

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6370291号
(P6370291)

(45) 発行日 平成30年8月8日(2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日(2018.7.20)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 10/39 (2006.01) HO 1 M 10/39 Z
 HO 1 M 10/39 A

請求項の数 19 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-516589 (P2015-516589)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年6月11日 (2013.6.11)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア
(65) 公表番号	特表2015-519714 (P2015-519714A)		BASF SE
(43) 公表日	平成27年7月9日 (2015.7.9)		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ イヒスハーフェン・アム・ライン カール -ボッシュ-シュトラッセ 38
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/062034		Carl-Bosch-Strasse
(87) 国際公開番号	W02013/186213		38, 67056 Ludwigsha fen am Rhein, Germa ny
(87) 国際公開日	平成25年12月19日 (2013.12.19)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成28年6月8日 (2016.6.8)		弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(31) 優先権主張番号	12171490.1		
(32) 優先日	平成24年6月11日 (2012.6.11)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	61/657,915		
(32) 優先日	平成24年6月11日 (2012.6.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極ユニット、電気的なエネルギーを蓄積する装置及び電解セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質(3)と多孔性の電極(7)とを備えている、電気化学的な装置のための電極ユニットであって、

前記固体電解質(3)によって、カソード材料のための空間とアノード材料のための空間が離隔されており、

前記多孔性の電極(7)は面状に前記固体電解質(3)を取り囲んでこれと接続されており、

前記固体電解質(3)の内側の前記アノード材料のための空間にはディスプレイサ(23)が收容されており、前記固体電解質(3)と前記ディスプレイサ(23)との間の間隙(67)内に前記アノード材料が存在している、電極ユニットにおいて、

前記ディスプレイサ(23)は、ステンレス鋼又はグラファイトから成る外側被覆体(62)と、前記外側被覆体(62)の内側に配置された非鉄金属から成るコア(64)とを含んでおり、

前記非鉄金属は、前記ステンレス鋼が熱可塑性に変形する温度よりも低い温度で熱可塑性に変形し、

前記ディスプレイサ(23)を製造するために、前記固体電解質(3)の内側に挿入された前記外側被覆体(62)の内側に、前記非鉄金属が圧力が加えられて挿入され、及び、前記非鉄金属が前記固体電解質(3)及び前記外側被覆体(62)と共に、それらが可塑性に変形するが、しかしながら融液状態にはならない温度に加熱され、これによって前

10

20

記外側被覆体(62)が前記固体電解質(3)に押し付けられ、冷却時に、前記非鉄金属の収縮により、前記固体電解質(3)と前記外側被覆体(62)との間に前記間隙(67)が生じる、
ことを特徴とする、電極ユニット。

【請求項2】

前記外側被覆体は底部(69)を有しており、

上方に向かって湾曲されている縁部(68)を有する前記底部(69)が円筒状に湾曲された金属シート(61)を取り囲んでいるか、又は、前記底部(69)が前記円筒状に湾曲された金属シート(61)によって取り囲まれ、それにより、前記底部(69)は、前記ディスプレーサ(23)の製造時に前記外側被覆体に対して可動となる、請求項1に記載の電極ユニット。

10

【請求項3】

前記ディスプレーサ(23)は中空体として構成されており、ステンレス鋼から成る内側被覆体(63)及び外側被覆体(62)と、それらの被覆体の間に設けられている、非鉄金属から成るコア(64)とを有している、請求項1又は2に記載の電極ユニット。

【請求項4】

前記非鉄金属は亜鉛、アルミニウム又はそれらの金属の内の少なくとも一つを含む合金である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項5】

ステンレス鋼又はグラファイトから成る前記外側被覆体(62)はフレキシブルホイールであるか、又は、前記外側被覆体(62)は、軸方向において縁部が重ね合わされている、前記円筒状に湾曲された金属シート(61)を有する、請求項2に記載の電極ユニット。

20

【請求項6】

前記ディスプレーサ(23)には、導電性改善のための、前記ディスプレーサ(23)よりも導電性の良好な電流伝導のための手段(39)が取り付けられている、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項7】

前記電流伝導のための手段(39)は、導電性の良好な材料から成るコア(43)を備えている、両側が閉じられたステンレス鋼管(41)を有し、且つ、前記ディスプレーサ(23)の凹部(37)に配置されているか、又は、

30

前記電流伝導のための手段は、導電性が良好な材料から成るコーティング部を前記ディスプレーサ(23)の内側面に有している、請求項6に記載の電極ユニット。

【請求項8】

導電性の良好な材料から成るコア(43)を備えており、且つ、両側が閉じられたステンレス鋼管(41)を有する、円形の横断面を備えている前記電流伝導のための手段(39)は、オメガ()の字の形の前記凹部(37)にクランプ止めされている、請求項7に記載の電極ユニット。

【請求項9】

前記導電性の良好な材料は、銅、アルミニウム、銀、金、ナトリウムから成るグループ、並びに、それらの金属の内の少なくとも一つを含む合金及び混合物から選択されている、請求項7又は8に記載の電極ユニット。

40

【請求項10】

前記固体電解質(3)は円筒状に形成されている、請求項1乃至9のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項11】

前記ディスプレーサ(23)には、長手方向において前記多孔性の電極(7)に沿って配向されているチャンネル(27)が形成されており、該チャンネル(27)を介して前記間隙(67)に前記アノード材料が供給される、請求項1乃至10のいずれか一項に記載の電極ユニット。

50

【請求項 1 2】

前記固体電解質(3)は、酸化アルミニウムから作成されている、請求項 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項 1 3】

前記アノード材料はアルカリ金属である、請求項 1 乃至 1 2 のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項 1 4】

前記カソード材料は硫黄又はポリスルフィドである、請求項 1 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項 1 5】

前記ステンレス鋼は、欧州規格(EN)における鋼 1.4571, 1.4401, 1.4404, 1.4405又は1.4539である、請求項 1 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の電極ユニット。

【請求項 1 6】

請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一項に記載の電極ユニットを備えていることを特徴とする、電気的なエネルギーを蓄積する装置。

【請求項 1 7】

前記装置は液体のアルカリ金属をアノード材料として含み、及び、硫黄又はポリスルフィドをカソード材料として含んでいる、請求項 1 6 に記載の電気的なエネルギーを蓄積する装置。

【請求項 1 8】

請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一項に記載の電極ユニットを備えていることを特徴とする、電解セル。

【請求項 1 9】

前記電解セルは液体のアルカリ金属をアノード材料として含み、及び、硫黄又はポリスルフィドをカソード材料として含んでいる、請求項 1 8 に記載の電解セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質並びに多孔性の電極を備えている電気化学的な装置のための電極ユニットに関する。この電極ユニットにおいては、固体電解質によってカソード材料のための空間とアノード材料のための空間が離隔されており、多孔性の電極が面状に固体電解質と接続されており、カソード材料は充電時又は放電時に電極に沿って流れる。

【背景技術】

【0002】

電気化学的な装置は例えば、電気的なエネルギーを蓄積するために使用することができる。この電気化学的な装置は一般的にバッテリー又は蓄電池と称される。電気化学的な装置の別の例は電解セルである。電解セルを例えば、アルカリ金属を含む適切な塩からアルカリ金属を生成するために使用することができる。

【0003】

火力発電所における電気的なエネルギーの形成はCO₂の発生を伴い、また温室効果にも著しい影響を及ぼす。この欠点は再生可能なエネルギー源、例えば風、太陽、地熱又は水力を基礎としたエネルギーの形成によって回避される。しかしながら、それらの再生可能なエネルギー源は必要なときに負荷プロファイル通りに常に利用できるものではない。また、エネルギーが形成される場所が、エネルギーが必要とされる場所とは異なっていることも考えられる。システムに起因するこの欠点を補償するために、形成されたエネルギーの蓄積、バッファ、また必要に応じて搬送が必要になる。

【0004】

上記の基本条件の下では、再生可能なエネルギーのみを基礎とし、且つ、それにもかかわらず安定している電力網を実現することはできない。従って、エネルギー源の不安定性を廉

10

20

30

40

50

価でエネルギー効率が良く、且つ、高効率のシステムによって補償調整し、バッファすることが必要になる。

【0005】

電氣的なエネルギーを蓄積するために、現在の技術標準では揚水発電所が使用されており、この揚水発電所では、水の地理的な高低差から生じる位置エネルギーが電流への変換に使用される。しかしながら、その種の揚水発電所の建設は地形的な条件及び自然環境保護の理由から制限されている。エネルギーを蓄積するために空気の圧縮が利用される圧力貯蔵発電所は効率があまり良くないことから、その使用は限定的である。スーパーキャパシタ又はフライホイールのような他の形態のエネルギー蓄積部も、別の標的市場、特に短期間の蓄積を目的とした市場に狙いを定めている。電氣的なエネルギーは、特に、種々のコンセプトで技術的に実現されているバッテリーを用いることによって効率的に蓄積される。その際に特に、再充電可能なバッテリーを使用することが必要になる。

