



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104685694 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201380039235.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013.05.20

H01M 10/0562(2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 10/054(2006.01)

61/650,978 2012.05.23 US

H01M 4/24(2006.01)

61/771,507 2013.03.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/041912 2013.05.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/177088 EN 2013.11.28

(71) 申请人 材料和系统研究公司

地址 美国犹他州

(72) 发明人 A·V·维尔卡 J-N·许 G·陶

N·韦伯

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限

公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

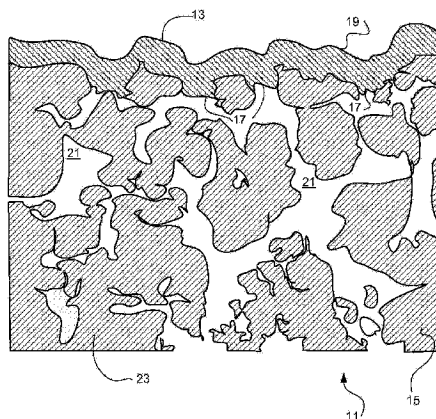
权利要求书2页 说明书9页 附图8页

(54) 发明名称

多孔金属支承的薄膜钠离子导电固态电解质

(57) 摘要

通过将固态碱金属离子导体的致密膜施加在厚的多孔金属支架上制造在具有液态电极和固态电解质的电池组电池中和在碱金属热电转换器中有用的电解质结构。



1. 电池组电池,其包括液态钠阳极和液态阴极,所述阳极和阴极由电解质结构分离,所述电解质结构包括多孔金属支架和在所述支架上支承的钠离子导电固态电解质的薄膜,所述钠离子导电固态电解质具有靠近所述多孔支架的第一表面,所述第一表面接触所述液态钠阳极,在所述液态钠阳极处所述液态钠穿过所述多孔支架的孔隙度,和远离所述多孔支架的第二表面,所述第二表面接触所述液态阴极的液体。
2. 电池组电池,其包括液态钠阳极和液态阴极,所述阳极和阴极由电解质结构分离,所述电解质结构包括多孔金属支架和在所述支架上支承的钠离子导电固态电解质的薄膜,所述钠离子导电固态电解质具有靠近所述多孔支架的第一表面,所述第一表面接触所述液态阴极,在所述液态阴极处所述阴极的液体穿过所述多孔支架的孔隙度,和远离所述多孔支架的第二表面,所述第二表面接触所述液态阳极的液体。
3. 电池组电池,其包括由电解质结构分离的液态阳极和液态阴极,所述电解质结构包括多孔金属支架和在所述多孔金属支架上支承的碱金属离子导电固态电解质的薄致密膜。
4. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述固态电解质为 Li、Na、K、Rb、Cs 或 Fr 离子的导体。
5. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述薄致密膜具有 10 和 1000 微米之间的厚度。
6. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述薄致密膜具有 100 和 500 微米之间的厚度。
7. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述多孔支架包括软钢、不锈钢、镍合金、铝和钛中的一种或多种。
8. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述钠离子导电固态电解质的薄膜包括具有菱形晶体结构 (R3m) 的 β "-A Al_2O_3 ($Na_2O \cdot (5 \sim 7) Al_2O_3$), 所述菱形晶体结构由交替的紧密填充的 Al_2O_3 板层和具有移动的钠离子的层组成。
9. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述钠离子导电固态电解质的薄膜包括 NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$)。
10. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述钠离子导电固态电解质层由一个或多个沉积途径形成,所述沉积途径包括大气等离子体喷雾 (APS)、真空或低压等离子体喷雾、电或电弧喷雾、高速氧燃料 (HVOF) 喷雾、原子层沉积 (ALD)、化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD)。
11. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述阳极包括液态钠。
12. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述阴极包括液态硫、或液态镍 / NaCl、或液态硫 / 氯化铝 / 氯化钠。
13. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述电解质结构是管状的、或是盘形的、或复合柱形几何柱体、或是平面的。
14. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述阳极临近所述多孔支架并且所述阴极临近所述薄致密膜。
15. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述阴极临近所述多孔支架并且所述阳极

临近所述薄致密膜。

16. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述薄致密膜是钠离子导体。

17. 如权利要求 3 所述的电池组电池,其中所述电池在从大约 110°C 到大约 350°C 的温度下运行。

18. 电解质结构,其包括多孔金属支架和碱离子导电固态电解质的薄致密膜。

19. 如权利要求 18 所述的电解质结构,其中所述多孔支架包括软钢、不锈钢、镍合金、铝和钛中的一种或多种。

20. 如权利要求 18 所述的电解质结构,其中所述薄致密膜是钠离子导体。

21. 如权利要求 18 所述的电解质结构,其中所述钠离子导电固态电解质的薄膜包括具有菱形晶体结构 (R3m) 的 β'' - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot (5 \sim 7)\text{Al}_2\text{O}_3$), 所述菱形晶体结构由交替的紧密填充的 Al_2O_3 板层和具有移动的钠离子的层组成。

22. 如权利要求 18 所述的电解质结构,其中所述钠离子导电固态电解质的薄膜包括 NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)。

23. 如权利要求 18 所述的电解质结构,其中所述薄致密膜是钠离子导电固态电解质材料,并且所述层由一个或多个沉积途径形成,所述沉积途径包括大气等离子体喷雾 (APS)、真空或低压等离子体喷雾、电或丝电弧喷雾、高速氧燃料 (HVOF) 喷雾、原子层沉积 (ALD)、化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD)。

24. 如权利要求 18 所述的电解质结构,其中所述薄致密膜具有 10 和 1000 微米之间的厚度。

25. 碱金属热电转换器,其包括由电解质结构分离的低压碱金属区域和高压碱金属区域,所述电解质结构包括多孔金属支架和钠离子导电固态电解质的薄膜。

多孔金属支承的薄膜钠离子导电固态电解质

[0001] 相关应用的交叉引用

[0002] 要求于 2012 年 5 月 23 日提交的美国临时专利申请 61/650978 和 2013 年 3 月 1 日提交的美国临时专利申请 61/771507 的优先权,它们在此通过引用并入。

[0003] 联邦支持

[0004] 本发明是利用政府支持根据美国能源部授予的合同号 DE-AR0000263 进行的。在本发明中政府具有一定的权利。

背景技术

[0005] 钠离子导电固态电解质已经广泛用于应用中,比如钠电池组和热电转换器。例如,在钠/硫电池组电池中,固态电解质,比如 β -氧化铝固态电解质 (BASE) 或钠超离子导体 (NASICON) 被设置在熔融的钠阳极和熔融的阴极之间,比如硫或金属卤化物 (镍 /NaCl)。在放电期间,阳极中的钠原子提供电子并且穿过电解质移动至阴极。为了正确地发挥作用,电解质必须是钠离子的良导体,是电子的不良导体,物理地分离阳极和阴极材料,并且在运行期间具有足够的结构完整性以经受恶劣的环境条件。这些固态电解质设备通常在高温下操作 (大约 300 摄氏度) 并且电解质的材料在这些温度下是腐蚀性的并且非常活泼。

[0006] 电解质可由钠导电陶瓷比如 BASE 或 NASICON 制造成管、盘或其它形状。在当前的钠离子导电固态电解质设计中,每个电池电解质的结构完整性仅取决于固态电解质材料本身。电解质的壁厚必须足够地厚,并且对于电解质,陶瓷充分坚硬以便自支承并且维持其物理完整性。典型地,壁厚为至少 1mm,通常在大约 1 和 2mm 之间,并且制造需要高温下的延长的烧结和转化步骤。这导致材料和加工的高成本。

[0007] 较高的壁厚带来的问题是由于较高的面积电阻率 (ASR) 导致的性能降低。一般而言,ASR 可以通过减小厚度而降低。电解质厚度的显著降低应该减小 ASR,并且导致显著的性能提高。虽然存在很大的动机来减小电解质厚度,但是这内在地降低了物理完整性。薄的壁厚的优点可以通过参考图 1 中的曲线图看出,其显示了钠离子导体电解质材料的 ASR 作为温度和厚度的函数。这显示了厚度的减小导致 ASR 的显著降低。

[0008] 虽然,减小壁厚的问题是电解质的材料是陶瓷,但是当与金属相比时更高性能陶瓷通常具有相对低的机械强度的固有问题。因此,电解质支承的电池结构显示低的断裂强度,这加重了由陶瓷电解质的破裂和故障引起的安全问题。

