

Die Bleibatterie

- Grundlagen, verschlossene Bauart, Alterung -

Andreas Jossen, aj@basytec.de

Die Rechte an diesem Artikel liegen beim Autor

Die Bleibatterie ist der heute am häufigsten eingesetzte Speicher für Anwendungen, die nicht aus dem Konsumerbereich stammen. Auf Grund der über hundertjährigen Entwicklungsgeschichte dieser Speichertechnologie [8][10], steht heute ein fast ausgereiftes Produkt zur Verfügung, das hinsichtlich verschiedener Anwendungen optimiert wurde. Aus diesen Optimierungen gingen insbesondere Speicherbatterien für das Starten von Verbrennungsmotoren (Starterbatterien), für den Elektroantrieb (Traktionsbatterien) und für die Notstromversorgung (ortsfeste Batterien) hervor. Da Speicherbatterien in photovoltaischen Systemen nur einen sehr geringen Marktanteil am Gesamtbleibatteriemarkt haben, wurden lange Zeit noch keine für den Photovoltaikbetrieb optimierten Batterien entwickelt. Die als Solarbatterien bezeichneten Batterien sind oft lediglich leicht angepasst, z.B. durch Reduktion der Säuredichte. Für Einfachanwendungen (z.B. Hüttenversorgung in der Dritten Welt) werden oft modifizierte Starterbatterien und für "professionelle Anwendungen" ortsfeste Batterien (z.T. modifiziert) verwendet.

Die in den folgenden Unterkapiteln beschriebenen Zusammenhänge gelten zum Großteil auch für verschlossene Bleibatterien. Die Besonderheiten dieser Batterien werden ausführlich weiter hinten beschrieben.

1 Grundlagen

1.1 Aufbau einer Zelle

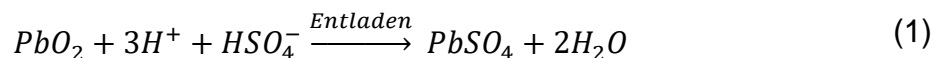
Die Zelle einer Bleibatterie setzt sich aus zwei in Serie geschalteten Halbzellen zusammen. Jede Halbzelle besteht aus einer Elektrode, die sich wiederum aus dem Ableiter (z.B. Gitter) und der aktiven Masse zusammensetzt. Die Ableiter beider Elektroden bestehen aus einer Bleilegierung, die aktive Masse der positiven Elektrode aus Bleidioxid, die der negativen Masse aus porösem Blei, oft auch als "Schwammblei" bezeichnet. Beide Elektroden sind vollständig im Elektrolyten (verd. Schwefelsäure) eingetaucht. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität und zur Vermeidung von Kurzschlüssen ist zwischen den Elektroden ein Separator angebracht. Zur Vergrößerung der Kapazität bestehen die Elektroden oft aus mehreren parallel geschalteten Platten.

Das Zellgefäß ist heute in der Regel aus Kunststoff gefertigt, oft wird hier Polypropylen eingesetzt. Zwischen Gefäßboden und der Unterkante des Plattensatzes wird ein Freiraum (Schlammraum) vorgesehen, der abfallendes aktives Material auffangen kann, ohne daß Kurzschlüsse entstehen. Einige Hersteller verwenden für das Zellgefäß transparente Materialien, was den Einblick in die Zelle ermöglicht, so daß eine einfache Sichtkontrolle (Säurestand, Menge des aktiven Materials im Schlammraum) möglich ist.

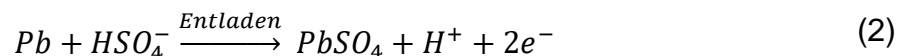
Eine ausführliche Charakterisierung der Elektrodenmaterialien und des Elektrolyten hat Bode in [22] zusammengestellt. Die elektrochemischen Eigenschaften von Blei und Bleiverbindungen hat Kuhn in [21] zusammengefasst.

1.2 Grundreaktionen

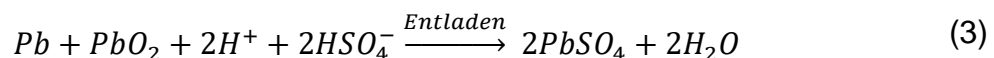
Der Stromfluss in einer Zelle ist nur durch das Zusammenwirken von Ionenleitung (im Elektrolyten) und Elektronenleitung (Elektroden und äußerer Verbraucher) möglich. Die Übergänge erfolgen mit Hilfe chemischer Reaktionen an den Grenzschichten Elektroden/Elektrolyt. Diese Reaktionen sind umkehrbar, so daß das Laden und Entladen der Batterie möglich ist. Beim Entladevorgang wird an der positiven Elektrode das vierwertige Bleiion (Pb^{4+}) durch Aufnahme von 2 Elektronen zu einen zweiwertigen Bleiion (Pb^{2+}) reduziert. Das vierwertige Bleiion liegt als Bleidioxid (aktives Material) vor, und das zweiwertige Bleiion geht eine Bindung mit dem Sulfation ein. Auf Grund der ersten Dissoziationsstufe der Schwefelsäure ($H^+ + HSO_4^-$) folgt die Reaktionsgleichung:



An der negativen Elektrode erfolgt beim Entladen die Oxidation von metallischem Blei zu zweiwertigen Bleiionen, die auch hier eine Bindung mit den Sulfationen eingehen:



Durch Addition beider Gleichungen gelangt man zur Zellenreaktion:



Da an beiden Elektroden während einer Entladung Bleisulfat entsteht, wird die Gesamtreaktion als "Theorie der doppelten Sulfatation" (nach Gladstone und Tribe, [1]) bezeichnet.

Aus den Gleichungen geht hervor, daß der Elektrolyt nicht nur als Ionenleiter dient, sondern auch selbst an der Reaktion teilnimmt. Dies hat zur Folge, daß die Säuredichte mit dem Umwandlungsgrad der Elektroden verknüpft ist. Auf Grund dieser Eigenschaft kann mit Hilfe von Dichtemessungen auf den Ladezustand der Batterie geschlossen

werden. Allerdings hat die Dichteänderung auch einen Einfluss auf die Spannungslage der Batterie und auf die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen (siehe unten).

1.3 Die Klemmenspannung

Die im unbelasteten Zustand ($I_{HR} = 0$) an den Elektroden messbare Spannung wird als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Diese lässt sich mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie der Reaktionspartner für die Standardbedingung¹ berechnen [2][8]. Die durch die Abweichung² von der Standardbedingung herrührende Veränderung der EMK kann mit der Nernstschen Gleichung berechnet werden:

$$U_0 = U_{0,S} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{HSO_4^-}^2}{a_{H_2O}^2} \right) \quad (4)$$

$U_{0,S}$: EMK unter Standardbedingungen (1,928V)

a : Aktivität (effektive Konzentration)

Zu beachten ist jedoch, daß die im stromlosen Zustand ($I_{kl} = 0$) an den Klemmen messbare Spannung die Ruhespannung U_R ist, die, bedingt durch die unvermeidbaren Nebenreaktionen und vorhandene Überspannungen, von der EMK abweicht.

Für die praktische Anwendung wird oft mit der nachstehenden "Faustformel" [8] gerechnet:

$$\frac{U_R}{V/Zelle} = \frac{\rho_{Elektrolyt}}{g/cm^3} + 0,84 \quad (5)$$

Der Temperaturkoeffizient der Ruhespannung wird in Abhängigkeit von der Säuredichte mit -0.25 .. +0.25 mV/K angegeben [2, S. 96].

