

(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
3. Januar 2013 (03.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/000706 A1

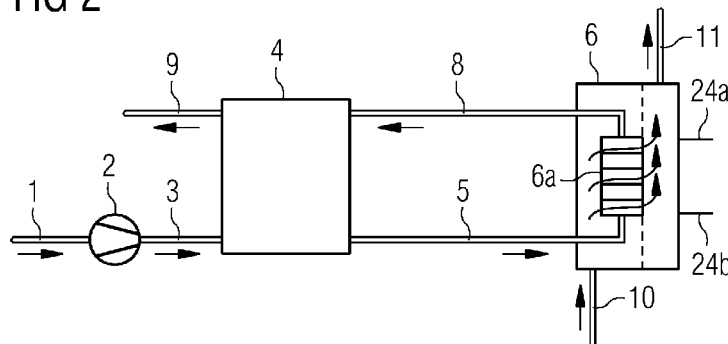
- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 8/04 (2006.01) *H01M 8/20* (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01) *H01M 12/08* (2006.01)
- (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS
AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506
München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/061177
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, 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.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2012 (13.06.2012)
- (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,
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 078 116.1 27. Juni 2011 (27.06.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HANEBUTH, Marc
[DE/DE]; Jahning 11, 22297 Hamburg (DE). KOSSE,
Silvio [DE/DE]; Hofmannstr. 11a, 91052 Erlangen (DE).
LENK, Uwe [DE/DE]; Lengenfelder Str. 103c, 08064
Zwickau (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ENERGY STORE AND METHOD FOR CHARGING OR DISCHARGING AN ENERGY STORE

(54) Bezeichnung : ENERGIESPEICHER UND VERFAHREN ZUM LADEN ODER ENTLADEN EINES ENERGIESPEICHERS

FIG 2



(57) Abstract: The invention relates to an energy store, comprising a first electrode (12) that is arranged such that a process fluid can be guide along said electrode and comprising a material that can generate anions from a component of the process fluid by transferring electrons to said component or that can consume anions by accepting electrons from anions of the same, thus neutralizing the charge thereof and transferring said component to the process fluid, a second electrode (14) comprising a material that can generate anions by transferring electrons or that can consume anions by accepting electrons, an electrolyte (16) that is arranged between the first electrode (12) and the second electrode (14) and conducts anions, a first redox pair (18) comprising a first oxidation educt and a first oxidation product, and a housing (6) that is sealed against entry of the medium surrounding the housing but allows the supply of the process fluid to the first electrode (12), wherein a fluidic redox pair is present in the interior of the housing (6) between the second electrode (14) and the first redox pair (18) and comprises a fluidic oxidation educt and a fluidic oxidation product, the fluidic oxidation product being reduced to the fluidic oxidation educt therein at the first oxidation educt and generating the first oxidation product when the energy store is discharged, the fluidic oxidation educt being oxidized to the fluidic oxidation product at the second electrode (14) by means of the anions and transferring electrons to the second electrode (14) and, when the energy store is charged, the fluidic oxidation educt being oxidized to

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2013/000706 A1



SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

the fluidic oxidation product at the first oxidation product and generating the first oxidation educt, and the fluidic oxidation product being reduced to the fluidic oxidation educt at the second electrode (14), wherein anions are generated at the second electrode (14) by accepting electrons from the second electrode (14).

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Energiespeicher zur Verfügung gestellt, der umfasst: eine ersten Elektrode (12), die derart angeordnet ist, dass ein Prozessfluid an ihr entlang geleitet werden kann, und die ein Material umfasst, das unter Abgabe von Elektronen an einen Bestandteil des Prozessfluids Anionen aus diesem Bestandteil erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen von Anionen diese durch Neutralisieren ihrer Ladung und Abgabe an das Prozessfluid verbrauchen kann; eine zweite Elektrode (14), die ein Material umfasst, das unter Abgabe von Elektronen Anionen erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen Anionen verbrauchen kann; einen zwischen der ersten Elektrode (12) und der zweiten Elektrode (14) angeordneten, Anionen leitenden Elektrolyten (16); ein erstes Redoxpaar (18), welches ein erstes Oxidationsedukt und ein erstes Oxidationsprodukt umfasst; und ein Gehäuse (6), das gegen den Eintritt des das Gehäuse umgebenden Mediums abgedichtet ist, jedoch die Zufuhr von Prozessfluid zu der ersten Elektrode (12) erlaubt, wobei ein im Inneren des Gehäuses (6) zwischen der zweiten Elektrode (14) einerseits und dem ersten Redoxpaar (18) andererseits befindliches fluidisches Redoxpaar vorhanden ist, das ein fluidisches Oxidationsedukt und ein fluidisches Oxidationsprodukt umfasst und in dem beim Entladen des Energiespeichers das fluidische Oxidationsprodukt an dem ersten Oxidationsedukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsprodukts zu dem fluidischen Oxidationsedukt reduziert und das fluidische Oxidationsedukt an der zweiten Elektrode (14) mittels der Anionen unter Abgabe von Elektronen an die zweite Elektrode (14) zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert wird, und beim Laden des Energiespeichers das fluidische Oxidationsedukt an dem ersten Oxidationsprodukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsedukts zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert wird und das fluidische Oxidationsprodukt an der zweiten Elektrode (14) zu dem fluidischen Oxidationsedukt reduziert wird, wobei an der zweiten Elektrode (14) Anionen unter Aufnahme von Elektronen aus der zweiten Elektrode (14) generiert werden.

Beschreibung

Energiespeicher und Verfahren zum Laden oder Entladen eines
Energiespeichers

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Energiespeicher zum
Speichern und Abgeben von elektrischer Energie. Daneben be-
trifft die Erfindung ein Verfahren zum Laden oder Entladen
eines derartigen Energiespeichers.

10

Energiespeicher zum Speichern und Abgeben elektrischer Ener-
gie sind bspw. für viele mobile Anwendungen von hoher Bedeu-
tung. Während die Speicherkapazität heutiger Energiespeicher
zum Speichern elektrischer Energie für den Betrieb kleinerer

15

Geräte wie Mobiltelefone, tragbare Computer, etc. ausreichend
ist, sind Energiespeicher zum Speichern elektrischer Energie
für größere Anwendungen wie beispielsweise, elektrisch ange-
triebene Kraftfahrzeuge noch mit Unzulänglichkeiten behaftet,
die ihrem kommerziell erfolgreichen Einsatz entgegenstehen.

20

Insbesondere die Speicherkapazität der verwendeten Batterien
erfüllt noch nicht die angestrebten Anforderungen. Obwohl
beispielsweise Lithiumionenbatterien für die Anwendung etwa
in Mobiltelefonen oder Computern gute Ergebnisse erzielen,
eignen sie sich für Anwendungen mit hohem Energiebedarf wie
25 bspw. elektrisch betriebene Kraftfahrzeuge nur bedingt. Die
Speicherkapazität der Lithiumionenbatterien stellt dabei ei-
nen begrenzenden Faktor dar, bspw. für die Reichweite eines
elektrischen Kraftfahrzeugs.

30

Insbesondere im Kfz-Bereich sind außerdem Systeme bekannt,
bei denen die für den Antrieb notwendige Energie in Form von
Wasserstoff gespeichert wird. Mittels einer Brennstoffzelle
wird der Wasserstoff dann in elektrischen Strom umgewandelt,
mit welchem der Motor angetrieben werden kann. Für eine der-

35

artige Technologie ist jedoch der Aufbau eines Tankstellen-
netzes für Wasserstoff notwendig, was die Einführung dieser
Technologie insbesondere im Hinblick auf die wegen der Explo-

sionsgefahr hohen Sicherheitsanforderungen der Tankstellen teuer macht.

In jüngerer Zeit werden darüber hinaus auch Batterien in Betracht gezogen, in denen die elektrische Energie in Form eines Oxidationszustandes eines Metalls gespeichert wird. Der Aufbau einer derartigen Batterie entspricht in etwa einer Brennstoffzelle mit einem Festkörperelektrolyten. Der Elektrolyt ist zwischen zwei Elektroden angeordnet, wovon eine eine Luftelektrode ist, die aus einem Material besteht, welches den Luftsauerstoff aufspaltet und die dabei entstehenden Sauerstoffionen zum Elektrolyten leitet. Der Elektrolyt ist ebenfalls aus einem Material hergestellt, das Sauerstoffionen leiten kann. An seiner der Luftelektrode gegenüber liegenden Seite ist die zweite Elektrode angeordnet, die aus einem zu oxidierendem und zu reduzierendem Metall bzw. Metalloxid besteht. Die Batterie wird entladen, indem das Metall mittels Sauerstoffionen aus dem Luftsauerstoff oxidiert wird, und aufgeladen, indem bei Anlegen einer Spannung das Metall unter Abgabe von Sauerstoffionen reduziert wird, wobei die Sauerstoffionen dann durch den Elektrolyten zur Luftelektrode wandern, von wo aus sie als molekularer Sauerstoff an die Umgebung abgegeben werden. Dieser Vorgang ist schematisch in Figur 1 dargestellt, in der die obere Hälfte den Entladevorgang und die untere Hälfte den Ladevorgang darstellt. In dieser Figur bezeichnet die Bezugsziffer 101 die Batterie, die Bezugsziffer 103 die Luftelektrode, die Bezugsziffer 105 das Metall bzw. Metalloxid, die Bezugsziffer 107 den Elektrolyten, die Bezugsziffer 109 einen Verbraucher, der beim Entladen der Batterie mit Strom versorgt wird, und die Bezugsziffer 111 eine Stromquelle, die beim Laden der Batterie Verwendung findet.

Man ist bestrebt, die Leistungsdichte der beschriebenen Batterien zu verbessern, um das System möglichst klein und wirtschaftlich zu realisieren. Dabei ist es von Bedeutung, eine ungewollte Oxidation des Metalls durch Lufteinbrüche in die Batterie zu verhindern. Ein Lufteinbruch im Bereich der Me-

tallelektrode führt in Abhängigkeit von der eingedrungenen Luftmenge zu Leistungseinbußen bis hin zum vollständigen Ausfall der Batterie.

5 Die in den Batterien verwendeten Elektrolyten zeigen eine hoch selektive Sauerstoffionenleitung, benötigen jedoch relativ hohe Betriebstemperaturen, von typischerweise 600°C oder mehr. Bei derartigen Temperaturen erfordert das Abdichten der Batterie gegen Lufteinbruch einen hohen konstruktiven Aufwand
10 sowie einen hohen Materialaufwand, da viele Dichtmaterialien aufgrund der hohen Temperaturen nicht verwendet werden können.

