



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 290 979 A5

5(51) H 01 M 16/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD H 01 M / 334 447 4

(22) 10.11.89

(44) 13.06.91

(71) siehe (72)

(72) Busch, Peter, Ahrenshooper Straße 23, O - 1093 Berlin, DE

(73) siehe (72)

(54) Galvanisches Element

(55) galvanisches Element; elektrische Energie; Leistungs-Masse-Verhältnis; Elektroden; Elektrolyt; Reversibilität; Halbleiter; Verbindungshalbleiter; Steuerspannung

(57) Die Erfindung betrifft ein galvanisches Element, welches überall dort Anwendung finden kann, wo stationäre und nichtstationäre Maschinen, Anlagen und Geräte mit elektrischer Energie zu versorgen sind. Ziel der Erfindung ist es, ohne Einsatz toxischer Stoffe ein galvanisches Element mit hohem Wirkungsgrad, hohem Leistungs-Masse-Verhältnis, relativ hoher Spannung, guter Steuerbarkeit, Reversibilität und einfachem, preiswertem Aufbau zu schaffen. Erfindungsgemäß wird dieses Ziel dadurch erreicht, daß von zwei in einen Elektrolyten eintauchenden Elektroden mindestens eine Elektrode aus einem n- oder p-leitenden Halbleiter oder Verbindungshalbleiter besteht, wobei die Elektroden auch in einem kompakten Körper vereint sein können und zur Steuerung der Leistungsabgabe eine Steuerspannung in Form einer Gleich- oder Wechselgröße angelegt werden kann. Fig. 4

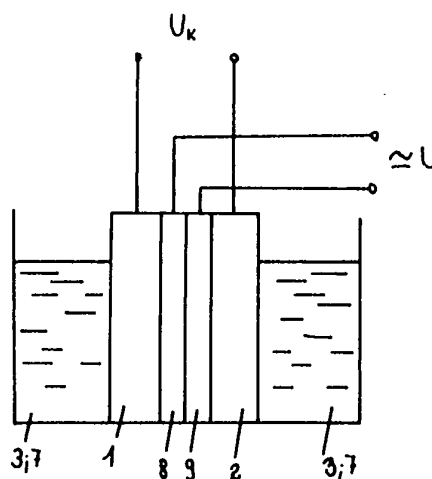


Fig. 4

Patentanspruch:

