Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 90 (1999)

Heft: 20

Artikel: Entwicklung eines elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Demonstrationsmoduls

Autor: Müller, Stefan / Holzer, Franziska / Sauter, Jean-Claude

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-901995

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Entwicklung eines elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Demonstrationsmoduls

Einem Team des Paul Scherrer Instituts (PSI) ist kürzlich bei der Entwicklung einer umweltfreundlichen und wiederaufladbaren Batterie mit neuartigen Elektroden der Durchbruch gelungen. Dabei konnte die Energiespeicherdichte einer wiederaufladbaren 12 V/20 Ah-Zink-Luft-Batterie auf 100 Wattstunden pro Kilogramm gesteigert werden – dreimal soviel wie bei konventionellen Bleiakkumulatoren. 20-Ah-Zellen konnten in 1000 Stunden ohne nennenswerte Kapazitätsverluste 55 Mal geladen und entladen werden und zeigten so eine ansprechende Zyklenstabilität.

■ Stefan Müller, Franziska Holzer, Jean-Claude Sauter und Gertraud Masanz

Zusammenfassung

Während des zweijährigen Projektes wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen Electrona S.A. und Larag AG ein 12-V/20-Ah-Zink/Luft-Demonstrationsmodul entwickelt. Finanziell wurde das Projekt vom Projekt- und Studienfonds der Elektrizitätswirtschaft (PSEL) und dem Bundesamt für Energie (BFE) unterstützt.

Die Elektrodenherstellungsverfahren wurden auf Elektrodenflächen von 200 cm² ausgelegt. Während die Gasdiffusionselektroden (Luftelektroden) ausschliesslich am PSI hergestellt wurden, ermöglichte die Electrona S.A. eine erste maschinelle Pastierung der Zinkelektroden. Die nominale Kapazität der 200-cm²-Zinkelektrode betrug 30 Ah und die zyklisierbare Kapazität wurde auf 20 Ah ausgelegt.

Einzelzellen und Batterien (bis fünf Zellen in Serie) wurden mit Zellgehäusen vom Typ «Filterpresse», hergestellt bei Larag AG, getestet. Für das 12-V/20-Ah-Demonstrationsmodul wurde ein abgeändertes Bleiakkugehäuse der Electrona S.A. verwendet. Die Demonstrationsbatterie verfügte über eine nutzbare spezifische Energie von rund 100 Wh/kg. Mit dem kompletten System (Batterie mit Ventilator, Steuerung und CO_2-Absorber) konnte eine spezifische Energie von etwa 90 Wh/kg erreicht werden.

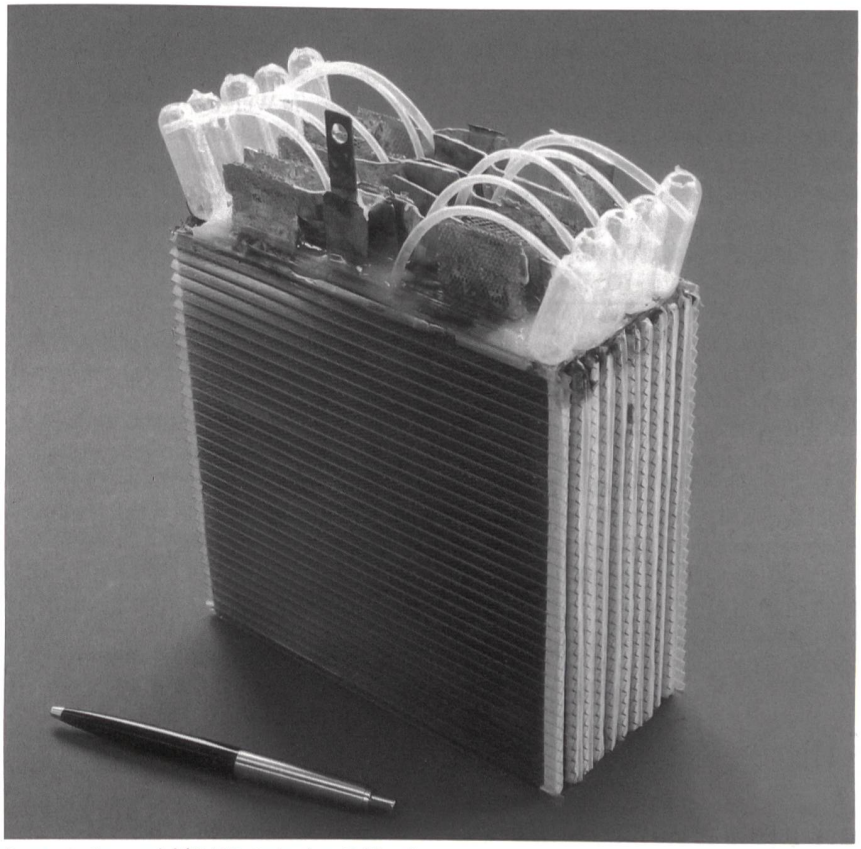
Das Entladeverhalten der 12-V-Batterie wurde bei unterschiedlicher Entladegeschwindigkeit untersucht. Für Leistungen bis 30 W (Entladung in 8 Stunden) konnte mehr als 90% der Kapazität genutzt werden. Die Spannungen des Moduls lagen zwischen 11 und 12 V für 8 bis 24 h Entladungen.

Die maximale Leistung einer Einzelzelle betrug mit Luft 20 W, was einer maximalen spezifischen Leistung von rund 80 W/kg entsprach. Das 12-V-Modul wurde bis zu einem Strom von 12 A belastet. Bei 12 A betrug die Leistungsabgabe des Moduls 110 W, was der erwarteten Verdoppelung der Leistung gegenüber der getesteten 6-V-Batterie entsprach (55 W bei 12 A).

Im Dauerbetrieb konnten mit 200 cm² Einzelzellen während annähernd 1500 h Lade-Entladezyklen von 9 h gefahren werden.

Der momentane Stand der Technik bietet eine solide Basis für eine Weiterentwicklung des Batteriesystems für eine spätere Demonstration in einem Elektrofahrzeug für den Fussgängerbereich (Elektrofahrrad, Rollstuhl usw.).

Adresse der Autoren
Paul Scherrer Institut
S. Müller, F. Holzer, J-C Sauter, G. Masanz
Sektion Elektrochemie
5232 Villigen-PSI
http://www.psi.ch



Demonstrationsmodul (12-V-Batterie ohne Gehäuse).

