



(10) **DE 10 2011 077 692 A1** 2012.12.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 077 692.3**

(22) Anmeldetag: **17.06.2011**

(43) Offenlegungstag: **20.12.2012**

(51) Int Cl.: **H01M 10/39 (2011.01)**

H01M 10/0562 (2011.01)

H01M 10/058 (2011.01)

(71) Anmelder:

Siemens AG, 80333, München, DE

(72) Erfinder:

**Hanebuth, Marc, 22297, Hamburg, DE; Kosse,
Sylvio, Dr., 91052, Erlangen, DE; Lenk, Uwe,
08064, Zwickau, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 199 18 849 A1

DE 10 2004 020 029 A1

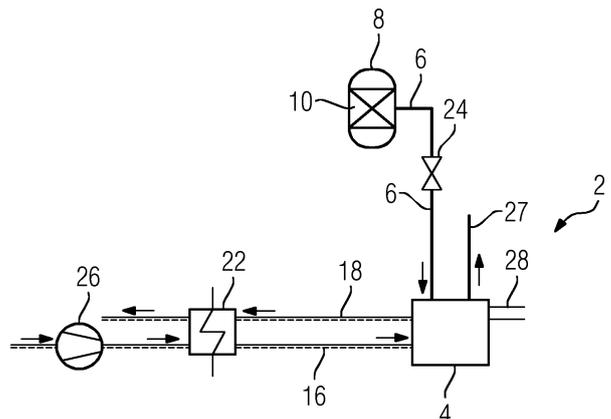
GB 437 821 A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrischer Energiespeicher**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen elektrischen Energiespeicher mit einem thermisch isolierten Raum, in dem eine oder mehrere elektrochemische Zellen angeordnet sind, wobei der thermisch isolierte Raum eine Wasserzufuhr aufweist. Die Erfindung besteht darin, dass die Wasserzufuhr über ein Wasserreservoir erfolgt, das in einem Sorptionsmittel gespeichert ist.



Beschreibung

[0001] Ein Konzept eines elektrischen Energiespeichers, z. B. die Rechargeable Oxide Battery (ROB), sieht die Verwendung eines Metalls in Verbindung mit einer Lufterlektrode vor. Als sauerstoffleitender Feststoffelektrolyt kann Yttrium- oder Scandium-stabilisiertes Zirkondioxid verwendet werden. Diese Elektrolyten zeichnen eine hochselektive Sauerstoffionenleitung, benötigen jedoch relativ hohe Betriebstemperaturen von beispielsweise mindestens 600°C. Es hat sich als sehr vorteilhaft herausgestellt, zwischen Metallspeicher und Elektrolyten Wasserdampf als Transportmedium für Sauerstoffionen einzubringen. Auf diese Weise kann die Reaktionskinetik verbessert werden, was sich ebenfalls positiv auf die Leistungsdichte des Energiespeichers auswirkt. Zudem hat sich herausgestellt, dass Wasserdampf mit einem geringen Überdruck das Einströmen von Fremdluft verhindern kann, was eine mögliche Fehlerursache einer Hochtemperatur-Luftbatterie ausschließt. Eine technische Herausforderung besteht darin, im Betrieb der Batterie stets Wasserdampf in genügender Menge mit der richtigen Temperatur mit passendem Druck an der richtigen Stelle vorzuhalten. Eine Schwierigkeit ist hierbei, dass aufgrund von geringen Undichtigkeiten ein Verlust an Wasser und somit bei längeren Betriebszeiten eine Verminderung der Leistungsdichte erfolgen kann.

[0002] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine wiederaufladbare Batterie nach dem oben beschriebenen Konzept zur Verfügung zu stellen, die gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte Versorgung mit dem für die elektrochemische Reaktion notwendigen Wasserdampf aufweist.

[0003] Die Lösung der Aufgabe besteht in einem elektrischen Energiespeicher nach Patentanspruch 1.

[0004] Der elektrische Energiespeicher nach Patentanspruch 1 umfasst einen thermisch isolierten Raum, in dem ein oder mehrere elektrochemische Zellen angeordnet sind, wobei in den elektrochemischen Zellen elektrochemische Reaktionen unter Beteiligung von Wasserdampf stattfinden. Hierfür weist der thermisch isolierte Raum eine Wasserzufuhr auf, wobei sich der elektrische Energiespeicher dadurch auszeichnet, dass die Wasserzufuhr über ein Wasserreservoir erfolgt, das in einem Sorptionsmittel gespeichert ist.

