



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

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

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21)(22) Заявка: 2013111960, 20.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.09.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
20.09.2010 US 61/384,564

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2014 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 20.11.2016

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции №1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:  
10.03.2017 Бюл. № 07

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 22.04.2013

(86) Заявка РСТ:  
US 2011/052316 (20.09.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/040176 (29.03.2012)

Адрес для переписки:  
190000, Санкт-Петербург, ВОХ-1125,  
ПАТЕНТИКА, Ниловой М.И.

(72) Автор(ы):

БОЙСЕН Дэйв А. (US),  
БРЭДВЕЛЛ Дэвид Дж. (US),  
ЦЗЯН Кай (US),  
КИМ Хоцзон (US),  
ОРТИС Луис А. (US),  
САДОВЭЙ Дональд Р. (US),  
ТОМАШОВСКА Алина А. (US),  
ВЭЙ Вэйфэн (US),  
ВАН Канли (US)

(73) Патентообладатель(и):

МАССАЧУСЕТС ИНСТИТУТ ОФ  
ТЕКНОЛОДЖИ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 3488221 A, 06.01.1970. US  
3663295 A, 16.05.1972. US 2008044725 A1,  
21.02.2008. US 5476733 A, 19.12.1995. RU  
2002130712 A, 10.03.2004.

(54) **АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ ИОНОВ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОДОМ**

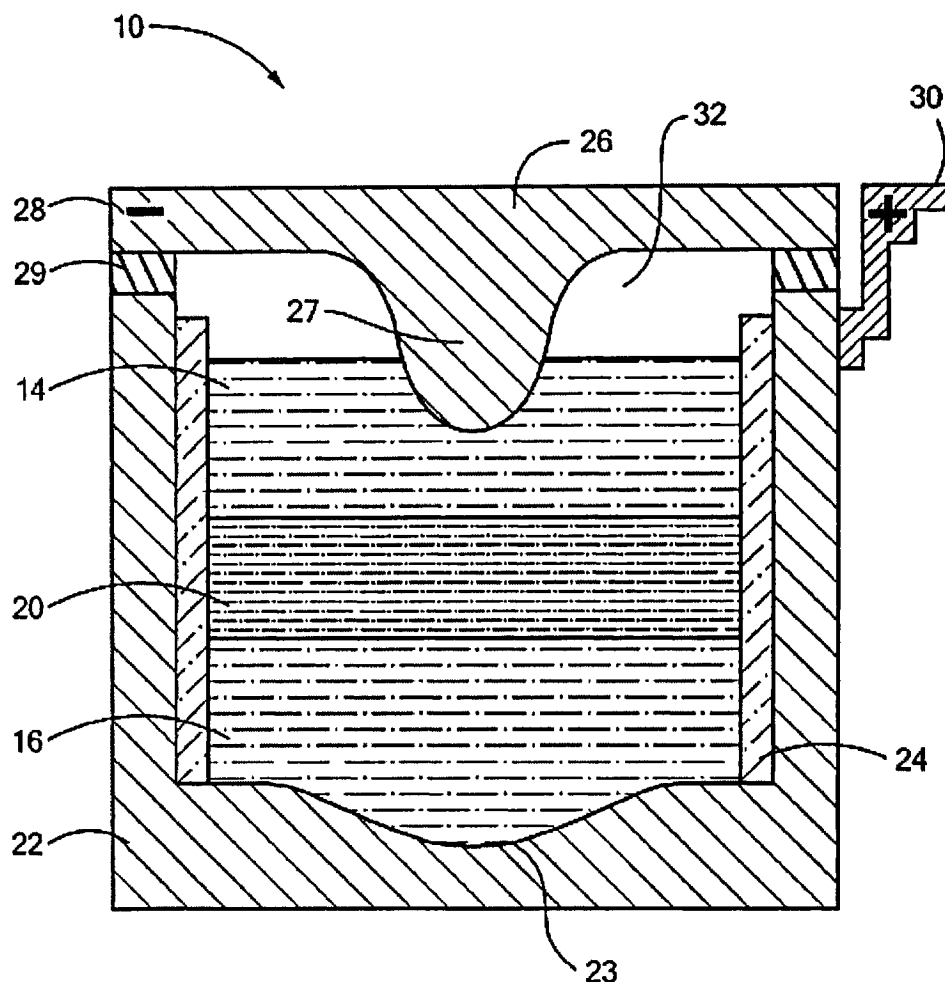
(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимической ячейке, содержащей: первую жидкую фазу, образующую положительный электрод, содержащий свинец и сурьму, вторую жидкую фазу, образующую электролит, содержащий галогенидную соль активного щелочного металла, и образующую первую поверхность раздела и вторую поверхность раздела, причем первая жидкая фаза контактирует со второй жидкой фазой через первую поверхность раздела, и третью жидкую фазу, отделенную от первой жидкой фазы и образующую отрицательный

электрод, содержащий активный щелочной металл в атомарной форме, причем третья жидкая фаза контактирует со второй жидкой фазой через вторую поверхность раздела, вторая жидкая фаза выполнена с возможностью обеспечения передачи катионов активного щелочного металла от отрицательного электрода к положительному электроду во время разряда и обратно от положительного электрода к отрицательному электроду во время заряда. В разряженном состоянии указанной электрохимической ячейки первая жидкая фаза содержит активный щелочной

металл в атомарной форме, свинец и сурьму. В заряженном состоянии указанной электрохимической ячейки первая жидкая фаза содержит свинец и сурьму в неизменном количестве по сравнению с разряженным состоянием указанной электрохимической ячейки и имеет потерю атомов активного щелочного металла, причем соотношение свинца и сурьмы подобрано таким образом, что первая жидкая фаза представляет собой жидкость при

температуре ниже 600°C независимо от состояния указанной электрохимической ячейки. Также изобретение относится к способу приведения в действие электрохимической ячейки с использованием электроэнергии и аккумулятора. Предлагаемые ячейки могут сочетать емкость, экономичность, эксплуатационную гибкость и длительный срок службы. 3 н. и 16 з.п. ф-лы, 3 пр., 9 ил.



ФИГ. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*H01M 4/38* (2006.01)*H01M 4/40* (2006.01)*H01M 10/39* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21)(22) Application: **2013111960, 20.09.2011**(24) Effective date for property rights:  
**20.09.2011**

Priority:

(30) Convention priority:  
**20.09.2010 US 61/384,564**(43) Application published: **27.10.2014 Bull. № 30**(45) Date of publication: **20.11.2016**(15) Correction information:  
**Corrected version no1 (W1 C2)**(48) Corrigendum issued on:  
**10.03.2017 Bull. № 07**(85) Commencement of national phase: **22.04.2013**(86) PCT application:  
**US 2011/052316 (20.09.2011)**(87) PCT publication:  
**WO 2012/040176 (29.03.2012)**

Mail address:

**190000, Sankt-Peterburg, VOKH-1125,  
PATENTIKA, Nilovoj M.I.**

(72) Inventor(s):

**BOJSEN Dejn A. (US),  
BREDVELL Devid Dzh. (US),  
TSZYAN Kaj (US),  
KIM Khotszon (US),  
ORTIS Luis A. (US),  
SADOVEJ Donald R. (US),  
TOMASHOVSKA Alina A. (US),  
VEJ Vejfen (US),  
VAN Kanli (US)**

(73) Proprietor(s):

**MASSACHUSETTS INSTITYUT OF  
TEKNOLODZHI (US)****(54) BATTERY BASED ON ALKALI METAL IONS WITH BIMETAL ELECTRODE**

(57) Abstract:

FIELD: electrochemistry.

SUBSTANCE: invention is related to electrochemical cells containing the first liquid phase, forming a positive electrode, containing lead and antimony, the second liquid phase that makes the electrolyte containing active salt of an alkali metal halide, to make the first boundary surface and the second boundary surface, the first liquid phase is in contact with the second liquid phase through the first boundary surface, and the third liquid phase separated from the first liquid phase and forming a negative electrode, containing active alkali metal in atomic form, the third liquid phase is in contact with the second liquid phase through the second boundary surface, the second

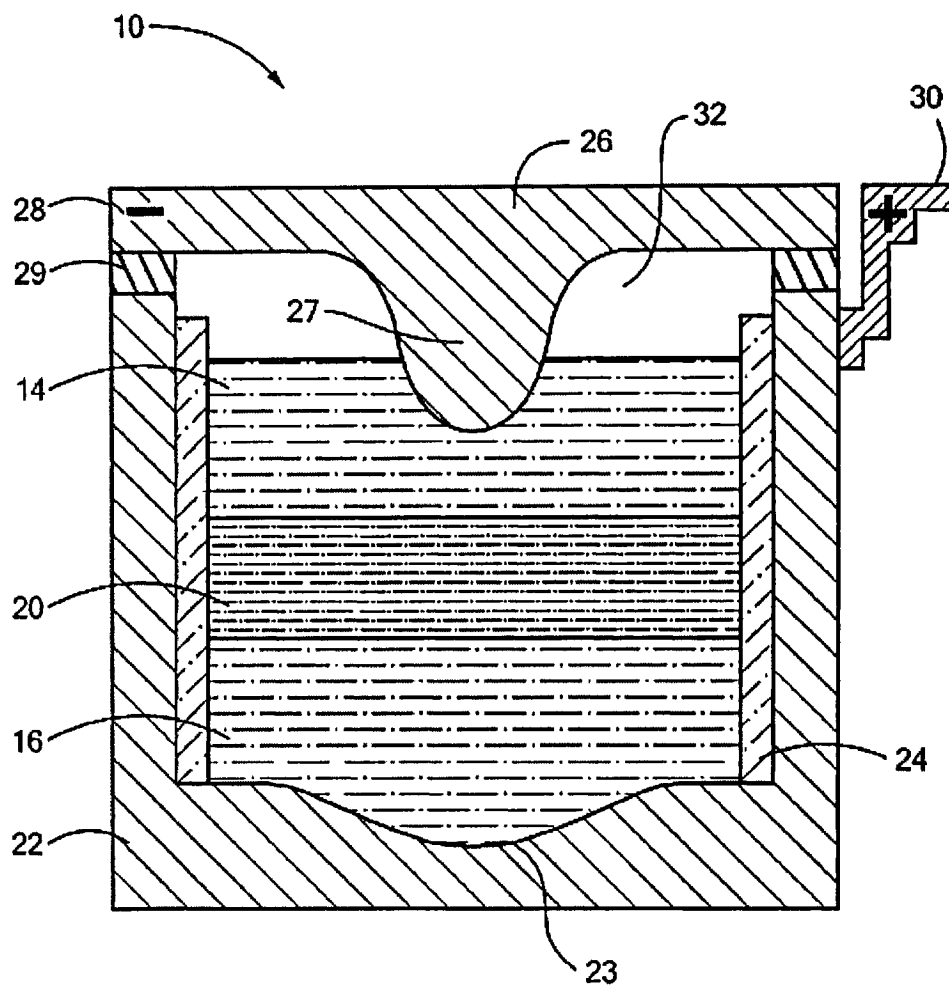
liquid phase is configured to transmit cations active alkali metal from the negative electrode to the positive electrode during discharge and back from the positive electrode to negative electrode during charging. In discharged state, the said electrochemical cell, the first liquid phase comprises active alkali metal in atomic form, lead and antimony. In the charged state, the said electrochemical cell, the first liquid phase contains lead and antimony in constant amount as compared to the discharged state said electrochemical cell and has loss of active atoms of an alkali metal, the ratio of lead and antimony is selected, so that the first liquid phase is liquid at the temperature below 600 °C irrespectively of the state of the electrochemical cell. Invention is also

related to the method of actuation of the electrochemical cell using electric power accumulator.

