

Ersatzschaltbilder und Modelle

Die unterschiedlichen Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Komponenten der Batterie beim Laden, Entladen und beim Altern.

Jede Komponente einer Batterie, die für die elektrischen Eigenschaften wichtig ist (metallische Leiter, aktive Massen, Elektrolyt, Spannungsquelle der Grenzfläche, etc.), kann als eigene Komponente eines Ersatzschaltbildes dargestellt werden. Der Detaillierungsgrad hängt davon ab, welche Analysen vorgenommen werden sollen.

Ersatzschaltbilder für das elektrische Verhalten von Batterien eignen sich wegen der reversiblen Wärme der Reaktion nicht unmittelbar für thermische Analysen!

Übliche Nutzung von Modellen:

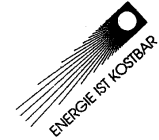
- Spannungslage beim Entladen, bzw. Laden

- Verhalten bei schnellen Strom- oder Spannungsänderungen;
Ladezustandsbestimmung

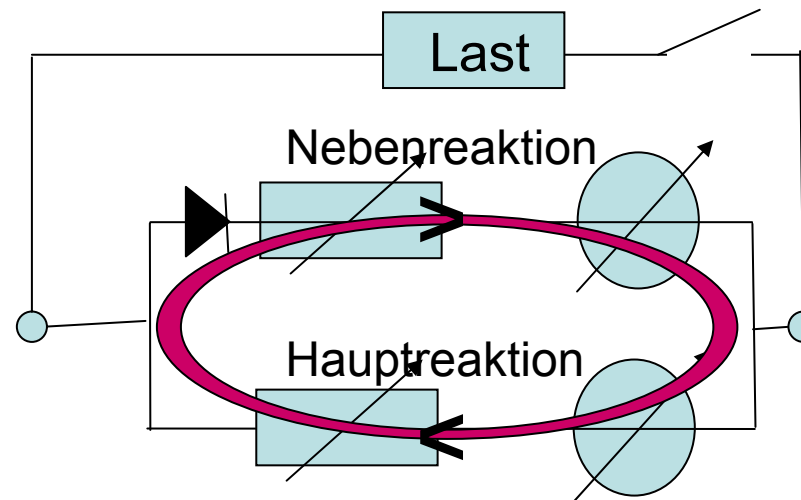
- Analyse von Inhomogenitäten

- Temperaturberechnungen

Ersatzschaltbild



Diode im Pfad der Nebenreaktion, weil es im Normalfall nur eine Stromrichtung gibt.



Im stromlosen Zustand:
Es fließen Ströme in den Elektroden, weil sich die Hauptreaktionsspannungsquelle (ca 2,1 V) über die Nebenreaktionsspannungsquelle (1,23 V) entlädt.

Widerstand

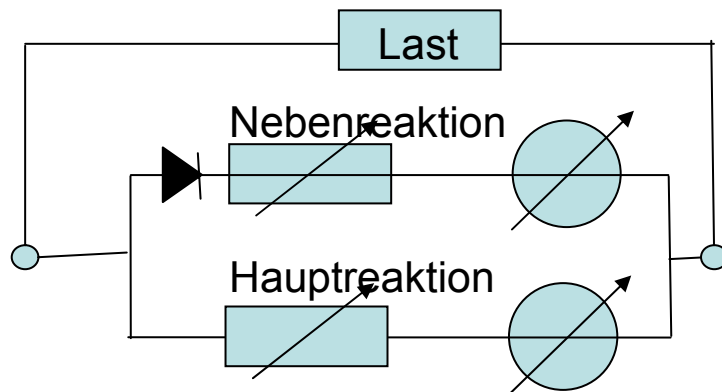
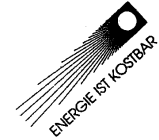
1. Widerstand der passiven Komponenten (Pole, Gitter)
2. Übergangswiderstände Gitter – aktive Masse
3. Widerstand der aktiven Massen (Kontaktzonen des Kugelhaufenmodells, Bleisulfatgehalt bei Perkolationsmodell)
4. Durchtrittsüberspannung (Butler/Vollmer)
(Stromdichte an der Grenzfläche, Konzentration des Elektrolyten an der Grenzfläche, z.B. wegen porositätsabhängiger Diffusionseffekte)
5. Übergangswiderstand Aktive Masse – Elektrolyt bei Gel- oder Vliesbatterien
6. Elektrolyt und Separator

Elektrodenspannung E_E :

Wert der Spannung ohne Stromfluss!

Funktion der Konzentration der Reaktionspartner, bei Bleibatterien im wesentlichen abhängig von der Säuredichte an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt – langsamer Diffusionsausgleich im stromlosen Zustand!

Ersatzschaltbild



$$I_{\text{Batterie}} = I_{\text{HR}} + I_{\text{Gasung}}$$

Nebenreaktion

- Spielt bei der Entladung keine Rolle
- Einzige Reaktion bei vollgeladener Batterie
- Fließt auch im "stromlosen" Zustand

Hauptreaktion

- Ist einzige Reaktion während der Entladung
- Steht bei der Ladung immer in Konkurrenz zur Nebenreaktion und hört auf, wenn kein entladenes Material mehr zur Verfügung steht!

Verhältnis von I_{HR} und I_{Gasung}

(Elektrodenspannung E in der BV-Gleichung ist für beide Reaktionen gleich)

1. Der Hauptreaktionsstrom führt zur Energiefreisetzung in der Last und Speicherung des Ladestrom in chemischer Form, der Nebenreaktionsstrom verursacht nur Verluste.
2. Bei konstantem Ladestrom steigt die Polarisationsüberspannung der Hauptreaktion steil an, wenn die Konzentration von Bleisulfat abnimmt (Oberfläche der Bleisulfatkristalle nimmt ab, Kristalle verschwinden).
3. Steigende Polarisationsüberspannung E (bezogen auf $E_{0,\text{HR}}$, führt bei konstantem Strom zu höherem "Widerstand".
4. Höhere Spannung E erhöht den Gasungsstrom und vermindert den Anteil des Hauptreaktionsstroms am Batteriestrom.
5. Geringerer Hauptreaktionsstrom führt zu einem langsameren Anstieg der Spannung.
6. Spannungslage der Batterie wird immer stärker durch die Nebenreaktion bestimmt!

