



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106165185 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(21)申请号 201580018064.7

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(22)申请日 2015.01.28

代理人 王丹丹 刘金辉

(30)优先权数据

14154255.5 2014.02.07 EP

(51)Int.Cl.

H01M 10/39(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/051667 2015.01.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/117870 DE 2015.08.13

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 A·K·杜尔 J·E·泽勒帕恩达

G·阿查默 D·拜尔

P·赫德里彻 S·莫伊尔

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

用于电化学装置的电极单元

(57)摘要

本发明涉及用于电化学装置的电极单元,其包含:(i)固体电解质,其分隔选自元素硫和碱金属阳极材料的聚硫化物的熔融阴极材料空间和熔融碱金属阳极材料空间,和(ii)多孔固态电极,其在阴极材料空间内直接与固体电解质邻接,其中固态电极与固体电解质之间存在非电子传导中间层S,其中该中间层S在电化学装置首次充电以前已由聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $Met_2S_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,且x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。

1. 用于电化学装置的电极单元,其包含:(i)固体电解质,其分隔选自元素硫和碱金属阳极材料的聚硫化物的熔融阴极材料空间和熔融碱金属阳极材料空间,和(ii)多孔固态电极,其在阴极材料空间内直接与固体电解质邻接,其中固态电极与固体电解质之间存在非电子传导中间层S,其中此中间层S在电化学装置首次充电以前已由聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,且x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。

2. 根据权利要求1的电极单元,其中中间层S具有0.5-5mm的厚度。

3. 根据权利要求1或2的电极单元,其中非电子传导中间层S的基体为选自氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅、铝与硅的混合氧化物、硅酸盐和铝硅酸盐的纤维的扁平结构。

4. 根据权利要求1-3中任一项的电极单元,其中固体电解质为一端封闭的圆柱形成型体。

5. 电化学装置,其包含如权利要求1-4中所定义的电极单元。

6. 根据权利要求5的电化学装置,其中电化学装置为钠-硫电池。

7. 生产如权利要求1-4中所定义的电极单元中的非电子传导中间层S的方法,其包括:使形成非电子传导中间层S的多孔原料经受小于1标准大气压的压力并将其用形成碱金属阳极材料的碱金属的熔融聚硫化物组合物浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,且x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。

8. 一种用于如权利要求5和6中所定义的电化学装置首次充电的方法,其包括首先将熔融阴极材料空间用作为熔体的聚硫化物化合物(I)填充,所述聚硫化物化合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的所需碱金属阳极材料的碱金属,x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此和/或每种情况下与元素硫的混合物,或者(C)特定碱金属硫化物 $\text{Met}_2\text{S}$ 与元素硫和/或(A)或(B)中提到的聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 的混合物,另外在熔融阳极材料空间中安装电子传导装置,其安装方式使其至少在下部区域中接触固体电解质面向阳极材料的表面,将阴极空间和阳极空间与电路连接并传送电流通过此电化学装置,使得聚硫化物化合物(I)电解分解,在阴极空间中形成元素硫且在阳极空间中形成金属性碱金属。

9. 非电子传导中间层S在用于电化学装置的电极单元中的用途,所述装置包含:(i)固体电解质,其分隔如权利要求1中所定义的熔融阴极材料空间和熔融碱金属阳极材料空间,和(ii)多孔固态电极,其通过非电子传导中间层S与固体电解质分隔,其中非电子传导中间层S在电化学装置首次充电以前已由形成碱金属阳极材料的碱金属的聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。

## 用于电化学装置的电极单元

[0001] 本发明涉及用于电化学装置的电极单元,其包含:(i)固体电解质,其分隔选自元素硫和碱金属阳极材料的聚硫化物的熔融阴极材料空间和熔融碱金属阳极材料空间,和(ii)多孔固态电极,其在阴极材料空间内直接与固体电解质邻接,其中固态电极与固体电解质之间存在非电子传导中间层S,其中中间层S在电化学装置首次充电以前已由聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,且x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物,包含如权利要求书中所定义的电极单元的电化学装置,生产如权利要求书中所定义的电极单元中的非电子传导中间层S的方法,其包括使形成非电子传导中间层S的多孔原料经受小于1标准大气压的压力并将其用形成碱金属阳极材料的碱金属的熔融聚硫化物组合物浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,且x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物,和用于如权利要求书中所定义的电化学装置首次充电的方法,其包括首先将熔融阴极材料空间用作为熔体的聚硫化物化合物(I)填充,所述聚硫化物化合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的所需碱金属阳极材料的碱金属,x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此和/或每种情况下与元素硫的混合物,(C)特定碱金属硫化物 $\text{Met}_2\text{S}$ 与元素硫和/或(A)或(B)中提到的聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 的混合物,并且另外在熔融阳极材料空间中安装电子传导装置,其安装方式使其至少在下部区域中接触固体电解质面向阳极材料的表面,将阴极空间和阳极空间与电路连接并传送电流通过该电化学装置,使得聚硫化物化合物(I)电解分解,在阴极空间中形成元素硫且在阳极空间中形成金属性碱金属,和非电子传导中间层S在用于电化学装置的电极单元中的用途,所述电极单元包含:(i)固体电解质,其分隔如本文所定义的熔融阴极材料空间和如本文所定义的熔融碱金属阳极材料空间,和(ii)多孔固态电极,其通过非电子传导中间层S与固体电解质分隔,其中非电子传导中间层S在电化学装置首次充电以前已由形成碱金属阳极材料的碱金属的聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,且x取决于碱金属并且对Na而言为2、3、4或5,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,且对K而言为2、3、4、5、6,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。

