



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: H 01 M 10/39

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-lichtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

634 174

⑮① Gesuchsnummer:	13704/76	⑮③ Inhaber:	Ford Motor Company, Dearborn/MI (US)
⑮② Anmeldungsdatum:	29.10.1976		
⑮③ Priorität(en):	30.01.1976 US 653865	⑮⑦ Erfinder:	Frank Arno Ludwig, Southfield/MI (US)
⑮④ Patent erteilt:	14.01.1983		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.01.1983	⑮⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑮⑤④ Sammler-Batterie oder -Zelle mit Polysulfid.

⑮⑤⑦ Es wird eine Sammlerbatterie oder Sammlerzelle beschrieben, die eine oder mehrere anodische Reaktionszonen, die eine Reaktivanode aus geschmolzenem Alkalimetall enthalten, sowie eine oder mehrere Reaktionszonen, welche ein katodisches Reaktivmaterial und eine Reaktionszone enthalten und ein kationendurchlässiges Diaphragma aufweisen. Das katodische Reaktivmaterial ist, wenn die Sammlerbatterie oder Zelle mindestens teilweise entladen ist, entweder eine einphasige Zusammensetzung die geschmolzene Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält oder eine zweiphasige Zusammensetzung, welche geschmolzenen Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigte Polysulfidsalze des Reaktivmaterialies enthält. Die Elektrode taucht in das Reaktivmaterial ein. Sie muss aus einem leitfähigen Material bestehen und während des Betriebes der Sammlerbatterie oder Sammlerzelle einen Benetzungswinkel mit den geschmolzenen Polysulfidsalzen zeigen, welcher kleiner ist als der Benetzungswinkel, welcher zwischen dem Elektrodenmaterial und geschmolzenem Schwefel auftritt; und dadurch wird die Elektrode während des Betriebes hauptsächlich mit Polysulfidsalzen und nicht mit Schwefel benetzt, und die Zelle zeigt ohne äussere Beheizung oder Kühlung eine hohe Effizienz beim Laden und eine verbesserte Ampere-Stundenkapazität.

PATENTANSPRÜCHE

1. Sammlerbatterie oder Sammlerzelle enthaltend:

A. eine oder mehrere anionische Reaktionszonen, die eine Reaktivanode aus geschmolzenem Alkalimetall in elektrischem Kontakt mit einem äusseren elektrischen Stromkreis enthalten, sowie

B. eine oder mehrere kathodische Reaktionszonen, welche

1) ein kathodisches Reaktivmaterial, welches, wenn diese Sammlerbatterie oder Zelle mindestens teilweise entladen ist, entweder

a) eine einphasige Zusammensetzung ist, die geschmolzene Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, oder

b) eine zweiphasige Zusammensetzung ist, welche geschmolzenen Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigte Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, und

2) eine Elektrode enthalten, welche mindestens teilweise in das genannte kathodische Reaktivmaterial eintaucht, und ferner

C. ein kationdurchlässiges Diaphragma, welches den flüssigen Massentransport verhindert, und welches sich zwischen und im Kontakt mit den anodischen und katodischen Reaktionszonen befindet, wobei die genannte Elektrode in elektrischem Kontakt sowohl mit dem kationdurchlässigen Diaphragma als auch mit dem erwähnten äusseren Stromkreis steht,

dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode der katodischen Zone im wesentlichen aus einem leitfähigen Material besteht, welches während des Betriebes der Sammlerbatterie oder Sammlerzelle einen Kontakt- bzw. Benetzungswinkel mit den erwähnten geschmolzenen Polysulfidsalzen zeigt, welcher kleiner ist als der Kontakt- bzw. Benetzungswinkel, welcher zwischen diesem Elektrodenmaterial und geschmolzenem Schwefel auftritt.

2. Sammlerbatterie oder Zelle nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material aus der folgenden Gruppe von Materialien ausgewählt ist:

1) ein Metall,

2) Materialien, welche eine Oberfläche aufweisen, die aus einem Oxid oder Sulfid eines Metalles bestehen, welches aus der folgenden Gruppe von Metallen ausgewählt ist: (a) Metalle aus der I., II. und/oder III. Hauptgruppe des Periodensystemes der Elemente; (b) Metalle der Übergangselemente des Periodensystemes; sowie (c) Zinn, Blei, Antimon oder Wismut,

3) Graphit mit oxidierend behandelter Oberfläche,

4) Graphit mit Einlagerungsverbindungen,

5) Graphit der mit Materialien aus den obigen Gruppen (1), (2), (3) oder (4) beschichtet ist, und

6) eine Mischung aus zwei oder mehr Materialien aus den Gruppen (1), (2), (3), (4) oder (5).

3. Sammlerbatterie oder Sammlerzelle nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material aus der folgenden Gruppe von Materialien ausgewählt ist:

A. ein poröses leitfähiges Material, welches sich in der katodischen Reaktionszone in einer solchen Weise befindet, dass diese Zone eine Vielzahl von Kanälen oder Zwischenräumen aufweist, die frei von dem leitfähigen porösen Material sind, und die so ausgestaltet sind, dass ein Fluss des katodischen Reaktivmaterials während des Betriebes der Batterie oder Zelle gewährleistet ist,

B. poröses leitfähiges Material, welches sich in einem Bereich der katodischen Reaktionszone befindet, der dem kationdurchlässigen Diaphragma benachbart ist, und

C. zwei Elektrodenanteilen, von denen der erste Elektrodenanteil aus einem porösen leitfähigen Material aufgebaut ist, welches sich in einem begrenzten Bereich der katodischen Reaktionszone befindet, der sich unmittelbar an das kationdurchlässige Diaphragma anschliesst, und der zweite Elektrodenanteil ein

leitfähiges Material ist, welches mit dem ersten Elektrodenanteil elektrisch verbunden ist, sich jedoch in einem Abstand vom ersten Elektrodenanteil befindet, so dass zwischen den beiden Elektrodenanteilen ein Kanal vorhanden ist.

4. Sammlerbatterie oder Zelle gemäss Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material ein Material enthält, das eine Oberfläche aufweist, welche aus der folgenden Gruppe von Materialien ausgewählt ist:

Aluminiumoxid der Formel Al_2O_3 ,

5 Molybdändisulfid der Formel MoS_2 ,

Chromtrioxid der Formel Cr_2O_3 ,

Lanthanchromit der Formel $LaCrO_3$,

mit Calcium dotiertes Lanthanchromit der Formel

$La_{1-x}Ca_xCrO_3$,

15 mit Antimonpentoxid dotiertes Zinnoxid der Formel $Sb_2O_5-SnO_2$,

mit Lithium dotiertes Nickeloxid der Formel $Li_xNi_{1-x}O$,

mit Titan dotiertes Eisenoxid der Formel $Ti_xFe_{2-x}O_3$ und

mit Tantal dotiertes Titanoxid der Formel $Ta_2O_5-TiO_2$.

5. Sammlerbatterie oder Zelle gemäss Patentanspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material ein durchlöcheretes Metallblatt ist, welches sich in einem Bereich befindet, welcher unmittelbar an das kationdurchlässige Diaphragma anschliesst.

25 6. Sammlerbatterie oder Zelle gemäss Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das perforierte Metallblatt ein rostfreies Stahlblatt ist.

7. Sammlerbatterie oder Zelle gemäss Patentanspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material aus zwei Hauptanteilen besteht, wobei beide Hauptanteile aus Metall bestehen.

8. Sammlerbatterie oder Zelle nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Behälter aufweist, in welchem ein rohrförmiges, kationdurchlässiges Diaphragma so angeordnet ist, dass sich innerhalb desselben eine anodische Reaktionszone ausbildet, und dass sich die katodische Reaktionszone zwischen der äusseren Oberfläche des kationdurchlässigen Diaphragmas und der inneren Oberfläche des Behälters ausbildet.

40 9. Sammlerbatterie oder Zelle nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material ein perforiertes Metallblatt ist, welches anliegend auf das kationdurchlässige Diaphragma aufgewickelt ist.

10. Sammlerbatterie oder Zelle gemäss Patentanspruch 3, 45 dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material ein solches ist, welches aus zwei Elektrodenanteilen besteht, wobei der erste Teil eng anliegend auf das kationdurchlässige Diaphragma aufgewickelt ist, und der zweite Elektrodenanteil ein Zylinder ist, der den ersten Teil umgibt.

50

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sammlerbatterie oder Sammlerzelle, die eine oder mehrere anionische Reaktionszonen enthält, die eine Reaktivanode aus geschmolzenem Alkalimetall in elektrischem Kontakt mit einem äusseren elektrischen Stromkreis enthalten, sowie ferner 1 oder mehrere kationische Reaktionszonen und ausserdem ein kationdurchlässiges Diaphragma, welches den flüssigen Massentransport verhindert.

In dieser Sammlerbatterie befindet sich das kationdurchlässige Diaphragma zwischen und im Kontakt mit den anodischen und katodischen Reaktionszonen.

Die in dieser Sammlerbatterie oder Sammlerzelle enthaltene katodische Reaktionszone bzw. in ihr enthaltenen katodischen Reaktionszonen müssen

1. ein katodisches Reaktivmaterial enthalten welches, wenn diese Sammlerbatterie oder Zelle mindestens teilweise entladen ist, entweder

a) eine einphasige Zusammensetzung ist, die geschmolzene Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, oder

b) eine zweiphasige Zusammensetzung ist, welche geschmolzenen Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigte Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, und

2. eine Elektrode enthalten, welche mindestens teilweise in das genannte katodische Reaktivmaterial eintaucht.