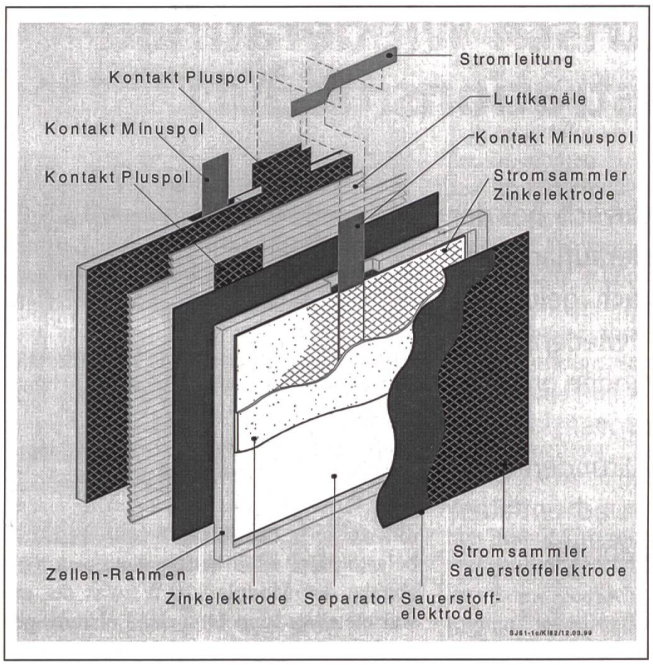


Bild 1 Elektrisch wiederaufladbare 20-Ah-Zink-Luft-Batterie (schematisch).

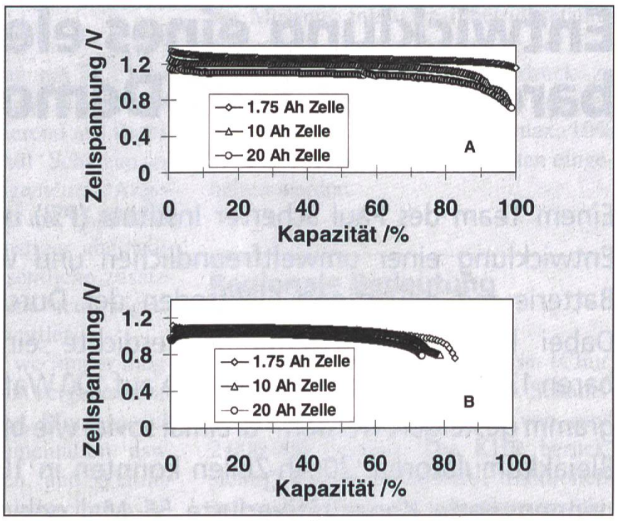


Bild 2 Entladekurven von 1,75 Ah (25 cm²), 10 Ah (100 cm²) und 20 Ah Zink/O_2-Zellen bei A) 24 h und B) 4 h Entladung.

Geleistete Arbeiten und Ergebnisse

Einleitung

Elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien sind kommerziell zurzeit noch nicht erhältlich. Die Zink-Luft-Batterie ist dadurch gekennzeichnet, dass nur die Aktivkomponente (Zn) für die negative Elektrode in der Batterie gespeichert werden muss und der Reaktant der positiven Elektrode – Sauerstoff – bei der Entladung aus der Luft entnommen und bei der Ladung dorthin abgegeben wird. Dadurch lässt sich mit diesem System eine hohe spezifische Energie (theoretische spezifische Energie etwa 1100 Wh/kg, praktische spezifische Energie 100–200 Wh/kg) erreichen, was diejenige von konventionellen Batteriesystemen deutlich übersteigt. Neben dieser hohen spezifischen Energie zeichnet sich das System durch preiswerte Batteriekomponenten und eine gute Umweltverträglichkeit aus.

Im Rahmen des vorangegangenen BFE-Projektes EF-PROC(93)026 (1993 bis 1996) wurden 2,5 Ah (25 cm²) elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien entwickelt. Für die spezifische Energie dieser Einzelzellen wurde bei 25 h Entladung ein Wert um 120 Wh/kg (ohne Gehäuse und Hilfsaggregate) evaluiert, was etwa das Vierfache des Bleiakkus ist. In 6 h (C/6) Lade- und 3 h (C/3) Entladezyklen erreichten wir eine maximale Lebensdauer von 3000 h. Motiviert durch diese Resultate haben wir in diesem zweijährigen Anschlussprojekt zusammen mit den Firmen Electrona S.A., Boudry, und Larag AG, Wil, die Entwicklung und Demonstration einer 12-V/20-Ah-Zink-Luft-Batterie in Angriff genommen. Finanziell wurde das Projekt vom Projekt- und Studienfonds der Elektrizitätswirtschaft (PSEL) und vom Bundesamt für Energie (BFE) unterstützt.

Bezüglich Elektrodenmaterialien und Batterieaufbau stützten wir uns auf die bereits geleisteten Entwicklungsarbeiten. Wir legten Wert darauf, den Batterieaufbau möglichst einfach und nahe dem Bleiakku-Konzept zu gestalten. Der schematische Aufbau der Batterie ist in Bild 1 dargestellt. Für jede Einzelzelle wurden die Zinkpastenelektroden in Separatortaschen zwischen zwei Gasdiffusionselektroden (Luft- oder Sauerstoffelektroden) eingebaut. Die Luftelektroden waren membranartige Kohleelektroden. Die dem Elektrolyten zugewandte Elektrodenfläche enthielt ausser dem korrosionsstabilen Kohlematerial einen Metalloxid-Katalysator, der zur Beschleunigung der kathodischen Sauerstoffreduktion (Batterie-Entladung) wie auch der anodischen Sauerstoffentwicklung (Batterie-Ladung) eingesetzt wurde. Die Luft wurde beim Entladen der Batterie mit Hilfe von Ventilatoren über die Kanäle der gewellten Plexiglastrennwand zwischen den Zellen den Luftelektroden zugeführt. Der Sauerstoff aus der Luft gelangte schliesslich mittels Diffusion durch die gasdurchlässige Luftelektrode zur Reaktionszone (Dreiphasengrenzzone: Gas – Elektrolyt – Katalysa-

