



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108140905 B

(45) 授权公告日 2020.12.18

(21) 申请号 201680059145.6  
 (22) 申请日 2016.10.03  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 108140905 A  
 (43) 申请公布日 2018.06.08  
 (30) 优先权数据  
 2015-198381 2015.10.06 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2018.04.03  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2016/079300 2016.10.03  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02017/061378 JA 2017.04.13  
 (73) 专利权人 有限会社中势技研  
 地址 日本爱知县  
 (72) 发明人 大川宏  
 (74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
 代理人 李洋 王培超

(51) Int. Cl.  
 H01M 10/39 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 JP S59158273 U, 1984.10.24  
 JP S59158273 U, 1984.10.24  
 JP S6012681 A, 1985.01.23  
 GB 1474272 A, 1977.05.18  
 KR 20140087401 A, 2014.07.09  
 CN 102906930 A, 2013.01.30  
 CN 102906929 A, 2013.01.30  
 JP H1145701 A, 1999.02.16  
 CN 103718348 A, 2014.04.09  
 WO 03067683 A2, 2003.08.14  
 JP S50154733 A, 1975.12.13  
 JP S5033420 A, 1975.03.31  
 JP S5038030 A, 1975.04.09  
 JP S5332333 A, 1978.03.27  
 GB 1159764 A, 1969.07.30  
 审查员 陈兴来

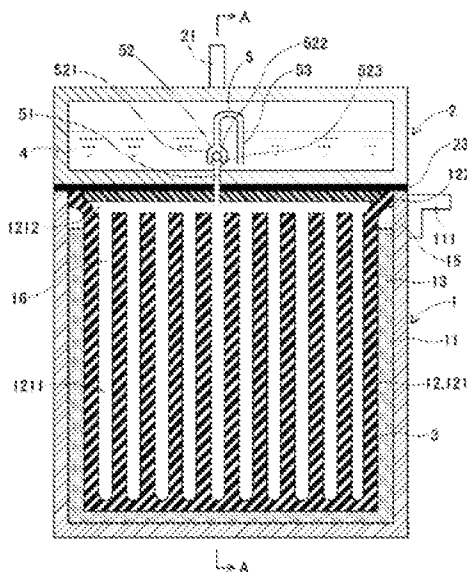
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

钠硫电池

(57) 摘要

本发明的课题为,提供一种钠不会一次流出并且难以受损的安全的钠硫电池。该钠硫电池具有:由固体电解质形成的隔壁(12);形成于隔壁(12)的一侧的阳极室(15);形成于隔壁(12)的另一侧的阴极室(16);收纳于阳极室(15)的硫和一部分收纳于阴极室(16)的钠;对剩余的大部分的钠进行收纳的钠容器(2);以及将阴极室(16)与钠容器(2)连通的连通路(5),连通路(5)具有向钠容器(2)内延伸并在钠容器(2)内开口的细孔部(53)。另外,连通路(5)具有关闭该连通路的闭合部(52)。



1. 一种钠硫电池,其具有:由固体电解质的 $\beta$ 氧化铝形成的隔壁;形成于该隔壁的一侧的阳极室;形成于该隔壁的另一侧的阴极室;收纳于该阳极室的硫;一部分收纳于该阴极室的钠;对剩余的大部分的钠进行收纳的钠容器;以及将该阴极室与该钠容器连通的由细孔部构成的连通路,

所述钠硫电池的特征在于,

所述连通路具有闭合单元,该闭合单元具备:细窄部;以及浮子,其密度高于钠且低于硫以及硫化钠,因该隔壁破损而从破损的部分浸入该连通路的硫或者硫化钠使所述浮子浮起而关闭该细窄部。

2. 根据权利要求1所述的钠硫电池,其特征在于,

所述细孔部由细管构成。

3. 根据权利要求1所述的钠硫电池,其特征在于,

所述隔壁为板状体,在该板状体的内部形成有所述阴极室,在该板状体的外周侧形成有所述阳极室,所述钠硫电池具备划分所述阳极室的硫容器。

4. 根据权利要求1所述的钠硫电池,其特征在于,

所述隔壁是上端开口且下端关闭的管状体,所述钠容器的至少下方部分位于该管状体的内侧,在该管状体的内周面与该钠容器的下方的外周面之间形成有所述阴极室,所述钠硫电池具备收纳所述隔壁并划分所述阳极室的硫容器,所述连通路的一端在所述阴极室的上方开口,所述连通路的另一端在所述钠容器的下方开口。

