

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 51006/2023
(22) Anmeldetag: 14.12.2023
(45) Veröffentlicht am: 15.06.2025

(51) Int. Cl.: **H01M 8/18** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2023091940 A1
WO 2019079047 A1
US 2014272483 A1

(73) Patentinhaber:
Enerox GmbH
2355 Wiener Neudorf (AT)

(72) Erfinder:
Sun Jie Dr.
1100 Wien (AT)
Mardilovich Pavel Dr.
1040 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Patentanwälte Pinter & Weiss OG
1040 Wien (AT)

(54) Elektrochemische Ausgleichszelle

(57) Um den Wasserhaushalt in einer elektrochemischen Ausgleichszelle (40) mit wässrigem Elektrolyten auf effiziente, zuverlässige und mit wenig apparativen Aufwand verbundene Kontrolle zu kontrollieren ist vorgesehen, dass die Reaktionskammer (57) und die Ausgleichskammer (58) der zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) der Ausgleichszelle (40) unterhalb der jeweiligen Flüssigkeitsspiegeln (FS1, FS2) des Ladungsausgleichselektrolyt (44) durch zumindest eine Öffnung (56) miteinander verbunden sind, sodass Ladungsausgleichselektrolyt (44) über die zumindest eine Öffnung (56) zwischen der Reaktionskammer (57) und der Ausgleichskammer (58) hin und her fließbar ist.

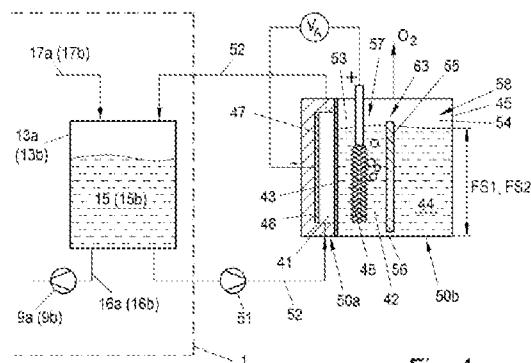


Fig. 4

Beschreibung

ELEKTROCHEMISCHE AUSGLEICHSELLE

[0001] Die gegenständliche Erfindung betrifft eine elektrochemische Ausgleichszelle zur Änderung einer Oxidationsstufe eines Elektrolyten, vorzugsweise einer Redox-Durchflussbatterie, wobei in der Ausgleichszelle eine erste Halbzelle mit einem ersten Reaktionsraum und eine zweite Halbzelle mit einem zweiten Reaktionsraum vorgesehen sind, wobei die erste Halbzelle eine erste Elektrode umfasst und die zweite Halbzelle eine zweite Elektrode umfasst und an die erste und zweite Elektrode eine elektrische Ausgleichsspannung anlegbar ist, und wobei der erste Reaktionsraum vom zweiten Reaktionsraum durch eine Membran getrennt ist und wobei im Betrieb der Ausgleichszelle der erste Reaktionsraum den Elektrolyten enthält und die erste Elektrode der ersten Halbzelle in Kontakt mit dem Elektrolyten ist und der zweite Reaktionsraum einen wässrigen Ladungsausgleichselektrolyten enthält, und wobei ein Ladungsausgleichselektrolytbehälter vorgesehen ist, der in eine Ladungsausgleichselektrolyt enthaltende Reaktionskammer und eine Ladungsausgleichselektrolyt enthaltende Ausgleichskammer aufgeteilt ist, wobei die zweite Elektrode in Kontakt mit dem Ladungsausgleichselektrolyt in der Reaktionskammer ist, sodass die Reaktionskammer den Reaktionsraum der zweiten Halbzelle ausbilde. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Regeln des Wasserhaushalts in einer solchen elektrochemischen Ausgleichszelle.

[0002] Eine Redox-Durchflussbatterie ist ein elektrochemischer Energiespeicher zur Energiespeicherung auf elektrochemischer Basis und besteht üblicherweise aus Aufbewahrungstanks zur Speicherung positiver und negativer Elektrolyten, sowie Pumpen und Leitungen zur Umwälzung der Elektrolyten durch einen oder mehrere Zellstacks, welche eine Anzahl von Einzelzellen aufweisen. Die Einzelzellen des Zellstacks werden jeweils durch eine positive Halbzelle und eine negative Halbzelle gebildet, die nebeneinanderliegend angeordnet sind, wobei die positive und negative Halbzelle einer Einzelzelle durch eine semipermeable Membran, typischerweise eine Ionenaustauschermembran, voneinander getrennt sind. Die semipermeable Membran ist beispielsweise eine Kation- und/oder Anion-Austauschmembran, z.B. Nafion®. Die positive Halbzelle enthält eine in einem Rahmen befindliche positive Elektrode, die vom positiven Elektrolyten durchströmt wird. Die negative Halbzelle enthält eine in einem Rahmen befindliche negative Elektrode, die vom negativen Elektrolyten durchströmt wird. Der positive und negative Elektrolyt werden getrennt voneinander durch die Halbzellen umgewälzt. Die positiven und negativen Elektroden sind meist als poröse Filze aus Graphit gefertigt, die vom Elektrolyten durchströmt werden können.

[0003] Zwischen einzelnen benachbarten Einzelzellen des Zellstacks sind Elektrodenplatten, beispielsweise Bipolarplatten, als Stromsammler angeordnet, welche meist aus einem Verbundmaterial aus Kohlenstoff und Kunststoff gefertigt werden. Auf den axialen Außenseiten der axial außen liegenden Einzelzellen des Zellstacks befinden sich an den Elektrodenplatten Stromabnehmer, über die ein elektrischer Kontakt nach außen geführt wird, um eine elektrische Spannung über den gesamten Zellstack abgreifen zu können (Entladen der Redox-Durchflussbatterie) oder um eine elektrische Spannung an den Zellstack anlegen zu können (Laden der Redox-Durchflussbatterie). Der Zellstack wird auf den axialen Außenseiten jeweils von einer Endplatte abgeschlossen, durch welche der Zellstack zusammengehalten wird.

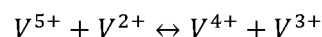
[0004] Ein Elektrolyt ist eine Flüssigkeit und umfasst im Wesentlichen ein Redoxpaar bestehend aus einem ersten Redoxelement und einem zweiten Redoxelement jeweils in Form eines redoxaktiven Elements oder Ions bzw. Kombinationen von redoxaktiven Elementen und/oder Ionen mit unterschiedlichen elektrischen Ladungen (Oxidationszahlen). Es gibt eine Vielzahl an redoxaktiven Elementen oder Ionen bzw. Kombinationen von redoxaktiven Elementen und/oder Ionen, welche in einer Redox-Durchflussbatterie als Redoxpaare eingesetzt werden können. Die Redoxelemente eines Redoxpaares sind üblicherweise in der Elektrolytflüssigkeit gelöst. Die Elektrolytflüssigkeit ist üblicherweise eine wässrige Säure, wie beispielsweise wässrige Schwefelsäure. Es sind Redox-Durchflussbatterien mit unterschiedlichsten Kombinationen von Redoxpaaren be-

kennt. Einige nicht abschließende Beispiele von bekannten Kombinationen von Redoxpaaren sind V^{2+}/V^{3+} vs. V^{4+}/V^{5+} (bei einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie), V^{2+}/V^{3+} vs. $Br/ClBr_2$, Br_2/Br^- vs. S/S^{2-} , Br/Br_2 vs. Zn^{2+}/Zn , Ce^{4+}/Ce^{3+} vs. V^{2+}/V^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Br_2/Br^- , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Cr^{3+}/Cr^{2+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} vs. Br_2/Br^- , Fe^{3+}/Fe^{2+} vs. Ti^{2+}/Ti^{4+} und andere. Die Redoxelemente können im Elektrolyten in unterschiedlichen chemischen Verbindungen enthalten sein, beispielsweise in Form von Sulfaten, wie Vanadiumsulfat, oder Chloriden, wie Vanadiumchlorid. Die vanadiumbasierte Redox-Durchflussbatterie hat hierbei die größte Verbreitung, weshalb im Weiteren, aber ohne Einschränkung der Allgemeinheit, hauptsächlich auf die Vanadium Redox-Durchflussbatterie eingegangen wird.

[0005] Bei einer Vanadium-basierten Redox-Durchflussbatterie besteht der positive Elektrolyt im geladenen Zustand aus einem Redoxpaar in Form von Vanadium mit der Oxidationszahl +4 (auch als V^{IV} oder V^{4+} bezeichnet) und Vanadium mit der Oxidationszahl +5 (auch als V^V oder V^{5+} bezeichnet). Der negative Elektrolyt besteht im geladenen Zustand aus einem Redoxpaar in Form von Vanadium mit der Oxidationszahl +2 (auch als V^{II} oder V^{2+} bezeichnet) und aus Vanadium mit der Oxidationszahl +3 (auch als V^{III} oder V^{3+} bezeichnet) - womit der negative Elektrolyt ein negativeres elektrochemisches Potential als der positive Elektrolytflüssigkeit hat.

[0006] Dieser Aufbau einer Redox-Durchflussbatterie ist hinlänglich bekannt, beispielsweise aus der WO 2018/087220 A1 oder der WO 2014/131702 A1.

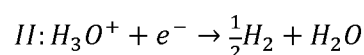
[0007] Beim Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie wird elektrische Energie an einen Verbraucher abgegeben oder von einer Energiequelle aufgenommen. Im Beispiel einer auf Vanadium basierenden Redox-Durchflussbatterie läuft folgende bekannte chemische Reaktion (Redoxreaktion) während des Ladens / Entladens in einer Einzelzelle der Redox-Durchflussbatterie ab:



[0008] Während des Ladevorgangs wird die ablaufende Reaktion mit Hilfe einer externen Stromquelle bzw. Spannungsquelle, durch die eine elektrische Spannung an eine Einzelzelle (oder den gesamten Zellstack) angelegt wird, bewirkt.

[0009] Neben den gewünschten Lade-/Entladereaktionen, können bekanntermaßen auch parasitäre Reaktionen auftreten, welche zu einem ineffektiven Lade-/Entladevorgang führen.

[0010] Neben Verunreinigungen kann vor allem die Wasserstoffreduktion in einem wässrigen Elektrolyten einen nicht unbeträchtlichen parasitären Effekt hervorrufen und führt zu einem Ungleichgewicht beim Ladevorgang, beispielsweise in der Form:



[0011] Hydronium-Ionen H_3O^+ werden dabei zu Wasserstoffgas H_2 reduziert. Verunreinigungen im Elektrolyten, wie beispielsweise Cu, Sb, Ag, Ni oder Elemente der Platingruppenmetalle, wie Pt, Pd, Ir, Rh usw., wirken als Katalysator für die Wasserstoffreduktion und verstärken den parasitären Effekt der Wasserstoffentstehung. Das führt beispielsweise beim Laden zu einer verminderten Ladung des negativen Elektrolyten.

[0012] Es ist auch möglich, dass es an beiden Elektroden zur Wasserelektrolyse des wässrigen Elektrolyten kommt, und sowohl Wasserstoffgas an der Kathode und Sauerstoffgas an der Anode entstehen.

