

# Untersuchungen an vielzelligen Batterien

## In Serie geschaltete Batterien

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

Um in PV-Systemen die Ströme und damit die Verluste möglichst klein zu halten, werden Systemspannungen bis zu mehreren hundert Volt gewählt. Hohe Spannungen haben den Vorteil, daß ein eventuell angeschlossener Wechselrichter lediglich aus einer Wechselrichtervollbrücke bestehen muß und daher das Hochsetzen der Spannung entfallen kann. So lassen sich wesentlich bessere Wirkungsgrade (Wechselrichter- und Systemwirkungsgrad) erzielen. Die hohen Spannungen haben jedoch auch zur Folge, daß die für die Speicherung notwendigen Batterien aus vielen in Serie geschalteten Einzelzellen bestehen. Erfahrungen mit derartigen Anlagen haben gezeigt, daß sich im Laufe der Zeit die Charakteristiken der Zellen unterschiedlich verändern. Die Folge ist, daß einzelne Zellen frühzeitig ausfallen. Damit verbunden ist dann ein Ausfall der gesamten Speicherbatterie und somit auch ein Ausfall der gesamten Anlage. Das unterschiedliche Verhalten von Einzelzellen in einer Serienschaltung und die damit verbundenen langfristigen Folgen werden im weiteren als "**Serieneffekt**" bezeichnet.

In Abbildung 0 ist ein vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Serienschaltung dargestellt. Man erkennt, daß sich auf Grund der Verlustströme die Ladegrade der einzelnen Zellen unabhängig voneinander einstellen können. Da die Spannung  $U_{oi}$  und der Innenwiderstand  $R_i$  ebenfalls vom Ladegrad abhängen, kann sich so eine veränderte Zellcharakteristik ergeben.

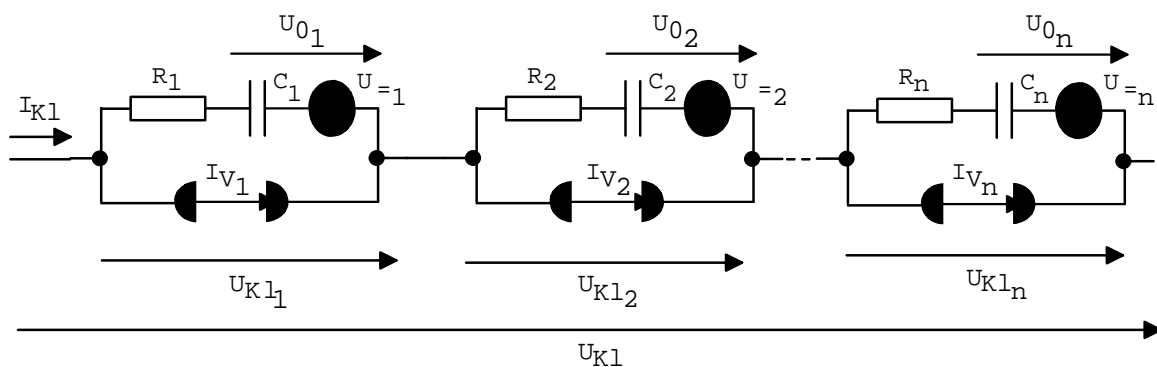


Bild 0: Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Serienschaltung

Für die Klemmengrößen der Gesamtbatterie folgt:

$$I_{Kl} = I_{Kl_1} = I_{Kl_2} = \dots = I_{Kl_n} \quad (0)$$

$$U_{Kl} = \sum_{i=1}^n U_{Kl_i} = \sum_{i=1}^n (R_i \cdot (I_{Kl} - I_{V_i}) + U_{0_i}) \quad (1)$$

Der Innenwiderstand  $R_i$  hängt hierbei vom Ladegrad, der Temperatur und dem Hauptreaktionsstrom der jeweiligen Zelle ab. Der Verluststrom ist von der Temperatur und der Zellspannung abhängig.

Für den Fall eines **eingepprägten Klemmenstromes** gilt für die Abhängigkeit der Klemmenspannung einer Zelle von den Parametern einer anderen Zelle:

$$\frac{\delta U_{Kl_k}}{\delta R_j} = 0 \quad , \quad \frac{\delta U_{Kl_k}}{\delta I_{V_j}} = 0 \quad , \quad \frac{\delta U_{Kl_k}}{\delta U_{0_j}} = 0 \quad \text{für } k \neq j \quad (2)$$

Eine Änderung des Innenwiderstandes, der EMK oder des Gasungsstromes einer Zelle bewirkt zwar eine Veränderung der entsprechenden Zellspannung und der Gesamtspannung, hat jedoch keinen Einfluß auf die Spannungen der restlichen Zellen. Ein ganz anderes Verhalten zeigt sich bei **eingepprägter Klemmenspannung**. Für den Klemmenstrom ergibt sich:

$$I_{Kl} = \frac{U_{Kl} + \sum_{i=1}^n (R_i \cdot I_{V_i} - U_{0_i})}{\sum_{i=1}^n R_i} \quad (3)$$

Da für die hier gemachte Betrachtung die Abhängigkeit des Innenwiderstandes vom Klemmenstrom eine untergeordnete Rolle spielt, kann die Abhängigkeit des Klemmenstroms von den Parametern einer Zelle (Zelle j) wie folgt angegeben werden:

$$\frac{\delta I_{Kl}}{\delta R_j} = \frac{I_{V_j} \cdot \sum_{i=1}^n R_i - U_{Kl} - \sum_{i=1}^n (R_i \cdot I_{V_i} - U_{0_i})}{\left(\sum_{i=1}^n R_i\right)^2} \quad , \quad \frac{\delta I_{Kl}}{\delta I_{V_j}} = \frac{R}{\sum_{i=1}^n R_i} \quad , \quad \frac{\delta I_{Kl}}{\delta U_{0_j}} = \frac{-1}{\sum_{i=1}^n R_i} \quad (4)$$

Und für die Abhängigkeit der Klemmenspannung einer Zelle von den Parametern einer anderen Zelle folgt dann:

$$\frac{\delta U_{Kl_k}}{\delta R_j} = R_k \cdot \frac{\delta I_{Kl}}{\delta R_j} \quad , \quad \frac{\delta U_{Kl_k}}{\delta I_{V_j}} = R_k \cdot \frac{\delta I_{Kl}}{\delta I_{V_j}} \quad , \quad \frac{\delta U_{Kl_k}}{\delta U_{0_j}} = R_k \cdot \frac{\delta I_{Kl}}{\delta U_{0_j}} \quad (5)$$

Jede Änderung eines Parameters einer Zelle bewirkt demnach eine Änderung des Klemmenstromes und somit eine Änderung aller Zellspannungen. Das heißt, daß die Charakteristik einer Zelle einen Einfluß auf die Arbeitspunkte aller anderen Zellen hat.

Die Nennkapazität der Gesamtbatterie kann ohne Modellierung der Zellspannungen beim Entladen, z.B. mit Hilfe des Shepherd Modells, nicht exakt angegeben werden.

Die bei Konstantstromentladung entnehmbare Ladung kann jedoch mit

$$\min_{1 \leq i \leq n} (K_{Zelle_i}) \leq K_{Ges} \leq \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n K_{Ze} \quad \text{für } I_{Ent} = \text{konst.} \quad (6)$$

eingegrenzt werden. Der untere Grenzwert gilt dann, wenn beim Entladevorgang der Spannungszusammenbruch der schlechtesten Zelle schlagartig erfolgt. Der Mittelwert der Einzelkapazitäten entspricht dann der Gesamtkapazität, wenn beim Entladen kein Spannungszusammenbruch erfolgt, sondern die Zellspannungen linear mit der Entladezeit abnehmen. Ein Beispiel für eine Kapazitätsmessung ist in Bild 1 dargestellt.

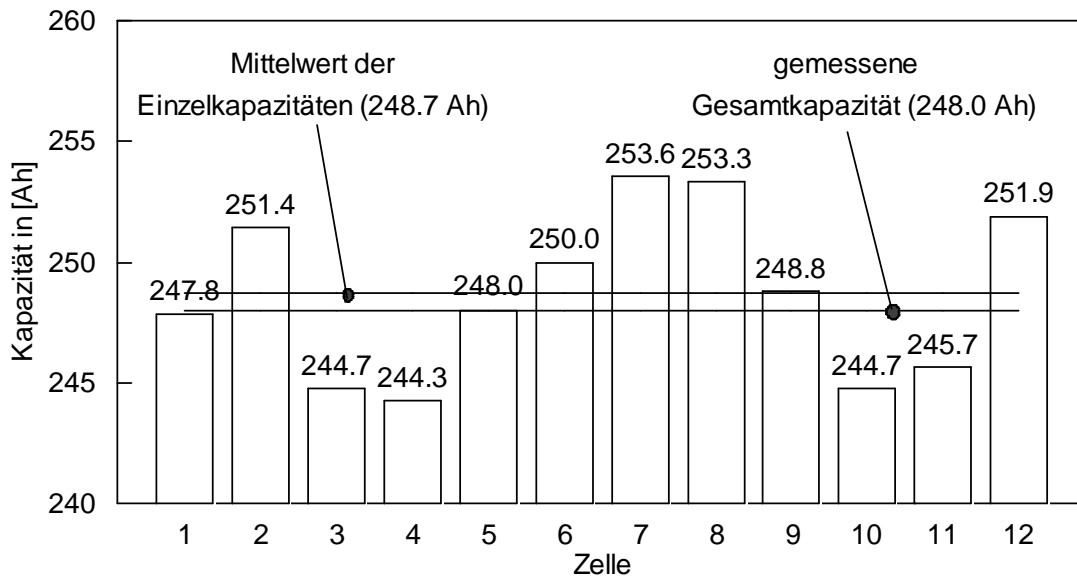


Bild 1: Vergleich der Zellkapazitäten, des Mittelwerts der Zellkapazitäten und der gemessenen Gesamtkapazität für eine Batterie vom Typ OPzS 200.

Da die Ladegrade der einzelnen Zellen  $p_i$  unterschiedlich sein können, kann der Ladegrad der Gesamtbatterie nicht exakt angegeben werden.

Für die Überladecharakteristik der Gesamtbatterie gilt im Fall einer geschlossenen Batterie der gleiche Zusammenhang wie für eine Einzelzelle :

$$I_V = I_0 \cdot \exp\left(\frac{U_{KI} - n \cdot U_N}{K_1} + K_2 \cdot \frac{T - T_N}{T \cdot T_N}\right) \quad (7)$$

$$\text{mit: } I_0 = \prod_{i=1}^n I_{0_i}^{K_{1_i}}, \quad K_1 = \sum_{i=1}^n K_{1_i}, \quad K_2 = \sum_{i=1}^n \frac{K_{1_i}}{K_1} \cdot K_{2_i} \quad (8)$$

Für den Fall, daß die Parameter  $K_{1_i}$  und  $K_{2_i}$  für alle Zellen identisch sind, gilt für die resultierenden Parameter der Gesamtbatterie:

$$I_0 = \prod_{i=1}^n I_{0_i}^{\frac{1}{n}} \quad , \quad K_1 = n \cdot K_{1_i} \quad , \quad K_2 = K_{2_i} \quad (9)$$

Für diesen Fall entspricht  $I_0$  dem geometrischen Mittel der Zellparameter  $I_{0_i}$ .

Für verschlossene Batterien gelten dieselben Zusammenhänge, wenn die Arbeitspunkte aller Zellen im gleichen Teilbereich (Gasungs-, Übergangs- oder Reduktionsbereich) liegen. Die Übergänge zwischen den Teilbereichen erfolgen bei der Gesamtbatterie jedoch um so "abgerundeter", je größer die Streuungen der Zellparameter sind.

