

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 725**

51 Int. Cl.:

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/76 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2016 PCT/EP2016/080747**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2016 E 16819304 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3391431**

54 Título: **Dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, así como procedimiento para su montaje y puesta en funcionamiento y para su funcionamiento**

30 Prioridad:

14.12.2015 EP 15199894

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

08.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAYER, DOMNIK;
ZERPA UNDA, JESUS ENRIQUE y
JABCZYNSKI, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 772 725 T3

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

Dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, así como procedimiento para su montaje y puesta en funcionamiento y para su funcionamiento

5 La invención parte de un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que comprende una célula electroquímica con un espacio de cátodo para el alojamiento de un material de cátodo líquido, así como un espacio de ánodo para el alojamiento de un material de ánodo líquido, en el que el espacio de cátodo y el espacio de ánodo están separados mediante un electrolito sólido. La invención se refiere además a un procedimiento para el montaje y la puesta en funcionamiento de un correspondiente dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, así como a un procedimiento para el funcionamiento del dispositivo.

10 Las células electroquímicas, que se usan para el almacenamiento de energía eléctrica, se designan en general como baterías o acumuladores. Otros dispositivos electroquímicos son por ejemplo células de electrolisis. Éstas pueden usarse por ejemplo para la preparación de metales alcalinos a partir de sales que contienen metales alcalinos adecuadas.

15 Para el almacenamiento de grandes cantidades de energía eléctrica se requieren baterías recargables eficaces de manera correspondiente. En este caso está un planteamiento de usar baterías a base de sodio y azufre fundido. Las correspondientes baterías que trabajan basándose en un metal alcalino fundido como ánodo y un participante de reacción catódico, en general azufre, se conocen por ejemplo en los documentos DE-A 26 35 900 o DE-A 26 10 222. A este respecto se separan el metal alcalino fundido y el participante de reacción catódico mediante un electrolito sólido permeable para cationes. En el cátodo se realiza una reacción del metal alcalino con el participante de reacción catódico. Ésta es, por ejemplo, en el caso del uso de sodio como metal alcalino y azufre como participante de reacción catódico, la reacción de sodio y azufre para dar polisulfuro de sodio. Para la carga de la batería se separa el polisulfuro de sodio en el electrodo mediante aplicación de energía eléctrica de nuevo en sodio y azufre.

25 Para el aumento de la capacidad de almacenamiento de baterías a base de un metal alcalino fundido y un participante de reacción catódico se usan baterías, con las que mediante recipientes de almacenamiento adicionales se aumenta la cantidad de los reactivos usados. Para la descarga se alimenta el sodio líquido al electrolito sólido. El sodio líquido sirve al mismo tiempo como ánodo y forma cationes que se transportan a través del electrolito sólido conductor de cationes hacia el cátodo. En el cátodo se reduce el azufre que fluye en el cátodo para dar polisulfuro, o sea reacciona con los iones sodio para dar polisulfuro de sodio. El correspondiente polisulfuro de sodio puede colectarse en otro recipiente. Como alternativa es también posible colectar el polisulfuro de sodio con el azufre de manera conjunta en el recipiente alrededor del espacio de cátodo. Debido a la diferencia de densidad sube el azufre y se deposita el polisulfuro de sodio. Esta diferencia de densidad puede aprovecharse también para provocar una corriente a lo largo del cátodo. Un diseño de batería correspondiente se ha descrito por ejemplo en el documento WO 2011/161072. Otra estructura de una célula electroquímica, que puede hacerse funcionar con sodio y azufre, se ha descrito en el documento WO 2013/186204. En este caso está envuelto el electrodo con un revestimiento, en el que están configurados orificios, a través de los cuales llega el material de cátodo al electrodo, fluye a lo largo del cátodo y sale de nuevo a través de los orificios posteriores en la dirección de corriente.

35 En baterías que trabajan con un sistema redox a base de sodio y azufre, puede obtenerse energía eléctrica con un alto grado de acción de aproximadamente el 90 % durante la reacción de sodio y azufre para dar polisulfuro de sodio. Para la carga de la batería se invierte el proceso mediante alimentación de corriente y el polisulfuro de sodio se disocia para dar azufre y sodio. Dado que todos los reactivos electroquímicos se encuentran fundidos y el intervalo óptimo de conductividad de la membrana cerámica conductora de iones se consigue sólo a temperaturas más altas, se encuentra la temperatura de funcionamiento de una batería de este tipo habitualmente a aproximadamente 300 °C.

45 Dado que el electrolito sólido usado en la célula electroquímica es habitualmente una cerámica conductora de iones, no puede descartarse una ruptura de la cerámica. Una ruptura de este tipo conduce a un contacto indeseado del material de ánodo, en general sodio, y del material de cátodo, en general azufre, y puede conducir a una reacción no controlada. Para contrarrestar las consecuencias de una reacción de este tipo se conoce mantener baja la proporción de sodio que está a disposición para la reacción. Esto se consigue por ejemplo mediante el uso de un medio de desplazamiento, que llena el espacio para el material de ánodo, de modo que queda sólo un espacio pequeño, en el que se encuentra el material de ánodo. Un medio de desplazamiento de este tipo se conoce por ejemplo por el documento WO2013/186213 o por el documento JP-A 10270073.

55 Dado que las células electroquímicas a base de un metal alcalino como material de ánodo y azufre como material de cátodo se hacen funcionar a una temperatura a la que tanto el metal alcalino como también el azufre son líquidos, se hacen funcionar las células habitualmente en un recipiente aislante. En el recipiente aislante pueden estar previstos, tal como se ha descrito en el documento JP-A 2003-234132, elementos de calefacción para impedir que la temperatura de las células disminuya por debajo de una temperatura mínima necesaria para el funcionamiento.

Por el documento US 8.597.813 se conoce encerrar el recipiente aislante y dotar el cerramiento de láminas. Mediante la apertura o cierre de las láminas puede regularse la disipación de calor en el lado exterior del recipiente aislante. De acuerdo con el documento JP-A 05121092 se ha realizado el recipiente aislante con doble pared y entre las paredes del

revestimiento doble se ha formado un vacío. Mediante el ajuste del vacío parcial puede ajustarse la disipación de calor.

Para evitar que se eleve la temperatura en el funcionamiento debido al calor que se libera, se conoce por el documento KR-A 2011-054717 introducir un material de cambio de fases entre las células electroquímicas, que realiza a la temperatura de funcionamiento un cambio de fases. Mediante esto puede retrasarse un aumento de la temperatura en la zona aislada. Como alternativa al uso del material de cambio de fases se conoce por el documento JP-A 04051472 soplar aire exterior a través del recipiente aislante, en el que están alojadas las células electroquímicas, para el enfriamiento y por el documento JP-A 2001-243993 se conoce posicionar tuberías de calefacción entre las células electroquímicas, cuya cabeza se encuentra por fuera del recipiente aislante.

Para la conducción de corriente, en todas las células electroquímicas conocidas, que se hacen funcionar a base de metal alcalino y azufre, el espacio relleno con azufre está relleno con un fieltro eléctricamente conductor, habitualmente un fieltro de grafito. El fieltro de grafito sirve a este respecto por un lado para impedir una separación de fases de polisulfuro de metal alcalino y azufre y por otro lado como electrodo. Esto significa que todo el espacio que está lleno con azufre en el estado completamente cargado de la batería actúa como electrodo. Para obtener una gran capacidad de la célula electroquímica es necesario aumentar las cantidades de azufre y metal alcalino. El metal alcalino se almacena a este respecto por motivos de seguridad preferentemente fuera de la célula electroquímica, el azufre en un espacio agrandado que rodea el electrolito sólido. Cuanto más grande sea el espacio que contiene azufre, más fieltro de grafito se requiere para el funcionamiento de la célula electroquímica.

El objetivo de la presente invención era facilitar un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que pudiera hacerse funcionar con una cantidad más baja de fieltro de grafito o incluso completamente sin fieltro de grafito y con el que no necesariamente actuara como electrodo todo el espacio relleno con material de cátodo.

Este objetivo se soluciona con un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica de acuerdo con la reivindicación 1 así como un procedimiento para el montaje y puesta en funcionamiento del dispositivo de acuerdo con la reivindicación 9. Las reivindicaciones dependientes describen formas de realización preferentes.

El dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica comprende

una célula electroquímica con un espacio de cátodo para el alojamiento de un material de cátodo líquido así como un espacio de ánodo para el alojamiento de un material de ánodo líquido, en el que el espacio de cátodo y el espacio de ánodo están separados mediante un electrolito sólido, en el que el electrolito sólido está envuelto por una estructura plana con orificios, a través de los cuales puede fluir el material de cátodo, la estructura plana está fabricada de un material eléctricamente conductor y en el que el espacio de cátodo comprende al menos un segmento, en el que cada segmento presenta un revestimiento de un material eléctricamente conductor y el revestimiento está fijado de manera hermética a fluidos y de manera eléctricamente conductora en la estructura plana con orificios.

Mediante la división del espacio de cátodo en segmentos individuales, que presentan en cada caso un revestimiento de un material eléctricamente conductor, estando fijado el revestimiento de manera hermética a fluidos y de manera eléctricamente conductora en la estructura plana con orificios, el revestimiento del segmento también puede actuar como electrodo. Esto tiene la ventaja de que no es necesario alojar un fieltro de material eléctricamente conductor en el espacio de cátodo. Esto permite usar también otros materiales distintos del grafito conocido por el estado de la técnica para el fieltro. Otra ventaja de los segmentos es que, mediante modificación sencilla de la geometría, por ejemplo, un número mayor de segmentos con un diámetro total mayor de la célula electroquímica puede conseguirse un mayor volumen de almacenamiento para el material de cátodo y con ello también una mayor capacidad de la célula electroquímica.

Para poder hacer funcionar la célula electroquímica es necesario que el espacio de ánodo y el espacio de cátodo estén separados por un electrolito sólido conductor de iones. Los electrolitos sólidos adecuados dependen a este respecto del material de cátodo y material de ánodo usados. En general se usa como electrolito sólido una cerámica. Se prefiere como material de ánodo un metal alcalino, en particular sodio, y como material de cátodo azufre. Para una célula electroquímica de este tipo es adecuado como material para el electrolito sólido especialmente óxido de β -aluminio u óxido de β'' -aluminio. Éste se estabiliza preferentemente, por ejemplo, con óxido de magnesio, óxido de litio u óxido de zirconio.

