

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**  
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

**Prof. Dr. Christian Doetsch**

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT  
+49 208 8598-1195

[christian.doetsch@rub.de](mailto:christian.doetsch@rub.de)



**#5 Elektrochemische Energiespeicher Teil a –  
„Blei-Säure-Batterie“**

**#5 Electrochemical Energy Storage part a –  
„Lead-Acid-Battery“**

**Vorlesung #5a | Lecture #5a**



Ministerium für  
Kultur und Wissenschaft  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. [www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.  
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license.  
[www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)

QR-Code: Business Card



## 1. Lead Acid Accumulators

content ⇒ Learning objectives

- Basic structure and function of the lead-acid battery as well as sorting in terms of time and in comparison to other storage systems  
⇒ Introduction to the technology of the lead-acid battery
- Chemical reaction  
⇒ Basic understanding of the elementary basic chemical reactions when charging and discharging a lead-acid battery
- Capacity or energy density  
⇒ first simple calculations with the reaction equation

# Blei-Säure-Akkumulatoren

## Inhalt ⇒ Lernziele

- Grundsätzlicher Aufbau und Funktion der Blei-Säure-Batterie sowie Einsortierung zeitlich und im Vergleich zu anderen Speichern  
⇒ Heranführung an die Technologie der Blei-Säure-Batterie
- Chemische Reaktion  
⇒ Grundverständnis für die elementaren chemischen Grundreaktionen beim Laden und Entladen einer Blei-Säure-Batterie
- Kapazität bzw. Energiedichte  
⇒ erste einfache Rechnungen mit der Reaktionsgleichung

## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

## Charge:

Conversion of lead sulphate  $\text{PbSO}_4$  (divalent lead  $\text{Pb}^{2+}$ ) into elementary lead ( $\text{Pb}^0$ ) at the negative pole (cathode | reduction) or into lead dioxide  $\text{PbO}_2$  (tetravalent lead  $\text{Pb}^{4+}$ ) at the positive pole (anode | oxidation)

## Storage

Elemental lead  $\text{Pb}$  at the negative pole and lead dioxide  $\text{PbO}_2$  at the positive pole in sulfuric acid

## Discharge

Conversion (reduction) of lead dioxide  $\text{PbO}_2$  into lead sulphate  $\text{PbSO}_4$  ( $\text{Pb}^{4+} \Rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ) at the cathode and of elementary lead  $\text{Pb}$  into lead sulphate  $\text{PbSO}_4$  ( $\text{Pb}^0 \Rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ) at the anode (oxidation).

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## Übersicht

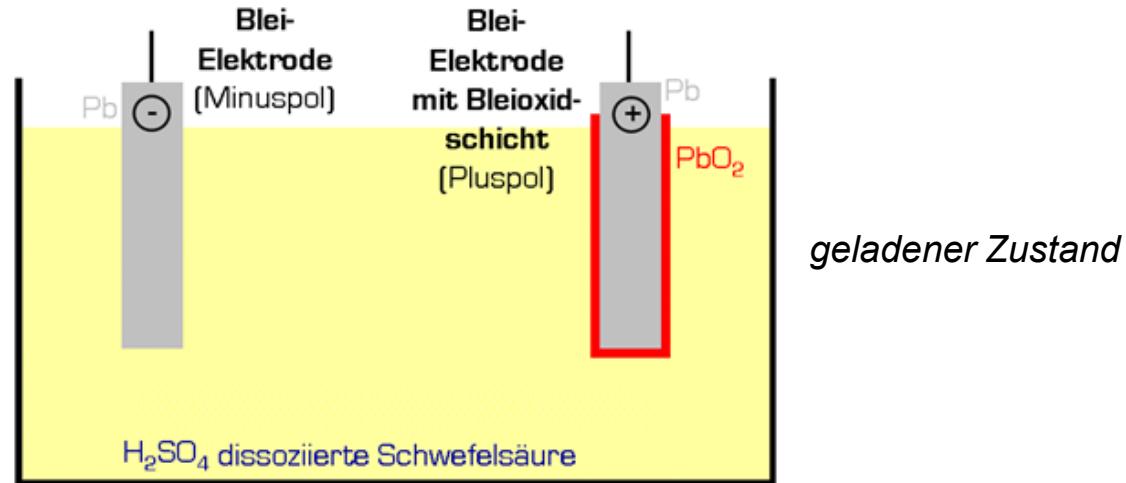


Abbildung vereinfacht aus: Schematische Darstellung vom Aufbau eines Bleiakkumulators, WEBMASTER, CC-BY-SA 3.0  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bleiakku.png>

Einspeicherung	Speicherung	Ausspeicherung
Umwandlung von Blei-Sulfat $\text{PbSO}_4$ (zweiwertiges Blei $\text{Pb}^{2+}$ ) in elementares Blei ( $\text{Pb}^0$ ) am Minuspol (Kathode   Reduktion) bzw. in Bleidioxid $\text{PbO}_2$ (vierwertiges Blei $\text{Pb}^{4+}$ ) am Pluspol (Anode   Oxidation)	Elementares Blei $\text{Pb}$ am Minuspol und Bleidioxid $\text{PbO}_2$ am Pluspol in Schwefelsäure	Umwandlung (Reduktion) von Bleidioxid $\text{PbO}_2$ in Blei-Sulfat $\text{PbSO}_4$ ( $\text{Pb}^{4+} \Rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ) am Pluspol und von elementarem Blei $\text{Pb}$ in Blei-Sulfat $\text{PbSO}_4$ ( $\text{Pb}^0 \Rightarrow \text{Pb}^{2+}$ ) am Minuspol (Oxidation).

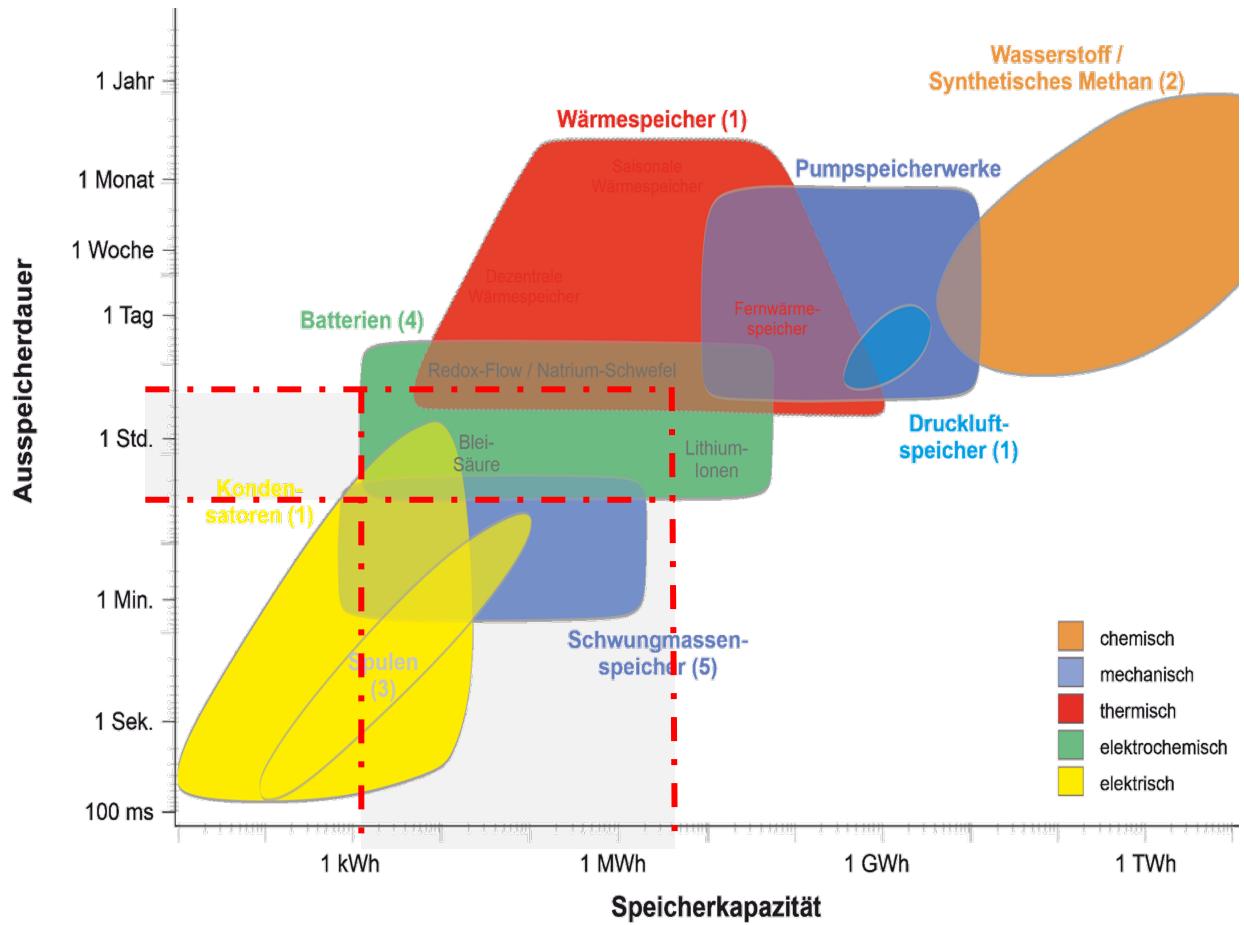
## 1. Lead Acid Accumulators

### 1.1 Classification according to storage performance and capacity

- Seasonal storage
- Monthly storage
- Weekly storage
- Daily storage
- Hourly storage
- Storage for minutes
- Storage for seconds

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität

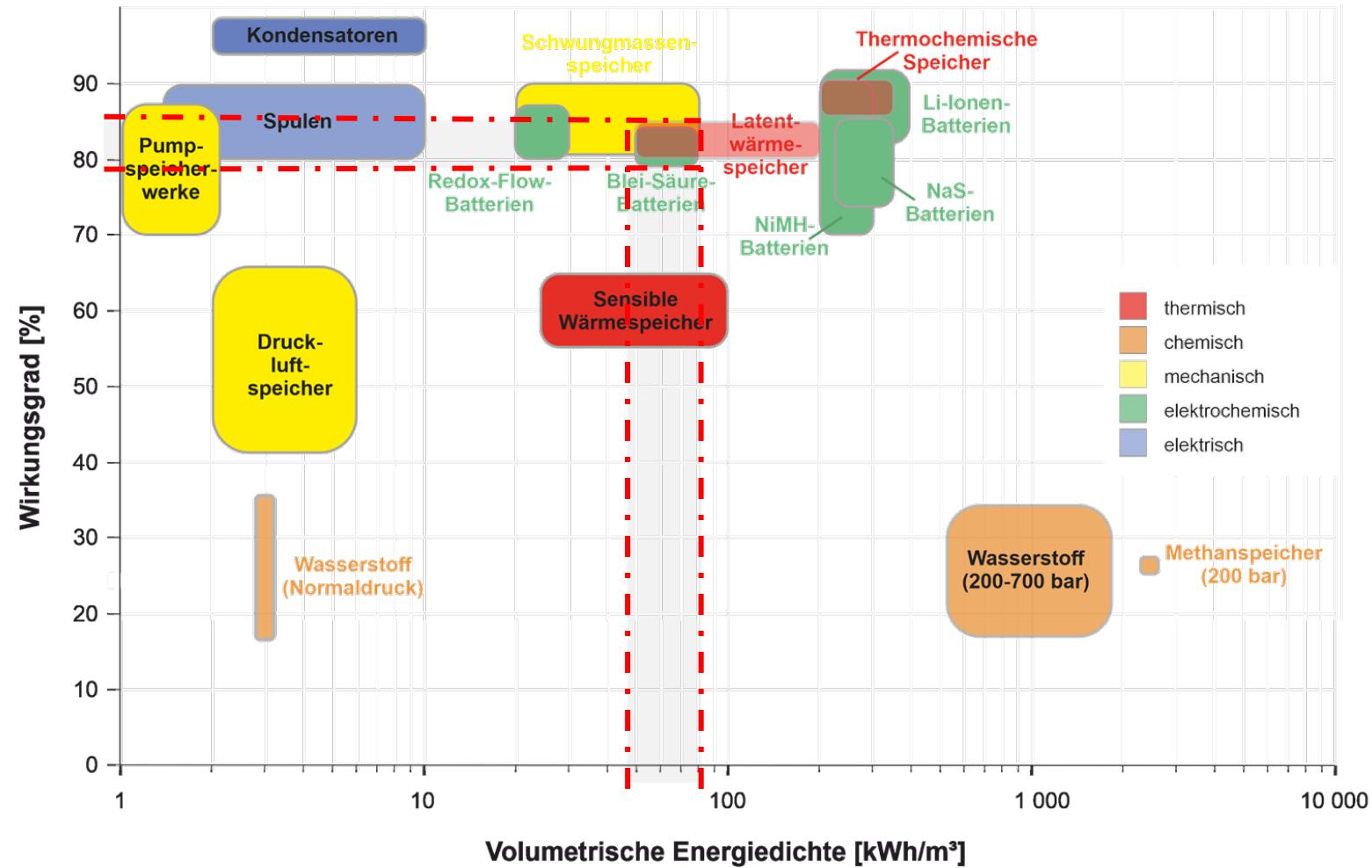


## 1. Lead Acid Accumulators

1.1 Classification according to efficiency and volumetric energy density

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität



## 1. Lead Acid Accumulators

### 1.2 History

In 1854 Wilhelm Josef Sinsteden (1803-1891) developed the first lead-acid battery. Sinsteden put two large lead plates that did not touch each other into a jar filled with dilute sulfuric acid. By connecting a voltage source and frequent unloading and charging (forming) he reached after a certain time a measurable capacity. On one of the plates lead dioxide (lead (IV) oxide) was formed, and on the other pure lead.

1859 Gaston Planté (1834-1889) improved this development by spiraling the plates

In 1880, the lead-acid battery was decisively developed by the French engineer Camille Alphonse Faure. The lead-acid battery reached a high capacity after only a few charging cycles (forming) due to its coating of lead powder and sulfur. In 1887 began the industrial production of lead batteries with the factory of Henri Owen Tudor (1859-1928, death by lead poisoning).

In 1935, "low-maintenance" batteries (with low water consumption) are made from lead-calcium alloys instead of lead-antimony.

1950 come "dry batteries" of the company sunshine on the market. The electrolyte is gelled here and they can also be used non-vertically.

From 1972 batteries with glass fiber mats, which absorbed the electrolyte (Cyclon winding cell of the Gates Rubber Corporation)

Applications: starter battery, electric drive battery, emergency power supply

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.2 Historie

- 1854 entwickelte WILHELM JOSEF SINSTEDEN (1803-1891) den ersten Bleiakkumulator. SINSTEDEN stellte zwei große Bleiplatten, die sich gegenseitig nicht berührten, in ein Gefäß gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Anschließen einer Spannungsquelle und häufiges Ent- sowie Aufladen (Formieren) erreichte er nach einer gewissen Zeit eine messbare Kapazität. An einer der Platten bildete sich Bleidioxid (Blei(IV)-oxid), und an der anderen reines Blei.
- 1859 GASTON PLANTÉ (1834-1889) verbesserte diese Entwicklung durch spiralförmige Anordnung der Platten
- 1880 wurde der Bleiakkumulator vom französischen Ingenieur CAMILLE ALPHONSE FAURE entscheidend weiterentwickelt, durch eine Beschichtung aus Bleipulver und Schwefel erreichte der Bleiakkumulator bereits nach wenigen Ladezyklen (dem Formieren) eine hohe Kapazität
- 1887 begann die industrielle Produktion von Bleibatterien mit der Fabrik von HENRI OWEN TUDOR (1859-1928, Tod durch Bleivergiftung)
- 1935 werden „wartungsarme“ Batterien (mit geringem Wasserverbrauch) aus Blei-Calcium-Legierungen anstatt Blei-Antimon hergestellt.
- 1950 kommen „Trockenbatterien“ der Firma SONNENSCHEIN auf den Markt. Der Elektrolyt liegt hier gelöst vor und sie können auch nicht senkrecht genutzt werden.
- Ab 1972 Batterien mit Glasfasermatten, die den Elektrolyten aufsogen (Cyclon Wickelzelle der Gates Rubber Corporation)
- Anwendungen: Starterbatterie, Elektroantriebsbatterie, Notstromversorgung

## 1. Lead Acid Accumulators

## 1.3 Basics

## Disproportionation reaction:

as lead sulphate is formed from lead dioxide (cathode, positive pole, reduction) or lead (anode, negative pole, oxidation) during discharge

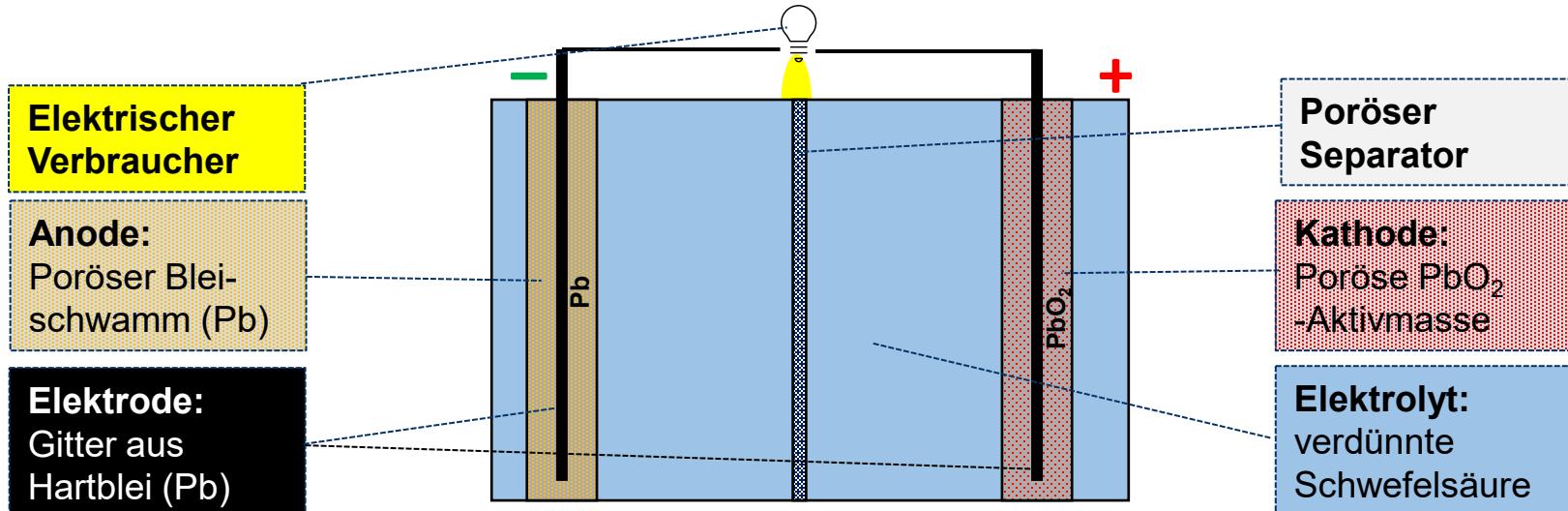
## Special characteristic:

Electrolyte is also reactant here, i.e. acid or electrolyte concentration decreases during discharge

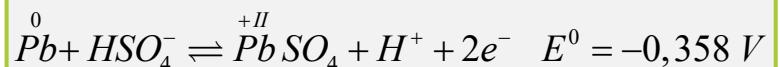
## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen

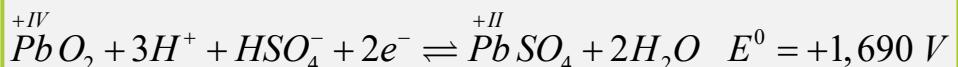
- **Synproportionierungsreaktion**, da beim Entladen aus Blei (Anode, Minuspol, Oxidation) bzw. Bleidioxid (Kathode, Pluspol, Reduktion) jeweils Bleisulfat entsteht.



Negative Elektrode (geladen ⇌ entladen)



Positive Elektrode (geladen ⇌ entladen)



**Besonderheit:**  
Elektrolyt ist hier auch Reaktant, d.h. Säure- bzw.  
Elektrolytkonzentration sinkt bei der Entladung

## 1. Lead Acid Accumulators

## 1.3 Basics

## EXCURSES correct spelling aqueous sulphuric acid

Sulphuric acid is a so-called strong acid that gives off a proton very easily ( $H^+$ ). However, this only applies to the first protolysis step, in which sulphuric acid decomposes into  $H^+$  and hydrogen sulphate ( $HSO_4^-$ ); the reaction is almost completely on the right-hand side (i.e. the reactants on the left-hand side convert almost completely into the products on the right-hand side).

In the second protolysis step, in which the hydrogen sulphate ( $HSO_4^-$ ) gives off another proton and forms the sulphate ion ( $SO_4^{2-}$ ), the reaction equilibrium is on the left side.

At approx. 1 mol/L sulphuric acid only 1.3% sulphate ion is formed and almost the complete residue is the hydrogen sulphate ( $(HSO_4^-)$ ). Theoretically, a minimal but negligible residue  $H_2SO_4$  remains in equilibrium with it.

With greater dilution, more sulphate ions are formed and the proportion of hydrogen sulphate drops to almost 40%).

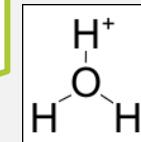
$H_3O^+$  is actually the chemically correct spelling, which is otherwise mostly referred to as  $H^+$ ,  $H^+_{aq}$  or  $H^+ - H_2O$ .

What is meant in all cases is a hydrated  $H^+$  particle. For the sake of simplicity, however,  $H^+$  is often written  $H^+$ . However, it should be noted that a hydron (the  $H^+$  particle, also called proton) does not exist in free form in solutions or in compounds, but would immediately combine with the next best molecule. For purely balance representation, however,  $H^+$  can be written.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – EXKURS richtige Schreibweise wässrige Schwefelsäure

- Schwefelsäure ist eine sogenannte starke Säure, die sehr leicht ein Proton abgibt ( $H^+$ )
- Die gilt jedoch nur für die 1. Protolysestufe, in der Schwefelsäure in  $H^+$  und Hydrogensulfat ( $HSO_4^-$ ) zerfällt; die Reaktion liegt nahezu vollständig auf der rechten Seite (d.h. die Edukte auf der linken Seite setzen sich nahezu vollständig in die Produkte auf der rechten Seite um)
- Bei der zweiten Protolysestufe, in der das Hydrogensulfat ( $HSO_4^-$ ) ein weiteres Proton abgibt und das Sulfat-Ion ( $SO_4^{2-}$ ) bildet, liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der linken Seite
- Bei ca. 1 mol/L Schwefelsäure bildet sich nur 1,3% Sulfat-Ion und nahezu der vollständige Rest ist das Hydrogensulfat ( $(HSO_4^-)$ ). Theoretisch bleibt ein minimaler, aber vernachlässigbarer Rest  $H_2SO_4$  im Gleichgewicht dazu.
- Bei stärkerer Verdünnung bildet sich auf mehr Sulfat-Ionen, der Anteil des Hydrogensulfats sinkt auf nahe 40%)



$H_3O^+$  ist die chemisch eigentlich korrekte Schreibweise, die sonst zumeist mit  $H^+$ ,  $H^+_{aq}$  oder  $H^+ \cdot H_2O$  bezeichnet wird.



