



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: H 01 M 10/36

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

633 132

21 Gesuchsnummer: 6451/77

22 Anmeldungsdatum: 25.05.1977

30 Priorität(en): 11.06.1976 US 695247

24 Patent erteilt: 15.11.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1982

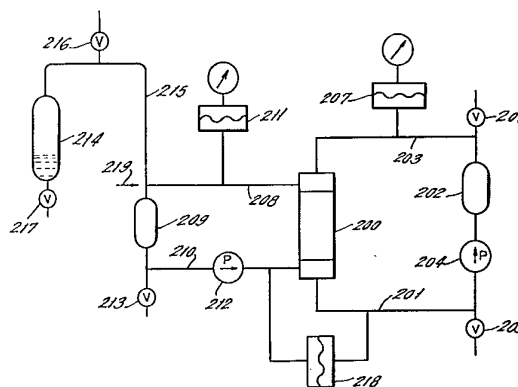
73 Inhaber:
Energy Development Associates, Madison
Heights/MI (US)

72 Erfinder:
Thomas G. Hart, Royal Oak/MI (US)

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54 Verfahren zum Laden und Entladen eines Halogenid-Akkus und dafür geeigneter Akkumulator.

57 Der Akkumulator weist eine Zelle (200) mit einer Chlor- und einer Zinkelektrode auf, die durch eine kationenselektivpermeable Membran getrennt sind. Der Zinkelektrolytkreislauf wird mittels einer Pumpe (204) durch Leitungen (201, 203) zwischen einem Reservoir (202) und der Zelle (200) bewerkstelligt. Der Chlorelektrolyt wird davon getrennt mittels einer Pumpe (204) umgewälzt. Eine flexible undurchlässige Membran (218) sorgt für einen Druckausgleich zwischen den beiden Elektrolytkreisläufen. Das beim Ladevorgang erzeugte Chlorgas wird über eine Leitung (215) einem Chlorreservoir (214) zugeführt, wo das Gas bei geringfügig tieferer Umgebungstemperatur ohne äussere Druckbeeinflussung verflüssigt wird. Beim Entladevorgang gelangt das gespeicherte Chlor nach und nach in den Elektrolytkreislauf zurück. Ein derart geladener und entladener Akkumulator besitzt einen hohen Wirkungsgrad bei einer spezifischen Kapazität von über 110 Wh/kg.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Laden und Entladen eines wiederaufladbaren Akkumulators, der während der Lade- und Entladephase ein Halogen entwickelt und speichert und während der Entladephase dieses Halogen ausnutzt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Elektroden des Akkumulators durch eine kationenselektiv-permeable Membran trennt, halogenidhaltigen Elektrolyten zur Elektrode für die Kationen bzw. zur Elektrode für das Halogen in gesonderten Strömen zuführt und das während des Ladens entwickelte Halogengas zu einem von den Elektroden getrennt gehaltenen druckdichten Bereich transportiert, in dem eine Verflüssigung des Halogengases bei Umgebungstemperatur unter dem selbstentwickelten Druck ohne äussere Druckbeeinflussung ermöglicht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Halogenidkonzentration in dem zur Elektrode für die Kationen zu Beginn der Lade- und Entladephase zugelierten Elektrolyten von der zur Elektrode für das Halogen zugelierten Halogenidkonzentration verschieden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Elektrode für die Kationen zugelierte Elektrolyt zur Durchströmung der Elektrode veranlasst wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass für beide Elektroden gewebte Faserelektroden benutzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Halogenid Zinkchlorid benutzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Halogenid Halogenwasserstoff verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der druckdichte Bereich beim Start der Lade- und Entladephase flüssigen Elektrolyten enthält und das zu diesem Bereich transportierte Halogengas eine Verdrängung des flüssigen Elektrolyten herbeiführt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im gesamten Akkumulator im wesentlichen gleich ist.

9. Akkumulator zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen ersten und einen zweiten Elektrodenraum, die durch eine gemeinsame kationenselektiv-permeable Membran (22) voneinander getrennt sind; eine erste Elektrode (17) innerhalb des ersten Raums; Speichermittel (202) für den ersten flüssigen Elektrolyten; erste Zirkulationsmittel (204) für die Umwälzung des flüssigen Elektrolyten zwischen dem ersten Speichermittel (202) und dem ersten Raum; eine zweite Elektrode (14) innerhalb des zweiten Raums; Speichermittel (209) für einen zweiten flüssigen Elektrolyten; zweite Zirkulationsmittel (212) für die Umwälzung von flüssigem Elektrolyten zwischen dem zweiten Speichermittel (209) und dem zweiten Raum; ein Speichermittel (214) für flüssiges Halogen, das mit dem zweiten Speichermittel (209) in Verbindung steht und von den ersten und zweiten Räumen sowie ersten und zweiten Speichermitteln entfernt angeordnet ist und ein druckdichtes Reservoir für eine Verflüssigung von gasförmigem Halogen bei Umgebungstemperatur aufweist.

10. Akkumulator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten und zweiten Elektroden (14, 17) Faserelektroden sind.

11. Akkumulator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Zirkulationsmittel (204) für eine Umwälzung des Elektrolyten mit einer von der Zirkulationsgeschwindigkeit des zweiten Mittels (212) verschiedenen Geschwindigkeit eingerichtet sind.

12. Akkumulator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Raum (401) mehrere erste Elektroden (403) und mehrere zweite Räume (402) umfasst, von denen jeder eine zweite Elektrode enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Laden und Entladen eines wiederaufladbaren Akkumulators, der während der Lade- und Entladephase ein Halogen entwickelt und speichert und während der Entladephase dieses Halogen ausnutzt, und einen Akkumulator zur Durchführung des Verfahrens.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Akkumulatoren mit hoher spezifischer Leistung, d.h. auf solche elektrochemischen Elemente, die zumindest 110 Watt Std/kg (als Sekundär-Batterie) liefern können, die für zahlreiche Anwendungen erwünscht sind. Es wurden bereits einige Sekundär-Batterien entwickelt, um das Leistungsvermögen zu verbessern.