[0005] Unter einem Sorptionsmittel versteht man ein Material, das dazu geeignet ist, Wasser oder ein anderes Medium durch Adsorption aufzunehmen und durch Desorption wieder abzugeben. Das Sorptionsmittel ist in einem Behälter angeordnet, das sich in einer Ausgestaltungsform der Erfindung außerhalb des thermisch isolierten Raumes 4 befindet. Das Sorptionsmittel

gibt hierbei bei einer bestimmten Temperatur Wasser mit einem von der Temperatur abhängigen Partialdruck ab. Das so abgegebene Wasser in Form von Wasserdampf wird über die beschriebene Wasserzufuhr in den isolierten Raum geleitet. Der isolierte Raum wird häufig auch als so genannte Hot-Box des elektrischen Energiespeichers bezeichnet. Hierdurch kann die Adsorption des Wassers durch das Sorptionsmittel in einer separaten Vorrichtung erfolgen, die mit Wasser beladenen Sorptionsmittelkartuschen können anschließend gegebenenfalls durch eine geeignete Wechsellvorrichtung in den Wasserreservoirbehälter eingesetzt werden, und die entladene Sorptionsmittelkartusche kann hieraus entfernt werden und in der separaten Aufladevorrichtung wieder mit Wasser beladen werden. Die Desorptionstemperatur des Wassers aus dem Adsorptionsmittel kann in einem weiten Temperaturbereich liegen, dieser beträgt zwischen 20°C und 500°C. Es hat sich jedoch als zweckmäßig herausgestellt, wann die Desorptionstemperatur zwischen 90°C und 190°C liegt. Hierbei weist das Wasser einen Partialdruck auf, der bevorzugt zwischen 0,9 hPa und 1,2 hPa liegt.

[0006] Als Sorptionsmittel hat sich ein poröser Feststoff als gut geeignet herausgestellt. Hierunter fallen insbesondere Sorptionsmittel auf der Basis von Zeolithen, beispielsweise Zeolith A, Zeolith X, ZSM-5, und auch Chabasit. Vorteilhaft sind auch modifizierte Aktivkohle oder anorganische Substanzen mit einer hohen spezifischen Oberfläche, wie beispielsweise Kieselgel.

[0007] Zur besseren Kontrolle des Wasserpartialdrucks, der aus dem Wasserreservoir bzw. aus dem Sorptionsmittel resultiert, kann das Wasserreservoir bzw. der Wasserreservoirbehälter durch eine elektrische Beheizung beheizt werden.

[0008] Zusätzlich oder alternativ zu der elektrischen Beheizung kann eine Beheizung des Wasserreservoirs durch ein Prozessgas erfolgen. In der Regel weist der isolierte Raum des elektrischen Energiespeichers eine Prozessgaszuführungsleitung und eine Prozessgasauslassleitung auf. Von einer dieser beiden Leitungen kann eine Abzweigung vorgesehen sein, die das Prozessgas, das in der Regel eine Temperatur in der Nähe der Prozesstemperatur des elektrischen Energiespeichers aufweist, abgezweigt werden und zur Beheizung des Wasserreservoirs angewandt werden.

[0009] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungsformen der Erfindung werden anhand der folgenden Figuren näher erläutert. Dabei sind die beschriebenen Kombinationen rein beispielhaft zu sehen und stellen keine Einschränkung des Schutzbereiches dar.

[0010] Dabei zeigen:

[0011] **Fig. 1** einen schematische Aufbau eines elektrischen Energiespeichers mit einem thermisch isolierten Raum, einen Wärmetauscher und ein Wasserreservoir, das mit dem thermisch isolierten Raum verbunden ist,

[0012] **Fig. 2** einen elektrischen Energiespeicher gemäß **Fig. 1** mit einem zusätzlichen Heizelement des Wasserreservoirs,

[0013] **Fig. 3** einen elektrischen Energiespeicher nach **Fig. 1** mit einer Beheizung des Wasserreservoirs durch ein Prozessgas,

[0014] **Fig. 4** eine alternative Ausgestaltung der Beheizung des Wasserreservoirs gemäß **Fig. 3**,

[0015] **Fig. 5** ein Beispiel für Adsorptionsisothermen bei der Verwendung von Silicagel als Adsorptionsmittel und

[0016] **Fig. 6** ein Beispiel für Adsorptionsisothermen bei der Verwendung von modifizierter Aktivkohle als Adsorptionsmittel.

[0017] **Fig. 7** eine schematische Darstellung eines elektrischen Energiespeichers in Form einer Rechargeable Oxide Battery und deren schematischen Funktionsweise.

