

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039481**

(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.01**

**(21)** Номер заявки  
**202090936**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2018.10.12**

**(51)** Int. Cl. **H01M 10/39** (2006.01)  
**H01M 10/613** (2014.01)  
**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/58** (2010.01)  
**H01M 4/66** (2006.01)  
**H01M 4/76** (2006.01)  
**H01M 10/04** (2006.01)  
**H01M 10/615** (2014.01)  
**H01M 10/657** (2014.01)

---

**(54) ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ И АККУМУЛЯТОР, ВКЛЮЧАЮЩИЙ  
ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ ЭЛЕМЕНТ**

---

**(31)** 1716779.2

**(32)** 2017.10.13

**(33)** GB

**(43)** 2020.07.31

**(86)** PCT/GB2018/052943

**(87)** WO 2019/073260 2019.04.18

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ЛИНА ЭНЕРДЖИ ЛТД. (GB)**

**(72)** Изобретатель:  
**Досон Ричард (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

**(56)** WO-A1-2016168727  
WO-A1-2015037990  
US-A-4003753  
US-A1-2013084485

---

**(57)** Электродный элемент (10) включает перфорированный лист (11) неакционноспособного металла, такого как алюминийсодержащая ферритная сталь, и непроницаемый керамический слой (16b) из проводящей ионы натрия керамики, связанный с одной стороной перфорированного листа (11) пористым керамическим подслоем (16a). Толщина перфорированного листа может составлять в диапазоне от 50 до 500 мкм, а толщина непроницаемого керамического слоя (16a) может составлять не более 50 мкм, например 20 или 10 мкм. Таким образом, свойства электролита обеспечиваются непроницаемым тонким слоем (16b) керамики, тогда как механическая прочность обеспечивается перфорированным листом (11). Электродный элемент (10) может быть использован в металлгалогенидном аккумуляторе с расплавленным натрием, в частности натриево-никельхлоридном аккумуляторе (20). Благодаря этому возможно создание аккумуляторов с увеличенной плотностью мощности.

---

**B1**

**039481**

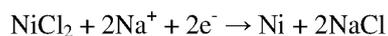
**039481**

**B1**

Настоящее изобретение относится к электролитному элементу, к способу производства электролитного элемента и к аккумулятору, включающему такой электролитный элемент. Оно также относится к батарее, образованной из таких аккумуляторов.

Изобретение применимо, например, к натриево-металлогалогенидной перезаряжаемой батарее с расплавленным натрием, такой как натриево-никельхлоридный аккумулятор, который может быть назван ZEBRA (см., например, J.L. Sudworth, "The Sodium/Nickel Chloride (ZEBRA) Battery" (J. Power Sources 100 (2001) 149-163). Натриево-никельхлоридный аккумулятор включает в себя отрицательный электрод из жидкого натрия, отделенный от положительного электрода твердым электролитом, проводящим ионы натрия. Твердый электролит может состоять, например, из бета-глинозема. Положительный электрод включает в себя никель, хлорид никеля и хлоралюминат натрия, который во время использования является жидким и действует как вторичный электролит для обеспечения переноса ионов натрия от хлорида никеля к твердому электролиту. Положительный электрод также включает порошок алюминия. Такой аккумулятор работает при температуре, которая обычно ниже 350°C, однако, должна быть выше температуры плавления хлоралюмината натрия, равной 157°C, и его рабочая температура обычно составляет от 270 до 300°C. Во время разряда в нормальном состоянии протекают следующие реакции:

Катод (положительный электрод):



Анод (отрицательный электрод):



что в целом приводит к тому, что безводный хлорид никеля (в катоде) вступает в реакцию с металлическим натрием (в аноде) с образованием хлорида натрия и металлического никеля; напряжение аккумулятора при 300°C равно 2,58 В. Обычно аккумулятор собирают в полностью разряженном состоянии, т.е. используя смешанный с хлоридом натрия порошковый никель для катода и вызывая образование металлического натрия и хлорида никеля путем зарядки аккумулятора. В состав катода также может входить сульфид железа, являющийся источником серы, ингибирующей изменения размера частиц никеля во время повторных циклов заряда-разряда, и железа, улучшающего характеристики аккумулятора, в частности, к концу разряда аккумулятора и во время импульсов тока. В таких аккумуляторах в качестве электролита обычно используется керамическая трубка из бета-глинозема, которая может быть цилиндрической трубкой или трубкой с криволинейной поверхностью.

Этому типу аккумуляторов свойственны значительные теоретические преимущества по сравнению с другими аккумуляторными технологиями, в частности, отсутствуют конкурирующие побочные реакции, поэтому КПД заряда может быть 100%; отсутствует саморазряд; в режиме зарядки аккумулятор может быть саморегулирующимся, предотвращая повреждения из-за избыточного заряда (перезаряда); если какой-то аккумулятор в батарее с их последовательным подключением вышел из строя, неисправный аккумулятор будет иметь сопротивление, сравнимое с сопротивлением исправного аккумулятора, так что последовательность может продолжать работать; и материалы, из которых изготовлен аккумулятор, недорогие. Однако до настоящего времени в аккумуляторах ZEBRA в качестве электролита использовали трубку из проводящей ионы натрия керамики с толщиной стенки по меньшей мере 1 мм, а следовательно, аккумулятор должен работать при температуре выше примерно 270°C, чтобы гарантировать, что электролит обладает достаточной проводимостью по ионам натрия. Такая толщина электролита также означает, что обычное время пуска от комнатной температуры измеряется часами, чтобы электролит не растрескался. Высокая рабочая температура и большое время пуска ограничивают применение этого типа батарей некоторыми узкоспециальными вариантами. Вместе с тем, более тонкие слои электролита без опоры были бы недостаточно прочными, чтобы выдержать механические напряжения во время производства, сборки и работы.

