



Akkumulator zum Speichern von elektrischer Energie,  
=====

Verfahren und Einrichtung zum Speichern von Sonnenenergie  
=====

und zu deren Umwandlung in elektrische Energie  
=====

Anmelder und Erfinder: Nicolas GATH, 15, rue Joseph-Tockert  
Luxembourg  
Tel. (00352) 44 34 61

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Speichern von Sonnenenergie, das es gestattet, dem Speicher zu einem beliebigen Zeitpunkt diese Energie als elektrische Energie zu entnehmen. Sie betrifft ebenso die geeignete Einrichtung selbst.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine geeignete Einrichtung zu finden, die es ermöglicht eine solche Speicherung in wirtschaftlicher Weise durchzuführen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt in folgender Weise: Eine verdünnte Lösung eines Hydroxides der Alkalimetalle wird in Wasser und hochkonzentrierte Lösung zerlegt gemäss einem Verfahren, das in einer Patentanmeldung beschrieben ist, welche in Luxemburg am 17.11.1980 unter der Anmeldenummer

EP 80630051.3 eingereicht wurde. Die Veröffentlichung erfolgte am 03.06.1981 im Patentblatt 81/22 des Europäischen Patentamtes unter der Nummer 0029799. Kurz resümiert besteht das Verfahren darin, dass  $\text{Ca(OH)}_2$  durch die Hitze konzentrierter Sonnenstrahlen in CaO und Wasserdampf zerlegt wird, der Wasserdampf kondensiert wird, dass weiter der sich im Vacuum über einer verdünnten NaOH-Lösung bildende Dampf in den luftleeren Behälter einströmt, der das CaO enthält, dass der Dampf sich chemisch mit dem CaO zu  $\text{Ca(OH)}_2$  verbindet, nachdem sich das CaO nach Aufhören der Sonnenstrahlung abgekühlt hat, dass aus der Lösung ständig neuer Dampf abgegeben wird, dass dabei die Lösung sich konzentriert und dass dabei die Temperatur der Lösung niedriger ist als die Temperatur der Umgebung, sodass die Verdampfungswärme aus der Umgebung aufgenommen wird. Die so gewonnene konzentrierte Lösung wird mit einer porösen Elektrode in Berührung gebracht, welche in ihren Poren Wasserstoff enthält.

Eine verdünnte Lösung des Hydroxides wird mit einer porösen Elektrode in Berührung gebracht, welche ebenfalls in ihren Poren Wasserstoff enthält. Beide Lösungen stehen miteinander in elektrolytisch leitender Verbindung. Hierbei nimmt die erste Elektrode gegenüber der zweiten eine negative Spannung an. Im folgenden wird die erste Elektrode als negative, die zweite als positive Elektrode bezeichnet. Bei Stromentnahme wird Wasserstoff an der negativen Elektrode zu Wasser oxydiert und verbraucht, während sich an der Oberfläche der positiven Elektrode, durch Reduktion von Wasser zu Wasserstoff, ein Ueberschuss an Wasserstoff bildet. Dieser Ueberschuss wird zur negativen Elektrode geführt, wo er die durch Oxydation verringerte Wasserstoffmenge wieder ersetzt. Diese Anordnung wird nachstehend kurz als Konzentrationspotentialzelle bezeichnet. Sie hat den Vorteil, dass das als Energiespeicher

fungierende Stoffpaar, nämlich konzentrierte Lösung und verdünnte Lösung leicht zu lagern ist.