[0018] Anhand der **Fig. 7** soll grob die Wirkungsweise einer Rechargeable Oxide Battery (ROB), bzw. einer darin angewandten elektrochemischen Zelle, beschrieben werden, soweit dies für die folgende Beschreibung der Erfindung notwendig ist. Ein üblicher Aufbau einer ROB besteht darin, dass einer positiven Elektrode **70** ein Prozessgas, insbesondere Luft über einer Prozessgaszufuhr **16**, zugeführt wird, wobei je nach Betriebszustand aus der Luft Sauerstoff entzogen oder an die Luft abgegeben wird, der in Form von Sauerstoffionen (O^{2-}) durch einen Festkörperelektrolyten **74** zu einer negativen Elektrode **72** oder einer positiven Elektrode **70** gelangt. Dort wird er entladen bzw. geladen, aufoxidiert oder reduziert. Würde nun an der negativen Elektrode eine feste Schicht des zu oxidierenden bzw. reduzierenden Materials (z. B. wird hierfür Eisen, Mangan oder Nickel verwendet) vorliegen, so wäre die Ladekapazität der Batterie schnell erschöpft. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, einer negativen Elektrode ein Energiespeichermedium in Form eines porösen Körpers einzusetzen, der das funktional wirkende oxidierbare Material, also in zweckmäßiger Form das Metall enthält.

[0019] Über ein, bei Betriebszustand der Batterie gasförmiges Redoxpaar, beispielsweise H_2/H_2O , wird der Sauerstoff durch die Porenkanäle des porösen Körpers zu dem oxidierbaren Material, also dem Metall, transportiert. Je nachdem, ob ein Lade- oder Entladevorgang vorliegt, wird das Metall bzw. Metall-

oxid oxidiert oder reduziert und der hierfür benötigte Sauerstoff durch das gasförmige Redoxpaar H_2/H_2O angeliefert oder zum Festkörperelektrolyten **74** zurücktransportiert. Dieser Mechanismus wird auch als Shuttlemechanismus bezeichnet. Für den Shuttlemechanismus ist Wasser notwendig, das in, für die elektrochemische Reaktion ausreichender Konzentration, an der negativen Elektrode vorliegen muss. Die vorliegende Erfindung widmet sich der Wasserzuführung zu einem thermisch isolierten Raum **4** des elektrischen Energiespeichers **2**, der in der Regel auch als Hot-Box bezeichnet wird. In welcher Weise das Wasser nun in der Hot-Box bzw. in dem thermisch isolierten Raum **4** an die in diesen Zeichnungen nicht dargestellte elektrochemische Zelle gelangt, ist für diese Erfindung von untergeordneter Bedeutung. Grundsätzlich kann der gesamte thermisch isolierte Raum **4** unter einem bestimmten Wasserdampfdruck stehen. Es kann jedoch auch zweckmäßig sein, durch gezielte Leitungen im elektrochemischen Raum den Wasserdampf Stacks (eine Bündelung von mehreren elektrochemischen Zellen) zuzuführen, oder die einzelne elektrochemische Zelle an sich direkt mit dem Wasserdampf zu versorgen.

[0020] In **Fig. 1** sind die Komponenten einer Rechargeable Oxide Battery (ROB) schematisch in ihrem Zusammenwirken aufgezeigt. Hierbei weist die ROB zentrale Baugruppe einen thermisch isolierten Raum **4** auf, der auch als Hot Box bezeichnet wird. Der isolierte Raum **4** wird durch eine Prozessgaszufuhrleitung **16** mit einem Prozessgas, in der Regel Luft, versorgt. Das Prozessgas wird durch die Prozessgasauslassleitung **18** wieder aus dem thermisch isolierten Raum hinausgeleitet. Da die ROB bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C betrieben wird, muss das Prozessgas vor dem Eintritt in den isolierten Raum **4** aufgeheizt werden. Das austretende Prozessgas weist wiederum eine Temperatur auf, die in etwa der Temperatur in dem thermisch isolierten Raum **4** entspricht, weshalb ein Wärmetauscher **22** außerhalb des isolierten Raumes **4** vorgesehen ist, in dem sich die Temperaturen des einströmenden Prozessgases und des ausströmenden Prozessgases angleichen. Zur Beförderung des Prozessgases ist ein Gebläse **26** vorgesehen. Ferner weist der thermisch isolierte Raum **4** elektrische Zu- und Abführleitungen **28** auf.