Eine weitere Eigenschaft von in Serie geschalteten Batterien ist, daß zwischen zwei Volladungen die in den Zellen umgesetzten Verlustladungen identisch sein müssen:

$$\int_{t_1}^{t_2} I_{V_j} dt = \int_{t_1}^{t_2} I_{V_k} dt \quad (10)$$

Hierbei sind  $t_1$  und  $t_2$  die Zeitpunkte der Volladung.

### ***Ursachen einer Asymmetrie***

Die Ursache für den Serieneffekt ist das unterschiedliche Verhalten der Einzelzellen. Ein idealer Speicher setzt also ein identisches Verhalten aller Zellen voraus. Tatsache ist jedoch, daß schon fabrikneue Zellen deutlich unterschiedliche Charakteristiken aufweisen, was auf Fertigungstoleranzen zurückzuführen ist. Diese sind:

- ♦ Die Zellen sind mit Säure verschiedener Dichten gefüllt und die Füllmenge streut. In Bild 2 sind die Säuredichten und die Abweichungen der Füllmengen von der Nennfüllmenge einer neuen 24zelligen Batterie dargestellt. Es zeigt sich deutlich, daß Füllmenge und Säuredichte nicht korrelieren und sich daher beim Auffüllen mit destilliertem Wasser die Streuung der Säuredichte nicht verringert wird.
- ♦ Fertigungstoleranzen bei der Herstellung der Elektroden, wie etwa unterschiedliche Mengen von aktivem Material. Nach Angaben von Tuphorn können neue Zellen, die der gleichen Fertigungscharge entnommen sind, Kapazitätsunterschiede von bis zu 10% aufweisen.
- ♦ Bei Batterien mit festgelegtem Elektrolyten ist der Sättigungsgrad des Gels (Vlieses) einer erheblichen Streuung unterworfen.
- ♦ Unterschiede im mechanischen Aufbau

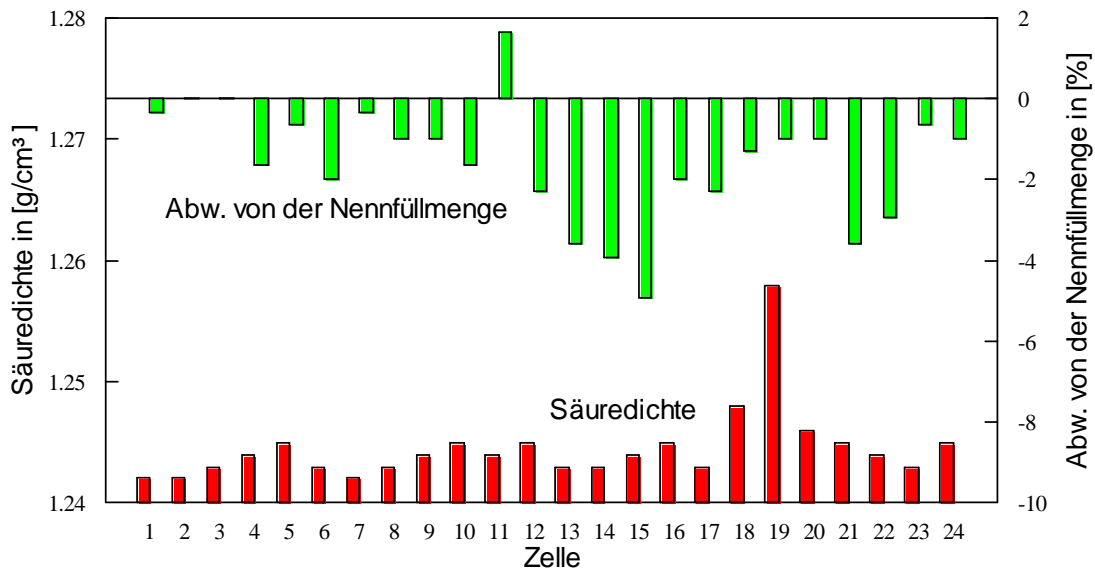


Bild 2: Säuredichten und Abweichungen von der Nennfüllmenge einer neuen 24zelliger Batterie

Messungen an Batterien der Typen *OPzS 150*, *OPzS 200*, *A 600*, *ABS II*, *Vb 614* und *Vb 625* haben ergeben, daß im Neuzustand die Batterien mit Panzerplatten eine kleinere Streuung bezüglich der Spannungslage und der Kapazitäten aufweisen als solche mit Gitter- oder Stabplatten.

Ein weiterer Grund für eine unterschiedliche Charakteristik kann eine inhomogene Temperaturverteilung sein. Bei größeren Batterieanlagen erfolgt die Unterbringung der Zellen oft in mehretagigen Stahlgestellen. Eigene Messungen haben gezeigt, daß bei einer Batterie die auf vier Etagen untergebracht ist, sich ein Temperaturunterschied von etwa 0.4 K pro Etage ergibt. Bei verschlossenen Batterien besteht ferner die Möglichkeit, daß durch die bei der Sauerstoffreduktion entstehende Wärme ein starker Temperaturunterschied zwischen den Mittelzellen und den Randzellen hervorgerufen wird. Forrester hat für eine Batterie einer Notstromversorgung eine Temperaturdifferenz zwischen den Zellen von bis zu 10 K gemessen.

Ferner kann durch Verunreinigungen an den Zellgehäusen, z.B. durch Niederschlag ausgetretenen Säurenebels, ein zusätzlicher Entladestrom (Kriechstrom) fließen.

Gasverbindungen zwischen Zellen verschlossener Batterien und Elektrolytbrücken, bedingt durch undichte innere Zellverbinder, führen ebenfalls zu zusätzlichen Entladungen in den betroffenen Zellen.

### ***Folgen einer Asymmetrie***

Die Folgen für die Zellen einer Serienschaltung können in die Veränderungen der kurz- und mittelfristigen Charakteristik (reversibel) der Einzelzellen und in die Alterungseffekte (irreversibel) unterteilt werden.

Die reversiblen Veränderungen sind:

- ♦ Wie Bild 0 zeigt, kann ein unterschiedliches Gasungsverhalten dazu führen, daß die Zellen verschiedene Ladezustände annehmen. Das unterschiedliche Gasungsverhalten kann hierbei durch Herstellungstoleranzen oder durch unterschiedliche Temperaturen verursacht werden. Diese Reaktion wird jedoch durch die starke Spannungsabhängigkeit des Verluststroms begrenzt, so daß die Ladegrade der einzelnen Zellen nicht beliebig weit auseinanderlaufen können. Abweichende Ladezustände werden z.B. auch durch Kriechströme verursacht.
- ♦ Bei verschlossenen Batterien ergeben sich auf Grund der unterschiedlichen Reduktionsraten stark abweichende Zellcharakteristiken im oberen Ladegradbereich. Die im Erhaltungsladebetrieb auftretenden starken Streuungen der Zellspannungen sind z.B. in ausführlich beschrieben.
- ♦ Während einer Tiefentladung werden die Zellen mit den geringeren Kapazitäten und die Zellen mit den niedrigeren Ladezuständen durch Tiefstentladungen besonders stark belastet. Dies kann bis zur Umpolung einzelner Zellen führen.
- ♦ Nahe einer Vollladung besteht die Möglichkeit, daß die Zellen mit höherem Ladegrad stark überladen werden.
- ♦ Unterschiede im mechanischen Aufbau und in der Gasungscharakteristik können zu unterschiedlichen Schichtungsverhältnissen führen.
- ♦ Aufgrund der unterschiedlichen Schichtungsverhältnisse ergeben sich unterschiedliche Spannungslagen und unterschiedliche entnehmbare Kapazitäten.

Da die Zellen einer Serienschaltung demnach verschieden belastet werden, ergeben sich auch verschiedene Alterungsmechanismen. Für die Zellen mit höherem Ladezustand und den damit verbundenen Überladephasen ergibt sich für die Alterung:

- ♦ Bei hohen Ladegraden ergibt sich eine verstärkte Korrosion der pos. Elektrode auf Grund der hohen Potentiale.
- ♦ Auswaschen von Expanderstoffen und damit eine Verbleiung der negativen Elektrode.

- ◆ Bedingt durch die starke Gasung ergibt sich eine verstärkte Abschlämmung des aktiven Materials.
- ◆ Bei verschlossenen Batterien besteht die Möglichkeit einer starken Temperaturerhöhung.

Für die Zellen mit zu kleinem Ladezustand ergibt sich, bedingt durch Tiefstentladungen und unzureichende Vollladung:

- ◆ Mangelnde Elektrolytdurchmischung und damit eine Beschleunigung aller schichtungsbedingten Alterungsmechanismen.
- ◆ Verstärkte Sulfatation der Elektroden und damit eine Abnahme der Kapazität und der Säuredichte.
- ◆ Verstärkte Bildung von Dendriten
- ◆ Bedingt durch die geringere Säuredichte ergibt sich eine verstärkte Korrosion.
- ◆ Die Aktivmasse umgepolter Zellen ändert ihre physikalischen Eigenschaften. Damit verbunden ist eine verstärkte Abschlämmung der aktiven Masse und eine Verringerung der Zellkapazität.

Eine weitere wichtige Rolle spielt die Erhöhung des Innenwiderstandes bedingt durch Sulfatation und Korrosion. In Bild 3 sind die Spannungsverläufe für mehrere, zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführte Lade-Entladezyklen dargestellt. Mit zunehmendem Alter zeigt sich, daß während des Ladens eine deutliche Spannungserhöhung eintritt, die dann zur Folge hat, daß der Laderegler schon sehr früh eingreift. Bei einer Serienschaltung stellt sich an diesen Zellen während einer Ladung mit konstanter Spannung eine erhöhte Spannung ein, die dann wiederum eine Beschleunigung der Korrosion bewirkt. Ferner schreitet auf Grund der mangelnden Ladung die Sulfatation fort, so daß sich dieser Effekt im Laufe der Zeit verstärkt. In vielzelligen Speicherbatterien von PV-Anlagen wurde der Zusammenhang zwischen hoher Spannungslage während des Ladens und mangelnder Kapazität bestätigt.

Alle zuvor erwähnten Alterungsmechanismen bewirken also eine individuelle Entwicklung der Einzelzellen. In Bild 4 sind die Kapazitätsverläufe von 6 Zellen vom Typ *OPzS 150* dargestellt. Für dieses Beispiel nimmt die Standardabweichung von anfänglich 2.7 Ah bis zu einem Endwert von 11 Ah zu. Es ist keine Korrelation zwischen Anfangskapazität und Endwert erkennbar. Auch gibt es im Laufe der Zeit mehrere Überschneidungen der Kapazitätskurven, was darauf schließen läßt, daß die zukünftige Entwicklung nicht oder nur schwer vorhersagbar ist. Die Zellen wurden für den gesamten Zeitraum, abgesehen von Kapazitäts- und Gasungsmessungen, mit einem solartypischen Wochenzyklus belastet.

