

Tiefentladung von Batterien - Ursachen, Mechanismen, Lebensdauereinfluss-

Andreas Jossen, Thi Binh Phan, Vojtech Svoboda
Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg,
GB 3 – Elektrochemische Energiespeicherung und Energiewandlung,
Helmholtzstraße 8, 89081 Ulm, Tel.: 0731-9530-0, Fax: 0731-9530-666, www.zsw-bw.de

1 Einführung

Die Lebensdauer von Batterien hängt von vielen verschiedenen Faktoren wie Temperatur, zyklischer Belastung, Stromstärke und Ladeverfahren ab. Besonders kritisch sind Tiefentladungen und wiederkehrende Überladung. Viele Faktoren, wie etwa die Belastungsstromstärke sind durch die jeweilige Anwendung fest vorgegeben.

Zahlreiche der altersbeeinflussenden Faktoren, wie z.B. Ladeverfahren, sind durch ein geeignetes Batteriemangement im Sinne einer möglichst hohen Batterielebensdauer positiv beeinflussbar. Häufig orientiert sich ein solches Batteriemangement an der Gesamtspannung und nicht an den einzelnen Zellspannungen. Ausgenommen hiervon sind Lithium Batterien, die aus Sicherheitsgründen eine zellorientierte Schutzschaltung benötigen. Bei NiMH und NiCd Batterien wird auf eine Einzelzellspannungsüberwachung aus folgenden Gründen meistens verzichtet:

- Aus Sicherheitsgründen ist keine Einzelzellüberwachung notwendig
- Dreifache Anzahl der Zellen führt zu dreimal mehr Messstellen im Vergleich zu Li-Ionen Batterien.
- NiCd und NiMH Zellen sind hinsichtlich Überentladung und Tiefentladung wesentlich robuster als Li-Ionen Batterien.

In der Regel ist eine Umpolung von einzelnen Zellen bei Tiefentladungen vielzelliger Batterien nicht zu vermeiden, da die kapazitätsbestimmenden Größen im Laufe mehrerer Zyklen von Zelle zu Zelle verschieden sein können, auch dann, wenn im Neuzustand Zellen gleicher Kapazität zu einer Batterie zusammengeschaltet wurden. Ursachen für das individuelle Altern der Zellen sind zum einen auf Herstellungstoleranzen und zum anderen auf unterschiedliche Betriebsbedingungen zurückzuführen. Eine Kapazitätsbestimmung neuer Zellen und eine hierauf basierende Zellselektion führt zu einem homogenen Verhalten im Neuzustand, ist aber noch keine Garantie dafür, dass während des Betriebs die einzelnen Zellen unterschiedlich altern.

Durch alle Zellen einer Serienschaltung fließt zwar der identische Strom, allerdings ergeben sich aus der räumlichen Anordnung der Zellen zum Teil unterschiedliche Zelltemperaturen. Da Alterungseffekte stark temperaturabhängig sind, kommt es durch unterschiedliche Zelltemperaturen zu einem individuellen Altern der einzelnen Zellen.

Bei größeren Batteriesystemen wird aus diesem Grund häufig ein thermisches Management eingesetzt. Dieses hat einerseits die Aufgabe die Batterietemperatur innerhalb vorgegebener Grenzen zu halten und andererseits zum Ziel, die Temperaturunterschiede zwischen den Zellen möglichst klein zu halten. Beispiele hierfür sind bei Hochleistungsbatterien für Elektrohybridfahrzeuge zu finden.

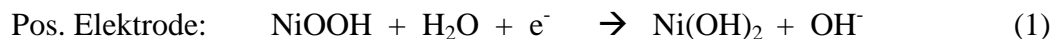
Dieser Beitrag beschreibt das Verhalten von NiCd und NiMH Batterien während der Überentladung. Hierbei stehen der resultierende Spannungsverlauf, mögliche physiko-chemische Effekte sowie der Einfluss auf die Lebensdauer im Mittelpunkt.

2 Reaktionen während der Überentladung

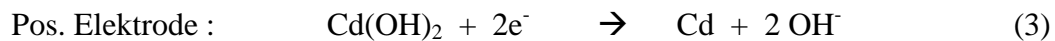
Wenn nach Erreichen des Entladeschlusskriteriums die Entladung fortgeführt wird, dann spricht man von einer Überentladung. Die unter diesen Bedingungen ablaufenden elektrochemischen Vorgänge hängen einerseits vom System (NiCd, NiMH, Blei u.s.w.) aber auch von der Auslegung der jeweiligen Zelle ab. Im weiteren werden die möglichen Reaktionen beim Überentladen von NiCd und NiMH Batterien diskutiert.

2.1 NiCd-Batterien

Die folgenden Reaktionen (1) und (2) das Entladen eines NiCd Akkumulators:



Bei NiCd Batterien ist die negative Elektrode überdimensioniert, so dass beim Entladen zuerst die pos. Elektrode erschöpft ist. Es kommt dann zum Spannungszusammenbruch und zur 1. Überentladephase. Während dieser Phase wird Cd(OH)_2 (antipolare Masse) an der Ni-Elektrode zu Cd reduziert (Reaktion 3) und gleichzeitig die Entladereserve der negativen Elektrode weiter entladen (Reaktion 4). Unter diesen Bedingungen stellt sich eine leicht negative Zellspannung ein.



