

Säureschichtung in Bleibatterien

Andreas Jossen, BaSyTec GmbH
www.basytec.de, aj@basytec.de

Ursachen der Säureschichtung

In verschiedenen Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Säureschichtung in Bleibatterien ungünstige Auswirkungen auf die Zellcharakteristik hat. Demnach verschlechtert die Schichtung den Ladungs- und Energiewirkungsgrad und verringert die entnehmbare Kapazität.

Innerhalb einer Bleibatterie gibt es mehrere Ursachen, die für die Entstehung und für die Aufhebung einer Säureschichtung verantwortlich sind. Diese sind Gravitation, Diffusion und Vermischung durch aufsteigende Gasblasen. Bei größeren Klemmenströmen können die Spannungsabfälle an den Gittern zu unterschiedlichen Querstromdichten und so zu einer Säureschichtung führen. Nach ist dieser Effekt jedoch für Ströme, die kleiner als I_{10} sind, nicht von Bedeutung. Bei bewegten Batterien, kann auch die durch die Beschleunigungen hervorgerufene Wellenbewegung zur Vermischung führen. Für die Entstehung einer Säureschichtung gibt es mehrere Ursachen:

- ♦ Die beim Laden an den Platten entstehende Schwefelsäure ist schwerer als die verdünnte Schwefelsäure, so daß sie auf Grund der Gravitation nach unten "fällt".
- ♦ Unterhalb der Platten befindet sich der Schlammraum, der zur Aufnahme von ausgefallenem aktivem Material dient. Während einer Entladung nimmt die Elektrolytdichte zwischen den Platten ab. Auf Grund der höheren Dichte der Säure unterhalb der Platten und der geringen Diffusionsgeschwindigkeit¹ nimmt diese Säure an der Reaktion nicht teil.
- ♦ Oberhalb der Platten befindet sich der freie Elektrolytraum, der i.d.R. mehrere Zentimeter hoch ist. Beim Laden erhöht sich die Dichte 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.

Alle drei Mechanismen haben gemeinsam, daß sie im oberen Bereich der Batterie zur Verringerung und im unteren Bereich zur Erhöhung der Säuredichte beitragen,

¹ Der Diffusionskoeffizient für verdünnte Schwefelsäure ist stark abhängig von der Säuredichte und liegt nach Messungen von Armenta-Deu und Mitarbeitern zwischen $1 \cdot 10^{-9}$ und $20 \cdot 10^{-9}$ m²/s.

also zu einer Schichtung führen. Daß tatsächlich alle drei Mechanismen zur Schichtungsbildung beitragen, geht aus der Abbildung hervor.

In Abbildung 1 sind die Dichteverhältnisse für einen mehrere Tage andauernden solartypischen Tageszyklus dargestellt. Die Batterie wird hierbei zwischen etwa 95% und 65% Ladezustand zyklisiert (solartypischer Sommertag). Die Ladespannung wurde bei dieser Meßreihe auf 2.25 V/Zelle, die Temperatur auf 25°C festgelegt, so daß die Bildung der Schichtung nicht durch entstehende Gasblasen gestört wurde.