Diese genannte Elektrode muss in elektrischem Kontakt sowohl mit dem kationdurchlässigen Diaphragma als auch mit dem erwähnten äusseren Stromkreis stehen.

Sammlerbatterien oder Sammlerzellen, welche mindestens eine anodische Reaktionszone aufweisen, die eine Reaktivanode aus geschmolzenem Alkalimetall enthalten und die ferner ein katodisches Reaktivmaterial der oben beschriebenen Art und ein kationdurchlässiges Diaphragma enthalten, sind bereits in der Literatur beschrieben. Es wurde jetzt überraschenderweise festgestellt, dass die Eigenschaften derartiger Sammlerbatterien oder Sammlerzellen wesentlich verbessert werden können, wenn die Elektrode der katodischen Zone im wesentlichen aus einem leitfähigen Material besteht, welches während des Betriebes der Sammlerbatterie oder Sammlerzelle einen Kontakt- bzw. Benetzungswinkel mit den erwähnten geschmolzenen Polysulfidsalzen zeigt, welcher kleiner ist als der Kontakt- bzw. Benetzungswinkel, welcher zwischen diesem Elektrodenmaterial und geschmolzenem Schwefel auftritt.

Von den bisher bekannten wieder aufladbaren Sammlerbatterien oder Sammlerzellen zur Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie umfasst der in jüngster Zeit entwickelte Typ:

A. eine anodische Reaktionszone, welche ein Anodenreaktiv-Material aus geschmolzenem Alkalimetall wie z.B. Natrium in elektrischem Kontakt mit einem externen Stromkreis enthält;

B. eine katodische Reaktionszone, welche (a) ein katodisches Reaktivmaterial enthält, welches Schwefel oder eine Mischung aus Schwefel und geschmolzenem Polysulfid, welches elektrochemisch reversibel mit dem genannten anodischen Reaktivmaterial reagiert, und (b) eine leitende Elektrode welche mindestens teilweise in das genannte katodische Reaktivmaterial eintaucht, umfasst; und

C. einen festen Elektrolyt, welcher eine Kation permeable Trennschicht, welche einen flüssigen Massentransport verhindert, zwischen und in Kontakt mit den genannten anodischen und katodischen Reaktionszonen steht, ist.

Unter dem Begriff «Reaktivmaterial», wie er hier verwendet wird, sollen sowohl Reagenzien als auch Reaktionsprodukte verstanden werden.

Während des Entladungszyklus einer derartigen Vorrichtung setzen geschmolzene Alkalimetallatome z.B. Natriumatom-Elektronen frei und geben sie an einen äusseren Stromkreis ab, und das so erhaltene Kation tritt durch die Feststoffelektrolyt-Barriere hindurch und in den flüssigen Elektrolyt, um sich mit den Polysulfidionen zu vereinigen. Die Polysulfidionen werden durch Ladungsübertragung auf der Oberfläche der Elektrode gebildet, indem das katodische Reaktivmaterial mit Elektronen die über die Elektrode aus dem äusseren Stromkreis zugeführt werden, reagiert. Weil die ionische Leitfähigkeit des geschmolzenen Elektrolyten kleiner ist als die elektronische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials, ist es während der Entladung erwünscht, dass sowohl Elektronen als auch Schwefel an der Oberfläche des leitenden Materiales anliegen und über diese verteilt sind, und zwar in der Nähe des kation-permeablen festen Elektrolyten. Wenn der Schwefel und die Elektronen in der Weise zur Verfügung stehen, können die

Polysulfidionen in der Nähe des festen Elektrolyten gebildet werden und die Alkalimetallkationen können aus dem festen Elektrolyten austreten und in den flüssigen Elektrolyten gelangen und sich dort in der Nähe des festen Elektrolyten mit Anionen zu Alkalimetall-polysulfid vereinigen.

Während des Aufladezyklus in einer solchen Vorrichtung, wenn ein negatives Potential, welches grösser ist als die Zellenspannung im offenen Stromkreis, auf die Anode gelegt wird, tritt der gegenläufige Prozess ein. Dabei werden Elektronen aus dem Alkalimetall-polysulfid durch Ladungsübergang an der Oberfläche der Elektrode entfernt und werden durch das Elektrodenmaterial an einen äusseren Stromkreis abgegeben und das Alkalimetallkation wird durch den flüssigen Elektrolyten und den festen Elektrolyten zur Anode geleitet, wo es ein Elektron aus dem äusseren Stromkreis aufnimmt. Aufgrund der weiter oben angeführten relativen Leitfähigkeit für Ionen und Elektronen tritt dieser Aufladeprozess vorzugsweise in der Nähe des festen Elektrolyten auf, und es bleibt geschmolzener elementarer Schwefel zurück. Wie leicht zu ersehen ist, führt die Produktion von grossen Schwefelmengen in der Nähe der Oberfläche der kation-permeablen Membran zu einer Beschränkung der Wiederaufladbarkeit. Dies ist der Fall, weil Schwefel nicht-leitend ist und wenn er die Oberflächen der Elektrode bedeckt, wird der Ladungsübergang verhindert, und der Aufladungsvorgang wird stark behindert oder unterbrochen. Um die Wiederaufladbarkeit einer Zelle dieser Art zu verbessern, ist es notwendig, nicht nur Polysulfid auf die Oberfläche der porösen Elektrode in der Nähe der kation-permeablen Membran aufzubringen, sondern auch den Schwefel von dieser zu entfernen.

In den US-Patentschriften Nr. 3 811 493 und 3 980 496 werden neuartige Ausführungsformen von Energieumwandlungsvorrichtungen beschrieben, welche den verbesserten Massentransport der Reaktivmaterialien zu oder von der Umgebung des festen Elektrolyten und der Elektrode während der Entladung wie auch bei der Aufladung ermöglichen oder beschleunigen. In der in den obigen Patentschriften beschriebenen Vorrichtung befindet sich ein ionisch leitender fester Elektrolyt zwischen einem ersten Reaktivmaterial in einem Behälter und einem zweiten Reaktivmaterial in einem anderen Behälter. Eine Elektrode für einen dieser Reaktanten besteht aus einer Schicht aus porösem elektronisch leitenden Material, welches mit einer Oberfläche in Kontakt mit einer Seite des ionisch leitenden festen Elektrolyten steht und die andere Oberfläche steht in Kontakt mit einem vollständig elektronisch leitenden Bauteil, welcher gegenüber Massenfluss der Reaktanten durchlässig ist und elektrisch mit dem äusseren Stromkreis verbunden ist. Es besteht ein offenes Volumen zwischen dem vollständig leitenden Bauteil und der Behälterwand, wodurch der freie Fluss und die Durchmischung des Reaktionsmaterials beschleunigt wird. So fliessen die Reaktanten leicht durch das Leiterelement in die Schicht des porösen elektronisch leitenden Materiales. Das Leiterelement leitet die Elektronen an das poröse leitende Material, welches seinerseits Elektronen an die Reaktivmaterialien abgibt oder aus ihnen aufnimmt.

Die in der obigen Patentschrift beschriebene Verbesserung besteht darin, dass eine katodische Reaktionszone entworfen wurde, so dass eine Vielzahl von Kanälen und/oder Zwischenräumen in dieser Zone auftreten, welche frei von porösem leitenden Elektroden sind und welche dementsprechend geeignet sind, um einen freien Fluss des geschmolzenen katodischen Reaktivmaterials während des Betriebes der Vorrichtung zu erlauben. Dieser Fluss entsteht durch die freie Konvektion in den Kanälen und/oder Zwischenräumen und durch das dochtartige Aufsaugen von katodischem Reaktivmaterial in das poröse leitende Material.

In der US-Patentschrift Nr. 3 976 503 wird ein verbessertes Verfahren zum Wiederaufladen von Sammlerbatterien oder

Zellen des oben beschriebenen Typs geoffenbart. Das Verfahren bedingt, dass ein Temperaturgradient in der katodischen Reaktionszone aufrechterhalten wird, während man wiederauflädt, so dass die Temperatur der katodischen Reaktanten in einem ersten Bereich, der in der Umgebung des festen Elektrolyten oder der kation-durchlässigen Barriere liegt, ausreichend höher ist als die Temperatur der genannten Reaktanten in einem zweiten Bereich, welcher nicht an der Barriere anliegt, so dass der Schwefel im ersten Bereich verdampft und zum zweiten Bereich transportiert wird, wo er sodann kondensiert.

Die US-Patentschrift Nr. 3 966 492 offenbart eine verbesserte Sammlerbatterie oder Zelle der Art, wie sie oben beschrieben worden ist, welche eine verbesserte Ampere-Stunden-Kapazität aufweist, und zwar aufgrund einer Verbesserung, die darin besteht, dass (a) ein poröses leitendes Material angewandt wird, welches sowohl Schwefel als auch Alkalimetallpolysulfide dochtartig aufsaugt und in verschiedenen Bereichen dieser genannten katodischen Reaktionszone verschiedene Grade der Benetzbarkeit mit Alkalimetallpolysulfiden aufweist, und wobei das genannte Material im Bereich der an der erwähnten kation-permeablen Barriere anliegt, leichter durch die genannten Polysulfide benetzt wird, als das Material in einem Bereich in weiterer Entfernung von der genannten Barriere liegt, so dass der Schwefel in der Nähe der genannten Barriere kocht und von dieser wegkondensiert wird; (b) das genannte poröse leitende Material innerhalb der katodischen Reaktionszone derart angeordnet ist, dass es ein oder mehrere Kanäle bildet und einschliesst, welche sich von dem genannten Bereich der sich an die genannte kation-permeable Barriere anschliesst, nach aussen in den genannten Bereich der genannten Reaktionszone erstrecken, welcher weiter von der genannten Barriere entfernt ist; und (c) eine Menge von geschmolzenem katodischen Reaktivmaterial in der genannten katodischen Reaktionszone aufrechterhält, so dass diese Kanäle frei von geschmolzenem Reaktivmaterial sind und dementsprechend zum Transport von Schwefeldampf geeignet sind.