EFFECT: proposed cell can combine capacity,

efficiency, versatility and long service life.

19 cl, 3 ex, 9 dwg



ФИГ. 1

RU 2602825 C9

RU 2602825 C9

## ПРИОРИТЕТ

[0001] Настоящая заявка испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США №61/384564, поданной 20 сентября 2010 года, озаглавленной "ALKALI METAL ION BATTERY WITH BIMETALLIC ELECTRODE", авторами которой являются Dane A. Boysen, David J. Bradwell, Kai Jiang, Hojong Kirn, Luis A. Ortiz, Donald R. Sadoway, Alina A. Tomaszowska и Weifeng Wei, и описание которой в полном объеме включено в настоящую заявку посредством ссылки.

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0002] Настоящее изобретение относится к устройствам для накопления энергии и, в частности, настоящее изобретение относится к электрохимическим ячейкам, которые при заряде и разряде функционируют с жидкими металлами и электролитами.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Проблема сбалансирования спроса и предложения электрической энергии с учетом времени и местоположения является давней проблемой использования электроэнергии, начиная с промышленного генератора и заканчивая потребителем. Несоответствие спроса и предложения вызывает системную нагрузку, которая снижает надежность электроснабжения, создает неудобства для потребителей и приводит к убыткам. Кроме того, поскольку большая часть производства электроэнергии в Соединенных Штатах основана на сжигании ископаемых топлив, субоптимальное управление потреблением электрической энергии способствует чрезмерным выбросам загрязняющих веществ и парниковых газов. Возобновляемые источники энергии, такие как ветер и солнечная энергия, тоже не всегда соответствуют спросу, поскольку они вырабатываются только периодически. Такая рассогласованность ограничивает масштаб их применения. Крупномасштабное накопление энергии можно было бы использовать для регулирования потребления электроэнергии для промышленных нужд путем смягчения несоответствия спроса и предложения как для традиционных, так и возобновляемых источников электроэнергии.

[0004] Один из подходов к накоплению энергии основан на электрохимии. Обычные свинцово-кислотные аккумуляторы, которые являются примером наиболее дешевой технология производства промышленных аккумуляторов на рынке, уже давно применяют для крупномасштабного накопления электрохимической энергии. Установки, содержащие огромные массивы свинцово-кислотных элементов, способны обеспечивать накопление электричества высокой емкости, такой как порядка 10 МВт. Однако такие установки не отличаются ни компактностью, ни маневренностью с точки зрения расположения. Более того, короткий срок службы свинцово-кислотных аккумуляторов, который обычно составляет примерно несколько сотен циклов заряда-разряда, ограничивает их производительность при использовании, включая частую активацию в широком диапазоне напряжений, таком как ежедневное управление энергопотреблением. Такой тип аккумулятора также плохо переносит быстрый или глубокий заряд или разряд, что понижает его эффективность и уменьшает их долговечность.

[0005] В Соединенных Штатах и Японии для управления энергопотреблением на крупномасштабных установках были адаптированы натрий-серные ("NAS") аккумуляторы. NAS аккумулятор содержит противолежащие электроды из расплавленного натрия и серы, разделенные твердым керамическим электролитом. Чтобы увеличить до максимума проводимость ионов натрия, этот твердый керамический электролит должен быть очень тонким. Такой тонкий профиль, однако, имеет недостаток - он делает электролит механически хрупким и накладывает серьезные ограничения на

максимальный размер отдельной ячейки. Это, в свою очередь, влияет на масштабируемость, т.е. большая емкость должна достигаться за счет большого количества маленьких ячеек, а не с помощью немногих больших ячеек, что значительно увеличивает сложность и, в конечном счете, увеличивает стоимость системы.

5 Конструкция ячеек также является очень сложной из-за бурной реакции натрия с водой и быстрого окисления натрия на воздухе.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0006] Согласно первому варианту реализации изобретения электрохимическая ячейка содержит три различные фазы. Первая фаза образует положительный электрод, 10 содержащий два элемента, отличные от щелочного металла. Вторая фаза содержит катионы щелочного металла и образует две отдельные поверхности раздела. Первая фаза контактирует со второй фазой через одну из поверхностей раздела. Третья фаза образует отрицательный электрод и содержит щелочной металл. Она отделена от первой фазы и контактирует со второй фазой через другую поверхность раздела. Первая и 15 третья фазы имеют соответствующие объемы, которые уменьшаются или увеличиваются за счет друг друга при работе ячейки. В результате вторая фаза смещается из первого положения во второе положение. Первая, вторая и третья фазы могут быть твердыми, жидкими или в виде комбинации твердого или жидкого состояний. Согласно предпочтительным вариантам реализации изобретения щелочной металл имеет в первой 20 и третьей фазах соответствующие разные химические потенциалы, что создает электрическое напряжение между первой и третьей фазами.

[0007] Другой вариант реализации изобретения включает электрохимическую ячейку с двумя различными фазами. Первая фаза образует положительный электрод и содержит щелочной металл и два других элемента, отличных от щелочного металла. Вторая 25 жидкая фаза содержит катионы щелочного металла и образует две отдельные поверхности раздела. Первая фаза контактирует со второй фазой через одну из поверхностей раздела. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения первая, вторая и третья фазы твердые. Согласно другим вариантам реализации изобретения первая, вторая и третья фазы жидкие. Согласно другим вариантам реализации 30 изобретения фазы находятся в виде комбинации твердого или жидкого состояний. Щелочной металл предпочтительно выбран таким образом, чтобы его химический потенциал изменялся при объединении указанного металла с первым и вторым элементами. При работе ячейки в режиме подачи или потребления электроэнергии, приводящей к переносу щелочного металла во вторую жидкую фазу или из второй 35 жидкой фазы в первую жидкую фазу или из первой жидкой фазы, первая фаза имеет объем, который увеличивается или уменьшается, передавая, таким образом, энергию в электрохимическую ячейку или от электрохимической ячейки во внешнюю цепь или из внешней цепи. В результате вторая фаза смещается из первого положения во второе положение.

40 [0008] Согласно различным вариантам реализации изобретения два элемента, отличные от щелочного металла, независимо выбраны из элементов IVA, VA и VIA группы периодической системы Менделеева. Согласно предпочтительным вариантам реализации изобретения, указанные элементы независимо выбраны из группы, состоящей из олова, свинца, висмута, сурьмы, теллура и селена. Согласно другим 45 предпочтительным вариантам реализации изобретения указанные элементы представляют собой свинец и сурьму. Щелочной металл может представлять собой натрий или литий. Вторая фаза может включать тугоплавкие частицы, распределенные по всему объему второй жидкой фазы. Кроме того, тугоплавкие частицы могут включать

оксид металла.

[0009] Вторая фаза может содержать соль щелочного металла. Соль щелочного металла можно выбрать из одного или более соединений, включающих галогенид, бистрифлидид, фторсульфано-амин, перхлорат, гексафторфосфат, тетрафторборат, карбонат или гидроксид.

[0010] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения электрохимическая ячейка содержит три фазы, каждая из которых имеет отличную от других плотность. Соответственно, первая фаза имеет первую плотность, вторая фаза имеет вторую плотность, более низкую, чем первая плотность, и третья фаза имеет третью плотность, более низкую, чем вторая плотность. Подобным образом, согласно другим вариантам реализации изобретения, электрохимическая ячейка содержит две фазы, имеющие различные плотности. Соответственно, первая фаза имеет первую плотность, и вторая фаза имеет вторую плотность более низкую, чем первая плотность.

[0011] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения электрохимическая ячейка выполнена с возможностью обмена электроэнергией с внешним устройством. Например, внешнее устройство может представлять собой источник энергии или энергетическую нагрузку. Электрохимическая ячейка также может включать контейнер, содержащий три фазы, электрический полюс, подключенный посредством электрического соединения к первой фазе, и другой электрический полюс, подключенный посредством электрического соединения к третьей фазе.

[0012] Наряду с прочим, общая емкость электрохимической ячейки составляет менее чем примерно 30 кВт-ч. Согласно другим вариантам реализации изобретения общая емкость электрохимической ячейки составляет более чем примерно 30 кВт-ч.

[0013] Согласно другим вариантам реализации изобретения аккумулятор содержит две или более электрохимических ячеек, подобных ячейкам, описанным выше. Согласно другим вариантам реализации изобретения система содержит несколько аккумуляторов, подобных аккумуляторам, описанным выше, подключенным последовательно посредством электрического соединения. В качестве альтернативы, система может включать несколько указанных аккумуляторов, подключенных параллельно посредством электрического соединения, или несколько указанных аккумуляторов, подключенных последовательно и параллельно посредством электрического соединения.

[0014] Согласно другим вариантам реализации изобретения способ позволяет накапливать электроэнергию, передаваемую от внешней цепи. С этой целью, в способе обеспечена по меньшей мере одна электрохимическая ячейка с тремя жидкими фазами.

Первая жидкая фаза образует положительный электрод и содержит два элемента, отличные от щелочного металла. Вторая жидкая фаза содержит катионы щелочного металла и образует две отдельные поверхности раздела. Первая фаза контактирует со второй фазой через одну из поверхностей раздела. Третья жидкая фаза образует отрицательный электрод и содержит щелочной металл. Она отделена от первой фазы и контактирует со второй фазой через другую поверхность раздела. Электрохимическая ячейка выполнена с возможностью соединения с внешней цепью. Цепь внешней нагрузки подключена с помощью электрического соединения к отрицательному полюсу и положительному полюсу электрохимической ячейки. Цепь внешней нагрузки работает для передачи электроэнергии, вызывающей перенос щелочного металла в первую жидкую фазу или из первой жидкой фазы, через вторую жидкую фазу, в третью жидкую фазу или из третьей жидкой фазы. Первая фаза имеет объем, который уменьшается или увеличивается, при этом третья фаза имеет объем, который уменьшается или увеличивается соответственно, передавая, таким образом, энергию на цепь внешней

нагрузки и от цепи внешней нагрузки в электрохимическую ячейку. В результате вторая фаза смещается из первого положения во второе положение.

[0015] Согласно другим вариантам реализации изобретения предложенный способ позволяет высвобождать электроэнергию от электрохимической ячейки во внешнюю цепь. Способ включает обеспечение по меньшей мере одной электрохимической ячейки с тремя жидкими фазами. Первая жидкая фаза образует положительный электрод и содержит два элемента, отличные от щелочного металла. Вторая жидкая фаза содержит катионы щелочного металла и образует две отдельные поверхности раздела. Первая фаза контактирует со второй фазой через одну из поверхностей раздела. Третья жидкая фаза образует отрицательный электрод и содержит щелочной металл. Она отделена от первой фазы и контактирует со второй фазой через другую поверхность раздела. Электрохимическая ячейка выполнена с возможностью последовательного соединения с внешними цепями. Внешние цепи подключены посредством электрического соединения к отрицательному полюсу и положительному полюсу электрохимической ячейки. Внешние цепи последовательно работают для передачи электроэнергии, вызывающей перенос щелочного металла в третью жидкую фазу или из третьей жидкой фазы, через вторую жидкую фазу, к первой жидкой фазе или из первой жидкой фазы, при этом объем первой фазы увеличивается или уменьшается, а объем третьей фазы уменьшается или увеличивается, соответственно, передавая, таким образом, энергию в электрохимическую ячейку или от электрохимической ячейки в цепь внешней нагрузки или от цепей внешней нагрузки. В результате вторая фаза смещается из первого положения во второе положение.