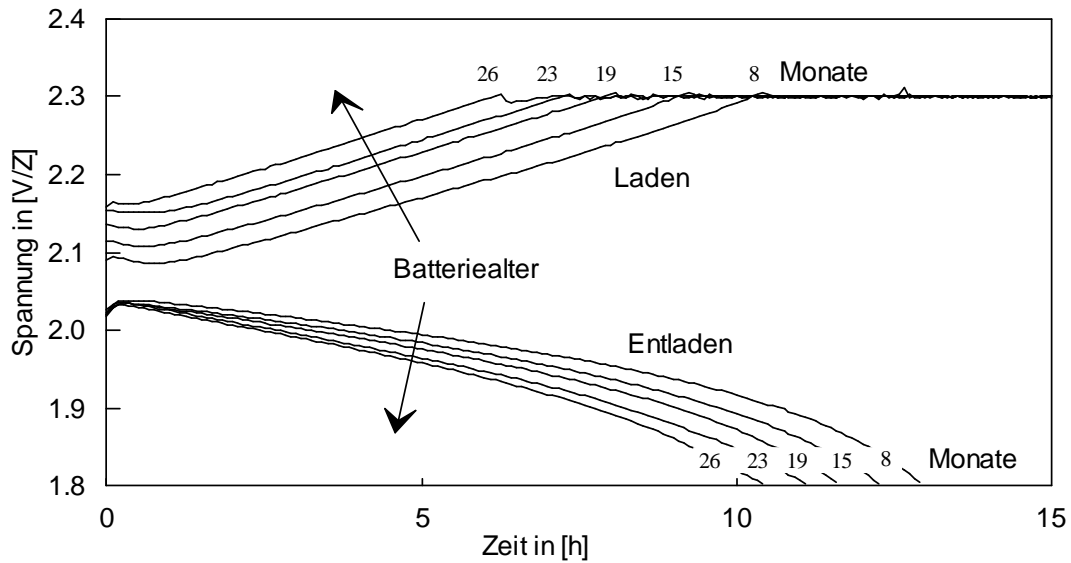


Bild 3: Lade- und Entladekurven in Abhängigkeit vom Batteriealter für eine Batterie vom Typ *OPzS 150*. Entladebedingung:  $I_{10}$ , 35 °C; Ladebedingungen:  $I_{10}$ , 2.30 V/Zelle, 35 °C

Zusammenfassend zeigt sich, daß das unterschiedliche Verhalten von Einzelzellen die Leistungsfähigkeit der Gesamtbatterie einschränkt und zu einer beschleunigten Alterung führt. Ferner fallen Aussagen über die zukünftige Entwicklung der Zellkapazitäten schwer. Ziel muß es demnach sein, ein Auseinanderlaufen zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, ein Auseinanderlaufen rechtzeitig zu erkennen und mit geeigneten Maßnahmen für einen Ausgleich zwischen den Zellen zu sorgen.

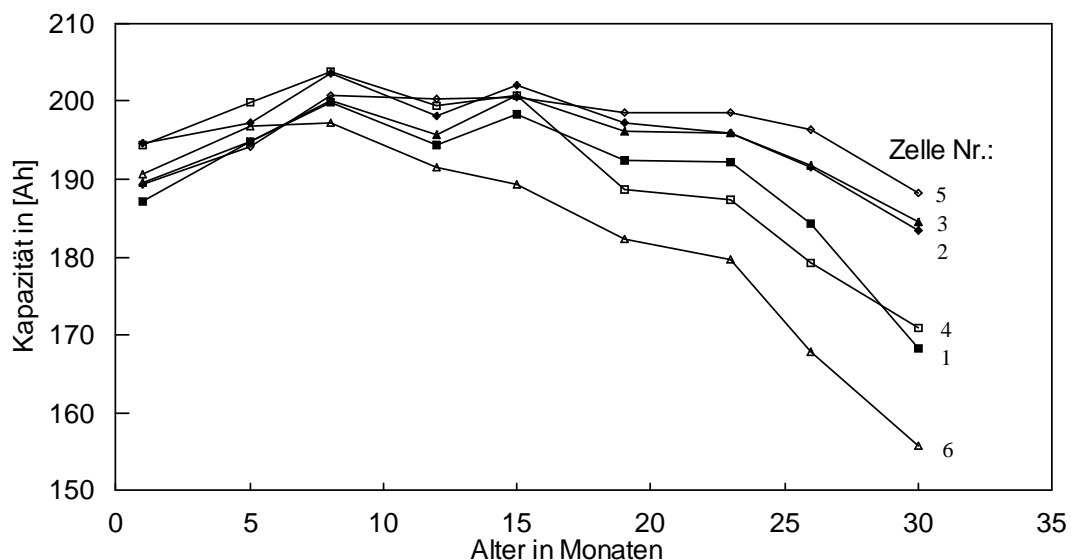


Bild 4: Kapazitätsentwicklung (35 °C) während einer solartypischen Wochenzyklisierung für 6 Zellen vom Typ *OPzS 150*.

### ***Verfahren zur Erkennung einer Asymmetrie***

In der Literatur sind bisher noch keine Methoden erwähnt worden, die zur Detektion einer Asymmetrie in PV-Systemen dienen. Zwar gibt es Anlagen, bei denen alle Zellspannungen gemessen werden, jedoch dienen diese Meßwerte nicht zur Bestimmung der Asymmetrie.

Die in heutigen Betriebsführungen zur Aufhebung einer Asymmetrie durchgeführten Ausgleichsladungen, werden nach einer der folgenden Regeln aktiviert:

- ◆ Eine Ausgleichsladung wird in fest vorgegeben periodischen Abständen durchgeführt .
- ◆ Eine Ausgleichsladung wird immer nach einer Tiefentladung durchgeführt.
- ◆ Eine Ausgleichsladung wird nach einem fest vorgegebenen Ladungsumsatz durchgeführt.
- ◆ Eine Ausgleichsladung wird durch ein einfaches Spannungskriterium aktiviert .

Diese Methoden haben jedoch den Nachteil, daß sie den tatsächlichen Batteriezustand nicht oder nur gemittelt berücksichtigen. Da jedoch ein zu häufiges Durchführen einer Ausgleichsladung auf Grund der damit verbundenen hohen Potentiale ebenfalls zu einer beschleunigten Alterung und zu einem zusätzlichen Wasserverbrauch führen, ist die Erkennung der individuellen Entwicklung einzelner Zellen von besonderem Interesse. Hierzu ist die Kenntnis über den relativen Zustand der Zellen untereinander ausreichend, so daß einfache Methoden angewandt werden können.

Da durch alle Zellen der gleiche Strom fließt, bietet sich die Messung der Klemmenspannungen an. Da einige Batterien über Gasrekombinatoren verfügen, kann unter diesen Umständen möglicherweise der Temperaturverlauf Aufschluß über den Zustand einer Zelle geben. Der Einsatz von Dichtesensoren könnte zwar auch Aufschluß über die Differenzen zwischen den Zellen liefern, da jedoch alle Zellen berücksichtigt werden müssen, steht der damit verbundene Aufwand, bedingt durch die heute verfügbaren Sensoren, in einem ungünstigen Verhältnis zum Nutzen.

### ***Auswertung des Ruhespannungsverlaufes***

Da die Ruhespannung, wie in Kapitel 2 beschrieben, im Zusammenhang mit dem Lagedegrad steht, besteht die Möglichkeit zur Bestimmung der Abweichung zwischen den Zellen. Der Absolutwert der Ruhespannung ist zwar von vielen Faktoren abhängig, jedoch kann der Verlauf der Ruhespannungsdifferenz zwischen der mittleren Ruhespannung und der Ruhespannung der Einzelzellen Aufschluß über den Grad der Abweichungen geben. In Bild 5 sind die Verläufe der Ruhespannungsdifferenzen von zwei Zellen einer zwölfzelligen Batterie dargestellt, wobei eine Zelle auf 35 °C und die restlichen auf 30 °C temperiert wurden. Es ist deutlich erkennbar, daß die Ruhespannungsdifferenz der Zelle mit der höheren Temperatur im Laufe der Zeit abfällt,

wohingegen die relative Ruhespannungslage der mit 30 °C temperierten Batterie leicht ansteigt. Wird die Änderung der Ruhespannungsdifferenzen auf unterschiedliche Ladegrade zurückgeführt, dann kann der Grad der Abweichung wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta p_{1,2} = p_2 - p_1 = f([U_{R2}(t) - U_{R1}(t)] - [U_{R2}(t_0) - U_{R1}(t_0)]) \quad (11)$$

Der Zeitpunkt  $t_0$  ist hierbei der Zeitpunkt an dem die erste Ruhespannungsmessung nach einer Ausgleichsladung durchgeführt wurde.

Interessant ist, daß bei den durchgeführten Untersuchungen die Differenzen der Ruhespannungen, unabhängig von der Beruhigungszeit sind, d. h. daß zur Bestimmung der Ladegradabweichungen keine längeren stromlosen Einschwingzeiten notwendig sind. Im Gegensatz dazu wurde für das Einschwingverhalten der Ruhespannungen, mit vorangegangener Entladung, eine Zeitkonstante von etwa 25 Minuten bestimmt.

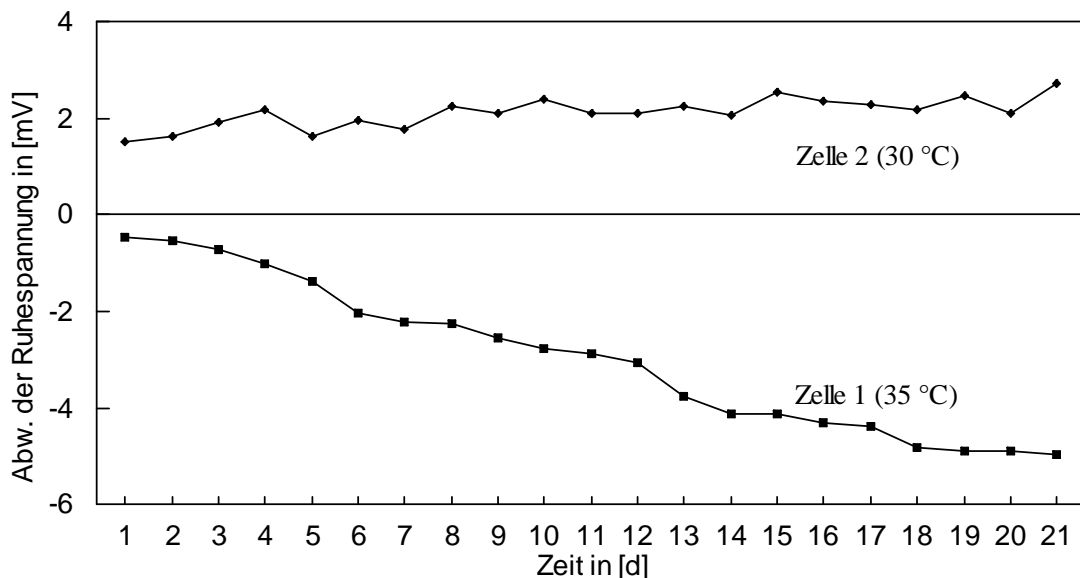


Bild 5: Verlauf der Ruhespannungsdifferenzen für zwei Zellen einer zwölfzelligen Batterie (OPzS 200), wobei Zelle 1 auf 35 °C und die restlichen Zellen auf 30 °C temperiert wurden. Die Batterie wurde hierbei mit einem solartypischen Tageszyklus belastet.

