(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 585 055**

(51) Int. CI.:

H01M 10/38 (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)
H01M 10/39 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2013 E 13728721 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2859613**

(54) Título: **Unidad de electrodo**

(30) Prioridad:

11.06.2012 EP 12171490
11.06.2012 US 201261657915 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

HUBER, GÜNTHER;
ZERPA UNDA, JESUS ENRIQUE;
LUTZ, MICHAEL;
HEIDEBRECHT, PETER;
BAYER, DOMNIK;
JABCZYNSKI, WOLFGANG;
DÜRR, ANNA KATHARINA y
FREITAG, KATRIN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Unidad de electrodo

La presente invención hace referencia a una unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, con un electrolito sólido, así como con un electrodo poroso, donde el electrolito sólido separa un espacio para material de cátodo y un espacio para material de ánodo, y el electrodo poroso está unido de forma plana al electrolito sólido, y el material de cátodo circula a lo largo del electrodo durante la carga o la descarga.

Los dispositivos electroquímicos pueden utilizarse por ejemplo para almacenar energía eléctrica. Los mismos se denominan generalmente como baterías o acumuladores. Otros dispositivos electroquímicos son por ejemplo las celdas de electrólisis. Las mismas pueden utilizarse por ejemplo para producir metales alcalinos de sales que contienen metales alcalinos adecuados.

La generación de energía eléctrica, en el caso de las centrales eléctricas fósiles, se vincula a la generación de CO_2, de manera que dicha generación tiene una influencia considerable en el efecto invernadero. La generación de energía a base de fuentes energéticas regenerativas, como por ejemplo viento, sol, geotermia o energía hidráulica, evita la desventaja mencionada. Sin embargo, esas fuentes energéticas regenerativas no se encuentran disponibles temporalmente para cualquier perfil de carga. Además, el lugar donde se genera la energía difiere eventualmente del lugar correspondiente a la demanda de energía. Para compensar esa desventaja se requiere un almacenamiento, un almacenamiento intermedio y eventualmente también un transporte de la energía generada.

Una red eléctrica basada exclusivamente en energías renovables y estable a pesar de ello no puede tener lugar bajo esas condiciones. Por ese motivo existe la necesidad de compensar y amortiguar esas variaciones a través de sistemas económicos y eficientes desde el punto de vista energético, con un grado de efectividad elevado.

Para almacenar energía eléctrica se utilizan actualmente a escala técnica centrales eléctricas de acumulación por bombeo, en las cuales la energía potencial de la diferencia de altura geodésica del agua se utiliza para la transformación en corriente. Sin embargo, la estructura de las centrales eléctricas de acumulación por bombeo de esa clase está limitada por las condiciones regionales y ecológicas. Las centrales eléctricas de acumulación por bombeo, en las cuales la compresión de aire se utiliza para el almacenamiento de energía, están limitadas debido a su grado de efectividad comparativamente reducido. También otras formas de acumulación de energía, como los supercondensadores o las baterías inerciales, apuntan a otros mercados, en particular a los acumuladores a corto plazo. Un almacenamiento efectivo de energía eléctrica es posible en particular con baterías que fueron realizadas con distintos conceptos en cuanto al aspecto técnico. En particular es necesario utilizar baterías que sean recargables.

Las baterías correspondientes que trabajan a base de un metal alcalino fundido como ánodo y de un participante de reacción catódico, en general azufre, son conocidas por ejemplo por la solicitud DE-A 26 35 900 o por la solicitud DE-A 26 10 222. El metal alcalino fundido y el participante de reacción catódico son separados por un electrolito sólido permeable para cationes. En el cátodo tiene lugar una reacción del metal alcalino con el participante de reacción catódico. Ésta es por ejemplo la reacción de sodio y azufre para formar polisulfuro de sodio en el caso de utilizar sodio como metal alcalino y azufre como participante de reacción catódico. Para cargar la batería, el sulfuro de sodio en el electrodo, a través de la introducción de energía eléctrica, se separa nuevamente en sodio y azufre.

Para ampliar la capacidad de almacenamiento de las baterías a base de un metal alcalino fundido y de un participante de reacción catódico se utilizan baterías en las cuales, a través de depósitos de almacenamiento adicionales, se aumenta la cantidad de reactantes utilizados. Para la descarga, el sodio líquido es conducido al electrolito sólido. El sodio líquido sirve al mismo tiempo como ánodo y forma cationes que son transportados a través del electrolito sólido conductor de cationes, hacia el cátodo. En el cátodo, el azufre que afluye hacia el cátodo se reduce formando polisulfuro, es decir que reacciona con los iones de sodio formando polisulfuro de sodio. El polisulfuro de sodio correspondiente puede almacenarse en otro recipiente. De manera alternativa también es posible almacenar el polisulfuro de sodio con el azufre de forma conjunta en un recipiente, alrededor del espacio del cátodo. Debido a la diferencia de densidad, el azufre asciende y el polisulfuro de sodio se deposita. La diferencia de densidad mencionada puede utilizarse también para provocar un flujo a lo largo del cátodo. Un diseño de batería correspondiente se describe por ejemplo en la solicitud WO 2011/161072.

En baterías que trabajan con un sistema redox a base de sodio y azufre, energía eléctrica puede obtenerse con un grado de efectividad elevado de aproximadamente el 90% durante la reacción de sodio y azufre para formar polisulfuro de sodio. Para cargar la batería el proceso se invierte a través de la alimentación de corriente y el polisulfuro de sodio se disocia en azufre y sodio. Puesto que todos los reactantes electroquímicos se encuentran presentes en estado de fusión y el rango de conductividad óptimo de la membrana cerámica conductora de iones se alcanza a temperaturas más elevadas, la temperatura de servicio de una batería de esa clase se ubica generalmente en unos 300℃.

El electrolito sólido conductor de iones de sodio utilizado en la batería se trata generalmente de óxido de aluminio β. Puesto que se trata de una cerámica, no puede excluirse la posibilidad de una rotura del electrolito sólido. En un caso de esa clase puede producirse una reacción no regulada entre el sodio y el azufre, lo cual puede conducir a un aumento de temperatura no deseado, debido a la reacción exotérmica. En un caso semejante, para mantener lo más reducido posible el aumento de temperatura, por ejemplo por la solicitud JP-A 10270073 se conoce el hecho de utilizar un desplazador de aluminio, con el cual del lado del sodio del electrolito sólido, el espacio para el sodio se limita a una abertura con una extensión de la abertura de 0,01 a 0,2 mm. La abertura se produce a través de una combinación de deformación plástica y recuperación elástica al presionar el desplazador hacia el electrolito sólido, generalmente realizado de forma anular. Sin embargo, la utilización de un desplazador de aluminio conduce a una reacción no controlable cuando el electrolito sólido resulta dañado. En ese caso, se produce primero una reacción entre el sodio y el azufre, la cual conduce a un aumento de la temperatura. El aumento de temperatura mencionado puede alcanzar temperaturas en las cuales también el aluminio comienza a reaccionar con el azufre que penetra a través de la rotura. Esa reacción es exotérmica y no puede finalizar. Esto conduce a otro aumento de temperatura y a una destrucción térmica, primero del electrodo y, dependiendo de la construcción de la batería, también a una destrucción de toda la batería.

Junto con la utilización de aluminio como material para el desplazador, en la solicitud JP-A 05266919 y en la solicitud JP-A 08329981 se describe también la utilización de acero inoxidable. En la solicitud EP 0 213 828 A1 se revela una unidad de electrodo con desplazadores.

Debido a que la resistencia mecánica del acero inoxidable es más elevada que la del aluminio y, con ello, la deformación plástica es mucho menor a la temperatura de servicio de la batería, el acero inoxidable no puede adaptarse a la forma del electrolito sólido en el caso de una realización cilíndrica del electrolito sólido. A causa de la expansión térmica puede producirse por tanto una rotura del electrolito sólido cuando el desplazador realizado de acero inoxidable es presionado de forma irregular contra el electrolito sólido. Una presión irregular de esa clase del desplazador en el electrolito sólido resulta por ejemplo de las imprecisiones de producción al fabricar el electrolito sólido cerámico.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar una unidad de electrodo con un desplazador, la cual no presente las desventajas de los electrodos conocidos por el estado del arte.

De acuerdo con la invención, dicho objeto se alcanzará a través de una unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico según la reivindicación 1.

A través de la utilización de un desplazador de acero inoxidable o de un desplazador con una cubierta externa de acero inoxidable, en particular en el caso de la rotura del electrolito sólido se impide una destrucción térmica no controlada de la batería en su totalidad, ya que el acero inoxidable reacciona con el azufre sólo al alcanzar temperaturas mucho más elevadas, donde también reacciona con menos intensidad que el aluminio. Gracias a ello, la seguridad durante el funcionamiento de una batería de esa clase que trabaja en base a un metal alcalino y a azufre, puede aumentar en gran medida. Debido a que el desplazador se sitúa elásticamente en la geometría interna del electrolito sólido, pueden compensarse las modificaciones de longitud a causa de la expansión térmica.

En el marco de la presente invención, como material de ánodo se entiende un reactante líquido que es suministrado al lado del ánodo durante la descarga. Preferentemente, el material de ánodo es eléctricamente conductor, donde en particular como material de ánodo se utiliza un metal alcalino líquido. Son materiales de ánodo adecuados por ejemplo el litio, sodio o potasio, en particular el sodio o el potasio.

El material de cátodo es un reactivo líquido que reacciona electroquímicamente con el material de ánodo. Generalmente, el material de cátodo, a través de una reacción química con el material de ánodo, forma una sal. Son materiales de cátodo adecuados por ejemplo el azufre o el polisulfuro. El material de cátodo se utiliza líquido. Como material de cátodo adecuado se considera también una mezcla de cloruro de sodio y un metal del grupo secundario 8, por ejemplo hierro, níquel o cobalto, en combinación con un electrolito en estado de fusión, como $NaAlCl_4$.

Otros materiales de cátodo adecuados en combinación con un metal alcalino como material de ánodo son por ejemplo los óxidos de nitrógeno (NO ó NO_2), un halógeno, por ejemplo cloro, yodo o bromo, un halogenuro metálico, por ejemplo $NiCl_2$ ó $FeCl_3$, un halogenuro semimetálico, por ejemplo $SiCl_4$ ó Si_2Cl_6. También es posible utilizar una sal sólida que puede modificar su potencial redox. Una sal de esa clase es por ejemplo $NaFePO_4$.