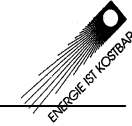
Ersatzschaltbild



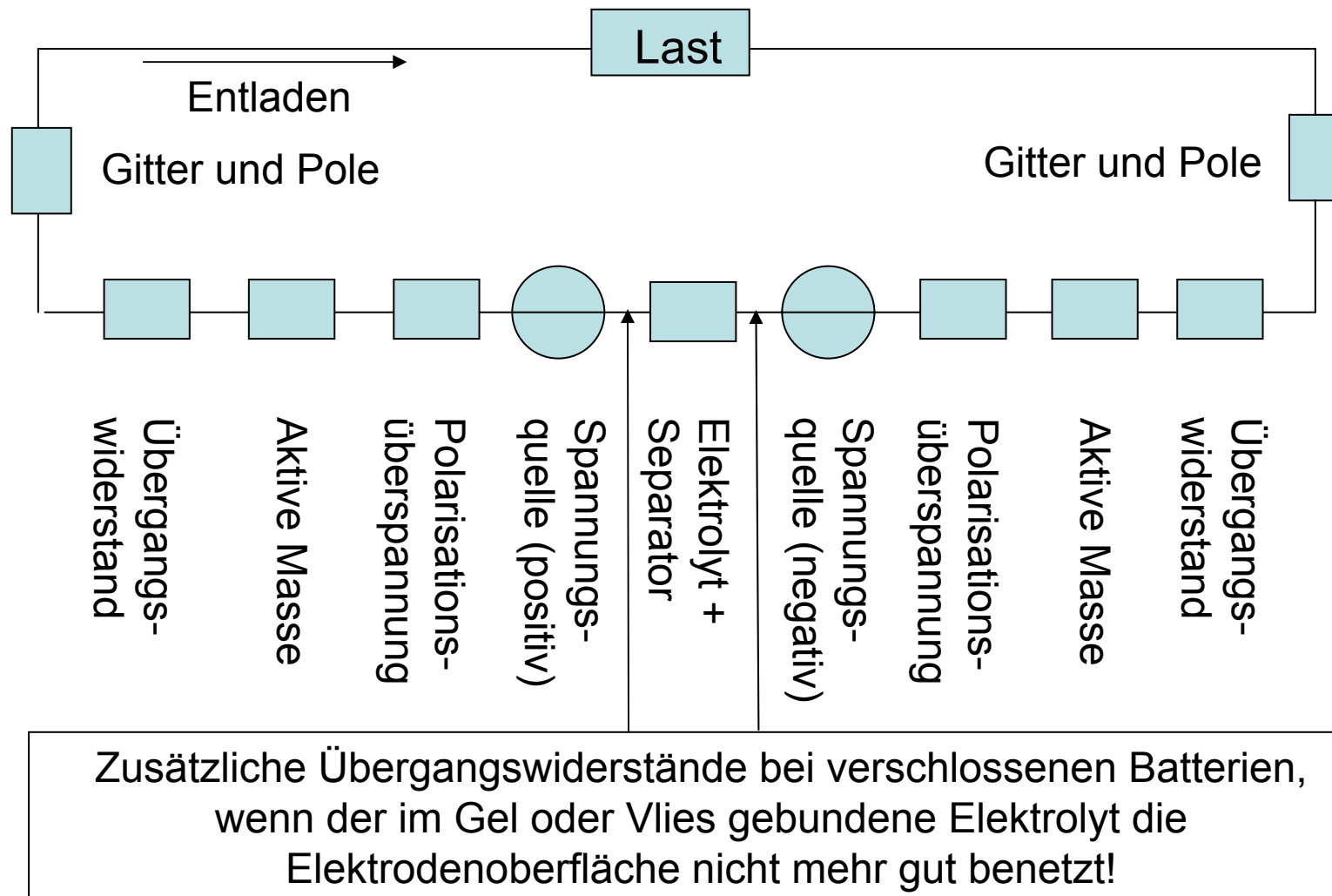
Elektrische Eigenschaften der Komponenten einer Batterie

Komponente	Veränderung beim Laden und Entladen bei konstanter Stromamplitude und konstanter Temperatur (idealisiert)
Zellverbinder	Keine Änderung
Pole/Polbrücken	Keine Änderung
Elektrodengitter	Keine Änderung, aber „effektive“ Länge verändert sich wegen Änderung der Stromverteilung, weil der Aktivmassenwiderstand zunimmt (ortsabhängig); Effekt hängt von der Stromamplitude ab.
Passivierungsschichten	(zwischen aktiver Masse und Elektrolyt) Ladezustandsabhängigkeit möglich, aber Bedingungen unklar; Wesentliche Problematik: Bildung von PbO!
Aktive Materialien	Leitfähigkeit der Masse verringert sich wegen Bildung nicht leitenden Materials und Umwandlung der Kontaktzonen. Leitfähigkeit bricht sehr schnell zusammen, wenn eine bestimmte Menge aktiven Materials umgewandelt wurde.
Polarisationswiderstand	Hauptreaktion: Stromabhängiger "Widerstand" (Butler-Vollmer-Gleichung), Abhängigkeit von der Oberfläche und der durch Diffusion und Ionenbildung beeinflussten Konzentration der Reaktionspartner: Nebenreaktion: Abhängig von Oberfläche
Ruhespannung	Konzentration der Reaktionspartner (Elektrolyt) an der Oberfläche
Elektrolyt	Starke Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, Diffusionsbedingungen beeinflussen Inhomogenitäten

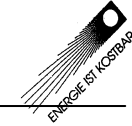
Ersatzschaltbild von Batterien



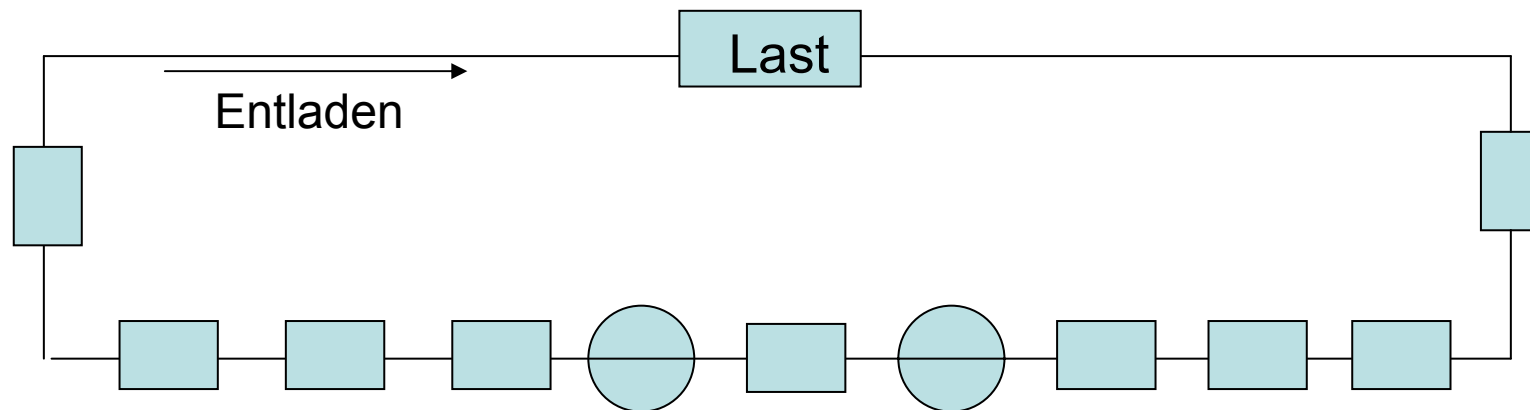
Ersatzschaltbild mit allen aktiven Elementen
Batterie: Spannungsquelle mit „variablem Innenwiderstand“



Ersatzschaltbild von Batterien



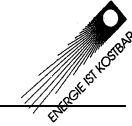
Ersatzschaltbild mit allen aktiven Elementen
Batterie: Spannungsquelle mit „variablem Innenwiderstand“



Modellgrenzen:

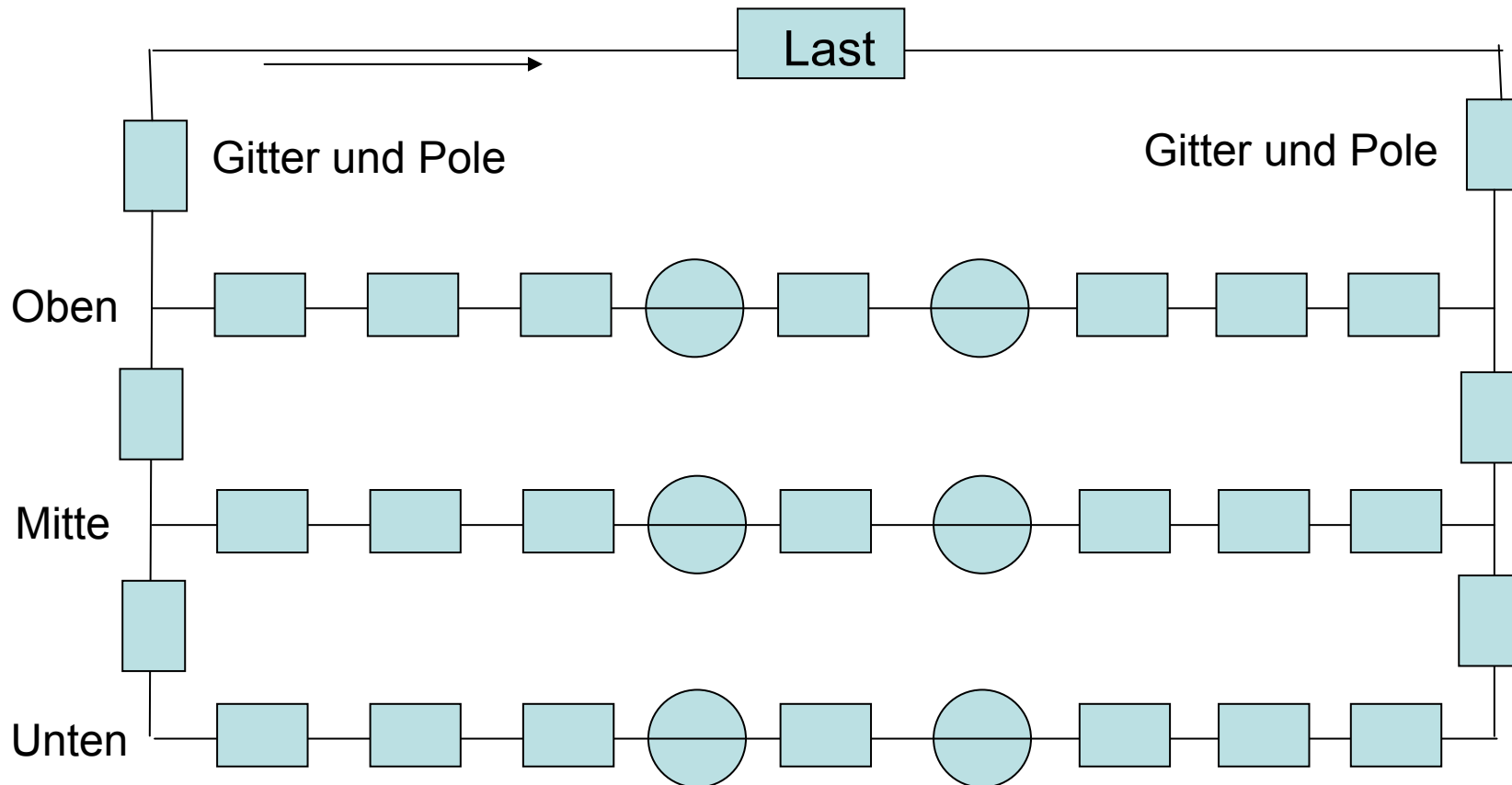
1. Schnelle Änderungen des Stroms oder andere zeitliche Effekte (z.B. Diffusion) werden nicht abgebildet. Die Butler-Vollmer-Gleichung enthält keine Zeitglied, die Polarisationsspannung/der Polarisationswiderstand verändert sich somit unmittelbar, wenn sich der Strom ändert.
2. Für das thermische Modell muss die reversible Wärme beachtet werden, Abkühlungseffekte durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion und die Wärmekapazität der verschiedenen Materialien.
3. Der "Kondensatoreffekt" (Aufbau von Zellen wie Plattenkondensator) ist nicht enthalten.

Ersatzschaltbild von Batterien



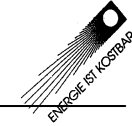
Ersatzschaltbild mit allen aktiven Elementen

Berücksichtigung der Flächendimensionen – aber nicht der Dicke der Elektroden

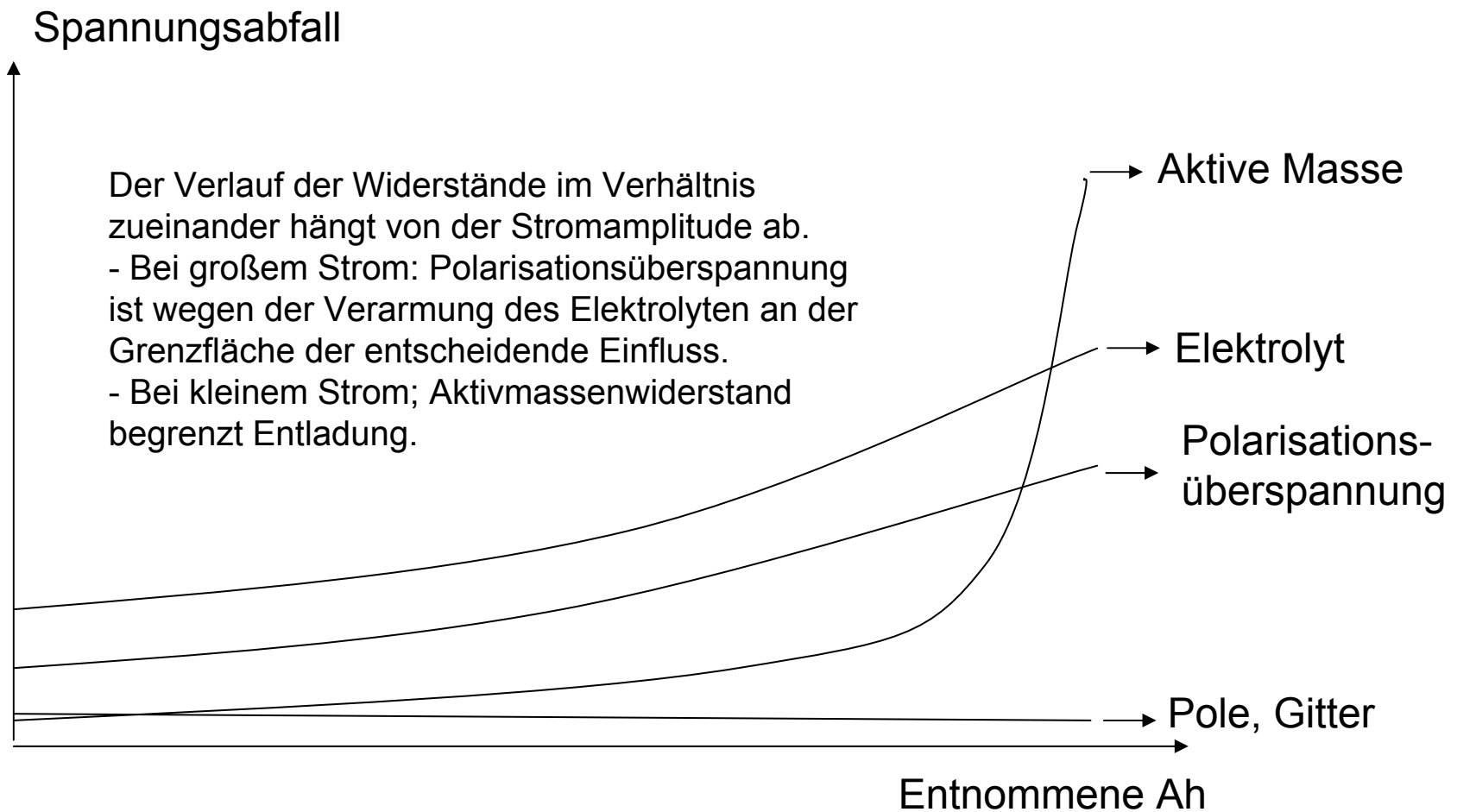


Je länger die Elektrode, je größer die Gitterwiderstände und Ströme, desto gravierender sind Strominhomogenitäten