### **Auswertung der mittleren Spannungsdifferenz**

Da die Spannungslage nicht nur vom Ruhezustand, sondern auch von der Belastung abhängt besteht die Möglichkeit zur Erkennung der Abweichungen in der Auswertung der mittleren Spannungslage (z.B. für jeweils einen Tag). Vorteil dieser Methode ist, daß dann in regelmäßigen Abständen eine Information zur Verfügung steht und nicht auf spezielle Ereignisse, wie etwa stromloser Zustand, gewartet werden muß. Andererseits ist bei gleicher Ladegraddifferenz die Differenz der mittleren Zellspannungen vom absoluten Ladegrad abhängig, da der Innenwiderstand einer Zelle nahe der Volladung und nahe dem Entladeschluß ansteigt. In Bild 6 ist der Verlauf der mittleren täglichen Spannungsdifferenz zweier Zellen einer 12 zelligen Batterie vom Typ *OPzS 200* dargestellt. Hierbei wurde eine Zelle auf 35 °C und die restlichen auf 30 °C temperiert. Man erkennt deutlich, daß im Laufe der Zeit die Differenz zunimmt. Abgesehen von einer Verschiebung entspricht der Verlauf weitgehendst dem der Ruhespannung. Die Verschiebung kann auf die beim Laden erhöhte Überspannung und auf das, bedingt durch die erhöhte Temperatur, stärkere Gasen zurückgeführt werden. Werden für die Mittelwertbildung nur die Meßwerte verwendet, bei denen keine nennenswerte Gasung vorhanden ist (z.B. für  $U < 2.2V$ ), dann ergibt sich eine Verschiebung in Richtung Ruhespannungsverlauf. Werden nur die Stützstellen, bei denen der Klemmenstrom kleiner oder gleich Null ist berücksichtigt, dann ergibt sich fast der gleiche Verlauf, wie bei der ausschließlichen Betrachtung im eingeschwungenen Ruhezustand.

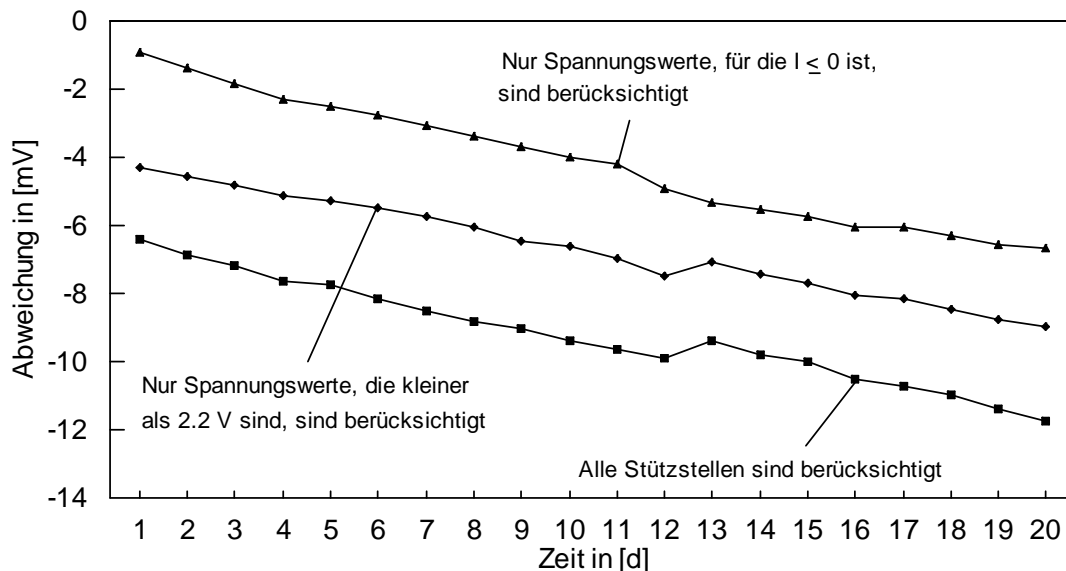


Bild 6: Verlauf der mittleren täglichen Spannungsdifferenzen zweier Zellen ( $U_{\text{Zelle}_1} - U_{\text{Zelle}_2}$ ) einer zwölfzelligen Batterie (*OPzS 200*) für den in Kapitel 3.1 beschriebenen solartypischen Tageszyklus. Zelle 1 war auf 35 °C und die restlichen Zellen waren auf 30°C temperiert.

### **Auswertung der Spannungslage während einer IU-Ladung**

In Bild 7 sind die Spannungsverläufe von vier Zellen einer zwölfzelligen Batterie für eine IU-Ladung dargestellt. Auffallend ist, daß während der Ladung mit konstantem Strom fast kein Unterschied in der Spannungslage festzustellen ist und daß nach dem Einsetzen der Konstantspannungsladung die Zellspannungen der Batterie mit dem kleineren Ladegrad stark absinkt. Der Grund für dieses Verhalten ist auf den starken, vom Ladegrad abhängigen Anstieg des Innenwiderstandes der Zellen mit höherem Ladegrad zurückzuführen. Diese Veränderung bewirkt bei eingepprägter Gesamtspannung eine neue Einstellung des Klemmenstromes und aller Zellspannung. Dies führt dazu, daß die Zellen mit höheren Ladegraden in zunehmendem Maß den Klemmenstrom über den Verluststrom führen und daß bei den Zellen mit den kleineren Ladegraden ein vorübergehender Spannungsrückgang zu beobachten ist. Es entsteht also ein Ausgleichsvorgang, da ein weiteres Laden zu einer Nivellierung der Ladegrade führt.

Der Grad der Abweichung kann während einer IU-Ladung durch den Verlauf der Zellspannungen, zu Beginn der U-Ladephase oder durch die Differenz der Amplituden für die sich ergebenden Extremwerte, erkannt werden. In Tabelle sind beispielhaft die Spannungsabweichungen zwischen den Extremwerten und den mittlerer Zellspannungen für eine Ladespannung von 2.35 V/Zelle dargestellt. Die Werte der Spannungsabweichungen sind jedoch stark von der Gasungscharakteristik abhängig, d.h. daß sie durch das Batteriealter und die Umgebungstemperatur beeinflusst werden.

Differenz des Ladegrades	- 1,25 %	- 2,5 %	- 5 %	- 7,5 %	- 10 %
max. Spannungsabweichung	-106 mV	-117 mV	-141 mV	-151 mV	-163 mV

Tabelle 0: Zusammenhang zwischen Ladegradabweichung und maximaler Spannungsabweichung für den Fall, daß eine Zelle einer zwölfzelligen Batterie (*OPzS 200*) ein Ladungsdefizit aufweist..

Problematisch bei der Erkennung der Asymmetrie mit diesem Verfahren ist, daß eine unterschiedliche Gasungscharakteristik der Einzelzellen, bedingt durch unterschiedliche Gasungsparameter und unterschiedliche Temperaturen, auch dann zu einem Auseinanderlaufen der Zellspannungen während der U-Ladephase führen können, wenn alle Zellen den gleichen Ladegrad aufweisen. Unterschiedliche Ladezustände herrschen jedoch dann, wenn die Zellspannungen nach dem Auseinanderlaufen wieder zusammenlaufen. Eine einfache Möglichkeit zur Detektion besteht beispielsweise durch den zeitlichen Verlauf der Standardabweichung der Zellspannungen. Diese muß während einer U-Ladephase ein Maximum aufweisen, wenn die Zellen unterschiedliche Ladegrade haben (siehe Bild 7).

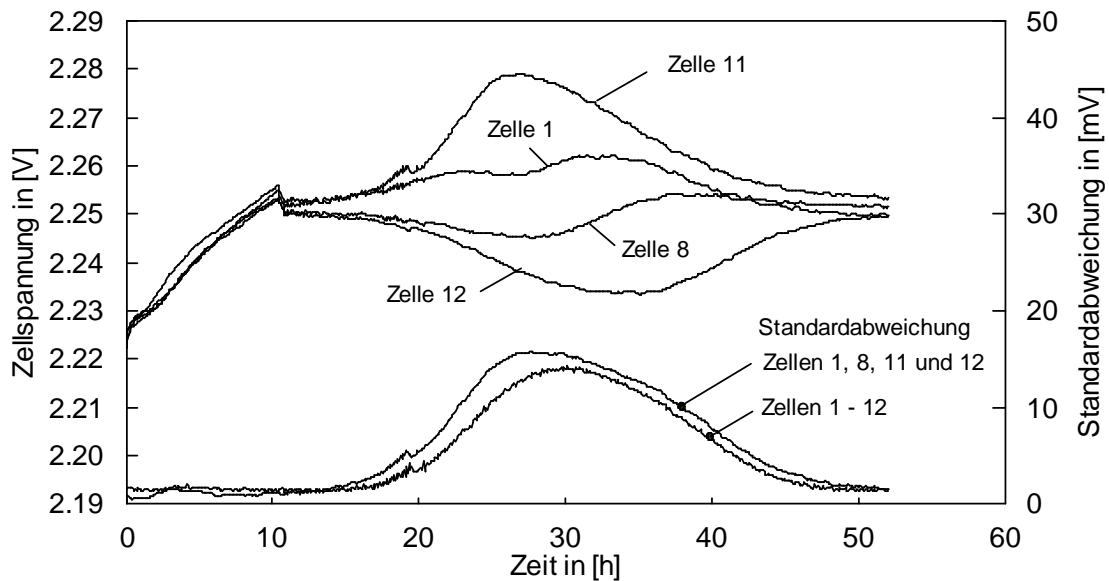


Bild 7: Spannungsverläufe von vier Zellen einer zwölfzelligen Batterie (OPzS 200) während einer IU-Ladung (1 A, 2.25V) bei 30 °C. Vor der Ladung stand die Batterie für eine Dauer von 16 Tagen.

### **Auswertung der Rekombinatortemperaturen**

Zur Verlängerung von Wartungsintervallen werden häufig Gasrekombinatoren verwendet, die mit Hilfe eines Katalysators den stöchiometrischen Gasanteil unter Abgabe von Wärme rekombinieren. In Bild 8 ist der Temperaturverlauf zweier Rekombinatoren dargestellt. Rekombinator 1 ist auf einer Zelle, die zu Beginn des Ladevorganges einen um 1.25% kleineren Ladegrad aufwies als die restlichen elf Zellen der Serienschaltung. Der erste Anstieg der Temperatur ist auf die einsetzende Wasserstoffgasung zurückzuführen, da die negative Elektrode den besseren Ladewirkungsgrad aufweist als die positive Elektrode. Wenn der im Zellgefäß vorhandene Sauerstoff aufgebraucht ist, erfolgt ein Temperaturrückgang. Mit zunehmender Sauerstoffgasung steigt dann die Temperatur auf einen Endwert an (stöchiometrische Gasung). Eine Untersuchung an einer Großzahl von Rekombinatoren hat ergeben, daß der Zusammenhang zwischen zugeführter stöchiometrischer Gasmenge und Rekombinatortemperatur einer sehr großen Streuung und einer erheblichen Alterung unterliegt. Fast alle Rekombinatoren zeigten jedoch den in Bild 8 dargestellten typischen Temperaturverlauf während einer IU-Ladung. Besonders aufschlußreich ist demnach die Auswertung des ersten Temperaturanstieges. Die zeitliche Verschiebung zwischen den Anstiegen der einzelnen Rekombinatortemperaturen gibt einen Aufschluß über den Grad der Abweichungen des Gasungseinsatzes (verstärkte Wasserstoffgasung) und damit über den Grad der Abweichung der Ladegrade.

Die Differenz der Ladegrade ergibt sich aus:

$$\Delta p_{1,2}(t_1) = p_1(t_1) - p_2(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} (I_{K1} - I_{V_2}) d\tau \quad (12)$$

Voraussetzung für die Auswertung der Rekombinatortemperaturen ist, daß bei den verwendeten Ladespannungen ein signifikanter Temperaturanstieg erkennbar ist. Das heißt, daß die verwendeten Rekombinatoren auf diesen Aspekt hin ausgewählt werden müssen und möglicherweise eine erhöhte Ladespannung notwendig ist.