Se consideran preferente los materiales de cátodo gaseosos, donde las condiciones de funcionamiento, en particular presión y temperatura del dispositivo electroquímico, pueden adecuarse de manera que el material de cátodo se encuentra presente en forma gaseosa. De este modo, en caso de utilizar azufre como material de cátodo, es posible suministrar el azufre no sólo como masa fundida sino, de forma alternativa, también como vapor de azufre. Para mejorar la conductividad, en caso de utilizar materiales de cátodo gaseosos, es posible utilizar adicionalmente un electrolito líquido. Éste debe ser compatible con el par redox utilizado. En caso de utilizar sodio y azufre los mismos

son por ejemplo sales de metal alcalino con aniones de ácido sulfhídrico, como sulfito de sodio o sulfato de sodio. En caso de utilizar metal alcalino y óxido de nitrógeno son adecuados por ejemplo los nitratos y nitritos de metal alcalino. En caso de utilizar un halógeno pueden emplearse sales complejas en base a un halogenuro de metal alcalino y a un halogenuro metálico, por ejemplo $NaAlCl_4$ ó $NaZnCl_3$.

Un dispositivo electroquímico en el sentido de la presente invención es un dispositivo para almacenar energía eléctrica, el cual se denomina también batería o acumulador, o una celda de electrólisis.

El transporte a través del electrodo poroso tiene lugar preferente sólo debido a la convección y a la difusión. Gracias a ello es posible prescindir de bombas o de otros dispositivos similares con los cuales se provoca un transporte forzado. La desventaja de los dispositivos de esa clase generalmente reside en el hecho de que los mismos requieren energía eléctrica que después ya no se encuentra disponible. Otra desventaja de los dispositivos de transporte forzado reside en su desgaste.

Una ventaja de la utilización de un desplazador es que, gracias a la misma, puede reducirse la cantidad de material de ánodo líquido. Al utilizar un desplazador, el material de ánodo circula hacia un espacio entre el desplazador y el electrolito sólido. A través de la utilización del desplazador, el espacio en donde se encuentra el material de ánodo se reduce a una abertura o, en función de la conformación del desplazador, se reduce también en varios canales a través de los cuales puede circular el material de ánodo. La afluencia del material de ánodo puede tener lugar por ejemplo mediante una abertura anular en el extremo del electrolito sólido o, de forma alternativa, puede ser suministrado en el desplazador a través de un canal de flujo. Preferentemente, el suministro del material de ánodo se realiza a través un canal de flujo en el desplazador.

De manera especialmente preferente, el desplazador, así como la cubierta externa del desplazador, están realizados de acero inoxidable. Como acero inoxidable son adecuados en particular los aceros inoxidables estabilizados con molibdeno 1.4571, 1.4401, 1.4404, 1.4405 y 1.4539. Además, preferentemente, el desplazador está realizado de una chapa de acero inoxidable.

Una carga lo más posiblemente reducida del electrolito sólido se alcanza de modo adicional debido a que para la fabricación del desplazador se utiliza una chapa de acero inoxidable con un grosor en el rango de 0,05 a 0,5 mm, preferentemente en el rango de 0,07 a 0,15 mm, por ejemplo con un grosor de 0,1 mm.

Para mantener una forma elástica en cuanto a la geometría interna, el desplazador presenta preferentemente un contorno externo con salientes y cavidades. Los saliente y las cavidades pueden estar realizados por ejemplo a través de una conformación ondulada o en forma de zigzag del desplazador.

Cuando el desplazador comprende una cubierta externa de acero inoxidable o de grafito y un núcleo de un material no férreo, la cubierta externa de acero inoxidable o de grafito, en una primera forma de ejecución, es una lámina flexible de acero inoxidable o de grafito. En una segunda forma de ejecución alternativa, la cubierta externa comprende una chapa curvada cilíndricamente, cuyos bordes se superponen en dirección axial. De manera adicional, la cubierta externa puede estar revestida. De este modo, por ejemplo es posible utilizar para la cubierta externa acero inoxidable revestido con grafito. El grafito puede encontrarse presente por ejemplo en forma de un fieltro de grafito. De manera alternativa también es posible utilizar fieltro de grafito como material para la cubierta externa.

Cuando la capa externa comprende una chapa curvada cilíndricamente, cuyos bordes se superponen en dirección axial, se considera además preferente que esté comprendida una base que, con un borde curvado hacia arriba, rodea la chapa curvada cilíndricamente o que es rodeada por la chapa curvada cilíndricamente, de manera que la base es relativamente desplazable con respecto a la cubierta externa durante la fabricación del desplazador.

De manera adicional con respecto a la cubierta externa, en otra forma de ejecución, el desplazador presenta también una cubierta interna, donde el desplazador está estructurado en ese caso como cuerpo hueco. Entre la cubierta interna y la cubierta externa de acero inoxidable o de grafito se encuentra un núcleo de un metal no férreo.

Como material no férreo para el desplazador son adecuados por ejemplo el aluminio, el cinc o al menos una aleación que contiene uno de esos metales.

Para producir el desplazador, la lámina de acero inoxidable o grafito o la chapa curvada cilíndricamente, y eventualmente la base, se colocan en el electrolito sólido. Se considera preferente en particular que la lámina o la chapa curvada cilíndricamente y eventualmente la base, se sitúen de forma adyacente en el electrolito sólido. A continuación se introduce el metal no férreo. Después, el metal no férreo, junto con el electrolito sólido y la lámina de acero inoxidable o la lámina de grafito, es calentado hasta que el mismo puede deformarse plásticamente, pero aún no se encuentra en estado de fusión. De manera alternativa también es posible introducir una pieza en bruto ya calentada de un metal no férreo.

Sobre el metal no férreo se ejerce una presión interna, de manera que con el metal no férreo la lámina o la chapa y eventualmente la base pueden ser presionadas en el electrolito sólido. Al enfriarse, el metal no férreo se contrae, donde la lámina o la chapa curvada cilíndricamente y eventualmente la base se adhieren en el metal no férreo, de manera que entre el electrolito sólido y la lámina o la chapa curvada cilíndricamente, y eventualmente la base de acero inoxidable o de grafito, se forma una abertura. Esa abertura es lo suficientemente grande, de manera que metal alcalino fundido puede fluir a través de la abertura, entrando en contacto con el electrolito sólido, de manera que el dispositivo electroquímico puede ser operado.

Junto con la producción a través de la colocación de una lámina o una chapa para la cubierta externa y con la introducción subsiguiente del metal no férreo también es posible introducir en el electrolito sólido una pieza en bruto de metal no férreo, revestida con grafito o acero inoxidable, calentarla, y después presionar en el electrolito sólido aplicando una presión interna. El calentamiento puede efectuarse antes o después de la introducción de la pieza en bruto revestida, de metal no férreo.

Puesto que el acero inoxidable sólo es eléctricamente conductor de forma moderada, se considera preferente que el desplazador comprenda adicionalmente medios para la conducción de corriente. A través de los medios para la conducción de corriente se asegura un suministro de corriente regular tanto en la carga, como también durante la descarga. Como medios para la conducción de corriente son adecuados por ejemplo colectores de corriente distribuidos de forma regular sobre la circunferencia del desplazador, los cuales, en una forma de ejecución preferente, están realizados de un tubo de acero inoxidable cerrado en ambos lados, en donde se encuentra colocado un núcleo de un material eléctricamente buen conductor. El tubo de acero inoxidable se sitúa de forma adyacente completamente en el núcleo de material eléctricamente buen conductor. A través del tubo de acero inoxidable, el núcleo eléctricamente buen conductor es protegido del deterioro a través del azufre y del polisulfuro en el caso de una rotura del electrolito sólido.

En una forma de ejecución alternativa, los medios para la conducción de corriente comprenden un revestimiento de toda la superficie o estructurado, de un material eléctricamente buen conductor, en el lado interno del desplazador.

Como material eléctricamente buen conductor para los medios para la conducción de corriente se consideran adecuados por ejemplo el cobre, el aluminio, la plata o el oro. Si se utiliza un colector de corriente con un tubo de acero inoxidable, el material eléctricamente buen conductor también puede ser el sodio. En el caso de una temperatura de servicio de generalmente 300ºC, el sodio es líquido, pero no puede escapar debido al tubo de acero inoxidable. De manera especialmente preferente, el material eléctricamente buen conductor es cobre o aluminio. Junto con el metal puro pueden emplearse también mezclas o aleaciones que contengan al menos uno de los metales mencionados. Sin embargo, se considera preferente la utilización en un estado no mezclado o no aleado.

Para garantizar un buen funcionamiento de la unidad de electrodo es necesario que los medios para la conducción de corriente estén conectados de modo que se produzca una buena conducción eléctrica con el desplazador. Para ello, en caso de utilizar colectores de corriente, por ejemplo es posible soldar los colectores de corriente respectivamente con el desplazador. No obstante, se considera preferente apretar los colectores de corriente en cavidades del desplazador. De manera preferente, los colectores de corriente están dispuestos en el lado externo del desplazador.

Para conectar los colectores de corriente de forma fija con el desplazador, por ejemplo es posible realizar las cavidades en forma de una omega, donde el diámetro de la omega corresponde al diámetro externo del alambre. En el caso de una realización correspondiente de las cavidades, los alambres pueden ser apretados en las cavidades respectivamente con una unión estable, estableciendo un contacto regular con el desplazador sobre toda la longitud.

Cuando el desplazador comprende una cubierta externa y un núcleo de un metal no férreo, es posible utilizar el núcleo de metal no férreo para la conducción de corriente.

El electrodo del lado del electrolito sólido, en donde se encuentra el espacio para el material de cátodo, puede estar realizado tal como se conoce por el estado del arte.

En particular en el caso de dispositivos electroquímicos de gran tamaño para el almacenamiento de energía eléctrica, a continuación llamados también baterías, para mantener un funcionamiento regular de todo el electrodo, en una forma de ejecución preferente para dispositivos de gran tamaño para el almacenamiento de energía electroquímico, la pared tubular o de chapa plana se encuentra estructurada en forma de una chapa ondulada, de manera que entre el límite del material de electrodo poroso y la pared tubular o de chapa ondulada se forman canales longitudinales orientados perpendicularmente de forma alternada, los cuales sin embargo pueden comunicarse con las cavidades huecas del material de electrodo. En los canales longitudinales mencionados, impulsado por la diferencia de presión por ejemplo entre el polisulfuro y el azufre, se forma un flujo de convección que durante la carga se orienta hacia arriba y durante la descarga se orienta hacia abajo.

En una forma de ejecución especialmente preferente, el material de electrodo poroso está dividido en segmentos longitudinales, donde entre los segmentos longitudinales preferentemente están dispuestos bloqueos de flujo para forzar un intercambio de masa, de material de cátodo líquido, entre el electrodo poroso y el canal longitudinal.