1. Galvanisches Element zur Gewinnung elektrischer Energie mit Elektroden, die in einen Elektrolyten eintauchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß von den eintauchenden Elektroden (1; 2) mindestens eine aus einem n- oder p-leitenden Halbleiter oder Verbindungshalbleiter besteht.
2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß beide Elektroden (1; 2) aus Halbleitern unterschiedlichen Leitungstyps bestehen.
3. Galvanisches Element nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (1; 2) aus Halbleitermaterial unterschiedlicher Dotierungsdichte oder Verbindungshalbleitern unterschiedlicher Leitfähigkeit bestehen.
4. Galvanisches Element nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (1; 2) voneinander durch ein Diaphragma (4) getrennt in den Elektrolyten (3) eintauchen.
5. Galvanisches Element nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (1; 2) in einem kompakten Körper (5) vereinigt sind.
6. Galvanisches Element nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (1; 2) durch eine Intrinsic-Schicht (6) voneinander getrennt sind.
7. Galvanisches Element nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektroden (1; 2) im Inneren einen oder mehrere pn-Übergänge und/oder Verbindungshalbleiter verschiedener Leitungstypen oder Leitfähigkeit aufweisen, welche sehr kleine oder gar keine Bahngebiete haben.
8. Galvanisches Element nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolytraum (7) durch die in einem kompakten Körper (5) vereinigten Elektroden in zwei Hälften geteilt ist.
9. Galvanisches Element nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Leistungsabgabe des Elementes mit einer an den äußeren Elektroden (1; 2) oder an den inneren Elektroden (8; 9) anliegenden Steuerspannung ($\bar{U}$) geregelt wird, welche eine Gleich- oder Wechselgröße ist.
10. Galvanisches Element nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrolyten (3) vorzugsweise übersättigte Lösungen sind.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Element, welches geeignet ist, stationäre und nichtstationäre Geräte und Anlagen mit elektrischer Energie zu versorgen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei den bisher bekannten galvanischen Elementen rührt die auftretende Klemmspannung daher, daß ein mit einem Elektrolyten in Kontakt stehendes Metall als Elektrode eine Lösungstension aufweist. Es bilden sich positive Metallionen, die frei werdenden Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis mit Lastwiderstand zur Gegenelektrode, wo Metallionen aus dem Elektrolyten ausgeschieden werden können. Je nach dem, ob die Kombinationen Elektroden/Elektrolyt eine Umkehrung des Vorganges ermöglichen oder nicht, werden Primär- oder Sekundärelemente unterschieden. Das Charakteristische an den bisher bekannten galvanischen Elementen ist stets, daß sich Elektroden unter Abgabe von elektrischer Energie im Elektrolyten lösen bzw. Material an den Elektroden abgeschieden wird. Die so erreichten Klemmspannungen hängen wesentlich von der Stellung der Elektrodenmaterialien in der elektrochemischen Spannungsreihe ab. Je weiter sie in dieser Reihe voneinander entfernt sind, desto höher wird die Klemmspannung sein. Aus diesem Grund wird den Metallen der 1. Hauptgruppe des Periodensystems oft der Vorzug gegeben. Aufgrund ihrer hohen chemischen Reaktionsfähigkeit können aber nicht ohne weiteres wäßrige Elektrolyte verwendet werden, sondern organische Elektrolyte, welche oft teuer sind und eine hohe Toxizität aufweisen. Die Metalle werden oft auch in Form von Legierungen oder chemischen Verbindungen mit anderen Elementen genutzt, wie bereits in DE 2944026 und DE 2711076 vorgeschlagen. Diese Lösung und auch die Verwendung von Übergangselementen, wie bereits in DE 3044177 vorgeschlagen, ändert nichts am beschriebenen Prinzip.

Wie bereits in DE 3001257 vorgeschlagen, sind galvanische Elemente bekannt, welche als aktives Material organische Verbindungen, z. B. Phthalocyanine, verwenden. Man beabsichtigt damit, hohe Leistungs-Masse-Verhältnisse zu erreichen, die in der genannten Patentschrift z. B. bei 0,728 kWh/kg liegen. Diese Elemente haben den Nachteil, daß die verfügbare Energiedichte annähernd proportional zur entnommenen Stromstärke sinkt. Hinzu kommt der Nachteil der Toxizität. Ebenfalls wurde bereits vorgeschlagen, hohe Leistungs-Masse-Verhältnisse durch Bewegung des Elektrolyten, z. B. in DE 2930175 oder durch Bewegung der Elektroden, z. B. in DE 3530010, zu erreichen. Hierfür ist jedoch zusätzlich Energie und gerätetechnischer Aufwand erforderlich.

Außerdem wurde entsprechend GB 1216549 ein galvanisches Element vorgeschlagen, das als kathodenaktives Material eine organische Verbindung und als Kathode einen organischen, polymeren Halbleiter verwendet. Bei dieser Lösung dient die Kathode jedoch nur zur Aufnahme des kathodenaktiven Materials und als Elektronenleitung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein galvanisches Element mit hohem Wirkungsgrad, hohem Leistungs-Masse-Verhältnis, relativ hoher Spannung, guter Steuerbarkeit, Reversibilität und einfachem preiswerten Aufbau sowie ohne Verwendung toxischer Stoffe zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus einem elektrochemischen Prozeß elektrische Energie gemäß dem Ziel der Erfindung zu gewinnen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß mindestens eine der Elektroden aus einem Halbleiter oder Verbindungshalbleiter besteht. Ist nur eine der Elektroden aus Halbleitermaterial, kann die Gegenelektrode eine herkömmliche sein, also eine Gas-, Graphit-, Metall- oder Kunststoffelektrode. Sind beide Elektroden aus Halbleitermaterial, so müssen sie von unterschiedlichem Leitungstyp sein, eine Elektrode p-leitend und eine Elektrode n-leitend, oder sie müssen unterschiedliche Dotierungsdichten bzw. Leitfähigkeit aufweisen.

