



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 023 896 A1** 2008.11.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 023 896.9**

(22) Anmeldetag: **23.05.2007**

(43) Offenlegungstag: **27.11.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 10/02** (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(71) Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

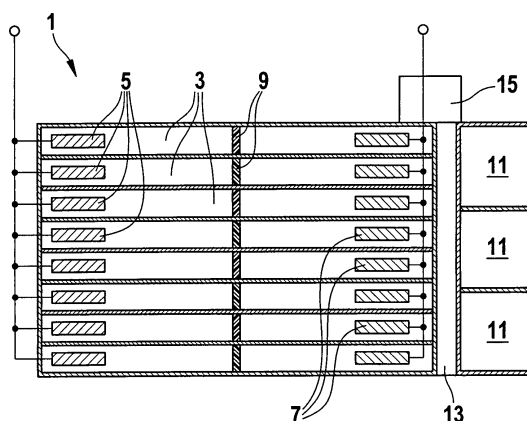
(72) Erfinder:

Koenigsmann, Martin Holger, 76227 Karlsruhe, DE; Wahl, Florian, 70372 Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrochemischer Energiespeicher und Verfahren zu dessen Betrieb**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Energiespeicher (1), mindestens eine Zelle (3) mit mindestens einer Kathode (7), einer Anode (5) und einem Elektrolyten (17), der einen Stromfluss von der Anode (5) zur Kathode (7) ermöglicht. Der elektrochemische Energiespeicher (1) umfasst weiterhin mindestens zwei Vorratsbehälter (11) zur Aufnahme jeweils eines Elektrolyten oder mindestens einen Vorratsbehälter (11) zur Aufnahme mindestens eines Bestandteils eines Elektrolyten (17), wobei die Vorratsbehälter (11) zur Aufnahme verschiedener Elektrolyten (17) oder verschiedener Bestandteile des Elektrolyten für unterschiedliche Betriebszustände vorgesehen sind. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Betrieb eines elektrochemischen Energiespeichers (1), wobei abhängig vom Betriebszustand mindestens ein Bestandteil des Elektrolyten (17) aus der Zelle (3) entfernt wird, in die Zelle (3) zugegeben oder ausgetauscht wird.



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Energiespeicher gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Betrieb eines elektrochemischen Energiespeichers.

[0002] Um hohe Energiedichten zu erzielen, werden derzeit Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt. Diese besitzen als Hochenergieakkus Energiedichten bis ungefähr 200 Ah/kg. Als Hochleistungsakkus werden Energiedichten bis 100 Ah/kg erreicht.

[0003] Der Temperaturbereich, in dem Lithium-Ionen-Akkumulatoren effektiv und sicher arbeiten, ist begrenzt. Dieser liegt im Allgemeinen im Bereich zwischen -10°C und 50°C . Dieser Temperaturbereich ist jedoch insbesondere für Anwendungen in Elektro- und Hybridfahrzeugen nicht ausreichend. Ein Fahrzeug muss auch bei tiefen Temperaturen, zum Beispiel nach langen Standzeiten im Winter oder bei hohen Temperaturen, zum Beispiel im Sommer nach langen Standzeiten auf erhitzten Asphalt, sicher und zuverlässig betrieben werden können. Aus diesem Grund ist es gewünscht, Akkumulatoren bereitzustellen, die in einem Temperaturbereich von -30°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ sicher und zuverlässig betrieben werden können.

Offenbarung der Erfindung

Vorteile der Erfindung

[0004] Ein erfindungsgemäß ausgebildeter elektrochemischer Energiespeicher umfasst mindestens eine Zelle mit mindestens einer Kathode, einer Anode und einem Elektrolyten, welcher einen Stromfluss von der Anode zur Kathode ermöglicht. Der elektrochemische Energiespeicher umfasst weiterhin mindestens zwei Vorratskammern zur Aufnahme jeweils eines Elektrolyten oder mindestens einen Vorratsbehälter zur Aufnahme eines Bestandteils eines Elektrolyten, wobei die Vorratskammern zur Aufnahme verschiedener Elektrolyten oder verschiedener Basisbestandteile des Elektrolyten für unterschiedliche Betriebszustände vorgesehen sind.