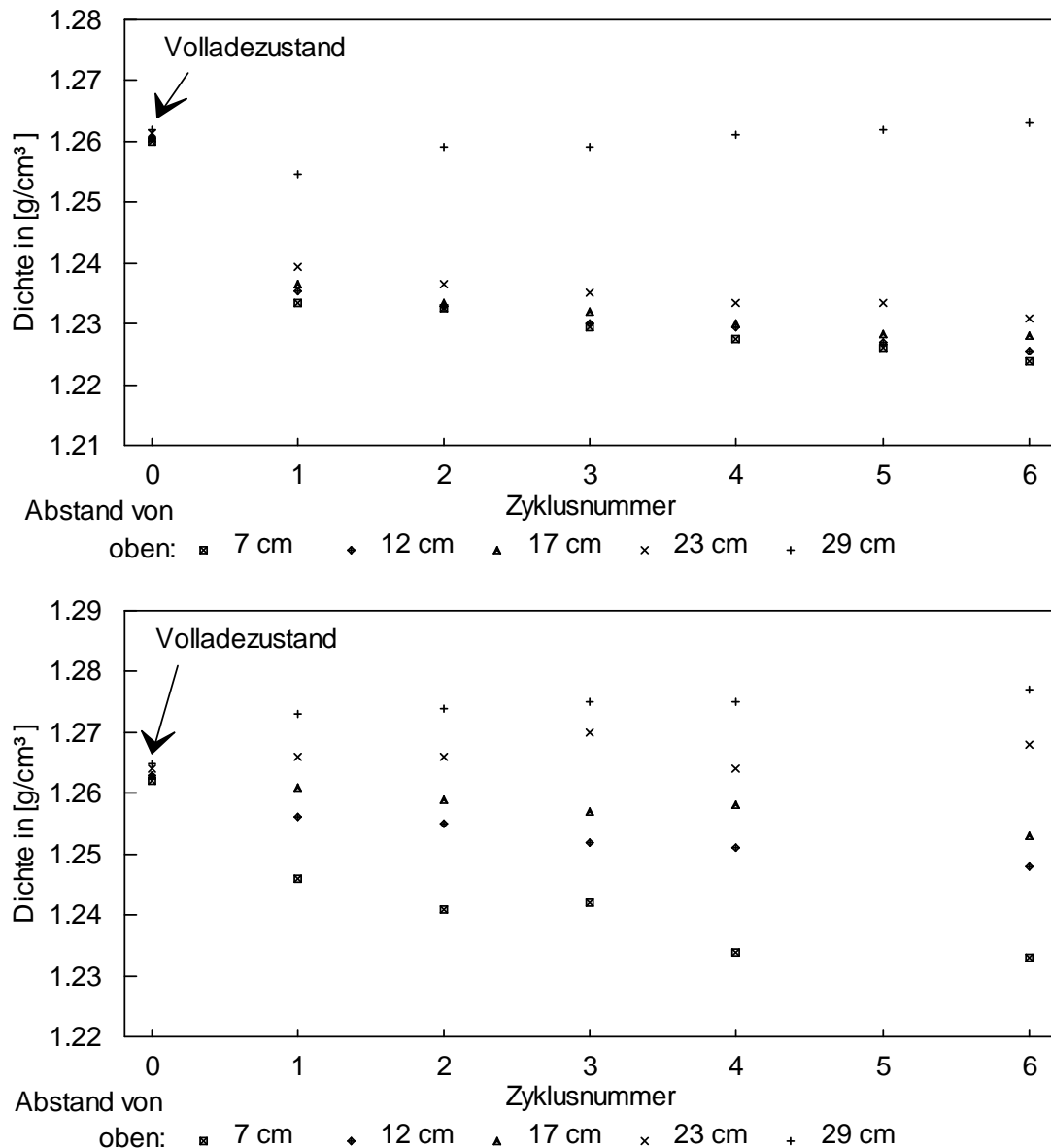


Bild 1: Entstehung einer Schichtung bei einer solartypischen Tageszyklisierung mit einer Zyklentiefe von $0.3 \cdot K_{10}$. Oben: Säuredichten bei einem Ladezustand von etwa 0.95 (kurz vor dem Sonnenuntergang). Unten: Säuredichten bei einem Ladezustand von etwa 0.65 (kurz vor dem Sonnenaufgang).

Die Lage der Meßpunkte geht aus Bild hervor.

Die Messungen zeigen folgende Verhältnisse in der Batterie:

- ◆ Bereits beim ersten Zyklus stellt sich eine signifikante Schichtung ein, die dann bei weiterer Zyklierung nur noch langsam zunimmt.
- ◆ Die Säuredichte am Boden der Zelle weist wesentlich höhere Werte als die Nenndichte¹ auf. Auch bei einem Ladegrad von 0.65 beträgt die Dichte bei dem hier gewählten Beispiel noch etwa 1.26 g/cm³.
- ◆ Die Schichtung ist zwischen den Platten nach einer Ladephase wesentlich größer als nach einer Entladephase.
- ◆ Die Änderung der Säuredichte oberhalb und unterhalb der Platten in Abhängigkeit von dem Ladegrad ist kleiner als die Änderung der Säuredichte zwischen den Platten.

In Bild 2 ist der Dichteverlauf für den 6. Zyklus dargestellt (vgl. Bild). Deutlich erkennbar ist, daß die Dichteänderung im oberen Bereich wesentlich geringer als im unteren Bereich ist. Es zeigt sich auch, daß sich an den Plattenkanten ein großer Dichtegradient einstellt.

