurzform dieses Initialtests besteht aus der Prüfsequenz Kapazität - Kaltstart.

3.1.4 ZYKLISIERUNGEN

3.1.4.1 ZYKLISIERUNGEN MIT 17,5 % ENTLADETIEFE

Der Zyklentest mit 17,5 % Entladetiefe (59) wird in seinen Grundzügen im Rahmen dieser Arbeit als Standard-Alterungstest der unterschiedlichen Batteriemuster eingesetzt, da dieser Test

- a) Säureschichtung im Elektrolyten der Batterien provoziert
- b) ein zeitgeraffter Test ist, der den Betrieb der Batterie im Mikro-Hybrid-Modus simuliert.

Da die als Elektrolyt verwendete Schwefelsäure, die aktiver Reaktionsteilnehmer ist, in Abhängigkeit von der Temperatur Viskositätsänderungen unterliegt (60), die sich wiederum auf den Auf- bzw. Abbau von Säureschichtung auswirken, wurden während der Zyklisierungen die Temperaturen variiert (im Folgenden unter Variante (A) bis (F) beschrieben). Die Ladespannungen wurden sowohl in den Zyklen als auch in den sich

anschließenden Lade- bzw. Entladeschritten (L_{18h} , E und L_{23h}) der Batterietemperatur gemäß den Angaben zum Laden von Bleibatterien angepasst (2), um Selbstentladungseffekte und verstärkten Wasserverbrauch durch erhöhte Gasung zu vermeiden.

Variante (A)

Der Ablauf des im bei 27 °C temperierten Wasserbecken durchgeführten 17,5 % Zyklentests nach Valenciano et al. (59) ist in Tabelle 3-3 dargestellt. Die Schritte a) bis e) entsprechen einer Zyklisierungseinheit (= *Prüfeinheit* oder im Folgenden kurz: *Einheit*). Eine Einheit des 17,5 % Zyklentests besteht aus 85 Zyklen. Der Kapazitätsdurchsatz pro Einheit beträgt 877,6 Ah. Die Prüfung gilt als beendet, falls die Entladeschlussspannung⁸ der jeweiligen Batterien < 10,5 V ist oder 1530 Zyklen, d.h. 18 Einheiten des 17,5 % Zyklentests durchgelaufen sind.

Tabelle 3-3 Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe, anschließende Ausgleichsladung (L_{18h}), Kapazitätsprüfung (E) und Wiederaufladung (L_{23h})

Messung	Beschreibung Prüfablauf
a) Einstellen des SOC auf 50 %	2,5 h entladen mit $4 \cdot I_{20}$ 24 h laden mit $U = 16 \text{ V}$ und $I_{max} = 5 \cdot I_{20}$
b) 85 Mal:	
Laden	40 min mit $7 \cdot I_{20}$
Entladen	30 min mit $7 \cdot I_{20}$ (bis zu einer Entladeschlussspannung von 10 V)
c) Ausgleichsladung (L_{18h})	18 h mit $2 \cdot I_{20}$
d) Kapazitätsprüfung (E)	Entladung mit I_{20} (bis zu einer Entladeschlussspannung von 10,5 V)
e) Wiederaufladung (L_{23h})	23 h mit $2 \cdot I_{20}$

Variante (B)

Bei dieser bei 27 °C (im temperierten Wasserbecken) durchgeführten Testvariante wurden die Ausgleichladungen (L_{18h}) nach dem Lade- bzw. Entladeschritt (Tabelle

⁸ Die Entladeschlussspannung ist jene Spannung, bei der die Entladung innerhalb einer Batteriezyklisierung beendet wird. Unterhalb des Wertes der Entladeschlussspannung kann der Batterie keine weitere Energie entnommen werden.

3-3) ausgelassen. In einem Initialtest wurden ebenfalls eine Kapazitäts- und Kaltstartprüfung gemäß des in Tabelle 3-2 aufgeführten Prüfablaufs durchgeführt; allerdings wurde die Prüfsequenz nur einmal (statt dreimal) durchgeführt (Abschnitt 3.1.3).

Variante (C)

Bei dieser Variante des 17,5 % Zyklentests wurde die Prüftemperatur auf -5 °C gesetzt. Dazu wurden die Batterien in einer Klimakammer zyklisiert. Der Testablauf war analog zu dem in Tabelle 3-3 aufgeführten; allerdings betrug die Ladespannung in den Zyklen 15 V. Die Ladespannung in den Ausgleichsladungen und den Wiederaufladungen wurde ebenso wie in den Zyklen auf die Temperatur abgestimmt.

Variante (D)

Bei dieser Variante des 17,5 % Zyklentests wurde die Prüftemperatur auf 3 °C (im temperierten Wasserbecken) gesetzt. Der Testablauf war analog zu dem in Tabelle 3-3 aufgeführten; allerdings betrug die Ladespannung in den Zyklen 15 V. Die Ladespannung in den Ausgleichsladungen und den Wiederaufladungen wurde ebenso wie in den Zyklen auf die Temperatur abgestimmt.

Variante (E)

Bei dieser Variante des 17,5 % Zyklentests wurde die Prüftemperatur auf 27 °C (im temperierten Wasserbecken) gesetzt. Der Testablauf war analog zu dem in Tabelle 3-3 aufgeführten; allerdings betrug die Ladespannung in den Zyklen 14,4 V. Die Ladespannung in den Ausgleichsladungen und den Wiederaufladungen wurde ebenso wie in den Zyklen auf die Temperatur abgestimmt.

Variante (F)

Bei dieser Variante des 17,5 % Zyklentests wurde die Prüftemperatur auf 60 °C (im temperierten Wasserbecken) gesetzt. Der Testablauf war analog zu dem in Tabelle 3-3 aufgeführten; allerdings betrug die Ladespannung 14 V. Die Ladespannung in den Ausgleichsladungen und den Wiederaufladungen wurde ebenso wie in den Zyklen auf die Temperatur abgestimmt.

3.1.4.2 H₂-REFERENZELEKTRODEN-MESSUNGEN

Um die Entwicklung von Entladeschlussspannungen über die Zyklenanzahl zu untersuchen, wurde während des 17,5 % Zyklientests (Variante A) das Potential der negativen Elektroden über sechs Zyklierungseinheiten mit **HydroFlex H₂-Referenz-Elektroden** der Firma **Gaskatel** gemessen. Dabei wurde jeweils in die dem Minuspol zugewandte Außenzelle der Batterie eine H₂-Referenz-Elektrode eingesetzt. Die Elektroden wurden mittels Bohrungen durch die sich im Batteriedeckel befindlichen Stopfen in den Elektrodenraum jeder Batteriezelle eingefügt (Abbildung 3-1) (73).

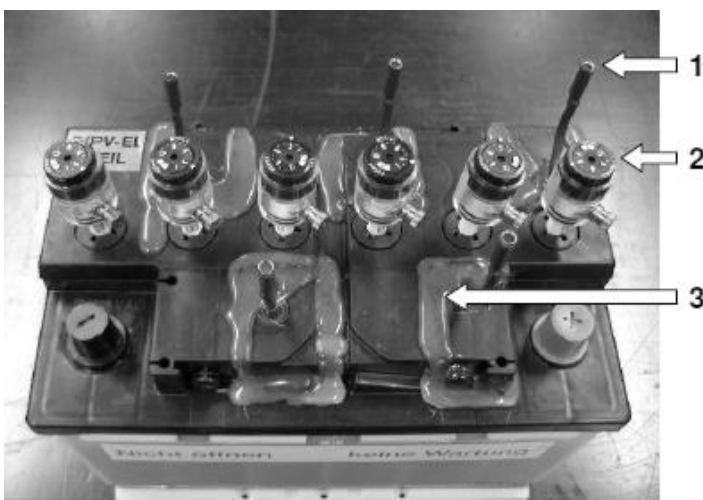


Abbildung 3-1. Standard-Nassbatterie mit herausgeführten Brückenkontaktierungen (1) und eingebauten H₂-Referenzelektroden (2) sowie Verklebungen mit Schweißkleber (3) (34)

3.1.4.3 START-STOPP TEST

In Tabelle 3-4 findet sich der Testablauf des Start-Stopp Tests, der in Anlehnung an den Testablauf nach SBA-Norm (**S**tandardization of **B**attery **A**ssociation, japanische Batterienormungsgesellschaft) durchgeführt wurde. Bei dem Test entsprechen die Schritte a) bis f) einer Einheit, wobei der Testzyklus 3600 Mal wiederholt wird. Der Test führt zu sulfatierten, negativen Elektroden und Korrosion der negativen Stromableiter (33). Der Test wurde bei - 5 °C in der Klimakammer durchgeführt.

Tabelle 3-4. Zyklisierung im Start-Stopp-Test (SBA-Test)

Messung	Beschreibung	Prüfablauf
a) Entladen	59 s mit 45 A	(bis zu einer Entladeschlussspannung von 10 V)
b) Entladen	0,5 s mit 550 A	(bis zu einer Entladeschlussspannung von 7,2 V)
c) Pause	10 s	
d) Laden	60 s mit 14,8 V	(Spannungsbegrenzung 100 A)
e) Pause	10 s	
f) Entladen	50 s mit 7 A	(bis zu einer Entladeschlussspannung von 7,2 V)

3.1.4.4 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS)

Die Impedanzmessungen wurden an der *RWTH Aachen am Institut für Stromrichter-technik und Elektrische Antriebe* mit einem **EIS-Meter** der Firma **Digatron** bei 25 °C während einer Batteriezyklisierung durchgeführt. Der genaue Versuchsablauf findet sich in Tabelle 3-5.

Tabelle 3-5. Versuchsablauf Impedanzspektroskopie: Aufnahme von Spektren während einer Batteriezyklisierung

Messung	Beschreibung	Prüfablauf
Konditionieren der Batterie	3 Testzyklen ⁹ : 24 h laden mit $5 \cdot I_{20}$ und 16 V 1 h Pause Entladen mit I_{20} bis 10,5 V	
Laden	24 h mit $5 \cdot I_{20}$, 16 V, danach: Pause für 1 h	
3 Spektren Entladen	0 DC Gleichstrom, jeweils 1 h bei 100 % SOC auf 50 % SOC mit $4 \cdot I_{20}$, danach: Pause für 1 h	
3 Spektren 6 Spektren	0 DC Gleichstrom, jeweils 1 h bei 50 % SOC I_{20} Gleichstrom in der Reihenfolge entladen, laden, entladen, laden, entladen, laden Max. SOC-Änderung: 5 %, danach: Pause für 1 h	
Laden	24 h mit $5 \cdot I_{20}$, 16 V	

⁹ Nach Meiwes et al. (61) benötigt eine Bleibatterie zwei bis drei Testzyklen, um für anschließende Impedanzmessungen stabilisiert zu sein.

Die Spektren starteten bei jeder Messung bei 6 kHz und waren zeitbegrenzt. Die 0 DC-Spektren dauerten jeweils 1 h, wobei die minimale Messfrequenz bei 0,0034 Hz lag. Die Lade- und Entladespektren dauerten 48 min, wobei die minimale Messfrequenz bei 0,0045 Hz lag. Es wurden acht Frequenzen pro Dekade und mindestens drei Perioden pro Frequenz aufgenommen, die Mindestdauer pro Frequenz war 1 s. Alle Messungen wurden mit der positiven und negativen Halbzelle durchgeführt. Dabei wurde für die Vermessung eine H₂-Referenzelektrode der Firma **Gaskatel** verwendet, zusätzlich wurde eine Blei-Schraube (als Pluspol, um das Potential einer Halbzelle zu messen) in den Zellverbinder zur nächsten Batteriezelle der Batterie eingebracht. Der Messaufbau findet sich in Abbildung 3-2.

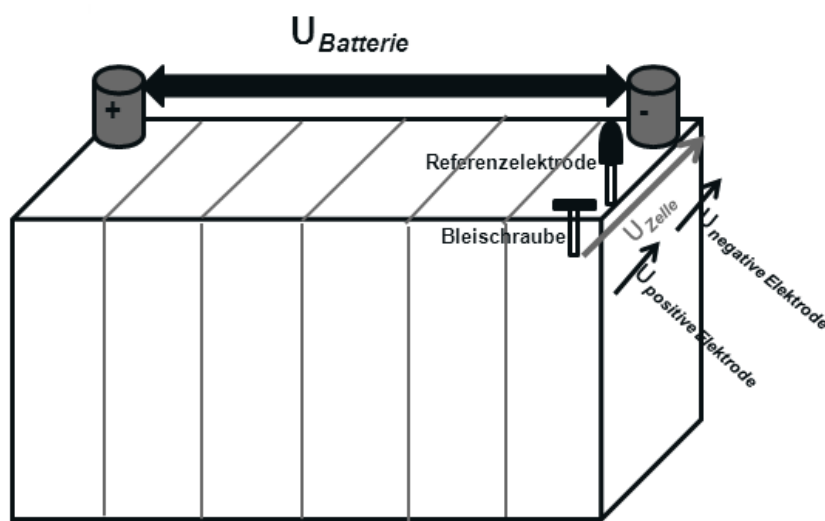


Abbildung 3-2. Messaufbau Impedanzspektroskopie: negative Halbzelle zwischen negativem Pol und Referenzelektrode, positive Halbzelle zwischen Referenzelektrode und Blei-Schraube im Zellverbinder zur nächsten Zelle nach (61)

3.1.5 WASSERVERBRAUCHSTEST

Beim Wasserverbrauchstest wurden die Batterien bei 60 °C im Wasserbad über 21 Tage mit einer Spannung von 14,4 V konstant geladen. Diese Überladung wurde viermal wiederholt, dabei wurde jeweils der Gewichtsverlust, der durch die entstehende Gassing aufgetreten ist, aufgenommen.

3.1.6 ABSCHLUSSCHARAKTERISIERUNGEN

Nach Batterieausfall oder nach 1530 Zyklen wurden das Gewicht (Indikator für Wasserverlust), die Ruhespannung und der Innenwiderstand (mit einem **Hioki 3554**) bestimmt. Darüber hinaus wurden auch die Restkapazität, sowie die Kaltstartwerte der zyklisierten Batterien bestimmt.

Anmerkung: Zu einem vollständigen Testablauf gehören – wenn nichts anderes erwähnt wird – stets eine Eingangsvermessung (inkl. Initialtest) der Batterien sowie eine elektrische Batterienachvermessung.

3.1.7 FAHRBEWEGUNGSSIMULATOREN

Wippe

Die Wippe (Abbildung 3-3) ist dazu in der Lage, sinusförmige Bewegungen in x-Richtung zu simulieren. Die zu untersuchende Batterie wurde alle 2,5 min für 10 s gewippt. Der maximale Winkel der Wippe beträgt 15°, dabei erreicht die Wippe Beschleunigungen von bis zu 0,25 g.

Hexadrive-Prüfstand

Der mehraxiale Dreiachsenprüfstand **Hexadrive®** der Firma **Simtec Systems** (Abbildung 3-3) kann reale Fahrbewegungen simulieren. Durch die Hexadrive-Testplattform können die Batterien in allen sechs Raumfreiheitsgraden bewegt werden (drei lineare Beschleunigungen, drei Drehbewegungen). Da die Möglichkeit besteht, alle Freiheitsgrade miteinander zu kombinieren, kann das Fahrverhalten eines Autos vollständig reproduziert werden. Dazu wurde ein Fahrprofil¹⁰ einer „Stop & Go“-Stadtfahrt durch den Altstadttring von München aufgenommen. Die Fahrt dauerte 100 min. Bei dieser Fahrt wurden die in Tabelle 3-6 aufgeführten Beschleunigungs-

¹⁰ Das Fahrprofil wurde bereits im Rahmen einer Fahrerprobung im Bereich der Tankentwicklung (Volkswagen AG) verwendet und erwies sich für die Simulation einer Erprobungsfahrt von Batterien mit Mischelementen als geeignet, da die im Alltagsgebrauch vorkommenden Situationen *Stadtverkehr* (inkl. Stop&Go-Betrieb auf Grund von Stau und stockendem Verkehr) und auch *Überlandfahrt* abgebildet werden.

bzw. Drehgeschwindigkeitswerte gemessen, die mittels des Dreiachsen-Prüfstandes im Labor 1 : 1 abgebildet wurden (der Dreiachsen-Prüfstand kam nach 100 min nicht zum Stillstand, sondern die Fahrt wurde neu gestartet, d.h. während der gesamten Batterie-Zyklisierung wurde das München-Fahrprofil simuliert).

Tabelle 3-6. Gemessene Beschleunigungen a und Drehgeschwindigkeiten v bei einer Fahrt durch den Münchener Altstadttring.

Beschleunigung a [ms^{-2}]	Drehgeschwindigkeit v [s^{-1}]
-6,65 - 6,07 (x)	-11,73 - 14,72 (Nicken)
-6,68 - 6,33 (y)	-10,04 - 14,12 (Rollen)
-12,73 - 16,53 (z)	-38,45 - 37,09 (Gieren)



Abbildung 3-3. Bewegungsprüfstand Wippe, links und Hexadriver®-Prüfstand der Firma Simtec, rechts (mit freundlicher Genehmigung der Firma Simtec Systems)

3.1.8 SÄUREDICHTEMESSUNGEN

Verfahren (A)

Bei diesem Verfahren wurden die Säuredichtewerte der Batterien vor der Zyklisierung oben (0 % Eintauchtiefe des Säuredichtesensors (**DMA 35N, Anton Paar**) über die Plattenhöhe) und nach Batterieausfall oben und unten (0 % bzw. 100 % Eintauchtiefe des Säuredichtesensors über die Plattenhöhe) gemessen. Die Säuredichten wurden zu Testbeginn, sowie jeweils nach 85, 850 und 1530 Zyklen des 17,5 %-Zyklentests (3.1.4.1) aufgenommen.

Verfahren (B)

Bei diesem Verfahren wurden die Säuredichtewerte der Testbatterien mit dem so genannten *Acid Density Monitoring-Verfahren*® (ADM-Verfahren) (62) gemessen. Die Säuredichtemessungen wurden im Prüflabor der Firma ABR durchgeführt. Die Säuredichten wurden stündlich in 0 %, 15 %, 30 %, 45 %, 60 %, 80 % und 100 %-Abschnittseinheiten in Richtung der lotrechten z-Achse der Batterie (Abbildung 3-4) nach der Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (3.1.4.1), nach L_{18h} , nach E und nach L_{23h} mit Hilfe eines Säuredichtesensors der Firma **Mettler Toledo** des Typs **Densito 30 PX** gemessen.

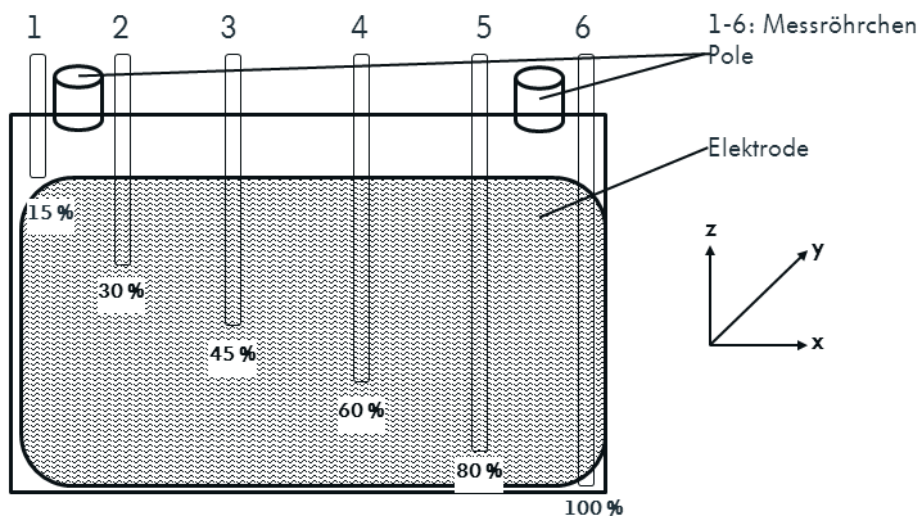


Abbildung 3-4. ADM-Verfahren: Anordnung der Messröhrchen in 0 %, 15 %, 30 %, 45 %, 60 %, 80 % und 100 % Abschnittseinheit in Richtung der lotrechten z-Achse der Batterie

Die Messung der Säuredichten erfolgte in den unterschiedlichen Abschnittseinheiten in allen Zellen der Batterie, es wurden einzelne Zellen für die Messung in gewissen, fest zugeordneten Abschnittseinheiten präpariert. In allen Zellen wurde zusätzlich die Säuredichte in den Bereichen 0 % und 100 % Eintauchtiefe gemessen. Für 0 % und 100 % Eintauchtiefe des Säuredichtesensors wurde jeweils der Säuredichte-Mittelwert (MW) aus allen sechs Zellen der Batterie gebildet. Die Säuredichtemessungen erfolgten jeweils nach der ersten und nach der letzten Prüfeinheit des 17,5 % Zyklentests.

Verfahren (C)

Bei diesem Verfahren wurden in-situ-Säuredichtemessungen (63) durchgeführt, dabei wurde die Säuredichte mit Hilfe von unterschiedlich langen Säuredichtesensoren über unterschiedliche Höhen (h) in der Zelle gemessen. Jeder Sensor besteht aus zwei iso-

lierten Bleidrähten (1 mm Durchmesser), die als Mikroreferenzelektrode fungieren (Abbildung 3-5).

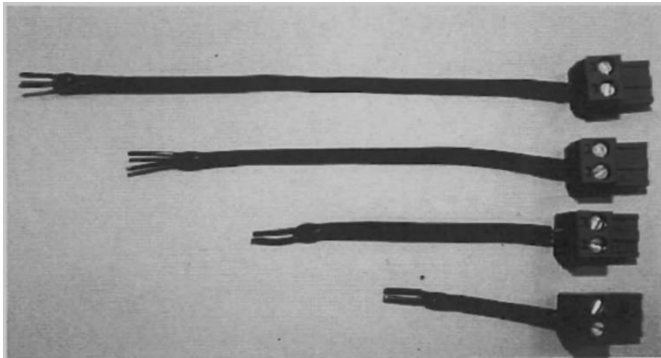


Abbildung 3-5. Säuredichtesensoren unterschiedlicher Länge für in-situ-Säuredichtemessungen (63)

Durch die Sensoren wird die Spannung U in [V] über die unterschiedlichen Elektrodenhöhen gemessen, aus der sich die Säuredichte ρ in $[g \cdot cm^{-1}]$ gemäß Gleichung 2-14 bestimmen lässt. Für die in-situ-Säuredichtemessung wird ein Sensor (S1) über den Elektroden, ein zweiter Sensor (S2) in der Mitte des unteren Drittels der Elektrode angebracht (also ausgehend vom Elektrodenboden $h/6$). Der dritte Sensor (S3) befindet sich in der Mitte der Elektrode ($h/2$), der vierte Sensor (S4) in der Mitte des oberen Drittels der Elektrode (also ausgehend vom Elektrodenboden $h \cdot 5/6$). Für den Fall, dass ein Sensor ausfällt, wurde für die Messung im Labor ein Doppelaufbau gewählt, d.h. insgesamt wurden acht Sensoren über die Plattenhöhe positioniert. Dabei wurden jeweils zwei Sensoren einer Messposition zugeordnet. Abbildung 3-6 zeigt eine schematische Darstellung der Positionierung der Sensoren und den Messaufbau im Labor mit acht Sensoren.

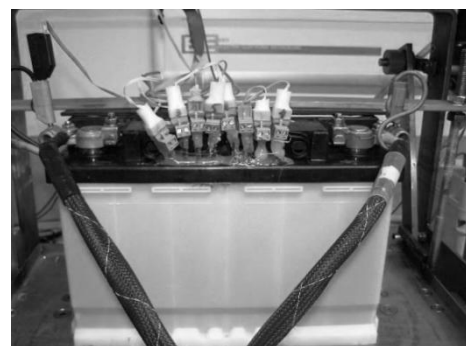
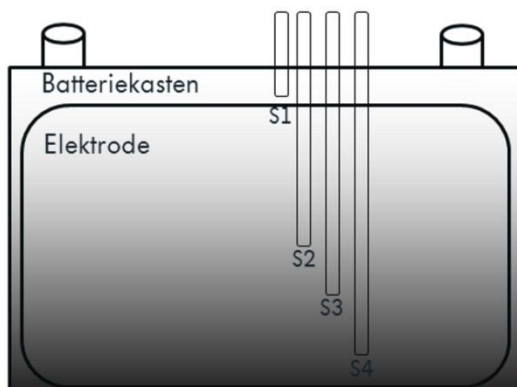


Abbildung 3-6. Positionierung der Sensoren S1 bis S4 über die Elektrodenhöhe zur in-situ-Säuredichtemessung (schematische Darstellung, links) und entsprechender Messaufbau im Labor mit 8 Säuredichtesensoren (rechts)

3.2 BATTERIEALTERUNG IM FAHRZEUG

3.2.1 BATTERIETYPEN

Grundlage der experimentellen Untersuchungen im Fahrzeug sind Bleistarterbatterien mit den Nennkapazitäten 12 V 59 Ah und 12 V 69 Ah. Tabelle 3-7 beinhaltet die Details zu den einzelnen Batterieprüflingen.

Tabelle 3-7. Angaben zu Nennkapazität, Hersteller, Größe, Einbauten, Massezusätze der im Rahmen der Fahrerproben untersuchten Batterietypen

Nennkapazität	Hersteller	Größe	Mischelement	Kohlenstoffzusatz
12 V 69 Ah	JCI	H6	x	-
12 V 69 Ah	JCI	H6	-	-
12 V 59 Ah	Exide	H5	-	x

3.2.2 FAHRZEUGE

Als Testfahrzeuge wurden solche des Typs *Golf* oder *Passat* (jeweils *BlueMotion*) der Marke Volkswagen eingesetzt. Die Fahrzeugspezifikationen der Testfahrzeuge finden sich in Tabelle 3-8.

Tabelle 3-8. Spezifikationen der in den Fahrerproben gebrauchten Testfahrzeuge des Typs Golf bzw Passat

Fahrzeug	Spezifikation
Golf	1,6 L, 77 KW, Diesel, Automatikschaltgetriebe
Passat	2 L, 125 KW, Diesel, Automatikschaltgetriebe

3.2.3 FAHRPROFILE

Fahrprofil (A)

Die Testfahrten fanden auf einer Volkswagen-internen Fahrtteststrecke in Ehra-Lessien (Nähe Wolfsburg) statt. Die Fahrerprobungen sollten insbesondere den Einsatzbereich im Stadtverkehr bzw. Stau abdecken. Deshalb wurden in den verschiedenen Straßen (Abbildung 3-7) innerhalb des Fahrparcours Stopp-Phasen durchgeführt:

- Straße A: Haltezeit 5 s an jedem Leitpfahl (insgesamt 40)
- Straße B: Haltezeit 40 s an jedem Leitpfahl
- Straße C: Haltezeit 3 min an jeder Haltebucht (insgesamt 5)

Insgesamt dauerte die Durchfahrt einer ca. 50 km langen Runde 75 min. Daneben wurden zwei Parkier-Manöver im Rahmen jeder 75-minütigen Runde durchgeführt. Einmal während der Erprobung wurde auch eine Batterie-Tiefentladung, wie sie im regulären Kundenbetrieb auftreten kann, durchgeführt. Dabei wurde über vier Stunden bei angeschaltetem Lüfter und Standlicht bei angeschalteter Zündung Ladung aus der Starterbatterie entnommen. Im Rahmen der Fahrerprobung wurden der Ladezustand, die mittlere Stoppdauer, sowie – einmal wöchentlich – die Innenwiderstände der Batterien erfasst (34).

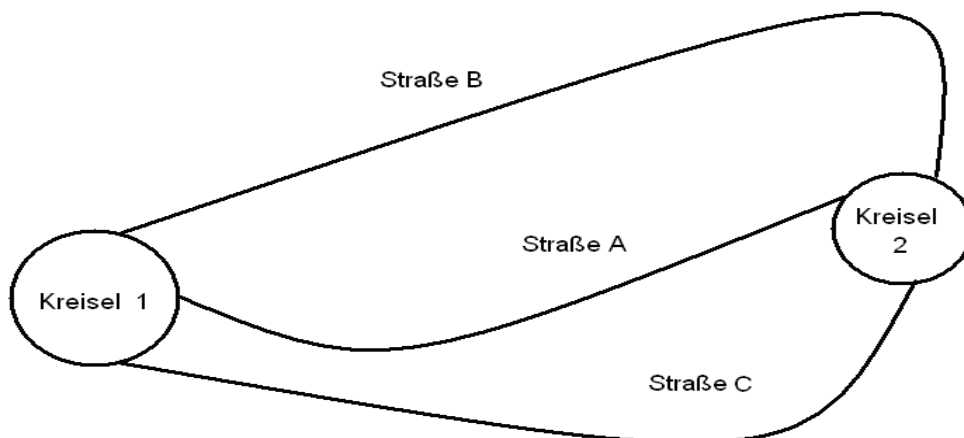


Abbildung 3-7. Skizze des Fahrparcours auf dem Prüfgelände in Ehra-Lessien (34)

Fahrprofil (B)

Die Testfahrten wurden in Wolfsburg und Umgebung durchgeführt. Die Fahrten fanden täglich statt, wobei sich die Strecke wie folgt aufteilte: Nach einer ca. 45-minütigen Überlandfahrt folgte eine einstündige Fahrt durch den morgendlichen Berufsstadtver-

kehr, um viele Stoppphasen zu gewährleisten. Nach fünf bis sechs Stunden Pause folgte wieder eine etwa 1,5-stündige Fahrt durch Wolfsburgs Berufsstadtverkehr. Daraufhin schloss sich eine ca. 45-minütige Überlandfahrt an. Die Erprobung dauerte insgesamt 6 Wochen. In Abbildung 3-8 findet sich eine Landkarte mit der eingezeichneten Fahrstrecke. Während der Fahrerprobung wurde die Batterietemperatur, die der Batterie zu- bzw. abgeführte Ladungsmenge sowie die Innenwiderstände der Batterien erfasst.

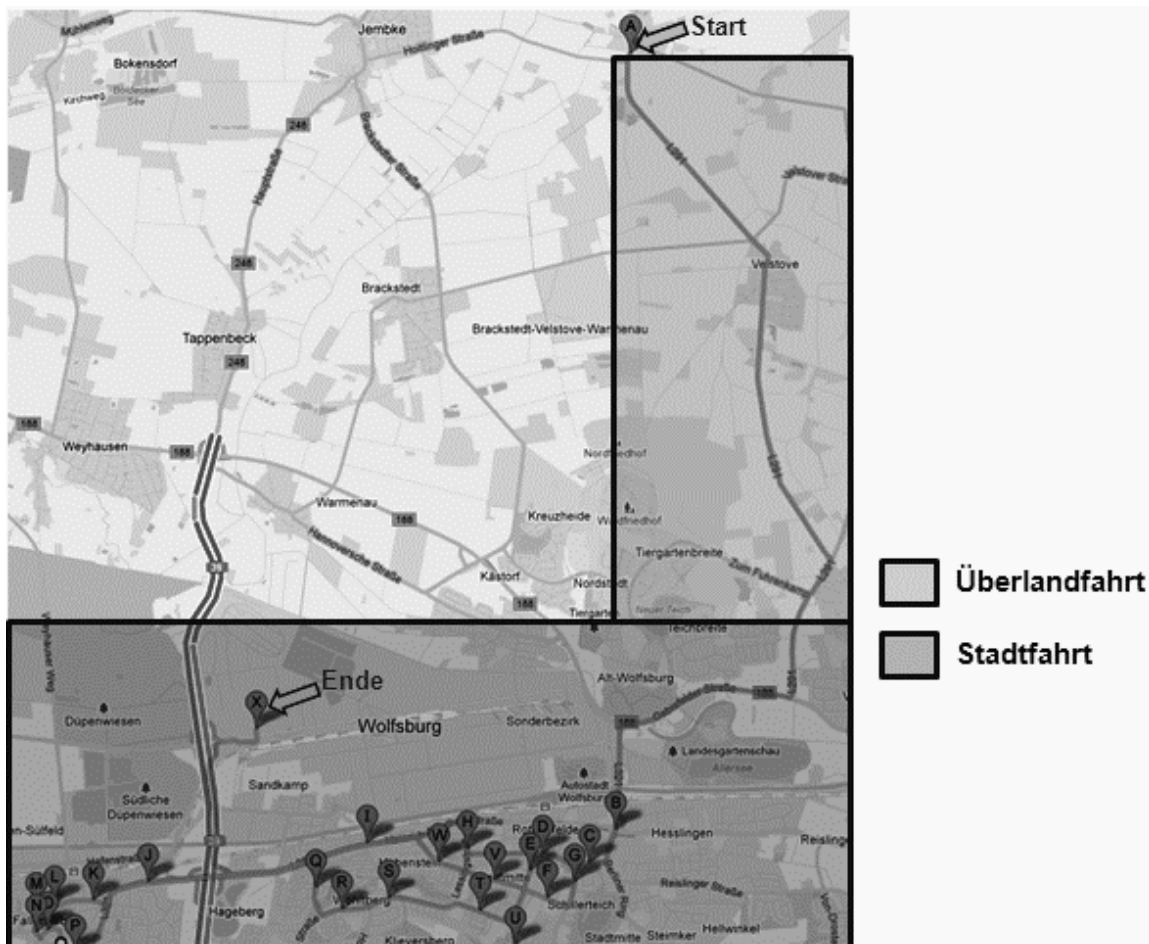


Abbildung 3-8. Erprobungsfahrstrecke über Land und durch Wolfsburgs Stadtverkehr

3.2.4 MESSDATENAUFZEICHNUNGEN

Für die Aufzeichnung der Messdaten wurde ein Datenlogger **Multilog** der Firma **G.I.N.** bzw. ein Datenlogger **GN 1000** der Firma **Vector** verwendet. Die Innenwiderstände wurden mit einem **MR 2212 W** von der Firma **Schuetz** gemessen.

3.3 BATTERIEALTERUNGSANALYTIK

3.3.1 BATTERIEBEFUNDUNGEN

Vor einer Batterieöffnung wurde nach Messung der Batterie-Ruhespannung kontrolliert, ob Elektrolyt aus der Batterie ausgetreten war oder ob die Batteriepole oder das Gehäuse beschädigt waren. Die zyklisierten Batterien wurden mit einem **Flex Winkelschleifer** aufgesägt. Dabei wurde zuerst der Deckel entfernt, anschließend wurden die Plattensätze aus den einzelnen Zellen separiert. In der Regel erfolgte auch eine Messung der einzelnen Zellenspannungen.

Daraufhin wurde eine eingehende visuelle Begutachtung und manuelle Prüfung von positiven und negativen Elektroden, speziell der Gitter und Aktivmassen vorgenommen. Dabei wurde die Gittermasseeinbindung, inklusive der Massekonsistenz beurteilt. Ggf. wurden auch die Säuredichten jeder Batteriezelle gemessen. Um den Schaden durch Sulfatierung der negativen Massen abschätzen zu können, wurde ein Spatel diagonal über eine ausgewählte negative Elektrode gezogen (Bleistrichprobe). Der für Blei charakteristische grauschimmernde Glanz wies dabei auf intakte, nicht sulfatierte Aktivmasse hin. Darüber hinaus wurden die zyklisierten Batterien auch auf Korrosionsschäden von Gitter und Stromableitern untersucht. Für weiterführende analytische Untersuchungen wurde von jeder geöffneten Batterie ein mittlerer und äußerer Plattensatz entnommen, aus dessen Mitte je eine positive und eine negative Elektrode separiert wurde. Die Elektroden wurden sofort in Wasser gelagert, säurefrei gewaschen und über 10 h bei 25 mbar und 90 °C im Vakuum getrocknet.

3.3.2 BLEISULFATANALYTIK

Aus den getrockneten negativen Elektroden wurden gemäß der in Abbildung 3-9 (linkes Teilbild) dargestellten Segmentierung Masseproben entnommen, die mit je einem der unter 3.3.2.3, 3.3.2.4 bzw. 3.3.2.5 beschriebenen Verfahren quantitativ auf Bleisulfat untersucht wurden.

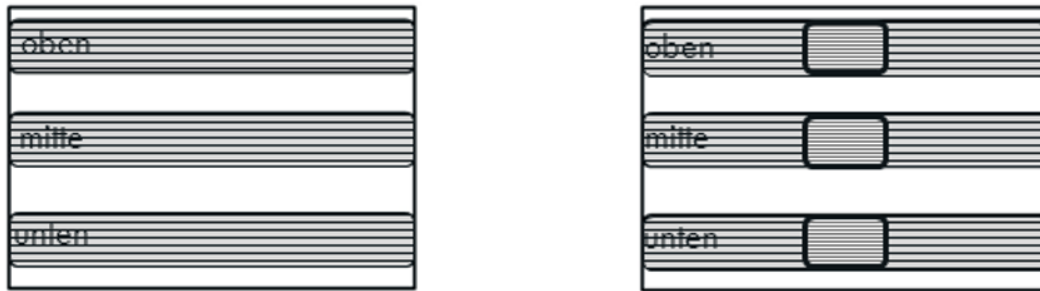


Abbildung 3-9. Segmentierung einer negativen Batterieelektrode in oben-mitte-unten (links) und Segmentierung einer negativen Batterieelektrode in 1 cm² Segmente (jeweils oben-mitte-unten) für die rasterelektronenmikroskopische Analyse (rechts)

3.3.2.1 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden 1 cm² große Segmente (Abbildung 3-9, rechtes Teilbild) aus den zu analysierenden Elektroden ausgestoßen. Vor der Analyse wurden die Proben im Vakuum mit Gold besputtert und anschließend in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop **Gemini Supra VP 40** der Firma **Zeiss** (mit EDX-Einheit **Oxford Inca Energy 350** und **Silicon Drift Detector (SDD)**) betrachtet.

Elektrodenoberflächen

Es wurden Aufnahmen in 2000-facher Vergrößerung der mit Gold besputterten 1 cm² großen Oberflächen gemacht. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV, der Arbeitsabstand variierte bei den Aufnahmen zwischen 7,7 und 10,5 mm.

Elektrodenquerschnitte

Die Elektrodenquerschnitte wurden in ein anorganisch gefülltes Warmeinbettmittel eingebracht. Dazu wurden die Querschnitte auf Einbettmaß (~ 1 cm) gebracht und in eine Einbettpresse (Druckzylinder) gelegt. Die Präparationsfläche wurde mit einem glasfaserverstärkten Graphit-Warmeinbettmittel belegt; der Druckzylinder wurde mit einem Vorpressling aus Phenolharz aufgefüllt. Die Pressung der Probe erfolgte bei 180 °C und 80 bar für 15 min, danach wurde 5 min gekühlt. Die fertige Tablette wurde bei 250 U/min und 25 N auf einer Diamant-Feinschleifscheibe geschliffen und anschließend poliert. Der fertige Schliff (Abbildung 3-10) wurde zuletzt vorsichtig mit Ethanol

gereinigt. Durch die Einbettung des Elektrodenquerschnittes in ein Graphit-Warmeinbettmittel konnten Spannungsverluste bei der REM-Analyse nahezu ausgeschlossen werden. Von den Elektrodenquerschnitten wurden Aufnahmen in 50- und 500-facher Vergrößerung gemacht. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV eingestellt, der Arbeitsabstand variierte bei den Aufnahmen zwischen 8,8 und 10,5 mm.

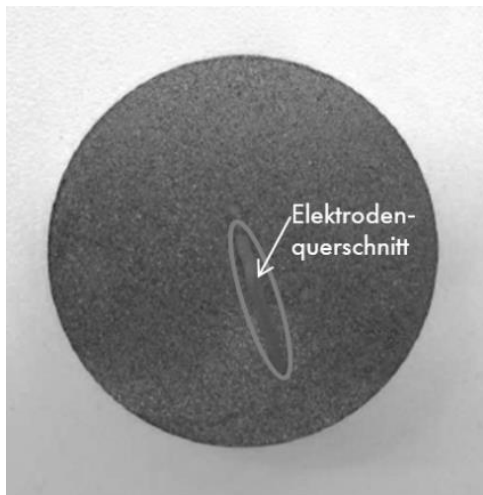


Abbildung 3-10. Elektrodenquerschnitt eines negativen Batterieelektrodensegmentes in Graphit-Warmeinbettmittel

3.3.2.2 ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

Die EDX-Analysen wurden an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop **Gemini Supra VP 40** der Firma **Zeiss** durchgeführt. Die eingestellte Anregungsspannung bei sämtlichen EDX-Analysen lag bei 15 kV. Die EDX-Spektren wurden bei einer Vergrößerung von 1 : 80 aufgenommen und es wurde das Blei / Schwefel-Atomzahlverhältnis als Maß für die Sulfatierung der negativen Elektrode bestimmt.

3.3.2.3 CHELATOMETRIE

Die chelatometrischen Analysen wurden in den Qualitätsprüflaboren der *Firma JCI* bzw. *Moll* durchgeführt. Für quantitative Bleisulfat-Bestimmung mittels Chelatometrie wurden etwa 10 g getrocknete negative Aktivmasse in einer Messermühle gemahlen. 2 g der

homogenisierten Masse wurden anschließend zusammen mit 50 mL destilliertem Wasser, 50 mL konzentriertem Ammoniak und 50 mL Essigsäure vermischt. Dieses Gemisch wurde auf 70 bis 80 °C erhitzt und anschließend 30 min gerührt. Es wurde abfiltriert und das Filter wurde mit etwas Wasser gewaschen. Dieses Filtrat enthielt komplex gelöstes Bleisulfat. Zur Bestimmung des Bleisulfatgehaltes wurde das Becherglas mit dem komplex gelösten Bleisulfat auf 250 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 50 mL entnommen und in einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit etwas Wasser verdünnt. Dazu wurden etwa 2 g Natriumkaliumtetrat gegeben und die Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge (5 %-ig) neutralisiert. Als letztes wurden 2 mL 30 %-ige Ammoniaklösung und eine Spatelspitze Methylthymolblauverreibung (1 : 100 mit Kaliumnitrat) hinzugefügt und mit 0,01 M EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von blau über violett-rosa nach schwarz-grau bis farblos titriert. Der Gehalt an Bleisulfat wurde dann wie folgt nach Gleichung 3-1 berechnet.

$$\frac{\text{mL EDTA - Lösung} \cdot \text{Faktor EDTA} \cdot 6,0656}{\text{Einwaage (Aktivmasse) in g}} = \%PbSO_4 \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Der Messfehler dieses Verfahrens liegt bei 2,5 %.

3.3.2.4 GRAVIMETRIE

Die gravimetrischen Analysen wurden im Qualitätsprüflabor der *Firma Exide* durchgeführt. Für die quantitative Bleisulfat-Bestimmung der negativen Aktivmassen mittels Gravimetrie wurden 5 g getrocknete Aktivmasse eingewogen und mittels einer Messermühle gemahlen. Die homogenisierte Aktivmasseprobe wurde zusammen mit 100 mL destilliertem Wasser und 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat (Na_2CO_3) in ein 250 mL Becherglas gegeben. Diese Lösung wurde für etwa 15 min gekocht und anschließend über 15 min mit Kohlenstoffdioxid gekühlt. Danach wurde abfiltriert (und das Filter wurde verworfen). Das Filtrat wurde mit Salzsäure (HCl) angesäuert und mit Methylorange als Indikator versetzt. Anschließend wurde gekocht und Bariumsulfat ($BaSO_4$) wurde mit 50 mL Bariumchlorid-Lösung (60 g/L $BaCl_2$) ausgefällt. Dabei wurde die Bariumchlorid-Lösung tropfenweise und unter ständigem Rühren der Lösung hinzugefügt. Danach wurde die Lösung für 5 min gekocht und für weitere 2 h auf der heißen Platte bestehen belassen. Im Anschluss daran wurde abfiltriert, wobei das Filter am Ende zunächst mit HCl und später mehrere Male mit gereinigtem und heißem Wasser

gewaschen wurde (bis sich keine Chloride mehr im Filter befanden). Schließlich wurde das Filter-Papier mit der Ausfällung in einem Porzellan-Tiegel getrocknet und anschließend über 2 h in einem Muffelofen bei 850 °C geglüht (und damit in die stöchiometrische Wägeform umgewandelt). Nach Abkühlung wurden ein bis zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure (H₂SO₄) hinzugegeben und es wurde weiter geglüht, bis das Gewicht konstant blieb.

Der Gehalt an Bleisulfat wurde dann wie folgt nach Gleichung 3-2 berechnet:

$$\frac{BaSO_4 \text{ in } g \cdot 303,28 \cdot 100}{\text{Einwaage (Aktivmasse) in } g} = \%PbSO_4 \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Der Messfehler dieses Verfahrens ist kleiner als 0,5 %.

3.3.2.5 INFRAROT-ABSORPTION AN SO₂

Die quantitative Bleisulfat-Bestimmung der negativen Aktivmassen mittels Infrarot Absorption an SO₂ erfolgte mit einem Gerät des Typs **CS-800 Double Dual Range** von der Firma **Eltra** im Qualitätsprüflabor der *Firma Exide*. Für die Analyse wurden 200 mg getrocknete Aktivmasse eingewogen und durch Mahlen homogenisiert. Zur Kalibration wurde ein zertifizierter Schwefel aus der Stahlindustrie mit 0,336 % Schwefel verwendet. Die Probe reagiert bei einer Temperatur von 1250 bis 1400 °C im Induktionsofen bei 19,5 MHz und maximal 2,2 kVa mit Sauerstoff, welcher gleichzeitig als Trägergas fungiert, zu SO₂. Die gemessene Absorption der SO₂-Bande entspricht dann der Konzentration an SO₂. Die Bestimmung von Bleisulfat erfolgte durch den Vergleich der erhaltenen Messwerte mit einer Kalibration.

3.4 UNTERSUCHUNGEN AN CARBON BLACKS

3.4.1 ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE

Für die zykovoltammetrischen Untersuchungen wurden die Carbon Blacks zu Tabletten mit einem Durchmesser von 0,6 cm und einer durchschnittlichen Dicke von 2 mm gepresst. Dazu wurden die Kohlenstoff-Pulverproben mit Polyvinylalkohol als Bindemittel im Verhältnis 1 : 1 gemischt und bei 586 bar gepresst. Die elektrochemischen Zyklo-

voltammetrie-Messungen wurden an einer Standard-Drei-Elektroden-Anordnung (Abbildung 3-11) durchgeführt. Dabei fungierten die Kohlenstoffpresslinge jeweils als Arbeitselektrode (**W**orking **E**lectrode, **WE**), ein Platin-Draht wurde als Hilfelektrode (**C**ounter **E**lectrode, **CE**) und eine Ag/AgCl-Zelle als Referenzelektrode (**R**eference **E**lectrode, **RE**) eingesetzt. Als Elektrolyt wurde 5 M Batteriesäure (H_2SO_4) eingesetzt. Beim Potentiostaten handelte es sich um das Modell **Mod 7050** der Firma **Amel** mit **Junior Assist** Software. Die Messungen wurden von 1,0 bis -0,7 V und 50 mA mit 5 mV/s, 20 mV/s und 100 mV/s durchgeführt.

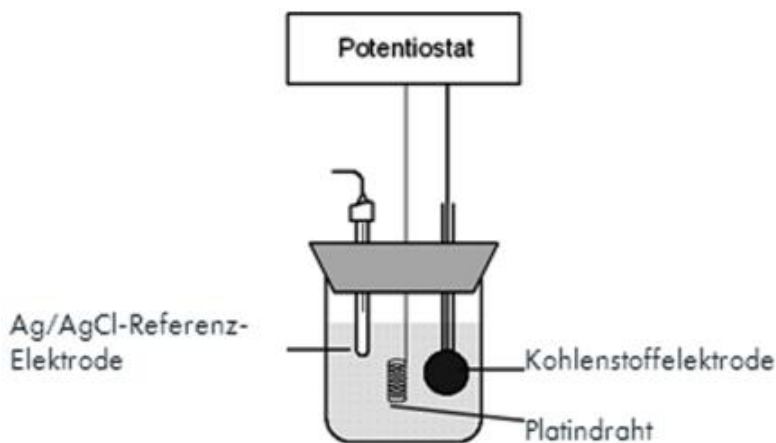


Abbildung 3-11. Versuchsaufbau für die Zyklovoltammetrie-Messungen an Kohlenstoffpresslingen

3.4.2 RAMANSPEKTROSKOPIE

Zur orts aufgelösten Aufnahme von Ramanspektren der reinen Kohlenstoffe wurde ein Ramanspektrometer verwendet, welches mit einem Lichtmikroskop gekoppelt ist. Als Anregungslichtquelle diente ein Nd:YAG-Laser, wobei Licht mit der Wellenlänge 532 nm über das Mikroskopobjektiv auf die Proben geleitet wurde. Mittels eines CCD-Detektors wurde das Streulicht wellenlängenaufgelöst detektiert. Zur Visualisierung des Messortes wurde eine Kamera der Firma **Horiba Jovin Yvon GmbH** verwendet. Für die Messungen an den reinen Kohlenstoffpulverproben wurden diese zunächst fein gemörsert und auf einen Drehteller aufgebracht. Durch den Drehteller wird die Gefahr der Probenveränderung verringert, darüber hinaus wurde zusätzlich mit einem Probenabstand von 125 μm defokussiert und mit einem 50-fach-Objektiv gemessen, wobei der

Durchmesser des Laserspots ca. 50 μm betrug. Zur Auswertung und Anpassung der Spektren wurde die Software **Igor** verwendet.

3.4.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der reinen, pulverförmigen Kohlenstoffproben wurden jeweils wenige Partikel der Pulver auf einen Probenträger mit einer leitfähigen Klebefolie aufgebracht. Die Pulverproben wurden in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop **Gemini Supra VP 40** analysiert. Es wurden Aufnahmen in den Vergrößerungen 1 : 2000, 1 : 10 000 und 1 : 50 000 gemacht.

3.4.4 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

Für Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie, die an der *Leibniz Universität Hannover am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie* durchgeführt wurden, wurde eine Spatelspitze der zu untersuchenden Kohlenstoff-Pulverproben in 2-Propanol fein dispergiert. Von dieser Dispersion wurde ein Tropfen auf ein TEM-Grid gegeben und anschließend mit einer Rotlichtlampe schonend eingedampft. Die folgenden Untersuchungen erfolgten an einem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop (FE-TEM) des Typs **JEOL JEM-2100F**, welches mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) ausgerüstet ist. Das FE-TEM wurde auch als Rasterelektronenmikroskop (STEM) eingesetzt. Es wurden Dunkelfeldaufnahmen gemacht, um die Partikelgrößen zu bestimmen. Für die Dokumentation der Partikelstrukturen wurden TEM-Hochauflösungsaufnahmen (HRTEM) und Feinbereichelektronenbeugungen (SAED) aufgenommen.

3.4.5 OPTISCHE ATOMEMISSIONSSPEKTROMETRIE

Die verwendeten Kohlenstoffe wurden im Qualitätsprüflabor der *Firma Cabot Corp.* mittels der Entaschungsmethode (ash extraction method) auf Metallverunreinigungen un-

tersucht (Eisen, Cobalt, Kupfer, Chrom, Nickel und Mangan). Dazu wurden 5 g Kohlenstoff über 12 h in einem Muffelofen bei 650 °C verascht. Die Asche wurde zunächst mit Salpetersäure (HNO₃), dann mit Flusssäure (HF) digeriert. Das Digest wurde anschließend getrocknet und in HNO₃ gelöst. Die Metallverunreinigungsgrade der so vorbereiteten Proben wurden mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an einem Gerät des Typs **Ultima** der Firma **Jobin-Yvon** bestimmt (dabei wurden Standards < 0,5 ppm verwendet).

3.4.6 STICKSTOFFADSORPTIONSMESSUNGEN

Die BET-Oberflächen der Carbon Blacks wurden im Qualitätsprüflabor der *Firma Cabot Corp.* mit einem **TriStar 3000** von **Micromeritics** bestimmt. Dazu wurden die Carbon Blacks bei -273 °C mit Stickstoff versetzt. Für die Bestimmung der BET-Oberflächen wurde der Druck schrittweise von 0,01 bis 0,3 p/p_0 erhöht.

3.4.7 LASERBEUGUNG

Die durchschnittlichen Partikel- und Aggregatgrößen der Carbon Blacks wurden im Qualitätsprüflabor der *Firma Cabot Corp.* mit einem **Honeywell Microtrac Particle Analyzer** des Typs **X100** bestimmt. Nach Dispergieren der Partikel in Wasser wurde die Suspension im Ultraschallbad behandelt, um Agglomerate aufzubrechen. Diese Suspension wurde mittels Laserbeugung analysiert.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 AUSBILDUNG VON SÄURESCHICHTUNG UND SULFATIERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR

In der Literatur wird behauptet, dass Säureschichtung sich hauptsächlich während des Ladevorgangs der Batterie aufbaut (20). Im Rahmen der folgenden Untersuchungen werden Säuredichteänderungen nicht nur während des Ladeprozesses, sondern auch während des Entladens betrachtet.

Um die Säuredichteänderungen der bei -5 °C (Batterie 1), 3 °C (Batterie 2), 27 °C (Batterie 3) und 60 °C (Batterie 4) zyklisierten vier Batterien (12 V 72 Ah) in Bezug auf die Entstehung von Schichtung in Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen, wurden die Säuredichten nach der ersten Einheit und nach der letzten Einheit des Zyklentests mit 17,5 % Entladetiefe gemäß Variante (C), (D), (E) und (F) während der sich anschließenden Ausgleichladung L_{18h} , der Entladung E und der Wiederaufladung L_{23h} verfolgt. Dazu wurden die Säuredichten und Säuredichteunterschiede in der Zelle zwischen dem Bereich oberhalb der Platten und dem Bereich am Boden der Zelle in ihrer Änderung über L_{18h} , E und L_{23h} für verschiedene Temperaturen gemäß des unter 3.1.8 beschriebenen ADM-Verfahrens ermittelt.

Nach Batterieausfall wurden sowohl die Oberflächen, als auch die Durchschnitte von den zyklisierten, negativen Batterieelektroden quantitativ auf Bleisulfat untersucht.

4.1.1 SÄUREDICHTEN WÄHREND DER BATTERIEZYKLISIERUNG

Säuredichteverläufe während der ersten Prüfeinheit

Tabelle 4-1 beinhaltet die Veränderungen der Säuredichtedifferenzen $\Delta\rho$ ($\Delta\rho := 100 \% MW - 0 \% MW$) über die Höhe der Zelle zwischen Beginn und Ende einer Entladung bzw. Ladung aller bei unterschiedlichen Temperaturen geprüften Versuchsbatterien. Es sind die Werte sowohl für die Prüffolge $L_{18h} / E / L_{23h}$ nach der ersten Zyklisierereinheit als auch die entsprechenden Werte, die nach der letzten Zyklisierereinheit in analoger Prüffolge erhalten werden, gezeigt. Dabei ist jeweils die Säuredichtedifferenz $\Delta\rho$ zu Beginn

einer Belastung (Ladung oder Entladung), als $\Delta\rho_{\text{Beginn}}$ bezeichnet. $\Delta\rho_{\text{Ende}}$ kennzeichnet den Säuredichteunterschied am Ende einer Belastung. $\Delta\rho_{\text{Beginn}}$ bei L_{18h} kennzeichnet zusätzlich die Säuredichtedifferenz, die sich während der 85 Zyklen einer Zyklisiereinheit im Elektrolyten aufgebaut hat. $\Delta\rho_{\text{Ende}}$ nach L_{18h} gibt entsprechend die Säuredichtedifferenz nach der Ausgleichsladung an. $\Delta\rho_{\text{Beginn}}$ bei E gibt die Säuredichtedifferenz zu Beginn der Entladung an, $\Delta\rho_{\text{Ende}}$ zeigt dann die entsprechende Säuredichtedifferenz am Ende der Entladung E . Analoges gilt für $\Delta\rho_{\text{Beginn}}$ bzw. $\Delta\rho_{\text{Ende}}$ in Bezug auf L_{23h} . Die Differenz $\Delta\rho_{\text{Beginn}} - \Delta\rho_{\text{Ende}}$ ist ein Maß dafür, wie viel Schichtung während L_{18h} , E oder L_{23h} ab- bzw. aufgebaut wurde. Ein positives Vorzeichen (+) bedeutet Schichtungsabbau, ein negatives Vorzeichen (-) Schichtungsabbau.

Abbildung 4-1 zeigt die Veränderung der Säuredichten über unterschiedliche Plattenhöhen (0 % MW, 15 %, 30 %, 45 %, 60 %, 80 %, 100 % und 100 % MW) im Elektrolyten der Versuchsbatterien der ersten Einheit des 17,5 % Zyklientests. Für jede Temperatur sind die Säuredichteverläufe über die unterschiedlichen Messpunkte *während* L_{18h} (erste Ladung), E (Entladung) und L_{23h} (zweite Ladung) dargestellt (Abbildung 4-1). Die sich jeweils zwischen L_{18h} , E und L_{23h} befindlichen Pausen sind mit P gekennzeichnet (Abbildung 4-1).