10

【0006】

アノードとしての溶融したアルカリ金属と、カソード反応相手、一般的に硫黄とを基礎として動作する相応のバッテリーは例えば、DE-A 26 35 900又はDE-A 26 10 222から公知である。それらのバッテリーにおいては、溶融したアルカリ金属及びカソード反応相手は、カチオン透過性の固体電解質によって分離される。カソードにおいては、アルカリ金属とカソード反応相手との反応が行われる。この反応は、例えばアルカリ金属としてのナトリウム及びカソード反応相手としての硫黄が使用される場合には、ナトリウムと硫黄の反応によるナトリウムポリスルフィドの生成である。バッテリーを充電するために電極においてナトリウムポリスルフィドが、電気エネルギーの印加によって再びナトリウムと硫黄に分離される。

20

【0007】

溶融したアルカリ金属及びカソード反応相手を基礎としたバッテリーの蓄積能力を拡大するために、付加的な貯蔵容器によって、使用される反応物質の量が増加されたバッテリーが使用される。放電のために、液体のナトリウムが固体電解質に供給される。それと同時に、液体のナトリウムはアノードとして使用され、また、カチオン伝導性の固体電解質を通過してカソードに搬送されるカチオンを形成する。カソードにおいては、カソードへと流れる硫黄がポリスルフィドに還元される。つまり、ナトリウムイオンと反応してナトリウムポリスルフィドになる。相応のナトリウムポリスルフィドを、別の容器において収集することもできる。択一的に、ナトリウムポリスルフィドを硫黄と一緒に、カソード空間の周りの容器において収集することもできる。密度差に起因して硫黄が上昇し、ナトリウムポリスルフィドが沈下する。この密度差を、カソードに沿った流れを生じさせるためにも使用することができる。相応に設計されたバッテリーは例えばWO 2011/161072に開示されている。

30

【0008】

ナトリウム及び硫黄を基礎とする酸化還元系で動作するバッテリーにおいては、ナトリウムと硫黄が反応してナトリウムポリスルフィドになる際に約90%の高効率で電氣的なエネルギーを取得することができる。バッテリーの充電時には、電流を供給することによって上記のプロセスが逆転され、ナトリウムポリスルフィドは硫黄とナトリウムに分解される。全ての電氣化学的な反応体は溶融した状態で存在し、また温度が比較的高くなったときに漸くイオン伝導性のセラミック薄膜の最適な伝導率範囲に達するので、その種のバッテリーの動作温度は通常の場合、約300である。

40

【0009】

バッテリーに使用されるナトリウムイオン伝導性の固体電解質は、通常の場合、酸化アルミニウムである。この酸化アルミニウムはセラミックであるので、固体電解質の破損を排除することはできない。固体電解質が破損した場合、ナトリウムと硫黄との間で制御できない反応が生じる恐れがあり、これは、発熱反応に基づくバッテリー内での不所望な温度上昇に繋がる可能性もある。そのような場合の温度上昇を可能な限り低く抑えるために、例えばJP-A 10270073からは、アルミニウムから成るディスプレーサを使用し、そのデ

50

ディスプレイサを用いることによって、固体電解質のナトリウム側において、ナトリウムのための空間を、0.01mmから0.2mmの間隙幅を有する間隙に制限することが公知である。この間隙は、通常はリング状に構成されている固体電解質にディスプレイサを挿入した際の、可塑性の変形と弾性の反発とを組み合わせることによって生じる。しかしながら、アルミニウムから成るディスプレイサを使用することによって、固体電解質が破損した場合には、制御できない反応が生じる。その場合、先ず、ナトリウムと硫黄との間で反応が生じ、その反応により温度が上昇する。この温度上昇によって、アルミニウムも、破損に起因して侵入した硫黄と反応し始める温度に達する可能性がある。この反応は発熱性であり、止めることができない。これによって、先ず電極の温度が更に上昇して熱的な破壊が生じ、またバッテリーの構成によってはバッテリー全体の温度が上昇して熱的な破壊も生じる。

10

【0010】

ディスプレイサのための材料としてアルミニウムを使用する代わりに、JP-A 05266919及びJP-A 08329981にはステンレス鋼を使用することも開示されている。

【0011】

ステンレス鋼の機械的な安定性はアルミニウムよりも高く、従って、バッテリーの動作温度での可塑性の変形は遙かに小さいので、ディスプレイサが円筒状に形成されている場合には、ステンレス鋼を固体電解質の形状に適合させることができない。従って、ステンレス鋼から作成されたディスプレイサが固体電解質に不均一に押し付けられると、熱膨張に起因して固体電解質が破損する可能性がある。例えば、セラミック固体電解質を作成する際の製造精度にばらつきがある結果、ディスプレイサは固体電解質に不均一に押し付けられることになる。

20

【0012】

従って、本発明の課題は、従来技術から公知の電極の欠点を有していない、ディスプレイサを備えた電極ユニットを提供することであった。

【0013】

この課題は、固体電解質と多孔性の電極とを備えている電気化学的な装置のための電極ユニットによって解決され、この電極ユニットにおいては、固体電解質によってカソード材料のための空間とアノード材料のための空間が離隔されており、多孔性の電極が面状に固体電解質と接続されており、アノード材料のための空間にはディスプレイサが収容されており、ディスプレイサはステンレス鋼又はグラファイトホイルから作成されており、且つ、弾性的に固体電解質の内側の幾何学的構造に載置されており、それによってディスプレイサは面全体が固体電解質に接触していないか、又は、ディスプレイサがステンレス鋼又はグラファイトから成る外側被覆体と非鉄金属から成るコアとを含んでおり、非鉄金属は、ステンレス鋼が熱可塑性に変形する温度よりも低い温度で熱可塑性に変形し、また製造にあたり、ステンレス鋼又はグラファイトから成る被覆体は非鉄金属の挿入及び加熱によって固体電解質に押し付けられ、冷却時に固体電解質とステンレス鋼から成る被覆体との間に間隙が生じる。

30

【0014】

ステンレス鋼から成るディスプレイサ又はステンレス鋼から成る外側被覆体を備えているディスプレイサを使用することによって、特に固体電解質が破損した際の、バッテリー全体の制御できない熱的な破壊は回避される。何故ならば、ステンレス鋼はアルミニウムが硫黄と反応する温度よりも遥かに高い温度にならないと硫黄と反応せず、また、その反応もアルミニウムほど激しいものではないからである。これによって、アルカリ金属及び硫黄を基礎として動作するバッテリーの駆動時の安全性を著しく高めることができる。ディスプレイサが固体電解質の内側の幾何学的構造に弾性的に載置されることによって、熱膨張に起因する長さ変化を補償調整することができる。

40

【0015】

本発明において、アノード材料とは、放電時にアノード側に供給される液体の反応体であると解される。有利には、アノード材料は導電性であり、特にアノード材料として液体

50

のアルカリ金属が使用される。適切なアノード材料の例としてリチウム、ナトリウム又はカリウム、特にナトリウム又はカリウムが挙げられる。

【0016】

カソード材料は液体の反応体であり、アノード材料と電気化学的に反応する。通常の場合、カソード材料はアノード材料との化学反応によって塩を生成する。適切なカソード材料は例えば硫黄又はポリスルフィドである。その場合、カソード材料は液体のものが使用される。更に、カソード材料として、塩化ナトリウムと第8族の金属、例えば鉄、ニッケル又はコバルトの混合物が、融液電解質、例えば NaAlCl_4 と組み合わせられたものが適している。

【0017】

アノード材料としてのアルカリ金属と組み合わされた、更に適したカソード材料は、例えば酸化窒素(NO 又は NO_2)、ハロゲン、例えば塩素、ヨウ素又は臭素、金属ハロゲン化物、例えば NiCl_2 又は FeCl_3 、半金属ハロゲン化物、例えば SiCl_4 又は Si_2Cl_6 である。酸化還元電位が変化する固体の塩も使用することができる。その種の塩は例えば NaFePO_4 である。

【0018】

気体のカソード材料が有利であり、その場合、動作条件、特に電気化学的な装置の圧力及び温度を、カソード材料が気体の状態で存在するように適合させることができる。つまり例えば、カソード材料として硫黄を使用する場合、硫黄は熔融液として供給されるだけでなく、択一的に、硫黄蒸気としても供給することができる。導電率を改善するために、気体のカソード材料を使用する場合には、液体の電解質を付加的に使用することも可能である。この電解質は使用される酸化還元対に適合したものでなければならない。ナトリウム及び硫黄が使用される場合、これは例えば、硫酸素アニオンを有するアルカリ金属塩、例えば亜硫酸ナトリウム又はチオ硫酸ナトリウムである。アルカリ金属及び酸化窒素が使用される場合には、例えばアルカリ金属硝酸塩及びアルカリ金属亜硝酸塩が適している。ハロゲンが使用される場合には、アルカリ金属ハロゲン化物及び金属ハロゲン化物から成る錯塩、例えば NaAlCl_4 又は NaZnCl_3 を使用することができる。

【0019】

本発明における電気化学的な装置は、バッテリー又は蓄電池とも称される、電気的なエネルギーを蓄積するための装置又は電解セルである。

【0020】

多孔性の電極を介して行われる輸送は、有利には対流及び拡散のみに基づいて行われる。これによって、強制的な輸送を促進するためのポンプ又は同様の機構を省略することができる。その種の機構の欠点は、一般的に、電気的なエネルギーを必要とし、そのような電気的なエネルギーをその後はもはや利用できないことである。強制的な輸送を行うための機構の更なる欠点は、機構自体が摩耗することである。

