



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 716 540 B1**

(51) Int. Cl.: **H01M 10/39** (2006.01)
H01M 10/38 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 001074/2019

(22) Anmeldedatum: 27.08.2019

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.03.2021

(24) Patent erteilt: 31.01.2025

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.01.2025

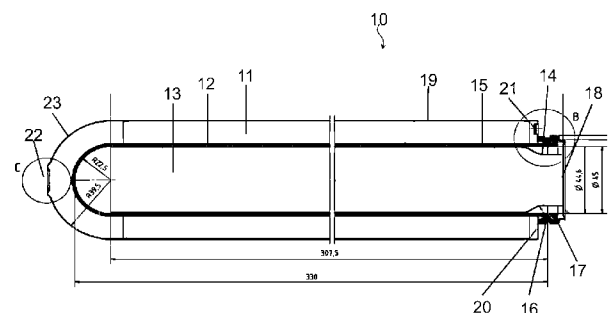
(73) Inhaber:
Battery Consult AG, Zeughausstrasse 19d
3850 Meiringen (CH)

(72) Erfinder:
Cord-Heinrich Dustmann, 3860 Meiringen (CH)
Michael Bayer, 3860 Meiringen (CH)

(74) Vertreter:
Thomas Daub, Leutschenbachstrasse 95
8050 Zürich (CH)

(54) Elektrochemische Energiespeichervorrichtung

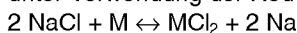
(57) Die Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle (10), basierend auf dem Redoxsystem Na/MCl₂ mit einem Na⁺-Ionen leitenden Keramikelektrolyten (12) und einem Salz als flüssigen Elektrolyten, wobei ein Kathodenraum (11) ausserhalb eines Elektrolytrohres und ein Anodenraum (13) innerhalb eines Elektrolytrohres angeordnet ist.



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle zur reversiblen Speicherung elektrischer Energie unter Verwendung der Redoxreaktion



mit M als eines der Übergangsmetalle wie beispielsweise Nickel oder Eisen in Verbindung mit einem keramischen Elektrolyt aus β'' - Alumina. Dieser Elektrolyt ist im Allgemeinen rohrförmig mit einem geschlossenen Ende. Diese Zellen haben eine Leerlaufspannung von 2,58 V und nach dem Stand der Technik eine Kapazität im Bereich von 20 Ah bis zu etwas über 100 Ah. Diese Kapazität ist vom Innenvolumen des Elektrolyten bestimmt und die Leistung von seiner Oberfläche. Damit wird das Verhältnis von Leistung zu Energie bei grossen Rohrdurchmessern proportional zu $1/r$ immer kleiner.

[0002] Die EP 2 541 646 A1 beschreibt eine aktuelle Ausführung der elektrochemischen Zelle hier mit einem kleeblattförmig geformten Elektrolyten, einer komplexen Shim-Struktur, die den Elektrolyten umfasst, und einem Anodenraum für flüssiges Natrium zwischen dem keramischen Elektrolyten und dem Gehäuse.

[0003] Die US 2017/0104244 A1 beschreibt eine elektrochemische Zelle gleichen Typs. Der Stromableiter für die positive Elektrode ist zentral angeordnet und von der Kathodenmasse umgeben. Die Menge der Kathodenmasse und damit die Zellkapazität ist durch die Grösse des keramischen Elektrolyten begrenzt und um das Volumen des Stromableiters reduziert.

[0004] Die WO 94/23467 A2 beschreibt die aktiven Komponenten dieses Typs einer elektrochemischen Zelle.