En otra forma de ejecución, los segmentos de electrodo poroso se encuentran en forma de cámaras, adicionalmente mediante paredes de segmentos cerrados lateralmente, para forzar una afluencia y una salida apropiadas desde el electrodo poroso. De este modo, la pared del segmento, en esta forma de ejecución preferente, presenta varias hileras de aberturas de entrada y de aberturas salida alineadas transversalmente con respecto a la dirección de flujo, donde las aberturas de entrada y las aberturas de salida se alternan respectivamente en la dirección de flujo y, en la dirección de flujo, respectivamente antes de las aberturas de entrada y después de las aberturas de salida, están alojados bloqueos de flujo en el electrodo poroso.

Al descargar la batería, es decir, al emitir energía eléctrica, el material de cátodo ingresa en el electrodo poroso a través de aberturas de entrada, reaccionando electroquímicamente con el material de ánodo. El producto de la reacción sale entonces a través de aberturas de salida. Los bloqueos de flujo en el electrodo poroso sirven para que el producto de la reacción sea forzado a salir en las aberturas de salida, de manera que el producto de la reacción no pueda continuar fluyendo hacia el electrodo poroso. Esto posibilita que el material de cátodo pueda ingresar en el electrodo poroso a través de las aberturas de entrada que siguen a las aberturas de salida y que allí pueda reaccionar. Gracias a ello, toda la longitud del electrodo puede utilizarse de modo uniforme para la reacción electroquímica del material de ánodo con el material de cátodo.

Para poder aprovechar toda la superficie del electrodo poroso, se considera además preferente que respectivamente a una hilera de aberturas de salida siga inmediatamente una hilera de aberturas de entrada. En ese caso, el material de cátodo que eventualmente no ha reaccionado y el producto de la reacción fluyen hasta un bloqueo de flujo y salen desde el electrodo a través de las aberturas de salida y, directamente debajo del bloqueo de flujo material de cátodo fresco que reacciona con el material de ánodo, es suministrado al electrodo poroso.

Para evitar que el producto de la reacción formado en el electrodo poroso, el cual sale a través de las aberturas de salida, ingrese nuevamente en el electrodo poroso, directamente en las aberturas de entrada situadas detrás, se considera además preferente que las aberturas de entrada que siguen a las aberturas de salida en la dirección de flujo del material de cátodo, se encuentren dispuestas desplazadas con respecto a las aberturas de salida.

De este modo, por ejemplo es posible realizar las aberturas de entrada y las aberturas de salida respectivamente con una sección transversal rectangular y, respectivamente entre dos aberturas de entrada contiguas, así como dos aberturas de salida contiguas, proporcionando en la anchura de las aberturas de entrada, así como de salida, un elemento de unión del electrodo plano. Para la disposición desplazada, respectivamente a una abertura de entrada sigue el elemento de unión entre dos aberturas de salida y a una abertura de salida sigue el elemento de unión entre dos aberturas de entrada.

Junto con una conformación con aberturas de entrada y aberturas de salida rectangulares, también es posible realizar las aberturas de entrada y las aberturas de salida con cualquier otra forma. De este modo, pueden estar realizadas por ejemplo de forma circular, semicircular, de forma elíptica, ovalada, triangular o en forma de un polígono con cualquier cantidad de lados. Se considera preferente una forma circular, semicircular o rectangular de las aberturas de entrada y las aberturas de salida. También es posible proporcionar aberturas de entrada y aberturas de salida de diferente forma, donde se considera preferente que las aberturas de entrada y las aberturas de salida presenten la misma forma.

De acuerdo con la invención, la pared del segmento se encuentra conectada al electrodo poroso de forma eléctricamente conductora. Durante la descarga del dispositivo, la tensión eléctrica que se libera en la reacción electroquímica del material de ánodo con el material de cátodo es conducida a la pared del segmento mediante el electrodo poroso y puede ser extraída de la pared del segmento. Se considera como especialmente preferente que la pared del segmento se encuentre conectada de forma eléctricamente conductora a uno o a varios conductores colectores. Para evitar el riesgo, condicionado por el material, de una reacción exotérmica no deseada del conductor de corriente con azufre o polisulfuro, en una forma de ejecución preferente, los colectores conductores están revestidos de materiales que son buenos conductores como aluminio, cobre o sodio con acero inoxidable, o se encuentran en forma de cámaras. El conductor colector puede estar realizado también en forma de una tapa la cual, preferentemente, está diseñada de manera que a través de la tapa se forman canales de flujo a lo largo del electrodo. De manera alternativa también es posible proporcionar una tapa realizada de manera que a lo largo del electrodo se conformen canales de flujo que proporcionan el contacto eléctrico a través de la tapa, disponiendo el conductor colector por fuera de la tapa. Sin embargo, se considera preferente realizar la tapa de forma eléctricamente conductora, como un conductor colector. Se considera aún más preferente que en la tapa estén alojados adicionalmente electrodos de barra, donde los electrodos de barra preferentemente están realizados de un material eléctricamente buen conductor que difiere del material de la tapa. Los electrodos de barra pueden estar colocados por ejemplo por fuera en la tapa o se encuentran rodeados por el material para la tapa. Preferentemente, los electrodos de barra individuales están dispuestos de forma equidistante en la tapa. Por ejemplo, es posible

disponer los electrodos de barra respectivamente entre dos canales de flujo. Sin embargo, de manera alternativa, los electrodos de barra pueden estar dispuestos también en el área de un canal de flujo.

En una forma de ejecución especialmente preferente, para conformar los canales de flujo, la tapa está realizada de forma ondulada, donde respectivamente los senos de la onda se sitúan de forma adyacente en el electrodo plano y los canales de flujo están formados por las crestas de las ondas correspondientes. Junto con una realización en forma de ondas, de manera alternativa, también es posible realizar la tapa de forma plana con elementos de unión, donde los canales de flujo respectivamente están conformados entre dos elementos de unión y los elementos de unión para conformar los canales de flujo se sitúan de forma adyacente en el electrodo plano.

En una forma de ejecución especialmente preferente, el electrolito sólido está diseñado de forma cilíndrica y el electrodo poroso rodea el electrolito sólido. En ese caso, el material de ánodo se encuentra en el interior del electrolito sólido realizado de forma cilíndrica y el material de cátodo circula por fuera, a lo largo del electrodo poroso. En el caso de una realización cilíndrica del electrolito sólido, la pared del segmento, de manera preferente, está formada por al menos un manguito que rodea el electrodo poroso. Las aberturas de entrada y las aberturas de salida están realizadas en el manguito. Para mantener el flujo de corriente desde el electrodo poroso hacia el electrodo plano realizado en forma de manguito, el diámetro externo del electrodo poroso corresponde al diámetro interno del manguito. Debido a ello el manguito se sitúa de forma plana y adyacente en el electrodo poroso.

Cuando la pared del segmento está formada sólo por un manguito, entonces es posible conformar varias hileras de aberturas de entrada y de aberturas de salida en el manguito. Sin embargo, se considera preferente una realización con varios manguitos, donde las aberturas de entrada y las aberturas de salida, en ese caso, están realizadas respectivamente en los extremos de un manguito. A modo de ejemplo, es posible diseñar los extremos del manguito respectivamente en forma de un perfil rectangular. En el caso de un manguito, los perfiles rectangulares opuestos están diseñados de manera que los mismos se sitúan de forma opuesta a las cavidades. Sobre el electrodo se colocan varios manguitos unos detrás de otros, los cuales respectivamente se encuentran rotados unos con respecto a otros, de manera que los salientes de un manguito se sitúan de forma opuesta con respecto a las áreas sobresalientes situadas entre medio. De este modo, las aberturas de entrada y las aberturas de salida se forman a través de las cavidades y de los manguitos contiguos.

En el caso de un electrolito sólido realizado de forma cilíndrica, la tapa está realizada del mismo modo preferentemente como manguito y está diseñada de manera que los canales están alineados en dirección axial a lo largo del electrodo poroso. De este modo, es posible realizar la tapa como manguito anular provisto de elementos de unión, a través de los cuales los canales de flujo individuales están separados, o el manguito está realizado en forma de ondas, de manera que los canales se conforman a través de las crestas de las ondas y los senos de las ondas, donde las crestas de las ondas se sitúan de forma adyacente respectivamente en los manguitos que forman las paredes del segmento. Durante la descarga de la batería, el material de cátodo circula a través de los canales de flujo e ingresa en el electrodo poroso respectivamente mediante aberturas de entrada, donde después de la reacción electroquímica sale nuevamente desde las aberturas de salida como producto de la reacción. A través de la disposición desplazada de aberturas de entrada y las aberturas de salida, el material que sale desde las aberturas de salida no puede ingresar directamente otra vez al electrodo poroso a través de las aberturas de entrada consecutivas. Gracias a ello se asegura que a través de las aberturas de entrada suficiente material de cátodo que no ha reaccionado alcance el electrodo poroso.

Junto con la forma de ejecución precedente, en donde las aberturas de entrada y las aberturas de salida sucesivas están dispuestas directamente unas sobre otras y los canales de flujo están realizados en dirección axial a lo largo del electrodo poroso, también es posible que los canales de flujo se extiendan en forma de un espiral. En el caso de una unidad de electrodo plana, los canales de flujo pueden extenderse en forma oblicua. En ese caso, preferentemente, la disposición de las aberturas de entrada y las aberturas de salida es tal, que respectivamente en un canal de flujo una abertura de salida sigue a una abertura de entrada, y la abertura de entrada que sigue inmediatamente a la abertura de salida se sitúa en un canal de flujo contiguo. También en este caso, a través de la disposición correspondiente de las aberturas de entrada y las aberturas de salida se asegura que el producto de la reacción que sale desde las aberturas de salida no ingrese directamente a continuación nuevamente en las aberturas de entrada, en el electrodo poroso.

Anteriormente se describieron los dispositivos de transporte y las vías de transporte del material de cátodo y del material de ánodo, respectivamente para el proceso de descarga, en donde se genera corriente. Para cargar el dispositivo para almacenar energía eléctrica, el transporte tiene lugar en la dirección opuesta. En ese caso, el producto de la reacción que se produce durante la descarga, a través de las aberturas de salida, es conducido hacia el electrodo poroso, en el electrodo poroso reacciona formando material de ánodo y material de cátodo, y el material de cátodo sale nuevamente a través de las aberturas de entrada, desde el electrodo poroso, y fluye hacia un depósito de reserva. Los cationes formados durante el proceso de carga son transportados a través del electrolito sólido, absorben un electrón y son transportados nuevamente al depósito de reserva como material de ánodo neutral a través del canal de flujo en el desplazador o a través del dispositivo de suministro anular, a través del cual el material de ánodo circula durante la carga.

