

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19051 N

Thema

Entwicklung einer modularen Zink-Luft-Batterie hoher Energiedichte für stationäre Anwendungen

Berichtszeitraum

01.02.2016 - 31.01.2019

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle 1: Universität Duisburg-Essen (UDE)

Forschungsstelle 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)

Duisburg, 17.7.19

Duisburg, 17.7.19

Ort, Datum

Dr. Falke Mahlendorf (UDE)

F. Mahlendorf
Bernd Oberschachtsiek (ZBT)

Oberschachtsiek

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Bewertung der erzielten Ergebnisse	9
3	Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (UDE)	18
3.1	Experimenteller Teil	18
3.1.1	Erweiterung des Teststands zur Vermessung des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters	18
3.1.2	Herstellung von Zink-Slurries	22
3.2	Ergebnisse	22
3.2.1	Materialcharakterisierung	23
3.2.2	Optimierung	28
3.2.3	Grundkonstruktion des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters	37
3.2.4	Detailkonstruktion Funktionsmuster	44
3.2.5	Betrieb des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters	47
3.2.6	Systemstudie	50
4	Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (ZBT)	57
4.1	Ergebnisse	57
4.1.1	Materialauswahl und Fertigung von Bipolarplatten	57
4.1.2	Optimierung der Zusammensetzung der Zink-Suspensionen	61
4.1.3	Untersuchung der Alterung von Bipolarplatten	66
4.1.4	Systemstudie	70
5	Verwendung der Zuwendung	71
5.1	Forschungsstelle 1 (UDE)	71
5.1.1	Personaleinsatz	71
5.1.2	Geräte	71
5.2	Forschungsstelle 2 (ZBT)	71
5.2.1	Personaleinsatz	71
6	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	73
7	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	74
8	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	76
8.1	Umgesetzte Transfermaßnahmen	76
9	Publikationen	79
10	Förderhinweis und Danksagung	81
11	Literaturverzeichnis	82

1 Einleitung und Zielsetzung

Erneuerbare Energien aus Sonne, Wind & Co. werden zunehmend zur tragenden Säule der Energieversorgung in Deutschland. Der Anteil am Bruttostromverbrauch stieg, besonders durch den Zubau bei der Windenergie und den besseren Windverhältnissen, von 31,6 % im Jahr 2016 auf 36,2 % im Jahr 2017 [ZSw]. Um das ehrgeizige Ziel der Energiewende von mindestens 80 % im Jahr 2050 [EEg] zu erreichen, müssen der Netzausbau, die unterschiedlichen Erzeugungsarten der fluktuierenden erneuerbaren Energien, ihre Speicherung und das Lastmanagement allerdings genau aufeinander abgestimmt werden. Elektrochemischen Stromspeichern von wenigen Kilowattstunden (in Kopplung mit PV-Anlagen zur Eigenstromversorgung von Einfamilienhäusern) bis zu einigen Megawattstunden kommt daher bei der Energiewende eine wichtige Rolle zu. Vorteile von elektrochemischen Energiespeichern sind dabei die schnelle Reaktionszeit, was es ermöglicht kurzfristige Fluktuationen in der Stromerzeugung zu kompensieren, und die Möglichkeit mit hoher elektrischer Effizienz Energie zu speichern und wieder einzuspeisen [FAr].

In Deutschland sind, Stand Oktober 2018, 46 Batteriespeicherkraftwerke mit einer Gesamtleistung von 132 MW in Betrieb wovon der Großteil Lithiumionenbatterien nutzt [GEs]. Auch das größte Batteriespeicherkraftwerk in Deutschland, das vom Stromversorger WEMAG seit 2014 in Schwerin zum Ausgleich kurzfristiger Netzschwankungen betrieben wird, basiert auf der Technik der Lithium-Ionen-Akkumulatoren und besitzt seit einer Erweiterung im Jahr 2017 eine Kapazität von 14,5 MWh bei einer Leistung von 10 MW [WBr]. Hinzu kommen noch zehntausende kleinere Batterien, die in Privathaushalten oder in kleineren Betrieben aufgestellt sind, deren Gesamtleistung die der großen Batteriespeicherkraftwerke deutlich übersteigt [HBt].

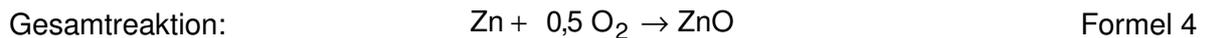
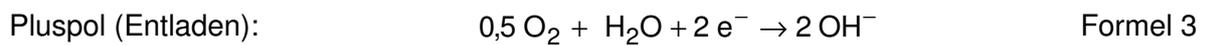
Insbesondere im Hinblick auf stationären Einsatz bieten Zink-Luft-Energiespeicher viele Vorteile wie einen hohen spezifischen Energieinhalt (1353 Wh/kg [YLi1]), geringe Kosten für Aktivmaterialien, Sicherheitstechnische Vorteile (nicht brennbares, wässriges System) und ihre gute Umweltverträglichkeit. Auch steht es für technische Anwendungen in ausreichender Menge zur Verfügung. Eine Batterie mit einer Kapazität von 40 GWh, was ungefähr der in Deutschland installierten Kapazität der Pumpspeicherkraftwerke entspricht, benötigt nur ca. 100.000 t Zink, was weniger als 1 % der weltweiten Förderung pro Jahr (2017: 12.978.000 t [ILz]) entspricht [FAr]. Lagerstätten an Zinkerz kommen weltweit vor, hauptsächlich sind China, Peru, Indien, Australien, USA, Mexiko, Bolivien, Kasachstan und Kanada zu nennen [UGs]. In Europa sind noch einige Zinkminen unter anderem in Schweden, Irland, Portugal, Spanien, Polen, Finnland und Griechenland aktiv [CTs]. In Deutschland wird seit den 1990er Jahren kein Zinkerz mehr gefördert, allerdings wurden im Jahr 2016 noch 170.000 t in Hüttenwerken verarbeitet [CTs]. Ein weiterer Vorteil ist die gute Recyclingfähigkeit des Zinks. Zink kann dabei vollständig recycelt werden und die End-of-life Recyclingrate liegt weltweit bei über 50 % [SGd].

Wieder aufladbare Zink-Luft-Batterien sind insbesondere auf Grund des hohen Energieinhalts von Zink für stationäre Anwendungen als platzsparender Solarstromspeicher von Interesse. Vorteilhaft zur Erzielung hoher Energiedichten ist zudem die Tatsache, dass Luftsauerstoff als Reaktand an der positiven Elektrode nicht im Batteriesystem gespeichert werden muss.

Beim Entladen wird an der negativen Elektrode in einem alkalischen Elektrolyten Zink zu Zinkhydroxid oxidiert:



Aus der zinkhaltigen Lösung fällt bei Übersättigung Zinkoxid aus:



Die theoretische Ruhespannung beträgt 1,67 V, woraus sich eine theoretische Energiedichte von 1369 Wh/kg (bezogen auf Zn) ergibt. In der Praxis liegt die Ruhespannung bei etwa 1,55 V. Technische Zellen weisen ein Wirkungsgradpotential zwischen 60 und 70 % auf.

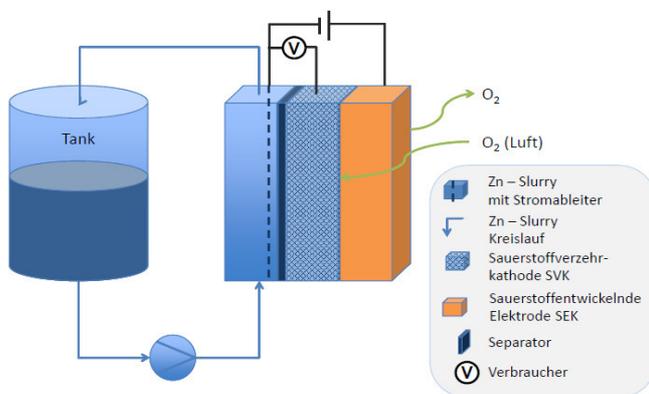


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Zink-Luft-Batterie mit drei Elektroden (Quelle: Universität Duisburg-Essen)

Es ist ein Hauptmerkmal der Zink-Elektrode, das das Zink während der Entladung je nach Konstruktion der Elektrode entweder als löslicher Zinkatkomplex in Lösung geht oder bei Übersättigung des Elektrolyten als Zinkoxid abgeschieden wird. In beiden Fällen ist eine zyklenstabile Umkehr des Entladevorgangs anspruchsvoll.

Die Gasdiffusionselektroden zur Sauerstoffreduktion basieren nach dem Stand der Technik auf Manganoxid, Perowskiten oder Silber, während Sauerstoff entwickelnde Elektroden (SEE) aus der alkalischen Elektrolyse bekannt sind.

Zink-Luft-Batterien werden bisher als Primärbatterien für Langzeitanwendungen eingesetzt, z.B. für Weidezaungeräte und Baustellenbeleuchtungen. Als Knopfzelle finden sie in Hörgeräten Verwendung. Zn-Luft-Batterien für Hörgeräte weisen bei einer Betriebsspannung von 1,4 V, einer Kapazität von 0,16 Ah und einem Gewicht von 0,52 g sehr hohe Energiedichten im Bereich von 430 Wh/kg auf.

Bei der Realisierung von wieder aufladbaren Zink-Luft-Batterien sind vor allem zwei wesentliche Herausforderungen zu nennen. Zum einen treten beim wiederholten Laden und Entladen Struktur- und Formveränderungen der Zinkelektrode auf, zum anderen werden hochaktive Gasdiffusionselektroden für Sauerstoffreduktion (Entladen) und Sauerstoffentwicklung (Laden) benötigt. Diese Aspekte werden im Folgenden eingehender diskutiert.

Wieder aufladbare Zink-Luft-Batterien: Luft-Elektrode

Bei der Lufterlektrode werden im Wesentlichen die folgenden beiden Strategien verfolgt:

Die erste Strategie besteht darin, sogenannte **bifunktionelle Katalysatoren** wie z.B. Perowskite vom Typ ABO_3 zu verwenden. In der Literatur wurden u.a. die Systeme $LaNiO_3$, $LaMnO_3$ und $LaCaCoO_3$ untersucht [KW_r, SM_r, VCa, VN_v]. Diese bifunktionellen Katalysatorsysteme weisen jedoch eine eher durchschnittliche Aktivität für die jeweiligen Teilreaktionen, d.h. Sauerstoffreduktion und -entwicklung, auf. Insbesondere beim Laden (Sauerstoffentwicklung) können die bifunktionellen Elektroden nur bei sehr kleinen Stromdichten ($< 50 \text{ mA/cm}^2$) betrieben werden, um die Elektrodenkorrosion gering zu halten [PPI].

In einer weiteren Variante werden **galvanisch getrennte Gasdiffusionselektroden** für den Lade- sowie den Entladevorgang eingesetzt [YLi2]. Dieses Konzept bietet den Vorteil, dass für beide Reaktionen jeweils optimierte Katalysatorsysteme eingesetzt werden können und soll im beantragten Vorhaben verfolgt werden. Mit diesem Konzept wurden z.B. von Toussant et al. 200 Zyklen in Einzelzellen erreicht [GTt].

Für die Sauerstoffentwicklung beim Laden sind herkömmliche, preiswerte Elektroden aus der alkalischen Wasserelektrolyse wie z.B. Ni oder sogenannte dimensionsstabile Anoden wie z.B. IrO_2/Ti einsetzbar [GKa]. Für die Sauerstoffreduktion in alkalischem Medium stehen leistungsfähige Gasdiffusionselektroden zur Verfügung.

Bei Zink-Luft-Batterien wird ebenso wie bei alkalischen Brennstoffzellen eine Zelldegradation durch Eintrag von **Kohlendioxid** durch die Luft diskutiert. An der Kathode eingetragenes Luft- CO_2 führt zur Bildung von Kaliumkarbonat K_2CO_3 , welches die Reaktion an der Sauerstoffelektrode behindern könnte. Gülzow vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt führte an alkalischen Zellen Lebensdauer Untersuchungen über 5000 h mit CO_2 -belasteten Gasen durch und kommt zu dem Ergebnis, dass auf eine CO_2 -Reinigungsstufe verzichtet werden kann [EGw]. Die Firma AFC Energy plc aus Großbritannien verwendet hingegen in ihren stationären alkalischen Brennstoffzellen einen Absorber, der die CO_2 -Konzentration von 400 ppm (Umgebungsluft) auf ca. 50 ppm am Zelleintritt reduziert [JRs].

Prinzipiell könnte der CO_2 -Gehalt mittels einer Absorberpatrone, wie sie auch in der Raumfahrt, Medizin (Narkosegeräte) und beim Tauchen (Kreislaufauchaugeräte) zum Einsatz kommen, reduziert werden. Hierbei wird das in der Ausatemluft enthaltene Kohlenstoffdioxid durch eine Mischung aus Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ und Natriumhydroxid $NaOH$ geleitet und als Calciumkarbonat $CaCO_3$ gebunden. Berechnungen der Universität Duisburg-Essen zeigen, dass bei einem 3 kW / 10 kWh Zn-Luft-Solarstromspeicher ca. 8,5 kg Absorbermaterial pro Jahr benötigt werden, um das CO_2 vollständig aus der zugeführten Luft zu entfernen (bei 300 Vollzyklen/a). Die CO_2 -Absorberpatrone könnte z.B. im Rahmen einer jährlichen Wartung des Speichers ausgetauscht werden.

Wieder aufladbare Zink-Luft-Batterien: Zink-Elektrode

Es wurden in der Vergangenheit erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von *mechanisch* wieder aufladbaren Zink-Luft-Systemen unternommen, bei denen die plattenförmige Zinkelektrode nach jeder Entladung außerhalb der Batterie mittels Elektrolyse regeneriert wird [KW_r]. Eine erste Testphase dieser Technologie wurde von der israelischen Firma Electric Fuel Limited zusammen mit der Deutschen Bundespost Ende der 1990er Jahre nach kurzer Zeit abgebro-

chen [OHs]. Hauptgrund war die sehr aufwendige logistische Infrastruktur für den Austausch der plattenförmigen Zinkelektroden und des Elektrolyten.

Erfolg versprechender sind wieder aufladbare Zink-Luft Batterien, bei denen eine Suspension aus Zinkpartikeln in wässriger Kaliumhydroxid-Lösung (Abbildung 2) in den Anodenraum der Batteriezellen eingespeist wird.

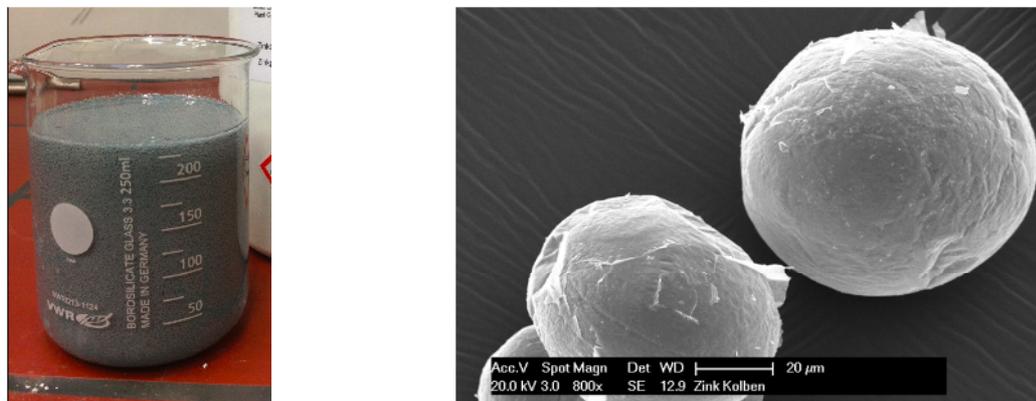


Abbildung 2 Zink-Suspension (links) bestehend aus ca. 50 bis 80 µm großen Zn-Partikeln (rechts), die in 7 M KOH mit Hilfe eines Binders stabilisiert sind (Quelle: Universität Duisburg-Essen)

Derartige Zinkpartikel-Suspensionen zeichnen sich durch hohe masse- bzw. volumenbezogene Kapazitäten und Energieinhalte aus. Abbildung 3 Gravimetrische bzw. volumetrische Kapazität und Energie (bezogen auf eine Entladespannung von 1,1 V) einer Zn-Suspension als Funktion des Zinkgehalts (Quelle: Universität Duisburg-Essen) zeigt, dass für eine Suspension mit 70 Gew.-% Zink eine spezifische Kapazität von 1260 Ah/l und eine spezifische Energie von bis zu 1390 Wh/l (bezogen auf eine Entladespannung von 1,1 V) erhalten wird.

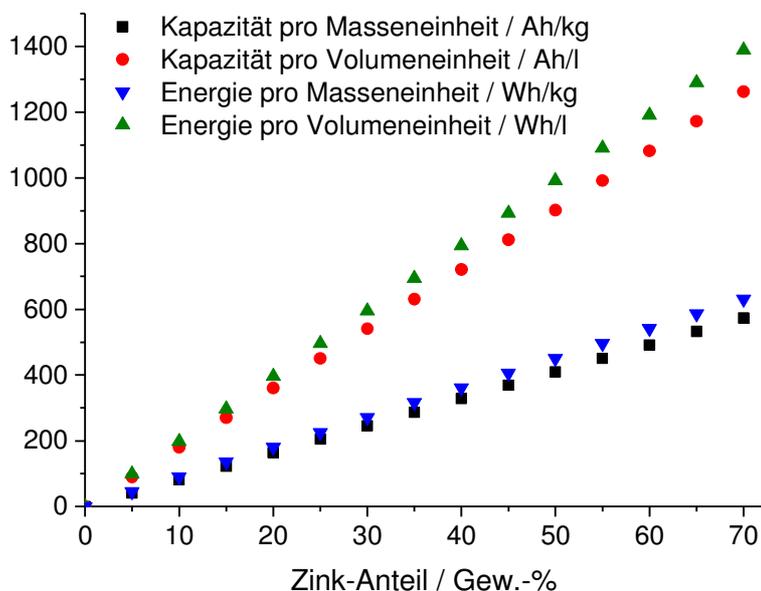


Abbildung 3 Gravimetrische bzw. volumetrische Kapazität und Energie (bezogen auf eine Entladespannung von 1,1 V) einer Zn-Suspension als Funktion des Zinkgehalts (Quelle: Universität Duisburg-Essen)

Abbildung 4 stellt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von 7 M Kalilauge und verschiedenen Zink-Slurries mit steigendem Zinkgehalt dar. Dabei ist zu erkennen, dass der gemessene Wert der zunächst rein ionischen Leitfähigkeit für Kalilauge in der Größenordnung gut mit dem entsprechenden Literaturwert [RGm] übereinstimmt. Die Abbildung verdeutlicht, dass die Erhöhung der Zinkkonzentration im Bereich zwischen 20 und 30 Gew.-% keinen Einfluss auf die spezifische Leitfähigkeit aufzeigt. Ein deutlicher Anstieg der spez. Leitfähigkeit ist erst bei Zinkgehalten ab 40 Gew.-% zu erkennen. Hier wird die Perkolationsschwelle überschritten und die elektronische Leitfähigkeit dominiert. Bei noch höheren Zinkgehalten zwischen 60 und 70 Gew.-% ist eine Plateaubildung zu beobachten und die Leitfähigkeit steigt kaum noch an.

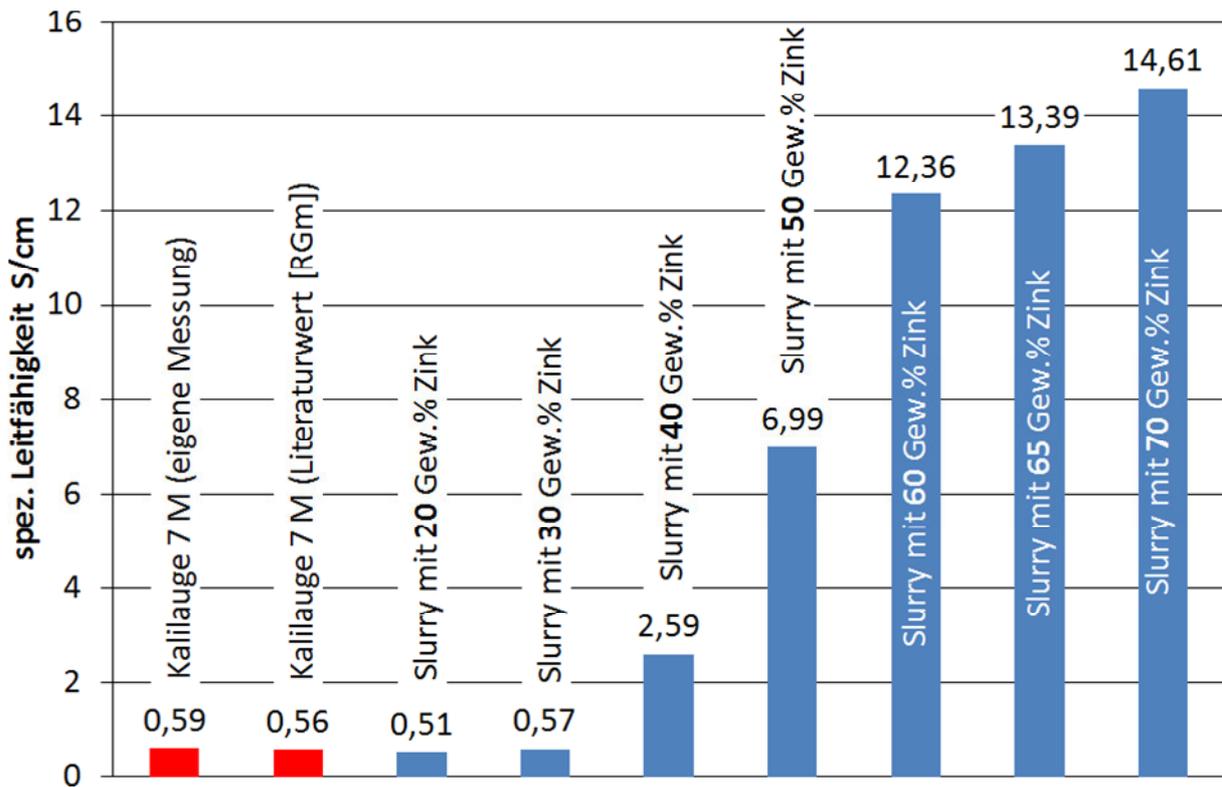


Abbildung 4: Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit ausgewählter Slurries in Abhängigkeit des Zinkgehalts (Quelle: Universität Duisburg-Essen)

Auf diesem Konzept basierende Funktionsmuster wurden bereits in den 70iger und 80iger Jahren in Japan, Frankreich und den USA gebaut [AAy, KWr, PFr]. Foller gibt für das System von Compagnie Générale d'Electricité Energiedichten im Bereich von 84 bis 90 Wh/kg an (Abbildung 5, links) [PFr]. Diese eher geringen Energiedichten sind einerseits auf die röhrenförmigen Elektroden zurückzuführen, durch die die Zn-Suspension gepumpt wurde [OHs]. Zudem erfolgte die Regenerierung der entladenen Zink/Zinkoxid-Suspension in separaten Ladezellen innerhalb des Batteriesystems (in Abbildung 5 nicht dargestellt).

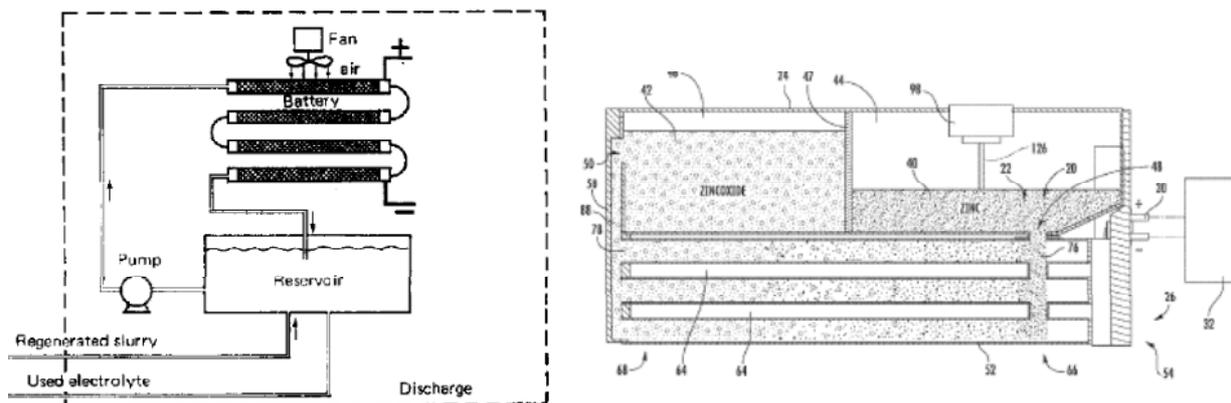


Abbildung 5 Durchfluss Zn/Luft-Batterien mit röhrenförmigen Elektroden der Firma Compagnie Générale d'Electricité [OHs] (links) und der Firma ReVolt [TBt] (rechts).

Bis 2012 arbeitete das Unternehmen ReVolt Technology ebenfalls an einem Zellkonzept mit röhrenförmigen Elektroden (Abbildung 5, rechts). Auf der Luftseite wurde eine bifunktionelle Elektrode eingesetzt [TBt]. Laut Revolt konnten mit diesem System 100 Lade/Entladezyklen demonstriert werden.

Wieder aufladbare Zink-Luft-Batterien: Bipolarplatten

Aufbauend auf den Fortschritten in den letzten 10 Jahren im Bereich der Brennstoffzellentechnologie soll die eigentliche Leistungseinheit der Zink-Luft-Batterie kompakt, modular und gut skalierbar erstellt werden. Im Projekt sollten aus der Brennstoffzellenentwicklung hervorgegangene elektrisch leitfähige Platten auf der Basis von graphitbasiertem Compoundmaterial als Stromableiter auf der Zink-Seite zum Einsatz kommen. Bipolarplatten sind die elektrisch und thermisch leitfähigen Kontaktplatten zwischen den einzelnen Zellen des Batteriemoduls. Diese sind kostengünstig durch Spritzguss bzw. Strangextrusion massenproduzierbar (Abbildung 6).

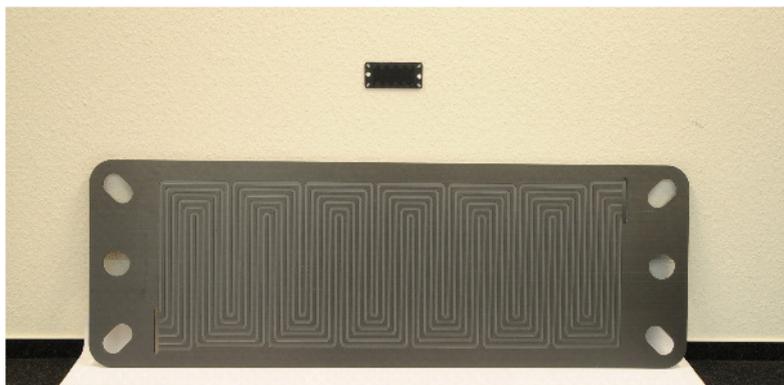


Abbildung 6 Spritzgegossene (oben, 14 x 6 cm²) und strang-extrudierte (unten, 140 x 60 cm²) Bipolarplatte bzw. Stromableiter aus leitfähigem Compound (Quelle: ZBT)

Zielsetzung des Projektes

In diesem Vorhaben sollte eine mehrzellige Zink-Luft-Batterie für stationäre Anwendungen entwickelt werden, die elektrisch wieder aufladbar ist. Die Herausforderungen für einen wirtschaftlichen Einsatz der Zink-Luft-Batterie Technologie liegen in einer Verbesserung des Zelldesigns zur Steigerung der Energiedichte und in einer Erhöhung der Zyklenzahl durch Einsatz von langzeitstabilen Zink- und Lufterlektroden. Die Batterie zeichnete sich durch eine innovative Batteriearchitektur aus, die auf folgenden Charakteristika beruht:

- Die Zink-Luft-Batterie sollte in Stapelbauweise ausgeführt werden und so einen flexiblen Aufbau von Batterien unterschiedlicher Leistung ermöglichen (vgl. Abbildung 7, links).
- Bisherige Entwicklungen von wieder aufladbaren Zink-Luft-Batterien konzentrierten sich häufig auf platten- bzw. pastenförmige Zinkelektroden, mit entsprechend kurzer Lebensdauer der Elektroden durch Dendritenwachstum während des Ladevorgangs, die zu Kurzschlüssen führen. Die Verwendung einer fließfähigen Zn-Suspension hat dagegen das Potential, die Degradationsrate signifikant zu reduzieren. Die Batterie sollte daher mit einer Zn-Suspension in alkalischem Elektrolyten versorgt werden. Die entladene Zink/Zinkoxid-Suspension sollte elektrisch, d.h. zellintern, wieder aufgeladen werden. Bei diesem Konzept ist die Batteriekapazität (in kWh) durch die im Tank vorhandene Menge an Zink-Suspension festgelegt. Leistung und Energiemenge sind daher wie bei Flow-Batterien oder Brennstoffzellen unabhängig wählbar.
- Auf der Luftseite sollten galvanisch getrennte Elektroden für Sauerstoffreduktion (Entladung) und Sauerstoffentwicklung (Ladung) eingesetzt werden. Eine mögliche Anordnung der drei Elektroden ist in Abbildung 7 (rechts) dargestellt. Die planare Stapelbauweise ermöglicht erst den Einsatz von galvanisch getrennten Elektroden, die für Sauerstoffreduktion und Sauerstoffentwicklung jeweils optimierte Katalysatorsysteme aufweisen. In röhrenförmigen Zellen kann diese Elektrodenanordnung nicht realisiert werden.

Im Rahmen der Forschungsarbeiten sollten daher folgende **Forschungsziele** erreicht werden:

- Auswahl und Qualifizierung von Werkstoffen für die einzelnen Konstruktionselemente (Zellrahmen, Stromableiterplatten, Elektrodenstrukturen, Medienverteilung);
- Entwicklung von optimierten fließfähigen Zink-Suspensionen zur Steigerung von Effizienz und Stromdichte der Zink-Luft-Batterie;
- Entwicklung einer Zink-Luft-Batterie in Stapelbauweise als Kernkomponente eines Zn-Luft-Batteriesystems hoher Energiedichte.

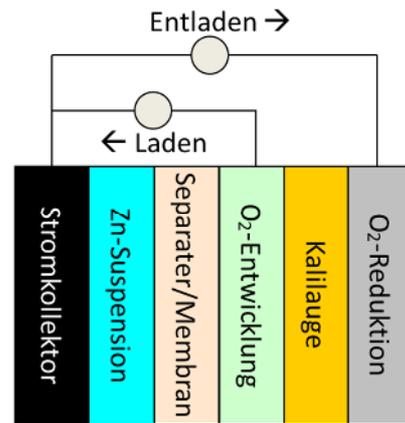
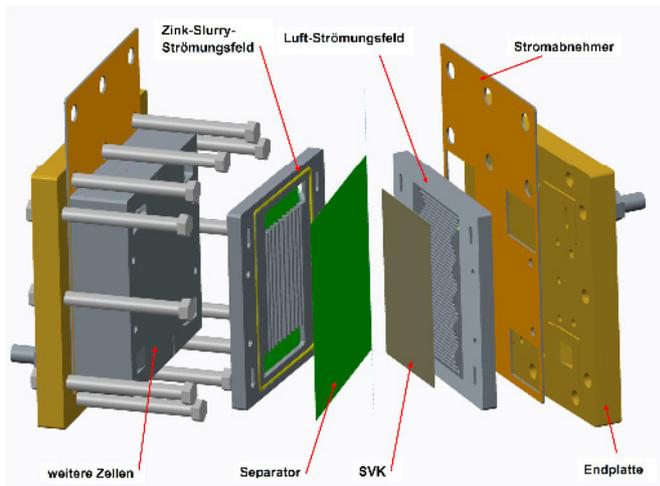


Abbildung 7 Prinzipskizze einer modularen, aus stapelbaren Einzelzellen aufgebauten Zn-Luft-Batterie (Quelle: UDE) (links), galvanisch getrennte 3-Elektrodenanordnung (rechts)

2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Aufteilung des gesamten Vorhabens ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Arbeitspakete der FS 1 und FS 2 wurden jeweils in enger Absprache abgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeitspakete werden im Folgenden in der Reihenfolge der AP bewertet.

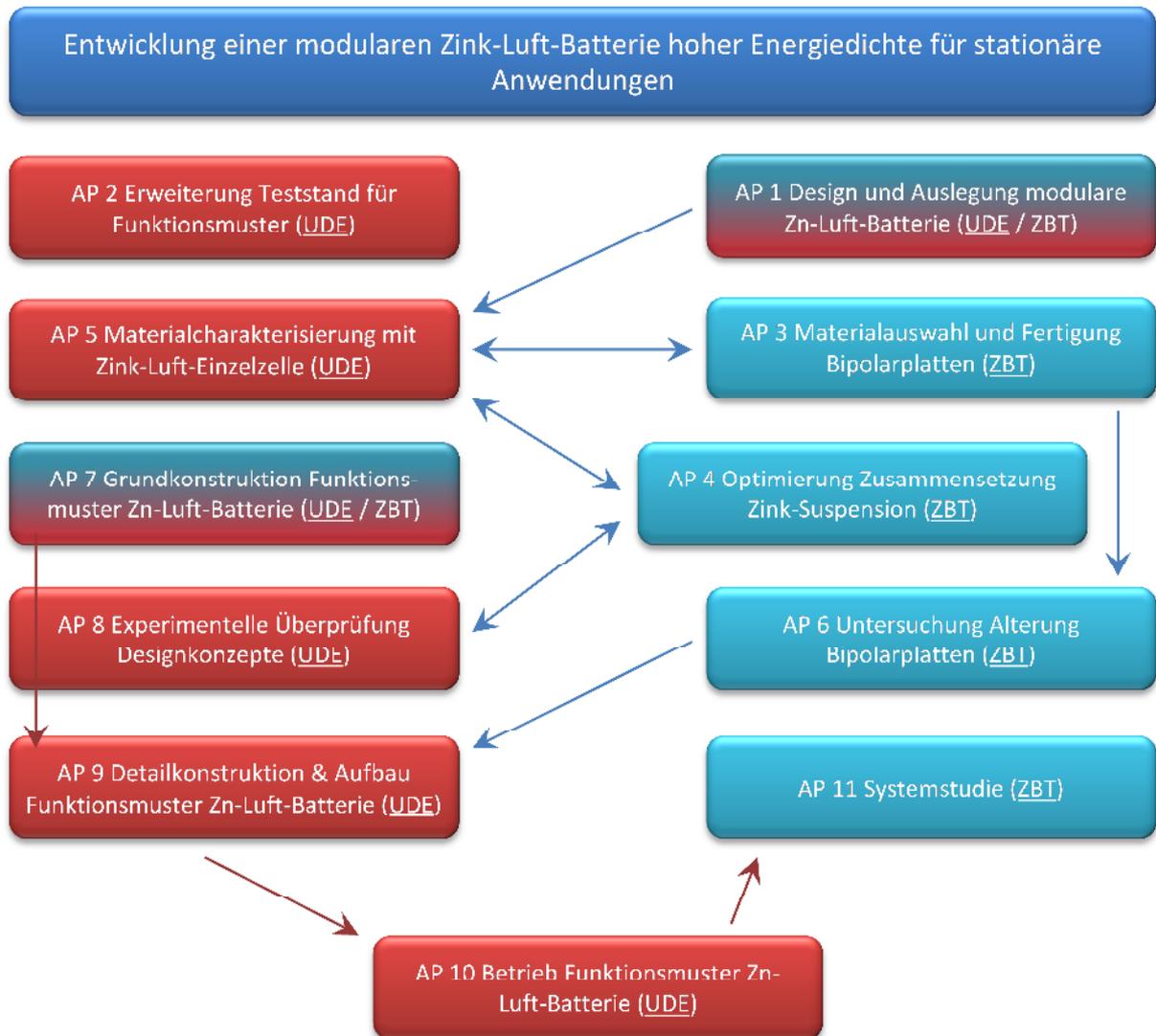


Abbildung 8 Darstellung der Arbeitspakete (AP) für das gesamte Vorhaben, die jeweiligen APs sind den entsprechenden Forschungspartnern zugeordnet

AP 1 Design und Auslegung einer modularen Zn-Luft-Batterie (ZBT, UDE)

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, auf Basis der bisherigen Erfahrungen mit Zink-Luft-Einzelzellen, die wesentlichen Kenndaten der aufzubauenden Zink-Luft-Batterie in Bezug auf die Leistung und der Kapazität der Batterie, der aktiven Zellefläche und der Zinksuspensions- und Luftvolumenströme festzulegen. Dazu sollte in einer verfahrenstechnischen Simulation die Stoff- und Energiebilanzen des Systems berechnet werden.

Es wurde ein Berechnungssystem erstellt, mit dem die Kenndaten der Zink-Luft-Batterie unter Festlegung einiger bekannter Eckpunkte und unter Berücksichtigung einiger, auf Erfahrungswerten basierenden, Annahmen simuliert werden konnte. Geplant wurde mit einer aktiven Zellefläche von 100 cm² und einer Leistung von 200 mW/cm². Für einen 200 W Stack wären demnach 10 Zellen notwendig. Die Gesamtkapazität bei angenommenen 1000 g Zink-Slurry mit einem Zink-Anteil von 50 Gew.-% liegt dann bei ~410 Ah. Der Zinksuspensionsvolumenstrom pro Zelle liegt bei ~40 ml/min (~1,3 g/s). Entsprechend liegt der Luftvolumenstrom pro Zelle bei ~600 ml/min.

→ Die Zielstellung von AP 1 wurde vollständig erreicht. Es wurde ein verfahrenstechnisches Berechnungssystem erstellt und damit die Kenndaten des aufzubauenden Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters ermittelt.