Como alternativa al óxido de β -aluminio u óxido de β'' -aluminio pueden usarse también otros materiales cerámicos como electrolito sólido. Por ejemplo, puede usarse la cerámica designada como NASCION®, cuya composición está indicada en el documento EP-A 0 553 400. Como alternativa a cerámicas pueden usarse también vidrios conductores de iones sodio o zeolitas y feldspatos. En particular se prefieren sin embargo óxido de β'' -aluminio-sodio, óxido de β -aluminio-sodio, óxido de β/β'' -aluminio-sodio. Se prefiere especialmente cuando la cerámica es un óxido de β/β'' -aluminio con una relación de óxido de β -aluminio con respecto a óxido de β'' -aluminio en el intervalo de 5 : 95 a 0,5 : 99,5, en particular en el intervalo de 3 : 97 a 1 con respecto a 99 y de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 2 : 98 a 1 : 99. La densidad de la cerámica del electrolito sólido se encuentra preferentemente en el 95 al 99 % de la densidad teórica, en particular en el 97 al 99 % de la densidad teórica y de manera muy especialmente preferente en el 98 al 99 % de la densidad teórica, calculándose la densidad teórica a partir de la densidad de la cerámica conductora de iones, en particular del óxido de β -aluminio o bien óxido de β'' -aluminio en el cristal ideal más la densidad calculada a través de la

proporción en volumen de los aditivos.

El electrolito sólido está configurado preferentemente como tubo cerrado por abajo en un lado, abierto por arriba de pared delgada. En este caso se prefiere además cuando el tubo que forma el electrolito sólido presenta un diámetro de 20 a 80 mm y una longitud en el intervalo de 0,5 m a 2 m. El espesor de pared se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,5 mm a 3 mm, en particular en el intervalo de 1,5 mm a 2 mm. A este respecto, preferentemente el interior del electrolito sólido forma el espacio de ánodo.

La preparación del electrolito sólido puede realizarse por ejemplo mediante prensado isostático en el denominado procedimiento *dry-bag* o *wet-bag*. Además, es también posible preparar el electrolito sólido mediante extrusión de cerámica o deposición electroforética. Cuando el electrolito sólido se moldea mediante prensado próximo a su contorno final de granulado de cerámica en una prensa *wet-bag* o *dry-bag*, no se requiere ningún mecanizado en verde sino sólo una etapa de mecanizado duro tras la sinterización en la zona superior del extremo abierto del electrolito sólido. En esta zona se une el verdadero electrolito sólido con un anillo de cerámica no conductor de iones, preferentemente un anillo de óxido de α -aluminio (anillo alfa), mediante soldadura.

En una forma de realización preferente está configurado el electrolito sólido con una sección transversal circular en forma de un tubo cerrado por abajo. Éste presenta una longitud en el intervalo de 0,5 a 2 m, preferentemente de 0,5 a 1,5 m y en particular de 0,5 a 1 m, un diámetro exterior en el intervalo de 50 a 100 mm, en particular en el intervalo de 55 a 70 mm y un espesor de pared en el intervalo de 1 a 3 mm, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 2 mm.

El electrolito sólido está envuelto por un electrodo poroso, que se fabrica de un material que es inerte frente a las sustancias usadas durante la reacción electroquímica. Como material para el electrodo son adecuados todos los materiales químicamente inertes y eléctricamente conductores que pueden humedecerse por el material de cátodo, por ejemplo, carbono, en particular en forma de grafito.

Para que las sustancias que participan en la reacción electroquímica puedan fluir a través del electrodo, éste es poroso de acuerdo con la invención. Esto se consigue por ejemplo debido a que el material del electrodo poroso se encuentra en forma de un fieltro o material no tejido.

Para la mejora del transporte de sustancias en el electrodo poroso es posible prever adicionalmente al material químicamente inerte y eléctricamente conductor, que puede humectarse por el material de cátodo, un segundo material que puede humectarse bien por el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo, no debiendo ser éste de manera forzosa eléctricamente conductor. Como material que puede humectarse bien por el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo son adecuados en particular cerámicas de óxido o vidrios tales como óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio, por ejemplo, fibras de vidrio, óxidos mixtos del aluminio con silicio, silicatos y aluminosilicatos, así como óxido de zirconio y mezclas de estos materiales. Cuando está contenido adicionalmente un material que puede humectarse bien por el producto de reacción de material de ánodo y material de cátodo, entonces se encuentra la proporción del material que puede humectarse bien por el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo en el electrodo preferentemente en menos del 50 % en volumen, de manera especialmente preferente menos del 40 % en volumen y al menos en el 5 % en volumen.

Una mejora del transporte de masa en el electrodo puede conseguirse debido a que al electrodo poroso se proporciona una dirección preferente mediante punzonado. La dirección preferente discurre a este respecto preferentemente de manera perpendicular al electrolito sólido. Además, puede conseguirse una mejora del transporte de masa mediante estructuras a modo de canal en el electrodo, preferentemente de manera perpendicular al electrolito sólido.

Para evitar que se llegue en el caso de una ruptura del electrolito sólido a una reacción no controlada, está alojado entre el electrodo y el electrolito sólido una capa de barrera química. La capa de barrera química está empapada a este respecto preferentemente de manera permanente con el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo. Mediante esto se evita que el material de ánodo y el material de cátodo entren en contacto entre sí en el caso de una ruptura del electrolito sólido. Para impedir que el material de cátodo penetre en la capa de barrera química, éste está fabricado preferentemente de un material que presenta buenas propiedades de humectación para el producto de reacción y malas propiedades de humectación para el material de cátodo. Además, se selecciona la morfología de la capa de barrera química de modo que ésta sea impermeable en gran parte para el material de cátodo o el material de ánodo. Para ello tiene la capa de barrera química por ejemplo la morfología de papel denso.

Como material para la capa de barrera química son adecuados materiales no conductores de electrones habituales en el caso del uso de metal alcalino y azufre como material de ánodo y material de cátodo y de manera correspondiente polisulfuro de metal alcalino como producto de reacción del material de ánodo y material de cátodo. Los materiales no conductores de electrones adecuados son por ejemplo cerámicas de óxido o vidrios. Las cerámicas de óxido y vidrios adecuados son en particular óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio, por ejemplo, fibras de vidrio, óxidos mixtos del aluminio con silicio, silicatos y aluminosilicatos, así como óxido de zirconio y mezclas de estos materiales. Estos materiales en condiciones normales, por ejemplo 25 °C y 1 bar, no tienen prácticamente ninguna conductividad eléctrica.

El material de partida para la capa de barrera química es habitualmente poroso con una porosidad abierta en el intervalo del 50 al 99,99 %, preferentemente del 80 al 99 %, de manera especialmente preferente del 90 al 95 %, calculándose la

porosidad abierta en $1 - (\text{densidad aparente de la probeta} / \text{densidad del material que forma la probeta}) \times 100$, y con un diámetro de poro promedio de habitualmente 1 a 10 μm , medido con microscopio óptico.

- 5 Habitualmente es la base de la capa de barrera química una estructura plana, por ejemplo, un tejido, un fieltro o una estera, de fibras seleccionadas de las descritas anteriormente, preferentemente de fibras de óxido de aluminio, por ejemplo, que pueden obtenerse comercialmente con la denominación Fiberfrax® de la empresa Unifrax, y/o dióxido de silicio, por ejemplo, fibras de vidrio. El espesor de la capa de barrera química se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,25 a 5 mm, preferentemente en el intervalo de 0,25 a 1 mm y en particular en el intervalo de 0,25 a 0,75 mm y el peso por unidad de superficie preferentemente en el intervalo de 20 a 300 g/m^2 , más preferentemente en el intervalo de 40 a 200 g/m^2 y en particular en el intervalo de 50 a 100 g/m^2 .
- 10 Para poder alojar el electrodo, en el caso del uso de un electrodo poroso separado se separa el espacio de cátodo mediante la estructura plana con orificios en una zona interior y una zona exterior y en la zona interior entre la estructura plana con orificios y el electrolito sólido están alojados el electrodo poroso y la capa de barrera química de un material no eléctricamente conductor. La zona exterior comprende a este respecto los segmentos.
- 15 Para garantizar la capacidad de funcionamiento de la célula electroquímica, el electrodo requiere un contacto eléctrico con la estructura plana con orificios en un lado y un contacto conductor de iones con el electrolito sólido en el otro lado. Además, es necesario que el electrodo esté empapado con material de cátodo o con el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo.
- En el lado opuesto al electrolito sólido el electrodo conecta con la estructura plana con orificios, estando fabricada la estructura plana de un material eléctricamente conductor.
- 20 En una forma de realización alternativa, que no es objeto de la presente invención, se configura la estructura plana con orificios de modo que ésta esté en contacto directo con el electrolito sólido y se use como electrodo. Para obtener una superficie de contacto lo más grande posible de la estructura plana con el electrolito sólido esta está configurada de manera preferentemente moldeable y por ejemplo como estructura de red.
- 25 Los orificios en la estructura plana son necesarios para que pueda transportarse durante la descarga el material de cátodo hacia el electrolito sólido y el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo desde el electrolito sólido hacia el espacio de cátodo o bien para que pueda transportarse durante la carga el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo hacia el electrolito sólido y salga el material de cátodo del electrolito sólido. La forma de los orificios puede seleccionarse a este respecto de manera libre. Preferentemente se configuran los orificios en forma de círculos, cuadrados, óvalos o polígonos, en particular en forma de círculos u óvalos. La superficie perforada libre de la estructura plana con orificios asciende preferentemente a del 20 al 90 %, en particular a del 40 al 70 % y de manera muy especialmente preferente a del 50 al 60 %.
- 30 La estructura plana con orificios es en una primera forma de realización una chapa, en la que los orificios están configurados como agujeros en una forma discrecional. Sin embargo, como alternativa también puede usarse como estructura plana con orificios, por ejemplo, una estructura de red. Independientemente del tipo de la estructura plana con orificios esta puede estar estructurada o bien en una parte o en múltiples partes por varios segmentos o en varias capas, que se unen para dar una estructura plana en una pieza.
- 35 Los orificios pueden estar distribuidos a este respecto de manera uniforme por la estructura plana o la estructura plana presenta zonas perforadas y no perforadas. En este caso es especialmente preferente cuando las zonas no perforadas están en las posiciones en las que el revestimiento de los respectivos segmentos se fija en la estructura plana con orificios.
- 40 El espesor de la estructura plana con orificios se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 3 mm.
- Como material para la estructura plana con orificios son adecuados aceros, en particular acero inoxidable. Los aceros inoxidables adecuados son por ejemplo aquellos con los números de material 1.4404 o 1.4571.
- 45 De acuerdo con la invención, el espacio de cátodo comprende al menos un segmento, estando envuelto cada segmento por un revestimiento que está unido con la estructura plana con orificios de manera eléctricamente conductora. La unión del revestimiento es además de manera hermética a fluidos, para que no pueda salir material de cátodo desde el segmento hacia fuera. Hacia abajo el espacio de cátodo está cerrado con una base. La base puede formarse a este respecto como una pieza de construcción, que cierra hacia abajo todos los espacios de cátodo. Además, puede cerrarse hacia abajo con la base en este caso también la zona dentro de la estructura plana con orificios, en la que se encuentra el electrolito sólido. Mediante esto se garantiza que no pueda salir material de cátodo ni producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo fuera de la célula electroquímica. Además de la configuración con sólo una base es posible también como alternativa cerrar hacia abajo cada segmento con una base separada. En este caso se requiere otro elemento de base, con el que puede cerrarse hacia abajo la zona dentro de la estructura plana con orificios, en la que se encuentra el electrolito sólido.
- 50 El electrolito sólido y la estructura plana con orificios presentan preferentemente en cada caso una sección transversal circular. Sin embargo, como alternativa también pueden realizarse el electrolito sólido y la estructura plana con orificios
- 55