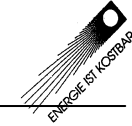
Ersatzschaltbild von Batterien



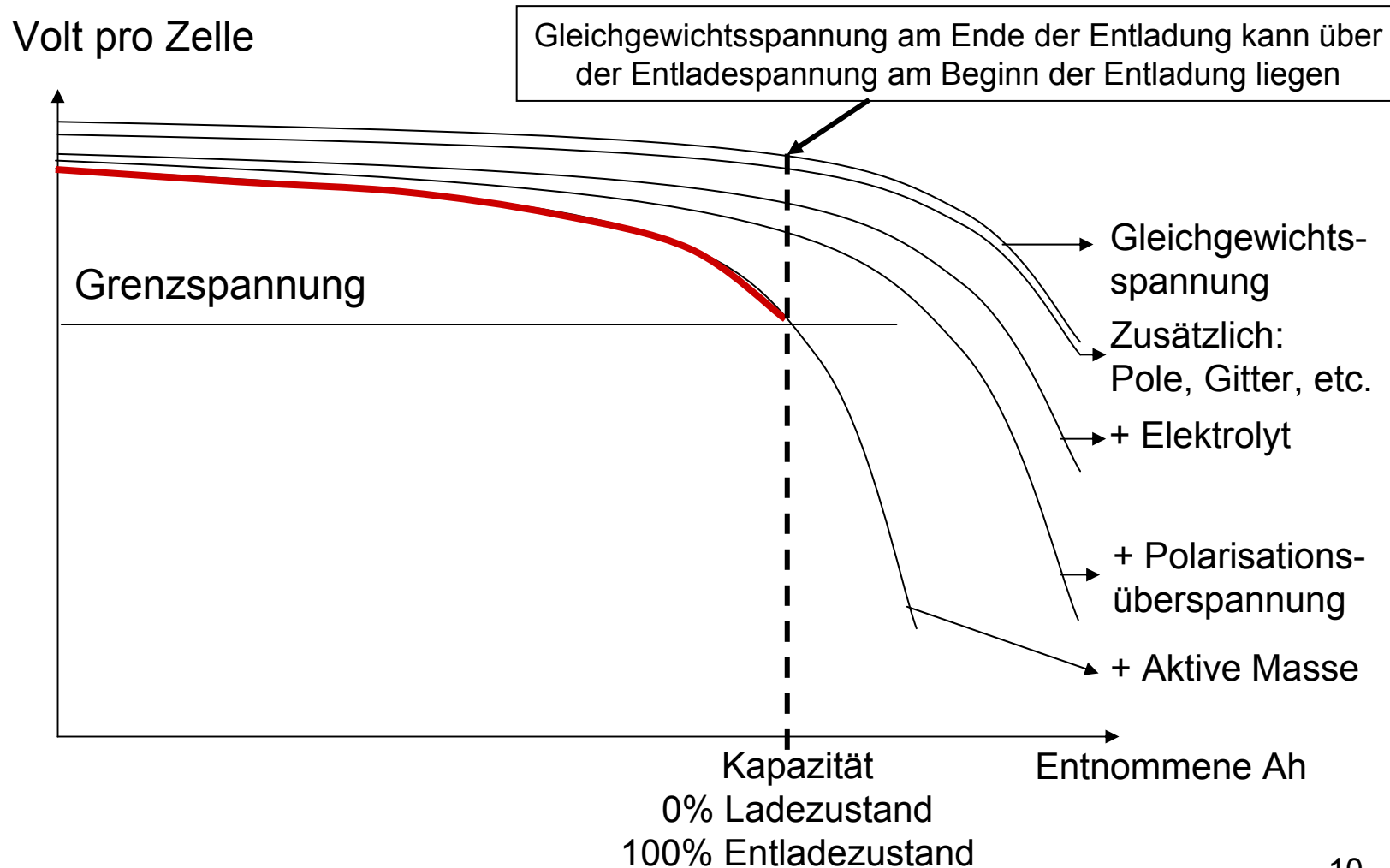
Spannungsabfall über Komponenten der Batterie bei Konstantstromentladung
Schematische Darstellung



Ersatzschaltbild von Batterien

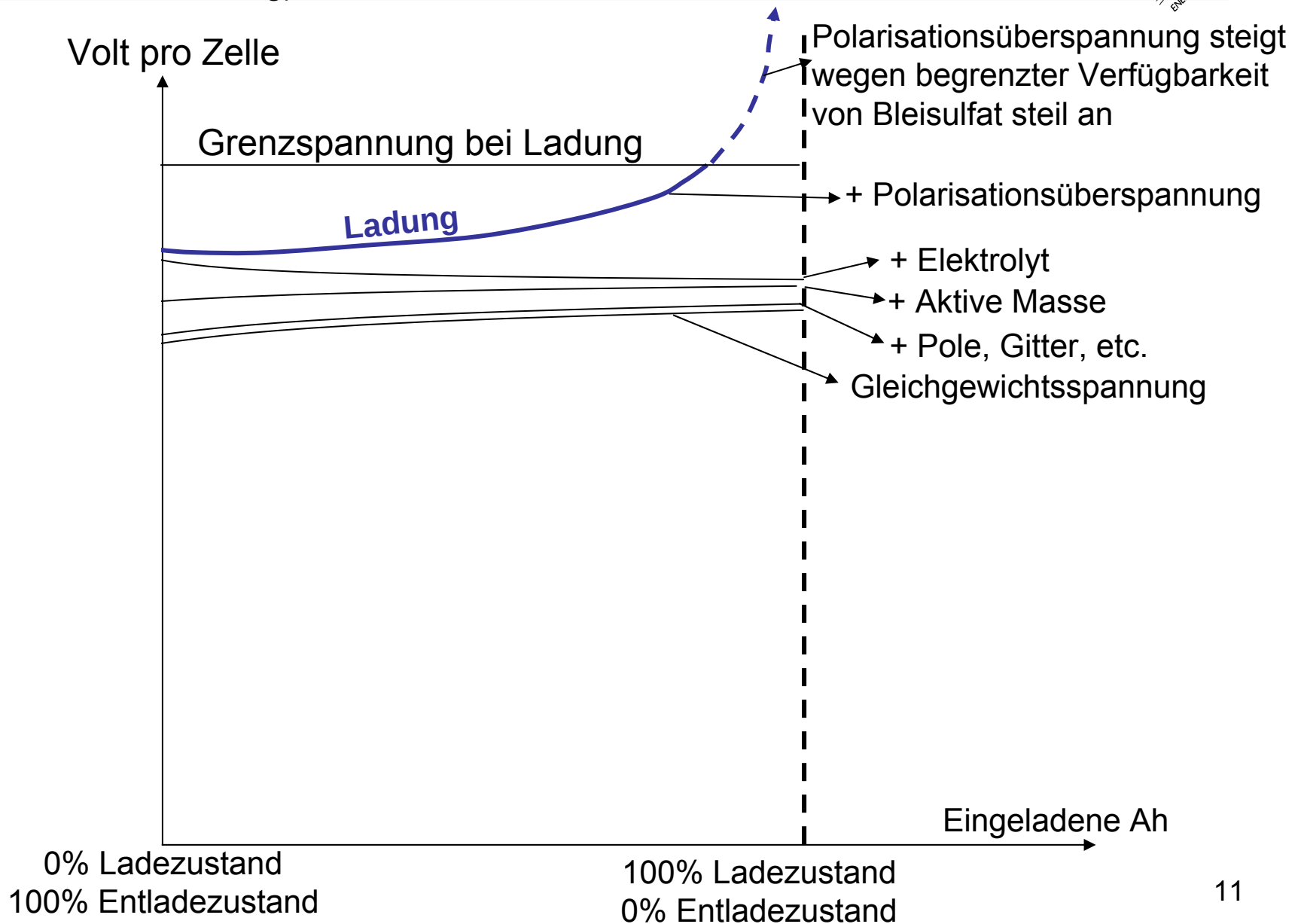
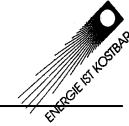


