(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월04일
(11) 등록번호 10-2028847
(24) 등록일자 2019년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/39 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/3909 (2013.01)
H01M 2300/0074 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7009400
(22) 출원일자(국제) 2016년10월03일
심사청구일자 2018년04월03일
(85) 번역문제출일자 2018년04월03일
(65) 공개번호 10-2018-0048999
(43) 공개일자 2018년05월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/079300
(87) 국제공개번호 WO 2017/061378
국제공개일자 2017년04월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-198381 2015년10월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US03915741 A*
JP50154733 A
JP53021092 B
JP5869477 B2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유겐가이샤 쥬세이기켄
일본 아이치켄 닛신시 미나미가오카 3쵸메 13반치 8
(72) 발명자
오카와 히로시
일본 아이치켄 닛신시 미나미가오카 3쵸메 13반치 8
(74) 대리인
특허법인코리아나

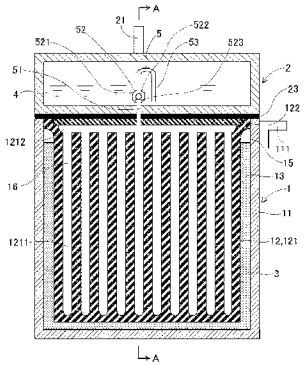
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 **나트륨-황 전지**

(57) 요 약

나트륨이 한 번에 유출되는 경우는 없고, 또한, 잘 손상되지 않는, 안전한 나트륨-황 전지를 제공하는 것을 과제로 한다. 이 나트륨-황 전지는, 고체 전해질로 형성된 격벽 (12) 과, 격벽 (12) 의 일방의 측에 형성된 양극실 (15) 과, 격벽 (12) 의 타방의 측에 형성된 음극실 (16) 과, 양극실 (15) 에 수납된 황과 음극실 (16) 에 수납된 일부의 나트륨과, 나머지 대부분의 나트륨을 수납하는 나트륨 용기 (2) 와, 음극실 (16) 과 나트륨 용기 (2) 를 연통하는 연통로 (5) 를 갖고, 연통로 (5) 는 나트륨 용기 (2) 내로 연장되어 나트륨 용기 (2) 내로 개구되는 세공부 (53) 를 갖는다. 또, 연통로 (5) 는 이 연통로를 닫는 폐지부 (52) 를 갖는다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

고체 전해질인 β 알루미나로 형성된 격벽과, 그 격벽의 일방의 측에 형성된 양극실과, 그 격벽의 타방의 측에 형성된 음극실과, 그 양극실에 수납된 황과, 그 음극실에 수납된 일부의 나트륨과, 나머지 대부분의 나트륨을 수납하는 나트륨 용기와, 그 음극실과 그 나트륨 용기를 연통하는 세공부로 이루어지는 연통로를 갖는 나트륨-황 전지로서,

상기 연통로는 상기 음극실과 상기 나트륨 용기를 연통하는 음극실-나트륨 용기 연결 부분과 세관으로 형성되고 상기 나트륨 용기 내에서 연신되어 상기 나트륨 용기 내의 하방으로 개구되는 나트륨 용기 내 부분으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나트륨-황 전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 나트륨 용기 내 부분은 상기 나트륨 용기 내의 바닥에서 상방으로 연신되어 하강하는 역 U 자 형상인 나트륨-황 전지.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 나트륨 용기 내 부분은 상기 나트륨 용기 내 상부에서 하방으로 연신되는 나트륨-황 전지.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 격벽은 판상체이고, 그 판상체의 내부에 상기 음극실이 형성되어 있고, 그 판상체의 외주측에 상기 양극실이 형성되고, 상기 격벽을 수납함과 함께 상기 양극실을 구획하는 황 용기를 구비하는 나트륨-황 전지.

청구항 11

고체 전해질인 β 알루미나로 형성된 격벽과, 그 격벽의 일방의 측에 형성된 양극실과, 그 격벽의 타방의 측에 형성된 음극실과, 그 양극실에 수납된 황과, 그 음극실에 수납된 일부의 나트륨과, 나머지 대부분의 나트륨을 수납하는 나트륨 용기와, 그 음극실과 그 나트륨 용기를 연통하는 세공부로 이루어지는 연통로를 갖는 나트륨-황 전지로서,

상기 격벽은 상단 개구에서 하단이 닫힌 관상체이고, 상기 나트륨 용기는 적어도 하방 부분이 그 관상체의 내측에 위치하고, 그 관상체의 내주면과 그 나트륨 용기의 하방의 외주면 사이에 상기 음극실이 형성되고, 상기 격벽을 수납하고 상기 양극실을 구획하는 황 용기를 구비하고, 또한,

상기 연통로의 일단은 상기 음극실의 상방으로 개구되고, 상기 연통로의 타단은 상기 나트륨 용기 내의 하방으로 개구되어 있는 나트륨-황 전지.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 연통로는 세관으로 구성되어 있는 나트륨-황 전지.

