

Projekt: Entwicklung von Materialien und Komponenten für Zink-Luft Sekundärelemente (AKUZIL)

Problem: Zink-Luft-Zellen haben deutliche Vorteile gegenüber anderen Zell-Systemen. Sie sind preiswert, intrinsisch sicher und haben eine hohe spezifische Energie. Wiederaufladbare Zink-Luft-Zellen haben eine höhere theoretische Energiedichte als Lithium-Ionen-Batterien und damit das Potential, die Reichweite von Elektrostraßenfahrzeugen signifikant zu erhöhen. Auch für stationäre Anwendungen stellt das Zink-Luft-System eine attraktive Möglichkeit der chemischen Speicherung für elektrische Energie dar. Außerdem sind die einzusetzenden Materialien sehr preiswert. Im Vergleich zu den verwendeten Elektrolyten und Materialien der meisten anderen Batteriesysteme sind die für Zink-Luft-Systeme in Frage kommenden Elektrolyte nicht brennbar. Daher handelt es sich um ein äußerst sicheres System. So können zum Beispiel primäre Zink-Luft-Batterien in Hörgeräten eingesetzt werden. Dazu werden bis heute ausschließlich wässrige Elektrolyte eingesetzt. Zudem sind die in Zink-Luft-Batterien verwendeten Materialien sehr umweltverträglich und lassen sich einfach recyceln. Jedoch sind die Einsatzbereiche beschränkt, da die Leistung bezogen auf den Energiegehalt gering ist (großer Spannungseinbruch auch bei kurzen, hohen Leistungsanforderungen, Eignung nur für lange Überbrückungszeiten) und es große Probleme bei der Wiederaufladung gibt. Deshalb sind zurzeit im Markt keine wiederaufladbaren Zink-Luft-Sekundärelemente vertreten. Die bei der Wiederaufladung auftretenden technischen Schwierigkeiten sollen im Rahmen des geplanten Projektes bearbeitet werden.

Ziel: Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung von Materialien und Komponenten für die Herstellung von Zink-Luft-Sekundärelementen unter Berücksichtigung von Systemrestriktionen und Systemoptionen, die in automobilen Anwendungen (Elektromobilität) und im Bereich der Netzstützung, u.a. durch Fahrzeugbatterien, in der Energieversorgung (stationäre Systeme) zu erwarten sind.

Die wesentlichen Herausforderungen bei der Entwicklung wiederaufladbarer Systeme sind:

- Eigenschaften und Beständigkeit der Katalysatoren und Katalysatorträger der Gasdiffusionselektrode, die sowohl Sauerstoff reduzieren als auch oxidieren können,
- Vermeidung der Zink-Dendritenbildung beim Ladeprozess,
- Wiederherstellung einer günstigen Mikrostruktur der Zinkelektrode bei der Wiederaufladung,
- Vergiftung des Elektrolyten mit CO₂ bei alkalischen Elektrolyten.

Sowohl die kalendarische Lebensdauer als auch die Zyklenlebensdauer ist bisher sehr begrenzt. Ansätze zur Überwindung dieser Problemstellungen sind die Entwicklung von alternativen Elektrolyten und neuen Additiven, die Entwicklung von verbesserten Katalysatoren und Trägermaterialien, die gezielte Gestaltung der Elektrodenstruktur sowie konstruktive Überlegungen auf der Zell- und Gesamtsystemebene. Das Anforderungsprofil für wiederaufladbare Systeme dieses Projektes richtet sich an der Elektromobilität aus.

Stand der Technik: Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien werden bereits von kleinen Entwicklungsunternehmen (ReVolt, Deutschland; Zincpower, USA; Electric Fuel, Israel/USA) angeboten. Technische Details, z.B. durch Veröffentlichungen sind jedoch nicht bekannt. Bisher gibt es noch keine technisch brauchbaren wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien, die den Anforderungen z.B. hinsichtlich Zyklenlebensdauer gerecht werden.

Der Stand der Technik zu wässrigen Elektrolyten ist relativ hoch. Daher werden Lösungsansätze vor allem auf geeignete Katalysatoren aufbauen. Bei nichtwässrigen Elektrolyten gibt es eine Vielfalt von Hinweisen auf große technische und wirtschaftliche Potentiale jedoch sind die Materialien, die allen Anforderungen in Interaktion mit den anderen Komponenten erfüllen können, noch nicht bekannt bzw. noch nicht in Wechselwirkung untereinander untersucht worden.