Tabelle 4-1. Säuredichtedifferenzen $\Delta\rho$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$] vor ($\Delta\rho_{\text{Beginn}}$) und nach ($\Delta\rho_{\text{Ende}}$) L_{18h} , E und L_{23h} , sowie die jeweilige Differenz $\Delta\rho_{\text{Beginn}} - \Delta\rho_{\text{Ende}}$

T [$^{\circ}\text{C}$]	-5			3			27			60		
17,5 % Zyklentest Variante	C			D			E			F		
erste Einheit des 17,5 % Zyklentests												
	L_{18h}	E	L_{23h}	L_{18h}	E	L_{23h}	L_{18h}	E	L_{23h}	L_{18h}	E	L_{23h}
$\Delta\rho_{\text{Beginn}}$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	124	54	92	143	62	83	71	34	63	45	29	77
$\Delta\rho_{\text{Ende}}$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	34	110	42	66	73	68	13	78	37	13	75	35
$\Delta\rho_{\text{Beginn}} - \Delta\rho_{\text{Ende}}$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	-90	+56	-50	-77	+10	-15	-58	+44	-28	-32	+46	-42
letzte Einheit des 17,5 % Zyklentests												
	L_{18h}	E	L_{23h}	L_{18h}	E	L_{23h}	L_{18h}	E	L_{23h}	L_{18h}	E	L_{23h}
$\Delta\rho_{\text{Beginn}}$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	85	52	103	104	51	69	37	21	19	128	12	96
$\Delta\rho_{\text{Ende}}$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	37	124	50	27	79	53	12	20	19	13	100	15
$\Delta\rho_{\text{Beginn}} - \Delta\rho_{\text{Ende}}$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	-48	+72	-53	-77	+28	-16	-25	+1	0	-115	+88	-81

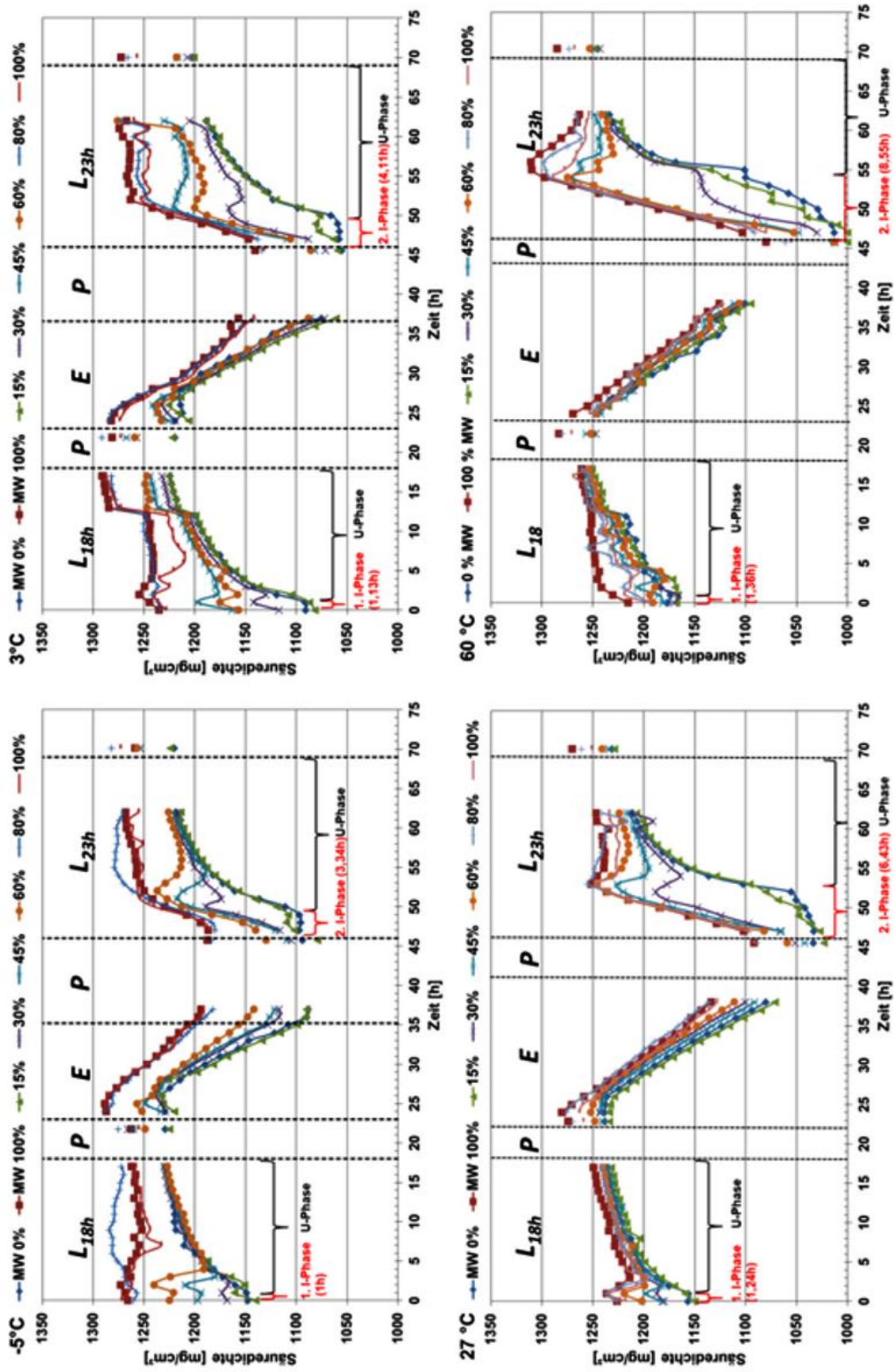


Abbildung 4-1. Erste Einheit des 17,5 % Zyklentests: Säuredichten ρ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$], gemessen während L_{18h} , E und L_{23h} über unterschiedliche Plattenhöhen, einzelne I - bzw. U -Ladephasen während L_{18h} und L_{23h} sowie die jeweiligen Pausen P zwischen L_{18h} , E und L_{23h}

Bei Betrachtung der Säuredichtedifferenzen in Tabelle 4-1 und Abbildung 4-1 fällt zu-
erst auf, dass sich während der Zyklisierung bei allen Temperaturen Schichtung auf-
baut. Dieser Effekt ist bei niedrigen Temperaturen (-5 °C, Batterie 1, 3 °C, Batterie 2)
ausgeprägter, dort ist die nach der Zyklisierung (nach 85 Zyklen, erste Einheit des
17,5 % Zyklentests) vorhandene Säuredichtedifferenz ($\Delta\rho_{\text{Beginn}}$) im Elektrolyten am
größten. Batterie 2 (3 °C) zeigt dabei im Vergleich zu den anderen Batterien für $\Delta\rho_{\text{Beginn}}$
den größten Wert, d.h. die stärkste Schichtung Tabelle 4-1). Dieses Schichtungsverhalten
spiegelt sich auch im Verlauf der Entladeschlussspannungskurven – insbesondere
bei tiefen Temperaturen (-5 und 3 °C) – wieder (Abbildung 4-2). Dabei verläuft die
Spannungskurve von Batterie 2 (3 °C) am flachsten, gefolgt von batterie 1 (-5 °C), 3
(27 °C) und 4 (60 °C) (Abbildung 4-2). Neben dem verstärkten Schichtungs-
aufbau bei batterie 1 und 2 trägt auch die schlechtere Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei tiefen
Temperaturen (2) zu dem in Abbildung 4-2 dargestellten Spannungsverlauf bei.

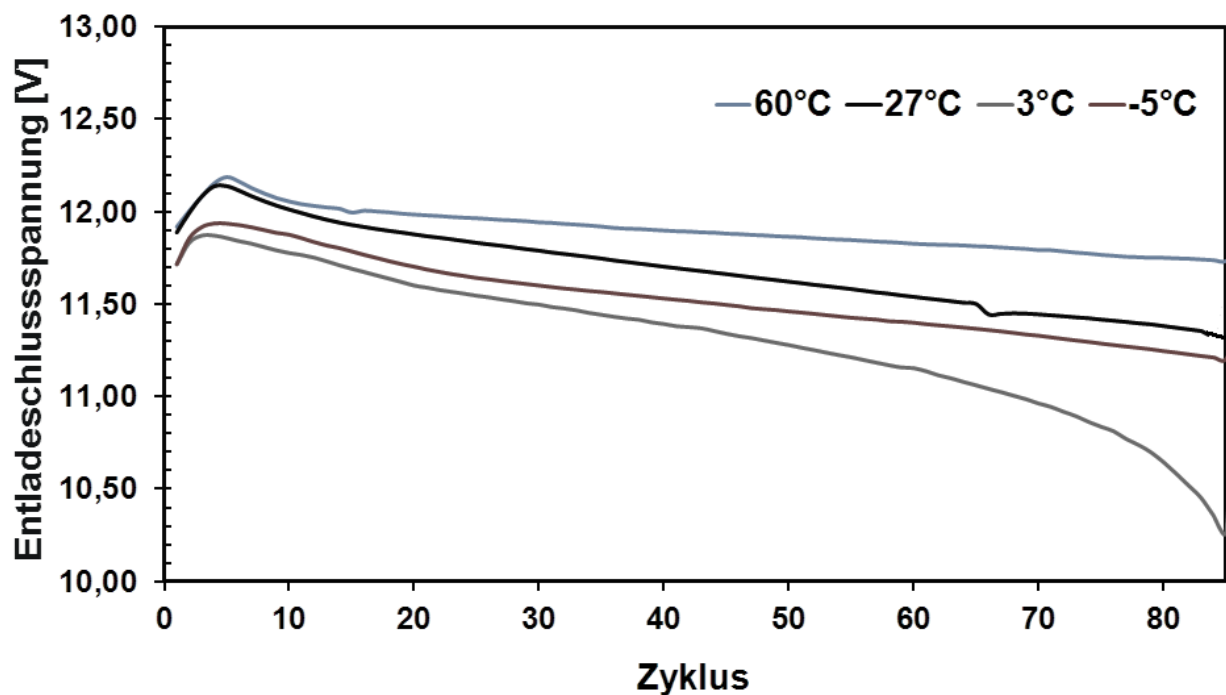


Abbildung 4-2. Zyklisierung von Batterie 1, 2, 3 und 4 im 17,5 %-Test: Entladeschlussspannungen [V] während der ersten 85 Zyklen

Bei den niedrigen Temperaturen (-5 °C und 3 °C) macht sich auch der Einfluss der Umgebung, in der die Batterien zyklisiert wurden, bemerkbar. Während die Zyklisierung von Batterie 1 im Klimaschrank stattfand, wurde Batterie 2 im Wasserbad zyklisiert. Im Klimaschrank kommt es zu einer veränderten Wärmeverteilung innerhalb des Batterie-

elektrolyten, d.h. zur Ausbildung von Temperaturgradienten, welche letztlich zu einer besseren Durchmischung des Elektrolyten von Batterie 1 führen. Dies zeigt sich an der im Gegensatz zu Batterie 3 geringeren Schichtung (Tabelle 4-1) und verbesserten Entladeschlussspannungskurve (Abbildung 4-2).

Während L_{18h} wird die Schichtung bei allen Batterien abgebaut, wobei mit steigender Temperatur die Reduzierung der Schichtung besser gelingt. Der schwächste Abbau der Säurekonzentrationsunterschiede während L_{18h} ist bei Batterie 2 (3 °C) zu beobachten (Tabelle 4-1).

Nach L_{18h} zeigt Batterie 2 im Vergleich zu Batterie 1 (-5 °C) eine etwa doppelt so große Säuredichtedifferenz (Schichtung) (Tabelle 4-1). Die wesentlich geringere, entstandene Säuredichtedifferenz bei hohen Temperaturen (27 °C, Batterie 3 und 60 °C, Batterie 4) wird während L_{18h} ebenfalls weiter abgebaut (Tabelle 4-1).

Während L_{18h} verändern sich die Säuredichten über die Höhe der Platten in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich (Abbildung 4-1). Bei niedrigen Temperaturen (-5 °C, Batterie 1 und 3 °C, batterie 2) zeigt sich ein allmähliches Zusammenlaufen der Säuredichtewerte der oberen und unteren Plattenregionen durch einen bevorzugten Anstieg der Säuredichten in den oberen Bereichen der Platte. Bei den höheren Prüftemperaturen (batterie 3, 27°C und batterie 4, 60 °C) steigt die Säuredichte während L_{18h} über die gesamte Plattenhöhe. Bemerkenswert ist, dass die an den einzelnen Punkten der Zelle gemessenen Säurekonzentrationen im zeitlichen Verlauf offensichtlich abhängig von der Temperatur und von der Messposition lokale Maxima und Minima durchlaufen. Bei batterie 1 und 2 (-5 °C und 3 °C) findet in der ersten I -Ladephase ein bevorzugter Anstieg der Säuredichten in den oberen Plattenbereichen statt. Nach der I -Phase ist bei batterie 1 und 2 ein Anstieg der Säuredichtewerte in den oberen bzw. mittleren Plattenbereichen (0 % bis 60 %) bei einem gleichzeitigen Abfall der Säuredichtewerte in den unteren Plattenbereichen (80 % und 100 %) erkennbar (Abbildung 4-1). Dies sollte auf eine Durchmischung des Elektrolyten durch Gasung zurückzuführen sein. Gegen Ende von L_{18h} steigen bei batterie 1 und 2 die Säuredichten über die ganze Plattenhöhe an, allerdings in der unteren Plattenregion wesentlich geringer als in den oberen (Abbildung 4-1). Hier zeigen sich auch Unterschiede zwischen batterie 1 und batterie 2. Je niedriger die Temperatur, desto niedriger ist die Säuredichte bei 100 und 80% Eintauchtiefe und desto geringer ist auch deren Änderung während L_{18h} . Neben der Durchmischung infolge von Gasung muss hier ein zweiter Effekt für die Verän-

derung der Säurekonzentrationsverteilung herangezogen werden: die Bereiche im oberen und unteren Teil der Platte werden unterschiedlich stark geladen. Am Ende L_{18h} werden bei Batterie 1 und 2 immer noch ausgeprägte Säurekonzentrationsgradienten gefunden (Abbildung 4-1). Bei den höheren Temperaturen (Batterie 3, 27 °C und 4, 60 °C) liegen die Säuredichtewerte über die Höhe der Platten sehr eng beieinander (Abbildung 4-1). Wesentlicher Unterschied zur Ladung bei tiefen Temperaturen ist, dass in den letzten Stunden der Ladung die Säurekonzentration über die gesamte Zellenhöhe gleichmäßig ansteigt und dass am Ende von L_{18h} kaum noch Schichtung in der Zelle vorliegt (Abbildung 4-1).

Während sich bei den Batterien 1 und 2 während der nachfolgenden Pause P die Schichtung bis zu Entladebeginn kaum ändert, fällt bei den Batterien 3 und 4 auf, dass sich während P zwischen L_{18h} und E (Abbildung 4-1) die Säurekonzentrationsunterschiede insbesondere durch Anstieg der Säurekonzentration in den unteren Plattenbereichen erhöhen. Eine Erklärung ist, dass die aus den Poren der Elektroden nach Ladende austretende Säure in den unteren Bereich der Zelle absinkt und damit während der Standzeit Schichtung erzeugt.

Die Betrachtung der Säurekonzentrationsverteilungen während E zeigt, dass sich in Abhängigkeit von der Temperatur Schichtung aufbaut (Abbildung 4-1). Dabei zeigen die Batterien 1, 3 und 4 nach E die stärkste, Batterie 2 die schwächste Schichtung. Eine genauere Betrachtung der Säuredichteverläufe zeigt, dass sich zu Beginn von E die Differenzen in den Säurekonzentrationen über die Plattenhöhe bei allen Temperaturen (Abbildung 4-1) verringern. Das entspricht der Erwartung, da eine Säureschichtung infolge der höheren elektromotorischen Kraft im unteren Plattendrittel zunächst eine Entladung im unteren Plattenbereich befördern sollte.

In der zweiten Hälfte von E kommt es dann aber zu einer Erhöhung der Säuredichteunterschiede über die Plattenhöhe.

Die Beobachtungen bis hierher zeigen, dass die Säureschichtung entgegen der bisherigen Theorie nicht nur ein Phänomen ist, welches allein auf das Herabsinken der bei der Ladung gebildeten konzentrierteren Säure von den oberen Plattenbereichen zu den unteren Plattenbereichen zurückzuführen ist. Da bei der Entladung Säure verbraucht wird, ist die sich während E aufbauende Schichtung nur über den ungleichmäßigen Stoffumsatz über der Plattenhöhe zu erklären. Nach anfänglichem Abbau der Schichtung verstärken sich über die Plattenhöhe mit weiterem Entladefortschritt die Säure-

konzentrationsgradienten. Dies zeigt sich darin, dass eine weitere Entladung im unteren Teil der Platte zunehmend schlechter möglich ist. Eine Begründung dafür liegt darin, dass die Masse im unteren Teil der Platte bereits sehr tief entladen (d.h. irreversibel sulfatiert) sein muss, wodurch es zur Erhöhung des Innenwiderstandes R_i kommt. E findet deshalb bevorzugt in den oberen Plattenbereichen statt. Die Änderung der Säurekonzentrationsverteilung über die Plattenhöhe muss demzufolge das Wandern der Zentren der Entladung abbilden. Die Säurekonzentrationsgradienten sind somit auch das Ergebnis der inhomogenen Stromverteilung der Elektroden, die insbesondere bei -5 °C (Batterie 1) ihre stärkste Ausprägung erfährt.

L_{23h} baut in der I -Ladephase (Abbildung 4-1) zu Beginn zunächst Säureschichtung auf. In der anschließenden U -Ladephase wird die Schichtung ähnlich wie bei der L_{18h} abgebaut. Der Schichtungsabbau erfolgt allerdings nicht vollständig, in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich stark und in einem deutlich verschiedenen zeitlichen Verlauf (Abbildung 4-1). Bei 60 °C , Batterie 4, zeigt sich am Ende von L_{23h} der stärkste Schichtungsabbau, bei 3 °C , Batterie 2 der schwächste Schichtungsabbau (Tabelle 3-1, Abbildung 4-1). Bei Batterie 4 wird aber auch die stärkste Aufweitung der Schichtung (größtes lokales Maximum) in der I -Ladephase gefunden (Abbildung 4-1) – dies wird durch den äußerst starken Anstieg der Säuredichten zu Beginn von L_{23h} in den unteren Plattenbereichen bei Batterie 4 bewirkt (bei den anderen Batterien ist auch ein starker Anstieg vorhanden, die Ausprägung ist jedoch bei 60 °C am stärksten). Dabei werden bei 80 % und 100 % Eintauchtiefe nach Ende der I -Ladephase bei 60 °C Säuredichten gefunden, die größer als $1,30\text{ kg/L}$ sind und in den nachfolgenden Stunden von L_{23h} , durch Gasung, wieder abgebaut werden. Hier wirkt sich aus, dass wegen der bei hohen Temperaturen niedrigeren Viskositäten des Elektrolyten leichter Volumenelemente höherer Dichte aus den oberen Bereichen der Zelle zum Boden der Zelle sinken, aber auch durch Gasung leichter aufgewirbelt werden können. Unter Berücksichtigung der Ladefaktoren¹¹, die bei -5 °C (Batterie 1) und 60 °C (Batterie 4) am höchsten sind (Tabelle 4-2), lässt sich schlussfolgern, dass der bevorzugte Abbau der Schichtung während L_{23h} bei diesen Temperaturen durch verstärkte Gasung verursacht wird. Der mit der Temperatur steigende Ladefaktor im I -Ast (Tabelle 4-2) korrespondiert damit, dass mit der Temperatur die Leitfähigkeit der Säure steigt, die Löslichkeit des Bleisulfats erhöht ist und die Diffusionsüberspannung sinkt.

¹¹ Durch den Ladefaktor ist der Quotient aus der in die Batterie eingeladenen Ladungsmenge und der entnommenen Ladungsmenge gegeben.

Tabelle 4-2. Ladefaktoren der Wiederaufladung (L_{23h}) und Ladefaktoren von L_{23h} im I-Ast

T [°C]	-5	3	27	60
Ladefaktor	1,202	1,124	1,134	1,160
Ladefaktor im I-Ast	0,585	0,614	0,764	0,895

Säuredichteverläufe während der letzten Prüfeinheit

Die Messung der Säuredichten über die Plattenhöhen der jeweiligen Versuchsbatterien erfolgte nach der letzten Einheit des 17,5 % Zyklentests analog zur ersten Einheit während der Ausgleichsladung L_{18h} , der Entladung E und der Wiederaufladung L_{23h} im 17,5 %-Zyklentest. Batterie 1, 2 und 4 (-5, 3 und 60 °C) fielen nach 3 Prüfeinheiten der Batteriezyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe aus, Batterie 3 (27 °C) durchlief sieben Prüfeinheiten des Zyklentests (Abbildung 4-3).

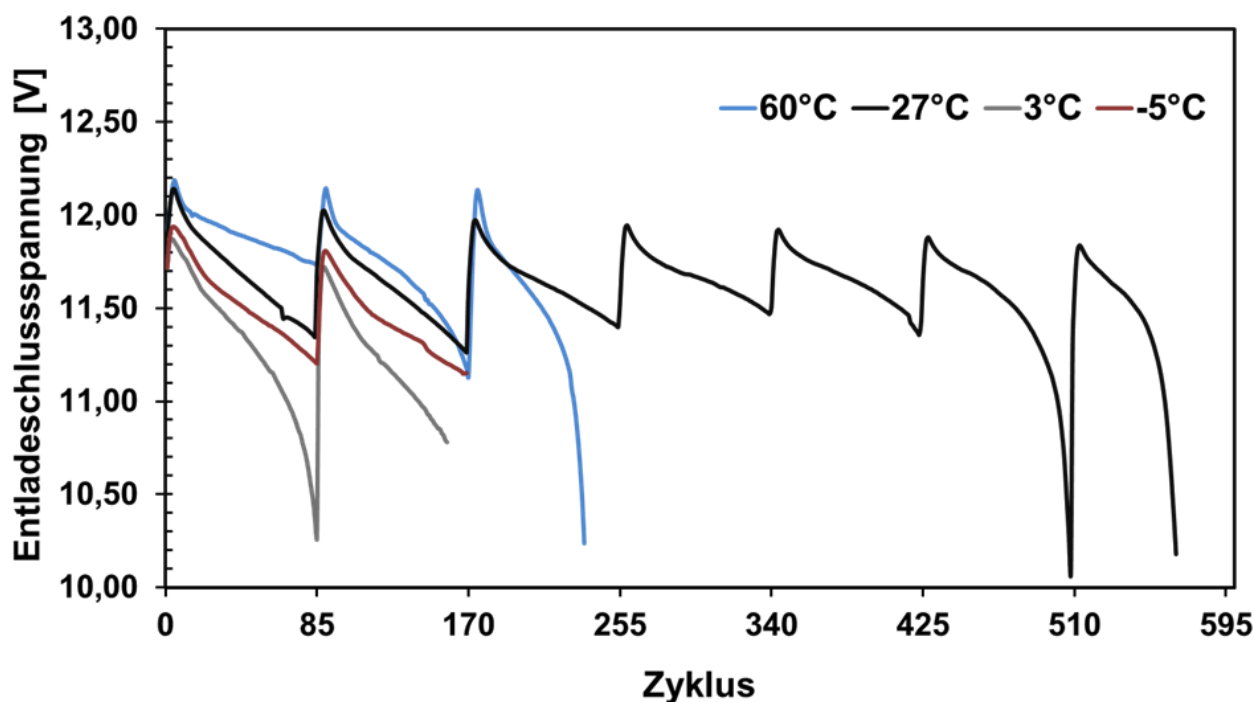


Abbildung 4-3. Zyklisierung von Batterie 1, 2, 3 und 4 im 17,5 %-Test: Entladeschlussspannungen [V] in Abhängigkeit von der Zyklenzahl

Werden die Säuredichtedifferenzen der letzten Einheit des Zyklentests betrachtet, so fällt wie auch bei der ersten Einheit auf, dass sich bei allen Batterien in Abhängigkeit von der Temperatur Schichtung aufbaut (Abbildung 4-4, Tabelle 4-1). Der Schichtungs-

aufbau ist in der letzten Einheit bei den Temperaturen -5 °C, 3 °C und 27 °C (Batterie 1, 2 und 3) schwächer ausgeprägter als in der ersten Testeinheit. Nur der Elektrolyt von Batterie 4 (60 °C) schichtet während der letzten Einheit stärker als in der ersten Einheit (Abbildung 4-1, Tabelle 4-1).

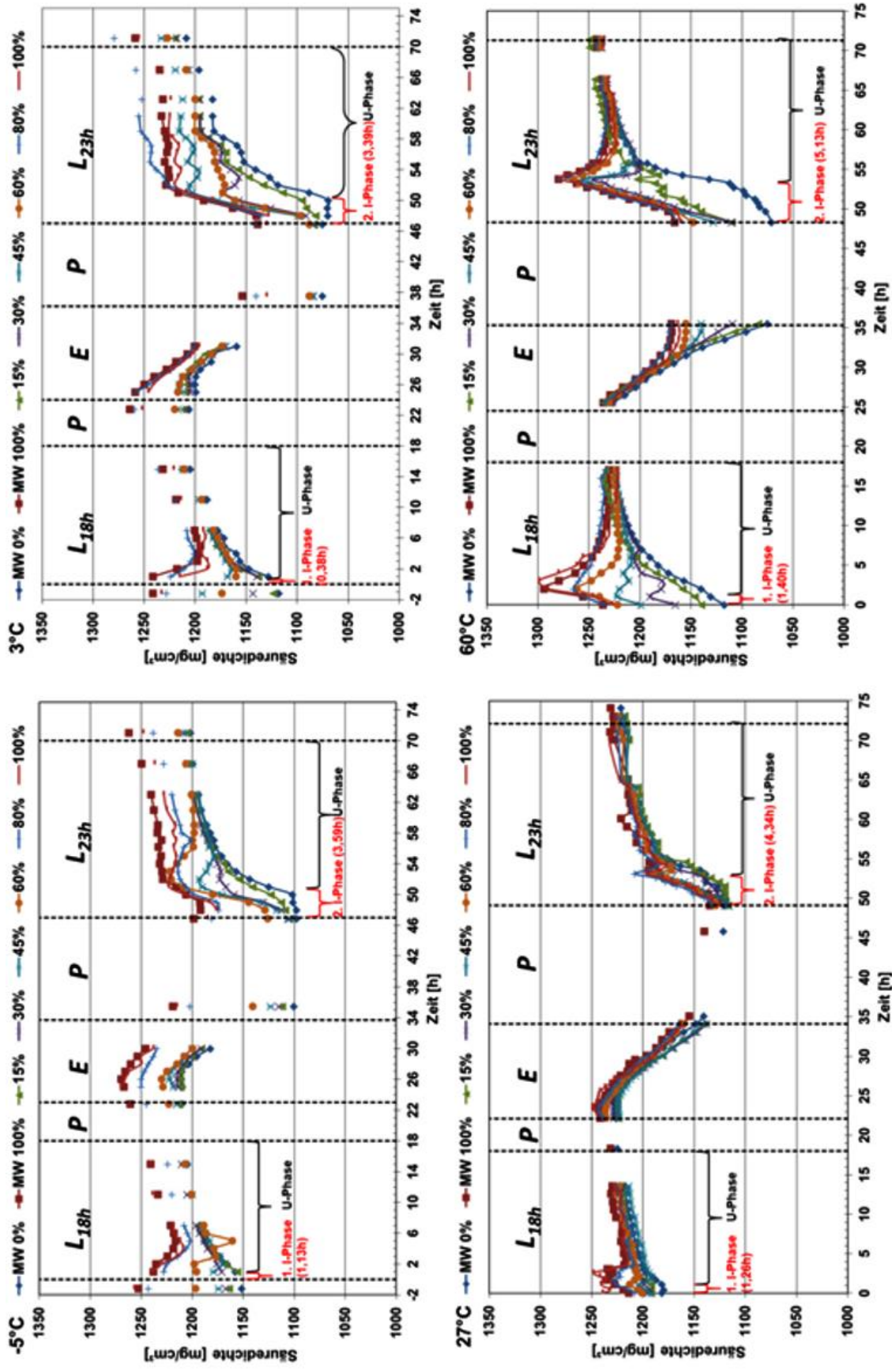


Abbildung 4-4. Letzte Einheit des 17,5 % Zyklentests: Säuredichten ρ [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$], gemessen während Pausen L_{18h} , E und L_{23h} über unterschiedliche Plattenhöhen, einzelne F bzw. U -Ladephase während L_{18h} und L_{23h} sowie die jeweiligen Pausen P zwischen L_{18h} , E und L_{23h}

Die Schichtung der langlebigsten, bei 27 °C zyklisierten Batterie 3 ist nach den letzten 85 Zyklen am kleinsten (Tabelle 4-1). Die anfänglich moderate Schichtung im Elektrolyten von Batterie 3 wird offensichtlich schnell abgebaut, so dass am Testende nur sehr geringe Schichtung vorliegt (Tabelle 4-1). Während der letzten Einheit des Tests muss Batterie 3 in den vorigen 85 Zyklen regelmäßig wieder vollständig geladen worden sein, wodurch sich nur noch eine leichte Schichtung ausbildete. Mit Beginn von L_{18h} steigen zunächst die Säuredichten in den mittleren Plattenbereichen, während die Säuredichte oben zunächst unverändert bleibt und auch unten nur ein geringer Säuredichteanstieg zu erkennen ist. Erst mit fortschreitender Ladezeit kommt es, durch Gasung, zum fast vollständigen Abbau der Schichtung (Tabelle 4-1, Abbildung 4-4).

Im Unterschied zu den bei anderen Prüftemperaturen zyklisierten Batterien 1, 2 und 4 (-5 °C, 3 °C und 60 °C) verlaufen bei Batterie 3 (27 °C) sowohl die Ladungen L_{18h} und L_{23h} als auch die Entladung E über die Höhe der Platten sehr gleichmäßig (Abbildung 4-4). Eine Erklärung dafür ist, dass sich in Batterie 3 nach Aufbrauchen einer bestimmten Menge an Elektrolyt und damit einer bestimmten Sulfatverteilung ein stationärer Zustand bzgl. des Lade- bzw. Entladeprozesses eingestellt hat.

Bei allen anderen Batterien, die während L_{18h} , E und L_{23h} Ungleichmäßigkeiten in den Säuredichteverläufen zeigen (Abbildung 4-4), kann sich möglicherweise auf Grund der durch Temperatur und Ladespannungen bedingten stärkeren örtlichen Ungleichverteilung von Ladung und Entladung bis zum (frühzeitigen) Ausfall kein stationärer Zustand einstellen. Auffällig ist dabei, dass sich die Säuredichteverläufe der beiden bei niedrigen Temperaturen (-5 °C und 3 °C) getesteten Batterien 1 und 2 von denen der bei 60°C (Batterie 4) geprüften signifikant unterscheiden. So fällt auf, dass zu Beginn von L_{18h} (kurz nach der Zyklisierung) die Säuredichtedifferenzen aller Batterien (außer die Differenzen von Batterie 4) im Vergleich zur ersten Einheit geringer sind (Tabelle 4-1). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Schwefelsäure – da sie an Ladung und Entladung partizipiert – verbraucht wird, d.h. es kommt im Laufe der Zyklen in den Entladungen sukzessive zu vermehrter Bildung von irreversiblen Bleisulfat.

Während L_{18h} sinkt die Schichtung aller Batterien ebenso wie in der ersten Einheit, wobei sich mit steigender Temperatur am Ende von L_{18h} die geringste Schichtung zeigt; die Schichtungsänderung während L_{18h} gelingt bei 60 °C (Batterie 4) am besten, gefolgt von 3 °C (Batterie 2), -5 °C (Batterie 1) und 27 °C (Batterie 3) (Tabelle 4-1, Abbildung 4-4).

Eine Erklärung für den bei Batterie 4 (60 °C) zu Beginn von L_{18h} auftretenden starken Anstieg der Säuredichtedifferenzen ist eine Mangelladung über die Höhe der Platten.

Bei Batterie 1, 2 und 4 (-5 °C, 3 °C und 60 °C) kommt es während E zu einer Vergrößerung der Säuredichtedifferenzen (Tabelle 4-1), erkennbar am Auseinanderlaufen der Säuredichtewerte (Abbildung 4-4). So ist im Elektrolyten von Batterie 1 (-5 °C) nach E (ebenso wie in der ersten Einheit) die stärkste Schichtung zu finden (Tabelle 4-1). Ein deutlicher Unterschied der letzten Einheit zur ersten Einheit ist bei Batterie 4 (60 °C) die erhöhte Schichtung nach E (Tabelle 4-1). Bei Batterie 3 (27 °C) reduziert sich die Schichtung nach E im Gegensatz zur ersten Einheit deutlich; bei Batterie 2 (3 °C) ist der Elektrolyt nach der letzten Einheit ähnlich stark geschichtet wie nach der ersten Testeinheit). Erklärt werden können diese Säuredichteunterschiede (wie in der ersten Testeinheit) mit einer zunehmenden ortsabhängigen Veränderung der Elektroden. Das bedeutet ein zunehmendes Verschieben der Reaktionsbereiche über die Plattenhöhe von unten nach oben. Zum Beispiel kann die bei 60 °C zyklisierte Batterie während E zwar oben stark, aber unten nur noch wenig entladen werden – im letzten Drittel von E ändert sich die Säuredichte unten nicht mehr. Batterie 1 und 2 (-5 °C und 3 °C) hingegen zeigen bis zum Ende von E noch eine deutliche Änderung der Säuredichte auch im unteren Bereich der Platten, jedoch ist auch hier eine zunehmende Verschiebung des Entladeschwerpunktes in den mittleren und oberen Elektrodenbereich erkennbar.

Während L_{23h} wird bei den Temperaturen -5 °C, 3 °C und 60 °C (Batterie 1, 2, und 4) Schichtung abgebaut (Tabelle 4-1). Dabei ist bei Batterie 4 (60 °C) in der ersten Lade-phase ein sehr starker Aufbau der Schichtung und dann ein sehr starker Schichtungsabbau zu beobachten (Abbildung 4-4). Dieser nivelliert auch die vor L_{23h} vorhandene Schichtung. Dies ist auf eine intensive Vermischung der Schichtung durch Gasung zurückzuführen, was sich auch an dem hohen Ladefaktor, der bei Batterie 4 gefunden wird, zeigt (Tabelle 4-3). Die bei hohen Temperaturen vorhandene niedrige Viskosität der Säure begünstigt den konvektiven Schichtungsabbau.

Bei niedrigen Temperaturen ähnelt der Säuredichteverlauf während L_{23h} sowohl bei -5 °C (Batterie 1) als auch bei 3 °C (Batterie 2) dem Bild, welches nach der ersten Einheit gefunden wurde. Allerdings liegen die an den vergleichbaren Messpunkten gemessenen Absolut-Werte der Säuredichten niedriger. Wie in der ersten Einheit findet ein vergleichbarer Schichtungsabbau in der zweiten Phase der Ladung statt, nachdem sich in der ersten Lade-phase von L_{23h} die Schichtung zunächst verstärkt. Da bei diesen

Temperaturen (-5 °C, 3 °C, Batterie 1 und 2) – und auch bei 60 °C (Batterie 4) hohe Ladefaktoren gefunden werden (Tabelle 4-3), kann geschlussfolgert werden, dass der Schichtungsabbau im Wesentlichen auf Gasung zurückzuführen ist. Dass dieser Schichtungsabbau bei niederen Temperaturen aber wesentlich weniger gelingt als bei höheren Temperaturen, ist auf die bei niedrigen Temperaturen deutlich höhere Viskosität der Säure zurückzuführen. Bei 27 °C (Batterie 3) ist nahezu keine Schichtungsänderung während L_{23h} vorhanden (Tabelle 4-1). Dabei wird die geringe, in der ersten Lade-phase aufgebaute Schichtung bis zum Ladeende weitestgehend (durch Gasung) wieder beseitigt. Gleichzeitig wird bei Batterie 3 (27 °C) der geringste Ladefaktor gefunden (Tabelle 4-3). Diese Befunde erklären sich daraus, dass die Platten über die gesamte Höhe gleichmäßig geladen werden und deshalb an dieser Batterie die niedrigsten Stromdichten und die geringsten Gasung auftreten.

Tabelle 4-3. Ladefaktoren der Wiederaufladung (L_{23h})

T [°C]	-5	3	27	60
Ladefaktor	1,16	1,23	1,12	1,29

4.1.2 BLEISULFATANALYTIK

4.1.2.1 ELEKTRODEN OBERFLÄCHEN

Abbildung 4-5 zeigt REM-Aufnahmen der negativen Elektrodenoberflächen der Versuchsbatterien in 2000-facher Vergrößerung. Gezeigt ist jeweils ein Ausschnitt eines oberen, mittleren bzw. unteren Plattensegmentes, welches gemäß Abbildung 3-9 nach den Batteriezyklisierungen (jeweils nach Aufladung der Batterien) aus einer negativen Batterieelektrode herauspräpariert wurde. In Abbildung 4-6 finden sich die Größenverteilungen (Histogramme) der sich auf den Elektroden befindlichen Bleisulfatpartikel nach der Batteriezyklisierung. Insbesondere die unteren Elektrodenbereiche aller Batterien sind mit Bleisulfatkristallen bewachsen, die sich alle im selben Größenbereich (2 bis 15 μm) bewegen (Abbildung 4-5, Abbildung 4-6). Auch in der Elektrodenmitte – bis auf Batterie 4 – können in einer Größenordnung liegende Bleisulfatkristalle (2 bis 20 μm) gefunden werden (Abbildung 4-5, Abbildung 4-6). In den oberen Elektroden-

segmenten werden überwiegend Sulfatkristalle gefunden, die im Bereich von 2 bis 25 μm liegen (außer bei Batterie 4). Bei Batterie 2 finden sich im Gegensatz zu Batterie 1 und 3 vereinzelt auch deutlich größere Kristalle (bis 40 μm) (Abbildung 4-5, Abbildung 4-6). Bei Batterie 4 ist sowohl im oberen Plattenbereich als auch in der Plattenmitte der noch intakte Bleischwamm erkennbar. Lediglich vereinzelt sind kleinere Bleisulfatkristalle erkennbar (max. 2 μm). Im unteren Elektrodenbereich finden sich – wie auch bei den Vergleichsbatterien kleinere Bleisulfatkristalle, die in einem Größenbereich von 2 bis 7 μm liegen (Abbildung 4-5, Abbildung 4-6).

Es wird deutlich, dass die Oberflächen der Elektroden bei Batterie 1 und 3 eine gleichmäßige Bleisulfatverteilung aufweisen, mit Kristallitgrößen, die sich in einer Größenordnung bewegen. Bei Batterie 2 und 4 hingegen zeigt sich ein ganz anderes Bild. Die Bleisulfatverteilung ist ungleichmäßiger, darüber hinaus finden sich auch größere Verteilungsbreiten der Partikelgrößen (insbesondere bei Batterie 2).

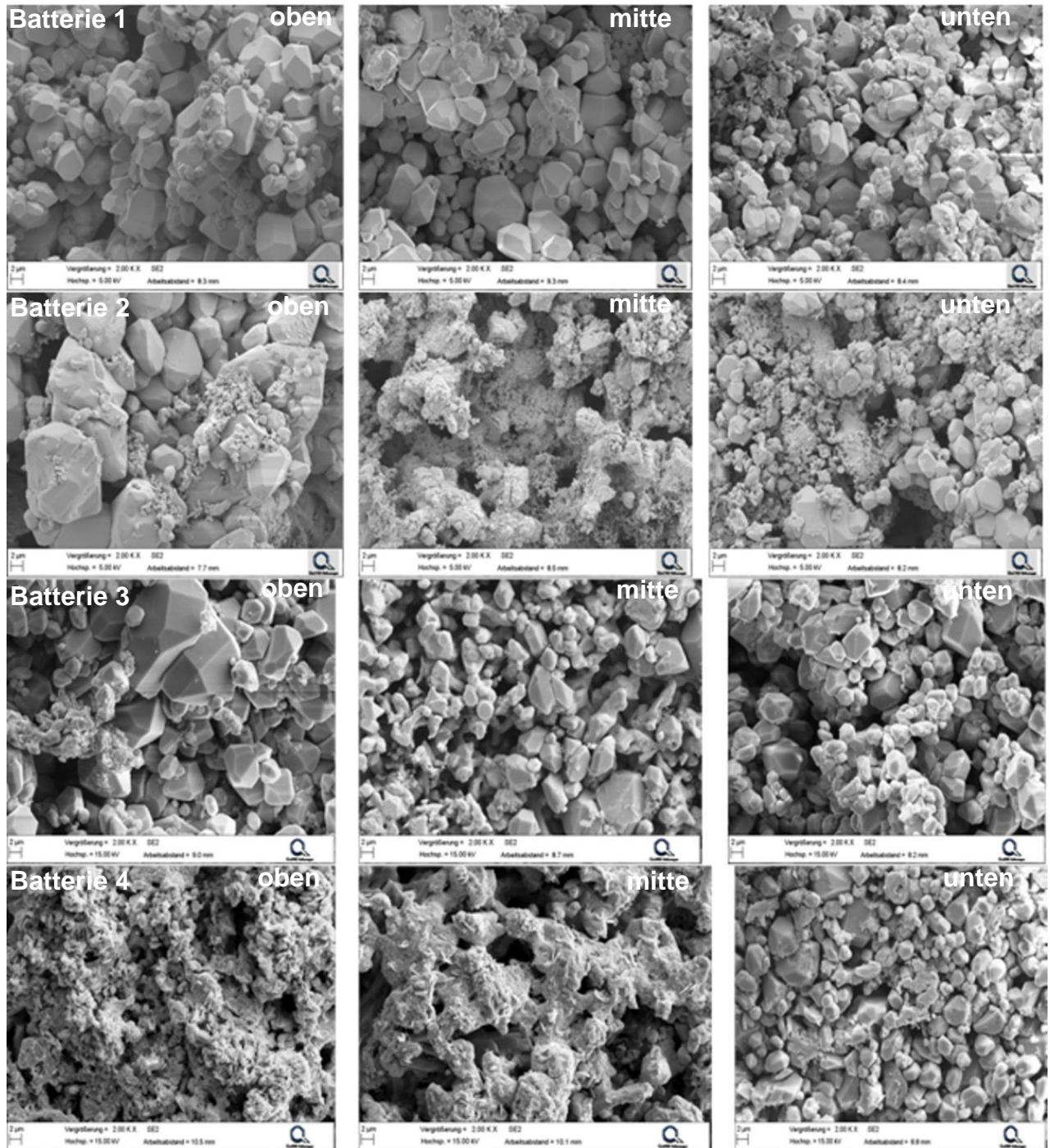


Abbildung 4-5. Oberer, mittlerer und unterer Elektrodenbereich von Batterie 1 (-5 °C), 2 (3 °C), 3 (27 °C) und 4 (60 °C) nach Ausfall.

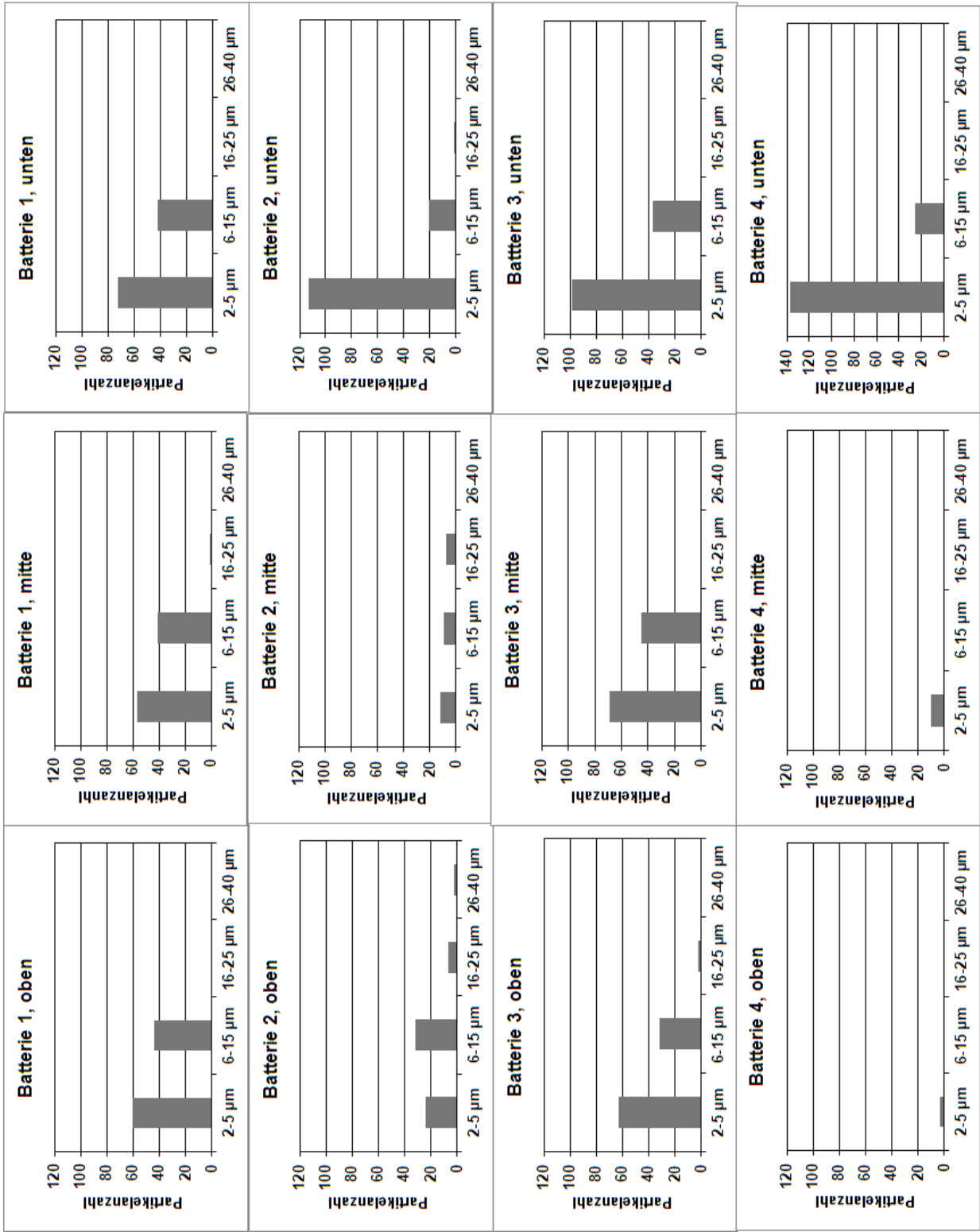


Abbildung 4-6. Größenverteilungen der sich auf den negativen Elektrodenoberflächen (jeweils oben, mitte und unten) befindlichen Bleisulfatkristalle nach Zyklierung von Batterie 1, 2, 3 und 4

Die mittels Chelatometrie quantitativ bestimmten Bleisulfatgehalte, die sich in Tabelle 4-4 finden, stimmen qualitativ gut mit den REM-Bildern überein. Es zeigt sich, dass insbesondere die unteren Elektrodenbereiche aller Batterien den stärksten Sulfatierungsgrad aufweisen. In den oberen Elektrodenbereichen findet sich entsprechend der geringste Sulfatierungsgrad. Die Analysen zu den Säuredichteverteilungen über die Höhe der Platten zeigten, dass das Ausmaß der Säurekonzentrationsgradienten von der Temperatur abhängt, wobei die Säureschichtung aus einer ungleichmäßigen Stromverteilung über die Plattenhöhe resultiert. Diese ortsabhängige Veränderung in den Säuredichteverteilungen findet sich auch in den hier dargestellten Oberflächensulfatierungen der negativen Elektroden wider. Besonders starke Schwankungen in der Säuredichteverteilung und auch Oberflächensulfatierung finden sich bei 60 °C (Batterie 4) (Abbildung 4-5). So sind nur im unteren Elektrodenbereich Bleisulfatkristalle erkennbar. Der obere und untere Plattenbereich sind vollständig erhalten, erkennbar ist dies am Bleischwamm (Abbildung 4-5). Der frühe Batterieausfall bei 60 °C ist folglich nicht auf die Plattensulfatierung im unteren Elektrodenbereich, sondern vermutlich auf eine Zerstörung des Spreizmittels bei der hohen Zyklierungstemperatur und der damit verbundenen Verkleinerung der Oberfläche und des Porenspektrums zurückzuführen, d.h. die negative Elektrode schrumpft. Bei allen anderen Batterien ist der Batterieausfall auf die vermehrte Sulfatierung in allen Plattenbereichen zurückzuführen. Batterie 3 (27 °C) zeigt die längste Batterielebensdauer (Abbildung 4-3) und dafür im unteren Elektrodenbereich den höchsten Sulfatierungsgrad (Tabelle 4-4). Bezogen auf die insgesamt durchlaufenen Zyklen zeigen die Batterien 1 und 2 einen dreimal so hohen Sulfatierungsgrad im unteren Elektrodenbereich wie Batterie 3 (Tabelle 4-4). Auffallend bei Batterie 3 sind die im Gegensatz zu den anderen Batterien 1 und 2 kleineren Bleisulfatkristalle (~ 10 - 15 µm) auf der Elektrodenoberfläche, die sich beim Laden leichter wieder auflösen. Darüber hinaus sind bei Batterie 3 offenbar noch genügend elektrische Pfade im nicht entladenen Aktivmaterial, d.h. durch das Aktivmaterial hindurchgehende, noch zusammenhängende Perkolationspfade (64) vorhanden, so dass Ladung und Entladung über einen längeren Zeitraum ungehindert gleichmäßig über die Höhe der Platten ablaufen können (1).

Tabelle 4-4. PbSO₄-Gehalte in [%] der Oberflächen der negativen Elektroden nach Batterieausfall

PbSO₄-Gehalt der Oberflächen der negativen Elektroden in [%]			
	<i>Oben</i>	<i>Mitte</i>	<i>Unten</i>
Batterie 1	36	78,1	74,5
Batterie 2	37,9	69	78
Batterie 3	23,3	67	85,3
Batterie 4	19,8	7,2	51,3

4.1.2.2 ELEKTRODENQUERSCHNITTE

Für die Beurteilung des Fortschreitens der Sulfatierung in das Platteninnere wurden Aufnahmen von Querschnitten der negativen Elektroden der Versuchsbatterien bei 50-facher (obere und mittlere Elektrodenbereiche) bzw. 5000-facher Vergrößerung (untere Elektrodenbereiche) gemacht (Abbildung 4-7). Bei den dunkler gefärbten Umrandungen der Schliffe handelt es sich um Bleisulfat (Abbildung 4-7). Bei Batterie 1, 2 und 3 ist die Sulfatierung in den unteren Plattenbereichen stark in das Platteninnere vorgedrungen – erkennbar an den zerklüfteten Bereichen innerhalb der Querschnitte. Innerhalb der zerklüfteten Bereiche finden sich rhombische Bleisulfatkristalle (Abbildung 4-7). Bei Batterie 4 ist lediglich beginnende Sulfatierung am Rande der Elektrode – auch im unteren Plattenbereich – erkennbar (Abbildung 4-7).

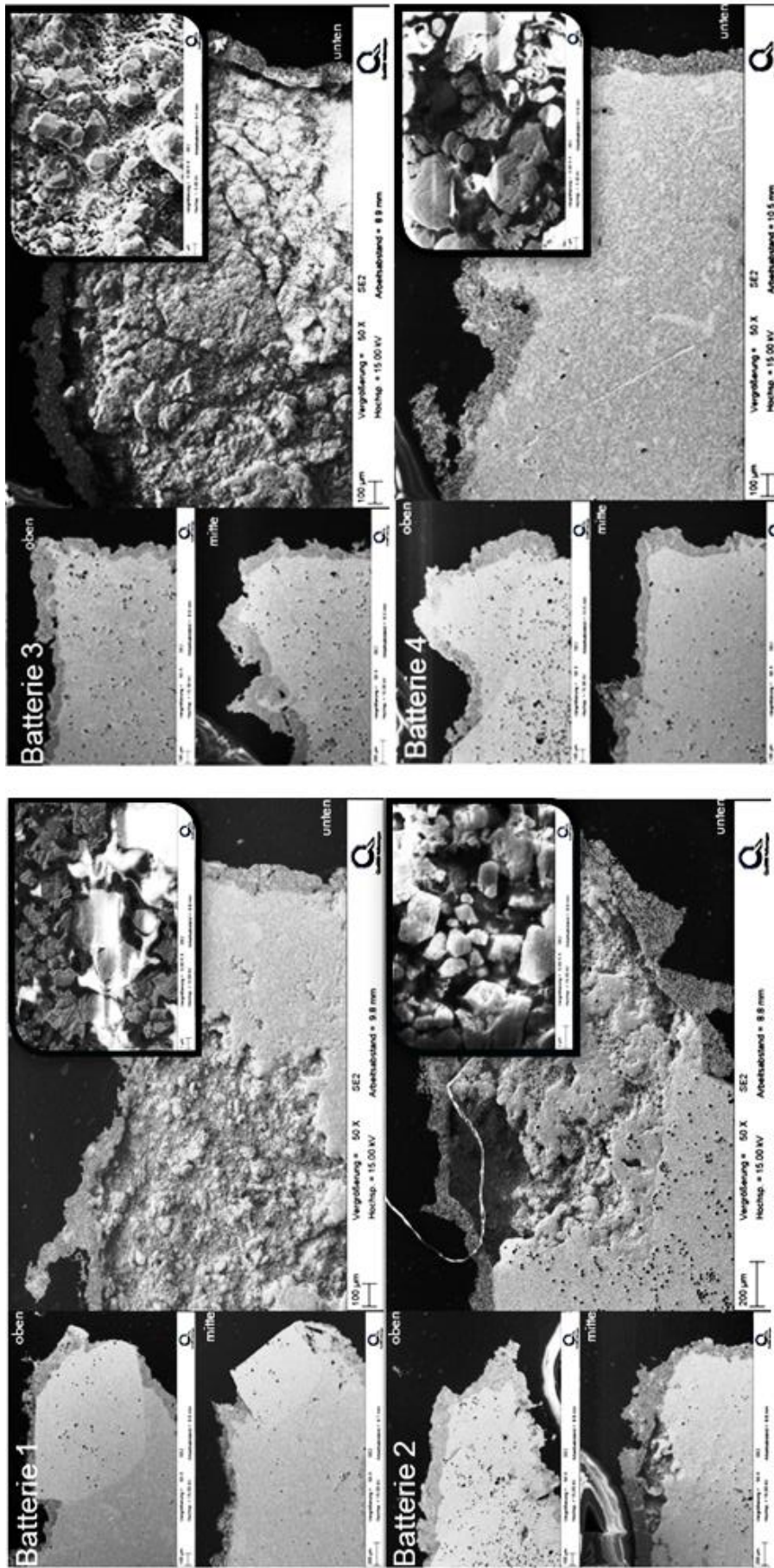


Abbildung 4-7. Oberer, mittlerer und unterer Elektrodenquerschnitt von Batterie 1 (-5 °C), Batterie 2 (3 °C), Batterie 3 (27 °C) und Batterie 4 (60 °C) jeweils nach Ausfall

In Tabelle 4-5 finden sich die mittels Chelatometrie quantitativ bestimmten Bleisulfatgehalte der negativen Elektroden der Versuchsbatterien. Bei allen Batterien zeigt sich im unteren Plattenbereich die stärkste Sulfatierung. Bei Batterie 2 (3 °C) ist in der Plattenmitte ein im Gegensatz zu den anderen Batterien deutlich höherer Bleisulfatgehalt gefunden worden (Tabelle 4-5). Auch die REM-Aufnahme der Plattenmitte von Batterie 2 zeigt, dass die Sulfatierung stärker in das Platteninnere vorgedrungen ist, als bei den anderen Versuchsbatterien (Abbildung 4-7). Batterie 3 (27 °C) zeigt im unteren Elektrodenbereich zwar den höchsten Sulfatierungsgrad (Tabelle 4-5) und eine stark beanspruchte Masse (Abbildung 4-7). Zu beachten ist aber, dass Batterie 3 sieben Testeinheiten im 17,5 % Zyklentest gelaufen ist. Die Elektroden sind entsprechend älter als die anderen analysierten Elektroden. Die Ergebnisse der Sulfatanalysen – insbesondere die der Elektrodenquerschnitte machen deutlich, dass Sulfatierung an Batterien mit flüssigem Elektrolyten nicht nur ein Oberflächenphänomen ist – wie Hollenkamp et al. (30) aus ihren Untersuchungen schlussfolgerten – sondern in Abhängigkeit von der Temperatur auch in die Plattentiefe vordringt und dort zu einer Zerstörung des Aktivmaterials führt.

Tabelle 4-5. PbSO₄-Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Batterieausfall

PbSO₄-Gehalt der Querschnitte der negativen Elektroden in [%]			
	<i>Oben</i>	<i>Mitte</i>	<i>Unten</i>
Batterie 1	9,7	12,6	64
Batterie 2	11	28,3	62,9
Batterie 3	6,6	10,9	71
Batterie 4	2	1,9	28,9

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bei unterschiedlichen Temperaturen (-5 °C, 3 °C, 27 °C und 60 °C) mit 17,5 % Entladetiefe zyklisierten Batterien in Abhängigkeit von der Temperatur während der Zyklisierung, während der sich anschließenden Ausgleichladungen, der Entladungen sowie der Wiederaufladungen unterschiedliches Schichtungsverhalten zeigen. Die Säureschichtung ist eine Folge von einer über die Höhe der Elektroden ungleichmäßigen Stromverteilung. Dabei wird die ungleichmäßige Stromverteilung durch den Transport der in unterschiedlichen Plattenbereichen in unterschiedlichem Umfang gebildeten Säurepartikel in der flüssigen Phase modifiziert. Säureschichtungen sind konsequenterweise nicht nur ein Produkt der Ladung – wie in einigen Arbeiten (20), (13) und Lehrbüchern (2), (65) zu diesem Thema veröffentlicht – sondern auch der Entladung. Unterschiedliche Temperaturen bewirken unterschiedliche Verteilungen der Ladung und Entladung in den einzelnen Bereichen der Elektroden und damit unterschiedliche lokale Stoffumsätze. Die sich ändernden Temperaturen bewirken veränderte Gasung. Gasung hingegen wirkt der Schichtung durch die konvektive Vermischung der Säure entgegen. Die mischende Wirkung der Gasung verringert sich mit abnehmender Temperatur aufgrund des Anstieges der Viskosität der Säure, die der Vermischung entgegenwirkt.

Bei den Sulfatanalysen der negativen Elektroden wurde deutlich, dass bei hohen Temperaturen nicht die Sulfatierung der negativen Elektroden zu frühzeitigem Batterieausfall führt, sondern offenbar eine Zerstörung des Spreizmittels und die dadurch bedingte Verkleinerung des Porenspektrums. Bei niedrigen Temperaturen führen große Bleisulfatkristalle auf der Plattenoberfläche zu einer Verlagerung von Lade- und Entladereaktion auf das Platteninnere. Folglich kommt es in der Tiefe der Platte zu stärkerer Sulfatierung und damit zu frühzeitigem Batterieausfall. Die unterschiedlichen Durchschnittswerte der Sulfatgehalte der Elektrodenquerschnitte über die verschiedenen Plattenhöhen (Tabelle 4-5) bestätigen die in Abhängigkeit von der Temperatur auftretende ortsabhängige Veränderung der Elektroden einzelner Batteriezellen, die aus einem geschichteten Elektrolyten resultiert. Neben dem Bleisulfat-Gehalt der negativen Elektroden, sind auch eine gleichmäßige Verteilung des Bleisulfats, sowie die jeweiligen Kristallitgrößen entscheidend für die Batterielebensdauer.

4.2 WIRKSAMKEIT VON PASSIVEN MISCHELEMENTEN ALS MAßNAHME GEGEN SÄURESCHICHTUNG

Die Untersuchung der Wirksamkeit von passiven Mischelementen als Maßnahme gegen Säureschichtung gliederte sich in drei Teile (A), (B) und (C). Teil (A) und (B) fanden im Rahmen einer Laborerprobung statt, Teil (C) ist eine Erprobung im Fahrzeug. Tabelle 4-6 zeigt als Übersicht die in den Untersuchungsteilen (A), (B) und (C) gewählten Prüfparameter.

