



# Batteriespeicher

**HINWEIS:** Die Formelsammlung ist bisher noch eine einfache Mitschrift, teilweise ungeordnet und kann grobe Fehler enthalten.

## 1. Allgemeines

### 1.1. System

Energie → Wandler → Speicher → Wandler → Energie  
Die Wandler haben einen Wirkungsgrad, für das gesamte System wird ein Nutzungsgrad bestimmt.

Nennenergieinhalt  $E_N$ : Energie im Speicher die genutzt werden kann.  
Anfangsenergieinhalt  $E_0$ : Nennenergieinhalt im Neuzustand.  $\approx E_N$   
Gemessener Energieinhalt  $E_m$   
Entnommene Energie  $E_b$   
Verfügbare Energie  $E_r$

$$\text{Depth of Discharge } DOD = \frac{E_b}{E_N}$$

$$\text{Ladezustand } SOC = 1 - DOD = \frac{E_N - E_b}{E_N}$$

$$\text{Relativer Ladezustand } SOC_r = \frac{E_m - E_b}{E_m}$$

$$\text{Selbstentladung } S = \frac{\int_{t_1}^{t_2} P_S dt}{E_N}$$

$$\text{State-of-Health } SOH = \frac{E_m}{E_N}$$

End-of-Life EOF: Zeit nach der  $SOH \leq 0.8$

$$\text{Alterungsgeschwindigkeit } a = \frac{1}{E_N} \cdot \frac{dE_m}{dt}$$

$$\text{Lade-/Entladedauer: } t_C = \frac{E}{P_C - P_S} \quad t_D = \frac{E}{P_D + P_S}$$

#### 1.1.1 Wirkungsgrade

Eigentlich Nutzungsgrad

$$\text{Energiewirkungsgrad } \eta_{Wh} = \frac{\int P_D dt}{\int P_D dt}$$

$$\text{Ladungswirkungsgrad } \eta_{Ah} = \frac{\int I_D dt}{\int I_D dt}$$

$$\text{Spannungswirkungsgrad } \eta_U = \frac{\eta_{Wh}}{\eta_{Ah}}$$

#### 1.1.2 Spezifische Größen

$$\text{Spezifische Energie} = \frac{E_m}{m}$$

$$\text{Spezifische Entladeleistung} = \frac{P_D}{m}$$

$$\text{Spezifische Ladeleistung} = \frac{P_C}{m}$$

Analog für Volumenbezogene Dichten

Werden in Ragone-Diagrammen dargestellt.

## 1.2. Eigenschaften

Arrhenius-Gleichung:  $10^\circ$  Temperaturerhöhung, verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit.

## 1.3. Aufbau Elektrode

Ableiter aus Kupfer (teuer), Aktivmaterial(Lithium), Porosität 50%.  
Zusatz von Kohlenstoff um Leitfähigkeit zu verbessern. Gesamte Schicht kleiner 1 mm.

Entladefall

+ positive Elektrode Kathode (Reduktion, Elektronenaufnahme)

- negative Elektrode Anode (Oxidation, Elektronenabgabe)

Separator in Li-Ion: einige microm, Bleibatterie 1 mm

Aus sicherheitsgründen sollte der Separator möglichst dünn sein.

## 1.4. Faradaysches Gesetz

$$Q = z \cdot n \cdot F$$

Ladung  $Q$ , Stoffmenge  $z$ , Anzahl Elektronen  $n$ , Faraday-Konstante  $F =$

$$96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

$F = e \cdot N_A$  ist die Ladung von einem mol Elektronen.

### 1.4.1 Spezifische Kapazität von Aktivmaterialien

$$c = \frac{n \cdot F}{m_a}$$

Atommasse  $m_a$  in  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

## 1.5. Materialien

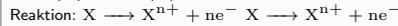
Material	Atommasse in g/mol	Potential vs. Wasserstoff in V	Ausgetauschte Elektronen	Dichte g/cm	Spez. Kapazität Ah/g
Li	6,94	-3,05	1	0,534	3,86
Na	23,0	-2,7	1	0,97	1,16
Mg	24,3	-2,4	2	1,74	2,20
Al	26,9	-1,7	3	2,7	2,98
Ca	40,1	-2,87	2	1,54	1,34
Fe	55,8	-0,44	2	7,85	0,96
Zn	65,4	-0,76	2	7,1	0,82
Cd	112	-0,4	2	8,64	0,48
Pb	207	-0,13	2	11,3	0,26
Cu	63,5	+0,35	2	8,92	0,84

Aluminium als Anodenmaterial bildet eine Deckschicht aus, die die Elektrode unbrauchbar macht, weil Ionen nicht mehr durch können.  
Eisen erzeugt zu viel Wasserstoff.