Zahlreiche Patente beschreiben die Verwendung von wässrigen Metallhalogenidlösungen als Elektrolyten mit Halogenen als elektroaktiven Materialien. Eine der ältesten ist die US-PS 1 377 722, in der die Anwendung von flüssigem Chlor unter Druck beschrieben wird. Eine gute Beschreibung solcher Metallhalogenid Sekundär-Batterien findet sich in der US-PS 3 713 888, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Nach dieser US-PS wird das während des Ladevorganges an der positiven Elektrode entwickelte Halogen durch Umwandlung in Halogenhydrat gespeichert. Das Halogen kann auch in anderen Formen, wie z.B. als Flüssigkeit, gespeichert werden.

Eine Verflüssigung des Halogens wird erreicht, wenn man höhere Drucke bei normaler Temperatur oder niedrigere Temperaturen bei normalem Druck anwendet oder durch mässig erhöhte Drucke bei mässig erniedrigter Temperatur. Nach den US-PSen 456 843 und 1 377 722 wird mit erhöhtem Druck gearbeitet und in der FR-PS 133 844 erfolgt die Verflüssigung durch Temperaturerniedrigung.

Alle diese alternativen Verfahren zur Halogenverflüssigung erfordern einermassen aufwendige mechanische Apparaturen für die Verflüssigung und auch für die Isolierung der elektrochemischen Elemente der Batterie von den für die Verflüssigung angewandten erhöhten Drucken und/oder verminderten Temperaturen. Neben der Unhandlichkeit bzw. dem Aufwand können die nach dem Stande der Technik vorgesehenen Apparaturen auch mit erheblichen Energieeinsparungen verbunden sein. Die Heranziehung von flüssigem Halogen für die praktische Halogenspeicherung wurde daher bislang als praktisch nicht durchführbar angesehen.

Es wurde festgestellt, dass mit einem von den Elektroden entfernt gehaltenen Halogengassammler und durch Absonderung der Metall- und Halogenelektroden mittels einer kationenselektiv-permeablen Membran und mit gesonderten Elektrolytströmen für die Metall- bzw. Halogenelektroden Akkumulatoren bzw. Batterien erhalten werden, die von selbst einen ausreichenden Druck zur Verflüssigung von Chlor bzw. Halogen entwickeln, so dass auf energieverzehrende aufwendige mechanische Apparaturen verzichtet werden kann.

Diese Erkenntnis findet ihre erfindungsgemässe Lösung in den kennzeichnenden Teilen der Ansprüche 1 und 9.

Im folgenden werden anhand der beigelegten Zeichnungen Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert. Darin zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt einer Ausführungsart des erfindungsgemässen Akkumulators;

Fig. 2 ein Fließbild für ein Batteriesystem gemäss der Erfindung;

Fig. 3A eine zweite Ausführungsart des erfindungsgemässen Akkumulators (teilweise aufgebrochen dargestellt);

Fig. 3B den aufgebrochenen Teil von Fig. 3A in vergrößerter Masstab zur Darstellung von Einzelheiten;

Fig. 3C einen Schnitt längs 3C-3C von Fig. 3A;

Fig. 4 einen Schnitt durch eine weitere Elektrodenanordnung gemäss der Erfindung (im Schema); und

Fig. 5 eine schematische Schnittdarstellung der Elektrodenanordnung von Fig. 4, geschnitten längs 5-5 von Fig. 4.

Generell wird gemäss der Erfindung, wie bereits angedeutet, eine Metallhalogenid Sekundär-Batterie vorgesehen, die

aus sich selbst heraus einen ausreichenden Druck zur Verflüssigung des Halogens für dessen Speicherung entwickelt. Zu diesem Zweck werden gesonderte Elektrolytströmungen für die Metallelektrode und für die Halogenelektrode angewandt und durch eine kationenselektiv-permeable Membran voneinander getrennt; ein Halogengassammler wird von den Elektroden der Batterie entfernt gehalten.

Obgleich die Erfindung bei allen Metallhalogenid Sekundär-Batterien anwendbar ist, wie sie in der bereits erwähnten US-PS 3 713 888 beschrieben sind, wird die Erfindung nachfolgend der Einfachheit halber anhand eines Zinkchloridsystems beschrieben. Es ist so einzusehen, dass alle Metalle, Elektroden, Temperaturen, Drucke usw., die in der US-PS angegeben werden – abgewandelt gemäss der nachfolgenden Offenbarung – im Rahmen der Erfindung angewandt werden können.

Erfindungsgemäss wurde festgestellt, dass die elektrochemischen Elemente des Akkumulators bei relativ hohem Druck wirksam funktionieren können, wenn die während des Ladevorganges an der Zinkelektrodenfläche vorhandene Chlorfraktion gering genug ist. Bei ausreichend verminderter Chlorfraktion an der Zinkelektrode sind die elektrochemischen Elemente zudem nicht nur relativ unempfindlich gegenüber Druckwirkungen, sondern auch selbst in der Lage, durch Erzeugung von Chlor genügend Druck für eine direkte Verflüssigung des Chlors bei normaler Temperatur (in ausserordentlich energie-wirksamer Weise, ohne die Zuhilfenahme irgendwie gearteter zusätzlicher mechanischer Vorrichtungen) zu entwickeln.

Das zur Verminderung der Chlormenge an der Zinkelektrodenfläche benutzte primäre Mittel ist ein Separator, der zwischen Chlorelektrode und Zinkelektrode angeordnet wird. Solche Separatoren sind kationenselektiv-permeabel, d.h., sie sind für Zinkionen relativ durchlässig und relativ undurchlässig für Chlorionen. Auf einer Perfluorsulfonsäurebasis hergestellte Separatoren wie die in der US-PS 3 282 875 beschriebenen selektiv-permeablen Membranen werden im Rahmen der Erfindung bevorzugt angewandt.

