



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103229335 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201180058744. 3

(22) 申请日 2011. 10. 20

(30) 优先权数据

102010062713. 5 2010. 12. 09 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/068284 2011. 10. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/076229 DE 2012. 06. 14

(73) 专利权人 罗伯特·博世有限公司

地址 德国斯图加特

(72) 发明人 A. 莫克 U. 艾泽勒 A. 罗格亚特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 10/39(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4268587 , 1981. 05. 19,

US 4164608 , 1979. 08. 14,

CN 101313426 A, 2008. 11. 26,

审查员 张瑞雪

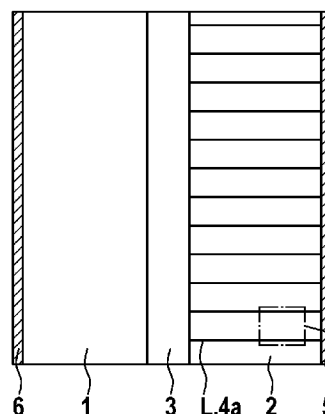
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

钠-硫属元素-电池

(57) 摘要

本发明涉及在室温可操作的钠-硫属元素-电池,特别是钠-硫-或钠-氧-电池,其阳极(1)和阴极(2)通过传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3)分开,并且其阴极(2)包含传导钠离子和电子的固体电解质(4a, 4b)。此外,本发明涉及这种钠-硫属元素-电池的制备方法。



1. 钠-硫属元素-电池,其包含
-阳极(1),和
-阴极(2),
其中该阳极(1)含有钠,而该阴极(2)含有至少一种硫属元素,
其中该阳极(1)和该阴极(2)通过至少一种传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3)分开,和

其中该阴极(2)包含至少一种传导钠离子和电子的固体电解质(4a、4b),并包含至少一个由传导钠离子和电子的固体电解质(4a)形成的导电元件(L),其中在导电元件(L)上由传导钠离子和电子的固体电解质(4b)形成固体电解质晶体。

2. 根据权利要求1的钠-硫属元素-电池,其中该导电元件(L)的一段接触传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3),而该导电元件的另一段接触阴极集流体(5)。

3. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中所述阴极(2)包含多个由传导钠离子和电子的固体电解质(4a)形成的导电元件(L),分别地这些导电元件(L)的一段接触传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3),而其另一段接触阴极集流体(5)。

4. 根据权利要求1的钠-硫属元素-电池,其中所述固体电解质晶体是针状的。

5. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中传导钠离子和电子的固体电解质(4a、4b)包含具有三价钛的钛酸钠。

6. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中传导钠离子和电子的固体电解质包含通式(1)的钛酸钠:



其中 $2 \leq n \leq 10$ 和 $0 < x \leq n$ 和MO表示一种或多种选自下列的杂原子氧化物: Na_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 MnO 、 ZnO 、 FeO 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Bi_2O_5 。

7. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3)包含选自下列的材料或其混合物: β -氧化铝,四价钛的钛酸钠。

8. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3)包含 β -氧化铝和四价钛的钛酸钠的复合材料。

9. 根据权利要求7的钠-硫属元素-电池,其中所述 β -氧化铝是有纹理的 β -氧化铝。

10. 根据权利要求7的钠-硫属元素-电池,其中所述四价钛的钛酸钠具有以下通式(2): $\text{Na}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_n\text{O}_{2n+1}:\text{MO}$ 或 $\text{Na}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_n\text{O}_{2n+1}$,其中 $2 \leq n \leq 10$ 和MO表示一种或多种选自下列的杂原子氧化物: Na_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 MnO 、 ZnO 、 FeO 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Bi_2O_5 。

11. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质(3)包含通式(2)的钛酸钠:



其中 $2 \leq n \leq 10$ 和MO表示一种或多种选自下列的杂原子氧化物: Na_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 MnO 、 ZnO 、 FeO 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Bi_2O_5 。

