

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50846/2022
(22) Anmeldetag: 08.11.2022
(43) Veröffentlicht am: 15.12.2023

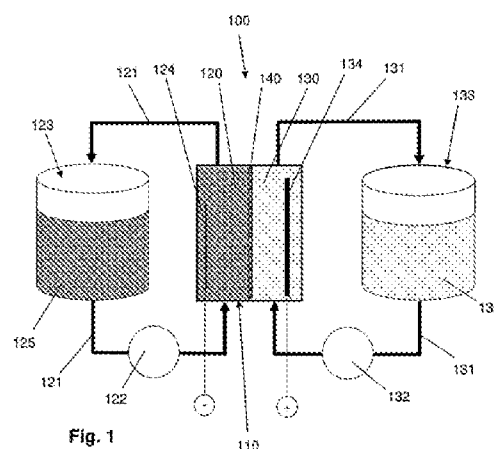
(51) Int. Cl.: **H01M 8/18** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
BACLIG, A.C. et al. "High-Voltage, Room-Temperature Liquid Metal Flow Battery Enabled by Na-K|K- β -Alumina Stability" Joule [online]. 18. Juli 2018 (18.07.2018). Bd. 2, Nr. 7, Seiten 1287–1296. [Zugegriffen: 6. Juni 2023]. <doi:10.1016/j.joule.2018.04.008>. Abgerufen von: <https://www.cell.com/joule/abstract/S2542-4351(18)30168-5>
LEI, Y.-J. et al. "Progress and Prospects of Emerging Potassium–Sulfur Batteries" Advanced Energy Materials [online]. 30. Oktober 2022 (30.10.2022). Bd. 12, Nr. 46, Seiten 2202523. [Zugegriffen: 7. Juni 2023]. <doi:10.1002/aenm.202202523>. Abgerufen von: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.202202523>
ZHANG, S. et al. "Recent Progress in Polysulfide Redox-Flow Batteries" Batteries & Supercaps [online]. 13. Mai 2019 (13.05.2019). Bd. 2, Nr. 7, Seiten 627–637. [Zugegriffen: 7. Juni 2023]. <doi:10.1002/batt.201900056>. Abgerufen von: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/batt.201900056>
CN 108461712 A

(71) Patentanmelder:
Verein für Energiespeicherung e.V.
2203 Manhartsbrunn (AT)
(72) Erfinder:
Neß Werner Dipl.-Ing. (FH)
2203 Manhartsbrunn (AT)
Stuphann Helmut Ing. MBA
3202 Hofstetten-Grünau (AT)
(74) Vertreter:
Babeluk Michael Dipl.-Ing. Mag.
1080 Wien (AT)

(54) **Batteriezelle**

(57) Die Erfindung betrifft eine Batteriezelle (100), wobei ein Zellengehäuse (110) mit einem Anodenraum (120) und einem Kathodenraum (130) vorgesehen ist, wobei ein Feststoffelektrolyt (142) vorgesehen ist, der als Separator (140) den Anodenraum (120) von dem Kathodenraum (130) trennt, wobei in dem Anodenraum (120) eine Natrium-Kalium-Legierung als Anolyt (125) vorgesehen ist, und wobei in dem Kathodenraum (130) ein Posolyt (135) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Posolyt (135) eine Polysulfid-Verbindung, vorzugsweise eine Kalium-Schwefelverbindung mit der Summenformel K_2S_x , besonders bevorzugt mit $2 \leq x \leq 6$, ist.



ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft eine Batteriezelle (100), wobei ein Zellengehäuse (110) mit einem Anodenraum (120) und einem Kathodenraum (130) vorgesehen ist, wobei ein Feststoffelektrolyt (142) vorgesehen ist, der als Separator (140) den Anodenraum (120) von dem Kathodenraum (130) trennt, wobei in dem Anodenraum (120) eine Natrium-Kalium-Legierung als Anolyt (125) vorgesehen ist, und wobei in dem Kathodenraum (130) ein Posolyt (135) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Posolyt (135) eine Polysulfid-Verbindung, vorzugsweise eine Kalium-Schwefelverbindung mit der Summenformel K_2S_x , besonders bevorzugt mit $2 \leq x \leq 6$, ist.