Die US-Patentschrift Nr. 3 951 689 beschreibt eine weitere verbesserte Sammlerbatterie oder Zelle des oben beschriebenen Typs, welche eine verbesserte Ampere-Stunden-Kapazität aufweist, und zwar infolge einer Verbesserung, die darin besteht, dass man die katodische Reaktionszone derartig ausgestaltet, dass sie als Brennstoffzellenelektrode arbeitet, indem man eine Schwefelvorratskammer anwendet, welche geschmolzenen Schwefel enthält, und die mit der genannten katodischen Reaktionszone verbunden ist, dass Schwefeldämpfe durchtreten können, wobei die Vorratskammer bei einer Temperatur (a) oberhalb der Temperatur der katodischen Reaktionszone gehalten werden kann, wenn die Zelle entladen wird, so dass der Schwefel in die katodische Reaktionszone destilliert und (b) bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur der katodischen Reaktionszone gehalten wird, wenn die Zelle geladen wird, so dass Schwefeldampf in der Vorratskammer kondensiert.

Die Vorrichtungen der US-Patentschriften Nr. 3 966 492 und 3 951 689 wenden bei den Elektroden Materialien an, welche vorzugsweise durch Polysulfidsalze benetzt werden, wie dies auch bei den erfindungsgemässen Batterien der Fall ist. Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung wird dort jedoch in beiden Fällen die Anwendung derartiger Materialien zusammen mit einem Elektrodenmaterial angegeben, welches vorzugsweise durch Schwefel benetzt wird. Dementsprechend arbeiten beide Vorrichtungen im Gegensatz zur erfindungsgemässen Vorrichtung aufgrund vom Dampftransport zur Entfernung des unerwünschten Schwefels aus der Zone der Elektroden in der Nähe der kation-permeablen Barriere. Das Verfahren gemäss der US-Patentschrift Nr. 3 976 503 beruht ebenso auf dem Transport von Schwefel in Dampfform und bei diesem Verfahren ist das Einhalten eines Temperaturgradienten notwendig, weil externe Heizelemente angewandt werden.

wendig, weil externe Heizelemente angewandt werden.

Die US-Patentschrift Nr. 4 002 806 offenbart die Erhöhung der Ampere-Stunden-Kapazität einer Sammlerbatterie oder Zelle des oben beschriebenen Typs, indem man bestimmte Metalle, Metallsalze und andere Metallverbindungen in das katodische Reaktivmaterial einbringt. Der Mechanismus, durch welchen diese Materialien die Ampere-Stunden-Kapazität der Vorrichtung erhöhen, ist nicht bekannt. Eine der verschiedenen Theorien, die in dieser Patentschrift erwähnt wird, ist diejenige, dass Materialien bis zu einem gewissen Ausmass den Grafit beschichten und dadurch vorzugsweise durch Polysulfid benetzbar machen und dementsprechend die Ladungskapazität erhöhen. Ein derartiger Mechanismus, wie der dort genannt wird, ist nur einer von vielen Möglichkeiten und nicht sicher. Es ist genau so leicht möglich, dass, wenn diese Materialien in den Polysulfiden gelöst oder mit diesen vermischt werden, der Schmelze im allgemeinen oder lokalisiert eine stärkere elektronische Leitfähigkeit verleihen und dadurch die effektive Elektrodenoberfläche vergrössern, die Elektrodenkinetik verändern und die Ladungskapazität erhöhen. Eine weitere Theorie schlägt vor, dass die Materialien sich in der Schmelze als feste Phase dispergieren und dabei die wirksame Elektrodenfläche vergrössern und dadurch die Kapazität erhöhen. In jedem Fall braucht eine Batterie oder Zelle, wie sie in der US-Patentschrift Nr. 4 002 806 beschrieben ist, im Gegensatz zur erfindungsgemässen Batterie oder Zelle die Zugabe von Materialien zum katodischen Reaktivmaterial.

Die früher bekannten Ausführungsformen, die in der oben erwähnten US-Patentschrift Nr. 3 811 493 und in der US-Patentschrift Nr. 3 980 496 beschrieben sind, sind bezüglich der Beschleunigung der Verteilung der Reaktanten sowohl beim Aufladen als auch beim Entladen wirksam. Doch auch mit diesen verbesserten Ausführungsformen ist es schwierig, die Batterien oder Zellen schnell wieder aufzuladen.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass es möglich ist eine Zelle bereitzustellen, die eine hohe Effizienz beim Laden zeigt, indem man in der katodischen Reaktionszone eine Elektrode einsetzt, die im wesentlichen aus einem leitfähigen Material besteht, welches mit den erwähnten geschmolzenen Polysulfidsalzen einen Kontakt- bzw. Benetzungswinkel zeigt, welcher kleiner ist als der entsprechende Winkel, welcher zwischen diesem Elektrodenmaterial und geschmolzenem Schwefel auftritt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Sammlerbatterie oder Sammlerzelle enthaltend:

A. eine oder mehrere anionische Reaktionszonen, die eine Reaktivanode aus geschmolzenem Alkalimetall in elektrischem Kontakt mit einem äusseren elektrischen Stromkreis enthalten, sowie

B. eine oder mehrere katodische Reaktionszonen, welche 1) ein katodisches Reaktivmaterial welches, wenn diese Sammlerbatterie oder Zelle mindestens teilweise entladen ist, entweder

a) eine einphasige Zusammensetzung ist, die geschmolzene Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, oder b) eine zweiphasige Zusammensetzung ist, welche geschmolzenen Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigte Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, und

2) eine Elektrode enthalten, welche mindestens teilweise in das genannte katodische Reaktivmaterial eintaucht, und ferner

C. ein kationdurchlässiges Diaphragma, welches den flüssigen Massentransport verhindert und welches sich zwischen und im Kontakt mit den anodischen und katodischen Reaktionszonen befindet, wobei die genannte Elektrode in elektrischem Kontakt sowohl mit dem kationsdurchlässigen Diaphragma als auch mit dem erwähnten äusseren Stromkreis steht.

die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Elektrode der katodischen Zone, die im wesentlichen aus einem leitfähigen Material besteht, welches während des Betriebes der Sammlerbatterie oder Sammlerzelle einen Kontakt- bzw. Benetzungswinkel mit den erwähnten geschmolzenen Polysulfidsalzen zeigt, welcher kleiner ist als der Kontakt- bzw. Benetzungswinkel, welcher zwischen diesem Elektrodenmaterial und geschmolzenem Schwefel auftritt.

Die erfindungsgemässen Sammlerzellen zeigen ohne Anwendung einer äusseren Beheizung oder Kühlung oder sonstiger Modifikationen eine hohe Wirksamkeit beim Laden. Dadurch wird die Ampere-Stunden-Kapazität der Zelle oder der Batterie verbessert.

Sie stellen also verbesserte Alkalimetall/Schwefel-Batterien oder -Zellen mit erhöhter Ampere-Stunden-Kapazität dar.

Bei einer bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung ist in den Sammlerbatterien oder -zellen das leitfähige Material aus der folgenden Gruppe von Materialien ausgewählt:

- 1) ein Metall,
- 2) Materialien, welche eine Oberfläche aufweisen, die aus einem Oxid oder Sulfid eines Metalles bestehen, welches aus der folgenden Gruppe von Metallen ausgewählt ist: (a) Metalle aus der I., II. und/oder III. Hauptgruppe des Periodensystemes der Elemente; (b) Metalle der Übergangselemente des Periodensystemes; sowie (c) Zinn, Blei, Antimon oder Wismut,
- 3) Graphit mit oxidierend behandelter Oberfläche,
- 4) Graphit mit Einlagerungsverbindungen,
- 5) Graphit der mit Materialien aus den obigen Gruppen (1), (2), (3) oder (4) beschichtet ist, und
- 6) eine Mischung aus zwei oder mehr Materialien aus den Gruppen (1), (2), (3), (4) oder (5).

Gemäss einer anderen bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung ist das leitfähige Material aus der folgenden Gruppe von Materialien ausgewählt:

A. ein poröses leitfähiges Material, welches sich in der katodischen Reaktionszone in einer solchen Weise befindet, dass diese Zone eine Vielzahl von Kanälen oder Zwischenräumen aufweist, die frei von dem leitfähigen porösen Material sind, und die so ausgestaltet sind, dass ein Fluss des katodischen Reaktivmaterials während des Betriebes der Batterie oder Zelle gewährleistet ist,

B. poröses leitfähiges Material, welches sich in einem Bereich der katodischen Reaktionszone befindet, der dem kationendurchlässigen Diaphragma benachbart ist, und

C. zwei Elektrodenanteilen, von denen der erste Elektrodenanteil aus einem porösen leitfähigen Material aufgebaut ist, welches sich in einem begrenzten Bereich der katodischen Reaktionszone befindet, der sich unmittelbar an das kationendurchlässige Diaphragma anschliesst, und der zweite Elektrodenanteil ein leitfähiges Material ist, welches mit dem ersten Elektrodenanteil elektrisch verbunden ist, sich jedoch in einem Abstand vom ersten Elektrodenanteil befindet, so dass zwischen den beiden Elektrodenanteilen ein Kanal vorhanden ist.

