



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103748726 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201280039724. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 07. 17

H01M 10/04(2006. 01)

H01M 10/44(2006. 01)

(30) 优先权数据

13/186, 226 2011. 07. 19 US

13/423, 430 2012. 03. 19 US

审查员 朱科

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/046995 2012. 07. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/012830 EN 2013. 01. 24

(73) 专利权人 亚奎尼能源公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 杰·怀特奎

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

代理人 林斯凯

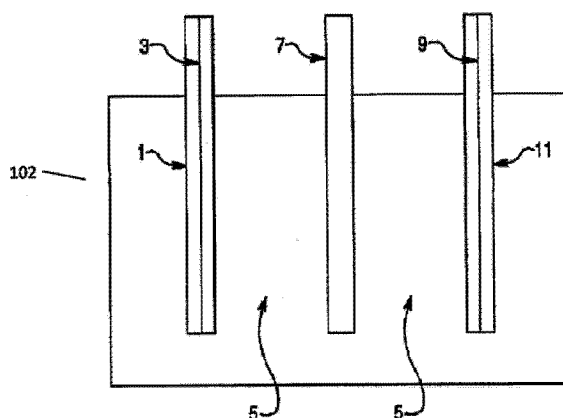
权利要求书3页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

由阳极受限的电化学电池构成的高电压蓄电
池

(57) 摘要

本发明揭示一种电化学存储装置,其包含串联电连接的多个电化学电池。每一电池包含阳极电极、阴极电极及含水电解质。所述阳极电极的电荷存储容量小于所述阴极的电荷存储容量。



1. 一种电化学存储装置,其包括:

串联电连接的多个混合电化学电池,其中每一电池包括:

负阳极电极;

正阴极电极;及

含水电解质,

其中所述阳极电极的电荷存储容量小于所述阴极的电荷存储容量;且

其中当在对所述多个电池中的至少一者进行充电时超过所述阳极电极的所述电荷存储容量时,所述电解质中的水在所述至少一个电池的所述阳极电极处局部地电解以形成氢及 OH 物质,

其中所述装置包括混合能量存储装置;

其中所述阴极电极在操作中可逆地嵌入碱金属阳离子;

其中所述阳极电极包括:电容性电极,其通过碱金属阳离子在所述阳极电极的表面上可逆性非法拉第反应来存储电荷;或伪电容性电极,其经受在所述阳极电极的表面上与碱金属阳离子的部分电荷转移表面相互作用;

其中所述阳极电极在水于所述阳极电极/电解质界面处开始电解之前可用的所述存储容量为所述阴极电极的所述电荷存储容量的 50% 到 90%;

其中所述阳极电极与所述阴极电极的质量比小于 1;且

其中所述阳极电极的比容量与所述阳极电极的负载的乘积小于所述阴极电极的比容量与所述阴极电极的负载的乘积。

2. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述阳极电极包括已经修饰以在阳极偏置条件下具有在 1M Na₂SO₄中多于 120F/g 的高比表面积碳。

3. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述阳极电极电荷存储容量包括在水于阳极电极/电解质界面处开始电解之前可用的容量。

4. 根据权利要求 1 所述的装置,其中所述阴极电极包括具有分子式 A_xM_yO_z的材料,其中 A 为 Li、Na、K、Be、Mg 及 Ca 中的一者或一者以上,其中 x 在使用之前介于 0 到 1 的范围内且在使用期间介于 0 到 10 的范围内;M 包括任何一种或一种以上过渡金属,其中 y 介于 1 到 3 的范围内,且 z 介于 2 到 7 的范围内,所述阳极电极包括经活化石且所述电解质包括 SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、PO₄³⁻、CO₃²⁻、Cl⁻或 OH⁻阴离子。

5. 根据权利要求 4 所述的装置,其中所述阴极电极包括经掺杂或未经掺杂的立方尖晶石 λ-MnO₂型材料或者 Na_{0.44}MnO₂隧道结构的正交晶材料,所述阳极电极包括经活化石且所述电解质包括在水中溶剂化的 Na₂SO₄或 Li₂SO₄中的至少一者。

6. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:

所述 OH 物质增加接近所述阳极电极表面处的 pH,且其中 pH 的所述增加局部地降低所述电解质的电压稳定窗,借此减小或消除进一步氢析出;且

在对所述至少一个电池进行充电时形成的所述氢物质与在对所述相同至少一个电池放电后的所述 OH 物质组合。

7. 根据权利要求 6 所述的装置,其中在对所述至少一个电池进行充电时形成的所述氢物质的至少一部分被存储于所述阳极电极中、其上或其处。

8. 根据权利要求 7 所述的装置,其中所述阳极电极包括含有经活化石活性材料及氢存

储材料的复合电极。

9. 根据权利要求 1 所述的装置, 其中:

所述装置中的所述多个电池中的第一电池包括在制造时就说所述装置中的所述多个电池中的第二电池低的电荷存储容量;

所述第一电池在放电及充电期间经历过充电及欠充电条件; 且

所述装置缺少电池电平电压监视及电流控制电路。

10. 根据权利要求 1 所述的装置, 其中所述装置包括多个电池串, 每一电池串包括串联连接的多个电池而不具有电池电平蓄电池管理系统。

11. 一种操作电化学能量存储装置的方法, 其包括:

对串联电连接的多个含水电解质混合电化学电池进行充电及放电, 使得在充电时超过在所述多个电池中的至少一者中的阳极电极的电荷存储容量;

其中:

在充电时, 当在对所述多个电池中的所述至少一者进行充电时超过所述至少一个电池的所述阳极电极的所述电荷存储容量时, 所述含水电解质中的水在所述至少一个电池的所述阳极电极处电解以形成氢及 OH^- 物质, 所述 OH^- 物质增加接近所述阳极电极表面处的 pH, 且 pH 的所述增加降低所述电解质的电压稳定窗, 借此减小或消除进一步氢析出; 且

在放电时, 在对所述至少一个电池进行充电时形成的所述氢物质与所述 OH^- 物质组合, 其中:

所述多个电池中的每一者进一步包括阴极电极;

在所述多个电池中的每一者中, 所述阳极电极的所述电荷存储容量小于所述阴极电极的所述电荷存储容量;

每一电池包括二次混合含水能量存储电池;

所述阴极电极在操作中可逆地嵌入碱金属阳离子; 且

所述阳极电极包括: 电容性电极, 其通过碱金属阳离子在所述阳极电极的表面的可逆性非法拉第反应来存储电荷; 或伪电容性电极, 其经受在所述阳极电极的表面的与碱金属阳离子的部分电荷转移表面相互作用。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中:

所述阳极电极在水于阳极电极 / 电解质界面处开始电解之前可用的所述存储容量为所述阴极电极的所述电荷存储容量的 50% 到 90%;

所述阳极电极与所述阴极电极的质量比小于 1; 且

所述阳极电极的比容量与所述阳极电极的负载的乘积小于所述阴极电极的比容量与所述阴极电极的负载的乘积。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述阴极电极包括经掺杂或未经掺杂的立方尖晶石 $\lambda\text{-MnO}_2$ 型材料或 $\text{NaMn}_9\text{O}_{18}$ 隧道结构的正交晶材料, 所述阳极电极包括经活化的碳, 所述电解质包括在水中溶剂化的一种或一种以上碱金属阳离子与 SO_4^{2-} 阴离子物质的组合, 且不监视或控制电池电平电压。

14. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中将在在对所述至少一个电池进行充电时形成的所述氢物质的至少一部分存储于所述阳极电极中、其上或其处。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述阳极电极包括含有经活化的碳活性材料及氢

存储材料的复合电极,且其中将在对所述至少一个电池进行充电时形成的所述氢物质的至少一部分存储于所述氢存储材料中、其上或各处。

16. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述充电及放电步骤具有大于 1 小时的循环时间。

17. 根据权利要求 13 所述的方法,其包括以比起始所述水在所述阳极电极处的电解的电压大 1.5 倍或高 0.8 伏特的电压对所述存储装置进行充电。

由阳极受限的电化学电池构成的高电压蓄电池

技术领域

[0001] 本申请案主张 2012 年 3 月 19 日提出申请的第 13/423,430 号美国申请案的优先权权益,所述美国申请案是 2011 年 7 月 19 日提出申请的第 13/186,226 号美国申请案的部分接续案。两个申请案 13/423,430 及 13/186,226 特此以全文引用的方式并入。

[0002] 本发明涉及电化学电池的系综,且明确地说涉及混合能量存储装置。

背景技术

[0003] 小型可再生能源采集及发电技术(例如太阳能电池阵列、风力涡轮机、微型斯特林发动机及固体氧化物燃料电池)正在激增,且存在对中等大小的二次(可再充电)能量存储能力的相当强烈的需求。用于这些固定应用的能量存储蓄电池通常存储介于 1kWh 与 50kWh 之间的能量(取决于所述应用)且历史上是基于铅酸(Pb 酸)化学应用。所述蓄电池通常包括串联及并联连接的若干个个别电池以获得所要系统容量及总线电压。