【0021】

ディスプレイサを使用することの一つの利点は、ディスプレイサによって、液体のアノード材料の量を低減できることである。アノード材料は、ディスプレイサを使用した場合には、ディスプレイサと固体電解質との間の空間を流れる。ディスプレイサを使用することによって、アノード材料が存在する空間は、一つの間隙に限定されるか、又は、ディスプレイサの構成に応じて、アノード材料を流すことができる複数の小さいチャンネルに限定される。アノード材料の流入を例えば、固体電解質の端部におけるリング状の間隙を介して行うことができるか、又は択一的に、アノード材料をディスプレイサ内の流路を介して供給することができる。もっとも、ディスプレイサ内の流路を介してアノード材料を供給する方が有利である。

【0022】

特に有利には、ディスプレイサ又はディスプレイサの外側被覆体がステンレス鋼から作成される。ステンレス鋼として、特にモリブデンで安定化されたステンレス鋼1.4571, 1.4401, 1.4404, 1.4405及び1.4539が適している。更に、

10

20

30

40

50

ディスプレイサは有利にはステンレス鋼シートから作成されている。

【0023】

固体電解質の可能な限り低い負荷は、付加的に、ディスプレイサの作成のために0.05から0.5mmまでの範囲、有利には0.07から0.15mmまでの範囲、例えば0.1mmの厚さのステンレス鋼シートが使用されることによって達成される。

【0024】

内側の幾何学的構造に弾性的に載置される形状を得るために、ディスプレイサは有利には、凸部及び凹部を備えた外面形状を有している。凸部及び凹部を例えば、波状のディスプレイサによって、又はディスプレイサのジグザグ状の構成によって実現することができる。

10

【0025】

ディスプレイサがステンレス鋼又はグラファイトから成る外側被覆体と非鉄金属から成るコアとを含んでいる場合には、ステンレス鋼又はグラファイトから成る外側被覆体は第1の実施の形態において、ステンレス鋼又はグラファイトから成るフレキシブルホイールである。択一的な第2の実施の形態においては、外側被覆体が、軸方向において縁部が重ね合わされている円筒状に湾曲された金属シートを有する。付加的に、外側被覆体にコーティングを施すことができる。つまり例えば、グラファイトでコーティングされたステンレス鋼を外側被覆体のために使用することができる。その場合、グラファイトは例えばグラファイトフェルトとして存在することができる。択一的に、グラファイトフェルトを外側被覆体のための材料として使用することも可能である。

20

【0026】

外側被覆体が、軸方向において縁部が重ね合わされている円筒状に湾曲された金属シートを有している場合、更に有利には、外側被覆体が底部を有しており、その底部の上方に向かって湾曲されている縁部が円筒状に湾曲された金属シートを取り囲んでいるか、又はその底部が円筒状に湾曲された金属シートによって取り囲まれており、後者の場合、底部がディスプレイサの作成時に外側被覆体に対して可動となる。

【0027】

別の実施の形態においては、ディスプレイサが外側被覆体の他に内側被覆体も有しており、その場合ディスプレイサは中空体として構成されている。ステンレス鋼又はグラファイトから成る外側被覆体と内側被覆体との間には、非鉄金属から成るコアが設けられる。

30

【0028】

ディスプレイサのための非鉄金属として、例えば、アルミニウム、亜鉛又はそれらの金属の内の少なくとも一方を含んでいる合金が適している。

【0029】

ディスプレイサを作成するために、ステンレス鋼又はグラファイトから成るホイール、又は円筒状に湾曲された金属シート、また必要に応じて底部が固体電解質に挿入される。ホイール又は円筒状に湾曲された金属シート、また必要に応じて底部が固体電解質に載置される場合には特に有利である。続けて非鉄金属が挿入される。その後、非鉄金属が固体電解質及びステンレス鋼ホイール又はグラファイトホイールと共に、それらが可塑性に変形するが、しかしながら融液状態にはならない温度にまで加熱される。択一的に、既に加熱されている、非鉄金属から成る未加工部材を挿入することもできる。

40

【0030】

非鉄金属に内圧が加わると、その非鉄金属によってホイール又は金属シート、また必要に応じて底部が固体電解質に押し付けられる。冷却時に非鉄金属は収縮し、その際に、ホイール又は円筒状に湾曲された金属シート、また必要に応じて底部が非鉄金属に密着し、その結果、固体電解質と、ステンレス鋼又はグラファイトから成るホイール又は円筒状に湾曲された金属シート、また必要に応じて底部との間に間隙が生じる。間隙は、溶融したアルカリ金属がその間隙を通して流れることができ、且つ、固体電解質と接触し、それによって電気化学的な装置を動作させることができるほどの十分な大きさを有している。

【0031】

50

外側被覆体のためのホイル又は金属シートを挿入し、その後非鉄金属を挿入することによって作成を行う以外に、グラファイト又はステンレス鋼によってコーティングされた、非鉄金属から成る未加工部材を固体電解質に挿入し、それを加熱し、その後内圧を加えて固体電解質に押し付けることも可能である。この加熱を非鉄金属から成るコーティングされた未加工部材を挿入する前又は挿入した後に行うことができる。

【0032】

ステンレス鋼の導電率はそれ程高いものではないので、ディスプレイサが電流伝導のための手段を付加的に有している場合には更に有利である。電流伝導のための手段を介して、充電時にも放電時にも均一な電流供給が保障される。電流伝導のための手段として、例えば、有利にはディスプレイサの周囲にわたり均一に分散された集電体が適しており、それらの集電体は有利な実施の形態においては、両端が閉じられており、且つ、ステンレス鋼から成る管から作成されており、その管内に導電性の良好な材料から成るコアが挿入されている。その場合、ステンレス鋼から成る管は面全体が、導電性の良好な材料から成るコアに載置されている。ステンレス鋼から成る管によって、導電性の良好な材料から成るコアは、固体電解質の破損時の硫黄及びポリスルフィドの作用から保護される。

10

【0033】

択一的な実施の形態においては、電流伝導のための手段は、ディスプレイサの内側面において、その面全体に導電性の良好な材料から成るコーティング部を有しているか、又は導電性の良好な材料から成る構造化されたコーティング部を有している。

【0034】

電流伝導のための手段に用いられる導電性の良好な材料として、例えば、銅、アルミニウム、銀又は金が適している。ステンレス鋼から成る管を有する集電体を使用される場合には、導電性の良好な材料としてナトリウムも考えられる。ナトリウムは、300の通常の動作温度においては確かに液体ではあるが、しかしながら管はステンレス鋼から成るものなので漏れ出すことはない。特に有利には、導電性の良好な材料は銅又はアルミニウムである。純粋な金属の他に、上記の金属の内の少なくとも一つを含む混合物又は合金も使用することができる。しかしながら特に有利には、金属は混合されていない状態、又は合金されていない状態で使用される。

20

【0035】

電極ユニットの適切な機能を保証するためには、電流伝導のための手段とディスプレイサとの導電性の接続が良好であることが必要である。このために、集電体を使用される場合には、例えば各集電体をディスプレイサに溶接することも可能である。しかしながら有利には、集電体はディスプレイサの凹部にクランプ止めされている。その場合、集電体は有利にはディスプレイサの外面に配置されている。

30

【0036】

集電体をディスプレイサに固定するために、例えば、凹部をオメガ()の字の形に構成し、そのオメガの直径をワイヤの外径に一致させることができる。凹部が相応に構成されている場合、各ワイヤを凹部にクランプ止めすることによって安定した接続を生じさせ、長さ全体にわたってディスプレイサと均一に接触させることができる。

【0037】

ディスプレイサが外側被覆体と非鉄金属から成るコアとを含む場合には、非鉄金属から成るコアを電流伝導のために利用することができる。

40

【0038】

固体電解質の、カソード材料のための空間が存在する側にある電極は、従来技術から公知のような構成を有することができる。

【0039】

特に、以下ではバッテリーとも称する、電気的なエネルギーを蓄積するための電気化学的な装置が大きい場合に電極全体の一様な機能を達成するために、電気化学的にエネルギーを蓄積するための大きい装置に関する一つの有利な実施の形態においては、面状の管壁又は金属シート壁が波状のシートのように構造化されているので、多孔性の電極材料の境界部と

50

、波状の管壁又は金属シート壁との間には、垂直方向に配向されている長手方向チャンネルが交番的に形成されているが、しかしながらこの長手方向チャンネルを電極材料の空洞部と連通させることができる。それらの長手方向チャンネルにおいては、例えばポリスルフィドの密度と硫黄の密度との差によって生じた対流の流れを成長させることができ、この流れは充電時には上方に方向付けられており、放電時には下方に方向付けられている。

【0040】

別の特に有利な実施の形態においては、多孔性の電極材料は複数の長手方向セグメントに分割されており、各長手方向セグメント間には有利には、多孔性の電極と長手方向チャンネルとの間での液体のカソード材料の物質移動を強制するために流れ障壁が配置されている。

