

钠硫电池电极结构改进与电池性能研究

杨建华* 曹佳弟

(中科院上海硅酸盐所, 上海 200050)

摘要 研究了新型的钠硫电池钠极钠芯结构和硫极预制结构对电池性能影响。实验表明, 钠极的钠芯结构不仅能改善电池放电性能, 而且有利于提高电池的比能量和安全性; 内衬氧化铝纤维的硫极预制结构能缓和界面极化, 改善电池充电性能。改进电极结构后的钠硫电池也有利于电池向商品化、实用性发展。

关键词 钠硫电池, 钠芯结构, 硫极预制

钠硫电池自1967年由福特公司报导后^[1], 即受到人们的高度重视。该电池以固体电解质 $\text{Na}\alpha\text{-}\beta$ (或 β')- Al_2O_3 (Na^+ 离子导体) 为电解质隔膜, 熔融硫和钠分别作阴阳极。其电极反应为: 阳极反应 $2\text{Na} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}^+$, 阴极反应 $x\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_x^{2-}$; 总电池反应 $2\text{Na} + x\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_x$ 。电池工作温度为 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 。与普通蓄电池比较, 该电池具有如下优点^[2]: 高比能 (理论比能量 760Wh/kg , 实际比能量已达 150Wh/kg), 开路电压高 (2.076V , 350°C); 可大电流密度充放电; (放电一般可达 $200\sim 300\text{mA/cm}^2$, 充电减半); 无自放电; 原料来源容易, 价格适当; 虽然在一定温度下工作, 但易于保温。目前, 钠硫电池被视为最有希望的电动车用蓄电池之一, 正被世界几家大公司研究机构 (德国 ABB, 英国 SPL, 日本 Yuasa, NGK^[3]) 加紧研究开发。

中科院上海硅酸盐研究所自七十年代初开始钠硫电池研究工作。“八五”期间, 被国家计委确定为电动车用电池攻关项目, 在电池性能和寿命研究方面取得了突破性进展。本文主要报导我所新研制的实用型钠硫电池 (如图1) 的钠极钠芯结构和硫极预制结构对电池性能的影响, 及对电池未来商品化生产和应用的意义。

1 实验部分

1.1 钠芯结构

将退火过和未退火的二种不锈钢管箔 (厚 $0.045\sim 0.05\text{mm}$) 分别外贴300目不锈钢网卷成筒状套入 β -氧化铝管内, 使不锈钢网紧贴 β -

图1 新型钠硫电池结构示意图

Fig. 1 Schematic of the Na/S cell

氧化铝管内壁(图 2)后盛入金属钠,组成电池试验

1 2 硫预制电极

将长方形石墨毡(150 mm × 30 mm × 8 mm)在模具中压成槽型,注入熔融硫,冷却后成型取出,两个槽型预制块插入 β -氧化铝和电池壳体间(石墨毡纤维走向与 β -氧化铝管垂直)即构成硫电极

2 结果与讨论

2 1 钠芯结构特点及其与传统钠硫电池供钠方式比较

在钠硫电池中,为了确保钠电极电阻在整个电池内阻的分布中占据较小地位,一个很重要的方面就是解决钠极在放电时的供钠问题,也就是必须维持钠极中金属钠在电池整个充放电期间始终与 β -氧化铝管内表面全部接触、润湿。如图 2 所示,传统的靠重力供钠方式的钠极结构在设计时必须增加钠的加入量,因为当电池放电到所设计容量时,钠的液面只能降到 β 管口上部为止,整个 β 管内剩余的钠不能再被消耗,否则如进一步放电,由于钠的液面继续下降,造成上部分管壁未被钠所润湿, β 管内表面有效接触面积减少,电流相对集中于 β 管下部分面积,则电流在电解质表面分布不均匀,可导致 β 管损坏。相反,具有钠芯结构的电池钠极,是利用紧贴 β 管内壁的不锈钢网的毛细作用,从 β 管底部吸取液钠,使之与整个 β 管内壁润湿。所以,在电池放电结束时,只要钠芯底部仍有少量钠接触,通过毛细作用,整个 β 管内壁都与钠完全润湿。由此可见,钠芯结构供钠方式与传统的供钠方式相比有如下优点: 1) 电池钠的加入量少了,活性物质利用率得以提高; 2) 钠的量减少,贮钠器可免去,整个电池体积减小,重量减轻,从而电池比能量提高; 3) 电池的安全性提高,因为当 β 管破裂损坏时(虽然这种可能性较小),钠芯起了对钠的限流作用,这样阻止了大量的钠与硫瞬间发生的剧烈反应; 4) 电池密封的可靠性有望进一步加强。

