

BMBF - Projekt

Energieversorgung für Fahrzeuge mit großer Reichweite und hoher Beschleunigung (EFRB)

(Forschungsvorhaben 0327301 H)



**Abschlußbericht
Fachhochschule Mannheim
- Hochschule für Technik und Gestaltung –**

Autoren:
Prof. Dr. Volkmar M. Schmidt
Dipl.-Ing. (FH) Jean-François Drillet, MSc.

Vorwort

Der vorliegende Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben „*Mobile elektrische Energieversorgung für Fahrzeuge mit großer Reichweite und hoher Beschleunigung, EFRB*“ (Förderkennzeichen: 0327301 H) fasst die Arbeiten des Instituts für Elektrochemische Verfahrenstechnik (vormals: Institut für Umwelttechnik) an der Fachhochschule Mannheim - Hochschule für Technik und Gestaltung / Fachbereich Verfahrens- und Chemietechnik zusammen. Der Berichtszeit ist vom 01.01.2000 bis 31.12.2003.

Projektleiter: Prof. Dr. rer.nat. Volkmar M. Schmidt

Projektmitarbeiter: Dipl.-Ing.(FH) Jean-Francois Drillet, MSc.

Der Bericht ist in zwei Hauptteile untergliedert mit jeweils eigenen Seitennummerierungen:

I: Kurze Darstellung

- Aufgabenstellung
- Voraussetzungen für das Vorhaben
- Planung und Ablauf des Vorhabens
- Stand der Technik
- Zusammenarbeit mit anderen Stellen

II: Eingehende Darstellung

- Teil 1 A: Verfahrenstechnik der Zink/Luft-Batterie
- Teil 1 B: Simulation der Zn/Luft-Batterie mit Matlab-Simulink
- Teil 1 C: Zn/Luft-Batteriemodell mit Fluent
- Teil 2 A: Li-Ionen-Batterie
- Teil 2 B: Nickel-Metallhydrid-Batterie
- Teil 3 A: Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI
- Teil 3 B: Membranelektrolyse

Beide Teile sind in dem vorliegenden Band zusammengefasst.

Die Autoren bedanken sich bei den Mitarbeitern des Bremer Instituts für Betriebstechnik und angewandte Arbeitswissenschaft (BIBA), insbesondere bei Dipl.-Ing. M. Sorg und Herrn Prof. Dr. H. Selzer (Projektleitung) für die gute und konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Ebenso gilt der Dank den Mitarbeitern des Kompetenzzentrums für emissionsarme Nutzfahrzeuge im Werk Mannheim der DaimlerChrysler AG.

Des Weiteren möchten sich die Autoren bei den Herrn Profs. Dr. H. Michel, Dr. U. K. Trägner und Dr. W. Diewald für die wertvolle Unterstützung bei den jeweiligen Simulationsmodellen bedanken.

I: Kurze Darstellung

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung 3

Vorraussetzungen für das Vorhaben 4

Planung und Ablauf des Vorhabens 5

Stand der Technik 9

Zusammenarbeit mit anderen Stellen 10

Aufgabenstellung

Die Arbeitspakete der FHTG Mannheim innerhalb des EFRB-Projektes haben ihren Schwerpunkt in der Reaktions- und Verfahrenstechnik der Zn/Luft-Batterie. Begleitend zu den Arbeiten im BIBA und im KEN sollte die kommerzielle Batterie der Firma Electric Fuel / Israel charakterisiert werden. Dazu sollte in Zusammenarbeit mit dem BIBA ein Batteriemodell entwickelt werden. In Absprache mit den Projektpartnern sollten andere Batteriesysteme getestet werden.

Die einzelnen Arbeitspakete werden wie folgt bezeichnet:

1. Charakterisierung der Zink/Luft-Batterie

- Elektrochemie der Zn/Luft-Batterie (50V, 325 Ah, EFL)
- Aufbau des Teststandes an der FHTG Mannheim
- Messungen an einem Batteriemodul (47 Zellen) an der FHTG Mannheim und im KEN
- Erstellung eines Batteriemodell mit Hilfe von Matlab-Simulink und Fluent

2. Test anderer Antriebsbatterietypen

- Li-Ionen-Zelle (3,5 V, 38Ah, Saft)
- NiMH-Batterie (6V, 68 Ah, Saft)

3. Kooperation mit K-UTEC

- Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI
- Regenerierung einer Na₂SO₄-Prozesslösung mit Hilfe der Elektrodialyse

Die Arbeiten zu Punkt 3. waren ursprünglich nicht geplant. Im Rahmen der Kooperationsgespräche ergab sich diese Kooperation mit K-UTEC über das Recycling von Natriumsulfat-haltigen Prozesslösungen.

Vorraussetzung für das Vorhaben

Mit finanziellen Mitteln aus einer Stiftungsprofessur der DaimlerChrysler AG wurde seit 1997 das Institut für Umwelttechnik aufgebaut. Mit der Entwicklung des Schwerpunktes Elektrochemische Verfahrenstechnik, das als Wahlfach in den Studiengängen Verfahrenstechnik und Chemische Technik angeboten wird, wurde das Institut 2003 in „Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik“ umbenannt. Leiter des Instituts ist Prof. Dr. Volkmar M. Schmidt, dem ein weiterer Kollege, Herr Prof. Dr. Ulrich K. Trägner (Schwerpunkt: Prozesssimulation und Mechanische Verfahrenstechnik) und ein aus der Stiftungsprofessur finanzierte Mitarbeiterin, Frau Dipl.-Ing.(FH) Natascha Heß-Mohr zugeordnet sind. Der aus den Personalmitteln des EFRB-Projektes finanzierter Mitarbeiter ist Herr Dipl.-Ing.(FH) J.-F. Drillet, MSc..

Das Institut verfügt über folgende für das EFRB-Projekt relevante Ausstattung:

- Computergesteuerte elektronische Last (Digatron)
- Teststand für konventionelle Batterie- und Moduls (z.b. Blei-Batterie, Nickel-Metallhydrid-Batterie, etc.)
- Elektrodialyse-Teststand zur mit Durchflussreaktor
- Elektrochemischer Teststand (Zyklische Voltammetrie, Elektrochemische Impedanzspektroskopie)
- Laborcomputer mit Software für die Messdatenerfassung und Auswertung

Des Weiteren verfügt das Institut über zwei Teststände für Brennstoffzellen und einen elektrochemischen Abwasserreaktor. Diese wurden jedoch für das EFRB-Projekt nicht eingesetzt.

In einem Vorläufer-Projekt konnten wertvolle Erfahrungen auf dem Gebiet der Zink/Luft-Batterien gemacht werden. Es handelt sich um ein von der Karl-Völker-Stiftung in Mannheim gefördertes Projekt „Verfahrenstechnik der Zink/Luft-Batterie“ (Laufzeit 01.01.1999 – 31.12.2000), in dem mechanisch und elektrisch wiederaufladbare Zn/Luft-Zellen untersucht wurden.

Planung und Ablauf des Vorhabens

Gemäß Projektantrag und nach Absprachen mit den Projektpartnern wurden die Arbeitspakete der FHTG Mannheim definiert:

Teil 1 A: Verfahrenstechnik der Zink/Luft-Batterie

Im Rahmen des EFRB-Projektes wurde ein Modul und Einzelzellen der kommerziellen Zink/Luft-Batterie der israelischen Firma Electric Fuel Lim. (EFL) elektrochemisch charakterisiert. Folgende Aspekte wurden dabei beachtet:

- Korrelation zwischen Ladezustand und Ruhespannung
- Kapazitätsverhalten in Abhängigkeit vom Entladestrom
- Kapazitätsverhalten in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur
- Einfluss der Elektrolyttemperatur auf die Batteriespannung
- Ermittlung des Sauerstoffbedarfes
- Bestimmung des Ladezustandes mit der Hilfe eines Batteriemodells
- Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Lebensdauer des CO₂-Filters

Dieses Arbeitspaket wurde in einzelne zeitlich aufeinander folgende Abschnitte unterteilt. Der erste Teil soll dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Lebensdauer des CO₂-Filters gewidmet werden.

Im zweiten Teil wurde der Zusammenhang zwischen Ladezustand und Ruhespannung der Zink/Luft-Batterie untersucht. Dazu wurden Prozessparameter wie Temperatur-Koeffizient, Zellspannung und Zellwiderstand in Abhängigkeit vom Ladezustand, Stromstärke und Elektrolyttemperatur ermittelt. Zur Erstellung eines Batteriemodells in BIBA wurden folgende Messungen durchgeführt: 78, 52 und 26A-Entladung bei jeweils 60, 45 und 30 °C-Elektrolyttemperatur. Zusätzlich wurden bei 20, 40, 60, 80 % DOD Strom-Spannungskurven von 10 bis 100 A in 10 A-Schritte bei 50 °C aufgenommen.

Der Sauerstoffbedarf der Zink-Luft-Batterie wurde anhand von 5 sukzessiven Stromspannungskurven von bis 100 A bei unterschiedlichen Luftdurchflüssen von 14 bis 30 m³/h geprüft.

Zu diesem Thema wurde eng mit den beiden Projektpartnern KEN/DaimlerChrysler und BIBA/Universität Bremen zusammengearbeitet. Hier ist insbesondere der Test eines kompletten Zn/Luft-Moduls mit 47 Zn-Anoden im KEN/Mannheim zu nennen. Mit dem BIBA wurde gemeinsam der CO₂-Filter für das Zn/Luft-Batteriesystem ausgelegt und die Materialien getestet. Herr Drillet von der FHTG Mannheim war schließlich maßgeblich an der Inbetriebnahme des kompletten Batteriesystems aus 6 Zn/Luft-Modulen beteiligt. Diese beinhaltete die Bestückung der einzelnen Module mit den Zn-Anoden, das Befüllen mit Elektrolyt und anschließende Testmessungen.

Teil 1 B: Simulation der Zn/Luft-Batterie mit Matlab-Simulink

Hierbei wurde mit Hilfe von Matlab-Simulink die Simulation einer Entladung der EFL-Zink/Luft-Batterie bei einem Entladestrom von 78 A und Elektrolyttemperatur von 45 °C simuliert.

Hauptziel dieser Arbeit war die Implementierung eines mathematischen Batterie-Modells zu zur Beschreibung des Spannungsverlaufs während der Entladung, des Ladezustands sowie die Temperatur der Batterie während einer Entladung bei konstantem Strom.

Zu diesem Thema wurde eng mit dem BIBA zusammengearbeitet. Die Arbeiten bauen auf erste Ansätze aus dem BIBA mit einem Matlab-Simulink-Modell auf.

Teil 1 C: Modellierung mit Fluent

In einem ersten Schritt wurde ein zweidimensionales Zink/Luft-Batterie-Modell mit der Software Gambit erstellt und anschließend in Fluent importiert.

Die von Fluent benötigten kinetischen Parameter, wie Aktivierungsenthalpie, präexponentieller Faktor sowie Reaktionsordnung der Zn-Oxidation bzw. O₂-Reduktion wurden in einer 15 %igen KOH-Lösung experimentell bestimmt. Hierzu wurden aus praktischen Gründen eine Laborzelle für Gasdiffusionselektrode und eine glatte Zn-Elektrode der Fa. Hauner GmbH benutzt.

Da der präexponentielle Faktor in der Arrhenius-Gleichung bei einer definierten Temperatur in direktem Zusammenhang mit dem Elektrodenpotential steht, sollte die Simulation den Entladestrom liefern.

Letztlich wurde ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit einer Entladung der kommerziellen EFL-Zink/Luft-Batterie bei 1V-Entladespannung pro Zelle durchgeführt.

Teil 2 A: Li – Ionen - Batterie

Die erste Aufgabe bestand zunächst in der Planung und Konstruktion eines Batterieteststandes für Lithium-Ionen Batterien, der die wichtigen Sicherheitsaspekte Brandschutz und Schutz vor Beschädigungen abdecken sollte. Nach der Fertigstellung wurden Entladevorgänge sowie Strom-Spannungskurven an einer 38 Ah Lithium-Ionen-Zelle der Firma SAFT (Frankreich) durchgeführt und mit den Angaben des Herstellers verglichen.

2 B: Nickel-Metallhydrid-Batterie

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung einer kommerziellen 6V-Nickel-Metallhydrid-Batterie für Hybridfahrzeuge der Fa. Saft (F) vom Typ NHP680 mit einer Nennkapazität von 68 Ah.

Hierzu wurden zunächst Entlade- bzw. Ladeversuche bei unterschiedlichen konstanten Endladeströmen durchgeführt. Die Entladezeiten reichten dabei von ca. fünf Stunden (C5-Entladung) bis zu fünfzehn Minuten (4C-Entladung). Des Weiteren wurden Strom-Spannungskurven aufgenommen sowie der Batterie-Innenwiderstand bestimmt. Abschließend wurden die erhaltenen Daten in ein Ragone-Diagramms eingetragen und mit anderen Batterietypen verglichen.

Teil 3 A: Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI

Ziel dieser Arbeit war zunächst die Ermittlung der pH- bzw. Temperaturabhängigkeit der Zn(OH)₂-, Ni(OH)₂- und Co(OH)₂-Fällung in einer wässrigen Lösung mit Hilfe der OLI-Software. Als Titrationsmittel wurden NaOH und H₂SO₄ zugegeben. Letztlich wurde in Hinblick auf die von der Fa. K-UTECH bei der Ni(OH)₂-Fällung anfallende Mutterlauge unter Beachtung von Zn- bzw. Co-Spurenelementen modelliert.

Teil 3 B : Membranelektrolyse

Voruntersuchungen sollten Auskünfte liefern, inwiefern die Spaltung der NaSO₄-Prozesslösung (Fa. K-UTECH) mittels Membranelektrolyse zu H₂SO₄ bzw. NaOH durchführbar ist. Dabei waren folgende Punkte zu klären:

Welche maximale Eduktkonzentration sind für die Natronlauge und die Schwefelsäure bei gegebener Stromdichte und Natriumsulfatkonzentration erreichbar? Der Einfluss der hohen pH-Wert der Na₂SO₄-Lösung sowie der Spurenelementen Zn und Co auf die Ionen-Austauschermembranen wurde dabei untersucht. Zuletzt wurde der spezifische Energiebedarf der NaOH- und H₂SO₄-Herstellung ermittelt.

Stand der Technik

In der jüngeren Vergangenheit sind eine Reihe von Elektrofahrzeuge mit Batterien als Energiespeicher entwickelt worden. Auf Grund geringer Energiedichte hat sich jedoch die klassische Batterie in Fahrzeugen, nämlich die Blei-Batterie, nicht durchsetzen können. Alkalische Zink/Luft-Batterien sind dagegen aufgrund ihrer hohen Energiedichte, welche bei bis zu 200 Wh/kg liegt, potentielle Energiespeicher für die Elektrotraktion (zum Vergleich: 30 Wh/kg für eine Blei-Batterie [1]). Hinzu kommt geringe Toxizität der Zn/Luft-Zelle und ihre gute Recyclingfähigkeit gegenüber den heute im Gebrauch befindlichen Nickel/Cadmium- und Blei/Bleiodioxid-Batterien.

Im EFRB-Projekt ist eine Zn/Luft-Batterie eine zentrale elektrochemische Speichereinheit. Zu Projektbeginn war nur die Zellen von EFL auf dem Markt verfügbar. Eine ausführlichere Darstellung zum Stand der Technik der Zn/Luft-Batterie findet sich in der eingehenden Darstellung (siehe II, Seite 1 ff).

Literatur:

- [1] V.M. Schmidt: Elektrochemische Verfahrenstechnik - Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Projektpartner im EFRB-Projekt sind:

- BIBA/Universität Bremen
- DaimlerChrysler AG, Kompetenzzentrum für emissionsarme Nutzfahrzeuge (KEN),
Werk Mannheim und Dornier, Friedrichshafen
- Kali-Umwelttechnik (K-UTEK), Sondershausen
- Epcos AG, Heidenheim
- Varta AG (jetzt NBT), Hannover

Insbesondere mit dem BIBA in Bremen und mit dem KEN wurde intensiv auf dem Gebiet der Zn/Luft-Batterie zusammengearbeitet (siehe oben). Zum Recycling von Natriumsulfathaltigen Prozesslösungen hat sich im Laufe des Projektes eine Zusammenarbeit mit K-UTEK ergeben (siehe Teil 3 A und B, Seite 200ff und 219ff in der eingehenden Darstellung).

Weitere Partner sind das Paul-Scherrer-Institut in Villigen/Schweiz, mit dem im Rahmen des Karl-Völker-Projekts „Verfahrenstechnik der Zink/Luft-Batterie“ kooperiert wurde. Innerhalb der FHTG Mannheim arbeitet der Projektleiter mit Kollegen Trägner aus demselben Institut auf dem Gebiet der Prozesssimulation zusammen (Brennstoffzellen-Systeme und Gasaufbereitung für Brennstoffzellen). Weiter hat Prof. Trägner eine große Expertise auf dem Gebiet der Simulation von Elektrolytlösungen mit dem kommerziellen Softwarepaket OLI (siehe dazu Teil 3 A in der eingehenden Darstellung, Seite 200 ff.).

Inhaltsverzeichnis

Teil 1 A: Verfahrenstechnik der Zn/Luft-Batterie

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 5

2.1 Elektrodenreaktionen 5

2.1.1 Entladevorgang 5

2.1.2 Ladevorgang 6

2.2 Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffverbrauchs 8

2.3 Batterie-Innenwiderstand 10

3 Zell –bzw. Moduldaten 12

3.1 Einzelzelle 12

3.2 Modul 15

4 Versuchsaufbau 18

4.1 Entlademesstand 18

4.2 R&I – Fließbild 19

4.3 Komponenten 21

4.3.1 Reaktionsluft-Gebläse 21

4.3.2 Kühlluftgebäse 22

4.3.3 Feuchtesensoren 23

4.3.4 CO₂-Sensor 25

4.3.5 Temperatursensor 25

4.3.6 Luftmassenmesser 26

4.3.7 Befeuchtereinheit 29

4.3.8 CO₂-Filter 30

4.3.9 Batterieprüfstand 31

4.3.10 TDS-Belegung und – Einstellung 32

5 Versuchsdurchführung 34

5.1 Allgemeine Beschreibung 34

5.1.1 Inbetriebnahme eines neuen Moduls 34

5.1.2 Modultest 35

5.1.3 Neubestückung eines entladenen Moduls 35

5.1.4 Modullagerung 36

5.1.5 Modulwartung 36

5.1.6 Lagerung der Anoden 36

5.1.7 CO₂-Einfluß 36

5.2 Messplan 37

5.3 Elektrische Inbetriebnahme eines neuen Moduls 38

6 Ergebnisse 41

6.1 CO₂-Filter 41

6.2 Messungen mit dem ersten Modul 42

6.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Zellspannung 43

6.2.2 Ruhespannung 45

6.3	Messung mit dem zweiten Modul	46
6.3.1	Ruhespannungsverhalten	46
6.3.2	Entladeverhalten	48
6.3.3	Stromspannungskurve	52
6.3.4	Ragone-Diagramm	55
6.3.5	Reaktionsluftversorgung	56
7	Zusammenfassung	58
7.1	CO ₂ -Filter	58
7.2	Messungen an dem ersten EFL-Modul	58
7.3	Messungen an dem zweiten EFL-Modul	59
8	Ausblick	62
	Literaturverzeichnis	63

Teil 1 B: Simulation der Zn/Luft-Batterie mit Matlab-Simulink

1	Einleitung	66
2	Grundlagen	67
2.1	Batterie-Innenwiderstand	67
2.2	Batteriemodell	69
2.1.1	Entlademodell	69
2.1.2	Ladezustandsmodell	70
2.1.3	Thermische Modell	71
3	Messdaten	72
4	Simulation mit Matlab-Simulink	73
4.1	Blockschaltbild	73
4.2	Matlab-Programme	79
5	Ergebnisse	91
6	Zusammenfassung	95
7	Literatur	94

Teil 1 C: Modellierung mit Fluent

1	Einleitung	96
2	Grundlagen	97
2.1	Reaktionsgeschwindigkeit	97
2.1.1	Chemische Reaktionen	97
2.1.2	Elektrochemische Reaktionen	100
2.2	Reaktionsordnung	103
2.2.1	Chemische Reaktionen	103
2.2.2	Elektrochemische Reaktionen	104
2.3	Stromdichte	105
2.4	Transport- und Reaktionsgleichung	106
2.4.1	Grundgleichungen	106
2.4.2	Transport-Gleichung für Spezies in Fluent	109
2.4.3	Laminar Finite-Rate-Modell	110
2.4.4	Diskretisierung	111
2.5	Migration	115

3 Experimenteller Teil	116
3.1 Sauerstoff-Reduktion	116
3.1.1 Reaktionsordnung	116
3.1.2 Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor	119
3.2 Zink-Oxidation	120
3.2.1 Reaktionsordnung	120
3.2.2 Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor	124
3.3 Zink/Luft-Batterie	125
4 Modellerstellung	127
4.1 Modell in Gambit	127
4.2 Modell in Fluent	130
4.2.1 Parametereinstellung	130
4.2.2 Simulationsparameter	135
5 Simulationsergebnisse	137
5.1 Simulationsstrategie	137
5.2 Zink/Luft-Simulation	138
5.2.1 Reaktionsgeschwindigkeit	138
5.2.2 Iteration	140
5.2.3 Spezies	141
5.2.4 Entladekurve	144
5.2.5 Modellvalidierung	147
6 Zusammenfassung	149
7 Ausblick	151
8 Literaturverzeichnis	152

Teil 2 A: Li – Ionen – Batterie

1 Einleitung	154
2 Grundlagen	156
2.1 Lithium-Ionen-Batterie	156
2.2 Elektrochemische Reaktionen von Li-Ionen-Batterien	159
3 Versuchsaufbau und Herstellerdaten	160
3.1 Versuchsaufbau	160
3.2 Herstellerdaten	161
4 Ergebnisse	162
4.1 Testreihe und Standardladevorgang	162
4.2 Entladekurven	163
4.3 Strom-Spannungskurven	166
4.4 Ragone-Diagramm	170
5 Zusammenfassung	172
6 Ausblick	173
7 Literaturverzeichnis	174

Teil 2 B: Nickel-Metallhydrid-Batterie

1 Einleitung 176

2 Grundlagen 178

2.1 Allgemeines 178

2.2 Elektrodenreaktionen 178

3 Herstellerdaten 182

4 Ergebnisse 184

4.1 Entlade- bzw. Ladevorgang 184

4.2 Entladekurven 186

4.3 Strom-Spannungskurven 188

4.4 Batterie-Innenwiderstand 190

4.5 ECE15-L-Zyklus 191

4.6 Ragone-Diagramm 194

4.7 Selbstentladung 195

5 Zusammenfassung 197

Literaturverzeichnis 198

Teil 3 A: Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI

1 Einleitung 200

2 Ergebnisse 201

2.1 ZnSO₄-Modell 201

2.1.1 1 x 10⁻⁵ M ZnSO₄ 203

2.1.2 1 x 10⁻³ M ZnSO₄ 204

2.2 CoSO₄-Modell 205

2.2.1 1 x 10⁻⁵ M CoSO₄ 206

2.2.2 1 x 10⁻¹ M CoSO₄ 207

2.3 NiSO₄-Modell 209

2.3.1 1 x 10⁻⁷ M NiSO₄ 210

2.3.2 1 x 10⁻¹ M NiSO₄ 211

2.4 Ni(OH)₂-Fällung 212

2.4.1 pH-Übersicht bei 20 °C 213

2.4.2 Temperatur-Übersicht 215

3 Zusammenfassung 217

4 Literaturverzeichnis 217

Teil 3 B: Membranelektrolyse

1 Einleitung 219

2 Grundlagen 222

2.1 Elektromembranverfahren 222

2.2 Membranelektrolyse 223

2.3 Eigenschaften und Charakterisierung der Ionenaustauschermembranen 224

3 Versuchsaufbau 227

3.1 Verfahrenstechnik der Versuchsanlage 227

3.2 Der Stack vom Typ MP (ElectroCell AB/Schweden) 229

4 Versuchsdurchführung 234

4.1 Referenzlösung 234

4.2 Prozesslösung 234

5 Ergebnisse 236

5.1 Referenzlösung 236

5.2 Prozesslösung 239

5.3 Ionenaustauschermembran 243

6 Zusammenfassung 245

7 Ausblick 246

8 Literaturverzeichnis 247

Nutzen und Verwertung der Arbeiten an der FHTG im EFRB-Projekt 249

Fortschritte auf dem Gebiet 250

Erfolgte Publikationen 251

II: Eingehende Darstellung

TEIL 1 A

Verfahrenstechnik der Zink/Luft-Batterie

1 Einleitung

Im Hinblick auf den kalifornischen Clean Air Act, nach dem ab dem Jahr 2001 5 % aller neuzugelassenen Fahrzeuge keinen Schadstoffausstoß nachweisen dürfen, und auf weltweit Reduzierung des CO₂-Ausstosses haben emissionsfreie Antriebskonzepte an Stellenwert gewonnen. Hierbei sind kostengünstige Materialien bei geringem Gewicht, hoher Umweltverträglichkeit und die Einhaltung sicherheitsrelevanter Aspekte, die Hauptforderungen an ein solches Konzept. Die unterschiedlichsten Energiespeicher und -umwandler sind am besten über den Vergleich von Energie- und Leistungsdichte zu beurteilen. Alle gängigen im Handel befindlichen Systeme werden in Bezug auf Energiedichte und Leistungsdichte (Ragone-Diagramm) nachfolgend miteinander verglichen.

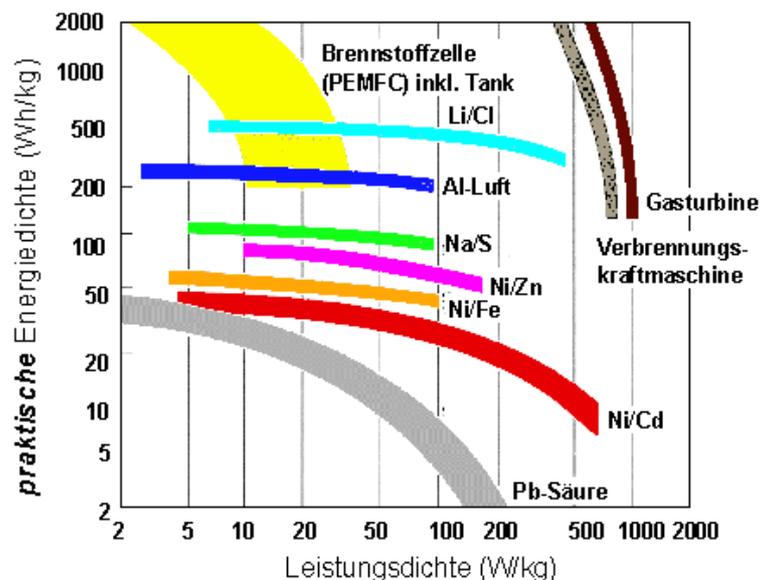


Abbildung 1-1: Energiedichte/Leistungsdichte-Diagramm [1]

Aus Abbildung 1-1 kann man die Abhängigkeit der praktischen Energiedichte von der jeweils abgegebenen Leistungsdichte galvanischer Elemente erkennen. Man sieht, dass bei allen Systemen die Energiedichte mit zunehmender Leistung sinkt. Es wird deutlich, dass aufgrund ihrer geringen Energiedichte die Bleibatterie für Elektrotraktion-Anwendungen ungünstig ist. Dagegen haben Metall/Luft-Batterien eine höhere Energiedichte als die herkömmlichen Batterien. Gegenüber der Aluminium/Luft-Batterie konnte sich die Zink/Luft-Batterie wegen der besseren Aufarbeitung des Zinks durchsetzen. Alkalische Zink/Luft-Batterien sind aufgrund ihrer hohen Energiedichte, welche bei bis zu 200 Wh/kg [2] liegt, potentielle Energiespeicher für die Elektrotraktion (zum Vergleich: 30 Wh/kg für eine Blei-Batterie [3]).

Hinzu kommt ihre geringe Toxizität und ihre gute Recyclingfähigkeit gegenüber den heute im Gebrauch befindlichen Nickel/ Cadmium- und Blei/Bleiodioxid-Batterien. In Tabelle 1-1 sind die mittleren spezifischen Energien relevanter Energiespeicher-Systeme in Wh/kg und Energiedichten in Wh/l aufgetragen. Mit 200 Wh/kg erscheint die Zink-Luft-Batterie ein potentieller Kandidat für die Elektrotraktion zu sein.

System	spezifische Energie Wh/kg	Energiedichte Wh/l
Pb	30	100
NiCd (Nickel/Cadmium)	40	120
NiMH (Nickel/Metallhydrid)	70	200
Na/NiCl ₂ (Natrium/Nickelchlorid)	90	120
Na/S (Natrium/Schwefel)	100	130
Li-Ion	120	350
Zink/Luft	200	220
Benzin	12000	8000

Tabelle 1-1: Vergleich gravimetrischer und volumetrischer Energiedichten [2,3,4]

In einem von der Karl-Völker-Stiftung / Mannheim finanzierten Projekt [5] wurden an der FHTG Mannheim Untersuchungen an einer mechanisch wiederaufladbaren Zn/Luft-Batterie vom Typ ZOXY P280 der Fa. ChemTek (Oberderdingen) [6, 7] und an einer elektrisch wiederaufladbaren 20Ah-Laborzelle von Paul Scherrer Institut (Villingen, CH) vorgenommen [7-10]. Diese unterscheidet sich von der im EFRB-Projekt verwendeten EFL-Batterie darin, dass die Sauerstoff-Elektroden der PSI-Zelle mit einem so genannten bifunktionellen Katalysator versehen sind. Der verwendete bifunktionelle Perovskit-Katalysator ermöglicht sowohl die Sauerstoffreduktion beim Entladen als auch die Sauerstoffentwicklung beim Laden [11-15].

In dem vorangegangenen Projekt konnte das Institut für Umwelttechnik (jetzt Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik) wertvolle praktische Erfahrung im Umgang mit Zink/Luft-Batterie und deren elektrochemischer Charakterisierung machen. Damit konnte die FHTG Mannheim als Partner im EFRB-Projekt auftreten.

Wie in Abb.1-1 zu erkennen ist, besitzen Metall/Luft-Systeme eine relativ geringe Leistungsdichte von bis max. 100 W/kg, welche für eine Traktionsanwendung unzureichend ist [16]. Das Konzept des EFRB-Projektes (siehe Abb. 1-2) beruht auf der Kombination

energiereicher Zink/Luft-Batterien (Electric Fuel Limited) mit einem leistungsreichen System aus NiMH-Batterien (Varta) und Superkondensatoren (Epcos). Auf dieser Basis sollen im Kompetenz-center für Emissionsfreie Nutzfahrzeuge KEN (DaimlerChrysler AG, Werk Mannheim) zwei Fahrzeuge ausgerüstet werden. Das Konzept des EFRB-Projektes mit den elektrochemischen Speichereinheiten (Zn/Luft-Batterie, Nickel-Metallhydrid-Batterie und Superkondensatoren) mit den elektrotechnischen Komponenten zeigt Abb. 1-2.

Die Hauptaufgabe der FHTG Mannheim innerhalb des EFRB-Projektes bestand darin, die Zink/Luft-Batterie elektrochemisch zu charakterisieren. Die experimentellen Daten sollten in Kooperation mit dem BIBA an der Universität Bremen die Grundlage zur Erstellung eines Batteriemodells dienen. Dazu wurde ein Messstand mit der erforderlichen Prozessüberwachung für ein EFL-Modul aufgebaut. Im Rahmen einer Studienarbeit wurden von Studenten des Studienganges Verfahrenstechnik die ersten Messungen an einem gebrauchten EFL-Modul mit 7 von 47 Zellen durchgeführt[17]. Aufgrund von defekten Sauerstoffelektroden konnte jedoch nur eine einzige Entladung vollständig aufgenommen werden. Dabei wurde eine Kapazität von ca. 280 Ah gemessen, welche ein Verlust von ca. 14 % im Vergleich zu den Herstellerdaten (Nennkapazität: 325 Ah) ist. Dies wurde auf eine Alterung der Zink-Anoden zurückgeführt, die offenbar nicht nach Anforderungen des Herstellers gelagert wurden.

Daraufhin wurden zur Fortführung des Projektes ein neues Modul sowie neue Zink-Elektroden im Dezember 2001 bei BIBA aufgefördert. Im April 2002 konnte das EFRB-Projekt an der FHTG auf neuer Basis fortgesetzt werden.

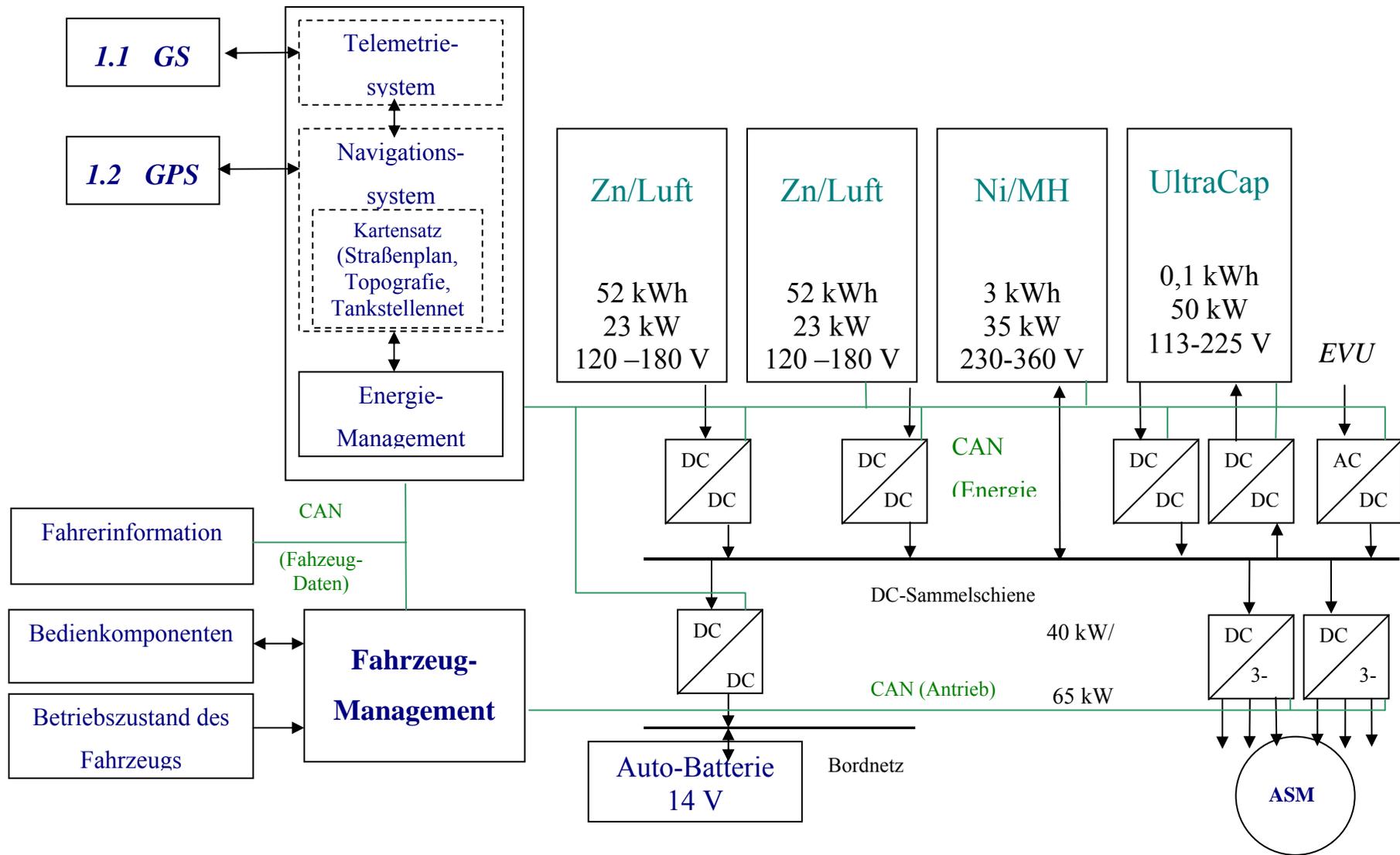


Abbildung 1-2: EFRB-Konzept

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Elektrodenreaktionen einer Zink/Luft-Batterie beim Entladen bzw. Laden dargestellt. Danach werden die theoretische Energiedichte und der stöchiometrische Sauerstoffverbrauch berechnet und schließlich grundlegende Erkenntnisse über den Batteriewiderstand erläutert.

2.1 Elektrodenreaktionen

2.1.1 Entladevorgang

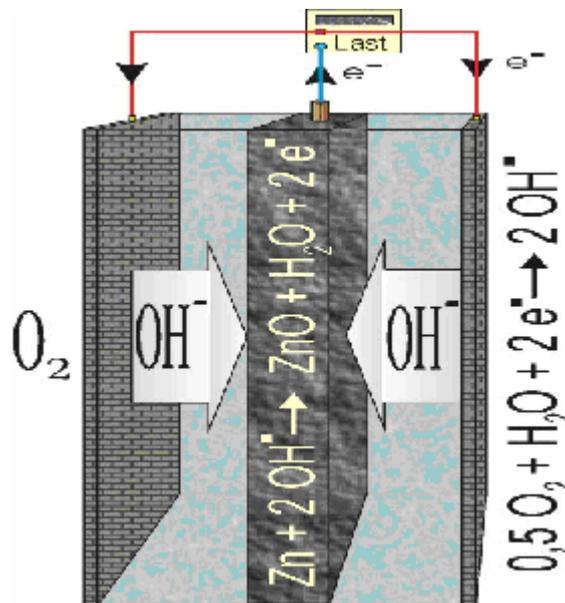


Abbildung 2-1: Entladevorgang einer Zink/Luft-Batterie

In Abb. 2-1 sind die im alkalischen Elektrolyten stattfindenden Elektrodenreaktionen bei pH 14 dargestellt. An der Zink-Anode bildet sich Zinkat ($Zn(OH)_4^{2-}$) als Zwischenreaktionsprodukt:



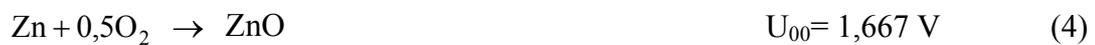
Aus zinkhaltiger Lösung wird bei Übersättigung Zinkoxid abgeschieden:



An den Sauerstoff-Kathoden werden Hydroxid-Ionen freigesetzt:



Damit ergibt sich die Bruttoreaktion:



Die Gleichgewichtsspannung U_{00} ergibt sich als Differenz der jeweiligen Elektroden-Potentialen E_{00} , wie folgt:

$$U_{00} = E_{00} (\text{Kathode}) - E_{00} (\text{Anode}) \quad (5)$$

2.1.2 Ladenvorgang

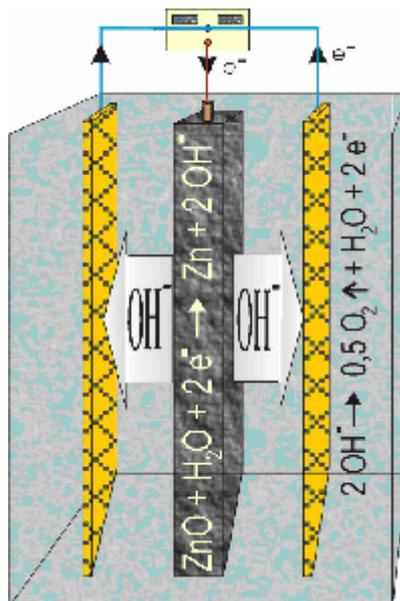


Abbildung 2-2: Wiederaufladung einer Zink/Luft-Batterie

In Abb. 2-2 sind die im alkalischen Elektrolyten stattfindenden Elektrodenreaktionen bei pH 14 dargestellt.

An der Sauerstoff-Anode entstehen aus Hydroxid-Ionen Wasser und molekularer Sauerstoff:



An der Zink-Kathode wird metallisches Zink zurückgebildet:



Da der Katalysator für die Sauerstoffentwicklung ungeeignet ist, muss die Wiederaufladung der entladene EFL-Zinkanoden außerhalb der Batterie in einer separaten Ladestation vorgenommen werden.

2.2 Berechnung des stöchiometrischen Sauerstoffverbrauches

Zunächst wird der stöchiometrische Sauerstoffverbrauch für die vollständige Oxidation von 100 g Zink zu Zinkoxid berechnet.

Mit den folgenden Werten kann die Stoffmenge an Zink ermittelt werden:

$$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{100}{65,4} \left[\frac{\text{g} \cdot \text{mol}}{\text{g}} \right] = 1,53 \text{ mol}$$



Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie nach Gleichung (4) werden ein Mol Zink und ein halbes Mol Sauerstoff eingesetzt, d.h.:

$$n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{Zn}) = 0,77 \text{ mol}$$

Diese Stoffmenge wird auf das erforderliche Gewicht an Sauerstoff umgerechnet.

$$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 0,77 \cdot 32 = 24,6 \text{ g} \quad (8)$$

Mit einer Dichte von 1,31 g/l bei 25°C für Sauerstoff (5) ergibt sich:

$$V(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{\rho(\text{O}_2)} = \frac{24,6}{1,31} \left[\frac{\text{g} \cdot \text{l}}{\text{g}} \right] = 18,8 \text{ l} \quad (9)$$

Bei einer Zinkmasse von 100 g ergibt sich ein Sauerstoffbedarf von 18,8 l. Dieser Wert kann auf die aktive Masse umgerechnet werden. Somit errechnet sich ein Wert von 0,19 l Sauerstoff pro einem Gramm Zink.

Eine mit KOH vorgetränkte EFL-Zinkelektrode wiegt im Durchschnitt 920 g +/- 20g. Wie aus der Batterietechnologie bekannt ist, machen der Stromkollektor, die elektrischen Anschlüsse und der Elektrolyt 13% des gesamten Anodengewichtes aus. Damit bleiben noch ca. 800 g an Zink übrig. Der Luftbedarf, der zur einen vollständigen Modulentladung mit 47 Zellen benötigt wird, beträgt dann:

$$800 \text{ g} * 47 \text{ Zellen} * 0,191 * 5 = 35720 \text{ l}_{\text{Luft}}$$

Eine 78A-Entladung benötigt dann folgenden Luftvolumenstrom:

$$V = \frac{35720 \text{ l} * 78 \text{ A}}{325 \text{ A} * h} = 8572,8 \text{ l} / h$$

Der Hersteller sieht einen Luftdurchfluss von 22 m³/h bei einer ca. 4stündigen Entladung vor, welcher einem Stöchiometriefaktor von ca. 2,6 entspricht.

2.3 Batterie-Innenwiderstand

Die aus der Reaktion von Zink zu Zinkoxid abzuführende Wärme besteht hauptsächlich aus der Reaktionswärme und den Joule'schen Verlusten, die sich über den Batteriewiderstand berechnen lassen. Da der Ohm'sche Widerstand über die Zeit nicht konstant bleibt, sondern während der Oxidation von Zink zu Zinkoxid kontinuierlich steigt, lässt sich die gesamte Wärme folgendermaßen berechnen:

$$q_{gesamt} = q_{reaktion} + q_{joule} \quad (10) \quad U_o^{th} = \frac{\Delta_R G}{Z.F} \quad (11)$$

mit

$$dq_{joule} = -\int_o^t I^2 \cdot R \cdot dt \quad (12) \quad \text{und} \quad q_{reaktion} = -(I \cdot U_o^{th} - I \int_o^t u_z dt) \quad (13)$$

Besonders kritisch für die Auslegung des Kühlaggregates stellt sich die Endphase der Entladung dar. Erwartungsgemäß steigt dann der Batteriewiderstand R exponentiell an, so dass man bei der Auslegung der notwendigen Kühlleistung einen Kompromiss eingehen muss. Eine Überdimensionierung führt vor allem im Fall einer Luftkühlung zu einer wesentlichen Reduzierung des nutzbaren Raums im Fahrzeug und u. U. zu technischen Schwierigkeiten bei der Spannungsversorgung des Gebläses. Da die Batteriespannung temperaturabhängig ist und erfahrungsgemäß bei ca. 50 – 60 °C ein Optimum erreicht hat, kann die abzuführende Energie über die Temperaturdifferenz zwischen Kühlluft und Elektrolyt berechnet werden.

Der Batterie-Innenwiderstand läßt sich mit folgender Formel ausrechnen:

$$R_{inn} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (14)$$

Dabei werden die kapazitiven Anteile vernachlässigt. Hierzu soll die Batterie dynamisch belastet werden. Als entsprechende Stromwerte wurden hier 78 und 0,5 A ausgewählt. Die Ladung wurde mit Hilfe der Ruhespannung bei 60 °C bestimmt (siehe Abbildung 2-3). Bei einer vollständig aufgeladenen Zelle (0 % DOD) liegt der Innenwiderstand bei ca. 3 mΩ. Mit zunehmender Entladetiefe steigt dieser Wert linear mit der Zeit auf 4 mΩ bei 80 % DOD.

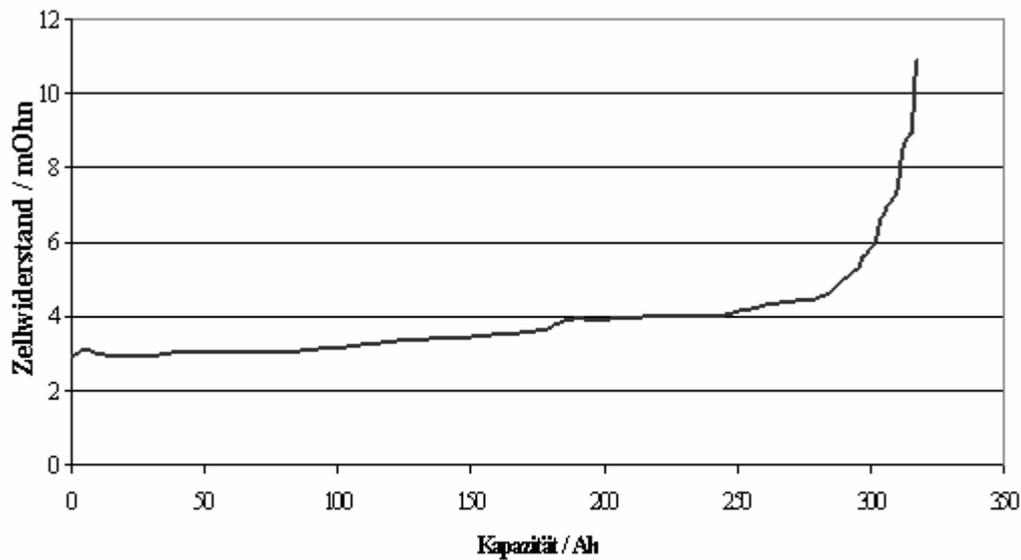


Abbildung 2-3: Zell-Innenwiderstand in Abhängigkeit der Entladetiefe

Nach einer Kapazitätsentnahme von 250 Ah steigt der Batteriewiderstand exponentiell an (siehe Abb. 2-3). Ein EFL-Modul würde dann bei 80% DOD einen gesamten Innenwiderstand von 188 m Ω besitzen, was einer thermischen Leistung von 1144 W bei 78 A-Nennstrom entspricht, an die Umgebung abgegeben wird. Diese Abwärme könnte z. B. für das Beheizen des Fahrzeuginnenraumes mittels eines Wärmetauschers weiter verwendet werden.

3 Zell- bzw. Moduldaten

3.1 Einzelzelle

In Abbildung 3-1 ist eine aufgeladene Zn-Elektrode mit ihrem Separator zu sehen. Die elektrische Kontaktierung mit den im Modul nebenstehenden Zellen erfolgt durch die seitlichen Stecker. Die Einzelelektroden wurden vom Hersteller in Kalilauge vorgetränkt und in einer verschlossenen Kunststoffhülle gelagert. Eine gelieferte Elektrodenpackung besteht



Abbildung 3-1: Aufgeladene Zn-Elektrode mit Separator

aus 29 Zink-Anoden, die in einer mit Ventil versehenen Kunststoffhülle unter Luftausschluss verpackt ist. Das Sicherheitsventil sorgt für eventuelle Wasserstoffentweichung, die bei einer hohen Selbstentladungsrate zustande kommen kann. Dies kann vor allem bei Temperaturen größer als ca. 20°C auftreten. Deshalb wird vom Hersteller eine Lagerung bei Temperaturen bis zu – 20°C empfohlen.

Die Zeichnung einer EFL-Zink/Luft-Zelle ist in Abbildung 3-2 dargestellt. Sie wird aktiviert indem eine Zink-Elektrode zwischen zwei mit Elektrolyten getränkten Gasdiffusionselektroden gesteckt wird. Die seitlichen metallischen Stecker gewährleisten die elektrische Verbindung einer Zink-Elektrode mit den Sauerstoff-Elektroden der benachbarten Zelle. Die CO₂-freie und angefeuchtete Reaktionsluft sorgt für die Sauerstoffversorgung der Zelle. Sie strömt in entgegengesetzten Richtungen der Kühlluft, damit die Kühlwirkung an der Zellwand am effizientesten ist (siehe auch Abb. 3-4).

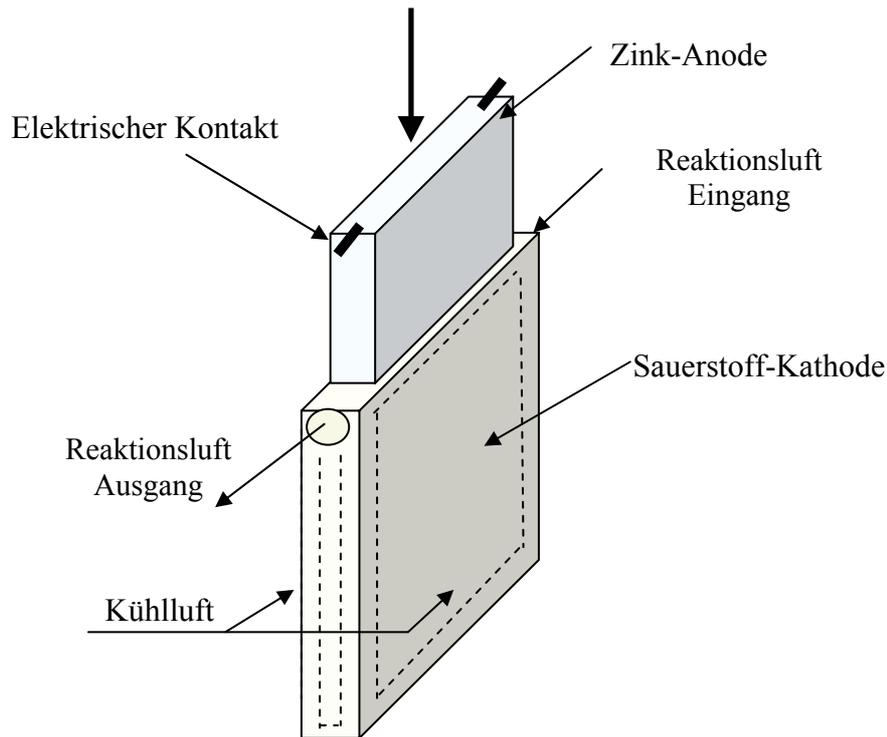


Abbildung 3-2: Einsetzen einer Zn-Elektrode in eine Zelle

Die Herstellerdaten einer Einzelzelle sind in der unten stehenden Tabelle aufgelistet.

EFL-Zelle	
Hersteller	Electric Fuel Limited, Israel
Ruhespannung	1,33 V
Nassgewicht der Zn-Elektrode	940 - 960 g
Betriebstemperatur	50 - 70°C
Elektrolyt	5 M KOH
Nennbetrieb	
Nennstrom	78 A
Nennspannung	1 - 1.2 V
Nennkapazität	325 Ah
Energieinhalt	370 Wh
Volumenstrom der Reaktionsluft	8 L / min (480 L / h)
Maximal Betrieb@ 80%DOD	
Spitzenstrom	208 A (20 sec lang)
Zellspannung	0,78 V
Max. Leistung	162 W
Volumenstrom der Reaktionsluft	21 L / min
Max. Elektrolyttemperatur	85 °C

Tabelle 3-1: Technische Daten einer EFL-Einzelzelle

In Tabelle 3-2 ist die vom Hersteller angegebenen Zellspannungen bei vorgegebenen Entladeströmen die gemessene Zellspannung in Abhängigkeit vom Entladegrad – (DOD = Depth Of Discharge) - zusammengefasst. Ein Entladegrad von 20 % DOD entspricht danach einer 20%-igen-Entladetiefe der Batterie.

DOD / I _{Ent}	26 A	52 A	78 A	104 A	130 A	156 A	182 A	208 A
20 % / V	1,225	1,195	1,155	1,125	1,09	1,05	1,02	0,985
40 % / V	1,21	1,17	1,125	1,09	1,05	1,005	0,965	0,93
60 % / V	1,21	1,16	1,11	1,055	1,0	0,95	0,9	0,85
80 % / V	1,18	1,125	1,065	1,01	0,95	0,895	0,84	0,78
94 % / V	1,175	1,11	1,05	0,99	0,925	0,86	0,8	0,735

Tabelle 3-2: Zellspannung in Volt in Abhängigkeit von Stromstärke und DOD (Herstellerdaten)

3.2 Modul

Ein EFL-Modul setzt sich aus 47 in Serie geschalteten Zellen zusammen und ist in Abbildung 3-3 ohne Deckel und eingesteckte Zink-Elektroden zu sehen.

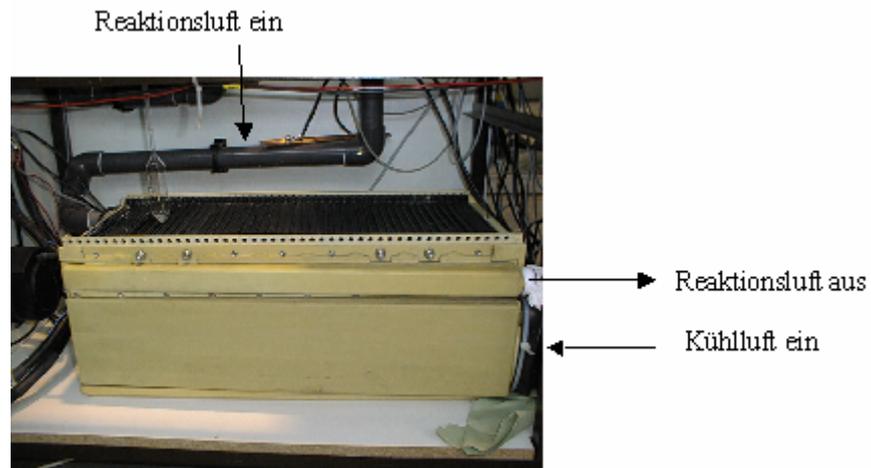


Abbildung 3-3: EFL-Modul

Die Reaktionsluft- bzw. Kühlluftversorgung ist durch den oberen bzw. den unteren Luftkanal gewährleistet. In Abbildung 3-4 ist die Luftversorgung von 4 Zellen vereinfacht skizziert.

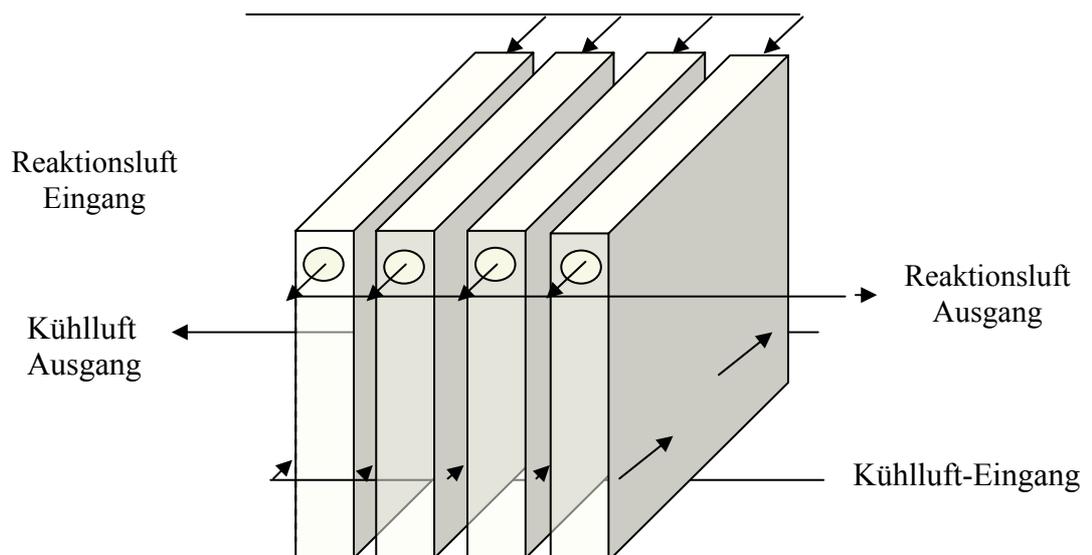


Abbildung 3-4: Luft-Versorgung eines EFL-Moduls

Die Herstellerdaten für ein Modul mit 47 Einzelzellen sind der Tabelle 3-3 zusammengefaßt.

EFL-Modul	
Hersteller	Electric Fuel Limited, Israel
Batterietyp	Bat 3
Zellenzahl	47
Maße	749 x 423 x 306 mm
Volumen	97 L
Trockengewicht	61 kg
Vollgewicht	97 kg
OCV	62,5 V (bei 0,5A)
Nennbetrieb	
Nennstrom	78A
Nennspannung	50 - 55 V
Nennkapazität	325 Ah
Energieinhalt	17 kWh
Spezifische Energie	175 Wh / kg
Energiedichte	175 Wh / L
Volumenstrom der Reaktionsluft	370 L / min (22,2 m ³ / h)
Kühlleistung	2.5 kW
Max Leistung @ 80%DOD	
Spitzenstrom	208 A (20 sec lang)
Batteriespannung	37 V
Max. Leistung	7,6 kW
Volumenstrom der Reaktionsluft	980 L / min (58,8 m ³ / h)
Reaktionsluft	
Max. Durchfluss	16 L / s at 208A (57,6 m ³ /h)
Nenndurchfluss	6 l/s at 78 A
Luftgeschwindigkeit	5 m / s (empfohlen)
Max. Temperatur am Auslass	70 °C
Druckverlust	25 - 35 mm H ₂ O at 16 L / s (250 - 350 Pa)
Kühlluft	
Lufttemperatur	- 40 bis 40°C
Durchfluss	110 L / sec (396 m ³ / h)
Luftgeschwindigkeit	max. 10 m / s
Max. Lufttemperatur (Einlass)	35 °C
Max. Lufttemperatur (Auslass)	55 °C
Druckverlust	25 mm H ₂ O (250 Pa)

Tabelle 3-3: Technische Daten eines EFL-Moduls (Herstellerdaten)

Es ist zu beachten, dass laut Hersteller ein Drittel der zur Verfügung stehenden Leistung zur Kühlung der Batterie bereitgestellt werden muss. Die Batteriespannung ist vom Ladezustand und Entladestrom abhängig und kann aus Tabelle 3-4 entnommen werden.

DOD / I_{Ent}	26 A	52 A	78 A	104 A	130 A	156 A	182 A	208 A
20 % / V	57,6	56,2	54,3	52,9	51,2	49,4	47,9	46,3
40 % / V	56,9	55,0	52,9	52,2	49,4	47,2	45,4	43,7
60 % / V	56,9	54,5	52,2	49,6	47,0	44,7	42,3	40,0
80 % / V	55,5	52,9	50,1	47,5	44,7	42,1	39,5	36,7
94 % / V	55,2	55,2	49,4	46,5	43,5	40,4	37,6	34,5

Tabelle 3-4: Modulspannung in Abhängigkeit von DOD und Entladestrom (Herstellerdaten)

Der Hersteller gibt keine Elektrolyttemperatur an. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass diese Spannungswerte bei Betriebstemperatur aufgenommen wurden. Sie liegt in der Regel zwischen 60 und 70 °C.

Zur Beurteilung des Modul- bzw. Zellzustandes sollten vor dem Gebrauch folgende Bedingungen erfüllt werden:

- $61,95 \text{ V} < \text{Open Circuit Voltage (OCV) eines Moduls} < 64,95 \text{ V}$
- $1,3 \text{ V} < \text{OCV einer Zelle} < 1,4 \text{ V}$
- $U_{Zell} > 1,0 \text{ V}$ bei $I = 40 \text{ A}$
- Wenn $U_{Zell} < 1,0 \text{ V}$ wird, muss zunächst die Zinkanode ausgetauscht werden. Sollte nach dem Austausch die Zellspannung weiter unterhalb von einem Volt liegen, ist diese Zelle zu überbrücken. Höchstwahrscheinlich ist die Sauerstoffelektrode defekt. Es besteht dann die Gefahr einer Zellumpolung, welche in der Regel zu einer irreversibel Zerstörung der Zelle führt. Dabei ist noch zu befürchten, dass die Zelle hochohmig wird und zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Modulleistung und einer starken Wärmeentwicklung führt.
- Der Hersteller sieht außerdem vor, dass ein geprüftes Modul innerhalb von 2 Wochen entladen werden muss. Sollte allerdings ein Modul 1 bis 2 Tage lang nicht benutzt werden, ist der oben stehende Vorgang zu wiederholen.
- Ein EFL-Modul kann durch Selbstentladung nach Angabe des Herstellers bis 1% pro Woche an Kapazität verlieren.

4 Versuchsaufbau

4.1 Entlademesstand

In Abbildung 4-1 ist der EFRB-Teststand zur Charakterisierung von Zink-Luft-Batterien dargestellt.

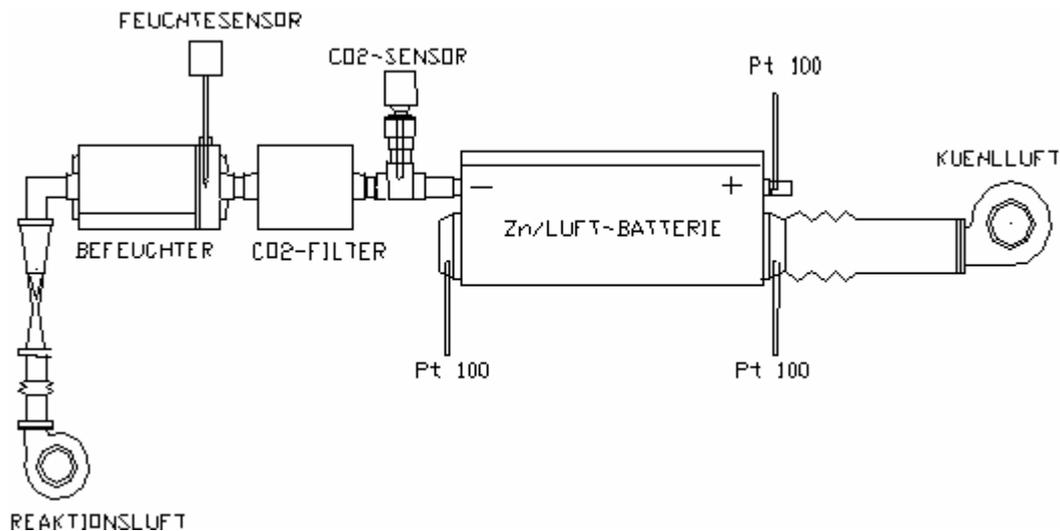


Abbildung 4-1: Aufbau des Messstandes für die Ermittlung experimenteller Daten für das EFL-Modul

Der in Abbildung 4-1 skizzierte Batterie-Messstand beinhaltet folgende Komponenten:

- Zink / Luft-Batterie: EFL, Bat3-Modul
- Gebläse:
 - Reaktionsluft: EBM, Typ G1G 126-AC13-02
 - Kühlluft: EBM, Typ G1G 160-BD29-52
- Sensoren:
 - Feuchte: - Honeywell-Sensor, Model ICH-3602C, HIH Serie
 - Hygrocontrol, Typ 72
 - CO₂: Vaisala GMD 20
 - Temperatur: PT100 mit Glashülle
 - Luft-Massendurchfluss: Bosch, Typ Y 280 D05 022
- Befeuchtereinheit

- CO₂-Filter: Dräger, Kartusche gefüllt mit Divesorb-Pellets (sodalime): Natronkalk mit 21%igen-Wasseranteil
- Rohrleitung: Georg Fischer, PVC
- Spannungs- bzw. Stromversorgung für Gebläse und Sensoren: Conrad
- Datenerfassung: RD-Electronic, TDS 100
- PC
- Batterieprüfstand: Digatron, BTS 600

Eine detaillierte Beschreibung der Komponenten erfolgt in Kapitel 4.3

In Tabelle 4-1 sind die wichtigsten Kenndaten für den Betrieb eines EFL-Zn/Luft-Moduls aufgelistet.

	Reaktionsluft	Kühlluft
Min. Volumenstrom	15 m ³ / h	
Max. Volumenstrom	59 m ³ / h	
Nenn-Volumenstrom	22 m ³ / h	400 m ³ / h
Max. Austrittstemperatur	< 70 °C	< 55 °C
CO₂ - Gehalt	< 2,5 ppm	

Tabelle 4-1: Kenndaten für die Luftversorgung eines EFL-Moduls

4.2 R&I - Fließbild

In diesem Abschnitt wird der EFRB-Messstand anhand eines RI-Fließbildes erläutert. Zur besseren Übersicht sind an dieser Stelle die elektrischen Verbindungen der Batterie mit dem Prüfstand nicht dargestellt. Die Reaktionsluft der Zn/Luft-Batterie A1 wird mit dem Gebläse V1 aus der Umgebung angesaugt. Sie wird danach in B1 angefeuchtet und anschließend in einem zweistufigen Vorgang (F1 und F2) von ihrem CO₂-Anteil bereinigt. Die Kühlluft wird ebenso aus der Umgebung entnommen und mit Hilfe des Gebläses V2 direkt in den Kühlkreislauf der Zink/Luft-Batterie geleitet [17]. Die eingesetzten Sensoren können aus der Abbildung 4-2 abgelesen werden.

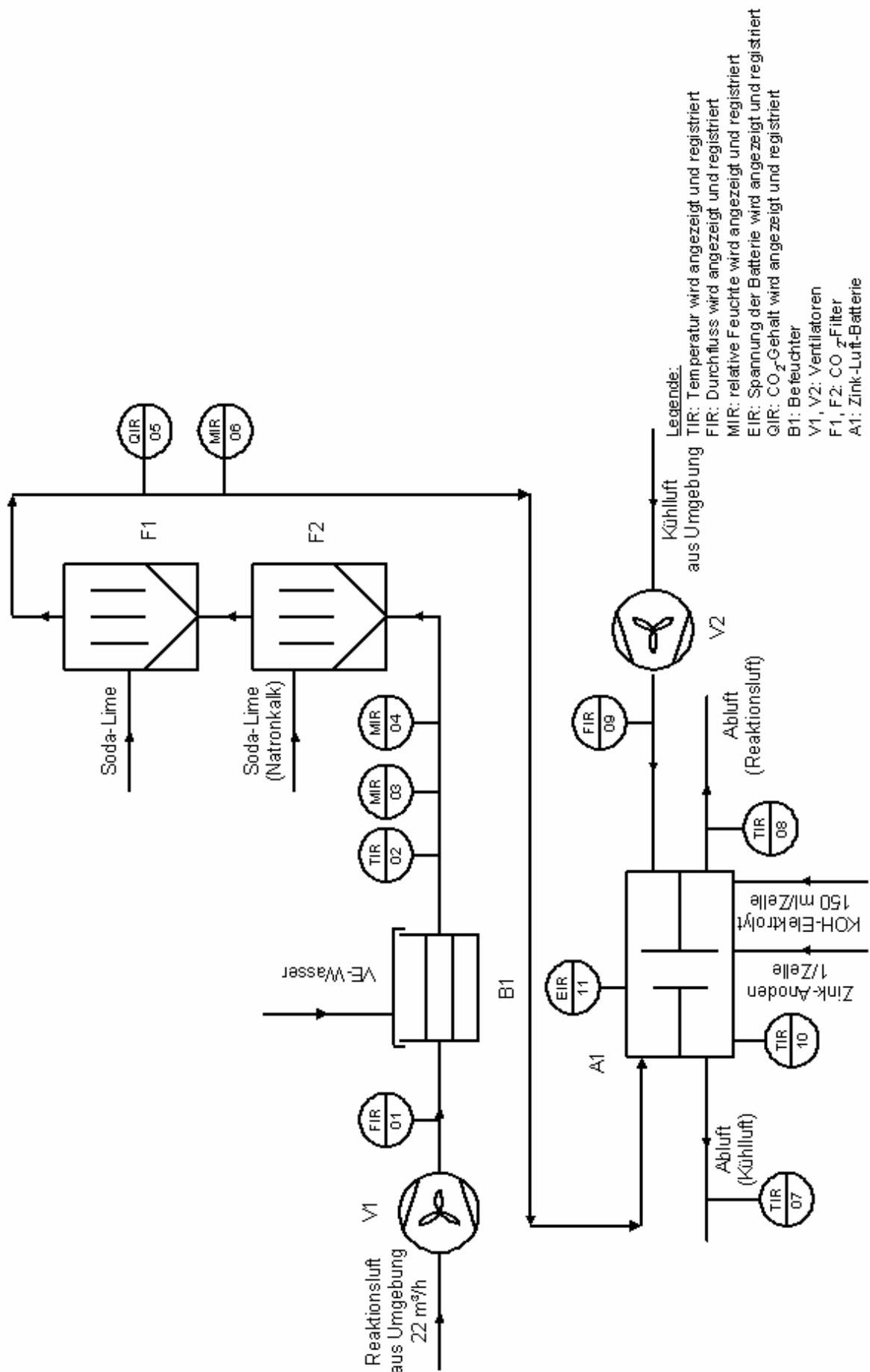


Abbildung 4-2: R&I - Fließbild des Teststandes zur Charakterisierung von Zn/Luft-Zellen

4.3 Komponenten

4.3.1 Reaktionsluft-Gebläse

Es handelt sich um ein EC Gasgebläse mit einem Durchmesser von 126 mm, einer Spannungsversorgung von 24 VDC und einem Honeywell-Flansch. Dieses Gebläse wurde von BIBA zur Verfügung gestellt und soll vor dem Einsatz im Fahrzeug getestet werden. Die wichtigsten Kenndaten sind hier aufgelistet:

Typ	G1G 126-AC13-02
Spannung	24 VDC
Spannungsbereich	16 – 28 VDC
Luftfördermenge	106 m ³ / h (100 Pa)
Drehzahl	4500 min ⁻¹
Leistungsaufnahmen	51 W
Stromaufnahme	2,3 A

Tabelle 4-2: Herstellerdaten des EC-Gasgebläses Ø 126

Abbildung 4-3 zeigt den Druckverlust (Δp_f in Pa) in Abhängigkeit des Volumenstromes (V in m³/h). Mit zunehmendem Druckverlust nimmt die Förderleistung des Gebläses quasi linear ab. EFL gibt 50 Pa als Wert innerhalb der Zn/Luft-Batterie an.

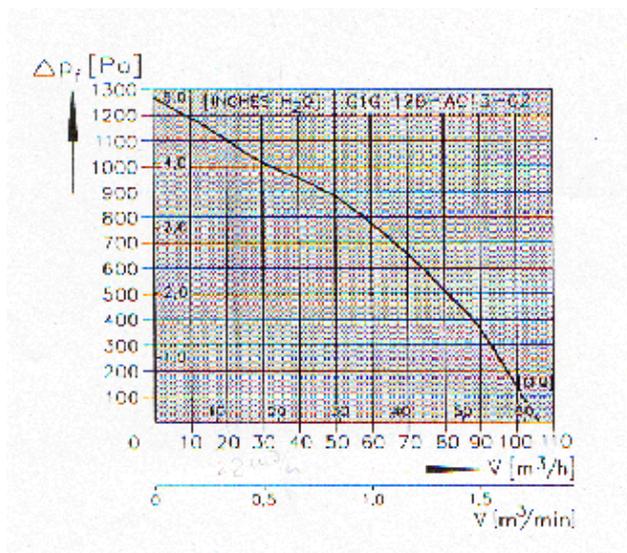


Abbildung 4-3: Kennlinie des EC-Gasgebläses Ø 126

4.3.2 Kühlluftgebläse

Das EC Radialgebläse wurde in dieser Projektphase durch ein leistungsfähigeres EC Gasgebläse derselben Firma ersetzt. Dieses wirkt einseitig saugend und besitzt einen Durchmesser von 170 mm, welches ebenso im Mercedes-Sprinter eingebaut wird. Die Herstellerdaten sind der Tabelle 4-3 zu entnehmen.

Typ	G1G 170-AB31-01
Spannung	230VAC/ 50-60Hz
Luftfördermenge	635 m ³ /h
Drehzahl	5650 min ⁻¹
Leistungsaufnahme	315 W
Stromaufnahme	2,15 A

Tabelle 4-3: Herstellerdaten des EC Gasgebläse Durchmesser Ø170

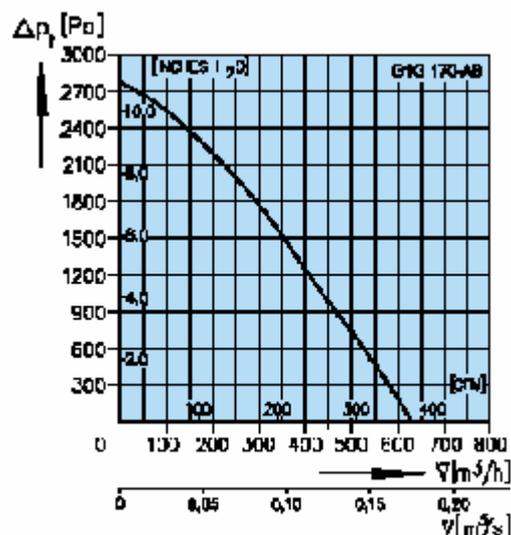


Abbildung 4-4: Kennlinie des EC-Gasgebläses Ø 170

Abb. 4-4 zeigt den Druckverlust (Δp_f in Pa) in Abhängigkeit des Volumenstromes (V in m³/s). Ein ähnlicher Trend wie bei dem Gebläse EC Ø 126 ist hier erkennbar. Der lineare Bereich erstreckt sich von 150 m³/h bei 2400 Pa bis 635 m³/h bei 0 Pa. Bei ca. 2800 Pa Gegendruck

kommt das Gebläse zum Erliegen. Der von EFL angegebene Druckverlust des Kühlkreislaufes beträgt 250 Pa.

4.3.3 Feuchtesensoren

Im Aufbau des Messstandes werden drei Feuchtesensoren eingesetzt (siehe R&I-Fließbild Abb.5). Der Hygrocontrol-Sensor wurde im Labor geeicht und dient zur Kontrolle der Honeywell-Sensoren. Diese sollen vor dem Einbau in das Elektrofahrzeug auf Genauigkeit geprüft werden.

4.3.3.1 Hygrocontrol-Sensor

Der Feuchtesensor Typ 72 ist ein Sensor der Firma Hygrocontrol GmbH. Er hat den Vorteil, dass eine Selbst-Kalibrierung möglich ist. Dafür sind Kalibrierlösungen mit bekannten Feuchtanteilen vorgesehen. Die nachfolgenden Kenndaten sind aus den Herstellerdaten entnommen.

Feuchte	0 ... 100 % rF
Temperatur	-50 ... 200 °C
Systemgenauigkeit	$\pm 1,5$ % rF / $\pm 0,2$ °C (bei 0 ... 50 °C)

Tabelle 4-4: Herstellerdaten des Hygrocontrol-Feuchtesensors Typ 72

4.3.3.2 Honeywell-Sensor

Abb. 4-5 zeigt die Kennlinie des Honeywell-Sensors, Model ICH-3602C, HIH Serie. Diese Kennlinie ergibt sich beim Anlegen einer Spannung von 5 V.

Rel. Feuchte	Spannung
0%	0,846 V
75,3 %	3,139 V
100 %	3,90 V

Tabelle 4-5: Kennlinie des Honeywell-Sensors bei 5V

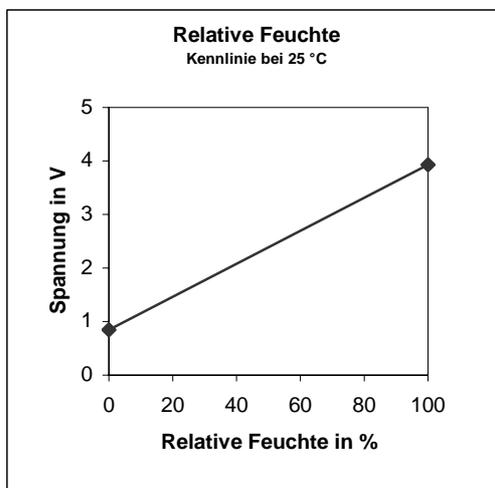
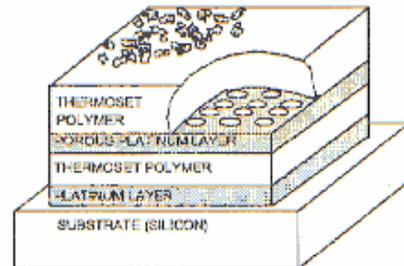


Abbildung 4-5: Kennlinie des Feuchtesensors

Abbildung 4-6: Aufbau des Honeywellsensors

Wie Abb. 4-6 zeigt, ist der Sensor aus mehreren Schichten aufgebaut. Die oberste Schicht ist eine Polymerschicht, die zum Schutz gegen Verunreinigungen wie Schmutz, Staub und Öle dient. Die hier gemessene relative Luftfeuchtigkeit ist der Wasserdampfgehalt der Luft, angegeben in Prozent des, bei der herrschenden Temperatur, maximal möglichen Wasserdampfgehaltes. Man unterscheidet zwischen absoluter und relativer Feuchte. Die absolute Feuchte ist der Wasserdampf (in g) in 1 m³ Gas. Die relative Feuchte ist der Prozentsatz des bei der herrschenden Temperatur maximal möglichen Wasserdampfgehaltes. Bei einer relativen Luftfeuchte von 100 % ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt; überschüssiger Wasserdampf kondensiert zu Tröpfchen.

Die relative Feuchte ergibt sich aus dem Verhältnis Wasserdampfpartialdruck p_w zu Sättigungsdampfdruck p_s bei einer bestimmten Temperatur.

$$rf = \frac{P_W}{P_S} \cdot 100\% \quad (15)$$

4.3.4 CO₂-SENSOR

Der CO₂-Sensor ermittelt die CO₂-Konzentration der Luft nach dem CO₂-Filter. Es handelt sich hier um ein GMD 20 (CO₂-Messwertgeber zur Kanalmontage) der Fa. Vaisala. Auf dem Fühler ist ein CARBOCAP[®] Sensor (ein auf Silizium-Mikrosystem basierender Sensor) montiert, dessen Messbereich zwischen 0 und 2000 ppm liegt. Der auf einem NDIR-Messprinzip (Non-Dispersive Infra Red) beruhende Sensor ist als Einstrahl/Bifrequenzsystem konzipiert und weist neben seiner einfachen, zuverlässigen Struktur sehr gute Stabilitätsmerkmale auf. Die wesentlichen Komponenten des Sensorsystems sind die Infrarotquelle, die Messzelle, ein elektrisch abstimmbares Interferenzfilter und der Infrarotdetektor. Tab. 4-6 zeigt die vom Hersteller angegebenen Kenndaten des CO₂-Sensors.

Messbereich	0 ... 2000 ppm
Genauigkeit bei 25 °C	< ± (1 % v. Ew. + 1,5 % v. Mw.)
Temperaturabhängigkeit	< ± 0,1 % v. Ew. / °C
Luftprobenahme	Diffusionsaspiration
Ansprechzeit	< 60 s
Sensor	CARBOCAP [®]
Messprinzip	Einstrahl-Bifrequenz-NDIR
Versorgungsspannung	24 VDC
Leistungsaufnahme	< 2,5 W
Betriebstemperaturbereich	-5 ... 45 °C
Betriebsfeuchtebereich	0 ... 85 % rF (nicht kondensierend)

Tabelle 4-6: Herstellerdaten des CO₂-Sensors

4.3.5 Temperatursensor

Zur Messung der Elektrolyttemperatur werden laugebeständige PT 100 verwendet, die mit einem 60 mm langen Glasmantel versehen sind. Die anderen eingesetzten PT 100 sind herkömmliche Thermoelemente.