Tabelle 4-6. In den Teilen (A), (B) und (C) jeweils durchgeführte Untersuchungen

	A	B	C
Batterietyp	12 V 59 Ah, 12 V 72 Ah	12 V 72 Ah	12 V 69 Ah
Batteriealterung	Labor	Labor	Fahrzeug
Fahrbewegungssimulator	x	x	-
Test	17,5 % Zyklentest (Variante B)	17,5 % Zyklentest (Variante B)	Fahrerprobung
Säuredichtemessungen	Verfahren A	Verfahren C	-
Bleisulfatanalytik	Chelatometrie	-	Chelatometrie/ EDX
Öffnungsbefundung	x	-	x

4.2.1 WIRKWEISE VON MISCHELEMENTEN – NUTZUNG VON BEWEGUNGEN

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischelemente können nur dann wirken, wenn der Elektrolyt in ausreichender Bewegung ist. In der Praxis sorgen die Bewegungen während des Autofahrens für die Bewegung des Elektrolyten. Im Folgenden sei vorausgesetzt, dass eine Säureschichtung im Batterieelektrolyten besteht. Beim Anfahren des Fahrzeuges fließt von unten durch die Löcher des Mischelements (Abbildung 4-8) Säure mit einer hohen spezifischen Dichte von dem Volumenraum V2 in den Volumenraum V1 hinein (Abbildung 2-10).

Dadurch entsteht in $V1$ ein hydrostatischer Überdruck – die hineingeflossene Säure wird in $V1$ mit umgebender Säure geringerer Dichte vermischt und beim Abbremsen wieder durch die Löcher aus $V1$ hinaus transportiert (Abbildung 2-10, Abbildung 4-8). Die aus den Löchern ausströmende Säure erzwingt in $V2$ eine Strömung und damit eine Durchmischung des geschichteten Elektrolyten (37).

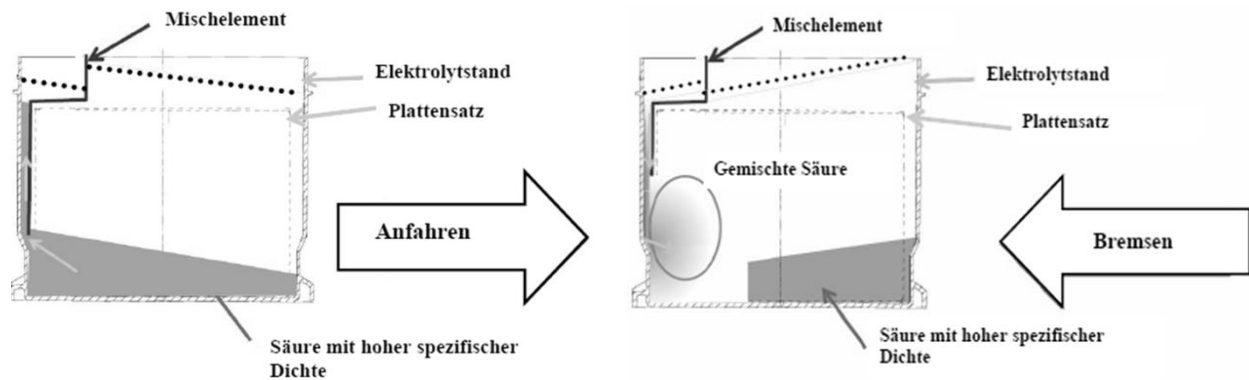


Abbildung 4-8. Situation beim Anfahren und Bremsen: Beim Anfahren (links) fließt Säure mit einer hohen spezifischen Dichte von unten in das Mischelement hinein und wird im Mischelement mit Säure geringer Dichte vermischt. Beim Bremsen (rechts) fließt die vermischte Säure wieder aus dem Mischelement heraus und verursacht im unteren Bereich der Batterie eine turbulente Strömung (mit freundlicher Genehmigung der Firma Johnson Controls)

Bei den Batterieerprobungen im Labor werden Fahrbewegungen mittels Fahrbewegungssimulatoren (Wippe und Dreiachsenprüfstand, vgl. 3.1.7) abgebildet. Die folgenden Abschätzungen gelten für die Wippe, die Bewegungen in Längsrichtung (x-Richtung) ausführen kann. Das linke Teilbild in Abbildung 4-9 zeigt schematisch die Position der Batterie auf der Wippe. Die Wippbewegung kann als eine harmonische Schwingung aufgefasst werden. Die maximale Auslenkung der Wippe kann dann bestimmt werden mit Gleichung 4-1.

$$z(t) = \hat{z} \sin \omega t \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Bei einem Wippwinkel von 15° und mit der in Abbildung 4-9 (rechts) dargestellten Länge von 8,5 cm ergibt sich für \hat{z} ein Wert von 2,2 cm (Abbildung 4-9). Durch diesen Wert wird die Variation des Elektrolytstandes während des Wippens beschrieben.

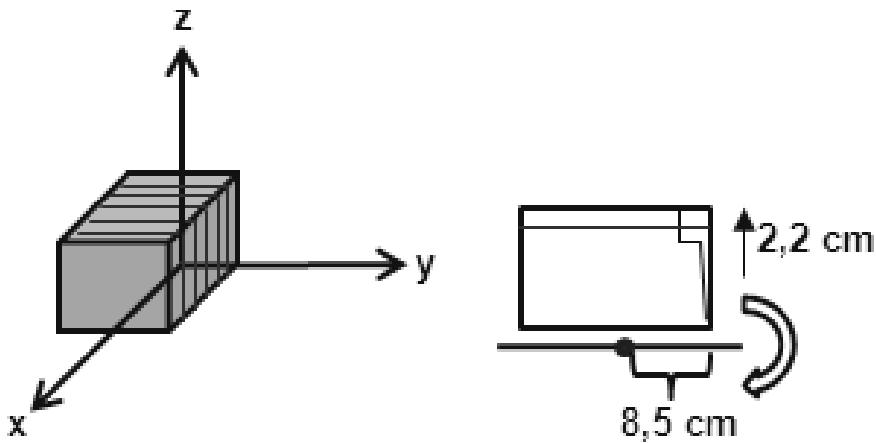


Abbildung 4-9. Räumliche Darstellung der Positionierung einer Batterie auf der Wippe (links) und Frontalansicht einer einzelnen Batteriezelle mit Mischelement auf der Wippe

Die Schwingungsdauer der Wippe beträgt 5 s. Damit ergibt sich mit Gleichung 4-2

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

eine konstante Winkelgeschwindigkeit von $\omega = \frac{2\pi}{5}$.

Das Volumen eines Mischelementes beträgt 37 mL. Unter der Annahme, dass pro Periode der vierfache Volumendurchsatz¹² des Mischelementes stattfindet, laufen 148 mL durch das Mischelement hindurch.

Aus der Beschleunigung der Wippe kann die Geschwindigkeit ermittelt werden mit Gleichung 4-3:

$$v = \int a(t) dt \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Mit der Beschleunigung bei der harmonischen Wippbewegung

$$a(t) = -\hat{a} \cdot \sin \omega t \quad \text{Gleichung 4-4}$$

folgt mit $\hat{a} = 0,25g$:

$$v = - \int 0,25g \cdot \sin \omega t dt \quad \text{Gleichung 4-5}$$

¹² Dieser Wert wurde experimentell bestimmt.

Dann ergibt sich für v :

$$v = 0,25g \cdot \frac{\cos\omega t}{\omega} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Mit $g \approx 9,81\text{m/s}^2$, $\omega = \frac{2\pi}{5}\text{s}$ und $t = 5\text{ s}$ ergibt sich für v ein Wert von: $\sim 1,95\text{ m/s}$.

Die Reynoldszahl R_e ist definiert durch:

$$R_e = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Darin ist durch ρ die Dichte, durch v die Geschwindigkeit, durch d die kritische Länge und durch η die Viskosität gegeben. Von der als Elektrolyt verwendeten Schwefelsäure kann eine Dichte von $\rho = 1250\text{ kg/cm}^3$ angenommen werden. Für die Wippgeschwindigkeit v wird der berechnete Wert von $1,95\text{ m/s}$ verwendet. Die kritische Länge d entspricht dem Durchmesser einer Lochöffnung des Mischelementes (Abbildung 2-10) und beträgt $0,004\text{ m}$. Die Viskosität der verwendeten Schwefelsäure beträgt $0,0028\text{ Pa} \cdot \text{s}$ (bei $20\text{ }^\circ\text{C}$). Mit Gleichung 4-7 lässt sich für R_e ein Wert von ~ 3483 berechnen. Die kritische Reynoldszahl $R_{e,krit}$ stellt in der Praxis einen wichtigen Richtwert dar und liegt für den Anwendungsfall *Strömung in einem zylindrischen Rohr* bei 2000 (66). Für $R_{e,krit} < 2000$ kann eine Strömung als laminar angenommen werden, für $R_{e,krit} > 2000$ liegt eine turbulente Strömung vor, wodurch der Stofftransport besonders schnell erfolgt (67). Damit ist die durch die Mischelemente verursachte Strömung im Elektrolyten als turbulent anzusehen.

4.2.2 BATTERIEALTERUNG IM LABOR (A)

Im ersten Untersuchungsteil (A) wurden Batterien mit bzw. ohne Mischelemente (72 Ah Nassbatterien und 59 Ah weiterentwickelte Nassbatterien (EFBs), als Referenz diente eine 68 Ah Vliesbatterie (AGM)) im Labor auf zwei unterschiedlichen Fahrbelegungssimulatoren (Wippe und Dreiachsen-Prüfstand), im 17,5 % Zyklentest nach Variante B gealtert, um eine starke Säureschichtung im Elektrolyten der Versuchsbatterien zu provozieren. Dabei sollte zum einen geprüft werden, ob Mischelemente den Aufbau von Säureschichtung verhindern und ob die Batterien mit Mischelementen geringere Sulfatierungsgrade der negativen Aktivmassen zeigen; dazu wurden die Ände-

rungen der Säuredichten vor und nach der Zyklisierung bzw. nach Batterieausfall aufgenommen; die Änderungen der Säuredichten wurden in Relation zur Zyklenlebensdauer der Batterien gesetzt. In diesem Zusammenhang wurden auch die Ladefaktoren sowie die Innenwiderstandsänderungen betrachtet und diskutiert. Zusätzlich wurde die Effektivität passiver Mischelemente in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Fahrbewegungssimulatoren beurteilt.

4.2.2.1 BATTERIEZYKLISIERUNGEN

Abbildung 4-10 zeigt die Lebensdauerkurven der 72Ah Nassbatterien mit bzw. ohne Mischelemente im Vergleich zu den 59 Ah EFBs mit bzw. ohne Mischelemente und der AGM-Batterie. Die Lebensdauerkurve der EFB mit Mischelementen verläuft parallel zu der der AGM-Batterie, wenn auch auf etwas niedrigerem Niveau. Bemerkenswert ist, dass nach 1530 Zyklen die Entladeschlussspannung der EFB mit Mischelementen bei noch immer 11,8 V und damit oberhalb des Ausfallkriteriums $U < 10 \text{ V}$ liegt (Abbildung 4-10). Die Entladeschlussspannung der 72 Ah Nassbatterie mit Mischelementen fällt nach 489 Zyklen unter 10 V (Abbildung 4-10) – das ist eine um den Faktor zwei höhere Zyklenlebensdauer als bei der Nassbatterie ohne Mischelemente. Die Vliesauflage sowie die höhere Stripdicke bei der EFB führen offenbar zu einer besseren Stromaufnahme; dieser Effekt wird durch das Mischelement verstärkt und macht sich entsprechend auch in der Lebensdauer bemerkbar. (Abbildung 4-10)

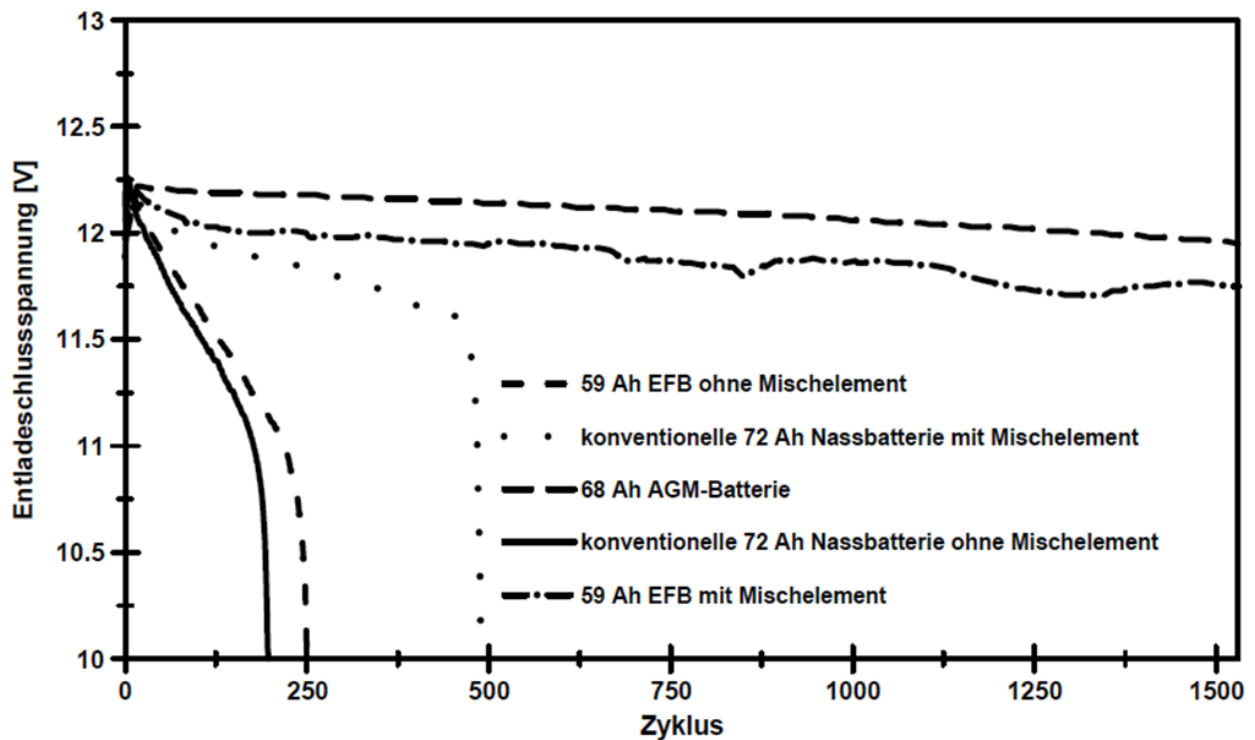


Abbildung 4-10. 17,5 %-Zyklentest: Entladeschlussspannungen über die Zyklenzahl von 59 Ah EFB mit/ohne Mischelement, konventioneller 72 Ah Nassbatterie mit/ohne Mischelemente und AGM-Batterie

Säuredichteänderungen

Zu Testbeginn lag die Säuredichte der Batterie mit Mischelement im oberen Bereich bei 1,29 kg/L. Während der Zyklisierung ist die Dichte der Säure auf 1,21 kg/L abgesunken (Tabelle 4-7). Die Elektrolytdichte der Batterie ohne Mischelement ist von 1,28 kg/L auf 1,15 kg/L abgefallen (Tabelle 4-7). Die Batterie mit Mischelement zeigt nach der Zyklisierung keine Säureschichtung, sondern eine absolut homogene Säuredichteverteilung (im Mittel 1,21 kg/L (oben und unten), Tabelle 4-7), vergleichbar mit einer AGM-Batterie, bei der auf Grund ihres festgelegten Elektrolyten im praktisch keine Säureschichtung auftritt. Die Batterie ohne Mischelement zeigt hingegen stärkere Schichtung (Tabelle 4-7): Im Mittel liegt die Säuredichte im oberen Plattenbereich bei 1,15 kg/L, im unteren Plattenbereich bei 1,19 kg/L (Tabelle 4-7). Das Absinken der Elektrolytkonzentrationen hängt damit zusammen, dass während des Entladens Schwefelsäure verbraucht wird. Zu Testbeginn zeigt die 59 Ah EFB mit Mischelementen nur einen geringfügigen Unterschied in den Säuredichtewerten oben und unten (1,27 kg/L bzw. 1,29 kg/L) (Tabelle 4-7). Dieser Unterschied gleicht sich im Laufe der Zyklisierung wieder aus: Nach 850 Zyklen sind die Säuredichtewerte oben und unten identisch

(1,22 kg/L) und auch nach 1530 Zyklen bildet sich keine Säureschichtung im Elektrolyten aus.

Viel stärkere Schichtung zeigt die 59 Ah EFB ohne Mischelemente. Die schon zu Testbeginn leichte Säureschichtung verstärkt sich bereits nach 85 Zyklen (oben: 1,18 kg/L, unten 1,23 kg/L); nach Ausfall liegt die Differenz zwischen der Säuredichte oben und unten bei 0,14 kg/L (Tabelle 4-7).

Tabelle 4-7. Über alle Zellen gemittelte Säuredichten ρ [kg/L] der 72 Ah Nassbatterie mit / ohne Mischelement zu Beginn des 17,5 %-Zyklentests und nach Batterieausfall, der 59Ah EFB mit / ohne Mischelement zu Beginn des 17,5 %-Zyklentests, nach 85, 850 und 1530 Zyklen

		72 Ah Nassbatterie mit Mischelementen				59 Ah EFB mit Mischelementen			
Säuredichte ρ [kg/L]	Testbeginn	Batterieausfall	Testbeginn	85 Zyklen	850 Zyklen	1530 Zyklen			
		1,207(\pm 0,003) (oben)	1,272(\pm 0,004) (oben)	1,229(\pm 0,003) (oben)	1,219(\pm 0,005) (oben)	1,210(\pm 0,005) (oben)			
	1,287(\pm 0,001)	1,204(\pm 0,003) (unten)	1,299(\pm 0,002) (unten)	1,233(\pm 0,003) (unten)	1,221(\pm 0,004) (unten)	1,211(\pm 0,004) (unten)			
		72 Ah Nassbatterie ohne Mischelemente				59 Ah EFB ohne Mischelemente			
Säuredichte ρ [kg/L]	Testbeginn	Batterieausfall	Testbeginn	85 Zyklen	Batterieausfall				
		1,157(\pm 0,007) (oben)	1,281(\pm 0,004) (oben)	1,175(\pm 0,008) (oben)	1,095(\pm 0,003) (oben)				
	1,276(\pm 0,003)	1,190(\pm 0,004) (unten)	1,299(\pm 0,003) (unten)	1,226(\pm 0,007) (unten)	1,241(\pm 0,02) (unten)				

Elektrische Daten

Tabelle 4-8 beinhaltet die Änderungen des Innenwiderstandes der Versuchsbatterien während der Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe, sowie die durchschnittliche Ladungsmengen, die in die Batterien eingeladen wurden (Ladefaktoren). Es zeigt sich, dass es während der Zyklisierung bei der 72 Ah mit Mischelementen zu einem nur minimalen Innenwiderstandsanstieg kommt, der durchschnittliche Ladefaktor der 72 Ah mit Mischelementen ist ebenfalls höher als der der 72 Ah ohne Mischelemente (Tabelle 4-8).

Tabelle 4-8. Änderungen der Innenwiderstände R_i [$m\Omega$] während der Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe und Ladefaktoren der 72 Ah mit bzw. ohne Mischelemente und der 59 Ah EFBs

	Innenwiderstand [$m\Omega$]		Ladefaktor
	Testbeginn	Batterieausfall	
72 Ah mit Mischelementen	3,84	3,94	1,009
72 Ah ohne Mischelemente	3,68	4,61	1,008
59 Ah mit Mischelementen	3,91	5,29	1,009
59 Ah ohne Mischelemente	3,91	6,66	1,007

Auf Grund von Überladung ist es zu Gasung gekommen, die zusätzlich zur Durchmischung des Elektrolyten führt. Um zu validieren, dass die 72 Ah mit Mischelementen mehr eingeladen hat, als die 72 Ah ohne Mischelemente, wurde überprüft, wie viel Ah in der I -Ladephase in die 72 Ah (bis zur Spannungsbegrenzung von 14,4 V) eingeladen wurden. Das Ergebnis bestätigt die Werte der Ladefaktoren. In die 72 Ah mit Mischelementen wurde während der verschiedenen I -Ladephasen in insgesamt 489 Zyklen eine Ladungsmenge von 4029 Ah eingeladen, in die 72 Ah ohne Mischelemente wurden in 178 Zyklen nur 588 Ah eingeladen. Bezogen auf eine Gesamtanzahl von 178 Zyklen hat die 72 Ah mit Mischelementen insgesamt dreimal so viel eingeladen wie die 72 Ah ohne Mischelemente. Dass der Ladefaktor der 72 Ah mit Mischelementen höher ist und mehr Ah eingeladen wurden, liegt an der homogeneren Säuredichteverteilung und der daraus resultierenden Stromverteilung über die Höhe der Elektroden. Dies hat zur Folge, dass die Elektroden über ihre Höhen gleichmäßiger beladen werden können.

Die 59 Ah ohne Mischelemente hat im Vergleich zur 59 Ah mit Mischelementen einen deutlich höheren Innenwiderstandswert nach der Zyklisierung (Tabelle 4-8). Die 59 Ah mit Mischelementen zeigt zwar im Gegensatz zur 72 Ah mit Mischelementen einen höheren Betrag des Innenwiderstandswertes nach der Zyklisierung (Tabelle 4-8), allerdings wurde diese Batterie auch über einen längeren Zeitraum zyklisiert. Es ist davon auszugehen, dass durch die Zyklisierung bedingte Schädigungen (z.B. Sulfatierung) an der Batterie zu dem erhöhten Innenwiderstandswert führen. Offenbar handelt es sich aber nicht um irreversible Schädigungen, die den Batteriebetrieb behindern. Auch der durchschnittliche Ladefaktor der 59 Ah mit Mischelementen liegt deutlich über dem der Batterie ohne Mischelemente (Tabelle 4-8). Wie bei der konventionellen 72 Ah Nassbatterie ist ersichtlich, dass während 1530 Zyklen in die Batterie mit Mischelementen viel höhere Ladungsmengen (13601 Ah) eingeladen wurden.

4.2.2.2 BATTERIEBEFUNDUNGEN

Die negativen Elektroden der 72 Ah ohne Mischelemente zeigten verstärkte Masseausnutzung, die sich im stark aufgequollenen negativen Aktivmaterial bemerkbar machte (Abbildung 4-11, rechtes Teilbild). Darüber hinaus zeigten die negativen Platten der 72 Ah ohne Mischelemente sowohl auf den Plattenoberflächen als auch im Innern der Aktivmasse einen starken Sulfatierungsangriff, erkennbar an weißen Sulfatflecken. Die negativen Elektroden der 72 Ah mit Mischelementen zeigten lediglich im unteren Plattenfünftel leichte Sulfatierung. Bei den übrigen Plattenbereichen kam nach Reiben der Platten auf hartem Untergrund der für Blei charakteristische metallische Glanz zum Vorschein (Abbildung 4-11, linkes Teilbild). Im Anhang (D) finden sich die Öffnungsbefunde der 72 Ah mit bzw. ohne Mischelemente.

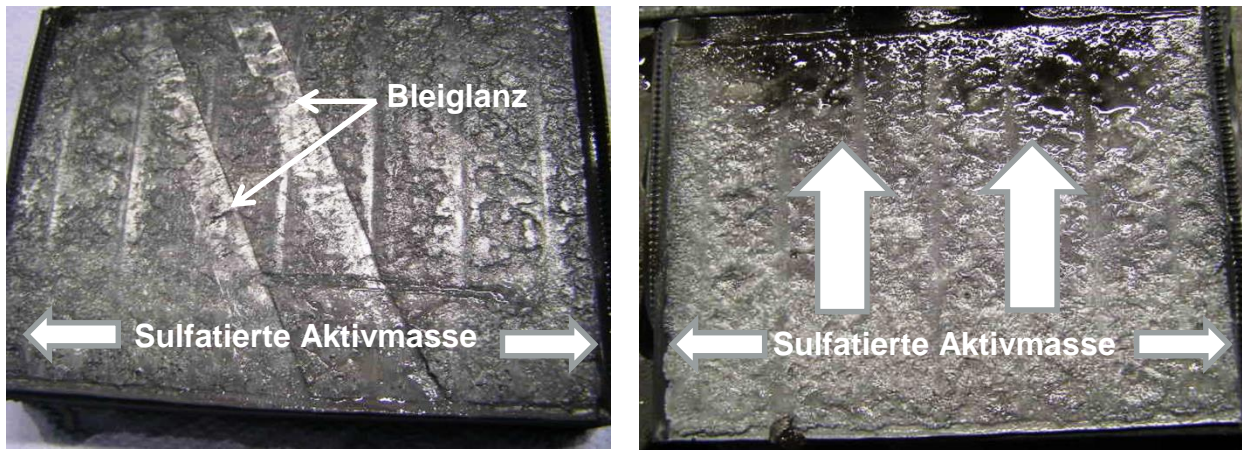


Abbildung 4-11. Bleistrichprobe auf einer negativen Elektrode der 72 Ah mit Mischelementen nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (links) und stark aufgequollenes Aktivmaterial der 72 Ah ohne Mischelemente nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (rechts)

4.2.2.3 BLEISULFATANALYTIK

Tabelle 4-9 beinhaltet die mittels Chelatometrie bestimmten Bleisulfatgehalte der negativen Elektroden der Versuchsbatterien mit bzw. ohne Mischelemente. Bei der 72 Ah mit Mischelementen zeigen sich signifikant geringere Sulfatierungsgrade über die Höhe der Platten. So ist im unteren Elektrodenbereich der 72 Ah mit Mischelementen ein um den Faktor vier geringerer Sulfatierungsgrad als bei der Batterie ohne Mischelemente zu verzeichnen. Bei der 59 Ah EFB mit Mischelementen findet sich im Gegensatz zu der 59 Ah EFB ohne Mischelemente ein 1,5-fach geringerer Sulfatierungsgehalt im unteren Plattenbereich (Tabelle 4-9). In den oberen und mittleren Plattenbereichen sind die Werte für die Bleisulfatgehalte der 59 Ah mit Mischelementen zwar deutlich höher als die Werte der Bleisulfatgehalte der 59 Ah ohne Mischelemente – zu beachten ist aber, dass die 59 Ah mit Mischelementen fünfmal so lange zyklisiert wurde, wie die Batterie ohne Mischelemente. Ebenso lassen sich auch die Unterschiede zu den 72 Ah Nassbatterien erklären.

Tabelle 4-9. PbSO₄-Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Batterieausfall

PbSO₄-Gehalt der Querschnitte der negativen Elektrode in [%]			
	<i>Oben</i>	<i>Mitte</i>	<i>Unten</i>
72 Ah mit Mischelementen	0,4	2,4	12,2
72 Ah ohne Mischelemente	46,9	44,1	50,4
59 Ah mit Mischelementen	14,3	18,8	39,9
59 Ah ohne Mischelemente	2,3	11,8	58,7

Der stärkere Sulfatierungsgrad bei der 72 Ah ohne Mischelemente erklärt den starken Abfall der Säuredichten (Tabelle 4-7). Darüber hinaus führt die verstärkte Sulfatierung zu dem beobachteten deutlich höheren Innenwiderstandsanstieg der 72 Ah ohne Mischelemente. Denn da Bleisulfat ein etwa 2,6-fach größeres Volumen¹³ als Blei hat, werden mit fortschreitenden Entladungen die Poren des aktiven Materials immer enger bzw. verstopfen (68). Folglich wird der Querschnitt für den Durchfluss der Säure kleiner, was wiederum zu einer Erhöhung des Diffusionswiderstandes führt. Die zunehmende Sulfatierung der Oberfläche der 72 Ah ohne Mischelemente führt zu einer Entladung in tief liegenden Aktivmasseschichten, wodurch es zur Verlängerung von Diffusionswegen und folglich ebenfalls zu einer Vergrößerung des Diffusionswiderstandes kommt (69). Vermutlich kommt es auf Grund des erhöhten Innenwiderstandes zu einer Ausbildung eines Diffusionsgrenzstroms, weil durch die irreversiblen Bleisulfatkristalle nicht mehr genügend Pb²⁺-Ionen zur Elektrodenoberfläche transportiert werden können, die Ladereaktion ist durch den Nachschub an Bleiionen begrenzt. Die Stromverteilung ist über die Plattenhöhen und damit in den Zellen nicht mehr gleichmäßig, weil die

¹³ $V_{Pb} = 18,25 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{PbSO_4} = 48,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (32).

sulfatierten Teile der Platten nicht mehr an den nachfolgenden Lade- und Entladereaktionen teilnehmen. Ladung und Entladung verlagern sich mit zunehmender Zyklenanzahl auf das Platteninnere, was einen frühzeitigen Ausfall der Batterie durch verstärkte Masseausnutzung nach sich zieht (Abbildung 4-11).

Die im Gegensatz zu der 72 Ah Nassbatterie geringeren Sulfatierungsgrade der 59 Ah mit Mischelementen legen den Schluss nahe, dass neben den Mischelementen, die für eine Homogenisierung des Elektrolyten sorgen, auch die dickeren Gitter sowie die Vliesauflage zu der langen Batterielebensdauer mit der stabilen Spannungslage beitragen. Die dickeren Gitter ermöglichen, dass mehr Aktivmasse in die Gitter eingearbeitet werden kann, d.h. es braucht längere Zeit, bis die Sulfatierung in das Platteninnere vorge drungen ist und durch Sulfatierung irreversible Schäden verursacht hat. D.h. auch wenn die Platten im unteren Bereich zu 39,9 % sulfatiert sind, was sich auch durch den hohen Betrag des Innenwiderstandes (5,29 m Ω) bemerkbar macht, sind im negativen Aktivmaterial offenbar noch genügend durchgehende Perkolationspfade vorhanden, die eine ungehinderte Ladung und Entladung über die Höhe der Platte ermöglichen. D.h. es kann noch Säure in den Poren der Aktivmassen umgesetzt werden. In der Arbeit von Metzendorf (70) stellte sich heraus, dass Nutzungsgrade von 10 % der negativen Blei-Elektrode zu keinen signifikanten Veränderungen der Aktivmassen führen, ab Nutzungsgraden von 30-40 % sei jedoch mit deutlichen Änderungen des Aktivmassezustandes zu rechnen (70). D.h. bei den in dieser Arbeit bestimmten Sulfatgehalten der negativen Elektroden der 72 Ah bzw. der 59 Ah ohne Mischelemente (Tabelle 4-9) ist davon auszugehen, dass eine ungehinderte Stromführung durch das Aktivmaterial nicht mehr möglich ist (bei der 72 Ah über die gesamte Plattenhöhe, bei der 59 Ah im unteren Plattenbereich), weil nicht mehr ausreichend zusammenhängende Pfade innerhalb der Elektrode vorhanden sind. Darüber hinausgehend ist insbesondere bei der 59 Ah ohne Mischelemente von einer ortsabhängigen Veränderung und damit ungleichmäßigen Ausnutzung der Elektroden auszugehen (wie unter 4.1 herausgearbeitet), da in den oberen Elektrodenbereichen noch ein Stoffumsatz stattfinden sollte.

Die Vliesauflagen schützen vor Quellung und Verlust des Aktivmaterials. Es ist anzunehmen, dass sich wie in den Ergebnissen unter 4.1 dargestellt – ein stationärer Zustand ausgebildet hat, der einen weiteren Batteriebetrieb auf einem zur AGM-Batterie vergleichbaren Spannungsniveau zulässt (Abbildung 4-10).

4.2.2.4 EFFEKTIVITÄT VON MISCHELEMENTEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM PRÜFSTAND

Um zu untersuchen, wie sich Fahrbewegungen und Beschleunigungen auf die Effektivität des Mischelementes auswirken, wurden 59 Ah EFBs sowohl auf der Wippe als auch auf dem Dreiachsen-Prüfstand zyklisiert. Es zeigte sich, dass die durchschnittlich geringeren Beschleunigungen auf dem Dreiachsen-Prüfstand einen steileren Abfall der Entladeschlussspannungskurve zur Folge haben (Abbildung 4-12). Maßgeblich scheinen dabei die Beschleunigungen zu sein, denn obwohl die Wippe nur Bewegungen in x-Richtung zulässt, führen die höheren Beschleunigungen (0,27g) auf der Wippe zu einer besseren Durchmischung des Elektrolyten. Der Grund dafür liegt in der Geometrie des Mischelements. Bei Bewegungen quer zur Batterie gelangt der größte Anteil dichter Säure von unten in das Mischelement hinein.

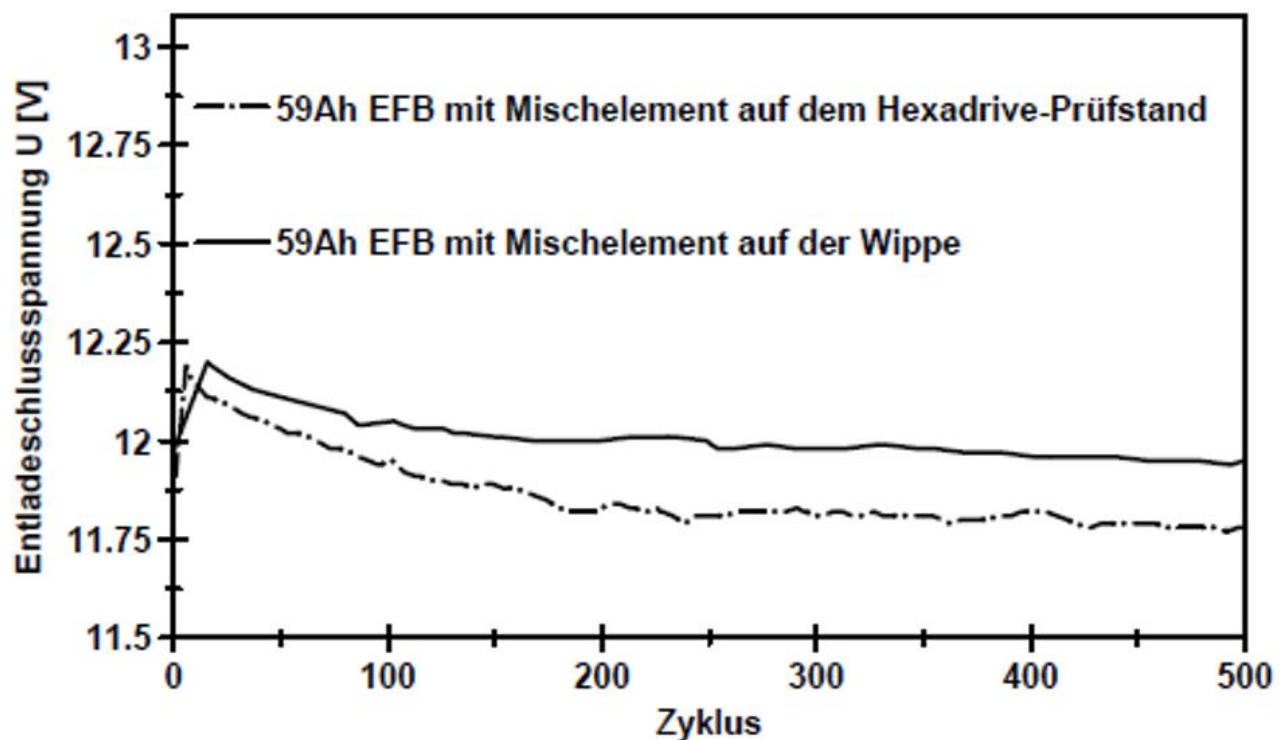


Abbildung 4-12. 17,5 %-Zyklentest: Entladeschlussspannungen über die Zyklenzahl von 59 Ah EFB mit Mischelementen auf Wippe bzw. Hexadrive-Prüfstand

Einfluss von Längs- bzw. Querverbau der Batterie

Um zu untersuchen, ob es einen Unterschied macht, in welcher Richtung eine Batterie im Fahrzeug verbaut ist, wurden vier Batterien (59 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente) auf dem Dreiachsen-Prüfstand in Längs- bzw. Querrichtung gesetzt. Dabei

wurden die Batterien im 17,5 % Zyklentest nach Variante B gealtert. Abbildung 4-13 zeigt zuerst, dass die Batterien ohne Mischelemente 182 (Längsverbau) bzw. 213 (Querverbau) Zyklen des Tests bestehen. Dann fällt auf, dass die Batterien mit Mischelementen nicht ausfallen; ihre Entladeschlussspannung liegt auch nach knapp 500 Zyklen bei 11,9 V (Querverbau) bzw. 11,8 V (Längsverbau). Dass sich die Einbaurichtung nur minimal auf die Zyklenlebensdauer auswirkt, liegt offenbar daran, dass in der simulierten Fahrt durch Münchens Altstadttring die Beschleunigungen in Querrichtung etwas größer sind als in Längsrichtung (Tabelle 3-6). Damit kommt es zu einer stärkeren Durchmischung (auf Grund der stärkeren Strömung), da ein größeres Volumen an Säure in das Mischelement hineintransportiert wird. Damit deutlichere Unterschiede sichtbar werden, müssten die Beschleunigungen in Längs- bzw. Querrichtung, die wahrscheinlich oberhalb eines kritischen Bereichs liegen, den es zu überschreiten nötig ist, angepasst werden.

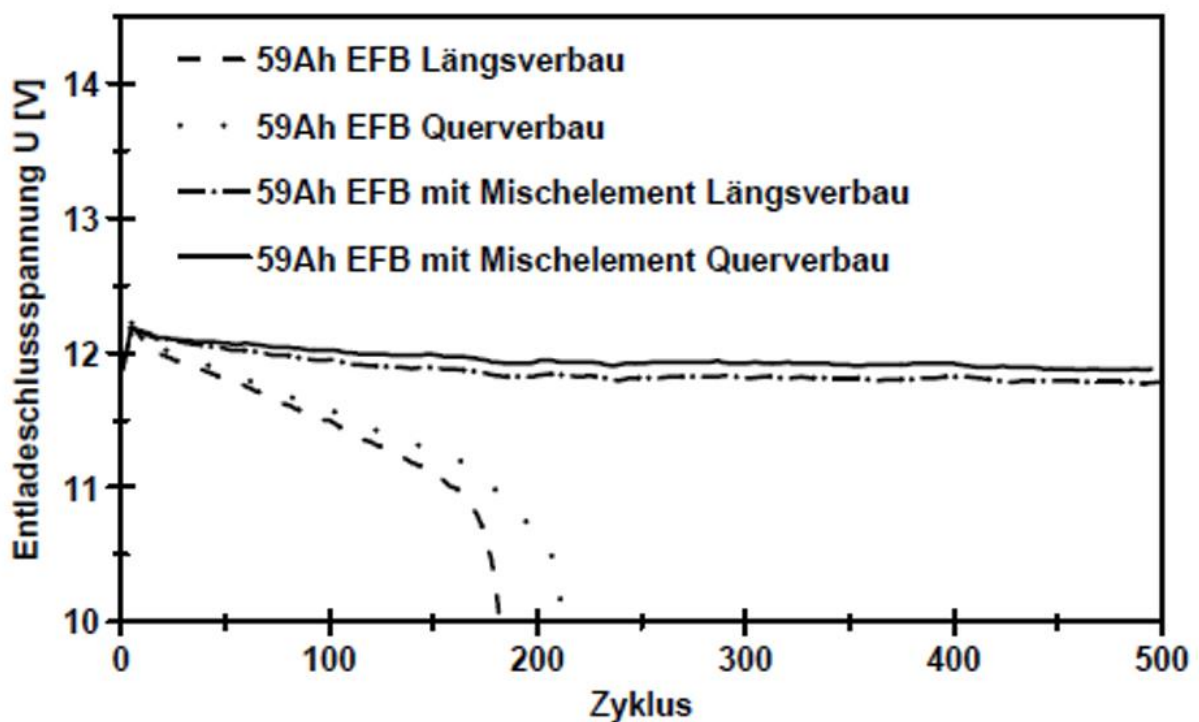


Abbildung 4-13. 17,5 %-Zyklentest: 59 Ah EFB mit/ohne Mischelement auf Hexadrive-Prüfstand im Längs- bzw. Querverbau

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Unter der Voraussetzung, dass Fahrzeug und damit auch Elektrolyt in ausreichender Bewegung sind, führt der Einsatz von Mischelementen in Blei-Säure-Batterien mit flüssigem Elektrolyten zu einer signifikanten Steigerung der Batterielebensdauer. Konventionelle Nassbatterien mit Mischelementen erreichen im Zyklentest mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B) eine um den Faktor drei erhöhte Lebensdauer; weiterentwickelte Nassbatterien mit höheren Stripdicken und Vliesauflagen erzielen eine um den Faktor fünf erhöhte Lebensdauer. Der Grund dafür ist die durch das Mischelement erzeugte turbulente Strömung, die verhindert, dass sich im Fahrbetrieb eine inhomogene Verteilung des Elektrolyten einstellen kann. Folglich ist die Stromverteilung auf den Elektroden gleichmäßig, die Plattenmasse ist auch nach langer zyklischer Belastung erhalten. Hohe Stripdicken und Vliesauflagen ergänzen die positiven Wirkungen des Mischelements und führen zu einer Stabilisierung und Erhaltung der aktiven Masse. Eine Variation der Verbaurichtung (längs bzw. quer zur Fahrtrichtung) hat allerdings keinen signifikanten Einfluss auf die Güte der Durchmischung.

4.2.3 BATTERIEALTERUNG IM LABOR (B)

Im Untersuchungsteil (B) wurde mittels eines neuen in-situ-Säuredichtemessverfahrens (63) im Labor differenziert herausgearbeitet, ob Mischelemente

- a) lediglich den Aufbau von Schichtung verhindern, oder ob
- b) Mischelemente auch dazu in der Lage sind, eine bereits bestehende Schichtung wieder abzubauen.

Dazu wurden die Versuchsbatterien (72 Ah Nassbatterien) auf der Wippe im 17,5 % Zyklentest (Variante B) gealtert.

4.2.3.1 SÄUREDICHTEN WÄHREND DER BATTERIEZYKLISIERUNG

Abbildung 4-14a) und Abbildung 4-14b) zeigen den Verlauf der Säuredichten im oberen bzw. unteren Elektrodenbereich der 72 Ah mit bzw. ohne Mischelemente während der Zyklierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B). Dabei entspricht „oben“ der Position des Säuredichtesensors S1 (oberhalb der Elektroden, (Abbildung 3-6) und „unten“ entspricht der Position des Säuredichtesensors S3 bzw. S4 (Abbildung 3-6). Die hier aufgeführten Werte für „unten“ sind gemittelt aus den Werten von S3 und S4.

Während bei der Batterie mit Mischelementen die Säuredichten über den gesamten Erprobungszeitraum sehr dicht beieinander verlaufen (Abbildung 4-14a)), ist im Elektrolyten der Batterie ohne Mischelemente bereits nach 50 h eine sich aufbauende Säure-schichtung zu beobachten, die sich mit der Zeit auch verstärkt (Abbildung 4-14b)).

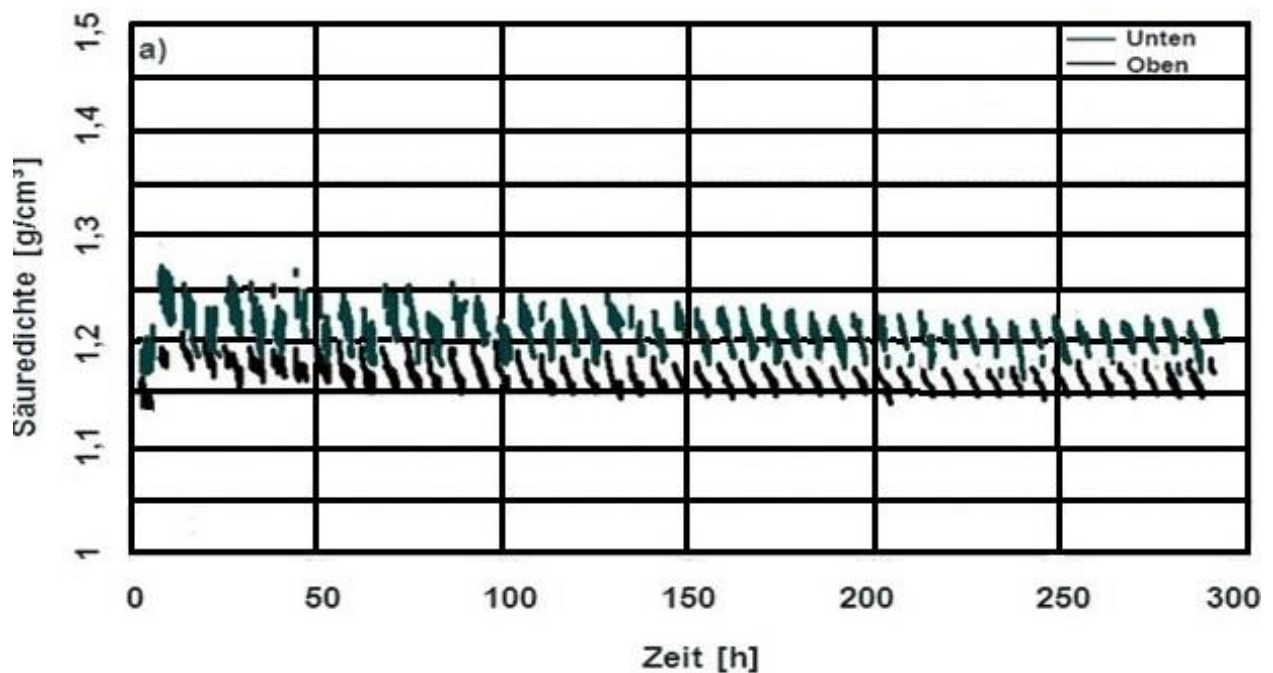


Abbildung 4-14a. Säuredichten [g/cm³] in-situ gemessen jeweils im oberen bzw. unteren Elektrodenbereich der 72 Ah mit Mischelementen

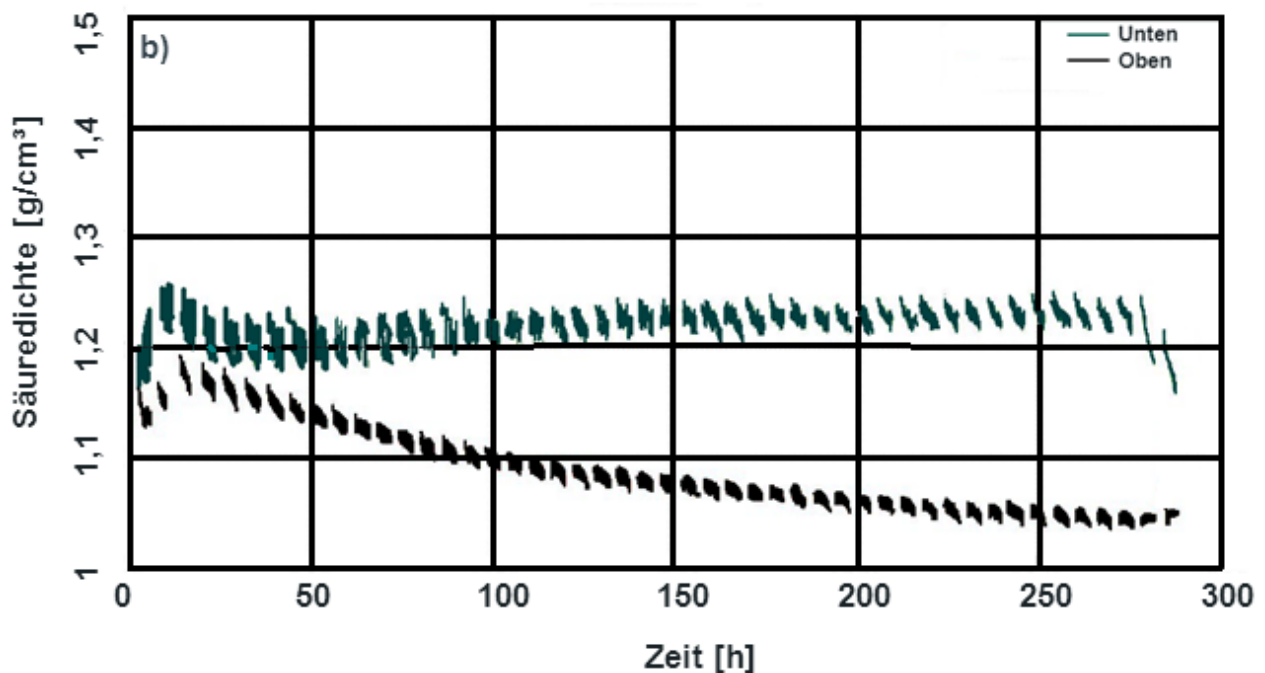


Abbildung 4-14b. Säuredichten [g/cm³] in-situ gemessen jeweils im oberen bzw. unteren Elektrodenbereich der 72 Ah ohne Mischelemente

Auf molekularer Ebene bedeuten diese Messungen Folgendes: Die Säuremoleküle, die beim Laden von den Poren in den Elektroden abgegeben werden, sacken von der Schwerkraft getrieben zum Boden der Batterie, falls sie nicht in die durchmischende turbulente Strömung des Mischelementes gelangen. Damit kommt es über die Zeit zur verstärkten Ausbildung von Konzentrationsgradienten. Im Gegensatz dazu werden die beim Laden von den Elektroden einer Batterie mit Mischelementen abgegebenen Säuremoleküle in den turbulenten Strom aufgenommen, womit der Aufbau von einem geschichteten Elektrolyten verhindert wird. Abbildung 4-15 veranschaulicht schematisch den Weg der Säuremoleküle während des Ladens im Elektrolyten einer Batterie ohne Mischelemente (links) und einer Batterie mit Mischelementen (rechts). Andere Durchmischungstechniken, die auf molekularer Ebene ebenso wie Mischelemente wirken, (wie z.B. Ultraschallbehandlungen, Rühren von Suspensionen), von Fahrbewegungen abgesehen, sind im Fahrzeug (vgl. 4.2.4) nicht realisierbar.

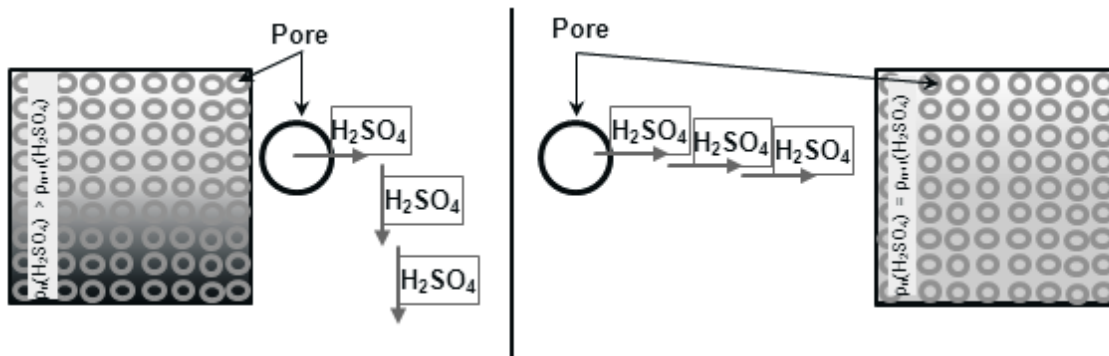


Abbildung 4-15. Schematische Darstellung des Weges der Säuremoleküle während des Ladens im Elektrolyten einer Batterie ohne Mischelemente (links) und einer Batterie mit Mischelementen (rechts)

4.2.3.2 SÄUREDICHTEN NACH DER BATTERIEVORALTERUNG

Abbildung 4-16a) und Abbildung 4-16b) zeigen den Verlauf der Säuredichten über unterschiedliche Plattenhöhen der 72 Ah mit bzw. ohne Mischelemente. Dabei entsprechen S1 bzw. S3 und S4 den unter 4.2.3.1 beschriebenen Positionen „oben“ bzw. „unten“. Zusätzlich wurden auch die Säuredichten in der Plattenmitte gemessen. Dabei entspricht „mitte“ der Position des Säuredichtesensors S2 (Abbildung 3-6). Für die Prüfung der unter b) gemachten Annahme wurde im Elektrolyten der Versuchsbatterien zunächst eine definierte Säureschichtung aufgebaut, (Abbildung 4-16a) und Abbildung 4-16b)). Der Aufbau der Säureschichtung gelang, indem die Versuchsbatterien über eine Einheit des 17,5 % Zyklentests (Variante B) ohne den Einfluss der Wippbewegungen zyklisiert wurden. Nach etwa 300 h setzte die Wippbewegung ein; es ist ersichtlich, dass die Werte für die Säuredichten im Elektrolyten der Batterie mit Mischelementen ab dem Zeitpunkt des Wippens bis zum Ende des Tests wieder sehr eng zusammen laufen, (Abbildung 4-16a)). Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 4-16b) eindeutig erkennbar, dass bei der 72 Ah ohne Mischelemente große Differenzen zwischen den Säuredichten in den einzelnen Elektrodenhöhen sind, d.h. es findet über die Zeit ein deutlich stärkerer Schichtungs Aufbau statt. Zwar laufen die Säuredichtewerte der einzelnen Elektrolytregionen auch bei der Batterie ohne Mischelemente wieder zusammen (bedingt durch Diffusion und Fahrbewegungen), allerdings sehr viel schwächer und langsamer als bei der Batterie mit Mischelementen.

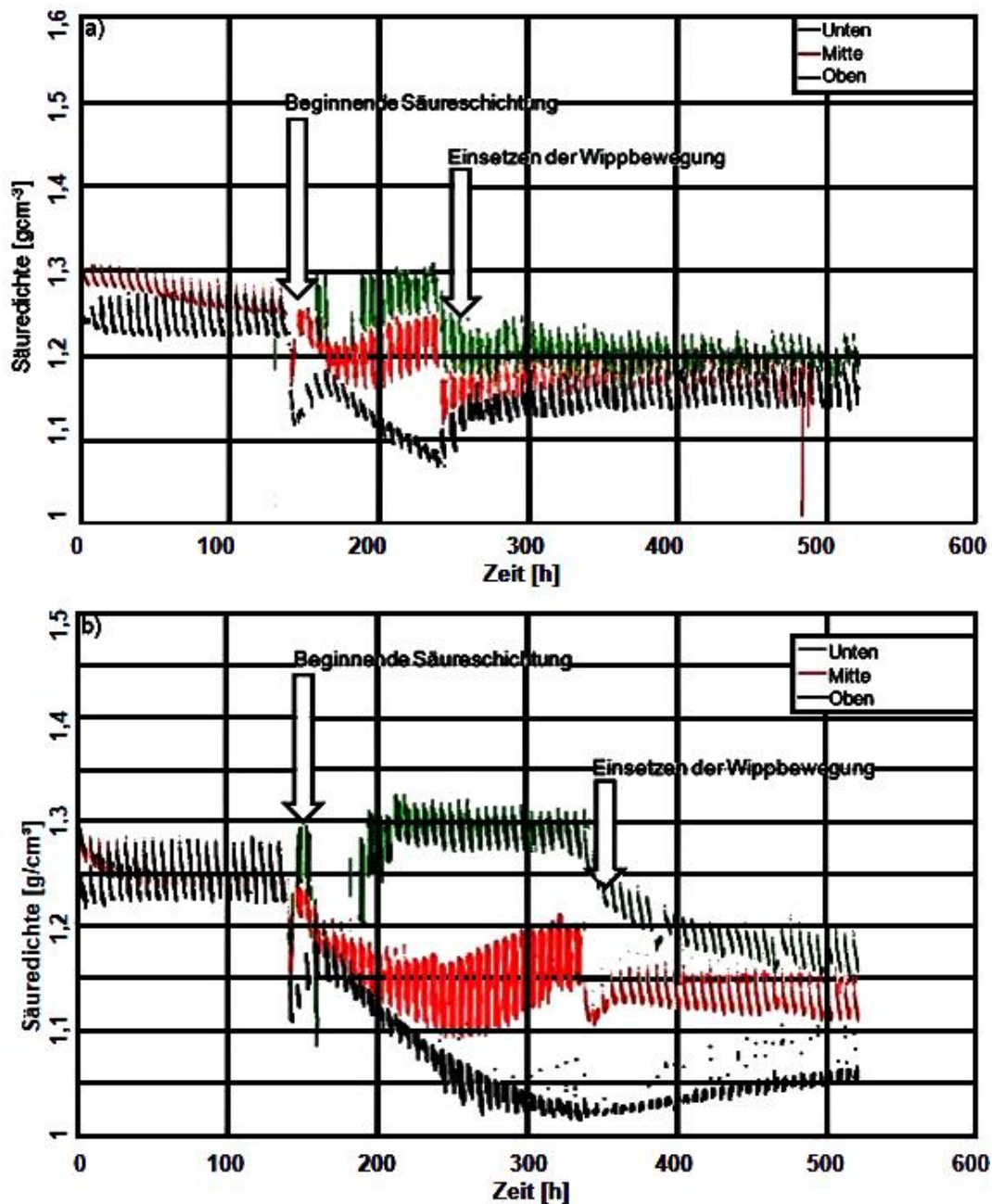


Abbildung 4-16. Säuredichten [g/cm³] in-situ gemessen über die Höhe der Elektroden der a) 72 Ah mit Mischelementen und b) 72 Ah ohne Mischelemente

Auf Grundlage dieser Säuredichtemessungen wird zur Quantifizierung der Säureschichtung ein Säureschichtungsindex (SSI) (71) eingeführt, mit Hilfe dessen die Stärke einer Säureschichtung im Elektrolyten einer beliebigen Blei-Starter-Batterie abgeschätzt werden kann. Der SSI ist wie folgt definiert:

$$SSI = \frac{\text{Säuredichte } \rho \text{ (0 \% Plattenhöhe)} - \text{Säuredichte } \rho \text{ (100 \% Plattenhöhe)}}{0,84 \text{ [g/cm}^3\text{]}}$$

Gleichung 4-8

In Gleichung 4-8 ist $0,84 \text{ g/cm}^3$ die Differenz aus der spezifischen Dichte von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser.

Es gilt:

$$SSI = \begin{cases} 0, & \text{falls Säuredichte } \rho \text{ (0 \% Plattenhöhe)} = \text{Säuredichte } \rho \text{ (100 \% Plattenhöhe)} \\ 1, & \text{falls Säure in 0\% Plattenhöhe zu 100\% konz. u. in 100\% Plattenhöhe reines Wasser ist} \end{cases}$$

Gleichung 4-9

Abbildung 4-17 zeigt den Säureschichtungsindex, jeweils berechnet über die Zeit, am Beispiel der obigen in-situ-Säuredichte Messungen (Abbildung 4-16). Es wird deutlich, dass sich bei beiden Batterien während der Ruhephase (keine Wippbewegungen) bis $t \approx 240 \text{ h}$ eine definierte Säureschichtung aufbaut, die bei der Batterie mit Mischelementen rasch wieder abgebaut wird und auch konstant bleibt, erkennbar am konstant verlaufenden Wert des Säureschichtungsindex (Abbildung 4-17). Bei der 72 Ah ohne Mischelemente ergibt sich ein Plateau (Abbildung 4-17) – durch den Säureschichtungsindex wird bis zum Batterieausfall bei $t \sim 348 \text{ h}$ starke Schichtung angezeigt. Nach dem Batterieausfall kompensiert sich die während der Batteriezyklisierung aufgebaute Säureschichtung langsam wieder durch die natürliche Diffusion (Abbildung 4-17).