Obgleich die Anwendung einer kationenselektiv-permeablen Membran in einem Akkumulator mit sonst einheitlicher Elektrolytströmung eine selbst erzeugte Verflüssigung zulässt, findet man, dass ein gutes Akkumulatorverhalten nur für relativ kurze Ladungen erreicht wird, was wahrscheinlich auf eine Elektrolytstagnation und mithin geringe Qualität der Zinkabscheidung an der Zinkelektrode zurückzuführen ist. Diese Schwierigkeit kann überwunden werden, wenn eine Elektrolytstagnation an der Zinkelektrodenfläche dadurch vermieden wird, dass der Elektrolyt zu einer zumindest teilzeitigen Strömung zwischen dem Separator und der Zinkelektrode veranlasst wird. Es wurde ferner festgestellt, dass eine Verbesserung des globalen Akkumulatorverhaltens erreicht werden kann, wenn der Elektrolyt zu einer Strömung nicht nur zwischen Separator und Zinkelektrode, sondern auch durch die Zinkabscheidung selbst veranlasst wird.

Der erfindungsgemässe Akkumulator hat verschiedene einzigartige Vorteile: Erstens kann die Zinkchloridkonzentration zwischen der Chlorelektrode und dem Separator auf einem recht unterschiedlichen Niveau gegenüber der Konzentration zwischen der Zinkelektrode und dem Separator gehalten werden, da ein Ausgleich durch die selektiv-permeable Membran hindurch normalerweise gering ist. Ein angemessener elektrolytischer Austausch zwischen dem Chlorelektrodenraum und dem Zinkelektrodenraum gestattet daher die Anwendung höherer als mittlerer Zinkchloridkonzentrationen ohne Beeinträchtigung der Akkumulatorleistung und im allgemeinen unter Erzielung höherer Energiedichten. Üblicherweise liegt die Konzentration zwischen der Chlorelektrode und dem Separator bei etwa 10 bis 75%, vorzugsweise etwa 15 bis 50% und die Konzentration im Zinkelektrodenraum beträgt etwa 10 bis 75% und vorzugsweise etwa 15 bis 30%. Beim Start des Ladezyklus

ses beträgt der Konzentrationsunterschied üblicherweise etwa 75 bis 25%, vorzugsweise etwa 50 bis 25% und die beiden Konzentrationen sind am Ende jedes Ladevorganges – teilweise infolge einer Ionenwanderung quer durch den Separator – mehr oder weniger angeglichen.

Ein zweiter einzigartiger Vorteil des Akkumulators besteht darin, dass die Chlorgasblasenansammlung an der Chlorelektrodenfläche aufwärts nicht mehr die Hauptbeschränkung der Chlorelektrodenhöhe bildet. Dadurch wird eine wirtschaftlichere Struktur durch Anwendung längerer Elektroden möglich.

Ein dritter einzigartiger Vorteil besteht darin, dass der hohe Druck zu hohen Chlorkonzentrationen im Elektrolyten führt, woraus sich die Möglichkeit der Zulieferung von ausreichend Chlor zur Chlorelektrode während der Entladung bei relativ geringen Elektrolytströmungsraten ergibt. Im allgemeinen können für Stromdichten von 30 mA/cm² Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 0,05 bis 1,5 ml/min/cm², vorzugsweise etwa 0,1 bis 0,5 ml/min/cm² angewandt werden. Die geringen Strömungsgeschwindigkeiten machen um- bzw. durchströmte Chlorelektroden praktikabler als bisher. Zusätzlich ermöglicht die Entladung bei höherer Konzentration zum Beispiel die Anwendung gewebter Faserelektroden und die sich aus deren Anwendung ergebenden Einsparungen bzw. baulichen Möglichkeiten.

Fig. 1 zeigt eine Ausführungsart der Erfindung: Die Akkumulatorzelle hat einen äusseren Mantel 1 aus einem geeigneten leitenden Material wie Titan. Der Mantel 1 ist mit einem oberen Abschluss 2 und einem unteren Abschluss 3 aus geeigneten Isoliermaterialien versehen. Der obere Abschluss 2 hat eine Rohrverbindungsöffnung 5 und der untere Abschluss 3 eine entsprechende Verbindungsöffnung 6. Zur Abdichtung sind Teflon O-Ringe 7 und 8 zwischen den Abschlüssen 2 bzw. 3 und dem Mantel 1 zusammengedrückt. Ein koaxial zum Mantel 1 zentral angeordneter Durchströmkanal 9 führt durch die Abschlüsse 2 und 3. Der Kanal 9 besteht aus geeignetem leitenden Material wie Titan und er wird innerhalb von Öffnungen der Abschlüsse 2 und 3 sicher in seiner Lage gehalten. Der Kanal 9 wird relativ zu den Abschlüssen 2 und 3 mittels der O-Ringe 10 und 11 abgedichtet, die durch Muttern 12 und 13 gegen die Aussenfläche der Abschlüsse 2 und 3 gepresst werden. Eine Elektrode 14 aus geeignetem Material wie Graphit ist innerhalb des Mantels 1 dicht eingepasst und über Drahringe 15, 16 zwischen Elektrode 14 und Mantel 1 mit dem Mantel 1 in elektrischem Kontakt. Eine zweite Elektrode 17 ist zwischen dem rohrförmigen Kanal 9 und der Elektrode 14 angeordnet und sie wird mittels Kappen 18 und 19 an ihren Enden in Position gehalten. Ein elektrischer Kontakt zwischen der Elektrode 17 und dem zentralen Kanal 9 wird durch Drahringe 20 und 21 herbeigeführt.

Ein Separator 22 ist zwischen den Elektroden 14 und 17 angeordnet. Der Separator 22 kann zum Beispiel aus «Nafion» bestehen, d.h. aus einem selektiv-permeablen Plasticmaterial auf der Basis einer Perfluorsulfonsäure in Form eines Zylinders von etwa 0,25 mm Wandstärke. Die Enden des Separators 22 werden mit Teflonstreifen 23, 24 an der Aussenseite der Kappen 18, 19 gehalten. Zum oberen Ende des Kanals 9 hin ist ein Satz Löcher 25 vorgesehen. Ein ähnlicher Satz Löcher 26 ist nahe dem oberen Ende der Elektrode 17 nahe den Löchern 25 vorhanden. Am Boden des rohrförmigen Kanals 9 befindet sich ein weiterer Satz Löcher 27. Zur Aufrechterhaltung der räumlichen Beziehung zwischen der Elektrode 17 und dem rohrförmigen Element 9 dient ein dazwischen leicht unterhalb der Löcher 25 und 26 angeordnetes ringförmiges Sperrstück 28. Ein Sperrstück 29 ist ebenfalls im rohrförmigen Kanal 9 wenig über den Löchern 27 angeordnet.