[0013] Solche parasitären Reaktionen führen zu einem Ungleichgewicht der Ladungszustände der Ladungsträger (Redoxpaar) in den beiden Elektrolyten, und damit beispielsweise zu unterschiedlichen Verhältnissen von V^{2+}/V^{3+} und V^{4+}/V^{5+} . Das führt dazu, dass ein Elektrolyt gegenüber dem anderen Elektrolyten überladen ist. Ein Ungleichgewicht der Ladungszustände führt zu einer eingeschränkten Batteriekapazität der Redox-Durchflussbatterie und ist grundsätzlich unerwünscht. Neben einer eingeschränkten Batteriekapazität, kann ein Ungleichgewicht der Ladungszustände auch zu unerwünschter Korrosion von Teilen der Redox-Durchflussbatterie führen und einen Zellstack beschädigen.

[0014] Um ein Ladungsungleichgewicht in den Elektrolyten einer Redox-Durchflussbatterie zu

reduzieren oder auszugleichen ist es bekannt, eine Ausgleichszelle zu verwenden, in der ein überoxidierter Elektrolyt mittels einer Redoxreaktion reduziert wird, oder ein überreduzierter Elektrolyt mittels einer Redoxreaktion oxidiert wird.

[0015] US 8,877,365 B2 zeigt eine elektrochemischen Ausgleichszelle für eine Redox-Durchflussbatterie mit den Redoxelementen Fe und Cr. An der Kathodenseite der Ausgleichszelle befindet sich der negative Elektrolyt der Redox-Durchflussbatterie. Auf der Anodenseite der Ausgleichszelle ist eine Anode in wässriger Salzsäure HCl angeordnet. Die Kathodenseite ist von der Anodenseite durch eine ionenselektive Membran getrennt. Eine elektrische Spannung zwischen der Anode der Ausgleichszelle und der Kathode der Ausgleichszelle bewirkt eine Redoxreaktion. Durch die Redoxreaktion wird in der Ausgleichszelle an der Kathode im überoxidierten negativen Elektrolyten Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert. An der Anode entsteht bei der Redoxreaktion Chlorgas. Das Chlorgas wird in einer photochemischen Zelle mit dem auf der Anodenseite der Redox-Durchflussbatterie durch parasitäre Reaktion entstehenden Wasserstoffgas mittels Energieeintrag durch UV-Licht zu Salzsäure verbunden. Die Salzsäure wird auf die Anodenseite der Ausgleichszelle rückgeführt. Der Nachteil dieser Ausgleichszelle liegt einerseits am erhöhten Energieverbrauch für die Erzeugung des UV-Lichts in der photochemischen Zelle, was den Gesamtwirkungsgrad der Redox-Durchflussbatterie verringert. Andererseits kommt es im Betrieb der Ausgleichszelle unvermeidlich zu Wasserverlust der wässrigen Lösung der Säure, wodurch sich die Säurekonzentration im Elektrolyten verändert. Ein weiteres Problem einer solchen Ausgleichszelle liegt darin, dass es durch Osmose und Elektroosmose zu einem Wasseraustausch mit dem Elektrolyten auf der Kathodenseite über die Membran der Ausgleichszelle kommen kann. Diese Effekte hängen sehr stark von den aktuellen Zuständen in der Ausgleichszelle ab. Aufgrund dieses Wasseraustauschs kann es zu stark schwankenden Flüssigkeitspegeln der Elektrolyten auf den beiden Seiten der Membran kommen. Dieser Wasseraustausch kann dabei auch im Stillstand der Ausgleichszelle auftreten. Ein zu niedriger Elektrolytspiegel an einer Seite der Membran könnte dazu führen, dass ein Teil der Membranoberfläche freiliegt, was die Stromdichte in der benetzten Membran erhöht. Das kann die Membran oder andere Teile der Ausgleichszelle beschädigen. Im Extremfall kann es zu einer Unterbrechung der elektrischen Verbindung kommen, wodurch die Funktion der Ausgleichszelle unterbunden wäre. Nicht zuletzt kann es auch zu einem Überlauf des Elektrolytsystems auf einer Seite der Membran kommen. Es ist daher unerlässlich in einer elektrochemischen Ausgleichszelle mit wässrigen Elektrolyten den Wasserverbrauch auf beiden Seiten der Membran zu kontrollieren.

[0016] Es könnte beispielsweise ein separater Wassertank vorgesehen sein, der über eine Wasserpumpe mit dem Elektrolyten in einer Halbzelle der Ausgleichszelle verbunden ist, wobei die Wasserpumpe aktiv geregelt, um den Wasserhaushalt in der Ausgleichszelle unter Kontrolle zu halten. Das erhöht aber zum einen den apparativen Aufwand der Ausgleichszelle und der Redox-Durchflussbatterie und zum anderen wird die Fehleranfälligkeit durch die zusätzlichen Komponenten erhöht. Nicht zuletzt muss der Wasserstand im Wasserbehälter regelmäßig kontrolliert und gegebenenfalls nachgefüllt werden.

[0017] Ein anderer Ansatz den Wasserhaushalt in einer Ausgleichszelle zu kontrollieren, liegt darin, die Massenflüsse von Wasser in der Ausgleichszelle durch entsprechende Auslegung möglichst auszugleichen. Damit kann im Betrieb der Ausgleichszelle ein Wassergleichgewicht zwischen beiden Seiten der Membran erreicht werden. Im Stillstand der Ausgleichszelle ändern sich aber die Verhältnisse und das Wassergleichgewicht würde verloren gehen, was wiederum dazu führt, dass Wasser auf eine Seite der Membran wandert und dort den Flüssigkeitspiegel des Elektrolyten erhöht. Durch einen hinreichend großen Elektrolyttank könnte das zwar aufgefangen werden, nur würde das trotzdem zu erheblichen Volumenschwankungen der Elektrolyten auf den beiden Membranseiten führen. Der Elektrolyttank muss dabei auch erheblich überdimensioniert werden, was wiederum die Kosten für die Ausgleichszelle erhöht.

[0018] Es besteht damit Bedarf an einer effizienten, zuverlässigen und mit wenig apparativen Aufwand verbundenen Kontrolle des Wasserhaushalts einer Ausgleichszelle mit wässrigem Elektrolyten.

[0019] Das wird erfindungsgemäß damit erreicht, dass die Reaktionskammer und die Ausgleichskammer unterhalb der jeweiligen Flüssigkeitsspiegeln des Ladungsausgleichselektrolyt durch zumindest eine Öffnung miteinander verbunden sind, sodass Ladungsausgleichselektrolyt über die zumindest eine Öffnung zwischen der Reaktionskammer und der Ausgleichskammer hin und her fließbar ist.

[0020] Das ermöglicht, dass im Betrieb der Ausgleichszelle, dass ein durch Elektroosmose durch die Membran, Osmose durch die Membran und durch die aufgrund der Ausgleichspannung ablaufende Redoxreaktion in der Ausgleichszelle, die eine halbe Wasserelektrolysereaktion in der Reaktionskammer bewirkt, auftretender Wasserverlust in der Reaktionskammer zumindest teilweise dadurch ausgeglichen wird, indem Ladungsausgleichselektrolyt durch zumindest eine Öffnung, die die Reaktionskammer mit der Ausgleichskammer verbindet, von der Ausgleichskammer in die Reaktionskammer fließt, wodurch die Elektrolytkonzentration im Ladungsausgleichselektrolyt in der Reaktionskammer erhöht wird, bis sich die Richtung der Osmose durch die Membran umkehrt und Wasser durch Osmose aus dem Elektrolyten im ersten Reaktionsraum der ersten Halbzelle durch die Membran in die Reaktionskammer migriert. Das ermöglicht im Stillstand der Ausgleichszeller, dass Wasser durch Osmose aus dem Elektrolyten im ersten Reaktionsraum der ersten Halbzelle durch die Membran in die Reaktionskammer der zweiten Halbzelle migriert, wodurch das Volumen des Ladungsausgleichselektrolyt im Reaktionsraum steigt und Ladungsausgleichselektrolyt durch zumindest eine Öffnung, die die Reaktionskammer mit der Ausgleichskammer verbindet, von der Reaktionskammer in die Ausgleichskammer fließt, bis sich ein in der Reaktionskammer und der Ausgleichskammer wirkender hydrostatischer Druck ausgleicht.

[0021] Der Wasserhaushalt in der erfindungsgemäßen Ausgleichszelle regelt sich damit selbsttätig und bedarf keines aktiven Eingriffs, was die Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Regelung des Wasserhaushaltes erhöht. Zusätzlich kann der Wasserverbrauch in der Ausgleichszelle deutlich reduziert werden, was längere Betriebszeiten der Ausgleichszelle ohne Wartung ermöglicht. Nicht zuletzt kann der Ladungsausgleichselektrolytbehälter wegen der geringen Schwankungen der Flüssigkeitsspiegel auch kleiner dimensioniert werden. Mit der Erfindung wird ein hydrostatischer Osmose-Dämpfer in der Ausgleichszelle realisiert, der die Wirkung der durch Osmose getriebenen Migration von Wasser durch die Membran dämpft.

[0022] Vorteilhaft ist oberhalb des Flüssigkeitsspiegels des Ladungsausgleichselektrolyt in der Reaktionskammer ein erster Gasraum ausgebildet und oberhalb des Flüssigkeitsspiegels des Ladungsausgleichselektrolyt in der Ausgleichskammer ein zweiter Gasraum ausgebildet, wobei der erste Gasraum und der zweite Gasraum durch zumindest eine Verbindungsöffnung miteinander verbunden sind. Durch die Verbindung ist der Druck in den beiden Gasräumen in etwa gleich, womit der Austausch von Ladungsausgleichselektrolyt zwischen Reaktionsraum und Ausgleichsraum unbeeinflusst von allfälligen Druckdifferenzen zwischen den beiden Gasräumen ist. Das verbessert die Funktion der Kontrolle des Wasserhaushalts.

[0023] In einer vorteilhaften Ausgestaltung ragt im Bereich der zumindest einen Öffnung und oberhalb der Öffnung eine Wand in die Reaktionskammer und/oder in die Ausgleichskammer hinein. Die Wand verhindert, dass sich durch die Schwerkraft nach unten sinkende Sedimente oder Feststoffe im Bereich der Öffnung ablagern und die Öffnung verblocken.

[0024] Die gegenständliche Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 9 näher erläutert, die beispielhaft, schematisch und nicht einschränkend vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung zeigen. Dabei zeigt

[0025] Fig.1 das grundlegende Funktionsprinzip einer Redox-Durchflussbatterie,

[0026] Fig.2 eine Redox-Durchflussbatterie mit einem Zellstack,

[0027] Fig.3 einen Aufbau eines Zellstacks einer Redox-Durchflussbatterie,

[0028] Fig.4 eine erfindungsgemäße Ausgleichszelle,

[0029] Fig.5 mögliche Massenflüsse in einer Ausgleichszelle, die zu Wasserverlust führen können,

- [0030] Fig.6 die Verhältnisse in einer erfindungsgemäßen Ausgleichszelle im Betrieb der Ausgleichszelle,
- [0031] Fig.7 die Verhältnisse in einer erfindungsgemäßen Ausgleichszelle im Stillstand der Ausgleichszelle,
- [0032] Fig.8 eine alternative Ausführung einer erfindungsgemäßen Ausgleichszelle und
- [0033] Fig.9 eine erfindungsgemäße Ausgleichszelle mit einer Wand über der Öffnung.