[0005] Aus der Veröffentlichung T. Oshima, M. Kajita, A. Okuno, Development of Sodium-Sulfur Batteries, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1 [3] 269-76 (2004) ist bekannt, dass NaS Batteriezellen auch eine für Na^+ -Ionen leitfähige Keramik verwenden und dass bei diesem Zelltyp die negative Elektrode im Inneren des Keramikrohres und die Schwefelelektrode ausserhalb des Keramikrohres angeordnet sind. Die Gründe für diese Anordnung sind die Notwendigkeit einer Natriumsicherheitskartusche, die nur innerhalb des Keramikrohres angeordnet werden kann, einerseits und der Einbau der Schwefelkathode in Form von vorgeformten Schalen andererseits. Diese Unterschiede machten es für das System NaNiCl_2 nicht naheliegend, die Kathode nach ausserhalb des Karamikelektrolyten anzuordnen, weil dies mit einer Reduktion der Leistung verbunden wäre. Im Ergebnis werden Zellen mit hoher Leistungsanforderung mit innen liegender Kathode und Zellen mit hoher Energieanforderung mit aussen liegender Kathode ausgeführt.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung besteht insbesondere darin, eine Vorrichtung zur Speicherung grosser Mengen elektrischer Energie unter Verwendung der oben genannten Redoxreaktion bereitzustellen, die eine Kapazität von 200 Ah bis über 300 Ah hat und gleichzeitig eine vollständige Entladung in weniger oder gleich 10 Stunden ermöglicht.

[0007] Die Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst, während vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung den Unteransprüchen entnommen werden können.

Vorteile der Erfindung

[0008] Es wird eine elektrochemische Energiespeichervorrichtung, insbesondere eine elektrochemische Zelle, vorgeschlagen, basierend auf dem Redoxsystem Na/MCl_2 , mit einem Na^+ -Ionen leitenden Keramikelektrolyten und einem Salz als flüssigen Elektrolyten wobei ein Kathodenraum ausserhalb eines Elektrolytrohres und ein Anodenraum innerhalb eines Elektrolytrohres angeordnet ist.

[0009] Der keramische Elektrolyt ist die kostenintensivste Komponente der Zelle. Durch die Anordnung der Kathode ausserhalb des Elektrolytrohres kann bezogen auf das Rohr wesentlich mehr Aktivmasse untergebracht werden, wodurch sich die auf den Energieinhalt bezogenen Kosten reduzieren.

[0010] Der Prozess des Vakuumimprägnierens der Aktivmasse mit Flüssigsalz als Flüssigelektrolyt wird durch eine Imprägnieröffnung unten am Zellgehäuse sehr erleichtert, denn dadurch kann Gas oben austreten, während die Flüssigkeit unten nachströmt. Das Volumen der aktiven Kathodenmasse verhält sich zum Volumen der aktiven Anodenmasse etwa wie 2 zu 1, weshalb es eigentlich ungünstig ist, die Kathode im begrenzten Innenraum des Elektrolytrohres anzuordnen, denn dadurch lassen sich nur Zellen mit verhältnismässig geringer Kapazität herstellen. Es ist daher die Aufgabe dieser Erfindung, wesentlich grössere Kapazitäten bei Verwendung des gleichen elektrochemischen Systems zu ermöglichen.

[0011] Bei der Herstellung einer Zelle wird die Aktivmasse der Kathode in Form von Granulat in den Kathodenraum eingefüllt und anschliessend mit einer Salzschnmelze als flüssigem Elektrolyt vakuumimprägniert. Der Kathodenraum ist rohrförmig mit einem geschlossenen Ende, weshalb der Füllprozess und der Imprägnierprozess nur vom oberen Ende her erfolgen kann. Wegen häufig auftretender Blasenbildung beim Zusammentreffen des Granulates mit dem flüssigen Salz wird der Imprägnierprozess erheblich behindert. Auch dieser Nachteil der bekannten Lösung soll erfindungsgemäss beseitigt werden.