[0016] Согласно другим вариантам реализации изобретения еще один способ позволяет накапливать электроэнергию, передаваемую от внешней цепи. В указанном способе обеспечена по меньшей мере одна электрохимическая ячейка с двумя жидкими фазами. Первая жидкая фаза образует положительный электрод и содержит два элемента, отличные от щелочного металла. Вторая жидкая фаза содержит катионы щелочного металла и ограничивает две отдельные поверхности раздела. Первая фаза контактирует со второй фазой через одну из поверхностей раздела. Электрохимическая ячейка выполнена с возможностью соединения с внешней цепью. Внешняя цепь подключена посредством электрического соединения к отрицательному полюсу и положительному полюсу электрохимической ячейки. Цепь внешней нагрузки работает для передачи электроэнергии, вызывающей перенос щелочного металла в первую жидкую фазу или из первой жидкой фазы, через вторую жидкую фазу. Объем первой фазы уменьшается или увеличивается при работе ячейки, передавая, таким образом, энергию во внешнюю цепь или от внешней цепи в электрохимическую ячейку. В результате вторая фаза смещается из первого положения во второе положение.

[0017] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения способ включает обеспечение электрохимической ячейки, подключенной к одному или более устройству, выбранному из электрической энергетической установки, линии электропередачи или внешней цепи, которое подводит энергию, преобразованную из возобновляемого источника энергии. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения способ включает применение электрохимической ячейки, являющейся частью системы, предназначенной для обеспечения бесперебойного электроснабжения.

[0018] Способ включает применение электрохимической ячейки, в которой щелочной металл представляет собой натрий или литий. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения способ включает обеспечение электрохимической ячейки, в которой вторая жидкая фаза содержит тугоплавкие частицы, распределенные по всему



объему второй жидкой фазы. Помимо прочего, способ может включать обеспечение электрохимической ячейки, в которой вторая фаза содержит галогенидную соль щелочного металла.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0019] Упомянутые выше особенности вариантов реализации изобретения будут более понятны с помощью следующего подробного описания, сделанного со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

[0020] Фиг.1 представляет собой продольный разрез, показывающий самосборную электрохимическую ячейку для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, изготовленную согласно настоящему изобретению;

[0021] Фиг.2А-2С представляют собой продольные разрезы, иллюстрирующие процесс заряда электрохимической ячейки для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, изготовленной согласно настоящему изобретению, 2А - когда ячейка разряжена, 3В - ячейка находится в процессе работы и подключена к источнику энергии (зарядной цепи) и 3С - ячейка заряжена;

[0022] Фиг.3А-3С представляют собой продольные разрезы, иллюстрирующие процесс разряда ячейки для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, изготовленной согласно настоящему изобретению, 3А - когда ячейка заряжена, 3В - ячейка находится в процессе работы и подключена к нагрузке и 3С - ячейки разряжена;

[0023] Фиг.4 представляет собой продольный разрез, демонстрирующий еще один вариант реализации ячейки для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, изготовленной согласно настоящему изобретению.

[0024] Фиг.5 представляет собой температурную диаграмму температур плавления двойных (стороны треугольника) и тройных (внутренняя часть треугольника) сплавов Na, Pb и Sb.

[0025] Фиг.6 представляет собой график напряжения при 500°C различных концентраций Sb-Pb как функции концентрации Li.

[0026] Фиг.7А представляет собой график зависимости наложенного тока от времени работы ячейки Li||Sb-Pb при 450°C, функционирующей в режиме заряда-разряда при 250 мА/см<sup>2</sup> и собранной с применением 29 мол. % Li (Li<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>).

[0027] Фиг.7В представляет собой график зависимости чувствительности по напряжению от времени работы ячейки Li||Sb-Pb при 450°C, функционирующей в режиме заряда-разряда при 250 мА/см<sup>2</sup> и собранной с применением 29 мол. % Li (Li<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub>).

[0028] Фиг.8А представляет собой график зависимости емкости ячейки Li||Sb-Pb от количества циклов заряда-разряда.

[0029] Фиг.8В представляет собой график зависимости эффективности ячейки Li||Sb-Pb от количества циклов заряда-разряда.

[0030] Фиг.9 представляет собой график измеренного напряжения при 500°C различных концентраций Sb-Pb как функции концентрации Na.

[0031] В целом, чертежи выполнены без соблюдения масштаба и, как правило, схематичны по природе.

#### ОПИСАНИЕ ИЛЛЮСТРАТИВНЫХ ВАРИАНТОВ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0032] Согласно иллюстративным вариантам реализации изобретения устройство (например, аккумулятор) содержит положительный электрод с двумя элементами, которые не являются щелочными металлами, и отрицательный электрод, содержащий

компонент, представляющий собой щелочной металл. Указанные электроды взаимодействуют, что позволяет эффективно накапливать энергию и осуществлять ее доставку через электролит. Хотя такие электроды и электролит предпочтительно находятся в жидкой фазе, в некоторых вариантах реализации изобретения они существуют в твердой фазе. Подробное описание различных вариантов реализации изобретения приведено ниже.

[0033] В настоящей заявке термин "аккумулятор" может включать отдельные электрохимические ячейки или блоки ячеек, содержащие положительный электрод, отрицательный электрод и электролит, а также конструкции, содержащие массив электрохимических ячеек. На фиг.1 показана ячейка для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, в общем обозначенная номером 10, выполненная согласно иллюстративным вариантам реализации изобретения. Ячейка 10 содержит три различных компонента: массу расплавленного металла 14, которая служит в качестве отрицательного электрода, также называемого активным металлическим электродом; массу электропроводящей многоэлементной жидкости 16, которая служит в качестве положительного электрода; и промежуточный ионопроводящий электролит 20.

[0034] Электропроводящие слои 14, 16 и 20 заключены в контейнер 22, который для иллюстративных целей является электропроводящим и служит механической опорой для изоляционного внутреннего покрытия 24. Покрытие 24 препятствует закорачиванию, которое может иметь место в контейнере 22 вследствие электрической проводимости между отрицательным 14 электродом и положительным электродом 16. Контейнер 22 закрыт крышкой 26, которая для иллюстративных целей является электропроводящей. Электроизоляционная уплотняющая прокладка 29 электрически изолирует крышку 26 от контейнера 22, удерживая расплавленные компоненты и пары внутри контейнера 22. Часть крышки 26, находящаяся в контакте с отрицательным электродом 14, функционирует как отрицательный токоприемник 27, через который электроны могут перемещаться к внешнему источнику или стоку (не показано) через отрицательный вывод 28, который находится в контакте с крышкой 26.

[0035] Часть контейнера 22, находящаяся в контакте с положительным электродом 16, функционирует как положительный токоприемник 23, через который электроны могут перемещаться к внешнему источнику или нагрузке за счет положительного вывода 30, соединенного с контейнером 22. Отрицательный вывод 28 и положительный вывод 30 ориентированы таким образом, чтобы облегчить при изготовлении аккумулятора последовательное размещение отдельных блоков ячеек путем соединения отрицательного вывода 28 одного блока ячеек с положительным выводом 30 другого блока ячеек 10.

[0036] Ячейка 10 также содержит слой инертного газа 32, покрывающий отрицательный электрод 14 и приспособляющийся к изменениям общего объема в указанной трехфазной системе, возникающий при 1) заряде и разряде или 2) изменениях температуры. При необходимости, крышка 26 или уплотняющая прокладка 29 содержит предохранительный клапан давления (не показано).

[0037] Контейнер 22 и крышка 26 выполнены из материала, обладающего необходимой электрической удельной проводимостью, механической прочностью и устойчивостью к химическому воздействию со стороны жидких электродов 14 и 16 и электролита 20. Для некоторых химических составов, подходящим материалом для контейнера 22 и крышки 26 может быть мягкая сталь. Покрытие 24 может быть выполнено из электроизоляционного материала и должно быть коррозионно-устойчивым в отношении двух жидких электродов 14 и 16 и электролита 20. Для

некоторых химических составов, подходящими материалами для покрытия 24 могут быть нитрид бора, нитрид алюминия, корунд и оксид магния. Уплотняющая прокладка 29 может быть выполнена из одного или более материалов, таких как магнезиальный цемент, алюмооборотные стекла и другие термостойкие герметизирующие составы, известные специалистам в данной области техники. Специалисты в данной области техники могут спроектировать контейнер 22 и другие описанные детали обычным способом, согласно требованиям конкретного применения, включающим рассмотрение химических составов электрода и электролита.

[0038] Согласно иллюстративным вариантам реализации изобретения электроды 14 и 16 и электролит 20 изготавливают таким образом, чтобы придать им химические и физические свойства, совместимые с простотой и экономичностью конструкции, надежностью и быстрым и эффективным получением и подачей электрической энергии. Соответственно, как отмечено выше, химические составы расплавленных электродов 14 и 16 составляют с возможностью включения активного щелочного металла, такого как литий, натрий, калий, рубидий или цезий, при соответствующих различных термодинамических активностях, вследствие чего между электродами 14 и 16 образуется электрическое напряжение.

[0039] Для создания между отрицательным 14 и положительным 16 электродами термодинамического различия активного щелочного металла, по меньшей мере один из электродов 14 и 16 содержит один или более дополнительных элементов, отличных от щелочного металла. Любой такой дополнительный элемент способен, например, смешиваться с щелочным металлом в жидкой композиции электрода 14 или 16 с образованием сплава или может существовать в виде соединения с щелочным металлом в условиях эксплуатации. Дополнительные элементы предпочтительно выбраны таким образом, чтобы сплав плавился при температуре более низкой чем 600°C. Один или более дополнительных элементов выбирают для изготовления положительного электрода 16 как среды со сравнительно низкой термодинамической активностью активного щелочного металла по сравнению с отрицательным электродом 14, при нахождении ячейки 10 в заряженном состоянии. Положительный электрод 16 может представлять собой жидкофазный раствор, обычно называемый сплавом активного щелочного металла. В качестве альтернативы, положительный электрод 16 может содержать жидкофазное соединение активного щелочного металла и один или более других элементов.

[0040] Сплавление металла положительного электрода с металлами с более низкой электроотрицательностью может понизить температуру плавления жидкого металлического сплава (т.е. сурьма плавится при 631°C, тогда как эвтектический сплав свинец-сурьма плавится при 253°C). Это, в свою очередь, позволяет ячейкам работать при более низкой температуре и/или работать более эффективно. Уменьшение температуры плавления материалов катода может также увеличить предел растворимости щелочного металла в катоде, что означает увеличение емкости катода и уменьшение стоимости на единицу энергоемкости ячейки. Более того, ячейка, работающая при более низкой температуре, должна меньше подвергаться коррозии и потенциально иметь длительный эксплуатационный срок службы.

[0041] При выборе дополнительных элементов для электродов 14 и 16 многие факторы являются важными. Например, такие факторы включают, помимо прочего, химическое равновесие и термодинамику раствора в электродах 14 и 16, их взаимодействие с электролитом 20, их относительные плотности, температуры плавления и температуры кипения. Предпочтительно выбрать элементы, которые образуют сплавы с низкой

температурой плавления и высокой температурой кипения. Любой из таких дополнительных элементов в электродах 14 или 16 в идеале не должен взаимодействовать с ионами в электролите способом, который предлагает альтернативный путь переноса заряда и позволит обойти заданные электродные реакции.