Magnesium könnte gut sein. 2 Elektronen, negatives Potential. Natrium: bisher nur in Hochtemperaturbatterien

### 1.5.1 Masse

Anode(-) Cathode(+)



Ziel: Gleiche spez. Massen an Anode und Kathode.

## 1.6. Zink Batterie

Günstig, verfügbar, reaktiv, nicht schädlich. 2 Elektronen  
Schwerkraft sorgt dafür, dass sich sich Zink weiter unten ablagert. Verwendung in wiederaufladbaren Batterien ist schwierig.

## 2. Bleibatterie

### 2.1. Bleibatterie

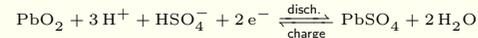
$$U_0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = 1.91 \text{ V} \quad E_{\text{theo}} = -\frac{\Delta G}{m} = 161 \frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$$

$$Q_{\text{rev}} = T \Delta S = 13.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (\text{leichte Abkühlung beim entladen})$$

Praktische/Theoretische spez. Energie 35/161  $\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$

Elektrodenmaterial wird abgeschieden und wieder angelagert (Stabilität wichtig!)

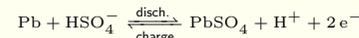
#### 2.1.1 Reaktion an der positiven Elektrode



O<sub>2</sub> Entwicklung (Selbstentladung):  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$

Korrosion Pb (Alterung):  $\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

#### 2.1.2 Reaktion an der negativen Elektrode



H<sub>2</sub> Erzeugung (Selbstentladung):  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

O<sub>2</sub> Reduktion:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Durch Nebenreaktionen wird Wasser verbraucht (Wartungsaufwand)

### 2.1.3 Chemischer SOC

100%: nur PbO<sub>2</sub>, 0%: nur PbSO<sub>4</sub>

Nutzungsgrad:  $U = \frac{N_{\text{nutz}}}{N_{\text{ges}}}$  typ. 0.5...0.95

Die Ladezustände der Elektroden einer Zelle können durch Nebenreaktionen auseinander laufen.  $I_{\text{HR}}^+ \neq I_{\text{HR}}^-$

### 2.1.4 Lebensdauer

Lebensdauer 250 Zyklen, bei geringen  $\Delta SOC$  können mehrere 1000 Zyklen erreicht werden.

Kosten: 50 – 150 €/kWh

Bei hoher Stromstärke ist nur noch ein Bruchteil der Kapazität nutzbar.

Alterungseffekte:

**Gitterkorrosion:** Umwandlung von Pb in PbO<sub>2</sub>. Verstärkt durch höhere Temperaturen

**Sulfatierung:** Bildung immer größerer Bleisulfatkristalle führt zu verminderter Leistungsfähigkeit, verstärkt durch niedrige und mittlere Ladezustände

**Abschlammung:** Durch Gasung lösen sich Bestandteile des Aktivmaterials und sinken zu Boden, verstärkt bei höheren Ladezuständen und höheren Strömen.

Betriebsstrategie: niedrige Temperatur, regelmäßiges Vollladen, Ladespannung nicht zu groß wählen, um Gasung zu reduzieren

### 2.1.5 Ladeverhalten

U-I Ladekurve

## 2.2. Thermodynamische Kenngrößen

Enthalpie  $H$ : Energieinhalt einer chemischen Verbindung.

freie Enthalpie  $G$ : maximaler Anteil der chemischen Energie, der in elektrische Energie umgewandelt werden kann.

Entropie  $S$ : charakterisiert Wärmeeffekte.

Es gilt  $\Delta H = \Delta G + \Delta S \cdot T$

$\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}}$  Entladen:  $\Delta G < 0$

Größen sid bezogen auf mol.

$Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S = \Delta H - \Delta G$  reversible Wärmeeffekt.

$Q_{\text{rev}} < 0$ : Energiefreisetzung, Batterie/System erwärmt sich.

### 2.2.1 Gleichgewichtsspannung

Freie Reaktionsenthalpie = elektrische Energie:  $\Delta G = -n \cdot F \cdot U_0$

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Maximal entnehmbare spezifische Energie:  $E_{\text{Theory}} = -\frac{\Delta G}{m}$ . Praktisch entnehmbare Energie um etwa Faktor 2 kleiner.

### 2.2.2 Temperaturkoeffizienten

$$T \Delta S \quad +13,2 \text{ kJ/mol} \quad -27 \text{ kJ/mol} \quad -40 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{dU_0}{dT} \quad +0,23 \text{ mV/K} \quad -0,7 \text{ mV/K}$$

Wegen stark negativen Temperaturkoeffizienten können NiCd Batterien sehr schnell geladen werden (10min).

Temperaturneutrale Spannung  $U_{\text{th}} = -\frac{\Delta H}{n \cdot F}$

$$\text{Temperaturabhängigkeit } \frac{\partial U_0}{\partial T} = \frac{\Delta S}{n \cdot F}$$

## 2.3. Elektrolyt

Verhält sich wie ohmscher Widerstand, nur die Übergänge zu Elektroden sind nicht linear. Durch die Viskosität des Elektrolyten, bewegen sich Ionen mit einer maximalen Geschwindigkeit im el. Feld. Die Leitfähigkeit von Elektrolyten nimmt i.d.R. mit zunehmender Temperatur stark zu. Um brauchbare Leitfähigkeiten (1S) zu erreichen müssen Elektrolyte oft verdünnt werden.

Beispiel Bleibatterie: 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$\text{spez. Leitfähigkeit: } \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{i}{A \cdot R} \text{ in } \frac{\text{S}}{\text{cm}}$$

Wartungsfrei: Reduzierte Elektrolyse, genug Wasservorrat für gesamte Lebensdauer

Feste Elektrolyte (Gel/Vlies): VRLA: Valve regulated lead-acid battery (verschlossene Batterie)

Flüssige Elektrolyte: geschlossene Batterie

	geschlossen	geschlossen
Säuredichte	1,24 – 1,28 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	> 1,3 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Thermal runaway	unmöglich	möglich
Wärmekapazität	hoch	geringer
Wärmeleitung raus	gut	gehemmt

## 2.4. Gefrierpunkt

SOC abhängig, nicht bei tiefen Temperaturen und SOC lagern.

Ein Einfrieren des Elektrolyts verursacht eine mechanische Beschädigung des Aktivmaterials und dessen poröser Struktur.

Gegenmaßnahmen (Gefrierpunkt erhöhen):

1. Säuredichte erhöhen: Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt ab, geringer Leistung, höhere ohmsche Verluste.

2. Säurevolumen erhöhen: Zelle wird größer und schwerer.

## 2.5. Molares Volumen

$$\text{Normalbedingungen } (0^\circ, 1.013 \text{ bar}): V_M = 22.4 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

$$\text{Standardbedingungen } (25^\circ, 1.013 \text{ bar}): V_M = 24.5 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

## 2.6. Nernst'sche Gleichung

$$\text{Allgemein: } \Delta\varphi = \varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\prod a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod a_{red}^{\nu_{red}}}$$

$$\Delta\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_L = \varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\alpha_{Me} z^+}{\alpha_{Me} z^+}$$

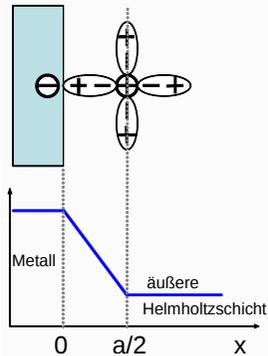
Exponenten der Aktivitäten entspricht Koeffizient des Moleküls.