[0021] Da wie beschrieben Wasser bzw. Wasserdampf ein entscheidender Bestandteil des elektrochemischen Prozesses, der sich im thermisch isolierten Raum **4**, und dort in elektrochemischen Zellen abspielt, ist, und der thermisch isolierte Raum **4** gegenüber Wasserdampf nur schwer vollständig abdichten ist, ist eine Wasserzufuhr **6** sowie eine Abfuhr des Wasserdampfes **27** vorgesehen, über die die Konzentration des Partialdruckes des Wasserdampfes im Inneren des Raumes **4** beeinflusst und gesteuert werden kann.

[0022] Zur Bereitstellung des Wasserdampfes ist ein Wasserreservoir **8** bzw. ein Wasserreservoirbehälter **8** vorgesehen, in dem wiederum in einer bevorzugten Ausgestaltungsform eine Kartusche **10** vorgesehen ist, in der ein spezielles Sorptionsmittel eingefüllt ist. Das Sorptionsmittel gibt bei einer speziellen Temperatur Wasser durch Desorption mit einem bestimmten Partialdruck ab. Adsorptionsisothermen und der daraus resultierende Partialdruck für exemplarisch ausgewählte Sorptionsmittel und sind in den [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) dargestellt.

[0023] Durch die Verwendung von Sorptionsmitteln als Wasserspeicher für die ROB ist ein einfacher Aufbau der Wasserversorgung möglich. Beispielsweise ist hier keine Pumpe nötig, wie es im Gegensatz bei der Verwendung von Wasser in flüssiger Form der Fall wäre. Außerdem haben die Sorptionsmittel im Allgemeinen die Eigenschaft, dass das Wasser nicht stoßweise desorbiert, sondern kontinuierlich entweicht. Bei flüssigem Wasser wären zusätzliche Maßnahmen, wie z. B. ein beheiztes Puffervolumen, nötig, um stoßweises Verdampfen bzw. Siedeverzüge zu vermeiden, da ansonsten die Batterie durch Druckstöße beschädigt werden könnte. Vorteilhaft ist ebenfalls, dass der Partialdruck des Wassers mit dem Adsorbens bei einer gegebenen Temperatur eine Funktion der Beladung des Sorptionsmittels ist (Beladung ist das Masseverhältnis von adsorbiertem Wasser zu Sorptionsmittel). Auf diese Weise lässt sich das Wasserreservoir mit einfachen technischen Mitteln, wie z. B. einem Druckmesser, erfassen, um gleichzeitig einen Volumenstrom des Wasserdampfes sicherzustellen. Hierfür müsste bei der Verwendung von flüssigem Wasser ein Füllstandsmesser vorgesehen sein, der jedoch ein Versagen der ebenfalls notwendigen Pumpe nicht sicher erfassen könnte. Der technische Aufwand durch die Verwendung von flüssigem Wasser wäre somit deutlich komplexer, technisch aufwändiger und kostenintensiver, als dies durch den beschriebenen Aufbau mit einem Adsorptionsmittel als Wasserspeicher ist.

[0024] Die [Fig. 2](#) bis [Fig. 4](#) zeigen vorteilhafte Ausgestaltungsformen, wie das Wasserreservoir **8**, in dem die Sorptionsmittelkartusche angeordnet ist, mit der erforderlichen Temperatur beaufschlagt werden kann. In [Fig. 2](#) ist im Unterschied zu [Fig. 1](#) noch ein zusätzliches Heizelement **14** am Wasserreservoir **8** angeordnet, durch das grundsätzlich durch Einbringen von elektrischer Energie eine Wärmegrundversorgung für das Wasserreservoir **8** gewährleistet werden kann. Alternativ oder zusätzlich zur Heizmethode nach [Fig. 2](#) ist in [Fig. 3](#) eine Wärmeversorgung des Wasserreservoirs **8** durch Einleiten des Prozessgases vorgesehen. Hierbei ist eine Abzweigung **20** in der Prozessgasauslassleitung **18** vorgesehen. Das heiße Prozessgas, das in [Fig. 3](#) zwischen dem thermisch isolierten Raum **4** und dem Wärmetauscher **22** abgeleitet wird, strömt gegebenenfalls durch einen

Kühler **30** und durch ein Drosselventil **32** gedrosselt in das Wasserreservoir **8**, erwärmt das Adsorptionsmittel in der Adsorptionsmittelkartusche **10** und wird durch eine Ableitung **34** aus dem Wasserreservoirbehälter **8** wieder ausgeleitet. Die Temperatur des Sorptionsmittels kann hierbei durch das Drosselventil **32** und die Menge des einströmenden Heißgases beeinflusst werden.

