(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120049075 A
(43)申请公布日 2025.05.27

(21)申请号 202510232661.5

(22)申请日 2019.07.26

(30)优先权数据
62/711,253 2018.07.27 US
62/790,668 2019.01.10 US
62/868,511 2019.06.28 US

(62)分案原申请数据
201980063958.6 2019.07.26

(71)申请人 福恩能源公司
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 R·查克拉博蒂
J·D·米尔施泰因 E·韦伯
W·H·伍德福德 姜一民
I·S·麦凯 苏亮 J·惠特克
T·A·威利 K·卡尔里斯勒
M·T·韦斯特伍德 R·E·穆玛
M·R·楚 A·N·哈雷
B·T·赫尔特曼 M·费拉拉
M·C·贾拉米洛 I·卡鲁索
J·纽豪斯

(74)专利代理机构 北京汇知杰知识产权代理有限公司 11587
专利代理师 杨巍 柴春玲

(51)Int.Cl.
H01M 12/08(2006.01)
H01M 4/24(2006.01)

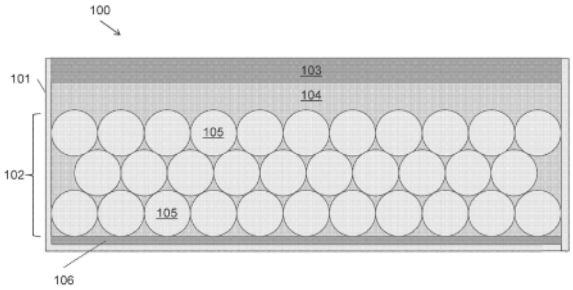
权利要求书1页 说明书65页 附图36页

(54)发明名称

用于电化学电池的负电极

(57)摘要

多个实施方案提供了一种电池,包括所述电池的大容量储能系统和/或运行所述包括所述电池的大容量储能系统的方法。在多个实施方案中,所述电池可包括第一电极、电解质和第二电极,其中所述第一电极和所述第二电极中的一个或两个包括直接还原铁(“DRI”)。在多个实施方案中,所述DRI可以是团粒的形式。在多个实施方案中,基于所述团粒的总质量,所述团粒可以包括按元素质量计至少约60重量%的铁。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的一个或两个包括约60%至约90%的铁和约1%至约40%的组分,所述组分包括一种或多种选自SiO_2、Al_2O_3、MgO、CaO和TiO_2的材料。



CN 120049075 A

1.一种电池,包括:

第一电极;

电解质;以及

第二电极;

其中所述第一电极和所述第二电极中的一个或两个是包括直接还原铁(“DRI”)的多孔铁电极。

2.权利要求1的电池,其中所述DRI包括铁矿石、直接还原级铁矿石、还原铁燧岩、方铁矿、磁铁矿、赤铁矿、渗碳体、氧化铁或它们的任意结合。

3.权利要求1的电池,其中所述DRI包括DRI细粉或DRI粉末。

4.权利要求1的电池,其中所述第一电极和所述第二电极中的至少一个具有大于0.1cm的厚度。

5.权利要求1的电池,其中所述电解质渗透到所述多孔铁电极的所述DRI中。

6.权利要求1的电池,还包括电连接到所述多孔铁电极的所述DRI的集流体。

7.权利要求6的电池,其中所述集流体接触所述第一电极和所述第二电极中至少一个的下表面、接触所述第一电极和所述第二电极中至少一个的侧表面、伸展穿过所述第一电极和所述第二电极中的至少一个,或者上述的任意结合。

8.权利要求6的电池,其中所述多孔铁电极的所述DRI与所述集流体接触。

9.权利要求1的电池,其中所述第二电极还包括浆料或凝胶。

10.权利要求1的电池,其中所述第一电极是负极且包含所述包括DRI的多孔铁电极。

11.权利要求1的电池,其中所述多孔铁电极处于压缩力下。

12.权利要求11的电池,其中所述多孔铁电极上的所述压缩力大于约7kPa且小于约700kpa。

13.权利要求1的电池,其中所述多孔铁电极包括DRI颗粒。

14.权利要求13的电池,其中所述DRI颗粒的平均粒径为大于10nm且小于1mm。

15.权利要求13的电池,其中所述DRI颗粒是不规则的形状。

16.权利要求13的电池,其中在所述DRI颗粒之间形成大孔,并且所述DRI颗粒具有微孔的表面。

17.权利要求13的电池,其中所述DRI颗粒在团聚中通过物理方式连接在一起。

18.权利要求17的电池,其中所述DRI颗粒在团聚中烧结在一起。

19.权利要求1的电池,其中所述多孔铁电极是片状。

20.权利要求1的电池,其中所述DRI包含基于所述DRI的总质量的至少约90重量%且少于约98重量%的金属铁。

用于电化学电池的负电极

[0001] 本发明专利申请是于2019年7月26日提交的、申请号为CN201980063958.6、发明名称为“用于电化学电池的负电极”发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求2018年7月27日提交的题为“用于金属-空气电池的负电极”的美国临时专利申请62/711,253、2019年1月10日提交的题为“用于金属-空气电池的负电极”的美国临时专利申请62/790,668和2019年6月28日提交的题为“用于金属-空气电池的负电极”的美国临时专利申请62/868,511的优先权。所有三个申请的全部内容都通过引用纳入本文用于所有目的。

背景技术

[0004] 储能技术在电网中发挥着越来越重要的作用;在最基本的水平上,这些储能有利条件对于更好地匹配电网上的发电和需求有促进作用。储能设备提供的服务对横跨多个时间尺度(从数毫秒到数年)的电网是有益的。如今,存在可以支持数毫秒至数小时的时间尺度的储能技术,但是还需要长时间和超长时间(总共≥8小时)的储能系统。

[0005] 本背景技术部分旨在介绍本领域的多个方面,这些方面可能与本发明的实施方案相关联。因此,本部分中的前述讨论为更好地理解本发明提供了框架,不应被视为对现有技术的承认。

发明内容

[0006] 公开了用于电化学电芯的金属电极的材料、设计和制作方法。在多个实施方案中,负电极包括以一种或多种配置来布置的金属团粒,包括多层。

[0007] 在多个实施方案中,所述团粒可以包括一种或多种形式的铁,范围从高度还原(更具金属性的)铁到高度氧化(更具离子性的)铁。在多个实施方案中,所述团粒可以包括多种铁化合物,例如氧化铁、氢氧化铁、硫化铁或它们的结合。在多个实施方案中,所述团粒可以包括一个或多个第二相,例如二氧化硅(SiO_2)或硅酸盐、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)等。

[0008] 在多个实施方案中,团粒可以是具有多种不同形状的烧结铁团聚物。在多个实施方案中,烧结铁团聚颗粒可以在炉中形成,例如连续进料煅烧炉、分批进料煅烧炉、竖式炉、旋转煅烧炉、转底炉等。在多个实施方案中,团粒可以包含本领域技术人员已知形式的还原的和/或烧结的含铁前体,如直接还原铁(DRI)和/或其副产物材料。多个实施方案可以包括使用机械方法、化学方法和/或热方法来处理团粒,包括DRI团粒,然后将团粒引入电化学电芯。

[0009] 在多个实施方案中,负电极可以是由球状或基本球状的金属团粒和粉末金属原料的混合物组成的复合金属电极。在多个实施方案中,所述粉末金属原料可以被电解质润湿。在多个实施方案中,所述负电极可以由铁矿石(例如,铁燧岩等)团粒和导电DRI细粉、海绵铁和/或雾化铁的混合物组成。“DRI细粉”应理解为是指尺寸小于DRI团粒、但与DRI团粒同时产生的颗粒,或通过粉碎、处理或热方法或化学方式由DRI团粒产生的颗粒。

[0010] 在多个实施方案中,所述负电极可以包括可以以有序阵列聚集的团粒。在多个实施方案中,所述团粒被填充在床中,使得在彼此接触的两个或多个团粒之间产生大孔。在多个实施方案中,所述团粒可以各自包括微孔。在多个实施方案中,电解质可以填充微孔或大孔,或者流经包含电极的团粒周围的孔隙空间。

[0011] 在多个实施方案中,铁粉层可形成负电极的团粒与集流体之间的界面,其中负电极还包括其被配置为在团粒和电化学电芯的集流体之间形成界面的铁粉层。

[0012] 多个实施方案颗以包括用于监测负电极的充电状态的系统和方法,所述负电极包括布置成一层或多层的金属团粒。

[0013] 在多个实施方案中,所述团粒可以在两用储能电站的第一阶段中合成,并在所述两用储能电站的第二阶段中用于所述负电极。

[0014] 多个实施方案可以提供一种电池,所述电池包括第一电极、电解质和第二电极,其中所述第一电极和所述第二电极中的一个或两个包括直接还原铁(“DRI”)。在多个实施方案中,所述DRI是团粒的形式。在多个实施方案中,基于所述团粒的总质量,所述团粒包括按元素质量计至少约60重量%的铁。在多个实施方案中,所述团粒包括基于所述团粒的总质量的至少约60重量%的金属铁,所述团粒的平均粒径为4mm至20mm,并且所述团粒占所述第一电极和所述第二电极中的至少一个的总质量的至少60%。在多个实施方案中,所述团粒包括基于所述团粒的总质量的至少约80重量%的金属铁。在多个实施方案中,所述团粒包括基于所述团粒的总质量的约90重量%至约98重量%的金属铁。在多个实施方案中,所述粒是球状的、棒状的、盘状的、板状的、压块状的或它们的结合。在多个实施方案中,所述团粒是压块状的并且包括热压铁块。在多个实施方案中,所述热压铁块由粉末状铁细粉或铁团粒形成。在多个实施方案中,所述团粒的平均长度的范围为约10mm至约500mm,平均宽度的范围为约5mm至约250mm,并且平均高度的范围为约5mm至约200mm。在多个实施方案中,所述DRI包括铁矿石、直接还原级铁矿石、还原铁燧岩、方铁矿、磁铁矿、赤铁矿、渗碳体、氧化铁或其任意组合。在多个实施方案中,所述DRI包括DRI细粉或DRI粉末。在多个实施方案中,所述团粒具有范围为约10体积%至约90体积%的平均内部孔隙率。在多个实施方案中,所述团粒具有范围为约0.19m^2/g至约18m^2/g的平均比表面积。在多个实施方案中,所述团粒具有范围为1微米至10微米的体积加权平均孔径。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个具有大于0.1cm的厚度。在多个实施方案中,所述团粒是球状的并且具有范围为约0.5mm至约10cm的平均直径。在多个实施方案中,基于所述团粒的总重量,所述团粒包括大于0.5重量%的含二氧化硅的化合物。在多个实施方案中,基于所述团粒的总质量,所述团粒包括按元素质量计约1重量%至约5重量%的含二氧化硅的化合物。在多个实施方案中,基于所述团粒的总质量,所述团粒包括按元素质量计约1重量%至约25重量%的含二氧化硅的化合物。在多个实施方案中,在所述第一电极和所述第二电极中的至少一个中所述团粒的填充率为30%至74%。在多个实施方案中,所述团粒包括:包含铁的初级相;以及包含硅或另一种金属的第二相。在多个实施方案中,所述团粒包括:包含铁的初级相;以及包含渗碳体的第二相。在多个实施方案中,所述第二相包含二氧化硅或硅酸盐。在多个实施方案中,所述第二相包括钛、钒、锰、镁、钙、磷、碳、铝、锆或其任意组合。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个包括单层的所述团粒或多层的所述团粒。在多个实施方案中,所述电解质渗透到所述团粒之间。在多个实施方案中,所述电池还

包括电连接到所述团粒的集流体。在多个实施方案中,所述集流体接触所述第一电极和所述第二电极中至少一个的下表面、接触所述第一电极和所述第二电极中至少一个的侧表面、伸展穿过所述第一电极和所述第二电极中的至少一个,或者上述情况的任意组合。在多个实施方案中,所述团粒是烧结铁团聚颗粒。在多个实施方案中,所述烧结铁团聚颗粒使用连续进料煅烧炉、分批煅烧炉、竖式炉或任何其他类型的炉来制作。在多个实施方案中,所述第二电极还包含浆料或凝胶。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个是包括所述团粒和更小的金属团粒组合物的混合物的复合金属电极。在多个实施方案中,所述更小的金属颗粒组合物是粉末状金属原料。在多个实施方案中,所述粉末金属原料被所述电解质润湿。在多个实施方案中,所述更小的金属颗粒组合物包括DRI细粉、海绵铁、雾化铁或其任意组合。在多个实施方案中,所述团粒包含DRI铁燧岩。在多个实施方案中,所述团粒在包括所述电池的两用储能电站的第一运行阶段中合成,并在所述两用储能电站的第二运行阶段中装载到所述第一电极和所述第二电极中的至少一个中。在多个实施方案中,所述团粒被填充在床中,使得在彼此接触的两个或多个团粒之间产生大孔;以及每个所述团粒在其各自的外表面上包括微孔。在多个实施方案中,所述团粒被熔合在一起。在多个实施方案中,所述团粒经化学预处理、机械预处理、热预处理、电预处理和/或电化学预处理,以将至少一部分所述团粒熔合填充在床中。在多个实施方案中,所述电池还包括泵,所述泵被配置成使所述液体电解质流经所述填充床中的所述团粒。在多个实施方案中,每个所述团粒在其各自的外表面上包括微孔。在多个实施方案中,所述团粒包括通过将所述团粒浸入蚀刻浴中而产生的孔,然后将其安装到所述第一电极和所述第二电极中至少一个中。在多个实施方案中,所述蚀刻浴是酸浴。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个还包括包含Bi_2O_3或金属硫化物的添加物团粒。在多个实施方案中,所述添加物团粒包括FeS、FeS_2、Na_2S或它们的结合。在多个实施方案中,所述团粒是由压碎的直接还原铁(“DRI”)前体和/或DRI细粉组成的烧结铁团粒。在多个实施方案中,所述团粒经机械预处理、化学预处理、电预处理、电化学预处理和/或热预处理,然后安装到所述第一电极和所述第二电极中至少一个中。在多个实施方案中,所述预处理包括对所述团粒进行预充电。在多个实施方案中,所述团粒首先由至少一部分渗碳体(Fe_3C)组成,然后运行所述电池。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中至少一个还包括被配置为在所述团粒和所述电池的集流体之间形成界面的铁粉层。在多个实施方案中,所述电池还可以包括被配置为监测所述第一电极和所述第二电极中至少一个的充电状态(SOC)和/或健康状态的监测系统。在多个实施方案中,所述监测系统包括连接至控制器的一个或多个传感器。在多个实施方案中,所述一个或多个传感器选自应变仪、穆斯堡尔谱仪、CCD检测器、超声波换能器、离子感测电极、热电偶和气体传感器。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个是包括所述团粒和分散在各个团粒之间的导电材料的混合物的复合金属电极。在多个实施方案中,所述导电材料包括一根或多根导电纤维、一根或多根导线、一个或多个网格和/或一个或多个薄片。在多个实施方案中,所述第一电极是负电极并且包括所述DRI。在多个实施方案中,所述电池还可以包括添加物输送系统,所述添加物输送系统被配置为将一种或多种添加物添加到所述电解质中。在多个实施方案中,所述添加物输送系统输送液体添加物或固体添加物。在多个实施方案中,所述一种或多种添加物包括盐。在多个实施方案中,所述盐是碳酸盐或多硫化盐。在多个实施方案中,所述一种或多种添加

物包括基于硫的添加物。在多个实施方案中,所述一种或多种添加物包括表面活化剂添加物。在多个实施方案中,所述一种或多种添加物被配置为减轻自放电和/或抑制析氢反应(HER)。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个处于压缩力下。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个包括另外的导电材料。在多个实施方案中,所述另外的导电材料围绕所述含铁团粒。在多个实施方案中,所述另外的导电材料是箔、片、筛网或线。

[0015] 多个实施方案可以提供一种用于运行储能电站的方法,包括运行所述储能电站以生产活性材料;以及在所述储能电站中使用所述活性材料进行长时间储能。在多个实施方案中,所述活性材料的生产可使用可再生电能。

[0016] 多个实施方案可以提供大容量储能系统,包括一个或多个电池,其中所述一个或多个电池中的至少一个包括第一电极、电解质和第二电极,其中第一电极和第二电极中的一个或两个包括直接还原铁(“DRI”)。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个包括DRI,是包括直接还原铁(“DRI”)团粒的负电极。在多个实施方案中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个还包括添加物团粒。在多个实施方案中,所述添加物团粒由FeS、FeS_2、Bi_2O_3或金属硫化物组成。在多个实施方案中,所述DRI包括由压碎的直接还原铁(“DRI”)前体和/或DRI细粉组成的烧结铁团粒。在多个实施方案中,所述DRI由直接还原铁(“DRI”)团粒组成,所述直接还原铁(“DRI”)团粒经机械预处理、化学预处理和/或热预处理,然后安装到所述第一电极和所述第二电极中的至少一个。在多个实施方案中,所述DRI包括基于所述团粒的总质量的至少约60重量%的金属铁,所述DRI包括平均尺寸为4mm至20mm的直接还原铁团粒,并且所述直接还原铁团粒占所述第一电极和所述第二电极中至少一个的总质量的至少60%。在多个实施方案中,大容量储能系统是长时间储能(LODES)系统。

[0017] 多个实施方案可以提供一种被配置为保持电荷至少24小时的长时间储能系统,所述系统包括壳体、第一电极、第二电极和电解质,所述第一电极包括:约60%至约90%的铁,和约1%至约40%的组分,所述组分包括一种或多种选自SiO_2、Al_2O_3、MgO、CaO和TiO_2的材料。在多个实施方案中,所述组分可以包括约1.5%至约7.5%的SiO_2。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.3%至约3%的Al_2O_3。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.25%至约2%的MgO。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.75%至约2.5%的CaO。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.25%至约1.5%的TiO_2。在多个实施方案中,所述组分可以包括约1%至约10%的SiO_2。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.2%至约5%的Al_2O_3。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.1%至约10%的MgO。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.9%至约10%的CaO。在多个实施方案中,所述组分可以包括约0.05%至约5%的TiO_2。在多个实施方案中,至少50%的所述铁是Fe^0。在多个实施方案中,至少50%的所述铁是金属铁。在多个实施方案中,所述铁包括Fe^0、Fe^{2+}和Fe^{3+}。在多个实施方案中,所述存储系统具有至少约100MW的额定功率,至少约100小时的额定持续时间,以及至少2,000MWh的能量额定值。在多个实施方案中,所述存储装置是具有约50MW至约500MW的额定功率,约25小时至约500小时的额定持续时间,以及约3,000MWh至约90,000MWh的能量额定值的系统。

附图说明

[0018] 图1是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0019] 图2A是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0020] 图2B是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0021] 图3A是根据本公开的多个实施方案的连续进料煅烧炉实例的示意图,所述连续进料煅烧炉被配置为形成烧结团聚颗粒。

[0022] 图3B是用于形成烧结的多孔金属电极的方法实施方案的方法流程图。

[0023] 图3C是用于形成烧结的多孔金属电极的系统实施方案的框图。

[0024] 图3D是用于形成烧结的多孔金属电极的系统实施方案的框图。

[0025] 图4是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图,所述电化学电芯包括具有球状团粒和金属原料的复合金属电极。

[0026] 图5是示出了使用可再生的过量生产原位合成用于大容量储能系统的活性材料的方法实施方案的方法流程图。

[0027] 图6是图1的电化学电芯的示意图,示出了根据本公开的多个实施方案的大孔和微孔的放大图。

[0028] 图7是根据本公开的多个实施方案的图1的电化学电芯的一个团粒的示意图。

[0029] 图8A是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0030] 图8B是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0031] 图8C是根据本公开的多个实施方案的一系列流体连接的电化学电芯的示意图。

[0032] 图9是根据本公开的多个实施方案的包括活性材料和添加物材料团粒的混合物的电化学电芯的示意图。

[0033] 图10是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0034] 图11是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0035] 图12A-图12F是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0036] 图13A是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0037] 图13B是根据本公开的多个实施方案的电化学电芯的示意图。

[0038] 图14是根据本公开的多个实施方案的过滤装置的示意图。

[0039] 图15-图23示出了多个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以用作大容量储能系统的一部分。

[0040] 图24A-图24D是分别示出DRI电极第一循环放电比容量(mAh/gDRI)、放电与循环次数、库仑效率和后续循环放电比容量(mAh/gDRI)的曲线图。

具体实施方式

[0041] 将参照附图详细描述多个实施方案。在所有附图中尽可能使用相同的附图标记来指代相同或相似的部分。对具体实例和实施的引用是为了说明性的目的,而不是为了限制权利要求的范围。本发明实施方案的以下描述并不旨在将本发明限制于这些实施方案,而是使本领域技术人员能够制造和使用本发明。除非另有说明,否则附图未按比例绘制。

[0042] 如本文所用,除非另有说明,室温为25℃。并且,标准温度和标准压力为25℃和1个大气压。除非另有明确说明,否则所有测试、测试结果、物理性质以及温度相关的、压力相关

的或两者都相关的值,均在标准环境温度和压力下提供。

[0043] 通常,除非另有说明,本文所用的术语“约”和符号“~”意在包含±10%的变化或范围,或者与获得所述值相关的实验误差或仪器误差,优选其中较大者。

[0044] 除非另有说明,否则本文所用的数值范围的列举仅旨在作为单独指代落入该范围内的每个单独的值的简写方法。除非本文中另有说明,否则在一个范围内的每个单独的值都被结合到说明书中,如同其在本文中被一个一个提及一样。

[0045] 除非另有说明,否则本文中所用的术语“%”、“重量%”和“质量%”可互换地使用,并指第一组分的重量占总重量的百分比,例如制剂、混合物、颗粒、团粒、材料、结构或产品。除非另有说明,否则本文中所用的“体积%”和“%体积”以及类似的此类术语是指第一组分的体积占总体积的百分比,例如制剂、混合物、颗粒、团粒、材料、结构或产品。

[0046] 提供以下实例来说明本发明的系统和方法的多个实施方案。这些实例是用于说明的目的,可以是预言性的,并且不应被视为限制性的,并且不在其他方面限制本发明的范围。

[0047] 应注意,不需要提供或阐述本发明实施方案的主题的或与其相关的新颖的和突破性的方法、材料、性能或其他有益特征和性质的基础理论。然而,在本说明书中提供了多个理论来进一步推进该领域的技术。本说明书中提出的理论,除非另有明确说明,决不限制、约束或缩小要求保护的发明所提供的保护范围。利用本发明可能不需要或不用实践这些理论。还应当理解,本发明可能导致新的、并且迄今未知的理论来解释本发明的方法、物品、材料、装置和系统的实施方案的功能特征;并且这些后来发展的理论不会限制本发明所提供的保护范围。

[0048] 本说明书中阐述的系统、设备、技术、方法、应用和运行的多个实施方案可以用于除了本文阐述的那些之外的多个其他应用和其他领域。此外,例如,这些实施方案可以用于:将来可能开发的其他设备或应用;并且,根据本说明书的教导,可以被部分修改的现有设备或应用。此外,本说明书中阐述的多个实施方案和实例可以整体地或部分地以及以不同组合和多个组合彼此一起使用。因此,本说明书的多个实施方案中提供的配置可以彼此一起使用。例如,具有A、A’和B的实施方案的组分以及具有A”、C和D的实施方案的组分可以根据本说明书的教导在多个实施方案中彼此一起使用,例如,A、C、D和A、A″、C和D等。因此,本发明所提供的保护范围不应局限于具体实施方案、实施例或具体附图中的实施方案中阐述的具体实施方案、配置或布置。

[0049] 除非另有说明,本文中所用的术语“比重”(也称为“表观密度”)应被赋予其最广泛的可能含义,并且通常指结构的每单位体积的重量,例如材料的体积形状。这种性质将包括颗粒的内部孔隙率作为其体积的一部分。除其他技术外,还可以使用润湿颗粒表面的低粘度流体来测量。

[0050] 除非另有说明,否则当材料中不存在空隙时,本文中所用的术语“实际密度”(也可以称为真密度)应被赋予其最广泛的可能含义,以及每单位体积材料的一般平均重量。这种测量和性质基本上消除了材料中的任何内部孔隙率,例如,它不包括材料中的任何空隙。

[0051] 因此,可以使用多孔泡沫球(例如,Nerf®球)的集合来说明三种密度性质之间的关系。装满容纳器的球的重量是球的体积密度:

[0052] $$体积密度=\frac{球重量}{装满容纳器的体积}$$

[0053] 单个球的重量与球的球状体积相比就是其表观密度：

[0054] $$表观密度=\frac{一个球重量}{该球的体积}$$

[0055] 构成球骨架的材料的重量,即去除了所有空隙体积的球,与该材料的剩余体积相比将为实际密度：

[0056] $$实际密度=\frac{材料重量}{无空隙材料的体积}$$

[0057] 本发明的实施方案包括用于长时间和超长时间、低成本、储能的仪器、系统和方法。在本文中,除非另有明确说明,应给予“长时间”和“超长时间”以及类似的术语其最广泛的可能含义,包括8小时或更长的能量储存时间,例如8小时的能量储存时间、8小时至20小时的能量储存时间、20小时的能量储存时间、20小时至24小时的能量储存时间、24小时的能量储存时间、24小时至一周的能量储存时间、一周至一年的能量储存时间(例如,从数天至数周至数个月)等,并且可以包括LODES系统。此外,除非另有明确说明,对于术语“长时间”和“超长时间”、包括“电化学电芯”的“储能电芯”以及类似的术语,应给出其最广泛的可能解释;包括可以被配置为在数天、数周或数个季度的时间跨度内存储能量的电化学电芯。

[0058] 通常,在一个实施方案中,长时间储能电芯可以是长时间电化学电芯。通常,在以下情况下这种长时间电化学电芯可以储存由发电系统产生的电力:(i)当用于发电的电源或燃料是可获得的、充足的、便宜的以及这些的组合和变化;(ii)当电网、消费者或其他用户的供电要求或电力需求少于发电系统产生的电量时,向电网、消费者或其他用户提供电力获得的价格低于发电的经济有效点(例如,发电成本超过电力的市场价格),以及这些的组合和变化;以及(iii),(i)和(ii)的组合和变化以及其他原因。然后,在经济或其他需要的时候,可以将储存在长时间电化学电芯中的电能分配给电网、消费者或其他用户。例如,电化学电芯可以被配置为在阳光充足且太阳能发电超过电网需求的夏季月份存储太阳能电池产生的能量,并在阳光不足以满足电网需求的冬季月份释放存储的能量。

[0059] 讨论了与使用直接还原铁(DRI)作为电池(或电芯)的材料、作为电池(或电芯)的部分以及这些的组合和变化相关的多个实施方案。在多个实施方案中,DRI可以通过还原天然铁矿石或加工铁矿石而获得的材料制成,或者可以是通过还原天然铁矿石或加工铁矿石获得的材料,这种还原是在未达到铁的熔化温度的情况下进行的。在多个实施方案中,所述铁矿石可以是铁燧岩或磁铁矿或赤铁矿或针铁矿等。在多个实施方案中,所述DRI可以是团粒的形式,其可以是球状或基本上球状的。在多个实施方案中,所述DRI可以是多孔的、包含开放和/或封闭的内部孔隙率。在多个实施方案中,所述DRI可以包括已经通过热压块或冷压块进一步加工的材料。在多个实施方案中,所述DRI可以通过还原铁矿石团粒以形成更具金属性(还原程度更高、氧化程度更低)的材料来生产,例如金属铁(Fe^0)、方铁矿(FeO)或包含金属铁和残余氧化物相的复合团粒。在多个非限制性实施方案中,所述DRI可以是还原铁矿石铁燧岩、直接还原(“DR”)铁燧岩、还原“高炉(BF)级”团粒、还原“电弧炉(EAF)级”团粒、“冷直接还原铁(CDRI)”团粒、直接还原铁(“DRI”)团粒、热压铁块(HBI)或其任意组合。在钢

铁制造工业中,DRI有时被称为“海绵铁”,这种用法在印度尤为常见。用于本文所述的多个实施方案中的铁材料的实施方案,包括例如DRI材料的实施方案,包括作为电极材料,可以具有如下表1中所述的一种、多种或所有的材料性能。除非另有明确说明,否则在本说明书中使用的包括表1在内的下列术语具有以下含义:“比表面积”是指每单位质量的材料的总表面积,包括多孔结构中的孔的表面积;“含碳量”或“碳(重量%)”指总碳质量占DRI总质量的百分比;“渗碳体含量”或“渗碳体(重量%)”指Fe_3C的质量占DRI总质量的百分比;“总Fe(重量%)”是指总铁质量占DRI总质量的百分比;“金属Fe(重量%)”指处于Fe^0态铁的质量占DRI总质量的百分比;“金属化”是指处于Fe^0态铁的质量占总铁质量的百分比。除非另有说明,否则本文中使用的重量百分比、体积百分比和表观密度应理解为排除任何渗入孔隙度的电解质或孔隙度内的短效添加物。

[0060] 表1

[0061]

材料性质	实施方案范围
比表面积*	0.01 - 25 m^2/g
实际密度**	4.6 - 7.1 g/cc
表观密度***	2.3 - 6.5 g/cc

[0062]

最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$****	10 nm - 50 μm
最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$*****	1 nm - 15 μm
总 Fe（重量%）#	65 - 95 %
金属 Fe（重量%）##	46 - 90 %
金属化（%）###	59 - 96 %
碳（重量%）####	0 - 5 %
Fe^{2+}（重量%）#####	1 - 9 %
Fe^{3+}（重量%）$	0.9 - 25 %
SiO_2（重量%）$$	1 - 15 %
铁酸盐（重量%, XRD）$$$	22 - 97 %
方铁矿（FeO, 重量%, XRD）$$$$	0 - 13 %
针铁矿（FeOOH, 重量%, XRD）$$$$$	0 - 23 %
渗碳体（Fe_3C, 重量%, XRD）+	≪ 80 %

[0063] *比表面积优选通过Brunauer-Emmett-Teller吸附法(“BET”)测定,并且更优选地按照BET在ISO 9277(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如亚甲基蓝(MB)染色、乙二醇单乙醚(EGME)吸附、络离子吸附的电动分析和蛋白质沉积(PR)方法,来提供可以与BET结果相关的结果。

[0064] **实际密度优选由氦(He)测比重术来测定,更优选地按照ISO 12154(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。实际密度在本领域中也可以称为“真密度”或“骨架密度”。

[0065] ***表观密度优选通过浸入水中来测定,更优选地按照ISO 15968(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。孔隙率可以定义为表观密度与实际密度的比值:

[0066] $$孔隙率=\frac{表观密度}{实际密度}$$

[0067] ****$d_{孔,90\%体积}$优选由压汞(Hg)法测定,更优选地按照ISO 15901-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如气体吸附)来提供可以与汞侵入结果相关的结果。$d_{孔,90\%体积}$是90%的总孔体积都大于的孔径。

[0068] *****$d_{孔,50\%表面积}$优选由压汞(Hg)法测定,更优选地按照ISO 15901-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如气体吸附)来提供可以与汞侵入结果相关的结果。$d_{孔,50\%表面积}$50%的自由表面积都大于的孔径。

[0069] #总Fe(重量%)优选由重铬酸盐滴定法测定,更优选地按照ASTM E246-10(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如氯化锡(II)还原后滴定法、氯化钛(III)还原后滴定法、电感耦合等离子体(ICP)光谱法来提供可以与重铬酸盐滴定法相关的结果。

[0070] ##金属Fe(重量%)优选由氯化铁(III)滴定法测定,更优选地按照ISO 16878(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如溴-甲醇滴定法)来提供与氯化铁(III)滴定法相关的结果。

[0071] ###金属化率(%)优选由金属Fe与总Fe的比率确定,每个均优选由前述方法测定。

[0072] ####碳(重量%)优选通过在感应炉中燃烧后的红外吸收法来测定,更优选地按照ISO 9556(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如多种燃烧和惰性气体熔融技术(如ASTM E1019-18中所述)来提供可以与感应炉中燃烧后的红外吸收法相关的结果。

[0073] #####Fe^{2+}(重量%)优选由滴定法测定,更优选地按照ASTM D3872-05(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如穆斯堡尔光谱、X射线吸收光谱等,来提供可以与滴定法相关的结果。

[0074] $$Fe^{3+}$(重量%)优选由总Fe(重量%)、金属Fe(重量%)、Fe^{2+}(重量%)和Fe^{3+}(重量%)之间的质量平衡关系确定。具体地,根据质量守恒,总Fe(重量%)=金属Fe(重量%)+Fe^{2+}(重量%)+Fe^{3+}(重量%)的等式必须成立,因此Fe^{3+}(重量%)可以通过Fe^{3+}(重量%)=总铁(重量%)-金属Fe(重量%)-Fe^{2+}(重量%)来计算。

[0075] $$$SiO_2$(重量%)优选由重量法测定,更优选地按照ISO 2598-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如还原硅酸钼分光光度法、X射线衍射(XRD)来提供可以与重量法相关的结果。在某些方法中,不直接测定SiO_2重量%,而是测量Si浓度(包括中性物质和离子物质),并假定SiO_2的化学计量来计算SiO_2重量%;即,假定Si:O的摩尔比为1:2。

[0076] $$$铁氧体(重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0077] $$$$方铁矿(FeO,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0078] $$$$$针铁矿(FeOOH,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0079] +渗碳体(Fe_3C,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0080] 此外,用于本文所述的多个实施方案中的铁材料的实施方案,包括例如DRI材料的实施方案,包括作为电极材料,可以具有一种或多种以下性质、特征或特性(注意,来自一行或一列的值可能与不同行或列的值一起出现)如表1A所示。