10

【0041】

別の実施の形態においては、多孔性の電極への所期の流入及び多孔性の電極からの所期の流出を強制するために、多孔性の電極セグメントが付加的に、側面が閉じられている複数のセグメント壁によって入れ子構造にされる。従ってこの有利な実施の形態においては、セグメント壁は流れ方向を横断する方向に配向されている、入口開口部及び出口開口部の複数の列を有しており、流れ方向において入口開口部及び出口開口部はそれぞれ交互に設けられており、また流れ方向において入口開口部の上流側且つ出口開口部の下流側にそれぞれ流れ障壁が多孔性の電極に収容されている。

【0042】

バッテリーの放電時に、即ち電気的なエネルギーを放出する際に、カソード材料は入口開口部を通過して多孔性の電極に流入し、アノード材料と電気化学的に反応する。続いて、反応生成物が出口開口部を通過して流出する。多孔性の電極における流れ障壁は、反応生成物が出口開口部から流出することを強制し、それによって反応生成物が多孔性の電極内を更に流れないようにするために使用される。それによって、カソード材料は出口開口部に続く入口開口部を通過して多孔性の電極に流入し、そこにおいて反応することができる。その結果、アノード材料をカソード材料と電気化学的に反応させるために、電極の長さ全体を均一に利用することができる。

20

【0043】

多孔性の電極の面全体を十分に利用できるようにするために、更に有利には、出口開口部の各列に入口開口部の列が隣接して設けられている。この場合、反応の行われなかったカソード材料及び反応生成物が流れ障壁まで流れ、出口開口部を通過して電極から流出し、また流れ障壁の直ぐ下において、アノード材料と反応する新鮮なカソード材料が多孔性の電極に供給される。

30

【0044】

多孔性の電極において生成され、出口開口部を通過して流出した反応生成物が、その直後に、出口開口部の後段に位置する入口開口部に流入して再び多孔性の電極へ流入することを回避するために、更に有利には、カソード材料の流れ方向において出口開口部に続く入口開口部が出口開口部に対してずらされて配置されている。

【0045】

その場合、例えば、入口開口部及び出口開口部をそれぞれ矩形の横断面を有するように構成し、隣接する二つの入口開口部の間、又は隣接する二つの出口開口部の間にそれぞれ、面状の電極のウェブを入口開口部又は出口開口部の幅で設けることができる。上記のようなずらされた配置を実現するために、一つの入口開口部には二つの出口開口部間のウェブが、また一つの出口開口部には二つの入口開口部間のウェブがそれぞれ続いている。

40

【0046】

矩形の入口開口部及び出口開口部を備えた構成以外に、入口開口部及び出口開口部を他の任意の形状で構成することも可能である。つまり、例えば、それらの開口部の形状を円形、半円形、楕円形、卵形、三角形又は、任意の数の角を有する多角形に構成することができる。もっとも、入口開口部及び出口開口部の円形、半円形又は矩形の形状が有利である。また、入口開口部と出口開口部を異なる形状に構成することも可能である。もっとも

50

、入口開口部と出口開口部の形状は同一である方が有利である。

【0047】

本発明によれば、セグメント壁が多孔性の電極と導電性に接続されている。装置の放電時には、アノード材料がカソード材料と電気化学的に反応した際に自由になる電圧が多孔性の電極を介してセグメント壁へと誘導され、またその電圧をセグメント壁から取り出すことができる。このために、特に有利には、セグメント壁が一つ又は複数のバスバーと導電性に接続されている。材料に起因する、電流導体と硫黄又はポリスルフィドとの不所望な発熱反応の危険を回避するために、一つの有利な実施の形態においては、導電性の良好な材料、例えばアルミニウム、銅又はナトリウムから成るバスバーがステンレス鋼で被覆されるか、又はステンレス鋼に入れられる。バスバーをカバーの形態で構成することもでき、このカバーは有利には、電極に沿って複数の流路を形成するように構成されている。択一的に、電気的なコンタクトをカバーを通して案内し、バスバーをカバーの外部に配置するために、電極に沿って複数の流路が形成されるように構成されているカバーを設けることも可能である。しかしながら、カバーをバスバーとして導電性に構成することが有利である。その場合、更に有利には、カバー内に付加的に棒電極が収容されており、棒電極は有利には、カバーの材料とは異なる、導電性の良好な材料から作成されている。棒電極を例えばカバーの外側に載置することができるか、又は、カバーのための材料によって包囲することができる。有利には、個々の棒電極がカバー内に等間隔で配置されている。つまり例えば、二つの流路の間に棒電極をそれぞれ配置することができる。しかしながら択一的に、各棒電極を例えば流路の領域に配置することも可能である。

10

20

【0048】

特に有利な実施の形態においては、流路を形成するためにカバーが波状に形成されており、その場合、波の谷部がそれぞれ面状の電極に載置され、且つ、流路が相応の波の山部によって形成される。波状の構成以外に、択一的には、例えばカバーを平坦に構成してウェブを設けることも可能であり、その場合には各流路が二つのウェブの間に形成されており、且つ、ウェブは流路を形成するために面状の電極に載置される。

【0049】

特に有利な実施の形態においては、固体電解質が円筒状に形成されており、且つ、多孔性の電極が固体電解質を取り囲んでいる。この場合、アノード材料は円筒状に形成されている固体電解質の内側に存在し、且つ、カソード材料は固体電解質の外側において多孔性の電極に沿って流れる。多孔性の電極が円筒状に形成されている場合、セグメント壁は有利には、多孔性の電極を取り囲む少なくとも一つのスリーブによって形成される。その場合、入口開口部及び出口開口部はスリーブに形成されている。多孔性の電極からスリーブ状に形成されている面状の電極に電流が流れるようにするために、多孔性の電極の外径はスリーブの内径と一致している。これによってスリーブは面状に多孔性の電極に載置される。

30

【0050】

セグメント壁がただ一つのスリーブによって形成される場合には、そのスリーブに入口開口部及び出口開口部の複数の列を形成することができる。しかしながら、複数のスリーブを備えており、各スリーブの端部に入口開口部及び出口開口部が形成されている構成が有利である。このために、例えば、スリーブの各端部に矩形の横断面の形状部を構成することが可能である。その場合、一つのスリーブにおいて、対向している矩形の横断面は、凹部がそれぞれ対向するように形成されている。電極には連続的に複数のスリーブが被着され、各スリーブが相互に回転され、それによって一方のスリーブの各凹部が、それらの各凹部間に位置する凸状領域と対向する。そのようにして、凹部及び隣接するスリーブによって、入口開口部及び出口開口部が形成される。

40

【0051】

固体電解質が円筒状に形成されている場合、カバーも同様に、有利にはスリーブとして形成されており、また、複数のチャンネルが軸方向において多孔性の電極に沿って配向されているように構成されている。その場合、一方では、カバーがリング状のスリーブとして

50

構成されており、且つ、個々の流路を離隔するウェブが設けられているか、又は、スリーブが波状に形成されていることによって、波の山部及び波の谷部によって複数のチャンネルが形成されており、波の山部はそれぞれセグメント壁を形成するスリーブに載置されている。バッテリーの放電時には、カソード材料が流路を通して流れ、また各入口開口部を介して多孔性の電極へと流入し、電気化学的な反応後に反応生成物として出口開口部から再び流出する。入口開口部と出口開口部をずらして配置することによって、出口開口部から流出した材料が、その直後に後続の入口開口部を通して再び多孔性の電極に流入することはなくなる。これによって、反応していないカソード材料が十分に入口開口部を通して多孔性の電極に到達することが保証される。

【 0 0 5 2 】

10

入口開口部及び後続の出口開口部が直接的に上下に重なって配置されており、且つ、複数の流路が軸方向において多孔性の電極に沿って形成されている、上記の実施の形態においては、複数の流路を螺旋状に延在させることも可能である。面状の電極ユニットにおいて流路を斜めに延在させることもできる。この場合、有利には、それぞれ一つの流路において一つの出口開口部が一つの入口開口部に続き、且つ、出口開口部の直後に続く入口開口部が隣接する流路内に位置するように、入口開口部及び出口開口部が配置されている。この場合においても、入口開口部及び出口開口部の相応の配置構成によって、出口開口部から流出した反応生成物は、その直後に、後続の入口開口部を通して再び多孔性の電極に流入しないことが保証される。

【 0 0 5 3 】

20

上記においては、アノード材料及びカソード材料の流れ方向及び搬送経路をそれぞれ電流が形成される放電プロセスに関して説明した。電気的なエネルギーを蓄積するための装置を充電するために、輸送は反対方向において行われる。この場合、放電時に生じた反応生成物は、出口開口部を通して多孔性の電極へと誘導され、多孔性の電極において反応してアノード材料及びカソード材料になり、カソード材料は入口開口部を通して再び多孔性の電極から流出して、貯蔵容器へと流れる。充電プロセス時に形成されたカチオンは固体電解質を通して輸送され、電子を吸収し、中性のアノード材料として、ディスプレイ内の流路を通して、又はアノード材料が充電時に流れるリング状の供給装置を通して再び貯蔵容器に戻される。