12. 根据权利要求1或2的钠-硫属元素-电池,其中

-所述阳极(1)由金属钠或钠合金形成,和

-所述硫属元素是硫或氧。

13. 制备权利要求1-12之一的钠-硫属元素-电池的方法,其包括下列方法步骤:

a) 提供由传导钠离子和电子的固体电解质(4a)形成的导电元件(L)和

b) 在导电元件(L)上形成固体电解质晶体结构,

其中所述在方法步骤b)中形成的固体电解质晶体结构是传导钠离子和电子的,或者在方法步骤c)中转化成传导钠离子和电子的固体电解质晶体结构。

钠-硫属元素-电池

[0001] 本发明涉及钠-硫属元素(chalkogen)-电池和这种电池的制备方法。

现有技术

[0002] 钠-硫-电池在传统方式上在硫和钠是液态的温度(约300°C)工作,从而保证了足够的导电性和足够的钠离子传输,以及反应物(硫、钠离子和电子)之间足够的接触。对于这种高温-钠-硫-电池,通常使用硫-石墨-复合材料作为阴极材料。

[0003] 但是,具有硫-石墨阴极的钠-硫-电池在室温下不能工作,因为固体硫和石墨的钠离子传导性不充足。此外,在这种钠-硫-电池反复充电和放电过程中可能出现取决于相转化的、不可逆的电容损失。

[0004] 对于钠-硫-电池,使用液体电解质可能导致钠阳极与电解质、电解质溶剂或聚硫化物反应和腐蚀。此外,在反复的充电和放电过程中可能在电极之间形成钠树枝状晶体(dendrite)而使该电池短路。

发明内容

[0005] 本发明的主题是钠-硫属元素-电池,特别是钠-硫-电池或钠-氧-电池,该电池包含阳极(负极)和阴极(正极),其中该阳极含有钠,而该阴极含有至少一种硫属元素,特别是硫和/或氧。其中,该阳极和该阴极优选通过至少一种传导钠离子而不传导电子的固体电解质分开。此外,该阴极优选包含至少一种传导钠离子和电子的固体电解质。

[0006] 在本发明的范围,作为传导钠离子的材料特别是指在25°C时钠离子传导能力 $\geq 1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 的材料。在本发明的范围,作为不传导电子的材料是指在25°C时电子传导能力 $< 1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 的材料。

[0007] 通过传导钠离子而不传导电子的固体电解质分开阳极和阴极的优点在于,可以以这种方式避免短路。传导钠离子和电子的固体电解质作为阴极材料的优点在于,可以在室温保证足够的钠离子导电能力。因此,可以有利地提供基于固体的低温/(室温)-钠-硫-电池。其中可以放弃液态的和任选可燃的电解质。因此,可以有利地可以提供具有改善的长期稳定性和安全性的电池。此外,传导钠离子和电子的固体电解质可以同时起到电流导体的作用,从而可以放弃用来提高导电性的附加添加剂,并优化电池的总能量密度。

[0008] 在一个实施方式的范围,所述阴极包含至少一种由传导钠离子和电子的固体电解质形成的导电元件。通过这种导电元件可以有利地将钠离子和电子传输到硫属元素反应参与物。

[0009] 举例来说,所述导电元件可以以多孔的,例如海绵状的物体或者以例如由纳米线或纳米纤维制成的线-或纤维编织物的形式而形成。其中纳米线或纳米纤维可以特别是指平均直径为 $\leq 500 \text{nm}$,例如 $\leq 100 \text{nm}$ 的线或纤维。但是,所述阴极同样可以包括多个例如棒状的、板状的或网格状的导电元件。

[0010] 在另一实施方式的范围,导电元件或多个导电元件的一段与传导钠离子而不传导电子的固体电解质接触,而导电元件或多个导电元件的另一段与阴极集流体接触。以这种

方式可以保证好的钠离子和电子传导。例如一段以多孔物体或线-或纤维编织物的形式而形成的导电元件与传导钠离子而不传导电子的固体电解质接触,而另一段以多孔物体或线-或纤维编织物的形式而形成的导电元件与阴极集流体接触。