Fig. 1

Die Erfindung betrifft eine Batteriezelle, wobei ein Zellengehäuse mit einem Anodenraum und einem Kathodenraum vorgesehen ist, wobei der Anodenraum über einen Separator von dem Kathodenraum getrennt ist, wobei in dem Anodenraum eine Natrium-Kalium-Legierung als Anolyt vorgesehen ist, und wobei in dem Kathodenraum ein Posolyt vorgesehen ist.

In den letzten Jahren hat eine deutliche Zunahme der Bereitstellung von elektrischem Strom aus erneuerbaren Quellen stattgefunden. Um die dadurch gegebenen wetterabhängigen Schwankungen in der Einspeisung von elektrischer Energie ausgleichen zu können und damit ein stabiles Netz zu gewährleisten, hat insbesondere die dezentrale Speicherung von Überschussenergie zunehmend an Bedeutung gewonnen. Diese Speicherung findet unter anderem in Form von Speicherbatterien statt, wobei zurzeit insbesondere Lithium-Ionen-Batterien hierfür zum Einsatz kommen. Auch wenn die Kosten für derartige Lithium-Ionen Batterien in den letzten Jahren signifikant abgenommen haben, sind die Anschaffungskosten noch immer hoch. Zudem spielt die Umweltverträglichkeitsproblematik bei der Herstellung dieser Batterien, insbesondere bei der Gewinnung von Lithium, eine immer größere Rolle.

Es wurde daher nach Lösungen gesucht, um die teuren Grundmaterialien und die aufwändige Herstellungsmethode durch günstigere Materialien zu ersetzen.

In der CN 108 461 712 A beschreibt eine Feststoffbatterie mit festem Kalium als Anode und einer Kathode aus Berliner Blau, als Elektrolyt wird Kaliumferrit vorgeschlagen. Die Handhabung und der Betrieb dieser Batterie ist aufgrund der sehr hohen Reaktivität von festem Kalium mit Feuchtigkeit und der damit verbundenen Brandgefahr problematisch.

In der BACLIG, Antonio C., et al. High-voltage, room-temperature liquid metal flow battery enabled by Na-K| K- β "-alumina stability. Joule, 2018, 2. Jg., Nr. 7, S. 1287-1296 wird eine Batteriezelle der eingangs erwähnten Art mit einer Natrium-Kalium-Legierung als Anolyt offenbart. Als ebenfalls flüssiges Kathodenmaterial sind Ferrocyanide, Ferrocene, Trijodide oder Bromine offenbart. Diese Materialien sind jedoch teuer und/oder in ihrer Herstellung bzw. in ihrer Handhabung aufwändig.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine kostengünstige, in der Handhabung und im Betrieb sichere Batteriezelle zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Batteriezelle der eingangs erwähnten Art dadurch gelöst, dass der Posolyt eine Polysulfid-Verbindung, vorzugsweise eine Kalium-Schwefelverbindung mit der Summenformel K_2S_x , besonders bevorzugt mit $2 \leq x \leq 6$, ist. Ein wesentlicher Vorteil dieser Batteriezelle ist, dass sie aufgrund der Verwendung einer flüssigen Natrium-Kalium-Legierung als Anolyt und eine Kalium-Polysulfid-Lösung als Katholyt, im Rahmen dieser Anmeldung als Posolyt bezeichnet, bei Raumtemperatur betrieben werden kann. Die erfindungsgemäße Batteriezelle weist zudem eine sehr hohe Energiedichte auf. Polysulfide haben aufgrund ihrer mehrstufigen Oxidierbarkeit eine hohe Energiespeicherkapazität, und werden bereits in Verbindung mit Lithium-Batterien als Kathodenmaterial verwendet. Die hierfür benötigten Ausgangsmaterialien sind zudem sehr kostengünstig und in großen Mengen verfügbar.

Besonders bevorzugt ist hierbei vorgesehen, dass die Polysulfid-Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, das vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt ist, die 1,2-Dimethoxyethan (DME), 1,3-Dioxolan (DOL), Carbonsäureester, beispielsweise Ethylacetat, Ether, beispielsweise Diethylether, Ketone, beispielsweise Aceton, Alkane, beispielsweise n-Hexan, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, N,N-Dimethylacetamid (DMA), Dimethylsulfoxid (DMSO), Acetonitril (ACN) oder 1-Methylimidazol enthält.

Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln im Posolyten liefert eine Leerlaufspannung (OCV) der erfindungsgemäßen Batteriezelle von größer 3 V, während wässrige Kathodensysteme durch die bei höherer Spannung einsetzende Elektrolyse des Wassers mit einer Leerlaufspannung von maximal 1,5 V limitiert sind. Da jedoch einige der oben genannten Lösungsmittel entweder toxisch und/oder entflammbar sind, wird hier insbesondere die Verwendung von Dimethylsulfoxid bevorzugt, das als nicht-toxisch und unbrennbar klassifiziert ist, um die Betriebssicherheit und Recyclingfähigkeit der erfindungsgemäßen Batteriezelle zu verbessern.

Untersuchungen der Erfinder haben gezeigt, dass für eine optimale Energiedichte der erfindungsgemäßen Batteriezelle der Anolyt, nämlich die Natrium-Kalium-Legierung zwischen 50 und 85 Massenprozent Kalium enthält.

Für eine sichere Trennung von Anodenraum zu Kathodenraum wird ein ionenleitender Separator mit einem Feststoffelektrolyten benötigt, wobei erfindungsgemäß besonders bevorzugt der Feststoffelektrolyt ein Kaliumionen leitendes Material, vorzugsweise Kalium- β -Aluminat oder besonders bevorzugt Kaliumferrit ($\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$), enthält.

Bei den oben genannten Materialien handelt es sich um Verbindungen, die über eine hohe Ionenleitfähigkeit für Kaliumionen verfügen. Während Kalium- β -Aluminat über nur eine relativ geringe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur verfügt, hat sich die Verwendung von Kaliumferrit aufgrund seiner höheren Leitfähigkeit für Kaliumionen bei Raumtemperatur (Superionenleiter) als besonders geeignet für die erfindungsbemäße Batteriezelle erwiesen, um deren Anwendung bei Raumtemperatur zu verbessern und die Verluste in der Batteriezelle zu reduzieren.

Da jedoch Kaliumferrit aufgrund seiner kristallinen und gesinterten Form gegen mechanische Beanspruchung nur mäßig stabil ist, ist in einer bevorzugten Ausführung der Erfindung der Feststoffelektrolyt, insbesondere Kaliumferrit – vorzugsweise zu Scheiben gepresst und/oder gesintert - in einer Polymermatrix eingebettet. Diese Polymermatrix des Separators verfügt hierbei über Öffnungen, sodass die Oberfläche des Feststoffelektrolyts mit dem Anolyten bzw. Posolyten in direktem Kontakt stehen kann.

In einer weiteren Ausführung der Erfindung entspricht der Aufbau der Batteriezelle einer sogenannten "Semi-Flow-Batterie", wobei ein erster Vorratsbehälter für den Posolyten vorgesehen ist, der vorzugsweise über eine Pumpe mit dem Kathodenraum der zumindest einen Batteriezelle in Verbindung steht. Der Anodenraum fungiert hierbei als Vorratsbehälter für den Anolyten, die Natrium-Kalium-Legierung. Dieser Aufbau liefert eine besonders platzsparende Batteriezelle.

In einer alternativen Ausführung der Erfindung ist ein zweiter Vorratsbehälter für die Natrium-Kalium-Legierung vorgesehen, der vorzugsweise über eine weitere Pumpe mit dem Anodenraum der zumindest einen Batteriezelle in Verbindung steht.

Im Folgenden wird anhand von nicht einschränkenden Ausführungsbeispielen mit zugehörigen Figuren die Erfindung näher erläutert. Darin zeigen

Fig. 1 in einer schematischen Darstellung eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Batteriezelle,

Fig. 2 in einer schematischen Darstellung eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Batteriezelle,

Fig. 3A den Separator aus den Figs. 1 und 2 in einer stilisierten Draufsicht, und

Fig. 3B den Separator aus der Fig. 3A in einer stilisierten Schnittansicht.