AP 2 Erweiterung Teststand zur Vermessung des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters (UDE)

Ziel dieses Arbeitspaketes war der Aufbau eines computergesteuerten Teststandes für die Vermessung der mehrzelligen Zink-Luft-Batterie Funktionsmuster. Dafür wurde teilweise ein bereits vorhandener Einzelzellen-Teststand erweitert bzw. ein neuer Teststand aufgebaut. Der Teststand sollte die elektrochemische Charakterisierung der aufzubauenden Zink-Luft-Batterie Funktionsmuster sowie eine Computersteuerung des elektrochemischen Messequipments und der Peripheriekomponenten (Pumpe für die Zinksuspension, Massenflussregler für die Luft, Ventile, Sensoren, etc.) ermöglichen. Auch der Einfluss der Temperatur, des Luftdrucks, der Luftfeuchtigkeit und des Kohlenstoffdioxidgehalts der Luft auf die Leistungsfähigkeit der Zink-Luft-Batterien sollte mit dem Teststand untersucht werden können.

→ Die Zielstellung von AP 2 wurde vollständig erreicht. Der neuaufgebaute bzw. erweiterte computergesteuerte Teststand ermöglicht die Steuerung aller Peripheriekomponenten. Zusätzlich wurde das elektrochemische Messequipment mit der Peripheriesteuerung gekoppelt.

AP 3 Materialauswahl und Fertigung von Bipolarplatten (ZBT)

Im Zuge eines Materialscreenings wurden sowohl Natur- als auch synthetische Graphite mit unterschiedlichen Endkorngrößen und Partikelgrößenverteilungen unter möglichst identischen Herstellungsparametern (Füllgrad, Temperatur, Vorschubgeschwindigkeit im Doppelschneckenextruder, Bestandteile des Polymers, Additive) getestet um deren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen. Zusätzlich wurde untersucht welchen Einfluss der Reinheitsgrad der Naturgraphite auf das Gasungsverhalten im Zellbetrieb hatte. Bipolarplatten in verschiedenen Größen wurden aus ausgewählten Materialzusammensetzungen gefertigt.

→ Die Zielstellung des AP 3 wurde vollständig erreicht. Es liegen verschiedene Compounds vor und große Bipolarplatten wurden im Heißpressverfahren hergestellt. Im Vergleich zum Referenzmaterial konnte eine deutliche Verbesserung der elektrischen Leitwerte erzielt werden.

AP 4 Optimierung der Zusammensetzung der Zink-Suspension (ZBT)

Auf Grundlage der bei den Partnern vorhandenen Kenntnisse sollten in diesem Arbeitspaket kommerziell oder vom PA-Mitglied Grillo verfügbare Zinkpulver, Geliermittel, Kalilauge und Leitfähigkeitsadditive wie z. B. Ruße in unterschiedlichen Masseanteilen verwendet werden, um die Suspension in Bezug auf ihre elektrochemischen Kennwerte (Kapazität, C-Rate, Polarisation zwischen Laden und Entladen), ihre Stabilität sowie der Reversibilität von Zn- und ZnO-Bildung zu verbessern.

→ Die Zielstellung des AP 4 wurde insgesamt erreicht. Die geplanten Arbeiten wurden dem Antrag entsprechend umgesetzt. Es zeigte sich dabei, dass mit den vorgesehenen Additiven nur geringe Verbesserungen hinsichtlich der wichtigen intrinsischen Eigenschaften der Slurries erreichbar waren.

AP 5 Materialcharakterisierung mit einer Zink-Luft-Einzelzelle (UDE)

Ziel dieses APs war die Materialcharakterisierung der in AP 3 und AP 4 vom ZBT entwickelten und hergestellten Compound-Platten bzw. Zink-Suspensionen. Der Schwerpunkt lag dabei auf dem Einfluss der neuentwickelten Komponenten im Hinblick auf die Einsatzfähigkeit, Stabilität und Leistungsfähigkeit in Zink-Luft-Batterien. Von besonderem Interesse war auch der Ladevorgang, da hier für die unterschiedlichen Zink-Suspensionen und Stromableiter-Platten eine Ladestrategie entwickelt werden musste.

Die verschiedenen Komponenten wurden dafür unter standardisierten Bedingungen in einer selbst entwickelten und flexibel einsetzbaren 3 cm² und 100 cm² Testzellen im computergesteuerten Teststand (AP 2) elektrochemisch untersucht (Strom-Spannungskurven, Impedanzmessungen, Zyklenstabilität, Entladetiefe). Dabei zeigte sich, dass die Eigenschaften von Compound-Stromableitern die Ladefähigkeit einer Zink-Luft-Batterie entscheidend beeinflussen, da auf diesen unter Potentialkontrolle keine Zink-Abscheidung stattfindet. Allerdings zeigten Compound-Stromableiter im Entladebetrieb eine im Vergleich zu Kupfer-Stromableitern deutlich schlechtere Leistungsfähigkeit.

Bei den Untersuchungen grundsätzlicher Eigenschaften von Zink-Luft-Batterien mit Zink-Slurries, wurde der starke Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit der Suspension auf die Leit- und

Leistungsfähigkeit deutlich. Sobald die Suspension gepumpt wird erhöht sich der Elektroyt-widerstand und die Leistungsfähigkeit sinkt. Der Einfluss der Temperatur der Suspension ist deutlich geringer, allerdings ließ sich bis zu einer Zersetzungstemperatur des Bindemittels die Leistungsfähigkeit mit steigender Temperatur erhöhen. Für die Entladefähigkeit der Batterie hat die Höhe der Entladestromdichte entscheidenden Einfluss. Oberhalb einer Grenze wird die Ent-ladetiefe durch Passivierungseffekte begrenzt. Unterhalb dieser Grenze sind deutlich höhere Entladetiefen erreichbar bis durch die Veränderung der Viskosität des Slurries auch diese be-grenzt ist. Eine nahezu vollständige Entladung ließ sich durch die Kontrolle des Flüssigkeits-haushaltes des Systems erreichen.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen lag in der Ermittlung des Einflusses von verschiedenen Additiven auf die Eigenschaften der Zink-Suspensionen. Der Zusatz von Leitrußen (zwischen 0,1 und 1 Gew.-%) zeigte in den gewählten Grenzen keinen signifikanten Einfluss auf die Leit-fähigkeit der Zinksuspension. Als weiterer Punkt wurde das Verhalten der Slurry-Additive Kali-umcitrat und Kaliumacetat auf das Ladeverhalten einer Zink-Luft-Batterie untersucht. Dabei zeigte sich kein positiver Einfluss der Additive auf die Ladespannung.

Zudem wurde der Einfluss des Kohlenstoffdioxidgehalts der Luft, der Luftfeuchtigkeit und des Luftdrucks auf die Leistungsfähigkeit der Zink-Luft-Batterien detailliert untersucht. Dabei zeigte sich, dass bereits geringe Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid in der Luft die Entladetiefe be-grenzen. Die Luftfeuchtigkeit und der Luftdruck hingegen zeigten keinen Einfluss auf die Leis-tungs- oder Entladefähigkeit.

Beim Zyklisieren mittels bifunktionaler Sauerstoffelektrode (bereitgestellt von Prof. Lilienhof; Westfälische Hochschule) konnten in einer vom ZBT hergestellten Zelle (nicht gepumpt; $\sim 3 \text{ cm}^2$ aktive Fläche; $\sim 7 \text{ g}$ Zink-Slurry ($\sim 3 \text{ Ah}$)) mit Ladestromdichten von 20 mA/cm^2 und Entlade-stromdichten von 50 mA/cm^2 ca. 40 Zyklen bei durchschnittlich 20 % Umsatz erreicht werden. Allerdings zeigte sich, dass die kommerziell verfügbaren ionenselektiven Membrane unter den stark alkalischen Bedingungen ($\text{pH}=14$) nicht stabil sind. Daher konnten die Zyklisierungsversu-che nicht in dem gewünschten Umfang durchgeführt werden.

→ Die Zielstellung von AP 5 wurde erreicht. Es erfolgte ein umfangreiches Screening und eine Bewertung von Stromableiter-Platten und Zink-Suspensionen. Dabei zeigten Compound-Stromableiter die für die Ladung der Batterie wichtige Eigenschaft, dass kein Zink auf dem Stromableiter abgeschieden wird. Durch die Veränderung der Be-triebsparameter konnte die Entladetiefe der Batterie deutlich gesteigert werden. Die Untersuchung der Zyklisierbarkeit war allerdings durch die Instabilität der verfügba-ren ionenselektiven Membrane nur begrenzt möglich.

AP 6 Untersuchung der Alterung von Bipolarplatten (ZBT)

Die im AP 3 entwickelten Zusammensetzungen für Bipolarplatten (BPP) aus Graphit-Compoundmaterialien wurden in dem alkalischen Elektrolyt-medi-um (Kali-lauge - KOH) der Zn-Luft Batterie auf mögliche Alterungseffekte untersucht. Dazu wurde zunächst ein geeigneter Messaufbau entwickelt und realisiert. Die untersuchten Proben zeigten sowohl ohne wie auch unter Anlegen eines für den späteren Betrieb in der Zn-Luft-Zelle relevanten Potentials keine messbaren Alterungserscheinungen.

→ Die Zielstellung des AP 6 wurde vollständig erreicht. Bipolarplatten wurden auf Alterung hin untersucht und zeigten langzeitstabiles Verhalten.

AP 7 Grundkonstruktion des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters (UDE, ZBT)

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Grundkonstruktion von zwei Designvarianten einer modularen Zink-Luft-Batterie. Ausgehend von den Erfahrungen mit Membranbrennstoffzellen wurden in den Batteriedesigns die Anforderungen der Bipolarplattentechnik, der Zuführung der Reaktanden und mögliche Dichtungskonzepte berücksichtigt.

Die Auslegung der Zuführung und Verteilstruktur für den Transport von Zink-Suspension und Sauerstoff stellte dabei einen Schwerpunkt der durchgeführten Arbeiten dar. Dabei wurden minimale Druckverluste angestrebt und das Auftreten von Nebenschlussströmen (Shuntströmen) verhindert. Die Strömungsfelder (Flowfields) wurden dabei auf der Zink-Seite so ausgelegt, dass der ungehinderte Transport der Zink-Suspension innerhalb der Zelle sowohl beim Lade- als auch beim Entladevorgang möglich ist.

Das luftseitige Strömungsfeld muss beim Entladen die homogene Versorgung der Elektrode mit definierten Volumenströmen an Luft bzw.- Sauerstoff sicherstellen. Beim Ladevorgang muss der sich entwickelnde Sauerstoff aus der Zelle abtransportiert werden können. Dazu wurde für das luftseitige Strömungsfeld jeweils eine Serpentina-Struktur gewählt.

Designvariante 1 wurde so konstruiert, dass eine Verwendung des modularen Systems der 100 cm² Testzelle möglich ist. Die Zink-Halbzelle wurde allerdings grundlegend verändert. Das Strömungsfeld besteht nun aus einer Doppel-Serpentine aus Kupfer, bei der keine Änderung des Strömungsquerschnitts auftritt.

Designvariante 2 wurde grundlegend neu konstruiert. Um den Materialeinsatz von Elektroden, Zink-Slurry und Separator zu minimieren wurde eine Zelle mit einer deutlich verkleinerten aktiven Fläche konstruiert. Ein planarer Stromableiter in Münzform ermöglicht den Einsatz verschiedener Materialien (z.B. Compound-Münzen). Die Aufweitung des Strömungsquerschnittes wurde im Vergleich zur 100 cm² Zelle von vier auf drei verringert. Außerdem wurde das Verhältnis von aktiver Fläche zur Gesamt-Slurry-Menge optimiert, so dass die Dauer der Versuche reduziert werden konnte.

→ Das Ziel des AP 7 wurde erreicht. Es wurden zwei Zink-Luft-Batterie Designvarianten entwickelt, konstruiert und gebaut. Dabei wurden die Strömungsfelder auf beiden Seiten so ausgelegt, dass Ablagerungen verhindert werden, eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanden sichergestellt ist und auf beiden Seiten nur minimale Druckverluste auftreten.

AP 8 Experimentelle Überprüfung der Zink-Luft-Batterie Designkonzepte (UDE)

In diesem Arbeitspaket sollten die in AP 7 entwickelten, konstruierten und gebauten Zink-Luft-Batterie Designvarianten experimentell überprüft werden. Dazu sollten nach Möglichkeit Stromableiterplatten aus den in AP 3 entwickelten Compound-Mischungen verwendet werden. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte in dem in AP 2 aufgebauten computergesteuerten Teststand.

Dabei zeigte sich, dass die Strömungsgeschwindigkeit des Zink-Slurries einen starken Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Systems hatte. Je geringer die Strömungsgeschwindigkeit, desto höher ist die Leistung des Systems.

Beide Designvarianten zeigten verbesserte Strömungseigenschaften im Vergleich zur 100 cm² Testzelle. Dabei kommt den verringerten Querschnittsaufweitungen eine besondere Bedeutung zu. Das Design des Strömungsfeldes (Serpentine oder planar) zeigte keine Unterschiede in den Eigenschaften. Beide Designvarianten zeigten eine gute Vergleichbarkeit zu den hohen Leistungsdaten der 100 cm² Testzelle.

In beiden Designvarianten ist der Einsatz von Compound-Materialien sowohl auf der Luft- als auch auf der Zink-Seite prinzipiell möglich. Allerdings ist ein flexibler Austausch der zinkseitigen Stromableitermaterialien nur in Designvariante 2 möglich, jedoch mit der Beschränkung auf eine geringe aktive Fläche. Die Untersuchung der in AP 3 neuentwickelten Compound-Materialien erfolgte daher mit großen Stromableitern in der 100 cm² Testzelle.

→ Die Zielstellung von AP 8 wurde teilweise erreicht. Beide Designvarianten zeigen hohe Leistungsdaten bei verbesserten Strömungseigenschaften. Die aus AP 7 zur Verfügung stehenden Designvarianten wurden nur teilweise mit neuen Compound-Materialien als Einzelzellen experimentell überprüft und elektrochemisch charakterisiert.

AP 9 Detailkonstruktion und Aufbau des Zink-luft-Batterie Funktionsmusters (UDE)

Ziel dieses APs war es, die in AP 8 erzielten Ergebnisse mit den beiden neuentwickelten Designvarianten als Grundlage für die Detailkonstruktion eines Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters zu nehmen.

Hierzu wurde die Vermeidung von Querschnittsveränderungen im Verlauf der Zink-Slurry-Strömung als grundlegender Konstruktionsansatz verwendet. Dazu wurde eine Stoffzuführung konstruiert, bei der ausgehend vom Querschnitt des zuführenden Schlauches, der Strömungsquerschnitt gleichzeitig dünner und breiter wird, bis dieser die Breite des Stromableiter und eine Dicke von 2 mm erreicht. Um diese Geometrie fräsen zu können, musste diese auf den Rahmen und einen Einleger aufgeteilt werden. Der Abstand von 2 mm zwischen zinkseitigem Stromableiter und dem Separator bietet sowohl kurze Reaktionswege und ist groß genug um die Strömung des Zink-Slurries nicht zu beeinflussen. Das Funktionsmuster wurde zinkseitig so konstruiert, dass der Einsatz verschiedener Stromableitermaterialien (z.B. heißgepresste Bipolarplatten) möglich ist.

Auf der Luft-Seite wurde ein Strömungsfeld im Serpentina-Design verwendet, das sich bereits in der 100 cm² Testzelle als auch in den Designvarianten 1 und 2 bewährt hat. Das Strömungsfeld wurde in einen Kupfer-Stromableiter gefräst, der anschließend chemisch vernickelt wurde.

Als Rahmenwerkstoff wurde Polypropylen verwendet, das sich ebenfalls in den vorherigen Testzellen als geeignetes Material bewährt hat.

→ Die Zielstellung von AP 9 wurde erreicht. Es wurde ausgehend von den Erfahrungen der Designvarianten 1 und 2 ein modulares Funktionsmuster konstruiert. Dabei wurde auf das bewährte Serpentina-Strömungsfeld auf der Luft-Seite zurückgegriffen. Für die Zink-Seite wurde das Strömungsfeld so angepasst, dass Druckverluste der Zink-Suspension vermieden werden. Das flexible Design lässt die Verwendung verschiedener zinkseitiger Stromableiter zu.

AP 10 Betrieb Zink-Luft-Batterie Funktionsmuster (UDE)

Ziel dieses Arbeitspaktes war die Inbetriebnahme des in AP 9 entwickelten und aufgebauten Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters im computergesteuerten Teststand aus AP 2. Im anschließenden Demonstrationsbetrieb sollte die Charakterisierung des Funktionsmusters durch die Bestimmung der elektrischen Parameter wie Strom-Spannungs-Kurven, Widerstände und Lade- bzw. Entladezyklen erfolgen.

Dazu wurde zuerst ein 1-Zeller des Funktionsmusters mit Kupfer- und mit Compound-Stromableiter charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass mit dem Kupfer-Stromableiter unter verbesserten Strömungseigenschaften hohe Leistungsdichten von mehr als 200 mW/cm^2 erreicht werden konnten. Bei der Verwendung des Compound-Stromableiters konnte allerdings nur ein Bruchteil der Leistungsdichte erzielt werden. Das mehrzellige Funktionsmuster wurde daher ausschließlich mit Kupfer-Stromableitern vermessen.

Beim Betrieb des mehrzelligen Funktionsmusters (drei Zellen) unter Realbedingungen konnte die hohe Leistungsdichte von mehr als 200 mW/cm^2 bei guten Zellspannungen bestätigt werden. Die Entladefähigkeit blieb durch die bekannten Passivierungseffekte auf $\sim 11 \%$ begrenzt und entspricht damit den Werten der vorherigen Testzellen.

Aufgrund von Stabilitätsproblemen mit den kommerziell verfügbaren ionenselektiven Membranen konnten keine Zyklisierungsversuche mit dem Funktionsmuster durchgeführt werden.

→ Die Zielstellung von AP 10 wurde nur teilweise erreicht. Prinzipiell sind hohe Leistungsdichten ($>200 \text{ mW/cm}^2$) mit dem Funktionsmuster erreichbar. Allerdings nur bei der Verwendung von Kupfer-Stromableitern. Die Entladefähigkeit bleibt bei Stromdichten von mehr als 20 mA/cm^2 durch Passivierungseffekte auf $\sim 11 \%$ begrenzt. Die Zyklisierbarkeit konnte durch die nicht vorhandene kommerzielle Verfügbarkeit von stabilen ionenselektiven Membranen nicht ausreichend getestet werden.

AP 11 Systemstudie (ZBT, UDE)

In diesem Arbeitspaket sollte aufbauend auf den Ergebnissen der Charakterisierung der modularen Zink-Luft-Batterie eine Prinzipauslegung eines Systems zur PV-Eigenstromnutzung mit einer Leistung von 3 kW und einer Kapazität von 10 kWh erfolgen.

Im Rahmen einer Systemstudie wurden die erforderlichen Nebenaggregate sowie deren Energiebedarf und benötigter Bauraum ermittelt. Abschließend wurde mittels einer verfahrenstechnischen Modellierung eine Kostenanalyse erstellt und mögliche Optimierungspotenziale aufgezeigt.

Für die eigentliche Wirtschaftlichkeitsanalyse der Zink-Luft-Batterie wurde eine vierstufige Analyseverfahren entwickelt, welche die Schritte Batteriemodellierung, Kostenabschätzung, Simulation der Betriebsweise und Investitionsrechnung umfasst. Auf diesem Wege wurde ein Excel-Tool konzipiert, welches unter Eingabe von Eingangsparametern den Kapitalwert auf Basis der genannten Schritte berechnet.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen ist der Einsatz von Batteriespeichern zur Eigenbedarfsoptimierung, insbesondere durch die noch relativ hohen Investitionskosten und die niedrigen Deckungsbeiträge, als gegenwärtig nicht wirtschaftlich zu bewerten. Dabei setzt sich der Deckungsbeitrag im Wesentlichen aus den Kosteneinsparungen, welche sich durch die zusätzliche PV-Eigennutzung ergeben und den Verlusten, die sich durch die reduzierte Einspeisemenge ergeben, zusammen.

Obwohl Zink-Luft-Batterien einen Wirkungsgrad von maximal 60 % aufweisen (Bleiakkumulator 89 %; Lithium-Ionen 90 %) stellen sie auf Grund ihrer niedrigen Investitionskosten bei weiter steigenden Verbraucherstrompreisen und gleichzeitig fallenden Einspeisevergütungen für PV-Strom zukünftig eine wirtschaftlich interessante Speicheroption dar.

Neben der netzparallelen Betriebsweise von Zn-Luft-Batteriespeichern ist es möglich, das entwickelte Excel-Tool ohne umfangreiche Änderungen zur Abbildung weiterer Szenarien zu nutzen.

→ Die Zielstellung des AP 11 wurde erreicht. Es steht ein flexibel einsetzbares Excel-Tool zur Verfügung, welches die Batteriemodellierung, eine Kostenabschätzung, die Simulation der Betriebsweise und eine Investitionsrechnung umfasst.

3 Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (UDE)

3.1 Experimenteller Teil

3.1.1 Erweiterung des Teststands zur Vermessung des Zink-Luft-Batterie Funktions-musters

Im Rahmen des Projektes wurde der vorhandene Teststand zur Vermessung von Zink-Luft-Batterien (Abbildung 9), bestehend aus einer Steuerung der elektrochemischen Messungen (EC-Lab) und einer Steuerung der Peripherie-Geräte (LabView) zu einem computergesteuertem Teststand verbunden. Der bestehende Teststand erlaubte die Regelung der Batterie durch die Einstellung des Entlade/Lade-Stroms bzw. der Zellspannung und die Aufnahme der entsprechenden Rückmeldung mittels der Steuerungssoftware (EC-Lab) des Potentiostaten (VMP3; Abbildung 10, links). Die Steuerung der elektronischen Last und des Labornetzgeräts von EA Elektro-Automatik (Abbildung 10, rechts) erfolgt über eine eigenständige Software. Die Peripherie-Geräte wie z.B. die Pumpen und die Massenstromregler wurden manuell bzw. über eine getrennte Regelung mittels LabView (Abbildung 12) gesteuert.

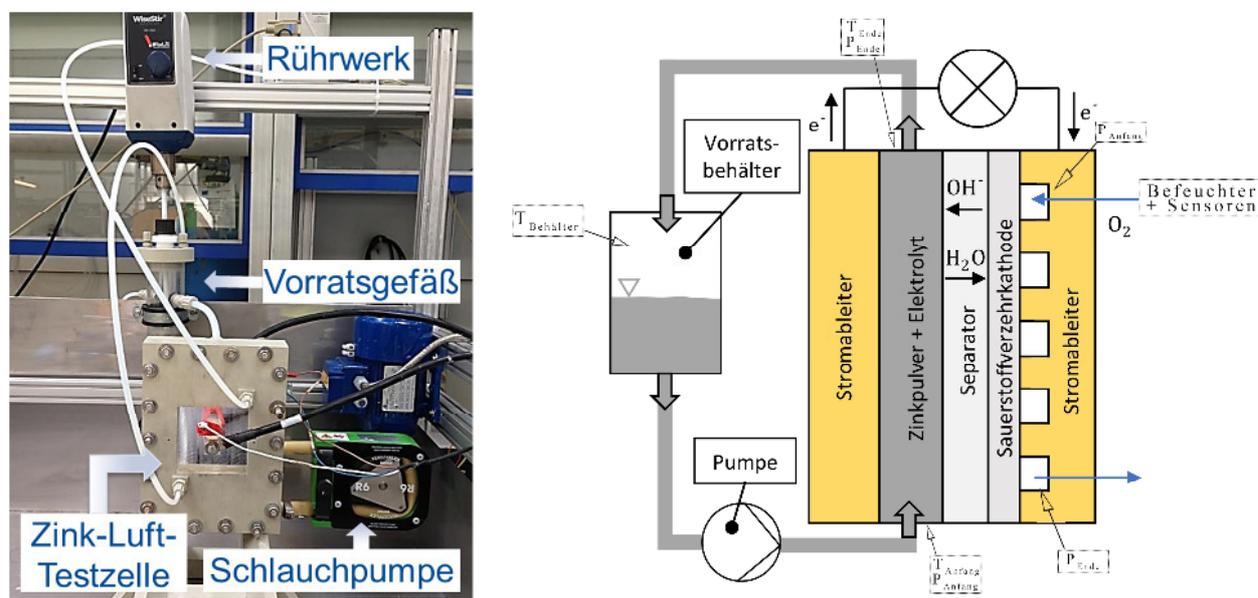


Abbildung 9 Zink-Luft Teststand (links) und schematische Darstellung (rechts)



Abbildung 10 Elektrochemische Messgeräte (Bio-logic, links; EA Elektro-Automatik, rechts)

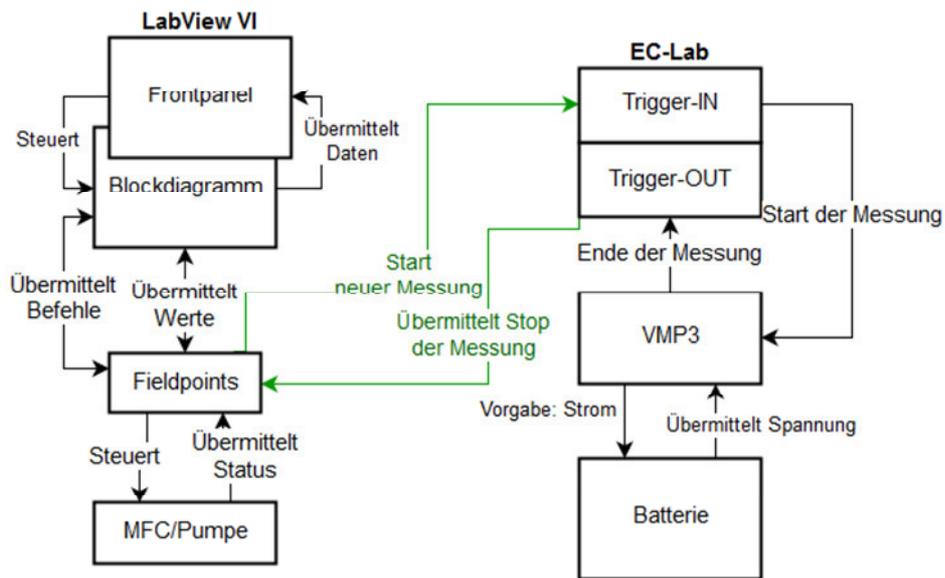


Abbildung 11 Schematische Übersicht des computergesteuerten Teststandes

Der Aufbau eines computergesteuerten Teststandes (Abbildung 11) im Rahmen des Projektes erlaubt nun die gemeinsame Steuerung der genannten Funktionen. So können die Pumpe und die Massenstromregler nach Bedarf zusammen mit den elektrischen Parametern gesteuert werden, was insbesondere die Zyklisierung der Batterie vereinfacht. Auch die gegenseitige automatische Abschaltung nach dem Versuchsende bzw. einer Störung ist nun möglich. Außerdem können nun zusätzliche Messwerte der Zink-Luft-Batteriezelle und der Peripherie (Abbildung 9, rechts) wie z.B. die Temperatur, der Druck oder die Luftfeuchtigkeit erfasst und aufgezeichnet werden. Die zentrale Steuerung erlaubt auch die Einstellung von Gasgemischen um z.B. den Einfluss von Kohlenstoffdioxid oder verschiedenen Luftgemischen auf die Zink-Luft-Batterie zu untersuchen.

Die Bedienung des Teststandes erfolgt über die neu erstellten LabView-Benutzeroberflächen (Abbildung 12) mittels Bedienelementen (BE). In der Steuerungsansicht kann jeweils für die verschiedenen Teststände die Pumpe gesteuert oder abgeschaltet werden (BE: 1, 2, 5, 8), die Massenstromregler (engl.: mass flow controller, MFC) bedient werden (BE: 3, 4, 7) sowie eine Drucksteuerung (BE: 6, 8) kontrolliert werden. Die Datenaufzeichnung (BE: 1, 2, 3, 4, 5) sowie die Interaktion mit den elektrochemischen Messgeräten (BE: 6, 7) erfolgt in einer separaten Ansicht (Abbildung 12, rechts).

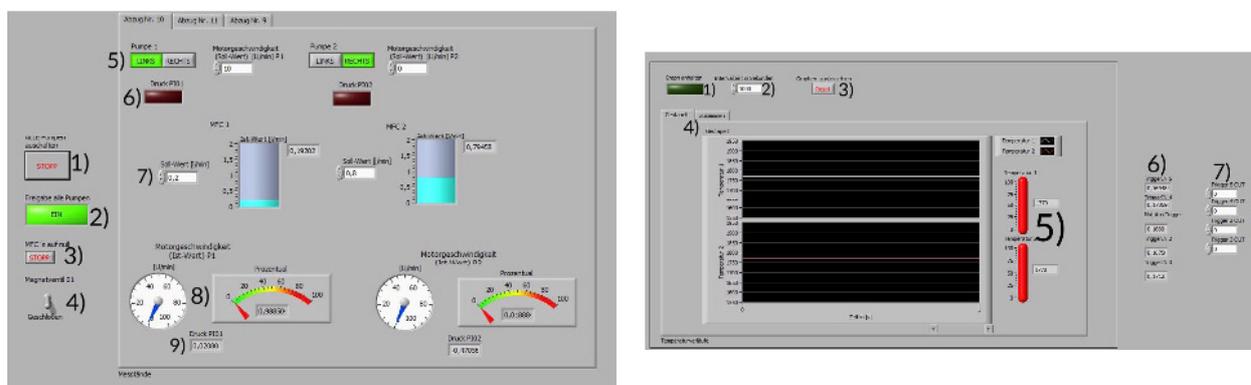


Abbildung 12 LabView-Benutzeroberfläche mit Steuerung (links) und Datenaufzeichnung (rechts)

Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein separates temperaturkontrolliertes Wasserbad (Abbildung 13). Darin befindet sich eine Spirale aus Kupfer durch die das Zink-Slurry gepumpt wird.



Abbildung 13 Temperaturkontrolliertes Wasserbad mit Kupfer-Spirale

Der Teststand ermöglicht die Vermessung von Zink-Luft-Batterien in verschiedenen Aufbauten (Abbildung 14). Neben dem Aufbau von separaten Entlade- und Ladezellen bei der als Sauerstoffelektrode entweder eine Sauerstoffreduktionselektrode (SRE) oder eine Sauerstoffentwicklungselektrode (SEE) eingesetzt wird, ist eine Zyklisierung der Batterie mit einer bifunktionellen Sauerstoffelektrode oder im 3-Elektroden-Aufbau durch die Kombination von SRE und SEE möglich.

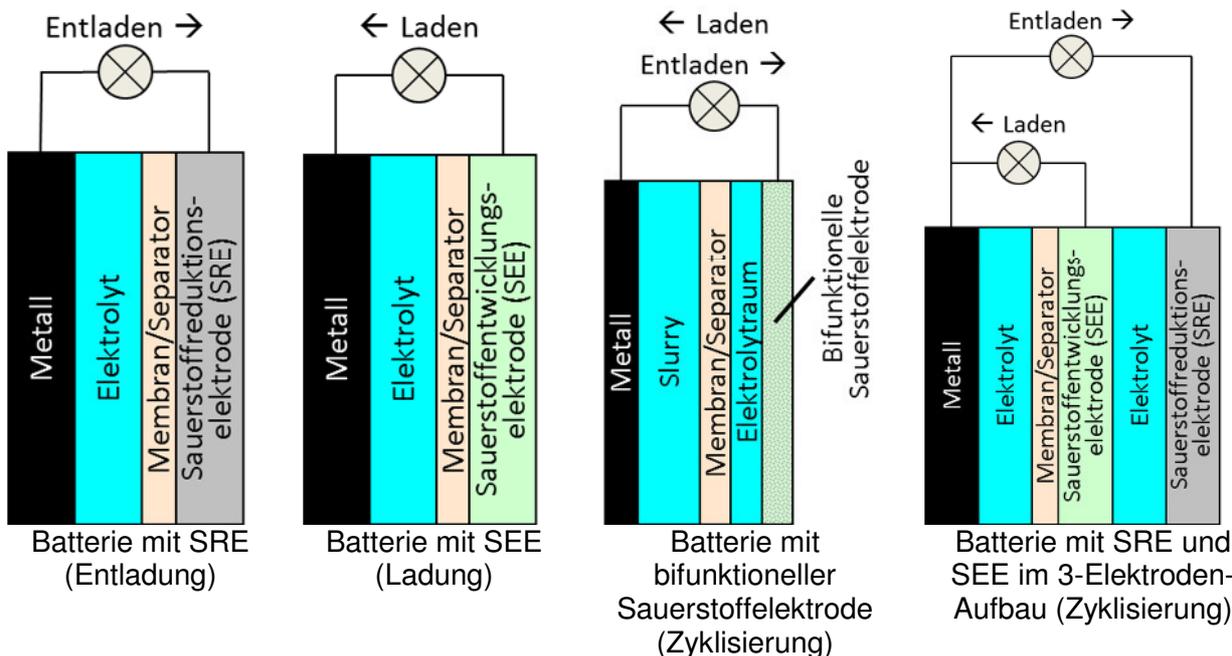


Abbildung 14 Schematische Übersicht der verschiedenen Aufbauvarianten

Diese Flexibilität im Aufbau wird durch die modulare Bauweise der verwendeten 100 cm² Zink-Luft-Batterie ermöglicht (Abbildung 15). Für die Zink-Seite wird dabei eine Halbzelle mit einem austauschbaren Stromableiter (100 cm² aktive Fläche) verwendet, was die Untersuchung verschiedener Materialien ermöglicht (Slurry-HZ). Für den alleinigen Ladebetrieb wird auf der Luft-Seite eine Halbzelle mit einer sauerstoffentwickelnden Elektrode (z.B. Nickel-Streckmetall) verwendet (SEE-HZ). Der alleinige Entladebetrieb erfolgt auf der Luft-Seite mit einer Halbzelle bei der die Sauerstoffreduktionselektrode auf einem Compound-Stromableiter mit Serpentin-

Strömungsfeld positioniert wird (SVK-HZ). In dieser Halbzelle kann auch eine entsprechende bifunktionelle Sauerstoffelektrode eingesetzt werden. Für den 3-Elektrodenaufbau wird ein zusätzlicher Rahmen (3E-SEE-ZR) mit Sauerstoffentwicklungselektrode (Nickel-Streckmetall) zwischen der Slurry-HZ und der SVK-HZ positioniert. Zusätzlich besteht die Möglichkeit eine Wasserstoff-Referenzelektrode einzubinden.

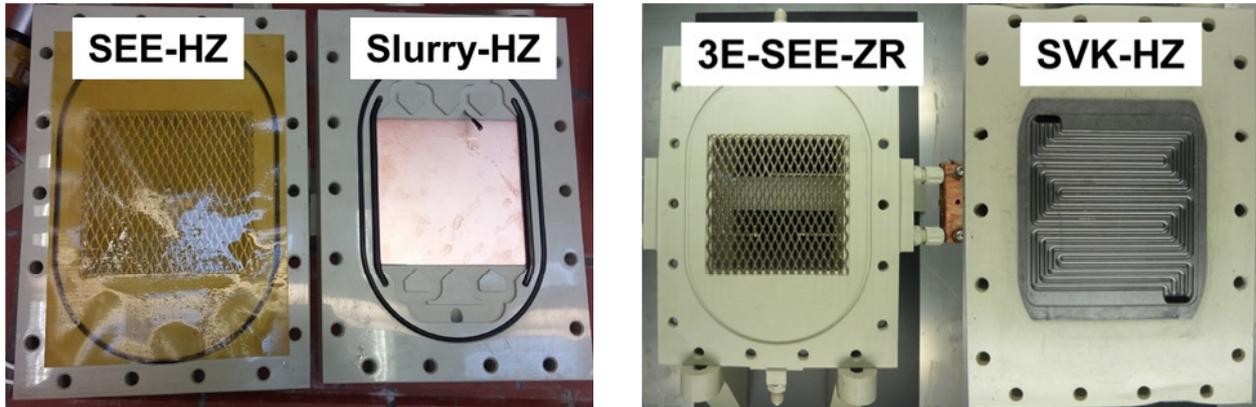


Abbildung 15 Darstellung der verschiedenen Batterie-Module

Die Bestimmung der statischen und der dynamischen Leitfähigkeit der Zink-Slurries erfolgte in selbsthergestellten Zellen über die Messung des Elektrolytwiderstandes mittels elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie (EIS) (Abbildung 16). Die befüllbare Zelle für die statische Messung und die Durchflusszelle für die dynamische Messung bestehen aus Polypropylen mit Graphit-Elektroden mit definierter Fläche und festem Abstand.

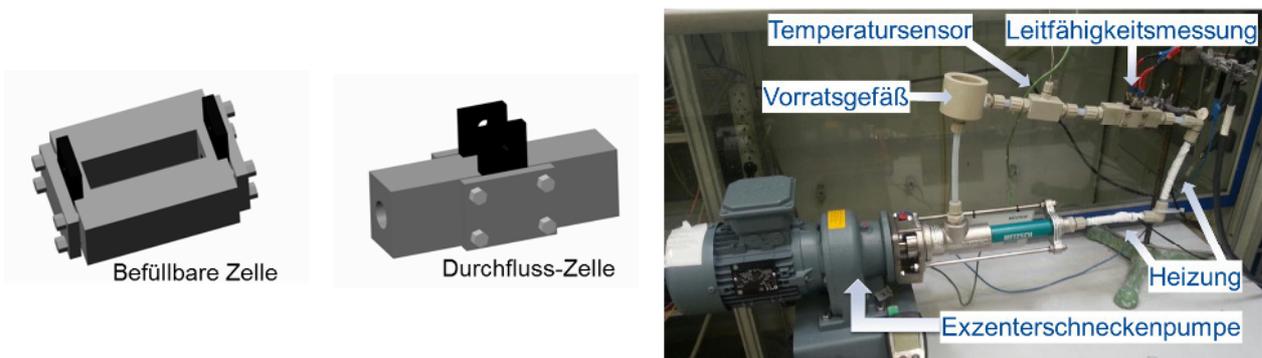


Abbildung 16 Leitfähigkeitsmesszellen und Messaufbau

Für Zyklisierungstests stand außerdem eine Zelle zur Verfügung, die vom ZBT konstruiert und von UDE entsprechend adaptiert wurde (Abbildung 17). Die Zelle besteht aus einem Kupfer-Stromableiter (1) und einer Slurry-Kammer (2), die mit Standard-Slurry (50 Gew.-% Zink) gefüllt wird und mit einem Anschluss für eine Referenzelektrode versehen ist. Der für die Entladung verwendete Separator auf Polypropylen-Basis kann aufgrund der fehlenden Ionenselektivität für die Ladung der Batterie nicht verwendet werden. Daher wird eine ionenselektive Membran (3) für die Zyklisierungsversuche eingesetzt. Anschließend folgt im Zellaufbau eine zusätzliche Elektrolytkammer (4) die mit 7 M KOH gefüllt wird um die Sauerstoffelektrode (5) ausreichend zu benetzen. Bei dieser Elektrode handelt es sich um eine experimentelle bifunktionelle Sauerstoffelektrode die von Professor Lilienhof (Westfälische Hochschule) zur Verfügung gestellt wurde. Für die Sauerstoffversorgung sorgt ein Strömungsfeld aus PEEK (6).

