

*af took order form  
6-9*

*with test reports*

*NS2-30473*

*+M 76922  
(0607-17)*

Entwicklungsarbeiten an Nickel/Wasserstoff-Zellen

Dr. G. Gutmann

Deutsche Automobilgesellschaft mbH, Esslingen

Kurzfassung

Durch neuartige Nickeloxidelektroden hoher flächenbezogener Kapazität in Verbindung mit Raneynickel-Wasserstoffelektroden gestützter Bauart und tiefgezogenen Zellengehäusen aus rostfreiem Stahl lassen sich die Kosten von Ni/H<sub>2</sub>-Zellen auf das Niveau üblicher alkalischer Zellen senken. Die Eigenschaften teurer Satellitenzellen, wie Wartungsfreiheit, lange Lebensdauer, Unempfindlichkeit gegen Überladen und Umpolen und gute Belastbarkeit, bleiben ohne wesentliche Einschränkung erhalten. Als Nachweis der Brauchbarkeit dieser Konzeption wurden zehn 85 Ah-Zellen gebaut, die bei fünfstündiger Entladung 50 - 53 Wh/kg und bei halbstündiger Entladung 41 - 43 Wh/kg erreichten. Die maximale Belastung ist auf 100 - 110 W/kg begrenzt.

Summary

By making use of novel type nickel oxide electrodes with high capacity per unit area in combination with supported structure Raneynickel hydrogen electrodes and deep drawn stainless steel cans, the costs for Ni/H<sub>2</sub>-cells can be cut to a level comparable to commonly used alkaline cells. The performance offered by costly satellite cells is maintained without serious restrictions, including no maintenance demands, long cycle life, insensitivity to overcharge and cell reversal and high power capability. In order to demonstrate the feasibility of that concept ten 85 Ah-cells have been built which achieved 50 - 53 Wh/kg at the five hour discharge rate and 41 - 43 Wh/kg at the 0,5 hour rate, respectively. The power output is limited to 100 - 110 W/kg.

*Eph*

## Résumé

En utilisant un nouveau type d'électrodes à l'oxyde de nickel de grande capacité par unité de surface en combinaison avec des électrodes à hydrogène ou Raneynickel de structure supportée et des boîtiers emboutis en acier inoxydable, les coûts des accumulateurs Ni/H<sub>2</sub> peuvent être réduits au niveau de celui des accumulateurs alcalins conventionnels. Les propriétés des piles coûteuses à satellite, à savoir pas d'entretien, grande longévité, insensibilité à l'inversion de pôles et aux surcharges et bonne puissance, sont conservées sans restrictions notables. Pour prouver l'utilité de ce concept, on a réalisé dix piles de 85 Ah de capacité qui débitaient 50 à 53 Wh/kg en 5 heures de décharge et 41 à 43 Wh/kg en 0,5 heure de décharge. La puissance maximale débitée est limitée à 100 à 110 W/kg.

## 1. Einleitung

Die Ni/H<sub>2</sub>-Zelle /1/ wurde als Energiespeicher für Satelliten entwickelt. Ziel war ein wartungs-freies, langlebiges, robustes und verlässliches System. Bei der Entwicklung wurden Erfahrungen aus dem Betrieb regenerativer H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Brennstoffzellen und gasdichter Ni/Cd-Akkumulatoren eingebracht /2/.

### 1.1 Funktionsprinzip

In einem gasdichten Druckbehälter ist ein Elektrodenstapel mit positiven Nickeloxid-Speicher-elektroden und negativen Wasserstoffkatalysatorelektroden angeordnet. Der alkalische Elektrolyt ist in den Poren der Elektroden und Separatoren festgehalten. Negative aktive Masse ist im Zellengehäuse gespeicherter Wasserstoff, dessen Druck dem Ladezustand proportional ist. Mit der aktiven Masse der positiven Elektroden reagiert er unter den Betriebsbedingungen der Zelle nur langsam. Zu den (den Separatoren abgewandten Seiten der) Wasserstoffelektroden hat der Wasserstoff über Gasdiffusionsnetze ungehinderten Zutritt. Üblicherweise werden die Zellen so gebaut, daß die Kapazität der positiven Elektroden die Zellenkapazität begrenzt. Dies wird durch Vorgeben eines geringen Wasserstoffüberdrucks bei entladenen positiven Elektroden erreicht. Vereinfacht dargestellt, laufen in der Zelle dann die in Tab. 1 aufgezeigten Reaktionen ab.

Während des Ladens wird das  $\beta$ -Nickel(II)-hydroxid der positiven aktiven Masse zu  $\beta$ -Nickel(III)-oxidhydroxid oxidiert und dabei Wasser freigesetzt, das an der negativen Elektrode reduziert wird. Sauerstoff, der beim Überladen der Zelle an den positiven Elektroden erzeugt wird,

schließlich von der guten Kapazitätserhaltung der Nickeloxidelektroden über die Lebensdauer ab. Der von Ni/Cd-Akkumulatoren bekannte, durch wiederholte Teilentladung bei höheren Temperaturen hervorgerufene "Memory-Effekt" (s. z. B. /4/), der mit einer Verringerung der nutzbaren Kapazität der Zelle verbunden ist, kann nicht auftreten. Nickeloxid- und Wasserstoff-Elektroden sind prinzipiell sehr gut belastbar; der Matrixelektrolyt trägt ebenfalls zu einem geringen Innenwiderstand bei.

Nachteile der Zelle sind der verhältnismäßig geringe volumenbezogene Energieinhalt, bedingt durch die niedrige Speicherdichte druckgespeicherter Wasserstoffs, und die vergleichsweise hohe Selbstentladung. Sie wird im wesentlichen vom Wasserstoffdruck bestimmt. Volumenbezogener Energieinhalt und Selbstentladung sind daher bei der Auslegung gegeneinander abzuwägen.

