

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5869477号
(P5869477)

(45) 発行日 平成28年2月24日(2016.2.24)

(24) 登録日 平成28年1月15日(2016.1.15)

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

請求項の数 16 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-518246 (P2012-518246)	(73) 特許権者	593016237
(86) (22) 出願日	平成23年5月31日 (2011.5.31)		大川 宏
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/003022		愛知県日進市南ヶ丘3-13-8
(87) 国際公開番号	W02011/152028	(74) 代理人	100081776
(87) 国際公開日	平成23年12月8日 (2011.12.8)		弁理士 大川 宏
審査請求日	平成24年10月24日 (2012.10.24)	(72) 発明者	大川 宏
(31) 優先権主張番号	特願2010-131178 (P2010-131178)		愛知県日進市南ヶ丘三丁目13番地8
(32) 優先日	平成22年6月8日 (2010.6.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	山下 裕久
(31) 優先権主張番号	特願2010-124560 (P2010-124560)		
(32) 優先日	平成22年5月31日 (2010.5.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質と、負極活物質と、該正極活物質を収納する正極室と、該負極活物質を収納する負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離し、かつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを備えた二次電池であって、

前記正極室と独立した正極活物質容器と、前記正極室から前記正極活物質容器へ、さらに前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を一方向に循環移動させる通路手段とを備え、

前記正極活物質は前記正極室に収納された正極室部分と、前記正極活物質容器に収納された容器部分とからなり、

放電時に前記負極室から前記正極室に移動する前記負極活物質に起因する前記正極室内の前記正極活物質の容積の増加による圧力増加により前記正極室から前記正極活物質容器に前記正極活物質を移動させ、充電時に前記正極室から前記負極室に移動する前記負極活物質に起因する前記正極室内の前記正極活物質の容積の減少による圧力低下により前記正極活物質容器から前記正極室に前記正極活物質を移動させることを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項2】

前記通路手段は、前記正極室から正極活物質容器へ前記正極活物質を移動させる第1方向弁を有する第1通路と、前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を移動

10

20

させる第 2 一方向弁を有する第 2 通路と、を備える請求項 1 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 3】

前記第 1 通路と前記第 2 通路の一方の通路の入口は、前記正極室の上部に配設されかつ出口は前記正極活物質容器の上部に配設され、前記第 1 通路と前記第 2 通路の他方の通路の入口は、前記正極活物質容器の下部に配設されかつ出口は前記正極室の下部に配設される請求項 2 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 4】

前記正極活物質は硫黄であり、前記負極活物質はナトリウムである請求項 1 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 5】

正極活物質と、負極活物質と、該正極活物質を収納する正極室と、該負極活物質を収納する負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離し、かつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを備えた二次電池であって、

前記正極室と独立した正極活物質容器と、前記正極室から前記正極活物質容器へ、さらに前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を一方向に循環移動させる通路手段と、

前記通路手段を介して前記正極活物質を循環移動させる移動手段とを備え、

前記正極活物質は前記正極室に収納された正極室部分と、前記正極活物質容器に収納された容器部分とからなり、

放電時及び充電時に前記移動手段により前記正極活物質を前記正極室から前記正極活物質容器へさらに前記正極室に循環移動させて前記正極室部分及び前記容器部分を等しく前記正極活物質として機能させるようにしたことを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項 6】

前記通路手段は、前記正極室から前記正極活物質容器へ前記正極活物質を移動させる第 1 通路と、

前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を移動させる第 2 通路と、を備える請求項 5 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 7】

前記第 1 通路と前記第 2 通路の一方の通路の入口は、前記正極室の上部に配設されかつ出口は前記正極活物質容器の上部に配設され、前記第 1 通路と前記第 2 通路の他方の通路の入口は、前記正極活物質容器の下部に配設されかつ出口は前記正極室の下部に配設される請求項 6 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 8】

前記移動手段を制御する制御手段を備える請求項 5 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 9】

前記移動手段はポンプである請求項 5 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 10】

前記固体電解質は、少なくとも一個の前記正極室を区画する容器形状体である請求項 5 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 11】

前記固体電解質は、前記正極室の壁面に沿い前記壁面より間隔を隔て断面が前記正極室より小面積の複数個の前記負極室とをもつ容器形状体である請求項 10 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 12】

前記正極室及び前記負極室は、共に軸方向に並んで延びる孔状である請求項 11 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 13】

前記容器形状体は、柱形状体である請求項 10 記載の固体電解質二次電池。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記容器形状体の少なくとも一部の外側面に当接し、前記容器形状体を中心側に押圧する付勢部材をもつ請求項10記載の固体電解質二次電池。

【請求項15】

前記負極室と連通し前記負極活物質を送受する負極活物質容器を備える請求項5記載の固体電解質二次電池。

【請求項16】

前記正極活物質は硫黄であり、前記負極活物質はナトリウムである請求項5記載の固体電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、アルミナ等の固体電解質を用いる二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、ノートパソコンやデジタルカメラ、携帯電話などの様々な機器のほか、自動車や航空機、農業機械など各車両に利用されている。そのなかでも、近年では、ナトリウム硫黄電池が、大電力量を貯蔵可能な二次電池として注目されている。ナトリウム硫黄電池は、正極活物質である熔融硫黄が収納された正極室と、負極活物質である熔融ナトリウムが収納された負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して熔融硫黄と熔融ナトリウムを隔離し、ナトリウムイオンに対し透過性を有するアルミナ等の材質よりなる壁状の固体電解質とから構成されている。このナトリウム硫黄電池は、290～350の動作温度に加熱された状態で、負極室内の熔融ナトリウムがナトリウムイオンとなって固体電解質を透過して正極室内の硫黄と反応して、多硫化ナトリウムを生成して放電が行われる。また、充電の際は、放電時とは逆の反応が進み、多硫化ナトリウムが分解され、ナトリウム及び硫黄が生成される。

20

【0003】

この場合、正極活物質である熔融硫黄と反応生成物である多硫化ナトリウム、特にナトリウムの比率の高い硫化ナトリウムは比重が大きいため、自重により正極室内の下部に溜まる傾向にあった。そのため、これらの物質が充放電反応に十分に参与することができなくなり、活物質の利用率が低下していた。

30

【0004】

このような現象を防止するために、特開平5-266921号公報では、正極活物質としての熔融硫黄を収納する試験管状アルミナ隔壁の外周側に形成された正極室の形状を下部ほどその水平断面積が小さくなるように形成したナトリウム硫黄電池が開示されている。これにより、充電時に正極室の下部の多硫化ナトリウムのナトリウム比率を上部の比率より低くし、正極室内の下部にナトリウム比率の高い硫化ナトリウムが集中することを防止している。

【0005】

また、特開平6-89739号公報では、熔融硫黄を含浸した正極用導電材の下部の高密度を上部の高密度より高くなるように形成したナトリウム硫黄電池が開示されている。これにより、多硫化ナトリウムなどの活物質は下部において反応が速く起こり、下部における活物質の利用率が向上し、下部に多硫化ナトリウムが溜まる現象を防止できるとしている。

40

【0006】

さらに、ナトリウム硫黄電池は、大量の電力を貯蔵できる能力を有するために、電力貯蔵用として注目を浴びている。そしてナトリウム硫黄電池の電池容量を大きくするための方法としては、例えば、特開2004-178991号公報が挙げられる。ここでは、正極活物質である熔融硫黄及び負極活物質である熔融ナトリウムの充填密度を高くすることにより、電池容量を大きくする方法が開示されている。

【0007】

50

しかし、上記方法によったとしても、正極活物質である溶融硫黄が収納されている正極室及び負極活物質である溶融ナトリウムが収納されている負極室の容積は一定であるから、単セルあたりの電池容量を大きくすることには限界がある。

