

(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
9. Januar 2014 (09.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/005773 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/52* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 12/06* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/061395

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2013 (03.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 211 474.2 3. Juli 2012 (03.07.2012) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: BENKERT, Katrin; Warthestraße 1a, 90571
Schwaig (DE). SOLLER, Thomas; Am Zanklberg 55,
94405 Landau/Isar (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,
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, 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.

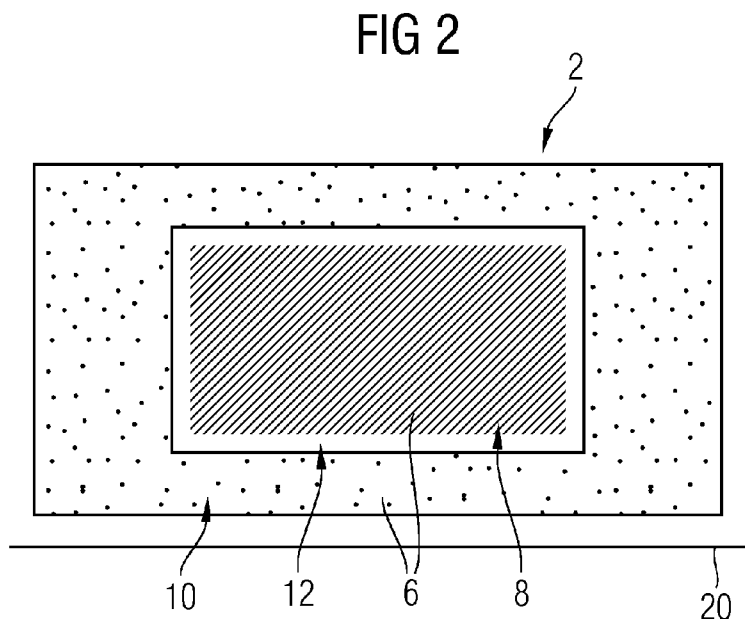
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: STORAGE STRUCTURE OF AN ELECTRICAL ENERGY STORAGE CELL

(54) Bezeichnung : SPEICHERSTRUKTUR EINER ELEKTRISCHEN ENERGIESPEICHERZELLE



(57) Abstract: The invention relates to a storage structure of an electrical metal-air energy storage cell (4) comprising an active storage material (6), characterized in that the storage structure has a core region and at least one shell region, wherein the material in the core region has a higher porosity than the material of the shell region.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Speicherstruktur einer elektrischen Metall-Luft-Energiespeicherzelle (4) umfassend ein aktives Speichermaterial (6), dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherstruktur einen Kernbereich und mindestens einen Schalenbereich aufweist, wobei das Material im Kernbereich eine höhere Porosität aufweist als das Material des Schalenbereichs.

Beschreibung

Speicherstruktur einer elektrischen Energiespeicherzelle

- 5 Die Erfindung betrifft eine Speicherstruktur einer elektrischen Energiespeicherzelle nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

10 Überschüssige elektrische Energie, die beispielsweise aus erneuerbaren Energiequellen hervorgeht, lässt sich nur im bedingten Umfang im Stromnetz speichern. Dies gilt auch für überschüssige Energie, die dann bei fossilen Kraftwerken anfällt, wenn diese im optimalen wirtschaftlichen Lastbereich laufen, vom Verbraucher jedoch aus dem Netz nicht abgerufen

15 wird. Für die Zwischenspeicherung dieser überschüssigen Energien in größeren Mengen gibt es verschiedene Großspeichervorrichtungen. Eine davon ist zum Beispiel ein Pumpspeicherkraftwerk. Auf dem Batteriesektor besteht ein Ansatz für einen elektrischen Energiespeicher darin, sogenannte Rechargeable Oxide Batteries (ROB) also Hochtemperatur-Metall-Luft-Batterien einzusetzen. Bei diesen Batterien wird ein metall-

20 basiertes Speichermedium je nach Batteriezustand (Laden oder Entladen) reduziert oder oxidiert. Bei einer Vielzahl dieser zyklischen Lade- und Entlade- also Reduktions- und Oxidationsvorgänge des Speichermediums neigt dieses Medium bei den anliegenden vergleichsweise hohen Betriebstemperaturen einer solchen Batterie, die üblicherweise zwischen 600°C und 900°C liegen, dazu, dass die geforderte Mikrostruktur, insbesondere die Porenstruktur des Speichermediums und die Partikelgrößen-

25 verteilung des aktiven Speichermaterials, durch Sinterprozesse zerstört wird. Dies führt zu einer Alterung und anschließend zu einem Versagen der Batterie.