## 2. Entwicklungsarbeiten zur Kostensenkung

Für Satellitenbatterien waren Kostengesichtspunkte von untergeordneter Bedeutung gegenüber der Funktionssicherheit und der Lebensdauer. Daher wurden platinkatalysierte Wasserstoffelektroden und raumfahrtbewährte Nickeloxidelektroden mit Sintergerüsten eingesetzt, deren Kosten - neben jenen der Incanel-Druckgehäuse - einer breiteren Anwendung des Systems trotz seiner attraktiven Eigenschaften im Wege standen. Unser Ansatz zur Kostensenkung stützte sich auf zwei Neuerungen:

Nickeloxidelektroden neuer Technologie mit hoher flächenbezogener Kapazität und edelmetallfreie Wasserstoffelektroden.

Die Nickeloxidelektroden waren das Ergebnis von Entwicklungsarbeiten an alkalischen Batterien für Elektrostraßenfahrzeuge /5/. Raneynickel-Wasserstoffelektroden gestützter Bauart /6/ für Brennstoffzellen haben bei der Siemens AG einen hohen technischen Entwicklungsstand erreicht /7/ und können in gleichbleibender Qualität gefertigt werden /8/. Im Einverständnis mit der Siemens AG wurde in Vorversuchen ihre Eignung in Ni/H<sub>2</sub>-Zellen nachgewiesen. Abb. 1 zeigt eine Stapel­einheit des Zellenstapels einer Ni/H<sub>2</sub>-Zelle mit diesen Komponenten.

rekombiniert an den negativen Elektroden mit dem dort gebildeten Wasserstoff. Beim Umpolen der Zelle bleibt wegen der im Überschuss vorhandenen negativen aktiven Masse (Wasserstoff) die anodische Reaktion an den negativen Elektroden bestehen und verzehrt den kathodisch an den positiven Elektroden entwickelten Wasserstoff. Während des Überladens und Umpolens ändern sich weder Zellendruck noch Elektrolytkonzentration; die Elektrolytkonzentration ist überdies auch vom Ladezustand unabhängig.

			$U_0/V$	V gem.
Laden, Entladen:				
pos. Elektrode	$NiOOH + H_2O + e^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} Ni(OH)_2 + OH^-$		+ 0,490	
neg. Elektrode	$1/2 H_2 + OH^- \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} H_2O + e^-$		- 0,829	
Gesamtreaktion	$NiOOH + 1/2 H_2 \xrightleftharpoons[\text{Laden}]{\text{Entladen}} Ni(OH)_2$		1,319	1,2 1,5
Überladen:				
pos. Elektrode	$2 OH^- \longrightarrow 2 e^- + 1/2 O_2 + H_2O$		+ 0,401	
neg. Elektrode	$2 H_2O - 2 e^- \longrightarrow 2 OH^- + H_2$		- 0,829	
Gesamtreaktion	$H_2O \longrightarrow H_2 + 1/2 O_2$ rekombinieren an neg. Elektrode		1,23	1,52
Umpolen:				
pos. Elektrode	$H_2O + e^- \longrightarrow OH^- + 1/2 H_2$		- 0,829	
neg. Elektrode	$1/2 H_2 + OH^- \longrightarrow H_2O + e^-$		0,829	
			0,0	- 0,3

\* 5 bar  $H_2$ -Druck: 1,339 V

Tab. 1: Ni/ $H_2$ -Zelle: Reaktionsgleichungen

Es wurden auch Zellen ohne negativen Kapazitätsüberschuss gebaut [3]. deren Unempfindlichkeit ist allerdings begrenzt.

## 1.2 Eigenschaften der Ni/ $H_2$ -Zelle

Aus dem Funktionsprinzip lassen sich als vorteilhafte Betriebseigenschaften Wartungsfreiheit, lange Lebensdauer durch die Verwendung bekannt langlebiger Elektroden, Unempfindlichkeit gegen Überladen und Umpolen und damit gute Eignung zur Serienschaltung von Einzelzellen sowie Robustheit gegen elektrische Fehlbehandlung ableiten. Ferner ist der Ladezustand durch Messen des Zellendrucks einfach und genau zu bestimmen.

Die Stabilität der negativen Katalysatorelektroden begünstigt im Vergleich zu Zellen mit negativen Masse-Elektroden die Lebensdauer bei Zyklen mit großer Entladetiefe, weil irreversible Prozesse an ihnen nur in sehr geringem Umfang ablaufen. Die Kapazität der Zelle hängt aus-

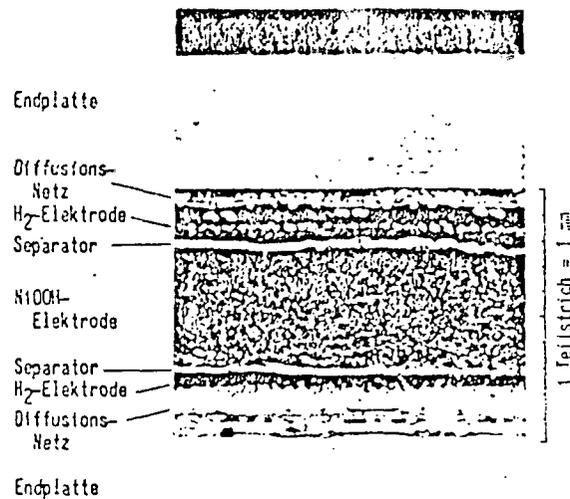


Abb. 1: Stapeleinheit des Zellenstapels einer Ni/H<sub>2</sub>-Zelle mit Nickeloxidelektrode hoher Flächenkapazität und Siemens-Raneynickel-Wasserstoffelektroden