청구항 13

고체 전해질인 β 알루미나로 형성된 격벽과, 그 격벽의 일방의 측에 형성된 양극실과, 그 격벽의 타방의 측에 형성된 음극실과, 그 양극실에 수납된 황과, 그 음극실에 수납된 일부의 나트륨과, 나머지 대부분의 나트륨을 수납하는 나트륨 용기와, 그 음극실과 그 나트륨 용기를 연통하는 세공부로 이루어지는 연통로를 갖는 나트륨-황 전지로서,

상기 연통로는, 세협부 및 나트륨보다 밀도가 높고 황 및 황화나트륨보다 밀도가 낮은 그 격벽이 파손되고 파손된 부분으로부터 그 연통로에 침입하는 황 또는 황화나트륨에 의해 부상하여 그 세협부를 닫는 플로트를 구비하는 폐지 수단을 갖는 것을 특징으로 하는 나트륨-황 전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 세공부는 세관으로 형성되어 있는 나트륨-황 전지.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 격벽은 관상체이고, 그 관상체의 내부에 상기 음극실이 형성되어 있고, 그 관상체의 외주측에 상기 양극실이 형성되고, 상기 양극실을 구획하는 황 용기를 구비하는 나트륨-황 전지.

청구항 16

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 격벽은 상단 개구에서 하단이 닫힌 관상체이고, 상기 나트륨 용기는 적어도 하방 부분이 그 관상체의 내측에 위치하고, 그 관상체의 내주면과 그 나트륨 용기의 하방의 외주면 사이에 상기 음극실이 형성되고, 상기 격벽을 수납하여 상기 양극실을 구획하는 황 용기를 구비하고, 상기 연통로는 상기 음극실의 상방으로 일단이 개구되고, 상기 연통로의 타단은 상기 나트륨 용기의 하방으로 개구되어 있는 나트륨-황 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나트륨-황 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 대용량의 이차 전지로서, 나트륨-황 전지가 알려져 있다. 나트륨-황 전지는, 용융 황을 양극 활물질로 하고, 용융 나트륨을 음극 활물질로 하고, 나트륨 이온 Na^+ 를 투과하는 고체 전해질인 β 알루미나를 용융 황

과 용융 나트륨을 격리하는 격벽으로 하고 있다. 또, 양극 활물질인 용융 황은 양극실에 수납되어 있고, 음극 활물질인 용융 나트륨은 음극실에 수납되어 있다. 양극실 및 음극실은, 각각 나트륨-황 전지의 양극 단자 및 음극 단자에 도통되어 있다.

[0003] 전지의 방전시에는, 음극실의 나트륨 Na 가 전자와 나트륨 이온 Na^+ 로 나뉘어지고, 전자는 음극 단자로부터 외부로 흐르고, 나트륨 이온 Na^+ 는 격벽을 투과하여 양극실로 이동한다. 양극실에서는, 양극 단자로부터 전자가 공여되고, 공여된 전자와 나트륨 이온 Na^+ 와 용융 황 S 가 화학 반응하여, 다황화나트륨 Na_2S_x 가 생성된다. 충전시에는 이들 방전시의 반응과 반대 반응이 일어난다. 충전시에는 다황화나트륨 Na_2S_x 로부터 나트륨 Na 및 황 S 가 생성되고, 그 과정에서 나트륨 이온 Na^+ 는 격벽을 투과하여 양극실에서 음극실로 이동한다. 즉, 나트륨 이온 Na^+ 는 격벽을 투과하여, 방전시에 음극실에서 양극실로 이동하고, 충전시에 양극실에서 음극실로 이동한다. 나트륨-황 전지의 활물질의 용융 황 및 용융 나트륨은 모두 용융 상태, 요컨대 액체일 필요가 있고, 나트륨-황 전지는 290 ~ 350 도의 고온에서 작동한다.

[0004] 어떠한 원인에 의해 나트륨-황 전지가 파괴되면, 다량의 용융 나트륨과 다량의 용융 황이 접촉하고 반응하여 다량의 반응열이 발생한다. 이러한 문제에 대해, 특허문헌 1 에는, 다량의 용융 나트륨의 유출을 방지할 수 있는 나트륨-황 전지가 기재되어 있다. 이 나트륨-황 전지는, 음극실과는 별도로, 대부분의 나트륨을 수납하여 잘 파단되지 않는 금속제의 나트륨 용기를 형성하고, 또한, 나트륨 용기와 음극실은 나트륨 통로로서 기능하는 길고 가는 연통관으로 연결되어 있다.

[0005] 충방전 반응의 과정에서, 나트륨 이온 Na^+ 가 격벽을 통하여 양극실에서 음극실로, 또 음극실에서 양극실로 이동한다. 음극실과 나트륨 용기는 연통되어 있기 때문에, 음극실 중의 나트륨량의 증가 및 감소는 나트륨 용기 내의 나트륨의 감소 및 증가가 된다. 즉, 음극실은 항상 나트륨으로 채워지도록, 나트륨 용기로부터 음극실로 나트륨이 이동한다. 음극실에는 소량의 나트륨이 수납되어 있다. 요컨대, 대부분의 나트륨은 잘 파단되지 않는 유연한 금속으로 형성된 나트륨 용기에 수납되어 있다. 또한, 나트륨 용기와 음극실은 길고 가는 연통관으로 연결되어 있다.