Wie oben erwähnt, haben nicht alle Rekombinatoren einen entsprechenden Temperaturverlauf gezeigt. Ein Teil der Rekombinatoren zeigte keine Reaktion auf eine einsetzende Gasung, was vermutlich auf eine Vergiftung des Katalysators im Rekombinator zurückzuführen war. Ein Rekombinator zeigte zwar den Einsatz der Gasung durch einen Temperaturanstieg an, jedoch ergab sich dann ein periodischer Temperaturverlauf. Ursache hierfür war das sich bildende Kondenswasser, das den zuführenden Gaskanal verstopfte, in Kombination mit einer undichten Steckverbindung.

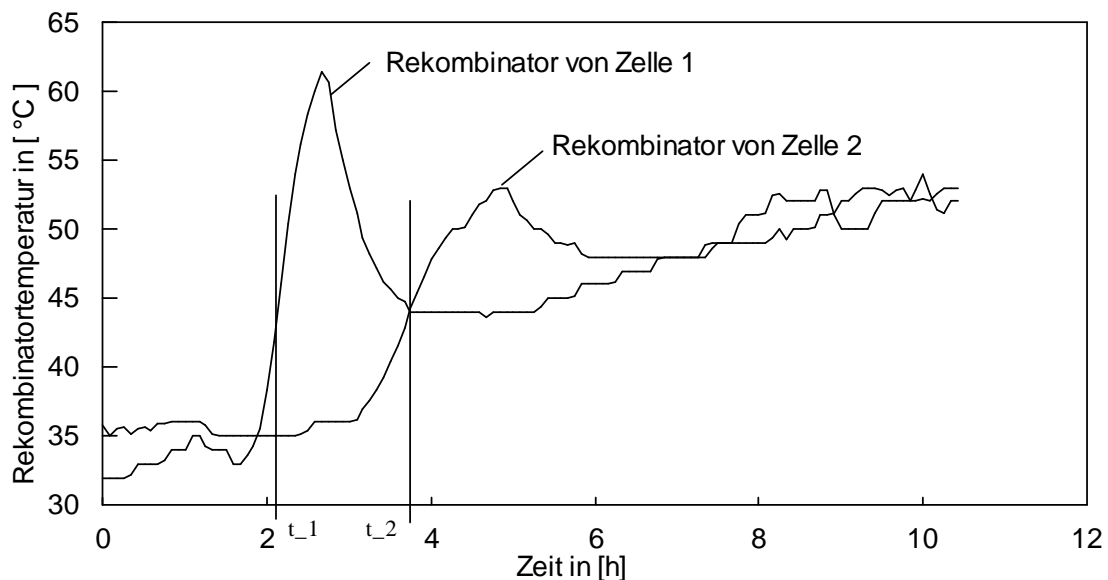


Bild 8: Temperaturverlauf zweier Gasrekombinatoren während einer IU-Ladung ( $I_{10}/2.35V/Z$ ). Hierbei wurde Zelle 2 vor Beginn des Ladevorganges eine Ladung von 1.25% der Nennladung entnommen.

### **Auswertung der Druckverläufe in verschlossenen Batterien**

Ähnlich wie der Temperaturverlauf der Gasrekombinatoren ergibt sich nahe der Vollladung ein steiler Druckanstieg in verschlossenen Batterien. Der Absolutwert ist jedoch einer erheblichen Streuung, bedingt durch die unterschiedlichen Wirkungsgrade der Sauerstoffkreisläufe, unterworfen. Zur Auswertung kann auch hier die zeitliche Verschiebung der Druckanstiege dienen.

### **Vergleich der Verfahren**

Ein zusätzliches Problem bei der Erkennung der Asymmetrie ergibt sich dadurch, daß die Nebenreaktionen der beiden Elektroden unabhängig voneinander ablaufen, so daß die Ladegrade der beiden Elektroden ebenfalls auseinanderlaufen. Abhängig von den Betriebsverhältnissen ergibt sich dann, daß entweder die pos., die neg. oder beide Elektroden für das Auseinanderlaufen der Zellcharakteristiken verantwortlich sind. Da die zuvor beschriebenen Verfahren zur Erkennung einer Asymmetrie teilweise auf dem Verhalten einer einzelnen Elektrode beruhen, können die Verfahren zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. In Tabelle 1 sind die Verfahren und deren Empfindlichkeiten gegenüber abweichenden Ladegraden der Einzelelektroden, zusammengestellt.

Verfahren	Vorteile	Nachteile	berücksichtigte Elektroden
Differenzen der Ruhespannungen	• Einfache Sensorik	• Die Spannungen müssen sehr genau gemessen werden • Stromloser Zustand ist notwendig	pos. und negative
Differenzen der Zellspannungen	• Einfache Sensorik	• Genaue Spannungsmessung ist notwendig • Abhängig vom Ladezustand	pos. und negative
Spannungsverläufe während einer IU-Ladung	• Einfache Sensorik	• Nur während einer Ladung mit $U = \text{konst.}$ möglich • Abhängig von vielen Parametern, wie Ladespannung und Temperatur	hauptsächlich negative
Temperaturverläufe der Rekombinatoren	• Einfache Bestimmung der Ladegradabweichung	• Aufwendige Sensorik • stör anfällig • Nur während eines länger andauernden Ladevorgangs anwendbar • Nur bei geschl. Batterien anwendbar	negative
Zellinnendruck	• Einfache Bestimmung der Ladegradabweichung	• Aufwendige Sensorik • Bei neuen Batterien, auf Grund der unterschiedlichen Gasung, unsicher • Nur während eines länger andauernden Ladevorgangs anwendbar • Nur für versch. Batterien geeignet	stark abhängig vom Wirkungsgrad des Sauerstoffkreislaufs

Tabelle 1: Vergleich der Verfahren zur Bestimmung einer Asymmetrie

Eine weitere Aussage wird möglich, wenn mehrere Verfahren gleichzeitig verwendet werden. Werden beispielsweise das Verfahren der "Differenzen der Ruhespannungen" und das "Verfahren der Spannungsverläufe während einer IU-Ladung"

miteinander kombiniert, dann ist eine Aussage über den unterschiedlichen Ladezustand der Einzelelektroden möglich.

### **Methoden zur Aufhebung einer Asymmetrie**

Um Einzelzellen vor irreversiblen Schäden zu schützen, muß eine entstandene Asymmetrie wieder aufgehoben werden. Da der Klemmenstrom aller Zellen identisch ist, kann ein Ausgleich zwischen den Zellen nur dadurch erfolgen, daß die Zellen mit höherem Ladezustand einen größeren Anteil des Klemmenstromes über den Verluststrom führen, so daß die Zellen mit kleinerem Ladezustand einen höheren Hauptreaktionsstrom aufweisen. Dieser Vorgang tritt beispielsweise während der Ladung nahe dem Volladezustand ein. In diesem Fall fällt der Hauptreaktionsstrom der Zellen mit höheren Ladezuständen früher ab, als der der Zellen mit kleineren Ladezuständen. Damit verbunden ist ein Anstieg der Zellspannung der Zellen mit höheren Ladezuständen und somit auch ein Anstieg der Verlustströme dieser Zellen. Während einer Ladung mit konstanter Spannung entstehen dann beispielsweise die in Bild 7 dargestellten Zellspannungsverläufe.

Aus den Meßgrößen läßt sich, vom Volladezustand ausgehend, der Ladezustandsverlauf der Zellen mit Hilfe einer Ladungsbilanz berechnen. Die zu den Spannungsverläufen von Bild 7 gehörenden Ladezustandsverläufe sind in Bild 9 dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt sich, daß zuerst ein Ausgleich zwischen den Zellen mit höheren Ladezuständen erfolgt und dann erst die Zellen mit kleineren Ladezuständen folgen.

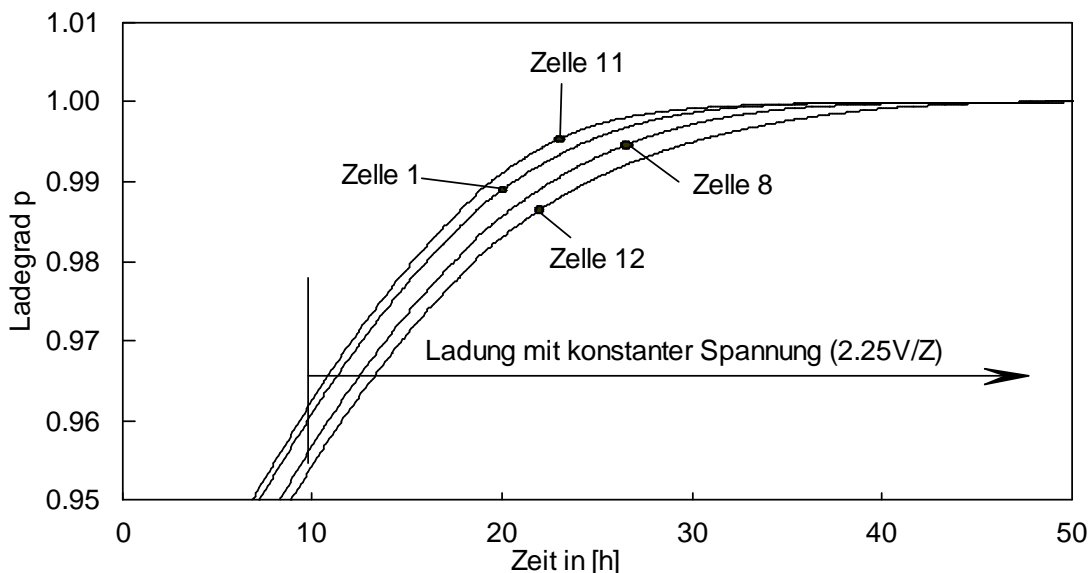


Bild 9: Ladezustandsverlauf für den in Bild 7 dargestellten Ausgleichsvorgang

Da bei photovoltaischen Systemen die Dauer für eine unterbrechungsfreie Ladung auf wenige Stunden begrenzt ist, muß mit entsprechend hohen Ladespannungen

gearbeitet werden. In Bild 10 ist für vier unterschiedliche Ladespannungen der Spannungsverlauf einer Zelle einer 12zelligen Batterie dargestellt, die im Gegensatz zu den restlichen 11 Zellen zu Beginn der Ladung einen um 5 % kleineren Ladezustand aufweist. Der Ausgleichsvorgang der Zelle mit niedererem Ladezustand kann in zwei Phasen unterteilt werden.

- ♦ In der ersten Phase bricht die Spannung ein. Die Spannung steigt dann in Abhängigkeit von der Ladespannung allmählich an. Am Ende dieser Phase steigt die Zellspannung sehr plötzlich auf einen höheren Wert an.
- ♦ In der zweiten Phase erfolgt eine allmähliche Spannungserhöhung bis zum Erreichen des stationären Endwerts.

Der Ausgleichsvorgang kann dann als abgeschlossen angesehen werden, wenn alle Ableitungen der Zellspannungen nach der Zeit gegen Null gehen. Dieser Zustand fällt in der Regel mit dem Volladezustand der Gesamtbatterie zusammen.

