

Aufgabe 3.1

Eine vollgeladene Batterie der Nennkapazität 40 Ah und der Nennspannung 12 V lässt sich mit dem Nennstrom 2 A genau 17,5 h lang entladen, bis die vom Hersteller vorgegebene Entladeschlussspannung erreicht ist. Bei einem sich anschließenden Ladevorgang werden 36 Ah in die Batterie wieder eingeladen. Man berechne

- a) die gemessene (d. h. Ist-)Kapazität der Batterie,
- b) den SoH der Batterie (bezogen auf die Nennkapazität),
- c) den formalen SoC der Batterie (bezogen auf die Nennkapazität) zu Beginn der Entladung, wenn zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt war, ob die Batterie vollgeladen war oder nicht,
- d) die spezifische Energie der Batterie, die inkl. Gehäuse 8 kg wiegt.

Lösung:

3.1a) $C_{\text{ist}} = 17,5 \text{ h} \times 2 \text{ A} = 35 \text{ Ah}$

3.1b) $\text{SoH} = 35 \text{ Ah} / 40 \text{ Ah} = 87,5 \%$

3.1c) $\text{SoC} = 35 \text{ Ah} / 40 \text{ Ah} = 87,5 \%$

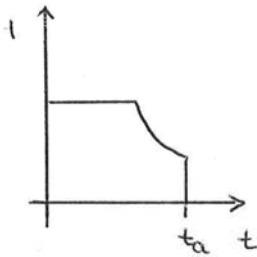
3.1d) $E = 36 \text{ Ah} \times 12 \text{ V} / 8 \text{ kg} = 90 \text{ Wh/kg}$

Aufgabe 3.2

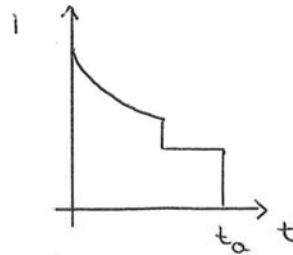
Zeichnen Sie schematisch die zeitlichen Verläufe von Strom, Spannung und eingeladener Ladungsmenge für folgende Ladeverfahren: a) IUa b) Wla c) U0U ($U_2 < U_1$) Hinweis: insofern bei den Ladeverfahren ein Abbruchkriterium vorliegt, soll dieses zeitgesteuert sein, d. h. zur Zeit t_a soll die Ladung beendet sein.

Lösung:

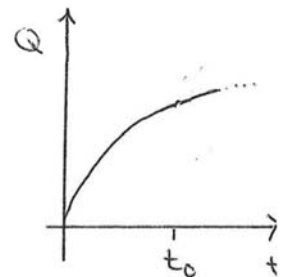
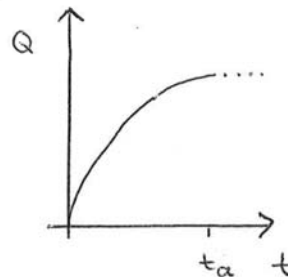
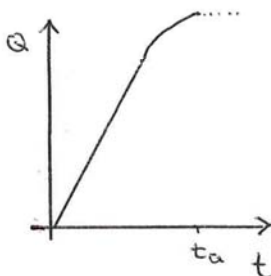
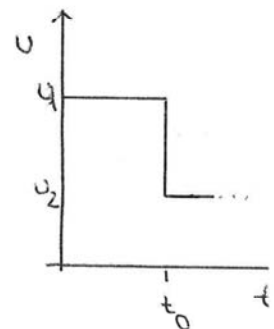
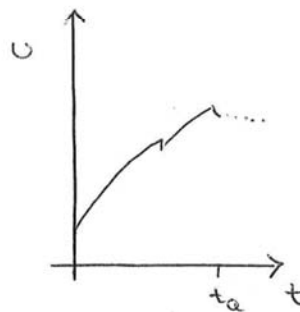
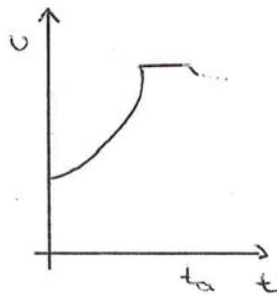
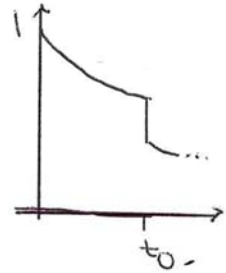
a)



b)



c)



Aufgabe A3.3:**Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie**

Eine Lithium-Ionen-Batterie mit 100 Zellen in Reihe, einer Nennspannung von 360 V und Nennkapazität von 18 Ah enthält eine defekte Zelle, die nur die Hälfte der Kapazität der anderen Zellen hat. Die Entladung erfolgt über einen Lastwiderstand mit 20 Ω .