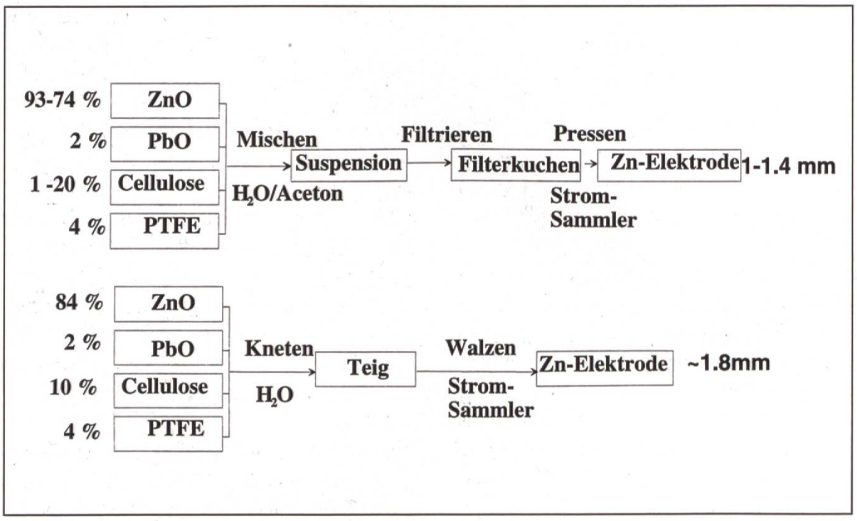


Bild 3 ZnO-Elektrodenherstellungsverfahren (oben); Filtrationsherstellungsverfahren für Elektrodenflächen bis 25 cm² (unten); Pastierverfahren für die industrielle Herstellung.

tor bzw. Kohle). Die Batterie wurde stapelweise aufgebaut und die Zellen bis zu einer Ruhespannung von 12 V (10 Zellen) in Serie geschaltet.

Bei der Herstellung der Zinkpastenelektrode entwickelten wir die Eigenschaften der Paste in Richtung industrieller Anwendung weiter und demonstrierten zusammen mit Electrona S.A. die maschinelle Pastierung. Als Stromsammler wurden Blei-Streckmetalle der Firma Exmet, USA, und Zinn- und Bleigitter, die speziell bei Electrona S.A. hergestellt wurden, eingesetzt.

Bei jedem Entwicklungsschritt wurde anhand der Massen der Zellkomponenten und der gemessenen Entladekapazitäten die spezifische Energie und Leistung der Zellen und Batterien bestimmt. Zur Demonstration einer spezifischen Energie von rund 100 Wh/kg musste die flächenspezifische Kapazität der verwendeten Zinkpastenelektrode (gegenüber den bereits entwickelten Elektroden) vergrössert werden.

Bild 2 zeigt die Entladekurven einer 25-cm²-Zelle mit einer herkömmlichen Zinkelektrode (100% = 1,75 Ah) im Vergleich zu einer 100-cm²- und einer 200-cm²-Zelle mit 1,5facher Zn-Elektrodenkapazität (100% = 10 Ah bzw. 20 Ah). Die Entladekurven, die für 24 h (A) und 4 h (B) Entladungen gemessen wurden, zeigen, dass es möglich ist, die erhöhte Kapazität zu nutzen.

Mit diesen Elektroden ausgerüstete 200-cm²-Batterien wiesen eine Gesamtmasse von 2,3 kg inklusive Gehäuse auf (siehe Kapitel Batteriekonstruktion und Wahl des Stromsammlertypes), was bezogen auf die Nennkapazität der Batterie von 30 Ah und die Ruhespannung von 13 V eine spezifische Energie von etwa 170 Wh/kg ergibt. Da mit einem Drittel der Ladung als Reserve gearbeitet wurde und unter Last die Arbeitsspannung maximal 12 V betrug, lagen nutzbare spezifische Energien zwischen 80 und 100 Wh/kg.

Die spezifische Leistung der Batterie hängt vor allem von der elektrochemischen Aktivität der Sauerstoffelektrode für die O_2-Reduktion ab. Damit die Luftelektrode zusätzlich zur Sauerstoffreduktion auch Sauerstoff entwickeln kann, müssen spezielle, sogenannte bifunktionale Katalysatoren eingesetzt werden. Eine hohe Aktivität für die O_2-Entwicklung, gepaart mit der Fähigkeit, Peroxid (Peroxid wird bei der Sauerstoffreduktion am Kohlesubstrat gebildet) zu reduzieren, macht Perovskit-Verbindungen für diese Anwendung besonders attraktiv. Im Vorprojekt entwickelter Perovskit vom Typ $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ wurde, gemischt mit korrosionsbeständigem Russ, als Aktivmaterial in den Luftelektroden eingesetzt. Parallel zu den Demomodul-Entwicklungsarbeiten wurde zusammen mit der EMPA, Dübendorf, die Korngrösse der Katalysatorpartikel optimiert.

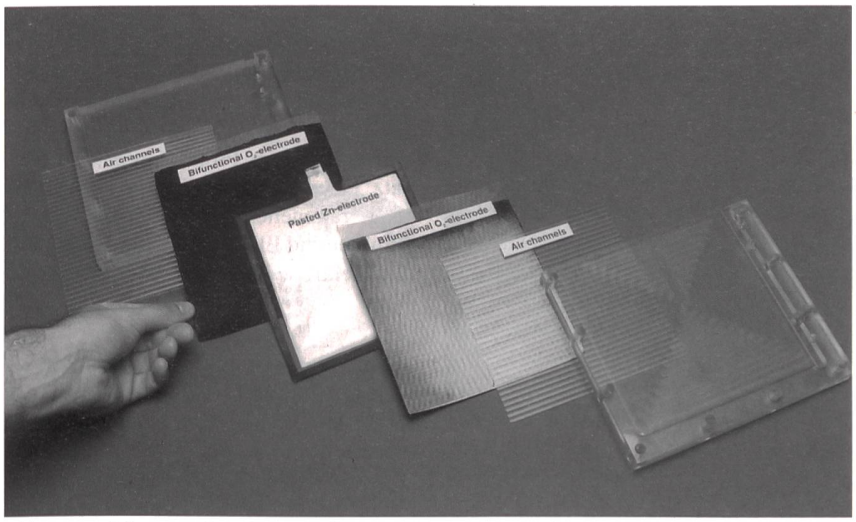


Bild 4 Batteriekomponenten einer Zn/Luft-Einzelzelle mit einer Nennkapazität von 30 Ah.

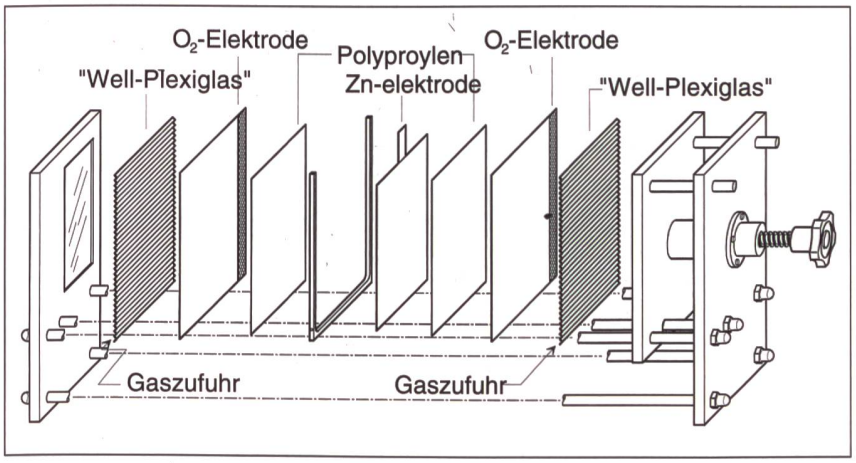


Bild 5 Aufbau der Zink-Luft-Testbatterie. Die Zellen werden modular bis zur gewünschten Endspannung (10 Zellen, rund 13,5 V, Luft) aufgebaut.

