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

Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

Band: 78 (1987)

Heft: 16

Artikel: Entwicklungsarbeiten an der Zink-Brom-Batterie

Autor: Tomazic, Gerd

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-903908

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 15.12.2025

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

Entwicklungsarbeiten an der Zink-Brom-Batterie

G. Tomazic

Das Zink-Brom-Batteriesystem zeichnet sich durch eine hohe Energiedichte, die Möglichkeit der problemlosen Vollentladung auch über längere Zeit, durch eine einfache Ladezustandsanzeige sowie durch ein breites Design-Spektrum aus. An der Überwindung der material- und verfahrenstechnischen Hindernisse, die einer Realisierung dieses vielversprechenden Konzeptes im Weg standen, arbeiten zur Zeit mehrere Entwicklungspartner in verschiedenen Ländern.

Le système de batterie zinc/brome se distingue par une densité énergétique élevée, la possibilité de se décharger entièrement sans problème, même pendant une période assez longue, ainsi que par une indication simple du niveau de charge et une large palette de formes nouvelles. Plusieurs partenaires cherchent actuellement à vaincre dans divers pays les difficultés concernant les matériaux et les procédés qui ont gêné jusqu'à présent la réalisation de cette conception fort prometteuse.

Referat, gehalten anlässlich des ASVER/ACS-Symposiums «Elektromobile im Aufschwung» am 15. Juni 1987 in Interlaken.

Adresse des Autors
Dr. *Gerd Tomazic*, Geschäftsführer SEA – Studiengesellschaft für Energiespeicher- und Antriebssysteme GmbH, Bleckmanngasse 10, A-8680 Mürzzuschlag

1. Einleitung

Fünf Forschungs- und Entwicklungsgruppen arbeiten weltweit an einer neuen Batterie-Technologie – der Zink-Brom-Batterie.

In Mürzzuschlag (Österreich) ist die Studiengesellschaft für Energiespeicher- und Antriebssysteme der europäischen Entwicklungspartner des grossen US-Erdölkonzerns Exxon, der die Basistechnologie zur Verfügung stellte.

Das Elementepaar Zink-Brom wurde aufgrund seiner attraktiven Zellenspannung von 1,82 V seit der Jahrhundertwende als Basis für eine Batterie in Betracht gezogen. Der Realisierung standen jedoch Hindernisse sowohl von der Materialseite als auch von der Verfahrensseite im Wege.

Mit der Entwicklung der leitfähigen Kunststoffe auf Kohlenstoffbasis, der Umwälzung des Elektrolyten und der Verwendung bromkomplexierender organischer Verbindungen ist es Exxon gelungen, die Realisierungshindernisse zu eliminieren.

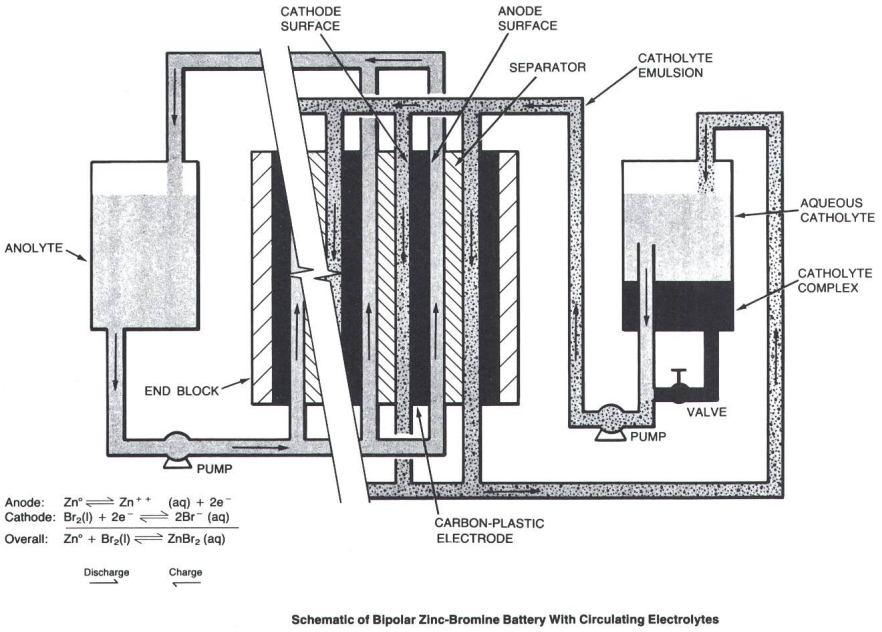
In den Jahren 1974–1982 wurde die Basistechnologie erarbeitet und mit der Herstellung von 20-kWh-Einheiten die Laborentwicklung abgeschlossen. Im Jahre 1982 erfolgte die Lizenzvergabe an vier Entwicklungspartner, und seit dieser Zeit wird in intensiver Zusammenarbeit und mit Hochdruck an der Entwicklung bis zur Serienreife gearbeitet.