en cualquier otra forma de sección transversal discrecional, en particular una forma de sección transversal sin ángulos, por ejemplo, una forma de sección transversal ovalada o elíptica. A este respecto pueden preferirse en particular aquellas formas de sección transversal en las que el electrolito sólido encierra un espacio que se usa como espacio de ánodo. De manera correspondiente el electrolito sólido envuelve también completamente la estructura plana con orificios, de modo que se produce un espacio circundante entre el electrolito sólido y la estructura plana con orificios. En este espacio están alojados igualmente el electrodo en forma de anillo y la capa de barrera química.

Los segmentos del espacio de cátodo pueden estar configurados de modo que en cada caso esté prevista una pared intermedia que está fijada en la estructura plana con orificios y divide los dos segmentos. Como alternativa es también posible prever en cada caso un revestimiento para cada segmento, estando configurado éste entonces de modo que el revestimiento esté unido en dos lados con la estructura plana con orificios, de modo que cada segmento presenta un propio revestimiento que no está unido con un revestimiento de un segmento adyacente. Un revestimiento de este tipo está configurado por ejemplo en forma de u, en forma de v o en forma de una sección circular, estando unidos los extremos de la U, de la V o de la sección circular con la estructura plana con orificios. En este caso está configurada la estructura plana con orificios de modo que en la zona entre dos segmentos no están configurados orificios o como alternativa están cerrados los orificios, por ejemplo, mediante soldadura con material de adición. Mediante esto se consigue un cierre de manera hermética a fluidos del espacio de cátodo que comprende al menos un segmento. Para unir el revestimiento de manera hermética a fluidos con la estructura plana con orificios se prefiere en particular soldar el revestimiento con la estructura plana con orificios. Como material para el revestimiento se usa a este respecto preferentemente el mismo material que para la estructura plana con orificios, preferentemente un acero, en particular acero inoxidable y de manera muy especialmente preferente un acero inoxidable con el número de material 1.4404 o 1.4571.

El material para el revestimiento presenta preferentemente un espesor en el intervalo de 1 a 3 mm. Para obtener una unión hermética a fluidos en el caso del uso de un acero inoxidable, se usa preferentemente un procedimiento de soldadura con aditivo para unir el revestimiento con la estructura plana con orificios. Un procedimiento de soldadura adecuado es por ejemplo soldadura MIG. La soldadura se realiza preferentemente desde el exterior, teniéndose que prestar atención independientemente de la posición de la costura de soldadura a que el contorno interno de la estructura plana con orificios no se modifique por la soldadura. Mediante la elección del material y la unión eléctricamente conductora – en el caso de una unión por soldadura – del revestimiento con la estructura plana con orificios se obtiene una superficie de sección transversal suficientemente grande, para derivar la corriente sin grandes pérdidas desde el electrodo que rodea el electrolito sólido a pesar de la conductividad eléctrica más baja del acero inoxidable en comparación con el cobre o aluminio.

Dado que en la forma de realización descrita anteriormente tanto la estructura plana con orificios como también el revestimiento de los segmentos del espacio de cátodo sirven como derivadores de corriente, es necesario proteger frente a la corrosión todo el lado dirigido al espacio de cátodo. Incluso la baja tasa de degradación del acero inoxidable podría repercutir negativamente en el funcionamiento con tiempos de permanencia deseados de la célula electroquímica de más de diez años. En el caso del uso de metal alcalino y azufre como material de ánodo y material de cátodo se ha mostrado que en particular son estables capas de protección frente a la corrosión a base de cromo. Para ello es posible por ejemplo realizar un cromado duro de toda la pieza de construcción de la estructura plana con orificios y el revestimiento. Como alternativa es también posible cromar los lados de la estructura plana con orificios y del revestimiento que apuntan al espacio de cátodo. A este respecto se forman capas de carburo de cromo o ferrocromo que son igualmente estables frente a la corrosión mediante polisulfuro de metal alcalino, en particular polisulfuro de sodio.

De acuerdo con la invención, cada segmento está relleno con un fieltro poroso o un material poroso distinto del fieltro poroso. Mediante el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso se garantiza que el material de cátodo y el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo, que se forma en el espacio de cátodo, permanezcan en mezcla uniforme. Además, el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso sirve para el transporte uniforme del material de cátodo y producto de reacción desde el electrodo y hacia el electrodo. Para ello se fabrica el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso de un material que puede humectarse bien por el material de cátodo y el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo. Para obtener, también en el caso de distintas propiedades de humectación del material de cátodo y producto de reacción, una buena humectación del fieltro poroso o del material poroso distinto del fieltro poroso, es ventajoso fabricar el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso de distintos materiales, pudiéndose humectar una parte del material bien por el material de cátodo y una parte bien por el material de ánodo. En el caso del uso de una mezcla de varios materiales distintos para el fieltro poroso o el material distinto del fieltro poroso se usan éstos preferentemente en cada caso en igual proporción en volumen. Dependiendo del diseño de la célula electroquímica pueden ajustarse sin embargo también otras relaciones de volumen. En el caso del uso de un metal alcalino como material de ánodo y azufre como material de cátodo son adecuados como material, por el que está constituido el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso, en particular fibras de polímero térmicamente estabilizadas, fibras de cerámica de óxido o fibras de vidrio, preferentemente fibras de polímero térmicamente estabilizadas en mezcla con fibras de cerámicas de óxido o fibras de vidrio. Como fibras de cerámicas de óxido o fibras de vidrio son adecuadas en particular fibras de óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio, por ejemplo, fibras de vidrio, óxidos mixtos del aluminio con silicio, silicatos o aluminosilicatos, óxido de zirconio o mezclas de estos materiales. Las fibras de polímero térmicamente estabilizadas adecuadas son por ejemplo fibras de poliacrilonitrilo (PAN) térmicamente estabilizadas, oxidadas, que están disponibles comercialmente, por

ejemplo, con la denominación PANOX®.

El material poroso distinto del fieltro poroso puede ser, por ejemplo, un tejido, un tejido tricotado, un tejido de punto, un tejido trenzado, un material no tejido, una espuma de poro abierto o una red tridimensional. Cuando los segmentos están rellenos con un fieltro, puede conseguirse una mejora del transporte de masa en el fieltro en los segmentos debido a que al fieltro se proporciona una dirección preferente mediante punzonado. La dirección preferente discurre a este respecto preferentemente de manera perpendicular a la estructura plana con orificios. Independientemente del material poroso usado puede conseguirse además una mejora del transporte de masa mediante estructuras a modo de canal en el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso, preferentemente de manera perpendicular a la estructura plana con orificios.

Para obtener una capacidad suficientemente grande del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica es necesario facilitar, en el estado cargado, una cantidad suficientemente grande de material de cátodo y material de ánodo. El material de cátodo puede almacenarse a este respecto en el espacio de cátodo, configurándose el espacio de cátodo de modo que pueda alojarse en este todo el material de cátodo. Además, debe estar a disposición aún suficiente espacio para poder compensar el aumento de volumen durante la descarga mediante reacción del material de cátodo con el material de ánodo.

En particular en el caso de dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica, que trabajan con un metal alcalino, en particular sodio, como material de ánodo y azufre como material de cátodo, es ventajoso por motivos de la seguridad de funcionamiento cuando está contenida sólo una pequeña cantidad de material de ánodo en el espacio de ánodo de la célula electroquímica. Para una gran capacidad es por tanto necesario prever un recipiente separado de la célula electroquímica para el material de ánodo, que está unido con el espacio de ánodo. Mediante el recipiente separado para el material de ánodo se garantiza que, por ejemplo, en el caso de un daño del electrolito sólido, está a disposición sólo una baja cantidad de material de ánodo que puede eliminarse por reacción de manera no controlada. En el funcionamiento del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, en particular en el caso de emisión de energía eléctrica en forma de corriente eléctrica, se conduce posteriormente de manera continua el material de ánodo desde el recipiente para el material de ánodo al espacio de ánodo. El transporte se realiza a este respecto preferentemente de manera accionada por presión, disminuyendo la presión en el espacio de ánodo mediante el transporte de iones del material de ánodo por el electrolito sólido y la reacción del material de ánodo con el material de cátodo debido al material de ánodo que abandona el espacio de ánodo y así mediante la diferencia de presión producida se conduce posteriormente el material de ánodo desde el recipiente para el material de ánodo hacia el espacio de ánodo.