Nehmen Sie an, dass die Spannung der defekten Zelle für die ersten 25 min in etwa der Spannung der guten Zellen entspricht, erst dann einen auffälligen Spannungswert aufweist, und nach 35 min so hochohmig geworden ist, dass kein Strom mehr fließt oder der Strom vernachlässigt werden kann.

Nehmen Sie an, dass die Gleichgewichtsspannung der guten Zellen nach Entnahme von ca. 50 % der Kapazität 3,5 V beträgt. Verwenden Sie für den Spannungsverlauf der guten Zellen Datenblattangaben für Zellen mit einer Nennspannung von 3,6 V. Nehmen Sie an, dass die defekte Zelle gegenüber der auftretenden Spannung stabil bleibt.

- Berechnen Sie unter Verwendung der Nennspannung den durch die Verbraucherlast fließenden Strom am Anfang der Entladung. Zeichnen Sie den Verlauf des Stroms auf.
- Zeichnen Sie den Verlauf der Gesamtspannung der Batterie und den Spannungsverlauf einer guten und der defekten Zelle.
- Berechnen Sie die Spannung, die über der defekten Zelle abfällt, wenn der Strom Null geworden ist.
- Zeichnen Sie qualitativ den Verlauf der Wärmeerzeugung in der defekten Zelle auf und machen Sie eine Abschätzung über den maximal zu erwartenden Wert der Wärmeerzeugung in der defekten Zelle.

Lösung

Die Zellspannung einer vollgeladenen Lithium-Ionen-Zelle kann nicht aus thermodynamischen Daten abgeleitet werden, sondern hängt von den, vom Hersteller genutzten Ladedaten und der Zeit nach Abschalten des Ladegeräts ab. Übliche Werte für die Spannung einer Zelle nach Ende der Ladung sind 4,0 oder 3,9 V, auch abhängig von den verwendeten Kathoden- und Anodenmaterialien. Im Folgenden wird eine Spannung von 4,0 V pro Zelle, entsprechend einer Strangspannung von 400 V angenommen.

Zur Berechnung des Laststroms muss das ohmsce Gesetz $U = IR$ verwendet werden. Durch den Lastwiderstand von 20 Ohm fließen somit zu Beginn der Entladung 20 Ampere, bei Nutzung der Nennspannung als Wert 18 A. Da die Spannung der Zelle während der Entladung sinkt, reduziert sich auch der Laststrom. Bei einer Entladeschlussspannung von 2,8 V/Zelle und keiner defekten Zelle im Strang würde am Ende der Entladung dann nur noch ein Laststrom von 14 A fließen. Die Spannung der Zellen sinkt dadurch weniger schnell als bei einer Konstantstromentladung. Es ist unüblich und meistens wenig hilfreich, einen durchschnittlichen Entladestrom oder durchschnittliche Entladeleistung zu berechnen. Es ist aber unmittelbar klar, dass der Entladestrom im Bereich von 1C

liegt und somit die Batterie, wenn alle Zellen gut sind, ca. eine Stunde, wahrscheinlich etwas länger entladen werden kann.

Aus der Kapazitätsangabe der defekten Zelle im Strang wäre somit bereits zu erwarten, dass die Spannung der defekten Zelle nach ca. 30 Minuten Entladezeit zusammenbricht und der Entladestrom sehr klein wird. Für die Abschätzung des noch fließenden Stroms ist eine Annahme über den Innenwiderstand der defekten Zelle notwendig. Zur Verdeutlichung der Problematik wird hier ein so hoher Innenwiderstand angenommen, dass so gut wie kein Strom mehr fließt ($\ll 1\text{mA}$). Dies entspricht entweder einer sehr geringen Austauschstromdichte irgendwelcher zerstörender elektrochemischer Nebenreaktionen und bedingt, dass keiner Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten vorhanden ist, obwohl bei Abuse-Bedingungen eine geringe Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten denkbar wäre.