Wie in der Fig. 1 gezeigt ist in dieser ersten Ausführungsform eine Batteriezelle 100 mit einem Zellengehäuse 110 vorgesehen, wobei die Batteriezelle 100 über einen Anodenraum 120 sowie einen Kathodenraum 130 verfügt. Anodenraum 120 und Kathodenraum 130 sind über einen Separator 140 voneinander getrennt. Dieser Aufbau entspricht jenem einer an sich bekannten Flow-Batterie.

Der Anodenraum 120 ist bei dieser Ausführung der Erfindung über eine erste Kreislaufleitung 121 mit zugehöriger erster Pumpe 122 mit einem ersten Vorratsbehälter 123 verbunden. Im Anodenraum 120 ist des Weiteren ein erster Elektrodenkontakt 124 angeordnet, der der Stromleitung dient.

Ebenso kann der erste Elektrodenkontakt an einer Außenseite des Zellengehäuses 110 angeordnet sein, sofern das Zellengehäuse 110 aus einem elektrisch leitenden Material, beispielsweise Aluminium gefertigt ist. Selbstverständlich ist in diesem Fall das Zellengehäuse 110 gegenüber seiner Umgebung elektrisch isoliert auszuführen.

Der erste Vorratsbehälter 123 ist mit dem flüssigen Anodenmaterial, dem Anolyten 125 befüllt, wobei dieser erfindungsgemäß eine Natrium-Kalium-Legierung ist. Während des Ladens bzw. Entladens der erfindungsgemäßen Batteriezelle 100 ändert sich das Volumen des Anolyten 125, wodurch sich auch der Füllstand innerhalb des ersten Vorratsbehälters 123 entsprechend ändert. Daher ist dieser nicht zur Gänze befüllt, um diese vom Ladezustand der Batteriezelle 100 abhängigen Volumensänderungen ausgleichen zu können. Da der Anolyt 125 zudem mit Wasser bzw. Feuchtigkeit insbesondere im Beisein von Luftsauerstoff

stark exotherm reagiert, ist aus Sicherheitsgründen ein Schutzgas oder Inertgas in das freie Raumvolumen eingebracht. Der erste Vorratsbehälter 123 ist hierbei vorzugsweise aus Metall, insbesondere aus Aluminium oder Stahl gefertigt.

Auch der Kathodenraum 130 steht über eine zweite Kreislaufleitung 131 mit einem zweiten Vorratsbehälter 133 in Verbindung, wobei eine zweite Pumpe 132 vorgesehen ist, mit deren Hilfe das flüssige Kathodenmaterial, der Posolyt 135 in den Kathodenraum 130 gepumpt werden kann. Ebenso ist in dem Kathodenraum 130 ein zweiter Elektrodenkontakt 134 vorgesehen, der als positiver Pol für die Stromleitung fungiert.

Der zweite Vorratsbehälter 133, ist mit dem Posolyten 135, ein im vorliegenden Beispiel in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöstes Kalium-Polysulfid, ebenfalls nicht zur Gänze befüllt, wobei das freie Raumvolumen gleichfalls mit einem Schutzgas oder Edelgas aufgefüllt ist. Auch hier soll eine mögliche Reaktion mit Luftsauerstoff und/oder Feuchtigkeit verhindert werden. Der zweite Vorratsbehälter 133 ist vorzugsweise aus Kunststoff oder einem anderen gegenüber dem Posolyten 135 inerten Material hergestellt.

In der Batteriezelle 100 wird über die erste Kreislaufleitung 121 mithilfe der ersten Pumpe 122 der Anolyt 125, eine Natrium-Kalium-Legierung, in den Anodenraum 120 eingebracht, wobei das Anodenmaterial den ersten Elektrodenkontakt 124 bei dieser Ausführung der Erfindung vollständig umschließt. Mithilfe der ersten Pumpe 122 wird der Anolyt 125 durch den Anodenraum 120 gepumpt, sodass die Natrium-Kalium-Legierung den ersten Elektrodenkontakt 124 umströmt.

In einer alternativen, nicht dargestellten Ausführung der Erfindung ist der erste Vorratsbehälter 123 räumlich derart angeordnet, dass der Anolyt 125, nämlich die Natrium-Kalium-Legierung ausschließlich mithilfe der Schwerkraft in den Anodenraum 120 eingebracht wird. Damit kann auf die erste Pumpe 122, eine aufgrund der verwendeten flüssigen Natrium-Kalium-Legierung kostenintensive Einrichtung, verzichtet werden.