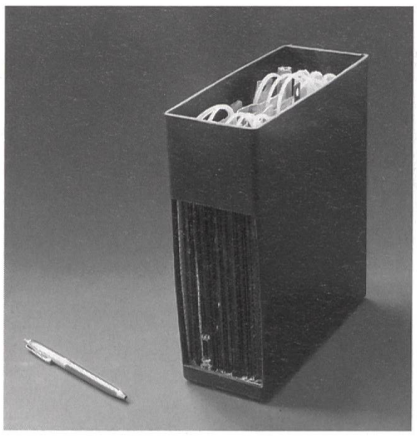
Weiterentwicklung der Anoden und Kathoden

Zinkpastenelektroden

Ein wichtiges Teilziel dieses Projektes war die Weiterentwicklung der Zinkpaste für das maschinelle Elektrodenpastierverfahren. Während im Labormassstab die Anoden bis anhin mit verdünnten ZnO-Pasten nach einem Filtrationsprozess hergestellt wurden [1], pastierten wir nun die Komponenten mit einem Wassergehalt von etwa 30% beidseitig auf den Stromsammler [2]. Diese beiden Verfahren sind in Bild 3 einander gegenübergestellt. Im Unterschied zum früher verwendeten Filtrationsprozess stellten wir während dieses Projektes die Anoden mit einer dickflüssigen Paste, die auf den Stromsammler aufgetragen wurde, her. Die ZnO-Paste setzte sich aus 84% ZnO, 2% PbO, 4% Teflon (PTFE) und 10% Cellulose [3] mit rund 800 µm Faserlänge (Cellulose-Füllstoff-Fabrik, Mönchengladbach D) zusammen. Die Ladungsdichte wurde um 50% erhöht, was sich auch in der grösseren Enddicke der Elektrode bemerkbar machte. Die Elektrodenmasse wurde Electrona S.A. für Handpastierversuche zur Verfügung gestellt. Später wurde ebenfalls die maschinelle Pastierung bei Electrona S.A. durchgeführt. Der Pastierprozess konnte im 10-Elektroden-Herstellungsintervall (Elektrodenfläche: 165 cm²) durchgeführt werden. Als Stromsammler wurden Blei- und speziell für dieses Projekt hergestellte Zinngitter mit einer Dicke von 0,7 mm verwendet.

Bifunktionale O_2-Diffusionselektroden

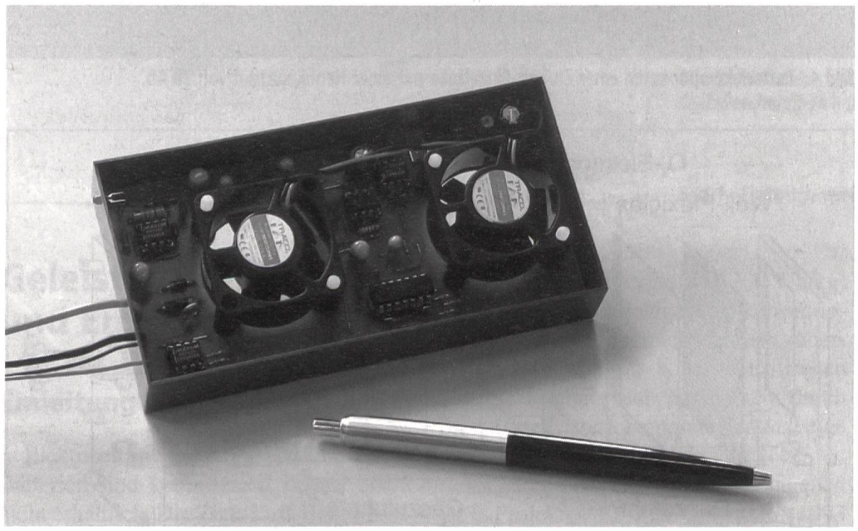
Die Herstellung der Gasdiffusionselektroden basiert auf dem im Vorprojekt entwickelten Walzverfahren, bei dem die getrennt hergestellten Aktiv- und Gas-



diffusionsschichten durch ein kombiniertes Walz-, Press- und Sinterverfahren mit dem Stromkollektor (Ni- oder vernickeltes Cu-Netz) zu einer Elektrode zusammengefügt werden [4]. Dieses Verfahren wurde für unser Projekt durch den Einsatz einer automatischen Walzvorrichtung rationeller gestaltet. Die nötige Struktur und Elektrolytundurchlässigkeit der Elektrode konnte nach schrittweisem Herunterwalzen auf eine Elektrodenenddicke von 0,5 mm erreicht werden. Eine rationellere Herstellung grossflächiger Luftelektroden bedingt auch die Bereitstellung grösserer Mengen an Katalysatormaterial, teflonisiertem Russ und korrosionsstabilem Trägermaterial. Während 1996 die Gasdiffusionsschicht noch mit käuflichem Material hergestellt werden konnte (IBA Shipping Center, Torrance, CA, USA), waren wir in diesem Jahr mangels eines Weitervertriebs dieses Produktes auf eine Eigenentwicklung angewiesen. Es gelang schliesslich, Acetylenruss/Teflon-Mischungen (70%/30%) mit den gewünschten Eigenschaften im Labormassstab herzustellen. In Zusammenarbeit mit der EMPA, Dübendorf, konnte dieses Material auch im kg-Massstab hergestellt werden.

Als bifunktionalen Katalysator verwendeten wir $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$. Die Herstellung dieses Perovskit-Pulvers erfolgte im Labormassstab (rund 15 g) über eine amorphe Citrat-Vorstufe, die schliesslich bei 700 °C in das Oxid übergeführt wurde [4]. Grössere Mengen dieses Materials wurden mit Sprühpyrolysetechnik an der EMPA, Dübendorf, hergestellt.

Bild 6 12-V/20-Ah-Demonstrationsmodul inkl. Hilfsperipherie (Ventilator mit elektronischer Steuerung).