Соответственно, настоящее изобретение предлагает электролитный элемент, включающий перфорированный лист неакционноспособного металла и непроницаемый слой проводящей ионы натрия керамики, связанный с одной стороной перфорированного листа.

В таком электролитном элементе прочность может обеспечиваться листом металла, и это позволяет существенно уменьшить толщину электролита по сравнению с требуемой в обычном аккумуляторе ZEBRA. В результате аккумулятор или батарея может адекватно функционировать при значительно меньших температурах, например менее 200°C. Кроме того, значительно более тонкий слой керамики также приводит к значительно пониженным механическим напряжениям, вызванным нагреванием от комнатной температуры, поэтому время пуска от комнатной температуры может составлять всего лишь несколько минут. И то, и другое является выгодным в промышленном масштабе.

Во втором аспекте настоящее изобретение предлагает способ изготовления электролитного элемента, включающий формирование перфорированного листа из неакционноспособного металла и формирование непроницаемого слоя проводящей ионы натрия керамики, связанного с одной стороной перфорированного листа, путем спекания прекурсора керамики при температуре более 650°C, а обычно - более 700°C.

Непроницаемый слой керамики может быть выполнен способом спекания при повышенной темпе-

ратуре, обычно более 650°C, которая может быть выше 700°C, например 800, 900 или 950°C, но типично меньше 1150°C. Непроницаемый слой керамики является непористым или может иметь закрытые, не соединяющиеся поры. Его пористость, предпочтительно, меньше 5%, таким образом, плотность больше 95%. Непроницаемый слой керамики может быть связан непосредственно с упомянутой стороной перфорированного листа, или же он может быть опосредованно связан с упомянутой стороной перфорированного листа, будучи связанным с пористым керамическим подслоем, который связан с упомянутой стороной перфорированного листа. Пористый керамический подслой должен быть проницаемым и может обладать пористостью от 15 до 50% (а значит, быть плотным на величину от 50 до 85%); и может быть изготовлен из состава, содержащего порообразователи и более крупные частицы, чем частицы, используемые для формирования непроницаемого слоя керамики. Этот слой керамики, например, может быть изготовлен способом, включающим спекание пористого керамического подслоя, а затем формирование уплотненного верхнего слоя, изготовленного из частиц меньшего размера, чем частицы, используемые для формирования пористого керамического подслоя, с получением таким образом непроницаемого слоя керамики. Непроницаемый слой керамики может включать, например, бета-глинозем, но в дополнение может содержать материал, который в процессе спекания образует стекло. Таким образом, хотя он и называется керамическим слоем, термин "керамический" в данном контексте включает сочетание керамики и стекла при условии, что в ходе работы слой является проводящим по ионам натрия. Непроницаемый керамический слой не должен быть проницаемым, т.е. он непроницаем для газов и, следовательно, непроницаем для жидкостей в ходе работы.

Если между непроницаемым слоем проводящей ионы натрия керамики и упомянутой стороной перфорированного листа имеется пористый и проницаемый керамический подслой, то этот пористый керамический подслой может быть образован из материала, который также является проводником ионов натрия. Преимуществом этого является обеспечение большей площади поверхности проводящего ионы натрия материала. В качестве альтернативы, пористый керамический подслой может быть образован из материала, который не проводит ионы натрия.

При использовании в натриево-никельхлоридном аккумуляторе неакционноспособный металл перфорированного листа может представлять собой никель или коррозионно-стойкий сплав, такой как алюминийсодержащая ферритная сталь, в частности, типа, известного как Fecralloy (товарный знак), который является сплавом железа с до 20% хрома, 0,5-12% алюминия и 0,1-3% иттрия. Например, он может содержать железо с 15% хрома, 4% алюминия и 0,3% иттрия. Когда этот металл нагревают на воздухе, на нем образуется адгезивное оксидное покрытие из оксида алюминия, которое защищает сплав от дальнейшего окисления; этот оксидный слой также защищает сплав от коррозии во время спекания керамики. Когда этот металл используют в качестве подложки и наносят на него керамический слой, считается, что слой оксида алюминия на металле связывается с керамическим покрытием и обеспечивает сцепление керамического материала с металлической подложкой. Другой потенциальной коррозионно-стойкой легированной сталью могла быть сталь, на поверхности которой при нагревании образуется оксидный слой из оксида хрома или шпинельного оксида  $\text{CrMn}$ ; этот поверхностный оксидный слой является электропроводящим. Наличие пористого керамического подслоя обеспечивает преимущества и в процессе производства электролитного элемента, и во время использования аккумулятора, включающего такой электролитный элемент.