4.3.6 Luftmassenmesser

Die Messung der Reaktions- bzw. Kühlluft wurde mit demselben Luftmassenmessertyp der Fa. Bosch durchgeführt (Abb. 4-7). Dieser Sensortyp war wegen seinem Messbereich von bis 530 m³/h allerdings für den Massenstrom der Reaktionsluft etwa überdimensioniert. Eine Datenkorrektur sollte mit der Hilfe einer Gasuhr erstellt werden.

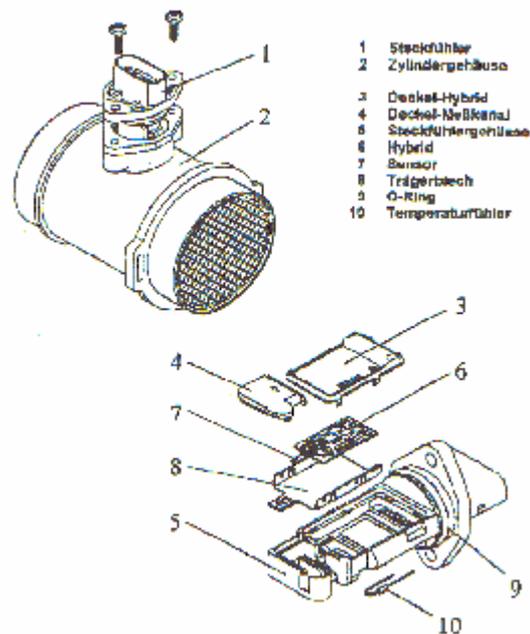


Abbildung 4-7: Luftmassenmesser Bosch Typ Y 280 D05 022

Luftmassenstrom kg/h	U_A V	Luftvolumenstrom m ³ /h
0	1	0
8	1,2121	6,645
10	1,2719	8,306
15	1,4050	12,458
30	1,7174	24,917
60	2,1601	49,834
120	2,7591	99,668
250	3,5034	207,641
370	3,9293	307,309
480	4,2196	398,671
640	4,5412	531,561

Tabelle 4-7: Kennlinie des Luftmassenmesser Bosch Typ Y 280 D05 022

Die durchgeführte Umrechnung des Massenstroms (\dot{m}) in den Volumenstrom (\dot{V}) erfolgt über die Dichte der Luft bei 20 °C ($\rho_{\text{Luft}} = 1,204 \text{ kg/m}^3$). Um die korrekte Spannung (U_A) für den erforderlichen Volumenstrom einstellen zu können, muss diese Umrechnung berücksichtigt werden (Tab. 4-7). Für die Reaktionsluft gilt somit:

\dot{V}	22 m ³ / h
\dot{m}	26,49 kg / m ³
U_A	1,644 V

Tabelle 4-8: Spannungsbestimmung der Reaktionsluft

Analog gilt für die Kühlluft:

\dot{V}	400 m ³ / h
\dot{m}	481,6 kg / m ³
U_A	4,224 V

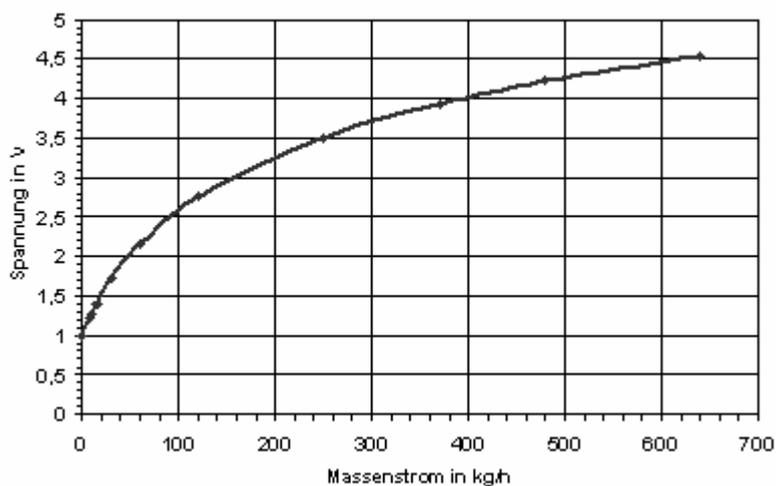


Tabelle 4-9: Spannungsbestimmung der Kühlluft

Abbildung 4-8: Kennlinie des Durchflussmessers von Bosch

Mit dem Heissfilm-Luftmassenmesser, Typ HFM 5 ist die Messung des Luftmassendurchflusses bis zu 1000 kg/h möglich. Der mikromechanische Heissfilm-Luftmassenmesser HFM 5 mit Erkennung der Strömungsrichtung bei pulsierender Strömung ist für die Lasterfassung bei Verbrennungsmotoren mit Benzin- und Diesel-Kraftstoffeinspritzung konzipiert. Dieser Luftmassenmesser ist ein thermischer Durchflussmesser. Das Sensorelement mit seinen Temperaturfühlern und dem Heizbereich ist dem zu messenden Luftmassenstrom ausgesetzt. Durch einen Messkanal am Steckfühlergehäuse wird ein Teilluftstrom aus dem Messrohr an einem Sensorelement vorbeigeführt.

Auf dem Sensorelement auf Siliziumbasis wird durch Ätzen eine dünne Membran erzeugt. Auf dieser Membran sind ein Heizwiderstand und verschiedene Temperaturfühler angeordnet. In der Mitte der Membran befindet sich der Heizbereich, der mit Hilfe des Heizwiderstandes und eines Temperaturfühlers auf eine Übertemperatur geregelt wird, deren Wert von der Temperatur der anströmenden Luft abhängt. Ohne Anströmung fällt die Temperatur zu den Membranrändern hin näherungsweise linear ab. Die nachstehende Tabelle 4-10 zeigt die Kenndaten des Bosch Luftmassenmessers nach Herstellerangaben.

Nennluftmassendurchsatz	640 kg / h										
Druckabfall bei m_{Nenn}	< 15 hPa										
Kennlinienbereich	40 kg / h bis + 850 kg / h										
Kennlinientoleranz	<table style="border: none;"> <tr> <td>im Bereich</td> <td>$\Delta m / m$</td> </tr> <tr> <td>8 – 10 kg / h</td> <td>$\pm 5,0 \%$</td> </tr> <tr> <td>10 – 640 kg / h</td> <td>$\pm 3,0 \%$</td> </tr> <tr> <td>> 640 kg / h</td> <td>$\pm 4,0 \%$</td> </tr> <tr> <td>> 800 kg / h</td> <td>$\pm 5,0 \%$</td> </tr> </table>	im Bereich	$\Delta m / m$	8 – 10 kg / h	$\pm 5,0 \%$	10 – 640 kg / h	$\pm 3,0 \%$	> 640 kg / h	$\pm 4,0 \%$	> 800 kg / h	$\pm 5,0 \%$
im Bereich	$\Delta m / m$										
8 – 10 kg / h	$\pm 5,0 \%$										
10 – 640 kg / h	$\pm 3,0 \%$										
> 640 kg / h	$\pm 4,0 \%$										
> 800 kg / h	$\pm 5,0 \%$										
Prüfbedingungen	<table style="border: none;"> <tr> <td>$T_{\text{ANS}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$</td> <td>$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$</td> </tr> <tr> <td>$U_{\text{BAT}} = 14 \text{ V}$</td> <td>$\pm 0,1 \text{ V}$</td> </tr> <tr> <td>$U_{\text{REF}} = 5 \text{ V}$</td> <td>$\pm 0,002 \text{ V}$</td> </tr> </table>	$T_{\text{ANS}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$U_{\text{BAT}} = 14 \text{ V}$	$\pm 0,1 \text{ V}$	$U_{\text{REF}} = 5 \text{ V}$	$\pm 0,002 \text{ V}$				
$T_{\text{ANS}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$										
$U_{\text{BAT}} = 14 \text{ V}$	$\pm 0,1 \text{ V}$										
$U_{\text{REF}} = 5 \text{ V}$	$\pm 0,002 \text{ V}$										

Tabelle 4-10: Herstellerdaten des Bosch-Luftmassenmessers

Da die Reaktionsluftversorgung der Zink/Luftbatterie in einem Bereich von 14 bis 30 m³/h liegt, ist eine zusätzliche Kalibrierung des Durchflussmessers in diesem Messbereich

erforderlich. Dies wurde in der vorangegangenen Arbeit durchgeführt. Weil die Gasuhr einen maximalen Messbereich von bis 100 m³/h besaß, wurde die Kalibrierung des Luftmassenmessers aufgrund zusätzlicher Druckverluste auf 70 m³/h beschränkt.

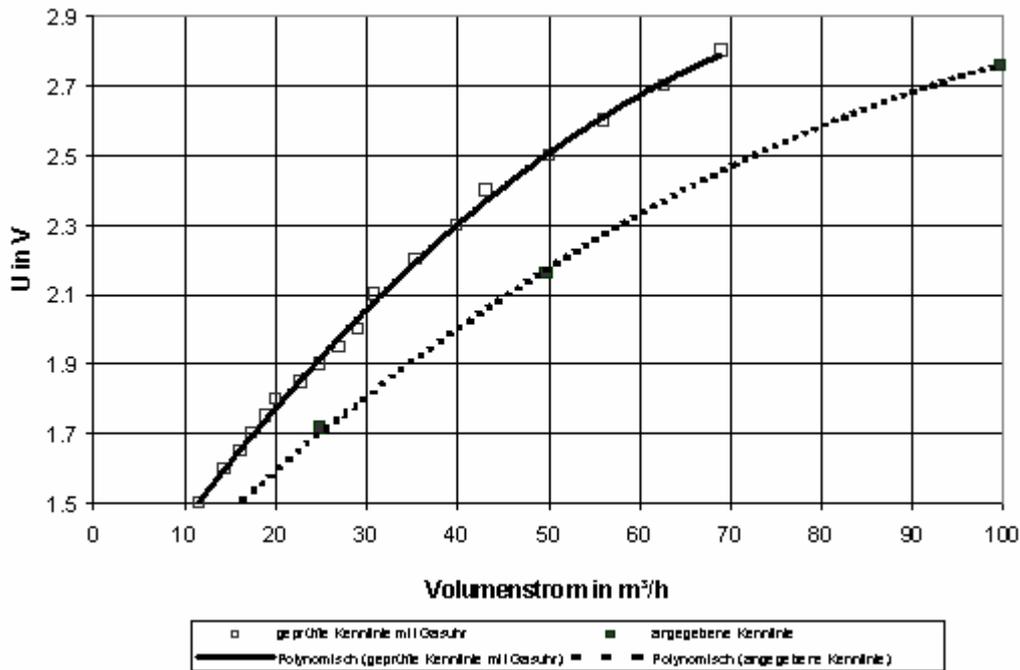


Abbildung 4-9: Vergleich der Massenluftmesser-Kennlinien

Die mit der FH-Gasuhr aufgenommene Kennlinie zeigt deutliche Abweichungen bei kleinen Volumenströmen im Vergleich zur Herstellerkennlinie.

4.3.7 Befeuchtereinheit

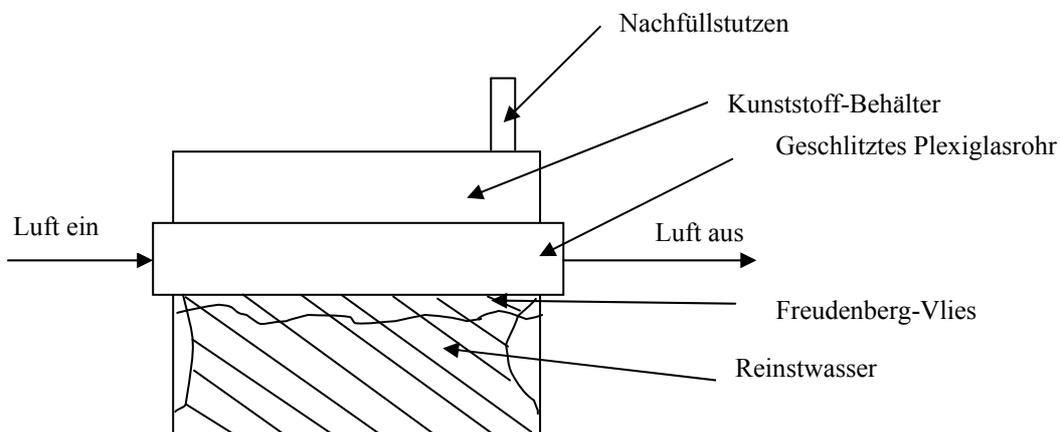


Abbildung 4-10: Aufbau der Befeuchtereinheit

Diese selbstentwickelte Befeuchtereinheit (Abbildung 4-10) ermöglicht bei 30 m³/h-Durchfluss das Anfeuchten der Luft um ca. 10 %. Dazu wird ein längs geschlitztes PVC-Rohr in einen Kunststoff-Behälter gesteckt. In diesem Rohr befindet sich ein eingerolltes Vlies der Firma Freudenberg. Das Vlies reicht bis auf den Boden des Behälters und saugt sich deshalb mit dem eingefüllten Reinstwasser voll. Aufgrund der Kapillarkräfte wird das Wasser in das Rohr befördert und befeuchtet somit die Reaktionsluft bevor sie in den CO₂-Filter gelangt. Die Auslegung des Befeuchters ist aufgrund der Geometrie des Behälters vorgegeben. Es ist bekannt, dass eine Erhöhung der Luftfeuchte auf 65 % eine wesentliche Erhöhung der Lebensdauer des CO₂-Filters bewirkt [18].

4.3.8 CO₂-FILTER

Unter einem CO₂-haltigen Luftgemisch werden im alkalischen Elektrolyten Karbonate gebildet, die zu irreversiblen Porenveränderungen der Gasdiffusionselektrode führen. Die Reaktionsgleichung für die Bildung von Karbonate wird unten aufgeführt:



Die Lebensdauer der Sauerstoffelektrode ist mit der Effizienz des CO₂-Filters geknüpft. In dieser Arbeit wurden CO₂-Bindungspatrone vom Typ CH 16 720 der Firma Dräger verwendet und mit Sodalime als Bindungsmaterial gefüllt.

Zur Auslegung des CO₂-Filters wird die Verweilzeit der Luft im Filterraum herangezogen. Laut Dräger liegt die optimale CO₂-Adsorption bei einer Verweilzeit von mindestens einer Sekunde. Bei der Berechnung wird das von Sodalime eingenommene Volumen nicht berücksichtigt. Die Verweilzeit τ ergibt sich aus dem Quotienten des vom Bindenmaterial eingenommenen Volumens und des Luft-Volumenstromes.

$$\text{Verweilzeit} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Volumenstrom}} \quad \tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (17)$$

In der vorangegangenen Arbeit wurde die Auslegung der Anlage vorgenommen. Daraus ergab sich, dass das Hintereinanderschalten von zwei Kartuschen notwendig war.

$$\text{Volumen} = \text{Fläche} \cdot \text{Schütthöhe}$$

$$\text{Volumen} = 0,35\text{m} \cdot 0,026\text{m}^2 = 0,091\text{m}^3$$

$$\text{Verweilzeit} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Volumenstrom}}$$

$$\tau = \frac{0,091\text{m}^3}{22 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} = 1,49\text{s}$$

Die gesamte theoretische Verweilzeit beträgt somit 1,49 s. Mit Hilfe des CO₂-Filters konnte der CO₂-Gehalt der Reaktionsluft unterhalb von 30 ppm gehalten werden. Die CO₂-Konzentration in der Verfahrenshalle der FH Mannheim lag während der Messungen bei ca. 400 - 500 ppm ± 20 ppm.

4.3.9 Batterieprüfstand

Dieses Gerät dient zur Charakterisierung von Antriebsbatterien und ermöglicht das Laden bzw. Entladen der Batterie bei konstantem Strom, Spannung, Leistung oder Widerstand. Zusätzlich sind sogenannte dynamische Fahrzyklen programmierbar. Die Programmierung und Datensicherung erfolgt mit Hilfe der Software BTS 600. In Tab. 4-11 sind die wichtigsten Daten des Digatron-Prüfstandes aufgeführt.

Maximaler Entladestrom	300 A
Maximaler Ladestrom	100 A
Spannungsbereich	0 – 18 V

Tabelle 4-11: Herstellerdaten Batterie -Prüfstandes von Digatron

4.3.10 TDS – Belegung und -Einstellung

Zur Messdatenerfassung wurden drei Geräte der Firma rd-electronic vom Typ TDS 100 verwendet. Das TDS-System ist in der Lage folgende physikalische Größen zu erfassen: Spannung, Strom und Temperatur. Außerdem verfügt jedes Modul über 6 Analog- bzw. 20 Digital Kanäle, die Einzel konfigurierbar sind.

In den Tabellen 4-12, 13 und 14 ist die Belegung der TDS-Boxen (Box 1, Box 2 und Box 3) dargestellt.

KANAL	BELEGUNG	SENSOR	Sensor	min	max	Einheit
A1	Feuchte 1	Honeywell Humidity Sensor	IN	0	100	%
			OUT	0,845	3,943	V
A2	Feuchte 2	Hygrocontrol Feuchtesensor Typ 72	IN	0,2	100	%
			OUT	4	20	mA
A3	Feuchte 3	Honeywell Humidity Sensor	IN	0	100	%
			OUT	0,845	3,934	V
A4	TempHygroC	PT100-Sensor	IN	0	100	°C
			OUT	4	20	mA
A5	Durchfluß R	Durchflussmesser der Reaktionsluft	IN	-10	10	V
			OUT	-10	10	V
A6	CO ₂ -Sensor	CO ₂ -Sensor: Vaisala GMD 20	IN	0	2000	ppm
			OUT	0,2	10	V

Tabelle 4-12: Belegung der TDS-Box 1

KANAL	BELEGUNG	SENSOR	Sensor	min	max	Einheit
A1	Durchfluß K	Durchflussmesser der Kühlluft	IN	-10	10	V
			OUT	-10	10	V
A2	Strom	Shunt 125A-100mV	IN	-125	125	A
			OUT	-100	100	mV
A3	R Abluft Temp	Temperatur der Reaktionsluft	IN	-100	100	°C
			OUT	-	-	PT 100
A4	K Abluft Temp	Kühlluft-Temp.	IN	-100	100	°C
			OUT	-	-	PT 100
A5	Batterietemperatur.	Pt 100	IN	-100	100	°C
			OUT	-	-	PT 100
A6	Batteriespannung		IN	-10	10	V
			OUT	-10	10	V

Tabelle 4-13: Belegung der TDS-Box 2

KANAL	BELEGUNG	SENSOR	Sensor	min	max	Einheit
A1	T Zelle 1	PT100-Sensor: Batterietemperatur	IN	-100	100	°C
			OUT	-	-	PT100
A2	T Zelle 2	PT100-Sensor: Batterietemperatur	IN	-100	100	°C
			OUT	-	-	PT100
A3	T Zelle 3	PT100-Sensor: Batterietemperatur	IN	-100	100	°C
			OUT	-	-	PT100
A4	Spannung Zelle 1		IN	-10	10	V
			OUT	-10	10	V
A5	Spannung Zelle 2		IN	-10	10	V
			OUT	-10	10	V
A6	Spannung Zelle 3		IN	-10	10	V
			OUT	-10	10	V

Tabelle 4-14: Belegung der TDS-Box 3

Da die Kennlinien der Durchflussmesser nicht linear sind, kann die TDS-Box die aufgenommenen Messwerte der Spannung in Volt nicht direkt in Durchflüsse umrechnen. Die Versorgungsspannung der Gebläse zur Einstellung der erforderlichen Volumenströme der Reaktions- bzw. Kühlluft wird aus der Kennlinie abgelesen.

5 Versuchsdurchführung

Zunächst wird auf eine allgemeine Beschreibung einer EFL-Zn/Luft-Batterie, die sich auf die Herstellerangaben bezieht, eingegangen. Danach werden die in Zusammenarbeit mit BIBA erstellten Messpläne dargestellt. Anschließend wird anhand einer Messung die Aktivierung der Sauerstoffelektroden erläutert.

5.1 Allgemeine Beschreibung

Die EFL-Batterie ist für einen Flottenfahrzeugeinsatz konzipiert. Ein bestücktes Modul darf nicht länger als 2 Wochen im geladenen Zustand stehen bleiben. Jede Zink/Luft-Zelle muss nach Erreichen einer Entladetiefe von 80 - 90% wieder aufbereitet werden [25]. Die verbrauchten Anoden und der mit ZnO gesättigte Elektrolyt sind zu entfernen. Die Zellen werden mit frischem Elektrolyten gefüllt und mit aufgeladenen Zn-Anoden neu bestückt.

Eine Einzelzelle besteht aus einer Zink-Anode, zwei Sauerstoffkathoden und einem Elektrolyten aus einer 5 M KOH-Lösung. Die Sauerstoffelektroden sind Gasdiffusionselektrode (GDE) mit einem Nickelgitter als Substrat für den kohlenstoffhaltigen Elektrokatalysator und das gleichzeitig als Stromkollektor dient. Die GDE ist in eine semi-permeable Membran aus Teflon eingehüllt. Die Zinkanode setzt sich aus einem in Kalilauge vorgetränkten dendritenförmigen Zink und einem aus Kupfer mit Silber und Wismut beschichteten Stromkollektor zusammen.

5.1.1 Inbetriebnahme eines neuen Moduls

Die Inbetriebnahme eines neuen Moduls soll wie folgt vorgenommen werden:

- Reaktionsluft-Röhre müssen zu sein, damit keine CO₂-haltige Luft an den GDE's gelangt;
- Moduldeckel abmachen und sich vergewissern, dass sich keine (verbrauchten) Zn-Anoden in der Zellen befinden;
- Mit ca. 500 ml 5 M KOH jede Zelle auffüllen und 24 Stunden lang vor dem ersten Einsatz tränken lassen;
- ca. 330 bis 350 ml KOH herausnehmen und Füllstand kontrollieren;
- Bevor das Einstecken der Zn-Anoden, sollte sie und der Polypropylen-Separator einer optischen Prüfung unterzogen werden;

-
- Elektrische Kontakte abtrocknen;
 - Alle Zn-Anoden sorgfältig in die Zellen stecken und beachten, dass kein Elektrolyt überläuft;
 - Die elektrische Kontaktierung sollte nach dem aller Anoden vorgenommen werden. Dazu müssen die jeweiligen Zn-Anoden bis zum Anschlag hereingepresst werden.

5.1.2 Modultest

Diese Prozedur sollte vor jeder Entladung und zwischen jeder Fahrt vorgenommen werden:

- $62 \text{ V} < \text{Ruhespannung des Moduls} = U_{M0} < 65 \text{ V}$
- $1,3 \text{ V} < \text{Ruhespannung einer Zelle} = U_{Z0} < 1,4 \text{ V}$
- Bei 40 A - Entladestrom: $U_{Z0} > 1 \text{ V}$

Wenn $U_{Z0} < 1 \text{ V}$, soll die Anode ersetzt werden. Sollte die Ruhespannung immer unter einem Volt liegen, ist die Kathode vermutlich defekt und die Zelle muss kurzgeschlossen werden.

Anschließend kann der Deckel wieder aufgebracht und die Batterie innerhalb von zwei Wochen entladen werden. Sollte das Modul nicht während einem oder zwei Tagen benutzt werden, ist die oben beschriebene Prozedur zu wiederholen. Die Selbstentladung der Zn/Luft-Batterie beträgt ca. 1 % pro Woche.

5.1.3 Neubestückung eines entladenen Moduls

Folgende Reihenfolge soll bei der Neubestückung der Batterie beachtet werden:

- Die entladenen Zn-Elektroden sowie der mit ZnO und Zinkat angereicherte Elektrolyt sollten so schnell wie möglich aus den Zellen entfernt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Sauerstoffelektroden vollständig mit der Lösung bedeckt sind;
- Ca. 500 ml frische KOH in jede Zelle einfüllen und 12 Stunden lang einwirken lassen;
- Dieser Elektrolyt muss wieder heraus genommen und durch 150 ml frische KOH-Lösung ersetzt werden;
- Nach der elektrischen Kontaktierung der Zelle kann der in Abschnitt 5.3 beschriebene Test durchgeführt werden.

5.1.4 Modullagerung

Ein neues Modul kann trocken problemlos über Jahre gelagert werden. Nach dem ersten Kontakt mit einer KOH-Lösung müssen aber die GDE's entweder mit destilliertem Wasser oder in einer KOH-Lösung gelagert werden. Bei einer Lagerung im VE-Wasser muss eine Prüfung der ZnO-Konzentration zunächst in einer frischen KOH-Lösung vorgenommen werden, bis sie unterhalb von 10 g / L liegt. Sollte dies nicht der Fall sein, ist diese KOH-Lösung durch eine neue zu ersetzen. Anschließend sind die Zellen mit VE-Wasser zu füllen. Dabei soll die Lösung solange ausgetauscht werden muss bis der PH-Wert unterhalb von 8,5 liegt.

5.1.5 Modulwartung

- Nach jedem Entladevorgang ist die Batterie auf KOH-Leckage zu prüfen.
- Spätestens nach 10 Zyklen ist eine vollständige Inspektion des Moduls nach Elektrolytenleckagen und mechanischen Defekten notwendig.
- Der Eintritt von CO₂ - haltiger Luft durch das Gebläse muss verhindert werden.
- Die mit VE-Wasser gefüllten Module müssen vor Frost geschützt werden.

5.1.6 Lagerung der Anoden

Neue Anoden müssen mit KOH gesättigt werden und dürfen auf keinen Fall mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Zur Verlangsamung der Selbstentladung ist eine Lagerung der Zink-Elektroden bei Minustemperatur (bis – 20 °C) vorzunehmen.

5.1.7 CO₂-Einfluß

Die CO₂-Konzentration der Reaktionsluft sollte möglichst gegen Null ppm sein. Laut Hersteller somit ist eine Lebensdauer der Sauerstoffelektrode bis 8000 ppm*h möglich. Bei 40 ppm Rest-CO₂ ist dagegen die Lebensdauer auf 50 Zyklen beschränkt.

5.2 Messplan

Im Rahmen dieses Projektes wurden zwei EFL-Module getestet. Beim ersten Modul stellte sich heraus, dass einige Sauerstoffelektroden defekt waren (Zellen Nr. 2, 3 und 4) als defekt erwiesen.. Daraufhin wurde ein neues Modul bei BIBA angefordert.

Der Batterieprüfstand der FHTG Mannheim ist für Systeme bis 18 V ausgelegt. Dadurch ist eine maximale Belegung des Moduls mit 16 Zink-Elektroden möglich. Bedingt durch die begrenzte Zahl zur Verfügung stehender Zink-Anoden wurde das Erste Modul mit 7 Zellen und das Zweite nur mit 3 bzw. 1 Zellen betrieben.

Der Volumenstrom an Reaktionsluft ergibt sich aus dem EFL-Datenblatt und ist proportional zum Entladestrom. Das Modul sollte allerdings mit mindestens 14 m³/h Luft versorgt werden. Die Zn/Luft-Batterie wurde bei zwei verschiedenen Stromstärken entladen.

Während der Entladung mit dem ersten Modul wurden die Zellen mit einem Luft-Volumenstrom von 200 m³/h gekühlt. Nachdem sich die Zelle Nr. 2 des neuen Moduls im Laufe des vierten Versuches als defekt erwies, wurde die Versuchszahl pro Zelle auf drei beschränkt. Die Messpläne sind aus der Tabelle 5-1 bzw. 5-2 zu entnehmen.

Stromstärke [A]	52	78	78
Soll-Temp [°C]	k. A.	k. A.	k. A.
Zellenzahl	7	7	7

Tabelle 5-1: Messplan mit dem ersten Modul

Strom-stärke [A]	26+ Pause	26	26	26	52	52	52	78 + Pause	78	78	78	78 + Pause	78	U-I	O ₂ - Verbrauch
Soll-Temp [°C]	-	30	45	60	30	45	60	-	30	30	45	60	60	50	-
Zellenzahl	3	1	3	3	1	1	3	3	3	1	1	3	3	3	1

Tabelle 5-2: Messplan mit dem zweiten Modul

Beim ersten Modul soll eine kontinuierliche Kühlung der Zelle erfolgen. Bei der zweiten Messreihe wird ein bestimmter Temperatur-Sollwert des Elektrolyten vorgegeben.

5.3 Elektrische Inbetriebnahme eines neues Moduls

Beim zweiten Modul handelte es sich um ein neues Modul, dessen Zellen trocken gelagert wurden. Nachdem die Vorbereitungsschritte gemäß Abschnitt 6.1.1 erledigt waren, wurde ein Entladevorgang bei 78 A-Nennstrom gestartet. Dabei sank die Zellspannung unterhalb des eingegebenen Wertes von 0,7 V, so dass die Messung automatisch unterbrochen wurde. In der Gebrauchsanleitung von EFL, steht aber keine Information darüber. Nach mehreren Versuchen stellte sich heraus, dass der Startwert bei ca. 0,5 A liegen muss.

Dieses Verhalten lässt sich folgendermaßen erklären: Bei der Herstellung von GDE wird die Reaktionsschicht meistens mit der Diffusionsschicht zum Teil hydrophobisiert, sodass die zur Verfügung stehende aktive Elektrodenoberfläche wesentlich reduziert ist. Damit die Spannung nicht schlagartig fällt und eine Umpolung verursacht, muss die Batterie bis zum Nennstrom schrittweise aktiviert werden.

Tabelle 5-3 zeigt ein Programm zur Zellenaktivierung mit der Software BTS 600 der Fa. Digatron. Die tatsächliche Zellaktivierung erfolgt in drei Minuten langen Entladevorgänge bis zum Schritt 16. Anschließend wird eine Entladung der Zelle bei der konstanten Stromstärke 78 A vorgenommen. In diesem Versuch wurde das Modul mit einer einzigen Zelle bestückt und bis 0,4 V entladen. Spannungswerte die kleiner als 0,8 V sind, wurden vom Digatron-Prüfstand ungenau erfasst, so dass eine zusätzliche Messung der Zellspannung mit TDS-Boxen notwendig war. Die Entladeschlussspannung (EODV: End Of Discharge Voltage) beträgt in der Regel 0,7 V. Die Stromangabe in der Spalte „limit“ soll der Batterie vor Fehlangaben oder unkontrolliertem Prüfstandsverhalten schützen. Die Registrierung der Messdaten wurde zuerst alle Sekunde und anschließend alle 5 min oder wenn die Spannung sich um 0,1 V ändert, eingestellt. Dabei ist ein Kompromiss zwischen Messgenauigkeit und Datenmenge zu finden.

Programm		Test ELA				
Titel		78AENTL				
Kommentar		EFRB Zn/Luft				
Schritt	Label	Prozedur	Sollwert	Limit	Aktion	Registrierung
1		SET				STANDARD
2		SET	Ah=0.0 Wh=0.0	.		
3		PAU		30 sec		
4		ELA	0.5 A	3 min <0.4 V >15.0 A		1 sec
5		ELA	1.0 A	3 min >15.0 A <0.4 V		1 sec
6		ELA	3.0 A	3 min <0.4 V >15.0 A		1 sec
7		ELA	5.0 A	3 min <0.4 V >15.0 A		1 sec
8		ELA	10.0 A	3 min <0.4 V >15.0 A		1 sec
9		ELA	20.0 A	3 min <0.4 V >50.0 A		1 sec
10		ELA	30.0 A	3 min <0.4 V >50.0 A		1 sec
11		ELA	40.0 A	3 min <0.4 V >50.0 A		1 sec
12		ELA	50.0 A	3 min < 0.4 V >60.0 A		1 sec
13		ELA	60.0 A	3 min <0.4 V >70.0 A		1 sec
14		ELA	70.0 A	3 min < 0.4 V >80.0 A		1 sec
15		PAU		30 sec		
16		ELA	78.0 A	>90.0 A <0.4 V		5 min 0.1 V
17		STO				

Tabelle 5-3: Programm einer Zellenaktivierung mit BTS 600

Abbildung 5-1 zeigt einen Aktivierungsvorgang einer neuen Zelle (Zelle Nr.9). Der Elektrolyt wurde mit einem Heißluftgebläse über den Kühlluftkreislauf auf 40°C vorgewärmt. Um eine bessere Benetzung der Sauerstoffelektroden zu ermöglichen, wurde die Zelle mit 5 M KOH drei Tage vor dem Versuch aufgefüllt.

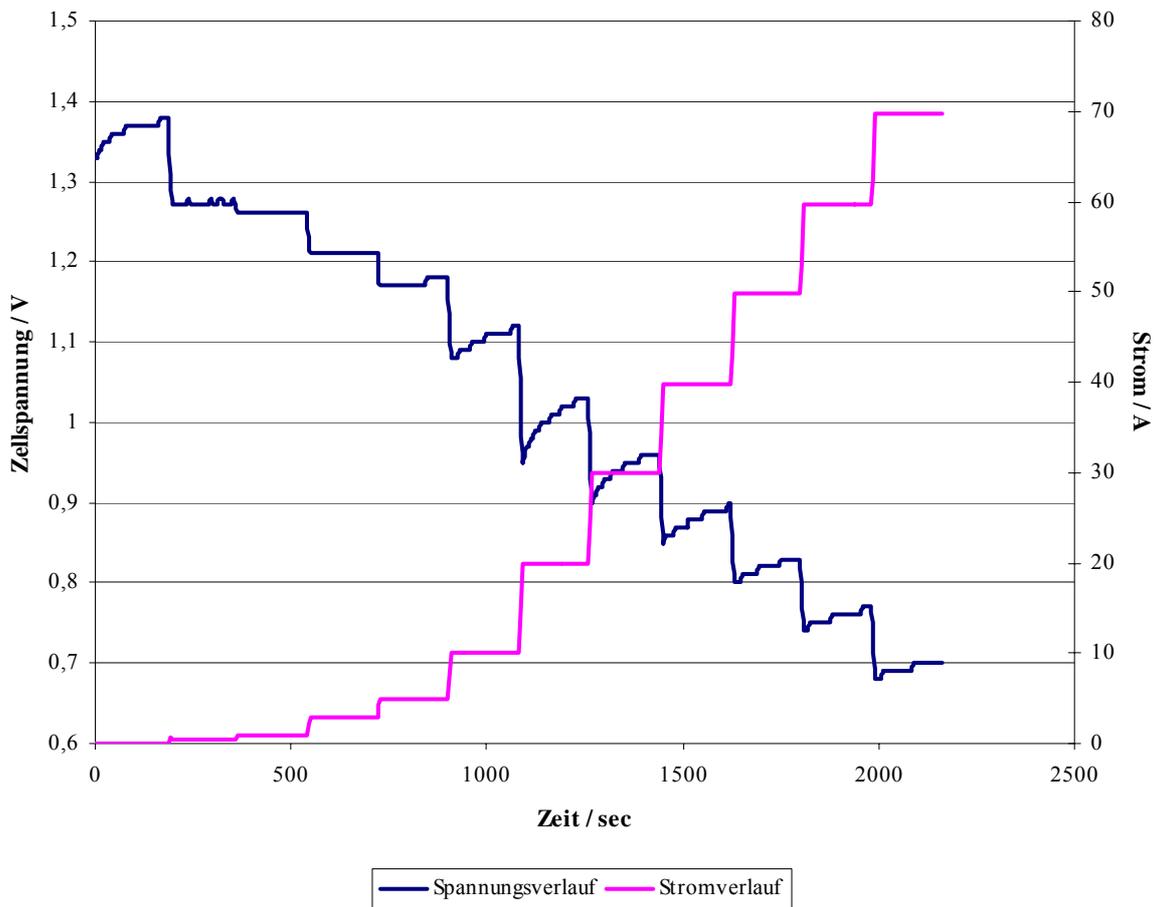


Abbildung 5-1: Spannungsverlauf der EFL-Zn/Luft-Batterie während der Aktivierung

Es ist eindeutig, dass ein Startwert von 78 A-Nennstrom die Zellspannung auf Null bringen würde. Selbst bei 10 A benötigt die Zelle über zwei Minuten, um auf ein stabiles Spannungsniveau zu kommen. Bei niedrigeren Stromstärken stabilisiert sich die Spannung hier schneller als bei dem Versuch mit 8 Zellen. Dies ist wahrscheinlich auf die längere Einweichungsdauer der Sauerstoffelektroden zurückzuführen.

6 Ergebnisse

Die Messungen mit dem aufgebauten Teststand werden im folgenden Kapitel dargestellt und diskutiert. Zunächst werden Messungen zur Lebensdauer einer Charge von Sodalime für den CO₂-Filter präsentiert. Anschließend wird auf relevante Experimente mit den EFL-Zink/Luft-Modulen eingegangen. Eine Energie- bzw. Leistungsauftragung sollte zuletzt eine Charakterisierung dieses elektrochemischen Speichersystems ermöglichen und grundlegende Informationen für einen optimalen Arbeitsbereich im Fahrzeug liefern.

6.1 CO₂-Filter

Die CO₂-Bindungspatrone (CH16720) der Fa. Dräger entfernt das für die Sauerstoffelektroden schädliche CO₂ aus der Luft. Bei den Experimenten werden zwei CO₂ Filter in Serie geschaltet. Die Behälter werden mit 6,5 bis 7 kg Soda-Lime (Divesorb) gefüllt. Soda-Lime (NaOH / CaCO₃) hat einen Wassergehalt von 21 %.

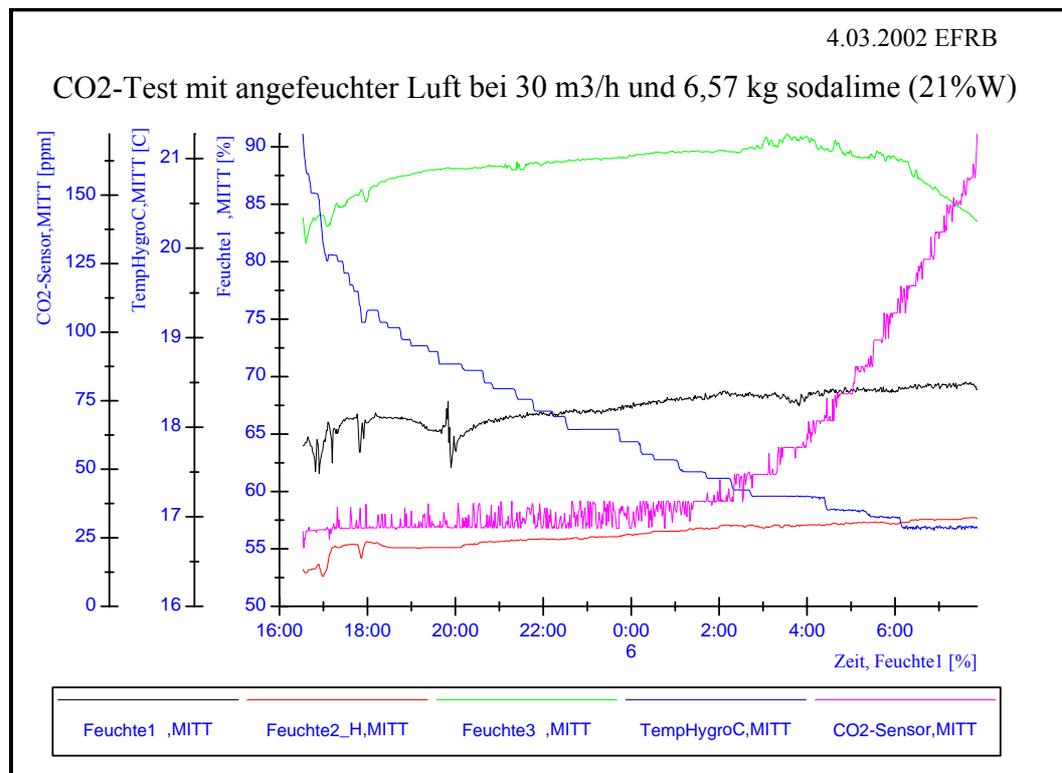


Abbildung 6-1: CO₂-Test mit angefeuchteter Luft

Abbildung 6-1 zeigt den Test, in dem die Lebensdauer des CO₂-Bindematerialies ermittelt wurde. Dabei wurde keine Zink/Luft-Batterie angeschlossen. Die Feuchte-Sensoren 1 und 2

sind vor dem Filter eingebaut und weichen von ca. 10 % r. F. von einander ab. Der Feuchte-Sensor der Fa. Honeywell soll nachgeeicht werden und nach dem Hygrometer-Sensor (Feuchte 2) gerichtet werden. Dies gilt auch für den Feuchte 3-Sensor der Fa. Honeywell.

Die restliche CO₂-Konzentration in der Luft nach dem Filtern bewegte sich zwischen 15 und 38 ppm +/- 20 ppm 10 Stunden lang, welche einem gefilterten Luftvolumen von ca. 300 m³ entspricht. Danach steigt der CO₂-Gehalt exponentiell mit der Zeit. Bei der CO₂-Absorption von Soda-Lime entsteht Wasser, welches für eine zusätzliche Luftbefeuchtung sorgt. Dies bestätigen die vom Feuchtesensor Nr.3. aufgenommenen Werte. Vor dem CO₂-Filter beträgt die relative Luftfeuchtigkeit ca. 55% und nach dem Filter ca. 87%. Auffällig ist allerdings, dass die Zunahme des Rest-CO₂ mit einer Abnahme der relativen Luftfeuchtigkeit nach dem Filter zusammenfällt. Es besteht hiermit u. U. eine andere Möglichkeit das Lebensende des CO₂-Bindermaterialies zu bestimmen, die die Anschaffung teurer CO₂-Sensoren überflüssig machen könnte.

6.2 Messungen mit dem ersten Modul

Eine Übersicht der Ergebnisse ist der Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Stromstärke [A]	52	78	78
Soll-Temp [°C]	k. A.	k. A.	k. A.
Datum	06.03.2002	08.03.2002	12.03.2002
Zellenzahl	7	7	7
Zell- bzw Vers-Nr.	1+5+6+7+8+9+10	1+5+6+7+8+9+10	1+5+6+7+8+9+10
Kluft [m ³ /h]	200	200	200
Rluft [m ³ /h]	18	24	24
Rluft Verb [m ³]	100	100+ 70	74
Kapazität [Ah]	278 Ah	198 Ah	246 Ah
Diadem-Datei	02065.dat	02067.dat	02071 a & b.dat
Digatron-Datei	TS 01	TS 03	TS 04+05
Ist-Batterietemperatur [°C]	30-45	35-45	40-60
Bemerkung	Kontinuierliche Kühlung	Kontinuierliche Kühlung	Messung unterbrochen Zelle 8 defekt

Tabelle 6-1: Übersicht der Ergebnisse mit dem ersten EFL-Modul

6.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Zellspannung

Das erste Modul wurde mit Zn-Anoden getestet, die bei Raumtemperatur gelagert wurden. Es wurde deutliche Einbuße an Kapazität beobachtet. Auf eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse wird hier verzichtet. Allerdings sind die dabei gewonnenen Messdaten von großem Interesse, weil diese Messungen mit 7 Zellen durchgeführt wurden. Die Spannungs- bzw. Temperaturstreuung innerhalb eines Moduls sind wichtige Parameter, die das Verhalten der Batterie beeinflussen.

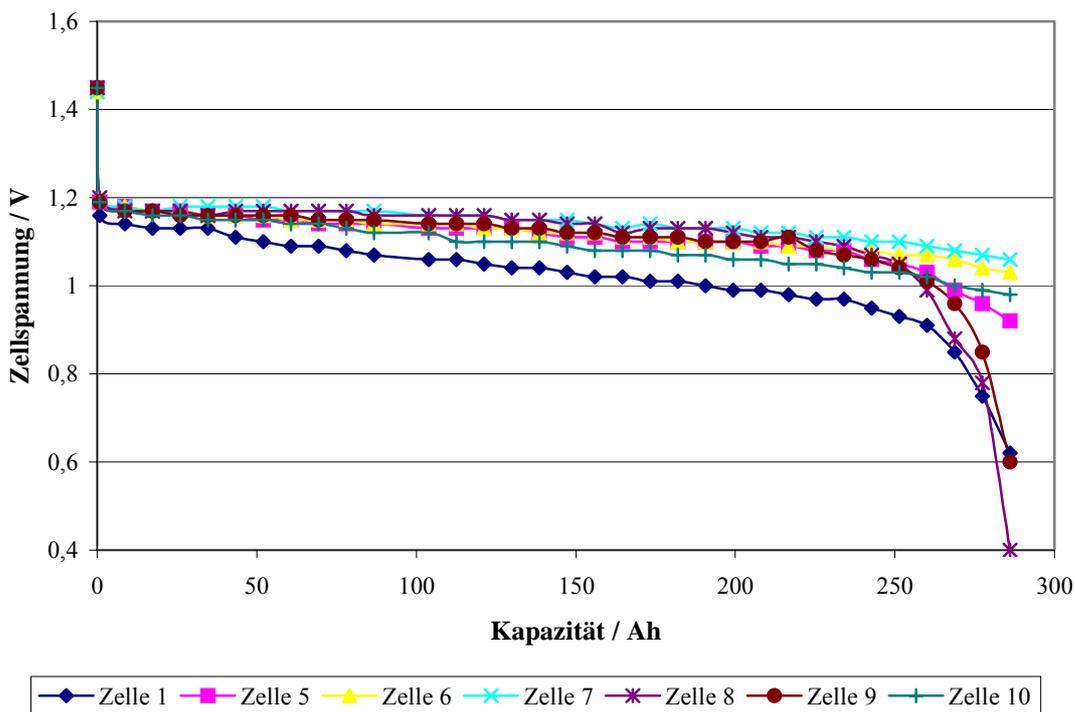


Abbildung 6-2: Spannungsverläufe bei einer 52 A-Entladung mit dem ersten Modul

Wenn man Abb. 6-2 mit Abb. 6-3 mit vergleicht, ist es ersichtlich, dass eine Korrelation zwischen Zellspannung und Zelltemperatur besteht. Die Zelle 1 ist im Modul ganz isoliert. Es kann in diesem Fall kein Temperatúraustausch mit einer Nachbarzelle stattfinden. Das Spannungsniveau dieser Zelle liegt deswegen um ca. 70-100 mV unterhalb dessen der anderen Zellen. Die sich in der Mitte befindlichen Zellen 7 und 8 weisen sowohl die höchsten Temperatur als auch die höchste Spannung auf.

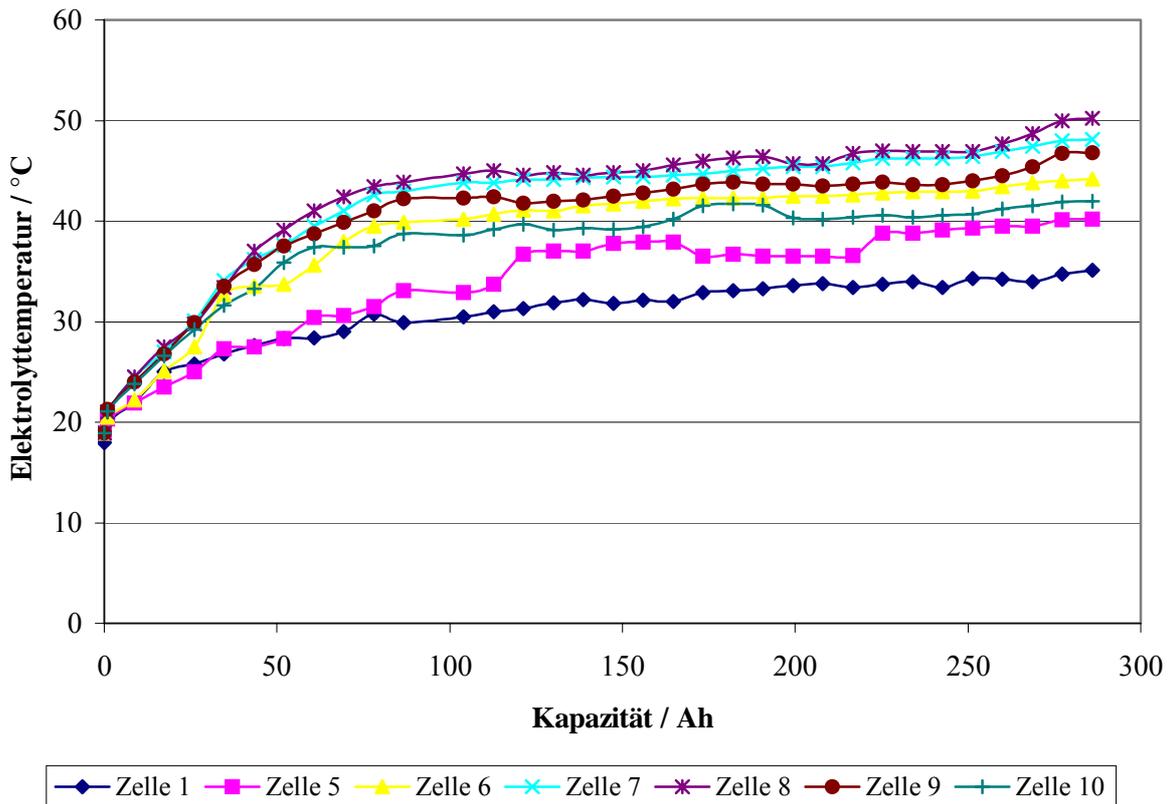


Abbildung 6-3: Elektrolytttemperatur bei der 52 A-Entladung und kontinuierlicher Kühlung (erstes Modul)

In Abbildung 6-3 ist ein Temperaturanstieg von 2 bis 3 °C pro Zelle, ausgehend von den Randzellen 5 und 10 bis zu den in der Mitte befindlichen Zellen 7 und 8, erkennbar. Ein Vollbestücktes Modul besitzt 47 Zellen. Es ist anzunehmen, dass die Zelltemperatur der mittleren Zellen noch steigerungsfähig ist, und dadurch ein wesentlich höheres Temperatur- bzw. Spannungsgradient innerhalb des Moduls hervorrufen wird.

6.2.2 Ruhespannung

Zur Ermittlung der Einstellungsdauer der Ruhespannung wurde die Batterie abwechselnd bei 78 A bzw. 0,5 A entladen. Der zuletzt genannte Wert ist vom Hersteller vorgegeben, sodass die in diesem Versuch gemessenen Ruhespannungen auf 0,5 A bezogen sind. Die tatsächliche Ruhespannung beträgt ca. 2,78 V, was einer Einzelzellspannung von 1,39 V entspricht (siehe Abb. 6-4). Unter einer Strombelastung von 0,5 A stellt sich erst nach 3 Minuten ein konstanter Wert ein.

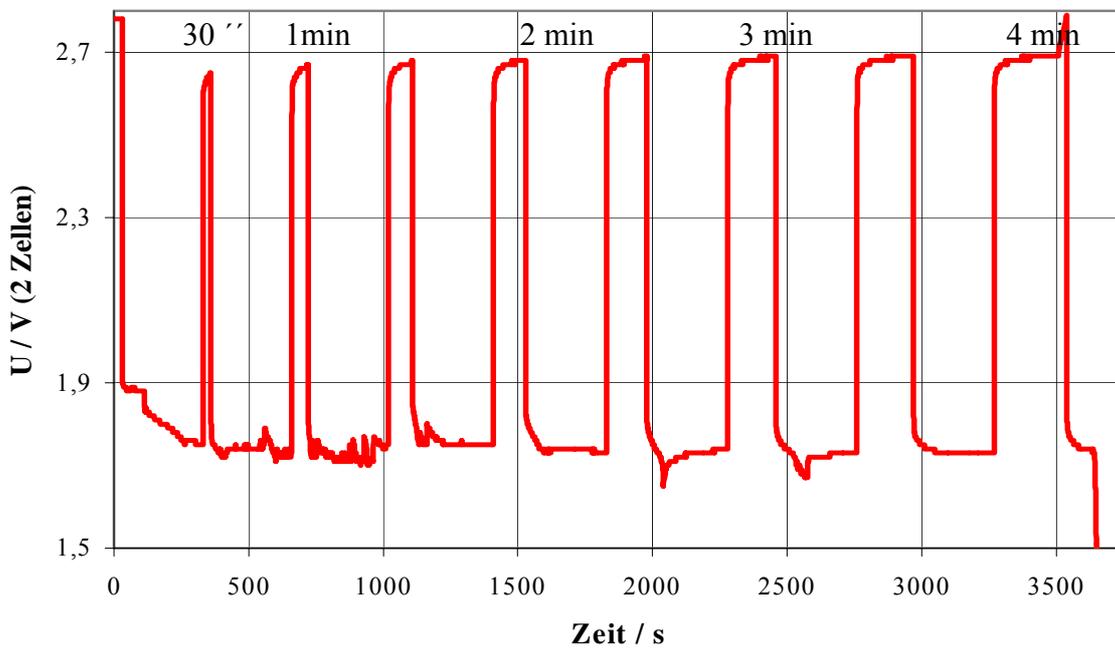


Abbildung 6-4: Einstellungsdauer der Ruhespannung

6.3 Messung mit dem Zweiten Modul

In diesem Kapitel werden das Ruhespannung- bzw. Entladeverhalten sowie die Reaktionsluftversorgung der Zn/Luft-Batterie behandelt. In der Tabelle 6-2 sind die mit dem Zweiten erzielten Ergebnisse zusammengefasst.

6.3.1 Ruhespannungsverhalten

Ziel dieser Versuchsreihe war festzustellen, ob eine Korrelation zwischen der Ruhespannung der Zn/Luft-Batterie und deren Ladetiefe existiert. Dies wäre sehr vorteilhaft in Hinblick auf eine schnelle und einfache Bestimmung des Ladezustandes im Fahrzeug. Hierzu wurden abwechselnd der Batterie 78A (oder 26A) und 0,5 A ausgesetzt.

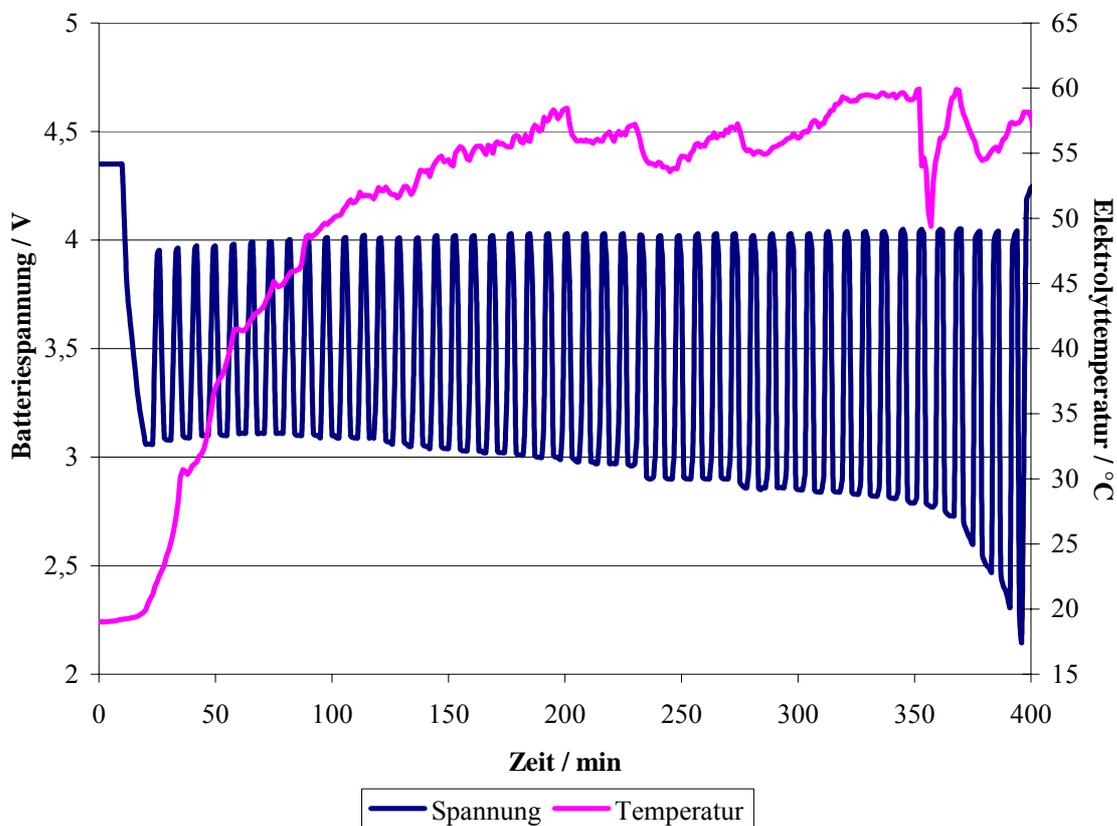


Abbildung 6-5: Ruhespannung in Abhängigkeit der Entladetiefe bei 78 A-Entladestrom

In Abbildung 6-5 ist eindeutig zu erkennen, dass die Ruhespannung nicht abhängig von der Entladetiefe sondern eher temperaturabhängig ist. Die Ruhespannung steigt von 3,95 V (1,32 V / Zelle) bei ca. 20°C bis auf 4,02V (1,34 V / Zelle) bei 57 °C und bleibt während der ganzen Entladung auf diesem Niveau.

Strom-stärke [A]	26+Pause	26	26	26		52	52	52		78+Pause	78	78	78	78+Pause	78		U-I	O2-Verbrauch
Soll-Temp [C]		30	45	60		30	45	60		30	30	45	60	60		50		
Datum	23/04/02	24/05/02	19/06/02			10/05/02	17/05/02	31/05/02		15/04/02	06/05/02	23/05/02	13/05/02	18/04/02	28/05/02		1/07/02	26/06/02
Tag-Nr.	112	144	170			130	137	151		105	126	142	133	107	148		182	177
Laborbuch-Seite	110	138	152			123	130	146		100	115	134	127	106	142		162	158
Zellenzahl	3	1	3	3		1	1	3		3	3	1	1	3	3		3	1
Zell- bzw Vers-Nr.	1+2+3 (3)	5 (2)	6+7+8(3)			4 (1)	4 (3)	6+7+8 (2)		1+2+3 (1)	1+2+3 (4)	5 (1)	4 (2)	1+2+3 (2)	6+7+8 (1)		9 (1)	5(3)
Kluft [m³/h]	400	400	400	400		400	400	400		400	400	400	400	400	400		400	400
Rluft [m³/h]	18	18	18	18		23	23	23		28	28	28	28	28	28		28	30, 26, 22, 18, 14,30
Sodalime [kg]	neu: 6,60	neu: 6,6	neu: 6,42			neu	neu	alt		neu: 6,62	neu	alt	alt	neu: 6,6	neu: 6,4		neu: 6,4	alt
Rluftverbrauch [m³]	261	252	252			171	184	134+164 = 298		154	115	184+123 = 307	171+112 = 283	182	134,4		248	252+75 = 327
Kapazität [Ah]	353	362	362,3			360	365	338+20 mit2Zellen		266	288	315,3	340	315	338,4		352	165 Teilentlad.
Versuchsdauer[h:mn]	14:28	13:56	14:01			07:00	07:06	07:45		05:37	03:49	04:25	04:00	06:26	04:44		8:27	3:03
Diadem-Datei	02112.dat	02144.dat	02170A+B.dat			02130.dat	02137.dat	02151.dat		02105.dat	02126.dat	02142.dat	02133.dat	02107.dat	02148.dat		02182.dat	02177.dat
Excel-Datei	TDS02112	TDS02144	TDS02170			TDS02130	TDS02137	TDS02151		TDS02105	TDS02126	TDS02142	TDS02133	TDS02107	TDS02148		TDS02148	TDS02177
Digatron-Datei	TS 16	TS 26	TS 32			TS 21	TS 23, 24	TS 29,30,31		TS9,10,11, 12,13,14	TS 17	TS 25	TS 22	TS 15	TS 27, 28		TS35	TS 33
Ist-Batterietemp	25-32,5	30	45			35-37,5	45	52-60		30-35	35-47,5	35-45	45	55-60	60		50	38-40
Bemerkungen	kontinuierliche Kühlung	Vorheizung & Temperaturregulierung	&Heizung(1std) &Temp.regulier	mit 3 Zellen nicht möglich		kontinuierliche Kühlung	Vorheizung & Temperaturregulierung	4 erste Stunden beheizt		kontinuierliche Kühlung	kontinuierliche Kühlung	kontinuierliche Kühlung	Vorheizung & Temperaturregulierung	Ohne Vorheizung	Vorheizung & Temperaturregulierung		Vorheizung & Temp.Regul.	nur mit Vorheizung auf 35°C

Tabelle 6-2: Übersicht der Ergebnisse mit dem zweiten EFL-Modul

6.3.2 Entladeverhalten

Das Entladeverhalten der EFL-Zn/Luft-Batterie sollte bei 3 unterschiedlichen Stromstärken und konstanter Temperatur untersucht werden. Dazu wurde die Zellenzahl so ausgewählt, dass sich die angestrebte Solltemperatur so rasch wie möglich einstellt. Für die Messungen bei 60 °C wurden 3 Zellen benötigt. Bei dem 26A-Versuch konnte allerdings der Elektrolyt-sollwert trotz vorgeschaltetem Heizluftgebläse nicht erreicht werden. Vermutlich wären dazu 5 bis 7 Zellen notwendig gewesen. Aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Zink-Anoden, wurde auf diesen Versuch verzichtet. Die Messreihen bei 45 und 30 °C konnten mit einer Einzelzelle durchgeführt werden.

6.3.2.1 Entladung bei 78 A-Nennstrom und 60 °C

Eine typische Entladung ist in der Abbildung 6-6 angezeigt. Sie wurde mit 3 neuen Zellen vorgenommen. Der Peak bei ca. 15 Ah entstand durch eine 30 Sekunden lang Pause zwischen

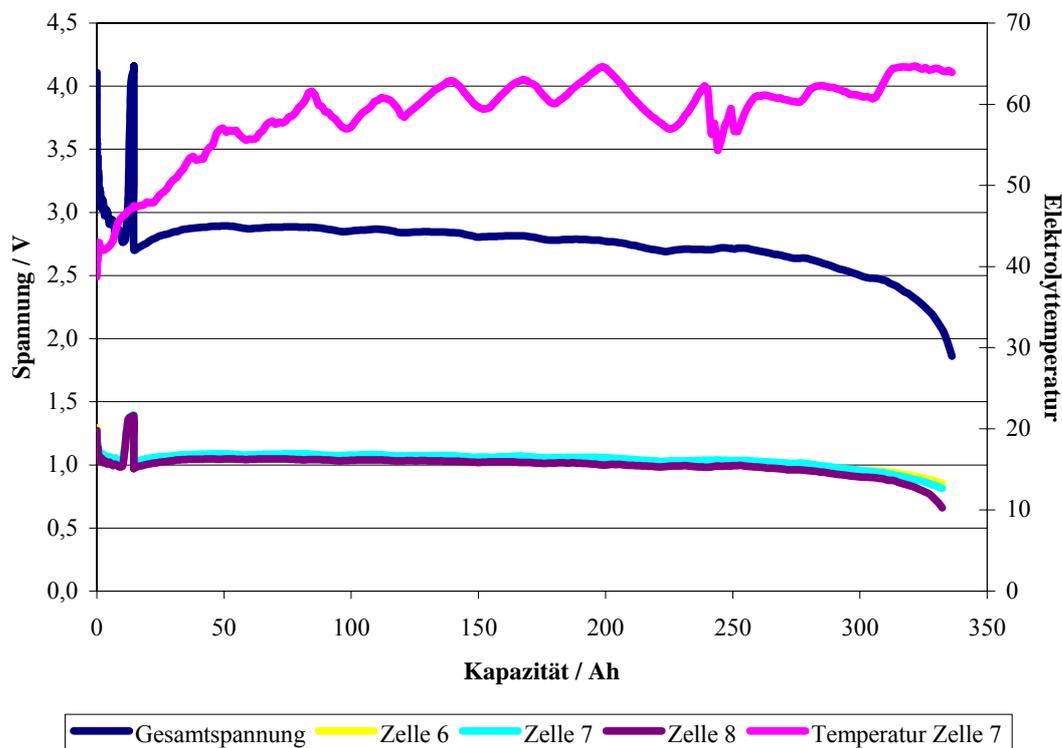


Abbildung 6-6: Entladung von 3 Zellen bei 78 A-Nennstrom und 60°C-Elektrolyttemperatur

Aktivierungs- und 78 A-Entladevorgang. Dabei wurde eine gesamte Kapazität von 338,4 Ah erreicht, welche um ca. 13 Ah höher liegt als der von EFL angegebene Wert. Dies ist

wahrscheinlich auf unterschiedliche Entladeschlussspannungen (EODV: End of Discharge Voltage) zurückzuführen. In diesem Projekt wurde die EODV auf 0,6-0,7 V/Zelle festgelegt. Da die Werte für die Zellspannung innerhalb eines Moduls vor allem ab 80% DOD sehr streuen, muss in der Praxis bei voll belegten Modulen, damit keine Zellumpolung stattfindet, die Untergrenze aufgehoben werden.

Eine Diskrepanz von ca. 0,32 V zwischen Summe der Einzelspannungen und Gesamtspannung kann in Abb. 6-6 über den ganzen Versuch hin beobachtet werden. Die Modulspannung sollte bis zu einem Wert von der Kapazität von 200 Ah über 3 V liegen, da die jeweiligen Zellspannungen gleich oder höher als 1 V sind. Die Modulspannung wurde an einer Schnittstelle zwischen Batterieprüfstand und Modulkabel aufgenommen. Die Spannungsdifferenz lässt sich durch die ohmschen Verluste in den Kabeln und Kontaktierungen begründen. Die Regulierung der Elektrolyttemperatur erfolgte zufriedenstellend und wich nur um ca. +/- 3°C vom Sollwert ab.

6.3.2.2 Temperatureinfluss auf die 78A-Messung

Eine Entladestromstärke von 78 A entspricht in etwa einer Entladungsdauer von 4 Stunden und wird im Batterieargon als C4 bezeichnet. In Abbildung 6-7 sind 3 übereinander gestellte 78A-Entladekurven, die bei drei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen aufgenommen wurden, dargestellt.

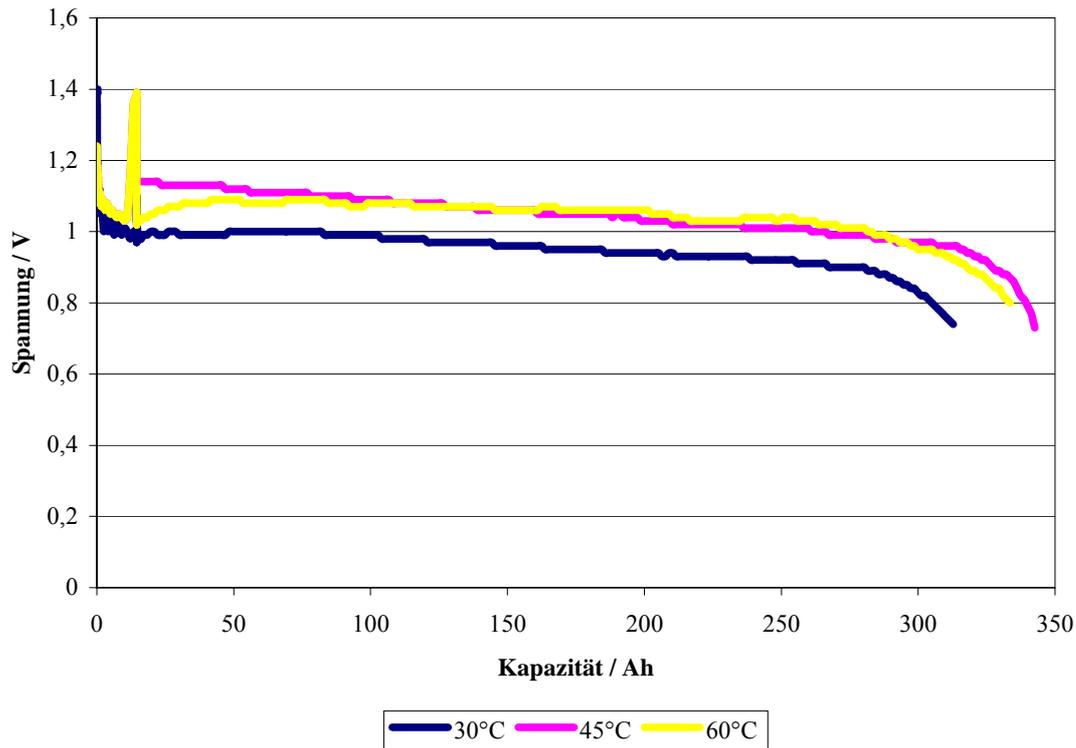


Abbildung 6-7: 78 A-Entladekurve bei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen

Das Spannungsniveau der 30°C-Kurve befindet sich ca. 100 mV unterhalb der beiden anderen Kurven und weist mit 315 Ah eine niedrige Kapazität auf. Die 45 und 60°C-Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten und schneiden mit 342 bzw. 334 Ah gut ab. Daraus ist zu schließen, dass der günstigste Temperaturbereich für den Betrieb der EFL-Batterie zwischen 40 und 60 °C liegt.

6.3.2.3 Einfluss der Stromstärke auf die Kapazität

Ein deutlicher Einfluss der Stromstärke auf die Zellspannung bzw. -Kapazität ist in Abbildung 6-8 gut erkennbar.

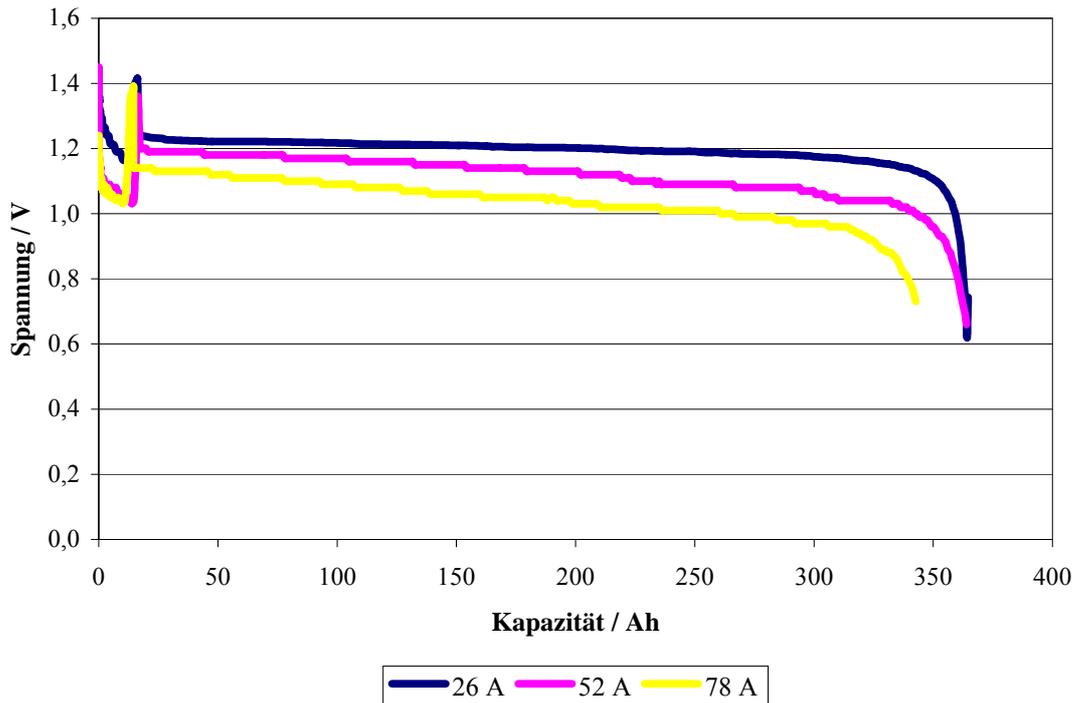


Abbildung 6-8: Kapazität-Spannungsauftragung bei 45°C-Elektrolytttemperatur

Bei der 26 A-Messung ist die negative Steigung vom Spannungsverlauf sehr gering und die Spannung liegt bis 70% DOD noch bei 1,2 V. Bei derselben Entladetiefe sank die Zellspannung auf 1,1 bzw. 1 V mit steigender Stromstärke. Bei 78 A sind 342 Ah und bei 52 und 26 A ca. 364 Ah der Batterie entzogen worden.

6.3.2.4 Einfluss der Entladestromstärke auf die verfügbare elektrische Energie

Wenn man auf der X-Achse die Amperestunden durch die Wattstunde ersetzt (Abbildung 6-9), wird es noch eindeutiger, dass hohe Entladeströme Kapazität- bzw. Energieeinbuße verursachen. Ein Teil der in den Zn-Elektroden beinhalteten Energie wird durch Passivierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Manche Elektrodenbereiche werden aufgrund einer zu hohen Stromdichte von den anderen elektrisch isoliert. Dieses Phänomen ist in dem Kugelhaufenmodell, das für poröse Elektroden entwickelt wurde, ausführlicher beschrieben [19]. Im Fall des elektrochemisch abgeschiedenes Zinks liegt jedoch eher eine dendritförmigen Struktur der Anoden vor.

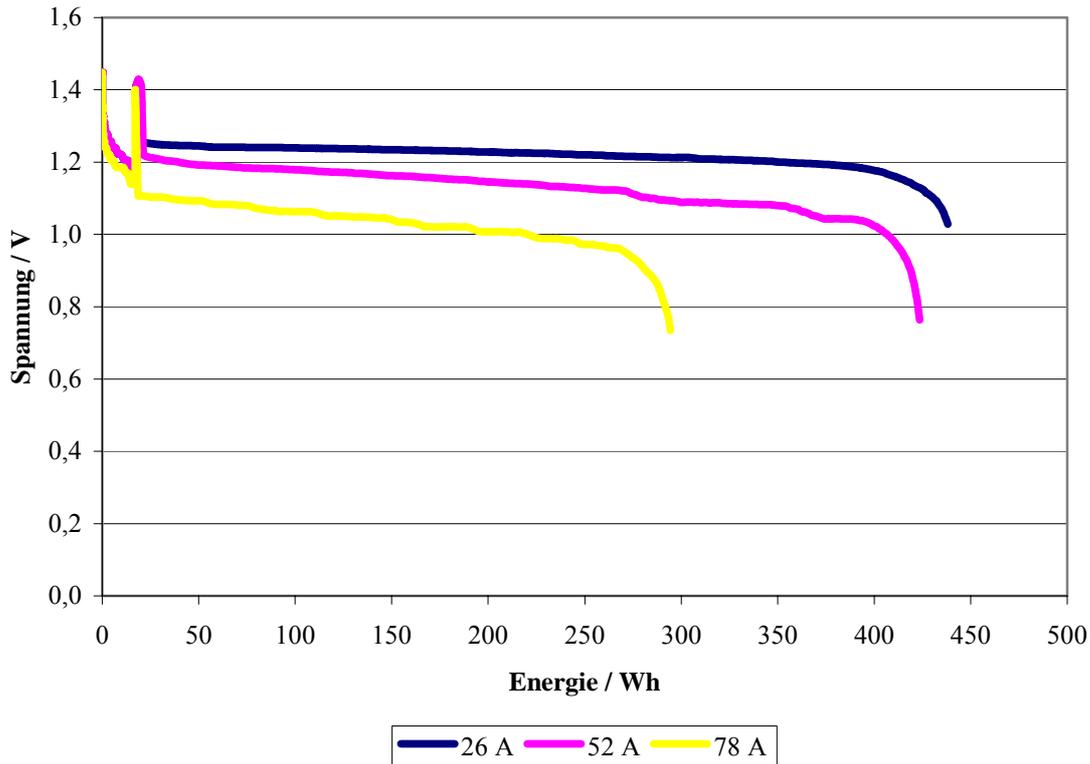


Abbildung 6-9: Energie-Spannungsauftragung bei 45°C-Elektrolyttemperatur

Bei 78, 52 und 26 A wurden ca. 295, 423 und 438 Wh der EFL-Zn/Luft-Batterie entzogen. In Bezug auf die verfügbare Energie, welche in unmittelbarer Beziehung zur Reichweite steht, scheint auf den ersten Blick der Entladestrom von 52 A (entsprechend einer etwa 6stündigen Entladung) eine vernünftige Option zu sein. Sie würde nämlich den Energieeintrag um 43 % steigern. Eine weitere Herabsetzung des Nennstroms auf 26 A würde zwar noch 15 Wh an zusätzliche Energie bringen, aber dafür die Modulleistung fast halbieren.

6.3.3 Stromspannungskurve

Strom-Spannungskurven sind zur Charakterisierung elektrochemischer Speichersysteme von Bedeutung. Diese Messung wurde im vorliegenden Fall an einer Einzellzelle bei 50°C durchgeführt.

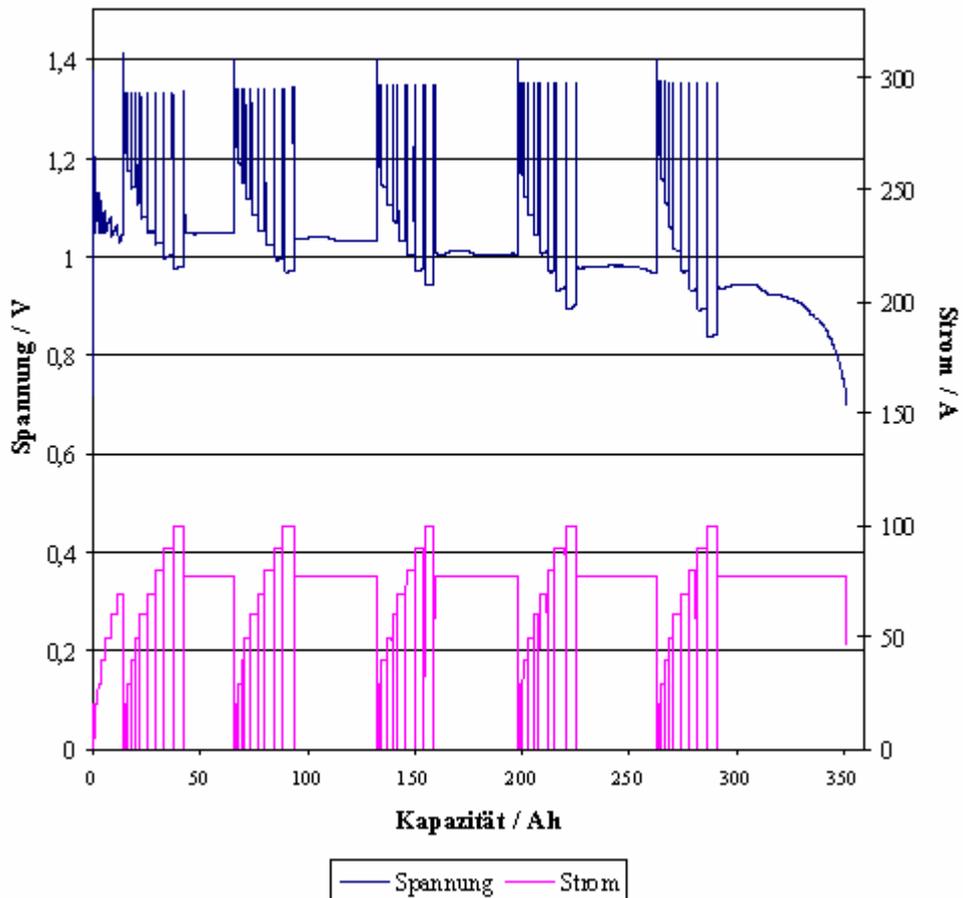


Abbildung 6-10: Stromspannungskurve bei unterschiedlichen Entladetiefen

In einem Abstand jeweils 20% DOD wurde der EFL-Zelle eine Strombelastung von 10 bis 100 A jeweils 3 min lang unterzogen. Zwischen zwei Belastungszyklen wurde die Batterie mit 78 A weiter entladen. In Abbildung 6-10 ist der Spannungsverlauf in Abhängigkeit der Entladetiefe aufgezeichnet. Die Spannungsdifferenz zwischen 10 und 100 A beträgt bei 0% DOD ca. 200 mV et bei 80% DOD fast 400 mV.