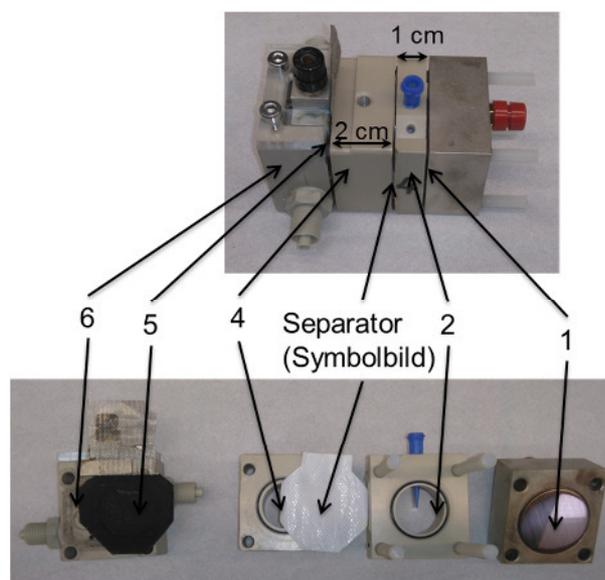


Abbildung 17 Adaptierte ZBT-Testzelle für Zyklisierungsversuche

3.1.2 Herstellung von Zink-Slurries

Als Aktivmaterial auf der Anodenseite der untersuchten Zink-Luft-Batterien wurde eine Suspension aus Zink-Partikeln in einer Elektrolytlösung (genannt Zink-Slurry) verwendet. Die Elektrolytlösung besteht dabei standardmäßig aus 7 M Kaliumhydroxid (30 Gew.-% KOH) und 3 Gew.-% Zinkoxid (ZnO) in destilliertem Wasser. Stabilisiert wird die Suspension durch das Bindemittel Polyacrylsäure (PAA, ©Carbopol). Der Zinkanteil liegt beim „Standard-Slurry“ bei 50 Gew.-%. Für die Herstellung der Suspension wird zunächst festes KOH mit ZnO in destilliertem Wasser gelöst. Die beim Lösen der KOH entstehende Reaktionswärme unterstützt dabei das Lösen des schwerlöslichen Zinkoxids. Die Polyacrylsäure und das Zink werden ebenfalls trocken vermischt um ein Verklumpen des Bindemittels beim Lösen zu verhindern. Anschließend wird die Zink-Pulvermischung langsam in die Elektrolytlösung gegeben, so dass möglichst wenige Luftblasen eingebracht werden. In einem Mischungsreaktor mit Rührwerk wird die Suspension dann ca. 15 Minuten bei 700-800 U/min gerührt. Durch ein Grobvakuum von ca. 50 mbar können eingeschlossene Luftblasen entfernt und eine Schaumbildung kontrolliert werden.

3.2 Ergebnisse

Auf Grundlage eines am ZBT entwickelten Excel-Tools zur Berechnung von Druckverlusten von Zink-Suspensionen unter Berücksichtigung rheologischer Kenndaten, wurde von UDE ein Berechnungsmodell erstellt um alle wesentlichen Kenndaten eines Zink-Luft-Batteriestacks zu ermitteln. Das erstellte Modell bietet die Möglichkeit auf Basis festgelegter Eingangsgrößen wie z.B. der Stromdichte, der Betriebsspannung, der Entladetiefe, der Strömungsgeschwindigkeit und des Gewichts unter anderem die Energiedichte des Gesamtsystems zu ermitteln. Dazu fließen auch Annahmen zum Gewicht der Elektroden, des Gehäusematerials und der Peripherie in die Berechnung ein. Auch die Maße der Elektroden beeinflussen die Gesamtleistung und die Energiedichte des Gesamtsystems. Tabelle 1 zeigt die beispielhafte Berechnung der Energiedichte eines Zink-Luft-Batteriestacks mit einer Gesamtleistung von 4 kW mit 25 Zellen mit einer aktiven Fläche von jeweils 400 cm². Mit einem Zinkanteil von 50 Gew.-% ergeben sich eine Gesamtkapazität und eine Energiedichte des Gesamtsystems von 124 Wh/kg.

Tabelle 1 Beispielhafte Berechnung der Kenndaten einer Zink-Luft-Batterie

Stromdichte	4 kA/m ²
Betriebsspannung	1,1 V
Entladetiefe	60 %
Zink-Suspension	50 Gew.-% Zink
Volumenstrom	13,5 l/h
Gesamtleistung	4 kW (25 Zellen á 400 cm ²)
Gesamtkapazität	16 kWh (~33 Liter Zink-Suspension)
→ Gewicht Gesamtsystem	~129 kg
→ Maße	93,5 cm x 55 cm x 32 cm
→ Energiedichte	124 Wh/kg

Verwendet man bei gleichen Abmaßen und gleichem Tankvolumen ein Slurry mit 70 Gew.-% Zinkanteil, so erhöht sich die Gesamtkapazität auf ~22 kWh.

3.2.1 Materialcharakterisierung

3.2.1.1 Charakterisierung der Slurries

Um bei der Entladung von Zink-Luft-Batterien eine höhere Ausnutzung des eingesetzten Zinks zu bekommen, sollte die Leitfähigkeit der Zn-Slurries erhöht werden. Dazu wurde mit einem statistischen Versuchsplan der Einfluss eines Leitfähigkeitsadditivs untersucht. Die Variablen waren dabei der Zink-Anteil und der Anteil des Leitfähigkeitsadditivs. Des Weiteren wurde der Anteil des Bindemittels Carbopol an den Zink-Anteil angepasst um stabile Suspensionen zu erhalten. Das Leitfähigkeitsadditiv Super P, ein Leitfähigkeitsruß (carbon black), wurde dabei in den Grenzen zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-% untersucht. Der Zinkanteil wurde zwischen 0 und 50 Gew.-% getestet und der Anteil des Bindemittels ergab sich entsprechend zwischen 0,5 und 2,5 Gew.-%. Zielgröße war der Widerstand der Suspension, der mittels elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie in der befüllbaren Leitfähigkeitsmesszelle ermittelt wurde (Abbildung 18). Dazu wurde im Nyquist-Plot der Schnittpunkt des Impedanz-Verlaufs mit der Real-Achse durch einen Fit mit einem Ersatzschaltbild ermittelt (Abbildung 19). In diesem Punkt ist der imaginäre Anteil null, so dass nur noch der Wirkwiderstand vorhanden ist. Bei den Ersatzschaltbildern handelte es sich um eine vereinfachte Darstellung des Elektrolytwiderstands durch einen Widerstand R1 in Reihe geschaltet mit einem R/C-Glied. Zusätzlich wurde ein R/Q-Glied verwendet, bei dem das Q einen modifizierten Kondensator C darstellt.



Abbildung 18 Zink-Slurry ohne (links) und mit (rechts) Leitfähigkeitsadditiv

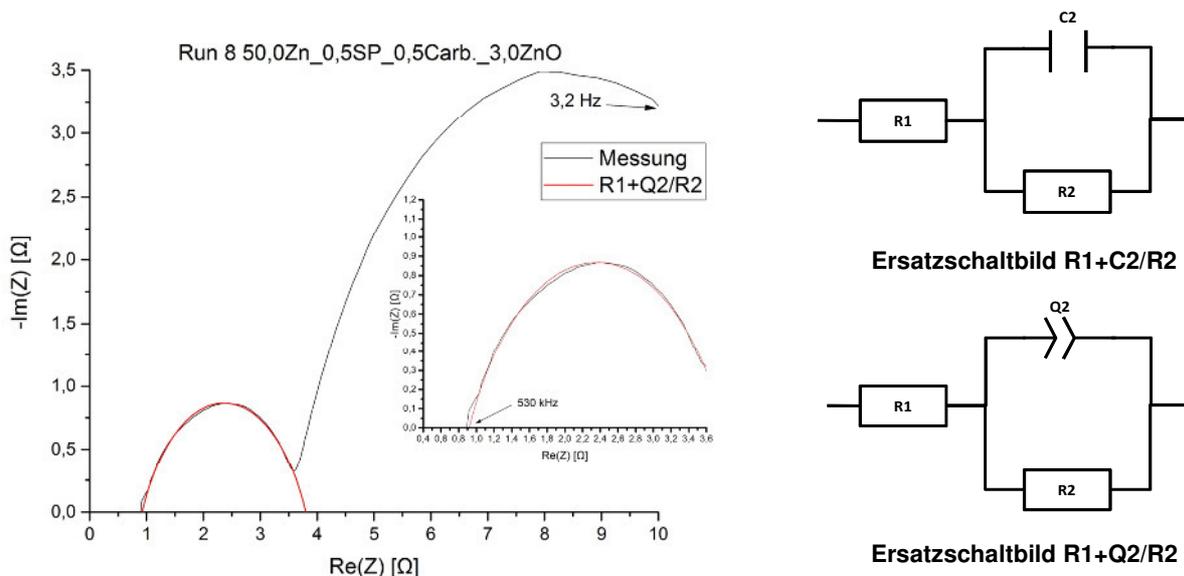


Abbildung 19 Beispielhafte Darstellung eines Nyquist-Plots mit Fit und der verwendeten Ersatzschaltbilder

Mittels einer Regressionsanalyse wurde ein passendes Modell zur Abbildung der Messergebnisse erzeugt. Die höchste Determinationskonstante ergab sich für ein quadratisches Modell. Durch eine Varianzanalyse ergab sich außerdem, dass die zum Leitfähigkeitsadditiv gehörenden Parameter keinen signifikanten Einfluss auf das Modell hatten. Die „response surface“ ergab sich daraus zu Abbildung 20. Daraus lässt sich schließen, dass das Leitfähigkeitsadditiv Super P in den verwendeten Grenzen keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Zink-Suspension hatte. Diese wurde ausschließlich durch die Anteil an Zink bestimmt. Der geringste Widerstand konnte beim höchsten Zink-Anteil (50 Gew.-%) erzielt werden. Mit abnehmendem Zink-Anteil erhöhte sich der Widerstand und erreichte sein Maximum bei einem Elektrolyten ohne Zink. Die Vermutung ist hier, dass die Zink-Partikel in der Suspension mit höherem Zink-Anteil stärker vernetzt waren und dadurch eine hohe elektrische Leitfähigkeit besaßen. Die Wirkung dieses Leitfähigkeitsnetzwerkes war anscheinend so hoch, dass die zusätzliche Leitfähigkeit durch das Leitfähigkeitsadditive in den untersuchten Grenzen keine signifikante Änderung mehr bewirken konnte.

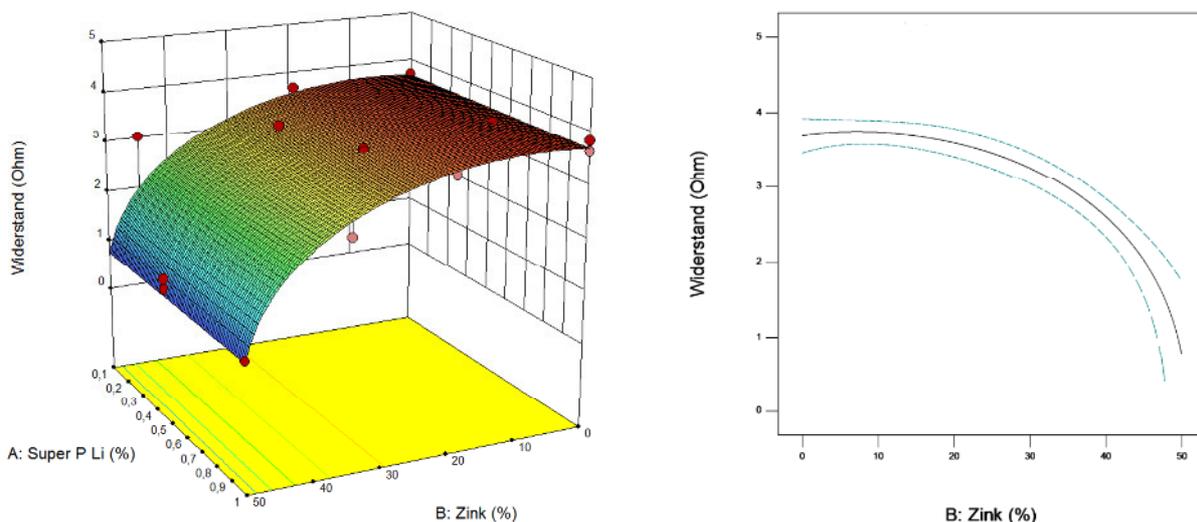


Abbildung 20 Response Surface des quadratischen Modells (links) und Ein-Faktor-Darstellung des Zink-Anteils und dessen Auswirkung auf den Widerstand

Zusätzlich wurde als Leitfähigkeitsadditiv ein Graphit (Graphit III) in Bezug auf die Leitfähigkeit und die Leistungs- und Entladefähigkeit in der großen 100 cm² Testzelle untersucht.

Die Leitfähigkeit (Abbildung 21, links) war besonders für höhere Konzentrationen des Additivs auf dem Niveau des additivfreien Zink-Slurries. Sobald das Zink-Slurry gepumpt wurde, zeigte sich, dass der Widerstand des additivierten Slurries stärker Anstieg als das additivfreie Slurry.

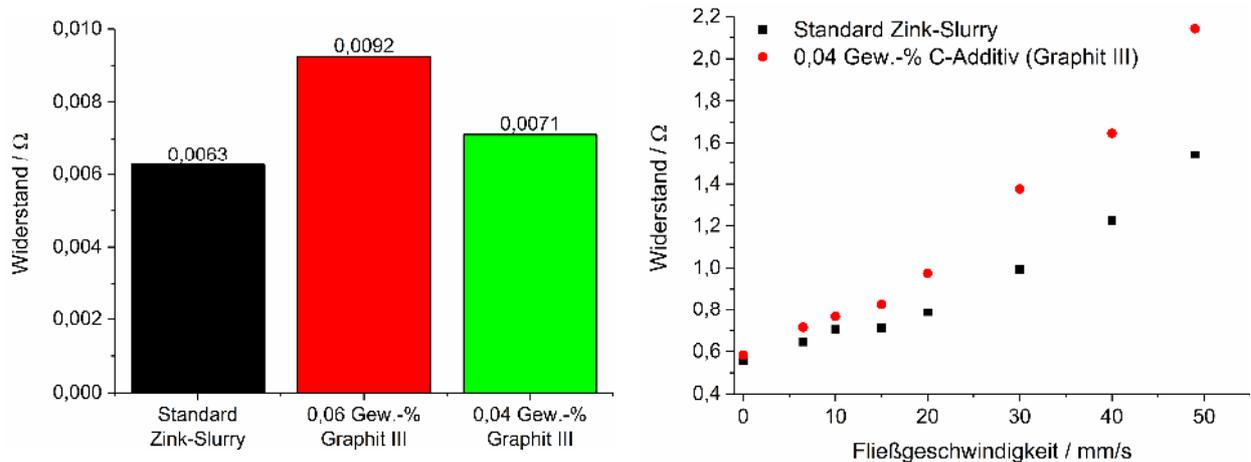


Abbildung 21 Zellwiderstand einer Standardbatterie mit Zink-Slurries mit Graphit III (links) und Widerstand in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit (rechts)

Die Leistungsbewertung erfolgte anhand von Stromdichte-Spannungs-Kurven (Abbildung 22, links). Beide Additiv-Konzentrationen zeigten eine schlechtere Leistungsfähigkeit als das additivfreie Zink-Slurry. Bei der Bewertung der Entladefähigkeit (Abbildung 22, rechts) zeigten beiden Additiv-Konzentrationen keinen positiven Einfluss auf die Entladetiefe bei verschiedenen Entladestromdichten.

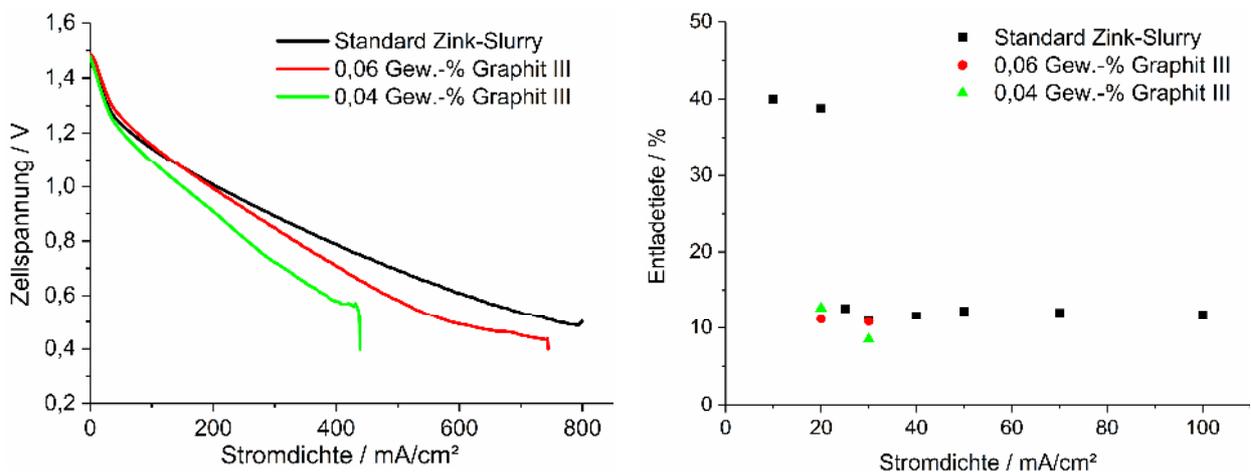


Abbildung 22 Stromdichte-Spannungs-Kurven (links) und Entladetiefen (rechts) von Graphit III-haltigen Zink-Slurries

3.2.1.2 Charakterisierung der Compoundplatten

Ein vom ZBT neuentwickeltes Compound-Material wurde von UDE auf seine Eignung als Stromableiter auf der Slurry-Seite untersucht. Die Strom-Spannungs-Kennlinie (Abbildung 23, rechts.) zeigt eine im Vergleich zu einem Kupfer-Stromableiter stark verringerte Leistungsfähigkeit des Compound-Materials. Diese verringerte Leistungsfähigkeit ist nicht durch den leicht erhöhten Kontaktwiderstand des Materials (Abbildung 23, links) zu erklären, da eine widerstands-

korrigierte Strom-Spannungs-Kennlinie durch den insgesamt niedrigen Kontaktwiderstand kaum verändert ist. Die geringe Leistungsfähigkeit des Compound-Materials kann damit nicht durch Kontaktwiderstände erklärt werden. Interessant ist, dass durch die Zugabe von Kupfer ins Compound-Material, sowohl der Kontaktwiderstand als auch die Leistungsfähigkeit auf das Niveau von Kupfer gebracht werden kann.

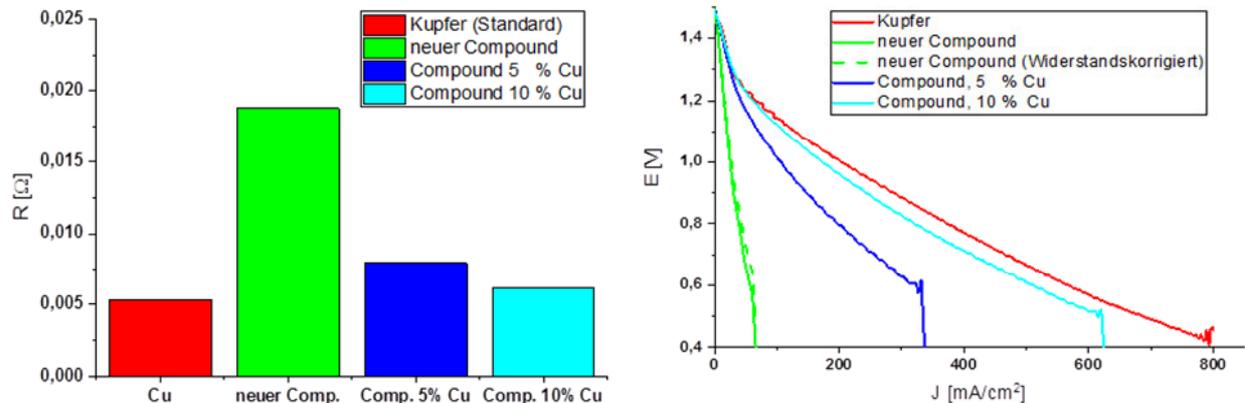


Abbildung 23 Kontaktwiderstände (links) und Strom-Spannungs-Kennlinien (rechts) verschiedener Stromableiter-Materialien

Cyclovoltammetrie

Zum besseren Verständnis der Vorgänge an den Stromabnehmerplatten wurden die verschiedenen Materialien mittels Cyclovoltammetrie (CV) charakterisiert. Die Grundstromkurven mit 7 M KOH (Abbildung 24, links) an Graphit und Kupfergraphit zeigen undefinierte Nebenreaktionen und eine frühe Wasserstoffentwicklung, vermutlich verursacht durch Rückstände von Eisen oder Nickel aus dem Herstellungsprozess. Das ebenfalls graphitbasierte Compound zeigt dagegen im Bereich der Zinkabscheidung (bis ca. -0,6 V) keine relevante Wasserstoffentwicklung. Aufgrund der Nebenreaktionen wurden die beiden Graphite nicht weiter untersucht. Die Wasserstoffentwicklung ist an Kupfer und den Graphiten ähnlich stark ausgeprägt, allerdings zeigt das Kupfer eine Unterpotentialabscheidung (UPD) (Abbildung 25, links) und verzinkt damit bevor die Wasserstoffentwicklung beginnt. Kupfer in einem Zink-Slurry verzinkt auch ohne externen Stromfluss [VVm] und liegt damit im realen Betrieb als Zinkelektrode vor. Aufgrund der guten Performance im Entladebetrieb ist Kupfer das Standard-Elektrodenmaterial für an der UDE entwickelte Zn-Luft Batterien.

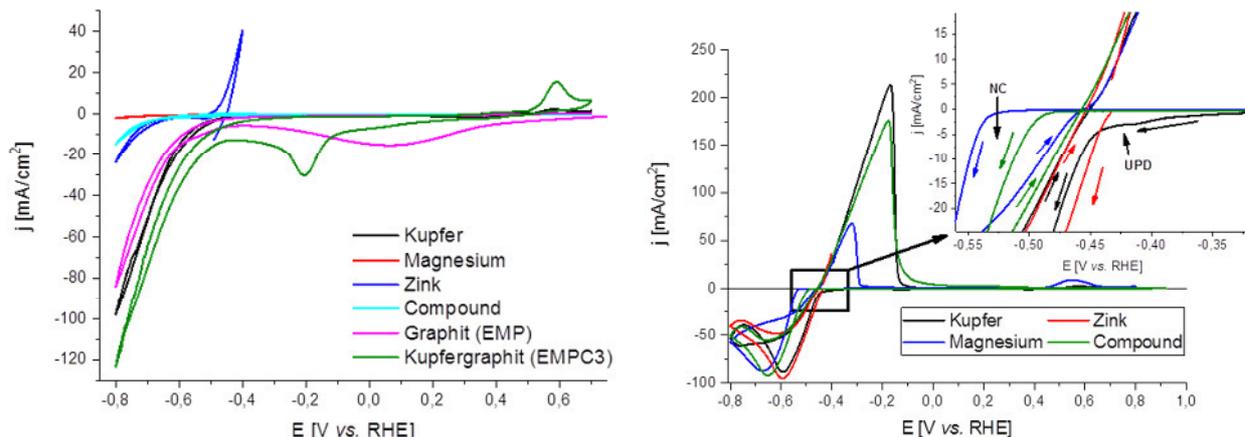


Abbildung 24 Grundstromkurven (7 M KOH) (links) und CV-Screening mit Detailaufnahme (rechts) der zinkseitigen Stromableiter mit 7 M KOH und 0,48 M ZnO

Die Zinkabscheidung (Abbildung 24, rechts) verläuft an den verschiedenen Materialien sehr unterschiedlich. Die Zinkabscheidung an Kupfer beginnt vor der Zinkabscheidung an Zink (UPD), die Zinkabscheidung am Stromabnehmer ist also bevorzugt. Selbst wenn nur ein kleiner Teil des Zinks (<1 %) am Stromabnehmer abgeschieden wird führt dies zum Verstopfen der Zelle. Eine Abscheidung am Stromabnehmer muss daher vollständig unterbunden werden. Kupfer Stromabnehmer sind daher zum Laden ungeeignet.

Magnesium und Compound zeigen dagegen das andere Extrem, in diesem Fall ist die Kristallisationsüberspannung so hoch dass ein Nucleation-Loop (NC) entsteht. Es gibt also einen Potentialbereich (ca. 50 mV) in dem bereits Zink auf Zink abgeschieden wird, aber noch keine Reaktion an Magnesium stattfindet (Abbildung 25 rechts). In diesem Potentialbereich ist ein elektrisches Laden ohne Zinkabscheidung auf dem Stromabnehmer prinzipiell möglich. Da an Magnesium keine Entladung möglich ist, erfolgten die Zyklisierungsversuche an Compound.

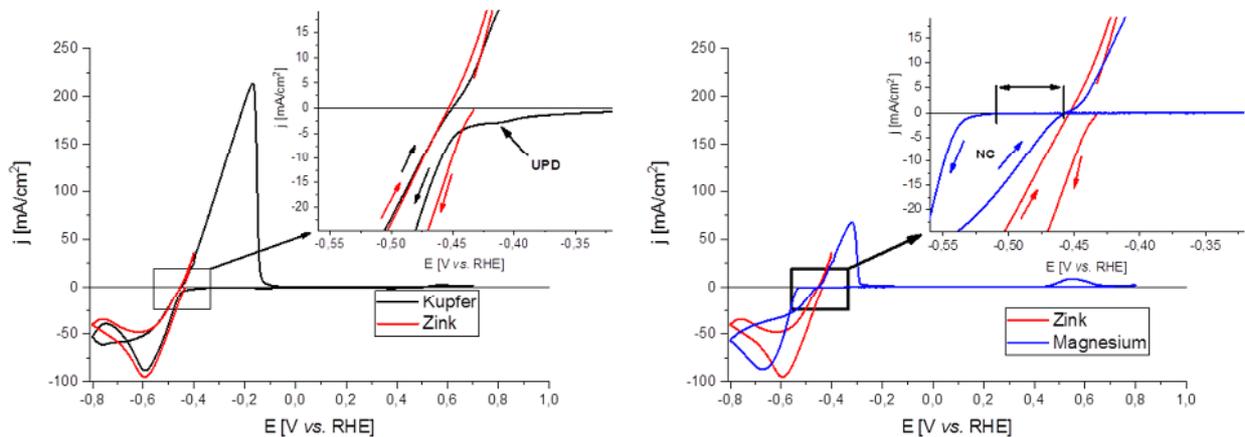


Abbildung 25 CV-Vergleich Zink/Kupfer (links) und Zink/Magnesium (rechts) mit 7 M KOH und 0,48 M ZnO

Dies bedeutet, dass sowohl Compound als auch Magnesium als zinkseitige Stromableiter für den Ladebetrieb unter Potentialkontrolle geeignet sind, da sie eine Zinkabscheidung auf dem Stromableiter verhindern.

3.2.2 Optimierung

Ziel dieses Kapitels war es, im Zusammenspiel mit den neuentwickelten Compound-Materialien und den neuentwickelten Zink-Suspensionen die Entlade- als auch die Ladestrategie zu optimieren.

3.2.2.1 Entladung

Für eine wirtschaftliche Betriebsweise der Zink-Luft-Batterie ist sowohl eine hohe Leistung als auch eine hohe Ausnutzung der Kapazität (Entladetiefe) entscheidend. Die Leistungsfähigkeit des Systems wird durch die Auswertung von Strom-Spannungs-Kennlinien vorgenommen und die Entladetiefe durch Dauerentladung ermittelt.

Im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss des Zinkgehalts auf die Leistungsfähigkeit der Batterie untersucht. Abbildung 26 zeigt auf der linken Seite in der Response Surface des statistischen Modells und veranschaulicht die Strom-Spannungs-Kennlinie für jeden Zink-Anteil. Als Ein-Faktor-Darstellung (Abbildung 26, rechts) ist die Betriebsspannung bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 in Abhängigkeit des Zink-Anteils aufgetragen. Insgesamt bestätigte die Versuchsreihe die hohe Leistungsfähigkeit einer Zink-Suspensions-Batterie. Durch die Vernetzung der Zink-Partikel steht eine große aktive Fläche für die Reaktion zur Verfügung und ein hoher Zink-Anteil begünstigt dies. Die höchste Betriebsspannung von $0,98 \text{ V}$ bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 wurde mit einem Zink-Anteil von 60 Gew.-% erreicht. Die erreichte Entladetiefe betrug dabei $10,3 \%$.

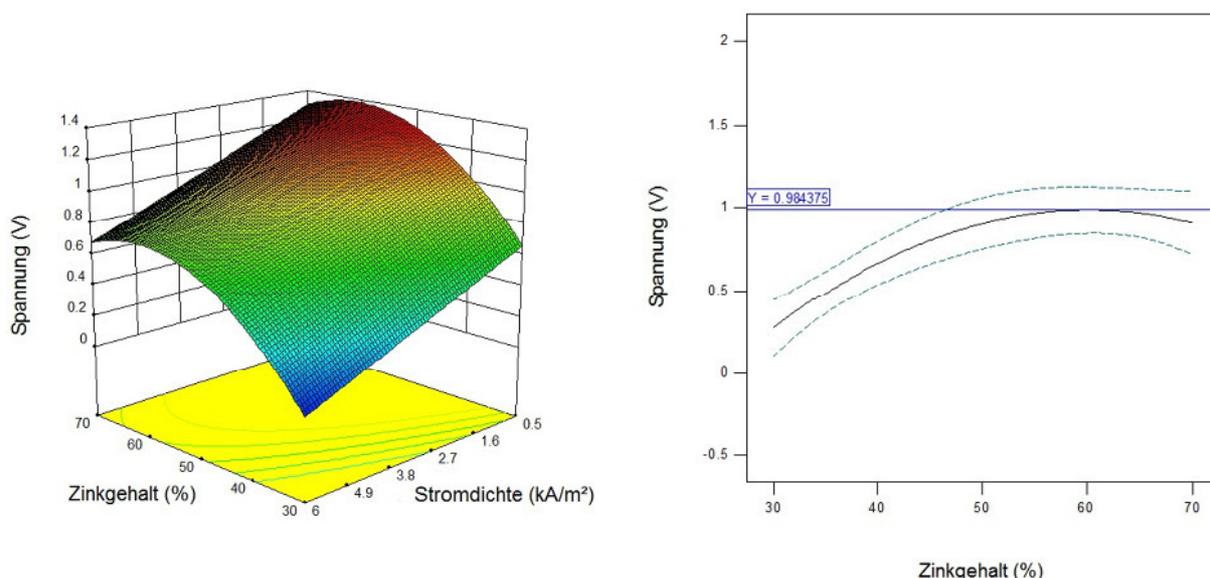


Abbildung 26 Response Surface (links) und Ein-Faktor-Darstellung (rechts) des Einflusses des Zink-Anteils auf die Leistungsfähigkeit

Der Einfluss des Zinkgehalts wurde in derselben statistischen Versuchsplanung ermittelt. Abbildung 27 zeigt auf der linken Seite die Response Surface des statistischen Modells und beinhaltet die Entladetiefe in Abhängigkeit der Entladestromdichte und des Zink-Anteils. Als Ein-Faktor-Darstellung (Abbildung 27, rechts) ist die Abhängigkeit der Entladetiefe vom Zink-Anteil bei einer Entladestromdichte von 50 mA/cm^2 aufgetragen. Dabei kann mit $15,77 \%$ die höchste Entladetiefe erreicht werden. Die Betriebsspannung betrug dabei $1,38 \text{ V}$.

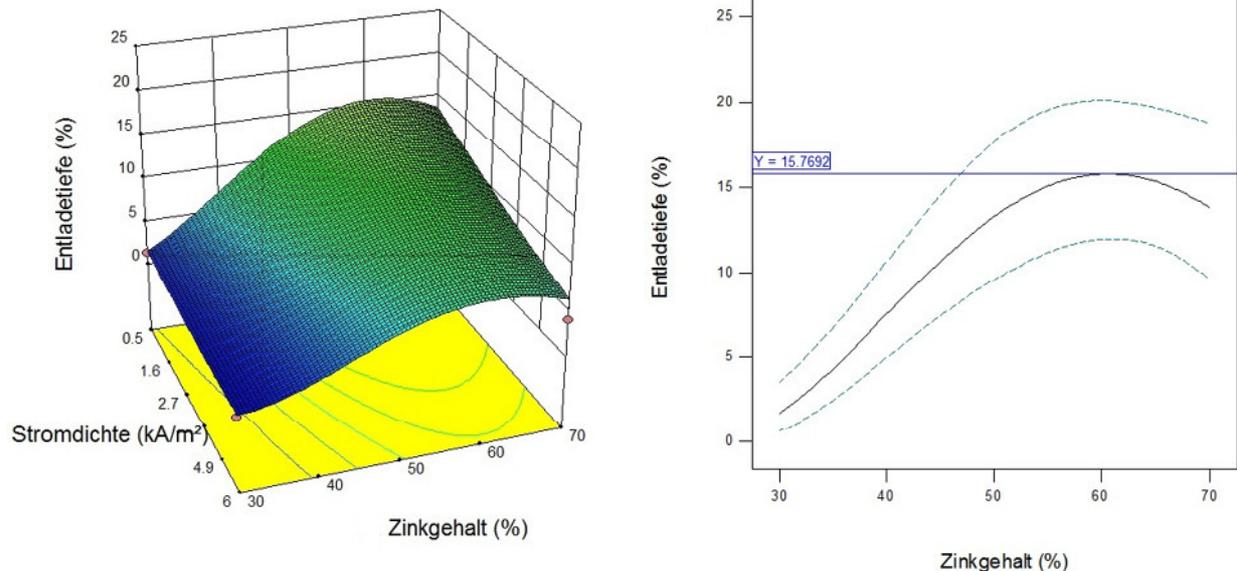


Abbildung 27 Response Surface (links) und Ein-Faktor-Darstellung (rechts) des Einflusses der Stromdichte und des Zinkgehalts auf die Entladetiefe

Auch der Einfluss der Pumpgeschwindigkeit und der Temperatur des Zink-Slurries auf die Leit- und Leistungsfähigkeit des Systems wurde systematisch untersucht. Die Leitfähigkeitsmessungen (Abbildung 28, links) zeigten einen Anstieg des Elektrolytwiderstands mit steigendem Volumenstrom und damit erhöhter Strömungsgeschwindigkeit. Eine übersichtliche Darstellung des Einflusses der Temperatur und der Pumpenleistung (Proportional zur Strömungsgeschwindigkeit) auf den Widerstand zeigt Abbildung 28 (rechts). Hervorzuheben ist der starke Anstieg des Widerstands mit steigender Strömungsgeschwindigkeit für den Temperaturbereich zwischen 25°-35° C. Aufgrund der Bewegung der Zink-Partikel wird das Perkulationsnetzwerk der Suspension gestört und damit der Widerstand erhöht. Höhere Temperaturen zeigten keine Veränderung des Widerstandes durch eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit.

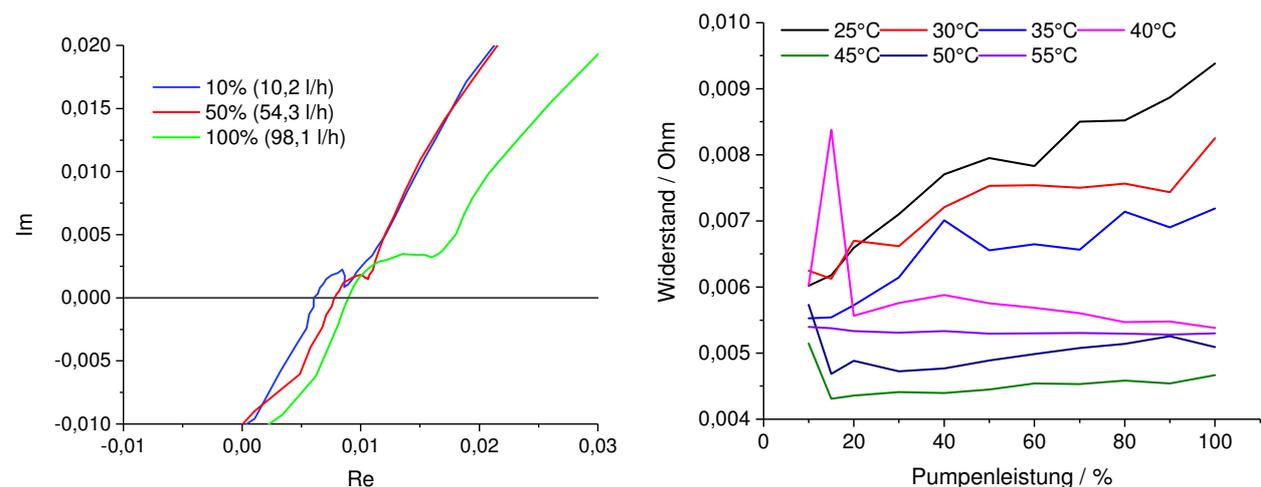


Abbildung 28 Nyquist-Diagramme (links) und Einfluss der Pumpenleistung (Strömungsgeschwindigkeit) und der Temperatur auf den Elektrolyt-Widerstand (rechts)

Auch die Leistungsfähigkeit des Systems wurde durch die Parameter Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur beeinflusst. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen bei Raumtemperatur die höchsten Stromdichten für niedrige Strömungsgeschwindigkeiten und verringern sich bei

einer Erhöhung (Abbildung 29, links). Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit wird der Einfluss der Temperatur deutlich (Abbildung 29, rechts). Der Einfluss ist deutlich kleiner als bei der Strömungsgeschwindigkeit und zeigt eine Erhöhung der Stromdichten bei steigender Temperatur im Bereich zwischen 25°-40° C. Bei höheren Temperaturen beginnt eine Zersetzung des Bindemittels und die Korrosion des Zinks beschleunigt sich.