#### 2.1 Positive Elektroden hoher flächenbezogener Kapazität

Masseträger der Elektrode ist ein Nickelfasergerüst hoher Porosität. Dieses Gerüst wird mit aktiver Masse, etwa 1,2 g Ni(OH)<sub>2</sub> pro cm<sup>3</sup> freiem Porenvolumen, gefüllt; wenig im Vergleich zur üblichen Beladung von Sintergerüsten mit etwa 1,6 bis 2 g/cm<sup>3</sup> /9/. Durch die geringe Beladung erhält man eine hohe Massenausnutzung (etwa 1, bezogen auf den 1e<sup>-</sup>-Schritt) und gute Dimensionsstabilität, weil die Elektrode nur geringfügig quillt /10/. Sinternickelelektroden haben einen Gerüstnickelanteil von etwa 70%. Für das Stützgerüst der Faserelektroden werden nur 40% des gesamten Nickelgehalts der positiven Elektrode benötigt; der Rest steht als aktive Masse zur Verfügung. So genügen 4,2 g Nickel für eine Ampèrestunde nutzbarer Elektrodenkapazität. Das große offene Porenvolumen der gefüllten Elektrode erlaubt auch bei hoher Belastung eine gute Massenausnutzung selbst dicker Elektroden. Die in Abb. 1 gezeigte Elektrode ist 4,5 mm dick und hat eine flächenbezogene Kapazität von 120 mAh/cm<sup>2</sup>. Die massenbezogene Kapazität beträgt 110 mAh/g für die elektrolytfeuchte und 170 mAh/g für die trockene Elektrode. Durch die hohe Flächenkapazität kann, bezogen auf die Kapazitätseinheit, die Zahl aller Zellenstapelbestandteile verringert werden. Damit wird auch die Zahl kurzschlußgefährdeter Stellen im Stapel herabgesetzt. Schließlich sinken die kapazitätsbezogenen Kosten der Einzel­elektroden /5/.

## 2.2 Negative Elektroden

Unter den edelmetallfreien Katalysatoren für die Wasserstoffelektrode ist Raneynickel der Katalysator der Wahl. Bei geeigneter Herstellung ist er vergleichsweise aktiv /11/ und sollte unter den üblichen Betriebsbedingungen einer Ni/H<sub>2</sub>-Zelle mit positiv begrenzter Kapazität, deren Wasserstoffatmosphäre nur bei kräftigem Überladen etwas Sauerstoff enthält, nach den Erfahrungen aus Brennstoffzellen ausreichend belastbar und langlebig sein. Die Betriebstemperatur ist allerdings niedriger, Wasserstoffdruck und Elektrolytkonzentration sind höher als in Brennstoffzellen. Daher war die Eignung eines auf den Brennstoffzelleneinsatz abgestimmten Katalysatormaterials zu überprüfen.

Der Stapelaufbau von Ni/H<sub>2</sub>-Zellen ist durch den Fortfall von Gas- und Elektrolytz- und -Ableitungen einfacher als der von Brennstoffzellen. Gemeinsam benötigen beide Zellenarten einen Druck senkrecht auf die Elektroden Ebenen, um guten hydraulischen Kontakt der Stapelkomponenten zu erzielen. Daher lassen sich die Wasserstoffelektroden gestützter Bauart problemlos in den Stapelaufbau der Ni/H<sub>2</sub>-Zelle einfügen. Die Struktur der Katalysatorschicht /12/ sollte ebenfalls für beide Anwendungen geeignet sein, obwohl der Transport von Reaktanten und Reaktionsprodukten in der Ni/H<sub>2</sub>-Zelle ohne Zwangsumwälzung erfolgt und der Wasserstoffdruck auf der Gas- und Elektrolytseite der Katalysatorelektroden gleich ist. Da die Elektrolytmenge in der Stapel­einheit während aller Betriebszustände konstant bleibt, sollte die Reaktionszone in der Wasserstoffelektrode ebenfalls konstant bleiben. Dies macht sogar eine Verringerung der Schichtdicke und Katalysatorbelagung der Brennstoffzellenelektrode von etwa 1 mm und 120 mg/cm<sup>2</sup> /13/ auf 0,5 mm und 50 mg/cm<sup>2</sup> in der Ni/H<sub>2</sub>-Zelle möglich. Bei höherer Katalysatorbelagung ist die Elektrode nicht besser belastbar, weil mit zunehmender Schichtdicke die Ausnützung des Katalysators in gleicher Weise abnimmt /14, 15/.

Die von der Siemens AG angewandte Fertigungstechnik erlaubt es, Elektroden dieser geringen Stärke mit kleineren Toleranzen als ± 4 % der Dicke bzw. Katalysatorbelagung herzustellen. Verglichen mit platinkatalysierten Elektroden ist die Katalysatormenge pro Flächeneinheit zwar etwa einhundertmal größer; die massebezogenen Materialkosten betragen aber nur den tausendsten Teil. Überdies benötigen platinkatalysierte Wasserstoffelektroden ein geeignetes Basissubstrat, während die Elektrodenstruktur der gestützten Raneynickelektroden durch den Katalysator selbst gegeben ist. Das Recycling des Elektrodenstapels wird ebenfalls erleichtert, weil sämtliche säurelöslichen Bestandteile aus Nickel oder Nickeloxiden bestehen.

Elektrodenstapel mit hydrophilen Wasserstoffelektroden sind weniger anfällig gegen irreversiblen Elektrolytverlust als solche mit hydrophoben Wasserstoffelektroden, die zum "Weinen" neigen. Verringerung der Belastbarkeit durch nachlassende Hydrophobie der Katalysatorschicht kann ebenfalls nicht auftreten. Der elektrolytgefüllte Asbestseparator verhindert während des Überladens zuverlässig, daß gasförmiger Sauerstoff durch den Separator an die Wasserstoffelektrode gelangt und bei spontaner Rekombination zündet. Das große Elektrolytvolumen in der Nickeloxidelektrode trägt zu der hohen Lebensdauer von Zellen dieser Konzeption bei.