Der Posolyt 135, eine Kalium-Schwefel-Verbindung gelöst in einem organischen Lösungsmittel, strömt mithilfe der zweiten Pumpe 132 über die zweite Kreislaufleitung 131 durch den Kathodenraum 130, und ist so in intensivem Kontakt mit dem zweiten Elektrodenkontakt 134. Somit wird dem Elektrodenkontakt 134,

an dem die Oxidationsreaktion erfolgt, stets eine frische Posolytlösung 135 zugeführt. Der Elektrodenkontakt 134 benötigt hierbei aufgrund der geringen Kontaktierbarkeit der Kalium-Schwefel-Verbindung eine große Oberfläche, und weist beispielsweise einen Kohlefaserfilz auf. Alternativ oder zusätzlich kann die Leitfähigkeit und damit die Kontaktierbarkeit des Posolyten 135 auch durch den Zusatz von leitfähigen Partikeln, wie beispielsweise Rußpartikel, Carbon Black Powders oder Ketjenblack® (Akzo Nobel Chemicals B.V.) verbessert werden.

Der Separator 140, der den Anodenraum 120 vom Kathodenraum 130 trennt, besteht bei dieser Ausführung der Erfindung aus einer Polymermatrix 141, beispielsweise in Form einer Kunststoffolie, in der ein Feststoffelektrolyt 142, nämlich ein Superionenleiter mit einer hohen Leitfähigkeit für Kaliumionen angeordnet ist. Im vorliegenden Beispiel ist dieser Superionenleiter Kaliumferrit ($\text{K}_2\text{Fe}_4\text{O}_7$), ein kristallines, pulverförmiges Material, das zu dünne Scheiben gepresst und gesintert wurde. Diese dünnen, gegen mechanische Beanspruchung mäßig stabilen Scheiben 142 sind im vorliegenden Beispiel in einer Polymerfolie 141 derart eingeschlossen, dass ihre jeweiligen Oberflächen 142A, 142B zum Großteil mit dem Anolyten 125 bzw. Posolyten 135 in direktem Kontakt steht (Figs. 3A und 3B). Hierbei fungiert die Polymerfolie 141 als flexibles Gerüst mit entsprechenden Öffnungen, in die die einzelnen Kaliumferrit-Scheiben 142 angeordnet sind. Damit ist ein kontinuierlicher und stabiler Kaliumionen-Transfer durch den Separator 140 hindurch bei Betrieb der erfindungsgemäßen Batteriezelle 100 gewährleistet.

In der Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Batteriezelle 100 schematisch dargestellt. Hierin bezeichnen die gleichen Bezugszeichen die gleichen Bestandteile der Batteriezelle 100 wie in der Fig. 1 gezeigt.

Bei dieser besonders platzsparenden Ausführung der Erfindung ist die Batteriezelle 100 als Beutelizele ausgeführt. Der Kathodenraum 130 mit zugehörigem Elektrodenkontakt 134 wird erneut über eine Kreislaufleitung 131 mit zugehöriger Pumpe 132 mit dem Posolyten 135, einem in einem organischen Lösungsmittel gelöstem Kalium-Polysulfid, aus einem Vorratsbehälter 133 versorgt.

Der Anodenraum 120, in dem sich der Anolyt 125, eine Natrium-Kalium-Legierung, befindet, fungiert gleichzeitig als Reservoir für die Natrium-Kalium-Legierung und weist einen zugehörigen ersten Elektrodenkontakt 124 auf. Der Aufbau dieser zweiten Ausführungsform der Erfindung entspricht dem Aufbau einer sogenannten

"Semi-Flow-Batterie". Der Anodenraum 120 ist hierbei von einer flexiblen Kunststoffhülle 126 umgeben, während der Kathodenraum 130 von einem starren Zellengehäuse 110 umschlossen ist. Die flexible Kunststoffhülle 126 erlaubt erneut eine Anpassung an die unterschiedlichen Volumina des Anolyten 125 in Abhängigkeit vom Ladezustand der erfindungsgemäßen Batteriezelle 100.