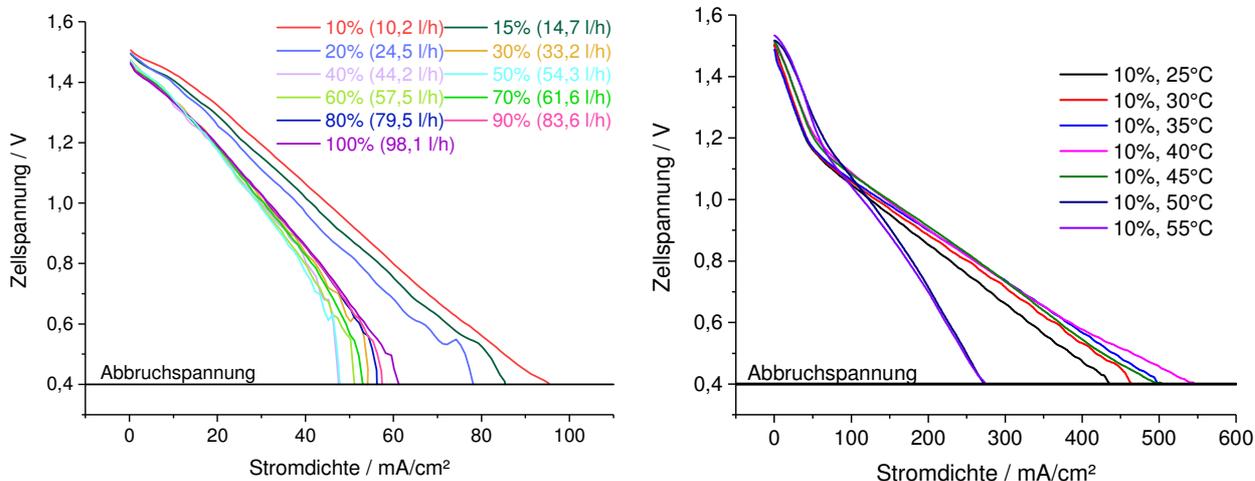


Abbildung 29 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit (links) und der Temperatur (rechts) auf die Leistungsfähigkeit des Systems (Darstellung als U_i -Kennlinien)

Außerdem kann die Leistungsfähigkeit einer Zink-Luft-Batterie auch durch Parameter auf der Luft-Seite beeinflusst werden. Dabei ist die Sauerstoff-Konzentration auf der Luft-Seite eine entscheidende Größe und der Einfluss wurde durch Strom-Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt (Abbildung 30). Bei einer Spannung von 1 V wurden Stromdichten von bis zu 100 mA/cm² bei einer Sauerstoff-Konzentration von 100 % gemessen. Bei einer Sauerstoff-Konzentration von 20 %, was ungefähr der Zusammensetzung der Umgebungsluft entspricht, konnten bei einer Spannung von 1 V Stromdichten von bis zu 60 mA/cm² ermittelt werden.

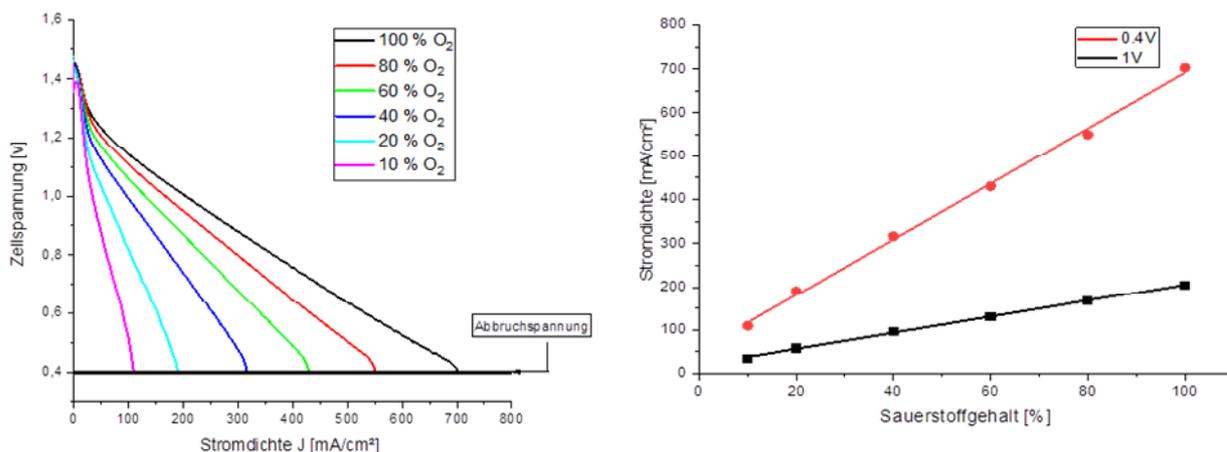


Abbildung 30 Strom-Spannungs-Kennlinien in Abhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration (links) und Darstellung der Abhängigkeit der Stromdichte von der Sauerstoff-Konzentration bei festen Spannungen (rechts) (Slurry mit 50 Gew.-% Zink; Luftstrom: 1 l/min)

Einen deutlichen Einfluss auf die Entladetiefe des Systems hat die verwendete Entladestromdichte (Abbildung 31). Es zeigte sich keine kontinuierliche Abhängigkeit, sondern es konnten zwei getrennte Bereiche beobachtet werden. Bei Stromdichten größer als 20 mA/cm² ist die

Entladetiefe auf ~12 % aufgrund von Passivierungseffekten begrenzt. Bei Stromdichten von 20 mA/cm² und kleiner kann beinahe die vierfache Entladetiefe erreicht werden. Bei ca. 40 % Entladetiefe wird die weitere Entladung allerdings durch die stark veränderte Rheologie des Zink-Slurries begrenzt.

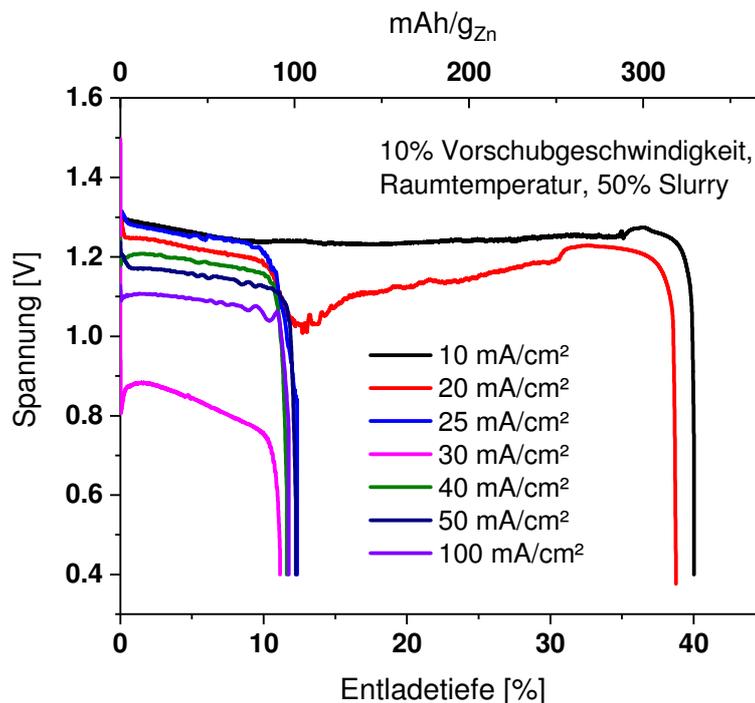


Abbildung 31 Dauerentladung und Bestimmung der Entladetiefe für verschiedene Stromdichten

Beeinflusst man allerdings die Rheologie der Suspension durch die regelmäßige Zugabe von KOH, so kann die Entladetiefe mit nun ~90 % noch einmal mehr als verdoppelt werden (Abbildung 32, links). Eine Übersicht über die beschriebene Abhängigkeit der Entladetiefe von der Stromdichte und eine Einteilung in Bereiche zeigt Abbildung 32 (rechts).

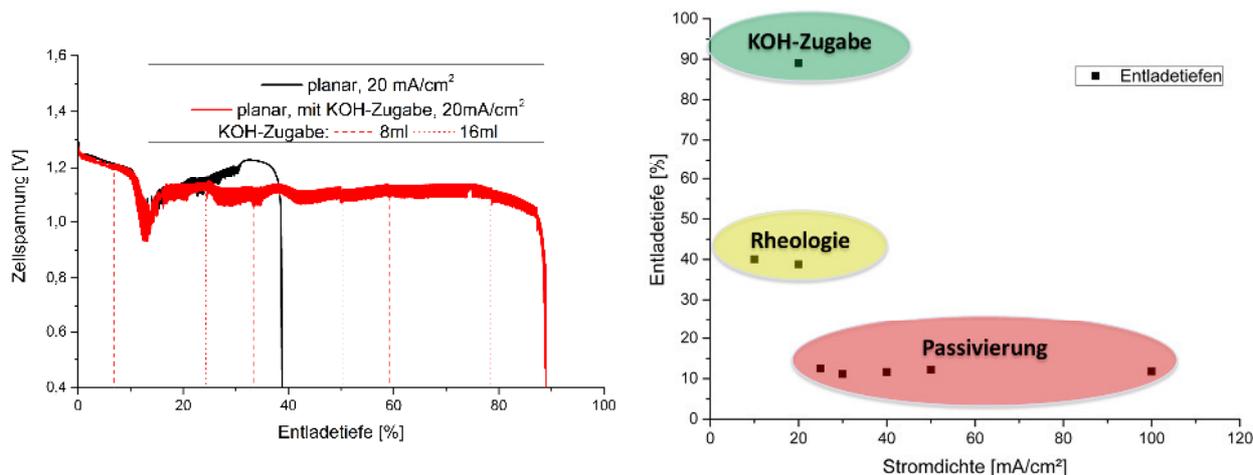


Abbildung 32 Dauerentladung mit Zugabe von KOH (links) und Übersicht über die Abhängigkeit der Entladetiefe von der Stromdichte

Des Weiteren wurde der Einfluss ausgewählter Additive auf die Leistungs- und Entladefähigkeit der Batterie untersucht. Kaliumcitrat und PEG600 führen zwar zur einer verringerten Leistungsfähigkeit (Abbildung 33, links), verbessern allerdings das Entladeverhalten (Abbildung 33, rechts).

rechts) der Batterie. Kaliumcitrat führte dabei bei Stromdichten um $\leq 20 \text{ mA/cm}^2$ zu deutlich erhöhten Entladetiefen von bis zu $\sim 65 \%$. Auch konnte bei geringen Konzentrationen oberhalb von 20 mA/cm^2 die Entladetiefe auf $\sim 20 \%$ erhöht werden. Die deutlichste Verbesserung des Entladeverhaltens konnte mit PEG600 erzielt werden. Hohe Entladetiefen von bis zu $\sim 65 \%$ konnten auch bei Stromdichten bis 50 mA/cm^2 erreicht werden. Bei noch höheren Stromdichten konnte die erreichbare Entladetiefe auf bis zu $\sim 25 \%$ gesteigert werden. Ein höherer Anteil an Zink (70 Gew.-%) brachte nur bei niedrigen Stromdichten eine Steigerung der Entladetiefe.

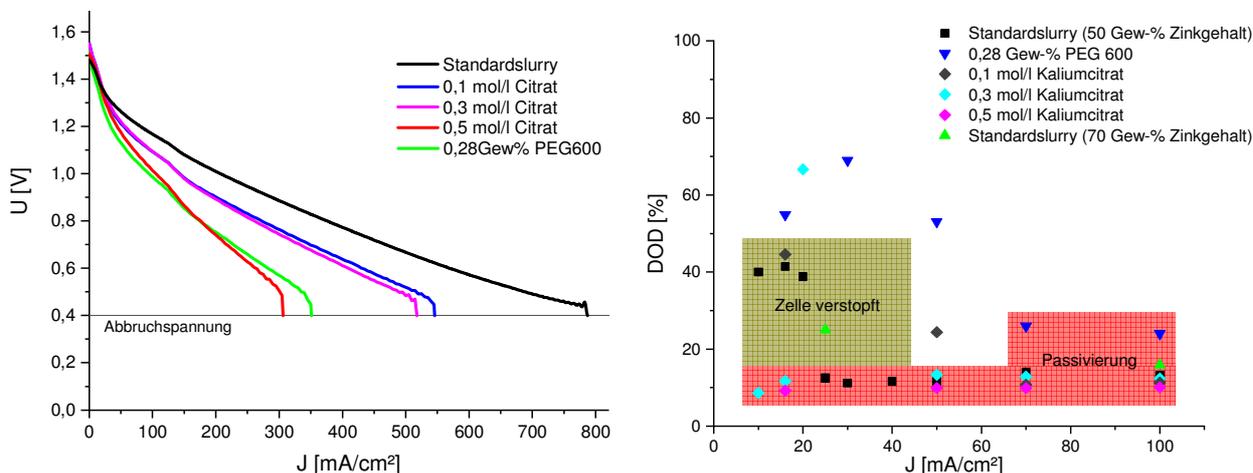


Abbildung 33 Strom-Spannungs-Kennlinie bei Zugabe von Additiven (links) und Übersicht über die erreichten Entladetiefen (rechts)

Außerdem wurde untersucht, ob die Sauerstoff-Konzentration einen Einfluss auf die Entladetiefe hat (Abbildung 34). Dazu wurden Dauerentladungen mit 20 % und 100 % Sauerstoff einmal bei Stromdichten unterhalb der Passivierungsgrenze mit 10 mA/cm^2 und einmal oberhalb mit 20 mA/cm^2 durchgeführt. Bei einer Dauerentladung mit 20 mA/cm^2 wird mit beiden Sauerstoffkonzentrationen eine durch Passivierungseffekte begrenzte Entladetiefe von ca. 12 % erreicht. Die Dauerentladung unterhalb der Passivierungsgrenze mit 10 mA/cm^2 erreicht eine durch Viskositätseffekte begrenzte Entladetiefe von ca. 50 %. Aufgrund der veränderten Viskosität ist der Bereich in dem die Messung aufgrund einer Spannungsbegrenzung abbricht größer. Die Sauerstoff-Konzentration hat daher keinen Einfluss auf die Entladetiefe.

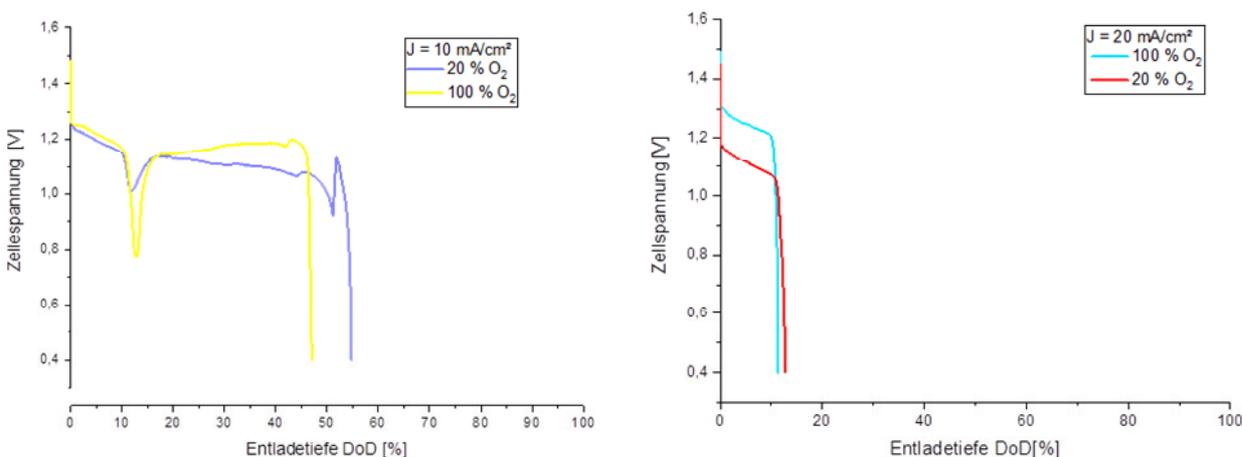


Abbildung 34 Dauerentladung mit 20 % und 100 % Sauerstoff bei Stromdichten von 10 mA/cm^2 und 20 mA/cm^2 (Slurry mit 50 Gew.-% Zink; Luftstrom: 1 l/min)

Weiterhin wurde der Einfluss der Luftfeuchtigkeit der verwendeten Gase auf die Entladetiefe der Zink-Luft-Batterie untersucht (Abbildung 35), da trockene oder feuchte Luft die Reaktionszone der Sauerstoffreaktion, die Dreiphasengrenzschicht, entscheidend beeinflussen könnte. Die Dauerentladung mit 100 % Sauerstoff und einer Stromdichte von 20 mA/cm² erzielte sowohl mit trockener als auch feuchter Luft eine durch Passivierungseffekte begrenzte Entladetiefe von ca. 12 %. Die entsprechende Messung mit einer Stromdichte unterhalb der Passivierungsgrenze von 10 mA/cm² zeigte sowohl für feuchte als auch für trockene Luft eine durch Viskositätseffekte begrenzte Entladetiefe von ca. 50 %. Die Feuchtigkeit des Gases hat damit keinen Einfluss auf die Entladetiefe.

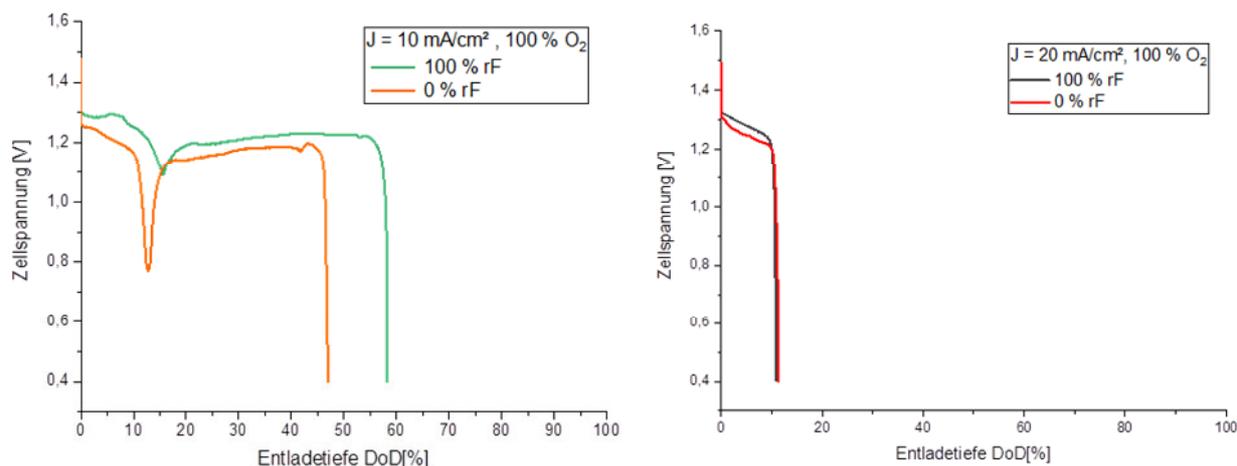


Abbildung 35 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Entladetiefe bei Stromdichten von 10 mA/cm² (links) und 20 mA/cm² (rechts) (Slurry mit 50 Gew.-% Zink; Luftstrom: 1 l/min, 100 O₂)

Auch der Einfluss von Kohlenstoffdioxid (CO₂) auf die Entladetiefe wurde aufgrund der Carbonatbildung (Formel 5 und Formel 6) in KOH untersucht (Abbildung 36).



Dazu wurden Dauerentladungen mit einem Luftgemisch aus Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² durchgeführt. Die Sauerstoff-Konzentration entsprach dabei mit 20 % ungefähr der Konzentration der Umgebungsluft. Die Kohlenstoffdioxid-Konzentration wurde zwischen 0 % und 0,04 %, was der Konzentration in der Umgebungsluft entspricht, variiert.

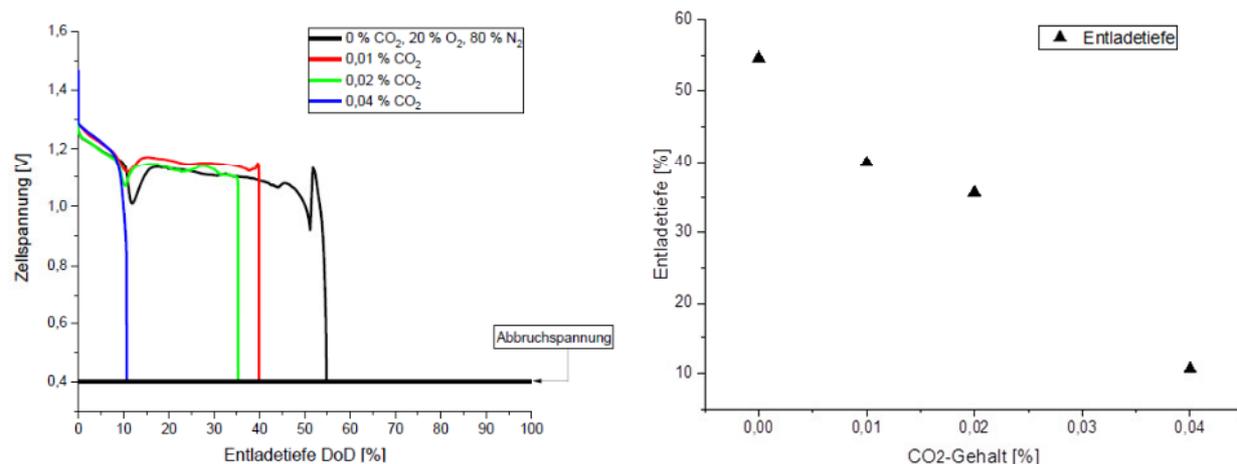


Abbildung 36 Einfluss der CO₂-Konzentration auf die Entladetiefe (rechts) ermittelt durch Dauerentladungen (links) (Slurry mit 50 Gew.-% Zink; Luftstrom: 1 l/min)

Während mit dem Luftgemisch ohne CO₂ wie erwartet eine durch Viskositätseffekte begrenzte Entladetiefe von ca. 50 % erreicht wurde, zeigten bereits geringe Konzentrationen von CO₂ eine deutliche Verringerung der Entladetiefe. Durch die Carbonatbildung kommt es zu einer Verstopfung der Sauerstoffgasdiffusionselektrode, so dass mit einer CO₂-Konzentration von 0,04 %, was der Umgebungsluft entspricht, nur noch eine Entladetiefe von 10 % erreichbar war. Die Carbonatbildung zeigte sich durch starke weiße Ablagerungen im Bereich der Sauerstoffgasdiffusionselektrode und des Luft-Strömungsfeldes.

3.2.2.2 Ladung

Für die Wiederaufladung der Zink-Luft-Batterie ist es entscheidend, dass kein Zink auf dem Stromableiter abgeschieden wird, sondern die Abscheidung ausschließlich auf den verbliebenen Zink-Partikeln stattfindet. Ansonsten wird durch die auf dem Stromableiter aufwachsende Zinkschicht, das Zellvolumen zwischen Stromableiter und Separator blockiert. Außerdem kann es bei einem dendritischen Wachstum zum Kurzschluss kommen. Die Abscheidung auf den Partikeln sollte weiterhin bei möglichst niedrigen Zellspannungen erfolgen, um eine hohe Effizienz der Entlade- und Ladezyklen zu gewährleisten.

Eine vielversprechende Möglichkeit um die Abscheidung von Zink zu steuern ist das Abscheiden mittels gepulster Ströme (Pulse Plating). Dabei wird nicht mit kontinuierlichen Ladeströmen gearbeitet, sondern der Stromfluss wird regelmäßig kurzzeitig unterbrochen (s. Abbildung 37). Dies gibt den Reaktanden mehr Zeit für Diffusionsprozesse und beeinflusst damit die lokalen Konzentrationen der Reaktanden. Das zeitliche Verhältnis zwischen Stromfluss (t_{on}) und Pause (t_{off}) bestimmt dabei zusammen mit der Pulsspitzenstromdichte (i_p) die mittlere Stromdichte.

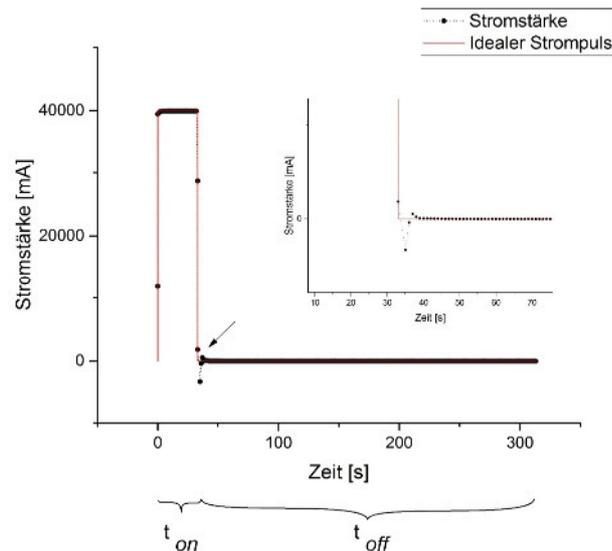


Abbildung 37 Beispielhafte Darstellung einer Sequenz mit gepulstem Strom

Bei einer kontinuierlichen Ladung mit 40 mA/cm^2 erfolgte die Zinkabscheidung bei einer Zellspannung von $\sim 2,2 \text{ V}$ (s. Abbildung 38, links). Die Unterbrechungen in der Darstellung resultieren aus zwischengeschalteten Impedanz-Messungen (nicht gezeigt). Die Versuche wurden jeweils nach einer definierten Ladungsmenge (7200 As) abgebrochen und die Stromableiterplatte untersucht. Die Auswertung erfolgte visuell (Abbildung 38, rechts) und mittels 3D-Konfokalmikroskopie wurde eine Topographie aufgenommen (Abbildung 38, Mitte). Dabei zeigte sich, dass die Zinkabscheidung nahezu vollständig und gleichmäßig auf dem Stromableiter stattgefunden hat.

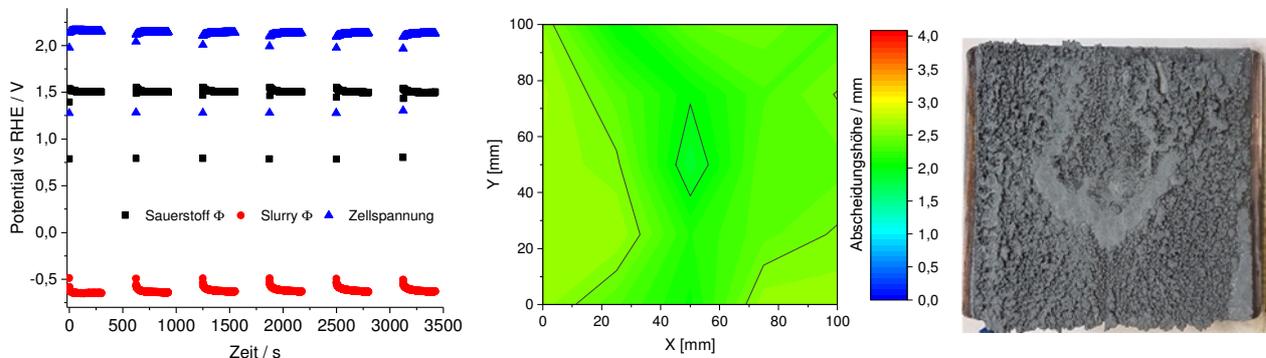
Abbildung 38 Verlauf der Zellspannung bei kontinuierlicher Ladung mit 40 mA/cm^2 (links) und Foto der Abscheidung (rechts) sowie die entsprechende Topographie (Mitte)

Abbildung 39 zeigt exemplarisch einen Versuch aus einer Messreihe mit gepulstem Ladestrom. Dabei wurde mit einer Pulsspitzenstromdichte (i_p) von $57,14 \text{ mA/cm}^2$, einem t_{on} von 30 ms und einem t_{off} von 70 ms eine mittlere Stromdichte von 40 mA/cm^2 eingestellt. Es wurden verschiedene Ladepulse untersucht, die jeweils eine mittlere Stromdichte von 40 mA/cm^2 aufwiesen. Bei keinem der Versuche konnte eine Verbesserung des Abscheideverhaltens des Zinks im Vergleich zu einem kontinuierlichen Ladestrom festgestellt werden. Auch bei den gepulsten Strömen kam es zu einer flächigen Abscheidung auf dem Stromableiter. Nur die Ladenspannungen waren bei den gepulsten Versuchen um $\sim 0,1 \text{ V}$ niedriger als bei der kontinuierlichen Ladung.

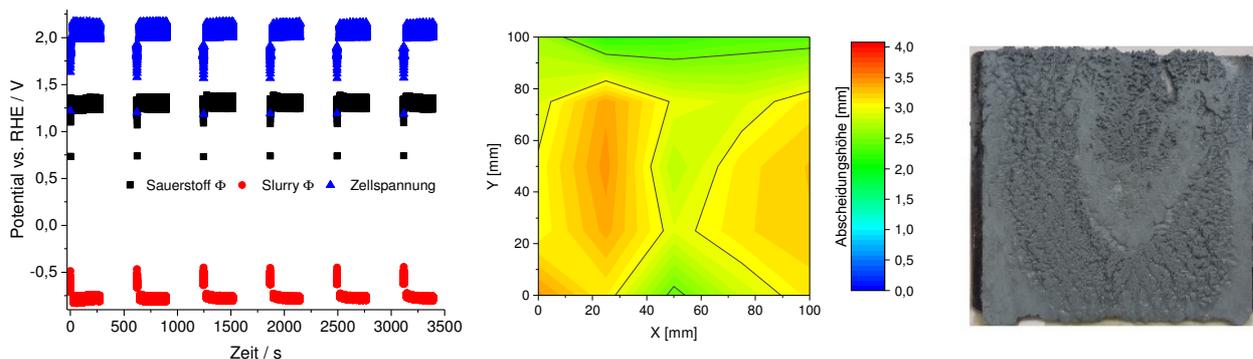


Abbildung 39 Verlauf der Zellspannung bei gepulster Ladung ($t_{on}=70$ ms; $t_{off}=30$ ms) mit $i_p=57,14$ mA/cm² (links) und Foto der Abscheidung (rechts) sowie die entsprechende Topographie (Mitte)

Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Additive auf das Ladeverhalten des Zink-Slurry-Systems in der 100 cm² Testzelle untersucht. Dabei zeigte die Additive Kaliumacetat (KAc) und Kaliumcitrat (K-Citrat) keine Verbesserung der Ladespannung.

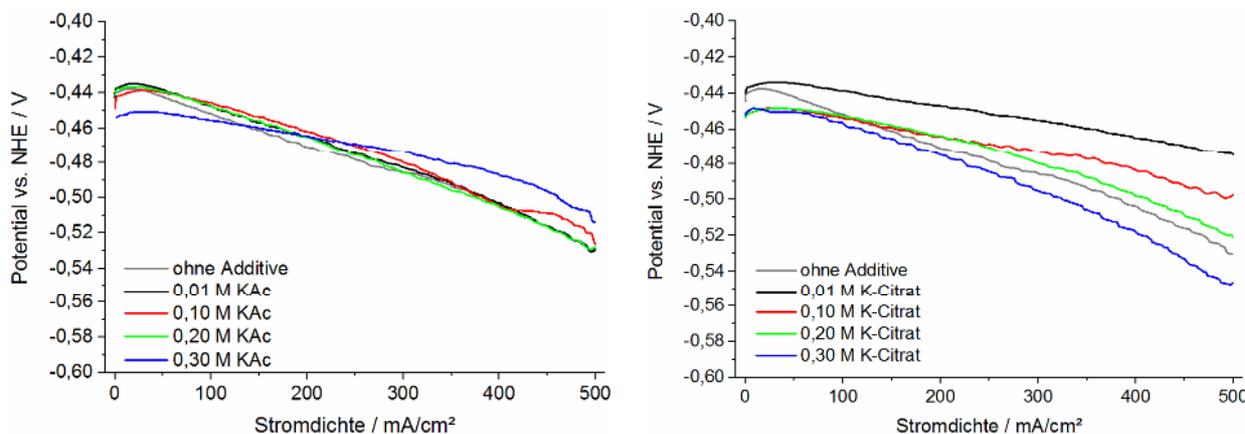


Abbildung 40 Strom-Spannung-Kurven eines Zink-Slurries mit den Additiven Kaliumacetat (links) und Kaliumcitrat (rechts)

3.2.2.3 Zyklisierung

Die Zyklisierungsversuche wurden mit der adaptierten ZBT-Testzelle (Abbildung 17) durchgeführt. Verwendet wurde eine experimentelle bifunktionelle Sauerstoffelektrode die von Professor Lilienhof (Westfälische Hochschule) zur Verfügung gestellt wurde. Die Zyklen wurden mit einer Entladestromdichte von 50 mA/cm² und einer Ladestromdichte von 20 mA/cm² durchgeführt. Abbildung 41 zeigt, dass insgesamt ~40 Zyklen erzielt werden konnten, bevor der Versuch abgebrochen wurde. Dabei wurde zwischenzeitlich eine maximale Entladetiefe von ~32 % erreicht. Allgemein war die erzielbare Entladetiefe mit ~5 % allerdings deutlich geringer. Die Testzelle konnte nur mit einer geringen Effizienz zyklisiert werden. Der jeweilige Ladezustand vor Beginn des Zyklus (state of charge, SOC) zeigt außerdem ein deutliches Überladen an. Nach dem Abbau der Testzelle zeigte sich außerdem eine Zinkabscheidung in der Elektrolytkammer (Abbildung 17). Dies bedeutet, dass die verwendete Membran unter den stark alkalischen Bedingungen (pH=14) nicht stabil war und es zu einem unerwünschten Transport der Zink-Ionen durch die Membran gekommen ist. Aufgrund der mangelnden Stabilität der verfügbaren Membran und der fehlenden kommerziell erhältlichen Alternativen wurden keine weiteren Zyklisierungsversuche durchgeführt.

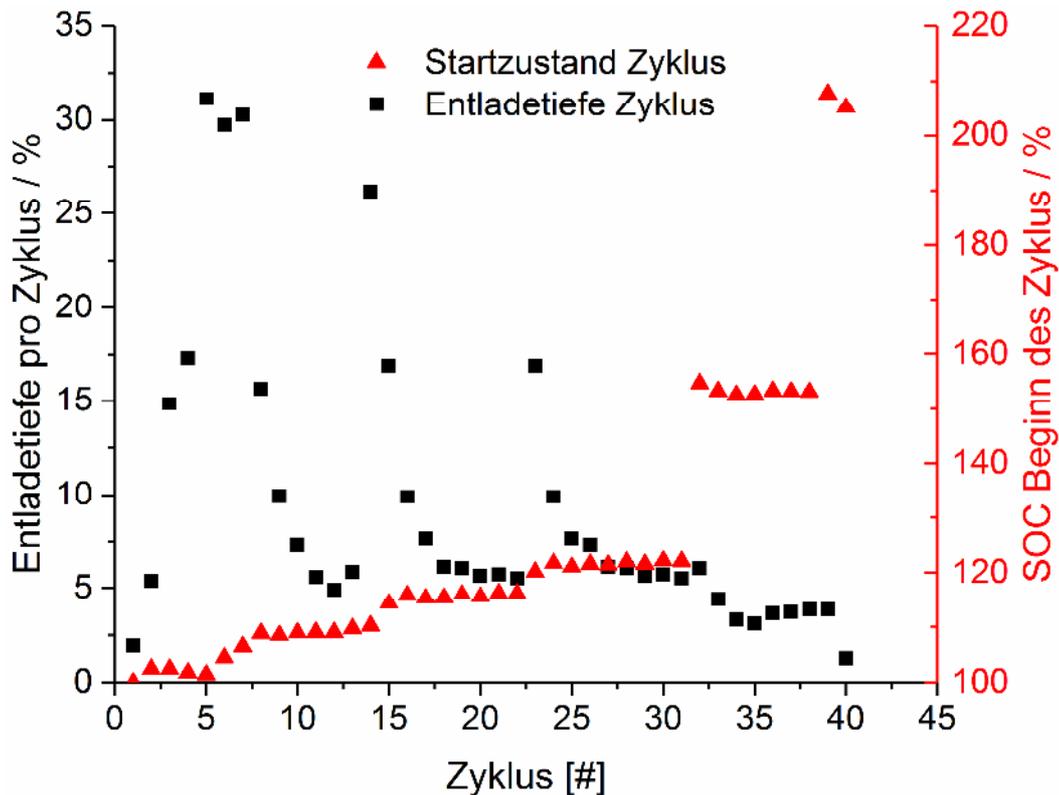


Abbildung 41 Zyklisierungsversuch mit der adaptierten ZBT-Testzelle (Entladestromdichte: 50 mA/cm²; Ladestromdichte: 20 mA/cm²)

3.2.3 Grundkonstruktion des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters

Die bisher zur Verfügung stehende 100 cm² Testzelle bestand aus einem planaren Stromableiter bei der es nach dem Eintritt in die Zelle zu einer großen Aufweitung der Kanalquerschnittsfläche (1:4) und somit zu einem starken Absinken der Strömungsgeschwindigkeit des Zink-Slurries kommt. Die verringerte Strömungsgeschwindigkeit in Kombination mit strömungsungünstigen Konturen begünstigt die Bildung von totzonenähnlichen Strömungszuständen und damit die Ablagerung von Zinkpartikeln.