35 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Speicherstruktur einer elektrischen Energiespeicherzelle bereitzustellen, die gegenüber dem Stand der Technik eine höhere Langzeitbeständigkeit aufweist und einer höheren Zyklenzahl von Lade- und Entladevorgängen stand hält.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einer Speicherstruktur einer elektrischen Metall-Luft-Energiespeicherzelle mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

5

Die erfindungsgemäße Speicherstruktur umfassende Energiespeicherzelle ist Bestandteil einer elektrischen Metall-Luft-Batterie. Eine derartige Metall-Luft-Batterie umfasst in der Regel mehrere Energiespeicherzellen, die in der Regel wieder-
10 um zu Stacks zusammengefasst sind. Die Speicherstruktur an sich umfasst wiederum ein aktives Speichermaterial und sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Speicherstruktur einen Kernbereich und mindestens einen Schalenbereich aufweist, wobei das Material im Kernbereich eine höhere Porosität auf-
15 weist als das Material des Schalenbereichs. Dies resultiert darin, dass die aktiven Speichermaterialien des Schalen- und Kernbereichs unterschiedliche Oxidationsgeschwindigkeiten aufweisen.

20 Der grundsätzliche Aufbau der Speicherstruktur in eine Trennung von Kernbereich und Speicherbereich führt in dem Fall, dass das Material des Kernbereichs eine höhere Oxidationsgeschwindigkeit als das Material des Schalenbereichs aufweist dazu, dass zunächst das Speichermaterial im Kernbereich chemisch umgewandelt, also oxidiert wird. Durch die Oxidation
25 wird eine Volumenzunahme induziert, die wiederum dazu führt, dass sich Poren, die zum Transport eines sogenannten Shuttle-gases benötigt werden, verengen oder mit der Zeit verschwinden. Daher ist es günstiger, dass der Kernbereich der Speicherstruktur schneller oxidiert bzw. chemisch umgewandelt
30 wird als der Schalenbereich. Der Schalenbereich weist demnach auch nach fortgeschrittener Oxidation des Speichermaterials im Kernbereich noch eine genügend hohe Porosität auf, um das Gas, das mit dem aktiven Speichermaterial eine Reaktion eingeht, dort hinzutransportieren. Dabei ist es nicht notwendig,
35 dass der Schalenbereich den Kernbereich vollständig umgibt. Auch ein schichtförmiger Aufbau ist zweckmäßig, der Schalenbereich sollte aber bezüglich eines Strömungsweges bzw. Dif-

fusionsweges eines Reaktionsgases zwischen der Speicherelektrode und dem Kernbereich angeordnet sein.

Es hat sich als besonders zweckmäßig herausgestellt, dass das Speichermaterial sowohl im Schalenbereich als auch im Kernbereich auf der Basis von Eisen und/oder Eisenoxid ausgebildet ist. Das Eisenoxid liegt üblicherweise bei der Herstellung der Speicherstruktur in Form von Fe_2O_3 (Eisen (III)-Oxid) vor, während des Betriebs der Speicherzelle ändert sich in der Regel die Oxidationsstufe des Eisens, weshalb der Betrieb der Speicherzelle mit den Verbindungen FeO (Eisen (II)-Oxid) und/oder Fe_3O_4 (Eisen (II, III)-Oxid) erfolgt. Das aktive Speichermaterial liegt insbesondere in Form eines Redoxpaares vor, das aus Eisen und Eisenoxid besteht, wobei der Anteil der jeweiligen Komponenten abhängig vom Ladezustand der elektrischen Speicherzelle ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform der Erfindung weist das Speichermaterial im Schalenbereich eine Dotierung auf, die eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Chrom, Kobalt, Aluminium, Silizium, Titan oder Mangan umfasst. Durch eine derartige Dotierung kann die Oxidationsgeschwindigkeit des Speichermaterials beeinflusst werden. Es hat sich herausgestellt, dass die Elemente aus der genannten Gruppe die Oxidationsgeschwindigkeit des Speichermaterials verlangsamen. Daher ist es zweckmäßig den Schalenbereich mit dotierten Stoffen zu versehen, die eine Verringerung der Oxidationsgeschwindigkeit bewirken.

Im Gegenzug dazu hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, den Kernbereich mit einer Dotierung zu versehen, die eine oder mehrere Elemente aus der Gruppe Molybdän, Vanadium, Bor oder Bismut umfasst. Eine Dotierung mit den genannten Stoffen führt zu einer Beschleunigung der Oxidation. Diese Elemente als Dotierstoffe tragen in Kombination mit der höheren Porosität des Kernbereichs zu einer bevorzugten Oxidation des Kernbereichs bei.

Hierfür hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, dass das Speichermaterial im Schalenbereich eine Porosität von weniger als 40% aufweist. Ebenso kann es zweckmäßig sein, dass das Speichermaterial im Kernbereich, in dem eine höhere Porosität vorliegt, eine Porosität von weniger als 50% aufweist.

Es hat sich ferner als zweckmäßig herausgestellt, dass das aktive Speichermaterial im Schalenbereich und im Kernbereich eine Korngrößenverteilung aufweist, deren d50-Wert kleiner als 5 μm und deren d90-Wert kleiner als 10 μm ist. Bei der genannten Partikelgrößenverteilung handelt es sich um die Partikelgrößenverteilung der Ausgangsstoffe des aktiven Speichermaterials für die Speicherstruktur. In der fertig gestellten Speicherstruktur liegen die einzelnen Körner des aktiven Speichermaterials in gepresster bzw. vorgesinterter Form vor, so dass es mikroskopisch zu Agglomeraten kommt bzw. zu stoffschlüssigen Verbindungen in Kontaktbereichen, die auch als Sinterhalse bezeichnet werden. Die einzelnen Körner können sich somit durch eine Temperaturbehandlung an den Kontaktbereichen durch Diffusionsvorgänge verbinden, was dazu führt, dass sie als größeres Korn mikroskopisch sichtbar werden. Daher wird zur stofflichen Charakterisierung des aktiven Speichermaterials die Partikelgrößenverteilung des Ausgangsmaterials verwendet, wobei sich diese Partikelgrößenverteilung, wenn auch mit stoffschlüssigen Kontaktflächen in der Mikrostruktur des fertig gestellten Speichermaterials bzw. der fertig gestellten Speicherstruktur, widerspiegelt.