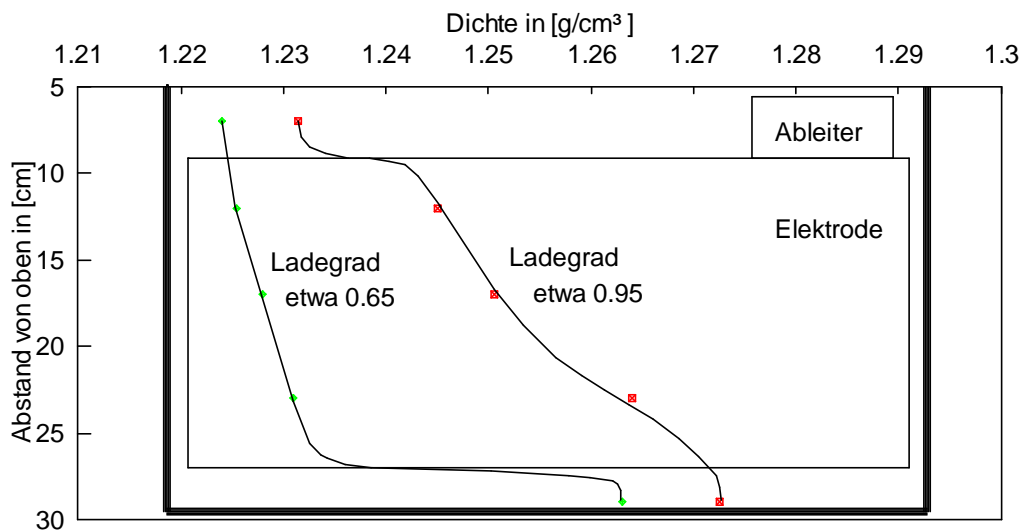


Bild 2: Dichteverlauf für zwei unterschiedliche Ladegrade

Für die hier durchgeführten Messungen sollen der Gesamtschichtungsgrad (S_G) und der Schichtungsgrad zwischen den Platten (S_P) eingeführt werden:

$$S_G = \frac{\rho_{29} - \rho_7}{22\text{cm}} \quad S_P = \frac{\rho_{23} - \rho_{12}}{11\text{cm}} \quad (1)$$

¹ Dichte im Volladezustand und bei Nennfüllmenge (hier 1.26 g/cm³)

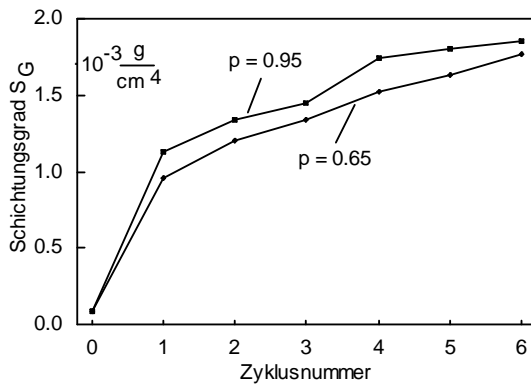


Bild 3: Der Schichtungsgrad S_G für die solartypische Tageszyklisierung

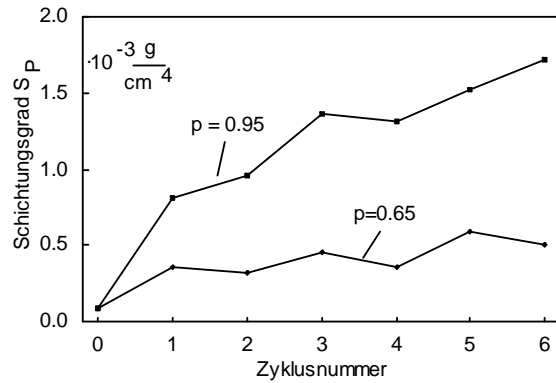


Bild 4: Der Schichtungsgrad S_P für die solartypische Tageszyklisierung

Die Bilder 3 und 4 zeigen, daß der Gesamtschichtungsgrad fast unabhängig vom Ladezustand ist, wohingegen der Schichtungsgrad zwischen den Platten stark vom Ladezustand abhängt. Interessant ist, daß, abgesehen vom ersten Zyklus, in allen Fällen der Schichtungsgrad annähernd linear mit der Zykluszahl ansteigt (zumindest bei den hier betrachteten 6 Zyklen).