5 [0042] Как было отмечено, положительный электрод 16 содержит, помимо щелочного металла, по меньшей мере два дополнительных элемента. Соответственно, положительный электрод 16 всегда является многоэлементным при чередовании последовательности разряда и заряда, как описано ниже. Положительный электрод 16, изготовленный из двухкомпонентной или более высокого порядка композиции, 10 может иметь физические свойства, которые позволяют ячейке 10 работать при более низкой температуре по сравнению с температурой, которая имела бы место при использовании электрода, содержащего только один дополнительный элемент. Элементы, которые могут подойти для введения в положительный электрод 16, включают один или более элементов из IIIA, IVA, VA и VIA группы периодической 15 системы Менделеева, такие как алюминий, галлий, индий, кремний, германий, олово, свинец, пниктогены, такие как мышьяк, висмут и сурьма, и халькогены, такие как теллур и селен. Каждый элемент, выбранный из одного или более дополнительных элементов, может присутствовать в положительном электроде 16 при концентрации по меньшей мере 5%, 10%, 25% или более.

20 [0043] Электроды 14 и 16 могут включать другие соединения, например, для придания определенных физических свойств или проведения электрохимического мониторинга степени разряда, как известно специалистам в данной области техники. Например, для регулирования плотности и/или температуры плавления можно добавлять в меньших количествах один или более переходных металлов или металлоидов, таких как медь, 25 кремний, железо или галлий.

[0044] Электролит 20 в ячейке 10 может представлять собой жидкость, содержащую соль активного щелочного металла, называемую в настоящей заявке активным катионом, и одно или более поддерживающих соединений. Согласно одному из вариантов реализации изобретения электролит 20 может дополнительно содержать 30 один или более компонентов, образующих пасту с другими компонентами электролита. Например, электролит 20 может включать частицы наполнителя из тугоплавкого соединения, такого как корунд или оксид магния, удерживаемые в электролите посредством капиллярных сил, создаваемых расплавленной солью. Наполнитель может действовать как загуститель, облегчая применение в ячейке 10 жидкости, такой как 35 расплавленная соль, с высокой текучестью в электролите 20, что обеспечивает, таким образом, сравнительно высокие плотности тока для установленного напряжения ячейки. С помощью состава пасты электролита 20 также можно уменьшить растворимость в нем активного щелочного металла, что повышает эффективность ячейки 10. Ячейка 10 может содержать структурную деталь (не показано), такую как сетка, для удержания 40 электролита 20, выполненного в виде пасты, на своем месте между электродами 14 и 16.

[0045] Согласно некоторым вариантам реализации изобретения соль активного щелочного металла представляет собой галогенид, такой как хлорид, активного щелочного металла. В качестве альтернативы, соль активного щелочного металла 45 может представлять собой, например, не содержащий хлорид галогенид, бистрифлидид, фторсульфано-амин, перхлорат, гексафторфосфат, тетрафторборат, карбонат или гидроксид. Поддерживающее соединение обычно добавляют для усиления ионной удельной проводимости и/или подавления электрической удельной проводимости

электролита. Поддерживающий электролит может включать анион, например галогенид, бистрифлид, фторсульфано-амин, перхлорат, гексафторфосфат, тетрафторборат, карбонат или гидроксид, и катион, такой как щелочной или щелочноземельный металл, имид, амин, аммоний, фосфоний или пирролидиний. Специалисты в данной области

5 техники поймут, что ионы в электролите 20 могут находиться в виде комплексов.

[0046] Другие добавки к электролиту 20 могут уменьшить вязкость, понизить температуру плавления, изменить плотность, уменьшить давление пара или ввести комплексообразующие лиганды, которые уменьшают растворимость нейтрального активного щелочного металла в электролите 20, что позволит свести к минимуму утечку

10 тока или саморазряд. Поддерживающий электролит и любые другие добавки могут иметь свободные энергии образования, достаточно отрицательные, чтобы ограничить электродные реакции окислением и восстановлением активного щелочного металла. Эти и другие соображения, объясняющие выбор состава электролита, известны специалистам в данной области техники.

[0047] Согласно одному из вариантов реализации изобретения составы электродов 14 и 16 и электролита 20 можно приготовить таким образом, чтобы функционирования во всей жидкой фазе можно было достигнуть при сравнительно низких температурах, таких как температуры, более низкие, чем примерно, например, 500°C или 400°C.

Функционирование при сравнительно низких температурах может уменьшить

20 растворимость металлического натрия в электролите 20. Как предполагают, проблемы, такие как улетучивание компонентов ячейки, структурная нежесткость, химическая коррозия вспомогательных материалов и мощность, необходимая для поддержания жидкого состояния электродов 14 и 16 и электролита 20, становятся более управляемыми при снижении рабочей температуры, что позволяет уменьшить стоимость

25 функционирования ячейки 10.

[0048] Электроды 14 и 16 и электролит 20 можно также изготовить таким образом, чтобы их плотности были расположены в определенном порядке согласно их функциям в ячейке 10. Различные варианты реализации изобретения, соответствующие плотности которых возрастают, как показано на фиг.1, или уменьшаются в следующем порядке:

30 отрицательный электрод 14/электролит 20/положительный электрод 16, могут при плавлении спонтанно самостоятельно собираться с образованием показанной вертикально упакованной, слоистой структуры, что обеспечивает более простой способ их изготовления из заготовок.

[0049] Накопление энергии в ячейке 10 на основе ионов щелочного металла не

35 ограничено каким-либо конкретным способом достижения или поддержания ее рабочей температуры. Компоненты, образующие любую из жидких фаз 14, 16 и 20, можно расплавить в отдельной нагретой камере при достаточном перегреве, позволяющем перенести их в контейнер 22. В другом подходе, перед функционированием или в процессе функционирования можно использовать внешние нагреватели (не показано),

40 размещенные, например, внутри стенки контейнера 22. В качестве альтернативы, во время функционирования ячейка 10 может подвергаться самонагреванию за счет приложенных перенапряжений. Методы достижения и регулирования температурных профилей в расплавленных компонентах и другие практические аспекты

электрометаллургических систем, потенциально полезных для реализации накопления

45 электроэнергии с помощью электродов на основе жидкого щелочного металла, такие как конструкция аппарата для применения с расплавленными солями и жидкими металлами, известны специалистам в данной области техники и были описаны, например, в одновременно находящихся на рассмотрении заявках на патент США №№11/839413,

поданной 15 августа 2007 года, 12/505937, поданной 20 июля 2009 года, 12/839130, поданной 19 июля 2010 года и в патентах США №№4999097 и 5185068, описание которых в полном объеме включено в настоящую заявку посредством ссылки.

[0050] Ячейка 10 может включать циркуляционный генератор, выполненный с возможностью создания циркуляции в пределах одного или более соответствующих слоев, состоящих из отрицательного электрода 14, положительного электрода 16 и, в случае жидкого электролита, электролита 20, как описано в заявке на патент США №12/839130, включенной ранее посредством ссылки. Созданная циркуляция индуцирует поток жидкого материала из одного или более слоев в направлении к одной или обоим из соответствующих поверхностей раздела между электролитом 20 и электродом 14 или 16 и в направлении от указанных поверхностей.

[0051] Приведенная в качестве примера ячейка 10 на основе ионов щелочного металла получает или подает энергию путем переноса щелочного металла, называемого в настоящей заявке активным щелочным металлом, между двух электропроводящих расплавленных электродов 14 и 16 через электрохимический путь. Жидкий электролит 20, содержащий катион активного щелочного металла, способен осуществлять ионный перенос активного щелочного металла при заряде или разряде.

[0052] Электрохимическую ячейку согласно изобретению предпочтительно изготавливают в полностью разряженном состоянии путем сначала плавления тройного сплава щелочного металла и двух других элементов в качестве катода. Затем добавляют электролит. Далее вставляют токоприемник отрицательного электрода и нагревают ячейку до рабочей температуры внутри испытательного сосуда, заполненного аргоном.

На фиг.2А-2С показано функционирование ячейки 10 при заряде. На фиг.2А показана ячейка 10 в незаряженном или разряженном состоянии. Перед зарядкой положительный электрод 16 содержит атомы активного щелочного металла. Отрицательный электрод 14 соприкасается с электролитом 20 на поверхности раздела активный металл-электролит 42. Соответственно, положительный электрод 16 соприкасается с электролитом 20 на отдельной поверхности раздела 46 сплав-электролит. Как показано и описано ниже, указанные поверхности раздела перемещаются в процессе заряда и разряда при сохранении общего объема электролита, при этом объемы положительных и отрицательных электродов увеличиваются или уменьшаются за счет друг друга. Другими словами, положительный электрод 16 имеет объем, который увеличивается или уменьшается в корреляции с соответствующим уменьшением или увеличением объема отрицательного электрода 14.

[0053] В частности, на фиг.2В показан процесс заряда. Для инициирования заряда выводы 28 и 30 подключают к внешней зарядной цепи 48, которая вызывает перемещение активного щелочного металла от положительного электрода 16, через электролит 20 к нейтральному металлу при более высоком химическом потенциале отрицательного электрода 14. При заряде электронный ток проходит от цепи внешней нагрузки, через отрицательный токоприемник 27, в отрицательный электрод 14 и направляется к поверхности раздела 42 активный металл-электролит. Активные катионы  $M^+$  перемещаются через электролит 20 по направлению к поверхности раздела 42 активный металл-электролит. Активные катионы и электроны встречаются на поверхности раздела 42 и расходуются в реакции восстановления в полуэлементе  $M^+ + e^- \rightarrow M$ . У отрицательного электрода 14 накапливаются атомы нейтрального активного щелочного металла  $M$ , образованные при реакции в полуэлементе. Так как активный щелочной металл  $M$  аккумулируется в отрицательном электроде 14, поверхность раздела 42 активный металл-электролит перемещается дальше от отрицательного токоприемника

27. На поверхности раздела 46 сплав-электролит атомы активного щелочного металла М в положительном электроде окисляются при реакции в полуэлементе  $M \rightarrow M^+ + e^-$ .

Когда активные катионы  $M^+$  поступают в электролит 20, электроны высвобождаются и проходят через положительный токоприемник 23 на внешнюю зарядную цепь 48.

Окисление атомов активного щелочного металла М уменьшает положительный электрод 16 и поверхность раздела 46 сплав-электролит перемещается в направлении положительного токоприемника 23.

[0054] На фиг.2С показана ячейка 10 в ее готовом заряженном состоянии. Зарядка изменила состав по меньшей мере положительного электрода 16 за счет потери атомов активного щелочного металла. Фактически, согласно некоторым вариантам реализации изобретения в этот момент положительный электрод 16 может номинально не содержать активный щелочной металл при цикле заряда-разряда. Толщина отрицательного электрода 14 выросла за счет положительного электрода 16. Поскольку процесс заряда является стабильным в отношении активных катионов, толщина электролита 20 в принципе не изменяется.

[0055] Активный щелочной металл, помещенный в расплавленный активный металл, используемый в качестве электрода 14, представляет собой накопленную электроэнергию, которая может существовать по существу бесконечно до тех пор, пока внешний электрический путь не соединит два указанных электрода 14 и 16. При реакции в полуэлементе в ячейке 10 образуются жидкофазные продукты, которые остаются на электродах 14 и 16 и находятся в контакте с электролитом. Хотя электроды 14 и 16 и электролит 20 остаются в жидком состоянии, активный щелочной металл и активный катион позволяют механизировать процесс заряда и разряда за счет электрохимического пути. Такая обратимость делает ячейку на основе ионов активного щелочного металла подходящей для применения в аккумуляторах для накопления энергии.