[0009] 因此,在陶瓷电解质设计中,选择的厚度在性能 (低 SAR) 和安全性 (物理完整性) 之间权衡。目前,具有壁厚小于 500 微米的薄电解质是非常难以制造的,并且,即使其可以制造,也不能确保长期的结构和机械稳定性。由于这个原因,实际应用中的电解质必须具有较高的厚度并且不能接近图 1 中图解的低 ASR 值。

[0010] 发明概述

[0011] 公开的是支承的电解质结构,其在本文中称为多孔金属支承的陶瓷电解质 (PMSCE)。PMSCE 为能量储存电池组、热电转换器和需要钠离子导电电解质的应用提供电解质结构。PMSCE 包括在多孔金属衬底上支承的薄膜钠离子导电电解质。通过多孔支架提供

物理完整性,因此,如果电解质陶瓷本身为自支承的,则钠离子导电层可以比需要的更薄。

[0012] 参考图 2,其图解了 PMSCE 11 的薄膜固态电解质构造。在具有开孔 21 的多孔金属支架 15 渗透金属支架结构 23 之后,钠离子导电陶瓷电解质的电解质 13 的支承的致密膜作为薄层被支承。

[0013] 膜 13 的电解质材料是任何适合的钠离子导电陶瓷,其可以被形成于支架上的薄膜。应理解,在提及“钠离子导电”陶瓷之处,任何碱金属可以代替钠。因此,适合的陶瓷包括 Li、Na、K、Rb、Cs 和 Fr 离子的导体。由于其稳定性和广泛地可得性,钠离子 (Na^+) 导电陶瓷特别适合。

[0014] 用于电解质的适合的材料的实例包括碱金属- β -和 β' -氧化铝以及没食子酸盐多晶陶瓷。这些材料在美国专利 6,632,763 中被公开,其在此通过引用并入。包括在适合的材料中的是 β' - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot (5 \sim 7)\text{Al}_2\text{O}_3)$ ——其具有由交替的紧密填充的 Al_2O_3 的板层和具有移动的钠离子的层组成的菱形晶体结构 (R3m)。

[0015] 其它适合的材料包括 NASICON 型材料。这些包括具有通式 $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ 的材料,其中 M 是四价阳离子。NASICON 材料在美国专利 4,526,844 中被公开,其在此通过引用并入。适合的 NASICON 材料是 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 。

[0016] 支架的功能是在 PMSCE 经受的温度下为薄电解质提供物理支承。因此,期望的性能包括强度和没有脆性,这是由多孔金属内在地提供的性能。也考虑其它提供与金属相同或相似性能的多孔材料。

[0017] 考虑用于支架的任何适合的多孔金属。适合的材料是商业可得的。这些材料一般使用各种方法通过烧结金属粉末形成,并且可以是例如铝、不锈钢或软钢。其中热膨胀系数匹配钠离子导电固态电解质的热膨胀系数的材料是适合的,比如软钢和不锈钢 400 系列。也考虑其它金属和合金,比如来自金属粉末的一种或混合物的多孔金属,比如不锈钢、青铜、镍和镍基合金、钛、铜铝或贵金属。

[0018] 多孔支架通过任何适合的方法制造,包括常规方法比如通过轴向压缩烧结、重力烧结、碾压和烧结以及等静压成型和烧结。支架的孔隙度应当足够以允许通过电极流体,并且允许在多孔支架和电解质膜的界面处暴露电解质表面。

[0019] 多孔金属支架被制成适当的形状。由于电解质薄,所以 PMSCE 的形状和尺寸大体上本质与支架相同。一般而言,在目前的设计中,可以考虑 PMSCE 为固态陶瓷电解质的替代品。因此,PMSCE 可以被制成与制造已知的固态陶瓷电解质相同的形状,比如管、盘、复杂形状横截面柱体和管以及简单或复杂的几何形状的平面形状。

[0020] 电解质薄膜或膜可以通过各种沉积途径在多孔支架上形成,沉积途径包括但不限于大气等离子体喷雾 (APS)、真空或低压等离子体喷雾、电或丝电弧喷雾、高速氧燃料 (HVOF) 喷雾、原子层沉积 (ALD)、化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD)。沉积时,钠离子导电层的薄的但是致密的膜发展,其厚度薄至几微米。厚度可以小于大约 500 微米或薄至或小于 400、300、200 或 100 微米,低至 10 微米。

[0021] 在低温下适当地操作沉积方法。与制造自支承的陶瓷电解质体不同,形成膜不需要在高温下(比如 1650°C) 的延长的烧结步骤。

[0022] 电解质膜在 PMSCE 的区域上应当是连续的,该区域分离液态电极,并且膜的密度应当足够高以避免允许阳极和阴极流体的通过和混合的任何孔隙度。任何密度和厚度的

膜——其确保这种没有孔隙度的连续的膜——是适合的。

[0023] 再次参考图 1, 500 微米的电解质膜的示例性厚度具有 ASR 成比例地小于 1mm (1000 微米) 厚的常规电解质。减小膜低至 100 或 10 微米将期望地按比例进一步减小 ASR。

[0024] 由于支架是金属, 是导电的, 并且是多孔的, 所以期望支架对 ASR 具有小的或微不足道的贡献。因此, 多孔支架可以被制成结构上厚和坚固而不实质上减小 ASR。因此, 不同于固态陶瓷支承的电解质, PMSCE 性能可以被优化并且不需要妥协以确保物理完整性。

[0025] 再次参考图 2, 薄膜电解质 13 具有两个活性电解质表面, 靠近多孔支架的第一或内表面 17 和远离多孔支架的第二或外表面 19。电极流体穿过多孔支架的孔 21, 并且在孔中接触暴露的表面 17, 在孔中内电解质表面暴露在支架的孔内。外表面 19 接触其它电极。钠离子行进通过电解质膜 13, 在表面 17 和 21 处的电极之间, 同时电极流体通过膜 13 的通道受阻。

[0026] PMSCE 可被应用于任何适合的电化学设备, 其需要固态钠导电电解质与流体 (液体或气体) 接触。具体的实例包括电池组, 在此 PMSCE 接触液态阳极和液态阴极, 以及碱金属热电转换器, 在此 PMSCE 接触碱金属液体和蒸汽。

[0027] 钠电池组在下面的美国专利文件中进行了描述, 其全部通过引用并入; 2013/0004828、2012/0040230、2010/0068610、6902842、6329099、6245455、5763117、5538808、5196277、5053294、4999262、4945013、4921766、3918992。钠电池组包括被电解质结构分离的液态金属阳极和液态阴极。在引用文件中, 这些引用文件中的电解质结构是固态陶瓷材料, 其可以被适当尺寸的 PMSCE 代替。

[0028] 在钠-硫电池组电池中, 阳极包括钠, 以及阴极包括硫。在放电期间, 钠发出电子并且钠离子从阳极池通过 β 氧化铝分离器移动进入阴极池。

[0029] 在钠-镍 / NaCl 电池组电池中, 阳极包括钠, 以及阴极包括镍 / NaCl。在放电期间, 氯离子从氯化钠释放并且与镍结合以形成氯化镍。然后, 这些钠离子从阴极池通过电解质移动进入阳极池。在放电期间, 逆化学反应发生并且钠离子从阳极池通过 β 氧化铝分离器移动进入阴极池。

[0030] 在常规的钠电池组电池设计中, 在电解质故障的情况下, 存在结构以限制流动以及阳极和阴极流体的直接反应。这些通常地涉及流动限制器和安全管。在当前的设计中, PMSCE 的多孔支架也可以起流动限制器的作用。这种控制也可以消除对于安全管的需求。

[0031] 对于电池组电池, 示例性的液态阳极包括任何液体碱金属。已知的液态钠阳极是适合的。

[0032] 对于电池组电池, 考虑任何适合的液态阴极材料。示例性的液态阴极包括任何已知的液态阴极材料, 包括, 例如液态硫、镍 / NaCl 和硫 / 氯化铝 / 氯化钠。

[0033] 电池组电池可以在从 110-350°C 的温度下运行。在常规设计中, 运行温度通常为大约 300°C。选择高温以降低 ASR 至实际值。相反, 通过使用具有低的 ASR 薄膜电解质的 PMSCE, ASR 在更适合的温度足够低以允许实际的低温运行。

[0034] 运行温度也由电极的熔点规定。硫 / 聚硫化物在大约 290°C 熔化, 硫-阴极电池必须在该温度以上运行。然而, 对于在更低温度熔化的阴极, 电池可以在仍然在电极的熔点以上的低得多的温度下运行。由于 PMSCE 电解质的内在地低 ASR, 低运行温度不严重损害性能。低温熔化的阴极材料的实例是硫 / 氯化铝 / 氯化钠 (S/AlCl₃/NaCl), 其已经在