Nachdem die Entladereserve der negativen Elektrode aufgebraucht ist, findet die zweite Überentladephase statt. Sauerstoffentwicklung beginnt an der neg. Elektrode bei positiven Potenzialen (Reaktion 5). Der Sauerstoff wird an der pos. Elektrode wieder reduziert (6). Es kommt zum Sauerstoffkreislauf. Die der Zelle zugeführte elektrische Leistung wird zu nahezu 100% in Wärme umgesetzt. Dieses Verhalten entspricht dem Verhalten beim Überladen, jedoch sind die Rollen der Elektroden vertauscht. Die Batterie polt sich hierbei deutlich um.



Die einzelnen Abläufe sind in Abbildung 1 dargestellt.

Durch die richtige Dimensionierung der Entladereserve und der antipolaren Masse wird gewährleistet, dass kein Wasserstoff in der Zelle entsteht und entwickelter Sauerstoff vollständig rekombiniert wird. Der Umpolschutz durch die Verwendung von antipolarer Masse hat jedoch eine geringere Kapazität zur Folge und funktioniert aufgrund der begrenzten Menge antipolarer Masse nur bei kleinen Strömen. Aus diesen Gründen wird ein Umpolschutz mit antipolarer Masse in der Regel nur bei Knopfzellen realisiert. Bei Rundzellen wird zu Gunsten einer möglichst hohen Kapazität auf die antipolare Masse verzichtet. Die schematische Darstellung einer Zelle ohne antipolare Masse ist in Abbildung 2 dargestellt.

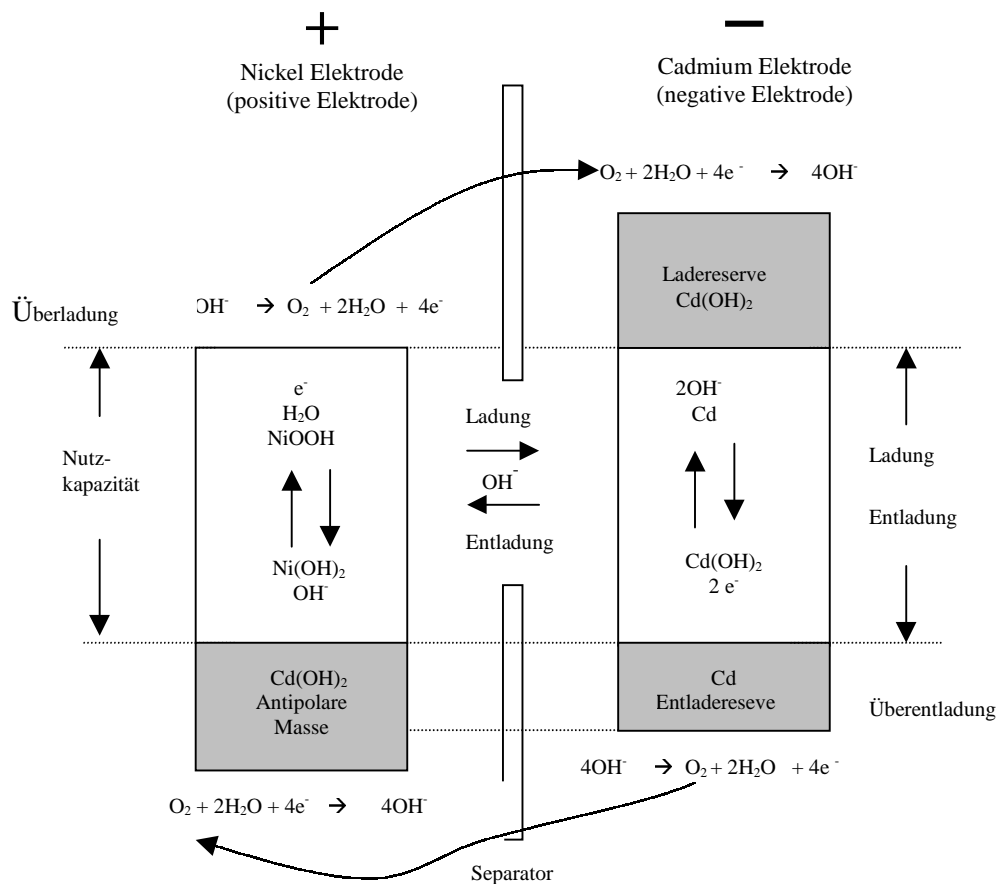


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer NiCd-Zelle mit antipolarer Masse

Durch die richtige Dimensionierung der Entladereserve und der antipolaren Masse wird gewährleistet, so daß kein Wasserstoff in der Zelle entsteht und entwickelter Sauerstoff vollständig rekombiniert wird. Der Umpolschutz durch die Verwendung von antipolarer Masse hat jedoch eine geringere Kapazität zur Folge und funktioniert aufgrund der begrenzten Menge antipolarer Masse nur bei kleinen Strömen.

Aus diesen Gründen wird ein Umpolschutz mit antipolarer Masse in der Regel nur bei Knopfzellen realisiert. Bei Rundzellen wird zu Gunsten einer möglichst hohen Kapazität auf die antipolare Masse verzichtet. Die schematische Darstellung einer Zelle ohne antipolare Masse ist in Abbildung 2 dargestellt..

Im Falle einer Überentladung kommt es zur Umpolung und zur Wasserstoffentwicklung an der positiven Elektrode (7). Ein Teil des Wasserstoffs kann dann an der negativen Elektrode wieder rekombiniert werden (8).



Da der Wasserstoff nicht vollständig rekombiniert werden kann, kommt es durch die weitere Entladung auch zur Umpolung der neg. Elektrode. Es entsteht dann Sauerstoff.

Durch die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung kommt es zum Druckanstieg in der Zelle, was letztendlich zum Öffnen der Zelle führen kann.