Lösungsweg: Das IEE übernimmt Simulationsaufgaben. Anhand eines Modells sollen das elektrische Verhalten und insbesondere die Stromhomogenität von Zellen und in Elektroden untersucht werden können. Weiterhin wird ein Modell zur Modellierung der Zelleigenschaften mittels eines thermisch- und elektrisch gekoppelten, orts aufgelösten Modells durchgeführt. Anhand dieses Modells soll das Verhalten der Zelle über einen weiten Ladezustandsbereich sowohl in Entlade- als auch in Laderrichtung untersucht werden können.

Projektstand: Das Projekt wurde am 30.04.2015 abgeschlossen. Im Laufe des Projektzeitraums sind zwei Simulationsmodelle entstanden. Es ist ein Modell zur Simulation der Ladung und Entladung unter idealen Bedingungen sowie unter Berücksichtigung einzelner Alterungsprozesse entwickelt wurden. In Abbildung 1 ist ein modellierter Zyklenverlauf einer idealen Zink-Luft-Zelle ohne Alterungseinflüsse abgebildet.

Projekt: Entwicklung von Materialien und Komponenten für Zink-Luft
Sekundärelemente (AKUZIL)

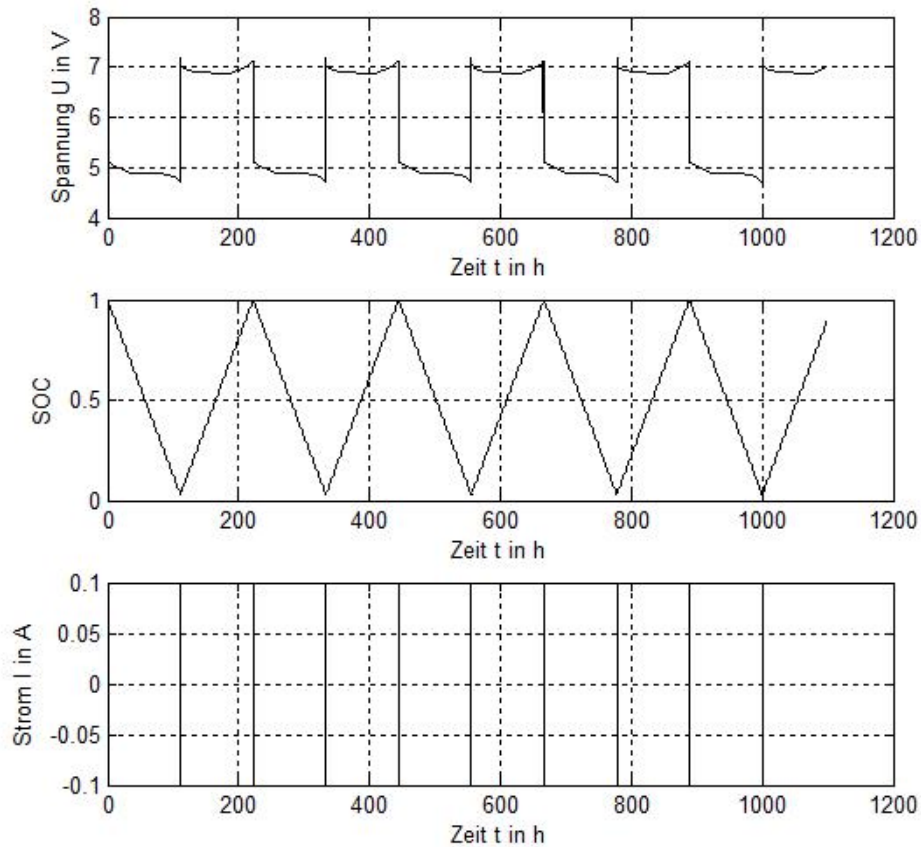


Abbildung 1: Spannungsverlauf, Ladungszustand (SOC) und Stromverlauf mehrerer Zyklen einer idealen Zink-Luft-Zelle ohne Alterungseinflüsse

Mithilfe der Modellierung der einzelnen Alterungseinflüsse kann abgeschätzt werden in welcher Form die Kapazität der Zelle abnimmt. In Abbildung 2 sind z.B. mehrere Zyklen unter Berücksichtigung der Aktivmassenschlammablagerungen am Zellenboden dargestellt. Aufgrund der irreversiblen Ablagerungen wird die Kapazität kontinuierlich geringer.