Die an den Klemmen einer Zelle messbare Spannung hängt jedoch zusätzlich von der Überspannung ab. Diese beschreibt die Spannungsabweichung von der Gleichgewichtszellenspannung im nicht ruhenden Zustand, z.B. bei Stromfluss oder kurz nach der Stromabschaltung. Da die Überspannung von verschiedenen physikalischen und chemischen Phänomenen abhängt, wird sie in verschiedene Teil-Überspannungen aufgeschlüsselt. Für die Klemmenspannung gilt dann:

$$U_{Kl} = U_0 + \sum_i U_i \quad (6)$$

Im wesentlichen treten die in *Tabelle 1* zusammengestellten Überspannungen auf. Hierbei spielen die induktive Überspannung und die Kristallisationsüberspannung für die in PV-Systeme üblichen Betriebsbedingungen nur eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 1: Überspannungen im Bleiakкумулятор

Bezeichnung	Ursache	Zeitkonstante
Widerstands- überspannung	Ohmscher Widerstand der Platten und des Elektrolyten	--
Induktive Überspannung	Induktivität der Batteriekonstruktion	--
Durchtritts- überspannung	Die potentialbestimmenden Ladungsträger werden beim Durchlaufen der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt behindert.	ms bis Sekunden, bedingt durch die Doppelschichtkapazität
Diffusions- überspannung	Räumlicher Konzentrationsunterschied für die an der Reaktion beteiligten Ionen	15 - 60 Minuten [3]
Reaktions- überspannung	Gehemmter Ablauf von vor- oder nachgelagerter Reaktionen	--
Konzentrations- überspannung	Da Diffusions- und Reaktionsüberspannung ähnliche Eigenschaften haben, können sie zusammengefasst werden.	15 - 30 Minuten
Kristallisations- überspannung	Verzögerung der Kristallisationsbildung. Z.B. Spannungssack beim Entladen.	Sekunden –Minuten

Alle Überspannungen hängen im Wesentlichen von der Stromstärke, der Temperatur und der Säuredichte ab. Eine ausführliche Beschreibung der Überspannungen und messtechnische Methoden zu deren Bestimmung finden sich in [6].

Die Durchtrittsreaktion kann durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden. Dieser Zusammenhang gilt nicht nur für die Hauptreaktion, sondern für die meisten Elektrodenprozesse.

$$I = I_A \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta U\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \Delta U\right) \right] \quad (7)$$

mit

I_A : Austauschstrom

- α : Durchtrittsfaktor
 n : Anzahl der beim Reaktionsablauf ausgetauschten Elektronen
 F : Faraday-Konstante (96487 As)
 R : allgemeine Gaskonstante (8.314 JK⁻¹ mol⁻¹)
 T : absolute Temperatur
 ΔU : Durchtrittsüberspannung

Der Austauschstrom beschreibt die Stromstärke des dynamischen Gleichgewichts der Durchtrittsreaktion. Dieser genügt der Gleichung:

$$I_A \sim \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

mit

E_A : Aktivierungsenergie

Für große Überspannungen kann der zweite Term der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden, und die Gleichung kann analytisch nach der Überspannung aufgelöst werden. Da diese Gleichung in halblogarithmischer Darstellung einer Gerade entspricht, wird sie als Tafelsche Gerade [38] bezeichnet.

1.4 Die Nebenreaktionen

Neben den Hauptreaktionen treten an den beiden Elektroden Nebenreaktionen auf, die einen Teil des Klemmenstromes abzweigen und/oder zur Entladung der Elektroden führen. Aus diesem Grund wird die mit diesen Reaktionen verbundene Entladung oft auch als Selbstentladung bezeichnet. Da die Nebenreaktionen zum Teil unabhängig voneinander ablaufen, ergeben sich unterschiedliche Geschwindigkeiten für die Selbstentladeraten der pos. und der neg. Elektrode. Umfassende Untersuchungen, die einen Großteil der auftretenden Nebenreaktionen berücksichtigen, wurden von Rüetschi und Angstadt [37] und von Bullock und Laird [36] durchgeführt. Im folgenden sind die wichtigsten Nebenreaktionen des Bleiakкумуляtors zusammengestellt.

1.4.1 Negative Elektrode

1.4.1.1 Wasserstoffentwicklung [42][43][44]

Diese im Bleiakкумуляtor unvermeidbare Nebenreaktion spielt bei geschlossenen Batterien die dominante Rolle an der negativen Elektrode. Bei ausreichendem Klemmenstrom gilt:



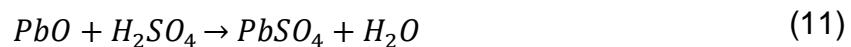
Die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung ist in erster Linie abhängig von der Spannung, der Säuredichte, der Temperatur und vom Druck [45]. Ein weiterer Parameter hierbei sind Fremdstoffe (z.B. Antimon), die auf die Wasserstoffbildung katalytisch wirken. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung kann bei Batterien mit sehr hohem Antimongehalt so hoch ansteigen, daß die Ladbarkeit der negativen Elektrode erheblich eingeschränkt wird [32].

1.4.1.2 Sauerstoffreduktion [52]

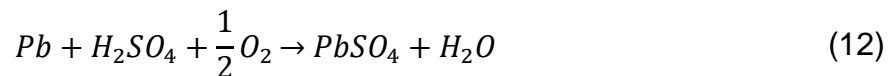
Der im Elektrolyten vorhandene Sauerstoff wird gemäß den Gleichungen



Und



reduziert. Als Gesamtgleichung ergibt sich:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist derart schnell, daß sie von dem vorgelagerten Prozess der Sauerstoffdiffusion begrenzt wird. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in verdünnter Schwefelsäure sehr klein ist³, spielt die Sauerstoffreduktion in geschlossenen Bleibatterien nur eine untergeordnete Rolle. In verschlossenen Batterien, wo auf Grund des festgelegten Elektrolyten Gaskanäle zwischen den Elektroden bestehen, ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs jedoch so hoch, daß die Sauerstoffreduktion die wichtigste Nebenreaktion an der neg. Elektrode ist. Die Verhältnisse in [verschlossenen Batterien](#) werden ausführlich in weiter unten beschrieben.

1.4.1.3 Reduktion von Eisen

Eine weitere mögliche Nebenreaktion ist die Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen. Dieses kann dann zur positiven Elektrode gelangen, wo es wieder oxidiert wird. Daher wird hierfür oft der Begriff Wandermetall verwendet [8, S. 36].

1.4.2 Positive Elektrode

1.4.2.1 Sauerstoffentwicklung [39][40][41]

Die Sauerstoffentwicklung ist sowohl in geschlossenen als auch in verschlossenen Bleibatterien die wichtigste Nebenreaktion an der pos. Elektrode. Es gilt:

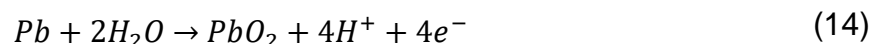


Nach [69] wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch einen mit Kobalt verunreinigten Elektrolyten stark beschleunigt. Ferner ist die Sauerstoffentwicklung stark von der Modifikation des Bleidioxids (α - oder β -PbO₂) abhängig [39].

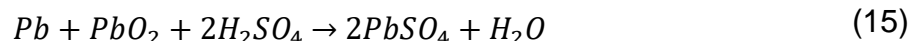
In geschlossenen Bleibatterien entweicht der Sauerstoff in Form von Blasen. Bei Batterien mit festgelegtem Elektrolyten kann der Sauerstoff zur negativen Elektrode diffundieren, wo er dann gemäß (12) wieder reduziert wird.