La unidad de electrodo acorde a la invención es adecuada en particular para ser utilizada en dispositivos para almacenar energía eléctrica, los cuales son operados con un metal alcalino como material de ánodo. Como material de ánodo son adecuados por ejemplo el litio, el sodio o el potasio, preferentemente el sodio o el potasio. El dispositivo para almacenar energía eléctrica se opera a una temperatura en la cual el metal alcalino utilizado se encuentra presente en estado líquido. Para proporcionar las temperaturas correspondientes, en este ejemplo en posible realizar el desplazador contenido en el electrolito sólido de forma cilíndrica al mismo tiempo como elemento calentador, de manera que a través del mismo la temperatura en la unidad de electrodo puede mantenerse en un rango en el cual el material de ánodo se encuentra presente en estado líquido. Puesto que el material de ánodo es un metal líquido el mismo es eléctricamente conductor, de modo que puede utilizarse directamente como ánodo. Para ello sólo es necesario poner en contacto un conductor eléctrico con el material de ánodo líquido, a través del cual pueda circular la corriente.

Como material de cátodo se utiliza un material que puede reaccionar químicamente con el material de ánodo. Preferentemente, como material de cátodo se utiliza azufre o polisulfuro.

En una forma de ejecución preferente, como electrolito sólido se utiliza una cerámica. Como material para el electrolito sólido se considera especialmente preferente el óxido de aluminio β o el óxido de aluminio β". Preferentemente el mismo es estabilizado, por ejemplo con MgO o $L_{i2}O$.

De manera alternativa con respecto al óxido de aluminio β o al óxido de aluminio β" también otros materiales cerámicos pueden utilizarse como electrolito sólido. Por ejemplo, puede utilizarse la cerámica denominada como NASCION®, cuya composición se indica en la solicitud EP-A 0 553 400. De manera alternativa con respecto a la cerámica pueden utilizarse también cristales conductores de iones de sodio o zeolitas y feldespato. Sin embargo, se consideran especialmente preferentes el sodio - óxido de aluminio β", el sodio - óxido de aluminio β, sodio -óxido de aluminio β/β. Cuando el electrolito sólido está realizado de forma cilíndrica, las cerámicas conductoras de iones de sodio preferentemente son tubos cerrados por debajo de un lado, abiertos arriba, de paredes delgadas. En ese caso, se considera preferente que los tubos presenten un diámetro de 20 a 50 mm y una longitud en el rango de 0,5 m a 2 m. El grosor de la pared se ubica preferentemente en el rango de 0,5 mm a 3 mm, en particular en el rango de 1,5 mm a 2 mm.

El electrodo poroso está realizado de un material que es inerte con respecto a las sustancias utilizadas en la reacción electroquímica. Como material para el electrodo es adecuado por ejemplo carbono, en particular en forma de grafito.

Para que las sustancias que participan en la reacción electroquímica puedan circular a través del electrodo, de acuerdo con la invención, este último es poroso. Lo mencionado se logra por ejemplo debido a que el material de los electrodos porosos está presente en forma de un filtro o de un producto textil no tejido. De manera especialmente preferente, el electrodo es un electrodo de fieltro de grafito.

Para evitar un contacto directo del electrodo con el electrolito sólido, entre el electrodo poroso y el electrolito sólido está dispuesta preferentemente una capa cargada con electrolitos líquidos porosos, aislantes en cuanto a la conducción de electrones. Dentro del marco de la presente invención, como "aislante en cuanto a la conducción de electrones" se entiende un material cuya resistencia específica presenta al menos 10^8 ohmios*cm y en particular al menos 10^9 ohmios*cm. El material para la capa aislante debe seleccionarse de manera que los cationes que son transportados a través del electrolito sólido puedan alcanzar el electrodo poroso también a través de la capa aislante, donde la conductividad de los electrones es mínima. Como material eléctricamente aislante que se encuentra dispuesto entre el electrolito sólido y el electrodo se consideran adecuados por ejemplo los tejidos de aluminio anodizados o sulfuro - pasivados, fibras cerámicas, fibras de vidrio o tejido de carbono. A través del material no eléctricamente conductor se evita que material de cátodo no conductor, por ejemplo azufre, se deposite sobre el electrolito sólido, limitando con ello el flujo durante la carga.

La pared del segmento, mediante la cual el electrodo poroso se encuentra unido con conducción de corriente al el conductor colector, preferentemente está realizada de un material metálico, en particular de acero. Se consideran adecuados los mismos aceros que pueden utilizarse también para el desplazador.

Si la pared del segmento está realizada de acero, al igual que en el caso del desplazador, se considera preferente la utilización de medios adicionales para la conducción de corriente. Puesto que la pared del segmento se encuentra en contacto a ambos lados con azufre y polisulfuro, no es posible aquí un revestimiento con un material eléctricamente buen conductor. Por lo tanto, como medios para la conducción de corriente se consideran preferentes colectores de corriente compuestos por un tubo de acero inoxidable cerrado a ambos lados con un núcleo eléctricamente buen conductor, tal como el que se ha descrito más arriba para el desplazador. A través de la utilización de los medios para la conducción de corriente se mejora la conductividad eléctrica del electrodo. En una forma de ejecución especialmente preferente, el tubo de acero inoxidable del conductor colector adicionalmente se encuentra cromado.

Al igual que en el caso del desplazador se considera preferente disponer los alambres eléctricamente conductores con una unión por apriete en senos de las ondas del electrodo plano diseñado de forma ondulada.

De modo preferente, la tapa que forma los canales se encuentra realizada igualmente de un material eléctricamente conductor y, en una forma de ejecución especialmente preferente, representa al mismo tiempo el conductor colector. De manera alternativa también es posible proporcionar los conductores colectores por fuera de la tapa. Preferentemente, la tapa también se encuentra realizada de un material metálico, como por ejemplo de acero. Preferentemente se utiliza el mismo material que para la pared del segmento.

En las figuras se representan ejemplos de ejecución de la presente invención, los cuales se explican en detalle en la siguiente descripción.

Las figuras muestran:

Figura 1: una representación en sección a través de una unidad de electrodo realizada según la invención;

Figura 2: una vista superior de una unidad de electrodo realizada según la invención, con pared del segmento;

Figura 3: una representación tridimensional de la unidad de electrodo según la invención, con pared del segmento;

Figura 4: una representación en sección de un desplazador realizado según la invención;

Figura 5: una representación en sección de un electrodo plano realizado según la invención;

Figura 6: un desplazador realizado según la invención en una segunda forma de ejecución;

Figura 7: un desplazador realizado según la invención en una tercera forma de ejecución;

Figura 8: el desplazador según la figura 7 como sección longitudinal;

Figura 9: la estructura del desplazador en una forma de ejecución con una chapa curvada de forma cilíndrica como cubierta, antes del moldeo con el núcleo;

Figura 10: la estructura del desplazador con cubierta externa curvada cilíndricamente y base, antes del moldeo con el núcleo.

En la figura 1 se representa una unidad de electrodo acorde a la invención, en forma de una sección longitudinal.

Una unidad de electrodo 1 comprende un electrolito sólido 3 que en la forma de ejecución aquí representada está diseñado de forma cilíndrica y que en un lado se encuentra cerrado. El electrolito sólido 3 generalmente es una membrana cerámica, la cual es permeable para cationes especiales. Del modo antes descrito, como material para el electrolito sólido 3 se considera adecuado por ejemplo el óxido de aluminio β".

Al electrolito sólido 3 le sigue una capa intermedia 5 aislante con respecto a la conducción de electrones. La capa intermedia 5 aislante con respecto a la conducción de electrones es por ejemplo un tejido de aluminio pasivado, por ejemplo un tejido de aluminio anodizado o sulfuro - pasivado, fibras cerámicas, fibras de vidrio o tejido de carbono. De manera alternativa, como capa intermedia 5 aislante con respecto a la conducción de electrones, también es posible colocar un revestimiento especial sobre el electrodo poroso. En este contexto, aislante con respecto a la conducción de electrones significa que la resistencia específica de la capa es superior a 10^8 ohmios*cm, preferentemente superior a 109 ohmios*cm y en particular superior a 2×10^9 ohmios*cm.

La capa intermedia 5 aislante con respecto a la conducción de electrones está rodeada por un electrodo poroso 7. El electrodo poroso 7 está realizado por ejemplo de un fieltro de grafito. El electrodo poroso 7, en una forma de ejecución preferente, tal como se representa en las figuras 2 y 3, está rodeado por una pared del segmento 9. En la forma de ejecución aquí representada con electrolitos sólidos 3 cilíndricos, la pared del segmento 9 está realizada en forma de un manguito.

A la pared del segmento 9 le sigue una tapa 11. La tapa 11, en la forma de ejecución aquí representada, está realizada en forma de un tubo de envoltura que presenta una sección transversal ondulada. La tapa 11 realizada en forma de un tubo de envoltura se sitúa de forma adyacente respectivamente con los senos de las ondas en la pared del segmento 9, formando canales 13 a lo largo de la pared del segmento 9, a través de las crestas de las ondas. A

través de los canales 13 material de cátodo circula durante la carga o la descarga. Del modo antes descrito, el material de cátodo es por ejemplo azufre o un polisulfuro alcalino.

En las formas de ejecución representadas en las figuras 2 y 3, durante el funcionamiento de la unidad de electrodo 1, en el caso de una descarga, el material de cátodo circula a través de las aberturas de entrada 15, desde el canal de flujo 13, hacia el electrodo poroso 7, y allí se reduce electroquímicamente formando un anión. Con los cationes transportados igualmente hacia el electrodo poroso 7 a través del electrolito sólido 3, el anión reacciona formando una sal. De manera especialmente preferente, los cationes son iones de metal alcalino, de manera que en el electrodo poroso 7 se forma una sal de metal alcalino, en particular un polisulfuro de metal alcalino, de forma especialmente preferente polisulfuro de sodio. El producto de la reacción formado en electrodo poroso 7, por ejemplo el polisulfuro de metal alcalino, sale nuevamente mediante aberturas de salida 17 desde el electrodo poroso 7 hacia el canal de flujo 13.

La cantidad de manguitos utilizados para la pared del segmento 9 depende de la altura del manguito y de la longitud de la unidad de electrodo, donde también puede ser mayor que la cantidad aquí representada. También es posible proporcionar sólo un manguito y conformar en el manguito varias hileras de aberturas de entrada 15 y aberturas de salida 17.