[0056] На фиг.3А-3С показан разряд ячейки 10. На фиг.3А показана ячейка 10 в заряженном состоянии, а на фиг.3В показаны выводы 28 и 30 ячейки, подключенные к внешней нагрузке 49, которая инициирует разряд. В процессе разряда активный щелочной металл самопроизвольно перемещается от отрицательного электрода 14, через электролит 20 в виде активных катионов, и возвращается в прежнее состояние нейтрального металла при более низком химическом потенциале в положительном электроде 16. Электронный ток проходит в ячейку через положительный токоприемник 23 и положительный электрод 16 и направляется к поверхности раздела 46 сплав-

электролит. Активные катионы  $M^+$  мигрируют через электролит 20 в направлении к поверхности раздела 46 сплав-электролит. Активные катионы  $M^+$  и электроны расходуются на поверхности раздела 46 в реакции восстановления в полуэлементе  $M^+ + e^- \rightarrow M$ . У положительного электрода 16 накапливаются образовавшиеся атомы нейтрального активного щелочного металла М. Когда активный щелочной металл М аккумулируется в отрицательном электроде 16, поверхность раздела 46 сплав-электролит перемещается дальше от положительного токоприемника 23. На поверхности раздела 42 активный металл-электролит, атомы активного щелочного металла М в отрицательном электроде 16 окисляются при реакции в полуэлементе  $M \rightarrow M^+ + e^-$ .

Образовавшиеся активные катионы  $M^+$  поступают в электролит 20 и освобожденные электроны проходят через отрицательный токоприемник 27 к внешней нагрузке 49. Окисление атомов активного щелочного металла вызывает истирание отрицательного электрода 14, при движении поверхности раздела 42 активный металл-электролит по

направлению к отрицательному токоприемнику 27.

[0057] На фиг.3С показана ячейка 10 в готовом разряженном состоянии. Зарядка изменила состав по меньшей мере положительного электрода 16 вследствие увеличения количества атомов активного щелочного металла. Толщина положительного электрода 16 выросла за счет отрицательного электрода 14. Поскольку процесс разряда является стабильным в отношении катионов активного щелочного металла, в идеале толщина электролита 20 не изменяется.

[0058] Чередования заряда и разряда, показанные на фиг.2А-2С и 3А-3С, отображают предполагаемые примеры ячейки 10 при применении. Согласно альтернативным вариантам реализации изобретения, при полной разряде, весь отрицательный электрод 14 может быть полностью использован - вся жидкая масса, составляющая отрицательный электрод 14, перемещалась к положительному электроду 16. Это противоречит вариантам реализации изобретения, показанным на фиг.2А-2С и 3А-3С. Более того, в некоторых вариантах реализации изобретения можно реализовать ячейку 10 с твердофазными электродами 14 и 16 и/или твердофазным электролитом 20. Твердофазные электроды могут быть предпочтительны при транспортировке ячейки 10.

[0059] По существу постоянная толщина электролитного слоя на протяжении всех циклов заряда-разряда позволяет использовать слой электролита, который сравнительно тонкий по сравнению со слоями электродов. Тонкий электролитный слой, в сочетании с низким по своей природе удельным сопротивлением расплавленных галогенидов, может минимизировать омическое перенапряжение, связанное с электролитом. Энергетическая емкость ячейки 10 может быть ограничена меньшими соответствующими количествами активного щелочного металла, которые могут вместить отрицательный электрод 14 и положительный электрод 16. Энергетическую емкость можно увеличить путем пропорционального увеличения количества материала в электродах 14 и 16, в принципе, без увеличения массы электролита 20 или падения связанного с ним внутреннего сопротивления. Например, толщина электролита 20 может составлять примерно только 10%, 20% или 50% от толщины любого их электродов 14 и 16.

[0060] Было экспериментально установлено, что в некоторых случаях электролит более легко смачивает дно контейнера, чем расплавленный металл, такой как сплав положительного электрода. Такое смачивание нежелательным образом блокирует электрическую проводимость между положительным электродом и контейнером. Таким образом, в некоторых случаях может быть желательным поместить пробку из материала, такого как другой металл, путем посадки с натягом на дно контейнера 22, функционирующего как положительный токоприемник 23. Сплав положительного электрода 16 предпочтительно имеет большую смачиваемость, чем электролит 20 и, таким образом, обеспечивает электропроводящий путь между расплавленным положительным электродом 16 и положительным токоотводом 30.

[0061] Альтернативный вариант реализации изобретения устраняет издержки и сложность электроизоляции внутренней поверхности контейнера 22, как показано для ячейки 10 (фиг.1) и аккумулятора 50 (фиг.4). С этой целью, токоприемник 27 приводят в контакт с отрицательным электродом таким образом, чтобы отрицательный электрод имел геометрию, которая не позволяет ему физически вступать в контакт с контейнером 22, обеспечивая контакт только с токоприемником 27 и электролитом 20.

[0062] Согласно другому альтернативному варианту реализации изобретения ячейка на основе ионов щелочного металла, предназначенная для накопления энергии, выполнена для усиления надежности за счет предотвращения смешивания двух



электропроводящих жидкостей электродов 14 и 16 во время встряхивания или опрокидывания контейнера 22. Такие особенности в случае жидких электродов описаны в одновременно находящихся на рассмотрении заявках на патент США №№12/505937 и 12/839130, ранее включенных в настоящую заявку посредством ссылки.

5 [0063] Ячейка на основе ионов щелочного металла 10 (фиг.1) или 50 (фиг.4) может обладать способностью быстро принимать и выдавать электричество, преодолевая, таким образом, трудности, вызванные несоответствием спроса и предложения. Ячейки для накопления энергии могут работать при экстремальных температурах, например при арктическом холоде и жаре в пустыне, без ограничения географического

10 местоположения, и реализуемы в передвижной установке.

[0064] Мощность может быть большой, например порядка одного МВт на десять в квадрате, и ее величина может варьировать для адаптации в диапазоне от среднего уровня емкости для применения в жилых помещениях до крупномасштабной емкости при применении в промышленности и для управления энергопотреблением. Несколько

15 подходов можно использовать для увеличения емкости ячейки для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, чтобы адаптировать ее к требованиям крупномасштабных применений, порядка нескольких мегаватт (МВт). В одном подходе масштабируемость можно использовать в единственной большой ячейке для накопления энергии на основе ионов щелочного металла путем увеличения массы электродов 14 и

20 16 и, таким образом, увеличения массы щелочного металла, доступного для переноса внутри ячейки. В другом подходе аккумулятор, содержащий много более маленьких ячеек на основе ионов щелочного металла, соединенных последовательно, может обеспечить более высокое напряжение аккумулятора, более практично интегрированное с электрооборудованием, необходимым для обслуживания крупномасштабных систем.

25 В еще одном подходе ряд ячеек можно соединить путем последовательного и параллельного соединений для повышения надежности в отношении поломки, обусловленной неисправной работой отдельной ячейки.

[0065] Одним из возможных применений ячейки для накопления энергии на основе ионов щелочного металла является ее использование в крупномасштабном генераторе

30 мощности. Суточные колебания потребления энергии уменьшают коэффициент полезного действия установки и, следовательно, увеличивают выбросы за счет препятствия функционированию генератора при оптимальных уровнях мощности круглые сутки. Установка высокой мощности для накопления электрической энергии, с мощностью более 1 МВт, позволяет обеспечить выравнивание нагрузки, которое

35 осуществляют путем передачи энергии от генератора в накопитель во время периодов низкого потребления и затем подачи энергии в сеть высокого напряжения в условиях более высокого потребления, что позволяет энергетической установке работать при более постоянном уровне - с меньшим количеством всплесков напряжения.

[0066] Второй способ возможного использования ячейки для накопления энергии

40 на основе ионов щелочного металла состоит в применении такой ячейки в преобразователях возобновляемых источников энергии. Изменчивость подачи энергии делает управление мощностью, генерируемой возобновляемыми источниками, сложной задачей. Такие источники, как ветер и солнечная энергия, работают только периодически. Без надлежащего накопления энергии, необходимо иметь наготове

45 дополнительные генераторы мощности для работы в том случае, когда ветер прекратит дуть или небо покроется облаками. Недоиспользованный капитал в форме избыточного количества генераторов мощности может, в конечном счете, ограничить масштаб применения источников возобновляемой энергии. Надежный, электрический накопитель

высокой мощности, применяемый в сочетании с возобновляемым источником энергии, должен обеспечить целенаправленное выравнивание нагрузки, способствуя, таким образом, воплощению источников возобновляемой энергии в сети высокого напряжения. Такое сочетание также должно способствовать применению источников периодически возобновляемой энергии как альтернативе генераторам в удаленных, неэлектрифицированных местах, например местах, в которых периодическая доставка топлива может быть затруднена.

[0067] Третье возможное применение ячейки для накопления энергии на основе ионов щелочного металла состоит в поддержке линий электропередачи. Как правило, системы передачи и распределения не обладают способностью накапливать энергию. Поэтому сеть высокого напряжения должна удовлетворять мгновенный спрос. Так как нагрузка на линию электропередачи приближается к ее емкости, она несет тяжелые омические потери, которые уменьшают ее эффективность. Более того, возникающий резистивный нагрев может расплавить детали системы и вызвать поломку линии электропередачи. Портативные генераторы потребляемой мощности (десятки МВт), доступные и усиливающие подачу в центр нагрузки, могут быть шумными, загрязнять окружающую среду и требуют периодической дозаправки топливом. Модернизация или замена линий электропередачи при достижении ими максимальной емкости является очень дорогостоящей операцией, отнимает много времени и часто встречает общественное противодействие.

[0068] Перемещаемый блок для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, расположенный около центра нагрузки, может поставлять часть энергии, переносимой линией электропередачи, в период дневной пиковой нагрузки, уменьшая, таким образом, нагрузку на линии. В идеале, блок накопления обеспечит значительную часть, например, по меньшей мере от 2% до 20%, мощности линии, что обычно составляет примерно 500 МВт. Такой блок может отсрочить потребность в модернизации линии электропередачи. В качестве альтернативы, портативный блок для накопления энергии на основе ионов щелочного металла можно установить для подачи резервной мощности после поломки системы или для поддержания поставки электроэнергии во время строительства новых линий. Затем, после того как он больше не нужен, блок накопления можно переместить в другое место.

[0069] Распределительные системы, связанные с центрами нагрузки, страдают от сходных проблем, хотя функционируют при гораздо более низких нагрузках, которые могут быть решены подобным образом путем использования портативного блока для накопления энергии. Промышленные и бытовые потребители, требующие постоянной подачи электричества, особенно чувствительны к отключениям. Вспомогательные генераторы являются менее идеальным решением проблемы отключения, поскольку им требуется время для достижения полной мощности. Такие потребители выиграют от систем резервного электропитания или систем бесперебойного электропитания ("UPS"), выполненных с возможностью обеспечения электричества в случае повреждения сетей высокого напряжения. Заряженный блок для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, выполненный с возможностью разряда при прекращении подачи мощности, может удовлетворить эту потребность. Наконец, на устройство, чувствительное к перебоям напряжения, может неблагоприятным образом воздействовать частичное нарушение электроснабжения или другие нарушения при поставке мощности. UPS в форме заряженного блока для накопления энергии на основе ионов щелочного металла, выполненного с возможностью разряда для устранения отклонений от требуемого уровня мощности, может действовать как буфер между

сетью высокого напряжения и устройством с обеспечением высокого качества электроэнергии.