Werden die Elektroden in einen Elektrolyten getaucht, läuft eine elektrochemische Reaktion ab, bei der die quasifreien Ionen aus dem Elektrolyten in die Halbleiterelektroden eindiffundieren, positiv geladene Ionen in die n-leitende, negativ geladene Ionen in die p-leitende Elektrode. Die entstehende Ladungsverschiebung bewirkt das Fließen eines elektrischen Stromes. Sind die Elektroden kompakt ausgeführt, so daß pn-Übergänge existieren, wird zusätzlich die Diffusionsspannung wirksam. Sind die quasifreien Löcher und Elektronen der Halbleitermaterialien durch Ionenanlagerung abgesättigt, fließt kein Strom mehr. Es findet also eine Zersetzung des Elektrolyten und eine Absättigung der Elektroden statt.

Die Klemmenspannung hängt von der oder den Diffusionsspannungen und vom verwendeten Elektrolyten ab. Besteht letzterer aus Stoffen, die in der elektrischen Spannungsreihe weit auseinanderstehen, sind hohe Spannungen erreichbar. Wird zum Beispiel eine Lösung aus Lithiumfluorid verwendet, ist dies der Fall, ohne daß die sehr aggressiven Stoffe Lithium und Fluor zu irgend einem Zeitpunkt in chemisch freier Form vorliegen.

Salzsäure als Elektrolyt, p-dotiertes Germanium und Elektrographit als Elektroden ergab im praktischen Versuch eine Klemmenspannung von 1,1 Volt.

Prinzipiell können alle Halbleitermaterialien zum Einsatz kommen, z. B. Selen, Silizium, Germanium. Im Interesse eines hohen Leistungs-Masse-Verhältnisses sollten solche mit hoher Eigenleitungsichte verwendet werden.

Durch Anlegen einer äußeren Steuerspannung an die Elektroden kann der elektrochemische Vorgang verzögert oder beschleunigt werden bzw. wird die Aufprägung einer gewünschten elektrischen Wechselgröße möglich. Die Kombination mehrerer pn-Übergänge kann die Steuerbarkeit positiv beeinflussen, ändert jedoch nichts an der prinzipiellen Wirkungsweise.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einzelnen Ausführungsvarianten beschrieben werden. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen in

Fig. 1: ein galvanisches Element mit zwei in einen Elektrolyt 3 eintauchenden Elektroden 1, 2.

Fig. 2: ein galvanisches Element, bei dem die in den Elektrolyt 3 eintauchenden Elektroden 1, 2 durch ein Diaphragma 4 getrennt sind.

Fig. 3: ein galvanisches Element, bei dem der Elektrolytraum 7 durch eine kompakte pn-leitende Wand bzw. eine solche aus Verbindungshalbleitern getrennt ist.

Fig. 4: ein galvanisches Element wie in Fig. 3, bei dem die aktive pn-Schicht im Inneren der kompakten Trennwand nochmals durch eine oder mehrere pn-Schichten 8, 9 getrennt ist.

Fig. 5: ein galvanisches Element entsprechend Fig. 3, bei dem die Elektroden 1, 2 durch eine Intrinsic-Schicht 6 getrennt sind.

In Fig. 1 wird eine Ausführungsform der Erfindung dargestellt, bei der die Elektroden 1, 2 getrennt in den Elektrolyten 3 eintauchen. Dabei besteht mindestens eine Elektrode 1 oder 2 aus einem n- oder p-leitenden Halbleiter bzw. Verbindungshalbleiter. Bestehen beide Elektroden 1, 2 aus Halbleitermaterial, so müssen sie von unterschiedlichem Leitungstyp sein bzw. bei Verbindungshalbleitern unterschiedliche Leitfähigkeit aufweisen.