Para poder emitir una potencia eléctrica constante independientemente del estado de descarga, el electrodo poroso 7 está segmentado a través de bloqueos de flujo 19. El bloqueo de flujo 19 impide que producto de la reacción formado en el electrodo poroso 7 pueda continuar fluyendo en el área de las aberturas de salida 17, a través del electrodo poroso 7. A través del bloqueo 17 se asegura que todo el material salga desde el electrodo poroso 7, en el área de la abertura de salida 17, hacia el canal de flujo 13. Gracias a ello se asegura que hacia un segmento consecutivo del electrodo poroso 7 se suministre material de cátodo fresco, mejorando con ello el rendimiento de la unidad de electrodo 1. Para que el material que ha salido en una abertura de salida 17 no ingrese inmediatamente al siguiente segmento del electrodo poroso, las aberturas de entrada 15 que siguen a las aberturas de salida 17 se encuentran dispuestas desplazadas con respecto a las aberturas de salida 17.

La corriente que se libera durante la descarga es captada mediante una conexión de corriente 21. Los respectivos segmentos del electrodo poroso 7 están en contacto con la conexión de corriente 21. El contacto tiene lugar por ejemplo mediante la pared del segmento 9 y la tapa 11. Tanto la pared del segmento 9, como también la tapa 11, están realizadas de forma eléctricamente conductora. De manera alternativa también es posible conectar los electrodos porosos 7, los cuales están rodeados por las paredes del segmento 9, respectivamente con un conductor central que se encuentra en contacto con la conexión de corriente 21. También es posible cualquier otra posibilidad conocida por el experto para el contacto eléctrico del electrodo poroso 7.

En la forma de ejecución simplificada que se muestra en la figura 5, la estructura no contiene paredes del segmento. Los electrodos porosos 7 poseen un contacto directo con respecto a la tapa 11 ondulada, de manera que aquí también conforman canales de flujo 13 orientados de forma vertical. Los conductores de alimentación de corriente se encuentran en un contacto eléctrico directo con respecto al electrodo poroso 7.

Durante la descarga, el electrodo poroso 7 es el cátodo. El ánodo está formado por material de ánodo que se encuentra sobre el lado del electrolito sólido 3 que está situado de forma opuesta con respecto al electrodo poroso 7. En la forma de ejecución aquí representada con electrolitos sólidos 3 cilíndricos, el material de ánodo se encuentra en el interior del electrolito sólido 3. Para poder mantener al mínimo la cantidad de material de ánodo, en el electrolito sólido 3 se encuentra un desplazador 23. El desplazador 23 está realizado de manera que entre el electrolito sólido 3 y el desplazador 23 se conforma una abertura 25. El material de ánodo se encuentra en la abertura 25. Cuando como material de ánodo se utiliza un metal alcalino, el propio material de ánodo es eléctricamente conductor y puede ser utilizado directamente como electrodo, durante la descarga, como ánodo. A modo de ejemplo, es posible que el desplazador 23 sea eléctricamente conductor y que el desplazador 23 forme la conexión de corriente.

Para suministrar el material de ánodo, en el desplazador 23 está realizado un canal 27. El material de ánodo circula a través del canal 27 hacia la abertura 25, formando cationes durante la reducción electroquímica, los cuales alcanzan el electrodo poroso 7 a través del electrolito sólido 3 que conduce los cationes, donde los mismos reaccionan de forma neutralizante con los aniones allí formados.

Para regular la temperatura requerida para el funcionamiento, para que material de ánodo y material de cátodo permanezcan en un estado de fusión, es posible además calentar el desplazador 23. El calentamiento puede efectuarse de forma eléctrica, por ejemplo con un elemento calentador.

En una forma de ejecución especial, el calentamiento tiene lugar con una potencia de calentamiento diferente distribuida sobre la longitud de la unidad de electrodo, de manera que arriba se calienta más y abajo menos. Debido a ello se logra que el metal alcalino enfriado por debajo del punto de fusión y el material de cátodo que lo rodea se

funda desde arriba hacia abajo en forma de un cono de fusión, de modo que a través de la masa fundida encerrada no pueden producirse presiones que actúan de forma perjudicial.

Para la carga, la sal, por ejemplo polisulfuro de sodio, es suministrada mediante los canales 13, ingresa al electrodo poroso a través de las aberturas de salida 17 y, a través de una tensión aplicada, se separa en iones de sodio y azufre, donde los iones de sodio circulan a través del electrolito sólido 3, hacia la abertura 25, y pueden salir a través del canal 27. El azufre sale a través de las aberturas de entrada 15 en la pared del segmento 9, desde el electrodo poroso 7, hacia el canal de flujo 13. El flujo comienza debido a la diferencia de densidad entre el polisulfuro de sodio y el azufre. Puesto que el polisulfuro de sodio presenta una densidad mayor que el azufre, el polisulfuro desciende formando así un flujo, de modo que la unidad de electrodo 1 puede ser operada de forma continua, siempre que se encuentre presente una reserva de metal alcalino y de azufre.

El azufre y el metal alcalino están almacenados en depósitos dispuestos separados unos de otros, donde el depósito para el azufre puede rodear por ejemplo también la tapa 11, donde el mismo puede circular mediante los canales 13 formados por la tapa 11, hacia el electrodo poroso 7. La sal formada es recolectada igualmente en el depósito para azufre. Debido a la diferencia de densidad se forma un sistema de dos fases, donde el polisulfuro de sodio se encuentra debajo y el azufre se encuentra arriba.

La figura 2 muestra una vista superior de la unidad de electrodo 1 realizada según la invención. En la vista superior representada en la figura 2 puede observarse en particular la conformación ondulada de la tapa 11 realizada como tubo de envoltura. La tapa 11 ondulada, con los senos de las ondas 9, se sitúa de forma adyacente en la pared del segmento 9, formándose canales 13 individuales a través de las crestas de las ondas 31 que se alternan con los senos de las ondas 29. Durante la descarga, el material de cátodo circula hacia los canales 13 que están formados por las crestas de las ondas 31, ingresando entonces en el electrodo poroso a través de aberturas de entrada 15. El material que no alcanza el electrodo poroso 7 continúa atravesando el canal de flujo 13. En las aberturas de salida 17, el material que circula a través del canal se mezcla con el material que sale, de modo que en aberturas de entrada 15 consecutivas, en el mismo canal de flujo 13, ingresa una mezcla que contiene una proporción mayor de material de cátodo que no ha reaccionado que el material que sale desde las aberturas de salida.

En la figura 3 se representa de forma tridimensional la unidad de electrodo acorde a la invención, donde la tapa 11, para representar los elementos de construcción situados debajo, presenta un corte. El mismo no se encuentra presente en la unidad de electrodo 1 montada. En la representación de la figura 3 puede observarse que las aberturas de salida 17 están dispuestas desplazadas con respecto a las aberturas de entrada 15 consecutivas. Gracias a ello se evita que material proveniente de una abertura de salida 17 pueda fluir directamente hacia la siguiente abertura de entrada 15. En la forma de ejecución aquí representada, las aberturas de entrada 15 y las aberturas de salida 17 están realizadas respectivamente con una sección transversal rectangular, donde entre dos aberturas de entrada 15, así como dos aberturas de salida 17, se encuentra respectivamente una prolongación 33 del electrodo 9 plano realizado como manguito, la cual presenta la misma anchura que la siguiente abertura de entrada 15, así como que la abertura de salida 17 precedente.

En la forma de ejecución aquí representada, los electrodos 9 planos están realizados como manguitos separados que respectivamente en un extremo presentan las aberturas de entrada 15 y en el otro extremo las aberturas de salida 17. La conformación en manguitos individuales permite un montaje y una fabricación más sencillos. De manera alternativa, sin embargo, también es posible proporcionar sólo un manguito, en donde están realizadas las aberturas de entrada 15 y las aberturas de salida 17. No obstante, se considera preferente la conformación con manguitos separados, en cuyos extremos están realizadas respectivamente aberturas de entrada 15 y aberturas de salida 17. En una forma de ejecución especialmente preferente, respectivamente en un manguito, las aberturas de entrada 15 y las aberturas de salida 17 se encuentran realizadas con una alineación axial unas con respecto a otras. Además, junto con las aberturas de entrada 15 y las aberturas de salida 17 rectangulares también es posible realizar las aberturas de entrada y las aberturas de salida con cualquier otra forma. De este modo, por ejemplo es posible realizar las aberturas en forma de un semicírculo o de media elipse, o también como un triángulo, cuando las aberturas se encuentran respectivamente en el extremo del manguito. Si sólo se proporciona un electrodo plano en donde están conformadas varias hileras de aberturas de entrada 15 y aberturas de salida 17, entonces éstas también pueden estar realizadas con cualquier otra forma, por ejemplo de forma elíptica, circular, triangular o poligonal, con cualquier cantidad de lados.

Junto con la forma de ejecución aquí representada con electrolitos sólidos 3 cilíndricos y, con ello, igualmente con electrodos porosos 7, también es posible conformar la unidad de electrodo 1 con cualquier otra sección transversal y también como unidad de electrodo plana. No obstante, se considera preferente la unidad de electrodo 1 de forma cilíndrica, tal como se representa en este caso.

Para poder realizar una longitud mayor de la unidad de electrodo 1 pueden proporcionarse también más paredes del segmento 9 conformadas como manguitos, que las dos aquí representadas.

En la figura 4 se muestra una representación en sección a través de un desplazador realizado según la invención.

Preferentemente, el desplazador 23 está fabricado de acero inoxidable. Para evitar un daño del electrolito sólido 3 a través de la expansión térmica del desplazador 23, preferentemente, el desplazador 23 está diseñado de modo que el mismo se sitúa de forma adyacente y elástica en el electrolito sólido 3. La colocación elástica en el electrolito sólido puede realizarse por ejemplo a través de un diseño con salientes 35 y cavidades 37. Esto conduce por ejemplo a un diseño ondulado del desplazador 23. A través de la colocación elástica del desplazador 23 pueden compensarse diferencias de fabricación del contorno interno del electrolito sólido 3 y diferencias en el caso de la expansión térmica. Además, en particular cuando se proporcionan conductores de corriente 39 adicionales, también es posible realizar las cavidades 37 en forma de una omega, en donde los conductores de corriente 39 se encuentran apretados con la sección transversal circular.