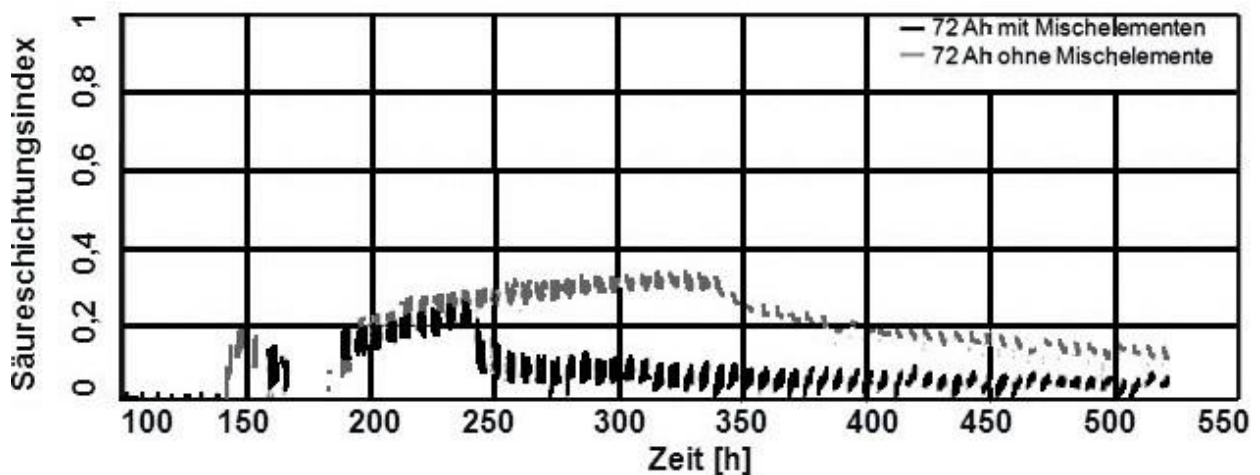


Abbildung 4-17. Säureschichtungsindex der 72 Ah mit Mischelementen bzw. ohne Mischelemente über die Zeit

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Es lässt sich feststellen, dass passive Mischelemente über die Zyklisierungszeit einen konstanten Säuredichteverlauf im Elektrolyten der Batterie bewirken, d.h. den Aufbau

einer Säureschichtung verhindern. Im Gegensatz dazu verändert sich die Säuredichte bei einer Batterie ohne jegliche Vorrichtungen zur Elektrolytumwälzung stetig. Mittels der in-situ-Säuredichtemessungen konnte die unter b) gemachte Annahme bestätigt werden, dass passive Mischelemente auch eine bereits bestehende Säureschichtung im Elektrolyten abbauen können und damit innerhalb kurzer Zeit für eine Homogenisierung des Elektrolyten sorgen. Die Einführung eines Säureschichtungsindex erlaubt eine Quantifizierung von Säureschichtung, die im Rahmen einer Batteriealterung eine Abschätzung über die Schichtungsstärke zulässt und völlig unabhängig von der jeweiligen Batterietechnologie ist.

4.2.4 BATTERIEALTERUNG IM FAHRZEUG (C)

Im Untersuchungsteil (C) wurden Batterien in einer Langzeiterprobung¹⁴ in Mikro-Hybrid-Fahrzeugen (Modell Golf) mit Start-Stopp-Funktion und Rekuperation gealtert, wobei das unter 0 beschriebene Fahrprofil (A) verwendet wurde. Bei der Fahrerprobung sollten die unter Laborbedingungen durchgeführten Prüfungen auf die Praxis übertragen werden. Dabei bestand das Ziel darin, nachzuweisen, dass der Betrieb der Starterbatterie in Mikro-Hybrid-Fahrzeugen mit Start-Stopp Funktion und Rekuperation zu Sulfatierung der negativen Aktivmassen führt. Letztlich wurde die Effektivität von Mischelementen in Bezug auf die Verminderung von Sulfatierung und Verlängerung der Batterie-Zykluslebensdauer beurteilt.

4.2.4.1 DATEN WÄHREND DER FAHRERPROBUNG

Zu Beginn der Erprobung (Woche 1 bis 3) steigen bei der EFB und der EFB mit Mischelementen die Innenwiderstandswerte von 4,61 mΩ auf 5,63 mΩ bzw. 5,54 mΩ

¹⁴ Die Langzeitfahrerprobung fand im Rahmen einer Diplomarbeit (34) bei der Volkswagen AG statt, die Ergebnisse der Batteriebefundungen sind erst im Rahmen dieser Dissertation entstanden. Im Folgenden werden die im Rahmen der Diplomarbeit ermittelten Daten einer vertieften Analyse und kritischen Interpretation unterzogen.

auf 6,15 mΩ an, die in den darauffolgenden Wochen (4 bis 6) wieder konstant verlaufen (Abbildung 4-18). Der anfängliche Anstieg der Innenwiderstandswerte deutet auf den Aufbau von Schichtung hin, die für die Batterielebensdauer zu diesem frühen Zeitpunkt der Batteriealterung noch nicht von Nachteil ist. Im Zuge der Untersuchungen zur Säureschichtung und Sulfatierung (Kapitel 4.1) äußerte sich der Aufbau von Schichtung in Labortests (bei denen Batterien mit 17,5 % Entladetiefe zyklisiert wurden) in einem Einbruch der Entladeschlussspannungsverläufen in den ersten 85 Zyklen. Damit ist auch ein Anstieg des Innenwiderstandes verbunden. Während der Zyklisierung im Labor kommt es nach den ersten 85 Zyklen aber wieder zu einer Stabilisierung der anfänglich einbrechenden Entladeschlussspannungen, die dann ebenfalls mit niedrigeren, konstant verlaufenden Innenwiderstandswerten einhergehen. Sowohl im Labor als auch in der Fahrerprobung sind Ausgleichladungen (im Fahrzeug durch den Generator) für eine Stabilisierung der Spannungslage verantwortlich und sorgen letztlich über einen längeren Erprobungszeitraum für den Abbau von Schichtung und damit auch für einen konstanten Innenwiderstandsverlauf. Im Fahrzeug unterstützen zusätzlich Fahrbewegungen den Abbau von Schichtung. In Woche 10 bis 11 der Fahrerprobung ist wieder ein Anstieg des Innenwiderstandes der EFB ohne Mischelemente (um 1,5 mΩ zu beobachten, Abbildung 4-18). Denkbar ist, dass sich zu diesem Zeitpunkt erste irreversible Bleisulfatkristalle ausbilden. In diesem Zeitraum zeigt sich auch eine Erniedrigung des Ladezustandes bei der EFB ohne Mischelemente (Abbildung 4-19). Bei der AGM-Batterie ist bis zur Woche 15, in der die Tiefentladung stattfindet, ein recht konstanter Innenwiderstandsverlauf von durchschnittlich 4,8 mΩ zu beobachten (Abbildung 4-18).

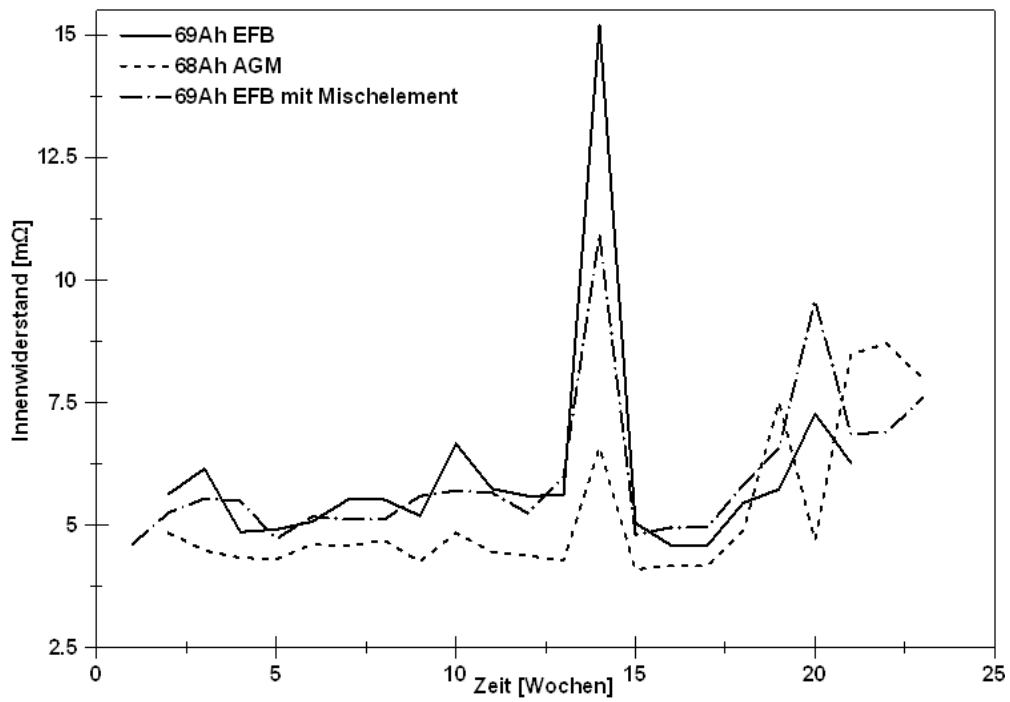


Abbildung 4-18. Innenwiderstandsverläufe R_i in [mΩ] während der Fahrerprobung von 68 Ah AGM-Batterie, 69 Ah EFB mit Mischelementen und 69 Ah EFB ohne Mischelemente nach (34)

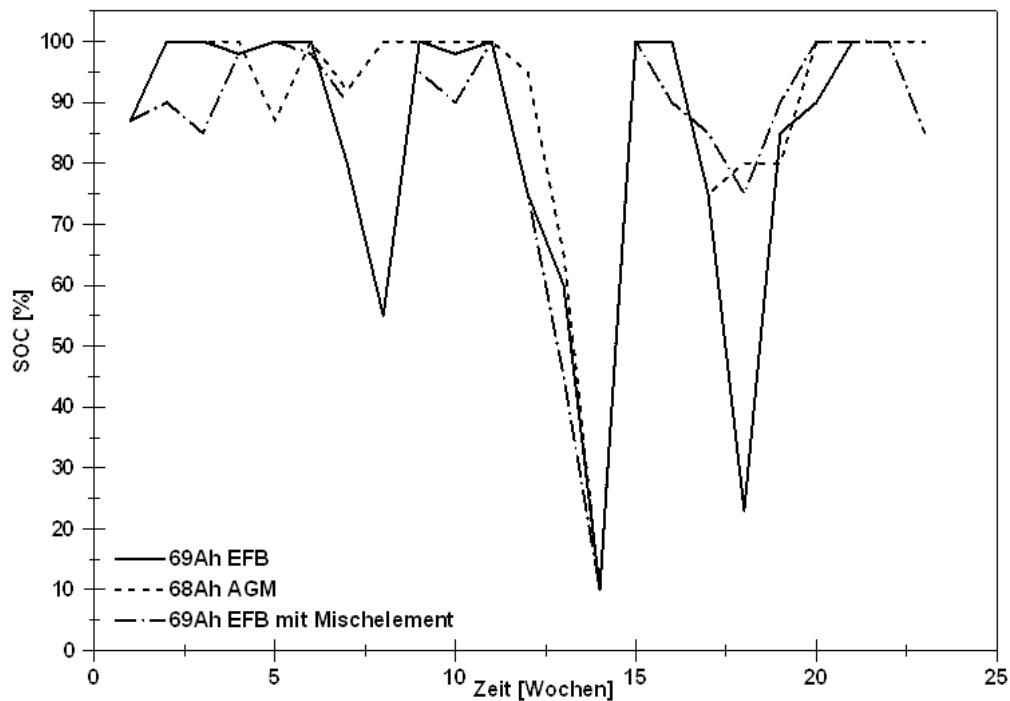


Abbildung 4-19. Ladezustand SOC in [%] während der Fahrerprobung von 68 Ah AGM-Batterie, 69 Ah EFB mit Mischelementen und 69 Ah EFB ohne Mischelemente nach (34)

Verhalten der Batterien nach Tiefentladung

Ab Woche 15, in der die Tiefentladung stattfindet (Abbildung 4-20), steigt der Innenwiderstand bei allen drei Batterien erwartungsgemäß abrupt an (Abbildung 4-18).

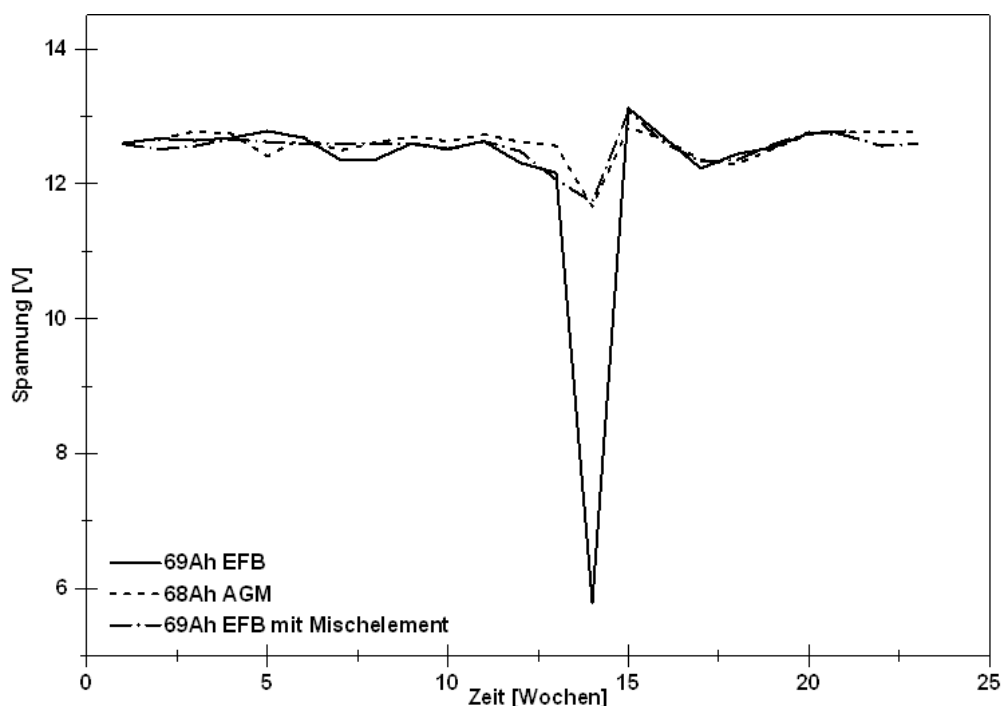


Abbildung 4-20. Verlauf der Ruhespannungen in [V] bei abgestelltem Fahrzeug von 68 Ah AGM-Batterie, 69 Ah EFB mit Mischelementen und 69 Ah EFB nach (34)

Der stärkste Anstieg ist bei der EFB ohne Mischelemente festzustellen (15,2 m Ω), gefolgt von der EFB mit Mischelementen (10,94 m Ω) und der AGM-Batterie (6,58 m Ω). Diese Daten passen mit dem Spannungseinbruch bei der Tiefentladung (Abbildung 4-20) und der starken Abnahme des Ladezustandes (Abbildung 4-19) zusammen. Den stärksten Spannungsabfall zeigt die EFB ohne Mischelemente; bei AGM und EFB mit Mischelementen ist ein um das Dreifache geringerer, aber betragsmäßig etwa gleichgroßer Spannungseinbruch zu beobachten. Durch die Tiefentladung wird die Säuredichte stark verringert, es kommt – insbesondere in der EFB ohne Mischelemente – zu Säureschichtung, die Auflösung von Bleisulfat läuft zu diesem Zeitpunkt offenbar nur noch gehindert ab, die Fällung von Bleisulfat dafür aber bevorzugt. Weiterhin findet bei kleinen Säuredichten eine beschleunigte Wechselwirkung zwischen Gitter und Aktivmaterial statt – Bleisulfat als Isolator führt zur Erhöhung des Übergangswiderstandes zwischen Gitter und Aktivmaterial (1). Am Ende der Fahrerprobung verlaufen die Innenwiderstandswerte der EFB mit Mischelementen und der AGM-Batterie auf vergleichbarem Niveau.

Eine weitere Folge der Tiefentladung ist die sich bei allen Batterien erhöhte Anzahl von Start-Stopp-Vetos (Abbildung 4-21). So weisen die AGM-Batterie und die EFB mit Mischelementen für den Zeitraum bis zur Tiefentladung eine deutlich geringere Anzahl an Start-Stopp-Vetos auf als die EFB ohne Mischelemente (Abbildung 4-21).

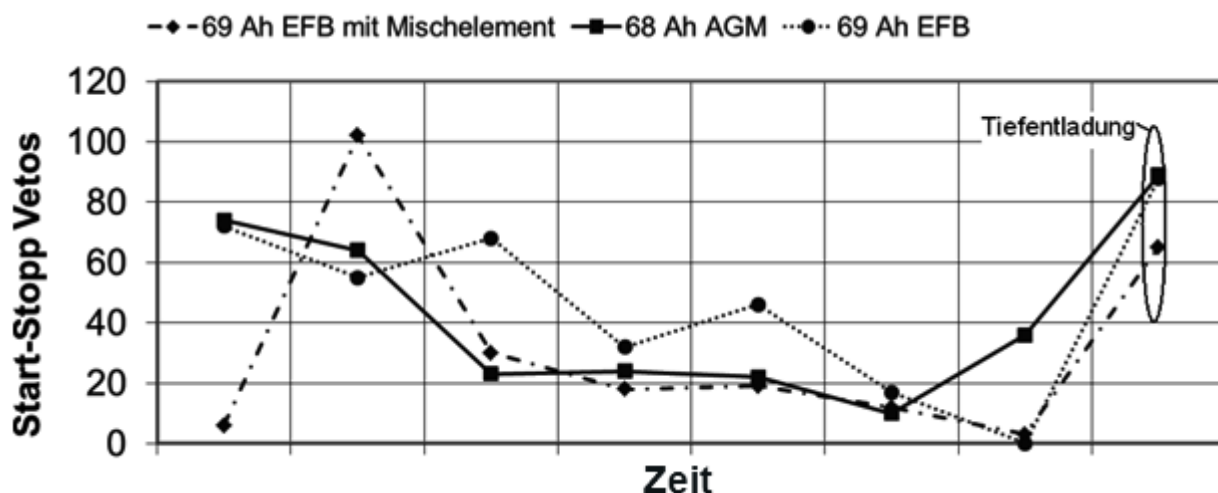


Abbildung 4-21. Start-Stopp-Vetos der 69 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente und der 68 Ah AGM-Batterie während der Fahrerprobung

Batterievermessung nach der Fahrerprobung

Nach der Fahrerprobung zeigen die EFB mit Mischelementen und die AGM-Batterie vergleichbare Restkapazitäten, K_{20} - und Kaltstartwerte (Tabelle 4-10). Die EFB ohne Mischelemente zeigt mit 60 % eine signifikant schlechtere Restkapazität als die EFB mit Mischelementen und die AGM-Batterie. Auch die K_{20} (92 %) ist im Vergleich zur EFB mit Mischelementen und zur AGM-Batterie geringer (Tabelle 4-10). Die Werte für die Restkapazität und K_{20} (Tabelle 4-10) der Batterien deuten an, dass bei der EFB mit Mischelementen und der AGM-Batterie die Aktivmassen noch gut erhalten sind; bei der EFB ohne Mischelemente hingegen kann auf Grundlage dieser Daten von irreversiblen Schäden ausgegangen werden. Der gute Kaltstartwert der EFB ohne Mischelemente zeigt jedoch, dass trotz angenommener irreversibler Schäden (durch Sulfatierung) noch hinreichend viel Säure in den Poren der Aktivmassen umgesetzt werden kann, was den Ablauf von Ladung und Entladung der Batterie weiterhin ermöglicht.

Tabelle 4-10. Restkapazität in[%] und K_{20} in [%], der 69 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente und der 68 Ah AGM Batterie nach der Fahrerprobung

	69 Ah EFB mit Mischelementen	69 Ah EFB ohne Mischelemente	68 Ah AGM-Batterie
Restkapazität [%]	83	60	82
K_{20} [%]	96	92	96
Kaltstart [s]	96	103	82

Es lässt sich zunächst feststellen, dass die Daten während der Fahrerprobung insbesondere bei der EFB ohne Mischelemente die elektrischen Daten auf stärkere Schädigungen der Batterie hindeuten. So zeigen sich im Innenwiderstandsverlauf die stärksten Schwankungen, die sich auch im Verlauf des Ladezustandes widerspiegeln. Als Konsequenz daraus legt das Fahrzeug mit der EFB ohne Mischelemente während der Fahrerprobung die meisten Stoppvetos ein. Einen deutlich stabileren Verlauf von Innenwiderstand und Ladezustand zeigen die EFB mit Mischelementen und die AGM-Batterie. Entsprechend kommt es zu einer geringeren Anzahl an Stoppverboten. Insgesamt liegt die Anzahl an Stoppvetos der Batterien allerdings unter 1 %, d.h. die Verfügbarkeit der Start-Stopp Automatik in den Testfahrzeugen ist über den gesamten Erprobungszeitraum größtenteils gegeben gewesen.

4.2.4.2 BATTERIEBEFUNDUNGEN

Bei Begutachtung der Batterieelektroden nach der Fahrerprobung fiel auf, dass die EFB ohne Mischelemente insgesamt stärkere Alterungserscheinungen aufwies. So war die positive Aktivmasse stark zyklisiert, was sich an einer schlammig-schmierigen Konsistenz bemerkbar machte. Die Masse ließ sich – bis auf in den oberen drei Gitterreihen leicht aus dem positiven Gitter ausreiben. Darüber hinaus war insbesondere der mittlere Plattenbereich stark korrodiert. Die negative Aktivmasse wies eine bröselige Konsistenz auf, durch leichtes Aufschlagen der Platte auf hartem Untergrund löste sich die Masse komplett aus dem Gitter. Die negativen Platten waren zu mindestens zwei Dritteln sulfatiert (vom unteren Plattenbereich ausgehend), erkennbar war dies u.a. an

weißen Sulfatflecken. Quantitative Sulfatanalysen (4.2.4.3) bestätigten diesen Befund. Die positiven Platten der EFB mit Mischelementen waren wesentlich gleichmäßiger ausgenutzt, als die der EFB ohne Mischelemente. Die positive Aktivmasse wies eine noch feste Konsistenz auf und haftete gut im Gitter, welches kaum korrodiert war. Die negative Masse zeigte zwar nur geringfügige Sulfatierung (unteres Plattenviertel), dennoch ließ sich die Masse – ebenso wie bei der EFB ohne Mischelemente – leicht aus dem Gitter ausschlagen, was eine schlechte Gitter-Masse Anbindung bedeutet. Die Batterieöffnungsbefunde der 69 Ah mit bzw. ohne Mischelemente finden sich im Anhang (D).

4.2.4.3 BLEISULFATANALYTIK

Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4-22 zeigt REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächensegmente je einer negativen Elektrode der EFB mit bzw. ohne Mischelemente. Deutlich erkennbar sind rhombische Bleisulfatkristalle unterschiedlicher Größe. Bei beiden Batterien nimmt die Stärke der Plattensulfatierung von unten nach oben hin ab (Abbildung 4-22). Dabei zeigten die Plattenoberflächen der EFB mit Mischelementen in erster Linie im unteren Bereich Bleisulfatkristalle, die sich in einem Größenbereich von 1,5 µm bis 15 µm bewegten. Die Plattenoberflächen der EFB ohne Mischelemente waren besonders in den unteren Elektrodenbereichen mit sehr großen Bleisulfatkristallen (bis zu 27 µm) bewachsen. Aber auch in den mittleren und unteren Elektrodenbereichen fanden sich Bleisulfatkristalle, wenn auch deutlich kleinere (2 µm bis 8 µm).

Im Gegensatz zu den Batterien, die im Rahmen der Grundlagenuntersuchungen zur Säureschichtung und Sulfatierung (4.1) im Labor mit 17,5 % Entladetiefe zyklisiert wurden, zeigen sich hier deutlichere Unterschiede in den Größen der einzelnen Bleisulfatkristalle. Auch hier wird deutlich, dass eine breite Größenverteilung zu ortsabhängigen Veränderungen an den Elektroden führt und damit eine ungleichmäßige Plattenausnutzung zur Folge hat. Aber auch Bleisulfatkristalle, die größer als 25 µm sind, führen zu einer schnelleren und stärker ausgeprägten Batteriealterung.

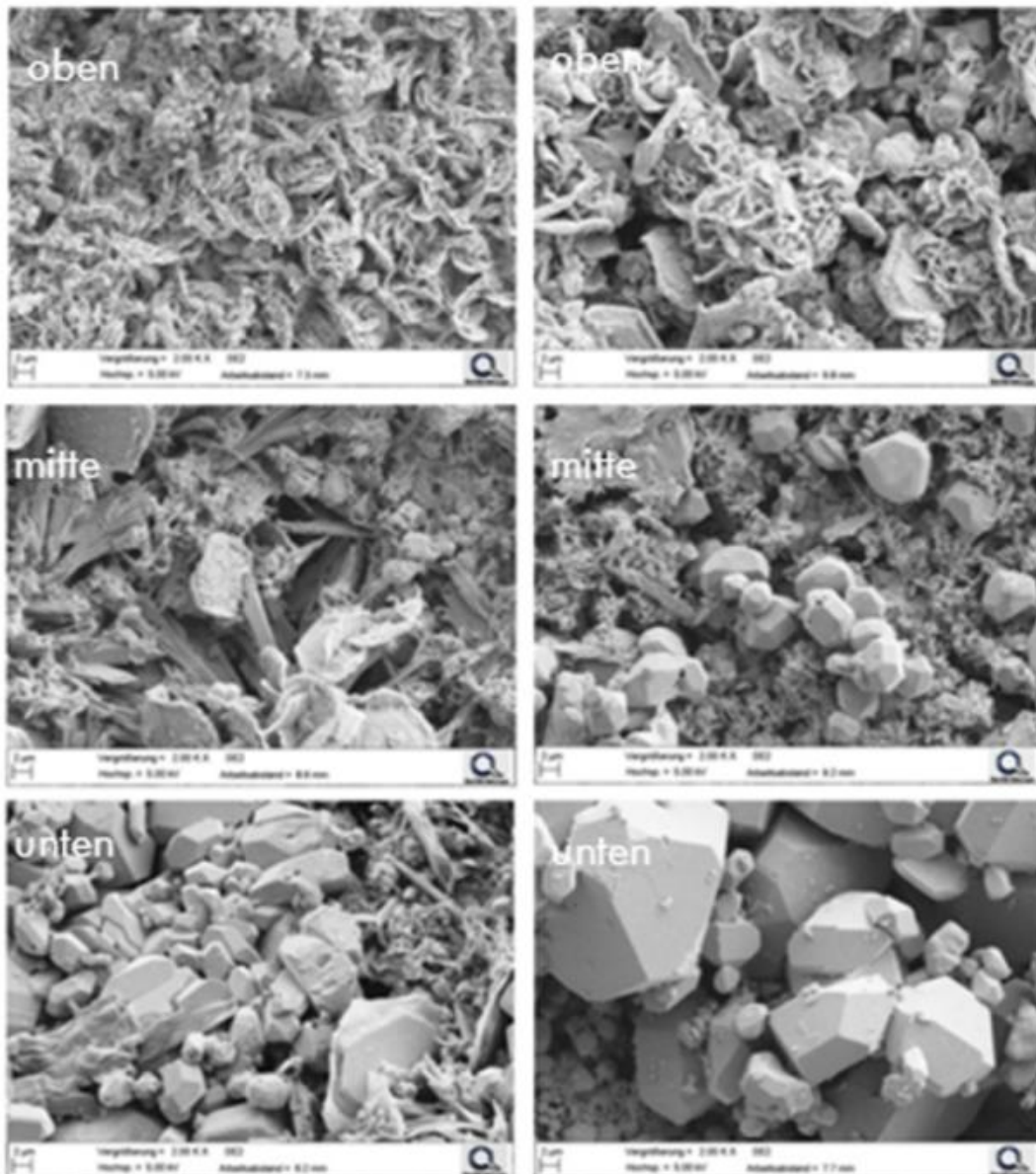


Abbildung 4-22. REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächensegmente (oben-mitte-unten) der negativen Aktivmassen nach Zyklisierung von der 69 Ah EFB ohne Mischelemente (rechts) und 69 Ah EFB mit Mischelementen (links)

EDX-Analyse und Chelatometrie

Bleisulfat wird im EDX-Spektrum durch die Anwesenheit eines Blei- bzw. Schwefelpeaks signalisiert (Abbildung 4-23). Neben den rhombischen Bleisulfatkristallen, finden sich auch andere stabförmige Kristalle auf den Elektrodenoberflächen (Abbildung 4-22). Mittels EDX-Messungen konnte durch die Anwesenheit eines Sauerstoffpeaks bestätigt werden, dass es sich dabei um ein Bleioxid handelt (Abbildung 4-23). Die Anwesenheit

von Bleioxid ist auf die Reaktion von Blei mit Luftsauerstoff bei der Probenpräparation zurückzuführen.

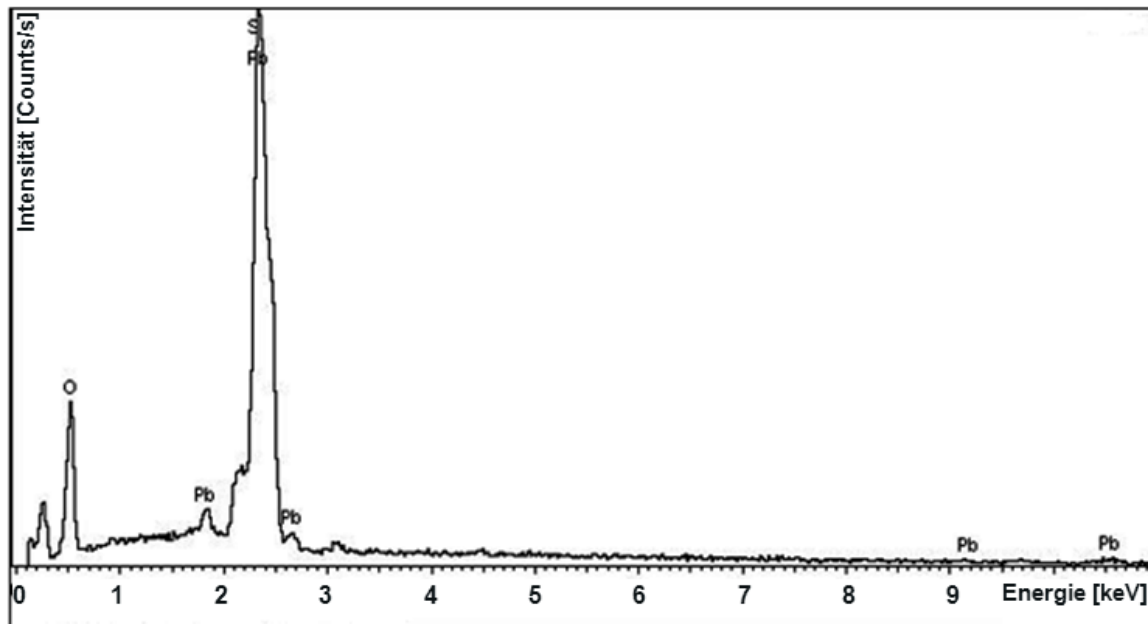


Abbildung 4-23. EDX-Spektrum eines mittleren Oberflächensegmentes der 69 Ah EFB ohne Mischelemente

Tabelle 4-11 beinhaltet die mittels Chelatometrie bestimmten Sulfatgehalte eines oberen bzw. unteren Plattensegmentes der EFB mit bzw. ohne Mischelemente. In Tabelle 4-11 finden sich auch die mittels EDX durch automatische Peak-Dekonvolution ermittelten Bleisulfatgehalte der Elektrodenoberflächen der EFBs.

Tabelle 4-11. Sulfatgehalte [%] unterschiedlicher Plattensegmente [oben-unten] der 69 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente

Methode	Plattensegment	69 Ah EFB mit Mischelementen	69 Ah EFB ohne Mischelemente
<i>Chelatometrie</i>	Oben	0	18
	Unten	27,70	41,40
<i>EDX</i>	Oben	0	0
	Unten	6,91	15,47

Die chelatometrische Analyse zeigt, dass die EFB ohne Mischelemente deutlich höhere Sulfatgehalte aufweist, auch im oberen Plattenbereich. Die EFB mit Mischelementen zeigt lediglich im unteren Plattenbereich Sulfatierung, die um den Faktor 1,5 geringer ist als die der EFB ohne Mischelemente. Erwartungsgemäß zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung der mittels EDX bestimmten Oberflächen-Bleisulfatgehalte in den unteren Plattenbereichen beider EFBs mit den REM-Bildern der unteren Plattenbereiche. Auch die EDX-Analyse zeigt, dass die Elektrodenoberfläche der EFB ohne Mischelemente stärker sulfatiert ist. Im oberen Plattenbereich allerdings konnte kein Bleisulfat detektiert werden, obwohl im oberen Plattenbereich der EFB ohne Mischelemente eindeutig Bleisulfatkristalle – wenn auch deutlich kleinere – sichtbar sind (Abbildung 4-22). In diesem Zusammenhang ist es wichtig zweierlei zu erwähnen. Zum einen wurden die zur Aufladung neigenden Proben mit Gold besputtert, so dass es aufgrund von Peak-Überlagerungen (Pb und S, Abbildung 4-23) zu Ungenauigkeiten (trotz automatischer Peak-Entfaltung) in der Quantifizierung von Bleisulfat kommen kann, d.h. in Bezug auf die Detektion von Bleisulfat ist EDX als eine halbquantitative Analysemethode anzusehen. Zu beachten ist darüber hinaus, dass die in der EDX-Analyse untersuchte Probe lediglich einen sehr kleinen Probenausschnitt (1 cm²) repräsentiert. Zum anderen zeigen die chelatometrischen Analyseergebnisse aber auch, dass offensichtlich nicht nur die Plattenoberflächen der Batterien sulfatiert sind, sondern – wie nach der langen Erprobungszeit zu erwarten – auch das Platteninnere. Bei der EFB ohne Mischelemente ist dies insbesondere im unteren Plattenbereich der Fall (Tabelle 4-11).

Durch die Öffnungsbefundungen und die quantitativen Sulfatanalysen wird deutlich, dass die EFB ohne Mischelemente deutlich stärkere Alterungserscheinungen aufweist. Durch die weit fortgeschrittene Sulfatierung der EFB ohne Mischelemente arbeiten nur noch Teilbereiche der Platte, da sich durch die elektrochemisch inaktiven Bleisulfatkristalle an der Elektrodenoberfläche die Volumina der Poren des Aktivmaterials verringern. Es kommt zur lokalen Erhöhung der Stromdichte in den noch aktiven, arbeitenden Plattenbereichen. Damit verbunden ist das Verlagern von Ladung und Entladung auf das Platteninnere, wodurch es schließlich auch zur Sulfatierung des Platteninneren kommt. Eine Elektrolytumwälzung durch Mischelemente bewirkt – wie schon in Laborerprobungen gezeigt – eine homogene Säuredichteverteilung, eine gleichmäßige Stromverteilung über die Höhe der Platten und führt folglich zu einer gleichmäßigeren Plattenausnutzung.

Prognose für die Batterielebensdauer

Anhand der Laufleistungen, des Nennkapazitätsdurchsatzes, den Stoppvetos als Folge der Tiefentladung sowie der durch die Fahrerprobung bedingten Schädigungen kann eine Prognose für die Lebensdauer der geprüften Batterien getroffen werden (Abbildung 4-24). Dabei ist bei der AGM-Batterie erst zum Zeitpunkt der Tiefentladung ein Einbruch zu verzeichnen. Bis zum Batterielebensende ist nach der Tiefentladung mit nur geringfügiger Degradation und damit einer Abnahme der Systemperformance zu rechnen (Abbildung 4-24). Eine der AGM-Batterie ähnliche Lebensdauerkurve kann auf Basis der elektrischen Daten und chemischen Analysen¹⁵ für die EFB mit Mischelementen prognostiziert werden, allerdings auf etwas niedrigerer Ebene, da es bedingt durch den flüssigen Elektrolyten zum Aufbau einer leichten Säureschichtung und damit auch zu Plattensulfatierung kommt. Für die EFB ohne Mischelemente sollte im Gegensatz zu den beiden anderen Batterien ein deutlich früheres Lebensdauerende eintreten, da sich schon vor der Tiefentladung verstärkte Degradation abzeichnet und auch eine vermehrte Anzahl von Start-Stopp Vetos einstellt (Abbildung 4-21). Nach der Tiefentladung ist dann mit einem raschen Fortschreiten der Abnahme der Systemperformance (da keine Maßnahme gegen Säureschichtung vorhanden ist) zu rechnen.

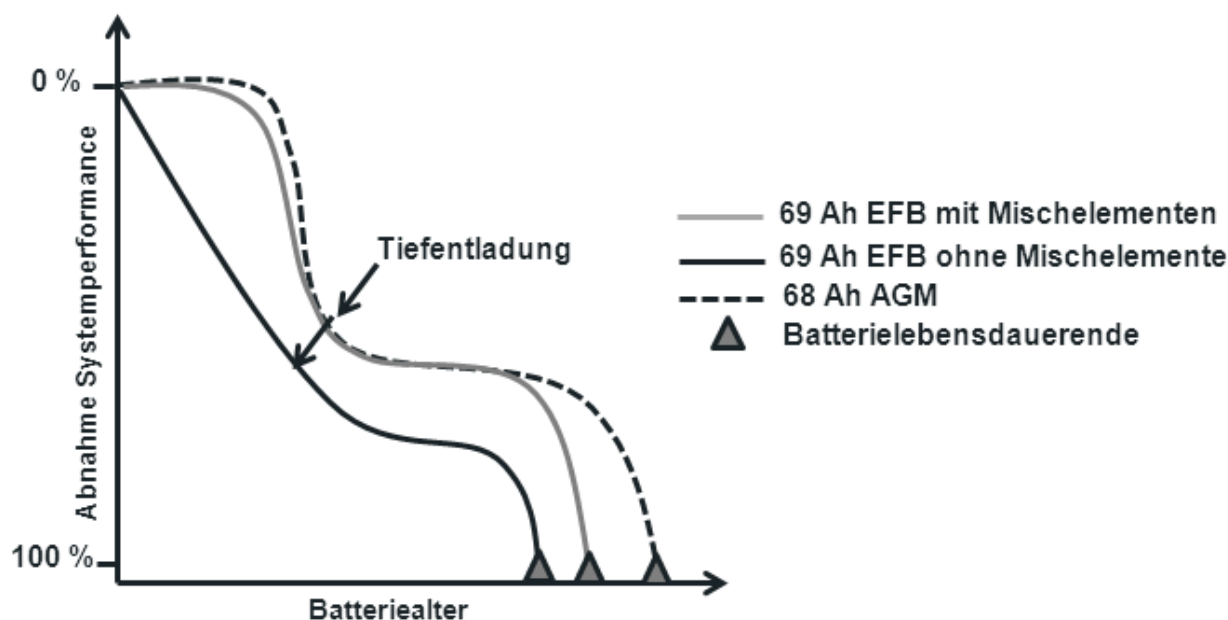


Abbildung 4-24. Schematische Darstellung: Prognose für die Batterielebensdauer im Fahrbetrieb

¹⁵ Hausinterne Untersuchungen zeigen, dass eine AGM Batterie nach einer Langzeitfahrerprobung gemäß des unter 3.2.3 beschriebenen Fahrprofils (A) kaum wahrnehmbare Alterungserscheinungen aufweist. So sind die positiven Aktivmassen noch gut erhalten; der Gitter-Masse-Kontakt ist genügend. Die Bleistrichprobe fiel über die gesamte Höhe der negativen Aktivmassen negativ aus.

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Die Fahrerprobung zeigte, dass die negativen Aktivmassen von EFBs unter Start-Stopp-Bedingungen im Fahrzeug sulfatieren. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Mischelementen in Blei-Säure-Nassbatterien zu um bis zu 25 % erniedrigten Innenwiderstandswerten führt. Batterien mit Mischelementen zeigten im Vergleich zu Batterien ohne Mischelemente gleichmäßigere Masseausnutzungen sowie um den Faktor zwei niedrigere Sulfatierungsgrade der negativen Aktivmassen. Die Untersuchung zeigte insgesamt, dass sich passive Mischelemente für den Einsatz in Fahrzeugen mit Start-Stopp Funktion eignen.

4.3 WIRKSAMKEIT VON KOHLENSTOFFEN IN DER NEGATIVEN AKTIVMASSE ALS MAßNAHME GEGEN SULFATIERUNG

Im Rahmen der Untersuchung zur Wirksamkeit von Kohlenstoffen in der negativen Aktivmasse von Bleibatterien wurden insgesamt sechs verschiedene Kohlenstoffe, Carbon Blacks (CB1, CB2, CB2*, CB3, CB4 und LB) untersucht. Die Untersuchungen zur Wirksamkeit der Carbon Blacks gliederten sich in drei Teile (A), (B) und (C). Tabelle 4-12 zeigt im Überblick, welche Untersuchungen durchgeführt wurden.

Tabelle 4-12. In den Teilen (A), (B) und (C) jeweils durchgeführte Untersuchungen an a) reinen Kohlenstoffen und b) EFBs mit den Kohlenstoffen in der negativen Aktivmasse

a) Untersuchungen an reinen Kohlenstoffen						
A			B			
REM / TEM			TEM			
Stickstoffadsorptions-Messungen			Ramanspektroskopie			
Zyklische Voltammetrie						
b) Untersuchungen an EFBs mit Kohlenstoffen in der negativen Aktivmasse						
		A		B	C	
					C1	C2
Batterietyp	12 V 59 Ah			12 V 59 Ah	12 V 59 Ah	
Batteriealterung	Labor			Labor	Labor	Fahrzeug
Test	17,5 % Zyklentest Variante A	17,5 % Zyklentest Variante B	Wasser- Verbrauchstest	17,5 % Zyklentest Variante B	Impedanzspektroskopie	
Bleisulfatanalytik	Verfahren D	Verfahren B	-	Verfahren D	-	
Öffnungsbefundung	x	-	-		-	

4.3.1 BATTERIEALTERUNG IM LABOR (A)

In diesem Teil wurden zwei Carbon Blacks (CB1 und CB2) und ein Lamp Black (LB) materialanalytisch charakterisiert und in unterschiedlichen Mengen den negativen Aktivmassen von 59 Ah EFBs zugesetzt (Tabelle 4-13). Die Anteile der unterschiedlichen Carbon Blacks wurden gering gehalten, um vergleichbare Aktivmasseoberflächen zu erhalten. Der Lamp Black wurde in höherer Menge eingesetzt, da er die kleinste BET-Oberfläche hat (vgl. Tabelle 4-14).

Tabelle 4-13. Prozentuale Anteile der in die negativen Aktivmassen eingebrachten Carbon Blacks

Carbon Black Anteil in der negativen Aktivmasse in [%]	
CB1	
• Var. 1	0,2
• Var. 2	0,3
CB2	0,2
LB	2,0

Weiterhin ging es darum, die bereits in der Literatur an VRLA-Batterien gemachte Beobachtung auch für Batterien mit flüssigem Elektrolyten zu bestätigen, dass Kohlenstoffe in der negativen Aktivmasse deren Sulfatierung reduzieren und dass Batterien mit Kohlenstoffzusätzen verlängerte Lebensdauern zeigen (53). Dazu wurden die Batterien mit den CBs bzw. dem LB im Labor gealtert. Messungen mit Wasserstoff-Referenzelektroden (H₂-Referenz-Elektroden) wurden durchgeführt, um den Batteriealterungsprozess näher zu beleuchten. Dabei wurde der Frage nachgegangen, welche Prozesse während der Batteriealterung von Bedeutung für die Batterielebensdauer sind. Darüber hinaus gehend wurde untersucht, welchen Einfluss die Partikelgrößen und die mit diesem Parameter verbundenen Agglomerationsraten auf die Batterielebensdauer haben. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Qualität der Dispergier-

nung der Partikel im negativen Aktivmaterial gelegt. Schlussendlich wurden die eingesetzten Mengen an Carbon Black, die jeweiligen Partikelgrößen, sowie die daraus resultierenden Dispersionseigenschaften der Carbon-Black Partikel in Relation zur Batteriezyklenlebensdauer gesetzt. In Überladetests (Wasserverbrauchstests) wurde geprüft, ob sich Gasungsraten und Wasserverbräuche der Batterien erhöhen.

4.3.1.1 MATERIALANALYTIK – UNTERSUCHUNGEN AN REINEN KOHLENSTOFFEN

In Tabelle 4-14 finden sich die BET-Oberflächen und die durchschnittlichen Aggregatgrößen des CB1, 2 und des LB. Die BET-Oberflächen der CBs unterscheiden sich nur geringfügig; der LB hat die kleinste BET-Oberfläche (Tabelle 4-14). Der LB weist auch die kleinsten Aggregate auf, gefolgt vom CB1 und 2 (Tabelle 4-14).

Tabelle 4-14. BET-Oberflächen [m²/g] und durchschnittliche Aggregatgröße [µm], des CB1, 2 und des LB

	CB1	CB2	LB
BET-Oberfläche [m²/g]	243	235	29
Durchschnittliche Aggegatgröße [µm]	3,8	4,2	2,1

Elektronenmikroskopie

Abbildung 4-25 zeigt die REM und TEM Abbildungen der Carbon Blacks CB1, 2 und LB. Bei einer Vergrößerung von 1 : 50 000 wird der Aufbau der Partikelaggregate aus Primärpartikeln sichtbar. Es sind jeweils Unterschiede in der Partikelgröße und der Aggregatstruktur erkennbar. Alle Partikel sind nahezu kreisrund geformt. Die Primärpartikelgrößen des CB1 schwanken zwischen 25 und 100 nm, die der CB2-Partikel sind mit 20 bis 50 nm deutlich kleiner. Die größten Partikel zeigt der LB mit 100 bis 200 nm. Die im Gegensatz zu den anderen Partikeln deutlich größeren Partikel des LB erklären auch die ermittelte, geringere BET-Oberfläche des LB (Tabelle 4-14). Während der CB1 eine eher niedrig strukturierte Aggregatstruktur aufweist (d.h. die Aggregate zei-

gen nur geringe Verzweigungsgrade), sind die Aggregate des CB2 und des LB höher strukturiert, d.h. stärker verzweigt.

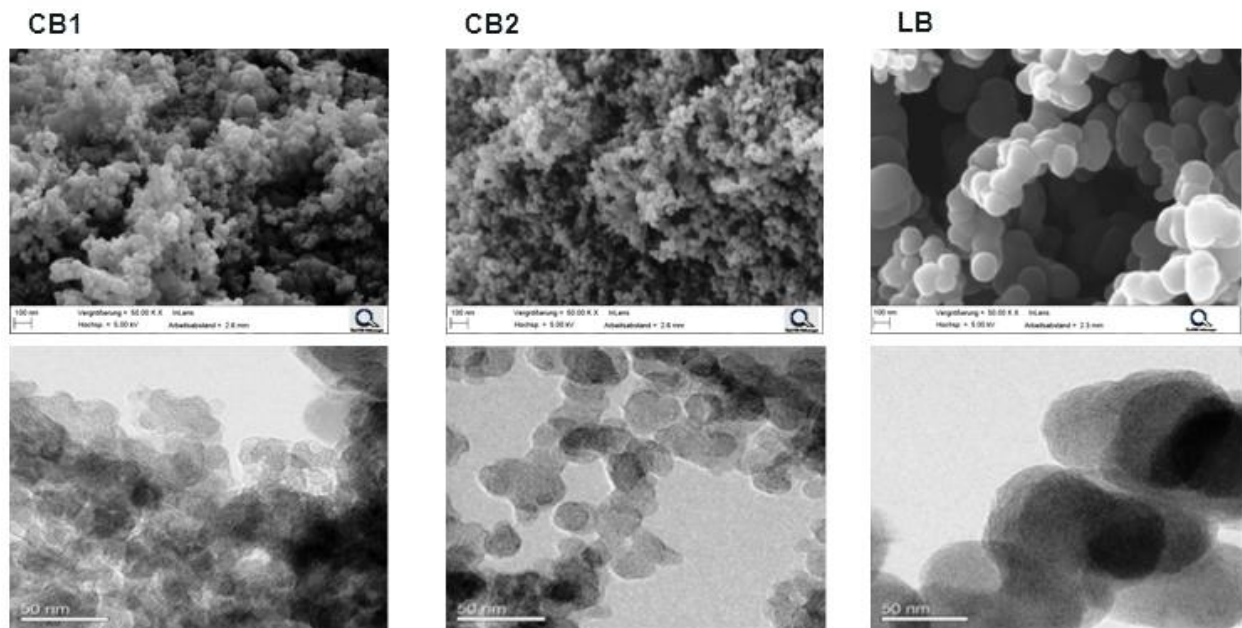
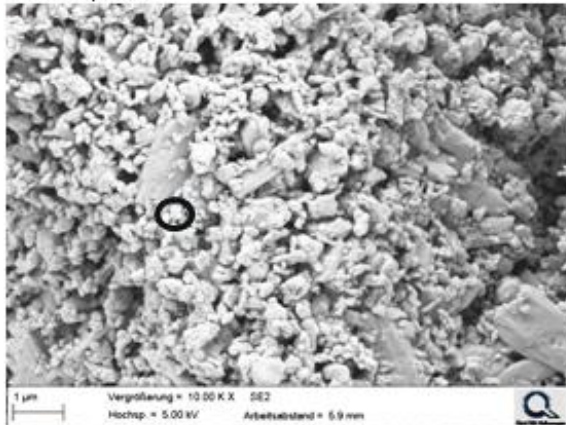


Abbildung 4-25. REM und TEM- Hellfeldaufnahmen des CB1 und 2 und des LB

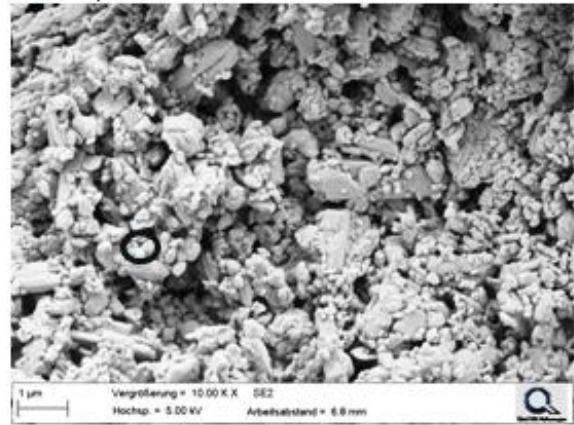
Partikeldispersierung in der negativen Aktivmasse

Abbildung 4-26 zeigt die REM-Bilder von unformierten, negativen Elektroden mit den unterschiedlichen Carbon Blacks und dem LB. Exemplarisch wurden einige sich auf den Elektroden befindliche Kohlenstoffpartikel markiert. Es ist ersichtlich, dass die Platte mit dem CB1 (0,2 %) eine ebenere Oberfläche aufweist als die Elektrodenoberflächen mit CB1 (0,3 %) und CB2. Die LB-Partikel sind recht gleichmäßig auf der Plattenoberfläche verteilt – wenn auch nicht so gleichmäßig wie die Partikel vom CB1 (0,2 %). Insbesondere auf der Oberfläche mit dem CB2 sind sehr viele Unebenheiten durch Partikelagglomerate erkennbar. Die verstärkte Agglomeratbildung ist mit der geringen Partikelgröße erklärbar (Abbildung 4-25) – je kleiner die Primärpartikel sind, desto stärker neigen sie zu Agglomeration. Werden die Partikel in erhöhter Anzahl eingesetzt (wie beim CB1 0,3 %), zeigt sich ebenfalls verstärkte Agglomeratbildung (Abbildung 4-26). Auf Grundlage dieser Beobachtungen ist zu erwarten, dass bei einer geordneten Aktivmasseoberfläche (d.h. homogen dispersierten Kohlenstoffpartikeln im Aktivmaterial) solche elektrochemische Vorgänge wie z.B. Diffusion und Stoffumsatz gleichmäßiger ablaufen können. Ähnliche Schwierigkeiten wurden auch bei Kathodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien beobachtet (72).

CB1 0,2 %



CB1 0,3 %



CB2 0,2 %



LB 2%

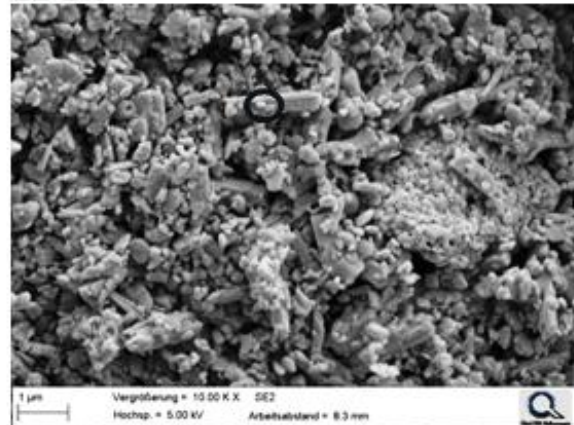


Abbildung 4-26. 10 000-fache Vergrößerung von den negativen Batterieelektroden mit dem CB1 (0,2 %), CB1 (0,3 %), CB2 und dem LB (73)

4.3.1.2 ELEKTRISCHE BATTERIEPRÜFUNGEN

In Tabelle 4-15 finden sich die Werte für Ruhespannung, Innenwiderstand, Kapazität und Gewicht aus der Eingangsvermessung der Musterbatterien. Die Batterien zeigen vergleichbare Werte.

Tabelle 4-15. Ruhespannungen [V], Innenwiderstände [mΩ], Kapazitäten [Ah] und Gewichte [kg] der geprüften Musterbatterien mit den CBs und dem LB in den negativen Aktivmassen

Batterie	Ruhespannung [V]	Innenwiderstand [mΩ]	Kapazität [h]	Gewicht [kg]
59 Ah (CB1, 0,2 %)	12,80	3,53	23,25	18,45
59 Ah (CB1, 0,3 %)	12,80	3,55	23,18	18,20
59 Ah (CB2)	12,79	3,51	23,22	18,31
59 Ah (LB)	12,81	3,60	23,24	18,25

Zyklentests mit 17,5 % Entladetiefe

Im Zyklentest mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A) übersteht die Batterie mit dem LB die meisten Zyklen, ohne dabei in der Spannung signifikant abzufallen (Abbildung 4-27). Vergleichbares Verhalten zeigen die Batterien mit dem CB1 (0,2 %) und auch dem CB2 in der negativen Aktivmasse (Abbildung 4-27). Die stärksten Spannungseinbrüche zeigt hier die Batterie mit CB1 (0,3 %) in der negativen Aktivmasse (Abbildung 4-27). Die Batterie mit diesem CB ist die einzige, die bis zum Testende auch tatsächlich ausfällt. Die anderen Batterien mit den übrigen CBs liegen nach mehr als 1500 Zyklen ohne größere Unterschiede in einem Spannungsbereich von über 11,5 V.

Im 17,5 % Zyklentest (Variante B) liegen die Batterien mit dem LB und CB1 ohne signifikante Unterschiede bei 500 bis 540 Zyklen, die Batterie mit dem CB2 erreicht lediglich 435 Zyklen (Abbildung 4-28). Die Referenzbatterie ohne Kohlenstoff in der negativen Aktivmasse fällt bereits nach 250 Zyklen aus (Abbildung 4-28).

