

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. März 2014 (06.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/033238 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 8/14 (2006.01) *H01M 8/20* (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01) *H01M 4/86* (2006.01)
C25B 9/06 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/067954

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2013 (29.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 017 306.7
3. September 2012 (03.09.2012) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **THYSSENKRUPP UHDE GMBH** [DE/DE];
Friedrich-Uhde Straße 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **POLCYN, Gregor Damian**
[DE/DE]; Am Franzosensiepen 64, 44227 Dortmund (DE).

BREDEMEYER, Niels [DE/DE]; Altenbredde 55, 45731
Waltrop (DE). **ROOSEN, Christoph** [DE/DE];
Mauerfeldchen 45, 52146 Würselen (DE). **DONST,**
Dmitri [DE/DE]; Äussere Kanalstraße 207b, 50827 Köln
(DE). **TOROS, Peter** [DE/DE]; Wilhelm-Nieswandt-Allee
131, 45326 Essen (DE). **WOLTERING, Peter** [DE/DE];
Sandweg 18, 48485 Neuenkirchen (DE). **HOORMANN,**
Dirk [DE/DE]; Helmuth-von-Moltke-Straße 44, 59368
Werne an der Lippe (DE). **HOFMANN, Philipp** [DE/DE];
Hollestraße 1, 44137 Dortmund (DE). **KÖBERLE,**
Stephan [DE/DE]; Steinbachstraße 44, 58453 Witten
(DE). **FUNCK, Frank** [DE/DE]; Devensstraße 57, 46238
Bottrop (DE). **STOLP, Wolfram** [DE/DE]; Lange Reihe
144, 59071 Hamm (DE). **LANGANKE, Bernd** [DE/DE];
Ruhrorter Weg 14, 59439 Holzwickede (DE).

(74) Anwalt: **FABRY, Bernd**; IP2 Patentanwalts GmbH,
Schlossstraße 523, 41238 Mönchengladbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FLOW-TYPE ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Bezeichnung : ELEKTROCHEMISCHE ZELLE VOM DURCHFLUSSTYP

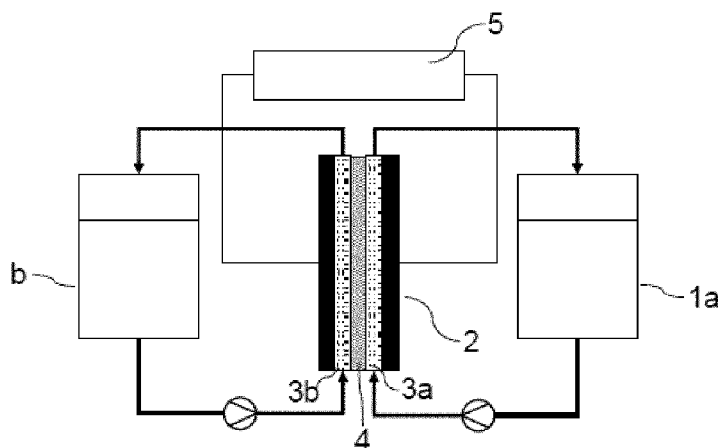


Abbildung 1

(57) Abstract: The invention relates to a flow-type electrochemical cell, comprising: (a) an anode half-cell and a cathode half-cell, which are delimited by side elements and contain the respective porous electrodes; and (b) a permeable separating layer that is arranged between the anode half-cell and the cathode half-cell. The electrochemical cell is characterised in that (i) an electrolyte inflow region connected to an electrolyte infeed, and an electrolyte outflow region connected to an electrolyte discharge are provided, wherein (ii) the electrolyte inflow region and the electrolyte outflow region are arranged on opposing sides of the porous electrode, and therefore (iii) inflowing electrolyte flows through the porous electrode perpendicular to the permeable separating layer.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/033238 A1



GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Vorgeschlagen wird eine elektrochemische Zelle vom Durchflusstyp, umfassend (a) eine Anoden- und eine Kathodenhalbzelle, die von Seitenelementen begrenzt werden, und die in den Halbzellen die jeweiligen porösen Elektroden enthalten sind, sowie (b) eine permeable Trennschicht, die zwischen der Anoden- und der Kathodenhalbzelle angeordnet ist, die sich dadurch auszeichnet, dass (i) ein Elektrolyteinströmbereich, der mit einem Elektrolytzulauf verbunden ist und ein Elektrolytausströmbereich, der mit einem Elektrolytablauf verbunden ist, vorgesehen ist, wobei (ii) Elektrolyteinströmbereich und Elektrolytausströmbereich auf gegenüberliegenden Seiten der porösen Elektrode angeordnet sind, so dass (iii) einströmender Elektrolyt die poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt.

5 ELEKTROCHEMISCHE ZELLE VOM DURCHFLUSSTYP

Gebiet der Erfindung

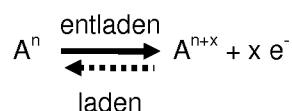
10 **[0001]** Die Erfindung betrifft einen speziellen Zellaufbau für elektrochemische Zellen vom Durchflusstyp, der im Vergleich zu einem konventionellen Zellaufbau einen minimierten Druckverlust aufweist und des Weiteren eine deutlich verbesserte Strömungsverteilung innerhalb der Zelle zeigt. Außerdem wird mit der elektrochemischen Zelle eine bessere Leistung erzielt als mit Zellen, die einen herkömmlichen Zellaufbau aufweisen.

15 Stand der Technik

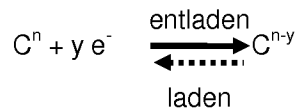
[0002] Insbesondere im Zusammenhang mit der sich wandelnden Energieerzeugung gewinnen Energiespeicher zunehmend an Bedeutung. Von besonderem Interesse sind solche Beispiele, die die Möglichkeit bieten, große Mengen Energie zu speichern und diese mit hoher Leistung abgeben und aufnehmen zu können. Bevorzugt sind dabei Technologien, die die
20 Energie mit einem möglichst hohen Wirkungsgrad ein- und wieder ausspeichern, damit möglichst wenig Energie verloren geht und somit eine kostengünstige Zwischenspeicherung erfolgen kann.

