



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106471663 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(21)申请号 201580032682.7

布丽塔·埃默马赫

(22)申请日 2015.06.19

(74)专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

(30)优先权数据

代理人 郝传鑫

102014109045.4 2014.06.27 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2016.12.16

H01M 10/0567(2010.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 10/42(2006.01)

PCT/EP2015/063793 2015.06.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/197481 DE 2015.12.30

(71)申请人 巴登-符腾堡州太阳能和氢能公益

基金研究中心

地址 德国斯图加特工业路6号

(72)发明人 哈里·德林 马里奥·沃特勒尔

玛格丽特·沃尔法特-梅伦斯

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

利用氧化还原穿梭添加剂的储能器的可控式放电

(57)摘要

本发明涉及一种用于利用氧化还原穿梭添加剂的储能器的可控式放电的装置和方法,还涉及氧化还原穿梭添加剂在储能器的可控式放电中的用途。所述储能装置包括带有氧化还原穿梭添加剂的贮藏容器,一旦触发分散装置,所述氧化还原穿梭添加剂被分散到所述储能器的电解质中,从而使得所述储能器部分或完全地放电,其中所述氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化,在阳极被还原。所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势,且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

1. 一种储能装置,包括:

(1) 储能器,所述储能器具有至少一个负电极(阳极)、至少一个正电极(阴极)、电解质以及电极,通过该电极所述储能器无论如何均能放电;

(2) 贮藏容器,所述贮藏容器含有氧化还原穿梭添加剂;以及,

(3) 可触发的输送装置,当所述输送装置被触发时,通过所述输送装置,所述氧化还原穿梭添加剂被输送到所述储能器的所述电解质中,通过这样一种方式,所述储能器的所述阳极和所述阴极与所述电解质中提供的所述氧化还原穿梭剂接触,在所述氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化和在阳极被还原的过程中,所述储能器部分地或完全地放电;

其中,所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势,且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

2. 如权利要求1所述的储能装置,其中所述储能器是电池,优选为可再充电的电池,更优选为可再充电的锂离子蓄电池。

3. 如权利要求1或2所述的储能装置,其中所述氧化还原穿梭添加剂至少可以部分可逆地氧化和部分可逆地还原。

4. 如上述任一项权利要求所述的储能装置,其中所述氧化还原穿梭添加剂的量按如下方式选择:所述氧化还原穿梭添加剂在所述电解质中的浓度为 $0.005\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$,优选为 $0.05 \sim 5\text{mol/L}$,更优选为 $0.1 \sim 2\text{mol/L}$ 。

5. 如上述任一项权利要求所述的储能装置,其中所述氧化还原穿梭添加剂是有机化合物,选自芳基醌类、烷基氧芳基烃、芳基类卤化物、酯类、硝基二甲苯、芳基胺和吩噻嗪类。

6. 如上述权利要求1~5任一项所述的储能装置,其中所述氧化还原穿梭添加剂是盐,优选为碱金属或碱土金属盐,更优选自卤化物、类卤化物和十二硼酸盐。

7. 如上述权利要求1~5任一项所述的储能装置,其中所述氧化还原穿梭添加剂是可被可逆地氧化/还原的金属离子或具有可被可逆氧化/还原的金属中心的化合物,优选自 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 。

8. 如上述权利要求1~7任一项所述的储能装置,其中所述氧化还原穿梭添加剂以在溶剂或电解质中的形式存在于所述贮藏容器中。

9. 如上述权利要求8所述的储能装置,其中所述溶剂是无水溶剂或含水溶剂。

10. 如上述任一项权利要求所述的储能装置,其中所述电解质是无水电解质。

11. 如上述任一项权利要求所述的储能装置,所述储能装置还包括冷却装置。

12. 如上述任一项权利要求所述的储能装置,所述储能装置还包括过压阀。

13. 如上述任一项权利要求所述的储能装置,其中所述可触发的输送装置选自预设断裂点,微型爆炸包,机械式、热反应式、化学式和/或电学式可控释放装置,优选为阀门和/或传感器。

14. 如上述权利要求1~13任一项所述的储能装置的可控式放电方法,所述方法包括以下步骤:

i) 触发所述输送装置;以及,

ii) 从所述贮藏容器输送所述氧化还原穿梭剂到所述储能器的所述电解质中;

其中,所述储能器的所述电极与存在于所述电解质中的所述氧化还原穿梭剂接触,在所述氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化和在阳极被还原的过程中,所述储能器部分地或完

全地放电；

其中，所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势，且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

15. 如权利要求14所述的方法，其中所述储能器的放电时间为2分钟~72小时，优选为30分钟~24小时，更优选为1~10小时。

16. 氧化还原穿梭添加剂在用于至少部分充电的储能器的可控式放电中的用途。

17. 如权利要求16所述的用途，其中所述至少部分充电的储能器是电池，优选为可再充电的电池，更优选为可锂离子蓄电池。

18. 如权利要求16或17所述的用途，其中所述氧化还原穿梭添加剂是有机化合物，选自芳基醌类、蒽醌类、烷基氧芳基烃、芳基类卤化物、酯类、硝基二甲苯、芳基胺和吩噻嗪类。

19. 如权利要求16或17所述的用途，其中所述氧化还原穿梭添加剂是盐，优选为碱金属或碱土金属盐，更优选自卤化物、类卤化物和十二硼酸盐。

20. 如权利要求16或17所述的用途，其中所述氧化还原穿梭添加剂是可被可逆地氧化/还原的金属离子或具有可被可逆氧化/还原的金属中心的化合物，优选自 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 。

21. 如权利要求16~20任一项所述的用途，其中所述至少部分充电的储能器是固定式、便携式或可移动式应用的一部分，优选为混合动力车辆、插电式混合动力车辆或电动车辆的一部分。