[0004] 对于车辆及固定存储应用,取决于应用,使蓄电池具有几百或几千伏特的总线电压是常见的。在其中许多单元串联电连接的这些情形中,通常存在对这些电池尽可能地彼此类似的固有需求。在电池不够类似的情况下,通常需要电池电平监视及控制电路。如果电池串中的某一组电池具有比同一串中的其它组电池低的电荷容量,那么较低容量电池在所述串的完全放电或充电期间将达到过充电/欠充电条件。这些较低容量电池将是不稳定的(通常由电解质腐蚀反应所致),从而导致蓄电池的减小的寿命性能。此效应在许多蓄电池化学应用中是常见的且主要见于 Li 离子蓄电池及超级电容器包中。在这些系统中,如果不将电池制成为严格的(且昂贵的)精确的,那么需要贵重且复杂的电池电平管理系统。

发明内容

[0005] 实施例涉及一种电化学存储装置,所述电化学存储装置包含串联电连接的多个电化学电池。每一电池包含阳极(负)电极、阴极(正)电极及含水电解质。所述阳极电极的电荷存储容量小于所述阴极的电荷存储容量。

[0006] 另一实施例涉及一种操作电化学能量存储装置的方法。所述方法包含对串联电连接的多个含水电解质电化学电池进行充电。当在对多个电池中的至少一者进行充电时超过所述至少一个电池的阳极电极的电荷存储容量时,所述含水电解质中的水在所述至少一个电池的所述阳极电极处电解以形成氢及 OH 物质。

附图说明

[0007] 图 1 图解说明根据实施例的电化学电池。

[0008] 图 2 是根据本发明的实施例的电化学电池的示意性图解。所述电化学电池可以双极或棱镜堆叠配置堆叠。

[0009] 图 3 是根据本发明的实施例的包括电化学电池的双极堆叠的电化学装置的示意性图解。

- [0010] 图 4A 图解说明根据实施例的电化学能量存储系统。
- [0011] 图 4B 图解说明根据另一实施例的电化学能量存储系统。
- [0012] 图 5 是作为充电 / 放电循环的函数的蓄电池容量的曲线图。
- [0013] 图 6A 是电池电位（以伏特为单位）对能量（对于电极活性碳材料，以 Wh/kg 为单位，或对于阳极电极体积，以 Wh/liter 为单位）的曲线图。
- [0014] 图 6B 是电池电位（以伏特为单位）对比容量（以 mAh/g 为单位）的曲线图。
- [0015] 图 6C 是现有技术电池的能量密度对功率密度的 Ragone 曲线图。
- [0016] 图 7A 是经活化石阳极的阳极比电容（以 F/g 为单位）对电极电位（以伏特对 SME 为单位）的曲线图。
- [0017] 图 7B 是具有添加到阳极表面的氢氧化镍氢存储材料的经活化石阳极的阳极比电容（以 F/g 为单位）对电极电位（以伏特对 SME 为单位）的曲线图。

具体实施方式

[0018] 具有在不牺牲所述包的完整性的情况下可借助具有较高电池间电荷存储容量变化的电池进行构建的蓄电池将是非常有用的。发明者已发现能够在过充电后即刻使用内部电化学反应来自我调节的含水电解质电化学电池。此自我调节允许高电压电池串经制造具有电池间电荷容量变化的高公差。优选地，但非必需地，所述系统缺少电池电平电压监视及电流控制电路（还称为电池电平蓄电池管理系统或 BMS）。因此，不能监视或控制电池电平电压。

[0019] 在不受任何特定理论约束的情况下，发明者相信自我调节机制是含水电解质发生于阳极电极处的局部电解。当发生电解时，产生小量的氢连同 OH⁻ 物质。OH⁻ 物质在局部增加 pH，借此将紧邻阳极的电解质的电压稳定窗推到较低值。随后，此消除氢的继续析出。

[0020] 据信，在对电池进行充电时形成的氢物质的至少一部分在过充电的周期期间存储于电池的阳极电极中、其上及 / 或某处。为简洁起见，在对电池进行充电时形成的且存储于阳极电极中、其上及 / 或某处的氢物质此后将称为“阳极所存储氢”。据信，氢可通过被吸附（例如，通过范德华力）及 / 或化学束缚（例如，通过共价键）到阳极电极表面而存储及 / 或可（举例来说）通过嵌入到经活化石晶格中、吸附到经活化石孔隙的侧壁及 / 或通过化学键结到经活化石孔隙的侧壁而存储于经活化石阳极的块体中。还可能地，氢可在阳极表面处（即，附近）作为电容性或伪电容性双层存储于阳极处。优选地，大部分氢物质（例如，至少 51%，例如 60% 到 99%，包含 70% 到 90%）存储于阳极电极中及 / 或某处。任何其余所产生氢物质可作为氢气从电池蒸发。

[0021] 如果需要，可将任何适合氢存储材料添加到经活化石阳极材料以增加阳极所存储氢的量。氢存储材料的非限制性实例包含化学地及 / 或物理地存储氢的材料，例如金属氢化物材料（例如，MgH₂、NaAlH₄、LiAlH₄、LiH、LaNi₅H₆、TiFeH₂、氢化钡等）、金属氢氧化物材料（例如，氢氧化镍）、金属硼氢化物（例如，LiBH₄、NaBH₄等）、纳米结构的碳（例如，碳纳米管、巴基球、巴基纸、碳纳米角等）、空心玻璃微球等。氢存储材料可仅添加到经活化石阳极的表面及 / 或其可通过与活性碳混合及压制而添加到阳极的块体。氢存储材料可添加到介于阳极的至少 0.1 质量 %（例如 0.5 质量 % 到 10 质量 %，举例来说，1 质量 % 到 2 质量 %）的范围内的阳极电极。

[0022] 当允许蓄电池放电时,据信,阳极所存储氢的至少一部分被从阳极释放且被消耗/与局部 OH 反应(即,重新组合)以重新形成水或替代地扩散到电池的阴极侧,在阴极侧,其可被类似地消耗。优选地,大部分所释放阳极所存储氢(例如,至少 51%,例如 60% 到 99%,包含 70% 到 90%)与局部 OH 反应以重新形成水。任何其余所释放阳极所存储氢可作为氢气从电池蒸发。

[0023] 发明者已发现,结合局部电解及含水电解质的重新组合使用具有高超电位材料(例如碳)的阳极电极来从水析出氢允许对过充电高度容忍的电极环境。

[0024] 本发明的实施例包含具有在制造时就比常规电荷存储装置宽的电荷存储容量的电池间变化的电化学存储装置,所述电化学存储装置包含串联电连接的电池。在此实施例中,同一电池串中具有较低电荷存储容量的电池在循环期间充电到较高电位。当此发生时,上文所描述的效应被认为是在对电池串不具有长期损害的情况下发生。

[0025] 在实施例中,电化学存储装置是混合电化学能量存储系统,其中个别电化学电池包含与活性电极耦合的伪电容性或双层电容器电极(例如,阳极)。在这些系统中,电容器电极通过碱(例如, Li、Na、K 等)或 Ca 阳离子在电极(双层)的表面上的可逆性非法拉第反应来存储电荷及/或伪电容,而活性电极经受在过渡金属氧化物或类似材料中的可逆性法拉第反应,其嵌入及脱嵌碱或 Ca 阳离子,此类类似于蓄电池的嵌入及脱嵌。

[0026] 王(Wang)等人已描述基于 Li 的系统的实例,所述基于 Li 的系统利用尖晶石结构 LiMn_2O_4 蓄电池电极、经活化石电极及含水 Li_2SO_4 电解质。王(Wang)等人,电化学通讯(Electrochemistry Communications), 7:1138-42(2005)。在此系统中,负阳极电极通过 Li 离子在经活化石电极的表面上的可逆性非法拉第反应来存储电荷。正阴极电极利用尖晶石 LiMn_2O_4 中的 Li 离子嵌入/脱嵌的可逆性法拉第反应。2009 年 4 月 3 日提出申请的第 12/385,277 号美国专利申请案中揭示不同系统,所述美国专利申请案特此以全文引用的方式并入。在此系统中,阴极电极包括具有分子式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 的材料。A 为 Li、Na、K、Be、Mg 及 Ca 中的一者或一者以上, x 在使用之前介于 0 到 1 的范围内且在使用期间介于 0 到 10 的范围内。M 包括任何一种或一种以上过渡金属, y 介于 1 到 3 的范围内且 z 介于 2 到 7 的范围内。阳极电极包括经活化石且电解质包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 或 OH^- 阴离子。优选地,阴极电极包括经掺杂或未经掺杂的立方尖晶石 $\lambda\text{-MnO}_2$ 型材料或 $\text{NaMn}_9\text{O}_{18}$ 隧道结构的正交晶材料,阳极电极包括经活化石,且电解质包括在水中溶剂化的 Na_2SO_4 。

[0027] 图 1 是根据实施例的示范性电化学电池 102 的示意性图解。电池 102 包含与阴极电极 3 接触的阴极侧集流器 1。阴极电极 3 与电解质水溶液 5 接触,电解质水溶液 5 还与阳极电极 9 接触。电池 102 还包含位于电解质溶液 5 中的在阴极电极 3 与阳极电极 9 之间的一点处的隔板 7。所述阳极电极还与阳极侧集流器 11 接触。在图 1 中,示范性电池 102 的组件展示为彼此不接触。以此方式图解说明电池 102 以清楚地指示电解质溶液 5 相对于两个电极的存在。然而,在实际实施例中,阴极电极 3 与隔板 7 接触,隔板 7 与阳极电极 9 接触。