[0002] 具有熔融阴极材料空间、熔融阳极材料空间、分隔空间的固体电解质和存在于阴极空间内的多孔电极的电化学装置是已知的,在下文中也称为“具有固体电解质的电化学装置”。

[0003] 该具有固体电解质的电化学装置的一个实例称为钠-硫电池,例如描述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第4卷,D.Berndt,D.Spahr,第7.2.2.2.章,第608-609页,Wiley-VCH(2003)中。

[0004] 在钠-硫电池中,硫为阴极材料,钠为阳极材料,且 $\beta$ -氧化铝为固体电解质,且石墨

毡为与阴极空间中的硫接触的电极。

[0005] 阴极空间在本发明上下文中为具有固体电解质的电化学装置中的空间,其中聚硫化物在该电池的充电过程中氧化成元素硫,且元素硫在该电池的放电过程中还原成聚硫化物。

[0006] 阳极空间在本发明上下文中为具有固体电解质的电化学装置中的空间,其中碱金属离子,例如锂离子、钠离子或钾离子在该装置的充电过程中还原成元素碱金属,例如锂、钠或钾,且元素碱金属,例如锂、钠或钾在放电过程中氧化成碱金属离子,例如锂离子、钠离子或钾离子。

[0007] 具有固体电解质的电化学装置可用作再充电电池用于提供电能,在科学上一般称为“蓄电池”或“二次电池”。这些蓄电池通过氧化还原反应产生电流,因此是原电池。

[0008] 另一方面,如果电流经由具有固体电解质的电化学装置传送,则该装置也可用于电解,即分解化合物,例如分解成它的元素组分。在那种情况下,该典型地在科学上一般称为电解池。就技术目的而言,仍需要研发用于大规模储存电力且在需要时将其释放至电力网的电化学装置。例如,需要储存由风力发电厂生产的电能,以便在电力不足时将其释放入电力网送至消费者。

[0009] 为此,需要大储存电容,其可例如由钠-硫电池提供。

[0010] 钠-硫电池的一个问题是:当电池充电时,作为电绝缘体的硫沉积于固体电解质表面的阴极侧上,结果一般为该硫层在电池充电过程中阻挡钠离子迁移至固体电解质的表面,这又导致电池中的电阻提高,导致电极过早极化及电池不完全充电,即电池电容损失。

[0011] 钠-硫电池的另一问题是:在固体电解质破裂或受损的情况下,尤其是在电池的充电状态下,液态钠与液态硫直接接触,典型地在高温,例如300°C至400°C下及尤其是直接在固体电解质破裂或受损部位直接接触,发生强放热反应,这导致例如硫突然汽化及电池中的压力快速增大压力,导致其损坏或毁坏以及其内含物释放,所述内含物可与周围氛围剧烈反应,因此最终损坏或毁坏其它电池或甚至整个电池。

[0012] GB 1,347,990 A描述了钠-硫型可再充电电化学发电机,其具有作为阴极材料的熔融硫、作为阳极材料的熔融钠、 $\beta$ -氧化铝固体电解质(“钠 $\beta$ 氧化铝”)和与硫熔体(阴极材料)接触的石墨毡电极,其中石墨毡电极通过厚度为数微米的电绝缘材料,例如 $\alpha$ -氧化铝的多孔层与固体电解质分隔。

[0013] GB 1,347,990 A没有公开电绝缘材料经碱金属聚硫化物浸渍,优选在发电机首次充电以前浸渍。

[0014] US 4,084,041描述了钠-硫电池,其具有熔融硫和/或熔融聚硫化物(阴极空间)、熔融钠(阳极空间)、 $\beta$ -氧化铝固体电解质(“ $\beta$ -氧化铝”)和与熔融硫和固体电解质接触的石墨毡电极,其中一些电极涂有电绝缘氧化铝,使得获得特定的最大欧姆电阻而同时电极未填充阴极空间的整个体积。US 4,084,041没有公开部分地经电绝缘氧化铝涂覆的石墨毡电极经碱金属聚硫化物浸渍,优选在电池首次充电以前浸渍。

[0015] J.L.Sudworth,A.R.Tilley在“The Sodium Sulfur Battery”,Chapman and Hall Ltd.,1985(ISBN 0412 164906),第189页,第1-3行中,在“The sulfur electrode”章节中提到可将厚度为1mm的 $\alpha$ -氧化铝纤维层(“ICI Ltd.的Saffil低密度垫”)配置于碳毡与平板电池的固体电解质之间。Sudworth和Tilley没有公开 $\alpha$ -氧化铝层已经碱金属聚硫化物完全

浸渍。

[0016] 本发明的一个目的是提供具有固体电解质的电化学装置,其不具有现有技术的缺点,且在固体电解质受损或破裂的情况下,尤其在电池首次充电以前,释放较少的热量,因此在电化电池中以及最终在整个电池中提供更大的安全性,同时电池仍具有良好的内部电阻。

[0017] 该目标通过以下实现:如本文中所主张和所述的电极单元,其在下文中也称为“本发明电极单元”;如本文中所主张和所述的电化学装置,其在下文中也称为“本发明电化学装置”;如本文中所主张和所述的生产非电子传导中间层S的方法;如本文中所主张和所述的用于电化学装置首次充电的方法;和如本文中所主张和所述的非电子导电中间层S在电极单元中的用途。