Ferner hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, dass das Speichermaterial im Schalenbereich und im Kernbereich ein dort eingelagertes Inertmaterial aufweist. Hierbei wird unter dem Begriff inert verstanden, dass sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem inerten Material und einem möglichen Reaktanden so langsam einstellt, so dass es bei den vorherrschenden Betriebstemperaturen zu keinen Reaktionen kommt, die die Funktionalität der Speicherstruktur nachhaltig beeinflussen. Darunter wird insbesondere ein inertes Verhalten gegenüber einem gasförmigen oder flüssigen Reaktanden verstan-

den, der wiederum eine Reaktion mit dem Speichermaterial eingeht. Außerdem wird hierunter ein inertes Verhalten gegenüber dem Speichermaterial an sich verstanden. Insbesondere kommt als Inertmaterial neben anderen keramischen Materialien Zirkonoxid, yttriumverstärktes Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Ceroxid oder Magnesiumoxid sowie Kombinationen hiervon in Frage.

In einer weiteren Ausgestaltungsform der Erfindung weist das Inertmaterial eine Korngrößenverteilung auf, die einen d50-Wert zwischen 30 nm und 500 nm sowie einen d90-Wert von weniger als 2 µm besitzt.

Ferner hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, zwischen dem Schalenbereich und dem Kernbereich eine poröse Barrierschicht anzuordnen. Diese Barrierschicht dient zur wechselseitigen Abgrenzung des Kernbereichs und des Schalenbereiches und verhindert insbesondere eine Diffusion der unterschiedlichen Dotierstoffe des Kernbereichs und des Schalenbereichs.

Die Barrierschicht besteht bevorzugt aus einem bereits erwähnten inerten keramischen Material auf der Basis von Zirkonoxid, yttriumverstärktem Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Ceroxid oder Magnesiumoxid, wobei sie bevorzugt eine Porosität von mehr als 40 Vol.% und eine Schichtdicke von weniger als 1 mm, bevorzugt von weniger als 500 µm aufweist.

Das Volumenverhältnis des Kernbereiches einerseits und des Schalenbereichs andererseits kann je nach Größe der Speicherstruktur an sich variieren, da durch die Geometrie und die Größe der Speicherstruktur die Diffusionswege vorgegeben sind, die durch das Reaktionsgas, das mit dem Speichermedium reagiert zurückgelegt werden muss. Es hat sich herausgestellt, dass ein Volumenverhältnis von Schalenbereich zu Kernbereich zwischen 10:1 und 1:10 liegt.

Weitere Merkmale der Erfindung und weitere Vorteile werden anhand der folgenden Figuren näher erläutert. Bei der Figurenbeschreibung handelt es sich um beispielhafte Ausgestaltungsformen der Erfindung, die keine Einschränkung des Schutzbereiches darstellen.

Dabei zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung der Wirkungsweise einer elektrischen Speicherzelle,

Figur 2 eine Speicherstruktur mit Kernbereich und Schalenbereich mit vollständig vom Schalenbereich umschlossenen Kernbereich,

Figur 3 eine Speicherstruktur mit Kernbereich und Schalenbereich hergestellt durch ein Laminierverfahren.

Anhand von Figur 1 soll zunächst schematisch die Wirkungsweise einer Rechargeable Oxide Batterie (ROB) beschrieben werden, insoweit dies für die vorliegende Beschreibung der Erfindung notwendig ist. Ein üblicher Aufbau einer ROB besteht darin, dass an einer positiven Elektrode 16, die auch als Luftelektrode bezeichnet wird, ein Prozessgas, insbesondere Luft, über eine Gaszufuhr 14 eingeblasen wird, wobei beim Entladen (Stromkreis auf der rechten Bildseite) der Luft Sauerstoff entzogen wird. Der Sauerstoff gelangt in Form von Sauerstoffionen O^{2-} durch einen an der positiven Elektrode anliegenden Feststoffelektrolyten 18, zu einer negativen Elektrode 20, die auch als Speicherelektrode bezeichnet wird. Diese steht über ein gasförmiges Redoxpaar, z.B. ein Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch mit einem porösen Speichermedium in Verbindung. Würde an der negativen Elektrode 20 eine dichte Schicht des aktiven Speichermaterials vorliegen, so würde die Ladekapazität der Batterie schnell erschöpft werden.

Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, an der negativen Elektrode 20 als Energiespeichermedium eine Speicherstruktur 2 aus

porösem Material einzusetzen, das ein funktional wirkendes oxidierbares Material als ein aktives Speichermaterial 6, bevorzugt in Form von Eisen und/oder Eisenoxid enthält.