Auswirkung auf die Ausnutzung der Elektroden

Da auf Grund der Schichtung die lokale Ruhespannung im unteren Bereich höher als die im oberen Bereich ist, wird die Batterie bevorzugt im oberen Bereich geladen und im unteren Bereich entladen. Dies läßt darauf schließen, daß sich die vertikale Inhomogenität innerhalb einer Batterie aus der Inhomogenität der Säuredichte und der Inhomogenität des Umwandlungsgrades der aktiven Masse zusammensetzt. Eine weitere Folge der Schichtung ist, daß im unteren Bereich der Ladezustand der Elektroden immer kleiner als im oberen Bereich ist. Im ruhenden Bleiakкумуляtor entstehen Kreisströme, die zur Ladung der oberen Plattenteile und zur Entladung der unteren Plattenteile führen, also die Inhomogenität der Umwandlungsgrade über der Höhe noch verstärken, dafür aber die Säureschichtung verringern.

Für die Alterung ergibt sich auf Grund der Schichtung:

- ◆ Da die Batterie im unteren Bereich stärker zyklisiert wird, kommt es in diesem Bereich zu einer verstärkten zyklisierungsbedingten Alterung.
- ◆ Da im unteren Bereich der Ladezustand immer kleiner als im oberen Bereich ist, dieser Bereich also nur sehr selten vollgeladen und häufig sehr tief entladen wird und in diesem Bereich eine hohe Dichte herrscht, kommt es hier zu einer verstärkten Sulfatation.
- ◆ Da im oberen Bereich die Säuredichte sehr klein werden kann, kommt es hier zur verstärkten Bildung von Dendriten und zu einer verstärkten Korrosion.

Analysen an geschlossenen Bleibatterien, die in Solaranlagen betrieben wurden, haben die von der Höhe abhängigen Alterungsmechanismen bestätigt.

Auswirkung auf die Spannungslage beim Laden und Entladen

Auf Grund der Säureschichtung entsteht während des Ladens und Entladens eine inhomogene Querstromverteilung innerhalb einer Batterie. Im Vergleich zu einer Batterie mit homogenisiertem Elektrolyten ergeben sich somit betragsmäßig höhere Überspannungen.

Die Spannungsdifferenz zwischen nicht umgewälztem und umgewälztem Betrieb ist für einen Tag in Bild dargestellt. In beiden Fällen wurde dieselbe Batterie verwendet und mit einem solartypischen Wochenzyklus belastet. Es ist erkennbar, daß bei der nicht umgewälzten Batterie beim Laden um bis zu 30 mV/Zelle höhere Spannungen und beim Entladen um bis zu 20 mV/Zelle kleinere Spannungen als bei der umgewälzten Batterie auftreten. Damit verbunden sind eine Verringerung des Energiewirkungsgrades und eine Verlängerung der Ladedauer während einer IU-Ladung. Aus den Daten der Wochenzyklisierung ergibt sich ein Energiewirkungsgrad von 90,1% ohne Säureumwälzung, wohingegen bei umgewälztem Betrieb ein Energiewirkungsgrad von 91,0% erreicht wird. Der Ladungswirkungsgrad beträgt in beiden Fällen 96,8% (jeweils für eine Woche).