## 钠硫电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钠硫电池。

### 背景技术

[0002] 作为大容量的二次电池,已知有钠硫电池。钠硫电池将熔融硫作为阳极活性物质,将熔融钠作为阴极活性物质,并将透过钠离子 $\text{Na}^+$ 的固体电解质的 $\beta$ 氧化铝作为对熔融硫与熔融钠进行隔离的隔壁。另外,阳极活性物质的熔融硫收纳于阳极室,阴极活性物质的熔融钠收纳于阴极室。阳极室以及阴极室分别与钠硫电池的阳极端子以及阴极端子导通。

[0003] 在电池放电时,阴极室的钠 $\text{Na}$ 被分解为电子和钠离子 $\text{Na}^+$ ,电子从阴极端子向外部流动,钠离子 $\text{Na}^+$ 则透过隔壁而向阳极室移动。在阳极室中,从阳极端子被供给电子,被供给的电子、钠离子 $\text{Na}^+$ 、以及熔融硫 $\text{S}$ 进行化学反应,从而生成多硫化钠 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 。在充电时发生与该放电时的反应相反的反应。充电时,从多硫化钠 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 生成钠 $\text{Na}$ 以及硫 $\text{S}$ ,在该过程中,钠离子 $\text{Na}^+$ 透过隔壁从阳极室向阴极室移动。即,钠离子 $\text{Na}^+$ 透过隔壁,在放电时从阴极室向阳极室移动,在充电时从阳极室向阴极室移动。钠硫电池的活性物质的熔融硫以及熔融钠均需要为熔融状态,换句话说需要为液体,钠硫电池在 $290\sim 350$ 度的高温下工作。

[0004] 若由于某种原因导致钠硫电池被破坏,则大量的熔融钠与大量的熔融硫接触进行反应而产生大量的反应热。对于上述问题,专利文献1中记载有可防止大量的熔融钠流出的钠硫电池。对于该钠硫电池而言,另行于阴极室设置收纳大部分的钠且难以破裂的金属制的钠容器,并且钠容器与阴极室由作为钠通路发挥作用的又长又细的连通管连接起来。

[0005] 在充放电反应的过程中,钠离子 $\text{Na}^+$ 经由隔壁从阳极室移动至阴极室、或者从阴极室移动至阳极室。由于阴极室与钠容器被连通,所以阴极室中的钠量的增加以及减少相当于钠容器内的钠的减少以及增加。即,以阴极室总是被钠充满的方式,钠从钠容器向阴极室移动。在阴极室收纳有少量的钠。换句话说,大部分的钠收纳于由难以破裂的柔软的金属形成的钠容器。并且,钠容器与阴极室由又长又细的连通管连接起来。

[0006] 因此,即使划分阴极室的隔壁被破坏,从阴极室流出的熔融钠的量也是少的。而且,大部分的熔融钠收纳于难以破裂的金属制的钠容器,且利用又长又细的连通管限制向外部的流出,从而难以向外部流出。因此,大部分的熔融钠不与熔融硫接触,不与熔融硫进行反应。因此,即使隔壁被破坏,也难以产生大量的反应热,引起火灾的可能性低。对于由于破坏而停止发挥作用的钠硫电池而言,液体的熔融钠以及液体的多硫化钠由于温度降低而均成为稳定的固体,钠与硫反应的可能性可靠地消失。

[0007] 专利文献1:日本特开昭50-38030号公报

[0008] 在钠硫电池受到损伤的情况下,要求更高的安全性。另外,专利文献1的钠硫电池用长连通管将对由固体电解质构成的隔壁和熔融硫进行收纳的正极容器、以及钠容器连接起来。在为了实现电池的小型化而使正极容器与钠容器接近、或在正极室内设置钠容器的情况下,长连通管的配置存在问题。另外,如果长连通管位于正极容器以及钠容器之外,则也可以想到在组装钠硫电池时长连通管受到损伤的情况。

## 发明内容

[0009] 本发明是鉴于上述的实际情况而完成的,其课题在于,提供一种钠不会一次流出并且难以受损的安全的钠硫电池。

[0010] 为了实现上述目的,本发明的钠硫电池具有:由固体电解质的 $\beta$ 氧化铝形成的隔壁;形成于该隔壁的一侧的阳极室;形成于该隔壁的另一侧的阴极室;收纳于该阳极室的硫;一部分收纳于该阴极室的钠;对剩余的大部分的钠进行收纳的钠容器;以及将该阴极室与该钠容器连通的由细孔部构成的连通路,