2 2 钠芯结构性能与所用材料规格、特性及其使用条件的关系

实验发现用不锈钢箔与不锈钢网构成的钠芯结构要有良好的毛细作用与选用的材料合适与否有很大的关系。图 3 为初试钠芯结构(92-69)和经改进后钠芯结构电池(93-4)第一次放电时电流和内阻的变化情况。从图中可以看出,92-69 电池钠芯选用的不锈钢箔(0.045 mm 厚)因退火过比较软,所制备的钠芯由于其刚性不足以使不锈钢网紧贴 β 管内壁,因而就影响了钠芯结构的正常毛细作用,造成钠与 β 管内壁接触不良,润湿较差,表现在电池初放电时电流很小而内阻很大,并随着放电的进行难以达到正常的工作状态。而经改进选用未退火的不锈钢箔(0.05 mm 厚)制备的钠芯刚性明显加强,能紧贴 β 管内壁,使钠芯毛细作用增强,所以电池放电一开始,其电流和内阻就能很快到位,电池内阻较初始钠芯结构电池降低了一半,达到无钠

图 2 钠硫电池两种钠极结构供钠方式比较

Fig. 2 Comparison for two ways of providing sodium in Na/S cell

芯结构电池的正常内阻水平^[4].

图 3 钠芯结构电池第一次放电时电流和内阻的关系

Fig 3 The change of current and resistance of the Na/S cell with sodium wick during the first discharge

图 4 钠芯结构电池放电曲线比较

Fig 4 Comparison for discharge curves of Na/S cell with sodium wick constructure

此外, 钠芯结构性能与所用条件也有很大的关系, 我们发现尽管经改进后钠芯结构电池放电曲线比较平稳, 不象初试钠芯结构电池放电曲线呈阶梯状态(见图 4). 但有些电池第二次放电电压比第一次高, 这可能是第一次放电时由于电流较大(一般 14 A), 钠芯中的钠与 β 管内仍有局部区域尚未完全润湿, 为了进一步改善钠芯中钠与 β 管内壁接触, 以保持良好的润湿状态 我们采取两个措施: 1) 将装配好的电池升温 350 左右保温 1~2 天, 使钠与 β 管完全润湿; 2) 在电池开始充放电时的最初几周用小电流充放, 使钠与 β 管进一步润湿 这两种方法已取得了明显效果

2.3 硫极预制结构对电池性能影响

传统硫极制作是把熔融硫直接注入填充石墨毡(石墨毡起导体作用)的硫极容器中, 这须在加热状态下进行, 以免 β 氧化铝管因受骤热而裂 电池装配极为不便 但由两槽型硫预制块组成的硫电极, 可在室温下直接装配电池, 易于电池批量室温装配 图 5 是电池充放电曲线, 该电池经多次充放电后, 充电电压迅速升高, 使充电困难, 电池容量逐渐减小

图 5 Na/S 电池充放电曲线

Fig 5 Charge-discharge curve of Na/S cell

经对硫电极研究, 发现硫极中, 石墨毡对硫具有很好润湿性(见图 6(a) 硫熔于石墨毡的 SEM 照片), 这使得在充电后期, β 管外表面存在绝缘的硫层, 阻碍充电反应 $Sx^{2-} \rightarrow S$ 的进行,

引起界面极化 据文献报导纯氧化铝纤维毡在硫熔液中对多硫化钠具有很好润湿性^[5], 而我们实验表明氧化铝纤维毡对硫不润湿 (见图 6(b), 硫熔于氧化铝纤维毡的 SEM 照片)。

因此, 在槽型硫极预制块和 β -管之间衬入 0.5 mm 厚的氧化铝纤维, 可在硫极和 β 管界面形成一层 Na_2S_x 膜, 有利于后期的充电反应, 缓解界面极化, 减小容量损失 图 7 是衬入氧化铝纤维后的电池充放电曲线, 电池充电曲线平稳, 无容量损失, 目前, 该种电池寿命已达 15 000 A h, 仍在正常充放电循环试验