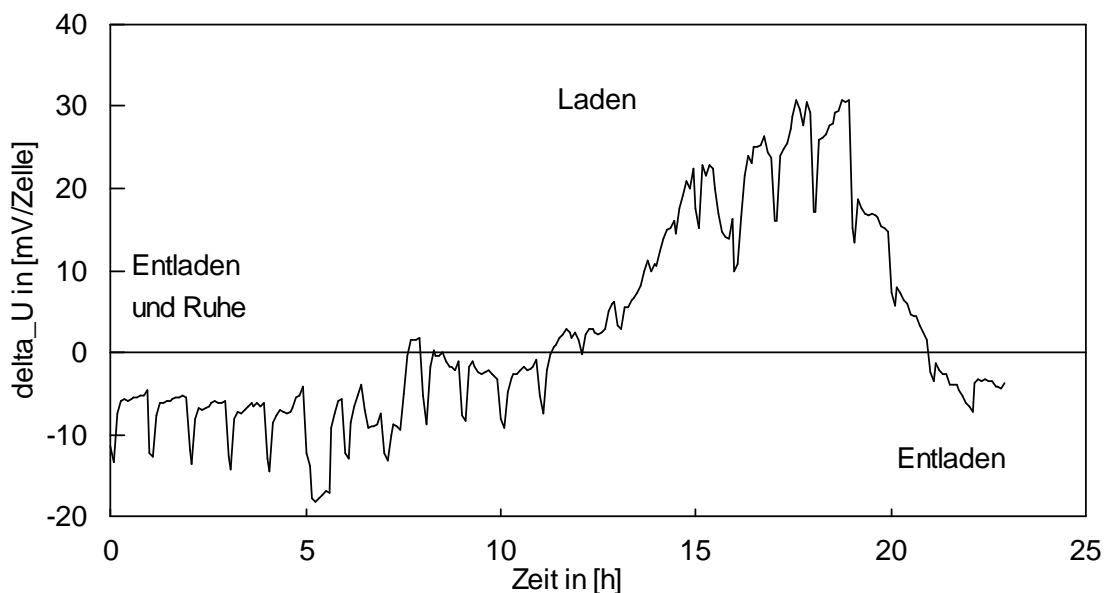


Bild .5: Spannungsdifferenz einer Batterie, die mit und ohne Umwälzung solartypisch zyklisiert wurde. Positive Werte bedeuten, daß die Batterie ohne Umwälzung die höhere Spannungslage aufweist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Säureschichtung zu einer inhomogenen Ausnutzung der Elektroden und zu einer ungünstigeren Spannungslage beim Laden und beim Entladen führt. Als Folgen ergeben sich ein ungünstigerer Energiewirkungsgrad, ein schlechteres Verhalten beim Laden und eine beschleunigte Alterung, im Vergleich zu einer Batterie mit homogenisiertem Elektrolyten.

Weiterführende Literatur

- [1] Goodman, S.:
100 Years of Acid Circulation Systems,
Batteries International, Heft 14, 1993, S. 88 - 89
- [2] Meiwes, J.:
Investigations on Acid Stratification in Lead-Acid-Batteries,
7. symposium international du véhicule électrique routier (EVS 7) Versailles,
1984, S.41 - 46
- [3] Saupe, G. und Jossen, A.:
Modellierung von Bleiakкумуляtoren in photovoltaischen Anlagen - Kritische
Nachfragen und Thesen,
Arbeitstreffen "Simulation Regenerativer Elektrischer Energiesysteme", Uni-
versität Oldenburg, Forschungsgruppe Physik regenerativer Energiequellen,
Juni 1991
- [4] Tomantschger, K.:
Effects of Electrolyte Agitation on the Performance of Lead-Acid Traction Bat-
teries at Various Temperatures,
Journal of Power Sources, Vol. 13, 1984, S. 137 - 149
- [5] Armenta, C. et al.:
Characterization of high Capacity Accumulators for Multipurpose Uses in Pho-
tovoltaic Power Plants and small Application,
Solar and Wind Technology, Vol 7, Heft 2/3, 1990, S. 337 - 340
- [6] Armenta, C. et al.:
Influence of Current Rate onto a Lead-Acid Cell Performance in Photovoltaic
Applications,
Solar and Wind Technology, Vol 6, Heft 6, 1989, S. 667 - 673
- [7] Armenta, C.:
Cycling Efficiency Improvement in Photovoltaic Lead-Acid Storage Batteries,
Solar and Wind Technology, Vol. 6, Heft 5, 1989, S. 541 - 549
- [8] Doria, J. et al.:
Effects of Electrolyte Flow on the Performance of Lead-Acid Cells,
Journal of Power Sources, Vol. 22, 1988, S. 115 - 131
- [9] Armenta-Deu, C. et al.:
Determination of the Diffusion Coefficient for Sulfuric Acid in Lead-Acid Batte-
ries: Influence of the Diffusion Phenomenon on Low-Rate Operation,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 137, NO. 4, 1990, S. 1030 - 1035