Gegenüber dem beschriebenen Stand der Technik ist es eine
15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein vorteilhaftes Verfahren zum Laden oder Entladen eines Energiespeichers, in dem die Energie im Oxidationszustand eines Redoxpaares gespeichert ist, zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe ist es, einen vorteilhaften Energiespeicher zur Verfügung zu
20 stellen, in dem die elektrische Energie in dem Oxidationszustand eines Redoxpaares gespeichert ist.

Die erste Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Laden oder Entladen eines Energiespeichers nach Anspruch 1 gelöst, die
25 zweite Aufgabe durch einen Energiespeicher nach Anspruch 11. Die abhängigen Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Laden oder Entladen
30 eines Energiespeichers zur Verfügung gestellt. Der Energiespeicher ist mit einer ersten Elektrode, die unter Abgabe von Elektronen an einen Bestandteil eines Prozessfluids Anionen aus diesem Bestandteil erzeugen oder unter Aufnahme von
Elektronen von Anionen diese durch Neutralisieren ihrer Ladung und Abgabe an das Prozessfluid verbrauchen kann, einer
35 zweiten Elektrode, die unter Abgabe von Elektronen Anionen erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen Anionen verbrauchen

chen kann, einem zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode angeordneten, Anionen leitenden Elektrolyten und einem ersten Redoxpaar, welches ein erstes Oxidationse-
dukt und ein erstes Oxidationsprodukt umfasst, ausgestattet.
5 Zum Laden des Energiespeichers wird das erste Oxidationspro-
dukt reduziert, und zum Entladen des Energiespeichers wird
das erste Oxidationsedukt oxidiert, wobei ein fluidisches Re-
doxpaar Verwendung findet, das ein fluidisches Oxidationse-
dukt und ein fluidisches Oxidationsprodukt umfasst und das
10 mit dem ersten Redoxpaar und der zweiten Elektrode in Kontakt
steht. Beim Entladen des Energiespeichers wird das fluidische
Oxidationsprodukt an dem ersten Oxidationsedukt unter Erzeu-
gung des ersten Oxidationsprodukts zu dem fluidischen Oxida-
tionsedukt reduziert und das fluidische Oxidationsedukt an
15 der zweiten Elektrode mittels der Anionen unter Abgabe von
Elektronen an die zweite Elektrode zu dem fluidischen Oxida-
tionsprodukt oxidiert. Beim Laden des Energiespeichers wird
das fluidische Oxidationsedukt an dem ersten Oxidationspro-
dukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsedukts zu dem flui-
20 dischen Oxidationsprodukt oxidiert und das fluidische Oxida-
tionsprodukt an der zweiten Elektrode zu dem fluidischen Oxi-
dationsedukt reduziert, wobei an der zweiten Elektrode Anio-
nen unter Aufnahme von Elektronen aus der zweiten Elektrode
generiert werden. Mit anderen Worten, das Oxidieren bzw. Re-
25 duzieren des ersten, die elektrische Energie speichernden Re-
doxpaares erfolgt nicht direkt mittels der durch den Elektro-
lyten hindurch tretenden Anionen, sondern mittels des Oxida-
tionsprodukts bzw. des Oxidationsedukts des fluidischen Re-
doxpaares.
30
Überraschenderweise kann durch die Verwendung eines zweiten,
fluidischen Redoxpaares die Reaktionskinetik im Energiespei-
cher verbessert werden, womit eine Erhöhung der Leistungs-
dichte des Energiespeichers einhergeht. Dies trifft insbeson-

dere zu, wenn das fluidische Redoxpaar bei der Oxidation bzw. der Reduktion gasförmig ist. So hat sich beispielsweise gezeigt, dass, wenn das erste Redoxpaar ein Metall und sein Oxid oder zwei unterschiedliche Oxidationsstufen eines Metalls umfasst und das fluidische Redoxpaar Wasserdampf als Oxidationsprodukt umfasst, die Reaktionskinetik im Energiespeicher deutlich erhöht wird und somit die Leistungsdichte signifikant steigt.

10 Wenn zudem im fluidischen Redoxpaar ein Druck aufrecht erhalten wird, der über dem Umgebungsdruck des den Energiespeicher umgebenden Mediums liegt, ist auch eine Abdichtung gegen Lufteinbrüche bewirkt, da das fluidische Redoxpaar an undichten Stellen aus dem Energiespeicher austritt und somit das
15 Eindringen von Umgebungsgasen, insbesondere von Luft unterbindet.

Insbesondere kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das fluidische Redoxpaar an dem ersten Redoxpaar entlang geleitet werden, wobei das Entlangleiten in einem kontinuierlichen Strom oder in Pulsen erfolgen kann. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass aufgrund von Leckagen die im Energiespeicher vorhandene Menge an fluidischem Redoxpaar sinkt. Ein Sinken der Menge an fluidischem Redoxpaar würde mit der Zeit
20 dazu führen, dass der Druck des fluidischen Redoxpaares im Energiespeicher auf Umgebungsdruck sinkt und somit die Dichtfunktion nicht mehr zuverlässig ausgeübt wird.

Um die durch Leckagen verlorengelungene Menge an fluidischem Redoxpaar ersetzen zu können, kann dem Energiespeicher ein Vorrat an fluidischem Redoxpaar zugeordnet sein. Aus diesem Vorrat kann dann über eine Zuleitung in den Energiespeicher die Menge an verlorengelungenen fluidischem Redoxpaar ersetzt werden. Wenn neben der Zuleitung zum Zuleiten des fluidischen Redoxpaares auch eine Ableitung zur Abfuhr des fluidischen
35 Redoxpaares aus dem Energiespeicher vorhanden ist, kann das fluidische Redoxpaar in einem Kreislauf zirkulieren und dabei an dem ersten Redoxpaar entlang geleitet werden. Die aus dem

Energiespeicher abgeführte Menge an fluidischem Redoxpaar kann dann dem Vorrat wieder zugeführt werden. Aber auch, wenn kein Kreislauf vorhanden ist, kann eine Ableitung zur Abfuhr einer Menge des fluidischen Redoxpaares sinnvoll sein.

5

Bei einem geringen Volumenstrom an fluidischem Redoxpaar und einem ausreichenden Vorrat an fluidischem Redoxpaar kann die abgeführte Menge einfach an die Umgebung abgegeben werden, beispielsweise wenn das fluidische Redoxpaar Wasserdampf als Oxidationsprodukt umfasst. Wasser bzw. Wasserdampf ist leicht zu ersetzen und unschädlich für die Umwelt, so dass nichts gegen eine Abfuhr an die Umwelt spricht. Trotzdem ist ein Kreislauf vorteilhaft, da die Häufigkeit, mit der das fluidische Redoxpaar aufgefüllt werden muss, dann geringer ist.

15

Wenn ein gasförmiges fluidisches Redoxpaar an dem ersten Redoxpaar entlang geleitet wird, besteht die Möglichkeit, das Oxidationsprodukt und/oder das Oxidationsedukt des fluidischen Redoxpaares in flüssiger Form vorrätig zu halten. In diesem Fall wird das flüssige Oxidationsprodukt und/oder das flüssige Oxidationsedukt verdampft, bevor es zu dem ersten Redoxpaar geleitet wird. Das Bevorraten in flüssiger Form bietet den Vorteil, dass im Vergleich zur Bevorratung in gasförmiger Form nur ein geringeres Vorratsvolumen vorhanden zu sein braucht.

25

Typischerweise wird der Energiespeicher auf einer hohen Temperatur gehalten. Diese Temperatur liegt bei 600°C oder mehr. Die Temperatur des aus dem Energiespeicher austretenden Prozessfluids liegt daher üblicherweise in der Größenordnung von 600°C. Die zum Verdampfen des Oxidationsprodukts und/oder des Oxidationsedukts des fluidischen Redoxpaares benötigte Energie kann daher bspw. aus der Abwärme des Prozessfluids gewonnen werden. Die im austretenden Prozessfluid gespeicherte Wärmemenge ist für eine große Anzahl an möglichen fluidischen Redoxpaaren zum Herbeiführen der Verdampfung geeignet. Insbesondere wenn Wasserdampf Verwendung findet, ist die Tempera-

35

tur mehr als ausreichend, um den Verdampfungsprozess herbeizuführen.

Wenn der Energiespeicher auf hoher Temperatur gehalten wird,
5 ist es vorteilhaft, wenn das dem Energiespeicher zugeführte
Prozessfluid vor der Zufuhr zum Energiespeicher erwärmt wird.
Diese Erwärmung kann ebenfalls mittels der im Prozessfluid
nach dem Austritt aus dem Energiespeicher enthaltenen Abwärme
erfolgen. Die zum Verdampfen des Oxidationsprodukts und/oder
10 des Oxidationsedukts des fluidischen Redoxpaares benötigte
Energie kann dann bei vielen geeigneten Redoxpaaren, insbe-
sondere im Fall von Wasserdampf als Oxidationsprodukt, aus
der Restwärme gewonnen werden, die nach dem Erwärmen des Pro-
zessfluids noch im abgeführten Prozessfluid enthalten ist.