[0018] 本发明电极单元在电化学装置中的熔融阴极材料空间内,其包含选自元素硫和碱金属阳极材料的聚硫化物的熔融阴极材料空间—该聚硫化物优选如下文中所定义—和熔融碱金属阳极材料空间—后者优选如下文中所定义—其通过固体电解质相互分离,其中电极单元包含直接与固体电解质邻接的多孔固态电极和在固态电极与固体电解质之间的非电子传导中间层S,且该中间层S在电化学装置首次充电以前已由形成碱金属阳极材料的碱金属的聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,尤其是钠,并且x取决于碱金属且对Na而言为2、3、4或5,优选3、4或5,尤其是4,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,优选3、4、5、6、7或8,对K而言为2、3、4、5、6,优选3、4或5,尤其是5,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。该聚硫化物组合物在下文中也称为“本发明聚硫化物组合物”。

[0019] 在本文中,“完全”意指本发明聚硫化物组合物几乎完全地以完整开口孔隙率存在于形成非电子传导中间层S的原料中。开口孔隙率如下测定:以常规方式,例如通过测定重量和体积而测定形成中间层S的原料的体积密度。形成中间层S的原料的固有密度以常规方式测定或在文献中找到,且开口孔隙率如下计算: $1 - \text{所述原料样品的体积密度} / \text{形成样品的所述原料的固有密度}$ 。就说明而言,开口孔隙率例如形成中间层S的原料的纤维之间的中间空间。形成非电子传导中间层S的原料在本文中详细描述。

[0020] 所用阴极材料典型地为可与阳极材料发生化学反应的材料;典型地,它在电化学装置的操作条件下熔融。

[0021] 熔融阴极材料选自元素硫和碱金属阳极材料的聚硫化物;换言之,形成碱金属阳极材料的碱金属。优选的熔融阴极材料为单独的元素硫或者与形成碱金属阳极材料的碱金属的聚硫化物组合的元素硫。

[0022] 形成碱金属阳极材料的碱金属的有用聚硫化物优选包括(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,尤其是钠,并且x取决于碱金属且对Na而言为2、3、4或5,优选3、4或5,尤其是4,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,优选3、4、5、6、7或8,且对K而言为2、3、4、5、6,优选3、4或5,尤其是5,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此和/或每种情况下与元素硫的混合物,(C)特定碱金属硫化物 $\text{Met}_2\text{S}$ 与元素硫和/或(A)或(B)中提到的聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 的混合物。

[0023] 可将熔融阴极材料以熔融形式(熔融固体)或以固体形式,优选以熔融形式引入本发明电化学装置中,并在其充电/放电和操作过程中,典型在300°C至400°C的温度下,为液

体熔融状态。

[0024] 碱金属阳极材料选自由锂、钠和钾,优选由钠、钾,尤其是钠。

[0025] 在本发明的上下文中,熔融碱金属阳极材料典型地通过阴极材料电解形成,但也可以固体形式引入本发明电化学装置中,并在其充电、放电和操作过程中,典型在300℃至400℃的温度下,为液体熔融状态。

[0026] 选自锂、钠和钾,优选由钠、钾,尤其是钠的熔融阳极材料典型地储存于与阳极空间连接且位于实际电化电池外部的容器中。在电化电池的放电状态下,该储集容器一般为基本空的;且在电化电池的充电状态下,该储集容器一般为基本充满的。

[0027] 熔融阳极材料典型地与外部电路电接触,典型地借助合适的集电装置与外部电路电接触。

[0028] 分隔熔融阴极材料空间与熔融碱金属阳极材料空间的固体电解质典型地为多晶陶瓷材料,其对于与碱金属阳极材料对应的碱金属离子,优选对于锂离子或钠离子或钾离子,更优选对于钠离子或钾离子,尤其是对于钠离子具有离子导电性。

[0029] 非常合适的多晶陶瓷材料包含氧化铝单元和意欲传导其离子的碱金属,优选锂或钠或钾,更优选钠或钾,尤其是钠的碱金属氧化物单元。

[0030] 在具有锂作为碱金属阳极材料的本发明电化学装置中,有用固体电解质材料的实例包括以下:掺锂钙钛矿、具有通式 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ 的LISICON型化合物、 $\text{Li}-\beta$ -氧化铝、具有石榴石结构的锂离子导电固体电解质,例如如WO 2009/003695A或WO 2005/085138A中所述的那些。

[0031] 对于具有钾作为碱金属阳极材料的本发明电化学装置,有用材料的实例包括以下:具有 $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 结构的固体多晶钾离子导体,如EP 1 672 098 A2,包括[0013]、[0016]至[0019]和相关实施例中所述,通过引用明确地将其公开内容结合到本文中。

[0032] 对于具有钠作为碱金属阳极材料的本发明电化学装置,优选的选择为含钠氧化铝。

[0033] 也称为“铝酸钠”的含钠氧化铝是已知的。它在专家中和在文献中也被称为 $\beta$ -氧化铝或 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;参见例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第6版,2000Electronic Release,Wiley,“Aluminium Oxide”第1.6项下。铝酸钠中 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比典型地在1:1至1:11范围内。

[0034] 术语“ $\beta$ -氧化铝”在专家中和在文献中尤其用于具有六边形晶体结构,理想地具有 $\text{P6}_3/\text{mmc}$ 空间群的铝酸钠。