[0005] Da für die Temperaturgrenze, innerhalb derer ein elektrochemischer Energiespeicher betätigt werden kann, im wesentlichen der Elektrolyt verantwortlich ist, kann in Abhängigkeit von der Formulierung des Elektrolyten der elektrochemische Energiespeicher jeweils in bestimmten Temperaturbereichen betrieben werden. Sobald die Temperatur außerhalb der Grenzen für den jeweiligen Elektrolyten liegt, sinkt die Leistung des elektrochemischen Energiespeichers signifikant und es kann zudem zu schädli-

chen Nebenreaktionen kommen, die die Lebensdauer des elektrochemischen Energiespeichers verkürzen. Durch die erfindungsgemäße Lösung, bei der mindestens zwei Vorratsbehälter zur Aufnahme jeweils eines Elektrolyten vorgesehen sind, ist es auf einfache Weise möglich, den Elektrolyten in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur des elektrochemischen Energiespeichers einzusetzen. So ist es einerseits möglich, wenn die Vorratsbehälter jeweils einen Elektrolyten enthalten, zunächst den im Energiespeicher enthaltenen Elektrolyten in einen der Vorratspeicher abzupumpen und anschließend den Energiespeicher mit einem anderen Elektrolyten aus einem zweiten Vorratsbehälter zu befüllen. Wenn der Vorratsbehälter nur einen Bestandteil des Elektrolyten enthält, so wird dieser Bestandteil entsprechend der Temperatur, bei der der elektrochemische Energiespeicher betrieben wird, zugegeben oder entfernt.

[0006] Durch den erfindungsgemäß ausgebildeten elektrochemischen Energiespeicher lässt sich dieser immer mit dem für die derzeitigen Temperaturbedingungen optimalen Elektrolytengemisch betreiben. So ist es zum Beispiel auch möglich, den elektrochemischen Energiespeicher innerhalb des von der Automobilindustrie geforderten Temperaturbereiches von -30°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ mit bestmöglicher Leistung zu betreiben. Schädliche Nebenreaktionen, die zum Beispiel bei einem Betrieb des Energiespeichers außerhalb der für den Elektrolyt vorgesehenen Temperaturen auftreten können, werden minimiert. Hierdurch wird auch die Lebensdauer des elektrochemischen Energiespeichers erhöht. Zusätzlich werden auch sicherheitskritische Situationen, zum Beispiel der so genannte „Thermal Runaway“ der Batterie, der zum Beispiel zu Feuererscheinungen oder Explosionen führen kann, unwahrscheinlicher. Dass heißt, die Batterie wird aufgrund der temperaturangepassten Elektrolytzusammensetzung sicherer.

[0007] Um den Elektrolyten aus dem Energiespeicher in einen Vorratsbehälter abpumpen zu können bzw. aus einem Vorratsbehälter in den Energiespeicher zu fördern, sind die Vorratsbehälter jeweils vorzugsweise über eine Pumpe mit der Zelle verbunden.

[0008] Damit der im Vorratsbehälter enthaltene Elektrolyt oder die im Vorratsbehälter enthaltenen Bestandteile des Elektrolyten nicht in die Zellen fließen können, wenn dies unerwünscht ist, sind die Vorratsbehälter in einer bevorzugten Ausführungsform über eine Verteil- und Schließvorrichtung mit den Zellen verbunden. Die Verteil- und Schließvorrichtung umfasst zum Beispiel Ventile, mit denen die Vorratsbehälter gegenüber der Zelle verschließbar sind. Alternativ ist es auch möglich, dass die Verteil- und Schließvorrichtung zum Beispiel selektive Membranen umfasst, mit denen die Vorratsbehälter gegenüber der Zelle verschließbar sind. Insbesondere wenn die Vorratsbehälter Bestandteile des Elektrolyten ent-

halten, umfasst die Verteil- und Schließeinrichtung vorzugsweise selektive Membranen, mit denen die Vorratsbehälter verschließbar sind. Die Membranen sind dabei so ausgewählt, dass diese jeweils nur den im Vorratsbehälter enthaltenen Bestandteil passieren lassen. Auf diese Weise ist es auch möglich, dass der Bestandteil aus dem Elektrolyten wieder zurück in den Vorratsbehälter geführt werden kann, wenn die Umgebungsbedingungen dies erfordern. Geeignete Membranen, mit denen sich die Vorratsbehälter verschließen lassen, sind zum Beispiel Piezomembranen.

[0009] Die Verteil- und Schließvorrichtung, über die die Vorratsbehälter mit der Zelle verbunden sind, ist vorzugsweise an ein Steuerungssystem angeschlossen. Durch Erfassung der Temperatur kann mit Hilfe des Steuerungssystems der Vorratsbehälter freigegeben werden, der den für die entsprechende Umgebungsbedingungen geeigneten Elektrolyten oder den Bestandteil des Elektrolyten enthält, der zugeführt werden muss. Auf diese Weise lässt sich immer der richtige Elektrolyt oder die richtige Zusammensetzung in der Zelle realisieren. Entsprechend lässt sich über das Steuerungssystem vor dem Zuführen eines für die Umgebungsbedingungen passenden Elektrolyten der in der Zelle enthaltene Elektrolyt entfernen. Alternativ ist es auch möglich, Bestandteile, die nicht benötigt werden, wieder aus der Zelle zu entfernen.