3.2.3.1 Designvariante 1

Bei der Konstruktion der Designvariante 1 beruhte der grundlegende Gestaltungsansatz darauf, die Kanalquerschnittsfläche innerhalb der gesamten Zelle möglichst konstant zu halten. Zusätzlich sollte möglichst die Variante passend zum modularen System der 100 cm² Testzelle ausgelegt werden. Bei der Auswahl der Kanalquerschnittsform hat sich eine Halbkreis Geometrie mit aufgesetztem Rechteck als beste Variante herausgestellt. Diese Form verfügt über ein besonders günstiges Verhältnis, zwischen Kontaktfläche zum Stromableiter und der Kontaktfläche zum Separator hat. Dies und die runde Form sorgen dafür, dass die Ablagerungsneigung bei dieser Form am geringsten ist. Mit dieser Kanalquerschnittsform wurden fünf Strömungsfeld-Varianten untersucht. Die Varianten reichten von zweifach bis vierfach parallelverlaufenden Serpentin und wurden nach folgenden Gesichtspunkten verglichen: Benetzte Fläche, Kanalvolumen, Kanallänge, Verweildauer, Entladetiefe und -dauer und Druckverlust. Als bestmögliche Variante wurde ein Strömungsfeld mit zwei parallelverlaufenden Kanalschlangen ausgewählt. Die maximale Kanaltiefe betrug dabei 3,5 mm bei einer Kanalbreite von 6 mm (Abbildung 42). Die projizierte Oberfläche betrug 100 cm².

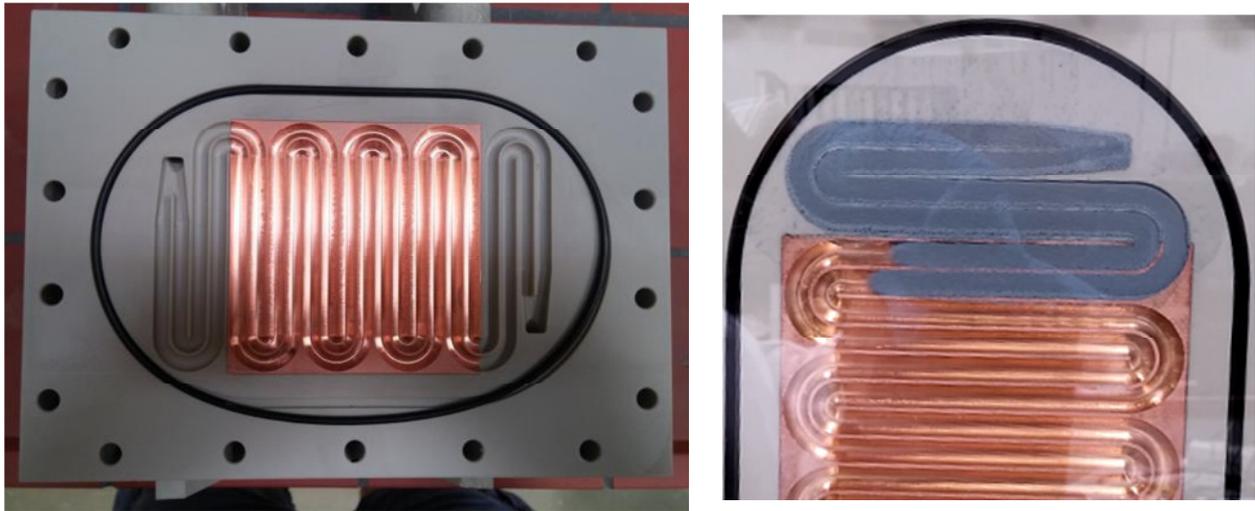


Abbildung 42 Designvariante 1 mit halbkreisförmiger doppeltem Serpentin-Strömungsfeld (links) und Anschauungsversuch mit Zink-Slurry (rechts)

In einem Anschauungsversuch (Abbildung 42, rechts) wurde die Luft-Halb-Zelle durch eine Pleixiglasplatte ersetzt um das Strömungsverhalten des Zink-Slurries beobachten zu können. Dabei zeigte sich, dass das ausgewählte Strömungsfeld gute Strömungseigenschaften des Zink-Slurries ohne Ablagerungen ermöglicht.

3.2.3.2 Designvariante 2

Der grundlegende Konstruktionsansatz für Designvariante 2 war die Sicherstellung optimaler Strömungsbedingungen über einem planaren Stromableiter. Zusätzlich sollte die Zelle so gestaltet sein, dass verschiedene zinkseitige Stromableiter und verschiedene Sauerstoffelektroden verwendet werden können. Um eine hohe Versuchsanzahl zu ermöglichen wurde außerdem das Verhältnis der Slurry-Masse zur aktiven Oberfläche optimiert, welches entscheidenden Einfluss auf die Entladedauer hat.

Entstanden ist eine mehrteilige Zink-Luft-Batterie (s. Abbildung 43) mit einem planaren Stromableiter mit einer aktiven Fläche von $\sim 5,6 \text{ cm}^2$. Der Stromableiter hat die Form einer Münze und ermöglicht so die Verwendung verschiedenster Materialien. Besonders spritzgegossene Compound-Münzen sind so leicht zu verwenden. Die Querschnittsaufweitung beträgt nur 3 im Vergleich zu 4 bei der 100 cm^2 Testzelle und gewährleistet so gute Strömungseigenschaften mit geringen Geschwindigkeitsänderungen. Durch das optimierte Verhältnis von Slurry-Masse zu aktiver Fläche sind Testreihen bei minimalen Materialeinsatz (Elektroden, Slurry, Separator) möglich.

Die Batterie (Abbildung 43) besteht aus einem Stempel mit integriertem Strömungsfeld für die Luft, der gleichzeitig als Stromableiter auf der Luft-Seite dient. Die Kammerhälfte Luft fixiert auf der Luft-Seite die SVK und den Separator und hat auf der Zink-Seite eine Hälfte des Slurry-Strömungsfeldes eingefräst. Die Kammerhälfte Zink beinhaltet die andere Hälfte des Slurry-Strömungsfeldes und die Zuführungskanäle für das Zink-Slurry. Eine Münzhalterung dient zur Abdichtung und Positionierung des Stromableiters. Ein Stromableiter zur Kontaktierung der Münze schließt die Zelle ab.

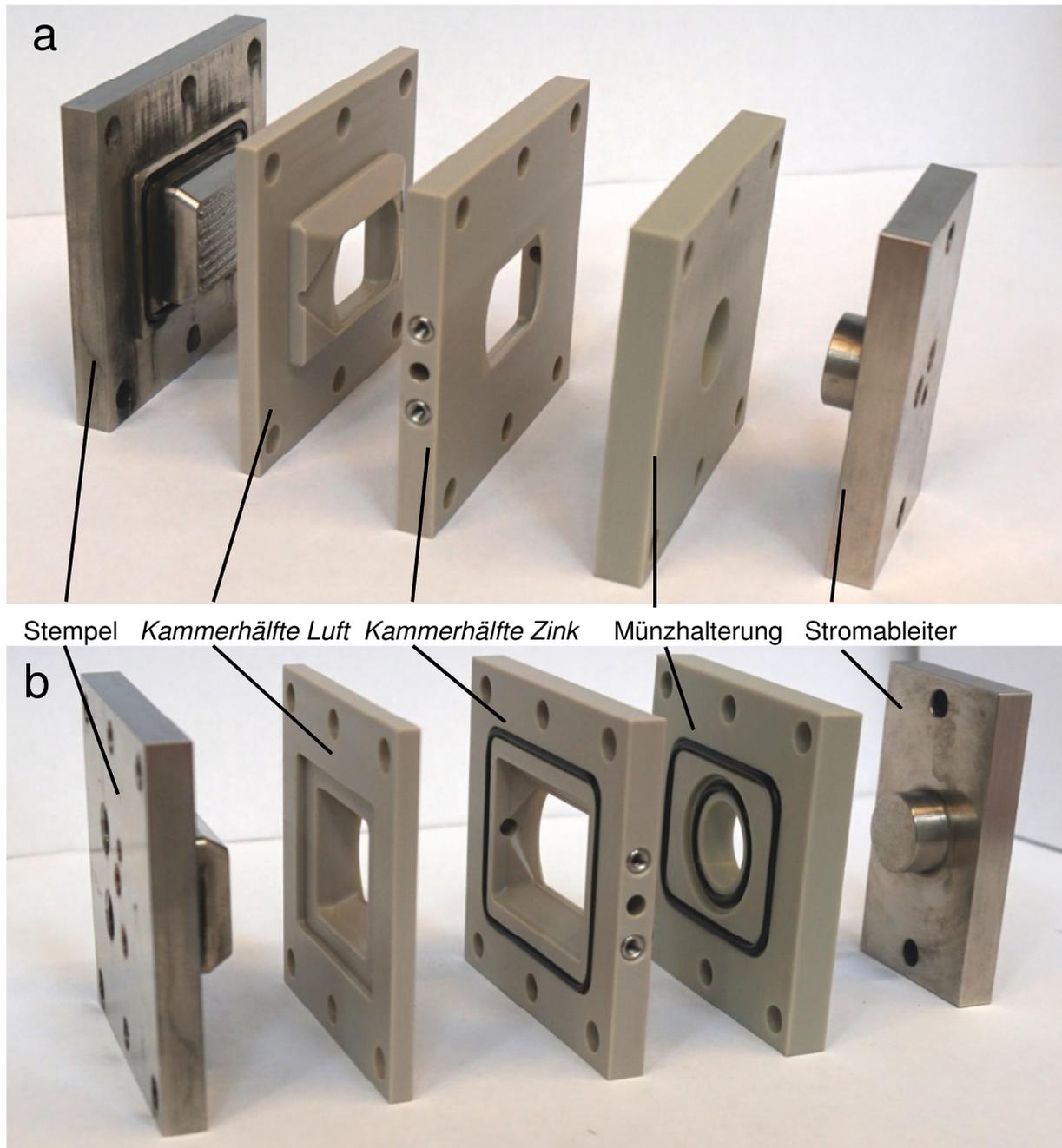


Abbildung 43 Positionierung der Bauteile: (a) von Zinkseite aus betrachtet, (b) von Luftseite aus betrachtet

Abbildung 44 veranschaulicht den Zusammenbau der Zink-Luft-Batterie. In Bild a und b erkennt man die Positionierung der SVK und des Separators auf der Luft-Seite mit dem Stempel und der Kammerhälfte-Luft. In Bild c und d wird die Batterie durch die Kammerhälfte-Zink, die Münzhalterung und den Stromableiter vervollständigt.

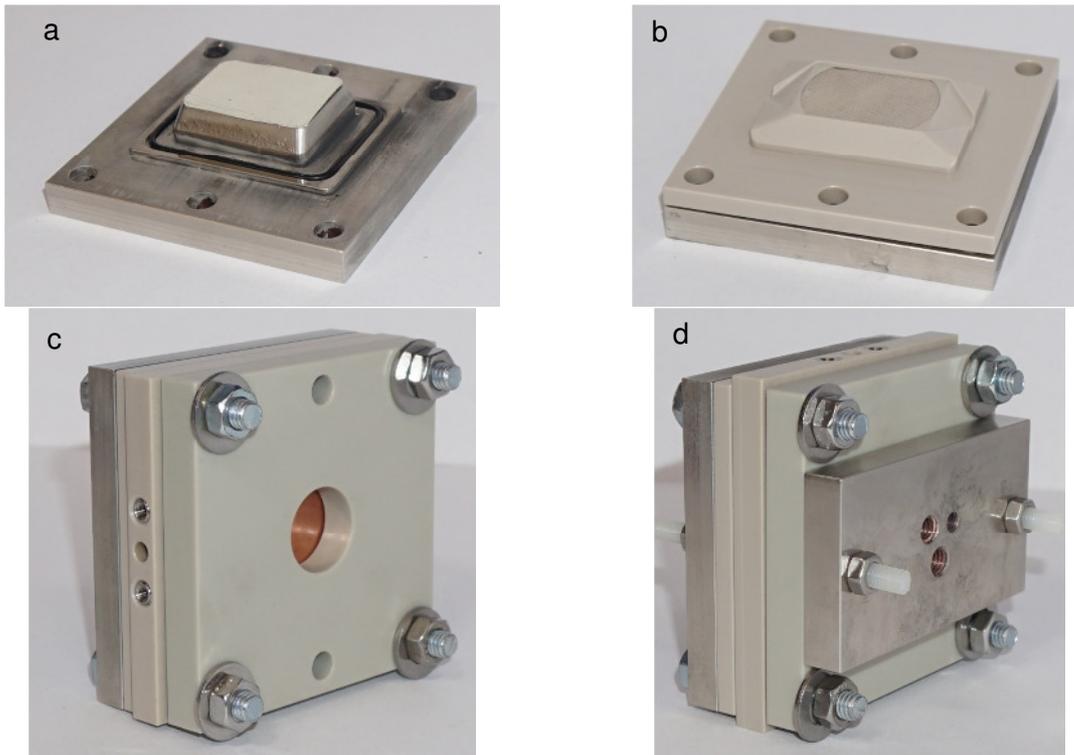


Abbildung 44 Zusammenbau der Zelle: Sitz der SVK auf dem Strömungsfeld (a), Luftseite plus Kammerhälfte Luft (b), verschraubte Zelle ohne Stromableiter und Aufsätze (c), verschraubte Zelle ohne Aufsätze (d)

Eine Darstellung der vollständig montierten Zelle inklusive der Schlauchanschlüsse findet sich in Abbildung 45 auf der linken Seite. Um die Strömungseigenschaften innerhalb der Zelle beobachten zu können wurde die Münzhalterung mit einer Plexiglmünze versehen (Abbildung 45, Mitte). In dem Anschauungsversuch (Abbildung 45, rechts) konnte keine Ablagerungen beobachtet werden und das Slurry zeigte einen gleichmäßigen Strömungsverlauf.

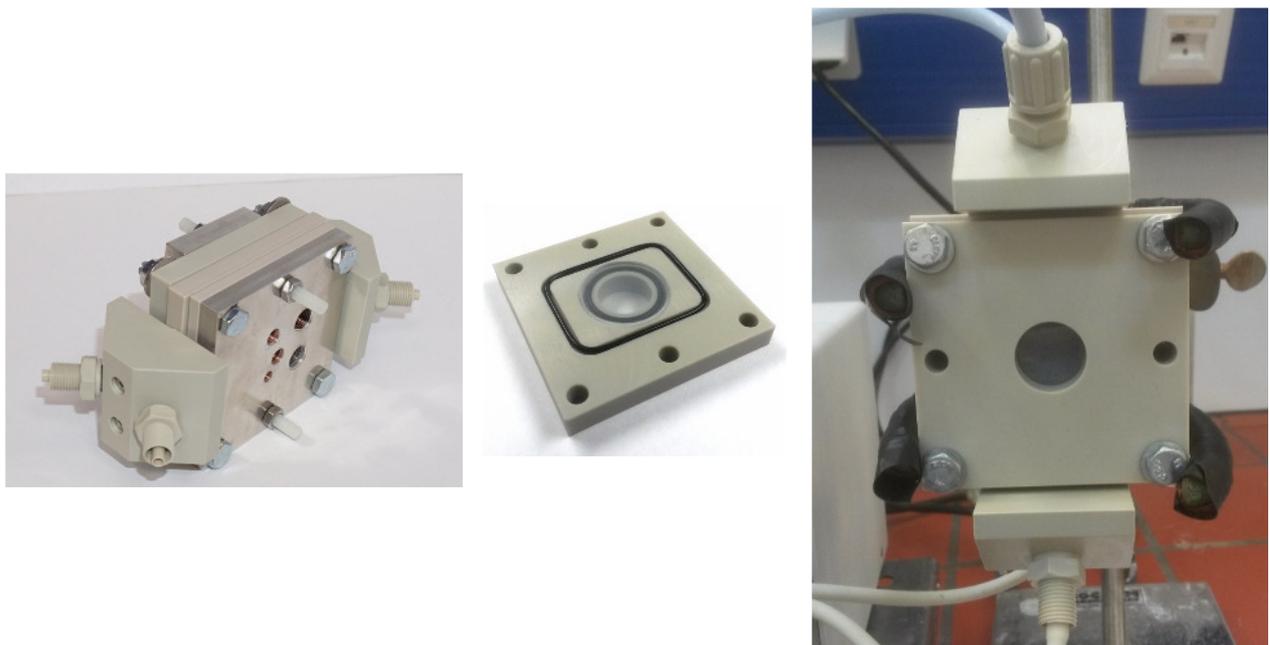


Abbildung 45 Vollständig montierte Zelle (links), Münzhalterung mit Plexiglmünze (Mitte) und Aufbau der Anschauungszelle (rechts)

3.2.3.3 Experimentelle Überprüfung der Zink-Luft-Batterie Designkonzepte

Die experimentelle Überprüfung konzentriert sich hauptsächlich auf die Bewertung der Leistungsfähigkeit der neuentwickelten Designvarianten durch Strom-Spannungs-Kurven. Außerdem wurde die Entladefähigkeit bestimmt.

Designvariante 1

Betrachtet man den Vergleich (Abbildung 46) der Strom-Spannungs-Kurven der 100 cm² Testzelle und der Designvariante 1, so ist zu erkennen, dass die Leistungsfähigkeit der neuen Zelle geringer ist als in der Vergleichsvariante. Außerdem zeigt die neue Zelle stärkere, durch die Pulsation der Schlauchpumpe bedingte, Schwankungen der Zellspannung.

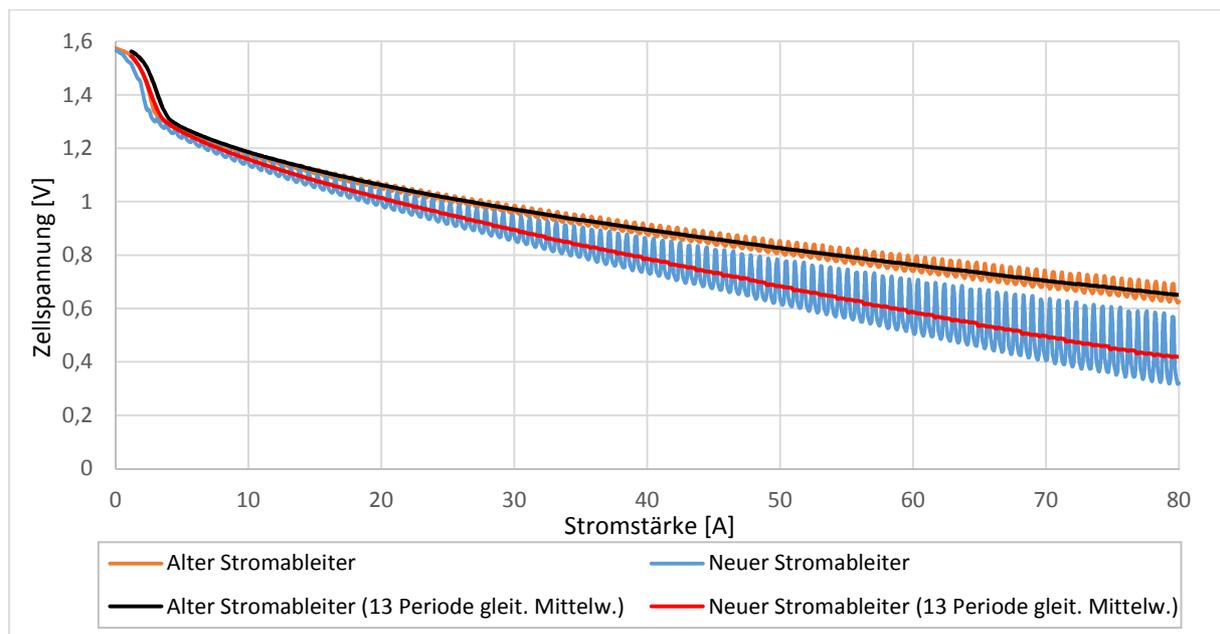


Abbildung 46 Stromstärke-Spannungs-Kurve der „alten“ 100 cm² Testzelle und der „neuen“ Designvariante 1

Die Erklärung findet sich zum einen in der höheren Strömungsgeschwindigkeit des Zink-Slurries bei der Nutzung der Designvariante 1. Bei gleicher Pumpenleistung ist durch die nicht vorhandene Querschnittsaufweitung die Geschwindigkeit des Zink-Slurries um den Faktor ~6 höher. Dadurch verschlechtern sich die Kontaktierung des Zink-Partikel-Netzwerkes und damit die Leistungsfähigkeit des Systems. Außerdem muss die aktive Oberfläche, die für die Berechnung für Stromdichte notwendig ist, präziser definiert werden. Es können folgende Ansätze für die Berechnung der benetzten Fläche bzw. der aktiven Oberfläche betrachtet werden:

1. Fläche des unbearbeiteten Stromableiters
2. Projizierte Fläche (ohne Stege)
3. Fläche der benetzten Kanäle
4. Fläche der benetzten Kanäle + Fläche der Stege (gesamte Kupferkontaktfläche)

Die ersten beiden Ansätze beziehen sich dabei auf die Kontaktfläche zum Separator. Der dritte und vierte Ansatz beziehen sich auf die Kupferseite, also auf die Oberfläche des Stromableiters.

Tabelle 2 Benetzte Fläche der verschiedenen Betrachtungsansätze

Ansatz	Benetzte Fläche
1. Ansatz	99 cm ²
2. Ansatz	78,23 cm ²
3. Ansatz	135,85 cm ²
4. Ansatz	156,62 cm ²
Alter Stromableiter	100 cm ²

Bei der Betrachtung der Stromdichte-Spannungs-Kurven (Abbildung 47), die die verschiedenen Betrachtungsansätze zur benetzten Fläche berücksichtigen ist der Ansatz 2 bei dem die projizierte Fläche ohne die Stege betrachtet wird, der Leistungsfähigkeit der 100 cm² am nächsten kommt. Dies ist auch der realistischste Ansatz, da hier nur die Fläche betrachtet wird, bei der das Zink-Slurry mit dem Separator in Kontakt kommt.

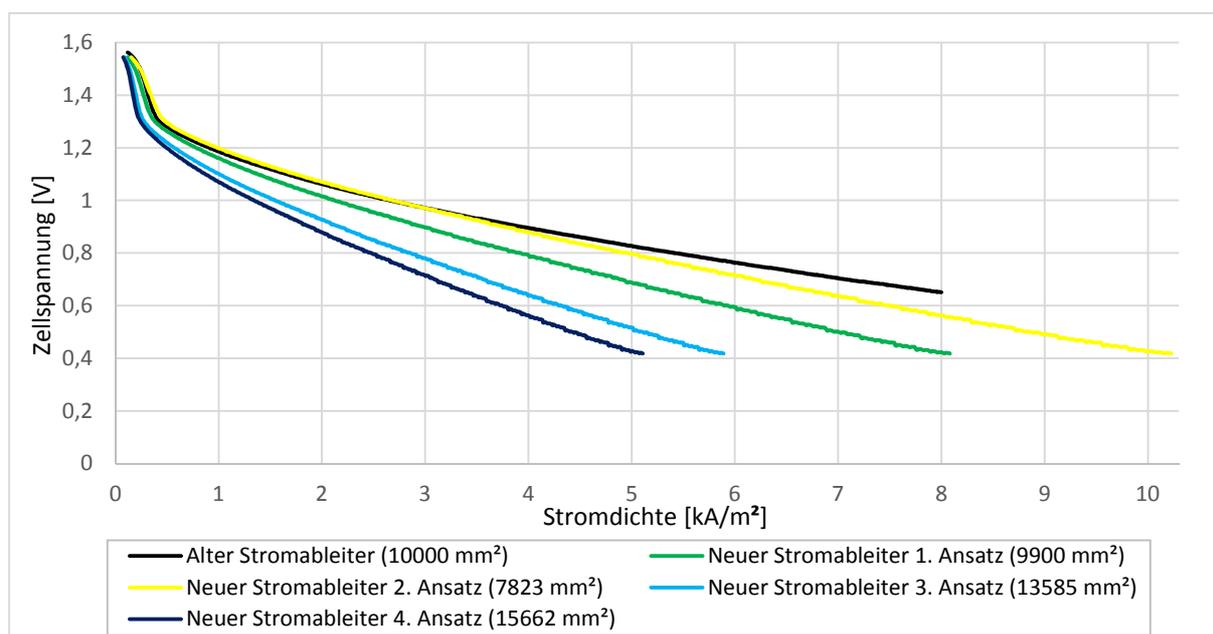


Abbildung 47 Stromdichte-Spannungs-Kurve der „alten“ 100 cm² Testzelle und der „neuen“ Designvariante 1 mit verschiedenen benetzten Flächen

Berücksichtigt man nun noch die Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit der beiden Zellen, so muss eine Widerstandskorrektur der alten 100 cm² Testzelle durchgeführt werden. Für die ~6-fache Geschwindigkeitserhöhung kann auf Basis der am Lehrstuhl Energietechnik durchgeführten geschwindigkeitsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen ein Korrekturfaktor von ~2 angenommen werden. Abbildung 48 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kurven der verschiedenen Benetzungsbetrachtungen der Designvariante 1 im Vergleich mit der widerstandskorrigierten alten 100 cm² Testzelle. Durch die Widerstandskorrektur zeigte sich eine deutliche Steigerung der Leistungsfähigkeit der Designvariante 1 für die realistisch benetzten Flächen im Ansatz 2 und 1. Aber auch die beiden anderen Betrachtungsansätze liegen nahe der Leistungsfähigkeit der Vergleichsvariante. Durch das optimierte Strömungsfeld der Designvariante 1 konnte somit die Leistungsfähigkeit deutlich gesteigert werden.

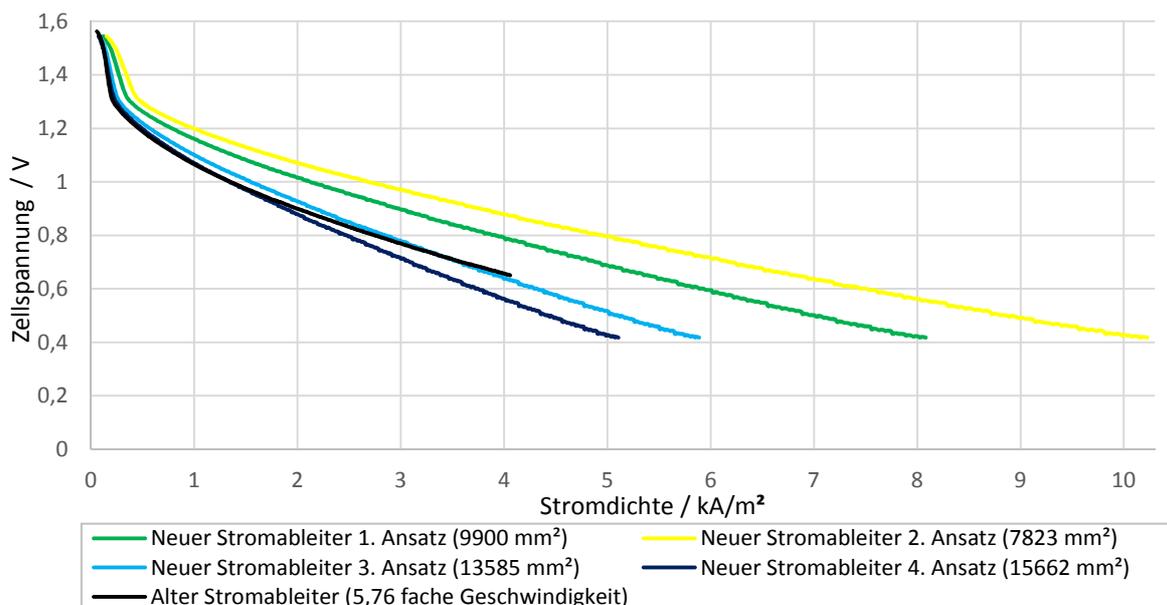


Abbildung 48 Stromdichte-Spannungs-Kurve der „alten“ 100 cm² Testzelle mit Widerstandskorrektur und der „neuen“ Designvariante 1 mit verschiedenen benetzten Flächen

Beim Vergleich der Entladefähigkeit (Abbildung 49) der alten 100 cm² Testzelle und der neuen Designvariante 1 bei einer Dauerentladung mit 100 mA/cm² zeigte sich eine leichte Erhöhung der maximal erreichbaren Entladetiefe mit der neuen Testzelle. Die spezifische Kapazität konnte von 85,5 mAh/g_{Zink} in der alten Zelle auf 90,3 mAh/g_{Zink} mit der neuen Zelle gesteigert werden. Dies entspricht allerdings in beiden Fällen einer Entladetiefe von ~11 % und liegt im erwarteten Schwankungsbereich bei dieser Entladestromdichte.

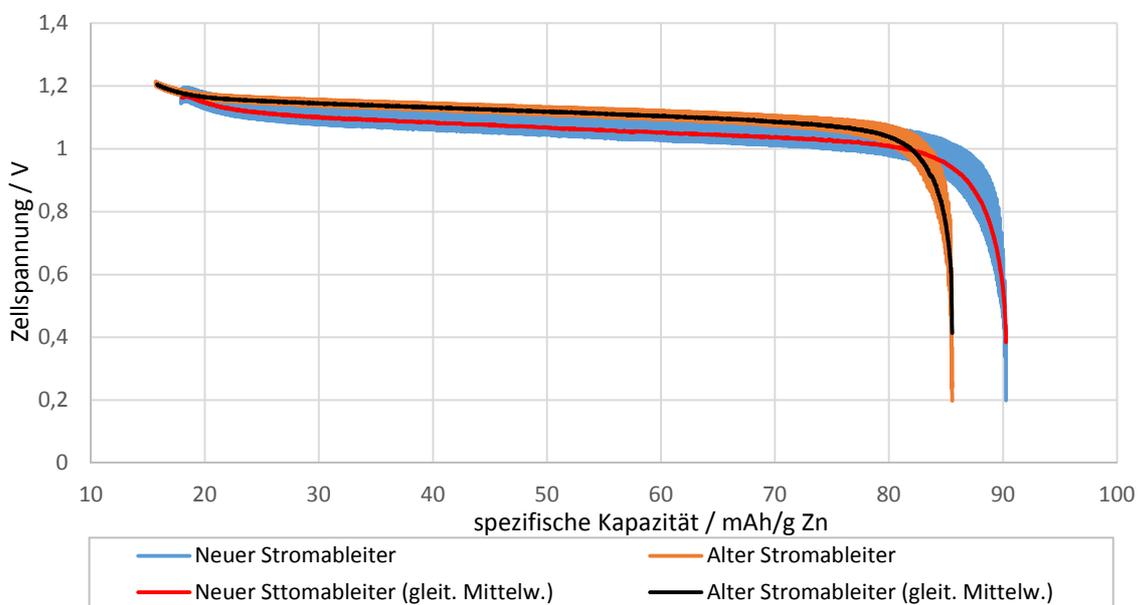


Abbildung 49 Vergleich der Entladefähigkeit der alten 100 cm² Testzelle und der neuen Designvariante 1

Damit zeigt die Designvariante 1 bei verbesserten Strömungseigenschaften ein ähnliches Entladeverhalten und eine verbesserte Leistungsfähigkeit im Vergleich zur 100 cm² Testzelle.

Designvariante 2

Die experimentelle Überprüfung der Designvariante 2 fand mittels einer Leistungsbewertung über Stromdichte-Spannungs-Kurven (Abbildung 50) und einer Bewertung der Entladefähigkeit statt.

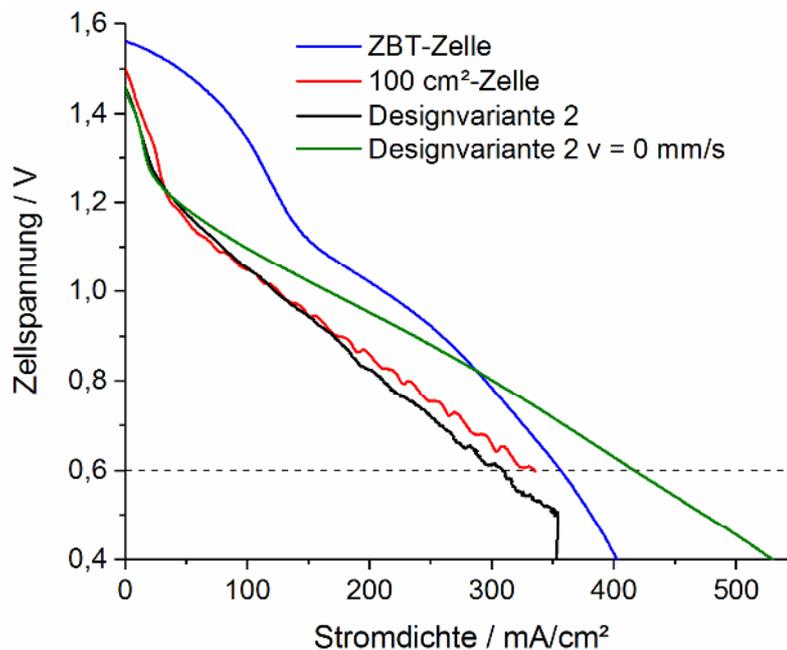


Abbildung 50 Vergleich der Stromdichte-Spannungs-Kurven verschiedener Zellen

Wie bereits bekannt, zeigt sich auch in der Designvariante 2 der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Leistungsfähigkeit. Je niedriger die Strömungsgeschwindigkeit, desto höher ist die Leistung der Zink-Luft-Batterie. Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit entspricht die Leistungsfähigkeit der neuentwickelten Designvariante 2 sehr genau der Leistungsfähigkeit der alten 100 cm² Testzelle. Wird das Zink-Slurry nicht gepumpt (Geschwindigkeit $v = 0$ mm/s), so verbessert sich die Leistungsfähigkeit und entspricht ungefähr der Leistungsfähigkeit einer ähnlich gebauten, aber nicht pumpfähigen vom ZBT konstruierten Testzelle.

Die Entladefähigkeit wurde mit Stromdichten von 20 mA/cm², 50 mA/cm² und 100 mA/cm² untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Zelle funktionsfähig ist und Dauerentladungen mit der Zelle durchgeführt werden können.

3.2.4 Detailkonstruktion Funktionsmuster

Der grundlegende Konstruktionsansatz für die Entwicklung des Funktionsmusters war die Kombination der Erfahrungen mit den beiden neuentwickelten Designvarianten und den bereits zur Verfügung stehenden Zellen des Lehrstuhls.

Als Rahmenwerkstoff wurde Polypropylen ausgewählt, da es sich in den bisherigen Testzellen bewährt hatte und leicht, günstig, gut bearbeitbar, widerstandsfähig und elektrisch isolierend ist. Als idealer Abstand zwischen Separator und zinkseitigem Stromableiter hat sich auf 2 mm herausgestellt. Bei diesem Abstand ist der Reaktionsweg gering und beeinflusst noch nicht die Pumpfähigkeit des Zink-Slurries. Aus den vorherigen Versuchen hat sich ergeben, dass im Verlauf der Zelle möglichst keine Querschnittsaufweitungen auftreten sollen um Druckverluste so gering wie möglich zu halten.

Konstruiert wurde eine modulare Zelle mit einem planaren Stromableiter mit einer Fläche von $42,5 \text{ cm}^2$ auf der Zink-Seite (Abbildung 51). Die Tiefe der Zelle beträgt 2 mm und es findet keine Querschnittsaufweitung innerhalb der Zelle statt. Dazu wurde der Einströmungsbereich so gestaltet, dass im Übergang vom Schlauch zum Stromableiter der Strömungsquerschnitt gleichzeitig breiter und dünner wird. Um diese innenliegende Geometrie fertigen zu können, musste diese zwischen Rahmen und einem Einleger aufgeteilt werden. Für zukünftige Fertigungen bietet sich hier eventuell ein 3D-Druckverfahren an. Außerdem wurde die Zelle so konstruiert, dass der Stromableiter austauschbar ist, und somit verschiedene Materialien verwendet werden können.

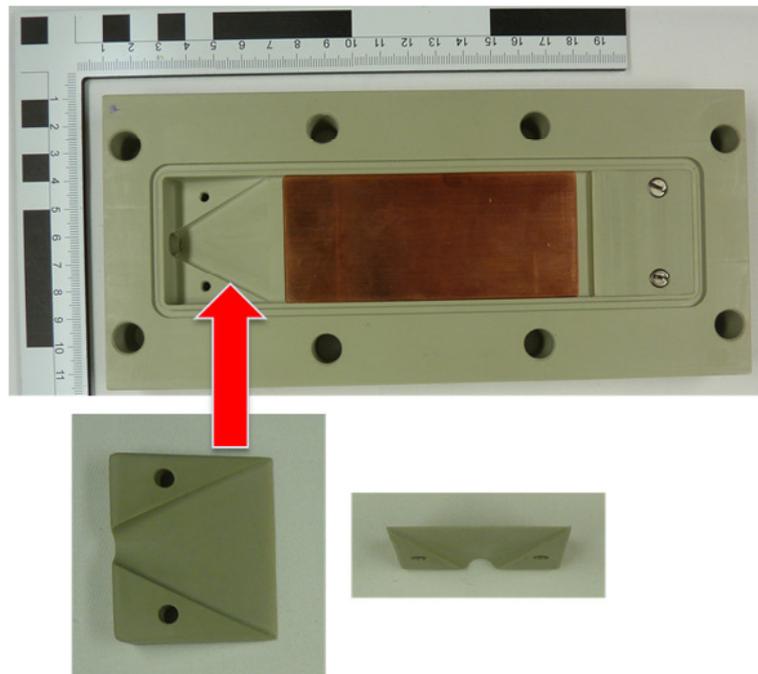


Abbildung 51 Zink-Seite mit Kupfer-Stromableiter des Funktionsmusters

Die elektrische Kontaktierung ist sowohl über die Rückseite der Zelle als auch über die Seite (s. Abbildung 52) möglich.