Resultat aller genannten Maßnahmen zusammen ist eine drastische Senkung der Kosten für die Ni/H<sub>2</sub>-Zelle gegenüber dem Stand der Technik. Einigermaßen zuverlässig lassen sich allerdings nur die Materialkosten abschätzen (Abb. 3). Ihr Prozentanteil an den Gesamtkosten dürfte für die drei gezeigten Fälle etwa gleich groß und damit repräsentativ für den Faktor der Kostensenkung sein. In Abb. 3 wurden auch die Kosteneinsparungen eingezeichnet, die sich durch Zellengehäuse aus nichtrostendem Stahl erreichen lassen.

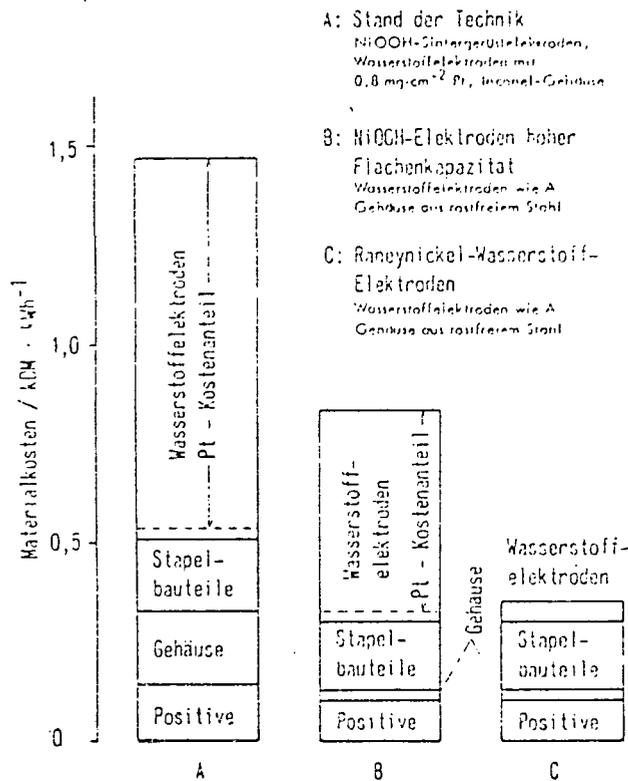


Abb. 3: Materialkostenanteile von Ni/H<sub>2</sub>-Zellen unterschiedlicher Konzeption

### 2.3 Elektrolytverteilung in hydrophilen Stapeleinheiten

Die Raneynickelelektrode ist hydrophil, im Unterschied zu den meist hydrophobierten Wasserstoffelektroden mit Platin als Katalysator. Daher bestimmen die Kapillarkräfte in den hydraulisch verbundenen Stapelkomponenten und die Elektrolytmenge die Reaktionszone ("Dreiphasengrenze") in der Wasserstoffelektrode [16]. Schematisch sind die Verhältnisse in Abb. 2 gezeigt, in der die integralen Porenvolumina der einzelnen Stapelkomponenten und der Stapeleinheit gegen den Kapillardruck aufgetragen sind. Die in der DAUG entwickelten Asbestseparatoren haben den höchsten Kapillardruck. Alle Poren haben einen kleineren scheinbaren Porendurchmesser als etwa  $3 \mu\text{m}$ ; sie sind daher stets elektrolytgefüllt. Die Nickeloxidelektrode hat insgesamt geringere Kapillaraktivität als der Asbest, aber nur wenige große Poren. Über die Hälfte des gesamten Porenvolumens der Wasserstoffelektroden besteht dagegen aus Poren, die einen größeren Durchmesser bzw. geringere Kapillaraktivität aufweisen als die Poren der anderen Stapelkomponenten. Diese großen Poren werden bei schrittweiser Zugabe von Elektrolyt zu der Stapeleinheit daher zuletzt gefüllt. Bei der gegebenen Verteilung der Kapillarkräfte ist der Widerstand der Stapeleinheit am geringsten, wenn das freie Porenvolumen der positiven Elektrode zu etwa 90 % und das der negativen Elektroden zu etwa 30 % gefüllt ist. Die Nickeloxidelektrode enthält dann rund 80 % des in der Stapeleinheit vorhandenen Elektrolyten.

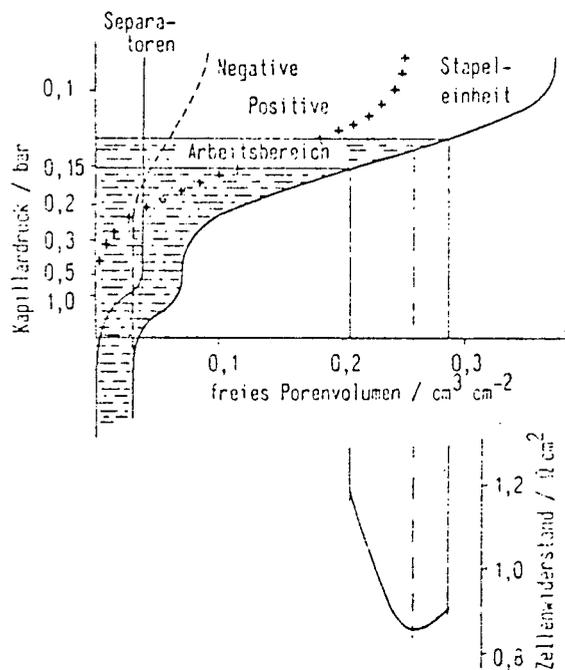


Abb. 2: Elektrolytverteilung (schematisch) in den Komponenten der Stapeleinheit und Zellenwiderstand einer  $\text{Ni}/\text{H}_2$ -Zelle

Ziel des Projekts war es, die Eigenschaften von Zellen nach dem beschriebenen, kostengünstigen Prinzip experimentell zu überprüfen.