Komponente	Anzahl	Masse/Stück (g)	Total (g)
O_2-Elektroden	20	16,0	320,0
Zn-Elektroden	10	72,1	721,0
Elektrolyt	10	55	550,0
Plexiglasrahmen	10	14,9	149,0
Wellplexiglas	11	18,5	203,5
Einfüll-Propipette	10	0,9	9,0
Verbindung (Cu-Mittelstück)	9	6,6	59,4
Verbindung (Zn-Endstück)	1	3,0	3,0
Verbindung (O_2-Endstück)	1	4,7	4,7
Komponenten für ein komplettes 10er Modul			2019,6

Tabelle I Massen der Batteriekomponenten einer 12-V/20-Ah-Zink-Luft-Batterie.

Gehäuse		Volumen (l)	Total (g)
Normgehäuse		3,47	290
Peripherie	**Anzahl**	**Masse /Stück (g)**	**Total (g)**
Ventilator	2	27,5	55,0
CO_2-Absorber-Gehäuse	1	109,0	109,0
Poröse Matrix			67,0
H_2O			70,0
Kompletter CO_2-Absorber			301,0

Tabelle II Masse des Batteriegehäuses und der Peripherie (Ventilator und CO_2-Filter; Batteriemasse total: 2610,6 g).

Batteriekonstruktion und Wahl des Stromsammlertyps

Der Aufbau der Batterie erfolgte in Anlehnung an die Bleiakku-Technologie in monopolarer Elektrodenformation. Bild 4 zeigt die Zinkpastenelektrode, eingepackt in Separatormaterial, zwischen zwei Luftelektroden. Auf der Gasseite der Luftelektroden sorgt ein gewelltes Plexiglas für die gleichmässige Verteilung der Luft. Für die Labortests wurden diese Komponenten entweder zwischen zwei Plexiglasplatten oder in einer Filterpresse eingebaut. Wie aus Bild 5 ersichtlich ist, wurde die Zn-Elektrode in einen Plexiglasrahmen, der auch als Elektrolytreservoir diente, eingebaut. Die zwei Luftelektroden pro Zelle wurden mit dem Rahmen elektrolytdicht verklebt. Solche 200-cm^2-Einzelzellen verfügten über eine Nennkapazität von 30 Ah (im Betrieb wurden 20 Ah gezykelt) und eine Ruhespannung von etwa 1,3 V. In Tabelle I sind die Massen der Einzelkomponenten für das 10er-Modul zusammengestellt. 35% der Batteriemasse (ohne Gehäuse) entfallen auf die Zinkelektrode, gefolgt vom Elektrolyten mit 27% und den Luftelektroden mit 16%.

Die Einzelzellen wurden in ein Normgehäuse der Electrona S.A. eingebaut. Bild 6 zeigt die Demonstrationsbatterie inklusive Ventilator mit elektronischer Steuerung.

Die zwei Ventilatoren werden über die Batterie angetrieben, wobei in Abhängigkeit des gezogenen Stromes der produzierte Luft-Volumenstrom geregelt wird. Bei der Wahl des Ventilatortyps wurde auf eine minimale Leistungsaufnahme (1–2% der Batterieleistung) geachtet. Solange keine grösseren Druckabfälle zu überwinden sind, fördern die zwei Ventilatoren die bei einer einstündigen Entladung erforderlichen 500 l Luft (2,5facher stöchiometrischer Überschuss) problemlos. Grössere Druckabfälle, wie sie zum Beispiel in einem CO_2-Filter aus KOH-getränktem Polypropylen-Filz auftreten, setzen leistungsfähigere Ventilatoren voraus [5]. Für Betriebszeiten >500 h muss die Karbonatisierung des Elektrolyten durch das CO_2 in der Luft verhindert werden. Aus diesem Grund entwickelten wir einen grossflächigen CO_2-Filter, der einen tolerierbaren Druckabfall verursachte. Dieser Filter bestand aus einer porösen, mit KOH imprägnierten Matrix. Das Filtermaterial wurde in einer Kartusche in die Batterie eingeführt und sollte bei Dauerbetrieb der Batterie einmal pro Woche ausgewechselt werden. Messungen an diesem Filtersystem zeigten, dass eine Reduktion des CO_2-Gehaltes in der Luft um einen Faktor 10 auf 30 ppm möglich ist.

Das Normgehäuse der Electrona S.A. wiegt in der dünnwandigen Ausführung 300 g oder 13% der Gesamtbatterie (Tabelle II). Anstelle der schweren 1,3-mm-Bleigitter für Bleiakkus wurden für die 12-V-Batterie 150 µm Blei-Streckmetalle der Firma Exmet, USA, in den Zinkelektroden eingesetzt. Im Laufe des Projektes wurden auch 0,7-mm-Zinngitter bei Electrona S.A. für unseren Verwendungszweck hergestellt. Entladeexperimente und Strom-Spannungskurven gaben Aufschluss über den Einfluss der unterschiedlichen Stromsammler auf das Tiefentladeverhalten der Zink-Luft-Batterie. Leider konnten mit dem Zinngitter die mit Bleigitter und Streckmetall gemessenen Entladekapazitäten und maximalen Leistungen nicht erreicht werden. Beim Zinngitter stellten wir nach dem Experiment und der Zerlegung der Elektrode eine schlechte Haftung des metallischen Zinks am Stromsammler fest, was die tieferen Leistungswerte der Batterie erklärte.

Einen hohen Anteil am Gesamtgewicht nimmt der Elektrolyt ein. Experimente haben gezeigt, dass zum Erreichen hoher Entladekapazitäten das Elektrolytvolumen nicht entscheidend verkleinert werden darf. Zellen mit unterschiedlichen Elektrodenabständen bzw. unterschiedlichem Elektrolytvolumen wiesen bei einem Luftelektrodenabstand von 3 mm deutlich höhere nutzbare Entladekapazitäten gegenüber kompakter gebauten Zellen auf.

Unter Berücksichtigung, dass $^2/_3$ der Nennkapazität der Batterie gezykelt werden, ergibt sich eine spezifische Energie für das 12-V/20-Ah-Modul von rund 100 Wh/kg. Dieser Wert wird schliesslich durch die Masse der Batterieperipherie (Ventilator, CO_2-Absorber usw.) auf 90 Wh/kg reduziert.