5 Über ein beim Betriebszustand der Batterie gasförmiges Redoxpaar, beispielsweise H_2/H_2O , werden die, durch den Festkörperelektrolyten 18 transportierten Sauerstoffionen nach ihrer Entladung an der negativen Elektrode in Form von Wasserdampf durch Porenkanäle der porösen Speicherstruktur 2, die das aktive Speichermaterial 6 umfasst, transportiert. Je nachdem, ob ein Entlade- oder Ladevorgang vorliegt, wird das Metall bzw. das Metalloxid (Eisen/Eisenoxid) oxidiert oder reduziert und der hierfür benötigte Sauerstoff durch das gasförmige Redoxpaar H_2/H_2O angeliefert oder zum Festkörperelektrolyten 18 bzw. zur negativen Elektrode 20 zurück transportiert. Dieser Mechanismus des Sauerstofftransportes über ein Redoxpaar wird als Shuttlemechanismus bezeichnet.

Der Vorteil des Eisens als oxidierbares Material, also als aktives Speichermaterial 6, besteht darin, dass es bei seinem Oxidationsprozess in etwa dieselbe Ruhespannung von etwa 1 V aufweist, wie das Redoxpaar H_2/H_2O bei einem Partialdruckverhältnis von 1, andernfalls ergibt sich ein erhöhter Widerstand für den Sauerstofftransport durch die diffundierenden Komponenten dieses Redoxpaares.

Die Diffusion der Sauerstoffionen durch den Feststoffelektrolyten 18 benötigt eine hohe Betriebstemperatur von 600 bis 900°C der beschriebenen ROB, aber auch für die optimale Zusammensetzung des Redoxpaares H_2/H_2O in Gleichgewicht mit dem Speichermaterial ist dieser Temperaturbereich vorteilhaft. Hierbei ist nicht nur die Struktur der Elektroden 16 und 20 und des Elektrolyten 18 einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt, sondern auch die Speicherstruktur 2, die das aktive Speichermaterial 6 umfasst. Bei den stetigen Zyklen von Oxidation und Reduktion neigt das aktive Speichermaterial dazu, zu versintern und/oder zu vergrößern. Versintern bedeutet, dass die einzelnen Körner immer mehr miteinander durch

Diffusionsprozesse verschmelzen, die reaktive Oberfläche sinkt und die für den Gastransport erforderliche durchgehend offene Porenstruktur verschwindet. Vergrößern bedeutet, dass einzelne Körner auf Kosten anderer Körner wachsen, wobei die
5 Anzahl dichte und die reaktive Oberfläche der Körner abnimmt. Bei einer geschlossenen Porenstruktur kann das Redoxpaar H_2/H_2O die aktive Oberfläche des aktiven Speichermaterials 6 nicht mehr erreichen, so dass bereits nach einer Teilentladung des Speichers der Innenwiderstand der Batterie sehr hoch
10 wird, was eine weitere technisch sinnvolle Entladung verhindert.

Ein Vorteil der ROB besteht darin, dass sie durch ihre kleinste Einheit, nämlich die Speicherzelle modular nahezu
15 unbegrenzt erweiterbar ist. Somit ist eine kleine Batterie für den stationären Hausgebrauch ebenso darstellbar wie eine großtechnische Anlage zur Speicherung der Energie eines Kraftwerkes.

20 In Figur 2 ist schematisch eine Speicherstruktur 2 mit einem Kernbereich 8 und einem Schalenbereich 10 dargestellt, wobei Kernbereich 8 und Schalenbereich 10 durch eine Barrierschicht 12 getrennt sind. Beide Bereiche, Kernbereich 8 und Schalenbereich 10, weisen ein Speichermaterial 6 auf, das im
25 Wesentlichen auf der Basis von Eisen und/oder Eisenoxid besteht. Der Kernbereich 8 weist dabei eine Porosität von 48% auf, wobei das Eisenoxid, also das Speichermaterial 6, mit einer Dotierung aus Molybdän versehen ist. Der Gesamtanteil der Dotierung durch Molybdän liegt bei einer Konzentration
30 von weniger als 10 Mol.%. Das Molybdän wirkt als Oxidationsbeschleuniger, wobei das Eisenoxid bzw. das Eisen bei Anströmen des Shuttlegases H_2/H_2O schneller auf eine höhere Oxidationsstufe gebracht wird, als dies ohne die Zugabe von Molybdän der Fall wäre.

35

Um den Kernbereich 8 ist die Barrierschicht 12 angeordnet, die eine Dicke von 400 μm aufweist und aus einem inerten Material auf der Basis von Zirkonoxid besteht. Sie weist eine

Porosität von ebenfalls 48% auf. Um die Barrierschicht 12 herum ist der Schalenbereich 10 angeordnet, der ebenfalls aus einem Gemisch von Eisen und Eisenoxid besteht, das in diesem Fall mit Chrom bzw. Kobalt dotiert ist. Diese Dotierstoffe
5 wirken als Reaktionsinhibitor und verlangsamen die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation des Eisen bzw. des Eisenoxides. Auf diese Art und Weise wird der Kernbereich 8 schneller vollständig oxidiert als der Schalenbereich 10. Wenn sich durch die Volumenzunahme während der Oxidation die Poren im
10 Kernbereich 8 derart verengt bzw. geschlossen haben, dass das Shuttlegas den Kernbereich nur noch erschwert bzw. nicht mehr erreichen kann und/oder das aktive Speichermaterial die unter den vorherrschenden Bedingungen höchstmögliche Oxidationsstufe erreicht hat, ist die Oxidationsreaktion im Kernbereich im
15 Wesentlichen abgeschlossen.