175°C 的温度下运行。(J. J. Auburn 和 S. M. Granstaff. "Sodium-Sulfur-Aluminum Chloride Cells", Journal of Energy, Vol. 6, No. 2(1982), pp. 86-90)。另一个实例在 ECS 学报 16(49) 189-201(2009) 10. 1149/1. 3159323 中公开, 其中以氯铝酸盐熔体的 Na/β"-氧化铝/S(IV) 电池在低至 120°C 的温度下运行。期望进一步的进展以允许恰好在钠阳极的熔点 (98°C) 之上运行。因此, 考虑使用低熔点阴极运行电池至低至低 100 范围, 比如 110°C。

[0035] 在电池组电池中, 内表面和外表面可以接触流体阳极或流体阴极。哪个表面接触阳极或阴极涉及许多因素。例如, 由于涂覆管的外表面是较不昂贵的, 电解质膜将被更方便地涂覆在管状支架的外表面上, 并且外表面将接触设备设计规定的任何电极流体。此外, 内表面连同多孔支架可使具有最好兼容性的流体电极与支架的多孔金属接触。其它考虑因素可能包括液体电极材料的湿润性和能力以穿过或渗入多孔支架。

[0036] 参考图 10, 其为在液态钠电池组电池中 PMSCE 的示例性应用的示意图, 液态钠阳极 101 包含在管状 PMSCE 结构 103 内。PMSCE 包括多孔金属支架 113, 和致密的膜钠离子导电电解质 115。围绕 PMSCE 结构的是适合的熔化的阴极 105。熔化的阴极包含在包围整个电池的壳 107 内。还提供了适合的集电器和电连接 109, 以及密封 110。在备选构造中, PMSCE 的多孔支架也可以是集电器, 如虚像连接 111 所示。

[0037] 碱金属热电转换器 (AMTEC) 在美国专利 3, 404, 036 ; 3, 458, 356 ; 3, 535, 163 和 4, 049, 877 中进行了描述 ; 其通过引用并入。它是热再生电化学设备, 用于将热直接转化为电能。在 AMTEC 中, 钠在排热温度下被驱动围绕在高温热池和冷却器池之间的闭合热力循环。钠离子传导发生在固态钠离子导电电解质的任意一侧上的高压和低压区域之间, 该固态钠离子导电电解质可以是多孔金属支架上支承的薄膜电解质的 PMSCE 构造。阳极处的中性钠的电化学氧化导致钠离子穿过固态电解质并且电子从阳极通过外部电路行进至低压阴极, 在外部电路中电子做电功, 在阴极电子再结合离子以产生低压钠气。然后, 在阴极生成的钠气在排热温度下行进至冷凝器, 在冷凝器中液态钠重整。

[0038] 参考图 11, 图解的是示例性 AMTEC 的示意图, PMSCE 结构 201 设置在阴极 203 和阳极 205 之间。阳极 -PMSCE- 阴极结构将高压钠蒸气室 207 和低压钠蒸气室 209 分离, 阳极 205 在高压室中和阴极 203 在低压室中。来自低压室的钠蒸气通过冷凝器 211 冷凝为液体并且释放热至散热器。液态钠通过泵 213 传送至朝向高压室 207 的更高压力, 在高压室 207 其穿过蒸发器 209 并且蒸发成钠蒸气并吸收热。钠离子从阳极 205 到阴极 203 移动通过 PMSCE。PMSCE 包括多孔金属支架 215 和薄膜钠离子导电陶瓷电解质 217。多孔支架也可以作为如显示的电极, 或电极可以通过单独的结构提供, 如虚像中所示。

[0039] 附图简述

[0040] 图 1 是显示作为温度和厚度的函数的钠离子导体电解质的面积电阻率的图表。

[0041] 图 2 是显示在多孔金属支架上支承的薄钠离子导体电解质的示意图。

[0042] 图 3A 和 3B 显示在多孔金属支架 (PMSCE) 上沉积的薄膜钠离子导电层的照片: 1.0 ~ 1.5 英寸直径盘 (A) 和 10 英寸长管 (B)。

[0043] 图 4 是显示在多孔金属支架上沉积的薄膜钠离子导电层的横截面的照片。

[0044] 图 5 是显示在多孔金属支架上沉积的钠-β-氧化铝层的 X 射线衍射光谱的图。

[0045] 图 6 是显示用于测量钠导电固体电解质的离子电导率的四点探针方法的示意图。

[0046] 图 7A 和 7B—热循环温度曲线 (A) 和在 50°C 和 350°C 之间在氮气中, 与十个热循环

后的相同样品（右）相比，在多孔金属支架上沉积的薄膜钠-β''-氧化铝层（左）的照片（B）。

[0047] 图 8 是显示基于 ASTM C1499 通过环上环（Ring-on-Ring）测试测量的在多孔金属支架（PMSCE）上沉积的薄膜钠-β''-氧化铝层的机械强度的图。

[0048] 图 9—在多孔金属支架上沉积的薄膜钠-β''-氧化铝层的照片，显示基于 ASTM C1499 在环上环（Ring-on-Ring）测试期间施加超过 500MPa 后无断裂。

[0049] 图 10 是钠电池组电池的示意图。

[0050] 图 11 是碱金属热电转换器的示意图。

[0051] 详述

[0052] 实施例 1

[0053] 使用固态反应法合成 Na-β''-Al₂O₃粉末。其由原材料的混合、球磨研磨、干燥和煅烧组成。原材料是作为氧化铝来源的勃姆石（氢氧化铝，CATAPAL[®] 200，来自 Sasol North America）、作为钠来源的一水合碳酸钠（来自阿法埃莎的 Na₂CO₃-H₂O）和作为 β''-相稳定掺杂剂的氧化镁（来自阿法埃莎的 MgO）。混合原材料以制得 8.5% Na₂O、4.5% MgO 和余量为 Al₂O₃（wt. %）的组合物。粉末混合物被球磨研磨、干燥并在 1250℃ 煅烧。

[0054] 煅烧的 Na-β''-Al₂O₃粉末被喷雾干燥以增加流动性。将煅烧的粉末分散在去离子水中以形成含水料浆。少量的 PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）基分散剂（Dolapix CE64，Zschimmer&Schwarz）在喷雾干燥过程期间被加入以维持良好的悬浮。粉末料浆被球磨研磨用于混合和研磨。球磨研磨的粉末料浆在工业喷雾干燥器中用旋转雾化器处理。入口和出口温度分别为 270℃ 和 100℃。喷雾干燥的 Na-β''-Al₂O₃粉末使用 325 和 625 筛网筛选以收集 20 到 45 μm 大小范围内的粉末。将收集的粉末（20 到 45 μm 大小）移动至塑料瓶并储存在冰箱中。

[0055] 将合成的 Na-β''-Al₂O₃粉末通过大气等离子体喷雾（APS）涂覆沉积在多孔不锈钢盘上。图 3 显示衬底盘（具有 2.0 微米孔径的 1.2 英寸 316LSS 盘和具有 0.1 微米孔径的 1.5 英寸 430SS 盘）和通过大气等离子体喷雾将 Na-β''-Al₂O₃的薄膜沉积在这些衬底上。图 4 显示了沉积的 Na-β''-Al₂O₃层的横截面，其是致密的并且具有大约 160 微米的厚度。

[0056] 图 5 显示了与参考 β''-Al₂O₃XRD 数据（Na_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O₁₇的 JCPDS 号 00-035-0438）相比沉积的 Na-β''-Al₂O₃层的 X 射线衍射图形。~7.8° 处的强峰（2θ）对于 β''-Al₂O₃和 β-Al₂O₃结构是唯一的。该强峰的存在表明 β''-Al₂O₃和 / 或 β-Al₂O₃结构存在。β''-Al₂O₃和 β-Al₂O₃结构之间的区别可以利用 30° 到 50° 处的峰完成。~46° 处的强峰表明 β''-Al₂O₃结构的存在。~33° 和 ~44 处缺少峰表明 β-Al₂O₃相不存在。α-和 γ-氧化铝相两者不存在于合成的粉末中。从该 XRD 图形中，显而易见的是沉积的膜是高纯的 Na-β''-Al₂O₃。