[0011] 上述钠硫电池的特征在于,

[0012] 上述连通路由阴极室钠容器连结部分以及钠容器内部分构成,上述阴极室钠容器连结部分将上述阴极室与上述钠容器连通起来,上述钠容器内部分由细管形成并在上述钠容器内延伸且在上述钠容器内的下方开口。

[0013] 本发明的钠硫电池具有:由固体电解质的 $\beta$ 氧化铝形成的隔壁;形成于该隔壁的一侧的阳极室;形成于该隔壁的另一侧的阴极室;收纳于该阳极室的硫;一部分收纳于该阴极室的钠;对剩余的大部分的钠进行收纳的钠容器;以及将该阴极室与该钠容器连通的由细孔部构成的连通路,

[0014] 上述钠硫电池的特征在于,

[0015] 上述连通路具有闭合单元,该闭合单元具备:细窄部;以及浮子,其密度高于钠且低于硫以及硫化钠,因该隔壁破损而从破损的部分浸入该连通路的硫或者硫化钠使上述浮子浮起而关闭该细窄部。

[0016] 若连通路具有向钠容器内延伸并在钠容器内开口的细孔部,则长连通管的配置问题消失,并且也能够缩小由长连通管位于正极容器以及钠容器之外而导致的连通管的损伤。

[0017] 另外,通过在连通路设置由浮子室、细窄部以及浮子构成的闭合单元,能够可靠地阻止可能由隔壁破损产生的、熔融硫通过连通路流入钠容器内的情况。因此,能够更可靠地阻止大量的熔融硫与大量的熔融钠的接触,提高安全性。在连通路具有向钠容器内延伸并在钠容器内开口的细孔部、且设置将连通路关闭的闭合单元的情况下,长连通管的配置问题消失,并且也能够缩小由长连通管位于正极容器以及钠容器之外而导致的连通管的损伤,从而进一步提高安全性。

[0018] 优选为,成为连通路的细孔部由细管构成。另外,优选为,隔壁为板状体,在该板状体的内部形成有阴极室,在该板状体的外周侧形成有上述阳极室,还具备收纳隔壁并且划分阳极室的硫容器,在该硫容器的阳极室收纳有硫。

[0019] 另外,优选为:隔壁为上端开口且下端关闭的管状体,钠容器的至少下方部分位于该管状体的内侧,在该管状体的内周面与钠容器的下方的外周面之间形成有阴极室,具备收纳隔壁并划分阳极室的硫容器,在该硫容器的阳极室收纳有硫,连通路的一端在阴极室的上方开口,连通路的另一端在钠容器内的下方开口。

[0020] 另外,优选为:连通路由细管形成,该细管贯通钠容器且在阴极室的上方开口,并且从该开口在钠容器的内部下降且在钠容器的下方开口。

[0021] 本发明的钠硫电池涉及将阴极室与钠容器连通的连通路的改进,构成电池的隔壁、容器等其它构成部件能够使用现有的部件。

[0022] 根据本发明的钠硫电池,长连通管的配置问题消失,并且也能够缩小由长连通管位于正极容器以及钠容器之外而导致的连通管的损伤,从而进一步提高安全性。

[0023] 另外,通过设置关闭连通路单元的闭合单元,能够可靠地阻止可能由隔壁破损产生的、熔融硫通过连通路流入钠容器内的情况。

### 附图说明

[0024] 图1是实施方式1所涉及的钠硫电池1的纵剖视图。

[0025] 图2是实施方式1所涉及的钠硫电池1的侧视剖视图。

[0026] 图3是实施方式2所涉及的钠硫电池1的纵剖视图。

### 具体实施方式

[0027] [实施方式1]

[0028] 图1中示出本实施方式的钠硫电池的纵剖视图,图2中示出本实施方式的钠硫电池的侧视剖视图。图1的A-A剖视图为图2,图2的B-B剖视图为图1。如图1以及图2所示,本实施方式的钠硫电池以电池主体部1和钠容器2为主要构成部件。

[0029] 电池主体部1具有金属制的壳体11(本发明的硫容器)和隔壁12。壳体11是上端呈开口的长方体,具有宽的正方形状的表面和背面、纵长的长方形状的一对侧面以及长方形状的底面。在一侧面的上部具有正极端子111。