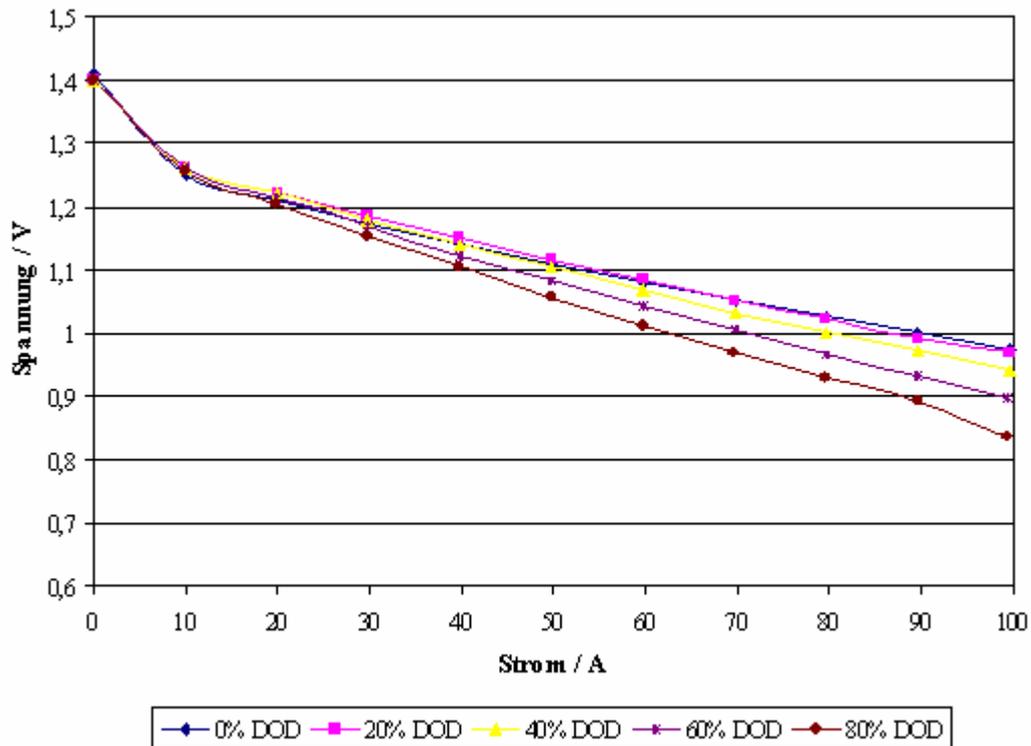


Abbildung 6-11: Auswertung der Stromspannungskurven

Das Spannungsniveau der 0 und 20 % DOD-Kurven weisen ähnliche Werte auf. Für $I > 20$ A nimmt die Streuung der Daten deutlich zu. Bei 80A-Entladestrom und 0 bzw. 80% DOD weist die Zelle eine Spannung von 1,03 bzw. 0,93 V auf, welche einer Spannungs- bzw. Leistungsabnahme von ca. 10 % entspricht. Dies wird noch in der Abbildung 6-11 verdeutlicht. EFL gibt bei 78A-Entladestrom und 80 % DOD eine Batteriespannung von 1,065 V an, welche eine Differenz von ca. 100 mV ausmacht. Bei 100 A sind es 150 mV. Die hier aufgenommenen Werte wurden an der Zelle selbst abgegriffen und schließen im Prinzip hohe Spannungsverluste durch die Batteriekontaktierung bzw. Messleitungskabel aus. Da die hier präsentierten Messergebnisse in einem gewissen Widerspruch mit den Herstellerdaten stehen, sollte solch eine Messung an einem voll bestückten Modul durchgeführt werden.

In der Abbildung 6-12 ist die spezifische Leistung gegenüber der Zellspannung bzw. Stromstärke aufgetragen. Bei 20 % wurde eine maximale spezifische Leistung von ca. 45 kW/kg bei 100 A erreicht. Aus projektspezifischem Grund wurde die Stromstärke nicht bis 208 A erhöht. Bei 80% DOD ist ein deutlicher Leistungseinbruch der Zelle schon bei ziemlich niedriger Stromstärke zu verzeichnen.

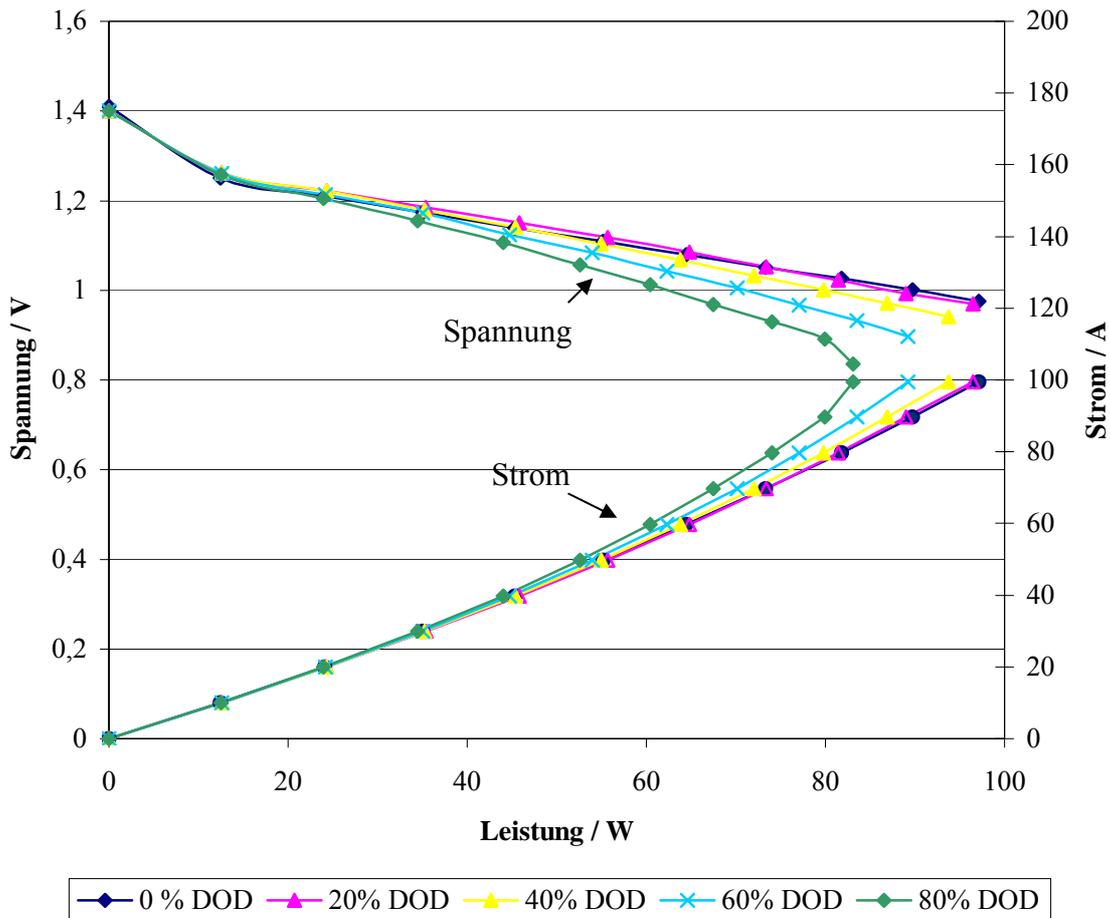


Abbildung 6-12: Zelleistung in Abhängigkeit der Entladetiefe

6.3.4 Ragone-Diagramm

Das folgende Ragone-Diagramm setzt sich aus den 26, 52 und 78A-Entladekurven bei 45 °C und aus der 0 und 80 % DOD-Strom-Spannungskurve bei 50°C zusammen. Die entsprechenden Werte wurden auf 47 Zellen und 100 kg-Modulgewicht mit Elektrolyten hoch skaliert. Das Energieverhalten der EFL-Zn/Luft-Batterie ist in der Abbildung 6-13 abgebildet. Die spezifischen Energie-Werte sind mit ca. 200 Wh/kg bis 52 A-Entladestrom (25-27 W/kg) quasi konstant. Der Verlauf von der spezifischen Energie in Abhängigkeit von der spezifischen Leistung knickt aber bei höheren Stromstärken deutlich ab. Bei 78 A-Entladestrom sinkt die spezifische Energie auf 138 W/kg, während die spezifische Leistung auf 35-38 W/kg steigt. Ein Vergleich mit der Abbildung 1-1 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Al/Luft-Batterie bei $P_{\text{spezifisch}} < 30 \text{ kW/kg}$.

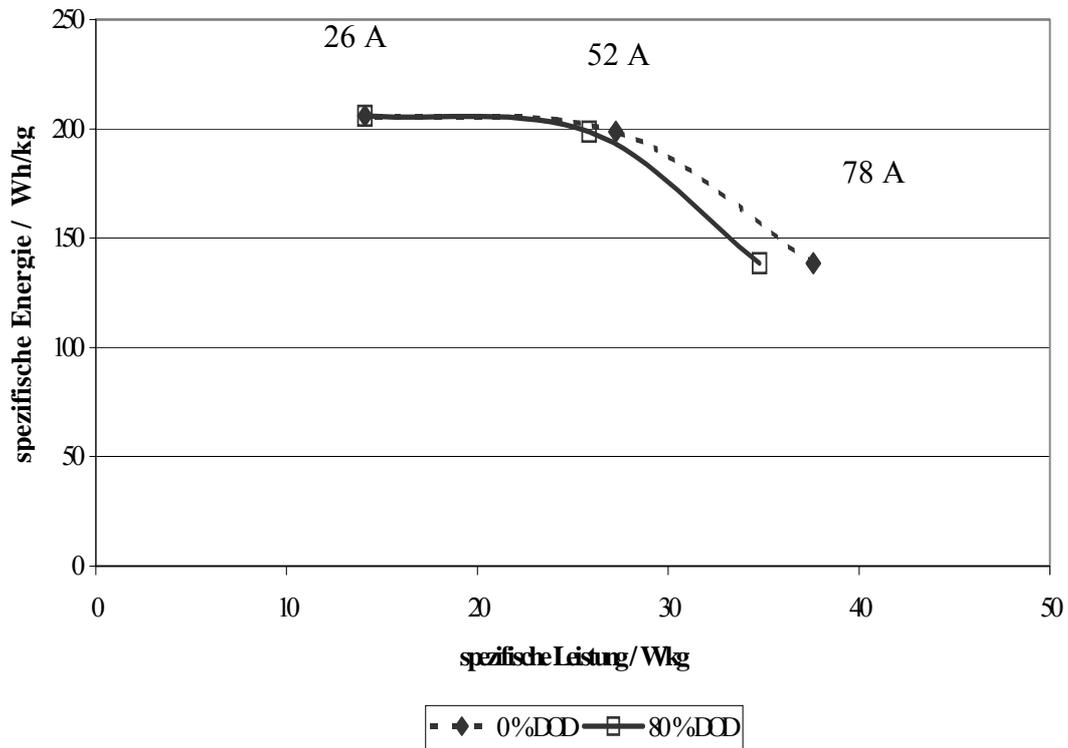


Abbildung 6-13: Ragone-Diagramm einer EFL-Zn/Luft-Batterie bei 45-50°C (hochskaliert auf 47 Zellen)

6.3.5 Reaktionsluftversorgung

EFL sieht einen 22 m³/h-Reaktionsluftdurchfluss bei einer 78 A-Entladung vor, welcher einem Stöchiometriefaktor von ca. 2,6 entspricht. Die Frage ist, in wie weit die Luftversorgung reduziert werden kann, ohne die Leistung der Batterie zu beeinträchtigen. Motivation für diesen Versuch ist eine Reduzierung der notwendigen Gebläseleistung und des damit verbundenen Energie- bzw. Platzbedarfes im Fahrzeug. Hierzu wurde der Elektrolyt auf 40 °C vorgewärmt. Während der ganzen Messung blieb die Temperatur auf diesem Niveau.

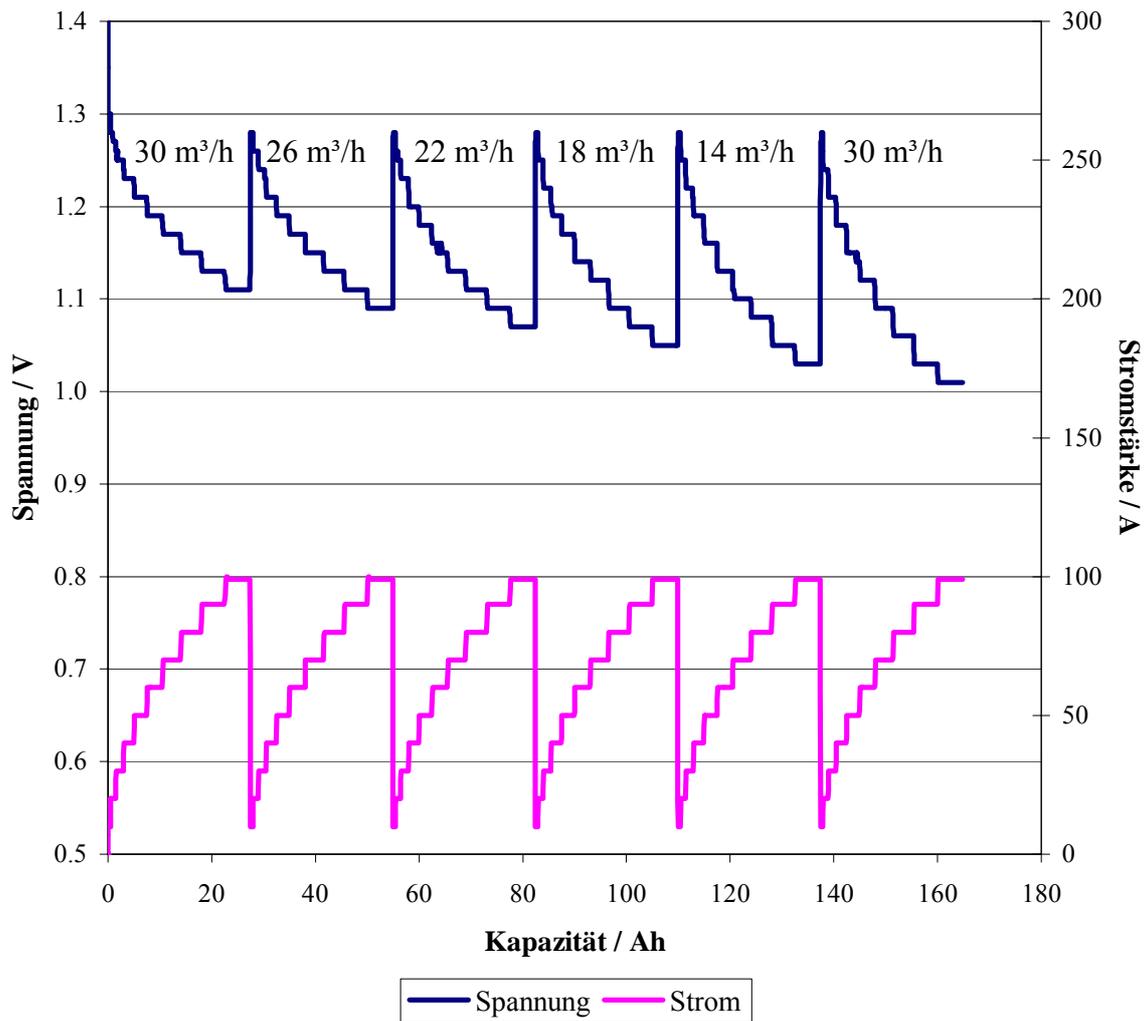


Abbildung 6-14: Strom-Spannungskurven bei unterschiedlichen Luftdurchflüssen

Die Spannungskurve in der Abbildung 6-14 zeigt keinen Zusammenbruch der Zellspannung, wenn der Reaktionsluft-Durchfluss von 30 m³/h auf 14 m³/h reduziert wird. Die Spannungsabnahme, die zwischen zwei Stromzyklen zustande kommt, entspricht dem üblichen Spannungsgradient. Dies bestätigt die letzte Strombelastung mit 30 m³/h. Alle Spannungswerte, die zu derselben Stromstärke gehören liegen auf einer Gerade. Bei 130 Ah-Entladetiefe beträgt die Zellspannung 1,08 V bei 80 A-Stromstärke. Aus der Abbildung 6-8 lässt sich der Wert 1,07 V bei 78 A ablesen. Eine Reduzierung der Reaktionsluftversorgung der Zn/Luft-Batterie auf 14 m³/h bei Stromstärken bis 100 A erscheint zunächst möglich. Weitere Untersuchungen mit einem voll bestückten Modul wären allerdings empfehlenswert.

7 Zusammenfassung

Ziel des Arbeitspaketes zur Verfahrenstechnik der Zn/Luft-Batterien war es das Entladeverhalten einer EFL-Zn/Luft-Batterie für das EFRB Projekt im Labormaßstab zu untersuchen. Die dabei gewonnenen Daten sollten dazu dienen, zum Einen die künftige Handhabung, Inbetriebnahme und Auslegung der 6 Zn/Luft-Module und der dazugehörigen Peripheriegeräte, wie z.B. Gebläse, Sensoren sowie Batteriemanagement-System (BMS) im Fahrzeug zu optimieren. Zum anderen sollten diese Daten in ein Programm, das die gesamten Energie und Leistung der Zn/Luft- bzw. NiMH-Batterien und Superkondensatoren simuliert, in BIBA eingebettet werden. Weiterhin sollte nach geeigneten Parametern, die eine Bestimmung des Ladezustandes der Zink/Luft-Batterie erlauben, gesucht werden.

7.1 CO₂-Filter

Da ein CO₂-Filter der alkalischen Zn/Luft-Batterie zur Vorbeugung einer Karbonatbildung in den porösen Sauerstoffelektroden vorgeschaltet muss, wurde zunächst die Lebensdauer des Filtermaterials, das aus 6,5 kg Sodalime bestand, bestimmt. Bei einem angefeuchteten 30 m³/h-Luftdurchsatz konnte das Rest-CO₂-Gehalt 10 Stunden lang unter 38 +/- 20ppm gehalten werden. Eine Korrelation zwischen der Lebensdauer des Sodalimes und dem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalt der Luft nach dem CO₂-Filter wurde dabei beobachtet. Zusätzliche Untersuchungen wären unter realen Verkehrsbedingungen erforderlich, um die maximalen CO₂-Peaks, die z.B. in extremer Situation wie Stau im Gotthard-Tunnel auftreten, quantifizieren zu können. Diese Werte würden für eine sichere Auslegung des Filters sorgen und könnten u. U. einen Verzicht auf die teuren und empfindlichen CO₂-Sensoren im Fahrzeug ermöglichen.

7.2 Messungen an dem ersten EFL-Modul

Selbstentladung

Die erste Messreihe wurde an einem gebrauchten EFL-Zn/Luft-Modul mit bei Raumtemperatur gelagerten Zn-Elektroden vorgenommen. Leider konnte kein zuverlässiger Vergleich mit den Herstellerdaten bezüglich der Kapazität durchgeführt werden. Die Auswertung der Ergebnisse wurde noch durch zahlreiche defekte Sauerstoffelektroden

erschwert, so dass eine annähernde Bestimmung der Selbstentladung problematisch erschien. Es zeigte sich jedoch, dass eine langfristige Lagerung der Zn/Elektroden, wie in der vorhergehenden Arbeit festgestellt und vom Hersteller vorgesehen wurde, bei Temperatur zwischen 0 und -20 °C unabdingbar ist, wenn man vor allem die Selbstentladung in den Sommerzeiten reduzieren möchte. Dies führt natürlich zu einer erheblichen Erhöhung der Investitionskosten und zu einer Verschlechterung der gesamten Energiebilanz, die für die Anschaffung und das Betreiben des Kühlaggregates vonnöten sind.

Temperaturverhalten

In dieser Projektphase konnten trotzdem interessante Aspekte der Zn/Luft-Batterie beleuchtet werden. Das EFL-Modul wurde mit 7 Zellen betrieben und das Temperatur- bzw. Spannungsverhalten der Einzellzellen bei drei unterschiedlichen Stromstärken erfasst. Ein Anstieg der Elektrolyttemperatur von 2 bis 3 $^{\circ}\text{C}$ zwischen zwei benachbarten Zellen wurde von der äußeren zu mittleren Zelle hin aufgenommen. Ein damit verbundener Anstieg der Zellspannung ist erkennbar, aber auf Grund der unterschiedlichen Ladezustände der jeweiligen Zn-Elektroden schlecht quantifizierbar. Vorige Messungen deuten auf eine Spannungserhöhung von 10 bis 20 mV pro $^{\circ}\text{C}$ hin, sollten aber an einem voll bestückten Modul verifiziert werden. Diese Messungen zeigen nochmals die Notwendigkeit einer Beobachtung der Einzel Zellspannungen bzw. - Temperaturen im Fahrzeug.

7.3 Messungen an dem zweiten EFL-Modul

Inbetriebnahme

Aufgrund der zahlreichen defekten Zellen und der bereits teilweise selbst entladenen Zink-Anoden wurden die Untersuchungen mit einem neuen Modul und neuen Zink-Anoden fortgesetzt. Die erste Inbetriebnahme der Sauerstoffelektroden mußte stufenweise von 0,5 A bis 70A in 3minütigen Schritt vorgenommen werden, um eine Kurzschließung des Moduls zu verhindern. Dies ist höchstwahrscheinlich auf eine unvollständige Benetzung der Katalysatorschicht in der GDE mit Elektrolyten zurückzuführen.

Ermittlung des Ladezustandes

Die Bestimmung des Ladezustandes der Batterie mit Hilfe der Ruhespannung erwies sich als ungeeignet, da sie über eine vollständige Entladung bei ca. 1,35 V und 1,4 V bei 0,5 bzw. 0 A konstant blieb. Der nur geringe Anstieg des Zellwiderstandes von 3 auf 4 m Ω bei 0 bzw. 80 % DOD lässt ebenso keine genaue Bestimmung des Ladezustandes zu. Die Bestimmung des Ladezustandes der Batterie im Fahrzeug wurde in den letzten Jahren intensiv erforscht. Gute Ergebnisse wurden mittels Impedanzmessung [20, 21], adaptiven Modellen [22, 23] und neuronalem Netz [24] erzielt. Bei den zwei letzten Varianten handelt es sich in der Regel um komplexe Berechnungsprogramme, die in der Lage sind Parameter wie Selbstentladung, Elektrolyttemperatur, Alterung der Elektroden, Kapazitätsschwankungen zu berücksichtigen. Diese Modelle werden mathematisch oder empirisch erstellt und benötigen eine Fülle von experimentellen Daten.

Eine dritte Alternative stellt der herkömmliche Ah-Zähler dar. In dieser Arbeit wurde ein Kapazitätsfenster von 360 bis 330 Ah bei 26A bzw. 78A bei 45 °C Elektrolyttemperatur ermittelt. Zwischen 26 und 52 A - Entladestrom bewegen sich die registrierten Werte um 360 Ah bei 0,7 V Entladeschlussspannung. Zur Kapazitätsbestimmung erscheint der Ah-Zähler, der die Selbstentladung der Zn-Elektroden einkalkulieren würde, als eine sinnvolle Lösung. Dies setzt aber voraus, dass der Entladestrom der Zn/Luft-Batterie nicht 52 A überschreitet und die Zn-Elektroden zur Bestimmung des Selbstentladungsrates bei konstanter Temperatur gelagert sind.

Energieausbeute

Die auf eine Zelle bezogenen Energieerträge waren 295, 423 und 438 Wh bei 78, 52 und 26 A-Entladestrom und 45 °C-Elektrolyttemperatur. Dies entspricht 13,865, 19,881 und 20,586 kWh / Modul. EFL gibt 17 kWh (361,7 Wh / Zelle) bei 78 A-Nennstrom an.

Batterie-Leistung

Die aufgenommenen Strom-Spannungskurven haben bewiesen, dass die Zn/Luft-Batterie als Leistungsspeicher ungeeignet ist. Die starke Streuung der Spannungswerte zeigt, dass die EFL-Zink/Luft-Batterie eher für Entladeströme von < 80 A ausgelegt ist. Bei 100 A und 80 % DOD wurde eine Leistung von 83 W ermittelt. Dabei lag die Zellspannung bei 0,83 V. EFL gibt als maximale Leistung 162 W bei 208 A und 0,78 V an. Es ist offensichtlich, dass beide Werte sehr weit auseinander liegen. Da die Zellspannungen öfter mit einem Fluka-Voltmeter

überprüft worden sind, ist ein grober Meßfehler der TDS-Box auszuschließen. Zur Kontrolle sollte aber diese Messung an verschiedenen Zn-Elektroden nochmals durchgeführt werden.

Ragone-Diagramm

Die Auftragung der spezifischen Energie gegen die spezifische Leistung gibt Auskünfte über die Eigenschaften elektrochemischer Speichersysteme. Mit $200 \text{ Wh / kg}_{\text{Batterie}}$ steht die EFL-Zn/Luft-Batterie über den meisten galvanischen Systemen. Diese Zahl stammt aus einer Einzellende-Messung und wurde auf 47 Zellen extrapoliert. Bei Stromstärke größer als 55 A nimmt die spezifische Energie allerdings drastisch ab. In Hinblick auf eine hohe Reichweite sollte deshalb der Nennstrom der EFL-Batterie eher bei max. 50 - 55 A liegen. Dies hätte noch einen erheblichen Vorteil: Die Abwärme und damit die Kühlluftleistung der Gebläse könnte reduziert werden.

Sauerstoffverbrauch

Da der Sauerstoffverbrauch in einem linearen Zusammenhang mit der Stromstärke steht, würde eine Herabsetzung des Arbeitsstromes eine Reduzierung des Luftbedarfs bzw. der Gebläseleistung mit sich bringen. Bei der Auslegung der Reaktionsluft-Gebläse im Fahrzeug stellte sich die Frage, ob der Luftversorgung der Zn-Batterie in anbeacht einer Stöchiometrie von 2,6 von 23 auf $14 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 78 A - Nennstrom eingestellt werden könnte. Hierzu wurden 6 Stromspannungskurven von 10 bis 100 A bei 30, 26, 22, 18, 14 und $30 \text{ m}^3/\text{h}$ aufgenommen. Dabei wurden keine besonderen Spannungseinbrüche beobachtet.

8 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit tauchten zahlreiche technische Probleme auf (siehe dazu auch [25]), in engerer Zusammenarbeit mit EFL leichter hätten bewältigt werden können.

Die Luftkühlung der Zn/Luft-Module erfordert eine hohe Kühlgebläseleistung bzw. Energie, die in einem Fahrzeug aus der Zink/Luft-Batterie selbst oder aus einem anderen Speicher geschöpft werden muss. Eine Wasserkühlung wäre deshalb anzustreben.

Defekte Zellen lassen sich in der Regel entweder durch niedrigeren Spannungswert oder erhöhte Elektrolyttemperatur leicht detektieren und darüber hinaus auswechseln, wobei man nur nach einem Austausch der Zink-Elektroden erst feststellen kann, ob die Zink- oder die Luftpole (im schlimmsten Fall beide) die Ausfallursache war. Der Hersteller sieht eine optische Kontrolle der Einzelzelle nach der 5. Entladung vor, welche aber mit einem ziemlich hohen mechanischen Aufwand verbunden ist. Es zeigte sich, dass eine Sauerstoffelektrode in der Regel nur drei Mal benutzt werden konnte. Um hohe Schäden vorzubeugen, wäre zusätzlich eine Überwachung der Zellspannung bzw. -Temperatur erforderlich.

Das Auswechseln einer defekten Zelle wurde bisher noch nicht an der FHTG durchgeführt, weil zum einen keine Ersatzzelle vorhanden war und zum anderen dies mit einem riesigen Arbeitsaufwand verbunden ist. Es musste nach einem einfachen Steckverfahren der Einzellen gesucht werden, dass ein Auseinandernehmen des Moduls vermeiden ließe.

Die Regenerierung verbrauchter Zn-Anoden ist für die Realisierung einer Flotte von Zn/Luft-Batterie-Elektrofahrzeugen von großer Bedeutung. Auf die metallurgische, chemische oder elektrochemische Wiederherstellung verbrauchter Zn-Anoden konnte im Rahmen des EFRB-Projektes leider nicht eingegangen werden. Diese ist jedoch ein sehr interessanter Aspekt für die elektrochemische Verfahrenstechnik derartiger Batteriesysteme und sollte in einem Folgeprojekt behandelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH), INSTITUT FÜR WERKSTOFFE UND ELEKTROTECHNIK (Hrsg.): *Energiedichte / Leistungsdichte – Diagramm*, URL <http://www-iwe.etec.uni-karlsruhe.de/lehre/weu/v8/sld014.htm>. – Aktualisierungsdatum: 14.01.1998 – Dateigröße: 22488 B. – <mailto:andre.weber@etec.uni-karlsruhe.de> – Universität Karlsruhe (TH).
- [2] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz: ELECTRIC FUEL LTD, “New Developments in the Electric Fuel Zinc-Air System”, International Power Sources Symposium, 1999.
- [3] DGES Elektrofahrzeuge: Entwicklungserfolge und Perspektiven, Fachtagung in Karlsruhe 29. und 30. April 1999.
- [4] VDI Berichte 1378, Batterie, Brennstoffzellen- und Hybrid-Fahrzeuge, Tagung Dresden, 17. und 18. Februar 1998.
- [5] J.-F. Drillet, V. M. Schmidt: Verfahrenstechnik der Zink/Luft-Batterie, Projekt der Karl-Völker-Stiftung, FHTG-Mannheim, 2000.
- [6] L. Bombolowsky: Aufbau eines Batterie-Teststandes und Ermittlung von Kennwerten zur Beurteilung von Zink/Luft-Batterien, Diplomarbeit, FHTG Mannheim, 1999.
- [7] K. Klein: Untersuchen zum Lade- und Entladeverhalten von Zink/Luft-Batterien, Diplomarbeit, FHTG Mannheim, 1999.
- [8] T. Kallis: Aufbau und Inbetriebnahme eines Messstandes zur Charakterisierung von CO₂-Filter für alkalische Zink-Luft-Batterien, Diplomarbeit, FHTG Mannheim, 2000.
- [9] K. Akça: Charakterisierung einer wiederaufladbaren Zink/Luft - Batterie für mobile Anwendungen, Diplomarbeit, Mannheim, 2000.
- [10] O. Temov: Leistungscharakterisierung einer Zink/Luft-Batterie unter Berücksichtigung standardisierter Entlade/Lade-Zyklen, Diplomarbeit, Mannheim, 2001.
- [11] F. Holzer, J.-C. Sauter, G. Masanz, S. Müller, O. Haas: “Driving-Cycle Testing for the PSI Zinc/air Battery”, PSI Scientific Report, Switzerland, 1999.
- [12] S. Müller, F. Holzer, O. Haas: “Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc-air battery”, *Journal of applied electrochemistry* 28 (1998) 895-898.
- [13] S. Müller, F. Holzer, O. Haas: “Progress towards a 20 Ah / 12 V electrically rechargeable zinc/air battery”, *Electrochemical Society Proceedings Volume 97-18*.
- [14] F. Holzer, J.-C. Sauter, G. Masanz, S. Müller: “Electrically rechargeable zinc/air battery: A high specific energy system”, PSI Scientific Report, Switzerland 1998.

-
- [15] S. Müller, K. Striebel und O. Haas: "La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃: A stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 11, 12. pp. 1661-1668, 1994.
- [16] Specification of Test Procedures for Electric Vehicle Traction Batteries von EUCAR Traction Battery Working Group, Dezember 1996.
- [17] R. Korn, K. Mühlbauer: Aufbau eines Teststandes zur Ermittlung von Kenndaten einer Zink/Luft-Batterie, Studienarbeit, FHTG Mannheim, 2002.
- [18] J.-F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Müller und V. M. Schmidt: „Influence of CO₂ on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO₂ filter materials“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 368-371, 2001.
- [19] H. Wenzel; "Batterietechnik", Band 582, expert verlag.
- [20] J. D. Kozlowski, M. J. Watson, C. S. Byington, A. K. Garga, T. A. Hay: „Prediction methods and data fusion for prognostics of primary and secondary batteries“, *Proc. Of the 55th. Meeting of the society for machinery failure prevention technology*, Virginia Beach, USA, Apr. 2-5 2001, Seite 165-174, 2001.
- [21] F. Gallego, J. Bigorra, M. Seguer, F.-J. Sanchez, J. Samitier, M. Puig, X. Moneo: In-Vehicle and lab tests of state of power monitoring system for automotive batteries *ATTCE 2001 Proc. Vol 5; Electronics*, Barcelona, Band P-371, Seite 173-178, 2001.
- [22] G. Grasemann: Bestimmung des Ladezustands von Akkumulatoren mit unterbestimmten adaptiven Modellen, *VDI Berichte 388*, Reihe 8, Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik.
- [23] A. Jossen, H. Döring, J. Garche: Ladezustandsanzeiger für elektrochemische Akkumulatoren, 3. Ulmer Elektrochemische Tage, *Electrochemical Engineering*, 26. und 27. Juni 1995.
- [24] J. Angloher: Einsatzoptimierung von Traktionsbatterien mit Hilfe neuronaler Netze, *IFE Schriftenreihe*, Heft 39, Lehrstuhl für Energiewirtschaft und Kraftwerkstechnik, Technische Universität München, 1999.
- [25] J.-F. Drillet, J. Tirta: Ermittlung von Kenndaten für ein Zn/Luft-Batteriemodell, Masterprojekt, Institut für Umwelttechnik, FHTG Mannheim, 2003.

TEIL 1 B

Simulation der Zn/Luft - Batterie mit Matlab-Simulink

1 Einleitung

Im Rahmen des EFRB-Projektes sollte an der FHTG Mannheim in Kooperation mit dem BIBA eine Simulation der Zn/Luft-Batterie mit Hilfe von Matlab-Simulink entwickelt werden. Diese Simulation soll im Batteriemangement und für Voruntersuchungen mit den anderen Batteriesystemen in Bremen implementiert werden. Als Basisvorlage diente ein von Herrn Stanislawski (BIBA) entworfenes Modell, das aber nicht in dieser Arbeit verfolgt wurde.

Bevorzugt wurde hier jedoch der Ansatz von C.M. Shepherd [1], die die Entladung galvanischer Systeme nach einer Parameteranpassung beschreibt. Der Hauptvorteil dieser Gleichung liegt an der geringen Zahl der eingesetzten Parameter, die wiederum anhand von experimentellen Daten angepasst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Simulation eines Entladevorganges bei einem Entladestrom von 78A und einer Elektrolyttemperatur von 45 °C durchgeführt. Die Messdaten beziehen sich auf eine Einzelzelle-Messung. Da innerhalb eines Moduls Temperaturgradienten bis zu 20°C auftreten können und zwangsläufig damit Spannungsunterschiede hervorrufen, ist die einfache Extrapolation auf 47 Zellen als ideal zu betrachten. Die Batterietemperatur wurde nur zur Berechnung der Strom- bzw. Kapazitätsverluste implementiert. Hierzu wurden Ansätze aus einer Veröffentlichung über Simulation von Batterien und Batteriesysteme herangezogen [2]. Aus dieser Arbeit stammt das hier verwendete Ladezustandsmodell. Aufgrund der Unübersichtlichkeit wurde zunächst auf die Peukert-Gleichung, bzw. den Peukert-Faktor, der das stromabhängige Verhalten der Kapazität wiedergibt, verzichtet.

2 Grundlagen

2.1 Batterie-Innenwiderstand

Die aus der Reaktion von Zink zu Zinkoxid abzuführende Wärme besteht hauptsächlich aus der Reaktionswärme und den Joule'schen Verlusten, die sich aus dem Batteriewiderstand berechnen lassen. Da der Ohm'sche Widerstand über die Zeit nicht konstant bleibt, sondern bedingt durch die Umwandlung von Zink in Zinkoxid kontinuierlich steigt, lässt sich die gesamte Wärme folgendermaßen berechnen:

$$q_{gesamt} = q_{reaktion} + q_{joule} \quad (1)$$

mit

$$dq_{joule} = -\int_0^t I^2 \cdot R \cdot dt \quad (2)$$

und

$$q_{reaktion} = -(I \cdot U_o^{th} - I \int_0^t u_z dt) \quad (3)$$

mit

$$U_o^{th} = \frac{\Delta_R G}{Z \cdot F} \quad (4)$$

Besonders kritisch für die Auslegung des Kühlaggregates stellt sich die Endphase der Entladung dar. Erwartungsgemäß steigt dann der Batteriewiderstand R exponentiell mit der Zeit, so dass man bei der Auslegung der notwendigen Kühlleistung einen Kompromiss eingehen muss. Eine Überdimensionierung führt vor allem im Fall einer Luftkühlung zu einer wesentlichen Reduzierung des nutzbaren Raums im Fahrzeug und u. U. zu technischen Schwierigkeiten bei der Spannungsversorgung des Gebläses. Da die Batteriespannung temperaturabhängig ist, und erfahrungsgemäß bei ca. 50 – 60 °C ein Optimum erreicht hat, kann die abzuführende Energie über die Temperaturdifferenz zwischen Kühlluft und Elektrolyten berechnet werden.

Der Batterieinnenwiderstand lässt sich mit folgender Formel ausrechnen:

$$R_{inn} = \frac{\Delta U}{\Delta I}$$

(5)

Dabei werden die kapazitiven Anteile vernachlässigt. Hierzu soll die Batterie dynamisch belastet werden. Als entsprechende Stromwerte wurden hier 78 und 0,5 A ausgewählt und die Messung zur Bestimmung der Ladung mit Hilfe der Ruhespannung bei 60 °C zunutze gemacht (siehe Abbildung 6.5). Bei einer aufgeladenen Zelle (0 % DOD) liegt der Innenwiderstand bei ca. 2 bis 3 mOhm. Mit zunehmender Entladetiefe steigt dieser Wert linear mit der Zeit auf 4 mΩ bei 80% DOD. Im Simulink-Modell wurde ein Startwert von 2 mOhm eingegeben.

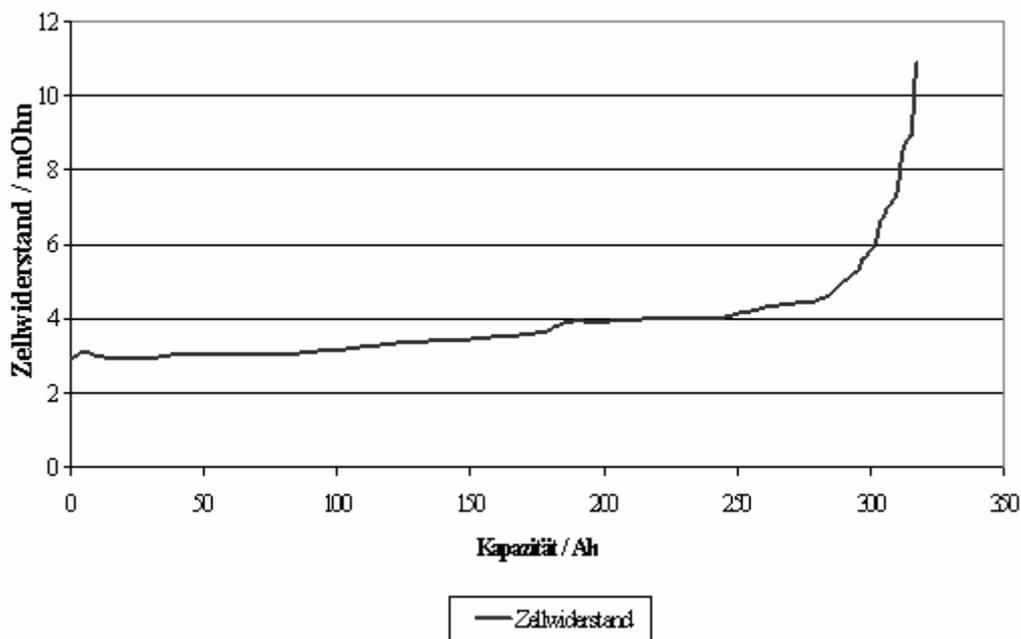


Abbildung 2-1: Zell-Innenwiderstand in Abhängigkeit der Entladetiefe

2.2 Batteriemodell

2.1.1 Entlademodell

Das von Shepherd entwickelte Entlademodell von galvanischen Systemen beruht auf folgende Annahmen:

- Die Anode und Kathode bestehen aus porösen Materialien
- der Elektrolytwiderstand bleibt über die ganze Entladung konstant
- der Entladestrom ist konstant
- es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Polarisation und aktiver Materialienstromdichte

Auf die Herleitung der Gleichung wird nicht weiter eingegangen. Die ursprüngliche Shepherd-Gleichung wurde aber hier um ein zeitabhängiges Glied erweitert. Der Ausdruck $U_1 - s \cdot t$ stellt die zeitliche lineare Änderung des Zellinnenwiderstands dar. Zusätzlich wurde hier zur Berücksichtigung des Kapazitätsverlusts Q_{ver} von der Nennkapazität Q_0 abgezogen.

$$U = (U_0 - U_1) \cdot e^{\left(\frac{B \cdot I \cdot t}{Q_0}\right)} + (U_1 - s \cdot t) - R_{\text{inn}} \cdot I - K \cdot \left(\frac{Q_0 - Q_{\text{ver}}}{Q_0 - Q_{\text{ver}} - I \cdot t}\right) \cdot I \quad (6)$$

mit:

- I: Entladestrom in A
- U: Zellspannung in V
- U_0 : Ruhespannung in V
- Q_0 : Nennkapazität in A*s oder A*h
- s: Steigung der linearen Anteil in sec^{-1}
- K: Polarisationsfaktor in Ohm
- B: Konstante
- R_{Inn} : Batterie-Innenwiderstand in Ohm

Der erste Ausdruck der Gleichung 6 gibt die Entladung der Doppelschichtkapazität wieder. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kondensatoren mit Dielektrikum ist dieser Wert stromabhängig. Dieser Prozess läuft unabhängig von der reinen Polarizationskurve, die hauptsächlich einen ohmschen Verhalten aufweist. Das letzte Glied sorgt für die

mathematische Darstellung der Elektrodenpassivierung in der Endphase der Entladung. Der Einfluss dieses Ausdrucks nimmt mit der Zeit bzw. entladener Kapazität an Bedeutung zu.

2.1.2 Ladezustandsmodell

Das in dieser Arbeit verwendete Ladestandsmodell wurde aus der Arbeit von J. Jossen und V. Späth [2] übernommen. Der Ladezustand oder SOC aus dem englischen abgekürzt wird in der Regel in Prozent angegeben. 100 % SOC bedeutet eine vollständige geladene Batterie. Statt dem Ladezustand wird im Batterie-Jargon eher die Entladetiefe DOD (Depth of Discharge) benutzt.

$$\text{SOC} = \text{SOC}_0 - \frac{1}{Q_0} \int_0^t (I - I_{\text{ver}}) * dt \quad (7)$$

mit:

SOC: state of charge

I: Entladestrom in A

I_{ver} : Verluststrom in A

Mittlerweile werden sogenannte adaptive Modellen eingesetzt, die die Alterung sowie Selbstentladung der Batterie berücksichtigen. In diesem Modell wird letzteres auch nicht integriert, da die Selbstentladung stromlos erfolgt. Die Stromverluste I_{ver} , die während einer Entladung entstehen, hängen stark mit der Betriebstemperatur T zusammen:

$$I_{\text{ver}} = I_0 * \exp\left(\frac{U_{\text{Klemm}} - U_{\text{nenn}}}{K_1} + K_2 * \frac{T - T_{\text{nenn}}}{T_{\text{nenn}} * T}\right) \quad (8)$$

mit:

I_0 : Konstante, gibt die Grösse aller Verlustströme bei U_N, T_N

K_1 : Konstante, gibt die Abhängigkeit von der Klemmspannung an (systemabhängig) in mV

K_2 : Konstante, gibt die Abhängigkeit von der Temperatur an (6000 K)

T_N : Nenntemperatur 300 K

T: Zelltemperatur

2.1.3 Thermisches Modell

Da die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Haupt- bzw. Nebenreaktionen hat, ist die thermische Betrachtung eines Batteriesystems von grosser Bedeutung. Zur Vereinfachung soll eine Zelle als homogen angenommen werden. Es gilt dann:

$$T = T_0 + \frac{1}{C} * \int_0^t P * dt \quad (9)$$

mit:

$$P = U * I \quad (10)$$

- T: Batterietemperatur in K
- T₀: Batterietemperatur zur Zeit T=0 in K
- C: Wärmekapazität in kJ/kg Batteriemasse
- P: Leistung in Watt

3 Messdaten

Am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik wurde mit Hilfe einer elektronischen Last der Firma Digatron GmbH das Entladeverhalten der Zn/Luft-Batterie von EFL untersucht [3].

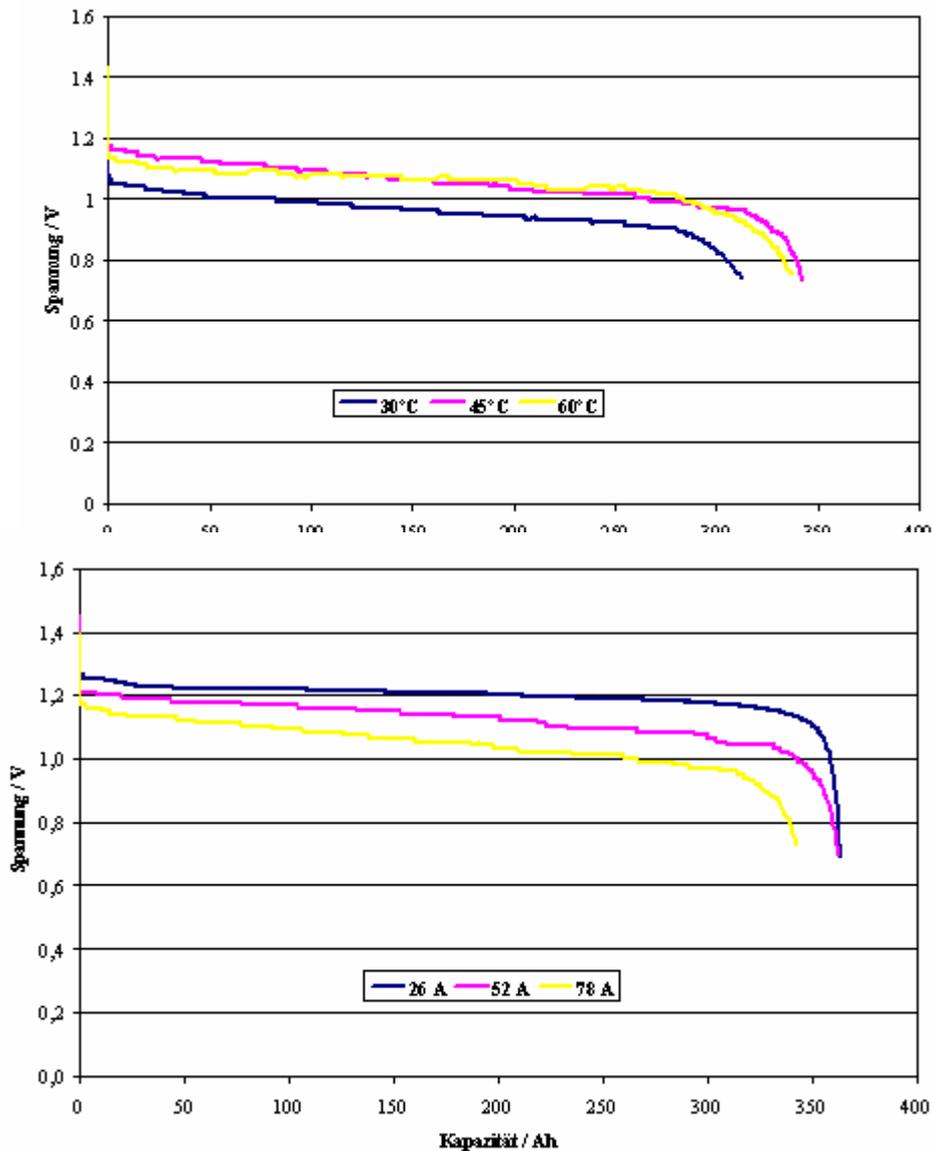


Abbildung 3-1: Entladekurven bei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen und Stromstärken

Als Referenz-Messung für die Simulation wurde die Messung bei 45 °C ausgewählt. Die Messpunkten dieser Versuche wurde in den Messungen.m-File eingefügt und stehen für weitere Simulationen zur Verfügung.

4 Simulation mit Matlab-Simulink

Die Matlab-Simulink-Simulation wird nun vorgestellt. Zunächst ist das gesamte Blockschaltbild dargestellt. Dann folgen die jeweiligen Abschnitte mit den dazugehörigen mathematischen Formeln. Anschliessend werden das Matlab-Programm sowie die Ergebnisse der Simulation gezeigt.

4.1 Blockschaltbild

Die Blockschaltbilder zur Simulation sind in Abb. 4-1 bis 4-5 dargestellt.

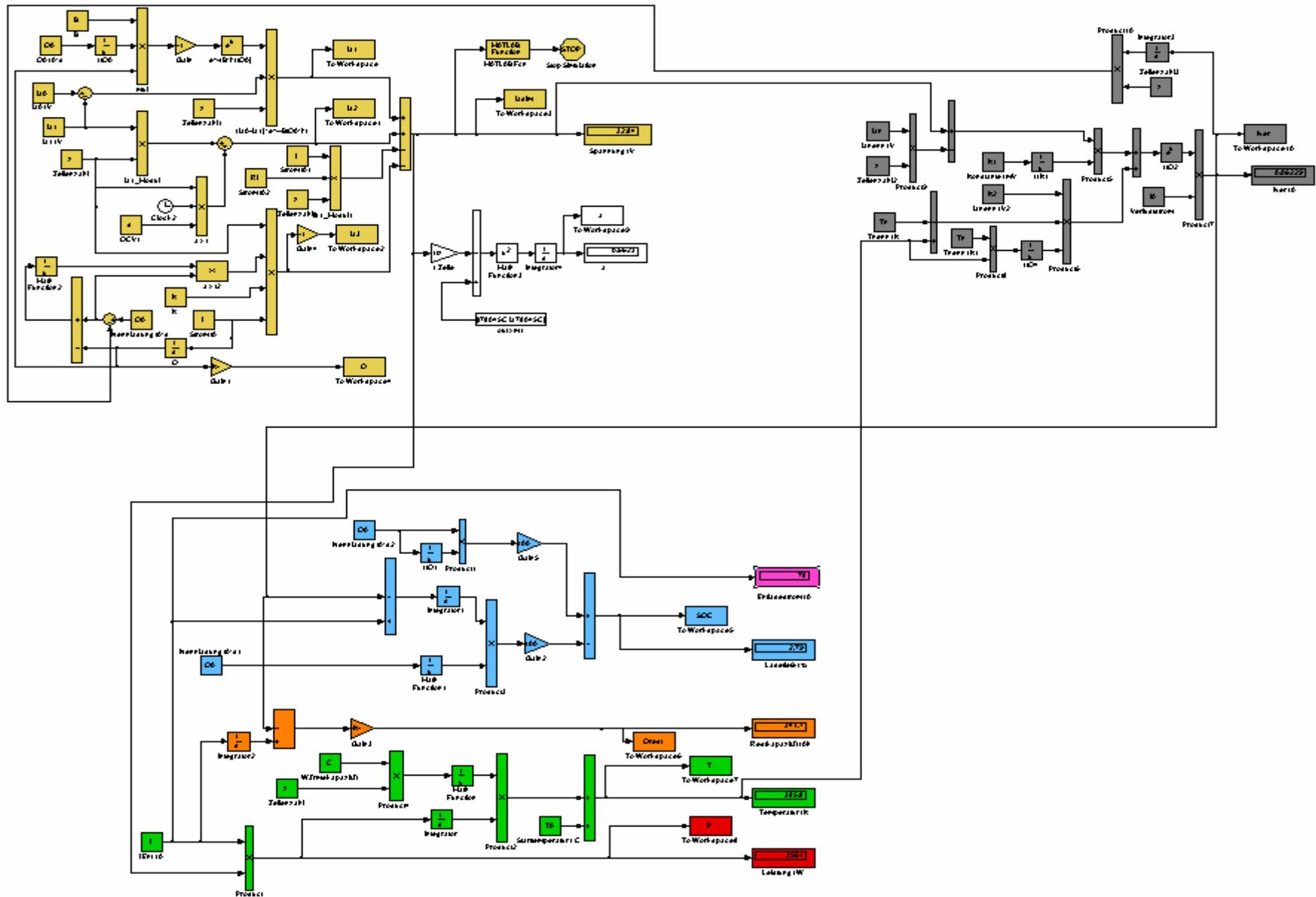
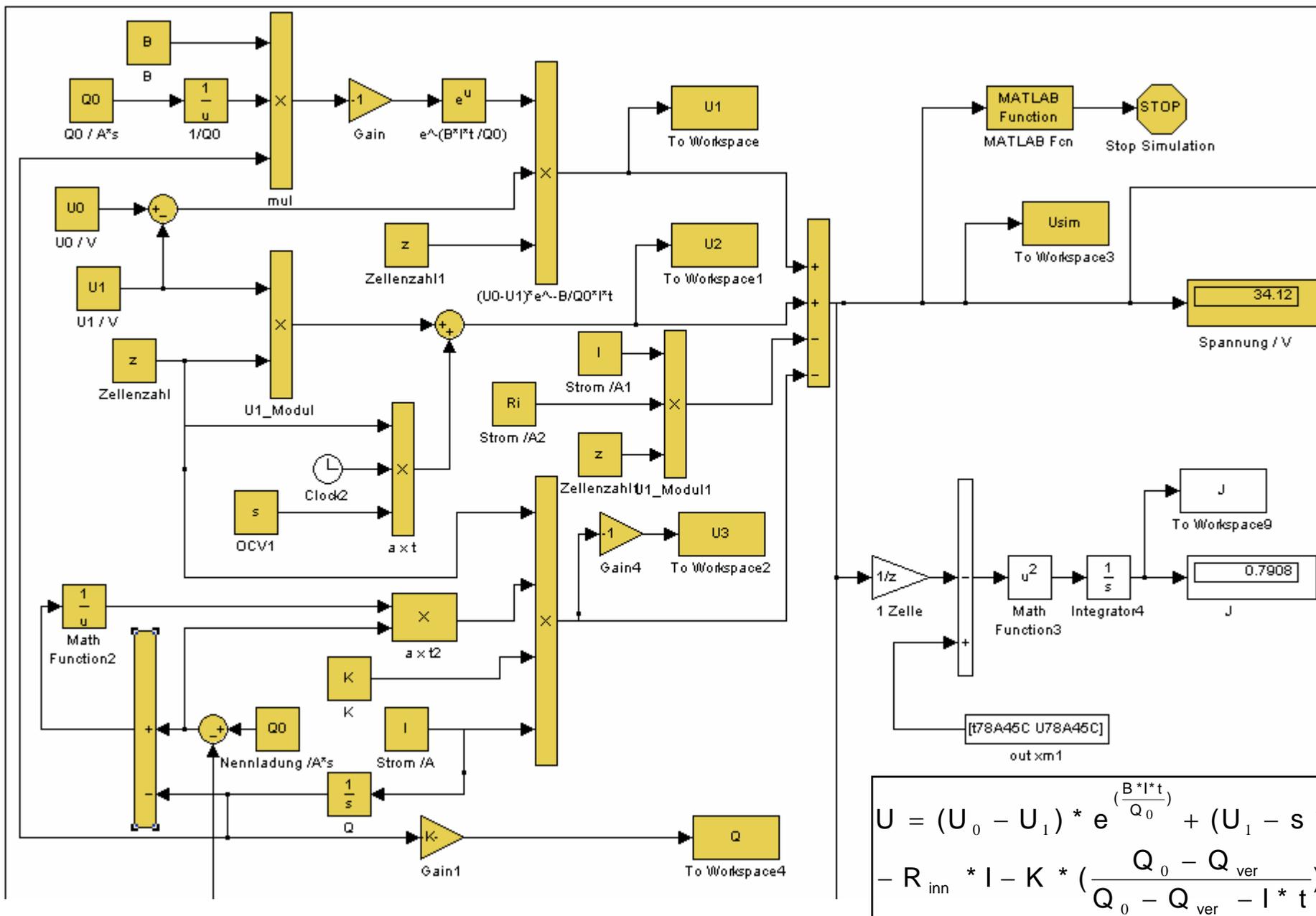


Abbildung 4-1: Blockschaltbild-Übersicht

Abbildung 4-2: Berechnung von der Batteriespannung und J



$$U = (U_0 - U_1) * e^{\frac{B * I * t}{Q_0}} + (U_1 - s * t) - R_{inn} * I - K * \left(\frac{Q_0 - Q_{ver}}{Q_0 - Q_{ver} - I * t} \right) * I$$

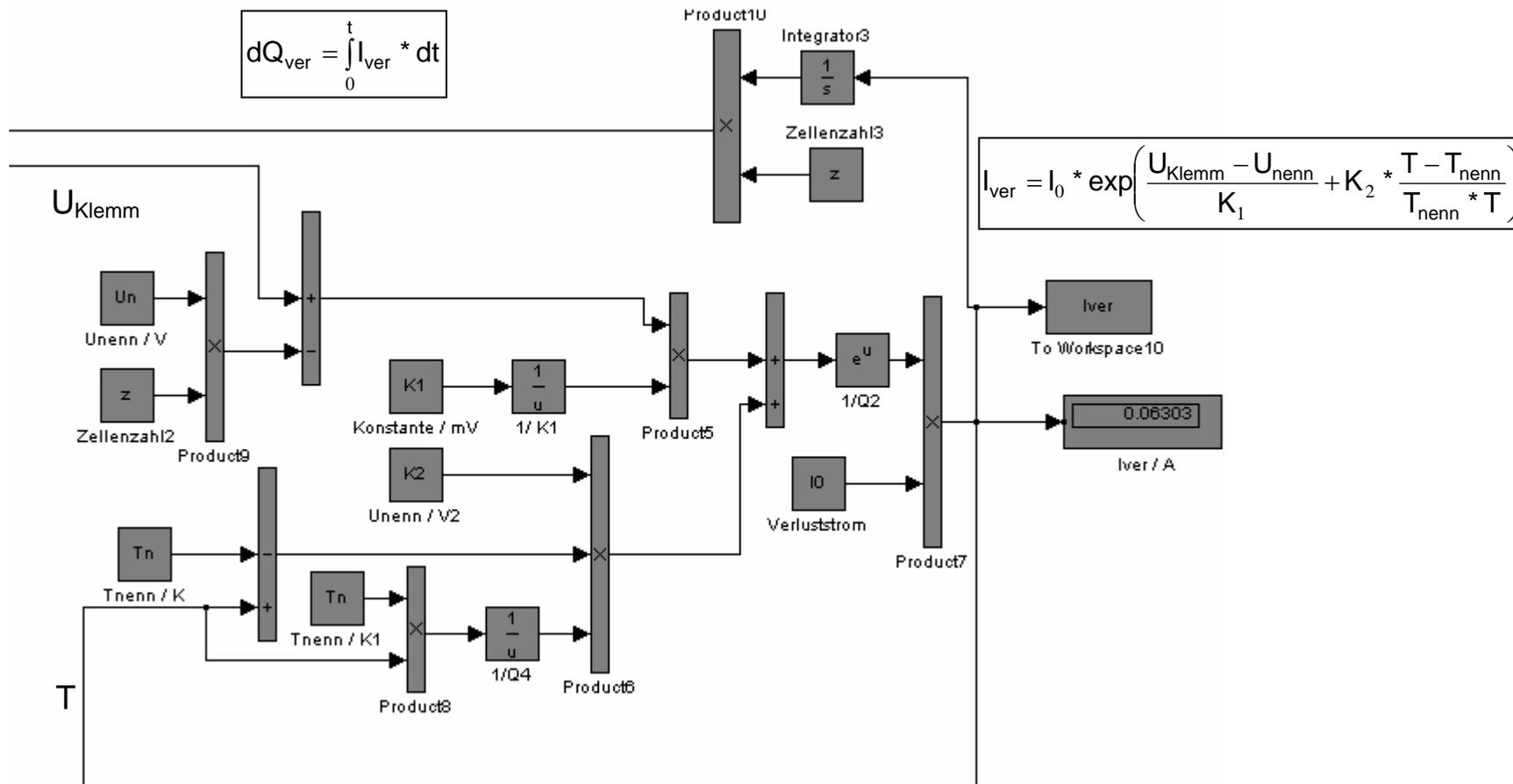


Abbildung 4-3: Berechnung von I_{ver} und Q_{ver}

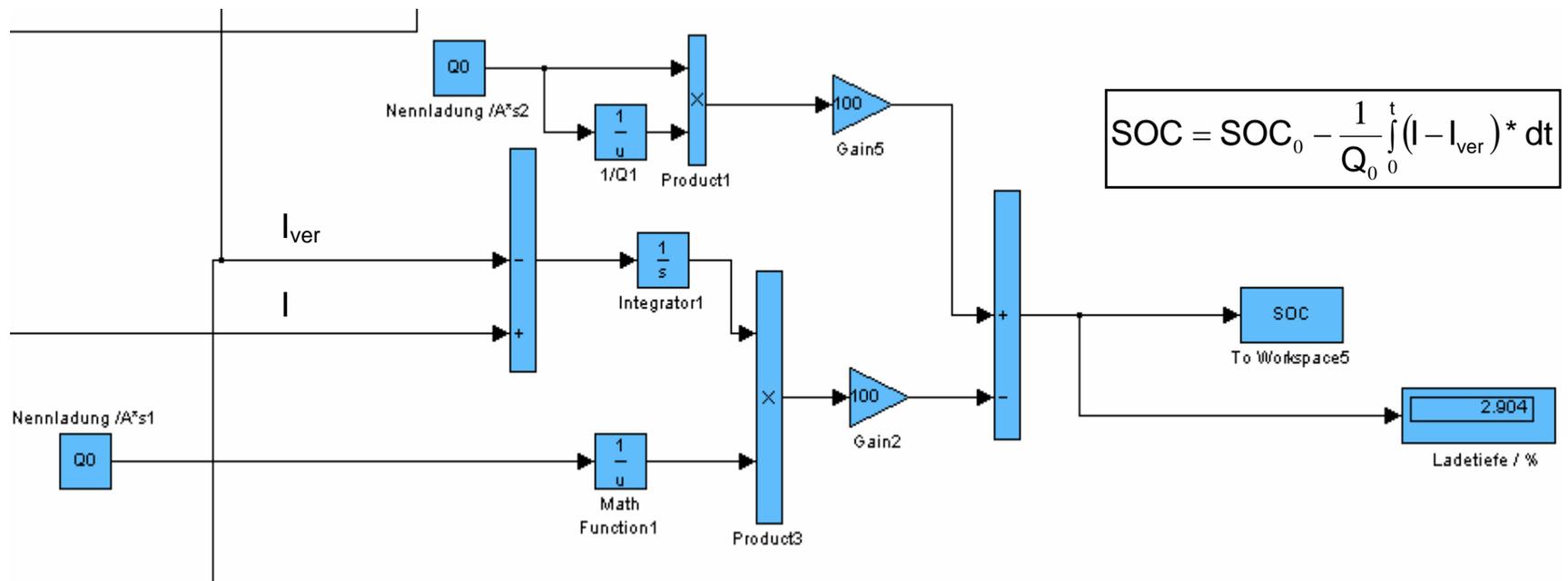
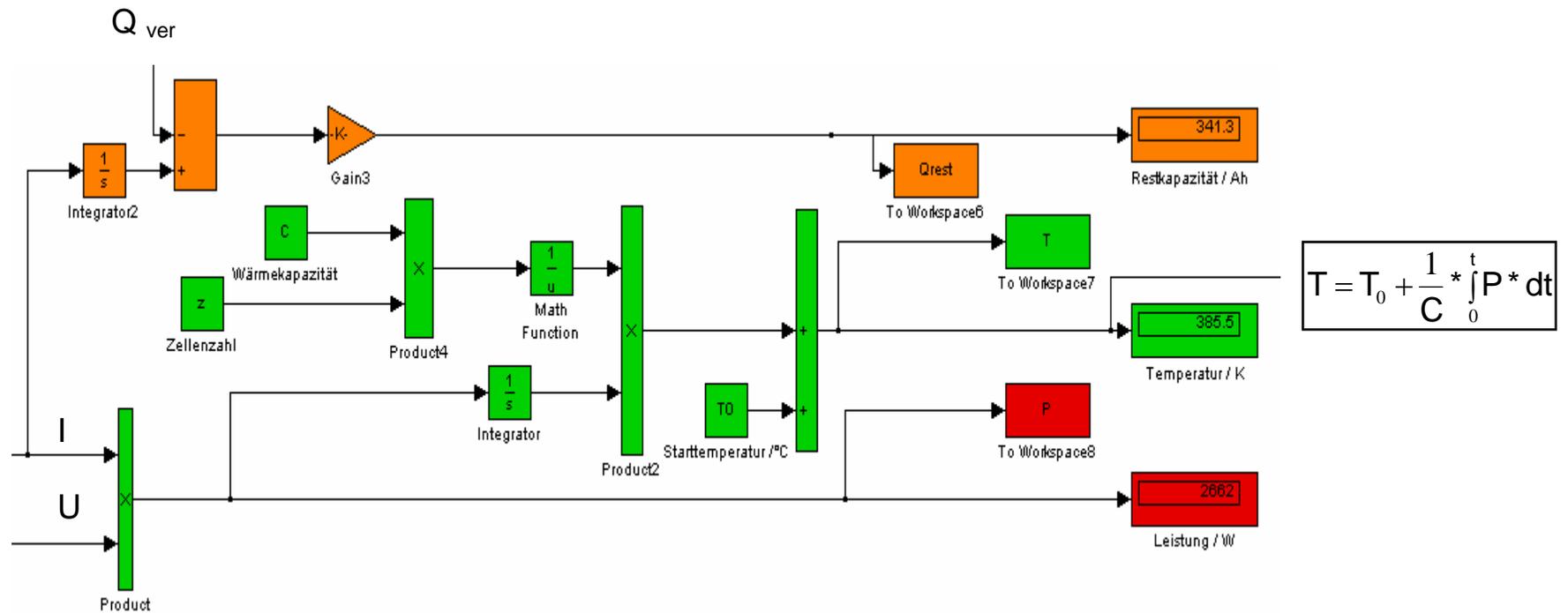


Abbildung 4-4: Berechnung des Ladezustands (State Of Charge)



$$T = T_0 + \frac{1}{C} * \int_0^t P * dt$$

Abbildung 4-5: Berechnung der Batteriekapazität, -temperatur und -leistung

4.2 Matlab-Programme

Im Matlab wurden zwei m.files geschrieben. Die erste Routine beinhaltet die Simulationsparameter, und ermöglicht eine graphische Darstellung der Ergebnisse. Die zweite dient durch Angabe einen Entladeschlussspannungswert (EODV) zur Beendigung der Simulation.

```

clear
messungen          % m.file mit Messdaten wird geladen

B=20000;           % Doppelschichtkapazitätskonstante
z=47;              % Zellenzahl
U0=1.56;           % Open circuit voltage zur Zeit t=0 in V/Zelle
U1=1.31;           % Nennspannung bei t=0
Un=1.1;            % Nennspannung in V
Ri=0.002;          % Innenwiderstand in Ohm
tmax=16000;        % Max. Entladezeit in s
deltat=40;         % Zeitauflösung
I=78;              % Nennstrom in A
I0=0.001;          % Konstante in A, die alle Verlusteströme bei Unenn und Tnenn angibt
Q0=1265000;        % Nennladung zur Zeit t0 in A*s=325Ah
K=0.000054;        % Polarizationsfaktor ohm*cm2
K1=60;             % Konstante in mV, gibt Abhängigkeit von der Spannung an
K2=6000;           % Konstante in K, gibt die Abhängigkeit von der Temperatur an
s=-0.0000115;     % Steigung der linearen Anteil in 1/mV*Zelle
T0=300;            % Raumtemperatur in Grad Kelvin
Tn=300;            % Nenntemperatur in K
C=15000;           % Batteriewärmekapazität in J/kg

sim('zink_luft_modell_2006bis')

subplot(3,3,1)
plot(Q,U1,Q,U2,Q,U3),
legend('U1','U2','-U3')
ylabel('Modulspannung / V')

subplot(3,3,2)
plot(Q,Usim),
legend('Usim')
ylabel('Modulspannung / V')

subplot(3,3,3)
plot(Q,Usim,Q78A45C,U78A45C*z),
legend('Usim','Umess')
ylabel('Modulspannung / V')

subplot(3,3,4)
plot(Q/I,SOC),
legend('SOC')
ylabel('SOC / %')
axis([0 5 0 100])

subplot(3,3,5)
plot(Q,P),
legend('P')

subplot(3,3,6)
plot(Q,T),
legend('T')
ylabel('Temperatur / K')

subplot(3,3,7)
plot(Q/I,Qrest),
legend('QBatt')
xlabel('Zeit / h')
ylabel('Kapazität / Ah')
axis([0 5 0 400])

subplot(3,3,8)
plot(Q,J),
xlabel('Kapazität / Ah')
legend('J')

subplot(3,3,9)
plot(Q,Iver),
legend('Iver')
ylabel('Strom / A')
xlabel('Kapazität / Ah') ylabel('Leistung / W')

```

Routine zur Simulationsstop

```
function [out]=addition6
if Uklemm > 34.31| Uklemm==34.31 % End Of Discharge Voltage (EODV)=0,73 V/Zelle
    out=0;
else
    out=1;
end
```

5 Ergebnisse

Im Abb. 5-1 sind die simulierte und die gemessene Kurve übereinander gestellt. Die grüne bzw. blaue Kurve stellt die gemessene bzw. simulierte Messung dar.

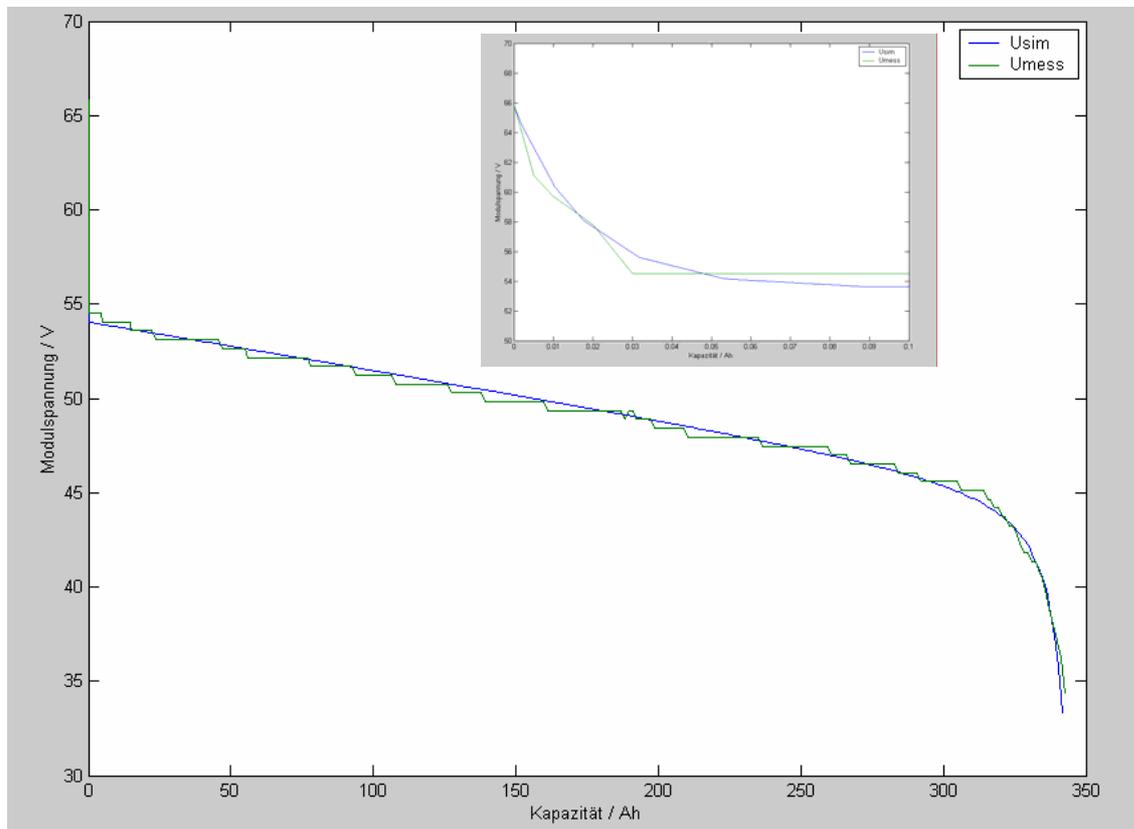


Abbildung 5-1: Entladekurven bei 78A und 45°C

Der kleine Ausschnitt in Abb. 5-1 stellt die Entladung der Doppelschichtkapazität dar. Sie erfolgt in etwa 4s und ist für die gesamte Energiebilanz bedeutungslos. Es sollte nur an der Stelle die Simulation des Entladungsbeginns auf ihre Genauigkeit geprüft werden. Man sieht, dass die simulierte Kurve sich der gemessenen zufriedenstellend nähert. Auch im Linear- und Passivierungsbereiche wurde eine gute Übereinstimmung erzielt.

In Abbildung 5-2 sind die von Matlab gelieferten Ergebnisse der Simulation bei einem Entladestrom von 78 A und einer Temperatur von 45 °C dargestellt. Der Wert J ist ein Mass für die Genauigkeit des Modells. Nach Parameter Anpassung konnte ein Mindestwert von

0,65 erzielt werden. Die steile Steigung im Passivierungsbereich der Zink-Elektrode zeigt, dass dieses Modell eine Ergänzung des mathematischen Ausdrucks bedarf.

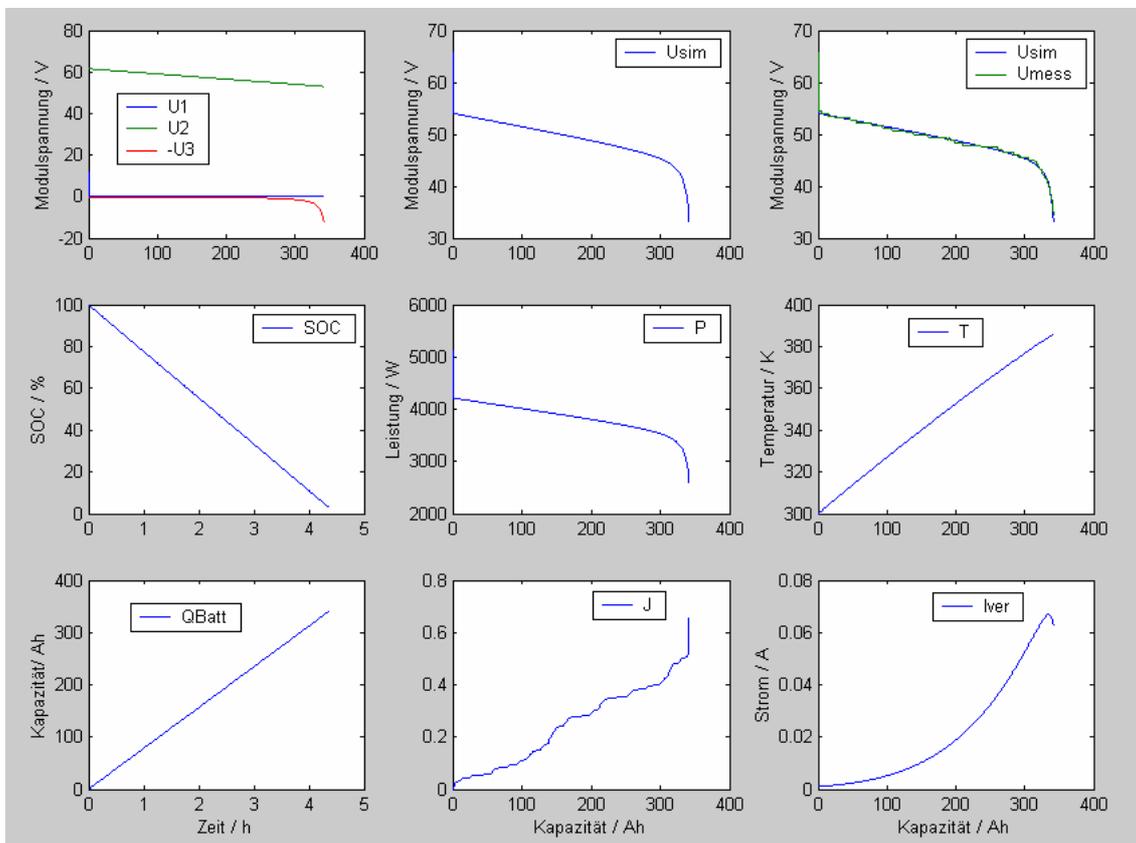


Abbildung 5-2: Graphische Darstellung der Ergebnisse

Beeindruckend ist die quasi lineare Temperaturentwicklung der Batterie mit der Zeit. Hier sollte allerdings das Modell noch verbessert werden. Da die Einzelzellen sich gegenseitig aufwärmen, ist im Grunde eine Extrapolation auf 47 Zellen nicht korrekt. Da aber keine Messdaten mit einem voll bestückten Modulen vorliegen, sollte der Verlauf dieser Kurve nur qualitativ bewertet werden.

Die Stromverluste steigen exponentiell mit der Temperatur an, wobei ein Maximum bei ca. 70 mA und 380 K erreicht wurde. In der Praxis wird aber die Batterietemperatur in einem Bereich zwischen 60-70 °C reguliert.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Modellbildung-Vorlesung wurde mit der Hilfe von Matlab-Simulink die Entladung der EFL-Zn/Luft-Batterie (50 V, 325 Ah, 17 kWh) für Elektrofahrzeug-Anwendung bei einem Entladestrom von 78 A und einer Elektrolyttemperatur von 45 °C simuliert [4]. Die mathematischen Zusammenhänge wurden aus der Literatur [1,2] herangezogen und z.T. ergänzt. Die Zeitabhängigkeit des Batterie-Innenwiderstands wurde in das Zink/Luft-Modell integriert. Dieses Modell hat den wesentlichen Vorteil, dass es mit relativ wenigen von einander unabhängigen Parametern angepasst werden kann.

Experimentelle Daten [3] wie Nennkapazität, Batterieinnenwiderstand, Nennspannung, Ruhespannung, Wärmekapazität wurden im Modell vorgegeben. Die Entlade-Messdaten (U & Q versus t) [3] wurden in einem m.file eingefügt. Mit der Zielfunktional J konnten die drei Haupt-Simulationsparametern der Entladekurve B , s und K an der Messkurve angepasst werden. Weitere Batteriedaten wurden sowohl graphisch als auch numerisch angezeigt: U, SOC, T, P, I_{ver} , Q_{ver} , Q_{batt}

Eine Modellerweiterung zur automatischen Bestimmung der Batteriespannung bzw. -kapazität bei unterschiedlichen Stromstärken bzw. Betriebstemperaturen ist anzustreben. Zusätzliche experimentelle Daten zur Bestimmung des Temperaturgradienten im Modul wären auch notwendig. Die Batteriekühlung müsste noch berücksichtigt werden. Die dazu benötigte Energie muss in einem Elektrofahrzeug aus den elektrochemischen Speichern (Zn/Luft-Batterie, Booster-Batterie oder Superkondensator) entnommen werden, so dass eine erweiterte Energiebilanz zur Kalkulation der Reichweite sinnvoll erscheint.

7 Literatur

- [1] C.M. Shepherd: Design of Primary and Secondary Cells, An Equation Describing Battery Discharge, U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D.C., Journal of the Electrochemical Society, Vol 112, No.7, 657-664, 1965.

- [2] Jossen, V. Späth: Simulation von Batterien und Batteriesystemen, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Design und Elektronik Entwicklerforum, München, 1998.

- [3] J.-F. Drillet, J. Tirta: Ermittlung von Kenndaten für ein Zn/Luft-Batteriemodell, Masterprojekt, Institut für Umwelttechnik, FHTG Mannheim, 2003.

- [4] J.-F. Drillet: Simulation einer Zink/Luft-Batterie-Entladung mit Matlab-Simulink, Vorlesung „Modellbildung“, FHTG Mannheim, 2002.