En una forma de realización especialmente preferente está posicionado el recipiente para el material de ánodo por debajo de la célula electroquímica y está unido a través de un tubo ascendente con el espacio de ánodo. Mediante el posicionamiento del recipiente para el material de ánodo por debajo de la célula electroquímica puede impedirse que en el caso de una alteración se conduzca posteriormente de manera incontrolada material de ánodo al espacio de ánodo. El transporte se realiza puramente de manera accionada por presión por el tubo ascendente. Para ello es necesario que, en particular durante la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, esté sumergido el extremo superior del tubo ascendente, que desemboca en el espacio de ánodo, siempre en el material de ánodo en el espacio de ánodo.

Para poder montar fácilmente el recipiente para el material de ánodo y la célula electroquímica y para obtener un posicionamiento exacto del recipiente para el material de ánodo, es preferente cuando por debajo de la célula electroquímica está dispuesta una barra de centrado y el recipiente para el material de ánodo está guiado en la barra de centrado. Una separación de potencial del recipiente para el material de ánodo y la célula electroquímica a través de la barra de centrado se obtiene estando envuelta la barra de centrado con un aislamiento o estando fabricada de un material eléctricamente no conductor. Para guiar el recipiente en la barra de centrado, está estructurada ésta preferentemente en forma de anillo, produciéndose en el interior del recipiente para el material de ánodo un espacio cuyo diámetro interno corresponda al diámetro externo de la barra de centrado con el aislamiento dispuesto dado el caso sobre la misma. El posicionamiento exacto del recipiente para el material de ánodo para la célula electroquímica permite un montaje sencillo de varios dispositivos para el almacenamiento de energía eléctrica para dar un módulo, posicionándose éstos de manera sencilla uno junto a otro.

Como alternativa a la forma de realización, en la que está asignado en cada caso un recipiente para el material de ánodo a una célula electroquímica, es posible también prever en cada caso un recipiente para varias células electroquímicas o incluso sólo un único recipiente para el material de ánodo, que está unido con todas las células electroquímicas de un módulo. Se prefiere sin embargo prever un recipiente separado para cualquier célula electroquímica individual. Esto tiene por ejemplo la ventaja de que en el caso de un posible intercambio necesario de una célula individual no sea necesaria ninguna separación costosa de la célula electroquímica del recipiente para el material de ánodo, sino que puede desconectarse en total la célula electroquímica e intercambiarse.

Como material para el recipiente para el material de ánodo es adecuado igualmente de manera preferente un acero, en particular acero inoxidable y de manera muy especialmente preferente un acero inoxidable con el número de material 1.4404 o 1.4571.

Una separación de potencial necesaria del recipiente para el material de ánodo y la célula electroquímica puede conseguirse debido a que la célula electroquímica se dota de una placa base de un material eléctricamente aislante. El recipiente para el material de ánodo está en contacto entonces con su lado superior con la placa base de material eléctricamente aislante en el caso de un posicionamiento por debajo de la célula electroquímica.

5 Para la minimización adicional de la cantidad de material de ánodo en el espacio de ánodo se prefiere además cuando en el espacio de ánodo está alojado un cuerpo de desplazamiento. El cuerpo de desplazamiento está configurado a este respecto preferentemente de modo que éste no esté en contacto con el electrolito sólido y se forme un espacio entre el electrolito sólido y el cuerpo de desplazamiento, estando relleno el espacio con material de ánodo. Mediante el uso del cuerpo de desplazamiento se limita el volumen de material de ánodo en el interior del electrolito sólido preferentemente a menos del 20 %, en particular a menos del 10 % de todo el volumen interno del electrolito sólido.

Otro objetivo del cuerpo de desplazamiento es desviar la corriente en el lado del ánodo. En el caso del uso de un metal alcalino como material de ánodo, el material de ánodo actúa como electrodo. Sin embargo, la conductividad eléctrica del metal alcalino, en particular del sodio, debido al espacio delgado entre el cuerpo de desplazamiento y el electrolito sólido por la longitud del electrolito de cuerpo sólido, no es suficientemente alta para hacerse cargo del objetivo de la desviación de corriente. Para ello está fabricado el cuerpo de desplazamiento preferentemente de un material inerte frente al material de ánodo y buen conductor eléctrico, en particular de aluminio o de una aleación que contiene aluminio.

Dado que el espacio de ánodo habitualmente se encuentra en el interior del electrolito sólido, se configura el cuerpo de desplazamiento preferentemente de modo que su contorno exterior corresponda con el contorno interior del electrolito sólido, de modo que en el caso del cuerpo de desplazamiento usado permanezca sólo un pequeño espacio entre el cuerpo de desplazamiento y el electrolito sólido. El cuerpo de desplazamiento presenta por tanto habitualmente la forma de un tubo cerrado en un lado. Para la fabricación de un tubo cerrado en un lado de este tipo de aluminio o de una aleación que contiene aluminio se realiza habitualmente mediante extrusión por impacto o extrusión por compresión. En el caso de la extrusión por impacto se ejerce presión con un punzón sobre un disco de aluminio, que está colocado en una forma que forma el contorno exterior del cuerpo de desplazamiento. Con presión se ablanda el aluminio y empieza a fluir en el espacio entre la forma exterior y el punzón. La cabeza del cuerpo de desplazamiento, que además de la desviación de corriente en el caso del recipiente para el material de ánodo posicionado por debajo de la célula electroquímica sirve preferentemente también para la conexión del tubo ascendente, puede fabricarse igualmente en el procedimiento de extrusión por impacto. También es posible colocar, por ejemplo, un inserto de acero inoxidable con tubuladura de modo que éste se rodee de aluminio en el proceso de extrusión por impacto y así se integre en la geometría posterior de la pieza de construcción. De esta manera es posible sencillamente establecer una transición de aluminio-acero inoxidable que permita una soldadura sencilla del conducto ascendente. Para la obturación puede ser necesario a este respecto colocar elementos de obturación adicionales durante el proceso de extrusión por impacto.

El cuerpo de desplazamiento puede soldarse, por ejemplo, con la cabeza de desplazamiento. Mediante el procedimiento de extrusión por impacto es posible fabricar cuerpos de desplazamiento de manera favorable y con bajos tiempos de ciclo. Además, puede conseguirse una calidad de superficie suficientemente alta, de modo que el cuerpo de desplazamiento no requiere otro mecanizado posterior. Para impedir una reacción del aluminio con el material de cátodo o el producto de reacción formado del material de ánodo y material de cátodo en el caso de una ruptura del electrolito sólido, se prefiere usar adicionalmente una lámina de acero inoxidable en el espacio entre el cuerpo de desplazamiento y el electrolito sólido. Como alternativa es posible también dotar el cuerpo de desplazamiento de un revestimiento de acero inoxidable. Para estabilizar mecánicamente el cuerpo de desplazamiento es posible llenar la cavidad en el interior con un material inerte frente al material de ánodo, material de cátodo y producto de reacción del material de ánodo y material de cátodo. Un material inerte adecuado es por ejemplo arena.

La invención se refiere además a un procedimiento para el montaje y puesta en funcionamiento del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que comprende las siguientes etapas:

- (a) montar los revestimientos de los segmentos del espacio de cátodo en la estructura plana con orificios,
- (b) empapar el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso y el electrodo poroso con polisulfuro de metal alcalino,
- 50 (c) introducir el fieltro poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino o el material poroso distinto del fieltro poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino en cada segmento y colocar el electrodo poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino,
- (d) posicionar el electrolito sólido dentro de la estructura plana con orificios, de modo que esté posicionado el electrodo entre la estructura plana con orificios y el electrolito sólido y unir las piezas de construcción para dar una célula electroquímica,
- 55 (e) unir la célula electroquímica con el recipiente para el material de ánodo,
- (f) calentar la célula electroquímica hasta la temperatura de funcionamiento,

(g) aplicar una tensión eléctrica para la carga del dispositivo, en el que el polisulfuro de metal alcalino se disocia en metal alcalino y azufre, en el que el metal alcalino pasa al espacio de ánodo y se conduce al recipiente para metal alcalino y el azufre permanece en el espacio de cátodo.

5 Para la fabricación de la célula electroquímica se introduce en primer lugar el electrolito sólido con los elementos de obturación necesarios en la tapa de un recipiente para la célula. Además, se coloca el cuerpo de desplazamiento igualmente con los anillos de obturación necesarios en el electrolito sólido. Para la unión del electrolito sólido y el cuerpo de desplazamiento es posible, por ejemplo, prever una brida en el extremo superior, a través de la cual se atornillan entre sí el electrolito sólido y el cuerpo de desplazamiento. Como alternativa pueden usarse procedimientos conocidos para la unión del electrolito sólido y el recipiente para la célula o bien el cuerpo de desplazamiento, tal como unión por termocompresión, *thermo-compression bonding* (TCB) o soldadura reactiva (*brazing*). Para ello presenta el electrolito sólido preferentemente una cabeza de una cerámica no conductora de iones, por ejemplo, óxido de alfa-aluminio.

15 Para la fabricación de un recipiente para la célula se fijan los revestimientos de los segmentos individuales del espacio de cátodo en la estructura plana con orificios de manera eléctricamente conductora y de manera hermética a fluidos. Una fijación hermética a fluidos se consigue en particular debido a que los revestimientos de los segmentos individuales se sueldan en la estructura plana con orificios. Finalmente se coloca la base en el recipiente para la célula. Cuando debe aplicarse una capa de corrosión a base de cromo, entonces se realiza esto de manera especialmente preferente tras el montaje del recipiente para la célula. Finalmente se fija – en el caso de un posicionamiento del recipiente para el material de ánodo por debajo de la célula electroquímica – la barra de centrado en la base del recipiente para la célula.

20 A continuación, se empapan los fieltros porosos, que se colocan en los segmentos del espacio de cátodo, o el material poroso distinto del fieltro poroso, que se coloca en los segmentos del espacio de cátodo, con polisulfuro de metal alcalino, en particular polisulfuro de sodio, y se enfrían. Los fieltros porosos empapados con polisulfuro de metal alcalino o el material poroso distinto del fieltro poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino se colocan entonces en los segmentos del espacio de cátodo, de modo que cada segmento está relleno con un fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso. Para poder colocar los fieltros porosos o el material poroso distinto del fieltro poroso en los segmentos es ventajoso a este respecto cuando éstos se comprimen tras el empapamiento o durante el empapamiento y antes de la colocación, de modo que éstos presenten una sección transversal algo más pequeña que los segmentos para poder introducir los fieltros porosos o el material poroso distinto del fieltro poroso sin que queden colgando. Para ello se comprimen ampliamente los fieltros porosos o el material poroso distinto del fieltro poroso por ejemplo de modo que la sección transversal del fieltro poroso o del material poroso distinto del fieltro poroso corresponda en su forma a la sección transversal del segmento tras el enfriamiento del polisulfuro de metal alcalino, en la que debe colocarse éste, sin embargo la superficie de sección transversal es más pequeña, de modo que entre la pared del segmento y el fieltro poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso se produzca un espacio de por ejemplo 0,2 a 2 mm.