1.4.2.2 Gitterkorrosion [22][23][26]

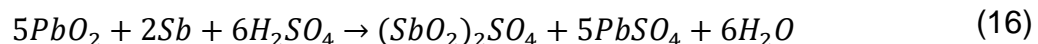
Hierunter versteht man die Korrosion des aus Blei bestehenden Ableiters. Die Korrosion von Blei und Bleilegierungen in verd. Schwefelsäure ist sehr komplex. Eine ausführliche Beschreibung der Korrosionsvorgänge findet sich in [23]. Beim Laden erfolgt die elektrochemische Oxidation des Gitters:



Bei kleinen Säuredichten findet eine beschleunigte Wechselwirkung zwischen Gitter und Aktivmasse statt:



Ferner werden auch die Legierungsbestandteile, wie etwa Antimon, oxidiert:



Da die Löslichkeit des antimonhaltigen Sulfats bei hohen Säuredichten hoch ist [58], geht ein Teil davon in Lösung und kann an der negativen Elektrode wieder zu metallischem Antimon reduziert werden (Antimonvergiftung [29] - [35]).

Ähnlich wie in Gleichung (16) können auch andere metallische Legierungsbestandteile des positiven Gitters oxidiert werden.

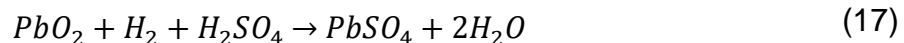
Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt stark von der Spannung, der Säuredichte [25], der Art der Gitterlegierung, von Fremdstoffen (z.B. Chlorionen [18]) und der Temperatur ab. Nach [22] entspricht die Temperaturabhängigkeit einem Arrhenius-Zusammenhang, d.h. daß mit steigender Temperatur die Korrosionsgeschwindigkeit exponentiell zunimmt. An derselben Stelle wird angegeben, daß die Korrosionsgeschwindigkeit bei kleinen Säuredichten höher als bei großen Säuredichten ist und daß Antimon als Legierungsbestandteil die Korrosion bei kleinen Säuredichten hemmt.

Eine Folge der Korrosion ist die Bildung von Passivschichten aus Bleisulfat, die zu einer ungünstigen Spannungslage beim Laden und Entladen führen kann. Ausführliche Untersuchungen hierzu wurden von Schädlich und Christian durchgeführt [24].

Eine weitere Folge der Gitterkorrosion ist eine Volumenvergrößerung des pos. Gitters [8], da die Korrosionsprodukte ein größeres Volumen als die Ausgangsprodukte einnehmen. In [17] wurde bei der Analyse defekter Batterien ein starkes Gitterwachstum beobachtet, das z.T. zu Plattenkurzschlüssen führte. In [15] wurde als Ursache für das Aufplatzen von Panzerröhrchen das Gitterwachstum angegeben.

1.4.2.3 Oxidation von Wasserstoff [52]

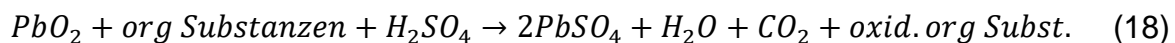
Der in dem Elektrolyten enthaltene Wasserstoff kann an der pos. Elektrode oxidiert werden:



Diese Reaktion läuft jedoch nur sehr stark gehemmt ab. Ferner ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in verdünnter Schwefelsäure sehr gering⁴, so daß dieser Vorgang weder in geschlossenen noch in verschlossenen Bleibatterien eine nennenswerte Rolle spielt.

1.4.2.4 Oxidation von organischen Substanzen

Organische Substanzen, wie etwa Separatoren, können an der positiven Elektrode oxidiert werden. Das dabei entstehende Kohlendioxid dient als Nachweis für diese Reaktion, die der folgenden Gleichung entspricht:



Diese Reaktion führt zur Zersetzung des Separators, was auch von Whitehead [19] an ausgefallenen Batterien einer PV - Anlage beobachtet wurde. Ein stark beschädigter Separator kann dann auch zu einem Kurzschluss zwischen den Platten führen.

1.4.2.5 Bildung von Perchlorsäure

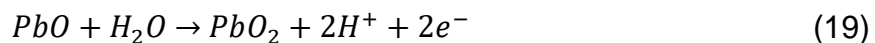
Salzsäure (HCl) geht durch Oxidation aus den oft aus Polyvinylchlorid (PVC) bestehenden Separatoren oder Röhrcen (bei Panzerplattenbatterien) hervor. Die Salzsäure wird dann beim Laden zu Perchlorsäure (HClO₄) oxidiert. Perchlorsäure verstärkt den Korrosionsvorgang der positiven Ableiterteile. Nach [14] ist eine kritische Grenze bei etwa 200 mg/l, ab der die Korrosion deutlich zunimmt. Dieselben Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Grenze im Erhaltungsladebetrieb (2.3V/Zelle, 20 °C) bei Batterien mit PVC-haltigen Separatoren bereits nach einem Jahr überschritten wird. Viele Hersteller verwenden heute chlorfreie Materialien, so daß keine Perchlorsäure entstehen kann. In [18] wird vermutet, daß Speicherbatterien in Küstennähe durch Chlorionen kontaminiert werden können.

1.4.2.6 Bildung und Rückbildung von Überschwefelsäure

In [68] wurde gezeigt, daß während des Ladevorgangs Überschwefelsäure (H₂S₂O₈) gebildet werden kann. Da die entstandene Überschwefelsäure während der weiteren Ladephase wieder zu Schwefelsäure zurückgebildet wird, kann dieser Vorgang als vorübergehende Zwischenspeicherung von Ladungsträgern angesehen werden. Die Reaktionsgleichungen, die die Bildung und Rückbildung von Überschwefelsäure beschreiben, sind in [48] angegeben.

1.4.2.7 Durchformierung

Hierunter versteht man das vollständige Umwandeln des bei der Herstellung verwendeten Bleioxids zu aktivem Material (PbO₂):



Die innerhalb der ersten Zyklen beobachtbare Kapazitätzunahme, ist mit auf die unvollständige Formation beim Hersteller zurückzuführen. Die bei der Schweizer Post beobachtete Zunahme der Säuredichte während der ersten Betriebsjahre (Erhaltungsladebetrieb) [15] ist ebenfalls ein Zeichen für Formationsvorgänge.

1.4.2.8 Oxidation von Eisen

Zweiwertiges Eisen wird zu dreiwertigem Eisen oxidiert und wandert dann zur positiven Elektrode.

In Abbildung 1 sind die möglichen Nebenreaktionen und der damit verbundene Strom- und Gasfluss zusammengestellt.

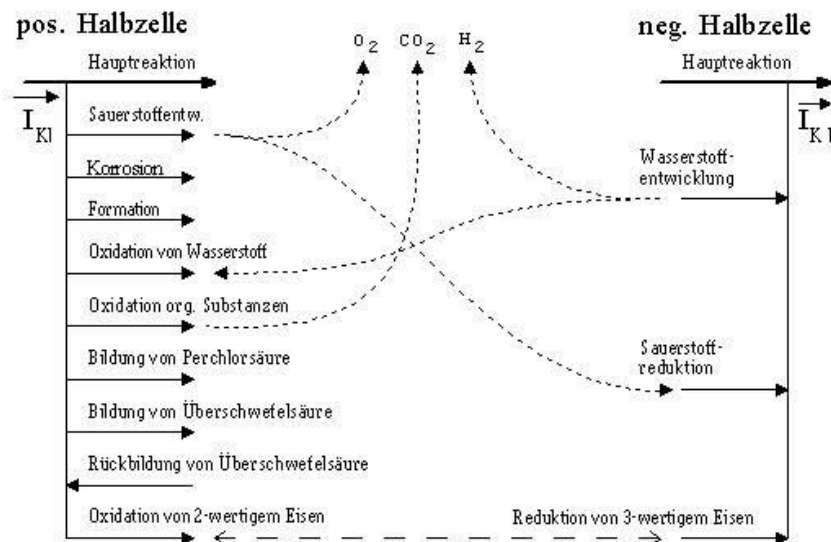


Abbildung 1: Nebenreaktionen an den Elektroden.

