



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 704 630 B1

(51) Int. Cl.: H01M 2/10 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

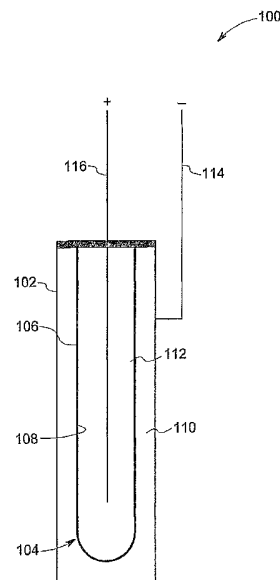
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:	02072/10	(73) Inhaber:	General Electric Company, 1 River Road Schenectady, New York 12345 (US)
(22) Anmeldedatum:	20.11.2007	(72) Erfinder:	Guillermo Daniel Zappi, 12309 Niskayuna Park, New York (US) Charles Dominic Iacovangeo, 12065 Clifton Park, New York (US) David Charles Bogdan JR., 12302 Scotia, New York (US) Steven Alfred Tysoe, 12020 Ballston Sa, New York (US) Michael Alan Vallance, 12211 Albany, New York (US) Karthick Vilapakkam Gourishankar, 560084 Bangalore, Karbataka (IN) Hari Nadathur Seshadri, 560037 Bangalore, Karnataka (IN) Guruprasad Sundararajan, 560037 Bangalore, Karnataka (IN)
(30) Priorität:	19.12.2006 US 60/870,843 15.06.2007 US 11/763,787 28.06.2007 US 11/769,752	(74) Vertreter:	Ritscher & Partner AG, Resirain 1 8125 Zollikerberg (CH)
(24) Patent erteilt:	28.09.2012		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	28.09.2012		
(62) Teilgesuch von:	00925/09		

(54) Energiespeichervorrichtung.

(57) Eine Energiespeichervorrichtung (100) wird beschrieben, die ein kathodisches Material in elektrischer Verbindung mit einem Separator (104) aufweist. Das kathodische Material umfasst Kupfer. Der Separator hat eine erste Fläche, die mindestens einen Teil einer ersten Kammer (110) definiert, sowie eine zweite Fläche, die eine zweite Kammer (112) definiert. Die erste Kammer steht durch den Separator in ionischer Verbindung mit der zweiten Kammer. Der Separator hat mindestens eine der folgenden Eigenschaften: der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Seltenerdmetalloxid, oder der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Übergangsmetall-oxid, oder der Separator hat eine Körnung, deren Körner Korn- grenzen definieren, die Kornhöhlräume definieren, wobei die von den Korngrenzen definierten Kornhöhlräume vor der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von Natriumaluminat sind oder nach der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von kathodischem Material sind, oder der Separator enthält eine kontinuierliche Phase aus einem Alkalimetallionenleiter und eine kontinuierliche Phase aus einem keramischen Sauerstoffionenleiter. Es werden auch verschiedene Systeme und Verfahren beschrieben.



Beschreibung

[0001] Die Entwicklung von wiederaufladbaren Batterien unter Verwendung von Natrium als negative Elektrode ist bereits im Gange. Natrium hat ein Reduktionspotential von 2.71 V, ein relativ geringes Gewicht, ist relativ ungiftig, reichlich vorhanden, zugänglich und kostengünstig. Natrium wurde in flüssiger Form verwendet, wobei der Schmelzpunkt von Natrium 98 °C beträgt. Es ist zu vermerken, dass das thermische Zyklieren, der Druckunterschied und die Vibration in der Zelle bei ihrer Verwendung unter gewissen Umständen zu einer Beschädigung der Separatorelektrode aus β -Aluminiumoxid (engl.: beta alumina separator electrode = BASE) führen kann. Eine dickere Wand könnte der BASE eine höhere Festigkeit und Dauerhaftigkeit verleihen, doch würde dies wegen des durch eine dickere Wandung erhöhten Widerstandes zu einem Leistungsverlust führen.

[0002] Es wäre wünschbar, über eine elektrochemische Salzschnmelz-Zelle zu verfügen, die auf einem anderen Chemismus als die gegenwärtig erhältlichen elektrochemischen Zellen beruht. Es wäre auch wünschenswert, über eine Energiespeichervorrichtung zu verfügen, die sich von den gegenwärtig verfügbaren Methoden unterscheidet. Auch wäre es wünschbar, eine Energiespeichervorrichtung zu haben, die sich von den gegenwärtig erhältlichen Vorrichtungen unterscheidet.

[0003] Gemäss der Erfindung wird eine Energiespeichervorrichtung geboten. Diese Energiespeichervorrichtung besitzt ein kathodisches Material in elektrischer Verbindung mit einem Separator. Das kathodische Material umfasst Kupfer. Der Separator hat eine erste Fläche, die mindestens einen Teil einer ersten Kammer definiert, sowie eine zweite Fläche, die eine zweite Kammer definiert. Die erste Kammer steht durch einen Separator mit der zweiten Kammer in ionischer Verbindung. Der Separator hat mindestens eine der folgenden Eigenschaften: der Separator ist ein Verbund (engl.: composite) aus Aluminiumoxid und einem Seltenerdmetalloxid, oder der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Übergangsmetalloxid, oder der Separator enthält eine Vielzahl Körner, und die Körner definieren Korngrenzen, die wiederum Kornhöhlräume definieren, wobei die durch die Korngrenzen definierten Kornhöhlräume vor der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von Natriumaluminat sind, oder die Energiespeichervorrichtung nach der ersten elektrischen Ladung frei von kathodischem Material ist, oder wobei der Separator eine kontinuierliche Phase aus einem Alkalimetallionenleiter und eine kontinuierliche Phase aus einem keramischen Sauerstoffionenleiter aufweist.

[0004] Die Erfindung ermöglicht den Transport von Natriumionen zwischen einer ersten Kammer und einer zweiten Kammer durch den Separator, der sich in elektrischer Verbindung mit einem Kupfer enthaltenden kathodischen Material befindet. Dabei kann die Infiltration von Kupfer in die Kornhöhlräume während des Natriumionentransportes blockiert werden.

[0005] Erfindungsgemässe Energiespeichervorrichtungen eignen sich für Energiespeicheranlagen, die mindestens eine solche Vorrichtung umfassen.

[0006] Fig. 1 ist die schematische Darstellung eines Gegenstands gemäss einer Ausführungsform der Erfindung.

[0007] Fig. 2 ist eine Zusammenstellung von Formgestaltungen (Fig. 2A bis 2J) zur Verwendung für Ausführungsformen der Erfindung.

[0008] Fig. 3 ist ein Diagramm, das den Polarisationsverlauf für ein Beispiel gemäss einer Ausführungsform der Erfindung zeigt.

[0009] Fig. 4 ist ein Diagramm, das den Betrieb eines Beispiels gemäss einer Ausführungsform der Erfindung zeigt.

[0010] Fig. 5 ist ein Diagramm, das Vergleiche eines Beispiels gemäss einer Ausführungsform der Erfindung mit einer Vergleichsprobe zeigt.

[0011] Die hier verwendete Bezeichnung «kathodisches Material» bezieht sich auf ein Material, das während des Ladens Elektronen liefert und als Teil der Redox-Reaktion mit mehr als etwa 5 Gew.-% der auf ihrer Seite an der Reaktion beteiligten elektrochemischen Reaktionskomponenten vorhanden ist. Approximative Ausdrücke, wie sie hier verwendet werden, können angewendet werden, um allfällige quantitative Angaben zu modifizieren, die in zulässiger Weise verändert werden könnten, ohne dass dies zu einer Veränderung der grundlegenden Funktionen führt, mit denen sie approximativ verbunden ist. Demzufolge ist ein Wert, der durch einen Ausdruck, wie «etwa» modifiziert ist, nicht genau auf den angegebenen Wert beschränkt. In manchen Fällen können die approximativen Angaben der Messgenauigkeit der verwendeten Messgeräte entsprechen.

[0012] Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung wird eine Energiespeichervorrichtung geboten. Die Energiespeichervorrichtung umfasst ein kathodisches Material in elektrischer Verbindung mit einem Separator. Das kathodische Material umfasst Kupfer. Der Separator hat eine erste Fläche, die mindestens einen Teil einer ersten Kammer definiert, und eine zweite Fläche, die eine zweite Kammer definiert. Die erste Kammer befindet sich durch den Separator in ionischer Verbindung mit der zweiten Kammer. Der Separator hat mindestens eine der folgenden Eigenschaften: der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Seltenerdmetalloxid, oder der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Übergangsmetalloxid, oder der Separator umfasst eine Vielzahl Körner, wobei die Körner Korngrenzen definieren, die Kornhöhlräume umgrenzen, wobei die durch die Korngrenzen definierten Kornhöhlräume vor der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von Natriumaluminat sind, oder nach der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von kathodischem Material sind, oder wobei der Separator eine kontinuierliche Phase eines Alkalimetallionenleiters und eine kontinuierliche Phase aus einem keramischen Sauerstoffionenleiter aufweist.

[0013] Gemäss einer anderen Ausführungsform der Erfindung umfasst eine Energiespeichervorrichtung mehrere kathodische Materialien. Die Wahl der kathodischen Materialien und das Potential, bei dem sie chemisch aktiv sind, das Verhältnis der kathodischen Materialien zueinander, die räumliche Anordnung der kathodischen Materialien in der Energiespeichervorrichtung relativ zueinander, und das Verfahren zum Betrieb der Energiespeichervorrichtung können neben anderen Funktionen eine Ladungszustandsanzeige (engl: State of charge – SOC indication) der Energiespeichervorrichtung ermöglichen. Weitere Funktionen können eine Spitzenpulsladung, Spitzenpulsentladung, den Überladungsschutz, den Überentladungsschutz, eine erhöhte Leistung und/oder eine erhöhte Energiedichte ermöglichen.

[0014] Für die Ladungszustandsanzeige kann ein erstes kathodisches Material überwiegend aus einem aktiven Metall bestehen, wobei dem ersten kathodischen Material ein zweites kathodisches Material zugeordnet werden kann. Das zweite kathodische Material kann eine Ladungs-/Entladungs-Spannung aufweisen, die sich deutlich von derjenigen des aktiven Metalls des ersten kathodischen Materials unterscheidet. Bei einer zweiten alternativen Ausführungsform kann sich das zweite kathodische Material vom ersten kathodischen Material dadurch unterscheiden, dass es eine niedrigere Aktivierungsspannung oder eine höhere Aktivierungsspannung oder in einigen Fällen sowohl eine höhere als auch eine niedrigere Aktivierungsspannung besitzt. Wenn zum Beispiel als erstes kathodisches Material Kupfer als Basis und Chlor als Halogen verwendet wird, kann das zweite kathodische Material ein Material auf Basis von Zink sein. Kupfer hat eine Aktivierungsspannung von 2.6 V und Zink eine solche von 2.2 V. In diesem Fall kann Zink als Indikator für das Entladungsende dienen, sodass im Fall, dass das gesamte CuCl zu Kupfer reduziert ist, die Kathodenbetriebsspannung (operating cathode voltage = OCV) von 2.6 V auf 2.2 V abfällt, sobald das zweite kathodische Material für die Reaktion verfügbar ist.

[0015] In einigen Ausführungsformen besteht die Massgabe, dass dann, wenn entweder das erste kathodische Material oder das zweite kathodische Material Nickel ist, das andere kathodische Material nicht Eisen, Arsen oder Zinn ist, und dass dann, wenn entweder das erste kathodische Material oder das zweite kathodische Material Kupfer ist, das andere kathodische Material nicht Arsen oder Zinn ist.

[0016] Die Menge des zweiten kathodischen Materials kann im Vergleich zur Menge des ersten kathodischen Materials für die Anzeige des Ladungszustandes relativ gering sein. Das Verhältnis des ersten kathodischen Materials zum zweiten kathodischen Material kann kleiner als etwa 100:1 sein. Gemäss einer Ausführungsform kann das Verhältnis im Bereich von etwa 100:1 bis etwa 75:1, von etwa 75:1 bis etwa 50:1, von etwa 50:1 bis etwa 25:1, von etwa 25:1 bis etwa 15:1, von etwa 15:1 bis etwa 5:1, oder von etwa 5:1 bis mehr als etwa 1:1 liegen.

[0017] Eine Kombination aus ersten und zweiten kathodischen Materialien kann die Energiedichte der Energiespeichervorrichtung vergrössern und kann gegenüber einem System mit einem einzigen kathodischen Material einen Überladungsschutz bieten. Für den Überladungsschutz kann das zweite kathodische Material so gewählt werden, dass es eine Aktivierungsspannung hat, die unter der des ersten kathodischen Materials liegt, aber höher ist als die Aktivierungsspannung eines Hilfselektrolyten (wie Aluminiumtrichlorid). So würde beispielsweise anstelle des Falles, dass das gesamte Kupfer in einem nur aus Kupfer bestehenden System verwendet wird, so dass aus dem AlCl₃-Elektrolyten bei kontinuierlichem Betrieb oder bei zu geringer Spannung Aluminium als Metall ausgeschieden würde, das Zn in einem CuZn-System früher als das Aluminiumtrichlorid reagieren.