30 En el interior de la estructura plana con orificios se coloca el electrodo poroso empapado igualmente con polisulfuro de metal alcalino, en particular polisulfuro de sodio, de modo que pueda introducirse a continuación el grupo de construcción de electrolito sólido y cuerpo de desplazamiento. Cuando está prevista adicionalmente una capa de barrera química, entonces se empapa ésta igualmente con polisulfuro de metal alcalino y se posiciona en el lado opuesto a la estructura plana con orificios en el interior en el electrodo. Sin embargo, se prefiere en este caso unir entre sí el electrodo poroso y la capa de barrera química antes de la colocación, empaparlos de manera conjunta con polisulfuro de metal alcalino y entonces colocarlos de modo que la capa de barrera química indique fuera de la estructura plana con orificios y esté en contacto tras el montaje del electrolito sólido con el electrolito sólido.

40 Como alternativa es posible lógicamente también poner el electrodo poroso y dado el caso la capa de barrera química tras el empapamiento alrededor del electrolito sólido e introducirlo junto con el electrolito sólido en el espacio encerrado por la estructura plana con orificios.

45 Tal como en el caso de los fieltros porosos colocados en los segmentos o el material poroso distinto del fieltro poroso colocado en los segmentos es también ventajoso en este caso comprimir el electrodo poroso y dado el caso la capa de barrera química tras el empapamiento o durante el empapamiento con el polisulfuro de metal alcalino, para poder colocar éstos de manera más fácil. Además, se establece así tras la nueva fusión mediante la reposición del fieltro poroso o del material poroso distinto del fieltro poroso suficiente contacto iónico con el electrolito sólido cerámico y suficiente contacto eléctrico con la estructura plana con orificios.

50 La célula electroquímica así preparada se cierra entonces con una tapa. Para impedir que el material de ánodo o material de cátodo salga o pase a través de una fuga desde el espacio de ánodo hacia el espacio de cátodo o bien desde el espacio de cátodo hacia el espacio de ánodo, se colocan elementos de obturación correspondientes y se unen entre sí las piezas de construcción individuales, por ejemplo, mediante uniones roscadas. La tapa de la célula electroquímica se aplica por soldadura preferentemente para obtener un cierre hermético. Para compensar tolerancias del grupo de construcción del electrolito sólido y el cuerpo de desplazamiento, así como de la carcasa de la célula, puede realizarse la aplicación por soldadura de la tapa con material de adición.

Finalmente se une el recipiente para el material de ánodo con las correspondientes conducciones con la célula electroquímica. En el caso de un posicionamiento del recipiente para el material de ánodo por debajo de la célula electroquímica se introduce la barra de centrado en un correspondiente orificio en el recipiente para el material de

ánodo. El recipiente para el material de ánodo puede unirse entonces con la célula electroquímica. Estando colocado el tubo ascendente para el transporte del material de ánodo preferentemente, ya antes de la unión del recipiente para el material de ánodo con la célula electroquímica, en el recipiente para el material de ánodo y tras el posicionamiento del recipiente tan solo hace falta que se una con una correspondiente conexión en la cabeza de la célula electroquímica.

5 Para obtener una unión segura se suelda el tubo ascendente preferentemente con la conexión en la cabeza de la célula electroquímica.

10 Por motivos de seguridad se hace funcionar la célula electroquímica preferentemente de modo que la presión en el espacio de cátodo sea más alta que la presión en el espacio de ánodo y en el recipiente para el material de ánodo. Para poder ajustar la presión está colocado preferentemente otro conducto en el recipiente para el material de ánodo. A través de este conducto puede ajustarse entonces la presión en el recipiente para el material de ánodo y en el espacio de ánodo. Tras el ajuste de la presión se cierra el conducto, por ejemplo, soldándose a ciegas éste. Como alternativa es posible lógicamente también ajustar la presión no a través del espacio de ánodo y del recipiente para el material de ánodo, sino en el espacio de cátodo.

15 Tras el montaje del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica se calienta éste hasta la temperatura de funcionamiento. Mediante esto funde el polisulfuro de metal alcalino, con el que están empapados los fieltros porosos o el material poroso distinto del fieltro poroso en los segmentos del espacio de cátodo y el electrodo poroso. A continuación, se aplica una corriente eléctrica a la célula electroquímica, para cargar ésta. Mediante la aplicación de la corriente se disocia el polisulfuro de metal alcalino en metal alcalino y azufre. Los iones de metal alcalino que se producen a este respecto penetran el electrolito sólido y se neutralizan mediante captación de electrones en el electrodo en el espacio de ánodo. El metal alcalino fundido así producido se colecta en el espacio de ánodo. Tan pronto como éste se haya llenado completamente, fluye el metal alcalino producido por el conducto de unión, en particular el conducto ascendente hacia el recipiente para el material de ánodo y se almacena allí. El azufre producido permanece en el espacio de cátodo. Tras completar la carga puede usarse entonces el dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica por primera vez como batería para la emisión de corriente eléctrica.

25 Mediante el empapamiento del fieltro poroso o del material poroso distinto del fieltro poroso y del electrodo poroso con polisulfuro de metal alcalino es posible rellenar de manera mucho más segura la célula electroquímica en comparación con el estado de la técnica, dado que no debe manipularse ningún metal alcalino altamente reactivo. Para poder hacer funcionar el dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica no sólo en la puesta en funcionamiento sino también en el desarrollo posterior de manera segura, se hace funcionar el dispositivo de modo que independientemente del estado de funcionamiento es la presión en el espacio de cátodo siempre más alta que la presión en el espacio de ánodo. La diferencia de presión entre el espacio de ánodo y el espacio de cátodo depende según esto, por ejemplo, de la presión ajustada previamente en el espacio de ánodo y el volumen libre que queda en el espacio de ánodo y en el espacio de cátodo. La diferencia de presión depende del estado de carga de la célula y se encuentra preferentemente entre 0,1 y 5 bares, en particular entre 1 y 3 bares. Mediante la presión más baja en el espacio de ánodo se garantiza que en el caso de un daño del electrolito sólido no puede entrar material de ánodo en el espacio de cátodo y no puede conducir a una reacción no controlada.

Los ejemplos de realización de la invención están representados en las figuras y se explican en más detalle en la siguiente descripción.

40 Muestran:

la figura 1 una vista en despiece ordenado de un dispositivo de acuerdo con la invención para el almacenamiento de energía eléctrica,

la figura 2 una sección longitudinal de un dispositivo de acuerdo con la invención,

la figura 3 una sección longitudinal de un cuerpo de desplazamiento,

45 las figuras 4 a 6 representaciones en corte de un espacio de cátodo con un segmento,

las figuras 7 y 8 representaciones en corte de un espacio de cátodo con tres segmentos,

las figuras 9 a 11 representaciones en corte de un espacio de cátodo con cuatro segmentos,

la figura 12 una representación en corte de un espacio de cátodo con seis segmentos.

50 En la figura 1 está representada una vista en despiece ordenado de un dispositivo de acuerdo con la invención para el almacenamiento de energía eléctrica. De ésta pueden deducirse las piezas de construcción que se requieren para el montaje de un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica.

55 Un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica comprende un electrolito sólido 3 que es conductor de iones. Como material para el electrolito sólido 3 se usa habitualmente una cerámica. En el caso de un metal alcalino, en particular sodio, como material de ánodo y azufre como material de cátodo se usa preferentemente óxido de β -aluminio u óxido de β '-aluminio, que dado el caso está estabilizado con óxido de magnesio, óxido de litio u óxido de zirconio. El