Durchgezogene Linien: Stromfluß,

gepunktete Linien: Gasfluß,

gestrichelte Linie: Bewegung des Wandermetalls Eisen

Von der Vielzahl der an der positiven Elektrode möglichen Nebenreaktionen spielen für die Ladungsverluste die Sauerstoffentwicklung und die Korrosion die wichtigste Rolle. Formationsvorgänge können bei neuen Batterien ebenfalls von Bedeutung sein, führen jedoch nicht zu einem Ladungsverlust, sondern zu einer Kapazitätzunahme der Batterie. Da für die Bildung und für die Rückbildung von Überschwefelsäure in der Summe keine Ladung benötigt wird, können diese beiden Reaktionen bezüglich einer Ladungsbilanzierung vernachlässigt werden. Die weiteren Oxidationsvorgänge sind von untergeordneter Rolle und können ebenfalls vernachlässigt werden.

An der negativen Elektrode ist bei geschlossenen Bleibatterien nur die Wasserstoffentwicklung von Bedeutung, da die Sauerstoffreduktion aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im flüssigen Elektrolyten sehr stark gehemmt ist. Bei verschlossenen Batterien spielt die Sauerstoffreduktion jedoch eine sehr wichtige Rolle.

2 Die verschlossene Bleibatterie

Die mit den Nebenreaktionen der Wasserstoff- und Sauerstoffgasung verbundene Wartung ist kostenintensiv und bei einigen Anwendungen, z.B. bei einer abgelegenen unbemannten Messstation oder einer Leuchtboje, nicht oder nur erschwert durchführbar.

Daher wurden in den letzten 25 Jahren verschlossene Bleibatterien (Engl. *valve regulated*, früher auch *sealed*) eingesetzt. Diese Batterien sind mit einem Ventil verschlossen und der Elektrolyt ist in einem Gel oder Vlies festgelegt. Diese Technologie, die in den letzten Jahren bei unterbrechungsfreien Stromversorgungen einen großen Marktanteil gewonnen hat [60], ermöglicht einen lageunabhängigen Betrieb. Ferner ist das Gefahrenpotential beim Transport, bei der Montage und während des Betriebs erheblich kleiner als bei geschlossenen Batterien.

2.1 Grundlagen

Alle Haupt- und Nebenreaktionen geschlossener Bleibatterien laufen auch in verschlossenen Bleibatterien ab. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der Elektrolyt festgelegt ist und so die Diffusionsgeschwindigkeit für Gase erheblich größer als in flüssiger verdünnter Schwefelsäure ist. Der Diffusionskoeffizient hängt hierbei stark von der Sättigung des Vlieses [50], bzw. der Rissbildung im Gel [65] ab. Bedingt durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit läuft die Sauerstoffreduktion an der neg. Elektrode so schnell ab, daß die Wasserstoffbildung stark gehemmt wird und so kaum Wasser verlorenght. Dieser Zusammenhang wird auch als Sauerstoffkreislauf bezeichnet und ist in Abbildung 2 dargestellt.

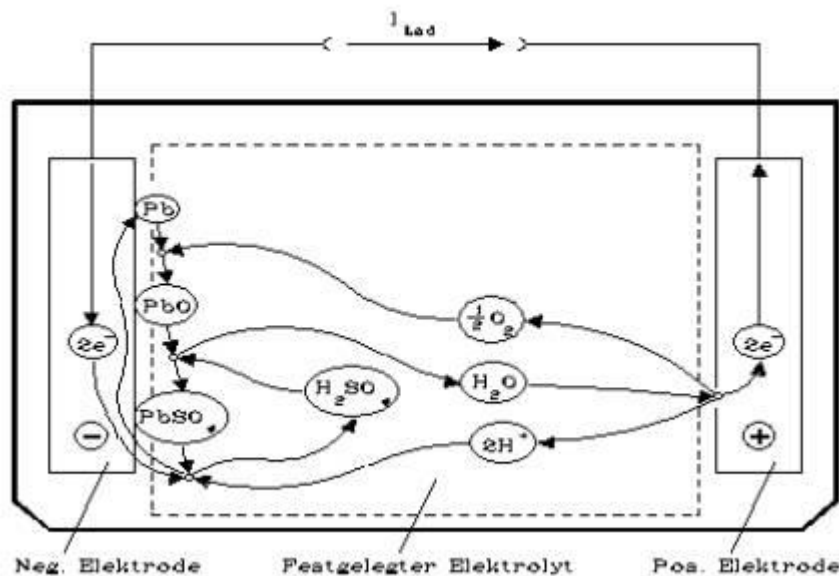


Abbildung 2: Der Sauerstoffkreislauf im verschlossenen Bleiakкумуляtor

Der Wirkungsgrad des Sauerstoffkreislaufs wird oft als Rekombinationswirkungsgrad η_0 bezeichnet und ist wie folgt definiert [51]:

$$\eta_0 = \frac{m_{O_2 \text{ Reduktion}}}{m_{O_2 \text{ Entwicklung}}} = \frac{I_{O_2 \text{ Reduktion}}}{I_{O_2 \text{ Entwicklung}}} \quad (20)$$

I_{O_2} entspricht dem Stromäquivalent nach dem Faradayschen Gesetz.

In Analogie hierzu kann der Wirkungsgrad der Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung η_H angegeben werden:

$$\eta_O = 1 - \frac{I_{H_2\text{Entwicklung}}}{I_{H_2\text{Entwicklung}} + I_{O_2\text{Reduktion}}} \quad (21)$$

Da an der positiven Elektrode neben der Sauerstoffentwicklung weitere Nebenreaktionen auftreten, ist der Rekombinationswirkungsgrad immer größer als der Wirkungsgrad der Wasserstoffunterdrückung, d. h. daß ein Wasserverlust mit Hilfe des Sauerstoffkreislaufs zwar stark reduziert, jedoch nicht vermieden werden kann.

Um das Ablassen von Gasen zu ermöglichen und das Eindringen von Luftsauerstoff zu vermeiden, sind diese Batterien mit einem Ventil verschlossen [58].

2.2 Vor- und Nachteile gegenüber geschlossenen Bleibatterien

2.2.1 Wasserverlust

Da sich in verschlossenen Bleibatterien die Wasserstoffentwicklung nicht vollständig vermeiden lässt, entsteht zwangsläufig ein irreversibler Wasserverlust. Dieser führt zur Bildung von Gaskanälen im Elektrolyten, was eine Erhöhung der Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Damit verbunden ist eine Erhöhung des Rekombinationswirkungsgrades und somit eine Verringerung des Wasserverbrauchs [62]. Andererseits hat der Wasserverlust eine Erhöhung der Säuredichte und eine Verringerung der Kapazität [65] zur Folge. Der Wasserverlust ist stark von der Ladespannung und der Temperatur abhängig. Insbesondere hohe Temperaturen bewirken einen beschleunigten Wasserverlust [60]. Ferner wird in [53] angegeben, daß eine Zyklisierung, auf Grund der unterschiedlichen Ladewirkungsgrade der beiden Elektroden, zu einem zusätzlichen Wasserverlust führt. Alle Nebenreaktionen an der positiven Platte, abgesehen von der Sauerstoffentwicklung, bewirken einen Wasserverlust, da der hierfür benötigte Klemmenstrom nicht für die Sauerstoffentwicklung zur Verfügung steht und dieser Anteil des Stroms an der neg. Elektrode zu einer erhöhten Wasserstoffgasung führt.

Die Diffusion von Wasserdampf und von Elektrolysegasen durch die Gehäusewand stellt eine weitere Ursache für einen Wasserverlust dar [67].