Следует отметить, что металлы, такие как никель и сталь, характеризуются большим термическим расширением, чем керамические материалы. В ходе спекания при повышенной температуре, намного превышающей рабочую температуру аккумулятора, в котором подлежит использованию такой электролит, керамический материал образует твердую спеченную структуру. Следовательно, во время работы аккумулятора металлическая подложка вызывает деформацию сжатия керамического материала, так как рабочая температура аккумулятора (скажем, 250 или 300°C) значительно меньше температуры во время спекания. Лист металла обеспечивает прочность, тогда как непроницаемый слой керамики обеспечивает свойства электрической изоляции и проводимости по ионам натрия, требующиеся от электролита.

Перфорированный лист может иметь толщину, например, в диапазоне от 50 до 500 мкм, более предпочтительно от 80 до 250 мкм. Например, это может быть металлическая фольга с перфорациями, например, отверстиями диаметром от 20 до 60 мкм, например 30 мкм, при этом отверстия расположены на расстоянии от 100 до 200 мкм, например 150 мкм; или отверстия большего диаметра, от 60 до 100 мкм, например 70 мкм, расположенными на расстоянии от 150 до 300 мкм, например 200 мкм, в форме квадратной или шестиугольной матрицы. Расстояние между центрами отверстий в матрице может составлять от двух до десяти диаметров отверстия. Такие перфорации могут быть выполнены лазером или при помощи химического травления. В качестве альтернативы, перфорированный лист может представлять собой просечно-вытяжной металлический лист, т.е. лист, который был снабжен множеством прорезей и который затем растянули в длину и в ширину так, что прорези раскрылись и превратились в отверстия. В этом случае металлический лист перед формированием керамического слоя предпочтительно подвергают прессованию или каландрованию, чтобы он был плоским. Также возможно использовать в качестве перфорированного листа плетеную металлическую сетку, если подвергнуть ее каландрованию, чтобы сделать плоской. Толщина керамического слоя может быть меньшей, чем толщина перфорирован-

ного листа, при условии, что она достаточна для того, чтобы исключить наличие сквозных пор, т.е. для того, чтобы слой был непроницаемым. Например, толщина керамического слоя может составлять не более 50 мкм, например 20 или 10 мкм.

Далее изобретение дополнительно и более подробно описано, только в качестве примера, со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

на фиг. 1 представлен вид в разрезе электролита по изобретению;

на фиг. 2 представлен вид в разрезе натриево-никельхлоридного аккумулятора по изобретению, включающего в себя электролит по фиг. 1;

на фиг. 3 представлен схематичный вид сбоку батареи, включающей аккумуляторы, показанные на фиг. 2; и

на фиг. 4 представлен вид в разрезе альтернативного натриево-никельхлоридного аккумулятора по изобретению, включающего электролит по фиг. 1.

Обратившись к фиг. 1, электролитный элемент 10 включает лист 11 металла, такого как никель или алюминийсодержащая ферритная сталь, в частности, типа, известного как Fecralloy (товарный знак), или сталь, на поверхности которой при нагревании образуется окалина из оксида CrMn. Толщина листа 11 равна 0,2 мм. Большая часть листа - центральная область 12 - перфорирована, например методом лазерного сверления с получением очень большого числа сквозных отверстий 14, причем эти отверстия имеют средний диаметр 30 мкм и разделены расстоянием от 150 до 200 мкм, например, в виде шестиугольной матрицы; на практике, в результате процесса лазерного сверления каждое отверстие 14 имеет небольшую конусность вдоль своей длины, например от 35 мкм у верхней поверхности (не показана), на которую падает луч лазера, до 25 мкм у противоположной поверхности. Поле 15 по периферии листа 11, обладающее шириной 5 мм, не перфорировано. Размеры отверстий и расстояния между ними приведены для примера; в качестве альтернативы, отверстия 14 могут иметь средний диаметр, например, от 50 до 100 мкм и отстоять на расстояние от 200 до 800 мкм. Также следует отметить, что отверстия 14 могут быть выполнены другим методом, таким как, например, химическое травление, и что поэтому профиль их сечения может отличаться от показанного.

Когда лист 11 изготовлен из алюминийсодержащей ферритной стали, он может быть нагрет на воздухе до повышенной температуры с целью формирования на всех его поверхностях адгезивного слоя оксида алюминия. После выполнения сквозных отверстий 14 и, если нужно, формирования слоя оксида алюминия путем окисления, на одну поверхность перфорированной центральной области 12 затем наносят слой 16 непроницаемого покрытия из проводящей ионы натрия керамики. Для формирования слоя 16 пригоден ряд различных керамических материалов. Например, для этой цели пригодны такие материалы, как  $\beta$ -глинозем или  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ , или сочетания, такие как  $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ , или стеклокерамика, такая как  $\text{Na}_3\text{PS}_4$ . Предпочтительно слой 16 имеет толщину менее 100 мкм, более предпочтительно, менее 30 мкм, например 20 или 10 мкм (и на чертеже для ясности показан с увеличенной толщиной). Слой 16 наносят путем осаждения материала в порошкообразной форме, например, сочетающегося с жидкостью, такой как вода или органический спирт, с образованием суспензии, сушат, а затем спекают. При осаждении может быть использован такой метод, как трафаретная печать. Для спекания требуется повышенная температура, которая зависит от состава керамического материала, но обычно составляет более 700°C, например 800 или 900°C. Для спекания некоторых материалов нужна еще более высокая температура.