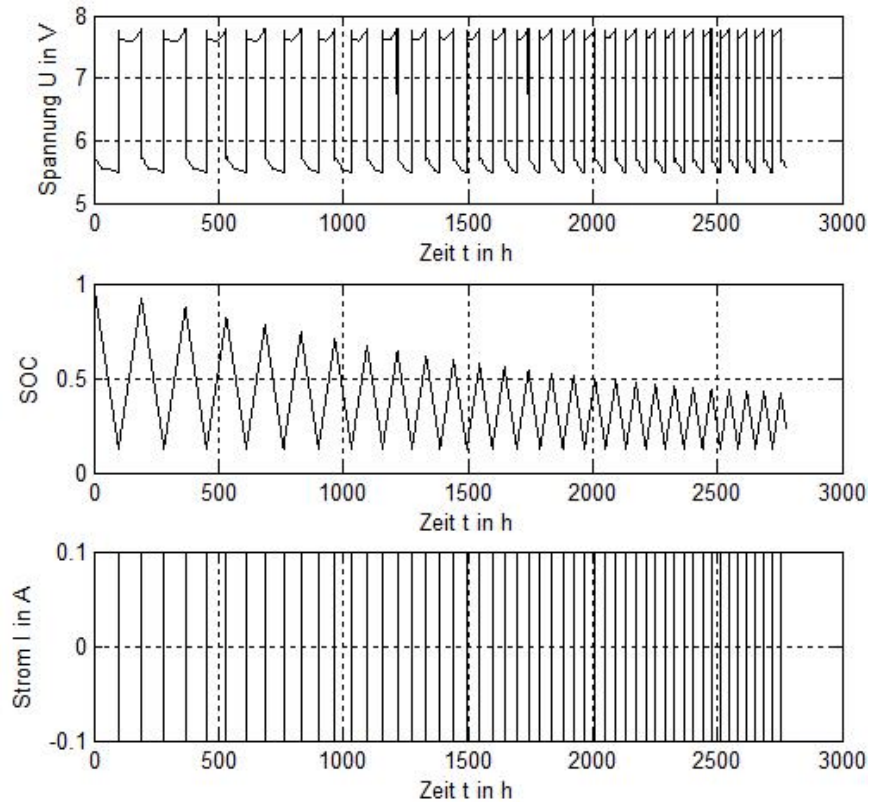


Abbildung 2: Spannungsverlauf, Ladungszustand (SOC) und Stromverlauf der modellierten Zyklen mit Berücksichtigung der Aktivmassenschlammablagerung am Boden der Zelle

Zusätzlich zu diesem Modell wurde im Rahmen des Projektes ein zweites Simulationsmodell zur Beschreibung der Entladung von Zink-Luft-Primärbatterien verwirklicht. Dieses ortsaufgelöste, ersatzschaltbildbasierte Modell dient zur Untersuchung der Stromstärkenverteilung in der Zinkelektrode während der Entladung. Die Stromverteilung wird für drei Bereiche in der Zinkelektrode untersucht, innen am Elektrolyt, in der Mitte der Zinkelektrode und außen am Stromkollektor. In Abbildung 3 sind die Simulationsergebnisse dargestellt.

Projekt: Entwicklung von Materialien und Komponenten für Zink-Luft
Sekundärelemente (AKUZIL)