[0003] Eine dafür vielfach diskutierte Technologie sind die Redox-Flow-Speicher. Eine allgemeine Darstellung dieser Technologie aus dem Stand der Technik ist in **Abbildung 1** gezeigt.
25 Bei einem Redox-Flow-Speicher ist die Energie in den Elektrolyten in Form von Metallen, Salzen oder anderen chemischen Verbindungen gespeichert, wobei diese Verbindungen in flüssiger, dispergierter oder gelöster Form vorliegen. Die Elektrolyte werden in externen Tanks **1a**, **1b** gelagert. Zum Laden oder Entladen werden die Elektrolyte durch eine elektrochemische Zelle **2** gepumpt. In der elektrochemischen Zelle **2** wird durch Anlegen einer
30 Spannung über einen Netzanschluss **5** an den jeweiligen Elektroden **3a**, **3b** durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen beim Laden elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt und beim Entladen wieder in elektrische Energie zurück umgewandelt. An den Elektroden laufen verallgemeinert die nachstehenden Reaktionen ab:

35 Minus-Pol:



Plus-Pol:



5 **[0004]** Die elektrochemische Zelle **2** besteht aus zwei Halbzellen, der Anodenseite und der Kathodenseite, in denen die jeweiligen Elektroden **3a, 3b** enthalten sind. Beide Halbzellen sind durch eine permeable Trennschicht **4** zum Ladungsausgleich beim Laden und Entladen voneinander getrennt. Zur Leistungserhöhung können z. B. mehrere solcher Einzelzellen zu so genannten Stacks oder Zellenstapel zusammengefasst werden oder die aktive Fläche der
10 einzelnen Zellen kann erhöht werden.

[0005] Die Leistungsfähigkeit einer einzelnen Zelle mit vorgegebener aktiver Fläche wird bestimmt aus der Kombination von Zellspannung und Stromdichte, also der maximalen Leistung pro Fläche. Dies gilt für beide Richtungen der reversibel stattfindenden Reaktion.

15 **[0006]** Zum Erreichen einer möglichst hohen Leistungsdichte pro Zelle werden Elektroden mit einer möglichst hohen Oberfläche benötigt. Die Leistung einer Zelle ist u. a. von der Anzahl der elektrochemischen Reaktionen pro Zeit und der geometrische Zellfläche bestimmt [mol/(s*m²)]. Elektroden mit einer großen Oberfläche pro geometrischer Oberfläche haben somit viele aktive Zentren, an denen die elektrochemischen Reaktionen ablaufen können. Hierfür werden nach dem Stand der Technik dreidimensionale poröse Elektroden, wie zum
20 Beispiel Metallschäume oder hochporöse Kohlenstoffvliese, eingesetzt, aber auch andere Materialien sind möglich. Der Begriff „Elektrode“ wird in dieser Anmeldung mit dem Begriff „dreidimensionale poröse Elektrode“ gleichgesetzt.

[0007] **Abbildung 2** zeigt einen Standardaufbau einer derartigen Redox-Flow-Zelle aus dem Stand der Technik. Diese Elektrode **6a, 6b** werden zusammen mit einer permeablen Trennschicht **4** in einen Zellrahmen integriert und beim Laden und Entladen jeweils von dem Anolyten **8a** bzw. Katholyten **8b** in X- oder Y-Richtung durchströmt, so dass an der Oberfläche der Elektroden **6a, 6b** die Oxidations- oder Reduktionsreaktionen stattfinden. Die Elektroden **6a, 6b** werden dabei von Seitenelementen **7** nach außen abgegrenzt. Die Seitenelemente haben neben einer Abgrenzung nach außen in einem Zellstack die Aufgabe den Strom von
25 einer Zelle in die nächste weiterzuleiten.

[0008] Bei einer Durchströmung in X- oder Y-Richtung nimmt der State-of-Charge (SOC, Ladungszustand) des Elektrolyten in der gleichen Richtung beim Entladen ab bzw. beim Laden zu, so dass die Elektrode, das Seitenelement und die permeable Trennschicht an der gesamten Oberfläche eine unterschiedliche Konzentration der jeweiligen aktiven Spezies sieht.
35 Wird nun pro Verweilzeit des Elektrolyten in der Zelle eine zu große Änderung des SOC erreicht, so werden einerseits die einzelnen Komponenten, wie z. B. die permeable Trennschicht, die Elektrode und das Seitenelement, an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich beansprucht, wodurch es leicht zu einer irreversiblen Schädigung der jeweiligen Komponenten kommen kann.

40 **[0009]** Des Weiteren wird beim Laden die Leistung der Zelle stets durch den Ort auf der Elektrode bestimmt, an dem der höchste SOC vorliegt, da ansonsten leicht Nebenreaktionen stattfinden können.

[0010] Umgekehrt ist beim Entladen die Leistungsfähigkeit der Zelle durch den Ort auf der Elektrode bestimmt, an dem die niedrigste SOC vorliegt.

[0011] Aus diesen Gründen ist es für eine Zelle mit einem solchen Zelldesign nötig, dass pro Verweilzeit des Elektrolyten in der Zelle nur eine sehr geringe Ladungsänderung stattfindet.

5 Dies bedeutet, dass bei einer gegebenen Stromdichte der Elektrolyt mit einer relativ hohen Geschwindigkeit durch die Zelle gepumpt werden muss. Dies hat jedoch einen steigenden Druckverlust und damit steigende Pumpleistung zur Folge, was wiederum zu einer starken Verringerung des Systemwirkungsgrades führt.

10 [0012] Des Weiteren ist auch für eine gleichmäßige Durchströmung der Elektroden ein verhältnismäßig hoher Volumenstrom nötig.

[0013] Der gesamte Wirkungsgrad eines solchen Redox-Flow-Speichers wird, wie bereits oben erwähnt, neben den elektrochemischen Verlusten innerhalb der einzelnen Zellen insbesondere auch durch die Pumparbeit reduziert, die für die Förderung des Elektrolyten durch die Zellen benötigt wird. Die meiste Pumparbeit wird dabei für die Überwindung des Druckgradienten innerhalb der Zelle benötigt. Dieser Druckgradient wird einerseits durch 15 die Anströmkanäle innerhalb der Zelle aber insbesondere auch von der Durchströmung der Elektroden hervorgerufen.

[0014] Zur Reduzierung der Pumparbeit bei einer ebenso gleichmäßigen Strömungsverteilung des Elektrolyten innerhalb der Zelle werden verschiedene Ansätze vorgeschlagen.

20 [0015] In der internationalen Patentanmeldung **WO 2012 022532 A1** (Cellstrom) wird zur Verbesserung der strömungsbedingten Druckverluste und für eine gleichmäßige Durchströmung der Elektrode eine Optimierung des Verteilkanals beschrieben.