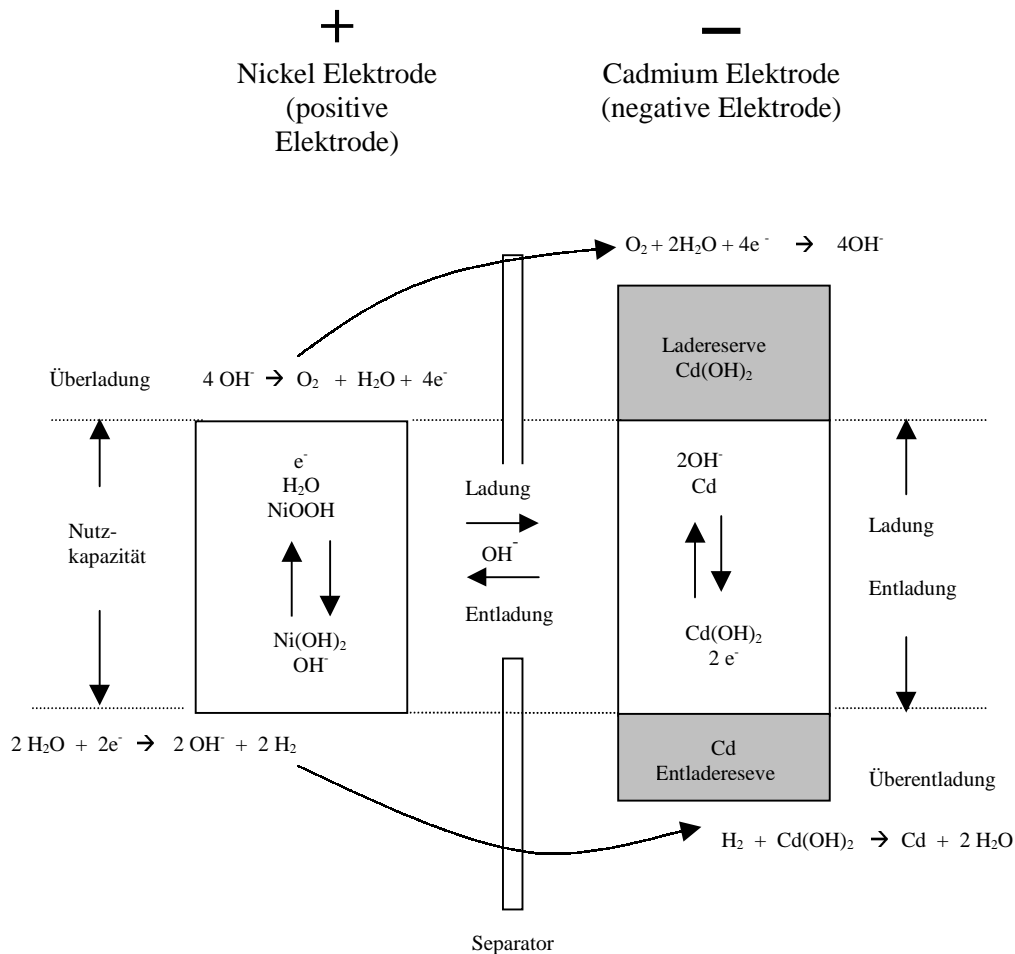
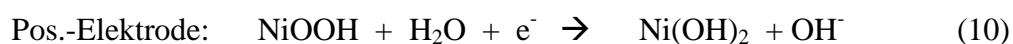


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer NiCd-Zelle ohne antipolare Masse

Weiter Informationen zum Überentladen von NiCd Batterien sind in [1],[4] und [5] zu finden.

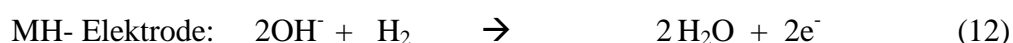
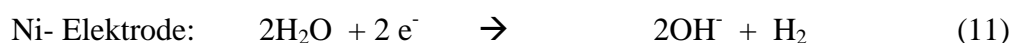
2.2 NiMH-Batterien

Die Entladereaktionen der NiMH Batterien sind wie folgt :



Wie aus den Gleichungen (9) und (10) hervorgeht, bleibt die Konzentration von OH^- und H_2O beim Laden und Entladen konstant.

Da die negative Elektrode überdimensioniert ist, ist beim Entladen die positive Elektrode zuerst erschöpft. Beim Überentladen kommt es zur Umpolung und zur Wasserstoffentwicklung (11) an der positiven Elektrode. Der an der positiven Elektrode entstehende Wasserstoff wird dann von der negativen Elektrode anstelle des im Metallhydrid gespeicherten Wasserstoffs für die Entladereaktion (9) verwendet.