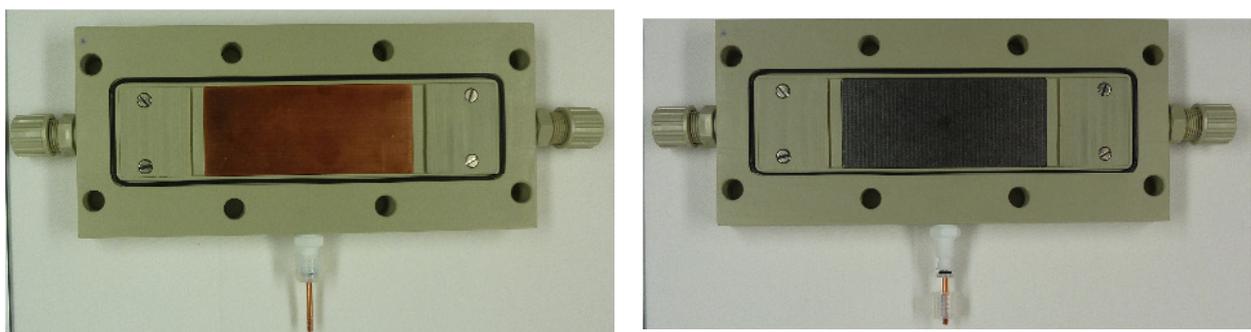


Abbildung 52 Vollständig montierte Zink-Seite mit Kupfer-Stromableiter (links) und Compound-Stromableiter (rechts)

Auf der Luft-Seite (Abbildung 53) wurde für das Strömungsfeld das bewährte Serpentin-Design verwendet. Der Stromableiter wurde aus Kupfer gefertigt und anschließend elektrochemisch vernickelt. Die elektrische Kontaktierung der Zelle ist ebenfalls über die Rückseite und die Seite möglich.

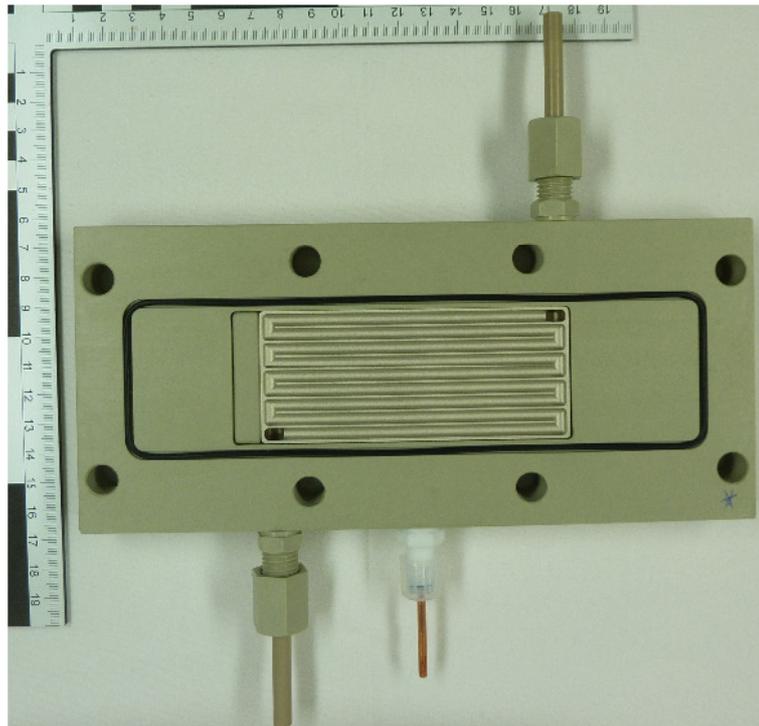


Abbildung 53 Vollständig montierte Luft-Seite mit Stromableiter mit Serpentina-Strömungsfeld

Die flexiblen Kontaktierungsmöglichkeiten (Abbildung 54) erlauben den Aufbau eines Stacks sowohl im monopolar (elektrisch parallel) oder im bipolar (elektrisch seriell) Modus. Auch die Stoffströme können flexibel entweder seriell oder parallel geführt werden.

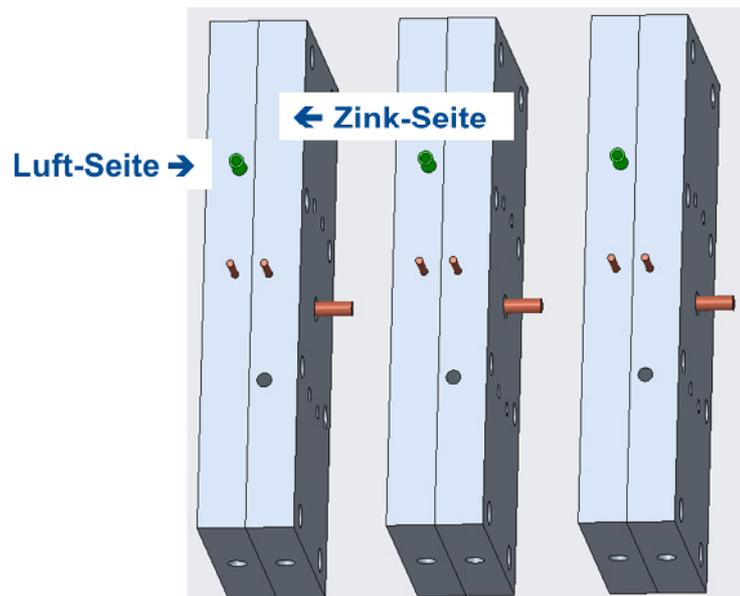


Abbildung 54 Schematische Ansicht einer möglichen Assemblierung der Zellen

Der Aufbau als 3-Zeller ermöglicht bei Stromdichten von 400 mA/cm^2 und einer Zellspannung von 1 V eine Leistung des Stacks von $\sim 50 \text{ W}$.

3.2.5 Betrieb des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters

Vor dem Betrieb des mehrzelligen Funktionsmusters wurden die Einzelzellen mit Kupfer und Compound-Stromableiter untersucht.

Dabei wurde zuerst das Strömungsverhalten in der Zelle betrachtet. In einem Anschauungsversuch (Abbildung 55) mit Plexiglasplatte konnte das einströmende Zink-Slurry im Einzelzellen-Funktionsmuster beobachtet und bewertet werden. Das Zink-Slurry zeigte dabei eine gleichmäßige Strömungsfront.

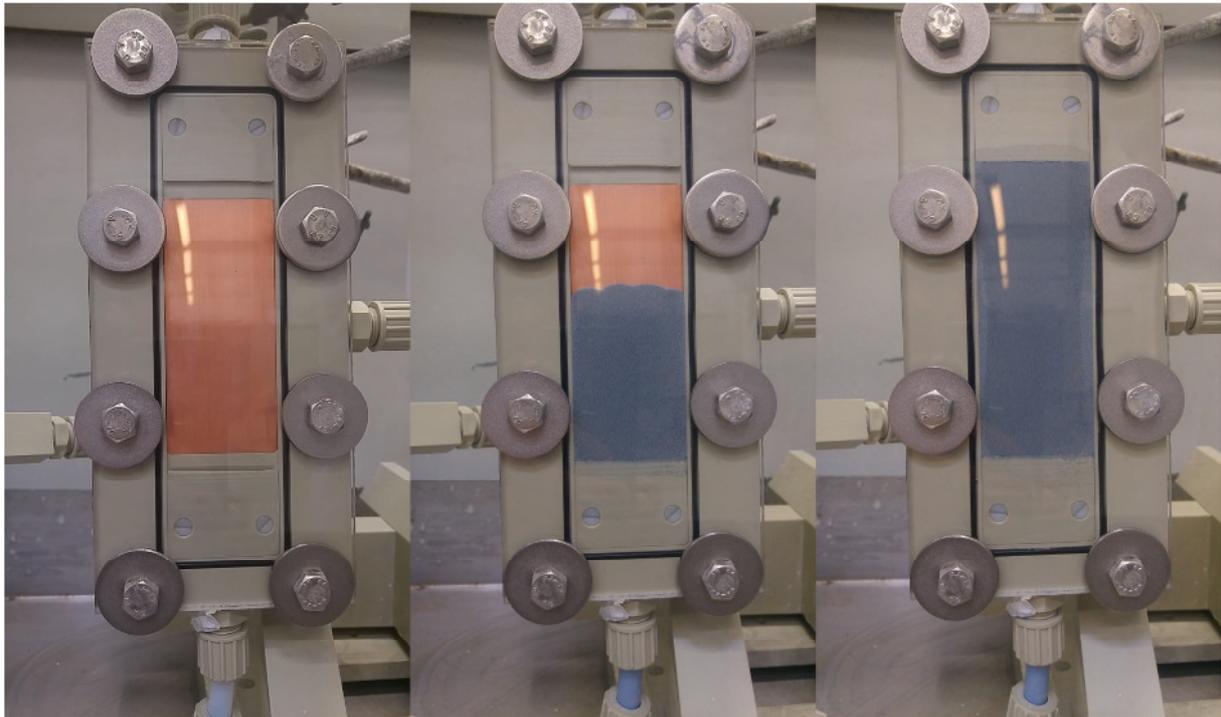


Abbildung 55 Einzelzellen-Funktionsmuster mit Kupfer-Stromableiter im Anschauungsversuch mit einströmendem Zink-Slurry von links nach rechts

Aufgrund der im Kapitel 3.2.2.3 (S. 36) beschriebenen Stabilitätsproblemen mit den verfügbaren ionenselektiven Membranen konnten keine Zyklisierungsversuche mit dem Funktionsmuster durchgeführt werden.

Bei der Verwendung von Kupfer als zinkseitigem Stromableiter zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kurve (Abbildung 56) eine hohe Leistungsfähigkeit des Funktionsmusters. Die Zielgröße von 200 mW/cm^2 als Leistungsdichte wird bei Zellspannungen $>0,8 \text{ V}$ erreicht, was im Rahmen einer möglichen Betriebsspannung liegt.

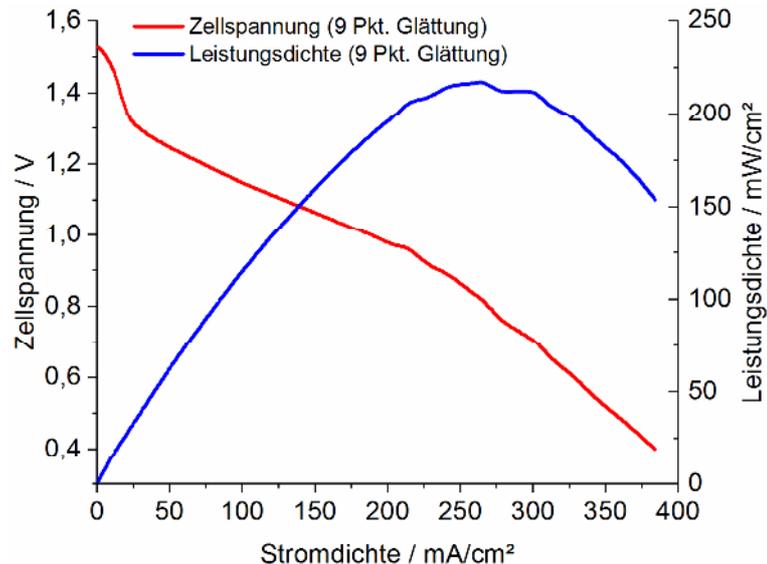


Abbildung 56 Leistungscharakterisierung eines 1-Zellen Funktionsmuster mit Kupfer-Stromableiter

Bei der Verwendung von Compound A105 (87 Gew.-% Graphit, PP) als Stromableiter zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kurve (Abbildung 57) eine schlechte Leistungsfähigkeit des Funktionsmusters. Es kann nur ein Bruchteil der Leistungsdichte im Vergleich zum Kupfer-Stromableiter erreicht werden und dies bei deutlich niedrigeren Spannungen.

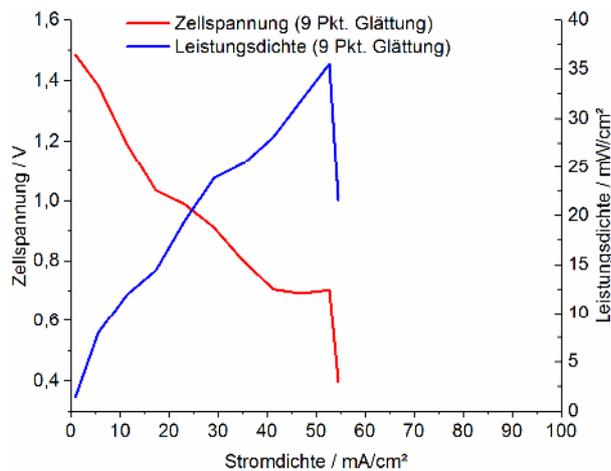


Abbildung 57 Leistungscharakterisierung eines 1-Zellen Funktionsmuster mit Compound A105-Stromableiter

Aufgrund der schlechten Leistungsfähigkeit des 1-Zellen Funktionsmusters, wurde der Betrieb des mehrzelligen Funktionsmusters ausschließlich mit Kupfer-Stromableitern durchgeführt. Es wurde ein 3-Zeller (Abbildung 58) mit parallel elektrischer Verschaltung aufgebaut. Die Versorgung mit Sauerstoff erfolgte seriell während die Zuführung von Zink-Slurry parallel erfolgte. Das System wurde mit ~600 g Zink-Slurry (50 Gew.-% Zink) gefüllt was einem Energieinhalt von ~400 Wh entspricht.



Abbildung 58 Aufbau eines 3-Zellen Funktionsmuster mit parallelem Zink-Slurry-Strom, seriellem Sauerstoff-Strom und parallel elektrischem Anschluss

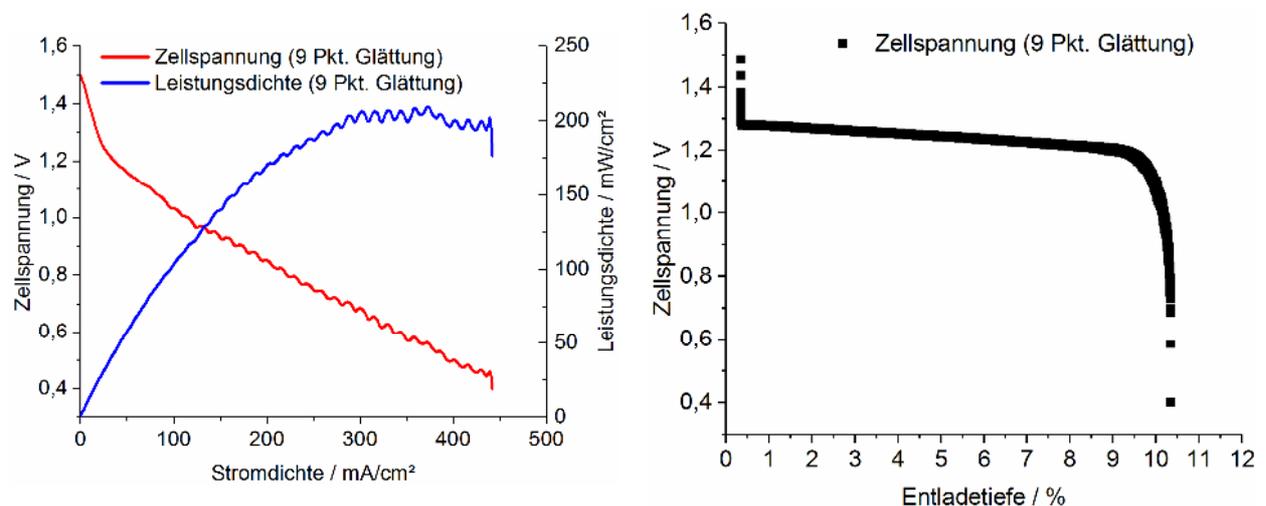


Abbildung 59 Stromdichte-Spannungs-Kurve (links) und Dauerentladung (rechts) eines 3-Zellen Funktionsmusters

Die Leistungsbewertung des Funktionsmusters erfolgte anhand einer Stromdichte-Spannungs-Kurve (Abbildung 59, links). Dabei konnte die Leistungsdichte des 1-Zellen Funktionsmusters von über 200 mW/cm² bestätigt werden. Allerdings lag die Zellspannung bei diesem Wert mit ~0,6V etwas geringer. Die Bewertung der Entladefähigkeit erfolgte durch eine Dauerentladung bei einer Stromdichte von 100 mA/cm² (Abbildung 59, rechts). Die dabei erreichte Entladetiefe von ~11 % liegt genau im Rahmen des für die Stromdichte zu erwartenden Bereichs.

Damit zeigt des mehrzellige Funktionsmuster eine hohe Leistungsfähigkeit (>200 mW/cm²) und ein Entladeverhalten welches den Erfahrungen mit anderen Testzellen entspricht und durch Passivierungseffekte dominiert wird.

3.2.6 Systemstudie

Die Systemstudie (AP 11) wurde entgegen der ursprünglichen Planung gemeinsam von beiden Forschungsstellen durchgeführt. Hierbei lieferte ZBT insbesondere Daten zur Batterie-modellierung und zur Kostenabschätzung, und unterstützte bei der Wirtschaftlichkeits-berechnung.

Die Systemstudie wurde in vier Schritten durchgeführt (Abbildung 60).



Abbildung 60 Vorgehensweise bei der Bewertung der Wirtschaftlichkeit der Zink-Luft-Batterie

Im ersten Schritt wurden die wesentlichen Systemgrößen der Batterie berechnet und abgeschätzt. Auf dieser Basis erfolgte die Modellierung der Batterie mit dem Ziel Aufschluss über die Bestandteile, das Gewicht, die Bestandteile und das Gesamtgewicht zu erhalten.

Tabelle 3 Annahmen zur Berechnung der Zell- bzw. Stackabmessung und des Gesamtgewichts eines Zink-Luft-Flow-Systems

	Annahme
Stromdichte	400 mA/cm ²
Betriebsspannung	1 V
Entladetiefe DOD	50 %
<i>Zellspezifikationen für Berechnung des Zellgewichts</i>	
Stromkollektor anodenseitig	Kupferplatte mit einer Dicke von 1 mm
Stromkollektor kathodenseitig	Gewicht entspricht dem des anodenseitigen Stromkollektors
Peripherie je Zelle	15 % des Gewichts einer Zelle (GDE, Dichtungen, etc.)
<i>Spezifikationen für Berechnung des zusätzlichen Batteriegewichts</i>	
Tank	Eigengewicht 0,25 kg / Volumeninhalt in Liter
Slurry-Pumpe	Bei einer Batterieleistung von 1 kW → 5 kg, für jede weitere kW Leistung steigt das Gewicht der Pumpe um 0,5 kg
Luftgebläse	Bei einer Batterieleistung von 1 kW → 2 kg, für jede weitere kW Leistung steigt das Gewicht der Pumpe um 0,1 kg
Peripherie je Batterie	10 % des Gewichts der Batterie (Gehäuse, Befestigung etc.)

Auf Grundlage der Modellierung wurde gemäß der Anzahl der Bestandteile und der benötigten Rohstoffmengen eine Kostenabschätzung durchgeführt. Die Kostenabschätzung für die einzel-

nen Bestandteile beruht auf Informationen von Lieferanten, Angaben in der Fachliteratur sowie eigenen Annahmen. Da die Kosten für die Bestandteile der Zink-Luft-Batterie nicht immer exakt bestimmbar sind, werden die Kosten für ein Best-Case- (BC.) und ein Worst-Case-Szenario (WC.) berechnet und abgeschätzt. Die Verteilung der Kosten ist in Abbildung 61 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die bifunktionelle Gasdiffusionselektrode (BGE) anteilig den höchsten Kostenfaktor der Batterie ausmacht. Die Kosten für das Zink-Slurry richten sich hauptsächlich am Weltmarktpreis für Zink, sind aber anteilig zusammen mit den anderen Bestandteilen der Suspension nur ein geringer Kostenfaktor der Batterie. Der größte Unsicherheitsfaktor ist die Pumpe, da die Kosten stark von der benötigten Leistung und den Pumpeigenschaften abhängen.

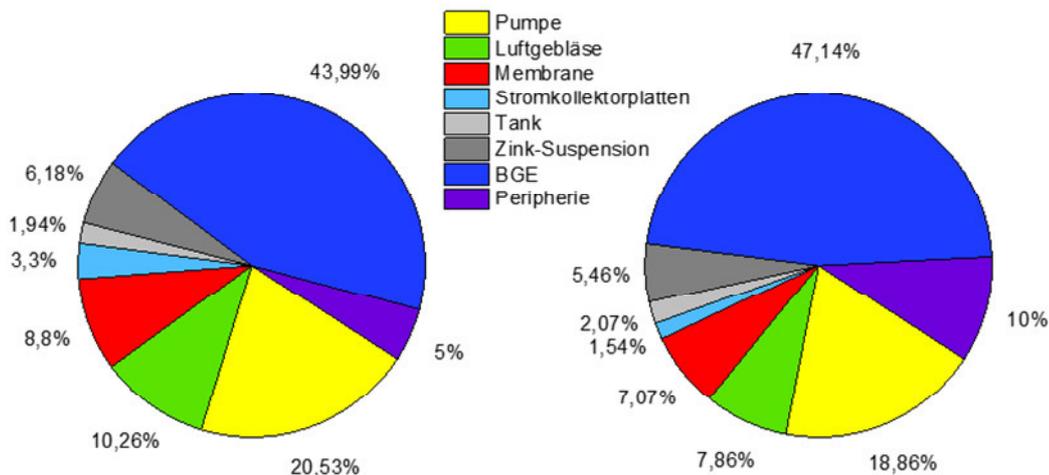


Abbildung 61 Kostenverteilung für eine Zink-Luft-Batterie mit einer Leistung von 4 kW und einer Kapazität von 16 kWh für ein Best Case- (links) und ein Worst Case-Szenario (rechts)

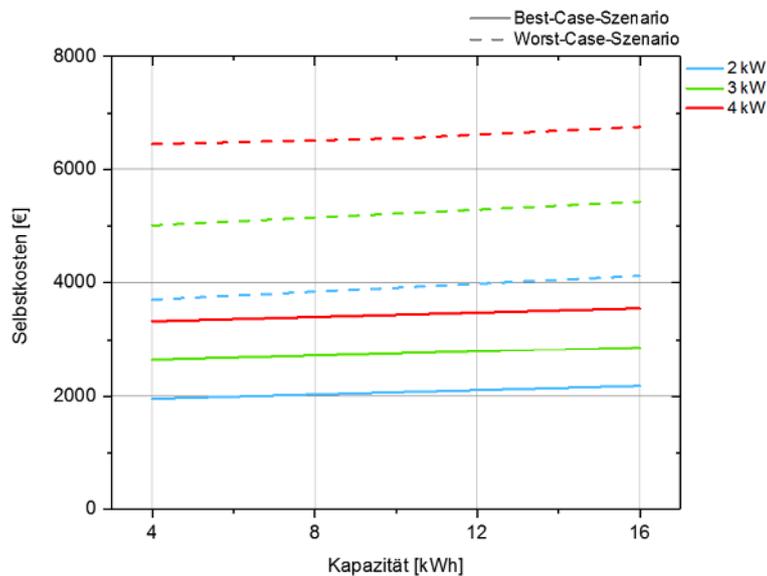


Abbildung 62 Selbstkosten der Zink-Luft-Batterie entsprechend der Leistung und der Kapazität für ein Best-Case- und ein Worst-Case-Szenario

Den großen Vorteil einer Zink-Luft-Batterie auf Basis einer Zink-Suspension erkennt man in Abbildung 62. Da Leistung und Kapazität der Batterie unabhängig voneinander skalierbar sind, kann die Kapazität aufgrund der geringen Kosten des Tanks ohne große Kostensteigerung

erhöht werden. Durch die hohen Kosten der GDE steigen die Kosten deutlich stärker wenn die Leistung der Batterie erhöht wird.

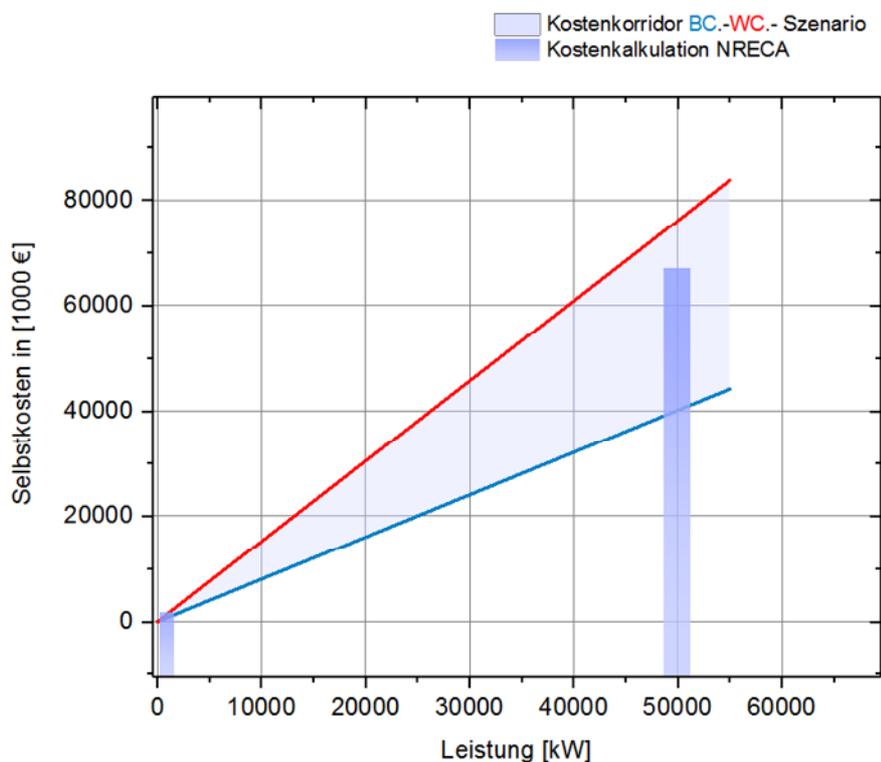


Abbildung 63 Vergleich des aufgestellten Kostenkorridors mit der Studie des NRECA für ein Zink-Luft-Batteriesystem mit einer Leistungs-Energie-Ratio von eins zu sechs

Durch die Abschätzung der Selbstkosten auf Basis dieser Kostenmodelle für Anlagen im Megawattbereich ergibt sich ein durch die Varianz zwischen dem Best-Case- und Worst-Case-Szenario bedingter Kostenkorridor. Dieser Kostenkorridor passt gut zu den Kosten, die 2013 in einer Studie [AAI] der National Rural Electric Cooperative Association (NRECA) für Zink-Luft-Batterien mit den Parameterkombinationen 1 MW und 6 MWh sowie 50 MW und 300 MWh berechnet wurden.

Auf Basis dieser Selbstkosten lassen sich die kapazitätsbezogenen Kosten der Zink-Luft-Batterie für eine beliebige Leistungs-Energie-Ratio ermitteln. Dabei ist in Abbildung 64 erkennbar, dass die Kosten pro Kilowattstunde mit ansteigendem Energieinhalt der Batterie zunächst stark abnehmen. Zwischen dem Energieinhalt im hohen Leistungsbereich kommt es allerdings zu keiner weiteren wesentlichen Kosteneinsparung, sodass sich Mindestkosten für die jeweiligen Leistungs-Energie-Ratio ergeben.

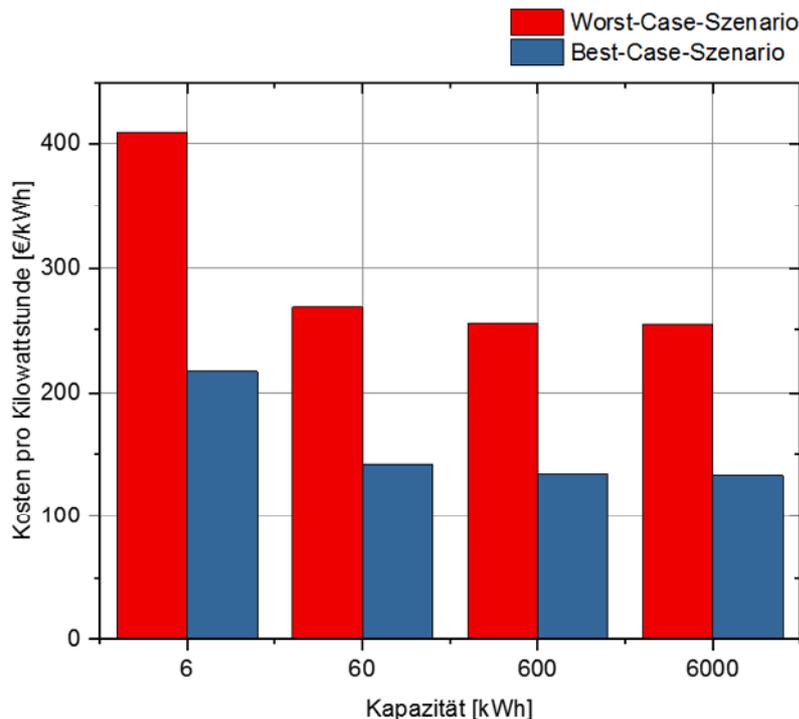


Abbildung 64 Entwicklung der Kosten je Kilowattstunde für die Zink-Luft-Batterie mit ansteigendem Energieinhalt und einer Leistungs-Energie-Ratio von eins zu sechs

Anschließend wurden die Werte und Ergebnisse der Batteriemodellierung zur Simulation der Betriebsweise einer Zink-Luft-Batterie in Kombination mit einer PV-Anlage unter der Annahme einer Eigenbedarfsoptimierung (Abbildung 65) genutzt.

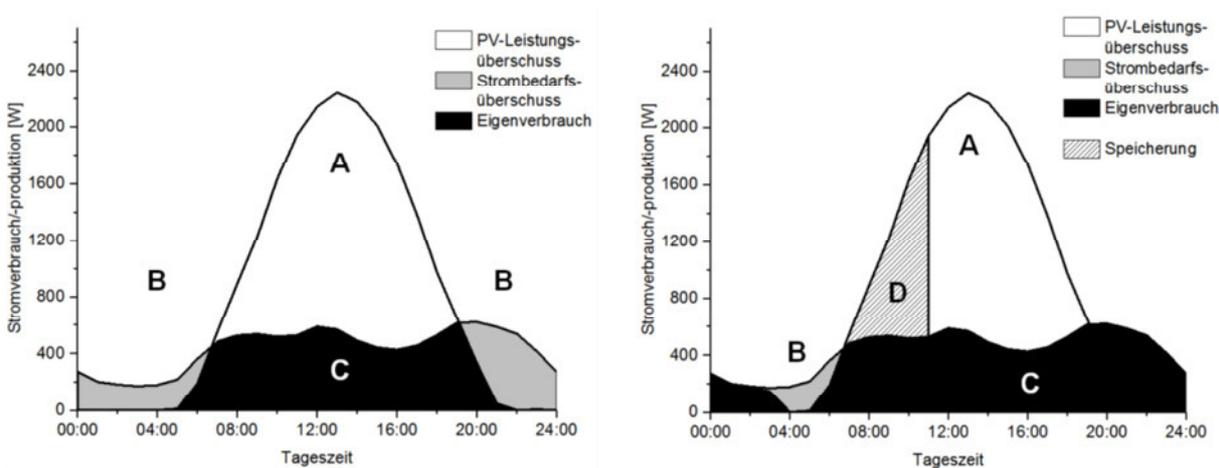


Abbildung 65 Schematische Darstellung der erzeugten PV-Leistung, des Strombedarfs und des daraus resultierenden Direktverbrauchs eines Einfamilienhauses mit PV-Anlage ohne (links) und mit (rechts) Batteriespeicher

Der Eigenverbrauchsanteil Abbildung 66, links) ist umso höher, je kleiner die PV-Anlage bemessen ist. Bei kleinen PV-Anlagen unter einer Leistung von 2 kWp übersteigt die PV-Leistung den Lastgang nahezu gar nicht. In diesen Bereichen können daher Eigenverbrauchsanteile bis zu 95 % erreicht werden. Ohne den Einsatz der Zink-Luft-Batterie kann bei dem jährlichen Verbrauch von 4.700 kWh und einer PV-Anlagenleistung von 4 kWp ein Eigenverbrauchsanteil von 39 % erreicht werden. Durch den Einsatz einer Zink-Luft-Batterie mit einer Kapazität

von 10 kWh kann dieser Wert auf rund 60 % gesteigert werden. Die Vergrößerung des Batteriespeichers lohnt sich allerdings nur bis zu einem bestimmten Grad, da ab einer Batteriekapazität von hier ca. 4–5 kWh der Eigenverbrauchsanteil nur noch minimal steigt. Größer dimensionierte Speicher werden in der Nacht nicht gänzlich entladen, sodass der Einsatz eines Speichers mit einer geringeren Kapazität praktisch den gleichen Effekt auf die Eigenverbrauchssteigerung hat.

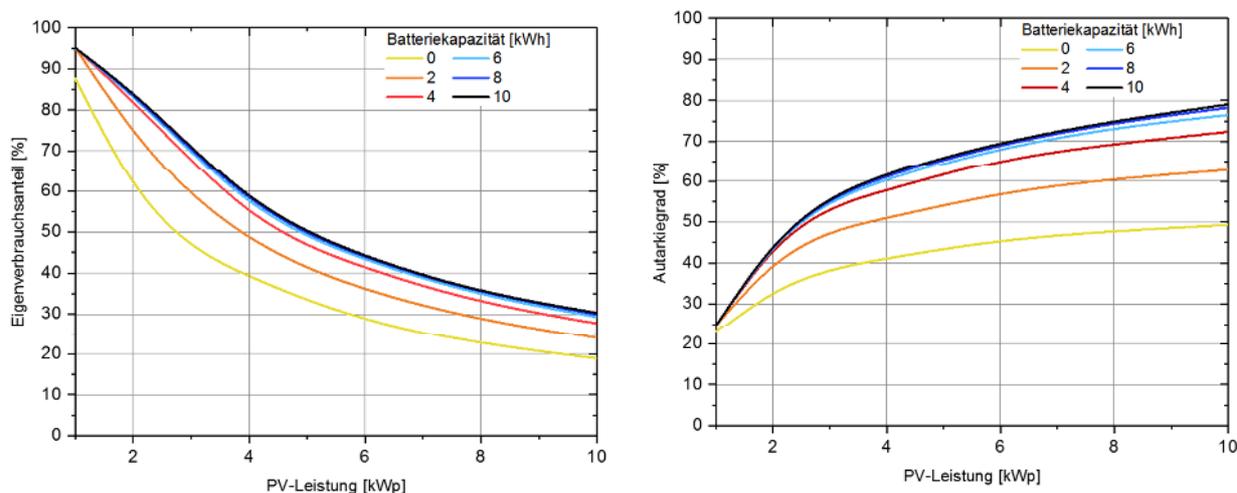


Abbildung 66 Eigenverbrauchsanteil (links) und Autarkiegrad (rechts) in Abhängigkeit von der Batteriekapazität einer Zink-Luft-Batterie mit einem Wirkungsgrad von 60 % und der Leistung der PV-Anlage für einen Einfamilienhaushalt mit einem jährlichen Stromverbrauch von 4.700 kWh

Während der Eigenverbrauchsanteil mit steigender PV-Anlagenleistung im Allgemeinen sinkt, wirkt sie sich auf den Autarkiegrad gegensätzlich aus. Der Autarkiegrad berechnet sich aus dem Verhältnis des Eigenverbrauchs zum gesamten Strombedarf. Abbildung 66 zeigt auf der rechten Seite, dass sich der Autarkiegrad bei dem Einsatz ohne Batterie durch die Vergrößerung der PV-Anlagenleistung auf bis zu 50 % steigern lässt.

Durch den Einsatz der Batterie ist ein prozentualer Anstieg des Autarkiegrads um rund 30 Prozentpunkte realisierbar. Jedoch lohnt sich die Erhöhung der Batteriekapazität auch hier nur bis zu einem gewissen Grad (~4–5 kWh), da sich mit größeren Speichern keine wesentliche Steigerung des Autarkiegrades ergeben würde.

Aus Basis der Ergebnisse der Simulation erfolgte eine Bewertung der Wirtschaftlichkeit der Zink-Luft-Batterie.

Die Kosten für die Zink-Luft-Batterie wurden beispielhaft für ein System mit einer Kapazität von 5 kWh, einer Lade- und Entladeleistung von 3,2 kW, einem Wirkungsgrad von 60 %, einer Stromdichte von 4 kA/m² und einem 50 Gew.-%-Anteil an Zink im Slurry ermittelt. Für das Best-Case-Szenario ergeben sich Kosten in Höhe von 2767 €. Für das Worst-Case-Szenario liegen diese bei 5.262 €.

Die Bewertung wird für einen Einfamilienhaushalt mit einem typischen Jahresstromverbrauch von 4.700 kWh durchgeführt. Das betrachtete Objekt befindet sich in Düsseldorf (Nordrhein-Westfalen, Deutschland). Die Simulation der Betriebsweise wird auf Basis von Einstrahlungsdaten von 2015 durchgeführt. Die Nennleistung der PV-Anlage beträgt 4 kWp. Die Einspeiseleistung ist auf 70 % der Nennleistung begrenzt.

Für die Bewertung Wirtschaftlichkeit der Zink-Luft-Batterie müssen geeignete Batterien als Vergleichssysteme ausgewählt werden. Dazu wurden zwei Lithium-Ionen-Systeme sowie ein Blei-Säure-System mit zwei verschiedenen Kapazitäten ausgewählt. Abbildung 67 gibt einen Überblick über die technischen und wirtschaftlichen Details der Batterien. Die Daten wurden auf Basis verschiedener Fachzeitschriften, Marktübersichten und Datenblätter erhoben [DPI, HDI, MBr].

	IBC SolStore	IBC SolStore	Tesla
	Pb 8.1 / Pb 16.2	Li 6.5 / Li 13.5	Powerwall 2
Technologie	Blei-Gel-Batterie	Lithium-Ionen	Lithium-Ionen
Nutzbare Kapazität [kWh]	4,0 / 8,1	4,7 / 9,4	13,2
Entladeleistung [kW]	4,6	2,3 / 3,3	3,3
Ladeleistung [kW]	7,5	2,3 / 3,3	3,3
Lebenszyklendauer	2700	5000	-
Wirkungsgrad [%]	80	90	90
Gewicht [kg]	ca. 350 / 682	120 / 240	120
Energiedichte [Wh/kg]	11,4 / 11,9	40	110
Preis [€]	6.500 / 9.800	6.800/11.000	6.000

Abbildung 67 Überblick über technische und wirtschaftliche Details ausgewählter marktreifer Batterien

Bei den beiden Varianten der Blei-Gel-Batterie handelt es sich um die IBC SolStore 8.0 Pb mit einer Kapazität von 4 kWh sowie die IBC SolStore 16.2 Pb mit etwa dem doppelten Energieinhalt von 8,1 kWh. Bei dem Hersteller der Blei-Gel-Batterie handelt es sich um die IBC Solar AG. Sie ist gleichzeitig der Hersteller der Lithium-Ionen-Systeme IBC SolStore 6.5 Li und -13.5 Li. Die letzte Batterie, die zum Vergleich herangezogen wird, ist die Powerwall 2 von Tesla.