[0030] 隔壁12由 $\beta$ 氧化铝制的隔壁主体121和 $\alpha$ 氧化铝制的盖122构成。隔壁主体121由薄板状的下方部和凸缘状的上方部构成,在下方部形成有在整个横向上等间隔地定位的上端开口且具有底的细孔1211。所有细孔1211在位于凸缘状的上方部的沿横向延伸的大的开口部开口,在该开口部的上部分一体接合有盖122,开口部的剩余的空间成为将细孔211连接的通路空间1212。其中,该细孔1211与通路空间1212成为本发明的阴极室16。

[0031] 隔壁12收纳于壳体11。由碳纤维构成的厚板状的毛毡构成的集电体13也以位于隔壁的表面侧和背面侧的方式,共同收纳于壳体11。在这些集电体13含浸保持有成为阳极活性物质的硫3。在该状态下,隔壁2的凸缘状的上方部的侧周面与壳体11的上方的内周面嵌合并以该状态气密地接合。被壳体11的内侧的面与隔壁2的外侧的面划分且保持集电体13以及硫3的空间成为本发明的阳极室15。

[0032] 钠容器2由不锈钢、或铝合金制成且形成为长方体,在其上表面设置有阴极端子21。该钠容器2夹着电绝缘体23保持于电池主体部1的上侧。在该钠容器2保持有构成阴极活性物质的钠4。

[0033] 在钠容器2的内部空间与电池主体部1的隔壁12的通路空间1212,设置有两端开口的细管状的连通路5。该连通路5由将钠容器2的底壁、电绝缘体23以及隔壁12的盖122贯通的下方细管51、闭合单元52、以及上方细管53构成。下方细管51以及上方细管53均为细不锈钢管,它们的轴孔成为供钠流动的通路。

[0034] 闭合单元52具备:在内部具有球状的空间(浮子室)的金属制的壳部521、以及放入内部空间的中空球状的阀522。在壳部521的下方,以向壳部521的内部空间开口的状态接合有下方细管51的开口,在壳部521的上方,以向壳部521的内部空间开口的状态接合有上方细管53的开口(细窄部)。另外,阀522位于乘在设置于壳部521的内表面的座533之上的位

置、即位于壳部521的内部空间的中央部,从而阀522处于停留在与下方细管51以及上方细管53的两开口离开的位置的状态。该阀522由于其内部空间,密度形成为1.5左右。因此,比熔融钠的1左右的密度高,比熔融硫以及熔融流化钠的2左右的密度低。

[0035] 上方细管53是比较长的细管,其一端以向钠容器2的内部空间的底部分开口的的方式弯曲为倒U字状。上方细管53的与壳部521结合的部分构成本发明的细窄部。

[0036] 该闭合单元52由上述的结构构成,当熔融钠在连通路5内流动时,闭合单元52的阀522停留在就座于座523的状态,向闭合单元52的内部空间开口的下方细管51以及上方细管53的两开口成为打开的状态,熔融钠在闭合单元52内流动。

[0037] 连通路5用空间将钠容器2与隔壁12内的阴极室16连接,成为两者间的熔融钠的通路。连通路5除了作为该熔融钠的通路功能以外,还具有将可能在隔壁12被破坏时产生的、阳极室15内的熔融硫3通过连通路5注入钠容器2内的速度减弱的功能。

[0038] 在熔融钠一点点注入钠容器2内的情况下,钠容器2内的熔融钠与熔融硫的反应少,不发生大的反应,产生的反应热也少,只是将熔融钠的温度稍稍升高的程度。而且,由于熔融硫的流入,钠容器2内的空间减少,钠容器2内的压力变高。钠容器2内的压力的增加也是由钠容器2内的温度变高带来的。这样,钠容器2内的压力一点点变高,若变高至大气压,则连通路5的两端开口附近的压力变得相等,不再有熔融硫通过连通路5内注入钠容器2内的情况。由此,钠容器2内的发热的升高也消失,钠容器2内变得稳定,钠容器2内的熔融钠不与熔融硫接触而保持于钠容器2内。