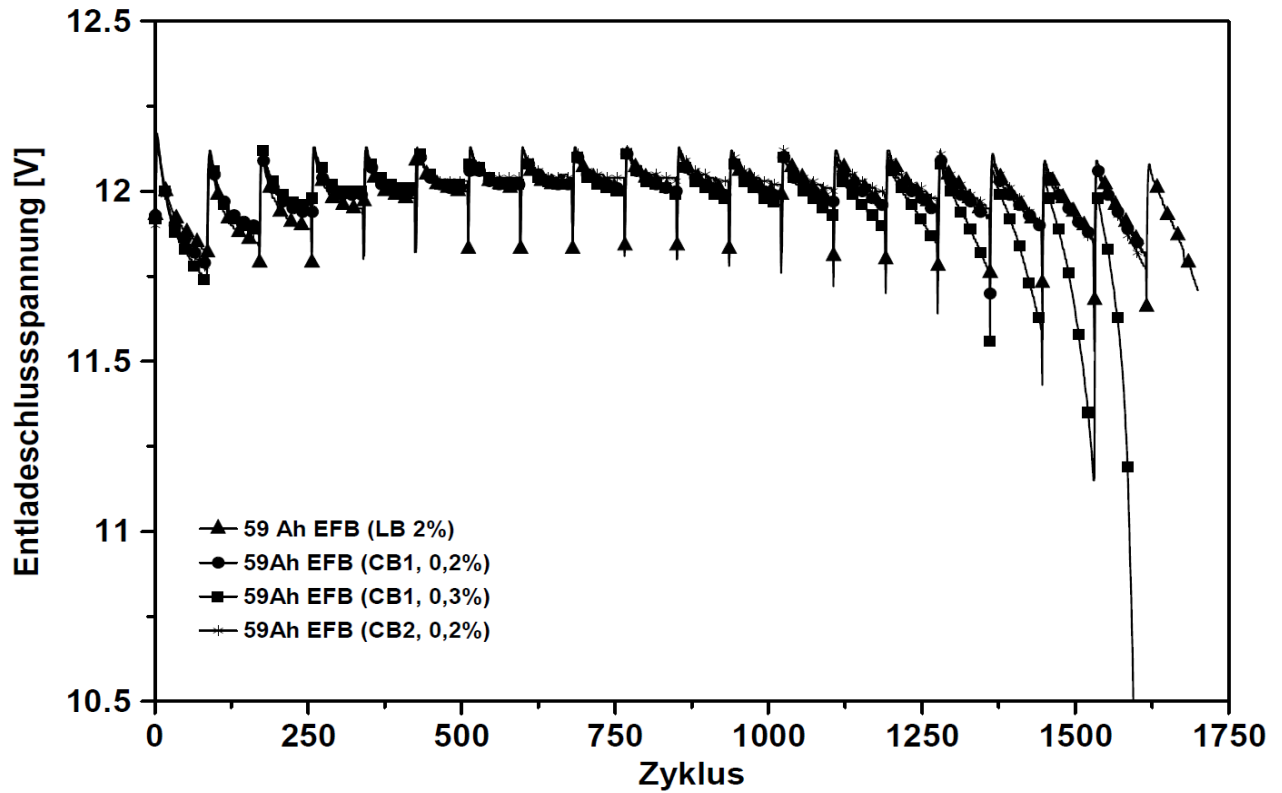


Abbildung 4-27. Verlauf der Entladeschlussspannungen der Batterien mit den CBs und dem LB in der negativen Aktivmasse im 17,5 % Zyklentest (Variante A)

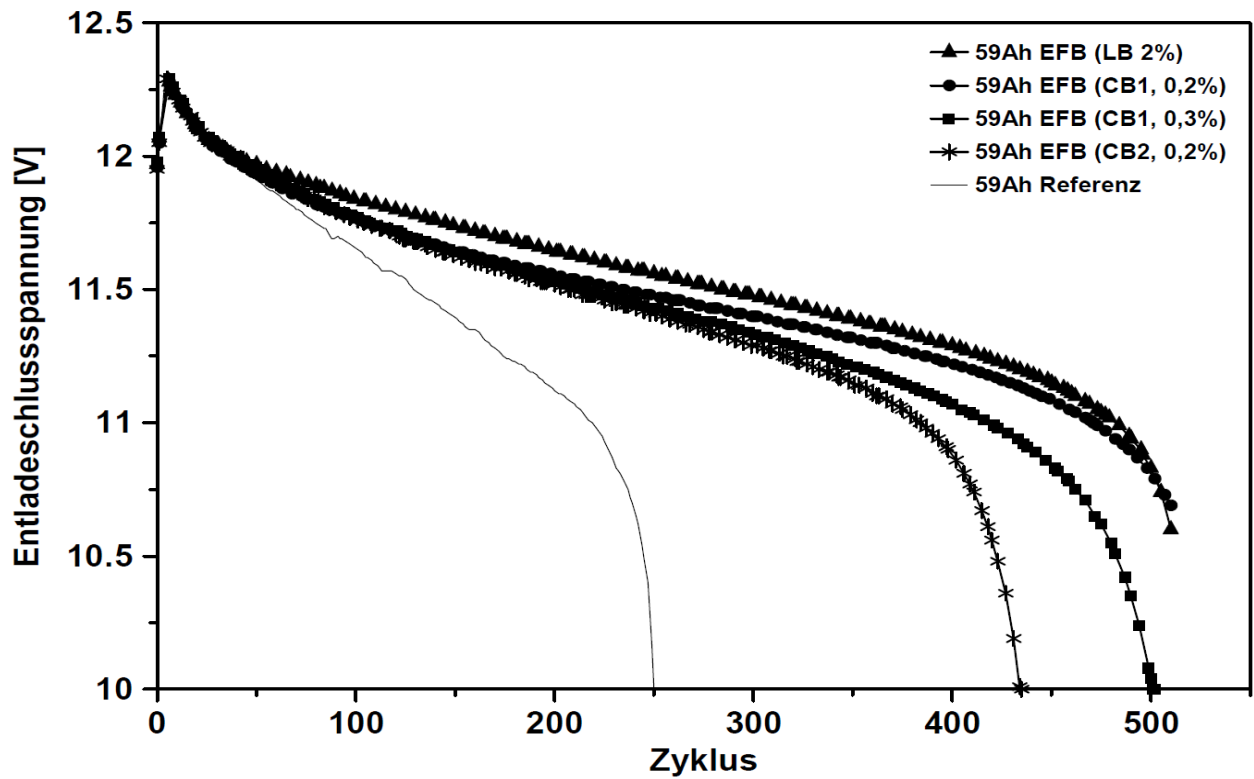


Abbildung 4-28. Verlauf der Entladeschlussspannungen der Batterien mit den CBs und dem LB in der negativen Aktivmasse im 17,5 % Zyklentest (Variante B)

Dass die Batterie mit dem CB2 in der negativen Aktivmasse in diesem Test vergleichsweise schlecht abgeschnitten hat, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Partikel ungleichmäßig auf der Platte dispergiert sind und die Aggregate stark agglomerieren (Abbildung 4-26). Die Aggregate wechselwirken untereinander, was zu einer Störung der Ionenwanderung führt. Die Partikelagglomerate verursachen lokal hohe Stromdichten auf den negativen Elektroden, wodurch es zu einer Hemmung der Ladereaktion kommt. Hinzu kommt, dass in den Aggregaten des CB2 mehr Leerräume zwischen den Primärpartikeln vorliegen (Abbildung 4-25), als bei dem CB1 und dem LB. Je weniger Kontaktflächen die Partikel untereinander haben, desto schlechter sind auch der Ladungstransport und damit die elektrische Leitfähigkeit (51). So weisen Carbon Blacks mit stark verzweigten, großen Aggregaten (hier: CB2, Tabelle 4-14, Abbildung 4-25) eine geringe Packungsdichte mit vielen Leerräumen auf, woraus eine langsame Elektronenbewegung durch das Aktivmaterial resultiert. Carbon Blacks mit kleineren Aggregaten (hier: CB1 und LB, Tabelle 4-14, Abbildung 4-25) und hoher Packungsdichte führen zu Elektroden mit kleinen Partikel-Agglomeraten und damit schnellerer Elektronenbewegung (74); es ist anzunehmen, dass die schnellere Elektronenbewegung die Leitfähigkeit des Pb-Netzwerkes optimal ergänzt. Die Anpassung stark bzw. geringfügig verzweigter Aggregate an das Aktivmaterial ist schematisch in Abbildung 4-29 gezeigt.

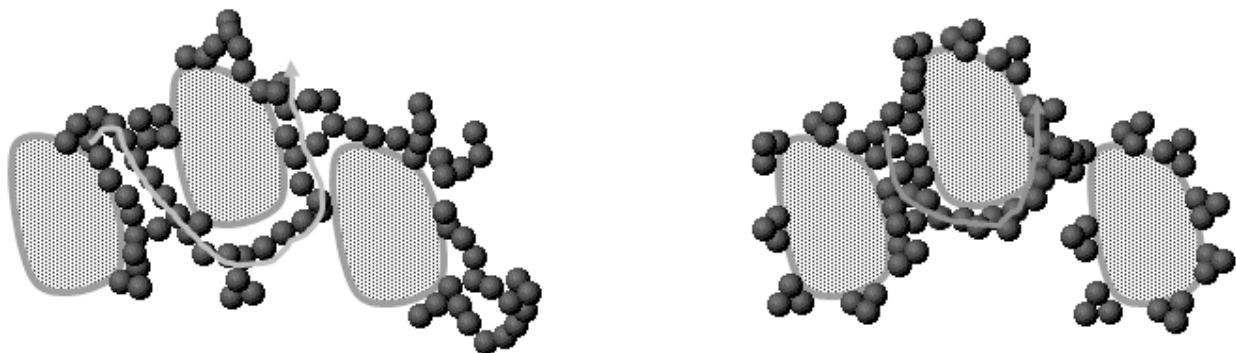


Abbildung 4-29. Schematische Darstellung der Anpassung von stark (links) und geringfügig verzweigten Aggregaten (rechts) an das Pb-Aktivmaterial, in Anlehnung an (74)

Die Ausgleichsladungen im 17,5 % Zyklentest (Variante A) scheinen über die erhöhte Agglomerationsneigung und die langsamere Elektronenbewegung hinwegzuhelfen. So können die Ausgleichsladungen zu einer Deagglomeration führen und damit eine homogenere Partikelverteilung bewirken.

Durch die Ausgleichsladungen im 17,5 % Zyklentest (Variante A) kann es aber auch zu einer Regeneration des Aktivmaterials kommen. Es ist anzunehmen, dass einige der sich im Laufe der Zyklisierung gebildeten grobkristallinen Bleisulfatkristalle wieder auflösen, zumindest aber kleiner werden. Dies hat zur Folge, dass wieder freie elektrische Pfade im Aktivmaterial entstehen, die einen weiteren Batteriebetrieb gewährleisten.

Auch die eingesetzte Menge an CB sowie dessen Aggregatstruktur und Primärpartikelgröße spielen eine wichtige Rolle. Dass die Batterie mit dem CB1 (0,3 %) im 17,5 % Zyklentest (A) ausfällt, könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die höhere Kohlenstoffmenge, die in die negative Aktivmasse eingebracht wird, nicht nur lokal hohe Stromdichten (wie beim CB2) auf Grund von Agglomeratbildung herrschen, sondern über die ganze Platte (Abbildung 4-30, linkes Teilbild). Darüber scheinen die Ausgleichsladungen nur teilweise hinweg zu helfen. Bemerkenswert ist, dass, obwohl der LB in der zehnfach höheren Menge in der negativen Aktivmasse vorhanden ist, eine deutlich längere Lebensdauer erzielt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Partikel des LB nicht agglomerieren (auf Grund der größeren Partikel- bzw. kleineren Aggregatgröße, Tabelle 4-14, Abbildung 4-25) und damit lokal hohe Stromdichten verursachen, sondern statistisch gleichmäßiger über die gesamte Elektrode verteilt sind und so über die gesamte Aktivmasse wirken können (Abbildung 4-30).

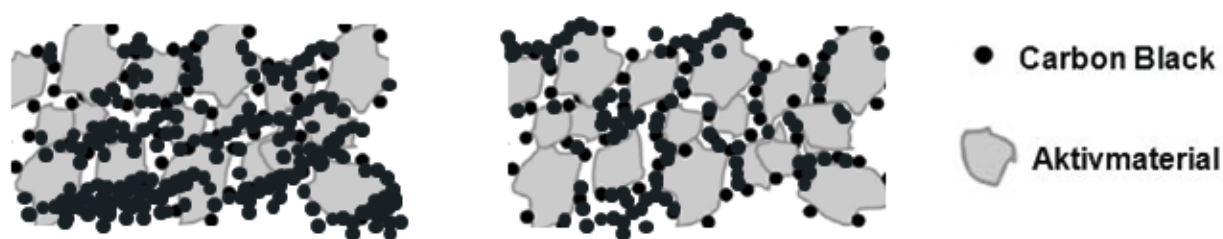


Abbildung 4-30. Rechts: Gleichmäßige Verteilung von Kohlenstoffpartikeln im Aktivmaterial und links ungleichmäßige Verteilung von Kohlenstoffpartikeln mit Agglomeratbildung

4.3.1.3 BLEISULFATANALYTIK

Tabelle 4-16 beinhaltet die Bleisulfatgehalte der negativen Elektroden der Versuchsbatterien nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A). Die Batterien mit dem CB1 (0,2 %) und dem LB zeigen nach Zyklisierung vergleichbar geringe Sulfatierungs-

grade (Tabelle 4-16). Die Batterien mit dem CB1 (0,3 %) und dem CB2 weisen in den unteren Plattenbereichen höhere Sulfatierungsgrade auf; der mittlere Plattenbereich der EFB mit CB (0,3 %) zeigt einen um den Faktor vier höheren Sulfatierungsgrad als die Vergleichsbatterien (Tabelle 4-16). Dies erklärt auch den früheren Batterieausfall in der Zyklierung (Abbildung 4-27).

Tabelle 4-16. PbSO₄-Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Zyklierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A), (nach Batterieausfall)

PbSO₄-Gehalt der Querschnitte der negativen Elektroden in [%]			
	<i>Oben</i>	<i>Mitte</i>	<i>Unten</i>
59 Ah mit CB/LB			
CB1 (0,2 %)	2,4	6,5	63,7
CB1 (0,3 %)	3,5	26,8	82,9
CB2	3,6	7,4	77,8
LB	2,1	6,8	66,8

Tabelle 4-17 beinhaltet die Bleisulfatgehalte der negativen Elektroden der Versuchsbatterien nach Zyklierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B). Die an Batterien mit festgelegtem Elektrolyten gemachten Beobachtungen, dass Kohlenstoffe in der negativen Aktivmasse Sulfatierung der negativen Elektroden reduzieren und längere Zyklenlebensdauern aufweisen (53), können auf Batterien mit flüssigem Elektrolyten übertragen werden. So zeigen alle Musterbatterien – bis auf die Referenzbatterie – nach der Zyklierung ähnliche PbSO₄-Verteilungen auf der negativen Platte (Tabelle 4-17). Die Referenzbatterie zeigt insbesondere im mittleren Plattenbereich einen mindestens um 66 % höheren Sulfatierungsgrad als die übrigen Batterien (Tabelle 4-17). Der hohe Sulfatierungsgrad erklärt auch den frühen Ausfall der Batterie im Zyklientest (Abbildung 4-28). Dass im unteren Elektrodenbereich ein kleinerer Wert auftaucht, hängt mit der äußerst kurzen Zyklierungsdauer der Referenzbatterie zusammen. So ist zu berücksichtigen,

dass die Referenzbatterie nur etwa die Hälfte an Zyklen durchlaufen hat, wie die übrigen Batterien – dafür sind die Bleisulfatwerte der negativen Elektrode als äußerst hoch einzustufen (Tabelle 4-17).

Tabelle 4-17. PbSO₄-Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B), (nach Batterieausfall)

PbSO₄-Gehalt der Querschnitte der negativen Elektroden in [%]			
	<i>Oben</i>	<i>Mitte</i>	<i>Unten</i>
59 Ah mit CB/LB			
CB1 (0,2 %)	3,4	5,02	75,36
CB1 (0,3 %)	3,33	4,18	67,31
CB2	2,85	6,45	79,21
LB	2,06	8,25	77,88
59 Ah ohne CB (Referenz)	2,3	11,8	58,7

4.3.1.4 BATTERIEBEFUNDUNGEN

Nach der Batteriezyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A) zeigte keine der Versuchsbatterien nach visueller und manueller Prüfung Korrosionsschäden an den positiven Gittern und negativen Stromableitern. Die positiven Massen aller Batterien wiesen über die Plattenhöhen eine schmierige Oberfläche auf, darüber hinaus hafteten die positiven Massen nur noch schlecht am Gitter. Das Aktivmaterial ließ sich leicht ausreiben und fiel pellet-artig aus (Abbildung 4-31a)). Sulfatierung der positiven Platten konnte nicht festgestellt werden. Die negativen Aktivmassen der Versuchsbatterien waren signifikant dicker geworden (Volumenzunahme durch Quellung, Abbildung 4-31b)).

Außerdem zeigten die Massen aller Batterien über die Höhe der Platten Sulfatierung (Bleistrichprobe). Der Elektrolyt zeigte eine dunkelgraue bis schwarze Färbung – dies ist ein Hinweis auf ausgeschwemmtes kohlenstoffhaltiges Aktivmaterial (Abbildung 4-31c), (die Öffnungsbefunde der 59 Ah EFBs finden sich im Anhang (D)).



Abbildung 4-31. Einzelne Batteriekomponenten nach beendetem Zyklentest mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A): a) Positive Batterieelektrode mit schmieriger Aktivmasseoberfläche und ausgerichteten Masseteilchen, b) Negative Batterieelektrode mit aufgequollener Aktivmasse, c) grauschwarze Färbung des Batterieelektrolyten (Ansicht: Batterie von oben)

4.3.1.5 H_2 -REFERENZELEKTRODENMESSUNGEN

Die Ergebnisse des Zyklentests mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A) können durch Messungen (73) mit Wasserstoffreferenzelektroden bestätigt werden. Abbildung 4-32 zeigt die Entladeschlussspannungen der negativen Elektrode, gemessen gegen H_2 -Referenzelektroden (73) während sechs Einheiten des 17,5 %-Zyklentests (Variante A).

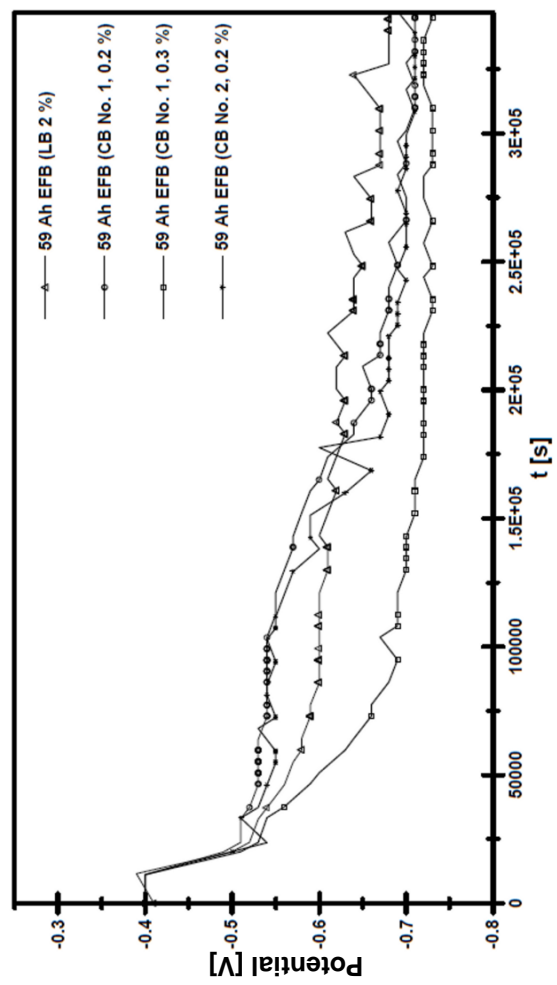
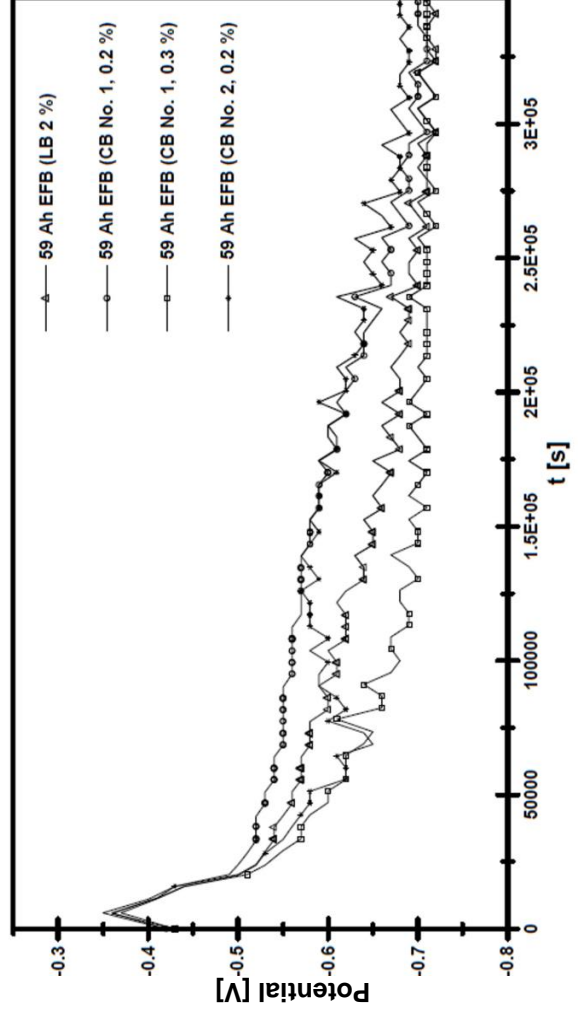
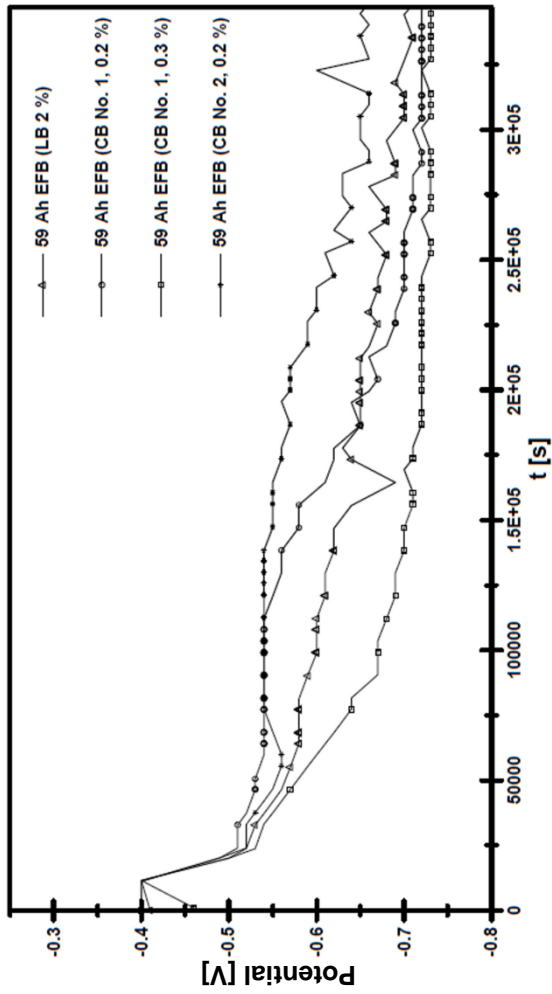
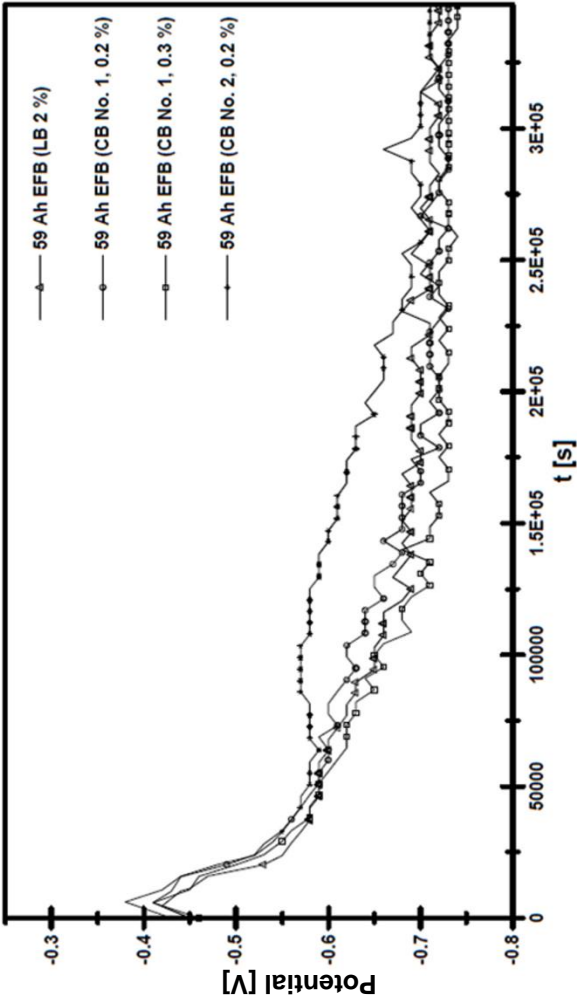


Abbildung 4-32. Messungen der Entladeschlussspannungen der Einheiten 1,2 und 5,6 des 17,5 % Zyklentests (Variante A) mit H₂-Referenzelektroden an der negativen Elektrode

Die Änderungen der Entladeschlussspannungen im Vergleich zu einer nicht gealterten Batterie sind auf die alterungsbedingte Polarisation der negativen Elektrode zurückzuführen (27). So ist die Entwicklung der Entladeschlussspannungen über die Zyklenzahl ein Maß für Reaktionshemmungen, die z.B. durch eine fortschreitende Sulfatierung an der negativen Elektrode (27) auftreten. Beim Vergleich der Einheiten fällt zuerst auf, dass zu Beginn einer jeweiligen Testeinheit keine signifikante Änderung des Ausgangswertes der Entladeschlussspannung auftritt. Beim CB1 (0,3 %) ist durchgehend ein schnelles Absinken der Entladeschlussspannungen erkennbar, während die übrigen Kohlenstoffe meist flachere Kurvenverläufe aufweisen (73). Im Gegensatz zu den anderen Batteriemustern zeigt diese Batterie (CB1, 0,3 %) nach der Zyklisierung stark sulfatierte Platten, insbesondere im mittleren Bereich (Tabelle 4-16). Der Spannungsverlauf der Batterie mit dem CB2 ist zwischen - 0,5 V und - 0,6 V nahezu konstant, d.h. die Polarisation fällt bei diesem Kohlenstoff über sämtliche Einheiten am geringsten aus (73), die Elektroden der Batterie mit diesem Kohlenstoff (CB2) zeigen nach der Zyklisierung auch einen geringen Sulfatierungsgrad (Tabelle 4-16). Dieser Potentialverlauf entspricht dem Verhalten der Batterie mit CB2, welches im 17,5 % Zyklientest (Variante A) beobachtet wurde.

Auffallend ist weiterhin, dass der Verlauf der Entladeschlussspannungen – insbesondere beim LB über die Einheiten des Tests hinweg flacher wird. Solche Kurvenverläufe wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben. Daraus lässt sich schließen, dass im Zyklenbetrieb oder während der Ausgleichladungen irreversible Änderungen auftreten, die offenbar nicht nur den bekannten Alterungserscheinungen (wie z.B. Sulfatierung) der negativen Elektrode entsprechen. So würde sich Sulfatierung in einem abweichenden Potential gleich zu Beginn einer jeweils folgenden Einheit zeigen (73) (wie bei der Batterie mit dem CB1, 0,3 %). Bei den bleibenden Änderungen, durch die der veränderte Potentialverlauf hervorgerufen wird, ist an eine Umverteilung der Kohlenstoffpartikel in der negativen Aktivmasse zu denken (Abbildung 4-33). Denn auf Grund der im Vergleich zu Blei geringeren Dichte von Bleisulfat kommt es – wie sich auch in den Öffnungsbefunden der Batterien zeigte – durch Sulfatierung der negativen Elektroden zur Expansion des negativen Aktivmaterials. In Folge dessen werden die Kohlenstoffpartikel während des Zyklenbetriebs aus dem Aktivmaterial verdrängt und schließlich durch den flüssigen Elektrolyten oder durch Gasung aus der Elektrode herausgespült. Dies konnte ebenfalls bei den im Anschluss an die Batteriezyklisierung (17,5 % Entladetiefe, Variante A) stattfindenden Batterieöffnungen bestätigt werden. So zeigte der

Elektrolyt, der üblicherweise klar oder hellgräulich gefärbt ist, nach den Batteriezyklisierungen eine dunkelgraue bis tiefschwarze Farbe. Die Migration der Kohlenstoffpartikel ist insofern als problematisch anzusehen, als dass sie mit zunehmendem Batteriealter nicht mehr im Innern der Elektroden wirken können, d.h. im Platteninneren läuft die Reaktion von Pb^{2+} zu Pb nur noch gehindert ab.

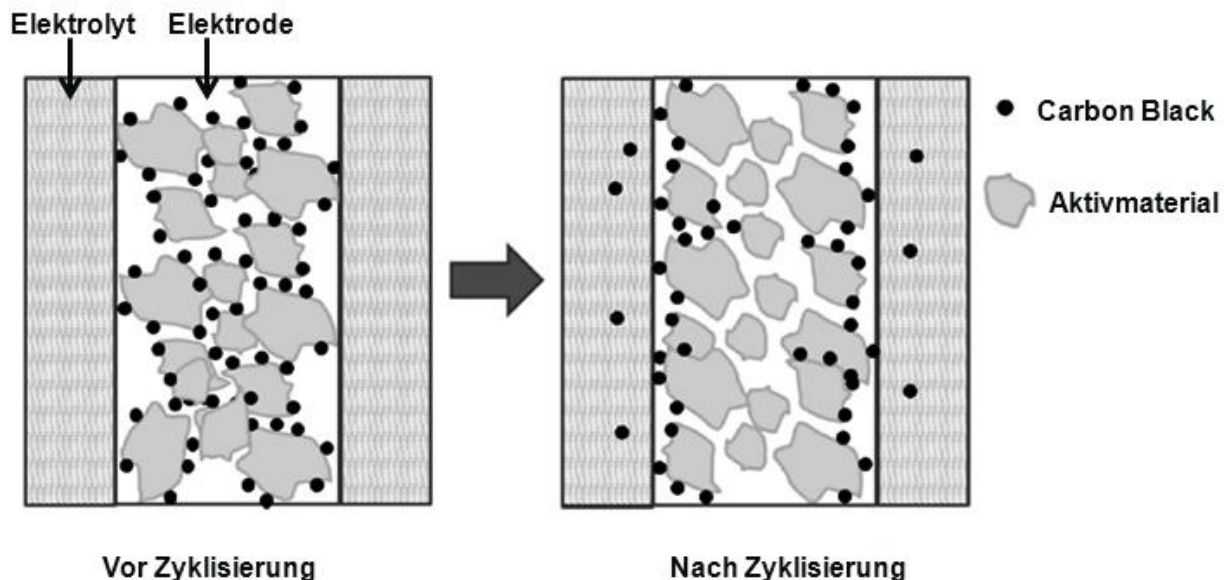


Abbildung 4-33. Schematische Darstellung der Verteilung der Kohlenstoffpartikel vor und nach der Zyklierung mit 17,5 % Entladetiefe im negativen Aktivmaterial (mit freundlicher Genehmigung der Firma Cabot Corp.)

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Batteriealterung im Labor (A) zeigen, dass die Primärpartikelgrößen und die Aggregatstrukturen der in die negativen Aktivmassen eingesetzten Carbon Blacks die Zyklenlebensdauer der Batterien beeinflussen. So sind für eine hinreichend gute elektrochemische Aktivität viele Partikelkontakte entscheidend, d.h. kleine Leervolumina, die insbesondere bei wenig verzweigten Aggregaten auftreten. Zu kleine Partikel (< 50 nm) agglomerieren stark und lassen sich daher schlecht in das negative Aktivmaterial dispergieren. Unregelmäßig in die negative Aktivmasse dispergierte Partikel bergen den Nachteil, dass es Bereiche im Aktivmaterial gibt, die mit Kohlenstoffpartikeln überladen sind und damit lokal hohe Stromdichten hervorrufen, was zur Folge hat, dass die Batterieelektroden in diesen Bereichen zu stark beansprucht werden; dies führt schlussendlich zu einem frühzeitigen Batterieausfall. Aus-

gleichsladungen können darüber bedingt durch eine Regeneration bzw. Wiederherstellung des Aktivmaterials hinweghelfen. Die H₂-Referenzelektrodenmessungen zeigten, dass es durch die Batteriezyklisierungen neben Sulfatierung auch zu anderen bleibenden Änderungen an den negativen Elektroden kommt. Es konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei diesen bleibenden Änderungen um eine Umverteilung der Kohlenstoffpartikel im negativen Aktivmaterial handelt.

4.3.2 BATTERIEALTERUNG IM LABOR (B)

Im Untersuchungsteil (B) erfolgten eingehende materialanalytische Charakterisierungen (BET-Oberflächen, mittlere Partikelgrößen, Porenvolumina, elektrische Pulverwiderstände, elektrochemische Aktivitäten) von vier Carbon Blacks (CB1¹⁶, CB2*, CB3 und CB4). Dabei lag der Untersuchungsschwerpunkt auf dem Zusammenwirken unterschiedlicher Materialeigenschaften der Carbon Blacks in Bezug auf die Batterielebensdauer. Besonderes Augenmerk wurde bei diesen Untersuchungen auf den Zusammenhang zwischen innerem Ordnungsgrad der Carbon Blacks und der Batterielebensdauer gelegt. Einer der vier untersuchten Carbon Blacks (CB4) wurde auf Basis des CB2 (Untersuchungsteil A, 4.3.1) nach dem Verfahren von Belmont et al. (75) mit Sulfonsäuregruppen (SO₃H-Gruppen) über Diazoniumsalze funktionalisiert. Der Funktionalisierungsgrad betrug 60 %. Es sollte geprüft werden, ob zwischen der Pb-Aktivphase und den SO₃H-Gruppen eine Art „Shuttle-Reaktion“ (Abbildung 4-34) abläuft, wodurch die PbSO₄-Auflösung während des Ladens erleichtert werden soll. Dabei agieren die SO₃H-Gruppen für die Pb²⁺-Ionen als Art Keimbildungsstellen und können zusätzlich eine homogenere Säuredichteverteilung innerhalb der Elektrode bewirken.

¹⁶ Es handelt sich um den CB1 aus Untersuchungsteil (A), 4.3.1.

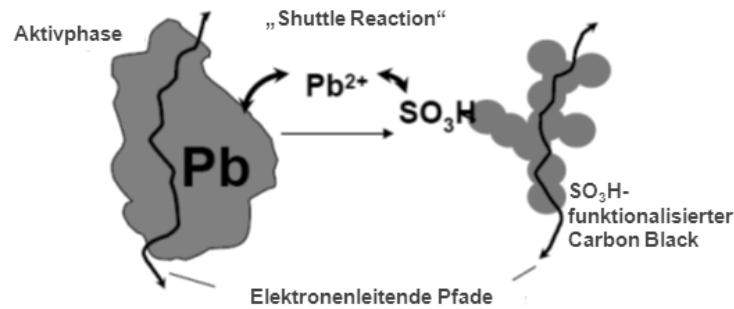


Abbildung 4-34. Schematische Darstellung der „Shuttle Reaktion“ zwischen dem funktionalisiertem Carbon Black und der Pb-Phase (mit freundlicher Genehmigung der Firma Cabot Corp.)

Die vier Carbon Blacks CB1 bis 4 wurden den negativen Aktivmassen von EFBs zugesetzt, die im 17,5 % Zyklentest (Variante B) erprobt wurden. Als Referenz diente eine Batterie mit dem LB.

4.3.2.1 MATERIALANALYTIK – UNTERSUCHUNGEN AN REINEN KOHLENSTOFFEN

Tabelle 4-18 beinhaltet die BET-Oberflächen, die durchschnittlichen Partikelgrößen, die Porenvolumina und die elektrischen Pulverwiderstände der einzelnen Carbon Blacks. Der Parameter der Aktivmasseoberfläche wurde im Rahmen dieses Untersuchungsteils konstant gehalten (Tabelle 4-18), um den Einfluss der anderen in der Tabelle aufgeführten Parameter, insbesondere aber den Einfluss des inneren Ordnungsgrades der Kohlenstoffe auf die Zyklenlebensdauer der Batterien angeben und beurteilen zu können. Der Einfluss der BET-Oberfläche der den negativen Batterieaktivmassen zugesetzten Kohlenstoffen auf die Lebensdauer von Batterien mit festgelegtem Elektrolyten wird in den Arbeiten von Rogachev et al. (54) und Valenciano et al. (35) untersucht. Valenciano's Arbeiten gaben Hinweise auf eine verbesserte Ladungsaufnahmen und auf höherem Niveau verlaufende Entladeschlussspannungen bei einer Batteriezyklisierung wenn Graphitzusätze mit großen BET-Oberflächen in die negativen Aktivmassen eingesetzt werden. In Rogachev's Untersuchungen erwies sich eine BET-Oberfläche zwischen 635 und 910 cm²/g in Kombination mit einem Massenanteil in der negativen Aktivmasse von ≤ 0,5 % als vorteilhaft für die Lebensdauer einer AGM-Zelle bei Batteriezyklisierung. Hingegen schnitt eine Batteriezelle, deren negative Aktivmasse einen

Kohlenstoff mit einer BET-Oberfläche von 1475 cm²/g enthielt, in Zyklisierungen deutlich schlechter ab. Im Rahmen dieser Arbeit werden Batterien mit flüssigem Elektrolyten untersucht. Deshalb wurden Carbon Blacks mit geringeren BET-Oberflächen (Tabelle 4-18) in die negativen Aktivmassen eingesetzt.

Neben dem größten Porenvolumen sind die Aggregate des mit SO₃H-Gruppen funktionalisierten Carbon Blacks (CB4) die kleinsten, gefolgt vom LB, CB1, CB2* und CB3. Die Funktionalisierung beim CB4 führt auch zu dem im Gegensatz zu den anderen Carbon Blacks erhöhten elektrischen Pulverwiderstand (Tabelle 4-18).

Tabelle 4-18. BET-Oberflächen [m²/g], durchschnittliche Aggegatgrößen [µm], Porenvolumina [cm³/g] und elektrische Pulverwiderstände [mΩ·cm] der CB1, 2*, 3 und 4 und des LB

	CB1	CB2*	CB3	CB4	LB
BET-Oberfläche [cm²/g]	243	58	54	153	29
<ul style="list-style-type: none"> • Carbon Black Anteil bezogen auf die negative Aktivmasse in [%] • Erwartete Aktivmasseoberfläche [m²/g] 	0,2	1,0	1,1	0,3	2,0
Durchschnittliche Aggregatgrößen [µm]	3,8	4,2	6,2	0,05	2,1
Porenvolumen [cm³/g]	0,51	0,20	0,19	0,71	0,05
Elektrischer Pulverwiderstand 470 kg/cm² [mΩ·cm]	77	88	79	4224	51

Verunreinigungen

Die untersuchten Kohlenstoffe zeigen geringe Verunreinigungsgrade (Tabelle 4-19). Eisen kann in allen Carbon Blacks als Hauptverunreinigung gefunden werden. Der CB4 weist die höchsten Verunreinigungsgrade auf; Eisen, Nickel und Kuper können in höherer Konzentration gefunden werden (Tabelle 4-19). Andere Verunreinigungen lagen unter den jeweiligen Nachweisgrenzen.

Tabelle 4-19. Metallverunreinigungen in [ppm] des CB1, 2*, 3 und 4 und des LB

	CB1	CB2*	CB3	CB4	LB
Verunreinigung [ppm]					
Fe	7,5	10	7	31	2
Co	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 2	< 0,3
Cu	< 0,3	< 0,2	< 0,2	10	< 0,3
Cr	< 0,2	< 0,3	0,5	< 2	< 0,3
Ni	< 0,42	1	0,8	94	< 0,3
Mn	< 0,1	< 0,2	< 0,2	< 2	0,3

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Carbon Blacks wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Für die Bestimmung der Partikelgrößen wurden Hell- und Dunkelfeldaufnahmen gemacht. Darüber hinaus wurden auch TEM-Hochauflösungsaufnahmen (HRTEM-Aufnahmen) und Feinbereichselektronenbeugungen (SAED) aufgenommen, um die vorliegenden Aggregate zu charakterisieren. Die Partikel aller Carbon Blacks konnten in Form von Agglomeraten gefunden werden (Abbildung 4-35). In den HRTEM-Abbildungen (Abbildung 4-35) ist der lamellenartige Aufbau der turbostratischen Kohlenstoffe gut erkennbar. Abbildung 4-35 zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen und HRTEM-Abbildungen der Carbon Blacks 1 bis 4 und des LB. Die Aggregate weisen Größen im μm -Bereich auf (Tabelle 4-18), wobei der Aufbau aus Primärpartikeln sichtbar wird. Alle Partikel sind nahezu kugelförmig geformt. Die Partikelgrößen des CB1, 2* und 3 bewegen sich im Bereich von 50-100 nm, die Partikelgröße des funktionalisierten Carbons (CB4) ist mit 25-50 nm deutlich kleiner; die größten Partikel zeigt der LB (50-200 nm). Die Aggregate der Carbon Blacks lassen sich in unterschiedliche Kategorien einteilen (45). So zeigen die Aggregate von CB1, 2* und 3 eine ellipsoid ähnliche Struktur, eine sphärische Struktur zeigen die CB4-Aggregate, die LB-Partikel weisen eine eher verzweigte Aggregatstruktur auf. Insbesondere der CB4 hebt sich von den anderen Carbons deutlich ab: Dieser Carbon Black weist Aggregate auf, deren Form schärfer begrenzt ist; die einzelnen, sehr kleinen Partikel sind dicht an dicht gepackt (Abbildung 4-35). Bei den ähnlich angeordneten CB1- und CB2*-Partikeln sind vereinzelt Bereiche erkennbar, in denen die Partikel vermutlich viele Kontaktstellen haben (schwarze Berei-

che). Innerhalb der Aggregate sind aber auch viele Leerräume erkennbar. Eine ganz andere Partikelanordnung innerhalb der Aggregate zeigen die CBs 3 und 4. Die Partikel sind sehr dicht aneinander gepackt, es sind durchgängig viele Kontaktstellen erkennbar und es gibt sehr wenige Leerräume. Die LB-Aggregate zeigen ähnlich wie die der CB1 und CB2*-Aggregate relativ viele Leerräume, teilweise sind aber auch innerhalb der Aggregate dieser Carbon Blacks Bereiche mit vielen Kontaktstellen erkennbar. Alle Partikel – bis auf den CB3 – zeigen eine poröse Struktur und weisen lamellenartige Schichtstrukturen mit ähnlichem Lamellenabstand (0,40 nm) auf. Für den CB3 wurde ein Lamellenabstand von ca. 0,36 nm ermittelt. Die in Abbildung 4-35 aufgeführten SA-ED Abbildungen der CBs und des LBs zeigen die Ausbildung diffuser Debye Scherrer-Ringe, welche auf eine teilweise Ordnung der um die Rußpartikeln laufenden turbostratischen Lamellen hinweisen. Die Proben zeigen – bis auf den CB3– untereinander nur geringfügige Unterschiede. Beim CB3 hingegen sind die Debye-Scherrer-Ringe weniger diffus, was auf einen höheren Ordnungsgrad hindeutet.

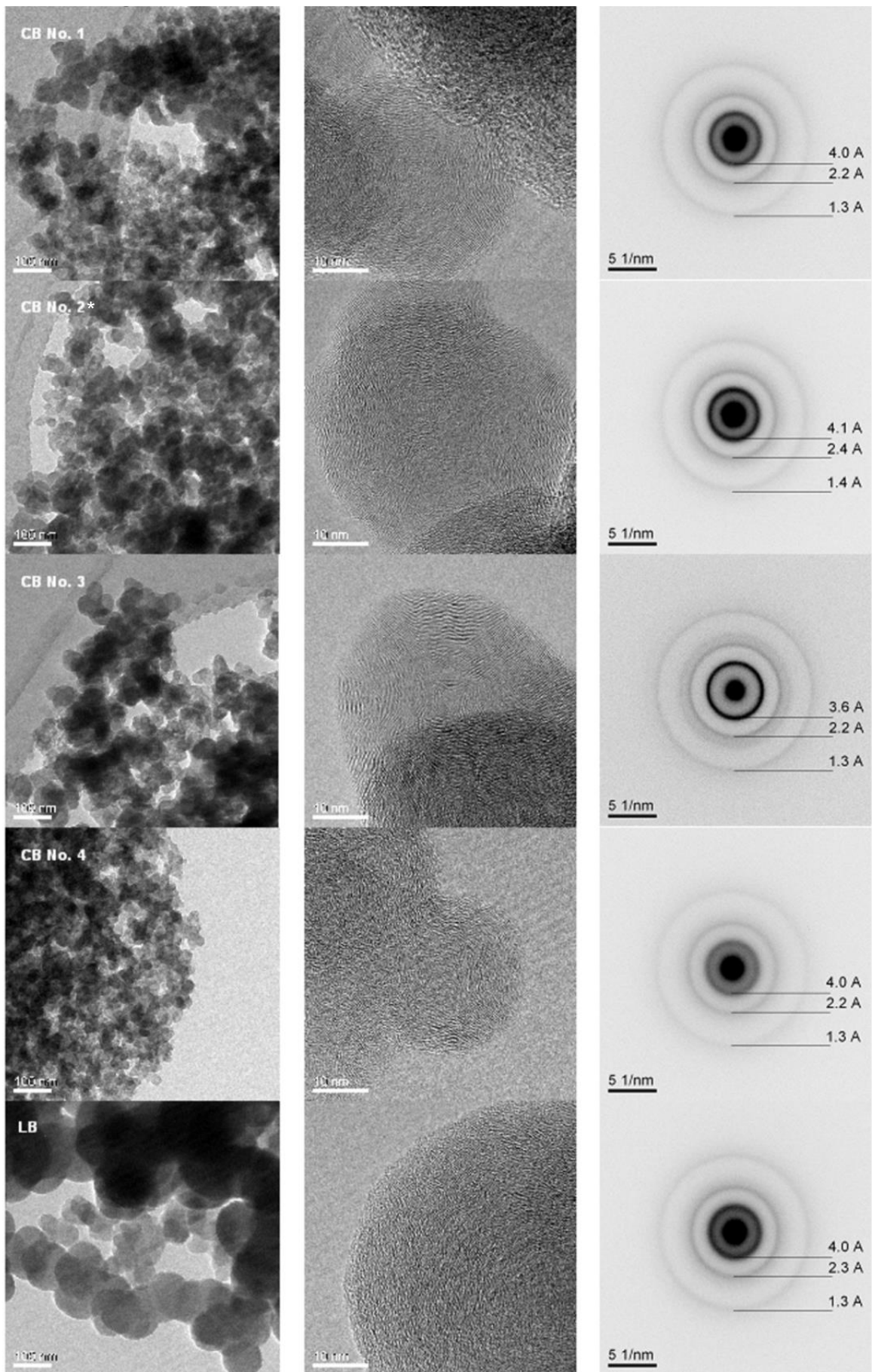


Abbildung 4-35. CB1, 2*, 3, 4 und LB (von oben nach unten): TEM-Hellfeldaufnahmen, HRTEM- und SAED-Abbildungen (von links nach rechts)

Aus den in Abbildung 4-35 gezeigten SAED-Abbildungen wurden radiale Intensitätsverteilungen ermittelt. Diese sind in Abbildung 4-36 dargestellt. Jeder Debye-Scherrer Ring erscheint als lokales Maximum über dem reziproken Abstand vom Primärelektronenstrahl. Explizit sind Maxima zu erkennen, die den Reflexen 0002, 0004 und 0006 von Graphit zugeordnet werden können. Das Hauptmaximum aller Proben – außer dem des CB3 – liegt bei ca. 0,4 nm. Beim CB3 liegt das entsprechende Maximum bei einem geringeren Abstand von ca. 0,36 nm. Dies weist auf den auch in HRTEM-Abbildungen beobachteten höheren Ordnungsgrad dieses Kohlenstoffs hin.

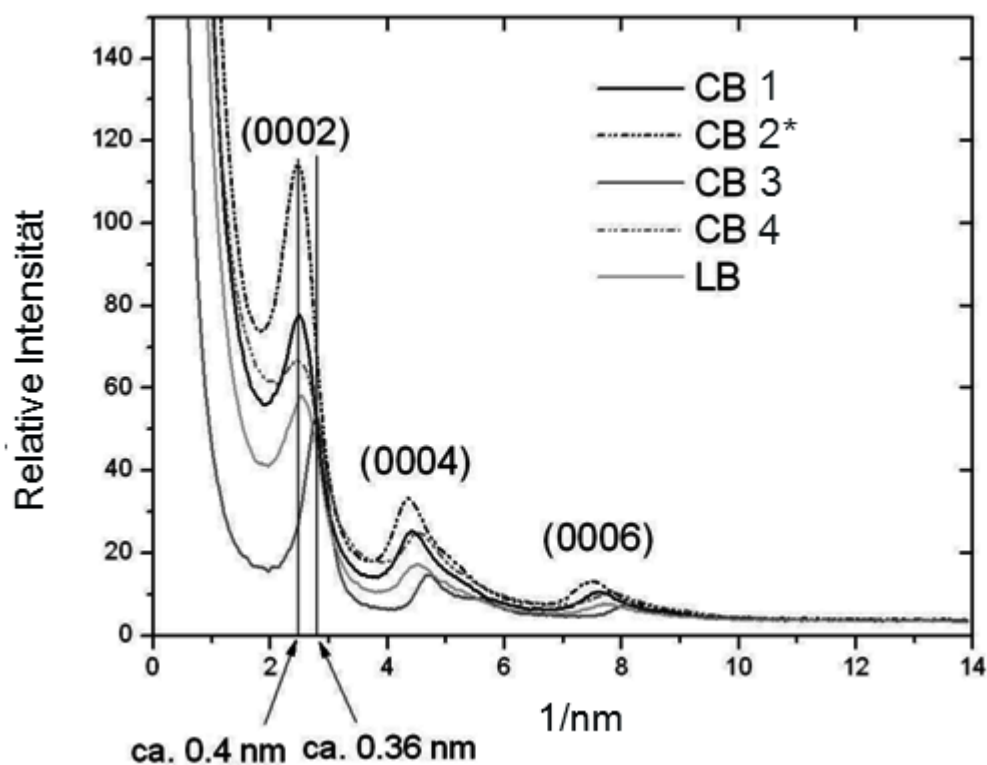


Abbildung 4-36. Radiale Intensitätsverteilungen der Elektronenbeugungen des CB1, 2*, 3, 4 und des LB

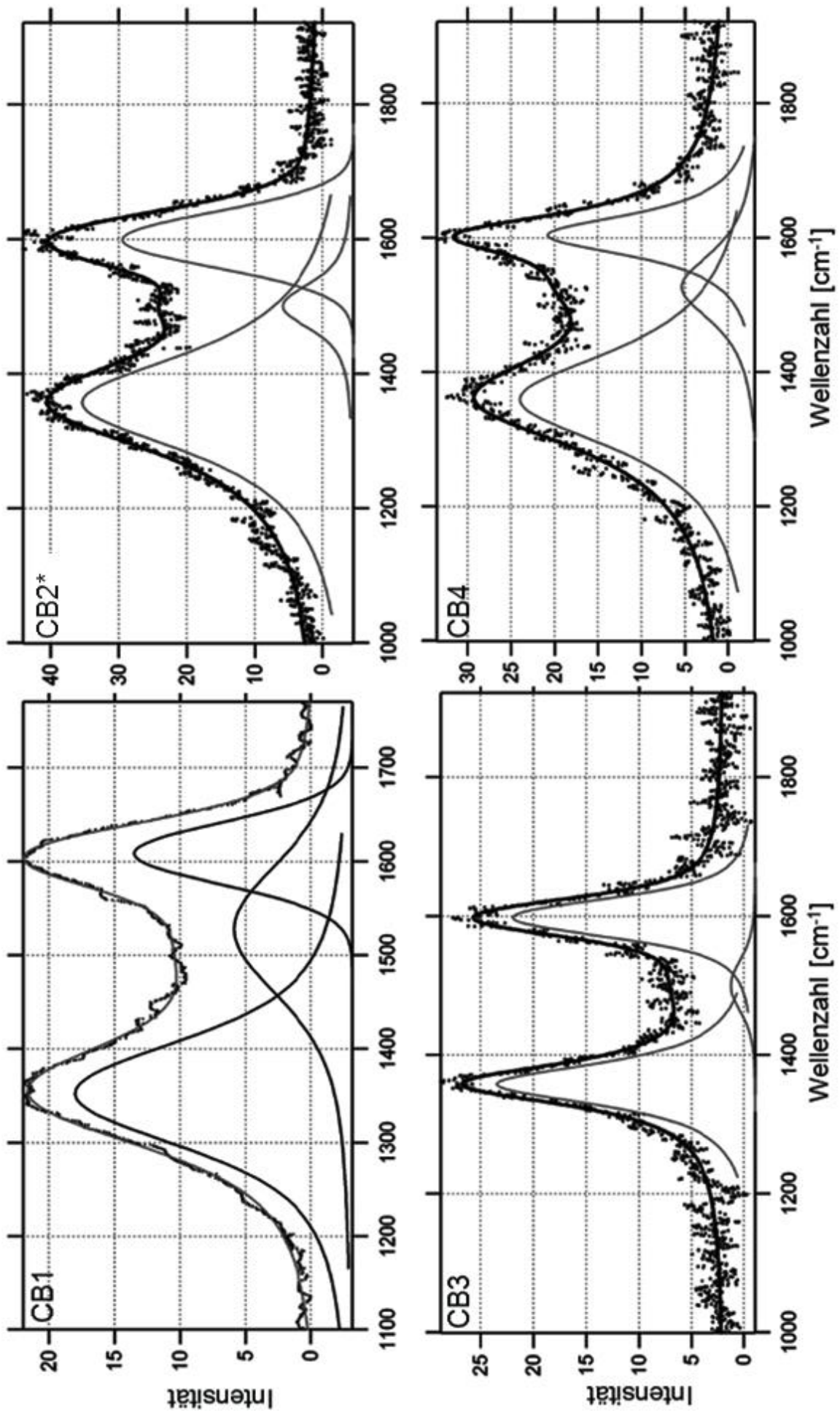
Ramanspektroskopie

Die Charakterisierung der Kohlenstoffe mittels Ramanspektroskopie bestätigt die in den TEM-Messungen gemachte Beobachtung, dass der CB3 die höchste innere Ordnungsstruktur aufweist. In Abbildung 4-37 finden sich die Ramanspektren der Carbon Blacks CB1 bis 4 und des LB. Für die Anpassung der Spektren mittels Voigt-Profilen wurden die G-, A- und D-Bande berücksichtigt. Die Hauptschwingungen sind bei Banden im Bereich von $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ (D-Bande, Symmetrie: A_{1g}) und $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (G-Bande, Sym-

metrie: E_{2g}). Dazwischen erscheint jeweils eine breite und schwache Bande (A-Bande, 1500 cm^{-1}), welche auf amorphe Strukturen (sp^3 -Hybridisierung) innerhalb der Carbons hinweist (73). Die Größe der amorphen Domänen innerhalb der untersuchten Kohlenstoffe nimmt in der Reihenfolge $LB > CB2^* > CB1 > CB4 > CB3$ ab. In allen Spektren – bis auf jenem des CB3 – finden sich breite D- und G-Banden, welche eher auf eine geringe Anzahl an höher geordneten Bereichen innerhalb der Kohlenstoffe hinweisen. Durch die Banden wird ein nur geringer Ordnungsgrad innerhalb der Kohlenstoffmaterialien indiziert. Im Spektrum des CB3 sind scharfe Banden erkennbar, sowie eine schwach ausgeprägte A-Bande, was auf eine höhere Ordnungsstruktur hinweist (Abbildung 4-37). In Tabelle 4-20 finden sich neben den L_a -Werten auch die jeweils gemessenen Wellenzahlen. Während alle Carbon Blacks (bis auf CB3) niedrige L_a -Werte zwischen 1 und 1,6 nm aufweisen, ist der L_a -Wert mit 3,2 nm für den CB3 um das zwei bis dreifache höher, was die bereits in den SAED-Analysen (Feinbereichselektronenbeugungen) gemachte Beobachtung bestätigt, dass der CB3 eine signifikant höhere innere Ordnungsstruktur aufweist.

Tabelle 4-20. Wellenzahlen [cm^{-1}] und L_a -Werte [nm] des CB1, 2*, 3, 4 und des LB

	CB1	CB2*	CB3	CB4	LB
Wellenzahl [cm^{-1}]					
D-Bande	1352 ± 1	1357 ± 1	1358 ± 1	1360 ± 3	1358 ± 1
A-Bande	1539 ± 17	1500 ± 2	1499 ± 4	1519 ± 5	1559 ± 12
G-Bande	1609 ± 2	1599 ± 1	$1597 \pm 0,3$	1604 ± 2	1605 ± 1
L_a [nm]	$1,5 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,4$



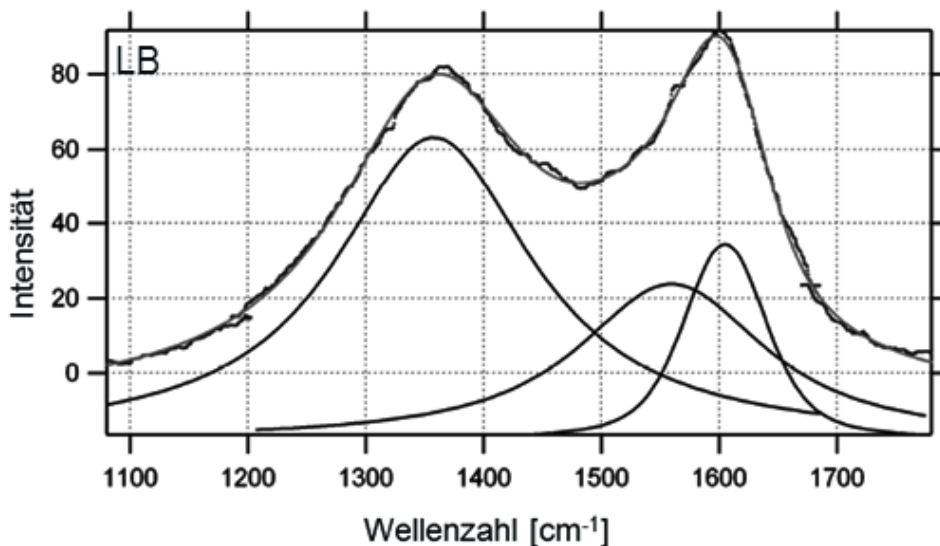


Abbildung 4-37. Ramanspektren des CB1, 2*, 3 und 4 (von links oben nach rechts unten) und des LB (unten)

Zyklische Voltammetrie

Abbildung 4-38 zeigt die Zykelvoltammogramme der Carbon Blacks und des Lamp Black. Die Voltammogramme wurden bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (5, 20 and 100 mV/s) aufgenommen. Gezeigt ist jeweils der dritte aufgenommene Zyklus. Die erhaltenen Strom-Spannungskurven (I/U-Kurven) ähneln denen eines Doppelschichtkondensators (76). Der stärker werdende Abfall der kathodischen Strom-Spannungskurve der CB1, 3, 4- und LB-Elektroden (Abbildung 4-38 a), b), c)) hängt nach Pavlov et al. (29) mit der Reduktion von H⁺-Ionen und dem Einfügen der Wasserstoff-Atome in die Kohlenstoff-Struktur zusammen. Während der anodischen Polarisierung werden zunächst die Wasserstoff-Atome reduziert, wodurch jeweils die auf den Abbildungen erkennbare Hysterese in den Kurvenverläufen verursacht wird (29) (Abbildung 4-38 a), b), c)). Die Zykelvoltammetrie-Messungen zeigen, dass sich das elektrochemische Verhalten der Kohlenstoffe in Abhängigkeit von den jeweiligen Vorschubgeschwindigkeiten ändert. Je höher die Vorschubgeschwindigkeit ist, desto größer wird die elektrochemische Aktivität der untersuchten Kohlenstoffe. Dieses Phänomen wurde auch an Elektroden aus Carbon Nanotubes beobachtet (77).