Des Weiteren ist der Anodenraum 120 vom Kathodenraum 130 durch den Separator 140 getrennt, der wie auch schon bei der ersten Ausführungsform gemäß Fig. 1 über einen Superionenleiter 142 verfügt, der einen Durchtritt der Kaliumionen während des Betriebs der Batteriezelle 100 erlaubt.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Batteriezeile (100), wobei ein Zellengehäuse (110) mit einem Anodenraum (120) und einem Kathodenraum (130) vorgesehen ist, wobei ein Feststoffelektrolyt (142) vorgesehen ist, der als Separator (140) den Anodenraum (120) von dem Kathodenraum (130) trennt, wobei in dem Anodenraum (120) eine Natrium-Kalium-Legierung als Anolyt (125) vorgesehen ist, und wobei in dem Kathodenraum (130) ein Posolyt (135) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Posolyt (135) eine Polysulfid-Verbindung, vorzugsweise eine Kalium-Schwefelverbindung mit der Summenformel K_2S_x , besonders bevorzugt mit $2 \leq x \leq 6$, ist.
2. Batteriezeile (100) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysulfid-Verbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, das vorzugsweise aus einer Gruppe ausgewählt ist, die 1,2-Dimethoxyethan (DME), 1,3-Dioxolan (DOL), Carbonsäureester, beispielsweise Ethylacetat, Ether, beispielsweise Diethylether, Ketone, beispielsweise Aceton, Alkane, beispielsweise n-Hexan, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, N,N-Dimethylacetamid (DMA), Dimethylsulfoxid (DMSO), Acetonitril (ACN) oder 1-Methylimidazol enthält.
3. Batteriezeile (100) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Natrium-Kalium-Legierung zwischen 50 und 85 Massenprozent Kalium enthält.
4. Batteriezeile (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffelektrolyt (142) ein Kaliumionen leitendes Material, vorzugsweise Kalium- β -Aluminat, oder besonders bevorzugt Kaliumferrit ($K_2Fe_4O_7$), ist.
5. Batteriezeile (100) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator (140) derart ausgebildet ist, dass der Feststoffelektrolyt (142) – vorzugsweise zu Scheiben gesintert – in einer Polymermatrix (141), vorzugsweise eine Polymerfolie, eingebettet ist.

6. Batteriezelle (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster Vorratsbehälter (123) für den Posolyten (135) vorgesehen ist, der vorzugsweise über eine erste Pumpe (132) mit dem Kathodenraum (130) der zumindest einen Batteriezelle (110) in Verbindung steht.
7. Batteriezelle (100) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anodenraum (120) als Vorratsbehälter für die Natrium-Kalium-Legierung fungiert.
8. Batteriezelle (100) nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein weiterer Vorratsbehälter (125) für die Natrium-Kalium-Legierung vorgesehen ist, der vorzugsweise über eine weitere Pumpe (122) mit dem Anodenraum (120) der zumindest einen Batteriezelle (100) in Verbindung steht.
9. Batteriezelle (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch ihren Betrieb bei Raumtemperatur.