Spannungslage einer Batterie bei Konstantstromentladung Schematische Darstellung



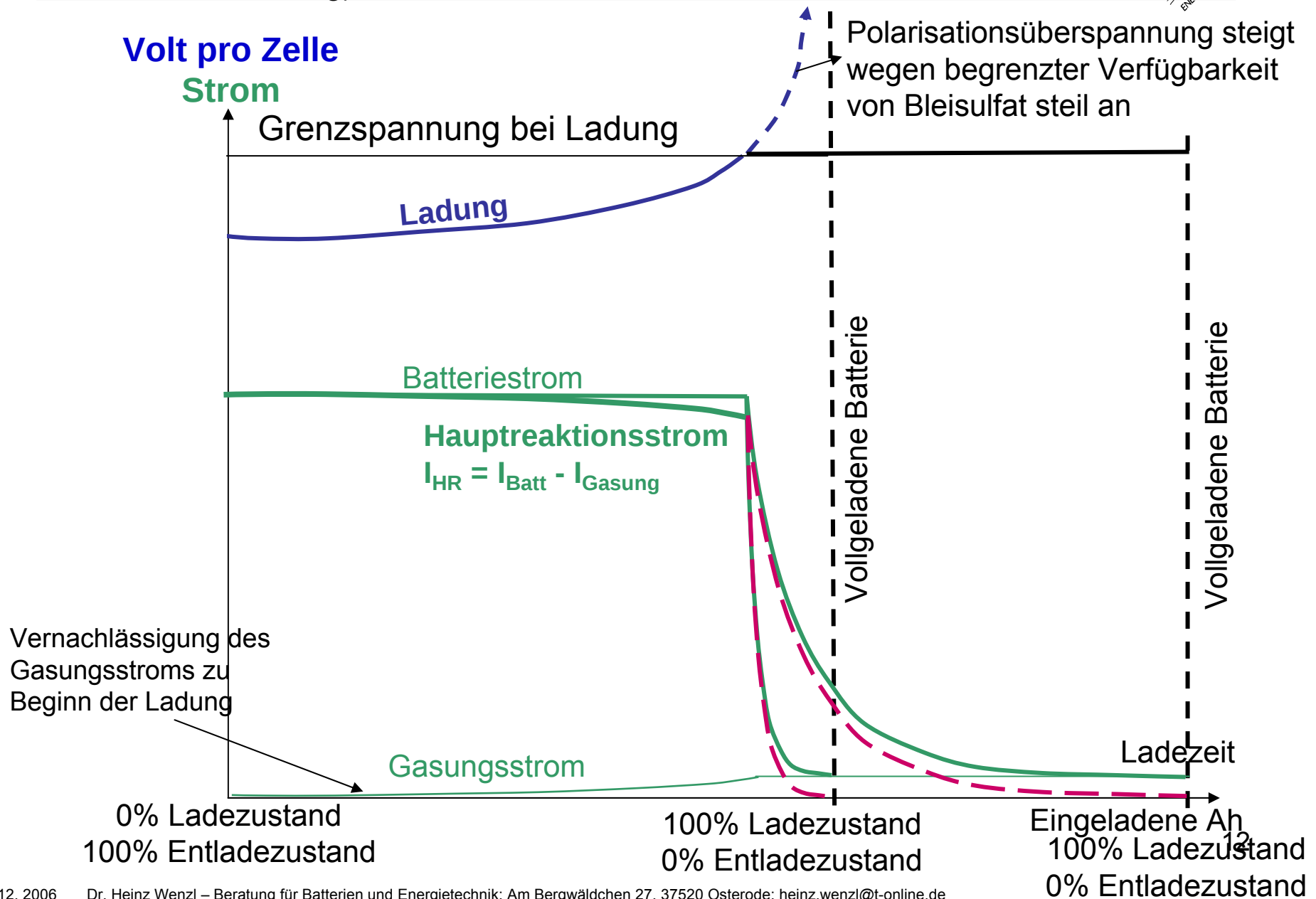
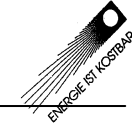
Spannungslage beim Entladen und Laden mit konstantem Strom

(Schematische Darstellung)



Spannungslage beim Entladen und Laden mit konstantem Strom

(Schematische Darstellung)



Shepherd-Modell

(Diplomarbeit: Stöcklein)

Die Spannung der Batterie wird durch 4 Terme dargestellt:

1. Ruhespannung der Batterie im vollgeladenem Zustand
2. Veränderung der Ruhespannung wegen der Abnahme der Elektrolytdichte während der Entladung
3. Ohmscher Spannungsabfall
4. Abnahme der für die Reaktion zur Verfügung stehenden aktiven Masse

$$U_{\text{Zelle}} = U_{o,d} - G_d \times (Q_0 - Q_t) + r_d \times I + k_d \times I \times Q_0 / (Q_0 - Q_t)$$

d: Index, der Gültigkeit des Modells für die Entladerichtung anzeigt

U_o : Ruhespannung der Batterie

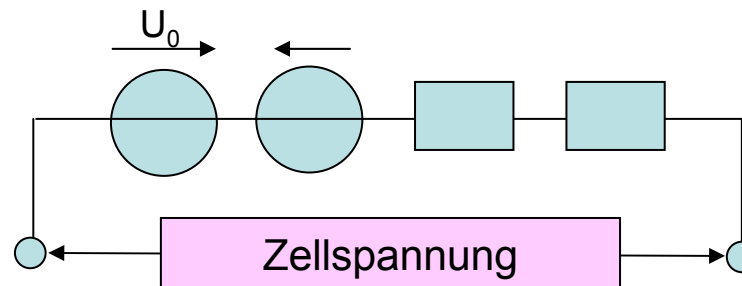
G : Elektrolytkonzentrationskoeffizient der Zellenspannung

Q_0 : Gesamte, für die Entladung zur Verfügung stehende aktive Masse der Elektroden

Q_t : Zum Zeitpunkt der Betrachtung bereits umgewandelte aktive Masse

r : ohmscher Widerstand der Zelle

K : Parameter der Durchtrittsüberspannung



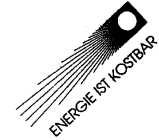
Modellgrenzen des Shepherd-Modells

Im Shepherdmodellen zur Beschreibung der Batteriespannung beim Entladen bzw. Laden werden Komponenten zusammengefasst und ihre Parameter an die gemessenen Entlade- und Ladekurven angepasst. Im allgemeinen haben die Parameter dann nur noch eine eingeschränkte physikalische Bedeutung (z.B. kann der Parameter r für den Widerstand einen negativen Wert bekommen).

Das Modelle ist nicht zur Analyse der Erwärmung geeignet, weil der reversible Wärmeeffekt nicht berücksichtigt wird. (Die meisten Modelle zur Beschreibung des Spannungsverhaltens von Batterien sind nur bedingt zur Berechnung der Erwärmung geeignet, weil die Elektrodenspannung nur schlecht bekannt ist, diese aber für die Berechnung der Reaktionsverluste notwendig ist.)

Das Modell ist nicht geeignet, die Spannungslage bei schnellen Stromänderungen darzustellen, weil die Änderungen an der Grenzfläche aufgrund von Diffusionseffekten nicht berücksichtigen werden.

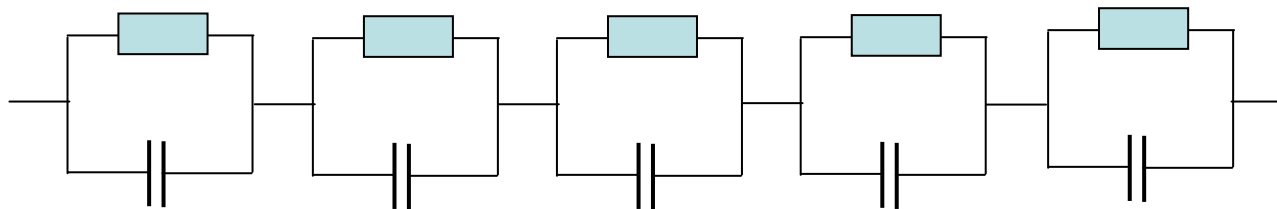
Ersatzschaltbild



Modell, um Spannungsänderung bei Änderungen des Stroms darzustellen!

Jeder exponentiell ablaufende Ausgleichs- oder Diffusionsprozess, der nach einer Stromänderung an den Batterieklemmen zu einer zeitlich verzögerten Spannungsänderung führt, kann in einem Ersatzschaltbild durch ein oder mehrere RC-Glieder beschrieben werden. Die in dem Kondensator "gespeicherte" Energie kann an den Klemmen der Batterie im allgemeinen nicht nutzbringend zur Versorgung einer Last verwendet werden.

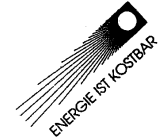
Bei Prozessen, die physikalisch als Kettenglieder betrachtet werden müssen (Kapazität von Hochspannungsleitungen, Diffusions- und Leitprozesse in Poren) existieren auch andere Elemente zur Darstellung der Spannungsabhängigkeit vom Strom (z.B. Warburgimpedanzen in der Elektrochemie).



Modell, um Spannungsänderung bei Änderungen des Stroms darzustellen!