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, bei der der Elektrolytraum 7 durch ein Diaphragma 4 in zwei Hälften geteilt ist. Das hat den Vorteil, daß der Abstand zwischen den Elektroden 1, 2 sehr klein gehalten werden kann.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, bei der die beiden Elektroden 1, 2 in Form einer pn-leitenden Trennwand zu einem kompakten Körper 5 vereinigt in den Elektrolyt 3 eintauchen. Das hat den Vorteil, daß der Elektrolytraum 7 in zwei Hälften geteilt wird, so daß sich in der Hälfte, der die p-leitende Seite zugewendet ist, bei Verwendung einer Salzlösung als Elektrolyt 3, die entsprechende Base und in der anderen Hälfte die entsprechende Säure bildet. Außerdem kann eine Steuerspannung U angelegt werden.

Fig. 4 zeigt eine Ausführungsform entsprechend Fig. 3, bei der die in Form einer Trennwand zu einem kompakten Körper 5 vereinigten Elektroden 1, 2 im Innern nochmals durch eine oder mehrere pn-Schichten getrennt sind. Sind die pn-Schichten sehr schmal, d. h. sind sehr kleine oder keine Bahngebiete vorhanden, so addieren sich bei diesem Ausführungsbeispiel die Diffusionsspannungen der einzelnen pn-Schichten.

Fig. 5 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, bei der sehr hoch dotierte Halbleiter oder Verbindungshalbleiter als Elektroden 1, 2 zum Einsatz kommen. Vorteilhaft werden hierbei Spannungsdurchbrüche durch Einsatz einer Intrinsic-Schicht 6 verhindert.

Zur Aufarbeitung der Elektroden 1, 2 genügt es, eine äußere Spannungsquelle an die Elektroden 1, 2 anzuschließen und über eine entsprechende Zeit einen Strom fließen zu lassen, der größer ist als der vom galvanischen Element noch abgegebene.

Fig. 1

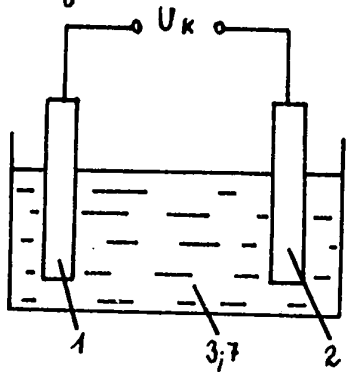


Fig. 2

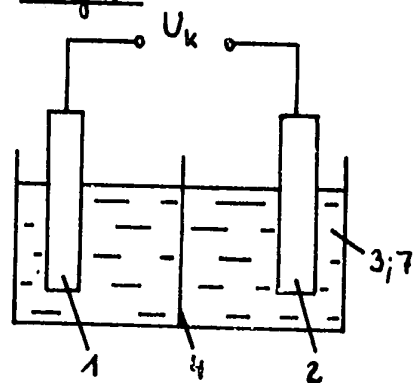


Fig. 3

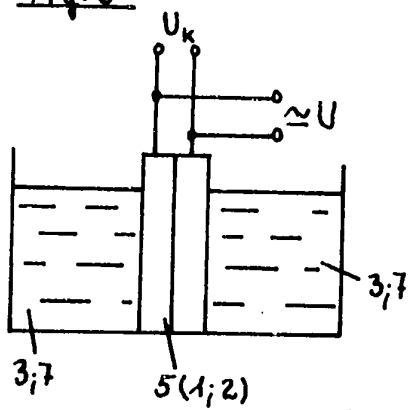


Fig. 4

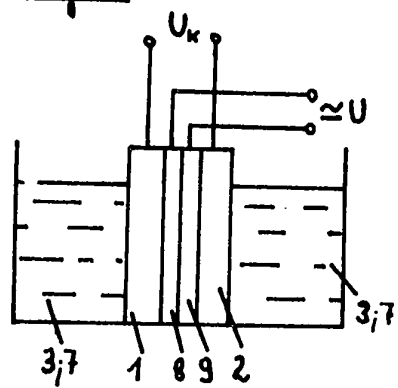


Fig. 5