Figur 1 zeigt eine Elektrode 10 mit Rohrstutzen 11 und 12 für den Anschluss des Elektrolyten und dem Rohrstutzen 13 für den Anschluss des Wasserstoffes. Die Elektrode 10 ist eine sogenannte Gas-Diffusionselektrode. Sie hat poröses Gefüge und besteht aus einem Carbonylnickel-Stützgerüst und eingelagerten Raney-Nickel-Katalysatorkörnern. Zur Herstellung wird eine Mischung von feinem Nickelpulver (Carbonylnickel) und Raney-Nickel-Körnern gesintert oder heißgepresst. Das Nickelpulver bildet ein stabiles Gerüst, in das die Raney-Körner eingebettet sind. Durch Behandlung mit Natrium- oder Kalium-Hydroxidlösung werden die Raney-Nickel-Körner in eine geeignete Katalysatormasse umgewandelt. Wie Figur 1 weiter zeigt, liegt der viereckige Stab 15 aus Asbest mit seiner Fläche 17 fest an einer der vier schmalen Kanten der Elektrode 10 auf. Der viereckige Asbeststab 16 liegt mit seiner Fläche 18 fest auf der gegenüberliegenden Kante der Elektrode 10 auf. Die Auflageflächen 17 und 18 sollen so kleine Poren haben, dass sie als Gassperrsicht wirken, d.h. dass bei dem vorkommenden Druck kein Wasserstoffgas durchtreten kann, wenn sich die Poren mit Natriumhydroxidlösung vollgesaugt haben. Der übrige Teil des Asbeststabes soll grossporig sein. Die Elektrode 10 und die beiden Asbeststäbe 15 und 16 sind an der Unterseite mit einer Gas- und Flüssigkeitssperrsicht 19 versehen, die daher vollkommen porenfrei sein soll. Sie soll aus einem Material bestehen, das keine Elektronenleitfähigkeit von der Art wie Metalle aufweist, das aber wenigstens eine der beiden Ionenarten, Na-Kationen oder OH-Anionen, passieren lässt, sodass ein elektrolytischer Stromdurchgang möglich ist. Es kommen Ionenaustauschermembranen in Frage, oder Membranen durch welche die Na- oder OH-Ionen infolge Diffusion hindurchwandern können.

In Figur 2 sind vier Elektroden 10, 20, 30 und 40 und entsprechende Asbeststäbe 15, 25, 35, 45, 16, 26, 36 und 46 in das Gehäuse 2 eingebaut. Durch die Gehäusewand sind acht Rohrstutzen geführt, welche auf die Asbeststäbe einmünden und zwar 11 auf 15, 21 auf 25, 31 auf 35, 41 auf 45, 12 auf 16, 22 auf 26, 32 auf 36, 42 auf 46. Weitere Anschlüsse an dieses Gehäuse sind in Figur 3 dargestellt, und zwar zeigt Figur 3a wie Figur 2 die Sicht von vorn, Figur 3b die Sicht von links, Figur 3c die Sicht von oben. Die durchgeführten Rohrstutzen münden direkt auf die Elektroden, und zwar 13 auf 10, 23 auf 20, 33 auf 30 und 43 auf 40. Der in Figur 2 dargestellte Behälter 50 enthält konzentrierte NaOH-Lösung, der Behälter 60 verdünnte NaOH-Lösung. Die Ventile 61, 62, 75, 78, 79, 102, 104 und 106 sollen gesperrt sein. Alle übrigen Ventile sollen geöffnet werden. Jetzt fliesst die hochkonzentrierte Lösung in die Elektroden 10, 30, die Pumpe 73, das Volumenausgleichgefäß 71 und das ganze Rohrleitungssystem, das diese Teile miteinander verbinaet. Alle Bauteile sollen vollständig mit Lösung gefüllt sein, das heisst es soll sich keine eingeschlossene Luft darin befinden. Wasserstoff ist nicht schädlich. Ein einfaches Mittel alle Luft herauszubekommen besteht also darin, vor dem Einlaufenlassen der Lösungen, eine gewisse Zeit lang Wasserstoff durch das ganze Rohrleitungssystem und die Elektroden durchzublasen. Die Ventile 51 und 53 können jetzt gesperrt werden. Die Pumpe 73 wird eingeschaltet. Die konzentrierte Lösung fliesst von der Pumpe aus über Ventil 77, Rohrstutzen 32, durch den Asbeststab 36, verteilt sich über dessen ganze Länge, fliesst durch Gassperrsicht 38 in die poröse Elektrode 30, weiter durch Gassperrsicht 37