[0081] 表1A

[0082]

总Fe(重量%)!	>60%	>70%	>80%	~83-94%
SiO_2(重量%)!!	<12%	<7.5%	1-10%	1.5-7.5%
Al_2O_3(重量%)!!!	<10%	<5%	0.2-5%	0.3-3%
MgO(重量%)!!!!	<10%	<5%	0.1-10%	0.25-2%
CaO(重量%)!!!!!	<10%	<5%	0.9-10%	0.75-2.5%
TiO_2(重量%)&	<10%	<2.5%	0.05-5%	0.25-1.5%
尺寸(最大横截面距离,例如球的直径)	<200 mm	~50 至 ~150 mm	~2 至 ~30 mm	~4 至 ~20 mm
实际密度(g/cm^3)&&	~5	~5.8 至 ~6.2	~4.0 至 ~6.5	<7.8
表观密度(g/cm^3)&&&	<7.8	>5	>4	3.4~3.6

[0083]

体积密度(kg/m^3)&&&&	<7	>1.5	~2.4 至 ~3.4	~1.5 至 ~2.0
孔隙率(%)&&&&&	>15%	>50%	~20% 至 ~90%	~50% 至 ~70%

[0084] !总Fe(重量%)优选由重铬酸盐滴定法测定,更优选地按照ASTM E246-10(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如氯化锡(II)还原后滴定法、氯化钛(III)还原后滴定法、电感耦合等离子体(ICP)光谱法来提供可以与重铬酸盐滴定法相关的结果。

[0085] !!SiO_2(重量%)优选由重量法测定,更优选地按照ISO 2598-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如还原硅酸钼分光光度法、X射线衍射(XRD)来提供可以与重量法相关的结果。在某些方法中,不直接测定SiO_2重量%,而是测量Si浓度(包括中性物质和离子物质),并假定SiO_2的化学计量来计算SiO_2重量%;即,

假定Si:O的摩尔比为1:2。

[0086] !!!Al_2O_3(重量%)优选由火焰原子吸收光谱法测定,更优选地按照ISO 4688-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如X射线衍射(XRD)来提供可以与火焰原子吸收光谱法相关的结果。在某些方法中,不直接测定Al_2O_3重量%,而是测量Al浓度(包括中性物质和离子物质),并假定Al_2O_3的化学计量来计算Al_2O_3重量%;即,假定Al:O的摩尔比为2:3。

[0087] !!!!MgO(重量%)优选由火焰原子吸收光谱法测定,更优选地按照ISO 10204(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如X射线衍射(XRD)来提供可以与火焰原子吸收光谱法相关的结果。在某些方法中,不直接测定MgO重量%,而是测量Mg浓度(包括中性物质和离子物质),并假定MgO的化学计量来计算MgO重量%;即,假定Mg:O的摩尔比为1:1。

[0088] !!!!!CaO(重量%)优选由火焰原子吸收光谱法测定,更优选地按照ISO 10203(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如X射线衍射(XRD)来提供可以与火焰原子吸收光谱法相关的结果。在某些方法中,不直接测定CaO重量%,而是测量Ca浓度(包括中性物质和离子物质),并假定CaO的化学计量来计算CaO重量%;即,假定Ca:O的摩尔比为1:1。

[0089] &TiO_2(重量%)优选由二安替比林甲烷分光光度法测定,更优选地按照ISO 4691(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如X射线衍射(XRD)来提供可以与二安替比林甲烷分光光度法相关的结果。在某些方法中,不直接测定TiO_2重量%,而是测量Ti浓度(包括中性物质和离子物质),并假定TiO_2的化学计量来计算TiO_2重量%;即,假定Ti:O的摩尔比为1:2。

[0090] &&实际密度优选由氦(He)测比重术来测定,更优选地按照ISO 12154(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。实际密度在本领域中也可以称为“真密度”或“骨架密度”。

[0091] &&&表观密度优选通过浸入水中来测定,更优选地按照ISO 15968中所述的(其全部公开内容通过引用纳入本文);可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。

[0092] &&&&体积密度(kg/m^3)优选通过测量引入已知体积的容纳器中直至其表面水平的测试部分的质量来确定,更优选地按照ISO 3852的方法2(其全部内容通过引用纳入本文)所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与质量法相关的结果。

[0093] &&&&&孔隙率优选由表观密度与实际密度的比值来确定:

[0094] $$孔隙率 = \frac{表观密度}{实际密度}$$

[0095] 除了表1A中的性质或代替表1A中的性质,表1中列出的性质也可以在实施方案中存在。这些性质的更大或更小的值也可以在多个实施方案中存在。

[0096] 在实施方案中,团粒的比表面积可为约0.05m^2/g至约35m^2/g、约0.1m^2/g至约5m^2/g、约0.5m^2/g至约10m^2/g、约0.2m^2/g至约5m^2/g、约1m^2/g至约5m^2/g、约1m^2/g至约20m^2/g、大于约1m^2/g、大于约2m^2/g、小于约5m^2/g、小于约15m^2/g、小于约20m^2/g,以及这些比表面积的组合和变化,以及更大或更小的值。

[0097] 通常,铁矿石团粒是通过将铁矿石压碎、研磨或碾磨成细粉状来生产的,然后通过去除由研磨操作释放的杂质相(称为“脉石”)进行浓缩。通常,由于矿石被研磨成更细(更小)的粒径,因此提高了所得到的精矿的纯度。然后通过制粒工艺或制球工艺(例如使用鼓式制粒机或圆盘制粒机)将精矿制成团粒。通常,需要更高的能量输入来生产更高纯度的矿石团粒。铁矿石团粒通常以两种主要类别进行销售或出售:高炉(BF)级团粒和直接还原(DR级)(有时也称为电弧炉(EAF)级),主要区别为相对于DR级团粒,BF级团粒中的SiO_2和其他杂质相的含量更高。DR级团粒或原料的典型关键参数是:总Fe含量(质量百分比)的范围为63重量%-69重量%(例如67重量%)并且SiO_2含量(质量百分比)小于3重量%(例如1重量%)。BF级团粒或原料的典型关键参数是:总Fe含量(质量百分比)的范围为60重量%-67重量%(例如63重量%)和SiO_2含量(质量百分比)的范围为2重量%-8重量%(例如4重量%)。

[0098] 在某些实施方案中,可以通过还原“高炉”团粒来生产DRI,在这种情况下,所得的DRI可以具有如下表2中所述的材料性质。由于生产团粒所需的输入能量更少,这转化为更低的成品材料成本,因此使用还原BF级DRI可能是有利的。

[0099] 表2

[0100]

材料性质	实施方案范围
比表面积*	0.21 - 25 m^2/g
实际密度**	5.5 - 6.7 g/cc
表观密度***	3.1 - 4.8 g/cc
最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$****	50 nm - 50 μm
最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$*****	1 nm - 10 μm
总 Fe (重量%) #	81.8 - 89.2 %
金属 Fe (重量%) ##	68.7 - 83.2 %
金属化 (%) ###	84 - 95 %
碳 (重量%) ####	0.03 - 0.35%
Fe^{2+} (重量%) #####	2 - 8.7 %
Fe^{3+} (重量%) $	0.9 - 5.2 %
SiO_2 (重量%) $$	3 - 7 %

[0101]

铁酸盐 (重量%, XRD) $$$	80 - 96 %
方铁矿 (FeO, 重量%, XRD) $$$$	2 - 13 %
针铁矿 (FeOOH, 重量%, XRD) $$$$$	0 - 11 %
渗碳体 (Fe_3C, 重量%, XRD) +	0 - 80 %

[0102] *比表面积优选通过Brunauer-Emmett-Teller吸附法(“BET”)测定,更优选地按照BET在ISO 9277(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如亚甲基蓝(MB)染色、乙二醇单乙醚(EGME)吸附、络离子吸附的电动分析和蛋白质沉积(PR)方法,来提供可以与BET结果相关的结果。

[0103] **实际密度优选由氦(He)测比重术来测定,更优选地按照ISO 12154(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。实际密度在本领域中也可以称为“真密度”或“骨架密度”。

[0104] ***表观密度优选通过浸入水中来测定,并且更优选地按照ISO 15968(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。孔隙率可以定义为表观密度与实际密度的比值:

[0105] $$孔隙率=\frac{表观密度}{实际密度}$$

[0106] ****$d_{孔,90\%体积}$优选由压汞(Hg)法测定,更优选地按照ISO 15901-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如气体吸附)来提供可以与汞侵入结果相关的结果。$d_{孔,90\%体积}$是90%的总孔体积都大于的孔径。

[0107] *****$d_{孔,50\%表面积}$优选由压汞(Hg)法测定,更优选地按照ISO 15901-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如气体吸附)来提供可以与汞侵入结果相关的结果。$d_{孔,50\%表面积}$50%的自由表面积都大于的孔径。

[0108] #总Fe(重量%)优选由重铬酸盐滴定法测定,更优选地按照ASTM E246-10(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如氯化锡(II)还原后滴定法、氯化钛(III)还原后滴定法、电感耦合等离子体(ICP)光谱法来提供可以与重铬酸盐滴定法相关的结果。

[0109] ##金属Fe(重量%)优选由氯化铁(III)滴定法测定,更优选地按照ISO 16878(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如溴-甲醇滴定法)来提供与氯化铁(III)滴定法相关的结果。

[0110] ###金属化率(%)优选由金属Fe与总Fe的比率确定,每个均优选由前述方法测定。

[0111] ####碳(重量%)优选通过在感应炉中燃烧后的红外吸收法来测定,更优选地按照ISO 9556(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如多种燃烧和惰性气体熔融技术(如ASTM E1019-18中所述)来提供可以与感应炉中燃烧后的红外吸收法相关的结果。

[0112] #####Fe^{2+}(重量%)优选由滴定法测定,更优选地按照ASTM D3872-05(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如穆斯堡尔光谱、X射线吸收光谱等,来提供可以与滴定法相关的结果。

[0113] Fe^{3+}(重量%)优选由总Fe(重量%)、金属Fe(重量%)、Fe^{2+}(重量%)和Fe^{3+}(重量%)之间的质量平衡关系确定。具体地,根据质量守恒,总Fe(重量%)=金属Fe(重量%)+Fe^{2+}(重量%)+Fe^{3+}(重量%)的等式必须成立,因此Fe^{3+}(重量%)可以通过Fe^{3+}(重量%)=总铁(重量%)-金属Fe(重量%)-Fe^{2+}(重量%)来计算。

[0114] $$$SiO_2$(重量%)优选由重量法测定,更优选地按照ISO 2598-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如还原硅酸钼分光光度法、X射

线衍射(XRD)来提供可以与重量法相关的结果。在某些方法中,不直接测定SiO_2重量%,而是测量Si浓度(包括中性物质和离子物质),并假定SiO_2的化学计量来计算SiO_2重量%;即,假定Si:O的摩尔比为1:2。

[0115] $$$铁氧体(重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0116] $$$$方铁矿(FeO,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0117] $$$$$针铁矿(FeOOH,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0118] +渗碳体(Fe_3C,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0119] 除了表1和/或表1A中的性质或代替表1和/或表1A中的性质,表2中列出的性质也可以在实施方案中存在。这些性质的更大或更小的值也可以在多个实施方案中存在。

[0120] 在某些实施方案中,可以通过还原DR级团粒来生产DRI,在这种情况下,所得的DRI可以具有如下表3中所述的材料性质。由于团粒中较高的Fe含量增加电池的能量密度,因此使用还原DR级DRI可能是有利的。

[0121] 表3

[0122]

材料性质	实施方案范围
比表面积*	0.1 - 0.7 m^2/g (原样的) 或者 0.19 – 25 m^2/g (进行预充电形成步骤后)
实际密度**	4.6 - 7.1 g/cc
表观密度***	2.3 - 5.7 g/cc
最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$****	50 nm - 50 μm
最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$*****	1 nm - 10 μm
总 Fe (重量%) #	80 - 94 %
金属 Fe (重量%) ##	64 - 94 %
金属化 (%) ###	80 - 100 %
碳 (重量%) ####	0 - 5 %
Fe^{2+} (重量%) #####	0 - 8 %
Fe^{3+} (重量%) $	0 - 10 %
SiO_2 (重量%) $$	1 - 4 %
铁酸盐 (重量%, XRD) $$$	22 - 80 %
方铁矿 (FeO, 重量%, XRD) $$$$	0 - 13 %
针铁矿 (FeOOH, 重量%, XRD) $$$$$	0 - 23 %
渗碳体 (Fe_3C, 重量%, XRD) +	≪ 80 %

[0123] *比表面积优选通过Brunauer-Emmett-Teller吸附法("BET")测定,更优选地按照BET在ISO 9277(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如亚甲基蓝(MB)染色、乙二醇单乙醚(EGME)吸附、络离子吸附的电动分析和蛋白质沉积

(PR)方法,来提供可以与BET结果相关的结果。

[0124] **实际密度优选由氦(He)测比重术来测定,更优选地按照ISO 12154(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。实际密度在本领域中也可以称为“真密度”或“骨架密度”。

[0125] ***表观密度优选通过浸入水中来测定,更优选地按照ISO 15968(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;可以采用其他测试来提供可以与He测比重术结果相关的结果。孔隙率可以定义为表观密度与实际密度的比值:

[0126] $$孔隙率=\frac{表观密度}{实际密度}$$

[0127] ****$d_{孔,90\%体积}$优选由压汞(Hg)法测定,更优选地按照ISO 15901-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如气体吸附)来提供可以与汞侵入结果相关的结果。$d_{孔,90\%体积}$是90%的总孔体积都大于的孔径。

[0128] *****$d_{孔,50\%表面积}$优选由压汞(Hg)法测定,更优选地按照ISO 15901-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如气体吸附)来提供可以与汞侵入结果相关的结果。$d_{孔,50\%表面积}$50%的自由表面积都大于的孔径。

[0129] #总Fe(重量%)优选由重铬酸盐滴定法测定,更优选地按照ASTM E246-10(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如氯化锡(II)还原后滴定法、氯化钛(III)还原后滴定法、电感耦合等离子体(ICP)光谱法来提供可以与重铬酸盐滴定法相关的结果。

[0130] ##金属Fe(重量%)优选由氯化铁(III)滴定法测定,更优选地按照ISO 16878(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试(例如溴-甲醇滴定法)来提供与氯化铁(III)滴定法相关的结果。

[0131] ###金属化率(%)优选由金属Fe与总Fe的比率确定,每个均优选由前述方法测定。

[0132] ####碳(重量%)优选通过在感应炉中燃烧后的红外吸收法来测定,更优选地按照ISO 9556(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如多种燃烧和惰性气体熔融技术(如ASTM E1019-18中所述)来提供可以与感应炉中燃烧后的红外吸收法相关的结果。

[0133] #####Fe^{2+}(重量%)优选由滴定法测定,更优选地按照ASTM D3872-05(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如穆斯堡尔光谱、X射线吸收光谱等,来提供可以与滴定法相关的结果。

[0134] $$Fe^{3+}$(重量%)优选由总Fe(重量%)、金属Fe(重量%)、Fe 2+(重量%)和Fe^{3+}(重量%)之间的质量平衡关系确定。具体地,根据质量守恒,总Fe(重量%)=金属Fe(重量%)+Fe^{2+}(重量%)+Fe^{3+}(重量%)的等式必须成立,因此Fe^{3+}(重量%)可以通过Fe^{3+}(重量%)=总铁(重量%)-金属Fe(重量%)-Fe^{2+}(重量%)来计算。

[0135] $$$SiO_2$(重量%)优选由重量法测定,更优选地按照ISO 2598-1(其全部公开内容通过引用纳入本文)中所述的;应理解可以采用其他测试,例如还原硅酸钼分光光度法、X射线衍射(XRD)来提供可以与重量法相关的结果。在某些方法中,不直接测定SiO_2重量%,而是测量Si浓度(包括中性物质和离子物质),并假定SiO_2的化学计量来计算SiO_2重量%;即,假定Si:O的摩尔比为1:2。

[0136] $$$铁氧体(重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0137] $$$$方铁矿(FeO,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0138] $$$$$针铁矿(FeOOH,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0139] +渗碳体(Fe_3C,重量%,XRD)优选由X射线衍射(XRD)测定。

[0140] 除了表1、表1A和/或表2中的性质或代替表1、表1A和/或表2中的性质,表3中列出的性质也可以在实施方案中存在。这些性质的更大或更小的值也可以在多个实施方案中存在。

[0141] 在多个实施方案中,导电团粒床包括(例如,用于提供、为组分、构成等)在储能系统中的电极。在所述电极的实施方案中,团粒包括含铁材料、还原铁材料、非氧化态铁、高氧化态铁、价态为0至3+的铁以及这些材料的组合和变化。在所述电极的实施方案中,团粒包含具有表1、表1A、表2和表3中列出的一个或多个特征的铁。在实施方案中,团粒具有孔隙率,例如开放的孔结构,其可以具有例如范围从数纳米到数微米的孔径。例如,实施方案可具有以下孔径:约5nm(纳米)至约100μm(微米)、约50nm至约10μm、约100nm至约1μm、大于100nm、大于500nm、小于1μm、小于10μm、小于100μm,以及这些孔径的组合和变化,以及更大或更小的孔。在一些实施方案中,团粒包括直接还原铁(DRI)的团粒。储能系统中,尤其是长时间储能系统中这些电极的实施方案可以具有这些前述特征中的一个或多个。

[0142] 团粒的填充在个体团粒之间产生大孔,例如开口、空间、通道或空隙。大孔有助于离子转运通过电极,在一些实施方案中,电极具有最小尺寸,但与尺寸为数厘米的一些其他类型的电池电极相比仍然非常厚。团粒内部的微孔使团粒的高表面积活性材料与电解质接触,以实现活性材料的高利用率。这种电极结构特别适合于提高用于静态长时间储能的极厚电极的倍率性能,其中可能需要厚电极以实现极高的面积容量。

[0143] 这些实施方案的团粒,尤其是用于长时间储能系统的电极的实施方案中的团粒可以是任意体积形状,例如球状、圆盘状、饼状、珠状、小块状、小球状、环状、晶体状、盘状、板状、圆锥状、截头圆锥状、方块状、矩形块状、桁架状、角状、通道状、中空密封腔、中空球体状、块状、片状、薄膜状、粒状、束状、棒状、角状、平板状、柱状、纤维状、短纤维状、管状、杯状、管道状和组合以及多个这些形状和其他更复杂的形状。电极中的团粒可以是相同形状或不同形状。在长时间储能系统中,作为多个电极之一的电极中的团粒可以与该存储系统中其他电极中的团粒相同或不同。

[0144] 除非另有明确规定,否则团粒的尺寸是指团粒的最大横截面距离,例如球的直径。团粒可以是相同尺寸或不同尺寸。公认是:团粒的形状、尺寸和两者,通常比容纳团粒的容纳器或壳体的形状和尺寸数量级小,决定了电极中大孔的性质和尺寸。团粒可具有约0.1mm至约10cm、约5mm至约100mm、10mm至约50mm、约20mm、约25mm、约30mm、大于0.1mm、大于1mm、大于5mm、大于10mm和大于25mm,以及这些尺寸的组合和变化。

[0145] 在实施方案中,配置在电极中的团粒可以提供具有以下体积密度的电极:约3g/cm^3至约6.5g/cm^3、约0.1g/cm^3至约5.5g/cm^3、约2.3g/cm^3至约3.5g/cm^3、3.2g/cm^3至约4.9g/cm^3、大于约0.5g/cm^3、大于约1g/cm^3、大于约2g/cm^3、大于约3g/cm^3,以及这些值的多种组合以及更大或更小的值。

[0146] 在某些实施方案中,可以将还原DR级团粒和还原BF级团粒的混合物一起使用。在某些其他实施方案中,还原材料(DRI)和原矿材料(DR级或BF级)可以组合使用。

[0147] 在多个实施方案中,可以通过使用“人造矿石”(例如废料或副产物形式的氧化铁)来生产DRI。作为一个非限制性实例,轧钢皮是在热轧钢的表面上形成的混合氧化铁,在多个实施方案中,所述轧钢皮被收集并研磨以形成氧化铁粉末,然后所述粉末被聚结以形成团粒,并随后被还原形成DRI。其他废料流也可以类似地用来形成DRI。作为另一个非限制性实例,酸浸液是一种可以富含溶解的Fe离子的酸性溶液。在多个实施方案中,可以用碱(例如苛性钾或氢氧化钠)中和含Fe的酸浸液,以沉淀出氧化铁粉末,然后所述粉末被聚结以形成团粒,并随后被还原形成DRI。

[0148] 在多个实施方案中,前体氧化铁先被还原,然后形成团粒或其他团聚物。在某些非限制性实施方案中,来自天然矿石或人造矿石的氧化铁粉末通过在还原气体环境中,例如在氢气气氛(1%H_2至100%H_2)的线性底式炉中,于900℃进行热处理,被还原为金属铁粉末。在使用氢气作为还原气体的实施方案中,DRI的渗碳体(Fe_3C)含量可以低至0重量%。

[0149] 在多个实施方案中,通过使用旋转煅烧炉从氧化铁粉末在单个过程中形成DRI团粒或DRI团聚物。炉子的旋转运动促进了粉末的聚结成团粒或团聚物,而高温还原气体环境则同时还原了氧化铁。在多个其他实施方案中,可以使用多级旋转煅烧炉,其中团聚步骤和还原步骤可以被独立地调整和优化。

[0150] 在多个实施方案中,DRI具有非球状的形状。在某些实施方案中,DRI可以具有基本为直线或砖状的形状。在某些实施方案中,DRI可以具有基本为圆柱状或棒状或圆盘状的形状。在某些实施方案中,DRI可以具有基本为平面状或片状的形状。在某些实施方案中,氧化铁粉末通过模压制成型为圆柱状或适于模压的任何其他形状。在某些实施方案中,氧化铁粉末通过压延辊辊压干燥形成片状形式。在某些实施方案中,氧化铁粉末与粘合剂(例如粘土或聚合物)混合,并通过挤压干燥加工成棒状。在某些实施方案中,氧化铁粉末与粘合剂(例如粘土或聚合物)混合,并通过压延辊辊压干燥加工成片状形式。粘合剂可以由粘土(例如膨润土)或聚合物(例如玉米淀粉、聚丙烯酰胺或聚丙烯酸酯)组成。粘合剂可以包括膨润土、碳酸钠、氯化钙、氢氧化钙、硅酸钠、羧甲基纤维素(CMC)、Alcotac、佩利多(Peridur)、玉米淀粉、Funa、小麦粉、木质素硫酸钠、糖蜜或聚丙烯酸酯等。粘合剂可以由一种或多种粘土和一种或多种聚合物的结合物组成。在某些实施方案中,氧化铁粉末被分散到液体中以形成浆料,然后所述浆料被用于湿法形成为多种形状。在某些实施方案中,氧化铁浆料被粉浆浇注到接近任意形状的模具中。在某些实施方案中,通过刮刀涂布或其他类似的涂覆工艺将氧化铁浆料涂覆到片材上。

[0151] 在多个实施方案中,导电微孔团粒床包括储能系统中的电极。在一些实施方案中,所述团粒包括直接还原铁(DRI)的团粒。团粒的填充会在个体团粒之间形成大孔。大孔有助于离子转运通过电极,在一些实施方案中,电极具有最小尺寸,但与尺寸为数厘米的一些其他类型的电池电极相比仍然非常厚。与团粒内的微孔相比,大孔可形成低曲率的孔空间。团粒内部的微孔使团粒的高表面积活性材料与电解质接触,以实现活性材料的高利用率。这种电极结构特别适合于提高用于静态长时间储能的极厚电极的倍率性能,其中可能需要厚电极以实现极高的面积容量。

[0152] 在多个实施方案中,在DRI的生产过程中加入了短效造孔剂以增加所得DRI的孔隙率。在一个实施方案中,通过在制粒过程中加入牺牲造孔剂诸如冰(固体H_2O)来改变DRI团粒的孔隙率,所述牺牲造孔剂随后在热处理下熔化或升华。在某些其他实施方案中,短效造

孔剂包含萘,其随后升华以留下孔隙。在其他实施方案中,包含NH_4CO_3(碳酸铵)的短效造孔剂可以是短效造孔剂,并且可以在DRI生产中的多个点作为固体引入,并在加热下分解并以气态物质或液态物质($NH_3+CO_2+H_2O$)完全去除。在多个其他实施方案中,短效添加物可以在电芯中起到附加作用(例如,作为电解质成分)。在某些实施方案中,短效添加物可以是碱性盐,例如KOH、NaOH或LiOH。在某些实施方案中,短效添加物可以是在干燥条件环境下呈固体形式的可溶性电解质添加物,例如硫酸铅、醋酸铅、硫酸锑、醋酸锑、氧化钼钠、氧化钼钾、硫脲、锡酸钠、硫代硫酸铵。在多个其他实施方案中,短效添加物可以是用于聚结铁矿石粉末以形成团粒或其他形状的粘合剂,例如海藻酸钠或羧甲基纤维素粘合剂。

[0153] 在多个实施方案中,可以使用牺牲造孔剂、可转化造孔剂、短效造孔剂、可去除造孔剂或技术。在这些实施方案中,仍存在造孔剂的中间材料可具有范围为20重量%至90重量%的总Fe重量%。造孔剂可以在用作电极之前部分除去、在用作电极之前全部除去、或在用作电极过程中除去,以及这些方式的组合和变化。在一个实施方案中,中间体可具有总计25重量%至50重量%的Fe,并且在除去造孔剂后,提供具有总计60重量%至90重量%的Fe的电极。

[0154] 在某些实施方案中,用于形成DRI的还原气体是氢气(H_2)。在某些实施方案中,用作还原气体的氢气是工业过程、化学过程或制造过程的副产物。在某些实施方案中,氢气通过电解来自可再生发电源(例如风能或太阳能)的水来产生。在某些实施方案中,电解槽被耦合至储能系统。在某些实施方案中,电解槽是质子交换膜(PEM)电解槽。在某些实施方案中,电解槽是碱性电解槽。在某些实施方案中,氢气是氯碱工艺或氯碱设备的副产物。在使用氢气作为还原气体的实施方案中,DRI的渗碳体(Fe_3C)含量可以低至0重量%。

[0155] 在某些实施方案中,天然气(甲烷,CH_4)被用作生产DRI的还原剂。在一些实施方案中,所使用的天然气从天然存在的地下矿藏或农业中获得。在某些实施方案中,用作还原气体的甲烷是工业过程、化学过程或制造过程的副产物。在某些实施方案中,将甲烷进行蒸汽重整(通过与水(H_2O)的反应)以通过反应$CH_4+H_2O\rightarrow CO+3H_2$产生一氧化碳(CO)和氢气($H_2$)的混合物。在某些实施方案中,所述重整反应通过与发生铁还原的反应器分开的辅助重整器进行。在某些实施方案中,重整在还原反应器中原位发生。在某些实施方案中,重整发生在辅助重整器和还原反应器中。在某些实施方案中,煤被用作生产DRI的还原剂。在某些实施方案中,焦炭被用作生产DRI的还原剂。在使用含碳还原气体的实施方案中,DRI的渗碳体(Fe_3C)含量可以更高,高达80重量%。

[0156] 在某些实施方案中,使用多种还原气体生产的DRI的混合物可用于实现组成和性质的有益结合。在一个非限制性实施方案中,将由天然气中还原的BF级团粒产生的DRI和由氢气中还原的DR级团粒产生的DRI的混合物(质量比为50/50)用作电池的负电极。质量比、原料类型(DR、BF、其他人工矿石等)和还原介质(氢气、天然气、煤等)的其他结合可以在其他实施方案中进行结合。

[0157] 在多个实施方案中,可以将DRI团粒压碎,并且压碎的团粒可以包括床(添加或不添加粉末)。

[0158] 在多个实施方案中,有益于电化学循环的添加物,例如析氢反应(HER)抑制剂,可以以固体形式(例如作为粉末或作为固体团粒)加入到床中。

[0159] 在一些实施方案中,金属电极可具有低初始比表面积(例如,小于约5m^2/g,优选小

于约1m^2/g)。这样的电极在低速率、长时间的储能系统中倾向于具有低自放电速率。低比表面积金属电极的一个实例是DRI团粒床。在多个典型的现代电化学电芯(例如锂离子电池或镍金属氢化物电池)中,需要高比表面积以促进高倍率性能(即高功率)。在长时间系统中,倍率性能要求显著降低,因此低比表面积的电极可以满足目标倍率性能要求,同时将自放电速率降至最低。

[0160] 在一些实施方案中,将DRI团粒通过机械方法、化学方法、电方法、电化学方法和/或热方法处理,然后将所述DRI团粒用于电化学电芯。这种预处理可以实现优越的化学性质和物理性质,并且例如可以在放电反应过程中增加可用容量。购买的(有时也称为"原样的")DRI的物理性质和化学性质可能不适合用作电化学电芯的负电极。改进的化学性质和物理性质可以包括引入更高含量的所需杂质(例如HER抑制剂)、获得更低含量的不需要的杂质(例如HER催化剂)、获得更高的比表面积、获得更高的总孔隙率、实现与初始DRI不同的孔径分布(例如,多峰孔径分布以降低传质阻力)、实现所需的粒径分布(例如,将团粒填充至所需密度的多峰粒径分布)以及改变或选择所需长宽比的团粒(以达到所需的床填充密度)。机械处理可以包括翻滚、碾磨、压碎、磨碎和粉末化。化学处理可以包括酸蚀刻。化学处理可以包括将团粒床浸泡在碱性溶液中以在团粒之间产生颈缩、使团粒内的微孔变粗、或者溶解杂质或第二相以增加孔体积百分比或改变孔径分布。热处理可包括在惰性、还原、氧化和/或渗碳气氛中在升高的温度下处理DRI。在多个实施方案中,预处理形成电极的材料(例如DRI团粒等)的机械方法、化学方法、电方法、电化学方法和/或热方法可以将形成电极的材料融合到床(例如DRI团粒熔合在一起的床)中。

[0161] 在本文所述的实施方案中,铁材料可以被处理、化学改性、机械改性或以其他方式配置,以改变其一个或多个特征。这些方法在本文中通常被描述为在DRI材料上进行。应当理解,这些方法可用于其他含铁材料,例如还原铁材料、非氧化态铁、高氧化态铁、价态为0至3+的铁以及这些铁材料的结合和变化。以这种方式,提供了用于长时间蓄电电芯的电极配置的含铁团粒,该含铁团粒具有预定的特征,例如,本说明书中所述的特征。

[0162] 在某些实施方案中,对DRI进行机械操作以研磨、摩光或抛光表面,和/或去除细屑。在一个实施方案中,将DRI团粒在滚筒筛中滚动以摩光表面并从表面去除细粉/粉尘。该操作可以具有如下的有益效果:降低DRI团粒的反应性,使其运输更容易和更安全,而无需借助压块或其他压实操作。在另一个实施方案中,使DRI块或DRI片通过旋转刷下方以从表面除去细粉,具有类似的有益效果。

[0163] 在一个实施方案中,通过浸泡在酸浴(例如,浓HCl)中对DRI进行预处理来增加孔隙率,所述酸浴蚀刻铁并产生更大的孔,从而增加总孔隙率。可以优化蚀刻时间以增加DRI团粒的总容量,而不会使DRI在酸蚀刻溶液中损失太多的活性材料。

[0164] 在另一个实施方案中,将所需的杂质或添加物整合到DRI中。当这些杂质为固体时,可以通过球磨(例如,使用行星式球磨机或类似设备)与DRI团粒一起整合到粉末添加物中,所述团粒充当其自身的研磨介质。粉末添加物以这种方式被机械地引入DRI团粒的孔隙或表面。DRI也可以涂覆有有益的添加物,例如,通过在含有添加物的浆料中滚动或浸蘸。这些所需的杂质可以包括硫化碱。硫化碱已被证明可以极大地提高Fe阳极中活性物质的利用率。就正如可以将可溶性硫化碱加入电解质中一样,不溶性硫化碱可以加入DRI中,例如通过上述方法。

[0165] 在多个实施方案中,如通过例如Brunauer-Emmett-Teller气体吸附法的技术所测量的,DRI的比表面积增加了3倍或更多,优选地增加了5倍或更多。在一些实施方案中,通过使用DRI作为电化学电芯中的电极,并通过施加的电流将其电化学还原来实现表面积的增加。

[0166] 在一些实施方案中,包含渗碳体或碳化铁的材料(例如含有渗碳体或碳化铁的DRI团粒)的表面积通过使用所述材料作为电化学电芯的阳极并对其放电来增加。在某些实施方案中,比电流密度可以是0.1mA/g至25mA/g。这种高表面积氧化铁还可以用于除了电化学电芯之外的多种应用。

[0167] 在多个实施方案中,为了增加电导率,可以将团粒与更导电但可能更昂贵的粉末混合,以产生更高电导率的复合床。所述粉末可通过填充团粒之间的空隙来增加电芯的面积容量。这可以以系统地改变和优化的方式降低电解质体积与DRI团粒的比率。在一个实施方案中,所述粉末用于集流部位以增加接触表面积,降低集流体与球状团粒的小接触面积之间的界面电阻率,如先前部分中更详细地描述的。这确保了改变和控制团粒的有效电流密度的能力。复合床中粒径的变化可以产生可控的成本和电导率。在另一个实例中,使用另外的粉末、线、网、纱或毛织物导电材料使得能够通过增加总电导率在复合床中使用低电导率团粒,例如未充分金属化的(在行业中有时称为“remet”)的DR铁燧岩团粒或直接还原团粒。在一个实施方案中,该导电部分可以包括DRI细粉或来自DRI工艺的其他废料。