Die Zelle gemäss Fig. 1 arbeitet in folgender Weise: Die Elektrode 14 ist die Chlorelektrode und der Chlorelektroden-

elektrolyt gelangt in die Zelle über die Öffnung 6 und durchströmt diese zwischen der Elektrode 14 und dem Separator 22 und tritt dann über die Öffnung 5 wieder aus. Die Elektrode 17 ist die Zinkelektrode und der Zinkelektrodenelektrolyt wird am unteren Ende des Kanals 9 eingespeist, an dessen vollständiger Durchströmung er durch das Sperrstück 29 gehindert wird. Der Elektrolyt durchquert die Löcher 27 und wird an einer Durchströmung des Zwischenraums zwischen der Elektrode 17 und dem Kanal 9 bis zu den Löchern 25 durch das Sperrstück 28 gehindert. Er durchquert daher die poröse Elektrode 17 und irgendwelches darauf abgeschiedenes Zink und gelangt über den Zwischenraum zwischen der Elektrode 17 und dem Separator 22 zu den Löchern 26 und 25, durch die er den Auslass der Zelle im oberen Bereich des Kanals 9 erreicht. Eine elektrische Verbindung der Chlorelektrode 14 erfolgt durch Anklemmen geeigneter Drähte an dem Mantel 1 und die elektrische Verbindung der Zinkelektrode 17 erfolgt durch Anklemmen geeigneter Kontaktdrähte am oberen oder unteren Ende des Elements 9.

Fig. 2 zeigt schematisch ein Akkumulatorsystem, das in Verbindung mit der Zelle von Fig. 1 angewandt wird, die hier mit 200 bezeichnet ist. Die Zelle 200 hat gesonderte Chlorelektrolyt- und Zinkelektrolytkreisläufe. Der Zinkelektrolytkreislauf umfasst eine Leitung 201, welche die Zelle 200 mit einem Elektrolytreservoir 202 verbindet sowie eine Leitung 203, die vom Reservoir 202 zurück zur Zelle 200 führt. In der Leitung 201 ist eine Pumpe 204 für die Förderung des Elektrolyten vorgesehen und ein Ventil 205 für die Einführung von frischem Elektrolyten in das System. Die Leitung 203 umfasst ein Be-/Entlüftungsventil 206 sowie ein geeignetes Druckmessgerät 207.

Der Chlorelektrolytkreislauf umfasst eine Leitung 208, welche die Zelle 200 mit einem Elektrolytreservoir 209 verbindet und eine Leitung 210 die vom Reservoir 209 zurück zur Zelle 200 führt. Ein geeignetes Druckmessgerät 211 ist in der Leitung 208 vorgesehen. In der Leitung 210 befindet sich eine Elektrolytpumpe 212 und ein Ventil 213 für die Einführung von frischem Elektrolyten in das System. Ein Reservoir 214 für flüssiges Chlor ist über eine Leitung 215 mit Belüftungsventil 216 mit der Leitung 208 verbunden. Am Reservoir 214 für flüssiges Chlor ist ebenfalls ein Belüftungsventil 217 vorhanden. Zum Druckabgleich zwischen dem Chlorelektrolytkreislauf und dem Zinkelektrolytkreislauf ist dazwischen eine flexible Membran bzw. Zwischenwand 218 angeordnet. Bei Betrieb der Zelle wird etwa 50%iger wässriger Zinkchloridelektrolyt über das Ventil 213 in den Chlorkreislauf eingespeist und die Luft über die Ventile 216 und 217 bis zur vollständigen Füllung des Elektrolytkreislaufs einschliesslich des Chlorreservoirs 214 verdrängt. Zinkchloridelektrolyt von etwa 25%iger Konzentration wird dann über das Ventil 205 in den Zinkelektrodenkreislauf eingespeist, während die Luft über das Ventil 206 verdrängt wird.

Nach vollständiger Füllung der Kreisläufe mit Elektrolyten und Verdrängung der gesamten Luft wird die Pumpe 212 so eingestellt, dass eine Strömung von etwa 30 ml/min im Chlorelektrodenkreislauf resultiert (entsprechend etwa 1 ml/min/cm² Chlorelektrodenfläche) und die Pumpe 204 wird für eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 ml/min im Zinkelektrodenkreislauf eingestellt (entsprechend etwa 1 ml/min/2 cm² Zinkelektrodenfläche). An der Chlorelektrode wird dann eine relativ zur Zinkelektrode ausreichend positive Spannung angelegt, die zu einer Stromdichte von etwa 30 mA/cm² Zinkelektrode führt. Typischerweise liegt die erforderliche Spannung je nach der Dicke und Konditionierung des Separators 22 zwischen 2,4 und 2,6 V. Wenn sich der Elektrolyt im Chlorelektrodenkreislauf mit Chlor sättigt und ein Druckaufbau beginnt, was von den Geräten 207 und 211 gleichermassen angezeigt wird, wird der Elektrolyt aus dem Chlorreservoir 214 über das Ventil 217 bis zur vollständigen Elektrolyt-Entleerung des Reservoirs 214 und Füllung mit Chlorgas abgegeben. Diese Operation beginnt

typischerweise etwa 15 Minuten nach Anlegen der Spannung und erfordert bis zur Beendigung etwa 45 Minuten.