[0039] 另一方面,在电池主体部1内,隔壁12被破坏,而由隔壁12的细孔1211和通路空间1212构成的阴极室16内与隔壁12的外侧的阳极室15内的熔融硫直接接触。但是,阴极室16的空间仅由细孔1211与通路空间1212形成,极为狭小。因而,保持于阴极室16内的熔融钠的量也少。因此,即使阴极室16内的所有熔融钠与熔融硫反应,其发热量也不多。即使不多的发热量将量多的所有熔融硫以及隔壁12的温度升高,也并非很高。因此,电池主体部1也仅被稍稍加热,不会引起起火或爆炸。由于隔壁12的破坏,作为电池的功能失去,具有超过300℃的温度的本实施方式的钠硫电池也被外部夺取热量而导致温度降低,若电池的温度低于100℃,则熔融硫、熔融钠均固化,从而成为极稳定的不具有电池功能的物体。

[0040] 连通路5内的闭合单元52进一步提高连通路5的上述的安全功能。即,在隔壁12被破坏而阳极室15内的熔融钠通过连通路5流入钠容器2内时,利用闭合单元52阻止熔融钠,阻止其向钠容器2内流入。若熔融硫通过连通路5的下方细管52流入闭合单元52的壳部521,则由于密度为2.0左右的高的熔融硫,壳部521内的密度为1.5左右的低的中空球状的阀522被浮起而抬高。于是,熔融硫将阀522推至向壳部521开口的上方细管53的开口而将该开口堵住。由此,将上方细管53的开口关闭,从而阻止熔融硫通过上方细管53注入钠容器2内。因此,保持于钠容器2内的大量的熔融钠与阳极室15内的熔融硫被切断,两者不接触而发生反应。

[0041] 这样,闭合单元52由于在熔融硫流入钠容器2内之前阻止熔融硫的流动,因此能够更可靠地阻止钠容器2内的大量的熔融钠与阳极室15内的大量的熔融硫的接触、反应。

[0042] 本实施方式的钠硫电池,如图示那样,以将钠容器2设在上方的状态使用。另外,钠容器2内以及阴极室16以减压或者真空状态使用。另一方面,阳极室16在大气压下或者压力高于阴极室的减压下使用,使得隔壁12从外周面向阴极室16方向被施加按压力,以在隔壁

12不产生拉伸应力作用。

[0043] 在该实施方式中,并未充分说明钠硫电池的放电以及充电等作用。但是,由于钠硫电池的放电以及充电等作用与现有的钠硫电池的放电以及充电等作用相同,因而简化了说明。

[0044] [实施方式2]

[0045] 图3中示出实施方式2的钠硫电池1的纵剖视图。本实施方式的钠硫电池具有与实施方式1基本上相同的作用效果。因此,围绕与实施方式1不同的部分进行说明。

[0046] 如图3所示,本实施方式的钠硫电池以如下部件为主要构成要素:以包围电池的方式设置的上端开口且有底筒状的保护罐81;安装于保护罐81上部的内周面的环状的绝缘体环82;保持于绝缘体环82的内周面的、上端开口且有底筒状的由 $\beta$ 氧化铝形成的隔壁83;保持于隔壁83的内周面侧的、上下关闭的筒状的金属制的钠容器84;在钠容器84的底部与钠容器84上部的外周壁开口的连通路85;以及作为阴极活性物质的熔融钠86和作为阳极活性物质的熔融硫87。

[0047] 保护罐81是金属制的有底筒状的形状,在其侧面上部安装有阳极端子811。

[0048] 隔壁84保持于保护罐81的内周面侧。隔壁84是由透过钠离子 $\text{Na}^+$ 的固体电解质的 $\beta$ 氧化铝形成的上端开口且有底筒状的部件。由隔壁84的内周面与钠容器84的外周面围成的空间成为阴极室840,由隔壁84的外周面侧与保护罐81的内周面围成的空间成为阳极室810。

[0049] 钠容器84保持于隔壁81的内周面侧,是金属制且上下关闭的筒状。

[0050] 连通路85为金属制,并由如下部件构成:具有将钠容器84的上部壁面贯通并向阴极室840开口的一端的细管状的第一细管部851;供该第一细管部851的另一端开口的闭合部852;以及一端在该闭合部852开口、另一端在钠容器84的下方部开口的第二细管部853。该连通路85与第1实施方式的连通路5相同,第一细管部851、闭合部852以及第二细管部853分别与第1实施方式的连通路5的下方细管51、闭合单元52以及上方细管53相同。