Nach [60] ist bei Vliesbatterien mit einem größeren Austrocknungseffekt als bei Gelbatterien zu rechnen, da hier die Austrocknung auf Grund der Porengröße des festgelegten Elektrolyten in erster Linie auf das Vlies und weniger auf den im aktiven Material gebundenen Elektrolyten beruht.

2.2.2 Große Streuung

Insbesondere neue Zellen weisen eine große Streuung der Zellspannungen bei Erhaltungsladung, bzw. gegen Ende einer Ladung mit konstanter Spannung auf. Dieser Sachverhalt ist darauf zurückzuführen, daß bei der Herstellung der Sättigungsgrad des festgelegten Elektrolyten einer Streuung unterliegt und daß die Diffusionsgeschwindigkeit sehr stark von dem Sättigungsgrad abhängt [66][58]. Die unterschiedlichen Zellspannungen sind somit hauptsächlich auf die negativen Elektroden zurückzuführen. Die Zellen mit höherer Spannungslage haben einen kleineren Rekombinationswirkungsgrad, d.h., daß sie mehr Wasser verlieren und sich im Laufe der Zeit eine Angleichung der Zellspannungen einstellt. Im Erhaltungsladebetrieb kann dieser Ausgleichsvorgang mehrere Monate dauern [59].

2.2.3 Entladung der negativen Elektrode

Der Sauerstoffkreislauf bewirkt eine Kopplung der Nebenreaktionen der neg. Elektrode an die der pos. Elektrode, d.h. daß eine Veränderung der Situation an der pos. Elektrode (z.B. verstärkte Korrosion) an der neg. Elektrode ebenfalls eine Veränderung hervorruft (erhöhte Wasserstoffentwicklung), so daß der relative Ladezustand zwischen den Elektroden unverändert bleibt. Treten jedoch zusätzliche Nebenreaktionen an der negativen Elektrode auf, dann hat dies keinen Einfluss auf die positive Elektrode. Die Folge ist, daß der Ladezustand der neg. Elektrode, relativ zur pos. Elektrode, absinkt. Bei einem darauffolgenden Ladevorgang wird der Sauerstoffkreislauf einen Ausgleich zwischen den beiden Elektroden stark behindern. Ursachen für Veränderungen an der neg. Elektrode können beispielsweise sein:

- Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung durch Verunreinigungen.
- Eindringen von Luftsauerstoff, bedingt z.B. durch ein undichtes Ventil.
- Bei einer mehrzelligen Batterie mit gemeinsamen Gasraum (Heute i.d.R. nicht mehr üblich) besteht die Möglichkeit, bedingt durch unterschiedliches Rekombinationsverhalten der einzelnen Zellen, daß in einer Zelle der Sauerstoff einer anderen Zelle reduziert wird.

2.2.4 Wärmeentwicklung

Eine Überladung in verschlossenen Bleibatterien bewirkt eine verstärkte Wärmeentwicklung, da die Energie, die den Sauerstoffkreislauf aufrechterhält, in Wärme umgewandelt wird. Bei geschlossenen Batterien wird ein Großteil der Überladeenergie in den entweichenden Gasen abgeführt. Eine detaillierte Analyse zur Wärmeerzeugung in verschlossenen und geschlossenen Bleibatterien wurde in [56] durchgeführt.

Mit dieser Wärmeentwicklung ist auch das thermische Durchgehen (Engl. *thermal runaway*) verbunden. Wird die Batterie mit konstanter Spannung überladen, so führt dies auf Grund des Sauerstoffkreislaufs zur Erwärmung. Damit verbunden ist eine Beschleunigung der Sauerstoffentwicklung, was eine Erhöhung des Überladestromes zur Folge hat. Dies bewirkt eine weitere Erwärmung. Bei ungünstigen Randbedingungen, wie etwa hohe Ladespannung, schlechte Wärmeabfuhr und hohe Umgebungstemperatur, kann die Temperatur der Batterie auf so hohe Werte ansteigen, daß sie zerstört wird. Ausführliche Analysen zum thermischen Durchgehen wurden in [55] und [56] durchgeführt.

2.2.5 Säureschichtung

Eine vorhandene Säureschichtung kann entweder durch Dichtemessungen oder durch Messung des von der Höhe abhängigen Sulfatgehalts der neg. Elektrode bestimmt werden. In [16]-[18] wurde mit der zuletzt genannten Methode nachgewiesen, daß sich bei Batterien in Geltechnologie keine nennenswerte Schichtung aufbaut (vgl. Tabelle 2). Die von denselben Autoren untersuchten Vliesbatterien zeigen jedoch eine inhomogenere Sulfatbildung.

	Geschlossene Batterie	Verschlossene Gel-Batterie
Oben	3 %	18 %
Mitte	5 %	16 %
Unten	58 %	17 %

Tabelle 2: Sulfatgehalt der negativen Platten ausgefallener, solartypisch betriebener Bleibatterien (Nach [18]).

Diese Ergebnisse wurden auch durch Dichtemessungen [65] bestätigt. Demnach ergibt sich bei einer Panzerplattenbatterie in Vliestechnik eine um etwa 50% reduzierte Schichtung und bei geliertem Elektrolyten eine um etwa 93% reduzierte Schichtung, im Vergleich zu einer Batterie mit flüssigem Elektrolyten. Eine vorhandene Schichtung in verschlossenen Batterien kann nicht mit einer Gasungsladung aufgehoben werden, da eine Vermischung des Elektrolyten nur schwer möglich ist. Aufgrund des lageunabhängigen Betriebs, besteht jedoch die Möglichkeit, die Batterie um 180 Grad zu drehen und so eine Schichtung wieder abzubauen (jedoch wenig praktikabel!).

Ferner wurde von Berndt und Franke [54] eine leichte horizontale Schichtung zwischen den Platten beobachtet. Ursache ist der Wasserverzehr an der pos. Elektrode und die Wasserbildung an der neg. Elektrode (vgl. mit Bild 2).

2.2.6 Korrosion

Die Korrosion in verschlossenen Batterien ist problematischer als in geschlossenen, da bedingt durch die Sauerstoffreduktion die Temperatur in der Batterie höher ist und das Potential der pos. Elektrode hohe Werte erreichen kann.

Andererseits haben die in verschlossenen Bleibatterien verwendeten Blei-Calcium-Gitter eine geringere Korrosionsgeschwindigkeit bei hohen Potentialen als die Blei-Antimon Legierungen in geschlossenen Batterien [8]. Bei kleinen Dichten neigen die Gitter aus Blei-Calcium-Legierungen zu einer besonders starken Korrosion [22]. Ein weiteres Problem bei der Verwendung dieser Legierungen stellt das durch die Korrosion hervorgerufene Gitterwachstum dar. Nach [8] neigen diese Gitter zu einem stärkeren Gitterwachstum als Gitter aus Blei-Antimon Legierungen.

2.2.7 Weitere Eigenschaften verschlossener Bleibatterien

In verschlossene Bleibatterien in Geltechnologie wurde bisher noch keine Bildung von Dendriten beobachtet.

Eine weitere Eigenschaft verschlossener Batterien ist, daß das aktive Material nicht "abschlamm" und daher in diesen Batterien auf den Schlammraum verzichtet werden kann [69].

Üblicherweise wird in verschlossenen Bleibatterien Säure mit einer etwas höheren Dichte verwendet, da durch die Elektrolytfestlegung die Säurediffusion reduziert wird. Bei Gelbatterien verdrängt die zur Gelbildung notwendige Kieselsäure etwa 4 - 8% des aktiven Elektrolyten [69]. Die höhere Dichte ist möglicherweise eine Ursache dafür, daß die in [18] untersuchten Gel-Batterien eine starke Sulfatation aufweisen.