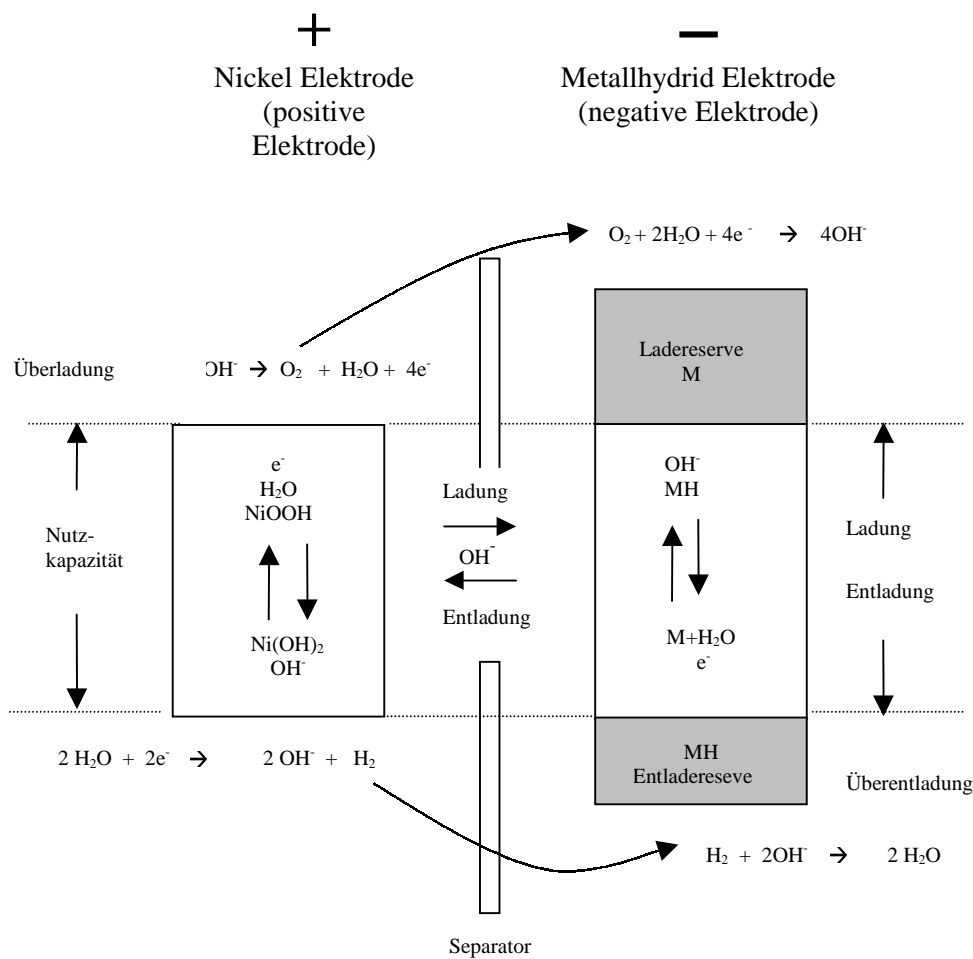


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer NiMH Batterie

Der Wasserstoffkreislauf stellt einen idealen Überentladeschutz dar, da er durch die katalytische Wirkung der negativen Elektrode auch bei hohen Strömen funktioniert und da er aufgrund des geringen Potentials zu einer geringen Erwärmung der Zelle führt. Dieser Schutzmechanismus wird von einigen Herstellern auch als besonders positive Eigenschaft erwähnt.

2.3 Auftreten unterschiedlicher Faktoren während der Überentladung

2.3.1 Reduktion des Leitgerüsts

Durch Umpolung der Nickelhydroxid Elektrode (pos. Elektrode) kommt es zu negativen Potentialen an dieser Elektrode. Innerhalb des Leitgerüsts von Nickel-Schaum Elektroden werden oft Cobaltoxide zur Verbesserung der Aktivmassekontaktierung eingesetzt. Durch negative Potentiale werden diese reduziert und gehen in Lösung. Als Folge ergibt sich eine schlechtere Ausnutzung der positiven Aktivmasse und somit kommt es zum Kapazitätsverlust.

2.3.2 Temperatur- und Druckverhalten

Abbildung 4 zeigt den Spannungs-, Temperatur- und Druckverlauf einer Simulationsrechnung für die Überentladung eine NiCd Batterie. Das Simulationsmodell beinhaltet eine antipolare Masse (siehe oben). Es zeigen sich deutlich die beiden Phasen der Überentladung. Erwartungsgemäß kommt es während der 2. Überentladephase zum Druck- und Temperaturanstieg.

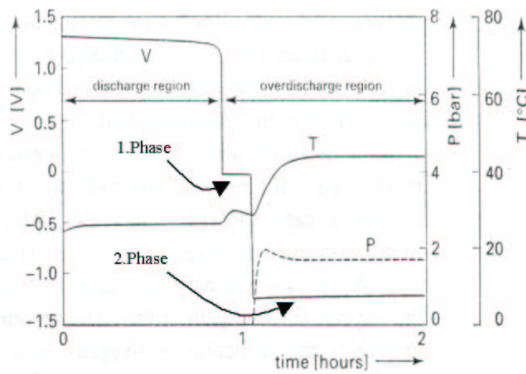


Abbildung 4 : Simulation von Spannung, Druck und Temperatur während der Entladung und Überentladung einer NiCd Zelle bei 25°C mit 1CA. Diagramm erstellt nach Ergebnissen von [1, Bild 8]

Hohe Temperaturen führen zur beschleunigten Alterung und hohe Drücke können zum Öffnen der Zelle führen (siehe unten).

2.3.3 Einfluss der Überentladetiefe

Während des Überentladeprozesses kommt es zur Gasentwicklung, dessen Geschwindigkeit von der Stromstärke direkt abhängt. Große Überentladeströme in Kombination mit langen Überentladezeiten führen zu einem starken Temperatur- bzw. Druckanstieg innerhalb der Zelle. Ein hoher Druck kann zum Bersten der Zelle führen. Folgende Abbildung zeigt den beim Überentladen entstehenden Druck für verschiedene NiCd Zellen in Abhängigkeit der Überentladetiefe und des Überentladestroms. Bei den untersuchten Batterien handelte es sich um Zellen ohne antipolare Masse.