in den Asbeststab 35, dann in den Rohrstutzen 31, über das Ventil 52, den Rohrstutzen 11, den Asbeststab 15, durch die Gassperrsicht 17 und die poröse Elektrode 10, durch die Gassperrsicht 18 und den Asbeststab 16 in den Rohrstutzen 12 zurück zur Pumpe 73. Das Ventil 102, das in der Figur 3 b dargestellt ist, ist an eine nicht eingezeichnete Leitung angeschlossen, welche Wasserstoff unter einem Druck von circa 1,6 bar (0,6 bar Überdruck) liefert. Das Ventil 102 wird geöffnet, und es fliesst Wasserstoff über die Rohrstutzen 13 und 33 in die Elektroden 10 und 30. Der Wasserstoff verdrängt hier die Lösung aus den grösseren Porenräumen, während die kleineren von Lösung durchtränkt bleiben. Das Volumenausgleichgefäß <sup>71</sup> dient zur Aufnahme des verdrängten Volumens der Lösung. Nun werden die Ventile 61, 62 geöffnet und die Elektroden 20, 40, die Pumpe 74 und das zugehörige Rohrleitungssystem füllen sich mit verdünnter Lösung, welche aus dem Behälter 60 einfliesst. Nach Öffnen des Ventiles 104 fliesst Wasserstoff über die Rohrstutzen 23, 43 in die Elektroden 20 und 40, und verdrängt die Lösung aus den grösseren Poren. Auch hier dient der Behälter 72 zur Aufnahme der verdrängten Lösung. Das Rohrleitungssystem soll aus alkalifestem Kunststoff bestehen. Nur die Rohrstutzen 13, 23, 33, 43 sollen aus Nickel bestehen, und jeder soll elektrisch leitenden Kontakt mit der Elektrode haben, auf welche er einmündet. Den negativen Pol der so hergestellten Stromquelle erhält man, indem man die Rohrstutzen 13 und 33 elektrisch miteinander verbindet, den positiven Pol, indem man die Rohrstutzen 23 und 43 miteinander verbindet. Bei Stromentnahme verringert sich der Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen, und die Spannung sinkt ab. Wenn auf diese Weise die Lösungen für eine weitere Stromentnahme unbrauchbar geworden sind, kann man sie in zwei hierfür vorgesehene Behälter abfliessen lassen und durch neue Lösungen ersetzen, welche

man einer für die Herstellung solcher Lösungen vorgesehenen Einrichtung entnimmt, wie sie in der eingangs erwähnten Patentanmeldung beschrieben ist. Die Einrichtung ist auch für die Herstellung von festem Natriumhydroxidhydrat geeignet. Wenn der Behälter 50 festes Natriumhydroxidhydrat enthält, kann man konstantbleibende Konzentration für beide Lösungen und damit konstante Spannung auf folgende Weise erreichen. Ein Teil der sich verdünnenden über die Elektroden 10 und 30 fliessenden Lösung wird kontinuierlich in den Behälter 50 eingeleitet und bildet dort gesättigte Lösung, welche sodann in den über die Elektroden 10 und 30 führenden Kreislauf zurückgeführt wird. Zu diesem Zweck öffnet man die Ventile 51 und 53 und stellt das Ventil 52 auf eine halb geöffnete Stellung ein, so zwar dass der grösste Teil der von der Pumpe 73 beförderten Lösungsmenge noch durch das Ventil 52 passieren kann, dass aber ein Teil über das Ventil 53 in den Behälter 50 gelangt, dort gesättigte Natriumhydroxidlösung bildet und über das Ventil 51 in den Kreislauf zurückkehrt. In den Behälter 60 kann man auch reines Wasser einfüllen, um damit die Konzentration der über 20, 40 fliessenden Lösung leichter herabsetzen zu können. Ausserdem kann man, wenn erforderlich, über das Ventil 75 Lösung von einem Kreislauf in den andern überfliessen lassen. Die Pumpe 74 bewirkt einen Kreislauf der verdünnten Lösung über die Elektroden 40 und 20. Man kann die Einrichtung auch als reine Brennstoffzelle verwenden. Für diesen Fall sollen die Elektroden 20 und 40 Raney-Silber- Katalysator enthalten. Die Ventile 51, 53, 61, 63, 104 sollen gesperrt, die Ventile 102 und 106 (in Figur 3b) sollen geöffnet sein, sodass Wasserstoff zu den Elektroden 10 und 30 und Sauerstoff zu den Elektroden 20, 40 gelangt, während die beiden Energieträger, konzentrierter und verdünnte Lösung nicht mehr eintreten können. Die Funktionsweise solcher Brennstoffzellen ist bekannt. Die Regene-

rierung solcher Brennstoffzellen erfolgt gewöhnlich so, dass man die Reaktionswärme der Wasserstoffverbrennung ausnützt, um das gebildete Wasser aus der Lösung zu verdampfen. Da die beschriebene Ausführung zwei getrennte Lösungskreisläufe hat, ist es möglich, das Verfahren ausschliesslich auf diejenige Lösung anzuwenden, welche durch die negativen Elektroden fliessst. Es lässt sich so eine Konzentration dieser Lösung aufrecht erhalten, die wesentlich höher liegt als die Konzentration der über die positiven Elektroden fliessenden Lösung. Ohne zusätzlichen Verbrauch an Energieträgerstoff erhält man eine höhere Spannung und einen besseren Wirkungsgrad als mit Brennstoffzellen der bisher bekannten Art.