[0168] 电芯中电解质与铁材料(例如DRI材料)的比率可为约0.5$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$至约5$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$、约0.6$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$至约3$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$、约0.6$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$、约0.7$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$、约0.8$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$、约1$mL_{电解质}$:1$g_{铁材料}$以及它们的组合和变化以及更大和更小的比率。

[0169] 在一个实施方案中,多孔烧结铁电极可以由DRI形成,可以例如通过压碎或研磨减小DRI粒径或将DRI制成粉末。DRI细粉或其他废料也可以用于形成烧结铁电极。烧结电极可以在加热和/或压力下用粘合剂形成,然后可以将粘合剂烧尽并且在高温下烧结生坯。也可以在非氧化气氛中,不使用粘合剂,任选地施加压力,通过烧结将DRI团粒直接熔合在一起,以在团粒之间建立电连通和物理连通。

[0170] 在多个实施方案中,可以通过压碎、切碎或研磨热压铁块(HBI)来形成多孔负电极。在多个实施方案中,HBI由于其较低的表面积和反应性,而优选用于装运和转运,但是由于离子转运限制,HBI的孔隙率对于在厚电极中的实际应用而言可能太低。为了实现转运和性能的最佳结合,可以将DRI以压块形式运输到电芯组装或制造的地点,在此处将DRI压碎、研磨和/或切碎以增加所得电极的孔隙率。

[0171] DRI团粒的填充床可能是铁基电极的理想配置,因为它提供了穿过填充床的导电渗流路径,同时留有可以被促进离子转运的电解质占据的孔隙率。在某些实施方案中,电解质体积与DRI质量的比率的范围可以为0.5mL/g至5mL/g,例如0.6mL/g或1.0mL/g。与团粒的表面积相比,DRI团粒通常通过小的接触面积与周围的团粒接触,并且在某些情况下,所述接触可以被视为“点接触”。小横截面的接触可能会限制电流流动,从而可能导致整个团粒床的电导率相对较低,进而可能导致电池的高电极超电势和低伏打效率。

[0172] 在多个实施方案中,DRI团粒床的电导率可以以多种方式增加。在一些实施方案中,可以通过使用另外的导电材料来增加DRI团粒床的电导率,所述另外的导电材料可以围

绕个体团粒、嵌入个体团粒内、围绕整个团粒床或穿透团粒床。导电材料可以是金属、金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物、半导体、碳、导电聚合物或包括至少一种这样的导电材料的复合物中的一种或多种。导电材料可以是粉末、线、网或片的形式。在某些实施方案中,导电材料本身可以参与电池中的电化学反应,包括但不限于提供存储容量。在某些其他实施方案中,导电材料基本上不具有电化学活性。在一个实施方案中,导电材料是粉末,并且所述粉末填充或部分填充团粒之间或团粒与集流体之间的空间,以改善团粒之间或团粒与集流体之间的导电。例如,导电粉末可以由DRI“细粉”组成,DRI“细粉”是直接还原过程的粉末状废产物,其组成与DRI相似。在这种情况下,细粉可用于增加床的电导率和增加阳极的存储容量。在另一个实施方案中,导电材料是粉末,并且该粉末被施加到团粒的表面以形成涂层。这样种涂层为团粒之间的电接触提供了更大的面积。

[0173] 在多个实施方案中,将导电涂层施加到低电导率的团粒上以使其能够在电极中使用。在某些实施方案中,可以涂覆低电导率的团粒,例如未充分金属化的(在行业中有时称为“remet”)的铁燧岩团粒或直接还原团粒。所述涂层可以是导电的,以在初始还原步骤过程中降低从集流体到铁燧岩团粒的电阻。在还原步骤过程中或之后,可以去除或不去除所述涂层。在一个实施方案中,涂层是薄的共形金属层,例如不锈钢,其周向包裹在每个团粒周围。在另一个实施方案中,涂层是使用定向沉积技术例如溅射、蒸发或其他物理气相沉积技术涂覆每个团粒的外部的薄铅层。在某些实施方案中,通过将DRI和涂层材料一起在旋转容器中滚动来施加涂层。在某些实施方案中,旋转容器中的DRI基本上是球状的。

[0174] 在另一个实施方案中,团粒床中的一些或所有的个体团粒被导电的线、箔或片所包裹。在一些实施方案中,使用例如筛网的拉紧机构向线、箔或片施加张力。任选地,围绕个体团粒的这种集流体可以被附接到聚集的导线上或连接到更大的集流体上。在另一个实例中,将导电的网、纱或毛织物散布在DRI团粒之间的空间中,以增加电连接。在多个实施方案中,导电材料是具有开口(净尺寸)的网,所述开口被选择为小于团粒,使得团粒不会穿过网。在这种情况下,导电材料可以是不锈钢、镍或其他金属和金属合金。在另一个实例中,DRI团粒通过导线穿过或围绕个体团粒彼此直接连接。例如,可以将线穿过DRI团粒中的孔,类似于形成串珠,不仅导致团粒之间的电接触,而且导致团粒内部的电接触。任选地,可以使用电端子或“塞子”使团粒串保持接触,在该电端子或“塞子”处任选地将张力施加到线上。电端子可以任选地电连接到更大的集电装置,例如板。

[0175] 在另一个实施方案中,团粒床的电导率可通过如下方式来提高:向DRI团粒床阳极施加压缩负载以增加团粒间力和/或团粒与团粒的接触面积或团粒与集流体的接触面积,从而降低接触电阻并增强电化学性能。典型的DRI团粒近似球状,具有内部孔隙,在屈服前可弹性变形至>5%线性应变。施加压缩DRI床的负载可以增加团粒之间以及团粒与集流体之间界面的有效接触面积。使用具有屈服应变的团粒是有利的,所述屈服应变允许变形以在不会破裂的情况下实现所需的电导率增加。在一个实施方案中,将抗压强度为700psi至2500psi的团粒在施加了压缩负载的团粒床电极中使用。另外,在团粒床上提供压缩负载的机械组件也可以用作集流体。这种团粒床的电阻(在填入液体电解质之前的干燥状态下测量)可以通过施加压缩负载而降低两倍至100倍或更多。在某些实施方案中,施加的负载的范围可以为0.1psi至1000psi,例如50psi或100psi。在某些实施方案中,施加的负载的范围可以为0.1psi至10psi,例如1psi或5psi。在一个实例中,团粒床相对面上的金属板用于在

团粒床上提供电流收集和压缩负载。任选地,一个或多个所述板可以用大孔集流体(例如,金属网)代替,以促进离子在整个电极中的转运。优选地连接相对的集流体,使得它们处于相同的电势,从而有利于整个电极的电化学反应速率更加均匀。在另一个实例中,包含团粒床的容纳器既用作集流体,又用作施加压缩负载的方法。在另一个实施方案中,使用了连接到公共的、面向底部的集流体的导电柱(或棒)的阵列。因此,可以在整个团粒床中放置许多电流收集区域。该方法还可以减小电极内从总团粒床厚度到柱间间距的有效转运长度。另外,这些柱可用于固定机械夹持机构,例如在团粒床的顶部的板或多孔板,以将向下的力整合到团粒床上,同时用作集流元件。

[0176] 在一些实施方案中,压缩负载可以部分或全部由磁力提供。例如,可以使用位于床的一侧或多侧的永磁体施加力,从而使床中的团粒被磁体吸引。对于以金属铁为主的DRI团粒床,预计团粒床主要是铁磁性的,并且所述团粒床会被磁铁吸引。磁铁也可以嵌入在团粒床周围的其他固定装置中。磁体和固定装置用于将团粒床固保持在适当的位置,并提供压缩应力,从而导致团粒之间以及团粒和集流体之间的电接触如上所述得到改善。

[0177] 在一些实施方案中,可通过使用施加到团粒床的预处理来降低团粒床中的团粒间接触电阻,然后进行电池组装和/或电池运行。在以下段落中描述了数个这样的预处理过程。

[0178] 在一些实施方案中,将整个DRI团粒填充到床中并在惰性气氛或还原(即非氧化)气氛中烧结,任选地在烧结过程中施加机械压力,例如,使用在烧结温度和气氛下稳定的材料。烧结温度的范围可以为600℃-1100℃。非氧化性气氛可以部分或全部由惰性气体(例如氮气或氩气)组成。非氧化性气氛还可包括倾向于还原铁的气体混合物,例如CO和CO_2以及H_2和H_2O。混合物的确切组成可以根据埃林汉姆图进行优化,以确保铁的氧化在热力学上不利。在一个实施方案中,于约600℃至约1100℃(例如600℃至约850℃、850℃、约850℃至约1100℃等)的烧结温度使用成型气体(5% H_2,95% N_2),以提供非氧化条件。高温和非氧化性气氛的结合可能会促进在团粒接触处的原子扩散和团粒粗化,从而导致团粒彼此结合。结果是DRI团粒床以低团粒间接触电阻熔合在一起。团粒也可以通过相同的方法熔合到集流体上。

[0179] 在另一个实施方案中,使用热处理将团粒结合,其中使用助熔剂或烧结助剂来大幅降低在团粒之间形成烧结颈所需的热处理温度。助熔剂或烧结助剂的实例包括熔点比铁低的一种或多种金属,例如锌、锡、铜、铝、铋和铅,或与铁形成合金且熔点比铁低的金属(例如呈现低熔点共晶液的金属)。烧结助剂的其他实例包括一种或多种玻璃形成组合物,包括但不限于硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐。

[0180] 在另一个实施方案中,团粒可以通过诸如焊接的工艺电熔合在一起。在一些这样的实施方案中,通过使电流流过团粒床来完成焊接。在一些这样的实施方案中,通过使电容器放电来输送这样的电流。

[0181] 在多个实施方案中,阳极电极是团粒的有序阵列。在某些实施方案中,团粒被布置成圆柱体。在某些实施方案中,团粒被布置成板。在某些实施方案中,团粒被布置成圆盘。在某些实施方案中,团粒被布置成矩形棱柱。在某些实施方案中,团粒被布置成六角棱柱。在某些实施方案中,团粒被布置成任意体积。

[0182] 在多个实施方案中,可以提供电解质管理系统,其中当在运行状态之间切换时,将

不同的电解质添加物或制剂添加到电池中。在电池充电、放电和闲置状态下用于运行的最佳电解质配方可能会大不相同。多个实施方案的电解质管理系统可以提高铁电极的容量利用率、电芯的自放电并抑制析氢反应(HER)。一个或多个这样的益处可以被同时实现。在这种电解质管理系统的一个实施方案中,提供了任意数量的不同的电解质配方储存器,每个储存器通过单独的流量控制器连接到电化学电芯。在不同的运行阶段,基于用于瞬时运行模式(充电、放电、闲置)的组成物质的最佳浓度,不同相对量的每种电解质配方会流入电芯中。电解质管理系统可以被配置为基于电池充电的瞬时状态来调整电解质组成。

[0183] 多个实施方案可以提供用于维持电池中的液体电解质水平的方法和仪器。当装有水的容器暴露于空气中时,将发生蒸发,直到空气中水蒸气的分压等于系统温度下水的蒸气压。具体地,水性电解质暴露于环境的电化学系统将发生这种相同的蒸发。电解质的脱水会导致由于电解质体积减少而产生的问题,并且电解质浓度的变化会改变电化学性能。为了减轻这个问题,在多个实施方案中,电解质的水平可以通过电解质恒定的或间歇的流入电芯体积来保持。具体地,可以通过将电解质引入容器中直到其流出溢出点来保持电解质液位。由于液位不能上升到该溢出点以上,因此液位可以以相对受控的方式保持。具体地,可以将多个体积布置成级联,使得来自一个腔室的溢流可以流入下一个腔室,从而在电芯之间建立“液体连通”。将这些电芯串联允许一个源同时向多个电芯供应液体电解质。来自最终容器的溢流可以再循环至第一容器。在利用共享电解质的系统中,电解质在电芯之间以级联式流动,电解质的属性可以在许多电芯的中心位置被监测和处理。为了减轻与电解质碳酸化、电解质脱水等有关的问题,可在循环电解质的这种收集源处进行有利地进行电解质调整,诸如进行组成调整或添加组分。

[0184] 多个实施方案可以提供用于向水性电化学电芯的电解质中添加有益添加物的组合物和方法。在给水性二次电芯充电过程中,氢的电解产生会导致库仑效率低下、电芯壳体内的气体积聚、安全问题以及电解质的消耗。此外,金属电极的自放电可通过金属与电解质的自发反应形成金属氢氧化物而发生,在所述反应中氢作为产物产生。某些固相析氢抑制剂(例如,Bi、Sb、As)可以减少这些有害影响,但是将固相抑制剂整合到电池的多孔金属电极中可能是昂贵的,并且存在制造难度。因此,在多个实施方案中,将所需的析氢抑制剂的可溶性盐加入液体电解质中溶解以在溶液中提供所需的添加物的离子(例如,Bi^{3+}、Sb^{3+}、As^{3+})。选择添加物,使得抑制剂的离子-金属电镀反应的氧化还原电势(例如$Bi^{3+}\rightarrow Bi^{0}$)发生在比阳极活性材料的充电反应电势更高的半电池电势(相对于RHE测量(但在更低的电芯电势)。因此,在电池充电过程中(金属电极的还原),离子形式的HER抑制剂被电沉积到金属电极的表面上,为将HER抑制剂引入电池电解质化学提供了廉价且简单的策略。电沉积抑制剂抑制了在电极表面上的析氢反应,该电极可以是具有开放孔隙的电极。在放电模式下,沉积物可能会溶解回到电解质中。优选选择盐添加物,以使其在充电或放电运行过程中不会降低阴极的运行。

[0185] 在另一个实施方案中,电化学电芯包括电极,在该电极上进行氢氧化反应(HOR)以捕获在HER副反应中产生的氢,从而减轻了潜在危险的氢气的逸出。HER过程中产生的氢气气泡可能会被捕获并暴露在HOR电极中,HOR电极可以是电池电芯的工作电极或加入系统中另外的电极。在一实施方案中,通过布置电芯的电极以使浮力将氢气气泡带至HOR电极来捕获氢气。例如,系统可以倾斜、或者包括设计成促进这种流动的漏斗。

[0186] 在多个实施方案中,使液体电解质流过DRI团粒的集合或DRI团粒床。对于由活性材料团粒组成的厚(高达数厘米)电池电极,在与电池运行(充电和放电)时间尺度相称的时间尺度内,实现反应物、反应物产物和添加物充分运输通过厚床可能是有挑战的。电解质中的转运速率不足会产生多种不利影响,包括但不限于增加基于团粒的电极中的超电势损失和降低活性材料的利用率。在具有碱性电解质的金属电极电池中,在充电和放电条件下的气泡形成和pH梯度形成都可能导致一个或两个电极中的不希望的性能衰减或腐蚀。在多个实施方案中,使液体电解质流过DRI团粒床,以减少有限转运的不利影响。电解质的流动产生电解质个体团粒的对流运输。除其他益处之外,通过减少电解质浓度边界层可以改善电化学反应速率和反应均匀性,所述电解质浓度边界层可以穿过整个团粒床的厚度或在团粒床中的大孔内出现。通过使整个电极的宏观结构和微观结构中的电解质组合物均匀化,电解质流动通常会减少超电势损失。在一些实施方案中,使用主动方法(例如机械泵)来实现电解质流动。电解质的流速可以很低,低至1mL/分钟/cm^2或更低。在其他实施方案中,电解质流动是通过被动方式实现的,例如由于热梯度或组分梯度导致的浮力驱动的流动。在具体实例中,发生电阻性散热的电池部分位于电极床的底部或底部附近,导致电解质被加热并通过团粒床上升。在另一个具体的实例中,位于电池内的电极中的电化学反应改变电解质密度,例如通过放热反应或吸热反应或与电极接触的电解质的组成变化,从而产生浮力驱动的流动。在该实例中,产生较低密度电解质的电极反应可以位于DRI团粒床的底部或底部附近,并且增加电解质密度的反应可以位于团粒床的顶部。

[0187] 在一些实施方案中,将抑制副反应的添加物(例如抑制HER反应或抑制自放电的缓蚀剂)与提高容量利用率的添加物结合。包括金属电极(包括铁电极)的电池电解质的添加物可以有利地发挥数种功能,包括增加铁的容量利用率、抑制不希望的副反应,或者这两者。不同的添加物具有不同的优点,并且可以通过以适当浓度的添加物组合来结合这些优点。一个提高利用率的添加物的实例是硫或硫化物。在一些实施方案中,可以将一种以上的缓蚀剂与一种或多种硫化物一起使用。例如,硫有助于铁电极的去钝化,但是会在电池的电化学循环过程中被消耗。因此,经过多轮循环,硫的消耗可能会导致容量下降。在一个实施方案中,使用输送系统来补充硫以维持电池性能。这种系统的一个实例是将含硫液体输送到电池电芯的泵。另一个实例是将多硫化盐输送到密闭或开放的电池电芯中的干燥料斗。

[0188] 在一个实施方案中,可以将硫化铁(FeS)加入使用碱性电解质作为微溶添加物的金属-空气电池中,从而改善OER电极的电化学稳定性并延长电极寿命。该实施方案有助于减轻碱性条件下析氧反应(OER)电极上催化剂性能的衰减,所述衰减可能会限制电极的运行寿命。

[0189] 在某些实施方案中,可以通过另外的工艺操作将硫加入DRI中。在某些实施方案中,可以利用硫的低熔化温度将DRI浸入熔化的硫浴中。在某些其他实施方案中,硫化氢气体可流过热的DRI或冷的DRI,以在DRI的表面上沉积一层硫和/或一层硫化铁。在某些其他实施方案中,硫可以升华并且气相沉积在DRI的表面上;DRI可以是热的或冷的。在某些实施方案中,通过使熔化硫然后将其芯吸到DRI的孔中而使硫熔化扩散到DRI的孔中。

[0190] 在一些实施方案中,可以通过涉及工艺溶剂的湿法沉积工艺将硫加入DRI中。在某些实施方案中,可以使用胶体混合物在DRI上或DRI内沉积硫或硫化物(例如,FeS)物质。例如,可以通过超声处理来制备硫在水中的分散体,随后向其中加入DRI。可以使水蒸发,从而

在DRI团粒表面和DRI团粒内部沉积硫或硫化物物质。在某些其他实施方案中,可以将硫溶解在有机溶剂(例如,乙醇或丙酮)中。将DRI加入溶液中,随后蒸发溶剂,可以得到硫涂层。

[0191] 在一些实施方案中,在包含铁阳极的碱性电池中使用包含钼酸盐离子的添加物。不受任何具体科学解释的限制,此类添加物可以帮助抑制铁电极处的析氢反应(HER)并提高电池的循环效率。选择添加物的浓度以能够抑制HER,同时仍然能够进行所需的铁充电过程/铁放电过程。作为实例,可以通过钼酸盐化合物(诸如$KMoO_4$)添加钼酸盐离子。在一个具体实例中,电解质包含10mM(mM是毫摩尔,10^{-3}mol/L的浓度)钼酸盐阴离子的添加物浓度。在其他实施方案中,电解质包含范围为1mM至100mM的钼酸盐阴离子的添加物浓度。

[0192] 在一些实施方案中,表面活性剂用于控制在金属空气电池运行过程中的润湿和起泡。在充电过程中,可能发生至少两个导致气泡形成的气体析出反应。一个是在金属阳极的析氢,这是一种寄生反应,可能导致电池循环过程中库仑效率降低。另一个是对于金属空气电池的功能所必需的析氧反应。表面活性剂添加物可以减轻与两个反应相关的不良影响。在HER的情况下,疏水表面活性剂添加物可以通过在充电过程中物理阻断水(HER反应物)进入金属阳极来抑制金属阳极的析氢反应。在ORR的情况下,表面活性剂添加物可以降低析氧电极处的电解质表面张力和粘度,从而在充电过程中生成更小、大小均匀并且可控制的气泡。在一个非限制性实例中,将10mM浓度的1-辛硫醇加入碱性电解质中以减轻这两个困难。

[0193] 在一些实施方案中,将碳酸盐加入利用碱性电解质的金属空气电池的电解质中,以降低从空气中吸收二氧化碳的速率。在空气中,基于氢氧化钾或氢氧化钠的电解质将通过与空气中存在的二氧化碳(CO_2)反应形成碳酸钾或碳酸钠,而从溶液中失去钾阳离子或钠阳离子。这尤其给具有空气电极的电池造成问题,因为环境空气向氧还原反应(ORR)电极提供了最低成本形式的所需反应物(氧气)。电解质碳酸化会导致与不希望的副反应和降低的电解质电导率相关的对电池性能的若干不利影响,所有这些都会导致电池的运行效率降低。然而,随着电解质中碳酸盐浓度的增加,碳酸盐形成的速率显著减慢。在一个实施方案中,在运行之前有意地将碳酸盐加入电解质中,以降低电池在运行中与空气的碳酸化反应的速率。有意加入的碳酸盐可以减轻碳酸化的有害影响,并在较长的运行寿命内保持电解质中可接受的碳酸盐水平。

[0194] 在一个实施方案中,周期性地或连续地监测金属空气电池中的电解质的健康。电解质的老化和质量会显著地影响对铁-空气电池的电化学性能。在某些情况下,性能的下降与负电极(例如铁电极)有关。通常,随着电解质的老化,负电极的放电容量降低。这可能是由于自发反应形成不希望的产物(尤其是那些由于暴露在空气中而形成的产物),引起的电解质成分浓度随时间变化的结果。在一些实施方案中,在电池运行时监测电解质的健康,以确定合适的时间来补充、更换或处理电解质。反馈机制可以是手动的也可以是自动的。在自动化系统中,电解质质量测量可以作为比例积分微分(PID)回路的一个输入,该回路连续调整电解质成分的浓度。电解质质量测量是对电解质的一小部分非原位完成的,或者是在电芯运行时对活性电解质进行的。一个评估电解质健康的非限制性方法是测量电解质的电导率。降解的一种机制是由于CO_2从空气中溶解在电解质中,导致电解质随时间碳化。在一个具体实例中,进行实验以显示电解质电导率与电解质中的碳酸盐浓度成线性比例变化。电导率探针用于评估电解质中碳酸盐的浓度。电导率探针用于监测电解质的健康状态。

[0195] 在一些实施方案中,在钢铁冶金领域中用于抑制水腐蚀的缓蚀剂被用作具有铁负

电极的电池的部分以改善性能。在一些实施方案中,将直接还原铁(DRI)用作负电极,并且可以通过使用合适浓度范围的一种或多种缓蚀剂来获得有利的性能特征。在这些实施方案中,使用腐蚀科学的原理来防止在充电条件下发生不希望的副反应(例如,析氢)、减轻电化学保持期间的自发自放电速率并在放电时最大化铁活性材料的利用。通常,有两类缓蚀剂:与金属-环境界面处的金属表面反应以防止腐蚀的界面抑制剂,以及从金属表面周围的环境中去除腐蚀性元素以抑制腐蚀的环境清除剂。在缓蚀剂的广泛保护下,可以将适当浓度的抑制剂加入电化学电芯中,以获得相对于电化学电芯的效率和容量有利的性能特征。对于金属空气电池的铁电极,一类适用的通用抑制剂是液体和相间界面抑制剂。该类别包括三种主要类型的界面抑制剂:阳极抑制剂、阴极抑制剂和混合抑制剂。阳极抑制剂可以形成抑制阳极金属溶解反应的钝化层。阴极抑制剂可能会降低还原反应的速度(在铁电极的情况下为HER),或沉淀在阴极活性位点以阻断相同的还原反应。混合抑制剂可通过一种或两种途径抑制腐蚀,并且包括但不限于以物理吸附或化学吸附在金属表面上以形成膜的分子,所述膜可以阻断还原反应的活性位点。抑制剂可以以任何浓度加入基础电解质中。

[0196] 在多个实施方案中,将在金属表面上形成钝化层的抑制剂与使铁表面去钝化的添加物配对。在正确的浓度下,可以实现缓蚀和活性材料利用率的最佳平衡。在一个具体实施方案中,当使用直接还原铁作为负电极时,在由5.5M氢氧化钾或5.5M氢氧化钠构成的碱性电解质中,10mM钼酸盐阴离子被用作钝化剂,而10mM硫化物阴离子被用作去钝化剂。电解质组合物的具体实例包括:5.5M KOH+0.5M LiOH+10mM Na_2S+10m M 1-辛硫醇;5.95M NaOH+50mM LiOH+50mM Na_2S+10mM 1-辛硫醇;5.95MNaOH+50mM LiOH+50mM Na_2S+10mM 1-辛硫醇+10mM K_2MoO_4;以及5.95M NaOH+50mM LiOH+50mMNa_2S+10mM K_2MoO_4。然而,本公开不限于上述电解质中添加物的任何具体浓度。例如,电解质中可以包括一种或多种上述添加物,其浓度范围为约2mM至约200mM,例如约5mM至约50mM或约5mM至约25mM。

[0197] 在某些实施方案中,其他电解质添加物被结合到电解质中。电解质添加物可选自以下非限制性组:硫代硫酸钠、硫氰酸钠、聚乙二醇(PEG)1000、三甲基碘化亚砜、锌酸盐(通过将ZnO溶于NaOH)、己硫醇、癸硫醇、氯化钠、高锰酸钠、氧化铅(IV)、氧化铅(II)、氧化镁、氯酸钠、硝酸钠、乙酸钠、磷酸铁、磷酸、磷酸钠、硫酸铵、硫代硫酸铵、锌钡白、硫酸镁、乙酰丙酮铁(III)、对苯二酚单甲醚、偏钒酸钠、铬酸钠、戊二酸、邻苯二甲酸二甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲戊炔醇、己二酸、烯丙基脲、柠檬酸、硫代苹果酸、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、丙二醇、三甲氧基甲硅烷丙基二乙烯、氨丙基三甲氧基硅烷、乙酰二羧酸二甲酯(DMAD)、1,3-二乙基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、氨甲基丙醇、甲基丁炔醇、氨基改性有机硅烷、琥珀酸、异丙醇胺、苯氧乙醇、二丙二醇、苯甲酸、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基、山榆酸酰胺、2-膦酰基丁烷三羧酸、硼酸mipa盐、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-乙基己酸、异丁醇、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、二异丙醇胺、丙二醇正丙醚、苯并三唑酸钠、氨基三亚甲基膦酸五钠、椰油酰基肌氨酸钠、氯化月桂基吡啶、硬脂基三甲基氯化铵(steartrimoniumchloride)、十八烷基二甲基苄基氯化铵(stearalkonium chloride)、褐煤酸钙、季铵-18氯化物、六偏磷酸钠、亚硝酸二环己胺、硬脂酸铅、二壬基萘磺酸钙、硫化铁(II)、硫氢化钠、黄铁矿、亚硝酸钠、复合烷基磷酸酯(如RHODAFAC® RA 600乳化剂)、4-巯基苯甲酸、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸酯(EDTA)、1,3-丙二胺四乙酸酯(PDTA)、次氮基三乙酸酯(NTA)、乙二胺二琥珀酸酯(EDDS)、二乙烯三胺五乙酸酯(DTPA)和其他氨基多羧酸

酯(APC)、二乙烯三胺五乙酸、2-甲基苯硫醇、1-辛硫醇、硫化铋、氧化铋、硫化锑(III)、氧化锑(III)、氧化锑(V)、硒化铋、硒化锑、硫化硒、氧化硒(IV)、炔丙醇、5-己炔-1-醇、1-己炔-3-醇、N-烯丙基硫脲、硫脲、4-甲基邻苯二酚、反式肉桂醛、硫化铁(III)、硝酸钙、羟胺、苯并三唑、糠胺、喹啉、氯化锡(II)、抗坏血酸、四乙基氢氧化铵、碳酸钙、碳酸镁、二烷基二硫代磷酸锑(antimony dialkylphosphorodithioate)、锡酸钾、锡酸钠、单宁酸、明胶、皂苷、琼脂、8-羟基喹啉、锡酸铋、葡萄糖酸钾、钼酸锂、钼酸钾、氢化处理的轻质石油、重环烷石油(例如,作为Rustlick®631出售)、硫酸锑、乙酸锑、乙酸铋、氢化处理的重石脑油(例如,作为WD-40®出售)、四甲基氢氧化铵、酒石酸NaSb、尿素、D-葡萄糖、$C_6Na_2O_6$、酒石酸锑钾、肼硫酸盐(hydrazinsulphate)、硅胶、三乙胺、三水合锑酸钾、氢氧化钠、1,3-二-邻甲苯基-2-硫脲、1,2-二乙基-2-硫脲、1,2-二异丙基-2-硫脲、N-苯基硫脲、N,N'-二苯基硫脲、L-酒石酸锑钠、玫棕酸二钠盐、硒化钠及它们的结合。

[0198] 在某些实施方案中,电解质被凝胶化。在某些实施方案中,将二氧化硅(SiO_2)或其他形成网状物的氧化物(例如氧化硼(B_2O_3)或氧化铝(Al_2O_3)溶解在碱性液体中以形成凝胶。在某些实施方案中,将形成网状物的有机分子分散在液体电解质中以形成凝胶电解质。在某些实施方案中,有机分子包括聚合物。在某些实施方案中,将液体电解质加入固体聚合物(例如聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)或聚丙烯酸(PAA)的)中以形成凝胶电解质。生物衍生聚合物(例如木薯或明胶)也可以用作聚合物添加物。在某些实施方案中,通过溶解来自DRI的二氧化硅(或其他氧化物)原位形成凝胶电解质。在某些其他实施方案中,为了产生凝胶,有意将另外的凝胶形成剂加入液体电解质中。在某些实施方案中,由于溶剂(例如,水)从电解质中蒸发,浓缩溶解的盐并将电解质从液体转化为凝胶或过饱和溶液而在原位形成凝胶电解质。

[0199] 在某些实施方案中,电解质是半固体或浆料电解质。在某些实施方案中,液体用盐过饱和,并且电解质是固体盐和饱和溶液的两相混合物。在某些实施方案中,电解质可以是NaOH在水中的饱和溶液和另外的分散固相NaOH,它们一起形成浆料电解质。这样的电解质可以具有与凝胶相似的机械性质。

[0200] 在某些实施方案中,电解质添加物作为固体混合物被输送至电极。电解质添加物可能具有一定范围的溶解度,并且当它们与固体电极紧密混合时,一些电解质添加物可能会具有最有益的效果。在一个实施方案中,固体团粒主要由添加物组成,并且这些添加物团粒被添加至金属电极或与金属电极混合,金属电极在一个实施方案中包括多个DRI团粒。在另一个实施方案中,电解质添加物与可以是包含氧化还原活性电极的金属混合,该混合物制成的团粒与金属电极混合,该金属电极在一个实施方案中包括多个DRI团粒。添加物的非限制性实例包括硫化钠(Na_2S)、硫化钾(K_2S)、硫化锂(Li_2S)、硫化铁(FeS_x,其中x=1-2)、硫化铋(Bi_2S_3)、硫化铅(PbS)、硫化锌(ZnS)、硫化锑(Sb_2S_3)、硫化硒(SeS_2)、硫化锡(SnS、SnS_2、Sn_2S_3)、硫化镍(NiS)、硫化钼(MoS_2)和硫化汞(HgS)、FeS、氧化铋(Bi_2O_3)、它们的结合物等。在一些实施方案中,制备具有不同比例的氧化还原活性金属与添加物的团粒,并将不同组成的团粒混合以产生混合电极。

[0201] 在一些实施方案中,电化学形成循环方案用于改变起始DRI团粒的性质并且改善作为阳极的DRI的后续运行电化学性能。制成的DRI团粒可能不是为电池中电化学循环而优

化的形式。例如,DRI的自由表面上可能存在天然氧化物,阻碍电化学接触活性材料;比表面积可能太低而无法达到所需的比容量;和/或孔结构可能限制离子转运并限制比容量。在一个具体实施方案中,被称为“形成”的初始循环由一个或多个以下步骤的一个或多个重复组成。一个步骤可以是短暂的充电步骤(“预充电”),在此过程中,任何不利地钝化原样的DRI的天然氧化物层可以被化学还原,或者DRI团粒的比表面积可以被增加,在一些情况下增加到10倍。这些变化可能会增加DRI在后续放电中的可用容量。另一步骤可以是氧化金属铁的放电步骤,直到从Fe到Fe^{2+}或从Fe^{2+}到Fe^{3+}的一个或多个反应完全或部分完成。在形成循环的重复之间,充电容量和放电容量可以不相同。在一些实施方案中,形成可以包括系统地增加容量的重复的预充电和放电循环。在一个具体实施方案中,形成循环包括以下步骤:预充电至250mAh/g的容量,然后循环n次以下回路:放电至25+n*25mAh/g,然后充电至(25+n*25)*1.1mAh/g,其中n是循环次数。预充电步骤将DRI的比表面积从约0.5m^2/g增大至12m^2/g或更大,这可以增强后续放电的可用容量。其余的形成循环在n个循环中进行,不断增加的容量增量为25mAh/g(假设库仑效率为90%),逐渐接近对应于深循环的充放电容量。