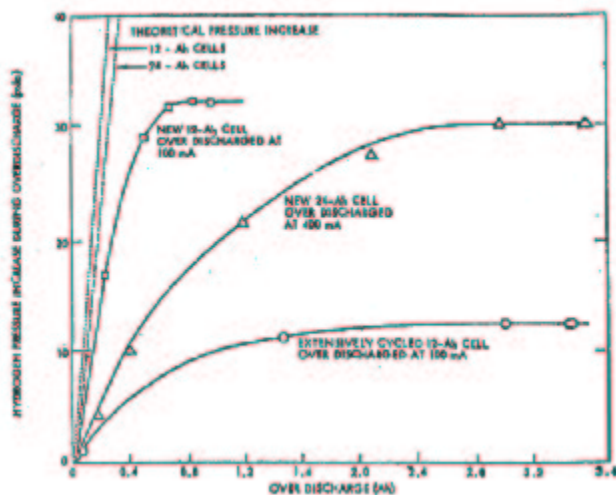


Abbildung 5: Zunahme des Wasserstoffdruckes in Abhängigkeit von der Überentladetiefe für 12Ah und 24Ah NiCd Zellen. Diagramm aus [7, Bild 1]

2.3.4 Gasrekombination

In [6,7] wurde die Wasserstoffrekombination in NiCd-Zelle während des Überentladens untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Wasserstoffrekombinationsgeschwindigkeit proportional mit dem Wasserstoffdruck in der Zelle ist. Nach Ergebnissen in [9] kommt es auch beim langen Überentladen zu einer Druckzunahme in NiMH Zellen. Durch die Zunahme des Drucks wird Wasserstoff innerhalb der Zelle „zwischengespeichert“ und kann dann während Ruhephasen und des Wiederladens rekombiniert werden.

Gaserzeugung und -rekombination führen zur Erwärmung der Zelle. Sie haben aber auch die Funktion, die Balance zwischen negativer und positiver Elektrode zu halten, d.h., dass die Ladezustände der Elektroden relativ zueinander unverändert bleiben.

2.3.5 Gasaustritt

Wenn während des Überentladens aufgrund mangelnder Rekombination der Druck auf zu hohe Werte ansteigt, dann kann Wasserstoff durch die Dichtungen diffundieren. Bei noch höheren Drücken kommt es auch zum Bersten (integrierte Sollbruchstelle) der Zelle. Ein Wasserstoffverlust führt zum Abbau der Entladereserve und somit zum Verlust des Schutzmechanismus.

Wenn die Zelle undicht ist und Luftsauerstoff eindringen kann, dann kommt es zur Entladung der negativen Elektrode. Es ergibt sich somit eine Veränderung des Zellgleichgewichts zwischen den Ladezuständen der beiden Elektroden.

3 Messtechnische Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen war die Beantwortung folgender Fragen:

- Welcher Spannungsverlauf zeigt sich beim Überentladen?
- Welchen Einfluss hat die Überentladung auf die Lebensdauer der Batterie?
- Welchen Einfluss haben die Temperatur, Strom und Zeit auf die Lebensdauer der Batterie während der Überentladung?
- Welche Maßnahmen können ein Überentladen von Zellen vermeiden?

Es wurden zwei Arten von messtechnischen Untersuchungen durchgeführt. Zum einen wurden die Spannungsverläufe beim Überentladen in Abhängigkeit verschiedener Parameter bestimmt und zum zweiten wurde die Zyklenlebensdauer in Abhängigkeit von der Überentladetiefe ermittelt. Für die Messungen stand ein Messsystem der Firma BaSyTec zur Verfügung.

3.1 Spannungsverlauf beim Überentladen

Abbildung 6 zeigt den gemessenen Spannungsverlauf an einer 700mAh AA NiCd Zelle für eine Entladung und Überentladung mit einständigem Strom. Da diese Batterie keine antipolare Masse enthält und beide Elektroden nahezu gleich dimensioniert sind, kommt es fast zeitgleich zur Umpolung beider Elektroden. Die Spannung bricht innerhalb kurzer Zeit von 1V auf $-1.8V$ zusammen. Bei kleineren Strömen zeigt sich jedoch eine weitere Spannungsstufe bei etwa $-0.5V$ (hier nicht abgebildet).

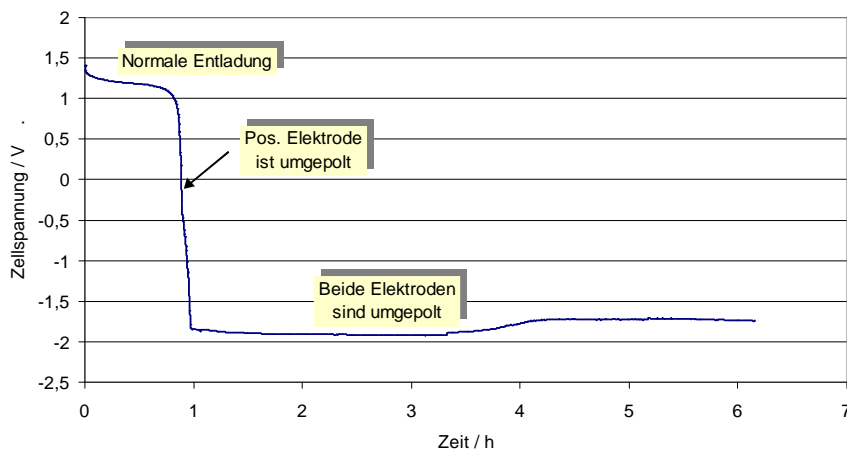


Abbildung 6:
Spannungsverlauf beim
Überentladen einer NiCd
Rundzelle.

Abbildung 7 zeigt die gleiche Messung für eine NiMH Batterie (280 mA Nennkapazität). Hier ist deutlich die Umpolung der positiven Elektrode (Zellspannung ca. $-0.4V$) zu erkennen. Erst nach ca. 2 Stunden kommt es zu einer weiteren Spannungsstufe bei $-1.7V$.