【0008】

一方、活物質が収納されている収納室自体の容積を大きくすれば、多量の活物質を収納することもできる。しかし、収納室の容積を大きくすると、活物質が接する固体電解質の隔壁として作用する面積が相対的に少なくなるため、電池反応が低下する。また、収納室は、固体電解質に区画されてなる空間であるから、そこに多量の活物質を収納しておくことは安全性の面からも問題がある。

【0009】

なお、特開昭50-38030号公報では、溶融ナトリウムを固体電解質とは別の離れた位置にあるナトリウム収納容器に収納し、この収納容器からナトリウムが板状の固体電解質に設けられた細孔に供給されるナトリウム硫黄電池を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平5-266921号公報

【特許文献2】特開平6-89739号公報

【特許文献3】特開2004-178991号公報

【特許文献4】特開平2-112168号公報

【特許文献5】特開昭50-38030号公報

【特許文献6】特開平3-187160号公報

【特許文献7】特開平6-196204号公報

【特許文献8】特開2001-93570号公報

【特許文献9】特開2001-102087号公報

【特許文献10】特開2001-243975号公報

【特許文献11】特開平7-176328号公報

【特許文献12】特開平11-121031号公報

【特許文献13】特開平10-302830号公報

【特許文献14】特開昭63-271865号公報

【特許文献15】特開昭63-66863号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、固体電解質二次電池の正極活物質の劣化を抑制し、より高性能の固体電解質二次電池を提供することを第1とする。本発明は、より大きな電池容量を有する固体電解質二次電池を提供することを第2の目的とする。さらには、大きな電池容量を確保しつつ大きな出力が得られ、電池性能を向上させることができる固体電解質二次電池を提供することを第3の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の請求項1に記載の固体電解質二次電池は、正極活物質と、負極活物質と、該正極活物質を収納する正極室と、該負極活物質を収納する負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離し、かつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを備えた二次電池であって、

前記正極室と独立した正極活物質容器と、前記正極室から前記正極活物質容器へ、さらに前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を一方向に循環移動させる通路手段とを備え、

前記正極活物質は前記正極室に収納された正極室部分と、前記正極活物質容器に収納された容器部分とからなり、

10

20

30

40

50

放電時に前記負極室から前記正極室に移動する前記負極活物質に起因する前記正極室内の前記正極活物質の容積の増加による圧力増加により前記正極室から前記正極活物質容器に前記正極活物質を移動させ、充電時に前記正極室から前記負極室に移動する前記負極活物質に起因する前記正極室内の前記正極活物質の容積の減少による圧力低下により前記正極活物質容器から前記正極室に前記正極活物質を移動させることを特徴とする。

【0013】

この二次電池では、正極活物質の一部からなる正極室部分を収納する正極室とは別に独立して正極活物質の他の一部からなる容器部分を収納する正極活物質容器が設けられ、その正極室と正極活物質容器との間には正極活物質を一方方向に循環移動させる通路手段が設けられている。本発明の二次電池では、電池の放電時に負極活物質が負極室から正極室に移動する。この移動により正極室内の負極活物質を含む正極活物質の容積の増加により正極室内の圧力が増加する。圧力の増加により正極室から正極活物質容器に正極活物質が移動する。充電時には正極室から負極室に負極活物質が移動する。これにより正極室内の正極活物質の容積が減少し、圧力が低下する。これにより正極活物質容器から正極室に正極活物質が移動する。

10

充放電に伴う正極活物質の循環移動はわずかな量ではあるが、この二次電池の長期間の使用により重い正極活物質が正極室の底に貯まることに起因する問題を解消することができる。

ここで正極活物質とは、壁状の固体電解質を通過して正極活物質と反応した負極活物質の反応物質を含む活物質の意味である。説明を容易にするため負極活物質の反応物質を含む活物質を正極活物質として説明する。

20

また、正極活物質の正極室部分とは正極室に保持されている部分の正極活物質を意味する。また正極活物質の容器部分とは正極活物質容器に収納されている部分の正極活物質を意味する。この電池の充放電時に実質的に正極活物質として機能するのは正極活物質の正極室部分であり、電池の充放電時に容器部分は実質的に正極活物質として機能しない。しかし容器部分の正極活物質が正極室に送られ正極室に収納されると正極室部分となり電池の充放電時に正極活物質として機能する。

【0014】

ここで、正極活物質は、硫黄に代表される負極活物質と反応して化合物を形成する物質をいう。負極活物質は、ナトリウムに代表される金属で、リチウム、カリウム等も候補となる。また、壁状の固体電解質とは、アルミナ、"アルミナ等のセラミックス等の材質からなるものであって、正極活物質と負極活物質を隔離して負極活物質を透過させる隔壁として働くものをいう。従って、固体電解質の形状は特に限定はなく、内部空間に正極活物質が収納される正極室と負極活物質が収納される負極室とをもつ容器形状体であってもよい。

30

【0015】

なお、正極室と独立する正極活物質容器とは、両者間に正極活物質とかガス等の物質移動が無い場合に、電池の放電、充電で変動する正極室内の圧力が正極活物質容器内の大きな圧力変動を生じさせない程度のものであることを言う。なお、正極活物質容器は、正極室を区画する内壁内に設けることも、正極室を区画する部分と全く異なる位置に設けることもできる。

40

【0016】

ここで通路手段とは、正極活物質が通ることのできる一続きの内部空間をいう。例えば、パイプの軸芯空間、ブロック材の内部空間は通路手段とすることができる。この通路手段は、正極室から正極活物質容器へ正極活物質を移動させる第1一方向弁を有する第1通路と、正極活物質容器から正極室へ正極活物質を移動させる第2一方向弁を有する第2通路と、を備えるものであるのが好ましい。一方向弁とは、流体の流れを常に一定方向に保ち、逆流を防止する機能をもつものである。一方向弁は、例えば、流体の圧力によって弁が開かれ、逆流すると弁が背圧によって閉じるものを挙げることができる。

【0017】

50

固体二次電池では、放電時には、イオン化された負極活物質が負極室から正極室へ移動するため、正極室内には活物質の量が増加して、正極室内の活物質の液面が次第に上昇する。従って、密閉空間である正極室内の圧力が徐々に高くなる。そのため、正極活物質容器内の圧力よりも正極室内の圧力が高くなり、その圧力差によって第1一方向弁が開かれる。その後第1通路を通して、正極活物質が正極室から正極活物質容器へ移動する。このとき、第2一方向弁は、正極活物質が正極室から正極活物質容器へ流れる方向には開かないため、第2通路を通して、正極活物質が移動することはない。

【0018】

一方、充電時には、イオン化された負極活物質が正極室から負極室へ移動するため、正極室内には活物質の量が減少して、正極室内の活物質の液面が次第に下がる。従って、密閉空間である正極室内の圧力が徐々に低くなる。また、放電時の反応により、正極室から移動した正極活物質により正極活物質容器内の液面が上昇しているから、同じく密閉空間である正極活物質容器内の圧力は高くなっている。そのため、正極室内の圧力よりも正極活物質容器補助室内の圧力が高くなり、その圧力差によって第2一方向弁が開かれる。その後、第2通路を通して、正極活物質が正極活物質容器補助室から正極室へ移動する。このとき、第1一方向弁は、正極活物質が正極活物質容器から正極室へ流れる方向には開かないため、第1通路を通して、正極活物質が移動することはない。

【0019】

以上のように、通路手段は、構造が単純でかつ容易に正極活物質を一方向に循環移動させることができる。

【0020】

第1通路と第2通路の一方の通路の入口は、正極室の上部に配設されかつ出口は正極活物質容器の上部に配設され、第1通路と前記第2通路の他方の通路の入口は正極活物質容器の下部に配設されかつ出口は正極室の下部に配設されるのが好ましい。これにより、正極室内および正極活物質容器内のより多くの正極活物質が循環し、正極室内の正極活物質のより一層の均質性が高まる。