### 3. Experimentelle Ergebnisse

Messungen zum Betriebsverhalten von Zellen, die in ihrer Gesamtauslegung einen technisch befriedigenden Stand aufweisen, liegen erst über eine kurze Betriebsdauer vor. Eigenschaften wie das Verhalten bei Überladen und Umpolen, das Temperaturverhalten und die Lebensdauer können aber auch aus den Ergebnissen von Messungen an einzelnen Stapeleinheiten zuverlässig beschrieben werden.

#### 3.1 Messungen an einzelnen Stapeleinheiten

Stapeleinheiten mit dem in Abb. 1 gezeigten Aufbau wurden in teilbaren Druckgehäusen als sogenannte "boiler-plate"-Testzellen untersucht. Die Elektroden hatten einen Durchmesser von 5,2 cm. Daraus lassen sich als Querschnittsfläche eines Elektrodenpakets  $30,2 \text{ cm}^2$  errechnen. Die Kapazität betrug 3,5 bis 4 Ah, der Wasserstoffdruck in der Zelle je nach Ladezustand 5 bis 15 bar.

Zunächst wurde das Verhalten bei Überladen und Umpolen untersucht. In Abb. 4 ist das Ergebnis eines Versuchs festgehalten. Der dritte Zyklus in dieser Abbildung folgt einem Zyklus, in dem die Zelle mit dem vierstündigen Strom nahezu 100 % überladen und, anschließend an die folgende Entladung, mit dem zweistündigen Entladestrom umgepolt wurde. Dennoch unterscheiden sich der Spannungsverlauf des ersten und dritten Zyklus nicht wesentlich voneinander. Eine Verschlechterung der Eigenschaften der Zelle wurde auch in den folgenden Zyklen nicht beobachtet. Die Übereinstimmung von Zellendruck und Ladezustand bei allen Betriebszuständen ist in Abb. 4 gut zu erkennen.

Für den Bereich zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $+40^\circ\text{C}$  ist das Temperaturverhalten der Abb. 5 zu entnehmen. Den Messungen wurde ein Zyklus mit fünfständigem Laden und zweistündigem Entladen zugrunde gelegt; die Kapazitätsangaben beziehen sich auf die 0,5 C-Entladung bei  $20^\circ\text{C}$ . Die Temperaturschritte betragen jeweils 10 K, bei jeder Meßtemperatur wurde die Zelle so lange zyklisiert, bis sich Zellenspannung und Kapazität in aufeinanderfolgenden Zyklen nicht mehr änderten. Bei Temperaturen über  $30^\circ\text{C}$  ist die Ladungsannahme deutlich schlechter, bei Temperaturen von  $10^\circ\text{C}$  und tiefer besser als bei Raumtemperatur. Das Temperaturverhalten wird demnach von der Nickeloxid-Elektrode bestimmt. Überraschend ist die gute Belastbarkeit der Raney-Nickel-Elektrode bei tiefen

Temperaturen: bei  $-20^{\circ}\text{C}$  betrug die mittlere Entladespannung der Zelle unter gleichen Testbedingungen  $1,03\text{ V}$ .

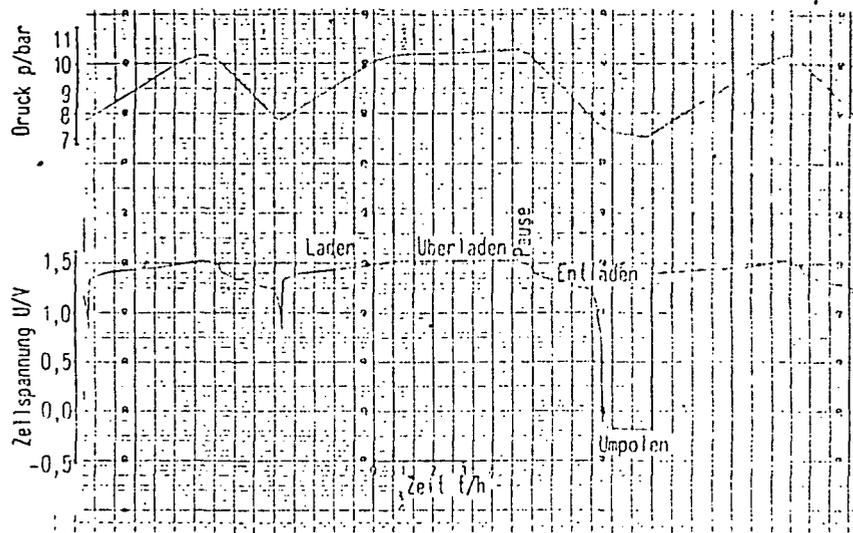


Abb. 4: Zyklierungsverhalten einer  $\text{Ni}/\text{H}_2$ -Zelle mit Siemens-Raneynickel-Wasserstoffelektroden bei Überladen und Umpolen