[0011] 在另一实施方式的范围,所述阴极包含多个由传导钠离子和电子的固体电解质形成的导电元件,分别地这些导电元件的一段接触传导钠离子而不传导电子的固体电解质,而其另一段接触阴极集流体。以这种方式可以保证特别好的钠离子和电子传导。举例来说,所述阴极可以包含多个扁平的或拱形的、彼此间有一定距离的板状或网格状导电元件,这些导电元件分别一方面与传导钠离子而不传导电子的固体电解质接触,而另一方面与阴极集流体接触。其中,所述导电元件基本上可以彼此平行设置。例如,所述导电元件可以类似百叶窗片彼此相关地设置。相对于传导钠离子而不传导电子的固体电解质和阴极集流体,所述导电元件基本上可以垂直地设置。

[0012] 在另一实施方式的范围,在所述导电元件/多个导电元件上由传导钠离子和电子的固体电解质形成结构。通过该结构可以有利地扩大导电元件的表面,并因此扩大用于钠-硫属元素-氧化还原反应的面积。该结构例如可以是指几个微米或纳米范围的结构。

[0013] 所述导电元件和结构可以由相同的和不同的传导钠离子和电子的固体电解质而形成。特别是所述导电元件和结构可以由相同的传导钠离子和电子的固体电解质而形成。

[0014] 在另一实施方式的范围,所述结构由例如针状的、传导钠离子和电子的固体电解质晶体而形成。这种结构例如可以通过水热合成在导电元件上而形成。

[0015] 在另一实施方式的范围,所述传导钠离子和电子的固体电解质,特别是导电元件和/或结构的固体电解质,包含特别是具有三价钛的钛酸钠。所述传导钠离子和电子的固体电解质特别是可以由尤其具有三价钛的钛酸钠而形成。在本发明的范围,钛酸钠是指纯钛酸钠和钛酸钠混合氧化物或掺杂的具有一种或多种杂原子(除了钠和钛以外的其它金属阳离子)、特别是杂原子氧化物的钛酸钠,特别是其中杂原子数总计 $>0\%$ 到 $\leq 10\%$,例如 $>0\%$ 到 $\leq 1\%$,基于钛原子数计。具有三价钛的钛酸钠可以有利地具有相比于唯一地含有四价钛的钛酸钠更高的电子传导能力。因此,含有三价钛的钛酸钠特别适用于作为传导钠离子和电子的固体电解质。

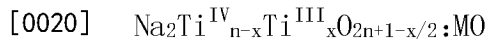
[0016] 在钛酸钠混合氧化物或掺杂的钛酸钠的情况,可以有利地通过调节杂原子的种类和数量来调节钠离子传导能力和电子传导能力。

[0017] 特别是含有三价钛的钛酸钠可以是含有一种或多种杂原子氧化物的钛酸钠混合氧化物,该杂原子氧化物选自氧化钠、氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锌、氧化铁、氧化铝、氧化镓、氧化锆、氧化锰、氧化硅、氧化铌、氧化钽和氧化铋,或者该含有三价钛的钛酸钠可以用一种或多种杂原子掺杂的,该杂原子选自钠、锂、镁、钙、钡、锌、铁、铝、镓、锆、锰、硅、铌、钽和铋。例如所述含有三价钛的钛酸钠混合氧化物可以含有一种或多种杂原子氧化物,该杂原子氧化物选自氧化钠、氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锰(II)、氧化锌、氧化铁(II)、氧化铝、氧化镓、氧化铌(III)、氧化锰(III)、氧化铁(III)、氧化锆、氧化锰(IV)、氧化硅、氧化铌(V)、氧化钽和氧化铋(V),或者该含有三价钛的钛酸钠可以用一种或多种杂原子掺杂的,该杂原子选自钠、锂、镁、钙、钡、锰(II)、锌、铁(II)、铝、镓、铌(III)、锰(III)、铁(III)、锆、锰(IV)、硅、铌(V)、钽和铋(V)。