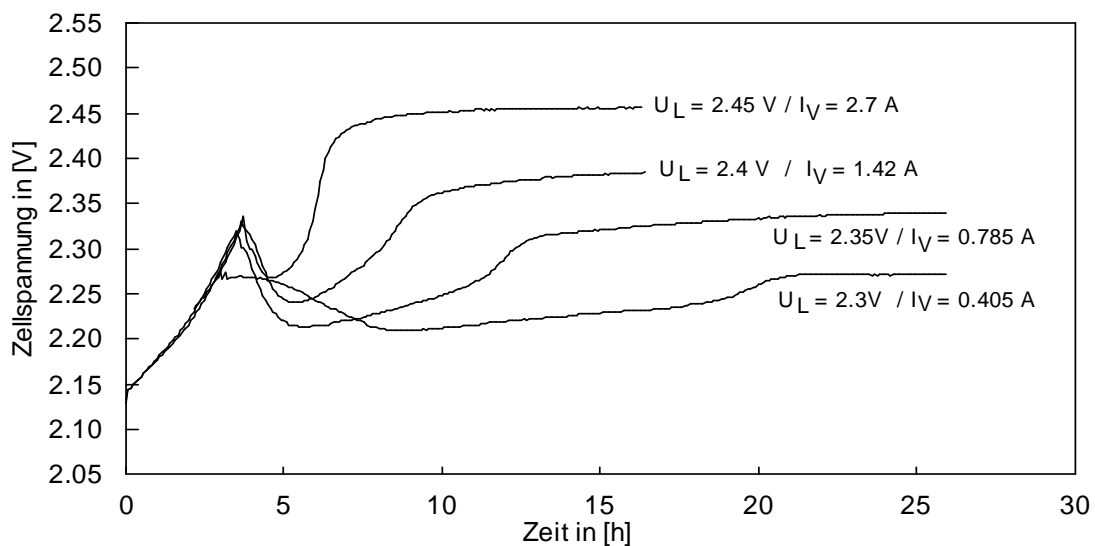


Bild 10: Zellspannungsverlauf einer Zelle einer zwölffelligen Batterie (OPzS 200) während eines Ausgleichsvorganges bei unterschiedlichen Ladespannungen. Die Zelle wies in allen Fällen ein Ladungsdefizit von 5%  $Q_N$  auf.

Unter der Annahme, daß der Beginn des Ausgleichsvorganges mit dem Beginn der Konstantspannungsladung zusammenfällt, wurde folgende Näherung für die Dauer des Ausgleichsvorganges gefunden:

$$t_{Ausgl.}(I_V) = a + \frac{b}{\sqrt{I_V^3}} \quad (13)$$

$I_V$  ist hierbei der Verluststrom für die Gesamtbatterie während der Ladung mit konstanter Spannung. Für die hier untersuchte Batterie ergeben sich die Parameter zu:

a	b
2.77 h	11.9 A <sup>3/2</sup> h

Demnach läßt sich ein Ausgleichsvorgang auch mit Hilfe von sehr großen Ladespannungen nicht beliebig verkürzen. In einem photovoltaischen System stehen für einen Ausgleichsvorgang während der Wintermonate oft nur wenige Stunden zur Verfügung. Für die in dem Beispiel verwendete Batterie und einem Ladungsdefizit von 5%  $Q_N$ , ergibt sich, wenn für den Ausgleichsvorgang eine Zeit von fünf Stunden zur Verfügung steht, ein Verluststrom von etwa  $0.66 I_{10}$ . Dieser hohe Strom steht je nach Systemdimensionierung nicht für den notwendigen Zeitraum von 5 Stunden zur Verfügung. Die mit diesem hohen Verluststrom einhergehenden hohen Zellspannungen der Zellen mit höheren Ladegraden, führt an diesen zu einer verstärkten Korrosion.

Ausgleichsvorgänge für eine Zelle mit unterschiedlichen Ladungsdefiziten sind in Bild 11 dargestellt. Auch hier zeigt sich die Unterteilung in die zuvor beschriebenen zwei Phasen. Auffallend ist, daß unterschiedliche Ladungsdefizite fast keinen Einfluß auf die Dauer der 2. Ausgleichsphase haben, wohingegen die Dauer der 1. Phase fast linear vom Ladungsdefizit abhängt.

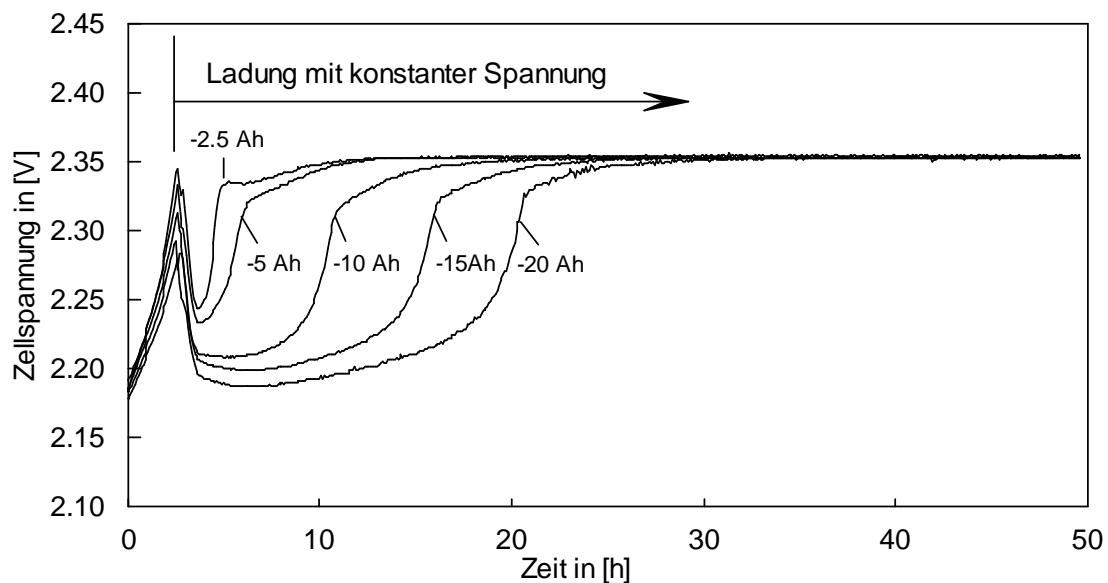


Bild 11: Zellspannungsverlauf einer Zelle einer zwölfelementigen Batterie während eines Ausgleichsvorganges, für unterschiedliche Ladungsdefizite. ( $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_L = 2.35\text{V/Z}$ ,  $I_V = 0.9 \text{ A}$ )

Die Dauer des gesamten Ausgleichsvorganges in Abhängigkeit von dem Ladungsdefizit kann mit folgender Näherung bestimmt werden:

$$t_{\text{Ausgl.}}(\Delta Q) = c + d \cdot \Delta Q \quad (14)$$

Bei den angegebenen Bedingungen ergibt sich für die untersuchte Batterie:

c	d
4.43 h	0.973 /A

Der Parameter c beschreibt hierbei die Dauer der 2. Ausgleichsphase und d beschreibt den Zusammenhang zwischen der Dauer der ersten Ausgleichsphase und dem Ladungsdefizit.

Für den Zusammenhang zwischen Dauer, Verluststrom und Ladungsdefizit ergibt sich als Näherung:

$$t_{\text{Ausgl.}}(\Delta Q, I_V) = e + \frac{f \cdot \Delta Q}{\sqrt{I_V^3}} + g \cdot \Delta Q \quad (15)$$

Die Parameter ergeben sich mit Hilfe einer Regressionsrechnung zu:

e	f	g
5.8 h	1.21 A <sup>1/2</sup>	-0.468 /A

Für alle durchgeführten Ausgleichsvorgänge ergibt sich mit Hilfe dieser Parameter ein maximaler Fehler von weniger als 2 Stunden.

Die Verläufe für diese Funktion sind in Bild 12 dargestellt.

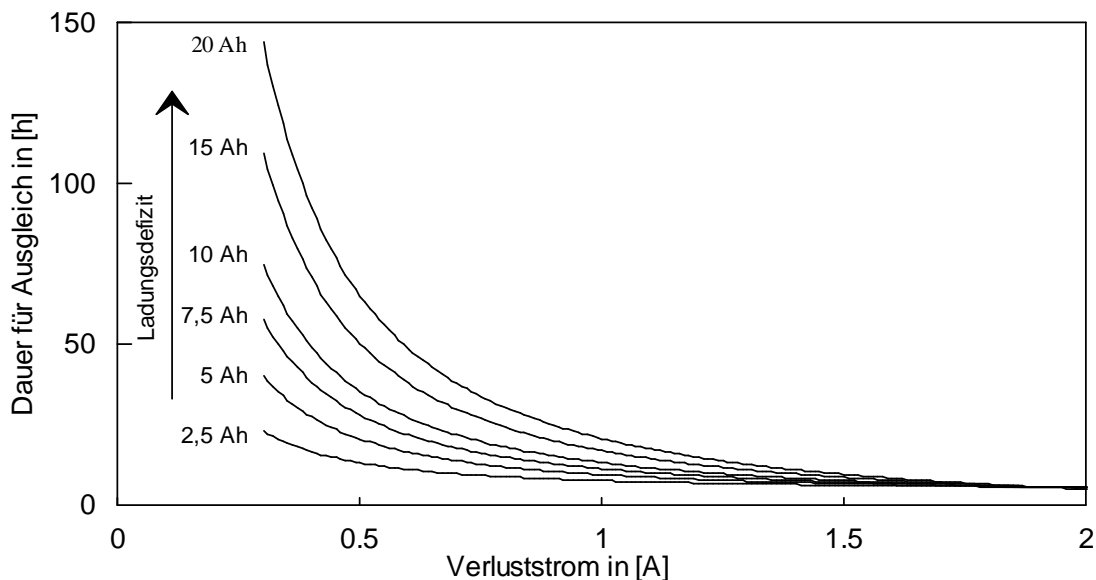


Bild 12: Dauer für einen Ausgleichsvorgang in Abhängigkeit vom Verluststrom und vom Ladungsdefizit

Die für einen Ausgleichsvorgang notwendige Ladung, bzw. Energie, ist in Bild 13 dargestellt. Demnach nehmen beide Größen mit zunehmendem Ladungsdefizit fast

linear zu. Für die untersuchte Batterie ergibt sich bei einem Anfangsgrad von 0.7:

$$Q_{Ausgl.} = 176 \text{ Ah} + 1068 \cdot \Delta Q \quad (16)$$

$$W_{Ausgl.} = 497 \text{ Wh} + 331 \frac{\text{Wh}}{\text{Ah}} \cdot \Delta Q \quad (17)$$

Beide Größen gelten für die Ladephase mit konstanter Spannung.