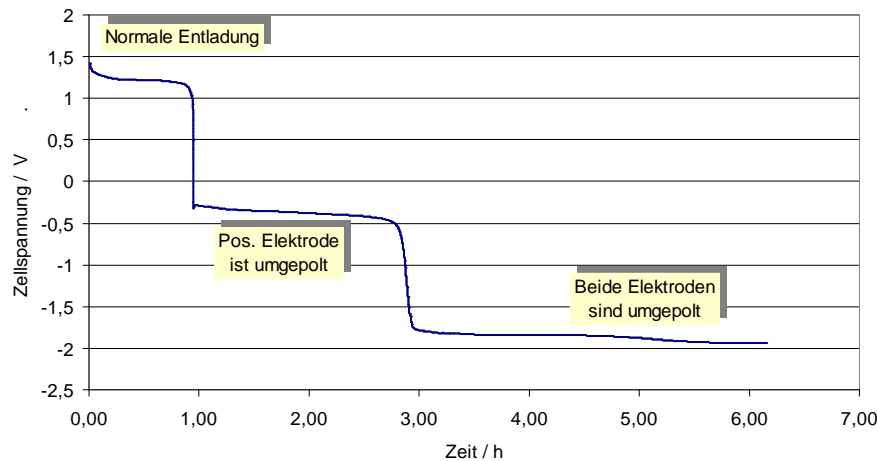


Abbildung 7:
Spannungsverlauf beim
Überentladen einer
NiMH Zelle.

In der Praxis wird eine Überentladung nur einen Bruchteil des eigentlichen Entladevorgangs ausmachen. Bei NiMH Zellen wird es daher nur zur Umpolung der positiven Elektrode kommen. Bei NiCd Zellen ohne antipolarer Masse wird das Verhalten stromabhängig sein.

3.2 Messergebnisse zur Lebensdauer

Die Lebensdauerersts wurden durchweg mit einstündigem Strom bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Ladeschlusskriterium wurde $-\Delta U$ (-5mV) verwendet. Entladen wurde bis zu einer Zellspannung von 0.6V. Dieser Punkt wurde als 0% Überentladetiefe definiert. Die Überentladetiefe wurde zwischen 0%, 5%, 10% und 20% variiert. Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf die Nennkapazität. Die Überentladung erfolgte ebenfalls immer mit einstündigem Strom.

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Kapazitätsverläufe für eine NiMH und eine NiCd Zelle über der Zyklenzahl für unterschiedliche Überentladetiefen. Die Verläufe für 0% Überentladung entsprechen den bekannten Kurven, wie sie auch von Herstellern publiziert werden.

Mit zunehmender Überentladetiefe fällt die Kapazitätskurve schneller ab. Auffallend ist, dass bei der NiCd Batterie eine Überentladung von 5% nahezu keinen Einfluss auf die Alterung hat. Die Messungen wurden nach 850 Zyklen abgebrochen, es wäre aber wahrscheinlich eine Lebensdauer von deutlich mehr als 1000 Zyklen erzielt worden. Eine Überentladung von 10% wirkt sich auf die Lebensdauer schon sehr deutlich aus (ca. 450 Zyklen). Eine Überentladung von 20% reduziert die Lebensdauer auf etwa 100 Zyklen.

Bei NiMH Batterien zeigt sich bereits bei einer Überentladung von 5% eine Reduktion der Lebensdauer um 50% auf 450 Zyklen. Bei 10% Überentladung kommt es zu einer weiteren geringfügigen Reduktion der Lebensdauer. Bei 20% Überentladung beträgt die Lebensdauer nur noch wenige Zyklen.

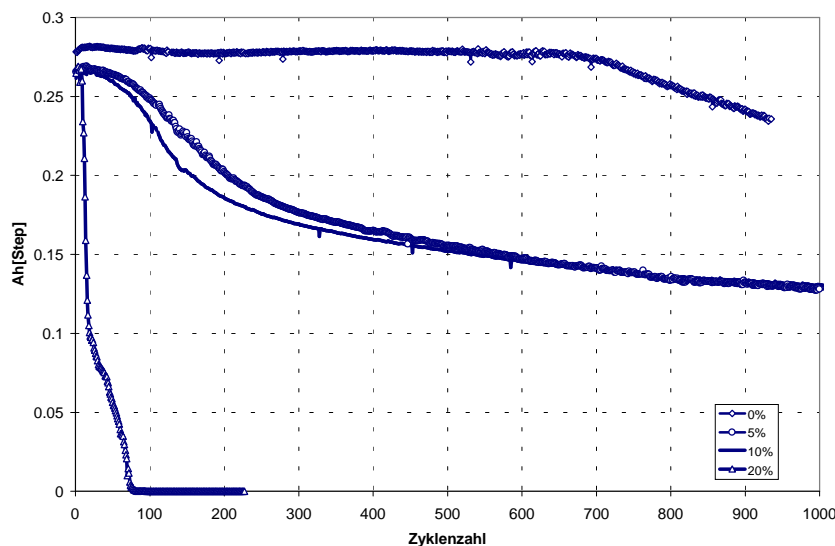


Abbildung 8: Kapazität
einer NiMH Batterie
über der Zeit für
unterschiedliche
Überentladetiefen.

