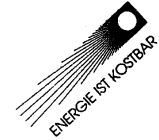


Aufbau von Batterien und Zellen

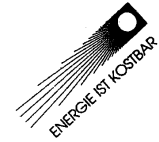


Vorlesung vom 27. 11. 2006

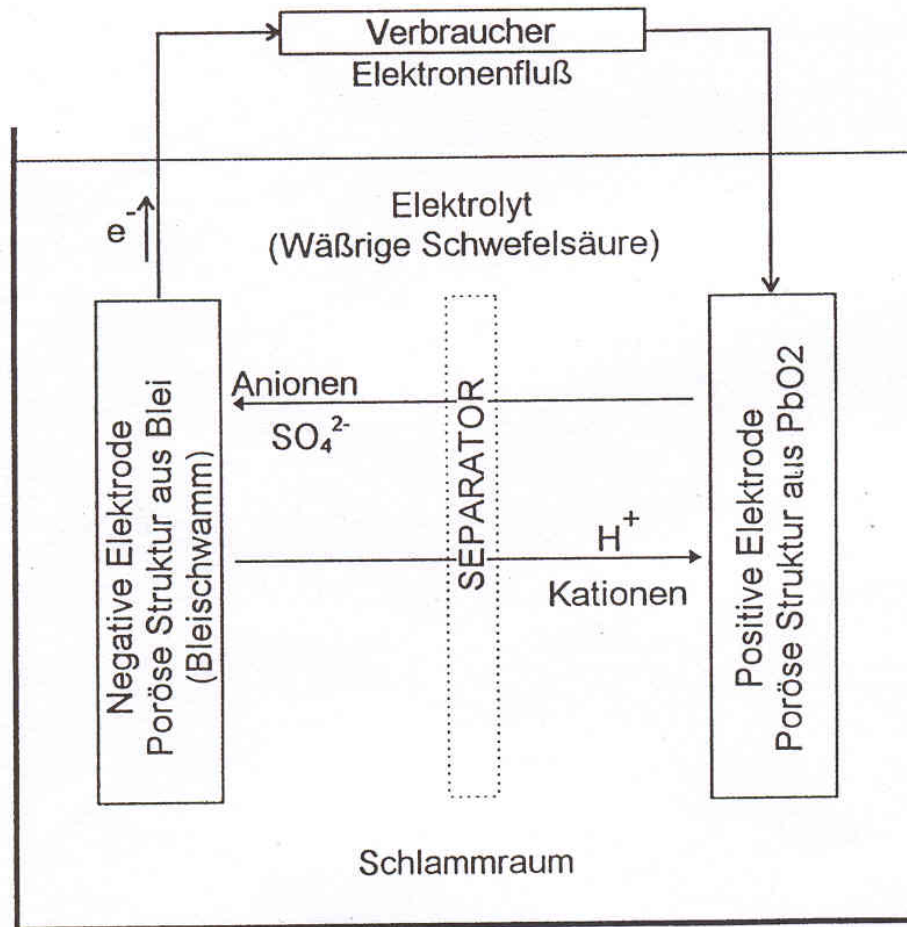
Kapitel 4: Aufbau von Zellen und Batterien

Mechanische Stabilisierung der hochporösen aktiven Massen und Anordnung der übrigen elektrischen und nicht-elektrischen Komponenten einer Batterie

Aufbau von Zellen



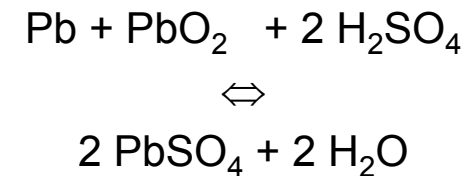
Schemabild einer Zelle



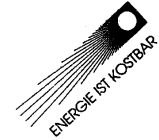
Voraussetzungen

- 2 unabhängige Redoxreaktionen
- Große Energiedifferenz (ΔG) zwischen geladenen (Pb , PbO_2 , H_2SO_4) und entladenen ($PbSO_4$, H_2O) aktiven Materialien
- Räumliche Trennung, damit sich Ladungsträger auf einem kontrollierten Pfad bewegen
- mechanische und elektrische Eigenschaften

Summenformel:



Elektrochemie



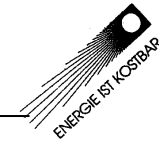
Übersicht über die Reaktionsgleichungen beim Laden und Entladen:

	Positive Elektrode	Negative Elektrode	Zellgleichung
Entladung	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Überentladung	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
Ladung	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
Überladung	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Überladen mit Rekombination	$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Überwiegend: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Verbleibende Nebenreaktion $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Batterien ohne "gutmütige" Überlade- und Überentladereaktionen müssen aufwendig geschützt werden.