Zur Regenerierung der Lösungen bei reinem Brennstoffzellenbetrieb werden die Ventile 78, 79, 87, 88 geöffnet. und das Ventil 77 gesperrt. Dann fliessst Lösung in den Diffusionsspaltverdampfer 80. Dieser besteht aus dem Gehäuse 81 und den porösen Gassperrplatten 85, 86, welche das Gehäuseinnere in drei Kammern aufteilen. Die Lösung gelangt über das Ventil 78 in die Kammer 82, verdrängt die hier befindliche Luft über das Ventil 88 ins Freie und fliessst über das Ventil 79 in ihren normalen Kreislauf zurück. In den Kühlbehälter 90, die Pumpe 95 und das angeschlossene Rohrsystem wird Wasser eingefüllt, das über das Rohr 92 auch in die Kammer 84 eindringt und hier die Luft über das Rohr 94 ins Freie verdrängt. Das Ventil 87 soll <sup>jetzt</sup> an eine Leitung angeschlossen werden, die Wasserstoff unter einem Druck von 1,3 bar (0,3 bar Überdruck) liefert. Das Ventil 88 wird gesperrt.

Sollte etwas Lösung durch die Gassperrplatte 85 und etwas Wasser durch die Gassperrplatte 86 in die Kammer 83 eingedrungen sein, so wird jetzt durch den Gasdruck des Wasserstoffes alle Flüssigkeit aus der Kammer 83 herausgedrückt. Der Druck

reicht aber nicht aus, dass Wasserstoff durch die Poren der Gassperrplatten in eine der beiden Kammern 82, 84 gelangen könnte. Die Verbrennung von Wasserstoff in der Brennstoffzelle ist exotherm und da die Pumpe 73 eine ständige Umwälzung der heissen Lösung bewirkt, hat diese auch in der Kammer 82 eine erhöhte Temperatur, etwa 65 Grad Celsius. Die poröse Platte 85, die mit dieser Lösung vollgesaugt ist, gibt Wasserdampf in die Kammer 83 ab. Dieser diffundiert zur Platte 86 und kondensiert sich, da diese Platte kalt ist. Das Wasser wird infolge der Porosität dieser Platte aufgesaugt und gelangt in den über den Kühler 90, Pumpe 95 und Kammer 84 verlaufenden Kreislauf. Soweit erforderlich wird ein Teil dieses Wassers über das Ventil 93 und das Volumenausgleichgefäß 72 in den Kreislauf geleitet, der über die positiven Elektroden 20 und 40 führt. Überschüssiges Wasser kann über die Leitung 94 abfliessen. Je nachdem ob für die Gas- und Flüssigkeits- Sperrsichten 19, 29, 39, 49 eine für Anionen oder Kathionen oder für beide Ionenarten durchlässige Membran verwendet wird, kann es nötig sein, einen Teil der durch die positiven Elektroden fliessenden Lösung in den Kreislauf der negativen Elektroden zu überführen. Dies geschieht indem die Ventile 62 und 63 gesperrt und das Ventil 75 eine kurze Zeit geöffnet und dann wieder gesperrt wird. Dann können auch die Ventile 62 und 63 wieder geöffnet werden. Ausserdem muss die Konzentration der über die positiven Elektroden fliessenden Lösung durch Zusatz von reinem Wasser reguliert werden.

