(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) 145605 **B**

(21) Ansøgning nr. 5222/76

(51) Int.Cl.³ H 01 M 10/39

(22) Indleveringsdag 19. nov. 1976

(24) Løbedag 19. nov. 1976

(41) Alm. tilgængelig 21. maj 1977

(44) Fremlagt 20. dec. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 20. nov. 1975, 7535470, FR

(71) Ansøger COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE S.A., 75382 Paris Cedex 08, FR.

(72) Opfinder Alain Le Mehaute, FR: Philippe Bordet, FR.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde ved genopladning af en elektrokemisk natrium-svovl-generator, samt elektrokemisk natrium-svovlgenerator til brug ved denne fremgangsmåde.

DK 145605 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde ved genopladning af en elektrokemisk generator af natrium-svovltypen omfattende

en katodebeholder indeholdende en katodereagens, som er flydende ved driftstemperaturen og er valgt fra gruppen bestående af svovl, phosphor, selen og de alkaliske salte af disse stoffer,

i det mindste ét fast, i den nedre ende lukket elektrolytrør indeholdende en ved driftstemperaturen flydende anodereagens, som består af et alkalimetal, hvilket elektrolytrør er anbragt på en sådan måde i katodebeholderen, at det er neddyppet i katodereagensen, hvorhos rørets vægge består af alkaliholdigt β-aluminiumoxid,

et holdestykke af isolerende keramik til at fastholde elektrolytrøret i katodebeholderen, idet forbindelsen mellem holdestykket og røret er tilvejebragt ved hjælp af glas, og

en anodebeholder indeholdende et forråd af anodereagensen og anbragt over katodebeholderen på en sådan måde, at den øvre del af elektrolytrøret åbner sig mod anodebeholderen, idet holdestykket adskiller de åbne ender af anodebeholderen og katodebeholderen, hvorhos katodebeholderen indeholder skiver af grafitfilt, der tjener til katodeopsamling af den frembragte strøm gennem et elektronledende hylster eller gitter, der omslutter elektrolytrøret.

I sådanne generatorer er det kendt, at anodereagensen består af et alkalimetal, sædvanligvis natrium, som skal være flydende ved arbejdstemperaturen. Katodereagensen består sædvanligvis af svovl og natriumsaltene af dette stof, men kan også være af phosphor, selen og de alkaliske salte af disse stoffer. I det tilfælde, hvor reagensmaterialerne er svovl og natrium, fører den elektrokemiske reaktion til en reversibel dannelse af polysulfider af natrium, hvis natriumholdighed vokser i løbet af afladningen. Elektrolytten, som adskiller anodereagensen og katodereagensen, skal være fast ved

arbejdstemperaturen, f.eks. omkring 300^{0}C, gennemtrængelig for de alkaliioner, som dannes i anodebeholderen, og uigennemtrængelig for elektronerne. Elektrolytten består sædvanligvis af natriumholdig β-aluminiumoxid, dvs. en forbindelse indeholdende omkring 5-9 molekyler aluminiumoxid for hvert molekyle natriumoxid. Den er sædvanligvis udformet som et i den nedre ende lukket rør, der indeholder anodereagensen og er neddyppet i katodereagensen, hvilken katodereagens er indeholdt i en katodebeholder af metal og gennemtrænger en grafitfiltmasse. Elektrolytrøret fastholdes af et holdestykke, der på tætsluttende måde er forbundet med katodebeholderen og ligeledes med en beholder med anodereagens.

Sædvanligvis er holdestykket udformet som en plade eller skive af α-aluminiumoxid. Denne skive omfatter en central åbning, hvori røret af natriumholdigt β-aluminiumoxid er fastgjort.

I sådanne generatorer medfører afladningsprocessen en omsætning af svovl til natriumpolysulfider efter følgende reaktionsskema:

$$S \longrightarrow Na_2S_5 \longrightarrow Na_2S_4 \longrightarrow Na_2S_3$$

I løbet af genopladningen foregår den inverse proces. Imidlertid konstateres det, at det er praktisk taget umuligt i de sædvanlige generatorer at udføre omsætningen $Na_2S_5 \longrightarrow S$ og som følge deraf at realisere en fuldstændig genopladning.