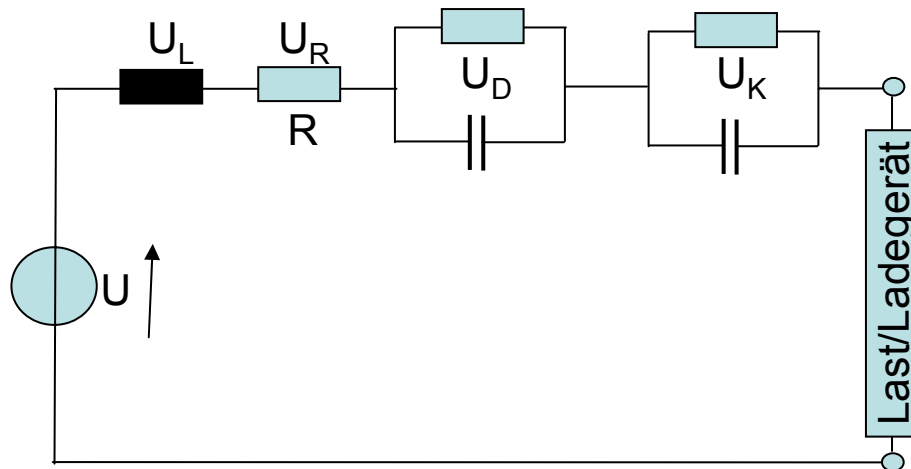
1. Änderungen der angelegten Spannung (bzw. des Stroms) führen zu einer Veränderung der Konzentration von Sulfationen in der Nähe der Elektrodenoberfläche, bis durch Diffusionseffekte ein neuer stabiler Konzentrationswert (Verbrauch von Ionen = Transport durch Diffusion) erreicht worden ist.
2. Der "Plattenkondensator" der Batterie wird ge- oder entladen, wobei durch die Nebenreaktionen immer auch eine "Selbstentladung" des Kondensators vorhanden ist. Im Ruhezustand ist die Spannung des Plattenkondensators identisch mit der Ruhespannung der Batterie (des Doppelschichtkondensators – Helmholtz Schicht auf beiden Elektroden).
3. Das Verhältnis der lokalen Spannungsquellen untereinander und die dort vorhandene lokale Elektrolytkonzentration ist von der Stromstärke abhängig. Bei Änderung der Stromstärke verändert sich dieses Verhältnis und es fließen Austauschströme, die als zeitabhängige Spannung an den Klemmen gemessen werden können.
4. Änderung der in den magnetischen oder elektrischen Feldern des Strom gespeicherten Energie (Induktivität und Kapazität) der Leitungen)

Ersatzschaltbild



Mikrohenry - Milliohm – Farad

Häufiges verwendetes Ersatzschaltbild



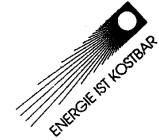
- U_D Elektroden-Elektrolyt
Konzentrationsgradient
- U_K Diffusions- und Ausgleichs-
prozesse
- U_R Spannungsabfall am inneren
Widerstand
- U_L Induktiver Spannungsabfall

U_K und U_D können wegen verschiedener Zeitkonstanten unterschieden werden.
Bei genauerer Analyse:

- Ergänzung durch Elemente, die Nebenreaktionen (Gasung, Selbstentladung) darstellen
- Berücksichtigung, dass fast alle Glieder abhängig vom Alter und Ladezustand sind
- Trennung von positiver und negativer Elektrode
- Berücksichtigung der Stromrichtung

Messung des Ersatzschaltbildes durch
Impedanzspektroskopie oder Sprungantwort bei Strom/Spannungsänderung

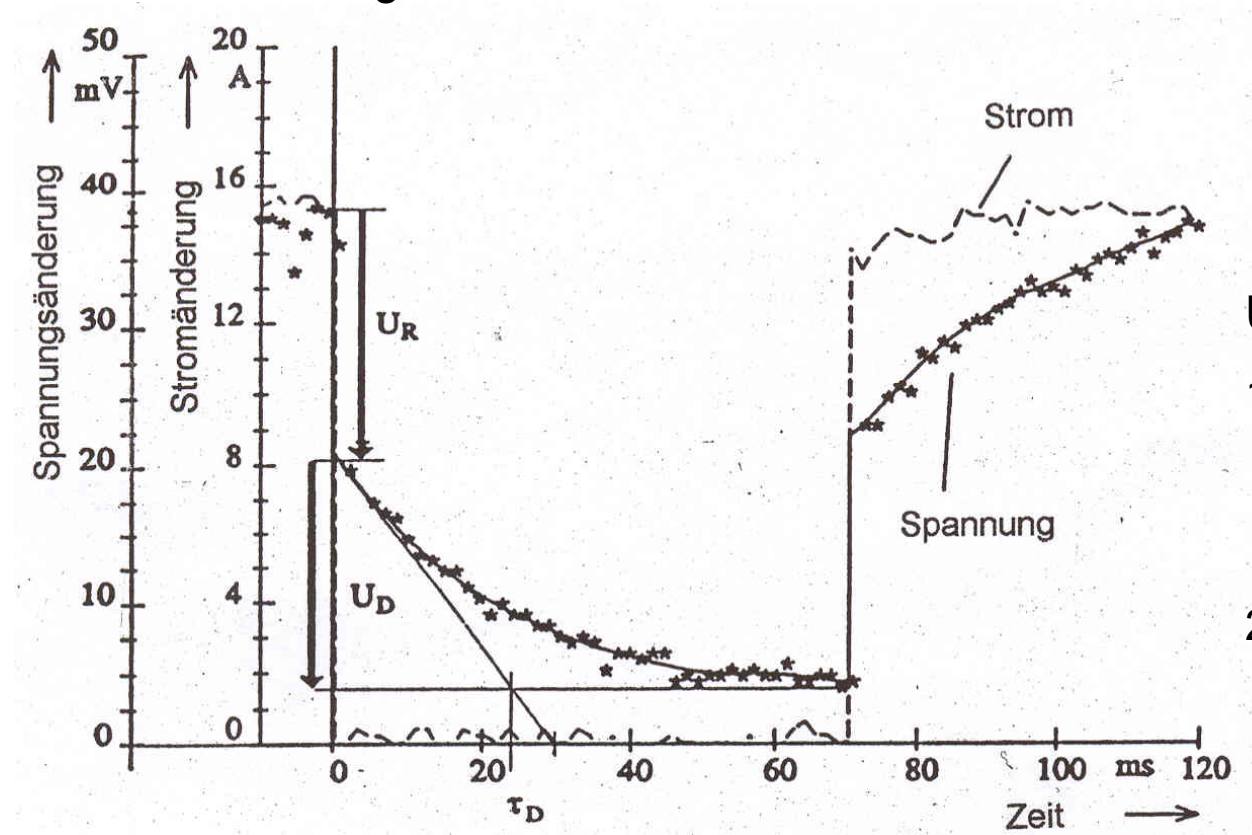
Ersatzschaltbild



Spannungsabfall im Millisekundenbereich

Nutzung für Ladeverfahren und Batterieüberwachungssysteme

Messung einer Starterbatterie

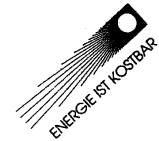


Ursache:

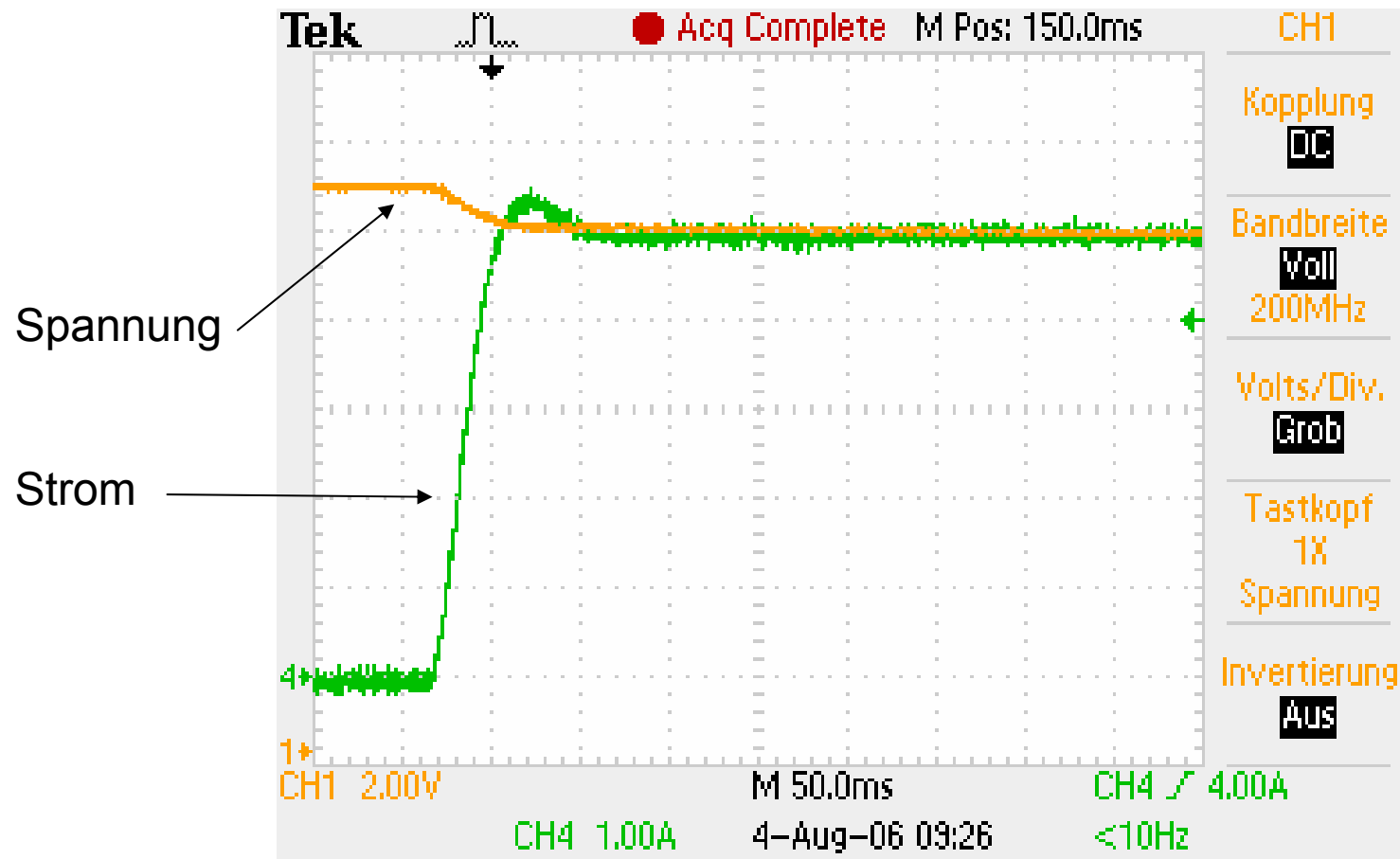
1. Änderung der Konzentrationsverteilung von SO_4^{--} an der Grenzfläche
2. Entladung des "Plattenkondensators"?

Relaxationszeit im Bereich von ca. 20 – 40 Millisekunden, Kapazität ca. 5 - 10F pro 100Ah; Der Begriff Kapazität bzgl. 2 ist klar, bzgl. 1 bedeutet er was??

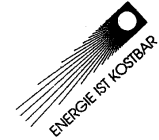
Ersatzschaltbild



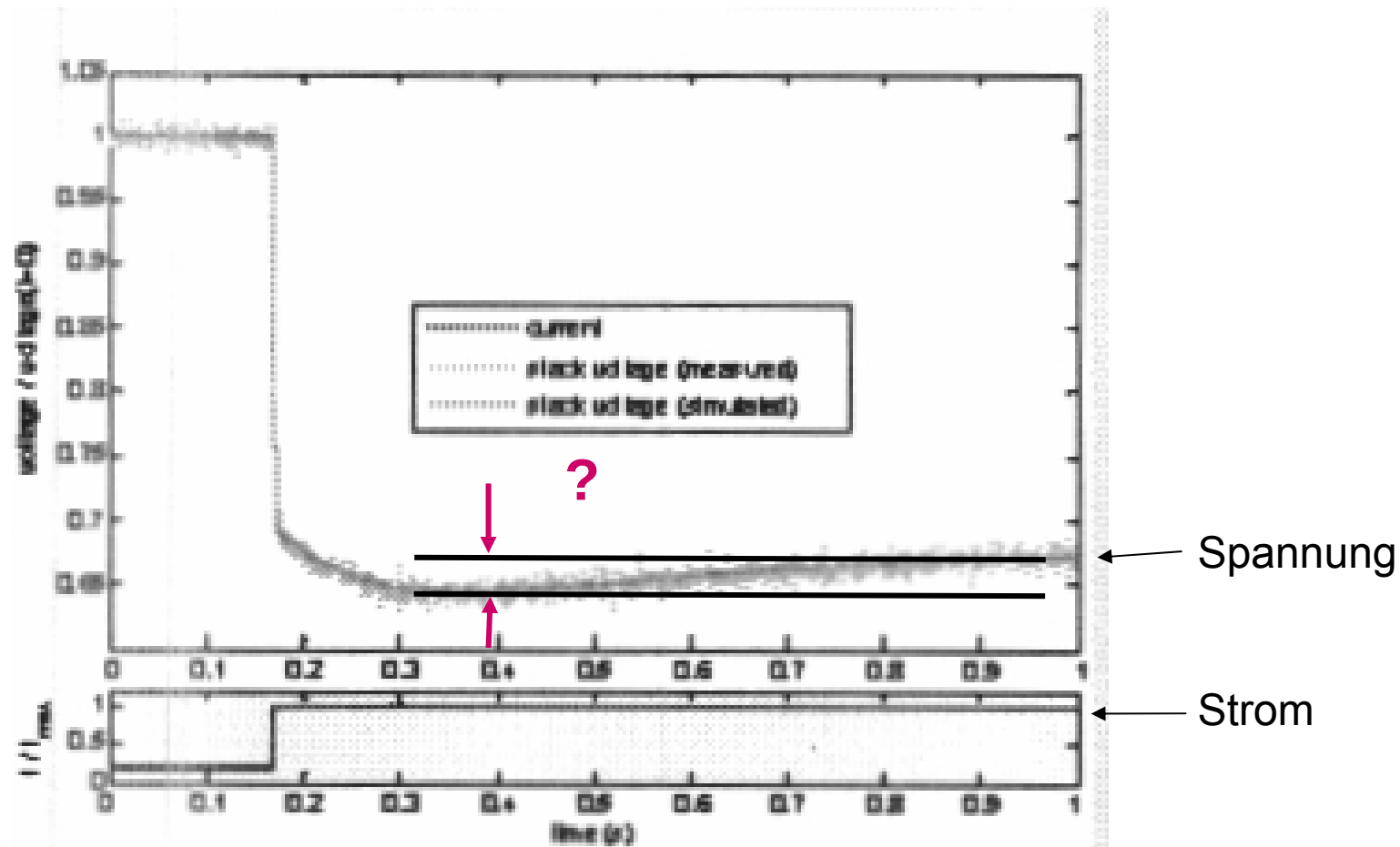
Spannungsabfall im Millisekundenbereich SOFC-Brennstoffzelle - Belastungssprung