15

Das Oxidationsprodukt und/oder das Oxidationsedukt des flui-
dischen Redoxpaares kann wieder kondensiert werden, nachdem
es an dem ersten Redoxpaar entlang geleitet worden ist. Das
Kondensieren ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das flu-
20 idische Redoxpaar in einem Kreislauf zirkuliert und in Form
des flüssigen Oxidationsprodukts und/oder des flüssigen Oxi-
dationsedukts vorrätig gehalten wird.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Energie-
25 speicher zur Verfügung gestellt. Ein solcher Energiespeicher
umfasst eine ersten Elektrode, die derart angeordnet ist,
dass ein Prozessfluid an ihr entlang geleitet werden kann,
und die ein Material umfasst, das unter Abgabe von Elektronen
an einen Bestandteil des Prozessfluids Anionen aus diesem Be-
30 standteil erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen von
Anionen diese durch Neutralisieren ihrer Ladung und Abgabe an
das Prozessfluid verbrauchen kann; eine zweite Elektrode, die
ein Material umfasst, das unter Abgabe von Elektronen Anionen
erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen Anionen verbrau-
35 chen kann; einen zwischen der ersten Elektrode und der zwei-
ten Elektrode angeordneten, Anionen leitenden Elektrolyten;

ein erstes Redoxpaar, welches ein erstes Oxidationsedukt und ein erstes Oxidationsprodukt umfasst, beispielsweise ein Metall und sein Oxid oder zwei unterschiedliche Oxidationsstufen eines Metalls, und ein Gehäuse, das gegen den Eintritt
5 des das Gehäuse umgebenden Mediums abgedichtet ist, jedoch die Zufuhr von Prozessfluid zu der ersten Elektrode erlaubt. Beispielsweise kann die erste Elektrode als Teil der Gehäuseaußenwand ausgebildet sein. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, mittels wenigstens eines im Gehäuse vorhandenen, an
10 der ersten Elektrode entlang führenden Prozessfluidkanals das Zu- und Abführen von Prozessfluid zu bzw. von der ersten Elektrode zu ermöglichen. Im Inneren des Gehäuses ist ein zwischen der zweiten Elektrode einerseits und dem ersten Redoxpaar andererseits befindliches fluidisches Redoxpaar vor-
15 handen, das ein fluidisches Oxidationsedukt und ein fluidisches Oxidationsprodukt umfasst. Beim Entladen des Energiespeichers wird das fluidische Oxidationsprodukt an dem ersten Oxidationsedukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsprodukts zu dem fluidischen Oxidationsedukt reduziert und das fluidi-
20 sche Oxidationsedukt an der zweiten Elektrode mittels der Anionen unter Abgabe von Elektronen an die zweite Elektrode zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert. Beim Laden des Energiespeichers wird das fluidische Oxidationsedukt an dem
25 ersten Oxidationsprodukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsedukts zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert und das fluidische Oxidationsprodukt an der zweiten Elektrode zu dem fluidischen Oxidationsedukt reduziert, wobei an der zweiten Elektrode Anionen unter Aufnahme von Elektronen aus der
30 zweiten Elektrode generiert werden.

30

Mit Hilfe des fluidischen Redoxpaares kann die Reaktionskinetik des Energiespeichers verbessert werden. Besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Reaktionskinetik ist es, wenn das fluidische Redoxpaar gasförmig ist. Außerdem kann das Ge-

häuse mittels des fluidischen Redoxpaares gegen Lufteinbruch abgedichtet werden, wenn eine Pumpe oder ein Verdichter vorhanden ist, mit dem das fluidische Redoxpaar innerhalb des Gehäuses auf einem Druck gehalten wird, der über dem Umgebungsdruck außerhalb des Gehäuses liegt.

Das Gehäuse kann wenigstens eine Zuleitung zur Zufuhr des fluidischen Redoxpaares aufweisen, wodurch es möglich wird, eine aufgrund von Leckagen im Gehäuse verloren gegangene Menge an fluidischem Redoxpaar zu ersetzen. Weiterhin kann auch wenigstens eine Ableitung zur Abfuhr des fluidischen Redoxpaares vorhanden sein, was das Bilden eines Kreislaufes für das fluidische Redoxpaar ermöglicht.

Wenn das erste Redoxpaar ein Metall und sein Oxid oder zwei unterschiedliche Oxidationsstufen eines Metalls umfasst, kann als Oxidationsprodukt des fluidischen Redoxpaares beispielsweise Wasserdampf Verwendung finden. Die Verwendung von Wasserdampf führt zu guten Resultaten im Hinblick auf die Verbesserung der Reaktionskinetik. Zudem ist Wasserdampf leicht zu beschaffen und im Hinblick auf die Vermeidung von Umweltbelastungen beim Austritt aus dem Gehäuse besonders vorteilhaft.

Um bei einem kleinen Vorratsvolumen eine große Menge an fluidischem Redoxpaar vorrätig halten zu können, ist es vorteilhaft, wenn ein Verdampfer vorhanden ist, der das fluidische Redoxpaar aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen Zustand überführt und der einen über die Zuleitung mit dem Gehäuse verbundenen Gasausgang (Dampfausgang im Falle von Wasserdampf als Oxidationsprodukt des fluidischen Redoxpaares) aufweist. Der Verdampfer kann beispielsweise elektrisch geheizt werden. Wenn der Energiespeicher eine hohe Temperatur aufweist, kann statt der elektrischen Heizung des Verdampfers eine Wärmetauscher vorhanden sein, durch den das flüssige Oxidationsprodukt und/oder das flüssige Oxidationsedukt des fluidischen Redoxpaares strömt und dem mittels einer Prozessfluidzweingleitung aus dem Energiespeicher ausgetretenes

Prozessfluid zur Übertragung von Abwärme auf das flüssige Oxidationsprodukt und/oder das flüssige Oxidationsedukt zugeführt wird. Da die Temperaturen des Energiespeichers in der Regel bei 600°C oder mehr liegen, reicht die Abwärme aus, um
5 eine große Anzahl an möglich fluidischen Redoxpaaren zum Verdampfen zu bringen. Insbesondere im Falle von Wasser als dem Oxidationsprodukt des fluidischen Redoxpaares reicht die im ausgetretenen Prozessfluid vorhandene Wärmemenge bei Weitem aus, um eine Verdampfung herbeizuführen. Insbesondere reicht
10 die Wärmemenge auch aus, um zusätzlich zum Verdampfen des Oxidationsprodukts und/oder des Oxidationsedukt des fluidischen Redoxpaares auch in den Energiespeicher einströmendes Prozessfluid vorzuwärmen.

15 Wenn Wasser als Oxidationsprodukt des fluidischen Redoxpaares zum Einsatz kommt, ist es vorteilhaft, wenn dieses teilweise oder vollständig entsalzt ist, um Ablagerungen im Verdampfer zu vermeiden.

20 Der erfindungsgemäße Energiespeicher eignet sich insbesondere zum Ausführen des erfindungsgemäßen Verfahrens, sodass sich mit ihm die mit Bezug auf das Verfahren erwähnten Vorteile realisieren lassen.

25 Weitere Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen und Bezugnahme auf die beiliegenden Figuren.

30 Figur 1 zeigt das Laden und Entladen eines auf der Oxidation und Reduktion eines Metalls beruhenden Energiespeichers.

Figur 2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines erfindungsgemäßen Energiespeichers einschließlich eines Systems
35 zur Zufuhr des Prozessfluids und des fluidischen Redoxpaares.

- Figur 3 zeigt schematisch den internen Aufbau des Energiespeichers aus Figur 2 sowie den Ladevorgang.
- Figur 4 zeigt den Entladevorgang des Energiespeichers aus
5 Figur 2.
- Figur 5 zeigt den Energiespeicher aus Figur 2 mit einem Vorrat an fluidischem Redoxpaar.
- 10 Figur 6 zeigt den Energiespeicher aus Figur 2 mit einem Kreislauf für das fluidische Redoxpaar.
- Figur 7 zeigt den Energiespeicher aus Figur 5 mit einem Verdampfer, der mittels der Abwärme des Prozessflu-
15 ids betrieben wird.
- Figur 8 zeigt eine alternative Ausgestaltung eines Energiespeichers aus Figur 5 mit einem Verdampfer für das fluidische Redoxpaar, der mittels Abwärme aus dem
20 Prozessfluid betrieben wird.

Nachfolgend werden mit Bezug auf die Figuren 2 bis 4 der prinzipielle Aufbau des erfindungsgemäßen Energiespeichers sowie der Ladevorgang und der Entladevorgang näher erläutert.
25 Die Erläuterung erfolgt dabei am Beispiel eines Energiespeichers, in dem sauerstoffhaltiges Prozessgas, typischerweise Luft, als Prozessfluid Verwendung findet. Während der Schwerpunkt in Figur 3 auf der äußeren Gestaltung des Energiespeichers einschließlich seiner Systeme zur Luft- und Wasserdampfversorgung liegt, liegt der Schwerpunkt in den Figuren 3
30 und 4 auf dem inneren Aufbau des Energiespeichers, wobei dieser jedoch nur schematisch dargestellt ist, sowie auf den beim Laden und Entladen des Energiespeichers ablaufenden Prozessen.

35

Der in Figur 2 gezeigte Energiespeicher umfasst einen Luft-einlass 1, der zu einem Gebläse 2 führt, welches Luft über eine Leitung 3 zu einem Wärmetauscher 4 leitet. Dort wird die

Luft vorgewärmt und über eine weitere Leitung 5 in ein Gehäuse 6 geleitet, das im vorliegenden Ausführungsbeispiel als thermisch isolierte Hochtemperaturkammer ausgebildet ist. Zur Abfuhr der Luft aus der Hochtemperaturkammer ist eine Abluft-
5 leitung 8 vorhanden, die zum Wärmetauscher 4 führt. Dort wird der Abluft Wärme entzogen, um die in die Hochtemperaturkammer 6 einströmende Luft vorzuwärmen. Aus dem Wärmetauscher 4 wird die Abluft 9 in die Umgebung entlassen.

10 Im inneren der Hochtemperaturkammer 6 befindet sich wenigstens ein Zellenstapel 6a mit einer Anzahl elektrisch in Serie geschalteter Zellen, wobei jede Zelle als Hauptkomponenten eine Luftelektrode 12, eine zweite Elektrode 14, einen zwischen den beiden Elektroden 12, 14 angeordneten Feststoff-
15 elektrolyten 16, eine metallische und oder oxidischen Speicher 18, einen Prozessfluidkanal 20, der im vorliegenden Ausführungsbeispiel ein Prozessgaskanal ist, und einen Wasserdampfkanal 22 aufweist. Eine Zelle des Zellenstapels 6a ist in den Figuren 3 und 4 dargestellt. Zwischen den Zellen sind
20 Interkonnektoren 24a, 24b vorhanden, von denen einer mit den Luftelektroden 12 und einer mit den zweiten Elektroden 14 in elektrischem Kontakt steht und die gegeneinander isoliert sind. An den beiden Enden des Zellenstapels 6a sind Endplatten vorhanden. Während die eine Endplatte denjenigen Inter-
25 konektor 24a elektrisch kontaktiert, der mit der Luftelektrode 12 in Verbindung steht, kontaktiert die andere Endplatte denjenigen Interkonnektor 24b, der mit der zweite Elektrode 14 in Verbindung steht. Die Endplatten weisen außerdem elektrische Anschlüsse 24c, 24d auf, die ein Schließen des Strom-
30 kreises außerhalb des Energiespeichers ermöglichen. Außerdem können die Endplatten ebenso wie die Ränder der Interkonnektoren 24a, 24b Teil des Gehäuses sein.