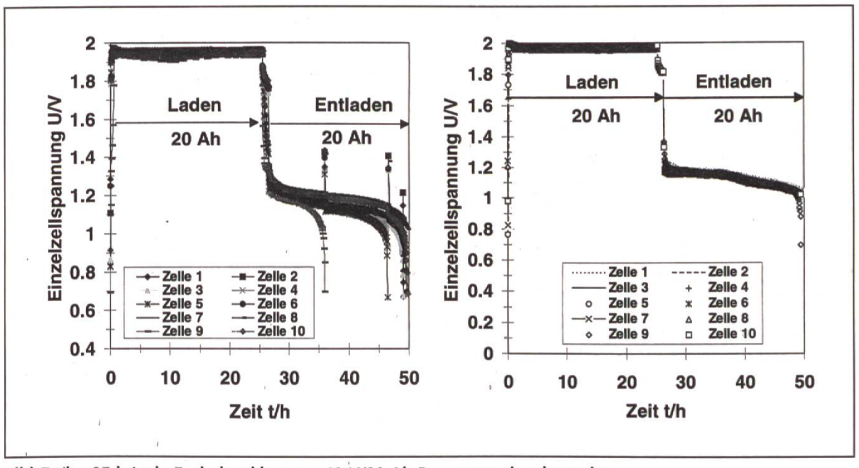


Bild 7a/b 25-h-Lade-Entladezyklus von 12-V/20-Ah-Demonstrationsbatterien.

Batterieentladungen bei unterschiedlichen Entladegeschwindigkeiten

Bild 7a illustriert die Einzelzellspannungen der zur 12-V-Batterie geschalteten 10 Zellen. Die Batterie zeichnete sich durch eine stabile Ladespannung aus. Sämtliche Zellen nahmen die Ladung bei einer Spannung um 2 V auf. Die Entladung erfolgte bei gleichem Strom (800 mA) wie die Ladung. Ausser Zelle 9 lieferten alle Zellen zwischen 18 und 20 Ah.

Ein weiteres 12-V/20-Ah-Modul wurde aus neu hergestellten Komponenten aufgebaut. Undichtigkeiten, die bei der Kontaktabnahme der Zinkelektrode im ersten Modul auftraten, wurden mit einer speziellen Dichtungsmasse behoben. Damit die für das Modul verwendeten Einzelzellen elektrochemisch übereinstimmende Eigenschaften aufwiesen, wurden aus 14 Zink-Luft-Zellen, die in

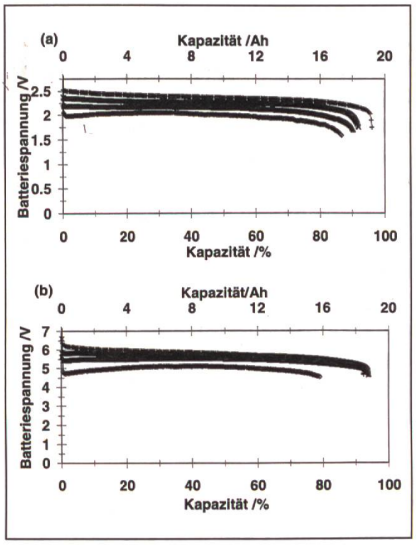


Bild 8 Entladekurven von 20-Ah-Zink/Luft-Batterien (C_{nom} = 30 Ah). (a) zwei seriell geschaltete 20-Ah-Zellen; (b) fünf seriell geschaltete 20-Ah-Zellen. Entladegeschwindigkeiten: (+) C/25, (x) C/8.3, (▲) C/4.2, (♦) C/2.1.

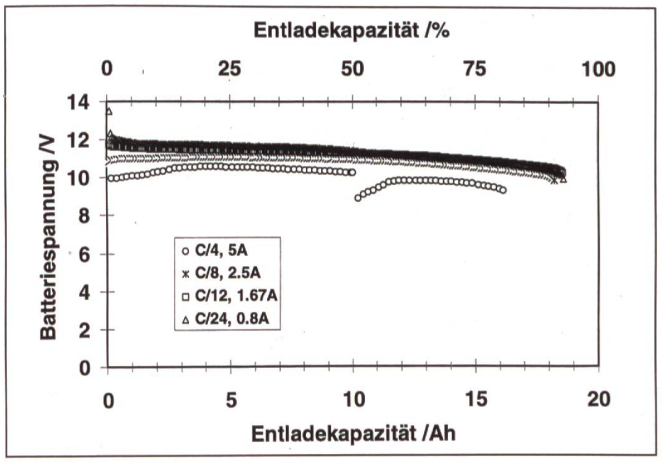


Bild 9 C/24-C/4 Entladungen des 12-V/20-Ah-Zink-Luft-Moduls.

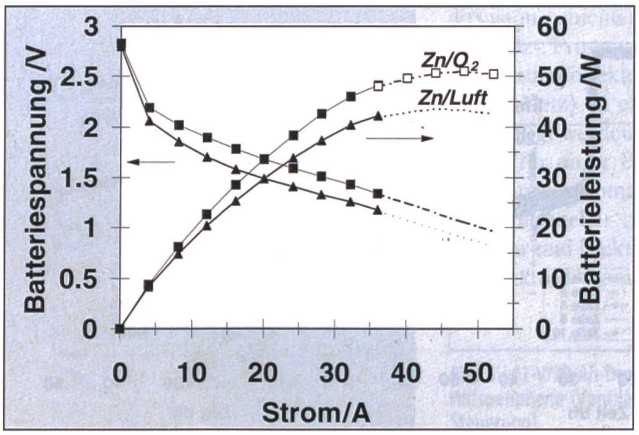


Bild 10 Strom-Spannungs- und Leistungskurven einer 20-Ah-Zn/O_2- und Zn/Luft-Batterie (zwei Zellen in Serie).

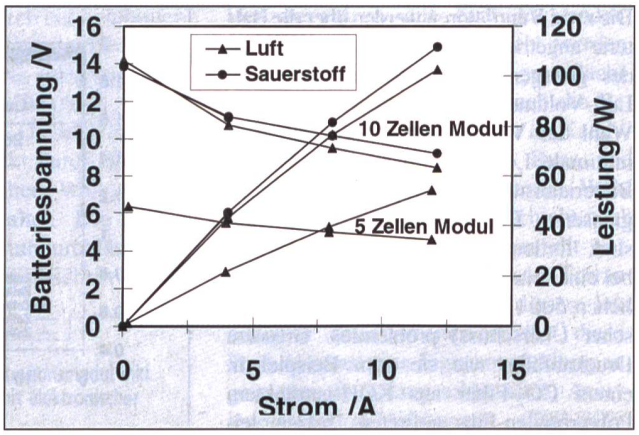


Bild 11 Strom-Spannungs- und Leistungskurven des 6-V/20-Ah-Zn/Luft- und 12-V/20-Ah-Zn/Luft- bzw. Zn/O_2-Moduls.