[0025] Alternativ kann, wie in [Fig. 4](#) dargestellt, die Abzweigung **20** bezüglich des Prozessgasaustritts hinter dem Wärmetauscher angeordnet sein. In dieser Form weist das bereits abgekühlte Prozessgas eine niedrigere Temperatur auf und kann gegebenenfalls direkt in das Wasserreservoir **8** eingeleitet werden.

[0026] Die Desorptionstemperatur, also die Temperatur des Desorptionsmittels und damit die Temperatur des austretenden Wassers, liegt grundsätzlich technisch sinnvoll in einem Bereich zwischen 20°C und 500°C. Besonders vorteilhaft liegt die Desorptionstemperatur jedoch in einem Temperaturbereich zwischen 90°C und 190°C. Dabei ist es zweckmäßig, wenn eine Adsorptionsisotherme des porösen Sorptionsmittels für Wasser als Adsorbat so verläuft, dass bei der Desorptionstemperatur der absolute Wasserdampf-Partialdruck mindestens 1000 hPa beträgt (1 bar). Die Adsorptionsisothermen bei Adsorptionstemperatur, also vor dem Einbau in den Wasserreservoirbehälter **8**, und bei Desorptionstemperatur, also im Betrieb beim Freisetzen des Wassers, sollte so liegen, dass hinreichend viel Wasser pro eingesetzter Masse des Adsorbens nutzbar ist. Dies ist gewährleistet, wenn die Sorptionsisothermen so verlaufen, wie sie in den [Fig. 5](#) (für Silikagel als Beispiel für ein Adsorptionsmittel) und [Fig. 6](#) (modifizierte Aktivkohle) verlaufen. Hierbei beschreibt die Kurve mit dem Bezugszeichen **36** jeweils die Adsorptionsisotherme bei niedrigen Temperaturen, typischerweise 10°C bis 40°C, und die Adsorptionsisothermen mit dem Bezugszeichen **38**, die bei hohen Temperaturen (typischerweise zwischen 90°C und 190°C) liegen.

[0027] Der Abstand **80** zwischen den Adsorptionsisothermen bei ca. 1100 hPa stellt hierbei einen üblicherweise gut nutzbaren Bereich für den sorptiven Wasserstoffspeicher dar.

Patentansprüche

1. Elektrischer Energiespeicher mit einem thermisch isolierten Raum (**4**), in dem eine oder mehrere elektrochemische Zellen angeordnet sind, wobei der thermisch isolierte Raum (**4**) eine Wasserzufuhr (**6**) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wasserzufuhr (**6**) über ein Wasserreservoir (**8**) erfolgt, das ein Sorptionsmittel enthält, in dem Wasser gespeichert ist.

2. Elektrischer Energiespeicher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserreservoir **8** außerhalb des isolierten Raums **(4)** angeordnet ist.

3. Elektrischer Energiespeicher nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserreservoir **(8)** eine auswechselbare Sorptionsmittelkartusche **(10)** umfasst.

4. Elektrischer Energiespeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Desorptionstemperatur des Sorptionsmittel zwischen 20°C und 500°C, insbesondere zwischen 90°C und 190°C, liegt.

5. Elektrischer Energiespeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wasserpartialdruck **(12)** des aus dem Sorptionsmittel desorbierten Wassers zwischen 900 hPa und 1200 hPa liegt.

6. Elektrischer Energiespeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sorptionmittel ein poröser Feststoff ist.

7. Elektrischer Energiespeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sorptionsmittel ein Zeolith, ein Chabazit, eine modifizierte Aktivkohle oder Kieselgel umfasst.

8. Elektrischer Energiespeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine elektrische Beheizung **(14)** des Wasserreservoirs **(8)** vorgesehen ist.

9. Elektrischer Energiespeicher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der thermisch isolierte Raum **(4)** eine Prozessgaszuführungsleitung **(16)** und eine Prozessgasauslassleitung **(18)** aufweist, wobei von der Prozessgaszuführungsleitung **(16)** und/oder der Prozessgasauslassleitung **(18)** eine Abzweigung **(20)** vorgesehen ist, durch die das Prozessgas zur Beheizung des Wasserreservoirs **(8)** abzweigbar ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