Als speziell vorteilhaft hat es sich ferner erwiesen, wenn das leitfähige Material ein Material enthält, das eine Oberfläche aufweist, welche aus der folgenden Gruppe von Materialien ausgewählt ist:

Aluminiumoxid der Formel Al_2O_3 ,
 Molybdändisulfid der Formel MoS_2 ,
 Chromtrioxid der Formel Cr_2O_3 ,
 Lanthanchromit der Formel $LaCrO_3$,
 mit Calcium dotiertes Lanthanchromit der Formel $La_{1-x}Ca_xCrO_3$,
 mit Antimonpentoxid dotiertes Zinnoxid der Formel $Sb_2O_5-SnO_2$,
 mit Lithium dotiertes Nickeloxid der Formel $Li_xNi_{1-x}O$,
 mit Titan dotiertes Eisenoxid der Formel $Ti_xFe_{2-x}O_3$ und

mit Tantal dotiertes Titanoxid der Formel $Ta_2O_5-TiO_2$.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung ist das leitfähige Material ein durchlöcherntes Metallblatt, welches sich in einem Bereich befindet, welcher unmittelbar an das kationendurchlässige Diaphragma anschliesst. Dieses perforierte Metallblatt kann beispielsweise ein rostfreies Stahlblatt sein.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung kann das leitfähige Material aus zwei Hauptanteilen bestehen, wobei beide Hauptanteile aus Metall bestehen.

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung weist die Sammlerbatterie oder -zelle einen Behälter auf, in welchem ein rohrförmiges, kationendurchlässiges Diaphragma so angeordnet ist, dass sich innerhalb desselben eine anodische Reaktionszone ausbildet und dass sich die katodische Reaktionszone zwischen der äusseren Oberfläche des kationendurchlässigen Diaphragmas und der inneren Oberfläche des Behälters ausbildet. Vorzugsweise ist dabei der poröse Metallelektrodenanteil ein beschichtetes, perforiertes Metallblatt, welches eng anliegend auf das kationendurchlässige Diaphragma aufgewickelt ist.

In den erfindungsgemässen Sammlerbatterien oder -zellen kann ferner das leitfähige Material ein solches sein, welches aus zwei Elektrodenanteilen besteht, wobei der erste Teil eng anliegend auf das kationendurchlässige Diaphragma aufgewickelt ist, der den ersten Teil umgibt.

Es sei noch einmal hervorgehoben, dass die Vorteile der erfindungsgemässen Zellen oder Batterien dadurch erreicht werden, dass man in der katodischen Zone eine Elektrode einsetzt, die im wesentlichen aus einem leitfähigen Material, vorzugsweise einem porösen leitfähigen Material besteht, welches ferner während des Betriebes der Vorrichtung vorzugsweise durch Polysulfidsalze, im Gegensatz zu Schwefel, benetzt wird. Dieses Material zeigt also einen Benetzungswinkel gegenüber geschmolzenem Polysulfidsalzen, welcher kleiner ist als der Benetzungswinkel gegenüber geschmolzenem Schwefel.

Bevorzugte Ausführungsarten der vorliegenden Erfindung seien nun anhand der Zeichnung näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen vertikalen Schnitt durch eine Ausführungsart einer erfindungsgemässen Sammlerzelle.

Fig. 2 stellt einen Querschnitt durch die in Fig. 1 gezeigte Zelle entlang der Linie 2.

Fig. 3, 4 und 6 zeigen vertikale Schnitte durch einen Teil von speziellen Ausführungsarten der erfindungsgemässen Zelle.

Fig. 5 ist eine Grafik, welche die Leistungskurven von erfindungsgemässen Zellen zeigt.

Die in den erfindungsgemässen Sammlerbatterien oder wiederaufladbaren elektrischen Vorrichtungen eingesetzten Elektroden der katodischen Zone können mit Vorteil in denjenigen Zellen eingesetzt werden, die in den US-Patentschriften Nr. 3 404 035; 3 404 036; 3 446 677; 3 458 356; 3 468 709; 3 468 719; 3 475 220; 3 475 223; 3 475 225; 3 535 163; 3 719 531 und 3 811 493 beschrieben sind.

Wie bereits oben erwähnt, enthalten die erfindungsgemässen Sammlerbatterien oder -zellen im wesentlichen folgende Elemente: eine anionische Reaktionszone, die eine Reaktiv-anode aus geschmolzenem Alkalimetall in elektrischem Kontakt mit einem äusseren Stromkreis enthalten sowie eine katodische Reaktionszone, welche ein katodisches Reaktivmaterial welches, wenn diese Sammlerbatterie oder Zelle mindestens teilweise entladen ist, entweder eine einphasige Zusammensetzung ist, die geschmolzene Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält oder eine zweiphasige Zusammensetzung ist, welche geschmolzenen Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigte Polysulfidsalze des Materiales der Reaktivanode enthält, und eine Elektrode enthalten, welche mindestens teilweise in das genannte katodische Reaktivmate-

rial eintaucht, und ferner ein kationdurchlässiges Diaphragma, welches den flüssigen Massentransport verhindert und welches sich zwischen und im Kontakt mit den anodischen und katodischen Reaktionszonen befindet, wobei die genannte Elektrode in elektrischem Kontakt sowohl mit dem kationdurchlässigen Diaphragma als auch mit dem erwähnten äusseren Stromkreis steht.

Das anodische Reaktivmaterial, das in derartigen Vorrichtungen angewandt wird, ist ein Alkalimetall, welches während des Betriebes der Vorrichtung bei einer Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes gehalten wird. Das anodische Reaktivmaterial kann mit einem üblichen Heizverfahren erwärmt werden, beispielsweise aber nicht ausschliesslich durch Joulesche Erwärmung, Induktionsbeheizung und/oder Wärmeaustausch mit einer geeigneten Flüssigkeit. Das anodische Reaktivmaterial kann ebenso als eigentliche Anode oder als Leiter angesehen werden, durch welchen der Elektronenfluss zum externen Stromkreis erfolgt. Ein Zellenbestandteil dieser Art wird üblicherweise als Abbrand-Elektrode bezeichnet, und zwar deshalb, weil derartige Elektroden gleichzeitig als Leiter dienen und auch elektrochemische Reaktionen eingehen. In den insbesondere bevorzugten Ausführungsformen derartiger Vorrichtungen wird geschmolzenes Natrium als anodisches Reaktivmaterial angewandt. Doch können auch Kalium, Lithium oder andere Alkalimetalle sowie Mischungen derartiger Alkalimetalle oder Legierungen, die derartige Alkalimetalle enthalten, angewandt werden.

Das katodische Reaktivmaterial der vollständig geladenen Batterie oder Zelle besteht aus geschmolzenem Schwefel, welcher mit dem anodischen Reaktivmaterial elektrochemisch reversibel reagiert. Beim Beginn der Entladung der Vorrichtung sinkt der Molenbruch des elementaren Schwefels ab, während das Potential im offenen Stromkreis konstant bleibt. Während dieses Teiles des Entladezyklus, und zwar im allgemeinen sobald der Molenbruch von Schwefel von 1,0 auf etwa 0,72 abgesunken ist, zeigt das katodische Reaktivmaterial zwei Phasen, wobei eine im wesentlichen aus reinem Schwefel und die andere aus schwefelgesättigtem Alkalimetallpolysulfid besteht, in welchem das Molverhältnis von Schwefel zu Alkalimetall etwa 5,2:2 beträgt. Wenn die Vorrichtung auf den Punkt entladen wird, bei welchem der Molenbruch von Schwefel etwa 0,72 beträgt, wird das katodische Reaktivmaterial im allgemeinen einphasig, weil der gesamte elementare Schwefel Polysulfidsalze gebildet hat. Beim weiteren Entladen der Vorrichtung bleibt das katodische Reaktivmaterial einphasig und der Molenbruch des Schwefels sinkt weiter ab und ebenso die Spannung im offenen Stromkreis, entsprechend dem Fortschreiten der Potential begrenzenden Reaktion. Daher entlädt sich die Zelle weiter über den Punkt hinaus, bei welchem die Polysulfidsalze Schwefel und Alkalimetall in einem Molverhältnis von etwa 5,2:2 enthalten bis zu einem Punkt, da die Polysulfidsalze Schwefel und Alkalimetall in einem Verhältnis von etwa 3:2 enthalten. An diesem Punkt ist die Vorrichtung vollständig entladen.

Da im vollständig entladenen Zustand die Polysulfidschmelze einphasig ist, ist auch die Aktivität des Schwefels in der Schmelze im wesentlichen kleiner als 1, wenn der Molenbruch von Schwefel etwa 0,60 ist und die Aktivität steigt auf 1 an, wenn der Molenbruch auf 0,72 ansteigt, bei welchem Punkt das Polysulfid schwefelgesättigt ist. Beim Wiederaufladen der Zelle wird sofort Schwefel auf den Oberflächen der Elektrode in der Nähe des festen keramischen Elektrolyten gebildet. Da Schwefel nicht-leitend ist, kann die Anwesenheit von elementarem Schwefel an der Elektrode Schwierigkeiten beim Fortsetzen des Wiederaufladungsprozesses bedingen. Wenn jedoch der Molenbruch von Schwefel in der Schmelze zwischen etwa 0,60 und etwa 0,72 liegt, d.h. im einphasigen Bereich, neigt der Schwefel, welcher sich auf der Oberfläche der Elektroden bil-

det, dazu, sofort mit der Polysulfidschmelze in der Umgebung zu reagieren, wodurch man ein weiteres Polysulfid erhält, in welchem das Molverhältnis von Schwefel zu Alkalimetall grösser ist als 3:2. Dieser Prozess tritt auf, bis das Molverhältnis von Schwefel zu Alkalimetall etwa 5,2:2 ist. Bei diesem Punkt tritt ein Molenbruch von Schwefel auf, der etwa 0,72 beträgt, und an diesem Punkt wird die Spannung im offenen Stromkreis konstant.