Das Metall des Speichers 18 weist im vorliegenden Fall exemplarisch eine bivalente Wertigkeit auf. Andere Wertigkeiten
35 sind aber grundsätzlich auch möglich. Geeignete Oxidationszustände besitzen beispielsweise Eisen (Fe), Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Vanadium (V), etc. Das Metall stellt

das Oxidationsedukt eines ersten Redoxpaares dar, welches zur Energiespeicherung verwendet wird. Das Oxidationsprodukt ist dann das Metalloxid, bei Verwendung von Eisen bspw. Eisen(II)-oxid (FeO).

5

Die Lufterlektrode (erste Elektrode) 12 erfüllt verschiedene Zwecke. Sie tauscht molekularen Sauerstoff mit dem Prozessgas, Elektronen mit dem Interkonnektor 24a oder der zugeordneten Endplatte und Sauerstoffionen mit dem Elektrolyten aus. Die Anforderungen an Material und Struktur sowie technische Lösungen sind aus dem Stand der Technik bezüglich Hochtemperatur-Brennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) bekannt. Ein Beispiel für ein die Anforderungen erfüllendes Material ist bspw. Lanthan-Strontium-Manganit, kurz LSM.

10
15

Auch der Feststoffelektrolyt 16 kann im vorliegenden Ausführungsbeispiel aus Scandium-stabilisiertem oder Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (ScSZ, YSZ) hergestellt sein. Es ist zudem auch möglich, dass er aus einer Kombination dieser beiden Materialien hergestellt ist. Derartige Feststoffelektrolyten zeigen eine hoch selektive Sauerstoffionenleitung, benötigen jedoch relativ hohe Betriebstemperaturen von typischerweise mindestens 600°C. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei diesen Temperaturen Eisen(II)-oxid (FeO), in dem Eisen als zweiwertiges Metall vorliegt, stabil ist.

20
25

Ähnlich wie bei der Lufterlektrode 12 ergeben sich für die zweite Elektrode 14 Anforderungen an Material und Struktur sowie technische Lösungen, die aus dem Stand der Technik bezüglich Hochtemperatur-Brennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) bekannt sind. Beispiele für die Anforderungen erfüllendes Materialien sind poröses Nickel (Ni) oder Ni/YSZ-Cermet.

30
35

Der Energiespeicher beinhaltet darüber hinaus ein fluidisches Redoxpaar, dass sowohl mit dem Speicher 18 als auch mit der zweiten Elektrode 14 in Verbindung steht. Das fluidische Re-

doxpaar umfasst im vorliegenden Ausführungsbeispiel Wasserstoff als Oxidationsedukt und Wasserdampf als Oxidationsprodukt. Mittels einer Nachfüllleitung 10 und einer Abführleitung 11 kann eine Menge des fluidischen Redoxpaares in die
5 Hochtemperaturkammer 6 ein bzw. aus dieser abgeführt werden. Dadurch kann eine ausreichende Wasserdampfversorgung sichergestellt und verdrängter Wasserdampf zuverlässig abgeführt und ggf. einer Wiederverwendung zugeführt werden. Im Dampfstrom wird ein Druck aufrecht erhalten, der über den Umgebungsdruck außerhalb der Hochtemperaturkammer 6 liegt. Im
10 Falle von Leckagen tritt der Dampf dann aus der Hochtemperaturkammer aus, sodass ein Eindringen von Luft (Lufteinbruch) und die damit einhergehende unkontrollierte Oxidation des ersten Redoxpaares verhindert werden kann. Der Dampfstrom
15 durch die Hochtemperaturkammer 6 soll einerseits groß genug sein, um Verluste durch Leckagen zu kompensieren, darf aber andererseits nicht zu groß gewählt werden, um möglichst wenig Wasserstoff zu verdrängen. Verdrängter Wasserstoff lässt sich nur mit erhöhtem technischem Aufwand wiedergewinnen und würde
20 außerdem zu einer Minderung der Energiespeichereffizienz führen.

Die internen Abläufe beim Laden einer Zelle im Stapel des Energiespeichers sind in Figur 3 dargestellt. Über die Inter-
25 konnektoren 24a, 24b, die Endplatten (nicht dargestellt) und die elektrischen Zu- und Ableitungen 24c, 24d des Energiespeichers wird die Zelle wie in Figur 3 dargestellt an eine Gleichspannungsquelle 26 angeschlossen. Dabei wird der negative Pol der Gleichspannungsquelle 26 über den elektrischen
30 Kontakt 24d an den mit der zweiten Elektrode 14 in Verbindung stehenden Interkonnektor 24b angelegt, der positive Pol über den elektrischen Kontakt 24c an den mit der Luftelektrode 12 in Verbindung stehenden Interkonnektor 24a. Dadurch werden der zweiten Elektrode 14 Elektronen zugeführt, welche dazu
35 führen, dass dort eine Wasserelektrolyse stattfindet wobei mittels der zugeführten Elektronen Sauerstoffionen O^{2-} an der zweiten Elektrode 14 gebildet und in den Elektrolyten weitergeleitet werden. Die Sauerstoffionen werden vom Elektrolyten

14 an die Luftelektrode 12 weitergeleitet, wo aus ihnen unter Elektronenabgabe molekularer Sauerstoff gebildet wird, der an den Prozessgaskanal 20 abgegeben und durch diesen abgeführt wird. Die in der Luftelektrode 12 von den Sauerstoffionen ab-
5 gegebenen Elektronen werden an die Gleichstromquelle 26 weitergegeben, so dass der Stromkreis geschlossen ist. Der im Wasserdampfkanal 22 durch die Elektrolyse entstehende Wasserstoff reduziert das Metall der Speicherelektrode 18, wobei er wieder zu Wasserdampf oxidiert wird, welcher dann wiederum an
10 der zweiten Elektrode 14 der Elektrolyse unterzogen werden kann. Dieser Prozess schreitet solange fort bis kein Metalloxid mehr vorhanden ist, bzw. nur noch so wenig Metalloxid vorhanden ist, dass keine weitere Reduktion mehr erfolgt. Danach ist der Energiespeicher vollständig aufgeladen.

15

Das Entladen des Energiespeichers ist in Figur 4 dargestellt. Beim Entladen ist statt der Gleichstromquelle 26 ein Verbraucher, in Figur 4 durch einen Widerstand 28 dargestellt, in den Stromkreis geschaltet. Zum Entladen wird der Luftelektrode 12 über den Prozessgaskanal 20 Luft zugeführt, wobei die
20 Luftelektrode 12 den Luftsauerstoff dissoziiert und Sauerstoffionen O^{2-} bildet. Dabei werden der Luftelektrode 12 Elektronen entzogen, so dass sich an dieser ein positives Potential ausbildet. Durch den Elektrolyten 16 werden die Sauerstoffionen an die zweite Elektrode 14 weitergeleitet. Dort
25 oxidieren sie Wasserstoffgas zu Wasserdampf, wobei Elektronen an die zweite Elektrode 14 abgegeben werden, so dass sich dort ein negatives Potential ausbildet. Der entstandene Wasserdampf oxidiert dann wiederum das Metall der Speicherelektrode 18 zu Metalloxid, wobei der Wasserdampf zu Wasserstoff
30 reduziert wird, welcher an der zweiten Elektrode 14 wieder oxidiert werden kann. Über die an den Endplatten vorhandenen elektrischen Kontakte 24c, 24d kann ein Verbraucher 28 angeschlossen werden. Die in der zweiten Elektrode 14 vorhandenen
35 überschüssigen Elektronen können dann über den Interkonnektor 24b und den zugeordneten elektrischen Kontakt 24d zu dem Verbraucher fließen und von dort über den elektrischen Kontakt 24c und den mit diesem verbundenen Interkonnektor 24a zu

der Luftelektrode 12. Dieser Prozess kann so lange fortgeführt werden, bis eine weitere Oxidation der Speicherelektrode 18 nicht mehr möglich und der Energiespeicher somit entladen ist.

5

Die beschriebenen Lade- und Entladeprozesse laufen bei Temperaturen von 600°C oder mehr ab. Die mit Bezug auf die Figuren 3 und 4 beschriebenen Zellen befinden sich daher in Form eines oder mehrerer Zellenstapel 6a in der bereits zuvor erwähnten thermisch isolierten Hochtemperaturkammer 6, um die Temperatur mit möglichst wenig Aufwand in diesem Bereich von 600°C oder mehr halten zu können. Um eine Kühlung durch das strömende Prozessgas, also im vorliegenden Beispiel durch die Luft, gering zu halten, wird das Prozessgas vorgewärmt, so dass die Temperaturdifferenz zwischen dem Prozessgas und dem Stapel 6a vermindert wird. Das Vorwärmen der Luft erfolgt im Wärmetauscher 4, wo die in den Stapel 6a einströmende Luft durch die Abwärme der aus dem Stapel 6a austretenden Luft erwärmt wird, bevor die ausgetretene Luft an die Umgebung abgegeben wird.

Eine Ausführungsvariante des Energiespeichers, der ein Speichervolumen 30 zum Speichern des wenigstens eines Oxidationsprodukts oder eines Oxidationsprodukts des fluidischen Redoxpaares aufweist, ist in Figur 5 dargestellt. Aus dem Speichervolumen kann bei Bedarf eine Menge an fluidischem Redoxpaar in die Hochtemperaturkammer 6 nachgefüllt werden. Um das Speichervolumen möglichst gering zu halten, wird der im vorliegenden Ausführungsbeispiel im fluidischen Redoxpaar vorhandenen Wasserdampf nicht in Form von Dampf vorrätig gehalten, sondern in Form von Wasser. Mittels einer Pumpe 32 kann das Wasser einem Verdampfer 34 zugeführt werden, wo das Wasser verdampft wird und dann über die Nachfüllleitung 10 der Hochtemperaturkammer 6 zugeführt werden kann. Verdrängter Wasserdampf kann entsprechend durch die Abführleitung 11 an die Umgebung abgeführt werden. In einer Weiterbildung dieser Variante besteht die Möglichkeit, verdrängten Wasserdampf nicht an die Umgebung abzuführen, sondern in den Vorratsbe-

hälter 30 wieder einzuspeisen. Hierzu ist die Abführleitung 11 mit einem Wärmetauscher verbunden, der als Kühler bzw. Kondensator 36 dient. Über eine Rückführleitung 38 wird das kondensierte Wasser dann dem Vorratsbehälter 30 wieder zugeführt. Im vorliegenden Beispiel ist der Vorratsbehälter 30 unterhalb des Kondensators 36 angeordnet, sodass die Rückführung vom Kondensator 36 zum Vorratsbehälter 30 durch die Schwerkraft bewirkt wird.