[0016] Auch in der Europäischen Patentanmeldung **EP 0814527 A2** (Sumitomo) wird die Verbesserung der Verteilkanäle in die Zelle beschrieben und auf das optimale Verhältnis 25 zwischen Zellhöhe und Zellbreite eingegangen. Es wird ausgeführt, dass insbesondere eine Vergrößerung der Zellenhöhe (Länge der Zelle in Fließrichtung) zu einer Verringerung des Wirkungsgrades des Gesamtsystems aufgrund steigender Pumpleistung führen würde. Weiterhin wird beschrieben, dass eine Verbreiterung der Zelle zur Leistungserhöhung zu einer ungleichmäßigen Elektrolytdurchströmung führen kann.

30 [0017] In der US-Patentschrift **US 5,648,184** (Toyo) wird zur Reduktion des Druckverlustes vorgeschlagen, die eingesetzten Elektroden mit einer Nut zu versehen, die mit der Strömung des Elektrolyten ausgerichtet ist. Dadurch soll es zu einer Verminderung des Druckverlustes kommen ohne die Elektrodenleistung zu beeinflussen.

35 [0018] In der US-Patentschrift **US 6,475,661 B1** (Chemieco) wird unter anderem vorgeschlagen, dass durch die Aufbringung von Strömungsprofilen auf der Bipolarplatte der Druckverlust reduziert werden kann.

[0019] Gegenstand der Deutschen Offenlegungsschrift **DE 3401638 A1** (Hoechst) sind Elektrolysezellen mit flüssigen Elektrolyten und porösen Elektroden, bei denen der Elektrolyt parallel zur Elektrodenfläche eintritt und durch mindestens eine Drosselstelle gezwungen 40 wird, wenigstens teilweise parallel zum Ladungsfluss durch die Elektrode zu fließen.

[0020] Von *Aaron et al.* wird beschrieben, dass durch einen sogenannter „Flow-by“-Zellenaufbau sehr gute elektrochemische Ergebnisse erzielt werden können. Für diese Ver-

suche wurde eine modifizierte Methanol Brennstoffzelle als Redox-Flow-Zelle verwendet. Diese „Flow-by“-Technologie erlaubt durch ein geeignetes Design der Strömungskanäle eine Reduktion des Druckverlustes, allerdings hat das Design der Strömungskanäle auch stets erheblichen Einfluss auf die Leistung der Zelle. Bereits die Autoren geben zu bedenken, dass die serpentinartigen Fließkanäle zwar zu einer guten elektrochemischen Leistung führen, dies aber auch mit einem hohen Druckverlust verbunden sein kann. Des Weiteren birgt ein solches Konzept die Gefahr, dass bei angestrebten hohen Stromdichten die Diffusion in das verwendete Kohlenstoffvlies limitierend wirkt [**J. Power Sour. 206 (2012) 450– 453**].

[0021] *Tian et al.* beschreiben die Aufbringung von unterschiedlichen Fließkanälen innerhalb der Elektroden. Es wurde gezeigt, dass dies zu einer erheblichen Reduzierung des Druckverlustes führen kann. Es ist allerdings eine sehr ungleichmäßige Elektrolytverteilung innerhalb der Zelle zu erkennen, was zu einer Reduzierung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Zelle führt und aufgrund unterschiedlicher Strömungsregime leicht zu Nebenreaktionen wie z. B. Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung führen kann [**Rare Metals 30 (Spec. Issue) (Mar. 2012) 16-21**].

[0022] Nach dem Stand der Technik werden Redox-Flow-Zellen von einer Seite der Elektroden angeströmt und der Elektrolyt durchströmt in X- oder Y-Richtung die Elektroden (siehe **Abbildung 2**) und verlässt auf der gegenüberliegenden Seite wieder die Zelle. Da die verwendeten Elektroden einen hohen Strömungswiderstand für den Elektrolyten verursachen, treten dadurch unvermeidlich Druckverluste auf, die ein Up-scaling der Zelle gleichzeitig in X- und Y-Richtung technisch und ökonomisch sehr schwierig bis unmöglich machen. Ein solch hoher Druckverlust in großen Zellen würde einerseits technisch aufwendige und teure Konzepte benötigen und andererseits auch ein Sicherheitsrisiko darstellen. Des Weiteren würde zur Überwindung des Druckverlustes eine Pumpleistung benötigt werden, die den gesamten Systemwirkungsgrad in einem nicht vertretbaren Ausmaß reduzieren würde.

[0023] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zuverlässig zu vermeiden und eine alternative Lösung für eine elektrochemische Zelle vom Durchflusstyp zur Verfügung zu stellen, mittels der der Druckverlust innerhalb der Zelle reduziert, die Stromdichte gesteigert und eine gleichmäßigere Durchströmung der Elektrode gewährleistet wird.

[0024] Außerdem sollte der Elektrolyt über die Höhe und gleichzeitig über die Breite der Zelle einen möglichst gleichmäßigen Ladungszustand aufweisen, um die Wahrscheinlichkeit von unerwünschten Nebenreaktionen zu vermindern. Zudem war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Zellenstapel enthaltend die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle vom Durchflusstyp und ein Verfahren zum Betreiben einer solchen Zelle zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung der Erfindung

[0025] Gegenstand der Erfindung ist eine elektrochemische Zelle vom Durchflusstyp, umfassend

- (a) eine Anoden- und eine Kathodenhalbzelle, die von Seitenelementen begrenzt werden, und die in den Halbzellen die jeweiligen porösen Elektroden enthalten sind, sowie

- (b) eine permeable Trennschicht, die zwischen der Anoden- und der Kathodenhalbzelle angeordnet ist,

die sich dadurch auszeichnet, dass

- (i) ein Elektrolyteinströmbereich, der mit einem Elektrolytzulauf verbunden ist und ein Elektrolytausströmbereich, der mit einem Elektrolytablauf verbunden ist, vorgesehen ist, wobei
- (ii) Elektrolyteinströmbereich und Elektrolytausströmbereich auf gegenüberliegenden Seiten der porösen Elektrode angeordnet sind, so dass
- (iii) einströmender Elektrolyt die poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt.

[0026] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei Durchströmung der Elektrode in horizontaler Richtung, d.h. in z-Richtung bezogen auf **Abbildung 3** der Druckverlust um ein vielfaches kleiner ist und die Zelle somit mit größeren Abmessungen ausgelegt werden kann.

[0027] Durch den neuen vorteilhaften Aufbau der Zelle wird zudem vermieden, dass der Elektrolyt über die Höhe und Breite der Zelle mit einem stark unterschiedlichen Ladungszustand vorliegt. Dies hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen über die gesamte Fläche der Zelle die gleiche ist und dadurch die maximale Änderung des SOC des Elektrolyten pro Verweilzeit in der Zelle erreicht werden kann und auch bei deutlich höheren Stromdichten gearbeitet werden kann, wodurch ein geringerer Volumenstrom nötig ist, somit weniger Pumpleistung und damit ein höherer Systemwirkungsgrad erzielt werden kann.