[0018] In diesem Fall würde gemäss einer Ausführungsform Zink als erstes kathodisches Material und Kupfer als zweites kathodisches Material verwendet werden. In diesem Fall wäre Cu der SOC-Indikator, der anzeigen würde, dass das gesamte Zn zu ZnCl₂ oxidiert ist, an welchem Punkt die Betriebsspannung der Kathode von 2.24 auf 2.6 V ansteigen würde, wenn das Cu sich zu CuCl zu oxidieren beginnt. Ausserdem kann Kupfer einen Überladungsschutz bieten. Hierbei würde das Kupfer und nicht der Hilfselektrolyt (z.B. AlCl₃) unter Bildung von Cl₂ oxidiert.

[0019] Gemäss einer Ausführungsform werden zwei oder mehr kathodische Materialien miteinander vermischt. Gemäss einer weiteren Ausführungsform wird das erste kathodische Material auf das zweite kathodische Material aufgeschichtet. In diesem Fall wäre das zweite kathodische Material körperlich nicht exponiert oder elektrochemisch zugänglich, solange das erste kathodische Material entfernt oder elektrochemisch umgewandelt würde. Diese Beschichtungstechnik kann Anwendung finden, wenn aktive Materialien, die sich in einer kathodischen Schmelze (z.B. Zn und Cu) lösen, das erste kathodische Material sein können, während Metalle, die sich nicht in der kathodischen Schmelze lösen (z.B. Ni), als zweites kathodisches Material eingesetzt werden könnten.

[0020] Pulsladung und Pulsentladung können sich zueinander in analoger Weise verhalten. Die Pulsladung/Entladung des zweiten kathodischen Materials kann zusätzlich vorgesehen werden, um im Verhältnis zum ersten kathodischen Material eine raschere oder stärkere aktive Aufnahme und Abgabe von elektrischer Energie zu ermöglichen. Ferner kann die Menge des zweiten kathodischen Materials einer für die Endverwendung spezifischen Anforderung entsprechend angepasst werden – indem der Typ, die Anordnung und der Anteil des zweiten kathodischen Materials auf die Stärke des zu erwartenden Pulses bezogen werden kann. So kann beispielsweise bei einem aufladbaren Hybridfahrzeug (engl.: plug-in hybrid vehicle = PHEV) ein Bedarf von 11 Kilowatt-Stunden (kWh) Energie bei einer niedrigen Entladungsgeschwindigkeit (z.B. 10 kW/Stunde) bestehen, aber für einen Schub von 3 bis 10 Sekunden ein Bedarf von 40 kW bis 50 kW besteht. Mit dem dualen kathodischen Materialsystem kann das zweite kathodische Material mit einem stärkeren Strom als das erste kathodische Material geladen oder entladen werden. Dabei kann eine Spannung gewählt werden, bei der das Material aktiv ist und die Zersetzungsspannung des Elektrolyten berücksichtigt wird.

[0021] Beispielsweise könnte bei dem obigen Cu/Zn-Beispiel bei einem konstanten Kathodenwiderstand von 0.005 Ohm und einer Abbruchspannung von 3.4 V vor Zersetzung des Elektrolyten Kupfer mit 3.4 V und 160 A bei 544 W (3.4 bis 2.6/0.005) und Zink mit 3.4 V und 240 A bei 816 W (3.4 bis 2.2/0.005) betrieben werden, sodass man eine relativ grössere Pulsladungsfähigkeit als mit Kupfer allein erzielt. Das Zink könnte eine Pulsentladungsfähigkeit auch dadurch ermöglichen, dass es das normale Entladungspotential der Cu-Kathode kontrolliert. Bei gleichem Zellwiderstand könnte das Kupfer bei über 2.2 V und 80 A mit 176 W (2.6 bis 2.2/0.005) entladen werden. Bei einem Vergleichsbeispiel einer konventionellen elektrochemischen Zelle würde dieses Entladungsmuster die Zelle (43 Ah) in ~32 Minuten völlig entladen, was als 2C-Bewertung bezeichnet wird.

[0022] Gemäss einer Ausführungsform für Pulsentladung bei grösserer Stromstärke könnte die Zellspannung auf 1.8 V verringert werden, sodass die ersten und zweiten kathodischen Materialien gleichzeitig statt aufeinanderfolgend entladen werden könnten. Diese Funktion kann für Zellen wünschbar sein, bei denen der elektrische Widerstand mit dem Ladungszustand zunimmt, wenn die Reaktionsfront des kathodischen Materials sich tiefer in die Kathode hinein und vom Separator weg bewegt. Gegenüber einer Standardzelle würde der Widerstand bei dieser Ausführungsform mit zunehmender Ladung von 0.005 Ohm auf 0.025 Ohm ansteigen, während sich die Leistung aus dem ersten kathodischen Material (z.B. Kupfer von oben) von 176 W auf etwa 57.6 W verringert. Die Zellspannung kann über 2.2 V gehalten werden, sodass das nahe dem Separator vorhandene zweite kathodische Material (z.B. Zink von oben) auch noch bei dem niedrigeren Widerstand von 0.005 V verfügbar wäre, was eine Pulsentladung mit 144 W zulässt.

[0023] Das Isolieren des ersten kathodischen Materials gegenüber dem zweiten kathodischen Material anstelle einer Wahl der Spannung kann eine zweckmässige Methode zur Anwendung einer Ausführungsform gemäss der Erfindung sein. Beispielsweise kann bei einem länglichen Rohr, das ein oberes und ein unteres Ende besitzt, das erste kathodische Material am oberen Ende und das zweite kathodische Material am unteren Ende angeordnet werden. Eine Platte, die das Vermischen der kathodischen Materialien während der Verwendung verhindert, kann das erste kathodische Material vom zweiten kathodischen Material trennen. Zwei Stromkollektoren, einer in jedem aktiven kathodischen Material, könnten elektrisch steuern, welches kathodische Material geladen und welches entladen würde.

[0024] Alternativ kann das kathodische Material radial gradiert sein. Der radiale Gradient kann dadurch erhalten werden, dass man das erste kathodische Material in einer Schicht nahe der Separator-Oberfläche und das zweite kathodische Material in der Mitte der Kathodenkammer näher der Achse anordnet. Die Konzentration des ersten kathodischen Materials im Verhältnis zum zweiten kathodischen Material differiert im Verhältnis zum Abstand von der Separator-Oberfläche oder von der sich radial in gegensinniger Richtung bewegenden Achse. Bei einer Ausführungsform ist das erste kathodische Material ein Metall mit einer relativ höheren Aktivierungsspannung, wie Zink, während das zweite kathodische Material ein Metall mit einer relativ niedrigeren Aktivierungsspannung ist, wie Nickel. Diese Anordnung des Konzentrationsgradienten kann zu einem beliebigen Zeitpunkt während des Zyklus einen maximalen Energiepuls ermöglichen, weil in jedem beliebigen Ladungszustand mindestens ein Teil des zweiten kathodischen Materials verfügbar ist.

[0025] Ein anderes Merkmal der Dualkathoden ist die Möglichkeit der Verwendung von Legierungen. Die Oxidationsprodukte von Legierungen können relativ leitfähiger und löslicher sein und auch eine bessere Kinetik haben, als jede der kathodischen Materialien für sich. Beispielsweise kann bei Ni-Zn oder Cu-Zn das Legieren der beiden Metalle während der Reduktion der Chloride zurück zum Metall zur Bildung einer Legierung mit relativ besseren Ladungseigenschaften führen.

[0026] Nicht beschränkende Beispiele für in Frage kommende Paarungen von Kathodenmaterial können umfassen:

[0027] Ni mit Cu:

Cu/CuCl wären der SOC-Indikator

Cu/CuCl und CuCl/CuCl₂ würden den Überladungsschutz bieten

CuCl/CuCl₂ würden die Pulsladung ermöglichen.

[0028] Ni mit Zn, Sn:

Zn, Sn wären der SOC-Indikator nahe dem Entladungsende

Zn, Sn würden den Überladungsschutz bieten

Zn, Sn würden die Pulsentladung ermöglichen (wenn die normale Entladung über 2.2 V gehalten wird)

Zn, Sn würden die Pulsladung ermöglichen

Zn könnte als Metall zugegeben werden, ZnCl₂ gelöst in der ZnS-Schmelze

Sn könnte als Metall oder als Salz zugegeben werden.

[0029] Ni mit W, Mo:

W, Mo wären der SOC-Indikator.

[0030] Cu mit W, Mo:

W, Mo wären der SOC-Indikator

[0031] Cu mit Zn, Sn:

Zn, Sn würden sich wie im obigen Fall von Ni verhalten.

[0032] Zn mit Cu, Ni, Sn:

Ni und Cu wären der SOC-Indikator sowie würden Überladungsschutz und Pulsentladung.

[0033] Sofern nicht anders vermerkt, kann das kathodische Material in der zweiten Kammer angeordnet werden. Bezüglich des Separators der Energiespeichervorrichtung kann die zweite Kammer in der ersten Kammer angeordnet sein und kann länglich ausgebildet sein und eine Achse definieren. Somit kann die erste Kammer koaxial um die Achse angeordnet sein. Ferner kann der Separator senkrecht zur Achse ein kreisförmiges, dreieckiges, rechteckiges, kreuzförmiges oder sternförmiges Querschnittsprofil haben. Alternativ kann der Separator auch planar ausgebildet sein. Eine planare Konfiguration (oder eine solche mit einer schwachen Wölbung) kann für prismatische oder knopfförmige Batteriekonfigurationen nützlich sein, wobei der Separator gewölbt oder genoppt ist. In ähnlicher Weise kann der Separator flach oder gewellt sein. Das Material des Separators ist weiter unten erläutert.

[0034] Das Gehäuse kann so bemessen und ausgebildet sein, dass es ein rechteckiges, polygonales oder kreisförmiges Querschnittsprofil hat. Ferner kann das Gehäuse ein Längen-zu-Breiten-Verhältnis besitzen, das im Bereich von grösser als etwa 1:10 liegt. In einer Ausführungsform liegt das Längen-zu-Breiten-Verhältnis im Bereich von etwa 1:10 bis etwa 1:5, von etwa 1:5 bis etwa 1:1, von etwa 1:1 bis etwa 5:1, von etwa 5:1 bis etwa 10:1, von etwa 10:1 bis etwa 15:1. Das Gehäuse kann aus einem Material gebildet sein, das ein Metall, ein keramisches Material oder ein Verbund ist. Als Metall kann Nickel oder Stahl gewählt werden, und das keramische Material kann ein Metalloxid sein.

[0035] Gewünschtenfalls können an den einander entgegengesetzten Enden des Separators Passungsstrukturen angeordnet werden. Die Passungsstrukturen können den Separator im Volumen des Gehäuses halten. Die Passungsstrukturen können den Separator gegen Vibrationen schützen, die durch Bewegungen der Zelle während der Verwendung verursacht werden und dadurch eine Bewegung des Separators relativ zum Gehäuse vermindern oder ausschalten. Wenn vorhanden, können die Passungsstrukturen als Stromkollektoren für das Gehäuse dienen. Die Verwendung der Passungsstrukturen als Stromkollektoren kann nützlich sein, wenn das Niveau der Anodenschmelze während des Ladens und Entladens steigt oder sinkt. Die Passungsstrukturen können einen dünnen Spalt benachbart zum Separator bilden, der die Dochtfunktion einer dünnen Schicht des geschmolzenen Anodenmaterials an einer Fläche des Separators erleichtert. Die Dochtwirkung kann unabhängig vom Ladungszustand der Batterie und unabhängig von der Kopfhöhe des anodischen Materials sein.

[0036] Gemäss einer Ausführungsform kann die erste Kammer ein anodisches Material, wie Natrium, enthalten, das als Anode wirkt. Ein anderes geeignetes anodisches Material kann Lithium und/oder Kalium sein, die anstelle von oder zusätzlich zum Natrium verwendet werden können. Das anodische Material kann während der Verwendung geschmolzen sein. Die erste Kammer kann einen Vorrat an anodischem Material aufnehmen und speichern. Additive, die sich zur Verwendung im anodischen Material eignen, können einen Metallsauerstoff-Getter. Geeignete Metallsauerstoff-Getter können ein oder mehrere von Mangan, Vanadium, Zirconium, Aluminium oder Titan sein. Andere nützliche Additive sind unter anderem Stoffe, welche die Benetzung der Separator-Oberfläche durch das geschmolzene anodische Material verbessern. Zusätzlich können einige Additive den Kontakt oder die Benetzung des Separators gegenüber dem Stromkollektor verbessern, um einen im Wesentlichen gleichförmigen Stromfluss durch den Separator sicherzustellen.