[0051] 在钠容器84的上部空间封入有惰性气体,利用气体压力,产生压低熔融钠86的液面的力,利用连通路85以向阴极室840推出的方式推压熔融钠86。

[0052] 绝缘体环82利用保持零件821安装于保护罐81的上部。另外,在绝缘体环82的径向内侧的内周侧面安装有隔壁84的上部,在绝缘体环82的上表面安装有阴极保持件822。该阴极保持件822对覆盖隔壁83与钠容器84的上部的阴极盖823进行保持。在阴极盖823中央,以与钠容器84导通的方式,设置有从钠容器84的上端面刺穿阴极盖823的棒状的阴极端子824。

[0053] 在阴极室840的比隔壁83的上端靠上方的空间,设置有填补该空间的隔离物825。

[0054] 在阳极室810设置有由碳纤维制毛毡形成的集电体811。

[0055] 钠86的大部分收纳于钠容器41,剩余的少量部分收纳于阴极室840。

[0056] 在该实施方式2的钠硫电池中,由于放电,阴极室840内的钠通过隔壁84进入阳极室810,并与硫发生反应成为多硫化钠。由于放电而减少的阴极室810内的钠从钠容器84内经由连通路85获得补充。相反,在充电时,正极室810内的多硫化钠成为钠离子,并通过隔壁84向阴极室840移动。阴极室840内的增加的钠经由连通路85、并且克服钠容器84内的保压而进入钠容器84内。

[0057] 此外,隔壁84被破坏损坏时的连通路85的功能、作用与实施方式1的连通路5相同,因而省略说明。

[0058] 在本实施方式的钠硫电池中,在划分阴极室840的隔壁83的内周面与钠容器84的外周面之间不存在特别的部件。因此,能够将钠容器84的外周面与隔壁83的内周面之间的间隙缩窄,由于能够缩窄,所以能够减少阴极室840的容积,从而能够减少保持于阴极室840的钠。因此,在隔壁84破坏时产生的、由于保持于阴极室840内的钠与保持于阳极室810内的硫的反应而产生的反应热也减少。由此,由隔壁84破坏所引起的起火等的可能性也减少。