[0057] 实施例 2

[0058] 图 6 中示意性地描述了使用四点探针设备测量离子电导率。以类似于通过所谓的范德堡技术（参见 Rev. Sci. Instrum. 76(2005)033907）测量薄片电阻率的方式，四点探针法测量固态离子导体的电导率。通过测量两个内部探针 51 之间的电压（V）同时在两个外部探针 53（安装在一层盐 55 上用于接触帮助（contact aid））之间流动 AC 电流（I）获得电

阻。当样品 57 的厚度 (d) 相对小时这种测量效果好。电阻率 (ρ)——其为电导率 (σ) 的倒数——从测量的电压和电流连同几何校正因子 (f) 进行计算。在薄膜盘样品的情况下, 使用下式。

$$[0059] \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \cdot f \quad (1)$$

[0060] 有限直径盘样品的几何校正因子 (f) 可以是大约 0.85。对于无限直径盘, 校正因子变得单一。

[0061] 使用串联连接至 15k Ω 电阻器的扫描函数发生器 (Waketek 型号 180) 以生成 AC 电流建立电导率测量系统。频率在 1kHz 维持恒定, 并且使用 BK 测试台 (型号 388A) 测量电流。电压使用 Keithley2000 万用表在大约 40 μ A 的电流下测量。K 型热电偶被放置位于探针附近并且使用 Omega 温度计 (型号 HH501DK) 测量温度。电极探针之间的间隔为 5mm。

[0062] 在固态离子导体样品中, 由于引线和样品表面之间相对高的接触电阻, 离子电导率的测量常常是困难的。由于这个原因, 探针需要接触帮助以允许可测量的电流。通过盐的薄膜使外部探针润湿提供了探针和样品表面之间的良好接触。探针附近的薄膜接触帮助需要以液态以维持润湿效果。对于钠离子导体, $\text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2$ 的共熔盐效果良好, 因为其具有接近 240 $^{\circ}\text{C}$ 的熔点。电导率可以在 270–450 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内测量。薄膜接触帮助仅应用于外部探针的表面接触点, 如图 6 中所示。因此, 通过接触帮助的任何传导局部化在探针的附近, 并且将不影响测量的电导率值的准确度。

[0063] 应用四点探针法来测量两种不同的 Na- β "- Al_2O_3 涂覆的盘样品的钠离子电导率。两个样品的涂覆厚度分别为近似 150 μm 和 200 μm 。从电导率和涂覆厚度获得面积电阻率 (ASR)。结果显示在表 1 中。

[0064] 表 1

[0065] 等离子体喷雾涂覆的 Na- β "-氧化铝的钠离子电导率

[0066]

	温度($^{\circ}\text{C}$)	电阻(Ω)	电导率(S/cm)	面积电阻率($\Omega\text{-cm}^2$)
	287	305.25	0.0482	0.3113
	308	160.82	0.0915	0.1640
涂层样品 1 (150 μm 厚度)	328	121.70	0.1209	0.1241
	346	96.98	0.1517	0.0989
	348	86.13	0.1708	0.0878
	291	97.94	0.1126	0.1776
涂层样品 2 (200 μm 厚度)	313	78.62	0.1403	0.1425
	333	69.43	0.1589	0.1259
	353	34.96	0.3156	0.0634

[0067] 在 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 两个样品中 ASR 为近似 0.16 ~ 0.17 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。为了对比, 通过常规烧结法制备的最先进的 Na- β "- Al_2O_3 的最高电导率在 300 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.36S/cm (参见 J. Power Sources 195 (2010) 2431–2442)。假设常规烧结法制备的 Na- β "- Al_2O_3 管或盘具有 1.5mm 的厚度, 在

300℃它们的ASR将是 $0.42 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。该实施例的PMSCE的ASR为当前最先进的Na- β'' - Al_2O_3 技术的大约40%。利用优化的热喷雾涂覆工艺,涂层结构(尤其是在Na- β'' - Al_2O_3 中传导平面方向)可以被改进并且ASR的减小可以更显著。

[0068] 在与当前最先进Na离子导体固体电解质电池组或热电转换器的那些相同的温度范围,低ASR为更高性能提供了机会。如果使用兼容的阴极材料,则在基本上降至110-120℃的较低的温度98℃熔化),它还提供运行钠电池组的机会。

[0069] 实施例 3

[0070] 如实施例 1 中所描述的制备的涂覆的盘经受重复的热循环。图 7 显示在 50℃ (或室温) 和 350℃ 之间的总共十个热循环期间的温度曲线。照片揭示在十个热循环后涂覆的Na- β'' - Al_2O_3 薄膜层没有断裂并且没有分层。这确保薄膜钠导电固态电解质是稳定的。

[0071] 为了使热机械稳定性最大化,热膨胀系数(CTE)可以匹配尽可能接近在衬底金属和涂覆的钠导电固态电解质薄膜之间。表 2 是几种金属的CTE和Na- β'' - Al_2O_3 的CTE的对比图。具有相对高的CTE(例如,316L SS)的金属仍然可被用作衬底,因为多孔金属的CTE通常比致密体的CTE低。因此,所有这些商品金属可被看作是涂层衬底。

[0072] 表 2

[0073] 热膨胀系数(CTE)的对比

[0074]

材料	CTE (ppm/K)
β'' -氧化铝	7.5
316L SS	16.5
430 SS	10.4
哈氏合金	14.0
软钢	12.8
钛	6.5

[0075] 实施例 4

[0076] 如实施例 1 中所描述的制备的涂覆的盘和如实施例 3 中所描述的经受十个热循环的那些测试它们的机械强度。常规的Na- β'' - Al_2O_3 具有接近200MPa的最大断裂强度(参见J. Power Sources 195(2010)2431-2442)。

[0077] 陶瓷盘试样的机械强度可以通过抗弯强度测量方法确定。优选的方法是环上环(Ring-on-Ring)等双轴弯曲试验,比如ASTM C-1499。在该方法中,具有直径 D_L 的金属球或金属环用于在直径 D_S 的另一种金属环上支承的测试试样顶部施加负载F。以MPa为单位的圆形板的等双轴强度 σ_r 的公式为(参考ASTM C-1499-09)

$$[0078] \quad \sigma_r = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[(1-\nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1+\nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (2)$$

[0079] 其中:

[0080] F = 以N为单位的断裂负载

[0081] ν = 泊松比

[0082] h = 以 mm 为单位的测试试样厚度

[0083] D = 以 mm 为单位的测试试样直径

[0084] D_s = 以 mm 为单位的支承环直径

[0085] D_L = 以 mm 为单位的负载环直径。

[0086] 如果使用适当的应力方案、弹性常数和假设,则由具有显著不同的弹性常数的多层制成的圆形板(盘)的强度可以由同心环之间的负载确定。对于具有 h_1 的衬底厚度和 h_2 的涂覆厚度的双层盘,涂覆层(σ_2)的强度可以表示为(参考文献 ASTM C-1499-09, Compos. Sci. Tech. 67(2007)278-285);

[0087]

$$\sigma_2 = \frac{-E_2(h-h)F}{4\pi(1-\nu_2)A} \left[\ln \frac{D_s}{D_L} + \frac{(1-\nu) \left[D_s^2 - D_L^2 \right]}{2(1+\nu)D^2} \right] \quad (3)$$

[0088] 和

$$h = \frac{\frac{E_1 h_1 \left(\frac{h_1}{2} \right) + \frac{E_2 h_2 \left(h_1 + \frac{h_2}{2} \right)}{1-\nu_1^2}}{\frac{E_1 h_1}{1-\nu_1^2} + \frac{E_2 h_2}{1-\nu_2^2}} \quad (4)$$

[0090]

$$A = \frac{E_1 h_1 \left(\frac{h_1^2}{3} - \frac{h_1 h}{2} \right) + \frac{E_2 h_2 \left(h_1^2 + h_1 h_2 + \frac{h_2^2}{3} - \left(h_1 + \frac{h_2}{2} \right) h \right)}{1-\nu_1^2} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{h} (\nu_1 h_1 + \nu_2 h_2) \quad (6)$$

[0092] $h = h_1 + h_2$ (7)

[0093] 其中:

[0094] E_1 = 以 MPa 为单位的衬底的杨氏模量

[0095] E_2 = 以 MPa 为单位的涂层的杨氏模量

[0096] ν_1 = 衬底的泊松比

[0097] ν_2 = 涂层的泊松比

[0098] 等式 (3) 至 (7) 用于计算多孔金属盘衬底上的 Na- β "-A 1_2O_3 涂层的强度。计算中使用的参数在表 3 中。

[0099] 表 3

[0100] 用于计算 Na- β "-A 1_2O_3 涂层的强度的参数

[0101]