[0037] Die zweite Kammer kann das kathodische Material enthalten, das beispielsweise eines oder mehrere eines ersten kathodischen Materials, eines zweiten kathodischen Materials oder eines dritten kathodischen Materials ist. Das erste kathodische Material kann je nach Ladungszustand in elementarer Form oder als Salz vorliegen. Das in elementarer Form und/oder in Salzform vorhandene erste kathodische Material und das Verhältnis des gewichtsprozentualen Anteils des ersten kathodischen Materials in elementarer Form zum gewichtsprozentualen Anteil der Salzform beruhen auf dem Ladungszustand. Geeignete Materialien zur Verwendung als erstes kathodisches Material umfassen Aluminium, Nickel, Zink, Kupfer, Chrom, Zinn, Arsen, Wolfram, Molybdän und Eisen. Bei dieser Ausführungsform kann das erste kathodische Material im Wesentlichen aus nur einem der Stoffe Zink, Kupfer oder Chrom bestehen. In einer weiteren Ausführungsform besteht das erste kathodische Material im Wesentlichen aus zwei und nur zwei der Stoffe Nickel, Zink, Kupfer, Chrom und Eisen. Gemäss einer weiteren Ausführungsform kann das erste kathodische Material im Wesentlichen aus drei und nur drei der folgenden Stoffe bestehen: Aluminium, Nickel, Zink, Kupfer, Chrom, Zinn, Arsen, Wolfram, Molybdän und Eisen. Das zweite kathodische Material und das dritte kathodische Material unterscheiden sich vom ersten kathodischen Material. Das erste kathodische Material, das zweite kathodische Material und das dritte kathodische Material können miteinander vermischt vorliegen oder aneinandergrenzend angeordnet sein oder räumlich und/oder elektrisch voneinander getrennt sein.

[0038] Wenn vorhanden, unterscheidet sich das zweite kathodische Material vom ersten kathodischen Material und kann Aluminium, Nickel, Zink, Kupfer, Chrom und Eisen umfassen. Andere geeignete zweite kathodische Materialien können Zinn und/oder Arsen umfassen. Andere geeignete zweite kathodische Materialien können Wolfram, Titan, Niobium, Molybdän, Tantal und Vanadium umfassen. Das erste kathodische Material kann in Bezug auf die zweiten Metalle in einem Verhältnis vorhanden sein, das mindestens etwa 100:1 beträgt. Bei einer Ausführungsform kann das erste kathodische Material im Verhältnis zu den Additivmetallen in einem Verhältnis vorhanden sein, das im Bereich von etwa 100:1 bis etwa 50:1, von etwa 50:1 bis etwa 1:1, von etwa 1:1 bis etwa 1:50, von etwa 1:50 bis etwa 1:95 liegt.

[0039] Das erste kathodische Material kann selbsttragend oder flüssig/geschmolzen sein, doch ist das kathodische Material bei einer Ausführungsform auf einer Trägerstruktur angeordnet. Alternativ kann ein zweites kathodisches Material, das eine unterschiedliche Aktivierungsspannung hat, das kathodische Material tragen. Die Trägerstruktur kann ein Schaum, ein Sieb, ein Gewebe, ein Filz oder eine Vielzahl von gepackten Teilchen, Fasern oder Whiskers sein. Eine geeignete Trägerstruktur kann aus Kohlenstoff gebildet sein. Ein geeigneter Kohlenstoffschaum ist vernetzter glasförmiger Kohlenstoff.

[0040] Das erste kathodische Material kann auf einer Aussenfläche der Trägerstruktur angebracht sein. Die Trägerstruktur kann eine grosse Oberfläche aufweisen. Das erste kathodische Material auf der Trägerstruktur kann der ersten Oberfläche des Separators benachbart sein und sich von der Separatorfläche weg erstrecken. Die Trägerstruktur kann sich von der ersten Oberfläche bis zu einer Dicke erstrecken, die grösser als etwa 0.01 mm ist. Bei einer Ausführungsform liegt die Dicke im Bereich von etwa 0.01 mm bis etwa 0.1 mm, von etwa 0.1 mm bis etwa 1 mm, von etwa 1 mm bis etwa 5 mm, von etwa 5 mm bis etwa 10 mm, von etwa 10 mm bis etwa 15 mm, von etwa 15 mm bis etwa 22 mm. Für elektrochemische Zellen mit grösserer Kapazität kann die Dicke grösser als 22 mm sein.

[0041] Durch Anordnung des ersten kathodischen Materials auf der Trägerstrukturoberfläche statt als flüssige Schmelze auf der zweiten Kammer kann die Homogenität der Flüssigkeit vermieden werden. Demzufolge ermöglicht die Anordnung des Trägers die Fähigkeit zur Anordnung spezifischer Materialien im Innern der elektrochemischen Zelle. Beispielsweise kann eine Konzentration des ersten kathodischen Materials in elementarer Form an einem Punkt von der an einem anderen Punkt unterscheiden, der relativ zum Separator näher liegt als der weiter entfernte andere Punkt. Wie bei einer Zwiebel können Schichten des ersten kathodischen Materials in unterschiedlichen Konzentrationen oder Anteilen in Abhängigkeit vom Ort ihrer Anordnung im Innern der elektrochemischen Zelle vorhanden sein. In ähnlicher Weise kann ein Gradient gebildet werden, um beispielsweise einen Anstieg des elektrischen Widerstandes auszugleichen oder um eine gleichmässige Verfügbarkeit der Reaktionskomponente bei einer Veränderung der Fläche der Reaktionsfront durch Verbrauch oder durch Fortschreiten des Eindringens in den Zellkörper und weg von der Separator-Oberfläche zu gewährleisten. Hierbei kann der Gradient eine schrittweise Veränderung der Konzentration darstellen und so zur Wirkung als Indikator des Ladungszustandes ausgebildet sein.

[0042] Ein geeignetes Material für das anodische Material, welches das Transport-Ion liefert, ist ein Metall der Gruppe I, wie Natrium. Als Salze von anodischen Materialien können Metallhalogenide dienen. Geeignete Halogenide können die Chloride umfassen. Alternativ kann das Halogenid Bromid, Iodid oder Fluorid sein. Bei einer Ausführungsform kann das Halogenid Chlor und ein oder mehrere zusätzliche Halogenide umfassen. Geeignete zusätzliche Halogenide können Iodid oder Fluorid umfassen. In einer Ausführungsform sind die zusätzlichen Halogenide Natriumiodid oder Natriumfluorid. Der Anteil an zusätzlichem Halogenid kann grösser als etwa 0.1 Gew.-% sein. Bei einer Ausführungsform liegt der Anteil im Bereich von 0.1 Gew.-% bis etwa 0.5 Gew.-%, von etwa 0.5 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-%, von etwa 1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, von etwa 5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%.

[0043] In einer Ausführungsform kann der Elektrolyt Salze eines ersten Metalls, eines zweiten Metalls und eines dritten Metalls enthalten, um bei einer Betriebstemperatur, die ausreichend hoch zum Schmelzen der Salze ist, eine ternäre Schmelze bilden. Die ternäre Schmelze kann zum Beispiel $MCl_2:NaCl:AlCl_3$ sein, worin M das erste Metall bedeutet. Geeignete Metalle zur Verwendung als erstes Metall «M» umfassen die Übergangsmetalle.

[0044] Ein geeignetes Verhältnis MCl_2 zu $NaCl$ zu $AlCl_3$ kann einen Gehalt an MCl_2 von bis etwa 20 Gew.-% aufweisen. Der Anteil des in der ternären Schmelze vorhandenen $AlCl_3$ kann im Bereich von grösser als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, liegen. In einer Ausführungsform liegt der Anteil der ternären Schmelze an $AlCl_3$ im Bereich von etwa 10 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, von etwa 20 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, von etwa 30 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, von etwa 40 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, von etwa 50 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% oder von etwa 60 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-%. In einer Ausführungsform ist der gewichtsbezogene Anteil an $AlCl_3$ grösser als der Anteil $NaCl$. In einer Ausführungsform ist der gewichtsbezogene Anteil an $NaCl$ grösser als der Anteil an $AlCl_3$.

[0045] In einer Ausführungsform umfasst die Mehrzahl an Elektrolytsalzen eine Mischung aus zwei Metallsalzen, die bei Betriebstemperatur eine binäre Schmelze bilden. Geeignete binäre Schmelzen umfassen $MCl_2:NaCl$ oder $MCl_2:AlCl_3$. In einer Ausführungsform besteht die Schmelze im Wesentlichen aus $MCl_2:AlCl_3$. Geeignete Anteile an MCl_2 können grösser als 10 Gew.-% sein. In einer Ausführungsform liegt der Anteil MCl_2 im Bereich von etwa 10 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, von etwa 20 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, von etwa 30 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, von etwa 40 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, von etwa 50 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%, von etwa 60 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-%, von etwa 70 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% oder von etwa 80 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-%.

[0046] Das kathodische Material kann ein Schwefel- oder phosphorhaltiges Additiv enthalten. Die Gegenwart von Schwefel oder Phosphor in der Kathode verhindert die Rekristallisation von Salzen und das Kornwachstum. Beispielsweise kann die Kathode elementaren Schwefel, Natriumsulfid oder Triphenylsulfid enthalten.

[0047] Geeignete Betriebstemperaturen für die Energiespeichervorrichtung können über etwa 150 °C liegen oder können auf Basis von Komponenten und Leistungsanforderungen gewählt werden. In einer Ausführungsform liegt die Betriebstemperatur in einem Bereich von etwa 150 °C bis etwa 200 °C, von etwa 200 °C bis etwa 250 °C, von etwa 250 °C bis etwa 300 °C, von etwa 300 °C bis etwa 350 °C, von etwa 350 °C bis etwa 400 °C, von etwa 400 °C bis etwa 450 °C, von etwa 450 °C bis etwa 500 °C oder von etwa 550 °C bis etwa 600 °C.

[0048] Der Separator ist eine Natrium-Ionenleiter-Festelektrode, die bei ihrer Verwendung Natrium-Ionen leitet. Geeignete Separatoren umfassen einen Verbund aus Aluminiumoxid und einem (keramischen) Metalloxyd. Das Aluminiumoxid kann β -Aluminiumoxid, β' -Aluminiumoxid oder deren Mischungen sein, und besitzt für Natrium-Ionen eine hohe Leitfähigkeit bzw. rasche Konduktivität. β -Aluminiumoxid hat eine durch das $Na_2O-Al_2O_3$ -Phasendiagramm definierte Zusammensetzung. β -Aluminiumoxid hat eine hexagonale Kristallstruktur und enthält etwa ein Mol Na_2O bis etwa 9 Mol Al_2O_3 . Das

β'' -Aluminiumoxid hat ein grösseres Verhältnis von etwa ein Mol Na_2O bis etwa 5 Mol Al_2O_3 und zeigt eine rhomboedrische Struktur. Bei einer Ausführungsform ist ein Teil des Separators Ionenleiter-Aluminiumoxid und ein anderer Teil des Separators ist β -Aluminiumoxid. Das α -Aluminiumoxid kann eine relativ stärkere Bindungsfähigkeit (z.B. Kompressionsbindung) haben als β -Aluminiumoxid und kann beim Versiegeln und/oder der Herstellung der Energiespeichervorrichtung hilfreich sein.

[0049] Der Separator kann durch Zugabe geringer Anteile, zum Beispiel Lithiumoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Yttriumoxid und ähnlichen Oxiden stabilisiert sein. Diese Stabilisatoren können einzeln oder in Kombination miteinander oder mit anderen Materialien verwendet werden. Die BASE kann ein oder mehrere Dotiersubstanzen enthalten. Geeignete Dotiersubstanzen können ein Übergangsmetalloxid gewählt aus Eisen, Nickel, Kupfer, Chrom, Mangan, Kobalt oder Molybdän enthalten. Der auch als β'' -Aluminiumoxid-Separatorelektrode (BASE) bezeichnete Separator besitzt eine grössere Natrium-Ionen-Leitfähigkeit als β -Aluminiumoxid. Die Natrium-Ionen-Leitfähigkeit einer Form von β'' -Aluminiumoxid-Separatorelektrode bei 300 °C liegt im Bereich von etwa $0.2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bis etwa $0.4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

[0050] Der Anteil des Stabilisators für das β'' -Aluminiumoxid kann über 0.5 Gew.-% betragen. Bei einer Ausführungsform liegt der Anteil im Bereich von etwa 0.5 Gew.-% bis etwa 1 Gew.-%, von etwa 1 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, von etwa 2 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, von etwa 3 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-%, von etwa 4 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, von etwa 5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, von etwa 10 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, von etwa 15 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, oder ist grösser als etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des β'' -Aluminiumoxidmaterials.