2. Funktion und Aufbau

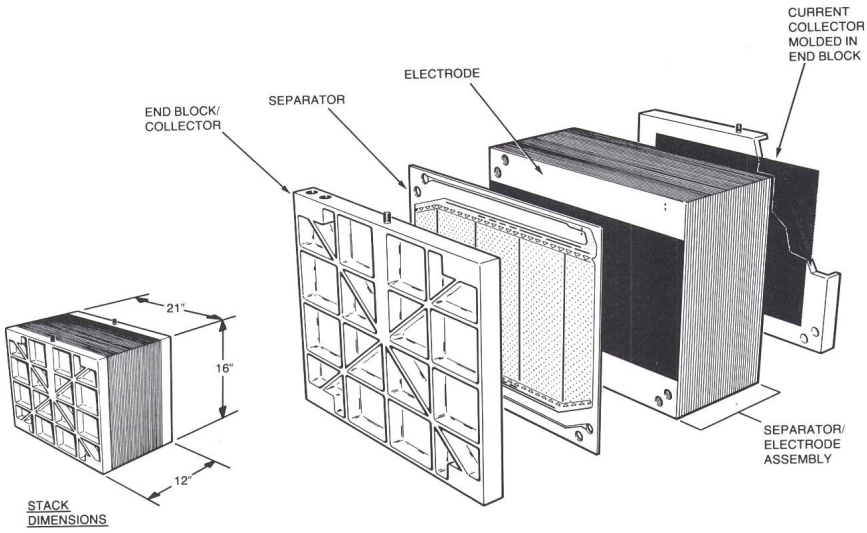
Figur 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Zink-Brom-Batterie mit bipolarer Zellenanordnung.

Im wesentlichen besteht die Batterie aus drei funktionalen Einheiten:

- dem bipolaren Zellenpaket, in dem die eigentliche elektrochemische Reaktion stattfindet.
- dem Elektrolyten, bestehend aus einer wässrigen Zinkbromidlösung, der bromkomplexierende und bei Bedarf leitfähigkeitsverbessernde Salze zugefügt sind.
- dem System von Reservoirs, Pumpen und Rohrleitungen, welches den Elektrolyten speichert und im Kreislauf führt.



Figur 1 Prinzipieller Aufbau der Zink-Brom-Batterie mit bipolarer Zellenanordnung



Figur 2 Aufbau eines Zellenpaketes nach dem Exxon-Design

Figur 2 zeigt den Aufbau eines Zellenpaketes nach dem Exxon-Design.

In die erste Elektrode aus leitfähigem Kunststoff ist ein Metallgitter eingearbeitet, welches die Stromentnahme aus der Batterie erlaubt. Es folgt der Separator, bestehend aus einer porösen Folie und einem angespritzten Rahmen, der auch die Funktion der Elektrolytverteilung übernimmt.