参数	值	来源
D_L -负载环直径	7.6 mm	测量的
D_s -支承环直径	19.0 mm	测量的
D -测试试样直径	30.0 mm	测量的
h_1 -衬底的厚度	1.67 mm	测量的
h_2 -涂层的厚度	0.15 mm	测量的 (近似)
E_1 -衬底的杨氏模量	35,000 MPa	供应商规格
E_2 -涂层的杨氏模量	210,000 MPa	文献 [†]
ν_1 -衬底的泊松比	0.3	文献 [‡]
ν_2 -涂层的泊松比	0.25	文献 [†]

[0102] [†]J. L. Sudworth 和 A. R. Tilley, The Sodium Sulfur Battery, Chapman 和 Hall, 纽约, 1985。

[0103] [‡]W. D. Callister, Jr., Materials Science and Engineering-An Introduction, 5th edition, John Wiley&Sons, 2000。

[0104] 产生的强度 - 变形曲线显示在图 8 中。测试三个 Na- β "-Al₂O₃ 涂覆的试样 (没有热循环的)。另外三个 Na- β "-Al₂O₃ 涂覆的试样如实施例 3 中所描述进行热循环十次并且使用相同的方法进行测试。高达 500MPa, 六个样品都没有断裂。在该强度测试停止, 因为试样显著变形, 虽然没有断裂, 但是在较高负载下可能影响测试数据的可靠性。由于金属衬底的性质, 试样显示通常的弹 - 塑变形行为而不是断裂。该测试揭示这样的薄膜陶瓷层 (钠导电固态电解质) 可以维持强的应力而不断裂, 因为它由更强的金属衬底支承。变形甚至不导致测试样品的一个的照片 (图 9) 中显示的涂层的任何断裂。相同的应力 (500MPa) 将容易使常规的自支承钠导电固态电解质断裂。它显示钠导电固态电解质电池设计的显著增强的机械强度。

[0105] 虽然已经关于某些具体实施方式和实施例描述了本发明, 但是本领域技术人员将意识到许多不背离本发明的范围和精神的变体是可能的, 并且如权利要求书所描述, 本发明旨在覆盖不背离本发明的精神的所有变化和修改。