[0051] Das Metalloxid kann jedes Alkalimetalloxid, ein Erdalkalimetalloxid, Übergangsmetalloxid oder ein Seltenerdmetalloxid sein. In einer Ausführungsform kann das Metalloxid ein dotiertes Metalloxid sein. In einer anderen Ausführungsform enthält das Metalloxid gemischte Metalloxide. Geeignete Metalloxide können Zirkoniumoxid, Yttriumoxid, Hafniumoxid, Ceroxid und Thoriumoxid umfassen. Andere geeignete gemischte Metalloxide können mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid, mit Seltenerdmetalloxid dotiertes Zirkoniumoxid, mit Scandiumoxid dotiertes Zirkoniumoxid, mit Seltenerdmetalloxid dotiertes Ceroxid, mit Erdalkalimetalloxid dotiertes Ceroxid oder stabilisiertes Hafniumoxid umfassen. In einer Ausführungsform enthält das Metalloxid Zirkoniumoxid. In einer Ausführungsform kann das Metalloxid mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) enthalten. Geeignete Anteile an Yttriumoxid in YSZ können grösser als etwa 1 Gew.-% oder weniger als etwa 10 Gew.-% sein. In einer Ausführungsform kann der Anteil Yttriumoxid im Bereich von etwa 1 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, von 2 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-%, von 3 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-%, von 4 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%, von 5 Gew.-% bis etwa 6 Gew.-%, von 6 Gew.-% bis etwa 7 Gew.-%, von 7 Gew.-% bis etwa 8 Gew.-%, von 8 Gew.-% bis etwa 9 Gew.-%, oder grösser als etwa 9 Gew.-% sein. Die Wirkung der Kornbildung wird weiter unten erläutert, doch ist bereits hier zu vermerken, dass die Gegenwart eines Metalloxids die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Korn mit relativ höherer Korngrösse verringert.

[0052] Geeignete Herstellungsverfahren umfassen das Sintern und gewünschtenfalls das nachträgliche Verformen des gesinterten Gebildes sowie das Kristallwachstum, beispielsweise unter Anwendung von Flussverfahren. In einer Ausführungsform kann ein Additiv verwendet werden, um auf den entstehenden keramischen Monolith einzuwirken. Zirkonium, YSZ oder Selen können ein Additiv für das Verbund-Separatormaterial während dessen Herstellung sein. Die Steuerung der Korngrösse, der Korngrenzen und der Chemie an den Korngrenzen polykristalliner oder semi-polykristalliner Materialien kann durch Wahl der Ausgangsmaterialien, die Zugabefolge und die Anteile dieser Materialien sowie durch Formierungstyp und -verfahren erfolgen.

[0053] Alternativ kann ein geeigneter Separator auch dadurch gebildet werden, dass man einen Verbund aus α -Aluminiumoxid und einem Sauerstoff-Ionenleiter bildet und den Verbund dann einem Dampf, Rauch oder Plasma aussetzt, das ein Alkalimetalloxid enthält. Ein geeigneter Sauerstoff-Ionenleiter kann eines der oben genannten Metalloxide und stabilisierte Metalloxide enthalten. Geeignete Alkalimetalloxide können Natriumoxid umfassen. Dampf, Rauch oder Plasma können einen oder mehrere der oben genannten Stabilisatoren zur Inhibierung der Umwandlung von β'' -Aluminiumoxid in β -Aluminiumoxid enthalten. Alternativ oder zusätzlich kann Stabilisator dem Verbund zugegeben werden.

[0054] Ein geeigneter Separator, der aus einem keramischen Verbund gebildet ist, kann von einem Rohling aus α -Aluminiumoxid mit einem Sauerstoff-Ionenleiter ausgehen. Der Rohling kann durch Verpressen, Extrudieren, Giessen (engl.: slip casting), Spritzguss, Bandformung und dergleichen und folgendem Sintern oder Heisspressen verarbeitet werden. Die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes leiten sich zu einem erheblichen Teil von denen des ursprünglichen keramischen Verbundkörpers und vom Verarbeiten des Rohlings ab.

[0055] Das α -Aluminiumoxid und der Sauerstoff-Ionenleiter sind in dem Rohling in ausreichender Menge enthalten, um kontinuierliche Matrices aus einer α -Aluminiumoxid-Phase und einer Sauerstoff-Ionenleiter-Phase zu bilden. Dies ergibt zwei kontinuierliche und einander gegenseitig durchdringende Netzwerke. Die Anteile können in einem Bereich von etwa 90 Vol.-% bis etwa 70 Vol.-% an α -Aluminiumoxid und von etwa 10 Vol.-% bis etwa 30 Vol.-% an Sauerstoff-Ionenleiter liegen. Wie erwähnt, kann der Rohling der entsprechenden Ionenart (als Metalloxid) in Form eines Alkalimetalloxiddampfes, -rauches oder -plasmas bei erhöhten Temperaturen von über etwa 800 °C und unter etwa 1700 °C (bei Umgebungsdruck) ausgesetzt werden. Die Temperatur kann auf dem Verdampfungsverlust des Alkalimetalloxids basieren.

[0056] Der Dampf, Rauch oder das Plasma können das Oxid des Alkalimetalls und gewünschtenfalls das Stabilisierungsion enthalten, wenn die β'' -Form gewünscht ist. Der Rohling kann von einem Pulver aus dem Präkursor des Dampfes, Rauches oder Plasma umgeben werden, wobei der Präkursor beim Erhitzen auf Reaktionstemperatur den Dampf, Rauch oder

das Plasma bildet. Während des Umwandlungsprozesses werden die Sauerstoff-Ionen durch den Sauerstoff-Ionenleiter transportiert, wohingegen Natrium-Ionen durch den Rohling transportiert werden. Für beide Ionenarten sind Transportkanäle vorhanden, um die Reaktionskinetik zu verbessern. Die Reaktionskinetik kann auf der Bildung von Alkalimetall- β -aluminiumoxid oder β'' -Aluminiumoxid an der Reaktionsfront beruhen, wobei dies die Grenze ist, welche das α -Aluminiumoxid (mit dem Sauerstoff-Ionenleiter) von dem gebildeten Alkalimetall- β -Aluminiumoxid oder- β'' -Aluminiumoxid (mit Sauerstoff-Ionenleiter) trennt. Durch Steuern der Natrium-Ionenaktivität bei der Dampf-, Rauch- oder Plasmabildung (und ohne Sintern) bilden sich keine oder wenig flüssige Phasen, und es kommt zu wenig oder keiner Bildung oder Abscheidung von beispielsweise Natriumaluminat in den Räumen. Auch kann eine geringere Korngrösse das Volumen der Kornhohlräume vermindern oder ausschalten.

[0057] Unter Bezug auf die Körnung des Separators hat dieser eine Mikrostruktur mit einer Vielzahl von Körnern. In einer Ausführungsform kann die Kornstruktur einen Kornanteil an Stabilisator (z.B. Zirkoniumoxid) in einer interpenetrierenden Phase oder Matrix, wie hier beschrieben, enthalten. Das Stabilisatorkorn kann im Verhältnis zum Korn aus den anderen, im Verbundseparator vorhandenen Materialien in einem Bereich von über 10% liegen. In einer Ausführungsform kann das Stabilisatorkorn im Verbundseparator im Bereich von etwa 10% bis etwa 20%, von etwa 20% bis etwa 30%, von etwa 30% bis etwa 40% und von etwa 40% bis etwa 50% liegen.

[0058] In einer anderen Ausführungsform kann der Verbundseparator eine über die Dicke des Verbundseparators gradierte Konzentration an Stabilisatorkorn besitzen. Die «gradierte» Konzentration des angegebenen Materials verändert sich über den Querschnitt. Sofern nicht anders angegeben, bedeutet «gradiert» eine glatt ansteigende oder abfallende Konzentrationsänderungsgeschwindigkeit oder mehrere schrittartige Konzentrationsveränderungen. In axialer Richtung kann die Konzentration des Stabilisatorkorns gradiert sein, aber in mindestens einer Ausführungsform kann sich das Korn in einer bestimmten Richtung erstrecken und dann aufhören, wenn der Separator eine Grenze hat, deren andere Seite α -Aluminiumoxid ist.

[0059] Ausserdem soll sich die Mikrostruktur des Verbundseparators während der Verwendung nicht übermässig verändern oder abgebaut werden. Das Korn des Verbundes kann Korngrenzen aufweisen, welche Kornhohlräume begrenzen, die frei von der ternären oder binären Schmelze sind. In einer Ausführungsform können die mehreren Körner Korngrenzen haben, die Kornhohlräume definieren, welche frei von der ternären oder binären Schmelze sind. Solche Kornhohlräume bieten eine relativ höhere Natrium-Ionen-Leitfähigkeit.

[0060] Der Separator kann ein keramischer Verbund des Sauerstoff-Ionenleiters und des β - oder β'' -Aluminiumoxid sein. In einer anderen Ausführungsform ist der BASE-Separator ein Verbund aus β'' -Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid. Zirkoniumoxid hat gute Festigkeitseigenschaften und eine gute chemische Stabilität. Demzufolge kann der resultierende Separator mechanisch relativ fester, dauerhafter und zuverlässiger sein. Wegen der zugehörigen chemischen Stabilität und Festigkeit kann der Verbund-BASE-Separator die Zuverlässigkeit der elektrochemischen Zelle verbessern und kann die Verwendung eines dünnwandigeren Separators mit einem geringeren ionischen Widerstand ermöglichen und trotzdem einen geeigneten elektrischen Widerstand bieten. Eine dünnere Wand des Verbundseparators kann relativ mehr Festigkeit bieten und gleichzeitig eine geeignete ionische Leitfähigkeit besitzen.

[0061] In einer Ausführungsform kann der Separator ein rohrförmiges Behältnis sein, das mindestens eine Wand besitzt. Die Wand kann eine Dicke besitzen, wobei die ionische Leitfähigkeit und der Widerstand der Wand teilweise von deren Dicke abhängen. Eine geeignete Dicke kann weniger als 5 mm betragen. In einer Ausführungsform liegt die Dicke im Bereich von etwa 5 mm bis etwa 4 mm, von etwa 4 mm bis etwa 3 mm, von etwa 3 mm bis etwa 2 mm, von etwa 2 mm bis etwa 1.5 mm, von etwa 1.5 mm bis etwa 1.25 mm, von etwa 1.25 mm bis etwa 1.1 mm, von etwa 1.1 mm bis etwa 1 mm, von etwa 1 mm bis etwa 0.75 mm, von etwa 0.75 mm bis etwa 0.6 mm, von etwa 0.6 mm bis etwa 0.5 mm, von etwa 0.5 mm bis etwa 0.4 mm, von etwa 0.4 mm bis etwa 0.3 mm, oder weniger als etwa 0.3 mm.

[0062] In einer Ausführungsform kann mindestens eine Fläche des Separators mit einem Kationen-Facilitator versehen sein. Das Kationen-Facilitatormaterial kann zum Beispiel Selen enthalten. Mindestens eine Separatorfläche hat eine Flächenrauigkeit RMS im Bereich von über etwa 10 nm. In einer Ausführungsform liegt die Oberflächenrauigkeit RMS im Bereich von etwa 10 nm bis etwa 20 nm, von etwa 20 nm bis etwa 30 nm, von etwa 30 nm bis etwa 40 nm, von etwa 40 nm bis etwa 50 nm, von etwa 50 nm bis etwa 60 nm, von etwa 60 nm bis etwa 70 nm, von etwa 70 nm bis etwa 80 nm, von etwa 80 nm bis etwa 90 nm, von etwa 90 nm bis etwa 100 nm.

[0063] Der Separator kann mit einer Innenfläche des Gehäuses durch eine Siegelstruktur dicht abgeschlossen werden. Die Siegelstruktur kann eine glasige Zusammensetzung haben. Die Siegelstruktur ist so beschaffen, dass sie den Inhalt bei Temperaturen über etwa 100 °C gegen die Umgebung siegelt, d.h. dicht ein- bzw. abschliesst. In einer Ausführungsform liegt die Betriebstemperatur im Bereich von etwa 100 °C bis etwa 200 °C, von etwa 200 °C bis etwa 300 °C, von etwa 300 °C bis etwa 400 °C, von etwa 400 °C bis etwa 500 °C, von etwa 500 °C bis etwa 600 °C. Der Separator darf in Gegenwart von Halogen und dem anodischen Material weder flächig noch punktförmig angeätzt werden.

[0064] Geeignete glasartige Zusammensetzungen können ohne Beschränkung Phosphate, Silikate, Borate, Germanate, Vanadate, Zirkonate, Arsenate und deren verschiedene Formen wie beispielsweise Borsilikate, Aluminosilikate, Kalziumsilikate, binäre Alkalisilikate, Alkaliborate oder Kombinationen aus zwei oder mehreren hiervon enthalten. Alternativ können die Endteile des Separators α -Aluminiumoxid enthalten. Das α -Aluminiumoxid kann direkt an den Deckel gebunden sein, der die zweite Kammer schliesst. Geeignete Bindeverfahren umfassen die thermische Kompressionsbindung, die

Diffusionsbindung oder die Dünnschichtmetallisierung, wobei jede dieser Methoden in Verbindung mit Schweiß- oder Lötverfahren verwendet werden kann.