利用氧化还原穿梭添加剂的储能器的可控式放电

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于利用氧化还原穿梭添加剂 (Redox shuttle additives) 的储能器 (energy store) 的可控式放电的设备和方法, 还涉及氧化还原穿梭添加剂在储能器的可控式放电中的用途。

背景技术

[0002] 事故损坏的储能系统的危险

[0003] 在混合动力车辆、插电式混合动力车辆和电动车辆中, 电化学能量储存系统通常用作储能组件。这些特定的车辆类型的一个共同特征是: 需要提供和转换大量的电能。车辆的逐渐电气化以及越来越多的电动混合动力车辆和纯电动车辆意味着高电压和高能含量的能量储存系统的使用范围正在扩大。考虑到高能含量和高电池组电压, 当这些能量储存系统处于充电状态时, 其会形成潜在的安全隐患。尤其在发生事故损坏的车辆状态下, 必须要提出的问题是: 如何使得能量储存系统对人类和环境是安全的。

[0004] 在不安全的情况下, 例如, 在保护机制跳闸后 (电池内部或外部接线, 主接触器断开, 保险丝脱落等等) 或电流通路中断后 (例如, 碰撞后), 能量储存系统 (例如, 电池) 可能不再能安全地放电。考虑到高电压水平或高能含量, 充电电池或部分充电电池的修复伴随着高风险。接入到各个电池通常是不可能的, 非常困难, 非常复杂, 或伴随着额外的风险, 因此电池的逐步拆除以及各个组件的修复几乎是不可能的。

[0005] 类似的问题会导致损坏事件, 或导致大型能量储存系统在其他应用领域的失败, 例如, 固定型储能器。

[0006] 在混合动力车辆、插电式混合动力车辆和电动车辆中, 电化学能量储存系统通常用作储能组件。这些电化学能量储存系统通常是基于镍金属氢化物 (NiMH) 或锂离子 (Li 离子) 技术, 其他技术也被用作能量供应和能量储存, 例如, 双层电容器、铅酸或镍锌电池、或吸气式电池 (其利用锌/空气或锂/空气的相互作用)。

[0007] 储能器的安全是能量储存系统 (例如, 锂离子电池) 的发展的关键点之一。电池水平的安全性和系统水平的安全性之间有一些差异。电池水平上的起火安全显著受到电解质的选择的影响。

[0008] 按照现有技术, 由至少一种溶解在有机溶剂混合物 (通常是线性和环状有机碳酸盐或酯) 中的锂盐构成的电解质用于锂离子电池中。当前使用的所有溶剂均是易燃和可燃的, 因此, 构成了很高的火灾隐患。

[0009] 系统水平上的安全性通常是由能量控制电路保证的, 包括按预期的操作监控能量电池。这样的能量控制电路决定储能器的充电状态, 且尤其控制了用于储能器打开或关闭转换的主接触器。能量控制电路也控制能量流, 即, 将要从储能器中移除的能量的数量或者将要供应到储能器中的能量的数量。

[0010] 当储能器被设置在车辆中时, 由于储能器的不正确使用或由于事故, 储能器和/或储能器电路可能被损坏。例如, 由于主接触器越进了平衡位置, 即主接触器是断开的, 从而

导致无法对主接触器进行任何转换。但是,在大部分情况下,整个电压继续施加在储能器的电池上。

[0011] 在这种情况下,不利的是储能器将不再能从外部选择性地放电。由于施加在储能器上的电压,电势随后到达损坏的外壳,例如,这会阻碍事故损坏的电池的修复,且使得修复工人处于危险中。

[0012] 也有可能电流短路会点燃储能器的可燃电解质,或者在事故损坏的车辆的情况下,点燃任何泄漏的燃料。

[0013] 为了解决上述问题,文献W02011144300提供了一种储能装置,其包括储能器,该储能器具有电极(electric poles)(通过该电极储能器无论在哪种情况下都能放电)和导电传递剂(以液态或微粒基体材料形式存在,或者以两者混合形式存在),其中传递剂从贮藏容器输送到收集容器,通过这种方式,储能器的电极通过收集容器中的传递剂直接或间接地导电连接到另一电极。

[0014] 氧化还原穿梭添加剂

[0015] 在文献中,氧化还原穿梭添加剂之前被描述成用于储能器的过度充电的可逆保护。一旦到达最终的充电电压,充电电流还在施加,从而超过容许的电压,那么过度充电就会发生。过度充电会导致化学和电化学反应,从而导致电池组分的降解。生成物会导致温度上升,转而导致反应加剧,这会导致电池爆炸。

[0016] 为了阻止过度充电,需要加入通常被称为氧化还原穿梭添加剂的化学组分。当超过某一充电电压时,这种化合物会被氧化。这种氧化形式是稳定的,通过迁移或扩散能够向着阳极(anode)移动,且还能放电(还原)到起始形式。被还原的物质随后能够在阴极(cathode)再次被氧化,以此类推。

[0017] 因此,用于过度充电保护的物质的必要条件是:能够被可逆地还原和氧化,在氧化状态和还原状态下均足够稳定,且具有合适的高于阴极的最终充电电势的氧化还原电势。进一步的必要条件是:在电解质中有足够的溶解性和流动性,从而能够完全转移过度充电情况下阴极和阳极之间施加的电流。

[0018] 尽管进行了深入的研究,目前已知仅有一部分物质满足所有这些要求。例子包括:2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯(J.Chen,C.Buhrmester,JR Dahn;Electrochemical and Solid-State Letters 8(2005),A59-A62)以及10-甲基吩噻嗪(C.Buhrmester,L.Moshurchak,RLC Wang,JR Dahn;Journal of The Electrochemical Society 153(2006),A288-A294)。在与目前所用的阴极材料联合使用中,这些所发现的氧化还原剂的电势通常太低。因此,阴极材料 LiFePO_4 通常被充电至电势约为4.0V vs. Li/Li^+ , LiCoO_2 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ 通常被充电至电势约为4.2~4.3vs. Li/Li^+ 。因此,用于过度充电保护的氧化还原穿梭添加剂在该电势下或者更高的电势下必须是有活性的。