[0035] 具有六边形晶体结构,但理想地具有 $\text{R}/3\text{m}$ 空间群的铝酸钠被称作 $\beta''$ -氧化铝。

[0036] 术语“ $\beta$ -氧化铝”用于下文中,这意欲包括 $\beta$ -氧化铝和 $\beta''$ -氧化铝,优选后者。另外,本文中所用的术语“ $\beta$ -氧化铝”意欲包括 $\beta$ -氧化铝与 $\beta''$ -氧化铝的任何混合物或相混合物,优选其中 $\beta''$ -氧化铝的比例大于90重量%,更优选大于95重量%的那些。

[0037] 固体电解质,优选 $\beta$ -氧化铝的几何可高度变化,例如具有多边形或圆形或椭圆形横截面几何的多边形、扁平体或实心棒,或者任何横截面几何,例如矩形、正方形、多边形、椭圆形、圆形的长空心体,其可以为开放的或者一端封闭。

[0038] 非常合适的固体电解质成型体为例如任何横截面几何,例如矩形、正方形、多边形、椭圆形、圆形的棒,所述棒优选具有圆柱形几何。进一步优选的固体电解质成型体为具

有任何横截面几何,例如矩形、正方形、多边形、椭圆形、圆形的长空心体,特别优选圆柱形成型体,即管,其可在两端开放或者优选在一端封闭。

[0039] 非常特别优选的固体电解质,优选 $\beta$ -氧化铝固体电解质为一端封闭的圆柱形管。

[0040] 本发明电极单元的一个组件为多孔固态电极。它一般为导电的(电子传导)且在上文详述的阴极材料空间内直接与固体电解质邻接。典型地,多孔固态电极与上文详述的典型熔融阴极材料和外部电路电接触,典型地借助合适的集电装置电接触。

[0041] 典型地,多孔固态电极也对上文详述的熔融阴极材料具有实质耐受性。在该上下文中“实质耐受性”意指形成多孔固态电极的材料不以毁坏性或腐蚀性方式与熔融阴极材料化学或电化学反应。

[0042] 非常适用于多孔固态电极的材料为例如非晶碳、石墨、玻璃碳(glassy carbon)(也被称作“玻璃碳(vitreous carbon)”),优选为石墨毡、石墨泡沫(也被称作“玻璃碳泡沫”)。特别优选石墨毡,其为已知的且描述于例如J.L.Sudworth,A.R.Tilley,“The Sodium Sulfur Battery”,Chapman and Hall Ltd.,1985(ISBN 0412 164906),第5.3.1和5.3.2章,第159-164页中。

[0043] 用于多孔固态电极的材料,优选石墨或石墨毡可部分或完全改性,使得它被上述熔融聚硫化物比被熔融元素硫更好地润湿。例如,如例如US 4,084,041中所述,就这点而言,用于多孔固态电极的材料,优选石墨或石墨毡部分地或基本完全地被元素周期表第1族、第2族或第3族的硫化物或氧化物,例如氧化铝( $Al_2O_3$ )浸渍。

[0044] 多孔固态电极可完全或部分地填充阴极材料空间。优选,多孔固态电极部分地填充阴极材料空间且直接与固体电解质邻接,在空间上仅通过下文详述的非电子传导中间层S与其分隔,使得典型地产生以下结构:固体电解质/中间层S/多孔固态电极,例如 $\beta$ -氧化铝固体电解质/非电子传导中间层S/由石墨毡构成的多孔固态电极。

[0045] 多孔固态电极,优选石墨或石墨毡覆盖固体电解质面向阴极材料一侧的表面,典型地完全或部分地覆盖,例如表面积的50%至100%的程度,优选为表面积的90%至100%的程度,在计算中典型地不包括固体电解质的基底区域,例如一端封闭的圆柱管的基底。

[0046] 吸附本发明聚硫化物化合物以形成非电子传导中间层S的材料—在本文中又称作“原料”—选自氧化铝( $Al_2O_3$ )、二氧化硅如玻璃纤维、铝与硅的混合氧化物、硅酸盐和铝硅酸盐。这些材料在例如25°C、1标准大气压的标准条件下的电导率基本为零。

[0047] 用于非电子传导中间层S的原料和非电子传导中间层S自身为典型多孔的,一般具有(i)50%至99.99%,优选80%至99%,更优选90%至95%的开口孔隙率,开口孔隙率如下计算: $1-(\text{样品的体积密度}/\text{形成样品的材料的密度})\times 100$ ;和(ii)通过光学显微学方法所量测的典型地1-10微米的平均孔隙直径。

[0048] 典型地,非电子传导中间层S的基体为扁平结构—例如编织物、毡或垫—选自如上所述材料的纤维,优选选自氧化铝纤维,例如来自Saffil的**Saffil**<sup>®</sup>,和/或二氧化硅纤维,例如玻璃纤维。

[0049] 非电子传导中间层S的厚度典型地在0.5mm至5mm,优选1.0mm至3mm范围内,更优选在1mm至2mm范围内。

[0050] 非电子传导中间层S配置于多孔固态电极与固体电解质之间,且基本与固体电解质表面齐平。

[0051] 非电子传导中间层S典型地基本覆盖固态电极面向固体电解质的全部面积。

[0052] 非电子传导中间层S在电化学装置首次充电以前已由形成碱金属阳极材料的碱金属的聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $Met_2S_x$ ,其中Met=选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,尤其是钠,并且x取决于碱金属且对Na而言为2、3、4或5,优选3、4或5,尤其是4,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,优选3、4、5、6、7或8且对K而言为2、3、4、5、6,优选3、4或5,尤其是5,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。该本发明聚硫化物组合物优选均匀地分布于整个非电子传导中间层S上。