Ersatzschaltbild



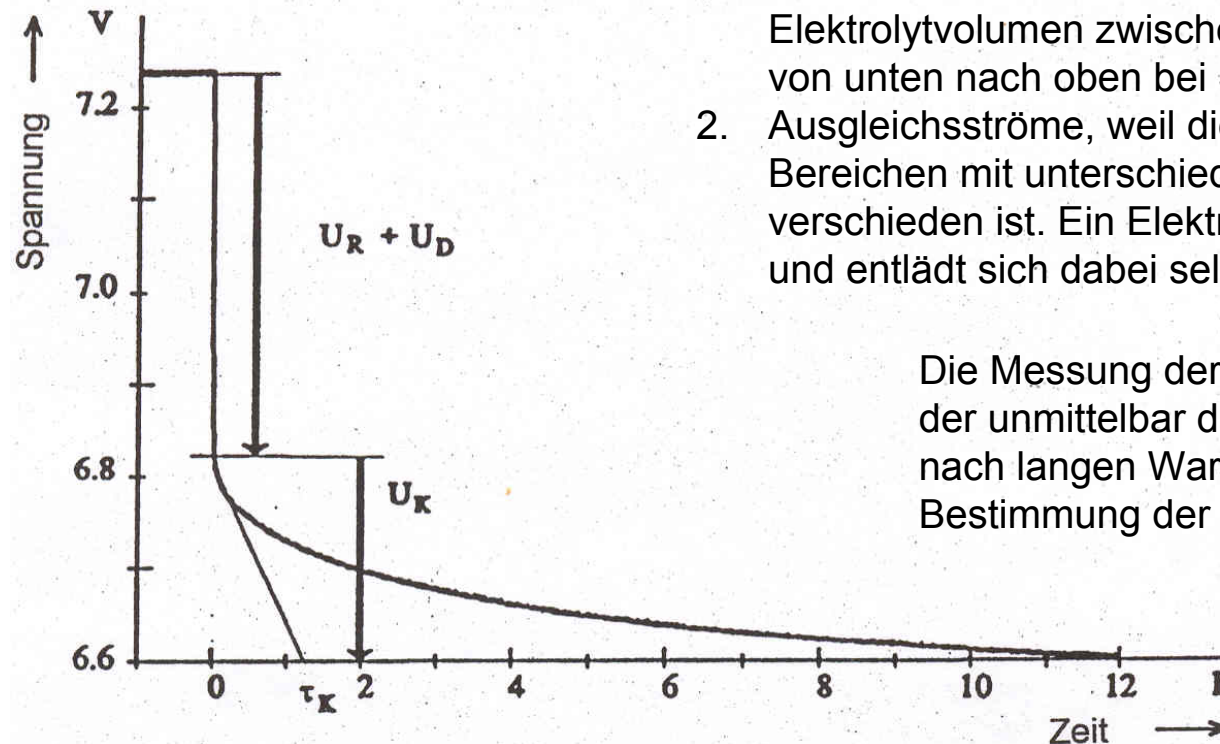
Spannungsabfall im Millisekundenbereich PEM-Brennstoffzelle - Belastungssprung



Spannungsabfall im Stundenbereich

Ursachen:

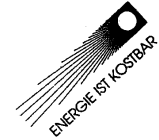
1. Langsame Diffusion des Elektrolyten zwischen Bereichen unterschiedlicher Konzentration (aus dem freien Elektrolytvolumen zwischen den Elektroden in die Poren, von unten nach oben bei Säureschichtung)
2. Ausgleichsströme, weil die Spannung der Elektrode in Bereichen mit unterschiedlicher Elektrolytkonzentration verschieden ist. Ein Elektrodenbereich lädt den anderen und entlädt sich dabei selber.



Die Messung der Klemmenspannung hängt von der unmittelbar davor liegenden Nutzung ab. Nur nach langen Wartezeiten (ca. 24 h) ist eine Bestimmung der Ruhespannung sicher möglich.

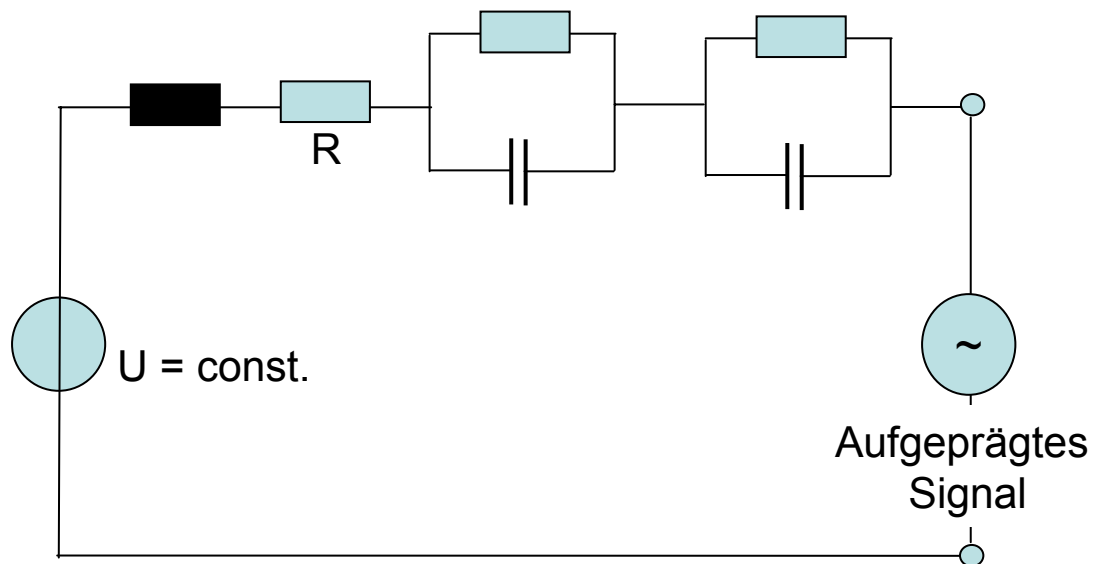
Die Berechnung der „Kapazität“ ist physikalisch sinnlos.

Ersatzschaltbild



Impedanzspektroskopie = Messung des komplexen Widerstands

1. Aufprägen einer sinusförmigen Spannung oder eines sinusförmigen Stroms und Messung der Antwort nach Betrag und Phase.
2. Arbeiten im linearen Bereich: Antwort ist ebenfalls ein Sinus (ohne Oberwellen)
3. Das gemessene Spektrum wird mit dem berechneten Signal eines Ersatzschaltbildes verglichen und über einen Parameterfit werden die Größen des Ersatzschaltbildes bestimmt.



Was bedeutet R ?

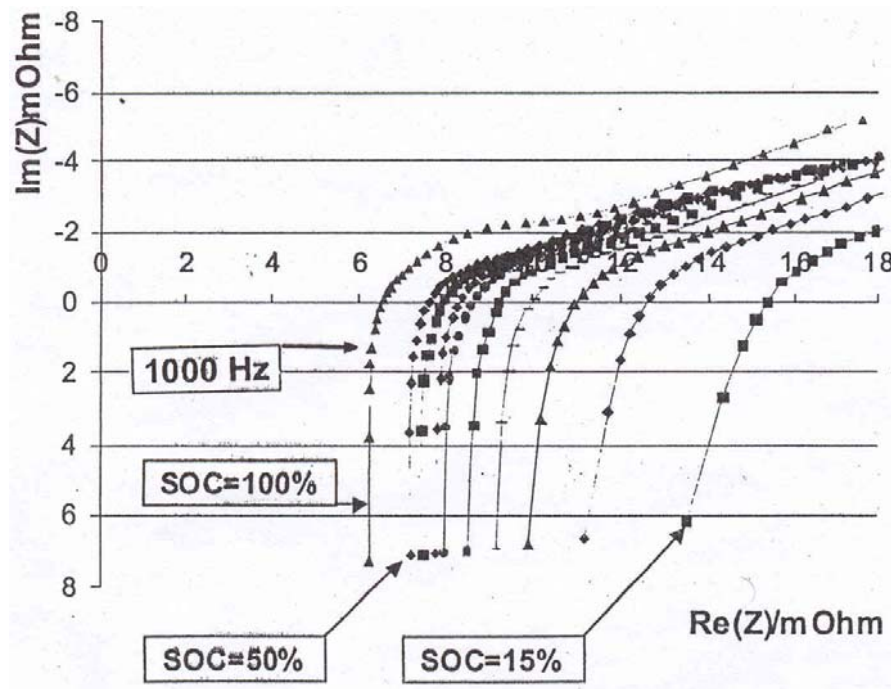
$$R = R_{\text{ohm}} + R_{\text{BV}} \text{ (lineare Approximation)}$$

Immer Unterschied zwischen
"ohmschen" Widerstand und
"inneren" Widerstand beachten!

Nutzung von Ersatzschaltbildern

Ersatzschaltbilder und Ihre Auswertung müssen an Ihre Verwendung angepasst werden:

- Dynamisches Verhalten von Starterbatterien
- Analyse des Batteriezustandes



Impedanzmessung von Starterbatterien (RWTH-Aachen):

Ab ca. 1000 Hz hängt der Realteil des komplexen Widerstand fast nur noch vom inneren Widerstand ab.

Korrelation mit Ladezustand über Elektrolytdichte, Aktivmassenwiderstand und Fläche der Aktivmasse!