- electrolito sólido 3 está configurado en la forma de realización representada en este caso como tubo cerrado por abajo. En el interior del electrolito sólido 3 se encuentra tras el montaje el espacio de ánodo de la célula electroquímica. Para hermetizar el espacio de ánodo de la célula electroquímica, está previsto un primer anillo de obturación 5, que se monta en la cabeza del electrolito sólido 3. El electrolito sólido 3 se introduce en una tapa 7 para el recipiente para la célula con un segundo anillo de obturación 9. El primer anillo de obturación 5 y el segundo anillo de obturación 9 son a este respecto preferentemente de grafito. Éste es estable frente a los materiales usados en la célula electroquímica y frente a las temperaturas necesarias en el funcionamiento.
- Para la reducción del volumen del espacio de ánodo se coloca en el electrolito sólido 3 un cuerpo de desplazamiento 11. El contorno exterior del cuerpo de desplazamiento 11 está configurado a este respecto de modo que tras la colocación del cuerpo de desplazamiento quede únicamente un espacio entre la pared interior del electrolito sólido 3 y el contorno exterior del cuerpo de desplazamiento 11. En la forma de realización representada en este caso está configurado el cuerpo de desplazamiento 11 en dos partes y comprende una parte 13 superior con la cabeza de desplazamiento 17 y una parte 15 inferior. La parte 13 superior y la parte 15 inferior del cuerpo de desplazamiento se unen para dar una pieza de construcción individual, por ejemplo, mediante soldadura.
- Para el montaje del cuerpo de desplazamiento 11 en el electrolito sólido 3 se usa en la forma de realización representada en este caso una brida 19. La brida 19 se coloca con un tercer anillo de obturación 21, de manera preferente igualmente de grafito, en la cabeza de desplazamiento 17 y se atornilla con ayuda de medios de fijación 23, por ejemplo, tuercas, con la tapa 7 del recipiente para la célula. Para ello están colocadas preferentemente en la tapa 7 roscas 18, que por los orificios conducen a la brida 19 y con las que se atornillan tuercas usadas como medios de fijación 23.
- Para poder colocar un conducto de transporte para el material de ánodo en la cabeza de desplazamiento 17, se coloca preferentemente en la cabeza de desplazamiento 17 un elemento de conexión 25. El elemento de conexión 25 es preferentemente de acero inoxidable, para garantizar una buena capacidad de soldadura con el conducto de transporte para el material de ánodo. En el caso del posicionamiento de un recipiente 27 para el material de ánodo por debajo de la célula electroquímica y el transporte del material de ánodo por un tubo ascendente 29 se usa por ejemplo un tubo de unión 31 que por un lado se fija en el elemento de conexión 25 y con el otro lado en el tubo ascendente 29.
- El recipiente para el material de ánodo 27 comprende una pared de recipiente 33, una tapa 35 inferior y una tapa 37 superior para el cierre, así como una placa base 39 aislante y una placa de cubierta 41 aislante. Para poder unir el recipiente para el material de ánodo de manera alineada con la célula electroquímica, está configurado el recipiente preferentemente tal como se representa en este caso en forma de anillo con un alojamiento 43 central para una barra de centrado 45. Para la separación de potencial se envuelve la barra de centrado 45 preferentemente con un aislamiento 47.
- Para el ajuste de la presión en el espacio de ánodo y el recipiente 27 para el material de ánodo está previsto además un conducto de presión 49. A través del conducto de presión 49 se ajusta, preferentemente tras el montaje, la presión en el espacio de ánodo y el recipiente para el material de ánodo 27. A continuación se cierra el conducto de presión 49.
- La célula electroquímica comprende además aún un recipiente para la célula, que está constituido por una estructura plana 51 con orificios. La estructura plana 51 con orificios está fabricada de un material eléctricamente conductor y químicamente inerte frente a los materiales usados en la célula electroquímica, preferentemente acero inoxidable. La estructura plana 51 con orificios está configurada de modo que ésta cubre completamente el electrolito sólido 3 en el lado del espacio de cátodo. En el caso de un electrolito sólido 3 en forma de anillo, tal como en la forma de realización representada en este caso, está configurada también la estructura plana 51 en forma de anillo en forma de un tubo. En el interior de la estructura plana 51 con orificios en forma de tubo se encuentra un electrodo poroso que presenta adicionalmente una capa de barrera química preferentemente en el lado opuesto a la estructura plana 51 y que se dirige al electrolito sólido 3 en el estado montado.
- Para la formación del espacio de cátodo se montan revestimientos 53 en la estructura plana 51 con orificios, por ejemplo, mediante soldadura. En la forma de realización representada en este caso están previstos cuatro revestimientos 53, que forman tras el montaje un espacio de cátodo con cuatro segmentos. En cada uno de los segmentos se coloca finalmente un fieltro 55 poroso, que está empapado preferentemente para el montaje con polisulfuro de metal alcalino. En su lado inferior se cierran los segmentos del espacio de cátodo con una placa base 54.
- Un dispositivo ensamblado para el almacenamiento de energía eléctrica está representado en una vista en corte en la figura 2.
- En una forma de realización preferente se encuentra el recipiente 27 para el material de ánodo por debajo de la célula electroquímica 56 de un dispositivo 1 para el almacenamiento de energía eléctrica. Para el posicionamiento exacto está configurado el recipiente 27 en forma de anillo con una escotadura 43 para la barra de centrado 45. En el dispositivo 1 recién montado rodea el recipiente 27 para el material de ánodo la barra de centrado 45 envuelta con el aislamiento 47. El recipiente 27 para el material de ánodo está cerrado a este respecto con una tapa 35 inferior y una placa base 39 aislante, así como una tapa 37 superior y una placa de cubierta 41 aislante.
- A través del tubo ascendente 29 está unido el recipiente 27 para el material de ánodo con la célula electroquímica 56. A

- través del tubo ascendente 29 fluye durante la descarga de la célula electroquímica 56 material de ánodo, en particular sodio líquido, desde el recipiente 27 para el material de ánodo hacia un espacio de ánodo 57 de la célula electroquímica 56. Para ello está prevista en la cabeza de desplazamiento 17 una conexión para el conducto ascendente 39, que está unido con el tubo de unión 31. La conexión se realiza a este respecto a través del elemento de conexión 25. Por la cabeza de desplazamiento 17 puede fluir el material de ánodo entonces hacia el espacio de ánodo 57. El espacio de ánodo 57 se encuentra en el interior del electrolito sólido 3 y se reduce en su volumen mediante el cuerpo de desplazamiento 11 colocado en el electrolito sólido 3. Entre el cuerpo de desplazamiento 11 y el electrolito sólido 3 se forma un espacio 59 que está relleno con material de ánodo.
- 5
- El electrolito sólido 3 está rodeado por el electrodo poroso 61 dotado dado el caso de una capa de barrera química. Cuando una capa de barrera química está prevista, entonces está ésta en el lado que se dirige al electrolito sólido 3.
- 10
- Con el electrodo 61 poroso se enlaza la estructura plana 51 con orificios. En la estructura plana 51 con orificios están colocados los revestimientos 53. Los revestimientos 53 rodean a este respecto en cada caso segmentos 63 individuales, formando todos los segmentos 63 juntos el espacio de cátodo 65 de la célula electroquímica 56. Los revestimientos 53 que limitan los segmentos 63 cierran hacia fuera la célula electroquímica 56 y forman el recipiente para la célula. En el interior de cada segmento 63 se encuentra el fieltro 55 poroso.
- 15
- Por motivos técnicos de producción se configura el medio de desplazamiento preferentemente como cuerpo hueco. Para impedir que las paredes se deformen, por ejemplo, durante el funcionamiento de carga y descarga, es posible rellenar la cavidad con un material inerte para estabilizar ésta de manera mecánica. Para ello puede rellenarse el espacio hueco con un material inerte, por ejemplo, arena.
- 20
- La figura 3 muestra una representación en corte de un cuerpo de desplazamiento.
- Para que pueda fluir el material de ánodo desde el recipiente para el material de ánodo hacia el espacio de ánodo, está formado en la cabeza de desplazamiento un canal 67, que está unido por un lado a través del elemento de conexión 25 con el tubo de unión 31 y por otro lado finaliza en el espacio de ánodo. Para ello puede estar configurada, tal como se representa en este caso, una ranura 69 en la cabeza de desplazamiento 17, en la que se agranda la superficie de sección transversal del espacio de ánodo en comparación con el espacio entre el electrolito sólido y el cuerpo de desplazamiento 11. También en este caso está configurado en el interior del cuerpo de desplazamiento 11 una cavidad 71, que está rellena con un material inerte.
- 25
- En las figuras 4 a 6 están representadas las formas de realización para un espacio de cátodo con sólo un segmento.
- El espacio de cátodo 65 comprende la estructura plana 51 con orificios y el revestimiento 53, que cierra hacia fuera el espacio de cátodo 65. En el espacio de cátodo se encuentra en el estado cargado el material de cátodo, por ejemplo, azufre, y en el estado descargado el producto de reacción del material de cátodo y material de ánodo, por ejemplo, polisulfuro de metal alcalino, en particular polisulfuro de sodio. Para la uniformización de la corriente y para impedir que se disgregue el material de cátodo y el producto de reacción, está relleno el espacio de cátodo preferentemente con un fieltro poroso.
- 30
- En el dispositivo de acuerdo con la invención para el almacenamiento de energía eléctrica sirven la estructura plana 51 y el revestimiento 53 como consumidores de corriente para el electrodo 61 poroso no representado en este caso. Para que puedan actuar tanto la estructura plana 51 como también el revestimiento 53 como consumidores de corriente es necesario que éstos estén unidos entre sí de manera eléctricamente conductora. Para ello puede usarse, por ejemplo, en el caso de un espacio de cátodo 65 con sólo un segmento 63, un elemento de revestimiento 73, con el que está fijado el revestimiento 53 en la estructura plana 51 con orificios. La fijación se realiza a este respecto preferentemente mediante una soldadura.
- 35
- La forma de sección transversal de la célula puede seleccionarse de manera discrecional. Así es posible, por ejemplo, configurar, tal como se representa en la figura 4, una sección transversal triangular, formándose el revestimiento 53 de manera triangular. De manera correspondiente puede configurarse el revestimiento 53 con una sección transversal cuadrada tal como en la figura 5 o una sección transversal circular tal como en la figura 6.
- 40
- Además de las formas representadas en este caso es concebible sin embargo también cualquier otra forma para el revestimiento. También, en lugar de un elemento de revestimiento 73, con el que está unido el revestimiento 53 con la estructura plana 51 con orificios, es posible configurar el revestimiento con dos paredes laterales, que se fijan en la estructura plana 51 con orificios de manera que se encuentran juntas una a la otra. De manera correspondiente están fijados, por ejemplo, los revestimientos 53 de las formas de realización representadas en las figuras 7 a 11.
- 45
- En las figuras 7 y 8 comprende el espacio de cátodo 65 en cada caso tres segmentos, presentando cada segmento un revestimiento 53 separado que está unido en cada caso en dos lados con la estructura plana 51 y cierra así el segmento 63 completamente hacia fuera.
- 50
- Como alternativa a las variantes representadas en el presente documento, en las que los revestimientos 53 de dos segmentos 63 adyacentes están en contacto en la zona de unión con la estructura plana 51, es también posible configurar en este caso una distancia más grande. En este caso es necesario que en la zona entre dos segmentos 63
- 55

no se encuentren orificios en la estructura plana 51, para que no pueda salir material de cátodo entre los segmentos 63.

Además, es también posible formar, en lugar de un revestimiento 53 separado para cada segmento 63, un revestimiento común y separar los segmentos 63 mediante elementos de revestimiento 73, tal como se representa en las figuras 4 a 6 con un segmento 63 y también en la figura 12 en una forma de realización con seis segmentos 63.

5 También con una configuración con tres segmentos 63 puede adoptar el contorno exterior del espacio de cátodo 65 cualquier forma discrecional. Así es posible, por ejemplo, una sección transversal triangular, tal como se representa en la figura 7, o una sección transversal circular, tal como se representa en la figura 8. También es concebible cualquier otra forma de sección transversal discrecional.

10 En las figuras 9 a 11 están representadas distintas variantes para una configuración con cuatro segmentos 63. También en este caso es posible como alternativa prever o bien una distancia entre dos revestimientos 53 que rodean los segmentos o realizar una separación mediante un elemento de revestimiento 73, separando el elemento de revestimiento 73 dos segmentos 63 uno de otro.