[0010] Um einen Wechsel des Elektrolyten während des laufenden Betriebs des elektrochemischen Energiespeichers zu ermöglichen, zum Beispiel wenn der elektrochemische Energiespeicher in einem Kraftfahrzeug eingesetzt wird, während einer Fahrt mit großer Leistungsabruflung, wie dies zum Beispiel bergauf der Fall ist, oder nach einer längeren Standzeit im Winter, wobei ein Tieftemperaturelektrolyt gegen eine Mischung für höhere Temperaturen ausgetauscht werden muss, erfolgt das Zugeben, Entfernen oder Austauschen des mindestens einen Bestandteils des Elektrolyten während des Betriebes nacheinander jeweils für einzelne Zellen. Vorteil dieses Vorgehens ist es, dass keine signifikante Leistungseinbuße eintritt, da nicht für kurze Zeit der gesamte Elektrolyt abgepumpt und anschließend durch einen neuen Elektrolyten ausgetauscht wird.

[0011] Der Betriebszustand des elektrochemischen Energiespeichers wird vorzugsweise durch die Umgebungstemperatur und die Temperatur in der Zelle des elektrochemischen Energiespeichers bestimmt.

[0012] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der elektrochemische Energiespeicher ein Lithium-Ionen-Akkumulator.

[0013] Besonders bevorzugt als Elektrolyt für den Einsatz bei hohen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen im Bereich von -5 bis 80°C , ist ein Elektrolyt,

bei dem LiBOB (Lithiumbisoxalatoborat) in Ethylencarbonat gelöst ist und der zusätzlich ein Brandschutzmittel, zum Beispiel Triethylphosphat, enthält.

[0014] Für den Einsatz bei tiefen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen im Bereich von -40 bis 10°C ist das üblicherweise als Lösungsmittel eingesetzte Ethylencarbonat der limitierende Faktor. Das Ethylencarbonat ist insbesondere für den Aufbau der Schutzschicht an den Elektroden notwendig. Wenn die Schutzschicht intakt ist, kann das Ethylencarbonat jedoch für den Betrieb bei tiefen Temperaturen ersetzt werden. Ein Lösungsmittel, das bei tieferen Temperaturen eingesetzt werden kann, benötigt einen niedrigeren Schmelz- und Siedepunkt. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel Methylformiat, Diethylcarbonat, Ethylacetat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat und viele Ester, zum Beispiel Tetrahydrofuran und einige seiner Derivate. Als Salz für den Elektrolyten eignet sich bei tieferen Temperaturen zum Beispiel das derzeit allgemein eingesetzte LiPF_6 . Ein weiteres, unter Umständen besser geeignetes Leitsalz ist auch LiBF_4 .

[0015] Bevorzugt als Elektrolyt bei niedrigen Temperaturen ist zum Beispiel LiPF_6 oder LiBF_4 , das in Methylformiat oder Diethylcarbonat gelöst ist. Zusätzlich kann der Elektrolyt auch noch einen geringen Anteil an Ethylencarbonat enthalten. Der Anteil an Ethylencarbonat liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0 bis 30 Vol.-%, insbesondere im Bereich von 0 bis 10 Vol.-%.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0016] Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

[0017] Es zeigen:

[0018] [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Energiespeichers in einer ersten Ausführungsform,

[0019] [Fig. 2](#) eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Energiespeichers in einer zweiten Ausführungsform.

Ausführungsformen der Erfindung

[0020] In [Fig. 1](#) ist schematisch ein erfindungsgemäß ausgebildeter elektrochemischer Energiespeicher in einer ersten Ausführungsform dargestellt.

[0021] Ein elektrochemischer Energiespeicher **1** umfasst mehrere Zellen **3**. Jede Zelle **3** stellt eine galvanische Einheit dar, in der durch eine elektrochemische Reaktion Strom erzeugt wird. Hierzu umfasst jede Zelle **3** mindestens eine Anode **5** sowie mindes-

tens eine Kathode **7**. Die Anode **5** und die Kathode **7** sind durch einen Separator **9** voneinander getrennt.