Alle Ventile werden dann sicher geschlossen und der Ladevorgang (Abscheidung von Zink an der Zinkelektrode und damit gleichlaufende Entwicklung von Chlor an der Chlorelektrode) wird ununterbrochen für den Rest der Ladeperiode fortgesetzt, die typischerweise etwa 6 Stunden dauert. Diese restliche Ladeperiode unterteilt sich automatisch in zwei deutlich verschiedene Phasen: Während der ersten Phase steigt der Druck im Gesamtsystem stetig bis zum Erreichen des Verflüssigungsdrucks (etwa 6,33 kg/cm² bis 27 °C) an. Typischerweise erfordert die erste Phase zwei bis drei Stunden. Während der zweiten Phase, die den Rest der Ladeperiode einnimmt, bleibt der Druck konstant beim Verflüssigungsdruck, unter dem flüssiges Chlor im Reservoir 214 angesammelt wird. Flüssiges Chlor bildet sich nur im Reservoir 214 und nicht im Rest der Apparatur, da die Wärme, die von unterschiedlichen mangelhaften Energieumwandlungen einschliesslich der Pumpwirkung herrührt, zu einem Temperaturanstieg im Rest der Apparatur um einige °C gegenüber der Temperatur im Reservoir 214 führt. Allgemein ist die Temperatur im gesamten System im wesentlichen konstant, d.h., dass sie um nicht mehr als etwa 5 °C schwankt.

Bei der Entladung der Batterie wird die an den Elektroden angelegte Spannung durch einen Lastwiderstand ersetzt. Die bei der Aufladung vorgesehene Pumpgeschwindigkeit der Pumpen 204 und 212 ist auch für die Entladephase geeignet, zumindest, solange flüssiges Chlor im Reservoir 214 vorhanden ist. Während der Entladung geht Chlor an der Gas-/Flüssigkeitsgrenzfläche in den Elektrolyten über, die sich typischerweise etwa an der mit Pfeil 219 bezeichneten Stelle der Leitung 215 befindet. Die Entladungsgeschwindigkeit und -leistung ist eine Funktion des Flächenbereichs der Gas-/Flüssigkeitsgrenzfläche in Verbindung mit der Strömungsgeschwindigkeit durch die Pumpe 212.

Der Coulombsche Wirkungsgrad von Vorrichtung und System gemäss Fig. 1 und 2 liegt typischerweise bei etwa 75% und der globale galvanische Wirkungsgrad kann auch um 75% betragen. Die Erzielung dieser hohen Zahlenwerte erfordert jedoch sehr niedrige Entladungsgeschwindigkeiten zum Teil wegen der begrenzten Gas-/Elektrolytgrenzfläche und zum Teil wegen des wenig wirksamen An- oder Zustroms zur Chlorelektrode 14 (d.h. der Fähigkeit, von dem entlang der Elektrode zirkulierenden Elektrolyten Chlor zu extrahieren und zu verwenden). Die Wirksamkeit der Elektrode 14 wird durch Herbeiführung einer gewissen Turbulenz in der Strömung längs der Elektrode wie z.B. durch Riffelung oder Auszackung der Elektrodenoberfläche stark verbessert. Ein bevorzugter Weg zur Verbesserung der Wirksamkeit der Entladung an der Chlorelektrode besteht jedoch in der Anwendung einer Elektrodenstruktur und Strömungsanordnung entsprechend den nachfolgend beschriebenen bevorzugten Ausführungsarten.

Eine bevorzugte Elektrode wird in den Figuren 3A, 3B und 3C gezeigt: Bei dieser Ausführungsart werden längere Elektroden als in herkömmlichen Niederdruck-Zink-/Chlor-Batteriesystemen verwendet und diese längeren Elektroden bestehen zusätzlich aus gewebtem Graphitfasermaterial statt des herkömmlichen verdichteten Graphitkornmaterials, wodurch die Energiedichte erhöht und die Kosten wesentlich vermindert werden können. Figur 3A zeigt die vollständige Faserelektrodenzelle 300. Diese kann direkt an Stelle der Zelle 200 in Fig. 2 benutzt und im wesentlichen in gleicher Weise geladen und entladen werden. Mit 301 ist ein herausgebrochener Teil des zylindrischen Aussengehäuses bezeichnet, der das Innere der Elektrodenstruktur 302 erkennen lässt, die in Fig. 3B vergrössert dargestellt ist.

Gemäss Fig. 3B und 3C sind innerhalb der äusseren Elektrodenumhüllung 303 vier Chlorelektroden 304, 305, 306 und 307

(siehe Fig. 3C) mit gleichem Zentralabstand um einen selektiv-permeablen Membranseparator 308 angeordnet, der wiederum eine Zinkelektrode 309 umgibt, die längs des zentralen Zugangs der Zelle 300 angeordnet ist. In Fig. 3B ist ein Teil der Chlorelektrode 305 und vom Separator 308 herausgebrochen, um die Zinkelektrode 309 zeigen zu können.

Wie aus Fig. 3C hervorgeht, ist der Raum zwischen der äusseren Hülle 303 und dem Separator 308 einschliesslich des Raums zwischen den Chlorelektroden derjenige Raum, der vom Chlorelektrolyten durchströmt wird. Der Raum zwischen dem Separator 308 und der Zinkelektrode 309 einschliesslich des Raums innerhalb der Zinkelektrode ist der vom Zinkelektrolyten durchströmte Raum.

Bei dieser Ausführungsart werden die vier Chlorelektroden und die Zinkelektrode durch gewebte Graphitfaserhülsen gebildet. Zur Versteifung der Elektrode zur Einhaltung des Abstands und Zwischenraums sowie zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit ohne wesentliche Beeinträchtigung der Strömung innerhalb der Elektroden wird ein spiralförmiges bzw. schraubenförmiges Titanband 310 benutzt. Zusätzlich ist ein Teflondraht 311 von etwa 0,38 mm Durchmesser um die Aussenseite der Zinkelektrode 309 mit etwa vier Windungen pro Zoll ($1,58 \text{ Windungen} \times \text{cm}^{-1}$) zur Aufrechterhaltung eines einheitlichen Spalts zwischen Zinkelektrode 309 und Separator 308 gewickelt.

Die Endkappenanordnungen der Zelle gemäss Fig. 3 und die Mittel der gesonderten elektrischen Verbindungen für die Zinkelektrode und die Chlorelektrode entsprechen den Verbindungen der Zelle von Fig. 1.