En la forma de ejecución aquí representada, los conductores de corriente 39 presentan una cubierta en forma de un tubo 41 cerrado en ambos lados y un núcleo 43 de un material eléctricamente buen conductor. El núcleo 43 se sitúa con toda su circunferencia en el tubo 41. Del modo antes descrito, de manera preferente, el tubo está realizado de un acero inoxidable y el núcleo está realizado de aluminio, cobre, plata, oro o sodio. A través de la utilización de los conductores de corriente 39 se mejora la conductividad eléctrica del desplazador 23 realizado de acero inoxidable comparativamente mal conductor. A través de la utilización del tubo 41 de acero inoxidable el conductor de corriente 39 es protegido contra la corrosión y, en el caso de una falla del electrolito sólido 3, contra una reacción intensa con el material de cátodo.

Generalmente el desplazador es hueco en el interior. El área interna 45 del desplazador puede ser utilizada por ejemplo para alojar un recipiente que contiene sodio. Preferentemente, el recipiente está realizado también de acero inoxidable.

La figura 5 muestra una representación en sección del electrodo plano, en una forma de ejecución de la invención.

El electrolito sólido 3 está rodeado por una capa 5 eléctricamente aislante y por un electrodo poroso 7. Después del electrodo poroso 7 se encuentra la tapa 11, la cual en el ejemplo de ejecución aquí representado está diseñada de forma ondulada. A través del diseño ondulado de la tapa 11 se forman canales de flujo 13 que son atravesados por azufre y polisulfuro.

Si la tapa 11 está realizada de un acero, para mejorar las propiedades eléctricas es necesario proporcionar conductores de corriente 47 adicionales. Preferentemente, los conductores de corriente 47 están dispuestos sobre el lado de la tapa 11 que señala hacia el electrolito sólido 3. En la forma de ejecución aquí representada, los conductores de corriente 47 están alojados en canales de flujo 23 del electrodo plano. Las geometrías de los canales de flujo 23 y los conductores de corriente 47 están adaptadas unas a otras, de manera que un conductor de corriente 47 se sitúa de forma adyacente en toda la superficie, en la pared de un canal de flujo 13. Para evitar una reacción no deseada del conductor de corriente con el azufre, así como con el polisulfuro, el conductor de corriente 47, como el conductor de corriente 39 dispuesto en el lado del desplazador, está realizado con una cubierta de un tubo de acero inoxidable 49 cerrado a ambos lados, y con un núcleo 51 de un material eléctricamente buen conductor. El material eléctricamente buen conductor, de manera preferente, es cobre, aluminio, plata u oro, donde de forma especialmente preferente es cobre o aluminio.

Junto con una disposición en el segundo canal de flujo 13, tal como se representa en este caso, es posible también cualquier otra distribución regular o irregular de los conductores de corriente 39. De este modo, por ejemplo en el caso de una distribución regular, también es posible proporcionar los conductores de corriente solamente en cada tercer o en cada cuarto canal de flujo 13.

Junto con la forma de ejecución aquí mostrada también es posible disponer conductores de corriente en el lado de la tapa 11 que se distancia del electrolito sólido 3. En ese caso se considera preferente poner en contacto el material eléctricamente buen conductor con el material de la tapa 11, por ejemplo a través de un revestimiento o también a través de una unión por apriete de un alambre proveniente del material eléctricamente buen conductor en un seno de la onda distanciado del electrolito sólido 3, de la tapa 11 realizada de forma ondulada. Para impedir una reacción del material eléctricamente buen conductor con azufre o con polisulfuro, en este caso, una tapa no representada rodea el electrodo plano y, con ello, también el material eléctricamente buen conductor. Como material para la tapa se selecciona preferentemente el mismo material que para la tapa 11.

En la figura 6 se representa un desplazador en una segunda forma de ejecución. En este caso, el desplazador comprende una cubierta externa 62 de un acero inoxidable, donde la cubierta externa de sitúa de forma adyacente y elástica en el electrolito sólido 3. En la forma de ejecución aquí representada, la cubierta externa está realizada de forma ondulada, presentando de forma alternada senos de las ondas 29 y crestas de las ondas 31. Esa forma de la cubierta externa es adecuada para compensar desviaciones de fabricación del contorno interno del electrolito sólido y diferencias en el caso de la expansión térmica. En el lado interno, a continuación de la cubierta externa 62, se encuentra un núcleo 64 de un metal no férreo y una cubierta interna 63 de acero inoxidable. El núcleo, a modo de ejemplo, puede ser vertido entre la cubierta interna 63 y la cubierta externa 62 durante la fabricación. Preferentemente lo mencionado tiene lugar dentro del electrolito sólido 3, para que el desplazador 23 se adapte al

contorno del electrolito sólido 3. Como metal no férreo para el núcleo 64 son adecuados por ejemplo el aluminio, el cinc, el cobre o aleaciones que contienen al menos uno de esos metales. En el desplazador representado en la figura 6 se considera preferente además que el núcleo se utilice para el suministro de corriente.

En la forma de ejecución representada en la figura 6, en los senos de las ondas 29 están introducidos rieles del perfil 66. A través de los rieles del perfil 66, se reduce el volumen libre entre el electrolito sólido 3 y el desplazador 23, de manera que se reduce aún más el espacio que puede ocupar el metal alcalino líquido.

En las figuras 7 y 8 se representa un desplazador en otra forma de ejecución. El desplazador 3 comprende una cubierta externa 62, una cubierta interna 63 y un núcleo 64. La cubierta externa 62 y la cubierta interna 63 están realizadas de un acero inoxidable o de grafito. Como material para el núcleo 64 se utiliza un metal no férreo. Para la producción del desplazador 23, para formar la cubierta externa 62, se utiliza una cobertura de chapa de acero, de un acero inoxidable o de una lámina de acero inoxidable, de manera que la misma cabe con una dimensión inferior en el contorno interno del electrolito sólido 3. En el espacio interno formado por la cobertura de chapa de acero, para la formación de la cubierta interna 63, se coloca concéntricamente un cuerpo interno de chapa de acero. El cuerpo interno de chapa de acero puede estar estructurado del mismo modo que la cobertura de chapa de acero para la cubierta externa 62. En el espacio entre la cobertura de chapa de acero y el cuerpo interno de chapa de acero es vertido bajo presión el metal no férreo, preferentemente aluminio, cinc o una aleación que contiene al menos uno de esos metales, debido a lo cual se forma el núcleo 64. Debido a la presión, la cobertura de chapa de acero es presionada en el contorno interno del electrolito sólido 3, adaptándose a la forma del electrolito sólido 3, de modo que pueden compensarse desviaciones de fabricación.

Después de ser vertido, el metal no férreo se solidifica y continúa enfriándose. Debido a la diferente contracción al enfriarse, entre el electrolito sólido 3 y la cubierta externa 62 se forma una abertura de contracción 67 mínima definida, de modo que queda sólo poco lugar para el metal alcalino. En esta forma de ejecución, el suministro de corriente, al igual que en el caso de la forma de ejecución representada en la figura 6, tiene lugar a través del núcleo 64.

De manera alternativa con respecto al vertido en el espacio intermedio entre la cobertura de chapa de acero para la cubierta externa 62 y el cuerpo interno de chapa de acero para la cubierta interna 63, también es posible colocar primero la cobertura de chapa de acero para la cubierta externa 62 en el electrolito sólido 3 y colocar un cuerpo hueco, por ejemplo de una aleación de aluminio resistente al calor. El cuerpo hueco de la aleación de aluminio resistente al calor corresponde igualmente a la geometría interna del electrolito sólido, pero en comparación con la cobertura de chapa de acero para la cubierta externa 62 presenta una dimensión inferior.

En el caso de una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del cuerpo hueco, donde el material del cuerpo hueco sin embargo puede deformarse plásticamente, a través de la sobrepresión interna y a la deformación plástica ocasionada por la misma, el cuerpo hueco se adapta a la pared interna del electrolito sólido. De este modo se compensan imprecisiones de la fabricación en cuanto al contorno ideal del electrolito sólido 3. La cobertura de chapa de acero, a través del ajuste por presión del cuerpo hueco, es presionada en el contorno interno del electrolito sólido 3, adaptándose al mismo. Al enfriarse, debido a la diferente contracción térmica, se forma una abertura de contracción 67 mínima definida entre el contorno interno del electrolito sólido 3 y la cobertura de chapa de acero que forma la cubierta externa 62. Gracias a ello, el espacio para el metal alcalino líquido se mantiene al mínimo. Preferentemente, el suministro de corriente tiene lugar mediante el cuerpo hueco que forma el núcleo 64.

En las figuras 9 y 10 se representa otra posibilidad para la fabricación del desplazador 23.

La estructura del desplazador 23 terminado corresponde esencialmente a aquella representada en las figuras 7 y 8. No obstante, para la fabricación de la cubierta externa no se utiliza una cobertura de chapa de acero cerrada sino una chapa curvada cilíndricamente 61 de acero inoxidable, por ejemplo de una lámina de acero inoxidable. La chapa curvada cilíndricamente 61 presenta una costura longitudinal abierta, en la cual la misma se superpone con sus bordes. Debido a ello es posible una adaptación al contorno interno del electrolito sólido 3. La cubierta de la base, con la cual el desplazador 23 es cerrado hacia abajo, puede formar parte de la chapa curvada cilíndricamente 61 o puede ser un componente separado, tal como se representa en la figura 10. En ese caso, la base 69 presenta un borde 68 que señala hacia arriba, el cual rodea la chapa curvada cilíndricamente 61. Las dimensiones de la chapa curvada cilíndricamente 61 y de la base 69 son similares al contorno interno del electrolito sólido 3, pero en comparación con el mismo poseen una dimensión inferior. Para fabricar el desplazador, la chapa curvada cilíndricamente 61 y eventualmente la base 69 separada de la misma, es introducida en el electrolito sólido 3, de manera que la chapa curvada cilíndricamente 61 y eventualmente la base 69 se colocan de forma elástica en el contorno interno del electrolito sólido 3. A continuación se introduce un cuerpo hueco 60, preferentemente de una aleación de aluminio resistente al calor, el cual presenta una geometría similar al contorno interno del electrolito sólido, donde sin embargo, en comparación con este último, presenta una dimensión inferior. En el caso de una temperatura en la cual el material del cuerpo hueco 60 puede deformarse plásticamente, pero aún se ubica por debajo de la temperatura de fusión del material del cuerpo hueco 60, el cuerpo hueco se adapta a la pared interna del electrolito sólido a través de la sobrepresión interna y a la deformación plástica ocasionada por la misma. La

chapa curvada cilíndricamente 61 situada entre el cuerpo hueco y eventualmente la base 69 son presionadas contra el contorno interno del electrolito sólido 3, de manera que pueden adaptarse al mismo. Al enfriarse, debido a la diferente contracción se conforma una abertura de contracción, de manera que sólo queda poco espacio para el metal alcalino. Al mismo tiempo, a través de la presión, también se cierra la abertura en la chapa curvada cilíndricamente 61, de modo que en el caso del desplazador 23 terminado nada de metal alcalino entra en contacto con el material del cuerpo hueco 60 que forma el núcleo 64. Preferentemente, el suministro de corriente tiene lugar del mismo modo que en las formas de ejecución antes descritas, mediante el núcleo 64 de un metal no férreo o de una aleación que contiene el metal no férreo.