Gemeint ist in allen Fällen ein hydratisiertes  $H^+$ -Teilchen. Der Einfachheit halber wird trotzdem häufig  $H^+$  geschrieben. Hierbei ist aber zu beachten, dass ein Hydron (das  $H^+$ -Teilchen, auch Proton genannt) in freier Form in Lösungen oder in Verbindungen nicht existiert, sondern sich sofort mit dem nächstbesten Molekül verbindet würde. Zur rein bilanziellen Darstellung kann  $H^+$  aber geschrieben werden.

**Fazit: Alle Schreibweisen sind vereinfachend, aber für diese Betrachtung ausreichend.**

Ione Idronio, Ego, Public Domain | <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Idronio.png>

## 1. Lead Acid Accumulators

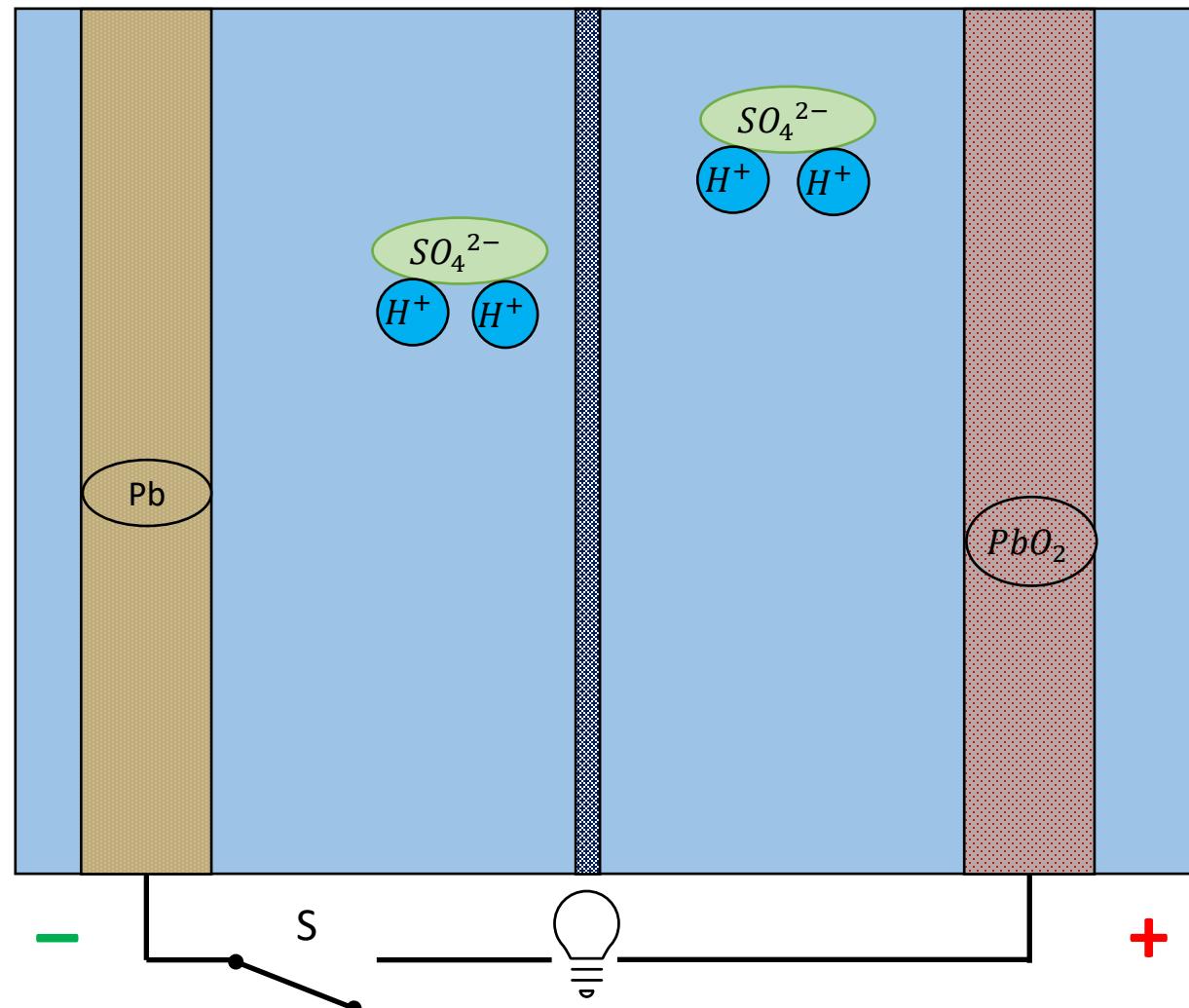
Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

- 0. The anode consists of zero-valent lead (Pb), the cathode of quadrivalent lead dioxide ( $PbO_2$ ), the electrolyte is diluted sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ).

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen

**Ablauf**

- 0. Die Anode besteht aus nullwertigem Blei (Pb), die Kathode aus vierwertigem Bleidioxid ( $PbO_2$ ), der Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ )

## 1. Lead Acid Accumulators

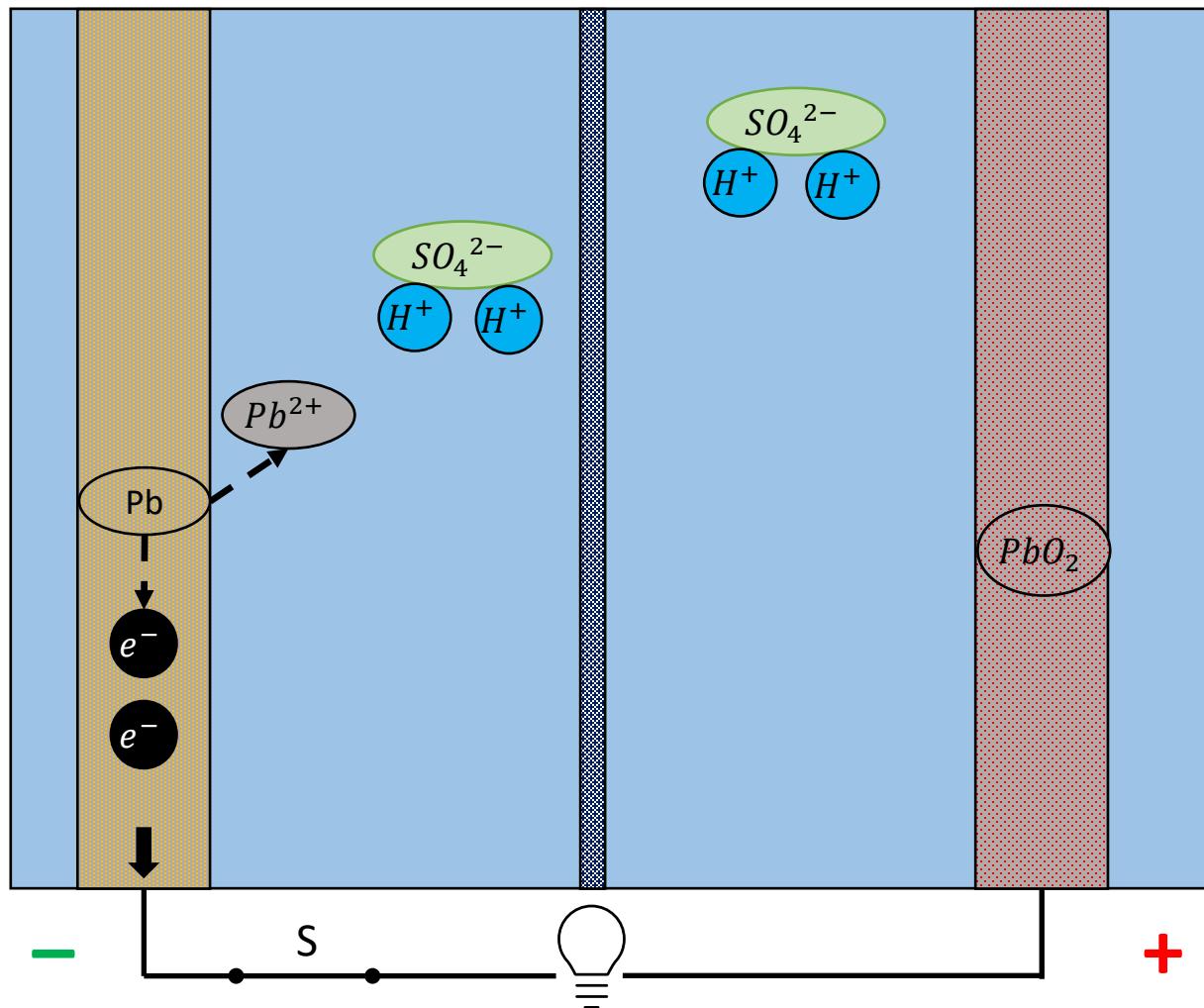
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

1. the switch S is closed, the zero-valent lead (Pb) goes into solution as a  $Pb^{2+}$  ion and donates two electrons to the electrode.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen

**Ablauf**

- Der Schalter S wird geschlossen, das nullwertige Blei (Pb) geht als  $Pb^{2+}$ -Ion in Lösung und gibt zwei Elektronen an die Elektrode ab.

## 1. Lead Acid Accumulators

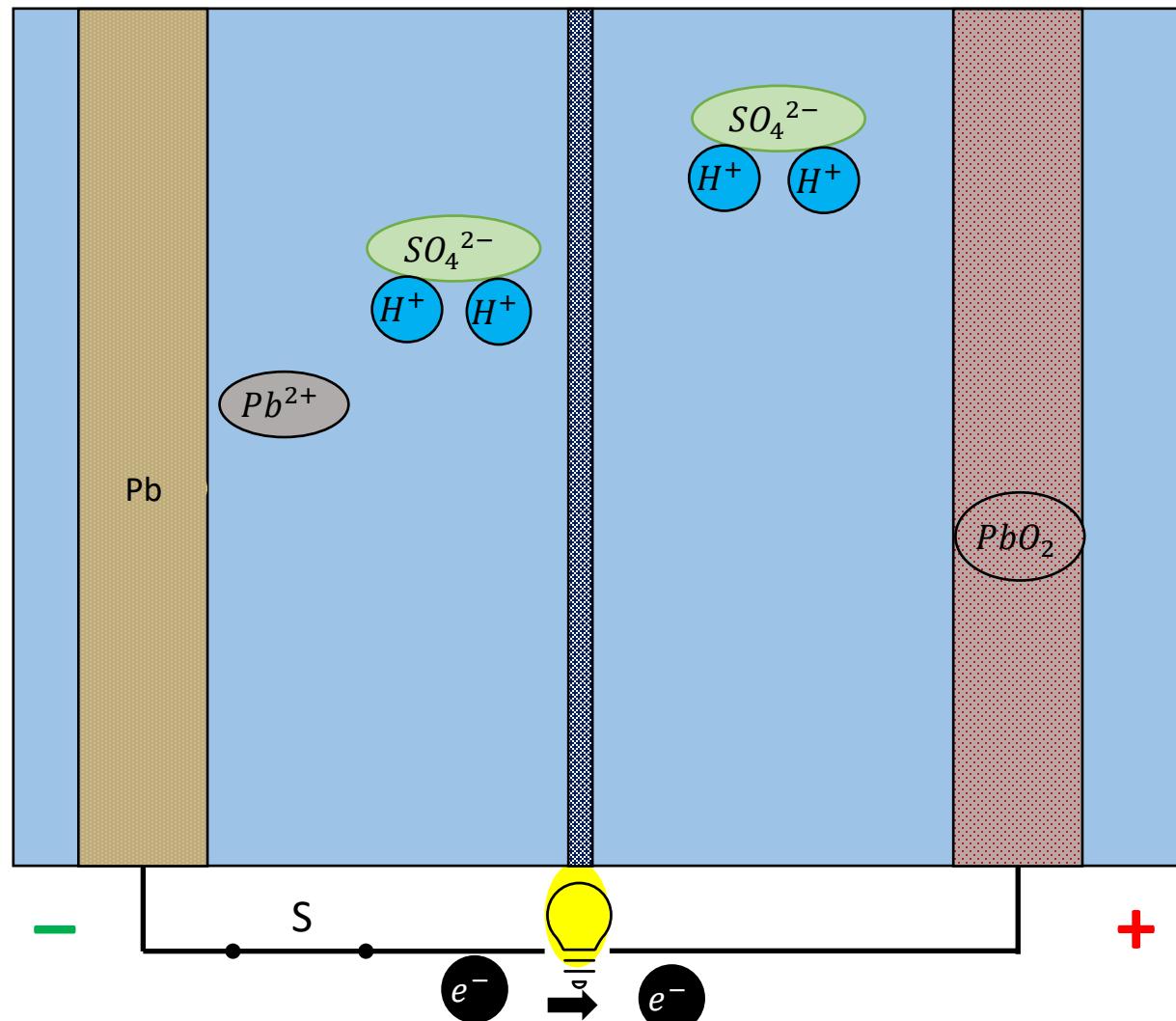
Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

- the electrons move from the anode to the cathode, the lamp lights up.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen

**Ablauf**

- Die Elektronen wandern von der Anode zur Kathode, die Lampe leuchtet.

## 1. Lead Acid Accumulators

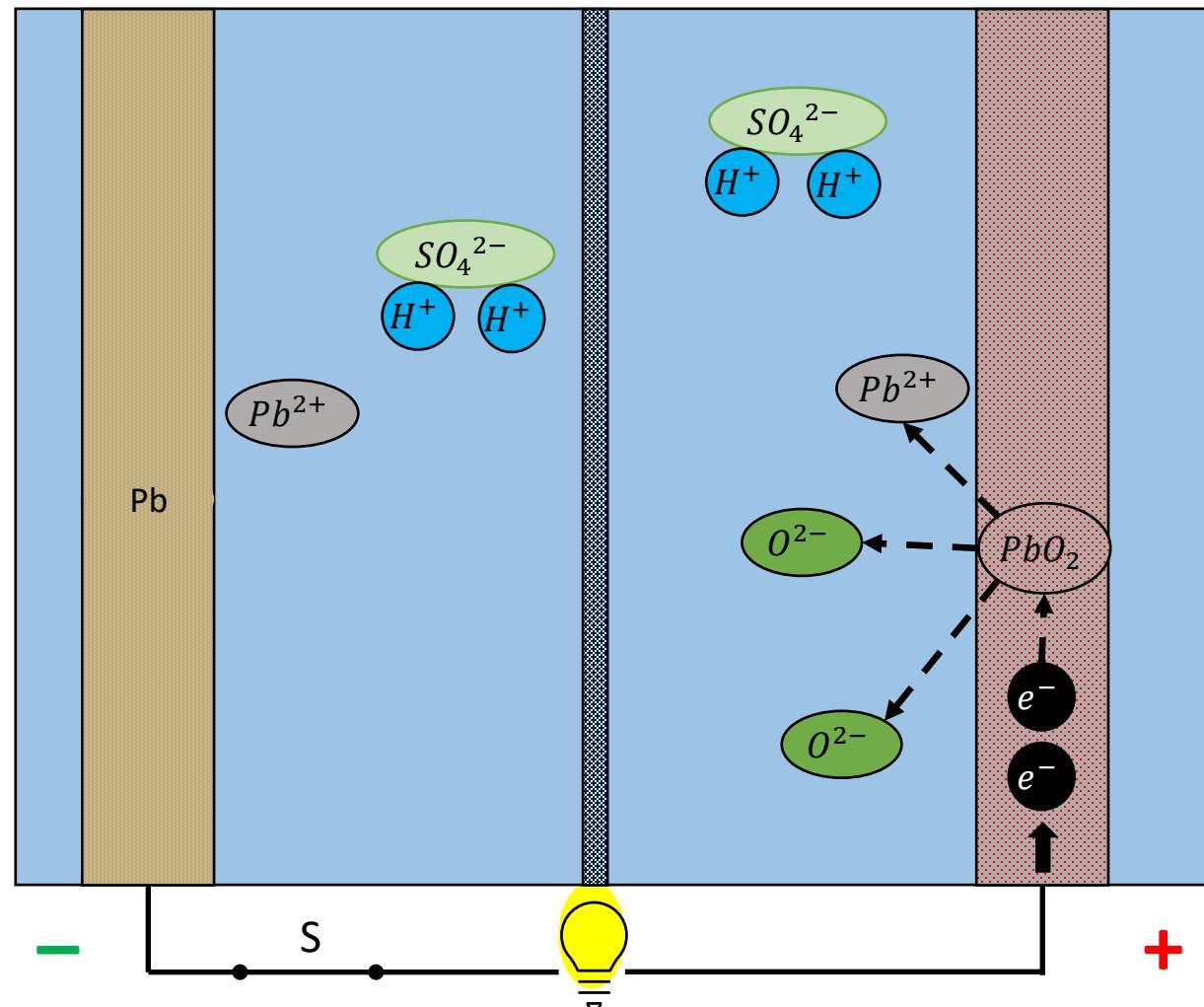
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

3. At the cathode, the tetravalent lead dioxide ( $PbO_2$ ) accepts two electrons, gives off two  $O^{2-}$ -ions and goes into solution as a divalent  $Pb^{2+}$  ion.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen



## Ablauf

3. An der Kathode nimmt das vierwertige Bleidioxid ( $PbO_2$ ) zwei Elektronen auf, gibt zwei  $O^{2-}$ -Ionen ab und geht als zweiwertiges  $Pb^{2+}$ -Ion in Lösung.

## 1. Lead Acid Accumulators

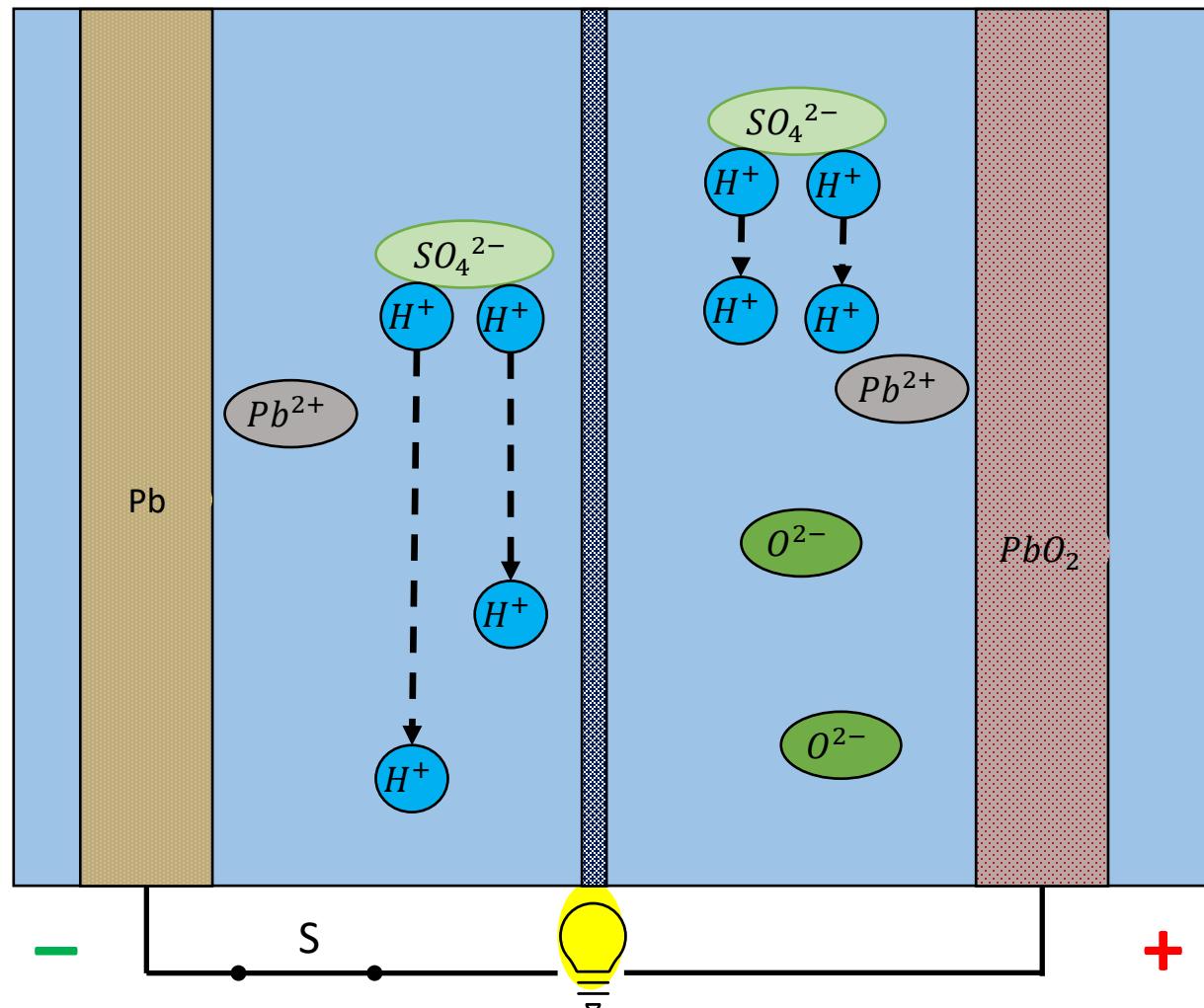
Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

4. The  $H^+$  ions (or  $H_3O^+$  ions) migrate in the direction of the  $O^{2-}$  ions.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen



## Ablauf

4. Die  $H^+$ -Ionen (bzw.  $H_3O^+$ -Ionen) wandern Richtung der  $O^{2-}$ -Ionen

## 1. Lead Acid Accumulators

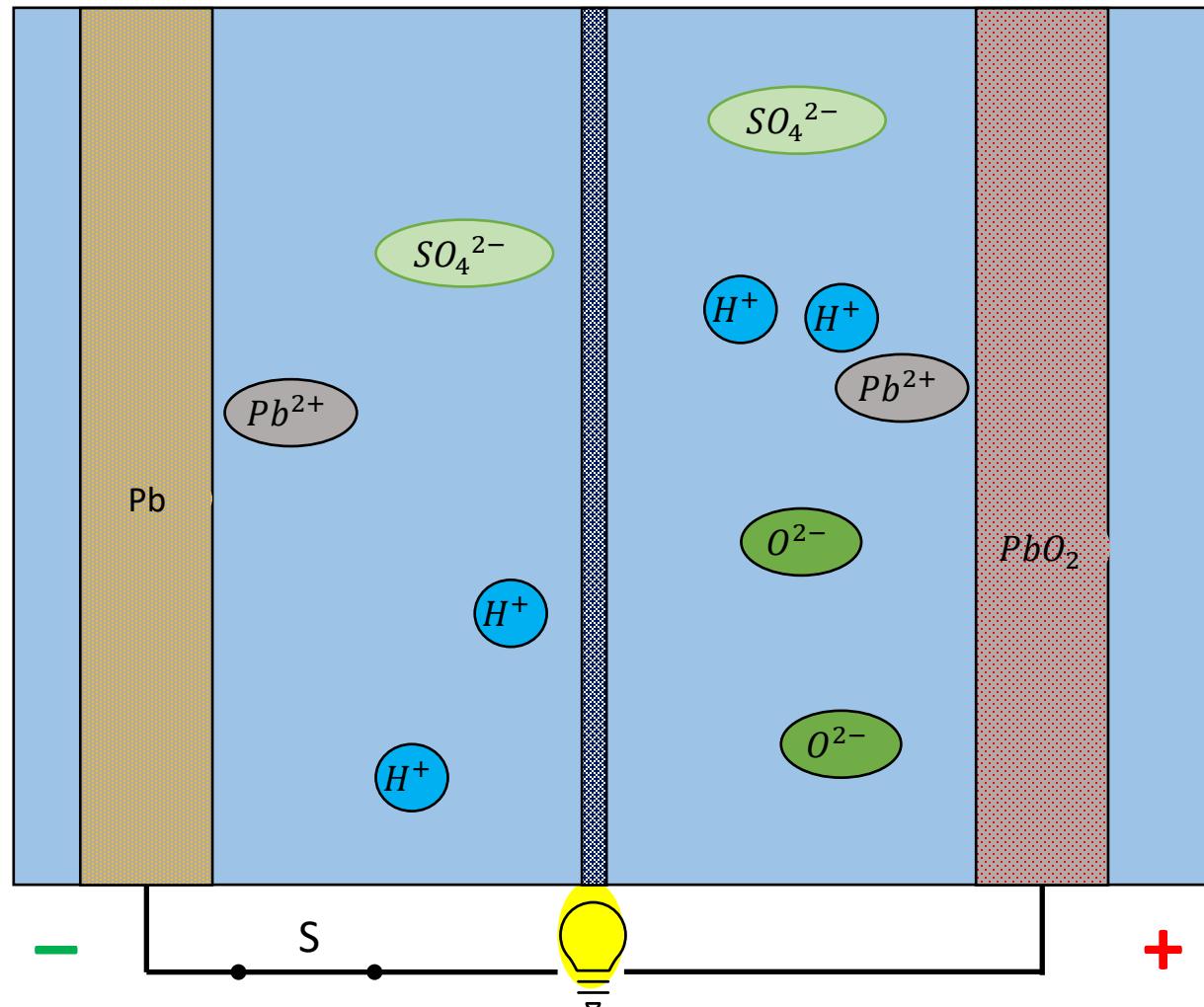
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

4. The  $H^+$  ions (or  $H_3O^+$  ions) migrate in the direction of the  $O^{2-}$  ions, where those coming from the anode compartment pass through the separator

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen

**Ablauf**

4. Die  $H^+$ -Ionen (bzw.  $H_3O^+$ -Ionen) wandern Richtung der  $O^{2-}$ -Ionen, wobei die aus dem Anodenraum kommenden den Separator durchqueren

## 1. Lead Acid Accumulators

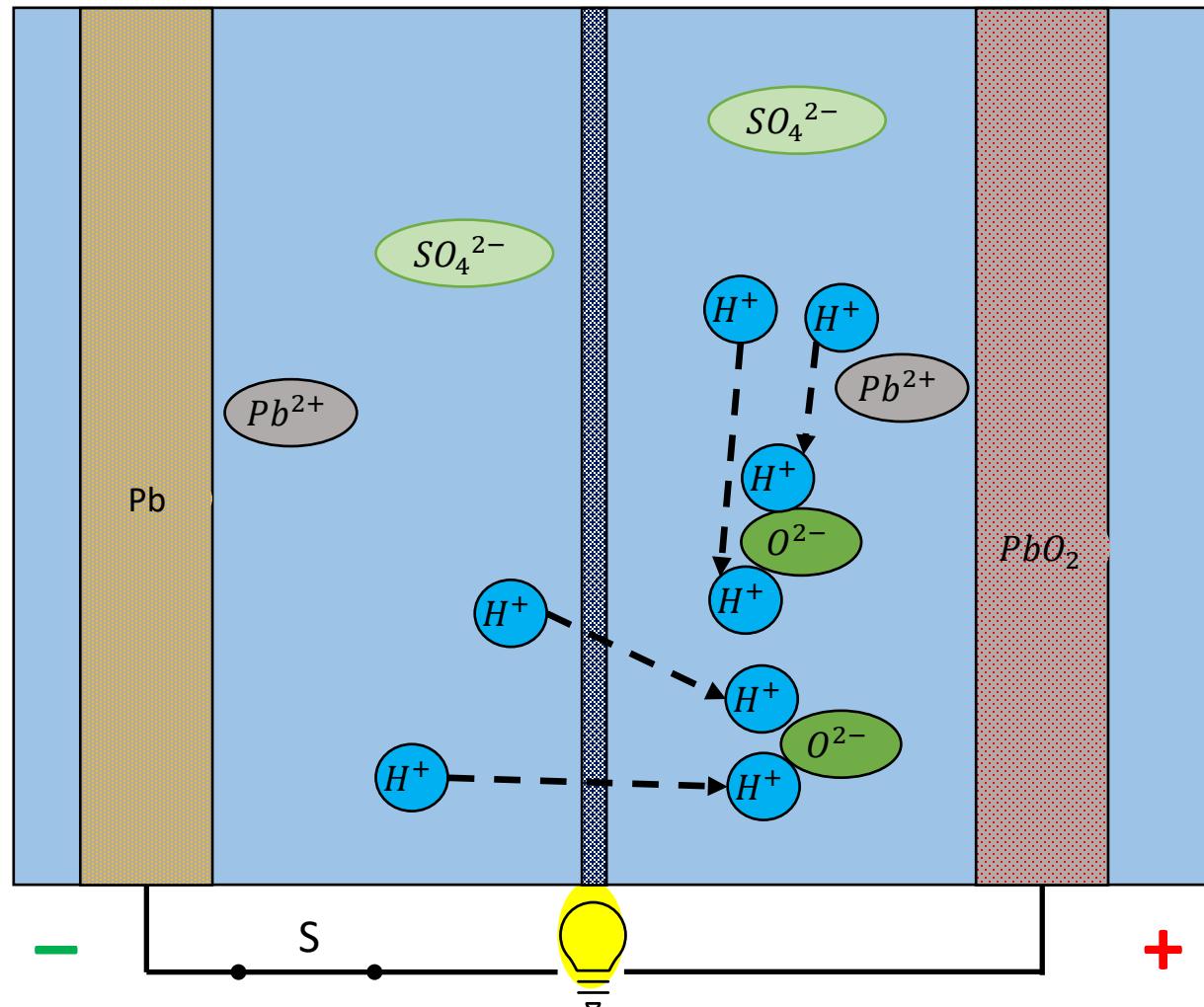
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

4. The  $H^+$  ions (or  $H_3O^+$  ions) migrate in the direction of the  $O^{2-}$  ions, whereby those coming from the anode space cross the separator and combine to form two  $H_2O$  molecules.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen

**Ablauf**

4. Die  $H^+$ -Ionen (bzw.  $H_3O^+$ -Ionen) wandern Richtung der  $O^{2-}$ -Ionen, wobei die aus dem Anodenraum kommenden den Separator durchqueren und sich zu zwei  $H_2O$ -Molekülen verbinden

## 1. Lead Acid Accumulators

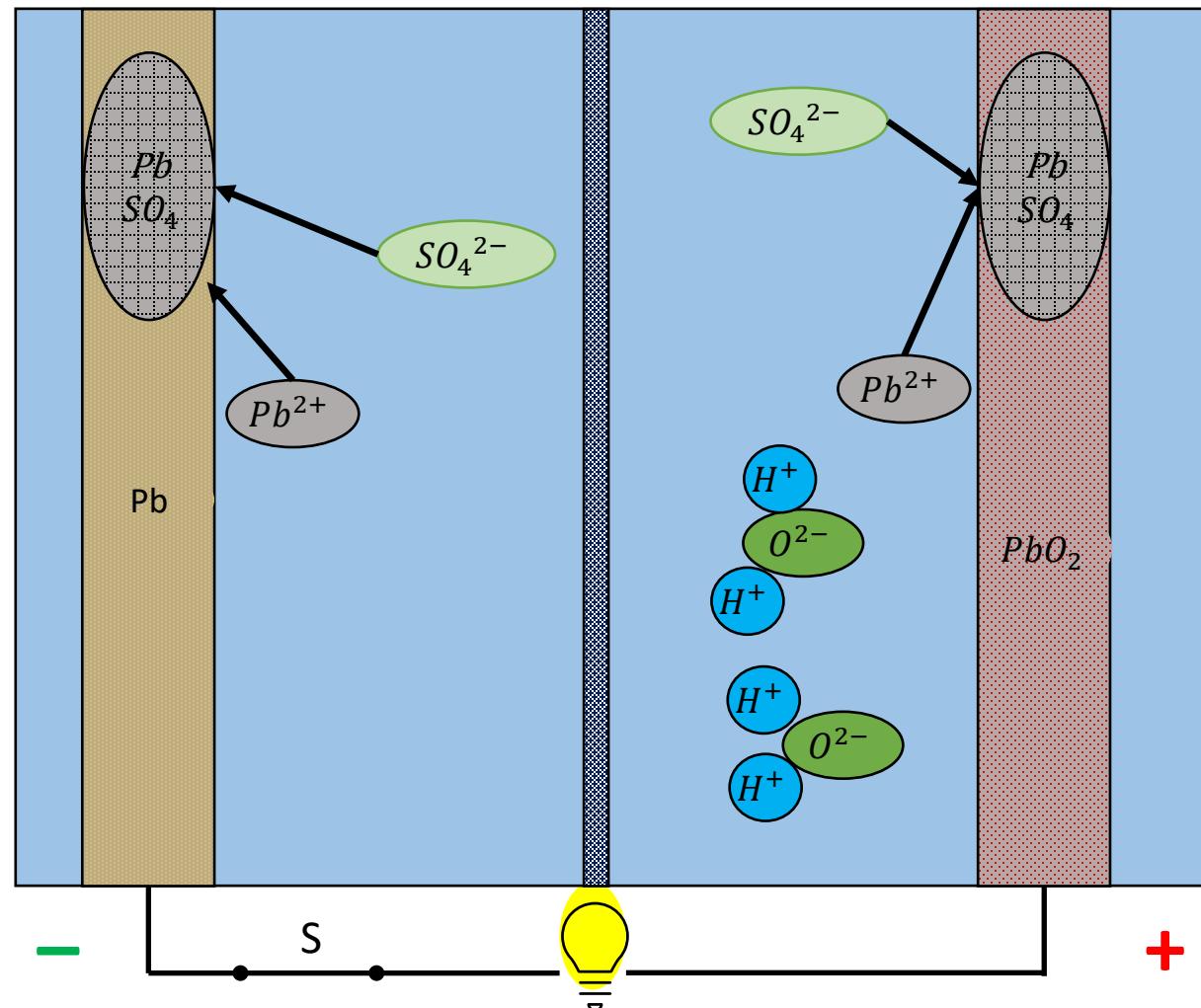
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

5. The divalent  $Pb^{2+}$  ions combine with the  $SO_4^{2-}$  ions to form lead sulphate ( $PbSO_4$ ), which is deposited at the anode and cathode respectively.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen



## Ablauf

5. Die zweiwertigen  $Pb^{2+}$ -Ionen verbinden sich mit den  $SO_4^{2-}$ -Ionen zu Bleisulfat ( $PbSO_4$ ), das sich jeweils an der Anode bzw. Kathode abscheidet.

## 1. Lead Acid Accumulators

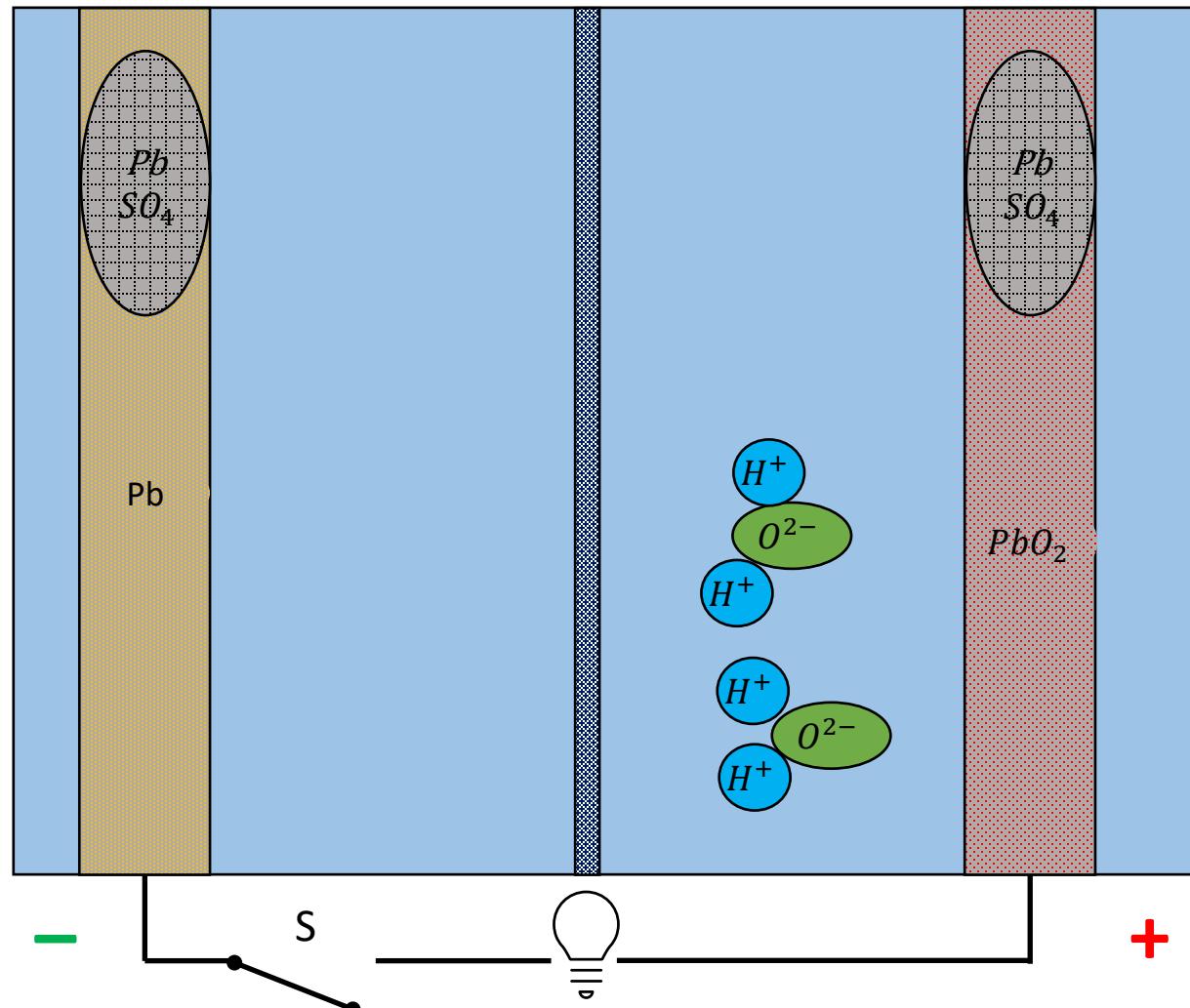
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

6. Lead sulphate has formed on the lead anode ( $Pb$ ) and the lead dioxide ( $PbO_2$ ) cathode during discharge. The switch is open, the discharge stopped.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen

**Ablauf**

6. Auf der Blei-Anode ( $Pb$ ) und der Bleidioxid ( $PbO_2$ ) Kathode hat sich jeweils beim Entladen Bleisulfat gebildet. Der Schalter ist geöffnet, die Entladung gestoppt.

## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

In reality, of course, the process takes place almost simultaneously with a very large number of particles and is only broken down into steps here for the sake of clarity.

0. The anode consists of zero-valent lead ( $Pb$ ), the cathode of quadrivalent lead dioxide ( $PbO_2$ ), the electrolyte is diluted sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ).

1. the switch S is closed, the zero-valent lead ( $Pb$ ) goes into solution as a  $Pb^{2+}$  ion and donates two electrons to the electrode.

2. the electrons move from the anode to the cathode, the lamp lights up.

3. At the cathode, the tetravalent lead dioxide ( $PbO_2$ ) accepts two electrons, gives off two  $O^{2-}$  ions and goes into solution as a divalent  $Pb^{2+}$  ion.

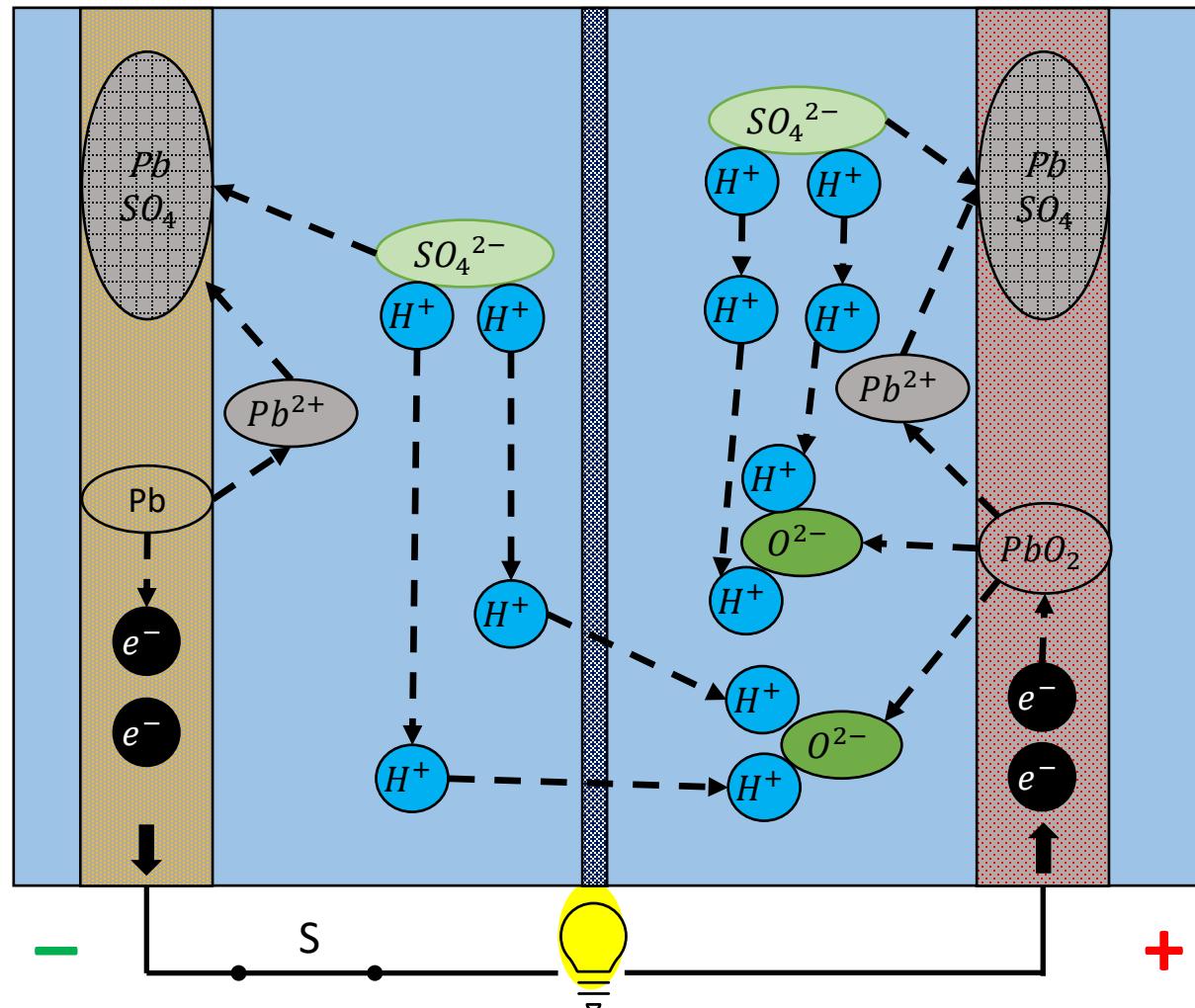
4. The  $H^+$  ions (or  $H_3O^+$  ions) migrate in the direction of the  $O^{2-}$  ions, whereby those coming from the anode space cross the separator and combine to form two  $H_2O$  molecules.

5. The divalent  $Pb^{2+}$  ions combine with the  $SO_4^{2-}$  ions to form lead sulphate ( $PbSO_4$ ), which is deposited at the anode and cathode respectively.

6. Lead sulphate has formed on the lead anode ( $Pb$ ) and the lead dioxide ( $PbO_2$ ) cathode during discharge. The switch is open, the discharge stopped.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen



## Ablauf

Der Ablauf findet in der Realität natürlich fast zeitgleich mit einer sehr großer Anzahl Teilchen statt und ist hier nur zur Übersicht in Schritte zerlegt.

0. Die Anode besteht aus nullwertigem Blei ( $Pb$ ), die Kathode aus vierwertigem Bleidioxid ( $PbO_2$ ), der Elektrolyt ist verdünnte Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ).

1. Der Schalter S wird geschlossen, das nullwertige Blei ( $Pb$ ) geht als  $Pb^{2+}$ -Ion in Lösung und gibt zwei Elektronen an die Elektrode ab.

2. Die Elektronen wandern von der Anode zur Kathode, die Lampe leuchtet.

3. An der Kathode nimmt das vierwertige Bleidioxid ( $PbO_2$ ) zwei Elektronen auf, gibt zwei  $O^{2-}$ -Ionen ab und geht als zweiwertiges  $Pb^{2+}$ -Ion in Lösung.

4. Die  $H^+$ -Ionen (bzw.  $H_3O^+$ -Ionen) wandern Richtung der  $O^{2-}$ -Ionen, wobei die aus dem Anodenraum kommenden den Separator durchqueren und sich zu zwei  $H_2O$ -Molekülen verbinden.

5. Die zweiwertigen  $Pb^{2+}$ -Ionen verbinden sich mit den  $SO_4^{2-}$ -Ionen zu Bleisulfat ( $PbSO_4$ ), das sich jeweils an der Anode bzw. Kathode abscheidet.

6. Auf der Blei-Anode ( $Pb$ ) und der Bleidioxid ( $PbO_2$ ) Kathode hat sich jeweils beim Entladen Bleisulfat gebildet. Der Schalter ist geöffnet, die Entladung gestoppt.