An den Separator schliesst eine Elektrode an, womit die erste Zelle gegeben ist. Für jede weitere Zelle benötigt man einen Separator und eine Elektrode.

Den Abschluss bildet wiederum eine mit Metallgitter versehene Kollektorelektrode.

Eingespannt wird das Zellenpaket zwischen zwei steifen Endblöcken, die bei einem Elektrolytdruck von 0,5 bar die Aufrechterhaltung der Zellengeometrie gewährleisten.

Jede Zelle weist eine praktische Spannung von 1,75 Volt auf. Während des Ladens wird an der Kathodenseite der Elektrode ein Zinkfilm abgeschieden. Brom wird an der Anode erzeugt, mittels des organischen Komplexes in Form einer organischen Phase aus dem Zellenpaket ausgetragen und im Reservoir als Sumpf gespeichert.

Zur Beschleunigung der Brom-Reaktion an der Anode ist eine spezielle Aktivierung der Elektrodenoberfläche notwendig.

Während des Entladens wird eine Emulsion aus bromreicher und wässriger Phase durch das Zellenpaket gepumpt, um elektrochemisch an der Kathode zu reagieren. Der zwischen den Elektroden positionierte Separator verhindert den direkten Zutritt von Brom zu Zink und reduziert die Selbstentladung auf ein Minimum.

Das bipolare Zellenpaket der Zink-Brom-Batterie ist für hohe Spannungen besonders gut geeignet.

Eine Begrenzung der Zellenanzahl nach oben ist bei bipolaren Zellenanordnungen durch das Auftreten von parasitären Strömen im Bereich der allen Zellen gemeinsamen Elektrolyt-Anspeiseleitungen gegeben. Diese parasitären Ströme sind nicht nur Verlustströme, sondern würden ohne Beachtung auch zu Zink-Umverteilungsprozessen im Zellenpaket führen.

Exxon hat in einem patentierten Verfahren durch Einführung von «Schutzströmen» die Umverteilung des Zinks eliminieren können.

In der Praxis wird die Herstellung von Zellenpaketen von mehr als 125 Zellen unwirtschaftlich, da dann die parasitären Verlustströme höher sind als der für das Umpumpen benötigte Strom einer weiteren Batterie. Für Spannungen über 220 V ist somit die serielle Schaltung von Batterien vorzuziehen.

3. Eigenschaften

Der durch die Elektrolytumwälzung gegebene periphere Aufwand beim Zink-Brom-System wird durch mehrere gewichtige Vorteile mehr als ausgeglichen. Da die Vorteile je nach Anwendungsfall verschieden stark zum Tragen kommen, ist eine Wertung nicht möglich, und die Aufzählung erfolgt daher willkürlich.