[0070] Как предполагают, многие воплощенные крупномасштабные установки будут иметь емкость, большую чем примерно 30 кВт-ч. Ячейку на основе ионов щелочного металла для накопления энергии емкостью более низкой чем 30 кВт-ч можно реализовать на небольшом промышленном или бытовом уровне, когда для зарядки ячейки можно использовать такой источник энергии, как солнечные панели или отдельные ветряные турбины. Такая система должна обеспечить непрерывный источник электричества для поддержания энергетических потребностей промышленных или бытовых установок.

Указанные типы систем ячеек можно использовать преимущественно в отдаленных неэлектрифицированных местах, в которых импорт электричества с помощью линий электропередачи чрезмерно дорог или не осуществим. Конечно, такие системы можно использовать в различных других средах, таких как городская или пригородная окружающая среда.

[0071] Таким образом, ячейки на основе ионов щелочного металла для накопления энергии могут обеспечить высокую допустимую нагрузку по току при применении дешевого, широко распространенного металла в составе сплава. Выбор щелочного металла, электролита и сплава в различных комбинациях, описанных в настоящей заявке, позволяет осуществить сборку ячейки и ее малозатратное производство.

## ПРИМЕРЫ

### Пример 1

[0072] Согласно одному из вариантов реализации изобретения, называемому в настоящей заявке сурьмяно-натриево-свинцовой ячейкой, активный щелочной металл ячейки представляет собой натрий, который может составлять, например, больше 60% или 80% массы отрицательного электрода. Дополнительными элементами, модифицирующими активность натрия в положительном электроде, являются сурьма и свинец. Электролит основан, например, на NaCl, KCl и LiCl, эвтектическая композиция которых плавится при  $T_m < 400^\circ\text{C}$ . Предпочтительная рабочая температура ячейки может составлять примерно  $400^\circ\text{C}$ .

[0073] В заряженном состоянии ячейки отрицательный электрод может представлять собой технически чистый натрий, положительный электрод в начальной стадии может представлять собой биметаллический электрод, полностью состоящий из сурьмы и свинца при атомном соотношении 1:1; и электролит может представлять собой эвтектическую смесь NaCl-KCl-LiCl, смешанную с частицами оксида алюминия с образованием пасты. Пропорции натрия, сурьмы и свинца можно выбрать согласно температурной диаграмме, изображенной на фиг.5, на которой показаны температуры плавления двойных (границ треугольника) и тройных (внутренняя часть треугольника) сплавов Na, Pb и Sb. Как можно видеть на фиг.5, при работе электрохимической ячейки, состав положительного электрода меняется и также изменяется температура плавления сплава при переходе от заряженного состояния (сплав 2/3 Sb: 1/3 Pb, который плавится в диапазоне от  $250$  до  $300^\circ\text{C}$ ) до разряженного состояния (сплав 2/5 Na: 2/5 Sb: 1/5 Pb, который плавится в диапазоне от  $450$  до  $500^\circ\text{C}$ ).

[0074] При разряде приведенной в качестве примера ячейки некоторое количество натрия переносится от отрицательного электрода к положительному электроду, равное, в пересчете на атомную массу, количеству сурьмы в положительном электроде 16, так что конечная композиция положительного электрода состоит из натрия, сурьмы и свинца в пропорциях 2:2:1. Исходная и конечная композиции являются жидкими при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ , что позволяет ячейке работать при низких температурах.

После завершения разряда электрод из активного металла уменьшается по массе и размеру по сравнению с заряженным состоянием ячейки.

[0075] Напряжение разомкнутой цепи полностью заряженной сурьмяно-натриево-свинцовой ячейки может составлять порядка 1В. На фактическое напряжение разомкнутой цепи, например сурьмяно-натриево-свинцовой ячейки, влияют активности активного щелочного металла в электродах, выражаемые с помощью уравнения Нернста. Такие активности могут проявлять значительную неидеальность, которая может сместить напряжение разомкнутой цепи ячейки в сторону больших или меньших значений, чем ее ожидаемое напряжение. Когда масса активного щелочного металла перемещается между электродами, изменения соответствующих химических потенциалов изменяют напряжение разомкнутой цепи ячейки, так что оно не может сохранять постоянное значение на протяжении цикла заряда-разряда.

## Пример 2

[0076] Металлический Li помещали в сплавы Sb-Pb с различными составами (т.е. 40:60 мол. %, 30:70 мол. % и 18:82 мол. %). После внесения Li регистрировали напряжение между сплавом Li-Sb-Pb и Li. График напряжения при 500°C при различных концентрациях Sb-Pb как функции концентрации Li показан на фиг.6.

[0077] Неожиданно, мы экспериментально обнаружили, что напряжение 40-60 мол. % сплава Sb-Pb относительно Li в ячейке Li||Sb-Pb (фиг.6), измеренное при 500°C, было больше, чем напряжение чистого Sb относительно Li в ячейке Li||Sb. Мы объяснили такие результаты энтропийным эффектом внесения Li в твердую сурьму (температура плавления 670°C) по сравнению с внесением Li в сплав Sb-Pb, который является жидким при рабочей температуре (температура плавления 450°C) (т.е. энтропия смешивания в жидкости вносит вклад в изменение свободной энергии реакции, что, в свою очередь, увеличивает напряжение ячейки).

[0078] Ячейки Li||Sb-Pb с различными молярными отношениями Sb-Pb были изготовлены и успешно работали. Ячейки были сконструированы в полностью разряженном состоянии с применением предварительно расплавленного Li-Sb-Pb в качестве катода. В качестве электролита добавляли LiF-LiCl-LiI, устанавливали токоприемник отрицательного электрода и нагревали ячейки до рабочей температуры внутри заполненного аргоном испытательного сосуда. Напряжения разомкнутой цепи ячеек составляли 0,88В, что согласуется с результатами титриметрических экспериментов. Ячейки успешно работали в режиме заряда-разряда при высокой плотности тока (250 мА/см<sup>2</sup>) (см. фиг.7А и 7В и 8А и 8В), демонстрируя высокую кулоновскую эффективность и высокий коэффициент использования Li. Некоторые ячейки были собраны с применением металлического сплава с составом Li<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Pb<sub>3</sub> (29 мол. % Li) и поддерживали высокое напряжение (напряжение разомкнутой цепи 0,88В) на протяжении всей разрядной части цикла. Напряжение заряда ячеек составляло 1,06В, и напряжение разряда составляло 0,68В (фиг.7В). Указанные напряжения отличались от напряжения разомкнутой цепи (нулевой ток), составляющей 0,88В, вследствие перенапряжений внутреннего сопротивления, проявляемых при протекании тока. Как видно на фиг.8А и 8В, теоретическая емкость (основанная на количестве Li в сплаве) составляла 1 А-ч, и ячейка успешно работала в режиме заряда-разряда с емкостями 0,85 А-ч, демонстрируя высокий коэффициент использования и высокую растворимость Li в сплаве Sb-Pb. При первых двенадцати циклах ячейка также проявляла высокую кулоновскую эффективность, составляющую 99,5%. Эффективность использования электроэнергии при заряде-разряде составляла 65%.

[0079] Дополнительные ячейки, изготовленные с применением сплава с составом  $\text{Li}_{8.182}\text{Sb}_3\text{Pb}_7$  (45 мол.% Li), проявляли высокий коэффициент использования Li, обеспечивая емкость 1,35 А-ч (относительно теоретической емкости, составляющей 1,5 А-ч, или 90% коэффициент использования Li).

### Пример 3

[0080] Металлический Na вносили в сплавы Sb-Pb с различными составами (т.е. 40:60 мол.%, 30:70 мол.% и 18:82 мол.%). После внесения Na регистрировали напряжение между сплавом Na-Sb-Pb и Na. График измеренного напряжения при 500°C различных концентраций Sb-Pb как функция концентрации Na показан на фиг.9.

[0081] Варианты реализации устройства накопления энергии согласно настоящему изобретению, описанные выше, могут сочетать емкость, экономичность, эксплуатационную гибкость и длительный срок службы. Хотя конкретные признаки настоящего изобретения включены в некоторые варианты реализации изобретения и чертежи и не включены в другие, следует отметить, что каждый признак можно комбинировать с любым или всеми другими признаками согласно настоящему изобретению. Соответственно, следует понимать, что приведенное выше описание представляет крайне удобный способ накопления энергии для небольших, средних и крупномасштабных систем, а также для улучшения управления промышленной энергией. Термины и выражения, применяемые в настоящей заявке, используют как термины-описания, а не как термины-ограничения, и не предполагают, при использовании таких терминов и выражений, исключения каких-либо эквивалентов показанных и описанных признаков или их частей.

[0082] Варианты реализации изобретения, описанные выше и показанные на чертежах, приведены просто в качестве примеров; многочисленные варианты и модификации будут очевидны специалистам в данной области техники. Подразумевают, что все такие варианты и модификации находятся в рамках объема настоящего изобретения, определенного в любом из пунктов прилагаемой формулы изобретения.

### (57) Формула изобретения

#### 1. Электромеханическая ячейка, содержащая:

первую жидкую фазу, образующую положительный электрод, содержащий свинец и сурьму,

вторую жидкую фазу, образующую электролит, содержащий галогенидную соль активного щелочного металла, и образующую первую поверхность раздела и вторую поверхность раздела, причем первая жидкая фаза контактирует со второй жидкой фазой через первую поверхность раздела, и

третью жидкую фазу, отделенную от первой жидкой фазы и образующую отрицательный электрод, содержащий активный щелочной металл в атомарной форме, причем третья жидкая фаза контактирует со второй жидкой фазой через вторую поверхность раздела, вторая жидкая фаза выполнена с возможностью обеспечения передачи катионов активного щелочного металла от отрицательного электрода к положительному электроду во время разряда и обратно от положительного электрода к отрицательному электроду во время заряда,

в разряженном состоянии указанной электрохимической ячейки первая жидкая фаза содержит активный щелочной металл в атомарной форме, свинец и сурьму,

в заряженном состоянии указанной электрохимической ячейки первая жидкая фаза содержит свинец и сурьму в неизменном количестве по сравнению с разряженным состоянием указанной электрохимической ячейки и имеет потерю атомов активного

щелочного металла, причем соотношение свинца и сурьмы подобрано таким образом, что первая жидкая фаза представляет собой жидкость при температуре ниже 600°C независимо от состояния указанной электрохимической ячейки.

2. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой в полностью заряженном состоянии  
5 указанной ячейки первая жидкая фаза не содержит активного щелочного металла в атомарной форме.

3. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой соотношение сурьмы и свинца выбрано в диапазоне от 18 мол.% Sb : 82 мол.% Pb до 66,6 мол.% Sb : 33,3 мол.% Pb.

4. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой сурьма и свинец представлены в  
10 положительном электроде в соотношении Sb : Pb, составляющем приблизительно 2:1 мол.%, 40:60 мол.%, 30:70 мол.% или 18:82 мол.%.

5. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой первая жидкая фаза содержит дополнительные элементы, независимо выбранные из элементов IVA, VA и VIA группы периодической системы Менделеева.

15 6. Электрохимическая ячейка по п. 5, в которой дополнительные элементы содержат олово, висмут, теллур и/или селен.

7. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой соотношение свинца и сурьмы подобрано таким образом, что первая жидкая фаза представляет собой жидкость при температуре ниже 550°C, ниже 500°C или ниже 450°C независимо от состояния указанной  
20 электрохимической ячейки.

8. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой активный щелочной металл представляет собой натрий или литий.

9. Электрохимическая ячейка по п. 8, в которой вторая фаза содержит хлорид натрия и хлорид лития, или хлорид лития и фторид лития.

25 10. Электрохимическая ячейка по п. 1, в которой вторая фаза содержит две или большее количество галогенидных солей активного щелочного металла.

11. Электрохимическая ячейка по одному из пп. 1-10, в которой указанная электрохимическая ячейка имеет общую емкость, составляющую менее приблизительно 30 кВт·ч или более приблизительно 30 кВт·ч.

30 12. Способ приведения в действие электрохимической ячейки с использованием электроэнергии, передаваемой от внешней цепи, согласно которому:

- обеспечивают наличие по меньшей мере одной электрохимической ячейки, выполненной с возможностью соединения с внешней цепью и содержащей:

первую жидкую фазу, образующую положительный электрод, содержащий свинец  
35 и сурьму,

вторую жидкую фазу, образующую электролит, содержащий галогенидную соль активного щелочного металла, и образующую первую поверхность раздела и вторую поверхность раздела, причем первая жидкая фаза контактирует со второй жидкой фазой через первую поверхность раздела, и

40 третью жидкую фазу, отделенную от первой жидкой фазы и образующую отрицательный электрод, содержащий активный щелочной металл в атомарной форме, причем третья жидкая фаза контактирует со второй жидкой фазой через вторую поверхность раздела,

соотношение сурьмы и свинца подобрано таким образом, что первая жидкая фаза  
45 представляет собой жидкость при температуре ниже 600°C во время заряда или разряда указанной электрохимической ячейки,

- электрически соединяют внешнюю цепь с отрицательным полюсом и положительным полюсом указанной электрохимической ячейки и

- приводят в действие внешнюю цепь для производства или получения электроэнергии в указанной электрохимической ячейке путем управления переносом катионов активного щелочного металла к первой жидкой фазе или от нее, через вторую жидкую фазу, к третьей жидкой фазе или от нее таким образом, что

5 в разряженном состоянии указанной ячейки первая жидкая фаза содержит активный щелочной металл в атомарной форме, а также сурьму и свинец в конкретном количестве, а

10 в заряженном состоянии указанной ячейки первая жидкая фаза содержит сурьму и свинец в неизменном количестве по сравнению с разряженным состоянием указанной ячейки и имеет потерю атомов активного щелочного металла.

13. Способ по п. 12, включающий последовательное электрическое подключение внешнего источника, а затем внешней нагрузки к электрохимической ячейке.

14. Способ по п. 12, согласно которому электрохимическая ячейка представляет собой часть системы для обеспечения бесперебойного электроснабжения или внешняя  
15 цепь представляет собой энергетическую установку или линию электропередачи, или подводит энергию, преобразованную из возобновляемого источника энергии.

15. Способ по п. 12, согласно которому активный щелочной металл представляет собой натрий или литий.

16. Способ по п. 15, согласно которому вторая жидкая фаза содержит хлорид натрия  
20 и хлорид лития, или хлорид лития и фторид лития.

17. Способ по п. 12, согласно которому соотношение свинца и сурьмы подобрано таким образом, что указанный сплав плавится при температуре ниже 550°C, ниже 500°C или ниже 450°C во время зарядки и разрядки электрохимической ячейки.

18. Способ по п. 12, согласно которому вторая фаза содержит две или большее  
25 количество галогенидных солей щелочного металла.

19. Аккумулятор, содержащий две или большее количество электрохимических ячеек по одному из пп. 1-11, электрически соединенных последовательным и/или параллельным образом.