- Lade- und Entladereserven bei gasdichten NiCd-Zellen
- **Einzelspannungsüberwachung bei Lithiumbatterien**

Aufbau von Batterien und Zellen



Stützgerüst der aktiven Masse

Nickel-Cadmium-Batterien

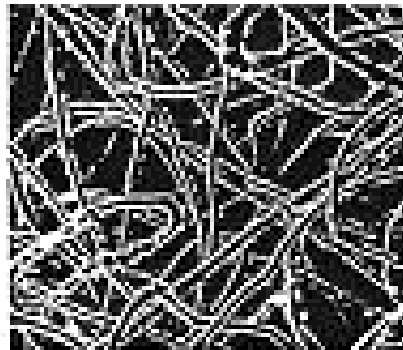
Elektrische Leitfähigkeit muss durch ein Stützgerüst hergestellt werden, weil NiOOH nicht gut leitet.
Mechanische Stabilität wird dadurch unterstützt.

Nickelschwamm
(Gerätebatterien)



Dünnes Gerüst aus Metallfolien: Herstellung: Beschichtung von Mikrokugeln aus Kunststoff mit Nickel und Lösen des Kunststoffs

Ni-beschichtete Fasern
FNC-Batterien



Faservlies. Fasern werden mit Nickel beschichtet.

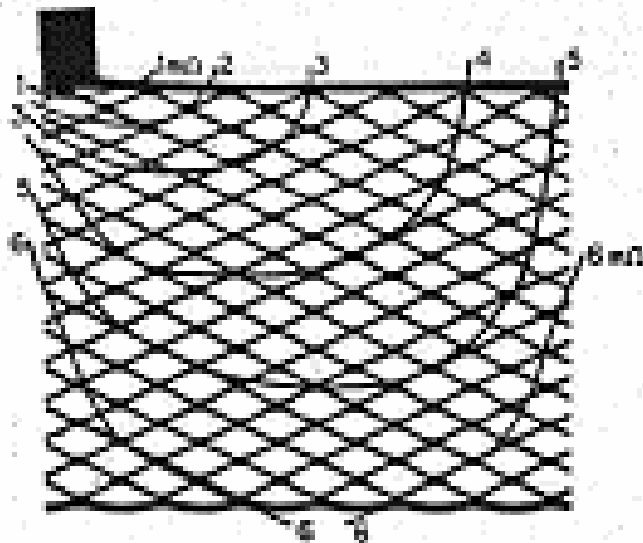
Bleibatterien

- Elektrische Leitfähigkeit der geladenen aktiven Masse ausreichend hoch.
- hohe mechanische Stabilität auch ohne feinmaschiges externes Stützgerüst
- Stabilisierung durch Gitter (cm-Bereich) "genügt" aber Ladungsumsatz hängt vom Abstand zum Gitter ab!
- Stabilität der aktiven Masse abhängig vom Kontaktbereich der Teilchen in der Mikrostruktur
- Mechanische Belastung durch Gasung → Abschlämmung
- Mechanische Belastung durch Bildung und Auflösung großer Sulfatkristalle → Abschlämmung
- Stabilisierung durch äußeren Druck

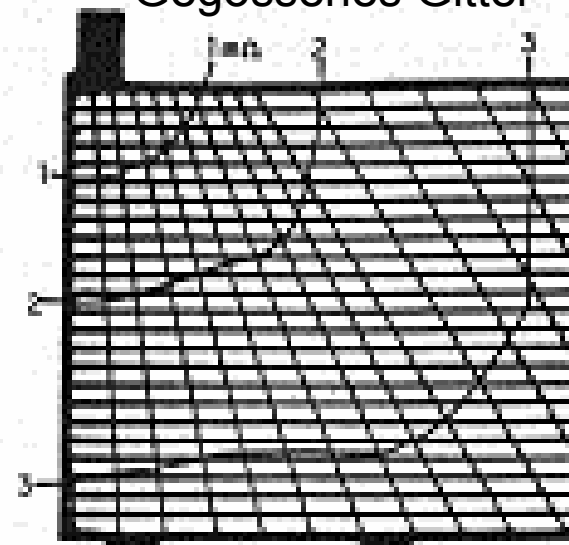
Wegleitung der Elektronen - Gitterkonstruktion

- Hohe Stabilität des Gitters während der Produktion und im Betrieb erforderlich - Probleme bei reinem Blei (weiches Material)
- Geringer elektrischer Widerstand durch Formgebung und Materialauswahl; Kupferstreckmetall (CSM) führt bei sehr großen Zellen und hohen Strömen zu einer gleichmäßigeren Stromverteilung und höheren Materialausnutzung.
- Maximaler Abstand zwischen Gitter und aktiven Material muss gering sein.