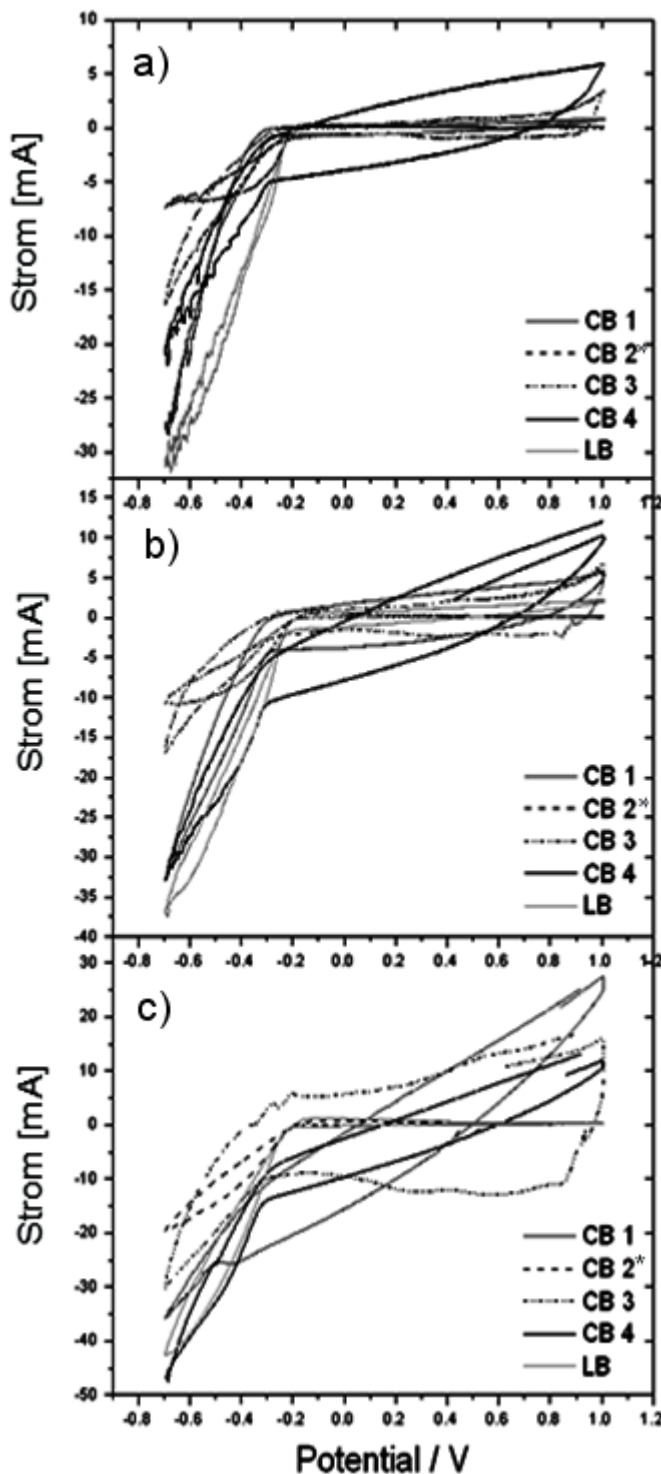


Abbildung 4-38. Zyklovoltammogramme der CB1, 2*, 3 und 4 und des Lamp Blacks bei 5 mV/s (oben), 20 mV/s (mitte) und 100 mV/s (unten)

Aus dem ersten Zyklovoltammogramm (Abbildung 4-38 a)) ist ersichtlich, dass der funktionalisierte CB (CB4) eine erhöhte Elektrodenleitfähigkeit zeigt. Dies ist auf die sich an der Oberfläche des Carbon Blacks befindlichen Sulfonsäuregruppen zurückzuführen. Eine Erklärung ist, dass Diffusionswege verkürzt werden; der Ladungstransport kann schneller erfolgen. Darüber hinaus ist das Porenvolumen dieses Kohlenstoff-Typs im Gegensatz zu den anderen CBs und dem LB mit $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$ relativ groß, ebenso wie die BET-Oberfläche (Tabelle 4-18). So kann der Elektrolyt gut in die Poren des Materials gelangen und die Oberfläche benetzen. Obwohl der CB3 eine um den Faktor drei geringere Oberfläche und ein geringeres Porenvolumen aufweist als der CB4 (Tabelle 4-18) zeigt er – auf Grund seines hohen inneren Ordnungsgrades und der sich offenbar günstig auswirkenden dichten Packung der Partikel (viele Partikelkontaktstellen, Abbildung 4-35) – auch eine gute Elektrodenperformance. Die CBs1, 2* und der LB zeigen die geringsten

Elektrodenleitfähigkeiten. Es wird deutlich, dass sowohl eine hohe Ordnung, als auch die Funktionalisierung für die Elektrodenperformance wichtige Parameter sind. Aus Abbildung 4-38 b) ist erkennbar, dass bei 20 mV/s neben dem CB3 und 4 auch der CB1 eine gute Elektrodenperformance zeigt. Der CB1 besitzt – ebenso wie der CB4 ein gro-

ßes Porenvolumen (Tabelle 4-18), welches offenbar dazu führt, dass ein großer Teil der Poren für den Elektrolyten zugänglich ist. Es fällt auf, dass die Strom-Spannungskurve des CB4 nicht geschlossen ist. Möglicherweise finden die Elektrodenreaktionen zu schnell statt, so dass sich kein quasi-stationärer Zustand einstellen kann. Eine weitere Erklärung ist, dass es zu einer Begrenzung durch die Doppelschichtaufladung (78) oder zu einer Zerstörung des Elektrodenmaterials kommt. Die Stromspannungskurven bei 100 mV/s sind – bis auf die des LB – alle geöffnet (Abbildung 4-38 c)), d.h. die Kinetik ist zu langsam und eine Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s für alle Proben zu schnell. Die elektrochemischen Aktivitäten des CB1 und insbesondere auch die des CB4 steigen mit der Vorschubgeschwindigkeit an. Im Gegenzug zeigen der LB und der CB2* kaum Aktivität. Offenbar führen kleine BET-Oberflächen und kleine Porenvolumina in Kombination nicht zu einer Erhöhung der elektrochemischen Aktivität, falls keine höhere Ordnung des vorliegenden Materials (wie beim CB3, der auch ein kleines Porenvolumen und eine kleine BET-Oberfläche aufweist) oder eine Funktionalisierung vorhanden ist.

4.3.2.2 ELEKTRISCHE BATTERIEPRÜFUNGEN

In Tabelle 4-21 finden sich die Werte aus der Eingangsvermessung. Sämtliche Versuchsbatterien zeigten in der Eingangsvermessung vergleichbare Werte für Ruhespannung, Innenwiderstand, Kapazität und Gewicht.

Tabelle 4-21. Ruhespannungen [V], Innenwiderstände [mΩ], Kapazitäten [Ah] und Gewichte der geprüften Musterbatterien mit den CBs und dem LB in den negativen Aktivmassen

Batterie	Ruhespannung [V]	Innenwiderstand [mΩ]	Kapazität [h]	Gewicht [kg]
59 Ah (CB1)	12,80	3,53	23,25	18,45
59 Ah (CB2*)	12,77	3,60	21,32	18,2
59 Ah (CB3)	12,76	3,63	21,24	18,4
59 Ah (CB4)	12,79	3,68	22,05	18,1
59 Ah (LB)	12,77	3,67	22,26	17,87

Überladetests

Abbildung 4-39 zeigt die nach 3.1.5 bestimmten Wasserverbräuche während des Überladens der Batterien mit den unterschiedlichen CBs und dem LB in der negativen aktiven Masse. Es ist ersichtlich, dass die Batterien mit dem CB1, 4 und dem LB ähnliche Wasserverbräuche zeigen (Abbildung 4-39). Die Batterien mit dem CB2* und 3 zeigen ebenfalls vergleichbare Wasserverbrauchswerte, doch sind diese deutlich höher als die der Batterien mit dem CB1, 4 und dem LB (Abbildung 4-39).

Die im Gegensatz zu den anderen Kohlenstoffen höheren Verunreinigungsgrade (Tabelle 4-19) im CB4 führen offenbar nicht zu erhöhten Wasserverbrauchswerten.

Unter Berücksichtigung der nach Lam et al. (57) zulässigen Höchstgrenzen für Verunreinigungen im Elektrolyten von Bleibatterien und der Tatsache, dass die Batterien mit dem CB1, 2, 4 und dem LB ähnliche Säureschichtungsgrade zeigen (Tabelle 4-22), kann gefolgert werden, dass die Verunreinigungsgrade im CB1, 2, 4 (obwohl der CB4 den höchsten Verunreinigungsgrad zeigt, Tabelle 4-19) und LB keine erhöhte Gasung provozieren und sich damit auch nicht in der Zyklisierung auf die Batterielebensdauer auswirken sollte. Eine gegenüber den anderen Batterien deutlich reduzierte Säureschichtung zeigt der Elektrolyt der Batterie mit dem CB3 ($\Delta\rho = 0,021 \text{ kg/L}$, Tabelle 4-22). Obwohl bekannt ist, dass insbesondere Elemente aus der Chrom-Gruppe zu vermehrten Gasungsraten und erhöhten Wasserverbräuchen führen (58), sollte die de-

tektierte Menge im Kohlenstoff berücksichtigt werden (0,5 ppm Chrom im Kohlenstoff bedeuten einen Gehalt von 0,005 ppm Chrom im Elektrolyten der Batterie). Dieser geringe Gehalt an Chrom wird nach Lam et al. (57) als harmlos eingestuft. Hier ist vielmehr an einen Einfluss der hohen inneren Ordnungsstruktur des CB3 zu denken. So könnte die geringe Säureschichtung im Elektrolyten der Batterie dadurch begründet werden, dass das hochgeordneten Kohlenstoffnetzwerk des CB3 eine gleichmäßige Stromverteilung ermöglicht, die wiederum für eine gleichmäßige Säuredichteverteilung über die Höhe der Platten sorgt.

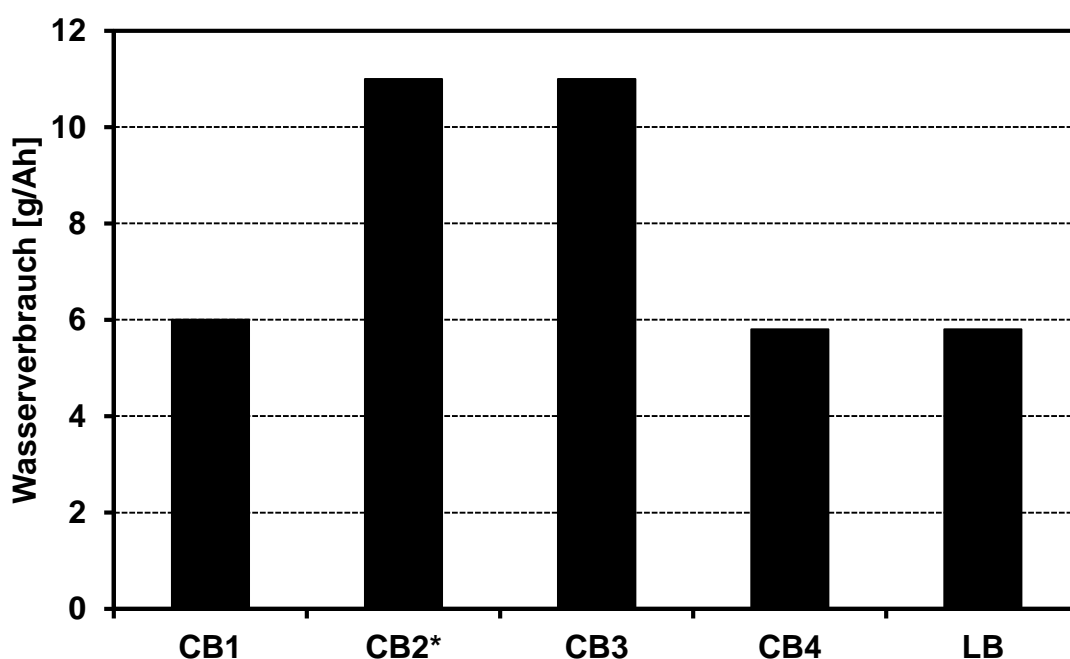


Abbildung 4-39. Wasserverbräuche in den Überladetests der 12 V 59 Ah EFBs mit den CB1, 2*, 3 und 4 und dem LB

Tabelle 4-22. Säuredichten ρ [kg/L] vor und nach dem 17,5 %-Zyklentest (Variante B)

	59 Ah (CB1)	59 Ah (CB2*)	59 Ah (CB3)	59 Ah (CB4)	59 Ah (LB)
ρ vor der Zykl.	1,287 ($\pm 0,002$)	1,297 ($\pm 0,018$)	1,298 ($\pm 0,014$)	1,295 ($\pm 0,021$)	1,289 ($\pm 0,003$)
ρ nach der Zykl, (oben)	1,125 ($\pm 0,016$)	1,129 ($\pm 0,047$)	1,195 ($\pm 0,013$)	1,129 ($\pm 0,019$)	1,131 ($\pm 0,009$)
ρ nach der Zykl, (unten)	1,199 ($\pm 0,019$)	1,209 ($\pm 0,018$)	1,217 ($\pm 0,024$)	1,192 ($\pm 0,012$)	1,194 ($\pm 0,042$)

Zyklen mit 17,5 % Entladetiefe

In Abbildung 4-40 sind die Verläufe der Entladeschlussspannungen der im 17,5 % Zyklentest (Variante B) geprüften Batterien mit den jeweiligen CBs und dem LB über die Zyklenzahl aufgetragen.

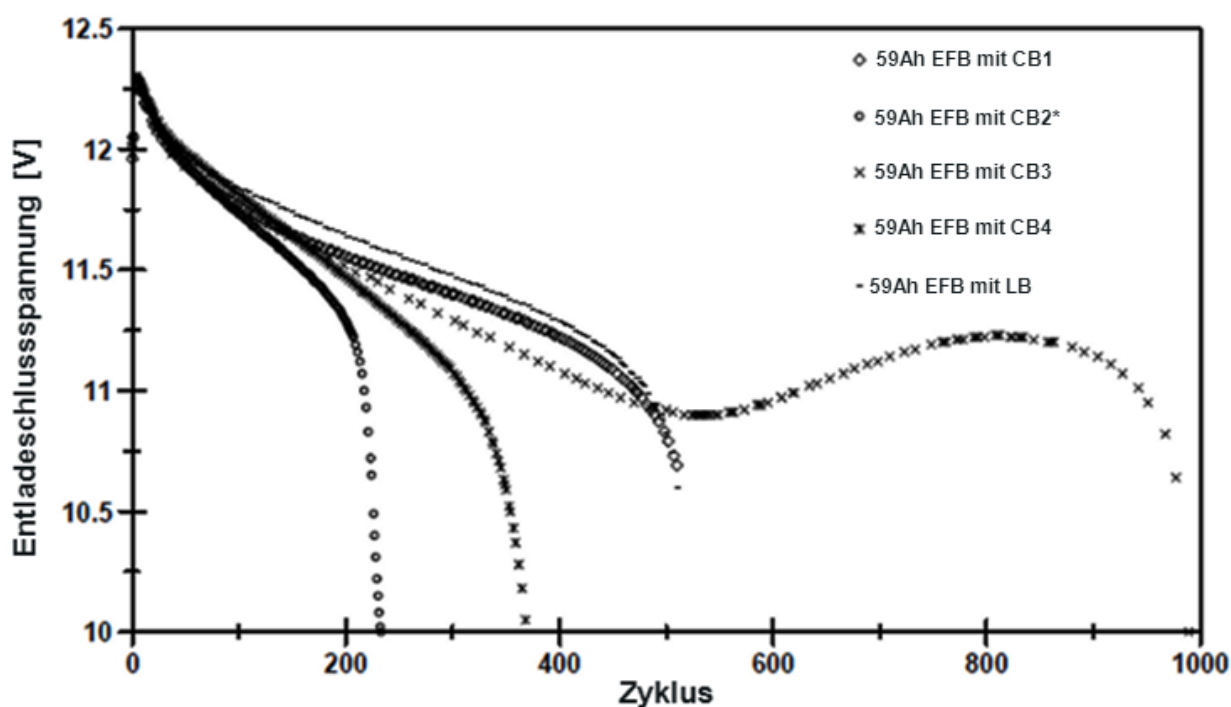


Abbildung 4-40. 17,5 % Zyklentest (Variante B): Vergleich von 59 Ah EFBs (mit dem CB1, 2*, 3 und 4 in der negativen Aktivmasse), Referenzbatterie: 59 Ah mit LB

Es ist ersichtlich, dass die Batterie, welche den CB mit der höchsten Ordnungsstruktur (CB3) in der negativen Aktivmasse enthält, mit 1000 Zyklen im Vergleich zu den anderen geprüften Batterien (~ 500 Zyklen für die Batterien mit dem CB1 und dem LB, ~ 230 Zyklen für die Batterie mit dem CB2* und ~ 370 Zyklen für die Batterie mit dem CB4) eine um den Faktor 2 längere Lebensdauer erzielt (Abbildung 4-40). Interessant ist der Einbruch der Entladeschlussspannungs-Kurve der Batterie mit dem CB3 nach etwa 500 Zyklen (Abbildung 4-40). Dies könnte auf eine Regeneration der Batterie, bedingt durch eine Neu- bzw. Umordnung der in die negative Aktivmasse integrierten Kohlenstoff-Partikel zurückzuführen sein. In Abbildung 4-41 ist die Anzahl der durchfahrenen Zyklen (17,5 % Zyklientest, Variante B) gegen die L_a -Werte, die aus den Raman-Messungen der Carbon Blacks bestimmt wurden, aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass ein hoher Ordnungsgrad des Kohlenstoffs mit einer verlängerten Zyklenlebensdauer einhergeht. In Abbildung 4-41 sind exemplarisch zwei mögliche Varianten des Zusammenhangs (linear und exponentiell) zwischen Zyklenlebensdauer und L_a -Werten dargestellt, da die Datenlage zum jetzigen Zeitpunkt noch keine strikte Festlegung des Korrelationszusammenhangs erlaubt.

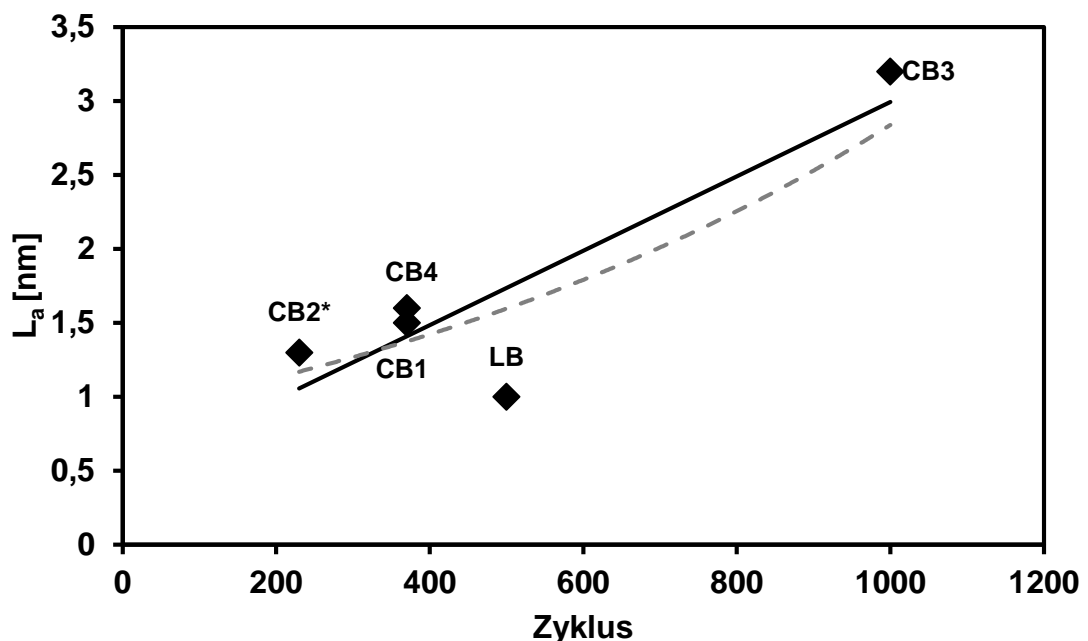


Abbildung 4-41. Korrelation zwischen der Zyklenlebensdauer (im 17,5 % Zyklientest, Variante B) und den L_a -Werten aus Raman-Messungen der Carbon Blacks (CB 1, 2*, 3, 4 und LB), die in die negativen Aktivmassen der 59 Ah EFBs eingebracht wurden

Überraschend ist der Verlauf der Entladeschlussspannungskurve der Batterie mit dem CB4 in der negativen Aktivmasse. Obwohl dieser Carbon Black (CB4) neben einem mäßig hohem inneren Ordnungsgrad (Tabelle 4-20), eine sehr gute elektrochemische Aktivität in den Zyklovoltammetrie-Messungen zeigt (Abbildung 4-38), sinkt die Entladeschlussspannung in der Zyklisierung bereits nach 370 Zyklen unter 10 V (Abbildung 4-40). Dass sich diese Batterie im Zyklientest verhältnismäßig schlecht schlägt, könnte auf die sehr kleinen CB4-Partikel (Abbildung 4-35) zurückzuführen sein. So neigen die im Gegensatz zu den anderen Kohlenstoffpartikeln kleinen Partikel des CB4 stärker zu einer Agglomeration, was eine schlechte Dispergierbarkeit des Materials zur Folge hat (79). Die Aggregate in den Agglomeraten wechselwirken untereinander, was mit einer Störung der Ionenwanderung einhergehen könnte. Durch die Agglomerierung der Nanopartikel sind die an sich sehr nützlichen großen Poren des Kohlenstoffmaterials, (Tabelle 4-18) nicht mehr für den Elektrolyten zugänglich. Diese Schwierigkeiten in Bezug auf die Dispergierbarkeit von Kohlenstoffagglomeraten sind auch aus Untersuchungen von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien bekannt (72). Neben verstärkter Agglomeratbildung bei den CB4-Partikeln weist der CB4 auf Grund der SO_3H -Funktionalisierung auch einen im Gegensatz zu den anderen Kohlenstoffen sehr hohen elektrischen Pulverwiderstand auf (Tabelle 4-18).

Der CB2* weist im Vergleich zum CB3 neben einem um das dreifach geringeren Ordnungsgrad (Tabelle 4-20), geringeren Partikelgrößen (Abbildung 4-35) und geringerer elektrochemischer Aktivität in den Zyklovoltammetrie-Messungen (Abbildung 4-38), eine ähnliche Porosität (Tabelle 4-18) und einen ähnlichen elektrischen Pulverwiderstand (Tabelle 4-18) auf und bricht im Zyklientest deutlich früher (nach 370 Zyklen) in der Entladeschlussspannung ein (Abbildung 4-40). Der CB1 zeigt einen geringeren Ordnungsgrad (Tabelle 4-20), eine um das 2,5-fache höhere Porosität als der CB3, einen vergleichbaren elektrischen Pulverwiderstand (Tabelle 4-18) und elektrochemische Aktivität in den Zyklovoltammetrie-Messungen (Abbildung 4-38) wie der CB3 und erreicht dafür 500 Zyklen im Test mit 17,5 % Entladetiefe Variante (B) (Abbildung 4-40).

Die Batterie mit dem LB, der elektrochemisch wenig aktiv ist (Abbildung 4-38), weist vergleichsmäßig kleine Poren (Tabelle 4-18) und einen nur geringen Ordnungsgrad (Tabelle 4-20) auf, zeigt aber einen nur geringen elektrischen Pulverwiderstand (Tabelle 4-18), und erreicht ebenso wie die Batterie mit dem CB1 500 Zyklen im 17,5 % Zyklientest, Variante B (Abbildung 4-40).

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Batteriealterung im Labor (A) zeigen, dass die unterschiedlichen Materialeigenschaften der in die negativen Aktivmassen eingesetzten Carbon Blacks in Summe wirken, wobei die innere Ordnungsstruktur zu den bedeutendsten Parametern in Bezug auf die Batterielebensdauer gehört. So führt eine hohe Ordnungsstruktur des in die negative Aktivmasse eingesetzten Kohlenstoffs (CB3) zu einer im Gegensatz zu den anderen erprobten Kohlenstoffen um den Faktor zwei verlängerten Zyklenlebensdauer. Dabei hat der CB3 keine große BET-Oberfläche und weist – im Gegensatz zu den anderen Kohlenstoffen eher kleinere Porenvolumina auf. Kleine Porenvolumina und kleine BET-Oberflächen bewirken in Kombination mit einem geringen bis mäßigen inneren Ordnungsgrad der Kohlenstoffe eine verkürzte Batterielebensdauer.

Obwohl der mit Sulfonsäuregruppen oberflächenmodifizierte Carbon Black (CB4) in Zyklovoltammetriemessungen eine sehr gute elektrochemische Aktivität zeigte, konnte sich dieses positive elektrochemische Verhalten in der negativen Aktivmasse der zyklisierten Batterie nicht durchsetzen. Im Zyklentest war ein frühzeitiger Ausfall der Batterie mit diesem Kohlenstoff (CB4) feststellbar, bedingt durch die sehr kleinen Kohlenstoffpartikel, die zu verstärkter Agglomeration neigen. Ein Einfluss der in den Carbon Blacks enthaltenen geringen Verunreinigungsgrade auf die Batteriezyklenlebensdauer konnte nicht nachgewiesen werden. So sollte die in der Literatur vertretende Meinung, ausschließlich besonders reine Kohlenstoffe im negativen Aktivmaterial zu verwenden (27), differenziert werden: Entscheidend für eine Einflussnahme von Verunreinigungen auf die Batterielebensdauer ist a) die eingesetzte Menge an Kohlenstoff und b) der Verunreinigungsgrad.

4.3.3 BATTERIEALTERUNG IM LABOR (C1) – IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Um Rückschlüsse auf die Wirkweise der Carbon Blacks in der negativen Aktivmasse ziehen zu können, wurden Impedanzmessungen an zwei Batterien (59 Ah EFB) durchgeführt. Eine Batterie enthielt im negativen Aktivmaterial den hochgeordneten CB3, die andere Batterie enthielt keinen Kohlenstoffzusatz, sie diente als Referenz. Abbildung

4-42 zeigt die Impedanzspektren (Nyquist- und Bode-Diagramme) der beiden 59 Ah EFBs, die während der in Tabelle 3-5 beschriebenen Zyklierung bei a) 100 % SOC und b) 50 % SOC aufgenommen wurden. Im Bereich hoher Frequenzen ist bei beiden Ladezuständen kein Unterschied zwischen den beiden Batterien erkennbar. Bei kleineren Frequenzen (0,01 Hz – 1 Hz) ist ein geringerer Anstieg der Kurve der Batterie mit Kohlenstoff sowohl bei 100 % als auch bei 50 % SOC erkennbar (Abbildung 4-42), wobei der Unterschied zwischen beiden Batterien bei 50 % SOC deutlicher ausgeprägt ist. Während die Ortskurven im in Abbildung 4-42a) abgebildeten Nyquist-Diagramm auf einen begrenzten Diffusionsvorgang hindeuten, weisen die Ortskurven in Abbildung 4-42b) auf einen unbegrenzten, idealen Diffusionsvorgang hin. Die sowohl bei 100 % als auch bei 50 % SOC geringere Steigung der Kurve der Batterie mit dem CB3 in der Aktivmasse deutet auf eine verbesserte Ladungsaufnahme dieser Batterie hin.

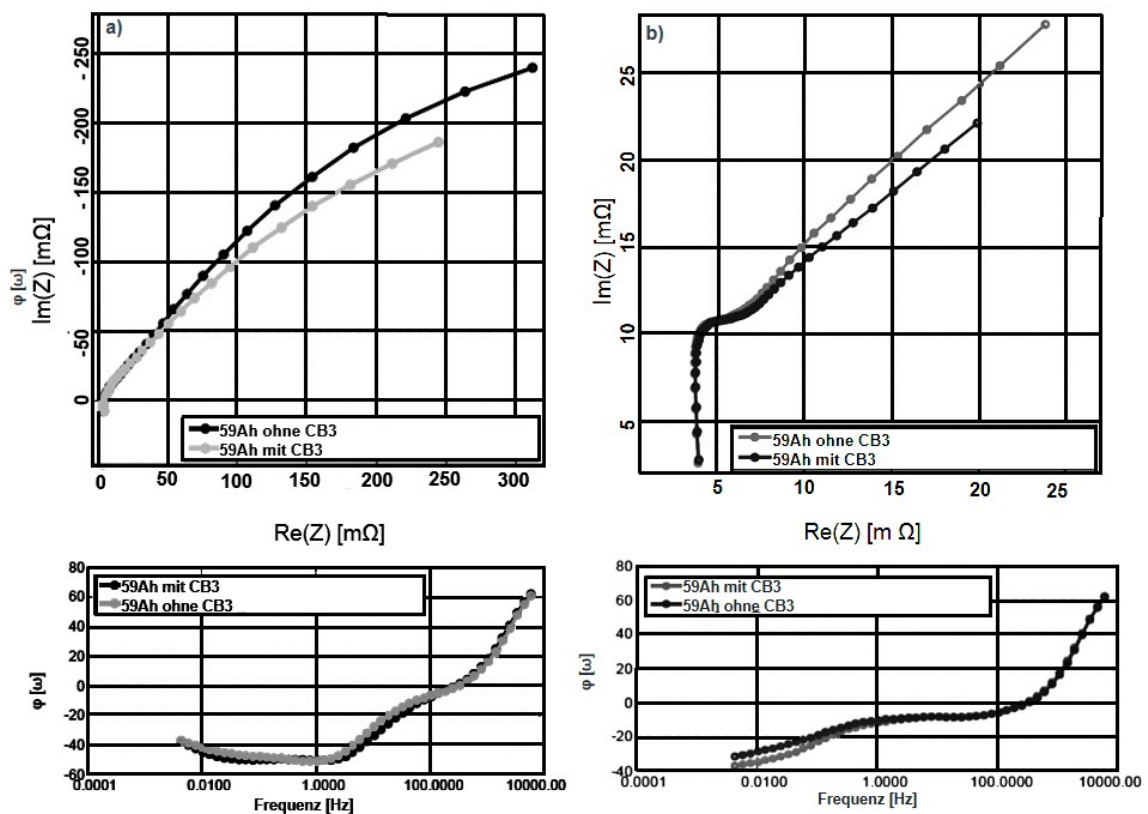


Abbildung 4-42. Impedanzspektren (Nyquist-Diagramme, oben und Bode-Diagramme, unten) (a) bei 100 % SOC (links) der 59 Ah EFB mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse bzw. der 59 Ah ohne C in der negativen Aktivmasse und b) bei 50 % SOC (rechts) der 59 Ah EFB mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse bzw. der 59 Ah ohne C in der negativen Aktivmasse

Da der Carbon Black in die negativen Batterieelektroden eingebracht wurde, wurden Impedanzspektren von den negativen Elektroden aufgenommen (Abbildung 4-43). Dies gelang durch den unter 3.1.4.4 beschriebenen Versuchsaufbau (Abbildung 3-2) mit Hilfe von H₂-Referenzelektroden. Die Messungen erlauben so – im Gegensatz zu den Impedanzspektren der Gesamtbatterie (Abbildung 4-42) eine von der positiven Elektrode abgekoppelte Betrachtung der negativen Elektrode. Die Spektren der negativen Elektroden wurden bei 50 % SOC während a) des Entladens mit I_{20} und b) des Ladens mit I_{20} aufgenommen. Dargestellt sind hier jeweils die Nyquist- und Bode-Diagramme. Am Durchmesser der Halbkreise ist ersichtlich, dass sowohl während des Entladens als auch während des Ladens der Widerstand der Batterie mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse kleiner ist als bei der Batterie ohne Kohlenstoffzusätze. Während in Bereichen hoher Frequenzen keine Unterschiede zwischen den beiden Batterien erkennbar sind, deutet sich bei der Batterie mit dem Kohlenstoffzusatz in beiden unter a) und b) dargestellten Spektren im Bereich kleinerer Frequenzen (0,01 Hz – 1 Hz) ein zweiter Halbkreis an (Abbildung 4-43), der auf die Anwesenheit des Carbon Blacks CB3 in der negativen Aktivmasse zurückzuführen sein sollte. Aus den in beiden Diagrammen dargestellten Ortskurven lässt sich entnehmen, dass bei beiden Batterien ein begrenzter Diffusionsvorgang nach Nernst vorliegt. Der deutlich größere Halbkreis der Batterie ohne Kohlenstoffzusätze deutet darauf hin, dass die Diffusionsprozesse gehindert bzw. verlangsamt ablaufen. Dagegen zeigt der deutlich kleinere Halbkreis bei der Batterie mit dem CB3 in der negativen Elektrode an, dass die Diffusionsprozesse beschleunigt ablaufen, d.h. die Diffusion von Pb²⁺-Ionen innerhalb des Aktivmaterials erfolgt beschleunigt. Abbildung 4-44 zeigt das Ersatzschaltbild der negativen Elektrode, welches auf Grundlage der Vermessungen der negativen Elektroden modelliert wurde. Es zeigt sich, dass das Ersatzschaltbild mit dem RC-Glied, sowie dem endlichen Warburg-Element (Abbildung 4-44) eine gute Annäherung der tatsächlichen Kurvenverläufe darstellt. Das Ersatzschaltbild besteht neben dem RC-Glied und dem Warburg-Element W aus einer Spule L und einem ohmschen Widerstand R_0 (Abbildung 4-44). Tabelle 4-23 beinhaltet die auf Grundlage des Ersatzschaltbildes (Abbildung 4-44) berechneten Parameterwerte von L [H], R_0 [Ω], R [Ω], R_D [Ω], C [F] und φ [rad] für die Entladung bzw. Ladung. Die sich im Anhang B befindlichen zugehörigen Parameter-Fits der negativen Elektroden, zeigen, dass die Parameter die Kurvenverläufe ausreichend fitten. Die Werte von L , R_0 , R , R_D , C und φ für die Ladung und Entladung liegen in einer Größenordnung, es sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Deutliche Unterschiede sind – wie zu erwarten – in den Werten für R_D erkennbar. Der Durchtrittswiderstand R_D der

Batterie mit Carbon Black in der negativen Aktivmasse ist gegenüber der Batterie ohne Carbon Black Zusatz um das sechsfache erniedrigt (bezogen auf die Ladung) (Tabelle 4-23). Das endliche Diffusionsverhalten mit der sich andeutenden beschleunigten Diffusion stützt zusammen mit dem herabgesetzten Durchtrittswiderstand R_D (Tabelle 4-23) der 59 Ah mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse den von Rogachev et al. (54) vorgeschlagenen Wirkmechanismus von Kohlenstoffen im negativen Aktivmaterial, dass Kohlenstoffe in der Lage sind als Katalysator (insbesondere für die Ladereaktion, d.h. die Durchtrittsreaktion) zu fungieren.

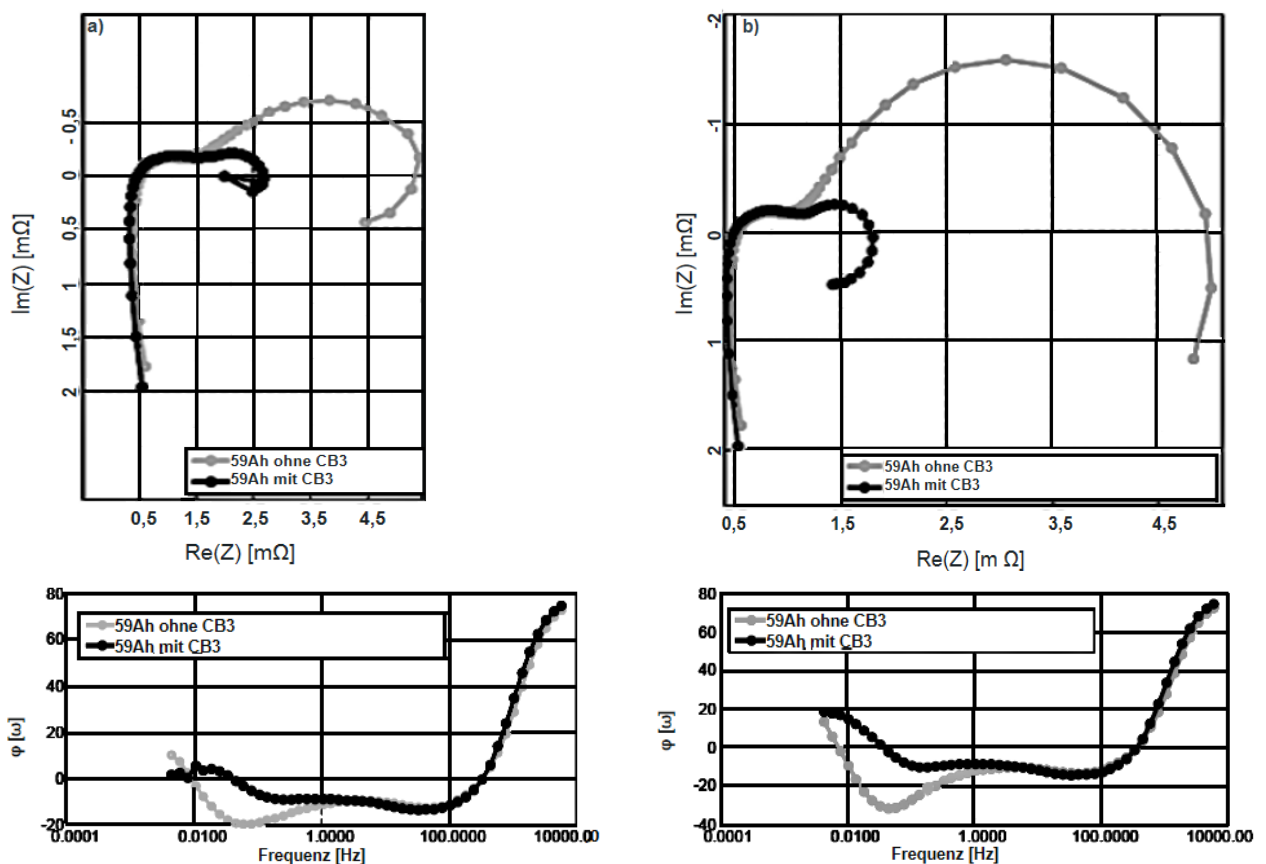


Abbildung 4-43. Impedanzspektren (Nyquist-Diagramme, oben und Bode-Diagramme, unten) der negativen Elektroden der 59 Ah mit bzw. ohne C in der negativen Aktivmasse während der Entladung (links, a) bzw. Ladung (rechts, b)) (jeweils mit I_{20})

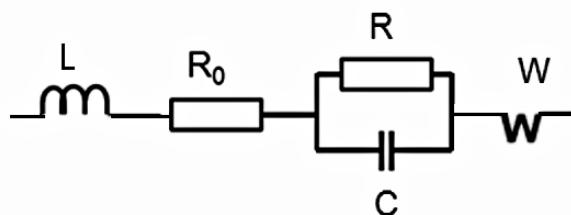


Abbildung 4-44. Ersatzschaltbild der negativen Elektrode

Tabelle 4-23. Parameterwerte der 59 Ah mit bzw. ohne C in der negativen Aktivmasse während der Entladung bzw. Ladung

	$L[H]$	$R_o [m\Omega]$	$R [m\Omega]$	$R_D [m\Omega]$	$C [kF]$	$\varphi[rad]$
Entladung						
59 Ah ohne C	$2,98 \cdot 10^{-7}$	0,429	0,562	1,854	32,332	0,59
59 Ah mit C	$3,31 \cdot 10^{-7}$	0,403	0,673	0,477	25,068	0,61
Ladung						
59 Ah ohne C	$2,95 \cdot 10^{-7}$	0,471	0,383	3,837	24,137	0,87
59 Ah mit C	$3,31 \cdot 10^{-7}$	0,410	0,704	0,611	27,480	0,63

4.3.4 BATTERIEALTERUNG IM FAHRZEUG (C2)

Bevor die 59 Ah EFBs der Alterung im Fahrzeug unterzogen wurden, fand eine Vorconditionierung der Batterien gemäß des unter 3.1.3 beschriebenen Initialtests (Tabelle 3-2) statt. Es wurde die Testvariante in der Kurzform ausgeführt. Um die Batterien innerhalb kurzer Zeit unter Start-Stopp Bedingungen vorzualtern, wurden die Batterien im Start-Stopp Test (3.1.4.3) zyklisiert. Tabelle 4-24 beinhaltet die Daten aus der Vorvermessung der beiden Versuchsbatterien. Die Werte sind miteinander vergleichbar. Die Spannungen beider Batterien im Start-Stopp Test liegen auf vergleichbarem Niveau, die Spannungsverläufe, sowie die Temperatur der Batterien finden sich im Anhang C.

Tabelle 4-24. Ruhespannungen [V], Innenwiderstände [mΩ], Kapazitäten [h] und Gewichte der geprüften Versuchsbatterien

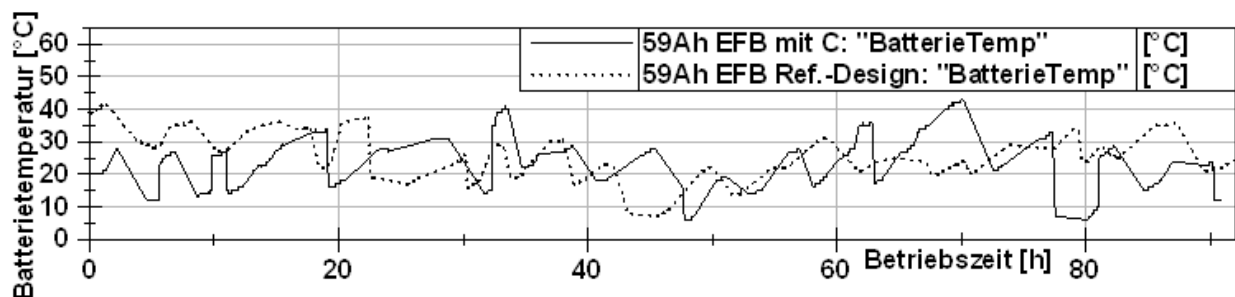
Batterie	Ruhespannung [V]	Innenwiderstand [mΩ]	Kapazität [h]	Gewicht [kg]
59 Ah mit C	12,60	3,77	18,49	18,4
59 Ah ohne C	12,77	3,67	22,26	17,7

In der sich über insgesamt acht Wochen erstreckende Fahrerprobung wurden zwei EFBs (59 Ah) in Fahrzeugen (Modell Passat, TDI, 2 L, 125 kW) gealtert. In der Fahrerprobung sollte eine realitätsnahe, alltägliche Fahrtstrecke eines Berufstätigen (Weg zur Arbeitsstätte und zurück) abgebildet werden. Dafür wurde ein Fahrprofil entworfen, welches sich aus einer Überlandfahrt durch den Raum Wolfsburg/Gifhorn und einer Fahrt durch den Stadtverkehr von Wolfsburgs Innenstadt zusammensetzte (Abbildung 3-8). Um möglichst viele Stoppphasen zu erreichen, fanden die Erprobungsfahrten werktags, jeweils morgens (Fahrtdauer ca. 1 h 30) im Berufsverkehr (Fahrt zur Arbeitsstätte) bzw. am späten Nachmittag (Fahrt nach Hause (Fahrtdauer ca. 1 h 15)) statt. In der Zwischenzeit wurde eine 6-stündige Fahrpause (Arbeitszeit) eingelegt. Pro Fahrt wurden durchschnittlich 50 Stopps eingelegt. An jedem Werktag wurde eine Strecke von etwa 58 km zurückgelegt. Eine der beiden Versuchsbatterien enthielt in der negativen Aktivmasse den Kohlenstoff CB3, der einen sehr hohen inneren Ordnungsgrad aufweist. Als Referenz wurde eine Batterie (59 Ah EFB) ohne Kohlenstoffzusatz eingesetzt.

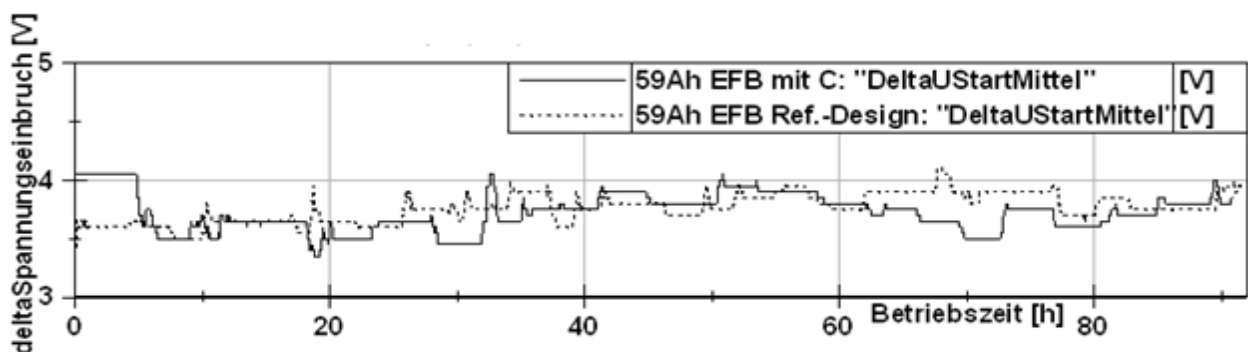
Abbildung 4-45 zeigt während des Erprobungszeitraumes die Verläufe von Batterietemperatur [°C] (Abbildung 4-45 a)), Innenwiderstand [mΩ] (Abbildung 4-45 b)), Spannung [V] (Abbildung 4-45 c)), sowie die Differenz aus eingeladener Strommenge [Ah] und ausgeladener Strommenge [Ah] (Abbildung 4-45 d)). Zwischen den Batterietemperaturen, Innenwiderständen und Spannungen der beiden Versuchsbatterien sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Die Differenz aus eingeladener und ausgeladener Strommenge zeigt allerdings deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Batterien. So kann bei der EFB mit dem Kohlenstoffzusatz CB3 eine um den Faktor vier verbesserte Stromaufnahme festgestellt werden (Abbildung 4-45 d)).

Das Ergebnis der signifikant besseren Ladungsaufnahme der Batterie mit dem CB3 lässt sich gut mit den Ergebnissen der Impedanzmessungen an den Batterien mit bzw. ohne Kohlenstoffzusatz (CB3) (4.3.3) vereinbaren. Die Impedanzmessungen erklären, dass die in der Fahrerprobung gealterten Batterien keine nennenswerten Unterschiede im Innenwiderstandsverlauf zeigen (Abbildung 4-45 b)). Dabei spielt der Frequenzbereich, in dem die Werte für den Innenwiderstand aufgezeichnet werden, eine entscheidende Rolle. So misst der Datenlogger die Innenwiderstände bei etwa 100 Hz – genau dort ist kein Unterschied zwischen den beiden Batterien erkennbar (Abbildung 4-42 und Abbildung 4-43). Die Impedanzmessungen an der Batterie mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse weisen aber neben der Katalysator-Wirkung des Kohlenstoffs auch auf eine deutlich bessere Ladungsaufnahme hin (Abbildung 4-42 und Abbildung 4-43). Zusammen mit der Fahrerprobung kann damit auch die These von Moseley (27) für die Wirkweise des Kohlenstoffs in der negativen Aktivmasse gestützt werden, dass durch den Kohlenstoff die Faraday'sche Ladungsspeicherung ergänzt wird, d.h. Ladestromspitzen werden in einer Doppelschichtkapazität abgefedert, was sich dann letztlich in einer besseren Ladungsaufnahme äußert. Es wird deutlich, dass der Kohlenstoffzusatz offenbar auf zweierlei Art wirkt: Neben der Ergänzung der faradaysch'en Ladungsspeicherung, katalysiert der Kohlenstoff auch die Ladereaktion.

a)



b)



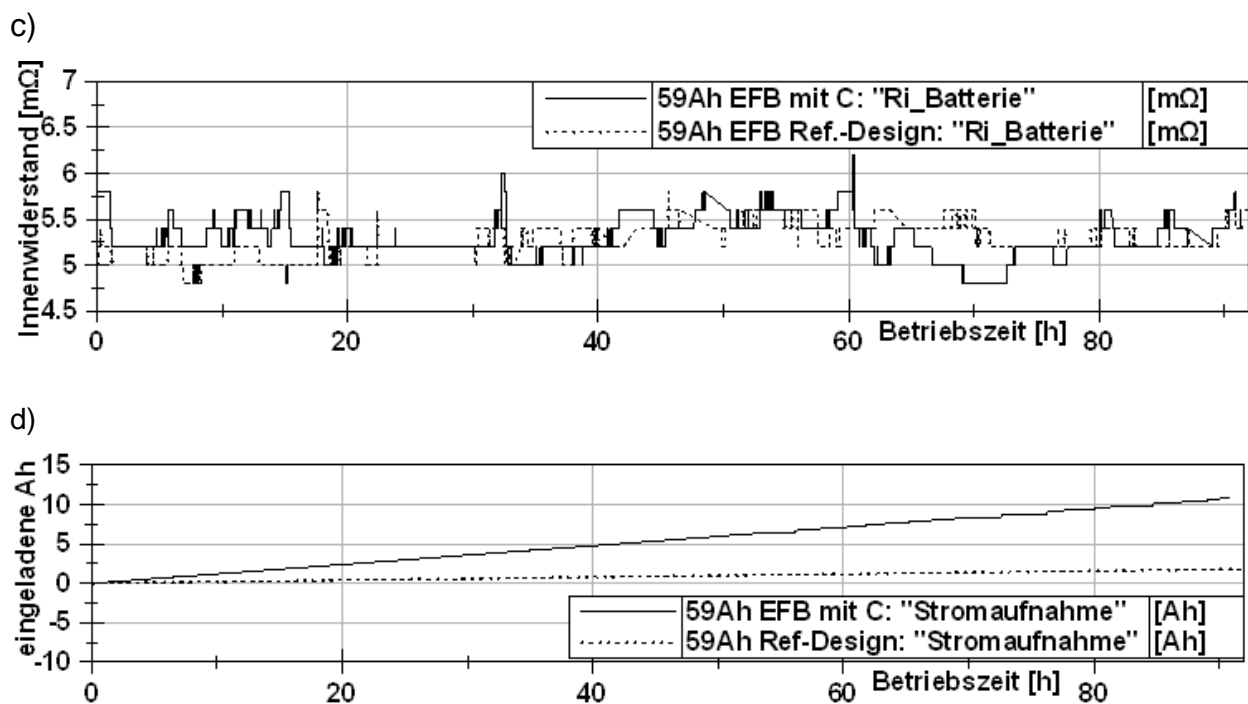


Abbildung 4-45. Über den Erprobungszeitraum aufgezeichnete Daten der 59 Ah EFBs mit bzw. ohne CB in der negativen Aktivmasse: Batterietemperatur in [°C], Innenwiderstand [mΩ], Spannung in [V], sowie die gemittelte Ladungsaufnahme [Ah]

ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

Die im Rahmen des Untersuchungsteils C1 durchgeführten Impedanzmessungen an den beiden Versuchsbatterien gaben einerseits Hinweise auf eine verbesserte Ladungsaufnahme der Batterie mit dem Carbon Black CB3 in der negativen Aktivmasse, andererseits zeigten die Impedanzmessungen der negativen Elektroden, dass der Kohlenstoffzusatz eine beschleunigte Diffusion von Pb^{2+} -Ionen im negativen Aktivmaterial bewirkt. Mittels der im Untersuchungsteil C2 durchgeführten Fahrerprobung konnte bestätigt werden, dass der in die negativen Aktivmassen eingebrachte Carbon Black CB3 in der Batterie zu einer um den Faktor vier verbesserten Ladungsaufnahme führt. Durch beide Untersuchungen konnten die Thesen zur Wirkweise von Kohlenstoffen im negativen Aktivmaterial von Moseley und Rogachev gestützt werden. So ist anzunehmen, dass Kohlenstoffe zum einen dazu in der Lage sind die Faraday'sche Ladungsspeicherung ergänzen, zum anderen aber auch als Katalysator fungieren können. Deshalb wird ein neuer Mechanismus postuliert, der eine Kombination aus den oben erwähnten Teilmechanismen darstellt. Dies muss durch weiterführende elektrische, elektrochemische und auch chemische Messungen belegt werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dreierlei untersucht. In einem ersten Schritt wurde zunächst in einer Grundlagenuntersuchung zur Säureschichtung und Sulfatierung (vgl. 4.1) systematisch herausgearbeitet, mit welcher Intensität Säureschichtung in Abhängigkeit von der Temperatur während der Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe aufgebaut wird. Daneben wurde auch betrachtet, welchen Einfluss die sich an die Zyklisierung anschließenden Ladungen und Entladungen auf die sich während der Zyklisierung aufgebaute Schichtung haben. Im Zusammenhang mit dem Aufbau von Säureschichtung (4.1.1) wurden im Anschluss an die Zyklisierungen (jeweils nach Batterieausfall) die Sulfatierungsgrade von den Oberflächen und Querschnitten der negativen Batterieelektroden bestimmt (4.1.2). Grundlage dieser Untersuchung bildeten konventionelle 72 Ah Bleistarterbatterien mit flüssigem Elektrolyten. Wie zu erwarten, zeigten die Elektrolyte der zyklisierten Batterien in Abhängigkeit von der Temperatur deutliche Unterschiede in den Schichtungsintensitäten, Sulfatierungsgraden und demzufolge auch Lebensdauern. Die bei 27 °C zyklisierte Batterie zeigte neben der längsten Zyklenlebensdauer auch die geringste Schichtung. Die bei niedrigen Temperaturen zyklisierten Batterien (-5 °C und 3 °C) zeigten die stärkste Schichtung und erreichten nur die Hälfte der Lebensdauer der bei 27 °C zyklisierten Batterie. Die bei 60 °C zyklisierte Batterie zeigte im Gegensatz zu den bei -5 und 3 °C zyklisierten Batterien keinen Unterschied in der Lebensdauer. Dagegen war ein deutlicher Unterschied im Schichtungsverhalten zu verzeichnen. So zeigte die bei 60 °C zyklisierte Batterie eine überraschend gleichmäßige Säuredichteverteilung. Eine Erklärung für den frühzeitigen Ausfall dieser Batterie ist die Zerstörung des verwendeten Spreizmittels. Insgesamt zeigte die Untersuchung, dass die Säureschichtung auf eine über die Höhe der Elektroden ungleichmäßige Stromverteilung zurückzuführen ist und sich – wie fälschlicherweise oft angenommen wird – nicht nur während des Ladens, sondern auch während des Entladens aufbaut. Die Betrachtung der negativen Elektroden nach den Batteriezyklisierungen zeigten in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich große Bleisulfatkristalle. Während bei niedrigen Temperaturen eher größere Kristalle gebildet werden, waren die Oberflächen der bei den höheren Temperaturen zyklisierten Batterien eher mit kleinen und mittelgroßen Bleisulfatkristallen bewachsen (4.1.2.1). Die Sulfatanalysen zeigten weiterhin, dass sich mit fallender Temperatur die Sulfatierung stärker in das Plattenin-

nerer verlagert. Darüber hinaus spiegelte sich eine ortsabhängige Veränderung der Elektroden durch die inhomogene Stromverteilung auch in den Sulfatverteilungen über die Plattenhöhen wider.

Während im Rahmen dieser Arbeit herausgearbeitet wurde, dass sowohl

a) die Größe der gebildeten Bleisulfatkristalle

als auch

b) eine große Breite der Größenverteilung der sich während einer Batteriezyklisierung gebildeten Bleisulfatkristalle limitierend für die Batterielevensdauer sind,

sollte in weiterführenden Untersuchungen überprüft werden, ob möglicherweise eher a) oder b) zum Batterieausfall führen. Ein Ansatz zur Realisierung dessen besteht darin, Porenanalysen (z.B. Hg- porosometrie) von den nach einer Batteriezyklisierung (z.B. 72 Ah Nassbatterien mit 17,5 % Entladetiefe nach Variante (B)) gealterten negativen Elektroden vorzunehmen und zwar von

a) Elektroden mit großen Bleisulfatkristallen (26-40 μm),

b) Elektroden mit kleineren Bleisulfatkristallen (2-15 μm) und

c) Elektroden mit großen, mittelgroßen (16-25 μm) und kleinen Bleisulfatkristallen.

Die Messungen sollten Aussagen über noch erhaltene, elektrische Pfade der unterschiedlichen Platten ermöglichen und damit einen systematischen Vergleich erlauben. Dabei sollte auch das von Metzendorf (64) vorgeschlagene, auf der Perkolationstheorie beruhende Modell, in Bezug auf die noch nutzbaren Aktivmassenanteile auf Eignung geprüft und zur Bewertung gebracht werden.

In einem zweiten und dritten Schritt wurde untersucht, ob sich passive Mischelemente (vgl. 4.2) bzw. Carbon blacks (vgl. 4.3) als Maßnahmen gegen eine frühzeitige Batteriealterung in Mikro-Hybrid Fahrzeugen eignen.

Im Hinblick auf die Maßnahme passive Mischelemente zur Elektrolytkonvektion wurden dazu konventionelle 72 Ah Nassbatterien und 59 Ah bzw. 69 Ah EFBs mit bzw. ohne Mischelemente sowohl im Labor mit 17,5 % Entladetiefe zyklisiert (4.2.2, 4.2.3) als auch im Fahrzeug (4.2.4) erprobt. Batterien mit Mischelementen zeigten dabei mindestens um den Faktor zwei verlängerte Lebensdauern gegenüber Batterien ohne Mischelemente. EFBs zeigten um den Faktor fünf verlängerte Zyklenlevensdauern und befin-

den sich damit auf dem Niveau einer AGM-Batterie. Die verlängerten Zyklenlebensdauern waren dabei auf eine absolut homogene Säuredichteverteilungen und geringe Sulfatierungsgrade zurückzuführen. Es stellte sich heraus, dass bei EFBs auch die im Gegensatz zu konventionellen Nassbatterien vorhandene Vliesauflage und die stärkeren Gitter mit den Mischelementen in Summe wirken und damit zu einer mit der AGM-Batterie vergleichbaren Lebensdauer führen. Auch in Fahrerprobungen (4.2.4) zeigten sich signifikant geringere Sulfatierungsgrade und gleichmäßige Sulfatverteilungen der negativen Aktivmassen der Batterien mit Mischelementen. Dies lässt sich durch die homogenisierende Wirkung der Mischelemente erklären und konnte mittels theoretischer Betrachtungen (4.2.1), die zeigen, dass Mischelemente eine turbulente Strömung im Batterieelektrolyten (was Durchmischung impliziert) verursachen, bestärkt werden.

Der Verbauort der Batterien im Fahrzeug (4.2.2.4) hat keinen Einfluss auf die Wirkweise der Mischelemente. Fahrbewegungen sind für den Nutzen von Mischelementen notwendig, welches Fahrverhalten zu einer maximalen Durchmischung führt und damit zum Abbau von Säureschichtung beiträgt, ist in weiterführenden Untersuchungen zu simulieren (mit Hilfe von in-situ Säuredichtemessungen).

Mittels der in-situ-Säuredichtemessungen während einer Batteriezyklisierung (4.2.3.1) konnte gezeigt werden, dass Mischelemente den Aufbau von Säureschichtung gänzlich verhindern und eine bestehende Schichtung beseitigen können. Dabei bleibt die Frage zu klären, wie stark eine bestehende Schichtung im Elektrolyten ($\Delta\rho_{\max}$) maximal sein darf damit Mischelemente diese noch abbauen können. Die Einführung eines Säureschichtungsindex (4.2.3.2) ermöglicht die Quantifizierung von Säureschichtung innerhalb jeder beliebigen Batterie mit flüssigem Elektrolyten. Mittels der Definition eines Grenz-Säureschichtungsindex sollte eine Aussage über die höchstzulässige Schichtung im Elektrolyten einer Batterie zulässig sein. Dazu müssten in weiteren Batteriezyklisierungen definierte Säureschichtungsgrade aufgebaut werden (ohne Elektrolytkonvektion durch Mischelemente, wie unter 4.2.3.2. beschrieben). Dies würde z.B. durch die Zyklisierung von Nassbatterien (z.B. 72 Ah) mit 17,5% Entladetiefe (Variante B) gelingen. Um unterschiedliche starke Schichtungsgrade zu realisieren, könnten die Ladespannungen systematisch erhöht werden. Denkbar wäre auch, mehrere Einheiten des 17,5 % Zyklentests (Variante B) zu durchlaufen, z.B. für den Aufbau einer

- a) schwachen Schichtung (eine Testeinheit),
- b) einer mäßigen Schichtung (zwei Testeinheiten) und
- c) einer starken Schichtung (drei Testeinheiten).