Wie bereits erwähnt wurde, kann die Zelle gemäss Fig. 3 direkt an Stelle der Zelle 200 im System von Fig. 2 vorgesehen und in identischer Weise geladen und entladen werden. Die Zelle von Fig. 3 hat eine grössere Ladekapazität als die Zelle von Fig. 1, und zwar hauptsächlich wegen der grösseren Oberflächen der Elektroden und sie besitzt eine weit höhere Entladungsleistung speziell bei höheren Stromdichten (hauptsächlich wegen des höheren Chlornutzungsgrades der Webfaser-Chlorelektroden).

Eine bevorzugte Anordnung unter Ausnutzung der in Fig. 3 gezeigten Elektroden enthält eine Mehrzahl von Elektrodenzellen 300 (ohne äussere Hülle 303) innerhalb eines gemeinsamen Gehäuses. Dies wird sehr schematisch in den Fig. 4 und 5 gezeigt: Innerhalb eines gemeinsamen Gehäuses 401 ist eine Mehrzahl von Separator- und Zinkelektrodenstrukturen (wie 308 und 309) angeordnet und in Fig. 4 mit 402 bezeichnet. Die einzelnen Chlorelektroden 304, 305, 306 und 307 finden sich als Elektroden 403 wieder. Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, werden im wesentlichen alle Separator-/Zinkelektroden von je vier Chlorelektroden umgeben und im wesentlichen alle Chlorelektroden werden von vier Separat-/Zinkelektrodenstrukturen umgeben. Das gemeinsame Gehäuse 401 ist mit einem Deckel 404 und einem Boden 405 versehen. Eine typische Anordnung, wie sie

schematisch in Fig. 4 und 5 gezeigt ist, wird etwa 180 Elektroden mit etwa 1,5 mm (60 mils) Abstand enthalten und eine Kapazität von 250 Watt-Stunden haben.

Der Betrieb des in den Fig. 4 und 5 gezeigten Systems entspricht dem bereits beschriebenen.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Vorteilen des Hochdruckselbstverflüssigungssystems gemäss der Erfindung besteht ein weiterer wichtiger allgemeiner Vorteil: Wegen der relativ unbedeutenden Pump- und Kühlleistungen kann das erfindungsgemässe Zink-/Chlor-Batteriesystem in einem Einzelbehälter im wesentlichen ohne äussere Zubehörteile enthalten sein. So können der Vorratsbehälter für flüssiges Chlor, die Elektrodenanordnung und die Zink- und Chlorreservoirs in einem einzigen Druckbehälter untergebracht werden; die Elektrolytzirkulation kann mittels innerer Umwälzvorrichtungen erfolgen, die vom Chlorgas auf dem Wege zum oder vom Flüssigkeitsspeicher angetrieben werden; Temperaturkontrolle, Fremdgasbelüftung, Elektrolytkonzentrationsabgleich und Temperatur- bzw. Drucküberwachung können durch Mittel erreicht werden, die keine wesentlichen Unterbrechungen der Behälterwand des Gehäuses für die Chlorspeicherung, Elektrodenanordnung und Elektrolytreservoirs bedeuten.

Das vorstehend angedeutete Einzelbehälter-Batteriesystem mit Zinkchloridzellen mit «autogener Chlorverflüssigung» ist wegen der ihm eigenen hohen Energiedichte und kompakten Natur, die geeignete Sicherheitsvorkehrungen stark erleichtern, für die Anwendung in Fahrzeugen besonders gut geeignet. Zu solchen Sicherheitsvorkehrungen gehören zum Beispiel (a) die Speicherung von flüssigem Chlor innerhalb der offenen Poren eines porösen Materials von geringer Wärmeleitfähigkeit (wie z.B. in hochporösem Teflon), so dass sowohl die Ausbreitung als auch die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit bei einer Exposition vermindert sind; (b) ein Umschliessen des gemeinsamen Behälters für das flüssige Chlor, die Elektrolyt- bzw. Elektrodenanordnung und die Elektrolytreservoirs mit einem Material, das in der Lage ist, die Gesamtmenge des gespeicherten Chlors ohne übermässigen Temperaturanstieg aufzunehmen (wie z.B. Calciumhydroxid, das in einem hochfesten porösen Material von geringer Dichte wie aufgeschäumtem Lexan dispergiert ist); und (c) Unterbringung der gesamten Packung in einem splitterbindenden bzw. nichtberstenden, hochzugfesten Behälter aus z.B. anorganischem Ballistikfilz.

Gemäss der Erfindung ist demgemäss eine sichere, relativ billige Zink-/Chlor-Kfz-Batterie mit so erwünschten Attributen wie einer Energiedichte von etwa 110-Watt-Stunden/kg möglich.

Selbstverständlich sind die vorstehend lediglich zur Erläuterung angegebenen Einzelheiten im Rahmen der Erfindung abwandelbar. Beispielsweise ist die Erfindung auch bei Akkumulatoren mit Halogenwasserstoff, üblicherweise Chlorwasserstoff, als Elektrolyt anwendbar.

FIG. 1.