[0034] Fig. 1 zeigt einen schematischen Aufbau einer Redox-Durchflussbatterie 1 anhand einer Einzelzelle 2 eines Zellstacks 10, um das hinlänglich bekannte Funktionsprinzip einer Redox-Durchflussbatterie 1 zu erläutern. Zur besseren Erklärung und Darstellung wird in Fig.1 nur eine Einzelzelle 2 eines Zellstacks 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 gezeigt, wobei ein Zellstack 10 in der Regel eine Vielzahl von Einzelzellen 2 aufweisen wird, die im Zellstack 10 nebeneinander angeordnet sind.

[0035] Eine Einzelzelle 2 besteht aus zwei Halbzellen 2a, 2b, die einen positiven Reaktionsraum 3a und einen negativen Reaktionsraum 3b ausbilden, wobei die beiden Halbzellen 2a, 2b bzw. der positive Reaktionsraum 3a und der negative Reaktionsraum 3b durch eine semipermeable, insbesondere ionenselektive, Membran 4 getrennt sind. Die Reaktionsräume 3a, 3b werden beispielsweise in Ausnehmungen 6a, 6b von Rahmen 5a, 5b ausgebildet. In den Rahmen 6a, 6b bzw. in den Reaktionsräumen 3a, 3b bzw. in den Ausnehmungen 6a, 6b ist jeweils eine Elektrode 7a, 7b angeordnet, die in Kontakt mit dem jeweiligen in der Halbzelle 2a, 2b befindlichen Elektrolyten 15a, 15b ist. Die Ausnehmungen 6a, 6b und gegebenenfalls die darin angeordneten Elektroden 7a, 7b einer Einzelzelle 2 werden von Elektrolyten 15a, 15b mit unterschiedlicher elektrischer Ladung (positiver und negativer Elektrolyt) durchströmt. In jedem der Elektrolyten 15a, 15b ist ein Redoxpaar mit bestimmten, zeitlich veränderlichen Konzentrationen (abhängig vom Ladezustand) an Redoxelementen enthalten. Die semipermeable, insbesondere ionenselektive, Membran 4 kann beispielsweise aus mit Sulfonaten modifizierten Polytetrafluorethen (PTFE), mit Handelsnamen Nafion™, ausgestaltet sein und ermöglicht Ionen einen Ladungsausgleich zwischen positivem Reaktionsraum 3a und negativem Reaktionsraum 3b (bzw. zwischen den darin enthaltenen Elektrolyten 15a, 15b). In einer Redox-Durchflussbatterie 1 sind auch Stromanschlüsse 11, 12 vorgesehen, um eine am Zellstack 10 anliegende elektrische Zellstackspannung V_Z über einen Verbraucher 14 abzugreifen (Entladen der Redox-Durchflussbatterie 1) oder um an den Zellstack 10 eine elektrische Zellstackspannung V_Z anzulegen (Laden der Redox-Durchflussbatterie 1).

[0036] Ein elektrischer Verbraucher 14 kann jegliche Form aufweisen. Auf Basis des Bedarfs an elektrischer Spannung, Strom oder Leistung des elektrischen Verbrauchers 14 kann ein Zellstack 10 in einer Redox-Durchflussbatterie 1 ausgebildet sein, um die nötige elektrische Spannung und/oder den nötigen elektrischen Strom bereitzustellen. Oftmals werden Redox-Durchflussbatterien 1 als stationäre Energiespeicher eingesetzt, um beispielsweise als Notstromsysteme für Industrieanlagen, Speichersysteme für erneuerbare Energie (Photovoltaik, Windkraft) und Ähnlichem zu dienen. Folglich kann der Fachmann je nach Anwendungsfall einen Zellstack 10, oder auch einen parallele und/oder serielle Verschaltung mehrerer Zellstacks, und Redoxpaare in einer Redox-Durchflussbatterie 1 auslegen oder auswählen.

[0037] Die Elektrolyten 15a, 15b sind in Aufbewahrungstanks 13a, 13b gelagert und werden von dort mittels Umwälzpumpen 9a, 9b durch den Zellstack 10, konkret jeweils durch eine Halbzelle 2a, 2b einer Einzelzelle 2 des Zellstacks 10, umgewälzt. Hierfür sind auch pro Elektrolyt 15a, 15b eine Zuführleitung 16a, 16b und eine Abführleitung 17a, 17b vorgesehen, die über Elektrolytan-schlüsse 22a, 22b, 23a, 23b mit zugehörigen Elektrolytkanälen 18a, 18b, 19a, 19b (siehe Fig.3) im Zellstack 10 verbunden sind.

[0038] In einem Zellstack 10 mit mehreren nebeneinander angeordneten Einzelzellen 2 ist zwischen zwei benachbarten Einzelzellen 2 jeweils eine Elektrodenplatte 8, wie eine Bipolarplatte, angeordnet. An den äußeren Enden des Zellstacks 10 kann jeweils ein Stromanschluss 11, 12 an den äußeren Elektrodenplatten 8 oder an den äußeren Halbzellen 2a, 2b (bzw. Elektroden 7a,

7b) des Zellstacks 10 anliegen, der von außen elektrisch kontaktiert werden kann.

[0039] Der typische Aufbau eines Zellstacks 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 wird mit Bezugnahme auf Figs.2 und Fig.3 näher erläutert.

[0040] Ein Zellstack 10 einer Redox-Durchflussbatterie 1 umfasst zumindest eine Einzelzelle 2, in der Regel eine Mehrzahl von Einzelzellen 2, die wiederum jeweils aus zwei Rahmen 5a, 5b von Halbzellen 2a, 2b gebildet werden. Ein Rahmen 5a, 5b ist vorzugsweise aus einem Kunststoff, wie ein Elastomer, wie z.B. ein polyolefinisch thermoplastisches Elastomer (TPE oder TPO), wie z.B. Santoprene®, oder ein thermoplastisches Vulkanat (TPV), gefertigt, insbesondere in einem Spritzgießverfahren. In Stackrichtung R (in Richtung in der die Einzelzellen 2a, 2b nebeneinander angeordnet sind) zwischen zwei Rahmen 5a, 5b einer Einzelzelle 2 ist im Zellstack 10 jeweils eine semipermeable Membran 4, typischerweise eine Ion-Austauschmembran (entweder Kation- oder Anion-Austauschmembran, z.B. Nafion®) angeordnet. Die Membran 4 trennt die Reaktionsräume 3a, 3b, Ausnehmungen 6a, 6b der Halbzellen 2a, 2b einer Einzelzelle 2, die darin angeordneten Elektroden 7a, 7b und die darin befindlichen Elektrolytflüssigkeiten 15a, 15b. Zwischen zwei in Stackrichtung R benachbarten Einzelzellen 2 ist im Zellstack 10 jeweils eine Elektrodenplatte 8, z.B. eine bipolare Platte, angeordnet. Die Elektrodenplatte 8 ist, wie in Fig.3 dargestellt, in einander zugewandten Vertiefungen 32 in den Rahmen 5a, 5b eingelegt. Die Rahmen 5a, 5b haben zentrale, in Stackrichtung R durchgehende Ausnehmungen 6a, 6b, die jeweils einen Reaktionsraum 3a, 3b ausbilden und in denen jeweils Elektroden 7a, 7b, z.B. Matten aus Karbonfasern, angeordnet sind, wie in Fig.3 dargestellt.

[0041] Durch die Ausnehmungen 6a, 6b in den Rahmen 5a, 5b werden die elektrisch unterschiedlich geladene Elektrolyten 15a, 15b durch die Einzelzellen 2 gepumpt, wobei die Elektrode 7a, 7b jeder Halbzelle 2a, 2b einer Einzelzelle 2 von einem Elektrolyt 15a, 15b mit unterschiedlicher elektrischer Ladung durchströmt wird. Die Elektrolyten 15a, 15b werden von außen über Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b zugeführt und abgeführt und werden dann intern über ein in den Rahmen 5a, 5b vorgesehenes Elektrolytkanalsystem mit Elektrolytkanälen 18a, 18b, 19a, 19b verteilt. Die Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b sind beispielsweise an einer Endplatte 24 des Zellstacks 10 vorgesehen, wie in Fig.3 dargestellt, wobei auch andere Anordnungen der Elektrolytanschlüsse 22a, 22b, 23a, 23b, beispielsweise an einen Endrahmen 20, möglich sind.

[0042] Der Zellstack 10 kann in Stackrichtung R an den beiden axialen Enden durch jeweils einen Endrahmen 20 abgeschlossen sein. Im Endrahmen 20, z.B. in einer Ausnehmung an einer Stirnseite des Endrahmens 20, ist ein elektrisch leitender Stromabnehmer 21 angeordnet, der mit einem nach außen geführten elektrischen Stromanschluss 11, 12 verbunden ist. Der Stromabnehmer 21 liegt in der dargestellten Ausführung an der letzten Elektrodenplatte 8 der letzten Einzelzelle 2 an, um einen elektrischen Kontakt herzustellen. Der Stromabnehmer 21 oder ein Stromanschluss 11, 12 könnte aber auch anders ausgeführt sein. Ebenso könnte im Zellstack 10 der Endrahmen 20 entfallen.

[0043] Der Zellstack 10 wird in gezeigten Ausführungsbeispiel zwischen zwei starren Endplatten 24 angeordnet und durch Spannmittel 25 zusammengepresst. Die Spannmittel 25 sind beispielsweise mit durchreichenden Bolzen 26, Muttern 27, Beilagscheiben 28 und Federn 29 ausgeführt, wie in Fig.2 dargestellt. Der Zellstack 10 kann aber auch auf andere Weise zusammengehalten sein, insbesondere kann das Spannmittel 25 anders ausgeführt sein. Die beiden Endplatten 24 können auch zwischen zwei Druckplatten 30 angeordnet sein, die durch das Spannmittel 25 zusammengedrückt werden, wie in Fig.2 dargestellt. Um ein Setzen der Rahmen 5a, 5b durch den Anpressdruck des Spannmittels 25 zu verhindern, kann zwischen den Endplatten 24 auch ein Abstandshalter 31 vorgesehen sein.

[0044] Die gegenständliche Erfindung ist aber nicht auf eine bestimmte Ausführung einer Halbzelle 2a, 2b, einer Einzelzelle 2, eines Zellstacks 10 oder der Redox-Durchflussbatterie 1 beschränkt. Ebenso wenig ist die Erfindung auf einen bestimmten Elektrolyten 15a, 15b oder auf bestimmte Redoxelemente in den Elektrolyten 15a, 15b beschränkt. Die obigen Ausführungen zu einer Redox-Durchflussbatterie 1 dienen lediglich dem Verständnis der Erfindung.

[0045] In weiterer Folge wird die Erfindung ohne Einschränkung der Allgemeinheit am Beispiel einer Vanadium Redox-Durchflussbatterie 1 beschrieben, wobei als Redoxelemente in beiden Elektrolyten 15a, 15b Vanadium V in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorhanden sind.

[0046] Wie bereits eingangs ausgeführt, kommt es im Betrieb einer Redox-Durchflussbatterie 1 aufgrund parasitärer Abläufe oder parasitärer chemischer Reaktionen zu einem Ladungsungleichgewicht in den wässrigen Elektrolyten 15a, 15b, sodass einer der Elektrolyten 15a, 15b gegenüber dem anderen Elektrolyten 15a, 15b elektrisch überladen oder unterladen ist. Das führt beispielsweise dazu, dass der positive Elektrolyt 15a überladen ist und der negative Elektrolyt 15b unterladen ist, womit das Gesamtsystem überoxidiert ist. Oder der negative Elektrolyt 15b ist überladen und der positive Elektrolyt 15a ist unterladen, womit das Gesamtsystem überreduziert ist. Um ein derartiges Ladungsungleichgewicht zu beheben, muss die Oxidationsstufe zumindest eines der Elektrolyten 15a, 15b geändert werden. D.h., dass ein Elektrolyt 15a, 15b entweder chemisch reduziert oder chemisch oxidiert werden muss, um dessen Oxidationsstufe zu ändern.