Streckmetallgitter

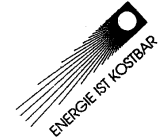


Gegossenes Gitter



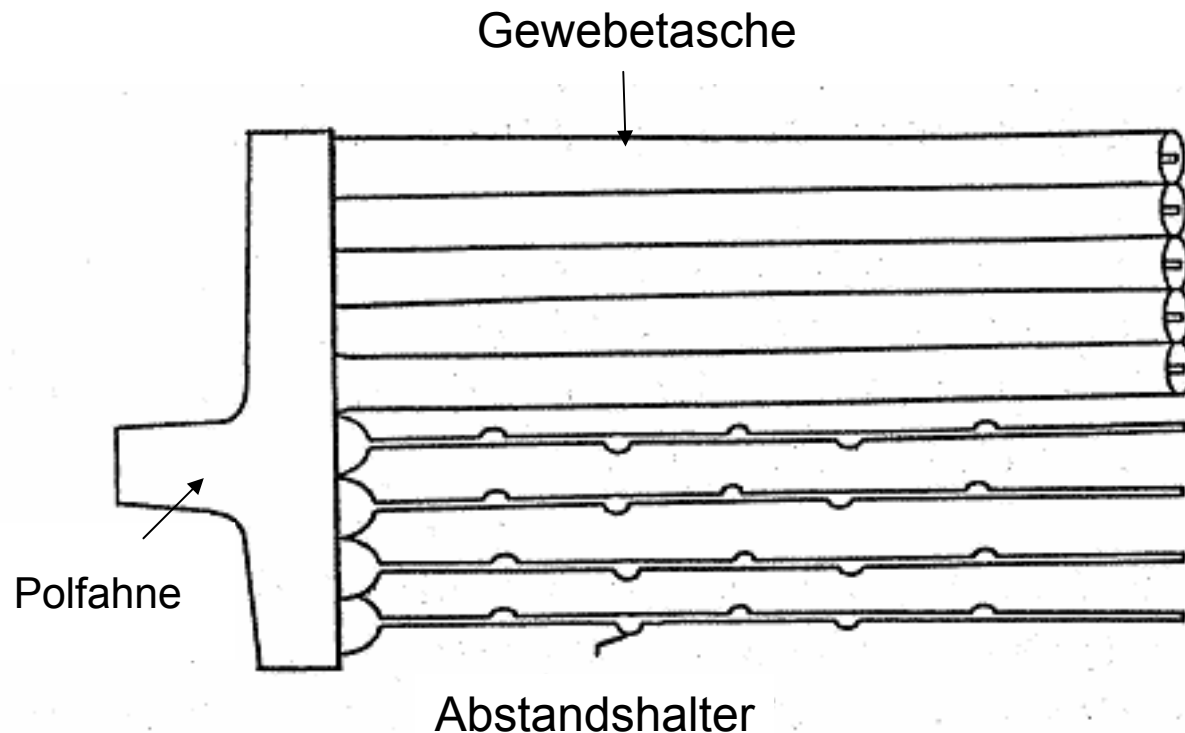
Linien "gleichen Widerstandes" sind eingezeichnet.

Aufbau von Batterien und Zellen



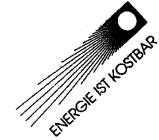
Panzerplatte/Röhrchentaschenplatte für die positive Elektrode

Stabilisierung der aktiven Masse durch einen festen, elektrolytdurchlässigen Vliesstoff