[0006] 이 때문에, 음극실을 구획하는 격벽이 파괴되어도, 음극실로부터 유출되는 용융 나트륨은 소량이어도 된다. 그리고, 대부분의 용융 나트륨은 잘 파단되지 않는 금속제의 나트륨 용기에 수납되고, 또한, 길고 가는 연통관에 의해 외부로의 유출이 제한되어, 외부로 잘 유출되지 않는다. 이 때문에 대부분의 용융 나트륨은 용융 황과 접촉하지 않고 용융 황과 반응하지 않는다. 이 때문에, 격벽이 파괴되어도 다량의 반응열이 발생하기 어렵고, 화재에 이를 가능성은 낮다. 파괴에 의해 기능을 정지한 나트륨-황 전지는, 온도 저하에 의해 액체의 용융 나트륨 및 액체의 다황화나트륨은 모두 안정적인 고체가 되어, 나트륨과 황의 반응 가능성은 확실하게 없어진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소50-38030호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 나트륨-황 전지가 손상된 경우에 가일층의 안전성이 요구되고 있다. 또, 특허문헌 1 의 나트륨-황 전지는, 고체 전해질로 이루어지는 격벽과 용융 황을 수납하는 정극 용기와 나트륨 용기가 긴 연통관으로 연결되어 있다. 전지를 컴팩트하게 하기 위해, 정극 용기와 나트륨 용기를 근접시키거나 정극실 내에 나트륨 용기를 형성하는 경우, 긴 연통관의 배치가 문제가 된다. 또, 긴 연통관이 정극 용기 및 나트륨 용기 밖에 있으면, 나트륨-황 전지의 장착시에 긴 연통관이 손상되는 것도 생각할 수 있다.

[0009] 본 발명은 상기한 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 나트륨이 한 번에 유출되는 경우는 없고, 또한, 잘 손상되

지 않는, 안전한 나트륨-황 전지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 나트륨-황 전지는, 고체 전해질인 β 알루미나로 형성된 격벽과, 그 격벽의 일방의 측에 형성된 양극실과, 그 격벽의 타방의 측에 형성된 음극실과, 그 양극실에 수납된 황과, 그 음극실에 수납된 일부의 나트륨과, 나머지 대부분의 나트륨을 수납하는 나트륨 용기와, 그 음극실과 그 나트륨 용기를 연통하는 세공부로 이루어지는 연통로를 갖는 나트륨-황 전지로서,

[0011] 상기 연통로는, 상기 음극실과 상기 나트륨 용기를 연통하는 음극실-나트륨 용기 연결 부분과 세관으로 형성되고 상기 나트륨 용기 내에서 연신되어 상기 나트륨 용기 내의 하방으로 개구되는 나트륨 용기 내 부분으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또, 본 발명의 나트륨-황 전지는, 고체 전해질인 β 알루미나로 형성된 격벽과, 그 격벽의 일방의 측에 형성된 양극실과, 그 격벽의 타방의 측에 형성된 음극실과, 그 양극실에 수납된 황과, 그 음극실에 수납된 일부의 나트륨과, 나머지 대부분의 나트륨을 수납하는 나트륨 용기와, 그 음극실과 그 나트륨 용기를 연통하는 세공부로 이루어지는 연통로를 갖는 나트륨-황 전지로서,

[0013] 상기 연통로는, 세협부 및 나트륨보다 밀도가 높고 황 및 황화나트륨보다 밀도가 낮은 그 격벽이 파손되고 파손된 부분으로부터 그 연통로에 침입하는 황 또는 황화나트륨에 의해 부상되어 그 세협부를 닫는 플로트를 구비하는 폐지 수단을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0014] 연통로가, 나트륨 용기 내로 연장되어 나트륨 용기 내로 개구되는 세공부를 갖는 것이 되면, 긴 연통관의 배치 문제가 없어짐과 함께 긴 연통관이 정극 용기 및 나트륨 용기 밖에 있는 것에 의한 연통관의 손상도 작게 할 수 있다.

[0015] 또, 연통로에 플로트실과 세협부와 플로트로 이루어지는 폐지 수단을 형성함으로써, 격벽이 파손됨으로써 발생할 것인, 용융 황이 연통로를 지나 나트륨 용기 내로 유입되는 것을 확실하게 저지할 수 있다. 이 때문에, 다량의 용융 황과 다량의 용융 나트륨의 접촉을 보다 확실하게 저지할 수 있어 안전성이 높아진다. 연통로가, 나트륨 용기 내로 연장되어 나트륨 용기 내로 개구되는 세공부를 갖는 것이고, 또한, 연통로를 닫는 폐지 수단을 형성하는 경우에는, 긴 연통관의 배치 문제가 없어짐과 함께 긴 연통관이 정극 용기 및 나트륨 용기 밖에 있는 것에 의한 연통관의 손상도 작게 할 수 있어 더욱 안전성이 높아진다.

연통로가 되는 세공부는 세관으로 구성할 수 있다. 또한, 격벽은 판상체이고, 그 판상체의 내부에 음극실이 형성되어 있고, 그 판상체의 외주측에 상기 음극실이 형성되고, 또한 격벽을 수납함과 함께 음극실을 구획하는 황 용기를 구비하고, 그 황 용기의 양극실에 황이 수납되어 있는 것으로 할 수 있다.

또, 격벽은 상단 개구에서 하단이 닫힌 관상체로 하고, 나트륨 용기는 적어도 하방 부분이 그 관상체의 내측에 위치하고, 그 관상체의 내주면과 나트륨 용기의 하방의 외주면 사이에 음극실이 형성되고, 격벽을 수납하여 양극실을 구획하는 황 용기를 구비하고, 그 황 용기의 양극실에 황이 수납되고, 연통로의 일단은 음극실의 상방으로 개구되고, 연통로의 타단은 나트륨 용기의 하방으로 개구되는 것으로 할 수 있다.