【0021】

本発明の請求項5に記載の固体電解質二次電池は、正極活物質と、負極活物質と、該正極活物質を収納する正極室と、該負極活物質を収納する負極室と、前記正極室と前記負極室の間に位置して前記正極活物質と前記負極活物質を隔離し、かつ前記負極活物質に対して伝導性を有する壁状の固体電解質とを備えた二次電池であって、

前記正極室と独立した正極活物質容器と、前記正極室から前記正極活物質容器へ、さらに前記正極活物質容器から前記正極室へ前記正極活物質を一方向に循環移動させる通路手段と、

前記通路手段を介して前記正極活物質を循環移動させる移動手段とを備え、

前記正極活物質は前記正極室に収納された正極室部分と、前記正極活物質容器に収納された容器部分とからなり、

放電時及び充電時に前記移動手段により前記正極活物質を前記正極室から前記正極活物質容器へさらに前記正極室に循環移動させて前記正極室部分及び前記容器部分を等しく前記正極活物質として機能させるようにしたことを特徴とする。

この固体電解質二次電池では正極室から正極活物質容器へ、さらに正極活物質容器から正極室へ正極活物質を一方向に循環移動させる移動手段を備えている。この移動手段は放電時及び充電時に正極活物質を循環移動させて前記正極室部分及び前記容器部分を等しく前記正極活物質として機能させるようにするものである。

これにより、正極室内に収納された正極室部分の正極活物質だけではなく、正極室とは別に設けられた正極活物質容器から送られてくる容器部分の正極活物質も充放電反応に供することができるため、電池容量を大きくすることができる。また、移動手段は通路手段に設けるのが好ましい。移動手段は、ポンプであることが好ましい。

【0022】

本発明においては、移動手段を制御する制御手段を備えることが好ましい。制御手段は

10

20

30

40

50

、例えば、電池の充放電反応に応じて、移動手段の稼動状態を制御することによって、正極活物質が移動する量や速度を調節するものである。制御手段は、例えば、演算及び制御を行う演算部の他、記憶部、入出力部等を有する電子制御装置であって、流量センサ等の計測器の計測結果に基づいて、上記制御を行うものを用いることができる。

【0023】

ここで、固体電解質の容器形状体とは、固体電解質の内壁面で区画される空間を収容空間とする形状のものを意味する。容器形状体の内壁面で区画される空間に蓋及び底、又は蓋もしくは底を設ければ密閉区間となり液体収納空間、すなわち正極室及び負極室、となる。なお、正極室及び負極室は、共に軸方向に並んで延びる孔状とするのもよい。また、孔状の正極室及び負極室を持つ容器形状体は、外形が柱形状体とするのもよい。ここで、柱形状体とは、一軸方向に延びている形状をいう。具体的には、外周形状が円形、楕円形、三角形、四角形等任意の形状とすることもできる。柱形状体は、軸方向に延びる少なくとも1個の正極室を持つものでもよい。正極室の断面形状は、円形、楕円形、三角形、四角形等任意の形状とすることができる。この柱形状体は、軸方向に延びているため形状が単純で製造が容易となる。

10

【0024】

また負極室は、軸方向に延び正極室の壁面に沿いかつこの壁面より間隔を隔てて配置され断面が正極室の断面より小面積の空間として柱形状体内部に形成されたものでもよい。具体的には、複数個の負極室が正極室の周囲に複数個形成される。各負極室と正極室との間隙の部分が主として電解質として機能する。

20

【0025】

本発明では、固体電解質の容器形状体の外側面に当接され、この外周面を押し付勢部材をもつものとするることができる。この付勢部材は、例えば、耐熱性を有する炭素繊維、ガラス繊維などを圧縮してより薄いマット状にしたものとするることができる。この付勢部材を固体電解質の容器形状体の少なくとも一部の外側面に当接することで、容器形状体をその中心側に向かって弾性的に加圧する。そのため、万一、容器形状体が破損して亀裂が生じたとしても、その加圧の力が亀裂部分を閉じる方向に押さえ込む。従って、亀裂が生じる前の容器形状体の形状を維持することができ、亀裂から負極活物質が漏れ出すことを抑制できる。したがって、付勢部材を設けることで、容器形状体の亀裂の発生が抑えられ、負極活物質と正極活物質の混合を防止することができる。他の付勢部材としてバンドを挙げることができる。バンドが締め付ける力を付勢力として用いるものである。本発明は、負極室と連通し負極活物質を送受する負極活物質容器を備えるものとするのが好ましい。負極活物質の大部分をこの負極活物質容器に収納し、容器形状体の負極室内に収納されている負極活物質の量を少なくするのが好ましい。負極活物質容器を用いることにより、大部分の負極活物質と正極活物質を互いに遠ざけることができ、安全性が増す。また、負極活物質容器に多量の負極活物質を収納することもできるため、電池容量を大きくすることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】実施例1のナトリウム硫黄電池の縦断面図である。

40

【図2】実施例2のナトリウム硫黄電池の縦断面図である。

【図3】逆止弁の断面図である。

【図4】実施例3のナトリウム硫黄電池の縦断面図である。

【図5】固体電解質で形成された第2筒状体を用いたナトリウム硫黄電池の横断面図である。

【図6】固体電解質で形成された第3筒状体を用いたナトリウム硫黄電池の横断面図である。

【図7】固体電解質で形成された第4筒状体を用いたナトリウム硫黄電池の横断面図である。

【図8】実施例4のナトリウム硫黄電池の縦断面図である。

50

【図 9】実施例 5 のナトリウム硫黄電池の縦断面図である。

【図 10】実施例 6 のナトリウム硫黄電池の要部側面断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

(実施態様の説明)

以下、本発明の二次電池の実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例 1】

【0028】

本発明の実施例 1 のナトリウム硫黄電池 1 の縦断面図を図 1 に、また逆止弁の断面図を図 3 に示す。このナトリウム硫黄電池 1 は、金属製の有底円筒状の正極容器 11 と、正極容器 11 の内側に配設された有底円筒状で アルミナから作られる固体電解質管 15 と、固体電解質管 15 の内側に配設された底部に小孔 12 が設けられた有底円筒状の負極容器 13 と、正極容器 11 の下端に一体的に配設された金属製の有底円筒状の補助容器 10 と、軸方向に延びる金属製の供給管 20 及び回収管 21 とを主な構成部分としている。ここで補助容器 10 は本発明の正極活物質容器を構成する。

10

そして、正極容器 11 の内周面側と固体電解質管 15 の外周面側によって区画され、下記するように密閉空間として形成される正極室 18 内に溶融硫黄 16 が収納され、負極容器 13 内に溶融ナトリウム 14 が収納される。また、補助容器 10 と正極容器 11 の底部によって密閉空間として形成される補助室 17 内には溶融硫黄 16 が一部収納されている。

供給管 20 は、正極容器 11 の底部を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室 18 と補助室 17 を連通し、一方の端部は補助室 17 の下部に配設され、他方の端部は、正極室 18 の下部に配設されている。そして、図 3 に示すように、供給管 20 の内部に、溶融硫黄 16 が補助室 17 の下部から正極室 18 の下部へ流れる方向を一方方向とする逆止弁 201 が設けられ、補助室 17 の下部と正極室 18 の下部はそれぞれ供給管 20 の入口と出口となる。