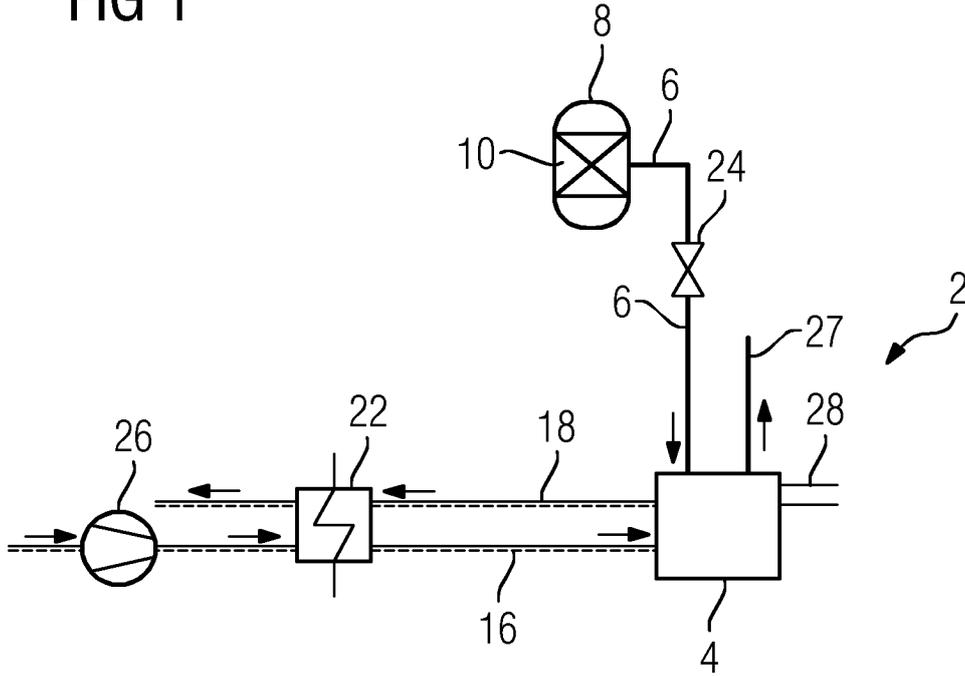


FIG 2

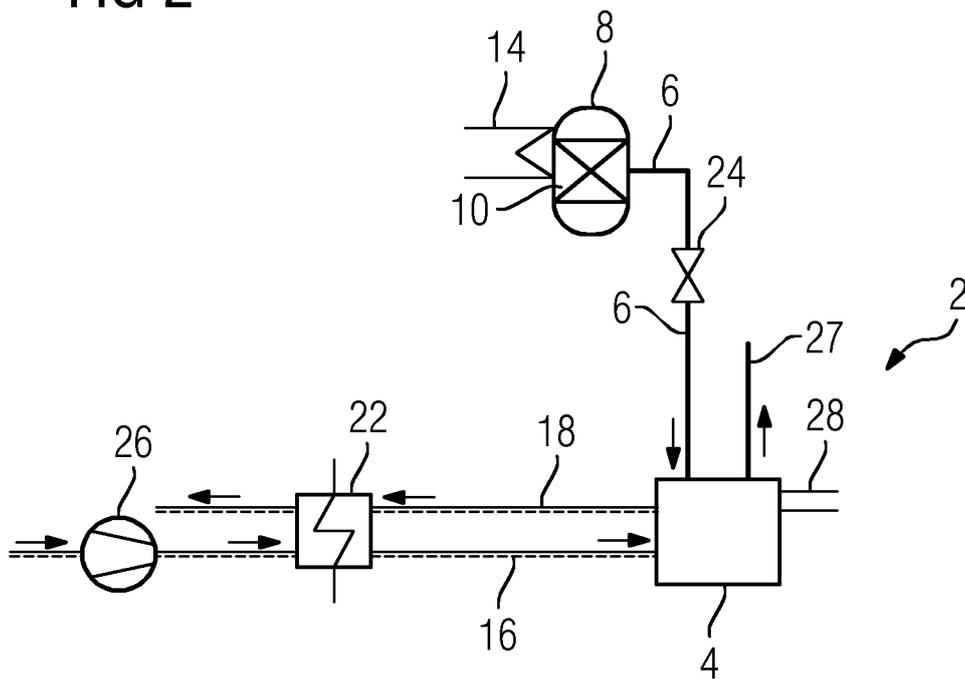


FIG 3