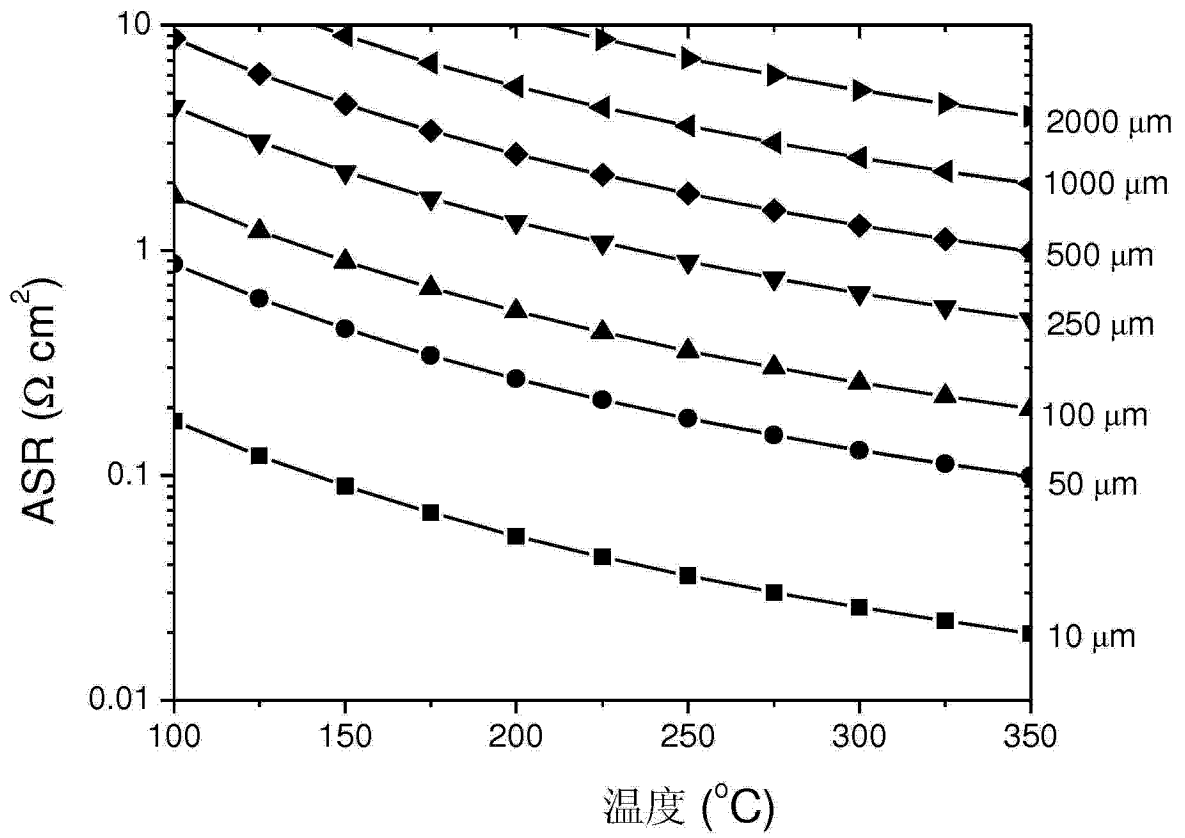


图 1

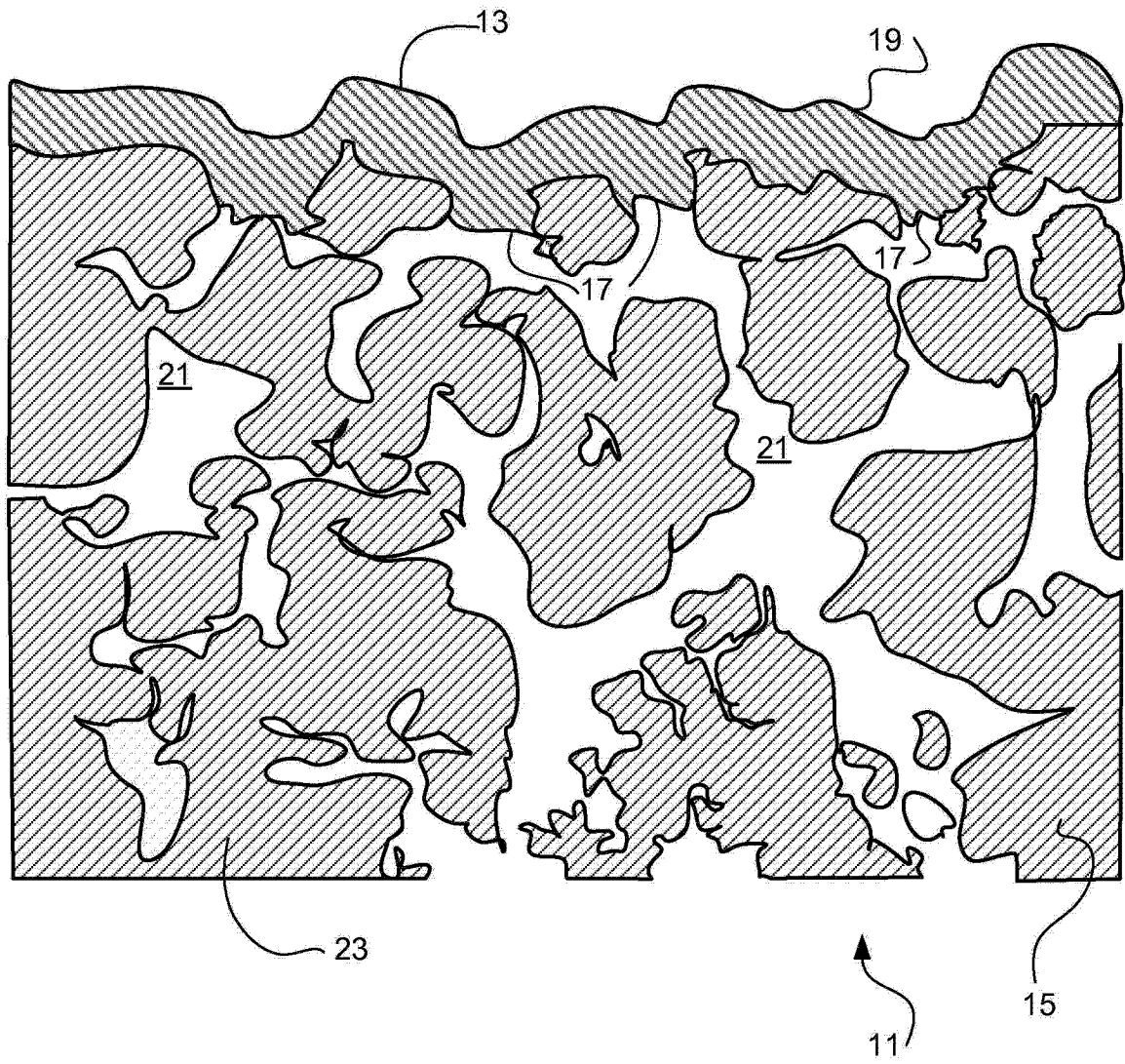


图 2

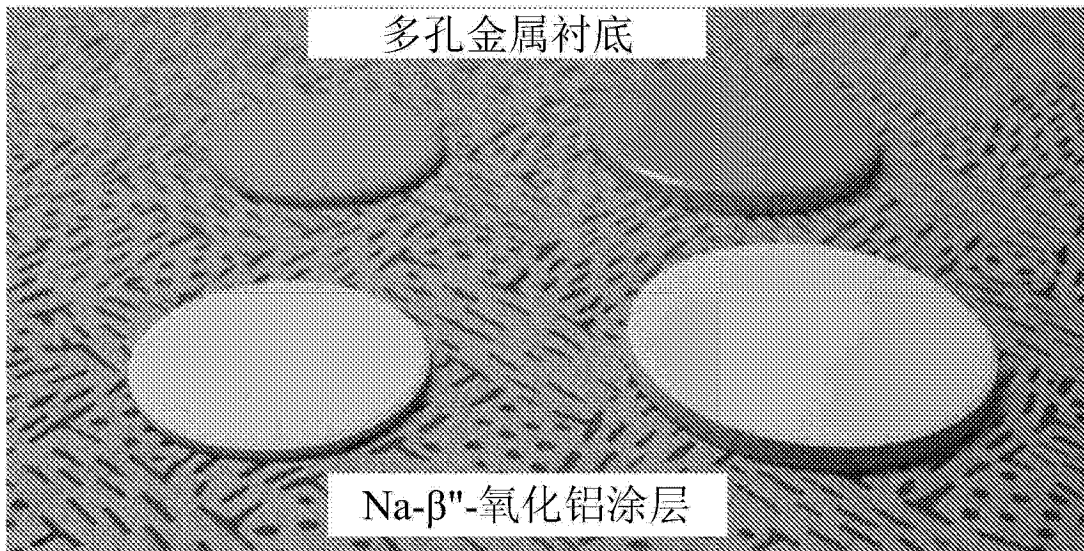


图 3A

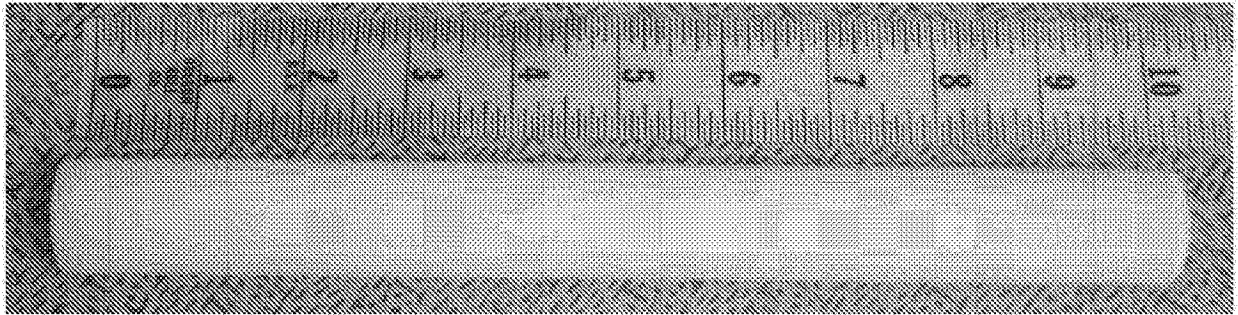


图 3B