또한, 연통로는 나트륨 용기를 관통하여 음극실의 상방으로 개구됨과 함께 그 개구로부터 나트륨 용기의 내부를 하강하여 나트륨 용기의 하방으로 개구되는 세관으로 형성되어 있는 것으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 나트륨-황 전지는 음극실과 나트륨 용기를 연통하는 연통로의 개량에 관한 것으로, 전지를 구성하는, 격벽, 용기 등의 다른 구성 부품은 종래의 것을 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 나트륨-황 전지에 의하면, 긴 연통관의 배치 문제가 없어짐과 함께 긴 연통관이 정극 용기 및 나트륨 용기 밖에 있는 것에 의한 연통관의 손상도 작게 할 수 있어 더욱 안전성이 높아진다.

[0018] 또, 연통로를 닫는 폐지 수단을 형성함으로써, 격벽이 파손됨으로써 발생할 것인, 용융 황이 연통로를 지나 나트륨 용기 내로 유입되는 것을 확실하게 저지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 실시형태 1 에 관련된 나트륨-황 전지 (1) 의 종단면도이다.

도 2 는 실시형태 1 에 관련된 나트륨-황 전지 (1) 의 측면 단면도이다.

도 3 은 실시형태 2 에 관련된 나트륨-황 전지 (1) 의 종단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] [실시형태 1]

[0021] 본 실시형태의 나트륨-황 전지의 종단면도를 도 1 에, 측면 단면도를 도 2 에 나타낸다. 도 1 의 A-A 단면도가 도 2 이고, 도 2 의 B-B 단면도가 도 1 이 된다. 도 1 및 도 2 에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태의 나트륨-황 전지는, 전지 본체부 (1) 와 나트륨 용기 (2) 를 주된 구성 부품으로 한다.

[0022] 전지 본체부 (1) 는, 금속제의 케이스 (본 발명의 황 용기에 상당한다) (11) 와 격벽 (12) 을 갖는다. 케이스 (11) 는 상단이 개구되는 직방체이고, 넓은 평방 형상의 표면과 이면, 세로로 긴 장방 형상의 한 쌍의 측면 및 장방 형상의 바닥면을 갖는다. 일방의 측면의 상부에는 정극 단자 (111) 를 갖는다.

[0023] 격벽 (12) 은 β 알루미나제의 격벽 본체 (121) 와 α 알루미나제의 덮개 (122) 로 이루어진다. 격벽 본체 (121) 는, 얇은 판상의 하방부와 플랜지상의 상방부로 이루어지고, 하방부에는 횡방향 전체에 등간격으로 위치하는 상단 개구에서 바닥을 갖는 세공 (1211) 이 형성되어 있다. 모든 세공 (1211) 은 플랜지 상의 상방부에 위치하는 횡방향으로 연장되는 큰 개구부로 개구되고, 그 개구부의 상부분에 덮개 (122) 가 일체적으로 접합되고, 개구부의 나머지 공간이 세공 (211) 을 연결하는 통로 공간 (1212) 으로 되어 있다. 또한, 이 세공 (1211) 과 통로 공간 (1212) 이 본 발명의 음극실 (16) 이 된다.

[0024] 격벽 (12) 은 케이스 (11) 에 수납되어 있다. 카본 섬유로 이루어지는 두꺼운 판상의 펠트로 이루어지는 집전체 (13) 도 격벽의 표면측과 이면측에 위치하도록 함께 케이스 (11) 에 수납되어 있다. 이들 집전체 (13) 에 양극 활물질이 되는 황 (3) 이 함침 유지되어 있다. 이 상태에서 격벽 (2) 의 플랜지상의 상방부의 측주면과 케이스 (11) 의 상방의 내주면이 끼워 맞춤되고 그 상태에서 기밀적으로 접합되어 있다. 케이스 (11) 의 내측의 면과 격벽 (2) 의 외측의 면으로 구획되고, 집전체 (13) 및 황 (3) 을 유지하는 공간이 본 발명의 양극실 (15) 이 된다.

[0025] 나트륨 용기 (2) 는 스테인리스 스틸이나 알루미늄 합금제로 직방체로 형성되고, 그 상면에 음극 단자 (21) 가 형성되어 있다. 이 나트륨 용기 (2) 는 전지 본체부 (1) 의 상측에 전기 절연체 (23) 를 개재시켜 유지되어 있다. 이 나트륨 용기 (2) 에는 음극 활물질을 구성하는 나트륨 (4) 이 유지되어 있다.

[0026] 나트륨 용기 (2) 의 내부 공간과 전지 본체부 (1) 의 격벽 (12) 의 통로 공간 (1212) 으로 양단이 개구되는 세관 (細管) 상의 연통로 (5) 가 형성되어 있다. 이 연통로 (5) 는 나트륨 용기 (2) 의 바닥벽, 전기 절연체 (23) 및 격벽 (12) 의 덮개 (122) 를 관통하는 하방 세관 (51) 과 폐지 수단 (52) 과 상방 세관 (53) 으로 이루어진다. 하방 세관 (51) 및 상방 세관 (53) 은 모두 가는 스테인리스 스틸관으로 그것들의 축공이 나트륨이 흐르는 통로가 된다.