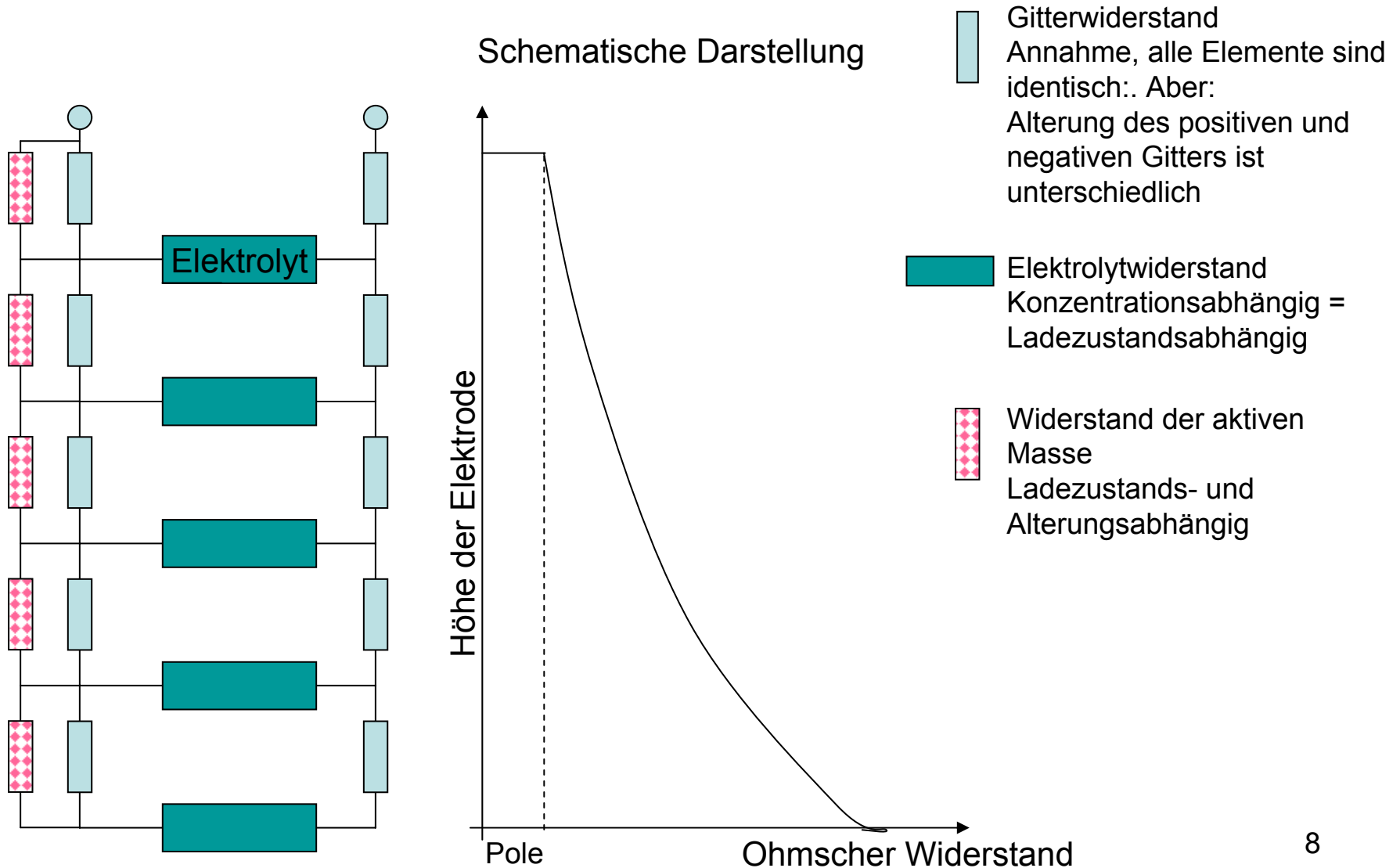


- deutlich höhere Produktionskosten im Vergleich zu "pastierten" Gitterplatten
- bei zyklischer Belastung Verlängerung der Lebensdauer um ca. 100 %
- "gerillte" Oberfläche - d.h. Elektrolyt kann für den Bau einer Rekombinationsbatterie nicht im Vlies festgelegt werden.
- höherer elektrischer Widerstand wegen Vlies
- wegen Korrosion kann kein Kupfer verwendet werden.

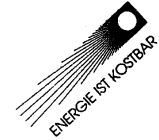
Aufbau von Batterien und Zellen



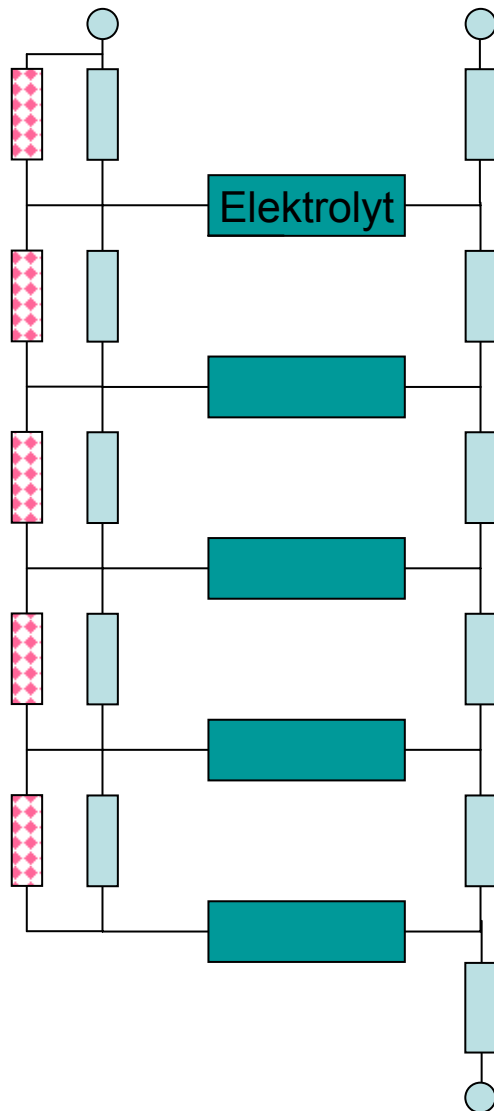
Längswiderstand der Elektroden



Aufbau von Batterien und Zellen

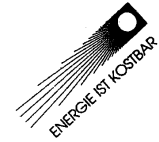


Längswiderstand der Elektroden



- Der Längswiderstand ist die Ursache für eine ungleichmäßige Stromverteilung beim Entladen.
- Die ungleichmäßige Entladung verändert die verschiedenen Widerstandselemente unterschiedlich (Abhängigkeiten von Konzentration und Ladezustand).
- Konstruktive Änderungen (Leitfähigkeitserhöhung eines der beiden Gitter, Anordnung der Pole haben große Auswirkungen)