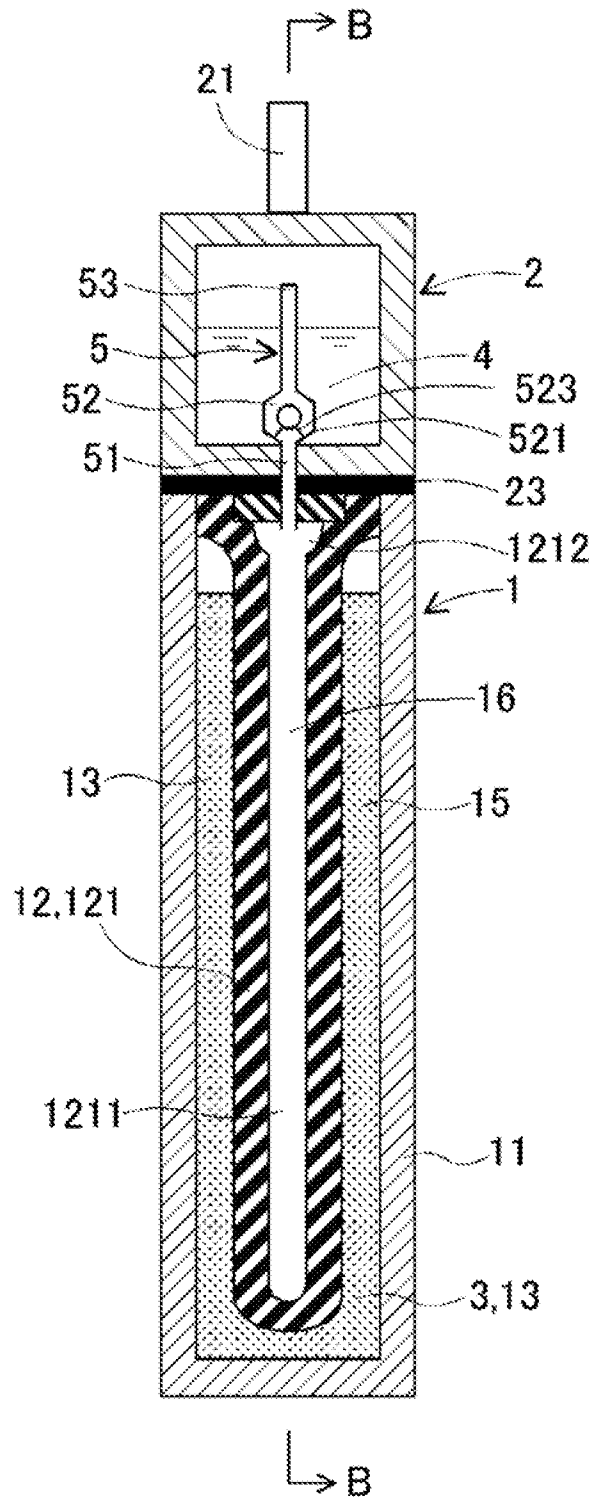


图2

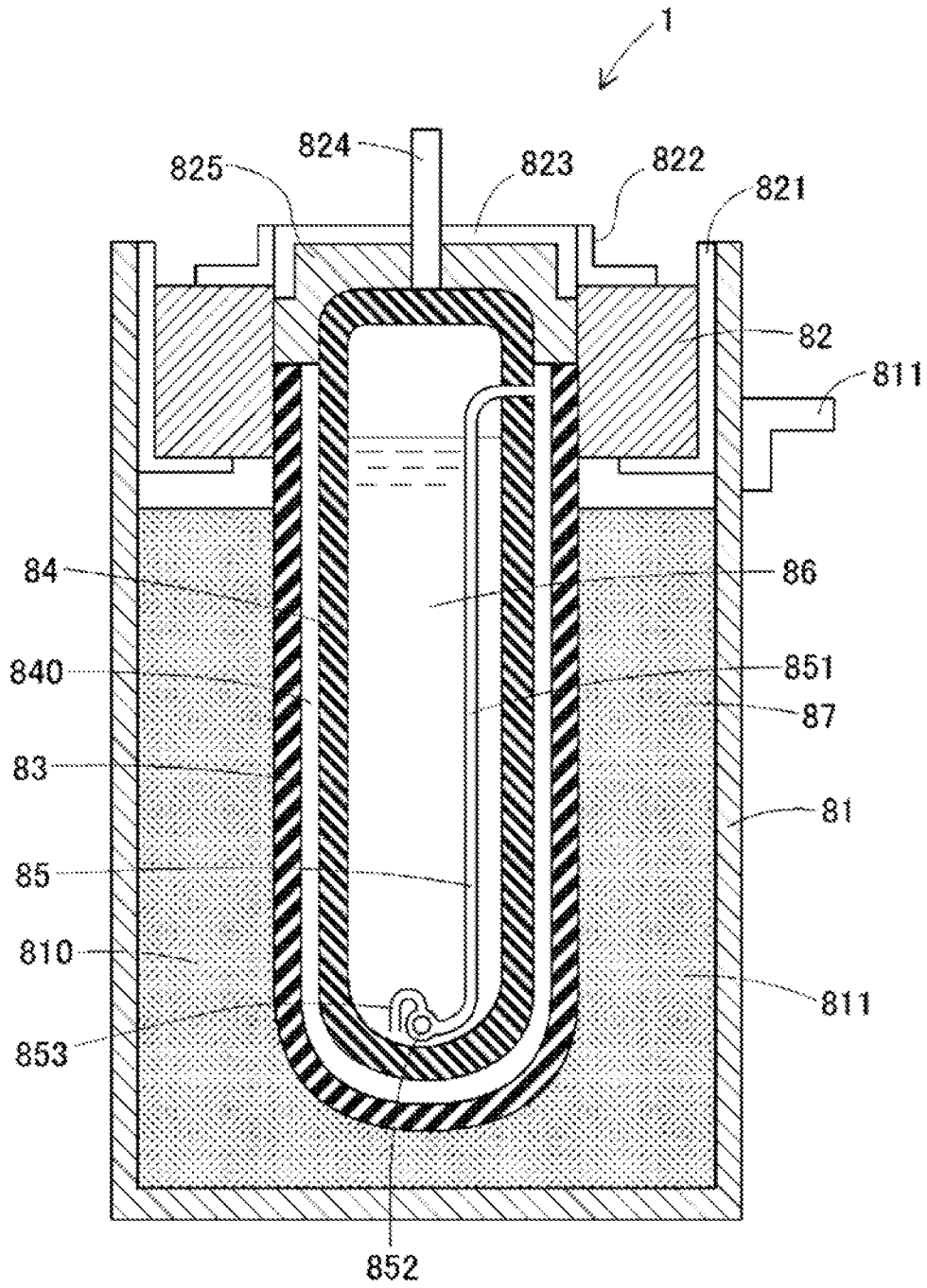


图3