[0053] 一般而言,即使在电化学装置首次充电以后,例如在其操作或放电或再充电期间,非电子传导中间层S包含本发明聚硫化物组合物。

[0054] 非常适于形成包含本发明聚硫化物组合物的中间层S的方法为如上所述浸渍非电子传导中间层S的原料,例如氧化铝纤维和/或Saffil<sup>®</sup>纤维。优选,该浸渍在基本无水和基本无氧或非氧化条件下完成。

[0055] 在用于形成包含本发明聚硫化物组合物的中间层S的一个优选实施方案中,程序如下:

[0056] 中间层S的原料,例如氧化铝纤维和/或Saffil<sup>®</sup>纤维优选以结构类似于纸片的形式施加于固体电解质如本文中所述在一端封闭的圆柱形管面向阴极空间的表面,在所提及的圆柱形管情况下,例如通过卷绕而施加。用电极单元和因此制备的固体电解质组装电化学装置,且例如通过抽出其中存在的至少一些气体而在阴极空间中产生降低的压力;阴极空间中的压力然后为例如10-20毫巴(绝对值)。然后,将待形成阳极材料的本发明碱金属聚硫化物组合物典型地以熔融形式,优选从储集容器转移至保持在降低的压力下的阴极空间中。在这种情况下,储集容器中的本发明聚硫化物组合物典型地首先处于比阴极空间更高的压力下。优选的本发明聚硫化物组合物为例如(i)纯聚硫化物 $Na_2S_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或5,优选3、4或5,尤其是4或5;或(ii)来自(i)的聚硫化物的混合物。

[0057] 该程序一般产生非电子传导中间层S和多孔固态电极的完全浸渍,其中“完全”如上文所定义。在该调节,典型地称为“首次填充”以后,本发明电化学装置可典型地通过施加电流或电压而充电。

[0058] 非常适用于本发明电极单元和包含该电极单元的本发明电化学装置的实施方案描述于下文中。

[0059] 在本文中,固体电解质为一端封闭的 $\beta$ -氧化铝圆柱形管,其例如具有20-60mm的内径;和0.05-2m的长度,例如0.5-2m的长度;和0.5-3mm的壁厚。在该实施方案中,在该固体电解质内的是熔融碱金属阳极材料钠。

[0060] 在该实施方案中,一端封闭的该圆柱形固体电解质的外部为优选包含氧化铝纤维如来自Saffil的Saffil<sup>®</sup>或者二氧化硅如玻璃纤维的非电子传导中间层S,在首次充电前,该中间层S优选包含(i)纯聚硫化物 $Na_2S_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或5,优选3、4或5,尤其是4;或(ii)来自(i)的聚硫化物的混合物。在该实施方案中,该非电子传导中间层S的厚度典型地为0.5-5mm,优选1.0-3mm,更优选地1-2mm。围绕一端封闭的圆柱形固体电解质外部的该中间层S与如上文所述多孔固态电极邻接,该多孔固态电极的材料已于上文中描述且优选为石墨或石墨毡。



[0061] 一般而言且在该实施方案中,多孔固态电极经由电子导体,例如集电器或电化学装置自身的金属电池外壳与外部电路连接。

[0062] 典型地且在该实施方案中,多孔固态电极被一般由金属,例如不锈钢制造的装置,例如阴极空间的金属容器壁围绕。

[0063] 非常适用于本发明电极单元和本发明电化学装置的上述实施方案举例显示于图1中,参考数字具有以下意义:

[0064] 1 置换器主体

[0065] 2 多孔固态电极,例如由石墨毡组成

[0066] 3 固体电解质,例如由 $\beta$ -氧化铝组成

[0067] 4 阴极空间,例如包含熔融钠聚硫化物和硫

[0068] 5 阳极空间,例如包含熔融钠金属

[0069] 6 集电器

[0070] 7 中间层S,例如经本发明聚硫化物组合物浸渍的 **Saffil**<sup>®</sup>

[0071] 8 电池外壳

[0072] 本发明还提供用于生产本发明电极单元中的非电子传导中间层S的方法,其中使形成非电子传导中间层S的多孔原料经受小于1标准大气压,例如10-20毫巴(绝对值)的压力,并用本发明熔融聚硫化物组合物浸渍。

[0073] 在该上下文中,用于非电子传导中间层S的优选原料为氧化铝纤维和/或 **Saffil**<sup>®</sup> 纤维,优选呈扁平形式,例如呈编织物、毡等形式。在该上下文中,本发明聚硫化物组合物优选为例如(i)纯聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或 $5$ ,优选 $3,4$ 或 $5$ ,尤其是 $4$ 或 $5$ ;或(ii)来自(i)的聚硫化物的混合物。

[0074] 非常适于生产本发明电极单元中的非电子传导中间层S的这种方法如下进行:

[0075] 将用于非电子传导中间层S的原料施加于固体电解质面向阴极空间的表面。然后将固态电极施加于中间层S。用电极单元和因此制备的固体电解质组装电化学装置,并在阴极空间中产生降低的压力,例如10-20毫巴(绝对值)。然后,将待形成阳极材料的本发明碱金属聚硫化物组合物典型地以熔融形式转移至保持在降低的压力下的阴极空间中。

[0076] 优选的本发明聚硫化物组合物为例如(i)纯聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或 $5$ ,优选 $3,4$ 或 $5$ ,尤其是 $4$ 或 $5$ ;或(ii)来自(i)的聚硫化物的混合物。

[0077] 生产本发明电极单元中的非电子传导中间层S的方法的一个实施方案描述于下文中:

[0078] 将用于非电子传导中间层S的原料,例如氧化铝纤维和/或 **Saffil**<sup>®</sup> 纤维优选以结构类似于纸片的形式,施加于固体电解质,例如如本文中所述的一端封闭,优选由 $\beta$ -氧化铝制成的圆柱形管面向阴极空间的表面,在所提及的圆柱形管情况下,例如通过卷绕施加。然后将优选由石墨毡组成的固态电极施加于中间层S。用电极单元和因此制备的固体电解质组装电化学装置,并例如通过抽出其中存在的至少一些气体而在阴极空间中产生降低的压力;阴极空间中的压力然后为例如10-20毫巴(绝对值)。然后,将待形成阳极材料的本发明碱金属聚硫化物组合物典型地以熔融形式,优选从储集容器转移至保持在降低的压力下的阴极空间中。在这种情况下,储集容器中的本发明聚硫化物组合物典型地首先处于比阴极

空间更高的压力下。此处优选的本发明聚硫化物组合物为例如(i)纯聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或 $5$ ,优选 $3,4$ 或 $5$ ,尤其是 $4$ 或 $5$ ;或(ii)来自(i)的聚硫化物的混合物。

[0079] 该程序一般产生中间层S和多孔固态电极的完全浸渍,其中“完全”如上文所定义。在该调节,典型地称为“首次填充”后,电化学装置可典型地通过施加电流或电压而充电。

[0080] 本发明还提供包含本发明电极单元的电化学装置。该电化学装置可以为可再充电电池以供电能,其也称为“蓄电池”或“二次电池”;或电解池,其例如用于由如本文中所定义的相应聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 制备碱金属。本发明电化学装置如本文中所述。

[0081] 优选的本发明电化学装置被称为钠-硫电池或钠-硫电池。它描述于例如Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第4卷,D.Berndt,D.Spahr,第7.2.2.2.章,第608-609页(2003)中。

[0082] 本发明钠-硫电池的一个变化方案构筑如下(变化方案1)且显示于例如图1中,其中参考数字具有以上提及的意义。

[0083] 固体电解质为如上所述的一端封闭的圆柱形管,其由如上所述的材料,优选 $\beta$ -氧化铝组成。

[0084] 变化方案1中的阳极空间为一端封闭的圆柱形固体电解质管内部,其中存在熔融碱金属阳极材料钠。较大的熔融碱金属阳极材料钠典型地储存在与阳极空间连接且位于实际电化电池外部的容器中。在电化电池的放电状态下,该储集容器一般为基本空的,并且在电化电池的充电状态下,该储集容器一般为基本充满的。典型地,在一端封闭的圆柱形管内部以同轴形式沿着熔融钠配置另一实心或空心圆柱体(“置换器”,图1中的参考数字1),其具有类似于,但小于一端封闭的圆柱形固体电解质管的尺寸,从而形成环形间隙,其中熔融碱金属阳极材料钠存在于固体电解质的内壁与置换器的外壁之间。典型地,置换器为由金属,例如铝、钢、不锈钢或对所提及的碱金属具有耐受性的其它金属制造。

[0085] 如例如图1中所示(参考数字8),变化方案1中的阴极空间始于一端封闭的圆柱形固体电解质管的外表面,且在外部以例如钢、不锈钢、镀铬铝或其它材料,优选耐腐蚀材料的外壳为界。

[0086] 如上所述,首先在一端封闭的圆柱形固体电解质管的外表面上施加非电子传导中间层S,且在非电子传导中间层S上施加多孔固态电极,例如图1中参考数字2(多孔固态电极)和参考数字7(非电子传导中间层S)所示。

[0087] 变化方案1中的熔融阴极材料选自(A)纯聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或 $5$ ,优选 $3,4$ 或 $5$ ,尤其是 $4$ ,或者(B)来自(A)的聚硫化物彼此和/或在每种情况下与元素硫的混合物,或者(C) $\text{Na}_2\text{S}$ 与元素硫和/或(A)或(B)中提到的聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 的混合物。

[0088] 变化方案1中的优选熔融阴极材料为单独的元素硫或与以上提及的聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 中的一种或多种的组合。

[0089] 熔融阴极材料和熔融阳极材料典型地以导电方式与电路连接。

[0090] 变化方案1被称为“中心钠电池”,其中钠阳极材料在固体电解质内且上文在变化方案1中所述的熔融阴极材料围绕固体电解质。

[0091] 本发明钠-硫电池的另一变化方案(变化方案2)具有与变化方案1基本相同的结构,不同的是阴极空间以及熔融阴极材料—后者如关于变化方案1所述—在固体电解质内部,典型地不具有置换器。在变化方案2中,阳极空间以及熔融钠围绕固体电解质并以金属

外壳为界。变化方案2被称为“中心硫电池”。

[0092] 在本发明的上下文中,优选变化方案1,即中心钠电池。

[0093] 本发明电化学装置典型地在300-400°C的温度下操作。

[0094] 发明电化学装置,优选变化方案1的电化学装置典型地为蓄电池,但它也可用作电解池。

[0095] 如果本发明电化学装置用作电解池,则碱金属硫化物 $\text{Met}_2\text{S}$ 和/或碱金属聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 任选与元素硫组合,典型地首先装填于阴极空间中,其中各自如本文中所描述和定义。固体电解质对于相应碱金属离子具有离子导电性,且阳极空间以导电方式经由电路与阴极空间连接。