[0202] 在一些实施方案中,使用具体运行策略来控制负电极充电的电势。在铁-空气电池的充电过程中,铁还原反应和寄生析氢反应预计会在大的电势范围内同时发生,但每个反应的相对速率均取决于电势。在某些潜在情况下,析氢反应在热力学和/或动力学上将是有利的,而在另一些情况下,铁还原反应将是有利的。涉及在充电过程中调整负电极的工作电势的策略包括但不限于以下策略。例如,在一种策略中,负电极以比其放电速率更高的电流速率充电。这可能会在恒定电流、恒定功率或其他更复杂的循环条件下受到影响。通过以比放电过程中更大的速率充电,可以将电极驱动到热力学和/或动力学上有利于铁还原而不是寄生反应(例如,析氢)的电势。结果是在多个循环中具有更高的库仑效率和更高的电极利用率。作为另一实例,在另一策略中,负电极以恒定电势而不是恒定电流或恒定功率充电。选择充电电位以优化电化学性能。例如,可以优化充电电势以最大化库仑效率和获得更高的电极利用率。作为另一实例,在另一策略中,增加了其他电芯部分(即非固态Fe电极或负电极集流体)的有效电阻。通过这样做,实现了更大的整体电池极化,这导致负电极具有更大的极化。如果额外的负电极极化足够大,则Fe电极的绝对电势可以变得足够低,以有利于铁还原而不是析氢反应。所述效果可以通过增加电解质、阴极或阴极集流体的有效电阻来实现。

[0203] 在一些实施方案中,通过在金属阳极上使用钝化化学层来限制负电极的自放电,任选地该钝化化学层在充电过程中与一个或多个电脉冲一起使用。碱性电池中的金属阳极(例如,Fe、Al、Zn)通常通过腐蚀反应自放电,形成氢气和金属氢氧化物作为自放电腐蚀反应的产物。通常,钝化电解质添加物被认为对于减缓自放电是不需要的,因为钝化层还会使金属阳极在所需的放电反应中不反应。根据本实施方案,电解质添加物(例如,Na_2MoO_4)被用来形成薄的钝化膜。因此,阳极的自放电仅限于阳极表面的一小层。然而,为了恢复金属阳极的反应性,使用短而猛烈的充电脉冲来减少表面膜。一旦表面膜被还原,放电反应就可以进行。

[0204] 在该实施方案中,使用金属电极的组成的非原位测量来确定其充电状态和健康状态。在包括铁电极的电化学电池中,电极的充电状态和健康状态与金属铁的比例相关。因此,可以使用测量金属铁的比例来确定电池的充电状态或健康状态。在一个具体实施方案

中,在铁电极的一个或多个部分上进行磁化率测量,以确定充电状态或健康状态。为了进行这种测量,可以将样品成形为圆盘或圆柱体,其厚度在数毫米的范围内,并且直径为0.25cm至4cm。分析测得的磁化率,以提取金属铁、二价铁和三价铁的相对量。

[0205] 在多个实施方案中,DRI被用作一次或二次类型的电池中的氧化还原活性电极材料。在一个实施方案中,DRI被用作一次电池中的阳极活性材料。在一个实施方案中,DRI被用作一次可加燃料(或可机械再充电)的一次电池中的阳极活性材料,其中该阳极可被新鲜的DRI机械替换。在一个实施方案中,DRI被用作二次电池中的阳极活性材料。在另一个实施方案中,DRI被用作具有碱性电解质(pH>9)的电极材料。在一个具体实施方案中,碱性二次电池可采用镍阴极。在该实施方案中,DRI用作Ni-Fe碱性二次电池的阳极的起始材料,并且可以以其原始状态使用或可以根据本文所述的其他实施方案在使用前进行加工。采用DRI阳极的碱性电芯的其他电化学电偶(阴极和阳极的结合)包括铁/镍(Fe/Ni电芯)或铁/银(Fe/Ag电芯)。在多个实施方案中,DRI可以在一次电池或二次电池中用作阳极活性材料,其中电极的pH跨越酸性(pH<5.5)或中性(5.5<pH<9)范围。作为实例,DRI可以用作采用含有浓度范围为1M-5M的盐酸(HCl)的电解质的电池中的阳极活性材料。在阳极,DRI可以在放电时参与以下半电池反应:$Fe+2Cl^{-}\rightarrow FeCl_2+2e^{-}$。

[0206] DRI可以具体地用作全Fe电池的阳极材料,其中Fe是阳极和阴极二者的反应性物质。在这样的实施方案中,DRI可以于100%SOC用作固体金属Fe阳极,并且该阳极在放电时将形成可溶性Fe^{2+}物质(即,$FeCl_2$)。阴极活性材料可以是基于Fe的可溶性无机盐,例如$FeCl_2/FeCl_3$氧化还原对。阴极活性材料也可以是无机配位化合物或有机配位化合物,例如$K_3Fe(CN)_6$。在阴极,可溶性Fe物质将经历与Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原对相关的氧化还原反应。采用DRI作为活性材料的全Fe电池的一个具体实例是利用DRI作为阳极材料、并使用含有浓度为1M-5M的HCl的电解质。在阳极,DRI在放电时会参与以下半电池反应:$Fe+2Cl^{-}\rightarrow FeCl_2+2e^{-}$。在阴极,可溶性$FeCl_3$在放电时将进行以下半电池反应:$2FeCl_3+2e^{-}\rightarrow 2FeCl_2+2Cl^{-}$。放电时的全电池反应为$Fe+2FeCl_3\rightarrow 3FeCl_2$。DRI可以用作溶液中所需的可溶性$FeCl_2$的原料,以通过允许DRI与溶液中的HCl反应来进行阴极反应,从而参与以下自发化学反应:$Fe+2HCl\rightarrow FeCl_2+H_2$。

[0207] 在一些实施方案中,将DRI用作液流电池中的阳极,其中将DRI团粒从储罐运输到电化学反应器,DRI团粒在该反应器中发生电化学反应。DRI团粒在流经电化学反应器时保持彼此电接触,从而实现足够的电渗流以通过收集团粒而提供高电导率。电解质可以是酸性的(pH<5)、中性的(pH5<pH9)或碱性的(pH9)。在具体实施方案中,放电反应可以进行使得金属Fe阳极在放电时形成可溶产物(例如,$FeCl_2$),或者在转运的DRI的表面上形成微溶(例如,$Fe(OH)_2$)放电产物膜。关于将DRI团粒转运通过电池的方法的具体实施方案包括本领域已知的用于运输团粒物质或浆料或悬浮物的任何方法,包括但不限于通过压力驱动的流体流动、使用流化床、通过机械输送机(例如传送带、滚筒或使用螺旋输送机)。在一些实施方案中,机械输送机或螺旋输送机包括导电材料,例如金属或碳,所述材料也用作电池的集流体。

[0208] 在多个实施方案中,根据以下自发化学反应:$Fe+2HCl\rightarrow FeCl_2+H_2$,DRI在$FeCl_2$的合成中用作金属Fe的原料来源。DRI可以以团粒来用作原材料,或者可以将团粒压碎成粉末。此外,作为DRI工艺的废产物的DRI细粉(团粒或粒径<0.5cm)可以用作原材料。碘化铁

(FeI_2)和溴化铁($FeBr_2$)可以以类似的方式合成,其中HI和HBr在盐合成中是HCl的替代酸。

[0209] 在多个实施方案中,DRI用于形成气相反应或液相反应的填充催化剂床。在一些实施方案中,DRI的填充催化剂床可以在用于生产氨的哈伯法中用作催化剂。DRI可以代替铁粉,或可以与铁粉一起使用,所述铁粉通常用于哈伯法中。具体地,存在于商业生产DRI中的方铁矿涂层对于促进哈伯法中的反应可能是所需的。在一些实施方案中,DRI的铁或铁盐组分(可以是氧化铁、氢氧化物或碳化物)与另一种成分(例如另一种金属或金属盐)反应,以在DRI上形成催化活性表面。DRI可以用作生产碱性亚铁氰酸盐的原料。首先,DRI可根据以下自发化学反应用于合成$FeCl_2$:$Fe+2HCl\rightarrow FeCl_2+H_2$。随后,可根据以下反应,使用来自DRI的$FeCl_2$合成$Na_4Fe(CN)_6\cdot 10H_2O$:亚铁氰化钙合成:$6HCN+FeCl_2+3Ca(OH)_2\rightarrow Ca_2Fe(CN)_6\cdot 11H_2O+CaCl_2$;转化为混合盐:$Ca_2Fe(CN)_6\cdot 11H_2O+2NaCl\rightarrow CaNa_2Fe(CN)6\cdot 11H_2O$(固体)+$CaCl_2$(溶液);并且转化为Na盐:$CaNa_2Fe(CN)_6\cdot 11H_2O+Na_2CO_3\rightarrow Na_4Fe(CN)_6\cdot 10H_2O+CaCO_3$。在这种常规的$Na_4Fe(CN)_6\cdot 10H_2O$合成方法中,$FeCl_2$(约0.2美元/摩尔)占原料总成本的约54%。因此,用DRI(约0.01美元/摩尔)代替$FeCl_2$有可能将$Na_4Fe(CN)_6\cdot 10H_2O$的原材料成本显著降低一半。

[0210] 在多个实施方案中,DRI被用作析氢反应(HER)的电极,用于通过电解产生氢气(H_2)。DRI可以用作催化表面以促进HER,或用作一种或多种其他催化剂材料的导电基底。在基底的实施方案中,DRI可以涂覆在催化剂材料的连续层中或用催化剂颗粒装饰。金属铂(Pt)是可以用于涂覆或装饰用于HER的DRI基底的催化剂的一个实例。DRI可在酸性溶液或碱性溶液中用于HER。

[0211] 在多个实施方案中,多孔DRI团粒被用作OER电极。DRI可以用于此目的的方式的非限制性实例包括:在原始状态下、在用过渡金属电镀表面之后、在用过渡金属化学镀表面之后、在通过化学蚀刻对表面进行改性之后、在通过热处理进行表面改性之后、或在将OER催化剂热施加到DRI基底表面上之后。

[0212] 在多个实施方案中,DRI被用作析氧反应(OER)的电极,用于通过电解产生氧气(O_2)。可以使用DRI的非限制性方式包括作为催化表面以促进OER,或用作一种或多种其他催化剂材料的导电基底。在DRI是基底的实施方案中,DRI可以涂覆在催化剂材料的连续层中或用催化剂颗粒装饰。金属镍(Ni)是可以用于涂覆或装饰用于OER的DRI基底的催化剂的一个实例。DRI可在酸性溶液或碱性溶液中用于OER电极。DRI可在碱性电解槽中用作催化剂或电极基底。

[0213] 在另一个实施方案中,DRI被用于氧还原反应(ORR)电极中。在一些实施方案中,DRI的铁或铁盐组分(可以是氧化铁、氢氧化物或碳化物)与另一种成分(例如另一种金属或金属盐)反应,以形成ORR催化剂。这种催化剂可以在DRI团粒的表面上形成或者可以渗透到DRI团粒中,并且可以是DRI团粒整体的一部分或基本上改变DRI团粒整体。DRI细粉以及DRI团粒或压碎的团粒可用作ORR电极。在一些实施方案中,由DRI形成的ORR催化剂是包含铁的混合金属氧化物。在其他实施方案中,ORR催化剂是包含铁和另一种过渡金属的氧化物。在多个实施方案中,ORR催化剂是包含铁和锰的尖晶石结构氧化物。

[0214] 在多个实施方案中,DRI填充床被用于水过滤装置中。在这样的实施方案中,可以将DRI容纳在柱中,以产生DRI团粒的填充床。团粒物质被捕获在DRI团粒内部的孔中以及DRI团粒之间的空隙中。使用团粒状铁作为过滤介质可以提供调整压降和过滤效率的能力。

[0215] 在多个实施方案中,DRI被用作金属铁原料,用于生产含铁的工业化学品或专用化学品,例如:亚铁氰酸盐、三联吡啶铁(iron tris-bipyridine)和二茂铁等。

[0216] 图1是根据本公开的多个实施方案的电池(或(电芯))100的示意图。参照图1,电池100包括容器101,在容器101中设置有空气电极103、负电极102、液体电解质104和集流体106。液体电解质104可以将空气电极103与负电极102隔开。

[0217] 负电极102可以包括金属团粒105,金属团粒105可以包含按元素质量计至少50重量%的金属,例如至少60重量%的金属。在一些实施方案中,金属团粒105可包含按元素质量计至少60重量%的铁。因此,团粒105可以被称为含铁团粒。团粒105可以彼此电连接并且可以被布置在一层或多层中以形成负电极102。在多个实施方案中,负电极102可以是浆料。在多个实施方案中,浆料可以在其中包括一种或多种金属团粒105。在多个实施方案中,浆料可以包括溶解的颗粒,例如对应于本文所讨论的金属团粒105的组成的颗粒。作为具体实例,负电极102可以是包含铁的浆料。在多个实施方案中,正电极103可以是浆料。在多个实施方案中,负电极102可以采取凝胶的形式。可流动的半固体负电极102(例如,可流动的半固体铁电极等),由于制造成本低并且易于组装成电芯构架而对于大规模储能系统可能是有价值的。例如,还原形式的铁具有高导电性。通过将铁颗粒悬浮在聚合物凝胶中,可以生成铁颗粒的渗滤网络,从而形成可以形成负电极102的导电和的电活性凝胶。例如,可以通过溶解有机聚合物(例如,羧甲基纤维素(CMC),或通过溶解无机的形成氧化物的网状物(例如,溶解在浓KOH中的SiO_2)来形成聚合物凝胶。在某些实施方案中,电解质被凝胶化。在某些实施方案中将二氧化硅(SiO_2)或其他形成网状物的氧化物(例如氧化硼(B_2O_3)或氧化铝(Al_2O_3)溶解在碱性液体中以形成凝胶。在某些实施方案中,将形成网状物的有机分子分散在液体电解质中以形成凝胶电解质。在某些实施方案中,有机分子包括聚合物。在某些实施方案中,将液体电解质加入固体聚合物(例如聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺(PAM)或聚丙烯酸(PAA))中以形成凝胶电解质。生物衍生聚合物(例如木薯或明胶)也可以用作聚合物添加物。在某些实施方案中,通过溶解来自DRI的二氧化硅(或其他氧化物)在原位形成凝胶电解质。在某些其他实施方案中,为了产生凝胶,有意将另外的凝胶形成剂加入液体电解质中。在某些实施方案中,由于溶剂(例如水)从电解质中蒸发,浓缩溶解的盐并将电解质从液体转化为凝胶或过饱和溶液而在原位形成凝胶电解质。

[0218] 在多个实施方案中,团粒105包含一个初级含铁相和一个或多个第二相(“脉石”)。在多个实施方案中,初级相的氧化态的范围可以从高度还原(例如,金属铁)到高度氧化(例如,离子)。例如,团粒105可以基本上是金属铁,即具有0价态(例如Fe^0)。因此,在一些实施方案中,团粒可以包含按质量计至少60重量%的金属铁,优选为至少80重量%的金属铁,并且在一些实施方案中,90重量%至98重量%的金属铁。在多个其他实施方案中,团粒105可以由完全氧化成3价态的铁(例如Fe_2O_3)组成。在多个其他实施方案中,铁价态可以为0至3+。在多个实施方案中,初级相可以是氧化物、氢氧化物、硫化物、碳化物或其结合。例如,初级相可以具有Fe、FeO、Fe_2O_3、Fe_3O_4、$FeO_x(OH)_y$、Fe_3C、FeS_x、FeO_xS_y和/或$FeO_xS_yH_z$的组成。在一些实施方案中,团粒105可以包括直接还原铁(DRI)团粒,并且团粒105可以占负电极102的总质量的至少60%。在多个实施方案中,负电极102可以由DRI团粒组成。

[0219] 在多个实施方案中,所述第二相包含硅。例如,第二相可以包含二氧化硅(SiO_2)和/或一种或多种硅酸盐,例如长石、云母、闪石、辉石、橄榄石、电气石和/或镁橄榄石。在多

个其他实施方案中,所述第二相可以包括钛、钒、锰、镁、钙、磷、碳、铝、锆或其任意结合。

[0220] 团粒105可以是球状的,如图1所示。例如,在多个实施方案中,团粒105可以具有范围为约0.5mm至约10cm的平均直径,例如约10mm。作为具体实例,团粒105可具有4mm至20mm的平均直径。如本文所用,术语"球状"用于描述类似于三维物体(其所有表面点均与其中心等距)的任何圆形形式,但是其中所有表面点实际上可能与中心不等距。换句话说,"球状"包含为完美球体的形状和可能具有球状的一般外观但可能不是完美球体的形状,例如,球。然而,本公开不限于任何具体的团粒形状。例如,团粒可以是压块状的,如下文关于图2A所讨论的。此外,尽管图示为完整的团粒,但是团粒105可以是压碎的团粒的碎片。例如,可以将原样的团粒压碎,并且那些压碎的团粒碎片可以在负电极中形成团粒105,例如填充到床中的团粒105。在多个实施方案中,压碎的团粒可具有在10nm(nm=10^{-9}m)至10mm(mm=10^{-3}m)的平均粒度,例如在10nm-100nm、1nm-100μm(μm=10^{-6}m)或1mm-10mm。在一些实施方案中,压碎的团粒可包括具有不同平均粒径的团粒的组合。

[0221] 在多个非限制性实施方案中,团粒105可具有范围为约2%至80%,例如约50%至约75%的内部孔隙率。在多个非限制性实施方案中,负电极102可具有范围为约40%至约74%的团粒填充密度。因此,液体电解质104可以渗透到团粒115之间的空间中以浸渍负电极102。为了确保通过团粒105的良好导电性,可能需要低接触电阻。在多个实施方案中,负电极102的团粒105的压缩可确保团粒105的接触。在多个实施方案中,团粒105可以具有约700psi至约2500psi的抗压强度。在一些实施方案中,可以将这样的抗压强度团粒105放置在构成负电极102的床上,并且可以向团粒施加压缩力以提高导电性。

[0222] 液体电解质104可以包括正电性元素,例如Li、K、Na或它们的结合。在一些实施方案中,液体电解质104可以是碱性的,即具有大于7的pH。在一些实施方案中,电解质104的pH大于10,并且在其他实施方案中,大于12。例如,电解质104可以包含6M(mol/L)浓度的氢氧化钾(KOH)。在某些实施方案中,电解质104可包括成分的组合,例如5.5M的氢氧化钾(KOH)和0.5M的氢氧化锂(LiOH)。对于铁材料,由于铁微溶于高pH液体,因此高pH有利于提高机械稳定性。在多个实施方案中,pH大于10、或大于12、或大于14,以确保铁的这种低溶解度。相反,于低pH,例如pH小于5、或pH小于3、或pH小于2,铁是可溶的并且团粒会溶解。

[0223] 在多个非限制性实施方案中,负电极102的厚度的范围可以为约0.5cm至约50cm,例如约0.75cm至约25cm。团粒105可以以范围为约30%至约74%的填充密度布置在负电极102中。在多个非限制性实施方案中,团粒105可以彼此放置(例如通过分散或铺展,如在砾石床中),或者可以通过例如压实或压制的方法彼此机械附着或机械连接。在其他实施方案中,团粒105可以通过诸如焊接或钎接的方法物理连接。在其他实施方案中,团粒105可以通过电弧焊相互结合。在其他实施方案中,团粒105可以通过这样的连接方法的组合来连接。在其他实施方案中,团粒105可以通过穿过团粒105中的孔的导线相互附着和连接。团粒中的孔不仅可以在作为负电极102的团粒105床的厚度上引入另外的接触点,还可以在单个团粒105的厚度上引入另外的接触点。一旦串起,导线可以被拉紧以增强团粒105间的接触,然后可以通过导电的机械限位器机械地保持在适当的位置,而该限位器又可以连接到更大的集流板,例如集流板106。在一些实施方案中,可以任选地在由耐高温材料施加的机械压力的帮助下,将团粒105填充到床中,然后在非氧化性气氛中烧结。结果是团粒105床以低团粒105间接触电阻熔合在一起。团粒105的烧结床可以形成负电极102。

[0224] 在多个实施方案中,团粒105可以由铁矿石团粒产生,例如铁燧岩或磁铁矿或赤铁矿。在多个实施方案中,团粒105可以通过还原铁矿石团粒来产生以形成更具金属性(还原程度更高、氧化程度更低)的材料,例如金属铁(Fe^0)、方铁矿(FeO)或其混合物。在多个非限制性实施方案中,团粒105可以是还原铁燧岩、直接还原(“DR”)铁燧岩、直接还原铁(“DRI”)团粒或其任意结合。

[0225] 在多个非限制性实施方案中,团粒105包括铁的渗碳体形式(Fe_3C)。尽管铁电池需要含铁的起始原料,但渗碳体形式的铁(Fe_3C)的获得或运输可能更容易或成本更低。在多个实施方案中,渗碳体(Fe_3C)可用作含铁电池的起始电极材料。例如,团粒105初始可以由渗碳体(Fe_3C)形成。渗碳体(Fe_3C)可以在电池100的早期运行之前或过程中首先转化为磁铁矿,并且该磁铁矿可以在其他铁氧化态之间可逆地循环以存储能量。在两种情况的任一种下,向磁铁矿的转化都可以发生在电池100中,并且在组装电池100之前可能无法在外部进行。渗碳体(Fe_3C)起始团粒105可以采用大多数渗碳体(Fe_3C)的矿石团粒的形式和/或以大多数渗碳体(Fe_3C)粉末形成的团粒的形式。在多个实施方案中,通过将低比表面积渗碳体材料的团粒105作为电池100的阳极并以约25mA/g的电流密度使电池100放电,可以产生高比表面积的氧化铁相。该高比表面积的氧化铁相可以用作负电极102。

[0226] 市售的DRI团粒可能不一定具有最佳的化学性质和物理性质以最大化电化学性能。在多个实施方案中,在将DRI团粒组装到负电极102中之前对DRI团粒进行非原位处理。多个实施方案包括在将DRI团粒引入电化学电芯之前用机械方法、化学方法和/或热方法处理DRI团粒(即非原位处理DRI团粒)以实现更好的化学性质和物理性质。更好的化学性质和物理性质可以包括更高含量的所需杂质(例如,析氢反应(HER)抑制剂)、更低含量的不需要的杂质(例如,HER催化剂)、更高的比表面积、更高的总孔隙率,不同的孔径分布(例如,多峰孔径分布以降低传质阻力)、不同的团粒尺寸分布(例如,多峰孔径以增强床填充)、不同的长宽比(例如,以增强床填充)等。可非原位应用于DRI团粒的机械方法可包括压碎、磨碎和/或粉末化。可以非原位应用于DRI团粒的热方法可以包括于升高的温度下在还原(例如,氢气)气氛、氧化气氛和/或渗碳(例如,一氧化碳和/或二氧化碳)气氛中处理DRI团粒。可以非原位应用于DRI团粒的化学方法可以包括酸蚀刻等。在多个实施方案中,为了增加DRI团粒在放电反应过程中的可用容量,可将DRI团粒浸泡在酸浴(例如,浓HCl)中进行预处理,蚀刻铁并扩大DRI团粒中的孔,与未在酸浴中蚀刻的DRI团粒相比,会增加DRI团粒的总孔隙率。在预处理之后,可以将经蚀刻的且现在多孔的DRI团粒组装到负电极102中。可以优化蚀刻时间以增加DRI团粒的可用容量,而不会使DRI在酸蚀刻溶液中损失太多的活性材料。在多个实施方案中,DRI可以用作电化学电芯中的电极并且可以被电流充电。该方法可以增加DRI的表面积。

[0227] 集流体106可以是电连接到负电极102的导电板的形式。然而,集流体106可以具有其他配置,如下文关于图2A所讨论的。

[0228] 在碱性电解质中的空气电极103处放电时发生的正电极半反应可以是$O_2+4e^-+2H_2O\rightarrow 4OH^-$;在负电极102处发生的相应的半反应,从全金属铁(充满电的负电极)开始,可以是$2Fe\rightarrow 2Fe^{2+}+4e^-$,从而产生净放电反应$2Fe+O_2+2H_2O\rightarrow 2Fe(OH)_2$。在多个实施方案中,氧气可以被输送到空气电极103。氧气向空气电极103的输送可以以气态氧以外的形式进行,包括气态、液态或固态的含氧化合物。

[0229] 起始材料可能有多种配置,具有一系列的铁价态(0至3+)和反离子O^{2-}、OH^-、S^{2-}等。例如,其他可能的放电产物包括Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO、FeOOH、FeS、FeS_2等及它们的结合。

[0230] 在各个实施方案中,将团粒105填充在床中以形成负电极102可以在个体团粒105之间产生大孔。此外,在多个实施方案中,个体团粒105可以各自具有多孔(例如微孔)的表面。与团粒105是光滑球体相比,团粒105的表面中的微孔可以为每个团粒个体105提供更大的表面积。团粒的孔径可以变化。在一些实施方案中,团粒105可具有大于1微米的体积加权平均孔径,例如1微米至10微米等。团粒内的孔径分布可通过压汞法测量。压汞法是一种使用加压室将汞压入团粒的孔隙中的技术。汞首先被压入较大的孔中,并且随着腔室压力的增大,汞被压入越来越小的孔中。可以使用物理关系(诸如Washburn方程)将施加的压力与孔径相关联,从而得到按体积加权或面积加权的孔径分布。可以将孔径分布转化为累积分布,由此可推导出上文表1、表2和表3所述的$d_{孔,90\%体积}$和$d_{孔,50\%表面积}$给出的值。

[0231] 图6是电池100的示意图,示出了根据本公开的多个实施方案的大孔602和微孔604的放大图。当团粒105被填充到床中时,大孔602由个体团粒105之间的间隙产生。大孔602可以促进离子转运通过非常厚(例如,数厘米)的电极102。微孔604可以是团粒105本身表面的变形。微孔604可以允许高表面积的活性材料与电解质104接触,通过固-固电化学反应实现活性材料的高利用率。微孔可包括团粒中的裂纹。这样的裂纹可以在团粒的生产过程中形成,或者可以在之后引入,例如通过施加导致裂纹的机械负荷。这种具有大孔602和微孔604的电极结构特别适合于提高用于静态长时间储能的极厚电极的倍率性能,其中可能需要厚电极以实现极高的面积容量。

[0232] 图7示出了电池100的单个团粒105。团粒105可以在团粒105的固相表面702中包括微孔604。电解质104可以填充微孔604,从而给出球体的外表面积,即团粒105与微孔604和固相区域表面702相关的液相电解质区域。电解质对微孔604的填充减少了表面702与电解质于团粒外表面接触的固相区域,使团粒105具有低有效比表面积(例如,低m^2/g),这减少了固相表面702上的电解质浓度边界层。已知水性电池中的许多金属阳极(例如,Zn、Fe、Al)由于与电解质的自发反应而发生自放电,从而形成氧化的金属和氢气。对于长时间储能系统(例如,放电持续时间为8小时或更长,例如8小时至20小时、20小时至24小时、24小时或更长等的系统),自放电可能会限制性能,因为电芯可能会在一个完整的放电循环结束之前自放电存储容量的很大部分。在一些实施方案中,具有低比表面积(例如,低m^2/g)的金属电极被用于抑制低速率、长时间储能系统中的自放电。在许多典型的现代电化学电芯中,需要高比表面积以通过引入许多发生反应的表面位点来促进高倍率性能(即高功率)。在长时间系统中,倍率性能要求显著降低,因此低比表面积的电极可以满足倍率性能要求,同时将自放电速率降至最低。

[0233] 在多个实施方案中,将形成薄钝化膜的电解质104添加物(例如Na_2MoO_4)加入电池100中。以这种方式,阳极的自放电可以被限制仅在阳极表面上的一个小层。这种钝化膜将限制自放电反应的程度。为了恢复金属阳极的反应性,短而猛烈的充电脉冲可以减少表面膜。一旦表面膜被还原,放电反应就可以进行。

[0234] 在多个实施方案中,有意地将电阻元件引入电池100以实现缓慢充电。通过增加其他电芯部分(即,不是负电极102或负电极集流体106)的有效电阻,可以实现更大的整体电芯极化。这样做可能导致负电极102具有更大的极化。如果额外的负电极102的极化足够大,

则当负电极102为Fe电极时,电极102的绝对电势可能变得足够低以在较低的电芯水平电流下激活反应$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe$。所述效果可以通过增加电解质104、阴极(例如,电极103)或阴极集流体的有效电阻来实现。

[0235] 图2A是根据本公开的多个实施方案的电池200的示意图。电池200类似于电池100,因此这里仅详细讨论它们之间的区别。

[0236] 参照图2A,电池200包括容器101,在容器101中设置有空气电极103、负电极102、液体电解质104和集流体106。液体电解质104可以将空气电极103与负电极102分开。液体电解质104也可以浸渍负电极102。

[0237] 在多个实施方案中,负电极102可以包括压块状的团粒115。在本文中,“压块状”可以指圆形的矩形棱柱。例如,所述团粒115可以具有范围为约10mm至约500mm的长度,范围为约5mm至约250mm的宽度,并且范围为约5mm至约200mm的厚度。在一些实施方案中,所述团粒115可以具有约100mm的长度,约50mm的宽度和约30mm的厚度。在多个非限制性实施方案中,团粒115可具有范围为约50%至约1%的内部孔隙率。

[0238] 在多个其他实施方案中,团粒115可以由热压铁块(“HBI”)形成,其可以通过结合和聚集团粒来形成,或者可以通过结合和聚集粉末金属(例如,粉末状铁细粉)来形成。

[0239] 集流体106可以是由电连接到负电极102的导电材料形成。集流体106可以直接接触负电极102的下表面和侧表面。在一些实施方案中,集流体106可以任选地包括伸展穿过负电极102的突起109,以便直接接触负电极内部区域。所述突起109还可以减小电极102内从团粒床总厚度到突起109之间的间距的有效转运长度。此外,这些突起109可用于固定机械夹持机构以将向下的力结合到团粒床上,同时用作集流元件。例如,图2B示出了在团粒床115上方的压缩电极102的板250实例。板250以通过夹具252固定到突起109,夹具252将板250附接到突起109,并使板250在作为负电极102的团粒115的床上施加压缩力。以这种方式,板250和夹具252可以是机械夹持机构。类似地,集流体可以利用磁体来压缩形成负电极102的材料。例如,板250可以是被吸引到壳体101、突起109和/或集流体106的底部的磁体,该磁体可以将板250拉到团粒115上以压缩作为负电极的团粒115床。在一些实施方案中,电池200中的集流体106、突起109和/或另一元件可以是磁性的,并且可以将团粒115向下和/或拉在一起以压紧团粒115床。在一些实施方案中,集流体106可以是两部分集流体,第一部分附接到负电极102的正面,第二部分附接到负电极102的背面。电极的正面可以是通常被设置为朝向电解质的表面,电极的背面可以是通常被设置为远离电解质的表面。在一些实施方案中,可以连接到正面的第一部分可以是多孔结构(例如,网格),而连接到背面的第二部分可以是固体。在电极的正面和背面上具有集流体可以有助于施加夹紧力,并且可以在整个电极上实现更均匀的反应速率。集流体的前部和后部可能短路在一起,从而影响反应速率分布。在一些实施方案中,集流体106可以夹在负电极102上。

[0240] 在金属-空气电池中,颗粒状和压块状电极材料具有多个优点,包括高表面积、大内部孔隙率和高电子电导率。另外的优点包括更有效的运输和处理方法,与粉末材料相比,颗粒材料和压块材料的运输和处理方法大大地简化了。另外的优点包括简化负电极的制造。在一些实施方案中,可以通过将团粒分散或倒入容器或容纳器中来形成电极。材料的高电子电导率和团粒的重量的结合(可能是富含铁的材料的高密度的结果)可提供团粒之间的低接触电阻。

[0241] 可以构成团粒的材料的电导率通常按从高到低的顺序排列:金属Fe>FeO>Fe_3O_4>Fe_2O_3。但是,还原程度更高的材料具有更高电导率,在处理中也需要更大的输入能量,因此更昂贵并且难以制备。因此,通常优选诸如方铁矿和含有某个量的金属铁(例如,Fe/FeO、或Fe/Fe_3O_4、或Fe/Fe_2O_3)的混合相的材料。例如,方铁矿(FeO)可在输入能量和处理成本与电导率之间提供所需的平衡。作为一个具体但非限制性的实例,可以将团粒制成还原的铁燧岩团粒,其组成接近FeO。

[0242] 作为一个具体实例,团粒可以是主要是球状的金属铁团粒,孔隙率为50%(按体积计),典型直径为10毫米(mm)。负电极可以为2厘米(cm)厚,并且可以由团粒的填充床形成。对于硬填充球体,已知随机紧密填充的球体的填充密度可以约为64%,而紧密填充的球体可以达到74%的填充密度。因此,负电极的总固相密度可以为约32%(50%×64%)至39%(50%×74%)。负电极被由浓度为6M(摩尔/升)的氢氧化钾(KOH)组成的液体电解质渗透。

[0243] 所提出的负电极结构的其他优点包括在团粒之间的间隙中存在的低曲率的电解质通道,从而允许快速的液相离子转运,并且可以使用厚的、高面积容量(>0.1Ah/cm^2)的金属负电极。所公开的概念还允许独立调整电极表面积(即,固-液界面面积)和电极孔隙率,因为团粒孔隙率和填充密度可以独立变化。