Parallel zur Reaktion im Kernbereich 8 folgt in verlangsamer Weise die Reaktion im Schalenbereich 10. Diese läuft aufgrund der Inhibitoren langsamer ab als die Reaktion im bereits vorher erschöpften Kernbereich 8. Die Batterie ist vollständig
20 entladen, wenn das Eisen bzw. das Eisenoxid in der Speicherstruktur vollständig in die höchste mögliche Oxidationsstufe gebracht ist, bzw. wenn alle Porenkanäle, die für die Strömung des Shuttlegases H_2/H_2O notwendig sind, so weit verengt oder geschlossen sind, dass das Gas seine Transportfunktion
25 nicht mehr ausreichend erfüllen kann. Im optimalen Fall ist beim Diffusionsabriss aufgrund geschlossener Poren auch das gesamte aktive Speichermaterial 6 vollständig oxidiert. Die Batterie ist in diesem Fall vollständig entladen. In einem
30 Ladeprozess wird das Eisenoxid wieder reduziert und Sauerstoffionen werden über die Speicherelektrode 20, den Feststoffelektrolyten 18 und die Lufterlektrode 16 wieder an die Umgebung abgegeben. Das Eisen liegt dann wieder in elementarer Form oder in Form von Eisenoxid mit niedrigerer Oxidationsstufe vor.
35

Die Speicherstruktur, wie sie in Figur 2 dargestellt ist, kann beispielsweise durch ein isostatisches oder ein uniaxia-

les Pressverfahren hergestellt werden. Hierbei wird zunächst das Kernmaterial gepresst und der so entstandene Grünkörper ggf. durch einen Sinterprozess mechanisch verfestigt. Anschließend kann ggf. das Material der Barrierschicht beispielsweise durch einen CVD-Abscheidungsprozess aufgebracht werden. Der so beschichtete Grünkörper wird nun ein weiteres Mal in eine Presse gegeben, wobei er von dem pulverförmigen Speichermaterial 6 des zu bildenden Schalenbereiches 10 umgeben ist. Diese Pulverschüttung mit dem Grünkörper im Inneren wird ein weiteres Mal gepresst, wobei nach dem Entformen und ggf. nach einer weiteren Wärmebehandlung zur Verfestigung des Schalenbereiches 10 die in Figur 2 abgebildete Speicherstruktur 2 entsteht. In Figur 3 ist eine Speicherstruktur 2 dargestellt, die durch ein schichtgebendes Verfahren hergestellt ist. Hierbei wird zunächst durch ein Tape Casting-Verfahren der Schalenbereich 10 dargestellt, auf diesen wird wiederum das Speichermaterial 6 des Kernbereiches 8 gegossen und ausgehärtet. In einem weiteren Verfahrensschritt wird auf dem Kernbereich ein weiterer Schalenbereich durch Tape Casting aufgebracht.

Die einzelnen Schichten, wie sie in Figur 3 dargestellt sind, können auch einzeln hergestellt werden und anschließend laminiert werden. Hierbei kann jeweils optional die Barrierschicht 12, bevorzugt durch ein Abscheideverfahren auf den Kernbereich 8 aufgebracht werden.

Patentansprüche

1. Speicherstruktur einer elektrischen Metall-Luft-Energiespeicherzelle (4) umfassend ein Speichermaterial (6), dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherstruktur (2) einen Kernbereich (8) und mindestens einen Schalenbereich (10) aufweist, wobei das Material im Kernbereich (8) eine höhere Porosität aufweist als das Material des Schalenbereichs (10).
5
2. Speicherstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (6) im Schalenbereich (10) und im Kernbereich (8) Eisen und/oder Eisenoxid umfasst.
10
3. Speicherstruktur nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (6) im Schalenbereich (10) eine Dotierung aufweist, die eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Chrom, Kobalt, Aluminium, Silizium, Titan oder Mangan umfasst.
15
4. Speicherstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (6) im Kernbereich (8) eine Dotierung aufweist, die eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Molybdän, Vanadium, Bor oder Bismut umfasst.
20
5. Speicherstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (6) im Schalenbereich (10) eine Porosität von weniger als 40 % aufweist.
25
6. Speicherstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (6) im Kernbereich (8) eine Porosität von weniger als 50 % aufweist.
30
- 35

7. Speicherstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermaterial (6) im Schalenbereich (10) und im Kernbereich (8) eine Korngrößenverteilung aufweist, deren d50-Wert kleiner als 5 μm und ein d90-Wert kleiner als 10 μm ist.
8. Speicherstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Speichermaterial (6) des Schalenbereichs (10) und des Kernbereichs (8) Inertmaterial eingelagert ist.
9. Speicherstruktur nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Inertmaterial auf der Basis von Zirkonoxid, yttriumverstärkten Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Ceroxid oder Magnesiumoxid oder Kombinationen hiervon besteht.
10. Speicherstruktur nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Inertmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem d50-Wert zwischen 30 nm und 500 nm und einem d90-Wert von weniger als 2 μm aufweist.
11. Speicherstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Schalenbereich und dem Kernbereich eine poröse Barrierschicht (12) vorgesehen ist.
12. Speicherstruktur nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (12) aus inertem keramischem Material besteht, insbesondere auf der Basis von Zirkonoxid, yttriumverstärkten Zirkonoxid, Aluminiumoxid, Yttriumoxid, Calciumoxid, Ceroxid oder Magnesiumoxid oder Kombinationen hiervon besteht.
13. Speicherstruktur nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (12) eine Dicke von weniger als 1 mm, insbesondere weniger als 500 μm hat.

14. Speicherstruktur nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht (12) eine offene Porosität von mehr als 40 % aufweist.

5

15. Speicherstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis zwischen Schalenbereich (10) und Kernbereich (8) im Bereich zwischen 10:1 und 1:10 liegt.