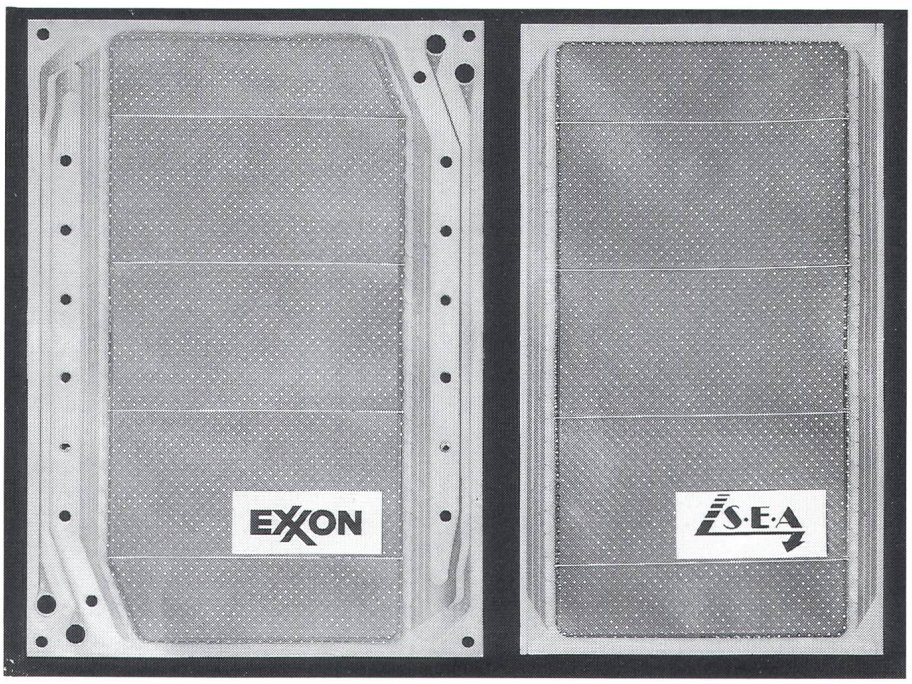
Die *Energiedichte* von 65–70 Wh/kg, bezogen auf eine drei- bis fünfstündige Entladung, ist insbesondere für den Traktionsbereich eine herausragende Grösse. Dieser Wert wird zurzeit von keiner bei Umgebungstemperatur arbeitenden Batterie erreicht. Die letzten Erkenntnisse lassen es auch zu, mittelfristig an Batterien mit 80 Wh/kg und mehr zu denken. Besonders interessant ist es auch, dass die Kapazität bei der für die Elektrotraktion relevanten mittleren Entladezeit von etwa 1½ Stunden nur um wenige Prozente sinkt. Diese äusserst positive Erkenntnis muss aber erst durch weitere und länger dauernde Versuche abgesichert werden.

Die Möglichkeit der *Vollentladung* und das «beliebig» lange Verweilen im voll entladenen Zustand stellt eine weitere Eigenschaft dar, die für die Elektrotraktion von Wichtigkeit sein kann. Damit ist der Versuch, mit dem letzten Strom doch noch zu einer Steckdose zu gelangen, nicht mit der grossen Gefahr verbunden, das gesamte Batteriepaket zu zerstören. Viele Segelbootbesitzer werden es auch zu schätzen wissen, wenn sie ihre Batterie ohne Sorgen am Boot lassen können und nicht jedes Jahr zwecks Erhaltungsladung nach Hause mitnehmen müssen.

Die Dichtedifferenz zwischen dem bromreichen Komplex und der darüberliegenden wässrigen Elektrolytphase erlaubt die Verwendung eines *Ladezustands*anzeigers nach dem *Schwimmer*prinzip im Reservoir. Da der Elektrolyt allen Zellen gemeinsam ist, gilt die Anzeige für alle Zellen, und man ist nicht gezwungen, von einer Pilotzelle auf den Zustand anderer Zellen zu schliessen. Da die Menge der Komplexphase dem Ladezustand immer proportional ist, ist in der Anzeige auch jeder Verlust, wie Pumpenstrom, parasitäre Ströme usw., enthalten, und das aufwendige Ah-Zählen entfällt gänzlich.

Eine automatische Folge der exakten Ladezustandsermittlung ist auch das *Fehlen* einer *Gasentwicklung* und damit auch jeder Einrichtung, die zur Entsorgung der Gase erforderlich ist. Auch den Begriff Ladefaktor gibt es somit bei der Zink-Brom-Batterie nicht.