Man kann die Zelle auch in kombinierter Funktionsweise betreiben, das heisst, gleichzeitig als Brennstoffzelle und als Konzentrationspotentialzelle. Wie beim reinen Brennstoffzellenbetrieb wird den positiven Elektroden Sauerstoff und den negativen Elektroden Wasserstoff zugeführt. Die konzentrierte Lösung und die verdünnte

Lösung, respektiv reines Wasser kann man dem entsprechenden Kreislauf wie beim reinen Konzentrationspotentialzellenbetrieb zuführen. Dabei wird sich dann allerdings herausstellen, dass die Verwendung des Diffusionsspaltverdampfers keine oder nur noch eine geringe Verbesserung des Wirkungsgrades ergibt. Ein besseres Resultat erreicht man, wenn man die konzentrierte Lösung in den Kreislauf einführt, welcher über den Kühlbehälter 90, die Pumpe 95, die Leitung 92, die Kammer 84, die Leitung 91, zurück zum Kühlbehälter 90 führt. Der von der porösen Platte 85 abgegebene Wasserdampf in der Kammer 83 kondensiert sich schneller und vollständiger an der porösen Platte 86, wenn diese hygrokopische konzentrierte Lösung statt reinen Wassers enthält. So ist es möglich für die über die negativen Elektroden fliessende Lösung eine wesentlich höhere Konzentration aufrechtzuerhalten und so eine höhere Zellenspannung zu erzielen. Durch die Kondensation des Wasserdampfes auf der Platte 86 verdünnt sich die Kühlbehälterlösung. Man kann sie in den Behälter 50 einleiten, damit sie sich dort sättigt, und in den Kühlbehälterkreislauf zurückführen, ähnlich wie angegeben Seite 6, Zeile 8 bis 13.

Man kann die Einrichtung auch benutzen um Energie zu speichern, die man in elektrischer Form zeitweise im Überschuss zur Verfügung hat, und bei Bedarf elektrische Energie aus dem Speicher entnehmen. Hierzu verwendet man am besten zwei wie in Figur 2 und 3 gezeigte Einrichtungen, falls man neben konzentrierter und verdünnter Lösung auch Wasserstoff und Sauerstoff als zweites energiespeicherndes Stoffpaar verwenden will. Die eine Einrichtung wird nur zum Speichern der elektrischen Energie verwendet. Ihre Elektroden enthalten Raney-Nickel als Katalysator. Die andere wird nur zur Entnahme von elektrischer Energie verwendet. Die positiven Elektroden sollen hier Raney-Silber als Katalysator enthalten. Beim Speichern wird Gleichstrom in die hierfür

vorgesehene Einrichtung geleitet und erzeugt an den Elektroden 10 und 30 Wasserstoffgas, das über die Rohrstützen 13 und 33 in einen Behälter für die Speicherung des Wasserstoffes geleitet wird. An den Elektroden 20 und 40 entsteht Sauerstoff, der über die Rohrstützen 23 und 43 in einen Behälter für die Speicherung des Sauerstoffes geleitet wird. Der Strom bewirkt ausserdem eine Erhöhung der Konzentration der über die Elektroden 10 und 30 fliessenden Lösung und eine Erniedrigung der Konzentration der über die Elektroden 20 und 40 fliessenden Lösung. Wenn die eine oder andere Lösung die richtige Soll-Konzentration erreicht hat, kann man sie in einen Behälter einfließen lassen, der für die <sup>hohe</sup> respektiv niedrige Konzentration vorgesehen ist und weitere Lösung von mittlerer Konzentration in den über die Elektroden führenden Kreislauf einfließen lassen. Bei der Stromentnahme erfolgt der Stofftransport in umgekehrter Richtung : Hochkonztrierte und schwachkonztrierte Lösung treten in den zugehörigen Kreislauf ein und zwei Lösungen mit relativ kleinem Konzentrationsunterschied werden herausbefördert. Diese kann man einfach in einen einzigen Behälter leiten, sodass sie sich mischen oder besser jede für sich getrennt lagern. Im letzteren Fall wird später beim Speichern die Lösung mit der etwas höheren Konzentration dem negativen, diejenige mit der etwas niedrigeren Konzentration den positiven Elektroden zugeführt. Auch der Gastransport erfolgt bei der Stromentnahme in umgekehrter Richtung : Wasserstoff wird aus dem zugehörigen Speicherbehälter in die negativen Elektroden befördert, Sauerstoff aus einem andern Speicherbehälter in die positiven Elektroden.