[0028] Die erfindungsgemäße elektrochemische Zelle vom Durchflusstyp kann sowohl von Flüssigkeiten oder von Gasen oder auch von beiden durchströmt werden. Typischerweise werden dabei als Lösungsmittel anorganische oder organische Säuren verwendet, wobei bevorzugt wässrige Schwefelsäure zum Einsatz kommt. Als mögliche Redoxpaare werden Titan, Eisen, Chrom, Vanadium, Cer, Zink, Brom und Schwefel eingesetzt. Es ist aber auch möglich die erfindungsgemäße Zelle als Zink-Luft-Energiespeicher zu verwenden, so dass die Zelle von einem Zink-Slurry und Luft bzw. Sauerstoff durchströmt wird. Auch andere derartige Anwendungen sind denkbar, in denen ein Salz gelöst in einer Flüssigkeit in einer elektrochemischen Zelle elektrochemisch umgesetzt wird und dabei die Entstehung eines Gases nicht die Hauptreaktion darstellt.

[0029] Bei der erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle kann es sich um eine Elektrolysezelle in Einzelzellenbauweise, den sogenannten „Single Cell Elements“ handeln, wie sie beispielsweise in **DE 196 41125 A1** (Uhdenora) offenbart sind, oder um eine Bauart des Filterpressentyps, wie sie beispielhaft in **EP 0095039 A1** (Uhde) beschrieben ist. Somit handelt es sich bei den Seitenelementen im Fall der Einzelzellenbauweise um Monopolarelemente und bei den elektrochemischen Zellen des Filterpressentyps um Bipolarelemente. Dabei werden die jeweiligen Seitenelemente bevorzugt als Platten und besonders bevorzugt ausgeführt als Bipolarplatten eingesetzt.

[0030] Die permeable Trennschicht wird ausgewählt aus der Gruppe umfassend permeable Membranen, selektiv permeable Membranen, semi-permeable Membranen, Diaphragmen, Ultrafiltrations-Membranen und keramischen Separatoren.

[0031] In vorteilhafter Ausführungsform sind der Elektrolyteinströmbereich zwischen der permeablen Trennschicht und der porösen Elektrode und der Elektrolytausströmbereich zwischen der permeablen Trennschicht und den Seitenelementen angeordnet oder umgekehrt.

[0032] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind der Elektrolyteinströmbereich und/oder der Elektrolytausströmbereich in die porösen Elektroden und/oder die Seitenelemente mittels eines oder mehreren Strömungskanälen integriert. Die Strömungskanäle können dabei parallel zueinander in der porösen Elektrode oder den Seitenelementen angeordnet sein oder sich kreuzen. Es ist jedwede Anordnung von Strömungskanälen denkbar.

[0033] In einer weiteren Ausführung der Erfindung ist im Elektrolyteinströmbereich und/oder im Elektrolytausströmbereich eine grobmaschige Stützstruktur vorgesehen. Diese grobmaschige Stützstruktur ist bevorzugt ein Gewebe oder ein Gestrick oder eine andere Komponente, die einen definierten Abstand zwischen permeablen Trennschicht und Elektrode gewährleisten und einen geringen Strömungswiderstand bietet. Dabei wird im Elektrolyteinströmbereich und im Elektrolytausströmbereich die gleiche Ausführungsart der grobmaschigen Stützstruktur oder eine andere grobmaschige Stützstruktur eingesetzt. Diese grobmaschige Stützstruktur wird auch als Perkolator bezeichnet.

[0034] Die grobmaschige Stützstruktur ist dabei aus einem elektrisch leitenden Material oder einem Material mit leitfähiger Beschichtung hergestellt, wobei es sich bevorzugt um eine Kohlenstoffstützstruktur handelt. Es können aber auch andere Materialien verwendet werden. Dabei weist die grobmaschige Stützstruktur einen geringeren Strömungswiderstand als die poröse Elektrode auf und ist stabil gegenüber den Elektrolyten.

[0035] Wichtig ist dabei, dass das Material ausreichend elektrisch mit der porösen Elektrode verbunden ist und auch eine gute elektrische Anbindung an die Seitenelemente aufweist. Dieses Gewebe kann eingespart werden, wenn die Seitenelemente und/oder die poröse Elektrode mit entsprechenden Strömungskanälen versehen wird, die ein ungehindertes Abfließen des Elektrolyten gewährleisten und eine ausreichende elektrische Verbindung mit der Elektrode herstellen.

[0036] An dieser Stützstruktur können bevorzugt, aber nicht zwangsweise, ebenfalls Redox-Reaktionen stattfinden.

[0037] Die poröse Elektrode ist vorteilhafterweise ein Kohlenstoffvlies, ein Schaum, oder ein Metallschaum. Auch andere Materialien können Verwendung finden.

[0038] Der Aufbau kann um weitere Schichten erweitert werden, die entweder zu einer gleichmäßigeren Elektrolytverteilung oder zu einer verbesserten Zelleistung, d.h. zu einer höheren Stromdichte, einem höheren Wirkungsgrad oder einer besseren bzw. gleichmäßigeren Stromverteilung oder ähnlichem führen oder sonstige Vorteile zeigen. Auch ist es möglich, dass sich die Kathoden- und Anodenhalbzelle einer einzelnen Zelle vom Aufbau unterscheiden oder der Aufbau der beiden Halbzellen symmetrisch ausgeführt ist.

[0039] Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Zellenstapel einer elektrochemischen Zelle vom Durchflusstyp wie sie eingangs beschrieben worden sind.

[0040] Schließlich umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Betreiben einer elektrochemischen Zelle vom Durchflusstyp, das sich dadurch auszeichnet, dass eine poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht mit Elektrolyt durchströmt wird.

[0041] Vorteilhafterweise wird das Verfahren derart realisiert, dass

- (i) Elektrolyt über einen Elektrolyteinströmbereich, der mit einem Elektrolytzulauf verbunden ist, zugeführt,
- (ii) die poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt und
- (iii) der Elektrolyt über einen Elektrolytausströmbereich, der auf der gegenüberliegenden Seite der porösen Elektrode zum Elektrolyteinströmbereich angeordnet ist, aus der Zelle geführt wird.

[0042] Der Stand der Technik und die vorliegende Erfindung wird anhand von verschiedenen Abbildungen näher dargestellt:

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Redox-Flow-Speichers aus dem Stand der Technik.

Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Redox-Flow-Zelle aus dem Stand der Technik.

Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, bei der die porösen Elektroden senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt werden.

Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer weiteren erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, bei der die porösen Elektroden senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt werden.