[0047] Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Veränderung der Oxidationsstufe eines Elektrolyten 15a, 15b mittels einer elektrochemischen Ausgleichszelle 40 mit Kontrolle des Wasserhaushaltes. In der elektrochemischen Ausgleichszelle 40 läuft im Betrieb eine Redoxreaktion, die einen der wässrigen Elektrolyten 15a, 15b je nach Bedarf entweder chemisch oxidiert oder chemisch reduziert.

[0048] Fig.4 zeigt eine elektrochemische Ausgleichszelle 40 zur Änderung einer Oxidationsstufe eines Elektrolyten 15a, 15b einer Redox-Durchflussbatterie 1 gemäß der Erfindung. Im gezeigten Ausführungsbeispiel ist beispielsweise der positive Elektrolyt 15a überladen (überoxidiert) und wird in der elektrochemischen Ausgleichszelle 40 chemisch reduziert. Es wäre aber auch denkbar, dass der positive Elektrolyt 15a überreduziert ist und in der elektrochemischen Ausgleichszelle 40 chemisch oxidiert wird.

[0049] Die Ausgleichszelle 40 besteht aus einer ersten elektrochemischen Halbzelle 50a mit einem ersten Reaktionsraum 41 und einer zweiten elektrochemischen Halbzelle 50b mit einem zweiten Reaktionsraum 42, die durch eine Membran 43 voneinander getrennt sind.

[0050] Die Membran 43 ist eine semipermeable, insbesondere ionenselektive, Membran und kann beispielsweise aus mit Sulfonaten modifizierten Polytetrafluorethen (PTFE), mit Handelsnamen Nafion™, gefertigt sein. Die Membran 43 ermöglicht Ionen einen Ladungsausgleich zwischen dem ersten Reaktionsraum 41 und dem zweiten Reaktionsraum 42 (bzw. zwischen den darin enthaltenen Elektrolyten).

[0051] Die erste elektrochemische Halbzelle 50a kann wie eine Durchfluss-Halbzelle 2a, 2b des Zellstacks der Redox-Durchflussbatterie 1 ausgeführt sein und einen Rahmen 46 umfassen, der den ersten Reaktionsraum 41 ausbildet. Der Rahmen 46 ist beispielsweise aus Kunststoff gefertigt. Die erste Halbzelle 50a kann aber auch beliebig anders ausgeführt sein, insbesondere auch in einer anderen Ausführung als einer Durchfluss-Halbzelle.

[0052] Im ersten Reaktionsraum 41 der ersten elektrochemischen Halbzelle 50a ist der Elektrolyt 15a, 15b enthalten, dessen Oxidationsstufe in der elektrochemischen Ausgleichszelle 40 geändert werden soll.

[0053] In der ersten elektrochemischen Halbzelle 50a ist eine erste Elektrode 47 angeordnet, beispielsweise in einer Ausnehmung im Rahmen 46. Die erste Elektrode 47 ist in Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten 15a, 15b im ersten Reaktionsraum 41.

[0054] Der Elektrolyt 15a, 15b wird vorzugsweise durch den ersten Reaktionsraum 41 umgewälzt, entweder permanent oder intermittierend, wenn die elektrochemische Ausgleichszelle 40 in einer Redox-Durchflussbatterie 1 integriert ist, um die Ladung in den Elektrolyten 15a, 15b bedarfsweise auszugleichen. Hierfür kann eine Umwälzpumpe 51 vorgesehen sein, die in einer Elektrolytleitung 52 angeordnet ist. Die Elektrolytleitung 52 ist mit einem Elektrolyttank 13a, 13b der Redox-Durchflussbatterie 1 verbunden, in dem der Elektrolyt 15a, 15b gespeichert ist. Anstelle einer separaten Umwälzpumpe 51, könnte aber auch die ohne vorhanden Umwälzpumpe 9a, 9b der Redox-Durchflussbatterie 1 verwendet werden. Für die Aufbereitung eines Elektrolyten

15a, 15b, beispielsweise zur späteren Verwendung in einer Redox- Durchflussbatterie 1, in einer elektrochemischen Ausgleichszelle 40 muss der Elektrolyt 15a, 15b aber nicht zwingend umgewälzt werden. Insbesondere in einer solchen Ausführung könnte die erste elektrochemische Halbzelle 50a der elektrochemischen Ausgleichszelle 40 auch wie eine nachfolgend beschriebene zweite elektrochemische Halbzelle 50b ausgeführt sein.

[0055] Die zweite elektrochemische Halbzelle 50b umfasst einen Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45, in dem Ladungsausgleichselektrolyt 44 enthalten ist. Eine zweite Elektrode 48 ist zumindest teilweise im Ladungsausgleichselektrolyt 44 im Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 angeordnet. Der Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 bildet damit den zweiten Reaktionsraum 42 der zweiten elektrochemischen Halbzelle 50b aus. Die zweite Elektrode 50b ist in Kontakt mit dem Ladungsausgleichselektrolyt 44 im Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45.

[0056] An die beiden Elektroden 47, 48 wird eine elektrische Spannung V_A angelegt, um die Redoxreaktion für die Änderung der Oxidationsstufe des Elektrolyten 15a, 15b zu treiben. Als Spannung wird beispielsweise eine Gleichspannung in Höhe von 5V bis 12V angelegt. Eine Elektrode 47 dient damit als Kathode und die andere Elektrode 48 als Anode, wobei die Polarität auch umgekehrt sein kann.

[0057] Eine Elektrode 47, 48 kann beliebig ausgeführt sein, beispielsweise flächig oder als Stabelektrode oder als Gitterelektrode.

[0058] Der Ladungsausgleichselektrolyt 44 kann im einfachsten Fall Wasser sein. Für ein effizienter ablaufendes Verfahren zum Ladungsausgleich wird jedoch eine wässrige Lösung einer ionischen Substanz verwendet, beispielsweise eine wässrige Natriumchlorid (NaCl) oder Natriumhydroxid (NaOH) Lösung oder ein saurer oder basischer Ladungsausgleichselektrolyt 44 verwendet, weil das die elektrische Leitfähigkeit des Ladungsausgleichselektrolyten 44 erhöht. Der Ladungsausgleichselektrolyt 44 ist beispielsweise Schwefelsäure H_2SO_4 in wässriger Lösung, beispielsweise mit einer Konzentration von 2 bis 16 M(ol)/l(iter), typisch 3 M/l oder 6 M/l. Der Ladungsausgleichselektrolyt 44 ist damit im allgemeinsten Fall Ionen enthaltendes Wasser. Die Konzentration der Ionen bestimmt die Elektrolytkonzentration. Der Ladungsausgleichselektrolyt 44 umfasst vorzugsweise keine Redoxelemente (wie Vanadium), die im Elektrolyten 15a, 15b, dessen Oxidationsstufe geändert werden soll, enthalten sind, um die Wasserelektrolyse effizient zu betreiben.

[0059] In der Ausgleichszelle 40 findet eine Redoxreaktion statt, wobei bei anliegender Ausgleichsspannung V_A in der Halbzelle 50b mit dem Ladungsausgleichselektrolyt 44 eine halbe Elektrolysereaktion einer Wasserelektrolyse stattfindet und in der Halbzelle 50a mit dem Elektrolyten 15a, 15b eine chemische Oxidation oder Reduktion des Elektrolyten 15a, 15b.

[0060] Bei einer chemischen Reduktion eines überoxidierten Elektrolyten 15a, 15b läuft in der Halbzelle 50b mit einem sauren Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ ab und bei einem basischen Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2OH^- \rightarrow 2H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$. Als Gegenreaktion läuft in der anderen Halbzelle 50a bei Annahme eines auf Vanadium basierenden Elektrolyten 15a, 15b mit einem sauren Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2V^{3+} + 2e^- \rightarrow 2V^{2+}$ ab und bei einem basischen Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2VO^{2+} + 2e^- \rightarrow 2VO_2^+$. In beiden Fällen wird der Elektrolyt 15a, 15b folglich chemisch reduziert.

[0061] Bei einer chemischen Oxidation eines überreduzierten Elektrolyten 15a, 15b läuft in der Halbzelle 50b mit einem sauren Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ab und bei einem basischen Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$. Als Gegenreaktion läuft in der anderen Halbzelle 50a bei Annahme eines auf Vanadium basierenden Elektrolyten 15a, 15b mit einem sauren Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2VO_2^+ \rightarrow 2VO^{2+} + 2e^-$ ab und bei einem basischen Ladungsausgleichselektrolyten 44 die chemische Reaktion $2V^{2+} \rightarrow 2V^{3+} + 2e^-$. In beiden Fällen wird der Elektrolyt 15a, 15b folglich chemisch oxidiert. Die Polarität der Ausgleichsspan-

nung V_A ist hierbei umgekehrt.

[0062] Es ist ersichtlich, dass in der Halbzelle 50b mit dem Ladungsausgleichselektrolyten 44 nur eine halbe Wasserelektrolyse stattfindet unter Bildung von entweder Sauerstoff O_2 oder Wasserstoff H_2 . Es wird aber nicht gleichzeitig Sauerstoff O_2 und Wasserstoff H_2 erzeugt. In der Halbzelle 50a, 50b mit dem Elektrolyten 15a, 15b findet anstelle der anderen Hälfte der Wasserelektrolyse die chemische Reduktion oder Oxidation des Elektrolyten 15a, 15b statt. Bei Verwendung von Ladungsausgleichselektrolyten 44 auf anderer chemischer Basis, wie beispielsweise bei Verwendung von Halogeniden, können aber auch andere Gase gebildet werden, wie beispielsweise Chlorgas.

[0063] In Fig.5 sind zur Erläuterung der grundlegenden Probleme mit dem Wasserhaushalt der Ausgleichszelle 40 und der Erfindung die wesentlichen Mechanismen dargestellt, die den Wasserhaushalt der Ausgleichszelle 40 beeinflussen. Unter Wasserhaushalt wird insbesondere der Wasseranteil, sowie die dynamische Änderung des Wasseranteils, in den an der Redoxreaktion beteiligten Elektrolyten 15a, 15b und Ladungsausgleichselektrolyt 44 verstanden.