20

回収管 21 は、正極容器 11 の底部を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室 18 と補助室 17 を連通し、一方の端部は正極室 18 の上部に配設され、他方の端部は、補助室 17 の上部に配設されている。そして、回収管 21 の内部に、溶融硫黄 16 が正極室 18 の上部から補助室 17 の下部へ流れる方向を一方方向とする逆止弁 211 が設けられ、正極室 18 の上部と補助室 17 の上部はそれぞれ回収管 21 の入口と出口となる。なお、逆止弁 211 は、図 3 で示すものと同様のものである。

30

正極容器 11 と固体電解質管 15 とは、絶縁リング 22 及び正極金具 23 を介して結合されている。これにより、正極室 18 は密閉空間となる。また絶縁リング 22 の上端面には負極金具 24 が接合され、この負極金具 24 に負極蓋 25 が溶接固定されている。正極容器 11 の外周上部と負極蓋 25 の上面には、それぞれ正極端子 26 と負極端子 27 が設けられている。また、負極容器 13 の外側で、固体電解質管 15 の内側に、有底筒状の安全管 28 が備えられている。

このナトリウム硫黄電池 1 は、放電時には、負極容器 13 内の溶融ナトリウム 14 が小孔 12 を通じて安全管 28 内に供給され、供給された溶融ナトリウム 14 により安全管 28 が満たされ、さらに固体電解質管 15 と安全管 28 との間に形成される負極室 19 内に供給される。そして負極室 19 内の溶融ナトリウム 14 がナトリウムイオンとなり、固体電解質管 15 を透過して正極室 18 内に移動し、溶融硫黄 16 と接触反応して放電し、硫化ナトリウムを生成する。充電時には、正極室 18 内の硫化ナトリウムが分解してナトリウムイオンと溶融硫黄 16 になり、ナトリウムイオンが固体電解質管 15 を透過して負極室 19 内に移動して溶融ナトリウム 14 を生成し、負極容器 13 に戻される。

40

このように、放電時には、イオン化された溶融ナトリウム 14 が負極室 19 から正極室 18 へ移動して、正極室 18 内には硫化ナトリウムの量が増加するため、正極室 18 内の液面が次第に上昇する。従って、密閉空間である正極室 18 内の圧力が徐々に高くなる。そのため、補助室 17 側の圧力よりも正極室 18 側の圧力が高くなり、その圧力差によって回収管 21 内の逆止弁 211 が開かれる。その後、回収管 21 を通って、溶融硫黄 16

50

が正極室 18 から補助室 17 へ移動する。このとき、供給管 20 内の逆止弁 201 は、溶融硫黄 16 が正極室 18 から補助室 17 へ流れる方向には開かないため、供給管 20 を通って、溶融硫黄 16 が移動することはない。

一方、充電時には、イオン化された溶融ナトリウム 14 が正極室 18 から負極室 19 へ移動するため、正極室 18 内には多硫化ナトリウムの量が減少して、正極室 18 内の液面が次第に下がる。従って、密閉空間である正極室 18 内の圧力が徐々に低くなる。また、放電時の反応により、正極室 18 から移動した溶融硫黄 16 により補助室 17 内の液面が上昇しているから、同じく密閉空間である補助室 17 内の圧力は高くなっている。そのため、正極室 18 側の圧力よりも補助室 17 側の圧力が高くなり、その圧力差によって供給管 20 内の逆止弁 201 が開かれる。その後、供給管 20 を通って、溶融硫黄 16 が補助室 17 から正極室 18 へ移動する。このとき、回収管 21 内の逆止弁 211 は、溶融硫黄 16 が補助室 17 から正極室 18 へ流れる方向には開かないため、回収管 21 を通って、溶融硫黄 16 が移動することはない。

このように溶融硫黄 16 が循環移動するので、多硫化ナトリウムが正極室 18 の下部に集中して溜まる現象を抑えることができる。また、溶融硫黄 16 は、一方方向に循環移動するため、正極室 18 内の溶融硫黄 16 の濃度をほぼ均一に保つことができる。従って、活物質を効率的に利用することが可能となり、電池性能を向上させることができる。

【実施例 2】

【0029】

本発明の実施例 2 のナトリウム硫黄電池 2 の縦断面図を図 2 に示す。このナトリウム硫黄電池 2 は、金属製の筒状の保護缶 31 と、この保護缶 31 の空間内の上部に、ガラス繊維マットで形成される絶縁体 32 を介して保持されたナトリウム容器 33 と、保護缶 31 の空間内の下部に保持された筒状で アルミナから作られる筒状体 35 と、保護缶 31 の下端に一体的に配設された金属製の有底筒状の補助容器 30 と、軸方向に伸びる金属製の供給管 40 及び回収管 41 とを主な構成部分としている。補助容器 30 が本発明の正極活物質容器を構成する。

そして、筒状体 35 は肉厚の筒状で、軸孔に当たる内部空間が正極室 18 となる。この筒状体 35 の内周面に沿い僅かな間隙を隔てて軸方向に伸びる細孔状の負極室 49 が周方向に間隔を隔て多数形成されている。正極室 48 は、下記するように密閉空間として形成され室内には溶融硫黄 16 が収納される。また、ナトリウム容器 33 内には溶融ナトリウム 14 が収納され、補助容器 30 と保護缶 31 の底部である底蓋 311 によって密閉空間として形成される正極室 18 内には溶融硫黄 16 が一部収納されている。

供給管 40 は、底蓋 311 を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室 18 と補助容器 30 内を連通し、一方の端部は補助容器 30 内の下部に配設され、他方の端部は、正極室 18 の下部に配設されている。そして、供給管 40 の内部に、溶融硫黄 16 が補助容器 30 内の下部から正極室 48 の下部へ流れる方向を一方方向とする逆止弁 401 が設けられ、補助容器 30 内の下部と正極室 18 の下部はそれぞれ供給管 40 の入口と出口となる。

回収管 41 は、底蓋 311 を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室 18 と補助容器 30 内とを連通し、一方の端部は正極室 18 の上部に配設され、他方の端部は、補助容器 30 内の上部に配設されている。そして、回収管 41 の内部に、溶融硫黄 16 が正極室 18 の上部から補助容器 30 内の下部へ流れる方向を一方方向とする逆止弁 411 が設けられ、正極室 18 の上部と補助容器 30 内の上部はそれぞれ回収管 41 の入口と出口となる。

筒状体 35 の上端面には、アルミナで形成される上蓋 351 がガラス接着材等で一体的に接合固定される。この上蓋 351 は、その下面にリング状の溝を持ち、この溝の開口面が筒状体 35 の上端面で閉じられてリング状通路 352 となる。このリング状通路 352 には、筒状体 35 の全ての負極室 49 の上端開口と連通する。この上蓋 351 の上面からリング状通路 352 に伸びる垂直通路 353 をもつ。筒状体 35 の下端面には、アルミナで形成された封止リング 355 がガラス接着材等で一体的に接合固定される。

10

20

30

40

50

上蓋 351 の上にナトリウム容器 33 が配置される。ナトリウム容器 33 の底には貫通孔が形成されており、この貫通孔とこの貫通孔と共穴となる垂直通路 353 とに、軸孔を持つ金属製の接続管 354 が挿着接合される。ナトリウム容器 33 には溶融ナトリウム 14 が保持され、溶融ナトリウム 14 は、接続管 354 の軸孔、垂直通路 353、リング状通路 352 を通り、全ての負極室 49 に流入し、負極室 49 を満たすことになる。

また、筒状体 35 の外周面と保護缶 31 の内周面との間には、炭素繊維マットからなる付勢部材 37 が厚さ方向に圧縮された状態で、保護缶 31 に納められる。

筒状体 35 に形成された正極室 18 には溶融硫黄 16 が含浸された炭素繊維集積体からなる集電体 38 が挿着される。さらにこの集電体 38 中心部分に金属製の回収管 41 が位置し、陽極として働く。