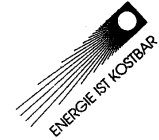
Anordnung mit gleichmäßigem Längswiderstand



Zusätze und Legierungsbestandteile von Bleibatterien

Material	Einsatz	Wirkung
Antimon	Bestandteil des positiven Gitters	Erhöht die Zyklenfestigkeit der Batterie und härtet das Gitter; Durch Korrosion wird Antimon aus dem Gitter herausgelöst und verringert die Wasserstoffüberspannung.
Cadmium	Bestandteil des positiven Gitters	Unterliegt den gleichen Korrosionsprozessen wie Antimon, verhindert aber die negativen Wirkungen von Antimon und erzeugt sehr feine, korrosionsfeste Legierungen.
Calcium	Bestandteil des positiven und negativen Gitters	Härtet Blei und verbessert die Handhabbarkeit während der Produktion
Lignin und andere organische Zusatzstoffe	Bestandteil der negativen Masse	Stellt sicher, dass die poröse Struktur der negativen Masse erhalten bleibt und die Elektroden nicht "verbleien" (= Bildung von kompaktem Blei). Erhöht die Wasserstoffüberspannung.
Zinnsulfat	Elektrolyt	Verbessert die Mikrostruktur und die entnehmbare Kapazität

Aufbau von Batterien und Zellen



Separator

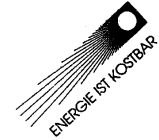
Funktion

- Abstand zwischen den Elektroden zur Vermeidung von Kurzschlüssen
- Erzeugung von gleichmäßigem Volumen für den Elektrolyt
- keine elektrische Leitfähigkeit, aber hohe Porosität und Ionendurchlässigkeit
- bei Batterien mit interner Gasrekombination Bereitstellung von Gaskanälen
- Vermeidung von Kurzschlüssen im "Schlammraum" → Tasche-separation
- Verhinderung von Dendritenbildung (Bleifäden durch den Separator, die die Elektroden verbinden und Kurzschluss erzeugen) - Entstehung z.B. durch Auflösen von Bleisulfat bei sehr tiefer Entladung

Materialien

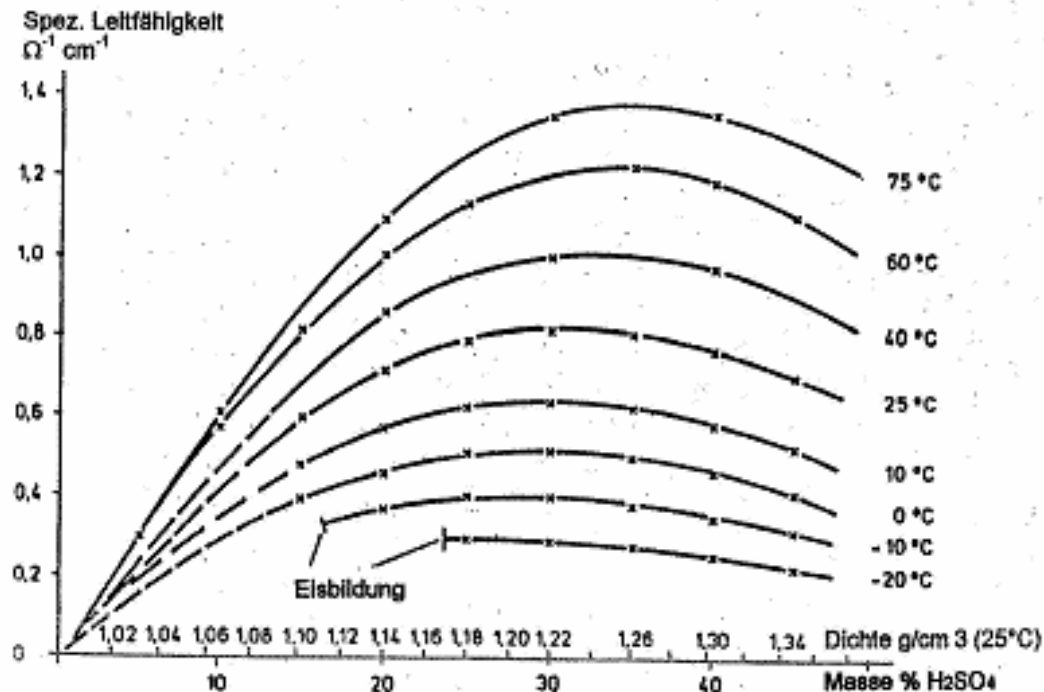
- hochporöses PE oder PVC
- oft mit Vliesauflage zur Verringerung von Abschlämmung und Aufbau von externem Druck auf die Elektrode

Aufbau von Batterien und Zellen



Elektrolyt

Spezifische Leitfähigkeit, Temperatur und Dichte



Gesamtmenge von HSO_4^- Ionen muss ausreichen, damit aktive Masse "vollständig" (ca. 60%) entladen werden kann und trotzdem die Leitfähigkeit ausreichend hoch bleibt.