[0028] 在此实施例中,电池 102 是“阳极受限的”。即,阳极电极 9 的电荷存储容量小于阴极电极 3 的电荷存储容量。电极的电荷存储容量为电极的质量与电极材料的比容量(以 Ah/kg 为单位)的乘积。因此,在阳极受限的电池中,活性阴极材料的质量乘以阴极材料的可用比容量大于活性阳极材料的质量乘以阳极材料的可用比容量。优选地,阳极电极 9 在

水于阳极电极 / 电解质界面处开始电解之前可用的存储容量为阴极电极 3 的电荷存储容量的 50% 到 90%, 例如 75% 到 90%。

[0029] 在优选实施例中, 电池为不平衡电池, 其中阳极的比容量与阳极的负载的乘积小于阴极的比容量与阴极的负载的乘积。举例来说, 阴极乘积可比阳极乘积大至少 20%, 例如 50% 到 500%, 举例来说, 大 100% 到 200%。因此, 阳极的容量 (以 mAh 为单位) 比阴极的容量小 (例如小至少 50% 到 500%)。

[0030] 当阳极电位低于水的电解电位时, 不平衡电池致使水在阳极处电解及所产生氢离子成为阳极所存储氢。此不必为“过充电”条件, 这是因为蓄电池可经设计为以此低阳极电位操作。

[0031] 优选地, 阳极电极 9 由抗腐蚀 (抵抗通过电解形成的氢) 的材料在充电电压下制成, 如下文将论述。

[0032] 根据实施例的方法包含以比起始水在电池的阳极电极处的电解的电压大 1.5 倍及 / 或高 0.8 伏特的电压对能量存储系统 100 进行充电而不诱发阳极电极材料的腐蚀。

[0033] 图 2 图解说明电化学电池 102 的另一实施例。电化学电池 102 包含阳极电极 104、阴极电极 106 及阳极电极 104 与阴极电极 106 之间的隔板 108。电化学电池 102 还包含位于阳极电极 104 与阴极电极 106 之间的电解质。在实施例中, 隔板 108 可是多孔的, 其中电解质位于所述孔隙中。电化学电池 102 还可包含充当电化学电池 102 的集流器的石墨片 110。优选地, 石墨片 110 是致密的。在实施例中, 石墨片 110 的密度大于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。石墨片 110 可由 (举例来说) 膨胀石墨制成。在实施例中, 石墨片 110 可包含一个或一个以上箔层。下文较详细论述阳极电极 104、阴极电极 106、隔板 108 及电解质的适合材料。

[0034] 阳极电极 104、阴极电极 106、隔板 108 及石墨片集流器 110 可安装于密封每一个别电池的框架 112 中。框架 112 优选地由电绝缘材料制成, 举例来说, 电绝缘塑料或环氧树脂。框架 112 可由预先形成的环、浇灌的环氧树脂或两者的组合制成。在实施例中, 框架 112 可包括单独阳极及阴极框架。在实施例中, 石墨片集流器 110 可经配置以充当具有框架 112 的密封件 114。即, 石墨片集流器 110 可延伸到框架 112 中的凹部中以充当密封件 114。在此实施例中, 密封件 114 防止电解质从一个电化学电池 102 流到邻近电化学电池 102。在替代实施例中, 可提供单独密封件 114 (例如垫圈或垫片), 使得石墨片集流器不执行为密封件。

[0035] 在实施例中, 电化学电池是混合电化学电池。即, 阴极电极 106 在操作中可逆地嵌入碱金属阳离子, 且阳极电极 104 包括: (1) 电容性电极, 其通过碱金属阳离子在阳极电极的表面上的可逆性非法拉第反应来存储电荷; 或 (2) 伪电容性电极, 其经受在阳极电极的表面上的与碱金属阳离子的部分电荷转移表面相互作用。

[0036] 个别装置组件可由如下多种材料制成。

[0037] 阳极

[0038] 一般来说, 阳极可包括能够通过表面吸附 / 解吸附 (经由电化学双层反应及 / 或伪电容性反应 (即, 部分电荷转移表面相互作用)) 可逆地存储 Na 离子 (及 / 或其它碱或碱土离子) 的任何材料且在所要电压范围内为抗腐蚀 / 氢的。在实施例中, 阳极由经活性炭 (其是无腐蚀的; 即, 不受所析出氢损害) 制成。优选地, 阳极电极包括已经修饰以在阳极偏置条件下具有在 $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 中多于 $120\text{F}/\text{g}$ (例如, $120\text{F}/\text{g}$ 到 $180\text{F}/\text{g}$) 的高比表面积 (例

如,经活化)碳。优选地,经活化石阳极是伪电容性的且经配置以在-1 伏特到 0.8 伏特 SHE 的电压范围内操作。替代阳极材料包含石墨、介孔碳、碳纳米管、无定形碳、氧化钛(例如二氧化钛)材料、氧化钒材料、磷酸-橄榄石材料、其它适合介孔陶瓷材料或其组合。

[0039] 任选地,阳极电极可呈复合阳极的形式,所述复合阳极包括经活化石、高比表面积导电稀释剂(例如导电级石墨、碳黑(例如乙炔黑)、非反应性金属及/或导电聚合物)、粘结剂(例如 PTFE)、基于 PVC 的复合物(包含 PVC-SiO₂复合物)、基于纤维素的材料、PVDF、其它非反应性抗腐蚀聚合物材料或其组合、塑化剂及/或填充物。复合阳极电极与单一材料阳极电极一样在所要电压范围内应为抗腐蚀/氢的。在实施例中,阳极电极包括经由伪电容性或嵌入式反应机制与碱或碱土离子可逆地相互作用的碱性钛酸盐化合物,例如钛酸钠或钛酸锂。碱性钛酸盐可(举例来说)在阳极的表面上呈纳米晶体的形式或嵌入到阳极中。

[0040] 阴极

[0041] 包括过渡金属氧化物、硫化物、磷酸盐或氟化物的任何适合材料可用作能够可逆性碱及/或碱土离子(例如 Na 离子)嵌入/脱嵌的活性阴极材料。适于用作本发明的实施例中的活性阴极材料的材料在用作活性阴极材料之前优选地含有碱原子,例如钠、锂或两者。活性阴极材料在形成状态中(即,在用于能量存储装置中之前)未必含有 Na 及/或 Li。然而,对于其中使用基于 Na 的电解质的装置,来自电解质的 Na 阳离子应能够在能量存储装置的操作期间通过嵌入并入到活性阴极材料中。因此,可用作本发明的实施例中的阴极的材料包括在形成状态中未必含有 Na 或其它碱但能够在能量存储装置的放电/充电循环期间可逆性嵌入/脱嵌 Na 或其它碱离子而不具有大的超电位损失的材料。

[0042] 在其中活性阴极材料在使用之前含有碱原子(优选地 Na 或 Li)的实施例中,这些原子中的一些或全部原子在第一次电池充电循环期间均脱嵌。来自基于钠的电解质的碱阳离子(压倒性地,Na 阳离子)在电池放电期间被重新嵌入。此不同于使与经活化石相对的嵌入电极起作用的几乎所有混合电容器系统。在大多数系统中,来自电解质的阳离子在充电循环期间吸附于阳极上。同时,电解质中的相反阴离子(例如氢离子)嵌入到活性阴极材料中,因此保持电解质溶液中的电荷平衡,但不耗尽离子浓度。在放电期间,从阳极释放阳离子且从阴极释放阴离子,因此保持电解质溶液中的电荷平衡,但增加离子浓度。此是与本发明的实施例中的装置不同的操作模式,其中氢离子或其它阴离子优选地不嵌入到阴极活性材料中及/或不存在于装置中。以下实例图解说明适于 Na 嵌入的阴极组成。然而,还可使用适于 Li、K 或碱土嵌入的阴极。

[0043] 适合活性阴极材料在使用期间可具有以下通式: $A_xM_yO_z$, 其中 A 为 Na 或 Na 与 Li、K、Be、Mg 及 Ca 中的一者或一者以上的混合物,其中 x 在使用之前包含性地介于 0 到 1 的范围内且在使用期间包含性地介于 0 到 10 的范围内;M 包括任何一种或一种以上过渡金属,其中 y 包含性地介于 1 到 3 的范围内;优选地包含性地介于 1.5 与 2.5 的范围内;且 O 为氧,其中 z 包含性地介于 2 到 7 的范围内;优选地包含性地介于 3.5 到 4.5 的范围内。

[0044] 在具有通式 $A_xM_yO_z$ 的一些活性阴极材料中,Na 离子在能量存储装置的放电/充电循环期间可逆地嵌入/脱嵌。因此,活性阴极材料分子式中的数量 x 在装置处于使用中时改变。

[0045] 在具有通式 $A_xM_yO_z$ 的一些活性阴极材料中,A 包括 Na、K、Be、Mg 或 Ca(任选地连同

Li) 中的至少一者或一者以上的至少 50at% ;M 包括任何一种或一种以上过渡金属 ;O 为氧 ;
x 在使用之前介于从 3.5 到 4.5 的范围内且在使用期间介于从 1 到 10 的范围内 ;y 介于从
8.5 到 9.5 的范围内且 z 介于从 17.5 到 18.5 的范围内。在这些实施例中,A 优选地包括至
少 51at%Na(例如至少 75at%Na) 及 0 到 49at%(例如 0 到 25at%)Li、K、Be、Mg 或 Ca ;M 包括
Mn、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、V 或 Sc 中的一者或一者以上 ;x 在使用之前为约 4 且在使用期间介
于 0 到 10 的范围内 ;y 为约 9 ;且 z 为约 18。