30

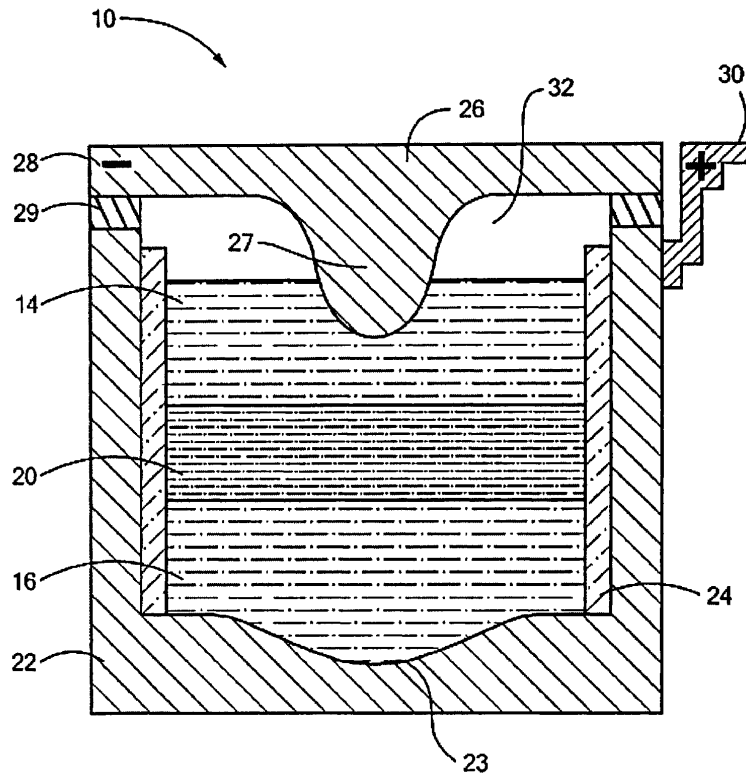
35

40

45

1

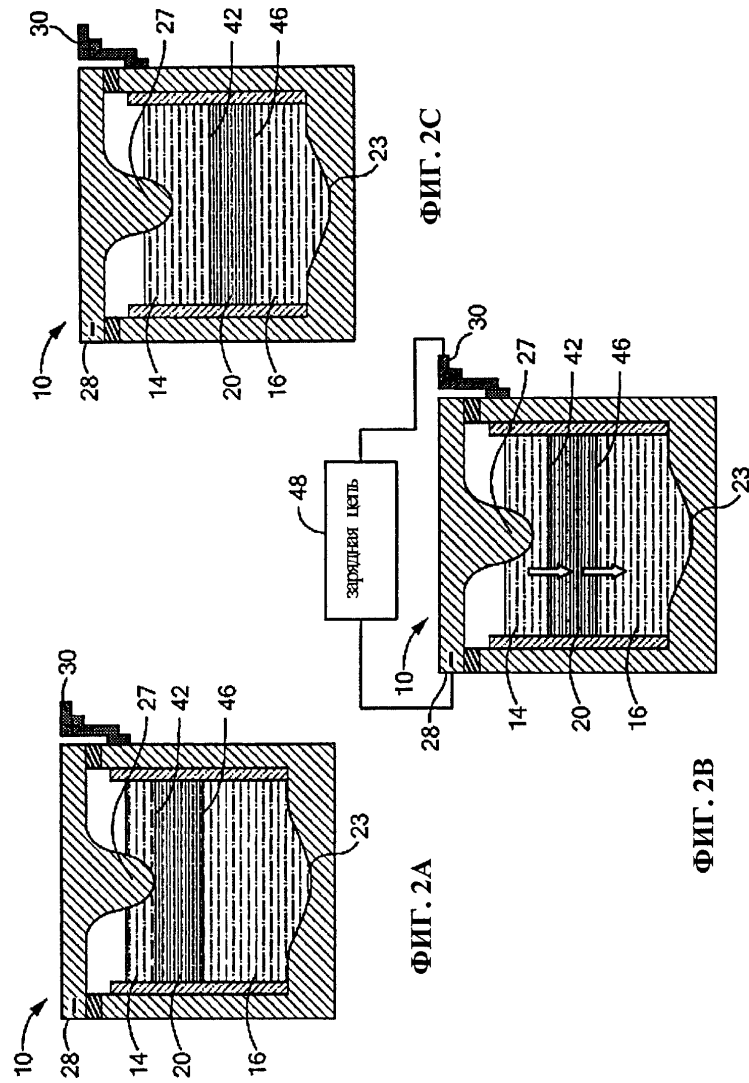
1/9

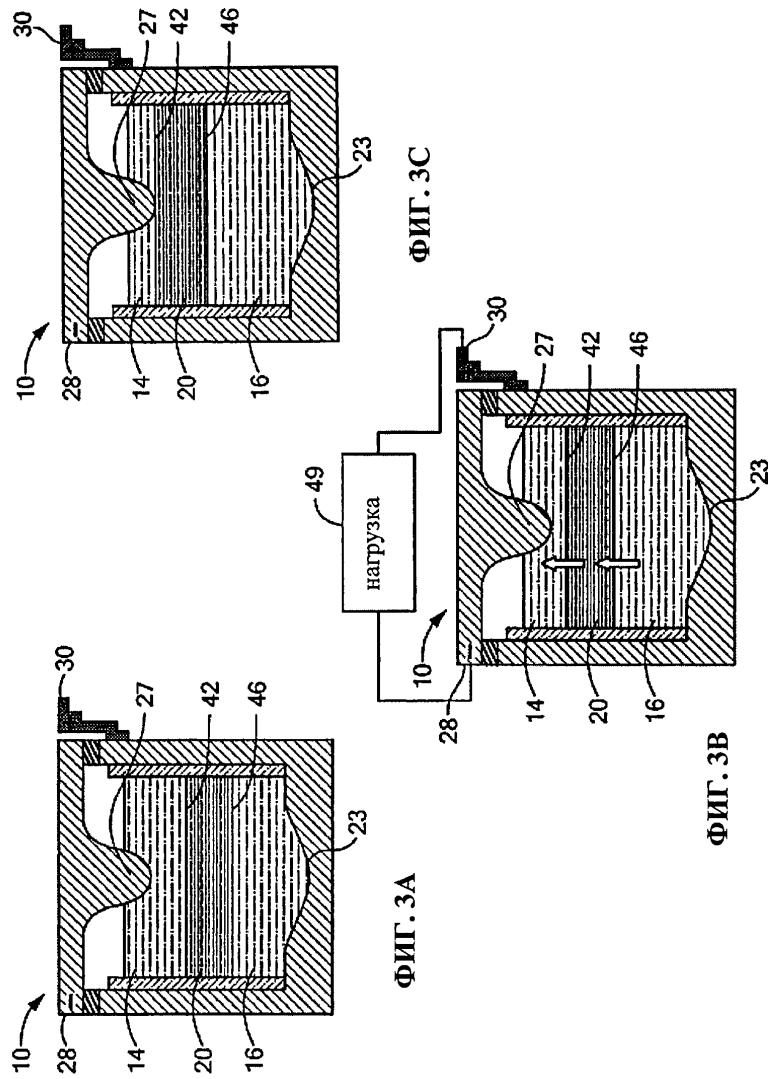


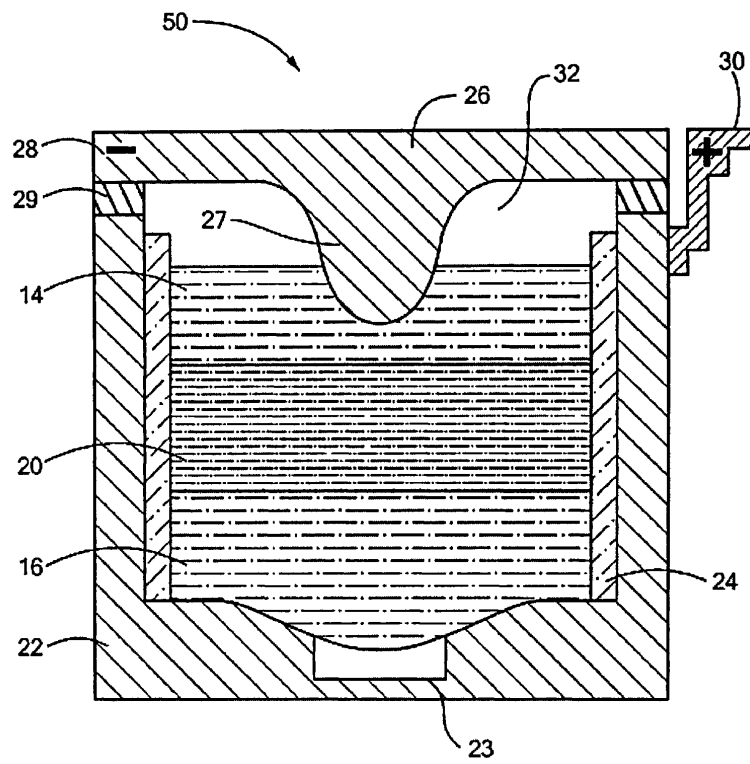
ФИГ. 1

2



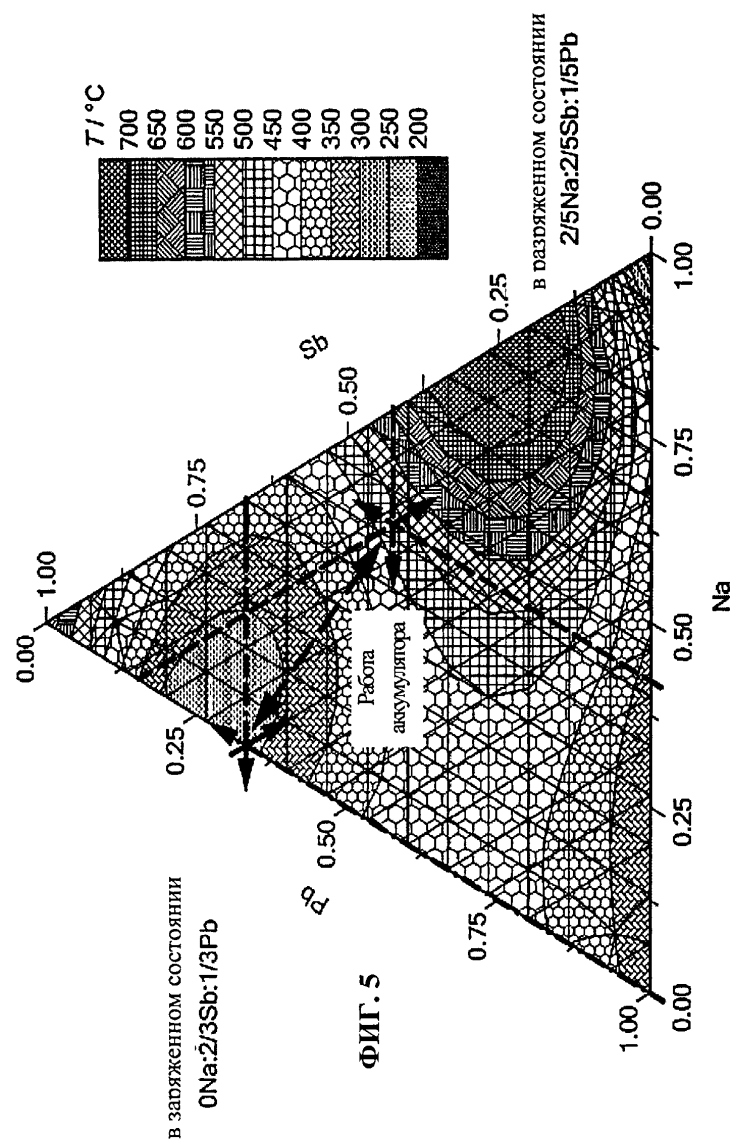


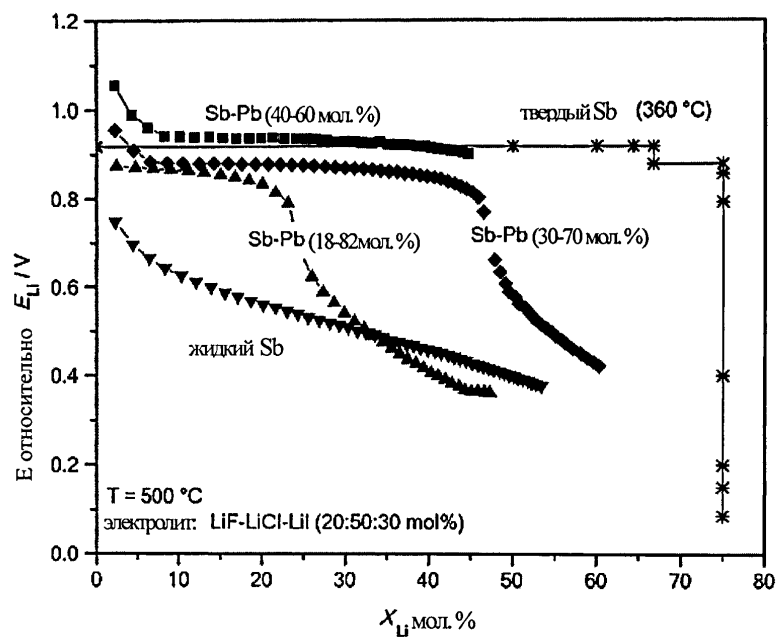




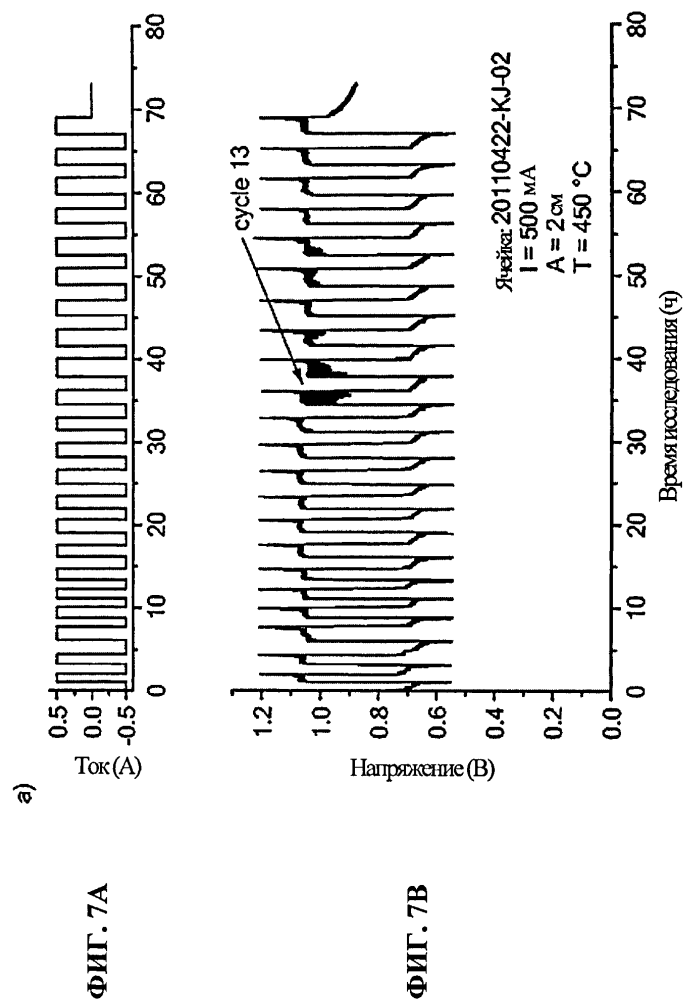
ФИГ. 4

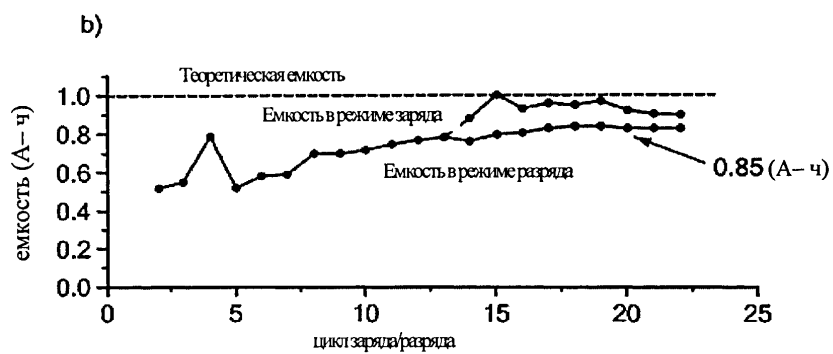
5/9



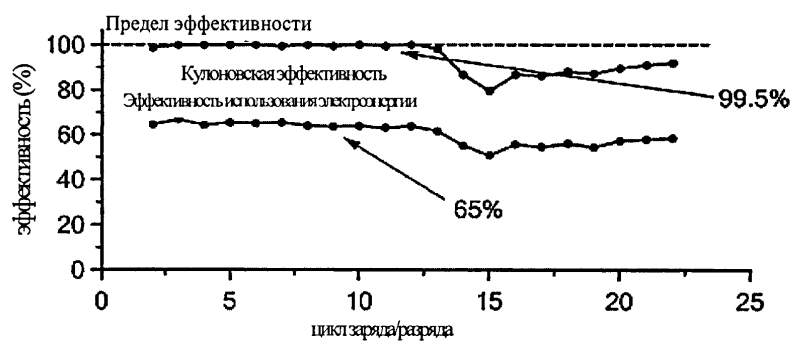


ФИГ. 6

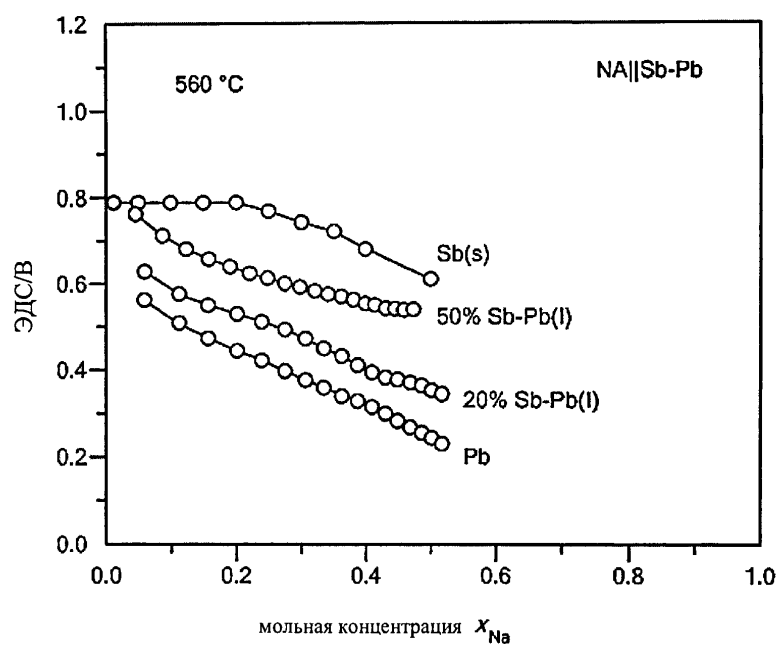




ФИГ. 8А



ФИГ. 8В



ФИГ. 9