[0027] 폐지 수단 (52) 은 내부에 구상의 공간 (플로트실) 을 갖는 금속제의 쉘부 (521) 와 내부 공간에 들어가 있는 중공구상의 밸브 (522) 를 갖는다. 쉘부 (521) 의 하방에, 하방 세관 (51) 의 개구가 쉘부 (521) 의 내부 공간으로 개구되는 상태로 접합되고, 쉘부 (521) 의 상방에, 상방 세관 (53) 의 개구 (세협부) 가 쉘부 (521) 의 내부 공간으로 개구되는 상태로 접합되어 있다. 또, 밸브 (522) 는 쉘부 (521) 의 내면에 형성된 시트 (533) 위에 올라간 위치, 즉 쉘부 (521) 의 내부 공간의 중앙부에 위치하고, 밸브 (522) 는 하방 세관 (51) 및 상방 세관 (53) 의 양 개구로부터 떨어진 위치에 머무는 상태로 되어 있다. 이 밸브 (522) 는 그 내부 공간에 의해 밀도가 1.5 정도로 형성되어 있다. 이 때문에 용융 나트륨의 밀도 1 정도보다 높고, 용융 황 및 용융 황화 나트륨의 밀도 2 정도보다 낮아져 있다.

[0028] 상방 세관 (53) 은 비교적 긴 세관으로, 그 일단 (一端) 은 나트륨 용기 (2) 의 내부 공간의 바닥의 부분에 개구되도록 역 U 자상으로 구부러져 있다. 상방 세관 (53) 의 쉘부 (521) 에 결합되어 있는 부분이 본 발명의 세협부를 구성한다.

[0029] 이 폐지 수단 (52) 은 상기한 구성으로 이루어지고, 연통로 (5) 내를 용융 나트륨이 흐르는 경우에는 폐지 수단 (52) 의 밸브 (522) 는 시트 (523) 에 착좌된 상태에 머무르고, 폐지 수단 (52) 의 내부 공간으로 개구되는 하방 세관 (51) 및 상방 세관 (53) 의 양 개구가 열린 상태가 되어 있어, 용융 나트륨은 폐지 수단 (52) 내를 흐른다.

[0030] 연통로 (5) 는 나트륨 용기 (2) 와 격벽 (12) 내의 음극실 (16) 을 공간으로 연결하여, 양자 사이의 용융 나트륨의 통로가 되는 것이다. 연통로 (5) 는 이 용융 나트륨의 통로로서의 기능 이외에, 격벽 (12) 이 파괴되었을 때에 발생할 것인, 양극실 (15) 내의 용융 황 (3) 이 연통로 (5) 를 지나 나트륨 용기 (2) 내로 흘러 들어가는 속도를 약하게 하는 기능을 갖는다.

[0031] 용융 나트륨이 조금씩 나트륨 용기 (2) 내로 흘러 들어가는 경우, 나트륨 용기 (2) 내에서의 용융 나트륨과 용융 황의 반응도 약간으로 큰 반응이 되지는 않고, 발생하는 반응열도 적어 용융 나트륨의 온도를 조금 높이는 정도가 된다. 그리고, 용융 황의 유입에 의해 나트륨 용기 (2) 내의 공간이 감소하여, 나트륨 용기 (2) 내의 압력이 높아진다. 나트륨 용기 (2) 내의 압력의 증가는 나트륨 용기 (2) 내의 온도가 높아지는 것에 의해서도 초래된다. 이와 같이 하여, 조금씩 나트륨 용기 (2) 내의 압력이 높아져, 대기압까지 높아지면 연통로 (5) 의 양단 개구 부근의 압력이 동일해져, 용융 황이 연통로 (5) 내를 지나 나트륨 용기 (2) 내로 흘러 들어가는 경우가 없어진다. 이로써 나트륨 용기 (2) 내의 발열의 고조도 없어져 나트륨 용기 (2) 내는 안정되고, 나트륨 용기 (2) 내의 용융 나트륨은 용융 황과 접촉하지 않고 나트륨 용기 (2) 내에 유지된다.

[0032] 한편, 전지 본체부 (1) 내에서는, 격벽 (12) 이 파괴되고 격벽 (12) 의 세공 (1211) 과 통로 공간 (1212) 으로 구성되는 음극실 (16) 내와 격벽 (12) 의 외측의 양극실 (15) 내의 용융 황이 직접 접촉한다. 그러나, 음극실 (16) 의 공간은 세공 (1211) 과 통로 공간 (1212) 으로 형성되어 있을 뿐으로, 매우 좁다. 이 때문에 음극실 (16) 내에 유지되어 있는 용융 나트륨의 양도 적다. 따라서, 음극실 (16) 내의 모든 용융 나트륨이 용융 황과 반응해도 그 발열량은 많지 않다. 많지 않은 발열량이 양이 많은 모든 용융 황 및 격벽 (12) 의 온도를 높여도, 그다지 높아지지는 않는다. 따라서, 전지 본체부 (1) 도 약간 가열될 뿐으로, 발화나 폭발은 일어나지 않는다. 격벽 (12) 의 파괴에 의해, 전지로서의 기능이 없어지고, 300 ℃ 를 초과하는 온도를 갖는 본 실시형태의 나트륨-황 전지도 외부에 열을 빼앗겨 온도가 저하되고, 전지의 온도가 100 ℃ 보다 낮아지면, 용융 황도 용융 나트륨도 고화되어, 매우 안정적인 전지 기능을 갖지 않는 물체가 된다.