Zeichnungen

[0012] Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch eine erfindungsgemässe Zelle 10. Sie umfasst einen ausserhalb des keramischen Elektrolyten 12 angeordneten Kathodenraum 11, einen innerhalb des keramischen Elektrolyten 12 gelegenen Anodenraum 13 sowie ein Shim-Rohr 14, welches zum keramischen Elektrolyten 12 einen Kapillarspalt 15 bildet. Das Shim-Rohr reicht vom Beginn des zylindrischen Teiles des keramischen Elektrolyten 12 bis nach oben, wo es sich auf einen kleineren Durchmesser verengt 14. Dadurch weitet sich der Kapillarspalt auf und das Natrium kann nicht mehr höher steigen. Der Anodenraum 13 einer mehr oder weniger geladenen Zelle ist mehr oder weniger hoch mit flüssigem Natrium gefüllt. Dieses Natrium steigt im Kapillarspalt bis zur Durchmesserverengung des Shim-Rohres, so dass die Glasdichtung 16 zwischen dem Elektrolytrohr und dem keramischen Stützring 17 nicht von flüssigem Natrium benetzt wird, was verlängernd für die Lebensdauer der Dichtung wirkt. Das Shim-Rohr 14 ist beispielsweise durch Reibschweissen mit dem Zelldeckel 18 innig verbunden. Der Zelldeckel dient gleichzeitig als Minuspol der Zelle. Das Zellgehäuse 19 ist aus einem Metall hergestellt, dessen elektrisches Potential nicht geringer sein darf als das von Nickel. Ein Ringdeckel 20 verschliesst das Zellgehäuse. Im Ringdeckel befindet sich eine Füllöffnung 21, in die die Aktivmasse in Form eines Trockengranulates eingefüllt wird. Am runden Ende des Zellgehäuses befindet sich eine zweite Imprägnieröffnung 22, die zum Vakuumimprägnieren der Aktivmasse dient. Nach Abschluss des Füll- und Imprägnierprozesses werden die Füllöffnung 21 und die Imprägnieröffnung 22 hermetisch verschlossen. Der Zellboden 23 ist halbkugelförmig ausgeführt, wodurch auch dieser Teil der Zelle zur Kapazität beiträgt.

Bezugszeichen

[0013]

- 10 Elektrochemische Zelle
- 11 Kathodenraum
- 12 Keramikelektrolyt
- 13 Anodenraum
- 14 Shim-Rohr
- 15 Kapillarspalt
- 16 Glasdichtung zwischen Elektrolytrohr und keramischem Stützring
- 17 Stützring aus nicht ionenleitender Keramik
- 18 Zelldeckel
- 19 Zellgehäuse
- 20 Ringdeckel
- 21 Füllöffnung
- 22 Imprägnieröffnung
- 23 Halbkugelförmiger Zellboden

Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle (10), basierend auf dem Redoxsystem Na/MCl_2 , wobei M für eines der Übergangsmetalle, wie beispielsweise Nickel oder Eisen steht, mit einem Na^+ -Ionen leitenden Keramikelektrolyten (12) und einem Salz als flüssigen Elektrolyten, wobei ein Kathodenraum (11) der elektrochemischen Zelle (10) ausserhalb des als Elektrolytrohr ausgebildeten Keramikelektrolyten (12) der elektrochemischen Zelle (10) und ein Anodenraum (13) der elektrochemischen Zelle (10) innerhalb des als Elektrolytrohr ausgebildeten Keramikelektrolyten (12) angeordnet ist.
2. Elektrochemische Zelle (10) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein halbkugelförmiger Boden (23) eines Zellgehäuses (19) der elektrochemischen Zelle (10) eine Imprägnieröffnung (22) zum Vakuumimprägnieren einer Aktivmasse aufweist, welche dazu vorgesehen ist, nach Erstarren einer Imprägnierflüssigkeit verschlossen zu sein.
3. Elektrochemische Zelle (10) nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein am Zellgehäuse (19) oben angeordneter Ringdeckel (20) eine Füllöffnung (21) aufweist, welches zum Einfüllen von Aktivmasse und zum Evakuieren bei einem Imprägnierprozess vorgesehen ist.
4. Elektrochemische Zelle (10) nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zellgehäuse (19) der elektrochemischen Zelle (10) als ein Stromsampler einer positiven Elektrode dient und der oben an dem Zellgehäuse (19) angeordnete Ringdeckel (20) einen Pluspol der elektrochemischen Zelle (10) bildet.
5. Elektrochemische Zelle (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Inneren des Keramikelektrolyten (12) ein Shim-Rohr (14) angeordnet ist, das mit dem als Elektrolytrohr ausgebildeten Keramikelektrolyten (12) einen ringförmigen Kapillarspalt (15) bildet.
6. Elektrochemische Zelle (10) nach Anspruch 5, **gekennzeichnet durch** eine Glasdichtung (16), wobei das Shim-Rohr (14) am oberen Ende etwa 10 mm unterhalb der Glasdichtung (16) einen verkleinerten Durchmesser aufweist, so dass flüssiges Natrium nicht höher steigen kann.