Der Ladevorgang erfolgt im allgemeinen durch eine *Konstantstromladung*. Die derzeitige Nominalkapazität ist mit 90 mAh/cm² aktiver Elektrodenoberfläche festgelegt. In Reihenversuchen an Elektrodenmustern wurde gefunden, dass Ladeströme von 60 mA/cm² in über 1000 Lade-/Entladezyklen nur sehr geringen Einfluss



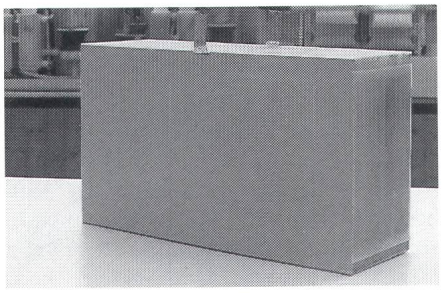
Figur 3 Separator-Ausführung der S.E.A. im Vergleich zu der ursprünglichen Exxon-Ausführung

auf das Polarisationsverhalten ausgeübt hat. Bezogen auf den Ladevorgang könnte dies bedeuten, dass die Batterie in 2 bis 2½ Stunden wieder aufgeladen werden könnte, was z. B. für den Flottenbetrieb und bei Reichweitenüberlegungen eine Rolle spielen könnte.

Bei obengenannten Ladeströmen ist die auftretende Wärme-Entwicklung zu beachten und Überhitzungen des Elektrolyten sind zu vermeiden.

Im S.E.A.-Design sind vier ansteckbare *Hochleistungs-Wärmetauscher* Bestandteile des Zellenpaketes.

Die Temperaturkontrolle ist somit bezogen auf den Elektrolyten kein Problem. Im Elektrofahrzeug ist das System Elektrolyt-Wasser noch durch das System Wasser-Luft zu ergänzen, was durch die im Kraftfahrzeugbereich verwendeten Kühler-Ventilatoreinheiten bewerkstelligt werden kann. Die thermische Isolation der Batterie inklusive der Wärmetauscher und das nur fallweise Zuschalten des externen Wasser-Luft-Systems kann auch das Problem des Betriebes von Fahrzeugen bei winterlichen Temperaturen lösen helfen. Das kurzfristige Aufheizen oder Kühlen des Elektrolyten während des Ladevorganges ist wegen des umgepumpten Elektrolyten raschest möglich.



Figur 4 8-kWh/96-V-Zellenpaket

Neben den bisher genannten Vorteilen, die sich auf den Betrieb bzw. auf die Betriebsweise der Batterie beziehen, gibt es noch einen weiteren, der sich auf das Design bezieht.

Wie eingangs erwähnt, besteht die Batterie aus drei funktionalen Einheiten, deren Aussehen in erheblichem Masse ohne Eingriff in das Batterieverhalten geändert werden kann.

So kann die *Gestalt des Reservoirs* fast beliebig aussehen und dem Platzangebot in einem Fahrzeug weitgehend angepasst werden, wie es z. B. bei einem Treibstofftank der Fall ist.

Es ist auch nicht notwendig, die Reservoirs in unmittelbarer Nähe des Zellenpaketes anzuordnen, es muss nur über eine Rohrleitung eine Verbindung hergestellt werden.

Die Grösse des Zellenpaketes ist abhängig vom Separator, dessen Umrahmungsgrösse ja durch die Spritzgiessform festgelegt ist. Bei entsprechendem Bedarf kann eine grössere oder kleinere Separatorumrahmung gewählt werden, es ist dies nur eine Kostenfrage und keine Frage technischer Natur.

Die genannten Möglichkeiten ergeben ein breites Designspektrum in Richtung optimaler Raumausnutzung und Schwerpunktlage.

5. Entwicklungsstand der S.E.A.

Die Entwicklungsarbeit der S.E.A. hat sich zu Beginn vorwiegend auf den Bau von möglichst vielen Batterien aus Exxon-Vormaterial nach dem Exxon-Design konzentriert.

Abdichtungsprobleme im Bereich des Zellenpaketes haben dann die Einführung der Kunststoff-Schweisstechnologie, insbesondere der Extrusions-Schweisstechnologie, erzwungen.