TEIL 1 C

Modellierung mit Fluent

1 Einleitung

Die Zink/Luft-Batterie besitzt mit 150 bis 200 Wh.kg⁻¹ [1] die höchste spezifische Energie der derzeit erhältlichen galvanischen Systeme. Das Hauptmerkmal der Zink-Elektrode besteht darin, dass Zink während der Entladung in einem alkalischen Elektrolyten in das komplexe Zinkat übergeht und nach Sättigung des Elektrolyten an diesem Komplex mit Hydroxid-Ionen zu ZnO ausfällt und auf die Elektrode abgeschieden wird. Die hohe Löslichkeit des Zinks in alkalischen Lösungen führt bedingt durch die Schwerkraft, Konzentration-, Temperatur- bzw. Stromgradienten zu einer Änderung der Elektrodengeometrie. Beim Laden bilden sich außerdem dendritenförmige Zink-Kristalle, die bei einer mangelhaften Effizienz des Separators zum Kurzschluss mit der Gegenelektrode führen können.

Im Laufe des EFRB-Projektes hat sich herausgestellt, dass der Platzbedarf und das Zusatzgewicht solch eines Zn/Luft-Batterie-Systems inklusive Peripherie reduziert werden muss. Vor allem sollte die Sauerstoff- und Kühlluftversorgung dieser Batterie optimiert werden. Simulationsprogramme in Verbindung mit experimentellen Daten sind im Zuge der Weiterentwicklung von Systemen nicht mehr weg zu denken.

Das Computational Fluid Dynamics(CFD)-Programm Fluent bietet neben der Strömungssimulation die Möglichkeit chemische Reaktionen zu implementieren bzw. Reaktionsprodukte, -Energie bzw. -Geschwindigkeit zu berechnen. Anhand dieser Ergebnisse könnten die Strömungskanäle für Reaktions- und Kühlluft sowie die Elektrodengeometrie in Hinblick auf die Stromgradienten optimiert werden. Ziel dieser Arbeit ist zunächst zu prüfen, inwiefern chemische und elektrochemische Reaktionen korrelierbar sind, um somit die notwendigen Grundlagen zur Simulation der Zn/Luft-Batterie zu liefern.

2 Grundlagen

Da die Software Fluent für chemische Reaktionen ausgelegt ist, wird zunächst auf die Grundlagen chemischer und elektrochemischer Reaktionen eingegangen. Insbesondere werden Reaktionsparameter wie Reaktionsgeschwindigkeit, -Ordnung und -Kinetik erläutert.

2.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer thermodynamisch möglichen Reaktion mit mittlerer freier Aktivierungsenthalpie hängt von Konzentration, Temperatur und Orientierung der Reaktionspartner ab. Ohne Stöße der Reaktionspartner findet keine Reaktion statt, doch führt nicht jede Kollision zwangsläufig zur Reaktion. Die Stoßwahrscheinlichkeit ist in der Regel proportional zur Konzentration der Eingangsstoffe, je höher die Temperatur desto größer wird sie. Außerdem steigt dabei die mittlere Energie der beteiligten Moleküle und somit kann die Aktivierungsenthalpie schneller überschritten werden. Da die CFD-Software Fluent standardgemäß für chemische Reaktion konzipiert ist, sollte zunächst auf die Analogie zwischen chemischer und elektrochemischer Reaktionen eingegangen werden.

In der Literatur wird häufig für die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf einen Stoff A, welche der zeitlichen Konzentrationsumsatz dieses Stoffes entspricht, der Buchstabe v benutzt [5, 6]. Um einen Vergleich mit der Fluent-Dokumentation zu erleichtern, wird in dieser Arbeit statt dessen das Zeichnen \hat{R}_A eingeführt.

2.1.1 Chemische Reaktionen

Im Folgenden wird der Fall einer chemischen Reaktion mit zwei Produkten bzw. Edukten in Betracht gezogen [5].



Die Konzentrationsänderung des verbrauchten Stoffes A über die Zeit ist für eine irreversible Reaktion zweiter Ordnung wie folgt definiert:

$$\hat{R}_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_0 \cdot C_A \cdot C_B \quad (2)$$

Wobei k_0 die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion darstellt. Das negative Vorzeichen beschreibt die Konzentrationsabnahme des Stoffes A über die Zeit. Wenn die Stöchiometriefaktoren der Edukte nicht gleich eins sind, sieht Gleichung (1) folgendermaßen aus:



Die zeitliche Änderung der Konzentration des Stoffes C wird folgendermaßen berechnet

$$\hat{R}_C = \frac{dC_C}{dt} = k_0 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (4)$$

mit:

\hat{R}_C : Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf den Stoff C in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

k_0 : Geschwindigkeitskonstante in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

C_A : Konzentration des Stoffes A in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

a, b: Stöchiometrie-Faktor bzw. Reaktionsordnung der Reaktion bezogen auf den Stoff A bzw. Stoff B

Die Potenz, in der die Konzentration eines bestimmten Teilchens im Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erscheint, ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf dieses Teilchen. Die gesamte Reaktionsordnung n einer Reaktion ist die Summe der Ordnungen bezüglich aller beteiligten Substanzen:

$$n = a + b \quad (5)$$

mit:

n : Reaktionsordnung der Reaktion

Reaktionsordnungen müssen nicht ganzzahlig sein, insbesondere viele Reaktionen in der Gasphase oder Reaktionen mit komplexen Mechanismen wie die Zn-Oxidation besitzen gebrochenen Reaktionsordnungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_0 lässt sich durch die Arrhenius-Gleichung wie folgt beschreiben:

$$k_0 = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (6)$$

mit:

E_a : Aktivierungsenergie der Reaktion in J mol^{-1}

A : Präexponentieller Faktor in $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

R : Gaskonstante = $8,31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Die Steigung der Arrhenius-Auftragung $\ln(k)$ gegen $1/T$ ermöglicht die Berechnung der Aktivierungsenergie E_a und der Achsenabschnitt bei $1/T = 0$ liefert den präexponentiellen Faktor A , der die Stoßzahl der an der beteiligten Reaktion Moleküle beschreibt. Wenn beide Arrheniusparameter zusammengefasst werden, entsteht eine neue Größe, die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger [5]:

$$\Delta G^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln k_0 \quad (7)$$

Daraus resultiert ein neuer Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_0 = e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right)} \quad (8)$$

Für bimolekulare Reaktionen in Lösung besteht der Zusammenhang:

$$\Delta H^\ddagger = E_{A^-} (R \cdot T) \quad (9)$$

wobei

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (10)$$

mit:

ΔG^\ddagger : Freie Aktivierungsenthalpie in J mol^{-1}

ΔH^\ddagger : Aktivierungsenthalpie in J mol^{-1}

ΔS^\ddagger : Aktivierungsentropie in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : Temperatur in K

2.1.2 Elektrochemische Reaktionen

In einem elektrochemischen Reaktor, dessen Stromausbeute 100% beträgt, gilt das Faradaysche Gesetz [7]:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (11)$$

mit:

m: Elektrochemisch umgesetzte Menge in g

M: Molare Masse in g mol⁻¹

I: Strom in A

t: Zeit in s

z: Ladungszahl

Durch Differenzierung der Faradayschen Gleichung erhält man die Umsatzgeschwindigkeit R_i für den Stoff i:

$$R_i = \frac{dm}{dt} = \frac{I \cdot M}{z \cdot F} \quad (12)$$

mit:

R_i : Umsatzgeschwindigkeit des Stoffes i in g s⁻¹

Bei elektrochemischen Vorgängen besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Umsatzgeschwindigkeit R_i und Stromstärke I. Um eine flächenunabhängige Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, wird der Strom I durch die Stromdichte j ersetzt.

Der in einer galvanischen Zelle erzeugte elektrische Strom stammt aus einer thermodynamisch freiwillig ablaufenden Zellreaktion. Solange sich für die Zellreaktion das chemische Gleichgewicht zwischen Anode und Kathode noch nicht eingestellt hat, kann die Zelle elektrische Arbeit verrichten: Die Reaktion erzeugt einen Elektronenfluss, der als Reaktionsprodukt betrachtet werden kann. Je größer die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist, umso mehr elektrische Arbeit kann verrichtet werden.

Die maximale Arbeit w_{\max} , die eine elektrochemische Zelle liefern kann, ist durch die freie Enthalpie ΔG gegeben.

$$w_{max} = \Delta G \quad (13)$$

mit:

w : spezifische Arbeit in J mol^{-1}

Bei reversiblen Reaktionen fließt im Gleichgewicht kein Strom, so dass eine Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie ΔG über die Gleichgewichtsspannung nach folgender Beziehung möglich ist:

$$\Delta G^{00} = -z \cdot F \cdot U_{00} \quad (14)$$

mit: ΔG^{00} : Standard freie molare Reaktionsenthalpie in J mol^{-1}

z : Transportierte Elektronenzahl

F : Faraday-Konstante = 96485 C mol^{-1}

U_{00} : Standard-Gleichgewichtsspannung

Aufgrund der unterschiedlichen Überspannungen, stellt sich erfahrungsgemäß eine niedrigere Gleichgewichts- oder Ruhespannung ein, die als U_0 bezeichnet wird:

$$U_0 = U_{00} - \eta_0 \quad (15)$$

mit:

η_0 : Überspannung in V bei $I = 0$

Bei Stromfluß treten weitere Überspannungen auf, wie Elektrolytwiderstand, Reaktions- bzw. Transporthemmung, welche die Zellspannung U zusätzlich negativ beeinflussen:

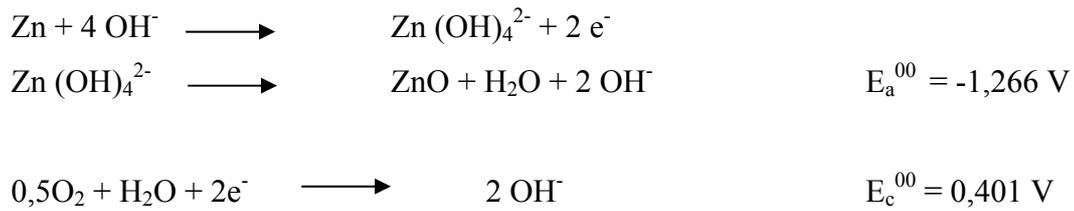
$$U = U_0 - \sum \eta \quad (16)$$

mit:

η : Überspannung in V

U : Zellspannung bei $I \neq 0$

Für das System Zink/Luft sind bei $\text{pH} = 14$ folgende Werte zu entnehmen:



Daraus lässt sich die theoretische Zellspannung bzw. freie Reaktionsenthalpie folgendermaßen berechnen:

$$U_{00} = E_{c00} - E_{a00} = 1,667 \text{ V}$$

$$\Delta G^{00} = -2 \cdot 96485 \cdot 1,677 \text{ V A s mol}^{-1} = -321,68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die praktische Ruhespannung einer Zink/Luft-Zelle liegt aufgrund der Diffusions-, Konzentrations- und Kontaktüberspannung bei ca. 1,4 V, so dass die maximale Freie Reaktionsenthalpie ca. 270 kJ mol⁻¹ beträgt. Da der Sauerstoff außerhalb der Zelle vorliegt, wird die Bilanzierung des aktiven Materials nur auf das Zink bezogen. Daher ergibt sich eine theoretische Energiedichte von ca. 900 Wh kg_{zink}⁻¹ bei einer mittleren Zellspannung von 1,1 V. Durch das Gehäuse, den Elektrolytwiderstand, den Stromkollektor und verschiedene Kontaktierungsverluste liegt die praktische Energiedichte der EFL-Zink/Luft-Batterien derzeit bei ca. 200 Wh kg_{Batt}⁻¹ [1]. Während einer ca. sechsstündigen Entladung, bewegte sich die Einzelzellspannung zwischen 1,2 V und 0,8 V bei 52 A-Entladestrom und 60°C-Elektrolyttemperatur. Dabei wurde der Batterie eine Kapazität von ca. 350 Ah entnommen [1].

Zur kinetischen Analyse einer elektrochemischen Reaktion müssen die Zellüberspannungen in folgende Teile zerlegt werden:

- Durchtritts- und Reaktionsüberspannung
- Diffusionsüberspannung
- Phasengrenze Elektrode/ Elektrolyt
- Ohmscher Spannungsanteil an den Elektroden und im Elektrolyten

Diese Spannungsanteile sind auf bestimmte reaktionskinetische Hemmungen zurückzuführen, mit Ausnahme der Gleichgewichtsspannung, die von der Thermodynamik des Systems vorgegeben ist.

Äußerst schwierig ist die experimentelle Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Überspannung und Stromdichte. Neben der Temperaturabhängigkeit spielen Elektrodenbeschaffenheit, Elektrolytreinheit und Stabilität der Referenz-Elektrode eine wichtige Rolle. Da eine Analogie mit der Arrheniusgleichung besteht, und in der Regel die Stromdichten der Geschwindigkeits-konstanten k proportional sind, lassen sich scheinbare Aktivierungsenergien von Elektrodenreaktionen nach der Gleichung

$$E_A = -2,303 \cdot R \cdot \left(\frac{\log j_2 - \log j_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right) \quad (17)$$

mit:

T: Temperatur in K

errechnen [7]. Die Auftragung von $\log j$ gegenüber $1/T$ ergibt bei den meisten elektrochemischen Reaktionen eine Gerade, aus derer Steigung die entsprechende Aktivierungsenergie E_a ermitteln lässt. Der Achsenabschnitt bei $1/T=0$ liefert den präexponentiellen Faktor A . Eine experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie der elektrochemischen Zn-Oxydation und O_2 -Reduktion in 15 % KOH werden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und in Fluent eingegeben.

2.2 Reaktionsordnung

2.2.1 Chemische Reaktionen

Das Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden wieder. Die Reaktionsordnung ist die Summe der Exponenten der Konzentrationsparameter im Geschwindigkeitsgesetz und wird in der Regel experimentell bestimmt. Die Reaktionsordnung muss nicht ganzzahlig sein, wird aber in drei Kategorien eingeteilt: Reaktionen erster, zweiter und nullter Ordnung [5, 6].

2.2.2 Elektrochemische Reaktionen

Elektrochemische Reaktionen sind oft von vor- bzw. nachgelagerten chemischen Reaktionen begleitet. Die Reaktionsordnung wird dann von der langsamsten Reaktion bestimmt. Bei der Zn-Oxidation zu Zinkoxid stellt die anodische Zinkat-Abscheidung einer nachgelagerten chemischen Reaktion dar. Die stöchiometrischen Faktoren eines an der Gesamtreaktion beteiligten Stoffes in der Elektrodenbruttoreaktion und in einem beteiligten chemischen Gleichgewicht können unterschiedlich sein. Die stöchiometrischen Faktoren in beteiligten Gleichgewichten werden daher nach Vetter [12] als elektrochemische Reaktionsordnung n_j bezeichnet. Allgemein gilt für ein oxidationsseitiges Gleichgewicht:

$$S_{ox} = \sum n_{ox} \cdot S_j \quad (18)$$

Im dynamischen Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz:

$$C_{ox} = K_{ox} \cdot C_j^n \quad (19)$$

mit:

- K: Gleichgewichtskonstante
- C_j : Konzentration des Stoffes j in mol dm⁻³
- n: Reaktionsordnung bezogen auf den Stoff j

Analog lassen sich die Reduktionsvorgänge herleiten:

$$C_{red} = K_{red} \cdot C_j^n \quad (20)$$



Bei elektrochemischen Vorgängen wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration durch die elektrochemische Reaktionsordnung n bei einem definierten Potential folgendermaßen definiert [7]:

$$n = \frac{d(\log j)}{d(\log C)} \quad (22)$$

Elektrochemische Reaktionsordnungen haben in der Elektrochemie die gleiche Bedeutung wie die chemischen Reaktionsordnungen in der chemischen Technik.

2.3 Stromdichte

Aus dem Faradayschen Gesetz kann die Stromstärke I folgendermaßen formuliert werden:

$$I = z \cdot F \cdot \frac{dn}{dt} \quad (23)$$

mit :

n : Stoffmenge in Mol

Die auf eine Volumeneinheit bezogene Stromdichte j wird dann:

$$j = z \cdot F \cdot \frac{dn}{dl \cdot h} = z \cdot F \cdot \hat{R} \quad (24)$$

Für die aus der O_2 -Reduktion Teilstromdichte j_1 gilt:

$$j_{1(x,t)} = 2 \cdot F \cdot \hat{R}_1 \quad (25)$$

Für die Zn-Oxidation zu ZnO ergibt sich:

$$j_{2(x,t)} = 2 \cdot F \cdot \hat{R}_2 \quad (26)$$

mit :

\hat{R}_1 : Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$

x, y, z : Elektrodenkanten in dm

j : Ort- bzw. zeitabhängige Stromdichte in A dm^{-3}

F : Faraday-Konstante = $96485 \text{ A s mol}^{-1}$

z : Elektronenzahl = 2

Aufgrund der unterschiedlichen Elektrodendicke x wird in diesem Fall j_1 nicht gleich j_2 . Aus diesem Grund wird in der Elektrochemie bzw. in der Batterietechnik die Stromdichte auf die Fläche der Elektroden bezogen. Um die Stromgradienten entlang dem Elektrodenquerschnitt zu berücksichtigen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit über die Elektrodendicke integriert:

$$J = 2 \cdot F \cdot \int_0^{\hat{x}} R \cdot dx \quad (27)$$

mit x : Elektrodendicke

In diesem Kapitel wurden die Analogien chemischer und elektrochemischer Reaktionen abgehandelt. Der Hauptunterschied liegt darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen potentialabhängig ist. Dadurch dass der präexponentielle Faktor A bei einer definierten Elektrolyttemperatur in Zusammenhang mit der Elektrodenspannung steht und in Fluent vorgegeben werden muss, scheint zunächst keine erhebliche Diskrepanz für eine Simulation der Zn/Luft-Batterie mit Fluent zu bestehen. Die jeweiligen Elektrodenpotentiale bzw. Zellspannung müssen dann experimentell bestimmt werden.

2.4 Transport- und Reaktionsgleichung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, die für das Zink/Luft-Modell von Bedeutung sind, erläutert. Hierzu werden zunächst die Differentialgleichungen der Strömungsmechanik dargestellt [9].

2.4.1 Grundgleichungen

Die numerische Lösung für Impuls-, Wärme- und Stofftransport basiert auf der Integration von Differentialgleichungen DGL. Die Bilanzgrößen sind physikalische Größen, die auf eine Einheitsmasse bezogen sind. Die einzelnen Glieder dieser DGL's beschreiben den Einfluss der jeweiligen Bilanzgröße auf ein Einheitsvolumen [9].

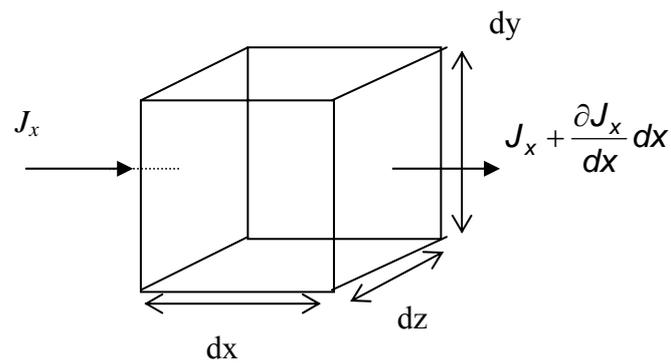


Abbildung 2-1: Flussbilanz an einem Kontrollvolumen

Die Flussgröße \vec{J} stellt einen beliebigen physikalischen Fluss dar und wird in Fluent innerhalb des Kontrollvolumens dV folgendermaßen bilanziert:

$$\frac{\text{Speicherterm}}{dV} + \frac{\text{Gesamt-Nettofluss}}{dV} = \frac{\text{Quellterm}}{dV} \quad (28)$$

wobei $-\frac{\partial \rho}{\partial t}$ die zeitlichen Änderung des Speicherinhalts, $\nabla \cdot \vec{J} = \nabla \cdot (\rho \vec{v})$ der Gesamt-Nettofluss und S der Quellterm (Massenquelle) pro Volumeneinheit darstellen. Zur Lösung des CFD-Modells berechnet Fluent die Gleichung für die Erhaltung der Masse, des Impuls, der Energie und der Spezies bei Strömungen mit Reaktionen.

2.4.1.1 Massenerhaltungssatz

Mit Hilfe der Gleichung (53) erhält man folgenden Ausdruck:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S \quad (29)$$

mit:

S : Massenquelle in $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$

ρ : Dichte in $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

Das Skalarprodukt $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ setzt sich dann aus:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) \quad (30)$$

mit:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x): \text{Änderung der Massenstromdichte in x-Richtung}$$

2.4.1.2 Diffusionsgleichung

Der Diffusionsanteil, der durch Konzentrationsgradient eines Stoffes A verursacht wird, kann unter laminaren Bedingungen nach dem 1. Fickschen Gesetz in molaren Einheiten folgendermaßen formuliert werden:

$$J = -D \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (31)$$

wobei C_i die Konzentration des zu betrachtenden Stoffes i in mol l^{-1} gegeben ist.

Im Fluent-Handbuch wird die Bilanz des Massenflusses eines Stoffes i in den x , y und z -Ebenen des Kontrollvolumens folgendermaßen formuliert:

$$\vec{J}_i = -\rho \cdot D_{i,m} \cdot \nabla \cdot Y_i \quad (32)$$

mit

$D_{i,m}$: Diffusionskoeffizient des Stoffes i in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Y_i : Lokaler Massenanteil des Stoffes i

Der Nabla-Operator ist eine Kurzschreibweise für den Ausdruck:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad (33)$$

wobei \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z den Komponenten des Einheitsvektors $\vec{\mathbf{e}}$ entsprechen.

2.4.2 Transport-Gleichung für Spezies in Fluent

Fluent rechnet den lokalen Massenanteil Y_i des Stoffes i unter Berücksichtigung der Erhaltung von Spezies bei Strömungen mit Reaktionen wie folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (34)$$

mit:

ρY_i : Speicherterm

R_i : Netto Herstellungsrate des Stoffes i in $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$

S_i : Zusätzliche Herstellungsrate des Stoffes i aus disperser Phase oder UDF
in $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ (Quellterm)

\vec{J}_i : Diffusionsfluss des Stoffes i

$\rho \vec{v}$: Massenstromdichte

ρ : Dichte in g dm^{-3}

Y_i : Lokaler Massenanteil des Stoffes i

Da die Stoffbilanz in dieser Arbeit in Massenanteil formuliert ist, lässt sich der Massenbruch des letzten Stoffes i_n aus der Subtraktion $1 - \sum_1^{n-1} i$ errechnen. Um numerische Fehler zu vermeiden, muss der letzte Stoff in der Fluent-Stoffliste jener mit dem größten Massenanteil sein. Falls O_2 der Oxidationsmittel ist, wird N_2 am Ende der ausgewählten Stoffliste eingetragen.

$\nabla \cdot \vec{J}$ stellt das Skalarprodukt aus dem Nabla-Operator und dem Vektor \vec{J} . Demzufolge gilt für den gesamten Nettofluss pro Kontrollvolumen:

$$\nabla \cdot \vec{J} = \frac{\partial}{\partial x} J_x + \frac{\partial}{\partial y} J_y + \frac{\partial}{\partial z} J_z \quad (35)$$

2.4.3 Laminar Finite-Rate-Modell

Zur Modellierung der elektrochemischen Zn/Luft-Zelle wurde das Laminar Finite-Rate-Modell herangezogen [2]. Dabei wird der Einfluss turbulenter Erscheinungen ignoriert und die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der Arrheniusgleichung ermittelt. Die Bilanzierung des durch Reaktion entstehenden Stoffes i wird über die Summe der Arrhenius Reaktionsquellen an der dieser Stoff i beteiligt ist, wie folgt ermittelt:

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (36)$$

mit:

R_i : Umsatzgeschwindigkeit des Stoffes i $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$

M : Molekulargewicht des Stoffes i in kg.kgmol^{-1} ($\text{kgmol}=1000 \text{ Mol}$)

$\hat{R}_{i,r}$: Reaktionsgeschwindigkeit der Stoffes i in Reaktion r in $\text{kgmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

Für die Spezies, die an der Reaktion beteiligt sind, ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit folgender Ausdruck:

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma(v_{i,r}'' - v_{i,r}') (k_{f,r} * \prod_{j=1}^{N_r} (C_{j,r})^{n_{j,r}'} - k_{b,r} * \prod_{j=1}^{N_r} (C_{j,r})^{n_{j,r}''}) \quad (37)$$

mit:

N_r : Zahl der Stoffe, die an der Reaktion beteiligt sind

$k_{f,b}$: Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bzw. der Rückreaktion

n : Reaktionsordnung des Edukt- bzw. Produktstoffes j in der Reaktion r

Γ : Third-body-Effekt von *Third Bodies* auf die Reaktionsgeschwindigkeit

v : Stöchiometrie-Faktor

wobei,

$$\Gamma = \sum_j^{N_r} \gamma_{j,r} \cdot C_j \quad (38)$$

mit:

γ : Third-Body-Wirkungsgrad des Stoffes j in der Reaktion r [2]

In Fluent kann der Einfluss der Third Bodies optional berücksichtigt werden. Third Bodies können entstehende Reaktionsprodukte sein, die einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Edukte ausüben.

2.4.4 Diskretisierung

2.4.4.1 Räumliche Diskretisierung

In Fluent werden die jeweiligen DGL's in algebraischer Form gebracht [2]. Im Folgenden wird anhand der Transportgleichung gezeigt, wie die räumliche Diskretisierung eines Skalars ϕ in einem 2D-Modell erfolgt:

$$\int \rho \cdot \phi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{A} = \int D_\phi \cdot \nabla \phi \cdot d\vec{A} + \int_V S_\phi dV \quad (39)$$

mit:

- ρ : Dichte
- \vec{v} : Geschwindigkeitsvektor ($=u \cdot e_x + v \cdot e_y$)
- \vec{A} : Oberflächenvektor
- D_ϕ : Diffusionskoeffizient
- ϕ : Skalar
- $\nabla \phi$: Gradient von ϕ ($= \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right) \cdot e_x + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right) \cdot e_y$)
- S_ϕ : ϕ -Quelle pro Volumeneinheit

In Fluent sind die Komponenten des Einheitsvektors mit i, j, und k beschrieben.

Die allgemeine räumliche Diskretisierung der Gleichung (34) wird für jede Volumenzelle folgendermaßen durchgeführt:

$$\sum_f^{N_{faces}} \rho_f \vec{v}_f \phi_f \cdot \vec{A}_f = \sum_f^{N_{faces}} D_\phi (\nabla \phi)_n \cdot \vec{A}_f + S_\phi V \quad (40)$$

mit:

N_{faces} : Zahl der Fläche

ϕ_f : ϕ -Wert durch die durch die Fläche f fließt

$(\rho_f \vec{v}_f) \cdot \vec{A}_f$: Massenstrom durch die Fläche f

\vec{A}_f : Oberfläche der Fläche f , $|\mathbf{A}| = \left| A_x \vec{i} + A_y \vec{j} \right|$ in 2D

$(\nabla\phi)_n$: Größe von $\nabla\phi$ normal zu der Fläche f

V : Volumen der Volumenzelle

Standardgemäß speichert Fluent diskrete ϕ -Werte für den Mittelpunkt der Zelle. Flächenwerte müssen dann aus den Mittelpunkt-Werten extrapoliert werden [2]. Dies geschieht mit dem Upwind-Verfahren. Dies bedeutet, dass der ϕ -Wert mit Hilfe der sich in Aufwärtsströmungsrichtung befindenden benachbarten Zelle ermittelt wird. In Fluent stehen mehrere Verfahren zur Auswahl: Upwind 1. und 2. Ordnung, Power Law und QUICK. Weitere Informationen können in der Literatur nachgeschlagen werden. Als Alternativverfahren kann noch der Zentralfdifferenz-Ansatz in Erwägung gezogen werden [2, 13].

Wir werden uns im folgenden Abschnitt auf das in dieser Arbeit eingesetzte Upwind-Verfahren 2.Ordnung beschränken. Die Berechnung des Skalars ϕ durch die Fläche f lautet:

$$\phi_f = \phi + \nabla\phi \cdot \Delta \vec{s} \quad (41)$$

mit:

$\phi, \nabla\phi$: Mittelpunkt-Wert bzw. -Gradient des Skalars ϕ der *Upstream*-Nachbarzelle

$\Delta \vec{s}$: Bewegungsvektor zwischen Nachbarzelle- und Fläche-Mittelpunkt

Dazu wird die Berechnung des Gradientes $\nabla\phi$ erforderlich. Mit dem Divergenz-Theorem ergibt sich für $\nabla\phi$ folgender Ausdruck:

$$\nabla\phi = \frac{1}{V} \sum_f^{N_{\text{faces}}} \tilde{\phi}_f \cdot \vec{A} \quad (42)$$

In diesem Fall wird $\tilde{\phi}_f$ aus den benachbarten Flächen ermittelt. Für Transient-Simulationsaufgaben ist weiterhin eine zeitliche Diskretisierung notwendig. Dabei wird je nach Stützzeit zwischen impliziter und expliziter Zeit-Integration differenziert [2, 12, 13]. Eine kurze Erläuterung des erst genannten Verfahrens wird im nächsten Abschnitt vorgenommen.

2.4.4.2 Zeitliche Diskretisierung

Die Lösung von Gleichungen mit zeitabhängigen Variablen wird für einen bestimmten Zeitschritt Δt durchgeführt und kann mit der Funktion F folgendermaßen beschrieben werden:

$$F(\phi) = \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (43)$$

Die implizite Methode basiert auf folgender Annahme. Hierzu wird der Wert der Upstream-Nachbarzelle $F(\phi^{n+1})$ zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ abgeschätzt:

$$F(\phi^{n+1}) = \frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} \quad (44)$$

mit:

- ϕ : Skalar-Wert
- $n+1$: Wert zum Zeitpunkt $t + \Delta t$
- n : Wert zum Zeitpunkt t

Die Auflösung nach dem gesuchten Skalar-Wert einer bestimmten Zelle zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ ergibt:

$$\phi^{n+1} = \phi^n + \Delta t \cdot F(\phi^{n+1}) \quad (45)$$

Diese implizite Gleichung wird iterativ gelöst. Hierzu wird ϕ^i zu ϕ^n initialisiert und folgende Gleichung

$$\phi^i = \phi^n + \Delta t \cdot F(\phi^i) \quad (46)$$

für die 1.Ordnung oder

$$\phi^i = \frac{4}{3}\phi^n - \frac{1}{3}\phi^{n-1} + \frac{2}{3}\Delta t \cdot F(\phi^i) \quad (47)$$

für die 2.Ordnung, bis ϕ^i einen konstanten Wert erreicht hat, berechnet. Beim nächsten Schritt wird ϕ^{n+1} durch ϕ^i ersetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sie unbedingt stabil ist. Explizite Verfahren sind sehr restriktiv und können ausschließlich nur mit dem *coupled explicit solver* eingesetzt werden [2].

2.5 Migration

Als Migration wird der Transport von Ionen aufgrund eines Potentialsgradientes im Elektrolyten bezeichnet [8]. Die Migration kann nur dann in Betracht gezogen werden, wenn dieses Potentialgefälle innerhalb einem elektrischen Feld E groß ist. Dies kommt nur vor, wenn der Elektrolyt einer geringen Leitfähigkeit gegenüber der Konzentration der zu transportierenden aktiven Spezies aufweist. Die Migrationsstromdichte j_i eines Stoffes i wird folgendermaßen formuliert:

$$j_i = z_i \cdot F \cdot c_i \cdot v_i \quad (48)$$

mit:

- z_i : Ladung
- F : Faradaysche Konstante $96485 \text{ A s mol}^{-1}$
- c_i : Konzentration in mol.dm^{-3}
- v_i : Ionengeschwindigkeit in cm s^{-1}

Ersetzt man v_i durch die Ionen-Beweglichkeit $u_i = \frac{v_i}{|\vec{E}|}$, erhält man folgenden Ausdruck:

$$j_i = z_i \cdot F \cdot c_i \cdot u_i \cdot \text{grad}\varphi \quad (49)$$

mit:

- u : Ionenbeweglichkeit in $\text{cm s}^{-1} / \text{V cm}^{-1}$
- $\text{grad } \varphi$: Potentialgradient in V cm^{-1}

3 Experimenteller Teil

Die experimentelle Bestimmung der jeweiligen Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie des Zn / O₂-Systems in 15 %-KOH stellt einen wichtigen Schritt für die Simulation mit Fluent dar. Besonders ungeeignet für solch einen Versuch sind die entsprechenden Elektroden der EFL-Batterie, die ehe für die Praxis optimiert sind. Daher wurden als Untersuchungsmaterialien eine poröse Gasdiffusionselektrode (GDE) des Paul Scherrer Institutes (CH) mit einem bifunktionellen Perovskit-Katalysator (La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃) und eine glatte Zink-Elektrode der Firma Hauner GmbH verwendet. Anschließend wird eine Entladung einer EFL-Zink/Luft-Batterie bei konstanter Spannung präsentiert.

3.1 Sauerstoff-Reduktion

Die O₂-Reduktion wurde in einer aus Plexiglas Gasdiffusionszelle in 15 % KOH durchgeführt. Als Gasdiffusionselektrode wurde La_{0,6}Ca_{0,4}CoO₃ auf Vulkan XC72 mit einem Durchmesser von 0,5 cm² untersucht. Die dabei gemessenen Potentiale sind auf eine Hg/HgO-Referenzelektrode bezogen und IR-Drop korrigiert. Die Grundlagen zur elektrochemischen Untersuchungen können in [8] entnommen werden.

3.1.1 Reaktionsordnung

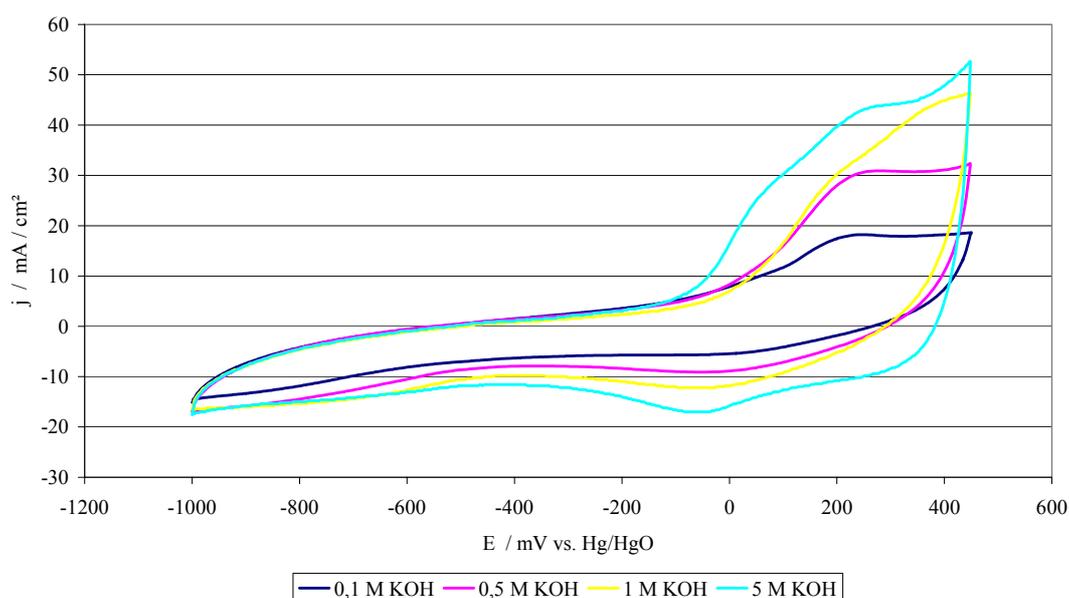


Abbildung 3-1: CV an GDE in unterschiedlichen KOH-Lösungen bei 50 mV/s, 25 °C

Die Bestimmung der Reaktionsordnung der O_2 -Reduktion wurde mit Hilfe vier unterschiedlicher KOH-Konzentrationen vorgenommen. Zunächst wurden Deckschicht-Diagramme an der Gasdiffusionselektrode unter Stickstoff-Atmosphäre aufgenommen. In Abbildung 3-1 sind die entsprechenden zyklischen Voltammogramme (CV) dargestellt. Die Oxidations- bzw. Reduktionsströme steigen mit zunehmender Elektrolytkonzentration.

Die O_2 -Reduktionsstromdichte ist in Abbildung 3-2 gegenüber dem Elektrodenpotential aufgetragen. Die Messung wurde mit Hilfe der *Linear Sweep Voltammetry*-Methode durchgeführt. Das Startpotential wurde auf 100 mV vs. Hg/HgO festgelegt.

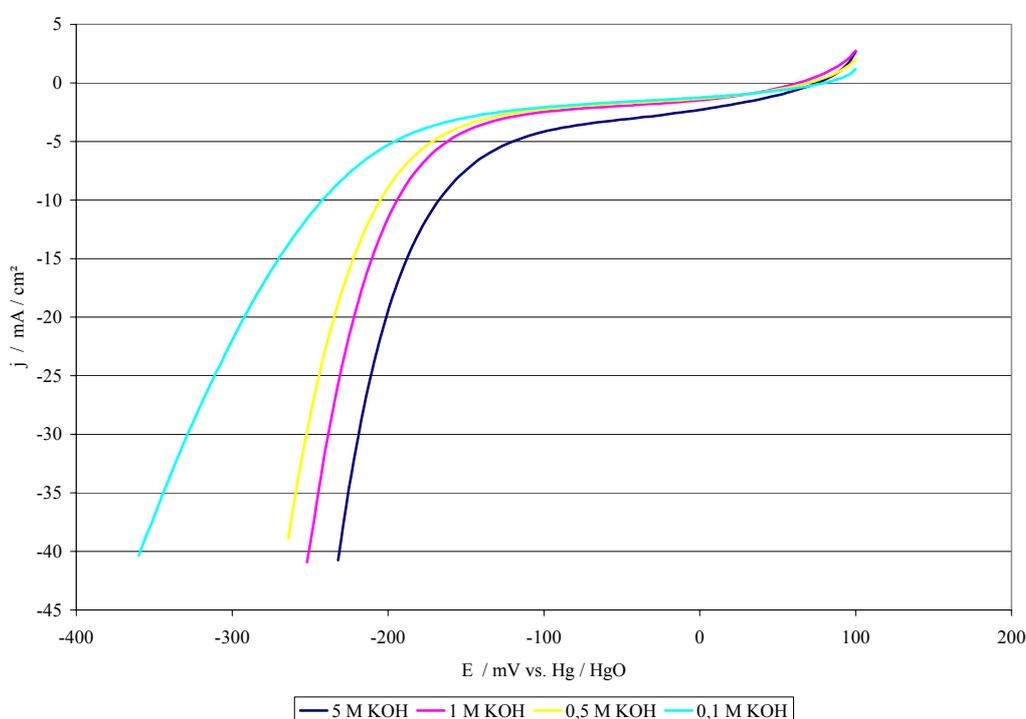


Abbildung 3-2: O_2 -Reduktion an einer GDE ($La_{0,6}C_{0,4}CoO_3$ -Vulkan XC 72) in unterschiedlichen KOH-Lösungen bei 10 mV/s, 25 °C

Die quasi-stationären Messmethoden sind Verfahren, die für langsame Reaktionen nicht genau genug sind. Aus diesem Grund wurde zur Ermittlung der Reaktionsordnung der O_2 -Reduktion die konzentrationsabhängige Stromstärke stationär aufgenommen und in Abbildung 3-3 gegen das Potential logarithmisch aufgetragen. Als Elektrolytkonzentrationen wurden 0,1, 0,5, 1 und 5 M KOH ausgewählt. Die elektrochemische Reaktionsordnung n würde bereits in Gleichung (53) definiert.

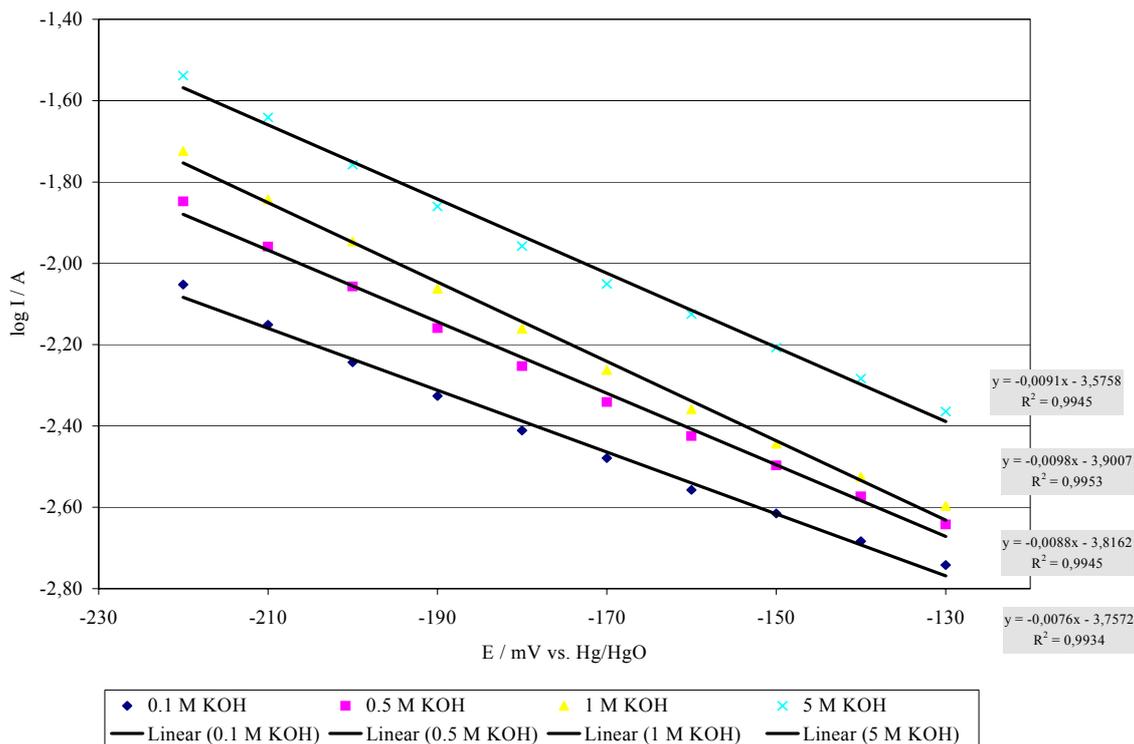


Abbildung 3-3: LogI/E-Auftragung der O₂-Reduktion in unterschiedlichen KOH-Konzentrationen

Da die Ausgleichsgeraden nicht parallel verlaufen, stellt sich die Frage, ob die Auswertung vernünftige Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund wurde eine systematische Berechnung der Reaktionsordnung mit je zwei Konzentrationen durchgeführt, die in folgender Tabelle zusammengefasst sind.

U / mV vs. Hg/HgO	0,5 & 5 M	0,1 & 1 M	1 & 5 M	0,1 & 0,5 M	0,1 & 5 M	0,5 & 1M
-130	0,28	0,15	0,33	0,14	0,22	0,15
-140	0,29	0,16	0,35	0,16	0,24	0,16
-150	0,29	0,17	0,34	0,17	0,24	0,18
-160	0,30	0,20	0,34	0,19	0,25	0,22
-170	0,29	0,22	0,30	0,20	0,25	0,26
-180	0,30	0,25	0,29	0,23	0,27	0,31
-190	0,30	0,26	0,29	0,24	0,27	0,32
-200	0,30	0,30	0,27	0,27	0,29	0,37
-210	0,32	0,31	0,29	0,27	0,30	0,39
-220	0,31	0,33	0,26	0,29	0,30	0,41
n Mittelwert	0,30	0,23	0,31	0,22	0,26	0,28

Tabelle 3-1: Reaktionsordnung der O₂-Reduktion

Aus den jeweiligen Mittelwerten ergibt sich für die O_2 -Reduktion an $La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$ in einem alkalischen Elektrolyten eine Reaktionsordnung $n = 0,27$. Nach der Literatur [4] verläuft die O_2 -Reduktion zu OH^- zum Teil über das Zwischenprodukt H_2O^- , welches diesem nicht ganzzahligen Wert erklären könnte. Chemische Gasreaktionen an festen Katalysatoren sind in der Regel Reaktionen nullter Ordnung [6]. An dieser Stelle muss noch betont werden, dass die in der Berechnung benutzten Konzentration der OH^- -Konzentration entspricht und nicht die tatsächliche O_2 -Konzentration. Für diesen Versuch wurde reiner Sauerstoff bei einem Druck einer 4 cm hohen Wassersäule verwendet.

3.1.2 Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor

Die Ermittlung der Arrheniusparameter wurde im kinetikkontrollierten Bereich bei kleinen

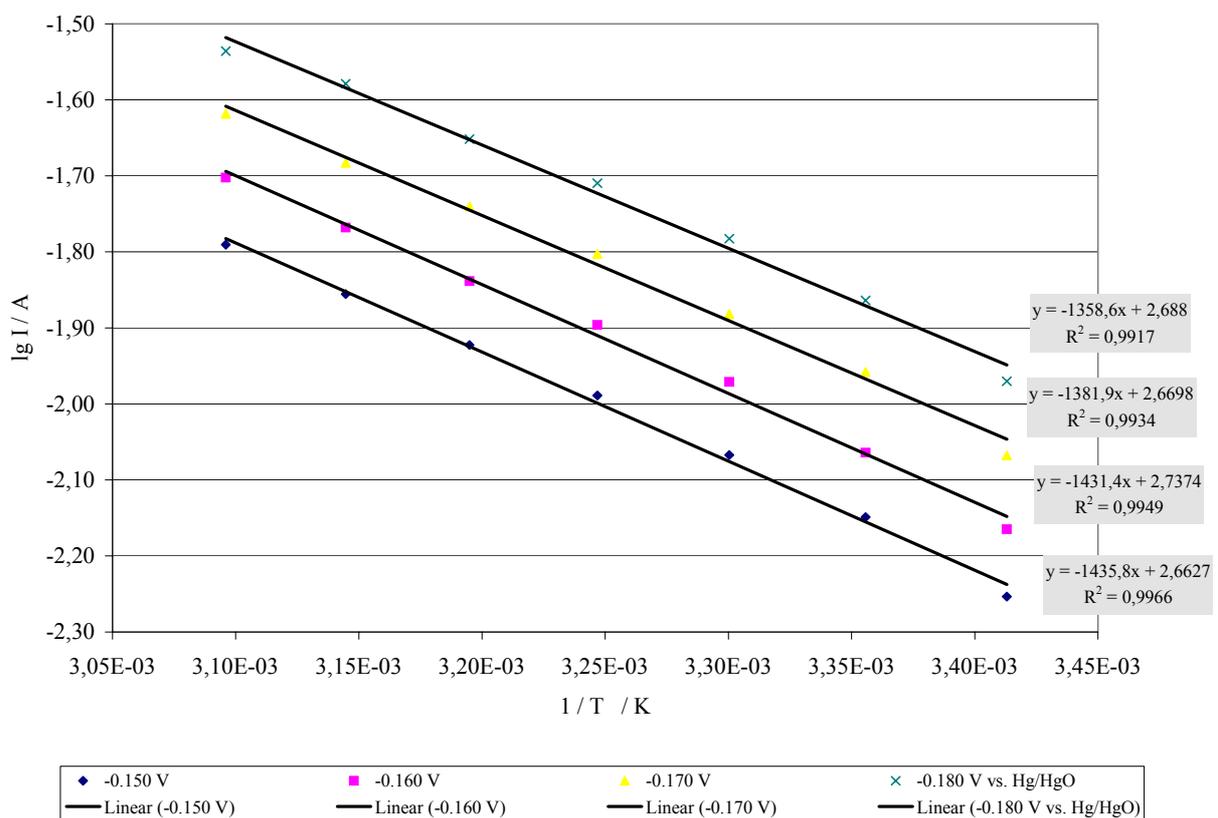


Abbildung 3-4: Arrhenius-Auftragung der O_2 -Red in 15% KOH zwischen 20 und 50°C

Überspannungen durchgeführt und ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Der ausgewählte Temperaturbereich lag zwischen 20 und 50°C +/- 0,1°C. Die Messungen wurden mit der Chronoamperometrie (EG&G) durchgeführt. Dabei wurde die Spannung vorgegeben und

nach 2s der Stromwert aufgenommen. Die Ausgleichsgeraden verlaufen parallel und in regelmäßigen Abständen. Die daraus ermittelten Aktivierungsenergien E_A bzw. präexponentiellen Faktoren A sind in Tabelle 3-2 aufgelistet.

E / mV vs.Hg/HgO	-150	-160	-170	-180
j / mA / cm ² @ 50°C	16,2	19,9	24,1	29,1
E _a / J/mol	-27960,71	-27950,05	-27133,26	-26231,40
A / l/mol.s	459,93	546,26	467,52	487,52

Tabelle 3-2: Aktivierungsenergie E_A und präexponentieller Faktor A der O₂-Reduktion in 15% KOH

3.2 Zink-Oxidation

Ähnlich zur O₂-Reduktion waren keine Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung über die elektrochemische Zn-Oxidation in der Literatur zu finden. Die experimentelle Untersuchung der Zn-Oxidation erweist sich komplexer als die der O₂-Reduktion. Aufgrund des ständigen Aufbaus des ZnO-Schichtes konnte der IR-Drop nicht mit guter Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Besonders störend waren die großen auftretenden Schwankungen, so dass auf einen IR-Drop-Ausgleich verzichtet wurde. Mit IR-Drop ist der ohmsche Potentialverlust im Elektrolyten zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemeint.

3.2.1 Reaktionsordnung

Nachdem alle Versuche stationäre Punkte aufzunehmen scheiterten, wurden zyklische Voltammogramme in 0,75, 1,5, 3 und 6 M KOH bei 50 mV/s Potential-Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen. Aus Übersichtgründen werden in Abbildung 3-5 nur die 6 und 1,5 M-Kurven präsentiert. Die Konzentrationsabhängigkeit des Oxidations- bzw. Reduktionsstromes ist eindeutig. Typisch für ein Zn-Voltammogramm ist die kathodische Zn-Oxidation im Potentialrücklauf.

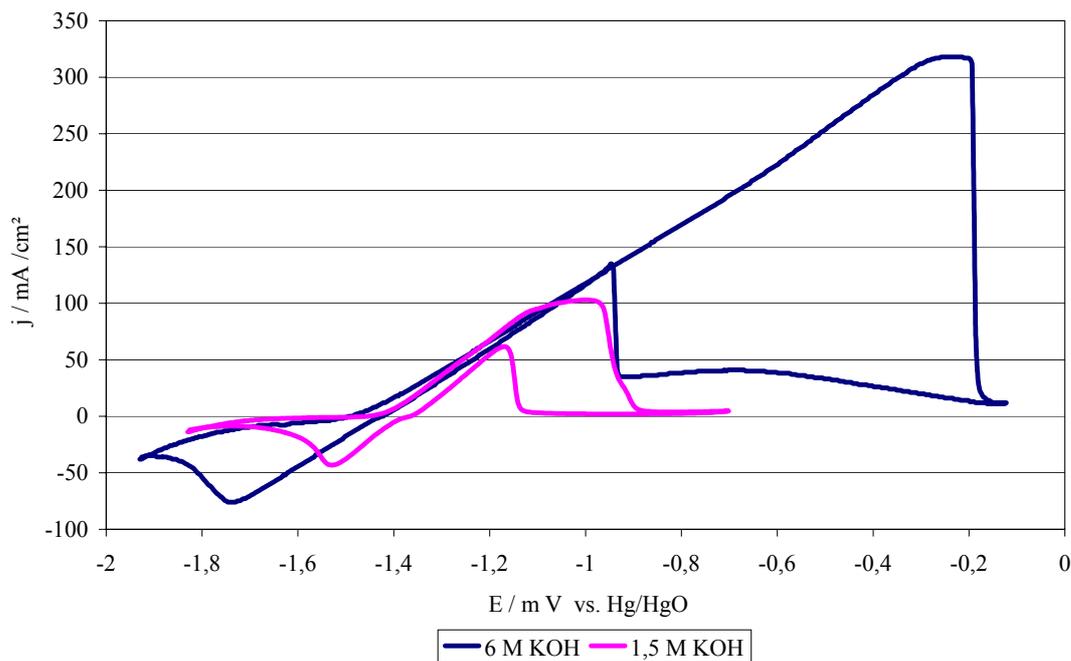


Abbildung 3-5: CV von Zn in 1,5 und 6 KOH bei 50 mV /s und 25 °C

Das Verhältnis Zn-Oxidation zu ZnO-Reduktionspeak zeigt, dass nur ein Bruchteil des ZnO zu Zn wieder reduziert wird. Um dies zu vermeiden, wird in der Batterietechnik der Elektrolyt mit ZnO gesättigt [3]. Bei $-1,2$ V ist der Oxidationsstrom in 1,5 M größer als der in 6 M KOH Elektrolytlösung. Nur bei Stromdichten kleiner als 10 mA/cm^2 scheint eine Korrelation zwischen Konzentration und Stromstärke zu bestehen.

Daraufhin wurde eine neue Versuchsreihe bzw. -Methode in 1, 1,5 und 2 M KOH durchgeführt. Die Zn-Elektrode wurde mit einer $1\mu\text{A}$ -Diamand-Paste poliert und mit der Linear Sweep Voltammetry untersucht. Es handelt sich um eine potentiostatische Messmethode wie die Zyklische Voltammetrie, mit allerdings folgender Beschränkung: Es kann nur entweder anodisch oder kathodisch gemessen werden. Das Startpotential wurde so ausgewählt, dass zunächst die Zinkoxid-Schicht abgebaut wurde. Der maximale Wert der Stromdichte wurde auf 10 mA cm^{-2} festgelegt. Unter dieser Bedingung blieb die aktive Elektrodenoberfläche im Laufe der Messungen einigermaßen konstant. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-6 zu entnehmen. Die Messkurven sind nicht IR-Drop-korrigiert und deswegen mit einem unvermeidbaren Fehler behaftet.

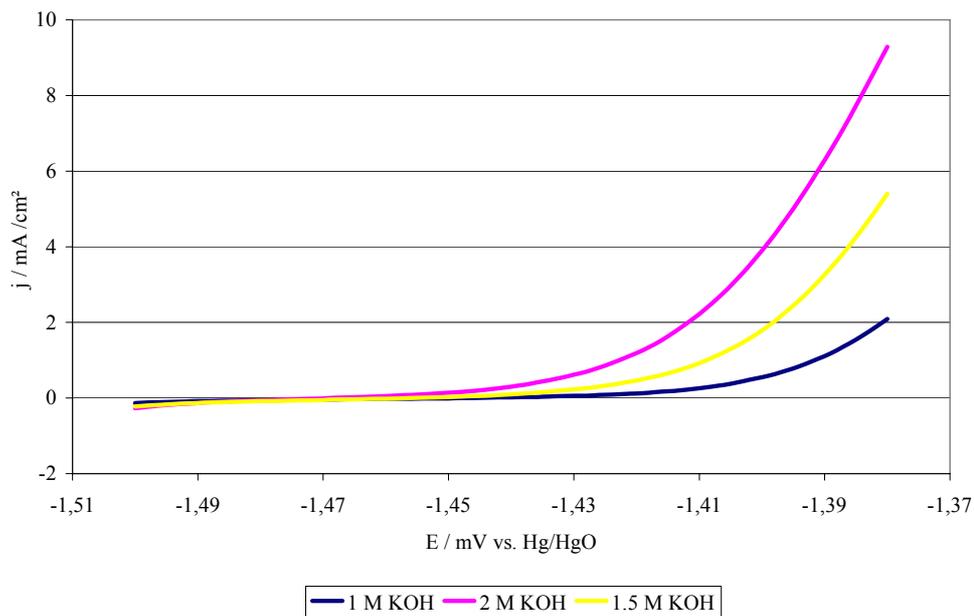


Abbildung 3-6: Zn-Oxidation in 1, 1,5 und 2 M KOH bei 5 mV s^{-1} und $25 \text{ }^\circ\text{C}$, nicht IR-Drop-korrigiert.

In diesem Konzentrationsfenster scheinen die Kurvenverläufe zunächst vielversprechender aus.

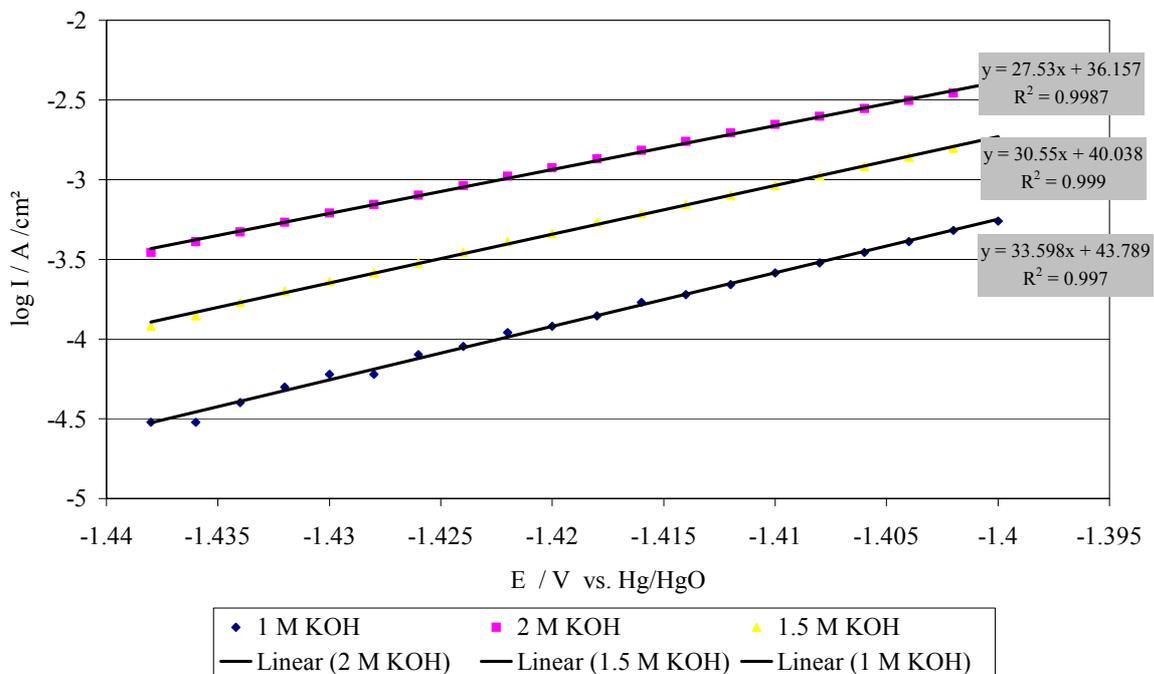


Abbildung 3-7: Log I / E-Auftragung des Tafelbereichs der ZnO in 1, 1,5, und 2 M KOH

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurde aus dem Tafel-Bereich ein Potentialfenster herausgenommen und in Abbildung 3-7 dargestellt. Analog zur Sauerstoffreduktion wurde hier die OH^- -Ionen-Konzentration zur Berechnung der Reaktionsordnung in Tabelle 3-3 verwendet. Es ist aber davon auszugehen, dass die tatsächliche Zinkat-Konzentration proportional zur Elektrolytkonzentration ist. Streng genommen müsste eine in-situ Überprüfung der Produkt-Konzentration im Elektrodengrenzschicht-Bereich vorgenommen werden, welche wiederum die elektrochemische Messung höchstwahrscheinlich stören würde.

Potential in V vs. Hg/HgO	2 & 1 M	2 & 1,5 M	1,5 & 1 M
-1,438	3,54	3,72	3,42
-1,436	3,77	3,74	3,80
-1,434	3,55	3,53	3,57
-1,432	3,43	3,45	3,42
-1,43	3,37	3,45	3,31
-1,428	3,54	3,44	3,62
-1,426	3,32	3,41	3,26
-1,424	3,35	3,36	3,35
-1,422	3,25	3,27	3,24
-1,42	3,31	3,30	3,31
-1,418	3,27	3,19	3,33
-1,416	3,17	3,20	3,15
-1,414	3,20	3,17	3,22
-1,412	3,16	3,13	3,18
-1,41	3,09	3,06	3,12
-1,408	3,06	2,98	3,11
-1,406	3,00	2,92	3,06
-1,404	2,94	2,86	2,99
-1,402	2,87	2,79	2,92
-1,4	2,83	2,71	2,91

Tabelle 3-3: Ermittelte Reaktionsordnung n der Zn-Oxidation

Erstaunlicherweise zeigen die oben aufgelisteten Werte bei einem vorgegebenen Potential eine gute Übereinstimmung und liegen im Durchschnitt zwischen $n = 3,8$ und $3,3$. Mit zunehmender Überspannung und vor allem für $E > -1,42$ V sinkt die Reaktionsordnung kontinuierlich.

3.2.2 Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor

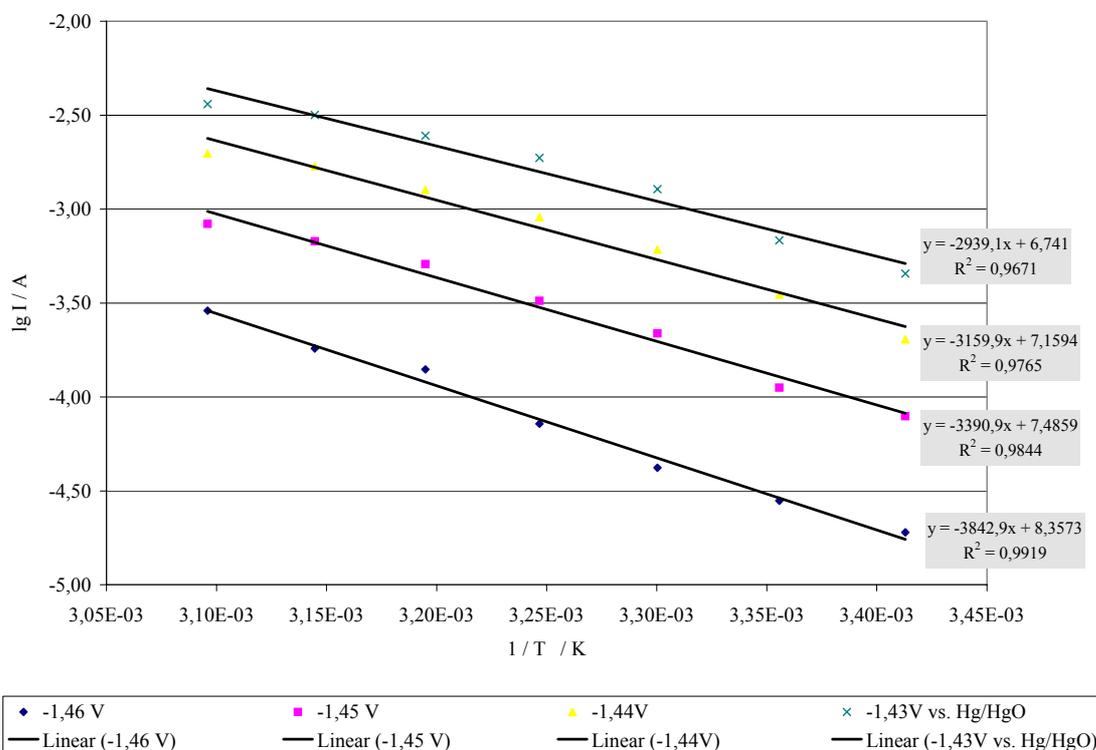


Abbildung 3-8: Arrhenius-Auftragung der Zn-Oxidation in 15% KOH

In Abbildung 3-8 ist zu erkennen, dass die Ausgleichsgeraden nicht parallel gerichtet sind und bei steigender Temperatur auf einander zugehen. In diesem Versuch wurde bei 50 °C und -1,43 V die maximale Stromdichte von 3,6 mA gemessen. Dabei wurden IR-Drop-Werte zwischen 0,2 und 2 Ω registriert, welche einem Potentialverlust von 7,2 mV entspricht. Wenn diese Potentialverschiebung nicht berücksichtigt wird, sind solche Abweichungen zu erwarten.

E / V vs.Hg/HgO	-1,460	-1,450	-1,440	-1,430
j / mA.cm ⁻² @ 50°C	0,288	0,834	1,98	3,62
E _a / J.mol ⁻¹	-71317,49	-61827,74	-59751,60	-54465,09
A / l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	2,287.10 ⁺⁰⁸	3,061.10 ⁺⁰⁷	1,445.10 ⁺⁰⁷	5,50.10 ⁺⁰⁶

Tabelle 3-4: Aktivierungsenergie E_A und präexponentieller Faktor A der Zn-Oxidation in 15% KOH

Im Vergleich zur O_2 -Reduktion stellt man hier fest, dass die Werte der Aktivierungsenergie allgemein größer und vor allem gestreut sind. Als Mittelwert wurde in Fluent $6,22 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ eingetragen. Bei zunehmender Überspannung sinkt sogar der präexponentielle Faktor A . Dies ist auf die dabei abnehmende Steigung der Ausgleichsgerade zurückzuführen (siehe Abb. 3-8). Das lässt sich aus dem Potentialverlauf im zyklischen Voltammogramm Abb. 3-5 folgendermaßen erklären: Im Gegensatz zu der O_2 -Reduktion ist bei der Zn-Oxidation kein eindeutiger exponentieller Anstieg der Stromdichte (siehe Butler-Vollmer-Gleichung (29)) bei kleinen Überspannungen zu erkennen. Nur unterhalb von 5 mA/cm^2 scheint die Zn-Oxidation durchtrittskontrolliert zu sein.

3.3 Zink/Luft-Batterie

In der Batterietechnik werden galvanische Elementen mit Hilfe einer elektronischen Last üblicherweise unter konstantem Strom oder spezifischen Leistungsprofilen getestet. Aus diesem Grund liegen wenige Daten über Versuche bei konstanter Entladespannung vor.

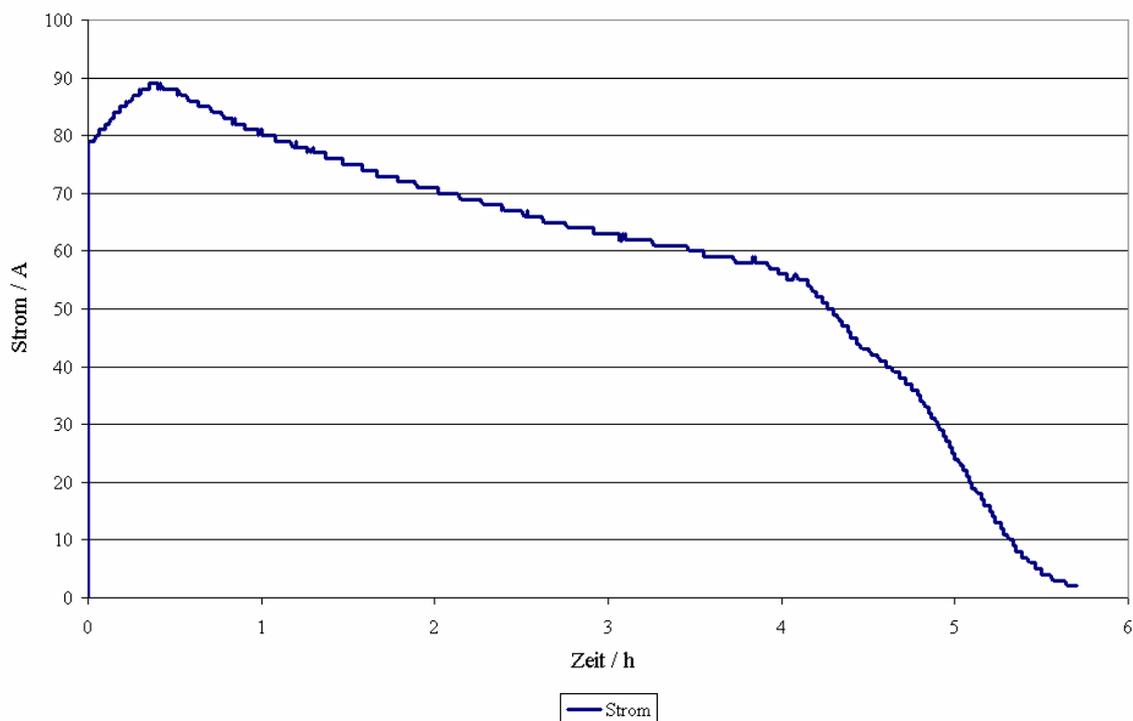


Abbildung 3-9: Entladung einer EFL-Zn/Luft-Batterie bei 1V-Zellspannung und 50°C

Nachdem es feststand, dass eine Simulation der Zn-Oxidation bei konstanter Reaktionsgeschwindigkeit mit Fluent vorerst nicht möglich war, wurde die EFL-Batterie mit 3 Zellen bestückt und bei ca. 3 V und 50 °C-Elektrolyttemperatur entladen. Dabei wurden mit in der Abbildung 3-9 nicht dargestellten Aktivierungsvorgang (ca. 17Ah) [1] der Batterie insgesamt 353 Ah entzogen. Drei Phasen lassen sich hier erkennen. Zunächst steigt der Strom bis 90 A. Dies kann auf die noch steigende Elektrolyttemperatur oder an den neuen Gasdiffusionselektroden zurückgeführt werden. Nach ca. einer halben Stunde sinkt der Strom fast linear um 9,7 A pro Stunde ab. Bei 312 Ah, welche einer Entladetiefe von ca. 90 % entspricht, nimmt die Stromstärke rascher exponentiell ab. Der Entladevorgang dauert aber noch 1:30 an, und unterscheidet sich an dieser Stelle von einer Entladung bei konstantem Strom, die in der Regel wesentlich schneller zu Ende geht.

Bei dieser Entladetechnik könnte unter Umständen eine höhere Energieausbeute bzw. Lebensdauer erzielt werden, da die auf das noch aktive Elektrodenmaterial bezogene Stromdichte konstant bleibt.

4 Modellerstellung

4.1 Modell in Gambit

Zunächst wurde das 2D-Elektrodenmodell mit Hilfe der Gambit-Software erstellt und die *Zones* und *Boundary Layers* definiert. Dabei werden die geometrischen Daten des Modells festgelegt und zur späteren mathematischen Modellierung in Fluent in kleine Volumeneinheiten zerlegt (Vergitterung).

Das Modell besteht aus zwei Reaktionsräumen R_1 und R_2 , die als *Fluid-Zone* definiert wurden, weil Fluent volumetrische Reaktionen ausschließlich nur innerhalb von *Fluid-Zonen* berechnen kann. Da man aber auch Feststoffe im Grunde genommen als Flüssigkeiten mit einer sehr großen Zähigkeit betrachten kann, ist dies keine grundsätzliche Beschränkung.

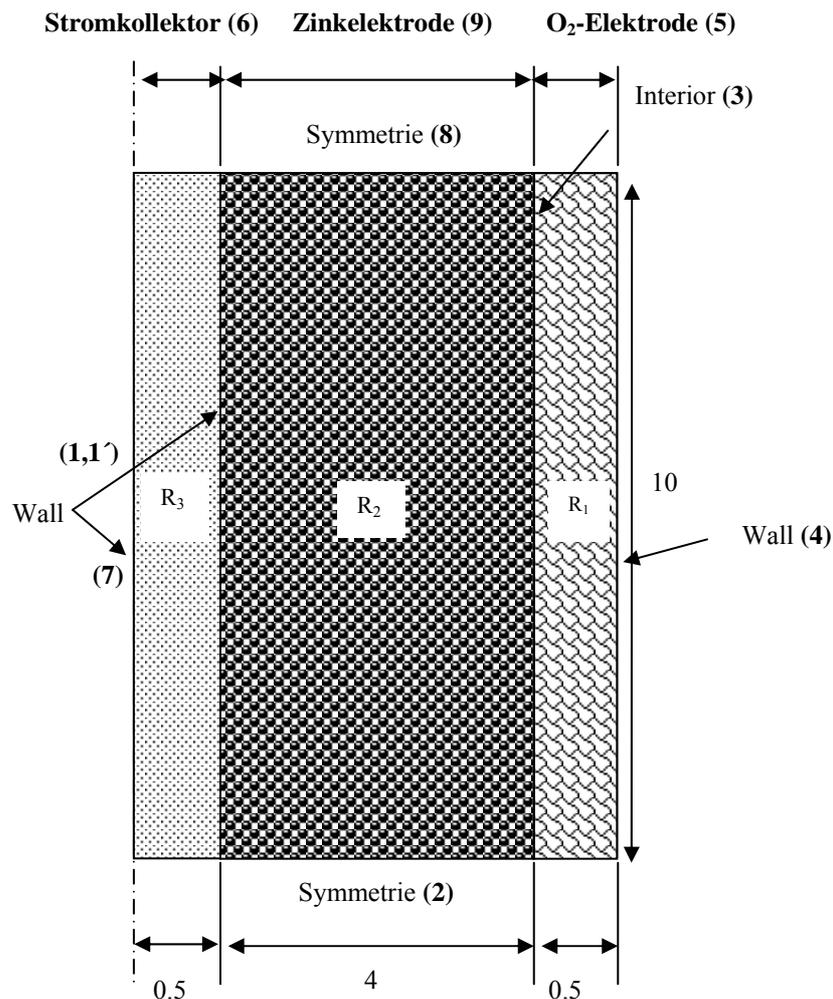


Abbildung 4-1: Batteriemodell in Gambit (Maße in mm)

In R_1 findet die O_2 -Reduktion zu OH^- und in R_2 die Zn-Oxidation zu ZnO statt. Der Raum R_3 stellt den Stromkollektor dar und wurde als *Solid-Zone* definiert.

Dieses Zink/Luft-Batterie-Modell beschränkt sich zunächst auf eine halbe Zelle, deren Symmetrieachse sich am linken Rand des Stromkollektors befindet. Die Breite der gezeichneten Halbzelle entspricht in etwa der einer EFL-Zelle. Zum Vergleich mit Daten aus Experimenten muss die Stromdichte deswegen mit zwei multipliziert werden. Die tatsächliche Fläche einer EFL-Zn-Elektrode beträgt ca. 500 cm^2 . Es ist außerdem darauf zu achten, dass im Batterie-Jargon die Stromdichte bzw. Leistungsdichte eines galvanischen Elementes üblicherweise in $A \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. $W \cdot \text{cm}^{-2}$ ausgedrückt ist. In unserem Modell wird die Stromdichte auf eine Volumeneinheit bezogen. Zur Erweiterung des Modells wurde die obere bzw. untere Kante als *Symmetrie Boundary Layer* definiert.

Das Modell soll nun vergittert werden (Abb. 4-2).

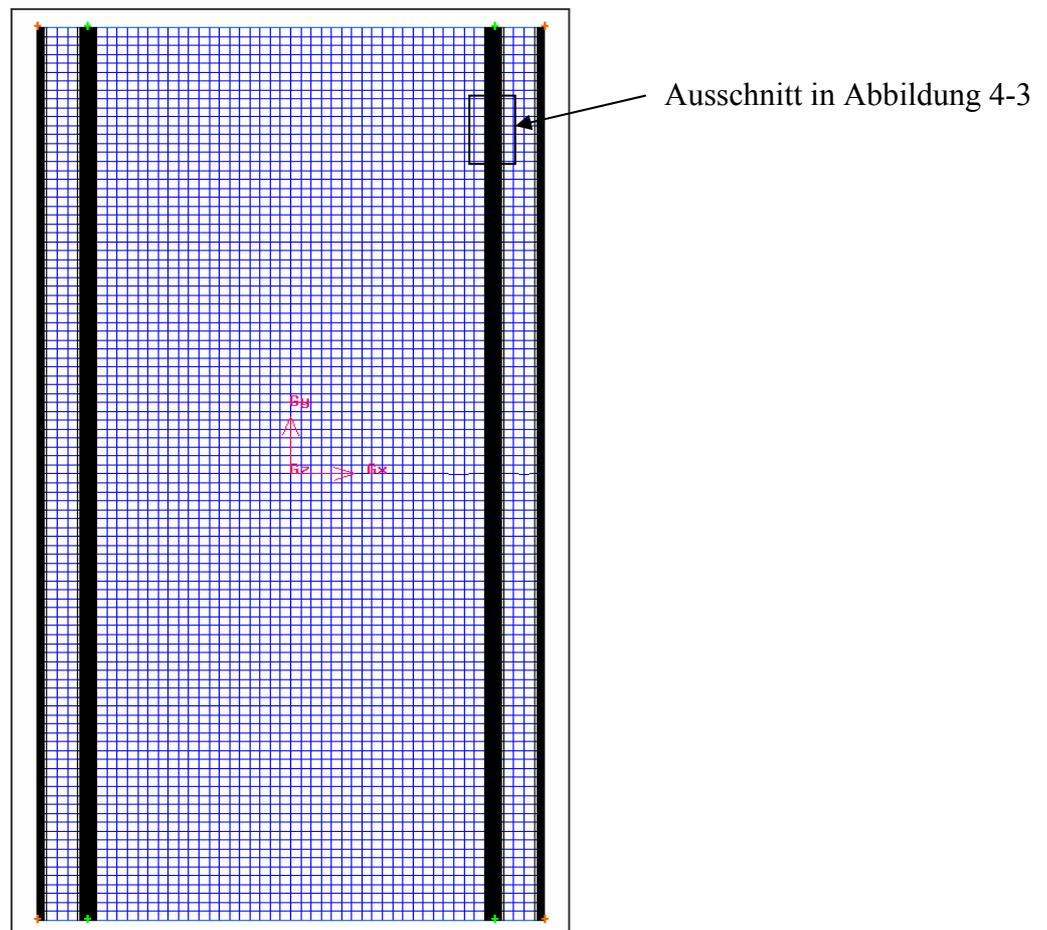


Abbildung 4-2: Vergittertes Modell

Die Vergitterung wurde mit quadratischen Zellen (*Quad-Map*) mit einer Kantenlänge von 0,1mm (*Space*) vorgenommen. Um eine höhere rechnerische Auflösung in kritischen Übergangsbereichen zu erzielen, wurden die Zellen im Grenzschichtbereich (*Boundary Layers*) mit folgendem Wachstumsfaktor versehen:

$$\text{First Row} = 0,0005\text{mm}$$

$$\text{Grow Factor} = 1,2$$

$$\text{Row} = 20$$

Aufgrund der dicht angelegten *Boundary Layers* sind in Abbildung 4-2 schwarze Streifen sichtbar, aus denen ein Ausschnitt in Abbildung 4-3 folgt.

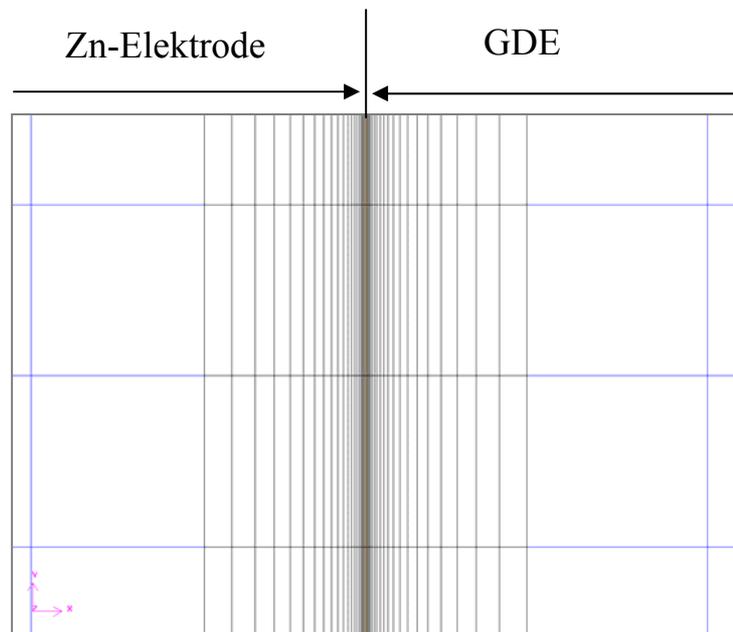


Abbildung 4-3: Detail des *Boundary Layers* Zn-Elektrode /GDE

Als Solver wurde Fluent 5/6 ausgewählt und das Modell als *Mesh-File* exportiert. Die Zahl der entstehenden Volumenzellen betrug insgesamt 16400.

4.2 Modell in Fluent

4.2.1 Parametereinstellung

Parameter wie Reaktionsordnung oder Aktivierungsenergie wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelt (siehe Kapitel 3). Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Literatur herangezogen [4, 8]. Anhand der 2. Simulation wird nun exemplarisch gezeigt, wie die Simulationsparameter implementiert wurden und welche Reihenfolge dabei zu beachten ist. Dabei wird allerdings auf die relevantesten Parameter zur Berechnung volumetrischer Reaktionen eingegangen. Die übrigen Parameter-Einstellungen sind dem Anhang oder dem Fluent-Handbuch zu entnehmen [2].