Lista de referencias

1 unidad de electrodo

3 electrolito sólido

5 capa aislante con respecto a la conducción de electrones

7 electrodo poroso

9 pared del segmento

11 tapa

13 canal de flujo

15 abertura de entrada

17 abertura de salida

19 bloqueo de flujo

21 conexión de corriente

23 desplazador

25 abertura

27 canal

29 seno de la onda

31 cresta de la onda

33 prolongación

35 saliente

37 cavidad

39 conductor colector

41 tubo

43 núcleo

45 área interna del desplazador 23

47 conductor colector

49 tubo de acero inoxidable

51 núcleo

60 cuerpo hueco

61 chapa curvada cilíndricamente

62 cubierta externa

63 cubierta interna

64 núcleo

65 espacio interno

66 riel del perfil

67 abertura de contracción

68 borde curvado hacia arriba

69 base

REIVINDICACIONES

1. Unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, el cual comprende un electrolito sólido (3), así como un electrodo poroso (7), donde el electrolito sólido (3) separa un espacio para material de cátodo y un espacio para material de ánodo, y el electrodo poroso (7) está unido de forma plana al electrolito sólido (3), donde en el espacio para material de ánodo está alojado un desplazador (23), caracterizada porque el desplazador comprende una cubierta externa (62) compuesta por acero inoxidable o grafito, y un núcleo (64) compuesto por un metal no férreo, donde el metal no férreo puede deformarse termoplásticamente a una temperatura que es inferior a la temperatura en la cual el acero inoxidable puede deformarse termoplásticamente, y donde para producir el desplazador (23) la cubierta externa (62) de acero inoxidable o grafito es presionada en el electrolito sólido (3) a través de la introducción y el calentamiento del metal no férreo, y al enfriarse se forma una abertura entre el electrolito sólido (3) y la cubierta externa (62) de acero inoxidable o grafito.

2. Unidad de electrodo según la reivindicación 1, caracterizada porque la cubierta externa comprende una base (69) que, con un borde (68) curvado hacia arriba, rodea la chapa (61) curvada cilíndricamente o la cual es rodeada por la chapa (61) curvada cilíndricamente, de manera que la base (69) puede desplazarse relativamente con respecto a la cubierta externa durante la producción del desplazador (23).

3. Unidad de electrodo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el desplazador (23) se encuentra estructurado como cuerpo hueco, con una cubierta interna (63) y una cubierta externa (62) de acero inoxidable, así como con un núcleo (64) de metal no férreo situado entre medio.

4. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el metal no férreo es cinc, aluminio o una aleación que contiene al menos uno de esos metales.

5. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la cubierta externa (62) de acero inoxidable o grafito es una lámina flexible o una chapa (61) curvada cilíndricamente, cuyos bordes se superponen en dirección axial.

6. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el desplazador (23) comprende medios para la conducción de corriente (39).

7. Unidad de electrodo según la reivindicación 6, caracterizada porque los medios para la conducción de corriente (39) comprenden un tubo de acero inoxidable (41) cerrado a ambos lados, con un núcleo (43) de un material eléctricamente buen conductor y se encuentran dispuestos en cavidades (37) del desplazador (23), o porque los medios para la conducción de corriente comprenden un revestimiento de un material eléctricamente buen conductor en el lado interno del desplazador (23).

8. Unidad de electrodo según la reivindicación 7, caracterizada porque los medios para la conducción de corriente (39) que comprenden un tubo de acero inoxidable (41) cerrado a ambos lados con un núcleo (43) de un material eléctricamente buen conductor están apretados en las cavidades (37).

9. Unidad de electrodo según la reivindicación 7 u 8, caracterizada porque el material eléctricamente buen conductor está seleccionado del grupo compuesto por cobre, aluminio, plata, oro, sodio, así como mezclas y aleaciones que contienen al menos uno de esos metales.

10. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el electrolito sólido (3) está realizado en forma cilíndrica y el electrodo poroso (7) rodea el electrolito sólido (3), donde el espacio para el material de ánodo está rodeado por el electrolito sólido (3).

11. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque en el desplazador (23) está realizado un canal (27) a través del cual es suministrado el material de ánodo.

12. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el electrolito sólido (3) está realizado de óxido de aluminio β".

13. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el material de ánodo es un metal alcalino.

14. Unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque el material de cátodo es azufre o polisulfuro.

15. Utilización de la unidad de electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 14 en un dispositivo para almacenar energía eléctrica o en una celda de electrólisis.

16. Utilización de la unidad de electrodo según la reivindicación 15, caracterizada porque el dispositivo para almacenar energía eléctrica o la celda de electrólisis comprenden un metal alcalino líquido y azufre o polisulfuro como electrolito.