发明内容

[0019] 技术问题以及本发明概述

[0020] 本发明意外地发现除了上述氧化还原穿梭添加剂外,许多用于过度充电保护时氧化还原电势过低的物质非常适合用于能量储存系统的可控式放电。

[0021] 因此,本发明的目的在于使储能器以可控地的方式放电,尤其是在储能器和/或与

之相连的相关的能量控制电路由于缺陷或事故被损坏的情况下。

[0022] 本发明的目标通过提供一种如权利要求1所述的储能装置以及一种如权利要求14所述的方法而实现。本发明的概念的实施例以及展开在从属权利要求中有公开。

[0023] 本发明的目标通过一种储能装置而实现,所述储能装置包括:

[0024] (1) 储能器,所述储能器具有至少一个阳极、至少一个阴极、电解质以及电极,通过该电极所述储能器无论如何均能放电;

[0025] (2) 贮藏容器,所述贮藏容器含有氧化还原穿梭添加剂;以及

[0026] (3) 可触发的输送装置,当所述输送装置被触发时,通过所述输送装置,所述氧化还原穿梭添加剂被输送到所述储能器的所述电解质中,通过这样一种方式,所述储能器的所述阳极和所述阴极与所述电解质中提供的所述氧化还原穿梭剂接触,在所述氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化和在阳极被还原的过程中,所述储能器部分地或完全地放电;

[0027] 其中,所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势,且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

[0028] 本发明的问题通过提供一种用于如权利要求1~13任一项所述的储能装置的可控式放电的方法而解决,所述方法包括以下步骤:

[0029] i) 触发所述输送装置;以及,

[0030] ii) 从所述贮藏容器输送所述氧化还原穿梭剂到所述储能器的所述电解质中;

[0031] 其中,所述储能器的所述电极与呈现在所述电解质中的所述氧化还原穿梭剂接触,在所述氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化和在阳极被还原的过程中,所述储能器部分地或完全地放电;

[0032] 其中,所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势,且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

[0033] 本发明的目标也可以通过氧化还原添加剂在至少部分充电的储能器的可控式放电中的用途而实现。

附图说明

[0034] 图1:添加了不同的物质后的电池在放电过程中的电池电压图谱。

[0035] 图2:添加了不同的物质后的电池在放电过程中的温度图谱。

具体实施方式

[0036] 储能装置

[0037] 储能器通常是电池,优选为可充电电池,例如,一种可充电的锂离子蓄电池。储能器也可以是固定式、便携式或可移动式应用的一部分。它通常是机动车辆的电池,例如,汽车电池,混合动力车辆、充电式混合动力车辆或电动车辆的电池。

[0038] 储能装置也可以至少部分地充电,但也可以完全地充电。

[0039] 在第一个实施例中,本发明包括储能装置,所述储能装置包括:

[0040] (1) 储能器,所述储能器具有至少一个阳极、至少一个阴极、电解质以及电极,通过该电极,所述储能器无论如何均能放电;

[0041] (2) 贮藏容器,所述贮藏容器含有氧化还原穿梭添加剂;以及

[0042] (3) 可触发的输送装置,当所述输送装置被触发时,通过所述输送装置,所述氧化还原穿梭添加剂被输送到所述储能器的所述电解质中,通过这样一种方式,所述储能器的所述电极与所述电解质中提供的所述氧化还原穿梭剂接触,在所述氧化还原穿梭添加剂在正极(阴极)被氧化和在负极(阳极)被还原的过程中,所述储能器部分地或完全地放电;

[0043] 其中,所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势,且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

[0044] WO 2011/144300描述了一个用于储能器的可控式放电的储能装置的典型实施例,所述装置具有至少一个正极、至少一个负极、电解质以及电极,通过该电极,所述储能器无论如何均能放电;贮藏容器;以及,可触发的输送装置,该专利文献在此作为参考。

[0045] 特别地,当储能器设置在,例如,车辆中时,储能器和/或控制储能器的能量控制电路可能因为储能器的不正确使用或者事故而损坏。例如,由于主接触器越进了平衡位置,即主接触器是断开的,从而无法对主接触器进行任何转换。但是,整个电压继续施加在储能器的电极上。由于施加在储能器上的电压,电势现被施加到车辆部分,这阻碍了修复,且使得修复工人处于危险中。也存在这种可能性,电流短路会点燃储能器的可燃电解质,或者在事故损坏的车辆的情况下,点燃任何泄漏的燃料。

[0046] 例如,类似于触发安全气囊,本发明的解决方法是通过可触发的输送装置使得氧化还原穿梭添加剂输送到电池的电极区域和/或能量控制电路的接触器周围的区域。氧化还原穿梭添加剂优选从贮藏容器输送储能器的电解质中。

[0047] 由于所述氧化还原穿梭添加剂至少能够部分可逆地氧化,且能够至少部分可逆地还原,所述氧化还原穿梭添加剂通过迁移或扩散能够向着阳极/阴极移动,且能够在那里被转换成还原/氧化形式。该还原/氧化物质随后转而在阴极/阳极被氧化/还原,从而转换成氧化/还原形式,以此类推。通过在电解质中的氧化还原穿梭添加剂,储能器电极(poles)发生电连接,从而使得储能器以可控地方式放电。在此,危险电势持续降低,或在储能器完全放电后,不再有任何由储能器引起的电危险。