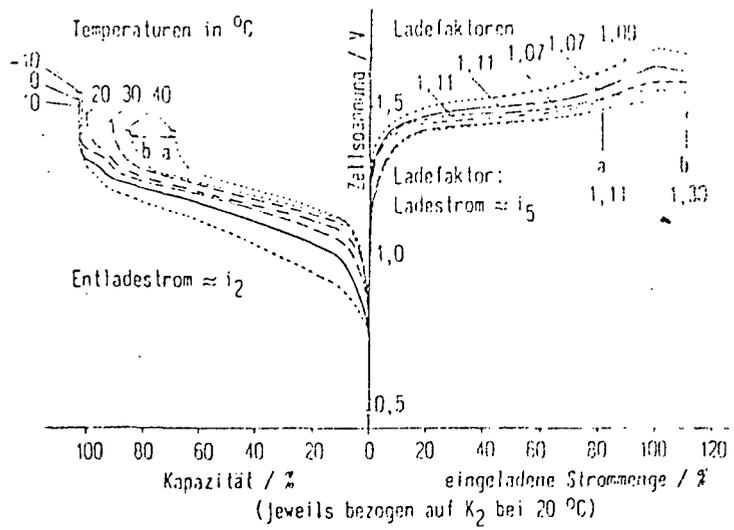


Abb. 5: Temperaturverhalten der  $\text{Ni}/\text{H}_2$ -Zelle

Über die Geschwindigkeit der Selbstentladung sind in der Literatur sehr unterschiedliche Werte zu finden [3, 17, 18, 19]. Übereinstimmung herrscht darüber, daß die Selbstentladung mit der Temperatur und dem Wasserstoffdruck zunimmt. Bei konstanter Temperatur folgt die Selbstentladung einer fallenden Exponentialfunktion; trägt man den Logarithmus der Restkapazität gegen die Standzeit auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung die Geschwindigkeitskonstante der Selbstentladung berechnet werden kann. Die Literaturwerte liegen zwischen  $3 \cdot 10^{-5}$  und  $10^{-6} \text{ Mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  für Umgebungstemperaturen von 20 bis 25 °C. Nach unseren Messungen sinkt die Kapazität nach Ladeende innerhalb von 10 bis 20 Stunden rasch auf etwa 85 bis 90 % der nach 20 Minuten Standzeit entnehmbaren Kapazität. Später folgt die Selbstentladung, unabhängig vom Ladezustand der Zelle, einer Exponentialfunktion. Je nach dem Alterungszustand der Nickel-oxidelektroden wurden daraus bei 25 °C Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $1,3$  bis  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  errechnet; für 10 °C wurden  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$  gefunden. Für die Praxis bedeutet dies, daß Zellen mit einem Maximaldruck von etwa 30 bar nach 10 Tagen Standzeit bei Raumtemperatur beinahe die Hälfte ihrer entnehmbaren Kapazität eingebüßt haben.

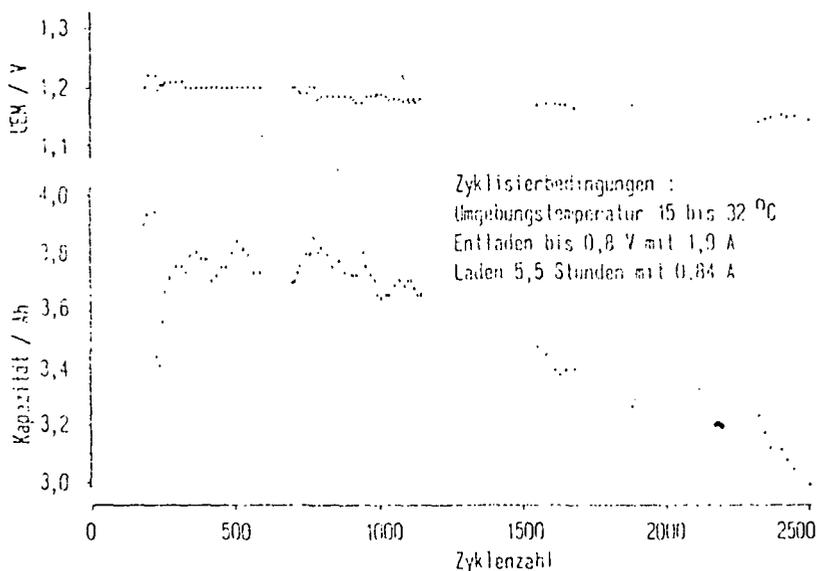


Abb. 6: Kapazitäts- und Spannungsverlauf der Ni/H<sub>2</sub>-Zelle bei Zyklusbetrieb

Der Verlauf von Kapazität und mittlerer Entladespannung mit der Zykluszahl ist in Abb. 6 gezeigt. Mit einer Abschaltspannung von 0,8 V bei zwei-stündigem Entladestrom ist die Entladediefe 100 %. Die eingeladene Strommenge wurde über die gesamte Testdauer konstant gehalten. Für die ersten tausend Zyklen blieb die Kapazität innerhalb durch Temperaturänderungen hervorgerufener Schwankungen gleich und damit auch der Ladefaktor von durchschnittlich 1,23. Nach 2000 Zyklen

betrug die Kapazität 88 %, nach 2500 Zyklen 80 % der Anfangskapazität. Die mittlere Entladespannung sank während der ersten 400 Zyklen zunächst schnell (um  $9 \mu\text{V}$  pro Betriebsstunde), dann langsamer (um  $3,7 \mu\text{V}$  pro Betriebsstunde, über die gesamte Testdauer gerechnet), so daß die mittlere Entladespannung nach 2500 Zyklen  $1,16 \text{ V}$  betrug. Für die Verschlechterung der Entladespannung kommen die Verringerung der freien Elektrolytmenge im Elektrodenstapel (vgl. Abb. 2) durch Elektrolytspray während des Überladens oder durch zunehmende Hydratisierung der positiven aktiven Masse /20/ sowie Rekrystallisieren des Raneynickels /21/ als Ursache in Betracht.