Define Models

- *Solver*: unsteady, 2nd. order implicit, segregated, 2D
- *Energy Equation*: Yes
- *Viscous*: Laminar
- *Diffusion energy source*: Yes
- *Species Model*:
 - *Model*: Species Transport
 - *Mixture Material*: Zinc-air
 - *Reaktion*: Volumetric
 - *Option*: Diffusion Energy Source
 - *Turbulence-Chemistry Interaction*: Laminar Finite-Rate

Eine Zink/Luft-Batterie kann als ein Reaktor mit abnehmender Zn-Konzentration bzw. zunehmender ZnO-Konzentration betrachtet werden, der also unter instationären Bedingungen läuft. Die Diskretisierung der Zeit wird hier mit dem Implizitverfahren 2.Ordnung vorgenommen. Dabei wird die zeitliche Änderung eines Skalars geschätzt. Das Implizitverfahren ist gegenüber dem Explizitverfahren, das sich auf einen bekannten Wert stützt, sehr stabil aber mit einem höheren Programmieraufwand verbunden [13]. Als Standardsolver bietet Fluent der sogenannten *segregated solver* an, der die entsprechenden Gleichungen sequentiell löst, während der *coupled solver* sie gleichzeitig rechnet. Der letzte wird in der Regel für sehr schnelle kompressibel Medien verwendet [2].

Define Materials:

- *Name:* Zinc-air
- *Material Type:* Mixture
- *Mixture Material:* zinc-air
- *Properties:*
 - *Names:* selected species: O₂, H₂O, OH⁻, Zn, ZnO, N₂
 - *Reaction:* finite-rate
 - Präexponentieller Faktor ($dm^3 / kgmol \cdot s$; $kgmol=1000 mol$):
 - ID1 = 500
 - ID2 = $1 \cdot 10^{+14}$
 - Aktivierungsenergie ($J / kgmol$):
 - ID1: $2.73 \cdot 10^{+07}$
 - ID2: $6.22 \cdot 10^{+07}$
 - *Mechanism:* Reaction-mechs
 - Mechanism ID1: reaction 1
 - Mechanism ID2: reaction 2
 - *Density (kg/m^3):* incompressible-ideal-gas
 - *Cp ($j/kg.K$):* constant = 385 (Zink)
 - *Thermal conductivity ($W/m.K$):* constant = 112 (Zink)
 - *Viscosity ($kg / m.s$):* $1,72 \cdot 10^{+30}$
 - *Mass diffusivity (m^2/s):* dilute-approx:
 - $D_{O_2} = 1 \cdot 10^{-10}$
 - $D_{OH^-} = 5,26 \cdot 10^{-5}$ [4]
 - $D_{H_2O} = 2,26 \cdot 10^{-5}$ [4]
 - $D_{Zn} = D_{ZnO} = N_2 = 0$

Die Verteilung der Reaktionsordnungen der Edukte auf die einzelnen Stoffe wurde einfach nach Gewichtung der stöchiometrischen Faktoren vorgenommen. Damit Stickstoff die Massenbilanz in der Zn-Zone so wenig wie möglich beeinflusst, wurde sein Diffusionskoeffizient, wie bei den Feststoffen auf Null gesetzt.

- **Define operating conditions:** $p = 101325 \text{ Pa}$
- **Define Boundary conditions:**

Die entsprechenden Zonen bzw. Boundary Layers können dank der Numerierung in Abb. 5.1 lokalisiert werden.

- *Ausgang-Zink: Wall (1)*
 - *Thermal*
 - Thermal Conditions: coupled
 - Wall Thickness & Heat generation rate = 0
 - Material: Aluminium
 - *Momentum:* stationary wall, shear Condition: No Slip
 - *Spezies*
 - Reaction: No
 - Spezies Boundary Conditions: all Zero Diffusive Flux
- *Ausgang-Zink shadow: Wall (1')*
 - Thermal condition: coupled
- *Bottom: Symmetrie (2)*
- *Eingang-Zink: Interior (3)*
- *Gde: Wall (4)*
 - Thermal:
 - Thermal Conditions: Temperature
 - Temperature (K): constant = 323
 - Wall Thickness & heat Generation: constant = 0
 - Momentum: Stationary Wall, Shear Condition: No Slip
 - Species:
 - Reaction: No
 - Species Boundary Condition
 - O_2 : Specified Mass Fraction: constant = 1
 - H_2O , OH^- , Zn , ZnO : Zero Diffusive Flux
- *Gde reaction: Fluid Zone (5)*
 - No Source Terms, no Fixed Values
 - Porous zone: surface/volume ratio: 1000 1/m,
 - Reaction: yes
 - Reaction Mechanism: Mechanism 1
- *Stromkollektor: Solid Zone (6)*

-
- Material Name: Aluminium
 - Sources Terms & Fixed Values: No
 - Motion Type: Stationary
 - *Stromkollektor-Ausgang: Wall (7)*
 - Thermal:
 - Thermal Conditions: Temperature
 - Temperature (K): constant = 323
 - Wall Thickness & heat Generation: constant = 0
 - Material Name: Aluminium
 - *Top: Symmetrie(8)*
 - *Zn: Fluid zone (9)*
 - No Source Terms, no Fixed Values
 - Porous zone: surface/volume ratio: 1000 1/m,
 - Reaction: yes
 - Reaction Mechanism: Mechanism 2

Bei der Zuweisung von mehreren Reaktionen (z.B. Mechanismus 2) trat ab und zu folgende Schwierigkeit auf. Nachdem die entsprechenden ID-Nummern eingetragen wurden, erschien im *Boundary Condition*-Menü nur ein Reaktionsmechanismus zur Auswahl. Dies läßt sich beheben, indem man die Datei speichert, schließt und wieder öffnet.

Die Erstellung der Spezies-Liste bzw. die Einbindung neuer Stoffe wie z.B. OH⁻ oder Zn erwies sich als problematisch. In dem Fall sind Feststoffe wie Zn und Zinkoxid in die Liste für Flüssigstoffe einzubetten. Fluent erlaubt keine Reaktion mit Stoffen aus der Feststoff-Liste. Hierbei wurde *carbon-solid c<s>* aus der Data-Base für Flüssigstoffe kopiert, dementsprechend modifiziert und unter Zn bzw. ZnO in der Fluid-Liste gespeichert. Die in *Boundary Condition* eingetragenen Porositätswerte (*surface/volume ratio*) dienen zur Berechnung der Wärmeleitung der Wand und spielen in unserem Modell keine Rolle. Weiterhin können die Porositätswerte der Elektroden (*media porosity*) eingegeben werden [2]. Hier wurde für die GDE-Reaktion- bzw. Zn-Reaktionszone den Wert 1 eingetragen. Der O₂-Massenanteil wurde an der GDE-Wall auf 1 gesetzt.

Solve

Controls: Solution.

Fluent berechnet die Transport-, Reaktions- und Energiegleichung. Die Lösung der partiellen differentialen Gleichungen der Transportgleichung bereitet in der Regel vor allem bei der ersten partiellen Ableitung numerische Probleme. Das Up-Wind-Verfahren hat sich als Diskritisierungsmethode für Diffusionsprobleme bewährt und wurde hier eingesetzt. Nachdem die Lösung anfang zu oszillieren wurden die Unterrelaxationsfaktoren herabgesetzt. Die entsprechenden Werte sowie *Controls*, *Multigrid* und *Limits*-Angaben sind dem Anhang zu entnehmen.

Initialize: All Zones Init

Patch:

- *Zn-Zone*
 - Massenanteil: Zn = 0,98, H₂O = 0,01, OH⁻ = 0,0015
- *GDE-Reaktion*
 - Massenanteil: H₂O = 0,01, OH⁻ = 0,0015

Das *Patch-Tool* ermöglicht die Angabe der Anfangsbedingungen bei t=0. Als Anhaltswerte wurde hier annähernd die Zusammensetzung einer EFL-Zelle mit einem 15%ige KOH-Elektrolyten eingegeben, wobei das Kalium-Ion hier nicht berücksichtigt wurde. Für eine Batterie im geladenen Zustand wird der Zn- bzw. ZnO-Massenanteil auf 0,98 bzw. 0 gesetzt (2. Simulation).

Die Reaktionsgeschwindigkeit steht in engem Zusammenhang mit den jeweiligen Anfangskonzentrationen. Zunächst sind die Anfangswerte der GDE-Reaktionszone zu definieren. Damit die O₂-Reduktion an dem Katalysator überhaupt einsetzt, muss Wasser vorhanden sein. Die Gasdiffusionselektrode besteht hauptsächlich aus einem hoch porösen Graphit. Die Berechnung mit Kohlenstoff erwies sich allerdings als problematisch, so dass c<s> (carbon-solid) nicht in die Stoffliste eingetragen wurde.

Wenn O₂ als Oxidationsmittel verwendet wird, muss in Fluent zur numerischen Vereinfachung der Stoff mit dem größten Massenanteil (hier N₂) am Ende der Stoffliste eingetragen werden. Da die tatsächliche Wasserkonzentration an der Reaktions-Grenzschicht nicht bekannt ist, wurde sie auf einigen Massen-Prozenten (0,01 bis 0,03) festgesetzt.

Die in der Zn-Zone eingestellten Konzentrationen betragen bei $t = 0$ beispielsweise: $Zn=0,95$, $H_2O = 0,01$ und $OH = 0,0015$. An dieser Stelle kann nicht genug betont werden, dass die Simulationsergebnisse in enger Beziehung zu den eingegebenen Anfangswerten stehen (siehe Gleichung 6). Aus reiner mathematischer Betrachtung sollte angesichts einer annähernd Nullter-Reaktionsordnung und einer konstanten O_2 -Konzentration die Sauerstoffreaktions-Geschwindigkeit keiner großen Schwankung unterliegen.

4.2.2 Simulationsparameter

Die Parameter der in diesem Bericht ausgewerteten Simulationen werden nun tabellarisch dargestellt.

	O ₂ -Reduktionsreaktion		Zn-Oxidationsreaktion	
Reaktionsordnung	$a_{O_2} = 0,12$	$b_{H_2O} = 0,15$	$a_{Zn} = 1$	$b_{OH^-} = 2,25$
$E_A / J.kmol^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{+07}$		$6,23 \cdot 10^{+07}$	
$A / dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	500		$1 \cdot 10^{+15}$	
Patch-Werte / Massenanteil	OH ⁻	H ₂ O	Zn	T / [K]
GDE-Reaktionszone	0,15	0,85	-	323
Zn-Zone	-	-	1	323

Tabelle 4-1: Parameter der 1. Simulation (File: Zink-Luft 04.10.03 b)

	O ₂ -Reduktionsreaktion		Zn-Oxidationsreaktion	
Reaktionsordnung	$a_{O_2} = 0,12$	$b_{H_2O} = 0,15$	$a_{Zn} = 1$	$b_{OH^-} = 2,25$
$E_A / J.kmol^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{+07}$		$6,23 \cdot 10^{+07}$	
$A / dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	500		$3 \cdot 10^{+14}$	
Patch-Werte / Massenanteil	OH ⁻	H ₂ O	Zn	T / [K]
GDE-Reaktionszone	0,0015	0,01	-	323
Zn-Zone	0,0015	0,01	0,98	323

Tabelle 4-2: Parameter der 2. Simulation (File: Zn-Luft 12.10.03 a)

	O ₂ -Reduktionsreaktion		Zn-Oxidationsreaktion	
Reaktionsordnung	a _{O₂} = 0,09	b _{H₂O} = 0,18	a _{Zn} = 1,08	b _{OH⁻} = 2,17
E _A / J.kmol ⁻¹	2,73.10 ⁺⁰⁷		6,23.10 ⁺⁰⁷	
A / dm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	200		3.10 ⁺¹⁴	
Patch-Werte / Massenanteil	OH ⁻	H ₂ O	Zn	T / [K]
GDE-Reaktionszone	0,0045	0,03		323
Zn-Zone	0,0045	0,03	0,95	323

Tabelle 4-3: Parameter der 3. Simulation (File: Zink-Luft 14.10.03 e)

5 Simulationsergebnisse

5.1 Simulationsstrategie

Das Funktionsprinzip der Zink/Luft-Batterie lautet: An der O₂-Elektrode wird im alkalischen Elektrolyten O₂ zu OH⁻-Ionen reduziert. Aufgrund des elektrischen Feldes und des Konzentrationsgradienten wandern die Hydroxid-Ionen durch den Separator zur Anode und reagieren mit Zn zu ZnO. Die Entladungsrate der Zn-Elektrode wird hauptsächlich von der Reaktionsgeschwindigkeit der O₂-Reduktion bestimmt. Dieselbe Elektronen- bzw. Strommenge fließt durch Anode und Kathode.

Bei der experimentellen Bestimmung der Modellparameter wurden beide Reaktionen getrennt untersucht. Dabei wurden folgende maximale Stromdichten bei 50 °C gemessen: 30 und 3,5 mA/cm² für die O₂-Reduktion bzw. Zn-Oxidation.

Für die Simulation mit Fluent wurde der präexponentielle Faktor der Sauerstoff-Reduktion als Referenz gewählt: Dies aufgrund einer besseren Reproduzierbarkeit der Messung im Labor zum einen und eines höheren Stromniveau zum anderen. Der präexponentielle Faktor der Zn-Oxidation wurde dann so lange variiert bis der Überschuss an OH⁻ weniger als 1.10⁻²-Massenanteil betrug.

Die wahre Oberfläche der Gasdiffusionselektrode war nicht bekannt. In Anbetracht der gemessenen Oxidationsstromdichten in den Deckschichtdiagrammen (siehe Abb. 4.1), ist ein Rauigkeitsfaktor, welcher dem Verhältnis der wahren Elektrodenoberfläche zur geometrischen Elektrodenoberfläche entspricht, zwischen 200 und 500 realistisch. Die O₂-Reduktion und Zn-Oxidation sind Oberflächenreaktionen, die in Fluent als volumetrische Reaktionen implementiert werden müssen. Porositäts- bzw. Rauigkeitseigenschaften wurden in diesem Modell nicht berücksichtigt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. Stromdichten zunächst auf glatte Elektroden bezogen sind (Porosität=1).

5.2 Zink/Luft-Simulation

Die Simulationsparameter der folgenden Simulation sind aus Kapitel 5.2.2, bzw. dem Anhang zu entnehmen. In diesem Kapitel werden anhand repräsentativer Beispiele die wichtigsten Simulationsergebnisse dargestellt.

5.2.1 Reaktionsgeschwindigkeit

In Abb. 5-1 sind die *Contour*-Plots der O_2 -Reduktion bzw. Zn-Oxidation dargestellt. Beide Bilder wurden zum gleichen Zeitpunkt aufgenommen.

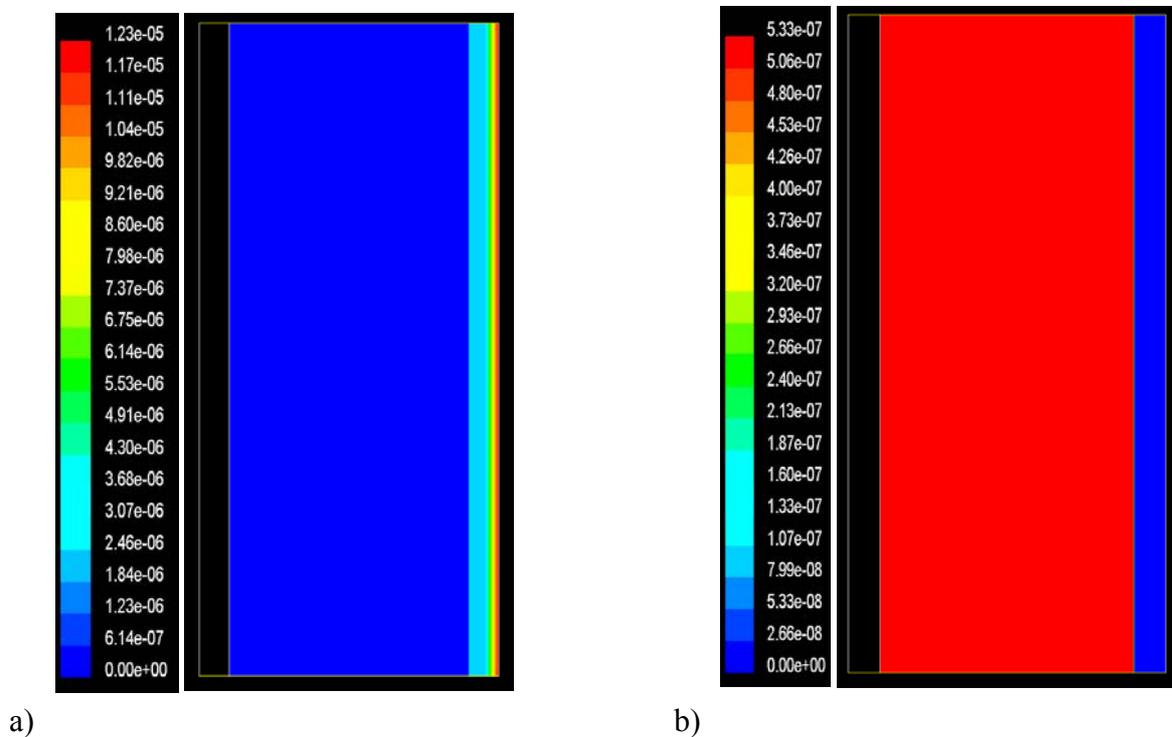


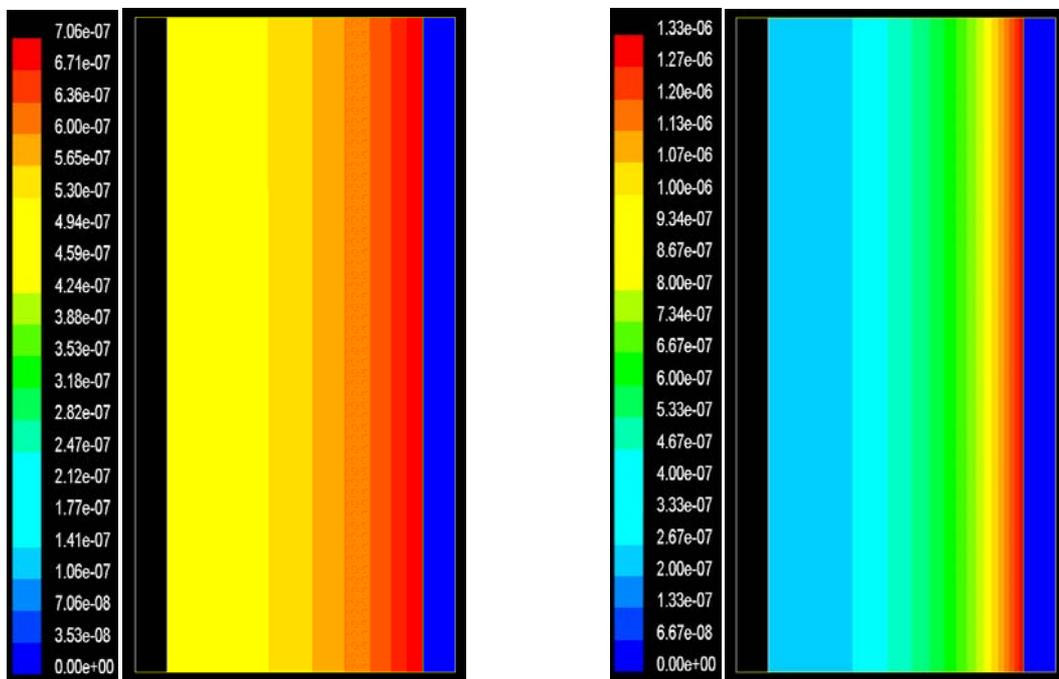
Abbildung 5-1: Reaktionsgeschwindigkeit \hat{R} der O_2 -Red a) bzw. der Zn-Oxydation b)

Der maximale Wert von $1,23 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ wird am rechten Rand der Gasdiffusions-Elektrode erreicht. Die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit im Elektroden-Inneren stellt einen Stromgradienten dar. Dieser ist in der Regel unerwünscht, weil er die Stromausbeute herabsetzt. Die zeitliche Produktion der Hydroxid-Ionen hängt in unserem Modell von den zum Zeitpunkt $t = 0$ vorhandenen und den aus der ZnO-Reaktion entstehenden Wassermolekülen ab. Die ersten Simulationsreihen wurden mit $H_2O = 0,1$ als *Patch*-Wert durchgeführt. Dabei lagen die Reaktionsgeschwindigkeitswerte allerdings bei einer

Größenordnung tiefer als der oben genannte Wert. Laut Stöchiometrie dürfte die gesamte Wasserbilanz vor und nach der Entladung gleich sein. Im realen Betrieb wird die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit mit Sauerstoff in die Batterie eindiffundieren und den durch Verdunstung entstehenden Wasserverlust kompensieren.

In Abb. 6.1 b) ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Zn-Oxidation mit $A = 1 \cdot 10^{+15} \text{ dm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abgebildet. Im Gegensatz zur Sauerstoff-Reduktion verteilt sich die Reaktionsrate regelmäßig über die ganze Elektrodenbreite. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Diffusion der OH^- Ionen wesentlich schneller als deren Verbrauch erfolgt. Der maximale Wert $\hat{R} = 5,33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ist 23 Mal kleiner als der der O_2 -Reduktion. Wenn man aber die Reaktionsgeschwindigkeiten der O_2 -Reduktion und der Zn-Oxidation über die jeweiligen Elektrodenbreiten integriert, dürften die daraus resultierenden Stromstärken zumindest am Anfang d.h. bei maximalen Eduktkonzentrationen annähernd gleich sein. Die Ergebnisse werden später noch genauer vorgestellt.

Folgender Versuch soll demonstrieren, wie sich die Zn-Oxidation-Reaktion verhält, wenn die Aktivierungsenergie herabgesetzt (Abb. 5-2.a) oder der präexponentielle Faktor (Abb. 5-2.b)



a) $A = 1 \cdot 10^{+15} \text{ dm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $E_A = 5 \cdot 10^{+07} \text{ J kmol}^{-1}$

b) $A = 1 \cdot 10^{+20} \text{ dm}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $E_A = 6,22 \cdot 10^{+07} \text{ J kmol}^{-1}$

Abbildung 5-2: Reaktionsgeschwindigkeit der Zn-Oxidation

erhöht wird. An den Temperatur- und O₂-Reaktionsparametern wurde nichts geändert. Es bildet sich eine Reaktionswolke, die im Extremfall aus einem schmalen Streifen besteht und sich im Laufe der Zeit von rechts nach links in Richtung Stromkollektor bewegt. Das Zink wird schichtweise abgebaut.

Die dabei entstehende ZnO-Schicht kann wegen ihrer unregelmäßigen Verteilung die Diffusion der Hydroxid-Ionen im Elektrodeninneren beeinträchtigen, die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur schwächen und den Ohmschen Widerstand erhöhen. Bei zu hohen Stromdichten werden Elektrodengebiete sogar isoliert, so dass ein Teil der Energie nicht mehr zur Verfügung steht. Dies wurde im Kugelhaufenmodell für eine Blei-Elektrode beschrieben [11].

5.2.2 Iterationen

Die Darstellung der *Residual*-Kurven bzw. der numerischen Fehler gibt Auskunft darüber, wie schnell die Lösung der jeweiligen berechneten differentialen Gleichungen konvergiert oder im ungünstigen Fall divergiert. Für eine bessere Übersicht werden in Abbildung 5-3 nur die 200 ersten bzw. letzten Iterationen gezeigt. Während der Simulation wurden die vorgegebenen Konvergenzkriterien bis auf *x-velocity* unterschritten. Sie lagen bei $1 \cdot 10^{-6}$ für die Energiegleichung bzw. bei $1 \cdot 10^{-3}$ für alle anderen Parameter.

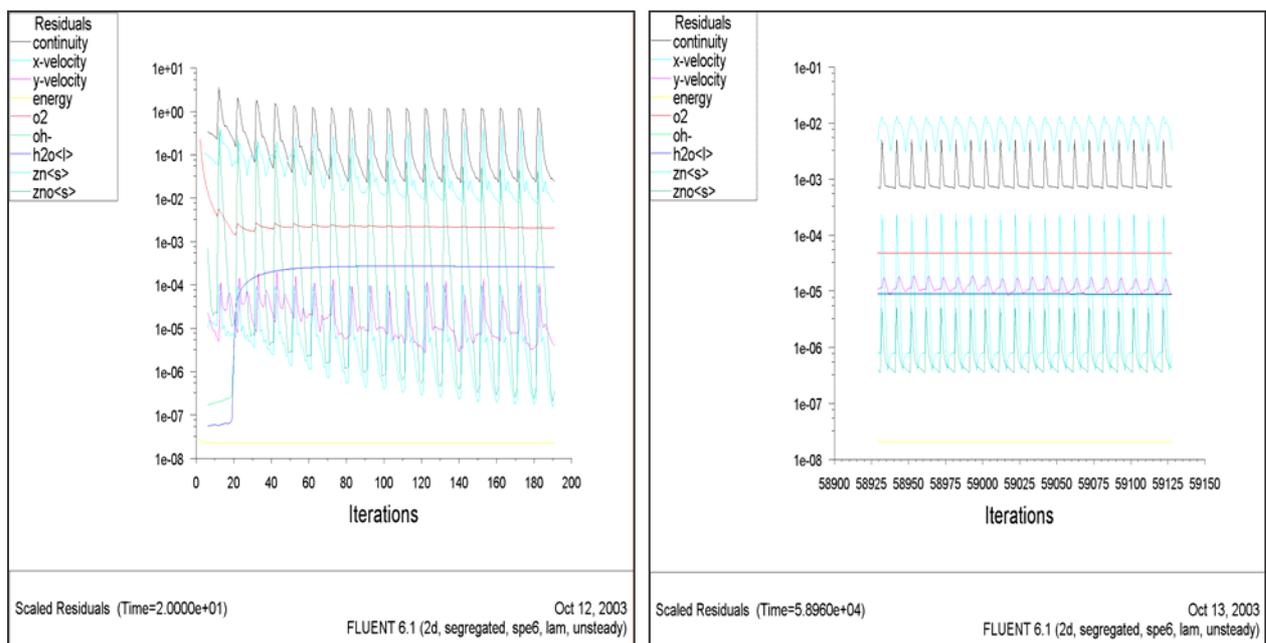
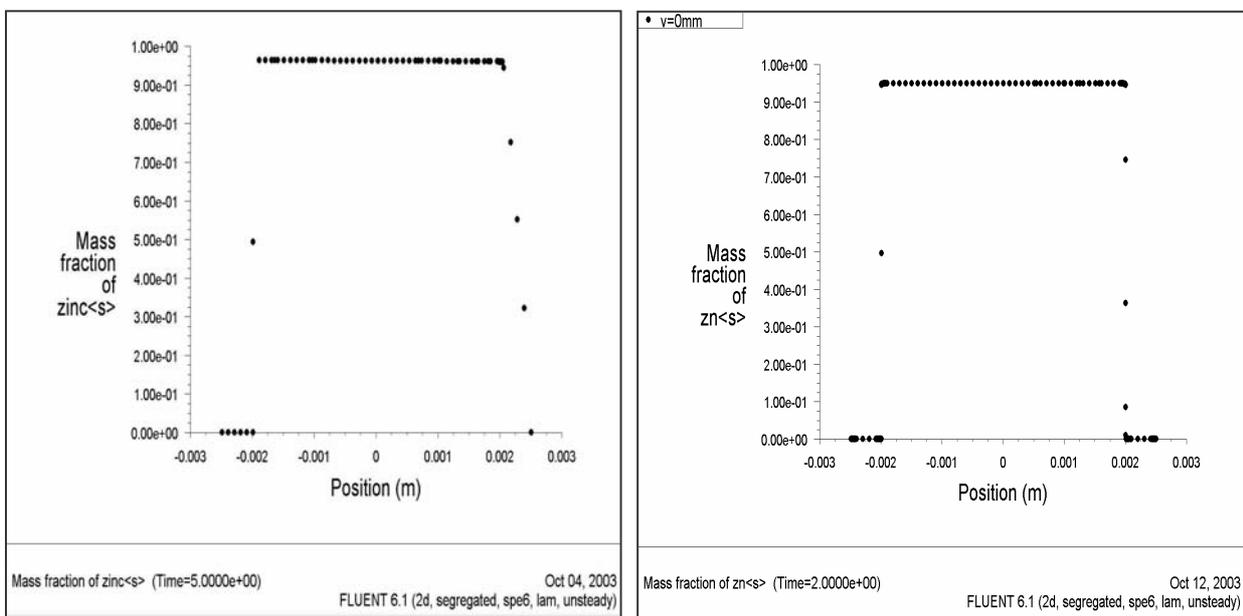


Abbildung 5-3: Darstellung der *Residuals* am Simulationsanfang bzw. -Ende

5.2.3 Spezies

Fluent ist in der Lage, für jeden Stoff, der an der Reaktion im Bulk beteiligt ist, Parameter wie Massenanteil, molare Konzentration, laminarer Diffusionskoeffizient und Enthalpie zu berechnen. In dieser Arbeit wurde zur Beurteilung der Simulation der Schwerpunkt auf die Spezies-Massenanteile gelegt. Fluent bietet die Möglichkeit über das Tool *Animate* in vorgegebenen Zeitabschnitten Zwischenergebnisse zu speichern. Dies ermöglicht während und nach der Simulation eine bessere Verfolgung der Zwischenergebnisse. Bei langsamer Reaktionsgeschwindigkeit wurde z.B. festgestellt, dass der O_2 -Massenanteil in der GDE- bzw. Zn-Zone anstieg und dadurch die Massenbilanz verfälschte. Daraufhin wurde der O_2 -Diffusionskoeffizient von $1 \cdot 10^{-10}$ auf $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ erhöht. Überhöhte Konzentrationen an H_2O oder OH^- sind auch Hinweise auf ungeeignete Parametereingaben.

Nachdem die jeweiligen Zonen den entsprechenden Start-Bedingungen bzw. Massenanteile zugewiesen wurde, nämlich $Zn = 1$ in der Zn-Zone bei $-2 < x < +2 \text{ mm}$, $H_2O = 0,85$ und $OH^- = 0,15$ - Massenanteil in der GDE-Reaktion-Zone bei $2 \text{ mm} < x < 2,5 \text{ mm}$, kann die Simulation gestartet werden (siehe Tabelle 5.1). In Abbildung 5-4 a) ist der Zn-Massenanteil über die ganze Breite der Zn/Luft-Zelle nach 5 Sekunden Iterationszeit dargestellt.



a) mit grober Vergitterung (1.Simulation)

b) mit feiner Vergitterung (2.Simulation)

Abbildung 5-4: Zink-Massenverteilung bei unterschiedlicher Vergitterungen

Man sieht in a), dass Zn trotz einem sehr hohen Viskositätswert in die GDE-Reaktion-Zone eingedrungen ist. Es wurde zunächst versucht diesen Fehler zu beheben in dem einen geringeren Startwert vorgegeben wurde. Das Problem schiente an der Interior-Grenzschicht zwischen den zwei benachbarten Zonen oder an der Vergitterung der *Boundary-Layers* zu liegen.

An der *Wall*-Grenzschicht des Stromkollektors bei $x = -2$ mm, trat aber keine Massenverschiebung auf, so dass es nahe lag dies auf die *Interior*-Grenzschicht zurückzuführen. Unser Modell beruht aber auf einem reaktionsabhängigen Stofftransport zwischen Gasdiffusions- und Zn-Elektrode. Dies erlaubt eine *Wall*-Grenzschicht nicht. Ursprünglich wurde das *Porous-Jump*, das Membran-Eigenschaften besitzt, und als Separator fungieren konnte, in Erwägung gezogen. Davon wurden wir von der Fluent-Online abgeraten, so dass nur die *Interior*-Variante in Frage kam.

In Folge dessen wurde das Modell bzw. die *Boundary Layers* in Gambit optimiert (siehe Abb. 5.3) bzw. dichter gelegt, um die mathematische Auflösung in den kritischen Bereichen zu steigern. In Abb. 5-4 b) sind die Ergebnisse bei $x = 2$ mm leicht erkennbar. Diese Abbildung stellt die Zn-Anfangskonzentration der 2.Messung dar. Diese wird nun anhand der folgenden Abbildung beispielhaft ergänzt. Hierbei wurden folgende Parameter eingegeben:

	O ₂ -Reduktionsreaktion		Zn-Oxidationsreaktion	
Reaktionsordnung	$a_{O_2} = 0,12$	$b_{H_2O} = 0,15$	$a_{Zn} = 1$	$b_{OH^-} = 2,25$
$E_A / J.kmol^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{+07}$		$6,23 \cdot 10^{+07}$	
$A / dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$	500		$3 \cdot 10^{+14}$	
<i>Patch</i> -Werte / Massenanteil	OH ⁻	H ₂ O	Zn	T / [K]
GDE-Reaktionszone	0,0015	0,01		323
Zn-Zone	0,0015	0,01	0,98	323

Tabelle 5-1: Parameter der 2. Simulation

Im Vergleich zur den ersten Simulationen wurde vor allem die Anfangskonzentration (*Patch-Wert*) des Wassers auf ein Prozent reduziert, wobei eine Reduzierung dieser Konzentration um einen Faktor 100 bei einer Reaktionsordnung von 0,15, „nur“ eine Halbierung der Reaktionsgeschwindigkeit ausmacht. Die jeweiligen Massenanteile sind nach ca. 16 Stunden Simulationsdauer in Abbildung 6.4 veranschaulicht. Eine 90 %ige-Entladetiefe wurde

allerdings schon nach etwa 5 Stunden erreicht. Die dazugehörigen Stromwerte können in Abbildung 5-5 entnommen werden. Man sieht, dass die Zn-Oxydation zu Zn-Oxid bei einem Startwert von 98 % beendet ist.

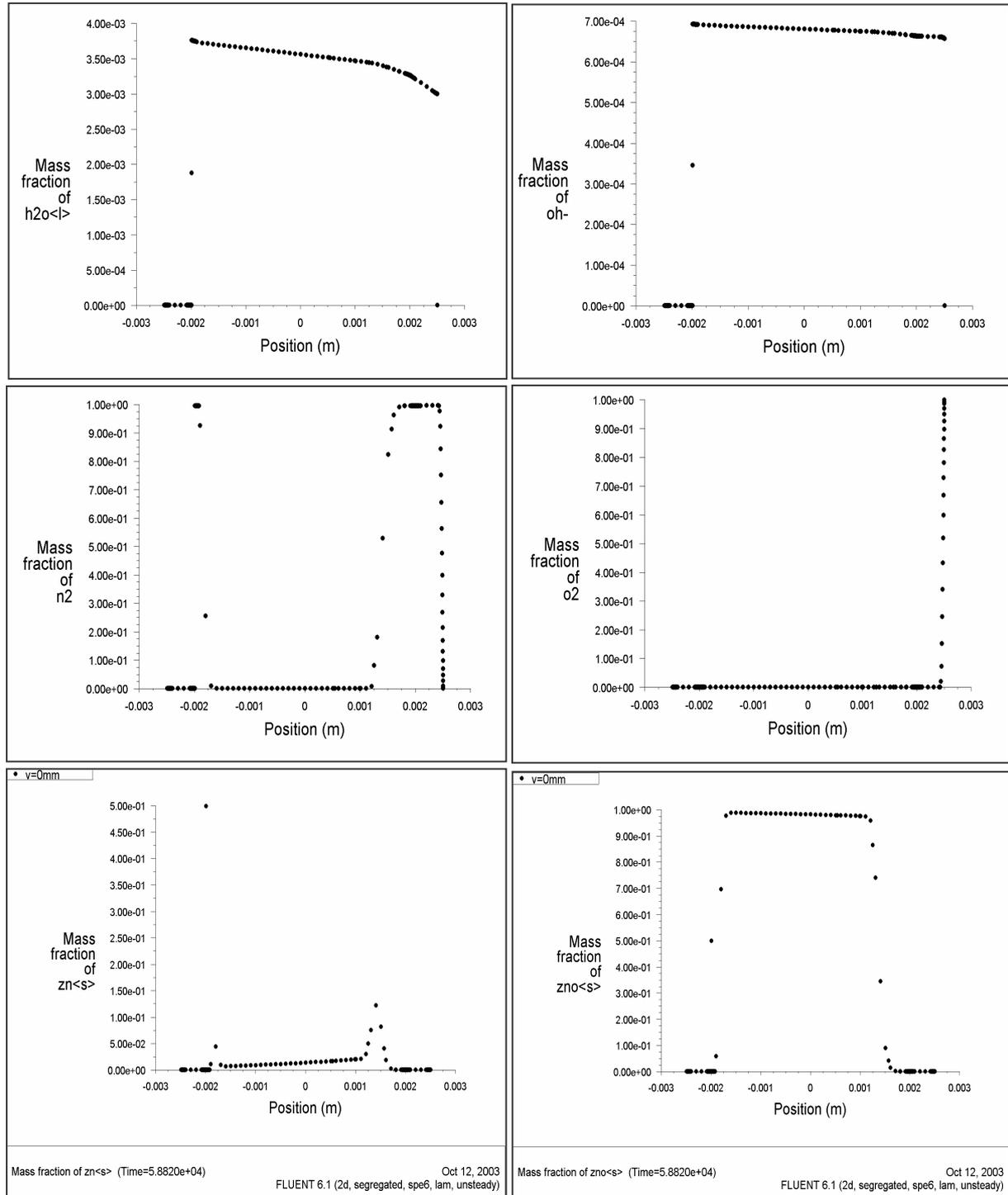


Abbildung 5-5: Massenanteile der verschiedenen Stoffe (2. Simulation)

5.2.4 Entladekurve

Das ursprünglich angestrebte Ziel dieses Modells bestand darin, eine Entladekurve zu simulieren, bzw. ein Spannungszeit-Verlauf zu modellieren. In Fluent wird aber zwangsläufig die Entladespannung über den präexponentiellen Faktor und die Betriebstemperatur festgelegt, so dass indirekt der Strom berechnet wird. Er lässt sich wie in den Grundlagen schon beschrieben (Kap. 2.4) über die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen bestimmen:

Fluent gibt z.B. für die Zink-Oxidation den Mittelwert $R = 5,33 \cdot 10^{-07} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ an (1. Simulation Abb. 6.1 b)). Nach Gleichung (55) ergibt sich für j :

$$J = 2 \cdot 96485,5 \text{ A s mol}^{-1} \cdot 5,33 \cdot 10^{-07} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 0,103 \text{ A dm}^{-3}$$

Die Stromdichte j bezogen auf eine Flächeneinheit lässt sich dann über die Elektrodendicke nach Gleichung (58) herleiten.

Man erhält dann für j :

$$j = 0,103 \text{ A dm}^{-3} \cdot 0,04 \text{ dm} = 4,12 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2} = 4,12 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^2$$

In Abbildung 6.5 ist der aus der Simulation ermittelten Strom-Zeitverlauf der O_2 -Reduktion bzw. Zn-Oxidation aufgezeichnet. Die Stromstärke ergibt sich aus der zweidimensionalen Integration der Reaktionsgeschwindigkeit über die jeweiligen Elektrodenfläche multipliziert mit $2 \cdot F$. Fluent gibt bei der Berechnung folgende Einheiten an:

$$\text{Strom} [\text{A} \cdot \text{dm}^{-1}] = \hat{R}_{\text{zn}} [\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \cdot dx \cdot dy [\text{dm}^2] \cdot 2 \cdot F [\text{A s mol}^{-1}]$$

Die Berücksichtigung der dritten Dimension wird einfach gegeben, indem $dz = 1 \text{ dm}$ eingeführt wird. Abbildung 5-6 stellt also die tatsächliche Stromstärke, die durch die Anode bzw. Kathode fließt. Der Kurvenverlauf der Sauerstoffreduktion weist wie schon angedeutet einen stabilen Verlauf auf. Die Zn-Oxidation zeichnet sich dagegen durch abnehmende Stromwerte aus, die um eine Größenordnung kleiner sind.

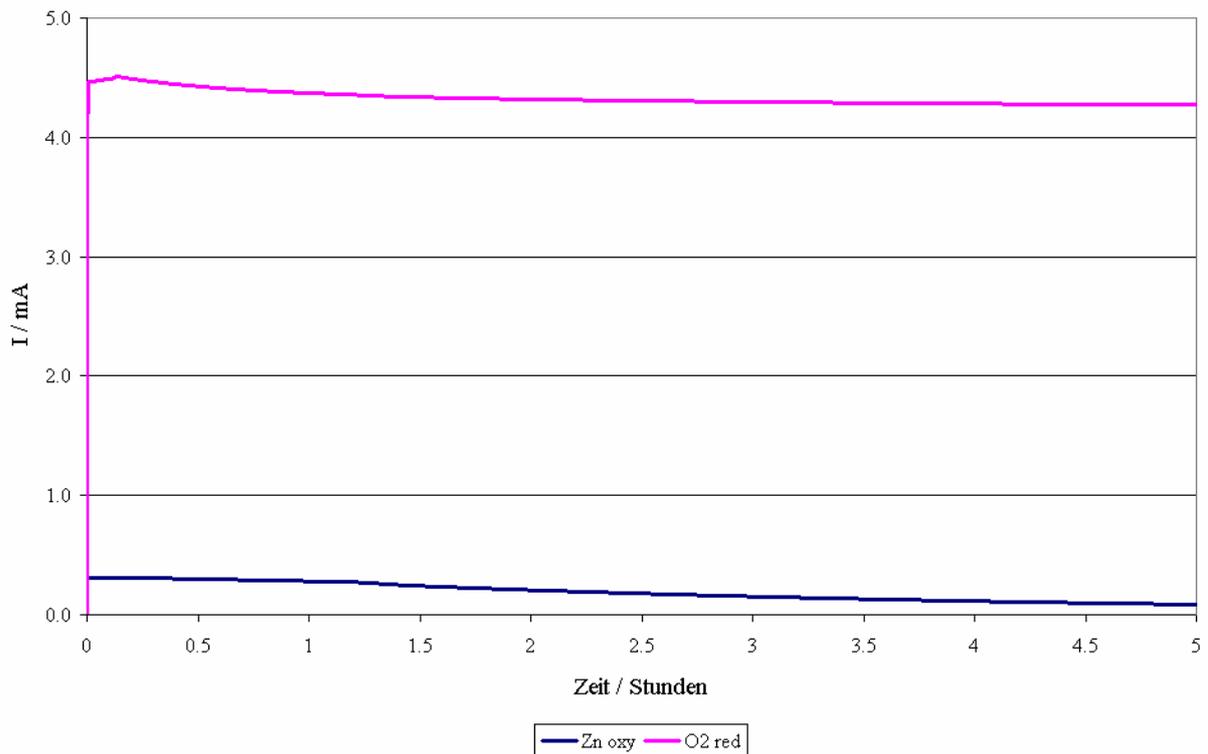


Abbildung 5-6: Strom-Zeit-Verlauf bis 90 % Entladetiefe (2. Simulation)

Um den Zink-Reaktionsstrom auf das Niveau der O₂-Reaktion zu bringen, wurde in der dritten Simulation (Tabelle 6.2) A_{O_2} von 500 auf $200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ herabgesetzt und die Zn-Reaktionsordnung von 1 auf 1,08 erhöht:

	O ₂ -Reduktionsreaktion		Zn-Oxidationsreaktion	
	Reaktionsordnung	$a_{O_2} = 0,09$	$b_{H_2O} = 0,18$	$a_{Zn} = 1,08$
$E_A / \text{J.kmol}^{-1}$	$2,73 \cdot 10^{+07}$		$6,23 \cdot 10^{+07}$	
$A / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	200		$3 \cdot 10^{+14}$	
Patch-Werte / Massenanteil	OH ⁻	H ₂ O	Zn	T / [K]
GDE-Reaktionszone	0,0045	0,03		323
Zn-Zone	0,0045	0,03	0,95	323

Tabelle 5-2: Parameter der 3. Simulation

Innerhalb einer Halbestunde wurde 90 % des Zinks zu ZnO umgesetzt. Die Entladekurve ist in zwei Bereiche aufgeteilt (siehe Abbildung 5-7). Bei hoher Stromstärke verläuft die Kurve beinahe linear und nach ein paar Minuten setzt ein parabolischer Verlauf ein.

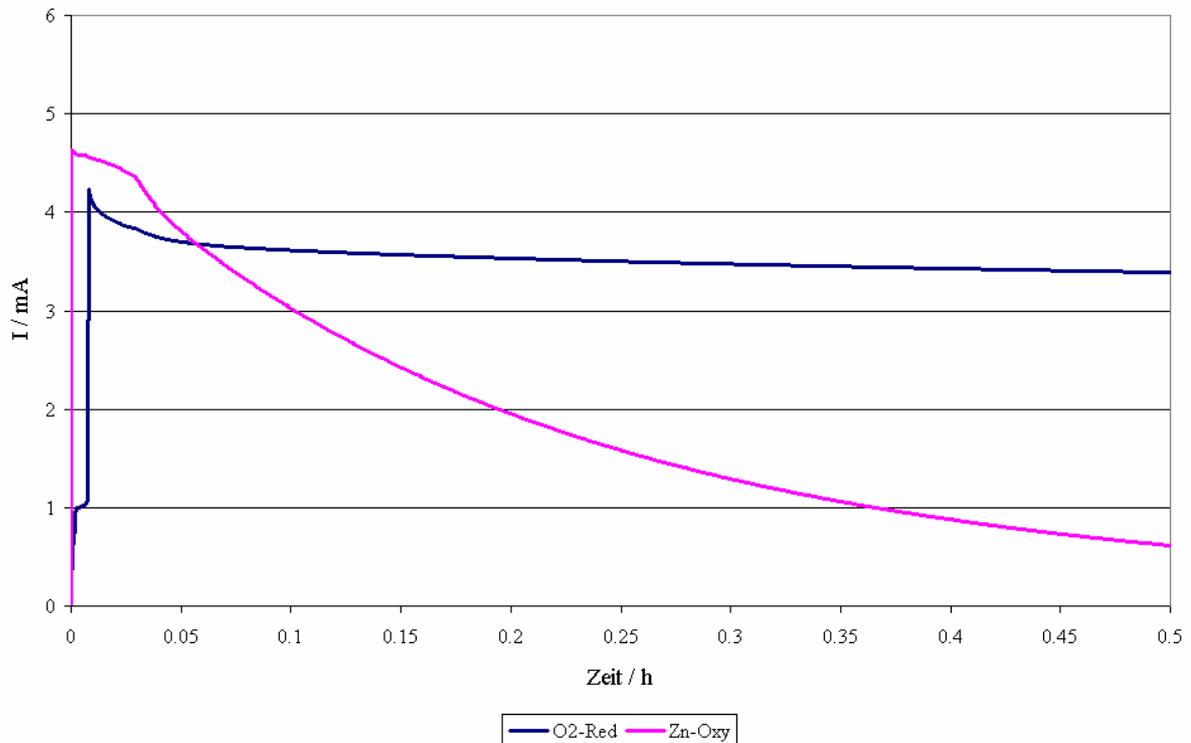


Abbildung 5-7: Strom-Zeit-Verhalten bis 90 % Entladetiefe (3. Simulation)

Dadurch dass die Zn-Oxidation mit einer auf Zink bezogene Reaktionsordnung von 1,08 versehen ist, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei abnehmender Zn-Konzentration dementsprechend mit. Bei einer Halbierung der Zn-Konzentration von 0,90 auf 0,45 Massenanteil wird die Reaktionsgeschwindigkeit halbiert, wenn die OH-Konzentration dabei konstant bleibt.

Im Hinblick auf die Modellvalidierung sollen an dieser Stelle die jeweiligen Stromstärken auf eine Flächeneinheit bezogen werden. Das in Gambit erstellte 2D-Modell stellt den Querschnitt der jeweiligen Elektroden dar und ist ein Maß für das zur Verfügung stehende aktive Material. Zur Berechnung der Stromdichte wird stattdessen die y-z-Ebene herangezogen und für beide Elektroden auf 1 cm^2 gesetzt. In dem Fall sind die jeweiligen Strom- bzw. die Stromdichte-Werte identisch.

5.2.5 Modellvalidierung

In der Batterie wird der Elektronenfluss von der langsamsten Reaktion bzw. der Zn-Oxidation bestimmt. Hierbei wird die 2.Simulation mit der Messkurve verglichen. Die 3. Simulation entspricht einer halbstündigen Entladung und kann deswegen nicht auf die 5,5stündige Messung bezogen werden.

Um die Stromdichte der EFL-Zink-Elektrode auf die der glatten Simulationselektrode anzupassen, wurde die Stromstärke zunächst durch die geometrische Fläche (1000 cm^2) und anschließend den Wert 290 dividiert. Dieser Wert entspricht dann dem Rauigkeitsfaktor der technischen Elektrode. In Abbildung 5-8 sind beide Kurven dargestellt. Die Messung an der Zn-Luft-Batterie unterscheidet sich von der Simulation hauptsächlich darin, dass der exponentielle Verlauf erst nach 4 Stunden einsetzt. Der positive Stromanstieg ist höchstwahrscheinlich auf die Elektrodenaktivierung bzw. noch leicht steigende Elektrolyttemperatur zurückzuführen.

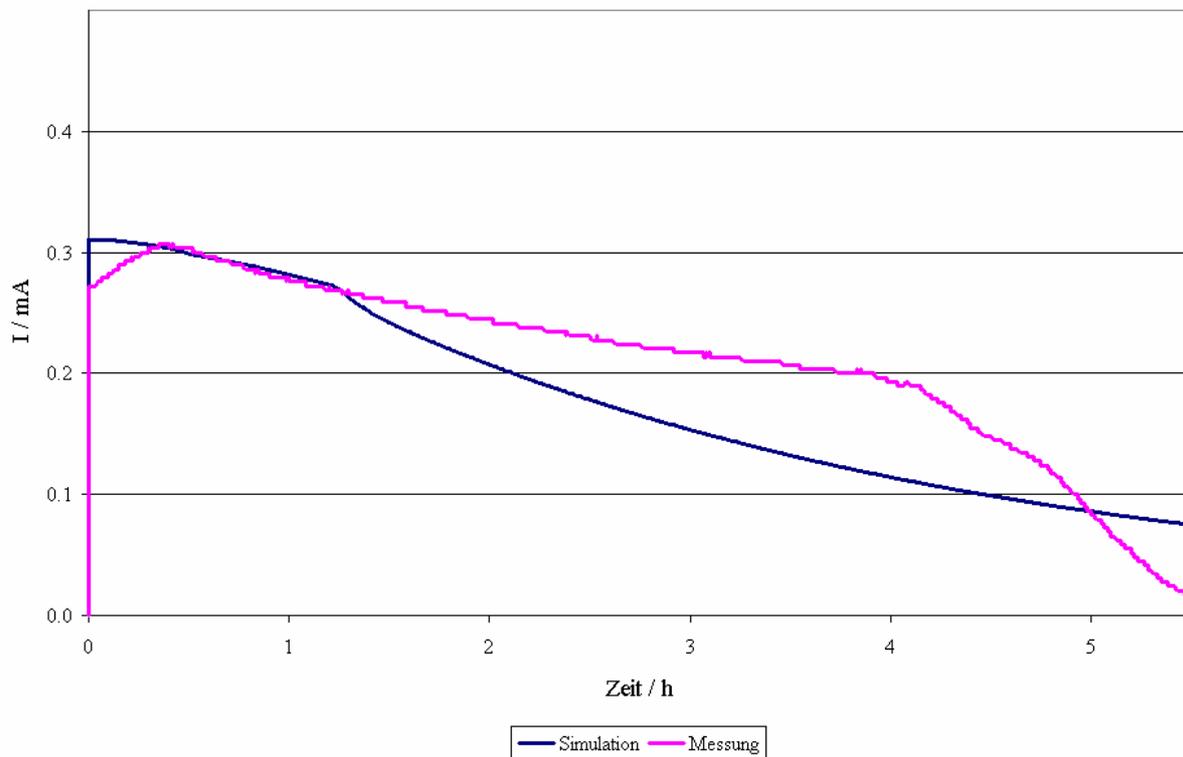


Abbildung 5-8: Vergleich der 2. Simulation mit der Batterie-Messung bis 90 % Entladetiefe

Nach einer Stunde Entladedauer bedarf die Simulation eine Anpassung der Parameter. Leider konnte im Rahmen dieser Arbeit keine bessere Kombination gefunden werden.

Zuletzt stellt sich die Frage, ob der simulierte Strom mit einem Spannungswert korrelierbar ist. Theoretisch lässt sich das Potential aus dem Arrhenius-Plot bei einer definierten Temperatur beliebig ermitteln. Dies aber setzt voraus, dass die aus den Versuchen gewonnenen Ausgleichsgeraden streng parallel und in regelmäßigen Abständen verlaufen. Diese Bedingungen sind bei Zn (siehe Abb. 4.8) nicht erfüllt, so dass eine Extrapolation des Elektrodenpotentials für $A = 1 \cdot 10^{+14} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ praktisch nicht möglich ist. Bei der O_2 -Reduktion konnte hingegen der im Labor ermittelte präexponentielle Faktor A in die Simulation eingesetzt werden. Daraus ergibt sich ein Potential, das schätzungsweise zwischen - 0,14 und - 0,16 V vs. Hg/HgO liegt.

6 Zusammenfassung

In diesem Teilprojekt wurden die O_2 -Reduktion und die Zn-Oxidation-Reaktion in alkalischen Elektrolyten bei 50 °C mit Fluent simuliert und mit einer Messung an der kommerziellen EFL-Zn/Luft-Batterie verglichen. In diesem Modell wurde die Migration nicht implementiert. Im theoretischen Teil wurden zuerst auf die Analogien zwischen chemischen und elektrochemischen Reaktionen sowie auf die Transport-, Diffusion- und Reaktionsgleichung eingegangen. Daraufhin wurde mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes die Stromstärke aus der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt.

Ein 2D-Modell, das der Geometrie einer querschnittenen EFL-Zelle in etwa entspricht, wurde in Gambit erstellt und in Fluent exportiert. Dieses Modell besteht aus einer 4 mm Zink-Elektrode, die zwischen einer 0,5 mm Gasdiffusionselektrode und einem 0,5 mm Stromkollektor positioniert ist. Zur Reduzierung der Zahl der Volumenzellen bzw. Simulationsdauer wurde die Höhe des Modells auf 10 mm beschränkt. In Fluent müssen volumetrische Reaktionen in *Fluid*-Zonen simuliert werden, so dass die Gasdiffusions- bzw. Zinkelektrode als *Fluid*-Zone und der Stromkollektor als *Solid*-Zone definiert wurden. Da beide Reaktionen gekoppelt sind, wurde die Grenzschicht zwischen beiden Zonen als Interior definiert. Ähnlich zum Batterie-Betrieb wurde die Elektrolyttemperatur bei der Simulation auf einem konstanten Wert von 323 K gehalten. Zur Modellvereinfachung wurde die Porosität der Zn-Elektrode bzw. GDE in dieser Arbeit auf 1 gesetzt (glatte Elektrode).

Zur Simulation der Zn/ O_2 -Reaktion wurde in Fluent das *Finite-Rate*-Modell herangezogen. Die Lösung der Transport- bzw. Reaktionsgleichung unter laminaren Bedingungen erfolgt nach Angabe der Reaktionsparameter, wie Stöchiometriefaktor, Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie, präexponentieller Faktor und Diffusionskoeffizienten. Die Aktivierungsenergie, der präexponentielle Faktor sowie die Reaktionsordnung der beiden Reaktionen wurden im Labor an Modellelektroden (glatte Zn-Elektrode, Hauner GmbH und poröse O_2 -Elektrode, PSI) ermittelt und in Fluent eingegeben. Weil der präexponentielle Faktor und die Betriebstemperatur während der ganzen Simulation konstant waren, wird die Batteriespannung indirekt festgelegt, so dass der Strom über die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet wurde.

Aus den experimentellen Daten, ergab sich für die Sauerstoffreduktion bei 50 °C und 0,180 V vs. Hg/HgO ein präexponentieller Faktor A von ca. $500 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einer Stromdichte von ca. 30 mA cm^{-2} . Aufgrund des kleinen Kinetikbereiches der Zn-Oxidation lag die maximale gemessene Stromdichte der Zn-Oxidation bei ca. 3 mA cm^{-2} und - 1,48 V vs. Hg/HgO. Diese Stromdichte entspricht einer Entladung der EFL-Zn/Luft-Batterie bei ca. 1,5 A. Aufgrund dessen wurde als Referenz in Fluent der präexponentielle Faktor der O₂-Reduktion vorgegeben und der präexponentielle Faktor der Zn-Oxidation so lange erhöht, bis sich die Massenbilanz hinsichtlich der OH⁻-Produktion auf dem niedrigsten Niveau befand.

Die Transport-, Reaktions- und Energiegleichungen sowie die jeweiligen Massenanteile wurden mit dem segregated *solver instationär* berechnet. Die zeitliche Diskretisierung wurde mit dem *Up-wind*-Verfahren 2.Ordnung und einer Schrittweite von bis 10 s vorgenommen (2. Simulation). Durch Parameteranpassung konnte die Simulation einer fünfeinhalbstündigen Zn-Elektrode-Entladung mit Fluent simuliert werden. Dabei lag allerdings die Reaktionsgeschwindigkeit der O₂-Reduktion bei einer Größenordnung höher als jene des Zinks. Dies ist in der Literatur bestätigt [4].

Bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit hat die Simulation mit Fluent Stromgradienten im Elektrodenquerschnitt gezeigt. Im Hinblick auf eine Betriebsoptimierung der Batterie sind solche Informationen sehr wertvoll, denn Stromgradienten lassen sich in der Praxis kaum messen und sind in der Regel unerwünscht.

Um einen qualitativen Vergleich mit einer Zn/Luft-Batterie-Entladung zu ermöglichen, wurde der gemessene Strom an den simulierten angepasst, bzw. durch den Wert 290 dividiert, welcher dem Rauheitsfaktor der Zn-Elektrode entspricht. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den Kurven, wobei der Strom schon nach 1:20 h bei der Simulation bzw. nach 4:00 h bei der Messung exponentiell abnahm. Der mit 3 Zellen bestückten EFL-Zn/Luft-Batterie wurde bei 1 V-Zellspannung 353 Ah entnommen.

Im eindimensionalen PSI-Modell [4] wurde das Verhalten der Zink/Luft-Batterie bei einem konstanten Entladestrom simuliert, so dass ein Vergleich mit diesem Modell nicht sinnvoll erscheint. Die Differentialgleichungen wurden mit fortran gelöst. Weitere Ansätze zur Simulation der Zink/Luft-Batterie können in den folgenden Literaturstellen nachgeschlagen werden [15,16,17].

7 Ausblick

In dieser Arbeit [18] wurden die ersten Bausteine der Simulation der chemischen Zn/Luft-Reaktion mit Fluent gelegt. Dabei wurden die Grenzen der CFD-Software Fluent in Hinblick auf die Entwicklung eines Batteriemodells deutlicher.

Das Haupthindernis scheint in erster Linie die Kopplung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit zu sein. Denn in der technischen Batterie bestimmen die während der Oxidation abgegebenen Elektronen die Reaktionsgeschwindigkeit der kathodischen Reaktion. Das heißt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Zn-Oxidation mit der Zeit sinkt, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der O₂-Reduktion dementsprechend folgen.

Der zweite wesentliche Aspekt ist die Betrachtung der Batteriespannung. In den Grundlagen wurde gezeigt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion mit dem Elektrodenpotential verbunden ist (siehe Seite 14). Hierzu müßte statt einem fixen Wert für die Aktivierungsenergie A_E eine potentialabhängige freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_f^\#$ über *User Define Function* (UDF) implementiert werden.

Im experimentellen Teil wurde auf die Problematik der Ermittlung der Arrheniusparameter und Reaktionsordnung der Zn-Oxydation eingegangen. Aufgrund der nicht reproduzierbaren Messung im Labor wurde keine eindeutige Korrelation zwischen Batteriespannung und präexponentiellem Faktor erstellt. Hierbei sollten die Simulationsparameter mit Hilfe der Batteriemessung herangezogen werden.

Bei der Simulation einer Zink/Luft-Batterie sind weitere chemische und physikalische Vorgänge mit Hilfe von UDFs zu berücksichtigen, wie z.B. die Porenstruktur der jeweiligen Elektroden, der steigende Batteriewiderstand, bedingt durch die Umwandlung des Zinks zu Zinkoxid, und anschließend die Elektrolyten- bzw. Separatoreigenschaften. Zur Verfeinerung des Modells könnten noch die Migration sowie der Partialdruck von O₂ in der Luft berücksichtigt werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J.-F. Drillet, J. Tirta; Ermittlung von Kenndaten für ein Zink/Luft-Batterie-Modell, EFRB-Projekt, Masterprojekt, FH-Mannheim, 2003.
- [2] Fluent 6.1 documentation, www.fluent.com
- [3] J.-F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Müller, V. M. Schmidt; Influence of CO₂ on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO₂ filter materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 368-371, 2001.
- [4] E. Deiss, F. Holzer, O. Haas; Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zinc/air battery, *Electrochimica Acta* 47, 3995-4010, 2002.
- [5] P. W. Atkins; *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, 2. Auflage 1996.
- [6] E. Mortimer; *Chemie*, G. Thieme Verlag Stuttgart, 5. Auflage 1986.
- [7] E. Heitz, G. Kreysa; *Grundlagen der Technischen Elektrochemie*, Verlag Chemie, 2. Auflage, 1980.
- [8] C. Haman, W. Vielstich; *Elektrochemie*, Wiley-VCH, 3. Auflage 1998.
- [9] H. Michel; *Fluent-Vorlesungsskript*, FH-Mannheim, 2002.
- [10] S. Müller, F. Holzer, H. Arai, O. Haas, *J. New Mater. Electrochem. Sys.* 2, 227, 1999.
- [11] H. Wenzel; *Batterietechnik*, Band 582, expert verlag.
- [12] K. J. Vetter; *Elektrochemische Kinetik*, Springer Verlag, 1961.
- [13] H. Örtel, E. Laurien; *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, 1995.
- [14] B. Noll; *Numerische Strömungsmechanik*, Springer-Verlag, 1993.
- [15] W. G. Sunu, D.N. Bennion; *J. Electrochem. Soc.* 127, 2007, 1980.
- [16] M. J. Isaacson, F.R. McLarnon, E.J. Cairns; *J. Electrochem. Soc.* 137, 2014, 1990.
- [17] Z. Mao, R.E. White; *J. Electrochem. Soc.* 139, 1105, 1992.
- [18] J.-F. Drillet; Simulation der Zn-Oxidations- bzw. O₂-Reduktionsreaktion in der alkalischen Zn/Luft-Batterie mit Fluent, Masterarbeit, FHTG Mannheim, 2003.

Teil 2 A
Li – Ionen - Batterie

1 Einleitung

Die in den elektrochemischen Zellen gespeicherte Energie wird als theoretischer Wert für die spezifische Energie [Wh kg^{-1}] bzw. die Energiedichte [Wh L^{-1}] angegeben. Ihr Wert wird besonders groß, wenn zwei Elektrodenmaterialien mit großer spezifischer Ladung bzw. Ladungsdichte kombiniert werden und wenn außerdem die Differenz der Elektrodenpotentiale (Zellspannung) groß ist. Leider ist dieser Wert aufgrund von zusätzlichen Bauteilen, welche nicht aktiv zur Energiegewinnung beitragen, wie z.B. Gehäuse, Separator, etc., wesentlich kleiner als der theoretische Wert. Außerdem führen Nebeneffekte wie Wärmeentwicklung zu einem geringeren Wirkungsgrad, so dass als Faustformel etwa ein Fünftel bis zu einem Viertel der theoretisch zu Verfügung stehenden Energiedichte bzw. spezifischen Energie in einer technisch voll entwickelten Batterie realisiert werden kann.

Eine weitere wichtige Kenngröße für Akkumulatoren ist die spezifische Leistung [W kg^{-1}] bzw. Leistungsdichte [W L^{-1}]. Da die Zellspannung zunächst konstant bleibt, entspricht die maximale Leistung der maximalen Strombelastbarkeit der Zelle. Eine hohe Leistung ergibt sich aufgrund schneller elektrochemischer Reaktionen an beiden Elektroden. Typischerweise treten durch die begrenzte Geschwindigkeit des Elektronen- und Ionentransfers innerhalb der Elektrode und an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt Überspannungen auf. Bei erhöhter Stromabnahme sind weitere Verluste durch den Ohmschen Innenwiderstand an Elektrode und Elektrolyt in Kauf zu nehmen. Deshalb wird ein Elektrodematerial verwendet, welches eine möglichst hohe Porosität aufweist, sowie ein gutes Benetzungsverhalten gegenüber dem Elektrolyten. Leider hat eine große Porosität bzw. Oberfläche auch wieder einen Mehreinsatz von nicht aktiven Materialien und damit eine geringere Energiedichte zur Folge. Deshalb muss je nach Einsatzzweck ein Kompromiss hinsichtlich Leistungs- und Energiedichte gefunden werden, unter Berücksichtigung der Sicherheit der Zelle.

Um neue Einsatzgebiete zu erschließen und immer effektiver arbeitende Akkumulatoren zu erhalten, bedarf es jedoch der Forschung und Entwicklung neuer Systeme. Eines dieser Systeme, welche noch nicht all zu lange auf dem Markt vertreten sind, sind Li-Ionen-Akkumulatoren. Sie arbeiten mit nichtwässrigen Elektrolyten, die eine hohe Zellspannung und damit große Energieinhalte ermöglichen. Der hohe theoretische Energieinhalt ist auf die niedrige Li-Äquivalentmasse von $6,94 \text{ g/mol}$ und der damit verbundenen hohen spezifischen Ladung von 3862 Ah kg^{-1} (im Vergleich mit Zn: 820 Ah kg^{-1}) als auch auf das stark negative

Elektrodenpotential (3 - 3.05 V vs. NHE) zurückzuführen [1]. Die Einsatzgebiete solcher Hochenergiebatterien sind sehr vielfältig und werden im allgemeinen Teil „Grundlagen“ aufgeführt.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Batterie

Akkumulatoren mit wässrigen Elektrolyten sind schon seit langer Zeit auf dem Markt. Zu ihnen gehören z.B. Blei-, Nickel-Cadmium-Batterie oder die Alkali-Mangan-Zelle. Diese sind schon erheblich weiterentwickelt worden und behaupten noch heute einen großen Teil des Batteriemarktes. Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wurden Systeme mit nicht wässrigen Elektrolyten erforscht. Dazu gehören u.a. die Lithium-Ionen-Zelle oder auch der Hochtemperatur Natrium-Nickelchlorid-Akkumulator (ZEBRA). Besonders vielfältig einsetzbar ist der Lithiumakkumulator, der den herkömmlichen Systemen immer mehr Marktanteile nimmt. Einsatzgebiete sind z.B. Mobiltelefon, Laptop, Camcorder und elektrisch betriebenes Fahrzeug.

Es gibt verschiedene Typen von Lithiumakkumulatoren. Ein Beispiel ist eine Batterie mit metallischem Lithium als negative Aktivmasse. Der wesentliche Vorteil bei der Verwendung von Lithium als negative Aktivmasse beruht sowohl auf der niedrigeren Äquivalenzmasse und der damit verbundenen hohen spezifischen Ladung als auch auf dem stark negativen Elektrodenmaterial. Leider besitzt Li-Metall eine sehr niedrige Schmelztemperatur (180 °C), die mit dem hoch reaktiven Elektrolyt zur Explosion führen kann. Viele Hersteller haben sich deshalb von dieser Technologie distanziert und sich auf die Li-Ionen-Zelle konzentriert.

Dabei wird auf das metallische Lithium vollständig verzichtet. Statt dessen werden so genannte Wirtmaterialien für die Li-Ionen verwendet, die wiederum die theoretische spezifische Ladung beträchtlich herabsetzt. Für die negative Elektrode hat sich graphitischer Kohlenstoff bewährt und bildet in der Regel mit den Li-Ionen beim Laden eine LiC_6 -Einlagerung. Das niedrige Atomverhältnis 1:6 hat eine geringe Struktur- bzw. Volumenänderung der Elektrode (~10%) zur Folge und ermöglicht eine sehr hohe Zyklenzahl (>1000) [2].

Die positive Aktivmasse bilden beispielsweise LiMO_2 -Verbindungen ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$). Diese übernehmen bei der Ladung die Funktion der Lithiumquelle. Außerdem verfügen sie über ein hohes Redoxpotential für die reversible Lithiumabgabe. In Verbindung mit einer

negativen Graphitelektrode gewährleistet die positive Aktivmasse eine hohe Zellspannung ($> 3\text{V}$). Wässrige Elektrolyten, die zur Wasserzersetzung bei $U > 1,5\text{ V}$ neigen, kommen deswegen für diese Anwendung nicht in Frage.

Deshalb werden in Lithium-Ionen-Zellen Salzen in organischen Lösungsmitteln als Elektrolyt eingesetzt. In kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen werden hauptsächlich Flüssigelektrolyte auf der Basis aprotischer organischer Donorlösungsmittel wie Ethylenkarbonat oder Propylencarbonat verwendet, welche gut lösliche Lithiumsalze mit großen Anionen, z.B. LiPF_6 , LiBF_4 oder $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$, enthalten. Weil die Viskosität eines solchen Elektrolyten bei tiefen Temperaturen zu hoch ist, wird meist noch eine niedrigviskose, aber leichter flüchtigere und entflammbarere Komponente wie Dimethylkarbonat oder Diethylcarbonat beigemischt. Da der Elektrolyt selbst nicht an den Teilreaktionen des Lade/Entladeprozesses teilnimmt, stellt er eine inaktive Masse dar. Er kann deshalb in sehr dünnen Schichten ausgelegt werden.

Ein anderer wichtiger Aspekt sind die Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dort bildet sich ein Belag auf der Elektrodenoberfläche, welcher die Elektrode vor Korrosion schützt. Leider schadet dies oft der Durchlässigkeit der Li^+ - Ionen. Der Belag bildet sich während der ersten Ladung des Akkumulators und erzeugt irreversible Material- und Ladungsverluste. Auch ein Großteil der Selbstentladung ist auf solche irreversiblen Reaktionen zurückzuführen. Die dadurch auftretenden Verluste stehen im Folgezyklus nicht wieder vollständig zur Verfügung. Aufgrund der hochreversiblen Li^+ -Einlagerungsreaktion sind trotzdem von bis 1000 Tiefentladezyklen möglich. Die Geschwindigkeit der Ein- und Auslagerung ist jedoch durch den langsamen Transport von Lithiumkationen in den jeweiligen Festkörperelektroden begrenzt. Deshalb werden Dünnschichtelektroden eingesetzt, mit denen der Li-Ionen-Akku im Vergleich zu anderen Akkumulatoren eine sehr gute spezifische Energiedichte erzielt.

Die Sicherheit ist ein weiterer wichtiger Aspekt bei den Li-Ionen-Akkumulatoren. Da sie sehr hohe Energiedichten aufweisen und reaktive Komponenten beinhalten, müssen sie vor der Einführung in den Markt einigen Tests unterzogen werden. So wird z.B. die Empfindlichkeit gegenüber Feuer, Hitze oder mechanischer Gewalt geprüft.

Besonderes Augenmerk muss auf die hochreaktiven Elektroden gelegt werden, welche nur kinetisch, d.h. durch passivierende Schichten, vor einer Reaktion mit dem leicht entflammaren organischen Elektrolyten, geschützt werden muss. Deshalb sollte darauf geachtet werden, dass im Betrieb keinerlei Beschädigung dieser Schichten auftritt, also z.B. Überladung/Überentladung. Der Überladungs- und Überentladungsschutz der wässrigen Elektrolyte, basierend auf Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, kann nämlich in organischen Systemen nicht realisiert werden. Deshalb muss bei solchen Prozessen eine elektronische Überwachung bzw. Regelung stattfinden. Zur zusätzlichen Sicherung dient ein Sicherheitsventil [2].

2.2 Elektrochemische Reaktionen von Li-Ionen-Batterien

Beim Entladen finden an den jeweiligen Elektroden folgende Reaktionen statt:

Negative Elektrode:



Positive Elektrode:



Beim Laden werden folgende Umkehrreaktionen ermöglicht:

Negative Elektrode:



Positive Elektrode:



Beim Laden werden Li^+ -Ionen und die entsprechenden Elektronen aus der positiven in die negative Elektrode „gepumpt“. Beim Entladen kehrt sich der Prozess unter Energieabgabe um. Hier bilden die Wirtelektroden die redoxaktiven Komponenten in der Zelle [2] (siehe Abb. 2-1). Bei der hier untersuchten Saft-Zelle wird Ni als Metall in der positiven Elektrode verwendet.

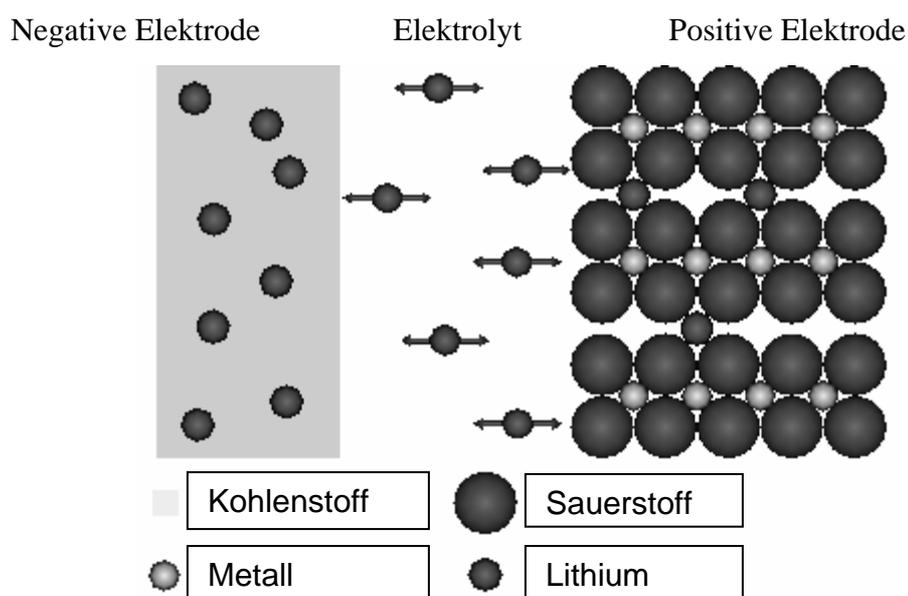


Abbildung 2-1: Prinzipskizze einer Lithium-Ionen-Zelle (aus [2])

3 Versuchsaufbau und Herstellerdaten

3.1 Versuchsaufbau

In Abbildung 3-1 ist nun der Teststand abgebildet. Nähere Informationen über die eingebauten Sicherheitseinrichtungen können aus [10] bezogen werden.

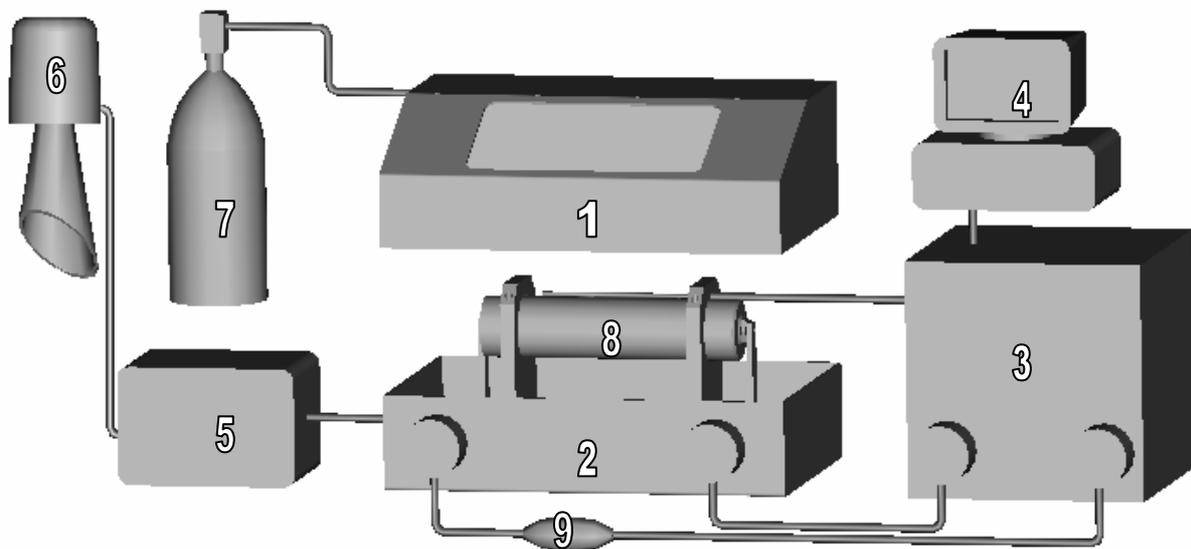


Abbildung 3-1: Aufbau des Teststandes

- 1: Obere Wanne bzw. obere Gehäusehälfte
- 2: Untere Wanne bzw. untere Gehäusehälfte
- 3: Steuereinheit
- 4: Computer
- 5: Zusätzliche Temperaturüberwachung mit Alarmfunktion
- 6: Optischer und akustischer Alarmgeber
- 7: Feuerlöscher
- 8: Li-Ionen Akkumulator
- 9: Sicherung (innerhalb des Gehäuses montiert)

3.2 Herstellerdaten

In diesem Projekt handelt es sich um eine für elektrische Fahrzeuge konzipierte zylindrische Zelle, deren negative Elektrode aus Kohlenstoff mit eingelagerten Li^+ -Ionen (Li_xC_n) besteht. Der Hauptbestandteil der positiven Elektrode basiert auf Nickeldioxid (Li_xNiO_2).

Hersteller	Firma SAFT (Frankreich)
Typ	Element HE G4 N E06557
Nennspannung	3,6 V
Kapazität	38 Ah
Spezifische Energie	144 Wh kg^{-1}
Energiedichte	308 Wh L^{-3}
Spezifische Leistung	300 W kg^{-1} bei 80 % DOD
Leistungsdichte	642 W L^{-3} bei 80 % DOD
Elektrolyt	LiPF_6
Lösungsmittel	Propylen-, Ethylen-, Dimethyl- und Vinylen-Carbonat
Abmaße	$\varnothing 54 \times 220 \text{ mm}$
Gewicht	1,07 kg

Tabelle 3-1: Herstellerdaten der Li-Ionen-Zelle [3]

Mit 38 Ah handelt es sich laut Saft um eine Sonderserie. Die Nennkapazität des kommerziellen Nachfolgemodells beträgt ca. 41 Ah.

4 Ergebnisse

4.1 Testreihe und Standardladevorgang

Die ersten Tests sahen Entladungen bei verschiedenen Entladestromstärken vor. Der zweite Teil der Testreihe bestand aus Aufnahmen von Strom-Spannungskurven. Nach den Versuchen wurde die Zelle wieder aufgeladen. Der Ladevorgang wurde von der Firma SAFT vorgegeben und immer nach dem gleichen Schema durchgeführt (siehe Ladeprogramm).

Am Anfang wird die Zelle mit einem Ladestrom von 9 A aufgeladen, bis die vorgegebene Zellspannung von 3,8 V erreicht wird (siehe Abbildung 4-1). Dann wird der Ladestrom gesenkt und es wird wieder bis zu einer bestimmten Zellspannung geladen. Zum Abschluss wird die Zelle dann mit einem Ladestrom von 1 A eine Stunde lang geladen, ohne dass die Zellspannung begrenzt wird.