Folge:

1. Hohe Konzentration oder
2. großer Elektrodenabstand bzw. sehr hohe Porosität

Anforderungen

Konzentrationsbereich in Abhängigkeit von der Anwendung:

- Korrosion ist konzentrationsabhängig.
- Betriebsbedingungen bei tiefer Entladung beachten:
 - Bleisulfat geht verstärkt in Lösung,
 - Risiko von Eisbildung steigt,
 - Leitfähigkeit nimmt ab

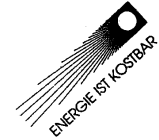
Großer Abstand zwischen den Elektroden erhöht Zellenwiderstand weil ohmscher Widerstand der Zelle durch Elektrolyt bestimmt wird!

Hohe Porosität und geringer Elektrodenabstand lösen das Problem nur für kurze Entladungen, nicht für die aktive Masse in der Mitte der Elektrode.

Hohe Porosität ist mechanisch problematisch .

Kompromisslösung erforderlich

Aufbau von Batterien und Zellen



Batterien mit festgelegtem Elektrolyt (Gel oder Vliesbatterien)

- Oberstes Ziel: Bildung von Gaskanälen von der positiven Elektrode zur negativen, damit Wasserverlust vermieden werden kann
- Gasfreisetzung kann nicht vollständig vermieden werden - Überdruckventil erforderlich (VRLA oder VLA-Batterien - Valve regulated Lead acid batteries - Ventilgesteuerte Batterien – Verschlussene Batterien)
- Nebenwirkung: Säure ist durch Kapillarwirkung örtlich gebunden – vertikale Bewegung des Elektrolyten = Bildung von Säureschichtung wird verringert.
- Vlies bzw. Gel reduziert das Volumen, das bei gleichem Elektrodenabstand für den Elektrolyt zur Verfügung steht
 - höhere Konzentration → höhere Ruhespannung und andere Korrosionsbedingungen (Üblicherweise ca. $0,04 \text{ g/cm}^3$ mehr, E_0 steigt um $0,04 \text{ V/Zelle}$)
 - Elektrolytmenge ist begrenzt und reduziert Kapazität ("starved electrolyte cells" - "verhungerte" Zellen)
 - geringere Wärmekapazität, da Elektrolytmenge die Wärmekapazität bestimmt
 - höhere Temperaturempfindlichkeit
- Höhere Temperaturbelastung durch Rekombinationswärme ($2,1 \text{ kJ/Ah}$ bzw. $0,6 \text{ W/A}$)
 - **Thermische Selbstzerstörung, wenn der Ladestrom nicht begrenzt ist.**
- Wasserverlust am Ende der Lebensdauer (Alterungseffekt) oder Überladung führt zu Kontaktproblemen zwischen aktiver Masse und Gel bzw. Vlies
- Kein Nachfüllen von Wasser möglich

Ventilstopfen

Allgemeine Funktionen

- Mechanische Abdeckung und Rückhaltung
- Flammbremse, rückzündungshemmende Funktion wird manchmal integriert
- Konzentration wässriger Schwefelsäure im Ruhezustand ist von Temperatur und Luftfeuchtigkeit (sofern Zutrittsmöglichkeit - Stopfen) abhängig – Schwefelsäure ist hygroskopisch!

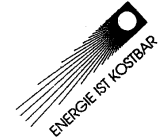
Zellen mit flüssigem Elektrolyt

- Auffüllen mit Wasser und Messung des Elektrolytstandes - Optionen: ausreichender Füllstand wird optisch angezeigt
Anschluss an ein automatisches Nachfüllsystem - Schwimmer öffnet und verschließt ein Ventil
- Öffnung zur Messung der Elektrolytdichte

Zellen mit festgelegtem Elektrolyt (Rekombination)

- Sicherheitsventil, das die Zelle gasdicht verschließt, aber bei einem Überdruck von ca. 50 mbar öffnet und dann wieder gasdicht schließt