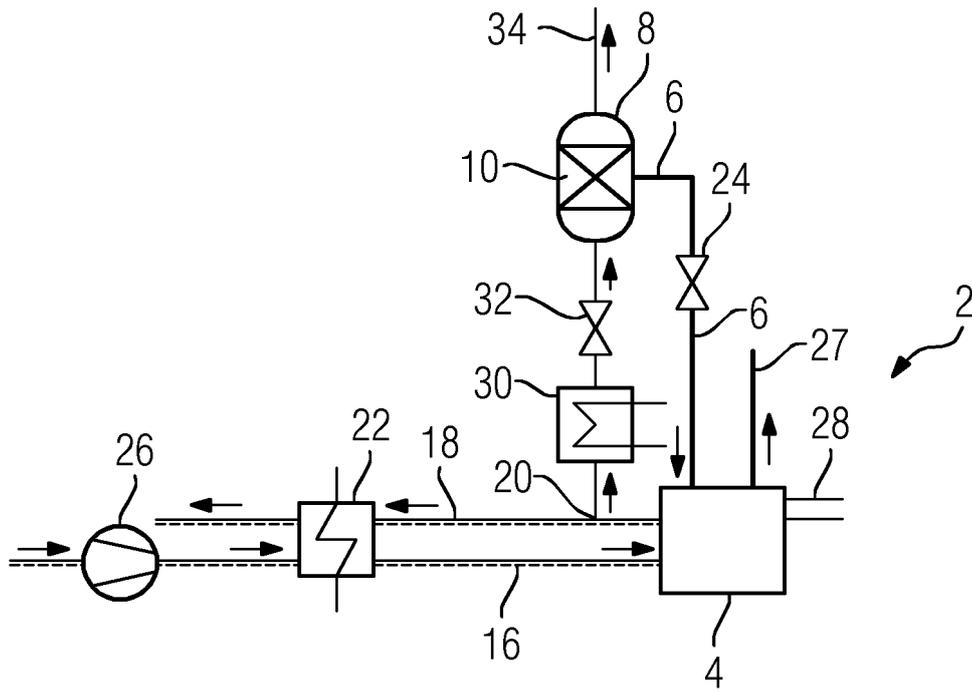


FIG 4

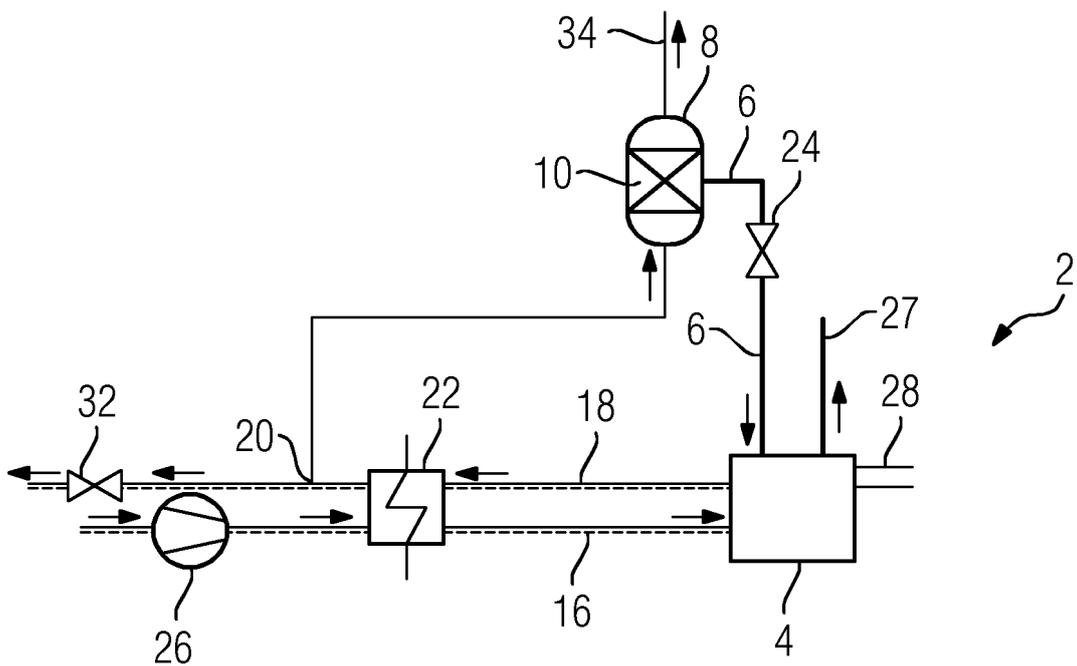


FIG 5