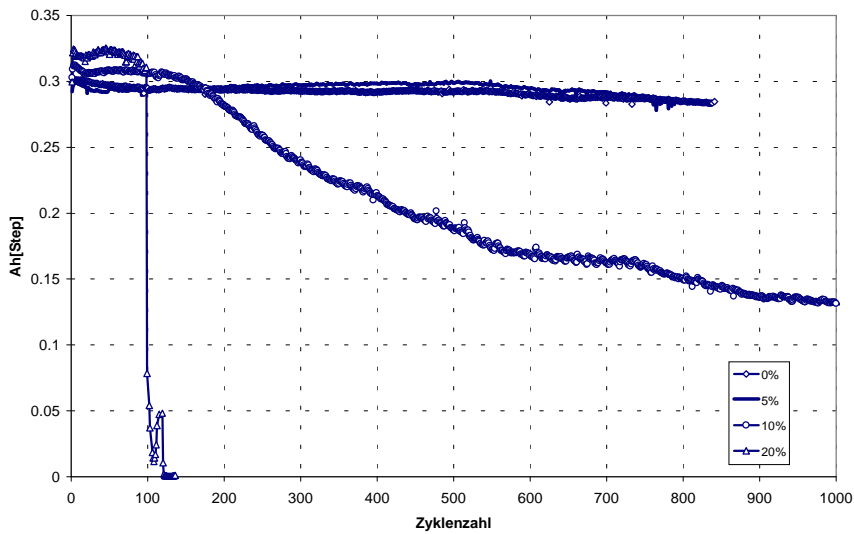


Abbildung 9: Kapazität einer NiCd Batterie über der Zeit für unterschiedliche Überentladetiefen.

Die Abbildungen 11 und 12 zeigen die Entladekurven der untersuchten NiMH Batterie in Abhängigkeit des Zyklenalters für 0% Überentladung und 5% Überentladung. Deutlich erkennbar ist, daß bei 5% Überentladung ein Kapazitätsverlust durch Verlust an aktivem Material bzw. durch Ungleichgewicht der Ladezustände der Elektroden verursacht wird (Parallelverschiebung des Spannungszusammenbruchs). Im Gegensatz dazu zeigt sich bei 0% Überentladung ein Kapazitätsverlust durch Anstieg des Innenwiderstands (flachere Kurve).

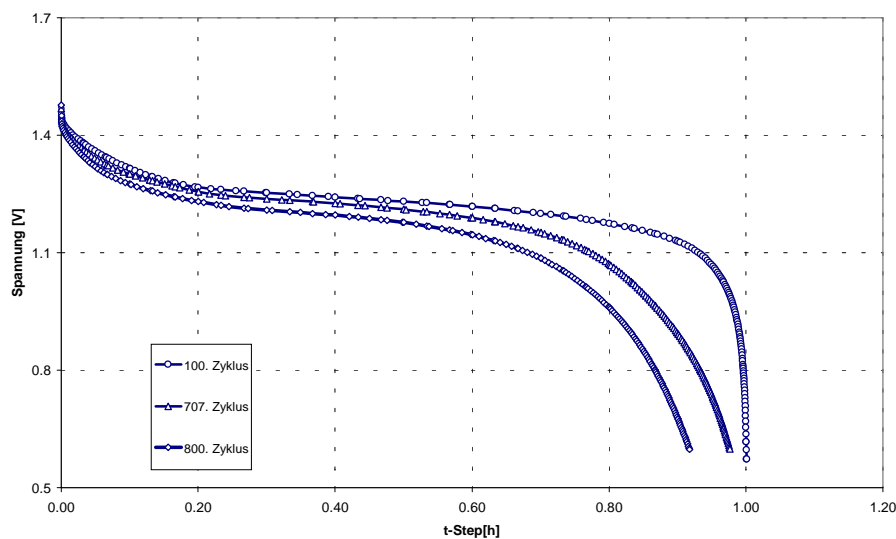


Abbildung 10: Entladekurven der untersuchten NiMH Batterie bei 0% Überentladetiefe.

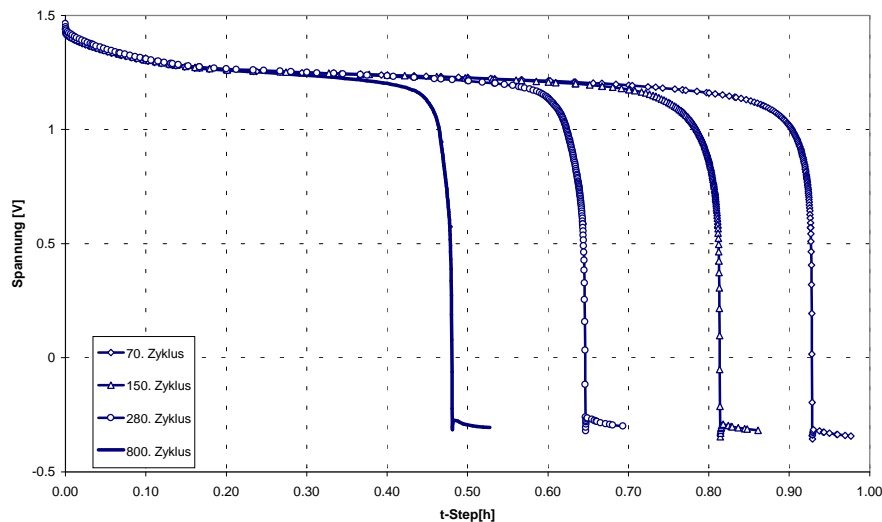


Abbildung 11:
Entladekurven der
untersuchten NiMH
Batterie bei 5%
Überentladetiefe.

4 Erkennung und Vermeidung von Überentladungen

Prinzipiell gibt es unterschiedliche Methoden zur Vermeidung von Überentladungen. Wenn nur die Gesamtspannung der Batterie gemessen werden soll oder kann, dann kann durch Messung der Spannung ein Umpolen einer einzelnen Zelle nur dann erkannt werden, wenn die Spannungsänderung beim Umpolen einer einzelnen Zelle größer als der Unterschied zwischen der mittleren Entladespannung und der Entladeschlussspannung der gesamten Batterie ist. Tabelle 1 zeigt diesen Sachverhalt für unterschiedliche Batteriesysteme.