[0065] Das Produkt kann mehrere Stromkollektoren einschliesslich von Anodenstromkollektoren und Kathodenstromkollektoren besitzen. Der Anodenstromkollektor steht in elektrischer Verbindung mit der ersten Kammer, und der Kathodenstromkollektor steht in elektrischer Verbindung mit dem Inhalt der zweiten Kammer. Geeignete Materialien für den Anodenstromkollektor können Ti, Ni, Cu, Fe oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Stoffe enthalten. Andere geeignete Materialien für den Anodenstromkollektor können Stahl oder rostfreien Stahl umfassen. Weitere geeignete Materialien für den Anodenstromkollektor können Kohlenstoff umfassen. Der Stromkollektor kann plattiert oder beschichtet sein. Der Kathodenstromkollektor kann ein Draht, eine Platte oder ein Netz sein, das aus Pt, Pd, Au, Ni, Cu, C oder Ti gebildet ist. Die Stromkollektoren können eine Dicke von grösser als 1 mm haben. In einer Ausführungsform liegt die Dicke im Bereich von etwa 1 mm bis etwa 10 mm, von etwa 10 mm bis etwa 20 mm, von etwa 20 mm bis etwa 30 mm, von etwa 30 mm bis etwa 40 mm, oder von etwa 40 mm bis etwa 50 mm. Die gegebenenfalls vorhandene Verkleidung des Kollektors kann den Kollektor mit einer Dicke von grösser als 1 μm beschichten. In einer Ausführungsform ist die Beschichtungsdicke in einem Bereich von etwa 1 μm bis etwa 10 μm , von etwa 10 μm bis etwa 20 μm , von etwa 20 μm bis etwa 30 μm , von etwa 30 μm bis etwa 40 μm oder von etwa 40 μm bis etwa 50 μm .

[0066] Der Betrieb der Vorrichtung und die Funktion der elektrischen Zelle werden nachfolgend unter Bezug auf die Zeichnungen erläutert. In den Zeichnungen sind Ausführungsformen der Erfindung beschrieben, welche die Erfindung nicht beschränken.

[0067] In Fig. 1 ist eine Vorrichtung 100 gemäss einer Ausführungsform gezeigt. Die Vorrichtung 100 kann als elektrochemische Zelle für die Energieerzeugung verwendet werden. Die Vorrichtung besitzt ein Gehäuse 102. Das Gehäuse umfasst einen Separator 104, der eine Aussenfläche 106 und eine Innenfläche 108 besitzt. Die Aussenfläche definiert eine erste Kammer 110 und die Innenfläche definiert eine zweite Kammer 112. Die erste Kammer ist eine Anode, die Natrium enthält, und die zweite Kammer ist eine Kathode, die mehrere Salze enthält. Die erste Kammer steht durch den Separator mit der zweiten Kammer in ionischer Verbindung. Die erste Kammer und die zweite Kammer besitzen ferner einen Anodenstromkollektor 114 und einen Kathodenstromkollektor 116, um den von der elektrochemischen Zelle erzeugten Strom abzunehmen.

[0068] Die Vorrichtung kann eine elektrochemische Zelle sein. Die elektrochemische Zelle kann in entlademem Zustand zusammengebaut werden. Das Anlegen einer Spannung zwischen der Anode und der Kathode der elektrochemischen Zelle und eine Umkehrung der elektrochemischen Reaktion kann die elektrochemische Zelle laden. Während des Ladens wird Natriumchlorid in der Kathode durch das anliegende elektrische Potenzial unter Bildung von Natriumionen und Chlorid-Ionen zersetzt. Unter dem Einfluss des anliegenden elektrischen Potenzials fließen die Natriumionen durch den Separator und verbinden sich mit Elektronen aus dem externen Stromkreis zur Bildung der Natriumelektrode, und die Chlorid-Ionen reagieren mit dem Übergangsmetall im ersten Material unter Bildung von Metallchlorid, wobei Elektronen in den äusseren Stromkreis abgegeben werden. Während des Entladens fließen die Natriumionen unter Umkehrung der Reaktion wieder durch den Separator zurück und erzeugen Elektronen. Die Zellreaktion ist wie folgt:
 $2\text{NaCl} + \text{kathodisches Material} \rightarrow (\text{kathodisches Material}) \text{Cl}_2 + 2\text{Na}$.

[0069] In Fig. 2 sind mehrere Energiespeichervorrichtungen gezeigt (Fig. 2A bis 2J), um die verschiedenen Formmöglichkeiten zu erläutern. In den Fig. 2A bis 2J werden zur Bezeichnung gleicher Teile gleiche Bezugszahlen verwendet (wobei auf die gleiche Funktion Bezug genommen wird). Die Zusammenstellung 200 umfasst Energiespeichervorrichtungen mit einem länglichen Gehäuse 210, das eine Achse 220 definiert. Eine Innenfläche der Gehäusewand umschliesst ein Volumen. Das Volumen enthält eine Anode 230 und eine Kathode 240, die voneinander durch einen Separator 250 und einen Docht 260 getrennt sind. Der Docht ist auf einer Aussenfläche des Separators angeordnet und fliesst als flüssiges anodisches Material über die Separatorfläche zum Transport durch den Separator. Da der Separator ein geschlossener Raum ist, der an beiden Enden verkappt ist, befinden sich in dem Volumen effektiv zwei Kammern, nämlich eine innere Kammer und eine äussere Kammer.

[0070] Einige der Gestaltungen sind selbsterklärend; andere werden mehr im Einzelnen erläutert. Fig. 2C umfasst mehrere Separatoren, von denen jeder einen Docht und einen Stromkollektor besitzt. Die Fig. 2D bis 2E beziehen sich auf eine Erscheinung, bei welcher während des Verbrauchs des ersten Materials bei der Verwendung der Oberflächenbereich der Front des unverbrauchten Materials sich nicht merklich verändert. Dies unterscheidet sich beispielsweise von Fig. 2A, bei der der Oberflächenbereich der Reaktionsfront des ersten Materials kleiner wird, wenn der Anteil des ersten Materials (der einem Zylinder ähnlich ist) verbraucht wird.

[0071] Fig. 2 unterscheidet sich von den anderen dadurch, dass eine Anode 270 innerhalb und eine Kathode 272 ausserhalb eines Separators 274 liegen, mit einem Docht 276 an einer Innenfläche des Separators. Ähnlich der in Fig. 2C gezeigten Ausführungsform gibt es mehrere Separatoren. Das Gehäuse 290 kann aus einem chemisch beständigen Hochtemperaturmaterial hergestellt sein.

[0072] Für alle oben genannten, kann das erst kathodische Material auf einem geschäumten Träger abgelagert sein. In Fig. 2 kann das Trägermaterial ausserdem den Separator stützen. Eine solche Abstützung kann eine Beschädigung, die durch thermisches Zyklieren, Druckunterschiede und Vibrationen verursacht ist, minimieren oder ausschalten.

[0073] In Fig. 2J ist ein Separator mit zwei «Schenkeln» dargestellt, die im Querschnitt oval sind. Wegen der Perspektive nicht gezeigt ist eine integrale Verbindungsstruktur, die sich während des Betriebs oberhalb der «Schenkel» befinden würde. Die Gesamtstruktur kann ähnlich sein wie ein Paar Hosen. Bei einer geradzahlig Anzahl Separatoren verläuft die Achse nicht koaxial mit mindestens einem Separator.

[0074] Mehrere elektrochemische Zellen können zu einem Energiespeichersystem vereint sein. Die Zellen können in Reihe oder parallel unter Bildung eines Stapels vereint sein. Die Kennzahlen für Stärke und Leistung des Stapels können von solchen Faktoren wie der Stapelgrösse oder der Anzahl Zellen im Stapel abhängen. Andere Faktoren können auf Kriterien beruhen, die für den Endverwendungszweck spezifisch sind.

[0075] Verschiedene Ausführungsformen der Energiespeichervorrichtung können Energiemengen speichern, die im Bereich von etwa 0.1 kWh bis etwa 100 kWh liegen. Eine Ausführungsform der Energiespeichervorrichtung hat ein gewichtsbezogenes Energieverhältnis von grösser als 100 Watt-Stunde/kg und/oder ein volumenbezogenes Energieverhältnis von grösser als 160 Watt-Stunde/Liter. Eine andere Ausführungsform der Energiespeichervorrichtung hat einen spezifischen Leistungswert von grösser als 150 W/kg.

[0076] Geeignete Energiespeichervorrichtungen können ein applikationsspezifisches Kraft-zu-Leistungs-Verhältnis von unter 10 zu 1 haben. In einer Ausführungsform liegt das spezifische Kraft-zu-Leistungs-Verhältnis im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 2:1, von etwa 2:1 bis etwa 4:1, von etwa 4:1 bis etwa 6:1, von etwa 6:1 bis etwa 8:1 oder von etwa 8:1 bis etwa 10:1. Bei anderen Ausführungsformen liegt das spezifische Kraft-zu-Leistungs-Verhältnis im Bereich von etwa 1:1 bis etwa 1:2, von etwa 1:2 bis etwa 1:4, von etwa 1:4 bis etwa 1:6, von etwa 1:6 bis etwa 1:8 oder von etwa 1:8 bis etwa 1:10.

[0077] Zur Bildung einer Energiespeicheranlage können mehrere Zellen mit einer Steuerung verbunden werden. Die Steuerung kann eine elektrische Ladung auf ausgewählte Zellen in einem Zellenstapel als Antwort auf Feedback-Signale verteilen, welche die Zustände jeder der Zellen im Zellstapel anzeigen. Die Steuerung ist befähigt, ein Wiederaufwärmungsverfahren durchzuführen, bei dem eine Reihe von Heizelementen aufeinanderfolgend aktiviert wird, um einen eingefrorenen Teil der Energiespeichervorrichtung zu schmelzen. Bei einer anderen Ausführungsform kann die Steuerung eine elektrische Ladung so verteilen, dass bestimmte kathodische Materialien an bestimmten Orten innerhalb einzelner Zellen angesprochen werden.

[0078] Eine geeignete Steuerung kann eine derivative proportional-integrale Steuerung (PID-Steuerung) sein. Die Steuerung kann einen Wert aus einem Verfahren oder einer anderen Apparatur messen und mit einem Referenzwert-Einstellungspunkt vergleichen. Die Differenz (oder das «Fehler»-Signal) kann verwendet werden, um einen in den Prozess eingehenden Wert zu regeln, um den gemessenen Verfahrenswert wieder auf den gewünschten Einstellungswert zu bringen.

[0079] Sofern vorhanden, hält eine Wärmesteuerungseinrichtung die Temperatur der Energiespeichervorrichtung. Die Wärmesteuerungseinrichtung kann die Energiespeichervorrichtung erwärmen, wenn diese zu kalt ist, oder kühlen, wenn sie zu warm ist. Das Wärmesteuerungssystem umfasst ein Auftauprofil, das einen Mindestwärmewert in der ersten und zweiten Kammer einhält, um ein Einfrieren der Zellreagenzien zu vermeiden.

[0080] Eine Energiespeicheranlage kann eine zweite Energiespeichervorrichtung umfassen, welche sich von der ersten Energiespeichervorrichtung unterscheidet. Diese duale Energiespeicheranlage kann auf ein Verhältnis von Kraft zu Leistung dadurch ansprechen, dass eine erste Energiespeichervorrichtung für die effiziente Energiespeicherung ist und eine zweite Energiespeichervorrichtung für die Energieabgabe optimiert ist. Die Anlage kann von jeder der beiden Speichervorrichtungen Energie nach Bedarf abnehmen und jede der beiden Energiespeichervorrichtungen nach Bedarf wieder laden.

[0081] Geeignete sekundäre Energiespeichervorrichtungen für die Anlage umfassen eine primäre Batterie, eine sekundäre Batterie, eine Brennstoffzelle oder einen Super-Kondensator (engl: ultracapacitor). Eine geeignete sekundäre Batterie kann eine Lithium-Batterie, Lithiumionen-Batterie, Lithium-Polymer-Batterie oder eine Nickel-Metallhydrid-Batterie sein.

Beispiele

[0082] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung lediglich erläutern und sind nicht als die Ansprüche beschränkend auszulegen. Sofern nicht anders ausgeführt, sind alle Komponenten kommerziell von üblichen Chemikalienlieferanten wie Alphas Aesar, Inc. (Ward Hill, Massachusetts), Spectrum Chemical Mfg. Corp. (Gardena, Californien) und dergleichen, erhältlich.