[0244] 作为本发明的另一个优点,团粒可以通过在干燥状态下铺展和填充来组装。在其他实施方案中,团粒可以首先分散在液体电解质中,然后倒入并铺展到电池容器中。在多个实施方案中,支撑团粒的容器可以采取多种形式。虽然在图1和图2中示出为团粒床,但负电极102可以具有多种不同的形状,例如锥形、管状等。

[0245] 图12A至图12F是示例性电池1200A至电池1200F的截面图,所述电池具有包括团粒105的有序阵列的替代电极配置。电池1200A至电池1200F可以类似于电池100,因此将只详细讨论它们之间的区别。

[0246] 参照图12A,电池1200A可以包括一个或多个支撑团粒105的锥形容纳器1202。锥形容纳器1202可以使团粒105自对准。锥形容纳器1202可以通过具有大的“泳池”类型的反应器来实现负电极102的模块化设计,其中多个锥形容纳器1202位于电解质104的泳池的底部。锥形容纳器1202可以是用于床电流收集的有成本效益的设计。

[0247] 参照图12B,电池1200B可以包括支撑形成负电极102的负电极团粒105阵列的容纳器101。一个或多个正电极103可以插入负电极102中。团粒105可以彼此电连接和/或电连接到集流体106。间隔物107可以围绕正电极103并将正电极103与负电极102电绝缘。

[0248] 如图12C所示,电池1200C可以包括完全伸展穿过负电极团粒阵列的正电极103。在电池1200C中,可以将团粒105布置成与电极103交替的堆叠。参照图12D,电池1200D,电池1200D类似于电池1200C,不同之处是省略了间隔物。在电池1200D中,团粒105可以被布置在与电极103一起悬浮在电解质104中的支撑床中。

[0249] 图12E示出了根据本公开的多个实施方案的另一实例电池1200E。在电池1200E中,团粒105可以以围绕电极103的六边形阵列布置,电极103可以是圆形的。图12F示出了根据本公开的多个实施方案的另一实例电池1200F。在电池1200F中,团粒105可以以围绕电极103的六边形阵列布置,电极103可以是六边形的。

[0250] 如上所述,本公开的团粒不限于任何具体的团粒形状。在多个实施方案中,团粒可以是具有多种不同形状的铁团聚物,例如图3A中所示的烧结铁团聚颗粒305。烧结铁团聚颗

粒可以具有对称和/或不对称的形状。作为实例,烧结铁团聚颗粒可以具有对称的形状,例如球状、椭圆形、圆柱形或板形、或不规则的形状(例如颗粒状)。在多个实施方案中,烧结铁团聚物305可以在炉中形成,例如连续进料煅烧炉、分批煅烧炉、竖式炉或任何其他类型的炉。作为具体实例,当所述炉是连续进料煅烧炉时,炉307可以配置有旋转管。在运行中,铁粉颗粒302可被送入炉307。炉307可旋转并加热铁粉团粒302以将铁粉团粒302烧结在一起,从而制造烧结铁团聚颗粒,例如烧结铁团聚颗粒305。烧结铁团聚颗粒,例如烧结铁团聚颗粒305,可以提供与本文所述的烧结团粒(例如团粒105、团粒115等)相同的化学性质和形态,并且可以在多个实施方案中代替其他形状的团粒。烧结铁团聚颗粒,例如烧结铁团聚颗粒305,可以包括结合在一起的铁粉团粒302的烧结接头处的颈部309,以形成烧结铁团聚颗粒,例如烧结铁团聚颗粒305。

[0251] 使用形成铁团聚物的团粒的优点在于,制造这种铁团聚物团粒(例如烧结铁团聚颗粒305)可以比制造球状和/或压块形团粒(例如团粒105、115等)更便宜。

[0252] 在多个实施方案中,烧结铁电极(例如整个电极和/或个体团粒(例如团粒105、115、305等)可以由来自炼钢过程的压碎的前体和/或副产物材料(例如DRI)(例如细粉)形成。例如,可以将DRI前体和DRI细粉压碎,在热和压力下用粘合剂形成,然后烧结以形成团粒105、115、305等形状的多孔铁电极和/或其他形状的电极,包括但不限于片状、板状、条状、圆柱状和其他形状。

[0253] 下面参照图3B-图3D讨论的多个实施方案提供了用于制备电池(例如本文所述的电池100、200、400、800、814、900、1000、1100和1200)的烧结多孔金属电极。

[0254] 图3B示出了用于制备烧结多孔金属电极的一个方法350实施方案。方法350可以包括在框351中将金属和一种或多种添加物混合以形成生坯成型的团粒,并且在框352中烧结生坯成型的团粒以形成多孔金属电极。

[0255] 在框351中,将金属和一种或多种添加物混合以形成“生坯”成形团粒可以包括将金属和一种或多种添加物的混合物热压以形成生坯成形团粒。在多个实施方案中,所述金属可以包括铁。在多个实施方案中,所述添加物可包括成孔剂和粘合剂添加物的组合。作为一个具体实例,可以将铁、聚乙烯和硫化铋粉末的混合物热压成生坯成形团粒。在多个实施方案中,聚乙烯既可作为生坯成形粘合剂,又可以作为在烧结步骤中蒸发的成孔剂。聚乙烯可以于低于烧结温度的温度升华。在多个实施方案中,可以使用不一定用作粘合剂的其他成孔剂添加物,例如在氮气(例如N_2)气氛中或氩气/氢气(例如Ar(95%)/H_2(5%)或其他对应的氩气和氢气浓度)气氛中,于室温为固相并且在氮气中在室温和烧结温度之间为液相或气相的任何无机材料或有机材料。在多个实施方案中,可以将多种类型的粘合剂混合在一起作为金属的添加物。多种类型的粘合剂的混合可用于针对具体微观结构形态并在粘合剂烧尽过程中稳定粉末床。

[0256] 在框352中烧结生坯成形的团粒以形成多孔金属电极可以包括在气体气氛中以时间-温度曲线烧结生坯成形的团粒。气体气氛可以是氮气(例如,N_2)气氛或氩气/氢气(例如,Ar(95%)/H_2(5%)或其他对应的氩气和氢气浓度)气氛。在多个实施方案中,时间-温度曲线可以是线性时间-温度曲线或非线性时间-温度曲线。例如,线性时间-温度曲线可以包括线性温度上升期,随后是恒定保温温度期,随后是线性下降期。作为一个具体实例,在气体气氛中以时间-温度曲线烧结生坯成形的团粒,可以包括在氮气(例如,N_2)气氛或氩气/

氢气(例如,Ar(95%)/H_2(5%)或其他对应的氩气和氢气浓度)气氛中烧结生坯成型的团粒,其中线性温度上升至850℃,在850℃维持15分钟,然后线性下降至室温。作为另一个实例,非线性时间-温度曲线可以具有多个升温区和保温区以更好地控制成孔剂(例如聚乙烯成孔剂)的蒸发速率。例如,非线性时间-温度曲线可以具有非线性温度上升期、两个或多个其间具有下降期和上升期的保温温度期、以及非线性下降期。

[0257] 图3C示出了用于形成烧结的多孔金属电极362的系统360实施方案。系统360可以包括具有一系列加热元件364和带366的连续辊式炉,辊被配置成在被加热元件364加热时将带366上的物品从炉的一端传送到另一端。加热元件364下方的区域可以被配置为具有受控的气氛条件,例如由氢气罐369供应的纯氢气(H_2)的气氛。系统360可以包括粉末供应源370(例如料斗、容纳器、滚筒等)提供金属粉末371(例如氧化铁粉末等)以用于形成烧结的多孔金属电极362。当金属粉末371是氧化铁粉末时,氧化铁粉末可能会或可能不会于高温在空气中被氧化,这将导致完全氧化的(Fe_2O_3)粉末原料。金属粉末371可以从粉末供应源沉积到带366上,并且在被送入炉中之前被压缩(即,在加热元件364下方)。作为实例,金属粉末371可以通过在炉前部的缝型模、压辊372、压力机或其他压实型装置来压缩。压缩的金属粉末可以由带366沿着加炉的长度在加热元件364下方送入。由于金属粉末371在氢气气氛中被加热元件364加热,同时被带366移动,因此H_2O蒸汽可以从金属粉末371中释放出来。氢气在高温下还原氧化铁,形成水和金属铁(即$FeO_x+H_2\rightarrow H_2O+Fe$)。所得的金属粉末(例如铁粉)在带366上滚动连续地通过炉子,使颗粒烧结在一起,以连续的方式形成烧结的多孔金属电极362(例如烧结的多孔Fe电极)。在一些实施方案中,烧结的多孔金属电极362可以在离开炉后被切割成碎片,例如通过刀378、夹式切刀、切割射流或任何其他类型的被配置成将烧结的多孔金属电极362切割成碎片的装置。在一些实施方案中,烧结的多孔金属电极362的重量可以将其打碎。

[0258] 图3D示出了用于形成烧结的多孔金属电极362的系统380。系统380可以类似于上述系统360,不同之处是在将金属粉末371送入炉中之前可以将金属片382放置在金属粉末371下方。以这种方式,可以将金属粉末371直接烧结到金属片382上,从而连续地形成具有集成集流体的烧结的多孔金属电极362。金属片382可以是在金属粉末371下方被送入炉中并将金属粉末371支撑在带366上的金属卷。例如,在金属粉末371被沉积和压缩之前,金属片382可以通过卷轴系统的卷轴被送到带366上。在多个实施方案中,金属片382可以是金属箔。在多个实施方案中,金属片382可以由被选择用作集流体的任何金属形成,例如镍、铁、钢等。

[0259] 图4是根据本公开的多个实施方案的电池的示意图。电池400类似于电池100,因此将只详细讨论电池100和电池400之间的区别。电池400可以包括分配在更小的团粒组合物(例如由粉末状金属原料、金属细粉、金属磨粒等形成的组合物)中的球状团粒105。

[0260] 长时间电化学储能可以受益于非常低成本的材料投入。尽管电池100的球状团粒105可以提供极低成本的材料,但由于接触球状团粒105固有的接触点有限,因此通过球状团粒105的电导率和离子电导率可能不理想。提供更好的电导率和离子电导率的一种解决方案可以使用粉末状的金属原料作为电极,例如负电极102。虽然用作电极的粉末状金属原料可以提供定制的电导率和离子电导率,但是粉末状金属原料的生产成本可能很高,尤其是与球状团粒105相比。

[0261] 多个实施方案可以提供复合金属电极构架,提供比纯粉末金属原料电极更低的成本和/或比纯球状团粒电极更高的电导率。如本文所用,团粒的平均宽度或直径是粉末状金属原料中的粉末团粒的平均宽度或直径至少10倍。在多个实施方案中,复合金属电极构架可以包括球状团粒和更小的金属团粒组合物(例如粉末状金属原料)的混合物。例如,如图4所示,负电极102可以包括分配在更小的金属团粒组合物402(例如粉末状金属原料)中的球状团粒105。球状团粒105和粉末状金属原料作为负电极102可提供类似于沙中大理石的较大团粒和较小团粒的混合物或对应粒径的其他结合。在一些实施方案中,较大的团粒之间的大孔包含较小的团粒。由球状团粒105和粉末状金属原料形成的复合金属电极可以提供具有可高度调整的成本、电导率和/或离子电导率的电极构架。在一些实施方案中,可以用液体电解质104润湿复合金属电极。由于可以润湿包含在复合金属电极中的粉末金属原料,因此由球状团粒105和粉末金属原料形成的复合金属电极与仅由球状团粒105形成的电极相比,可以具有更低的铁与电解质的比率。粉状金属原料402可改善电极102中团粒105之间的电导率,并且还可改善电极的总填充密度。

[0262] 在多个实施方案中,复合金属电极构架可以包括球状团粒和更小的金属团粒组合物(例如金属细粉或金属切屑)的混合物。例如,如图4所示,负电极102可包括由铁燧岩组成的球状团粒105和由导电DRI细粉组成的更小的金属团粒组合物402。通过将用作团粒105的块状铁原料的低成本铁燧岩团粒和废料与用作为更小的金属团粒组合物402的导电DRI细粉结合,可以降低在组装电池400时形成导电电极的成本。作为其他实例,复合金属电极构架可以包括不同尺寸的铁矿石团粒的混合物,例如较大的铁矿石团粒(例如,铁燧岩、DRI、海绵铁、雾化铁等)和较小的金属团粒组合物,例如金属细粉或金属切屑(例如,DRI、铁燧岩、海绵铁、雾化铁等的细粉或切屑)。

[0263] 在一些实施方案中,通过向团粒中添加导电的纤维、丝、网或片使得导电材料分散在各个团粒之间以增加金属电极的电导。

[0264] 多个实施方案为使用过量产生的可再生电能的大容量储能系统提供了活性材料的原位合成。在多个实施方案中,可通过将包括电芯实施方案(例如本文中讨论的金属-空气电化学电芯实施方案)的储能电站配置为两用来降低化学成本。储能电站的初始用途可以是使用成本投入更低的化学物质和非常便宜或免费的可再生电能原位合成关键的活性材料,例如金属团粒,如团粒105、115、305等。储能电站的下一个用途可以是实际的储能电站,其中合成的化学物质是活性材料,例如金属团粒,如团粒105、115、305等。例如,最终将用于超大型电池的金属粉末可以在电池试运行之前在两用储能电站原位合成,通过使用氢的直接还原,氢通过由可再生资源(例如,风能、太阳能等)提供动力的碱性电解或PEM电解电化学原位产生。第一阶段的活性材料的原位生产不仅可以降低生产成本,而且还可能避免运输成本。在铁矿石是活性材料来源的实施方案中,可再生电能可以用于提供热能以还原两用储能电站的矿石。另外,可再生电能可以任选地用于产生氢气作为还原性气体以还原矿石。矿石或还原矿石可任选地为含铁团粒的形式。

[0265] 在多个实施方案中,金属团粒(例如团粒105、115、305等)可以在两用储能电站的第一阶段中合成,并在所述两用储能电站的第二阶段中用于所述负电极。图5示出了为使用过量生产的可再生电能的大容量储能系统提供活性材料(例如金属团粒,如团粒105、115、305等)的原位合成的方法500实施方案。在框501中,在运行的第一阶段过程中,两用储能电

站可以被运行以生产活性材料,例如金属团粒,如团粒105、115、305等。例如,当铁矿石是活性材料的来源时,可以在两用储能电站中原位还原矿石以合成金属团粒,例如团粒105、115、305等。在框502中的运行的第二阶段过程中,两用储能电站可以使用活性材料进行长时间储能。例如,可以将合成的金属团粒(例如团粒105、115、305等)装载(或以其他方式沉积、加入、形成等)入负电极(例如电池的电极102等),以支持两用储能电站的长时间储能。在多个实施方案中,可以使用可再生电能来执行框501和/或502的操作。

[0266] 图8A是根据本公开的多个实施方案的电池800的示意图。电池800类似于电池100,因此将只详细讨论它们之间的区别。电池800可以被配置成使电解质104在负电极102上流动。例如,电池800可以包括循环泵802和管道,该循环泵802和管道被配置为能够以选择的速率(例如恒定流速、可变流速等)将电解质104泵送到包括电极102的团粒105上。输送电解质104穿过非常厚的(数厘米)电池电极102(由活性材料团粒105组成)可能具有挑战性。电解质104的低转运速率可能会增加基于团粒105的电极102中的超电势损失。通过使电解质104流过厚电极102,可以引入对流运输,其促进了电解质向个体团粒105的流动。如上文所述,团粒105可以是微孔的,并且反应条件可以通过降低电解质104的浓度边界层而受益,所述电解质浓度边界层可以出现在穿过电极102的整个团粒105床的厚度以及穿过团粒105床中大孔(例如大孔602)处。通过使整个电极102的宏观结构和微观结构中的电解质104组合物均匀化,电解质104流动通常会减少超电势损失。电解质104的流速可以优选地选择为足够低的,以使得泵送消耗的任何能量不会消耗不期望的能量。在多个实施方案中,电解质104的流速可以是稳定流速或可变流速。

[0267] 在多个实施方案中,通过使电解质104以低但恒定的流速流过电池电极102(例如,由活性材料团粒105组成的电池电极102),可以引入对流运输,其促进了电解质104向个体团粒105的流动。团粒105可以是微孔的并且反应条件可以通过降低电解质104浓度边界层而受益,所述电解质浓度边界层可以出现在穿过整个团粒105的厚度(例如,穿过电极102)以及穿过团粒105床中大孔(例如,在电极102中)处。通过使整个电极102的宏观结构和微观结构中的电解质104组合物均匀化,电解质104流动通常可以减少超电势损失。

[0268] 在多个实施方案中,对于电池800的充电、放电和闲置状态,电解质104配方可以是不同的。当在状态之间切换时,使不同电解质104配方流入电池800可以同时提高利用率、自放电和HER。例如,在具有连续流动的电解质管理系统的情况下,可以任选地有任意数量的不同的电解质配方储存器,每个储存器通过单独的流量控制器(例如,三个储存器和流量控制器的组合805、806、807)连接到电化学电芯。在不同的运行过程中,不同相对量的每种电解质配方可以基于用于瞬时运行模式(例如,充电、放电、闲置)的组成物质的最佳浓度而流动。在一些实施方案中,可以基于电池800的瞬时充电状态来调整电解质配方。在多个实施方案中,储存器和流量控制器的结合(例如805、806、807)可以用于向电池800中添加另外的电解质104,例如,从而补偿电解质104的蒸发。在多个实施方案中,电池800可以包括溢流口820或溢流通道,可以使电解质104从电池800溢出。例如,可以保持电解质104的水平,因为当电解质104的水平达到溢流口820时,它可以离开电池800以将电解质104的水平保持在溢流口820的水平。

[0269] 图8B是一个包括添加物输送系统815的电池814实施方案的框图。电池814类似于电池100,因此将只详细讨论它们之间的区别。在一个实施方案中,添加物输送系统815可以

是向电池814输送含添加物液体的泵。在另一个实施方案中,添加物输送系统815可以是向电池814输送含添加物固体的干式料斗。作为一个实例,添加物输送系统815可以是硫输送系统。作为具体实例,当添加物输送系统815是硫输送系统时,硫输送系统可以是将含硫液体输送到电池814的泵。在另一个具体实例中,当添加物输送系统815是硫输送系统时,硫输送系统可以是将含硫固体(例如,多硫化盐、硫化铁(FeS)等)输送到电池814的干式料斗。在另一个实例中,添加物输送系统815可以是盐输送系统。具体地,添加物输送系统815可以添加某些固相析氢抑制剂(例如,Bi、Sb、As)作为可溶性盐。例如,可通过添加物输送系统815将所需的析氢抑制剂的可溶性盐加入液体电解质104中溶解以在溶液中提供所需的添加物的离子(即,Bi^{3+}、Sb^{3+}、As^{3+})。可以选择添加物,使得抑制剂的离子-金属电镀反应的氧化还原电势(例如$Bi^{3+}\rightarrow Bi^{0}$)可以在比阳极活性材料的充电反应电势更高的半电芯电势(相对于RHE测量(但在更低的电芯电势)。因此,在电池800充电过程中,离子形式HER抑制剂被电沉积到金属电极的表面上,为将HER抑制剂引入电池800电解质104化学提供了廉价且简单的策略。电沉积抑制剂抑制了在电极表面上的析氢反应,该电极可以是具有开放孔隙的电极。在放电模式下,沉积物可能会溶解回到电解质104中。可以优选地选择盐添加物,以使其在充电或放电运行过程中不会降低阴极的运行。作为另一个实例,添加的盐可以是碳酸盐。在一些实施方案中,添加物输送系统815可以将多种添加物输送到电池800。例如,可以通过添加物输送系统815输送结合的添加物组合物,例如抑制HER反应或抑制自放电的缓蚀剂与提高容量利用率的添加物的结合。作为另一个实例,将在金属表面上形成钝化层的抑制剂与使铁表面去钝化的添加物配对,并且两者都可以由添加物输送系统815输送。在一些实施方案中,添加物输送系统815可以输送包含钼酸根离子的添加物。作为实例,可以通过钼酸盐化合物(诸如$KMoO_4$)添加钼酸盐离子。在一具体实例中,电解质104可以包含浓度为10mM钼酸根阴离子的添加物。在其他实施方案中,电解质104可以包含浓度范围为1mM至100mM的钼酸盐阴离子的添加物。在一些实施方案中,表面活性剂添加物可以由添加物输送系统815输送。表面活性剂添加物可以降低析氧电极处的电解质表面张力和粘度,从而在充电过程中生成更小、大小均匀并且可控制的气泡。在一个非限制性实例中,将浓度为10mM的1-辛硫醇加入碱性电解质104中。在一些实施方案中,缓蚀剂添加物可以由添加物输送系统815输送。在一些实施方案中,添加物输送系统815可以输送液体抑制剂和/或相间界面抑制剂。在一些实施方案中,添加物输送系统815可以输送作为固体混合物的添加物。在一些实施方案中,添加物输送系统815可以输送形成薄的、钝化膜的电解质添加物(例如,Na_2MoO_4)。因此,阳极的自放电仅限于阳极表面的一小层。然而,为了恢复金属阳极的反应性,可以使用短而猛烈的充电脉冲来减少表面膜。一旦表面膜被还原,放电反应就可以进行。

[0270] 图8C是根据多个实施方案的电池系统850的框图,该电池系统850包括一系列流体连接(或以其他方式液体连通)的电池800实施方案。电池800可以以级联方式布置,使得来自一个电池800的溢出电解质104经由其溢出口820可以流入下一个电池800,从而在电池800之间建立“液体连通”。将这些电池800串联允许一个源同时向多个电池800供应液体电解质104。例如,连接至泵802的单个电解质供应管851可将电解质104供应至第一电池800。从第一电池800溢出的电解质可以流至第二电池800和第三电池800。电解质可以从第三电池800溢出到回流管852中,并由泵802循环回到供应管851。通过这种方式,来自最终电池800的溢流可以再循环至第一电池800中。在利用共享电解质104的系统850中,电解质在电

池800之间以级联方式流动,电解质104的属性可以在许多电池的中心位置(例如监测站853)被监测和处理。为了减轻与电解质碳酸化、电解质脱水等有关的问题,可以在监测站853有利地进行电解质104调整,例如进行组成调整或添加组分。监测站853可以与用于循环电解质104的收集结构(例如回流管852)并置。作为实例,监测站853可以控制来自不同的储存器和流量控制器组合(例如805、806、807)、过滤装置860和/或备用电解质供应罐855的电解质104的供应。在多个实施方案中,监测站853可以被配置以监测电解质健康。可以在电池运行过程中监测电解质的健康,以确定合适的时间来补充、更换或处理电解质104。监测站853采用的反馈机制可以是手动的或自动的。当监测站853是自动化系统时,电解质质量测量可以作为控制回路(例如,比例积分微分(PID)回路)的一个输入,该回路连续调整电解质成分的浓度。电解质质量测量可以对电解质104的一小部分非原位完成,或者可以在电池800运行时对活性电解质104进行。一种评估电解质健康的非限制性方法是测量电解质的电导率。降解的一种机制是由于二氧化碳从空气中溶解在电解质中,导致电解质随时间碳化。例如,电导率探针被用于评估电解质中碳酸盐的浓度。电导率探针被用于监测电解质的健康状态。尽管被示为级联系统850的一部分,但是监测站853可以同样地为用于单个电池的电解质输送系统的一部分,例如图8A的电解质系统。监测站853可以控制电解质104从备用电解质供应罐852释放和/或向备用电解质供应罐852释放,以增加和/或减少系统850中的电解质104的体积。监测站853可以控制液体流动通过过滤装置860。过滤装置860可以被配置成过滤流经它的液体(例如水、电解质104等),监测站853可以控制液体流入和流出过滤装置860。例如,过滤装置860可以是水过滤器,例如图14所示的水过滤器1400。水过滤器1400可以是DRI的填充床1401,其可以用作水过滤装置。在这样的实施方案中,可以将DRI容纳在柱中,以产生DRI团粒197的填充床1401。当水流过床1401时,团粒物质将被捕获在DRI团粒197内部的孔中以及DRI团粒197之间的空隙中。使用粒状铁作为过滤机制可以实现调整压降和过滤效果的能力。

[0271] 图9是根据本公开的多个实施方案的电池900的示意图。电池900类似于电池100,因此将只详细讨论它们之间的区别。碱性铁电极电芯在电解质和/或电芯中含有某些添加物时运行最佳。电解质添加物可能具有一个范围的溶解度,并且当与固体电极紧密混合时,一些电解质添加物可能会具有最有益的效果。如图9所示,在多个实施方案中,包括添加物的团粒902可以与活性材料占优势的团粒105混合,使得负电极102可以是混合电极。添加物团粒902可以部分和/或全部由添加物形成,例如铁硫化合物,如FeS、FeS_2等。在多个实施方案中,液体电解质104可以包括添加物以抑制阳极或阴极处的析氢反应。这些抑制剂可以是可溶的或不可溶的,并且可以包括准金属HER抑制剂,例如铋、锑、锡、硼、铟、镓、硒。添加物可以在运行过程中从溶液中镀出或者发生相变,例如,从溶解的溶液开始,然后以固体形式沉淀。

[0272] 图10是根据本公开的多个实施方案的电池1000的示意图。电池1000类似于电池100,因此将只详细讨论它们之间的区别。由于在电池100中接触集流体106的团粒105的球形结构,因此集流体106和由团粒105组成的负电极102之间的界面电阻率可能很高。因此,电极102在团粒接触处经历有效电流密度增加。在多个实施方案中,如图10的电池1000所示,向电极102和集流体106的界面添加铁粉(Fe)层1002可以降低界面电阻率。在电池1000中,可将铁粉层1002添加到团粒105床的底部以降低界面电阻率。铁粉层1002可以被配置在

电池1000的团粒105和集流体106之间形成界面。团粒105的平均宽度或直径是层1002中的粉末团粒的平均宽度或直径至少10倍。

[0273] 图11是根据本公开的多个实施方案的电池1100的示意图。电池1100类似于电池100,因此将只详细讨论它们之间的区别。电池1100可以包括监测系统,该监测系统包括连接(例如,无线地或通过电线)到控制器1110的一个或多个传感器,该控制器1110被配置为监测铁电极102的充电状态(SOC)和/或健康状态(SOH)。监测SOC和/或SOH对于改善电池1100的控制和健康监测可能是有价值的。

[0274] 多个实施方案可以包括监视负电极102的化学属性和/或物理属性的多个方法中的一种或多种,包括使用穆斯堡尔谱仪、使用电荷耦合元件(CCD)检测器(例如,彩色相机等)、使用应变仪、使用温度传感器、测量离子浓度、测量电解质水平位移、测量团粒床高度、测量团粒尺寸、测量电池1100电芯质量、测量磁化率和使用气体感应。在多个实施方案中,包含碳导电添加物和/或粘合剂的NiOH/NiOOH电极可以用作准参考电极以监测电势。这些NiOH/NiOOH电极可以放置在整个电解质容器的多个位置,以监测整个系统的电势分布。

[0275] 例如,SOC和/或SOH可以通过连接到容器101的一个或多个应变仪1102原位监测。一个或多个应变仪1102可以连接到控制器1110,并且可以向控制器1110输出容器101上的应变的测量值。控制器1110可以被配置为将应变测量值转换为SOC和/或SOH测量值。

[0276] 作为另一实例,SOC和/或SOH可以由包括伽马源1103和伽马检测器1104的穆斯堡尔谱仪原位监测。伽马源1103可以通过电池1100输出伽马射线,该伽马射线可以被伽马检测器1104检测到。伽马源1103可以连接到控制器1110,并且控制器1110可以控制伽马源1103输出伽马射线。伽马检测器1104可以连接到控制器1110,并且可以向控制器1110输出伽马射线的测量值。控制器1110可以被配置为将伽马射线的测量值转换为SOC和/或SOH测量值。

[0277] 作为另一实例,SOC和/或SOH可以通过连接至控制器1110的一个或多个CCD检测器1105(例如,彩色相机等)原位监测。CCD检测器1105可以捕获负电极102的图像并将其输出到控制器1110。控制器1110可以被配置为使用图像来确定SOC和/或SOH测量值。例如,控制器1110可以被配置为将图像中的团粒105的颜色与SOC和/或SOH测量值相关联。作为另一实例,控制器1110可以被配置为从图像数据测量团粒105的尺寸和/或可以被配置为从图像数据测量团粒105床的高度。

[0278] 作为另一实例,SOC和/或SOH可以通过连接到控制器1110的一个或多个超声波换能器1106原位监视。超声波换能器1106可以将声波测量值输出到控制器1110。控制器1110可以被配置为使用声波测量值来确定SOC和/或SOH测量值。例如,基于声波到团粒105床表面的往返时间,可以通过控制器1110确定团粒105床的高度变化并将其与SOC和/或SOH测量值相关联。

[0279] 作为另一实例,SOC和/或SOH可以通过连接到控制器1110的一个或多个离子感测电极1107原位监视。离子感测电极1107可以将离子测量值(例如离子浓度)输出到控制器1110。控制器1110可以被配置为使用离子测量值来确定SOC和/或SOH测量值。

[0280] 作为另一实例,SOC可以通过连接到控制器1110的一个或多个热电偶1108原位监视。热电偶1108可以将温度测量值输出到控制器1110。控制器1110可以被配置为使用温度测量值来确定SOC和/或SOH测量值。

[0281] 作为另一实例,SOC和/或SOH可以通过连接到控制器1110的一个或多个气体传感器1109原位监视。气体传感器1109可以向控制器1110输出气体测量值,例如具体颗粒检测、浓度等。控制器1110可以被配置为使用气体测量值来确定SOC和/或SOH测量值。

[0282] 在多个实施方案中,由多个传感器1102-1109测量的电池1100的物理属性和/或化学属性,更具体地是负电极102的物理属性和/或化学属性,可以被控制器1100使用来确定关于电池1100要采取的控制操作,例如基于监视负电极102的SOC和/或SOH来确保电池1100健康的操作。

[0283] 图13A示出了根据多个实施方案的电池1300。作为实例,电池1300是使用DRI的静态电池。在一些实施方案中,电池1300是不流动的水性电池。在一些实施方案中,电池1300可以是一次电池。在一些实施方案中,电池1300可以是二次电池。在一些实施方案中,电池1300可以在一个电极1302中包括DRI团粒198和/或可以在另一电极1306中包括DRI团粒199。虽然图示为都包括DRI团粒198、199,但是在一些配置中,电极1302或1306中的只有一个可以分别包括DRI团粒198、199,而在其他配置中,两个电极1302、1306可以分别包括DRI团粒198、199。在多个实施方案中,所述电极1302和1306可以被电解质1304隔开。在多个实施方案中,电池1300可以是密封电池。在多个实施方案中,电池1300可以是开放式电池,例如向空气开放型电池。在多个实施方案中,DRI团粒198可以类似于本文所述的多种DRI团粒(或其他DRI类型的构造),例如DRI团粒105、115、305等。

[0284] 在多个实施方案中,电极1302是电池1300的阳极,而电极1306是电池1300的阴极。在多个实施方案中,当电池1300为一次或二次类型时,DRI被用作氧化还原活性电极材料。在一个实施方案中,当电池1300是二次电池时,DRI(例如,DRI团粒198)被用作阳极活性材料。在另一个实施方案中,DRI(例如,DRI团粒198、199)被用作具有碱性电解质(pH>9)的电极材料。在一个具体实施方案中,当电池1300为碱性二次电池时,电池1300可以采用镍阴极。在该实施方案中,DRI用作Ni-Fe碱性二次电池1300的阳极的起始材料,并且可以以其原始状态使用或可以根据本文所述的其他实施方案在使用前进行加工。当电池1300是采用DRI阳极的碱性电池时,可以使用其他电化学电偶(阴极和阳极的结合)包括铁/镍(Fe/Ni电芯)或铁/银(Fe/Ag电芯)。在多个实施方案中,当电池1300是一次或二次电池时,DRI可以用作阳极活性材料,其中电极的pH跨越酸性(pH<5.5)或中性(5.5<pH<9)范围。作为实例,DRI可以用作采用含有浓度范围为1M-5M的盐酸(HCl)的电解质的电池1300中的阳极活性材料。在阳极,DRI可以在放电时参与以下半电池反应:$Fe+2Cl^{-}\rightarrow FeCl_2+2e^{-}$。

[0285] 当电池1300是全Fe电池时,DRI可以具体地用作阳极材料,其中Fe在阳极和阴极都是反应性物质。在这样的实施方案中,DRI可以于100%SOC用作固体金属Fe阳极,并且该阳极在放电时将形成可溶性Fe^{2+}物质(例如,$FeCl_2$)。阴极活性材料可以是基于Fe的可溶性无机盐,例如$FeCl_2/FeCl_3$氧化还原对。阴极活性材料也可以是无机配位化合物或有机配位化合物,例如$K_3Fe(CN)_6$。在阴极,可溶性Fe物质将经历与Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原对相关的氧化还原反应。作为一个具体实例,当电池1300是采用DRI作为活性材料的全Fe电池时,电池1300可以利用DRI作为阳极材料,并使用含有HCl(浓度为1M-5M)的电解质。在阳极,DRI在放电时会参与以下半电池反应:$Fe+2Cl^{-}\rightarrow FeCl_2+2e^{-}$。在阴极,可溶性$FeCl_3$在放电时将进行以下半电池反应:$2FeCl_3+2e^{-}\rightarrow 2FeCl_2+2Cl^{-}$。放电时的全电池反应为$Fe+2FeCl_3\rightarrow 3FeCl_2$。DRI可以用作溶液中所需的可溶性$FeCl_2$的原料,以通过允许DRI与溶液中的HCl反应来进行阴极反应,