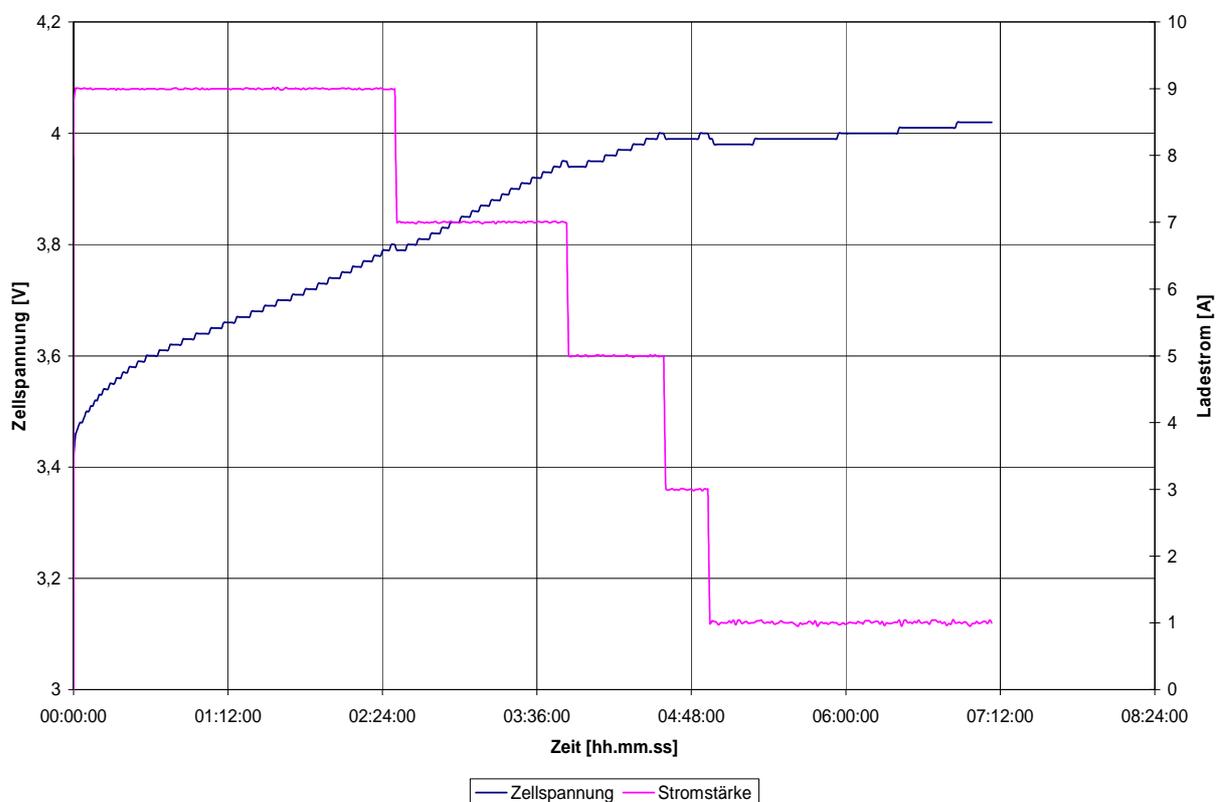


Abbildung 4-1: Standardladevorgang

4.2 Entladekurven

In diesem Kapitel werden die gewonnenen Daten der Lithium-Ionen-Zelle ausgewertet. Die ersten Messungen bestanden, wie schon vorher gezeigt, darin, den Akkumulator bei verschiedenen Stromstärken zu entladen und dabei den zeitlichen Verlauf der Zellspannung aufzunehmen. Diese Messungen wurden bei sechs verschiedenen Entladeraten durchgeführt.

Entladerate	Entlade Strom	Benötigte Zeit
C5	7.6 A	5 h
C3	13 A	3 h
C2	19 A	2 h
C1	38 A	1 h
C0.5 oder 2C	76 A	30 min
C0.2 oder 5C	114 A	12 min

Tabelle 4-1: Entladeströme

Diese Daten ergeben sich aus der Nennkapazität des Akkumulators und der vorgegebenen Entladerate. Die Firma SAFT gibt für die vorliegende Zelle eine Nennkapazität von ca. 38 Ah an. Bei einer zweistündigen Entladung (C2) folgt daraus ein Entladestrom von 19 A. Im Batterie-Jargon wird eine halbstündige Entladung entweder mit C0.5 oder 2 C bezeichnet.

Die aus den Versuchen erhaltenen Daten sind in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt. Alle Messungen wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit zweimal durchgeführt. Da sich aber die Ergebnisse nur gering und meistens gar nicht verändert haben, ist hier jeweils nur eine Messung aufgezeigt.

Die in Abbildung 4-2 dargestellten Kurven zeigen die verfügbare Kapazität in Abhängigkeit der Entladeströme und die dazugehörigen Zellspannungen. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die Kapazitätsschwankungen relativ niedrig sind. Bei der schnellsten Entladung (C 0,3) sind es immer noch 37,51 Ah, bei der langsamsten Entladung sind es 38,22 Ah. Dies repräsentiert einen Unterschied von 0,71 Ah oder einen Kapazitätsverlust von 1,86 %.

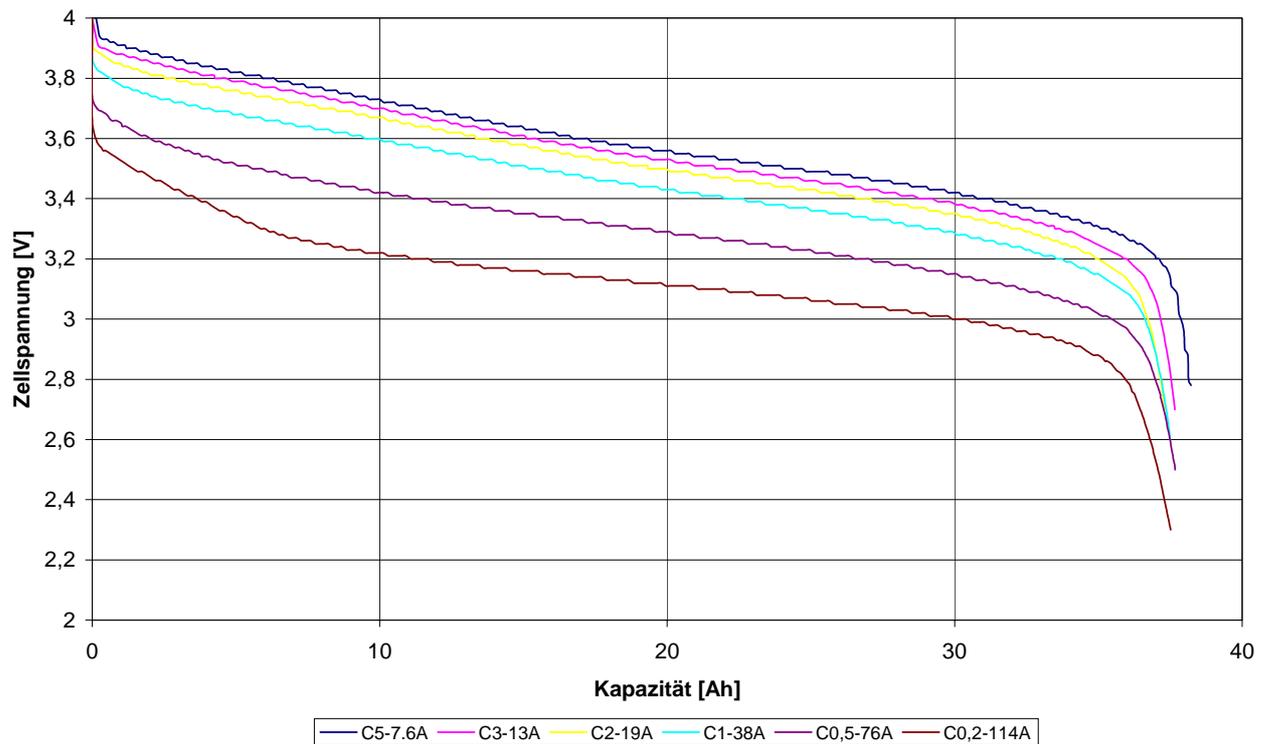
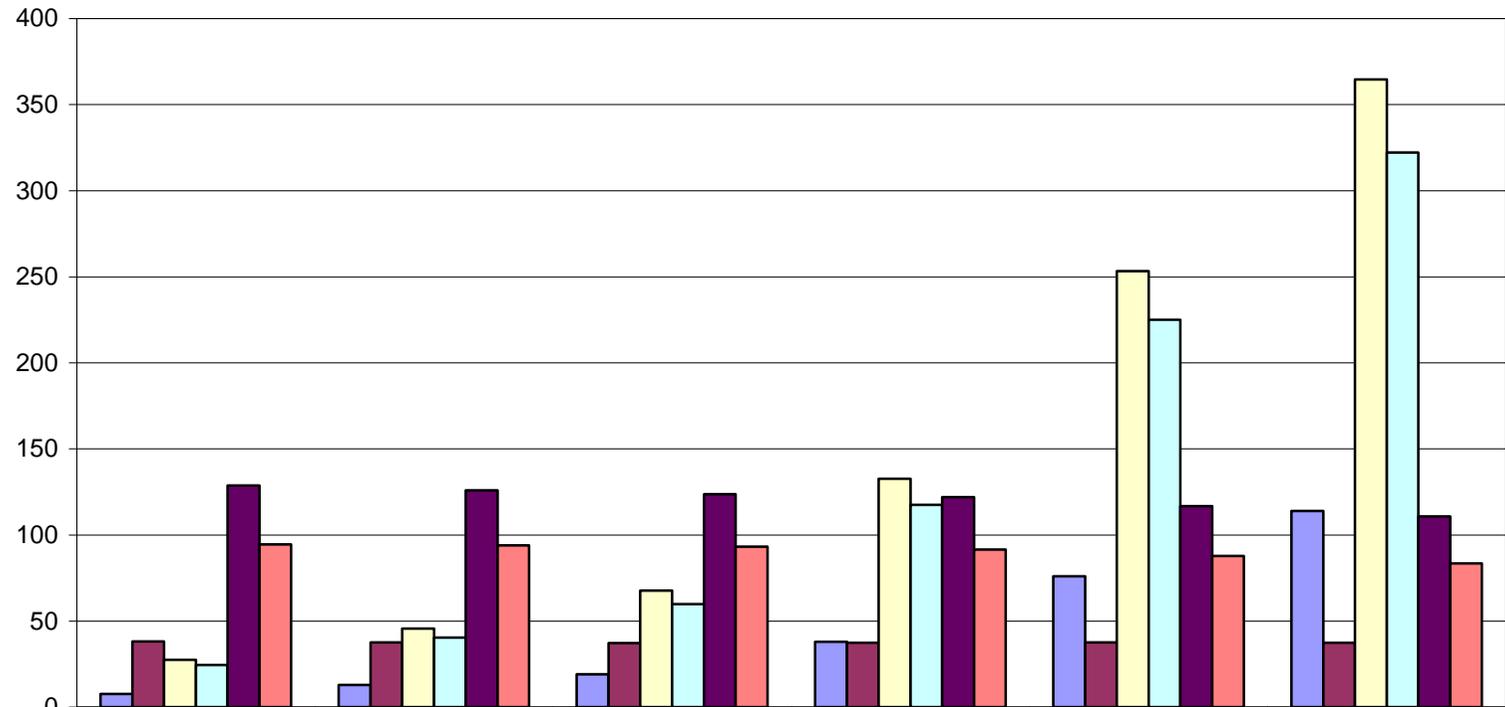


Abbildung 4-2: Zellspannung in Abhängigkeit von der Kapazität bei verschiedenen Entladeströmen

Abbildung 4-3 gibt einen Überblick über den Verlauf der aufgenommenen Daten bei den verschiedenen Entladeströmen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Zellspannung auch bei hohen Entladeströmen stabil bleibt. Bei der C0.3 Entladung wurde immer noch ein Energienutzungsgrad von 83,4 % erreicht. Die Energiedichte nimmt von 128,8 Wh bei C5 auf 110,7 Wh bei C0.3 ab. Dabei wurde eine maximale spezifische Zelleistung von $322,2 \text{ W kg}^{-1}$ bei 80 % DOD erreicht.

Abbildung 4-3: Ergebniss-Übersicht der 38 Ah Li-Ionen-Zelle

38 Ah Li-Ionen-Zelle Typ (HE44, SAFT)



Entladestrom [A]	7,6	13	19	38	76	114
Kapazität [Ah]	38,2	37,7	37,3	37,5	37,6	37,5
spez. Leistung bei 10% DOD [W/kg]	27,5	45,7	67,7	132,7	253,4	364,7
spez. Leistung bei 80% DOD [W/kg]	24,5	40,4	59,9	117,5	225,1	322,2
spez. Energie [Wh/kg]	128,8	126,0	123,7	121,9	116,8	110,7
Energienutzungsgrad [%]	94,6	93,9	93,1	91,4	87,7	83,4

4.3 Strom-Spannungskurven

Der zweite Teil der Versuche stellte die Aufnahme von Strom-Spannungskurven dar. Auch hier wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit die Messungen vier Mal durchgeführt, was aber immer zu den gleichen Ergebnissen führte. Deshalb wird auch hier nur auf eine Messung näher eingegangen.

Zur Aufnahme der Strom-Spannungskurven wurde bis zu den Entladetiefen zwischen 0 % DOD und 90 % DOD in 10 % Schritten entladen. Dann wurde die Zelle mit Strömen von 10 bis 110 A je 5 sec belastet. Dazwischen gab es jeweils eine Pause von 5 sec bei 0 A. Bis zu den unterschiedlichen Entladetiefen wurde mit einem Entladestrom von 7,6 A (C5) entladen.

Die nachfolgenden Abbildungen sollen den Verlauf der Strom-Spannungskurve über die Zeit zeigen. Die Abbildung 4-4 stellt die vollständige Entladung mit U-I- Messung dar. Abbildung 4-5 zeigt vergrößert den dazugehörigen Ausschnitt bei 80 % DOD.

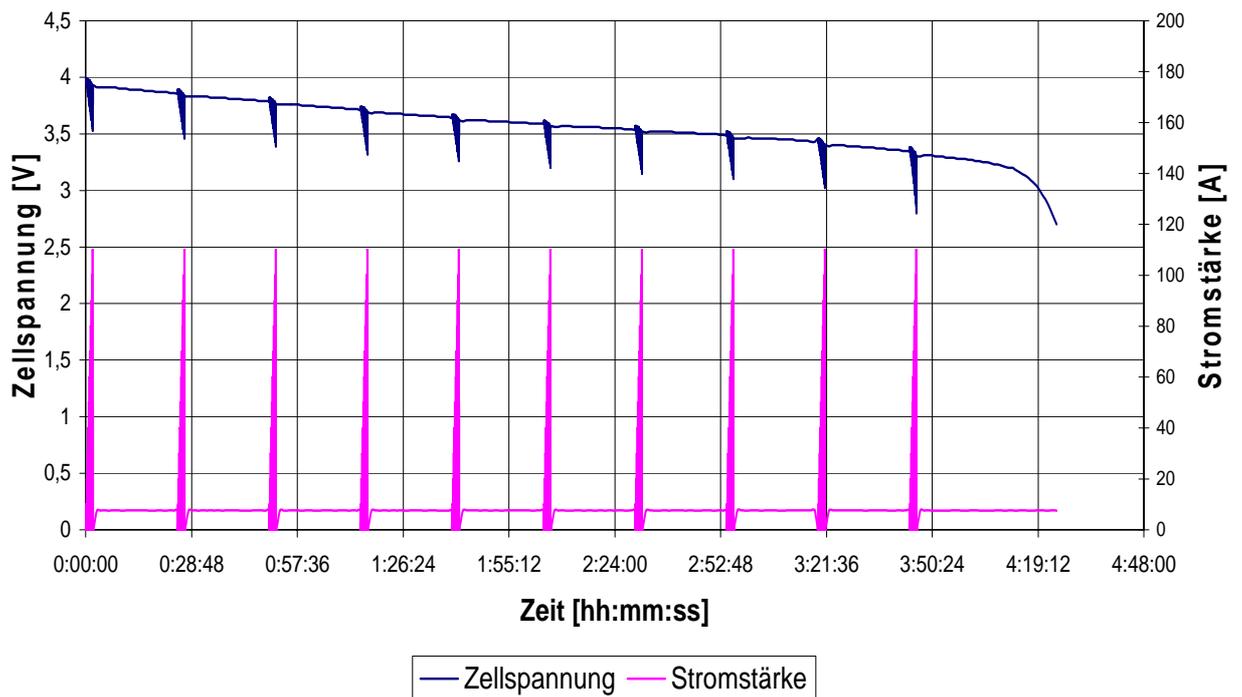


Abbildung 4-4: Strom-Spannungskurve

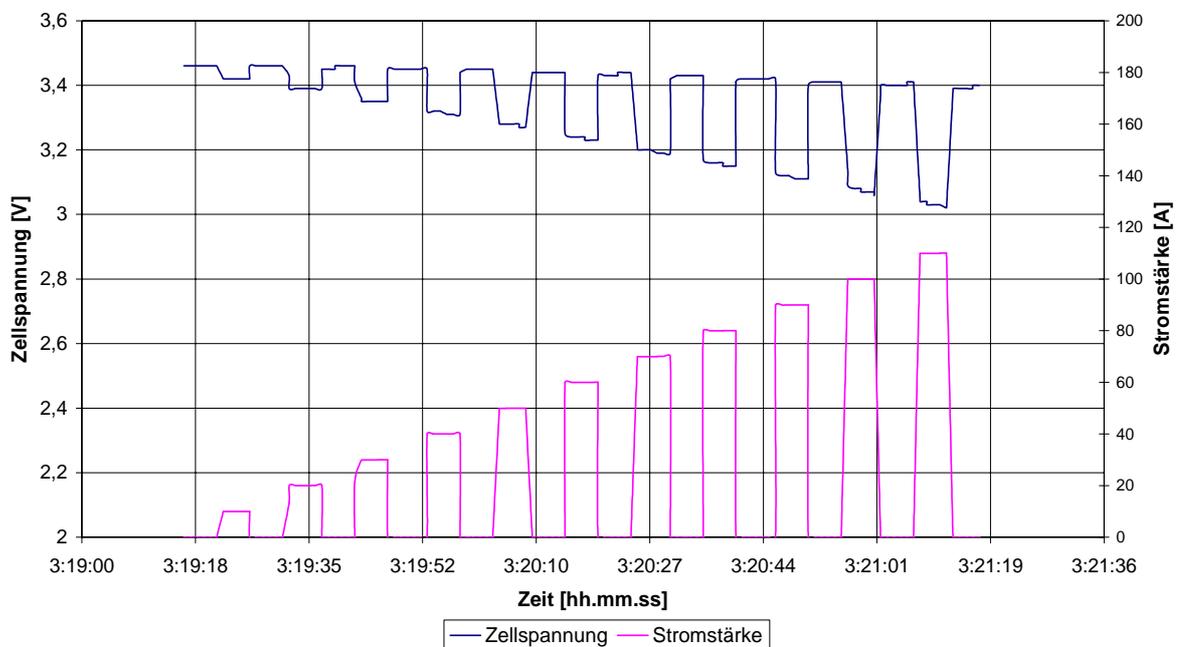


Abbildung 4-5: Ausschnitt der Strom-Spannungskurve bei 80 % DOD

Aus den gewonnenen Messdaten können nun verschiedene Strom-Spannungskurven erstellt werden. Abbildung 4-6 zeigt die Zellspannung über der Stromstärke bei relevanten DODs.

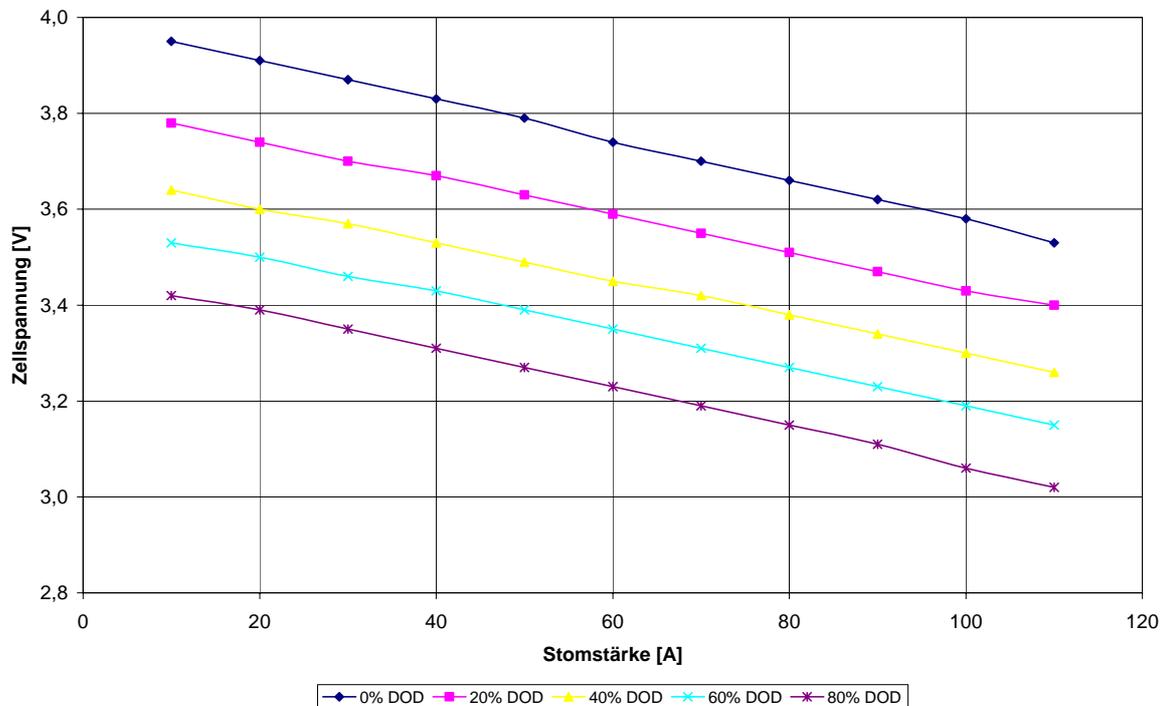


Abbildung 4-6: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromstärke

Die Steigung der einzelnen Strom-Spannungskurven ist fast gleich. Das zeigt, wie konstant das Zellenverhalten über die komplette Entladung ist. Aus den Erfahrungen wurde mit wachsendem DOD eigentlich eine immer negativer werdende Steigung erwartet. Das heisst, dass die Zelle in fast entlademem Zustand zusammenbricht. Dies scheint bei diesem Akkumulator nicht so zu sein, die Strom-Spannungskurven laufen fast parallel.

In den Abbildungen 4-7 und 4-8 ist die spezifische Leistung über der Zellspannung bzw. über der Stromstärke aufgetragen.

Aus den beiden folgenden Abbildungen ist ersichtlich, dass die Leistung selbst bei einer Stromstärke von 110 A zwischen den Entladetiefen von 0 % DOD und 80 % DOD kaum abnimmt. Dies ist für die Verwendung in Elektroautos von großer Bedeutung, da die Leistung über den gesamten Fahrvorgang (Entladevorgang) im Optimalfall konstant sein sollte.

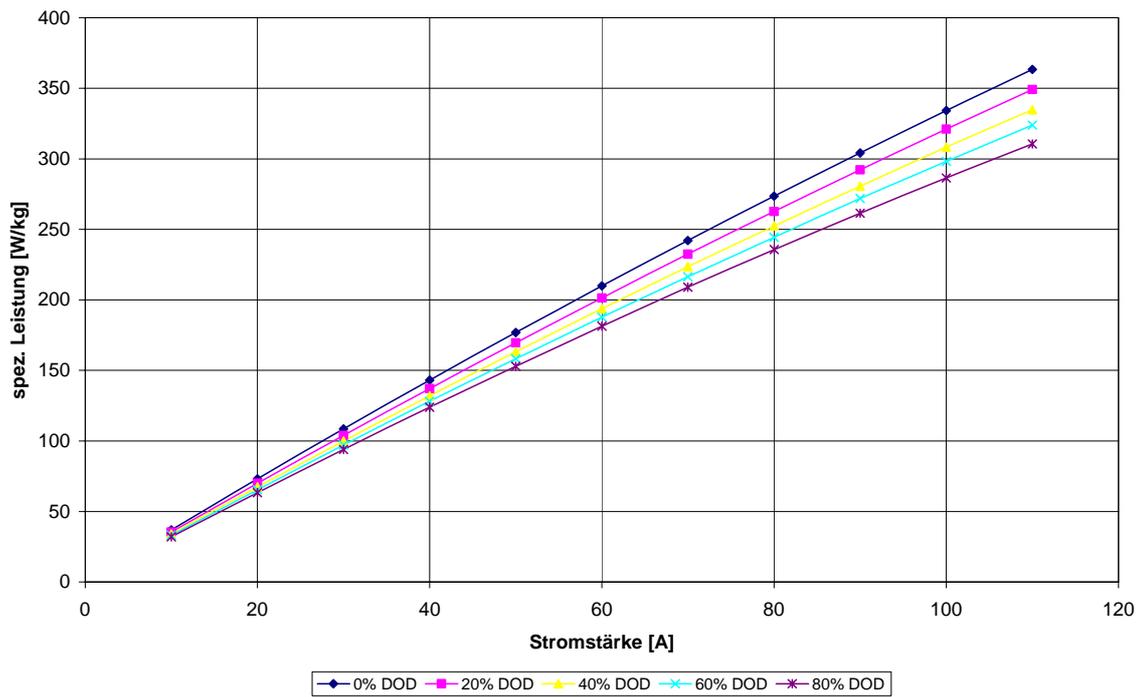


Abbildung 4-7: Spezifische Leistung in Abhängigkeit von der Stromstärke

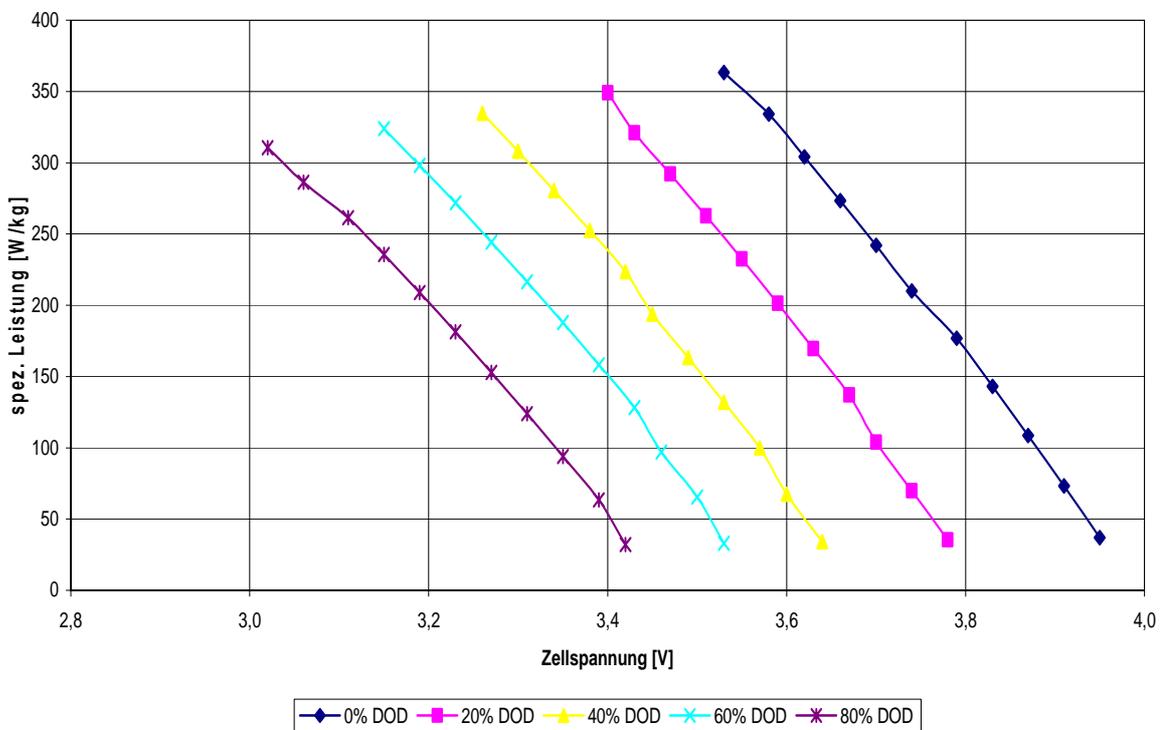


Abbildung 4-8: Spezifische Leistung in Abhängigkeit von der Zellspannung

4.4 Ragone-Diagramm

Um die Leistungsfähigkeit von Batterien vergleichend beurteilen zu können, bietet sich die Darstellung der auf die jeweilige Batteriemasse bezogenen Energie über der Leistung an (Ragone-Diagramm).

Die in Abbildung 4-9 dargestellten Kennlinien repräsentieren eine Auswahl von Messungen an herkömmlichen Traktionsbatterien. Die Daten aus dem Diagramm sind an der Forschungsstelle für Energiewirtschaft in München aufgenommen worden. Es handelt sich um verschiedene Nickel-Metallhydrid-Systeme (NiMH), die entweder für den Einsatz in Hybridfahrzeugen optimiert sind (hohe Leistung) oder für den Einsatz in einem reinen Elektrofahrzeug (hoher Energieinhalt) konzipiert wurden. Weiterhin sind zwei Hochtemperaturbatterien des Typs ZEBRA dargestellt. Vielversprechende Ansätze gibt es bei Lithium-Systemen. Oben sind jeweils Ergebnisse von Untersuchungen an Prototypen einer Lithium-Ionen- und einer Lithium-Polymer-Batterie dargestellt. Zusätzlich wurde das Diagramm im Nachhinein noch durch die in dieser Studienarbeit getestete Lithium-Ionen-Zelle ergänzt [9].

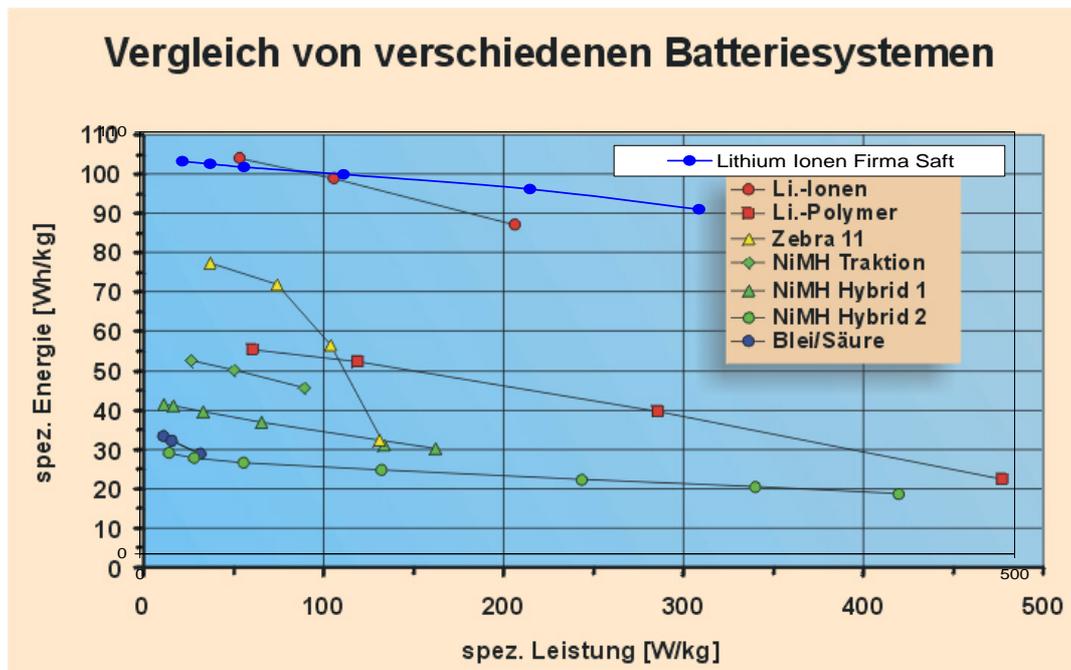


Abbildung 4-9: Ragone-Diagramm [9]

Es ist ersichtlich, dass die in dieser Arbeit getestete Lithium-Ionen-Zelle die besten Daten aufweist. Bei 310 W kg^{-1} konnte noch eine spezifische Energie von 90 Wh kg^{-1} erzielt werden. Die Werte wurden bei 80 % DOD aufgenommen.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurde die Li-Ionen-Technologie mit Hilfe einer kommerziellen 38 Ah Li-Ionen-Zelle der Fa. Saft (F) dargestellt. Die Messungen umfassten dann die Aufnahme von Entladekennlinien bei verschiedenen Stromstärken und die Strom-Spannungsmessungen. Alle Messungen wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit mindestens zweimal wiederholt. Dabei wurde eine hervorragende Reproduzierbarkeit erzielt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind nochmals in der Tabelle 8-1 dargestellt.

Entladerate		C5	C3	C2	C1	C0,5	C0,3
Entladestrom	[A]	7,6	13	19	38	76	114
Kapazität	[Ah]	38,2	37,7	37,3	37,5	37,6	37,5
spez. Leistung bei 80% DOD	[W kg ⁻¹]	24,5	40,4	59,9	117,5	225,1	322,2
Leistungsdichte bei 80% DOD	[W dm ⁻³]	51,8	85,7	127,0	249,1	477,1	683,0
Energie	[Wh]	136,5	133,6	131,1	129,3	123,8	117,4
spez. Energie	[Wh kg ⁻¹]	128,8	126,0	123,7	121,9	116,8	110,7
Energiedichte	[Wh dm ⁻³]	273,0	267,1	262,3	258,5	247,6	234,7
Energienutzungsgrad	[%]	94,6	93,9	93,1	91,4	87,7	83,4

Tabelle 5-1: Ergebniszusammenfassung

Es handelt sich hierbei um Zelldaten bei verschiedenen Entladeraten. Von Bedeutung sind hier vor allem die auf die Masse und auf das Volumen bezogenen Daten, da diese am besten zum Vergleich mit anderen Batterien oder Zellen herangezogen werden können. Aus den U-I-Kennlinien geht hervor, dass die Zelle nur einen geringen Leistungsverlust zwischen 0 % DOD und 80 % DOD aufweist. Dies gilt, wie in Tabelle 8-2 zu sehen ist, über den ganzen Testbereich. Die maximale Differenz beläuft sich dabei bei einer Stromstärke von 110 A auf 52,79 W/kg was einer Leistungsabnahme von 14,53 % entspricht.

Entladestrom	[A]	10	30	50	70	90	110
spez. Leistung bei 0% DOD	[W kg ⁻¹]	36,93	108,50	176,90	242,09	304,13	363,38
spez. Leistung bei 80% DOD	[W kg ⁻¹]	31,99	93,93	152,90	208,96	261,37	310,59
Leistungsdifferenz	[W kg ⁻¹]	4,94	14,57	24,00	33,13	42,76	52,79
Leistungsdifferenz	[%]	13,38	13,43	13,57	13,68	14,06	14,53

Tabelle 5-2: Leistungsabnahme bei der U-I-Messung

6 Ausblick

Wie im Ragone-Diagramm zu erkennen, ist das Potential der Lithium-Ionen Akkumulatoren für die mobile Anwendung als hoch einzuschätzen. Die spezifische Leistung (bis 300 W/kg) liegt weit über den konventionellen Akkumulatoren. Auch die Stabilität der Li-Ionen-Zelle ist bis in tiefe Entladezustände hervorzuheben. Desweiteren ist der hohe Energienutzungsgrad zu beachten, der selbst bei hohen Entladeströmen über 80 % verbleibt.

Für die Einführung der Li-Ionen-Technologie auf den Elektrofahrzeugmarkt stehen noch zwei wesentliche Hindernisse im Wege nämlich der hohe Preis (1,5 bis 2 € pro Wh) und die Sicherheit. Das hohe Gefahrenpotential, das durch die hohe Reaktivität der Elektroden bedingt ist, die wiederum in Kontakt mit einem leicht entflammaren organischen Elektrolyten sind, muss reduziert werden. Findet man aber für diese Probleme noch eine zufriedenstellende Lösung, steht der Li-Ionen-Batterie eine vielversprechende Zukunft für eine Elektrofahrzeuganwendung bevor.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Martin Winter und Jürgen O. Besenhard: Chemie in unserer Zeit, 33, Nr. 5, Seite 252-266, 1999.
- [2] Martin Winter und Jürgen O. Besenhard: Chemie in unserer Zeit, 33, Nr. 6, Seite 320-332, 1999.
- [3] Communication Department, Firma SAFT, Bordeaux-Cedex, Frankreich, April 2001.
- [4] M. Schubert: Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse (Leitfaden), Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V., 1993.
- [5] Technische Daten der wichtigsten Hochleistungs-Kunststoffe, Firma Ulraplast, Türkheim, www.ulraplast.de/daten.shtml, 12.06.2001.
- [6] Firma Glasmayer, Industriestraße 38, Ludwigshafen, Telefonische Information, 03.07.2001.
- [7] Produktbeschreibung, Firma APOLDAer Feuerlöschtechnik GmbH, Apolda, www.aft-apolada.de, Juni 2001.
- [8] Handbuch BTS 600, Softwareversion V 1.600.339, 1998/1999.
- [9] Forschungsstelle für Energiewirtschaft, München, www.ffe.de, August 2001.
- [10] J. Friederich, B. Moscnek: Test einer 38 Ah-Li-Ionen-Zelle für Traktionsanwendung, FHTG Mannheim, Studienarbeit, 2002.

Teil 2 B

Nickel–Metallhydrid - Batterie

1 Einleitung

Das System der Nickel-Metallhydrid-Batterie (NiOOH/MH-Batterie) wurde bereits Ende der sechziger Jahre in Deutschland in den Arbeitsgruppen von Professor Justi in Braunschweig erfunden, jedoch litt dieses Batteriesystem lange Zeit unter einer geringen Nachfrage, da die Batteriezellen sehr anfällig und die Materialkosten relativ hoch waren. Der wesentliche Unterschied des NiOOH/MH-Systems zur Nickelwasserstoff-Batterie besteht darin, Wasserstoff nicht als Gas, sondern in Form einer festen Metall-Wasserstoff-Verbindung („Hydrid“) gespeichert wird. Aus diesem Grund brauchen NiMH-Batterien auch nicht besonders druckfest konzipiert werden, da sie mit einem geringen inneren Wasserstoffdruck von ca. 1 bar (oder weniger) arbeiten [1].

Die Wende kam erst im Zuge der Entwicklung neuer Energietechnologien, wie z. B. der Wasserstofftechnologie, da hierdurch die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Metallhydride weltweit beachtlich erhöht wurden. Dies brachte zwangsläufig auch für die NiMH-Entwicklung einen erheblichen Aufschwung. Insbesondere ist es den Japanern zu verdanken, sie durch ihre regen Forschungstätigkeiten an Metallhydriden die Markteinführung schafften. Aus diesem Grund ist es auch nicht verwunderlich, dass japanische Unternehmen den Markt der NiMH-Technologie beherrschen.

Hierbei sind es in erster Linie Gerätebatterien wie Mignon (AA), Baby (C), Mono (D) etc., die die NiCd-Batterie bereits problemlos ersetzt haben und auf Grund ihrer Vorteile den Markt bestimmen [2]. Auch in Bezug auf den mechanischen Aufbau unterscheiden sich NiMH-Batterien praktisch nicht von NiCd-Batterien [1].

Seit dem Ende der 80er Jahre ist die Nickel-Metallhydrid-Batterie kommerziell im Handel erhältlich. Häufig wird sie als Nachfolger der gasdichten Nickel-Cadmium-Batterie (NiCd-Batterie) angepriesen, da bei ihr das giftige Cadmium durch das weitaus weniger giftige Metallhydrid (eine Wasserstoff bindende Metall-Legierung wie z. B. LaNi_5 oder $\text{Ti}(\text{Zr})\text{Ni}_2$) als aktives Material ersetzt wurde. Man bezeichnet diese Verbindung vom Typ Lanthan-Nickel (LaNi_5) als „Intermetallische Verbindung“. Diese sind in der Lage, in kleinen Volumina große Mengen von Wasserstoff zu speichern [2, 3].

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des NiMH-Akkus ist die im Vergleich zur NiCd-Zelle ca. doppelt so hohe praktische Speicherkapazität.

Nachteile weisen die NiMH-Zellen lediglich bei sehr hohen Entladeströmen und bei tiefen Temperaturen auf, wo sie noch nicht die Eigenschaften der Nickel-Cadmium Zelle erreichen [1]. Daher wird auch heute noch NiCd bevorzugt für „High-Power“-Anwendungen wie z. B. Akkuschauber verwendet. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass der Gesetzgeber ab dem Jahr 2007 den Verkauf von Cadmium innerhalb der Europäischen Union (EU) verbieten will und dass bis dahin eine mindestens gleichwertige Alternative zur Verfügung stehen sollte.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

Kennzeichnend für beide Arten von Speicherlegierungen ist die eigentliche Lade- bzw. Entladereaktion, bei der H^+ -Ionen reversibel ein- bzw. ausgelagert werden. Hierbei werden von der Elektrode die entsprechenden ladungskompensierenden Elektronen aufgenommen (reduziert) bzw. abgegeben (oxidiert). Dieser elektrochemische Einlagerungsmechanismus ist bei wiederaufladbaren Batterien häufig anzutreffen. Man spricht in diesem Zusammenhang von „elektrochemischen Einlagerungsreaktionen von mobilen Gästen in redoxaktive Festkörper-Wirtmaterialien“.

Demzufolge weitet sich beim Ladevorgang das Kristallgitter der Wasserstoff-Speicherlegierung um mehr als 10 % auf, beim Entladen verkleinert sich das Kristallgitter wieder um den entsprechenden Betrag. Durch die dauernde Aufweitung und Kontraktion kommt es zu einer Zersplitterung der inhärenten spröden intermetallischen Verbindung. Die Folge hieraus ist, dass sich der durchschnittliche Teilchendurchmesser von anfangs beispielsweise 40 μm nach einigen 100 Zyklen auf einen Durchmesser von 4 μm reduziert. Ein weiterer Alterungsprozeß tritt auch infolge von einer langsamen irreversiblen Oxidation der Seltenerdmetalle ein [1].

Speziell bei der Metallhydrid-Einlagerungselektrode sind die Reversibilität und die Massenausnutzung sehr hoch. Dies ist ein Grund dafür, warum die NiMH-Batterie hohe tatsächliche spezifischen Energien und Energiedichten aufweist.

2.2 Elektrodenreaktionen

Vereinfacht können die Entlade-/ Ladeprozesse des NiMH-Akkus auch mit dem Transfer von H^+ -Ionen von einer Elektrode zur anderen in Anwesenheit eines alkalischen Elektrolyten verglichen werden, bei dem die alkalischen OH^- -Ionen als Transportmedium dienen, siehe Abbildung 2-1.

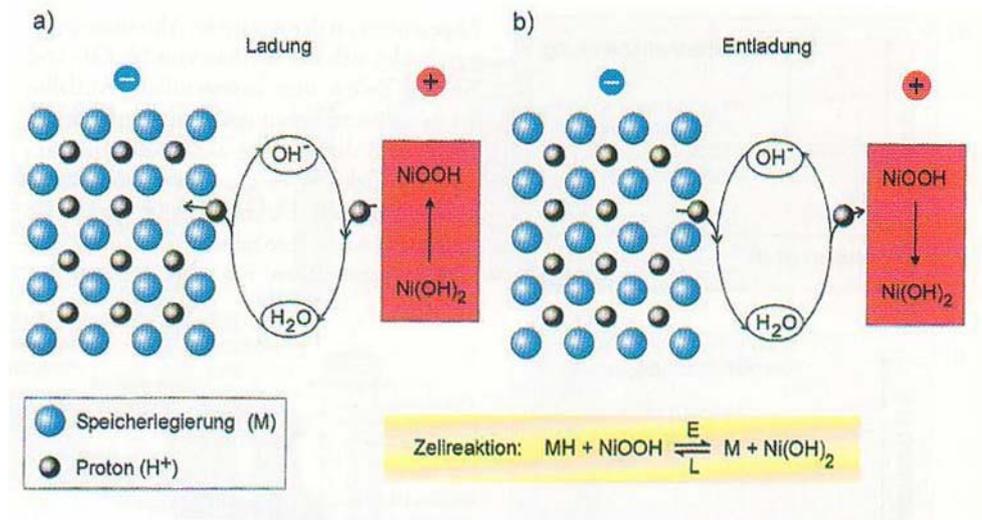
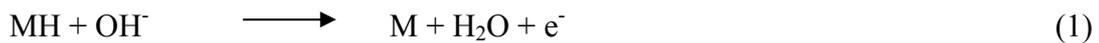


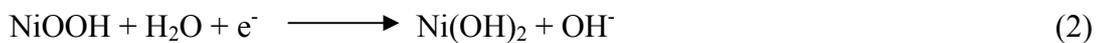
Abbildung 2-1: Vereinfachte Darstellung der Elektrodenreaktion einer NiMH-Zelle [4]
 a) Ladereaktion b) Entladereaktion

Die prinzipiellen Elektrodenreaktionen lassen sich allgemein wie folgt angeben:

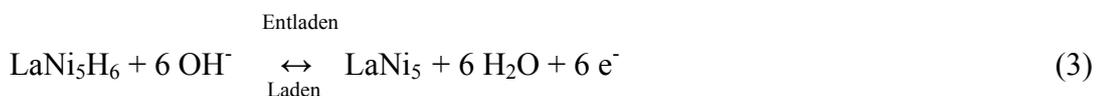
Anodenreaktion:



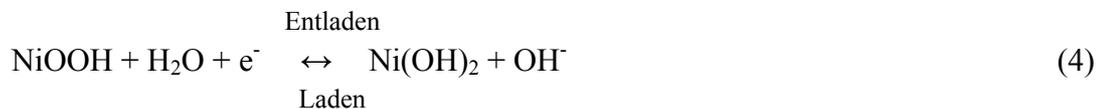
Kathodenreaktion:



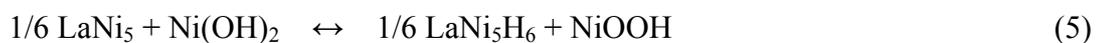
Für die intermetallische Verbindung $LaNi_5$, welches sich zu einem stabilen ternären Metallhydrid $LaNi_5H_6$ hydrieren läßt, ergibt sich somit:



Im geladenen Zustand wird die positive Elektrode (Kathode) aus Nickel-(III)-Oxydhydrat (NiOOH) gebildet. Im entladenen Zustand aus Nickelhydroxid Ni(OH)₂. Als Elektrolyt wird Kalilauge (KOH) verwendet [1].



Für die an beiden Elektroden ablaufenden Teilreaktionen ergibt sich somit die folgende Gesamtreaktion:



Das Potential der Ni(OH)₂/ NiOOH-Elektrode beträgt hierbei ca. 0,490 V, das der Hydridelektrode ca. - 0,828 V bei einem Gleichgewichtsdruck von 1 bar. Damit errechnet sich für die NiMH-Batterie eine theoretische Zellspannung von $U_{\text{th}} = 1,318 \text{ V}$. Die theoretische Energiedichte beläuft sich auf 216 Wh/kg bzw. 1134 Wh/l [2, 1].

Rein theoretisch findet im Elektrolyt keine Konzentrationsänderung statt. Es wird zwar bei der Ladung an der positiven Elektrode (Kathode) lokal Wasser gebildet, welches aber an der negativen Elektrode (Anode) wieder aufgebraucht wird. Ferner werden an der positiven Elektrode bei der Ladung OH⁻-Ionen verzehrt und an der negativen Elektrode produziert. Es treten während des Stromflusses somit Konzentrationsgradienten im Elektrolyten auf, welche für die Wasser- und OH⁻-Diffusion ausschlaggebend sind. Jedoch ist im Gleichgewicht die Konzentration des Elektrolyten unabhängig vom Ladezustand [1].

Grundsätzlich können bei der Überladung an der Ni-Elektrode Sauerstoff und an der MH-Elektrode Wasserstoff entstehen. Bei Überentladung („Tiefentladung“) erzeugt die Ni-Elektrode Wasserstoff.

Durch ausgeklügelte Entwicklungen können mittlerweile Metallhydridmaterialien produziert werden, die eine hohe Wasserstoffüberspannung zeigen, was wiederum eine geringere Wasserstoffentwicklung zur Folge hat, wodurch bei Überladung nur noch wenig Wasserstoff an der Metallhydrid-Elektrode entsteht.

Der an der Nickel-Elektrode bei Überladung entstehende Sauerstoff bzw. der bei Überentladung entstehende Wasserstoff wird durch eine Entladereserve bzw. Ladereserve an der MH-Elektrode „verzehrt“.

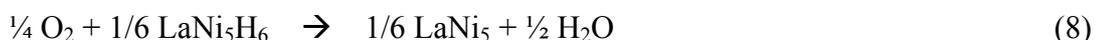
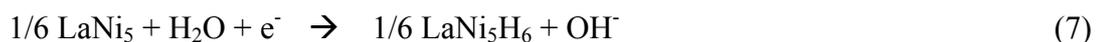
Werden die bei der Überladung bzw. Überentladung entstehenden Gase nicht berücksichtigt, besteht grundsätzlich die Gefahr, dass sie auf Grund des auftretenden Gasdrucks eine Zerstörung der Zelle zur Folge haben, wodurch Mensch oder das Umfeld zu Schaden kommen könnte.

Überladung:

Ni-Elektrode:



MH-Elektrode:

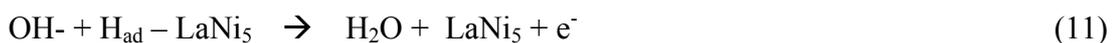


Überentladung:

Ni-Elektrode:



MH-Elektrode:



Der Vorteil hierdurch besteht darin, dass NiMH-Batterien eine hohe Betriebssicherheit besitzen. Dies ist letztlich auch die Voraussetzung dafür, dass sich viele Einzelzellen zu Zellverbänden kombinieren lassen [2].

3 Herstellerdaten

Es handelt sich dabei um einen 6V-Einzelblock mit einer Nennkapazität von 68 Ah, dessen positive Elektrode auf einer Nickellegierung basiert und dessen negative Elektrode von einem wasserstoffspeicherndem Metallhydrid gebildet wird. Der äußere Aufbau gleicht dem einer gewöhnlichen Starterbatterie, siehe Abbildung 3-1. Die Batterietemperatur wird an einer Elektrode erfasst.

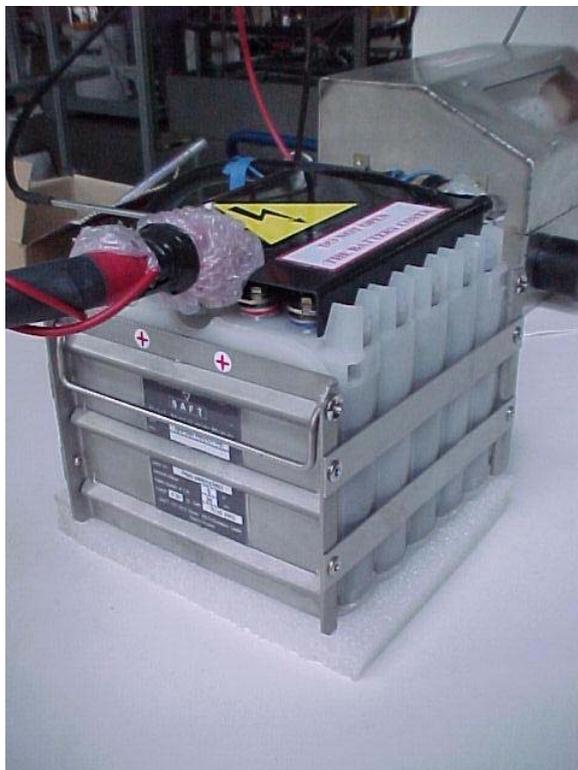


Abbildung 3-1: Angeschlossene 6 V - NiMH-Batterie (NHP-680 / SAFT)

Nachstehend werden die technischen Daten, die Bauform sowie den Typ der Batterie kennzeichnenden Angaben tabellarisch aufgeführt.

Begriff/ Bezeichnung	Einheit	Angabe / Wert
Hersteller	-	SAFT, Frankreich
Bauart	-	NiMH-Modul
Typ	-	NHP680 Prototyp
Herstelldatum	-	10.02.2003
Nennspannung	V	6
Kapazität (bei C3 und 20 °C)	Ah	68
Spezifische Energie	Wh / kg	51
Energiedichte	Wh / L	96
Spezifische Leistung	W / kg	575
Leistungsdichte	W/ L	1100
Verhältnis von Leistungsdichte : Energiedichte	W / Wh	11,5
Länge	mm	200
Breite	mm	177
Höhe	mm	165
Gewicht	kg	9,5
Volumen	L	5,84

Tabelle 3-1: Herstellerdaten der NiMH-Batterie TYP NPH680 [5]

4 Ergebnisse

4.1 Entlade- bzw. Ladevorgang

Die Abbildung 4-1 zeigt einen typischen Zyklus, das aus einer C3-Entladung und einer darauf folgenden Ladung besteht. Die Ladeangaben wurden von der Fa. Saft vorgegeben und sind in [6] erläutert.

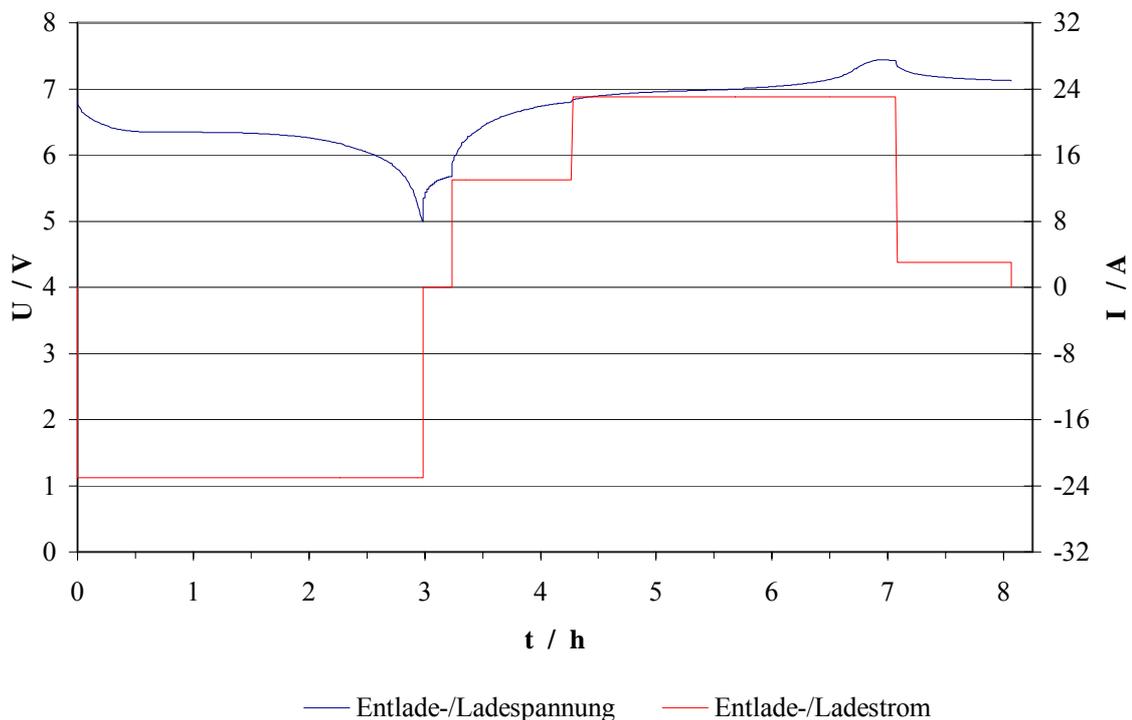


Abbildung 4-1: Entlade- bzw. Ladevorgang einer NiMH-Batterie

Die Temperaturentwicklung der NiMH-Batterie kann während einem Entlade- bzw. Ladevorgang in Abbildung 4-2 verfolgt werden. Man sieht, eine exponentielle Temperatursteigerung von ca. 30 bis 38 °C kurz vor dem Ende des Ladevorganges stattfindet. Der Temperaturgradient stellt in diesem Fall ein Abbruchkriterium für den Ladevorgang. Der Ladestrom wird dann von 23 auf 3,4 A reduziert. Der Ladevorgang dauerte insgesamt ca. 5 Stunde, die einer Ladekapazität von 81 Ah entsprach. In späteren Versuchen konnte der Ladevorgang optimiert bzw. die zugefügte Kapazität bzw. Energie auf ca. 74 Ah bzw. 517 Wh reduziert werden.

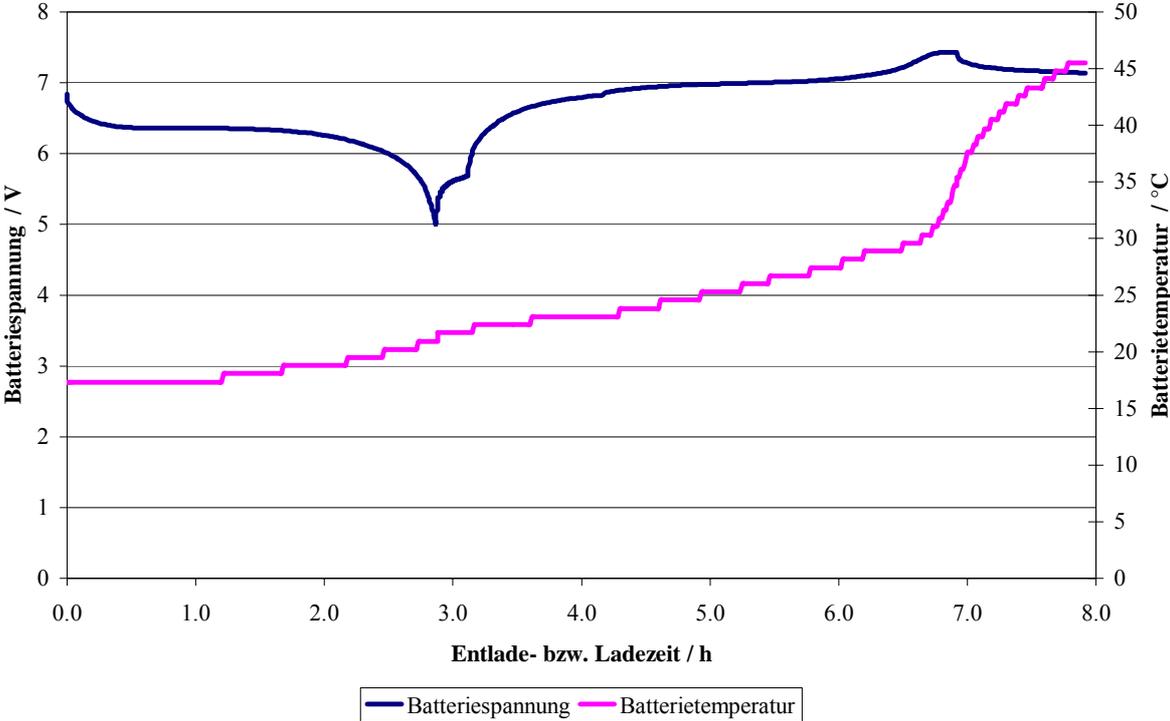


Abbildung 4-2: Temperaturentwicklung

4.2 Entladekurven

Zu Beginn der Charakterisierung der NiMH-Traktionsbatterie wurden Entladungskurven durchgeführt. Bei der C5 - Entladung wurde die Nennkapazität von 68 Ah erzielt. Erfolgt die Entladung der Batterie hingegen relativ zügig, z. B. bei einer 4C - Entladung innerhalb von 15 Minuten, wurde lediglich nur eine Kapazität von ca. 60 Ah entnommen. Ferner ist zu erkennen, dass die Kurven für C5, C4, C3 und C2 sehr eng beieinander liegen und einen ähnlichen Verlauf zeigen.

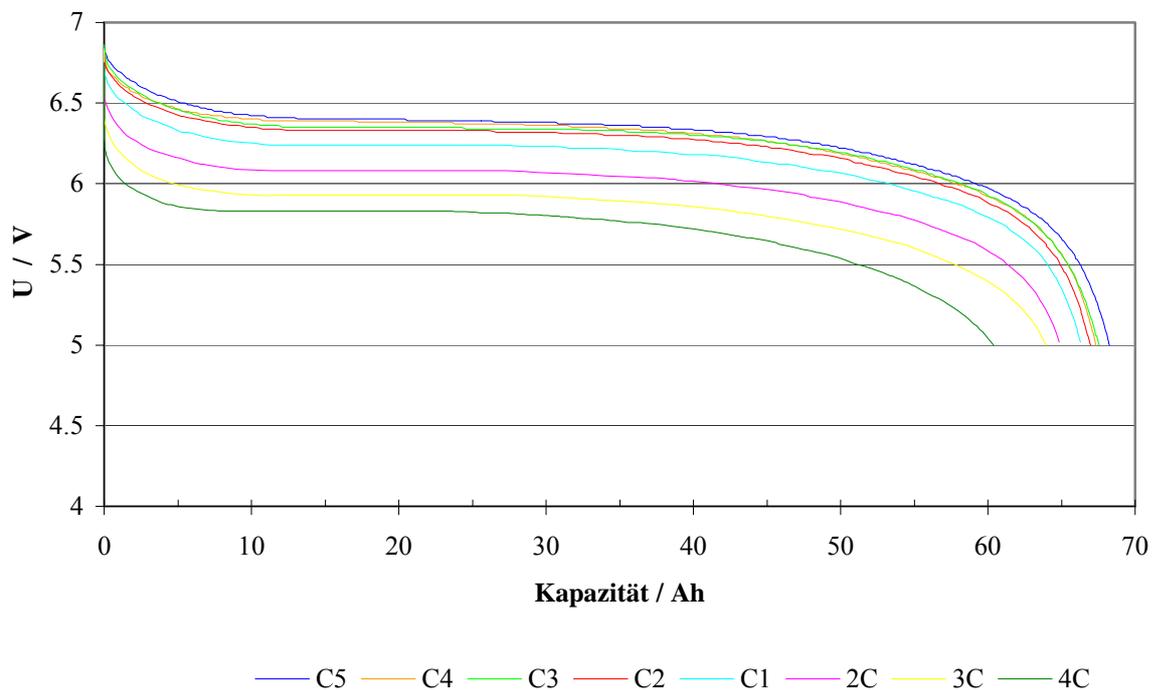


Abbildung 4-3: Entladespannung U in Abhängigkeit von der Kapazität

Zur Beurteilung eines galvanischen Elements ist eher die zur Verfügung stehende Energie von Bedeutung. In Abbildung 5-4 beobachtet man, dass ähnlich wie bei Abbildung 4-3, die höchste Energie von 428 Wh während der C5 - Entladung entnommen wurde. Bei einer 4C - Entladung hingegen kann bei einem konstanten Strom von 272 A nur noch eine Energie von 345 Wh entnommen werden.

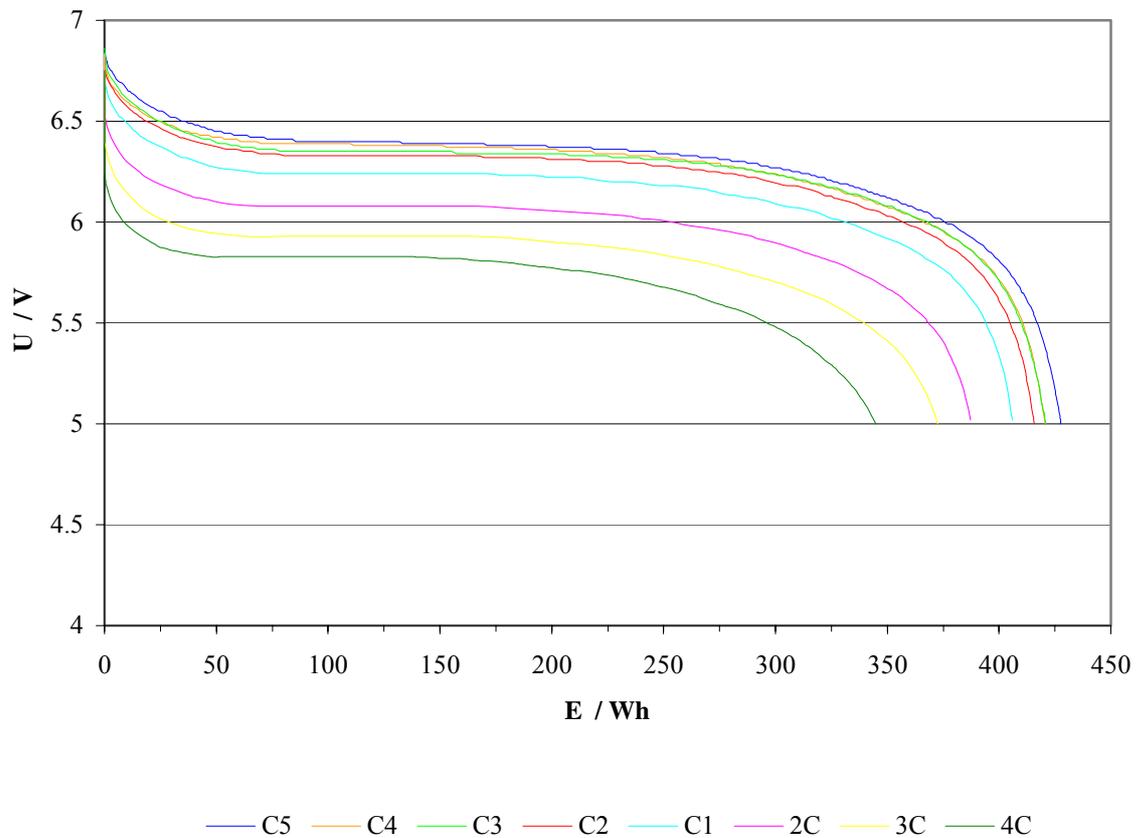


Abbildung 4-4: Entladespannung in Abhängigkeit von der Energie

Die jeweiligen energetischen Wirkungsgrade η_E ergeben sich dann aus dem Verhältnis E_{ab} beim Entladen zu E_{zu} beim Laden:

$$\eta_E (C5) = (428 \text{ Wh} : 517 \text{ Wh}) * 100\% = 82,8 \%$$

$$\eta_E (4C) = (345 \text{ Wh} : 500 \text{ Wh}) * 100\% = 69 \%$$

4.3 Strom-Spannungskurven

Die Ermittlung der Strom-Spannungskurven erfolgte bei unterschiedlichen Entladetiefen (DOD = engl.: *depth of discharge*) der Batterie. Es wird hierbei der Entladestrom in 15 A-Schritten von 0 bis auf 300 A erhöht und die Spannung 5 s lang gemessen. Die in Abbildung 4-5 eingetragenen Spannungswerte sind Mittelwerte.

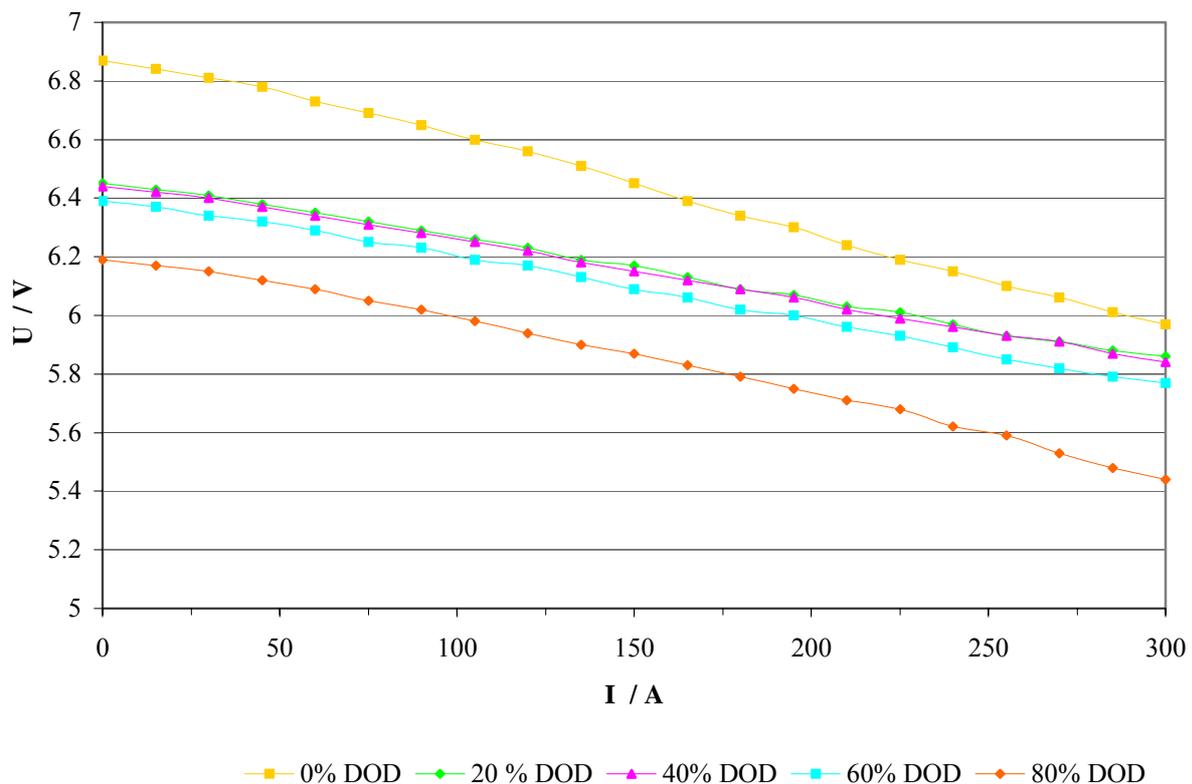


Abbildung 4-5: Spannung U in Abhängigkeit von der Stromstärke I

Besonders auffällig ist der verhältnismäßig große Sprung zwischen der Kurve bei 0 % DOD und dem „Kurvenbündel“, bestehend aus 20, 40 und 60 % DOD-Kurve. Bei 80 % DOD und 300 A liegt die Batteriespannung bei ca. 5,45 V.

Bei der Strom-Leistungsauftragung in Abbildung 4-6 fällt zunächst auf, die einzelnen Kurven bis auf die 80 % DOD-Kurve ziemlich enger beisammen stehen. Damit wurde noch eine maximale Leistung von 1635 W der Batterie entzogen, welche einer spezifischen Leistung von 172 W kg^{-1} entspricht.

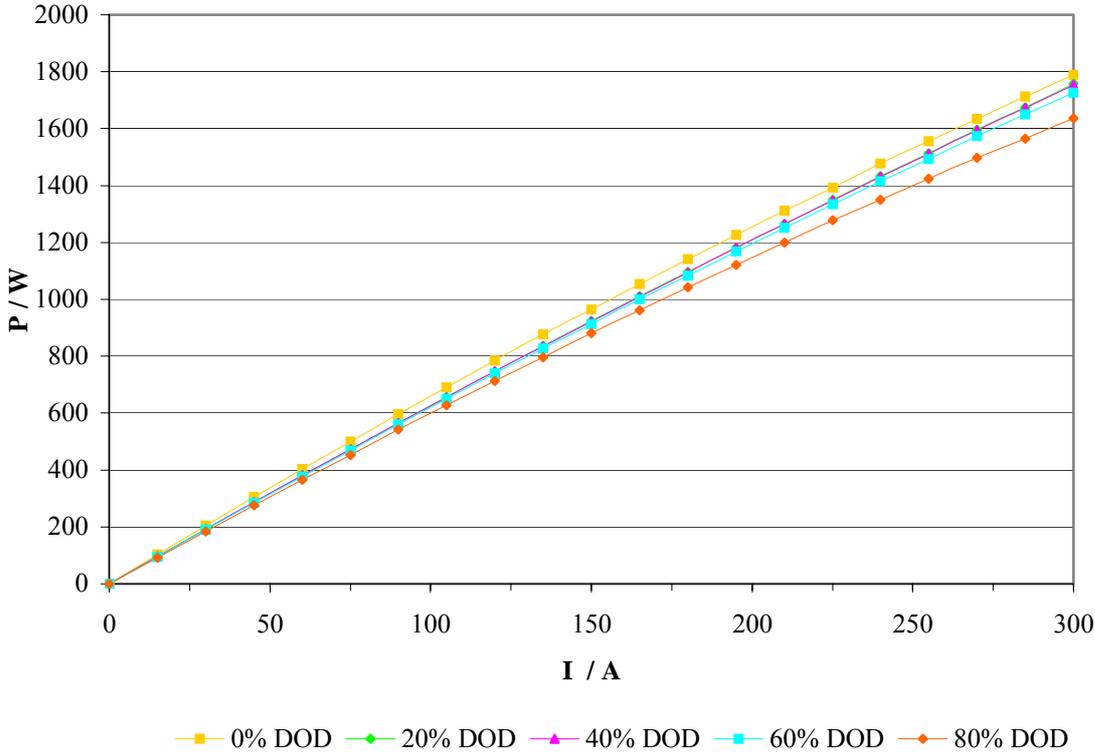


Abbildung 4-6: Leistung P in Abhängigkeit von der Stromstärke I

4.4 Batterie-Innenwiderstand

Abbildung 4-7 zeigt, dass der Innenwiderstand R mit zunehmender Zeit bzw. mit Zunahme der Entladung ansteigt und nach ca. $t = 343$ min (5 h und 43 min) ein Maximum von $R = 6,25$ m Ω erreicht.

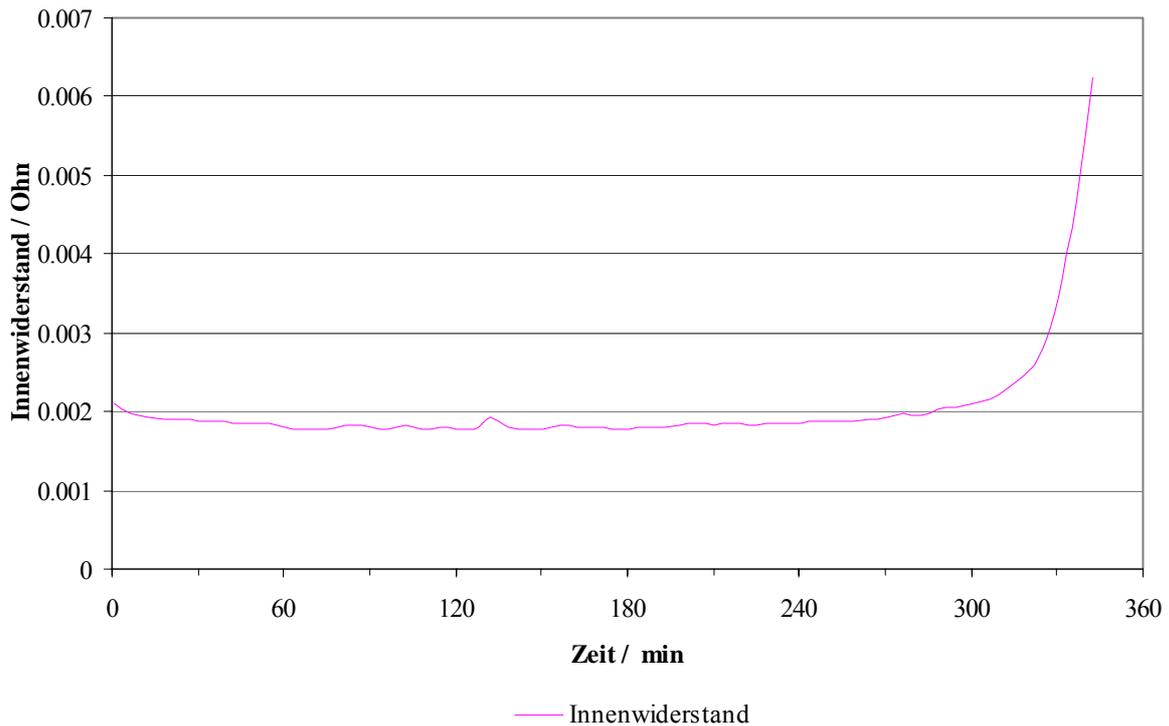


Abbildung 4-7: Innenwiderstand R in Abhängigkeit von der Entladedauer t

Bis 80 % DOD bewegt sich allerdings der Innenwiderstand zwischen 1,5 und 2 m Ω .

4.5 ECE15-L-Zyklus

Die Leistungsvorgaben für alkalische Batterien sind in den nachstehenden Tabellen zu entnehmen, wobei ein vollständiges ECE-Zyklus aus 4 Urban-Part (Stadtfahrt) und 1 Suburban-Part (Autobahnfahrt) besteht.

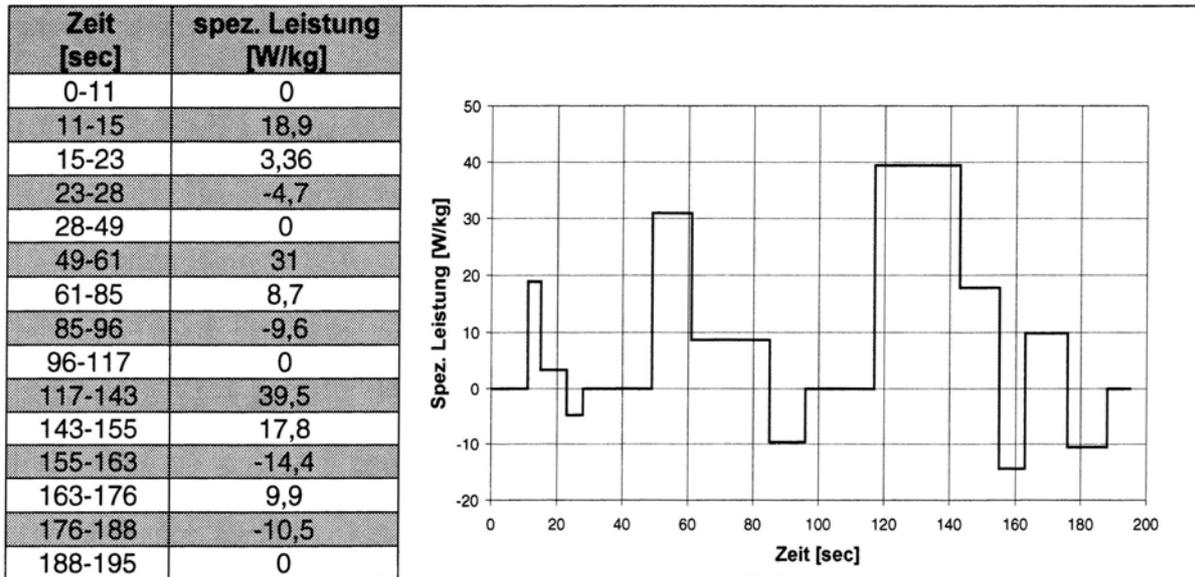


Abbildung 4-8: Leistungsprofil einer Stadtfahrt gemäß dem ECE15-L-Zyklus [7]

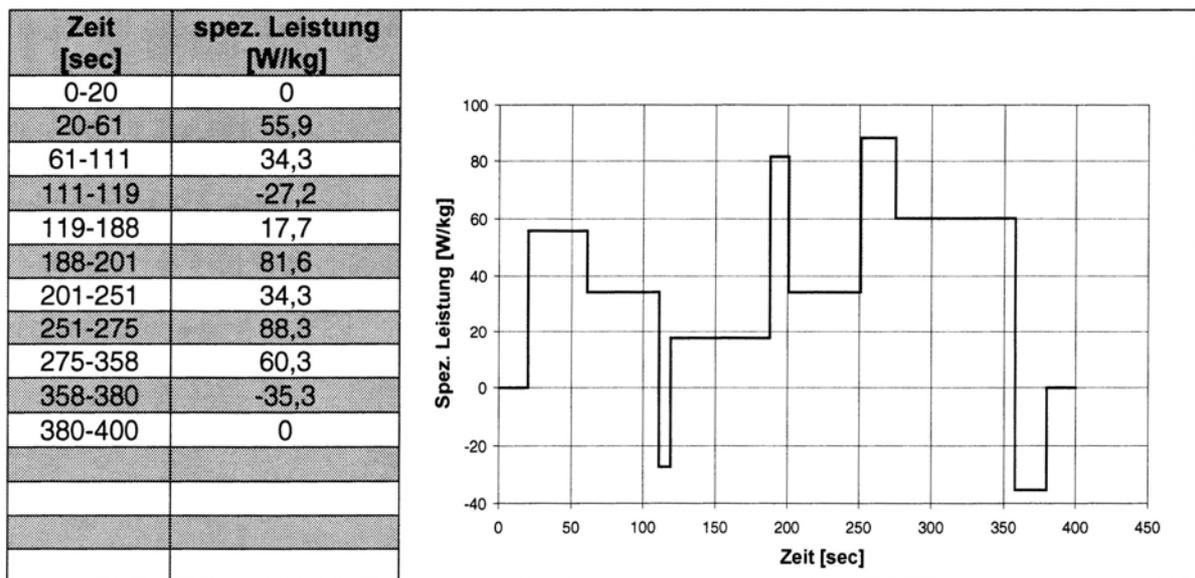


Abbildung 4-9: Leistungsprofil einer Überlandfahrt gemäß dem ECE15-L-Zyklus [7]

Im Gegensatz zu den vorgegebenen Digatron-Werten sind in Abbildung 4-8 und 4-9 die Entlade-Leistungswerte mit positivem Vorzeichen bzw. die Lade-Leistungswerte mit negativem Vorzeichen versehen. Dabei wird der 9,5 kg schweren NiMH-Batterie eine maximale Leistung von 375,25 W im Urban-Part bzw. 838,85 W im Suburban-Part ausgesetzt. Die entsprechenden Ergebnisse können in Abbildung 5-10 und 5-11 entnommen werden. Hierbei sind Ausschnitte bei 0 bis 80 % DOD übereinander gestellt. Wie bei den Stromspannungskurven sieht man, der Spannungsabfall der Batterie zwischen dem hoch geladenen (0 % DOD) bzw. hoch entladenen Zustand (80 % DOD) besonders geprägt ist.