Обратившись к фиг. 2, на ней представлен вид в разрезе перезаряжаемого натриево-никельхлоридного гальванического элемента 20 (химического источника тока, или аккумулятора), показанного в его начальном, незаряженном состоянии; вид выполнен не в масштабе. Элемент 20 включает пакет 21, образованный из двух электролитных элементов 10 с обращенными наружу слоями 16 керамического покрытия, и неперфорированные периферийные поля 15 которых приварены к металлической рамке 22, обычно из никеля (перфорационные отверстия 14 на фиг. 2 не показаны). Для процесса сварки может быть использована лазерная сварка. Поля 15 и наружные края металлической рамки 22 затем покрыты электроизолирующим покрытием 23 из полимера, такого как ПТФЭ (политетрафторэтилен), который может выдерживать рабочую температуру элемента 20. Порошковая смесь 24 заполняет пакет 21 между электролитными элементами 10; между электролитными элементами 10 также имеется лист 25 из просечно-вытяжной никелевой сетки, внедренный в порошковую смесь 24 с обеспечением хорошего электрического контакта. Порошковая смесь 24 включает порошковый никель, хлорид натрия и хлоралюминат натрия ( $\text{NaAlCl}_4$ ), а также, предпочтительно, небольшие доли сульфида железа и хлорида железа и порошковый алюминий. Порошковая смесь 24 может быть перемешана и затем гранулирована перед ее введением в пакет 21, чтобы препятствовать сегрегации составляющих ее материалов. Металлическая рамка 22 включает выступающий столбиковый вывод 26, действующий в качестве внешнего электродного контакта. Электроизолирующее покрытие 23 покрывает все открытые части металлической рамки 22, а также покрывает и большую часть столбикового вывода 26, оставляя концевую часть непокрытой для обеспечения возможности установления электрического контакта.

Пакет 21 расположен по центру внутри корпуса 28 из нержавеющей стали, пространство между электролитными элементами 10 и корпусом 28 из нержавеющей стали заполнено углеродным войлоком

30; на наружные поверхности пакета 21 и внутреннюю поверхность корпуса 28 из нержавеющей стали напылена углеродная сажа. Выступающий столбиковый вывод 26 герметизирован внутри соседних частей корпуса 28 из нержавеющей стали с использованием высокотемпературного термопластичного полимера, такого как поливинилиденфторид (ПВДФ), с получением уплотнения 32. До герметизации таким образом корпус 28 из нержавеющей стали вакуумируют для откачки воздуха. Может быть создано дополнительное наружное уплотнение 34 из термостойкого вулканизируемого при комнатной температуре силосксана.

Это описание относится к элементу 20 в разряженном состоянии, которая является тем видом, в котором он может быть произведен. Для того, чтобы такой элемент функционировал, его нужно нагреть до температуры выше  $157^{\circ}\text{C}$ , такой как  $200^{\circ}\text{C}$ , при которой плавится хлоралюминат натрия; при этой температуре керамический слой 16 в достаточной степени проводит ионы натрия. Расплавленный хлоралюминат натрия позволяет ионам натрия диффундировать внутри пакета 21 между хлоридом натрия и керамическим слоем 16 электролитных элементов 10. Элемент 20 может быть заряжен путем приложения напряжения от внешнего источника питания между корпусом 28 из нержавеющей стали (который соединен с отрицательным электродом внешнего источника питания) и выступающим столбиковым выводом 26 (соединенным с положительным электродом). В результате ионы натрия притягиваются через керамические слои 16 электролитных элементов 10 и вступают в контакт с углеродным войлоком 30, где образуется металлический натрий; в то же время, в пакете 21 оставшиеся хлорид-ионы вступают в реакцию с никелем с образованием хлорида никеля. Это реакции, обратные тем, которые протекают во время разряда. Таким образом, когда элемент 20 полностью заряжен, значительная часть порошкового никеля в пакете 21 преобразована в хлорид никеля, а большую часть пространства в корпусе 28 из нержавеющей стали занимает металлический натрий, расплавленный из-за повышенной температуры.

Следует отметить, что толщина электролита в элементе 20 - это толщина керамического слоя 16, которая, как описано выше, может составлять всего 10 или 20 мкм. Это означает, что электролит создает очень небольшое электрическое сопротивление, если элемент эксплуатируют при температуре более  $270^{\circ}\text{C}$ , как требуется в обычных элементах ZEBRA; а также это означает, что превосходные параметры функционирования элемента могут быть достигнуты при значительно меньших рабочих температурах или с использованием керамических материалов с немного меньшей проводимостью по ионам натрия, чем у бета-глинозема. Кроме того, полная располагаемая энергия на единицу объема аккумулятора по изобретению составляет примерно  $0,43 \text{ кВт}\cdot\text{ч/л}$ , что значительно больше, чем достигается в элементах ZEBRA ( $0,13 \text{ кВт}\cdot\text{ч/л}$ ), тогда как полезная мощность на единицу объема составляет примерно  $1,9 \text{ кВт/л}$ , что приблизительно в два раза больше, чем у современной перезаряжаемой литий-ионной батареи, и во много раз больше, чем имеющаяся у элемента ZEBRA ( $0,04 \text{ кВт/л}$ ).