Nach Aufbau der Schichtungen würden die Batterien in Bewegung gebracht, um zu prüfen, welche der aufgebauten Schichtungen wieder abgebaut werden können (vgl. 4.2.3.2).

Im Hinblick auf die Maßnahme Kohlenstoffzusätze im negativen Aktivmaterial wurden 59 Ah EFBs sowohl im Labor mit 17,5 % Entladetiefe zyklisiert (4.3.1, 4.3.2, 4.3.3) als auch im Fahrzeug (4.3.4) gealtert. Es wurden unterschiedliche Carbon Blacks zunächst materialanalytisch charakterisiert (4.3.1.1, 4.3.2.1) und anschließend wurden Batterien mit diesen Carbon Blacks in den negativen Aktivmassen gealtert. Die Carbon Blacks unterschieden sich in ihren primären Partikelgrößen, Pulverwiderständen, Aggregatstrukturen, Verunreinigungsgraden, elektrochemischen Aktivitäten und Ordnungsgraden. Als für die Batterielebensdauer einflussreichsten Parameter stellten sich die Partikel- bzw. Aggregatgrößen, die Neigung zur Agglomeration sowie die innere Ordnungsstruktur der Carbon Blacks heraus – wobei sich die einzelnen Materialeigenschaften in Summe auf die Gesamtbatterielebensdauer auswirken. Partikelgrößen < 50 nm erwiesen sich als problematisch. So zeigten REM-Aufnahmen, dass Batterieelektroden, in deren Aktivmassen Carbon Blacks mit solch kleinen durchschnittlichen Partikelgrößen eingebracht wurden, mit Partikelagglomeraten überladen waren. Dies hatte zur Folge, dass die Kohlenstoffe lediglich lokal, aber nicht über die gesamte Höhe der Platten wirken konnten. Gleichmäßig in das negative Aktivmaterial dispergierte Partikel spielen von daher in Bezug auf die Batterielebensdauer eine wichtige Rolle. Um das Methodenspektrum zur Analyse von Partikelverteilungen innerhalb des Aktivmaterials zu erweitern, könnte in weiteren Untersuchungen die Ramanmikroskopie (Raman-Mapping) herangezogen werden.

Ein hoher innerer Ordnungsgrad der Carbon Blacks führte zu einer um den Faktor drei verlängerten Lebensdauer einer Batterie, die mit 17,5 % Entladetiefe im Labor gealtert wurde.

Die elektrochemische Aktivität der Carbon Blacks, die mittels zyklischer Voltammetrie (4.3.2.1) untersucht wurde, konnte nicht mit der Batterielebensdauer korreliert werden. So zeigte beispielsweise eine Batterie mit einem mit Sulfonsäuregruppen funktionali-

sierten (60 %) Carbon Black, der eine sehr gute elektrochemische Aktivität aufwies, eine nur durchschnittliche, aber keine signifikant verlängerte Zyklenlebensdauer. Dieses Ergebnis ließ sich mit der sehr geringen Partikelgröße des funktionalisierten Carbon Blacks und der daraus resultierenden verstärkten Agglomerationsneigung der Aggregate erklären. Um Aussagen über die Unterschiede der elektrochemischen Aktivitäten der verwendeten Kohlenstoffe treffen zu können und einen Bezug zur Batterielebensdauer herzustellen, sollten in Folgeuntersuchungen zunächst Messungen an Batterieelektroden mit den jeweiligen Kohlenstoffadditiven vorgenommen werden. In weiterführenden Untersuchungen sollte in einem weiteren Untersuchungsschritt auch überprüft werden, ob

a) höhere durchschnittliche Partikelgrößen (> 50 nm) bzw. niedrig strukturiere Aggregate (2-3,5 μm) des funktionalisierten Carbon Blacks zu verlängerten Batterielebensdauern führen. Dazu sollten Batterien (59 Ah EFB) wie bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (vgl. 4.3.2.2) mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B) zyklisiert werden.

b) unterschiedliche Funktionalisierungsgrade (15 %, 30 %, 45 %, 60 %, 75 %) Einfluss auf die Batterielebensdauer haben. Dazu sollten ebenfalls 59 Ah EFBs mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B) zyklisiert werden.

In einem weiteren Schritt könnte auch untersucht werden, wie sich Funktionalisierungen auf Basis des mit der höchsten inneren Ordnungsstruktur CB3 auf die Batterielebensdauer auswirken.

Alle im Rahmen der Arbeit charakterisierten Carbon Blacks enthielten nur sehr geringe Verunreinigungsgrade und wirkten sich damit – bezogen auf ihren Anteil in der Gesamtaktivmasse und im Elektrolyten nicht auf die Zyklenlebensdauer der jeweiligen Batterie aus. Anzunehmen ist aber, dass einzelne Materialeigenschaften – auch scheinbar auf die Zyklenlebensdauer der Batterie wenig einflussreiche – in Summe wirken. Diesbezüglich sollten in Folgeuntersuchungen die jeweils relevanten Parameter separat überprüft werden (z.B. indem andere Materialparameter wie Pulverwiderstand oder Verunreinigungsgrad möglichst konstant gehalten werden). Bzgl. der Verunreinigungsgrade könnte z.B. mittels ICP-OES Analysen überprüft werden, ob die in den Carbon Blacks gefundene Verunreinigungsgrade sich mit denen im Batterieelektrolyten decken. In Bezug auf Gasung könnten neben Messungen von Säuredichten (wie es im Rahmen

dieser Arbeit getan wurde, vgl. 4.3.2.2, Tabelle 4-22) zusätzlich Gasungsraten bestimmt werden.

Impedanzmessungen (4.3.3) an einer Batterie mit einem hochgeordneten Carbon Black zeigten deutliche Unterschiede zu einer Batterie ohne Kohlenstoffzusätze. So zeigte die Batterie mit dem Carbon Black einen um das sechsfach erniedrigten Durchtrittswiderstand gegenüber der Batterie ohne Carbon Black-Zusatz. Darüber hinaus wies die Batterie mit dem Carbon Black auf eine beschleunigte Diffusion und ein endliches Diffusionsverhalten hin. Diese Beobachtungen bestärken zusammen mit dem herabgesetzten Durchtrittswiderstand einen aus der Literatur (54) vorgeschlagenen Wirkmechanismus (vgl. 2.7.2), dass Kohlenstoffe im negativen Aktivmaterial als Katalysator für die Ladereaktion wirken. Zusätzlich zeigte in der Fahrerprobung (4.3.4) die Batterie mit dem Carbon Black eine verbesserte Ladungsaufnahme, wodurch eine weitere These aus der Literatur (27) (vgl. 2.7.2) gestützt werden kann, dass der Kohlenstoff die Faraday'sche Ladungsspeicherung ergänzt, d.h. Ladestromspitzen werden in einer Doppelschichtkapazität abgefedert, was sich verbesserten Ladungsaufnahme äußert.

Schlussendlich konnten im Rahmen der Arbeit zwei aus der Literatur bekannte Wirkmechanismen für Kohlenstoffe in der negativen Aktivmasse von Bleibatterien bestätigt werden. Daher wird ein neuer Wirkmechanismus, bestehend aus den bekannten zwei Mechanismen (einerseits Katalysieren der Ladereaktion und andererseits Ergänzung der Faraday'schen Ladungsspeicherung) postuliert. In weitergehenden Untersuchungen ist zu prüfen, ob Kohlenstoffe nach dem sich hier andeutenden Kombinationsmechanismus im negativen Aktivmaterial wirken. Als Messmethode eignet sich dafür die Impedanzspektroskopie in Kombination mit der zyklischen Voltammetrie. Denkbar sind in diesem Zusammenhang Vergleichsmessungen zu der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Impedanzmessung (3.1.4.4) bei Variation der Temperatur (25 °C, 5 °C, 45 °C, -15 °C) und des Ladezustandes (80 %, 65 %, 50 %). Messungen mittels zyklischer Voltammetrie zur weiteren Charakterisierung der ablaufenden Reaktionen und zur Validierung der Impedanzmessungen sollten bei hinreichend großen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt werden, um die Einstellung eines quasi-stationären Zustandes zu gewährleisten (unter Verwendung von z.B. H₂-Referenzelektroden, um insbesondere das Potential der negativen Elektrode zu betrachten). Darüber hinaus gehend sollten auch Messungen an Batterien mit unterschiedlichen Kohlenstoffzusätzen durchgeführt werden, um damit ggf. weitere wichtige für die Batterielebensdauer relevante Parameter zu fixieren.

ANHANG

A. ANALYSEMETHODEN

A.1 ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN

A.1.1 ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE

Um die Kinetik von Elektrodenprozessen zu untersuchen, eignet sich die Methode der zyklischen Voltammetrie. Als Messzelle liegt üblicherweise eine klassische Drei-Elektrodenanordnung bestehend aus Arbeitselektrode (**WE**), Gegenelektrode (**CE**) und Referenzelektrode (**RE**) zu Grunde. Die Referenzelektrode bleibt während der Messung auf Grund ihrer hohen Impedanz stromlos (80). Dem Elektrolyten wird ein Leitsalz zugesetzt, welches eine Konzentration kleiner als 0,1 M haben sollte (80). An der Oberfläche der Arbeitselektrode laufen alle relevanten elektrochemischen Prozesse ab. Bei einer Messung wird ein sägezahnartiges Potential an die Arbeitselektrode angelegt und der Strom wird gemessen (16). Das positive und das negative Umkehrpotential werden in der Regel so gewählt, dass das Potential der Messelektrode ungefähr zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung hin- und herläuft (17). Durch die Aufzeichnung des Elektrodenpotentials und des Stromes entsteht ein Zyklovoltammogramm. Abbildung A-1 zeigt ein Zyklovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion mit den typischen Charakteristika (Spitzenpotentiale und –ströme) bei einmaligem¹⁷ Potentialdurchlauf.

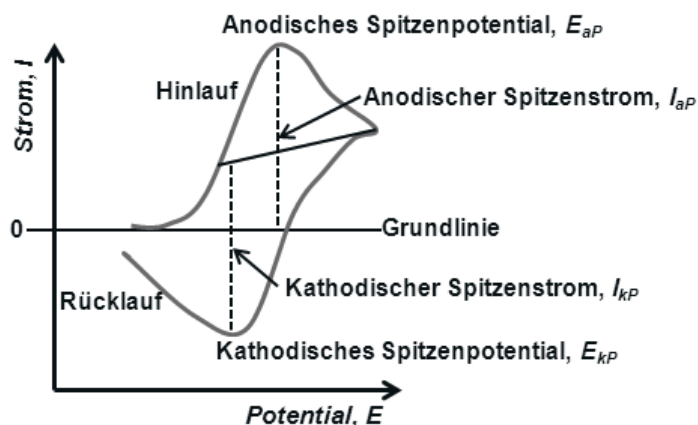


Abbildung A-1. Zyklovoltammogramm für den reversiblen Ladungstransfer

¹⁷ In der Praxis werden meist mehrere Potentialdurchläufe (mindestens zwei) durchgeführt, da die Zyklovoltammogramme erst dann stabil werden.

Von beiden Teilreaktionen (Oxidation und Reduktion) wird bei einem reversiblen Reaktionsablauf eine Stromwelle verursacht. Daraus können charakteristische Potentiale, bei denen charakteristische Elektrodenprozesse (wie z.B. Oxidation, Reduktion, Metallauflösung, etc.) ablaufen, entnommen werden. Die sogenannte Potentialvorschubgeschwindigkeit bestimmt die Zeitskala einer Messung. Sie ist definiert durch:

$$v = \frac{dE}{dt} \left[\frac{V}{s} \right] \quad \text{Gleichung A-1}$$

Auf die Güte und die Reproduzierbarkeit der Messung haben Parameter wie die Reinheit des Elektrolyten und der zu untersuchenden Substanzen, das Elektrodenmaterial, sowie die Wahl der Potentialumkehrpunkte und die Potentialvorschubgeschwindigkeit großen Einfluss. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit wird in der Praxis meist zwischen 5 mV/s und 1 V/s eingestellt. In (80) und (17) werden Elektrodenreaktionen und ihre zugrundeliegenden Elektronentransfer-Mechanismen im Detail betrachtet und erläutert. Weiterführende Details zur Methode der zyklischen Voltammetrie finden sich in (81), (82) und (83).

A.1.2 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Bei der Impedanzspektroskopie wird an ein zu untersuchendes elektrochemisches System eine Wechselspannung angelegt, deren Frequenz variiert wird (67). Die angelegte Spannung U^{18} ist gegeben durch:

$$U(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad \text{Gleichung A-2}$$

Darin sind U_0 die Amplitude, t die Zeit, ω die Kreisfrequenz und $i = \sqrt{-1}$. Ist U_0 hinreichend klein, dann ist der Strom I proportional zur angelegten Spannung und es gilt:

$$I(t) = I_0 e^{i\omega t} \quad \text{Gleichung A-3}$$

Dabei ist die Amplitude I_0 des Stroms komplex. Das heißt, der Strom hat gegenüber der

¹⁸ Bei den in Gleichung A-2 und Gleichung A-3 angegebenen Formeln für Spannung und Strom handelt es sich um die komplexen Schreibweisen. Im Reellen lauten die Gleichungen: $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ bzw. $I(t) = |I_0| \cos(\omega t - \varphi)$.

Spannung eine Phasenverschiebung, die mit $-\varphi$ bezeichnet wird:

$$I_0 = |I_0| \cdot e^{-i\varphi} \quad \text{Gleichung A-4}$$

Die von ω abhängige Impedanz Z des Systems ist durch ihren Absolutbetrag $|Z|$ und φ definiert:

$$Z = \frac{U_0}{I_0} = |Z|e^{-i\varphi} \quad \text{Gleichung A-5}$$

In einem von Wechselstrom durchflossenen Stromkreis befinden sich neben der Wechselspannungsquelle ohmsche Widerstände R , Widerstände von Induktivitäten R_L und Widerstände von Kapazitäten R_C . Z setzt sich aus R , R_L und R_C zusammen. Sind im Wechselstromkreis nur ohmsche Widerstände vorhanden, so sind die Spannung U und der Strom I phasengleich (Gleichung A-6, Abbildung A-2, linkes Teilbild). Es gilt:

$$\frac{U_0}{I_0} = \frac{U}{I} = R \quad \text{Gleichung A-6}$$

Ist in einem Wechselstromkreis eine Induktivität L vorhanden, so liegt die Spannung eine Viertelperiode vor dem Strom (Gleichung A-7, Abbildung A-2, mittleres Teilbild). Es gilt:

$$\frac{U_0}{I_0} = \frac{U}{I} = \omega L = R_L \quad \text{Gleichung A-7}$$

Ist in einem Wechselstromkreis eine Kapazität C vorhanden, so liegt die Spannung eine Viertelperiode hinter dem Strom (Gleichung A-8, Abbildung A-2, rechtes Teilbild). Es gilt:

$$\frac{U_0}{I_0} = \frac{U}{I} = \frac{1}{\omega C} = R_C \quad \text{Gleichung A-8}$$

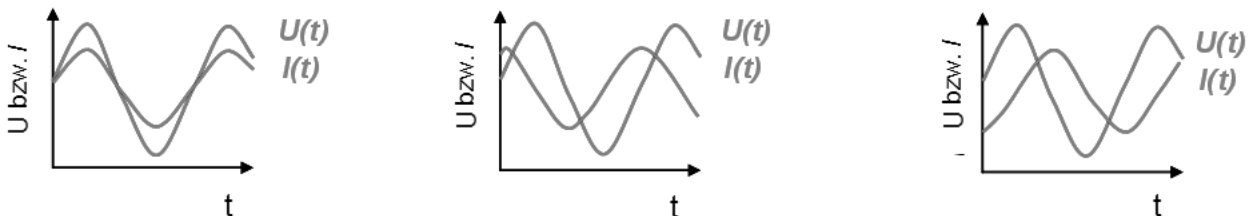


Abbildung A-2. Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom an ohmschem (links), induktivem (mitte) und kapazitivem Widerstand (rechts)

Mit der Eulerschen Formel kann Gleichung A-5 umgeschrieben werden zu:

$$Z(\omega) = |Z| \cos(\varphi) + i|Z| \sin(\varphi) = Z' + iZ''$$

Gleichung A-9

Der erste Summand in Gleichung A-9 heißt Realteil ($Re(Z)$), der zweite Summand heißt Imaginärteil ($Im(Z)$) der Impedanz (17). In Abbildung A-3 ist Z in der komplexen Widerstandsebene dargestellt. Dabei ist durch φ der Phasenwinkel gegeben.

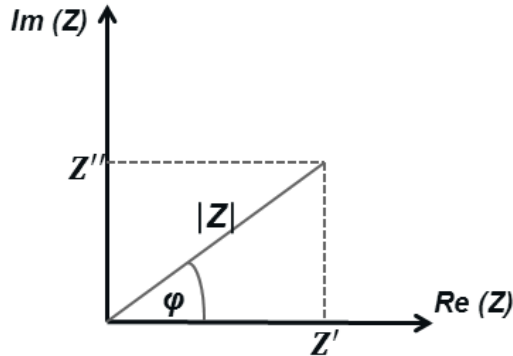


Abbildung A-3. Darstellung der Impedanz Z in der komplexen Widerstandsebene nach (84)

Um die während einer Messung erhaltenen Werte in Form eines Impedanzspektrums darzustellen, werden die Wirkwerte auf der Abszissen-Achse und die Blindwerte auf der Ordinaten-Achse aufgetragen. Dieses sogenannte Nyquist-Diagramm (Abbildung A-4) beginnt üblicherweise im μHz -Bereich und geht bis in den kHz -Bereich. Das Verhalten einer Bleibatterie ist im Bereich niedriger Frequenzen durch Diffusionsvorgänge geprägt, bei mittleren Frequenzen durch die elektrochemische Doppelschicht und die Durchtrittsreaktion beschrieben und bei hohen Frequenzen durch eine Serieninduktivität charakterisiert (1) (Abbildung A-4).

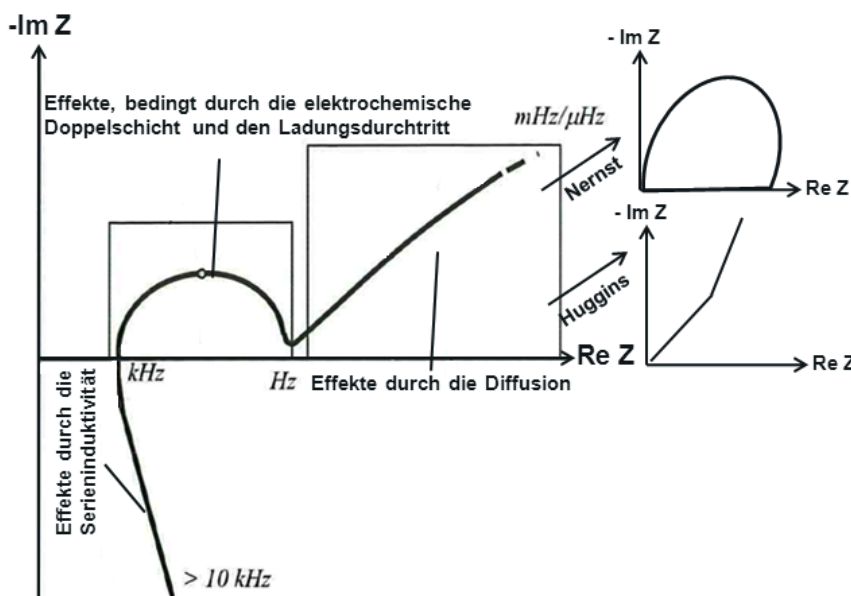


Abbildung A-4. Nyquist Diagramm für eine Batterie (1) und Ortskurven für begrenzte Diffusionsvorgänge nach Nernst bzw. Huggins

Die Diffusion ist in Abbildung A-4 als eine Gerade (Warburg-Gerade) mit einer Steigung von 45 ° gezeigt und zeigt einen unbegrenzten (idealen) Diffusionsprozess, die so genannte Warburg-Diffusion an. Abbildung A-4 zeigt zwei weitere, für Batterien übliche Ortskurven für Diffusionsprozesse. Dargestellt ist eine Ortskurve für einen durch die Konzentration diffundierender Ionen begrenzten bzw. endlichen Diffusionsprozess nach Nernst und eine Ortskurve für einen durch die Phasengrenze begrenzten Diffusionsprozess nach Huggins (1). Bei der Nernst- bzw. Huggins-Impedanz (Z_N bzw. Z_H) handelt es sich um Spezialfälle der Warburg-Impedanz. Für die Nernst-Impedanz gilt:

$$Z_N = \frac{W}{\sqrt{i\omega}} \tanh \sqrt{\frac{i\omega}{k_N}} \quad \text{Gleichung A-10}$$

In Gleichung A-10 ist durch W der Warburg-Parameter gegeben (vgl. 2.4), k_N ist eine Diffusionszeitkonstante:

$$k_N = \frac{D}{d^2} \quad \text{Gleichung A-11}$$

In Gleichung A-11 ist durch d die Dicke der Phasengrenze gegeben und durch D eine Diffusionskonstante.

Für die Huggins-Impedanz gilt:

$$Z_H = \frac{W}{\sqrt{i\omega}} \coth \sqrt{\frac{i\omega}{k_H}} \quad \text{Gleichung A-12}$$

In Gleichung A-12 ist durch k_H eine Diffusionszeitkonstante gegeben:

$$k_H = \frac{D}{d^2} \quad \text{Gleichung A-13}$$

W ist wie folgt definiert:

$$W = \frac{V}{n \cdot F \cdot \sqrt{D} \cdot A} \cdot \frac{dE}{dy} \quad \text{Gleichung A-14}$$

In Gleichung A-14 ist durch A die Elektrodenoberfläche, durch V das Elektrolytvolumen, durch F die Faraday-Konstante, durch n die Anzahl ausgetauschter Elektronen und durch $\frac{dE}{dy}$ das so genannte Nernst-Gefälle (*Nernstian slope*) gegeben. Der Nachteil eines Nyquist-Diagramms besteht darin, dass die Messfrequenz nur implizit enthalten ist

(17). Im Bode-Diagramm werden sowohl der Betrag der Gesamtimpedanz Z als auch der Phasenwinkel φ auf der Ordinate gegen ω doppeltlogarithmisch aufgetragen (Abbildung A-5) (85). Z ergibt sich im Bode-Diagramm ebenso wie beim Nyquist-Diagramm aus Gleichung A-9. Der Phasenwinkel φ wird bestimmt aus:

$$\tan \varphi = \frac{|Im(Z)|}{Re(Z)} \quad \text{Gleichung A-15}$$

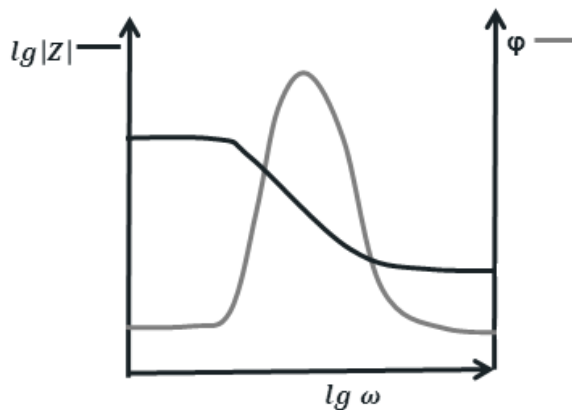


Abbildung A-5. Bode- Diagramm

Ist ω klein (oder hoch), so resultiert aus der Auftragung von $lg|Z|$ gegen $lg\omega$ eine Gerade, welche je nach Bereich unterschiedliche Steigungen aufweist.

A.2 MIKROSKOPIE

A.2.1 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Bei der Elektronenmikroskopie werden Elektronen dazu verwendet, vergrößerte Bilder von Objekten zu erzeugen. Vorteilhaft an der Anwendung von Elektronen zur Bilderzeugung ist, dass mit Hilfe von Elektronen höhere Auflösungen erreicht werden können als mit Licht (86). So liegt das Auflösungsvermögen eines modernen Lichtmikroskops bei nur etwa 200 nm, das eines Rasterelektronenmikroskops bei etwa 1 nm. Das Auflösungsvermögen ist durch die Wellenlänge der abbildenden Strahlen begrenzt (87). Das Auflösungsvermögen in einem Lichtmikroskop ist in etwa auf die Hälfte der Wellenlänge λ des sichtbaren Lichts begrenzt. Durch die Verwendung kurzer Wellenlängen (z.B. Elektronenwellen) können bessere Auflösungen erzielt werden (88). Unter Zuhilfenahme der von de Broglie definierten Wellengleichung (Gleichung A-17)

mit der Planck'schen Konstante h , der Elementarladung e , der Masse m_e des Elektrons und der Geschwindigkeit v des Elektrons

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m_e} U}, \quad U_B \cdot e = \left(\frac{1}{2} m v^2\right) \quad \text{Gleichung A-16}$$

kann die Wellenlänge eines Elektrons berechnet werden zu:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad \text{Gleichung A-17}$$

Durch U_B ist die Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode im Elektronenstrahler gegeben. Durch λ ist die maximale Ortsauflösung eines Elektronenmikroskops gegeben; aus Gleichung A-17 folgt, dass aus kurzen Wellenlängen ein kleines Auflösungsvermögen und eine hohe Auflösung resultieren.

Die maximale Auflösung lässt sich mit der Gleichung von Abbe berechnen zu:

$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad \text{Gleichung A-18}$$

Bei $\sin \alpha$ handelt es sich um einen numerischer Faktor, darin ist durch α der halbe Öffnungswinkel des Objektivs gegeben.

In der Elektronenmikroskopie wird der Elektronenstrahl durch die Kathode (besteht aus einem Wolframdraht) erzeugt. Im Strahlengang herrscht ein Vakuum, um Wechselwirkungen mit Luftsauerstoff entgegenzuwirken. Die Elektronen werden von der Kathode durch einen sogenannten Wehnelt-Zylinder gebündelt und zur Anode beschleunigt, dabei werden – je nach Probenbeschaffenheit Beschleunigungsspannungen von etwa 200 bis 300 kV emittiert.

Prinzipiell besteht ein Rasterelektronenmikroskop aus einem strahlerzeugendem System und einem signalverarbeitendem System. Der im strahlerzeugenden System gebildete Elektronenstrahl wird durch eine Kondensorlinse zu einem den Vergrößerungen angepassten Elektronenstrahl gebündelt und als kleiner Punkt durch eine Objektivlinse auf die Probenoberfläche fokussiert, um die zu untersuchende Probenoberfläche abzurastern. Die zu untersuchenden Proben müssen in der Regel für die Analyse im Rasterelektronenmikroskop leitend gemacht werden (z.B. durch Besputterung mit Gold).

Das signalverarbeitende System dient der Verstärkung des Videosignals, der Kontrastbeeinflussung und der Speicherung sowie der Darstellung von Abbildungen der

Oberfläche. Signalerzeugendes und signalverarbeitendes System sind durch einen Detektor verbunden – dieser erfasst die von der Probe ausgehenden Signale und gibt sie an das signalverarbeitende System weiter. Zur Bilderzeugung werden die notwendigen Signale durch Wechselwirkungsprozesse eines die Oberfläche abtastenden Elektronenstrahls mit der Probenmaterie geliefert. Die von der Oberfläche ausgehenden Signale werden von auf diese Signale abgestimmten Detektoren registriert und in ein elektrisches Signal umgewandelt, um in Form von Bildern dokumentiert werden zu können. Abbildung A-6 zeigt schematisch den Aufbau einer Rasterelektronenmikroskops.

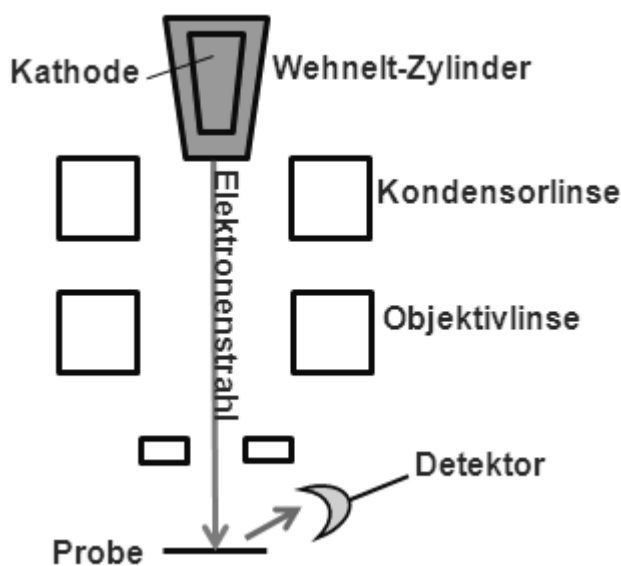


Abbildung A-6. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops nach (89)

A.2.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

Ebenso, wie bei der Rasterelektronenmikroskopie werden Bilder einer zu untersuchenden Probe auch bei der Transmissionselektronenmikroskopie mit Hilfe von Elektronen erzeugt. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie können insbesondere die Strukturen von z.B. Nanopartikeln abgebildet werden (90). Mit Hilfe der Wellengleichung von de Broglie (Gleichung A-17) ergibt sich bei der Transmissionselektronenmikroskopie ein Auflösungsvermögen von mehr als 0,002 nm (88).

Die zu untersuchende Probe muss sehr dünn sein ($< 100 \text{ nm}$) und nach Isolierung (z.B. Entwässerung, Kryofixierung, etc.) auf einem geeigneten Probenträger fein verteilt werden (88), (90) oder in Form eines Filmes (gedünnt) vorliegen. Der Elektronenstrahl, der bevor er auf die Probe projiziert wird, durch die Kondensorlinse strahlt, passiert auch die sich im Transmissionselektronenmikroskop befindliche Objektivlinse, Beugungslinse, Zwischenlinse und die Projektivlinse (Abbildung A-7). Die zur Objektivlinse zugehörige Objektivaperturblende dient zur Kontraststeigerung, da sie so eingestellt ist, dass ein Großteil der nicht gestreuten Elektronen passieren kann. Das am Ende entstehende Bild wird auf einen Leuchtschirm projiziert (Abbildung A-7) (89).

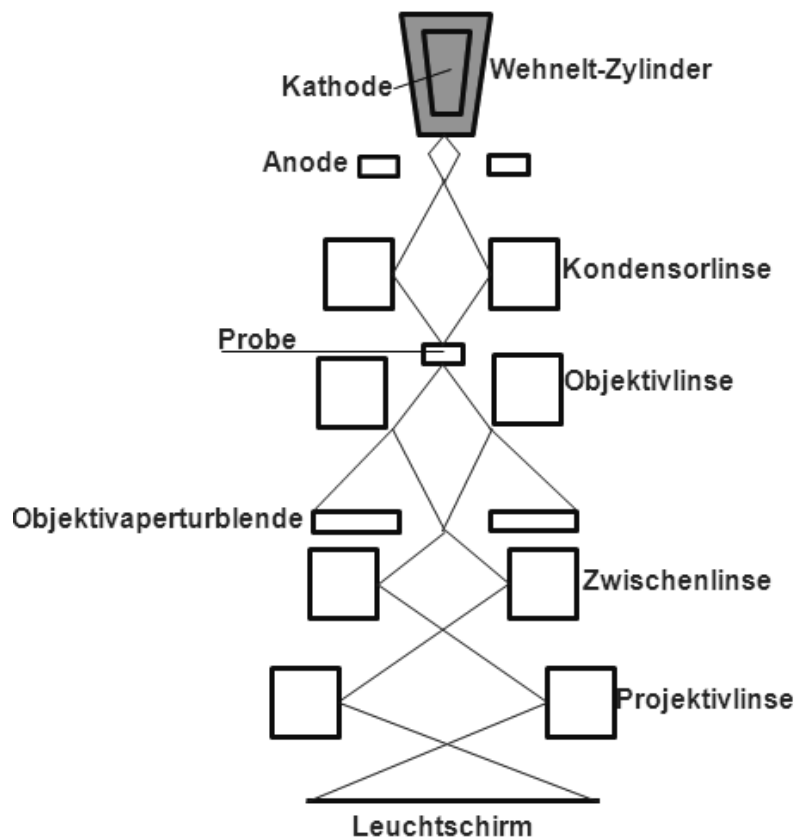


Abbildung A-7. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops nach (89)

Mittels der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie können die Netzebenen eines kristallinen Kerns vom irregulären Netzwerk einer amorphen Schicht unterschieden werden. Eine amorphe Schicht liefert entsprechend einen sehr gleichmäßigen Absorptionskontrast (90).

Die Elektronenbeugung, die auf der Detektion des Beugungsmusters eines Elektronenstrahls beruht, wird in der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie zur Charakterisierung einzelner Materialphasen verwendet. Für die Interferenzreflexion von Elektronenstrahlen an Atomen eines Kristallgitters gilt die Bragg'sche Bedingung:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Gleichung A-19

Darin ist durch λ die Wellenlänge des Elektronenstrahls, durch θ der Einfallswinkel der Strahlung, durch d der Netzebenenabstand und durch n die Netzebenenanzahl gegeben.

Bei der Elektronenbeugung werden die Zwischen- und Projektivlinsen (Abbildung A-7) so erregt, dass das entstehende Beugungsmuster auf dem Leuchtschirm abgebildet wird. Die Beugungsbilder ergeben Interferenzmuster von Elektronenwellen, die die Anordnung von Atomen im Kristallgitter erfassen. Es sind zwei unterschiedliche Kondensoreinstellungen zu unterscheiden. So kann die Beleuchtung mit parallelem oder konvergentem Elektronenstrahl erfolgen. Bei der Beleuchtung mit einem konvergenten Strahl wird eine Feinfokussierung der Elektronen der Probe ermöglicht (88).

Bei der Feinbereichsbeugung (**S**elected **A**rea **E**lectron **D**iffraction, **SAED**) werden parallel gebündelte Strahlen zur Beleuchtung der Probe benutzt. Im entstehenden Beugungsbild (Punktogramm) kann jedem Punkt ein MILLER-Index¹⁹ und damit eine Netzebene des Kristalls zugeordnet werden. Der Abstand des Punktes vom Zentrum des Beugungsbildes ist dabei umgekehrt proportional zum entsprechenden Netzebenenabstand (91). Für die Berechnung von Punktogrammen wird ein reziprokes Gitter verwendet, in dem jeder Punkt eine Netzebenenchar repräsentiert (88).

Ausführliche Erläuterungen zur hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie und der Feinbereichselektronenbeugung finden sich z.B. in (92) und (93).

¹⁹ Die MILLER'schen Indizes dienen der eindeutigen Bezeichnung von Ebenen und Richtungen in Kristallsystemen.

A.3 SPEKTROSKOPIE

A.3.1 ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

Röntgenstrahlung ist eine kurzwellige, elektromagnetische Strahlung, die durch Abbremsen hochenergetischer Elektronen oder durch Elektronenübergänge innerhalb der inneren Orbitale der Atome entsteht (94). Mittels der energiedispersiven Röntgenanalyse **EDX**, **E**nergie **D**ispersive **X**-Ray Spectrometry) wird die Zusammensetzung eines Materials bestimmt, wobei die zu untersuchende Probe mit hochenergetischen Elektronen (bis zu 100 kV) bestrahlt wird.

Die Elektronen werden durch Stöße mit Elektronen, die sich in den Hüllen der niedrigsten Schalen befinden abgebremst, wobei ein Photon mit Röntgenenergie erzeugt und eine Ionisation des jeweils vorhandenen Elementes verursacht wird. Während eines Zusammenstoßes entspricht die maximal erzeugbare Photonenenergie der abrupten Abbremsung eines Elektrons auf einen Energiebetrag von Null, dies lässt sich durch das Gesetz von Duane-Hunt beschreiben:

$$hv_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = U_e \quad \text{Gleichung A-20}$$

Darin ist durch U_e das Produkt von der Beschleunigungsspannung und der der Ladung des Elektrons gegeben, welches der kinetischen Energie aller Elektronen des Strahls entspricht. Durch h ist die Planck'sche Konstante gegeben und durch c die Lichtgeschwindigkeit. v_0 entspricht der maximalen Strahlungsfrequenz, die durch die Spannung U erzeugt wird, λ_0 ist der Grenzwert der Strahlung

Ein Elektron, welches von einer äußeren Elektronenhülle eines Atoms auf eine freie, energetisch günstigere Stelle wechselt, sendet eine charakteristische Röntgenstrahlung aus. Die freiwerdende Energie beim Auffüllen einer freien Stelle entspricht der Differenz der Bindungsenergien des Elektrons und wird als für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung ausgesendet oder setzt ein weiteres Elektron frei (Auger-Effekt).

Aus den Intensitäten der einzelnen Emissionslinien im entstehenden Spektrum kann auf Grundlage des Moseley'schen Gesetzes (Gleichung A-21) auf die Elementzusammensetzung der untersuchenden Probe geschlossen werden. Die Bremsstrahlung bildet den kontinuierlichen Untergrund zum charakteristischen Röntgenspektrum.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Gleichung A-21

Durch h ist das Planck'sche Wirkungsquantum gegeben und durch c die Lichtgeschwindigkeit.

Ein energiedispersives Röntgenspektrum besteht aus einer polyfrequenten Quelle (Röntgenröhre oder radioaktivem Material), einem Probenhalter, einem Halbleiterdetektor und weiteren elektronischen Komponenten, die zur Energieselektierung gebraucht werden. Häufig wird die energiedispersive Röntgenanalyse mit der Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie kombiniert. Damit kann auch die Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden.

A.3.2 INDUKTIV GEKOPPELTES PLASMA – OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Die optische Atomspektroskopie, bei der als Basismethode die Emission und als Atomisierungsmethode ein induktiv gekoppeltes Argonplasma verwendet wird, wird als induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie (**I**nductive **C**oupled **P**lasma, **ICP**) bezeichnet.

Bei der optischen Emissionsspektroskopie erfolgt eine qualitative und quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Analyseprobe. Durch die Atomisierung erfolgt eine Anregung der vorhandenen Atome bzw. Ionen zur Lichtemission, wobei die Lichtintensität mittels eines Photomultipliers detektiert wird. Die Energie der entstandenen Spektrallinien gibt Auskunft darüber, welche Elemente sich in der Analyseprobe befinden; die Intensität der Spektrallinien gibt an, in welcher Konzentration die gefundenen Elemente in der Probe vorliegen. Die Abregung der Atome erfolgt durch das Aussenden von Photonen und durch Stöße.

Bei dem verwendeten Argonplasma sind die Argonionen und Elektronen die leitenden Spezies. Die Argonionen halten ein bestimmtes Temperaturniveau ein, bei dem eine weitere Ionisation das Plasma stabilisiert, dabei können Temperaturen von bis zu 10 000 K auftreten. Als Energiequelle wird in einer Argongasströmung ein induktiv gekoppeltes Plasma eingesetzt, welches gegenüber anderen Energiequellen (Gleichstromquelle, Mikrowellenfelder) die höchste Empfindlichkeit und die geringsten Störungen

gen aufweist (94). Die Atomisierung erfolgt in chemisch inerte Umgebung, was zu einer verlängerten Lebensdauer der zu untersuchenden Probe führt.

Um reproduzierbare Analyseergebnisse zu erhalten, sollte die Plasmaquelle etwa 20 Minuten vorgewärmt werden, damit sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Darüber hinaus sollten mehrere Standards regelmäßig einbezogen werden, um den Einfluss der Gerätedrift zu korrigieren (94).

A.3.3 RAMANSPEKTROSKOPIE

Wird eine Probe mit monofrequenter Strahlung im sichtbaren oder IR-Bereich durch Laser angeregt, so entstehen Ramanspektren. Bei Anregung der Probe resultiert ein Spektrum, welches drei Arten gestreuter Strahlung beinhaltet, nämlich Stokes, anti-Stokes und Rayleigh-Strahlung. Die Rayleigh-Strahlung ist die intensivste der drei genannten; sie hat eine der anregenden Quelle identische Wellenlänge (elastische Streuung). Bei der Stokes- und der Anti-Stokes-Streuung handelt es sich um inelastische Streuvorgänge, das Streulicht hat eine kleinere (Stokes) bzw. größere (Anti-Stokes) Frequenz als das Erregerlicht (94), (95). Das in Abbildung A-8 dargestellte Energieniveau-Schema zeigt die elastische Rayleigh- und die unelastischen Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuungen.

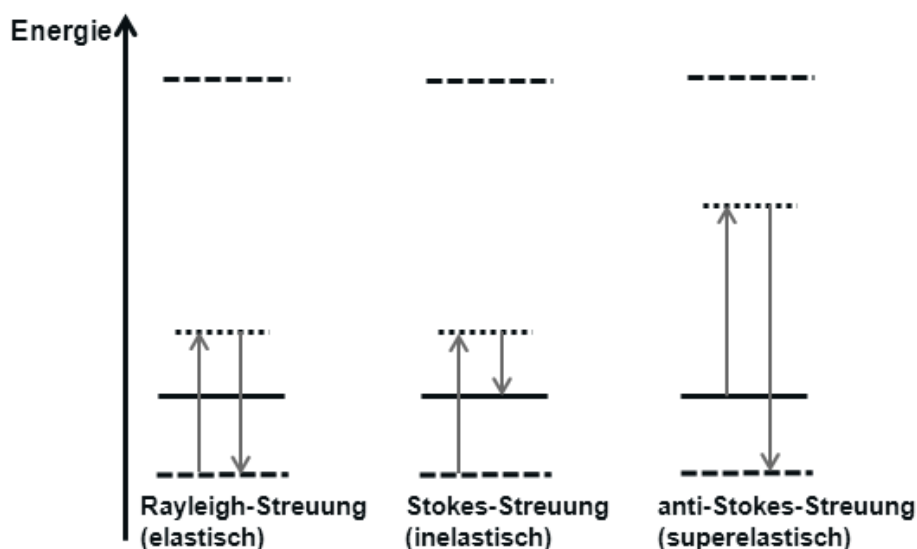


Abbildung A-8. Schematische Darstellung der elastischen Rayleigh-Streuung und der unelastischen Stokes- bzw. anti-Stokes-Streuung

Die Voraussetzung für Raman-Aktivität einer Schwingung ist die Änderung der Polarisierbarkeit der Bindung als Funktion der Entfernung zwischen den Atomkernen:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad \text{Gleichung A-22}$$

Darin ist durch α_0 die Polarisierbarkeit der Bindung, durch r_{eq} der Kernabstand im Gleichgewicht und durch r der momentane Kernabstand gegeben. Die Gewährleistung der Raman-Aktivität ist durch die Variation der Polarisierbarkeit einer Bindung als Funktion des Abstandes gegeben, d.h. $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)$ in Gleichung A-22 muss größer als Null sein. Die Intensität eines Raman-Signals ist unter anderem abhängig von der Polarisierbarkeit des Moleküls, der Intensität der Strahlungsquelle sowie der Konzentration aktiver Gruppen. Die Raman-Intensitäten sind in der Regel direkt proportional zur Konzentration der aktiven Probe (94):

$$I \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)^2 \quad \text{Gleichung A-23}$$

Im Verhältnis zur eingestrahlten Intensität der Strahlungsquelle sind die gemessenen Intensitäten gering. So wird nur ein sehr geringer Teil des Lichts gestreut, wovon der größte Teil in Form von Rayleigh-Streuung gestreut wird. Die Intensität der Rayleigh-Streuung beträgt nur etwa 10^{-4} und die Intensität der Stokes-Streuung 10^{-8} (95). Deshalb braucht die Ramanspektroskopie sehr energiereiche, monochromatische Lichtquellen, wie z.B. Laser (96).

Ein Raman-Spektrometer besteht aus einer Laserquelle, einer Anordnung zur Bestrahlung der Probe und einem Spektralphotometer. Als Laser werden häufig Nd:YAG-Laser eingesetzt, die Strahlung im nahen Infrarot-Bereich aussenden. Die Streustrahlung, die in der Regel in einem Winkel von 90° zur eingestrahlten Laserstrahlung analysiert wird, wird mittels eines Monochromators in Rayleigh-Strahlung und Stokes- bzw. Anti-Stokes-Strahlung zerlegt, wobei die Linie der Rayleigh-Streuung als Bezugspunkt verwendet wird. Der Abstand der Stokes-Linien von der Rayleigh-Linie wird relativ dazu aufgezeichnet. Im Ramanspektrum wird die Intensität der Molekülschwingung als Funktion der Wellenzahl aufgetragen (95).

Die Kopplung eines Raman-Spektrometers mit einem Mikroskop ermöglicht u.a. die morphologische Analyse von als Pulver vorliegender Materialien. Dieses als *ortsauflö-*

sende Ramanspektroskopie bezeichnete Verfahren hat sich als wichtiges Instrument zur Materialanalytik etabliert (97).

Linienverbreiterungen bei der Ramanspektroskopie führen zu einer bestimmten Form und Breite von Spektrallinien. Die Linienbreite setzt sich aus Gauß- (Gleichung A-24), Lorentz (Gleichung A-25) und Voigt-Profilen (Gleichung A-26) zusammen.

$$G(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad \text{Gleichung A-24}$$

In Gleichung A-24 ist durch σ die Standardabweichung der Gaußverteilung gegeben.

$$L(x) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)} \quad \text{Gleichung A-25}$$

In Gleichung A-25 ist durch γ die halbe Halbwertsbreite der Lorentzverteilung gegeben.

$$V(x) = G(x) \cdot L(x) = \int G(\tau) \cdot L(x - \tau) d\tau \quad \text{Gleichung A-26}$$

Die Form von Spektrallinien als Lorentz-Profilen ergibt sich aus der natürlichen Linienbreite. Linienverbreiterungen durch den Dopplereffekt (tritt bei der Lichtabsorption bzw. Emission von Atomen auf) erscheinen in Form von Gauß-Kurven. Voigt-Profilen ergeben sich aus der mathematischen Faltung von Lorentzprofilen und Gaußprofilen. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Hintergründe zu Linienbreiten und Profilen von Spektrallinien findet sich in (98). Sadezky et al. (47) geben einen Überblick über unterschiedliche Methoden, um die erhaltenen Spektren anzupassen; im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Anpassung der Ramanspektren Voigt-Profilen verwendet.

A.4 SONSTIGE METHODEN

A.4.1 LASERBEUGUNG

Die Laserbeugung ist ein Verfahren der Partikel- und Aggregatgrößenanalyse. Dabei wird paralleles, monochromatisches Laserlicht auf eine Probe, bestehend aus Partikeln unterschiedlicher Größen gestrahlt, wodurch Maxima und Minima einer Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts entstehen. Durch die Fokussierung der entstandenen Ma-

xima und Minima in der Brennebene einer Linse ist die Intensitätsverteilung als charakteristisches Beugungsspektrum aus unterschiedlichen Beugungsringen feststellbar. Laserbeugungsgeräte erfassen ein Beugungsspektrum mittels ringförmiger Detektoren (Ringsensoren) in der Brennebene einer Optik und verfügen über einen integrierten Rechner zur computergestützten Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen. Dabei erfolgt die Berechnung auf Grundlage der Fraunhofer-Näherung bzw. der Mie-Theorie. Bei der Fraunhofer-Näherung wird davon ausgegangen, dass die zu analysierenden Partikel undurchsichtig sind und Licht in engen Winkeln streuen. Deshalb kann die Fraunhofer-Näherung nur für hinreichend große Partikel angewendet werden.

Mittels der Mie-Theorie können die Streuintensitäten für kleine, große, durchsichtige oder undurchsichtige Partikel bestimmt werden. Die Mie-Theorie erlaubt eine primäre Streuung der Oberfläche eines Partikels und berücksichtigt den Brechungsindexunterschied zwischen einem Partikel und dem Dispersionsmittel bei der Intensitätsberechnung. Darüber hinaus definiert die Mie-Theorie sekundäre Streuung, die durch Lichtbrechung innerhalb des Partikels verursacht wird (99). In (100), (101) und (102) finden sich die mathematischen Grundlagen zur Fraunhofer Näherung, in (102) werden auch die mathematischen Grundlagen zur Mie-Theorie behandelt. Der erfassbare Partikelgrößenbereich liegt – je nach Gerät – zwischen 0,1 μm und 3 mm.

A.4.2 STICKSTOFFADSORPTION

Um die Hohlraumstruktur von porösen Materialien zu charakterisieren, eignen sich Adsorptionsmessungen. Ferner ist es möglich, mittels Adsorptionsmessungen Aussagen über die Größenverteilung von Poren und über die spezifische Oberfläche der Probe zu machen. Wird Stickstoff als Adsorbat verwendet, so werden die Adsorptionsisothermen bei einer konstanten Temperatur von $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Die adsorbierte Menge an Gas einer Probe wird in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck p des Adsorbans detektiert. Wird die adsorbierte Menge an Gas gegen den relativen Druck p/p_0 (p_0 entspricht dem Sättigungsdruck des Adsorbats) aufgetragen, so ergibt sich die Adsorptionsisotherme (16). Bei der Brunauer, Emmet und Teller (BET)-Theorie wird davon ausgegangen, dass die Adsorption in beliebig vielen Schichten erfolgen kann, wobei die Adsorptionsplätze innerhalb einer Schicht als energetisch

gleichwertig gelten. Zwischen den einzelnen Adsorbateilchen innerhalb einer Schicht existieren keinerlei Wechselwirkungen. Die Adsorptionswärme ist ab der zweiten Schicht als konstant zu betrachten und wird mit der Kondensationswärme des reinen Gases gleichgesetzt (85).

Die BET-Gleichung

$$\frac{p}{(p_0 - p)N} = \frac{1}{cN_m} + \frac{c-1}{cN_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung A-27}$$

ist eine lineare Funktion, mit der Steigung $\frac{c-1}{c \cdot N_m}$ und dem Ordinatenabschnitt $\frac{1}{c \cdot N_m}$. Dabei wird mit N die Belegung der Oberfläche beim Druck p bezeichnet, durch N_m ist die Anzahl adsorbierter Teilchen in einer Monolage gegeben. Mit c wird eine Konstante bezeichnet, die genau dann groß wird, wenn die freie Enthalpie der Desorption ($\Delta_{De}H^0$) der Schichten über der Monolage groß ist gegen die freie Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H^0$) des flüssigen Adsorbats:

$$c \approx e^{\frac{\Delta_{De}H^0 - \Delta_v H^0}{RT}} \quad \text{Gleichung A-28}$$

Mittels Gleichung A-27 können bei einer Auftragung von $\frac{p}{(p_0 - p)N}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ durch lineare Regression c und N_m berechnet werden. Ist der Flächenbedarf σ eines adsorbierten Teilchens bekannt, so kann aus N_m die wirksame Oberfläche des Adsorbens S bestimmt werden aus (85):

$$S = N_m \sigma = n_m N_L \sigma \quad \text{Gleichung A-29}$$

Weiterhin lassen sich aus Gleichung A-29 die äußere Oberfläche S_{Ext} , sowie die innere Porenoberfläche S_{Inn} bestimmen. Daneben ist es möglich, auch das Porenvolumen V_{Por} und den Porendurchmesser d_{Por} zu berechnen.

B. PARAMETERFITS IMPEDANZSPEKTREN

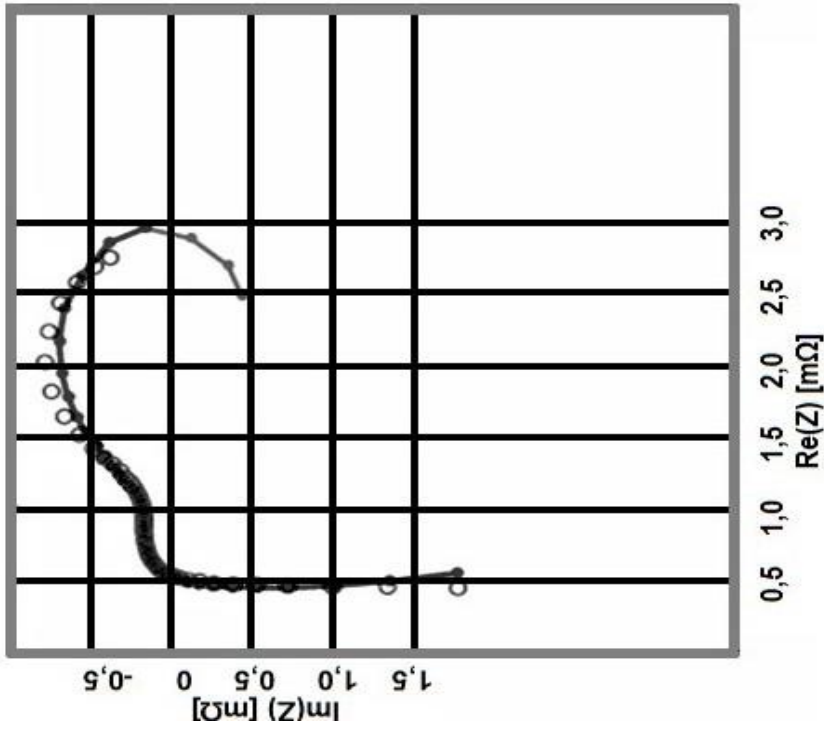
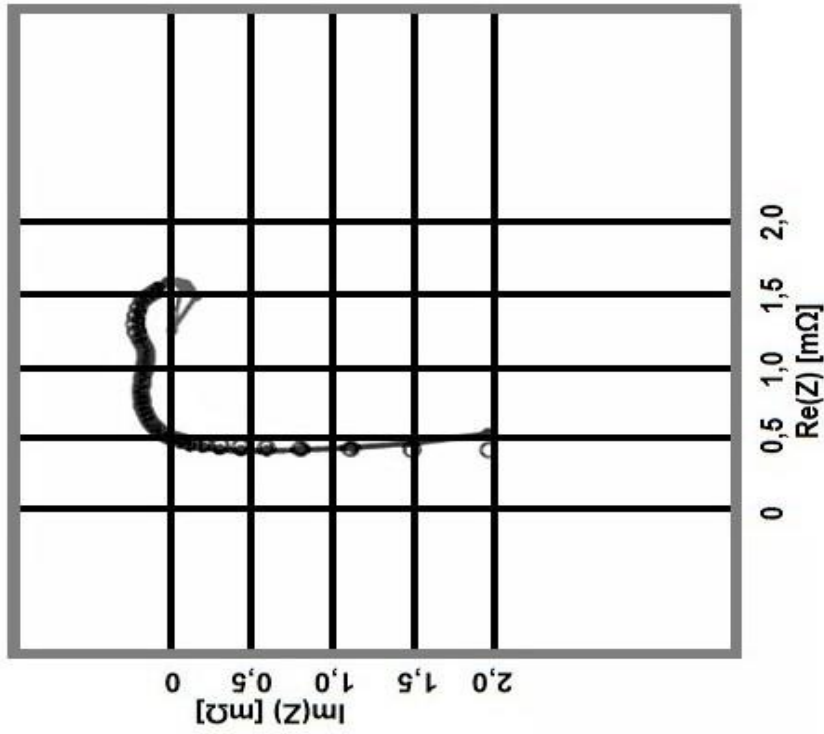


Abbildung B-1. Negative Elektrode 50 % SOC ohne Kohlenstoff in der negativen Aktivmasse (rechts), während der Entladung

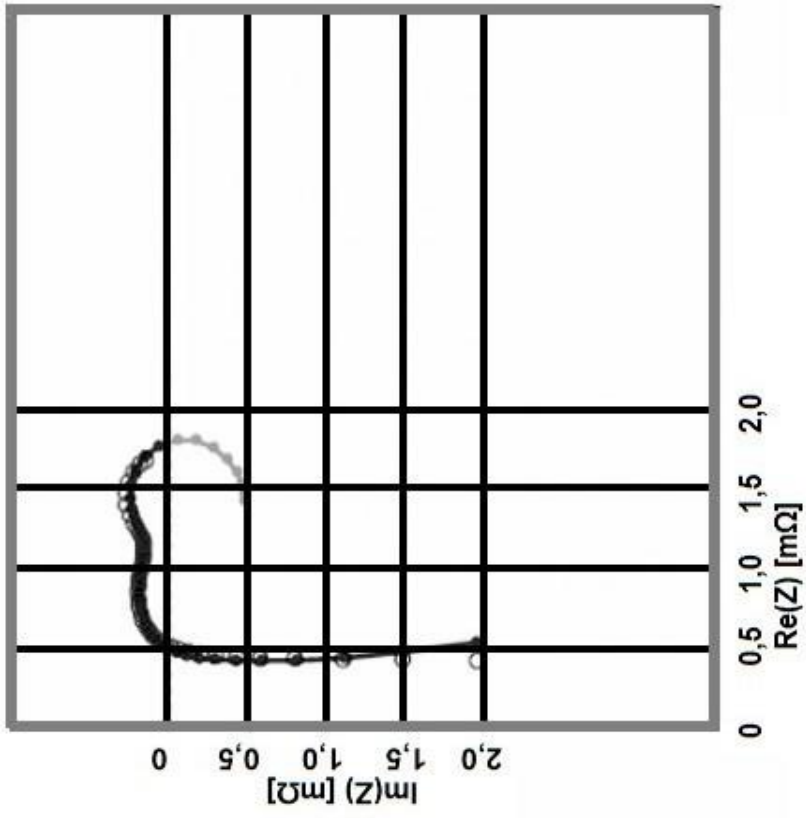
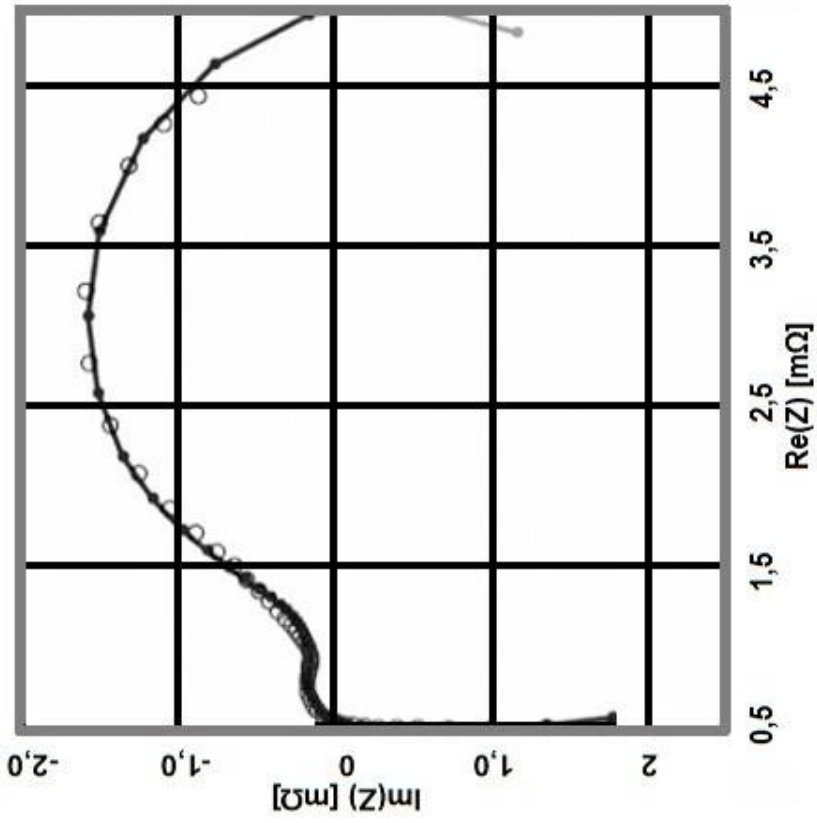


Abbildung B-2. Negative Elektrode 50 % SOC ohne Kohlenstoff in der negativen Aktivmasse, (rechts) während der Ladung

C. SPANNUNGLAGEN WÄHREND DES START-STOPP TESTS

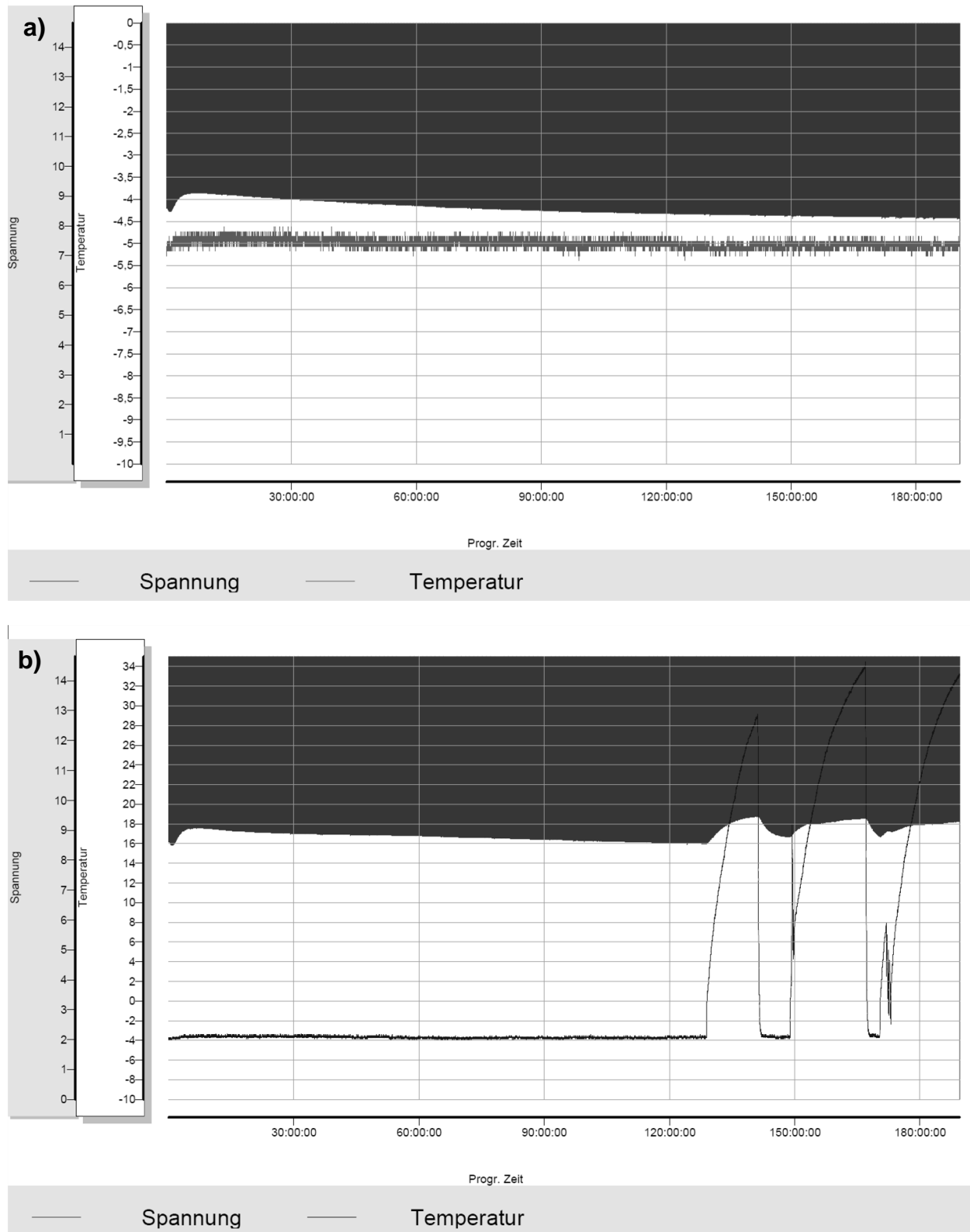


Abbildung C-1. Spannung und Temperatur während des Start-Stopp Tests (3.1.4.3) der a) 59 Ah EFB mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse und der b) 59 Ah EFB (Referenz).