Die Abbildung 3-3.1 zeigt den Verlauf des Stroms und der Spannung bei der Entladung der Batterie und Abbildung 3-3.2 die Zellspannungen einer guten Zelle (a) und der defekten Zelle (b) bei Kontaktierung der Batteriepole über den ohmschen Widerstand von 20 Ohm.

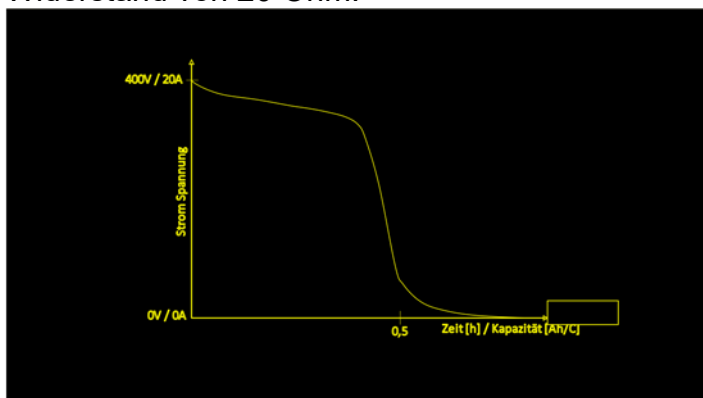


Abb. A3.3.1 ; Strom und Spannungsverlauf einer Batterie mit 100 Zellen in Reihe bei der Entladung, wenn eine Zelle nur ca. Die Hälfte der Kapazität hat. Der Spannungsverlauf ist insofern fiktiv, weil er die Stabilität einer defekten Zelle unter diesen Bedingungen unterstellt.

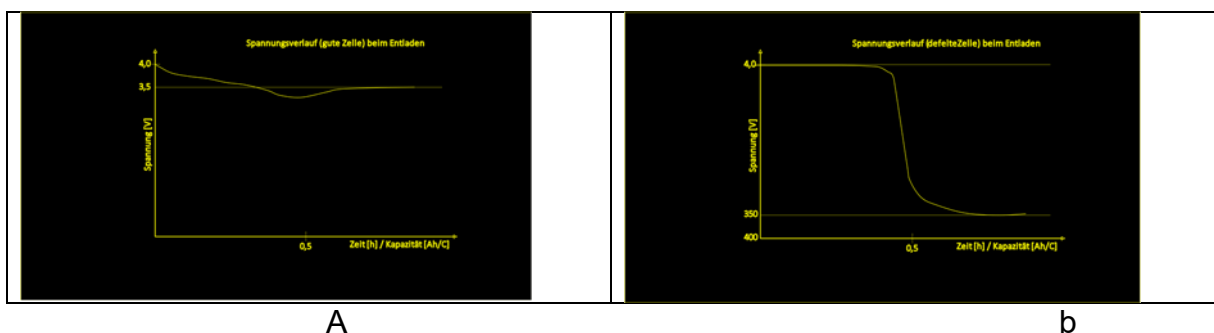


Abb. A3.3.2: Spannungsverlauf einer guten Zelle (a) und der defekten Zelle (b) bei der Entladung. Der Spannungsverlauf der defekten Zelle ist fiktiv, weil es keine Elektrolyte gibt, die gegen derartige Spannungen stabil sind, und die auftretende Wärmeentwicklung überstehen können. Beachten Sie den unterschiedlichen Skalenbereich der Spannung

Die Spannungslage der defekten Zelle bei Kontakt der Batteriepole mit dem ohmschen Widerstand kann über das Kirchhoffsche Gesetz, Summe der Spannungen in einem geschlossenen Stromkreis ist Null, berechnet werden. Da kein Strom fließt, entspricht die Spannung der 99 guten Zellen ihrer Gleichgewichtsspannung, hier also 346,5 V ($99 \times 3,5\text{V}$), der Spannungsabfall über dem Widerstand liegt unter 1 mV wegen des geringen Stroms und der Spannungsabfall über der defekten Zelle ist somit -346,5 V. Natürlich ist das ein fiktiver Wert, da es keine Elektrolyte gibt, die bei derartigen Spannungen noch stabil sind. Messungen sind wegen der die Zelle zerstörenden und sicherheitskritischen Bedingungen nicht vorhanden.

Wird die Batterie vom Lastwiderstand getrennt, dann nimmt die defekte Zelle ihre Gleichgewichtsspannung an. Wie hoch diese ist, ist wegen der unbekannten elektrochemischen Bedingungen zu diesem Zeitpunkt unklar. Bei Blei-Säure-Batterien kann dagegen wegen der bekannten Überlade- und Überentladereaktionen die Gleichgewichtsspannung angegeben werden.