[0033] 연통로 (5) 내의 폐지 수단 (52) 은, 연통로 (5) 의 상기한 안전 기능을 보다 높이는 것이다. 즉, 격벽 (12) 이 파괴되어, 양극실 (15) 내의 용융 나트륨이 연통로 (5) 를 지나 나트륨 용기 (2) 내로 유입될 때, 폐지 수단 (52) 에 의해 용융 나트륨을 멈추고, 나트륨 용기 (2) 내로의 유입을 저지하는 것이다. 용융 황이 연통로 (5) 의 하방 세관 (52) 을 지나 폐지 수단 (52) 의 쉘부 (521) 로 흘러 들어가면, 밀도가 2.0 정도로 높은 용융 황에 의해 밀도가 1.5 정도로 낮은 쉘부 (521) 내의 중공 구상의 밸브 (522) 를 부상시켜 들어 올린다. 그리고 용융 황은 밸브 (522) 를 쉘부 (521) 로 개구되는 상방 세관 (53) 의 개구로 눌러 막는다. 이로써 상방 세관 (53) 의 개구를 닫고, 용융 황이 상방 세관 (53) 을 지나 나트륨 용기 (2) 내로 흘러 들어가는 것을 저지한다. 이 때문에, 나트륨 용기 (2) 내에 유지되어 있는 다량의 용융 나트륨은 양극실 (15) 내의 용융 황과 차단되어, 양자는 접촉하여 반응하는 경우는 없다.

[0034] 이와 같이, 폐지 수단 (52) 은 용융 황이 나트륨 용기 (2) 내로 흘러 들어가기 전에 용융 황의 흐름을 멈추기 위해, 보다 확실하게 나트륨 용기 (2) 내의 다량의 용융 나트륨과 양극실 (15) 내의 다량의 용융 황의 접촉, 반응을 저지할 수 있다.

[0035] 본 실시형태의 나트륨 황 전지는 도시한 바와 같이 나트륨 용기 (2) 를 위로 한 상태에서 사용된다. 또, 나트륨 용기 (2) 내 및 음극실 (16) 은 감압 혹은 진공으로 한 상태에서 사용된다. 한편, 양극실 (16) 은 대기압하 혹은 음극실보다 압력이 높은 감압하에서 사용되고, 격벽 (12) 에는 외주면으로부터 음극실 (16) 방향으로 가압력이 가해져, 격벽 (12) 에 인장 응력이 작용하지 않도록 되어 있다.

[0036] 이 실시양태에서는, 나트륨 황 전지의 방전 및 충전 등의 작용이 충분히 설명되어 있지 않다. 그러나 나트륨 황 전지의 방전 및 충전 등의 작용은 종래의 나트륨 황 전지의 방전 및 충전 등의 작용과 동일하므로 설명을 간단히 하고 있다.

[0037] [실시형태 2]

[0038] 실시형태 2 의 나트륨-황 전지 (1) 의 종단면도를 도 3 에 나타낸다. 본 실시형태의 나트륨-황 전지는, 실시형태 1 과 기본적으로는 동일한 작용 효과를 갖는다. 따라서, 실시형태 1 과 상이한 부분을 중심으로 설명한다.

[0039] 도 3 에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태의 나트륨-황 전지는, 전지를 둘러싸도록 형성된 상단 개구 바닥이 있는 통상의 보호캔 (81) 과, 보호캔 (81) 의 상부의 내주면에 장착된 링상의 절연체링 (82) 과, 절연체링 (82) 의 내주면에 유지되는 상단 개구 바닥이 있는 통상의 β 알루미나로 형성된 격벽 (83) 과, 격벽 (83) 의 내주면

측에 유지된 상하로 닫힌 통상의 금속제의 나트륨 용기 (84) 와, 나트륨 용기 (84) 의 저부와 나트륨 용기 (84) 상부의 외주벽으로 개구되는 연통로 (85) 와, 음극 활물질인 용융 나트륨 (86) 과 양극 활물질인 용융 황 (87) 을 주된 구성 요소로 하고 있다.

[0040] 보호캔 (81) 은, 금속제의 바닥이 있는 통상의 형상으로, 그 측면 상부에는 양극 단자 (811) 가 장착되어 있다.

[0041] 격벽 (84) 은, 보호캔 (81) 의 내주면측에 유지되어 있다. 격벽 (84) 은 나트륨 이온 Na^+ 를 투과하는 고체 전해질인 β 알루미나로 형성된 상단 개구로 바닥이 있는 통상의 것이다. 격벽 (84) 의 내주면과 나트륨 용기 (84) 의 외주면으로 둘러싸인 공간이 음극실 (840) 이 되고, 격벽 (84) 의 외주면측과 보호캔 (81) 의 내주면으로 둘러싸인 공간이 양극실 (810) 이 된다.

[0042] 나트륨 용기 (84) 는, 격벽 (81) 의 내주면측에 유지되어 있고, 금속제로 상하로 닫힌 통상의 것이다.

[0043] 연통로 (85) 는, 금속제로 세관상의 나트륨 용기 (84) 의 상부 벽면을 관통하여 음극실 (840) 로 개구되는 일단을 갖는 제 1 세관부 (851) 와 이 제 1 세관부 (851) 의 타단 (他端) 이 개구되는 폐지부 (852) 와 이 폐지부 (852) 로 일단이 개구되고 타단이 나트륨 용기 (84) 의 하방부로 개구되는 제 2 세관부 (853) 로 이루어진다.