[0046] 在具有通式 $A_xM_yO_z$ 的一些活性阴极材料中,A 包括 Na 或至少 80 原子百分比的 Na 与
Li、K、Be、Mg 及 Ca 中的一者或一者以上的混合。在这些实施例中,x 在使用之前优选地为约
1 且在使用期间介于从 0 到约 1.5 的范围内。在一些优选活性阴极材料中,M 包括 Mn、Ti、
Fe、Co、Ni、Cu 及 V 中的一者或一者以上,且可掺杂有(小于 20at%,例如 0.1at% 到 10at% ;
举例来说,3at% 到 6at%)Al、Mg、Ga、In、Cu、Zn 及 Ni 中的一者或一者以上。

[0047] 适合活性阴极材料的一般分类包含(但不限于):分层/正交晶 $NaMO_2$ (水钠锰
矿)、基于立方尖晶石的锰酸盐(例如, MO_2 ,例如基于 $\lambda-MnO_2$ 的材料,其中 M 为 Mn,例如,在
使用之前为 $Li_xM_2O_4$ (其中 $1 \leq x < 1.1$) 且在使用中为 $Na_2Mn_2O_4$)、 $Na_2M_3O_7$ 系统、 $NaMPO_4$ 系统、
 $NaM_2(PO_4)_3$ 系统、 Na_2MPO_4F 系统及隧道结构的正交晶 NaM_9O_{18} ,其中所有分子式中的 M 均包括
至少一种过渡金属。典型过渡金属可为 Mn 或 Fe(出于成本及环境原因),但可使用 Co、Ni、
Cr、V、Ti、Cu、Zr、Nb、W、Mo(除其它外)或其组合来完全地或部分地替换 Mn、Fe 或其组合。
在本发明的实施例中,Mn 为优选过渡金属。在一些实施例中,阴极电极可包括在阴极电极
内呈同质或接近同质混合物形式或分层的多种活性阴极材料。

[0048] 在一些实施例中,初始活性阴极材料包括任选地掺杂有一种或一种以上金属(例
如 Li 或 Al)的 $NaMnO_2$ (水钠锰矿结构)。

[0049] 在一些实施例中,初始活性阴极材料包括任选地掺杂有一种或一种以上金属(例
如 Li 或 Al)的基于 $\lambda-MnO_2$ (即,氧化锰的立方同形体)的材料。

[0050] 在这些实施例中,立方尖晶石 $\lambda-MnO_2$ 可通过首先形成含锂氧化锰(例如锰酸锂
(例如,立方尖晶石 $LiMn_2O_4$) 或其非化学计量变体)而形成。在利用立方尖晶石 $\lambda-MnO_2$ 活
性阴极材料的实施例中,可电化学地或化学地从立方尖晶石 $LiMn_2O_4$ 提取大部分或全部 Li
以形成立方尖晶石 $\lambda-MnO_2$ 型材料(即,具有 1:2Mn 与 O 比及/或其中 Mn 可由另一金属替
代及/或还含有碱金属及/或其中 Mn 与 O 比并非精确地为 1:2 的材料)。此提取可作为初
始装置充电循环的一部分而发生。在此些例子中,Li 离子在第一次充电循环期间从所形成
立方尖晶石 $LiMn_2O_4$ 脱嵌。在放电后,来自电解质的 Na 离子即刻嵌入到立方尖晶石 $\lambda-MnO_2$
中。因此,活性阴极材料在操作期间的分子式为 $Na_yLi_xMn_2O_4$ (任选地掺杂有上文所描述的一
种或一种以上额外金属,优选地 Al),其中 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 且 $x_{+y} \leq 1.1$ 。优选地,数量 $x+y$ 在
充电/放电循环中从约 0(完全充电)改变到约 1(完全放电)。然而,可使用在完全放电期
间高于 1 的值。此外,可使用任何其它适合成型方法。针对每 2 个 Mn 及 4 个 O 原子具有 1
个以上 Li 的非化学计量 $Li_xMn_2O_4$ 材料可用作可形成立方尖晶石 $\lambda-MnO_2$ 的初始材料(举例
来说,其中 $1 \leq x < 1.1$)。因此,立方尖晶石 λ -锰酸盐可具有分子式 $Al_zLi_xMn_{2-z}O_4$ (其中在
使用之前 $1 \leq x < 1.1$ 且 $0 \leq z < 0.1$) 及 $Al_zLi_xNa_yMn_2O_4$ (其中在使用中 $0 \leq x < 1.1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、
 $0 \leq x+y < 1.1$ 且 $0 \leq z < 0.1$)(且其中 Al 可由另一掺杂剂替代)。

[0051] 在一些实施例中,初始阴极材料包括任选地掺杂有一种或一种以上金属(例如 Li

或 Al) 的 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 。

[0052] 在一些实施例中,初始阴极材料包括任选地掺杂有一种或一种以上金属(例如 Li 或 Al) 的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 。

[0053] 在一些实施例中,阴极材料包括任选地掺杂有一种或一种以上金属(例如 Li 或 Al) 的正交晶 NaMnO_2 。此活性阴极材料可通过将 Na_2CO_3 与 Mn_2O_3 充分地混合到适当摩尔比并(举例来说)在约 800°C 下烧制而制成。在烧制期间并入到此材料中的 Na 含量的程度确定 Mn 的氧化状态及其在局部如何与 O_2 键结。在非水电解质中,对于 Na_xMnO_2 ,此材料已证明在 $0.33 < x < 0.66$ 之间循环。或者,阴极材料包括 LiMn_2O_4 且电解质包括 Li_2SO_4 。

[0054] 任选地,阴极电极可呈复合阴极的形成,所述复合阴极包括一种或一种以上活性阴极材料、高比表面积导电稀释剂(例如导电级石墨、碳黑(例如乙炔黑)、非反应性金属及/或导电聚合物)、粘结剂、塑化剂及/或填充物。示范性粘结剂可包括聚四氟乙烯(PTFE)、基于聚氯乙烯(PVC)的复合物(包含 PVC- SiO_2 复合物)、基于纤维素的材料、聚偏二氟乙烯(PVDF)、水合水钠锰矿(当活性阴极材料包括另一材料时)、其它非反应性抗腐蚀聚合物材料或其组合。复合阴极可通过将一种或一种以上优选活性阴极材料的一部分与导电稀释剂及/或聚合粘结剂混合并将所述混合物压制成颗粒而形成。在一些实施例中,复合阴极电极可由约 50wt% 到 90wt% 的活性阴极材料的混合物形成,所述混合物的剩余物包括稀释剂、粘结剂、塑化剂及/或填充物中的一者或一者以上的组合。举例来说,在一些实施例中,复合阴极电极可由约 80wt% 的活性阴极材料、约 10wt% 到 15wt% 的稀释剂(例如碳黑)及约 5wt% 到 10wt% 的粘结剂(例如 PTFE) 形成。

[0055] 可任选地将一种或一种以上额外功能性材料添加到复合阴极以增加容量及替换聚合粘结剂。这些任选材料包含但不限于: Zn、Pb、水合 NaMnO_2 (水钠锰矿) 及 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ (正交晶隧道结构)。在其中将水合 NaMnO_2 (水钠锰矿) 及/或水合 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (正交晶隧道结构) 添加到复合阴极的例子中,所得装置具有双重功能性材料复合阴极。阴极电极通常将具有介于 $40\text{ }\mu\text{m}$ 到 $800\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内的厚度。

[0056] 集流器

[0057] 在本发明的实施例中,阴极材料及阳极材料可安装于集流器上。对于最优性能,期望在操作电位下在电解质(下文描述的含 Na 阳离子的水溶液)中导电且抗腐蚀的集流器。

[0058] 举例来说,阳极集流器在大约 - 1.2V 到 - 0.5V 对标准 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参考电极的范围内应是稳定的,这是因为此是电化学电池的一半阳极在使用期间被暴露的标称电位范围。阴极集流器在大约 0.1V 到 0.7V 对标准 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参考电极的范围内应是稳定的。

[0059] 阳极侧的适合未经涂覆集流器材料包含不锈钢、Ni、NiCr 合金、Al、Ti、Cu、Pb 及 Pb 合金、难熔金属及贵金属。

[0060] 阴极侧的适合未经涂覆集流器材料包含不锈钢、Ni、NiCr 合金、Ti、氧化铅 (PbO_x) 及贵金属。

[0061] 集流器可包括固体箔及网状材料。

[0062] 另一方法是用薄钝化层来涂覆适合金属(例如 Al) 的金属箔集流器,所述薄钝化层将不腐蚀且将保护其上沉积有薄钝化层的箔。此等抗腐蚀层可为但不限于: TiN、CrN、C、CN、NiZr、NiCr、Mo、Ti、Ta、Pt、Pd、Zr、W、FeN、CoN 等。这些经涂覆集流器可用于电池的阳极及/或阴极侧。在一个实施例中,阴极集流器包括涂覆有 TiN、FeN、C 或 CN 的 Al 箔。所