虽然在 β -管和硫极之间衬入的氧化铝纤维是绝缘材料, 但由于一方面, 该层毡非常薄, 石墨纤维仍能穿过它与 β 管壁接触, 故并不影响电极导电, 其次, 在氧化铝纤维上润湿的多硫化钠是离子导体, 对硫极离子传导和充电反应有利, 因此, 电池内阻并不增大 图 8 是内衬氧化铝纤维(93-05)和无氧化铝纤维(93-06)两种电池的内阻比较, 93-05 电池内阻较小, 经多次充放电循环后, 并无明显增大, 而 93-06 电池内阻较大, 经多次充放电循环后内阻也急骤增大, 导致电池退化 这主要是由于 β 管和硫极界面的硫绝缘层生成所致

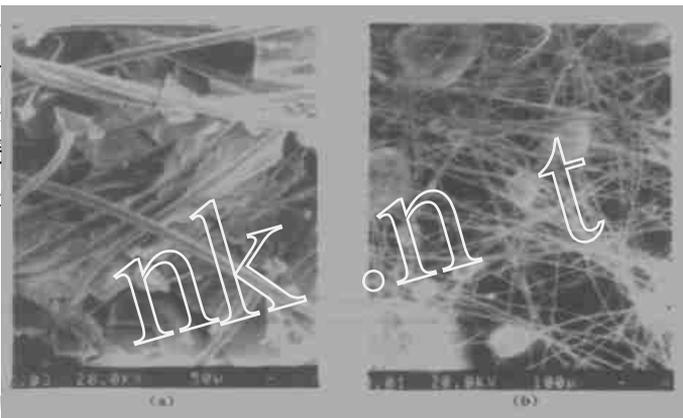


图 6 (a) 硫熔于石墨毡中的 SEM 照片; (b) 硫熔于氧化铝纤维毡的 SEM 照片

Fig 6 SEM photo for molten sulfur in graphite fibre (a) and in a-alumina fibre (b)

图 7 硫极衬氧化铝纤维的钠硫电池充放电曲线
Fig 7 Charge-discharge curve for Na/S cell with a alumina fibre in sulfur electrode

图 8 硫极衬氧化铝纤维(93-05)和无氧化铝纤维(93-06)两种电池内阻比较
Fig 8 Comparison of resistance of Na/S cell with and without alumina fibre for sulfur electrode

3 结 论

- 1) 具有钠芯结构的钠硫电池, 既能改善电池的放电性能, 又能减少钠用量, 提高电池的比能量
- 2) 在硫电极和 β 氧化铝管界面衬入 α -氧化铝纤维, 能避免硫绝缘层的生成, 缓解界面极化, 改善电池充电性能
- 3) 钠硫电池的钠极钠芯结构和硫极预制结构, 有利于将来电池的商品化生产和安全使用

Study on Electrode Constructure and Electrical Performance of Na/S Cell

Yang Jianhua Cao Jiadi

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract A sodium wick for sodium electrode and trough shaped performs for sulfur electrode in Na/S cell were designed and investigated. The experiments suggested that the sodium wick for sodium electrode not only improved the discharge performance of cell but also reduced the quantity of sodium utilization, and increased the specific energy of Na/S cell. The trough shaped perform with alumina fibres for sulfur electrode decreased the polarization, improved the charge acceptance and prolonged the life of cell.

Key words Na/S cell, Sodium wick, Sulfur preform electrode

References

- 1 Weber N, Kummer J T. *Proc. 21st Annual Power Sources Conf.*, 1967, 37: 21
- 2 李国欣. 新型化学电源导论. 上海: 复旦大学出版社, 1992
- 3 Weaver Bob, Landgrebe A L. An overview of overview s-a summary. *Proceeding: DOE/EPRI Beta (Na/S) Battery Workshop VII*, Toronto, Canada, June 1-3, 1988: 4-1
- 4 曹佳弟. 单体实用型钠硫电池特性. 第六届全国固态离子学学术讨论会论文集. 福州, 1992: 167
- 5 Tischer Rognar P. *The Sulfur Electrode*. New York: Academic Press, 1983