이 연통로 (85) 는 제 1 실시양태의 연통로 (5) 와 동일한 것으로, 제 1 세관부 (851), 폐지부 (852) 및 제 2 세관부 (853) 는 각각 제 1 실시양태의 연통로 (5) 의 하방 세관 (51), 폐지 수단 (52) 및 상방 세관 (53) 과 동일한 것이다.

[0044] 나트륨 용기 (84) 의 상부 공간에 불활성 가스가 봉입되어 있고, 가스압에 의해, 용융 나트륨 (86) 의 액면이 눌려지는 힘이 작용하여, 연통로 (85) 에 의해 용융 나트륨 (86) 은 음극실 (840) 로 밀려 나오도록 탄성 지지되어 있다.

[0045] 절연체링 (82) 은 유지 금구 (821) 에 의해 보호캔 (81) 의 상부에 부착되어 있다. 또, 절연체링 (82) 의 직경 방향 내측의 내주측면에 격벽 (84) 의 상부가 부착되고, 절연체링 (82) 의 상면에는 음극 유지 금구 (822) 가 부착되어 있다. 이 음극 유지 금구 (822) 는 격벽 (83) 과 나트륨 용기 (84) 의 상부를 덮는 음극 덮개 (823) 를 유지하고 있다. 음극 덮개 (823) 중앙에는, 나트륨 용기 (84) 의 상단면으로부터 음극 덮개 (823) 를 뚫고 나오는 봉상의 음극 단자 (824) 가, 나트륨 용기 (84) 와 도통하도록 형성되어 있다.

[0046] 음극실 (840) 의 격벽 (83) 의 상단으로부터 상방의 공간에는 그 공간을 메우는 스페이서 (825) 가 형성되어 있다.

[0047] 양극실 (810) 에는 카본 섬유제 펠트로 형성된 집전체 (811) 가 형성되어 있다.

[0048] 나트륨 (86) 은, 그 대부분이 나트륨 용기 (41) 에 수납되고, 나머지 소량부가 음극실 (840) 에 수납되어 있다.

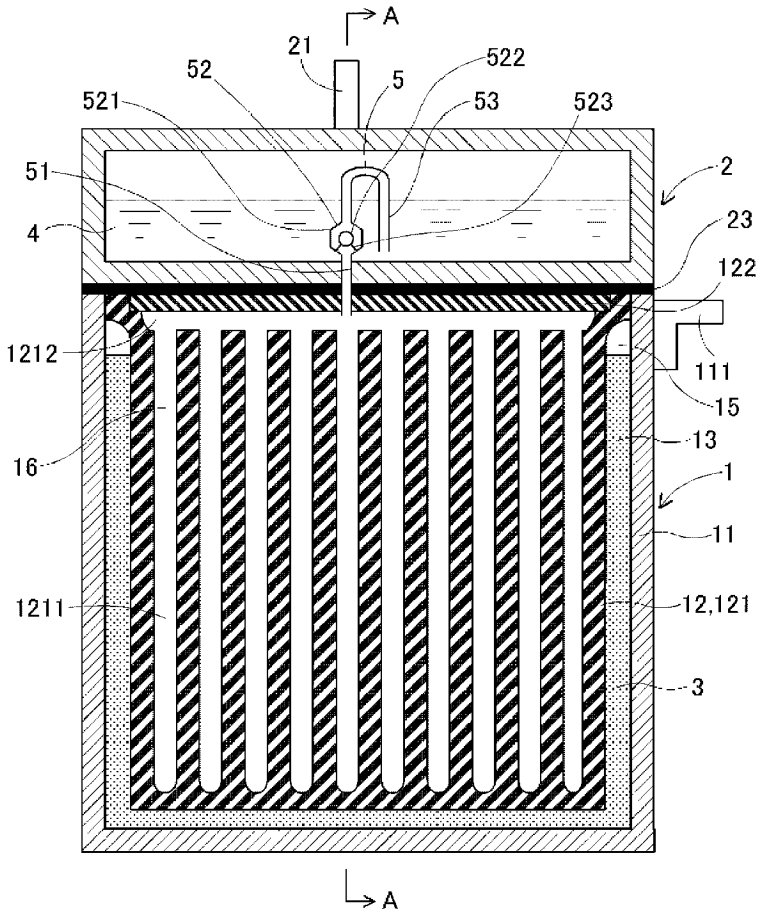
[0049] 이 실시형태 2 의 나트륨 황 전지에서는, 방전에 의해 음극실 (840) 내의 나트륨이 격벽 (84) 을 지나 양극실 (810) 에 들어가, 황과 반응하여 다황화나트륨이 된다. 방전에 의해 감소한 음극실 (810) 내의 나트륨은 나트륨 용기 (84) 내로부터 연통로 (85) 를 통하여 보충된다. 반대로, 충전시에는 정극실 (810) 내의 다황화나트륨이 나트륨 이온이 되어, 격벽 (84) 을 지나 음극실 (840) 로 이동한다. 음극실 (840) 내의 증가한 만큼의 나트륨은 연통로 (85) 를 통해 또한 나트륨 용기 (84) 내의 보압 (保壓) 에 저항하여 나트륨 용기 (84) 내로 들어간다.

[0050] 또한, 격벽 (84) 이 파괴되었을 때의 연통로 (85) 의 기능, 역할은 실시형태 1 의 연통로 (5) 와 동일하므로 설명은 생략한다.