述涂覆可通过此项技术中已知的任何方法而完成,例如但不限于:物理气相沉积(例如溅镀)、化学气相沉积、电沉积、喷射沉积或层压。

[0063] 电解质

[0064] 本发明的实施例提供使用基于水的(含水)电解质(例如基于碱的(例如,基于Li及/或基于Na的)或基于碱土的含水电解质)的二次(可再充电)能量存储系统。Na的使用允许使用厚得多的电极、便宜得多的隔板及集流器材料以及用于电极及电解质盐的良性且较环保的材料。另外,本发明的实施例的能量存储系统可在露天环境中组装,从而导致生产的显著较低成本。

[0065] 在本发明的实施例中有用的电解质包括完全溶解于水中的盐。举例来说,电解质可包括选自由以下各项组成的群组的至少一种阴离子的0.1M到10M溶液: SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 及/或 OH^- 。因此,含Na阳离子的盐可包含(但不限于): Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaClO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 NaCl 及 NaOH 或其组合。

[0066] 在一些实施例中,电解质溶液可实质上不具有Na。在这些例子中,以上所列阴离子的盐中的阳离子可为除Na以外的碱(例如Li或K)或碱土(例如Ca或Mg)阳离子。因此,除含Na阳离子的盐以外,碱可包含(但不限于): Li_2SO_4 、 LiNO_3 、 LiClO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_2CO_3 、 LiCl 及 LiOH 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、 KClO_4 、 K_3PO_4 、 K_2CO_3 、 KCl 及 KOH 。示范性含碱土阳离子的盐可包含 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CaCO_3 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 MgCO_3 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。实质上不具有Na的电解质溶液可由此些盐的任何组合制成。在其它实施例中,电解质溶液可包括含Na阳离子的盐及一种或一种以上非含Na阳离子的盐的溶液。

[0067] 取决于能量存储装置的要性能特性及与较高盐浓度相关的降级/性能限制机制,在水中,对于 Na_2SO_4 ,摩尔浓度在100℃下优选地介于约0.05M到3M(例如约0.1M到1M)的范围内。对于其它盐,类似范围是优选的。

[0068] 不同盐的融合(例如含钠盐与碱、碱土、镧系元素、铝及锌盐中的一者或一者以上的融合)可产生最优化系统。此融合可提供具有钠阳离子及选自由以下各项组成的群组的一种或一种以上阳离子的电解质:碱(例如Li或K)、碱土(例如Mg及Ca)、镧系元素、铝及锌阳离子。

[0069] 电解质的pH可为中性的(例如,在室温下接近于7,例如6.5到7.5)。任选地,可通过添加一些额外 OH^- 离子物质以使电解质溶液较偏碱性(举例来说,通过给 NaOH 添加其它含 OH^- 盐)或通过添加一些其它影响 OH^- 浓度的化合物(例如 H_2SO_4 ,以使电解质溶液较偏酸性)而更改电解质的pH。电解质的pH影响电池的电压稳定窗(相对于参考电极)的范围且还可对活性阴极材料的稳定性及降级具有影响且可抑制在活性阴极材料容量损失及电池降级中可发挥作用的质子(H^+)嵌入。在一些情形中,可将pH增加到11到13,借此允许不同活性阴极材料为稳定的(与在中性pH7下稳定相比)。在一些实施例中,pH可介于约3到13的范围内,例如介于约3与6之间或介于约8与13之间。

[0070] 任选地,电解质溶液含有用于减轻活性阴极材料(例如水钠锰矿材料)的降级的添加剂。示范性添加剂可为但不限于数量上足以建立介于从0.1mM到100mM的范围内的浓度的 Na_2HPO_4 。

[0071] 隔板

[0072] 供在本发明的实施例中使用的隔板可包括织物或非织物棉片、PVC(聚氯乙烯)、

PE(聚乙烯)、玻璃纤维或任何其它适合材料。

[0073] 图3图解说明电化学能量存储系统100的实施例。在此实施例中,电化学能量存储系统100包括根据另一实施例的电化学电池102的双极堆叠101。与电化学电池的包含单独阳极侧及阴极侧集流器的常规堆叠相比,在一个实施例中,双极堆叠100B借助位于一个电化学电池102的阴极电极106与邻近电化学电池102的阳极电极104之间的单个石墨片集流器110而操作。因此,双极堆叠100B仅使用与电化学电池的常规堆叠的集流器的一半一样多的集流器。

[0074] 在实施例中,双极堆叠101封闭于外壳体116中且具备双极堆叠101的顶部及底部上的导电集管118。集管118优选地包括抗腐蚀集流器金属,包括但不限于铝、镍、钛及不锈钢。优选地,在组装时,将压力施加到双极堆叠101。所述压力辅助提供良好密封以防止电解质的泄漏。

[0075] 图4A图解说明根据实施例的电化学能量存储系统100的实施例。电化学能量存储系统100包含电池102的堆叠101。电池102的堆叠101可包含2、4、6、8或8个以上电池102。堆叠101可接着封闭于壳体116中。顶部及底部触点120延伸出壳体116外且提供用于电力流入及流出电池102的路径。

[0076] 在此实施例中,电化学能量存储系统100优选地包含电池102的多个堆叠101。如所图解说明,电化学能量存储系统100包含电池102的8个堆叠,然而,可制作任何数目个堆叠101,例如1、2、3、4、5、6、7、8或10个。还可制作具有20、40、50、100或1000个堆叠的较大电化学能量存储系统100。在实施例中,堆叠101中的所有电池102并联连接,而堆叠101彼此串联连接。在其它实施例中,一个或一个以上堆叠101可并联连接。以此方式,可产生例如几百或几千伏特的高电压。

[0077] 图4B图解说明电化学能量存储系统100的另一实施例。在此实施例中,图4A中所图解说明的电化学能量存储系统100中的两者或两者以上串联连接。在此配置中,可方便地产生极大电压。在替代实施例中,图4A中所图解说明的电化学能量存储系统100中的两者或两者以上并联连接。在此配置中,在所要电压下可提供大电流。

[0078] 图5展示来自用循环许多圈的不完全匹配的单元制成的10个电池102的堆叠101的数据。阴极电极3由 λ - MnO_2 制成且阳极电极9由经活化碳制成。这些电池经设计以用于0.6V到1.8V/电池操作。阳极电极9具有为阴极电极3的容量的90%的电荷存储容量。对于首先的34个循环,堆叠101以18伏特(1.8伏特/电池)充电。堆叠101接着以19伏特(1.9V/电池)充电达11个循环,接着为以20伏特(2.0V/电池)充电达5个循环。在50个循环之后,数据展示尽管含水电池电压高于水的预期稳定窗(在25C下为1.23V),但可稳定地循环电池102的堆叠101。数据展示经由50个循环并没有功能损失(没有容量损失)。不可对阴极受限(其中超电位条件在阴极3处显现)的电池进行此。这是因为如果电池102是阴极受限的,那么将在阴极3处析出氧,此将促成显著活性材料(金属氧化物阴极)腐蚀,从而导致电池102的最终故障。

[0079] 图6A及6B是根据本发明的实施例的非限制性示范性装置的数据曲线图,其图解说明阳极与阴极质量比的效应。在示范性电池中,阳极活性材料(即,经活化碳)质量为0.23g且阴极活性材料(即,金属氧化物)质量为0.66g。阳极与阴极质量的重量比为约1比2.8(即,小于1)。电池尺寸是1.9cm直径、0.35cm厚的阳极及0.14cm厚的阴极。

[0080] 如图 6A 中所展示,此配置提供用于其中不包含封装的电极堆叠体积的超过 40Wh/kg 的比能及接近 30Wh/l 的能量密度。此外,图 6B 中的数据展示混合存储装置的良好稳定性。容量随装置被循环而变得越来越好,此指示电极材料不分解。

[0081] 图 6C 图解说明王 (Wang) 等人的文章 (电化学学会会志 (Journal of The Electrochemical Society), 153(2)A450-A454(2006)) 中的图 6 中所展示的现有技术装置的 Ragone 曲线图,其中最优化经活化的碳阳极与 LiMn_2O_4 阴极质量比为 2:1。此现有技术装置的最优能量密度在类似低比率下为稍高于 30Wh/kg。因此,示范性装置通过使用阳极所存储氢机制及小于 1:1 (例如小于 1:2, 举例来说 1:2.5 到 1:4 (例如, 1:2.8)) 的阳极: 阴极质量比提供约 30% 以上的能量 (即, 40Wh/kg 对 30Wh/kg)。

[0082] 图 7A 是展示作为产生局部氢、存储局部氢并接着释放局部氢的结果的存储电容 (以法拉 /g 为单位) 的增加的循环伏安图。具体来说, 曲线图 201 是循环到仅 -1.2V 对 SME 的经活化的碳的曲线图。此是其中几乎没有氢将被析出的电位范围, 且曲线图 201 的比电容低于曲线图 203 的比电容, 曲线图 203 展示碳从 -1.6V 对 SME 开始的行为。在此电位范围中, 氢被析出且材料的比电容从约 80F/g 的最大值增加到超过 100F/g 的最大值 (在正或阴极扫描时)。增加的电容归因于在较极端电位下于电极处产生的氢的存储及后续消耗。在此非限制性实例中, 阳极活性材料为经活化的碳, 接着电解质为 1M 含水 Na_2SO_4 , 扫描速率为 5mV/秒, 且参考电极在硫酸中为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 。