## 1. Lead Acid Accumulators

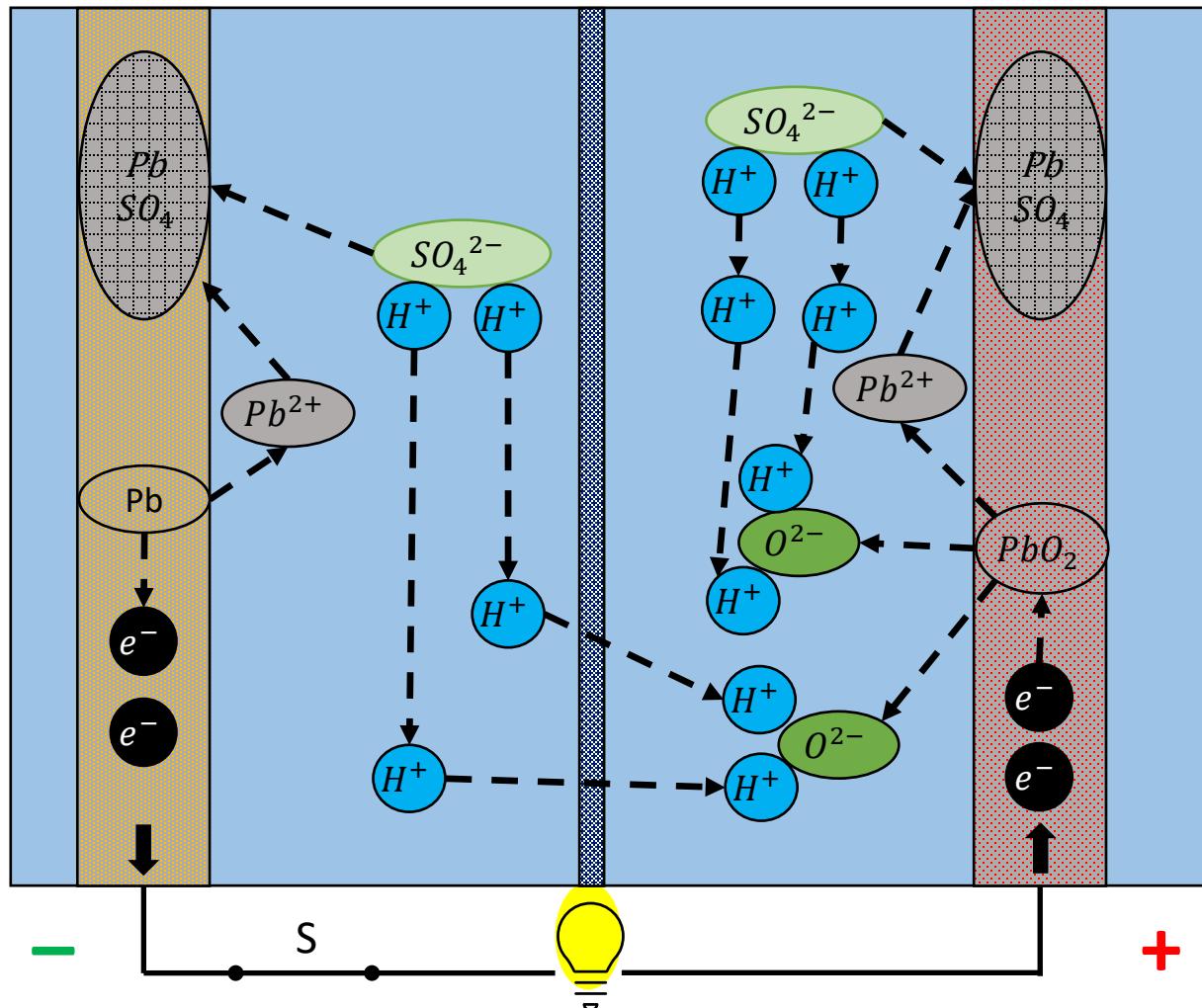
## Overview

## 1.3 Basics - Reaction sequence discharge

- The cell reaction of the whole cell is a synproportionation of elemental, zero-valent lead and tetravalent lead ( $PbO_2$ ) to the level of bivalent lead ( $PbSO_4$ )
- Discharging (as in the picture): Pb or  $PbO_2$  becomes  $PbSO_4$
- Load:  $PbSO_4$  becomes Pb or  $PbO_2$

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen – Reaktionsablauf Entladen



- Die Zellreaktion der Gesamtzelle ist eine Synproportionierung aus elementarem, nullwertigem Blei und vierwertigem Blei ( $PbO_2$ ) zur Stufe des Zweiwertigem Bleis ( $PbSO_4$ )
- Entladen (wie im Bild): Pb bzw.  $PbO_2$  wird jeweils zu  $PbSO_4$
- Laden:  $PbSO_4$  wird zu Pb bzw. zu  $PbO_2$

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

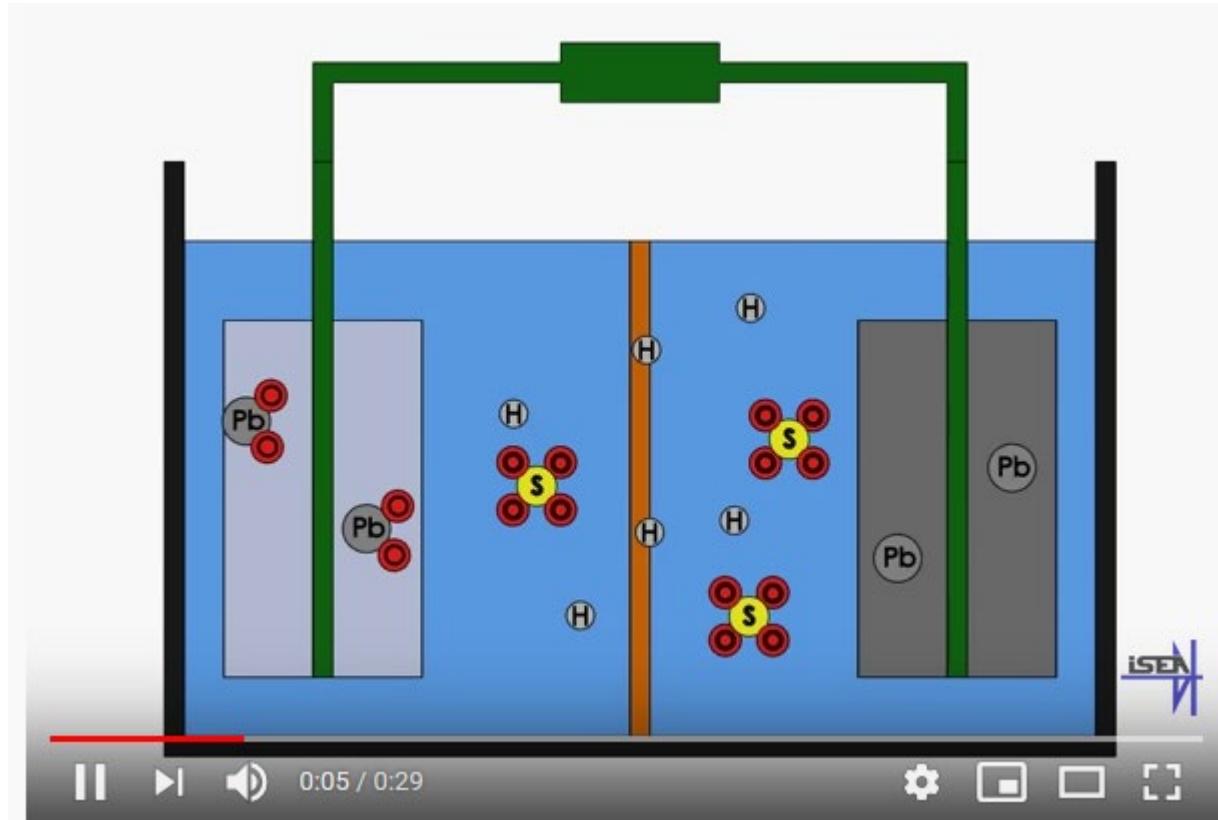
1.3 Basics

Video: lead acid accumulator: chemical reaction

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.3 Grundlagen

VIDEO: „Blei-Akkumulator: Chemische Reaktion“ [0:00 – 0:30]



<https://youtu.be/K4pio1rNFqM>

## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

## 1.3 Basics - Conversion rate and energy content

Energy content of a lead-acid accumulator  
(box 1)

The total reaction takes place with a molar conversion of 642 g reactants with the conversion of 2 mol electrons. This corresponds to a charge quantity of  $2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4$  As (Faraday constant) = 53.6 Ah.

With a 1 Ah the following conversion results  
(box 2)

The ideal energy content is  $53.6 \text{ Ah} \cdot 1.92 \text{ V} / 0.642 \text{ kg} = 160 \text{ Wh/kg}$

The real energy content of a lead-acid accumulator is **25-40 Wh/kg**.

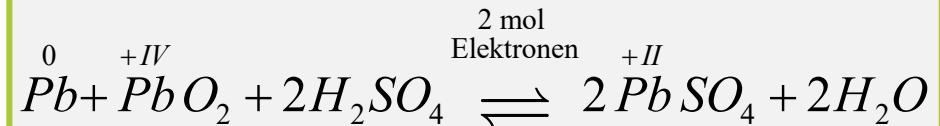
The real system contains further components (grid, head lead, poles, battery case, separators, water for diluting the sulphuric acid, etc.).

In the real system, the components cannot be completely discharged

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

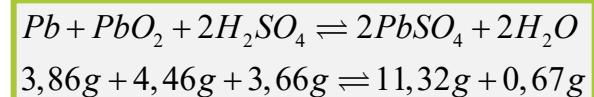
## 1.3 Grundlagen – Stoffumsatz und Energieinhalt

## Energieinhalt eines Blei-Säure-Akkumulators



$$207g + 239g + 2 \cdot 98g \rightleftharpoons 2 \cdot 303g + 2 \cdot 18g$$

- Die Gesamtreaktion läuft bei molarem Stoffumsatz mit 642 g Edukten unter Umsetzung von 2 mol Elektronen ab. Das entspricht einer Ladungsmenge von  $2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4$  As (Faraday-Konstante) = 53,6 Ah
- Bei einer 1 Ah ergibt sich folgender Umsatz:
- Der ideale Energieinhalt ist  $53,6 \text{ Ah} \cdot 1,92 \text{ V} / 0,642 \text{ kg} = 160 \text{ Wh/kg}$
- Der reale Energieinhalt eines Blei-Säure-Akkumulators liegt bei **25-40 Wh/kg**
- Das reale System enthält weitere Komponenten (Gitter, Kopfblei, Pole, Batteriegehäuse, Separatoren, Wasser zur Verdünnung der Schwefelsäure etc.)
- Im realen System können die Komponenten nicht vollständig entladen werden



## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.3 Basics – energy content

##### Energy content of a lead acid accumulator

- The real energy content of a lead-acid battery is 25-40 Wh / kg
- Example: Battery 12 V, 10 Ah (120 Wh) from Amazon (Nov. 2018)
- Energy density  $120 \text{ Wh} / 3.3 \text{ kg} = 36.4 \text{ Wh/kg}$

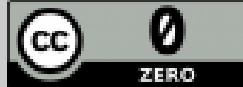
## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.3 Grundlagen – Energieinhalt

#### Energieinhalt eines realen Blei-Säure-Akkumulators

- **Reale Energiedichte**
- Der reale Energieinhalt eines Blei-Säure-Akkumulators liegt bei 25-40 Wh/kg
- Beispiel: Batterie 12 V, 10 Ah (120 Wh), 3,3 kg (15 x 6,5 x 11 cm)
- **Energiedichte:  $120 \text{ Wh} / 3.3 \text{ kg} = 36.4 \text{ Wh/kg}$**



<sup>†</sup> CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	<a href="https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode">https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode</a>
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-SA Attribution ShareAlike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-ND Attribution NoDerivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC Attribution NonCommercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC-SA Attribution NonCommercial ShareAlike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC-ND Attribution NonCommercial NoDerivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode</a>

**Prof. Dr. Christian Doetsch**

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT  
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



# ORCA.nrw

Technology  
Arts Sciences  
TH Köln

RUHR  
UNIVERSITÄT  
BOCHUM

RUB

Hochschule  
Bonn-Rhein-Sieg

HSD

iSEA

RWTH AACHEN  
UNIVERSITY

FH AACHEN  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:

DIGITALE  
HOCHSCHULE  
NRW  
INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science  
of the State of  
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.  
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. [www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**  
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

*Prof. Dr. Christian Doetsch*

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT  
+49 208 8598-1195

[christian.doetsch@rub.de](mailto:christian.doetsch@rub.de)



**#5 Elektrochemische Energiespeicher Teil b –  
„Blei-Säure-Batterie“**

**#5 Electrochemical Energy Storage part b –  
„Lead-Acid-Battery“**

**Vorlesung #5b | Lecture #5b**



Ministerium für  
Kultur und Wissenschaft  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. [www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.  
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license.  
[www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)

QR-Code: Business Card



## 1. Lead Acid Accumulators

content ⇒ Learning objectives

- Materials / electrodes / structure
  - ⇒ Understanding of the basic and detailed structure of electrodes, their interconnection and the overall battery structure
- Electrolyte
  - ⇒ Understanding why the electrolyte plays a special role in lead-acid batteries and how it reacts
- Formation
  - ⇒ Understand how the electrodes in lead-acid batteries are activated for the first time
- Aging mechanisms
  - ⇒ Understand which main aging mechanisms exist, how they work and how they can possibly be prevented.

# Blei-Säure-Akkumulatoren

## Inhalt ⇒ Lernziele

- Materialien / Elektroden / Aufbau
  - ⇒ Verständnis des Grund- und Detailaufbaus von Elektroden, deren Verschaltung sowie der Gesamt-Batterieaufbau
- Elektrolyt
  - ⇒ Verständnis, warum der Elektrolyt eine besondere Rolle bei der Blei-Säure Batterie spielt und wie er mit reagiert
- Formierung
  - ⇒ Verstehen wie die Elektroden bei Blei-Säure-Batterien erstmalig aktiviert werden
- Alterungsmechanismen
  - ⇒ Verstehen welche Hauptalterungsmechanismen es gibt, wie sie funktionieren und wie man sie evtl. verhindern kann.

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.4 Construction / operation

- Negativ electrode: elemental lead\* (on lead grid)
- Positive electrode: lead dioxide\* (on lead grid)
- Electrolyte: diluted 30% sulfuric acid ( $H_2SO_4$ )
- Housing: plastic / e.g. polypropylene

\*Depending on the application, other combinations of electrode materials are also used. These are: Lead-antimony, lead-antimony/cadmium, lead-calcium and lead-tin. Lead-antimony combinations are resistant to deep and frequent discharges and are suitable for industrial use; they are used for high cycle applications. Lead-calcium combinations are also used in industry and are suitable for applications with long service lives [from: [https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d1548-2/\\*/\\*/Blei-S%C3%A4ure-Batterie.html?op=Wiki.getwiki](https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d1548-2/*/*/Blei-S%C3%A4ure-Batterie.html?op=Wiki.getwiki) ]

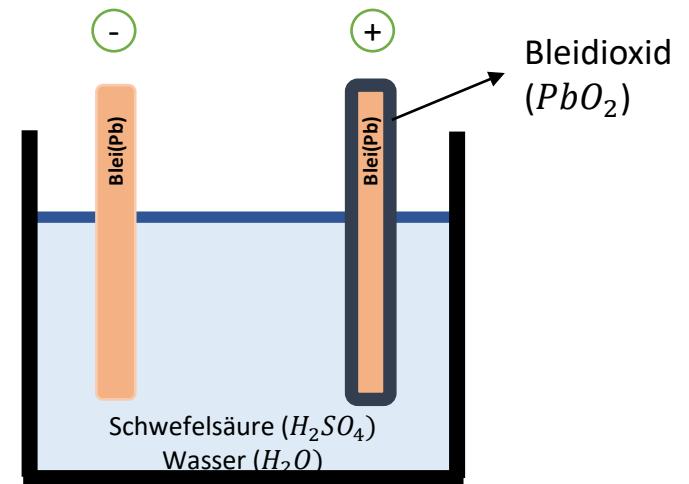
## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.4 Aufbau - Materialien

- Negative Elektrode: elementares Blei\* (auf Bleigitter)
- Positive Elektrode: Bleidioxid\* (auf Bleigitter)
- Elektrolyt: verdünnte 30 gew.% Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ )
- Gehäuse: Kunststoff / z.B. Polypropylen



AGM battery DB12-100, 12 Volt, 100 Ah, 30 kg, Emilian Robert Vicol, CC-BY-SA 2.0  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:VRLA\\_Valve-Regulated-Lead-Acid-Batteries\\_82645.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:VRLA_Valve-Regulated-Lead-Acid-Batteries_82645.jpg)



\*Je nach Anwendung kommen auch andere Kombinationen von Elektrodenmaterialien zum Einsatz. Dies sind: Blei-Antimon, Blei-Antimon/Cadmium, Blei-Calcium und Blei-Zinn. Blei-Antimon-Kombinationen sind widerstandsfähig gegenüber tiefen und häufigen Entladungen und für den industriellen Einsatz geeignet; sie werden für Anwendungen mit hoher Zyklenzahl verwendet. Blei-Calcium-Kombinationen finden ebenfalls in der Industrie Anwendung und sind geeignet für Anwendungen mit langen Standzeiten [aus: [https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d1548-2/\\*/\\*/Blei-S%C3%A4ure-Batterie.html?op=Wiki.getwiki](https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d1548-2/*/*/Blei-S%C3%A4ure-Batterie.html?op=Wiki.getwiki) ]

## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

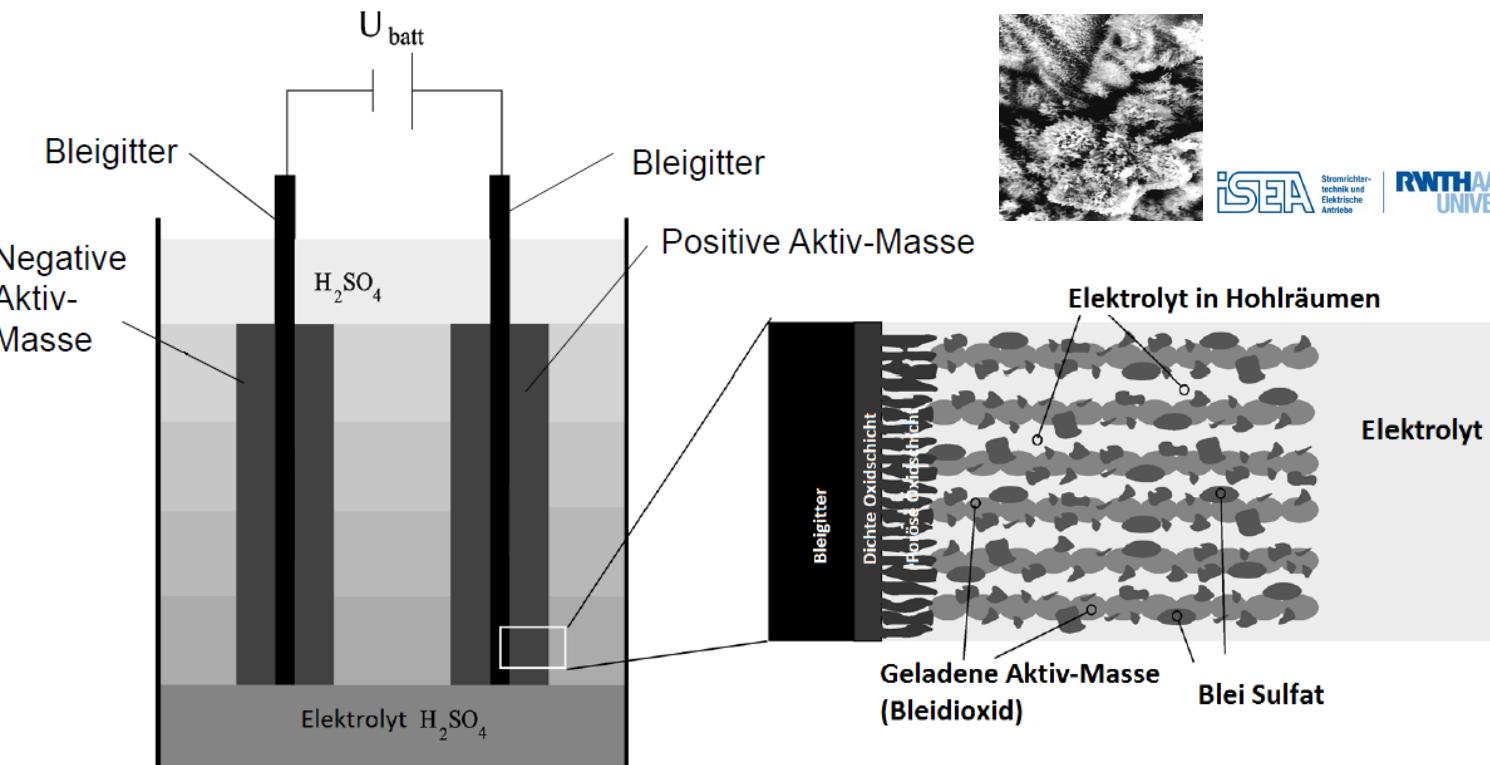
## 1.4 Construction / operation

- Negativ electrode: elemental lead\* (on lead grid)  
porous lead sponge, porosity approx. 50%, active surface approx.  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$
- Positive electrode: lead dioxide\* (on lead grid)  
porous mass, porosity approx. 50%, active surface approx.  $5 \text{ m}^2/\text{g}$

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.4 Aufbau - Materialien

- Negative Elektrode: elementares Blei (auf Bleigitter)  
poröser Bleischwamm, Porosität ca. 50%, aktive Oberfläche von „Nadeln“ ca.  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$
- Positive Elektrode: Poröses Bleidioxid (auf Bleigitter)  
Porosität ca. 50%, aktive Oberfläche feiner „Nadeln“ auf „Knollen“ (siehe unten) ca.  $2 \text{ m}^2/\text{g}$