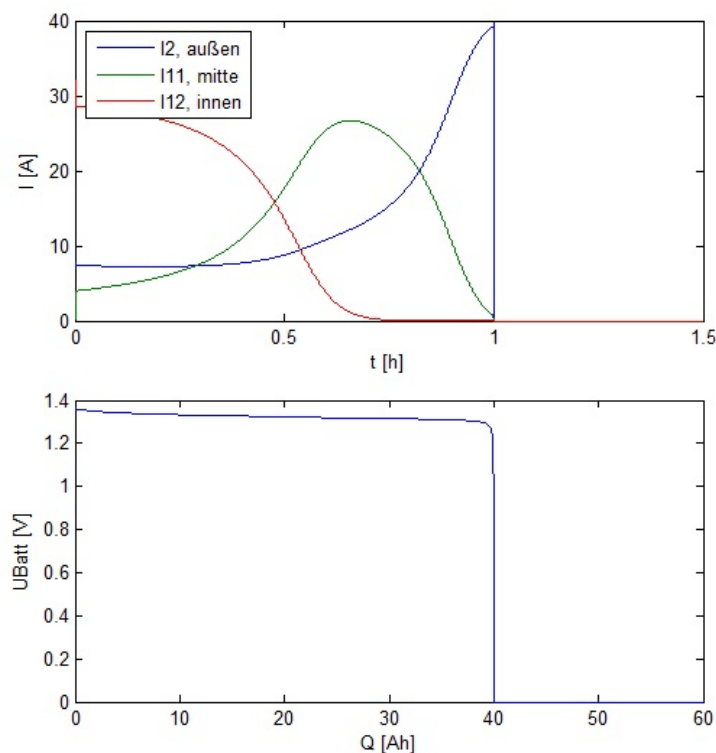


Abbildung 3: Stromverlauf während der Entladung in der Zinkelektrode (innen am Elektrolyt, in der Mitte und außen am Stromkollektor) und der Spannungsverlauf

Aus der Abbildung 3 ist ersichtlich, dass zunächst fast nur innen am Elektrolyt das Aktivmaterial verbraucht wird. Erst wenn das Material innen fast aufgebraucht ist wird aus der Mitte der Elektrode und ganz zum Schluss außen das Material abgebaut. Um eine einfache Wiederaufladung zu ermöglichen wäre ein Verbleib von $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ besser als deren Umwandlung zu ZnO . Diese Umwandlung tritt nur dann auf wenn die Konzentration an $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ zu hoch wird, also immer dann wenn die Reaktion nur lokal in einem Bereich stattfindet wie es hier der Fall ist. Ein Ansatz ist die Elektrode so großflächig und dünn wie möglich zu gestalten. Ein weiterer Lösungsansatz ist mit einem fließenden Elektrolyt zu arbeiten. So werden die erzeugten $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ Moleküle abtransportiert und frischer Elektrolyt fließt nach. Dadurch entstehen keine straken lokalen Konzentrationsansammlungen von Reaktionsprodukten. Außerdem kann das sich aktuell in der Zelle befindende Elektrolytvolumen viel kleiner ausfallen wodurch der Innenwiderstand der Zelle reduziert wird.

Des Weiteren wurde untersucht ob die Sauerstoffelektrode durch Selbstatmung in der Lage ist die Zelle ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen oder ob Pumpensysteme erforderlich sind. Für diese Untersuchung wurden Berechnungen mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes durchgeführt. Das Ergebnis ist, dass sich in einer 40 Ah Zelle nach einer einstündigen Entladung ein Restsauerstoffanteil von 11,5 % befindet. Dies gilt für eine Sauerstoffelektrode mit einer Porosität von

50 % und einer Dicke von 0,1 mm. Bei dickeren Elektroden oder Elektroden mit geringerer Porosität könnte die Diffusion allerdings nicht mehr ausreichen. Für die Sauerstoffelektrode ist eine sehr dünne Elektrode mit sehr hoher Porosität geeignet. Nur bei einer Elektrode mit diesen Eigenschaften ist die Tauglichkeit zur selbstatmenden Zelle gegeben.

Projektpartner: Partner in dem Projekt sind neben dem Energieforschungszentrum Niedersachsen (EFZN) mit den ausführenden Stellen Institut für Mechanische Verfahrenstechnik (MVT), Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT), Institut für Elektrische Energietechnik und Energiesysteme (IEE), die TU Braunschweig mit dem Institut für Partikeltechnik (iPAT), die Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit dem Institut für Reine und Angewandte Chemie (IRAC), dem Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) und die Industrieunternehmen Grillo-Werke AG, W.C. Heraeus GmbH, Solvay Fluor GmbH und Volkswagen AG.



Projektlaufzeit: 01.04.2012 - 30.04.2015

Förderung: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Maria Geng

Dipl.-Ing. Alexander Oberland (Tel.:72-2938)
alexander.oberland@tu-clausthal.de

Projektleiter: Prof. Dr. rer. nat. Heinz Wenzl (Tel.: 05522/91 91 70)
heinz.wenzl@t-online.de