En sådan ulempe skyldes den kendsgerning, at der i løbet af genopladningen permanent afsættes en tynd hinde af svovl på elektrolytrøret, hvilken hinde fungerer som transportspærring over for natriumionerne og således modvirker den fuldstændige regeneration af grundstoffet svovl.

Ud fra en sådan eksperimentel observation tager opfindelsen sigte på en fremgangsmåde,som afhjælper denne ulempe og muliggør en praktisk taget fuldstændig genopladning af generatoren.

Med henblik herpå er fremgangsmåden ifølge op-

findelsen ejendommelig ved, at hylstret eller gitteret under genopladning af generatoren tilsluttes en genopladningsstrømkildes negative pol igennem en modstand.

Modstanden gør det muligt gennem hylstret eller gitteret at ændre det lokale potential for filtet ved elektrolytrøret, således at svovlhinden som har tilbøjelighed til at dannes permanent under opladningen, omdannes til polysulfid og således ikke længere kan danne spærring mod omsætning af Na_2S_5. Herved kan generatoren underkastes en fuldstændig genopladning.

Der kan hensigtsmæssigt anvendes en modstand, der har en sådan størrelse, at styrken af den herigennem løbende strøm ligger mellem en tredjedel og en tyvendedel af generatorens genopladningsstrøm.

Opfindelsen angår også en elektrokemisk natrium-svovlgenerator til brug ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvilken generator omfatter

en katodebeholder indeholdende en katodereagens, som er flydende ved driftstemperaturen og er valgt fra gruppen bestående af svovl, phosphor, selen og de alkaliske salte af disse stoffer,

i det mindste ét fast, i den nedre ende lukket elektrolytrør indeholdende en ved driftstemperaturen flydende anodereagens, som består af et alkalimetal, hvilket elektrolytrør er anbragt på en sådan måde i katodebeholderen, at det er neddyppet i katodereagensen, hvorhos rørets vægge består af alkaliholdigt β-aluminiumoxid,

et holdestykke af isolerende keramik til at fastholde elektrolytrøret i katodebeholderen, idet forbindelsen mellem holdestykket og røret er tilvejebragt ved hjælp af glas, og

en anodebeholder indeholdende et forråd af anodereagensen og anbragt over katodebeholderen på en sådan måde, at den øvre del af elektrolytrøret åbner sig mod anodebeholderen, idet holdestykket adskiller de åbne ender af anodebeholderen og katodebeholderen, hvorhos katodebeholderen indeholder skiver af grafitfilt, der

tjener til katodeopsamling af den frembragte strøm gennem et elektronledende hylster eller gitter, der omslutter elektrolytrøret og ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at hylstret eller gitteret har et tilslutningspunkt for tilslutning af en modstand til genopladningsstrømkildens negative pol.

Opfindelsen beskrives nærmere i det følgende ved hjælp af udførelseseksempler under henvisning til den skematiske tegning, hvor

fig. 1 viser en elektrokemisk generator ifølge opfindelsen, og

fig. 2 et diagram af ydelsen af en generator ifølge opfindelsen.

Generatoren er udformet som en omdrejningscylinder, og fig. 1 er et plant aksialt snit herigennem.

Den viste generator omfatter en ledende, cylindrisk katodebeholder 2 forsynet med skiver 16 af grafitfilt, der er gennemtrængt af svovl og fungerer som strømopsamler. Beholderen 2's væg er ved det øvre område tætsluttende fastgjort til den nedre overflade på en vandret, cirkulær skive 6 af α-aluminiumoxid.

En ligeledes ledende cylindrisk anodebeholder 8 med i hovedsagen samme diameter som katodebeholderen 2 er på samme måde tætsluttende fastgjort ved sin nedre del til pladen 6's øvre overflade.

Den indeholder et forråd af anodereagens bestående af flydende natrium.

Pladen 6 er i midten gennembrudt af en cylindrisk åbning 10 med lodret akse. I denne åbning 10 er optaget den øvre åbne ende af et elektrolytrør 12, der er lukket i den nedre ende og består af natriumholdigt β-aluminiumoxid, idet indholdet er anodereagensen.

Røret 12's øvre kant er i plan med pladen 6's øvre overflade.

En forbindende glasdel 14 er indskudt mellem ydervæggen øverst på røret 12 og væggen på åbningen 10, der gennembryder pladen 6, på en sådan måde, at for-

bindelsen er tætsluttende.