[0096] 整合于电路中的电压源典型地传送电流通过本发明电化学装置,且在阴极空间中,将碱金属硫化物 $\text{Met}_2\text{S}$ 和/或碱金属聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 分解成相应元素碱金属,同时硫沉积于阳极空间中,其中 $\text{Met}_2\text{S}$ 和 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 如本文中所定义和描述,优选其中 $\text{Met}$  = 作为碱金属的锂、钠、钾。

[0097] 本发明还提供用于如本文中所定义的电化学装置首次充电的方法,其包含首先用作熔体的聚硫化物化合物(I)装填熔融阴极材料空间,所述聚硫化物化合物(I)包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中 $\text{Met}$  = 选自锂、钠、钾的所需碱金属阳极材料的碱金属,尤其是钠,并且 $x$ 取决于碱金属且对Na而言为2、3、4或5,优选3、4或5,尤其是4,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,优选3、4、5、6、7,或者8,且对K而言为2、3、4、5、6,优选3、4或5,尤其是5,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此和/或每种情况下与元素硫的混合物,或者(C)特定碱金属硫化物 $\text{Met}_2\text{S}$ 与元素硫和/或(A)或(B)中提到的聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ 的混合物,另外,在熔融阳极材料空间中安装电子传导装置,其安装方式使其至少在下部区域中接触固体电解质面向阳极材料的表面,将阴极空间和阳极空间与电路连接并传送电流通过该电化学装置,使得聚硫化物化合物(I)电解分解,在阴极空间中形成元素硫且在阳极空间中形成金属性碱金属。

[0098] 在本发明电化学装置作为蓄电池操作的情况下,如本文中所所述在容纳熔融碱金属阳极材料的空间中以一定方式安装电子传导装置使得它至少在下部区域中接触固体电解质面向阳极材料的表面并建立电接触。该装置可为例如上述置换器,其具有安装于其表面的至少一部分上的例如由不锈钢或铝制成的导电,典型地金属弹性元件,这些与固体电解质的内表面接触。

[0099] 固体电解质对于聚硫化物化合物(I)的相应碱金属离子具有离子导电性。

[0100] 阳极空间以导电方式经由电路与阴极空间连接,使得整合于电路中的电压源传送电流通过本发明电化学装置,使得聚硫化物化合物(I)电解分解,在阴极空间中形成元素硫且在阳极空间中形成金属性碱金属,优选钠。因此,典型地将电化电池充电。

[0101] 本发明电化学装置的首次充电和稍后操作典型地在300-400°C的温度下进行。

[0102] 以该方式首次充电的本发明电化学装置可然后充当蓄电池并释放电能给消费者。在它已放电时,它可如上所述反复再充电。

[0103] 用于供首次充电方法的优选电化学装置为作为变化方案1的上述本发明钠-硫电池,其显示于例如图1中。电化学装置首次充电的该优选方法如上所述进行,但具有以下差异:

[0104] 固体电解质为如上所述的一端封闭的圆柱形管,其由 $\beta$ -氧化铝组成。

[0105] 阳极空间在一端封闭的圆柱形管内部,其中熔融碱金属阳极材料钠在电池充电过程中产生。

[0106] 电子传导装置以同轴形式配置于一端封闭的圆柱形管内,该装置呈实心或空心圆柱体形式(“置换器”,图1中的参考数字1),其具有类似于,但小于一端封闭的圆柱形管的那些的尺寸,使得在固体电解质的内壁与置换器的外壁之间形成环形间隙,且置换器至少在下部区域中,在至少一个点处,例如经由弹性元件接触固体电解质的内表面,从而形成电接触。置换器典型地由金属,例如铝、钢、不锈钢或对所提及的碱金属具有耐受性的其它金属制造。

[0107] 如例如图1中(参考数字8)所示,变化方案中的阴极空间始于一端封闭的圆柱形管的外表面,且在外部以例如钢、不锈钢、镀铬铝或其它材料,优选耐腐蚀材料的外壳为界。

[0108] 如上文所述,在一端封闭的固体电解质圆柱形管的外表面上首先施加非电子传导中间层S,并在非电子传导中间层S上施加多孔固态电极,例如图1中参考数字2(多孔固态电极)和参考数字7(非电子传导中间层S)所示。

[0109] 熔融阴极材料选自(A)纯聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,其中 $x=2,3,4$ 或5,优选3、4或5,尤其是4,或者(B)来自(A)的聚硫化物彼此和/或在每种情况下与元素硫的混合物,或者(C) $\text{Na}_2\text{S}$ 与元素硫和/或(A)或(B)中提到的聚硫化物 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 的混合物。优选的熔融阴极材料为以上提及的组分(A)或(B)。

[0110] 熔融阴极材料和熔融阳极材料以导电方式与电路连接。

[0111] 本申请还提供非电子传导中间层S在用于电化学装置的电极单元中的用途,所述装置包含:(i)固体电解质,其分隔熔融阴极材料空间和熔融碱金属阳极材料空间,和(ii)多孔固态电极,其通过非电子传导中间层S与固体电解质分隔,其中中间层S在电化学装置首次充电以前已由形成碱金属阳极材料的碱金属的聚硫化物组合物完全浸渍,所述组合物包含:(A)纯聚硫化物 $\text{Met}_2\text{S}_x$ ,其中 $\text{Met}$ =选自锂、钠、钾的碱金属阳极材料的碱金属,尤其是钠,并且 $x$ 取决于碱金属且对Na而言为2、3、4或5,优选3、4或5,尤其是4,对Li而言为2、3、4、5、6、7、8,优选3、4、5、6、7,或者8,且对K而言为2、3、4、5、6,优选3、4或5,尤其是5,或者(B)来自(A)的同一碱金属的聚硫化物彼此的混合物。