Source: RWTHAachen, ISEA

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

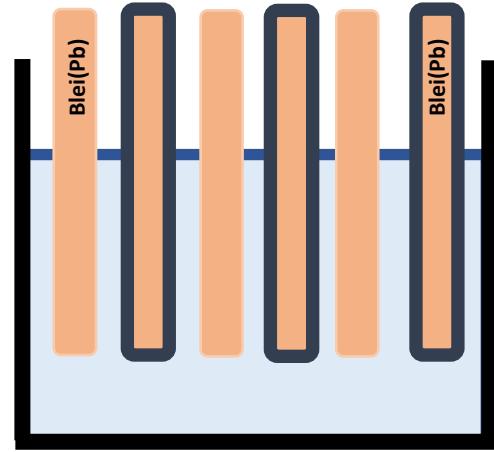
#### 1.4 Construction / operation

##### Multi-cell construction / 24/48 V systems

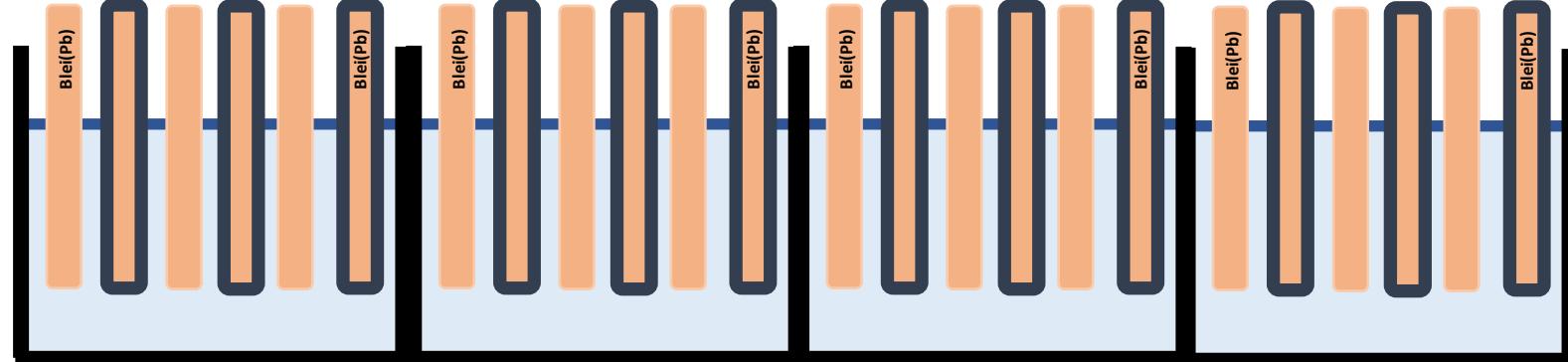
- Single cell structure unusual, instead usually several cells in a "shell" (here 4 elements and thus about 8 V) => battery
- Connection of several batteries to usual voltage levels (e.g. 12, 24 or 48 V)

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.4 Aufbau – Mehrzelliger Aufbau (24/48 V Systeme)



- Einzelzellaufbau unüblich, stattdessen meistens mehrere Zellen in einer „Hülle“ (hier 3 Elemente und damit ca. 6 V) => Batterie
- Verschaltung von mehreren Batterien zu üblichen Spannungslagen (bspw. 12, 24 oder 48 V)



## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

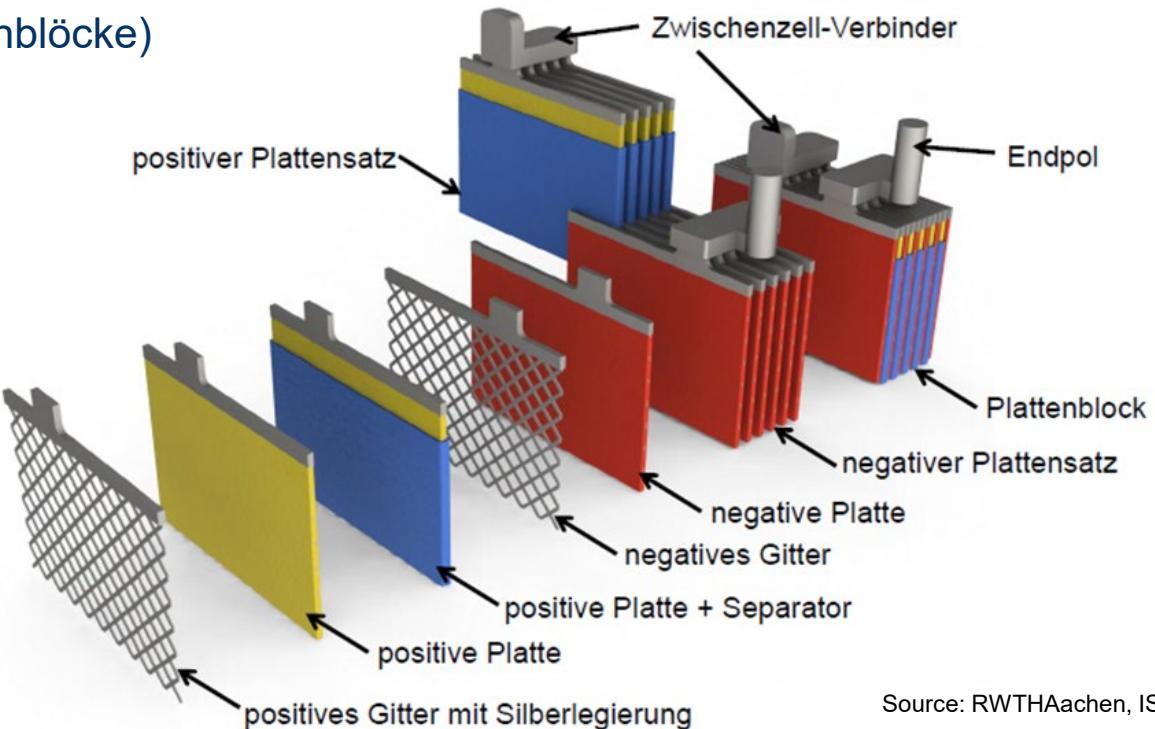
## 1.4 Real Cell Design

- Positive plate consists of a lead grid with active mass and separator fleece
- Negative plate consists of a lead grid with active mass
- Positive plates and negative plates are connected to each other mechanically and electrically (!) and then put together "comb-like" and form a cell (plate block)
- Several cells (blocks of plates) make up a battery (see next slide)

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.4 Aufbau – Realer Aufbau

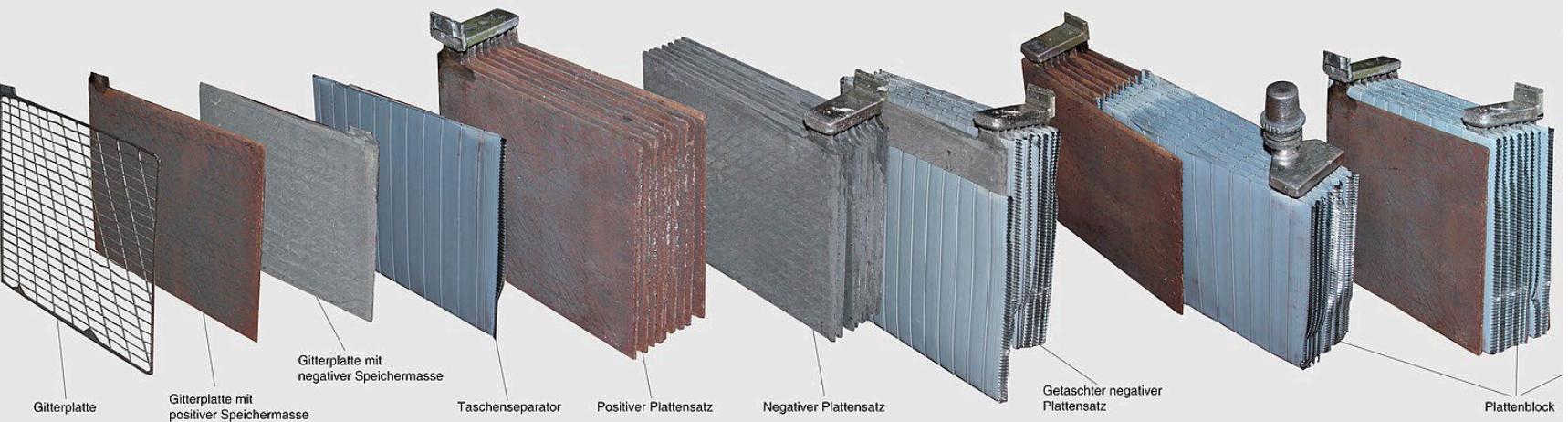
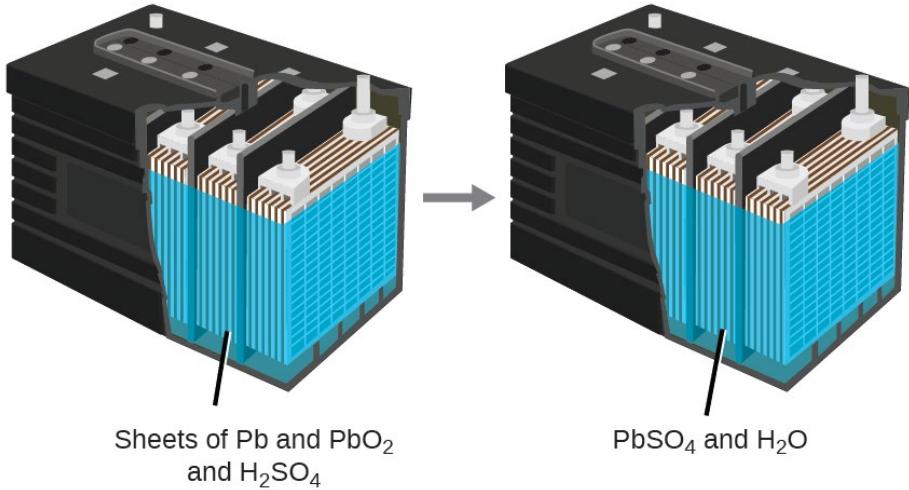
- Positive Platte besteht aus einem Bleigitter mit Aktivmasse und Separatorvlies
- Negative Platte besteht aus einem Bleigitter mit Aktivmasse
- Positive Platten bzw. negative Platten werden jeweils miteinander mechanisch und elektrisch (!) verbunden und dann „kammartig“ zusammen gesteckt und bilden **eine** Zelle (Plattenblock)
- Mehrere Zellen (Plattenblöcke) ergeben eine Batterie (siehe nächste Folie)



Source: RWTHAachen, ISEA

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.4 Aufbau – Realer Aufbau



Download for free at Chemistry, Openstax, CC-BY-SA 4.0† <https://openstax.org/details/books/chemistry-2e>.  
Aufbau einer Starterbatterie Nasszelle, Rainer Kamenz, CC-BY-SA 4.0† [https://de.wikipedia.org/wiki/Starterbatterie#/media/Datei:Aufbau\\_Autobatterie.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Starterbatterie#/media/Datei:Aufbau_Autobatterie.jpg)

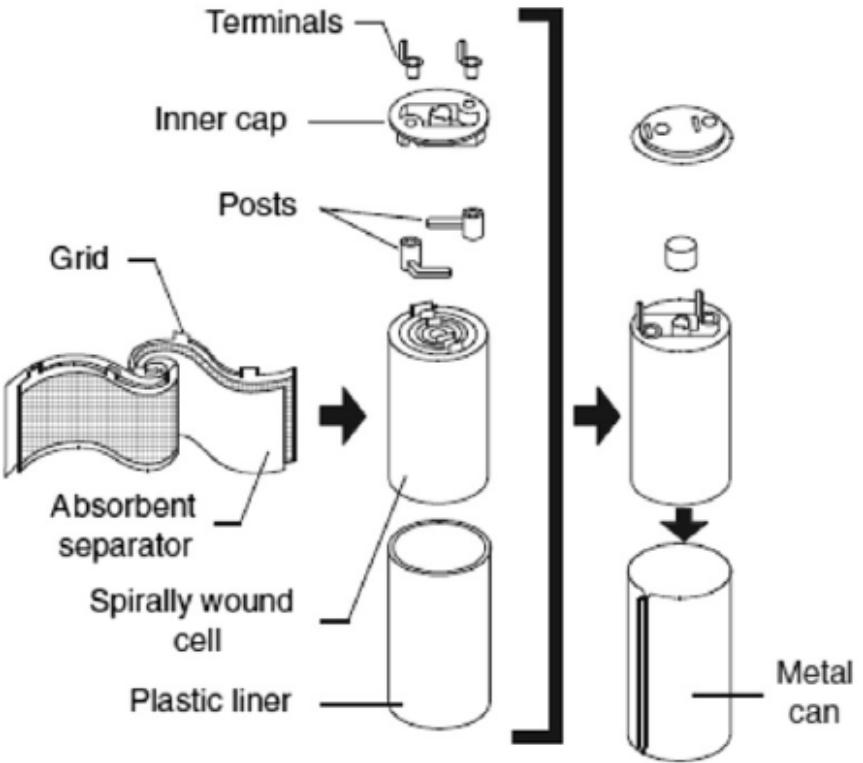
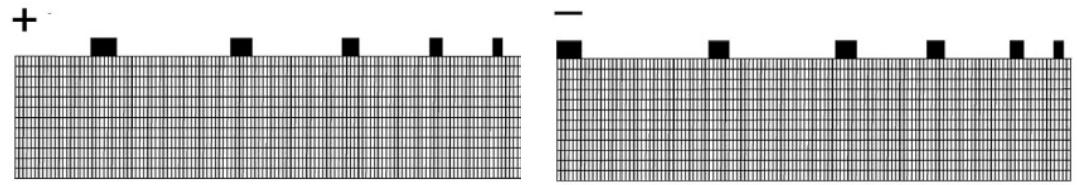
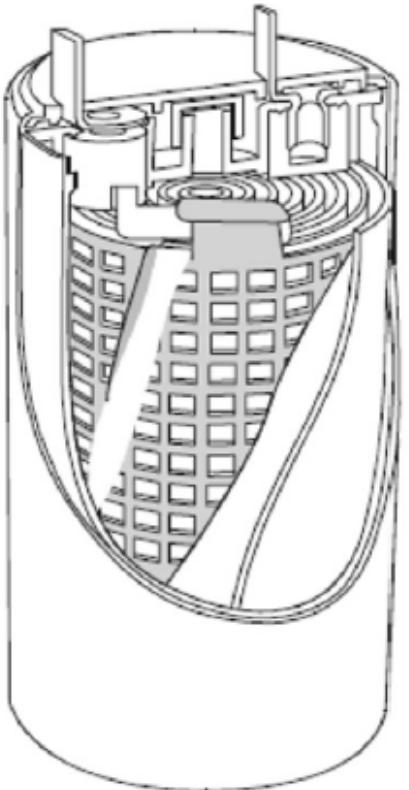
Spiral-wound cell.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.4 Aufbau – Realer Aufbau

#### Spiralförmige Rundzelle

ISEA Stromrichter-  
technik und  
Elektrische  
Antriebe | RWTH AACHEN  
UNIVERSITY



Source: RWTHAachen, ISEA

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

1.5 Electrolyte - Reaction partner  
⇒ resulting problems

Here, the electrolyte is (unusually!) also a reaction partner, i.e. for every 2 mol of electrons, 2 mol of  $H_2SO_4$  are converted to 2 mol of  $H_2O$ .

This leads to:

- Acid depletion at the electrodes (acid does not flow/diffuse quickly enough)
- Acid coating
  - The sulphuric acid produced at the plates during charging is heavier than the diluted sulphuric acid, so that it "falls" downwards due to gravity.
- Above the plates is the free electrolyte space. During charging, the acid density between the plates increases. Above the plates, the acid density remains constant due to gravity and the low diffusion speed. The acid above the plates can therefore not participate in the reaction during charging.
- However, mechanical forces (shaking, rising gas bubbles, etc.) lead to mixing again.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.5 Elektrolyt – Reaktionspartner ⇒ resultierende Probleme

Der Elektrolyt ist hier (unüblicherweise!) auch Reaktionspartner, d.h. pro 2 mol Elektronen werden 2 mol  $H_2SO_4$  zu 2 mol  $H_2O$  umgesetzt

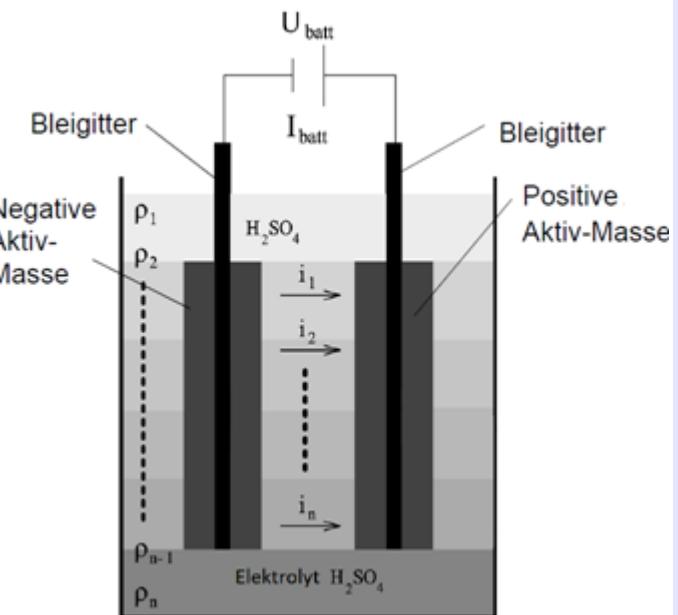


Dies führt zu

- **Säureverarmung an den Elektroden**  
(Säure fließt/diffundiert nicht ausreichend schnell nach)
- **Säureschichtung**

- Die beim Laden an den Platten entstehende Schwefelsäure ist schwerer als die verdünnte Schwefelsäure, so dass sie auf Grund der Gravitation nach unten "fällt".
- Oberhalb der Platten befindet sich der freie Elektrolytraum. Beim Laden erhöht sich die Säuredichte zwischen den Platten. Oberhalb der Platten bleibt die Säuredichte auf Grund der Gravitation und der kleinen Diffusionsgeschwindigkeit konstant. Die Säure oberhalb der Platten kann daher beim Ladevorgang nicht an der Reaktion partizipieren.

Mechanische Kräfte (rütteln, aufsteigende Gasblasen etc. führen jedoch wieder zu einer Durchmischung



Source: RWTHAachen, ISEA

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

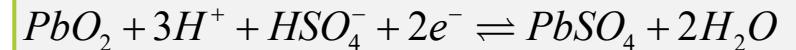
## 1.5 Electrolyte – Nernst equation

The electrical potential of a lead-acid battery is thus ONLY dependent on the concentration (activity) of the sulphuric acid  $H_2SO_4$  ( $H^+$  or  $HSO_4^-$ )

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.5 Elektrolyt – in der Nernst-Gleichung

Positive Elektrode (geladen  $\rightleftharpoons$  entladen)



$$E_1 = E_{(Pb^{2+}/Pb^{4+})}^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \log \left( \frac{[PbO_2] \cdot [H^+]^3 \cdot [HSO_4^-]}{[PbSO_4]} \right)$$

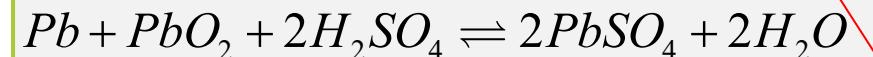
$$= E_{(Pb^{2+}/Pb^{4+})}^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \log ([H^+]^3 \cdot [HSO_4^-])$$

Negative Elektrode (geladen  $\rightleftharpoons$  entladen)



$$E_2 = E_{(Pb^0/Pb^{2+})}^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \log \left( \frac{[PbSO_4] \cdot [H^+]}{[Pb] \cdot [HSO_4^-]} \right)$$

$$= E_{(Pb^0/Pb^{2+})}^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \log \left( \frac{[H^+]}{[HSO_4^-]} \right)$$



$$\Delta E = E_1 - E_2$$

$$= E_{(Pb^{2+}/Pb^{4+})}^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \log ([H^+]^3 \cdot [HSO_4^-])$$

$$- E_{(Pb^0/Pb^{2+})}^0 - \frac{0,059V}{2} \cdot \log \left( \frac{[H^+]}{[HSO_4^-]} \right)$$

$$= E_{(Pb^{2+}/Pb^{4+})}^0 - E_{(Pb^0/Pb^{2+})}^0 + \frac{0,059V}{2} \cdot \log ([H^+]^2 \cdot [HSO_4^-]^2)$$

$$= E_{(Pb^{4+}/Pb^0)}^0 + 0,059V \cdot \log ([H^+] \cdot [HSO_4^-])$$

**Das elektrische Potenzial einer Blei-Säure-Batterie ist damit NUR von der Konzentration (Aktivität) der Schwefelsäure  $H_2SO_4$  ( $H^+$  bzw.  $HSO_4^-$ ) abhängig.**

## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

## 1.5 Electrolyte

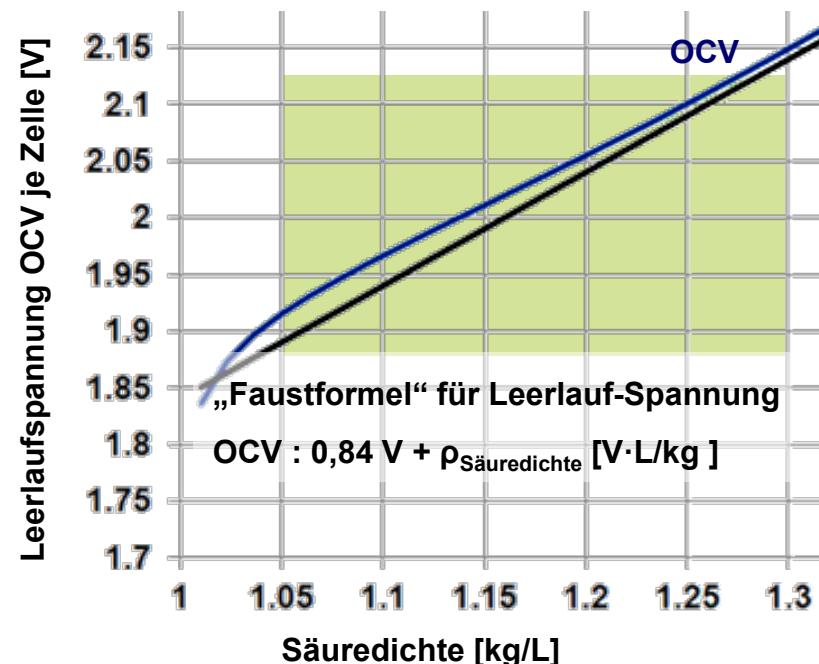
- The electrolyte density ("acid density") is linear to the proportion (wt.%) of sulphuric acid and thus linear to the voltage (graph on the right).
- At the same time, it is a measure of the state of charge (table on the left). It is approx. 1.28 g/cm<sup>3</sup> when the accumulator is 100% charged and 1.05 g/cm<sup>3</sup> when the accumulator is completely discharged (DOD 100%, deep discharge!).

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.5 Elektrolyt

- Die Elektrolytdichte („Säuredichte“) ist linear zum Anteil (gew.%) der Schwefelsäure und damit linear zur Spannung (Grafik rechts)
- Zugleich stellt sie ein Maß für den Ladezustand dar (Tabelle links). Sie beträgt bei 100% geladenem Akkumulator ca. 1,28 g/cm<sup>3</sup> und bei vollständig entladem Akkumulator 1,05 g/cm<sup>3</sup> (DOD 100 %, Tiefentladung!)