Die guten Zellen haben, wenn der Ladestrom fast Null geworden ist, eine Spannung von 346,5 V und der Innenwiderstand entspricht üblichen Werten (Bereich von ca. 0,001 Ohm). Bei einem Innenwiderstand der defekten Zelle von 1 MOhm beträgt der gesamte Lastwiderstand 1 000 020 Ohm. Der Entladestrom ist unter diesen Bedingungen dann 0,34 mA.

Die Wärmeerzeugung der defekten Zelle kann nur abgeschätzt werden, wenn evtl. vorhandene Wärmetönung aus Entropieeffekten vernachlässigt werden.

Bei Nutzung der obigen Daten ergibt sich:

Am Anfang der Entladung : $20 \times 20 \times 0,001 = 0,4 \text{ Watt}$

Am Ende der Entladung : $0,00034 \times 0,00034 \times 1.000.000 = 0,116 \text{ Watt}$.

Die maximale Wärmeleistung in der Zelle wird erreicht, wenn der Innenwiderstand der Zelle der Summe der Lastwiderstände erreicht, bei Vernachlässigung der Innenwiderstände der guten Zellen also 20 Ohm. Der Gesamtstrom beträgt dann noch ca. 9 A ($360 \text{ V} / 40 \text{ Ohm}$) und die Wärmeleistung in der defekten Zelle beträgt dann ca. 1620 Watt.

Die Zelle wird also relativ früh sehr heiß, der in den obigen Abbildungen dargestellt Strom- und Spannungsverlauf ist somit schon alleine wegen der thermischen Zerstörung der Zelle nur fiktiv.

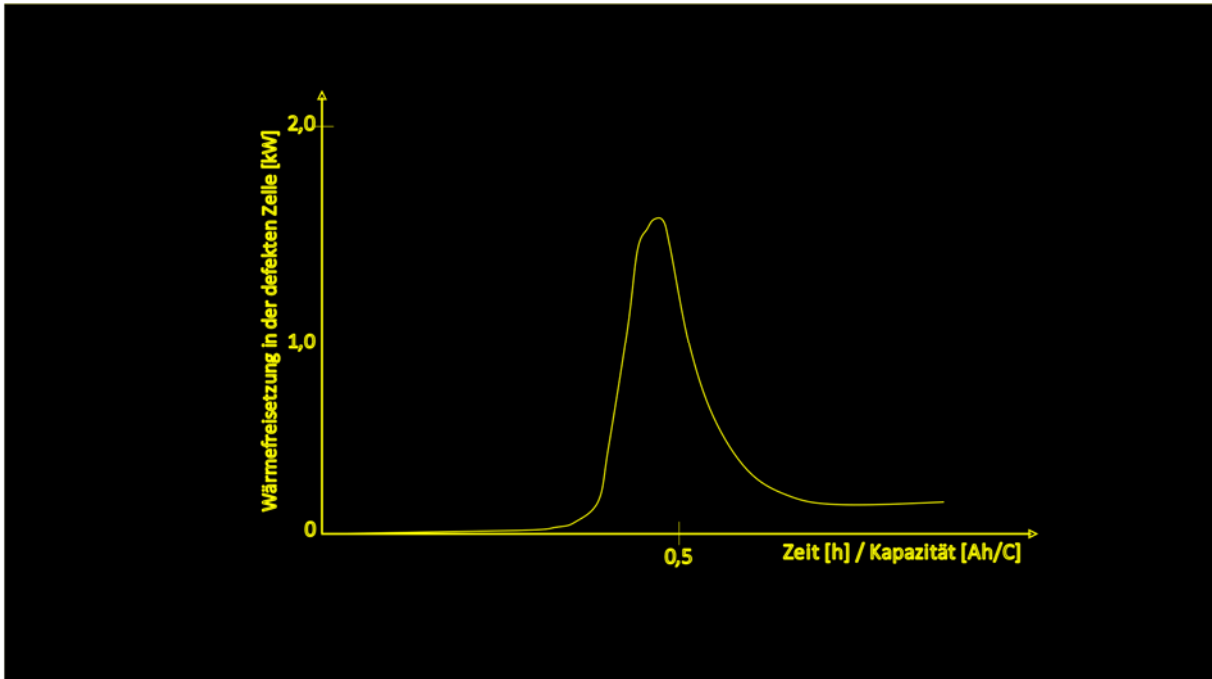


Abb. A3.3.3 : Schematischer Verlauf der Wärmeerzeugung in der defekten Zelle unter der Annahme ihrer Stabilität.