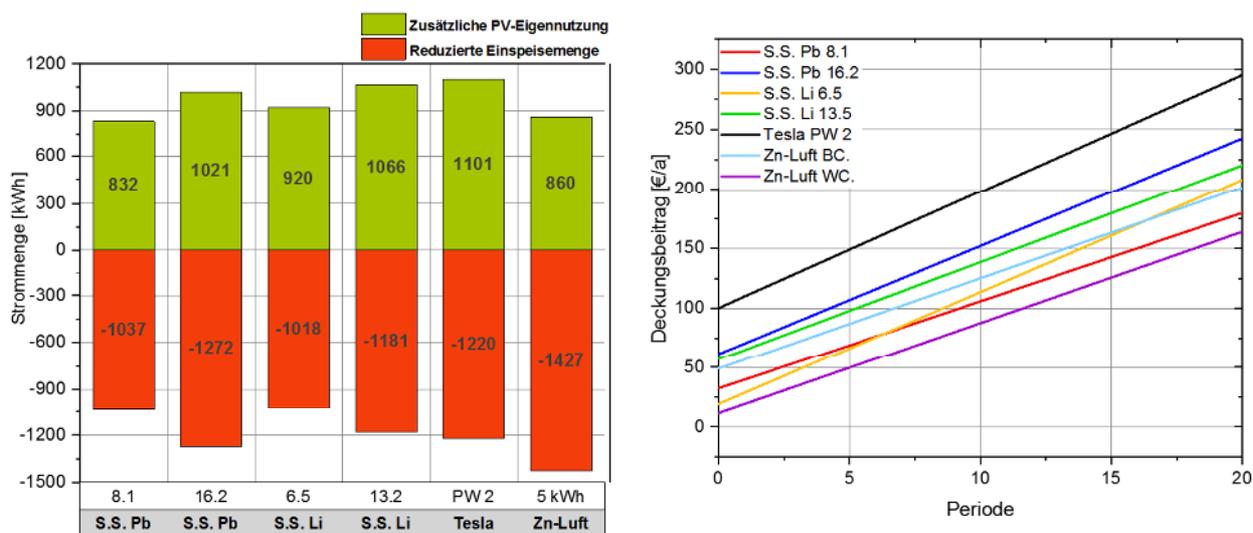


Abbildung 68 Zusätzliche PV-Eigennutzung und reduzierte Einspeisemenge (links) und jährliche Deckungsbeiträge (rechts) beim Einsatz verschiedener Batterietechnologien

Aufgrund der hohen Investitionskosten und der niedrigen Deckungsbeiträge (Abbildung 68, rechts) der Batteriespeicher ist ein Einsatz zur Eigenbedarfsoptimierung als nicht wirtschaftlich zu bewerten. Dabei setzt sich der Deckungsbeitrag im Wesentlichen aus den Kosteneinsparungen, welche sich durch die zusätzliche PV-Eigennutzung ergeben und den Verlusten, die sich durch die reduzierte Einspeisemenge ergeben (Abbildung 68, links), zusammen.

Obwohl Zink-Luft-Batterien einen Wirkungsgrad von maximal 60 % aufweisen (Bleiakkumulator 89 %; Lithium-Ionen 90 %) stellen sie auf Grund ihrer niedrigen Investitionskosten bei weiter steigenden Verbraucherstrompreisen und gleichzeitig fallenden Einspeisevergütungen für PV-Strom zukünftig eine wirtschaftlich interessante Speicheroption dar.

Allerdings lässt sich der Autarkiegrad des betrachteten Objekts je nach verwendetem Batteriespeicher um bis zu 30 % steigern.

Neben der netzparallelen Betriebsweise von Zn-Luft-Batteriespeichern ist es möglich, das entwickelte Excel-Tool ohne umfangreiche Änderungen zur Abbildung weiterer Szenarien zu nutzen.

4 Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (ZBT)

4.1 Ergebnisse

4.1.1 Materialauswahl und Fertigung von Bipolarplatten

Das ZBT hat als Forschungsinstitut für Brennstoffzelle und Wasserstofftechnik langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Herstellung elektrisch leitfähiger Compounds. Auf Grundlage dieser Wissensbasis wurden im Rahmen dieses Projektes Graphit basierte – elektrisch leitfähige - Polymere weiterentwickelt, welche im Stande sind den basischen Umgebungsbedingungen in der ebenfalls im Rahmen dieses Projektes entwickelten Zn-Luft Zelle Stand zu halten.

Als Ausgangspunkt der Materialentwicklung diente ein am ZBT entwickelter Compound welcher standardmäßig in der PEM-Brennstoffzellenherstellung Verwendung findet.

Dieser Schritt wurde unternommen da die Parameter im Herstellungsprozess als auch die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Probekörper dieses Compounds bereits im Rahmen zahlreicher anderer Projekte bestens erforscht wurden, und somit eine profunde Datenlage für Vergleiche bietet.

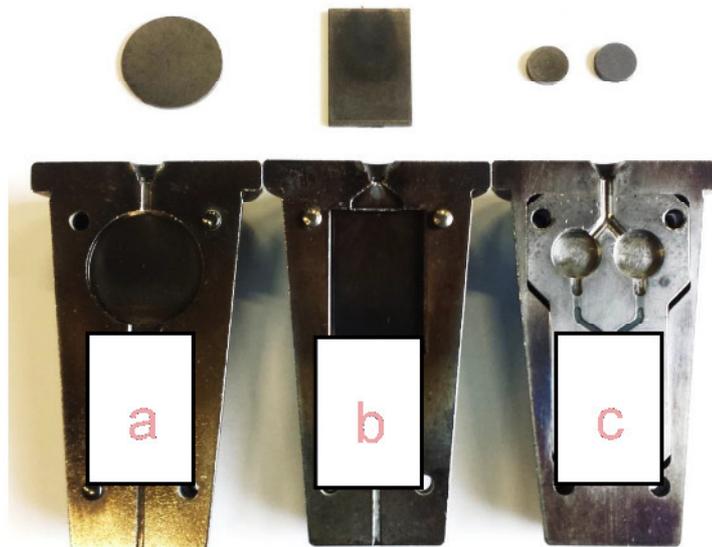


Abbildung 69 Graphitbasierte Probekörper und dazugehörige Spritzgussformen; (a) elektrischer-Widerstands-, (b) Druckfestigkeits-, (c) Wärmeleitfähigkeitsmessung

Zu den erwähnten Produktionsschritten zählen hierbei

- die Compoundierung in einem Doppelschneckenextruder
- die Herstellung von Platten im Strangextrusionsverfahren
- die Weiterverarbeitung des Compounds im Spritzgussverfahren
- die Weiterverarbeitung im Heißpressverfahren.

Dabei übt jeder der aufgezählten Verfahrensschritte andere Einflüsse auf den Compound und seine Bestandteile aus, was - bei gleichem Ausgangsmaterial – in unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften des Endproduktes münden kann.

Die am ZBT durchgeführten Arbeiten umfassten daher neben der Auswahl geeigneter Rohstoffe auch die Auswahl probater Herstellungsmethoden.

Im Zuge eines breit angelegten Materialscreenings wurden zu Beginn des Projektes daher sowohl Natur- als auch synthetische Graphite mit unterschiedlichen Endkorngrößen und Partikelgrößenverteilung unter möglichst identen Herstellungsparametern getestet um deren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Endmaterials zu testen. Hierfür wurden gleiche Füllgrade, Temperaturen und Vorschubgeschwindigkeiten im Doppelschneckenextruder angewandt. Die Bestandteile des Polymers als auch der übrigen Additive blieben ebenfalls konstant, so dass man davon ausgehen konnte alle übrigen Veränderungen werden alleine durch den Graphitanteil verursacht.

Simultan hierzu wurde auch getestet, welchen Reinheitsgrad die eingesetzten Naturgraphite aufweisen müssen um im Zellbetrieb (in alkalischer Umgebung) keine Gasung (z.B. Wasserstoffentwicklung) hervorzurufen und welches Polymer sich im Zellbetrieb als geeignet erweist.

Ebenso wurden die Zusammenhänge von Partikelgrößen und Reinheit der getesteten Graphite auf die elektrischen Widerstände (Bulk- & Übergangswiderstände) der gefertigten Compounds überprüft.

Darüber hinaus wurde der Reinheitsgrad auch unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit betrachtet. Dies ist von enormer Wichtigkeit, da sich bereits kleinste Unterschiede im Reinheitsgrad wegen eines erhöhten Arbeitsaufwands in der Rohstoffherstellung drastisch auf die Endpreise auswirken. Es galt daher einen Mittelweg zwischen Praktikabilität und Wirtschaftlichkeit zu finden, wobei sich ersteres auch auf das Verhalten in der Verarbeitung - und damit einhergehend - den möglichen Füllgraden bezog.

Eine Einschränkung der Füllgrade kann dadurch entstehen, dass die Parameter Schmelztemperatur und -druck in der Extrusion, als auch die benötigten Drücke im Spritzgussverfahren eine maschinenbedingte Maximalgrenze überschreiten.

Bei der Durchführung der Tests wurde daher darauf geachtet, die Anzahl der veränderbaren Parameter in jedem Schritt so gering wie möglich zu halten, um Fehler bei der Interpretation der Resultate zu vermeiden.

Bei der Auswahl geeigneter Graphite und aus dem ersten Materialscreening für weitere Tests wurde daher mit dem identen Füllgrad des Referenzcompounds eine Bewertungsmatrix aufgestellt, welche sich aus den Parametern elektrische- und thermische Leitfähigkeit, Biegefestigkeit, Verarbeitbarkeit in der Extrusion (welche sich im speziellen auf die Werte von Verarbeitungstemperatur, benötigtes Drehmoment etc. bezog), als auch durch die Bewertung der Herstellungsparameter der Proben im Spritzgussverfahren erstellt. Die so erhaltenen Werte wurden gegeneinander aufgewogen und diskutiert um einen Kompromiss aus geforderten Materialeigenschaften und realisierbaren Verarbeitungsparametern zu finden.

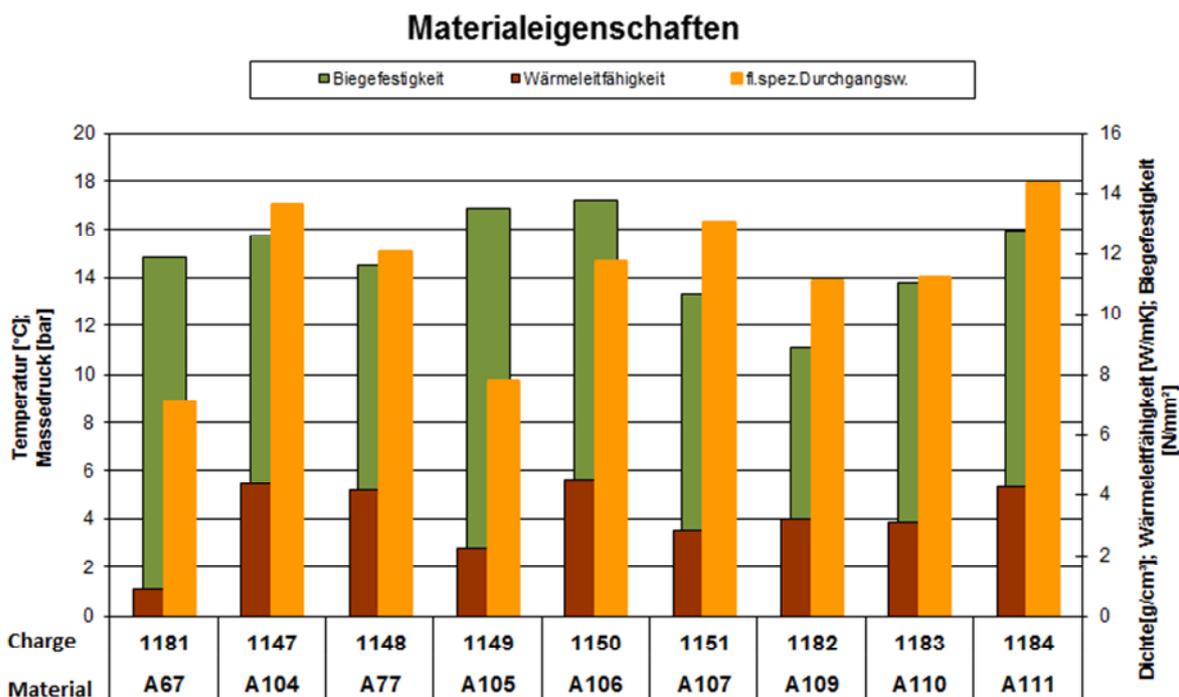


Abbildung 70 Übersicht einiger Ergebnisse des ersten Materialscreenings, welche zur Auswahl weiterer Tests herangezogen wurde.

Wie sich nach ersten Evaluierungen der hergestellten Proben herausstellte konnte man auf Grund von ausreichender Materialfestigkeit (Die Compoundplatten werden im Zellbetrieb auf Druck beansprucht) und vielversprechenden gemessenen elektrischen Leitwerten die Auswahl der benötigten Polymere auf kostengünstiges Polypropylen reduziert werden. Im Anschluss konnte man sich daher auf die Auswahl von Graphit- und Rußgemischen beschränken.

Um die Verarbeitungstemperatur im Compound zu senken und somit die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Graphite möglichst zu erhalten wurden die Extruderschnecken derart modifiziert, dass diese weniger Knetbereiche und mehr fördernde Elemente aufwiesen.

Bei den getesteten Graphiten wurden im Folgeschritt jene für weitere Tests ausgewählt, welche auf Grund niedrigerer Verarbeitungstemperaturen im Extruder und kleineren benötigten Drücken im Spritzgussverfahren einen höheren Füllgrad zuzulassen schienen. Diese zu verifizierende These wirkte sich wie erwartet positiv auf die Materialwiderstände aus.

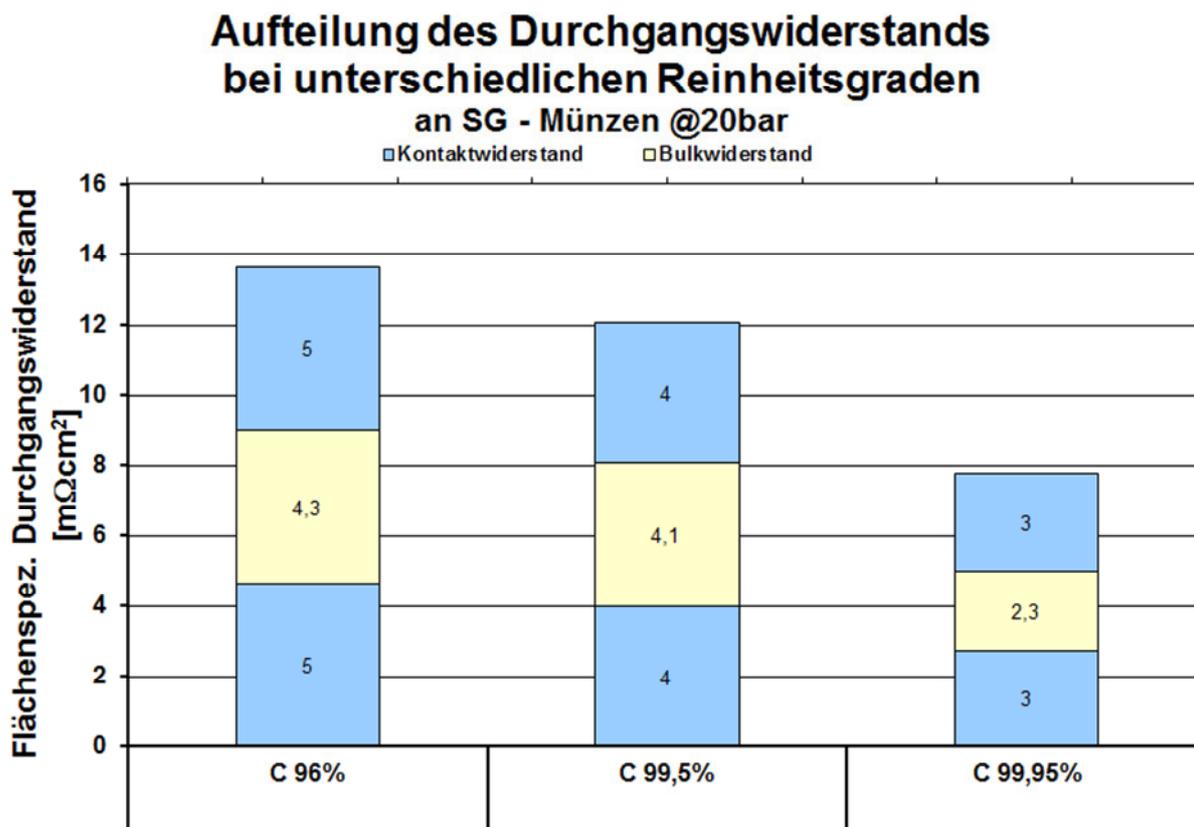


Abbildung 71 Darstellung des Einflusses von Reinheit der Eingesetzten Graphite auf die Leitfähigkeit des Compounds

Schließlich wurden auch wirtschaftliche Aspekte in die Materialbeurteilung mit einbezogen. Aus diesem Grund wurden auch unreinere und damit günstige Naturgraphite getestet. Die Auswahl der in Frage kommenden Graphite wurde nun durch die Beurteilung der Parameter Preis und Verarbeitung im Spritzgussverfahren und deren Beständigkeit im Einsatz in einer eigens für die hergestellten Probenkörper gefertigten Zn-Luft-Testzelle getroffen.

Zusätzlich wurden in einer hierfür angefertigten Messzelle Beobachtungen zum Gasungsverhalten (siehe auch AP 4) der im Compound eingesetzten Graphite gemacht, was die Auswahl der in Frage kommenden Graphite ebenfalls weiter einschränkte.

Letztendlich konnte auf Grund der Vorversuche zwei Graphite ausgewählt werden, bei denen im letzten Schritt die Füllstoffgrenzen ermittelt wurden. Aus diesen Versuchen ergab sich schließlich ein Compound mit guter Verarbeitbarkeit und den besten Durchgangswiderständen, bei gleichzeitig moderatem Preis.

Ein Graphit davon war jener aus dem ZBT-Referenzcompound, welcher sich aber beim Füllgrad lediglich um einen Prozent erhöhen ließ bevor die Verarbeitungsgrenze erreicht wurde. Bei dem zweiten Graphit ließ sich die Verarbeitung im Extruder sogar bis auf einen Füllgrad von 89 % steigern, wobei dieser dann nichtmehr in einem industrierelevanten Verarbeitungsverfahren weiterzuverarbeiten war. Man ging daher bei dem ausgewählten Compound auf Grund der Materialfestigkeit, der spritzgusstechnischen Verarbeitung und den als hinlänglich guten Widerstandswerten auf einen Füllgrad von 87 % zurück.

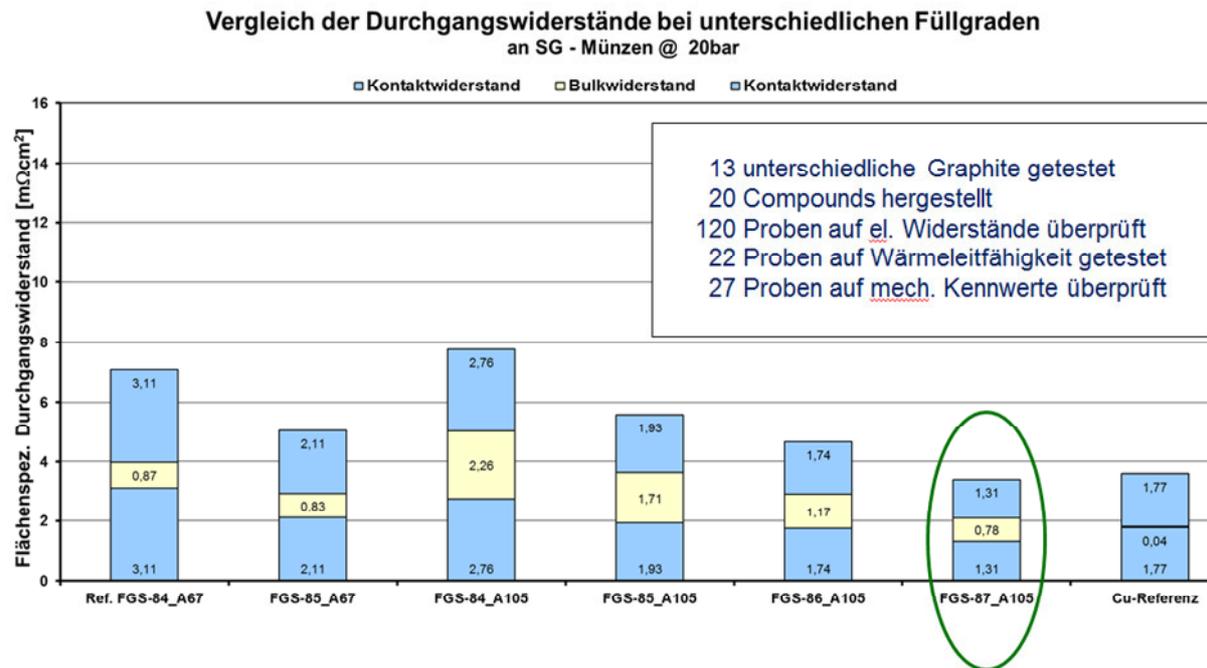


Abbildung 72 Darstellung der schrittweisen Verbesserung der Durchgangswiderstände mit ansteigendem Füllgrad und Vergleich mit Cu- und Compoundreferenz

Das Ziel eines leistungsfähigen und günstigen Compounds, welcher den alkalischen Bedingungen in einer Zn-Luft-Batterie standhält, konnte dem Antrag entsprechend im Rahmen der Arbeiten von AP 3 realisiert werden.

4.1.2 Optimierung der Zusammensetzung der Zink-Suspensionen

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes ist eine Optimierung einer als Standard festgelegten Zink-Suspension (Zn-Slurry) vorgesehen. In Absprache mit dem Projektpartner UDE wurde folgende Zusammensetzung als Standard festgelegt: Elektrolyt: 49,5 Gew.-% (7 M KOH, 3 Gew.-% ZnO); Zink: 50 Gew.-%; Geliermittel: 0,5 Gew.-% (PAA: 9,41 Gew.-%).

Dazu erfolgte im Mai 2016 ein Knowhow-Übertragungstreffen zum Thema Zn-Slurry-Herstellung beim PA-Mitglied Grillo-Werke AG in Goslar. Dementsprechend wurden die einzelnen Bestandteile der Labormischapparatur, inklusive Vakuummessgerät (zur Vermeidung der Bildung von Luftblasen während des Rührens) ausgewählt und angeschafft. Es wurden auch die benötigten Komponenten (Zinkpulver, Geliermittel, Kalilauge) für die Zink-Slurryherstellung von Grillo und die Leitfähigkeitsadditive vom PA-Mitglied Georg H. LUH GmbH zur Verfügung gestellt. Die schnelle elektrochemische Vorcharakterisierung der hergestellten Zn-Slurry Variationen als auch die Beurteilung der hergestellten Stromabnehmercompounds wurden mittels einer am ZBT konstruierten und gefertigten Messzelle durchgeführt (Abbildung 73).

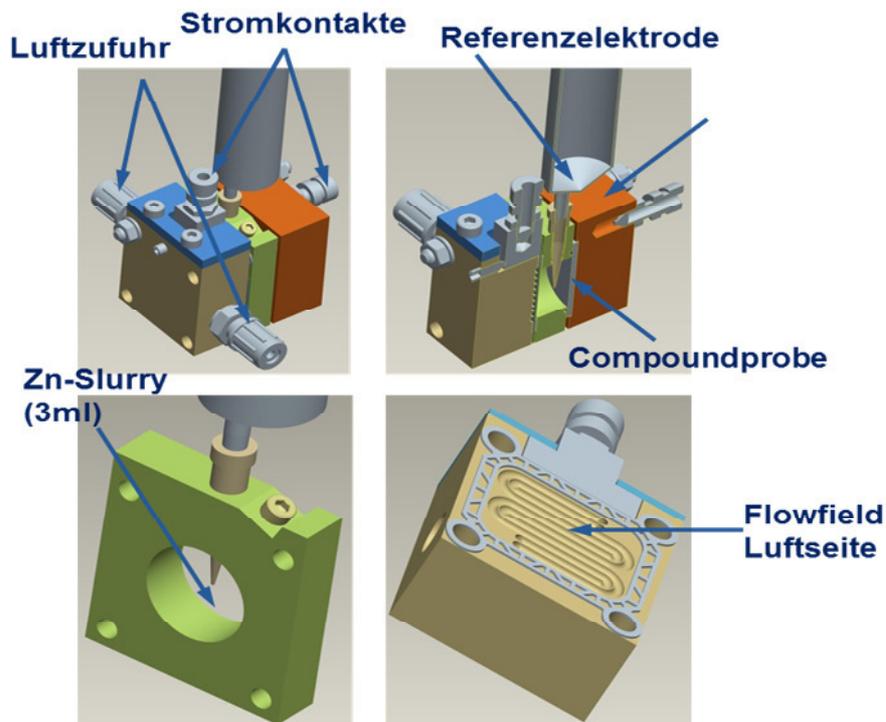


Abbildung 73 Messzelle mit stehendem Zn-Slurry

Es wurden insgesamt acht kohlenstoffbasierte Materialien als Additive zu dem Standard Zn-Slurry-Zusammensetzung beigemischt und elektrochemisch getestet, u.a. zwei Ruße, zwei Graphen- und vier Graphitpulver. Zunächst wurden Zusammensetzungen mit bis zu 8 Gew.-% Leitfähigkeitsadditiv zusätzlich zu dem 50 Gew.-% Zn-Anteil (entspricht einem Zn-Slurry mit 58 Gew.-% Zn-Anteil) in der Zn-Suspension verarbeitet und elektrochemisch getestet. Allerdings bei diesen Tests schon bei über 1 % Leitfähigkeitsadditiv zusätzlich zu dem 50 Gew.-% Zn-Pulveranteil ließ sich feststellen, dass die Viskosität des Zn-Slurry stark zunahm und demzufolge ihre Pumpbarkeit stark beeinträchtigt wurde. Zusätzlich zeigten die elektrochemischen Tests im Bereich der Arbeitsspannung (0,9 V) Ergebnisse mit sehr niedriger Leistung gegenüber dem Standard Zn-Slurry. Einen direkten optischen Vergleich der Schüttschichtvolumina von Zn-Pulver und Graphit ist auf Abbildung 74 zu sehen.

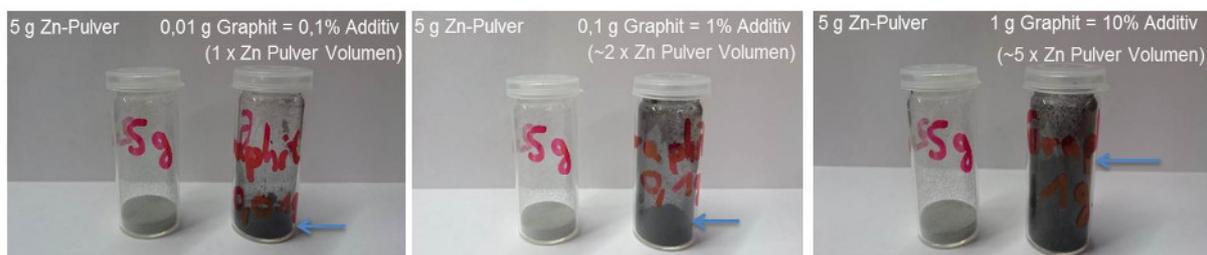


Abbildung 74 Vergleich der Schüttschichtvolumina von Zn-Pulver und Graphit

Um die chemische Kompatibilität der ausgewählten Leitfähigkeitsadditive in dem Zn-Slurry zu überprüfen, wurden Gasungstests mit 0,1 Gew.-% Additivkonzentration durchgeführt. Der Testaufbau ist auf Abbildung 75-A dargestellt. Dabei haben drei von den acht Leitfähigkeitsadditiven wegen Unreinheiten (meistens Spuren von Eisen und andere Metalle in dem Kohlenstoffpulver) gegast, zwei davon sehr intensiv, siehe Tabelle 4 und Abbildung 75-B. Dementsprechend wurden sie als ungeeignet bezeichnet und aus den weiteren Tests aussortiert. Die elektroche-

mischen Tests wurden mit den vier nicht-gasenden Additiven Ruß I, Graphit II, Graphit III und Graphit IV durchgeführt.

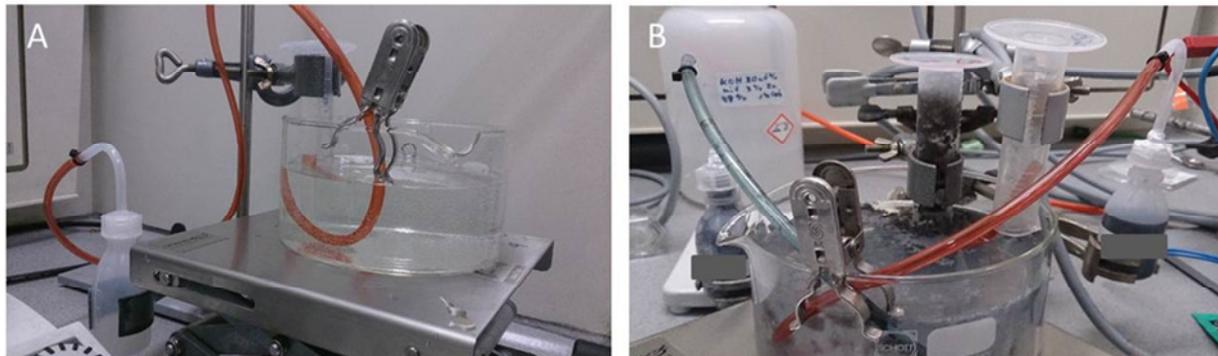


Abbildung 75 Testaufbau Gasungsversuche (A); Auslaufen von Zn-Slurry mit Kohlenstoffadditiv infolge sehr intensiver Gasung (Ruß II) (B).

Tabelle 4 Gasende Additivfraktionen

Zn-Slurries + Additive	Gasung
zp001 standard	keine
zp001 + 0,1% Ruß I	keine
zp001 + 0,1% Ruß II	Messzylinder (30 ml) in 5 Min. voll
zp001 + 0,1% Graphit I	Nach 15 Min.: 19 ml Gas Nach 24 Std: 35 ml Gas
zp001 + 0,1% Graphit II	keine
zp001 + 0,1% Graphit III	keine
zp001 + 0,1% Graphit IV	keine
zp001 + 0,1% Graphen I	keine
zp001 + 0,1% Graphen II	Nach 4 Tagen: 5 ml Gas

Somit erfolgte eine Konzentrationsstudie dieser Leitfähigkeitsadditive, wobei geringe Anteile (von 0,01 Gew.-% bis zu 0,08 Gew.-%) des Elektrolytes durch Leitfähigkeitsadditive ersetzt wurden.

Um die Viskosität des Kohlenstoffadditiv-Zn-Slurry mit der des Standard Bezugs-Zn-Slurry zu vergleichen wurden auch Rheologie-Kontrollmessungen durchgeführt.

Die elektrochemische Charakterisierung der Zn-Slurries mit Leitfähigkeitsadditiven in der Messzelle verlief zunächst mit den im Hause hergestellten Compounds als Stromsammler nach dem folgenden Prüfplan:

- Testvorgang: Drei Entladungen je Zn-Slurry (jeder neue Test mit frischem Zn-Slurry) galvanodynamisch (Vorschub: 3 mA/s pro cm²) mit 2 min. OCV Pause.

Aufgrund geringer Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit den hergestellten Compounds wurden die Leitfähigkeitsadditive weiter mit Kupfer als Stromabnehmer getestet. In Abbildung 76-A ist ein Testvorgang nach dem obigen Prüfplan aufgezeigt. Abbildung 76-B stellt die Mittelwerte des Entladestromes der zweiten Entladevorgänge (grüne Kurve in Abbildung 76-A)

dar in Abhängigkeit der jeweiligen Additivkonzentration. Dabei kann entnommen werden, dass Graphit IV als Additiv das optimale Viskositäts-/Leistungsverhältnis für eine fließende Zn-Anode darstellt und damit das Standard Zn-Slurry überbietet. Zusätzlich hat sich aber auch das Graphit III Additiv mit Konzentrationen jeweils 0,04 Gew.-% und 0,06 Gew.-% als vielversprechend herausgestellt. Als Zusatz zu der Standard Zn-Slurry könnten diese Additive eine Leistungssteigerung gegenüber dem Standard Zn-Slurry, wie folgt hervorbringen:

- Graphit IV (0,01 Gew.-%): 297 W/m²
- Graphit III (0,04 Gew.-%): 279 W/m²
- Graphit III (0,06 Gew.-%): 522 W/m²

Bei der Additivzugabe mit einer Konzentration von 0,07 Gew.-% ist ein starker Leistungsabfall zu beobachten. Bei 0,08 Gew.-% findet unerwartet jedoch wieder ein leichter Anstieg statt. Die Ursache dafür konnte nicht geklärt werden.

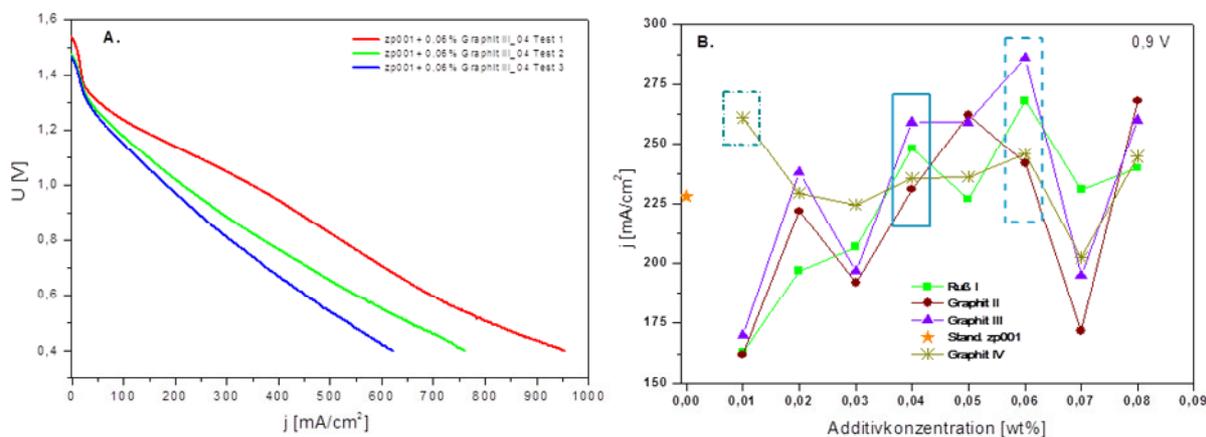


Abbildung 76 Lineare Voltammetrie (Drei Entladungen per Zn-Slurry) (A); Mittelwerte der jeweils zweiten Entladung bei Arbeitsspannung (0,9 V) (B)

Eine Übersicht der durchschnittlichen Stromdichte aus der Konzentrationsstudie, sowohl bei Arbeitsspannung (0,9 V), als auch bei Abschaltspannung (0,4 V), kann aus Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 Durchschnittliche Stromdichte in Abhängigkeit der Additivkonzentration

Additiv	Zellspannung	Entladevorgang 2 - Durchschnittliche Stromdichte [mA/cm^2]							
		0,01 %wt	0,02 %wt	0,03 %wt	0,04 %wt	0,05 %wt	0,06 %wt	0,07 %wt	0,08 %wt
Ruß I	0,9 V	161	195	207	248	227	268	231	240
	0,4 V	438	445	525	645	570	708	582	601
Graphit II	0,9 V	166	222	192	231	262	242	172	268
	0,4 V	428	490	399	557	686	592	418	654
Graphit III	0,9 V	170	238	197	259	259	286	195	260
	0,4 V	509	585	488	711	685	745	484	677
Graphit IV	0,9 V	261	229	225	235	236	246	202	245
	0,4 V	724	581	527	598	592	612	461	638
Standard Zn-Slurry (zp001) ohne Additiv	0,9 V	228							
	0,4 V	624							

Tabelle 6 Standard Abweichung des gemessenen Stromes in % für die jeweiligen Additivkonzentrationen gegenüber dem Standard Zn-Slurry.

Additiv	Standard Abweichung in %, bei 0.9V für die jeweiligen Additivkonzentrationen							
	0,01 %wt	0,02 %wt	0,03 %wt	0,04 %wt	0,05 %wt	0,06 %wt	0,07 %wt	0,08 %wt
Ruß I	2,2	6,0	5,8	3,0	8,2	4,0	1,0	14,4
Graphit II	3,8	11,1	12,6	0,6	5,5	4,5	12,3	9,5
Graphit III	0,8	12,3	5,0	1,6	5,5	3,3	3,2	6,0
Graphit IV	0,9	2,7	8,3	2,8	3,9	6,5	9,1	0,2
Standard Zn-Slurry (zp001) ohne Additiv	13,0							

In Tabelle 6 ist die Standardabweichung der gemessenen Stromdichte bei 0,9 V gezeigt. Die Ergebnisse sind aus dem zweiten Entladevorgang und aus drei bis vier Testvorgängen gemittelt. Sie können als ein direktes Maß für die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Messungen betrachtet werden. Die Standardabweichung der Zn-Slurries mit den leistungsstärksten Additiven (0,01 Gew.-% Graphit IV und Graphit III bei 0,04 Gew.-% und 0,06 Gew.-%) liegt bei jeweils 0,9 %, 1,6 % und 3,3 %. Sie weisen eine sehr niedrige Streuung und damit eine hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse auf.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen mit den ausgewählten Additiven zeigen, dass deren rheologisches Verhalten gegenüber dem Standard Zn-Slurry vergleichbar ist. Dies bedeutet, dass sie keine Beeinträchtigung des Fließverhaltens des Zn-Slurries verursachen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 77 dargestellt.