Es bieten sich mehrere Varianten an, dem Verdampfer 34 die zum Verdampfen des Wassers nötige Energie zuzuführen. Da der Dampfstrom durch die Hochtemperaturkammer 6 im Vergleich zum Luftstrom verhältnismäßig gering ist, kann im Verdampfer 34 ein elektrisches Heizelement vorhanden sein, welches dem Wasser die zum Verdampfen nötige Wärmeenergie zuführt, ohne dass ein übermäßiger Energieverbrauch des Verdampfers 34 die Folge wäre. Alternativ kann zum Verdampfen des Wassers jedoch auch die Abwärme der aus dem Zellstapel 6a austretenden Luft herangezogen werden. Hierbei sind zwei Varianten möglich, die in den Figuren 7 und 8 dargestellt sind.

In der in Figur 7 dargestellten Variante ist der Wärmetauscher 34 über eine Zweigleitung 40 mit der zwischen dem Zellstapel 6a und dem Wärmetauscher 4 befindlichen Abluftleitung 8 verbunden. Der Massenstrom an abgezweigter Luft kann mittels einer in der Zweigleitung 40 angeordneten einstellbaren Drossel 42 eingestellt werden. Das Einstellen erfolgt dabei durch Einstellen eines geeigneten Druckabfalles an der Drossel 42. Falls die Temperatur der in der Abluftleitung 8 strömenden Abluft für die Verwendung im Wärmetauscher 34 zu hoch ist, kann die Temperatur des durch die Zweigleitung 40 strömenden Teilluftstroms mittels eines optionalen Kühlers 44 auf eine für den Verdampfer 34 geeignete Temperatur gekühlt werden.

35

In der in Figur 8 dargestellten Variante zur Nutzung der Abwärme der aus dem Zellstapel 6a austretenden Luft wird der Teilluftstrom für den Verdampfer 34 nicht aus der vom Zell-

stapel 6a zum Wärmetauscher 4 führenden Abluftleitung 8 abge-
zweigt, sondern aus einer dem Wärmetauscher 4 nachgeschalte-
ten Abluftleitung 46, von wo aus eine Zweigleitung 48 zum
Wärmetauscher 34 führt. Die dem Wärmetauscher nachgeschaltete
5 Abluftleitung 46 führt zu einer Drossel 50, die hinsichtlich
des in ihr stattfindenden Druckabfalles einstellbar ist. Über
den Druckabfall an der Drossel 50 lässt sich der Druck in der
Abluftleitung 46 einstellen, was sich auch auf den Druck in
der zum Verdampfer 34 führenden Zweigleitung 48 auswirkt. So-
10 mit kann mittels der einstellbaren Drossel 50 der zum Ver-
dampfer 34 geführte Massenstrom eingestellt werden. Ein Küh-
ler in der Zweigleitung 48 ist in der Regel nicht notwendig,
da die Temperatur der Abluft nach dem Durchtritt durch den
Wärmetauscher 4 verringert ist. Typischerweise reicht sie
15 aber immer noch aus, um im Verdampfer 34 ein Verdampfen des
Wassers herbeizuführen.

Die anhand der Ausführungsbeispiele näher beschriebene Erfin-
dung zeigt eine technische Lösung und eine Anordnung von Kom-
ponenten zur Abdichtung einer Batterie, in der elektrische
20 Energie im Oxidationszustand eines Redoxpaares gespeichert
ist, gegen Lufteinbrüche. Die Abdichtung erfolgt mittels ei-
nes fluidischen Redoxpaares. Zum Ausgleich eventuell entste-
hender Verluste am fluidischem Redoxpaar kann mit Hilfe einer
25 Pumpe Wasser aus einem Vorratsbehälter in einen Verdampfer
gefördert werden. Der dort entstehende Wasserdampf wird wei-
ter zum Energiespeicher geleitet. Außer als Dichtmedium dient
das fluidische Redoxpaar dort auch zur Verbesserung der Re-
daktionskinetik und damit zur Leistungssteigerung der Batta-
30 rie.

Insgesamt ermöglichen sämtliche beschriebene Ausführungsbei-
spiele eine erhöhte Leistungsdichte im Energiespeicher und
eine Wasserdampfzufuhr mit einem geringen technischen Auf-
35 wand. Dabei findet kein merklicher Stoffaustausch zwischen
Abluft und Wasser statt und der Energiespeicher ist wegen des
im Vergleich zum Umgebungsdruck erhöhten Druckes des Wasser-
dampfs gegen Lufteinbruch geschützt.

Obwohl die Erfindung anhand konkreter Ausführungsbeispiele zu Illustrationszwecken beschrieben worden ist, soll die Erfindung nicht auf diese Ausführungsbeispiele eingeschränkt sein.

5 Insbesondere sind Abweichungen von den exemplarischen Ausführungsbeispielen möglich. So kann statt des Wasserdampfes und des Wasserstoffes ein anderes fluidisches Redoxpaar vorhanden sein. Denkbar wäre beispielsweise Methan (CH_4) als Oxidationsedukt zu verwenden. Oxidationsprodukte wären dann Wasser-

10 dampf und Kohlendioxid, sodass zwei Oxidationsprodukte vorliegen. Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung vom fluidischen Redoxpaar die Rede ist, soll durch diesen Begriff auch der Fall umfasst sein, dass mehr als ein Oxidationsprodukt und/oder mehr als ein Oxidationsedukt im fluidischen Redox-

15 paar vorhanden sind.

Außerdem besteht bei der in Figur 7 dargestellten Ausführungsvariante die Möglichkeit, statt eines Kühlers 44 lediglich ein unisoliertes Stück Zweigleitung 40 vorzusehen, welches ebenfalls grundsätzlich zum Abführen von Wärme aus dem

20 Teilstrom geeignet ist und daher die Kühlfunktion ausführen kann. Entsprechendes gilt auch für den Kühler 36 in dem in Figur 6 gezeigten Kreislauf. Auch dieser kann durch einen unisolierten Abschnitt der Leitung ersetzt sein. Zudem ist der

25 in Figur 6 dargestellte Kreislauf so ausgebildet, dass das kondensierte Wasser alleine mittels der Schwerkraft in den Vorratsbehälter 30 zurückgeführt wird. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, die Rückführung mittels einer Pumpe vorzunehmen. Dies erhöht die Freiheiten in der Anordnung des

30 Kreislaufes, da der Vorratsbehälter 30 dann nicht tiefer als der Kühler 36 zu liegen braucht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Laden oder Entladen eines Energiespeichers mit einer ersten Elektrode (12), die unter Abgabe von Elektronen an einen Bestandteil eines Prozessfluids Anionen aus diesem Bestandteil erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen aus Anionen diese durch Neutralisieren ihrer Ladung und Abgabe an das Prozessfluid verbrauchen kann, einer zweiten Elektrode (14), die unter Abgabe von Elektronen Anionen erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen Anionen verbrauchen kann, einem zwischen der ersten Elektrode (12) und der zweiten Elektrode (14) angeordneten, Anionen leitenden Elektrolyten (16) und einem ersten Redoxpaar (18), welches ein erstes Oxidationsedukt und ein erstes Oxidationsprodukt umfasst, in dem zum Laden des Energiespeichers das erste Oxidationsprodukt reduziert wird, und zum Entladen des Energiespeichers das erste Oxidationsedukt oxidiert wird, wobei

- ein fluidisches Redoxpaar Verwendung findet, das ein fluidisches Oxidationsedukt und ein fluidisches Oxidationsprodukt umfasst und das mit dem ersten Redoxpaar (18) und der zweiten Elektrode (14) in Kontakt steht,
- beim Entladen des Energiespeichers das fluidische Oxidationsprodukt an dem ersten Oxidationsedukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsprodukts zu dem fluidischen Oxidationsedukt reduziert und das fluidische Oxidationsedukt an der zweiten Elektrode (14) mittels der Anionen unter Abgabe von Elektronen an die zweite Elektrode (14) zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert wird, und
- beim Laden des Energiespeichers das fluidische Oxidationsedukt an dem ersten Oxidationsprodukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsedukts zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert wird und das fluidische Oxidationsprodukt an der zweiten Elektrode (14) zu dem fluidischen Oxidationsedukt reduziert wird, wobei an der zweiten Elektrode (14) Anionen un-

ter Aufnahme von Elektronen aus der zweiten Elektrode (14) generiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
5 das fluidische Redoxpaar bei der Oxidation bzw. der Reduktion gasförmig ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das erste Redoxpaar (18) ein Metall und sein Oxid oder zwei unterschiedliche Oxidationsstufen eines Metalls umfasst und fluidische Redoxpaar Wasserdampf als Oxidationsprodukt umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
15 dass im fluidischen Redoxpaar ein Druck aufrecht erhalten wird, der über dem Umgebungsdruck des den Energiespeicher umgebenden Mediums liegt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch
20 gekennzeichnet, dass das fluidische Redoxpaar an dem ersten Redoxpaar (18) entlang geleitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass
25 das fluidische Redoxpaar in einem Kreislauf zirkuliert und beim Zirkulieren an dem ersten Redoxpaar (18) entlang geleitet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
30 dass das Oxidationsprodukt und/oder das Oxidationsprodukt des fluidischen Redoxpaares flüssig ist und verdampft wird, bevor es zu dem ersten Redoxpaar (18) geleitet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
der Energiespeicher auf hoher Temperatur gehalten wird und

die zum Verdampfen des Oxidationsprodukts und/oder des Oxidationsprodukts des fluidischen Redoxpaares benötigte Energie aus Abwärme des Prozessfluids gewonnen wird.

5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das dem Energiespeicher zugeführte Prozessfluid vor der Zufuhr zum Energiespeicher erwärmt wird, wobei die Erwärmung mittels im Prozessfluid nach Abfuhr aus dem Energiespeicher enthaltener Abwärme erfolgt, und dass die zum Verdampfen des
10 Oxidationsprodukts und/oder des Oxidationsprodukts des fluidischen Redoxpaares benötigte Energie aus Restwärme gewonnen wird, die nach dem Erwärmen des dem Energiespeicher zugeführten Prozessfluids noch im abgeführten Prozessfluid enthalten ist.