从而参与以下自发化学反应:$Fe+2HCl\rightarrow FeCl_2+H_2$。

[0286] 图13B示出了根据多个实施方案的电池1310。电池1310与上述电池1300类似,不同之处是电池1310是使用DRI的液流电池。在多个实施方案中,通过一个或多个相应的运输系统1314、1316,将DRI团粒198、199从相应的储罐1311、1312运输通过液流电池1310的相应的电极1302、1306。作为一个实例,可以将DRI用作液流电池1310中的阳极,其中将DRI团粒从储罐运输到电化学反应器,DRI团粒在该反应器中发生电化学反应。DRI团粒在流经电化学反应器时保持彼此电接触,从而实现足够的电渗流以通过收集团粒而提供高电导率。电解质1304可以是酸性的(pH<5)、中性的(5<pH<9)或碱性的(pH>9)。在具体实施方案中,放电反应可以进行使得金属Fe阳极在放电时形成可溶产物(例如,$FeCl_2$),或者在运输的DRI团粒的表面上形成微溶(例如,$Fe(OH)_2$)放电产物膜。关于运输DRI团粒经由运输系统1314、1316中的一个或两个通过电池1310的方法的具体实施方案包括本领域已知的用于运输团粒物质或浆料或悬浮物的任何方法。例如,运输系统1314、1316中的一个或两个可以是但不限于压力驱动的流体流动系统、流化床系统、或机械输送机系统(例如传送带、滚筒或螺旋输送机)。在一些实施方案中,传输系统1314、1316,例如机械带式、螺旋式、筒式等,包括也可以用作电池1310的集流体的导电材料,例如金属或碳。

[0287] 多个实施方案提供了一种用于制备烧结的多孔金属电极的方法,该方法包括将金属和一种或多种添加物混合以形成生坯成型的团粒,并且烧结该生坯成型的团粒以形成烧结的多孔金属电极。在多个实施方案中,该方法包括将金属和一种或多种添加物混合以形成生坯成型的团粒,并且通过热压金属和一种或多种添加物的混合物以形成生坯成型的团粒。在多个实施方案中,所述金属包含铁。在多个实施方案中,一种或多种添加物中的至少一种既是造孔剂又是粘合剂添加物。在多个实施方案中,一种或多种添加物包括聚乙烯添加物和硫化铋粉末添加物。在多个实施方案中,一种或多种添加物中的至少一种是造孔剂添加物,并且一种或多种添加物中的至少另一种是粘合剂添加物。在多个实施方案中,粘合剂添加物是两种或多种不同类型的粘合剂的混合物。在多个实施方案中,烧结生坯成型的团粒以形成烧结的多孔金属电极,包括在气体气氛中以时间-温度曲线烧结生坯成型的团粒。在多个实施方案中,气体气氛是N_2气氛或Ar/H_2气氛。在多个实施方案中,气体气氛是Ar(95%)/H_2(5%)气氛。在多个实施方案中,时间-温度曲线包括线性温度上升期,随后是恒定的保温温度期,随后是线性下降期。在多个实施方案中,线性温度上升期将生坯成型的团粒的温度升高至850℃,保温温度为850℃,并且线性下降期将生坯成型的团粒的温度降低至室温。在多个实施方案中,恒定的保温温度期为15分钟。在多个实施方案中,时间-温度曲线包括非线性温度上升期、两个或多个其间具有下降期和上升期的保温温度期、以及非线性下降期。

[0288] 多个实施方案可以提供一种制造烧结的多孔金属电极的方法,包括将压缩金属粉末送入连续辊式炉中,并使压缩金属粉末通过该炉以将金属粉末烧结在一起形成烧结的多孔金属电极。在多个实施方案中,所述金属粉末包括氧化铁粉末。在多个实施方案中,该方法可以包括在将金属粉末送入炉中之前压缩金属粉末。在多个实施方案中,压缩金属粉末包括使金属粉末通过缝型模或在压缩辊下方。在多个实施方案中,该方法可以包括在将金属粉末送入炉中之前将金属片放置在粉末下方。在多个实施方案中,所述金属片来源于送入炉中的金属卷,并且支撑炉中的压缩金属粉末。在多个实施方案中,所述金属片是金属

箔。在多个实施方案中,所述金属片包括镍、铁或钢。在多个实施方案中,该方法可以包括将烧结的多孔金属电极切割成多个部分。在多个实施方案中,连续辊式炉在氢气气氛中加热金属粉末。在多个其他实施方案中,连续辊式炉在氮气或氩气的惰性气氛中加热金属粉末。在多个其他实施方案中,连续辊式炉在包含氢气、氮气和/或氩气的混合物的气氛中加热金属粉末。

[0289] 多个实施方案可以提供用于大容量储能系统的装置和/或方法,例如长时间储能(LODES)系统、短时间储能(SDES)系统等。作为实例,多个实施方案可以提供用于大容量储能系统的电池和/或部件(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个),诸如用于LODES系统的电池。可再生电能正变得越来越普遍和更具成本效益。然而,许多可再生电能面临间歇性问题,这阻碍了可再生电能的使用。通过将可再生电能与大容量储能系统(如LODES系统、SDES系统等)匹配,可以减轻可再生电能间歇性趋势的影响。为了支持采用组合的发电、传输和存储系统(例如,具有可再生发电源的发电厂与在任何发电厂和/或大容量储能系统中的大容量储能系统和传输设施匹配),需要支持这种结合的发电、传输和存储系统的设计和运行的装置和方法,例如本文中描述的多个装置和方法实施方案。

[0290] 结合的发电、传输和存储系统可以是包括一个或多个发电源(例如,一个或多个可再生发电源、一个或多个不可再生发电源、可再生发电源和不可再生发电源的结合等)的发电厂、一个或多个传输设施,以及一个或多个大容量储能系统。任何发电厂和/或大容量储能系统的传输设施可以与发电和存储系统共同优化,或者可以对发电和存储系统的设计和运行加以约束。在多个设计和运行约束下,结合的发电、传输和存储系统可被配置成满足多个输出目标。

[0291] 实施例

[0292] 提供以下实例来说明本发明的系统、方法、组合物、应用和材料的多个实施方案。这些实施例是用于说明的目的,可以是预言性的,并且不应被视为限制性的,并且不以其他方式限制本发明的范围。

[0293] 图15-图23示出了多个系统实例,其中所述多个实施方案的一个或多个方面被用作大容量储能系统的一部分,例如LODES系统、SDES系统等。例如,本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)可以被用作大容量储能系统(例如LODES系统、SDES系统等)的电池和/或部件。本文中使用的术语“LODES系统”除非另有明确规定,否则指被配置为可以具有24小时或更长的额定持续时间(能量/功率比)的大容量储能系统,例如24小时的持续时间、24小时至50小时的持续时间、大于50小时的持续时间、24小时至150小时的持续时间、大于150小时的持续时间、24小时至200小时的持续时间、大于200小时的持续时间、24小时至500小时的持续时间、大于500小时的持续时间等。

[0294] 实例1

[0295] 一种存储系统,具有一个、五个、十个、50个、100个、500个或更多电化学电芯,所述电芯具有一个或多个包括直接还原铁团粒的电极。优选地,所述存储系统是具有长时间电化学电芯的长时间存储系统。

[0296] 实例1A

[0297] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1A所示的性质:

[0298] 表E1A

[0299]

团粒形状	球体
团粒含总 Fe（重量%）	92
团粒含 SiO_2（重量%）	1.5
团粒含 Al_2O_3（重量%）	0.2
团粒含 MgO（重量%）	0.1
团粒含 CaO（重量%）	0.9
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	80
金属化（%）	94
电极的体积密度（g/cc）	1.7
团粒的表观密度（g/cc）	3.5
团粒的实际密度（g/cc）	6
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	0.966
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	0.0114
团粒的比表面积（m^2/g）	0.31

[0300]

[0301] 实例1B

[0302] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1B所示的性质:

[0303] 表E1B

[0304]

团粒形状	珠
团粒含总 Fe（重量%）	89
团粒含 SiO_2（重量%）	2
团粒含 Al_2O_3（重量%）	0.3
团粒含 MgO（重量%）	0.1
团粒含 CaO（重量%）	0.9
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	15
金属化 （%）	94
电极的体积密度（g/cc）	1.7
团粒的表观密度（g/cc）	3.5
团粒的实际密度（g/cc）	6.1
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	4.53
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	11.55

[0305]

团粒的比表面积 （m^2/g）	0.69

[0306] 实例1C

[0307] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1C所示的性质：

[0308] 表E1C

[0309]

团粒形状	球
团粒含总Fe(重量%)	91
团粒含SiO_2(重量%)	1
团粒含Al_2O_3(重量%)	0.5
团粒含MgO(重量%)	0.1
团粒含CaO(重量%)	0.9
团粒含TiO_2(重量%)	0.05
团粒含Fe_2C(重量%)	0
金属化(%)	94
电极的体积密度(g/cc)	1.7
团粒的表观密度(g/cc)	3.3
团粒的实际密度(g/cc)	5.9
团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	4.4
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	11.1
团粒的比表面积(m^2/g)	0.74

[0310] 实例1D

[0311] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1D所示的性质:

[0312] 表E1D

[0313]

团粒形状	块
团粒含总 Fe（重量%）	89
团粒含 SiO_2（重量%）	2
团粒含 Al_2O_3（重量%）	0.5
团粒含 MgO（重量%）	0.1
团粒含 CaO（重量%）	0.9
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05

[0314]

团粒含 Fe_2C（重量%）	15
金属化（%）	94
电极的体积密度（g/cc）	2.1
团粒的表观密度（g/cc）	3.6
团粒的实际密度（g/cc）	6.2
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	4.2
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	10.8
团粒的比表面积（m^2/g）	0.72

[0315] 实例1E

[0316] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1E所示的性质:

[0317] 表E1E

[0318]

团粒形状	球
团粒含总Fe(重量%)	86
团粒含SiO_2(重量%)	3
团粒含Al_2O_3(重量%)	3
团粒含MgO(重量%)	0.75
团粒含CaO(重量%)	1.5
团粒含TiO_2(重量%)	0.75
团粒含Fe_2C(重量%)	70
金属化(%)	92
电极的体积密度(g/cc)	1.5
团粒的表观密度(g/cc)	3.3
团粒的实际密度(g/cc)	6.1

团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	1.77
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	0.15
团粒的比表面积(m^2/g)	0.12

[0319] 实例1F

[0320] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1F所示的性质:

[0321] 表E1F

[0322]

团粒形状	柱
团粒含总Fe(重量%)	85
团粒含SiO_2(重量%)	10
团粒含Al_2O_3(重量%)	1.5
团粒含MgO(重量%)	0.1
团粒含CaO(重量%)	1.5
团粒含TiO_2(重量%)	0.05
团粒含Fe_2C(重量%)	3
金属化(%)	92
电极的体积密度(g/cc)	2
团粒的表观密度(g/cc)	3.4
团粒的实际密度(g/cc)	5.8
团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	2.55
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	1.74
团粒的比表面积(m^2/g)	0.34

[0323] 实例1G

[0324] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1G所示的性质:

[0325] 表E1G

[0326]

团粒形状	球
团粒含总 Fe（重量%）	84
团粒含 SiO_2（重量%）	6
团粒含 Al_2O_3（重量%）	5
团粒含 MgO（重量%）	1
团粒含 CaO（重量%）	1.5
团粒含 TiO_2（重量%）	0.75
团粒含 Fe_2C （重量%）	5
金属化 （%）	92
电极的体积密度（g/cc）	2
团粒的表观密度（g/cc）	3.4
团粒的实际密度（g/cc）	5.8

[0327]

团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$ （微米）	1.62
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$ （微米）	0.57
团粒的比表面积（m^2/g）	0.26

[0328] 实例1H

[0329] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1H所示的性质：

[0330] 表E1H

[0331]

团粒形状	球
团粒含总Fe(重量%)	84
团粒含SiO_2(重量%)	2
团粒含Al_2O_3(重量%)	0.2
团粒含MgO(重量%)	10
团粒含CaO(重量%)	0.9
团粒含TiO_2(重量%)	0.05
团粒含Fe_2C(重量%)	10
金属化(%)	92
电极的体积密度(g/cc)	2
团粒的表观密度(g/cc)	3.4
团粒的实际密度(g/cc)	5.8
团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	1.27
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	0.42
团粒的比表面积(m^2/g)	0.41

[0332] 实例1I

[0333] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1I所示的性质:

[0334] 表E1I

[0335]

团粒形状	块
团粒含总 Fe（重量%）	84
团粒含 SiO_2（重量%）	1.5
团粒含 Al_2O_3（重量%）	2
团粒含 MgO（重量%）	0.1
团粒含 CaO（重量%）	10
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	2
金属化（%）	92
电极的体积密度（g/cc）	2
团粒的表观密度（g/cc）	3.4
团粒的实际密度（g/cc）	5.8
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	0.95
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	0.78
团粒的比表面积（m^2/g）	0.63

[0336]

[0337] 实例1J

[0338] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1J所示的性质:

[0339] 表E1J

[0340]

团粒形状	盘
团粒含总Fe(重量%)	84
团粒含SiO_2(重量%)	4
团粒含Al_2O_3(重量%)	1
团粒含MgO(重量%)	0.5
团粒含CaO(重量%)	1.5
团粒含TiO_2(重量%)	5
团粒含Fe_2C(重量%)	10
金属化(%)	92
电极的体积密度(g/cc)	2
团粒的表观密度(g/cc)	3.4
团粒的实际密度(g/cc)	5.8

团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	1.52
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	2.82
团粒的比表面积(m^2/g)	0.51

[0341] 实例1K

[0342] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1K所示的性质:

[0343] 表E1K

[0344]

团粒形状	棒
团粒含总Fe(重量%)	84
团粒含SiO_2(重量%)	5
团粒含Al_2O_3(重量%)	5
团粒含MgO(重量%)	2
团粒含CaO(重量%)	1
团粒含TiO_2(重量%)	1.5
团粒含Fe_2C(重量%)	0
金属化(%)	94
电极的体积密度(g/cc)	1.8
团粒的表观密度(g/cc)	3.5
团粒的实际密度(g/cc)	6
团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	2.72
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	2.79
团粒的比表面积(m^2/g)	0.22

[0345] 实例1L

[0346] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1L所示的性质:

[0347] 表E1L

[0348]

团粒形状	压碎的球体
团粒含总 Fe（重量%）	85
团粒含 SiO_2（重量%）	10
团粒含 Al_2O_3（重量%）	0.2
团粒含 MgO（重量%）	1.4
团粒含 CaO（重量%）	0.9
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	10
金属化（%）	92

[0349]

电极的体积密度（g/cc）	1.9
团粒的表观密度（g/cc）	3.4
团粒的实际密度（g/cc）	6.1
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	3.26
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	7.71
团粒的比表面积（m^2/g）	0.11

[0350] 实例1M

[0351] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1M所示的性质：

[0352] 表E1M

[0353]

团粒形状	压块
团粒含总Fe(重量%)	91
团粒含SiO_2(重量%)	3
团粒含Al_2O_3(重量%)	0.2
团粒含MgO(重量%)	0.5
团粒含CaO(重量%)	0.9
团粒含TiO_2(重量%)	0.05
团粒含Fe_2C(重量%)	2.5
金属化(%)	91
电极的体积密度(g/cc)	3.3
团粒的表观密度(g/cc)	5.2
团粒的实际密度(g/cc)	6.2
团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	0.094
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	0.0084
团粒的比表面积(m^2/g)	0.024

[0354] 实例1N

[0355] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1N所示的性质：

[0356] 表E1N

[0357]

团粒形状	压块
团粒含总 Fe（重量%）	86

[0358]

团粒含 SiO_2（重量%）	9
团粒含 Al_2O_3（重量%）	0.2
团粒含 MgO（重量%）	0.5
团粒含 CaO（重量%）	0.9
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	40
金属化（%）	90
电极的体积密度（g/cc）	2.5
团粒的表观密度（g/cc）	5
团粒的实际密度（g/cc）	6.3
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	1.84
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	0.0171
团粒的比表面积（m^2/g）	0.015

[0359] 实例10

[0360] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E10所示的性质：

[0361] 表E10

[0362]

团粒形状	管
团粒含总 Fe（重量%）	92
团粒含 SiO_2（重量%）	1.7
团粒含 Al_2O_3（重量%）	0.2
团粒含 MgO（重量%）	0.5
团粒含 CaO（重量%）	0.9
团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	50
金属化（%）	94
电极的体积密度（g/cc）	1.9
团粒的表观密度（g/cc）	3.9
团粒的实际密度（g/cc）	6.2
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	0.096
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	0.0168

[0363]

团粒的比表面积（m^2/g）	0.035

[0364] 实例1P

[0365] 实例1的长时间存储系统，其中电极具有下表E1P所示的性质：

[0366] 表E1P

[0367]

团粒形状	条
团粒含总Fe(重量%)	84
团粒含SiO_2(重量%)	6
团粒含Al_2O_3(重量%)	3
团粒含MgO(重量%)	0.5
团粒含CaO(重量%)	0.9
团粒含TiO_2(重量%)	0.05
团粒含Fe_2C(重量%)	10
金属化(%)	90
电极的体积密度(g/cc)	1.8
团粒的表观密度(g/cc)	3.9
团粒的实际密度(g/cc)	6.1
团粒的最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	1.98
团粒的最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	0.0123
团粒的比表面积(m^2/g)	0.027

[0368] 实例1Q

[0369] 实例1的长时间存储系统，其中电极具有下表E1Q所示的性质：

[0370] 表E1Q

[0371]

团粒形状	粉末
团粒含总 Fe（重量%）	88
团粒含 SiO_2（重量%）	7
团粒含 Al_2O_3（重量%）	2
团粒含 MgO（重量%）	0.5
团粒含 CaO（重量%）	0.9

[0372]

团粒含 TiO_2（重量%）	0.05
团粒含 Fe_2C（重量%）	10
金属化（%）	95
电极的体积密度（g/cc）	3.5
团粒的表观密度（g/cc）	6.3
团粒的实际密度（g/cc）	6.6
团粒的最小 $d_{孔,90\%\ 体积}$（微米）	0.015
团粒的最小 $d_{孔,50\%\ 表面积}$（微米）	0.012
团粒的比表面积（m^2/g）	1.21

[0373] 实例1R

[0374] 实例1的长时间存储系统,其中电极具有下表E1R所示的性质:

[0375] 表E1R

[0376]

团粒形状	球体
团粒含总Fe(重量%)	80
团粒含SiO_2(重量%)	4.9
团粒含Al_2O_3(重量%)	0.3
团粒含MgO(重量%)	1.2
团粒含CaO(重量%)	0.75
团粒含TiO_2(重量%)	0.032
团粒含Fe_2C(重量%)	5
金属化(%)	60
电极的体积密度(g/cc)	1.7
团粒的表观密度(g/cc)	5.1
团粒的实际密度(g/cc)	5.4
最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	0.0488
最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	0.0255
团粒的比表面积(m^2/g)	24

[0377] 实例2

[0378] 图15示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以电连接到风电厂1502和一个或多个传输设施1506。风电厂1502可以电连接到传输设施1506。传输设施1506可以电连接到电网1508。风电厂1502可以发电,并且风电厂1502可以将产生的电力输出到LODES系统1504和/或传输设施1506。LODES系统1504可

以存储从风电厂1502和/或传输设施1506接收的电力。LODES系统1504可以将存储的电力输出到传输设施1506。传输设施1506可以将从风电厂1502和LODES系统1504之一或两者中接收的电力输出到电网1508,和/或可以从电网1508接收电力并将该电力输出到LODES系统1504。风电厂1502、LODES系统1504和传输设施1506一起可以构成电厂1500,该电厂可以是结合的发电、传输和存储系统。风电厂1502产生的电力可以通过传输设施1506直接馈送到电网1508,或者可以先存储在LODES系统1504中。在某些情况下,供应到电网1508的电力可以完全来自风电厂1502,完全来自LODES系统1504,或者来自风电厂1502和LODES系统1504的结合。来自结合的风电厂1502和LODES系统1504的电厂1500的电力调度可以根据确定的长期(多日或甚至多年)计划来控制,或者可以根据提前一天(24小时提前通知)的市场来控制,或者可以根据提前一小时的市场来控制,或者可以响应实时定价信号来控制。

[0379] 作为运行电厂1500的一个实例,LODES系统1504可被用于重塑和“稳固”由风电厂1502产生的电力。在一个这样的实例中,风电厂1502可以具有260兆瓦(MW)的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有106MW的额定功率(容量)、150小时(h)的额定持续时间(能量/功率比),以及15,900兆瓦时(MWh)的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有300MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有106MW的额定功率、200小时的额定持续时间(能量/功率比)以及21,200MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有176MW的峰值发电输出(容量)和53%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有88MW的额定功率(容量)、150小时的额定持续时间(能量/功率比)以及13,200MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有277MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有97MW的额定功率(容量)、50小时的额定持续时间(能量/功率比)以及4,850MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有315MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有110MW的额定功率(容量)、25小时的额定持续时间(能量/功率比)以及2,750MWh的能量额定值。

[0380] 实例2A

[0381] 实例2的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0382] 实例3

[0383] 图16示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以被用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。图16的系统可以类似于图15的系统,不同之处是光伏(PV)电厂1602可以替代风电厂1502。LODES系统1504可以电连接到PV电厂1602和一个或多个传输设施1506。PV电厂1602可以电连接到传输设施1506。传输设施1506可以电连接到电网1508。PV电厂1602可以发电,并且PV电厂1602可以将产生的电力输出到LODES系统1504和/或传输设施1506。LODES系统1504可以存储从PV电厂1602和/或传输设施1506接收的电力。LODES系统1504可以将存储的电力输出到传输设施1506。传输设施1506可以将从PV电厂1602和LODES系统1504之一或两者中接

收的电力输出到电网1508,和/或可以从电网1508接收电力并将该电力输出到LODES系统1504。PV电厂1602、LODES系统1504和传输设施1506一起可以构成电厂1600,该电厂可以是结合的发电、传输和存储系统。PV电厂1602产生的电力可以通过传输设施1506直接馈送到电网1508,或者可以先存储在LODES系统1504中。在某些情况下,供应到电网1508的电力可以完全来自PV电厂1602,完全来自LODES系统1504,或者来自PV电厂1602和LODES系统1504的组合。来自结合的PV电厂1602和LODES系统1504的电厂1600的电力调度可以根据确定的长期(多日或甚至多年)计划来控制,或者可以根据提前一天(24小时提前通知)的市场来控制,或者可以根据提前一小时的市场来控制,或者可以响应实时定价信号来控制。

[0384] 作为运行电厂1600的一个实例,LODES系统1504可用于重塑和“稳固”由PV电厂1602产生的电力。在一个这样的实例中,PV电厂1602可以具有490MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有340MW的额定功率(容量)、150小时的额定持续时间(能量/功率比)以及51,000MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,PV电厂1602可以具有680MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有410MW的额定功率(容量)、200小时的额定持续时间(能量/功率比)以及82,000MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,PV电厂1602可以具有330MW的峰值发电输出(容量)和31%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有215MW的额定功率(容量)、150小时的额定持续时间(能量/功率比)以及32,250MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,PV电厂1602可以具有510MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有380MW的额定功率(容量)、50小时的额定持续时间(能量/功率比)以及19,000MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,PV电厂1602可以具有630MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有380MW的额定功率(容量)、25小时的额定持续时间(能量/功率比)以及9,500MWh的能量额定值。

[0385] 实例3A

[0386] 实例3的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0387] 实例4

[0388] 图17示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。图17的系统可以类似于图15和图16的系统,不同之处是风电厂1502和光伏(PV)电厂1602可以都是在电厂1700中一起工作的发电机。PV电厂1602、风电厂1502、LODES系统1504和传输设施1506一起可以构成电厂1700,其可以是结合的发电、传输和存储系统。由PV电厂1602和/或风电厂1502产生的电力可以通过传输设施1506直接馈送到电网1508,或者可以首先存储在LODES系统1504中。在某些情况下,供应到电网1508的电力可以完全来自PV电厂1602,完全来自风电厂1502,完全来自LODES系统1504,或者来自PV电厂1602、风电厂1502和LODES系统1504的结合。来自结合的风电厂1502、PV电厂1602和LODES系统1504的电厂1700的电力调度可以根据确定的长期(多日或甚至多年)计划来控制,或者可以根据提前一天(24小时提

前通知)的市场来控制,或者可以根据提前一小时的市场来控制,或者可以响应实时定价信号来控制。

[0389] 作为运行电厂1700的一个实例,LODES系统1504可用于重塑和“稳固”由风电厂1502和PV电厂1602产生的电力。在一个这样的实例中,风电厂1502可以具有126MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF),并且PV电厂1602可以具有126MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有63MW的额定功率(容量)、150小时的额定持续时间(能量/功率比)以及9,450MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有170MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF),并且PV电厂1602可以具有110MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有57MW的额定功率(容量)、200小时的额定持续时间(能量/功率比)以及11,400MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有105MW的峰值发电输出(容量)和51%的容量系数(CF),并且PV电厂1602可以具有70MW的峰值发电输出(容量)和31%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有61MW的额定功率(容量)、150小时的额定持续时间(能量/功率比)以及9,150MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有135MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF),并且PV电厂1602可以具有90MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有68MW的额定功率(容量)、50小时的额定持续时间(能量/功率比)以及3,400MWh的能量额定值。在另一个这样的实例中,风电厂1502可以具有144MW的峰值发电输出(容量)和41%的容量系数(CF),并且PV电厂1602可以具有96MW的峰值发电输出(容量)和24%的容量系数(CF)。LODES系统1504可以具有72MW的额定功率(容量)、25小时的额定持续时间(能量/功率比)以及1,800MWh的能量额定值。

[0390] 实例4A

[0391] 实例4的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0392] 实例5

[0393] 图18示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以电连接到一个或多个传输设施1506。以这种方式,LODES系统1504可以以“独立”的方式运行,以围绕市场价格平衡能源和/或避免传输约束。LODES系统1504可以电连接到一个或多个传输设施1506。传输设施1506可以电连接到电网1508。LODES系统1504可以存储从传输设施1506接收的电力。LODES系统1504可以将存储的电力输出到传输设施1506。传输设施1506可以将从LODES系统1504之中接收电力输出到电网1508,和/或可以从电网1508接收电力并将该电力输出到LODES系统1504。

[0394] LODES系统1504和传输设备1506一起可以构电厂1800。作为实例,电厂1800可以位于传输约束的下游,接近电力消费端。在这种位于下游的电厂实例1800中,LODES系统1504可以具有24小时至500小时的持续时间,并且可以一年经历一次或多次完全放电,以在传输容量不足以服务用户时支持峰值电力消耗。此外,在这种位于下游的电厂实例1800中,

LODES系统1504可以经历数次浅放电(每天或以更高的频率),以裁定夜间和白天电价之间的差异,并且降低对用户的电力服务的总成本。作为另一实例,电厂1800可以位于传输约束的上游,接近发电端。在这种位于上游的电厂实例1800中,LODES系统1504可以具有24小时至500小时的持续时间,并且可以一年经历一次或多次完全充电,以在传输容量不足以将电力分配给用户时吸收过量的发电。此外,在这种位于上游的电厂实例1800中,LODES系统1504可以经历数次浅充电和放电(每天或以更高的频率),以平衡夜间和白天电价之间的差异,并且使发电设施的输出值最大化。

[0395] 实例5A

[0396] 实例5的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0397] 实例6

[0398] 图19示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以被用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以电连接到商业和工业(C&I)用户1902,例如数据中心、工厂等。LODES系统1504可以电连接到一个或多个传输设施1506。传输设施1506可以电连接到电网1508。传输设施1506可以从电网1508接收电力,并且将该电力输出到LODES系统1504。LODES系统1504可以存储从传输设施1506接收的电力。LODES系统1504可以将存储的电力输出到C&I用户1902。以这种方式,LODES系统1504可以运行以对从电网1508购买的电力进行重塑,以匹配C&I用户1902的消费模式。

[0399] LODES系统1504和传输设备1506一起可以构成电厂1900。作为实例,电厂1900可以位于靠近电力消费端,即靠近C&I用户1902,例如在电网1508和C&I用户1902之间。在这样的实例中,LODES系统1504可以具有24小时至500小时的持续时间,并且可以从市场购买电力,从而在电力较便宜的时候给LODES系统1504充电。然后LODES系统1504可以在市场价格昂贵时放电以向C&I用户1902提供电力,因此抵消C&I用户1902的市场购买。作为替代配置,电厂1900可以位于可再生电能(例如PV电厂、风电厂等)和可以连接到所述可再生能源的传输设施1506之间,而不是位于电网1508和C&I用户1902之间。在这样的替代实例中,LODES系统1504可以具有24小时至500小时的持续时间,并且LODES系统1504可以在可再生输出可用时充电。然后LODES系统1504可以放电以向C&I用户1902提供可再生发电的电力,从而满足C&I用户1902的部分或全部电力需求。

[0400] 实例6A

[0401] 实例6的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0402] 实例7

[0403] 图20示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以被用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本

文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以电连接到风电厂1502和一个或多个传输设施1506。风电厂1502可以电连接到传输设施1506。传输设施1506可以电连接到C&I用户1902。风电厂1502可以发电,并且风电厂1502可以将产生的电力输出到LODES系统1504和/或传输设施1506。LODES系统1504可以存储从风电厂1502接收的电力。LODES系统1504可以将存储的电力输出到传输设施1506。传输设施1506可以将从风电厂1502和LODES系统1504之一或两者中接收的电力输出到C&I用户1902。风电厂1502、LODES系统1504和传输设施1506一起可以构成电厂2000,该电厂可以是结合的发电、传输和存储系统。风电厂1502产生的电力可以通过传输设施1506直接馈送到C&I用户1902,或者可以先存储在LODES系统1504中。在某些情况下,供应到C&I用户1902的电力完全来自LODES系统1504,或者来自风电厂1502和LODES系统1504的结合。LODES系统1504可用于对风电厂1502产生的电力进行重塑,以匹配C&I用户1902的消费模式。在一个这样的实例中,LODES系统1504可以具有24小时至500小时的持续时间,并且可以在风电厂1502的可再生发电超过C&I用户1902的负载时充电。然后当风电厂1502的可再生发电不足C&I用户1902的负载时,LODES系统1504可以放电,从而向C&I用户1902提供抵消C&I用户1902的电力消费的一部分或全部的可靠的可再生谱。

[0404] 实例7A

[0405] 实例7的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0406] 实例8

[0407] 图21示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以被用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以是电厂2100的一部分,用于将大量可再生发电整合到微电网中,并将例如PV电厂1602和风电厂1502的可再生发电的输出与例如热电厂2102(例如燃气电厂、燃煤电厂、柴油发电机组等,或者热发电方法的结合)的现有热发电相协调,而可再生发电和热发电以高可用性供应C&I用户1902负载。微电网,例如由电厂2100和热电厂2102构成的微电网,可以提供90%或更高的可用性。由PV电厂1602和/或风电厂1502产生的电力可以直接馈送到C&I用户1902,或者可以先存储在LODES系统1504中。在某些情况下,供应给C&I用户1902的电力可以完全来自PV电厂1602、完全来自风电厂1502、完全来自LODES系统1504、完全来自热电厂2102,或者来自PV电厂1602、风电厂1502、LODES系统1504和/或热电厂2102的任意结合。作为实例,电厂2100的LODES系统1502可以具有24小时至500小时的持续时间。作为一个具体实例,C&I用户1902负载可以具有100MW的峰值,LODES系统1504可以具有14MW的额定功率和150小时的持续时间,天然气的成本可以为6美元/百万英国热量单位(MMBTU),并且可再生渗透率可以是58%。作为另一个具体实例,C&I用户1902的负载可以具有100MW的峰值,LODES系统1504可以具有25MW的额定功率和150小时的持续时间,天然气的成本可以为8美元/MMBTU,并且可再生渗透率可以是65%。

[0408] 实例8A

[0409] 实例8的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0410] 实例9

[0411] 图22示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以被用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以用于扩充核电厂2202(或其他不灵活的发电设施,例如热发电设施、生物质发电设施等,和/或在一小时内具有低于50%额定功率的斜坡率和80%或更高的高容量系数的任何其他类型电厂),以增加由组合的LODES系统1504和核电厂2202构成的电厂2200的组合输出的灵活性。核电厂2202可以在高容量系数和最高效率点下运行,而LODES系统1504可以充电和放电,以有效地重塑核电厂2202的输出来匹配用户电力消费和/或电力的市场价格。作为实例,电厂2200的LODES系统1502可以具有24小时至500小时的持续时间。在一个具体实例中,核电厂2202可以具有1000MW的额定输出,并且核电厂2202能由于电力的市场价格低迷而被迫进入长时期的最小稳定发电,或者甚至关闭。LODES系统1502可以避免关闭设施,并在市场价格低迷时充电;并且LODES系统1502可以随后在市场价格上涨时放电和增加总发电输出。