Снова обратившись к фиг. 1, в предпочтительной модификации, непроницаемый слой 16 керамического покрытия заменен пористым и проницаемым подслоем 16a, покрытым непроницаемым керамическим слоем 16b, как показано на фиг. 1 пунктирной линией; как показано пунктирной линией, непроницаемый слой 16b также закрывает края проницаемого подслоя 16a. Пористый и проницаемый подслой 16a может состоять из той же проводящей ионы натрия керамики, что и непроницаемый керамический слой 16b, однако, обычно образован из суспензии, содержащей частицы немного большего размера. Сначала может быть осажден, высушен и подвергнут спеканию пористый подслой 16a, после чего поверх него осажден, высушен и подвергнут спеканию непроницаемый керамический слой 16b, или, в качестве альтернативы, подслой 16a может быть осажден и высушен, затем поверх него нанесена и высушена суспензия для формирования непроницаемого керамического слоя 16b, а затем весь слой 16 подвергают единственной стадии спекания.

Пористый и проницаемый керамический подслой 16a может иметь толщину от 10 до 100 мкм, а непроницаемый слой 16b может иметь толщину в диапазоне от 5 до 50 мкм, например 20, 30 или 40 мкм.

Наличие пористого и проницаемого подслоя 16a делает возможным использование более тонкого непроницаемого керамического слоя 16b без риска появления сквозных пор, в частности, вокруг отверстий 14. При осаждении непроницаемого керамического слоя 16b используют тонкодисперсные частицы в составе суспензии, содержащей минимум пластификаторов, так что когда осадок высыхает, он может иметь высокую плотность в неспеченном состоянии. Без пористого подслоя 16a отсутствовала бы достаточная механическая опора для высушенного керамического материала вокруг отверстий 14, что могло бы вызывать локальную концентрацию механических напряжений, которая служила бы причиной появления трещин во время спекания или функционирования. Напротив, пористый керамический подслой 16a может быть осажден из состава с более крупными частицами и добавками, такими как пластификаторы, и когда осадок высыхает, добавки удерживают его от распада, так что неспеченный прекурсор имеет большую прочность в неспеченном состоянии, но может иметь меньшую плотность в неспеченном состоянии, поэтому этот состав обладает в неспеченном состоянии достаточной прочностью для того, чтобы быть самонесущим над отверстиями 14 во время производства. Кроме этого, относительно небольшие изменения размеров, происходящие во время спекания пористого подслоя 16a, приводят к минимальному концентрированию механических напряжений и, следовательно, отсутствует растрескива-

ние. Хотя керамический подслоя 16a пористый, размер пор намного меньше, а поры распределены более равномерно, чем отверстия 14 в листе 11 металла, поэтому керамический подслоя 16a обеспечивает достаточную опору для непроницаемого слоя 16b. Кроме этого, благодаря наличию пористого подслоя 16a ослабляется влияние несовпадения термического расширения листа 11 металла и непроницаемого слоя 16b.

Дополнительно, пористый керамический подслоя 16a может быть осажден так, чтобы создавалась текстурированная поверхность, которая впоследствии способствует адгезии непроницаемого керамического слоя 16b.

Если, как указано выше, непроницаемый керамический слой 16 заменен пористым керамическим подслоем 16a, покрытым непроницаемым керамическим слоем 16b, пористый и проницаемый керамический подслоя 16a позволяет реагирующим веществам диффундировать поперечно, к отверстиям 14 или от них, благодаря чему ионные реакции могут более однородно происходить по всей наружной поверхности керамического слоя 16, и таким образом достигается максимальная эффективность электрода на границе раздела электрод-электролит.

Описанный выше элемент 20 во время разряда обеспечивает напряжение примерно 2,58 В. Если нужно большее напряжение, или если требуется больший ток, чем получаемый от одного элемента 20, множество элементов 20 может быть объединено с образованием батареи, либо последовательно, либо параллельно, либо с параллельным соединением последовательностей элементов. Элементы 20 обеспечивают имеющиеся у элемента ZEBRA преимущества, однако, как указано выше, имеют существенные дополнительные преимущества. Как и в батарее ZEBRA, в элементе 20 отсутствуют побочные реакции, поэтому обеспечивается 100% кулоновская эффективность; отсутствуют органические электролиты, поэтому исключается риск воспламенения; элемент устойчив к высоким окружающим температурам и допускает упрощенное отведение тепла; он безопасен при проколе и самозатухает в пламени; избыточный заряд (перезаряд) и недостаточный заряд (недозаряд) не вызывают проблем, так как имеют место безопасные и обратимые альтернативные реакции, идущие при этих условиях; отсутствует саморазряд, и поэтому велик срок хранения в заряженном состоянии; во время сборки не требуются опасные химикаты. В виде аккумуляторной батареи с последовательными элементами выход из строя одного отдельного элемента не вызывает существенного вредного воздействия, так как вышедший из строя элемент (в котором разрушился электролит) превращается в короткозамкнутую цепь.

По сравнению с элементом ZEBRA, элемент 20 значительно более надежен, так как прочность электролитного элемента 10 обеспечивается листом 11 металла; элемент 20 может выдерживать более высокие скорости нагревания и более высокие градиенты температуры и обеспечивает лучшую тепловую связь для теплопередачи, так как элемент 20 и электролитический элемент 10 намного тоньше; пути диффузии короче, поэтому могут быть созданы элементы большой мощности.