[0018] 其中,优选将钛酸钠的钛位置用杂原子来代替用钛的占据。例如可以用铝、镓、铌

(III)、锰(III)和/或铁(III)和/或用镁、钙、钡、锰(II)、锌和/或铁(II)和锆、锰(IV)和/或硅和/或用钠和/或锂和铌(V)、钽和/或铋(V)来占据钛(III)的位置。

[0019] 在另一实施方式的范围,所述传导钠离子和电子的固体电解质,特别是导电元件和/或结构的固体电解质,包含具有三价钛的钛酸钠,特别是通式(1)的钛酸钠:



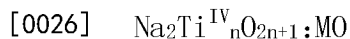
[0021] 其中 $2 \leq n \leq 10$ 和 $0 \leq x \leq n$ 和 M0 表示一种或多种选自下列的杂原子氧化物: Na_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 MnO 、 ZnO 、 FeO 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Bi_2O_5 , 或不代表任何杂原子氧化物, 即 $\text{Na}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_{n-x}\text{Ti}^{\text{III}}_x\text{O}_{2n+1-x/2}$, 其中 $2 \leq n \leq 10$ 和 $0 \leq x \leq n$ 。所述传导钠离子和电子的固体电解质特别地可以由通式(1)的钛酸钠而形成。在本发明的范围, 在式(1)和后面阐述的式(2)中的冒号(:)特别是可以理解为, 在总分子式中可以部分地用一种或多种杂原子氧化物取代氧化钛(混合氧化物/掺杂)。特别是通式(1)的具有三价钛的钛酸钠被证明作为传导钠离子和电子的固体电解质是有利的。

[0022] 在另一实施方式的范围, 所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质包含选自下列的材料或其混合物, 特别是其复合材料: β -氧化铝, 特别是有纹理的 β -氧化铝, 四价钛的钛酸钠(只含有钛(IV)而不含有钛(III)的钛酸钠)。所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质特别是可以由这种材料形成。其中, 有纹理的 β -氧化铝特别是指具有特别是用来提高钠离子传导能力的定向(例如借助电场和/或磁场产生的)结构的 β -氧化铝。

[0023] 特别是四价钛的钛酸钠可以是含有一种或多种杂原子氧化物的钛酸钠混合氧化物, 该杂原子氧化物选自氧化钠、氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锌、氧化铁、氧化铝、氧化镓、氧化锆、氧化锰、氧化硅、氧化铌、氧化钽和氧化铋, 或者该四价钛的钛酸钠可以用一种或多种杂原子掺杂的, 该杂原子选自钠、锂、镁、钙、钡、锌、铁、铝、镓、锆、锰、硅、铌、钽和铋。例如所述钛酸钠(IV)混合氧化物可以含有一种或多种杂原子氧化物, 该杂原子氧化物选自氧化钠、氧化锂、氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锰(II)、氧化锌、氧化铁(II)、氧化铝、氧化镓、氧化铌(III)、氧化锰(III)、氧化铁(III)、氧化锆、氧化锰(IV)、氧化硅、氧化铌(V)、氧化钽和氧化铋(V), 或者该四价钛的钛酸钠可以用一种或多种杂原子掺杂的, 该杂原子选自钠、锂、镁、钙、钡、锰(II)、锌、铁(II)、铝、镓、铌(III)、锰(III)、铁(III)、锆、锰(IV)、硅、铌(V)、钽和铋(V)。

[0024] 例如可以用锆、锰(IV)和/或硅和/或用铝、镓、铌(III)、锰(III)和/或铁(III)和铌(V)、钽和/或铋(V)来占据钛(IV)的位置。

[0025] 在另一实施方式的范围, 所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质包含四价钛的钛酸钠, 特别是通式(2)的钛酸钠:



[0027] 其中 $2 \leq n \leq 10$ 和 M0 表示一种或多种选自下列的杂原子氧化物: Na_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 MnO 、 ZnO 、 FeO 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 MnO_2 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 和 Bi_2O_5 , 或不代表任何杂原子氧化物, 即 $\text{Na}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_n\text{O}_{2n+1}$, 其中 $2 \leq n \leq 10$ 。所述传导钠离子而不传导电子的固体电解质特别是可以由这种钛酸钠形成。四价钛的钛酸钠, 正如 $\text{Na}_2\text{Ti}^{\text{IV}}_n\text{O}_{2n+1}$ 其中 $2 \leq n \leq 10$, 被证明特别作为传导钠离子而不传导电子的固体电解质是有利的。

[0028] 在另一实施方式的范围, 所述阳极是由金属钠或钠合金, 特别是由金属钠而形成

的。因此,可以有利地达到高的最大电压。

[0029] 在另一实施方式的范围,所述硫属元素是硫和/或氧,特别是硫。所述传导钠和电子的固体可以特别是用硫属元素渗透的。

[0030] 关于本发明的钠-硫属元素-电池的其它特点和优点,这里可以明确地参见与本发明的方法和附图说明相关的阐述。

[0031] 本发明的另一主题是本发明的钠-硫属元素-电池的制备方法,其包括下列方法步骤:

[0032] a)提供由传导钠离子和电子的固体电解质形成的导电元件和

[0033] b)在导电元件上特别是通过水热合成形成固体电解质结构,特别是固体电解质晶体,

[0034] 其中所述在方法步骤b)中形成的固体电解质结构,特别是固体电解质晶体,是传导钠离子和电子的,或者在方法步骤c)中转化成传导钠离子和电子的固体电解质结构,特别是固体电解质晶体。例如,在方法步骤b)中形成的固体电解质结构,特别是固体电解质晶体可以是针状的。

[0035] 所述固体电解质晶体的钠离子和电子传导能力和/或晶体结构可以在方法步骤b)中例如通过温度、压力、持续时间和/或水热合成的溶剂来调节。转化成传导钠离子和电子的固体电解质晶体可以在方法步骤c)中例如通过热处理或烧结,例如在 $\geq 400^{\circ}\text{C}$ 到 $\leq 1100^{\circ}\text{C}$ 的温度范围和/或在还原性的条件下,例如在含氢的氛围下进行。

[0036] 所述导电元件同样可以通过水热合成,任选通过接下来的转化方法步骤而制备。例如,可以因此首先制备传导钠和电子的固体,然后例如通过压制法将该固体形成导电元件。

[0037] 所述水热合成可以例如在高压釜中进行。为了合成钛酸钠,例如可以将金属钛和/或含钛的金属混合物或者金属合金和/或一种或多种钛化合物,如氧化钛和/或氮化钛,例如在 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ 到 $\leq 210^{\circ}\text{C}$ 的温度范围下,在氢氧化钠的水溶液中,例如在 $\geq 5\text{mol/L}$ 到 $\leq 15\text{mol/L}$ 的浓度范围下反应。其中,反应时间可以例如为 $\geq 1\text{h}$ 到 $\leq 72\text{h}$ 的范围。

[0038] 接着将反应产物过滤、任选冲洗和干燥。通过特别是还原性的条件下,例如在含氢的氛围下的热处理可以将四价的钛至少部分地转化为三价的钛。因此,可以有利地调节固体电解质的电子传导能力。

[0039] 关于本发明的方法的其它特点和优点,这里可以明确地参见与本发明的钠-硫属元素-电池和附图说明相关的阐述。

[0040] 附图和实施例

[0041] 本发明主题的其它优点和有利的实施方案将通过附图说明并在下面的说明中阐述。其中需要注意,所述附图仅仅具有描述性的特点,而不能认为以任何方式限制了本发明。其中显示了:

[0042] 图1 本发明的钠-硫属元素-电池的実施方式的示意性横截面;和

[0043] 图2 在图1中标记区域的放大图。

[0044] 图1显示了,该钠-硫属元素-电池具有含有钠的阳极1和含有硫或氧的阴极2。图1还显示了,该阳极1具有阳极集流体6,而该阴极2具有阴极集流体5。其中图1特别显示了,该阳极1和该阴极2通过传导钠离子而不传导电子的固体电解质3分开。所述传导钠离子而不

传导电子的固体电解质3可以例如由多晶 β -铝酸盐、多晶和有纹理的 β -铝酸盐、例如通式(2)的四价钛的钛酸钠,或由 β -铝酸盐和例如通式(2)的四价钛的钛酸钠组成的复合材料而形成。

[0045] 图1还显示了,在该实施方式的范围所述阴极2包含多个由传导钠离子和电子的固体电解质4a形成的导电元件L,分别地其中一段接触传导钠离子而不传导电子的固体电解质3,而其另一段接触阴极集流体5。

[0046] 图2显示了,在该实施方式的范围在导电元件L上由传导钠离子和电子的固体电解质4b形成结构S。其中例如是指针状的传导钠离子和电子的固体电解质晶体。这例如可以借助水热合成在导电元件L上形成。所述导电元件L和结构S例如可以由传导钠离子和电子的固体电解质形成,该固体电解质含有具有三价钛的例如通式(1)的钛酸钠。

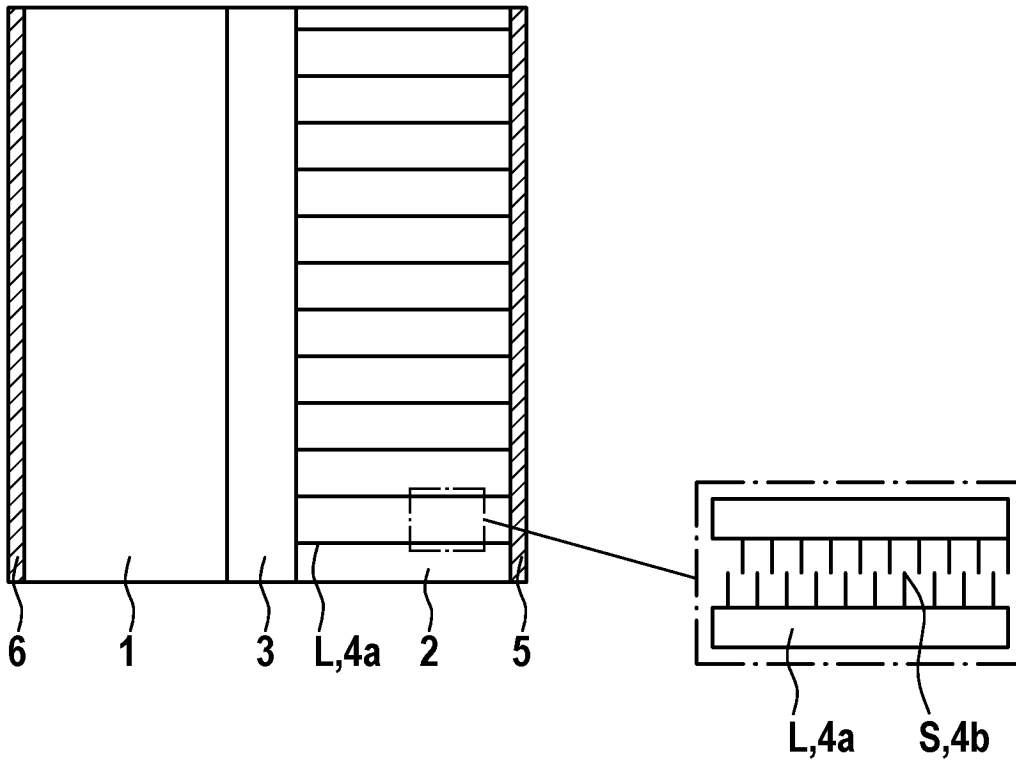


图1

图2