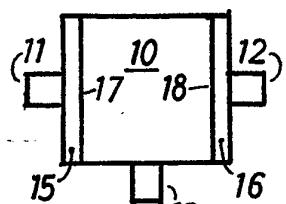
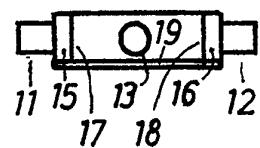
Die beschriebene Kombination des Sonnenwärmespeichers (gemäss der genannten europäischen Anmeldung EP806300513) mit Konzentrationspotentialzelle und Brennstoffzelle

kann durch eine zusätzliche Kombination mit fotoelektrischen Solarzellen verbessert werden. Es ist bekannt, dass man zur besseren Ausnutzung von Solarzellen diese mit fokussierten Sonnenstrahlen bestrahlen kann. Leider bewirkt hier die hohe Strahlungsdichte eine Aufheizung der Solarzellen und der Wirkungsgrad sinkt. In einem Sonnenwärmespeicher gemäss obiger Anmeldung wird, wie auf Seite 2, Zeile 3 bis 16 angegeben, von einer zu konzentrierenden Lösung ständig neuer Dampf abgegeben und die Verdampfungswärme aus der Umgebung aufgenommen. Auf der Deckelfläche eines Stahlbehälters 120 (Figur 4) wurden Solarzellen<sup>122</sup>, auf dieser flach aufliegend, mit Kleber befestigt, sodass eine gut wärmeleitende Verbindung zwischen Behälterwand und Solarzelle besteht. Der nicht mit Solarzellen bedeckte Teil der Behälterfläche ist mit einer wärmeisolierenden Umkleidung 124 versehen. Da die für die Verdampfung nötige Wärme fast nur über die Solarzellen eintreten kann, kühlen sich diese stark ab, und es tritt keine so hohe Temperatur der Solarzellen und entsprechende Reduzierung des Wirkungsgrades mehr auf.

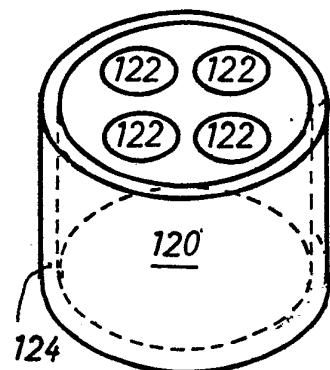
Anspruch

=====

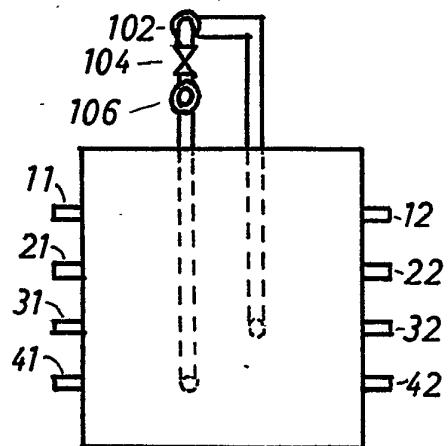
Verfahren und Einrichtung zum Speichern von Sonnenenergie und zu deren Umwandlung in elektrische Energie bestehend aus einer Einrichtung, die es erlaubt, mit Hilfe der von Sonnenstrahlen erzeugten Wärme <sup>aus</sup> einer Lösung eines Hydroxides der Alkalimetalle Wasserdampf auszutreiben und so eine Lösung von höherer Konzentration herzustellen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entnahme von elektrischer Energie diese Lösung mit einer porösen Elektrode in Berührung gebracht wird, in deren Poren Wasserstoff enthalten ist, dass eine zweite Lösung von geringerer Konzentration mit einer andern porösen Elektrode in Berührung gebracht wird, welche ebenfalls in ihren Poren Wasserstoff enthält, dass die beiden Lösungen miteinander in Berührung stehen oder lediglich durch eine Membran getrennt sind, welche wenigstens eine der beiden vom Hydroxid gebildeten Ionenarten passieren lässt und dass die stromverbrauchende Schaltung an diese beiden Elektroden angeschlossen ist.