[0022] Weiterhin enthält jede Zelle **3** einen Elektrolyten, der hier nicht dargestellt ist. Erfindungsgemäß ist der Elektrolyt flüssig. Im Allgemeinen umfasst der Elektrolyt ein Lösungsmittel mit einer hohen Elektrizitätskonstante, um Salze zu lösen und einer möglichst niedrigen Viskosität, um den Ionentransport zu erleichtern, sowie mindestens ein Salz, welches dissoziiert im Lösungsmittel gelöst ist.

[0023] Wenn der elektrochemische Energiespeicher ein Lithium-Ionen-Akkumulator ist, so ist die Anode **5** zum Beispiel eine für Lithium-Ionen-Akkumulatoren übliche Anode, wie sie dem Fachmann bekannt ist. Eine geeignete Anode **5** enthält zum Beispiel eine Interkalationsverbindung auf Basis von Kohlenstoff, eine Legierung von Lithium mit Zinn und/oder Silizium, gegebenenfalls auch in einer Kohlenstoffmatrix, metallisches Lithium oder Lithiumtitanat. Auch die Kathode ist eine für Lithium-Ionen-Akkumulatoren übliche Kathode, wie sie dem Fachmann bekannt ist. Geeignete Materialien für die Kathode sind zum Beispiel Lithiumkobaltoxid, Lithiumnickeloxid, Lithiumkobaltnickeloxid, Lithiumnickelkobaltmanganoxid, Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid, Lithiumeisenoxid, Lithiummangandioxid; Lithiummanganoxid und Mischoxide des Lithiummanganoxids; Lithiumeisenphosphat, Lithiummanganphosphat, Lithiumkobaltphosphat und Lithiumnickelphosphat. Bevorzugt als Kathodenmaterial werden Lithiumkobaltoxid, Lithiumnickeloxid, Lithiumkobaltnickeloxid, Lithiumnickelkobaltmanganoxid, Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid, Lithiummanganoxid, Lithiumeisenphosphat und Lithiummanganphosphat eingesetzt.

[0024] Als Separator **9** eignet sich ebenfalls jeder beliebige, dem Fachmann bekannte Separator, wie er in Lithium-Ionen-Akkumulatoren eingesetzt wird. Der Separator **9** ist üblicherweise eine semipermeable Membran, die für Lithium-Ionen durchlässig ist.

[0025] Als Material für den Separator eignen sich zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen, fluorierte Kohlenwasserstoffe, mit Keramik beschichtete Kohlenwasserstoffe, Fiberglas, Materialien auf Basis von Cellulose oder Mischungen aus vorgenannten Materialien. Bevorzugte Materialien für den Separator sind Polyethylen und Polypropylen.

[0026] Erfindungsgemäß umfasst der elektrochemische Energiespeicher **1** Vorratsbehälter **11** zur Aufnahme jeweils eines Elektrolyten oder von Bestandteilen eines Elektrolyten. In der hier dargestellten Ausführungsform umfasst der elektrochemische Energiespeicher **1** drei Vorratsbehälter **11**. Wenn die Vorratsbehälter **11** vorgesehen sind, um jeweils einen Elektrolyten aufzunehmen, so sind erfindungsgemäß mindestens zwei Vorratsbehälter **11** erforder-

lich, die jeweils einen unterschiedlichen Elektrolyten aufnehmen können. Wenn die Vorratsbehälter **11** zur Aufnahme von nur einem oder mehreren Bestandteilen des Elektrolyten vorgesehen sind, ist es gegebenenfalls ausreichend, wenn nur ein Vorratsbehälter **11** vorgesehen ist.

[0027] Die Vorratsbehälter **11** sind jeweils über eine Verbindung, die mindestens ein Schließelement enthält, mit jeder Zelle **3** des elektrochemischen Energiespeichers **1** verbunden. Die Schließelemente sind dabei so gestaltet, dass die Verbindung zu jeder Zelle **3** mit dem Vorratsbehälter **11** getrennt verschlossen oder freigegeben werden kann, so dass die Zellen **3** jeweils unabhängig voneinander befüllt oder entleert werden können. Die Schließelemente und die Verbindungen von den Vorratsbehältern **11** zu den einzelnen Zellen **3** befinden sich in der hier dargestellten Ausführungsform in einer Verteil- und Schließvorrichtung **13**.

[0028] Die Vorratsbehälter **11** enthalten jeweils unterschiedliche Elektrolyte, die bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen des elektrochemischen Energiespeichers **1** eingesetzt werden können. Üblicherweise werden die Elektrolyte in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur des elektrochemischen Energiespeichers **1** und der Umgebungstemperatur ausgewählt. So ist es bevorzugt, wenn einer der Vorratsbehälter **11** einen Elektrolyten enthält, der bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden kann und ein weiterer Vorratsbehälter **11** einen Elektrolyten enthält, der bei hohen Temperaturen eingesetzt werden kann.