15 Como forma de realización especial muestra la figura 9 revestimientos que están constituidos por tiras de chapa con zonas no perforadas para el revestimiento 53 y zonas perforadas para la estructura plana 51 con orificios. Los cuatro segmentos 63 mostrados, así como la estructura plana 51 con orificios pueden fabricarse así únicamente de cuatro tiras de chapa. Éstas se unen de manera hermética a fluidos, por ejemplo, mediante cordones de soldadura en los puntos señalados. También una forma de realización de este tipo puede usarse para la fabricación de cualquier otra geometría discrecional de los revestimientos 53 y de la estructura plana 51 con orificios.

20 Además, es posible también, con una configuración con cuatro segmentos 63, configurar el espacio de cátodo 65 con una sección transversal discrecional. Así puede ser la sección transversal por ejemplo circular, tal como se representa en la figura 9, o esencialmente cuadrada, tal como se representa en las figuras 10 y 11. En el caso de una sección transversal esencialmente cuadrada pueden configurarse los segmentos 63, por ejemplo, tal como se muestra en la figura 10, en cada caso desde el centro de un lado a través del ángulo hasta el centro del lado que sigue a esto. Como alternativa es también posible configurar, tal como se representa en la figura 11, los segmentos 63 en cada caso a lo
25 largo de un canto del cuadrado.

Una forma de realización con seis segmentos 63 está representada en la figura 12. En este caso se separan uno de otro los segmentos 63 en cada caso por un elemento de revestimiento 73. Las paredes exteriores de los segmentos 63 individuales discurren de manera recta, de modo que resulta una sección transversal hexagonal. También en este caso sería posible sin embargo cualquier otra sección transversal discrecional. También es posible dotar los segmentos 63 en
30 cada caso de un revestimiento 53 propio, tal como para las variantes mostradas en las figuras 7 a 11. Para la fabricación de un espacio de cátodo 65 con varios segmentos 63, en el que los segmentos 63 se separan en cada caso por un elemento de revestimiento 73, es posible, por ejemplo, usar piezas de revestimiento, que comprenden en cada caso el elemento de revestimiento 73 y la pared exterior y posicionar éstas una junto a otra a continuación alrededor de la estructura plana 51 con orificios. Las piezas de revestimiento individuales se unen entonces entre sí de manera
35 hermética a fluidos, por ejemplo, mediante soldadura y forman así el revestimiento 53 de la célula electroquímica.

Además de las formas de realización representadas en el presente documento es concebible cualquier otra forma de sección transversal y cualquier otro número de segmentos 63 discrecional. A este respecto se prefiere sin embargo que las secciones transversales de todos los segmentos 63 de una célula electroquímica sean iguales. Además, puede colocarse en lugar del fieltro poroso también un material distinto del fieltro poroso en los segmentos 63. Un material poroso distinto del fieltro poroso de este tipo es por ejemplo un tejido, un tejido tricotado, un tejido de punto, un tejido trenzado, un material no tejido, una espuma de poro abierto o una red tridimensional.
40

Lista de números de referencia

1	dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica
3	electrolito sólido
45	5 primer anillo de obturación
7	tapa
9	segundo anillo de obturación
11	cuerpo de desplazamiento
13	parte superior del cuerpo de desplazamiento 11
50	15 parte inferior del cuerpo de desplazamiento 11
17	cabeza de desplazamiento
18	rosca
19	brida
21	tercer anillo de obturación
55	23 elemento de fijación
25	elemento de conexión
27	recipiente para el material de ánodo
29	tubo ascendente
31	tubo de unión

	33	pared de recipiente
	35	tapa inferior
	37	tapa superior
	39	placa base aislante
5	41	placa de cubierta aislante
	43	escotadura para una barra de centrado
	45	barra de centrado
	47	aislamiento
	49	conducto de presión
10	51	estructura plana con orificios
	53	revestimiento
	54	placa base
	55	fieltro poroso
	56	célula electroquímica
15	57	espacio de ánodo
	59	espacio
	61	electrodo poroso
	63	segmento
	65	espacio de cátodo
20	67	canal
	69	ranura
	71	cavidad
	73	elemento de revestimiento

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica (1), que comprende una célula (56) electroquímica con un espacio de cátodo (65) para el alojamiento de un material de cátodo líquido así como un espacio de ánodo (57) para el alojamiento de un material de ánodo líquido, en el que el espacio de cátodo (65) y el espacio de ánodo (57) están separados mediante un electrolito sólido (3) y el electrolito sólido (3) está envuelto por una estructura plana (51) con orificios, a través de los cuales puede fluir el material de cátodo, en el que la estructura plana (51) está fabricada de un material eléctricamente conductor y en el que el espacio de cátodo (65) comprende al menos un segmento (63), en el que cada segmento (63) presenta un revestimiento (53) de un material eléctricamente conductor y el revestimiento (53) está fijado de manera hermética a fluidos y de manera eléctricamente conductora en la estructura plana (51) con orificios, caracterizado porque cada segmento está relleno con un fieltro (55) poroso o un material poroso distinto del fieltro poroso y el espacio de cátodo (65) se separa mediante la estructura plana (51) con orificios en una zona interior y una zona exterior y en la zona interior entre la estructura plana (51) con orificios y el electrolito sólido (3) están alojados un electrodo (61) poroso y una capa de barrera química de un material no conductor de electrones y la zona exterior comprende los segmentos (63)
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material poroso distinto del fieltro poroso es un tejido tricotado, un tejido de punto, un tejido, un tejido trenzado, un material no tejido, una espuma de poro abierto o una red tridimensional.
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el fieltro (55) poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso está constituido por fibras poliméricas térmicamente estabilizadas oxidadas, fibras de cerámica de óxido o fibras de vidrio o por fibras poliméricas térmicamente estabilizadas oxidadas en mezcla con fibras de cerámica de óxido o fibras de vidrio.
4. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material no conductor de electrones se selecciona de óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxidos mixtos del aluminio con silicio, silicatos y aluminosilicatos.
5. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque está comprendido un recipiente (27) para el material de ánodo, que está unido con el espacio de ánodo (57) en el que el recipiente (27) para el material de ánodo está posicionado preferentemente por debajo de la célula (56) electroquímica y está unido a través de un tubo ascendente (29) con el espacio de ánodo (57).
6. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque por debajo de la célula (56) electroquímica está dispuesta una barra de centrado (45) y el recipiente (27) para el material de ánodo está guiado en la barra de centrado (45).
7. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el espacio de ánodo (57) está alojado un cuerpo de desplazamiento (11).
8. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material de ánodo es un metal alcalino y el material de cátodo es azufre.
9. Procedimiento para el montaje y puesta en funcionamiento de un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las siguientes etapas:
 - (a) montar los revestimientos (53) de los segmentos (63) del espacio de cátodo (65) en la estructura plana (51) con orificios,
 - (b) empapar el fieltro (55) poroso o el material poroso distinto del fieltro poroso y el electrodo (61) poroso con polisulfuro de metal alcalino,
 - (c) introducir el fieltro (55) poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino o el material poroso distinto del fieltro poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino en cada segmento (63) y colocar el electrodo (61) poroso empapado con polisulfuro de metal alcalino,
 - (d) posicionar el electrolito sólido (3) dentro de la estructura plana (51) con orificios, de modo que el electrodo (61) esté posicionado entre la estructura plana (51) con orificios y el electrolito sólido (3) y unir las piezas de construcción para dar una célula (56) electroquímica,
 - (e) unir la célula (56) electroquímica con el recipiente (27) para el material de ánodo,
 - (f) calentar la célula (56) electroquímica hasta la temperatura de funcionamiento,
 - (g) aplicar una tensión eléctrica para la carga del dispositivo (1), en el que el polisulfuro de metal alcalino se disocia en metal alcalino y azufre, en el que el metal alcalino pasa al espacio de ánodo (57) y se conduce al recipiente (27) para el material de ánodo y el azufre permanece en el espacio de cátodo (65).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque los fieltros (55) porosos o el material poroso distinto del fieltro poroso y/o el electrodo (61) se comprimen tras el empapamiento o durante el empapamiento en la etapa (b).
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque el metal alcalino es sodio.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el metal alcalino se conduce a través de un tubo ascendente (29) en el recipiente (27) para metal alcalino posicionado por debajo de la célula (56) electroquímica.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque la presión en el espacio de cátodo (65) es más alta que la presión en el espacio de ánodo (57) y en el recipiente (27) para el material de ánodo.
14. Procedimiento para el funcionamiento de un dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque independientemente del estado de funcionamiento la presión en el espacio de cátodo (65) es siempre más alta que la presión en el espacio de ánodo (57).
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la diferencia de presión entre el espacio de ánodo (57) y el espacio de cátodo (65) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 5 bar.