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsprodukt und/oder das Oxidationsprodukt des fluidischen Redoxpaares kondensiert wird, nachdem es an dem ersten Redoxpaar (18) entlang geleitet worden ist.
20

11. Energiespeicher umfassend:

- eine erste Elektrode (12), die derart angeordnet ist, dass ein Prozessfluid an ihr entlang geleitet werden kann, und die ein Material umfasst, das unter Abgabe von Elektronen an einen Bestandteil des Prozessfluids Anionen aus diesem Bestandteil erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen von Anionen diese durch Neutralisieren ihrer Ladung und Abgabe an das Prozessfluid verbrauchen kann;
- 25
30 - eine zweite Elektrode (14), die ein Material umfasst, das unter Abgabe von Elektronen Anionen erzeugen oder unter Aufnahme von Elektronen Anionen verbrauchen kann;

- einen zwischen der ersten Elektrode (12) und der zweiten Elektrode (14) angeordneten, Anionen leitenden Elektrolyten (16);
 - ein erstes Redoxpaar (18), welches ein erstes Oxidationse-
5 dukt und ein erstes Oxidationsprodukt umfasst; und
 - ein Gehäuse (6), das gegen den Eintritt des das Gehäuse (6) umgebenden Mediums abgedichtet ist, jedoch die Zufuhr von Prozessfluid zu der ersten Elektrode (12) erlaubt, wobei ein im Inneren des Gehäuses (6) zwischen der zweiten Elektro-
10 de (14) einerseits und dem ersten Redoxpaar (18) andererseits befindliches fluidisches Redoxpaar vorhanden ist, das ein fluidisches Oxidationsedukt und ein fluidisches Oxidations- produkt umfasst und in dem
 - beim Entladen des Energiespeichers das fluidische Oxida-
15 tionsprodukt an dem ersten Oxidationsedukt unter Erzeugung des ersten Oxidationsprodukts zu dem fluidischen Oxidationse- dukt reduziert und das fluidische Oxidationsedukt an der zweiten Elektrode (14) mittels der Anionen unter Abgabe von Elektronen an die zweite Elektrode (14) zu dem fluidischen
20 Oxidationsprodukt oxidiert wird, und
 - beim Laden des Energiespeichers das fluidische Oxidationse- dukt an dem ersten Oxidationsprodukt unter Erzeugung des ers- ten Oxidationsedukts zu dem fluidischen Oxidationsprodukt oxidiert wird und das fluidische Oxidationsprodukt an der
25 zweiten Elektrode (14) zu dem fluidischen Oxidationsedukt re- duziert wird, wobei an der zweiten Elektrode (14) Anionen un- ter Aufnahme von Elektronen aus der zweiten Elektrode (14) generiert werden.
- 30 12. Energiespeicher nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gehäuse (6) wenigstens eine Zuleitung (10) zur Zu- fuhr des fluidischen Redoxpaares aufweist.

13. Energiespeicher nach Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das im Gehäuse befindliche fluidische Redoxpaar gasförmig ist.

5 14. Energiespeicher nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch einen Verdampfer (34), der das fluidische Redoxpaar aus einem flüssigen Zustand in den gasförmigen Zustand überführt und der einen über die Zuleitung (10) mit dem Gehäuse (6) verbundenen Dampfausgang aufweist.

10

15. Energiespeicher nach Anspruch 14, gekennzeichnet durch eine hohe Temperatur des Energiespeichers und einen Wärmetauscher, durch den das flüssige Oxidationsprodukt und/oder das flüssige Oxidationsedukt des fluidischen Redoxpaares strömt
15 und dem mittels einer Prozessfluidzweigleitung (40, 48) aus dem Energiespeicher ausgetretenes Prozessfluid zur Übertragung von Abwärme auf das flüssige Oxidationsprodukt und/oder das flüssige Oxidationsedukt zugeführt wird.

20 16. Energiespeicher nach einem der Ansprüche 11 bis 15, gekennzeichnet durch eine Pumpe oder einen Verdichter (32) mit dem das fluidische Redoxpaar innerhalb des Gehäuses (6) auf einem Druck gehalten wird, der über dem Umgebungsdruck außerhalb des Gehäuses (6) liegt.