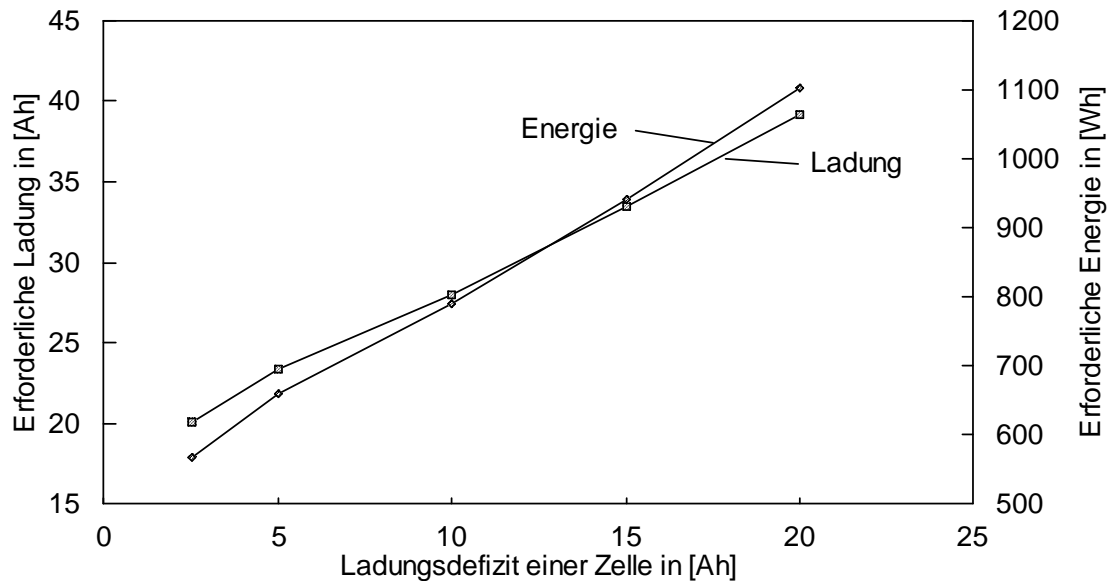


Bild 13: Energie- und Ladungsaufwand für die in Bild 12 dargestellten Ausgleichsvorgänge

Die bei Traktionsbatterien oft verwendete IUla-Lademethode, die auf Grund der zeitbegrenzten Nachladung mit konstantem Strom, gut für die Aufhebung einer Asymmetrie geeignet ist, wurde hier nicht näher untersucht, da diese Lademethode für PV-Systemen nicht geeignet ist.

### **Schaltungstechnische Maßnahmen, die der Entstehung einer Asymmetrie entgegenwirken**

Das Auseinanderlaufen der Ladezustände kann begrenzt, bzw. die Dauer eines Ausgleichsvorganges kann verkürzt werden, wenn die Möglichkeit zur Beeinflussung jedes einzelnen Klemmenstromes besteht. In diesem Fall können Ladungsdefizite ohne Überladung einzelner Zellen kompensiert werden. Derartige Systeme wurden im Zusammenhang mit stationären verschlossenen Batteriespeichern erprobt, um die im Erhaltungsladebetrieb stark abweichenden Zellspannungen anzugleichen. Hierzu wird jeder Zelle eine Stromsenke parallel geschaltet, die in der Art geregelt wird, daß die Zellspannung konstant bleibt.

In jüngster Zeit werden derartige Systeme auch für den Einsatz in photovoltaischen Anlagen entwickelt und in Laborversuchen erprobt. Ein Beispiel für ein derartiges System ist in Bild 14 dargestellt. Jeder Zelle wird eine zwei-Quadranten Stromquelle parallel geschaltet, die dann in der Art geregelt wird, daß jede Zellspannung der mittleren Zellspannung entspricht. Aufgrund der zwei-Quadranten Stromquellen kann eine Spannungsangleichung nicht nur während einer Ladung mit konstanter Spannung, sondern auch während der Entladung und während Ladevorgängen mit eingepprägtem Strom erfolgen. Die Serienschaltung geht dann in eine Parallelschaltung über.

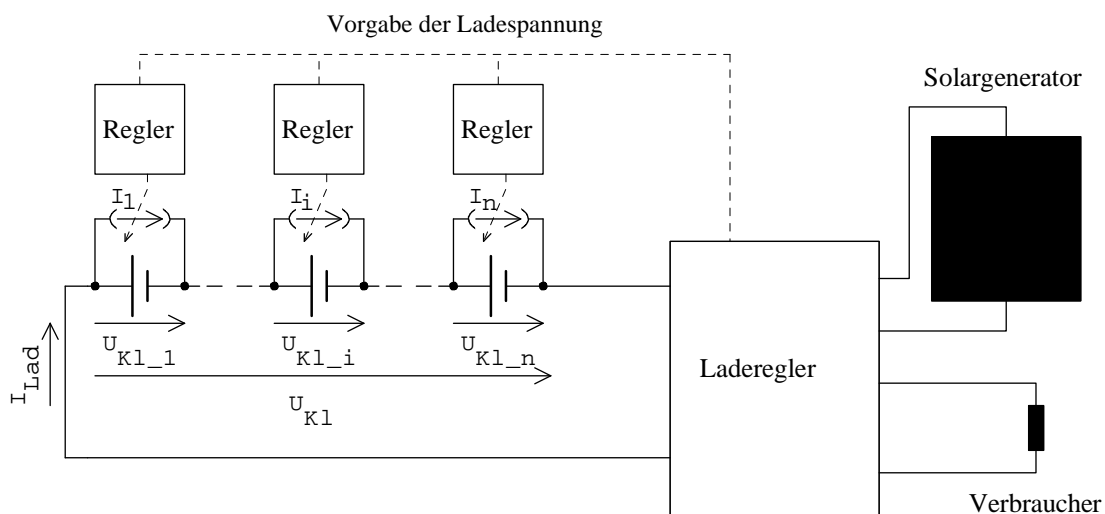


Bild 14: Prinzipschaltung eines Ladereglers zur Anpassung der Zellspannungen

Die Zwei-Quadranten Stromquellen lassen sich effizient mit leistungselektronischen Schaltreglern aufbauen. Werden diese so dimensioniert, daß sie den maximalen Ladestrom aufnehmen, bzw. den maximalen Entladestrom liefern können, dann kann auch beim Totalausfall einer Zelle der Betrieb aufrecht erhalten werden. Hiermit verbunden sind jedoch nicht zu vernachlässigende Kosten, die nach heutigem Stand bei etwa 50% der Batteriekosten liegen.

Eine wesentliche Reduzierung der Kosten ergibt sich jedoch, wenn an Stelle der Zwei-Quadranten Stromquellen jeder Zelle nur eine einfache Stromsenke parallel geschaltet wird. Die Betriebsführung steuert die Stromsenken dann derart, daß während einer Konstantspannungsladung, alle Zellspannungen auf einen festen Wert geregelt werden und daß in allen anderen Betriebsfällen die Stromsenken abgeschaltet sind. Während einer Konstantspannungsladung erfolgt die Abschaltung der Stromquellen über ein Abbruchkriterium. Hierzu eignet sich im einfachsten Fall eine Zeitsteuerung. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die zeitlichen Änderungen

der Ströme, die durch die Stromsenken fließen, gegen Null gehen müssen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß sich keine Verschlechterung des Gesamtwirkungsgrades ergibt, da während einer Konstantspannungsladung immer Überschußenergie vorhanden ist und somit die Verlustleistungen der Stromsenken aufgebracht werden kann. Laborversuche mit Hilfe eines derartigen Ladereglers haben die Beschleunigung des Ausgleichsvorganges bestätigt.

### ***Simulationsrechnung zu in Serie geschalteten Batterien***

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Ladegrade der einzelnen Zellen besteht in der Bilanzierung des Klemmenstromes unter Berücksichtigung von Verlusten. Die Parameter des Verlustmodells müssen für jede Zelle mit Hilfe von Überladeversuchen bestimmt werden. Wenn der Anfangsladegrad, die Zellspannungen, der Klemmenstrom und die Temperaturen bekannt sind, kann der Ladegradverlauf der Zellen berechnet werden. Die Meßgrößen müssen hierfür mit Hilfe eines Laborversuchs bestimmt werden.

Die Verläufe der Ladegrade wurden für eine 12 zellige Batterie vom Typ *OPzS 200* für eine Dauer von 21 Tagen berechnet. Die Batterie wurde für diesen Zeitraum mit einem solartypischen Tageszyklus belastet. Hierbei wurde eine Zelle auf 35 °C und die restlichen Zellen auf 30 °C temperiert. Ferner wurde die Ladespannung auf 2.25 V festgelegt, so daß Ausgleichsvorgänge weitgehend ausgeschlossen wurden. Der Verlauf der Differenzen der Ladegrade ist in Bild 15 für drei Zellen dargestellt. Deutlich erkennbar ist, daß der Ladegrad der höher temperierten Zelle (Zelle Nr. 1) innerhalb von drei Wochen um knapp 0.05 gegenüber den anderen Zellen abgesunken ist. Die maximalen Differenzen der Ladegrade der mit 30 °C temperierten Zellen beträgt nach drei Wochen etwa  $\pm 0.005$ , was auf die unterschiedlichen Zellparameter zurückzuführen ist.

Es zeigt sich auch, daß die Ladegraddifferenz nach drei Wochen noch keinen konstanten Wert erreicht hat, sondern betragsmäßig im weiteren Verlauf noch zunehmen wird.

Der in Bild 5 dargestellte Verlauf der Ruhespannungsdifferenzen wurde aus denselben Meßdaten gewonnen. Am letzten Tag der Meßreihe ergibt sich demnach eine Abweichung der Ruhespannungen von Zelle 1 und Zelle 2 von etwa 5.5 mV. Mit einer ermittelten Ladegradabhängigkeit der Ruhespannung von 115 mV zwischen Ladegrad 0 und Volladezustand folgt für die Abweichung der Ladegrade zwischen Zelle 1 und Zelle 2 ein Wert von 0.048. Dieser Wert entspricht fast genau dem Ergebnis der Simulationsrechnung.

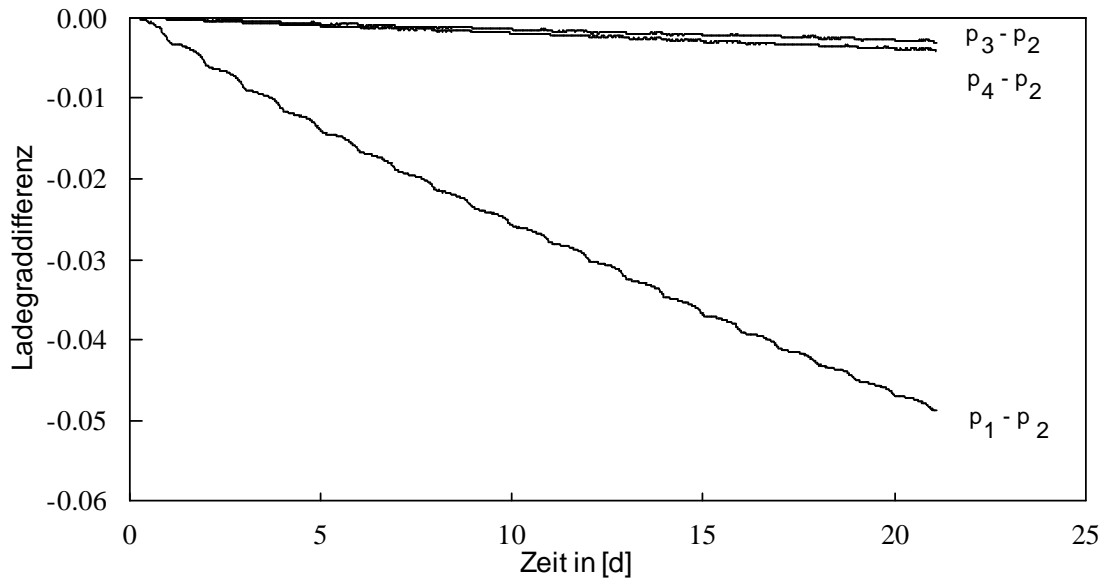


Bild 15: Ladegraddifferenzen für eine dreiwöchige Zyklisierung mit dem solartypischen Tageszyklus, wobei Zelle Nr.1 auf 35 °C und alle anderen Zellen auf 30 °C temperiert wurden.

In zwei weiteren Simulationsreihen wurde die Ladegradabweichung für eine 12 zellige Batterie vom Typ *Vb 625* in Abhängigkeit von der Differenztemperatur und der Ladespannung, bestimmt. Als Generator- und Laststrom wurde ein solartypische Wochenprofil verwendet. Die Berechnungen erfolgten mit dem Simulationswerkzeug ITE-BOSS<sup>1</sup> und dem dort enthaltenem Batteriemodell, das ein Klemmenspannungsmodell beinhaltet.