[0083] 图 7B 是类似于图 7A 中的循环伏安图的循环伏安图, 只不过阳极包含含有添加到经活化的碳的表面的 1 质量 % 氢氧化镍 (氢存储材料) 的经活化的碳。当相对于图 7A 在上文所描述的条件测试此复合阳极样本时, 观察到良好比电容值。此外, 曲线图上的明显特征被认为是与关联于 $\text{Ni}-\text{OH}$ 化合物的氢存储机制一致。此被认为是在 1M Na_2SO_4 的此中性 pH 溶液中在预期电位范围处析出、存储及释放氢的证据。

[0084] 因此, 据信, 图 7A 及 7B 充当展示 (例如) 在上文所描述的过充电条件期间阳极电极内的在形成于混合装置中的相同环境中起作用的阳极所存储氢机制的实例。此外, 阳极所存储氢机制对于长充电 / 放电循环 (例如, >1 小时循环, 例如 2 小时到 12 小时循环) 较明显。相比之下, 在现有技术混合装置的快速“超级电容器”类型循环 (例如, 几秒到几分钟) 中可能观察不到此机制, 例如上文所提及的王 (Wang) 等人的文章中的 200 秒到 920 秒循环。

[0085] 尽管前文参考特定优选实施例, 但将理解, 本发明并不限于此。所属领域的技术人员将想到, 可对所揭示实施例做出各种修改且这些修改打算归属于本发明的范围内。本文中所引用的所有公开案、专利申请案及专利以全文引用的方式并入本文中。