25

FIG 1

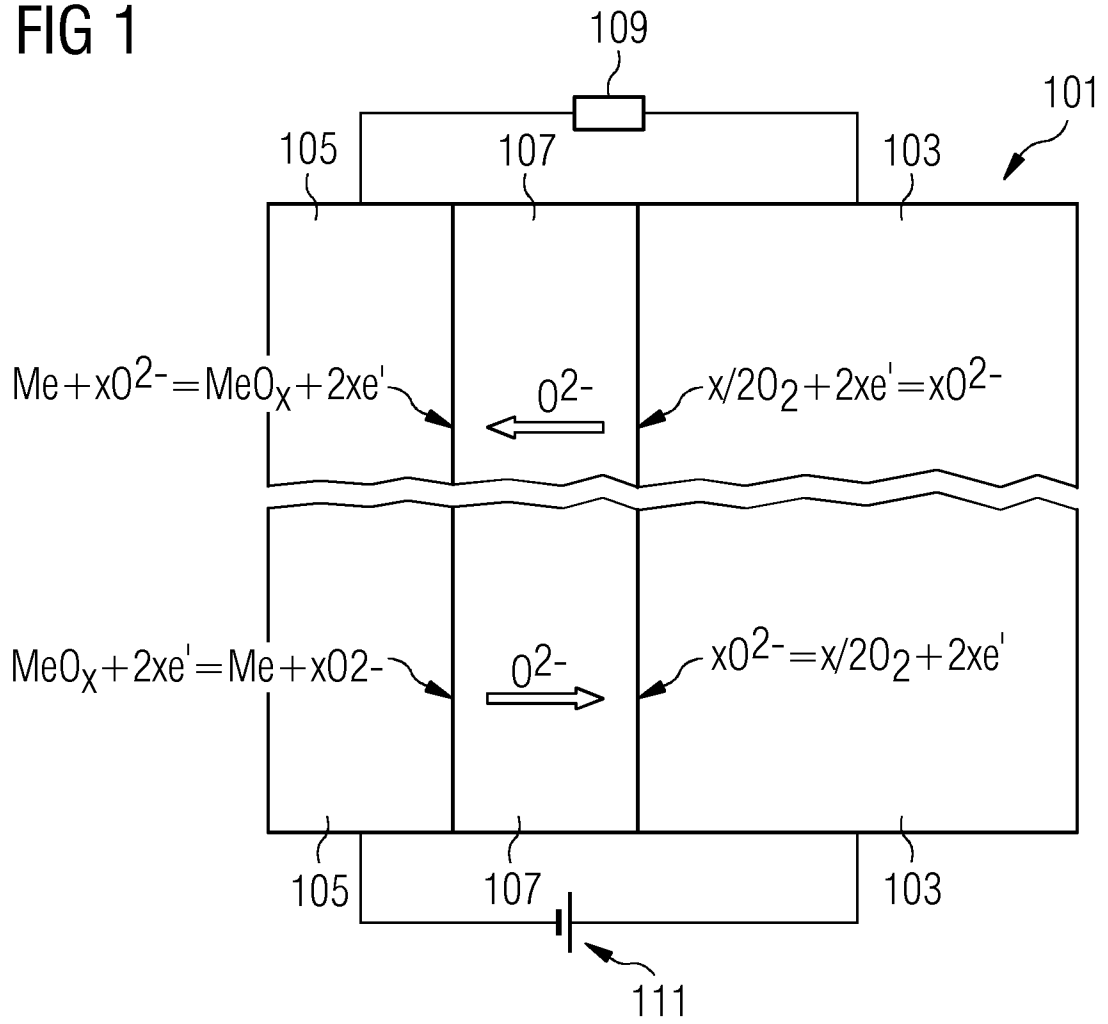


FIG 2

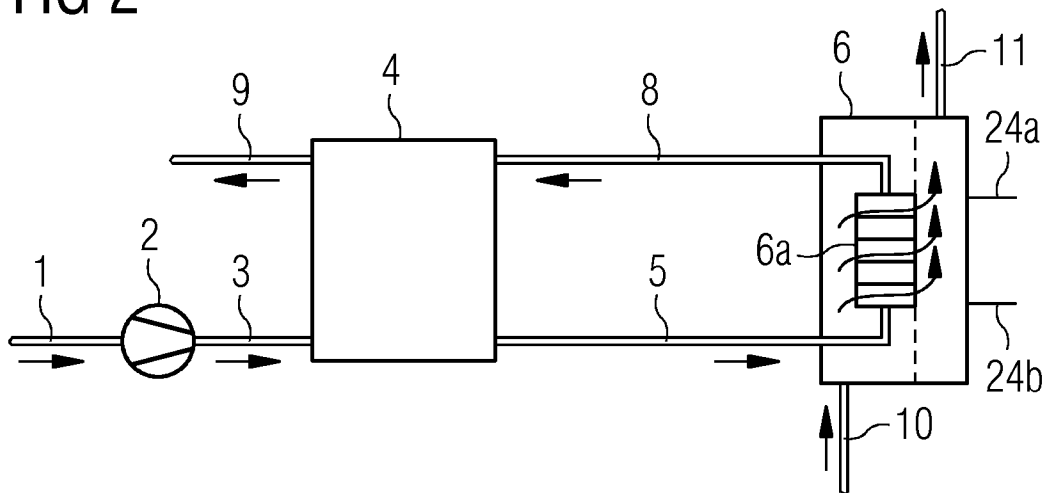


FIG 3

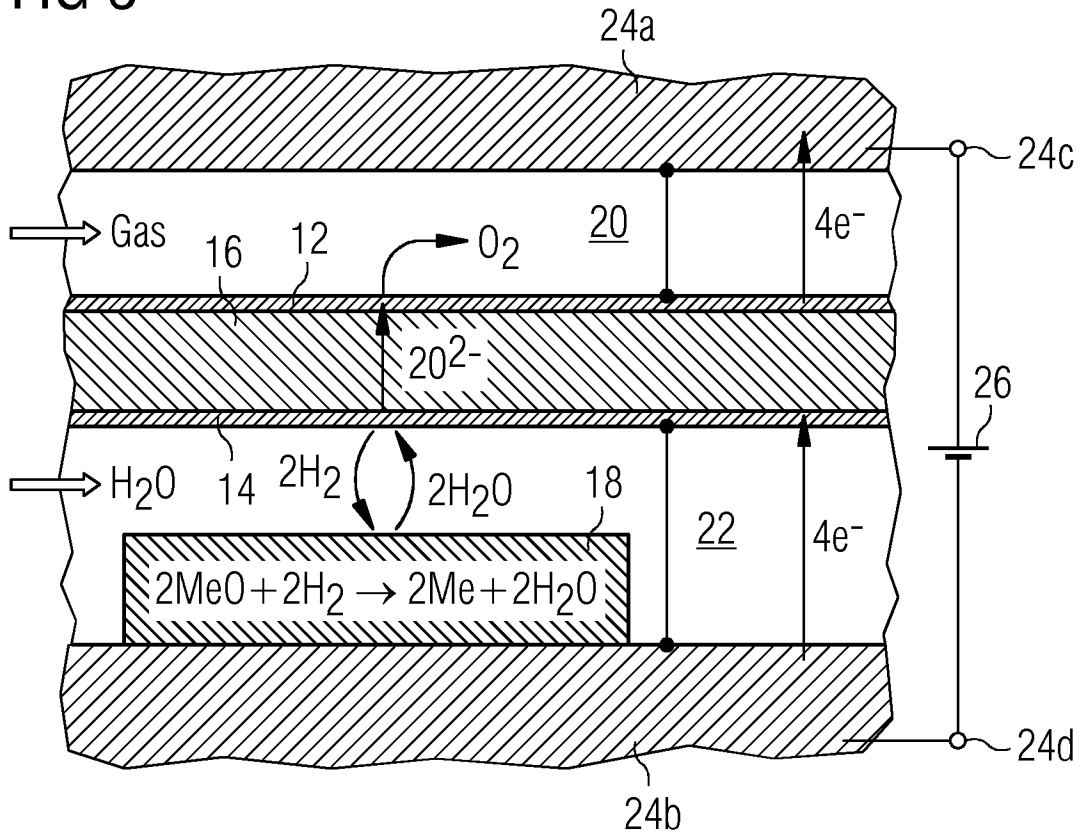


FIG 4

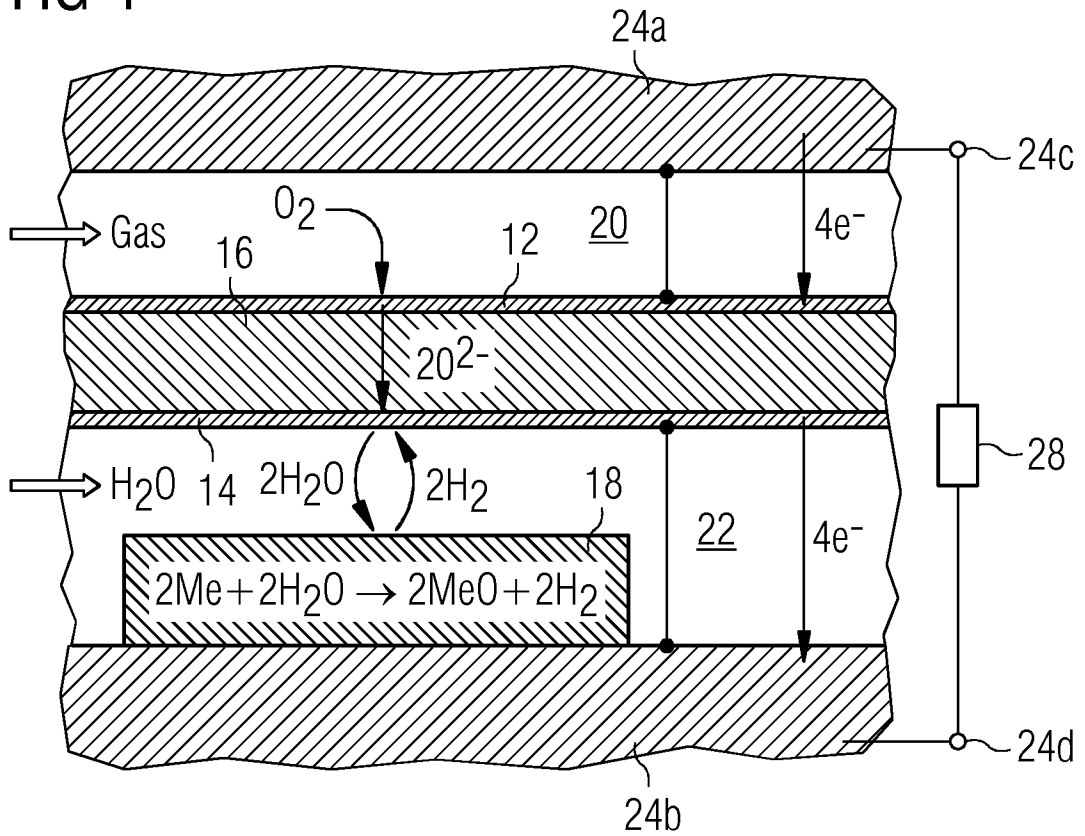


FIG 5

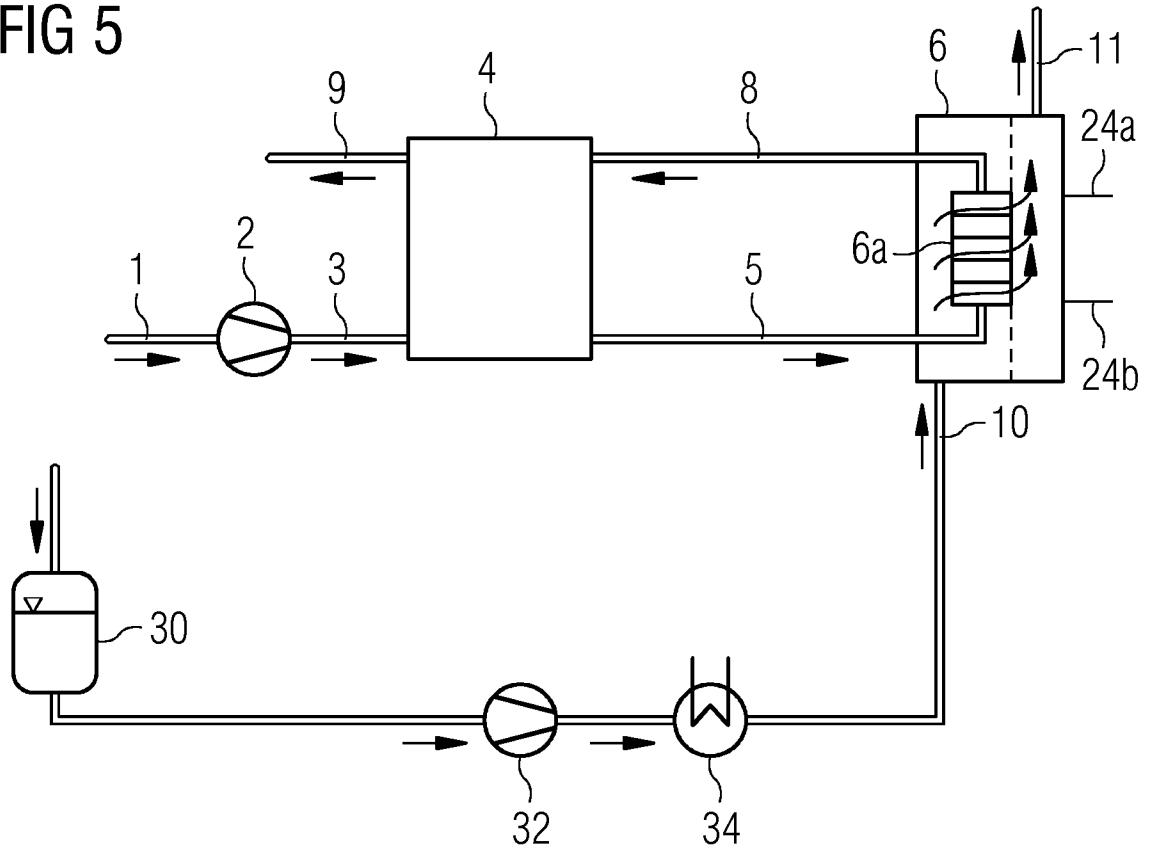


FIG 6

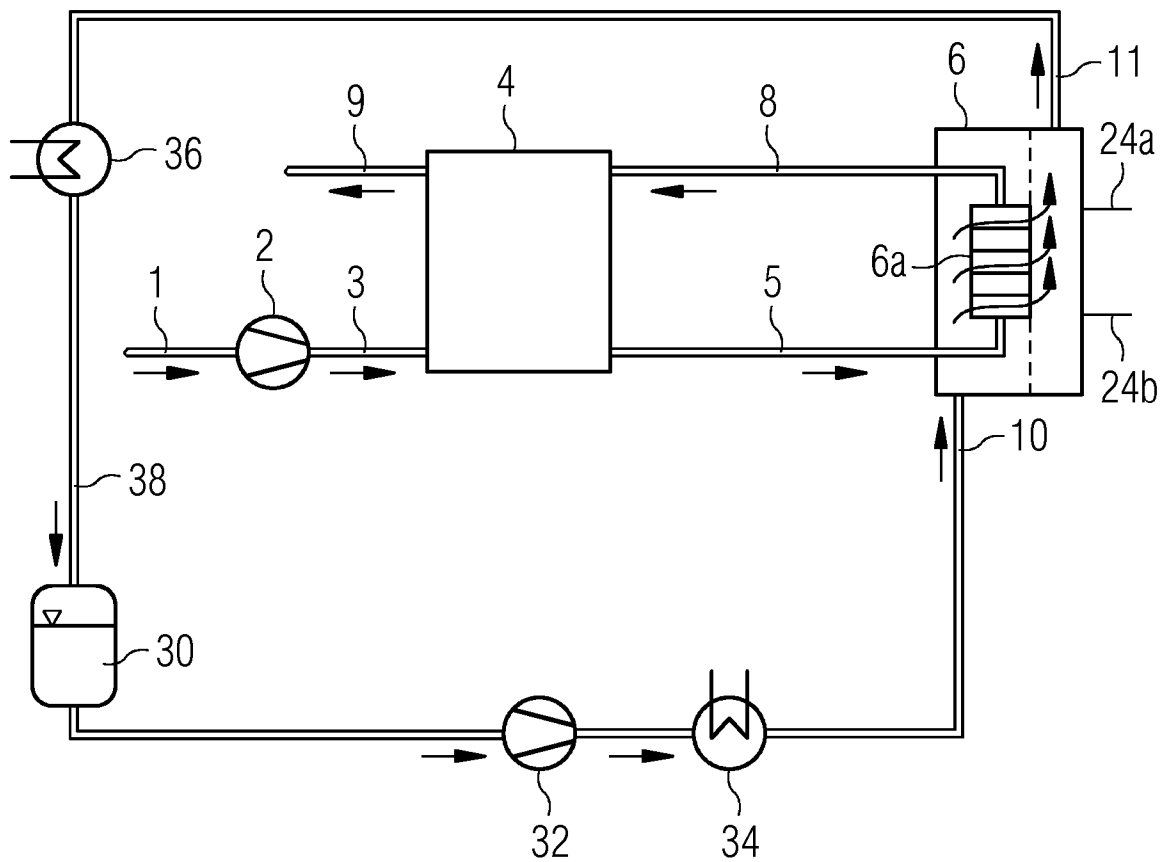


FIG 7

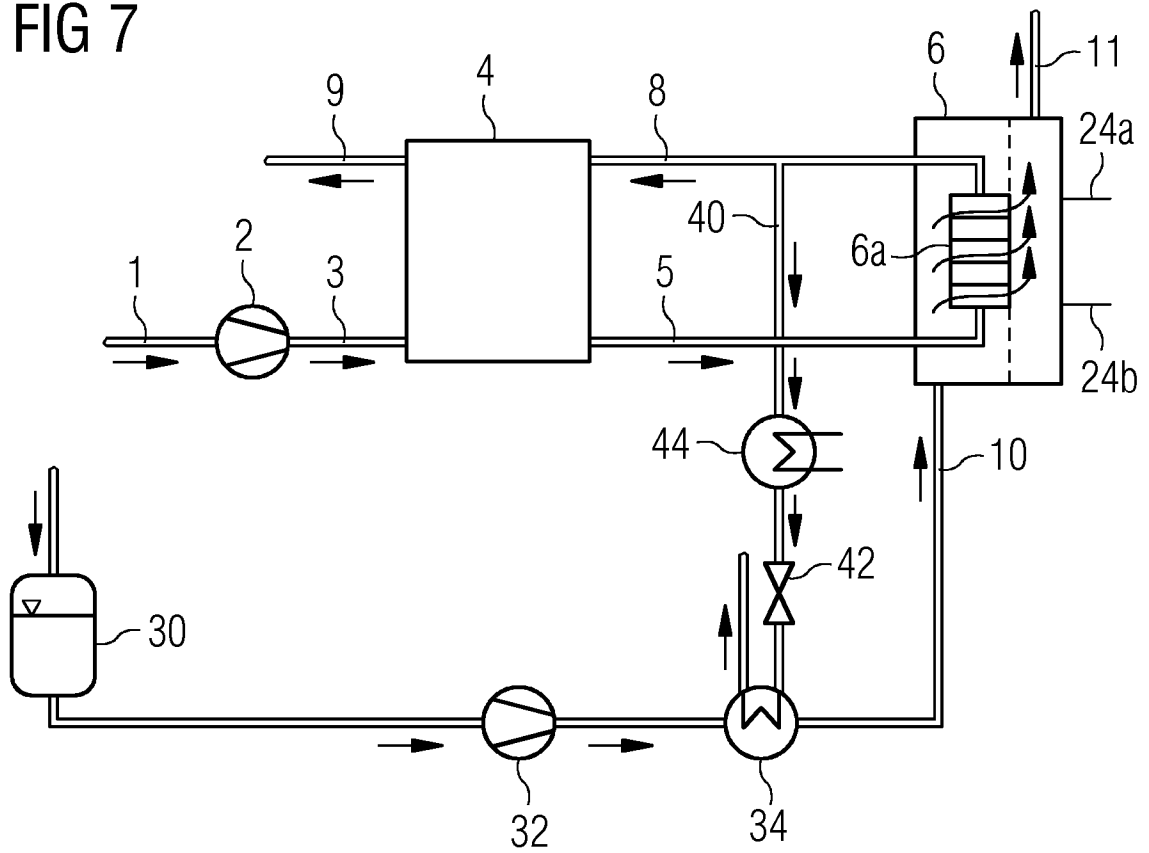
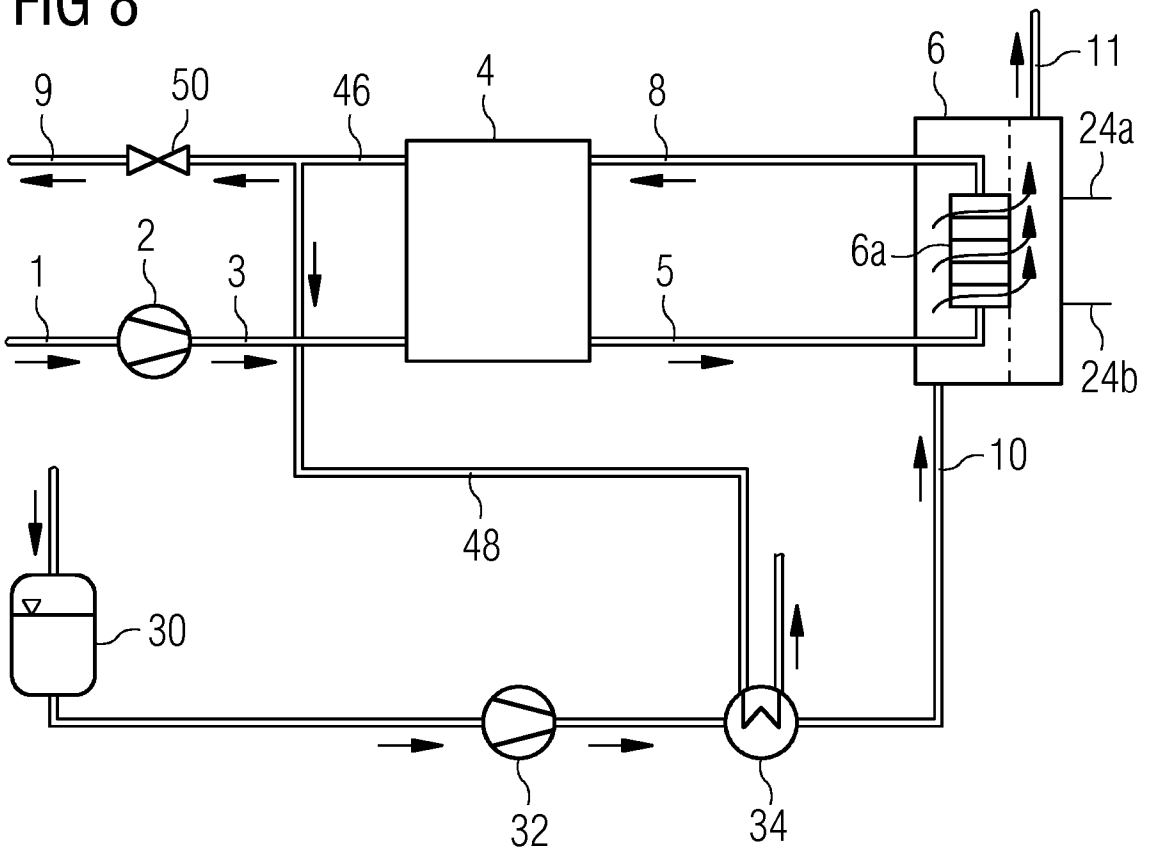


FIG 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/061177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01M8/04 H01M8/12 H01M8/18 H01M8/20 H01M12/08
 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.
X	US 5 492 777 A (ISENBERG ARNOLD O [US] ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) figures 1-3 column 1, lines 6-35 page 8, lines 44-59 column 9, lines 15-36 column 10, line 12 - column 12, line 21 -----	1-16
X	DE 10 2009 057720 A1 (SIEMENS AG [DE]) 16 June 2011 (2011-06-16) paragraphs [0005], [0011], [0018], [0019], [0023] claims 1-17 ----- -/--	1-3,5, 7-9, 11-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 7 September 2012	Date of mailing of the international search report 17/09/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Knoflachner, Andreas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/061177

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 204 033 A (MEISSNER HERMAN P [US]) 20 May 1980 (1980-05-20) figures 1-3 column 1, lines 5-9 column 1, lines 28-47 column 2, lines 11-41 -----	1-3,5,6, 11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/061177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5492777	A	20-02-1996	
		CA 2211391 A1	01-08-1996