[0029] Alternativ ist es auch möglich, dass der Vorratsbehälter **11** einen Bestandteil des Elektrolyten enthält, der zugegeben wird, um einen sicheren Betrieb des elektrochemischen Energiespeichers **1** bei bestimmten Temperaturen zu erlauben, wobei dieser Bestandteil den Elektrolyten im vorgegebenen Temperaturbereich stabilisiert. Wenn die Betriebsbedingungen andere Werte annehmen, zum Beispiel die Temperatur steigt, so ist es möglich, diesen Bestandteil wieder aus dem Elektrolyten zu entfernen und in den Vorratsbehälter **11** zurückzuführen. Um dies zu ermöglichen ist es bevorzugt, wenn die Verteil- und Schließvorrichtung **13** ein Schließelement enthält, welches eine selektive Membran umfasst, die für den Bestandteil, der in den Elektrolyten zugeführt oder aus dem Elektrolyten entfernt werden soll, durchlässig ist und für die übrigen Bestandteile des Elektrolyten nicht.

[0030] Wenn die Vorratsbehälter **11** jeweils einen Elektrolyten für unterschiedliche Betriebsbedingungen enthalten, so ist es bevorzugt, wenn die Verteil- und Schließvorrichtung **13** weiterhin ein Pumpenelement enthält, mit welchem der Elektrolyt aus den Zellen **3** in einen leeren Vorratsbehälter **11** abgepumpt

werden kann, bevor ein anderer Elektrolyt in die Zellen **3** zugeführt wird.

[0031] Den limitierende Faktor für den Einsatz des Elektrolyten bei hohen Temperaturen ist das üblicherweise eingesetzte Leitsalz LiPF_6 . Um den elektrochemischen Energiespeicher **1** bei hohen Temperaturen betreiben zu können, ist es deshalb bevorzugt, wenn das Leitsalz LiPF_6 durch ein Salz ausgetauscht wird, welches auch bei hohen Temperaturen einen sicheren Betrieb des elektrochemischen Energiespeichers **1** erlaubt. Ein geeignetes Leitsalz ist zum Beispiel LiBOB (Lithiumbisoxaloborat) oder LiBF_4 . Bevorzugt ist es jedoch, wenn nur ein Salz eingesetzt wird, um Mischsalze zu vermeiden. Neben dem Wechsel des Leitsalzes ist es auch möglich, das Lösungsmittel auszutauschen. Üblicherweise wird als Lösungsmittel Ethylencarbonat eingesetzt. Da dieses einen hohen Flammpunkt aufweist, stellt der Einsatz von Ethylencarbonat bei hohen Temperaturen kein Risiko dar. Um die Betriebssicherheit des elektrochemischen Energiespeichers **1** beim Betrieb bei hohen Temperaturen zu erhöhen ist es zusätzlich möglich, Flammschutzmittel einzusetzen, die aufgrund ihres zum Teil sehr hohen Siedepunktes bzw. Schmelzpunktes bei den Temperaturen, bei denen elektrochemische Energiespeicher **1** üblicherweise eingesetzt werden, nicht eingesetzt werden können. Derartige Flammschutzmittel sind zum Beispiel Hexamethoxycyclophosphazene, Alkylphosphate, zum Beispiel Trimethylphosphat, Ethylenethylphosphat, Methylnonafluorobutylether. Durch den Einsatz der Flammschutzmittel lässt sich die Betriebssicherheit des elektrochemischen Energiespeichers, insbesondere beim Betrieb bei höheren Temperaturen, deutlich verbessern. Zudem verbessern einige der Flammschutzmittel, zum Beispiel Alkylphosphate, beispielsweise Ethylenethylphosphat, eine Schutzschicht, die sich auf den Elektroden bildet. Hierdurch wird auch die Alterungsstabilität des elektrochemischen Energiespeichers **1** verbessert.

[0032] Besonders bevorzugt als Elektrolyt zum Einsatz bei hohen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 90°C ist ein Elektrolyt, bei dem LiBOB in Ethylencarbonat gelöst ist, und der zusätzlich ein Brandschutzmittel, zum Beispiel Trimethylphosphat, enthält.