[0048] 由于储能器放电,其内部化学电势因此降低,在储能器内部的电极的直接接触的情况下(分离器损坏,修复过程中电池的渗透等等),从而使得不再有任何由储能器造成的危险。在储能器完全放电后,能够安全地处理储能器。

[0049] 氧化还原穿梭添加剂以这样一种方式输送:通过上述氧化还原穿梭添加剂,储能器的电极被导电连接到另一个电极。在应对事件时,释放装置可以被人工触发,或者直接或间接地触发。满足上述目的的输送装置可以以,例如,人工可调节的阀门或者电控制的阀门的方式呈现。

[0050] 在储能器是,例如,混合动力、充电式混合动力或电动车辆的一部分的情况下,例如,由于交通事故,储能装置和/或储能器的能量控制电路可能会损坏。这些损坏可以由,例如,合适的传感器来确定,因此间接地引起输送装置的触发。在另一个实施例中,输送装置本身具有一种装置,例如,自身的碰撞传感器,可选地,碰撞传感器与微型爆炸包(explosive charges)联合,如同安全气囊,其会直接引起氧化还原穿梭添加剂从贮藏容器输送。可选地,在贮藏容器和连接电极的电解质区域之间的连接处(所述氧化还原穿梭添加剂在其中输送)也可以提供预设断裂点(breaking point)。

[0051] 可触发的输送装置优选自预设断裂点,微型爆炸包,机械式、热反应式、化学式和/

或电学式可控释放装置,优选为阀门和/或传感器,或者是多种触发式装置的联合。

[0052] 在本发明的储能装置的另一个可选实施例中,氧化还原穿梭添加剂以非反应性的形式被包含在储能器中,例如,储能器的电解质中。在此,氧化还原穿梭添加剂通过开始与激活剂组分接触而被激活,激活剂组分通常被包含在贮藏容器中。在此,激活剂组分通过可触发的输送装置而输送,当被触发时,其进入到储能器的电解质中,通过这样的方式使得储能器的电极与激活的氧化还原穿梭添加剂(例如,在电解质中的氧化还原穿梭添加剂)接触,在激活的氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化以及在阳极被还原的过程中,储能器部分地或完全地放电。

[0053] 在进一步的实施例中,通过从外部添加的方式(例如,手动式,机械式或电学式计量添加)或倾倒的方式,氧化还原穿梭添加剂可以被加入到储能装置中。

[0054] 在可选的实施例中,储能装置具有主动或被动的冷却装置,以改善冷却。例如,在放电在几分钟内迅速发生的情况下,在可控式放电过程中产生的热量因此能够被消散掉,避免了由于温度上升而引起的潜在的安全威胁。

[0055] 在可选的实施例中,尤其是在使用了含有水的电解质的情况下,储能装置还可以具有一个安全阀门。在可控式放电过程中产生的任何气体,例如,氢气或蒸汽,能够被有利地排放出去。因此,能够避免储能器中超压的产生以及爆炸的风险。

[0056] 本发明进一步的主题是一种用于上述储能装置的可控式放电的方法,所述方法包括以下步骤:

[0057] i) 触发所述输送装置;以及,

[0058] ii) 从所述贮藏容器输送所述氧化还原穿梭剂到所述储能器的所述电解质中;

[0059] 其中,所述储能器的所述电极与呈现在所述电解质中的所述氧化还原穿梭剂接触,在所述氧化还原穿梭添加剂在阴极被氧化和在阳极被还原的过程中,所述储能器部分地或完全地放电;

[0060] 其中,所述氧化还原穿梭剂的氧化还原电势低于或等于部分或完全放电的阴极的电势,且高于或等于部分或完全放电的阳极的电势。

[0061] 关于本发明的方法的优选实施例,可以参考上述储能装置的实施例,这些实施例也同样可以应用于本发明的方法。

[0062] 氧化还原穿梭添加剂

[0063] 在本发明中,令人惊奇地发现,在部分或完全充电的如上述的储能装置中使用了氧化还原穿梭添加剂,在没有使用外部电路的情况下,该储能装置能够以可控的方式放电。

[0064] 以下描述的氧化还原穿梭添加剂(氧化还原穿梭剂)通常是那些能够至少部分可逆地氧化/还原的物质。氧化还原穿梭添加剂优选能够可逆地氧化/还原。在本发明中所使用的术语“氧化还原穿梭添加剂”还包括各种物质,例如,两种、三种或更多种氧化还原穿梭添加剂的组合和混合物。

[0065] 为了放电,可能使用P型氧化还原穿梭添加剂,其一开始以还原形式呈现,也可以使用n型氧化还原穿梭添加剂,其一开始以氧化形式呈现。P型氧化还原穿梭添加剂的反应式(氧化还原循环)如下:

[0066] (1) 由于阴极的电势高于添加剂的氧化还原电势,还原形式会在阴极发生氧化,转变成氧化形式;

[0067] (2) 氧化形式从阴极扩散/迁移到阳极;

[0068] (3) 由于阳极的电势低于添加剂的氧化还原电势, 氧化形式在阳极发生还原, 转变成还原形式;

[0069] (4) 还原形式从阳极扩散/迁移到阴极;

[0070] (5) 又开始步骤(1), 以此类推。

[0071] n型氧化还原穿梭添加剂一开始以氧化形式存在, 其反应机制相应地从步骤(3)开始。

[0072] 在储能器遭受事故或其他事情损坏的情况下, 没有电流流经外部电路, 储能器的电极通过氧化还原穿梭添加剂的氧化和还原循环放电。因此, 电极随之放电。放电过程一直持续到阴极电势降低到添加剂的氧化还原电势值以下, 或者一直持续到阳极电势上升到添加剂的氧化还原电势值之上。