2.3 Die Problematik der Alterung

Die mit der Zeit und der Belastung einhergehenden Veränderungen des Speichers werden als Alterung bezeichnet. Wichtig ist, daß die Alterung nicht nur zeitabhängig, sondern sehr stark von der Belastung des Speichers abhängt. Die wichtigste Kenngröße für den Grad der Alterung ist die unter Nennbedingungen entnehmbare Ladung. In Abbildung 3 sind die Kapazitätsverläufe für drei identische Batterien, die verschiedenartig betrieben wurden, dargestellt. Demnach verkürzen bei diesem Batterietyp lange Standzeiten die Lebensdauer.

Die Lebensdauer gibt die Zeit an, die von der Inbetriebnahme bis zum Ausfall des Speichers erreicht wird. Nach DIN 43539 / Teil 4 ist das Ende der Lebensdauer erreicht, wenn die Speicherkapazität auf weniger als 80% der Nennkapazität abgesunken ist.

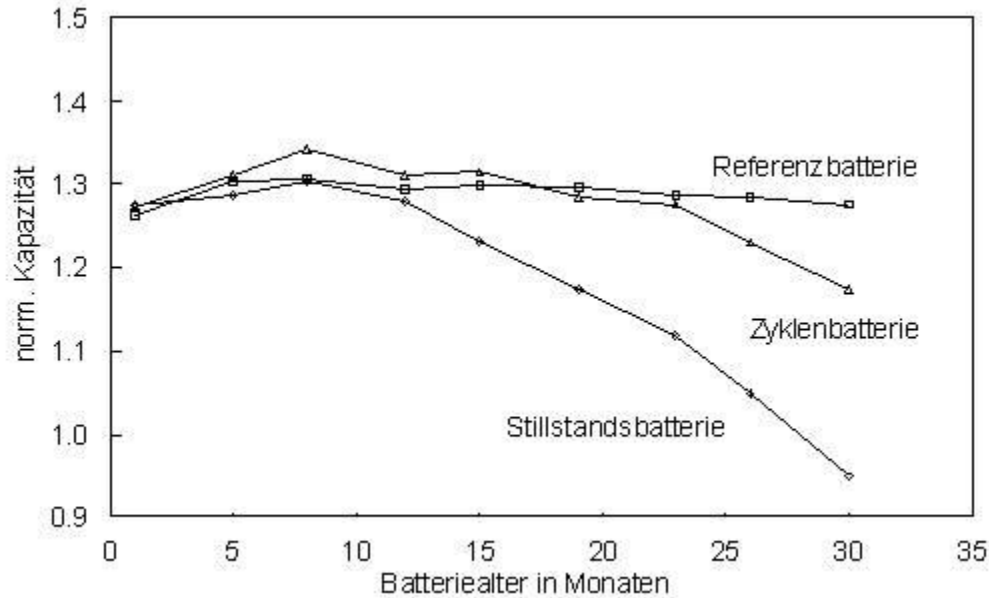


Abbildung 3: Kapazitätsverlauf in Abhängigkeit von der Batteriebelastung für drei identische Batterien vom Typ OPzS 150.

Zyklus batterie: Solartypische Zyklisierung mit einem Wochenprofil

Referenz batterie: Erhaltungsladung bei 2.25 V/Zelle

Stillstands batterie: Stillstand bei einem Ladegrad von 0.33

Die Batterien wurden alle drei Monate einer Ausgleichladung und einem Kapazitätstest unterzogen.

In photovoltaischen Anlagen erreichen geschlossenen Bleibatterien mit den zur Zeit üblichen Betriebsführungen eine Lebensdauer von etwa 3 - 4 Betriebsjahren. Die in Bleibatterien ablaufenden elektrochemischen und physikalischen Alterungsmechanismen sind heute weitgehend bekannt.

Tabelle 3: Alterungsmechanismen in geschlossenen Bleibatterien

Mechanismus	Beschreibung	Folge	Ursachen
Korrosion des pos. Ableiters	Gemäß Kapitel 2.2.1 erfolgt die Korrosion des positiven Gitters. Die Plattenverbinder korrodieren ebenfalls, so daß die Korrosionsprodukte zwischen die Platten fallen können.	Ohmscher Widerstand des Ableiters nimmt zu, Ableiter bricht, schlechter Kontakt zwischen Ableiter und aktiver Masse, Rührchen der Panzerplatten brechen auf [14]	hohe Ladespannung, hohe Temperaturen, hoher Perchlorsäuregehalt, kleine Säuredichten, ungünstige Legierungen

Ausfall aktiver Masse	Ein Teil des aktiven Materials der pos. und der negativen Elektroden löst sich und fällt in den Schlammraum. In [17] wurde auch beobachtet, daß das aktive Material zwischen den Platten und dem Separator hängen bleibt. Neben Blei und Bleidioxid können sich auch Sulfatkristalle lösen.	Kapazitätsverlust, Kurzschluss	Mechanischer Stress beim Zyklieren [19], Hohe Stromdichten beim Entladen [5], hohe Ladespannungen und somit starke Gasung [4], Tiefentladungen und Umpolung
Sulfatation der pos. und neg. Platte	Es bilden sich große Bleisulfatkristalle (hartes Bleisulfat), die sich auch durch längeres Laden nicht mehr umwandeln lassen.	Verringerung der Kapazität, Verringerung der Säuredichte [5]	Lange Standzeiten, unzureichendes Laden, hohe Säuredichte, z.B. durch Säureschichtung im unteren Plattenbereich [19]
Verbleiung der neg. aktiven Masse	Die Spreizmittel werden aus der neg. Masse "herausgewaschen". Dadurch verdichtet sich das aktive Material, und die zur Verfügung stehende Oberfläche verringert sich. [27]	Verringerung der Kapazität	hoher Ladungsdurchsatz, hohe Temperaturen, häufig und starkes Gasen [27]
Gitterwachstum	Die Korrosionsprodukte nehmen ein größeres Volumen als die Ausgangsprodukte ein [8].	Kurzschluß zwischen den Platten	Alle Ursachen der Korrosion, ungünstige Gitterlegierungen
Dendritenwachstum	Dendriten entstehen immer dann, wenn nicht genug Kristallisationskeime zur Verfügung stehen.	Kurzschluß zwischen den Platten. Da die Dendriten u.U. abbrechen erfolgt eine verstärkte Abschlammung [5]	hohe Stromdichten beim Entladen [5], geringe Säuredichten, Tiefentladungen
Änderung der Struktur der pos. Masse	Durch die Zyklierung nimmt das Verhältnis $\alpha\text{-PbO}_2/\beta\text{-PbO}_2$ ab [16]. Ferner verändert sich die Porengröße und -form [28]	Verringerung der Kapazität, Änderung der Ruhespannung und der Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung, Veränderung der wahren (BET) Oberfläche	Zyklisierung, Gasung
Zerstörung des Separators	Durch die mechanische Belastung und die Korrosion des Separators erfolgt die Zerstörung des Separators	Kurzschlüsse [39]	Gitterwachstum, Dendritenwachstum, Oxidation des Separators

Eine ausführliche Zusammenstellung für die in Traktionsbatterien auftretenden Mechanismen findet sich in [5]. Detaillierte Analysen ausgefallener Solarbatterien wurden

bisher nur von Baldsing und Mitarbeitern [16] - [18] und von Whitehead [19] durchgeführt. Demnach treten die in Tabelle 3 zusammengestellten Mechanismen auf.