【 0 0 5 4 】

30

本発明による電極ユニットは、特に、アノード材料としてのアルカリ金属を用いて動作する、電気エネルギーを蓄積するための装置に使用することに適している。アノード材料として、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウム、有利にはナトリウム又はカリウムが適している。電気エネルギーを蓄積するための装置は、使用されるアルカリ金属が液体として存在する温度において動作する。相応の温度を提供するために、例えば、円筒状の固体電解質に含まれるディスプレイを同時に加熱エレメントとして構成し、その加熱エレメントによって電極ユニットにおける温度を、アノード材料が液体として存在する範囲に維持することができる。アノード材料は液体金属であるので、アノード材料は導電性であり、また直接的にアノードとして利用することができる。このためには、電流を流すことができる電気導体を液体のアノード材料と接触させることのみが必要とされる。

40

【 0 0 5 5 】

カソード材料として、アノード材料と化学的に反応することができる材料が使用される。有利には、カソード材料として硫黄又はポリスルフィドが使用される。

【 0 0 5 6 】

有利な実施の形態においては、固体電解質としてセラミックが使用される。固体電解質のための材料として特に適している材料は、酸化アルミニウム又は " 酸化アルミニウムである。この酸化アルミニウムは有利には、例えば MgO 又は Li_2O で安定化される。

【 0 0 5 7 】

酸化アルミニウム又は " '酸化アルミニウムの代わりに、他のセラミック材料も固

50

体電解質として使用することができる。例えば、N A S C I O N^(R)の名称のセラミックを使用することができる。このセラミックの組成はEP-A 0 553 400に開示されている。セラミックの代わりに、ナトリウムイオン伝導性のガラス又はゼオライト及び長石も使用することができる。しかしながら、ナトリウム 〃 酸化アルミニウム、ナトリウム 酸化アルミニウム、ナトリウム / 〃 酸化アルミニウムが特に有利である。ナトリウムイオン伝導性のセラミックは有利には、固体電解質が円筒状に形成されている場合には、下面が閉じられており、且つ、上面が開かれている薄壁の管である。その場合、管が20 mmから50 mmまでの直径と、0.5 mから2 mまでの範囲の長さとしていれば更に有利である。壁厚は有利には、0.5 mmから3 mmまでの範囲にあり、特に1.5 mmから2 mmまでの範囲にある。

10

【0058】

多孔性の電極は、電気化学的な反応の際に使用される物質に対して不活性である材料から作成される。電極のための材料として、例えば炭素、特にグラファイトの形態の炭素が適している。

【0059】

本発明によれば、電気化学的な反応に関与する物質が電極を通して流れるようにするために、電極は多孔性である。これは例えば、多孔性の電極の材料がフェルト又は不織布の形態で存在することによって達成される。特に有利には、電極はグラファイトフェルト電極である。

【0060】

電極が固体電解質と直接的に接触することを回避するために、多孔性の電極と固体電解質との間には有利には、電子伝導に関して絶縁されており、且つ、液体の電解質で満たされている多孔性の層が配置されている。「電子伝導に関して絶縁された」とは、本発明において、少なくとも $10^8 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ の比抵抗、特に少なくとも $10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ の比抵抗を有する材料であると解される。絶縁層のための材料には、固体電解質を通して輸送されるカチオンが絶縁層も通って多孔性の電極に到達でき、また電子伝導率は無視できるほどに低い材料が選定されるべきである。固体電解質と電極との間に配置されている絶縁性の材料として、例えば、陽極酸化処理された又は硫化物不動態化されたアルミニウム織物、セラミック繊維、グラスファイバ又は炭素織物が適している。非導電性材料によって、非導電性のカソード材料、例えば硫黄が固体電解質に堆積し、それによって充電時に電流の流れが制限されることは回避される。

20

30

【0061】

多孔性の電極をバスバーに導電性に接続するセグメント壁は有利には金属材料から作成され、特に鋼から作成される。適切な鋼は、ディスプレイサに使用できる鋼と同じものである。

【0062】

セグメント壁が鋼から作成されている場合、ディスプレイサの場合と同様に、電流伝導のための付加的な手段が設けられていれば有利である。セグメント壁は両面において硫黄及びポリスルフィドと接触しているので、ここでは、導電性が良好な材料を用いるコーティング部を設けることはできない。従って、電流伝導のための手段として有利には、上記においてディスプレイサに関して説明したものと同様に、導電性が良好なコアを有しており、且つ、両側が閉じられているステンレス鋼管から成るバスバーが使用される。電流伝導のための手段を使用することによって、電極の導電性が改善される。特に有利な実施の形態においては、バスバーのステンレス鋼管に、付加的にクロームめっきが施されている。

40

【0063】

ディスプレイサの場合と同様に、有利には、導電性のワイヤが波状に形成された面状の電極の波の谷部にクランプ止めされるように配置される。

【0064】

同様に、チャンネルを形成するカバーは有利には導電性の材料から作成されており、特に

50

有利な実施の形態においては、それと同時にバスバーを表している。択一的に、バスバーをカバーの外部に設けることもできる。有利には、カバーは同様に金属材料、例えば鋼から作成されている。有利には、セグメント壁に使用される材料と同じ材料が使用される。

【0065】

本発明の実施例は図面に示されており、それらの実施例を下記において詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明に従い形成された電極ユニットの断面図を示す。

【図2】本発明に従い形成された、セグメント壁を備えている、電極ユニット1の平面図を示す。

10

【図3】セグメント壁を備えている、本発明による電極ユニットの立体図を示す。

【図4】本発明に従い形成されたディスプレイサの断面図を示す。

【図5】本発明に従い形成された面状の電極の断面図を示す。

【図6】本発明に従い形成されたディスプレイサの第2の実施の形態を示す。

【図7】本発明に従い形成されたディスプレイサの第3の実施の形態を示す。

【図8】図7に示したディスプレイサの長手方向断面図を示す。

【図9】コアを挿入する前の、スリーブとしての円筒状に湾曲された金属シートを有している、ディスプレイサの構造の一つの実施の形態を示す。

【図10】コアを挿入する前の、円筒状に湾曲されたスリーブ及び底部を有しているディスプレイサの構造を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0067】

図1には、本発明による電極ユニットが長手方向断面図で示されている。

【0068】

電極ユニット1は固体電解質3を有しており、この固体電解質3はここで図示されている実施の形態において円筒状に形成されており、且つ、一方の側が閉じられている。固体電解質3は一般的にセラミック膜であり、特定のカチオンに対して透過性である。上記において述べたように、固体電解質3のための材料として例えば Al₂O₃ - 酸化アルミニウムが適している。

30

【0069】

固体電解質3に隣接して、電子伝導に関して絶縁された中間層5が設けられている。電子伝導に関して絶縁された中間層5は例えば不動態化されたアルミニウム織物、例えば陽極酸化処理された又は硫化物不動態化されたアルミニウム織物、若しくは炭素織物であるか、又は、セラミックファイバ又はガラスファイバから形成されている。代替的に、電子伝導に関して絶縁された中間層5として特殊なコーティングを多孔性の電極に施すことも可能である。この関係において、電子伝導に関して絶縁されたとは、層の比抵抗が $10^8 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ よりも大きい、有利には $10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ よりも大きい、特に $2 \times 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ よりも大きいことを意味している。

【0070】

40

電子伝導に関して絶縁された中間層5は多孔性の電極7によって取り囲まれている。多孔性の電極7は例えばグラファイトフェルトから作成される。有利な実施の形態においては、図2及び図3に示されているように、多孔性の電極7がセグメント壁9によって取り囲まれている。ここで図示されている円筒状の固体電解質3を備えた実施の形態においては、セグメント壁9がスリーブとして構成されている。

【0071】

セグメント壁9に隣接してカバー11が設けられている。ここで図示されている実施の形態においては、カバー11が波状の断面を有している被覆管として構成されている。これによって、被覆管として構成されているカバー11は、波の各谷部を用いてセグメント壁9に載置されており、また波の山部によってセグメント壁9に沿ったチャンネル13を形

50

成している。充電時又は放電時には、カソード材料がそれらのチャンネル13を流れていく。上記において述べたように、カソード材料は例えば硫黄又はアルカリポリスルフィドである。

【0072】

図2及び図3に図示されている実施の形態においては、電極ユニット1の動作中に、放電に際してカソード材料が流路13から入口開口部15を流れて多孔性の電極7へと流れ、多孔性の電極7において電気化学的にアニオンに還元される。このアニオンは、固体電解質3を流れて同様に多孔性の電極7へと運ばれるカチオンと反応し、塩が生成される。特に有利には、カチオンはアルカリ金属イオンであるので、アルカリ金属塩、特にアルカリ金属ポリスルフィド、極めて有利にはナトリウムポリスルフィドが多孔性の電極7において生成される。多孔性の電極7において生成された反応生成物、例えばアルカリ金属ポリスルフィドは、出口開口部17を介して再び多孔性の電極7から流路13へと流出する。

10

【0073】

セグメント壁9のために使用されるスリーブの数は、スリーブの高さ及び電極ユニットの長さに依存し、また、ここで図示されている数より多くても良い。また、スリーブを一つだけ設け、その一つのスリーブに入口開口部15及び出口開口部17の複数の列を形成することもできる。