Aufgabe A3.4:

Laden einer Lithium-Ionen-Batterie

Bei einer Li-Ionen-Batterie mit 100 Zellen mit einer maximalen Ladespannung von 4,2 V/Zelle und einer maximalen Ladegerätesspannung von 420 V erreicht eine Zelle bereits nach 50 % der normalen Ladezeit die Ladeschlussspannung. Das Ladegerät lädt weiter mit dem Ladestrom, bis die Spannung der Gesamtbatterie 420 V erreicht hat. Erst dann wird bei konstanter Spannung von 420 V der Ladestrom abgeregelt. Nehmen Sie an, dass die guten Zellen bei Erreichen der Ladeschlussspannung der Gesamtbatterie eine Spannung von 4,1 V erreicht haben.

- Zeichnen Sie qualitativ den Spannungsverlauf einer guten und der defekten Zelle bis zu dem Zeitpunkt auf, an dem die Gesamtbatterie die Ladeschlussspannung erreicht hat.
- Wie hoch ist die Klemmenspannung der defekten Zelle zu diesem Zeitpunkt?
- Am Ende der Ladung, unter der Annahme, dass die defekte Zelle noch intakt ist, ist der Ladestrom auf 0 A abgesunken. Berechnen Sie unter der Annahme, dass die ladezustandsabhängige Gleichgewichtsspannung der guten Zellen 4,0 V beträgt, die Klemmenspannung der defekten Zelle.
- Schätzen Sie qualitativ den Verlauf der Wärmeerzeugung in der defekten Zelle ab.

Lösung:

Hier wird unterstellt, dass das Ladegerät nur die Gesamtspannung der Batterie als Regelgröße hat. Zum Zeitpunkt, zu dem die defekte Zelle 4,2 V erreicht hat, ist die Spannung der guten Zellen noch geringer und die Ladeschlussspannung noch nicht erreicht. Die defekte Zelle wird also weiter mit konstantem Ladestrom geladen, so dass ihre Spannung weiter ansteigt. Bei Erreichen der Ladeschlussspannung von 420 V haben die guten Zellen 4,1 V, ihre Gesamtspannung ist somit 405,9 V ($99 \times 4,1\text{V}$) und über der defekten Zelle liegt eine Spannung von 14,1 V an. Wenn am Ende der Ladung der Strom Null geworden ist, weil die defekte Zelle so hochohmig geworden ist, dann haben die guten Zellen eine Gesamtspannung von 396 V ($4,0\text{V} \times 99$), und über der defekten Zelle liegt eine Spannung von 24 V an. Zu beachten ist dabei, dass die guten Zellen nicht vollgeladen sind, weil der Ladestrom früher als sonst abgeregelt wurde.