Tabelle 1: Erkennbarkeit einer Zellumpolung innerhalb eines Batteriepacks (n-zellig).
Daten für Bleibatterien aus [11]

	NiCd	NiMH	Blei
Mittlere Entladespannung pro Zelle {1}	1.2V	1.2V	2.1V
Entladeschlussspannung pro Zelle {2}	1.0V	1.0V	1.8V
Spannung bei Umpolung pro Zelle {3}	-1.2V (-0.2V)	-0.2V	-0.2V
Maximale Zellenzahl $n = \frac{\{2\} - \{3\}}{\{1\} - \{2\}}$	11 (6)	6	10

Demnach lässt sich ein Umpolen von NiMH Zellen am Schwersten erkennen. Wenn mehr als 6 NiMH Zellen verschaltet sind, dann ist die Umpolung einer Zelle nicht mehr mittels einer einfachen Spannungsmessung erkennbar. In größeren Batteriesystemen sollten dann Blockspannungen von je maximal 6 Zellen überwacht werden.

Eine weitere Möglichkeit der Detektion einer Zellumpolung besteht in der Analyse des Spannungsverlaufs während des Entladens. Allerdings kann es hier aufgrund des Memory-Effekts [10] zu Fehlinterpretationen kommen.

In der Literatur wird gelegentlich darauf hingewiesen, dass durch Parallelschalten von Dioden ein Umpolen vermieden werden kann. Aufgrund der typischen Durchlassspannung von Si-Dioden von 0.7V helfen entsprechende Maßnahmen nur bei NiCd Batterien.

Zur Vermeidung einer Umpolung sollte generell ein Batteriedesign gewählt werden, daß eine möglichst gleichmäßige Alterung der Zellen gewährleistet. Größte Aufmerksamkeit ist hierbei auf eine gleichmäßige Zelltemperatur zu legen.

5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass die Lebensdauer von NiMH und NiCd Batterien durch Überentladungen beeinflusst werden. Bei den untersuchten Zellen wurde für NiMH Zellen eine größere Empfindlichkeit bei Überentladungen beobachtet als bei NiCd Batterien. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die geschäumte Ni-Elektrode der NiMH Zellen zurückzuführen. Die untersuchte NiCd Zellen hatten eine gesinterte Nickelelektrode.

Bei 10% Überentladung kommt es bereits zur Halbierung der Zyklenlebensdauer. Bei Batteriepacks kommt es zu einer weiteren Beschleunigung der Alterung, da die Unterschiede in den Zellkapazitäten durch Umpolung der schlechten Zellen zunimmt.

Die hier gefundenen Ergebnisse (Lebensdauer) sind exemplarische Ergebnisse, wie sie an ausgewählten Zellen einzelner Hersteller gefunden wurden. Durch entsprechendes Zelldesign werden sich Zellen unterschiedlicher Hersteller und unterschiedlicher Baureihen in dieser Eigenschaft unterscheiden. Auch wird die Gehäusegröße einen Einfluss auf die Überentladefestigkeit haben.

Generell sollten größere Batteriesysteme vor Umpolung geschützt werden. Dies ist umso wichtiger, je häufiger tiefe Ladezustände erreicht werden und je größer die Entladeströme sind. Um einen sicheren Schutz zu gewährleisten sollten Blockspannungen von jeweils maximal 6 Zellen (NiMH) bzw. 10-11 Zellen (NiCd, Blei) überwacht werden.

6 Danksagung

Dieses Vorhaben wurde mit Unterstützung der Alexander von Humboldt-Stiftung durchgeführt.

7 Literaturen

- [1] H. J. Bergveld ; W. S. Kruijt.; P. H. L. Notten, J. Power Sources (1999), 77(2), 143-158
- [2] Chunsheng Wang, J. Electrochem. Soc. Vol. 145 (1998), 6, 1801-1812
- [3] Fetcenko, M.; Venkatesan, S.; Dhar, S. Prog. Batteries Sol. Cells (1990), 9, 252-8
- [4] W. S. Kruijt.; H. J. Bergveld and P. H. L. Notten, J. Electrochem. Soc. (1998), 145(11), 3764-3773
- [5] Notten, P. H. L.; Kruijt, W. S.; Bergveld, H. J. , J. Electrochem. Soc. (1998), 145(11), 3774-3783
- [6] Ritterman, Paul F., Power Sources Symp., Proc. (1976), 27, 111-114
- [7] Ritterman, P. F., Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. (1979), 14th(Vol. 2), 1288-91
- [8] Varta, Gasdichte Nickel-Cadmium-Akkumulatoren. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1988.
- [9] Zhu, Wenhua H.; Zhang, Guan-Dong; Zhang, Deng-Jun; Ke, Jia-Jun
J. Chem. Technol. Biotechnol. (1997), 69(1), 121-129
- [10] *Andreas Jossen, Thi Binh Phan, Svoboda Vojtech, Harry Döring, Jürgen Garche* :Der Memory-Effekt- Ursachen, Auswirkung und Vermeidung -, Entwicklerforum Batterien, Ladekonzepte & Stromversorgungen, Design&Elektronik, März 2001 München
- [11] Jürgen Garche, Andreas Jossen, Harry Döring,: The Influence of different operation conditions, especially over-discharge, on the lifetime and performance of lead/acid batteries for photovoltaic systems, Journal of Power Sources 67 (1-2) (1997) Seite 201-212