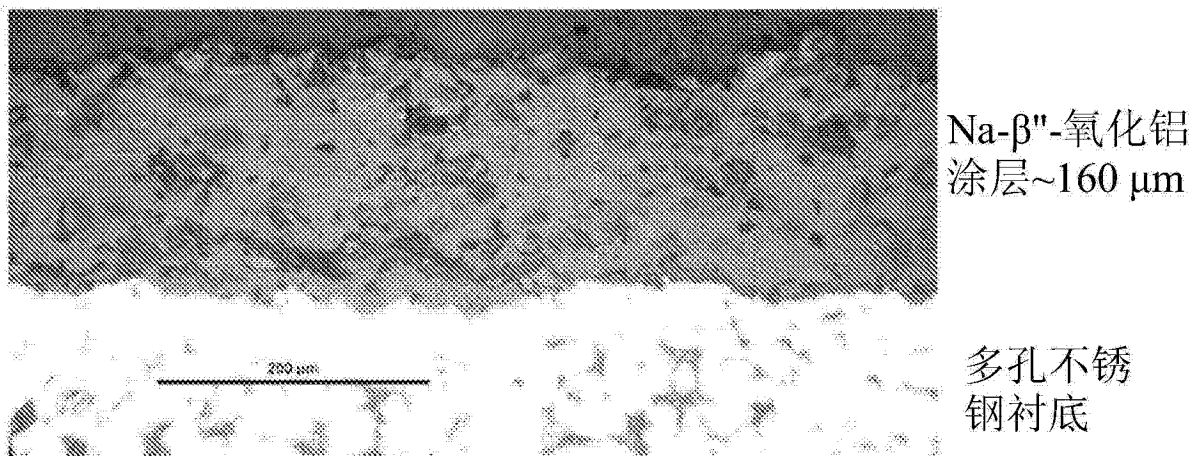


图 4

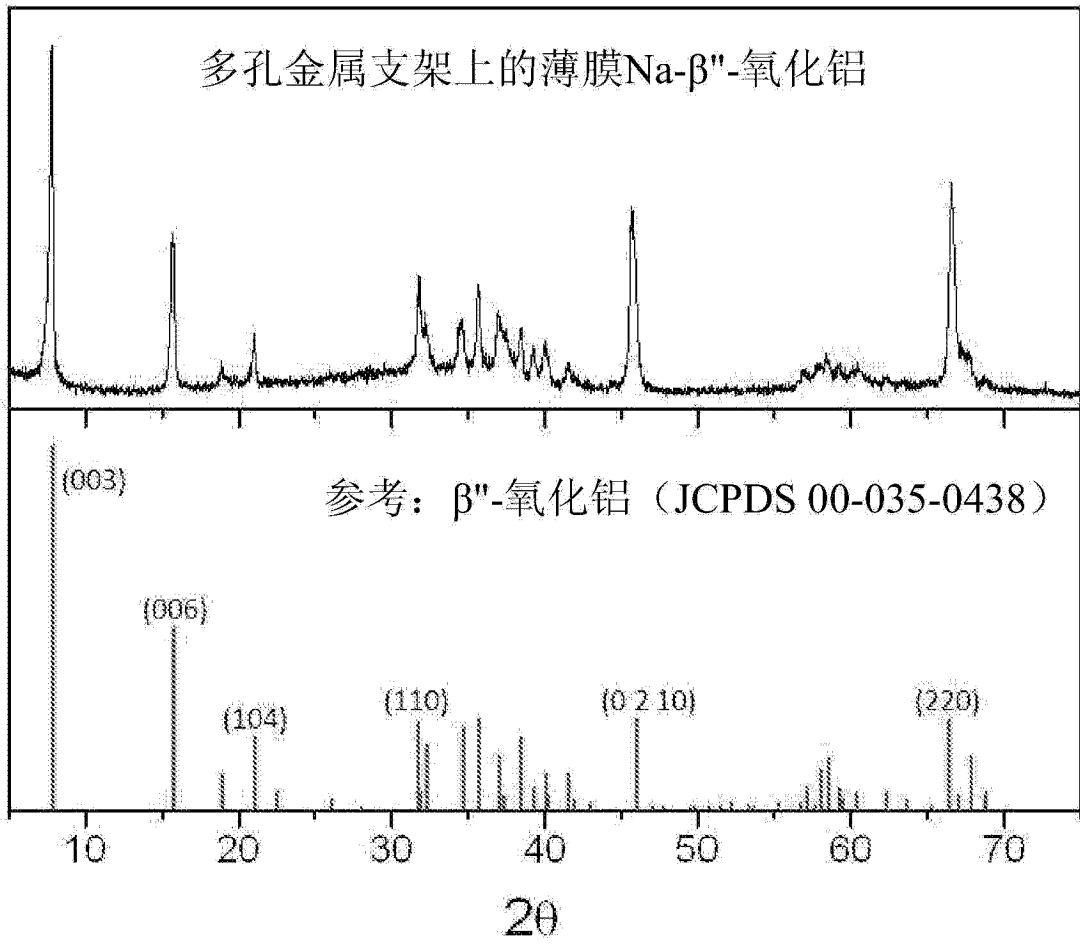


图 5

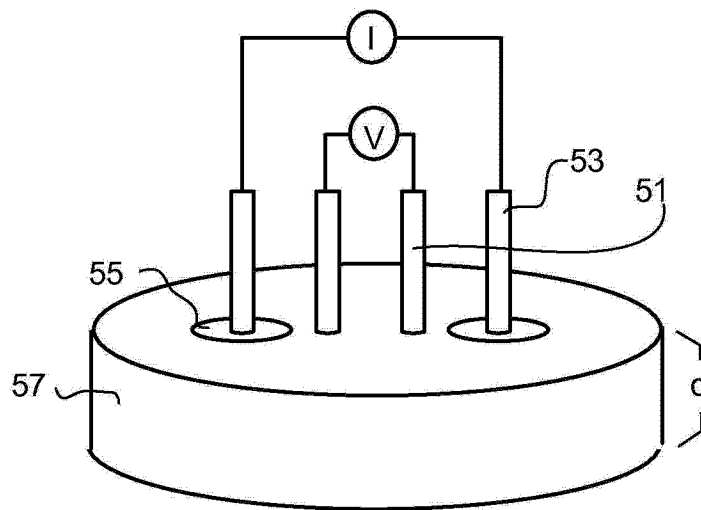


图 6

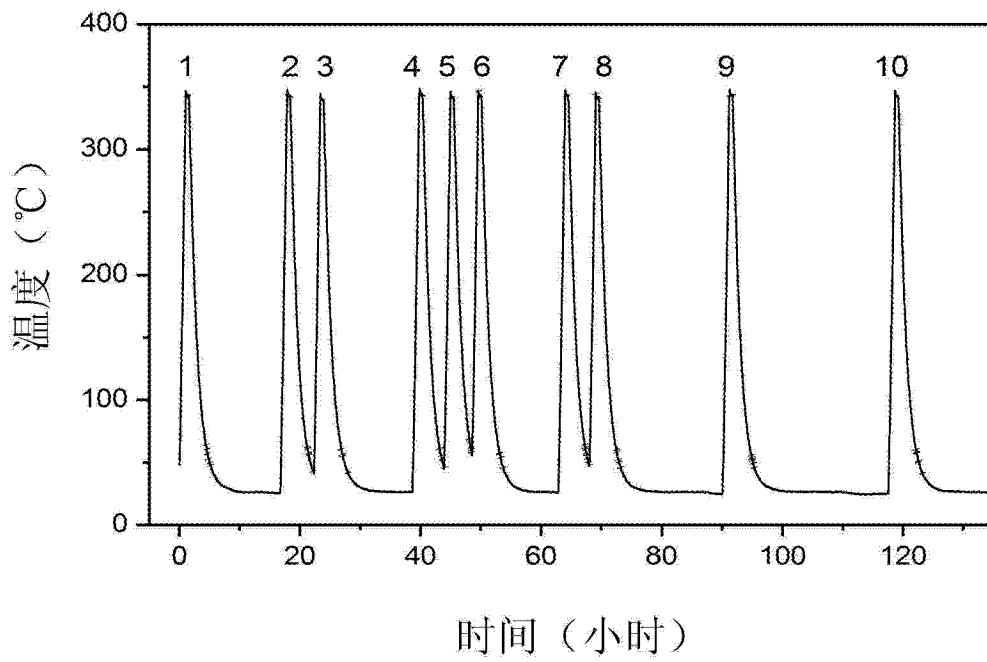


图 7A

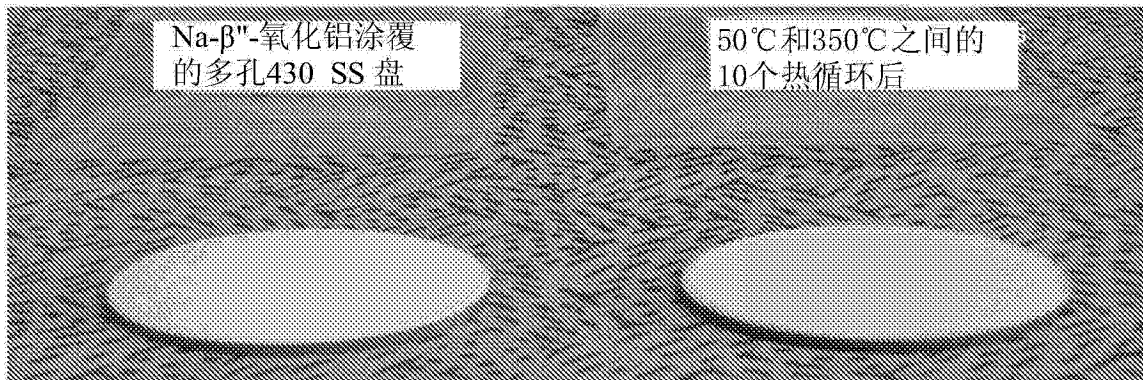