Beim weiteren Aufladen der Zelle oder Batterie reagiert das gesättigte Polysulfid nicht mehr weiter mit elementarem Schwefel, der an der Elektrode abgeschieden wird, um Polysulfide zu bilden, welche ein grösseres Molverhältnis von Schwefel zu Alkalimetall aufweisen. Dementsprechend wird beim Fortschreiten des Ladevorganges das katodische Reaktivmaterial zweiphasig. Eine Phase ist dabei elementarer Schwefel und die andere Phase ist schwefelgesättigtes Alkalimetallpolysulfid, in welchem das molare Verhältnis von Schwefel zu Alkalimetall etwa 5,2:2 beträgt, und wobei der Molenbruch von Schwefel in der katodischen Reaktionszone beim Fortschreiten des Wiederaufladungszyklusses kontinuierlich ansteigt. Dieser Bereich des Wiederaufladungs-Zyklusses ist derjenige, der wesentliche Schwierigkeiten bietet, weil man sich der Bildung von grossen Mengen nicht-leitendem Materials, nämlich elementarem Schwefel, auf der porösen Elektrodenoberfläche gegenüber sieht. Tatsächlich ist es sehr schwierig, derartige Sammlerzellen oder -batterien in einem grösseren Ausmass über den Punkt hinaus aufzuladen, bei welchem das Polysulfid mit Schwefel gesättigt wird und dementsprechend die Abscheidung von elementarem Schwefel eintritt, welche eine begrenzende Einwirkung auf die Wiederaufladbarkeit zeigt.

Das anodische Reaktivmaterial ist vom katodischen Reaktivmaterial durch eine feste Barriere bzw. Trennschicht gegenüber dem flüssigen Massentransport getrennt, welche jedoch selektiv ionenleitend ist bezüglich der Kationen des anodischen Reaktivmaterials und im wesentlichen undurchlässig gegenüber anderen Ionen, welche im katodischen Reaktivmaterial anwesend sein können. Dementsprechend ist die Trennwand zwischen den Reaktionszonen oder der feste Elektrolyt ein Material, welches die Überführung der Ionen des anodischen Reaktivmaterials durch die Trennschicht in das katodische Reaktivmaterial während des Betriebes der Vorrichtung erlaubt. Das katodische Reaktivmaterial hält gemeinsam mit der Trennschicht eine ausreichende Barriere gegenüber dem freien Elektronenfluss im inneren Teil des elektrischen Stromkreises zur Verfügung, wodurch gewährleistet wird, dass sich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden der in Betrieb stehenden Vorrichtung aufbaut. Es ist bevorzugt, dass diese Trennschicht oder Trennwand so dünn als möglich ist, ohne dass man viel an Festigkeit opfert. Obwohl die optimalen Dicken der Diaphragmen je nach Verwendungszweck verschieden sein können, hat es sich herausgestellt, dass Trennschichten, die eine Dicke im Bereich von etwa 20 bis etwa 2000 und vorzugsweise im Bereich von etwa 100 bis etwa 1000 Mikron aufweisen, wirksam sind.

Sowohl Gläser als auch polykristalline keramische Materialien haben sich als geeignet für die Verwendung als feste Elektrolyten oder Reaktionszonen trennende Mittel in derartigen Vorrichtungen herausgestellt. Unter den Gläsern, welche bei derartigen Vorrichtungen eingesetzt werden können und welche eine unüblich hohe Widerstandsfestigkeit gegenüber dem Angriff durch geschmolzene Alkalimetalle zeigen, sind diejenigen zu nennen, die die folgende Zusammensetzung aufweisen:

1. Zwischen etwa 47 und etwa 58 Mol-% Natriumoxid, etwa 0 bis etwa 15, und vorzugsweise etwa 3 bis etwa 12 Mol-% Aluminiumoxid und etwa 34 bis etwa 50 Mol-% Siliziumdioxid und
2. etwa 35 bis etwa 65 Mol-%, vorzugsweise etwa 47 bis etwa

58 Mol-% Natriumoxid, etwa 0 bis etwa 30 Mol-%, und vorzugsweise etwa 20 bis etwa 30 Mol-% Aluminiumoxid und etwa 20 bis etwa 50 Mol-%, und vorzugsweise etwa 20 bis etwa 30 Mol-% Boroxid.

Diese Gläser können nach üblichen Glasherstellungsverfahren erzeugt werden, indem man die angeführten Bestandteile anwendet und auf Temperaturen im Bereich von etwa 1482 °C (2700 °F) erhitzt.

Die polykristallinen keramischen Materialien, die als Diaphragmen zwischen den Reaktionszonen geeignet sind und feste Elektrolyten darstellen, sind Bi- oder Multimetalloxide. Unter den polykristallinen Bi- oder Multimetalloxiden, welche in den Vorrichtungen, auf welche sich die vorliegende Erfindung bezieht, am besten anwendbar sind, gehören diejenigen der Familie der Beta-Aluminiumoxide, welche alle eine gattungsspezifische kristalline Struktur aufweisen, die leicht mittels Röntgenstrahlbeugung identifizierbar ist. Dementsprechend ist das Beta-Aluminiumoxid oder Natrium-beta-aluminiumoxid ein Material, welches man sich in der Weise vorstellen kann, dass es aus einer Serie von Aluminiumoxidblättern besteht, welche durch querverbindende Säulen aus linearen Aluminium-Sauerstoff gebundenen Ketten voneinander in Distanz gehalten werden und wobei Natriumionen Plätze zwischen den oben erwähnten Blättern und den Säulen einnehmen. Unter der Vielzahl der polykristallinen Beta-Aluminiumoxidmaterialien, die als Reaktionszonen-Diaphragmen oder als feste Elektrolyten anwendbar sind, sind die folgenden näher zu erwähnen:

1. Übliches Beta-Aluminiumoxid, welches die oben diskutierte kristalline Struktur zeigt und eine Reihe von Schichten aus Aluminiumoxid aufweist, welche durch Schichten linear gebundener Aluminium-Sauerstoff-Ketten auf Distanz gehalten werden, wobei Natrium Plätze zwischen den oben genannten Schichten und Säulen einnimmt. Beta-Aluminiumoxid wird aus einer Zusammensetzung gewonnen, die mindestens etwa 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 85 Gew.-%, Aluminiumoxid und zwischen etwa 5 und etwa 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen etwa 8 und etwa 11 Gew.-% Natriumoxid enthält. Es sind zwei gut bekannte kristalline Formen von Beta-Aluminiumoxid bekannt, welche beide die artspezifische Beta-Aluminiumoxidmetall-Struktur, die oben diskutiert wurde, aufweisen und beide können leicht durch ihr charakteristisches Röntgenstrahlbeugungsdiagramm identifiziert werden. Beta-Aluminiumoxid ist eine kristalline Form, welche durch die Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ dargestellt werden kann. Die zweite kristalline Form ist Beta"-Aluminiumoxid, welches durch die Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ dargestellt werden kann. Man sieht, dass Beta"-Aluminiumoxid etwa zweimal so viel Natriumoxid pro Gewichtseinheit des Materiales aufweist als das übliche Beta-Aluminiumoxid. Das Aluminiumoxid mit Beta"-Kristallstruktur ist für die Herstellung der festen Elektrolyten oder der Reaktionszonendiaphragmen für die Vorrichtungen, auf welche sich die vorliegende Erfindung bezieht, bevorzugt. Tatsächlich ist bei Anwesenheit der weniger erwünschten Beta-Aluminiumoxidform in wesentlichen Mengen im endgültigen keramischen Material eine Verminderung der Güte bestimmter elektrischer Eigenschaften des Körpers zu beobachten.

2. Bortrioxid (B_2O_3) modifizierte Beta-Aluminiumoxidmaterialien, in welchen etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% Boroxid der Mischung zugesetzt werden.

3. Substituierte Beta-Aluminiumoxidmaterialien, in welchen die Natriumionen der Struktur teilweise oder gänzlich durch andere positive Ionen ersetzt werden und vorzugsweise durch Metallionen.

4. Beta-Aluminiumoxid, welches durch die Zugabe eines kleineren Gewichtsteiles von Metallionen, die eine Wertigkeit von nicht mehr als 2 aufweisen, so modifiziert ist, dass das modifizierte Beta-Aluminiumoxid den Hauptgewichtsanteil der

Ionen von Aluminium und Sauerstoff und einen kleineren Gewichtsanteil von Metallionen im Kristallgitter zusammen mit Kationen, welche im Kristallgitter im elektrischen Feld wandern, enthält, wobei die bevorzugte Ausführungsform für die Anwendung in derartigen Vorrichtungen zur Umwandlung elektrischer Energie in chemische Energie diejenige ist, in welcher das Metallion eine Wertigkeit von nicht mehr als 2 aufweist und dieses Metallion Lithium oder Magnesium oder eine Mischung von Lithium oder Magnesium ist. Diese Metalle können in die Mischung in Form von Lithiumoxid oder Magnesiumoxid oder in Form von Mischungen der beiden, in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% eingebracht werden.