正極室 18 の底には、金属製の底蓋 311 が筒状体 35 の下端面にガラス接着材で接合される。以上により正極室 18 は密閉空間として形成される。

なお、底蓋 311 は保護缶 31 の側周部に溶接され保護缶 31 の底部分となる。また、ナトリウム容器 33 には負極端子 37 が接合され、その上側部分は保護缶 31 の通し穴を通過して上方に突出している。さらに保護缶 31 の上側には正極端子 36 が接合されている。

このナトリウム硫黄電池 2 は、放電時に負極室 49 内の溶融ナトリウム 14 がナトリウムイオンとなり筒状体 35 の固体電解質の隔壁となる部分を透過して正極室 18 に移動し、溶融硫黄 16 と接触反応して放電し、硫化ナトリウムを生成する。放電により負極室 49 から正極室 18 に移動した同じ量の溶融ナトリウム 14 はナトリウム容器 13 に収納されている溶融ナトリウム 14 から補充される。従って、放電時にはナトリウム容器 33 内の溶融ナトリウム 14 が減り、正極室 18 内の硫化ナトリウムが増加することになる。

充電時には、正極室 18 内の硫化ナトリウムが分解してナトリウムイオンと溶融硫黄 16 になり、ナトリウムイオンが筒状体 35 の固体電解質の隔壁となる部分を透過して負極室 49 に移動して溶融ナトリウム 14 を生成し、ナトリウム容器 33 内に戻る。

実施例 1 と同様に、充放電時の正極室 18 と補助容器 30 内の圧力差により、回収管 41 及び供給管 40 を通って、溶融硫黄 16 が正極室 18 内と補助容器 30 内を循環移動する。このような溶融硫黄 16 の循環移動によって、多硫化ナトリウムが正極室 18 の下部に集中して溜まる現象を抑えることができる。また、溶融硫黄 16 は、一方方向に循環移動するため、正極室 18 内の溶融硫黄 16 の濃度をほぼ均一に保つことができる。従って、活物質を効率的に利用することが可能となり、電池性能を向上させることができる。

【実施例 3】

【0030】

本発明の実施例 3 のナトリウム硫黄電池 1 の縦断面図を図 4 に示す。このナトリウム硫黄電池 1 は、金属製の筒状の保護缶 11 と、この保護缶 11 の空間内の上部に、ガラス繊維マットで形成される絶縁体 12 を介して保持されたナトリウム容器 13 と、保護缶 11 の空間内の下部に保持された筒状でアルミナから作られる筒状体 15 と、保護缶 11 の下端に一体的に配設された金属製の有底筒状の硫黄容器 30 と、金属製の供給管 100 及び回収管 110 と、保護缶 11 の外側に配設され供給管 100 を介して溶融硫黄 16 を供給するポンプ 120 と、ポンプ 120 に接続されポンプ 120 の駆動を制御する制御装置 130 と、を主な構成部分としている。

そして、筒状体 15 は肉厚の筒状で、軸孔に当たる内部空間が正極室 18 となる。この筒状体 15 の内周面に沿い僅かな間隙を隔てて軸方向に延びる細孔状の負極室 19 が周方向に間隔を隔てて多数形成されている。正極室 18 は、下記するように密閉空間として形成され室内には溶融硫黄 16 が収納される。また、ナトリウム容器 13 内には溶融ナトリウム 14 が収納され、硫黄容器 30 内には溶融硫黄 16 が一部収納されている。

供給管 100 は、硫黄容器 16 とポンプ 120 を繋ぐ第 1 供給管部 101 と、ポンプ 120 と正極室 18 を繋ぐ第 2 供給管部 102 とから構成される。第 1 供給管部 101 は、入口が硫黄容器 30 の下部に配設され、保護缶 11 の側面を貫通し、その貫通した部分で溶接されその先でポンプ 120 と連通される。第 2 供給管部 102 は、出口が正極室 18

10

20

30

40

50

の下部に配設され、底蓋 111 を貫通し、その貫通した部分で溶接され、さらに、保護缶 11 の側面を貫通し、その貫通した部分で溶接されその先でポンプ 120 と連通される。

回収管 110 は、底蓋 111 を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室 18 と硫黄容器 30 を連通し、入口が正極室 18 の上部に配設され、出口が硫黄容器 30 の上部に配設されている。筒状体 15 の上端面には、アルミナで形成される上蓋 151 がガラス接着材等で一体的に接合固定される。この上蓋 151 は、その下面にリング状の溝を持ち、この溝の開口面が筒状体 15 の上端面で閉じられてリング状通路 152 となる。このリング状通路 152 には、筒状体 15 の全ての負極室 19 の上端開口と連通する。この上蓋 151 の上面からリング状通路 152 に延びる垂直通路 153 をもつ。

筒状体 15 の下端面には、アルミナで形成された封止リング 155 がガラス接着材等で一体的に接合固定される。上蓋 151 の上にナトリウム容器 13 が配置される。ナトリウム容器 13 の底には貫通孔が形成されており、この貫通孔とこの貫通孔と共穴となる垂直通路 153 とに、軸孔を

持つ金属製の接続管 154 が挿着接合される。ナトリウム容器 13 には溶融ナトリウム 14 が保持され、溶融ナトリウム 14 は、接続管 154 の軸孔、垂直通路 153、リング状通路 152 を通り、全ての負極室 19 に流入し、負極室 19 を満たすことになる。

また、筒状体 15 の外周面と保護缶 11 の内周面との間には、炭素繊維マットからなる付勢部材 17 が厚さ方向に圧縮された状態で、保護缶 11 に納められる。

筒状体 15 に形成された正極室 18 には溶融硫黄 16 が含浸された炭素繊維集積体からなる集電体 20 が挿着される。さらにこの集電体 20 中心部分に金属製の回収管 110 が位置し、陽極として働く。

正極室 18 の底には、金属製の底蓋 111 が筒状体 15 の下端面にガラス接着材で接合される。以上により正極室 18 は密閉空間として形成される。なお、底蓋 111 は保護缶 11 の側周部に溶接され保護缶 11 の底部となる。また、ナトリウム容器 13 には負極端子 22 が接合され、その上側部分は保護缶 11 の通し穴を通過して上方に突出している。さらに保護缶 11 の上側には正極端子 23 が接合されている。

このナトリウム硫黄電池 1 は、放電時に負極室 19 内の溶融ナトリウム 14 がナトリウムイオンとなり筒状体 15 の固体電解質の隔壁となる部分を透過して正極室 18 に移動し、溶融硫黄 16 と接触反応して放電し、硫化ナトリウムを生成する。放電により負極室 19 から正極室 18 に移動した同じ量の溶融ナトリウム 14 はナトリウム容器 13 に収納されている溶融ナトリウム 14 から補充される。従って、放電時にはナトリウム容器 13 内の溶融ナトリウム 14 が減り、正極室 18 内の硫化ナトリウムが増加することになる。

充電時には、正極室 18 内の硫化ナトリウムが分解してナトリウムイオンと溶融硫黄 16 になり、ナトリウムイオンが筒状体 15 の固体電解質の隔壁となる部分を透過して負極室 19 に移動して溶融ナトリウム 14 を生成し、ナトリウム容器 13 内に戻る。

本実施例では、以上のような充放電反応時において、硫黄容器 30 からポンプ 120 によって第 1 供給管部 101 の入口から吸い上げられた溶融硫黄 16 又は硫化ナトリウムは供給管 100 を経由して、第 2 供給管部 102 の出口から正極室 18 に送られる。そして、正極室 18 内に充満した溶融硫黄 16 又は硫化ナトリウムは、回収管 110 の入口から回収管 110 を経由して、回収管 110 の出口から硫黄容器 30 に移動する。