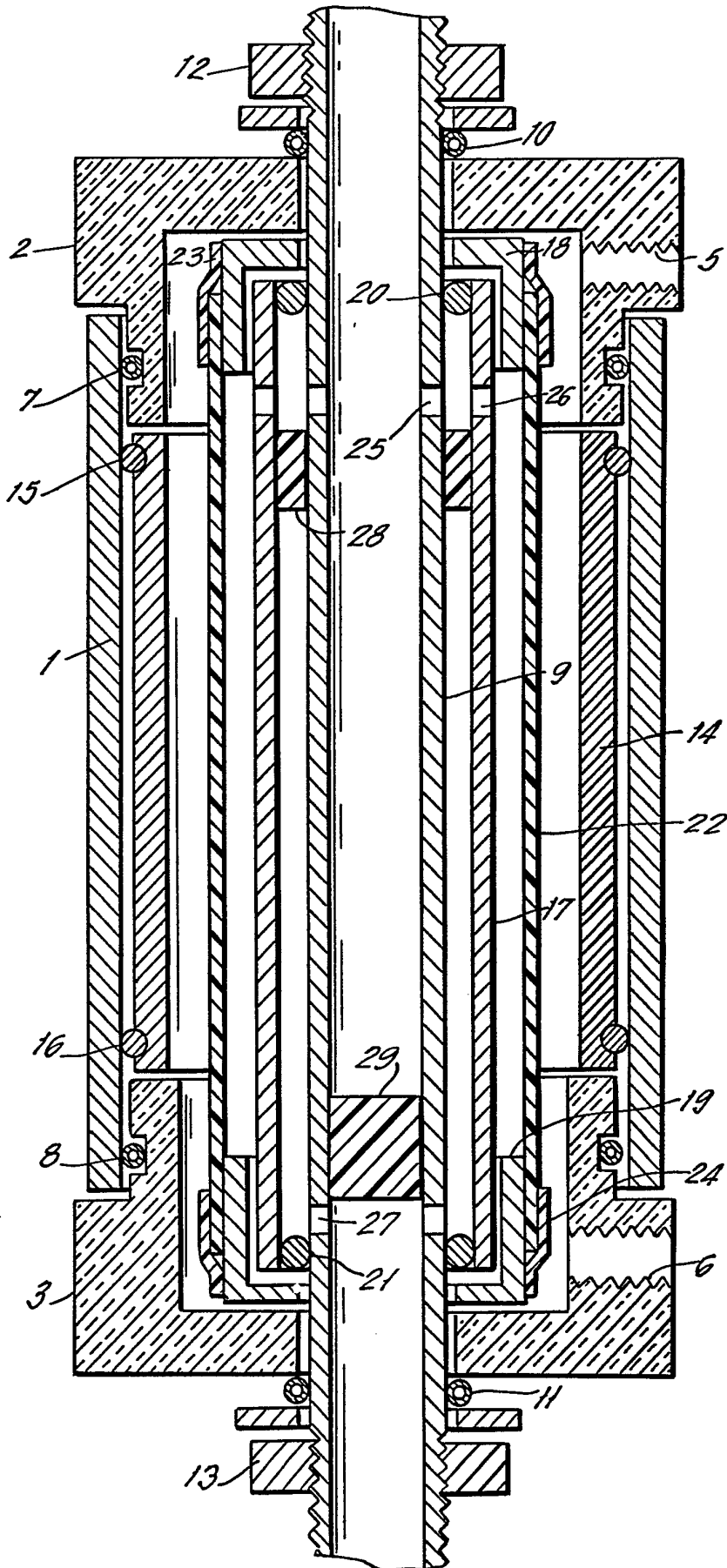


FIG. 2.

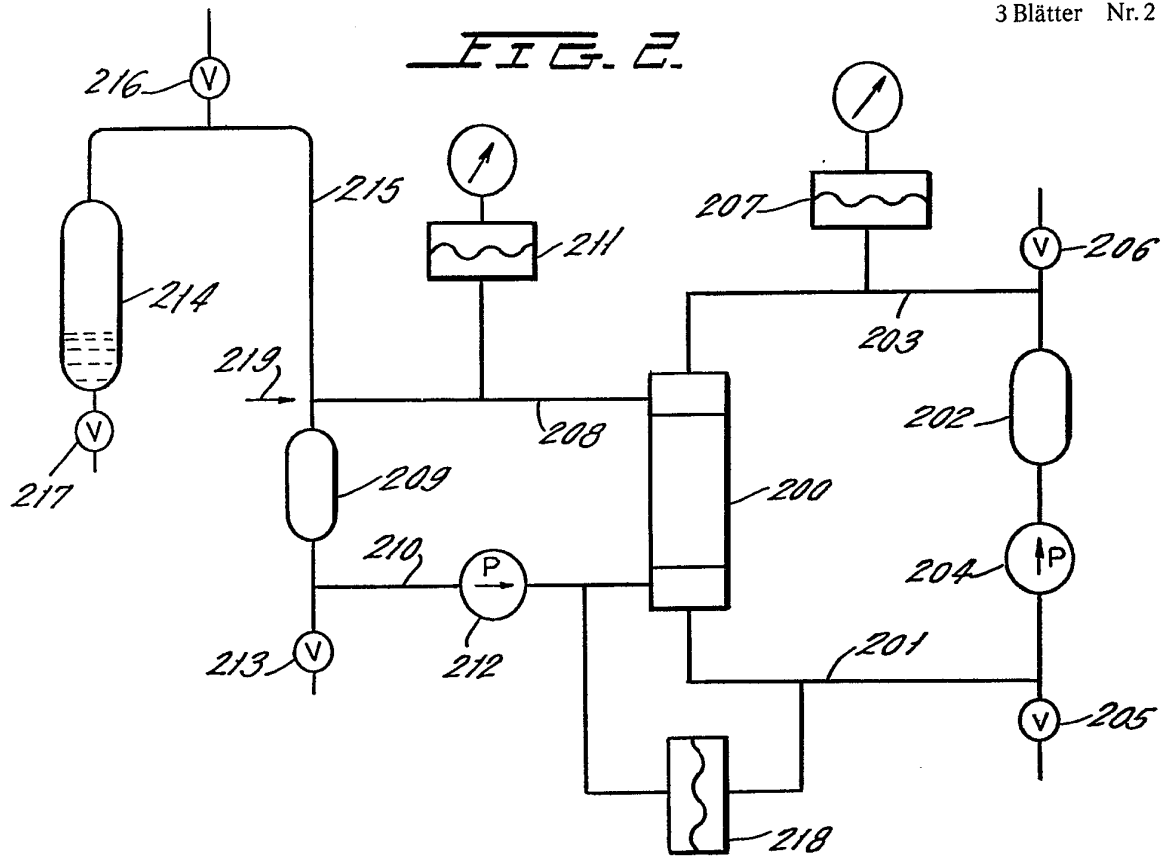


FIG. 4.