[0064] In der Ausgleichszelle 40 läuft die Redoxreaktion mit der halben Wasserelektrolyse des Ladungsausgleichselektrolyt 44, wodurch im zweiten Reaktionsraum 42 an der zweiten Halbzelle 50b gasförmiger Sauerstoff O_2 (wie im Beispiel der Fig.4 und Fig.5) oder Wasserstoff H_2 entsteht. Die bei der Wasserelektrolyse entstehenden Ionen H^+ (wie im Beispiel der Fig.4 und Fig.5) oder OH^- wandern durch die semipermeable Membran 43 in den ersten Reaktionsraum 41 der ersten Halbzelle 50a. Damit geht im zweiten Reaktionsraum 42 Wasser durch die halbe Wasserelektrolyse verloren, was durch den Pfeil WE angedeutet ist. Ein weiterer Teil des Wassers im zweiten Reaktionsraum 42 kann durch Verdunstung verloren gehen, was durch den Pfeil E angedeutet ist. Verdunstung E muss aber nicht zwingend auftreten. Aufgrund der an die Elektroden 47, 48 angelegte Ausgleichsspannung V_A entsteht ein elektrisches Feld, das zu Elektroosmose über die Membran 43 führt, wodurch Wasser aus dem zweiten Reaktionsraum 42 durch die Membran 43 in den ersten Reaktionsraum 41 wandert, was durch den Pfeil EO angedeutet ist. Bei umgekehrter Polarität der Ausgleichsspannung V_A kann die Richtung der Elektroosmose auch umgekehrt sein, was in Fig.5 gestrichelt angedeutet ist. Nicht zuletzt findet über die Membran 43 auch Osmose statt. Durch Osmose fließt Wasser durch die semipermeable Membran 43 in Richtung der höheren Teilchenkonzentration, um einen Konzentrationsausgleich zu schaffen. Osmose kann daher grundsätzlich in beide Richtungen stattfinden, was durch den Doppelpfeil O angedeutet ist. Die Pfeile WE, E, EO, O stellen damit Massenflüsse dar, die den Wasserhaushalt in der Ausgleichszelle 40 beeinflussen. Diese Massenflüsse sind aber abhängig von den Betriebsbedingungen in der Ausgleichszelle 40, wie beispielsweise dem fließenden elektrischen Strom i , dem Säuregehalt (Basengehalt) im Elektrolyten 15a, 15b und Ladungsausgleichselektrolyt 44, einer Temperatur usw. Diese Massenflüsse führen auch dazu, dass die Flüssigkeitsspiegel in den beiden Halbzellen 50a, 50b, insbesondere im zweiten Reaktionsraum 42 der zweiten Halbzelle 50b, stark schwanken können.

[0065] Wenn die Ausgleichszelle 40 nicht in Betrieb ist, wenn also die Ausgleichsspannung $V_A=0$ ist, dann kann trotzdem zumindest Osmose O stattfinden. Auch eine Verdunstung E ist grundsätzlich möglich. Damit kann im Stillstand der Ausgleichszelle 40 aufgrund der Osmose, Wasser aus dem Elektrolyten 15a, 15b in den zweiten Reaktionsraum 42 wandern oder Wasser aus dem zweiten Reaktionsraum 42 in den Elektrolyten 15a, 15b wandern. Somit ist auch bei Stillstand der Ausgleichszelle 40 ein stark schwankender Flüssigkeitspegel im zweiten Reaktionsraum 42 zu erwarten.

[0066] Zur Kontrolle des Wasserhaushaltes der Ausgleichszelle 40 wird der Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 erfindungsgemäß in eine Reaktionskammer 57 und in eine Ausgleichskammer 58 geteilt. In beiden Kammern 57, 58 ist Ladungsausgleichselektrolyt 44 enthalten, sodass sich in beiden Kammern 57, 58 jeweils ein Flüssigkeitsspiegel FS1, FS2 einstellt. In der Reaktionskammer 57 ist die zweite Elektrode 48 im Ladungsausgleichselektrolyt 44 angeordnet und bildet damit im Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 den Reaktionsraum 42 der zweiten Halbzelle 50b aus. Der Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 ist mit der Memb-

ran 43 in Kontakt. Die Reaktionskammer 57 und die Ausgleichskammer 58 im Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 sind, vorzugsweise im unteren (in Richtung der Schwerkraft) Bereich des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45, durch eine Öffnung 56 miteinander verbunden, sodass im Normalfall nur über die Öffnung 56 ein Austausch der Ladungsausgleichselektrolyten 44 zwischen der Reaktionskammer 57 und der Ausgleichskammer 58 stattfindet. Die Öffnung 56 könnte aber auch weiter oben angeordnet sein. Es ist auch denkbar, mehrere Öffnungen 56 (in Richtung der Schwerkraft) übereinander anzuordnen. Die Öffnung 56 ist jedenfalls unterhalb des Flüssigkeitsspiegels FS1 in der Reaktionskammer 57 und unterhalb des Flüssigkeitsspiegels FS2 in der Ausgleichskammer 58 angeordnet, um einen Ausgleich des Ladungsausgleichselektrolyten 44 zu ermöglichen.

[0067] In der Ausführung nach Fig.4 erfolgt die Trennung des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 durch eine Trennwand 55 im Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45. Die Öffnung 56 ist in der Trennwand 55 vorgesehen, vorzugsweise im unteren (in Richtung der Schwerkraft) Bereich der Trennwand 55.

[0068] In einer Ausführung mit einer Trennwand 55 könnte die der Reaktionskammer 57 zugewandte Seite der Trennwand 55, die in Kontakt mit dem Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 ist, als zweite Elektrode 48 ausgebildet sein.

[0069] Die Öffnung 56 kann als Bohrung, Schlitz, mehrere Bohrungen, mehrere Schlitze usw. ausgeführt sein.

[0070] Im nachfolgenden wird die Wirkung der Trennung des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 in zwei durch eine Öffnung 56 miteinander verbundenen Kammern 57, 58 erläutert.

[0071] Es wird in der folgenden Überlegung davon ausgegangen, dass die Ausgleichszelle 40 im Betrieb ist, eine Ausgleichsspannung V_A anliegt und die Redoxreaktion läuft. Wenn die auftretenden Massenflüsse einen Verlust von Wasser in der Reaktionskammer 57 zur Folge haben, wird aufgrund des wirkenden hydrostatischen Druckes des Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Ausgleichskammer 58 Ladungsausgleichselektrolyt 44 aus der Ausgleichskammer 58 durch die Öffnung 56 in die erste Kammer 57 strömen (Fig.6), um den Verlust auszugleichen. Das bringt aber nicht nur zusätzliches Wasser in die Reaktionskammer 57 ein, sondern auch eine zusätzliche Menge der im Wasser des Ladungsausgleichselektrolyt 44 gelösten Substanz (Säure, wie Schwefelsäure, oder Base). Wenn immer mehr Wasser in der Reaktionskammer 57 in Richtung des Elektrolyten 15a, 15b in der Reaktionskammer 41 der ersten Halbzelle 50a verloren geht, erhöht sich die Elektrolytkonzentration im Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57. Damit kann sich die Richtung der Osmose in Richtung der Reaktionskammer 57 umkehren oder die osmotische Migration von Wasser aus dem Elektrolyten 15a, 15b in die Reaktionskammer 57 vergrößert sich. Das verlangsamt zuerst den Wasserverlust in der Reaktionskammer 57 und gleicht dann den Wasserverlust aus, bis sich ein Gleichgewicht einstellt.

[0072] Im Stillstand der Ausgleichszelle 40 ist Osmose, abgesehen von einem möglichen Verlust durch Verdunstung, die einzige (maßgebliche) treibende Kraft der Wassermigration. Kommt es beim Abschalten der Ausgleichszelle 40 zu einem Wasserverlust aus der Reaktionskammer 57 in den Elektrolyten 15a, 15b wird dieser Verlust durch den oben erklärten Mechanismus ausgeglichen. Migriert beim Abschalten der Ausgleichszelle 40 Wasser aufgrund Osmose aus dem Elektrolyten 15a, 15b in die Reaktionskammer 57 erhöht sich das Volumen des Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 und die Elektrolytkonzentration sinkt, wodurch die Dichte des Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der ersten Kammer 57 sinkt. Eine gewisse Menge des Ladungsausgleichselektrolyt 44 der Reaktionskammer 57 wird in die Ausgleichskammer 58 strömen (Fig.7), bis sich ein hydrostatisches Gleichgewicht zwischen der Reaktionskammer 57 und Ausgleichskammer 58 einstellt.

[0073] In der Ausgleichszelle 40 werden damit sowohl im Betrieb der Ausgleichszelle 40, als auch im Stillstand der Ausgleichszelle 40 unterschiedliche und sich dynamisch verändernde Flüssigkeitsspiegel FS1, FS2 der Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 und der Ausgleichskammer 58 einstellen, wie in Fig.6 und Fig.7 gezeigt. Das erfolgt im Wesentlichen

aufgrund der unterschiedlichen Dichten der Ladungsausgleichselektrolyten 44 in der Reaktionskammer 57 und Ausgleichskammer 58, aufgrund unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen des Ladungsausgleichselektrolyt 44 und aufgrund des wirkenden hydrostatischen Druckes, der bekanntermaßen von der Dichte abhängig ist.

[0074] Erfindungsgemäß kann sich die Elektrolytkonzentration im Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 stark ändern, der Flüssigkeitsspiegel FS1 in der Reaktionskammer 57 wird aber nur gering schwanken. Um diesen Effekt besonders gut auszunutzen, ist es vorteilhaft, wenn im Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 das Volumen für den Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 kleiner als das Volumen für den Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Ausgleichskammer 58 ist. Je kleiner das Verhältnis des Volumens für den Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Reaktionskammer 57 zum Volumen für den Ladungsausgleichselektrolyt 44 in der Ausgleichskammer 58 ist, umso geringere Schwankungen der Flüssigkeitsspiegel FS1, FS2 sind zu erwarten.

[0075] Der Wasserhaushalt in der Ausgleichszelle 40 regelt sich damit selbsttätig und bedarf keines aktiven Eingriffs. Zusätzlich kann der Wasserverbrauch in der Ausgleichszelle 40 deutlich reduziert werden, was längere Betriebszeiten der Ausgleichszelle 40 ohne Wartung ermöglicht. Nicht zuletzt kann der Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 wegen der geringen Schwankungen der Flüssigkeitsspiegel FS1, FS2 auch kleiner dimensioniert werden.

[0076] Um eine möglichst unbeeinflusste Einstellung der Flüssigkeitsspiegel FS1, FS2 des Ladungsausgleichselektrolyt 44 zu erreichen, ist es vorteilhaft, wenn der auf den Ladungsausgleichselektrolyt 44 in den beiden Kammern 57, 58 wirkende Gasdruck in etwa gleich ist.

[0077] In der Ausführung der Fig.4 sind die Reaktionskammer 57 und die Ausgleichskammer 58 in einem gemeinsamen Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 vorgesehen, wobei im Betrieb der Ausgleichszelle 40 oberhalb des jeweiligen Flüssigkeitsspiegels FS1, FS2 der Ladungsausgleichselektrolyten 44 in der Reaktionskammer 57 und der Ausgleichskammer 58 jeweils ein von Ladungsausgleichselektrolyten 44 freier Gasraum 53, 54 ausgebildet ist. Die beiden Gasräume 53, 54 sind über eine Verbindungsöffnung 63 miteinander verbunden, indem sich die Trennwand 55 nicht über die gesamte Höhe des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 erstreckt. Die Trennwand 55 erstreckt sich in dieser Ausführung aber zumindest über (in Richtung der Schwerkraft) den jeweiligen maximal zu erwartenden Flüssigkeitsspiegeln FS1, FS2 der Ladungsausgleichselektrolyten 44 in der Reaktionskammer 57 und der Ausgleichskammer 58. Es könnte aber auch eine sich über die ganze Höhe des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 erstreckende Trennwand 55 vorgesehen sein, in der im Bereich der Gasräume 53, 54 eine Verbindungsöffnung 63 vorgesehen ist, die die beiden Gasräume 53, 54 miteinander verbindet. Die die Gasräume 53, 54 verbindende Verbindungsöffnung 63 ist aber zumindest über (in Richtung der Schwerkraft) den jeweiligen maximal zu erwartenden Flüssigkeitsspiegeln FS1, FS2 der Ladungsausgleichselektrolyten 44 in der Reaktionskammer 57 und der Ausgleichskammer 58 angeordnet. Mit diesen Ausführungen der Aufteilung des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 in Reaktionskammer 57 und Ausgleichskammer 58 wird sichergestellt, dass die Drücke in den beiden Gasräumen 53, 54 in etwa gleich sind. Im Normalfall findet über die Gasräume 53, 54 kein Ausgleich der Ladungsausgleichselektrolyten 44 zwischen der Reaktionskammer 57 und der Ausgleichskammer 58 statt.