放電時では、硫黄容器 30 から溶融硫黄 16 が正極室 18 に送られ、ナトリウムイオンとの反応に供される。一方、生成された硫化ナトリウムは硫黄容器 30 に移動する。充電時には、硫黄容器 30 から硫化ナトリウムが正極室 18 に送られ、分解して溶融硫黄 16 となる。一方、生成された溶融硫黄 16 は硫黄容器 30 に移動する。

制御装置 130 は、電池の充放電反応に応じて、ポンプの稼動状態を制御し、溶融硫黄 16 又は硫化ナトリウムが移動する量や速度を調節する。

以上のように本実施例では、大きな電池容量を確保しつつ大きな出力が得られ、電池性能を向上させることができる。

なお、実施例 3 で用いられる固体電解質からなる筒状体の形状は、上記したものに限られるものではなく、例えば、図 5 に示すような 3 個の正極室 28 を有する第 2 筒状体 25

10

20

30

40

50

を用いることもできる。なお、図5はこの第2筒状体25を用いたナトリウム硫黄電池の横断面図である。

第2筒状体25は、筒状体15と同様に、外周形状が円形の軸方向に延びる柱形状である。第2筒状体25は、金属製の筒状の保護缶11に収納され、第2筒状体25の外周面と保護缶11の内周面との間に付勢部材17が配置される。

第2筒状体25の内部には、図5に示すように、軸方向に平行する3個の正極室28が形成されている。正極室28は、断面円形状の軸方向に延びる孔状である。そして、3個の正極室28の壁面に沿いかつこの壁面より僅かな間隙を隔てて負極室29が周方向に等間隔で多数形成されている。負極室29は、軸方向に延びる細孔状である。

第2筒状体25をこのような形状とすることで、正極室28の数が増え、正極室28と負極室29とが間隙を隔てて接する面積はより広くなる。すなわち固体電解質の隔壁となる面積を広くとることができ、単位時間当たりより多くのナトリウムイオンが電解質を透過して反応することができ電池の出力が向上する。一方、第2筒状体25をこのような形状にしたことで、正極室28に収納される溶融硫黄16の量は減ることになる。しかし、本発明は、硫黄容器30内に多量の溶融硫黄16を収納しておくことができるため、ポンプ120を駆動させることにより供給管100を介してそれぞれの正極室28内に溶融硫黄16を連続的に供給することができるから、電池容量を低下させることなく、高出力の電池を実現することができる。

さらに、図6に示すような7個の正極室38を有する第3筒状体35を用いることができる。なお、図3はこの第3筒状体35を用いたナトリウム硫黄電池の横断面図である。

第3筒状体35は、筒状体15と同様に、外周形状が円形の軸方向に延びる柱形状である。第3筒状体35は、金属製の筒状の保護缶11に収納され、第3筒状体35の外周面と保護缶11の内周面との間に付勢部材17が配置される。

第3筒状体35の内部には、図6に示すように、軸方向に平行する7個の正極室38が形成されている。正極室38は、断面円形状の軸方向に延びる孔状である。そして、7個の正極室38の壁面に沿いかつこの壁面より僅かな間隙を隔てて負極室39が周方向に等間隔で多数形成されている。負極室39は、軸方向に延びる細孔状である。

第3筒状体35をこのような形状とすることで、正極室38に収納される溶融硫黄16の量はさらに減ることになるが、正極室38の数がさらに増えているため、固体電解質の隔壁となる面積を広くとることができる。従って、この場合には、本発明はより好適に用いられ、電池容量を低下させることなく、高出力の電池を実現することができる。

さらに、図7に示すような4個の正極室68を有する第4筒状体65を用いることができる。なお、図7はこの第4筒状体65を用いたナトリウム硫黄電池の横断面図である。

第4筒状体65は、図7に示すように、外周形状が四角形の軸方向に延びる柱形状である。第4筒状体65は、外周形状が四角形状である金属製の筒状の保護缶61に収納され、第4筒状体65の外周面と保護缶61の内周面との間に付勢部材67が配置される。

第4筒状体65の内部には、軸方向に平行する4個の正極室68が第4筒状体65と同じ形状位置で形成されている。正極室68は、断面四角形状の軸方向に延びる孔状である。そして、4個の正極室68の壁面に沿いかつこの壁面より僅かな間隙を隔てて負極室69が一定の間隔で連続的に形成されている。負極室69は、断面矩形形状の軸方向に延びる孔状である。

第4筒状体65をこのような形状とすることで、一定の空間に有効に正極室68及び負極室69を形成することができる。

従って、この場合にも、本発明はより好適に用いられ、電池容量を低下させることなく高出力の電池を実現することができる。

【実施例4】

【0031】

本発明の実施例4のナトリウム硫黄電池2の縦断面図を図8に示す。このナトリウム硫黄電池2は、金属製の有底円筒状の正極容器41と、正極容器41の内側に配設された有底円筒状でアルミナから作られる固体電解質管44と、固体電解質管44の内側に配設

10

20

30

40

50

された底部に小孔42が設けられた有底円筒状の負極容器43と、正極容器41の上端に配設された金属製の略有底円筒状のナトリウム容器57と、正極容器41の下端に一体的に配設された金属製の有底円筒状の硫黄容器31と、金属製の供給管200及び回収管210と、硫黄容器31の外側に配設され供給管200を介して熔融硫黄を供給するポンプ220と、ポンプ220に接続されポンプ220の駆動を制御する制御装置230と、を主な構成部分としている。

そして、正極容器41の内周面側と固体電解質管44の外周面側によって区画され、下記するように密閉空間として形成される正極室48内に熔融硫黄16が収納されている。負極容器43内には熔融ナトリウム14が収納され、さらに負極容器43の上部に位置するナトリウム容器57に熔融ナトリウム14が収納されている。また、硫黄容器31内には熔融硫黄16が一部収納されている。

10

供給管200は、硫黄容器31とポンプ220を繋ぐ第1供給管部201と、ポンプ220と正極室48を繋ぐ第2供給管部202とから構成される。第1供給管部201は、入口が硫黄容器31の下部に配設され、硫黄容器31の側面を貫通し、その貫通した部分で溶接されその先でポンプ220と連通される。第2供給管部202は、出口が正極室48の下部に配設され、正極容器42の底部を貫通し、その貫通した部分で溶接され、さらに、硫黄容器31の側面を貫通し、その貫通した部分で溶接されその先でポンプ220と連通される。

回収管210は、正極容器41の底部を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室48と硫黄容器31を連通し、入口が正極室48の上部に配設され、出口が硫黄容器31の上部に配設されている。正極容器41と固体電解質管44とは、第1絶縁リング46及び正極金具50を介して結合されている。これにより、正極室48は密閉空間となる。また第1絶縁リング46の上端面には負極金具51が接合され、この負極金具51に負極蓋52が溶接固定されている。さらに負極蓋52の上端面にはナトリウム容器57が接合され、ナトリウム容器57の底部から負極蓋52及び負極容器43の上端面を貫通してその貫通した部分で溶接される金属製の連通管60が設けられている。金属製の連通管60はナトリウム容器57と負極容器43を連通し、内部を熔融ナトリウム14が移動する。ナトリウム容器57と正極容器41とは、第2絶縁リング47を介して結合されている。

20

正極容器41の上部外周側面とナトリウム容器57の上面には、それぞれ正極端子53と負極端子54が設けられている。また、負極容器43の外側で、固体電解質管44の内側に、有底筒状の安全管56が備えられている。