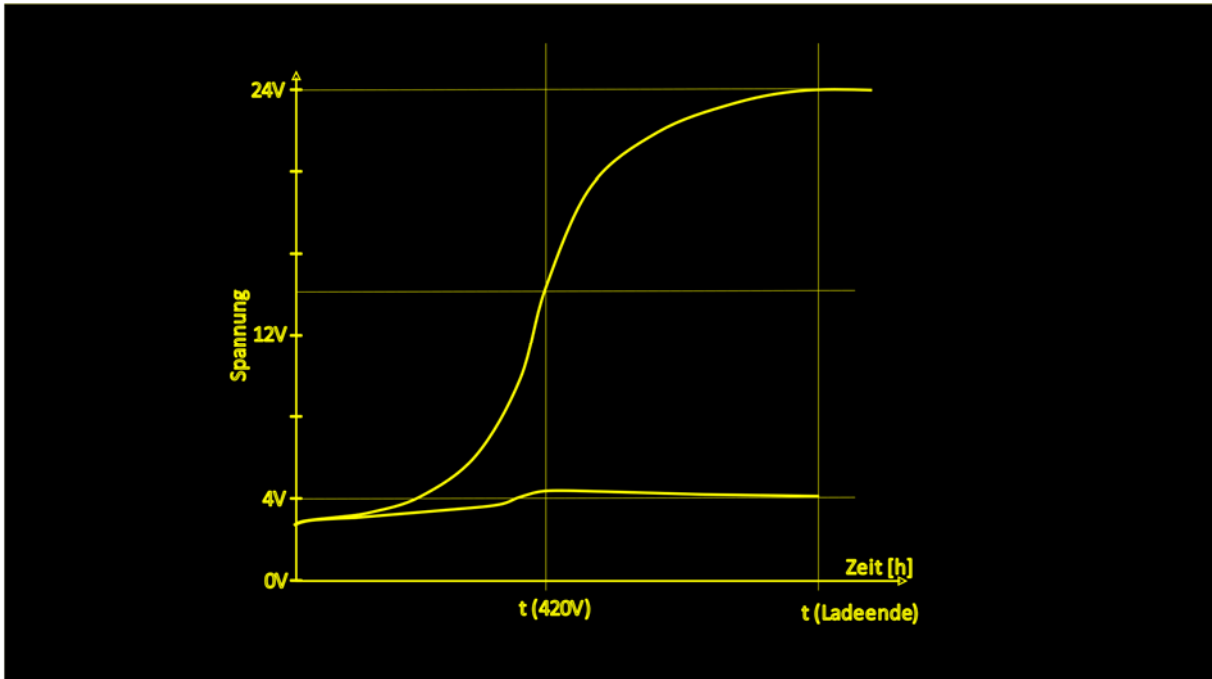


Abb. A3.4.1 : Spannungsverlauf einer defekten und einer Guten Zelle beim Laden

Für eine präzise Abschätzung der Wärmeenerzeugung in der defekten Zelle ist es notwendig, die Gleichgewichtsspannung der defekten Zelle zu kennen, die aber wegen des Vorhandenseins von zerstörerischen Nebenreaktionen unbekannt ist. Wird unterstellt, dass die Gleichgewichtsspannung der Hauptreaktion weiter bestehen würde, also z.B. eine Gleichgewichtsspannung von 4,1 V, dann ist eine Abschätzung aber möglich. Die Wärmeenerzeugung in der defekten Zelle steigt dann bis zum Abregeln des Ladestroms weiter an und beträgt zu diesem Zeitpunkt dann ca. $(14,1 - 4,1)V \times I$ wogegen die Wärmeenerzeugung der guten Zellen lediglich die Differenz ihrer Ladespannung zu ihrer ladezustandsabhängigen Gleichgewichtsspannung multipliziert mit dem Ladestrom beträgt, also z.B. $(4,1 - 4,0)V \times I$.

Die defekte Zelle hat also zu diesem Zeitpunkt eine ca. Hundertfach größere Wärmeenerzeugung als die guten Zellen.

Sobald der Ladestrom abgeregelt wird, reduziert sich auch die Wärmeenerzeugung und tendiert zu einem sehr niedrigen Wert nahe Null.

Aufgabe A3.5: Überentladung einer Blei-Säure-Batterie

Beim Entladen einer Batterie mit einer Zelle, die durch einen Produktionsfehler nur 20 % der vorgesehenen Aktivmasse hat, erfolgt beim Entladen eine Überentladung dieser Zelle. Das am Anfang der Entladung gebildete entladene Aktivmaterial wird durch den Überladeprozess in geladenes Aktivmaterial der anderen Elektrode umgewandelt.

- a) Was passiert, wenn die Gesamtbatterie vollständig entladen wird,
aa) nach ca. 20 % der Kapazitätsentnahme der guten Zellen bzw.
ab) nach ca. 40% Kapazitätsabnahme der guten Zellen,
wenn der Überentladeprozess der defekten Zelle wegen Mangels an entladene Aktivmaterial zum Erliegen kommt?
b) Zeichnen Sie qualitativ den Spannungsverlauf der defekten Zelle auf und unterstellen Sie dabei, dass das zeitliche Verhalten beider Elektroden der defekten Zelle synchron verläuft.