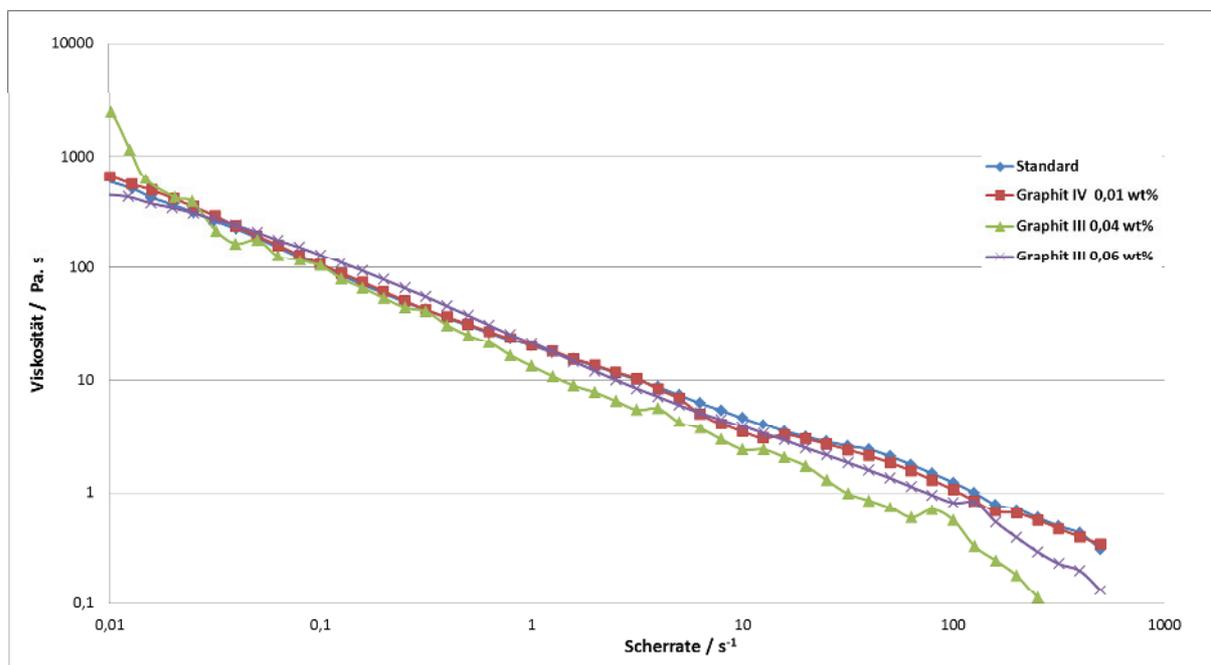


Abbildung 77 Fließvermögen der Zn-Slurries mit Leitfähigkeitsadditiven gegenüber Standard Zn-Slurry

Als Fazit lässt sich festhalten, dass Graphit IV und Graphit III in Konzentrationen wie folgt 0,01 Gew.-%wt, 0,04 Gew.-% und 0,06 Gew.-% als Additive eine verbesserte Leistung gegenüber Standard Zn-Slurry hervorbringen und daher das optimale Viskositäts-/Leistungsverhältnis

für eine fließende Zn-Anode liefern. Allerdings sollte man berücksichtigen, dass diese Ergebnisse in einer Testzelle mit stehendem Zn-Slurry erzielt wurden und somit nicht direkt und unabhängig in der großformatigen Flusszelle übertragbar sind.

4.1.3 Untersuchung der Alterung von Bipolarplatten

Bipolarplatten (BPP) aus Graphit-Compoundmaterialien wurden auf Funktionstüchtigkeit in dem alkalischen Elektrolytmedium (Kalilauge - KOH) der Zn-Luft Batterie geprüft. Ein Messaufbau wurde speziell für die Auslagerung entwickelt (Abbildung 78 und Abbildung 79). Die Proben wurden durch Eintauchen im Elektrolyten für 750 Stunden (ohne elektrische Last) und elektrochemisch für 500 Stunden (unter Betriebspotential der Anode bei dem Entladevorgang, d.h. ca. -0,2 V vs. RHE) bei Temperatur 60 °C (mit elektrischer Last) ausgelagert. Optisch wurden sie mittels Mikroskop an definierten Stellen (eingraviert mit Laser) und gravimetrisch analysiert (vor und nach Auslagerung).

Es wurden auch cyklovoltammetrische und galvanodynamische Charakterisierungen unterschiedlicher Compound-Stromabnehmer mit Standard Zn-Slurry durchgeführt. Dabei wurde zunächst deren Leistung gegenüber Kupfermetall (Cu) und dem Standard-Material überprüft.

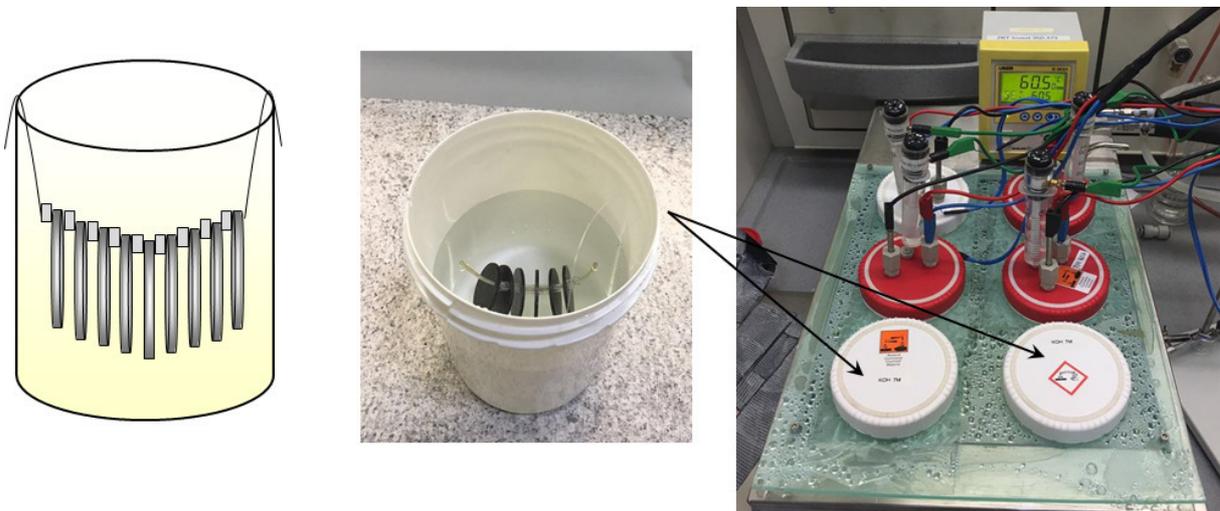


Abbildung 78 Stabilitätsuntersuchungen durch einfache Auslagerung in 7 M (30 Gew.-%) KOH bei 60 °C



Abbildung 79 Messaufbau für die elektrochemischen Tests in 7 M (30 Gew.-%) KOH bei 60 °C, Halbzellen-Konfiguration mit Edelstahl-Gegenelektrode und H₂-Referenzelektrode (Gaskatel®)

Die Ergebnisse mit und ohne elektrische Last sind der Tabelle 7, Abbildung 80 und Abbildung 81 zu entnehmen. Um die optischen Unterschiede nach der Auslagerung deutlicher erkennen zu können, wurden die Compoundproben bis zur Hälfte in den Elektrolyt eingetaucht.

Tabelle 7 Ergebnisse der einfachen Auslagerung ohne Last

Probe	Charge	vor	nach
P1	1072 I	2,066 g	2,1429 g
P1	1072 II	2,0864 g	2,1030 g
P4		2,0858 g	2,1109 g

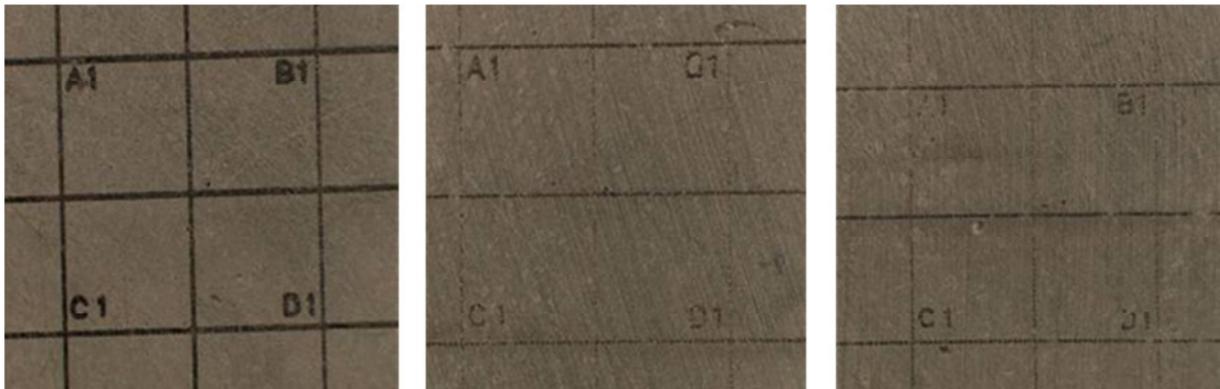


Abbildung 80 Optische Unterschiedserkennung der Auslagerung ohne elektrische Last

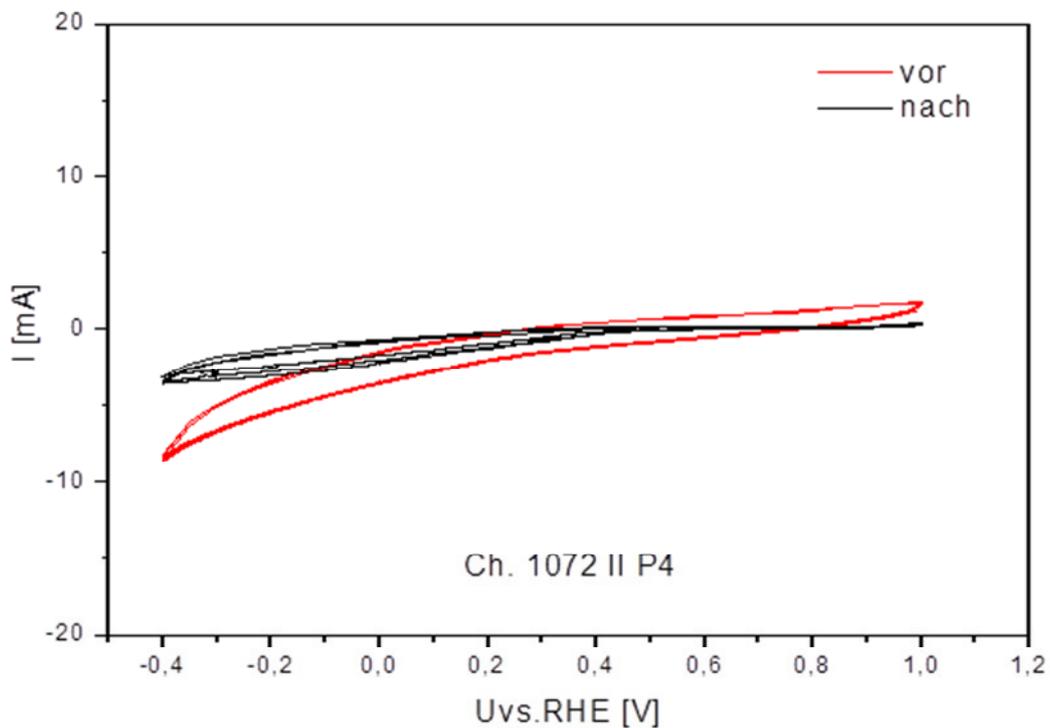


Abbildung 81 Cyklovoltammetrie vor und nach der Auslagerung für 500 Stunden

Aus Tabelle 7 wird deutlich, dass die Gewichtsveränderung im Bereich des Messfehlers liegt. Die Abwesenheit von Alterungseffekte des Bipolarplatten (BPP)-Compounds gegenüber dem

KOH-Elektrolyten wurde auch nach der optischen Untersuchung bestätigt (Abbildung 80). Somit heißt es, der BPP-Compound bleibt in dem Kalilauge Medium stabil.

Abbildung 81 stellt die Ergebnisse der cyklovoltammetrischen Stabilitätsbewertung des Standard BPP-Compound vor und nach Auslagerung. Diese wurden in 7 M KOH nach folgendem Prüfplan durchgeführt:

- Cyklovoltammetrie vor und nach Auslagerung: Drei Zyklen mit Vorschub 5 mV/s;

Potentialfenster: -0,4 V - 1,0V

- Potentiostatische Last bei -0,4 V vs. RHE für 500 Stunden
- Temperatur: 60 °C

Beide Cyklovoltammogramme in Abbildung 81 haben flache Verläufe was auf nicht faraday-schen Strom hinweist. Die Abwesenheit von Stromspitzen bedeutet wiederum, dass es sich lediglich um ein kapazitives Verhalten der Materialoberfläche handelt, d.h. der Compound ist in diesem Potentialfenster elektrochemisch stabil. Im Gegenteil dazu ist aus Abbildung 82 ersichtlich, dass auf Cu als Anodenstromabnehmer in dem Elektrolytmedium des Zn-Slurries bei Betriebspotential (ab ca. -0.2 V vs. RHE / Entladen) CuO und Cu(OH)₂ Redoxreaktionen verlaufen und ab -0,4 V vs. RHE Wasserstoffbildung stattfindet.

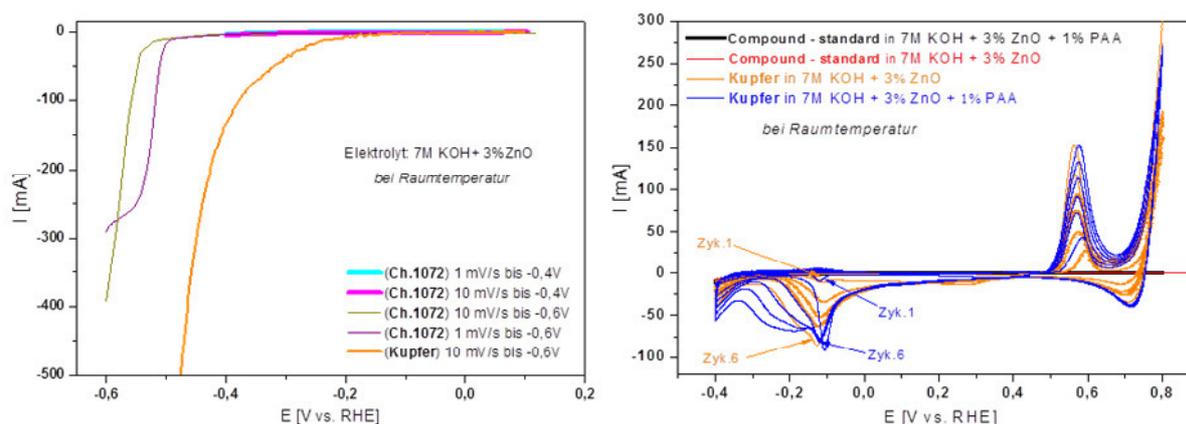


Abbildung 82 Bestimmung des max. Anodenpotentialfensters durch LSV von Cu und Standard BPP-Compound (links); CVs (Vorschub: 5 mV/s) von Cu und Standard BPP-Compound (rechts)

Die Ergebnisse der linearen Voltammetrie und der Cyklovoltammetrie konnten die Beständigkeit des bislang untersuchten Graphit-Compounds im alkalischen Medium zeigen (Abbildung 82). Diese Graphit-Compounds stellen daher grundsätzlich eine Option für den Einsatz als anodische Stromabnehmer der Zn-Luft Zelle dar. Die Eigenschaften aller nachfolgend hergestellten Graphit-Compound BPP (mit angepasster Zusammensetzung und verbesserten elektrischen Leitwerten) in diesem Projekt werden auf die bereits getesteten BPP und auf Cu bezogen.

Der elektrische Widerstand der Standard BPP-Compound wurde durch 4-Punkt-Messung *in plane* (Planarwiderstand) und *through plane* (Durchgangswiderstand) in einer geeigneten Messzelle ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargelegt und korrelieren mit den Literaturdaten von Spezialkohlenstoffen für Brennstoffzellen BPP [IGc].

Tabelle 8 Leitfähigkeit des Compoundmaterials mittels 4-Punkt Messung

Probenbezeichnung	In Plane		Through plane	
	Probendicke [cm]	σ [S/cm]	A [cm ²]	σ [S/cm]
Probe 1 (A67 / Ch1201) poliert	0,1808	45,82	7,07	9,52
Probe 2 (A67 / Ch1201) poliert	0,1843	52,88		9,99
Probe 3 (A67 / Ch1201) poliert	0,1812	48,13		8,52
Probe 4 (A105 / Ch1334) Ausschnitt - Große Platte (UDE Zelle – 100 cm²)	0,8039	140,47		34,25

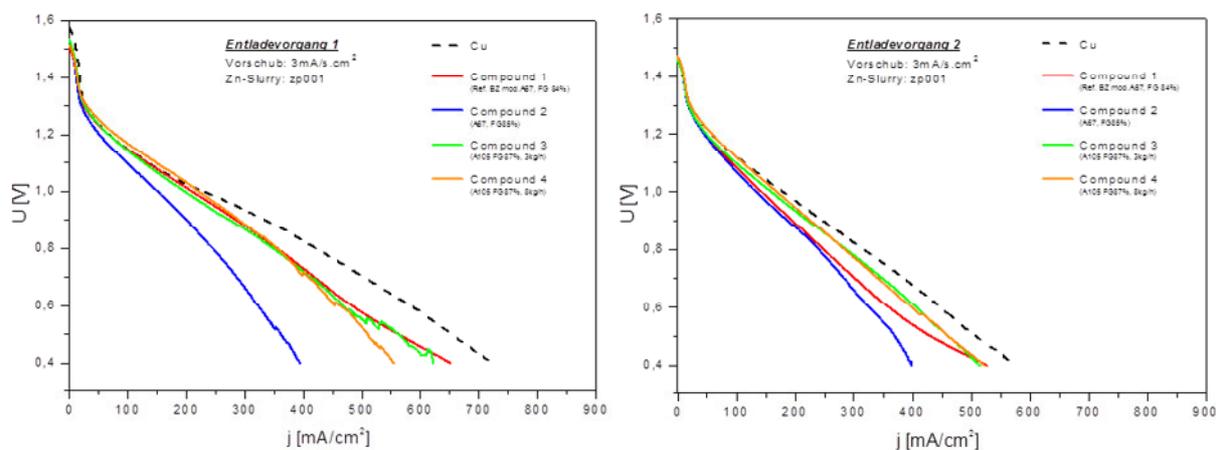


Abbildung 83 Elektrochemische Charakterisierung von Bipolarplatten-Compounds

Abbildung 83 stellt die Ergebnisse aus der Compound-Füllgradstudie dar. Sie wurden mit folgendem Prüfplan vermessen:

- 1 Testvorgang = Drei Entladungen je Compound-BPP (jeder neue Test mit frischem Standard Zn-Slurry); galvanodynamisch (Vorschub: 3 mA/s pro cm²) mit 2 min. OCV Pause.

Um eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde lineare Voltammetrie mit drei Testvorgängen durchgeführt. Die oberen Ergebnisse sind deshalb Mittelwerte aus den drei Testvorgängen der ersten zwei Entladungen mit den jeweiligen Compoundproben. Diese zeigen, dass die Compound-BPP den Cu-Stromabnehmer in der Leistung nicht übertreffen können. Jedoch liegen die Messergebnisse sehr nah beieinander, was das Potenzial des Compoundmaterials als eine günstige Stromabnehmeralternative verdeutlicht.

Es lässt sich schlussfolgern, dass an der Oberfläche der getesteten Graphit-Compound sowohl durch einfache Auslagerung, als auch durch elektrochemische Beanspruchung keine sichtbare Veränderung festgestellt werden konnte. Durch den Einsatz der günstigen Compound 3 und Compound 4 konnte eine ähnliche Leistung wie bei Cu geliefert und gleichzeitig als Reduzierung der Kosten für den Stromabnehmer erzielt werden. Somit wurde das Ziel des Arbeitspaketes erreicht.

4.1.4 Systemstudie

Die Systemstudie (AP11) wurde entgegen der ursprünglichen Planung gemeinsam von beiden Forschungsstellen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden bereits im Abschnitt 3.2.6 erläutert.

5 Verwendung der Zuwendung

5.1 Forschungsstelle 1 (UDE)

5.1.1 Personaleinsatz

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) im Gesamtumfang von 34,11 Personalmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit um 4,11 Personalmonate überschritten.

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2016												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	11
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	8

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2017												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	2	1,55	0,55	2	1,13	0,63	13,86

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2018												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	7
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0,63	0,63	0,99	1	1	1	1	1	1	1	1	1	11,25

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2019												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

5.1.2 Geräte

Im Rahmen des Projektes wurde im Haushaltsjahr 2016 eine elektronische Last, ein Labornetzgerät und zwei Pumpen zum Fördern der wässrigen KOH/Zink-Suspension planmäßig erworben und erfolgreich in Betrieb genommen.

5.2 Forschungsstelle 2 (ZBT)

5.2.1 Personaleinsatz

Die erläuterten Forschungsarbeiten am ZBT wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A und HPA B) im Gesamtumfang von 29,75 Personenmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit leicht unterschritten.

6 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Projektzeitraums weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens und zum Erreichen der Projektziele notwendig und angemessen.

Eine inhaltliche Änderung gab es bei der Bearbeitung des AP 11 „Systemstudie“, das ursprünglich allein von der FS 2 bearbeitet werden sollte. Aufgrund der an der FS 1 vorhandenen Modellierungskompetenz im Bereich von KWK-Systemen und Solarstromspeichern leistete der Lehrstuhl Energietechnik ebenfalls einen signifikanten Anteil in diesem Arbeitspaket.

Eine wesentliche Teilaufgabe im Projekt bestand in der Konstruktion, dem Aufbau und dem Betrieb eines Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters auf Basis von zwei verschiedenen Designkonzepten. Verzögerungen in der Fertigung der beiden Designkonzepte in der mechanischen Werkstatt der FS 1 haben auch die Konstruktion des Zink-Luft-Batterie Funktionsmusters beeinflusst, so dass Fertigung, Aufbau und Betrieb des Funktionsmusters mehr Zeit als ursprünglich geplant erforderten. Folgerichtig wurde daher eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate notwendig, innerhalb derer diese Arbeiten erfolgreich abgeschlossen werden konnten.

7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Der **wissenschaftlich-technische Nutzen** der erzielten Ergebnisse liegt in der Entwicklung einer elektrisch wieder aufladbaren Zink-Luft-Batterietechnologie, bei der eine wässrige Zink-Suspension hohen Energieinhalts als Energieträger in einem Tank gespeichert und durch die elektrochemische Zelle gepumpt wird. Die im Vorhaben entwickelte Zn-Luft-Batterie basiert auf Komponenten, die in idealer Weise von KMU optimiert und gefertigt werden können. Als Beispiele seien hier die Fertigung von Stromableitern aus Metallen oder Kunststoff-Kohlenstoff-Kompositen, Zellgehäuse, Grundstrukturen wie Drahtgewebe oder Streckgitter für die Sauerstoff entwickelnde Elektrode (SEE) sowie die Herstellung von kompletten Elektroden für die Sauerstoffreduktion und –entwicklung bzw. bifunktionellen Elektroden genannt.

Die Machbarkeit dieses technologischen Ansatzes konnte im Projektverlauf demonstriert werden. Die entwickelte Technologie erlaubt es, die an Laborzellen gemessenen Leistungsparameter (Stromdichte, Leistungsdichte) weitestgehend auf eine entsprechende Stack-Leistung zu übertragen. Durch geeignete Additive und Optimierung der Betriebsparameter konnten hohe Entladetiefen des Zink-Slurries im Bereich von 65 % erzielt werden.

Das aufgebaute modulare Zellsystem und das vertiefte Verständnis über die Einflüsse auf die elektrochemischen Leistungsdaten des Zink-Slurry-Systems kann somit als fundierte Basis für die zukünftige Weiterentwicklung von Zink-Luft Batterien genutzt werden. Erheblicher Weiterentwicklungsbedarf besteht jedoch noch im Bereich der elektrischen Wiederaufladung des entladenen Zink-Slurries und der Demonstration des zyklenstabilen Betriebs der Batterien.

Die Forschungsergebnisse ermöglichen daher die Erhöhung von Marktchancen und die Erschließung innovativer Verfahren und Märkte durch kleine und mittelständische Unternehmen. Die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) repräsentiert eine Reihe von KMU als potentielle Nutzer der Projektergebnisse, sodass gute Voraussetzungen für die erfolgreiche wirtschaftliche Umsetzung der Ergebnisse vorliegen. Auf der Grundlage der Projektergebnisse wird die Position deutscher Firmen im Bereich der Herstellung von Zink-Luft-Batterien verbessert.

Der **wirtschaftliche Nutzen** der im vorliegenden Vorhaben erzielten Resultate adressiert daher in erster Linie kleine und mittelständische Unternehmen aus der Batterie- und Zulieferindustrie. Für Zn-Luft-Batterien im Leistungsbereich von einigen Kilowatt besteht in den Marktsegmenten stationäre Energiespeicher für PV-Anlagen und unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) ein erhebliches Marktpotenzial.

Die demonstrierten Zn-Luft-Batterie Betriebskonzepte erlauben prinzipiell den Aufbau von mehrzelligen Batteriestapeln, die mit Zinkpartikel-Suspensionen hoher Energiedichte betrieben werden können, und dienen somit der Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von kmU. Zur wirtschaftlichen Nutzung muss die Zn-Slurry basierte Technologie allerdings noch konsequent weiterentwickelt werden. Sowohl die Zink-Luft-Batteriestapel, die benötigten Peripheriekomponenten sowie auch die daraus aufgebauten Gesamtsysteme werden in der Regel von kmU gefertigt, die über keine nennenswerten eigenen Forschungskapazitäten und Finanzierungsmittel verfügen. Mit diesem Projekt wurde ein Beitrag dazu geleistet, dass kleine und mittlere Unternehmen, die sich im Bereich der Herstellung von Zink-Luft-Batterien enga-

gieren zum internationalen Stand der Technik aufschließen und am wirtschaftlichen Erfolg von Zn-Luft-Batterien partizipieren können.

8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

8.1 Umgesetzte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
1. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschrittsbericht, Diskussion, Abstimmung	02.08.2016 an der FS 1 in Duisburg	02.08.2016
2. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschrittsbericht, Diskussion, Abstimmung	09.08.2017 an der FS 2 in Duisburg	09.08.2017
3. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschrittsbericht, Diskussion, Abstimmung	31.07.2018 an der FS 1 in Duisburg	31.07.2018
4. PA-Sitzung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Fortschrittsbericht, Diskussion, Abstimmung	29.01.2019 an der FS 1 in Duisburg	29.01.2019
Poster auf dem 231. Electrochemical Society Meeting	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	New Orleans, USA	28.05. bis 02.06.2017
Poster auf der Hannover Messe	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Hannover	04/2017
Poster auf der AIF Brennstoffzellenallianz	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Duisburg	01.06.2017
Poster auf dem Early Stage Researcher Seminar, organisiert vom EU-Projekt ZAS	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Ulm	23.06.2017
Vortrag auf dem Second International Zn-Air Battery Workshop	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Trondheim, Norwegen	04/2018
Poster auf der Hannover Messe	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Hannover	04/2018

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Poster auf dem 233. Electrochemical Society Meeting	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Seattle, USA	05/2018
Poster auf der AiF Brennstoffzellenallianz	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Duisburg	05/2018
Poster auf der GDCh Electrochemistry 2018	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Ulm	09/2018
Abschlussbericht	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse	Internet	2019

8.2 Umgesetzte Transfermaßnahmen nach Projektende

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Poster auf dem 235. Electrochemical Society Meeting	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Dallas, USA	05/2019
Poster auf der AiF Brennstoffzellenallianz	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Duisburg	25.06.2019
Einreichung von Publikationen bei wiss. Fachzeitschriften	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum		fortlaufend ab 02/2019
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des abgelaufenen Projektes mit dem Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen		fortlaufend ab 02/2019
Akademische Lehre von Frau Prof. Heinzl (Universität Duisburg-Essen)	Information von Studierenden zur Batterietechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben	Universität Duisburg-Essen, Durchführung von Lehrveranstaltungen	ab Sommersemester 2019

Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Der mit dem Antrag vorgelegte Plan zum Ergebnistransfer konnte im Wesentlichen wie geplant umgesetzt werden. Die Ziele und die erreichten Ergebnisse des Vorhabens konnten einem breiten Fachpublikum auf verschiedenen nationalen und internationalen Tagungen dargestellt werden. Auch außerhalb der regelmäßigen Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses wurden interessierte Unternehmen über die Zink-Luft-Batterietechnologie und den im Projektverlauf erzielten Fortschritt informiert und insbesondere KMU damit in die Lage versetzt diese für ihre eigenen Produktentwicklungen zu nutzen.

An der Universität Duisburg-Essen konnten zudem eine Reihe von Bachelor- und Masterarbeiten im Projektverlauf durchgeführt werden, die im folgenden Kapitel 9 aufgelistet sind.

9 Publikationen

Im Projektverlauf gehaltene Vorträge

1. D. Fuchs, C. Müller, T. Krause, M. Krebs, F. Mahlendorf, A. Heinzl, *Investigation of slurry rheology during discharge in zinc-air flow batteries*, Second International Zn-Air Battery Workshop, IZABW2, Trondheim, 10.-12. April 2018.

Im Projektverlauf vorgestellte Poster

1. F. Mahlendorf, C. Müller, D. Fuchs, A. Heinzl, *Development of an Advanced Zinc-Air Flow Battery*, 231st ECS Meeting, New Orleans, 28. Mai - 1. Juni 2017.
2. C. Müller, L. Feierabend, D. Fuchs, G. Topalov, C. Irsa, B. Oberschachtsiek, F. Mahlendorf, A. Heinzl, *Investigation of the zinc-slurry conductivity to predict zinc-suspension electrode performance*, Early Stage Researches Seminar - Zinc based batteries, Ulm, 23. Juni 2017.
3. F. Mahlendorf, D. Fuchs, C. Müller, A. Heinzl, T. Heinemeyer, C. Schwarz, A. Schneider, P. Behrens, *Strategies for Improved Depth-of-Discharge of Zinc-Air Flow Batteries*, 233rd ECS Meeting, Seattle, 13.-17. Mai 2018.
4. C. Müller, D. Fuchs, F. Mahlendorf, A. Heinzl, *Characteristics of Zinc-Air Flow Batteries*, Electrochemistry 2018, Ulm, 24.-27. September 2018.
5. F. Mahlendorf, D. Fuchs, C. Müller, A. Heinzl, *Strategies for Hydraulic Recharge of Zinc-Air Flow Batteries*, 235th ECS Meeting, Dallas, 26.-30. Mai 2019

An der FS 1 (UDE) wurden im Projektverlauf folgende Bachelorarbeiten durchgeführt:

1. J. Rudi, Charakterisierung des Einflusses von Additiven auf die Leitfähigkeit von Zink-Slurries, 2016.
2. T. Krause, Optimierung der Betriebsparameter einer Zink-Luft-Batterie durch Einsatz der Response-Surface Methode (RSM), 2016.
3. F. Akar, Untersuchung des Verhaltens einer Zink-Luft-Batterie beim Laden mit gepulsten Strömen, 2016.
4. S. Urselmann, Optimierung der Leistungsfähigkeit und Entladetiefe einer Zink-Luft-Batterie durch Variation der Betriebsparameter Entladestromdichte, Strömungs-geschwindigkeit und Temperatur, 2017.
5. S. Heno, Messung des Einflusses von Luftgemisch und -feuchtigkeit auf die Eigenschaften einer Zink-Luft-Batterie, 2018.
6. L. Hagendorf, Charakterisierung des Einflusses verschiedener Partikelformen und Additive auf die Leitfähigkeit von Zink-Slurries, 2018.
7. R. Sass, Untersuchung der gepulsten Betriebsweise der Zink-Luft-Batterie und Charakterisierung des kathodischen Sauerstoffdrucks, 2019

An der FS 1 (UDE) wurden im Projektverlauf folgende Masterarbeiten durchgeführt:

1. M. Bienek, Konstruktion einer Zink-Slurry-Halbzelle mit einem strömungsoptimierten Stromableiter, 2016.
2. M. El Abbadi, Wirtschaftlichkeitsanalyse der Energiespeicherung durch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien, 2017.
3. L. Wolter, Konstruktion einer Zink-Luft-Zelle mit variablem Abstand zwischen Stromableiter und Separator zur Charakterisierung von Zink-Slurries, 2017.
4. K. Brandhoff, Konstruktion einer kleinen Zink-Luft-Zelle zur Charakterisierung von Zink-Slurries, 2018.
5. T. Krause, Messung der Rheologie und der Leitfähigkeit eines Zink-Slurries in Abhängigkeit der Entladetiefe, 2018.

10 Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 19051 N. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung durch Materialproben sowie die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen gedankt.

11 Literaturverzeichnis

- [AAI] A. Akhil, et.al., „DOE/EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA,“ Sandia National Laboratories, 2013
- [AAy] A. J. Appleby, M. Jacquier, “The CGE circulating zinc/air battery: a practicable vehicle power source”; *J. Power Sources* **1** (1976) 17-34.
- [CTs] C. L. Thomas, *Minerals Yearbook - Zinc [Advance Release]*. 2016, U.S. Geological Survey.
- [DPI] „Datenblatt Powerwall 2 AC,“ Tesla, Inc., 2017.
- [EEg] Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2014 (BGBl. I S. 1066), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 21. Juni 2018 (BGBl. I S. 862) geändert worden ist.
- [EGw] E. Gülzow, "Zinc-Air: Electrical Recharge" in: A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes (Edts.): *Brennstoffzellen Entwicklung –Technologie – Anwendung*, C. F. Müller Verlag, 3. Auflage, Heidelberg, 2006.
- [FAr] F. Ausfelder, et al., Energy Storage as Part of a Secure Energy Supply. *ChemBioEng Reviews*, 2017. 4(3): p. 144-210.
- [GEs] Global Energy Storage Database. United States Department of Energy: <https://www.energystorageexchange.org>.
- [GKa] G. Kreysa and B. Hakansson, “Electrocatalysis by amorphous metals of hydrogen and oxygen evolution in alkaline solution”, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 61-83.
- [GTt] G. Toussaint, P. Stevens, L. Akroua, R. Rouget, F. Fourgeot, “Development of a rechargeable zinc/air battery”, *ECS Transactions* 28 (32) (2010) 25-34.
- [HBt] Handelsblatt. Kapazität von Heimbatteriespeichern in Deutschland in den Jahren von 2015 bis 2018 (in Megawattstunden). Statista. 25.10.2018. Available from: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/872108/umfrage/kapazitaet-von-heim-batteriespeichern-in-deutschland/>.
- [HDI] H. Düppel, „Marktübersicht: Stromspeicher für Photovoltaikanlagen,“ IKZ-Haustechnik, 2016.
- [IGc] {HYPERLINK: http://www.imerys-graphite-and-carbon.com/wordpress/wp-app/uploads/2014/04/Fuel_cells.pdf}
- [ILz] International Lead and Zinc Study Group. Weltweite Fördermenge von Zink in den Jahren 2004 bis 2017 (in 1.000 Tonnen). 25.10.2018. Available from: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/38033/umfrage/foerderung-von-zink-weltweit-seit-2004/>.
- [JR]s] *Jürgen Roes: Persönliche Mitteilung von AFC im Rahmen des EU-Projektes „Alkamonía“.*
- [KW]r] O. Haas, S. Müller, K. Wiesener, „Wiederaufladbare Zink/Luftsauerstoff-Batterien“, *Chemie Ingenieur Technik* 68 (1996) 524-542.
- [MBr] „Marktübersicht Batteriespeicher,“ C.A.R.M.E.N. e.V., Straubing, 2017.

- [OHs] O. Haas, J. van Wesemael, "Zinc-Air: Electrical Recharge" in: J. Garche et al., editors. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Amsterdam: Elsevier; 2009, Vol. 4, pp. 384–392.
- [PFr] P. C. Foller, "Improved suspension zinc/air systems as batteries for urban vehicle propulsion", J. Appl. Electrochem. 16 (1986) 527-543.
- [PPi] P. Pei, K. Wang, Z. Ma, "Technologies for extending zinc-air battery's cyclife: A review", Applied Energy **128** (2014) 315-324.
- [RGm] R. J. Gilliam, et al., A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32(3): p. 359-364.
- [SGd] S. Grund, Die Bedeutung von Recycling für die Verfügbarkeit von Zink. 2015, Deutsche Rohstoffagentur: DERA Industrieworkshop „Zink“, Hannover, 28. Januar 2015.
- [SMr] S. Müller, K. Striebel und O. Haas, „La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃: A stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes”, Electrochim. Acta 39 (1994) 1661-1668.
- [TBt] T. Burchardt, J. P. McDougall, R. F. Ngamga, H. Studiger, W. Guindy; "Metal-Air flow cell"; Patent US 2010/0330437 A1.
- [UGs] United States Geological Survey. Minenproduktion von Zink in den wichtigsten Förderländern im Jahr 2017* (in 1.000 Tonnen). 25.10.2018. Available from: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/37044/umfrage/produktion-von-zink-weltweit-nach-laendern/>.
- [VCa] V. Caramia, B. Bozzini, "Materials science aspects of zin-air batteries: a review", Mater Renew Sustain Energy (2014) 3-28.
- [VNv] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, "A review on air cathodes for zinc/air fuel cells", J. Power Sources **195** (2010) 1271-1291.
- [VVm] V. Vijayaratnam, et al., Unwanted electroless zinc plating on current collectors in zinc air batteries. arXiv preprint arXiv:1706.05929, 2017.
- [WBr] WEMAG Batteriespeicher. 2018 24.10.2018.
- [YLi1] Y. Li and J. Lu, Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice? ACS Energy Letters, 2017. 2(6): p. 1370-1377.
- [YLi2] Y. Li, H. Dai, "Recent advances in zinc-air batteries", Chem. Soc. Rev. **43** (2014) 5257-5275.
- [ZSw] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg und Umweltbundesamt (Hrsg.), Erneuerbare Energien in Deutschland 2017 - Daten zur Entwicklung im Jahr 2017. März 2018, Umweltbundesamt.