Abbildung 5: Unterschiedliche Anordnungen der Bestandteile einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle.

Abbildung 6: Dreidimensionale Darstellung einer erfindungsgemäßen elektrochemischen Zelle, die die unterschiedlichen Anordnungen der Bestandteile, wie in den Fig. 5a, b, c gezeigt, beinhaltet.

[0043] In den **Abbildungen 3 und 4** sind erfindungsgemäße elektrochemische Zellen **9** dargestellt. Dabei fließt Elektrolyt **8a, 8b** über einen Elektrolytzulauf **13a, 13b** in einen Elektrolyteinströmbereich **10**, der zwischen permeabler Trennschicht **4** und poröser Elektrode **3a** angeordnet ist. In dem Elektrolyteinströmbereich **10** befindet sich eine grobmaschige Stützstruktur **11**, die auch als Perkulator bezeichnet wird. Der Elektrolyteinströmbereich **10** weist am Ende der elektrochemischen Zelle, das dem Elektrolytzulauf gegenüberliegt, ein geschlossenes Ende **12** auf. Dadurch wird einströmender Elektrolyt **8a, 8b** senkrecht zur permeablen Trennschicht **4**, d.h. in z-Richtung, durch die poröse Elektrode **3a, 3b** gezwungen. Bei einströmendem Elektrolyt **8a, 8b** in den mit einer Stützstruktur **11** gefüllten Elektrolyteinströmbereich **10** füllt sich dieser zunächst gleichmäßig mit Elektrolyt **8a, 8b**. Danach strömt der Elektrolyt **8a, 8b** gleichmäßig durch die poröse Elektrode **3a, 3b**, welche einen größeren Strömungswiderstand bietet als die Stützstruktur **11**. Von dort strömt der Elektrolyt **8a, 8b** in einen Elektrolytausströmbereich **14**, in dem eine weitere grobmaschige Stütz-

struktur **15** vorgesehen ist, die aus demselben oder einem anderen Material besteht, wie die Stützstruktur **11** im Elektrolyteinströmbereich **10**. Daraufhin verlässt der Elektrolyt **8a**, **8b** die elektrochemische Zelle **9** durch einen Elektrolytablauf **16**.

[0044] **Abbildung 4** unterscheidet sich von **Abbildung 3** nur dadurch, dass der Elektrolytausströmbereich **14** in das Seitenelement **7** über Strömungskanäle **17** integriert ist. Auf die Stützstruktur kann dann verzichtet werden.

[0045] **Abbildung 5** zeigt unterschiedliche Anordnungen der Bestandteile in einer elektrochemischen Zelle, die senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt wird. In **Abbildung 5a** ist die poröse Elektrode **6a**, **6b** mit integrierten Strömkanälen **17** für den Einströmbereich **10**, als auch für den Ausströmbereich **14** gezeigt. In **Abbildung 5b** wird der Elektrolyteinströmbereich **10** über eine grobmaschige Stützstruktur **11** realisiert und die Strömungskanäle **17** sind in die poröse Elektrode **6a**, **6b** eingearbeitet. In **Abbildung 5c** werden der Elektrolyteinströmbereich **10** und der Elektrolytausströmbereich **14** über Strömungskanäle **17** dargestellt. Dabei befinden sich die Strömungskanäle **17** des Elektrolyteinströmbereichs **10** in der porösen Elektrode **6a**, **6b** und die Strömungskanäle des Elektrolytausströmbereichs **14** befinden sich in den Seitenelementen **7**. Die Form und Anordnung der Strömungskanäle kann hierbei beliebig gewählt werden.

[0046] In den **Abbildungen 6a**, **6b** und **6c** sind die in den **Abbildungen 5a**, **5b** und **5c** dargestellten Anordnungen von Bestandteilen einer elektrochemischen Zelle in dreidimensionaler Ansicht dargestellt. Im oberen Teil **18** der Abbildung wird die Sicht auf die Seite der elektrochemischen Zelle gezeigt, aus der Elektrolyt über einen Elektrolytablauf **16** ausgeführt wird und im unteren Bereich der Abbildung **19** wird die Sicht auf die Seite der elektrochemischen Zelle gezeigt, aus der Elektrolyt über einen Elektrolytzulauf **13** in die Zelle einströmt.

[0047] Nachstehend soll die vorliegende Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben werden.

Beispiel

[0048] Der Druckverlust in einer Zelle nach dem Stand der Technik mit einer aktiven Fläche von 1 m^2 mit den Abmessungen $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ kann wie folgt berechnet werden.

- 5 Für eine Entladung des Elektrolyten um 20 % pro Verweilzeit bei einer angenommenen Leistungsdichte von 500 W/m^2 kann angenommen werden, dass ein Elektrolytvolumenstrom von knapp 39 L/h benötigt wird. Wird ein Vlies als Elektrode verwendet, dass eine Dicke von 6 mm und eine Permeabilität von $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ hat und dieses wie üblich um 25 % komprimiert wird (Permeabilität des komprimierten Vlieses $4,0 \cdot 10^{-11}$), so kann aus diesen Angaben der entstehende Druckverlust innerhalb der Zelle nach folgender Formel berechnet werden:

Druckverlust = Volumenstrom * Viskosität * Länge / (Permeabilität * Querschnittsfläche)

Bei einer durchschnittlichen Viskosität des Elektrolyten von $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Pas}$ lässt sich somit ein Druckverlust von ca. $0,6 \text{ MPa}$ ermitteln.

- 15 **[0049]** Nach der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Methode mit einer Durchströmung des Vlieses in Z-Richtung würde sich bei ansonsten gleichen Bedingungen und unter Vernachlässigung der Druckverluste in den Ein- und Ausströmbereichen **10** und **14** der Druckverlust auf ca. $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}$ deutlich reduzieren. Das entspricht einem Verhältnis von etwa 50.000:1.

[0050] Vorteile, die sich aus der vorliegenden Erfindung ergeben:

- 20 Durch diesen Aufbau kann nicht nur der Druckverlust innerhalb der Zelle um ein vielfaches reduziert werden, auch kann dadurch vermieden werden, dass der Elektrolyt über die Höhe und Breite der Zelle mit einem stark unterschiedlichen Ladungszustand vorliegt. Dies hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen über die gesamte Fläche der Zelle die gleiche ist und dadurch die maximale Änderung des SOC des Elektrolyten pro Verweilzeit in der Zelle erreicht werden kann und auch bei deutlich höheren Stromdichten gearbeitet werden kann, wodurch ein geringerer Volumenstrom nötig ist, somit weniger Pumpleistung und damit ein höherer Systemwirkungsgrad erzielt werden kann. Des Weiteren sehen die einzelnen Komponenten wie permeable Trennschicht, Elektrode und Seitenelement über die Höhe und Breite den gleichen Ladungszustand, was sich positiv auf Zellperformance und Haltbarkeit der Komponenten auswirkt.