[0033] Für den Einsatz bei tiefen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen im Bereich von -40 bis 0°C ist das als Lösungsmittel eingesetzte Ethylencarbonat der limitierende Faktor. Das Ethylencarbonat ist insbesondere für den Aufbau der Schutzschicht an den Elektroden notwendig. Wenn die Schutzschicht intakt ist, kann das Ethylencarbonat jedoch für den Betrieb bei tiefen Temperaturen ersetzt werden. Ein Lösungsmittel, welches bei tieferen Temperaturen eingesetzt werden kann, benötigt einen niedrigen Schmelz- und Siedepunkt. Geeignete Lösungsmittel

sind zum Beispiel Methylformiat, Diethylcarbonat, Ethylacetat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat und viele Ester, zum Beispiel Tetrahydrofuran und einige seiner Derivate. Als Salz für den Elektrolyten eignet sich bei tiefen Temperaturen zum Beispiel das derzeit allgemein eingesetzte LiPF_6 . Ein weiteres, unter Umständen besser geeignetes Leitsalz ist auch LiBF_4 .

[0034] Bevorzugt als Elektrolyt bei niedrigen Temperaturen ist zum Beispiel LiPF_6 oder LiBF_4 , das in Methylformiat oder Diethylcarbonat gelöst ist. Zusätzlich kann der Elektrolyt auch noch einen geringen Anteil an Ethylencarbonat enthalten. Der Anteil an Ethylencarbonat liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0 bis 30 Vol.-%, insbesondere im Bereich von 0 bis 10 Vol.-%.

[0035] Um den Austausch des Elektrolyten oder die Zu- oder Abfuhr von Bestandteilen des Elektrolyten zu steuern, ist die Verteil- und Schließvorrichtung **13** vorzugsweise mit einer Steuereinheit **15** verbunden. Die Steuereinheit **15** steuert das Öffnen bzw. Verschließen der Verbindungen vom Vorratsbehälter **11** in die einzelnen Zellen **3**. Hierzu werden in der Steuereinheit **15** zum Beispiel die Umgebungstemperatur und die Betriebstemperatur des elektrochemischen Energiespeichers **1** überwacht. In Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur des elektrochemischen Energiespeichers **1** wird ausgewählt, mit welchem Elektrolyten die Zellen **3** betrieben werden. Wenn ein falscher Elektrolyt in den Zellen enthalten ist, wird dieser zunächst aus den Zellen **3** in den Vorratsbehälter **11** abgepumpt. Anschließend wird der für die entsprechenden Betriebsbedingungen richtige Elektrolyt aus einem Vorratsbehälter **11** in die Zellen **3** gepumpt.

[0036] Wenn jeweils nur Bestandteile des Elektrolyten in den Vorratsbehälter **11** enthalten sind, so werden in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur entweder Bestandteile aus dem Vorratsbehälter **11** in die Zellen **3** transportiert oder aus der Zelle **3** in den Vorratsbehälter **11** zurück.

[0037] Um einen Wechsel des Elektrolyten in den einzelnen Zellen **3** auch während des laufenden Betriebes zu ermöglichen, ist es bevorzugt, wenn der Elektrolyt aus den Zellen **3** nacheinander Zelle für Zelle ausgetauscht wird. D. h., dass zunächst aus einer ersten Zelle **3** der Elektrolyt in einen Vorratsbehälter **11** entfernt wird und ein anderer Elektrolyt aus einem anderen Vorratsbehälter **11** in die Zelle **3** zugeführt wird. Sobald dieser Vorgang beendet ist, wird der Elektrolyt in einer zweiten Zelle auf die gleiche Weise ausgetauscht. Selbstverständlich ist es auch möglich, den Elektrolyten aus einer Zelle **3** zu entfernen, während ein anderer Elektrolyt gleichzeitig in eine andere Zelle **3** eingespeist wird. Weiterhin ist es auch möglich, den Elektrolyten in allen Zellen **3** gleichzeitig auszutauschen.

[0038] In [Fig. 2](#) ist ein erfindungsgemäß ausgebildeter elektrochemischer Energiespeicher **1** in einer zweiten Ausführungsform dargestellt.

[0039] Der in [Fig. 2](#) dargestellte elektrochemische Energiespeicher **1** unterscheidet sich von dem der [Fig. 1](#) dadurch, dass die Vorratsbehälter **11** nicht an einer Seite angeordnet sind, sondern an unterschiedlichen Seiten des elektrochemischen Energiespeichers **1**. Wenn ein Betrieb des elektrochemischen Energiespeichers **1** mit nur zwei unterschiedlichen Elektrolyten vorgesehen ist, sind zwei Vorratsbehälter **11** ausreichend. Dabei ist es notwendig, dass jeder Vorratsbehälter **11** ein Volumen aufweist, welches ausreichend ist, um den gesamten Elektrolyten **17** aus dem elektrochemischen Energiespeicher **1** aufzunehmen. Dabei ist es entweder möglich, dass jede Zelle **3** des elektrochemischen Energiespeichers **1** eigene Vorratsbehälter **11** für die Elektrolyten **17** aufweist oder es sind für mehrere Zellen **3** gemeinsame Vorratsbehälter **11** vorgesehen. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn der gesamte elektrochemische Energiespeicher **1** für jeden Elektrolyten nur einen Vorratsspeicher **11** aufweist, der alle Zellen **3** speist.