08.11.2022
HA/iv

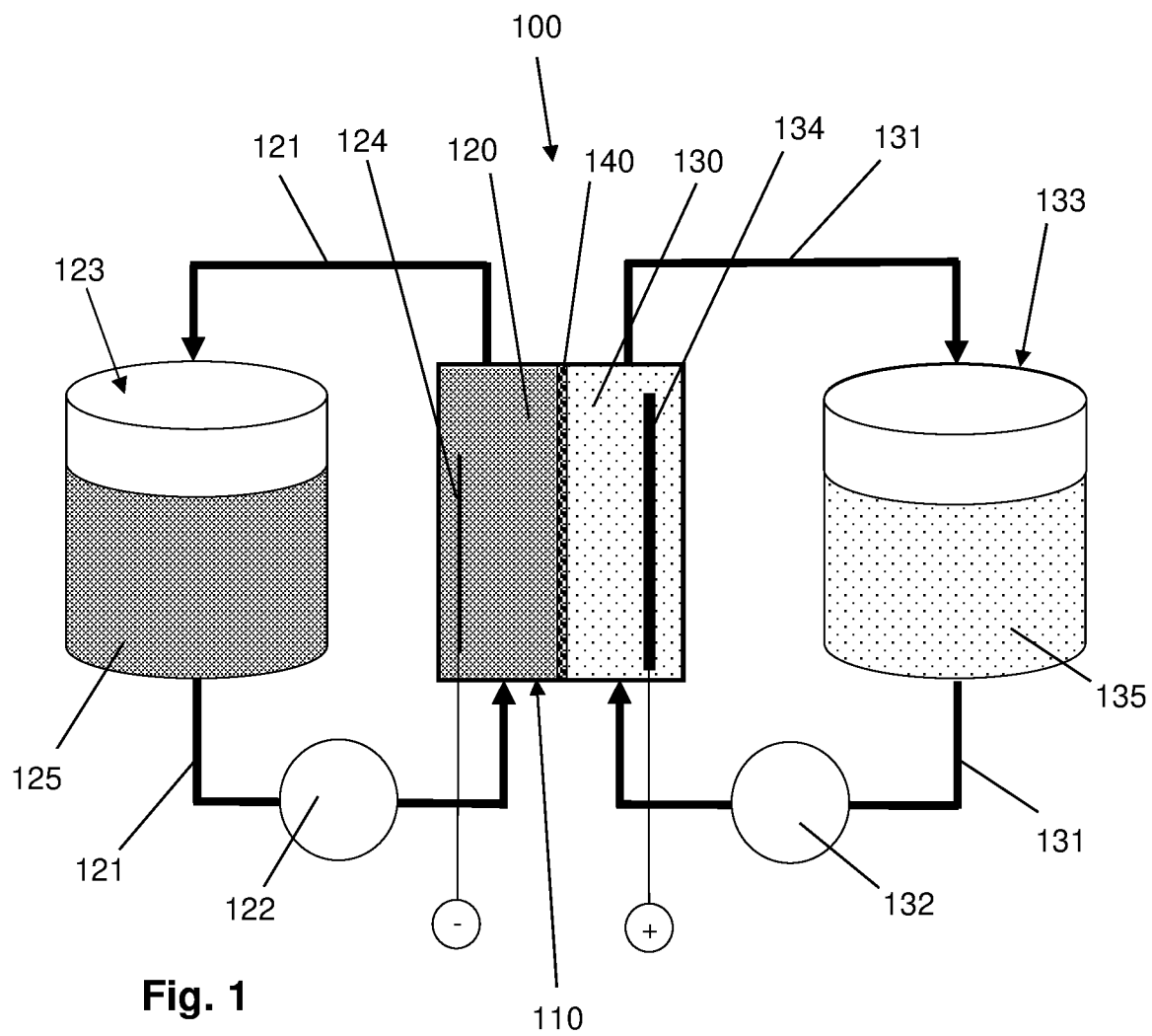


Fig. 1

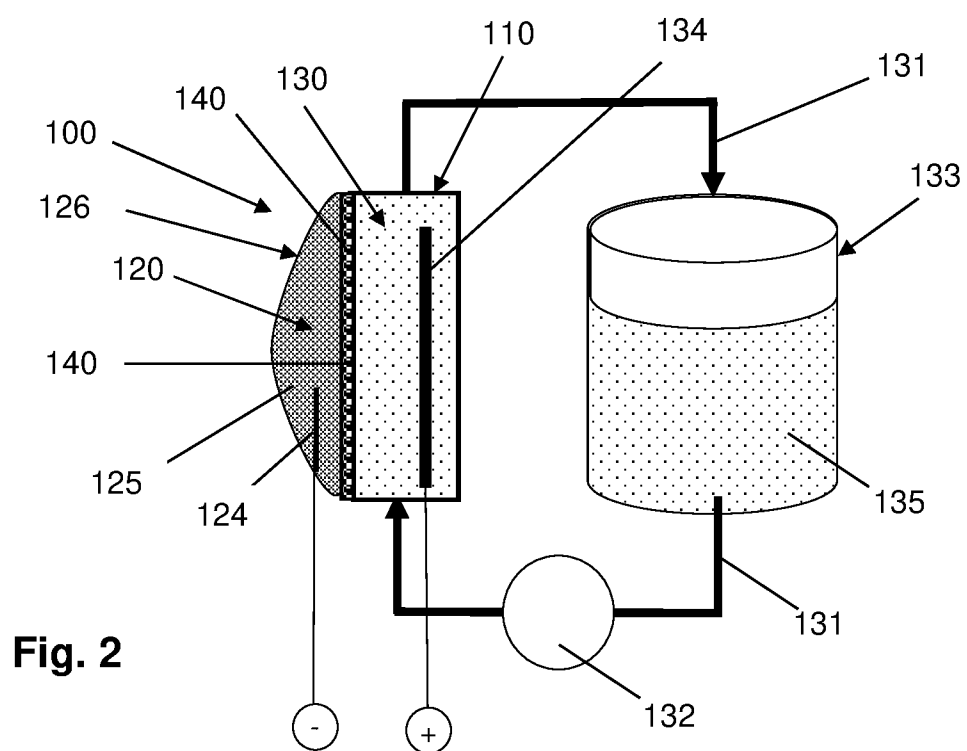