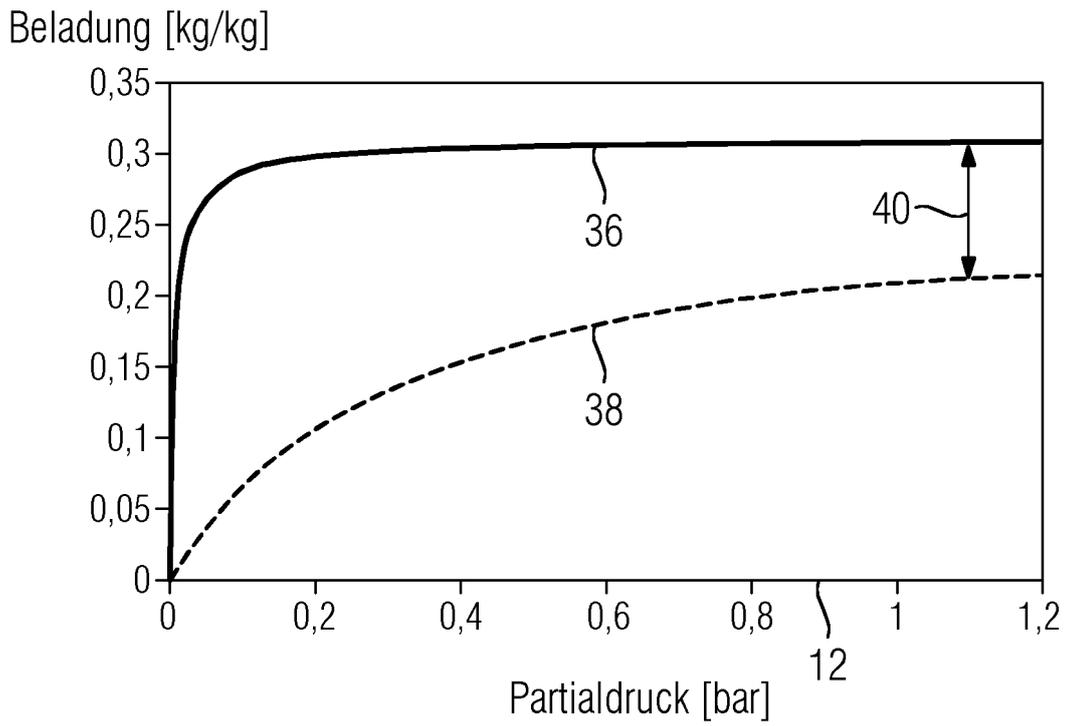


FIG 6

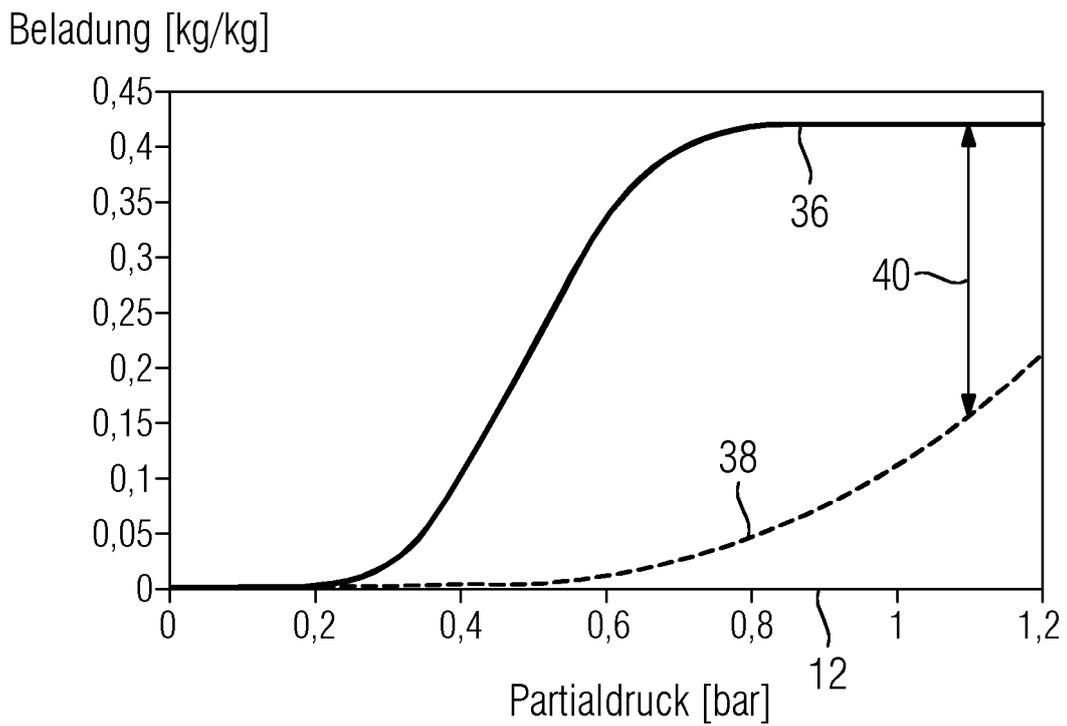


FIG 7