图 7B

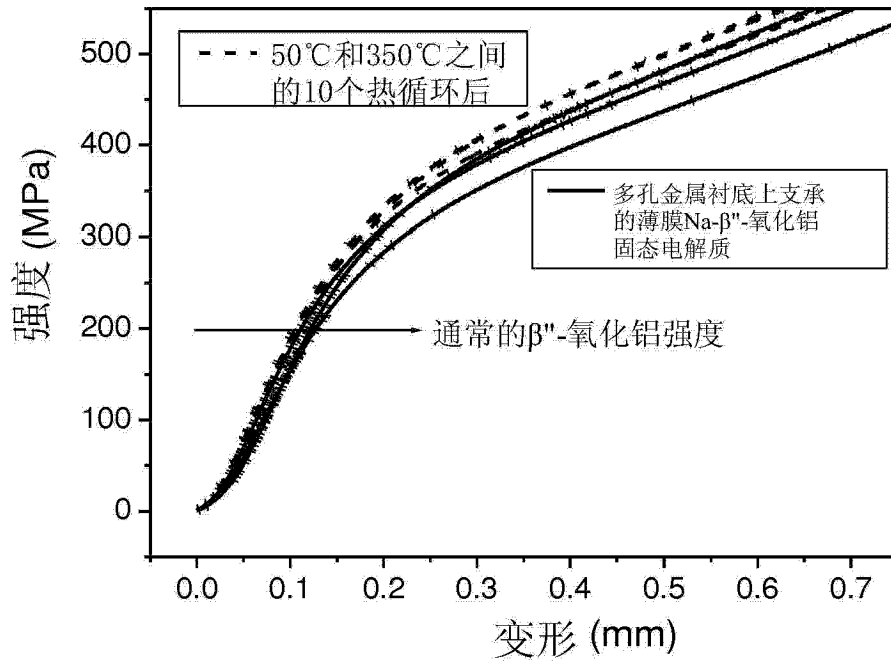


图 8

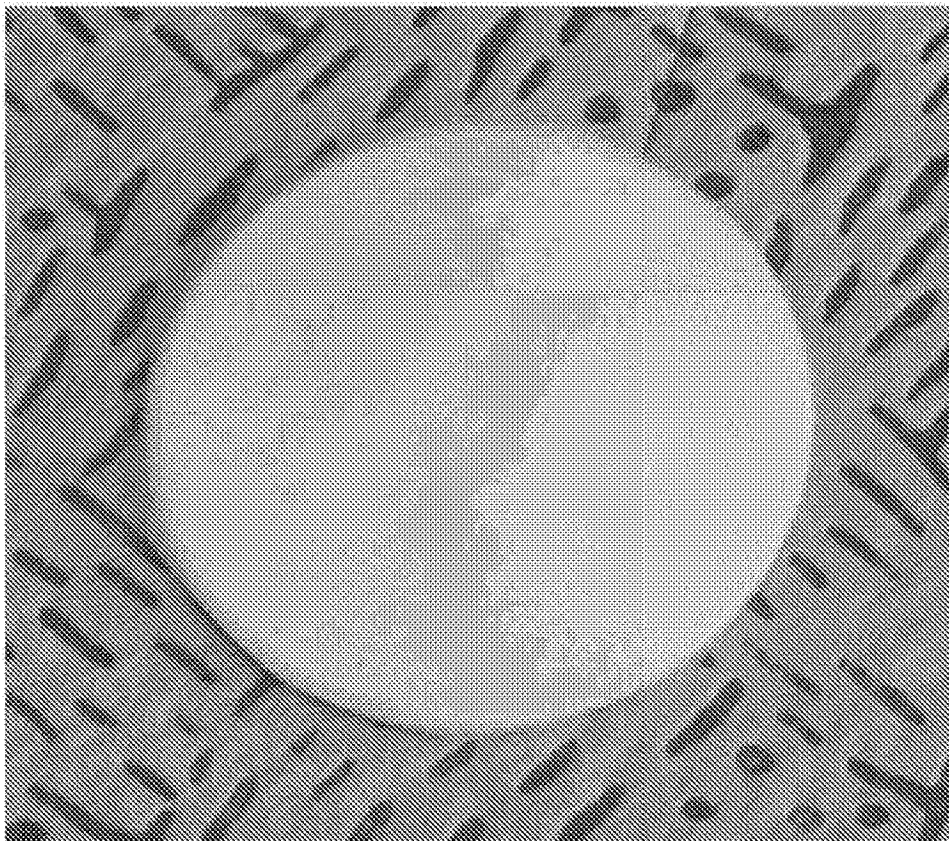


图 9

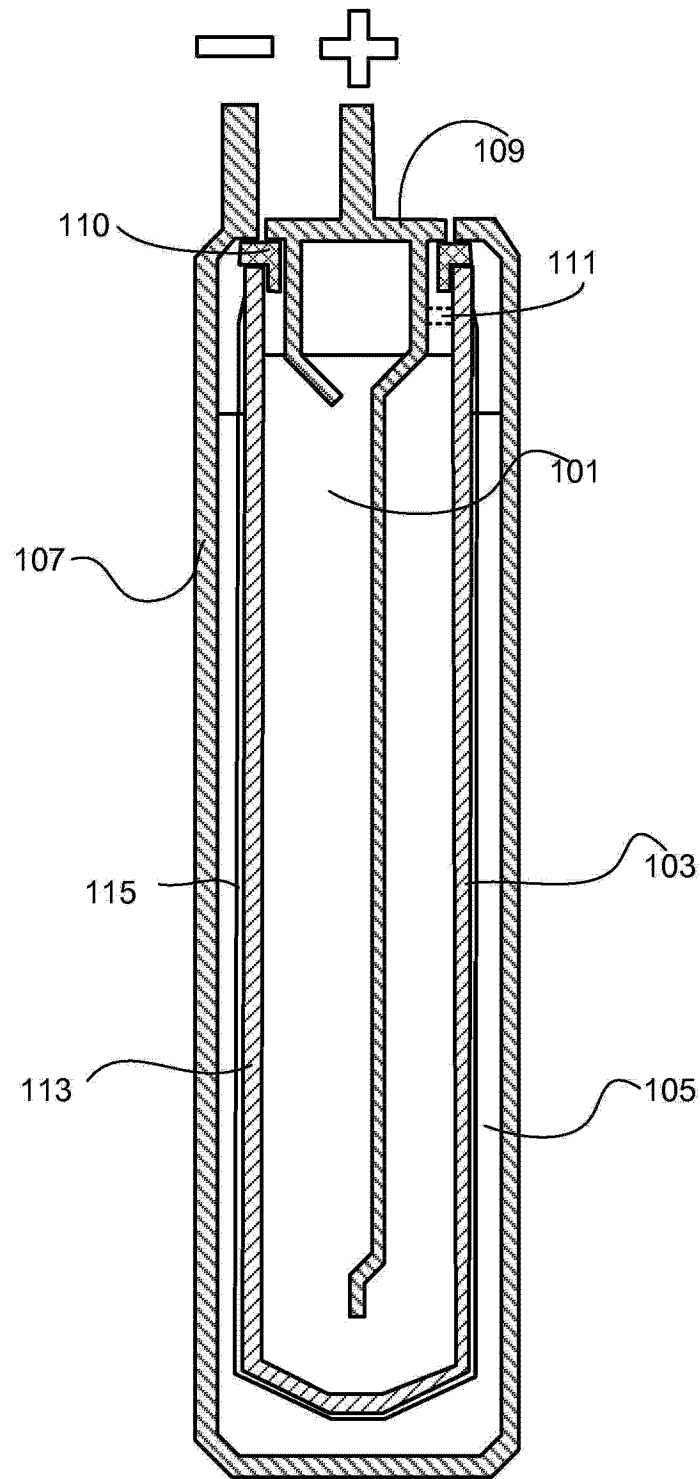


图 10

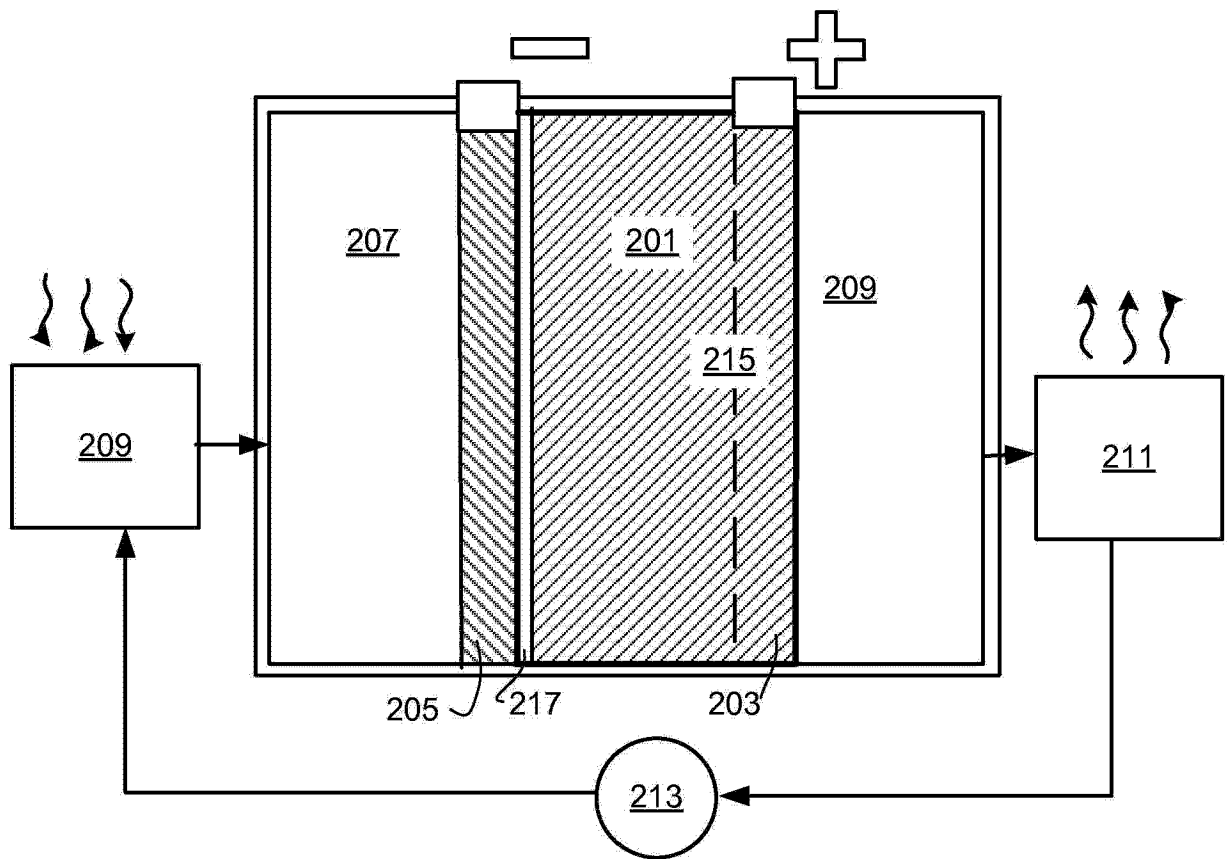


图 11