[0078] Fig.8 zeigt eine andere mögliche Ausgestaltung des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45. Der Ladungsausgleichselektrolytbehälter 45 umfasst in dieser Ausführung einen ersten Behälter 45a, der Ladungsausgleichselektrolyt 44 enthält, und einen zweiten Behälter 45b, der Ladungsausgleichselektrolyt 44 enthält. Der erste Behälter 45a bildet die Reaktionskammer 57 aus und der zweite Behälter 45b die Ausgleichskammer 58. Die Reaktionskammer 57 und die Ausgleichskammer 58 sind somit durch die separaten Behälter 45a, 45b voneinander getrennt. Der erste Behälter 45a und der zweite Behälter 45b sind unterhalb der jeweiligen Flüssigkeitsspiegel FS1, FS2 des Ladungsausgleichselektrolyt 44, vorzugsweise im unteren (in Richtung der Schwerkraft) Bereich des jeweiligen Behälters 45a, 45b, durch zumindest eine Leitung 60 miteinander verbunden, wobei die zumindest eine Leitung 60 die zumindest eine Öffnung 56 aus-

bildet. Die Wirkung und die Funktion der Ausgleichszelle 40, insbesondere der selbsttätigen Regelung des Wasserhaushaltes, bleibt dabei aber unberührt.

[0079] In jedem Behälter 45a, 45b ist im Betrieb der Ausgleichszelle 40 oberhalb des jeweiligen Flüssigkeitsspiegels FS1, FS2 des Ladungsausgleichselektrolyt 44 ein Gasraum 53, 54 ausgebildet. Um die Drücke darin in etwa auszugleichen, sind die Gasräume 53, 54 über zumindest eine Gasleitung 62, die die Verbindungsöffnung 63 ausbildet, miteinander verbunden.

[0080] In der Ausführung des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 der Fig.9 ist im Bereich der zumindest einen Öffnung 56 und oberhalb (in Richtung der Schwerkraft) der Öffnung 56 eine Wand 61 vorgesehen, die ein Stück weit in die Reaktionskammer 57 hineinragt. Die Wand 61 ist in dieser Ausführung an der Trennwand 55 angeordnet. Anstelle einer in die Reaktionskammer 57 hineinragenden Wand 61 oder auch zusätzlich zu einer in die Reaktionskammer 57 hineinragenden Wand 61 kann auch eine in die Ausgleichskammer 58 hineinragende Wand 61 vorgesehen sein (wie in Fig.9 gestrichelt angedeutet). Die Wand 61 bewirkt, dass sich allfällige Sedimente oder Feststoffe im Ladungsausgleichselektrolyt 44, die aufgrund der Schwerkraft nach unten sinken, an der Wand 61 ablagern und die darunter liegende Öffnung 56 nicht verblocken. Ein solche Wand 61 kann natürlich auch in einer Ausführung des Ladungsausgleichselektrolytbehälters 45 mit zwei separaten Behältern 45a, 45b vorgesehen sein, wobei die Wand 61 in diesem Falle von einer jeweiligen Behälterwand des Behälters 45a, 45b in die Reaktionskammer 57 und/oder in die Ausgleichskammer 58 hineinragt.

Patentansprüche

1. Elektrochemische Ausgleichszelle zur Änderung einer Oxidationsstufe eines Elektrolyten (15a, 15b), vorzugsweise einer Redox-Durchflussbatterie (1), wobei in der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) eine erste elektrochemische Halbzelle (50a) mit einem ersten Reaktionsraum (41) und eine zweite elektrochemische Halbzelle (50b) mit einem zweiten Reaktionsraum (42) vorgesehen sind, wobei die erste elektrochemische Halbzelle (50a) eine erste Elektrode (47) umfasst und die zweite elektrochemische Halbzelle (50b) eine zweite Elektrode (48) umfasst und an die erste Elektrode (47) und zweite Elektrode (48) eine elektrische Ausgleichsspannung (V_A) anlegbar ist, und wobei der erste Reaktionsraum (41) vom zweiten Reaktionsraum (42) durch eine Membran (43) getrennt ist und wobei im Betrieb der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) der erste Reaktionsraum (41) den Elektrolyten (15a, 15b) enthält und die erste Elektrode der ersten Halbzelle in Kontakt mit dem Elektrolyten ist und der zweite Reaktionsraum (42) einen wässrigen Ladungsausgleichselektrolyten (44) enthält, und wobei ein Ladungsausgleichselektrolytbehälter (45) vorgesehen ist, der in eine Ladungsausgleichselektrolyt (44) enthaltende Reaktionskammer (57) und eine Ladungsausgleichselektrolyt (44) enthaltende Ausgleichskammer (58) aufgeteilt ist, wobei die zweite Elektrode (48) in Kontakt mit dem Ladungsausgleichselektrolyt (44) in der Reaktionskammer (57) ist, sodass die Reaktionskammer (57) den zweiten Reaktionsraum (42) der zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) ausbildet, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktionskammer (57) und die Ausgleichskammer (58) unterhalb der jeweiligen Flüssigkeitsspiegeln (FS1, FS2) des Ladungsausgleichselektrolyt (44) durch zumindest eine Öffnung (56) miteinander verbunden sind, sodass Ladungsausgleichselektrolyt (44) über die zumindest eine Öffnung (56) zwischen der Reaktionskammer (57) und der Ausgleichskammer (58) hin und her fließbar ist.
2. Elektrochemische Ausgleichszelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest eine Öffnung (56) im unteren Bereich der Reaktionskammer (57) und der Ausgleichskammer (58) angeordnet ist.
3. Elektrochemische Ausgleichszelle nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass oberhalb des Flüssigkeitsspiegels (FS1) des Ladungsausgleichselektrolyt (44) in der Reaktionskammer (57) ein erster Gasraum (53) ausgebildet ist und oberhalb des Flüssigkeitsspiegels (FS2) des Ladungsausgleichselektrolyt (44) in der Ausgleichskammer (58) ein zweiter Gasraum (54) ausgebildet ist, wobei der erste Gasraum (53) und der zweite Gasraum (54) durch zumindest eine Verbindungsöffnung (63) miteinander verbunden sind.
4. Elektrochemische Ausgleichszelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Ladungsausgleichselektrolytbehälter (45) eine Trennwand (55) vorgesehen ist, die den Ladungsausgleichselektrolytbehälter (45) in die Reaktionskammer (57) und die Ausgleichskammer (58) aufteilt, wobei die zumindest eine Öffnung (56) in der Trennwand (55) vorgesehen ist.
5. Elektrochemische Ausgleichszelle nach Anspruch 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zumindest eine Verbindungsöffnung (63) in der Trennwand (55) ausgebildet ist.
6. Elektrochemische Ausgleichszelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Ladungsausgleichselektrolytbehälter (45) einen ersten Behälter (45a), der die Reaktionskammer (57) ausbildet, und einen zweiten Behälter (45b), der die Ausgleichskammer (58) ausbildet, umfasst, wobei eine Leitung (60) vorgesehen ist, die den ersten Behälter (45a) mit dem zweiten Behälter (45b) verbindet und die Leitung (60) die zumindest eine Öffnung (56) ausbildet.
7. Elektrochemische Ausgleichszelle nach Anspruch 3 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Gasleitung (62) vorgesehen ist, die den ersten Gasraum (53) im ersten Behälter (45a) mit dem zweiten Gasraum (54) im zweiten Behälter (45b) verbindet und die Gasleitung (62) die zumindest eine Verbindungsöffnung (63) ausgebildet.

8. Elektrochemische Ausgleichszelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Bereich der zumindest einen Öffnung (56) und oberhalb der Öffnung (56) eine Wand (61) in die Reaktionskammer (57) und/oder in die Ausgleichskammer (58) hineinragt.
9. Elektrochemische Ausgleichszelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Umwälzpumpe (9a, 9b, 51) vorgesehen ist, die den Elektrolyten (15a, 15b) im Betrieb der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) zumindest zeitweise durch den ersten Reaktionsraum (41) der ersten elektrochemischen Halbzelle (50a) umwälzt.
10. Verfahren zum Regeln des Wasserhaushalts in einer elektrochemischen Ausgleichszelle (40) zur Änderung einer Oxidationsstufe eines Elektrolyten (15a, 15b), vorzugsweise einer Redox-Durchflussbatterie (1), wobei ein erster Reaktionsraum (41) einer ersten elektrochemischen Halbzelle (50a) der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) den Elektrolyten (15a, 15b) enthält und ein zweiter Reaktionsraum (42) einer zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) einen wässrigen Ladungsausgleichselektrolyten (44) enthält, wobei der erste Reaktionsraum (41) vom zweiten Reaktionsraum (42) durch eine Membran (43) voneinander getrennt wird, wobei die erste elektrochemische Halbzelle (50a) eine erste Elektrode (47) in Kontakt mit dem Elektrolyten (15a, 15b) umfasst und die zweite elektrochemische Halbzelle (50b) eine zweite Elektrode (48) in Kontakt mit dem Ladungsausgleichselektrolyten (44) umfasst, und wobei der zweite Reaktionsraum (42) in einem Ladungsausgleichselektrolytbehälter (45) ausgebildet wird, der in eine Ladungsausgleichselektrolyt (44) enthaltende Reaktionskammer (57) und eine Ladungsausgleichselektrolyt (44) enthaltende Ausgleichskammer (58) aufgeteilt wird, wobei die zweite Elektrode (48) in der Reaktionskammer (57) angeordnet wird, sodass die Reaktionskammer (57) den zweiten Reaktionsraum (42) der zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) ausbildet, und wobei im Betrieb der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) an die erste Elektrode (47) und zweite Elektrode (48) eine elektrische Ausgleichsspannung (V_A) angelegt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein durch Elektroosmose durch die Membran (43), Osmose durch die Membran (43) und durch die aufgrund der Ausgleichsspannung (V_A) ablaufende Redoxreaktion in der elektrochemischen Ausgleichszelle (40), die eine halbe Wasserelektrolysereaktion in der Reaktionskammer (57) bewirkt, und ein gegebenenfalls durch Verdunstung von Wasser, auftretender Wasserverlust in der Reaktionskammer (57) zumindest teilweise dadurch ausgeglichen wird, indem Ladungsausgleichselektrolyt (44) durch zumindest eine Öffnung (56), die die Reaktionskammer (57) mit der Ausgleichskammer (58) verbindet, von der Ausgleichskammer (58) in die Reaktionskammer (57) fließt, wodurch die Elektrolytkonzentration im Ladungsausgleichselektrolyt (44) in der Reaktionskammer (57) erhöht wird, bis sich die Richtung der Osmose durch die Membran (43) umkehrt und Wasser durch Osmose aus dem Elektrolyten (15a, 15b) im ersten Reaktionsraum (41) der ersten elektrochemischen Halbzelle (50a) durch die Membran (43) in die Reaktionskammer (57) migriert.
11. Verfahren zum Regeln des Wasserhaushalts in einer elektrochemischen Ausgleichszelle (40) zur Änderung einer Oxidationsstufe eines Elektrolyten (15a, 15b), vorzugsweise einer Redox-Durchflussbatterie (1), wobei ein erster Reaktionsraum (41) einer ersten elektrochemischen Halbzelle (50a) der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) den Elektrolyten (15a, 15b) enthält und ein zweiter Reaktionsraum (42) einer zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) einen wässrigen Ladungsausgleichselektrolyten (44) enthält, wobei der erste Reaktionsraum (41) vom zweiten Reaktionsraum (42) durch eine Membran (43) voneinander getrennt werden, wobei die erste elektrochemische Halbzelle (50a) eine erste Elektrode (47) in Kontakt mit dem Elektrolyten (15a, 15b) umfasst und die zweite elektrochemische Halbzelle (50b) eine zweite Elektrode (48) in Kontakt mit dem Ladungsausgleichselektrolyten (44) umfasst, und wobei der zweite Reaktionsraum (42) in einem Ladungsausgleichselektrolytbehälter (45) ausgebildet wird, der in eine Ladungsausgleichselektrolyt (44) enthaltende Reaktionskammer (57) und eine Ladungsausgleichselektrolyt (44) enthaltende Ausgleichskammer (58) aufgeteilt wird, wobei die zweite Elekt-