[0073] 为了将氧化还原穿梭添加剂应用于可逆的过度充电保护, 氧化还原穿梭添加剂通常需要在很长的一段时期和多次循环中或高电荷生产量下具有极高的可逆能力和稳定性, 以尽可能长时间的保护电池不受过度充电的影响, 添加剂能够氧化和还原, 且添加剂至少在电池完全放电或放电持续到危险电势以下之前是稳定的, 那么通常足以用于本发明的可控式放电。因此, 在本发明中, 与应用于过度充电保护相比, 那些并非100%可逆和/或并非100%稳定的氧化还原穿梭添加剂也可以被使用。

[0074] 通常对氧化还原穿梭添加剂的种类、含量和浓度进行选择, 以使得储能器放电一段时间, 这段时间能够迅速和安全地处理以可控方式放电的储能器, 例如, 将储能器从事故损坏的机动车辆上卸下来。假若加入的氧化还原穿梭添加剂的量在电解质中仍然可溶, 浓度或者加入量越高, 放电持续时间越短。

[0075] 可控式放电发生时间段为优选2分钟~72小时, 优选为30分钟~24小时, 尤其优选为1~10小时, 其取决于储能器的应用, 但是, 更快或者更慢的放电时间可能是必须的。

[0076] 放电时间尤其取决于氧化还原穿梭添加剂在特定电解质中的扩散或迁移速度(流动性), 因此, 根据需要, 受到了氧化还原穿梭添加剂和电解质的组合的选择的影响。尤其是, 放电过程可以通过选择之前提到的参考进行调整, 从而使得放电能够尽快地进行, 但是进行地足够慢, 以保证放电过程中产生的热量能够通过辐射、对流或者与热转换组分接触而最大程度地散发掉, 电池不会升温到导致电池热安全性问题发生的温度。当添加剂的浓度较低时, 其会导致放电过程持续几个小时, 电池的发热不会导致问题。如果迅速的放电是必须的(例如, 在10分钟之内放电, 在5分钟之内放电, 或者更快放电), 例如, 通过与上述主动或被动冷却系统联合使用, 储能装置的发热是可以避免的。

[0077] 氧化还原穿梭添加剂可以以固态或液态形式存在于贮藏容器中, 优选为以溶解的形式。可选地, 氧化还原穿梭添加剂可以以分散体形式存在于贮藏容器中。当氧化还原穿梭添加剂以固体形式存在时, 例如, 在溶剂不存在的情况下, 或者作为分散体, 如果其在储能器的电解质中至少部分可溶, 那么为优选。当氧化还原穿梭添加剂以溶解形式存在时, 无水溶液为优选。由于之前描述的机制, 氧化还原穿梭添加剂以水性溶液形式存在, 例如, 以水性盐溶液、酸和碱液形式存在, 也会导致储能器的可控式放电, 但是这是不利的, 在水性介质的情况下, 会形成气体(通常是副反应), 因此尤其在阳极产生可燃性气体。为了避免由产生的气体导致的危险(气体会导致储能器内部的压强上升, 从而导致爆炸危险), 有必要给

储能器配置安全阀门,例如,超压阀门,从而进一步提高安全水平。尽管可能会产生气体,水溶液形式的氧化还原穿梭添加剂的添加可能是期望的或者必须的,例如,由于成本原因或者考虑到环境兼容性。

[0078] 因为放电电流主要通过氧化还原穿梭添加剂的氧化还原对的氧化和还原而流动,无水溶液形式的氧化还原穿梭添加剂的添加是优选的,没有副反应发生,因此,能够避免或完全抑制危险气相产物的形成。

[0079] 贮藏容器中的氧化还原穿梭添加剂的量以及氧化还原穿梭添加剂的浓度(当氧化还原穿梭添加剂是以溶解形式存在时)没有特别限制。氧化还原穿梭添加剂的量和浓度均主要取决于电解质的体积、量和类型,也取决于储能器的充电电压。

[0080] 贮藏容器中的氧化还原穿梭添加剂的量为0.1~1000g,优选为1~100g,其取决于氧化还原穿梭添加剂的类型以及储能器的尺寸,也可能使用更大量或更少量。

[0081] 在加入到储能器的电解质中后,电解质中的氧化还原穿梭添加剂的浓度优选为0.005mol/L~10mol/L,优选为0.05~5mol/L,更优选为0.1~2mol/L,但其浓度也可能更低或者更高,取决于氧化还原穿梭添加剂的类型以及储能器的电解质类型。

[0082] 氧化还原穿梭添加剂的类型没有特别限制,只要物质能够至少部分可逆地氧化,且能够至少部分可逆地还原。

[0083] 在一个优选的实施例中,氧化还原穿梭添加剂是有机化合物,选自以下组:

[0084] • 芳基-醌化合物,例如,苯醌化合物(例如,2,6-二-叔丁基-1,4-苯醌),或蒽醌化合物;

[0085] • 烷基氧-芳基化合物,例如,单烷基氧苯化合物(例如,苯甲醚)或二烷基氧苯化合物(例如,2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯,2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯,1,4-二-叔丁基-2,5-二(2,2,2-三氟乙氧基)苯,或1,4-二(2-甲氧基乙氧基)-2,5-二-叔丁基苯);

[0086] • 芳基-类卤化物化合物,例如,苯基(异)氰酸酯或苯基(异)硫氰酸酯(例如,5-氯-2,4-二甲氧基苯基异氰酸酯,1,4-二异氰酸酯-2,3,5,6-四甲基苯);

[0087] • 酯化合物,例如,硼酸酯(例如,二氧硼化合物,例如,2-(五氟苯基)四氟-1,3,2-苯二酚硼酸酯)或磷酸酯(例如,四乙基-2,5-二-叔丁基-1,4-亚苯基二磷酸);