Ladezustand	Säuredichte bei 25°C
100%	1,28 kg/l
90%	1,26 kg/l
80%	1,24 kg/l
70%	1,22 kg/l
60%	1,20 kg/l
50%	1,18 kg/l
20%	1,10 kg/l
0%	1,05 kg/l



## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

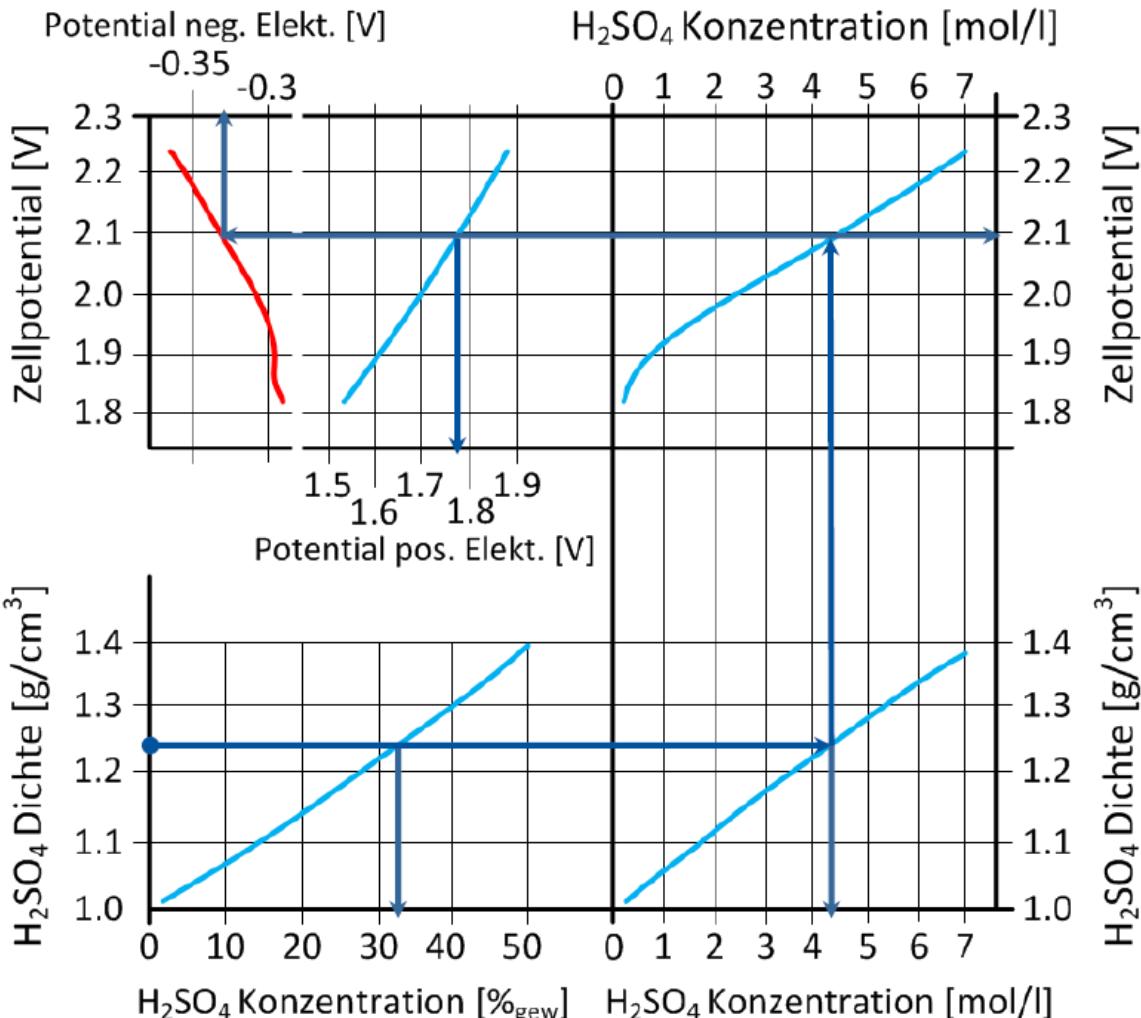
## 1.5 Electrolyte

- The nomogram allows - on the basis of the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  density - the determination of the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration (wt.% or mol/L), the total cell voltage and the cell voltage of the negative and positive electrode respectively.
- The cell voltage is between 1.8 – 2.25 V depending on the state of charge.
- Example: The acid density is 1.24 g/cm<sup>3</sup>, which corresponds to approx. 32%wt or 4.3 mol/L. The cell potential is 2.1 V, whereby approx. 1.77 V is present at the positive electrode and approx. -0.33 V at the negative electrode.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.5 Elektrolyt

- Das Nomogramm erlaubt – auf Basis der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dichte – die Bestimmung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Konzentration (gew.% bzw. mol/L), der Gesamt-Zellspannung und der Zellspannung jeweils der negativen und positiven Elektrode
- Die Zellspannung beträgt je nach Ladezustand zwischen 1,8 - 2,25 V
- Beispiel: Die Säuredichte beträgt 1,24 g/cm<sup>3</sup>, das entspricht ca. 32%<sub>gew</sub> bzw. 4,3 mol/L. Das Zellpotenzial liegt bei 2,1 V, wobei an der positiven Elektrode ca. 1,77 V anliegen, bei der negativen ca. -0,33 V



Source: RWTHAachen, ISEA

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

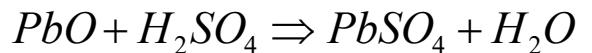
#### 1.6 Formation of the electrodes

- First charging process is called formation. Here, the active masses are formed from lead oxide and basic sulphates.
- Nowadays, the formation of both electrodes takes place directly in the battery.
  1. Sulphation of both lead oxide electrodes
  2. Positive electrode - formation of  $PbO_2$
  3. Negative electrode - formation of Pb (metallic)

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.6 Formierung der Elektroden

- Erster Ladevorgang wird Formierung oder Formatierung genannt. Hierbei werden die aktiven Massen aus Bleioxid und basischen Sulfaten gebildet.
- Heutzutage erfolgt die Formierung beider Elektroden direkt in der Batterie
  1. Sulfatierung beider Bleioxid-Elektroden

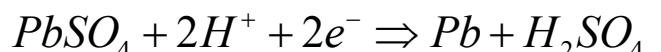


Sowie weiterer Folgereaktionen

#### 2. Positive Elektrode - Entstehung von $PbO_2$



#### 3. Negative Elektrode – Entstehung von Pb (metallisch)



## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

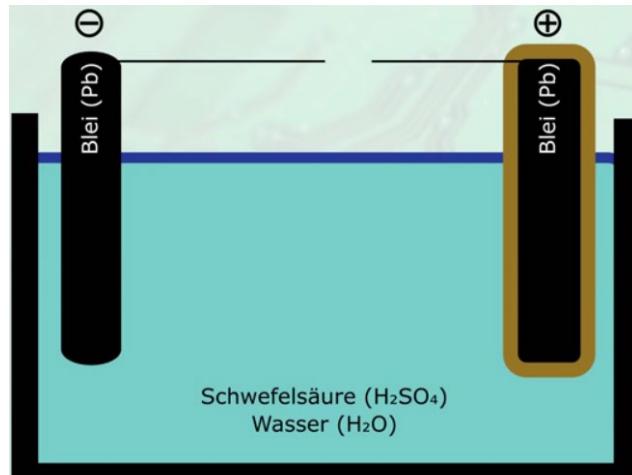
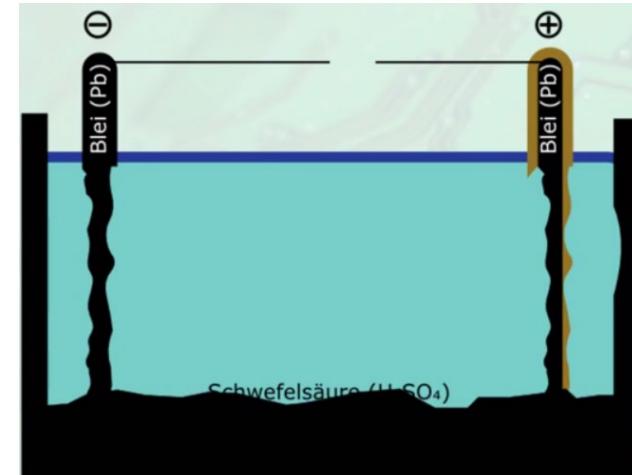
## 1.7 Aging mechanisms

**Problem: Corrosion / short circuit**

- The cells are chemically partially reacted during each (deep) discharge or complete charging process.
- The lead or lead dioxide does not accumulate again and again in the right place or firmly => spongy lead structures
- Parts fall off, electrode becomes thinner, the remains collect on the ground. This can cause a short circuit (battery destroyed)
- For such energy (rather than power) batteries, thicker electrodes are chosen and a greater distance to the ground, so that any falling electrode material can not cause a short circuit

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.7 Alterungsmechanismen - Erosion



Florian Knott („Bitbastelei“), Der Bleiakkumulator, CC-BY † [www.adlerweb.info](http://www.adlerweb.info) bzw [https://youtu.be/WsO\\_0DKG3kw](https://youtu.be/WsO_0DKG3kw)

- Die Zellen werden bei jedem (tiefen) Entlade- bzw. vollständigem Ladevorgang chemisch zum Teil umgesetzt.
- Das Blei bzw. Bleidioxid lagert sich nicht immer wieder an der richtigen Stelle bzw. fest wieder an => Schwammartige Bleistrukturen
- Teile fallen ab, Elektrode wird dünner, die Reste sammeln sich am Boden. Hierdurch kann ein Kurzschluss erfolgen (Batterie zerstört)
- Für solche Energie- (statt Leistungs-) Batterien werden dickere Elektroden gewählt und ein größerer Abstand zum Boden, so dass evtl. herunterfallendes Elektrodenmaterial keinen Kurzschluss verursachen kann

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

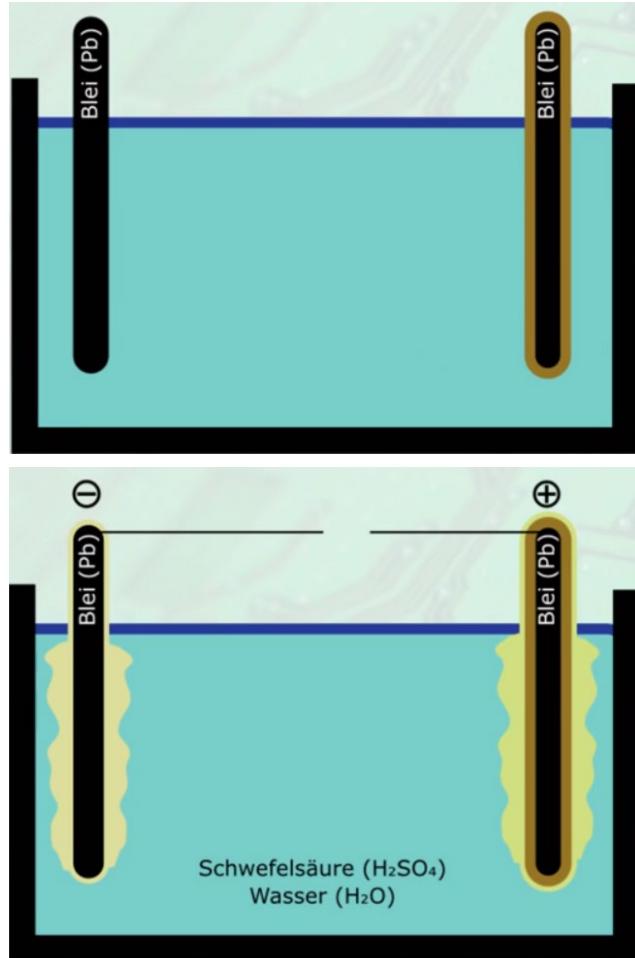
## 1.7 Aging mechanisms

## Problem: sulfation

- Sulphation: Lead sulphate accumulates during unloading
- Thick sulfate layers reduce conductivity and mobility of the electrolyte
- Slowed chemical reactions
- Heavier charge
- Capacity decreases
- Reason: too deep discharged
- Partially reversible effect ("intensive charging")

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.7 Alterungsmechanismen - Sulfatierung



- **Sulfatierung:** Bleisulfat lagert sich beim Entladen an
- Dicke Sulfatschichten vermindern Leitfähigkeit und Beweglichkeit des Elektrolyten
- Verlangsamte chemische Reaktionen
- Erschwertes Wiederaufladen
- Kapazität sinkt
- Ursache: bspw. zu tief entladen
- Teilweise reversibler Effekt ("intensives Aufladen")

Florian Knott („Bitbastelei“), Der Bleiakkumulator, CC-BY † [www.adlerweb.info](http://www.adlerweb.info) bzw [https://youtu.be/WsO\\_0DKG3kw](https://youtu.be/WsO_0DKG3kw)

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

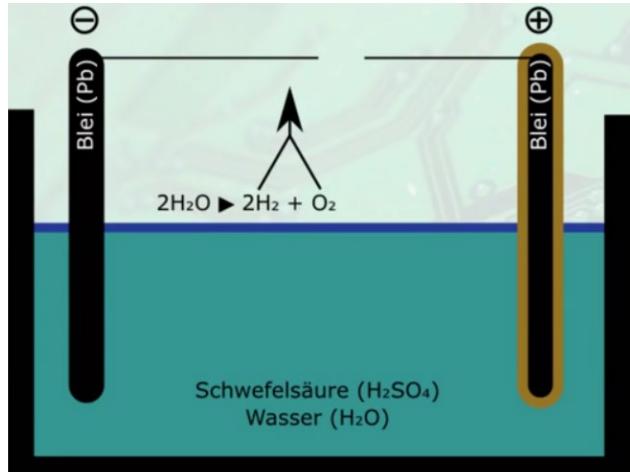
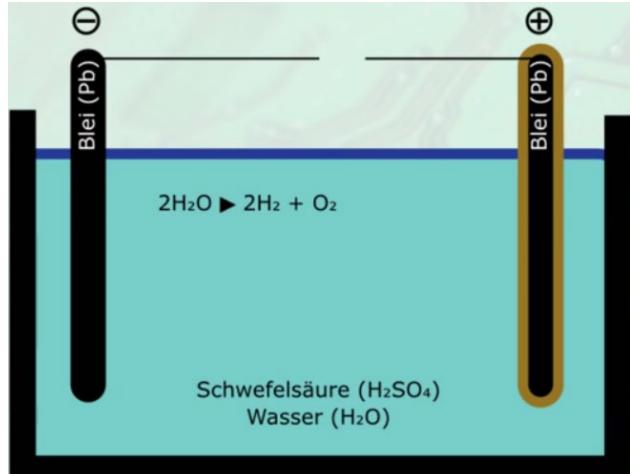
## 1.7 Aging mechanisms

## Problem: gases

- Cell fully charged, i.e. (almost) no lead sulphate left
- Electrolysis of the water begins, i.e. it produces hydrogen and oxygen (box)
- The electrolyte level drops, the acid concentrates
- For closed cells, avoid because of pressure or water loss at the pressure relief valve
- For open cells, aqua dest. be refilled. Gases may even be desirable here as sulfate layers are broken down and the cell is mixed (against stratification of the acid)

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.7 Alterungsmechanismen - Gasen



Florian Knott („Bitbastelei“), Der Bleiakkumulator, CC-BY † [www.adlerweb.info](http://www.adlerweb.info) bzw [https://youtu.be/WsO\\_0DKG3kw](https://youtu.be/WsO_0DKG3kw)

➤ Zelle voll geladen, d.h. (fast) kein Bleisulfat mehr vorhanden

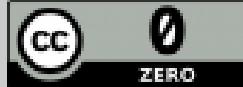
➤ Elektrolyse des Wasser setzt ein, d.h. es entsteht Wasserstoff und Sauerstoff

- Pos. Elektrode  $2H_2O \Rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
- Neg. Elektrode  $4H^+ + 4e^- \Rightarrow 2H_2$
- Gesamtreaktion  $2H_2O \Rightarrow 2H_2 + O_2$

➤ Der Elektrolytstand sinkt, die Säure konzentriert sich auf

➤ Bei geschlossenen Zellen, möglichst vermeiden wg. Druck bzw. Wasserverlust am Überdruckventil

➤ Bei offenen Zellen, kann Aqua dest. nachgefüllt werden. Hier kann (begrenztes) Gasen sogar erwünscht sein, da Sulfat-Schichten abgebaut werden und die Zelle durchmischt wird (gegen die Schichtung der Säure)

<sup>†</sup> CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	<a href="https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode">https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode</a>
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-SA Attribution ShareAlike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-ND Attribution NoDerivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC Attribution NonCommercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC-SA Attribution NonCommercial ShareAlike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC-ND Attribution NonCommercial NoDerivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode</a>

**Prof. Dr. Christian Doetsch**

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT  
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



# ORCA.nrw

Technology  
Arts Sciences  
TH Köln

RUHR  
UNIVERSITÄT  
BOCHUM

RUB

Hochschule  
Bonn-Rhein-Sieg

HSD

iSEA

RWTH AACHEN  
UNIVERSITY

FH AACHEN  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:

DIGITALE  
HOCHSCHULE  
NRW  
INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science  
of the State of  
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.  
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. [www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**  
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

**Prof. Dr. Christian Doetsch**

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT  
+49 208 8598-1195

[christian.doetsch@rub.de](mailto:christian.doetsch@rub.de)



**#5 Elektrochemische Energiespeicher Teil c –  
„Blei-Säure-Batterie“**

**#5 Electrochemical Energy Storage part c –  
„Lead-Acid-Battery“**

**Vorlesung #5c | Lecture #5c**



Ministerium für  
Kultur und Wissenschaft  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. [www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.  
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license.  
[www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)

QR-Code: Business Card



## 1. Lead Acid Accumulators

content ⇒ Learning objectives

- Charging process
  - ⇒ Understanding of the different charging steps underlined with real values as an example
- Characteristic values
  - ⇒ Characteristics of lead batteries, advantages and disadvantages underlined with real values of an example, handling of data sheets
- Capacity term
  - ⇒ Understanding why Ah is not an absolute parameter, but depends on the charging / discharging process.

# Blei-Säure-Akkumulatoren

## Inhalt ⇒ Lernziele

- **Ladeverfahren**
  - ⇒ Verständnis der verschiedenen Lade-Schritte unterlegt mit realen Werten Beispiels
- **Kennwerte**
  - ⇒ Charakteristika von Bleibatterien, Vor- und Nachteile unterlegt mit realen Werten eines Beispiels, Umgang mit Kennblättern
- **Kapazitätsbegriff**
  - ⇒ Verständnis warum Ah keine absolute Kenngröße ist, sondern vom Lade-/Entladevorgang abhängt.

## 1. Lead Acid Accumulators

## 1.8 Charging strategies

IU charging method

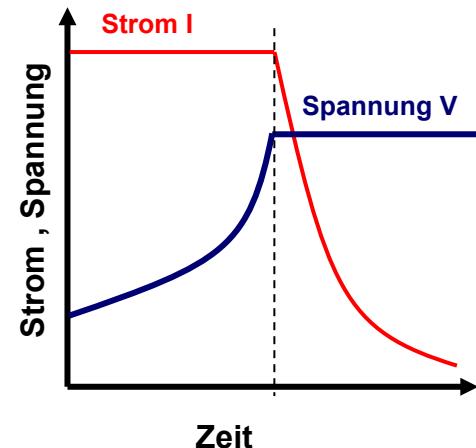
- IU charging  
first constant current - then constant voltage
- IUU0 charging  
first constant current - then constant voltage - with 2 charging voltage levels
- IUIa  
first constant current - then constant voltage  
at the end constant current with limited charge quantity or limited charge time

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

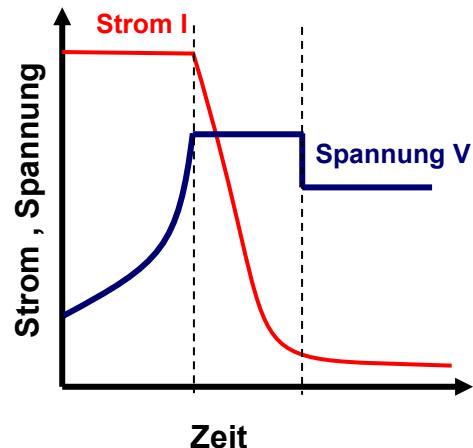
## 1.8 Laden eines Bleiakkumulators

## IU-Ladeverfahren

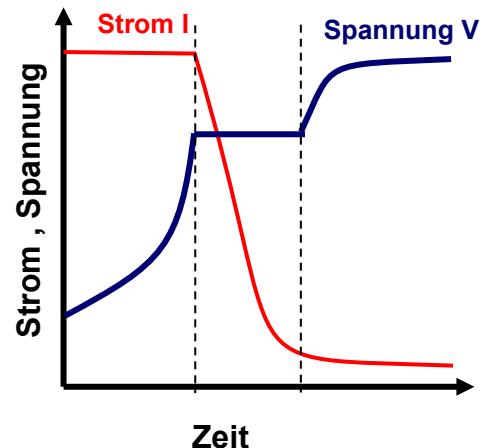
➤ **IU-Ladung**  
zuerst Konstantstrom – dann Konstantspannung



➤ **IUU0 Ladung**  
zuerst Konstantstrom – dann Konstantspannung mit 2 Ladespannungsniveaus



➤ **IUIa**  
zuerst Konstantstrom – dann Konstantspannung – am Ende Konstantstrom mit begrenzter Lademenge oder begrenzter Ladezeit



## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

## 1.8 Charging strategy

## IUU0 charging

- Charge with preset (constant) current (I-phase) (voltage increases)
- Absorption charge: charging with predetermined (constant) voltage (U-phase) (current decreases)
- Trickle charge - charge with a given voltage (and mostly current) (U or W phase)  
Also necessary because of self-discharge as  $PbO_2$  is not stable in  $H_2SO_4$

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

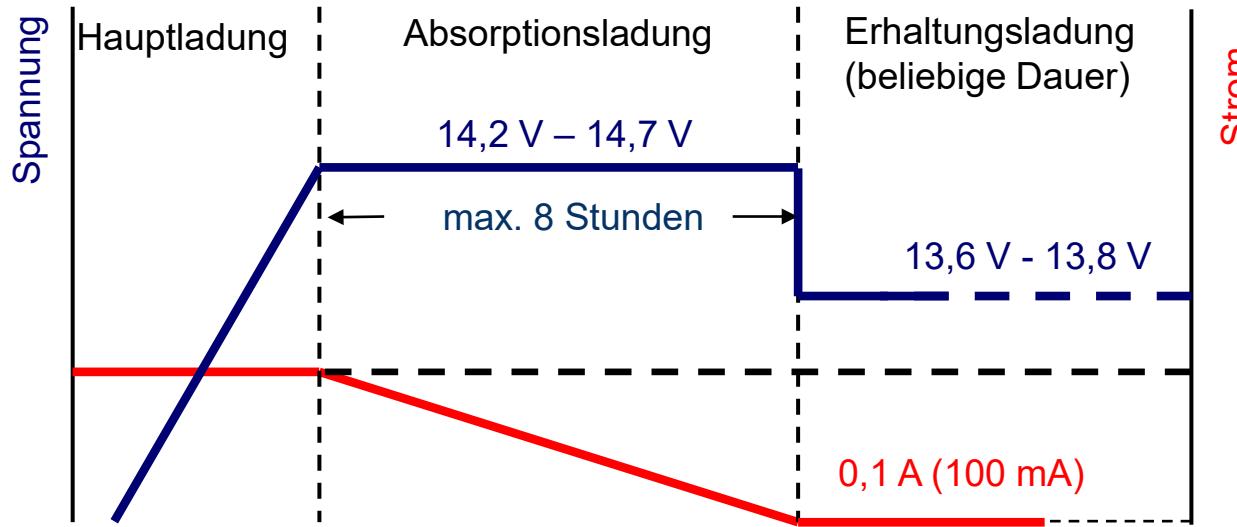
## 1.8 Laden eines Bleiakkumulators – Beispiel IUU0-Ladung