rode (48) in der Reaktionskammer (57) angeordnet wird, sodass die Reaktionskammer (57) den zweiten Reaktionsraum (42) der zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) ausbildet, und wobei im Stillstand der elektrochemischen Ausgleichszelle (40) an die erste Elektrode (47) und zweite Elektrode (48) keine elektrische Ausgleichspannung (V_A) angelegt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass Wasser durch Osmose aus dem Elektrolyten (15a, 15b) im ersten Reaktionsraum (41) der ersten elektrochemischen Halbzelle (50a) durch die Membran (43) in die Reaktionskammer (57) der zweiten elektrochemischen Halbzelle (50b) migriert, wodurch das Volumen des Ladungsausgleichselektrolyt (44) in der Reaktionskammer (57) steigt und Ladungsausgleichselektrolyt (44) durch zumindest eine Öffnung, die die Reaktionskammer (57) mit der Ausgleichskammer (58) verbindet, von der Reaktionskammer (57) in die Ausgleichskammer (58) fließt, bis sich ein in der Reaktionskammer (57) und der Ausgleichskammer (58) wirkender hydrostatischer Druck ausgleicht.

Hierzu 5 Blatt Zeichnungen

1/5

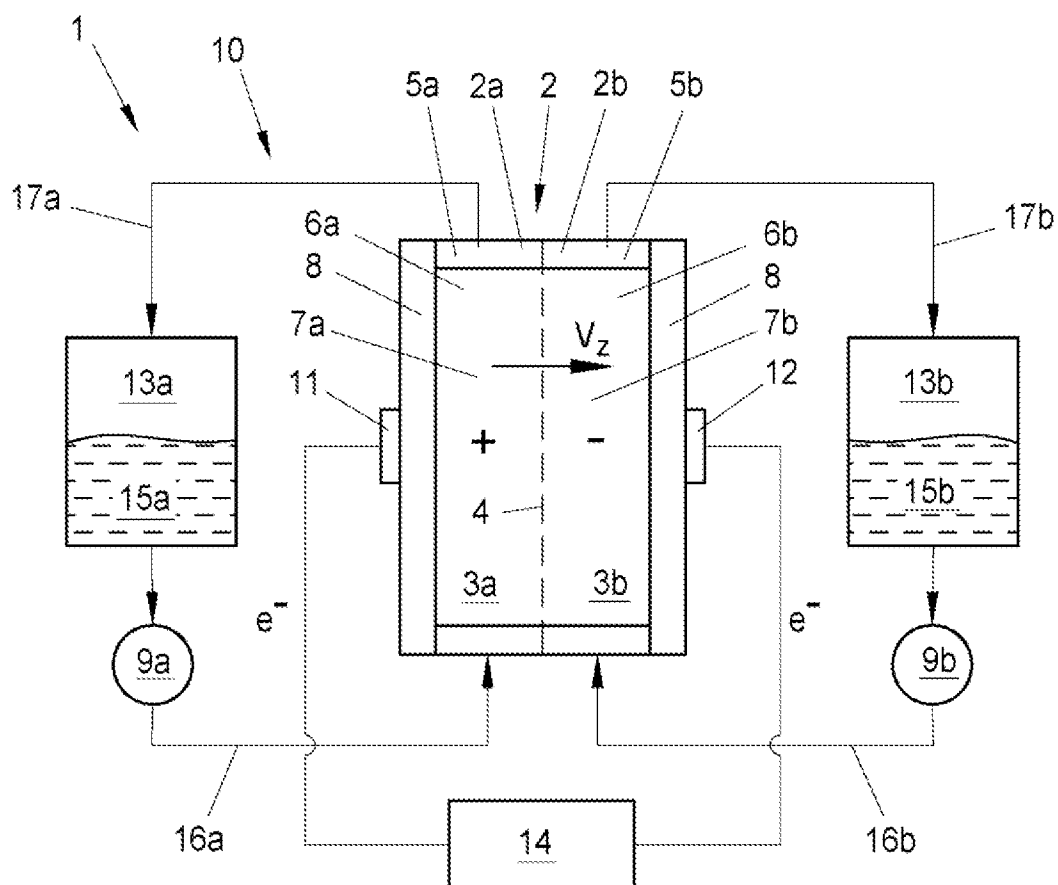


Fig. 1

2/5

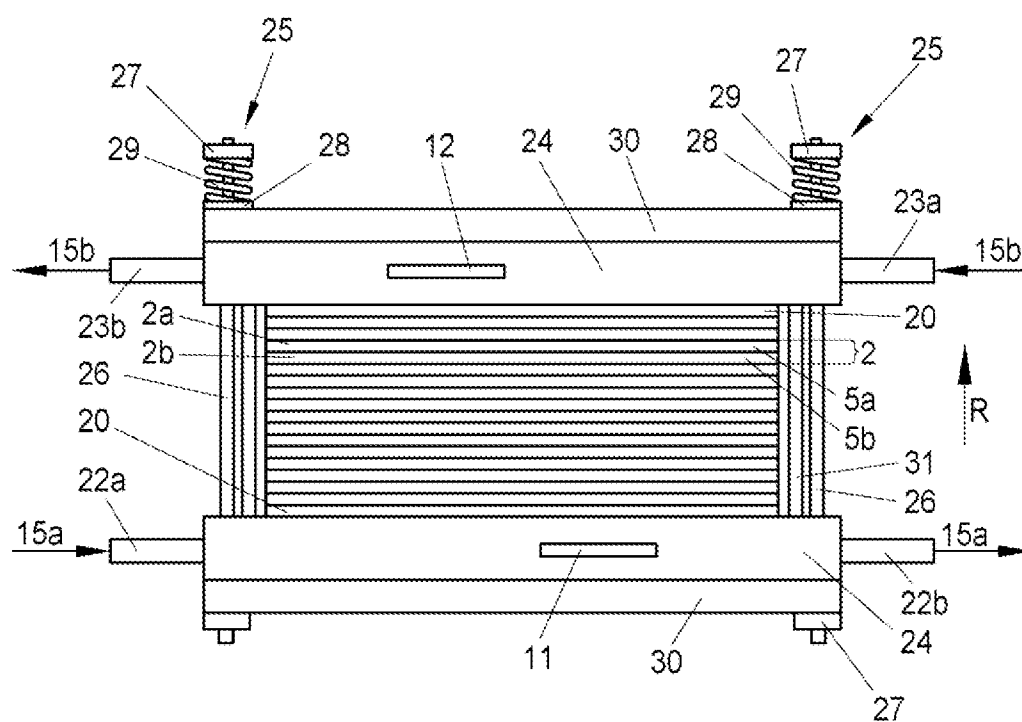


Fig. 2

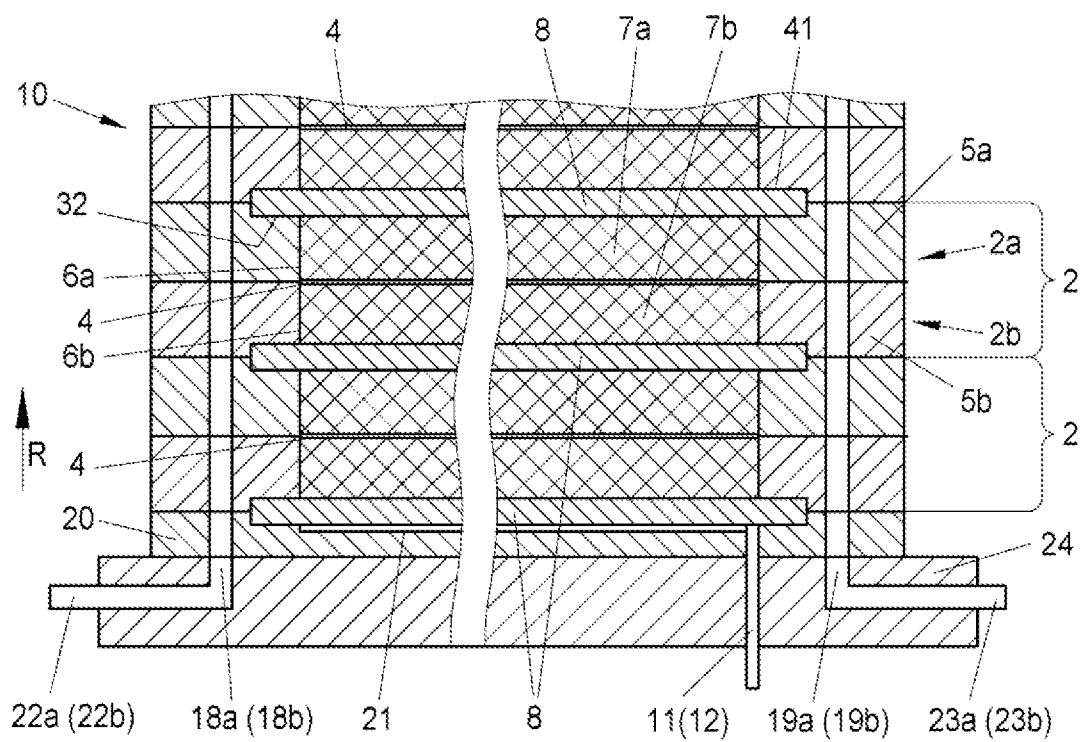


Fig. 3

Fig. 4

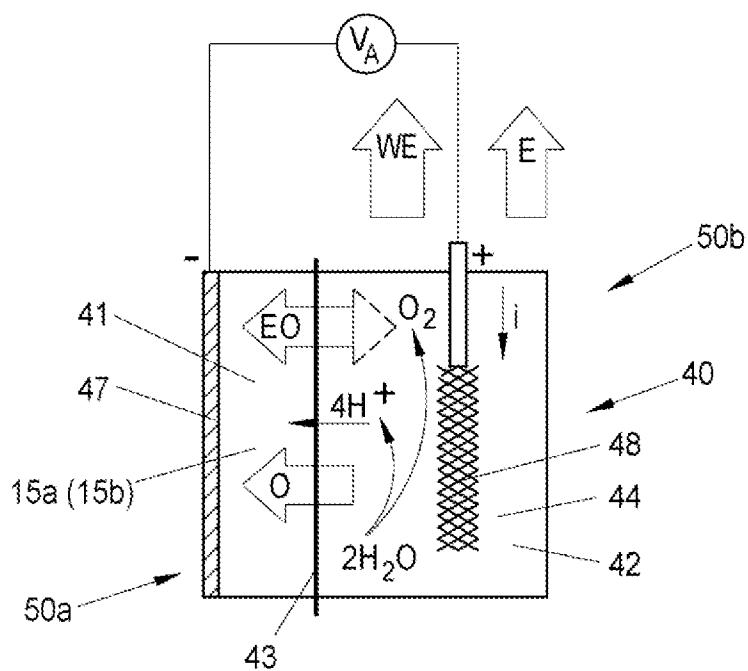


Fig. 5

4/5

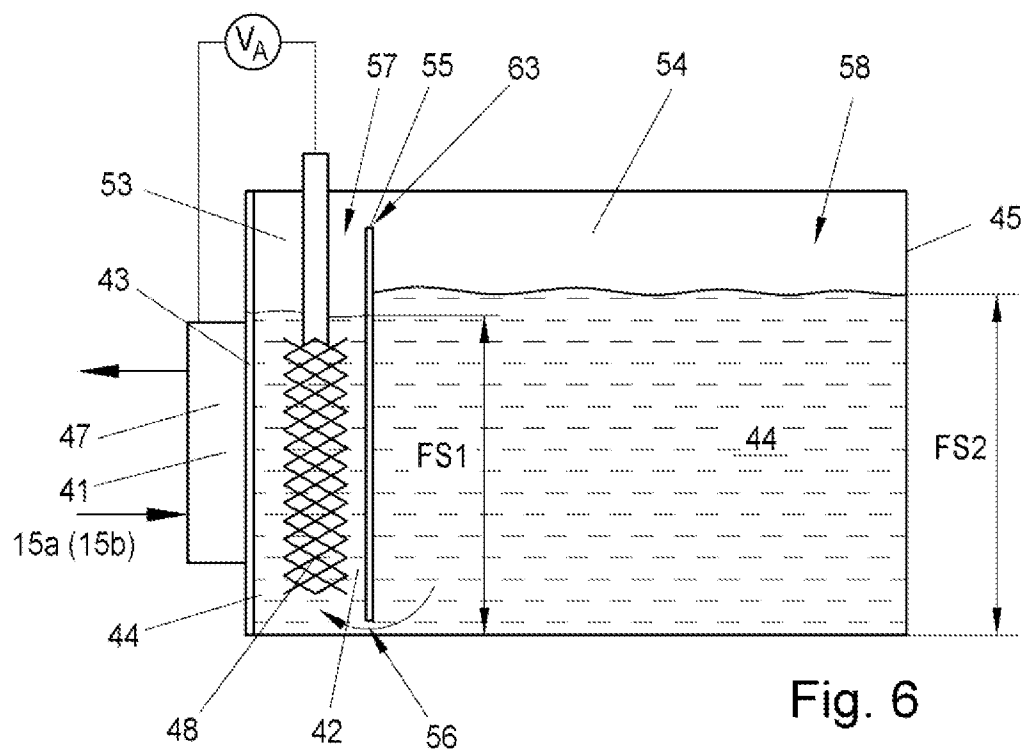


Fig. 6

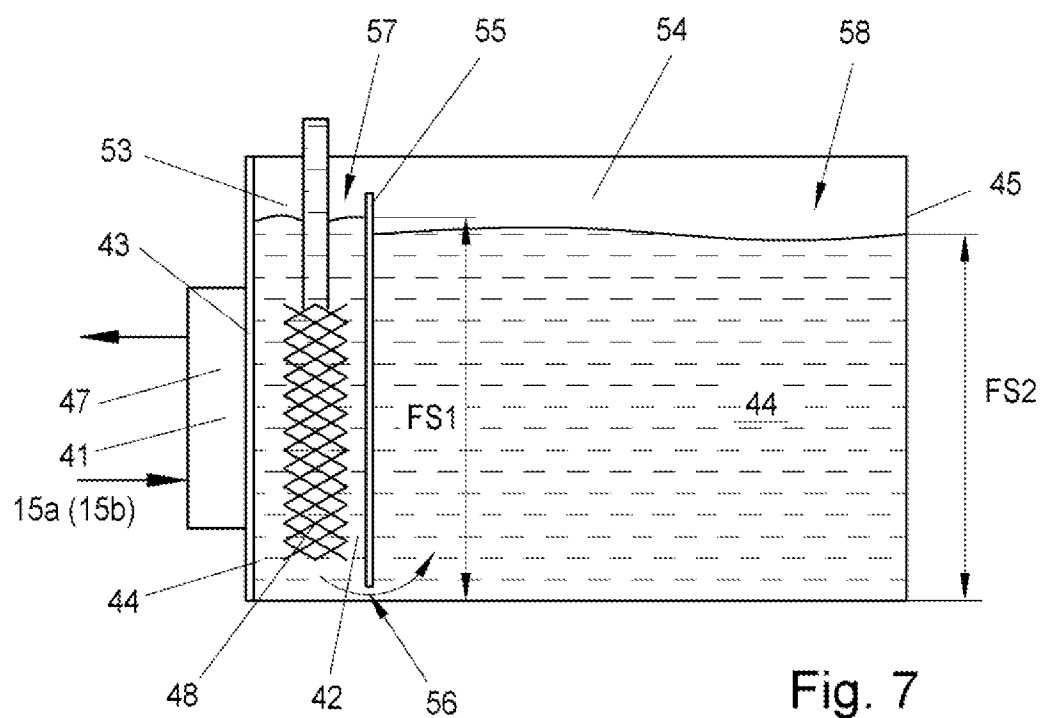


Fig. 7

5/5

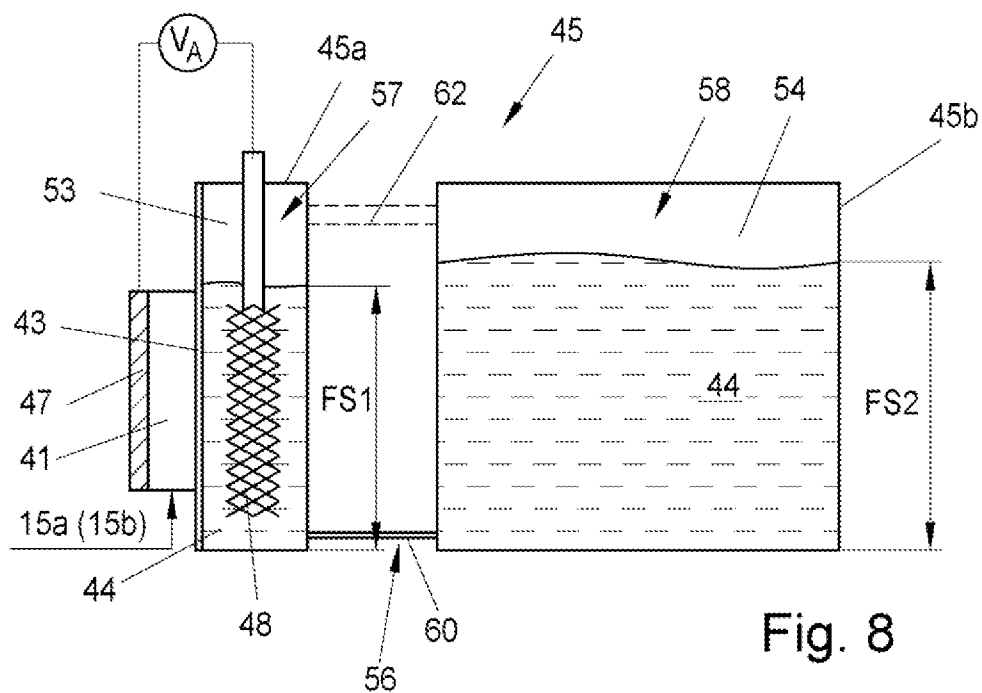


Fig. 8

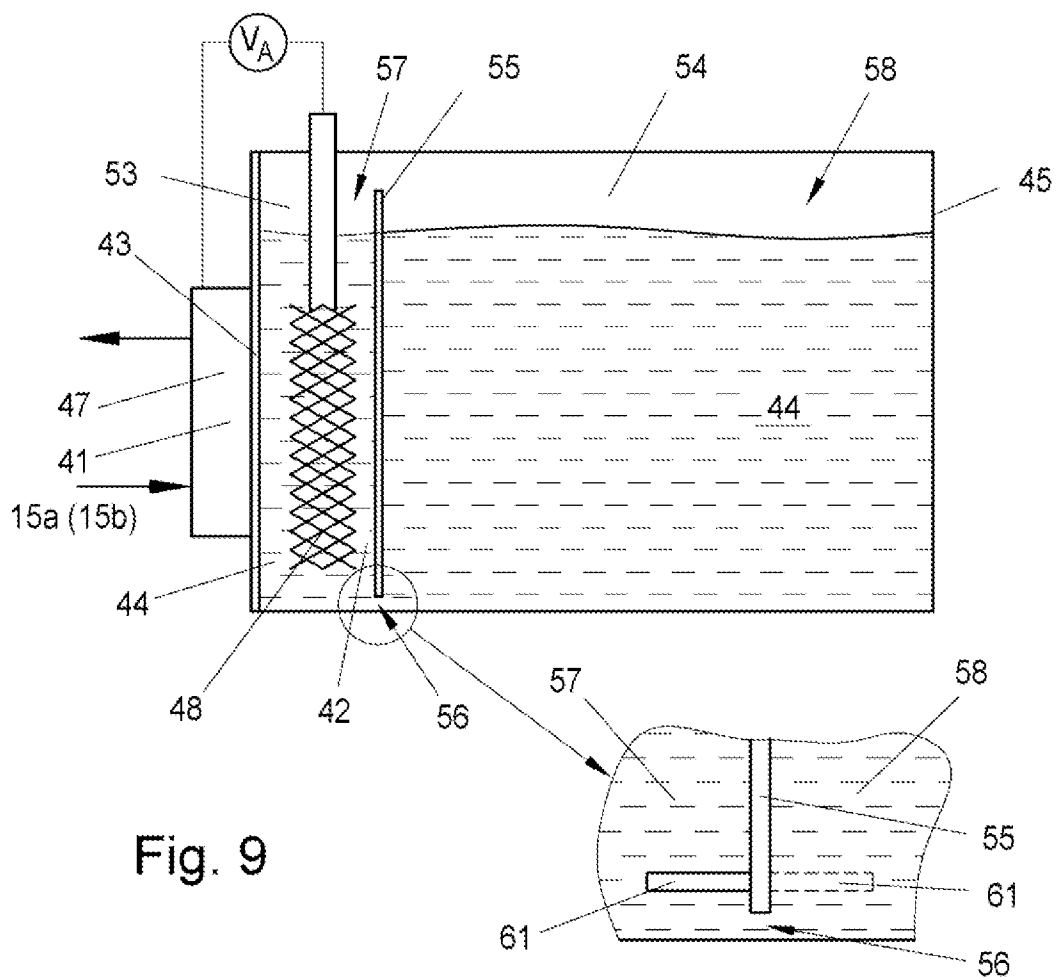


Fig. 9