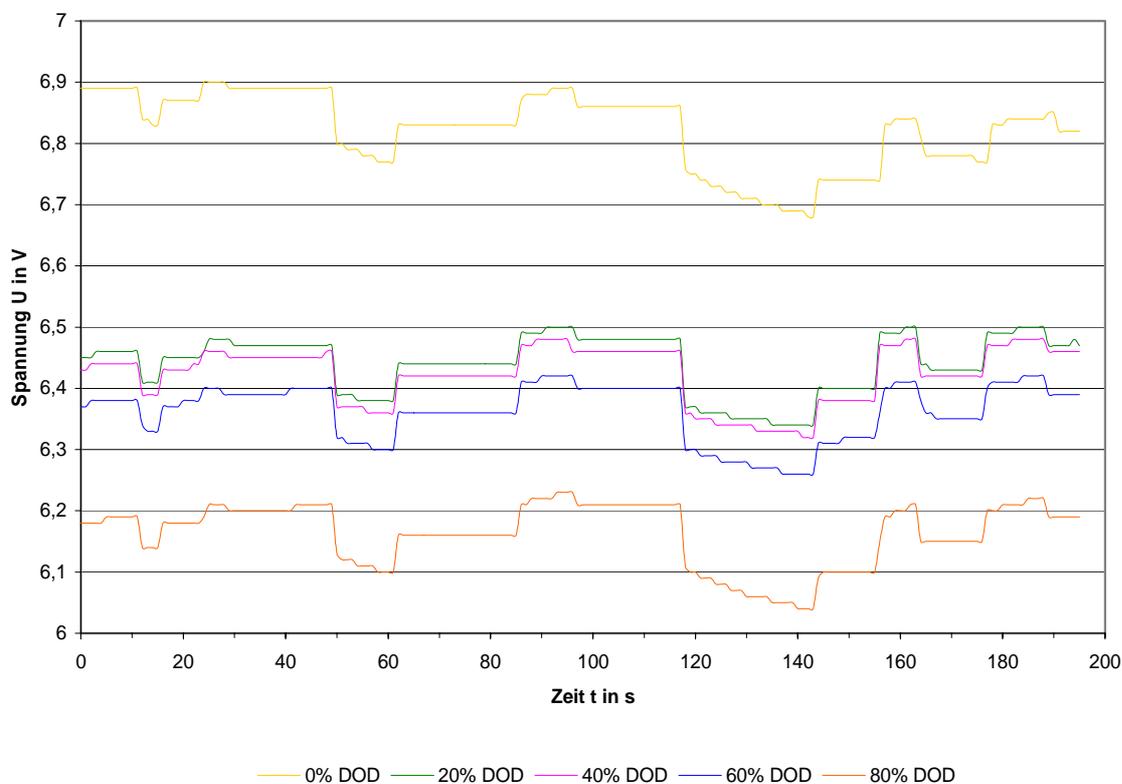


Abbildung 4-10: Urban-Part des ECE15-L-Zyklus

Die 20, 40 und 60 % DOD-Verläufe bewegen sich hingegen in einem relativ engen Spannungsbereich, was auf ein stabiles Verhalten der Batterie innerhalb des entsprechenden Leistungsniveaus hindeutet. Ähnliches Verhalten zeigt auch der Suburban-Part des ECE15-L-Zyklus in Abbildung 4-11, jedoch schließt sich die 0 % DOD-Kurve den 20, 40 und 60 % DOD-Kurven an.

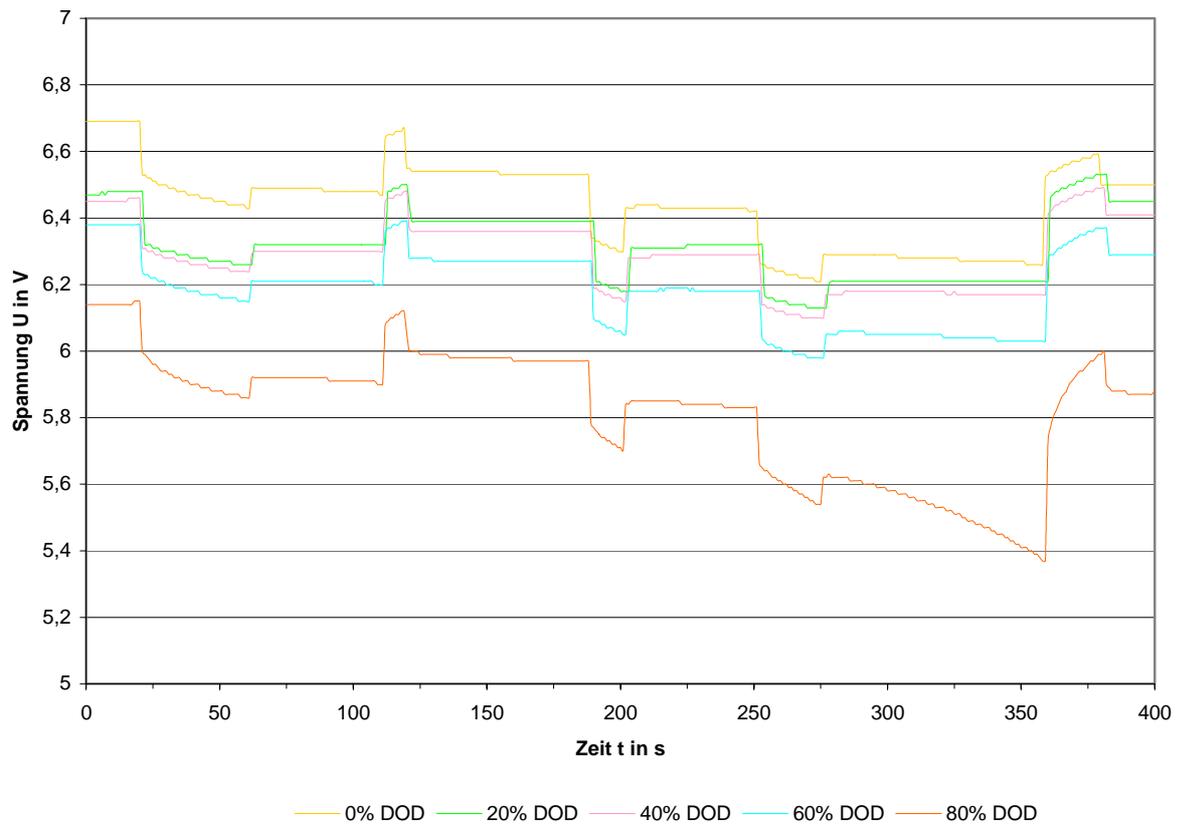


Abbildung 4-11: Suburban-Part des ECE15-L-Zyklus

Bei 80 % DOD und einer spezifischen Entlade-Leistung von 60 W/kg sinkt die Spannung innerhalb von 80 s kontinuierlich von 5,6 V bis 5,38 V. Der ECE-Zyklus wurde zwar erfolgreich absolviert, ist allerdings bei 80 % DOD vor allem im Suburban-Part mit einer mangelhaften Abschluss zu bewerten.

Überträgt man dieses Verhalten auf ein Hybridfahrzeug, das gerade einen Beschleunigungsvorgang vornehmen möchte, würde dies einen drastischen Spannungsabfall bedeuten, mit der Konsequenz, dass u.U. der gewünschte Beschleunigungsvorgang plötzlich unterbrochen werden muss. Daher geht aus diesem Prüfergebnis die Brisanz der durchgeführten Messungen hervor, weshalb den gewonnenen Spannungsverläufen eine besondere Sorgfalt beizumessen ist.

4.6 Ragone-Diagramm

Zur Auslegung eines Elektrofahrzeugs werden zwei wichtige Parameter nämlich die spezifische Energie- bzw. Leistung benötigt. Abbildung 4-12 veranschaulicht die Abhängigkeit der spezifischen Energie E von der spezifischen Leistung P bei zwei relevanten Entladetiefen: 20 und 80 % DOD.

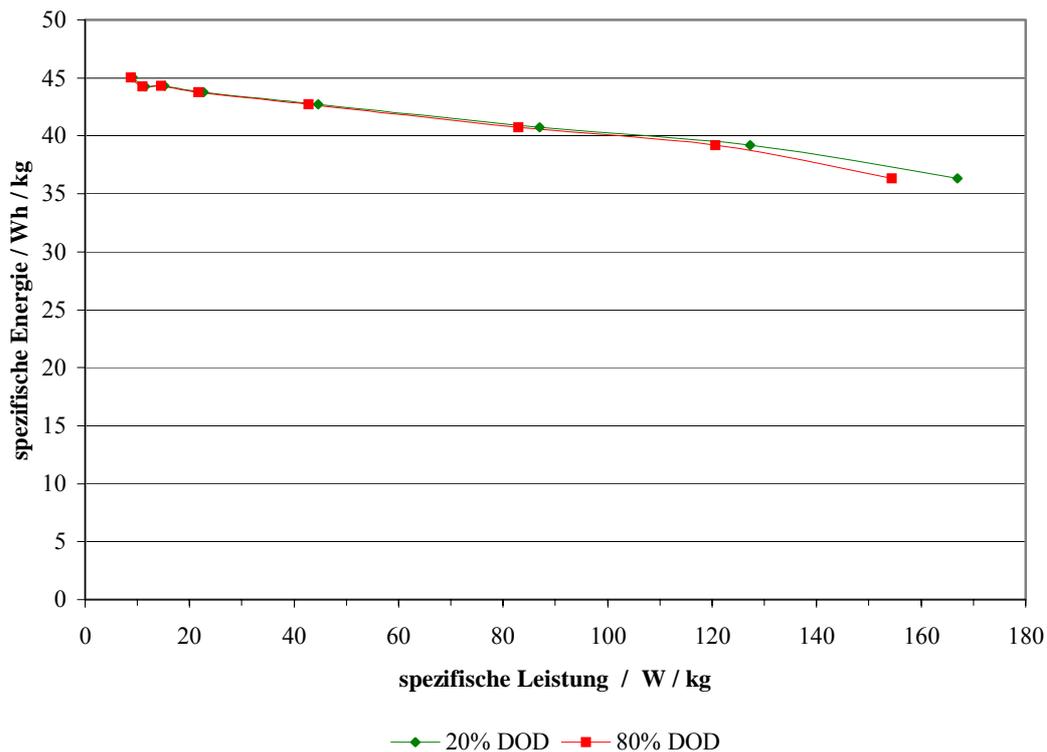


Abbildung 4-12: Ragone-Diagramm

Bei zunehmender Leistung sinkt die zur Verfügung stehende Energie von 45 auf ca. 36 Wh/kg. Hierbei fällt weiter auf, dass beide Kurven bis ca. $P = 100 \text{ W kg}^{-1}$ einen nahezu identischen Verlauf besitzen. Erst ab diesem Punkt spalten sich die Verläufe voneinander etwas auf, wobei die 80 % DOD-Kurve erwartungsgemäß unterhalb der 20 % DOD-Kurve verläuft. Bei der 20 % DOD-Kurve wurde eine maximale spezifische Leistung von ca. $P = 167 \text{ W kg}^{-1}$ erreicht, bei der 80 % DOD-Kurve hingegen ist sie auf $P = 155 \text{ W kg}^{-1}$ zurückgegangen.

4.7 Selbstentladung

In Abbildung 4-13 ist der Restkapazität der NiMH-Batterie gegenüber der Standzeit eingetragen. Der Kapazitätsverlust beträgt nach einer Woche ca. $\Delta = 2,16$ Ah, nach zwei Wochen ca. $\Delta = 4,53$ Ah, nach drei Wochen ca. $\Delta = 5,48$ Ah und nach dreizehn Wochen ca. $\Delta = 10,49$ Ah. Somit ergibt sich in den ersten beiden Wochen eine Selbstentladungsrate von ca. 3,4 % pro Woche. Erst nach drei Wochen läßt sich eine kleinere Selbstentladungsrate feststellen.

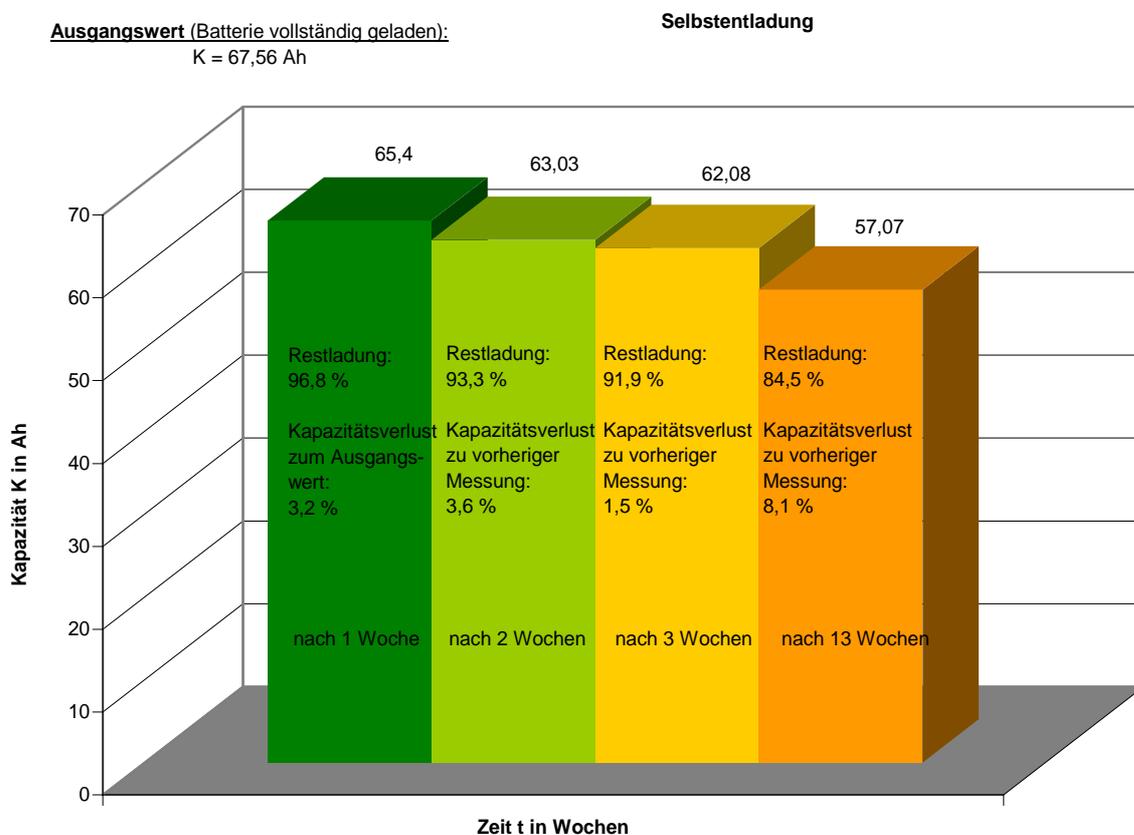


Abbildung 4-13: Verbleibende Kapazität in Abhängigkeit von der Zeit t bei $T = 23^\circ\text{C}$

Der Kapazitätsverlust zwischen zweiter und dritter Woche beträgt hier nur noch $\Delta K = 1,5$ %. Besonders interessant ist auch die Selbstentladungsmessung nach 13 Wochen. Diese bringt hervor, dass sich die Kapazität zwischen der Messung nach drei Wochen und der Messung nach dreizehn Wochen lediglich um ca. $\Delta = 5$ Ah reduziert hat, was einer für diesen Zeitraum durchschnittlichen wöchentlichen Kapazitätsabnahme von $\Delta = 0,81$ % entspricht.

Damit zeigt die NiOOH/MH-Batterie ein ähnliches Verhalten wie die NiOOH/Cd-Batterie. Auch hier gibt es am Anfang eine sehr schnelle Selbstentladung, bis eine stabilere Struktur erreicht ist. Danach geht eine zweite, etwas langsamere Selbstentladung von statten.

Ein wesentlicher Einflußfaktor ist dabei die bei dem Prozeß der Selbstentladung vorherrschende Umgebungstemperatur. Die Selbstentladerate steigt mit der Temperatur. Eine Temperaturerhöhung um 10 °C hat eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen zur Folge [8]. Auch die Tatsache, in der Praxis niemals gleichbleibende Temperaturen vorzufinden sind, sondern in jeder Jahreszeit stets Temperaturschwankungen auftreten, verdeutlicht diese Problematik. Abbildung 4-14 vermittelt einen qualitativen Eindruck, wie groß der Einfluß der Temperatur auf die Selbstentladung ist [9].

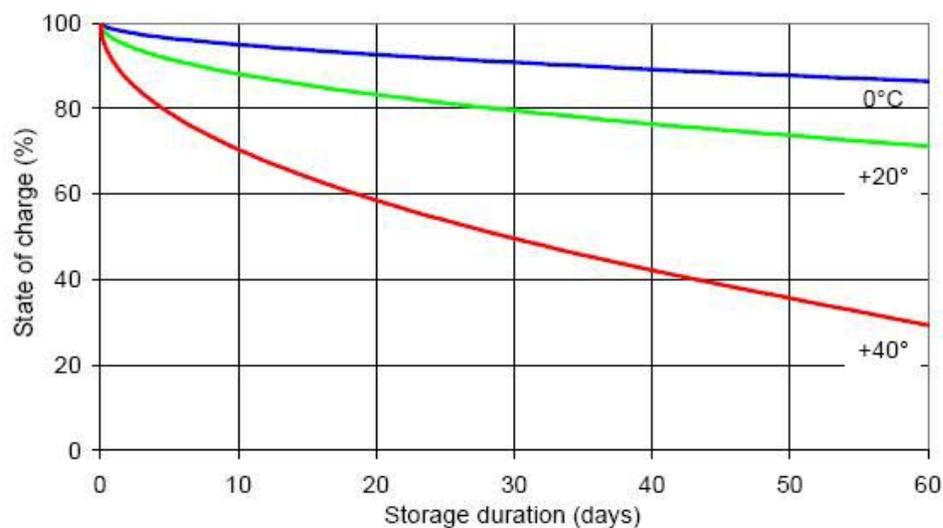


Abbildung 4-14: Selbstentladungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperaturen [9]

Ferner ist die Selbstentladerate auch stark von den eingesetzten Legierungen abhängig. Letztlich kommt man zu dem Schluß, dass die Höhe der Selbstentladung von den katalytischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche abhängt und damit vom Batteriehersteller, vom Alter der Batterie und von den Betriebsbedingungen [8].

5 Zusammenfassung

In diesem Teilprojekt wurde eine kommerzielle 6V-NiMH-Batterie (68 Ah) für Hybridfahrzeug der Fa. Saft getestet. Die gemessenen Kapazitätswerte stimmen mit den Herstellerangaben überein und schwanken zwischen 68 Ah (C5) und 60 Ah (4C). Dabei wurden folgende energetischen Wirkungsgrade ermittelt: 83 % (C5) und 69 % (4C).

Die Fa. Saft gibt für die spezifische Energie der Batterie 51 Wh kg^{-1} an (siehe Tabelle 4-1). Aus dem Ragone-Diagramm stellt man fest, die verfügbare Energie ($45\text{-}35 \text{ Wh kg}^{-1}$) in enger Beziehung mit der Leistung steht aber deutlich unterhalb der Herstellerangabe steht.

Es wurde eine maximale spezifische Leistung von 172 W kg^{-1} bei 80 % DOD gemessen. Der Batterieprüfstand ist für Stromstärke bis 300 A ausgelegt, so die Belastbarkeit des Moduls nicht vollständig untersucht werden konnte. Als zulässiger Entladestrom wird von der Fa. Saft 400 A genannt. Leistungspeaks bis 1500 A sind bis 2 s lang erlaubt. In Anbetracht der relativ niedrigen Spannung von 5,4 V bei 172 W kg^{-1} kann man allerdings an den 571 W kg^{-1} (Herstellerangaben) als maximale Dauerleistung bezweifeln.

Der ECE-15L-Test wurde erfolgreich absolviert, wobei die Leistung der Batterie bei 80 % DOD zurückging. Bei spezifischen Leistungen größer als 60 W kg^{-1} konnte sich vor allem die Batteriespannung nicht stabilisieren.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Trueb und P. Rüetschi: Batterien und Akkumulatoren-Mobile Energiequellen für heute und morgen; Paul, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg- New York, 1998.
- [2] K. Ledjeff: Energie für Elektroautos: Batterien und Brennstoffzellen; Artikel: Neue Hochenergiebatterien für Elektroautos; Verlag C. F. Müller, Karlsruhe, 1. Auflage, 1993.
- [3] <http://www.varta-automotive.de/index2.php?p=4&content=knowhow/knowhow.html>
→“Entwicklung der Batterie“.
- [4] M. Winter, Jürgen O. Besenhard: Wiederaufladbare Batterien, Teil 1: Akkumulatoren mit wässriger Elektrolytlösung (aus: Chemie in unserer Zeit, Nr. 5/ 1999).
<http://www.ictas.tu-graz.ac.at>
- [5] Saft: Benutzerhandbuch für Nickel-Metall-Hydrid-Hoch-Leistungs-Module vom Typ NHP680-6V, März 2003.
- [6] Forschungsstelle für Energiewirtschaft e. V. (FfE), München;
<http://www.ffe.de/index2.htm>
- [7] Specification of Test Procedures for Electric Vehicle Traction Batteries von EUCAR, Traction Battery Working Group, Dezember 1996.
- [8] H. Wenzl: Batterietechnik, Optimierung der Anwendung - Betriebsführung-Systemintegration; Band 582, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1999.
- [9] Saft: Infobroschüre zum Thema: Nickel-Metallhydrid-Technologie, Selbstentladung
- [10] A. Vollmer: Charakterisierung einer NiMH-Batterie für Hybridfahrzeuge, Studienarbeit, FHTG Mannheim, 2003.

TEIL 3 A

Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI

1 Einleitung

Im Rahmen des EFRB-Projektes soll an der FHTG Mannheim in Kooperation mit der K-UTECH untersucht werden, ob die aus der Ni(OH)₂-Fällung entstehende Na₂SO₄-Lösung wieder in den Herstellungskreislauf zurückgeführt werden kann. Mit der Hilfe einer 3-Kammer-Elektrodialyse zelle kann eine reine Na₂SO₄-Lösung wieder in NaOH- bzw. H₂SO₄-Lösung unproblematisch gespaltet werden. Die Effizienz sowie Lebensdauer der Anion- bzw. Kationaustauscher-Membran sind allerdings stark mit dem Reinheitsgrad der zu spaltenden Lösung verbunden.

Die von der Firma K-UTECH GmbH zu untersuchende Mutterlauge entspricht in etwa folgenden Konzentrationen, wobei dieser Konzentrationen bei der Ni(OH)₂-Fällung ziemlich großen Schwankungen unterliegen. Die Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben bezieht sich auf die K-UTECH-Analyse von 11.10.02:

ZnSO ₄ , NiSO ₄ und CoSO ₄	< 0,02 mg / L
NH ₃	2,4 mg / L
Na ₂ SO ₄	157,75 g / L
NaOH	9,80 g / L
Dichte	1,14 g / cm ³ (18 °C)
pH-Wert	13,52 (18 °C)

Tabelle 1-1: Zusammensetzung der Mutterlauge (K-UTECH vom 11.10.02)

Für eine optimale Rückgewinnung von NaOH und H₂SO₄ bei der Elektrodialyse stellt sich u.a. die Frage welche pH-abhängige Komplexe entstehen. Die Anwesenheit von NH₃ ist auf eine Prozessoptimierung bei der Elektrodenherstellung zurückzuführen. Dabei soll statt reguläres, sphärisches Nickelhydroxid hergestellt werden.

2 Ergebnisse

Mit dem OLI-Programm wurden zunächst die Ausfällung von Zn-, Co- und Nickelhydroxid Einzel untersucht. Dazu wurden jeweils 2 verschiedene Konzentrationen ausgewählt. Ziel ist es zunächst die Konzentration der jeweiligen Sulfat-Salzen so lange zu erhöhen, bis eine Ni(OH)₂-Ausfällung stattfindet.

2.1 ZnSO₄-Modell

Hierbei wurden die Daten aus der K-UTEC-Analyse verwendet. Bei der Probenanalyse, die nach dem Elektrodialyse-Vorgang vorgenommen wurde, stellte es sich heraus, dass die ZnSO₄-Konzentration viel höher liegt als die zuerst angegebene Konzentration. Dies ist auf die pH-Wertverschiebung von 13,52 auf 2 zurückzuführen.

Mit der OLI-Toolkit-Software wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde im Chemistry Model-Modus ein Model erstellt. Als „chemistry model“ wurde ZnSO₄ mit dem folgenden „inflow“ eingegeben (siehe Tabelle 1-1): H₂O, NaOH, CH₃ und ZnSO₄. Die Konzentration der jeweiligen Stoffe wird zunächst nicht berücksichtigt. Denn es geht um die reine chemische Affinität der betroffenen Komponenten in einem wässrigen System. Die von OLI berechnete qualitative Zusammensetzung ist Tabelle 2-1 zu entnehmen. Beispielhaft werden die Gleichgewichtsreaktionen für das ZnSO₄-Modell in Tabelle 2-2 gezeigt.

INFLOW SPECIES	AQUEOUS SOLUTION SPECIES
1 H2OIN	1 H2O
2 H2SO4IN	2 H2SO4AQ
3 NH3IN	3 NH3AQ
4 SO3IN	4 SO3AQ
5 NAOHIN	5 ZNOH2AQ
6 ZNSO4IN	6 OHION
7 ZNOH2IN	7 HSO4ION
8 NA2SO4.10H2OIN	8 NAION
9 NA2SO4IN	9 NASO4ION
10 NA3HSO42IN	10 NH4ION
11 NAHSO4IN	11 NH4SO4ION
12 NANH4SO4.4H2OIN	12 HION
13 NAOH.1H2OIN	13 SO4ION
14 NH42SO4IN	14 ZNION
15 ZNSO4.1H2OIN	15 ZNNH32ION
16 ZNSO4.6H2OIN	16 ZNNH33ION
17 ZNSO4.7H2OIN	17 ZNNH34ION
18 NANH4SO4IN	18 ZNNH3ION
19 NH4OHIN	19 ZNOH3ION
20 ZNHSO42IN	20 ZNOH4ION
	21 ZNOHION

Tabelle 2-1: Inflow- und gelöste Stoffe des ZnSO₄-Modells**EQUILIBRIUM EQUATIONS**

EQUATION 1: H2OVAP=H2O
EQUATION 2: H2SO4VAP=H2SO4AQ
EQUATION 3: NH3VAP=NH3AQ
EQUATION 4: SO3VAP=SO3AQ
EQUATION 5: HSO4ION=HION+SO4ION
EQUATION 6: NA2SO4.10H2O=2NAION+SO4ION+10H2O
EQUATION 7: NA2SO4PPT=2NAION+SO4ION
EQUATION 8: NA3HSO42PPT=3NAION+HSO4ION+SO4ION
EQUATION 9: NAHSO4PPT=NAION+HSO4ION
EQUATION 10: NANH4SO4.4H2O=2NAION+2NH4ION+2SO4ION+4H2O
EQUATION 11: NAOH.1H2O=NAION+OHION+H2O
EQUATION 12: NAOHPPT=NAION+OHION
EQUATION 13: NASO4ION=NAION+SO4ION
EQUATION 14: NH3AQ+H2O=NH4ION+OHION
EQUATION 15: H2SO4AQ=HION+HSO4ION
EQUATION 16: NH42SO4PPT=2NH4ION+SO4ION
EQUATION 17: NH4SO4ION=NH4ION+SO4ION
EQUATION 18: SO3AQ+H2O=H2SO4AQ
EQUATION 19: H2O=HION+OHION
EQUATION 20: ZNNH32ION=ZNION+2NH3AQ
EQUATION 21: ZNNH33ION=ZNION+3NH3AQ
EQUATION 22: ZNNH34ION=ZNION+4NH3AQ
EQUATION 23: ZNNH3ION=ZNION+NH3AQ
EQUATION 24: ZNOH2AQ=ZNOHION+OHION

EQUATION 25: $\text{ZNOH2PPT}=\text{ZNION}+2\text{OHION}$
 EQUATION 26: $\text{ZNOH3ION}=\text{ZNOH2AQ}+\text{OHION}$
 EQUATION 27: $\text{ZNOH4ION}=\text{ZNOH3ION}+\text{OHION}$
 EQUATION 28: $\text{ZNOHION}=\text{ZNION}+\text{OHION}$
 EQUATION 29: $\text{ZNSO4.1H2O}=\text{ZNION}+\text{SO4ION}+\text{H2O}$
 EQUATION 30: $\text{ZNSO4.6H2O}=\text{ZNION}+\text{SO4ION}+6\text{H2O}$
 EQUATION 31: $\text{ZNSO4.7H2O}=\text{ZNION}+\text{SO4ION}+7\text{H2O}$
 EQUATION 32: $\text{ZNSO4PPT}=\text{ZNION}+\text{SO4ION}$

Tabelle 2-2: Gleichgewicht-Gleichungen des ZnSO₄-Modells

2.1.1 1.10⁻⁵ M ZnSO₄

Die erste Berechnung wird mit ZnSO₄ und mit der Hilfe von OLI-Express durchgeführt.

Temperatur	25	C
Druck	1	atm
Total Flow	55.7501	mol/hr
H ₂ O	55.5	moles
NaOH	0.25	moles
NH ₃	1.00000E-04	moles
ZnSO ₄	1.00000E-05	moles

Tabelle 2-3: Inflow-Angaben des ZnSO₄-Modells

Isotherme Gleichgewichtsberechnung	
Druck, atm	1
Temperatur, C	25
pH	13.2714
Enthalpie, J/hr	-1.59805E+07
Vapor fraction	0
Total mol/hr	55.7501
Total g/hr	1009.85

Tabelle 2-4: Berechnung des isothermen Gleichgewichts für das ZnSO₄-Modell

Der pH-Wert stimmt mit dem von K-UTEC angegebenen Wert gut überein (13,52). Nun wird die Berechnung mit 1.10⁻⁵ Mole ZnSO₄ durchgeführt. Ziel ist es die ZnSO₄-Konzentration solange zu erhöhen bis sich Zn(OH)₂ bildet.

In Abbildung 2-1 sind keine Zn(OH)₂-Niederschläge feststellbar. Im alkalischen Bereich steigt der Bildung von Hydroxo-Komplexen an. Zn(OH)₂ kommt noch in gelöster Form als Zn(OH)_{2aq} vor. Es soll nun die ZnSO₄-Konzentration auf 10⁻³ M erhöht werden.

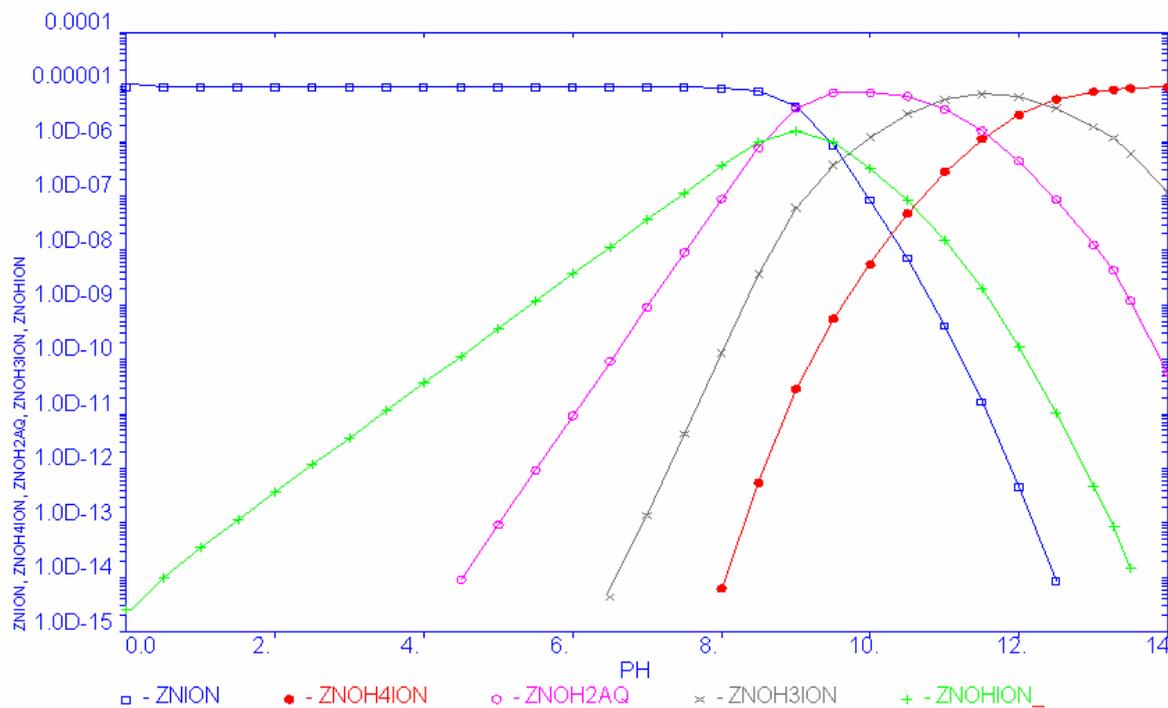


Abbildung 2-1: pH-Übersicht von 1.10⁻⁵ M ZnSO₄ bei 25°C

2.1.2 1.10⁻³ M ZnSO₄

Als nächste Konzentration wird nun 1.10⁻³ M vorgegeben. In der Tabelle 2-5 ist die Bildung von Zn(OH)₂ als Niederschlag (ppt: precipitation) erkennbar. Sie scheint außerdem in einem Bereich von 20 bis 100°C stabil zu sein. Die in Abbildung 2-2 pH-Übersicht zeigt, dass die Zinkhydroxid-Fällung (rote Kurve) zwischen ca. 8 < pH < 13 stattfindet.

Feststoff	Scale Tend.	Temperatur-Bereich
Zn(OH) ₂ ppt	5.83683E-02	20 – 100
Na ₂ SO ₄ x 10 H ₂ O	2.381E-04	0 - 32.4
Na ₂ SO ₄ ppt	7.2951E-05	32.4 – 241
NaOH x 1H ₂ O	5.3380E-07	12 – 60
NaOH ppt	4.3028E-09	300 – 300
ZnSO ₄ x 7 H ₂ O	1.0418E-17	0 - 37.9
ZnSO ₄ x 6 H ₂ O	9.0473E-18	37.9 - 48.8
ZnSO ₄ x 1 H ₂ O	4.3072E-18	48.8 – 100
NaHSO ₄ ppt	5.2689E-19	
(NH ₄) ₂ SO ₄ ppt	1.6020E-20	0 - 108.5
NaNH ₄ SO ₄ x 4 H ₂ O	3.5193E-23	0 – 50
ZnSO ₄ ppt	9.0154E-24	

Tabelle 2-5: Scaling Tendency für 1.10⁻¹ M ZnSO₄

Na₂SO₄ x10 H₂O und Na₂SO₄ ppt sind nach ZnOH₂ ppt die am häufigsten vorkommenden Stoffe. In Abbildung 2-2 sind die 5 Zn-Hauptverbindungen gegen den pH-Wert aufgetragen.

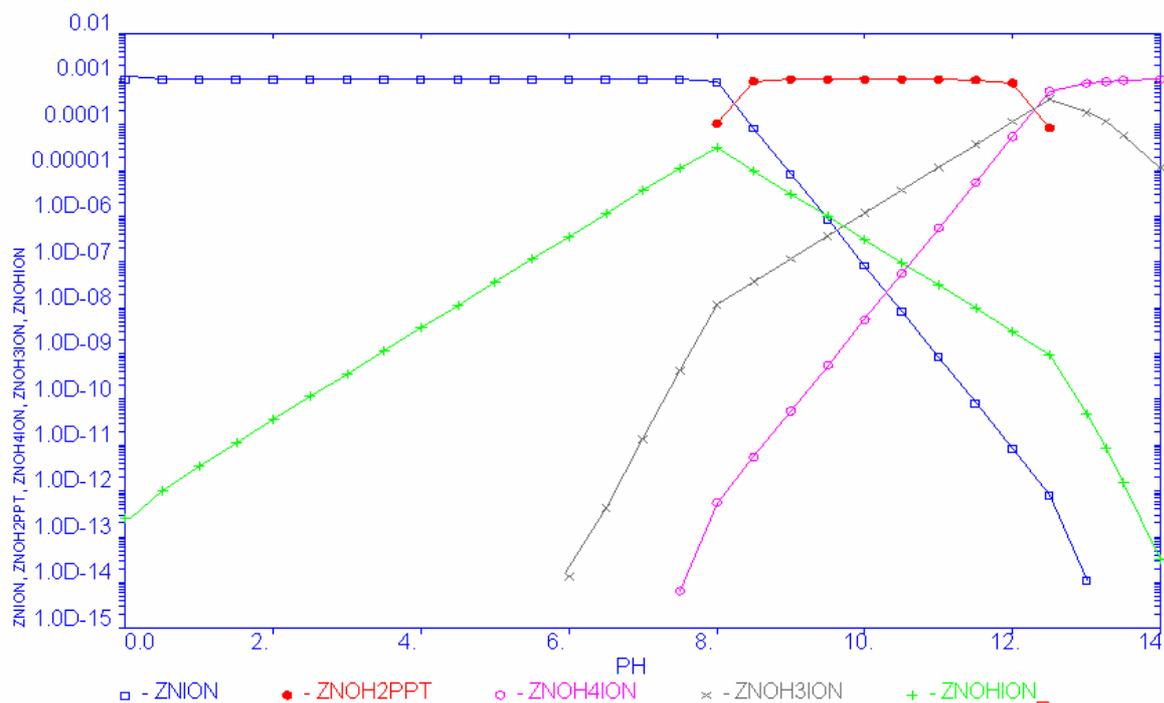


Abbildung 2-2: pH-Übersicht von 1.10⁻³ M ZnSO₄ bei 25°C

In beiden Abbildungen ist außerdem auffällig, dass bei pH14 so genannte Zinkat-Ionen ZnOH₄⁻ in Überschuss sind. Dies erklärt, warum bei der ZnSO₄-Bilanzierung (K-UTEC-Analyse vom 11.10.02) eine Konzentration < 0,02 mg/l gefunden wurde. Bei pH-Werte < 8 steigt die Zn²⁺-Konzentration auf ihren maximalen Wert. In Abbildung 2.2 tritt die Zn(OH)₂-Fällung bei ca. 8 < pH < 13 ein. Dies ist vor allem für die Ni(OH)₂-Herstellung von Bedeutung.

2.2 CoSO₄-Modell

Hierbei wird genauso wie bei dem ZnSO₄-Modell vorgegangen. Ziel ist es u.a. die Konzentration an CoSO₄ so lange zu erhöhen bis die Fällung von Co(OH)₂ eintritt. Auf die Programmierschritte wird aber nicht mehr ausführlich eingegangen. Nach der Modellerstellung mit OLI-Toolkit wird es weiter mit OLI-Express weiter berechnet. Im Folgenden sind die von OLI angegebenen Stoffe für das wässrige System aufgelistet:

INFLOW SPECIES	AQUEOUS SOLUTION SPECIES
1 H2OIN	1 H2O
2 H2SO4IN	2 H2SO4AQ
3 NH3IN	3 NH3AQ
4 SO3IN	4 SO3AQ
5 COIISO4IN	5 COIISO4AQ
6 NAOHIN	6 COIIOH2AQ
7 COIIOH2IN	7 OHION
8 COIISO4.1H2OIN	8 COIINH32ION
9 COIISO4.6H2OIN	9 COIINH33ION
10 COIISO4.7H2OIN	10 COIINH34ION
11 NA2SO4.10H2OIN	11 COIINH35ION
12 NA2SO4IN	12 COIINH36ION
13 NA3HSO42IN	13 COIINH3ION
14 NAHSO4IN	14 COIIOH3ION
15 NANH4SO4.4H2OIN	15 COIIOH4ION
16 NAOH.1H2OIN	16 COIIOHION
17 NH42SO4IN	17 HION
18 NANH4SO4IN	18 HSO4ION
19 NH4OHIN	19 NAION
	20 NASO4ION
	21 NH4ION
	22 NH4SO4ION
	23 COIION
	24 SO4ION

Tabelle 2-6: Inflow- und gelöste Stoffe des CoSO₄-Modells

2.2.1 1.10⁻⁵ M CoSO₄

Nun kann mit OLI-Express nach dem Inflow-Eingeben quantitativ berechnet werden. Die erste Simulation sollte wie beim ZnSO₄-Modell mit einer 10⁻⁷ M-Lösung starten. Da noch keine Co(OH)₂-Fällung auftrat, wird nun die nächste Konzentration nämlich 1.10⁻⁵ M präsentiert. Folgende Abbildung zeigt das pH-Übersicht für 1.10⁻⁵ M CoSO₄.

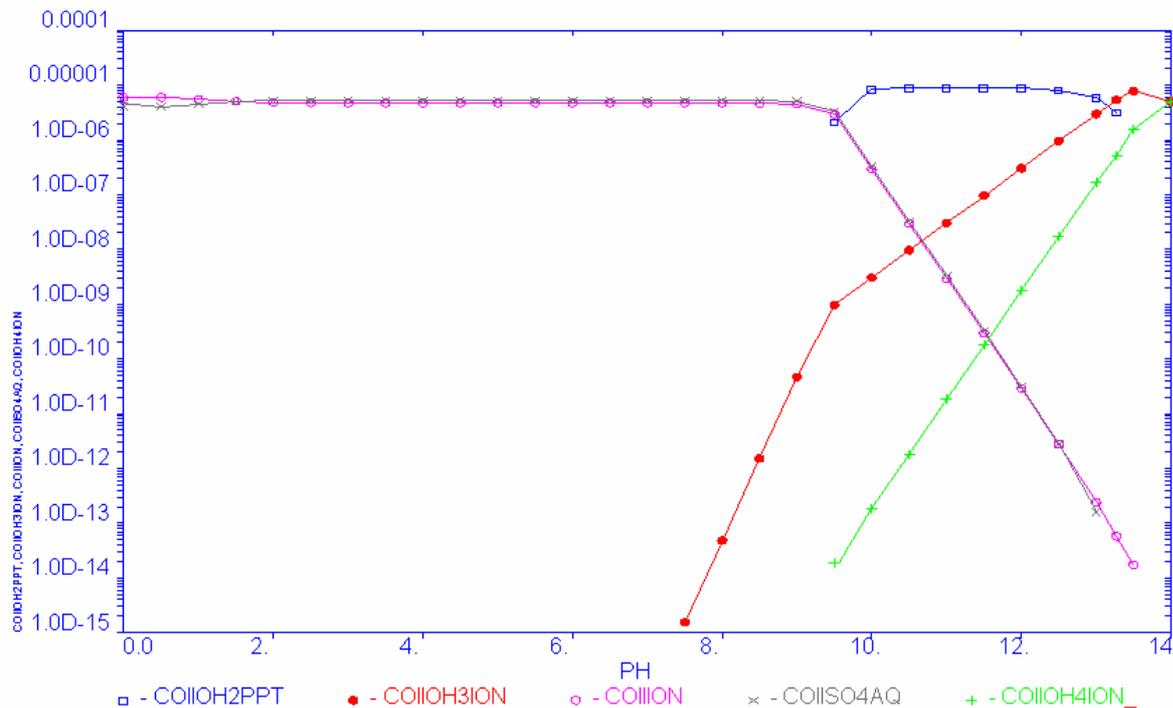


Abbildung 2-3: pH-Übersicht von 1,10⁻⁵ M CoSO₄ bei 25°C

In Abbildung 2-3 kommt Co(OH)₂ als Niederschlag in einem relativ engen pH-Bereich vor, so dass eine Untersuchung bei erhöhten Eingangskonzentration von Interesse erscheint.

2.2.2 1,10⁻¹ M CoSO₄

Es ist ersichtlich, dass eine Festphase, nämlich hier die Co(OH)₂-Fällung bei pH = 12,55 eingetreten ist. Im Vergleich zu Zink tritt hier die Fällung bei niedrigeren Sulfat-Konzentrationen ein. Bei dem tatsächlichen Herstellungsprozess kommt selbstverständlich auf die gewünschte Zusammensetzung an. In Tabelle 2-7 steht Na₂SO₄ x 10 H₂O bzw. -ppt oben auf der Liste und stellen für die spätere Elektrodenherstellung ein Problem dar. Dies wird aber im letzten Kapitel ausführlicher behandelt.

Feststoff	Scale Tend.	Temperatur-Bereich
Co(OH) ₂ ppt	1.00000E-00	
Na ₂ SO ₄ x 10 H ₂ O	1.55746E-02	0 - 32.4
Na ₂ SO ₄ ppt	4.63552E-03	32.4 - 241
NaOH x 1 H ₂ O	8.91742E-08	12 - 60
NaOH ppt	7.16773E-10	300 - 300
CoSO ₄ ppt	1.05037E-10	300 - 300
CoSO ₄ x 7 H ₂ O	1.81933E-12	0 - 43.3
CoSO ₄ x 6 H ₂ O	1.12424E-12	43.3 - 64.2
CoSO ₄ x 1 H ₂ O	1.05438E-12	64.2 - 205
NaHSO ₄ ppt	2.01429E-16	
(NH ₄) ₂ SO ₄ ppt	3.51776E-17	0 - 108.5
NaNH ₄ SO ₄ x 4 H ₂ O	4.96449E-18	0 - 50

Tabelle 2-7: Scaling tendency für $1 \cdot 10^{-1}$ M CoSO₄

In Tabelle 2-7 sind die entsprechenden Temperaturbereiche der jeweiligen Stoffe aufgelistet. Je nach Betriebstemperatur stellt sich eine andere Zusammensetzung. Eine Temperatur-Übersicht wird aber an dieser Stelle nicht durchgeführt.

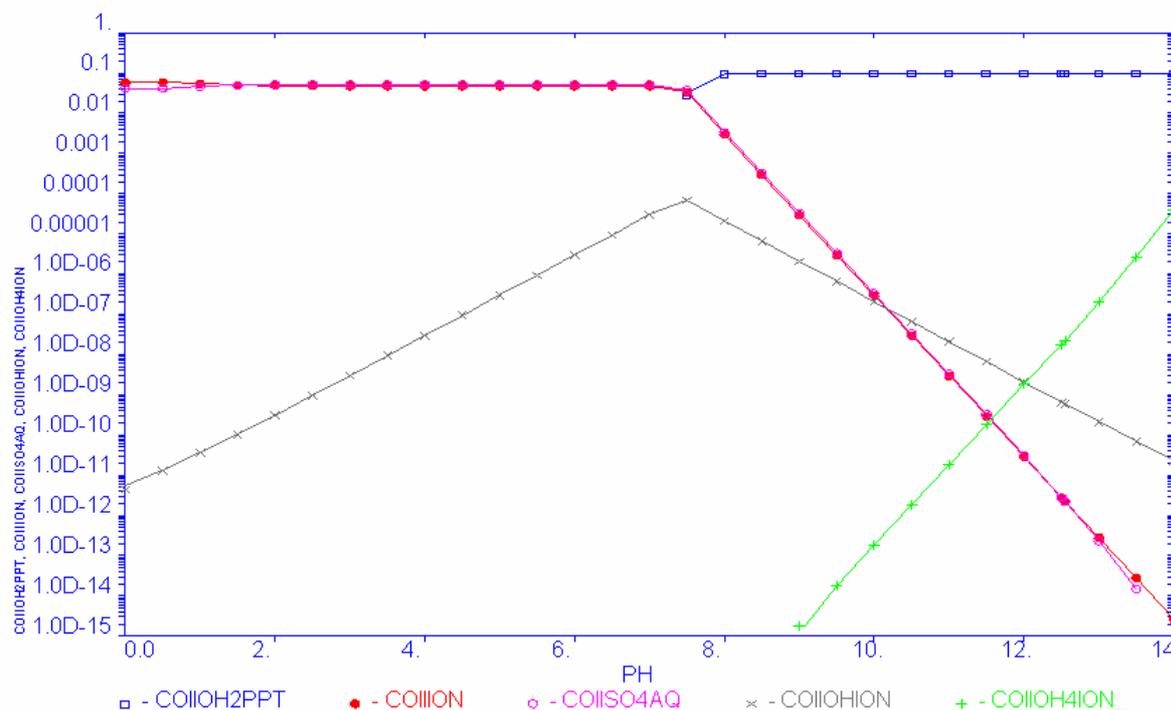


Abbildung 2-4: pH-Übersicht von $1 \cdot 10^{-1}$ M CoSO₄ bei 25 °C

In Abbildung 2-7 ist eine Co(OH)₂-Fällung bei pH > 7,5 deutlich erkennbar. Durch eine Erhöhung der Eingangskonzentration bis $1 \cdot 10^{-1}$ M konnte die Co(OH)₂-Fällung bei ziemlich niedrigen pH-Werte einsetzen und bis pH = 14 andauern. Bei der Elektrodenherstellung

kommt Co als Spurenelement vor. Je kleiner die gewünschte Konzentration ist desto enger wird der pH-Bereich der entsprechenden Hydroxid-Fällung sein.

2.3 NiSO₄-Modell

Wie bei den bisher studierten Stoffen Zn und Co, wird der Einfluss der Eingangskonzentration auf die Bildung des Hydroxidniederschlages untersucht. Die Inflow- bzw. gelöste Stoffe sind in der linken bzw. rechten Spalte der Tabelle 2-8 eingetragen.

INFLOW	AQUEOUS SOLUTION
SPECIES	SPECIES
1 H2OIN	1 H2O
2 H2SO4IN	2 H2SO4AQ
3 NH3IN	3 NH3AQ
4 SO3IN	4 SO3AQ
5 NAOHIN	5 NISO4AQ
6 NANH4SO4IN	6 NIOH2AQ
7 NH4OHIN	7 OHION
8 NISO4IN	8 HSO4ION
9 NIOH2IN	9 NAION
10 NA2SO4IN	10 NASO4ION
11 NA3HSO42IN	11 NH4ION
12 NAHSO4IN	12 NH4SO4ION
13 NH42SO4IN	13 NIION
14 NA2SO4-10H2OIN	14 NINH32ION
15 NANH4SO4.4H2OIN	15 NINH33ION
16 NAOH.1H2ION	16 NINH34ION
17 NISO4.6H2OIN	17 NINH35ION
18 NISO4.7H2OIN	18 NINH36ION
	19 NINH3ION
	20 NIOH3ION
	21 NIOHION
	22 HION

Tabelle 2-8: Inflow- bzw. gelöste Stoffe des NiSO₄-Modells

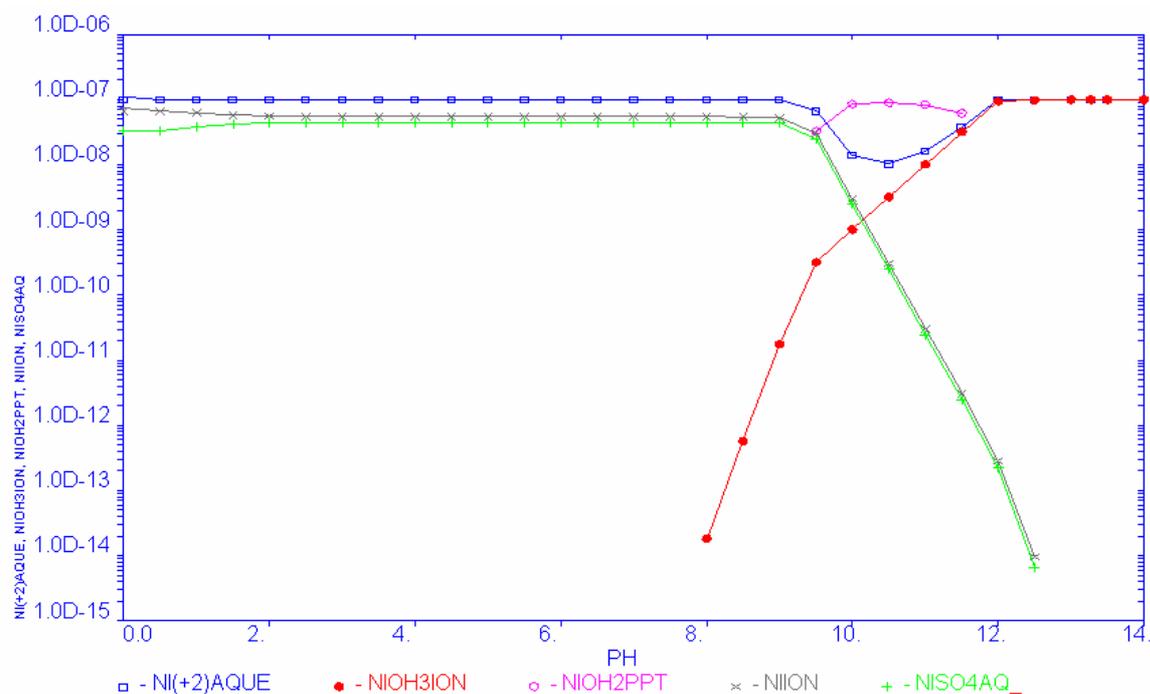
Die Konzentration der Eingangslösung wird wie bei den vorab untersuchten Systemen ab 10⁻⁷ M anfangen und bei 10⁻¹ M beendet.

2.3.1 1.10⁻⁷ M NiSO₄

Temperatur	25	C
Druck	1	atm
pH	13,2714	
H ₂ O	55.5	mol/hr
NH ₃	1.000E-04	mol/hr
NiSO ₄	1.000E-07	mol/hr
NaOH	0.25	mol/hr
Total	55.7501	mol/hr
Total	1009.85	g/hr
Volume	1.00244	L/hr

Tabelle 2-9: Molekulare Zusammensetzung der 1.10⁻⁷ M NiSO₄ - Lösung

In Abbildung 2-5 folgt ein pH-Übersicht von 0 bis 14. Sie wurde wie bei den anderen Systemen bei 25 °C simuliert.

Abbildung 2-5: pH-Übersicht von 1.10⁻⁷ M NiSO₄ bei 25°C

Die Ni(OH)₂-Fällung setzt in einem pH-Bereich von 9 bis 11 schon ein und ist in Rosa-Farbe in Abbildung 2-5 zu sehen. Erwartungsgemäß findet dieser Prozess bei niedrigeren Konzentrationen als bei der Zn- und Cobaltsulfat-Lösungen statt. Bei pH > 13 liegt überwiegend Ni²⁺_{aq} vor.

2.3.2 1.10⁻¹ M NiSO₄

Nun werden die Ergebnisse mit der 1.10⁻¹ molaren Lösung präsentiert. Die zwischen Ergebnisse für C = 1.10⁻⁵ und 1.10⁻³ M können in [1] herangezogen werden. In Hinblick auf die Ni(OH)₂-Elektrodenherstellung wird eine zusätzliche Konzentration untersucht.

Temperatur	25	C
Druck	1	atm
pH	12.5492	
H ₂ O	55.5	mol/hr
NH ₃	1.000E-04	mol/hr
NiSO ₄	0.1	mol/hr
NaOH	0.25	mol/hr
Total	55.8501	mol/hr
Total	1009.85	g/hr
Volume	1.00244	L/hr

Tabelle 2-10: Molekulare Zusammensetzung der 1.10⁻¹ M NiSO₄ - Lösung

In Tabelle 2-11 sind die Feststoffe in Verhältnis zu Ni(OH)₂ aufgelistet. Bis 32,4 °C fällt Na₂SO₄ als Na₂SO₄ x 10 H₂O aus und geht bei Temperaturen > 32,4 °C in Na₂SO₄ ppt über.

Feststoff	Scale Tend.	Temperatur-Bereich
Ni(OH) ₂ ppt	1.00000E-00	
Na ₂ SO ₄ x 10 H ₂ O	1.55634E-02	0 - 32.4
Na ₂ SO ₄ ppt	4.63320E-03	32.4 - 241
NaOH x 1 H ₂ O	8.91767E-08	12 - 60
NaOH ppt	7.16794E-10	300 - 300
NiSO ₄ x 7 H ₂ O	1.28150E-14	0 - 31.2
NiSO ₄ PPT	1.25534E-14	500 - 500
NiSO ₄ x 6 H ₂ O	1.22586E-14	31.2 - 100
NaHSO ₄ ppt	2.01463E-16	
NaNH ₄ SO ₄ x 4 H ₂ O	3.51672E-17	0 - 108.5
(NH ₄) ₂ SO ₄ ppt	4.96251E-18	0 - 50
Na ₃ H(SO ₄) ₂ ppt	1.87371E-19	0 - 82.5

Tabelle 2-11: Scaling tendency für 1.10⁻¹ M NiSO₄

Wie bei Zn und Co wird bei der Ni-pH-Übersicht ausschließlich die 5 entsprechenden Metallionen bzw. -Komplexen aufgetragen. Im letzten Kapitel wird noch auf die Problematik der Glaubersalz-fällung eingegangen.

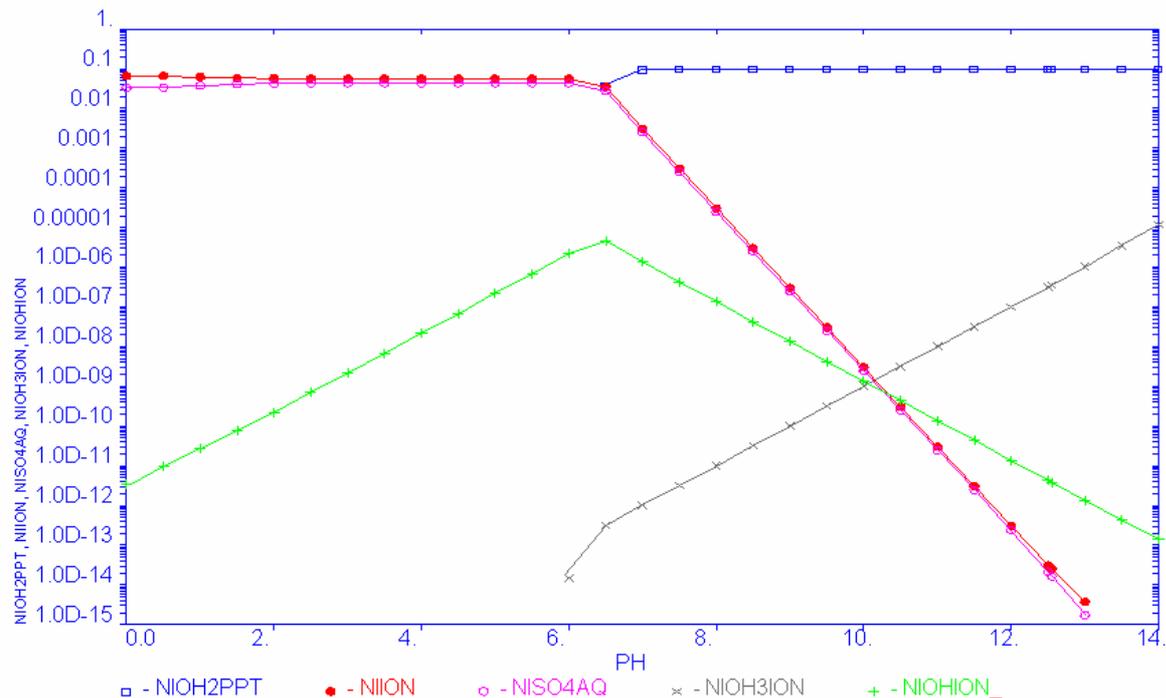


Abbildung 2-6: pH-Übersicht von $1 \cdot 10^{-1}$ M NiSO₄ bei 25°C

Bei $\text{pH} > 6,5$ fällt Ni(OH)₂ aus und stellt im ganzen alkalischen Bereich der Stoff mit der größten Konzentration dar.

2.4 Ni(OH)₂-Fällung

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die Ni(OH)₂-Fällung in Vorhandensein von ZnSO₄ und CoSO₄ qualitativ verhält. Als Anhaltsparemeter dienen die von K-UTEC angegebenen pH-Wert und Konzentrationen, die aus der Mutterlaugeanalyse herangezogen wurde. Die folgende Berechnung wurde nicht in Zusammenarbeit mit K-UTEC erstellt und besitzt keinen prozessbezogenen Charakter. Die Eingangskonzentrationen von H₂SO₄ bzw. NaOH ergeben sich aus dem festgelegten pH-Wert von 13,5. Als NiSO₄-Konzentration wurde den Standardwert 1 Mol ausgewählt. Diese Berechnung wird zuerst bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Anschließend soll eine Temperatur-Übersicht von 0 bis 100°C Auskünfte über die Stabilität der ausgefallenen Produkte geben.

2.4.1 pH-Übersicht bei 20 °C

Die Eingangskonzentrationen sind in der Tabelle 2-12 aufgelistet.

Temperatur	20	C
Druck	1	atm
pH	13.4082	
Total	61.158	mol/hr
H ₂ O	55.948	mol/hr
H ₂ SO ₄	0.5	mol/hr
NH ₃	0.1	mol/hr
CoSO ₄	0.01	mol/hr
NiSO ₄	1	mol/hr
ZnSO ₄	0.1	mol/hr
NaOH	3.5	mol/hr

Tabelle 2-12: Inflow-Angaben des Ni(OH)₂-Modells

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Scratchpad-Berechnung tabellarisch präsentiert. Auffällig ist in der Tabelle 3.4.2 die hohe Na₂SO₄ x 10 H₂O-Konzentration (0,49 mol/h). Dieses Produkt ist als Glaubersalz bekannt und ist bei diesem Verfahren als unerwünschter Feststoff anzusehen.

Phasen	wäßrige Lsg.	fest	Einheit
Temperatur	20	20	C
Druck	1	1	atm
pH	13.4082		
Total	54.73917	1.54241	mol/hr
H ₂ O	50.9391	0	mol/hr
NH ₃	0.1	0	mol/hr
SO ₃	1.12124	0	mol/hr
Ni(OH) ₂	2.64128E-06	0.9999977	mol/hr
Co(OH) ₂	8.9292E-06	0.009991077	mol/hr
Zn(OH) ₂	0.0563412	0.0436588	mol/hr
NaOH	2.52248	0	mol/hr
Na ₂ SO ₄ x 10 H ₂ O	0	0.4887624	mol/hr
Phasen	wäßrig	fest	
Temperatur	20	20	C
Druck	1	1	atm
pH	13.4082		
Total	55.97756	1.54241	mol/hr
H ₂ O	52.0603	0	mol/hr
NH ₃	0.0999532	0	mol/hr
CoSO ₄	9.25294E-14	0	mol/hr
Ni(OH) ₂	3.72106E-09	0.9999977	mol/hr
NiSO ₄	6.28357E-16	0	mol/hr
Co(OH) ₂	5.40347E-07	0.009991077	mol/hr
Zn(OH) ₂	4.05570E-06	0.0436588	mol/hr
OH ⁻	0.168896	0	mol/hr

Tabelle 2-13: Molekulare Phasen des Ni(OH)₂-Modells

Die Hydroxid-Fällungen ist in der Solid-Spalte der Tabelle 2-13 zu erkennen. In Abbildung 2-7 sind die Ni- sowie Spurenelementen Zn- bzw. Co-Niederschlag-Konzentration gegenüber den pH-Wert aufgetragen.

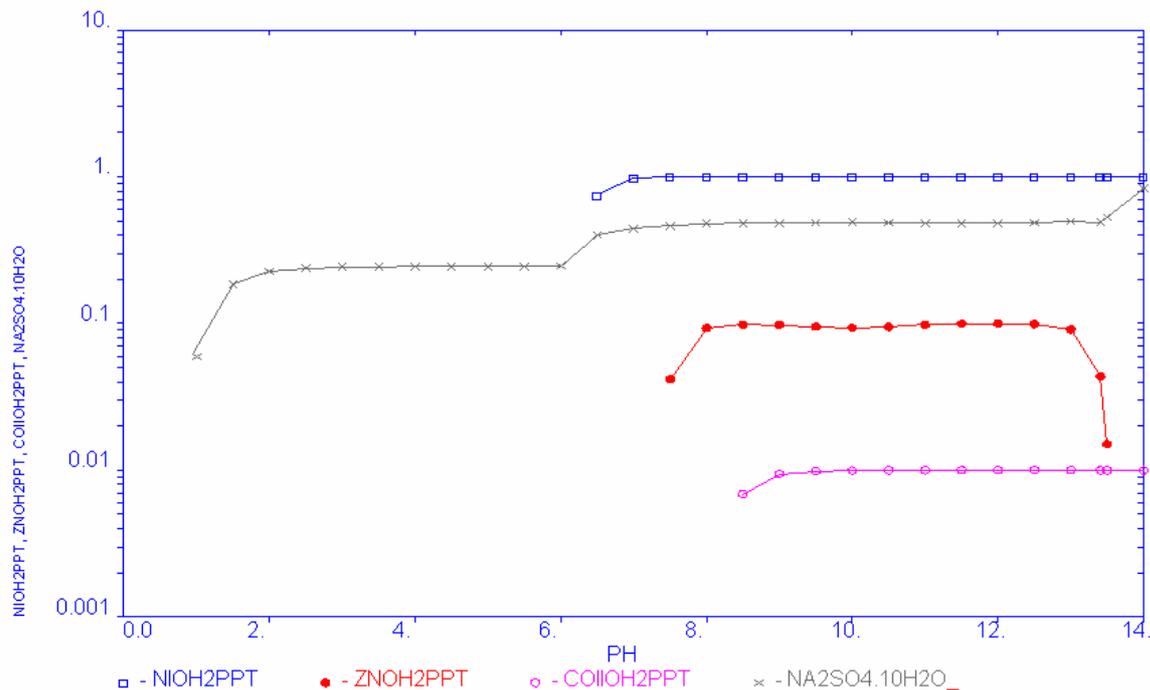


Abbildung 2-7: pH-Übersicht der Ni(OH)₂-Fällung bei 20°C

Wie aus den vorherigen Abschnitt zu vermuten war, finden die Hydroxid-Fällungen unter alkalischen Bedingungen statt. In Hinblick auf eine pH-Einstellung des Prozesses, geht aus Abbildung 2-7 hervor, dass die Ni(OH)₂-Fällung bei pH=7, die Zn(OH)₂-Fällung bei pH=8 und anschließend die Co(OH)₂-ppt bei pH=9 einsetzt, so dass eine pH-Steuerung des Prozesses in Hinblick auf die Produktzusammensetzung möglich erscheint.

Bei 20 °C sieht man außerdem in Abbildung 2-7, dass neben Ni, Zn bzw. Ni(OH)₂ Glaubersalz in einem pH-Bereich von 1 bis 14 ausfällt. Dies stellt für das Herausfiltrieren der Hydroxid-Produkte für die spätere Herstellung der Ni(OH)₂-Elektrode einen zusätzlichen Schritt dar. Da die Löslichkeit in einem engen Zusammenhang mit der Temperatur liegt, sollte nun eine Temperatur-Übersicht bei einem pH-Wert von 13,5 modelliert werden.

2.4.2 Temperatur-Übersicht

Als Temperaturbereich wurde hier 0 - 100 °C gewählt. In Abbildung 2-8 erkennt man, dass Na₂SO₄·10 H₂O glücklicherweise schon bei Temperatur > 25 °C in Sulfat-Ionen über geht. Die Hydroxide zeigen bis auf Zn(OH)₂, das kleinen Schwankungen unterliegt ein stabiles Temperaturverhalten.

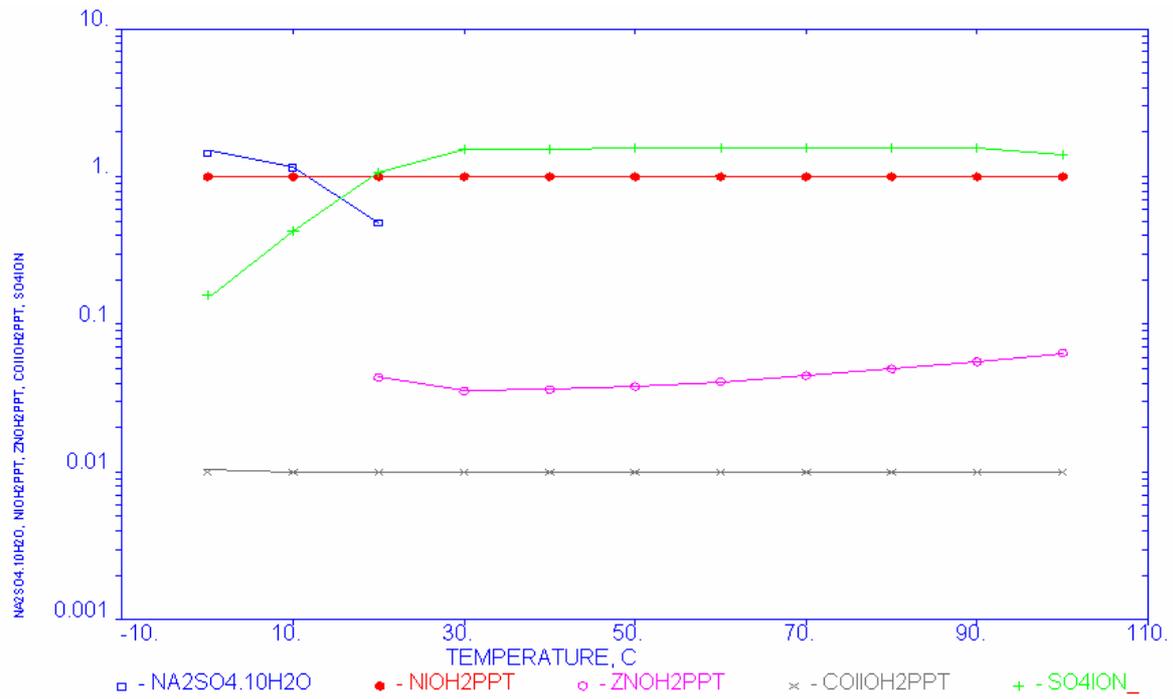


Abbildung 2-8: Temperatur-Übersicht der Ni(OH)₂-Fällung bei pH=13,5

3 Zusammenfassung

In diesem Teilprojekt wurde mit Hilfe des kommerziellen Software-Pakets OLI die Ni(OH)₂-Fällung aus alkalischer Lösung simuliert. Als Anhaltswerte wurden für die Modellierung der pH-Wert, die NaOH bzw. die NH₃-Konzentration der Mutterlauge, die nach der Ni(OH)₂-Fällung bei der Fa. K-UTEC bestimmt wurden, übernommen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Sulfate einzeln betrachtet. Als Feed wurde 55 mol/h H₂O, 0,25 M NaOH und 1·10⁻⁴ M NH₃ vorgegeben. Die Mindest-Eingangskonzentrationen, bei der eine Hydroxid-Fällung aufgetreten ist, waren:

1·10⁻³ M ZnSO₄ bei 8 < pH < 12

1·10⁻⁵ M CoSO₄ bei 10 < pH < 13

1·10⁻⁷ M NiSO₄ bei 10 < pH < 12

Erwartungsgemäß trat die Ni(OH)₂-Fällung bei niedrigeren Sulfat-Konzentrationen als bei den Zusatzstoffen Zink und Kobalt.

In Hinblick auf eine Optimierung der Ni(OH)₂ bezüglich der Rückgewinnung von NaOH und H₂SO₄ mit Hilfe des Elektrodialyse-Verfahren wäre eine ausführlichere Studie in Kooperation mit der Fa. K-UTEC wünschenswert.

4 Literaturverzeichnis

- [1] J.-F. Drillet: Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI, Projekt zur Vorlesung „Prozesssimulation Umwelt“, FHTG Mannheim, 2002.

TEIL 3 B

Membranelektrolyse

1 Einleitung

Salze fallen als Reststoffe bei zahlreichen chemischen Prozessen an, in denen saure Lösungen mit Laugen (z.B. Natronlauge) bzw. alkalische Lösungen mit Säuren (z.B. Schwefelsäure) neutralisiert werden. In vielen Fällen entstehen die Salze in Verfahren für Spezialprodukte, die bevorzugt in mittelständischen Unternehmen betrieben werden, und für die keine Alternative ohne Salzanfall in Aussicht steht. Von der Menge her hat Natriumsulfat an dieser Stelle eine besondere Bedeutung, andererseits ist jedoch seine Verwendung in der Industrie stark rückläufig. Darüber hinaus wird im Ausland Natriumsulfat aus natürlichen Vorkommen zusätzlich auf den Markt gebracht. Die Einleitung von Salzen ins Abwasser führt zu einer Erhöhung der Salzfracht, die oft bis zur zulässigen Grenze, nach behördlichen Vorschriften oder auch z.B. für eine biologische Kläranlage, ausgeschöpft ist. Speziell Natriumsulfat schädigt im Abwasser Betonbauwerke im Kanalbereich und führt daher zu hohen Folgeschäden. Zusätzliche Schwierigkeiten treten durch prozessbedingte Verunreinigungen auf, die sowohl die Gewinnung eines verkaufsgerechten reinen Salzes als auch die Entsorgung im Abwasser verfahrenstechnisch überdurchschnittlich aufwendig machen und daher zur Deponierung zwingen.

Das Entsorgungsproblem für Salze wie z.B. das Na_2SO_4 betrifft insbesondere mittelständische Unternehmen, denen für kleine Mengen zukünftig unter Umständen nur noch die teure Deponierung nach vorheriger Eindampfung verbleibt. Dadurch werden kleine bis mittelständische Produktionsbetriebe mit zusätzlichen Kosten belastet, verglichen mit Großunternehmen, für deren Salzanfall - z.B. an Na_2SO_4 - innerhalb des Unternehmens Verwertungsmöglichkeiten bestehen.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Aufbereitung eines Natriumsulfatabwassers mittels Membranelektrolyse, welches aus einem Prozess zur Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid stammt. Die Membranelektrolyse ist eine Technologie, die die Elektrodenreaktionen Reduktion und/oder Oxidation mit dem Transport geladener Teilchen durch ionenselektive Membranen verbindet [1]. Das Aufbereitungsproblem stellt sich einem industriellen Partner des Instituts für Elektrochemische Verfahrenstechnik der Fachhochschule Mannheim, der K-UTEC Sondershausen GmbH. Der von K-UTEC betriebene Prozess zur Herstellung von Nickelhydroxid, das als Anodenmaterial für Batterien produziert wird, zeigt Abbildung 1 links schematisch. Die bei dem Fällungsverfahren für

Nickelhydroxid-Produktionsverfahren - anfallende Natriumsulfatlösung mit einer mittleren Zusammensetzung entsprechend Tabelle 1 muss einer Aufbereitung zugeführt werden.

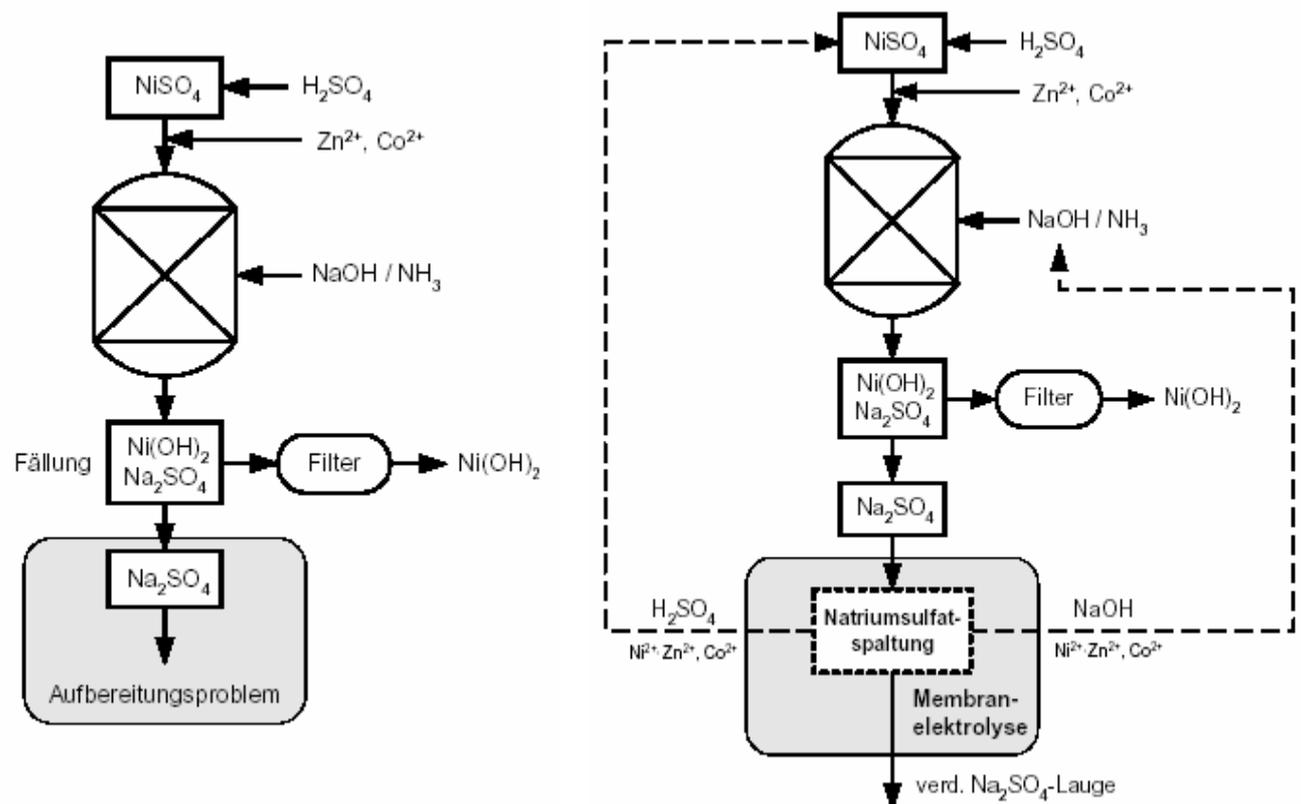


Abbildung 1-1:

- Schematisierter Produktionsprozess zur Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid der K-UTECH Sondershausen GmbH.
- Der gleiche Prozess, jedoch mit Aufbereitung der Natriumsulfatlauge mittels Membranelektrolyse.

Derzeit werden von K-UTECH noch weitere Methoden der Aufarbeitung der anfallenden Natriumsulfatlauge untersucht. Betrachtet wird zum einen das Eindampfen und Kristallisieren des

Natriumsulfates mit anschließender Einbeziehung in ein Versatzkonzept eines Altbergwerkes, zum anderen die Konversion des Natriumsulfats zu MgSO_4 . Die Untersuchung der Aufbereitung mittels Membranelektrolyse wird durch das Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik durchgeführt. Die Fragestellung für die vorliegende Arbeit ist, ob sich die Natriumsulfat-Mutterlauge entsprechend der Zusammensetzung nach Tabelle 1 mittels

Membranelektrolyse ohne nennenswerte Hindernisse in Natronlauge und Schwefelsäure aufbereiten läßt.