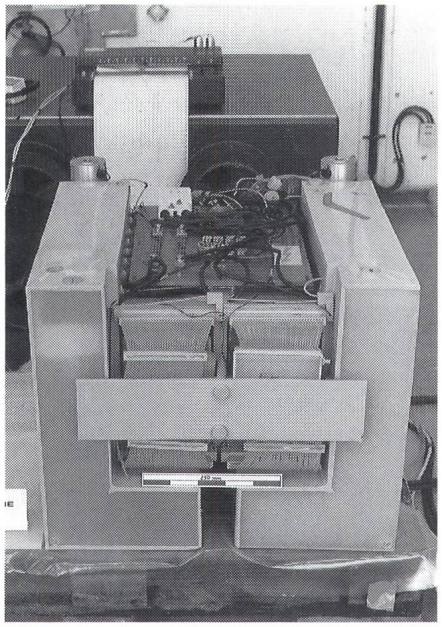
Die schweissgerechte Ausführung der Einzelkomponenten hat wiederum tiefgreifende Änderungen an den Komponenten, insbesondere beim Separator und der Elektrode, erfordert.

Figur 3 zeigt die Separator-Ausführung der S.E.A. im Vergleich zu der ursprünglichen Exxon-Ausführung. Die im Exxon-Separator vorhandenen langen Elektrolytkanäle, die der Minimierung der parasitären Ströme dienen, werden im S.E.A.-Design durch externe Röhrchen ersetzt, die wiederum die Basis für die hocheffizienten Röhrchenwärmetauscher darstellen.

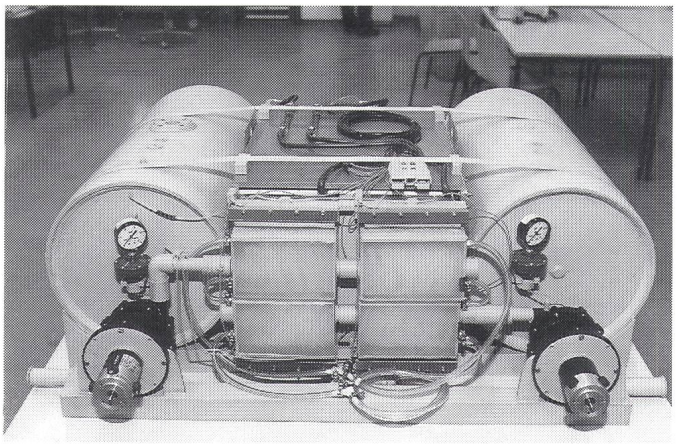
Die Abdichtung der Zellenpakete nach aussen erfolgt durch stirnseitiges Verschweissen der Elektroden und Separatoren.

Figur 4 zeigt ein 8-kWh/96-V-Zellenpaket, bestehend aus 64 Zellen.

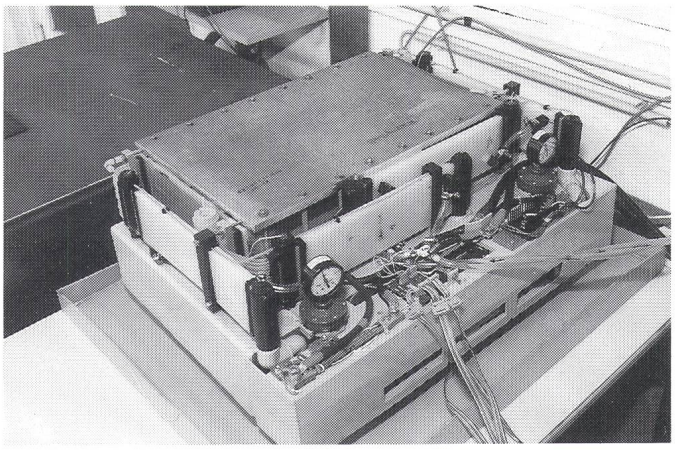
Figur 5 zeigt eine aus derartigen Zellenpaketen hergestellte 16-kWh/96-V (2×8-kWh/96-V)-Batterie, die so konstruiert wurde, dass sie in die hintere Batterieaufnahme des City-STROMERS hineingepasst hat.