Aufbau von Batterien und Zellen

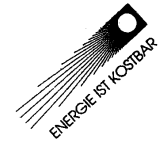


Konstruktive Anforderungen an Zellen

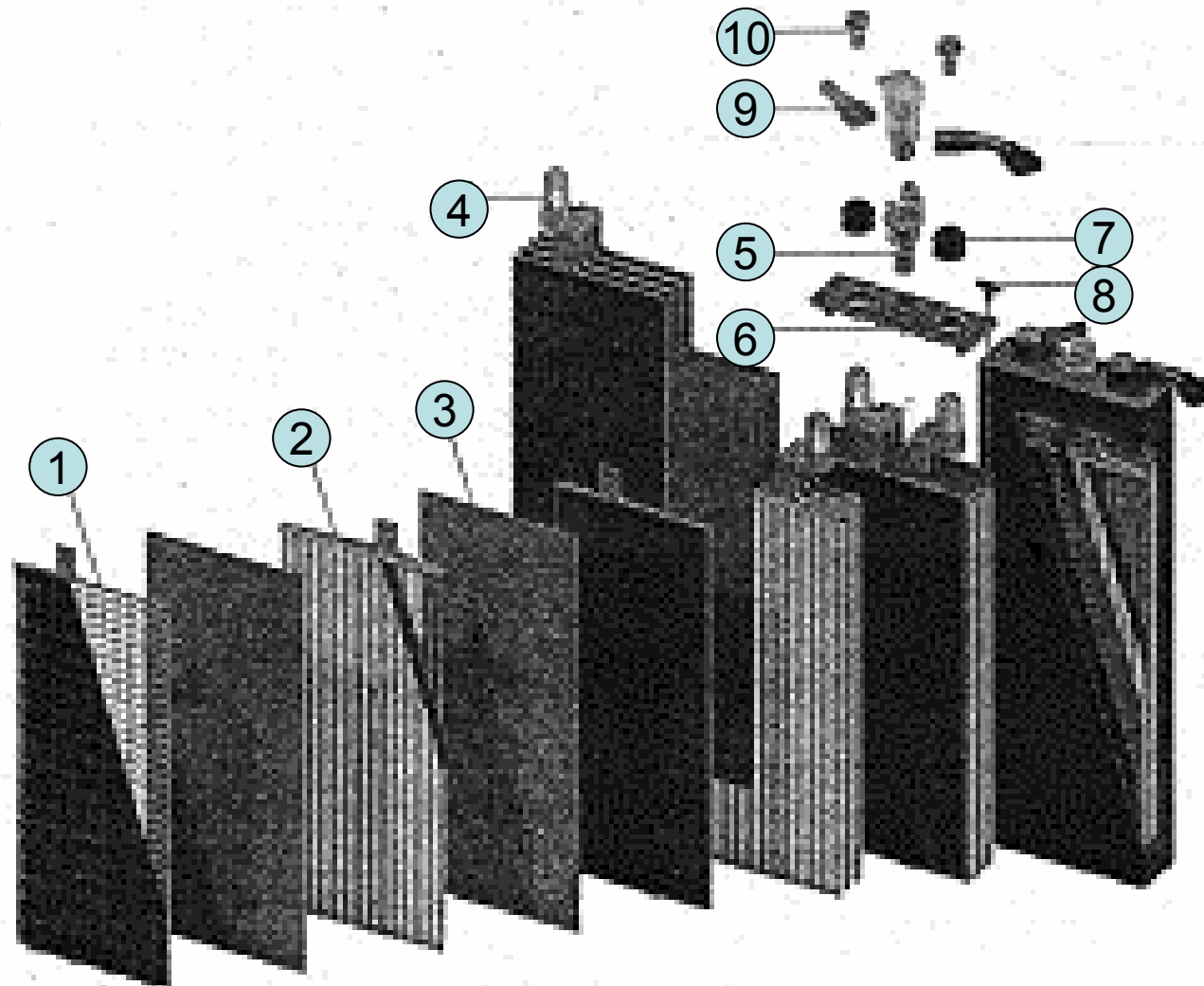
Ausgehend von gleichmäßiger aktiver Masse (bzgl. Mikrostruktur (Kristallinität und Porosität) und chemischer Zusammensetzung

1. Gitter und Pole aus sehr gut leitenden, korrosionsfesten Materialien
2. Gitterstruktur und Ort der Verbindung mit den Polen müssen einen sehr geringen Widerstand haben und eine gleichmäßige Stromverteilung in den Elektroden ermöglichen
3. Elektrodendicke muss sehr gleichmäßig sein
4. Dicke des Elektrolytraums zwischen den Elektroden muss sehr gleichmäßig sein
5. Separator muss eine hohe Porosität und Benetzbarkeit für wässrige Schwefelsäure haben und keine Adsorptionsmöglichkeiten / Kristallkeime für Bleiverbindungen bieten
6. Elektrodenpaket muss mechanisch fest eingebaut sein, so dass während des Ladens und Entladens die Dicke des Elektrolytraums konstant bleibt.
7. Verschlussstopfen und Gehäuse dürfen keinen Wasserdampfaustausch mit der Atmosphäre ermöglichen.
8. Nachfüllen mit Wasser / Kontrolle des Elektrolyten muss möglich sein
9. Explosionsgefahr muss konstruktiv beherrscht werden, z.B. durch Rückzündungshemmung (Zündfunke außen schlägt nicht durch) der Stopfen oder zentrale Ableitung der Gase
10. Bei verschlossenen Batterien:
Verschlussstopfen und Gehäuse müssen für Wasserstoff undurchlässig sein