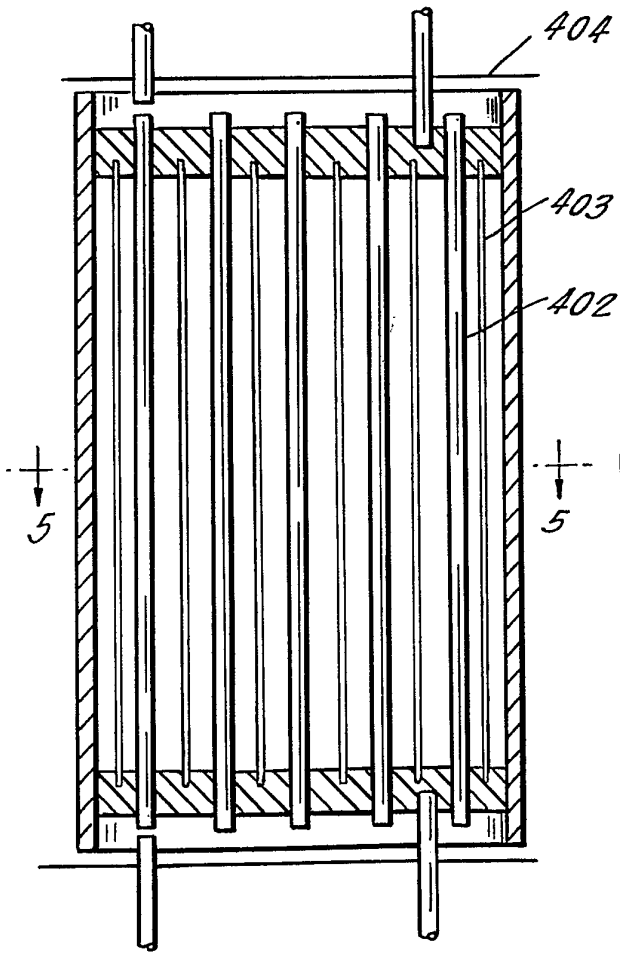


FIG. 5.

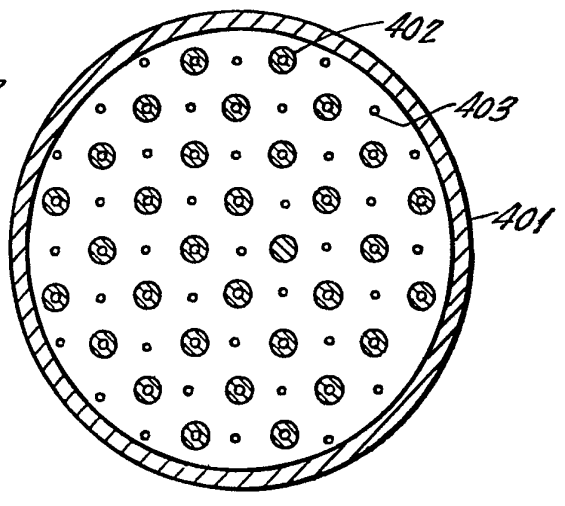


FIG. 3B.

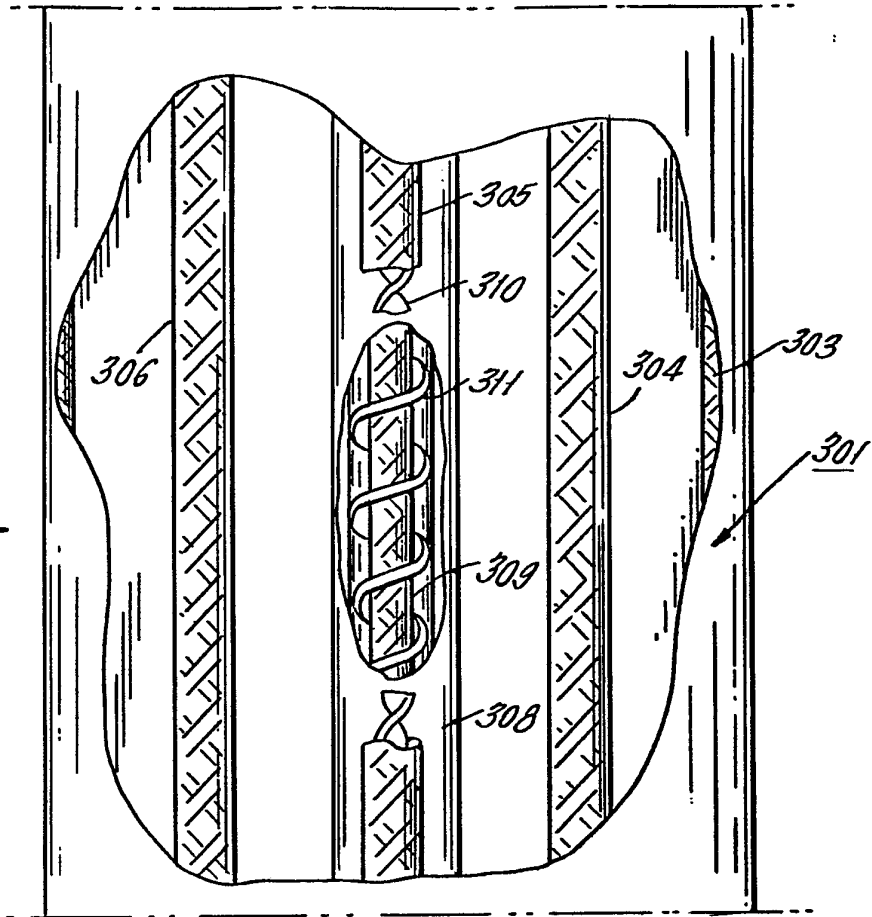


FIG. 3C.

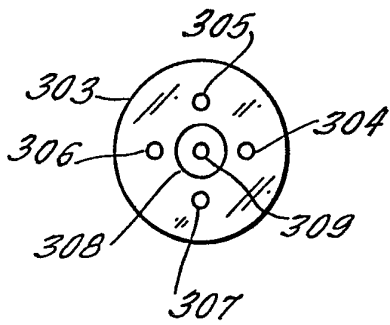


FIG. 3A.