Lösung

In Aufgabe 3.3 wurde berechnet, dass bei einer Reihenschaltung gute Zellen mit ihrer Gesamtspannung Entladestrom durch die Last und zusätzlich defekte Zellen, die statt als Spannungsquelle als Last betrachtet werden können, bereitstellt. Bei einer Zelle mit nur ca. 20 % der Aktivmasse kann erwartet werden, dass nach ca. 20 % der Zeit der Entladestrom, der durch alle anderen Zellen bereitgestellt wird, weiterhin Strom durch die defekte Zelle führt. Im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien, bei denen dieser Entladestrom zu zerstörenden Reaktionen und sehr hohem Spannungsabfall führt, verfügen die Elektroden der defekten Zelle über Nebenreaktionen: Die positive Elektrode verhält sich dann wie eine negative Elektrode, die geladen wird, und die negative Elektrode wie eine positive Elektrode, die geladen wird. In der Konsequenz hat die defekte Zelle eine Gleichgewichtsspannung von ca. -2 V statt einer Gleichgewichtsspannung von ca. +2V. Die Zelle wird « umgepolt ».

Der von den guten Zellen gelieferte Strom führt dazu, dass die umgepolte, entladene Zelle geladen wird, so dass die Spannung dem entspricht, was bei einer Zelle bei Ladung zu erwarten ist, in Abhängigkeit vom Strom also ca. -2,3 – -2.4 V.

Der defekten Zelle kann auch ein hoher Innenwiderstand zugeordnet werden. Die Ladungsträgerdurchtrittsspannung beträgt statt ca. 0,2V pro Zelle für die guten Zellen ca. 4 V, so dass durch Anwendung des ohmschen Gesetzes sich ein, um den Faktor 20 höherer Innenwiderstand ergibt. Allerdings darf dieser nicht zur Berechnung der erzeugten Wärmeleistung genutzt werden, weil dafür immer auf die Gleichgewichtsspannung der Elektroden Bezug genommen werden muss.

In der Aufgabe wird unterstellt, dass die defekte Zelle während der gesamten Entladezeit der guten Zellen betrieben wird.

In den ersten ca. 20 % der Entladezeit trägt die defekte Zelle zum Entladestrom bei, es wird Aktivmaterial beider Elektroden in Bleisulfat verwandelt.

In den nächsten ca. 20 % der Entladezeit fließt durch die defekte Zelle ein Ladestrom, das gebildete Bleisulfat wird in geladenes Aktivmaterial umgewandelt. An der positiven Elektrode entsteht aus Bleisulfat Blei und an der negativen Elektrode entsteht aus Bleisulfat Bleidioxid.

Nach ca. 40 % Entladezeit ist das gesamte, in den ersten 20 % Entladezeit gebildete Bleisulfat umgewandelt. Für den Entladestrom der guten Zelle bzw. den Ladestrom der defekten Zelle können jetzt die Überladereaktionen beginnen, Wasserzersetzung mit Bildung von Wasserstoff an der ehemaligen positiven Elektrode und Sauerstoffbildung an der ehemals negativen Elektrode. Je nach Entladestrom wird somit die Spannung sich von ca. -2,3 – -2,4 V auf ca. -2,7V verändern. Allerdings kann auch weiterhin nicht genutztes Aktivmaterial beider Elektroden entladen werden, weil es bei ausreichender Elektronenleitfähigkeit elektrochemisch zur Verfügung steht. Zu erwarten ist somit, dass die Zellspannung im Spannungsbereich von ca. -2,5 V verbleibt, bis dann das gesamte ursprüngliche Aktivmaterial zweimal umgewandelt wurde : von positiver geladener Aktivmasse zu Bleisulfat und dann zu geladener negativer Aktivmasse bzw. von negativer geladener Aktivmasse zu Bleisulfat und dann zu geladener positiver Aktivmasse. Nach vollständiger Entladung der guten Zellen ist zu erwarten, dass diese Prozesse abgeschlossen sind und nur noch die Überladereaktionen stattfinden.

Messungen, die dieser Aufgabe entsprechen, gibt es nach unserer Kenntnis nicht. Wichtig ist aber, dass die defekte Zelle im Strang lediglich eine, um ca. 4 – 5 V niedrigere Gesamtspannung beim Entladen verursacht, und der Innenwiderstand im Bereich der Ladungsträgerdurchtrittswiderstände der Batterie liegt. Die Überladung ist somit ein niederohmiger Fehler, es besteht keine besondere Sicherheitsproblematik und es wird kein Überwachungssystem benötigt, das diesen Fehler erkennen können muss.

Es ist aber offensichtlich, dass bei Anwendungen mit sehr hohen Anforderungen an die Zuverlässigkeit eine Überwachung sinnvoll wäre, die das Vorhandensein einer defekten Zelle erkennen kann.