Die wichtigsten Ausfallursachen von Bleibatterien, die bisher in PV-Anlagen betrieben wurden, sind die Korrosion des positiven Gitters, die Sulfatation und interne Kurzschlüsse. Die Kurzschlüsse wurden hierbei meistens durch das Anwachsen des pos. Gitters, in einigen Fällen auch durch abgefallenes aktives Material oder durch herabfallende Teile korrodierter Platten- und Zellverbinder verursacht. Soll die Lebensdauer von Bleibatterien in PV-Systemen erhöht werden, so müssen die Ursachen dieser Alterungsmechanismen möglichst vermieden werden. Dies bedeutet:

- Vermeidung jeglicher Tiefentladung.
- Vermeidung von längeren Standzeiten in tieferen Ladezuständen und somit Vermeidung von verstärkter Korrosion und irreversibler Sulfatbildung.
- Zur Vermeidung einer Sulfatation muß eine Elektrolytschichtung vermieden werden, bzw. möglichst bald nach der Entstehung wieder aufgehoben werden.
- Verwendung eines Ladeverfahrens, das sich an die Charakteristik der Batterie in der Art anpasst, daß die Korrosion und die Gasung möglichst geringgehalten werden.

3 Literatur

- [1] Gladstone, J.H. und Tribe, A.: Chemistry of the Planté and Faure Accumulators, Nature 25, 1882, S. 221 - 223 und S. 461 - 463
- [2] Bode, H.: Lead-Acid Batteries, John Willey & Sons, New York 1977
- [3] Steffens, W.: Verfahren zur Schätzung der inneren Größen von Starterbatterien, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1987
- [4] Kolen, P.: Über den Einfluß des Wiederaufladens auf die Leistungsfähigkeit und die Lebensdauer von vielzelligen Bleibatterien für den Einsatz in Elektrostraßenfahrzeugen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1986
- [5] Schöner, H.-P.: Über die Auswertung des elektrischen Verhaltens von Bleibatterien beim Entladen und Laden, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1988
- [6] Schleuter, W.: Ein Beitrag zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens von Blei-, Nickel-Cadmium- und Nickel-Eisen-Akkumulatoren, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1982
- [7] Meiwes, J.: Untersuchungen zur Stromverteilung in Akkumulatoren, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1986
- [8] Berndt, D. et al.: Bleiakkumulatoren, 11.Auflage, VDI-Verlag GmbH, hrsg. von der Varta-Batterie-AG, Düsseldorf 1986
- [9] Schulz, J. und Winsel, A.: Bleiakkumulator - Entwicklungsstand und Aussichten, DECHEMA Monographien 1885 - 1913, Band 92, Elektrochemische Energieumwandlung einschließlich

Speicherung Vorträge von der Tagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie der GDCh und vom Statusseminar des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Verlag Chemie, Weinheim 1982

- [10] Rüetschi, P.: Review on the Lead-Acid Battery Science and Technology, Journal of Power Sources 2, 1977/78, S. 3 - 24
- [11] Kuhn, A. T.: The Electrochemistry of Lead, Academic Press, London, 1979
- [12] Jossen, A. et al.: Das Verhalten von Speicherbatterien unter solartypischer Zyklisierung, Workshop "Elektrochemische Speicher in regenerativen Energiesystemen", Sonderdruck vom ZSW Geschäftsbereich 3, Helmholtzstraße 8, W-7900 Ulm, 17.-18.6.1993
- [13] Hönes, H.-P. et al.: Comparative Assessment of Storage Batteries in PV-Systems, 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Motreux, Schweiz, Oktober 1992, S. 1127 - 1130
- [14] Gerber, T.: Lebensdaueruntersuchungen an Röhrenplatten-Akkumulatoren für stationären Betrieb, Technische Mitteilungen PTT 54, Nr. 6 und Nr. 7, hrsg. von den Schweizerischen Post-, Telefon- und Telegrafbetrieben, Bern, 1976, S. 190 - 205 und 275 - 283
- [15] Gerber, T.: Dauerverhalten von stationären Bleiakkulatoren unter Konstanzspannung, Technische Mitteilungen PTT, Nr. 11 - 1984, hrsg. von den Schweizerischen Post-, Telefon- und Telegrafbetrieben, Bern, 1984, S.398 - 412
- [16] Balsing, W.G.A. et al.: Lead/Acid Batteries for Remote-Area Energy Storage, NERDDC project No. 904 - final report, CSIRO, Institute of Energy and Earth Resources, Division of Mineral Chemistry, Australien 1988
- [17] Balsing, W.G.A. et al.: Lead/Acid Batteries for Remote-Area Energy Storage, NERDDC project No. 1133 - final report, CSIRO, Institute of Energy and Earth Resources, Division of Mineral Chemistry, Australien 1991
- [18] Balsing, W.G.A. et al.: Lead/Acid Batteries for Remote-Area Energy Storage, ERDC project No. 1525 - final report, CSIRO, Division of Mineral Chemistry, Australien 1993
- [19] Whitehead, M.: Failure modes of solar batteries, Batteries International, Oktober 1990
- [20] D'Apuzzo, M. et al.: Reliability of Batteries for Photovoltaic Conversion Systems: Measurements and Control Methods, Reliability in Electrical and Electronic Components and Systems, 1982, S. 853 - 858
- [21] Yamanaka, M. et al.: A Life Indicator of Stationary Type Sealed Lead-Acid Battery, 13. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC) 1991, Seite 202 - 208
- [22] Kita, A. et al.: Positive Grid Corrosion in Maintenance-Free Lead-Acid Batteries during Storage, Power Sources 11, Brighton 1986, S. 31 - 44
- [23] Dawson, J.L.: Corrosion of Lead and Alloys in Sulphuric Acid: Introduction and Basic Principles, aus The Electrochemistry of Lead, hrsg. von A. T. Kuhn, Academic Press, London, 1979, S. 309 - 362
- [24] Schädlich, G. und Christian, K. H.: Untersuchungen zur Selbstentladung und Passivierung der Bleidioxid-Elektrode als Funktion der außenstromlosen Standzeit im Elektrolyten, Dissertation, Fakultät Naturwissenschaften und Mathematik, TU Dresden 1986