Beispiel 1 – Herstellung der Elektrode

[0083] Mehrere metallbeschichtete Elektroden aus Kohlenstoffschaum mit Abmessungen von 1.25 cm × 1.25 cm und einer Dicke von 2 mm werden durch galvanische Beschichtung des Kohlenstoffschaumes mit einer Kupferschicht oder einer Nickelschicht, je nach den Anforderungen, versehen. Der Kohlenstoffschaum ist von der Firma ERG Materials und Aerospace Corp. (Oakland, Californien) erhältlich. Die Schaumstoffelektroden haben ein kohlenstoffhaltiges Skelett aus vernetztem glasartigem Kohlenstoffschaum (RVC). Die Porendichte des Kohlenstoffschaumes beträgt 100 Poren pro 25.4 mm (PPI), und der Porendurchmesser beträgt durchschnittlich etwa 100 µm.

[0084] Die galvanische Beschichtung wird je nach Anforderung in einer wässrigen Kupfer- oder Nickellösung durchgeführt. Durch die Beschichtung wird der Kohlenstoffschaum zur Bildung der vorbereiteten metallbeschichteten porösen Elektro-

densubstrate verkapselt. Mehrere nickelbeschichtete poröse Elektroden werden ausserdem in eine Zinklösung getaucht, um auf der Nickelschicht metallisches Zink abzuscheiden.

[0085] Die fertigen metallbeschichteten Kohlenstoffschaumelektroden werden untersucht und ausgemessen. Die Oberfläche der mit Kupfer beschichteten Elektrodensubstrate erscheint bei 200-facher Vergrößerung unter einem optischen Mikroskop glatt und glänzend. Die effektive Kupferdichte beträgt etwa 0.01 g/cm^3 . Die Oberfläche der mit Nickel beschichteten Elektrodensubstrate erscheint bei 200-facher Vergrößerung unter einem optischen Mikroskop glatt und glänzend. Die effektive Nickeldichte beträgt 0.01 g/cm^3 . Die Oberfläche der mit Zink beschichteten Nickelelektrodensubstrate erscheint bei 200-facher Vergrößerung unter einem optischen Mikroskop stumpf und nodular. Die effektive Zinkdichte beträgt 0.49 g/cm^3 . Das auf der Nickelelektrode abgeschiedene metallische Zink hat eine Dicke von etwa $0.2 \mu\text{m}$ und die Arbeitselektrode hat eine rechteckige Querschnittsdicke von 1.5 cm und eine Tiefe von 2 mm .

Beispiel 2 – Herstellung eines Separators

[0086] Es werden mehrere Separatoren hergestellt, und zwar zwei Gruppen von Separatoren mit jeweils unterschiedlichem Stabilisatorphasentyp. Die beiden unterschiedlichen Zirkoniumoxid-Phasentypen enthalten (i) $8 \text{ Mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ Zirkoniumoxid mit stabilisierter kubischer Phase (8 YSZ), und (ii) $4.5 \text{ Mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ Zirkoniumoxid mit stabilisierter tetragonaler und kubischer Phase (4.5YSZ).

[0087] Die unter Verwendung des stabilisierten Zirkoniumoxides hergestellten Separatoren werden zu Dreitypenscheiben geformt. Die Dreitypenscheiben umfassen zwei Typen (i) und einen Typ (ii). Die drei Probensätze sind durch folgende Zusammensetzungen charakterisiert: (a) $50 \text{ Vol}\% \alpha\text{-Aluminiumoxid} + 50 \text{ Vol}\% 8\text{YSZ}$, (b) $70 \text{ Vol}\% \alpha\text{-Aluminiumoxid} + 30 \text{ Vol}\% 8\text{YSZ}$ und (c) $50 \text{ Vol}\% \alpha\text{-Aluminiumoxid} + 50 \text{ Vol}\% 4.5\text{YSZ}$. Scheibenförmige Proben mit Dicken von 2.5 mm aus den Zusammensetzungen (a), (b) und (c) werden unter Verwendung entsprechender Pulvermischungen, Formpressen, folgendem isostatischem Verpressen und nachfolgenden Sintern an der Luft bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Pulvermischung hat eine Zusammensetzung von $8.85 \text{ Gew}\% \text{ Na}_2\text{O}_2$, $0.75 \text{ Gew}\% \text{ Li}_2\text{O}$ und $90.45 \text{ Gew}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Die verpressten Scheiben werden zwei Stunden bei $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung von Natrium- β'' -Aluminiumoxid gegläht und dienen als Quelle für Natrium- und Lithiumoxid während der Reaktion. Die Proben werden 2 bis etwa 16 Stunden bei $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Die Proben werden quer zerschnitten, und die Dicke des gebildeten Natrium- β'' -Aluminiumoxids wird gemessen.

[0088] Eine Probe der Zusammensetzung (a) wird ausserdem während einer längeren Zeit (32 Stunden) bei $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ einer Wärmebehandlung unterzogen, um sicherzustellen, dass die Umwandlung in Na- β -Aluminiumoxid durchgängig ist. Die Leitfähigkeit (σ) wurde in einem Bereich von etwa $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Aktivierungsenergie wurde mit etwa 15.7 kJ/Mol bestimmt. Die Leitfähigkeit bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $0.0455 \text{ Siemens/cm (S/cm)}$ (Widerstand von $22 \Omega\text{cm}$). Diese Probe enthält $50 \text{ Vol}\% \text{ Zirkoniumoxid}$. Die Korngrösse des Na- β -Aluminiumoxids betrug wenige μm . Die gemessene Leitfähigkeit stimmt mit Werten überein, die für Na- β -Aluminiumoxid mit feinkörniger Struktur berichtet wurden.

Beispiel 3 – Herstellung einer Testzelle und Prüfung derselben

[0089] Die Zellenkonfiguration für den Test von Beispiel 3 ist im Wesentlichen gleich wie die in Fig. 1 gezeigte schematische Konfiguration. Ein zylindrisch geformtes Separator-Verbundrohr wird nach dem Verfahren von Beispiel 2 unter Verwendung der Zusammensetzung (a) hergestellt. Die Zylinderabmessungen betragen 228 mm Länge, 36 mm Innendurchmesser und 38 mm Aussendurchmesser. Das Separator-Verbundrohr wird unter Verglasung mit einem Kragen aus α -Aluminiumoxid verschlossen. Diese Anordnung wird in eine Büchse aus rostfreiem Stahl gebracht. Die Abmessungen der Büchse betragen etwa $38 \text{ mm} \times 38 \text{ mm} \times 230 \text{ mm}$. Der Verbundseparator enthält 50 g Cu , 22 g NaCl und 25 g NaAlCl_4 . Ausserdem werden 11 g vernetzter glasförmiger Kohlenstoff zur Kathode gegeben, um ein Absetzen von CuCl zwischen Ladung und Entladung zu vermeiden. Die Zelle ist mit einer elektrischen Heizung umgeben. Während des Betriebs wird die Zelle auf eine Arbeitstemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dann wird die Zelle mit einer Stromstärke von 4 A und 12 A geladen und entladen. Nach einigen Zyklen aus Ladung und Entladung wird die Zelle abgeschaltet, abgekühlt und untersucht. Die mikrographische Prüfung der Körner des Separators zeigt kein Eindringen von Kupfer in die Zwischenräume.

[0090] Die Stromkollektoren für die Arbeitselektroden und für die sekundären Elektroden sind rechteckige Blätter aus Titan mit gleicher Querschnittsform und -fläche wie die Elektroden auf Schaumbasis. Die Blätter sind durch Punktschweissung mit 1-mm-Titandrähten versehen. Mehrere Stücke aus Borsilikat-Glasfaser-Filtervliesmedium (Whatman GF/C) werden bis zu einer Dicke von 0.15 cm gestapelt. Auf die Rückseite der Ti-Blätter wird zusätzliches Glasfiltermedium gebracht. Durch Biegen eines Stücks aus 1 mm Titandraht zu einem «W» wird eine Feder gebildet. Diese Feder drückt auf die Rückseite der Titanblätter, um die gesamte Anordnung schwach zu komprimieren. Das zusätzliche Glasmedium auf den Rückseiten der Blätter bietet eine elektrische Isolierung, sodass die Feder keine elektrische Verbindung zwischen den beiden Elektroden bildet.

[0091] Die Verbindungsdrähte der drei Elektroden verlaufen durch einen konischen PTFE-Stopfen, der in den Mittelhals des Kolbens passt. Die feuchtigkeitsempfindliche Natriumelektrode wird unter Verwendung mit Stickstoff gespülter, trockener Glove Bags als Letzte angeschlossen. Die Drähte werden so angeordnet, dass die Schaumelektroden vollständig in das geschmolzene Salz eingetaucht sind. Die Natrium-Bezugselektrode befindet sich neben, aber ausserhalb der Elektrodenanordnung aus Arbeitselektrode und Sekundärelektrode.

[0092] Die aussenliegenden Drahtenden werden mit einem Computer-gestützten Galvanostat (PARSTAT 2273), erhältlich von AMETEK Princeton Applied Research (Oak Ridge, TN), verbunden, und es werden die Konstantstromdaten gemessen. Die Arbeitselektrode wird zunächst während 3600 Sekunden bei 100 mA oxidiert und dann 900 Sekunden bei 400 mA reduziert. Die Spannung gegenüber Na bei offenem Stromkreis wird mit 2.077 V gemessen. Die Ladungsspannung beträgt 2.17 V und die Entladungsspannung 2.02 V. Wenn das gesamte Zn von dem mit Ni beschichteten Schaum erschöpft ist, beträgt die Spannung bei geöffnetem Stromkreis 2.58 V.

Beispiel 4 – Herstellung einer Test-Energiespeichervorrichtung

[0093] Eine Energiespeichervorrichtung wird unter Verwendung eines β'' -Aluminiumoxidrohres und eines Kupferrohres gebildet. Das β'' -Aluminiumoxidrohr hat einen Innendurchmesser von 6.5 mm, einen Aussendurchmesser von 8.6 mm und eine Gesamtlänge von 68 mm. Das Kupferrohr ist so bemessen und geformt, dass es das β'' -Aluminiumoxidrohr aufnimmt. Das Kupferrohr hat einen Innendurchmesser von 12.7 mm. Das β'' -Aluminiumoxidrohr wird in dem Kupferrohr angeordnet. Zusätzlich zu dem Kupferrohr werden 1.2 g Natriumchlorid und 3.4 g $\text{AlCl}_3\text{:NaCl}$ -Elektrolyt in den Raum zwischen der Innenfläche des β'' -Aluminiumoxidrohres und der Aussenfläche des Kupferrohres gebracht. In das Innere des β'' -Aluminiumoxidrohres werden 0.2 g Natrium in Kontakt mit einem Nickeldraht mit 1 mm Durchmesser (als Stromkollektor) angeordnet.

[0094] Der Energiespeichervorrichtungskörper und der Nickelstromkollektor im Innern des β'' -Aluminiumoxidrohres werden mit einem PAR Potentiostat/Galvanostat, Modell 2273, verbunden. Eine elektrische Heizung umgibt die Energiespeichervorrichtung. Während des Testens wird die Heizung (und nachfolgend die Energiespeichervorrichtung) auf die Betriebstemperatur von 300 °C erhitzt.

[0095] Nach dem ersten Ladungszyklus mit einer Stromstärke von 0.025 A bis zu einer Gesamtladung von 1360 Coulomb wird die Energiespeichervorrichtung geladen und 140 Mal bei einer Stromstärke von 0.5 A (61.8 mA/cm²) entladen. Die Ladung beträgt 500 Coulomb pro Zyklus. Die Spannung zwischen den Ausgängen der Batterie wird beim Zyklieren zwischen etwa 2 V und 3.2 V oszilliert. In Fig. 3 sind die Polarisationskurven dargestellt. Es werden die Entladungskurven (300, 304, 308, 312) und die Ladungskurven (302, 306, 310, 314) für jeweils 10 Zyklen, 50 Zyklen, 90 Zyklen bzw. 120 Zyklen dargestellt. Es wird kein Anstieg des Zellwiderstandes beobachtet.