$3 \text{ H} \rightarrow \alpha_{\text{H}}^3$

Näherungen: Druck oder Konzentration statt Aktivität. Aktivität von Wasser und Metallen kann als 1 angenommen werden. Konzentration von Feststoffen kann als 1 angenommen werden. Für Gesamtsystem:

$$\varphi_{\text{ges}} = \varphi_{\text{pos}} - \varphi_{\text{neg}}$$

## 2.7. Die elektrochemische Doppelschicht



Starre Doppelschicht aus zwei parallelen Ladungsschichten weil die Elektroden an der Oberfläche geladen sind und sich Kationen(+) oder Anionen(-) anlagern.

Das Gleichgewicht kann durch anlegen einer Spannung gestört werden, so dass es zu Umladungsvorgängen in der Doppelschicht kommt.

Theoretische Feldstärke von  $10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  und  $350 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$

In der Praxis aber  $3 \dots 50 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$  wegen diffuser Doppelschicht.

### 2.7.1 Doppelschichtkondensatoren

Bei tiefen Temperaturen, einige Millionen Zyklen.

## 2.8. Verhalten unter Stromfluss

Butler-Volmer-Gleichung:

$$j = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right]$$

Mit Austauschstromdichte  $j_0$ , Symmetriefaktor  $\alpha$ , Überspannung  $\eta$

## 2.9. Diffusionsstrom

$$\eta_{\text{Diff}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left( \frac{I_L}{I_C - I} \right)^3$$

$$\text{Mit } I_C = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c^*$$

## 2.10.

Bei der Erhaltungsladung von Bleibatterien kommt es zu Elektrolytzersetzung.

Große Überspannung ab  $\eta > 100 \text{ mV}$ , dann können Rückreaktionen vernachlässigt werden

## 2.11. 1. Fick'sche Gesetz

Die Anzahl der Teilchen, die pro Sekunde durch die Flächeneinheit treten, sind proportional zum Konzentrationsgefälle:

$$J = -D \cdot \text{grad } c$$

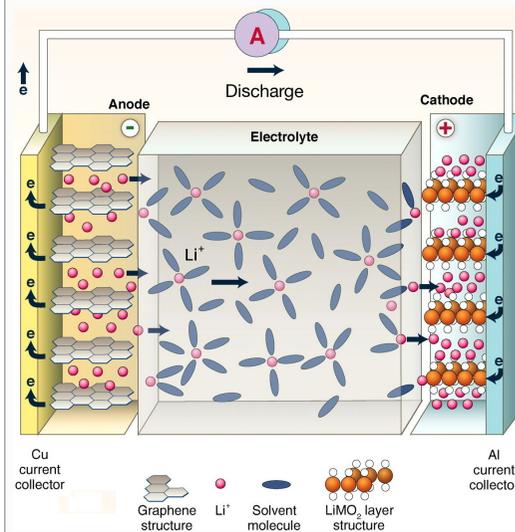
Teilchenstromdichte

## 2.12. 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

## 3. Lithium-Ionen-Systeme

### 3.1. Lithiumbatterie



Hohe spezifische Energie, geringe spezifische Dichte.  
Lithium-Systeme: Lithium-Metall (Knopfzelle), Lithium-Ionen (Flüssig, Polymer)

Negative Elektrode (Anode):

Kohlenstoffe (60  $\mu\text{m}$ ) auf Cu-Folie (10  $\mu\text{m}$ ), synthetische Graphite

Separator: Elektrolyt (20  $\mu\text{m}$ ) wässrig oder Polymer.

Positive Elektrode (Kathode):

Lithiierte Übergangsmetalloxide (150  $\mu\text{m}$ ) auf Al-Folie (15  $\mu\text{m}$ )

**LiCoO<sub>2</sub>**: höhere Energiedichte, niedrigere Kosten, gute Zyklenstabilität, eventuell Sicherheitsprobleme

**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**: preiswert, höhere Sicherheit, niedrigere Energiedichte

**LiFePO<sub>4</sub>**: sehr hohe Sicherheit, niedrigere Spannung, gute Lebensdauer, potentiell günstige Kosten

#### 3.1.1 Elektrolyt

Mischung aus organischen Lösungsmitteln + Leitsalz + Additive.