- [25] Lander, J. J.: Further Studies on the Anodic Corrosion of Lead in H₂SO₄, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 103, No. 1, 1956, S. 1 - 8
- [26] Maskalick, N.J.: Accelerated Life Testing of Lead Acid Industrial Motive Power Cells, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 122, No. 1, 1975, S. 19 - 25
- [27] Winsel, A. et al.: Bleibatterie mit verbesserter Lebensdauer und erhöhter Wirtschaftlichkeit für den Betrieb in dezentralisierten Spitzenstromspeichern und Windkraftanlagen sowie für den Einsatz in Elektrostraßenfahrzeugen, BMFT Forschungsbericht T 83-225, 1983
- [28] Chang, T. G.: Structural Changes of Positive Active Material in Lead-Acid Batteries in Deep-Discharge Cycling, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 131, No. 8, 1984, S. 1755 - 1762
- [29] Jenkins, A. A. et al.: Antimony in Lead-Acid Cells - IV. Review and Design Considerations Journal of Power Sources, Vol. 19, 1987, S. 75 - 80
- [30] Burbank, J.: The Role of Antimony in the Positive Plate Behavior in the Lead-Acid Cell, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111, No. 10, 1964, S. 1112 - 1116
- [31] Ritchie, E. J. und Burbank, J.: PbO₂ in the Lead-Acid Cell - II. Cycling and Overcharge on Pure and Antimonial Lead Grids, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 117, No. 3, 1970, S. 229-305
- [32] Pavlov, D. et al.: Mechanism of Action of Sn on the Passivation Phenomena in the Lead-Acid Battery Positive Plate (Sn-Free Effect), Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, No. 1, 1989, S. 27 - 33
- [33] Mahato, B. K. et al.: Effect of Antimony on Lead-Acid Battery Negative, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 132, No. 1, 1985, S. 19 - 23
- [34] Leibße, H. und Zehender, E.: Die Wanderung des Antimons im Bleiakкумуляtor, Bosch Technische Berichte 3, Heft 4, 1970, S. 163 - 169
- [35] Herrmann, W, und Pröbstel, G.: Versuche über die Antimonverteilung im Bleiakкумуляtor, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 61, Nr. 9, 1957, S. 1154 - S. 1158
- [36] Zehender, E. et al.: Die Wirkung von Separatoren auf die Antimonwanderung in Bleibatterien, Electrochimica Acta, Vol 9, 1964, S. 55 - 62
- [37] Bullock, K. R. und Laird, E. C.: Self-Discharge in Acid-Starved Lead-Acid Batteries, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 128, No. 7, 1982, S. 1393 - 1398
- [38] Rüetschi, P. und Angstadt, R. T.: Self-Discharge Reactions in Lead-Acid Batteries, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, No. 10, 1958, S. 555 - 563
- [39] Tafel, J.: Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, Zeitschrift für physikalische Chemie,, Band 50, 1905, S. 641 - 712
- [40] Rüetschi, P. et al.: Oxygen Overvoltage and Electrode Potentials of Alpha- and Beta-PbO₂, Journal of the Electrochemical Society, Vol 106, No. 7, 1959, S. 547 - 551
- [41] Jones, P. et al: The Behaviour of the Lead Dioxide Elektrode, Part 3.- Overvoltage during Oxygen Evolution in H₂SO₄, Transactions of the Faraday Society, Vol. 50, 1954, S.972 - 979
- [42] Kuhn, A. T.: The electrochemical evolution of oxygen on lead dioxide anodes, Chemistry and Industry, Heft 20, Oktober 1976, S. 867 - 871

- [43] Bickerstaffe, A. et al.: Hydrogen Evolution on Lead-Tin Alloys, *Journal of Power Sources*, 17, 1986, S. 361 - 367
- [44] Glasstone, S.: Studies of Electrolytic Polarisation. Part I. The Cathodic Overvoltage of Lead, *Journal of the Chemical Society*, Vol. 125, 1924, S. 2414 - 2423
- [45] Menzenbach, H.-G.: Untersuchungen über die Gasentwicklung an den Elektroden von Blei-sammlerzellen mit besonderer Berücksichtigung des Wasserstoffs, Dissertation, Universität Bonn, 1970
- [46] Cassel, H.M. und Krumbein, E.: Über den Druckeinfluss auf die Überspannung der Elektrolyse des Wassers, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Band 171, 1934, S. 70 - 82
- [47] Rüetschi, P. et al.: Surface Coverage during Hydrogen and Oxygen Evolution, *Journal of the Electrochemical Society*, Vo. 107, No. 4, 1960, S.325 - 332
- [48] Peters, K. et al.: Charge Acceptance of the Lead Cell at Various Charging Rates and Temperatures, *Power Sources 2*, 1968, S. 1 - 16
- [49] Randle, T. H. und Kuhn, A. T.: Anodic Reactions on Lead Dioxide, *The Elektrochemistry of Lead*, hrsg. von A. T. Kuhn, Academic Press, London, 1979, S.217 - 255
- [50] Dyson, J.I. und Sundberg, E.: Aspects of the Cathalytic Recombination Approach to Seald Operation of Lead Acid Cells, *Power Sources 4*, Brighton 1972, S. 505 - 523
- [51] Culpin, B. und Hayman, J. A.: Transport and Wetting Phenomena in Recombination Separator Systems, *Power Sources 11*, Brighton 1986, S. 45 - 66
- [52] Symanski, J. S. et al.: Defining a Recombination Efficiency for Sealed, Lead-Acid Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 135, No. 3, 1988, S. 548 - 551
- [53] Mahato, B. K. et al.: Some Aspects of Gas Recombination in Lead-Acid Systems, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 121, No. 1, 1974, S. 13 - 16
- [54] Berndt, D.: Valve Regulated Lead Acid Batteries - Gas and Heat Management, 10. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), San Diego 1988
- [55] Berndt, D., Franke, H.: Lead Acid Batteries for Telecommunication Requirements, 9. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), Stockholm 1987, Seite 115 - 122
- [56] Nelson, R. F.: Unregulated Temperature Excursions in VRLA Standby Battery Enclosures, 12. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), Orlando 1990, Seite 165 - 171
- [57] Berndt, D., Meissner, E.: Gas Evolution and Thermal Behaviour of Valve Regulated Lead Acid Batteries under Abnormal Operational Conditions, 12. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC) Orlando 1990, Seite 148 - 154
- [58] McKinney, B. L. et al.: The Comparison of Flooded, Gelled and Immobilized Lead-Acid Batteries, 6. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC) 1984, Seite 41 - 44
- [59] Berndt, D. et al: Verschlussene stationäre Bleibatterien von Varta, Varta spezial report 3/1990, Hannover 1990, hrsg. von der Varta Batterie AG, Redakton: Varta-spezial report, Postfach 210540, 3000 Hannover 21

- [60] Berndt, D. et al.: Überwachung von ortsfesten verschlossenen Bleibatterien, Varta spezial report 1/1990, Hannover 1990, hrsg. von der Varta Batterie AG, Redaktion: Varta-spezial report, Postfach 210540, 3000 Hannover 21
- [61] Berndt, D., Meißner, E.: Reliability and Safty Questions with Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, Power Quality 92, München 1992
- [62] Tuphorn, H.: Der wartungsfreie Bleiakкумуляtor. Probleme und Lösungen für verschiedene Einsatzarten, DECHEMA Monographien 1885 - 1913, Band 92, Elektrochemische Energieumwandlung einschließlich Speicherung Vorträge von der Tagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie der GDCh und vom Statusseminar des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- [63] Miltenberger, G.: Verschlossener Blei-Akkumulator für Traktionsanwendungen, Entwicklungsbericht BMFT-FB 03 E-8361-A, etz-Report 24, VDE Verlag GmbH, Berlin und Offenbach 1988
- [64] Miltenberger, G.: Entwicklung wartungsfreier Bleibatterien, Forschungsbericht T 83-150, Technologische Forschung und Entwicklung - Nichtnukleare Energietechnik - Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1983
- [65] Tuphorn, H.: Die wartungsfreie Bleibatterie Elektrochemische Energietechnik - Entwicklungsstand und Aussichten, Der Bundesminister für Forschung und Technologie (Hrsg.) 1981 (ohne Ortsangabe)
- [66] Tuphorn, H.: Sealed Lead/Acid Batteries: Theory and Applications, Journal of Power Sources, Vol. 31, 1990, S. 57 - 67
- [67] Forrester, W.: The Concept of Zero Defect Batteries, 6th ERA Battery Conference, London 1990, Beitrag 2.1
- [68] Vaccaro, F.J. und Landwehrle, R.E.: Experiments on Thermal Run-A-Way and its Management for Electrolyte Immobilized Lead-Acid Batteries, 13. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), 1991, Seite 20 - 25
- [69] Vaccaro, F.J. und Klatte, J. A.: Water Vapor Permeability of Plastics Used for Electrolyte Immobilized Lead-Acid Battery Containers, 11. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), 1989, Beitrag 6.4
- [70] Göbel, S. und Rusch, W.: VARTA-Blockbatterien für den Industriellen Einsatz - Die neue Baureihe Vb und VbV, Varta Spezial Report 2/1993, Hannover 1993, hrsg. von der Varta Batterie AG, Redaktion: Varta-spezial report, Postfach 210540, 3000 Hannover 21