Elektrolytrøret 12 er omgivet af et hylster eller gitter 17 af et materiale, som er ledende og modstandsdygtigt over for angreb fra svovlet og polysulfiderne, f.eks. nikkel, chrom, molydæn, rustfrit stål eller grafitvæv. Endvidere er der med 18 angivet en jævnstrømskilde, som tilvejebringer generatorens genopladning. Kildens negative pol er forbundet til beholderen 8, medens dens positive pol er forbundet til beholderen 2.

Endvidere er gitteret 17 ved hjælp af en modstand R forbundet til strømkildens negative pol, hvilket sker ved hjælp af en ledning 19, som går gennem beholderen 2's væg ved hjælp af en tætnet og isolerende passage 20. Pilene F1 og F2 viser henholdsvis ladestrømmens retning og retningen af den i modstanden R løbende strøm, idet værdien af denne modstand har en sådan størrelse, at styrken af den herigennem løbende strøm vil ligge mellem en tredjedel og en tyvendedel af opladningsstrømmen, fortrinsvis en femtedel.

Gitteret 17 muliggør modifikation af det lokale potential for filtet 16 ved elektrolytrøret 12; dette medfører, at svovlhinden, som har en tilbøjelighed til at dannes permanent i løbet af opladningen, omdannes til polysulfid og således ikke kan fungere som en spærring, der modvirker omsætning af Na_2S_5 til svovl som tidligere angivet. Som følge heraf kan generatoren underkastes en fuldstændig genopladning.

Diagrammet i fig. 2 viser den elektromotoriske kraft E i volt for en sådan generator som en funktion af kapaciteten Q ved elektrolytten udtrykt i ampere timer/cm^2. Nærmere bestemt er kurve A opladningsniveauet for gitterstrømmen 0.

En kurve B er opladningsniveauet ved gitterstrømmen 15 milliampere/cm^2.

I alle tilfældene er opladningsstrømtætheden 50 milliampere/cm^2.

Kurve C angår afladningen af en sådan generator med en strømtæthed på 200 milliampere/cm^2.

Det elektriske udbytte er omkring 75%.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde ved genopladning af en elektrokemisk generator af natrium-svovltypen omfattende

en katodebeholder (2) indeholdende en katodereagens, som er flydende ved driftstemperaturen og er valgt fra gruppen bestående af svovl, phosphor, selen og de alkaliske salte af disse stoffer,

i det mindste ét fast, i den nedre ende lukket elektrolytrør (12) indeholdende en ved driftstemperaturen flydende anodereagens, som består af et alkalimetal, hvilket elektrolytrør er anbragt på en sådan måde i katodebeholderen (2), at det er neddyppet i katodereagensen, hvorhos rørets vægge består af alkaliholdigt β-aluminiumoxid,

et holdestykke (6) af isolerende keramik til at fastholde elektrolytrøret i katodebeholderen, idet forbindelsen mellem holdestykket og røret er tilvejebragt ved hjælp af glas (14), og

en anodebeholder (8) indeholdende et forråd af anodereagensen og anbragt over katodebeholderen på en sådan måde, at den øvre del af elektrolytrøret (12) åbner sig mod anodebeholderen (8), idet holdestykket adskiller de åbne ender af anodebeholderen og katodebeholderen, hvorhos katodebeholderen (2) indeholder skiver (16) af grafitfilt, der tjener til katodeopsamling af den frembragte strøm gennem et elektronledende hylster eller gitter (17), der omslutter elektrolytrøret (12), k e n d e t e g n e t ved, at hylstret eller gitteret (17) under genopladning af generatoren tilsluttes en genopladningsstrømkildes (18) negative pol igennem en modstand (R).

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en modstand (R), der har en sådan størrelse, at styrken af den herigennem

løbende strøm (F2) ligger mellem en tredjedel og en tyvendedel af generatorens genopladningsstrøm (F1).