Die Katode ist in elektrischem Kontakt mit der Kation durchlässigen Sperrschicht und einem äusseren Stromkreis. Das leitende Material zeigt eine wesentlich grössere freie Oberfläche als eine feste Katode und kann aus irgendeinem porösen Material bestehen, welches elektronenleitend ist und welches gegenüber dem Angriff der katodischen Reaktivmaterialien in der katodischen Reaktionszone resistent ist.

Obwohl die Sammlerzellen oder -batterien, auf welche die erfindungsgemässe Verbesserung anwendbar ist, eine Vielzahl verschiedener geometrischer Ausführungsformen aufweisen können, wobei einige dieser Ausführungsformen in den vorher zitierten Patentschriften beschrieben sind, lässt sich eine bevorzugte Ausführungsform wie folgt beschreiben:

1. ein vorzugsweise zylindrischer Behälter;
2. eine Kation durchlässige Trennschicht, die den flüssigen Massentransport verhindert, welche vorzugsweise zylindrisch ausgeführt ist, und die sich im erwähnten Behälter befindet, so dass sie eine anodische Reaktionszone innerhalb dieser Trennschicht und eine katodische Reaktionszone ausserhalb dieser Trennschicht und innerhalb des Behälters abgrenzt;
3. ein anodisches Reaktivmaterial aus geschmolzenem Alkalimetall in der anodischen Reaktionszone, welches in elektrischem Kontakt mit einem äusseren elektrischen Stromkreis steht;
4. ein katodisches Reaktivmaterial, welches einen flüssigen Elektrolyt enthält, welcher elektrochemisch reversibel mit dem genannten anodischen Reaktivmaterial reagiert und welcher mindestens in teilweise entladene Zustand (a) eine einphasige Zusammensetzung die geschmolzene Polysulfidsalze des genannten anodischen Reaktivmaterialies enthält, und (b) eine zweiphasige Zusammensetzung die geschmolzenen Schwefel und mit geschmolzenem Schwefel gesättigte Polysulfidsalze des genannten anodischen Reaktivmaterialies enthält; und
5. eine Elektrode, welche in die genannte katodische Reaktionszone hineinragt und mindestens teilweise mit dem katodischen Reaktivmaterial gefüllt ist und in elektrischem Kontakt sowohl mit der genannten Trennschicht bzw. Diaphragma und dem erwähnten äusseren Stromkreis steht.

Derartige Sammlerzellen, welche vorzugsweise röhren- oder zylinderförmig ausgebildet sind, enthalten daher katodische Reaktionszonen, welche den festen Elektrolyt oder das Diaphragma zwischen den Reaktionszonen vollständig umgeben.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren verbesserten Sammlerbatterien oder -zellen überwinden die Schwierigkeiten, welche durch die Bildung von elementarem Schwefel an der Elektrodenoberfläche in der Nähe der kation-durchlässigen Barriere auftreten. Die Verbesserung besteht darin, dass man als Elektrode der Batterie oder Zelle ein poröses leitfähiges Material anwendet, welches während des Betriebes der Vorrichtung vorzugsweise durch Polysulfidsalze und nicht durch Schwefel benetzt wird. Das Mass der Benetzbarkeit eines Substrates durch ein flüssiges Material ist der Kontaktwinkel oder Benetzungswinkel, der sich zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat ausbildet. Wenn die Flüssigkeit das Substrat vollständig benetzt, ist der Benetzungswinkel 0°. Ist die Substratober-

fläche durch die Flüssigkeit nicht vollständig benetzbar, so ist der Benetzungswinkel 180° . Dementsprechend ist bei um so niedrigerem Benetzungswinkel zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat die Benetzbarkeit des Substrates durch die Flüssigkeit um so grösser. Beispielsweise ist in einer Helium-Atmosphäre bei 318°C der Benetzungswinkel von geschmolzenem Na_2S_4 auf Graphit etwa 100° , während der Benetzungswinkel, der durch geschmolzenen Schwefel an Graphit gebildet wird, etwa 25° beträgt. Dementsprechend wird Graphit vorzugsweise durch Schwefel und nicht durch Polysulfidsalze benetzt, und dementsprechend ist dieses Material nicht geeignet, um in einer erfindungsgemäss verbesserten Sammlerzelle eingesetzt zu werden, ausser man modifiziert den Graphit in der Weise, dass er vorzugsweise durch Polysulfidsalze benetzt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass durch Anwenden leitender Materialien, welche vorzugsweise durch Polysulfidsalze benetzt werden, im wesentlichen oder vollständig die Elektrodenpolarisierung zu reduzieren, während man beim Ladevorgang in die 2-Phasen-Region (Schwefel und $\text{Na}_2\text{S}_{5/2}$) bei Stromdichten bis zu 545 mA/cm^2 vordringt. Dies steht gänzlich im Gegensatz zu Materialien, welche vorzugsweise durch Schwefel benetzt werden, wie z.B. Pressgraphitelektroden, welche während der Aufladung durch Schwefel bei Temperaturen zwischen 300 und 350°C bei hohen Stromdichten blockiert werden.

Während Polysulfid benetzbare Materialien, die als leitfähige Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung angewandt werden, können eine wesentliche Elektrodenpolarisierung während der Entladung zeigen können, ist diese nicht derartig signifikant, als dass sie die Betreibbarkeit der Vorrichtung wesentlich beeinflusst. Sammlerbatterien oder Zellen, die nach der vorliegenden Erfindung verbessert ausgerüstet sind, sind insbesondere geeignet für die Anwendung elektrischer Notstromgruppen bzw. für Anwendungen zum Ausgleich der elektrischen Nutzlast, da derartige Anwendungen eine Wiederaufladung in etwa der halben Zeit, welche für die Entladung zur Verfügung steht, erfordert und dementsprechend einen doppelt so hohen Ladestrom als Entladestrom notwendig macht.

Unter den verschiedenartigen Materialien, welche vorzugsweise durch Polysulfidsalze benetzt werden und welche dem Fachmann bekannt sind, sind beispielsweise:

1. Metalle, weil hier darunter auch Metallegierungen und Metalle oder Metallegierungen, welche oxidierte Oberflächen aufweisen, verstanden werden und ein bevorzugtes Metall gemäss der vorliegenden Erfindung ist rostfreier Stahl. Es hat sich beispielsweise herausgestellt, dass kein Elektrodenpolarisierung an einer rostfreien Stahlelektrode aus dem Stahl AISI # 446 bei 330°C während des Ladens in der zweiphasigen Region auftritt. Benetzungswinkel in Helium bei 318°C der vom geschmolzenen Na_2S_4 mit dem rostfreien Stahl AISI # 446 gebildet wird, ist nur bis 5° , während der Benetzungswinkel von Schwefel an diesem rostfreien Stahl etwa 25° ist. Diese Benetzungswinkel bleiben die leichten unabhängig von der Dicke der Oxidschicht auf dem rostfreien Stahl (d.h. unbehandelter rostfreier Stahl kann abgeschnitten werden, um die alten Oxide zu entfernen, sodann in heisser Salpetersäure oxidiert werden und mit einer Wasserstoffsäure geätzt und schliesslich in Luft bei 800°C oxidiert werden oder auch unbehandelt verwendet werden). Dementsprechend wird in allen Fällen rostfreier Stahl vorzugsweise durch Natriumpolysulfid benetzt. Alle Metalle, welche mit der Luft in Kontakt standen, sind im grösseren oder kleineren Ausmass, abhängig vom jeweiligen Metall, mit einer Oxidschicht bedeckt. Da Oxide insbesondere stabil gegenüber geschmolzenem Schwefel und geschmolzenen Alkalimetallpolysulfiden, wie z.B. Natriumpolysulfiden sind, ist es vorteilhaft, die Metalloberflächen weiter zu oxydieren entweder durch Oxidation bei erhöhter Temperatur oder durch den Angriff oxidierender Säuren. Es sei festgehalten, dass Metalle und Legie-

rungen, wie sie hier angewandt werden, entweder mit einer Oxidschicht versehen sein können, wie sie auftritt durch Einwirkung normaler Umweltatmosphäre oder sie können speziell behandelt werden, um die Dicke der Oxidschichten zu erhöhen.

2. Materialien, die eine Oberfläche aufweisen, die eine Zusammensetzung von polarem oder ionischem Charakter oder mit nichtaufgefülltem d-Orbital enthalten und auch Materialien, die vollständig aus dieser Zusammensetzung aufgebaut sind. Derartige Zusammensetzungen sind beispielsweise Oxide oder Sulfide der Metalle folgender Gruppen a) Metalle der I., II. und III. Gruppe des Periodensystems der Elemente, b) Metalle der Nebengruppen, und c) Zinn, Blei, Antimon und Wismut. Vorzugsweise die Metallsalze oder Oxide sind in Schwefel- und Polysulfidphase höchst unlöslich. Bevorzugte Materialien sind Aluminiumoxid (Al_2O_3), Molybdendisulfid (MoS_2), Chromtrioxid (Cr_2O_3), Lanthanchromit (LaCrO_3), kalziumdotiertes Lanthanumchromit ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$), antimonpentoxidodotiertes Zinnoxid ($\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$), lithiumdotiertes Nickeloxid ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$), titandotiertes Eisenoxid ($\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$), und Tantal-dotiertes Titanoxid ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$). Die meisten dieser Materialien sind Elektronenleiter und können deshalb als Elektrode dienen oder sie können die Elektrode vollständig bedecken. Andere dieser Materialien, wie z.B. Aluminiumoxid oder Chromtrioxid sind Isolatoren und dürfen deshalb die Elektrodenoberfläche nur teilweise bedecken.