Если элемент 20 подлежит использованию сам по себе, он должен быть снабжен внешним источником тепла для его нагрева до рабочей температуры и теплоизоляции для сведения к минимуму тепловых потерь в окружающую среду. Если некоторое число элементов 20 объединены в батарею, каждый элемент 20 является автономным, т.е. соседние элементы разобщены по электролиту, поэтому для соединения элементов 20 нужно только поместить элементы 20 смежно друг с другом, но электроизолировать их друг от друга, и соединить электрические выводы (корпус 28 и столбиковый вывод 26 соответственно) надлежащим образом. Как и единственный элемент 20, батарея нуждается во внешнем источнике тепла и наружной теплоизоляции.

Обратившись теперь к фиг. 3, там приведен схематичный вид сбоку, частично в разрезе, части батареи 40. Батарея 40 состоит из множественных элементов 20, электрически соединенных последовательно, при этом выступающий столбиковый вывод 26 одного элемента электрически соединен с корпусом 28 соседнего элемента; на чертеже показано только четыре элемента 20. Между последовательными элементами 20 имеются электронагреватели 42, каждый из которых состоит из нагревательного элемента, заключенного внутри или между слоями электроизолятора. Электронагреватели 42 могут быть соединены с внешним электрическим источником 44 (отдельные соединения не показаны), при этом регулирование электрического источника 44 происходит в ответ на сигналы от по меньшей мере одного датчика 46 температуры, предназначенного для контроля температуры по меньшей мере одного из элементов 20. Все элементы 20 заключены в слой 48 электро- и теплоизоляции. Электронагреватели 42 предназначены для нагрева элементов 20 до заданной рабочей температуры. Например, электронагреватели могут относиться к типу, включающему печатный нагревательный элемент.

В другом контексте может оказаться уместным использование альтернативных способов нагревания. Например, если батарея, состоящая из множественных элементов 20, применяется в сочетании с двигателем внутреннего сгорания, например, в автотранспортном средстве, тепло выхлопных газов может быть подведено к элементам 20 при помощи теплообменника. Точно так же, если батарея применяется в сочетании с теплоэнергетической установкой, этот источник тепла может быть использован для нагрева элементов 20 до заданной рабочей температуры.

Следует отметить, что электролитный элемент 10, элемент 20 и батарея 40 описаны только для примера, и что они могут быть различным образом модифицированы. Например, как указано выше,

электролитный элемент 10 может включать керамический слой 16, в котором смежный с листом 11 металла керамический подслои 16a является пористым, тогда как дальний от листа 11 металла керамический подслои 16b является непористым; и может быть осажден традиционными мокрыми толсто пленочными методами, такими как трафаретная печать, или способами осаждения, в которых используется более высокое отношение растворитель/твердая фаза, такими как осаждение из распыляемой жидкости. Как указано выше, перфорационные отверстия 14 могут иметь размер, отличный от приведенного выше; и толщина листа 11 металла и слоя 16 керамики могут отличаться от приведенных выше.

Что касается элемента 20, электроизоляция 23 вокруг периметра пакета 21 может быть выполнена из иного материала, нежели указанный выше, и может иметь толщину, отличную от толщины слоя 16 керамики. Лист 25 из просечно-вытяжной никелевой сетки в пакете 21 может быть заменен перфорированным металлическим листом или плетеной металлической сеткой; в любом случае, он может быть закреплен на рамке 22 или составлять с ней единое целое. В качестве альтернативы, если имеется достаточная электропроводность через порошковую смесь 24, лист 25 из просечно-вытяжной никелевой сетки может не потребоваться. Что касается пространства между электролитными элементами 10 и корпусом 28 из нержавеющей стали, оно может заключать один или более элементов из металлической фольги в дополнение к или вместо углеродного войлока 30 для обеспечения электрического контакта и впитывания расплавленного натрия.

В отношении элемента 20 также следует отметить, что возможно размещение катодного отсека окружающим анодный отсек, а не наоборот.

Теперь обратимся к фиг. 4, на которой представлен вид в разрезе альтернативного перезаряжаемого натриево-никельхлоридного гальванического элемента 50 (аккумулятора), показанного в его начальном, незаряженном состоянии; вид выполнен не в масштабе. Элемент 50 включает пакет 51, образованный из двух электролитных элементов 52, каждый из которых состоит из тарельчатого металлического листа 52 с перфорационными отверстиями 14, как описано в отношении фиг. 1 (на фиг. 4 не показаны) и с перфорированным плоским периферийным ободом 55. Металлический лист 53 выполнен из легированной стали, которая при нагревании на воздухе образует слой шпинельного оксида CrMn. Обода 55 приварены к металлической рамке 56, например, лазерной сваркой, после введения стальной ваты 57 в пространство внутри пакета 51. Металлическая рамка 56 образует выступающий столбиковый вывод 58.

Собранный пакет 51 затем нагревают на воздухе до достаточно высокой температуры для образования шпинельного оксида CrMn на всей поверхности. Шпинельный оксид CrMn действует как барьер для диффузии ионов. Затем те участки металлических листов 53, которые снабжены перфорационными отверстиями 14, покрывают с наружной стороны подслоем 60 из пористой керамики путем нанесения на эти участки суспензии, содержащей частицы прекурсора керамического материала, сушки и спекания. Затем весь пакет 51, включая рамку 56 и все кроме кончика столбикового вывода 58, погружают в надлежащую суспензию, вынимают, сушат и спекают, так что он покрывается непористым слоем 62 проводящей ионы натрия керамики. Этот непористый слой 62 керамики может иметь толщину, например, 10 мкм, и является непроницаемым, соответствуя непроницаемому керамическому слою 16b, описанному выше.