Im Rahmen der Simulationsrechnungen wurde angenommen, daß alle Batterien identische Parameter aufweisen. Für die Simulationsrechnung wurde die Temperatur von 11 Zellen auf 30 °C festgelegt. Die Temperatur der zwölften Zelle und die Ladespannung wurden variiert. Zur Zyklisierung diente ein solartypische Wochenprofil.

Beide Simulationsreihen (Bild 16 und 17) zeigen deutlich, daß die Zelle mit der höheren Temperatur in Laufe der Zeit einen kleineren Ladegrad aufweist und es nach einigen Wochen zu einem eingeschwungenen Zustand kommt. Die fast sprunghafte Reduzierung der Ladegraddifferenz ist auf einen Ausgleichsvorgang, bedingt durch den längeren Ladevorgang des 7. Wochentages, zurückzuführen. Deutlich sichtbar ist auch, daß durch Erhöhung der Temperaturdifferenz die Ladegradabweichung überproportional zunimmt und daß die Ladespannung einen erheblichen Einfluß auf das Auseinanderlaufen der Ladegrade hat. Bei einer Ladespannung von 2.25 V/Zelle ergeben sich fast keine Ausgleichsvorgänge, d.h. daß das Auseinanderlaufen hauptsächlich durch die Spannungsabhängigkeit des Verluststroms begrenzt wird. Eine

<sup>1</sup> ITE-BOSS : Institut für Theorie der Elektrotechnik - Block Oriented Simulation Software

Veränderung der Gasungseigenschaft, bedingt durch das Batteriealter, hat ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf das Auseinanderlaufen der Ladegrade.

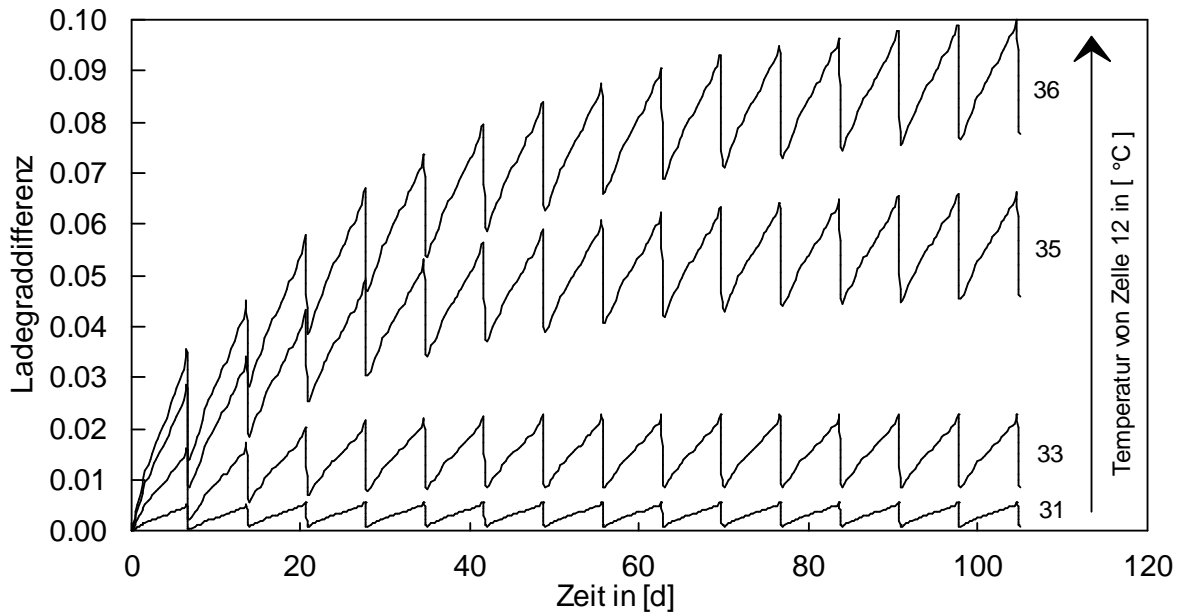


Bild 16: Verlauf der Ladegraddifferenz für den Fall, daß 11 Zellen eine Temperatur von 30 °C aufweisen, wohingegen die Temperatur der zwölften Zelle variiert wird. Die Ladespannung beträgt 2.35 V/Zelle.

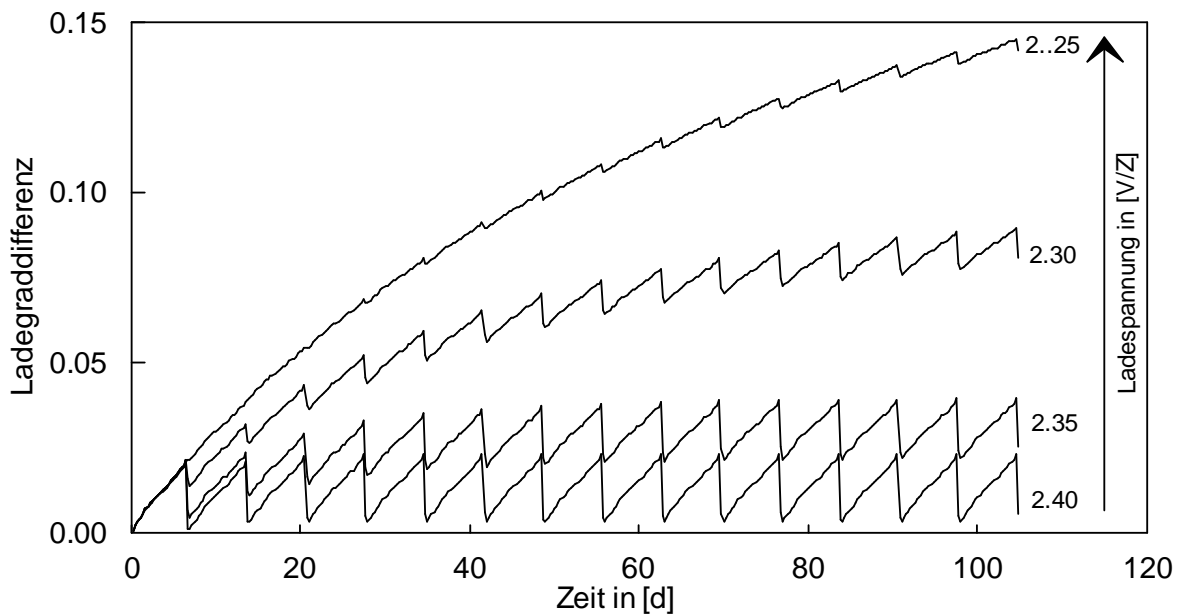


Bild 17: Verlauf der Ladegraddifferenz für den Fall, daß 11 Zellen eine Temperatur von 30 °C, die zwölfte Zelle eine Temperatur von 34 °C aufweist und die Ladespannung variiert wird.

Das Auseinanderlaufen kann durch eine erhöhte Ladespannung zwar verringert werden, jedoch führt ein häufiges Laden mit einer zu hohen Ladespannung zu einer

beschleunigten Alterung. Auch führen Ladespannungen über 2.4 V/Zelle, zu keiner wesentlichen Verbesserung mehr. Es ist zu bedenken, daß in Abhängigkeit von der Dimensionierung, der Jahreszeit und dem Lastprofil, das Auseinanderlaufen der Ladegrade von dem hier gerechneten Beispiel abweichen kann.

### **Zusammenfassung**

Eine Serienschaltung von mehreren Batteriezellen wirkt sich auf Grund unterschiedlicher Zellcharakteristiken und inhomogener Temperaturverteilungen ungünstig auf die Charakteristik der Gesamtbatterie aus und führt zu einer beschleunigten Alterung der Zellen. Insbesondere ist das Auseinanderlaufen der Ladezustände der einzelnen Zellen hierfür verantwortlich.

Um diesen Zustand zu detektieren, wurden mehrere Verfahren zur Erkennung der Asymmetrie entwickelt und miteinander verglichen. Die Verfahren *Differenzen der Ruhespannungen* und *Spannungsverläufe während einer IU-Ladung* sind auf Grund der einfachen Sensorik für den photovoltaischen Betrieb gut geeignet.

Die für die Aufhebung einer Asymmetrie verwendeten Ausgleichsvorgänge wurden untersucht. Der hiermit verbundene Zeitaufwand ist von dem Ladungsdefizit und von dem Gasungsstrom abhängig. Aus diesem Grund ist die Durchführung einer Ausgleichladung an das Gasungsverhalten der Batterie anzupassen.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen wurde gezeigt, daß Temperaturunterschiede zwischen den Zellen von wenigen Grad Celsius bereits nach einigen Wochen zu erheblichen Unterschieden der Ladegrade der Zellen führt. Hier spielt auch die Wahl der Ladespannung eine bedeutende Rolle. Bei der Installation von Speicherbatterien sollte darauf geachtet werden, daß alle Zellen etwa der gleichen Temperatur ausgesetzt sind. Die Montage der Speicherbatterie auf mehrstöckigen Gestellen, wo die Zellen in deutlich unterschiedlicher Höhe untergebracht sind, sollte vermieden werden.

**Weiterführende Literatur**

- [1] Shepherd, C. M.:  
Design of Primary and Secondary Cells - II An Equation Describing Battery Discharge,  
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 112, No. 7, 1965, S.657 - 664
- [2] Degner, T. et al.:  
Modelling the operational behaviour of lead acid battery storage in renewable energy systems,  
Sonderdruck, Universität Oldenburg, Forschungsgruppe *Physik regenerativer Energiequellen*
- [3] Berndt, D.:  
Stationary Lead Acid Batteries, Operational Conditions, Future Aspects,  
7. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC),  
München 1985, S. 125 - 132
- [4] McCarthy, S. et al.:  
Operational Experiences with Batteries in the 16 PV Pilot Plants,  
9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Freiburg 1989, S.1142-1145
- [5] McCarthy, S. et al.:  
Battery Cell Testing in Photovoltaic Systems,  
9th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Freiburg 1989, S.832-834
- [6] van der Weiden, T.C.J. et al.:  
Battery Research in the Terschelling PV System,  
10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Lissabon 1991, S.771-773
- [7] Schadel, J.:  
The 4 kW PV Pilot Plant "Muttler",  
Tenth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, Lissabon 1991, S.763-765
- [8] Mitoff, S.P.:  
Computer Modelling of Electrically Parallel Arrays of Sodium-Sulphur Cells,  
Power Sources 7, Brighton 1978, S. 733 - 742
- [9] Garche, J.:  
Einfluß von Tiefentladungen auf die Batterielebensdauer,  
Aus dem Workshop "Elektrochemische Speicher in regenerativen Energiesystemen",  
Sonderdruck vom ZSW Geschäftsbereich 3, Helmholtzstraße 8,  
W7900 Ulm, 17.-18.6.1993
- [10] Ahm, P.:  
Monitoring of Batteries,  
11th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, S. 1102 - 1104,  
Montreux, Schweiz 1992
- [11] Bergvik, S. und Bjorkstrom, L.:

Prolonged Useful Life and Reduced Maintenance of Lead-Acid Batteries, by Means of Individual Cell Voltage Regulation,  
6. International Telecommunications Energy Conference (INTELEC), New Orleans 1984, S.63 - 66

- [12] Schmidt, H. und Siedle, C.:  
Der Charge Equalizer - Die Lösung eines alten Batterieproblems,,  
Achstes nationales Symposium Photovoltaische Solarenergie, S.229 - 239,  
Staffelstein 1993