[0040] Um den Elektrolyten **17** auszutauschen, wird der Elektrolyt **17** aus den Zellen **3** zunächst in einen leeren Vorratsbehälter **11** gepumpt. Dies erfolgt über die Verteil- und Schließvorrichtung **13**, mit der der Vorratsbehälter **11** gegenüber den Zellen **3** verschließbar ist. Zusätzlich kann in der Verteil- und Schließvorrichtung **13** eine Pumpe aufgenommen sein, mit der der Elektrolyt **17** aus den Zellen **3** in die Vorratsbehälter **11** abgepumpt oder aus den Vorratsbehältern **11** in die Zellen **3** umgepumpt werden kann. Sobald die Zelle **3** geleert ist, d. h. frei von Elektrolyt ist, wird aus einem vollen Vorratsbehälter **11** ein anderer Elektrolyt über die Verteil- und Schließvorrichtung **13** in die Zelle **3** transportiert. Sobald die Anode **5** und die Kathode **7** mit dem Elektrolyten **17** in Kontakt stehen, ist ein Stromfluss möglich.

[0041] Ein optimaler Betrieb ist jedoch erst dann möglich, wenn die Anode **5** und die Kathode **7** vollständig von Elektrolyten **17** bedeckt sind.

Patentansprüche

1. Elektrochemischer Energiespeicher, umfassend mindestens eine Zelle (**3**) mit mindestens einer Kathode (**7**), einer Anode (**5**) und einem Elektrolyten (**17**), welcher einen Stromfluss von der Anode (**5**) zur Kathode (**7**) ermöglicht, **dadurch gekennzeichnet**, dass der elektrochemische Energiespeicher **1** weiterhin mindestens zwei Vorratsbehälter (**11**) zur Aufnahme jeweils eines Elektrolyten (**17**) oder mindestens einen Vorratsbehälter (**11**) zur Aufnahme mindestens eines Bestandteils eines Elektrolyten umfasst, wobei die Vorratsbehälter (**11**) zur Aufnahme verschiedener

Elektrolyten (**17**) oder verschiedener Bestandteile des Elektrolyten für unterschiedliche Betriebszustände vorgesehen sind.

2. Elektrochemischer Energiespeicher gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorratsbehälter (**11**) jeweils über eine Pumpe mit der Zelle (**3**) verbunden sind.

3. Elektrochemischer Energiespeicher gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorratsbehälter (**11**) über eine Verteil- und Schließvorrichtung (**13**) mit den Zellen (**3**) verbunden sind.

4. Elektrochemischer Energiespeicher gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteil- und Schließvorrichtung (**13**) Ventile enthält, mit denen die Zellen (**3**) gegenüber den Vorratsbehältern (**11**) verschließbar sind.

5. Elektrochemischer Energiespeicher gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verteil- und Schließvorrichtung (**13**) selektive Membranen enthält, mit denen die Vorratsbehälter (**11**) gegenüber der Zelle (**3**) verschließbar sind.

6. Elektrochemischer Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrochemische Energiespeicher (**1**) weiterhin eine Steuereinheit (**15**) umfasst, welche einen Austausch des Elektrolyten (**17**) oder von Bestandteilen des Elektrolyten steuert.

7. Elektrochemischer Energiespeicher gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrochemische Energiespeicher (**1**) ein Lithium-Ionen-Akkumulator ist.

8. Verfahren zum Betrieb eines elektrochemischen Energiespeichers (**1**) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei abhängig vom Betriebszustand zumindest ein Bestandteil des Elektrolyten (**17**) aus der Zelle (**3**) entfernt wird, in die Zelle (**3**) zugegeben wird oder ausgetauscht wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem elektrochemischen Energiespeicher (**1**) mit mehreren Zellen (**3**) das Zugabe, Entfernen oder Austauschen des mindestens einen Bestandteils des Elektrolyten (**17**) während des Betriebes nacheinander jeweils für einzelne Zellen (**3**) durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Betriebszustand durch Umgebungstemperatur und Temperatur in der Zelle (**3**) des elektrochemischen Energiespeichers (**1**) bestimmt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