- 30 Somit ist es möglich, elektrochemische Zellen mit Elektroden bestehend aus einem Vlies oder ähnlichem in einer größeren geometrischen Dimension als den bisherigen Stand der Technik herzustellen bzw. wirtschaftlich zu betreiben.

[0051] Bezugszeichenliste

	1	Tanks
	2	elektrochemische Zelle
5	3a, 3b	poröse Elektroden/ Vlies
	4	permeable Trennschicht
	5	Netzanschluss
	6a, 6b	Vlies / poröse Elektrode
	7	Seitenelement
10	8a	Anolyt
	8b	Katholyt
	9	erfindungsgemäße elektrochemische Zelle
	10	Elektrolyteinströmbereich
	11	grobmaschige Stützstruktur/ Perkolator
15	12	geschlossenes Ende des Elektrolyteinströmbereichs
	13a, 13b	Elektrolytzulauf
	14	Elektrolytausströmbereich
	15	weitere Stützstruktur (Perkolator)
	16	Elektrolytablauf
20	17	Strömungskanäle
	18	oberer Bereich der Fig. 6
	19	unterer Bereich der Fig. 6

Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle vom Durchflusstyp, umfassend

- 5 (a) eine Anoden- und eine Kathodenhalbzelle, die von Seitenelementen begrenzt werden, und die in den Halbzellen die jeweiligen porösen Elektroden enthalten sind, sowie
- (b) eine permeable Trennschicht, die zwischen der Anoden- und der Kathodenhalbzelle angeordnet ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 (i) ein Elektrolyteinströmbereich, der mit einem Elektrolytzulauf verbunden ist und ein Elektrolytausströmbereich, der mit einem Elektrolytablauf verbunden ist, vorgesehen ist, wobei
- (ii) Elektrolyteinströmbereich und Elektrolytausströmbereich auf gegenüberliegenden Seiten der porösen Elektrode angeordnet sind, so dass
- 15 (iii) einströmender Elektrolyt die poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt.

2. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektrolyteinströmbereich zwischen der permeablen Trennschicht und der porösen Elektrode und der Elektrolytausströmbereich zwischen der porösen Elektrode und den Seitenelementen angeordnet ist oder umgekehrt.

20

3. Elektrochemische Zelle nach den Ansprüchen 1 und/oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass der Elektrolyteinströmbereich und/oder der Elektrolytausströmbereich in die porösen Elektroden und/oder die Seitenelementen mittels eines oder mehrerer Strömungskanälen integriert ist.

25 4. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Elektrolyteinströmbereich und/oder im Elektrolytausströmbereich eine grobmaschige Stützstruktur vorgesehen ist.

5. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die grobmaschige Stützstruktur ein Gewebe oder ein Gestrick ist.

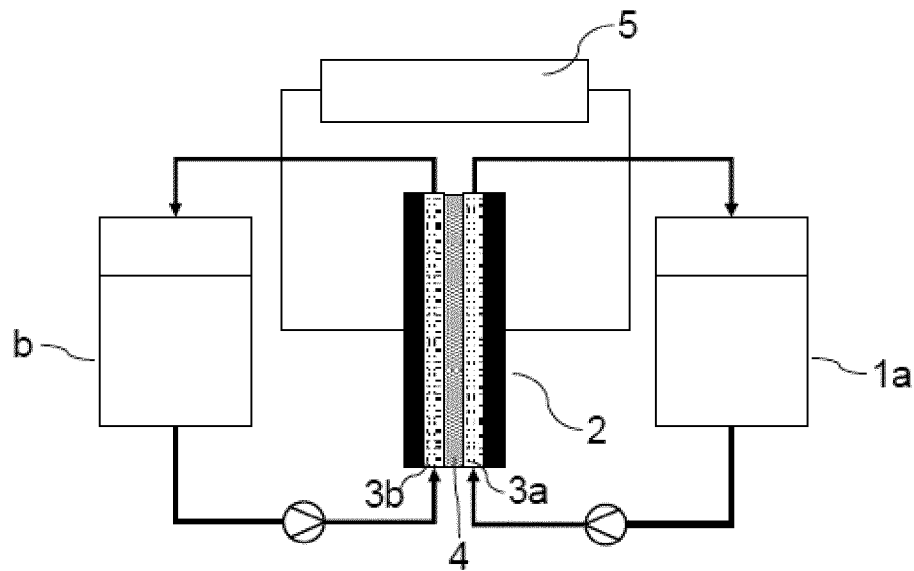
30 6. Elektrochemische Zelle nach den Ansprüchen 4 und/oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die grobmaschige Stützstruktur aus einem elektrisch leitenden Material oder einem Material mit elektrisch leitfähiger Beschichtung hergestellt ist

7. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die grobmaschige Stützstruktur eine Kohlenstoffstützstruktur darstellt.

35

8. Elektrochemische Zelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die grobmaschige Stützstruktur einen geringeren Strömungswiderstand bietet, als die poröse Elektrode.
- 5 9. Elektrochemische Zelle nach mindestens nach einem Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei der porösen Elektrode um ein Kohlenstoffvlies, um Schäume oder um Metallschäume handelt.
10. Zellenstapel einer elektrolytischen Zelle vom Durchflusstyp nach Anspruch 1.
11. Verfahren zum Betreiben einer elektrochemischen Zelle vom Durchflusstyp, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht mit Elektrolyt durchströmt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass
- (i) Elektrolyt über einen Elektrolyteinströmbereich, der mit einem Elektrolytzulauf verbunden ist, zugeführt,
 - (ii) die poröse Elektrode senkrecht zur permeablen Trennschicht durchströmt und
 - 15 (iii) der Elektrolyt über einen Elektrolytausströmbereich, der auf der gegenüberliegenden Seite der porösen Elektrode zum Elektrolyteinströmbereich angeordnet ist, aus der Zelle geführt wird.