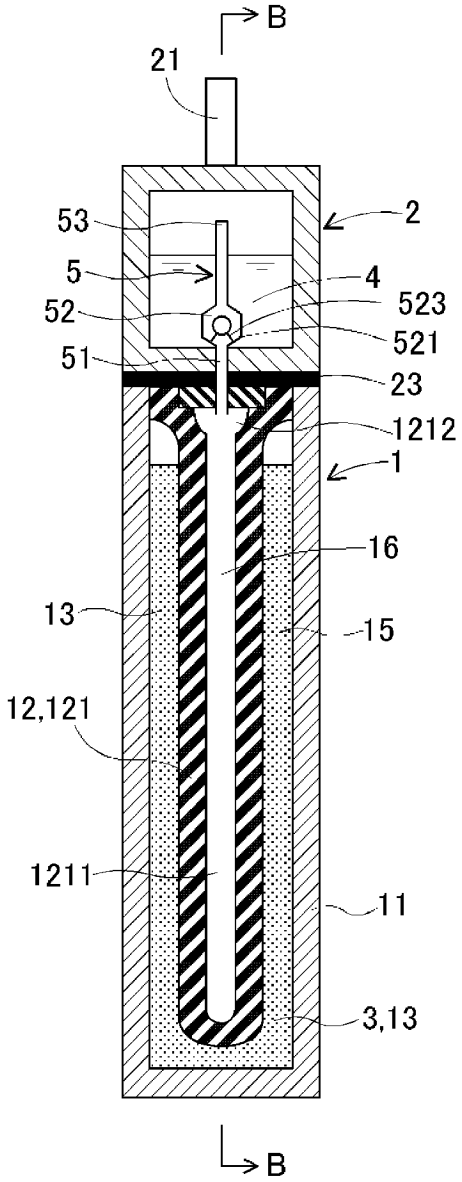
[0051] 본 실시형태의 나트륨 황 전지에서는, 음극실 (840) 을 구획하는 격벽 (83) 의 내주면과 나트륨 용기 (84) 가 외주면 사이에 특별한 부품이 존재하지 않는다. 따라서, 나트륨 용기 (84) 의 외주면과 격벽 (83) 의 내주면 사이의 간극을 좁게 할 수 있고, 좁게 할 수 있음으로써 음극실 (840) 의 용적을 적게 할 수 있어, 음극실 (840) 에 유지되어 있는 나트륨을 줄일 수 있다. 이 때문에, 격벽 (84) 이 파괴되었을 때에 발생하는, 음극실 (840) 내에 유지되어 있는 나트륨이 양극실 (810) 내에 유지되어 있는 황과의 반응에 의해 발생하는 반응열도 적어진다. 이로써 격벽 (84) 이 파괴되는 것에서 기인하는 발화 등의 가능성도 적어 진다.

도면

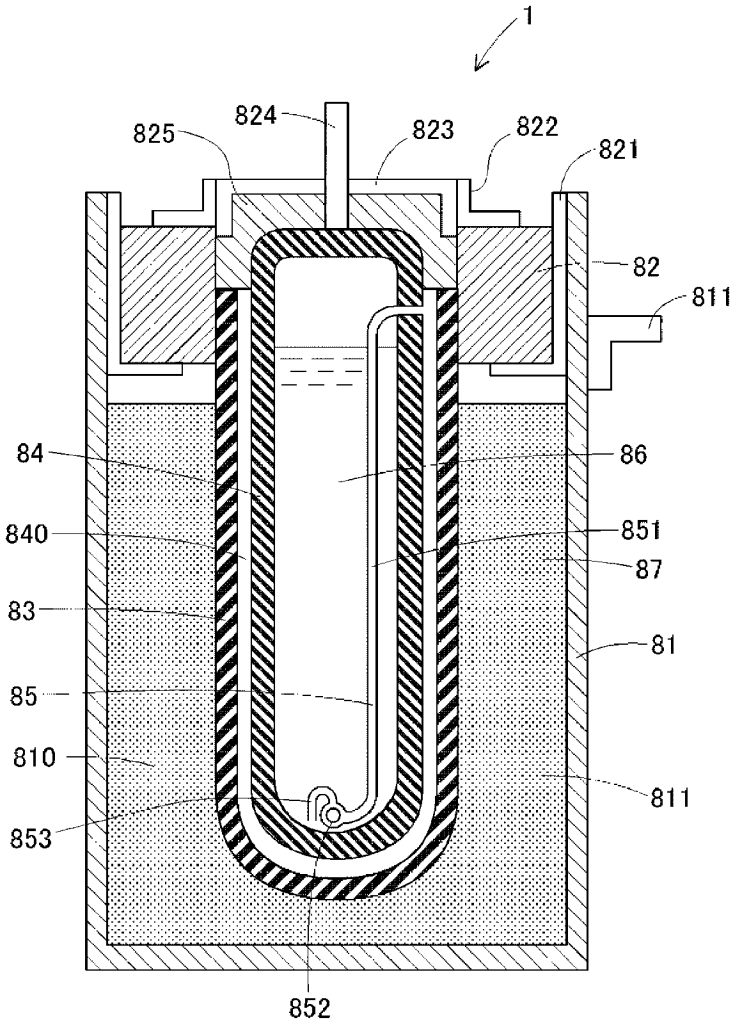
도면1


A
21
52
5
522
521
53
523
51
2
4
23
122
1212
111
15
13
16
1
11
1211
12,121
3
A

도2



도면


1
824
825
823
822
821
82
811
84
86
840
851
87
83
81
85
810
811
853
852