Fig. 2

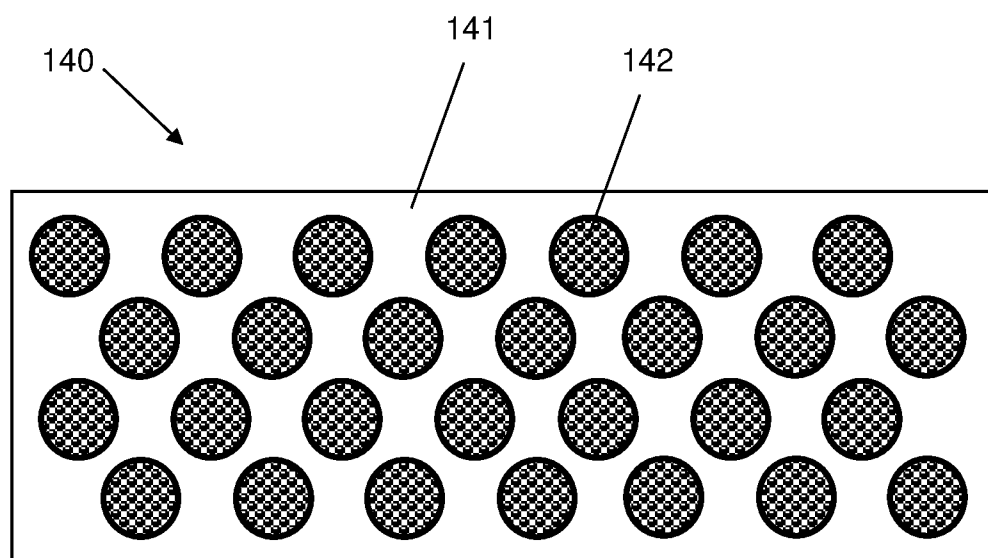


Fig. 3A

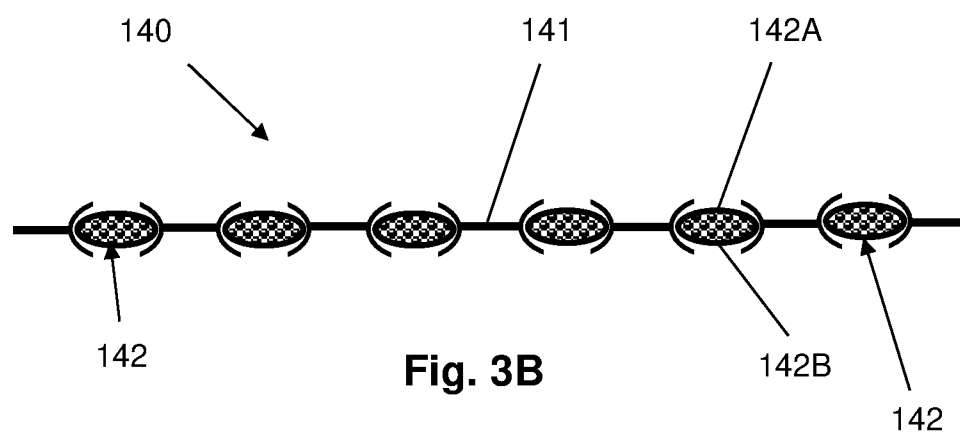


Fig. 3B