FIG.1

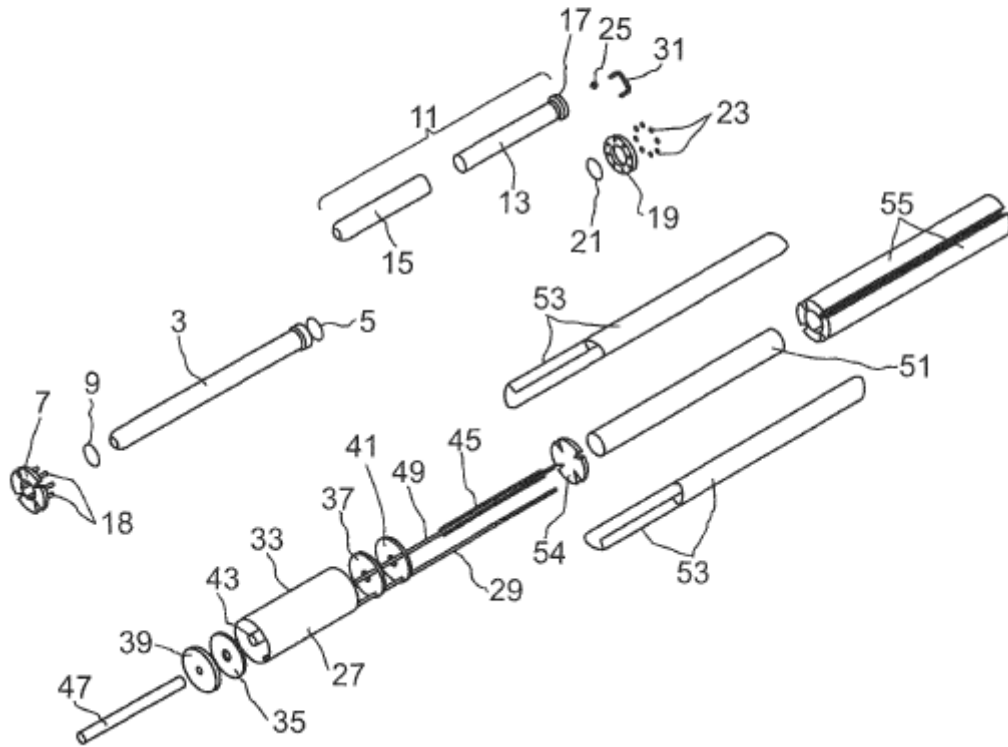


FIG.2

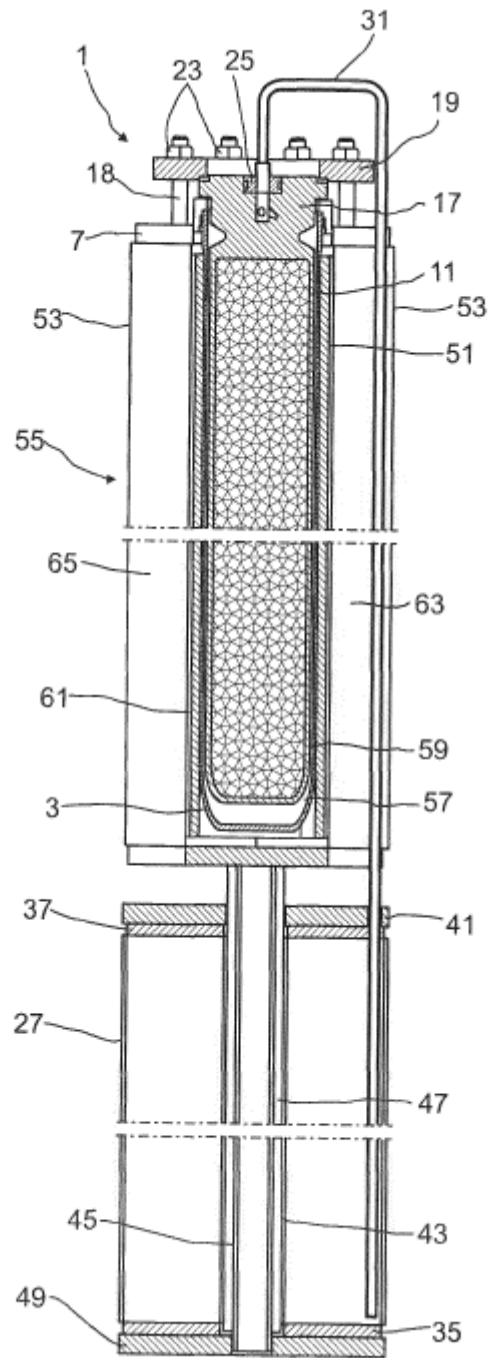


FIG.3

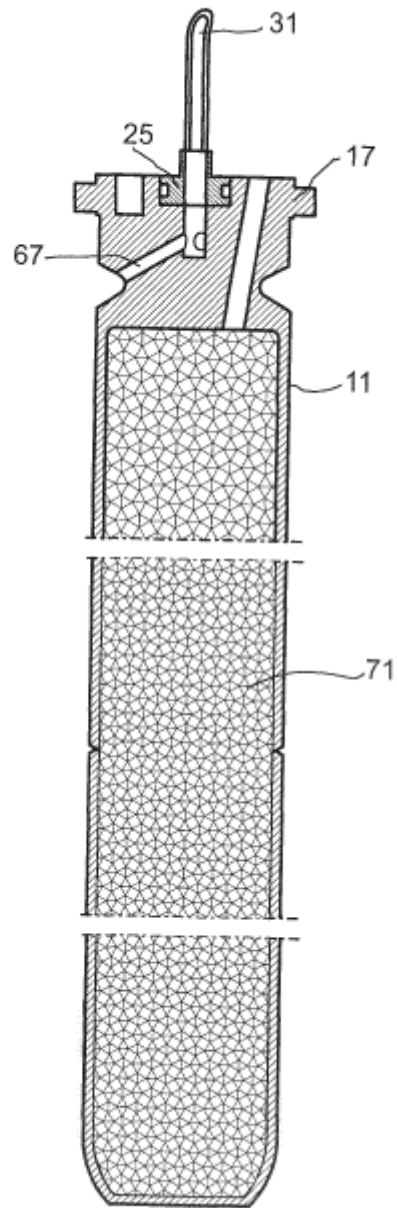


FIG.4

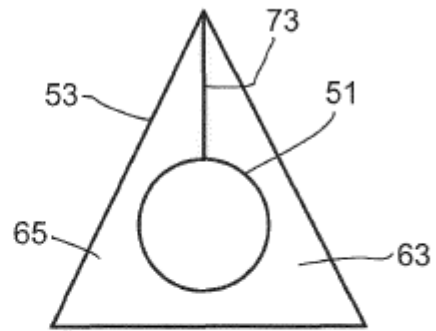


FIG.5

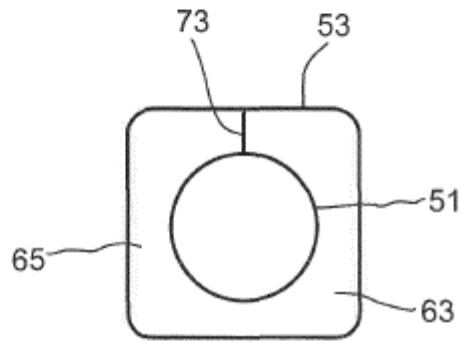


FIG.6

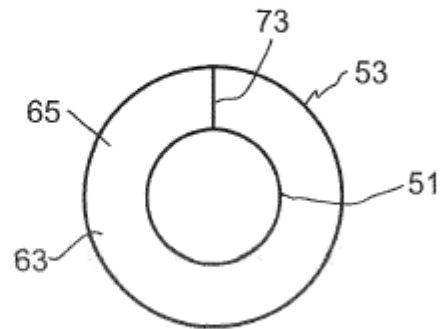


FIG.7

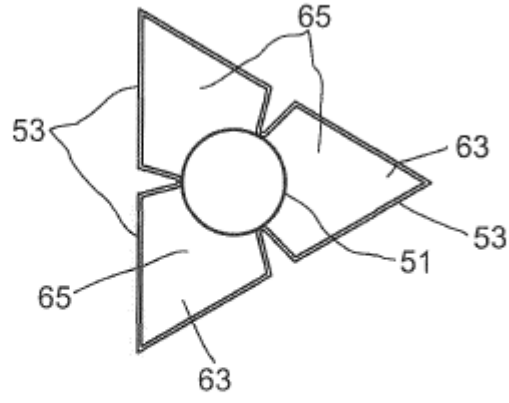


FIG.8

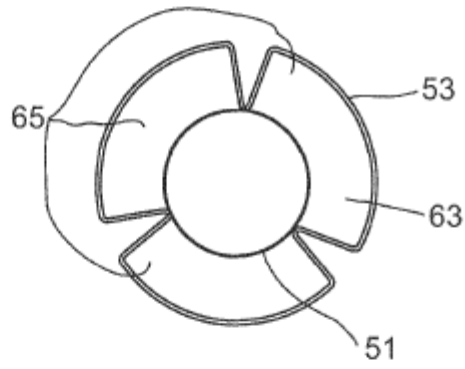


FIG.9

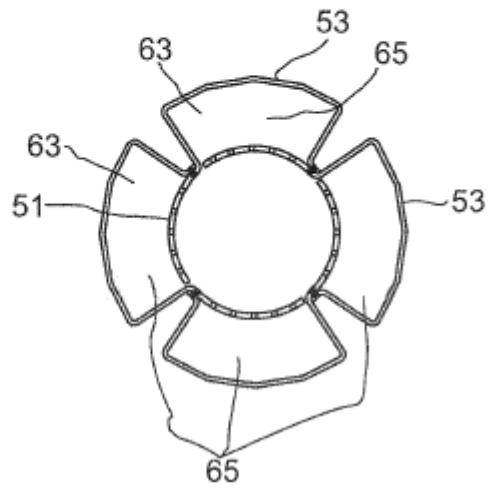


FIG.10

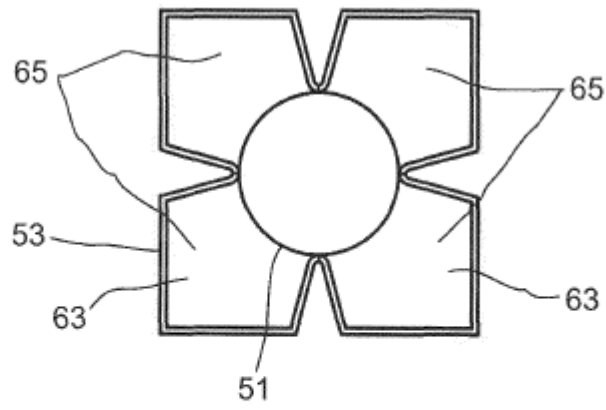


FIG.11

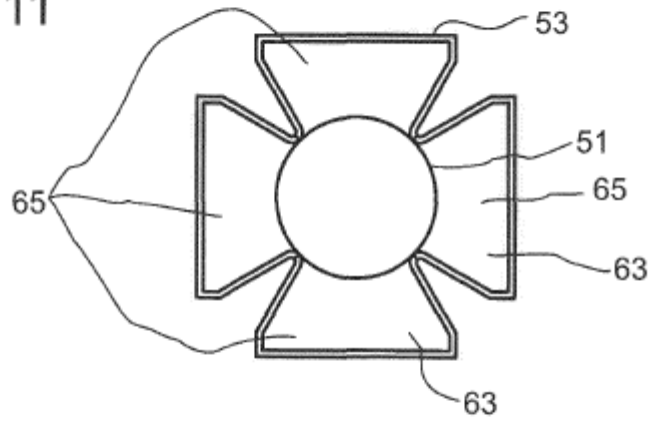


FIG.12