30

このナトリウム硫黄電池2は、放電時には、負極容器43内の熔融ナトリウム14が小孔42を通じて安全管56内に供給され、供給された熔融ナトリウム14により安全管56が満たされ、さらに固体電解質管44と安全管56との間に形成される負極室49内に供給される。そして負極室49内の熔融ナトリウム14がナトリウムイオンとなり、固体電解質管44を透過して正極室48内に移動し、熔融硫黄16と接触反応して放電し、硫化ナトリウムを生成する。そして、負極室49内の反応に供され減少した分の熔融ナトリウム14は、金属製の連通管60を通じてナトリウム容器57から補充され、さらに反応に供される。充電時には、正極室48内の硫化ナトリウムが分解してナトリウムイオンと熔融硫黄16になり、ナトリウムイオンが固体電解質管44を透過して負極室49内に移動して熔融ナトリウム14を生成し、負極容器43及びナトリウム容器57に戻される。

40

本実施例では、以上のような充放電反応時において、硫黄容器31からポンプ220によって第1供給管部201の入口から吸い上げられた熔融硫黄16又は硫化ナトリウムは供給管200を經由して、第2供給管部202の出口から正極室48に送られる。そして、正極室48内に充満した熔融硫黄16又は硫化ナトリウムは、回収管210の入口から回収管210を經由して、回収管210の出口から硫黄容器31に移動する。

また、制御装置230は、電池の充放電反応に応じて、ポンプの稼動状態を制御し、熔融硫黄16又は硫化ナトリウムが移動する量や速度を調節する。従って、本実施例では、大きな電池容量を確保しつつ大きな出力が得られ、電池性能を向上させることができる。

【実施例5】

50

【 0 0 3 2 】

本発明の実施例 5 のナトリウム硫黄電池 3 の縦断面図を図 9 に、ナトリウム硫黄電池 3 の要部側面断面図を図 10 に示す。

このナトリウム硫黄電池 3 は、金属製の箱状の保護缶 7 1 と、保護缶 7 1 の空間内に保持された アルミナから作られる板状体 7 5 と、保護缶 7 1 と分離独立して設けられたナトリウム容器 7 3 と、ナトリウム容器 7 3 と保護缶 7 1 とを連通する金属製の連通管 7 4 と、保護缶 7 1 と分離独立して設けられた硫黄容器 3 2 と、硫黄容器 3 2 と保護缶 7 1 とを連通する金属製の供給管 3 0 0 及び回収管 3 1 0 と、硫黄容器 3 2 の外側に配設され供給管 3 0 0 を介して熔融硫黄 1 6 を供給するポンプ 3 2 0 と、ポンプ 3 2 0 に接続されポンプ 3 2 0 の駆動を制御する制御装置 3 3 0 と、を主な構成部分としている。

10

そして、保護缶 7 1 の内周面側と板状体 7 5 の外周面側により形成される内部空間が正極室 7 8 となる。この板状体 7 5 は、板状の上端面の厚さ方向の中央から下方に複数の独立した細孔状の負極室 7 9 が間隔を隔て形成されている。正極室 7 8 は、下記するように密閉空間として形成され室内には熔融硫黄 1 6 が収納される。また、ナトリウム容器 7 3 内には熔融ナトリウム 1 4 が収納され、硫黄容器 3 2 内には熔融硫黄 1 6 が一部収納されている。

供給管 3 0 0 は、硫黄容器 3 2 とポンプ 3 2 0 を繋ぐ第 1 供給管部 3 0 1 と、ポンプ 3 2 0 と正極室を繋ぐ第 2 供給管部 3 0 2 とから構成される。第 1 供給管部 3 0 1 は、入口が硫黄容器 3 2 の下部に配設され、硫黄容器 3 2 の側面を貫通し、その貫通した部分で溶接されその先でポンプ 3 2 0 と連通される。第 2 供給管部 3 0 2 は、出口が正極室 7 8 の下部に配設され、保護缶 7 1 の底部を貫通し、その貫通した部分で溶接され、さらに、保護缶 7 1 の側面を貫通し、その貫通した部分で溶接されその先でポンプ 3 2 0 と連通される。

20

回収管 3 1 0 は、保護缶 7 1 の底部を貫通し、その貫通した部分で溶接され正極室 7 8 と硫黄容器 3 2 を連通し、入口が正極室 7 8 の上部に配設され、出口が硫黄容器 3 2 の上部に配設されている。

板状体 7 5 の上端面には、アルミナで形成される上蓋 3 5 1 がガラス接着材等で一体的に接合固定され、細孔状の負極室 7 9 を結ぶ通路 7 2 が形成されている。上蓋 3 5 1 の上部には、分離してナトリウム容器 7 3 が配置される。金属製の連通管 7 4 は、ナトリウム容器 7 3 の下端面と上蓋 3 5 1 の上端面をそれぞれ貫通し、その貫通した部分で溶接されている。ナトリウム容器 7 3 には熔融ナトリウム 1 4 が保持され、熔融ナトリウム 1 4 は、連通管 7 4、通路 7 2 を通り、全ての負極室 7 9 に流入し、負極室 7 9 を満たすことになる。

30

板状体 7 5 の外周に形成された正極室 7 8 には硫黄 1 6 が含浸された炭素繊維集積体からなる集電体 8 0 が挿着される。

保護缶 7 1 の上端は、板状体 7 5 の上端と接合され、これにより正極室 7 8 は密閉空間となる。

なお、ナトリウム容器 7 3 の上端面には負極端子 8 1 が接合され、さらに保護缶 7 1 の上部外周側面には正極端子 8 2 が接合されている。

このナトリウム硫黄電池 3 は、放電時に負極室 7 8 内の熔融ナトリウム 1 4 がナトリウムイオンとなり板状体 7 5 の固体電解質の隔壁となる部分を透過して正極室 7 8 に移動し、熔融硫黄 1 6 と接触反応して放電し、硫化ナトリウムを生成する。放電により負極室 7 9 から正極室 7 8 に移動した同じ量の熔融ナトリウム 1 4 はナトリウム容器 7 3 に収納されている熔融ナトリウム 1 4 から補充される。

40

充電時には、正極室 7 8 内の硫化ナトリウムが分解してナトリウムイオンと熔融硫黄 1 6 になり、ナトリウムイオンが板状体 7 5 の固体電解質の隔壁となる部分を透過して負極室 7 9 に移動して熔融ナトリウム 1 4 を生成し、ナトリウム容器 7 3 内に戻る。

本実施例では、以上のような充放電反応時において、硫黄容器 3 2 からポンプ 3 2 0 によって第 1 供給管部 3 0 1 の入口から吸い上げられた熔融硫黄 1 6 又は硫化ナトリウムは供給管 3 0 0 を経由して、第 2 供給管部 3 0 2 の出口から正極室 7 8 に送られる。そして

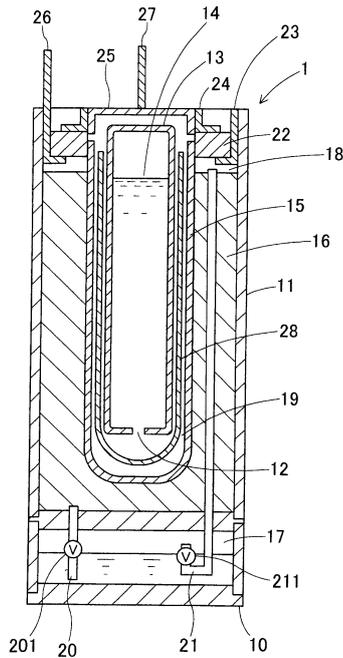
50

、正極室 7 8 内に充満した溶融硫黄 1 6 又は硫化ナトリウムは、回収管 3 1 0 の入口から回収管 3 1 0 を経由して、回収管 3 1 0 の出口から硫黄容器 3 2 に移動する。