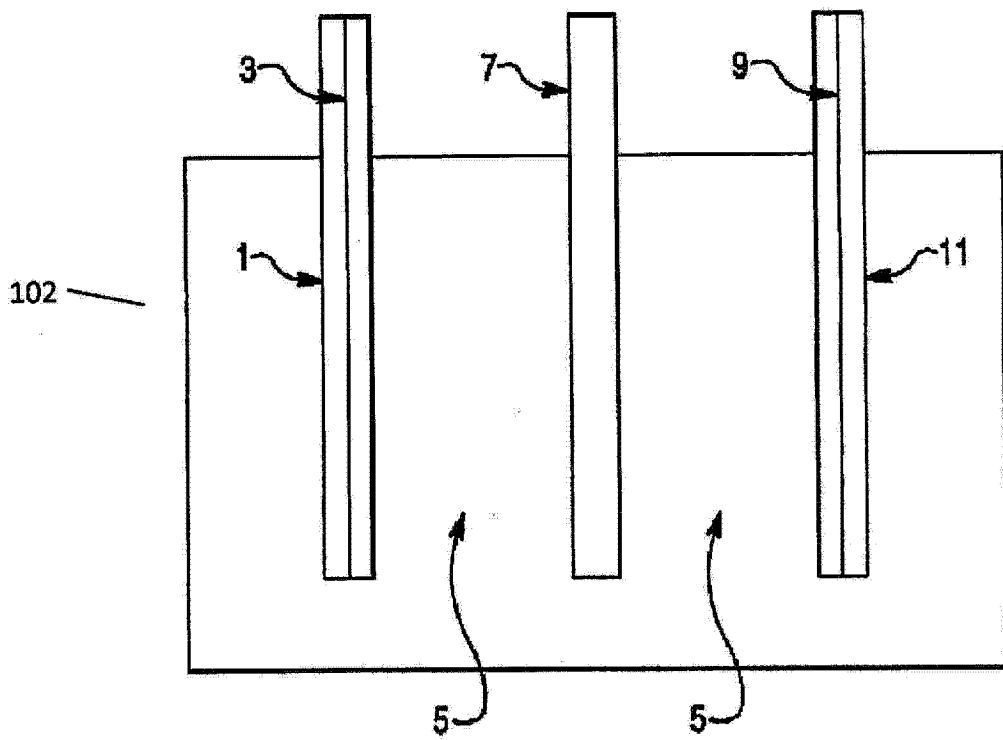


图 1

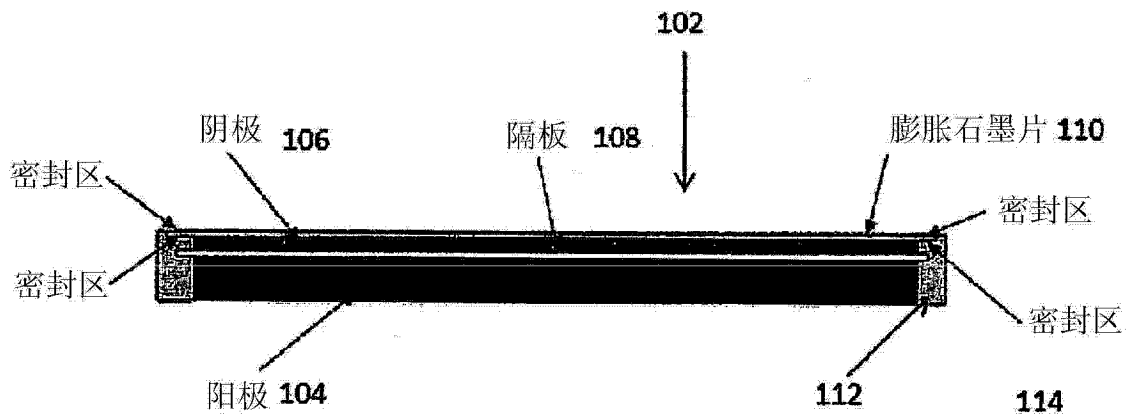


图 2

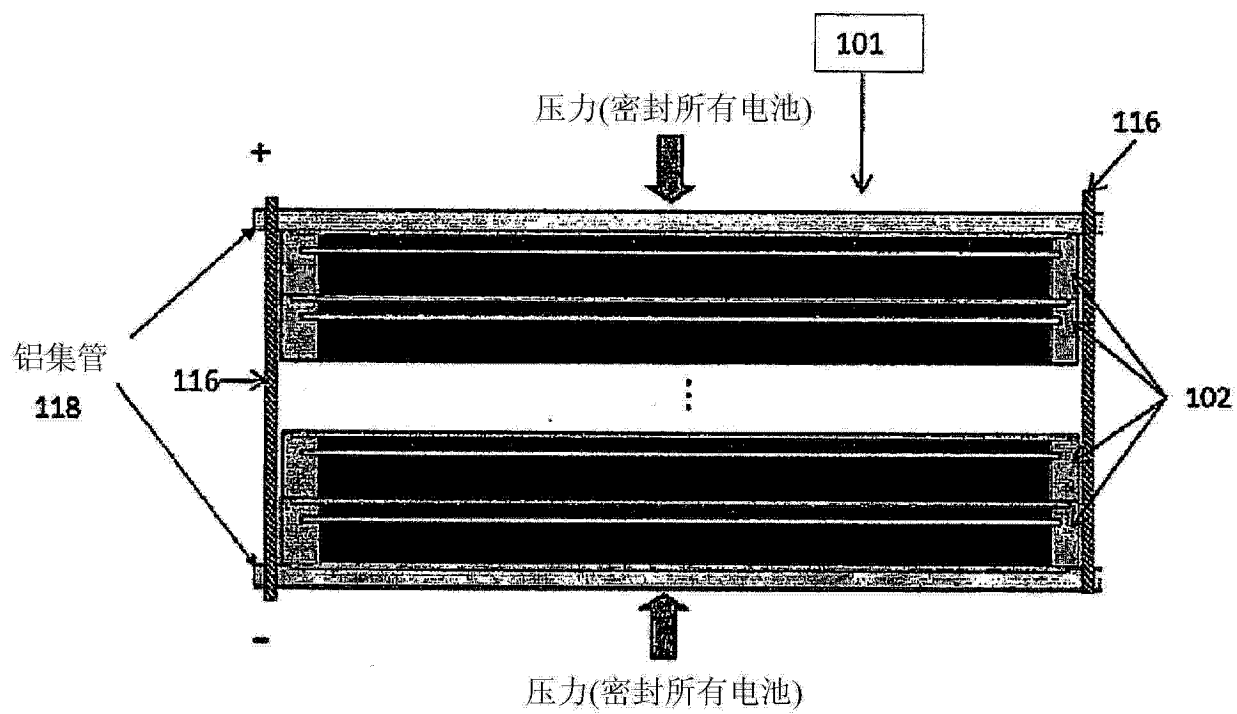


图 3

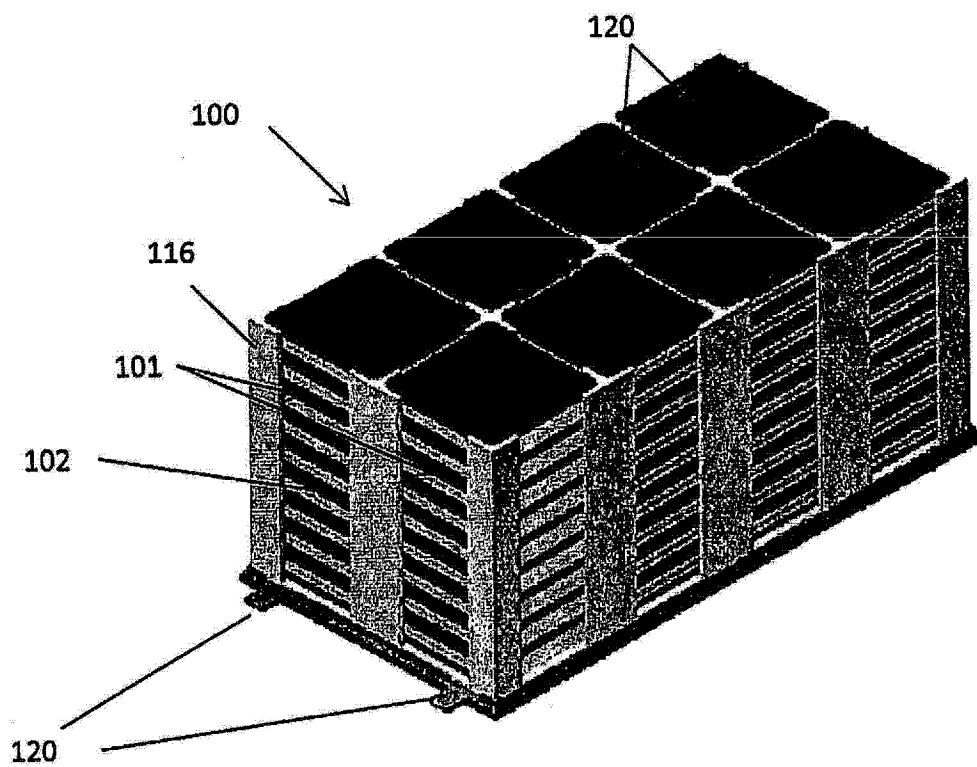


图 4A

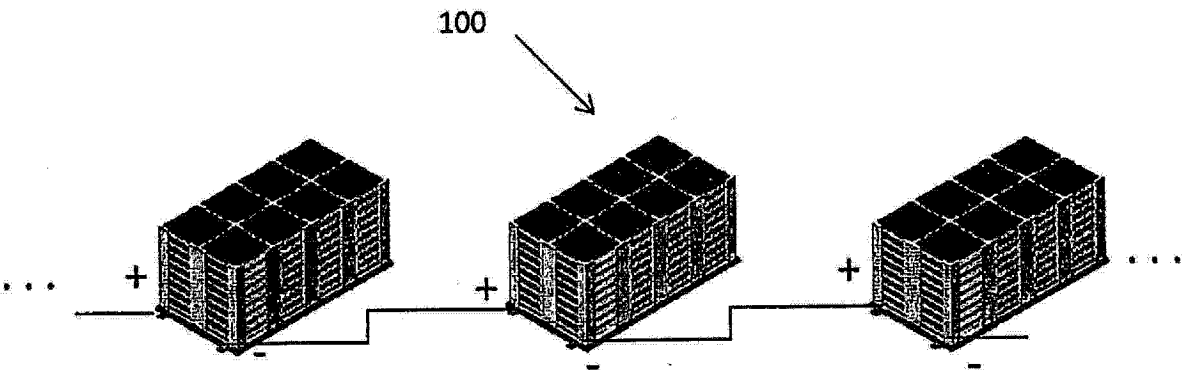


图 4B

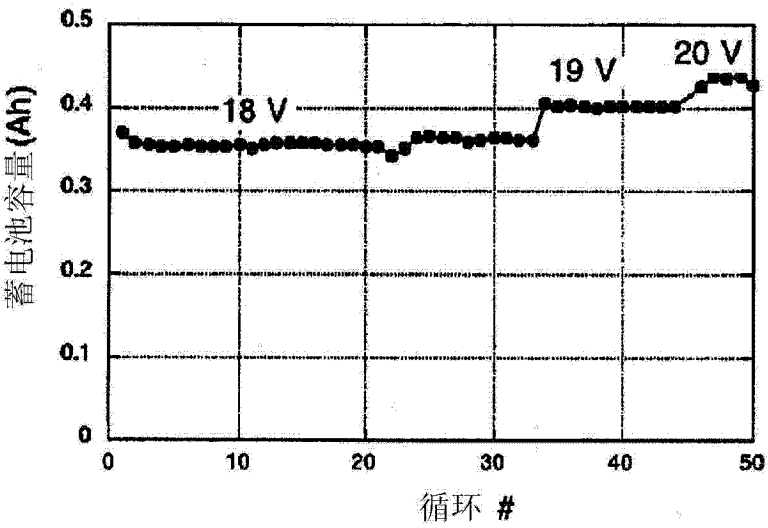