D. BATTERIEÖFFNUNGSBEFUNDE

Öffnungsbefund nach 17,5 % Zyklentest, Variante B (72 Ah mit bzw. ohne Mischelemente)

72 Ah mit Mischelementen

Positive Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten	X	X	X
fest			
schmierig / schlammig			
knetartig			
sulfatiert			
fällt pelletartig aus			
Gittermasseeinbindung			
Farbe			

Gitter

	Oben	Mitte	Unten
Korrosion	<i>Kein Korrosionsangriff</i>		
<ul style="list-style-type: none"> • leicht • mittel • stark 			
Rahmenbruch			
Wachstum [mm]			

Negative Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
--	------	-------	-------

erhalten	X	X	X
fest			
schmierig / schlammig			
knetartig			
sulfatiert			X (unteres Fünftel)
fällt pelletartig aus			
Gittermasseeinbindung	Gut	Gut	Gut
<ul style="list-style-type: none"> • aufgequollen • ausgelaufen 			
Farbe			
Bleistrichprobe	X	X	
<ul style="list-style-type: none"> • metallischer Strich 			

Gitter

Korrosion Stromableiter *Kein Korrosionsangriff*

- leicht
- mittel
- stark

72 Ah ohne Mischelemente

Positive Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten		X	X
fest			
schmierig / schlammig	X		

knetartig

sulfatiert

fällt pelletartig aus

Gittermasseeinbindung

Farbe

Gitter

	Oben	Mitte	Unten
Korrosion	<i>Kein Korrosionsan- griff</i>		
<ul style="list-style-type: none">• leicht• mittel• stark			
Rahmenbruch			
Wachstum [mm]			

Negative Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten			
fest			
schmierig / schlammig	X	X	X
knetartig			
sulfatiert	X	X	X
fällt pelletartig aus			
Gittermasseeinbindung			
<ul style="list-style-type: none">• aufgequollen• ausgelaufen	X	X	X
Farbe			

Bleistrichprobe

- metallischer Strich
-

Gitter

Korrosion Stromab-
leiter *Kein Korrosionsan-
griff*

- leicht
 - mittel
 - stark
-

Öffnungsbefund nach Fahrerprobung (4.2.4) (69 Ah mit bzw. ohne Mischelemente)

69 Ah mit Mischelementen

Positive Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten	X	X	X
fest			
schmierig / schlammig			
knetartig			
sulfatiert			
fällt pelletartig aus			
Gittermasseeinbindung	<i>Gut</i>	<i>Gut</i>	<i>Gut</i>
Farbe			

Gitter

	Oben	Mitte	Unten
Korrosion		<i>Leicht</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • leicht • mittel • stark 			
Rahmenbruch			
Wachstum [mm]			

Negative Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten			
fest			

schmierig / schlammig

knetartig

sulfatiert

fällt pelletartig aus

Gittermasseeinbindung *Schlecht* *Schlecht* *Schlecht*

- aufgequollen
- ausgelaufen

Farbe

Bleistrichprobe X

- metallischer Strich
-

Gitter

Korrosion Stromab-
leiter *Kein Korrosionsan-
griff*

- leicht
 - mittel
 - stark
-

69 Ah ohne Mischelemente

Positive Elektroden

Aktivmassen

Oben

Mitte

Unten

erhalten

fest

schmierig / schlammig X

X

X

knetartig

sulfatiert

fällt pelletartig aus	X	X	X
Gittermasseeinbindung	<i>Schlecht</i>	<i>Schlecht</i>	<i>Schlecht</i>
Farbe			

Gitter

	Oben	Mitte	Unten
Korrosion		<i>Stark</i>	
<ul style="list-style-type: none"> • leicht • mittel • stark 			
Rahmenbruch			
Wachstum [mm]			

Negative Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten			
fest			
schmierig / schlammig			
knetartig	X	X	X
sulfatiert			
fällt pelletartig aus	X	X	X
Gittermasseeinbindung	<i>Schlecht</i>	<i>Schlecht</i>	<i>Schlecht</i>
<ul style="list-style-type: none"> • aufgequollen • ausgelaufen 	X	X	X
Farbe			
Bleistrichprobe			
<ul style="list-style-type: none"> • metallischer Strich 			

Gitter

Korrosion Stromab- leiter	<i>Kein Korrosionsan- griff</i>
------------------------------	-------------------------------------

- leicht
 - mittel
 - stark
-

Öffnungsbefund nach 17,5 % Zyklentest, Variante B (59 Ah²⁰ mit Carbon Blacks im negativen Aktivmaterial)

Positive Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten			
fest			
schmierig / schlammig	X	X	X
knetartig			
sulfatiert			
fällt pelletartig aus	X	X	X
Gittermasseeinbindung	<i>Schlecht</i>	<i>Schlecht</i>	<i>Schlecht</i>
Farbe			

Gitter

	Oben	Mitte	Unten
Korrosion	<i>Kein Korrosionsangriff</i>		
<ul style="list-style-type: none"> • leicht • mittel • stark 			
Rahmenbruch			
Wachstum [mm]			

²⁰ Bei dieser Batteriebefundung wurden insgesamt vier Batterien geöffnet und begutachtet (Batterie mit CB1 (0,2 % bzw. 0,3 %), CB2 und LB). Da sich die einzelnen Batteriebauteile in ihrem Zustand nach der Batteriezyklisierung nur unwesentlich unterschieden, wurden die Begutachtungen in einem Befundungsprotokoll zusammengefasst.

Negative Elektroden

Aktivmassen

	Oben	Mitte	Unten
erhalten			
fest			
schmierig / schlammig			
knetartig			
sulfatiert		X	X
fällt pelletartig aus			
Gittermasseeinbindung			
• aufgequollen	X	X	X
• ausgelaufen			
Farbe			
Bleistrichprobe	X		
• metallischer Strich			

Gitter

Korrosion Stromableiter	<i>Kein Korrosionsan-griff</i>
• leicht	
• mittel	
• stark	

E. ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

ν_0	maximale Strahlungsfrequenz
$\Delta_{DE}H^0$	Desorptionsenthalpie
ΔG	Bildungsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔS	Reaktionsentropie
$\Delta_v H^0$	Verdampfungsenthalpie
°	Grad
A	Ampere
A	Elektrodenfläche
A	präexponentieller Faktor
a	Aktivität
Å	Ångström
ADM	Acid Density Monitoring
AGM	Absorbant Glass Mat
Ah	Amperestunde
bar	bar
BET	Brunnauer, Emmet und Teller
C	Celsius
c	Konzentration
C	Kapazität
C	Coulomb
CB	Carbon Black
CCD	Charge Coupled Device
CD	Doppelschichtkapazität
CE	Counter Electrode

d	Netzebenenabstand
d	Dicke der Phasengrenze
D	Diffusionskonstante
d _{Por}	Porendurchmesser
E	Energie
E	elektrisches Potential
E	Entladung
e ₀	Einheitsladung
E _A	Aktivierungsenergie
E _{aP}	anodisches Spitzenpotential
EC-AFM	Electrochemical Atomic Force Microscopy
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Energie Dispersive X-Ray Spectrometry
EFB	Enhanced Flooded Battery
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
E _{kP}	kathodisches Spitzenpotential
EMK	Elektromotorische Kraft
F	Farad
FE-TEM	Field Emission Transmission Electron Microscope
G ₀	freie Enthalpie
h	Höhe
h	Stunde
H	Henry
H ₀	Bildungsenthalpie
HR-TEM	High Resolution TEM
Hz	Hertz
I	Intensität
I	Strom

I_0	Stromamplitude
i_0	Stromdichte
I_{20}	Nennstrom
I_{aP}	anodischer Spitzenstrom
I_{cc}	Kälteprüfstrom
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
I_E	Entladestrom
I_{kP}	kathodischer Spitzenstrom
$\text{Im}(Z)$	Imaginärteil der Impedanz
I_{\max}	Maximalstrom
J	Joule
K	Kelvin
K_{20}	Nennkapazität
k_H	Diffusionszeitkonstante (Huggins)
k_N	Diffusionszeitkonstante (Nernst)
L	Induktivität
L	Liter
l	kritische Länge
L_{18h}	18 stündige Ladung
L_{23h}	23 stündige Ladung
L_a	Kristallitgröße
LB	Lamp Black
M	Masse
M	Molar
min	Minute
mol	Mol
n	Netzebenenanzahl
N	Oberflächenbelegung

N	Newton
n	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
N_m	Anzahl adsorbierter Teilchen in einer Monolage
OCV	Open Circuit Voltage
p	Druck
p_0	Sättigungsdruck
Pa	Pascal
ppm	parts per million
PSoC	Partial State of Charge
R	Widerstand
r	momentaner Kernabstand
R_C	Widerstand der Kapazität
R_D	Durchtrittswiderstand
R_E	Elektrolytwiderstand
Re	Reynoldszahl
$Re(Z)$	Realteil der Impedanz
$Re_{,krit}$	kritische Reynoldszahl
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
r_{eq}	Kernabstand
R_i	Innenwiderstand
R_i	Ohmscher Widerstand
R_L	Widerstand der Induktivität
s	Sekunde
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SBA	Standardization of Battery Association
SDD	Silicon Drift Detector
S_{ext}	äußere Oberfläche
SOC	State of Charge

STEM	Scanning Transmission Electron Microscope(y)
T	Temperatur
T	Absolute Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
U	Spannung
U	Umdrehung
U	Entladeschlussspannung
U ₀	Spannungsamplitude
U ₀	Gleichgewichtszellenspannung
U ₀	Leerlaufspannung
U _B	Beschleunigungsspannung
U _i	Spannungsabfall
U _k	Klemmenspannung
U _N	Nennspannung
U _n	Überspannung
V	Volt
V	Volumen
V _a	Voltampere
V _{por}	Porenvolumen
VRLA	Valve Regulated Lead Acid
W	Watt
W	Warburg Parameter
WE	Working Elektrode
Wh	Wattstunde
z	maximale Auslenkung
Z	Impedanz
Z _H	Huggins Impedanz

Z_N	Nernst Impedanz
Z_w	Warburg Impedanz
α	Durchtrittsfaktor
α_0	Bindungspolarisierbarkeit
γ	Halbe Halbwertsbreite
η	Viskosität
θ	Strahlungseinfallswinkel
λ	Wellenlänge
λ_0	Strahlungsgrenzwert
ρ	Dichte
φ	Phasenverschiebung
φ	Phasenwinkel
ω	Kreisfrequenz
Ω	Ohm
Θ	Flächenbedarf eines adsorbierten Teilchens
a	Beschleunigung
v	Geschwindigkeit
σ	Standardabweichung

F. MATHEMATISCHE NOTATIONEN UND SI-PRÄFIXE

c	Centi 10^{-2}
cos	Cosinus
cot h	Cotangens Hyperbolicus
e	Elementarladung $1,602176565 \cdot 10^{-19}$ C
exp	Exponentialfunktion

i	$\sqrt{-1}$
k	Kilo 10^3
lg	Logarithmus zur Basis 10
lim	Grenzwert (Limes)
ln	Natürlicher Logarithmus (zur Basis e)
log	Logarithmus
μ	Mikro 10^{-6}
m	Milli 10^{-3}
n	Nano 10^{-9}
sin	Sinus
tan	Tangens
Z'	Realteil
Z''	Imaginärteil

G. NATURKONSTANTEN

c	Lichtgeschwindigkeit $299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
e	Elementarladung $1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
e	Euler'sche Zahl 2,71828183...
F	Faraday Konstante $96485,3365 \text{ As}$
g	Erdbeschleunigung $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum $6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
k	Boltzmann Konstante $1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
m_e	Masse eines Elektrons $9,10938291(40) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
R	Universelle Gaskonstante $8,31414621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
π	Pi 3,14159265...

H. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1. Schema des Bleiakкумуляtors als elektrochemische Zelle	5
Abbildung 2-2. Über die Lösungsphase ablaufende Reaktionen im Bleiakкумуляtor in Anlehnung an (1), (2)	6
Abbildung 2-3. Strom-Spannungskurve am Beispiel der negativen Elektrode einer Bleibatterie	12
Abbildung 2-4. Aufbau eines Bleiakкумуляtors (<i>mit freundlicher Genehmigung von Cornelsen Schulverlage GmbH</i> (18))	14
Abbildung 2-5. Schematische Darstellung des internen Sauerstoffkreislaufs im verschlossenen Bleiakкумуляtor nach (2).....	14
Abbildung 2-6. Einfaches Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems nach Geuer	18
Abbildung 2-7. Auswahl unterschiedlicher Ladekennlinien: a) <i>W</i> -Ladekennlinie, b) <i>IU</i> -Ladekennlinie, c) <i>WU</i> -Ladekennlinie	19
Abbildung 2-8. Schematische Darstellung der Prozesse in der Bleibatterie zelle während der Entstehung von Säureschichtung und Sulfatierung (23)	20
Abbildung 2-9. Korrodierte negative Stromableiter (1) an der negativen Zellbrücke (2) (34).....	24
Abbildung 2-10. Frontansicht des Mischelements aus Polypropylen (links) und Unterteilung eines Batteriezellenraums in die Volumenräume <i>V1</i> und <i>V2</i> (rechts) (<i>mit freundlicher Genehmigung der Firma Johnson Controls</i>).....	26
Abbildung 2-11. (a) Hexagonale Schichtstruktur des α -Graphits.....	27
Abbildung 2-12. Schematische Darstellung der hexagonalen (links) und rhombischen (mitte) Kristallstruktur im Graphit sowie die turbostratische (rechts) Kristallstruktur, wie sie bei Carbon Blacks zu finden ist	28
Abbildung 2-13. Schematische Darstellung eines einzelnen Carbon-Black-Partikels, eines Aggregats und eines Agglomerates nach (46).....	28
Abbildung 2-14. Typisches Ramanspektrum eines Carbon Blacks nach (41)	29
Abbildung 2-15. Schematische Darstellung des leitfähigen Kohlenstoff-Netzwerks nach Shiomi et al. (53)	31
Abbildung 3-1. Standard-Nassbatterie mit herausgeführten Brückenkontaktierungen (1) und eingebauten H_2 -Referenzelektroden (2) sowie Verklebungen mit Schweißkleber (3) (34).....	38
Abbildung 3-2. Messaufbau Impedanzspektroskopie: negative Halbzelle zwischen negativem Pol und Referenzelektrode, positive Halbzelle zwischen Referenzelektrode und Blei-Schraube im Zellverbinder zur nächsten Zelle nach (61).	40
Abbildung 3-3. Bewegungsprüfstand Wippe, links und Hexadrive®-Prüfstand der Firma Simtec, rechts (<i>mit freundlicher Genehmigung der Firma Simtec Systems</i>)	42
Abbildung 3-4. ADM-Verfahren: Anordnung der Messröhrchen in 0 %, 15 %, 30 %, 45 %, 60 %, 80 % und 100 % Abschnittseinheit in Richtung der lotrechten z-Achse der Batterie.....	43
Abbildung 3-5. Säuredichtesensoren unterschiedlicher Länge für in-situ-Säuredichtemessungen (63)	44

Abbildung 3-6. Positionierung der Sensoren S1 bis S4 über die Elektrodenhöhe zur in-situ-Säuredichtemessung (schematische Darstellung, links) und entsprechender Messaufbau im Labor mit 8 Säuredichtesensoren (rechts)	44
Abbildung 3-7. Skizze des Fahrparcours auf dem Prüfgelände in Ehra-Lessien (34) ...	46
Abbildung 3-8. Erprobungsfahrstrecke über Land und durch Wolfsburgs Stadtverkehr	47
Abbildung 3-9. Segmentierung einer negativen Batterieelektrode in oben-mitte-unten (links) und Segmentierung einer negativen Batterieelektrode in 1 cm ² Segmente (jeweils oben-mitte-unten) für die rasterelektronenmikroskopische Analyse (rechts)	49
Abbildung 3-10. Elektrodenquerschnitt eines negativen Batterieelektrodensegmentes in Graphit-Warmeinbettmittel	50
Abbildung 3-11. Versuchsaufbau für die Zyklovoltammetrie-Messungen an Kohlenstoffpresslingen	53
Abbildung 4-1. Erste Einheit des 17,5 % Zyklentests: Säuredichten ρ [mg·cm ⁻³], gemessen während L_{18h} , E und L_{23h} über unterschiedliche Plattenhöhen, einzelne I - bzw. U -Ladephasen während L_{18h} und L_{23h} sowie die jeweiligen Pausen P zwischen L_{18h} , E und L_{23h}	59
Abbildung 4-2. Zyklisierung von Batterie 1, 2, 3 und 4 im 17,5 %-Test: Entladeschlussspannungen [V] während der ersten 85 Zyklen.....	60
Abbildung 4-3. Zyklisierung von Batterie 1, 2, 3 und 4 im 17,5 %-Test: Entladeschlussspannungen [V] in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.....	64
Abbildung 4-4. Letzte Einheit des 17,5 % Zyklentests: Säuredichten ρ [mg·cm ⁻³], gemessen während L_{18h} , E und L_{23h} über unterschiedliche Plattenhöhen, einzelne I - bzw. U -Ladephasen während L_{18h} und L_{23h} sowie die jeweiligen Pausen P zwischen L_{18h} , E und L_{23h}	66
Abbildung 4-5. Oberer, mittlerer und unterer Elektrodenbereich von Batterie 1 (-5 °C), 2 (3 °C), 3 (27 °C) und 4 (60 °C) nach Ausfall.....	71
Abbildung 4-6. Größenverteilungen der sich auf den negativen Elektrodenoberflächen (jeweils oben, mitte und unten) befindlichen Bleisulfatkristalle nach Zyklisierung von Batterie 1, 2, 3 und 4	72
Abbildung 4-7. Oberer, mittlerer und unterer Elektrodenquerschnitt von Batterie 1 (-5 °C), Batterie 2 (3 °C), Batterie 3 (27 °C) und Batterie 4 (60 °C) jeweils nach Ausfall.	75
Abbildung 4-8. Situation beim Anfahren und Bremsen: Beim Anfahren (links) fließt Säure mit einer hohen spezifischen Dichte von unten in das Mischelement hinein und wird im Mischelement mit Säure geringer Dichte vermischt. Beim Bremsen (rechts) fließt die vermischte Säure wieder aus dem Mischelement heraus und verursacht im unteren Bereich der Batterie eine turbulente Strömung (<i>mit freundlicher Genehmigung der Firma Johnson Controls</i>).....	79
Abbildung 4-9. Räumliche Darstellung der Positionierung einer Batterie auf der Wippe (links) und Frontalansicht einer einzelnen Batteriezelle mit Mischelement auf der Wippe	80
Abbildung 4-10. 17,5 %-Zyklentest: Entladeschlussspannungen über die Zyklenzahl von 59 Ah EFB mit/ohne Mischelement, konventioneller 72 Ah Nassbatterie mit/ohne Mischelemente und AGM-Batterie	83
Abbildung 4-11. Bleistrichprobe auf einer negativen Elektrode der 72 Ah mit Mischelementen nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (links) und stark	

aufgequollenes Aktivmaterial der 72 Ah ohne Mischelemente nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (rechts)	88
Abbildung 4-12. 17,5 %-Zyklentest: Entladeschlussspannungen über die Zyklenzahl von 59 Ah EFB mit Mischelementen auf Wippe bzw. Hexadrive-Prüfstand	91
Abbildung 4-13. 17,5 %-Zyklentest: 59 Ah EFB mit/ohne Mischelement auf Hexadrive-Prüfstand im Längs- bzw. Querverbau	92
Abbildung 4-14a. Säuredichten [g/cm^3] in-situ gemessen jeweils im oberen bzw. unteren Elektrodenbereich der 72 Ah mit Mischelementen.....	94
Abbildung 4-14b. Säuredichten [g/cm^3] in-situ gemessen jeweils im oberen bzw. unteren Elektrodenbereich der 72 Ah ohne Mischelemente.....	95
Abbildung 4-15. Schematische Darstellung des Weges der Säuremoleküle während des Ladens im Elektrolyten einer Batterie ohne Mischelemente (links) und einer Batterie mit Mischelementen (rechts)	96
Abbildung 4-16. Säuredichten [g/cm^3] in-situ gemessen über die Höhe der Elektroden der a) 72 Ah mit Mischelementen und b) 72 Ah ohne Mischelemente	97
Abbildung 4-17. Säureschichtungsindex der 72 Ah mit Mischelementen bzw. ohne Mischelemente über die Zeit	98
Abbildung 4-18. Innenwiderstandsverläufe R_i in [$\text{m}\Omega$] während der Fahrerprobung von 68 Ah AGM-Batterie, 69 Ah EFB mit Mischelementen und 69 Ah EFB ohne Mischelemente nach (34)	101
Abbildung 4-19. Ladezustand SOC in [%] während der Fahrerprobung von 68 Ah AGM-Batterie, 69 Ah EFB mit Mischelementen und 69 Ah EFB ohne Mischelemente nach (34).....	101
Abbildung 4-20. Verlauf der Ruhespannungen in [V] bei abgestelltem Fahrzeug von 68 Ah AGM-Batterie, 69 Ah EFB mit Mischelementen und 69 Ah EFB nach (34).....	102
Abbildung 4-21. Start-Stopp-Vetos der 69 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente und der 68 Ah AGM-Batterie während der Fahrerprobung.....	103
Abbildung 4-22. REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächensegmente (oben-mitte-unten) der negativen Aktivmassen nach Zyklisierung von der 69 Ah EFB ohne Mischelemente (rechts) und 69 Ah EFB mit Mischelementen (links)	106
Abbildung 4-23. EDX-Spektrum eines mittleren Oberflächensegmentes der 69 Ah EFB ohne Mischelemente	107
Abbildung 4-24. Schematische Darstellung: Prognose für die Batterielebensdauer im Fahrbetrieb.....	109
Abbildung 4-25. REM und TEM- Helffeldaufnahmen des CB1 und 2 und des LB	114
Abbildung 4-26. 10 000-fache Vergrößerung von den negativen Batterieelektroden mit dem CB1 (0,2 %), CB1 (0,3 %), CB2 und dem LB (73).....	115
Abbildung 4-27. Verlauf der Entladeschlussspannungen der Batterien mit den CBs und dem LB in der negativen Aktivmasse im 17,5 % Zyklentest (Variante A)	117
Abbildung 4-28. Verlauf der Entladeschlussspannungen der Batterien mit den CBs und dem LB in der negativen Aktivmasse im 17,5 % Zyklentest (Variante B)	117
Abbildung 4-29. Schematische Darstellung der Anpassung von stark (links) und geringfügig verzweigten Aggregaten (rechts) an das Pb-Aktivmaterial, in Anlehnung an (74).....	118

Abbildung 4-30. Rechts: Gleichmäßige Verteilung von Kohlenstoffpartikeln im Aktivmaterial und links ungleichmäßige Verteilung von Kohlenstoffpartikeln mit Agglomeratbildung	119
Abbildung 4-31. Einzelne Batteriekomponenten nach beendetem Zyklentest mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A): a) Positive Batterieelektrode mit schmieriger Aktivmasseoberfläche und ausgeriebenen Masseteilchen, b) Negative Batterieelektrode mit aufgequollener Aktivmasse, c) grau-schwarze Färbung des Batterieelektrolyten (Ansicht: Batterie von oben)	122
Abbildung 4-32. Messungen der Entladeschlussspannungen der Einheiten 1,2 und 5,6 des 17,5 % Zyklentests (Variante A) mit H ₂ -Referenzelektroden an der negativen Elektrode	123
Abbildung 4-33. Schematische Darstellung der Verteilung der Kohlenstoffpartikel vor und nach der Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe im negativen Aktivmaterial (<i>mit freundlicher Genehmigung der Firma Cabot Corp.</i>)	125
Abbildung 4-34. Schematische Darstellung der „Shuttle Reaktion“ zwischen dem funktionalisiertem Carbon Black und der Pb-Phase (<i>mit freundlicher Genehmigung der Firma Cabot Corp.</i>).....	127
Abbildung 4-35. CB1, 2*, 3, 4 und LB (von oben nach unten): TEM-Hellfeldaufnahmen, HRTEM- und SAED-Abbildungen (von links nach rechts).....	131
Abbildung 4-36. Radiale Intensitätsverteilungen der Elektronenbeugungen des CB1, 2*, 3, 4 und des LB	132
Abbildung 4-37. Ramanspektren des CB1, 2*, 3 und 4 (von links oben nach rechts unten) und des LB (unten).....	135
Abbildung 4-38. Zyklolvoltammogramme der CB1, 2*, 3 und 4 und des Lamp Blacks bei 5 mv/s (oben), 20 mV/s (mitte) und 100 mV/s (unten).....	136
Abbildung 4-39. Wasserverbräuche in den Überladetests der 12 V 59 Ah EFBs mit den CB1, 2*, 3 und 4 und dem LB.....	139
Abbildung 4-40. 17,5 % Zyklentest (Variante B): Vergleich von 59 Ah EFBs (mit dem CB1, 2*, 3 und 4 in der negativen Aktivmasse), Referenzbatterie: 59 Ah mit LB	140
Abbildung 4-41. Korrelation zwischen der Zyklenlebensdauer (im 17,5 % Zyklentest, Variante B) und den L_a -Werten aus Raman-Messungen der Carbon Blacks (CB 1, 2*, 3, 4 und LB), die in die negativen Aktivmassen der 59 Ah EFBs eingebracht wurden	141
Abbildung 4-42. Impedanzspektren (Nyquist-Diagramme, oben und Bode-Diagramme, unten) (a) bei 100 % SOC (links) der 59 Ah EFB mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse bzw. der 59 Ah ohne C in der negativen Aktivmasse und b) bei 50 % SOC (rechts) der 59 Ah EFB mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse bzw. der 59 Ah ohne C in der negativen Aktivmasse.	144
Abbildung 4-43. Impedanzspektren (Nyquist-Diagramme, oben und Bode-Diagramme, unten) der negativen Elektroden der 59 Ah mit bzw. ohne C in der negativen Aktivmasse während der Entladung (links) bzw. Ladung (rechts) (jeweils mit I_{20}).....	146
Abbildung 4-44. Ersatzschaltbild der negativen Elektrode	146
Abbildung 4-45. Über den Erprobungszeitraum aufgezeichnete Daten der 59 Ah EFBs mit bzw. ohne CB in der negativen Aktivmasse: Batterietemperatur in [°C], Innenwiderstand [mΩ], Spannung in [V], sowie die gemittelte Ladungsaufnahme [Ah]	150

Abbildung A-1. Zyklovoltammogramm für den reversiblen Ladungstransfer	157
Abbildung A-2. Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom an ohmschem (links), induktivem (mitte) und kapazitivem Widerstand (rechts)	159
Abbildung A-3. Darstellung der Impedanz Z in der komplexen Widerstandsebene nach (84).....	160
Abbildung A-4. Nyquist Diagramm für eine Batterie (1) und Ortskurven für begrenzte Diffusionsvorgänge nach Nernst bzw. Huggins	160
Abbildung A-5. Bode- Diagramm.....	162
Abbildung A-6. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops nach (89).....	164
Abbildung A-7. Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops nach (89)	165
Abbildung A-8. Schematische Darstellung der elastischen Rayleigh-Streuung und der unelastischen Stokes- bzw. anti-Stokes-Streuung	169
Abbildung B-1. Negative Elektrode 50 % SOC ohne Kohlenstoff in der negativen Aktivmasse (links), mit Kohlenstoff in der negativen Aktivmasse (rechts), während der Entladung	174
Abbildung B-2. Negative Elektrode 50 % SOC ohne Kohlenstoff (links) in der negativen Aktivmasse, mit Kohlenstoff in der negativen Aktivmasse (rechts), während der Ladung	175
Abbildung C-1. Spannung und Temperatur während des Start-Stopp Tests (3.1.4.3) der a) 59 Ah EFB mit dem CB3 in der negativen Aktivmasse und der b) 59 Ah EFB (Referenz).....	176

I. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1. Bildungsenthalpien H_0 in [kJ/mol] und freie Bildungsenthalpien in [kJ/mol] G_0 für die an den Reaktionen im Bleiakкумуляtor beteiligten Reaktanten (15)	10
Tabelle 2-2. Impedanz-Elemente: Elektrische Schaltzeichen und zugehörige Symbole	17
Tabelle 2-3. Übersicht der in Carbon Blacks auftretenden Banden, die mit amorphen Strukturen innerhalb der Carbon Blacks assoziiert werden.....	30
Tabelle 3-1. Angaben zu Nennkapazität, Hersteller, Größe, Einbauten, Massezusätze der im Rahmen der Laboralterungen untersuchten Batterietypen.....	33
Tabelle 3-2. Ablauf des Initialtest bestehend aus Kapazitäts- und Kaltstartmessung mit anschließender Bestimmung der Ladeschlussspannung	35
Tabelle 3-3 Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe, anschließende Ausgleichladung (L_{18h}), Kapazitätsprüfung (E) und Wiederaufladung (L_{23h})	36
Tabelle 3-4. Zyklisierung im Start-Stopp-Test (SBA-Test).....	39
Tabelle 3-5. Versuchsablauf Impedanzspektroskopie: Aufnahme von Spektren während einer Batteriezyklisierung	39
Tabelle 3-6. Gemessene Beschleunigungen a und Drehgeschwindigkeiten v bei einer Fahrt durch den Münchener Altstadttring.	42
Tabelle 3-7. Angaben zu Nennkapazität, Hersteller, Größe, Einbauten, Massezusätze der im Rahmen der Fahrerproben untersuchten Batterietypen	45
Tabelle 3-8. Spezifikationen der in den Fahrerproben gebrauchten Testfahrzeuge des Typs Golf bzw Passat	45
Tabelle 4-1. Säuredichtedifferenzen $\Delta\rho$ [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$] vor ($\Delta\rho_{\text{Beginn}}$) und nach ($\Delta\rho_{\text{Ende}}$) L_{18h} , E und L_{23h} , sowie die jeweilige Differenz $\Delta\rho_{\text{Beginn}} - \Delta\rho_{\text{Ende}}$	58
Tabelle 4-2. Ladefaktoren der Wiederaufladung (L_{23h}) und Ladefaktoren von L_{23h} im I -Ast.....	64
Tabelle 4-3. Ladefaktoren der Wiederaufladung (L_{23h}).....	69
Tabelle 4-4. PbSO_4 -Gehalte in [%] der Oberflächen der negativen Elektroden nach Batterieausfall	74
Tabelle 4-5. PbSO_4 -Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Batterieausfall	76
Tabelle 4-6. In den Teilen (A), (B) und (C) jeweils durchgeführte Untersuchungen	78
Tabelle 4-7. Über alle Zellen gemittelte Säuredichten ρ [kg/L] der 72 Ah Nassbatterie mit / ohne Mischelement zu Beginn des 17,5 %-Zyklentests und nach Batterieausfall, der 59Ah EFB mit / ohne Mischelement zu Beginn des 17,5 %-Zyklentests, nach 85, 850 und 1530 Zyklen.....	85
Tabelle 4-8. Änderungen der Innenwiderstände R_i [$\text{m}\Omega$] während der Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe und Ladefaktoren der 72 Ah mit bzw. ohne Mischelemente und der 59 Ah EFBs	86
Tabelle 4-9. PbSO_4 -Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Batterieausfall	89
Tabelle 4-10. Restkapazität in[%] und K_{20} in [%], der 69 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente und der 68 Ah AGM Batterie nach der Fahrerprobung.....	104

Tabelle 4-11. Sulfatgehalte [%] unterschiedlicher Plattensegmente [oben-unten] der 69 Ah EFB mit bzw. ohne Mischelemente.....	107
Tabelle 4-12. In den Teilen (A), (B) und (C) jeweils durchgeführte Untersuchungen an a) reinen Kohlenstoffen und b) EFBs mit den Kohlenstoffen in der negativen Aktivmasse.....	111
Tabelle 4-13. Prozentuale Anteile der in die negativen Aktivmassen eingebrachten Carbon Blacks.....	112
Tabelle 4-14. BET-Oberflächen [m ² /g] und durchschnittliche Aggregatgröße [μm], des CB1, 2 und des LB.....	113
Tabelle 4-15. Ruhespannungen [V], Innenwiderstände [mΩ], Kapazitäten [Ah] und Gewichte [kg] der geprüften Musterbatterien mit den CBs und dem LB in den negativen Aktivmassen.....	116
Tabelle 4-16. PbSO ₄ -Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante A), (nach Batterieausfall).....	120
Tabelle 4-17. PbSO ₄ -Gehalte in [%] der Querschnitte der negativen Elektroden nach Zyklisierung mit 17,5 % Entladetiefe (Variante B), (nach Batterieausfall).....	121
Tabelle 4-18. BET-Oberflächen [m ² /g], durchschnittliche Aggregatgrößen [μm], Porenvolumina [cm ³ /g] und elektrische Pulverwiderstände [mΩ·cm] der CB1, 2*, 3 und 4 und des LB.....	128
Tabelle 4-19. Metallverunreinigungen in [ppm] des CB1, 2*, 3 und 4 und des LB.....	129
Tabelle 4-20. Wellenzahlen [cm ⁻¹] und L _a -Werte [nm] des CB1, 2*, 3, 4 und des LB..	133
Tabelle 4-21. Ruhespannungen [V], Innenwiderstände [mΩ], Kapazitäten [Ah] und Gewichte der geprüften Musterbatterien mit den CBs und dem LB in den negativen Aktivmassen.....	138
Tabelle 4-22. Säuredichten ρ [kg/L] vor und nach dem 17,5 %-Zyklentest (Variante B).....	140
Tabelle 4-23. Parameterwerte der 59 Ah mit bzw. ohne C in der negativen Aktivmasse während der Entladung bzw. Ladung.....	147
Tabelle 4-24. Ruhespannungen [V], Innenwiderstände [mΩ], Kapazitäten [h] und Gewichte der geprüften Versuchsbatterien.....	148

J. LITERATURVERZEICHNIS

1. **Jossen, A., Weydanz, W.** *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. München : Inge Reichardt, 2006.
2. **Berndt, D.** *Bleiakkumulatoren*. Düsseldorf : VDI, 1986.
3. **Garche, J.** *Journal of Power Sources*. 1990, Bd. 31, S. 401-406.
4. **Sinsteden, W.J.** *Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie*. 1854, S. 199.
5. **Umweltbundesamt, Bundesrepublik Deutschland.** *Emissionsberichterstattung der Bundesrepublik Deutschland 2010, Stand: 15.01.2010.* : CRF-Tabellen 1990-2008, Berichtstabellen nach dem Common Reporting Format für die Emissionsberichterstattung unter der Klimakonvention der Vereinten Nationen, April 2010, 2010.
6. **avant Time Consulting GmbH.** *CO₂ Handel.de*. [Online] [Zitat vom: 26. 07 2011.] http://www.co2-handel.de/article341_16782.html.
7. **Reif, K.** *Autoelektrik und Autoelektronik*. Wiesbaden : Vieweg und Teubner, 2011.
8. **Volkswagen AG.** [Online] [Zitat vom: 15. Juni 2012.] http://www.volkswagen.de/de.s7_layer_print.suffix.html/features~2F6R~2Ffunktion~2Fverbrauchsoptimierung~2Fmsna7l6.html.
9. **Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H., Rayner-Canham, G.** *Allgemeine und Anorganische Chemie*. München : Spektrum Akademischer-Verlag, 2004.
10. **Reif, K.** *Batterien, Bordnetze und Vernetzung*. Friedrichshafen : Vieweg & Teubner-Verlag, 2010.
11. **Pavlov, D.** *Lead acid batteries - Science and Technology*. 1. Great Britain : Elsevier-Verlag, 2011.
12. **Wenzl, H.** *Batterietechnik*. Renningen-Malmsheim : Expert-Verlag, 1999.
13. **Sauer, D.U.** *Optimierung des Einsatzes von Blei-Säure-Akkumulatoren in Photovoltaik-Hybrid-Systemen unter spezieller Berücksichtigung der Batteriealterung*. Universität Ulm : Dissertation, 2003.
14. **Kiehne, H.A., Berndt, D., Boettger, K.** *Batterien - Grundlagen und Theorie*. Renningen : Expert-Verlag, 1997.
15. **Berndt, D.** *Maintenance-Free Batteries Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride, a handbook of Battery Technology*, Research Studies Press. New York : John Wiley & Sons Inc.-Verlag, 1997.
16. **Atkins, P.W.** *Physikalische Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH-Verlag, 1996.

17. **Hamann, C.H., Vielstich, W.** *Elektrochemie*. Weinheim : Wiley-VCH-Verlag, 2005.
18. *Cornelsen Verlag*. [Online] 2012. [Zitat vom: 08. 08 2012.]
http://www.cornelsen.de/sites/medienelemente_cms/mel_xslt_gen/progs/html/mels/mel_500154.html.
19. **Geuer, W.** *Untersuchungen über das Alterungsverhalten von Bleiakkumulatoren*. RWTH Aachen : Dissertation, 1982.
20. **Catherino, H.A., Feres, F.F., Trinidad, F.** 2004, *Journal of Power Sources*, Bd. 129, S. 113-120.
21. **Robinson, R.A., Stokes, R.H.** *Electrolyte solutions*. London : Butterworths, 1959.
22. **Bullock, K.R.** 1991, *Journal of Power Sources*, Bd. 35, S. 197-223.
23. **Schwäbe, K.-H., Volkswagen AG.** Diagnose schadet der Starterbatterie. *Interne Firmenpräsentation*. 2008.
24. **Dambrowski, J., Deutronic Elektronik GmbH.** Über die Anforderungen an die Ladetechnik für Bleibatterien im Automotive Bereich. 2009.
25. **Vinal, G.W., Craig, D.N.** in: [Buchverf.] D. Pavlov. *Lead-Acid Batteries Science and Technology*. Great Britain : Elsevier-Verlag, 2011, S. 136.
26. **Danel, V., Plichon, V.** in: [Buchverf.] D. Pavlov. *Lead-Acid Batteries Science and Technology*. Great Britain : Elsevier-Verlag, 2011, S. 136.
27. **Moseley, P.** 2009, *Journal of Power Sources*, Bd. 191, S. 134-138.
28. **Fernandez, M., Valenciano, J., Trinidad, F., Munoz, N.** 2010, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, S. 4458-4469.
29. **Pavlov, D., Nikolov, P., Rogachev, T.** 2010, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, S. 4444-4457.
30. **Hollenkamp, A.F., Baldsing, W.G.A., Lau, S., Lim, O.V., Newnham, R.H., Rand, D.A.J., Rosalie, J.M., Vella, D.G., Vu, L.H.** *Final Report: Overcoming Negative-Plate Capacity Loss in VRLA Batteries Cycled Under Partial-State-of-Charge Duty*. : ALABC Project No. N 1.2, 2002.
31. **Wallentowitz, H., Reif, N.** *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik, Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Aachen, Friedrichshafen : Vieweg & Teubner-Verlag, 2006.
32. **Bode, H.** *Lead-acid batteries*. New Jersey : Wiley-Interscience-Verlag, 1977.
33. **Takeuchi, T., Sawai, K., Tsuboi, Y., Shiota, M., Ishimoto, S., Hirai, N., Osumi, S.** 2009, *Journal of Power Sources*, Bd. 189, S. 1190-1198.
34. **Keil, S.N.** *Batterieerprobungen für Mikrohybrid-Anwendungen*. RWTH Aachen : Diplomarbeit (VW AG), 2010.

35. **Valenciano, J., Sanchez, A., Trinidad, F., Hollenkamp, A.F.** 2006, Journal of Power Sources, Bd. 158, S. 851-863.
36. **Exide Technologies Industrial Energy.** Handbuch für stationäre Bleibatterien, Teil 1: Grundlagen, Konstruktion, Betriebsarten und Anwendungen, 3rd ed. [Online] 2008. www.elektrotecberlin.de/download/de/Handbuch,Teil%201,%20Ausgabe%203.pdf.
37. **Koch, I., Körber, A., Bremer, D.** *Patent. 10 200 706 166 2A1* Deutschland, 2007.
38. **Krüger, A.** *Neue Kohlenstoffmaterialien.* Wiesbaden : Teubner Verlag, 2007.
39. **Seilnacht.com.** [Online] [Zitat vom: 16. 06 2012.] <http://www.seilnacht.com/kohlens.htm>.
40. **Trucano, P., Chen, R.** 1975, Nature, Bd. 258, S. 136-137.
41. **Gerspacher, M., Sid Richardson Carbon Co.** Carbon Black Characterization. 2006.
42. **Biscoe, J., Warren, B.E.** 1942, Journal of Applied Physics, Bd. 13, S. 364-371.
43. **diener electronic GmbH + Co. KG Plasma-Surface-Technology.** Plasma.de. [Online] [Zitat vom: 16. 06 2012.] http://www.google.de/imgres?imgurl=http://www.plasma.de/de/plasma_wissenswertes/images/Disse_img_12.jpg&imgrefurl=http://www.plasma.de/de/plasma_wissenswertes/p art2.html&usg=__1L-U3snP2ZsDkq9yLPpb22bCxNA=&h=133&w=341&sz=14&hl=de&start=14&zoom=1&tbid=MTKS.
44. **Ungar, T., Gubicza, J., Ribarik, G., Pantea, C., Waldek Zerda, T.** 2002, Carbon, Bd. 40, S. 929-937.
45. **Donnet J.-B., Bansal, R.C., Wang, M.-J.** *Carbon Black. 2.* . New York : Taylor & Francis-Verlag, 1993.
46. **DaNa.** nanopartikel.info. [Online] 2011. [Zitat vom: 27. 06 2012.] http://www.google.de/imgres?imgurl=http://www.nanopartikel.info/files/content/dana/Wissensbasis/CarbonBlack/StrukturEntwicklung_CB.png&imgrefurl=http://www.nanopartikel.info/cms/Wissensbasis/CarbonBlack&usg=__pOmVGluuQP_863U2L4B-gMW-zrc=&h=332&w=620&sz=67&.
47. **Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Pöschel, U.** 2005, Carbon, Bd. 43, S. 1731-1742.
48. **Roid, A., Jawahri, T., Casado, J.** 1995, Carbon, Bd. 33, S. 1561-1565.
49. **Koenig, J.L., Tuinstra, F.** 1970, Journal of Chemical Physics, Bd. 53, S. 1126-1130.
50. *Carbon Black Conference.* **Göritz, R.** Mulhouse : 2000.

51. **Schmidt, H.** *¹²⁹Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit.* Universität Duisburg-Essen : Dissertation, 2003.
52. **Moseley, P.T., Nelson, R., Hollenkamp, A.F.** 2006, Journal of Power Sources, Bd. 157, S. 3-10.
53. **Shiomi, M., Funato, T., Nakamura, K., Takahashi, K., Tsubota, M.** 1997, Journal of Power Sources, Bd. 64, S. 147-152.
54. **Rogachev, T., Pavlov, D., Nikolov, P., Petkova, G.** 2009, Journal of Power Sources, Bd. 191, S. 58-75.
55. **Calabek, M., Micka, K., Krivak, P., Baca, P.** 2006, Journal of Power Sources, Bd. 158, S. 864-867.
56. **Spence, M.A., Boden, D.P., Wojcinski, T.D.** *Progress Report No. 4: Identification of the Optimum Specification for Carbon to be Included in the Negative Active Material of a Valve-Regulated Battery in Order to Avoid Accumulation of Lead Sulfate During High-Rate Partial-State-of-Charge Operation.:* ALABC Project Designation C1.1/C1.2A., 2009.
57. **Lam, L.T., Ceylan, H., Haigh, N.P., Lwin, T., Rand, D.A.J.** 2010, Journal of Power Sources, Bd. 195, S. 4494-4512.
58. **Pierson, J.R., Weinlein, C.E., Wright, C.E.** [Hrsg.] D.H. Collins. London, UK : Academic Pres, 1975. S. 97.
59. **Valenciano, J., Fernandez, M., Trinidad, F., Lanz, L.** 2009, Journal of Power Sources, Bd. 187, S. 599-604.
60. **G.-M. Schwab, E. Kolb.** Zur Viskosität der Schwefelsäure. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Vol. 3 No. 1_2.* 1955, S. 52-64.
61. **Meiwes, H.B., Kowal, J., Sauer, D.U., Karden, E.** 2011, Journal of Power Sources, Bd. 196, S. 10415-10423.
62. **Wieger, M.** *Patent. 505 019 A4* Österreich, 2008. 10 15.
63. **Schulte, D., Sanders, T., Waag, W., Kowal, J., Sauer, D.U.** 2013, Journal of Power Sources, Bd. 221, S. 114-121.
64. **Metzendorf, H.** 1982, Journal of Power Sources, Bd. 7, S. 281-291.
65. **Hirschberg, H.G.** *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit.* Berlin : Springer-Verlag, 1999.
66. **Jirka, G.H.** *Einführung in die Hydromechanik.* Karlsruhe : Universitätsverlag Karlsruhe, 2007.
67. **Schmickler, W.** *Grundlagen der Elektrochemie.* Braunschweig, Wiesbaden : Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1996.

68. **Bernstein, H.** *Werkbuch Mechatronik*. Poing : Franzis-Verlag GmbH, 2007.
69. **Garten, W. Varta Batterie AG Hannover.** *Bleiakkumulatoren*. Hannover : Varta, 1974.
70. **Metzendorf, H.** 1979, *Materials Chemistry*, Bd. 4, S. 601-609.
71. **Wenzl, H.** Schriftliche Mitteilung (Berichtsentwurf). 2011.
72. **Kuroda, S., Tabori, N., Sakuraba, M., Sato, Y.** 2003, *Journal of Power Sources*, Bd. 924, S. 119-121.
73. **Burow, D.** *Untersuchungen an verbesserten Bleibatterien für Mikro-Hybrid-Anwendungen*. FU Berlin : Bachelorarbeit (VW AG), 2011.
74. **Spahr, M.E.** Carbon-Conductive Additives for Lithium Batteries. [Buchverf.] M., Brodd, R.J., Kozawa, A. Yoshio. *Lithium-Ion Batteries*. New York : Springer-Verlag , 2009.
75. **Belmont, J.A., Johnson, J.E., Adams, C.F.** *Patent. 5 630 868 USA*, 1997.
76. **Wang, X., Wang, D., Liang, J.** No.3, *Journal of Materials Science & Technology*, Bd. 19, S. 265-269.
77. **Nicholson, R., Shain, I.** 1964, *Analytical Chemistry*, Bd. 36, S. 706-723.
78. **Nicholson, R., Shain, I.** 1965, *Analytical Chemistry*, Bd. 37, S. 178-190.
79. **Maillard, F., Schreier, S., Hanzlik, M., Savinova, E.R., Weinkauff, S. Stimming, U.** 2005, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 7, S. 385-393.
80. **Heinze, J.** 1984, *Angewandte Chemie*, Bd. 11, S. 823-916.
81. **Bard, A.J., Faulkner, L.R.** *Electrochemical Methods*. New York : John Wiley-Verlag, 1980.
82. **Christensen, P.A., Hamnett, A.** *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. London : Blackie Academic a. Professional, 1994.
83. **Kissinger, T., Heinemann, W.R.** *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. New York : Dekker-Verlag, 1984.
84. **Barsonkov, E., Macdonald, J.R.** *Impedance Spectroscopy*, : New Jersey: Wiley-Interscience-Verlag, 2005.
85. **Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Leibniz Universität Hannover.** Skript zum Fortgeschrittenen-Praktikum der Physikalischen Chemie. Hannover : 2006.
86. **Das Wissenschaftsmagazin der Max-Planck-Gesellschaft.** [Hrsg.] Referat für Öffentlichkeitsarbeit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. *Max Planck Forschung*. 2003, Bd. 4, S. 30-34.

87. **Flegler, S.L., Heckmann, J.W., Klomparens, K.L.** *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. Heidelberg, Berlin, Oxford : Spektrum Akademischer-Verlag, 1995.
88. **Thomas, J.** Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden. [Online] 2008. [Zitat vom: 2012. 08 21.] http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisation/dep-31/tem/tem/tem_eine_einfuehrung.pdf.
89. **Kurz, C.-A.** *Das Elektronenmikroskop*. [Vortrag] im Rahmen der "Übungen im Vortragen mit Demonstrationen - physikalische Chemie" : Didaktik der Chemie, Universität Bayreuth, 2004. <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/elektronenmikroskop/elektronenmikroskop.htm>.
90. **Sepeur, S.** *Nanotechnologie - Grundlagen und Anwendungen*. Hannover : Vincentz-Verlag, 2008.
91. **Grogger, W., Kothleitner, G.** *Transmissionselektronenmikroskopie im Rahmen der LV Experimentelles Praktikum 513.119*. [Skript, Institut für Elektronenmikroskopie Graz] Graz : 2005. <http://www.if.tugraz.at/downloads/Transmissionselektronenmikroskopie2005.pdf>.
92. **Williams, D.B., Carter, C.B.** *Transmission Electron Microscopy*. New York : Springer-Verlag, 1996.
93. **Picht, J., Heydenreich, J.** *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Berlin : Verlag Technik, 1966.
94. **Skoog, D.A., Leary, J.J.** *Instrumentelle Analytik: Grundlagen Geräte Anwendungen*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 1996.
95. **Janiak, C., Klapötke, T., Meyer, H.-J., Riedel, E.** *Moderne Anorganische Chemie*. Berlin : Walter de Gruyter-Verlag, 2007.
96. **Schnepel, F.M.** 1980, *Chemie unserer Zeit*, Bd. 14, S. 158-167.
97. **Corset, J., Turell, G.** *Raman Microscopy: Developments and Applications*. London : Academic Press, 1996.
98. **Demtröder, W.** *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Berlin : Springer-Verlag, 2005.
99. **Kippax, P. Diffraction Systems Malvern Instruments GmbH.** Chemie.de. [Online] [Zitat vom: 15. 08 2012.] <http://www.chemie.de/whitepaper/61205/messung-von-partikelgroessen-mittels-moderner-laserbeugungstechniken.html>.
100. **Hecht, E.** *Optik*. USA : Oldenbourg-Verlag, 2002.
101. **Saleh, B.E.A., Teich, M.C.** *Grundlagen der Photonik*. Weinheim : Wiley-VCH-Verlag, 2008.

102. **Wozniak, G.** *Zerstäubungstechnik: Prinzipien, Verfahren, Geräte.* Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2003.

LEBENS LAUF

Name: Ellen Ebner

Geburtstag: 20.08.1984

Geburtsort: Wolfsburg

04/2010-03/2013: *Doktorandin bei der Volkswagen AG* im Bereich der Starterbatterieentwicklung der Forschung und Entwicklung in Wolfsburg

Gutachter:

- Prof. Dr. Michael Wark, Ruhr-Universität Bochum
- Prof. Dr. Jürgen Caro, Leibniz Universität Hannover
- Prof. Dr. Detlef Bahnemann, Leibniz Universität Hannover

12/2009-04/2010 Vorbereitung der Dissertation bei der Volkswagen AG

12/2009 1. *Staatsexamen* für das Lehramt an Gymnasien, Studienfächer: Chemie und Mathematik

01/2009 *Staatsexamensarbeit* am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz-Universität Hannover: *Protonenleitfähigkeit von Hybridmembranen aus Nafion und funktionalisiertem SiO₂*

Gutachter:

- Prof. Dr. Michael Wark, Ruhr-Universität Bochum
- Prof. Dr. Sascha Schanze, Leibniz Universität Hannover

10/2004-12/2009 *Studium des gymnasialen Lehramts* an der Leibniz Universität Hannover, Studienfächer: Chemie und Mathematik, Vertiefungsrichtung: Physikalische Chemie und Elektrochemie

06/2004 *Allgemeine Hochschulreife*

08/1997-06/2004 *Gymnasium Kreuzheide, Wolfsburg*

PUBLIKATIONSLISTE

Zeitschriftenartikel

Ebner, E., Wark, M., Börger, A., *Passive Mischelemente zur Elektrolytkonvektion in Blei-Säure-Nassbatterien*, **Chemie Ingenieur Technik**, 2011, **83 No. II**, 2051-2058

Ebner, E., Börger, A., Gelbke, M., Zena, E., Wieger, M., *Temperature-dependent formation of vertical concentration gradients in lead-acid-batteries under PSoC operation – Part 1: Acid stratification*, **Electrochimica Acta**, 2013, **90**, 219-225

Ebner, E., Burow, D., Panke, J., Börger, A., Feldhoff, A., Atanassova, P., Valenciano, J., Wark, M., Rühl, E., *Carbon Blacks for lead-acid batteries in micro-hybrid applications – studied by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy*, **Journal of Power Sources**, 2013, **222**, 554-560

Posterbeiträge

Ebner, E., Börger, A., Wark, M., *Passive mixing elements for electrolyte convection in lead-acid batteries*, **LABAT, Bulgarien**, 2011

Ebner, E., Burow, D., Börger, A., Thierbach, S., Rühl, E., Wark, M., *Angepasste Methoden zur Untersuchung weiterentwickelter Bleistarterbatterien für Mikro-Hybrid Anwendungen*, **Bunsentagung, FU Berlin**, 2011

Ebner, E., Burow, D., Börger, A., Thierbach, S., Rühl, E., Wark, M., *Wirkung von Carbon Blacks in der negativen Aktivmasse von konventionellen Blei-Säure-Starterbatterien für Mikro-Hybridanwendungen*, **Kraftwerk Batterie 2012, RWTH Aachen, Universität Duisburg / Essen, Münster**, 2012

Vorträge

Ebner, E., *Investigations on enhanced flooded batteries on the basis of the lead-acid battery for micro-hybrid applications in vehicles*, **ACHEMA, Frankfurt am Main**, 2012

Ebner, E., *Investigations on enhanced flooded batteries on the basis of the lead-acid battery for Micro-hybrid applications in vehicles*, **Solid State Seminar, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover**, 2011

ERKLÄRUNG

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel

Untersuchungen zu weiterentwickelten Starterbatterien auf Basis des Bleiakкумуляtors für Mikrohybrid-Anwendungen im Fahrzeug

selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Ellen Ebner