Diverse Arbeiten und Arbeitsgruppen haben sich der Problematik der Natriumsulfatspaltung durch Membranelektrolyse schon angenommen [3, 4, 5, 6]. Die prinzipielle Eignung der Membranelektrolyse zur Spaltung von Natriumsulfat in Natronlauge und Schwefelsäure besteht. Es existieren darüber hinaus schon mehrere Arbeiten zur Optimierung.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen, ob die Verunreinigungen der Mutterlauge mit Ammoniak, Nickel, Kobalt und Zink zu Problemen im Prozess und speziell an den Ionentauschermembranen führen. Darüber hinaus ist von Interesse, welche Konzentration der Natronlauge und der Schwefelsäure maximal erreichbar ist. Im Prozess von K-UTEC wird Natronlauge und Schwefelsäure mit einer Konzentration von 20 Gew-% eingesetzt. Ziel der Membranelektrolyse sollte daher sein, etwa dieses Konzentrationsniveau für die Produktlösungen NaOH und H₂SO₄ ohne anschließende Aufkonzentrierung zu erreichen.

Wenn sich die Membranelektrolyse für die Natriumsulfatlösung aus dem K-UTEC-Verfahren als geeignet herausstellen sollte, dann kann die Natronlauge und die Schwefelsäure in das Produktionsverfahren zurückgeführt werden. Das Prozessschema dazu zeigt Abbildung 1-1 rechts.

In der Tabelle 1-1 steht die Zusammensetzung der Mutterlauge laut K-UTEC-Analyse von 08.2002 mit folgender mittleren Dichte: 1,125-1,135 g cm³.

Natriumsulfat	150 - 160 g/l	
Natriumhydroxid	3 - 6 g/l	Abhängig von der Verfahrensweise des K-UTEC-Prozesses
Ammoniak	5 - 10 g/l	Abhängig von der Verfahrensweise des K-UTEC-Prozesses
Nickel	5 - 50 mg/l	Liegt als zweiwertiges Ion vor
Zink	5 - 50 mg/l	Liegt als zweiwertiges Ion vor
Kobalt	< 0,01 - 0,5 mg/l	Wird als zweiwertiges Ion eingesetzt, vermutlich zweiwertig

Tabelle 1-1: Zusammensetzung der Natriumsulfat-Mutterlauge

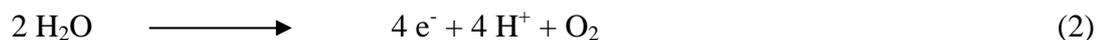
2 Grundlagen

2.1 Elektromembranverfahren

Elektromembranverfahren erlauben die elektrochemische Spaltung von Natriumsulfat in wässriger Lösung. Die elektrochemische Spaltung von Natriumsulfat verläuft nach der Bruttogleichung der Reaktion:



Die anodische Wasserzersetzung liefert H^+ - bzw. H_3O^+ -Ionen und Sauerstoff:



Die entsprechende Kathodenreaktion führt zu OH^- -Ionen und Wasserstoff:



Will man auf diesem Weg Natronlauge und Schwefelsäure gewinnen, muss man durch besondere

Maßnahmen versuchen, die Rückreaktion von H^+ bzw. H_3O^+ und OH^- zu verhindern. Das kann mit Hilfe von Quecksilber als Kathodenmaterial sowie durch Verwendung einer mit einem Diaphragma geteilten Zelle erreicht werden, sowie durch Verwendung von selektiven Ionentauschermembranen.

Erste Veröffentlichungen zur Elektrolyse von Na_2SO_4 stammen aus dem Jahre 1923. Die IG Farbenindustrie AG betrieb um 1940 eine Zelle (9 kA) mit Hg-Kathode und Ag-haltiger Bleianode und einem porösem Gummidiaphragma, mit der 20 %-ige Schwefelsäure, welche 15 % Na_2SO_4 enthielt, in 50 %-ige Natronlauge umgesetzt werden konnte. Der Energieverbrauch lag bei 3900 bis 4250 kWh t^{-1} NaOH. Der Einsatz spezieller Ionentauschermembranen, welche für Kationen und Anionen selektiv sind, führte ab 1980 bis heute zu neuen Entwicklungen und Verbesserungen des Verfahrens.

2.2 Membranelektrolyse

Abbildung 2-1 zeigt das Prinzip der Na_2SO_4 -Spaltung durch Membranelektrolyse in einer mit einer Kationen-(KAM) und einer Anionenaustauschermembran (AAM) in drei Kammern geteilten Zelle. Die Sulfatlösung durchströmt die mittlere Kammer. Kationen und Anionen wandern im elektrischen Gleichspannungsfeld in entgegengesetzte Richtungen. Im Kathodenraum entstehen unterstützt durch die Elektrodenreaktionen Natronlauge und Wasserstoff, im Anodenraum Schwefelsäure und Sauerstoff.

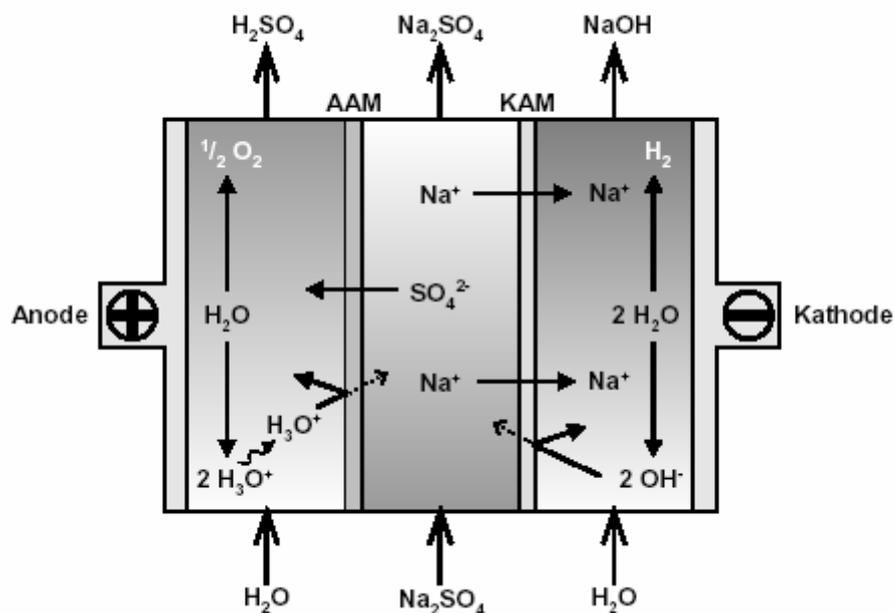


Abbildung 2-1: Spaltung von Na_2SO_4 in NaOH und H_2SO_4 durch ein Membranelektrolyseverfahren.

Das Verfahren weist einen relativ hohen Energieverbrauch von 3500 bis 4000 kWh t^{-1} NaOH auf (Stand 1989). Allerdings kann durch Entwicklungen seitens des Membranmaterials und der Verfahrenstechnik der Energieverbrauch gesenkt werden. Einer technischen Anwendung stand die ungenügende Selektivität der Ionenaustauschermembranen entgegen. Auf diesem Gebiet sind durch Entwicklungen neuer effektiverer Membranmaterialien entscheidende Fortschritte erzielt worden. Mit steigender Säurekonzentration im Anolyt gelangen zunehmend mehr H_3O^+ -Ionen in die mittlere Kammer und die Ausbeute geht dementsprechend zurück. Es werden, stark abhängig von der Na_2SO_4 -Konzentration, nur 5 bis 15 %-ige Schwefelsäure und 15 bis 35 %-ige Natronlauge bei Stromausbeuten von 60 bis

80% erhalten [3]. Der Verbrauch an elektrischer Energie könnte bei Nutzung der Reaktionsgase H_2 und O_2 , z.B. bei Verwendung von Gasdiffusionselektroden, gesenkt werden [2, 3].

2.3 Eigenschaften und Charakterisierung der Ionentauschermembranen

Für den praktischen Einsatz sollten Ionentauschermembranen folgende Eigenschaften aufweisen:

- **Hohe Permselectivität:**

Die Ionentauschermembran sollte sehr gut permeabel für Gegenionen, dagegen möglichst undurchlässig für Coionen sein.

- **Geringer elektrischer Widerstand:**

Die Leitfähigkeit der (gequollenen) Membran sollte möglichst hoch sein, d.h. die Gegenionen sollten eine hohe Beweglichkeit in der Membran aufweisen. Ein geringer elektrischer Widerstand wirkt sich auf die Effizienz des Energieeinsatzes positiv aus und verringert die Entstehung Joule'scher Wärmen.

- **Hohe mechanische (Form-)Beständigkeit:**

Die Membran muss auch im gequollenen Zustand ausreichend beständig gegenüber Druckschwankungen auf ihrer Vorder- und Rückseite sein; ihr Quellgrad sollte auch über weite Konzentrationsbereiche der Elektrolytlösung konstant sein.

- **Hohe chemische Beständigkeit:**

Hierzu zählt in erster Linie die Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen sowie möglichen oxidativen Inhaltsstoffen der Lösung.

Die Forderungen an die Ionentauschermembranen sind aufgrund der teilweise enthaltenden Widersprüche nur schwer zu realisieren. So bewirkt eine hohe Festionenkonzentration (hohe Austauscherkapazität) eine hohe Permselectivität und einen geringen elektrischen Widerstand, gleichzeitig sinkt durch die verstärkte Quellung die mechanische Membranstabilität. Handelsübliche Ionentauschermembranen haben eine Dicke zwischen 0,15 bis 0,6 mm. Der mittlere spezifische elektrische Widerstand handelsüblicher Ionentauschermembranen liegt zwischen 3 bis 30 $\cdot \text{cm}^2 \text{m}^{-1}$.

In Tabelle 3 sind die Eigenschaften der handelsüblichen Ionentauschermembranen Neosepta CMX, AMX und AFN von Tokuyama Soda sowie der Ionentauschermembranen FT-FKB und FT-FAB von Fuma-Tech aufgeführt.

Membran	Tokuyama Soda			Fuma-Tech	
	CMX	AMX	AFN	FT-FAB	FT-FKB
Typ	Kation	Anion	Anion	Anion	Kation
Spez. Elektr. Widerstand [$\Omega \text{ cm}^2$]	2,0 – 3,5	2,5 – 3,5	0,4 – 1,5	3,18	< 2,5
Austauscherkapazität [meq g^{-1}]	1,5 – 1,8	1,4 – 1,7	2,0 – 3,5	0,8 mol kg^{-1}	1,0
Transportzahl					
Total Anion	—	>0,98	>0,99	>0,95	—
Total Kation	>0,98	—	—	—	>0,96
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0,70	<0,02	<0,02	k.D.v.	k.D.v.
$\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$	0,28	<0,02	<0,02	k.D.v.	k.D.v.
Cl^-	<0,02	>0,98	>0,98	>0,95	k.D.v.
SO_4^{--}	<0,02	>0,98	>0,98	k.D.v.	k.D.v.
Dicke [mm]	0,17 – 0,19	0,16 – 0,18	0,15 – 0,20	0,16	0,08-0,09
Festigkeit 10^5 [N m^{-2}]	5,0 – 6,0	4,5 – 5,5	2,0 – 3,5	k.D.v.	k.D.v.
pH-Stabilität	1-14	1-14	1-14	1-14	1-14
Wassergehalt (trocken)	0,25 – 0,30	0,25 – 0,30	0,25 – 0,30	k.D.v.	k.D.v.

k.D.v. – keine Daten verfügbar

Tabelle 2-1: Einige Eigenschaften von handelsüblichen Ionenauschermembranen

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ionenauschermembranen FT-FAB und FT-FKB von der Fa. Fuma-Tech eingesetzt.

Beschreibung von Ionenauschermembranen durch Permselectivitäten

Mit den Transportzahlen T bzw. T_M lässt sich die Permselectivität P von Kationen- und Anionenauschermembranen ausdrücken. Sie stellt die Größe dar, die Auskunft über den Anteil an der Ionensorte gibt, die eigentlich vom Transport durch die Membran aufgrund gleichsinniger Ladung ausgeschlossen werden sollte.

Bei gleicher Ionenbeweglichkeit wird die Permselectivität durch das Konzentrationsverhältnis der Festionen zu den Coionen bestimmt und ist zudem selber konzentrationsabhängig (vgl. Abschnitt 3.4.2). Für "mittlere" Konzentration liegt P in der Größenordnung um 0,9, bei hoher Konzentration fällt sie teilweise erheblich ab.

Die Permselectivität P vergleicht die reale Membran mit einer idealen Membran ($T_M=1$) gemäß:

$$P_+ = \frac{T_M^+ - T^+}{1 - T^+} \quad ; \quad P_- = \frac{T_M^- - T^-}{1 - T^-} \quad (4)$$

Es gilt: $0 \leq P^-, P^+ \leq 1$

Transportzahlen oder auch Überführungszahlen T bezeichnen den Anteil des Stromtransports den die Teilchensorte i (Kation oder Anion) am Gesamtstromtransport übernehmen. Dabei gelten für die Elektrolytlösungen:

$$T^+ = \frac{j^+}{j^{el}} \quad ; \quad T^- = \frac{j^-}{j^{el}} \quad (5)$$

Und für die Ionenaustauschermembran:

$$T^+ = \frac{j_M^+}{j^{el}} \quad ; \quad T^- = \frac{j_M^-}{j^{el}} \quad (6)$$

Die Transportzahlen werden für die Membranphase mit dem Index M gekennzeichnet. In guten Ionenaustauschermembranen liegt der Wert für die Transportzahl bei 0.95 bis 0.99. Die Bestimmung der Transportzahlen geschieht durch Messen des Teilchenstromes oder Membranpotentials. Siehe dazu auch [8, 18, 19, 20].

3 Versuchsaufbau

3.1 Verfahrenstechnik der Versuchsanlage

Alle zum Betrieb der Membranelektrolyse oder Elektrodialyse benötigten Apparaturen und Messgeräte befinden sich auf einem fahrbaren Aluminiumgestell (siehe Abbildung 3-1). Die Versuchsanlage wurde im Rahmen zweier Studienarbeiten am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik ausgelegt und optimiert [9, 10]. Für die durchgeführten Untersuchungen für K-UTEC war kein Umbau oder eine Erweiterung der Anlage erforderlich. Lediglich einige kleinere Änderungen in der Prozessführung wurden im Vergleich zu [9, 10] für die Untersuchungen notwendig.

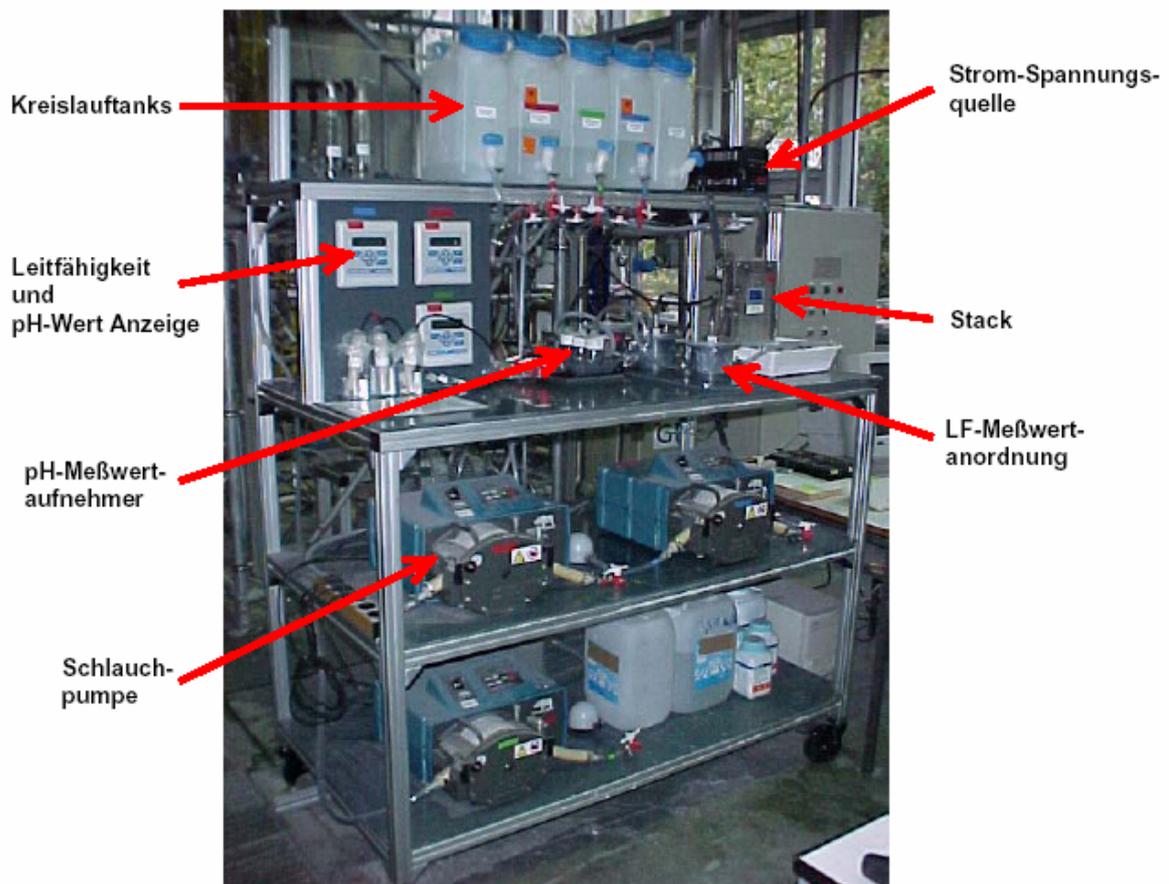


Abbildung 3-1: Membranelektrolyse-Teststand

Die Messdatenerfassung (Leitfähigkeit, pH-Wert) erfolgt automatisiert über eine VBA-Schnittstelle. Die Strom-Spannungswerte werden über eine Metra-Schnittstelle zweier Voltmeter automatisiert erfasst. Als Stromquelle (Spannungsquelle) wird ein Netzteil von Xantrex (Typ HDP 15-20) mit einer Strombegrenzung von 20 A eingesetzt.

Die Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messgeräte stammen von Fisher Rosemount (Typ 228 bzw. Typ 399). Die Leitfähigkeitsmessung erfolgt konduktiv.

Für die Umwälzung der Lösungen werden Schlauchpumpen von Watson Marlow Typ 704 S/R mit nachgeschaltetem Pulsationsdämpfer verwendet. Die Volumenstromestimmung erfolgt über Eichkurven, die die Drehzahl mit der Fördermenge der Schlauchpumpe in Beziehung setzt.

Als Behälter für die Prozesslösungen dienen PE-Behälter mit jeweils 10 L Volumen. Die Verschlauchung am Teststand ist mit PVC-Weichschläuchen Durchmesser 10 mm realisiert. 3-Wege-Ventile und Tstücke sind aus PE/PP bzw. HDPE. Der Stack vom Typ MP für die Membranelektrolyse stammt von ElectroCell AB, Schweden. Die Ionenaustauschermembranen für die Untersuchungen der Natriumsulfatspaltung waren von Fuma-Tech.

Für die Untersuchungen wurde jeweils eine neue Anionenaustauschermembran vom Typ FT-FAB und eine Kationenaustauschermembran vom Typ FT-FKB eingesetzt. Zur Spezifikation siehe Tabelle 2-1.

Die Spannungsquelle sowie die Strom- und Spannungsmessung werden entsprechend Abbildung 3-2 an den Stack angeschlossen. Aus dem Verfahrensfließbild ist zu erkennen, wie das Verfahren betrieben wird. Jeder Kreislauf verfügt über einen Tank in dem sich die Prozesslösung befindet. Über die Schlauchpumpen wird dieses Volumen durch den Stack gepumpt, wobei dort die elektrochemische Spaltung in Natronlauge und Schwefelsäure erfolgt. Die Leitfähigkeit und der pH-Wert der Lösungen werden vor dem Einströmen in den Stack gemessen. An den Behältern befinden sich 3-Wege-Ventile, an denen Proben entnommen werden können.

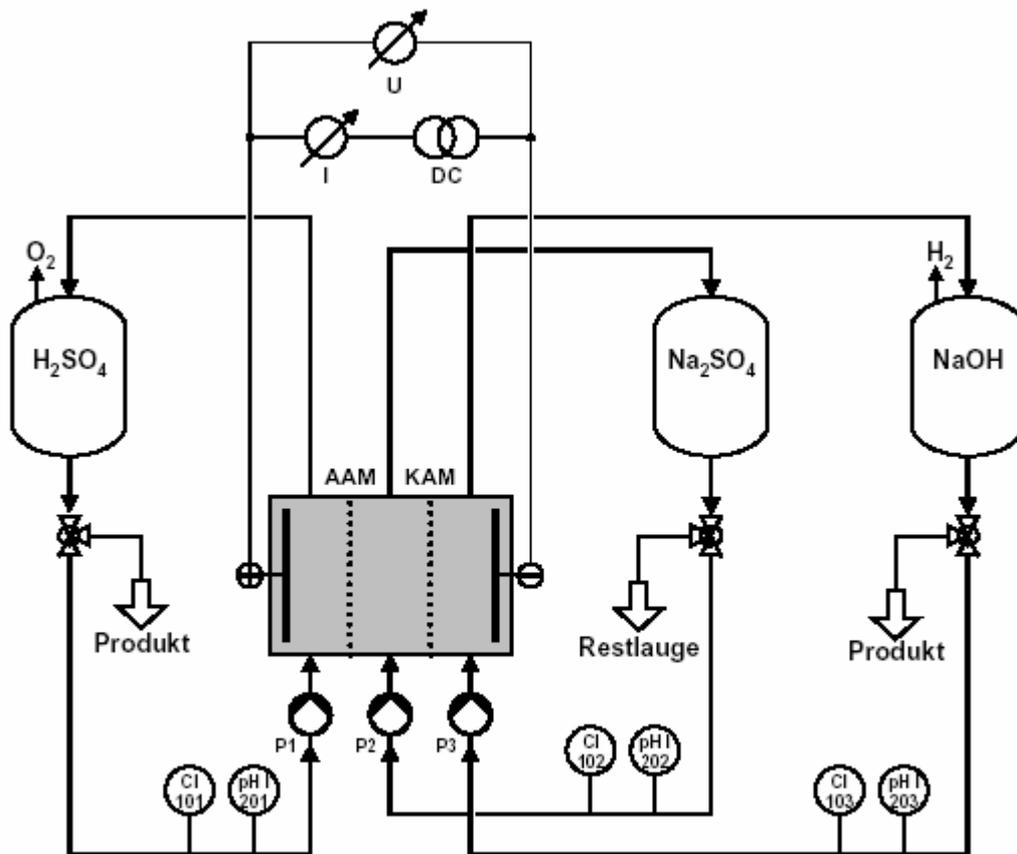


Abbildung 3-2: Verfahrensfließbild der Membranelektrolyse-Anlage

3.2 Der Stack vom Typ MP (ElectroCell AB/Schweden)

Der Stack vom Typ MP mit einer 3-Kammer-Anordnung besteht aus den Komponenten:

- DSA-Anode (IrO_2 auf Titan)
- Platin-Kathode
- Fluidverteiler aus PP mit Spacerstruktur
- 8 NBR-Dichtungen
- Edelstahl-Endplatten

Der Stack kann mit Ionenaustersmembranen verschiedener Hersteller bestückt werden. Diese werden zwischen die Fluidverteiler und die Dichtungen entsprechend dem Anwendungsfall angeordnet. Die aktive Fläche AM dieses Stacks beträgt $0,01 \text{ m}^2$, was auch der aktiven Membranfläche für die vorliegenden Untersuchungen entsprach. Bei Einsatz mehrerer in Reihe geschalteter Fluidverteiler kann die aktive Membranfläche vergrößert werden.



Abbildung 3-3: Der Stack vom Typ MP von ElectroCell AB

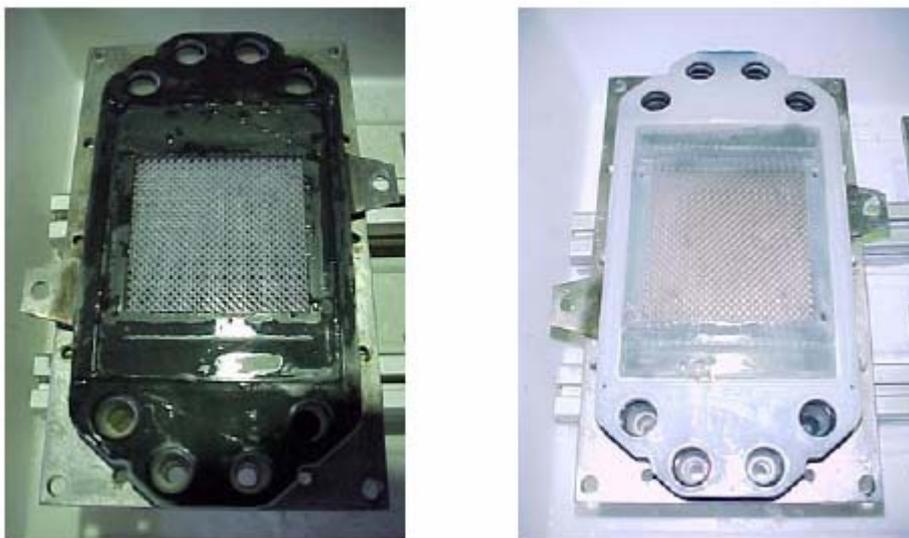


Abbildung 3-4: Offener Stack: Links, das Dichtungsmaterial mit der Spacerstruktur. Rechts, der Fluidverteiler mit Spacer-Struktur.

Die abgebildete Spacerstruktur stellt die aktive Membranfläche dar. Die Dimension der aktiven Fläche am Fluidverteilers beträgt: 100 x 100 x 6 mm

Kernkomponente jeder Elektrodialyse- bzw. Membranelektrolyse-Anlage ist der Membranstapel, auch Stack genannt. Der Stack kann je nach Ausführung und Hersteller bis zu 500 Zellpaare aufnehmen. Unter Zellpaar versteht man die Kombination von zwei

Ionenaustermembranen (in der konventionellen ED eine AAM- und eine KAM-Membran) und ihrem Zwischenraum (vgl. Bild 8). Der Zwischenraum wird durch die Dichtrahmen mit Abstandshaltern (Spacer) gebildet. Die gestapelt angeordneten Membranen und Dichtrahmen werden nach Art von Filterpressen durch Endplatten zusammengepresst. In diesen ist zugleich die Prozessfluidführung enthalten, sowie die für das Anlegen der elektrischen Spannung erforderlichen Elektrodenkammern. Abbildung 3-5 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines konventionellen 2-Kreis-ED-Stacks, welcher ebenfalls für die Membranelektrolyse geeignet wäre.

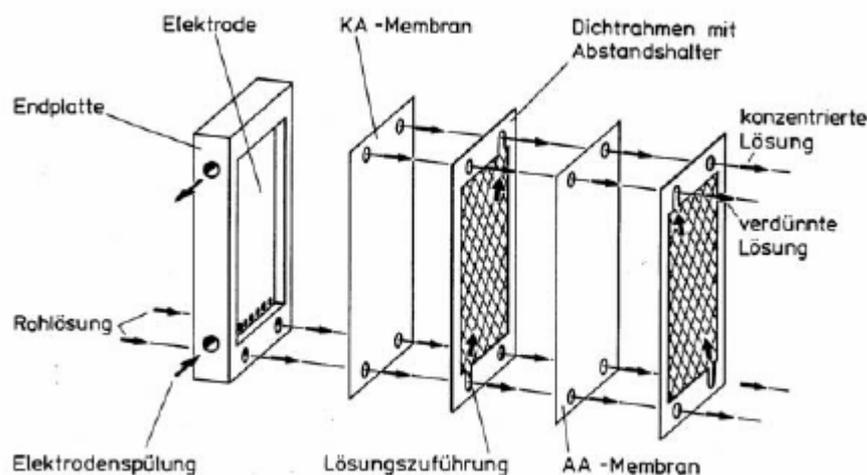
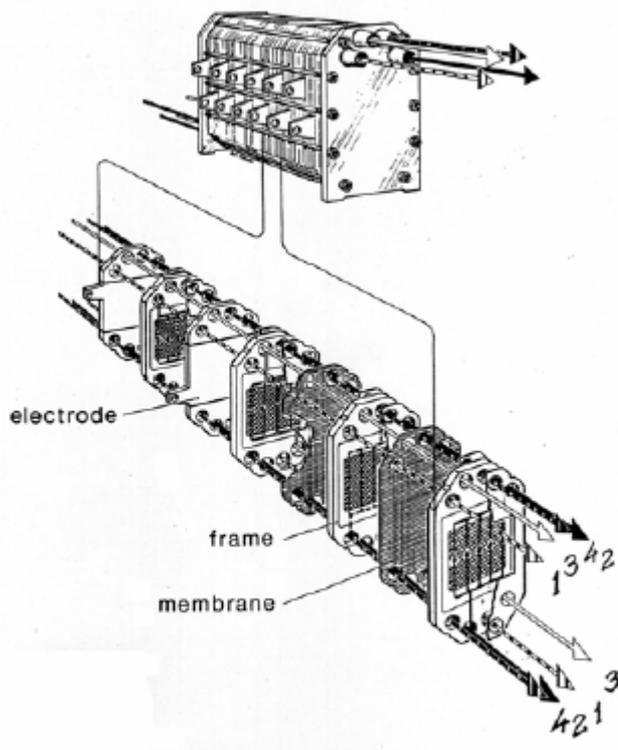


Abbildung 3-5: Prinzipieller Aufbau eines Stacks einer konventionellen 2-Kreis-ED [13].

Die Rohlösung strömt von unten über die End- bzw. Elektrodenkammerplatte in die durch die Dichtungsrahmen hydraulisch getrennten Zwischenräume ein. Die Dichtungsrahmen enthalten Lösungszuführungen, die dafür sorgen, dass die Rohlösungen in Diluat- und Konzentratstrom getrennt werden (konventioneller 2-Kreis-ED). Durch diese Zuführung strömen die Lösungen im Gegenstrom über die Membranfläche und treten über eine zweite Endplatte oben wieder aus. Abstandshalter (Spacer) sorgen für eine gleichmäßige Zelldicke über den Querschnitt. Infolge ihrer Netzstruktur sorgen sie ebenfalls für eine gleichmäßige Strömungsverteilung und Verwirbelung über den Querschnitt und dienen dabei noch der mechanischen Stabilität.

Zur Veranschaulichung einer technischen Realisierung zeigt Bild 3-6 den in dieser Arbeit eingesetzten Elektrolysestack von ElectroCell AB, Schweden.

**Membranelektrolyse:**

- 1 – H_2SO_4
- 2 – NaOH
- 3 – Temperierung
- 4 – Na_2SO_4

Abbildung 3-6: Stack der Fa. ElectroCell AB, Typ MP

Im Unterschied zu Elektrodialysestacks werden an diesem Stack mehrere Elektroden, welche für die elektrochemischen Reaktionen gebraucht werden, eingebaut. Wird der Stack von ElectroCell AB lediglich mit zwei Elektroden bestückt, kann dieser ebenso als Elektrodialysestack betrieben werden.

Die Elektroden sind meist flächenhaft oder als Streckgitter ausgeführt. Wie in den Grundlagen beschrieben, finden an den Elektroden elektrochemische Reaktionen statt. Durch geeignete Wahl der Beschichtung der Elektroden kann die Entstehung von Cl_2 oder O_2 positiv beeinflusst werden. Hier haben sich DSA-Beschichtungen (*Dimensions Stable Anode*) aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse bewährt.

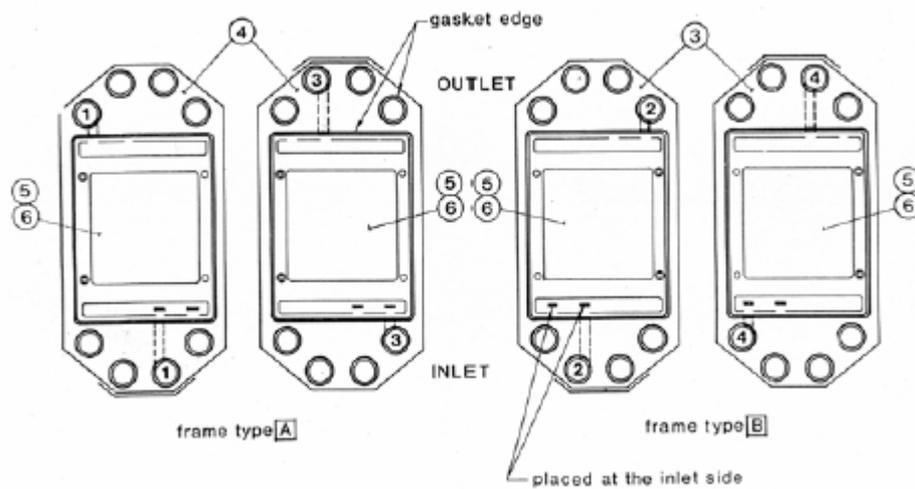


Abbildung 3-7 Fluidverteiler des Stacks Typ MP

In Abbildung 3-7 sind die in dieser Arbeit Fluidverteiler des Elektrodialyse-Reaktors dargestellt. Vier unabhängige Kreisläufe können betrieben werden.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Referenzlösung

Zu Beginn der Untersuchungen konnte noch keine Aussage über die Auswirkungen der Zusammensetzung des Prozesswassers von K-UTEC auf die Membranelektrolyse erfolgen. Deshalb wurde ein Versuch mit einer synthetischen wässrigen Natriumsulfatlösung ähnlicher Konzentration zur wässrigen Prozesslösung durchgeführt. Dieser Referenzversuch sollte als Vergleich für die folgende Untersuchung der technischen Prozesslösung von K-UTEC herangezogen werden, um damit mögliche Ursachen für Begleiterscheinungen in der Membranelektrolyse erklären zu können. Des Weiteren erhält man - entkoppelt von Begleiterscheinungen - durch diesen Versuch grundlegende Prozessparameter (v.a. die Stromausbeute und den spez. Energiebedarf). In Tabelle 4-1 sind die tatsächlichen Konzentrationen und Mengen der angesetzten Lösungen aufgelistet.

Kreislauf	Konzentration	Volumen
Natriumsulfat	0,9 mol/L (127,8 g/L)	10 L
Schwefelsäure	1,0 mol/L (98 g/L)	3 L
Natronlauge	2,4 mol/L (96 g/L)	3 L

Tabelle 4-1: Startkonzentrationen der Lösungen des Referenzversuches

4.2 Prozesslösung

Die von K-UTEC zur Verfügung gestellte technische Prozesslösung (im Folgenden als Mutterlauge bezeichnet) hatte eine verglichen zu Tabelle 1-1 abweichende Zusammensetzung, besonders im Hinblick auf die Begleitstoffe Nickel, Kobalt, Zink und Ammoniak. Die zu untersuchende Mutterlauge wies eine Zusammensetzung mit der Dichte von $1,14 \text{ g cm}^{-3}$ nach Tabelle 4-2 auf.

Natriumsulfat	157,75 g l ⁻¹
Natriumhydroxid	9,8 g l ⁻¹
pH-Wert	13,5 (18°C)
NH ₃	2,4 mg l ⁻¹
NiSO ₄	< 0,02 mg l ⁻¹
CoSO ₄	< 0,02 mg l ⁻¹
ZnSO ₄	< 0,02 mg l ⁻¹

Tabelle 4-2: Zusammensetzung der untersuchten Natriumsulfat-Mutterlauge (18°C).

[Daten K-UTEC 10/2002]

Rein visuell war die Mutterlauge von K-UTEC von der synthetischen Natriumsulfatlösung nicht zu unterscheiden. Beides waren klare Lösungen ohne Feststoffanteil. Lediglich der leicht ammoniakalische Geruch deutete auf eine abweichende Konstitution im Vergleich zur synthetischen Natriumsulfatlösung hin. Durch die Lagerung der Mutterlauge entstanden geringfügige kristalline Ausfällungen (als Folge der starken Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Natriumsulfat) auf den Behälterböden. Beim Befüllen der Anlagenbehälter wurde darauf geachtet, dass diese Ausfällungen nicht in den Natriumsulfatkreislauf gelangten.

Die Ergebnisdiskussion der Untersuchung mit synthetischer Natriumsulfatlösung wird im nächsten Kapitel ausführlich durchgeführt. Insbesondere werden die limitierenden Faktoren des Verfahrens bei gegebenen Prozessbedingungen besprochen. Weitere Details bezüglich prozessbestimmender Faktoren finden sich in den Arbeiten [3, 4, 6]. Für die Mutterlauge werden prinzipiell die gleichen limitierenden Faktoren (z.B. die Protonenleckage oder die Coionenleckage) den Prozess bestimmen, so dass im Folgenden auf die Ursachen nicht weiter eingegangen wird. Für die Ergebnisdarstellung und Diskussion werden jedoch die Auswirkungen der spezifischen Zusammensetzung der Mutterlauge im Vergleich zur synthetischen Natriumsulfatlösung auf die Membranelektrolyse von Bedeutung sein.

5 Ergebnisse

5.1 Referenzlösung

Auffallend ist, dass sich die Leitfähigkeit des Natriumsulfatkreislaufes ab etwa 100 Ah entgegen dem erwarteten Verlauf entwickelte, nämlich einer leichten Senkung (Abb. 5-1). Dazu betrachtet man sich hilfsweise das pH-Kontrolldiagramm (Bild 28). Der pH-Wert im Natriumsulfatkreislauf sinkt im Laufe des Versuches vom pH=3 kontinuierlich auf einen Wert unter pH=1 ab. Das wird sehr wahrscheinlich durch Eintragen von Protonen (H^+ bzw. H_3O^+) über die Anionentauschermembran verursacht. Ursache könnte die schlechte Permselectivität der Anionentauschermembran gegenüber Protonen sein, wodurch es zur Protonenleckage in den Natriumsulfatkreislauf kommt.

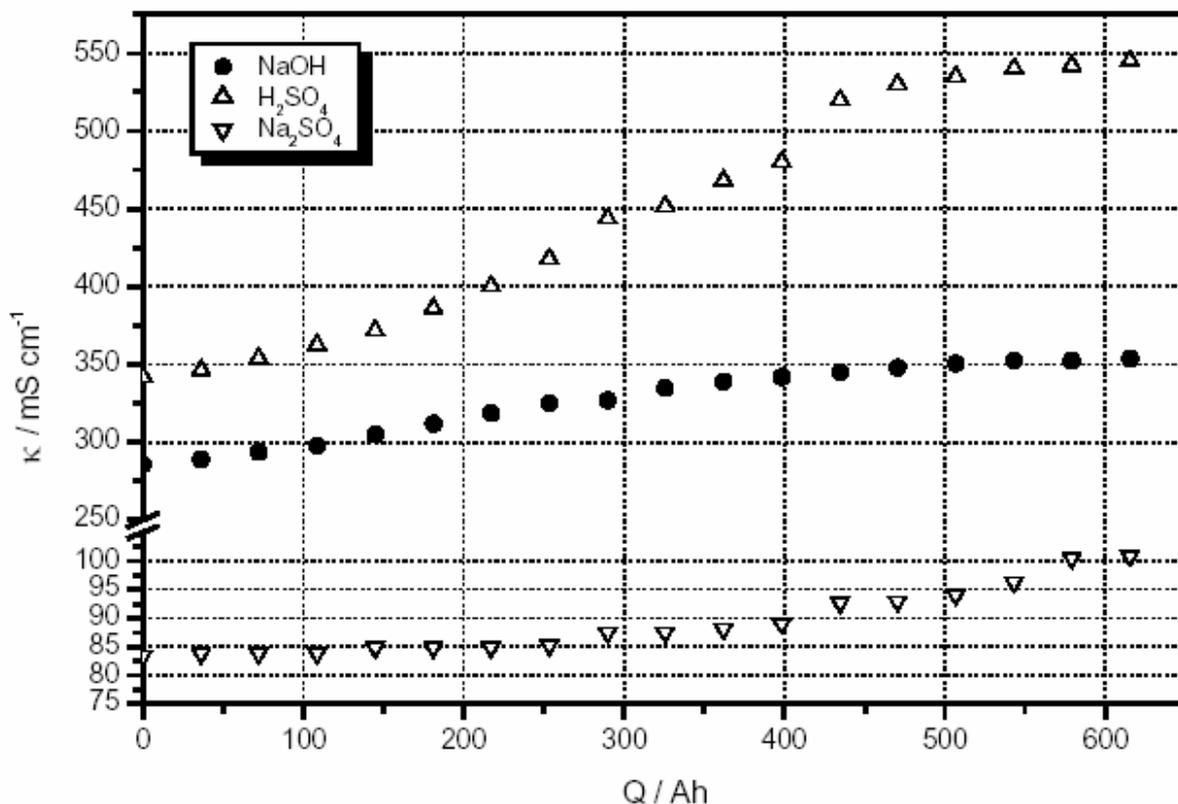


Abbildung 5-1: Leitfähigkeit-Kontrolldiagramm der synthetischen Natriumsulfatlösung

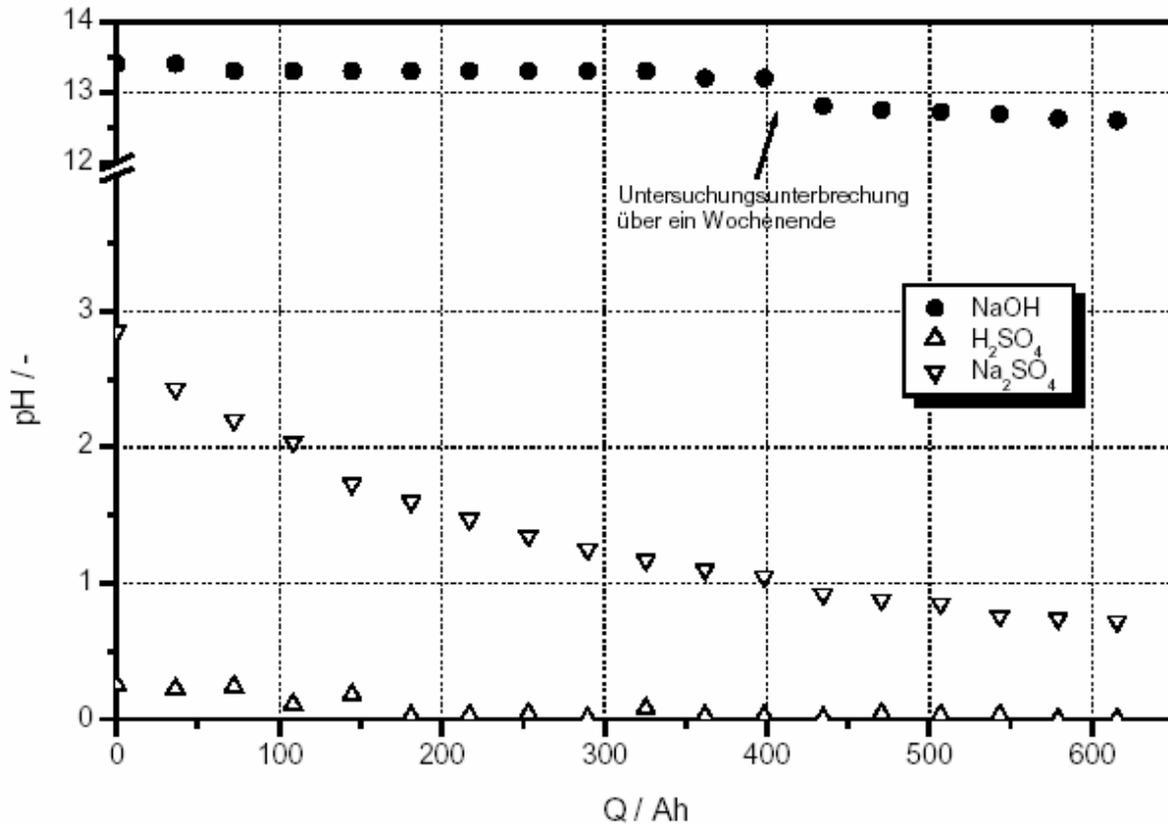


Abbildung 5-2: pH-Kontrolldiagramm der synthetischen Natriumsulfatlösung

Aufgetragen sind die Leitfähigkeit bzw. der pH-Wert der jeweiligen Stoffe über die geflossene Ladungsmenge.

Aus der Untersuchung der Membranelektrolyse als Verfahren zur elektrochemischen Spaltung von Natriumsulfat in Natronlauge und Schwefelsäure lässt sich aussagen, dass das Verfahren prinzipiell geeignet ist. Dies zeigten u.a. auch Arbeiten in [3, 4, 6]. Allerdings muss betont werden, dass aus den erhaltenen Untersuchungsergebnissen mit synthetischer Natriumsulfatlösung bei bestehender Prozessausstattung ein wesentliches Optimierungspotential besteht, um das Gesamtverfahren überhaupt für K-UTEK attraktiv zu machen (siehe dazu auch Kap. VII). Im Folgenden werden die Untersuchungsbedingungen und die Ergebnisse dargestellt:

Transportierte Ladungsmenge Q [Ah]	615
Gesamtdauer t [h]	34
Stromdichte i [kA m ⁻²]	2
Mittlere Spannung U [V]	6,4
Mittlerer Strom I [A]	18,1

Tabelle 5-1: Versuchsbedingungen der synthetischen Na₂SO₄-Lösung.

Kreislauf	Startkonz.	Endkonz.	Startvol.	Endvol.
Na ₂ SO ₄	0,9 mol l ⁻¹	1,2 mol l ⁻¹	10 l	8,3 l
H ₂ SO ₄	1,0 mol l ⁻¹ 9 Gew-%	2,0 mol l ⁻¹ 17 Gew-%	3 l	3,2 l
NaOH	2,4 mol l ⁻¹ 9 Gew-%	4,1 mol l ⁻¹ 14 Gew-%	3 l	4,6 l
Volumenbilanz:			16 l	16,1 l

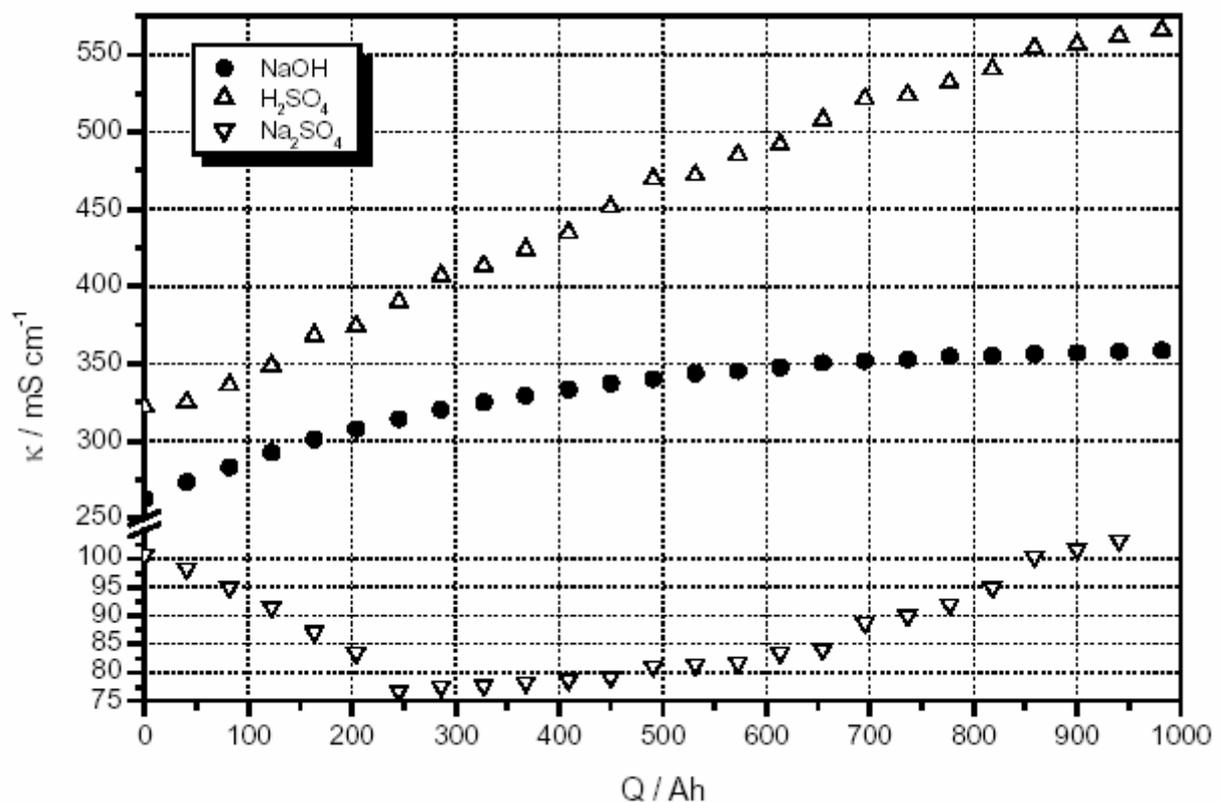
Tabelle 5-2: Start- und Endspezifikationen der synthetischen Na₂SO₄-Lösung

Kreislauf [Bzg. auf:]	Eingetr. Stoffmge. Δn bei Q=615 Ah [mol]	Integrale Stromausbeute β [-]	Spez. Energiebedarf [kWh mol ⁻¹ Produkt]	Spez. Energiebedarf [kWh kg ⁻¹ Produkt]	Wasserbilz. [l mol ⁻¹]
H ₂ SO ₄ [SO ₄ ²⁻ -Ion.]	3,27	β = 0.29 β = 0.42 (1 kAm ⁻²)	1,2 0,07 (1 kAm ⁻²)	12,2 6,9 (1 kAm ⁻²)	0,07
NaOH [Na ⁺ -Ion.]	11,5	β = 0.48 β = 0.62 (1 kAm ⁻²)	0,4 0,145 (1 kAm ⁻²)	8,9 5,8 (1 kAm ⁻²)	0,14

Tabelle 5-3: Stoffmengen, Stromausbeuten, spez. Energiebedarf und Wasserbilanz der synthetischen Na₂SO₄-Lösung

5.2 Prozesslösung

Im Vergleich zum Leitfähigkeitsverlauf der Untersuchung der synthetischen Natriumsulfatlösung ist auffallend, dass die Leitfähigkeit des Natriumsulfatkreislaufes innerhalb der ersten 12 h (bis 250 Ah) fällt und ab 250 Ah bis Versuchsende wieder ansteigt (Abb. 5-3). Der Leitfähigkeitsverlauf steht in direktem Zusammenhang mit dem pH-Wert der Mutterlauge. Zwischen 250 Ah und 300 Ah kehren sich die Bedingungen im Mutterlaugekreislauf von basischem zum sauren Milieu um. Das bedeutet, dass ab etwa 300 Ah Bedingungen aus der Untersuchung der synthetischen Natriumsulfatlösung vorliegen. Ursache dieses Milieuwechsels der Mutterlauge kann nur eine Protonenleckage über die



Anionentauschermembran sein.

Abbildung 5-3: Leitfähigkeitsdiagramm der Mutterlauge

Die H_3O^+ -Ionen permeieren von Beginn des Prozesses an vom Anolytkreislauf durch die Anionentauschermembran und treffen im Mutterlaugekreislauf auf den Überschuss an OH^- -Ionen mit denen sie zu Wasser neutralisieren. Daher sinkt die Leitfähigkeit bis etwa 250 Ah, weil die effektive Konzentration im Mutterlaugekreislauf durch Abtransport von Na^+ - und SO_4^{2-} -Ionen sinkt und es zu Wasserbildung kommt. Sobald die OH^- -Ionen durch die

Protonenleckage der Anionentauschermembran im Mutterlaugekreislauf aufgebracht worden sind, wird durch weiteren Eintrag von Protonen der pH-Wert im Mutterlaugekreislauf niedriger bei gleichzeitigem Anstieg der Leitfähigkeit auf Grund der Extraleitfähigkeit des Hydroxidions. Einen Hinweis auf diese These bekommt man aus der Betrachtung der Volumendifferenzen. Während bei der Voruntersuchung das Volumen des Eduktkreislaufes um 1,7 l in 34 h ($0,05 \text{ l h}^{-1}$) abnahm, sank im Mutterlaugekreislauf das Volumen um 2,2 l in 48 h ($0,046 \text{ l h}^{-1}$). Die relative Abnahme des Volumens in der Voruntersuchung ist wegen des niedrigeren pH-Werts (pH 3) zu Versuchsbeginn höher, weil keine erhöhte Wasserneutralisation in diesem Kreislauf infolge der Anwesenheit von OH⁻-Ionen stattfindet. Allerdings ist das lediglich eine These, da keine kontinuierliche Wasserbilanzierung durchgeführt wurde.

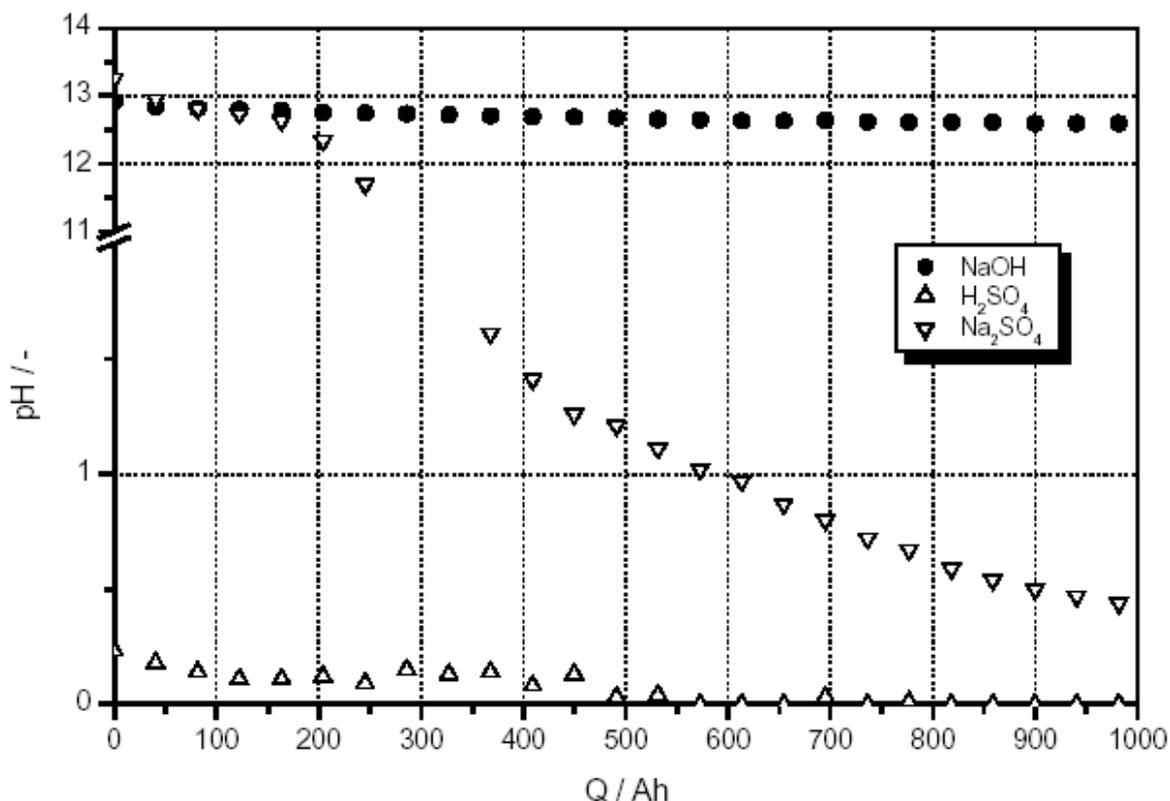


Abbildung 5-4: pH-Kontrolldiagramm der Mutterlauge

Das Prozessdiagramm nach Bild 5-5 enthält den Verlauf der Konzentrationen der Kreisläufe über der eingetragenen Ladungsmenge Q. Die darin enthaltenen Natronlauge- bzw. Schwefelsäure-konzentrationen (Produktkreisläufe) wurden mittels Titration ermittelt, die Daten für die Mutterlaugekonzentration (Eduktkreislauf) stammt aus der Leitfähigkeitseichkurve. Für die Untersuchung der Mutterlauge gilt das Gleiche wie für die

Untersuchung der synthetischen Natriumsulfatlösung, nämlich, dass der Leitfähigkeitsverlauf und der Konzentrationsverlauf dieses Kreislaufes durch die Protonenleckage der Anionentauschermembran beeinflusst wird. Daher kann aus dem Konzentrationsverlauf der Mutterlauge nicht auf die Endkonzentration geschlossen werden. Die im vorangegangenen Kapitel angedeutete Umsalzung des Eduktkreislaufes wird durch die Untersuchungsergebnisse mit der Mutterlauge bestätigt, insbesondere lässt sich das im pH-Kontrolldiagramm erkennen, in dem der pH-Wert der Mutterlauge von pH ~ 13 auf pH ~ 0,5 sinkt. Als Anhaltspunkt für die Abweichung im Vergleich zum Na_2SO_4 -Konzentrationsverlauf wurde aus der Stoffmengen- und Wasserbilanz eine Natriumsulfatendkonzentration von etwa $0,6 \text{ mol l}^{-1}$ ($\sim 60 \text{ mS cm}^{-1}$) berechnet.

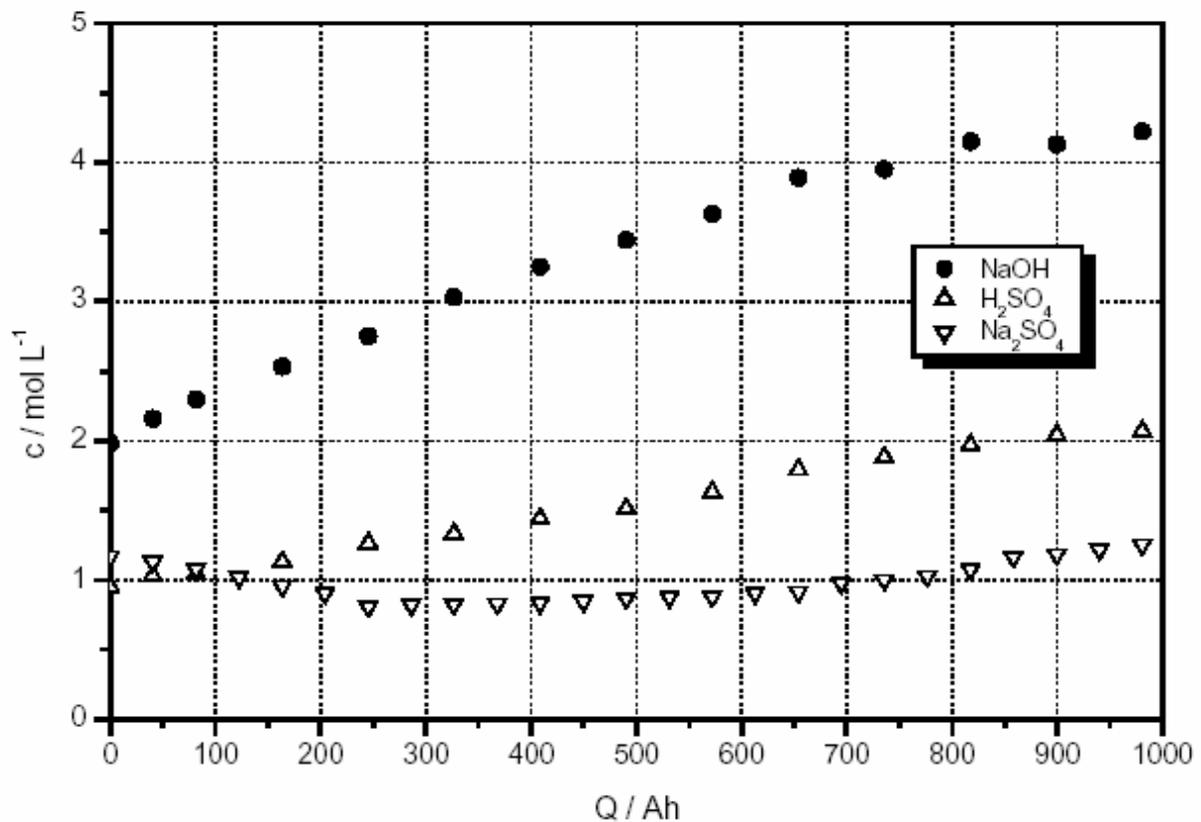


Abbildung 5-5: Konzentrationsverläufe der Mutterlauge

Mit der Batch-Untersuchung der Mutterlauge konnte die Natronlauge bis auf etwa $4,2 \text{ mol L}^{-1}$ (15 Gew-%) und die Schwefelsäure bis auf etwa $2,1 \text{ mol l}^{-1}$ (18 Gew-%) aufkonzentriert werden, allerdings unter Aufbringung größerer transportierter Ladungsmengen Q . Einer weiteren Aufkonzentration standen die gleichen limitierenden Faktoren wie bei der vorangegangenen Untersuchung entgegen, zum einen die Protonenleckage, sowie die Rückdiffusion bei gegebener Stromdichte und die Coionenleckage.

Die erhaltenen Konzentrationsdaten decken sich mit der vorangegangenen Untersuchung der synthetischen Natriumsulfatlösung. Mit den eingesetzten Membranen und der gefahrenen Stromdichte lassen sich Schwefelsäurekonzentrationen von etwa 17 bis 18 Gew-% und Natronlaugekonzentrationen von 14 bis 15 Gew-% erreichen. Das Ziel, die Produktkonzentrationen bis auf 20 Gew-% aufzukonzentrieren wurde mit gegebenen Prozessbedingungen nicht erreicht.

Die Mutterlauge von K-UTEC kann mittels Membranelektrolyse aufbereitet werden. Die spezifische Zusammensetzung stellt zunächst keine unüberwindbaren verfahrenstechnischen Hürden dar. Wie sich schon aus der Untersuchung der synthetischen Natriumsulfatlösung herausgestellt hat, zeigen auch die Ergebnisse mit der Mutterlauge, dass das Verfahren optimiert werden muss. Mögliche Optimierungsstrategien werden in Kapitel VII dargestellt. Im Folgenden werden die Untersuchungsbedingungen und die Ergebnisse präsentiert:

Transportierte Ladungsmenge Q [Ah]	981
Gesamtdauer t [h]	48
Stromdichte i [kA m ⁻²]	2
Mittlere Spannung U [V]	7,3
Mittlerer Strom I [A]	20,4

Tabelle 5-4: Versuchsbedingungen der Mutterlauge

Kreislauf	Startkonz.	Endkonz.	Startvol.	Endvol.
Na ₂ SO ₄	1,17 mol l ⁻¹	1,26 mol l ⁻¹	10,5 l	8,3 l
H ₂ SO ₄	1,0 mol l ⁻¹	2,1 mol l ⁻¹	3,8 l	3,1 l
	9 Gew-%	18 Gew-%		
NaOH	2,0 mol l ⁻¹	4,2 mol l ⁻¹	3,3 l	4,8 l
	7 Gew-%	15 Gew-%		
Volumenbilanz:			17,6 l	16,2 l

Tabelle 5-5: Start- und Endspezifikationen der Mutterlauge

Kreislauf [Bzg. auf.]	Eingetr. Stoffmge. Δn bei $Q=981 \text{ Ah}$ [mol]	Integrale Stromausbeute β [-]	Spez. Energiebedarf [kWh mol^{-1} Produkt]	Spez. Energiebedarf [kWh kg^{-1} Produkt]	Wasserblz. [l mol^{-1}]
H_2SO_4 [SO_4^{2-} -Ion.]	3,1	$\beta = 0.17$	2,3	23,3	0,23
NaOH [Na^+ -Ion.]	14,3	$\beta = 0.39$	0,5	12,5	0,11

Tabelle 5-6: Stoffmengen, Stromausbeuten, spez. Energiebedarf und Wasserbilanz der Mutterlauge

5.3 Ionenaustauschermembran

Nach Beendigung der Untersuchungen wurde der Stack geöffnet, damit die Ionenaustauschermembranen betrachtet werden konnten. Dabei zeigte sich, dass die Anionenaustauschermembran auf der aktiven Fläche dunkler geworden war (Abb. 5-6 links). Ursache kann zum einen die für diese handelsübliche Anionenaustauschermembran zu hohe Stromdichte von 2 kA m^{-2} gewesen sein, oder eine Schädigung des Polymers infolge der extremen pH-Werte von 13 bis < 1 , die während der Versuche an der Membran anlagen.



Abbildung 5-6: Links: beschädigte Fuma-Tech Anionenaustauschermembran Typ FT-FAB Rechts: Fuma-Tech Kationenaustauschermembran Typ FT-FKB

Infolge der Schädigung der Anionenaustauschermembran konnte der Fluss der H_3O^+ -Ionen zunehmen bei gleichzeitiger Verschlechterung der Permeationseigenschaften für das SO_4^{2-} -Anion. Daraus resultiert das zugunsten des Na^+ -Kations gestiegene Verhältnis der Transportmengen ($4,6 \cdot n^{\text{Na}^+} = n^{\text{SO}_4^{2-}}$) im Vergleich zur Untersuchung mit der Referenzlösung.

Zur Erklärung, weshalb die Protonenleckage in dieser Untersuchung gestiegen ist, dienen folgende Anmerkungen: Durch zu hohe Stromdichten über Membranpolymeren werden die Festionen aus der Polymermatrix der Ionenaustauschermembran herausgerissen. Dadurch verringern sich die Austauscherkapazität und die Permselectivität. Folge sind verschlechterte Transporteigenschaften der Membran bezüglich der bevorzugt permeierenden Komponente und erhöhte Durchbrüche der bevorzugt zurückzuhaltenden Komponente.

Sollte die Stromdichte von 2 kA m^{-2} für die eingesetzte Anionenaustauschermembran zu hoch gewesen sein, so wird die erhöhte Protonenleckage auf die Schädigung der Polymermatrix der Membran zurückgeführt. Gleichzeitig muss dann davon ausgegangen werden, dass auch die eingesetzte handelsübliche Kationenaustauschermembran durch die zu hohe Stromdichte geschädigt worden ist, was sich jedoch nicht visuell erkennen ließ.

6 Zusammenfassung

In den durchgeführten Untersuchungen (siehe dazu auch [24]) wurde der spezifische Energiebedarf, die Stromausbeute, die maximale Aufkonzentration der Produkte (NaOH, H₂SO₄) sowie die Pfade der Nickel-, Zink- und Kobaltionen bestimmt.

Zu Vergleichszwecken wurde zuvor eine synthetische Natriumsulfatlösung untersucht. Mit Hilfe dieses Versuches konnten grundlegende, von Begleiterscheinungen entkoppelte, Prozesseigenschaften bestimmt werden. Diese Daten wurden dann mit den Untersuchungsergebnissen der K-UTEC Prozesslösung verglichen.

Aus der Untersuchung der synthetischen Prozesslösung wurde deutlich, dass die eingesetzten Ionentauschermembranen den limitierenden Faktor der Membranelektrolyse darstellen. Besonders die Protonenleckage (als H₃O⁺) über die Anionentauschermembran führte dazu, dass die Stromausbeute deutlich unter den aus der Literatur bekannten Werten lag. Die ungünstigen Stromausbeuten führten zu einem vergleichsweise hohen spezifischen Energiebedarf.

Für die industrielle Prozesslösung bestätigte sich dieses Ergebnis, allerdings wurde hier ein Hinweis darauf erhalten, dass die Membranen durch ungünstige Prozessbedingungen in den Versuchen geschädigt worden sind. Die bei gleichen Ladungsmengen wie bei der synthetischen Prozesslösung transportierten Stoffmengen waren bei dieser Untersuchung deutlich geringer.

Somit dürfen die erhaltenen Ergebnisse - besonders der spezifische Energiebedarf - nur unter Vorbehalt als Vergleichskriterium gegenüber anderen Aufbereitungstechnologien herangezogen werden. Allenfalls können die erhaltenen Untersuchungsergebnisse (beide Untersuchungen) zum direkten Vergleich herangezogen werden, wenn andere, neue Membranen eingesetzt werden.

7 Ausblick

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind als Voruntersuchungen zu betrachten. In weiteren Experimenten unter vergleichbaren Bedingungen: der K-UTEC Prozesslösung mit neuen Membranen; Protonenblocker und Kationentauschermembran höherer Austauscherkapazität; müsste sich die Stromausbeute deutlich steigern und der spezifische Energiebedarf deutlich verringern lassen. Wird von K-UTEC die Endkonzentration des Natriumsulfats im Prozessabwassers genannt, so kann dann auch der Energiebedarf für die Aufbereitung von 1 m³ Prozesswasser angegeben werden.

In zukünftigen Arbeiten sollte die Abhängigkeit der Stromdichte auf die Stromausbeute und den spezifischen Energiebedarf mit einbezogen werden, da die Voruntersuchungen darauf hindeuten, dass sich diese Faktoren mit geringerer Stromdichte positiv beeinflussen lassen. Der mit verringerter Stromdichte verbundene Verlust an Aufkonzentrierung spielt unter Umständen durch die höheren Stromausbeuten und den niedrigeren Energiebedarf keine Rolle, selbst wenn dann Verdampfer zur Aufkonzentrierung der Produkte vorgesehen werden müssten.

Mit detaillierteren Untersuchungen zur Membranelektrolyse mit realen Prozesslösungen könnten dann Vergleiche zu konkurrierenden Verfahren unternommen werden. Weitere Optimierungen betreffen die Thermosstatisierung und die Wahl geeigneter kostengünstiger Elektroden – z.B. die Verwendung von Gasdiffusionselektroden.

Stellt sich die Membranelektrolyse aufgrund der weiteren Untersuchungsergebnisse als geeignet heraus, dann könnten in den K-UTEC Prozess zur Aufarbeitung von Sulfat-haltigen Prozesslösungen integriert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Krumbholz, Brunner; Membranelektrolyse-Verfahren - Kombination von Redox Umwandlung mit elektrodialytischen Transport. In: Preprints Aachener Membran Kolloquium 1997. Wissenschaftsverlag Mainz, S.417-420, 1997.
- [2] v. Plessen, Kau, Münster, Scheibitz; Verwertung von Natriumsulfat, Chemie Ingenieur Technik 61, Nr.12, S.933-940, 1989.
- [3] Jörissen; Optimierung von Kaskadenschaltungen für die Salzsäure/NaOH-Spaltung in geschlossenen Säure/Base-Kreisläufen, speziell für die Elektrolyse von Natriumsulfat : Abschlussbericht AiF-Vorhaben 10491 N/1, Uni-Dortmund, Lehrstuhl Technische Chemie A.
- [4] Jörissen; Ionenaustauschermembranen in der Elektrolyse und elektroorganischen Synthese, VDI-Fortschrittsbericht Nr. 442, Reihe 3: Verfahrenstechnik, VDI-Verlag, 1996.
ISBN: 3-19-344203-5
- [5] Neutral Salt Splitting with the use of hydrogen depolarized Anodes (Hydrina-Technology, Example from DeNora Permelec), Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry, Wiley-VCH-Verlag, 1. Aufl.; S. 142-151, 1999.
- [6] Will; Natriumsulfatelektrolyse als Verfahren zum Recycling von Natronlauge und Schwefelsäure, Dissertation, Uni-Dortmund 1995, Shaker-Verlag 1996;
ISBN: 3-8265-1371-1.
- [7] Firmenunterlagen Berghof Filtrations- und Anlagentechnik GmbH, Eningen.
- [8] Rapp; Die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen. Theorie und Anwendung. Dissertation Uni-Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1995.
- [9] Martin, Böhm; Auslegung und Aufbau eines Elektrolyse-Teststandes zur Salzsäure/NaOH-Spaltung, Studienarbeit am Institut für Umwelttechnik FHTG Mannheim; Sommersemester 2000.
- [10] Köhler, Watzlawski; Optimierung eines Elektrolyse-Teststandes, Studienarbeit am Institut für Umwelttechnik FHTG Mannheim, Wintersemester 2000/2001.
- [11] Staude; Membranen und Membranprozesse: Grundlagen und Anwendungen, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 1992.
- [12] Rautenbauch; Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer-Verlag, 1996.

-
- [13] Hattenbach: Theoretische Grundlagen der Elektrodialyse, Manuskript GKSSForschungs-zentrum Geesthacht, 1985.
- [14] Hamann, Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCH-Verlag, 3. vollst. Überarbeitete Auflage, 1998.
- [15] Jörissen, Hoppe: Recycling von Natriumsulfat durch Hochtemperaturmetathese mit Chlorwasserstoff, Chemie Ingenieur Technik 70, Nr.: 3, S.301-305, 1998.
- [16] Bauer, Danz: Säuren- und Laugen-Management mittels Membrantrennverfahren, Kolloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz, S. B49-65, 1998.
- [17] Pappmahl: Prozesswasser-Aufbereitung in der Industriebatterienfertigung, Kolloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz, S. B21-B36, 1998.
- [18] Neubrand: Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren, Dissertation Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1999.
- [19] Kuppinger: Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung von Elektrodialyse-verfahren. Dissertation Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, 1997.
- [20] Gritsch, Sarfert; Produktion von Säuren und Laugen mittels bipolarer Membranen, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Uni-Stuttgart 2002/2003.
- [21] Breiter, Funk, Jörissen: Ion transport in anion exchange membranes in presence of multivalent anions like sulfate or phosphate, Journal of Membrane Science 213, S. 247-261, 2003.
- [22] Kuppinger, Neubrand, Rapp, Eigenberger; Elektromembranverfahren Teil 1: Grundlagen und Modellbildung, Chemie Ingenieur Technik 67, Nr.: 4, Wiley-VCH, S. 441-448, 1995.
- [23] Kuppinger, Neubrand, Rapp, Eigenberger: Elektromembranverfahren Teil 2: Anwendungsbeispiele. Chemie Ingenieur Technik 67, Nr. 6, Wiley-VCH, S. 731- 739, 1995.
- [24] M. Mohrdieck: Untersuchungen zur Aufbereitung einer Na₂SO₄-haltigen Prozesslösung mittels Membranelektrolyse, Projektarbeit, FHTG Mannheim, 2003.
-

Nutzen und Verwertung der Arbeiten an der FHTG im EFRB-Projekt

Die am Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik vorhandene Infrastruktur (Computergesteuerte elektronische Last von Digatron, Messeinrichtungen zur Elektrochemischen Reaktionstechnik) wurde mit den Arbeiten zum EFRB-Projekt um einen Teststand zur elektrochemischen Charakterisierung von Zink/Luft-Batterien erweitert (siehe dazu Teil 1 A). Für zukünftige Projekte kann dieser Teststand weiter genutzt werden.

Wie in Teil 2 A und 2 B dieses Berichtes dargestellt, kann die Elektronische Last für Tests anderer Batteriesysteme genutzt werden (wie z.B. Lithium-Ionen-Batterien, Nickel-Metallhydrid-Batterien). Im Rahmen des EFRB-Projektes wurde für Lithium-Ionen-Batterien eine Erweiterung des Teststandes aufgebaut, der insbesondere die Sicherheitsaspekte beim Umgang mit Li-Ionen-Batterien berücksichtigt.

In enger Kooperation mit dem BIBA wurde ein Batteriemodell zur Beschreibung des Entladeverhaltens einer Zink/Luft-Batterie entwickelt. Dieses soll zur Überwachung des Ladezustandes der Batterie im Fahrzeug dienen. Damit ist zusammen mit dem BIBA für das EFRB-Projekt eine wichtige Komponente des Batteriemangements geschaffen worden.

Die Arbeiten zur Simulation von Abscheidelösungen zur Herstellung von Nickelhydroxid und zur Membranelektrolyse zur Wertstoffrückführung von Natronlauge und Schwefelsäure aus einer Natriumsulfat-haltigen Prozesslösung waren ursprünglich im EFRB-Antrag nicht geplant. Diese Aktivitäten der FHTG Mannheim ergaben sich erst im Laufe des Projektes bei Gesprächen mit den Vertretern von K-UTEC. Ein am Institut vorhandene Elektrodialyse-Teststand konnten dafür ohne große Umbau- oder Erweiterungsarbeiten genutzt werden. Die Ergebnisse (siehe Teil 3 A und B) liefern interessante Ansatzpunkte für eine Fortführung in weiteren Projekten.

Mit den aufgebauten Testeinrichtungen und den im Rahmen des EFRB-Projektes gewonnenen praktischen Erfahrungen ist das Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik in der Lage auch an zukünftigen Projekten zur Batterietechnologie für mobile (und auch stationären) Anwendungen als kompetenter Partner aufzutreten. Damit ist die Kompetenz in der

angewandten Forschung an der FHTG Mannheim gestärkt worden. Dies ist vor allem auch vor dem Hintergrund zu sehen, dass Fachhochschulen zunehmend in Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit Universitäten und Forschungseinrichtungen eingebunden werden sollten.

Fortschritte auf dem Gebiet

Die Entwicklungen zur Zink/Luft-Batterie für Fahrzeuganwendungen wurde im Laufe des EFRB-Projektes in der wissenschaftlich-technischen Literatur und durch den Besuch entsprechender nationaler und internationaler Konferenzen verfolgt. Es konnte dabei keine Arbeiten bzw. Ergebnisse identifiziert werden, die parallel zu den Arbeiten der FHTG Mannheim waren.

Im Laufe des Projektes konnte durch Gespräche mit Beteiligten erfahren werden, dass sich die Firma EFL aus den Aktivitäten zu mobilen Zink/Luft-Batterien zurückziehen und sich auf die portablen bzw. militärischen Anwendungen konzentrieren wird.

Erfolgte Publikationen

Im Rahmen des EFRB-Projektes sind folgende studentische Arbeiten entstanden:

- R. Korn, K. Mühlbauer: *Aufbau eines Teststandes zur Ermittlung von Kenndaten einer Zink/Luft-Batterie*, Studienarbeit, FHTG Mannheim, 2002.
- J. Friederich, B. Moscnek: *Test einer 38 Ah-Li-Ionen-Zelle für Traktionsanwendung*, FHTG Mannheim, Studienarbeit (Studiengang Verfahrenstechnik), 2002.
- J.-F. Drillet: *Simulation der Ni(OH)₂-Fällung mit OLI*, Projektarbeit zur Vorlesung „Prozesssimulation Umwelt“, FHTG Mannheim, 2002.
- J.-F. Drillet: *Simulation einer Zink/Luft-Batterie-Entladung mit Matlab-Simulink*, Projektarbeit zur Vorlesung „Modellbildung“, FHTG Mannheim, 2002.
- J.-F. Drillet, J. Tirta: *Ermittlung von Kenndaten für ein Zn/Luft-Batteriemodell*, Projektarbeit im Masterstudiengang Chemical Engineering, Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik, FHTG Mannheim, 2003.
- M. Mohrdieck: *Untersuchungen zur Aufbereitung einer Na₂SO₄-haltigen Prozesslösung mittels Membranelektrolyse*, Projektarbeit im Masterstudiengang Chemical Engineering, Institut für Elektrochemische Verfahrenstechnik, FHTG Mannheim, 2003.
- J.-F. Drillet: *Simulation der Zn-Oxidations- bzw. O₂-Reduktionsreaktion in der Zn/Luft-Batterie mit Fluent*, Masterarbeit, FHTG Mannheim, 2003.
- A. Vollmer: *Charakterisierung einer NiMH-Batterie für Hybridfahrzeuge*, Studienarbeit (Studiengang Verfahrenstechnik), FHTG Mannheim, 2003.

Aus dem Projekt entstandene Veröffentlichungen:

- V.M. Schmidt: *Batterien für mobile Anwendungen*, Beitrag in: Profil 2000, Zeitschrift der Fachhochschule Mannheim-Hochschule für Technik und Gestaltung, Mannheim 2000, Seite 92-102.
- J.-F. Drillet, f. Holzer, T. Kallis, S. Müller, V.M. Schmidt: *Influence of CO₂ on the stability of bifunctional oxygen electrodes for rechargeable zinc/air batteries and study of different CO₂ filter materials*, Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 368-371.
- V.M. Schmidt: *Zink/Luft-Batterien*, Vortrag: Technische Universität München/Zentrum für angewandte Energie-Forschung Bayern, München, 28.01.2000.
- V.M. Schmidt: *Zink/Luft-Batterien für Elektrofahrzeuge*, Vortrag: Bremer Institut für Betriebssicherheit und angewandte Arbeitswissenschaft an der Universität Bremen (BIBA), Bremen, 24.01.2000.
- V.M. Schmidt: *Batterie für mobile Anwendungen*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 3), Jülich, 23.01.2001.
- J.-F. Drillet, V.M. Schmidt, H. Selzer, M. Sorg: *Performance data and modelling of a zinc/air battery for electric vehicles*, Posterbeitrag: 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki/Greece, 19-24.09.2004.