FIG 1

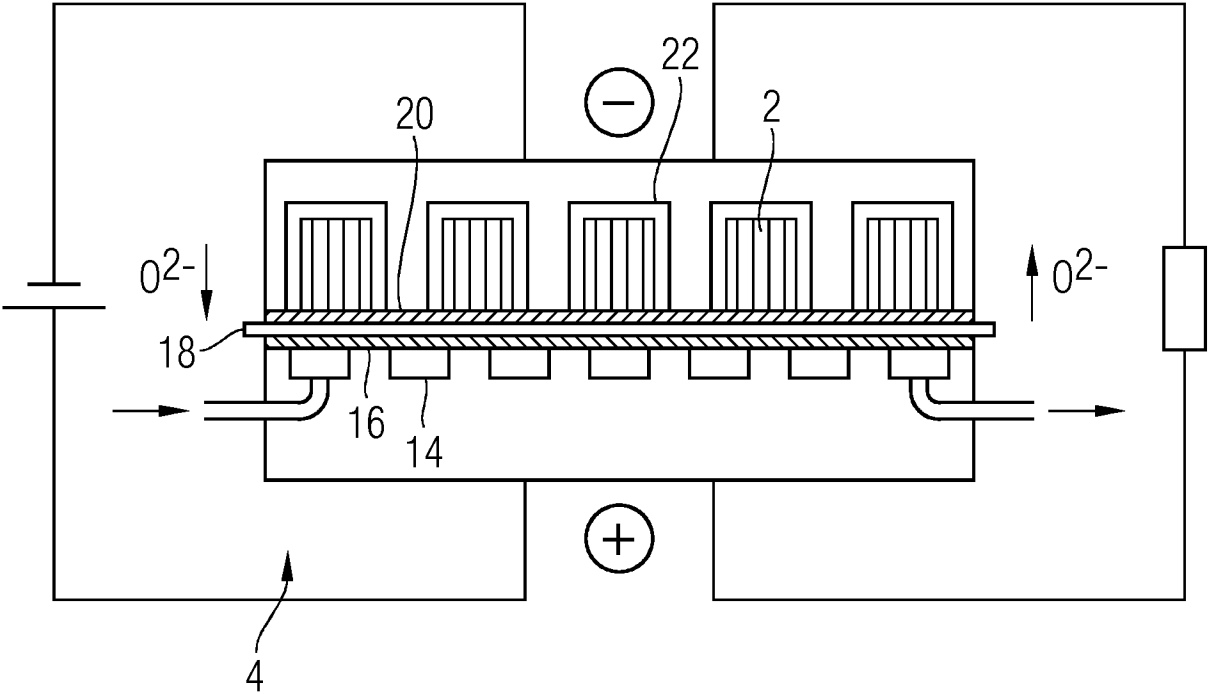


FIG 2

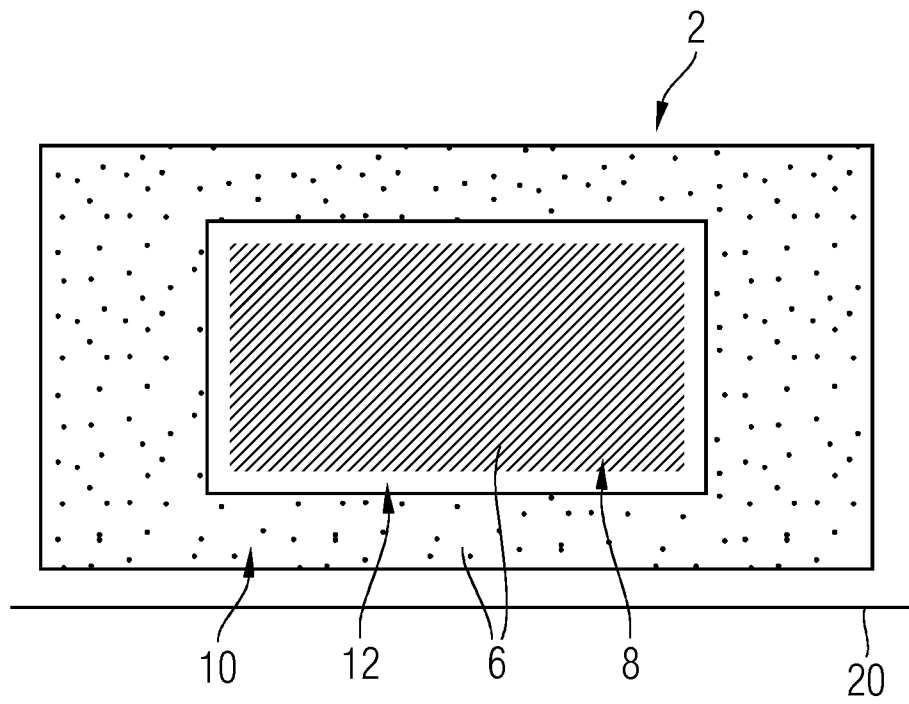
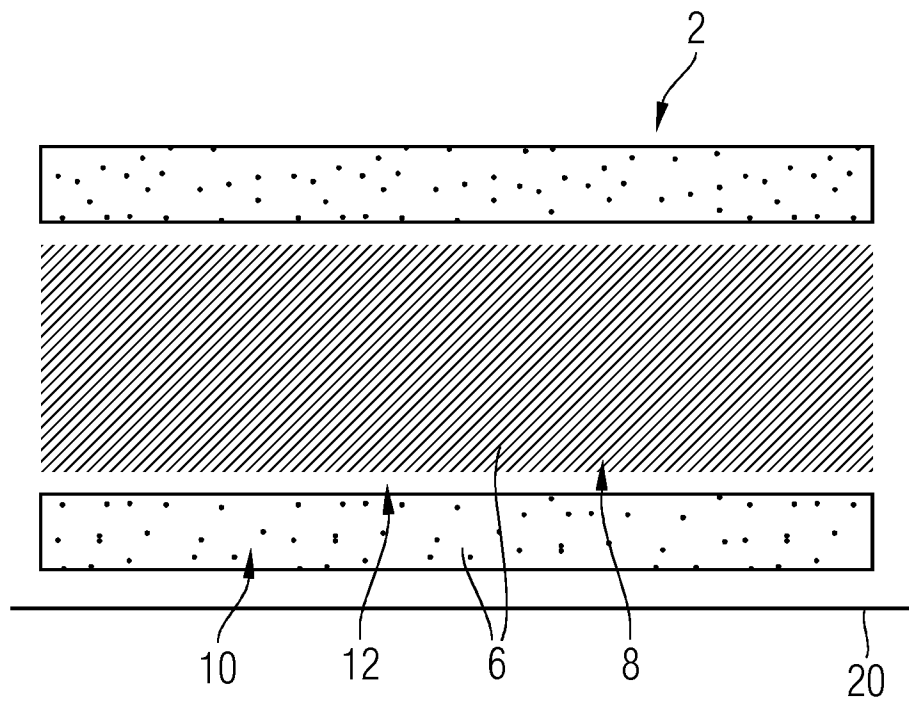


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01M4/36 H01M4/134	H01M4/38 H01M4/48 H01M4/52 H01M12/06
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		
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.
E	WO 2013/104615 A1 (SIEMENS AG [DE]) 18 July 2013 (2013-07-18) the whole document * siehe [0022] - [0024]; Figs. 2,3; Ansprüche *	1-15
E	WO 2013/110509 A2 (SIEMENS AG [DE]) 1 August 2013 (2013-08-01) the whole document * siehe Fig.4, S.14, Z.12 - S.15, Z.24; Ansprüche *	1-15
X,P	WO 2012/177356 A1 (SIEMENS AG [DE]; LU CHUN [US]; LITZINGER KEVIN P [US]) 27 December 2012 (2012-12-27) the whole document * siehe Fig.3; [0024] - [0028]; Ansprüche * ----- -/--	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 28/10/2013
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 Stellmach, Joachim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/061395