[0088] • 硝酰基化合物,例如,2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)及其衍生物(例如,4-氰基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物,4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物)或2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷基氧化物(PROXYL)及其衍生物(例如,3-氰基-2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷基氧化物);

[0089] • 芳基-氨基化合物,例如,三苯基胺或三(4-溴苯基)胺;

[0090] • 含氮和/或含氧和/或含硫芳香族或非芳香族杂环化合物,例如,吩噻嗪类(例如,10-甲基噻嗪类,3-氯-10-乙基噻嗪类)。

[0091] 在另一个可选实施例中,氧化还原穿梭添加剂是一种盐,优选为碱金属或碱土金属盐,例如,锂基或其他盐化合物,优选自以下组:

[0092] • 卤化物,例如,LiI,LiBr,NaI,NaBr,KI,KBr,CaI₂,CaBr₂,MgI₂或MgBr₂

[0093] • 类卤化物,例如,LiSCN或LiOCN,

[0094] • 化学式为Li₂B₁₂X_{12-x}H_x (0≤x≤12且X=F,Cl,Br)的十二硼酸盐,例如,Li₂B₁₂F₁₂或Li₂B₁₂F₉H₃.

[0095] 在另一个可选实施例中,氧化还原穿梭添加剂含有可被可逆氧化/还原的金属离子或具有可被可逆氧化/还原的金属中心的化合物,优选 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$,尤其优选自其二茂铁衍生物,二茂钴衍生物,铁氰化物和高锰酸盐化合物。

[0096] 氧化还原穿梭剂的选择针对所用的电极材料或者针对电势范围,在该范围内其能够充电和放电。例如,阴极材料 LiFePO_4 在约3.3到3.6V vs. Li/Li^+ 之间运行; LiMnPO_4 约3.8到4.2V vs. Li/Li^+ ; $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 约3.3到4.2V vs. Li/Li^+ ; 材料 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 约3.5到4.3V vs. Li/Li^+ ; $0.67x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ (例如, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$) 约3.0到4.5V vs. Li/Li^+ ; LiMn_2O_4 (锂锰尖晶石) 约3.8到4.4V vs. Li/Li^+ ; 以及, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (高压尖晶石) 约4.6到4.9V vs. Li/Li^+ ; 以及,阳极材料石墨约0到0.3V vs. Li/Li^+ ; 无定形碳约0到1.3V vs. Li/Li^+ ; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (锂钛尖晶石) 约1.3到1.7V vs. Li/Li^+ ; 硅约0到0.6V vs. Li/Li^+ ; 以及,锂金属约0V vs. Li/Li^+ 。结果是,例如,二茂铁(氧化还原电势约3.2V vs. Li/Li^+) 能够用于所有种类的阴极材料的(几乎)完全放电;TEMPO(氧化还原电势约3.5V vs. Li/Li^+) 和10-甲基吩噻嗪(氧化还原电势约3.5V vs. Li/Li^+) 可以用于除了 $0.67x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 之外的所有种类的阴极材料的(几乎)完全放电,以及 $0.67x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 的部分放电;2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯(氧化还原电势约3.9V vs. Li/Li^+) 和2,5-二-叔丁氧基-1,4-二甲氧基苯(氧化还原电势约3.9V vs. Li/Li^+) 能够用于 LiMnPO_4 , LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的(几乎)完全放电,以及 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 和 $0.67x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 的部分放电; $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ (氧化还原电势约4.5V vs. Li/Li^+) 能够用于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的(几乎)完全放电,以及 $0.67x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 的部分放电。由于指定的氧化还原穿梭剂的氧化还原势能高于指定的阳极材料的电势,所有指定的阳极材料均可以用于上述指定的氧化还原穿梭剂/阴极组合。

[0097] 在一个可选实施例中,氧化还原穿梭添加剂以在溶剂中或电解质中的形式存在于贮藏容器中,其中所述电解质也可以是氧化还原穿梭添加剂的溶剂。优选溶剂为无水溶剂,取决于氧化还原穿梭添加剂的类型或者储能器的电解质类型,含水溶剂也可能是适用的或必须的。优选的无水溶剂选自有机物碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、甲基乙基碳酸酯、碳酸二乙酯、氟乙基碳酸盐等等),羧酸酯(例如,乙酸乙酯、 γ 丁内酯、 γ 戊内酯、 δ 戊内酯等等),砜类(例如,乙基甲基砜、环丁砜等等),亚砜(例如,二甲亚砜等等),醚(例如,乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等等),腈(乙腈,己二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈等等)和酰胺(例如,二甲基甲酰胺等等),以及它们的混合物。

[0098] 电解质更优选为无水电解质,尤其优选自 LiPF_6 、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、(五氟乙基)三氟磷酸锂(LiFAP)等在上述溶剂或溶剂混合物中的溶液。电解质的典型实施例是在碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯(1:1)中的1mol/L的 LiPF_6 ,在碳酸亚乙酯:碳酸甲基乙基酯(3:7)中的1mol/L的 LiPF_6 ,以及在碳酸亚乙酯:二甲基碳酸酯:乙基碳酸酯(1:1:1)中的1mol/L的 LiPF_6 。

[0099] 效果

[0100] 由于在储能装置中使用了氧化还原穿梭添加剂以及上述方法,部分或完全充电的电池能够在短至几分钟长至几天的时间段内完全放电,不需要通过外部电路放电即可达到放电目的。尤其意外地发现,那些在用于过度充电保护时氧化还原电势过低的物质非常适合用于储能系统的可控式放电。

[0101] 因此,能够以可控的方式使储能器放电,尤其是在储能器和/或与储能器相连的相关能量控制电路由于缺陷或事故损坏的情况下。因此,能够安全地处理储能器,例如,储能器能够从涉及事故的车辆中被修复,不会给人们造成危险。