【0074】

放電状態に依存せずに一定の電力を出力できるようにするために、多孔性の電極7は流れ障壁19によって複数のセグメントに分割されている。流れ障壁19によって、多孔性の電極7において生成された反応生成物が、出口開口部17の領域において多孔性の電極7を流れて更に流れることを阻止する。流れ障壁19によって、全ての材料が多孔性の電極7から出口開口部17の領域において流路13へと流出することが保証される。これによって、後続のセグメントにおいては新鮮なカソード材料が多孔性の電極7に供給され、それによって電極ユニット1の出力が改善されることが保証される。出口開口部17において流出した材料が、多孔性の電極の後続のセグメントに直接的に流入しないようにするために、出口開口部17の下流側の入口開口部15は出口開口部17に対してずらされて配置されている。

20

【0075】

放電時に解放された電流は電流端子21を介して取り出される。このために、多孔性の電極7の各セグメントが電流端子21に接触接続されている。この接触接続は、例えば、セグメント壁9及びカバー11を介して行われる。その場合、セグメント壁9もカバー11も導電性に形成されている。代替的に、セグメント壁9によって取り囲まれている各多孔性の電極7を、電流端子21に接触接続されている一つの中央導体と接続することも可能である。多孔性の電極7を電氣的に接触接続させるための、当業者には公知である他のあらゆる任意の実現手段も使用することができる。

30

【0076】

図5に示されている簡略化された実施の形態の構造にはセグメント壁は含まれていない。多孔性の電極7は波状のカバー11に直接的に接触接続されているので、ここでもまた垂直に配向されている流路13が形成されている。給電線は多孔性の電極7と電氣的に直接接触している。

40

【0077】

放電の際、多孔性の電極7はカソードである。アノードは、固体電解質3の多孔性の電極7側とは反対側に存在するアノード材料によって形成される。ここで図示されている円筒状の固体電解質3が設けられている実施の形態においては、アノード材料が固体電解質3内に存在している。アノード材料の量を少なく抑えられるようにするために、固体電解質3内にディスプレイサ23が設けられている。ディスプレイサ23は、固体電解質3とディスプレイサ23との間に間隙25が生じるように形成されている。この間隙25内にアノード材料が存在している。アノード材料としてアルカリ金属が使用される場合には、

50

アノード材料自体が導電性であり、従ってアノード材料を直接的に、放電の際にアノードとして機能する電極として使用することができる。例えばこのために、ディスプレイサ 23 を導電性に形成し、且つ、ディスプレイサ 23 によって電流端子を形成することも可能である。

【0078】

アノード材料を供給するために、ディスプレイサ 23 内にはチャンネル 27 が形成されている。アノード材料はこのチャンネル 27 を介して間隙 25 へと流れ、電気化学的な還元の際にカチオンを形成し、このカチオンは、カチオン伝導性の固体電解質 3 を介して多孔性の電極 7 に到達し、この多孔性の電極 7 においてカチオンは、多孔性の電極 7 において形成されたアニオンと反応し中和する。

10

【0079】

動作に必要な温度を調整して、アノード材料及びカソード材料を溶融した状態に維持するために、ディスプレイサ 23 を加熱することも可能である。加熱は例えば加熱ロッドを用いて電氣的に行うことができる。

【0080】

特別な実施の形態においては、電極ユニットの長さにより加熱出力が異なるように加熱が行われ、それによって頂部がより高く加熱され、底部が最も弱く加熱される。これによって、融点を下回る温度に冷却されたアルカリ金属とその周囲にあるカソード材料は、頂部から底部に向かってメルトコーン (melt cone) の形状で溶融され、従って、閉じ込められた溶融物に起因する破壊作用のある圧力は生じないことが保証される。

20

【0081】

充電のために、塩、例えばナトリウムポリスルフィドがチャンネル 13 を介して供給され、出口開口部 17 を通って多孔性の電極に流入し、また、印加されている電圧によってナトリウムイオンと硫黄に分解され、ナトリウムイオンは固体電解質 3 を通って間隙 25 へと流れ、更にはチャンネル 27 を通って流れ出ることができる。硫黄はセグメント壁 9 における入口開口部 15 を通って、多孔性の電極 7 から流路 13 へと流出する。この流れはナトリウムポリスルフィドの密度と硫黄の濃度との差に基づき生じる。ナトリウムポリスルフィドは硫黄よりも高い密度を有しているため、ナトリウムポリスルフィドは下方に向かって沈下し、またそれによって流れが生じ、その結果、アルカリ金属及び硫黄を供給できる限りは、電極ユニット 1 の動作を継続させることができる。

30

【0082】

硫黄及びアルカリ金属は相互に離隔されて配置されている貯蔵容器に蓄えられている。硫黄のための貯蔵容器は例えばカバー 11 も取り囲むことができ、また硫黄はそのカバー 11 によって形成されるチャンネル 13 を介して多孔性の電極 7 へと流れる。生じた塩は同様に硫黄のための貯蔵容器に収集される。上述の密度差に基づき二相系が生じる。つまり、下方にはナトリウムポリスルフィドが存在し、上方には硫黄が存在する。

【0083】

図 2 には、本発明に従い形成された電極ユニット 1 が平面図で示されている。図 2 に示されている平面図においては、特に、被覆管として形成されているカバー 11 が波状に形成されていることが見て取れる。波状のカバー 11 は、波の谷部 29 によってセグメント壁 9 に載置されており、また波の谷部 29 の間に生じている波の山部 31 によって個々のチャンネル 13 が形成される。放電時にカソード材料は、波の山部 31 によって形成されるチャンネル 13 へと流れ、続いて入口開口部 15 を通って多孔性の電極へと流入する。多孔性の電極 7 に到達しない材料は流路 13 を通って更に流れる。出口開口部 17 においては、チャンネルを通して流れる材料が、流出してきた材料と混合され、その結果、同一の流路 13 における後続の入口開口部 15 には、出口開口部から流出する材料よりも高い割合で、反応を起こしていないカソード材料を含んでいる混合物が流入する。

40

【0084】

図 3 には本発明による電極ユニットが立体図で示されており、ここでは、カバー 11 の下にある構成要素も表すためにカバー 11 の一部が切り取られている。組み立てられた電

50

極ユニット 1 においては、カバー 11 は切り取られていない。この図 3 からは、出口開口部 17 が後続の入口開口部 15 からずらされて配置されていることが見て取れる。これによって、材料が出口開口部 17 から後続の入口開口部 15 に直接的に流れる可能性が排除される。ここで図示されている実施の形態においては、入口開口部 15 及び出口開口部 17 がそれぞれ矩形の横断面を有するように構成されており、二つの入口開口部 15 の間又は二つの出口開口部 17 の間には、スリーブとして構成されている面状の電極 9 の延長部 33 がそれぞれ設けられており、この延長部 33 は後続の入口開口部 15 又は先行の出口開口部 17 と同じ幅を有している。

【0085】

ここで図示されている実施の形態においては、面状の電極 9 が、一方の端部に入口開口部 15 を、また他方の端部に出口開口部 17 をそれぞれ有している別個の複数のスリーブとして作成されている。個別のスリーブとして構成することによって組み立て及び製造がより容易になる。しかしながら択一的に、複数の入口開口部 15 及び複数の出口開口部 17 が形成されている単一のスリーブを設けることも可能である。もっとも、各端部にそれぞれ複数の入口開口部 15 及び複数の出口開口部 17 が形成されている別個の複数のスリーブとして構成する方が有利である。特に有利な実施の形態では、各スリーブにおいて入口開口部 15 及び出口開口部 17 が軸方向において相互に位置合わせされて形成されている。更には、ここで図示されている矩形の入口開口部 15 及び出口開口部 17 以外に、入口開口部及び出口開口部を他のあらゆる任意の形状で形成することも可能である。つまり例えば、開口部がそれぞれスリーブの端部に位置している場合には、それらの開口部を半円又は半楕円の形状で形成することも、三角形として形成することも可能である。面状の電極が一つだけ設けられており、その面状の電極に入口開口部 15 及び出口開口部 17 の複数の列が形成されている場合には、それらの開口部を他のあらゆる任意の形状、例えば楕円形、円形、三角形又は任意の数の角を有する多角形の形状で形成することも可能である。

【0086】

円筒状の固体電解質 3 と、従って同様に円筒状の多孔性の電極 7 とを備えている、ここで図示されている実施の形態以外に、電極ユニット 1 が他のあらゆる任意の横断面を有するように構成し、更には電極ユニット 1 を面状の電極ユニットとして構成することも可能である。もっとも、ここに示されているように、円筒状の電極ユニット 1 が有利である。

【0087】

比較的長い電極ユニット 1 を実現するために、ここで図示されているような二つのセグメント壁 9 よりも多くの数の、スリーブとして構成されているセグメント壁を設けることもできる。