7. Elektrochemische Zelle (10) nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Shim-Rohr (14) aus einem elektrisch gut leitfähigem Material gebildet ist, so dass das Shim-Rohr (14) mit niedrigem elektrischen Widerstand als Stromsammeler für den Minuspol dient.
8. Elektrochemische Zelle (10) nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Shim-Rohr (14) metallisch gut leitend mit einem Zelldeckel (18) verbunden ist, so dass der Zelldeckel (18) einen Minuspol der elektrochemischen Zelle (10) bildet.

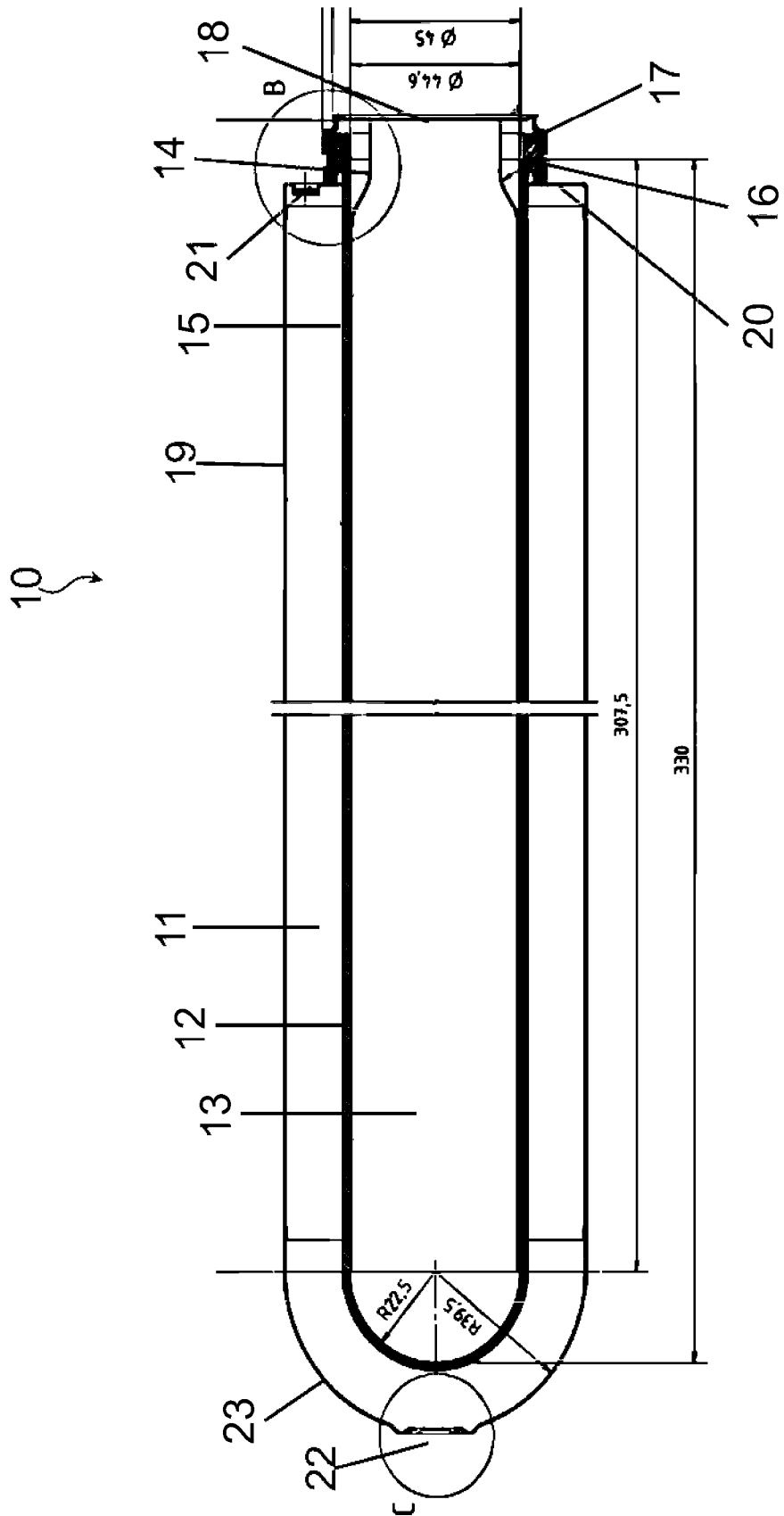


Fig.1