Пакет 51 расположен по центру корпуса 64, который может быть выполнен из никеля или стали, образующей слой шпинельного оксида CrMn. Порошковая смесь 66 заполняет корпус 64 вокруг пакета 51. Как и описанная выше порошковая смесь 24, порошковая смесь 66 содержит порошковый никель, хлорид натрия и хлоралюминат натрия ( $\text{NaAlCl}_4$ ), а также, предпочтительно, небольшие доли сульфида железа и хлорида железа и порошковый алюминий. До введения в корпус 64 порошковая смесь 66 может быть перемешана и затем гранулирована, чтобы препятствовать сегрегации составляющих ее материалов. Выступающий столбиковый вывод 58 затем герметизируют внутри соседних частей корпуса 64 с использованием высокотемпературного термопластичного полимера, такого как поливинилиденфторид (ПВДФ), с получением уплотнения 68. Затем может быть создана дополнительное наружное уплотнение 34 из термостойкого вулканизируемого при комнатной температуре силоксана, как описано выше.

Затем элемент 50 был бы нагрет до требуемой рабочей температуры и далее заряжен, по существу, таким же образом, как элемент 20, в результате чего в пакете 51 образуется расплавленный металлический натрий, а в окружающем пакет 51 корпусе 64 образуется хлорид никеля. На стадии первой зарядки кислород в пакете 51 вступает в реакцию с металлическим натрием, так что после этого кислород больше не присутствует. Последующая разрядка и повторная зарядка (перезарядка) происходят таким же образом, как описано ранее в отношении элемента 20.

Расплавленный натрий, образовавшийся во время зарядки в пористом керамическом подслое 60, просачивается через пористый керамический подслои 60, проходя через перфорационные отверстия 14. Было обнаружено, что присутствие окислы шпинельного оксида CrMn на поверхностях металлических листов 53 пакета 51 обеспечивает подходящую границу раздела с расплавленным натрием, облегчая впитывание расплавленного натрия в пакет 51 во время зарядки. Поэтому можно исключить потребность в наличии углеродной сажи. Кроме того, электропроводность окислы шпинельного оксида CrMn на поверхностях металлических листов 53 достаточна для обеспечения электропроводности между расплавленным натрием и металлическими листами 53 и, следовательно, к рамке 56, а значит, и столбиковому выводу 58. Следова-

тельно, в элементе 50 не требуется наличие листа 25 из просечно-вытяжной никелевой сетки, как предусмотрено в элементе 20.

Элемент 50 функционирует, по существу, таким же образом, как и элемент 20, отличаясь только полярностью выводов, и множество элементов 50 может быть собрано в батарею, эквивалентную батарее 40.

Если электролитный элемент, такой как электролитные элементы 52, включает пористый керамический подслой 60, он может быть изготовлен из того же керамического материала, что и использованный для создания непористого слоя 62 проводящей ионы натрия керамики. Обычно суспензия, используемая для создания пористого подслоя 60, будет содержать более крупные частицы, чем используемая для создания непористого слоя 62 керамики. Кроме этого, используемая для создания непористого слоя керамики суспензия также может содержать частицы стеклообразующего материала. В качестве альтернативы, пористый керамический подслой 60 может быть выполнен из иного керамического материала, нежели непористый слой 62 подводящей ионы натрия керамики; действительно, пористый керамический подслой 60 может быть выполнен из керамического материала, не являющегося проводником ионов натрия. Непористый слой 62 керамики должен быть непроницаемым, поэтому он может не иметь пор, или же может иметь закрытые, не соединяющиеся поры, так что его пористость предпочтительно составляет менее 5%, т.е. плотность больше 95%.

В другом альтернативном варианте металлические листы 11, использованные в электролитных элементах 10 по фиг. 1 и 2, могут быть выполнены из иного металла, нежели описанный в отношении фиг. 1, в частности, могут быть выполнены из стали, образующей шпинельный оксид CrMn. В другом альтернативном варианте металлические листы 11 могут представлять собой тарельчатые металлические листы 53, с тем чтобы увеличить пространство внутри пакета 21 без необходимости в такой широкой рамке 22.

В отношении элемента 50 также следует отметить, что возможно размещение катодного отсека окружающим анодный отсек, а не наоборот.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электролитный элемент для натриево-металлогалогенидного аккумулятора с расплавленным натрием, включающий в себя перфорированный лист нереакционноспособного в таком аккумуляторе металла в качестве подложки, с покрытием, содержащим слой электролита из проводящей ионы натрия керамики, который является непроницаемым для газов и жидкостей, и пористый керамический слой, который является проницаемым для газов и жидкостей, при этом пористый керамический слой связан с одной стороны с непроницаемым слоем электролита из проводящей ионы натрия керамики, а с другой стороны связан с перфорированным листом металла, причем связывание в каждом случае достигнуто спеканием.

2. Электролитный элемент по п.1, в котором непроницаемый слой электролита из проводящей ионы натрия керамики является непористым.

3. Электролитный элемент по п.1 или 2, в котором пористый керамический слой выполнен из материала, который также является проводником ионов натрия.