➤ **Hauptladung**

Laden mit vorgegeben (konstantem) Strom (I-Phase) (Spannung steigt an)

➤ **Absorptionsladung**

Laden mit vorgegebener (konstanter) Spannung (U-Phase) (Strom sinkt)

➤ **Erhaltungsladung**

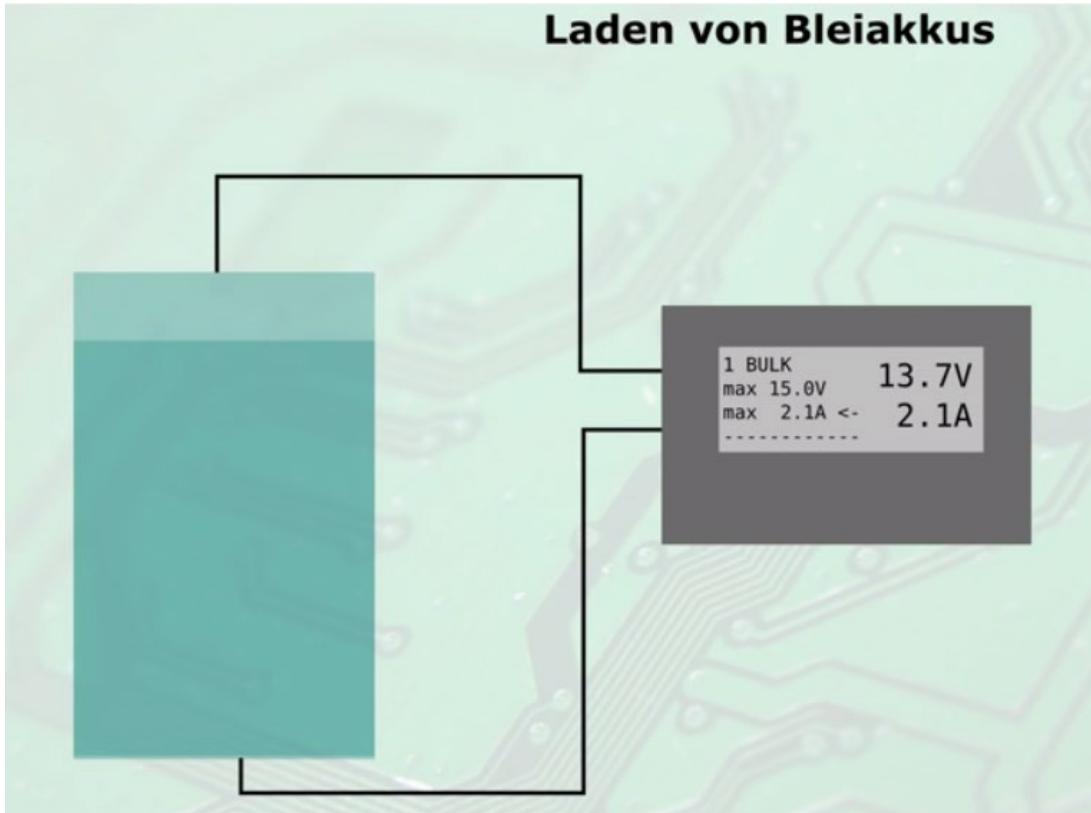
Laden mit vorgegebener Spannung (und zumeist Strom) (U- oder W-Phase)

*Auch notwendig wg. Selbstendladung ( $PbO_2 + H_2SO_4 \Rightarrow PbSO_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2$ ), da  $PbO_2$  in  $H_2SO_4$  nicht stabil ist:*

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.8 Laden eines Bleiakkumulators

VIDEO: „Laderegelung“ [17:20 – 21:33]  Dt.



[https://youtu.be/WsO\\_0DKG3kw](https://youtu.be/WsO_0DKG3kw)

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

### 1.9 Characteristics

- Energy density: 25-40 Wh/kg (low!)
- Efficiency approx. 80-90
- Lifetime 3-12 years (low!)
- Cycle life 50-2000 cycles
- Temperature range approx. -20°C to +50°C
- Very high recycling rates in Germany (Europe) - less abroad
- Very low cost
- High current resistant (for a very short time)

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.9 Kennwerte allgemein

- Energiedichte: 25-40 Wh/kg (gering!)
- Wirkungsgrad ca. 80-90%
- Lebensdauer 3-12 Jahre (gering!)
- Zykluslebensdauer 50-2000 Zyklen
- Temperaturbereich ca. -20°C bis +50°C
- Sehr hohe Recyclingquoten in Deutschland (Europa) – im Ausland weniger
- Sehr kostengünstig
- Hochstromfest (für sehr kurze Zeit)

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

### 1.9 Characteristics

Real example: Long, WP 7.2-12, lead-fleece battery, 7.2 Ah, 12 V

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.9 Kennwerte – Reales Beispiel 7., Ah, 12 V, Blei-Vlies

- Reales Beispiel: Long, WP 7.2-12, Blei-Vlies-Akku, 7,2 Ah, 12 V



WP7.2-12 12Volt 7.2Ah, Long, <http://cdn-reichelt.de/documents/datenblatt/D500/WP7%2C2-12%23LON.pdf>

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

## 1.9 Characteristics

Real example: Long, WP 7.2-12, lead-fleece battery, 7.2 Ah, 12 V

- "Nominal" capacity (see next slide)
- Internal resistance
- Very high current (for a short time) e.g. for starter batteries
- Charging voltage for U-phase
- Charging current for I-phase
- Charging voltage for float phase
- Corrector of float charge voltage deviating from 25°C (warmer=> low voltage)

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.9 Kennwerte – Reales Beispiel 7., Ah, 12 V, Blei-Vlies

Reales Beispiel: Long, WP 7.2-12, Blei-Vlies-Akku, 7,2 Ah, 12 V

Nominal Voltage(V)				12V
Nominal Capacity				
20 hour rate	(0.36A	to	10.50V)	7.2Ah
10 hour rate	(0.684A	to	10.50V)	6.84Ah
5 hour rate	(1.224A	to	10.20V)	6.12Ah
1 C	(7.2A	to	9.60V)	4.08Ah
3 C	(21.6A	to	9.60V)	2.88Ah
Internal Resistance (at 1KHz) Approx. 22 mΩ				
Maximum Discharge Current for				
5 seconds:	135A			
Charging Methods at 25°C (77°F)				
Cycle use:	14.4 to 15.0V			
Charging Voltage	2.16A			
Coefficient -5.0mv/°C /cell				
Maximum Charging Current :				
Standby use:	13.50 to 13.80V			
Float Charging Voltage	Coefficient -3.0mv/°C /cell			

„Nominale“ Kapazität  
(siehe nächste Folie)

Innerer Widerstand

Sehr hoher Strom (für kurze Zeit)  
bspw. für Starterbatterien  
( $\leq 1.600$  Watt)

Ladespannung für U-Phase

Ladestrom für I-Phase

Ladespannung für Float-Phase

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

## 1.9 Characteristics

Real example: Long, WP 7.2-12, lead-fleece battery, 7.2 Ah, 12 V

- Nominal capacity 7.2 Ah?(at 1/20 C)
- At 0.2 C still 6.1 Ah (85%)
- At 1 C still 4.08 Ah (57%)
- At 3 C still 2.88 Ah (40%)
- But where does the energy “disappear” at high discharge?

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.9 Kennwerte – Reales Beispiel 7., Ah, 12 V, Blei-Vlies

Reales Beispiel: Long, WP 7.2-12, Blei-Vlies-Akku, 7,2 Ah, 12 V

**Nominal Voltage(V)**

**12V**

**Nominal Capacity**

20 hour rate	(0.36A	to	10.50V)	<b>7.2Ah</b>	→	○ Nom. Kapazität 7,2 Ah (100%) (bei 1/20 C)
10 hour rate	(0.684A	to	10.50V)	<b>6.84Ah</b>	→	○ Bei 0,2 C noch 6,1 Ah (85%)
5 hour rate	(1.224A	to	10.20V)	<b>6.12Ah</b>	→	○ Bei 1 C noch 4,08 Ah (57%)
1 C	(7.2A	to	9.60V)	<b>4.08Ah</b>	→	○ Bei 3 C noch 2,88 Ah (40%)
3 C	(21.6A	to	9.60V)	<b>2.88Ah</b>	→	○ Bei 3 C noch 2,88 Ah (40%)



Aber wohin „verschwindet“ die Energie bei hoher Entladung?

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.9 Answer - "Where does the energy go at high discharge?"

But where does the energy "disappear" at high discharge?

With a high discharge rate, the discharge current is also higher than with a low discharge rate. A higher voltage therefore also dropped at the internal resistance of the cell or battery. This results in losses there that are converted into heat and at the same time the consumer has a lower voltage available, which then means a lower total amount of energy.

But the charge in Ah can't just disappear, can it?

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.9 Antwort – „Wohin geht die Energie bei hoher Entladung?“



Aber wohin „verschwindet“ die Energie bei hoher Entladung?

Bei hoher Entladerate ist der Entlade-Strom auch höher als bei geringer Entladerate. Am Innenwiderstand der Zelle bzw. Batterie fällt deswegen auch eine höhere Spannung ab. Dadurch entstehen dort Verluste, die in Wärme umgesetzt werden und zugleich steht dem Verbraucher einer geringere Spannung zur Verfügung, was dann in Summe auch eine geringere Energiemenge bedeutet.



Aber die Ladung in Ah kann doch nicht einfach verschwinden?

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.9 Answer - "Where does the energy go at high discharge?"

But the charge in Ah can't just disappear, can it?

In fact, the stored charge carriers do not disappear and, just like with primary batteries, which are initially discharged with high currents, further discharge with a small current is then also possible. In particular, in the case of subsequent charging, only the amount of charge that was previously removed is recharged.

Whereby that is not quite correct with the lead-acid battery, because when charging, part of the charging current actually goes into the water decomposition. At moderate temperatures and "usual" charging voltages between 2.3 and 2.4 V/cell, that's maybe 2%.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.9 Antwort – „Wohin geht die Energie bei hoher Entladung?“



*Aber die Ladung in Ah kann doch nicht einfach verschwinden?*

Tatsächlich ist es so, dass die gespeicherten Ladungsträger nicht verschwinden und genauso wie bei Primärbatterien, die zunächst mit hohen Strömen entladen werden, ist eine Weiterentladung mit kleinem Strom dann auch noch möglich. Insbesondere wird bei einer nachfolgenden Aufladung auch nur die Ladungsmenge wieder eingeladen, die vorher entnommen worden ist.



[Prof. Dirk Uwe Sauer,  
RWTH Aachen, 2022-03-30]

Wobei das eben bei der Bleibatterie nicht ganz richtig ist, denn beim Laden geht ja tatsächlich ein Teil des Ladestroms in die Wasserzersetzung. Bei moderaten Temperaturen und „üblichen“ Ladespannungen zwischen 2,3 und 2,4 V/Zelle sind das aber vielleicht 2%.



## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.9 Answer - "Where does the energy go at high discharge?"

The reason for the reduction in the capacity that can be drawn from lead-acid batteries is to some extent a mechanical effect. Lead-acid batteries have relatively thick electrodes. For stationary batteries, this is between 1 and 5 mm. In the limiting case of very small discharge currents, the active material is discharged evenly over the entire depth of the electrode.

However, the higher the current, the more the reaction takes place in the direction of the interface between the free electrolyte between the electrodes and the active mass. The electrical conductivity in the active masses is many orders of magnitude higher than the ionic conductivity in the electrolyte and therefore the charge carriers try to get into the metallic phase of the active materials as quickly as possible.

Now comes another special feature of lead-acid batteries: ...

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.9 Antwort – „Wohin geht die Energie bei hoher Entladung?“

Der Grund für die Verringerung der entnehmbaren Kapazität bei Bleibatterien ist in gewisser Weise ein mechanischer Effekt. Bleibatterien haben ja relativ dicke Elektroden. Bei stationären Batterien sind das zwischen 1 und 5 mm. Im Grenzfall ganz kleiner Entladeströme wird die Aktivmasse über die ganze Tiefe der Elektrode gleichmäßig entladen. Je höher aber der Strom wird, desto mehr findet die Reaktion in Richtung der Grenzfläche zwischen dem freien Elektrolyten zwischen den Elektroden und der Aktivmasse statt. Die elektrische Leitfähigkeit in den Aktivmassen ist viele Größenordnungen höher als die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten und daher versuchen die Ladungsträger so schnell wie möglich in die metallische Phase der Aktivmaterialien zu kommen.

Jetzt kommt eine weitere Besonderheit der Bleibatterien: ...



[Prof. Dirk Uwe Sauer,  
RWTH Aachen, 2022-03-30]

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.9 Answer - "Where does the energy go at high discharge?"

The conversion of the active materials PbO<sub>2</sub> on the positive electrode and Pb on the negative electrode produces PbSO<sub>4</sub> on both electrodes. However, lead sulphate has a specific volume that is 1.94 or 2.4 times higher. As a result, the pore volume is continuously reduced during discharge and pores can also become clogged. So if, with the high current, the discharge primarily takes place right at the front in the active material, then the pores are reduced and closed and the ionic path to the parts of the active material behind them becomes smaller and smaller. This increases the internal resistance and thus the voltage drop, and the end-of-discharge voltage is then reached correspondingly early. Discharging is therefore terminated even though there are still large amounts of active material in the battery in the charged state. If the discharge is continued with a lower current, the ohmic voltage drop is correspondingly lower and the battery can continue to be discharged.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.9 Antwort – „Wohin geht die Energie bei hoher Entladung?“

Bei der Umwandlung der Aktivmaterialien PbO<sub>2</sub> auf der positiven Elektroden und Pb auf der negativen Elektrode entsteht auf beiden Elektroden PbSO<sub>4</sub>. Das Bleisulfat hat aber ein um den Faktor 1,94 bzw. 2,4-fache höheres spezifisches Volumen. Damit wird das Porenvolumen bei der Entladung immer weiter verkleinert und es kann auch zu einer Verstopfung von Poren kommen. Wenn jetzt also bei dem hohen Strom die Entladung vornehmlich ganz vorne im Aktivmaterial stattfindet, dann werden da die Poren verkleinert und verschlossen und der ionische Pfad in die dahinter liegenden Teile des Aktivmaterials wird immer kleiner. Das steigert den Innenwiderstand und damit den Spannungsabfall und entsprechend früh wird dann die Entladeschlussspannung erreicht. Die Entladung wird also beendet, obwohl noch große Mengen Aktivmaterial im geladenen Zustand in der Batterie sind. Bei der Fortsetzung der Entladung mit kleinerem Strom ist der ohm'sche Spannungsabfall dann entsprechend geringer und die Batterie kann weiter entladen werden.



[Prof. Dirk Uwe Sauer,  
RWTH Aachen, 2022-03-30]

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

## 1.9 Characteristics

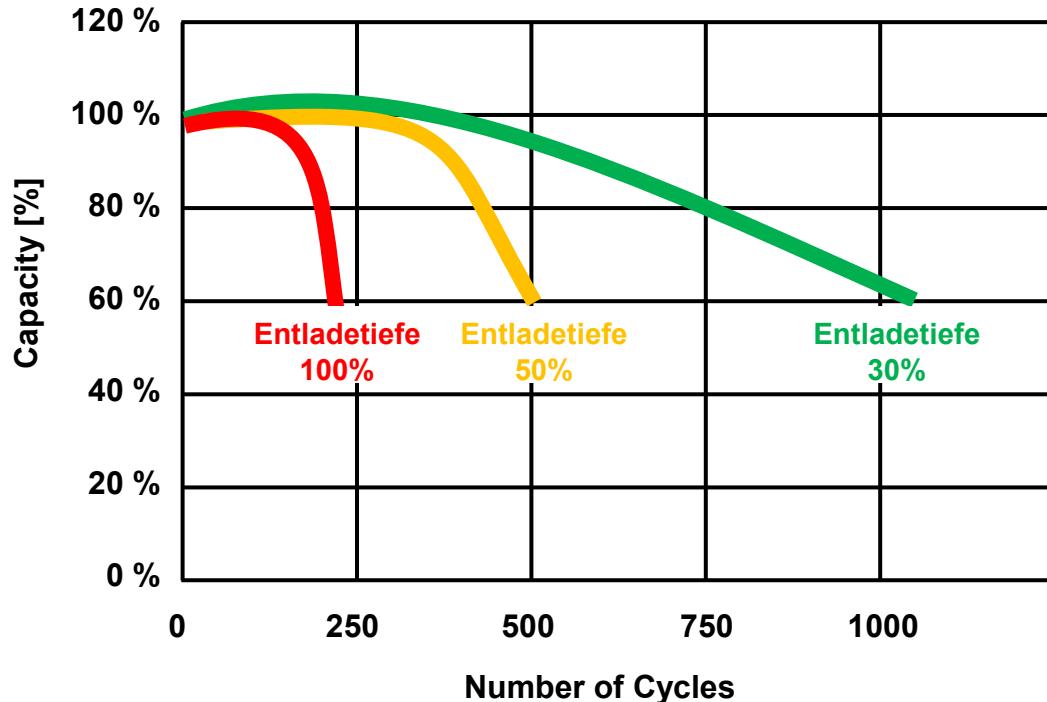
Real example: Long, WP 7.2-12, lead-fleece battery, 7.2 Ah, 12 V

- 100% unloading depth only 200 cycles
- 50% unloading depth about 500 cycles (i.e., 250 full cycles)
- 30% unloading depth about 1050 cycles (i.e., 315 full cycles)
- Conclusion: The less depth of discharge, the longer "service life (cycles)" and higher total transferred charge in lifetime!  
-> better oversize and always DOD<100%!

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.9 Kennwerte – Reales Beispiel 7., Ah, 12 V, Blei-Vlies

Reales Beispiel: Long, WP 7.2-12, Blei-Vlies-Akku, 7,2 Ah, 12 V



- 100% Entladetiefe nur 200 Zyklen (Vollzyklen)
- 50% Entladetiefe ca. 500 Zyklen (d.h. 250 Vollzyklen)
- 30% Entladetiefe ca. 1050 Zyklen (d.h. 315 Vollzyklen)

Fazit: Umso geringere Entladetiefe, desto längere „Lebensdauer (Zyklen)“ und höhere gesamt umgesetzte Lebensdauer-Ladungsmenge!  
⇒ besser überdimensionieren und dadurch immer DOD<100%!

## 1. Lead Acid Accumulators

Overview

### 1.10 Application examples

BEWAG battery storage before reunification  
(frequency control due to Berlin's "insularity").

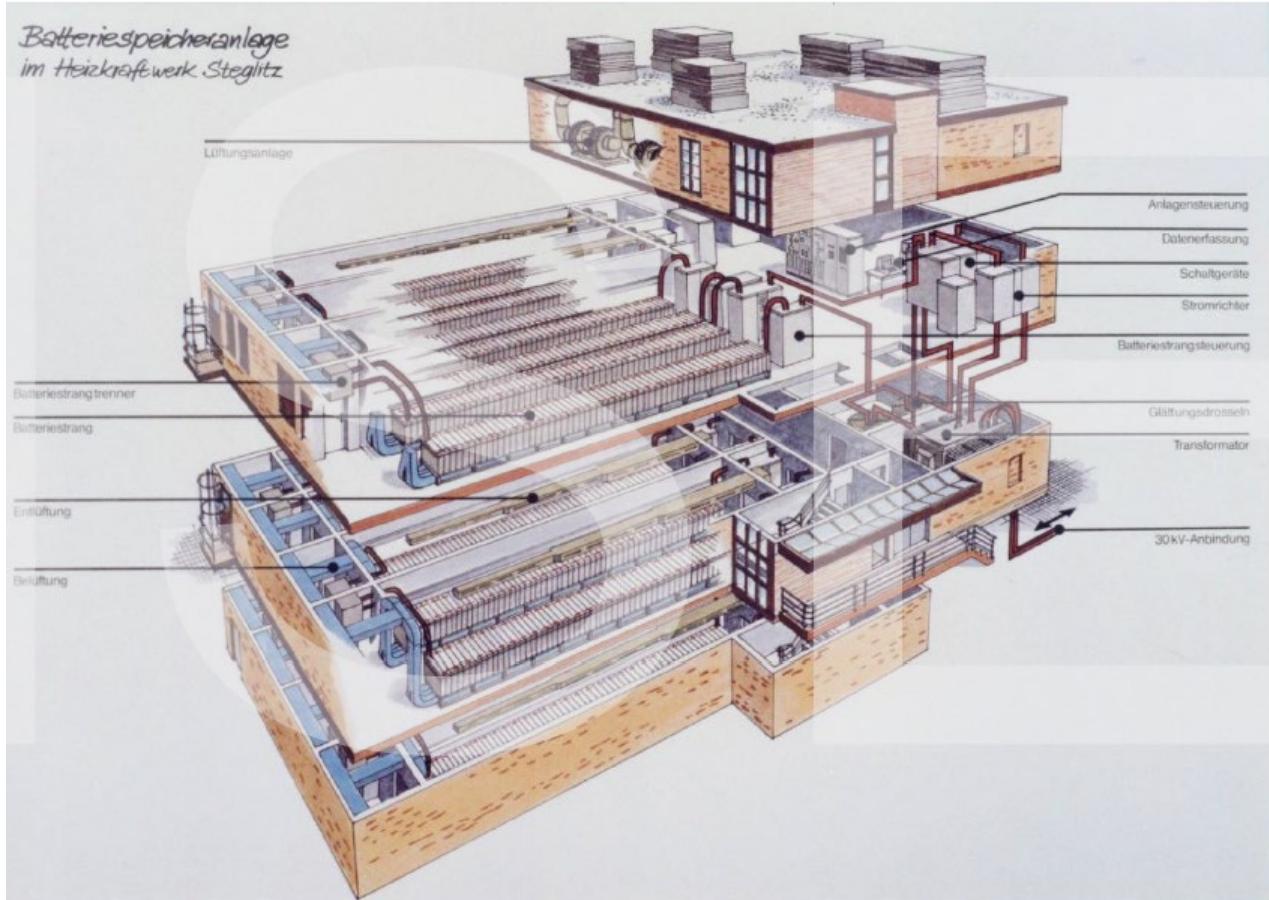
- Built in 1986: 17 MW, 14 MWh
- 7080 cells with 2 V and 1000 Ah each

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

### 1.10 Anwendungsbeispiele

Batteriespeicher der BEWAG vor der Wiedervereinigung Deutschlands gebaut und betrieben (Frequenzregelung wg. der Berliner-“Insellage“)