Zeichnungen



5 Abbildung 1

Fig. 2

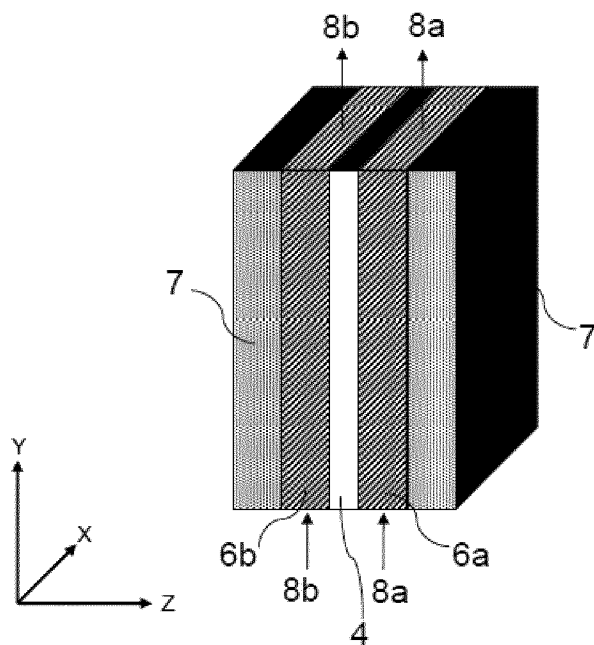


Abbildung 2

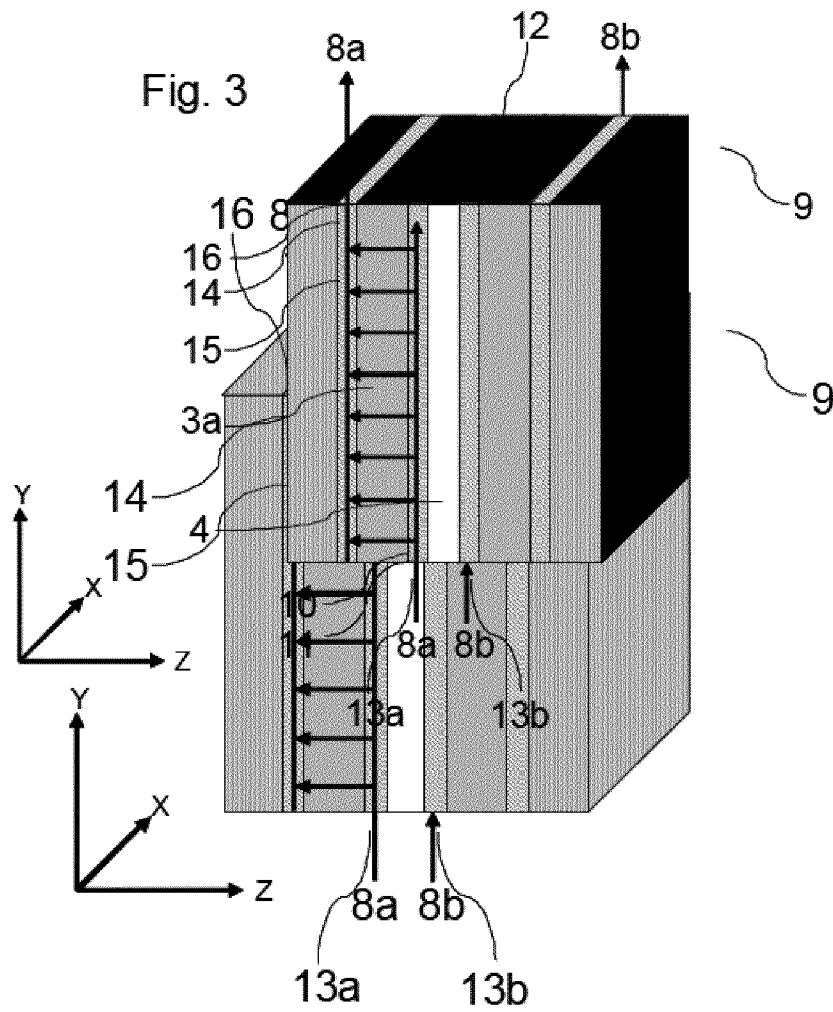


Abbildung 3

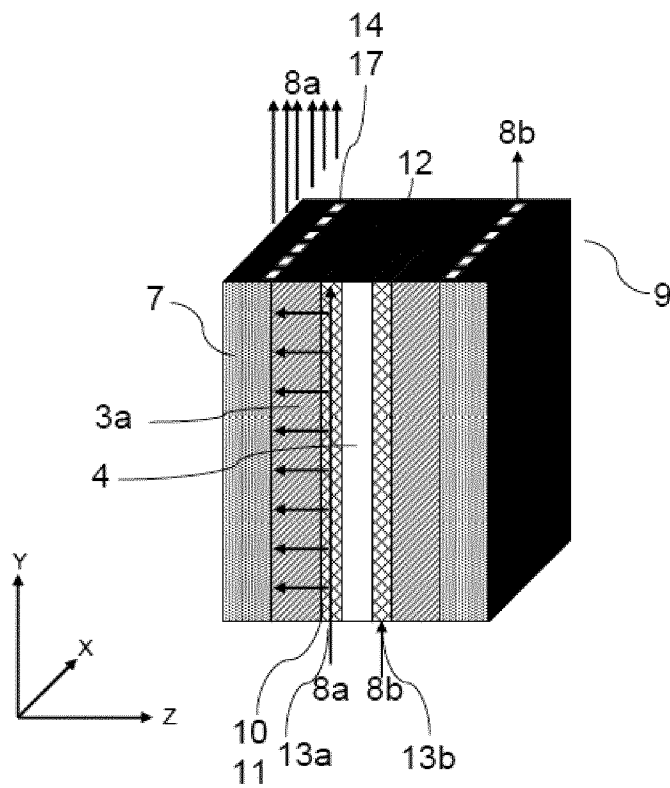


Abbildung 4

5

Fig. 5a

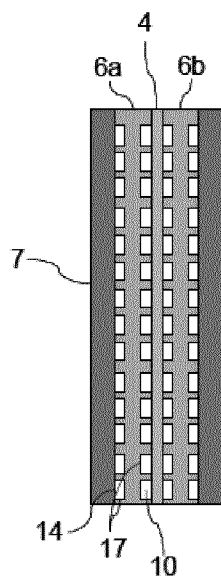


Fig. 5b

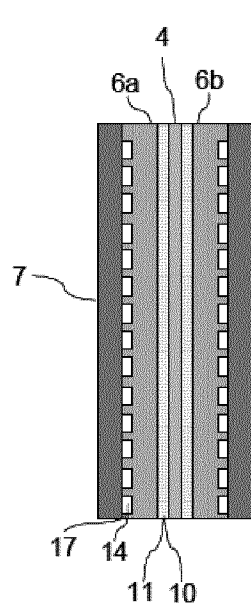
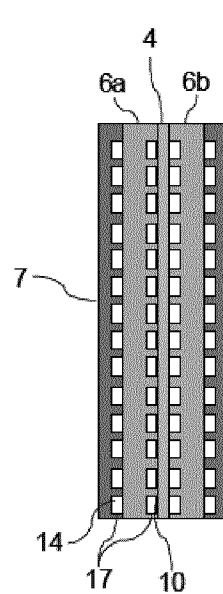
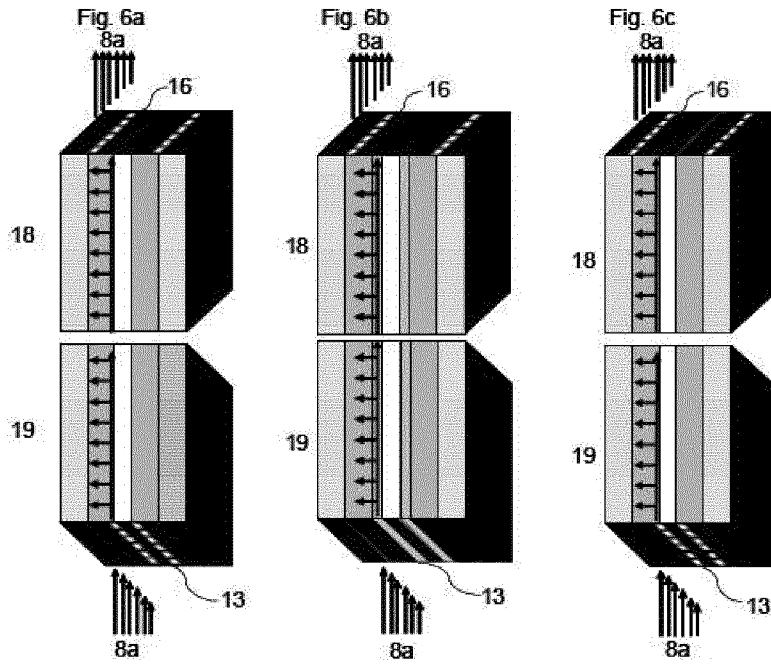


Fig. 5c



Abbildungen 5a, 5b und 5c



Abbildungen 6a, 6b und 6c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/067954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01M8/14 H01M4/86	C25B15/08 H01M4/96
	C25B9/06	H01M8/18 H01M8/20
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 049 880 A (HART THOMAS G) 20 September 1977 (1977-09-20) figure 1 column 2, lines 24-45 column 3, line 40 - column 4, line 31 claim 1	1-12
X	US 4 652 355 A (NODING STEPHEN A [US]) 24 March 1987 (1987-03-24) figure 3 column 4, line 33 - column 5, line 2 column 5, lines 41-55	1-3,11, 12
X	US 4 193 860 A (FOLSER GEORGE R [US]) 18 March 1980 (1980-03-18) figure 1 column 3, lines 18-59 column 4, lines 44-57	1-3,11, 12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 October 2013		Date of mailing of the international search report 21/10/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Knoflachner, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/067954

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 224 129 A (MCINTYRE JAMES A ET AL) 23 September 1980 (1980-09-23) figure 1 column 4, lines 25-62 claim 1	1-3, 11, 12
A	----- WO 2012/022532 A1 (CELLSTROM GMBH [AT]; HARRER MARTIN [AT]; MALY-SCHREIBER MARTHA [AT]) 23 February 2012 (2012-02-23) cited in the application the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/067954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4049880	A	20-09-1977	BE 855495 A1 03-10-1977
			BR 7703337 A 14-03-1978
			CA 1075764 A1 15-04-1980
			CH 633132 A5 15-11-1982
			DE 2725738 A1 15-12-1977
			ES 459547 A1 16-11-1978
			FR 2354641 A1 06-01-1978
			GB 1519940 A 02-08-1978
			IT 1085227 B 28-05-1985
			JP S5323039 A 03-03-1978
			JP S5851676 B2 17-11-1983
			NL 7705837 A 13-12-1977