【0088】

図 4 には、本発明に従い形成されたディスプレイサが断面図で示されている。

【0089】

有利には、ディスプレイサ 23 は ステンレス鋼 から作成される。ディスプレイサ 23 の熱膨張による固体電解質 3 の損傷を回避するために、ディスプレイサ 23 は有利には、弾性的に固体電解質 3 に載置されるように構成されている。固体電解質への弾性的な載置を、例えば、凸部 35 及び凹部 37 を備えている構造によって実現することができる。これによって例えば、ディスプレイサ 23 の波状の構造が得られる。ディスプレイサ 23 を弾性的に載置することによって、固体電解質 3 の内側輪郭の製造偏差及び熱膨張時の相異を補償することができる。更には、付加的な電流導体 39 が設けられている場合には、特に凹部 37 をオメガ (Ω) の字の形に成形し、その内側に円形の横断面を備えている電流導体 39 がクランプ止めされるようにすることも可能である。

【0090】

ここで図示されている実施の形態においては、電流導体 39 が、両側が閉じられた管 41 の形態の被覆体と、導電性の良好な材料から成るコア 43 とを有している。コア 43 の全周にわたり管 41 が隣接している。上述のように、管は有利には ステンレス鋼 から作成

10

20

30

40

50

されており、またコアはアルミニウム、銅、銀、金又はナトリウムから作成されている。電流導体 39 を使用することによって、伝導率が比較的低いステンレス鋼から作成されているディスプレイサ 23 の導電性が改善される。ステンレス鋼から成る管 41 を使用することによって、電流導体 39 は侵食から保護されており、また固体電解質 3 の障害時には、カソード材料との激しい反応から保護されている。

【0091】

ディスプレイサは通常の場合、内部が中空である。ディスプレイサの内側領域 45 を例えば、ナトリウムを含む容器を収容するために利用することができる。その場合、有利には、容器もステンレス鋼から作成される。

【0092】

図 5 には、面状の電極の本発明の実施の形態が断面図で示されている。

【0093】

固体電解質 3 は絶縁層 5 及び多孔性の電極 7 によって取り囲まれている。多孔性の電極 7 に隣接してカバー 11 が設けられており、このカバー 11 は、ここで図示されている実施の形態において、波状に形成されている。カバー 11 の波状の構造によって複数の流路 13 が形成され、それらの流路 13 を通って硫黄及びポリスルフィドが流れる。

【0094】

カバー 11 が鋼から作成される場合、電氣的な特性を改善するためには、付加的な電流導体 47 を設けることが必要になる。電流導体 47 は有利には、カバー 11 の固体電解質 3 側に配置される。ここで図示されている実施の形態においては、電流導体 47 が面状の電極の流路 23 内に收容されている。この場合、流路 23 及び電流導体 47 の幾何学的構造は、各電流導体 47 の面全体が流路 13 の壁に載置されるように相互に適合されている。電流導体と硫黄又はポリスルフィドとの不所望な反応を回避するために、電流導体 47 はディスプレイサ側に配置されている電流導体 39 と同様に、両側が閉じられているステンレス鋼管 49 の被覆体と導電性の良好な材料から成るコア 51 とによって作成される。導電性の良好な材料は、有利には銅、アルミニウム、銀又は金、特に有利には銅又はアルミニウムである。

【0095】

ここで図示されているように、電流導体 39 を一つおきの流路 13 内に配置する以外に、電流導体 39 の他の任意の規則的な分布又は不規則的な分布も可能である。つまり例えば、規則的な分布の場合には、電流導体を二つおき又は三つおきの流路 13 に設けることも可能である。

【0096】

更にはここで図示されている実施の形態以外に、電流導体をカバー 11 の固体電解質 3 側とは反対側に配置することも可能である。その場合には、導電性の良好な材料をカバー 11 の材料と直接接触させること、例えば、コーティングによって、又は、波状に形成されているカバー 11 の、固体電解質 3 側とは反対側の波の谷部に、導電性の良好な材料から成るワイヤをクランプ接続することによって、接触接続させることが有利である。その際に、導電性の良好な材料が硫黄又はポリスルフィドと反応することを回避するために、ここでは図示していないカバーが面状の電極を取り囲んでおり、従って導電性の良好な材料も取り囲んでいる。そのようなカバーのための材料として、有利には、カバー 11 の材料と同じ材料が選択される。

【0097】

図 6 には、ディスプレイサの第 2 の実施の形態が図示されている。この第 2 の実施の形態においては、ディスプレイサがステンレス鋼から成る外側被覆体 62 を有しており、この外側被覆体が弾性的に固体電解質 3 に載置されている。このために、ここで図示されている実施の形態においては、外側被覆体が波状に形成されており、波の谷部 29 と波の山部 31 を交互に有している。外側被覆体のこの形状は、固体電解質の内側輪郭の製造偏差及び熱膨張時の相違を補償することに適している。外側被覆体 62 の内側面には非鉄金属から成るコア 64 及びステンレス鋼から成る内側被覆体 63 が隣接して設けられている。

10

20

30

40

50

コアは例えば、製造時に、内側被覆体 6 3 と外側被覆体 6 2 との間に注型することができる。これは有利には固体電解質 3 の内側において行われ、それによってディスプレイサ 2 3 は固体電解質 3 の輪郭に適合される。コア 6 4 のための非鉄金属として、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、又は、それらの金属の内の少なくとも一つを含む合金が適している。図 6 に示したディスプレイサにおいてコア 6 4 が電流供給に利用される場合には更に有利である。

【 0 0 9 8 】

図 6 に図示されている実施の形態において、波の谷部 2 9 にはプロファイルレール 6 6 が挿入されている。プロファイルレール 6 6 によって、固体電解質 3 とディスプレイサ 2 3 との間の空隙率が低減され、その結果、液体のアルカリ金属が占めることができる空間が更に縮小される。

10

【 0 0 9 9 】

図 7 及び図 8 には、ディスプレイサの別の実施の形態が図示されている。ディスプレイサ 2 3 は外側被覆体 6 2、内側被覆体 6 3 及びコア 6 4 を有している。外側被覆体 6 2 及び内側被覆体 6 3 はステンレス鋼又はグラファイトから作成される。コア 6 4 のための材料として非鉄金属が使用される。ディスプレイサ 2 3 の作成にあたり、外側被覆体 6 2 を形成するために、ステンレス鋼シート又はステンレス鋼ホイルから成る鋼シートクラッドが固体電解質 3 の内側輪郭よりも小さいサイズでその内側輪郭内に挿入されるように、鋼シートクラッドが作成される。鋼シートクラッドによって形成される内側空間には、内側被覆体 6 3 を形成するために、鋼シート内側ボディが同心に挿入される。鋼シート内側ボディを、外側被覆体 6 2 のための鋼シートクラッドと同じように形成することができる。鋼シートクラッドと鋼シート内側ボディとの間の空間には、圧力が掛けられながら、非鉄金属、有利にはアルミニウム、亜鉛、又は、それらの金属の内の少なくとも一つを含む合金が注型され、それによってコア 6 4 が形成される。その圧力に基づき、鋼シートクラッドが固体電解質 3 の内側輪郭に押し付けられ、それによって固体電解質 3 の形状に適合され、その結果、製造偏差が補償される。

20

【 0 1 0 0 】

注型が終了すると非鉄金属は凝固し、続いて更に冷却される。冷却の際の収縮の差異に起因して、固体電解質 3 と外側被覆体 6 2 との間に所定の最小収縮間隙 6 7 が生じ、その結果、アルカリ金属のための僅かなスペースのみが残される。この実施の形態において、電流供給は図 6 に図示した実施の形態と同様にコア 6 4 を介して行われる。

30

【 0 1 0 1 】

外側被覆体 6 2 のための鋼シートクラッドと、内側被覆体 6 3 のための鋼シート内側ボディとの間の空間に注型を行う代わりに、先ず外側被覆体 6 2 のための鋼シートクラッドを固体電解質 3 に挿入し、続いて耐熱性のアルミニウム合金から成る中空体を挿入することも可能である。耐熱性のアルミニウム合金から成る中空体はやはり固体電解質の内側の幾何学的構造に対応しているが、しかしながら、外側被覆体 6 2 のための鋼シートクラッドよりも小さいサイズを有している。

【 0 1 0 2 】

中空体の熔融温度は下回っているが、しかしながら中空体の材料は可塑性に変形する温度において、中空体は内部超過圧によって、またそれによって惹起される可塑性の変形によって、固体電解質の内側壁に適合される。これによって、固体電解質 3 の理想的な輪郭からの製造誤差が補償される。鋼シートクラッドは中空体の圧入によって固体電解質の内側輪郭に押し付けられ、それによって固体電解質 3 の内側輪郭に適合される。冷却の際に、種々の熱収縮に起因して、固体電解質 3 の内側輪郭と外側被覆体 6 2 を形成する鋼シートクラッドとの間に所定の最小収縮間隙 6 7 が生じる。これによって、液体のアルカリ金属のための空間が最小にされる。電流供給は有利にはコア 6 4 を形成する中空体を介して行われる。