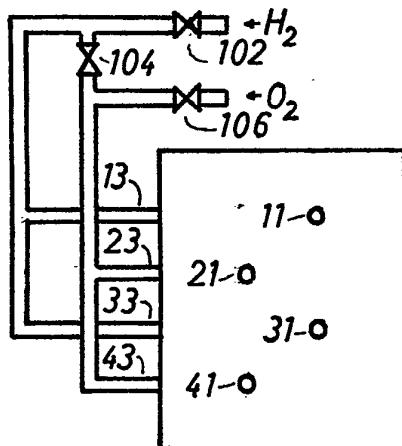
Figur 1



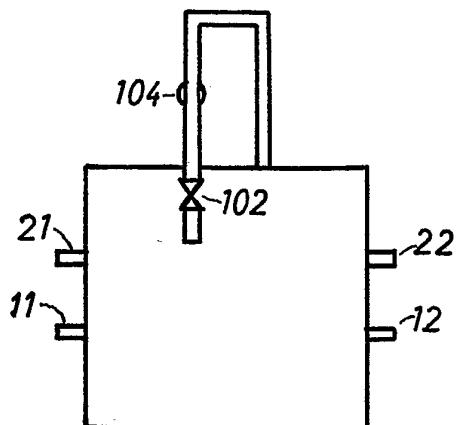
Figur 4



Figur 3a



Figur 3b



Figur 3c

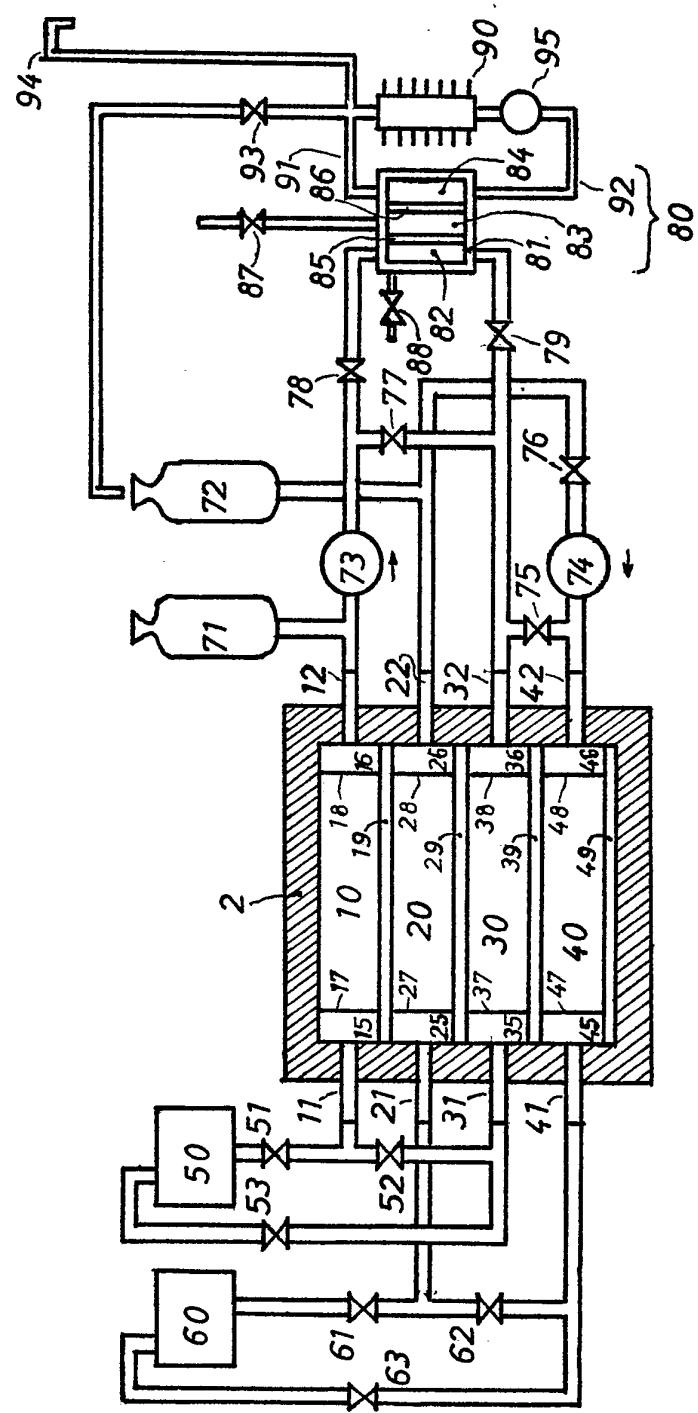


Figure 2