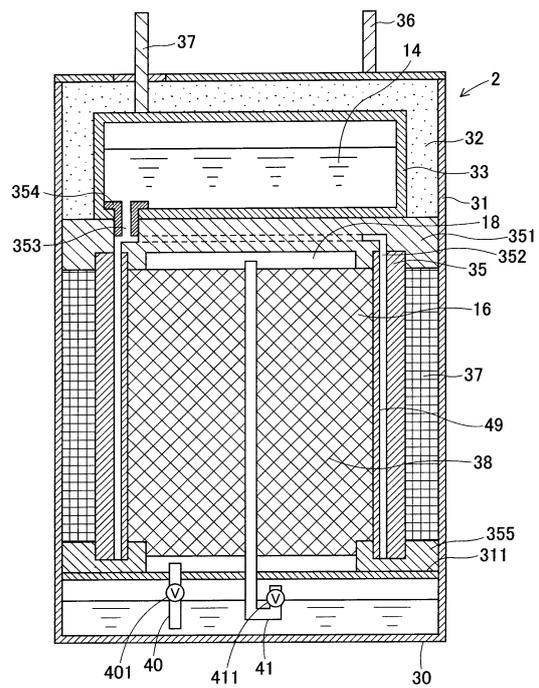
また、制御装置 3 3 0 は、電池の充放電反応に応じて、ポンプの稼動状態を制御し、溶融硫黄 1 6 又は硫化ナトリウムが移動する量や速度を調節する。

また、本実施例のナトリウム硫黄電池 3 では、電池反応に供される溶融ナトリウム 1 4 及び溶融硫黄 1 6 の大部分は、それぞれナトリウム容器 7 3 及び硫黄容器 3 2 に収納され、実際に電池反応が行われる保護缶 7 1 の内部では、その都度、反応に供される溶融ナトリウム 1 4 と溶融硫黄 1 6 しか収納されていない。すなわち、活物質を収納するスペースと活物質が反応するスペースを分離独立して設けている。このように機能分化をすることによって、安全性の高いナトリウム硫黄電池を実現することができかつ、大きな電池容量を確保しつつ大きな出力が得られ、電池性能を向上させることができる。

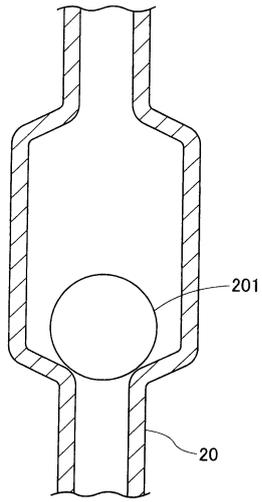
【図 1】



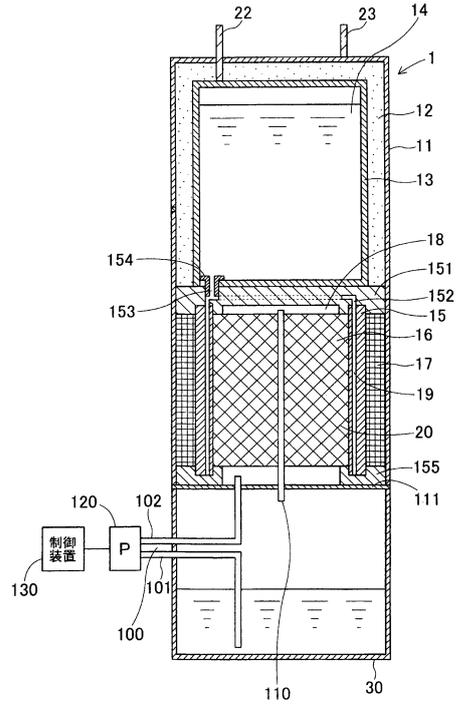
【図 2】



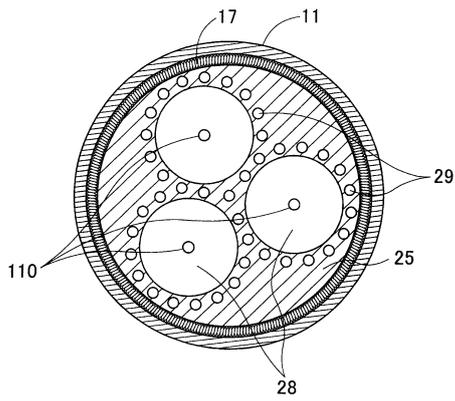
【図3】



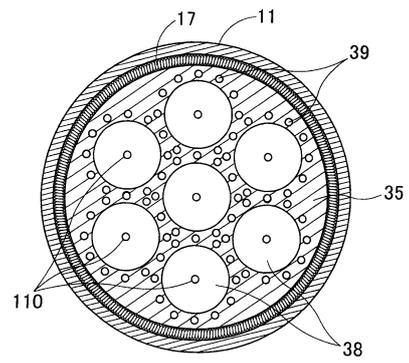
【図4】



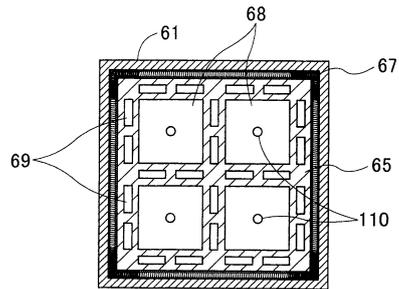
【図5】



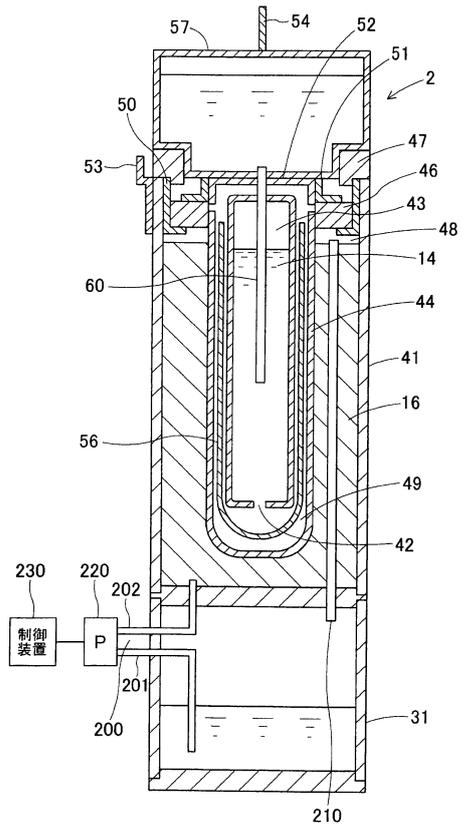
【図6】



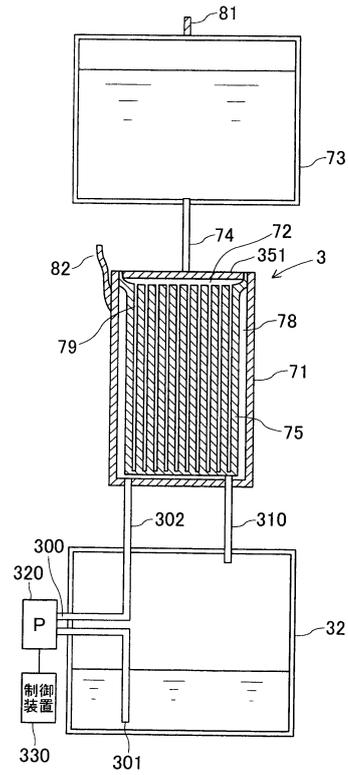
【図7】



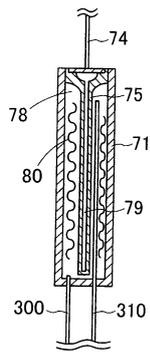
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-118598(JP,A)
特開昭58-137974(JP,A)
特開2000-251930(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/39