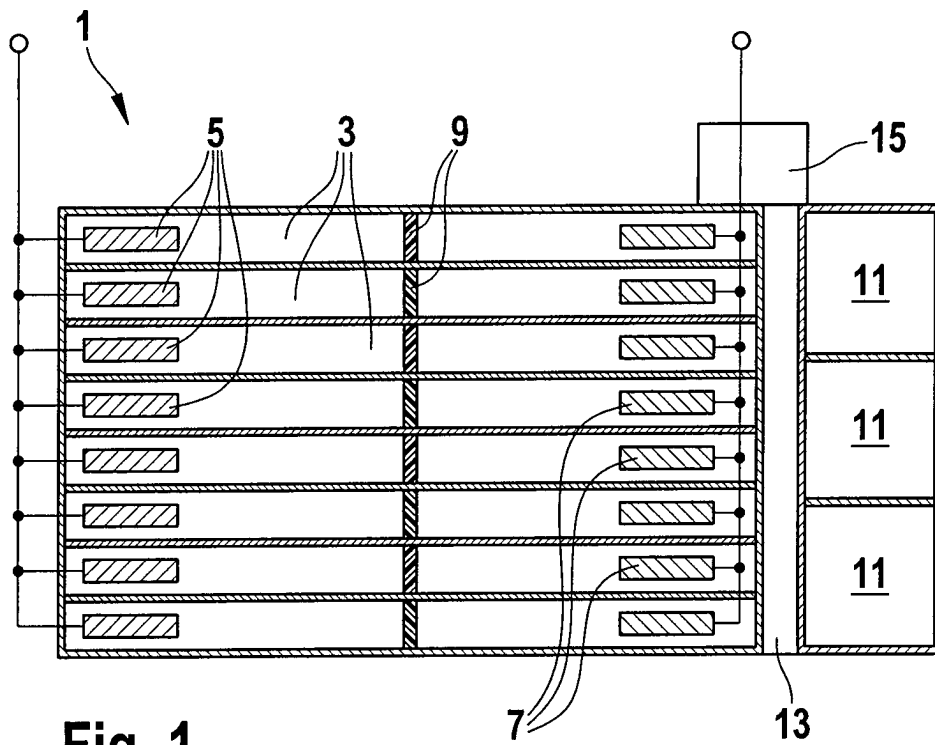


Fig. 1

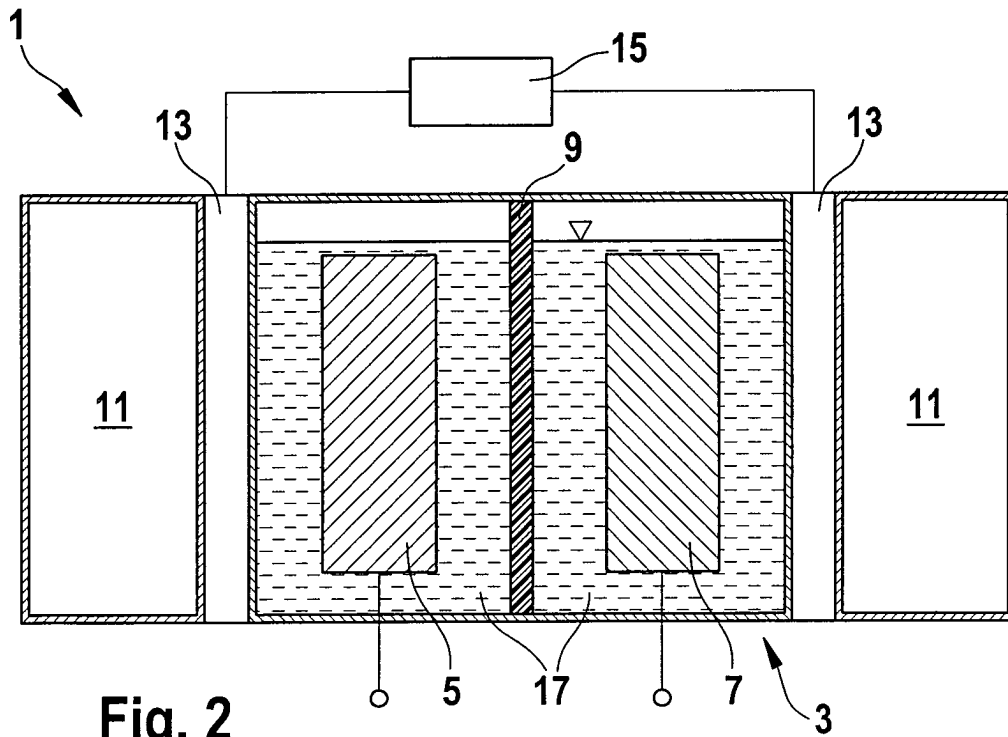


Fig. 2