[0102] 本发明将通过以下实施例进一步描述,但是这些实施例不对本发明构成限制。

[0103] 实施例

[0104] 比较实施例1

[0105] 在没有添加氧化还原添加剂的情况下蓄电池的运行状况

[0106] 将棱柱状的额定容量为20Ah锂离子电池(石墨阳极,层状氧化物阴极($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$))用20A的电流恒电流充电至最终充电电压4.1V。一旦充电电流被切断,电池的电压在约0.5小时内降低到剩余电压(rest voltage)4.085V。

[0107] 该电池随后在室温下储存,末端保持开放(with open terminals)。在3个月内,该电池的电压降低了不到0.034V。

[0108] 实施例2:

[0109] 在添加了去矿质水的情况下蓄电池的运行状况

[0110] 将棱柱状的额定容量为20Ah锂离子电池(石墨阳极,层状氧化物阴极($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$))用20A的电流恒电流充电至最终充电电压4.1V。一旦充电电流被切断,电池的电压在约0.5小时内掉落到剩余电压(rest voltage)4.085V。

[0111] 随后在该电池上钻一个孔,将孔用隔膜封住。

[0112] 然后,在1h内,通过隔膜注入20ml的去矿质水。在加入去矿质水后,持续记录该电池的电压和该电池的温度。此外,通过气体测量装置记录产生的气体的量,气体测量装置由玻璃烧瓶和气缸(cylinder)组成,且通过穿过隔膜的毛细管和针连接到该电池的气体腔室。

[0113] 自加入去矿质水起算56h内,该电池完全放电(电压至小于2V)。在73h后,该电池电压为0.92V。在放电过程中,该电池的温度上升不超过3℃(这在测试房间内的自然温度波动范围内)。在放电过程中,该电池发生了明显的气体形成,形成的气体为525mL。

[0114] 实施例3:

[0115] 在添加了自来水的情况下蓄电池的运行状况

[0116] 运行状况的检测同实施例2,不同之处在于用20ml自来水替换20mL去矿质水。

[0117] 自加入自来水起算35h内,该电池完全放电(电压至小于2V)。在43h后,该电池电压为0.98V。在放电过程中,该电池的温度上升不超过3℃(这在测试房间内的自然温度波动范围内)。在放电过程中,该电池发生了明显的气体形成,形成的气体为537mL。

[0118] 实施例4:

[0119] 在添加了水性 CaCl_2 溶液的情况下蓄电池的运行状况

[0120] 运行状况的检测同实施例2,不同之处在于用20ml 1.0mol/L的水性 CaCl_2 溶液替换20mL去矿质水。

[0121] 自加入CaCl₂溶液起算30h内,该电池完全放电(电压至小于2V)。在45h后,该电池电压为0.65V。在放电过程中,该电池的温度上升不超过3℃(这在测试房间内的自然温度波动范围内)。在放电过程中,该电池发生了明显的气体形成,直到A1电池外壳的额外腐蚀(点状腐蚀)发生,检测到的气体为189mL,余下的气体可以通过泄漏点逃逸出。

[0122] 实施例5:

[0123] 在添加了二茂铁电解质混合物的情况下蓄电池的运行状况

[0124] 运行状况的检测同实施例2,不同之处在于用20ml无水二茂铁电解质混合物替换20mL去矿质水。该电解质混合物通过将0.1mol/F的二茂铁[双(η⁵-环戊二烯基)铁,Fe(C₅H₅)₂]溶解在1mol/L的LiPF₆(LiPF₆在由50wt%碳酸亚乙酯(1,3-二氧戊环-2-酮,C₃H₄O₃)以及50wt%碳酸二甲酯(碳酸二甲酯,C₃H₆O₃)构成的溶剂混合物中)中,除掉空气和水分而制备。

[0125] 自加入含有二茂铁的电解质溶液起算61h内,该电池完全放电(电压至小于2V)。在100h后,该电池电压为0.18V。在放电过程中,该电池的温度上升不超过3℃(这在测试房间内的自然温度波动范围内)。在放电过程中,没有气体产生。电池外壳没有发生腐蚀。

[0126] 实施例6:

[0127] 在添加了无水二茂铁溶液的情况下蓄电池的运行状况

[0128] 运行状况的检测同实施例2,不同之处在于用总体积为20ml在由50wt%碳酸亚乙酯(1,3-二氧戊环-2-酮,C₃H₄O₃)以及50wt%碳酸二甲酯(碳酸二甲酯,C₃H₆O₃)构成的溶剂混合物中的饱和二茂铁[双(η⁵-环戊二烯基)铁,Fe(C₅H₅)₂]溶液替换20mL去矿质水。

[0129] 自加入二茂铁溶液起算42h内,该电池完全放电(电压至小于2V)。在100h后,该电池电压为0.06V。在放电过程中,该电池的温度上升不超过3℃(这在测试房间内的自然温度波动范围内)。在放电过程中,没有气体产生。电池外壳没有发生腐蚀。

[0130] 实施例7:

[0131] 在添加了无水TEMPO溶液的情况下蓄电池的运行状况

[0132] 运行状况的检测同实施例2,不同之处在于用总体积为20ml在由50wt%碳酸亚乙酯(1,3-二氧戊环-2-酮,C₃H₄O₃)以及50wt%碳酸二甲酯(碳酸二甲酯,C₃H₆O₃)构成的溶剂混合物中的1mol/L的TEMPO(2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物)溶液替换20mL去矿质水。

[0133] 自加入TEMPO溶液起算39h内,该电池完全放电(电压至小于2V)。在48h后,该电池电压为0.02V。在放电过程中,该电池的温度上升不超过3℃(这在测试房间内的自然温度波动范围内)。在放电过程中,没有气体产生。电池外壳没有发生腐蚀。

[0134] 实施例8:

[0135] 在添加了无水DTB-DMB溶液的情况下蓄电池的运行状况

[0136] 运行状况的检测同实施例2,不同之处在于用总体积为20ml在由50wt%碳酸亚乙酯(1,3-二氧戊环-2-酮,C₃H₄O₃)以及50wt%碳酸二甲酯(碳酸二甲酯,C₃H₆O₃)构成的溶剂混合物中的0.05mol/L DTB/DMB(2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯)溶液替换20mL去矿质水。

[0137] 自加入DTB-DMB溶液起算400h内,该电池部分放电至3.7V电压。在放电过程中,没有气体产生。电池外壳没有发生腐蚀。

[0138] 在电池的电解质中加入了上述实施例中指定的物质后,电池的电压图谱以及电池的温度图谱如图1和图2所示。在此可以看出,通过在电池的电解质中加入物质,电池可以以

可控的方式放电,且温度不会显著升高。

在 加入各种物质后, 20Ah NMC Li 电池放电的电池电压

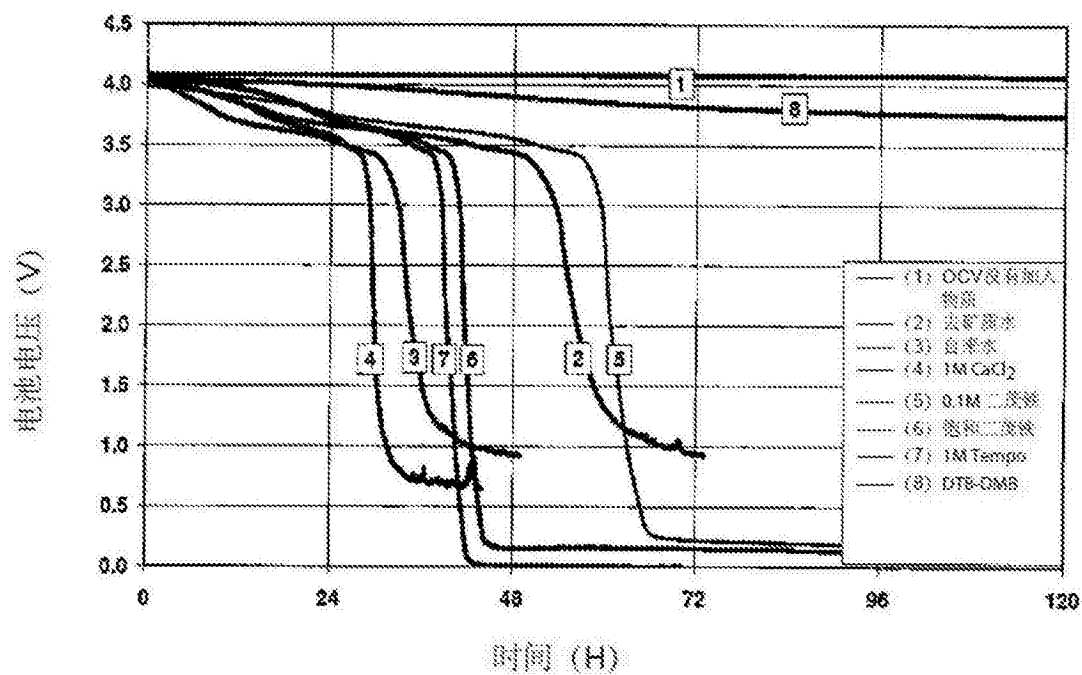


图1

在 加入各种物质后, 20Ah NMC Li 电池放电的电池温度

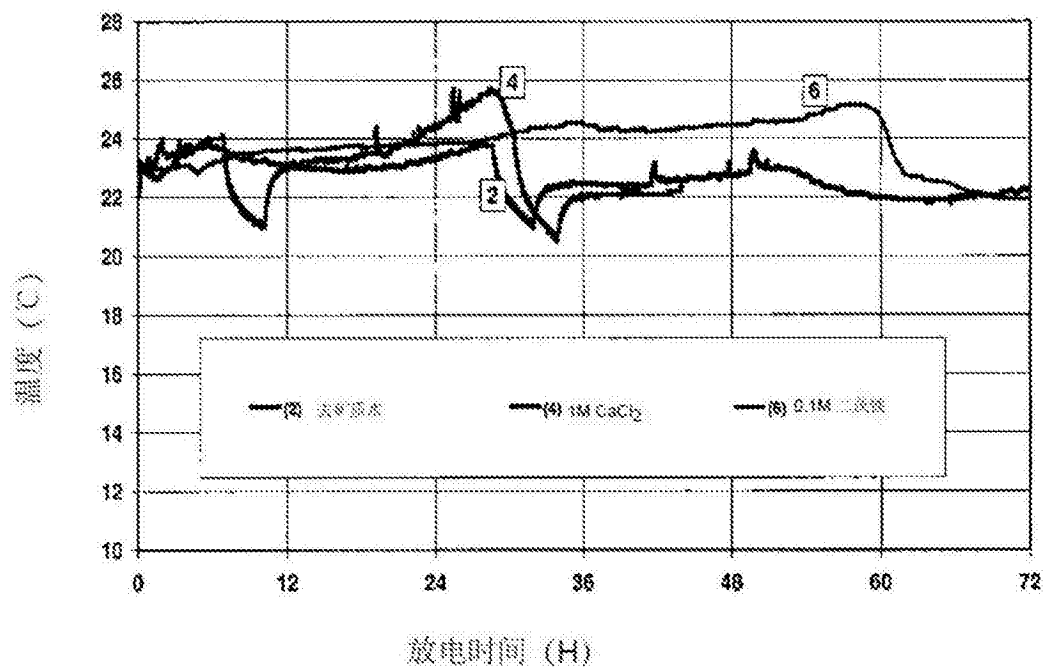


图2