Leitfähigkeit  $\sigma > 1 \text{ S}$

#### 3.1.2 Ruhespannung

keine Hysterese zwischen Laden und Entladen.

ideal zur SOC-Bestimmung geeignet

#### 3.1.3 Li-Metall-Polymer-System

Nur beheizt sinnvoll zwischen 50 – 60 °C, dann genügend Leitfähigkeit

#### 3.1.4 Lithium-Ionen-System

Bei entladen ist negative Elektrode die Lithiumquelle

#### 3.1.5 LiFePO<sub>4</sub> mit Graphit-Anode

Relativ flache Kennlinie, Hysterese behaftet

Lithium-Titanat-HE-Zellen:

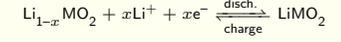
Starke Temperaturabhängigkeit

#### 3.1.6 Solid-Electrolyte Interphase (SEI)

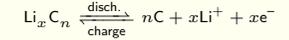
Schicht zwischen Elektrolyt und Elektrode. Li-Ionen leitend, schützt Elektrode. Entsteht in den ersten Zyklen.

## 3.2. Li-Ion: Elektrochemie

Positive Elektrode:



Negative Elektrode:

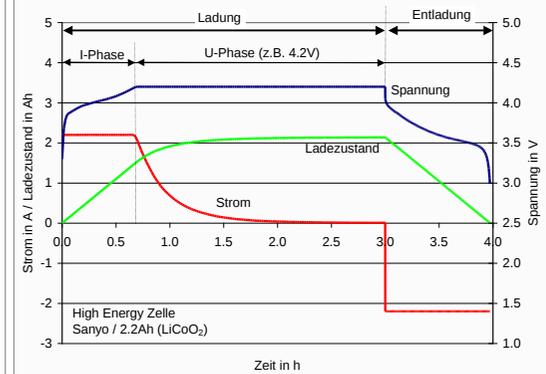


## 3.3. Battery Management System (BMS)

Batterieüberwachung: Modulspannung, Strom, Temperatur.

System basierend auf Messung aller Zellen (+ Ladungsausgleich)

### 3.3.1 UI Ladeverfahren



## 3.4. Sicherheit

Gefahren: Überladen, Thermische (Runaway) oder mechanische Belastung  
Überhitzung durch Kurzschluss

Gefahr Inhaltsstoff: ätzend, giftig, brennbar, explosiv

### 3.4.1 Sicherheitsmechanismen

**Elektrisch:** PTC-Element, Strombegrenzung bei hohen Temperaturen  
Current Interruption Device (CID), Stromunterbrechung

**Mechanisch:** Berstscheibe, Batterieöffnung bei Überdruck Shutdownseparator, Unterbindung von weiterem Ionenfluss  
Keramisch beschichtete Separatoren, temperaturbeständigerer Keramikzusatz verhindert Kurzschlüsse nach Separatorshutdown

**Chemisch:** Elektrolytadditive, Überladungs- und Flammhemmung

## 3.5.

# Übung

$$SOC = 1 - DOD = \frac{C_N - Q_b}{C_N}$$

P1	1C	1h	100Wh
P2	0,1C	10h	200Wh
P3	0,01C	100h	$\eta_3$ 200Wh
P4	0,001C	1000h	$\eta_4$ 200Wh

$$\eta_3 = \frac{P_{D,3}}{P_{D,3} + P_S} = \frac{2W}{2W + 0,09W} = 96\%$$

Hohe Ströme  $-i$  geringere Energie, niedrige Ströme  $-i$  Selbstentladung,

geringere Energie

$$\text{Energiebilanz: } \int P_{C,B} dt - \int P_S dt = \int P_{D,B}$$

$$\text{Gesamtwirkungsgrad } \eta = \frac{\int P_D dt}{\int P_C dt} \text{ falls alle Größen konstant: } \eta =$$

$$\eta_D \eta_C = \frac{\eta_D P_S t_S}{P_C t_S}$$

## 3.6. Aufgabe 4

Bleibatterien zersetzen Wasser. Früher wurde das nachgefüllt, heute wird kaum noch Wasser zersetzt (wartungsfrei). Wasserzersetzung ab  $\approx 1.2$  V

## 3.7. Aufgabe 5

Näherung für Gase: Drücke statt Aktivitäten. Aktivität von Wasser kann als 1 angenommen werden.