Zweierpaketen formiert wurden, eine Auslese der zehn besten Zellen vorgenommen. Qualitätskriterien waren die Spannungsunterschiede während der Lade-/Entladezyklen und die Stromausbeuten. Die aus Bild 7b ersichtlichen Einzelzellspannungen waren für den Ladeprozess sehr reproduzierbar bei 1,96 V +/–10 mV. Beim Entladen lieferten alle zehn Zellen 93% der Entladekapazität von 20 Ah bei einer mittleren Batteriespannung von 11,5 V. Unter diesen Bedingungen betrug die spezifische Energie der Batterie rund 90 Wh/kg (ohne CO_2-Filter).

Die Bilder 8a/b zeigen die Entladekurven von seriell geschalteten 2,6-V- und 6,5-V-Batterien. Diese Batterien wurden zwischen C/2.1 und C/25 entladen. Beim Unterschreiten einer Einzelzellspannung von 0,7 V wurde der Entladevorgang unterbrochen. Anschliessend folgte eine Tiefentladung mit kleiner Stromdichte, gefolgt von einem C/25-Ladevorgang. In Abhängigkeit der Entladegeschwindigkeit konnten für diese Batterien 80 bis 95% der 20 Ah umgesetzt werden. Der Spannungsverlauf ist während der ganzen Entladezeit sehr stabil, was die hervorragende elektrische Leitfähigkeit der Zinkelektrode und die schnelle Nachdiffusion der OH-Ionen in die poröse Elektrodenmatrix widerspiegelt.

Das Entladeverhalten der 12-V-Batterie wurde ebenfalls bei unterschiedlicher Entladegeschwindigkeit untersucht. In Bild 9 sind die Batteriespannungen in Funktion der entladenen Kapazität während eines konstanten Stromes der Batterie von 0,83 A (C/24), 1,66 A (C/12), 2,5 A (C/8) und 5 A (C/4) aufgezeigt. Für Leistungen bis 30 W (8- bis 24-h-Entladungen) konnte in allen Fällen mehr als 90% der Kapazität genutzt werden. Die Spannungen lagen zwischen 11 und 12 V. Bei der 4-h-Entladung (5 A) stellten wir eine starke Wärmetönung in der Mitte der Batterie fest. Die Temperatur im Luftkanal von Zelle 5 stieg auf 65 °C, während die äusseren Batteriezellen Temperaturen zwischen 50 und 60 °C aufwiesen. Da wir keine Beschädigung des Moduls in Kauf nehmen wollten, wurde diese Messung nach der Entladung von 10 Ah gestoppt. Nach dem Abkühlen der Batterie wurde der Entladevorgang wieder aufgenommen. Die um rund 1 V tiefere Batteriespannung am Anfang der neuen Entladeperiode ist auf die tiefere Batterietemperatur und die Luftelektroden, die bei höherer Belastung erst nach einigen Minuten die volle Spannung erreichen, zurückzuführen.

Leistungskurven von Einzelzellen und Batterien

Für die 200-cm²-Zellen und Batterien mit maximalem Strom bis gegen 50 A wurden elektronische Lasten (KEPCO, Elstar, Wettingen) für den Leistungsbereich bis etwa 400 W installiert. Die elektronischen Lasten werden von einem Rechner aus über eine GPIB-Schnittstelle mittels einer in LabView programmierten Software angesteuert.

Mit einer 200-cm²-Zink-Sauerstoff-Batterie (zwei Zellen in Serie) erreichten wir 50 W (60 s) im Leistungsmaximum (Bild 10). Dieselbe Batterie mit Luft betrieben, wies nur einen Leistungsverlust von 10% gegenüber der mit Sauerstoff betriebenen auf.

Aufgrund der gemessenen Wärmeentwicklung im 10-Zellen-Modul bei grösserer Belastung entschlossen wir uns bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurve des Moduls nicht über 12 A Strom zu ziehen (max. Betriebstemperatur von 60 °C). In Bild 11 werden die Strom-Spannungswerte und die entsprechenden Leistungskurven des 5- und 10-Zellen-Moduls miteinander verglichen. Im gemessenen Strombereich verhielten sich die Leistungen der beiden Batterien proportional zur Anzahl in Serie geschalteter Einzelzellen. Während bei 12 A das 5-Zellen-Modul eine Leistung von 55 W abgab, konnte beim 10-Zellen-Modul dieser Wert auf etwa 110 W verdoppelt werden, womit gezeigt werden konnte, dass beim Scale-up keine nennenswerten Verluste auftraten. Der mit Sauerstoff gemessene Leistungswert bei 12 A liegt rund 10% über demjenigen mit Luft. Aufgrund des parallelen Verlaufs der mit Luft und Sauerstoff gemessenen Stromspannungskurven kann auf einen ungehemmten Sauerstofftransport zu den Luftelektroden geschlossen werden. Diese Tatsache spricht auch für die gleichmässige Verteilung der zugeführten Luft im Modul.

Zyklenfestigkeit von 200-cm²-Zn/O_2- und Zn/Luft-Zellen

Bild 12 illustriert den Spannungsverlauf und die gelieferte Kapazität einer 200-cm²-Zink-Luft-Zelle während eines Dauertests. Frühere Experimente haben gezeigt, dass die Lebensdauer der Batterie verlängert werden kann, wenn bei Dauerbetrieb nur ein Teil der nominalen Kapazität gezykelt wurde. Bei dem hier diskutierten Experiment wurden 10 Ah gezykelt. Die Spannungenswerte sowohl für den Lade- als auch für den Entladeprozess der Zelle zeigten während der ersten 1000 h (rund 55 Zyklen) konstante Werte. Die gezykelte Kapazität verhielt sich in diesem Zeitraum ebenfalls konstant bei 10 Ah. Mit einer leichten Zunahme der Polarisation der Zelle wurde auch eine Abnahme der gelieferten Kapazität beobachtet. Nach 50% Kapazitätsabfall wurde ein Formationszyklus durchgeführt.

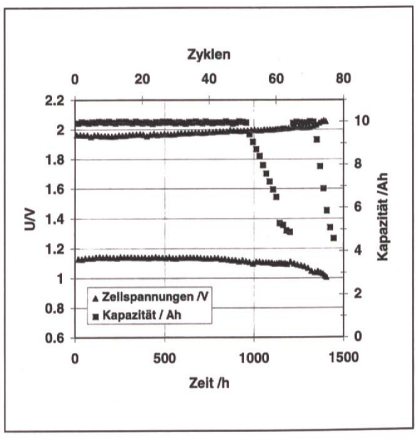


Bild 12 Lebensdauer einer 200-cm²-Zink-Luft-Zelle unter Dauerbelastung (9-h-Lade-Entladezyklen); Elektrolyt: 30% KOH (ZnO-gesättigt).