4. Электролитный элемент по любому из предшествующих пунктов, в котором нереакционноспособный металл перфорированного листа металла является никелем или представляет собой алюминийсодержащую ферритную сталь или сталь, на которой образуется поверхностное покрытие из оксида хрома или шпинельного оксида CrMn.

5. Электролитный элемент по п.4, в котором нереакционноспособный металл представляет собой алюминийсодержащую ферритную сталь, которая до нанесения слоя электролита из проводящей ионы натрия керамики была нагрета на воздухе с образованием адгезионного оксидного покрытия из оксида алюминия.

6. Электролитный элемент по любому из предшествующих пунктов, в котором перфорированный лист металла имеет толщину в диапазоне от 50 до 500 мкм, более предпочтительно между 80 и 250 мкм.

7. Электролитный элемент по любому из предшествующих пунктов, в котором перфорированный лист металла представляет собой металлическую фольгу с перфорациями, которые являются отверстиями шириной между 20 и 60 мкм, на расстоянии между 100 и 200 мкм, в форме квадратной или шестиугольной матрицы.

8. Электролитный элемент по любому из пп.1-7, в котором перфорированный лист металла представляет собой просечно-вытяжной металлический лист, а, предпочтительно, подвергнут прессованию или каландрованию с тем, чтобы он был плоским перед формированием слоя электролита из проводящей ионы натрия керамики.

9. Электролитный элемент по любому из предшествующих пунктов, в котором толщина непроницаемого слоя электролита из проводящей ионы натрия керамики составляет не более 100 мкм, например 50, 20 или 10 мкм.

10. Натриево-металлогалогенидный аккумулятор с расплавленным натрием, включающий в себя электролитный элемент по любому из предшествующих пунктов.

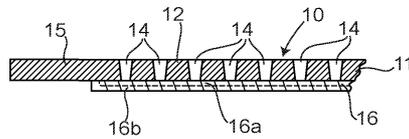
11. Аккумулятор по п.10, который представляет собой натриево-никельхлоридный аккумулятор.

12. Аккумулятор по п.11, включающий в себя пакет, образованный двумя электролитными элементами по любому из пп.1-9, причем края двух электролитных элементов соединены с металлической рамкой, а пакет установлен внутри контейнера, при этом пакет во время работы содержит хлорид металла и хлоралюминат натрия, а контейнер во время работы содержит инертный электрический проводник и натрий, или наоборот.

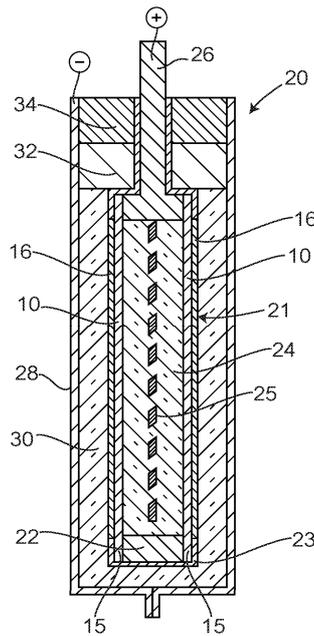
13. Аккумулятор по п.12, в котором каждый перфорированный лист металла имеет неперфорированное периферийное поле, при этом периферийные поля листов металла приварены к металлической рамке, и при этом наружные поверхности пакета, образованные периферийными полями и металлической рамкой, покрыты непроницаемым полимерным электроизолятором.

14. Аккумулятор по п.12, в котором каждый перфорированный лист металла имеет неперфорированное периферийное поле, при этом перфорированные части листов металла покрыты пористым керамическим слоем, периферийные поля листов металла приварены к металлической рамке, и при этом непроницаемый слой электролита из проводящей ионы натрия керамики покрывает наружные поверхности пакета, включая как листы металла, так и металлическую рамку.

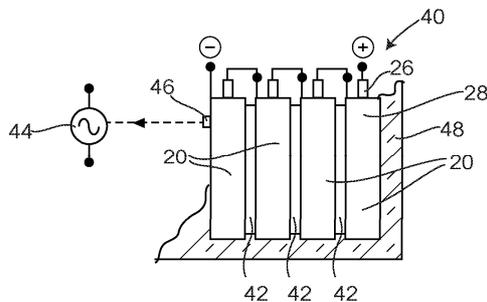
15. Батарея, содержащая множественные аккумуляторы по любому из пп.9-14, причем батарея также содержит электронагреватели между соседними аккумуляторами.



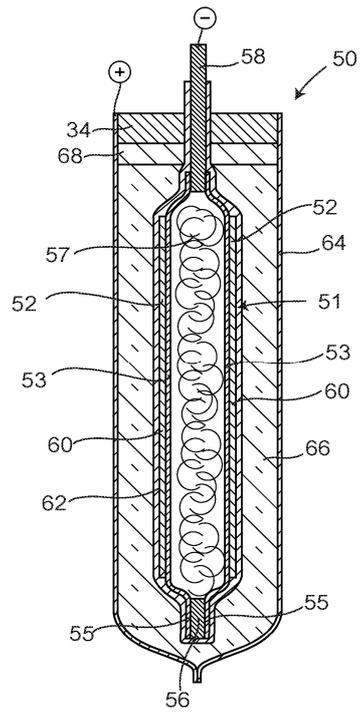
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4