[0112] 本发明的优点是:在固体电解质破裂或受损的情况下,尤其在电池充电状态下,本发明电化学装置防止或减少液态钠与液态硫的直接接,例如在诸如300-400°C的高温下,尤其是直接在固体电解质的破裂或受损部位直接接触,发生较强放热反应,所述放热反应导致例如硫突然气化和电池中的快速压力形成,导致电池损坏或毁坏并释放其内含物,所述内含物可与周围气氛剧烈反应,因此最终损坏或毁坏其它电池或甚至整个电池,同时完整的本发明电化学装置的内部电阻仍保持较低,不论非电子传导中间层S。

## 实施例

[0113] 实施例1:用于对比

[0114] 在充电状态下,故意毁坏不具有中间层S的钠-硫电池

[0115] 标准钠-硫电池(“中心钠电池”)由圆柱形固体电解质构筑,该圆柱形固体电解质由 $\beta$ ”-氧化铝组成,在底部封闭且具有5.6cm的内径、0.2cm的壁厚和50cm的长度,其中在轴向中心位置安置由1.4404不锈钢(直径5.5cm,长度45.5cm)制成的实心圆柱形置换器主体,

其在置换器主体外表面与固体电解质内表面之间形成环形间隙,该环形间隙为阳极空间。直接位于固体电解质的外表面上的是5mm厚石墨毡电极层和用于与该电极产生电接触的装置,即集电器。该电极单元/固体电解质容纳于内径为10.8cm、由不锈钢制成的圆柱形金属外壳中的基本轴向中心位置,且固体电解质外表面与金属外壳之间的空间为阴极空间。

[0116] 将电池加热至300℃。借助真空泵抽空阴极空间,然后约5kg熔融液态硫填充。阳极空间不处于降低的压力下且经由溢流系统装填45g来自外部储集容器的熔融钠。温度和压力的测量点配置于阴极空间中的不同点处。在金属外壳的基底处安装T形管线,在其垂直支路中具有在10巴表压下爆裂的爆裂盘。可切断的管线水平支路用于向阴极空间填充硫。

[0117] 液压泵用于将在该条件下相对于钠基本为惰性的高沸点油抽入已基本完全充满液态钠的阳极空间中,因此压力也施加于固体电解质的内表面上。在约80巴压力下,固体电解质由于破裂而受到毁坏。当固体电解质破裂时,钠和硫直接接触并剧烈反应而形成热和压力。

[0118] 在固体电解质破裂以后,电池上部中的温度在第一秒内上升至大于1200℃。电池中的一些点处的温度突然上升导致如此大量的硫在几毫秒内气化,产生10巴的局部压力。因此,在第一秒期间电池内的总压力达到至少11巴,其为使爆裂盘爆裂的压力。

[0119] 实施例2:本发明

[0120] 在充电状态下,故意毁坏具有中间层S的钠-硫电池

[0121] 实验配置类似于实施例1,不同的是在固体电解质的外表面上具有1mm厚的缠结状多晶氧化铝纤维层,其可以以Saffil<sup>®</sup>纸购自Saffil。该层与5mm厚的石墨毡电极层直接接合,该接合由与该电极产生电接触的装置提供。

[0122] 将电池加热至300℃。借助真空泵使阴极空间达到约20毫巴(绝对值)的压力且然后装填约5kg熔融液态Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(五硫化二钠),因此中间层S和多孔固态电极被Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>浸渍。在填充有氮气的阳极空间中,起初(在实验开始时)不存在钠;然后通过传送电流通过电池并使五硫化二钠电化学分解而将它填充钠。以该方式,将电池充电。

[0123] 温度和压力的测点量配置于阴极空间中的不同点处。

[0124] 将电池充电达至80%,即在开始时引入的80%五硫化二钠(Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)电化学转化成元素钠和元素硫。

[0125] 然后如上文在实施例1中所述,通过80巴的液压毁坏固体电解质,并观察到不太剧烈的反应。

[0126] 电池内的温度的提高经几分钟逐渐进展且在几个点处仅上升至约470℃。电池内的压力在一分钟内仅上升0.6巴(绝对值),且爆裂盘保持完整。电池内的压力增加仍在钠-硫电池的正常操作压力范围内。

[0127] 该实验显示中间层S在钠-硫电池的固体电解质毁坏中防止不可控制和爆炸性的反应,因此提高该电池的安全性。

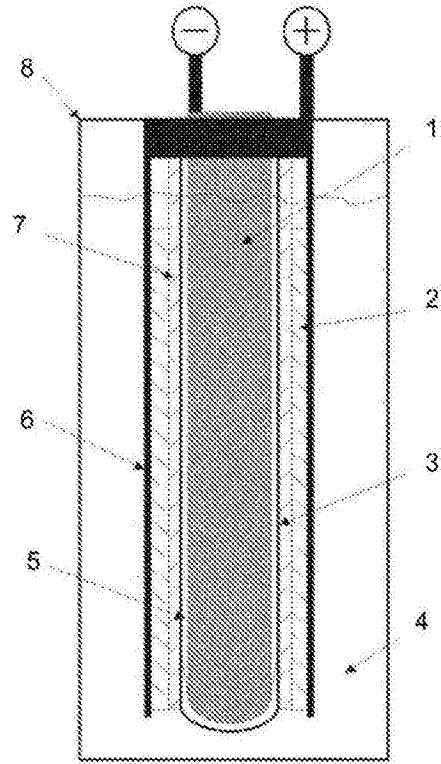


图1