Aufbau von Batterien und Zellen



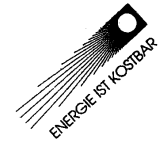
Zellenaufbau



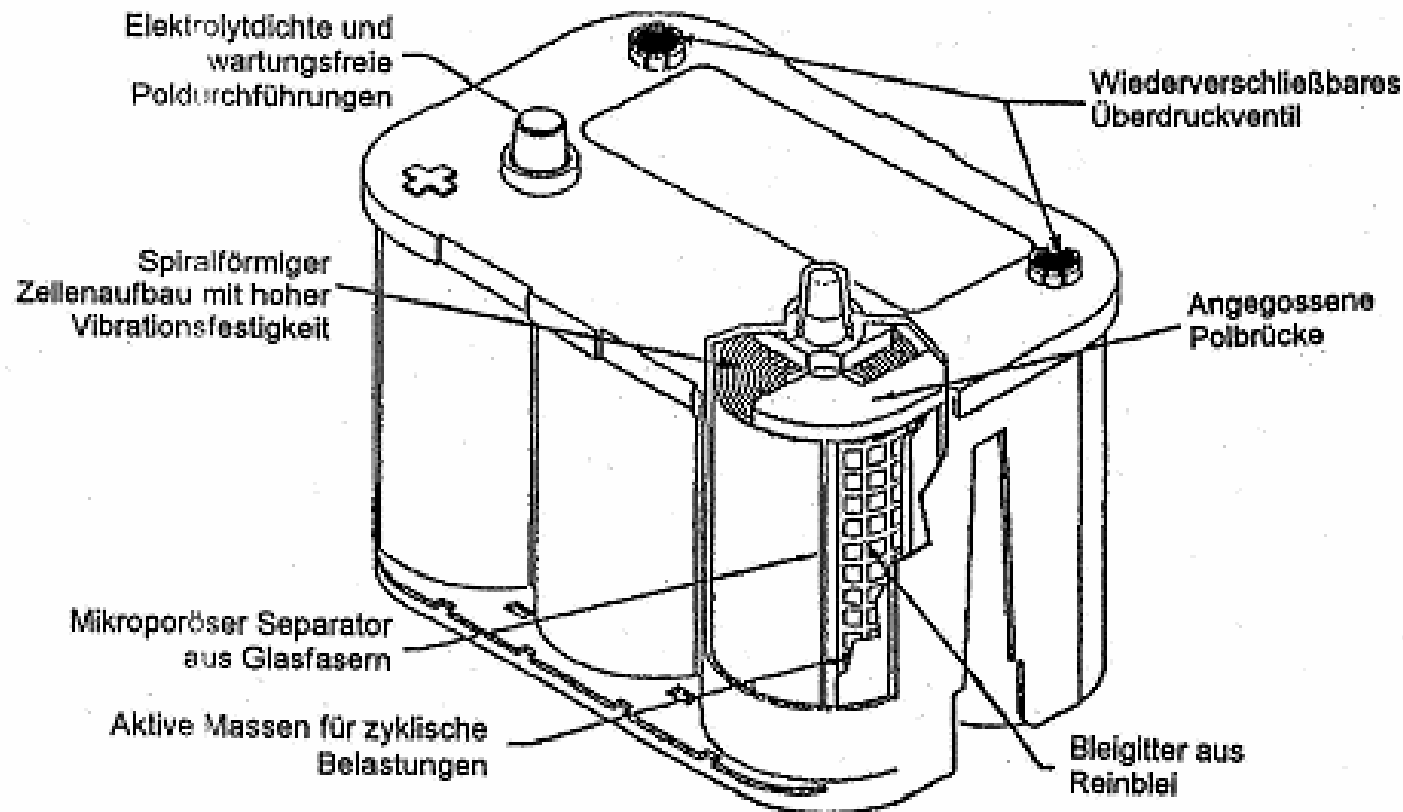
1. Negative Elektrode
2. Positive Elektrode
3. Separator
4. Pol und Polbrücke
5. Wassernachfüllstopfen
6. Zellendeckel
7. Dichtung für Poldurchführung
8. Anschluss für Elektrolytumwälzung
9. Gummiumspritzer Zellenverbinder
10. Polschraube für Zellenverbinder

Aufbau einer 2 Volt Zelle mit Panzerplattenelektrode
Für Anwendungen in Flurförderzeugen

Aufbau von Batterien und Zellen



Gewickelte Rundzellen



1. Fester mechanischer Aufbau erlaubt Verwendung von Feinblei
2. Verwendung von Vlies als Abstandshalterung zwischen den Zellen (VRLA-Batterie)
3. Geringer Widerstand, sehr hohe Leistungsdichten möglich
4. z.B. Optima/Gates für Starterbatterien oder Bolder/TMF Zellen für Gerätebatterien (nicht mehr verfügbar)