图 5

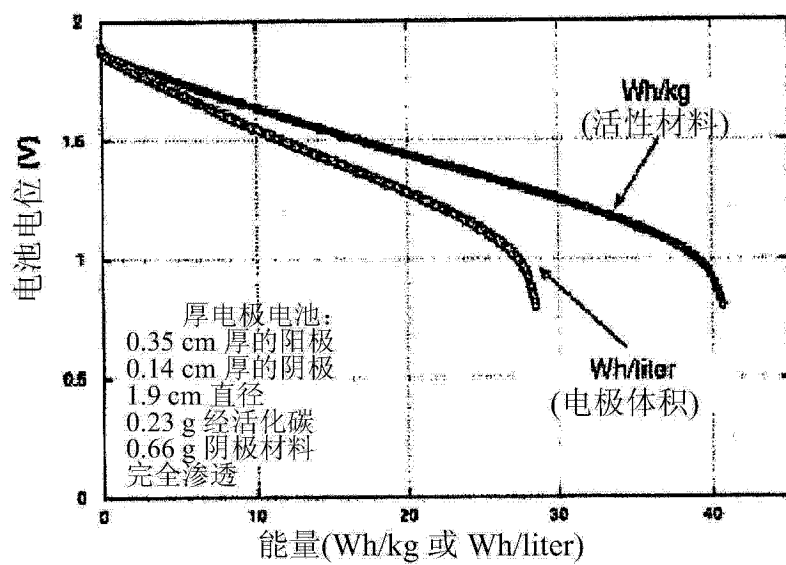


图 6A

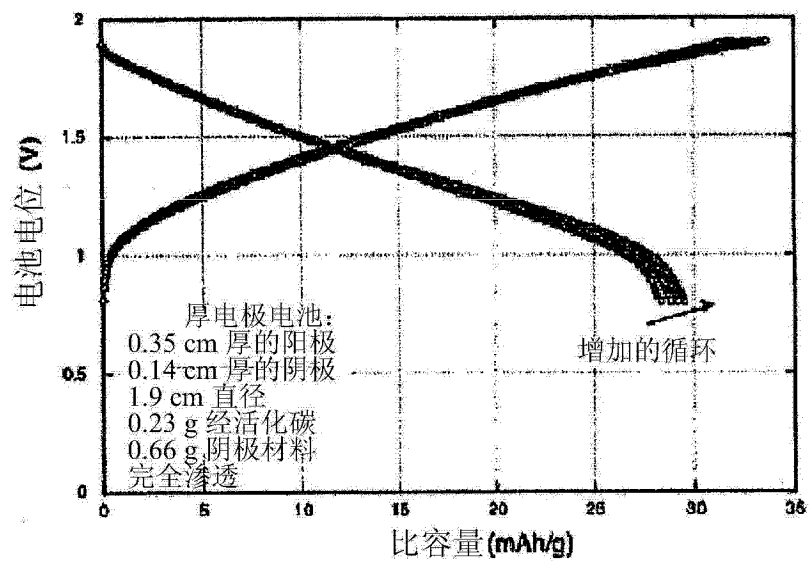


图 6B

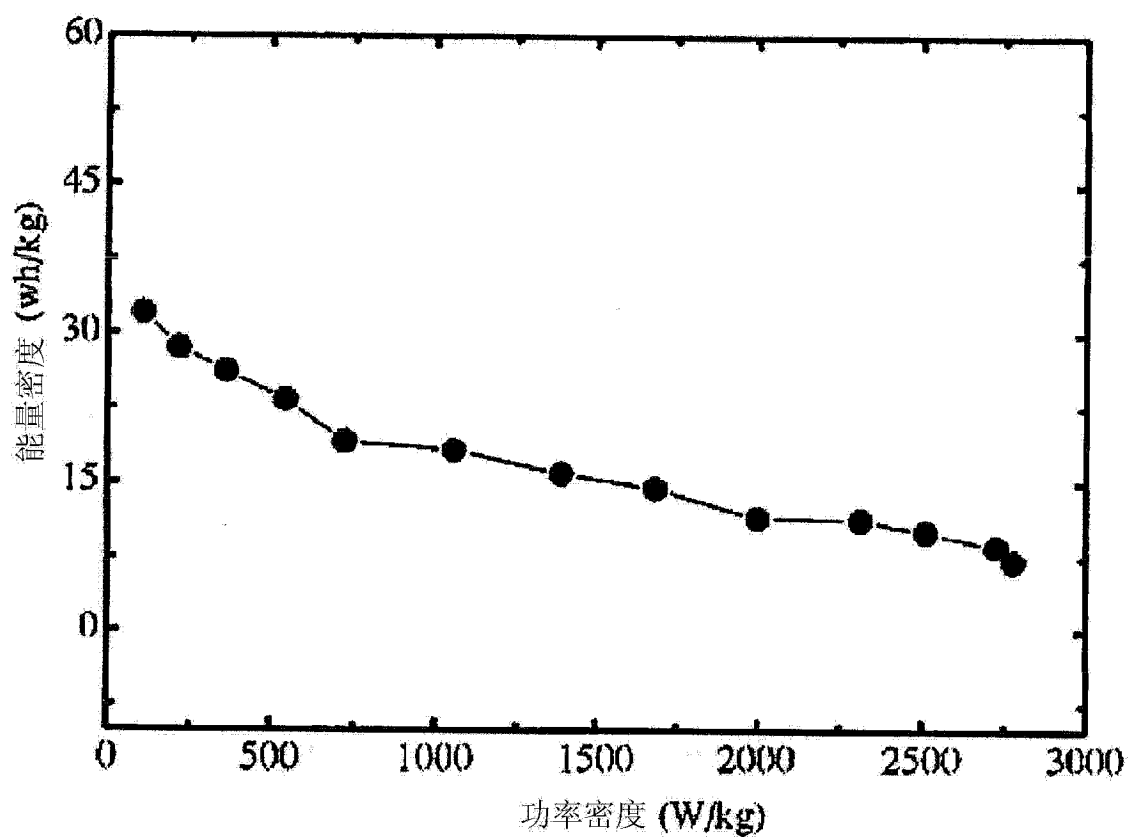


图 6C 现有技术

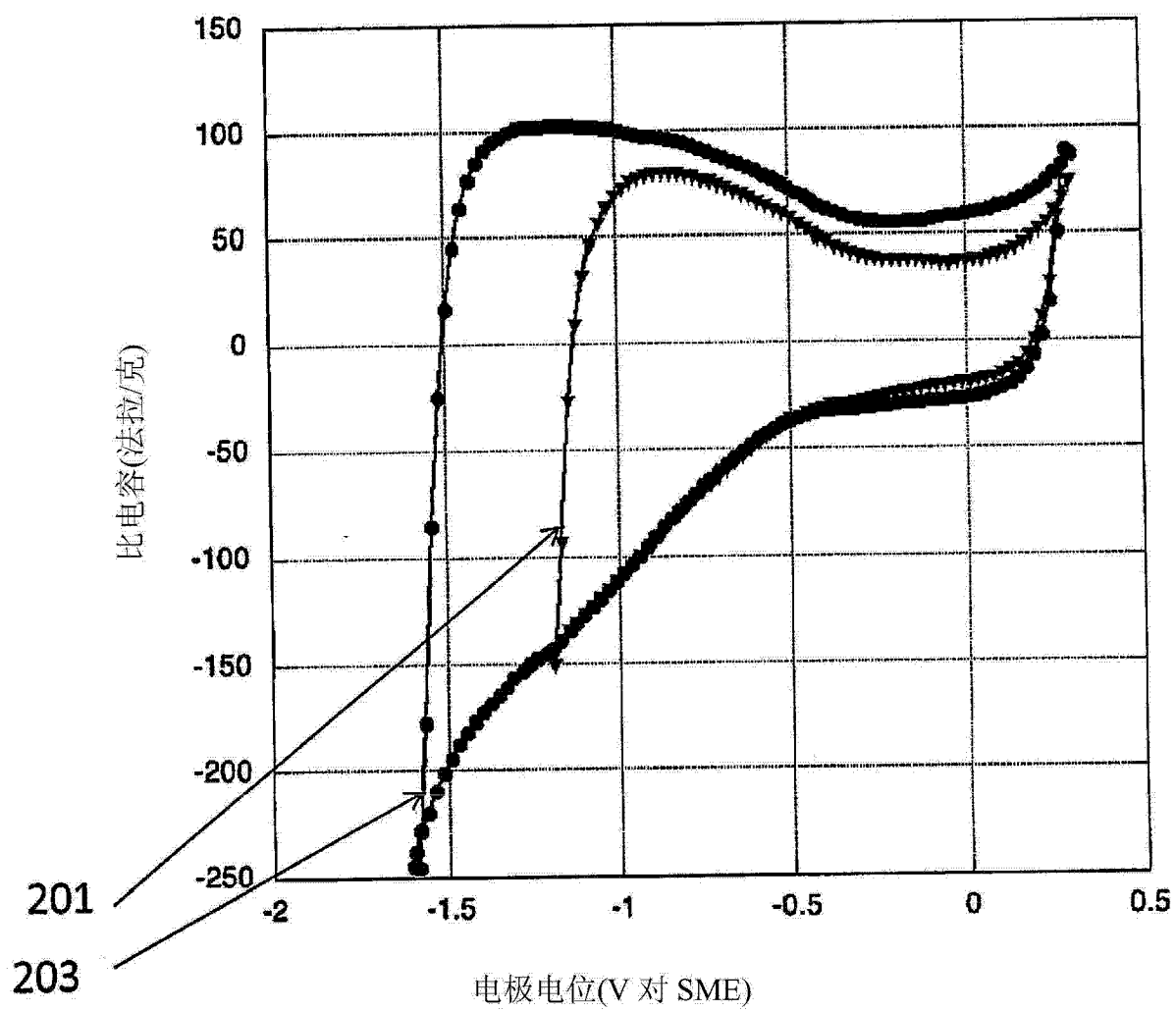


图 7A

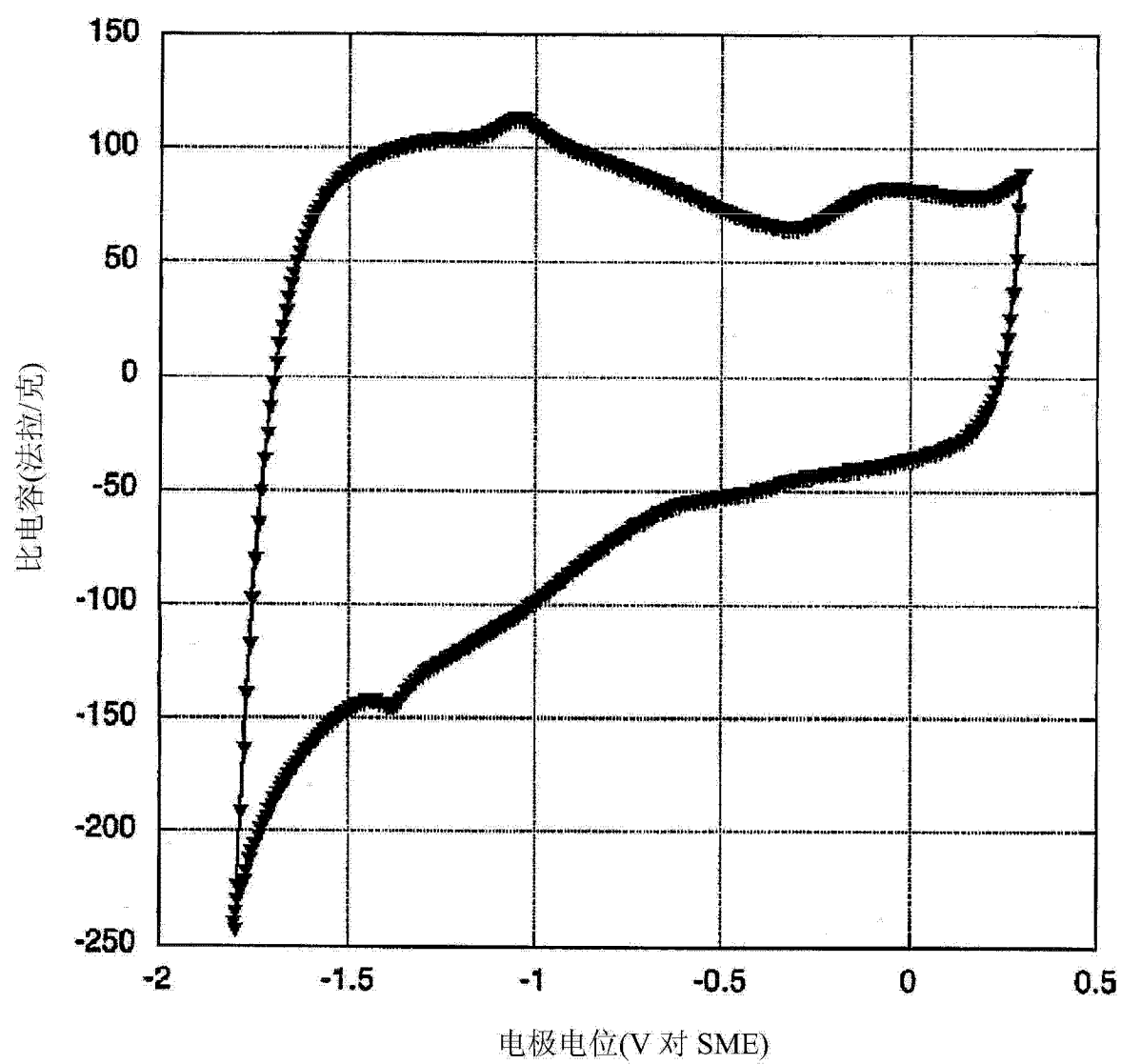


图 7B