3. Oberflächen oxidierte Graphite. Graphitoxid kann nach üblichen Verfahrensweisen hergestellt werden (beispielsweise die Behandlung von Graphit in einer Mischung aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure im Verhältnis von 1:2 v/v und festem Valiumchlorat als Zusatz oder Graphit in Schwefelsäure in Natriumnitrat und Kaliumpermanganat enthält). Die Behandlung des Graphites muss kurz sein, so dass nur die Oberfläche oxidiert wird. Wenn dieses Material als Elektrode einer Alkalimetall/Schwefelzelle angewandt wird und in Gegenwart des katodischen Reaktivmaterials auf die Betriebstemperaturen erhitzt wird, wandelt sich die zitierte Graphitoberfläche in Graphitsulfid um, welche vorzugsweise durch Polysulfid benetzt wird.

4. Elektrisch leitender mit Einlagerungen versehener Graphit. Graphitbromid wird hergestellt, indem man Pressgraphitelektroden entweder der Einwirkung von flüssigem Brom oder Bromdampf aussetzt. Die wesentliche Menge Brom wird in Graphit bei der Betriebstemperatur der Zelle zurückgehalten. Die Graphitbromidoberfläche ist besser durch Polysulfide benetzbar als der unbehandelte Graphit.

Viele Materialien können reversibel in Graphit eingelagert werden. Diese Materialien zeigen sämtliche dazu den Graphit mehr durch Polysulfide benetzbar zu machen. Der mit Einlagerungsverbindungen versehene Graphit wird durch Erhitzen des Materials zusammen mit dem Graphit hergestellt. Einige der bevorzugten Einlagerungsmaterialien sind: FeCl_3 , CrO_3 , V_2S_5 , MoO_3 , SbS_5 , $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ und CoCl_3 .

5. Graphit, welcher durchgehende oder nicht durchgehende Beschichtungen mit einem oder mehreren Materialien der Gruppen (1), (2), (3) oder (4) aufweist. Thermische Zersetzung und Oxidationsmethoden zur Beschichtung von Substraten, wie z.B. Graphit mit Metalloxiden sind in den US-Patentschriften 2 615 932, 2 669 598 und 3 077 507 offenbart. Andere Methoden, wie z.B. Flammgespritzten oder chemische Dampfablagerung sind gut bekannt. Es ist durchaus einzusehen, wie dies bereits oben erwähnt ist, dass in den Fällen, da die Beschichtungen isolierende Eigenschaften aufweisen, diese diskontinuierlich aufgebracht werden müssen.

6. Eine Zusammensetzung oder Mischung der Materialien der Gruppen (1), (2), (3), (4) oder (5). Insbesondere bevorzugte angehörige dieser Kategorie sind Metalle der Gruppe (1), welche weiter oxidiert worden sind und mit Materialien der Gruppe (2) dotiert wurden. Beispielsweise kann eine Nickelme-

tallelektrode bei hoher Temperatur oxidiert werden, wobei Nickelnitrat und Lithiumnitrat anwesend ist, wobei man eine lithiumdotierte Nickeloxid-Nickel-Elektrode erhält.

Jedes der leitenden Materialien, die als Elektroden angewandt werden können, können innerhalb der genannten katodischen Reaktionszone in einer Vielzahl von Ausgestaltungsformen oder Strukturen anwesend sein. Beispiele für diese Vielzahl von Ausgestaltungsformen und Strukturen sind die folgenden:

1. Poröse leitfähige Materialien, welche in der Weise in die katodische Reaktionszone eingebracht werden, wie dies in der US-Patentschrift Nr. 3 980 496, die bereits weiter oben erwähnt worden ist, geoffenbart wird, so dass die katodische Reaktionszone eine Vielzahl von Kanälen oder Zwischenräumen aufweist, welche frei von diesem leitfähigen Material sind und welche zusammen mit dem genannten, porösen leitfähigen Material dazu geeignet sind, einen Fluss des genannten katodischen Reaktivmaterials beim Betrieb der Batterie oder Zelle in der genannten katodischen Reaktionszone aufrechtzuerhalten. Der Ausdruck «poröses leitfähiges Material», wie er in dieser Beschreibung angewandt wird, umfasst alle Ausgestaltungsformen im Bereich der vorliegenden Erfindung, z.B. ein durchlöcherteres Material, ein gestrecktes Material, ein filzartiges Material, ein gewobenes oder nichtgewobenes, textiles Material, ein gesintertes Material, einen Schaum, ein flammgespritztes Material oder andere Fomen, welche dem Fachmann durchaus naheliegend erscheinen.

2. Poröse leitfähige Materialien, welche in die katodische Reaktionszone derart eingebracht sind, dass sie auf einen bestimmten Teil der katodischen Reaktionszone beschränkt sind, welcher an das Kation durchlässige Diafragma anschliesst. Beispielsweise ein durchlöcherteres, gewalztes Metallblatt, z.B. aus rostfreiem Stahl, kann derart eingeführt werden, dass es nahe an dem genannten Diafragma liegt, nicht in der Nähe der äusseren Behälterwand. Dementsprechend können in der bevorzugten röhrenförmigen Ausführung von Zellen, auf welche die erfindungsgemässen Verbesserungen anwendbar sind, durchlöchertere oder perforierte gewalzte Metallblätter um das Kation durchlässige Diafragma gewickelt werden. Ein Vorteil, der dadurch erreicht wird, indem man die Elektrode auf die Kation durchlässige Barriere aufbringt oder in ihre Nähe bringt, steht darin, dass die Benetzbarkeit durch Polysulfid durch die Kapillarität zwischen den Elektrodenmaterial und dem Diafragma erhöht wird.

3. Leitfähige Materialien, welche in der Weise eingebracht werden, dass zwei Hauptelektrodengebiete entstehen, wobei der erste Teil ein poröses leitfähiges Material ist, welches auf eine Gegend der genannten katodischen Reaktionszone beschränkt ist, welche an das Kation durchlässige Diafragma anschliesst und der zweite Elektrodenteil ein leitfähiges Material ist, welches elektrisch mit dem ersten Teil verbunden ist, doch in einem Abstand vom ersten Teil angebracht ist, so dass ein kanalartiger Zwischenraum zwischen diesen beiden Teilen entsteht. Bei einer bevorzugten Ausführungsform können beide Elektrodenteile aus einem Metall hergestellt werden, wie z.B. rostfreiem Stahl. Dementsprechend wird in der bevorzugten röhrenförmigen Ausführung die vorher beschrieben worden ist, ein durchlöcherteres oder Streckmetallblatt um das kation-durchlässige Diafragma gewickelt und ein Metallzylinder, welcher durchlöchert sein kann oder nicht etwa konzentrisch etwas ausserhalb um das gewickelte Diafragma angeordnet wird. Die oben genannten bevorzugten Ausführungsformen und auch andere, seien nun anhand der detaillierten Beschreibung der Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen vollständigen senkrechten Längsschnitt einer bevorzugten röhren- oder zylinderförmigen Zelle, auf welche die erfindungsgemässen Verbesserungen anwendbar sind,

Fig. 3, 4 und 6 sind Detaildarstellungen derartiger senkrechter Längsschnitte im unteren Bereich der Zelle, welche verschiedene Beispiele für geeignete Ausführungsformen des porösen, leitfähigen Materials zeigen,

Fig. 2 ist ein Querschnitt der Fig. 1 entlang der Linie 2-2. Es gewährleistet, dass Teile oder Materialien in allen Figuren auftreten, die gleichen Bezugszeichen aufweisen, wie sie in Fig. 1 beschrieben sind.

Die Zelle, die in Fig. 1 dargestellt ist, enthält einen röhrenförmigen oder zylindrischen Behälter 4, welcher mit einem äusseren elektrischen Stromkreis bei einem Anschluss 2 in Kontakt stehen kann; ein röhrenförmiges kationdurchlässiges Diafragma 6, das den flüssigen Massentransport verhindert und welches sich im genannten röhrenförmigen Behälter 4 befindet, so dass durch dieses Diafragma eine anodische Reaktionszone innerhalb des Diafragmas gebildet wird, welche eine Reaktivanode 8 aus Alkalimetall enthält, die mit dem äusseren Stromkreis über den Anschluss 10 in Kontakt steht; eine katodische Reaktionszone zwischen dem röhrenförmigen Diafragma 6 und dem röhrenförmigen Behälter 4 enthält ein katodisches Reaktivmaterial 12 und eine poröse Elektrode 14, welche sich innerhalb der katodischen Reaktionszone befindet.

Die Fig. 1 und der zugehörige Querschnitt der Fig. 2 zeigen eine typische Zellenkonstruktion, wie sie in der US-Patentschrift Nr. 3 980 496, die bereits weiter oben diskutiert worden ist, geoffenbart wird, wobei das poröse leitfähige Material 14 sich derartig in der katodischen Reaktionszone befindet, dass die genannte Zone eine Vielzahl von Kanälen oder Zwischenräumen 16 aufweist, die nicht von dem genannten porösen, leitfähigen Material erfüllt sind, und welche zusammen mit den genannten porösen, leitfähigen Material dazu geeignet sind einen Fluss des genannten katodischen Reaktivmaterials während des Betriebs der Batterie oder Zelle in der katodischen Reaktionszone zu gewährleisten.

Die Fig. 3 und 4 zeigen Konstruktionsvarianten, bei welchen das poröse leitfähige Material 14 auf ein Gebiet beschränkt ist, welches in der Nähe des kation-durchlässigen Diafragmas 6 liegt. Das Material 14 wird in der Fig. 14 als filzartiges Material dargestellt in Form eines durchlöcherteren Metallblattes mit Öffnungen in der Fig. 4.