- Erbaut 1986:  
17 MW, 14 MWh
- 7080 Zellen  
mit je 2 V  
und 1000 Ah



## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

## 1.10 Application examples

- Starter batteries for cars
- Uninterruptible power supply, e.g. for hospitals and data centres
- Electric vehicles (e.g. forklifts)
- Electric wheelchairs, electric cars (today mostly replaced by Li-Ion)
- Submarines

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.10 Anwendungsbeispiele

- Starterbatterien für Autos
- Unterbrechungsfreie Stromversorgung bspw. für Krankenhäuser und Rechenzentren
- Elektrofahrzeuge (bspw. Gabelstapler)
- Elektrorollstühle, Elektroautos (heute durch Li-Ionen zumeist ersetzt)
- U-Boote



Autobatterie mit einer Spannung von 12 V und Kapazität von 36 A, Thomas Wydra, Public Domain † <https://de.wikipedia.org/wiki/Starterbatterie#/media/Datei:Starterbatterie.jpg>

A bank of batteries in a large datacenter, Jelson25, CC-BY-SA 3.0 † [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Datacenter\\_Backup\\_Batteries.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Datacenter_Backup_Batteries.jpg)

An orange photo realistic illustration of a forklift truck, Compliance and Safety LLC, CC-BY-SA 3.0 † <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Forklift-Truck.jpg>

Elektrorollstuhl, Memasa, CC-BY-SA 3.0 † [https://de.wikipedia.org/wiki/Rollstuhl#/media/Datei:Electric-powered\\_wheelchair\\_Belize1.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Rollstuhl#/media/Datei:Electric-powered_wheelchair_Belize1.jpg)

The Russian submarine, George Chernilevsky, Public Domain † [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Submarine\\_PZS-50\\_Project\\_633RV\\_2008\\_G1.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Submarine_PZS-50_Project_633RV_2008_G1.jpg)

## 1. Lead Acid Accumulators

## Overview

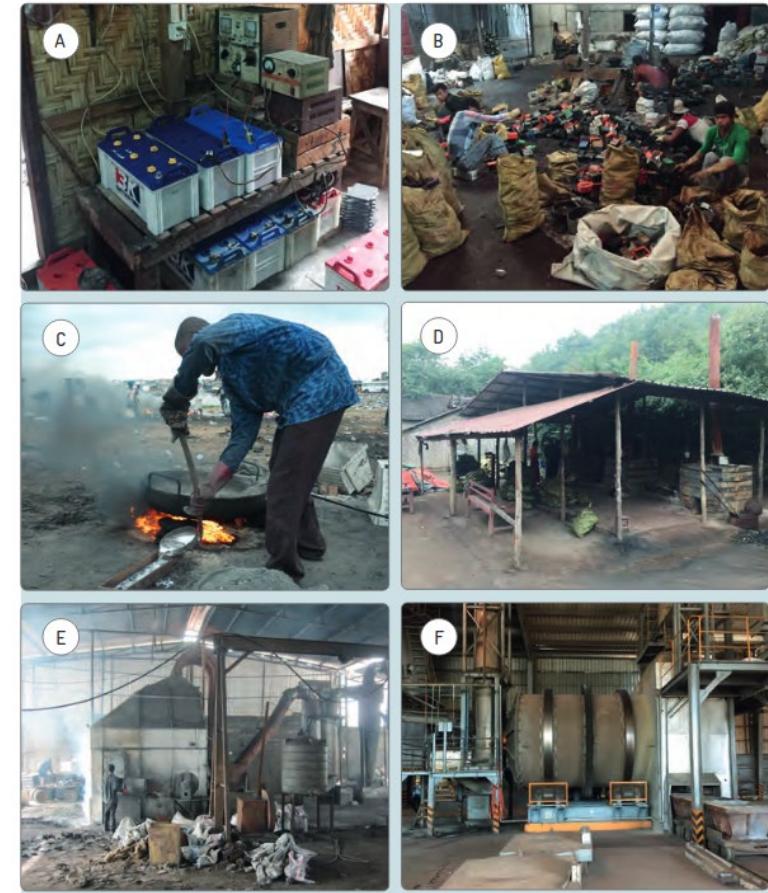
## 1.11 Recycling

- Recycling of lead-acid batteries from the off-grid solar sector
  - Batteries recycled from the field (A)
  - Broken down and disassembled into their components (B)
  - Small-scale smelter (C) and smelter (D)
  - Simple small-scale blast furnace (E) or modern rotary kiln (F)
- Here, processing takes place under the simplest conditions with little to no protection for workers and the environment.

## 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.11 Recycling

- Recycling von Blei-Säure Batterien aus dem „Off-Grid Solar Sektor“
  - Batterien werden aus dem Feld wieder aufgearbeitet (A)
  - Aufgebrochen und in ihre Bestandteile zerlegt (B)
  - Kleinsthandwerk-Schmelze (C) und Schmelzhütte (D)
  - Einfacher Kleingebäleofen (E) bzw. moderner Drehofen (F)
- *„Despite various plants applying high environmental standards that effectively minimize emissions of lead and sulphur to the workplace and the environment, recycling of lead-acid batteries is known to be a severe environmental hot spot in many developing countries and emerging economies.“*
- <https://www.giz.de/en/downloads/giz2018-en-waste-solar-guide.pdf>
- Aufarbeitung erfolgt hier unter einfachsten Bedingungen mit wenig bis keinem Schutz der Arbeiter und Umwelt.



A Refurbishing workshop

C Artisanal lead smelting

E Blast furnace of a sub-standard  
LAB recycling facility

B Battery breaking facility

D Artisanal lead smelter

F Rotary furnace of a modern LAB  
recycling facility

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.11 Recycling

- Lead batteries are recycled at a very high rate; in Europe, more than 98% of industrial batteries are recycled.
- For car starter batteries, there is a deposit system in Germany that enables high return rates.
- The lead from the recycling of used lead-acid batteries can be used for the production of new lead-acid batteries (e.g. grids and active masses), unless particularly high lead purities are required.
- Alloying additives are usually not recovered individually but left in the lead. This contamination is reduced to an acceptable level by mixing with new lead.
- Plastic casings and separators are thermally recycled during the melting process, i.e. they are burnt and thus supply heating energy.
- The sulphuric acid is neutralised.
- The cost of recycled lead is in the same order of magnitude as newly extracted lead. Depending on the current price of lead, this can be a lucrative business model.

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

## 1.11 Recycling

- Bleibatterien werden zu einem sehr hohen Anteil wiederverwertet, in Europa werden mehr als 98% der Industriebatterien recycelt.
- Für Auto-Starter-Batterien besteht in Deutschland ein Pfandsystem, das hohe Rücklaufquoten ermöglicht.
- Das Blei aus dem Recycling von gebrauchten Bleibatterien, kann für die Herstellung neuer Bleibatterien verwendet werden (bspw. Gitter und Aktivmassen), außer es werden besonders hohe Reinheiten des Bleis gefordert.
- Legierungszusätze werden zumeist nicht einzeln zurückgewonnen sondern im Blei belassen. Diese Verunreinigung wird durch Vermischung mit neuem Blei auf ein akzeptables Maß abgesenkt.
- Kunststoffgehäuse und Separatoren werden beim Schmelzprozess thermisch verwertet, d.h. diese Verbrennen und führen damit Heizenergie zu.
- Die Schwefelsäure wird neutralisiert.
- Die Kosten für das recycelte Blei liegen in derselben Größenordnung wie neu gewonnenes Blei. Je nach aktuellem Bleipreis kann das ein lukratives Geschäftsmodell sein.

## 1. Lead Acid Accumulators

### Overview

#### 1.12 Short summary

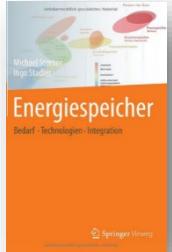
- Lead-acid batteries have a rather low energy density (25-40 Wh/kg), a medium efficiency (80-90%).
- They have a low cycle and service life (50-2000 cycles or 3-12 years) and deep discharge (more than 50% DOD) significantly reduces the cycle stability.
- Lead-acid batteries are very resistant to high currents in the short term (starter battery).
- They are very inexpensive and can be easily recycled (in Germany), but in developing countries recycling is less frequent and often very harmful to health and the environment.
- Since hydrogen can be produced by overcharging, measures must be taken (ventilation, refilling with water or recombination in sealed cells).
- The capacity of a lead-acid battery is determined at 1/20 C, but in reality (e.g. at 1 C) it is much lower.
- Lead batteries are usually charged in three phases with an IUU0 strategy (bulk absorption float).

# 1. Blei-Säure-Akkumulatoren

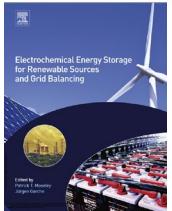
## 1.12 Kurzzusammenfassung / „Take aways“

1. Bleibatterien haben eine eher geringe Energiedichte (25-40 Wh/kg), einen mittleren Wirkungsgrad (80-90%)
2. Sie weisen eine geringe Zyklus- und Lebensdauer (50-2000 Zyklen bzw. 3-12 Jahre) und Tiefentladung (mehr als 50% DOD) vermindert die Zyklfestigkeit deutlich
3. Bleibatterien sind kurzfristig sehr Hochstromfest (Starterbatterie)
4. Sie sind sehr kostengünstig und können gut recycelt werden (in Deutschland), in Entwicklungsländern ist das Recycling jedoch geringer und wenn dann häufig sehr gesundheits- und umweltschädlich.
5. Da Wasserstoff bei Überladung entstehen kann, müssen Maßnahmen ergriffen werden (Lüften, Wasser nachfüllen bzw. Rekombination in verschlossenen Zellen)
6. Die Kapazität einer Bleibatterie wird bei 1/20 C bestimmt, real (bei bspw. 1 C) ist diese deutlich geringer.
7. Bleibatterien werden zumeist in drei Phase geladen mit einer IUU0 Strategie (Bulk-Absorption-Float).

## Further Reading



- Michael Sterner, Ingo Stadler (Hrsg.); „Energiespeicher – Bedarf – Technologien – Integration“
- Kapitel 7.2 „Blei-Säure-Batterien“



- Moseley, P.T.; Garch J. [Hrsg./Ed.]: „Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing“
- Chapter 13 “Energy Storage with Lead-Acid Batteries”



- Eisner, Sauer et al.:
- „Energiespeicher“, Schriftenreihe Energiesystem der Zukunft
- Seiten 22-42 / Kapitel 2 „Elektrochemische Energiespeicher“

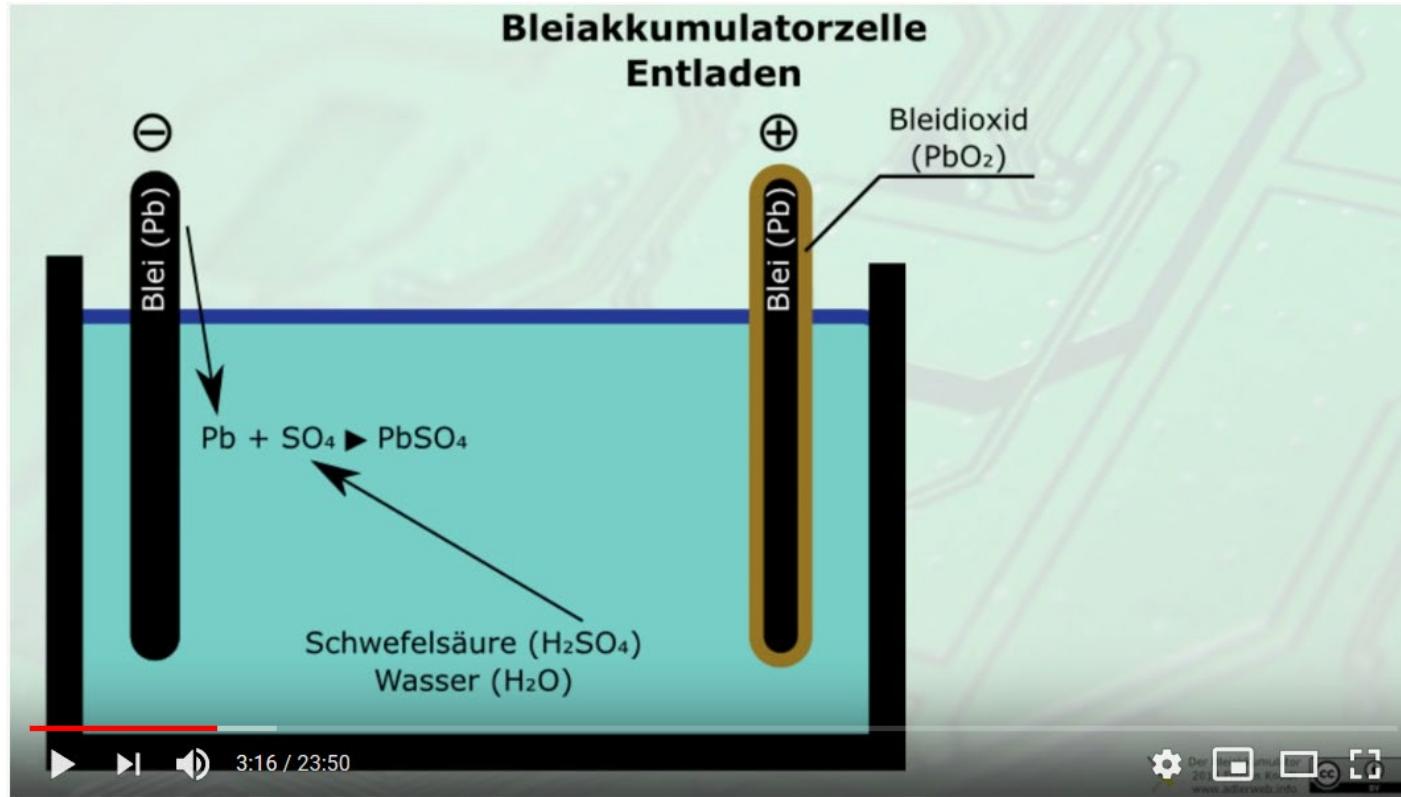


- Ausfelder et al. „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung“
- S. 55-61 / Kapitel 4.3 „Technologien zur Speicherung in Form elektrochemischer Energie“

## Weiterführende Videos

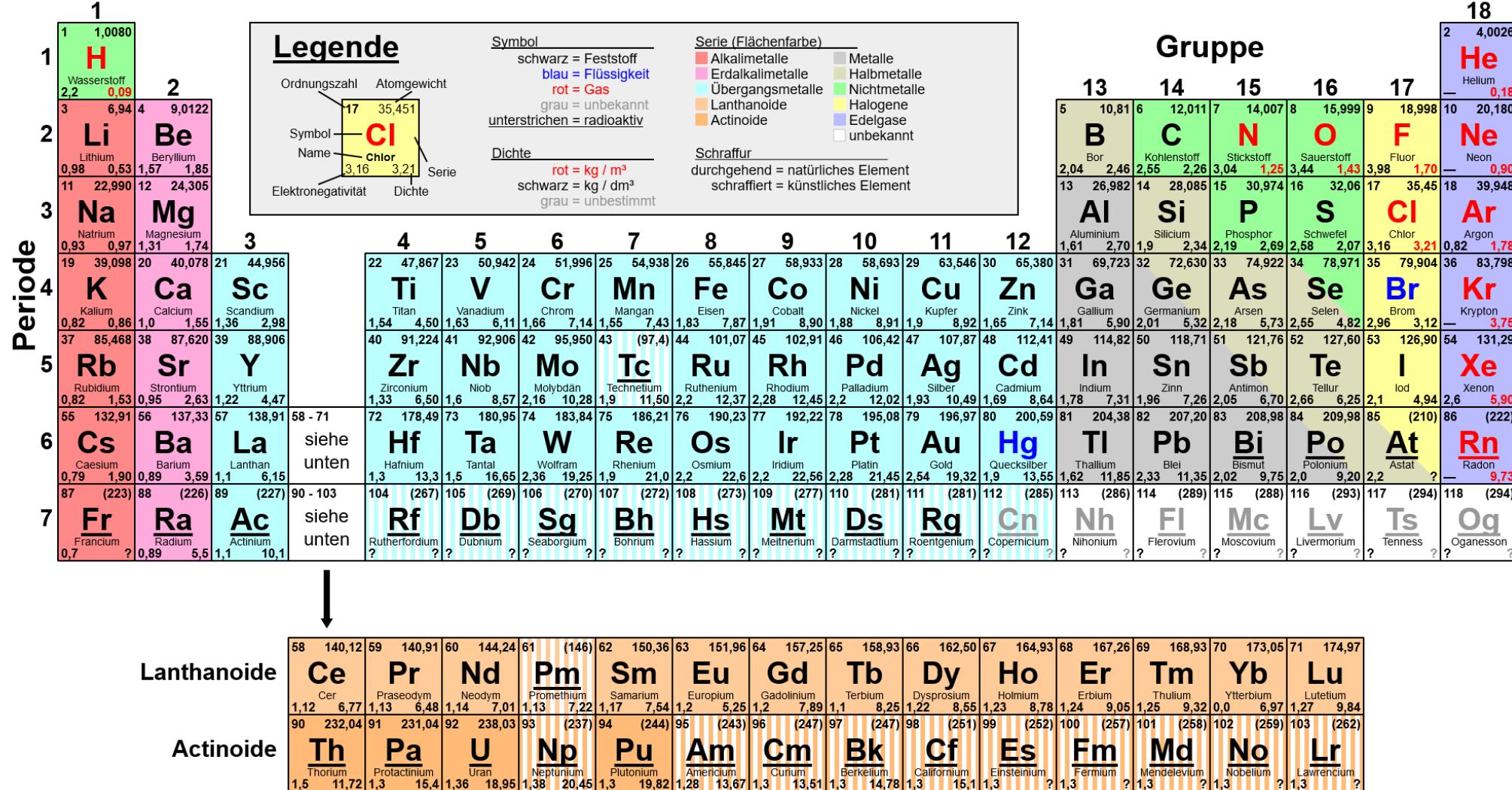
### Further Videos

VIDEO: „Laderegelung“ [0:00 – 23:50]



[https://youtu.be/WsO\\_0DKG3kw](https://youtu.be/WsO_0DKG3kw)

## Further Data / Information

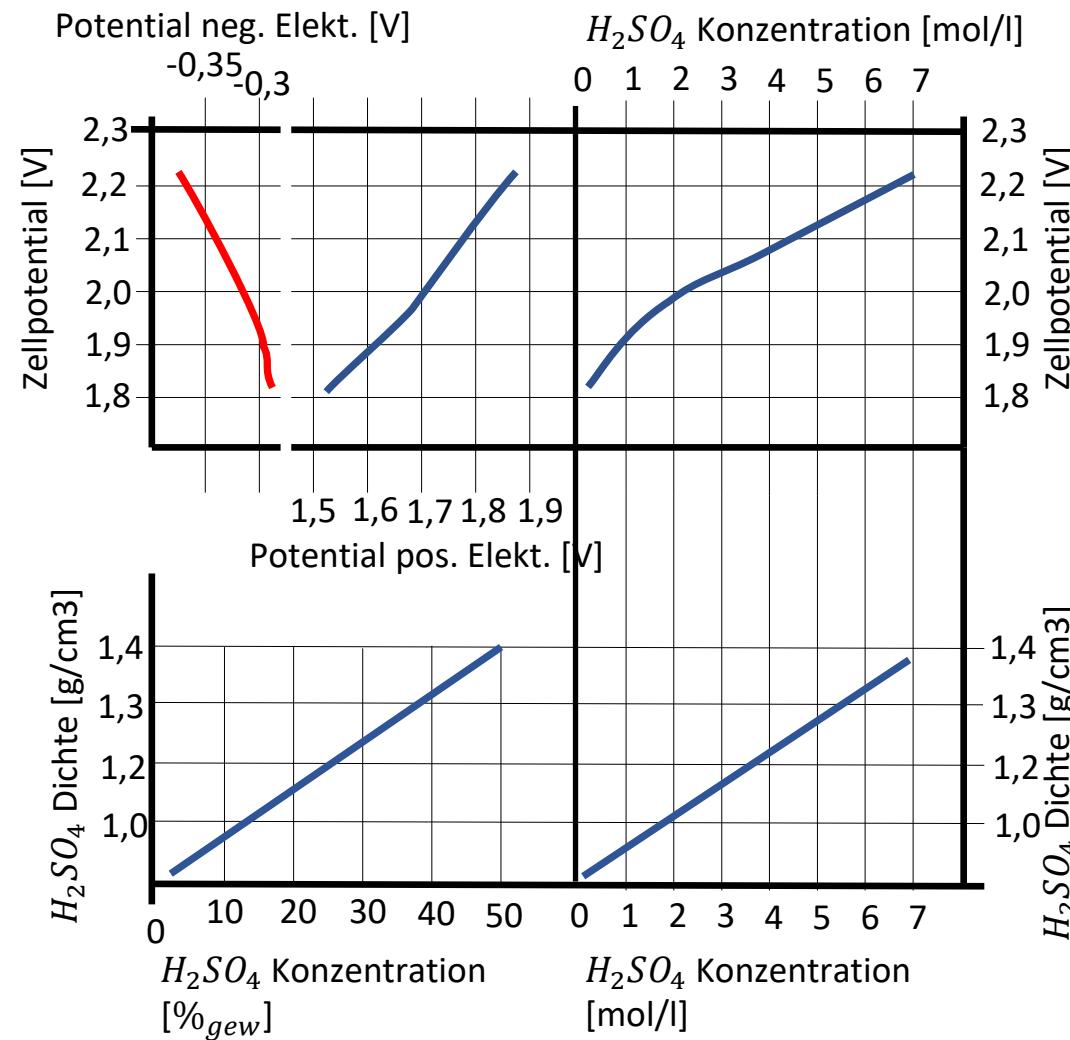


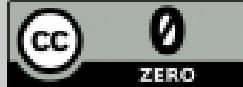
Periodensystem der Elemente, Antonsusi, Public Domain [https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem#/media/Datei:Periodensystem\\_Einfach.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem#/media/Datei:Periodensystem_Einfach.svg)



# Blei-Säure-Akkumulatoren

## Anhang – Nomogramm Blei-Säure-Batterie: Dichte-Konzentration-Einzelzellspannung



<sup>†</sup> CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	<a href="https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode">https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode</a>
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-SA Attribution ShareAlike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-ND Attribution NoDerivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC Attribution NonCommercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC-SA Attribution NonCommercial ShareAlike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode</a>
	CC-BY-NC-ND Attribution NonCommercial NoDerivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	<a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode</a> <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode</a>

**Prof. Dr. Christian Doetsch**

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT  
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



# ORCA.nrw

Technology  
Arts Sciences  
TH Köln

RUHR  
UNIVERSITÄT  
BOCHUM

RUB

Hochschule  
Bonn-Rhein-Sieg

HSD

iSEA

RWTH AACHEN  
UNIVERSITY

FH AACHEN  
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:

DIGITALE  
HOCHSCHULE  
NRW  
INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science  
of the State of  
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.  
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. [www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0](http://www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0)