Beispiel 5 – Herstellung einer Test-Energiespeichervorrichtung

[0096] Es werden zwei Energiespeichervorrichtungen hergestellt, von denen jede ein kommerziell erhältliches zylindrisches β'' -Aluminiumoxidrohr enthält. Diese Rohre enthalten keinen Stabilisator, und bei jedem Rohr befindet sich Natriumaluminat zwischen den Körnern, und die Körner haben eine erhebliche Grösse. Jedes Rohr hat einen Innendurchmesser von 36 mm, einen Aussendurchmesser von 38 mm und eine Gesamtlänge von 228 mm. Eine Nickelfolie wird thermisch unter Druck mit einem Kragen aus α -Aluminiumoxid verbunden. Das β'' -Aluminiumoxidrohr wird durch Verschmelzen mit dem mit Folie beschichtetem Kragen aus α -Aluminiumoxid zur Bildung einer Anordnung versiegelt. Diese Anordnung wird in das Innere eines rechteckigen Gehäuses aus rostfreiem Stahl mit Abmessungen von ungefähr 38 mm × 38 mm × 230 mm gebracht. Die Anordnung wird mit dem Gehäuse verschweisst, um eine dichte Versiegelung zu bilden. Die Nickelfolie und der Kragen aus α -Aluminiumoxid begrenzen eine Öffnung in der Anordnung. Das β'' -Aluminiumoxidrohr wird mit kathodischem Material und anderem Material durch die Öffnung gefüllt. Das Innere des β'' -Aluminiumoxidrohres wird mit 100 g Kupfer, 44 g Natriumchlorid, 1 g Aluminium und 48 g Elektrolyt in Form von NaAlCl_4 gefüllt. In die Mitte des β'' -Aluminiumoxidrohres wird ein Nickelstab in Kontakt mit dem anodischen Material und zur Funktion als Stromkollektor angeordnet. Die Öffnung wird mit einer Metallkappe abgedeckt. Die Kappe wird mit dem Kragen verschweisst, sodass eine vollständig abgedichtete Zelle entsteht. Die theoretische Kapazität dieser Zelle beträgt 20.18 Amperestunden. Die Energiespeichervorrichtung ist von einer elektrischen Heizung umgeben. Durch Einschalten der Heizung wird die Temperatur des Gehäuses auf eine Betriebstemperatur von etwa 350 °C gebracht. Nach dem ersten Ladungszyklus bei einem niedrigen Strom mit einer Stärke von 2.0 A bis zu einer Gesamtladung von 17.95 Amperestunden (64 620 Coulomb), wird die Energiespeichervorrichtung mit einem Strom von 2 bzw. 4 A geladen bzw. entladen (das Äquivalent von 6 A bzw. 12 A für eine vollständige Zelle). Die Leistung der Energiespeichervorrichtung ist in Fig. 4 dargestellt.

[0097] Die Spannung der beiden Energiespeichervorrichtungen ist ähnlich und verläuft während des Entladungszyklus flach. Die Kapazität dieser Zellen hängt von der Temperatur ab: bei 300 °C führt das Äquivalent einer Entladung mit 2 A zu 2.25 Amperestunden und bei 380 °C führt eine 2 A Entladung zu 8.75 Amperestunden.

[0098] Fig. 5 zeigt ein Vergleich des Widerstands dieser Testzellen während des Ladens im Vergleich zu einer Standard Na/NiCl_2 -Zelle. Wie dargestellt, haben die Testzellen einen relativ niedrigeren Widerstand und eine niedrigere Widerstandszunahme gegenüber den geladenen Amperestunden. Nach nur wenigen Zyklen zeigte jedes β'' -Aluminiumoxidrohr Risse. Das Kupfer wandert bis etwa ein Drittel des Abstandes durch die Wand des β'' -Aluminiumoxidrohres.

Beispiel 6 – Herstellung einer Test-Energiespeichervorrichtung

[0099] Eine Energiespeichervorrichtung wird in gleicher Weise wie die Energiespeichervorrichtung von Beispiel 5 mit der Abänderung hergestellt, dass 11 g Kohlenstoff zum kathodischen Material zugegeben werden. Der Kohlenstoff verhindert das Absetzen von CuCl während des Betriebslademodus und des Betriebsentlademodus. Die Energiespeichervorrichtung

ist mit einer elektrischen Heizung umgeben. Die Heizung wird so betrieben, dass die Energiespeichervorrichtung auf eine Betriebstemperatur von 300 °C aufgeheizt wird.

[0100] Nach dem ersten Ladungszyklus mit konstanter Spannung bei einer Stromstärke von 3 bis 15 A bis zu einer Gesamtladung von 10 Amperestunden wird die Energiespeichervorrichtung mit einem Strom von 4 A bzw. 12 A geladen und entladen. Das Ladungsverhalten dieser Zelle ist etwa gleich dem Ladungsverhalten der Energiespeichervorrichtungen von Beispiel 4. Auch die Entladespannung ist etwa gleich. Ein Unterschied gegenüber den Energiespeichervorrichtungen von Beispiel 4 ist, dass die Verwendung des CuCl beim Entladen höher, nämlich 85% gegenüber ungefähr durchschnittlich 50% bei den Vorrichtungen in Beispiel 4. Nach nur wenigen Zyklen ging das Separatorrohr zu Bruch. Das Kupfer migriert bis etwa zu einem 1/3 des Abstandes durch die Wand des β'' -Aluminiumoxidrohres.

Beispiel 7 – Herstellung einer Test-Energiespeichervorrichtung

[0101] Es wird eine Energiespeichervorrichtung in gleicher Weise wie in Beispiel 6 mit der Änderung hergestellt, dass ein anderes β'' -Aluminiumoxidrohr verwendet wird. Das β'' -Aluminiumoxidrohr in diesem Beispiel wird durch ein Imprägnierverfahren in Dampfphase hergestellt. Das β'' -Aluminiumoxidrohr enthält gegenüber den in den Beispielen 5 und 6 verwendeten Rohren weniger Natriumaluminat in den Korn-Interstizialphasen. Die Leistung der Energiespeichervorrichtung dieses Beispiels ist ähnlich der Energiespeichervorrichtung von Beispiel 6. Ein Unterschied besteht darin, dass Kupfer nicht in die Wand des β'' -Aluminiumoxidrohres eindringt oder einwandert.

[0102] Die hier beschriebenen Ausführungsformen können Beispiele für Zusammensetzungen, Strukturen, Systeme und Methoden sein, die Elemente entsprechend den Elementen der in den Ansprüchen definierten Erfindung darstellen. Diese Beschreibung kann Fachleute dazu befähigen, Ausführungsformen mit alternativen Elementen herzustellen und zu verwenden, die den Elementen der in den Ansprüchen umschriebenen Erfindung entsprechen. Der Erfindungsgedanke umfasst daher Zusammensetzungen, Strukturen, Systeme und Methoden, die sich von dem Wortlaut der Ansprüche nicht unterscheiden, und ausserdem andere Strukturen, Systeme und Methoden mit unwesentlichen Unterschieden gegenüber dem Wortlaut der Ansprüche. Während nur bestimmte Merkmale und Ausführungsformen hier erläutert und beschrieben wurden, sind für Fachleute viele Modifikationen und Änderungen ersichtlich. Die nachfolgenden Ansprüche umfassen alle derartigen Modifikationen und Änderungen.

Patentansprüche

1. Energiespeichervorrichtung umfassend:
 - ein Kupfer enthaltendes kathodisches Material und
 - einen Separator in elektrischer Verbindung mit dem kathodischen Material, wobei der Separator eine erste Fläche, die mindestens einen Teil einer ersten Kammer begrenzt, und eine zweite Fläche besitzt, die eine zweite Kammer definiert, wobei die erste Kammer durch den Separator in ionischer Verbindung mit der zweiten Kammer steht und der Separator mindestens eines der nachfolgenden Merkmale aufweist:
 - der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Seltenerdmetalloxid, oder
 - der Separator ist ein Verbund aus Aluminiumoxid und einem Übergangsmetalloxid, oder der Separator enthält eine Körnung, wobei die Körner Korngrenzen definieren, die Kornhöhlräume definieren und die durch die Korngrenzen definierten Kornhöhlräume vor der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von Natriumaluminat sind oder nach der ersten elektrischen Ladung der Energiespeichervorrichtung frei von kathodischem Material sind, oder der Separator umfasst eine kontinuierliche Phase aus einem Alkalimetallionenleiter und eine kontinuierliche Phase aus einem keramischen Sauerstoffionenkonduktor.
2. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei die erste Kammer von der zweiten Kammer elektronisch isolierbar ist.
3. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei die zweite Kammer in der ersten Kammer angeordnet ist.
4. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei die zweite Kammer länglich ist und eine Achse definiert.
5. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 4, wobei die erste Kammer coaxial zu der Achse angeordnet ist.
6. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Separator annähernd planar ist.
7. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 6, wobei der Separator flach oder gewellt ist.
8. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 6, wobei der Separator gewölbt oder genoppt ist.
9. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 4, wobei der Separator senkrecht zur Achse ein Querschnittsprofil hat, das die Form eines Kreises, eines Dreiecks, eines Rechtecks, eines Kreuzes oder eines Sterns besitzt.
10. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Separator ein Alkalimetallionenleiter ist und mindestens eines der folgenden enthält: Alkalimetall- β -Aluminiumoxid, Alkalimetall- β'' -Aluminiumoxid, Alkalimetall- β -gallat oder Alkalimetall- β'' -gallat enthält.
11. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 10, worin bei dem Separator die Phase des Alkalimetallionenleiters frei von einer durch Sintern gebildeten Korngrenzenflüssigphase ist.

CH 704 630 B1

12. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Separator ein oder mehrere Metalloxide gewählt aus der Gruppe bestehend aus Zirconiumoxid, Yttriumoxid, Hafniumoxid, Ceroxid und Thoriumoxid enthält.
13. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 12, wobei das Metalloxid in einem Anteil von weniger als 10 Gew.% vorhanden ist.
14. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 12, wobei der Separator ein mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirconiumoxid oder ein mit Scandiumoxid gedoptes Zirconiumoxid enthält.
15. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei der Separator ein oder mehrere stabilisierte Metalloxide, gewählt aus der Gruppe bestehend aus: mit Seltenerdmetalloxid gedoptem Zirconiumoxid, mit Seltenerdmetalloxid gedoptem Ceroxid und mit Erdalkalimetalloxid gedoptem Ceroxid, enthält.
16. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei das kathodische Material ausserdem Aluminium oder Zink enthält.
17. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, worin das kathodische Material ausserdem ein oder mehrere Metalle gewählt aus der Gruppe bestehend aus: Nickel, Chrom und Eisen enthält.
18. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, wobei das kathodische Material im Wesentlichen aus Kupfer besteht.
19. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, das ausserdem ein in der ersten Kammer angeordnetes anodisches Material enthält.
20. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 19, worin das anodische Material ein oder mehrere Metalle, gewählt aus der Gruppe bestehend aus: Natrium, Lithium, Kalium und Calcium, enthält.
21. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 20, worin das anodische Material ausserdem Aluminium enthält.
22. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, worin das kathodische Material ein oder mehrere Halogenide, gewählt aus der Gruppe bestehend aus: Chlor, Fluor, Brom und Iod, enthält.
23. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, worin das kathodische Material ausserdem einen Hilfselektrolyten enthält, der bei einer Betriebstemperatur, die im Bereich von über 150 °C liegt, geschmolzen ist.
24. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 23, worin der geschmolzene Hilfselektrolyt eine ternäre Schmelze enthält.
25. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 24, worin die ternäre Schmelze NaCl:AlCl₃:CuCl enthält.
26. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 23, worin der Hilfselektrolyt Schwefel oder Phosphor enthält.
27. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, die ausserdem einen Kationenfacilitator enthält, der auf mindestens einer Fläche des Separators angeordnet ist.
28. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 27, worin das Kationenfacilitatormaterial Selen enthält.
29. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, worin mindestens eine Separatorfläche einen Flächenrauigkeitswert (RMS) im Bereich von 10 nm bis 100 µm besitzt.
30. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, worin der Separator durch eine Dichtungsstruktur dicht mit einer anderen Struktur verbunden ist, die eine glasige Zusammensetzung enthält.
31. Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 30, wobei die Dichtungsstruktur betriebsfähig ist, um eine Dichtung zwischen mindestens dem kathodischen Material und der Umgebung bei einer Temperatur im Bereich von 100 °C bis 600 °C zu ergeben und gegebenenfalls in Gegenwart eines Halogens keine Ätzung oder keinen Lochfrass verursacht.
32. Energiespeicheranlage, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Energiespeichervorrichtung gemäss Anspruch 1 umfasst.
33. Energiespeicheranlage nach Anspruch 32, worin die Energiespeicheranlage eine Energiemenge von grösser als 10 Kilowattstunden zu speichern befähigt ist.
34. Energiespeicheranlage nach Anspruch 32, bei welcher die Energiespeicheranlage einen gewichtsbezogenen Energiewert von über 100 Wattstunden/Kilogramm und einen volumenbezogenen Energiewert von über 160 Wattstunden/Liter aufweist.
35. Energiespeicheranlage nach Anspruch 32, bei der die Energiespeicheranlage eine spezifische Leistungsbewertung von über 150 Watt/Kilogramm hat.
36. Energiespeicheranlage nach Anspruch 32, bei der die Energiespeicheranlage ein Leistungs-Energie-Verhältnis von weniger als 1:1 hat.
37. Verfahren zum Betrieb einer Energiespeichervorrichtung nach Anspruch 1, umfassend:
das Transportieren von Natriumionen zwischen der ersten Kammer und der zweiten Kammer durch den Separator und Sperren der Infiltration von Kupfer in die Kornhohlräume während des Natriumionentransportes.