		EP 0807322 A1	19-11-1997
		JP H11501448 A	02-02-1999
		US 5492777 A	20-02-1996
		WO 9623322 A1	01-08-1996

DE 102009057720 A1		16-06-2011	
		AU 2010330009 A1	12-07-2012
		CA 2783916 A1	16-06-2011
		CN 102652379 A	29-08-2012
		DE 102009057720 A1	16-06-2011
		WO 2011070006 A1	16-06-2011

US 4204033	A	20-05-1980	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M8/04 H01M8/12 H01M8/18 H01M8/20 H01M12/08 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.
X	US 5 492 777 A (ISENBERG ARNOLD O [US] ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Abbildungen 1-3 Spalte 1, Zeilen 6-35 Seite 8, Zeilen 44-59 Spalte 9, Zeilen 15-36 Spalte 10, Zeile 12 - Spalte 12, Zeile 21 -----	1-16
X	DE 10 2009 057720 A1 (SIEMENS AG [DE]) 16. Juni 2011 (2011-06-16) Absätze [0005], [0011], [0018], [0019], [0023] Ansprüche 1-17 ----- -/--	1-3,5, 7-9, 11-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. September 2012		17/09/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Knoflacher, Andreas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 204 033 A (MEISSNER HERMAN P [US]) 20. Mai 1980 (1980-05-20) Abbildungen 1-3 Spalte 1, Zeilen 5-9 Spalte 1, Zeilen 28-47 Spalte 2, Zeilen 11-41 -----	1-3,5,6, 11-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/061177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5492777	A	20-02-1996	CA 2211391 A1
			EP 0807322 A1
			JP H11501448 A
			US 5492777 A
			WO 9623322 A1

DE 102009057720 A1	16-06-2011	AU 2010330009 A1	12-07-2012
		CA 2783916 A1	16-06-2011
		CN 102652379 A	29-08-2012
		DE 102009057720 A1	16-06-2011
		WO 2011070006 A1	16-06-2011

US 4204033	A	20-05-1980	KEINE