Der Formationszyklus hat gezeigt, dass es auch nach 1350 h Betriebszeit möglich ist, die Zelle tief zu entladen. Die ursprünglichen 10 Ah konnten anschliessend wieder während etwa 100 h gezykelt werden. Wie oft sich dieser Regenerationsprozess erfolgreich durchführen lässt, muss noch getestet werden.

Schlussfolgerungen

Das Hauptziel, die Demonstration einer 12 V/20 Ah elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterie, konnte erreicht werden. Die Batterie besteht aus 10 in Serie geschalteten 200-cm²-Zellen mit einer nominalen Kapazität von 30 Ah und einer Ruhespannung von 1,35 V (mit Luft). Jede Zelle verfügt im geladenen Zustand über 20 Ah metallisches Zink und 10 Ah ZnO als Reserve. Die 20 Ah können gezykelt werden. Im Langzeittest wurden jedoch nur 10 Ah gezykelt. Autonom betrieben, wird das Batteriesystem über zwei Ventilatoren mit dem nötigen Luftvolumen versorgt. Der auswechselbare CO_2-Absorber reduziert die CO_2-Konzentration um einen Faktor 10 auf 30 ppm, was eine deutliche Erhöhung der Lebensdauer zur Folge hat [6].

Teilziele, die während des zweijährigen Projektes erreicht wurden, sind:

- Die Ladungsdichte der Zn-Elektrode wurde von 100 mAh/cm² auf 150 mAh/cm² erhöht. Es konnten 200-cm²-Zn/Luft-Batterien mit einer Nennkapazität von 30 Ah realisiert werden.
- Die Einzelzellen und das komplette Demonstrationsmodul zeigten bei Tiefentladungen nutzbare Kapazitäten von 80 bis 95% der 20 Ah in Abhängigkeit der Entladegeschwindigkeit.
- Eine spezifische Energie von rund 100 Wh/kg konnte dank der Leichtbauweise des Demo-Moduls (150 μm Bleistromsammler, Polypropylen-Leichtgehäuse usw.) erzielt werden. Dieser Wert wird durch die Batterieperipherie (Ventilator, CO_2-Absorber usw.) auf 90 Wh/kg reduziert. Für eine Batterie, die aus zwei Zellen in Serie besteht, wurde eine Spitzenleistung von etwa 40 W (Luftbetrieb) gemessen. Die entsprechende spezifische Leistung lag bei 80 W/kg. Das 12-V-Modul wurde aus sicherheitstechnischen Gründen mit maximal 110 W belastet, was ungefähr der halben Spitzenleistung entspricht.
- In Langzeittests ermittelten wir für die 200-cm²-Zn/Luft-Zelle unter Verwendung von 30 % KOH etwa 1500 h Lebensdauer unter Dauerbelastung. Während der ersten 1000 h konnte die Zelle bei 10 Ah gezykelt werden. In den folgenden 350 h fiel die Kapazität auf 5 Ah. Nach einem Formationszyklus (rund 50 h) lieferte die Zelle während weiteren 100 h die Kapazität von 10 Ah.

Zusammenarbeit und Transfer der Resultate in die Praxis

- Eine intensive Zusammenarbeit fand mit unseren Partnern, den Firmen Electrona S.A. und Larag AG, statt. In regelmässigen Zeitabständen fanden Projektbesprechungen mit Zielformulierungen statt. Die Firma Electrona S.A. stand beratend dem Projekt bei und beteiligte sich aktiv an der Entwicklung des industriellen Zn-Elektrodenpastierprozesses und an der Konstruktion des Batteriegehäuses. Die Firma Larag unterstützte uns bei der mechanischen Fertigung der Testzellen und informierte über ihre laufenden Elektrofahrzeugprojekte.
- Die EMPA, Dübendorf, unterstützte uns bei der Bereitstellung der Graphit-Teflon-Mischungen und des Katalysators für die Luftelektroden. Die Zusammenarbeit wurde einerseits mit einem gemeinsamen Doktoranden (R. Richner) auf dem Gebiet der Dünnschichtelektroden vertieft und wird andererseits im EU-Projekt «Development of Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries» in Form von Unteraufträgen weitergeführt. Die Arbeiten zur Untersuchung der O_2-Redoxabläufe an Perovskiten wurden mit Prof. Dr. Comninellis (ETH Lausanne) und Herrn V. Hermann (Doktorand PSI-EPFL) weitergeführt.

Verdankungen

Die Autoren bedanken sich beim Bundesamt für Energie (BFE) und dem Projekt- und Studienfonds der Elektrizitätswirtschaft (PSEL) für die finanzielle Unterstützung des Projektes. Wir danken unserem Sektionsleiter Herrn Dr. O. Haas für die wissenschaftliche Unterstützung dieses Projektes und für die Durchsicht des Manuskripts. Weiter danken wir Herrn Ch. Marmy (Mechanische Fertigung, PSI) für die technische Unterstützung des Projektes. Herrn Dr. B. Gut, EMPA, Dübendorf, danken wir für die Unterstützung bei der Weiterentwicklung der bifunktionalen Sauerstoffelektrode.

Literaturverzeichnis

[1] *S. Müller, F. Holzer, C. Schlatter, C. Comninellis, O. Haas*: Proceedings of the Electrochem. Society. 1995, 95–14, 135.

[2] *S. Müller, F. Holzer, O. Haas*: Electrochemical Society Proceedings. 1997, 18, 859.

[3] *S. Müller, F. Holzer, O. Haas*: Journal of Appl. Electrochem. 1998, 28, Nr. 9, pp. 895.

[4] *S. Müller, K. Striebel, O. Haas*: Electrochimica Acta 1994, 39, 1661.

[5] *S. Müller, F. Holzer, V. Hermann, J-C. Sauter, G. Masanz*: BEW Jahresbericht 1996.

[6] *S. Müller, F. Holzer, G. Masanz, S. Boss, C. Schlatter, C. Comninellis* und *O. Haas*: PSI-Bericht Nr. 96–19, Nov. 1996.

Développement d'une batterie de démonstration zinc-air rechargeable

Une équipe de l'Institut Paul Scherrer (IPS) a réussi à développer une batterie avec des électrodes d'un type nouveau. Elle est rechargeable et ne nuit pas à l'environnement. La densité d'accumulation d'énergie de ce type de batterie zinc-air atteint 100 wattheures par kilogramme, ce qui correspond à trois fois celle d'un accumulateur au plomb. La batterie de 12 V/20 Ah composée de dix cellules a pu être chargée et déchargée 60 fois en 1200 heures, faisant ainsi preuve d'une bonne stabilité cyclique.