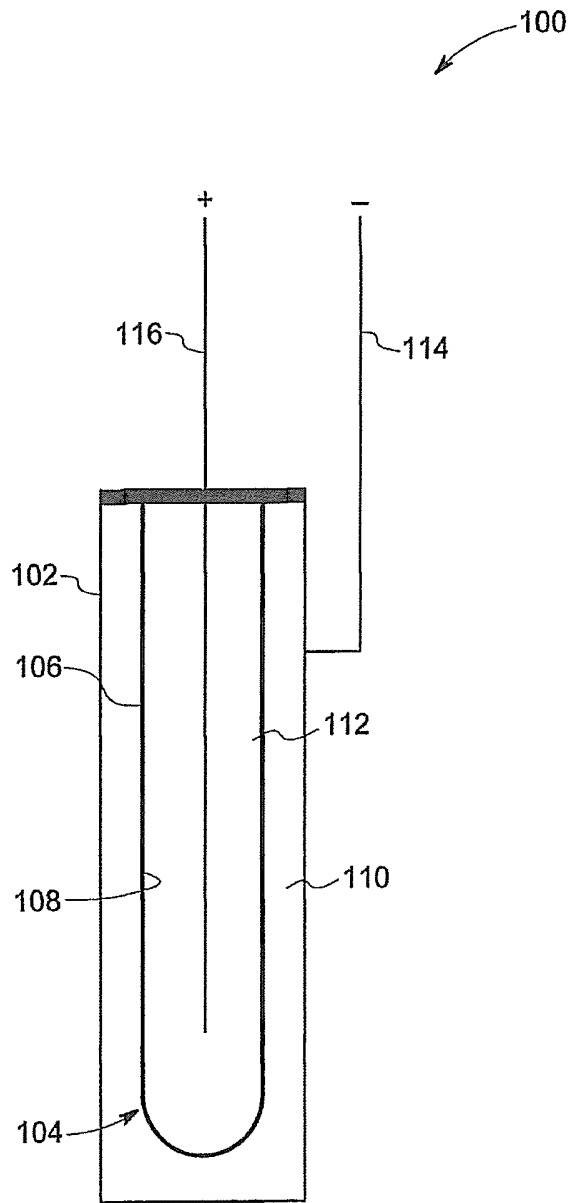


FIG. 1

200 ↘

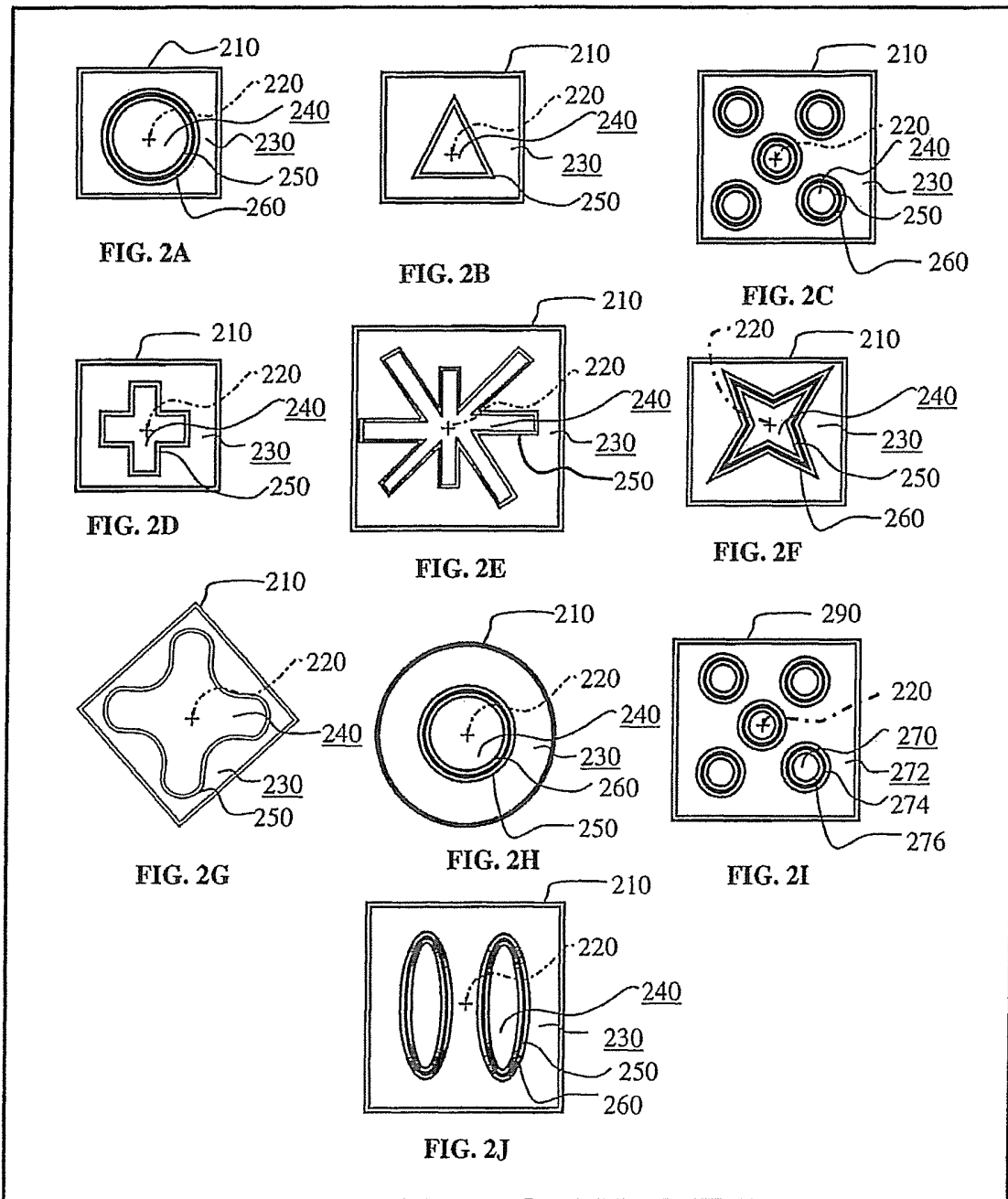


FIG. 2

Ladungs-/Entladungszyklen

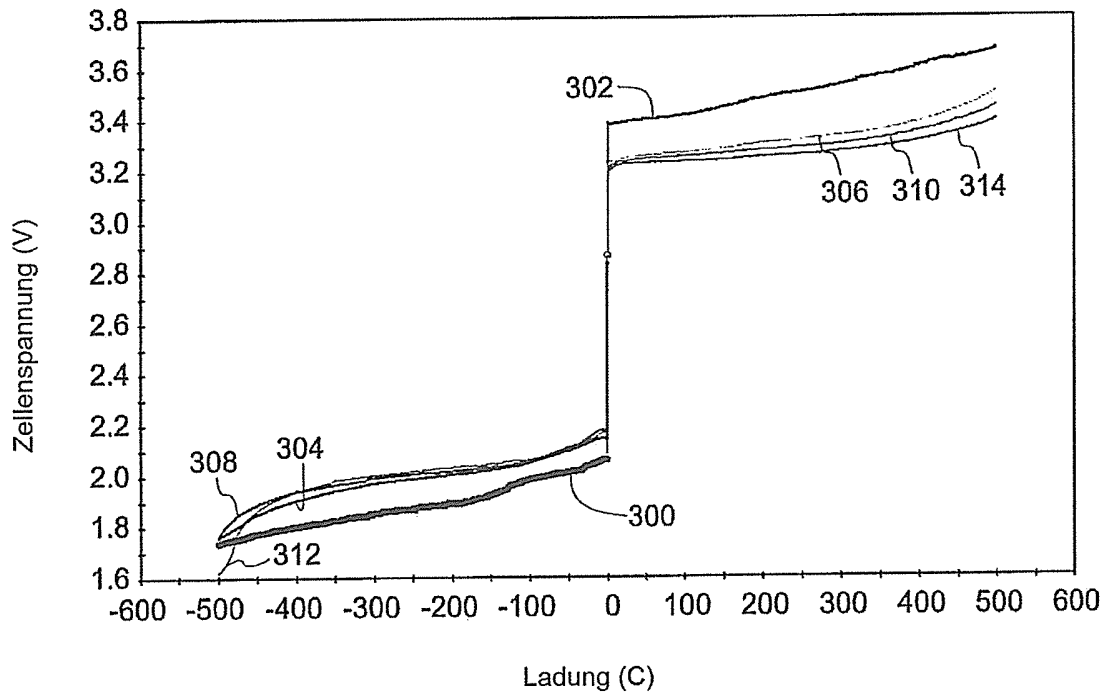


FIG. 3

Entladungskurven

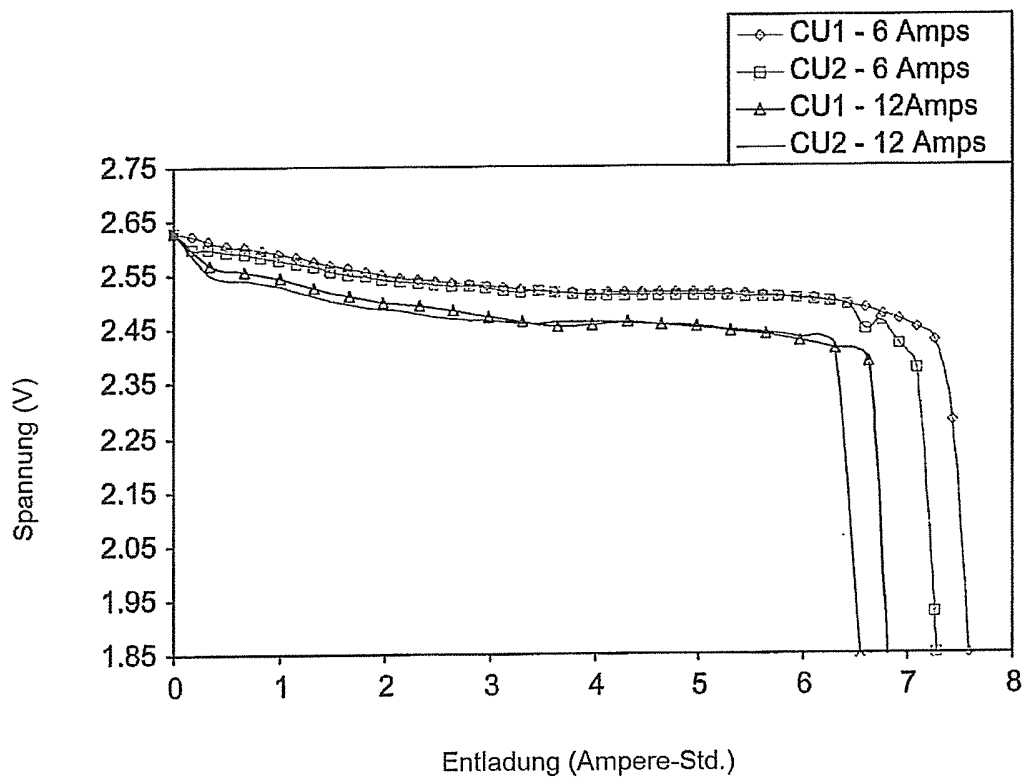


FIG. 4

Zellenwiderstand

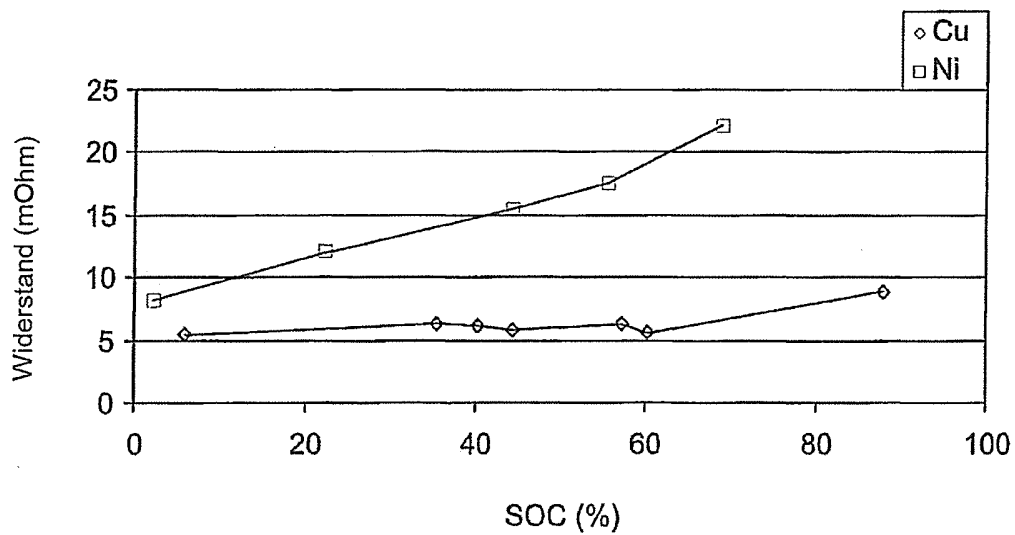


FIG. 5