Fig. 6 zeigt eine Zellausgestaltungsform, welche zusätzlich mit einem ersten Anteil eines porösen leitfähigen Materials 14, welches auf einen Bereich beschränkt ist, der an das Diafragma 6 anschliesst, ein zweiter Teil des leitfähigen Materials 20 vorhanden ist, welches porös sein kann oder nicht. In dieser dargestellten Ausführungsform des Materials 14 ist ein durchlöcherteres Metallblatt und das Metall 20 ist ein fester Zylinder eines Metalls in der Weise angeordnet, dass das katodische Reaktivmaterial am Kopf und am Fussende der katodischen Reaktionszone um diesen Zylinder herum fließen kann. Das Material 20 kann ebenso porös oder perforiert ausgestaltet sein, um einen Fluss der Reaktanten durch dieses Material hindurch zu gewährleisten. Jedenfalls jedoch bewirkt die Anordnung der Materialien 14 und 20, wie dies veranschaulicht ist, die Bildung eines senkrechten Kanals in der Zelle, dass ein Kamineffekt bewirkt wird, und damit der freie Konvektionsfluss der Reaktanten erhöht wird. Die Elektrodenmaterialien 14 und 20 sind selbstverständlich elektrisch miteinander verbunden z.B. durch Drähte 22.

Um die Erfindung weiter und näher zu erläutern, wird das folgende Beispiel angegeben.

Beispiel

Eine Natrium-/Schwefel-Sammlerzelle, wie sie bereits beschrieben worden ist, wurde hergestellt, indem man eine Elektrode aus einem durchlöcherteren rostfreien Stahlblatt der Qualität AISI # 446 in einer Dicke von 0,635 mm (0,025 Inch) anwandte. Die Durchlöcherung entfernte 40% der Blattober-

fläche. Das Blatt wurde zu einem Zylinder gebogen und gut passend auf eine Röhre aus β'' -Aluminiumoxid von 1,9 cm äusseren Durchmessers aufgebracht. Ein rostfreier Stahlzylinder der Qualität AISI mit einem inneren Durchmesser von 2 cm wurde konzentrisch um das genannte β'' -Aluminiumoxidrohr angeordnet. Die Zelle ist im wesentlichen diejenige, welche teilweise in der Fig. 6 dargestellt ist. Betriebsdaten zur Zelle sind in der Fig. 5 angegeben. Die Analyse der internen Zellverluste ist in der Tabelle angegeben, die weiter unten folgt und wo ersichtlich ist, dass beim Laden in der 2-Phasen-Region sämtliche internen Verluste Spannungsabfälle aufgrund des inneren Widerstandes sind, die auf den keramischen Widerstand, den Elektrodenwiderstand der Elektroden aus rostfreiem Stahl der Qualität 446, die auf dem Schmelzwiderstand zwischen dem

keramischen Material und der Elektrode beruhen. Diese Verluste können nur vermindert werden, indem man die keramische Leitfähigkeit und die Leitfähigkeit der Metallelektrode verbessert, oder dass man die Elektrodenoberfläche noch näher an das keramische Material heranbringt, so dass die mittlere Weglänge der Schmelze zwischen dem keramischen Material und dem Metall vermindert wird. Da das Metall doch schon in engem Kontakt mit dem keramischen Material steht, kann eine Verbesserung nur durch die Anwendung von porösem Metall oder Metallfilz erreicht werden, durch mehr Metalloberfläche nahe an das keramische Metall heran gebracht werden kann. Ein wichtiger Vorteil ist derjenige, dass die Elektrodenpolarisation, welche die Wirksamkeit der meisten Batterien vermindert, entweder stark herabsetzt oder vollständig verhindert.

Tabelle
Elektrodenpolarisation und innerer Widerstand in einer
Metallzelle bei 330 °C (theoretische Kapazität 5,11 Ah)

Ah entladen bei einer Stromdichte von 125 mA/cm ² ausgehend von einer voll entladenen Zelle	interner Spannungsabfall, Grund des inneren Widerstandes (Volt)	Elektrodenpolarisation (Volt)	endgültige Zellenspannung
einphasige Region, Polarisationsdaten stehen noch nicht zur Verfügung			
0,50	-	-	2,150
zweiphasige Region			
2,10	0,183	0	2,260
4,80	0,213	0	2,290
Ah-Entladung mit 78 mA/cm ² ausgehend von voller Ladung			
zweiphasige Region			
0,88	0,103	0,149	1,825
einphasige Region			
4,03	0,118	0,216	1,586
4,34	0,118	0,634	1,118

* Die in der zweiten Spalte angegebenen Werte enthalten Schmelzwiderstand, den Widerstand der Metallelektrode und den keramischen Widerstand.

Entladung mit 125 mA/cm² ist die Spannung von 0,090 Volt auf den keramischen Widerstand zurückzuführen. Bei der Entladung bei 78 mA/cm² ist die Spannung von 0,056 Volt auf den keramischen Widerstand zurückzuführen.

Es ist durchaus einzusehen, dass dem Fachmann die Vielzahl von Modifikationen und anderen Ausgestaltungsformen der erfindungsgemässen Sammlerzellen naheliegend erscheinen. Es ist deshalb einzusehen, dass auch derartige Zellen Sinn der vorliegenden Erfindung sind.

FIG. 1

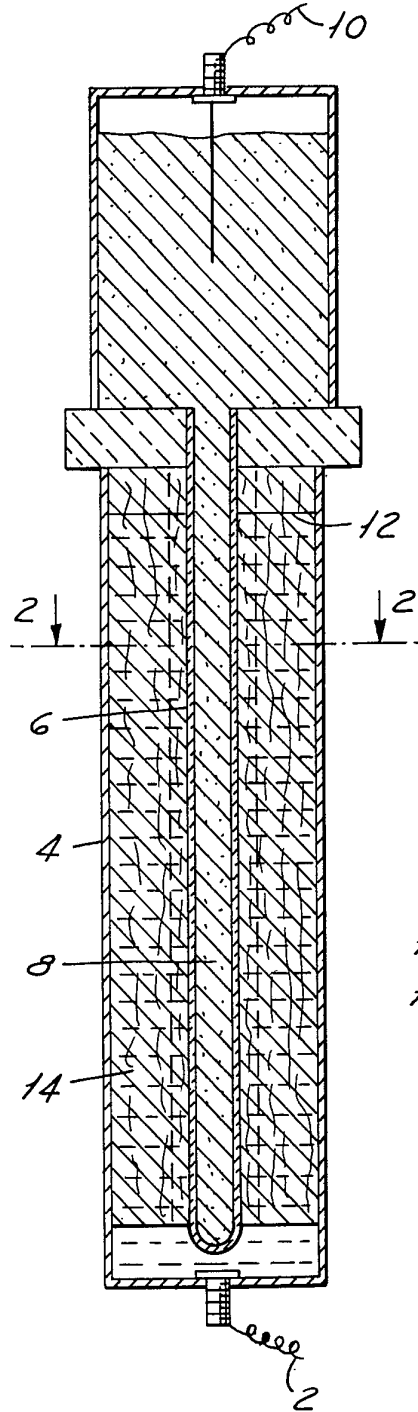


FIG. 2

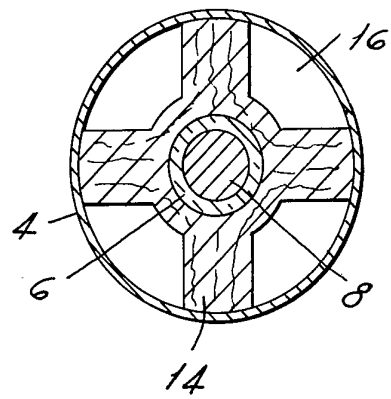


FIG. 3

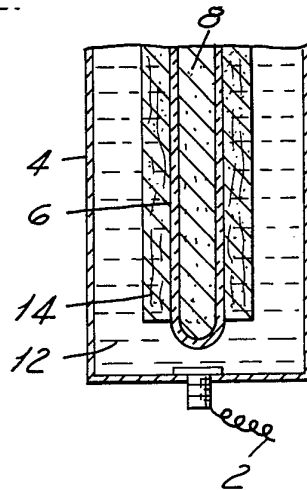


FIG. 4

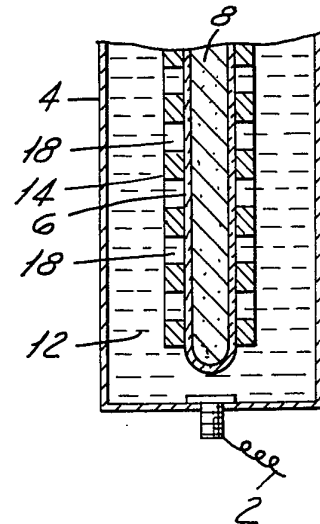


FIG. 6

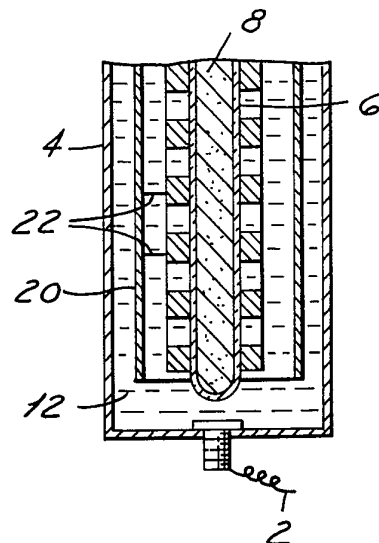


FIG. 5