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/019455 A1 (SIEMENS ENERGY INC [US]; HUANG KEVIN [US]; VORA SHAILESH D [US]; TARTI) 17 February 2011 (2011-02-17) the whole document * siehe Figs. 2A,2B; [0040] - [0046]; Ansprüche *	1-15
X	WO 2012/033623 A1 (SIEMENS ENERGY INC [US]; LU CHUN [US]; HUANG KEVIN [US]; SHULL JAMES L) 15 March 2012 (2012-03-15) the whole document * siehe Fig.3; [0018] - [0020]; Ansprüche *	1-15
Y	WO 2012/038312 A1 (SIEMENS AG [DE]; GREINER HORST [DE]; ZAMPIERI ALESSANDRO [DE]) 29 March 2012 (2012-03-29) the whole document * siehe S.8, Z. 26 - S.11, Z.29; Ansprüche *	1-15
Y	US 2011/256448 A1 (HUANG KEVIN [US] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) the whole document * siehe Fig.2; [0014] - [0024]; Ansprüche *	1-15
Y	LORENTE E ET AL: "Conceptual design and modelling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 34, no. 13, 1 July 2009 (2009-07-01), pages 5554-5562, XP026211758, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2009.04.062 [retrieved on 2009-05-30] * siehe S.5557; S.5559, 4.1.4; *	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/061395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013104615 A1	18-07-2013	US 2013175483 A1 WO 2013104615 A1	11-07-2013 18-07-2013
WO 2013110509 A2	01-08-2013	DE 102012201066 A1 WO 2013110509 A2	25-07-2013 01-08-2013
WO 2012177356 A1	27-12-2012	US 2012328972 A1 WO 2012177356 A1	27-12-2012 27-12-2012
WO 2011019455 A1	17-02-2011	AU 2010282936 A1 CA 2770449 A1 CN 102473987 A EP 2465163 A1 JP 2013502039 A KR 20120059548 A US 2011033769 A1 WO 2011019455 A1	09-02-2012 17-02-2011 23-05-2012 20-06-2012 17-01-2013 08-06-2012 10-02-2011 17-02-2011
WO 2012033623 A1	15-03-2012	US 2012058396 A1 WO 2012033623 A1	08-03-2012 15-03-2012
WO 2012038312 A1	29-03-2012	DE 102010041019 A1 EP 2619829 A1 US 2013183595 A1 WO 2012038312 A1	22-03-2012 31-07-2013 18-07-2013 29-03-2012
US 2011256448 A1	20-10-2011	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M4/36 H01M4/134	H01M4/38 H01M4/48 H01M4/52 H01M12/06
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M		
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.
E	WO 2013/104615 A1 (SIEMENS AG [DE]) 18. Juli 2013 (2013-07-18) das ganze Dokument * siehe [0022] - [0024]; Figs. 2,3; Ansprüche *	1-15
E	WO 2013/110509 A2 (SIEMENS AG [DE]) 1. August 2013 (2013-08-01) das ganze Dokument * siehe Fig.4, S.14, Z.12 - S.15, Z.24; Ansprüche *	1-15
X,P	WO 2012/177356 A1 (SIEMENS AG [DE]; LU CHUN [US]; LITZINGER KEVIN P [US]) 27. Dezember 2012 (2012-12-27) das ganze Dokument * siehe Fig.3; [0024] - [0028]; Ansprüche *	1-15
----- -/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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 11. Oktober 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/10/2013
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 Stellmach, Joachim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/019455 A1 (SIEMENS ENERGY INC [US]; HUANG KEVIN [US]; VORA SHAILESH D [US]; TARTI) 17. Februar 2011 (2011-02-17) das ganze Dokument * siehe Figs. 2A,2B; [0040] - [0046]; Ansprüche *	1-15
X	WO 2012/033623 A1 (SIEMENS ENERGY INC [US]; LU CHUN [US]; HUANG KEVIN [US]; SHULL JAMES L) 15. März 2012 (2012-03-15) das ganze Dokument * siehe Fig.3; [0018] - [0020]; Ansprüche *	1-15
Y	WO 2012/038312 A1 (SIEMENS AG [DE]; GREINER HORST [DE]; ZAMPIERI ALESSANDRO [DE]) 29. März 2012 (2012-03-29) das ganze Dokument * siehe S.8, Z. 26 - S.11, Z.29; Ansprüche *	1-15
Y	US 2011/256448 A1 (HUANG KEVIN [US] ET AL) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) das ganze Dokument * siehe Fig.2; [0014] - [0024]; Ansprüche *	1-15
Y	LORENTE E ET AL: "Conceptual design and modelling of the Steam-Iron process and fuel cell integrated system", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, Bd. 34, Nr. 13, 1. Juli 2009 (2009-07-01), Seiten 5554-5562, XP026211758, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2009.04.062 [gefunden am 2009-05-30] * siehe S.5557; S.5559, 4.1.4; *	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/061395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2013104615	A1	18-07-2013	US	2013175483	A1		11-07-2013	
			WO	2013104615	A1		18-07-2013	

WO 2013110509	A2	01-08-2013	DE	102012201066	A1		25-07-2013	
			WO	2013110509	A2		01-08-2013	

WO 2012177356	A1	27-12-2012	US	2012328972	A1		27-12-2012	
			WO	2012177356	A1		27-12-2012	

WO 2011019455	A1	17-02-2011	AU	2010282936	A1		09-02-2012	
			CA	2770449	A1		17-02-2011	
			CN	102473987	A		23-05-2012	
			EP	2465163	A1		20-06-2012	
			JP	2013502039	A		17-01-2013	
			KR	20120059548	A		08-06-2012	
			US	2011033769	A1		10-02-2011	
			WO	2011019455	A1		17-02-2011	

WO 2012033623	A1	15-03-2012	US	2012058396	A1		08-03-2012	
			WO	2012033623	A1		15-03-2012	

WO 2012038312	A1	29-03-2012	DE	102010041019	A1		22-03-2012	
			EP	2619829	A1		31-07-2013	
			US	2013183595	A1		18-07-2013	
			WO	2012038312	A1		29-03-2012	

US 2011256448	A1	20-10-2011	KEINE					