[0412] 实例9A

[0413] 实例9的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0414] 实例10

[0415] 图23示出了一个系统实例,其中多个实施方案的一个或多个方面可以被用作大容量储能系统的一部分。作为具体实例,整合多个实施方案的一个或多个方面的大容量储能系统可以是LODES系统1504。作为实例,LODES系统1504可以单独地或以多个结合地包括本文所述的多个电池和/或部件实施方案(例如,电池100、200、400、800、814、900、1000、1100、1200、1300、1310;团粒105、115、305、198、199;系统850等中的任何一个)中的任何一个。LODES系统1504可以与SDES系统2302串联运行。LODES系统1504和SDES系统2302一起可以构成电厂2300。作为实例,LODES系统1504和SDES系统2302可以被共同优化,由此LODES系统1504可以提供多个服务,包括长期备用和/或跨过多日波动(例如,市场定价、可再生发电、电力消费等的多日波动),并且SDES系统2302可以提供多种服务,包括快速辅助服务(例如电压控制、频率调节等)和/或度过日间波动(例如,市场定价、可再生发电、电力消费等的日间波动)。SDES系统2302可以具有小于10小时的持续时间和大于80%的能量转换效率。LODES系统1504可以具有24小时至500小时的持续时间和大于40%的能量转换效率。在一个这样的实例中,LODES系统1504可以具有150小时的持续时间,并且支持用户长达一周的可再生发电不足的电力消费。LODES系统1504还可以支持日间发电不足事件期间的用户的电力消费,增强SDES系统2302的能力。此外,SDES系统2302可在日间发电不足事件期间向用户供电,并提供电力调节和质量服务,例如电压控制和频率调节。

[0416] 实例10A

[0417] 实例10的系统,其中LODES系统利用实例1、1A、1B、1C、1D、1E、1F、1G、1H、1I、1J、1K、1L、1M、1N、1O、1P、1Q和1R的一个或多个存储系统。

[0418] 实例11

[0419] 建立并测试了根据本发明实施方案的非限制性实例。组装并测试了使用直接还原铁(DRI)团粒的电化学电芯。根据前述方法所表征的,DRI团粒具有如表4中列出的性质。电化学电芯是具有三个电极(工作电极、对电极和参比电极)的圆柱型电芯,并且充满了液体电解质。电解质配方为5.5MKOH+0.5M LiOH+10mM Na_2S。对电极是从市售的Fe/Ni(爱迪生型)电芯中获得的NiO/NiOOH电极。参比电极是Hg/HgO(MMO)电极,填充有5.5M KOH+0.5M LiOH溶液。使用不锈钢软管夹与DRI团粒进行电接触。图24A示出了当以5mA/g的比电流循环时,在第一电化学放电循环(氧化DRI)过程中,DRI电极相对于MMO参比电极的电压是放电比容量(mAh/g_{DRI})的函数。

[0420] 表4

[0421]

团粒形状	球
团粒含总Fe(重量%)	88.6
团粒含SiO_2(重量%)	6.1
团粒含Al_2O_3(重量%)	0.2
团粒含MgO(重量%)	0.4
团粒含CaO(重量%)	0.5
团粒含TiO_2(重量%)	0.01
团粒含Fe_2C(重量%)	0.2
金属化(%)	89.4
电极的体积密度(g/cc)	2.45
团粒的表观密度(g/cc)	6.35
团粒的实际密度(g/cc)	6.54
最小$d_{孔,90\%体积}$(微米)	2.72
最小$d_{孔,50\%表面积}$(微米)	5
团粒的比表面积(m^2/g)	0.22

[0422] 实例12

[0423] 建立并测试了根据本发明实施方案的另一非限制性实例。组装并测试了使用直接还原铁(DRI)团粒的十(10)个电化学电芯组。根据前述方法所表征的,DRI团粒具有表4中列出的性质。电化学电芯是具有三个电极(工作电极、对电极和参比电极)的圆柱型电芯,并且所述电芯充满了液体电解质。电解质配方为5.5M KOH+0.5M LiOH+10mM Na_2S。对电极是从市售的Fe/Ni(爱迪生型)电芯中获得的NiO/NiOOH电极。参比电极是Hg/HgO(MMO)电极,填充有5.5M KOH+0.5M LiOH溶液。使用不锈钢软管夹与DRI团粒进行电接触。DRI根据以下条件进行电化学循环:1)以25mA/g的比电流预充电60分钟;2)以25mA/g的比电流放电至相对于MMO的0电压;3)以25mA/g的比电流充电,在库伦限制下终止,总电荷等于以mAh为单位的首次放电容量。图24B示出了DRI电极的比容量(mAh/gDRI)与电芯组的循环数的对比。绘制了所有电芯的平均容量以及代表95%置信区间的误差线。图24C示出了相同DRI电芯的库仑效

率(CE)。

[0424] 实例13

[0425] 在另一个非限制性实例中,在圆柱型池中测试了球形DRI团粒床。根据前述方法所表征的,DRI团粒具有表4中列出的性质。团粒床的质量为251.86g。电解质配方为5.5M KOH+0.5M LiOH+60mM Na_2S,并且所用电解质的体积为348mL。对电极是不锈钢网(100×100目)。采用具有5.5MKOH+0.5M LiOH填充溶液的Hg/HgO(MMO)参比电极来测量阳极电势。使用不锈钢多孔板作为DRI团粒床的集流体,并使用不锈钢板作为对电极集流体。电芯利用5mA/g的比电流进行充电和放电。图24D示出了DRI电极相对于MMO参比的电压与放电比容量(mAh/gDRI)的函数。

[0426] 上述方法描述仅作为示例性实施方案提供,并不旨在需要或指示多个实施方案的步骤必须以所呈现的顺序执行。如本领域技术人员将理解的,上述实施方案中的步骤顺序可以以任何顺序执行。诸如“此后”、“然后”、“下一个”等词语不一定旨在限制步骤的顺序;这些词可以用于指导读者所述方法的描述。此外,对单数形式的权利要求要素的任何引用,例如使用冠词“一”、“一个”或“该”,不应被解释为将要素限制为单数形式。此外,本文中所描述的任何实施方案的任何步骤可以用于任何其他实施方案。

[0427] 提供所公开方面的前述描述是为了使本领域的任何技术人员能够制造或使用本发明。对这些方面的多个修改对于本领域技术人员来说将是显而易见的,并且在不脱离本发明的范围的情况下,本文中定义的一般原理可以应用于其他方面。因此,本发明不局限于本文所示的方面,而是符合与本文公开的原理和新颖特征一致的最广范围。