3. Elektrokemisk generator af natrium-svovl-typen til brug ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 og 2, og omfattende

en katodebeholder (2) indeholdende en katodereagens, som er flydende ved driftstemperaturen og er valgt fra gruppen bestående af svovl, phosphor, selen og de alkaliske salte af disse stoffer,

i det mindste ét fast, i den nedre ende lukket elektrolytrør (12) indeholdende en ved driftstemperaturen flydende anodereagens, som består af et alkalimetal, hvilket elektrolytrør er anbragt på en sådan måde i katodebeholderen (2), at det er neddyppet i katodereagensen, hvorhos rørets vægge består af alkaliholdigt β-aluminiumoxid,

et holdestykke (6) af isolerende keramik til at fastholde elektrolytrøret i katodebeholderen, idet forbindelsen mellem holdestykket og røret er tilvejebragt ved hjælp af glas (14), og

en anodebeholder (8) indeholdende et forråd af anodereagensen og anbragt over katodebeholderen på en sådan måde, at den øvre del af elektrolytrøret (12) åbner sig mod anodebeholderen (8), idet holdestykket adskiller de åbne ender af anodebeholderen og katodebeholderen, hvorhos katodebeholderen (2) indeholder skiver (16) af grafitfilt, der tjener til katodeopsamling af den frembragte strøm gennem et elektronledende hylster eller gitter (17), der omslutter elektrolytrøret (12), k e n d e t e g n e t ved, at hylsteret eller gitteret (17) har et tilslutningspunkt for tilslutning af en modstand (R) til genopladningsstrømkildens (18) negative pol.

Fremdragne publikationer:
DK patentansøgning nr. 351/76 (patent nr. 143826)
US patent nr. 3672994.

FIG. 1

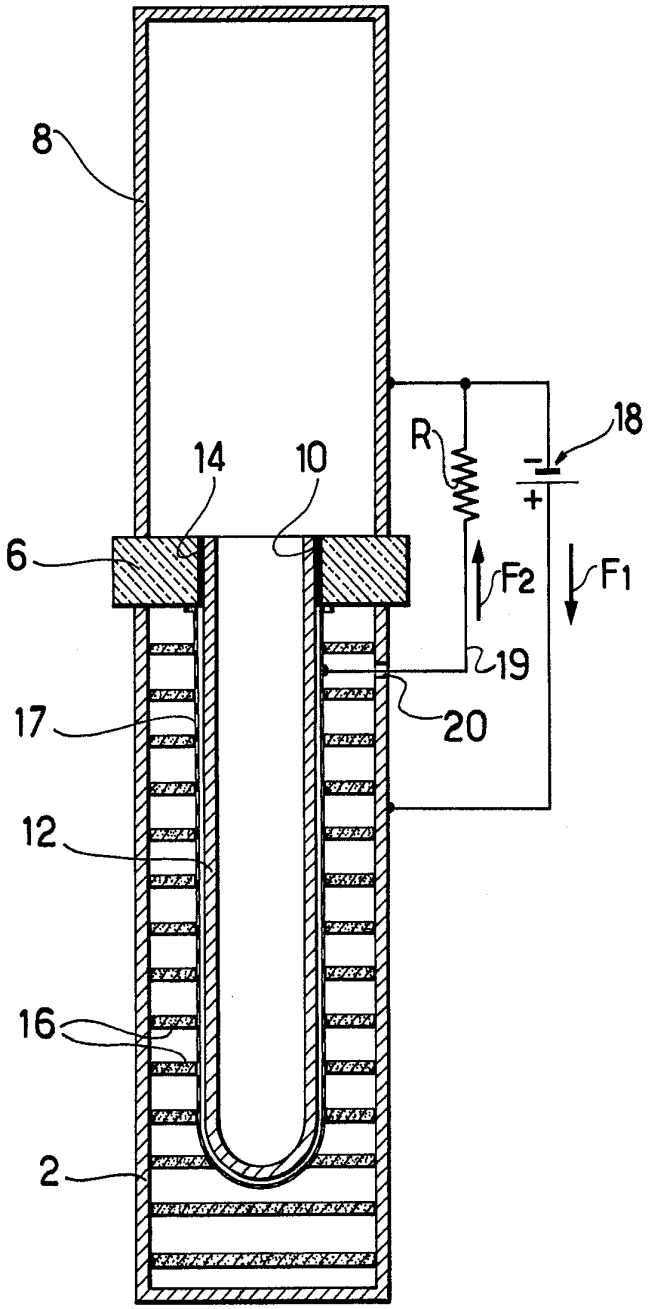


FIG. 2