### 3.2 85 Ah-Zelle

Diese Zelle diente dazu, unter geringem technischen Aufwand repräsentative Ergebnisse über die Leistungsfähigkeit der gewählten Konzeption zu erhalten. Die typischen Daten der in Abb. 7 gezeigten Zelle sind in Tab. 2 zusammengestellt:

Nennkapazität ( $C_5$ , $25^\circ\text{C}$ )	85 Ah
Masse	2,1 kg
Durchmesser	11,5 cm
Höhe (über Polbolzen)	24,6 cm
Volumen	2,0 l
Zellerdruck	7 - 38 bar
massenbezogener Energieinhalt ( $C_5$ )	52 Wh/kg
volumenbezogener Energieinhalt ( $C_5$ )	54,6 Wh/l
Selbstentladung (28 Tage)	3 %/Tag

Tab. 2: Typische Daten der 85 Ah-BMFT-Zelle

Im Röntgenbild (Abb. 8) ist der Aufbau der Zelle zu erkennen. Der federnd abgestützte Elektrodenstapel enthält 10 Stapel­einheiten mit den in Abb. 1 gezeigten Komponenten. Durch die gegen die Zylinderachse geneigte Anordnung der Polbolzen bleibt die Bauhöhe gering. In Richtung der Zylinderachse betrachtet schließen die Polbolzen einen Winkel von  $60^\circ$  ein. Bei Serienschaltung von Einzelzellen können so die Zellverbinder kurz gehalten werden. Die Polbolzen sind mit PTFE-Kompressionsdichtungen durch das Gehäuse geführt. Dieses besteht aus nichtrostendem austenitischem Stahl und hat, bei einem Sicherheitsfaktor von 2,5, am Zellengewicht einen Anteil von 25 %.

Abb. 7: 85 Ah-Ni/H<sub>2</sub>-BMFT-Zelle

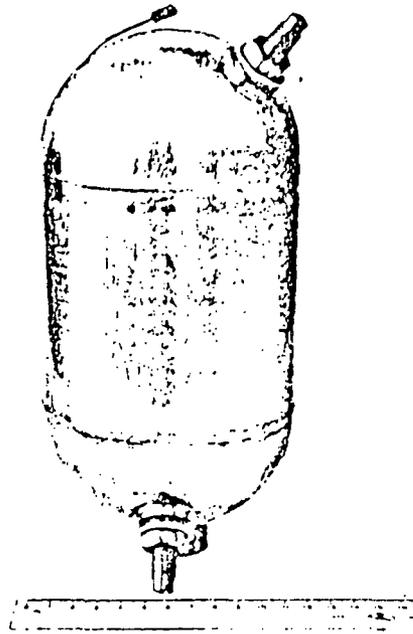
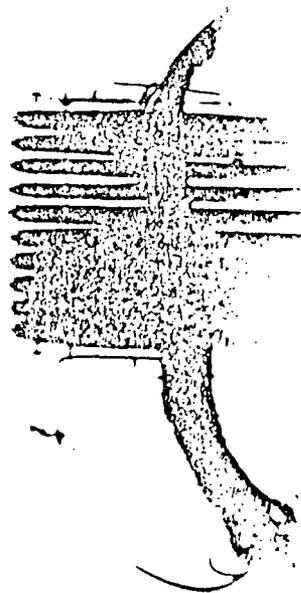


Abb. 8: Röntgenbild der 85 Ah-Ni/H<sub>2</sub>-  
BMFT-Zelle



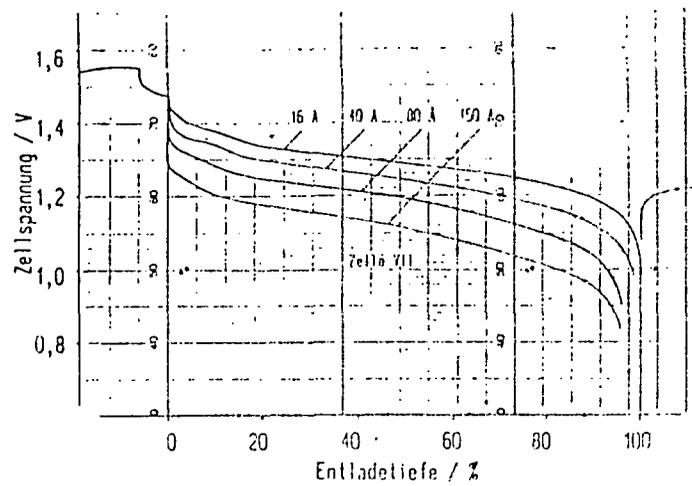


Abb. 9: Entladekurven einer 85 Ah-Ni/H<sub>2</sub>-BMFT-Zelle bei Raumtemperatur

Der Spannungsverlauf für etwa fünfstündige, zweistündige, einständige und halbstündige Entladung ist in Abb. 9 angegeben. Besonders bemerkenswert ist die gute Kapazitätsausnutzung bei hoher Belastung: bei einer Abschaltspannung von 0,9 V beträgt die mit einem 2 C<sub>5</sub> entsprechenden Strom entnehmbare Kapazität noch 94 % der mit 0,2 C<sub>5</sub> erhaltenen (Nenn-) Kapazität. Der höchste zulässige Entladestrom liegt bei 270 A; dies entspricht etwa einer 3 C<sub>5</sub>-Entladung. Höhere Ströme führen zu einer solchen Polarisation der Raneynickelelektrode, daß eine irreversible Oxidation des Katalysators eintreten könnte. Bei einer spezifischen Wärmekapazität von ca. 1 J/g K [22] und einem Innenwiderstand von 1,2 mΩ führen höhere Entladeströme überdies zu einer unzulässigen Erwärmung der Zelle.