			SE 430448 B 14-11-1983
			SE 7706770 A 12-12-1977
			US 4049880 A 20-09-1977
US 4652355	A	24-03-1987	NONE
US 4193860	A	18-03-1980	NONE
US 4224129	A	23-09-1980	NONE
WO 2012022532	A1	23-02-2012	AT 510250 A1 15-02-2012
			DE 112011102429 A5 02-05-2013
			WO 2012022532 A1 23-02-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M8/14 H01M4/86	C25B15/08 H01M4/96
	C25B9/06	H01M8/18 H01M8/20
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01M C25B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 049 880 A (HART THOMAS G) 20. September 1977 (1977-09-20) Abbildung 1 Spalte 2, Zeilen 24-45 Spalte 3, Zeile 40 - Spalte 4, Zeile 31 Anspruch 1	1-12
X	US 4 652 355 A (NODING STEPHEN A [US]) 24. März 1987 (1987-03-24) Abbildung 3 Spalte 4, Zeile 33 - Spalte 5, Zeile 2 Spalte 5, Zeilen 41-55	1-3,11, 12
X	US 4 193 860 A (FOLSER GEORGE R [US]) 18. März 1980 (1980-03-18) Abbildung 1 Spalte 3, Zeilen 18-59 Spalte 4, Zeilen 44-57	1-3,11, 12
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Oktober 2013		21/10/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Knoflacher, Andreas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 224 129 A (MCINTYRE JAMES A ET AL) 23. September 1980 (1980-09-23) Abbildung 1 Spalte 4, Zeilen 25-62 Anspruch 1	1-3, 11, 12
A	----- WO 2012/022532 A1 (CELLSTROM GMBH [AT]; HARRER MARTIN [AT]; MALY-SCHREIBER MARTHA [AT]) 23. Februar 2012 (2012-02-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/067954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4049880	A	20-09-1977	BE 855495 A1 03-10-1977
			BR 7703337 A 14-03-1978
			CA 1075764 A1 15-04-1980
			CH 633132 A5 15-11-1982
			DE 2725738 A1 15-12-1977
			ES 459547 A1 16-11-1978
			FR 2354641 A1 06-01-1978
			GB 1519940 A 02-08-1978
			IT 1085227 B 28-05-1985
			JP S5323039 A 03-03-1978
			JP S5851676 B2 17-11-1983
			NL 7705837 A 13-12-1977
			SE 430448 B 14-11-1983
			SE 7706770 A 12-12-1977
			US 4049880 A 20-09-1977

US 4652355	A	24-03-1987	KEINE

US 4193860	A	18-03-1980	KEINE

US 4224129	A	23-09-1980	KEINE

WO 2012022532	A1	23-02-2012	AT 510250 A1 15-02-2012
			DE 112011102429 A5 02-05-2013
			WO 2012022532 A1 23-02-2012