FIG.1

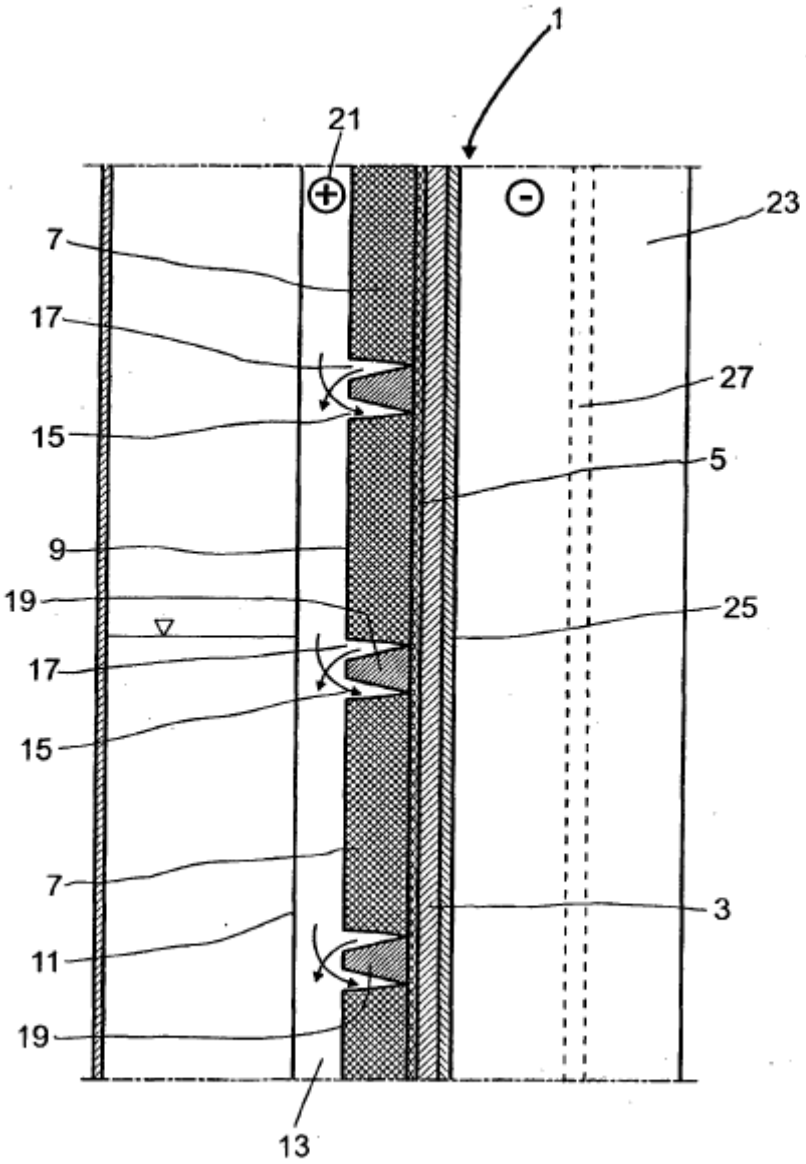

FIG.2

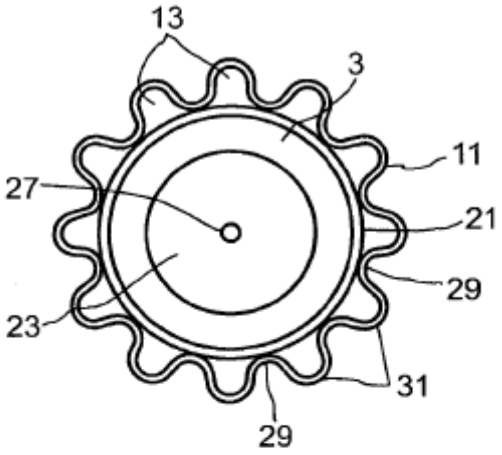

FIG.3

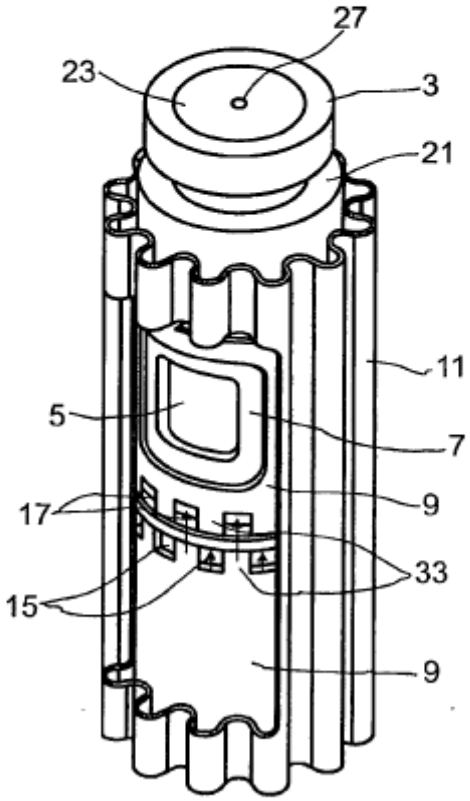

FIG.4

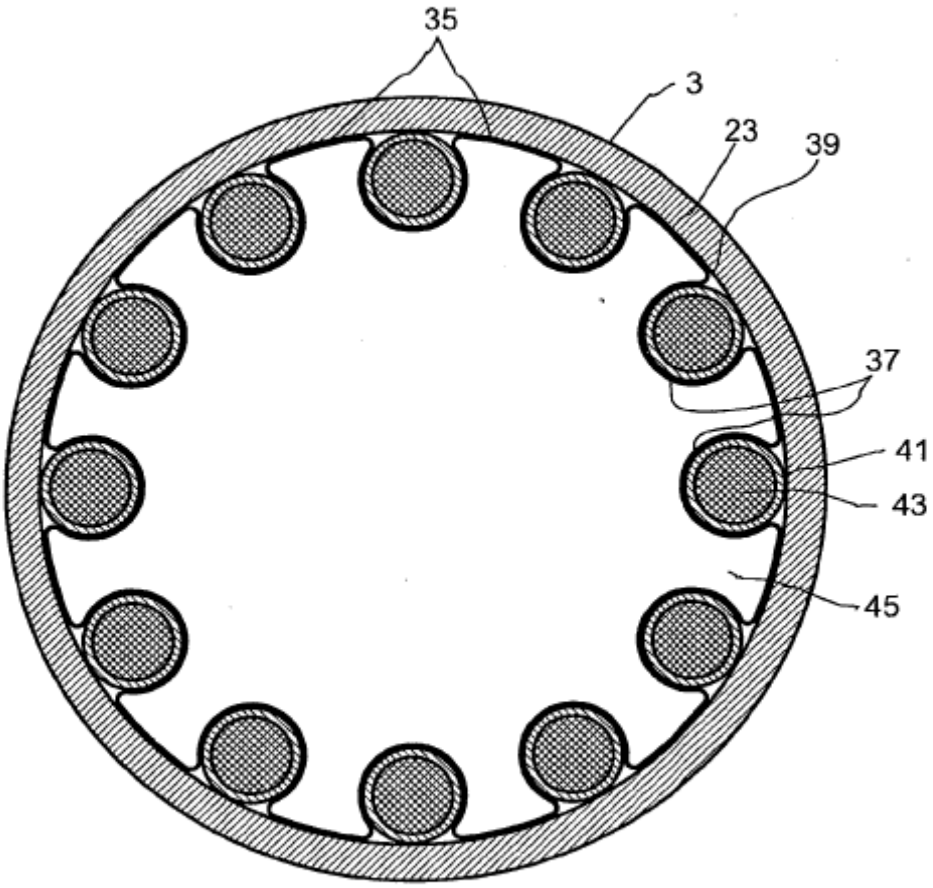

FIG.5

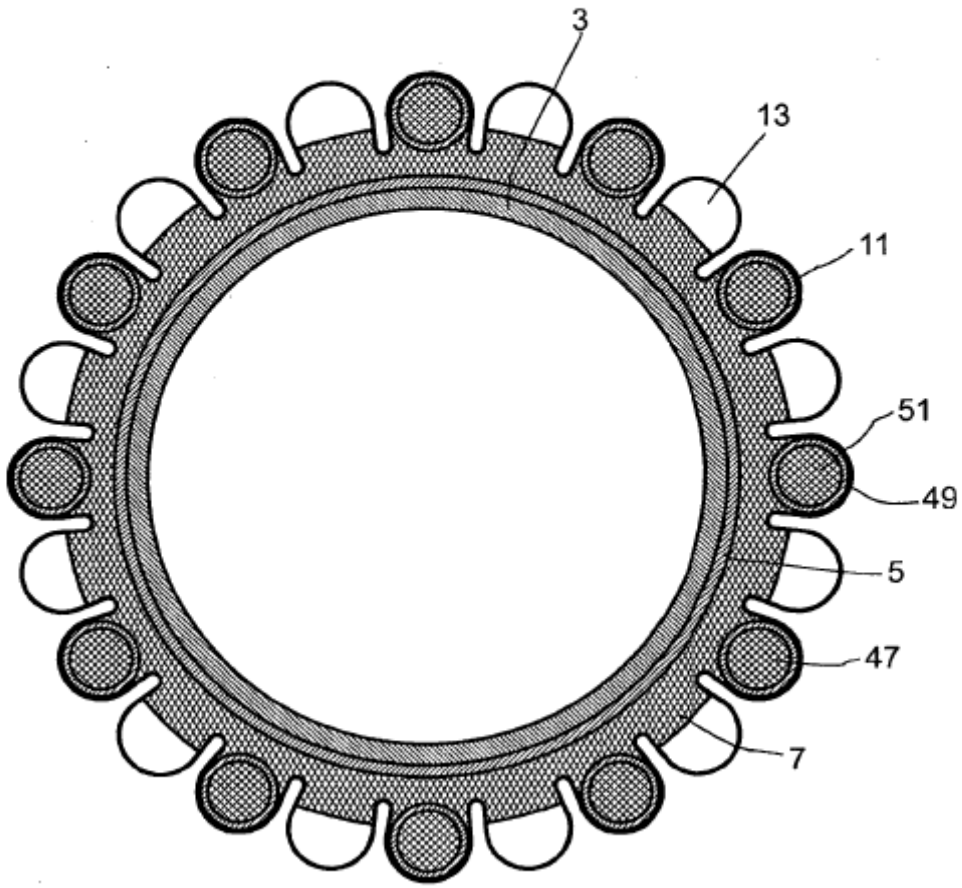

FIG.6

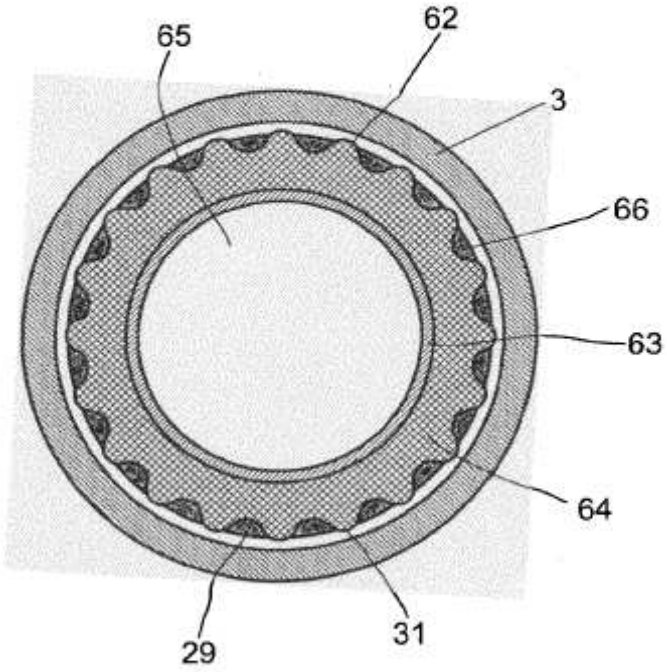

FIG.7

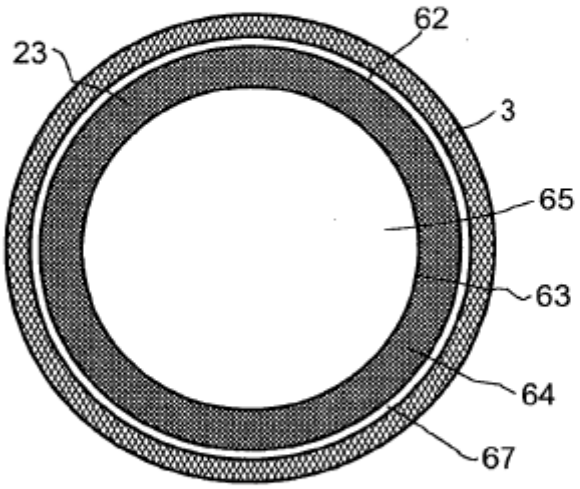

FIG.8

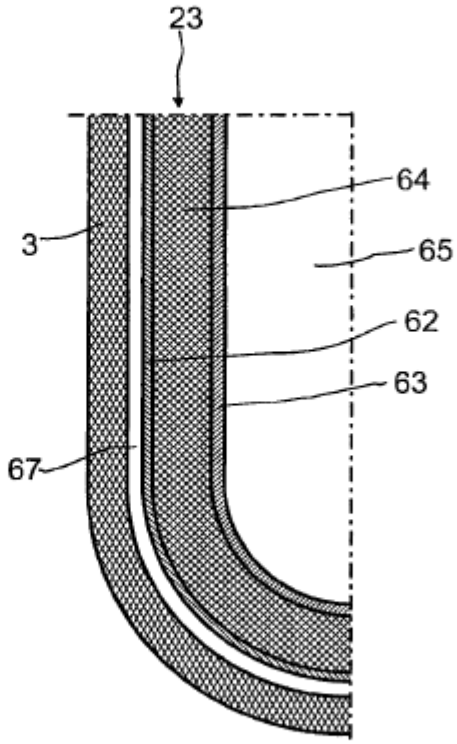

FIG.9

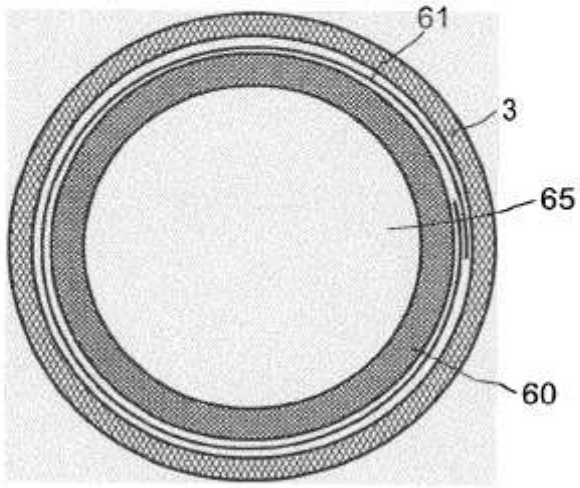
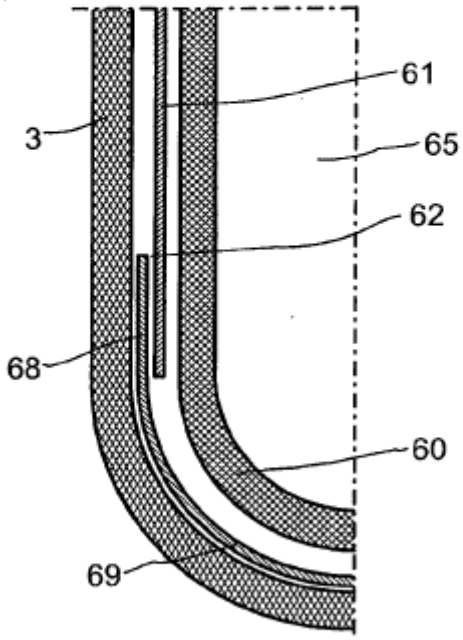
FIG.10