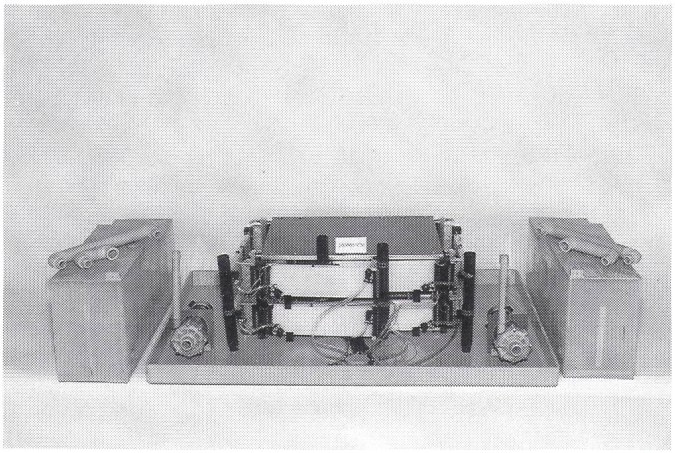
Figur 5 Aus zwei Zellenpaketen zusammengesetzte Batterie



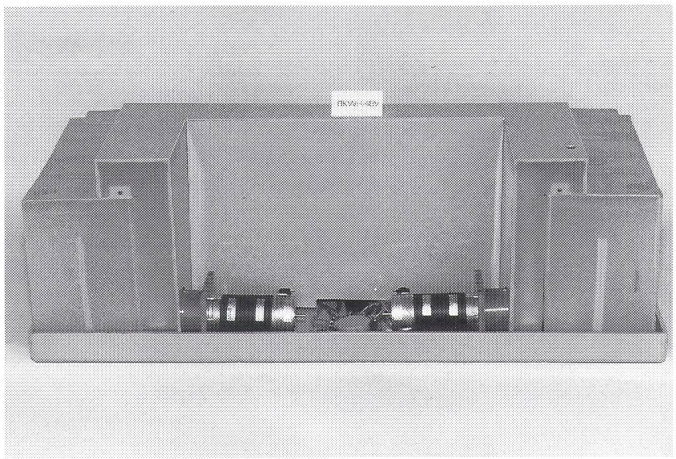
Figur 6 Batteriewartung im Mercedes-Transporter



Figur 7 Der Batteriewechsel erfordert entsprechende Einrichtungen



Figur 8
8-kWh-Batterie für den Einbau in ein Elektro-Auto



Figur 9
Einfache Zerlegbarkeit der funktionalen Einheiten

Figur 6 zeigt ebenfalls eine 16-kWh/96-V-Batterie, in diesem Falle jedoch bereits mit abnehmbaren Wärmetauscherröhrchen-System und unter der Verwendung der wesentlich billigeren rohrförmigen Reservoirs.

Figur 7 zeigt eine 4-kWh/48-V-Batterie nach aktuellem Design mit horizontalem Zellenpaket. Die Batterie hat bereits bei 2,2stündiger Entladung eine Kapazität von 5,3 kWh aufgewiesen.

Figur 8 zeigt eine 8-kWh(2×4-kWh)/48-V-Batterie, die für den Einbau in eine ausziehbare Lade eines europäischen Elektroautos vorgesehen ist.

Figur 9 zeigt ganz deutlich die einfache Zerlegbarkeit in die funktionalen Einheiten.

Den Höhepunkt dieses Jahres wird aber sicherlich ein 80–100-kWh-Speicher darstellen, der aufzeigen soll, dass die Zink-Brom-Batterie ebenfalls für den Speicherbereich vorzüglich geeignet ist.

Bis Ende 1987 werden wir möglichst viele Batterien erproben, um die Tauglichkeit unter realistischen Einsatzbedingungen zu studieren. Eine mit 1987 abschliessende Projektstudie soll die Grundlage für eine eventuelle Investitionsentscheidung bilden.