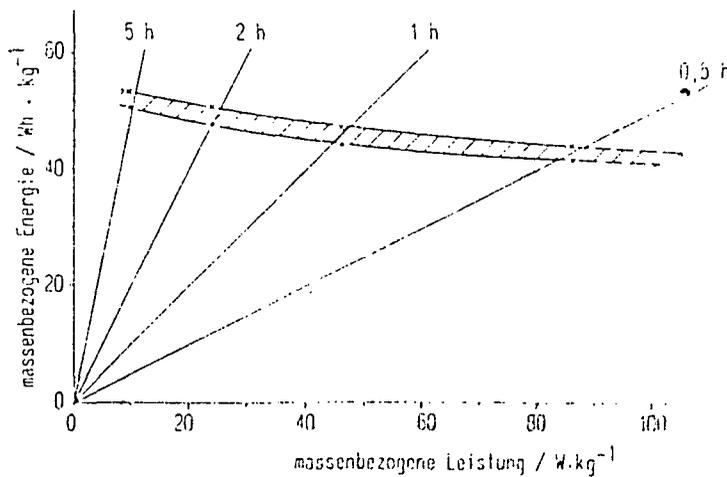


Abb. 10: Energie/Leistungsdiagramm der 85 Ah-Ni/H<sub>2</sub>-BMFT-Zellen

Der schraffierte Bereich im Energie/Leistungsdiagramm (Abb. 10) gibt die Bandbreite der Ergebnisse wieder, die aus den Messungen von zehn 85 Ah-Zellen erhalten wurden. Der Tab. 3 ist zusätzlich die mittlere Entladespannung zu entnehmen:

Entladedauer/h	mittlere Entladespannung/V	massebezogener Energieinhalt/Wh kg <sup>-1</sup>
5	1,28 - 1,30	50 - 53
2	1,25 - 1,27	48 - 50
1	1,20 - 1,21	44 - 47
0,5	1,12 - 1,13	41 - 43

Tab. 3: Entladespannung und massebezogener Energieinhalt der 85 Ah-Zellen bei 25 °C

Der in Tab. 2 angegebene Durchschnittswert für die Selbstentladung von 3 % in 28 Tagen sagt lediglich aus, daß die Zelle bei Raumtemperatur nach 28 Tagen Standzeit weitgehend entladen ist. Da die Selbstentladung einer Exponentialfunktion folgt, ist es zweckmäßiger, die Halbwertszeit der Kapazität anzugeben; sie beträgt etwa zehn Tage.

Die zehn Zellen wurden in Serie zu einer Batterie mit einer Nennspannung von 12 V zusammengeschaltet und bisher mehr als 100 Zyklen betrieben. Bei fünfständiger Entladung betrug die mittlere Entladespannung 12,6 V, der Energieinhalt bei einer Abschaltspannung von 10 V 1,07 kWh. Die Ladezustandsanzeige durch den Wasserstoffdruck einer der Zellen gab mit guter Genauigkeit den Ladezustand der Batterie wieder. Ferner wurde das erwartete problemlose Verhalten der Zellen bei Serieschaltung bestätigt.

#### Literatur

- /1/ B. J. Center, u.a.: Sb. rab. chim. ist. toka 8 (1973), 181
- /2/ J. Giner  
und J. D. Dunlop: J. Electrochem. Soc. 122 (1975), 4
- /3/ K. V. Kordesch  
und S. J. Cieszewski: in: "Power Sources 6", Proc. 10th International Symposium, Brighton, Sept. 1976, S. 249. Hrsg. D. H. Collins, Academic Press London, New York, San Francisco 1977
- /4/ R. Barnard: J. Applied Electrochemistry 11 (1981), 217

- / 5/ H. G. Plust: Chem.-Ing.-Techn. 51 (1979), 583
- / 6/ F. v. Sturm,  
H. Nischik  
und E. Weidlich: Ing. Digest 5 (1966), 52
- / 7/ K. Straßer,  
H. Grüne  
und H. B. Gutbier: wie /3/, S. 569
- / 8/ K. Straßer: etz 101 (1980), 1218
- / 9/ J. D. Dunlop,  
G. van Ommering  
und M. W. Earl: wie /3/, S. 231
- /10/ G. Benzur-Ürmösy: unveröffentlichte Ergebnisse
- /11/ G. Richter: Tagungsberichte der 2. internationalen Tagung für das Studium der Brennstoffzellenbatterien, S. 236. Brüssel 1967
- /12/ H. Grüne: The Electrochemical Society Spring Meeting, Boston, Ma., May 6 - 11, 1979. Extended Abstracts Vol. 79-1, Abstract No. 24, S. 65
- /13/ K. Straßer: J. Electrochem. Soc. 127 (1980), 2172
- /14/ K. Mund  
und F. v. Sturm: Electrochim. Acta 20 (1975), 463
- /15/ K. Mund,  
G. Richter  
und F. v. Sturm: J. Electrochem. Soc. 124 (1977), 1
- /16/ G. Gutmann,  
K. v. Benda  
und H. G. Plust: Proc. 1st Internat. Symposium on Industrial Electrochemistry, 13. - 17. Dec. 1976, Madras. Power Science, S. 33

- /17/ G. L. Holleck,  
M. J. Turchan  
und D. DeBiccarì: Proc. 28th Power Sources Symposium, 12. - 15. June 1978,  
Atlantic City, N.J., S. 120. Hrsg. The Electrochem. Soc.,  
Inc., Princeton, N.J.
- /18/ T. L. Markin, u.a.: Preprint 29, 12th International Power Sources Symposium,  
Brighton, Sept. 1980
- /19/ S. Font  
und J. Goualard: in: "Power Sources 5", Proc. 9th International Symposium,  
Brighton 1974, S. 331. Hrsg. D. H. Collins: Academic Press  
London, New York, San Francisco 1975
- /20/ D. H. Fritts: J. Power Sources 6 (1981), 327
- /21/ H. Grüne: Siemens Forsch. - u. Entwickl.-Ber. 8 (1979), 168
- /22/ G. Gutmann: Chem.-Ing.-Techn. 51 (1979), 657

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des BMFT (Förderungskenn-  
zeichen 4-ET 4268 A) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt liegt jedoch allein beim  
Autor.

Vortrag auf der Vortragsstagung der  
Fachgruppe "Angewandte Elektrochemie"  
der Gesellschaft Deutscher Chemiker:  
"Elektrochemische Energiewandlung  
einschließlich Speicherung", gemeinsam  
mit dem Statusseminar des Bundesministeriums  
für Forschung und Technologie:  
"Elektrochemische Energietechnik"

30. Sept. bis 2. Okt. 1981, Ludwigshafen