40

【 0 1 0 3 】

図 9 及び図 10 にはディスプレイサ 2 3 を作成するための別の実現手段が図示されてい

50

る。

【 0 1 0 4 】

完成したディスプレイサ 2 3 の構造は、図 7 及び図 8 に図示したディスプレイサに実質的に対応している。もっとも外側被覆体を作成するために、閉じられた鋼シートクラッドは使用されずに、円筒状に湾曲された、ステンレス鋼から成る金属シート 6 1、例えばステンレス鋼ホイルが使用される。円筒状に湾曲された金属シート 6 1 は開かれた長手方向接合部を有しており、この接合部において金属シートの縁部が重ね合わされる。これによって、固体電解質 3 の内側輪郭への適合が実現される。ディスプレイサ 2 3 の下側をシーリングする底部キャップは、円筒状に湾曲された金属シート 6 1 の一部であるか、又は図 10 に示されているように独立した構成素子である。この場合、底部 6 9 は上方に向けられた縁部 6 8 を有しており、この縁部 6 8 は円筒状に湾曲された金属シート 6 1 を取り囲んでいる。円筒状に湾曲された金属シート 6 1 及び底部 6 9 の寸法は固体電解質 3 の内側輪郭に類似するが、その内側輪郭よりも小さいサイズである。ディスプレイサを作成するために、円筒状に湾曲された金属シート 6 1、また必要に応じて、その金属シート 6 1 とは別個の底部 6 9 は、その円筒状に湾曲された金属シート 6 1、また必要に応じて、底部 6 9 が弾性的に固体電解質 3 の内側輪郭に載置されるように、固体電解質 3 に挿入される。その後、有利には耐熱性のアルミニウム合金から成る中空体 6 0 が挿入される。この中空体 6 0 は固体電解質 3 の内側輪郭に類似する幾何学的構造を有しているが、内側輪郭よりも小さいサイズを有している。中空体 6 0 材料が可塑性に変形するが、しかしながら依然としてその中空体 6 0 の材料の溶融温度を下回っている温度において、中空体 6 0 は内部超過圧によって、またそれによって惹起される可塑性の変形によって、固体電解質の内側輪郭に適合される。その際に、中空体 6 0 の間に位置する円筒状に湾曲された金属シート 6 1、また必要に応じて底部 6 9 を、固体電解質 3 の内側輪郭に押し付け、その内側輪郭に適合させることができる。冷却の際に、種々の収縮に起因して収縮間隙が生じ、その結果、アルカリ金属のための僅かな空間のみが残される。それと同時に、円筒状に湾曲された金属シート 6 1 における間隙も押し付けによって閉鎖されるので、完成したディスプレイサ 2 3 においては、アルカリ金属がコア 6 4 を形成する中空体 6 0 の材料と接触することはない。電流供給は有利には、上述の実施の形態と同様に、非鉄金属から成るコア 6 4 又は非鉄金属を含む合金から成るコア 6 4 を介して行われる。

【 符号の説明 】

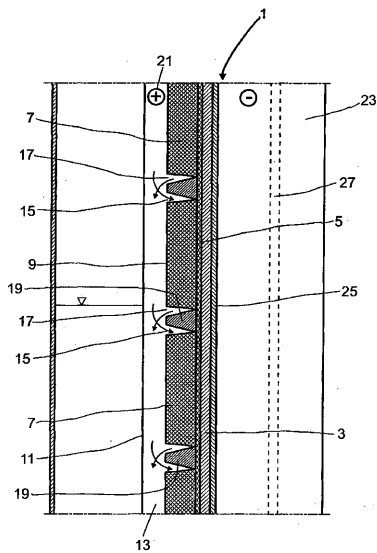
【 0 1 0 5 】

- 1 電極ユニット
- 3 固体電解質
- 5 電子伝導に関して絶縁された層
- 7 多孔性の電極
- 9 セグメント壁
- 1 1 カバー
- 1 3 流路
- 1 5 入口開口部
- 1 7 出口開口部
- 1 9 流れ障壁
- 2 1 電流端子
- 2 3 ディスプレーサ
- 2 5 間隙
- 2 7 チャネル
- 2 9 波の谷部
- 3 1 波の山部
- 3 3 延長部
- 3 5 凸部
- 3 7 凹部

- 3 9 電流導体
- 4 1 管
- 4 3 コア
- 4 5 ディスプレーサ 2 3 の内側領域
- 4 7 電流導体
- 4 9 ステンレス鋼管
- 5 1 コア
- 6 0 中空体
- 6 1 円筒状に湾曲された金属シート
- 6 2 外側被覆体
- 6 3 内側被覆体
- 6 4 コア
- 6 5 内側空間
- 6 6 プロファイルレール
- 6 7 収縮間隙
- 6 8 上方に向かって湾曲された縁部
- 6 9 底部

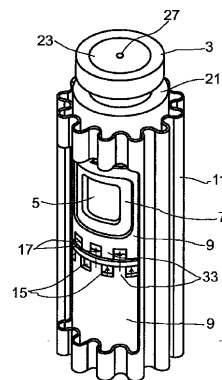
【 図 1 】

FIG.1



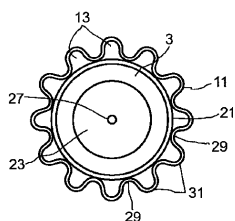
【 図 3 】

FIG.3

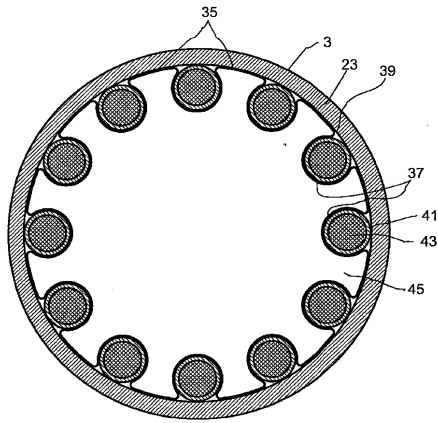


【 図 2 】

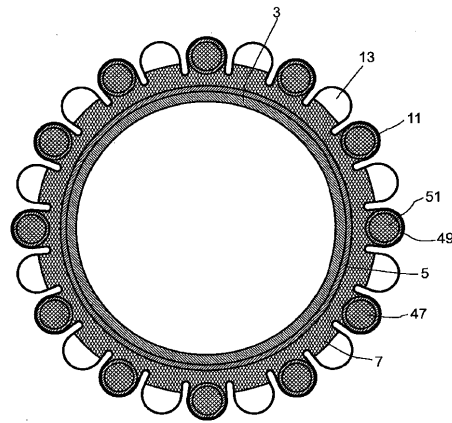
FIG.2



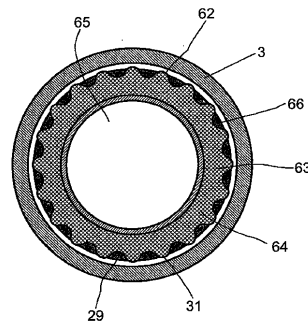
【 図 4 】
FIG.4



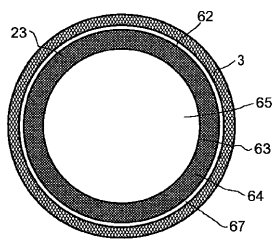
【 図 5 】
FIG.5



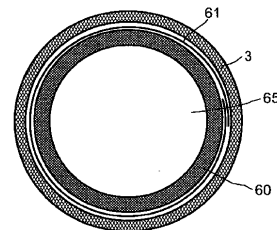
【 図 6 】
FIG.6



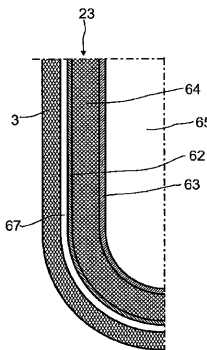
【 図 7 】
FIG.7



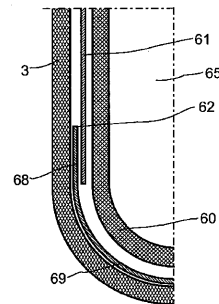
【 図 9 】
FIG.9



【 図 8 】
FIG.8



【 図 10 】
FIG.10



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 ギュンター フーバー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン オトガートシュトラッセ 33
- (72)発明者 イェズス エンリケ ゼルバ ウンダ
ドイツ連邦共和国 フィアンハイム ディーナ - ヴァイスマン - アレー 10
- (72)発明者 ミヒヤエル ルッツ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー フランツ - シェーベアル - シュトラッセ 12
- (72)発明者 ペーター ハイデブレヒト
ドイツ連邦共和国 シュパイアー シュッツェンシュトラッセ 7
- (72)発明者 ドムニク バイアー
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ファトヴェングラーシュトラッセ 39
- (72)発明者 ヴォルフガング ヤブツィンスキ
ドイツ連邦共和国 フェニンゲン イム トレンクヴェーク 10
- (72)発明者 アンナ カタリーナ デュル
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ザールラントシュトラッセ 117
- (72)発明者 カトリン フライターク
ブラジル国 サンパウロ モエマ アラメダ ドス アナブルス 1325 アパルタメント 192

審査官 市川 篤

- (56)参考文献 特開平10-092465(JP,A)
特開平10-270073(JP,A)
特開平08-329981(JP,A)
特開2005-071774(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/39
C25C 7/04
Japio - GPG/FX