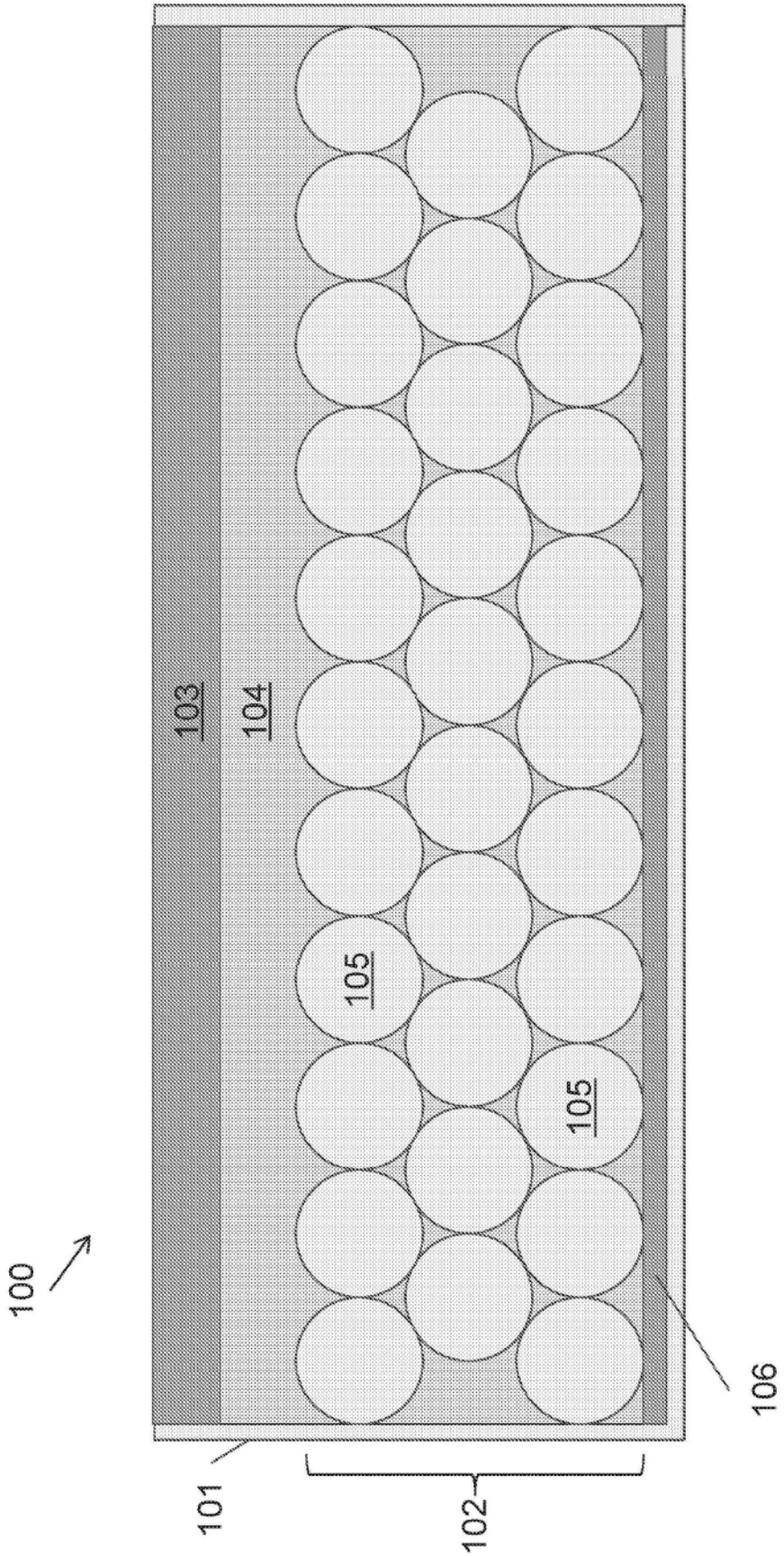


图1

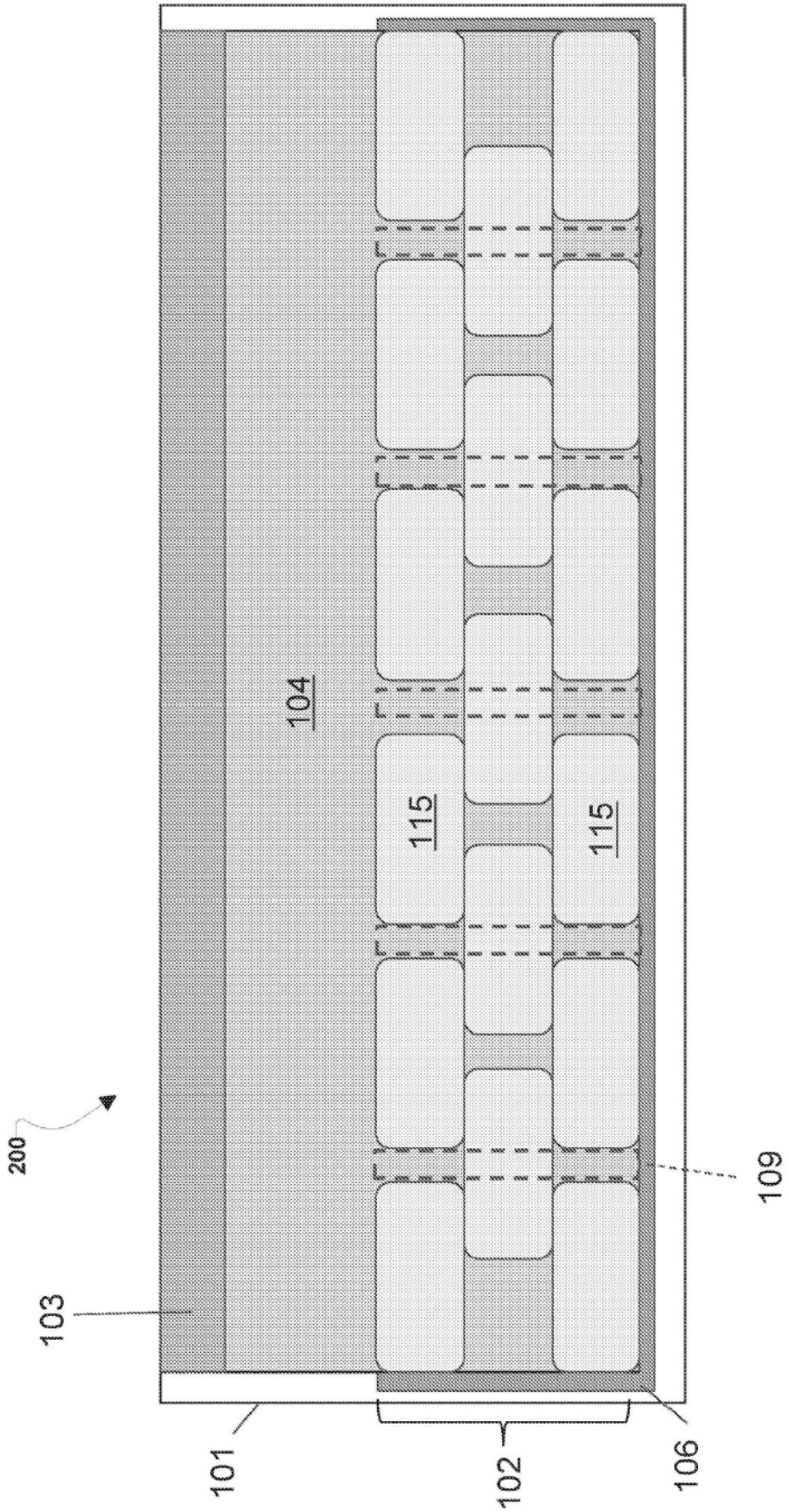


图2A

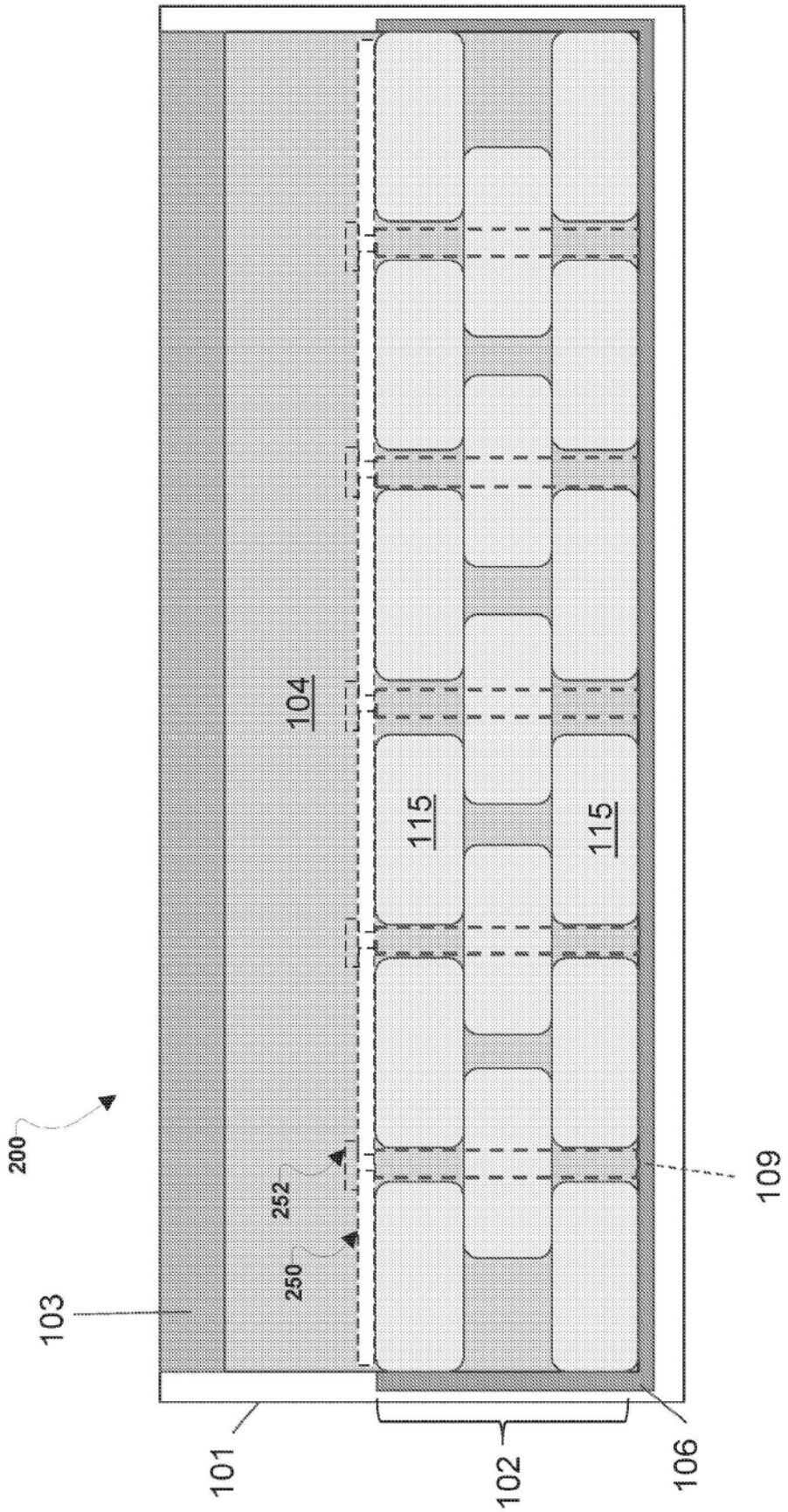


图2B

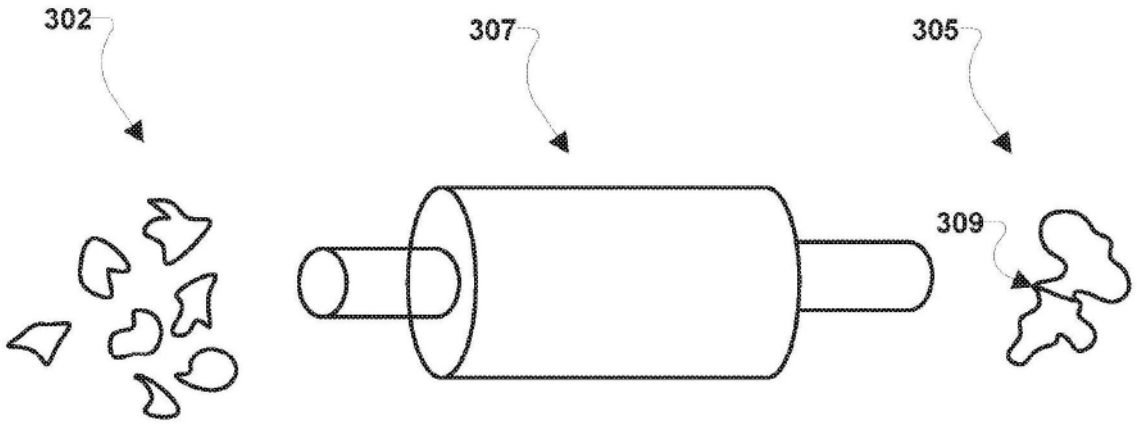

302
307
305
309

图3A

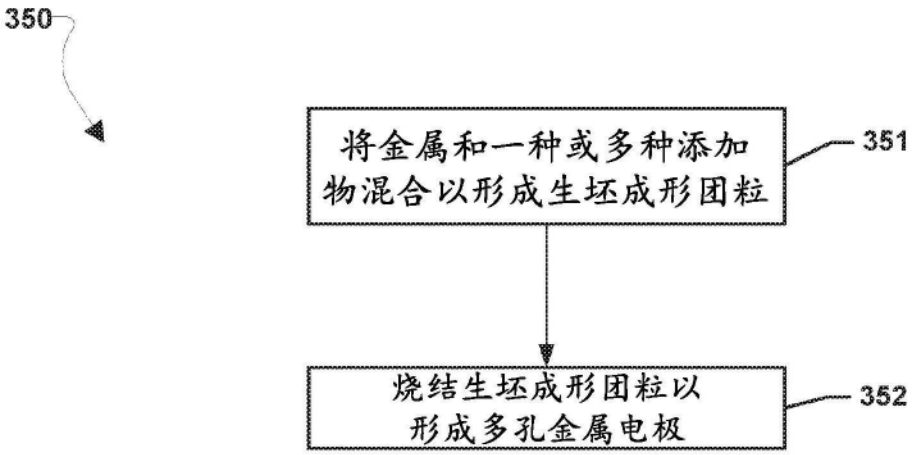

350
将金属和一种或多种添加物混合以形成生坯成形团粒
351
烧结生坯成形团粒以形成多孔金属电极
352

图3B

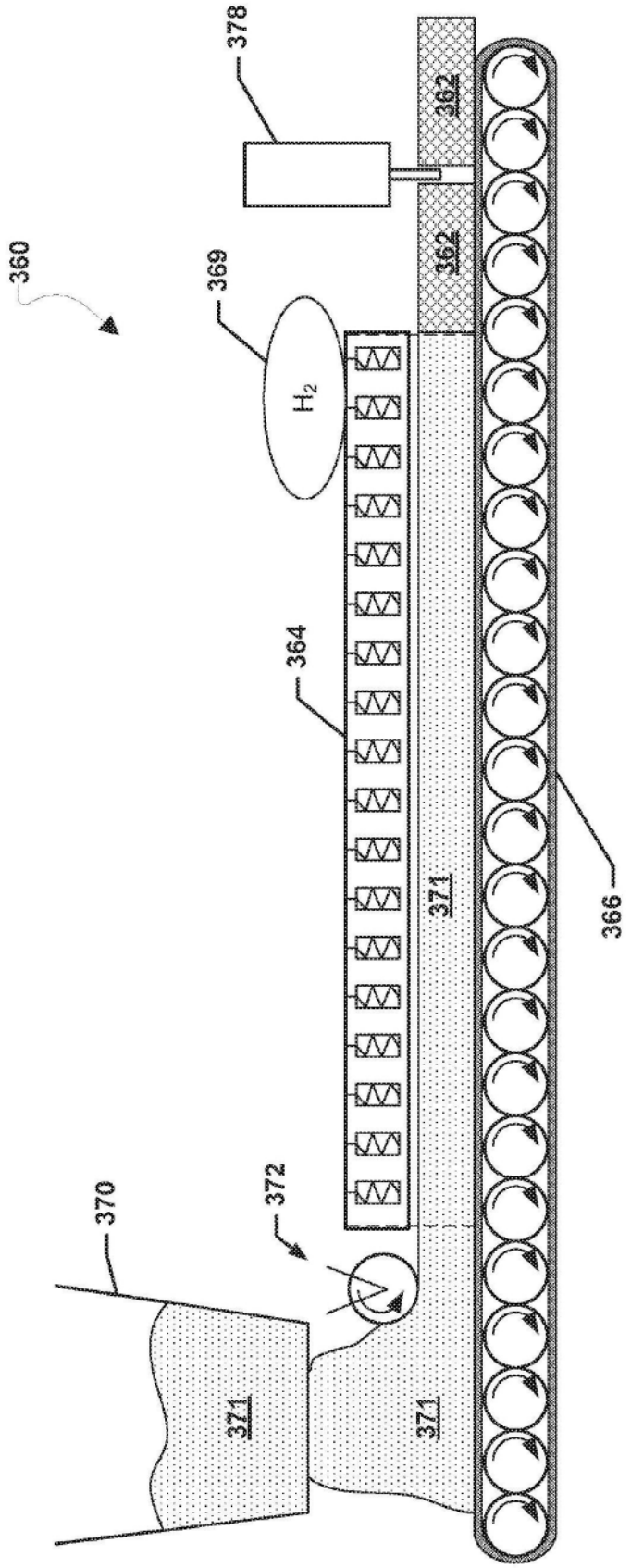


图3C

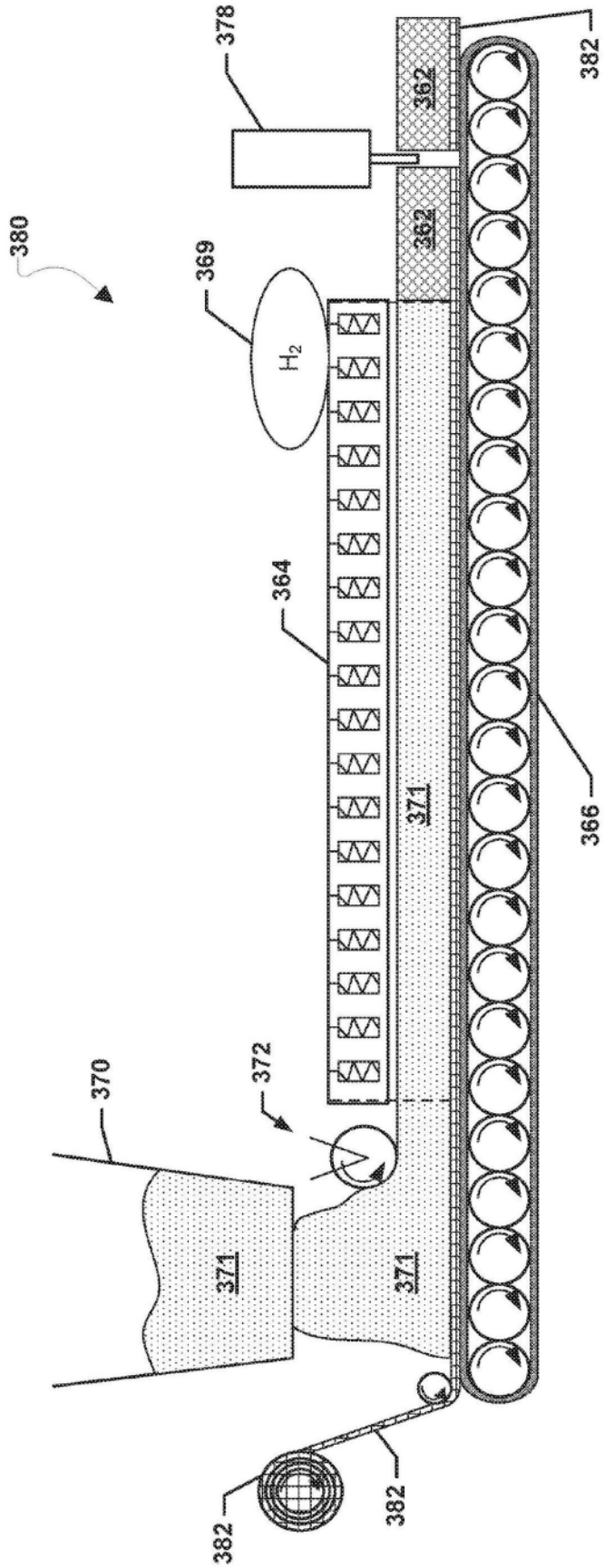


图3D

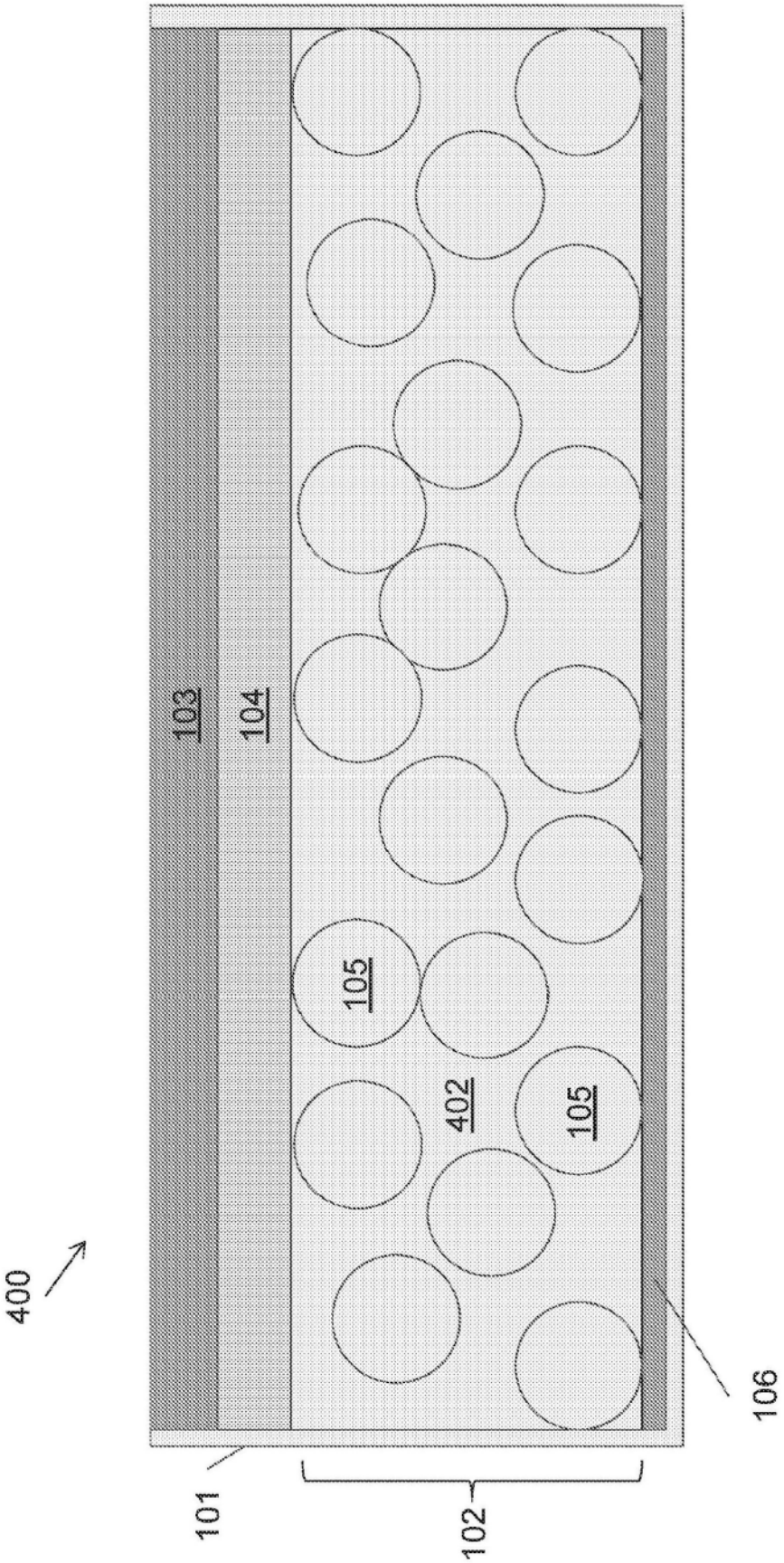


图4

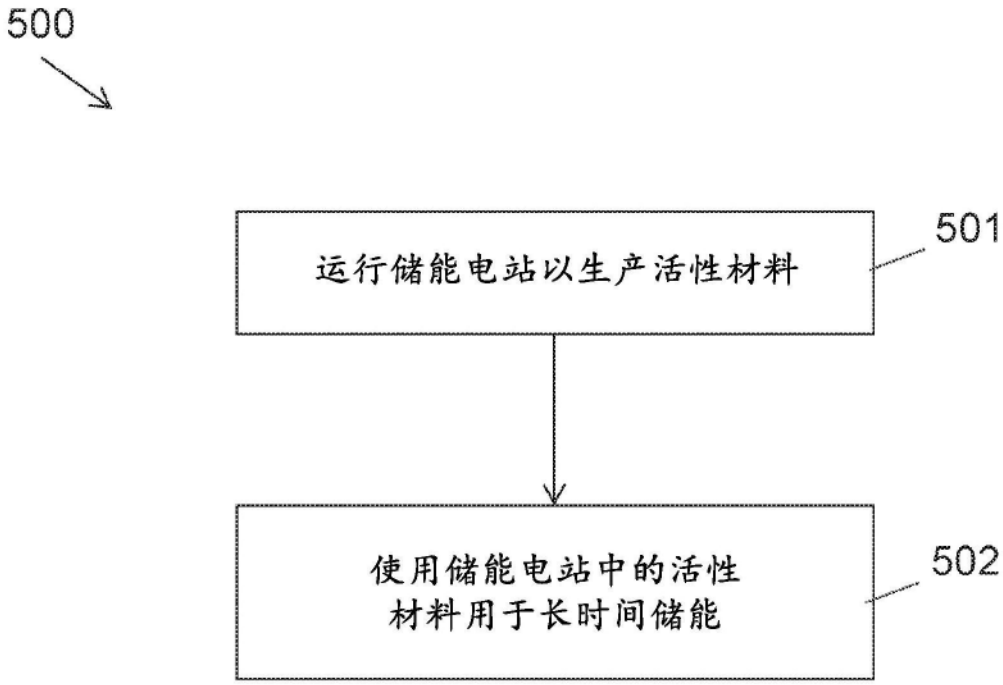


图5

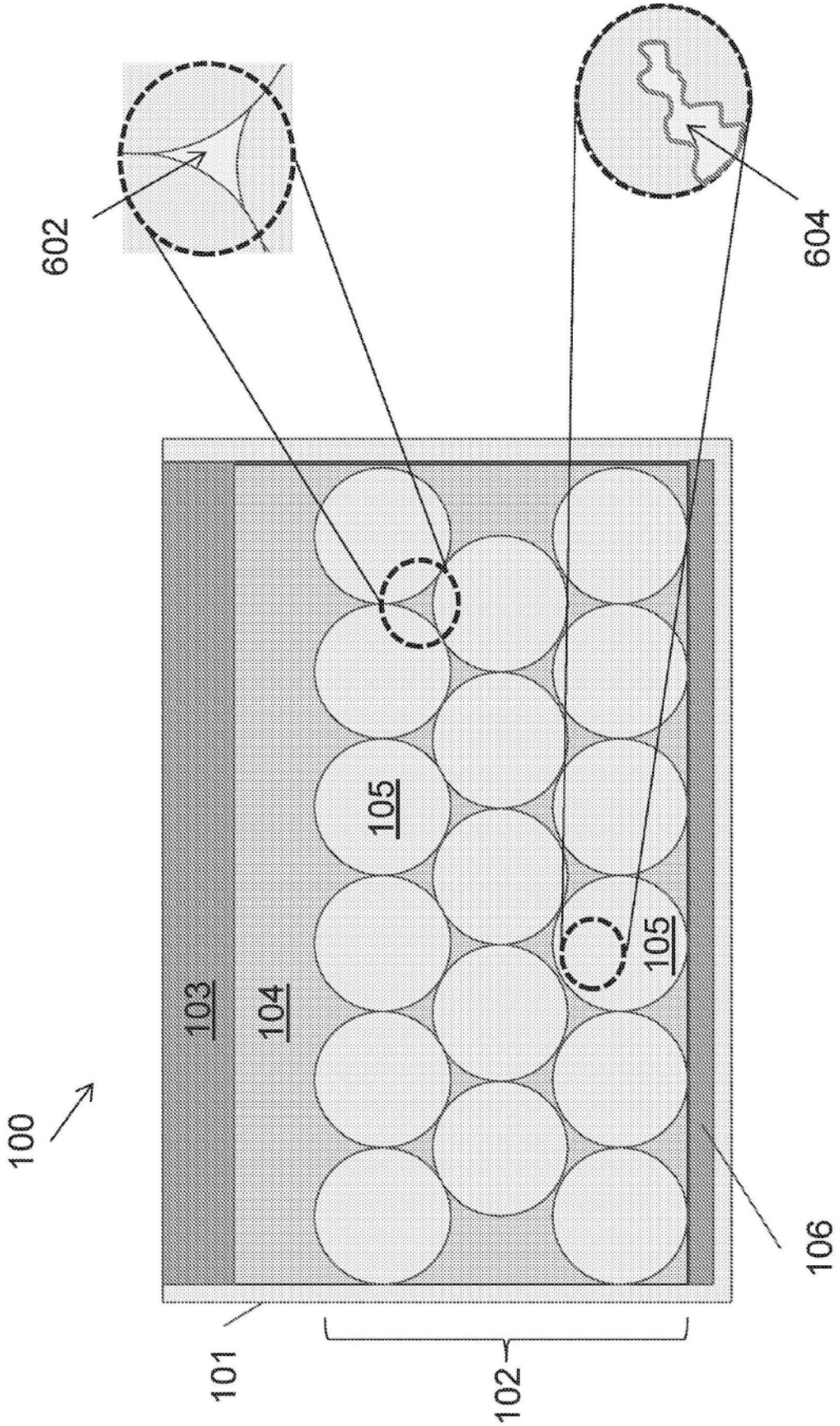


图6

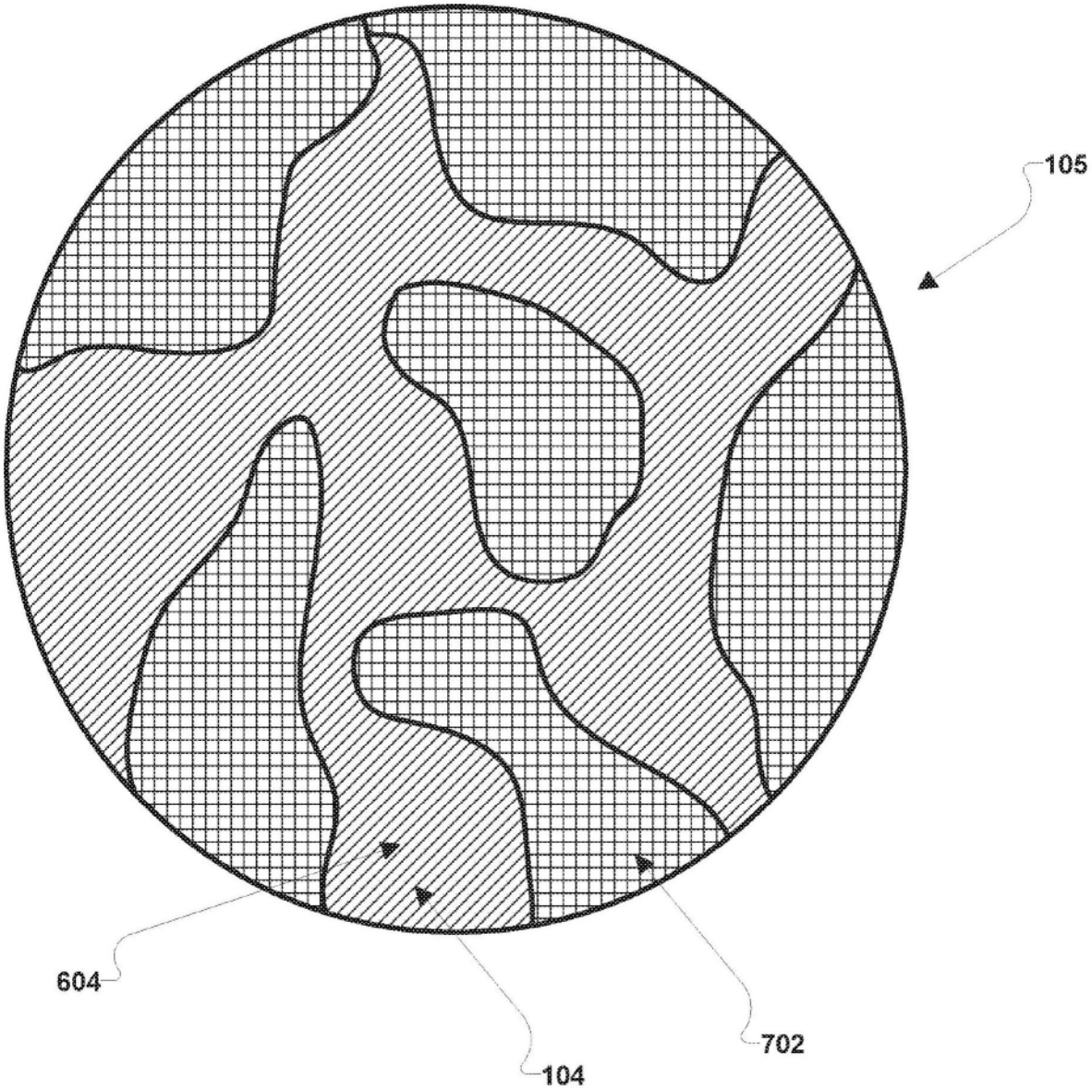


图7

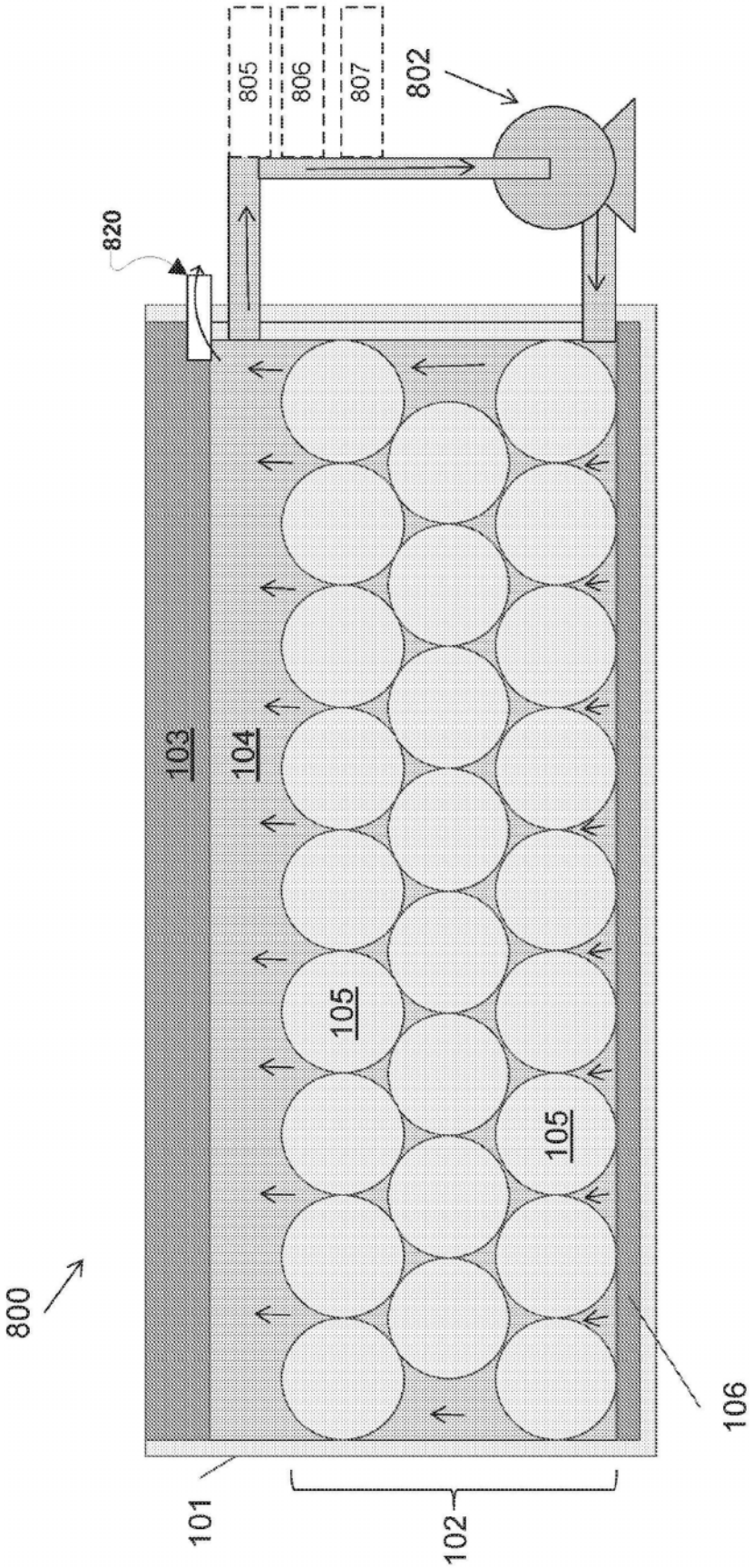


图8A

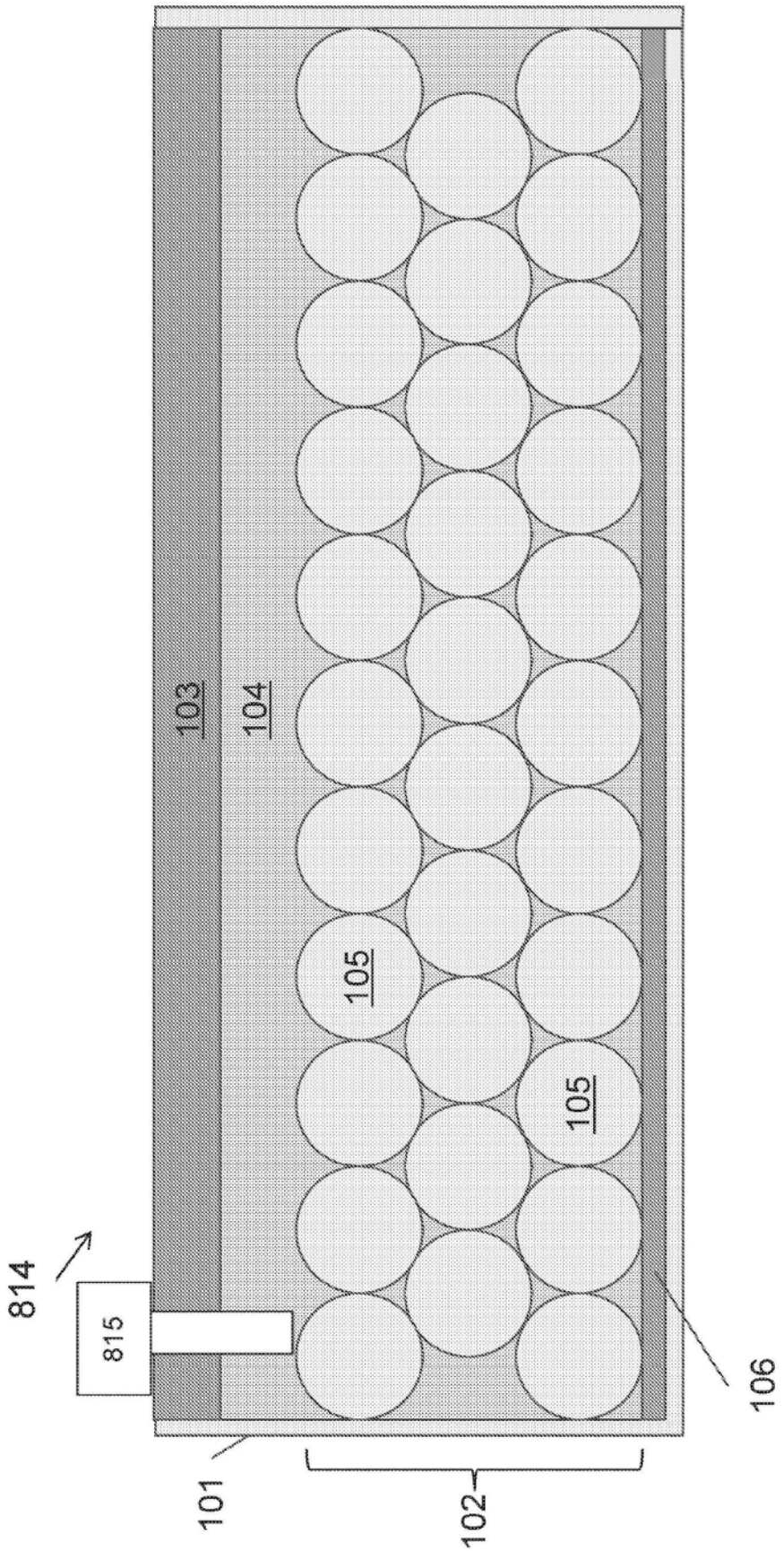


图8B

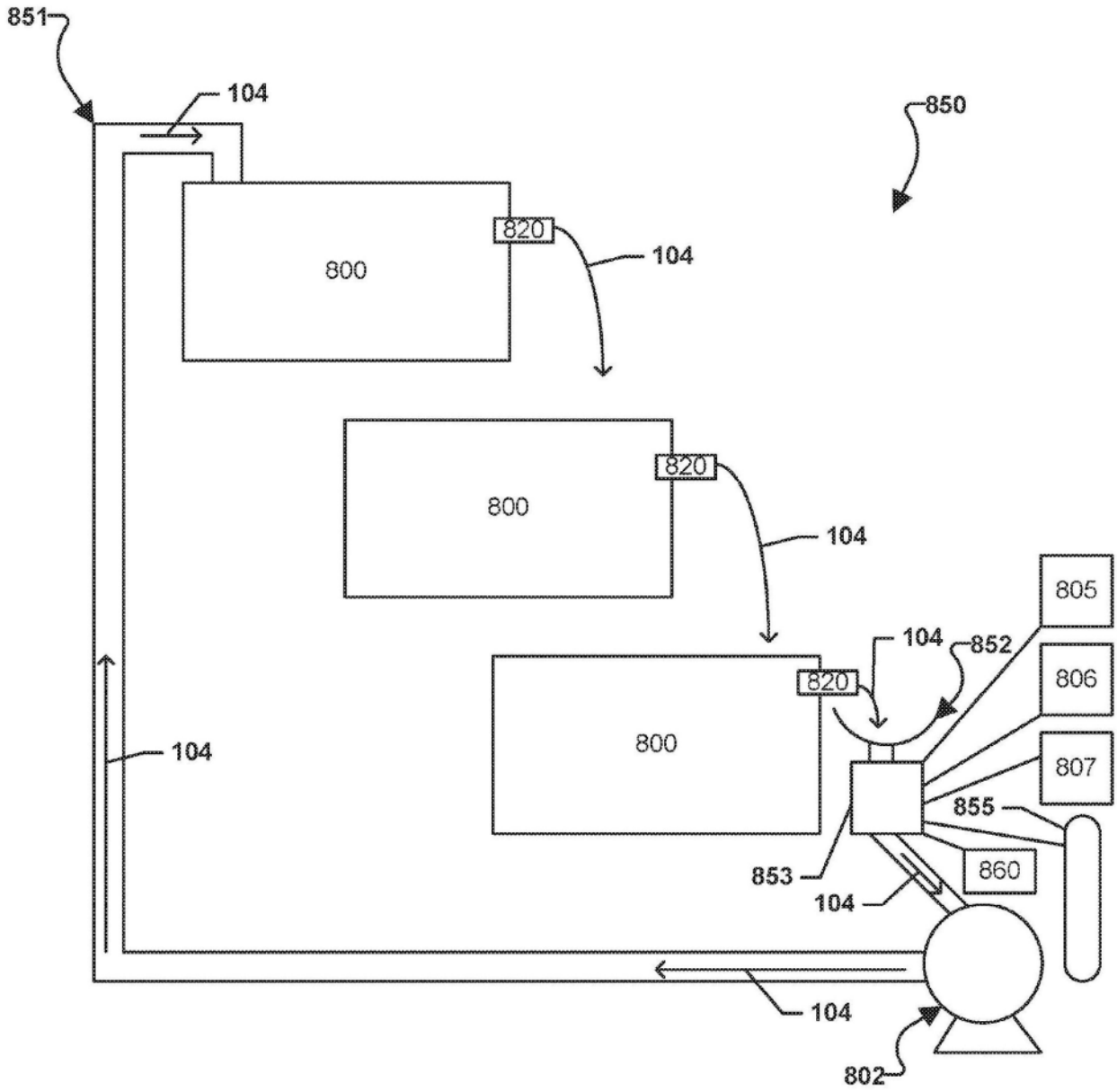

851
104
850
820
800
104
820
800
104
805
104
852
820
806
800
807
104
855
853
860
104
104
802

图8C

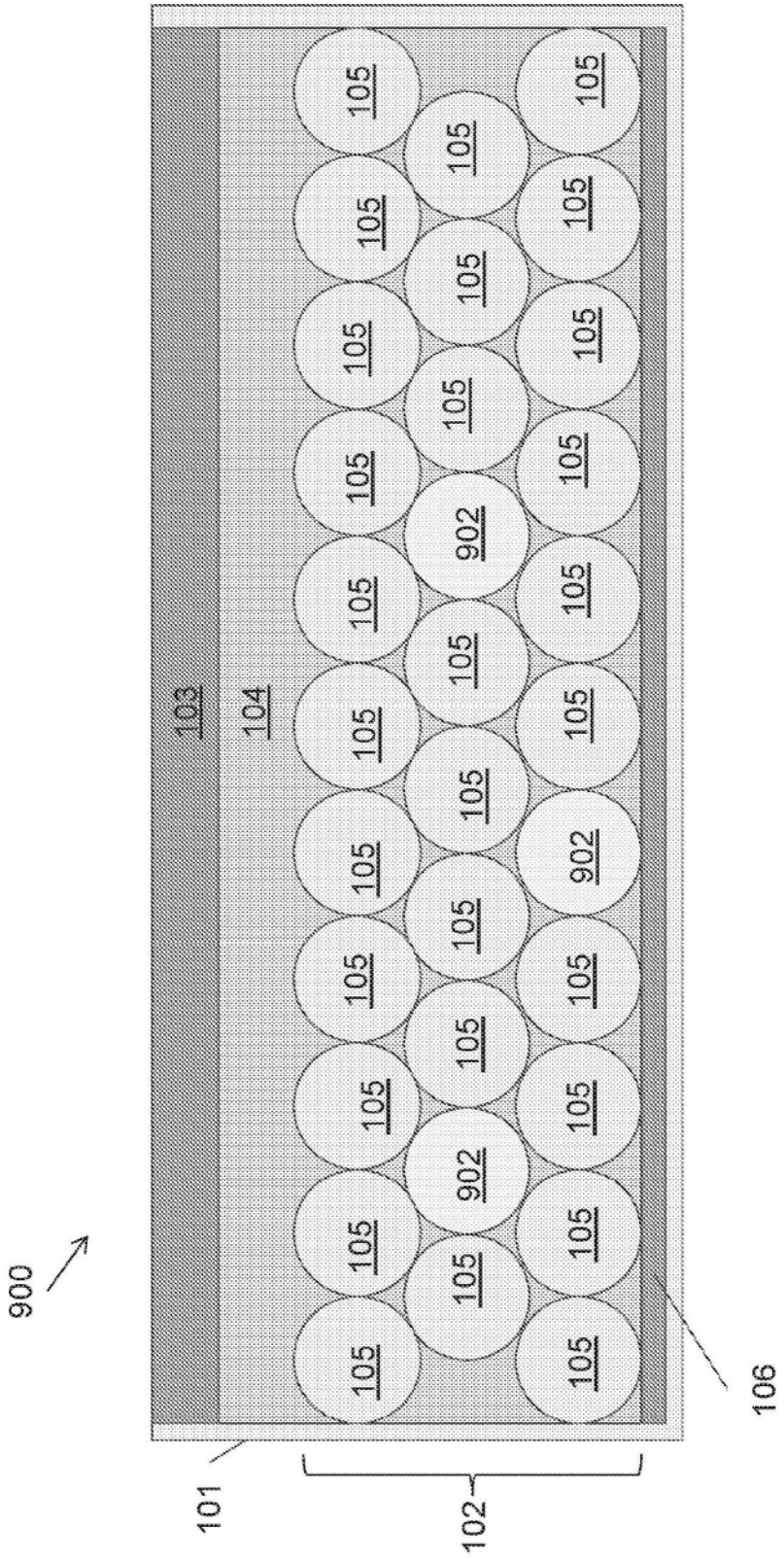


图9

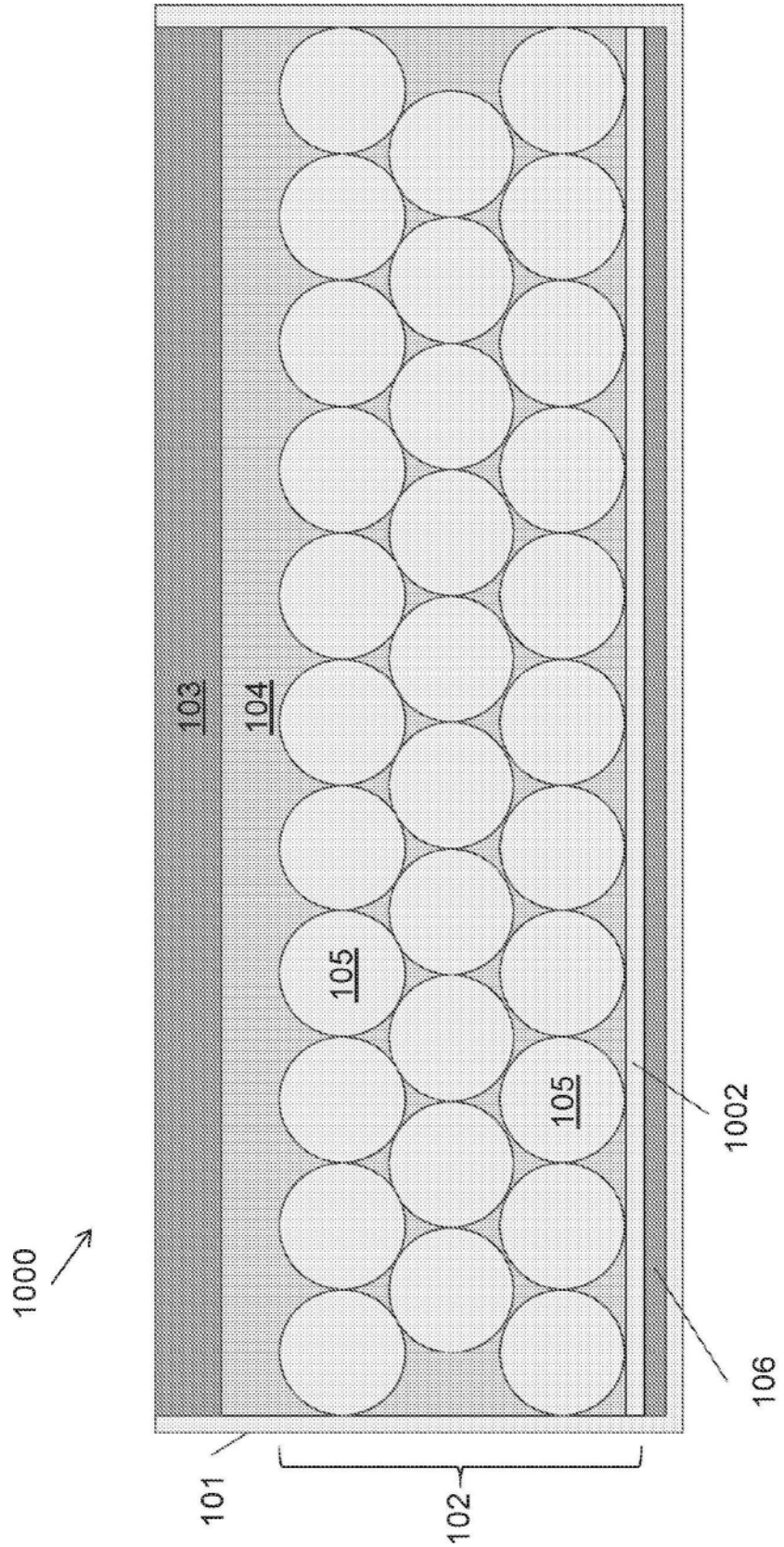


图10

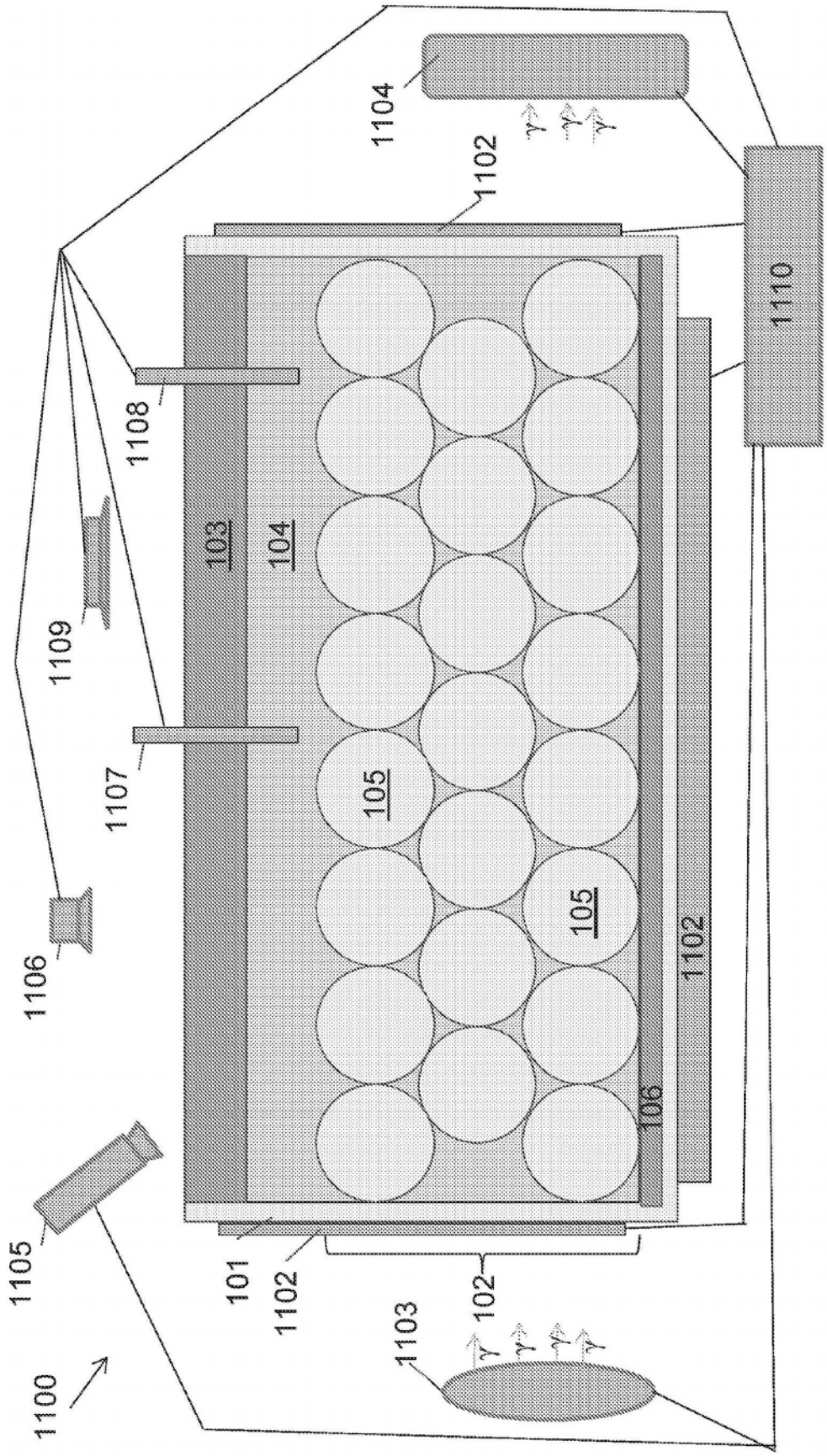

1104
1102
1110
1108
1109
103
104
1107
105
105
1102
1106
106
1105
101
1102
102
1103
1100

图11

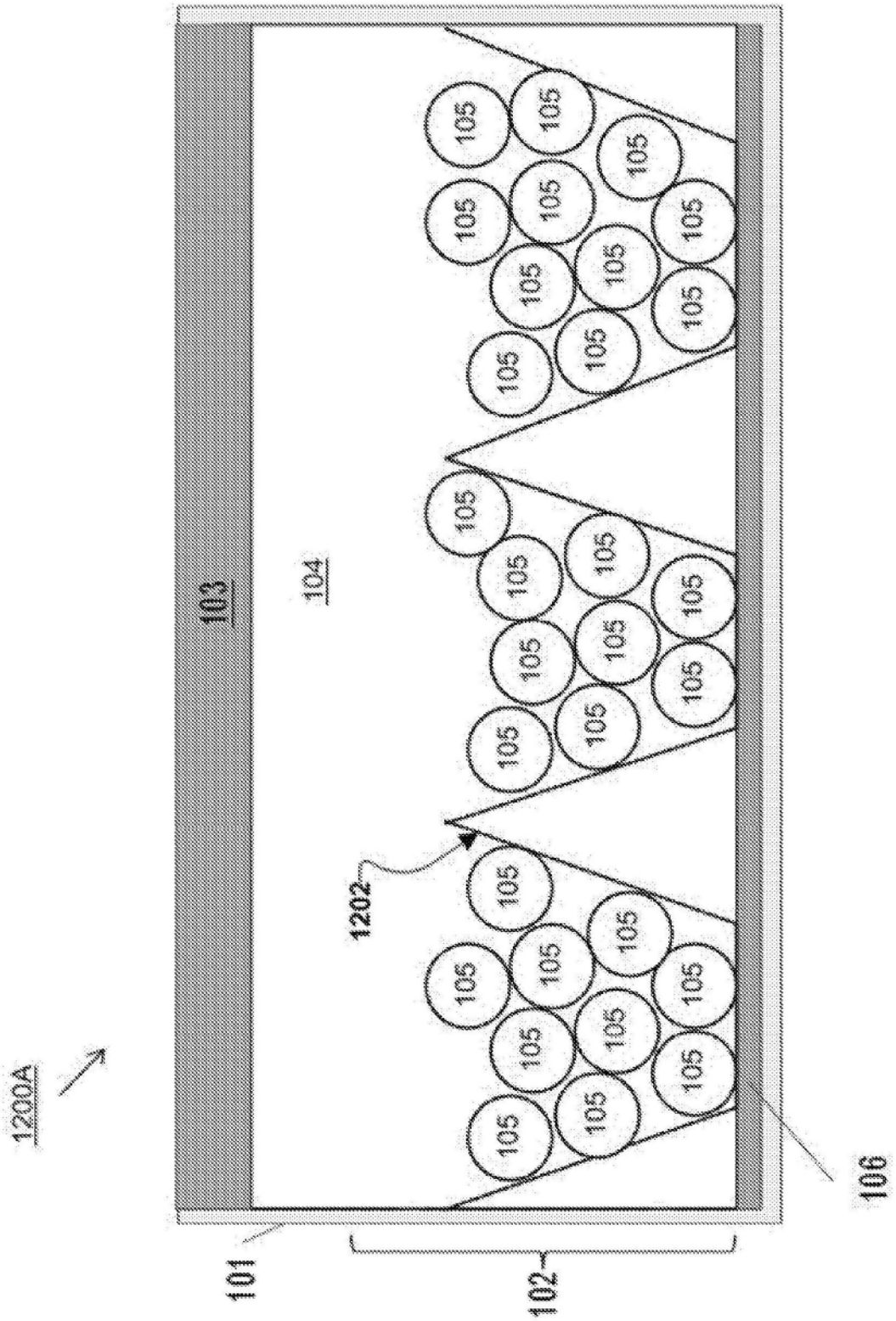


图12A

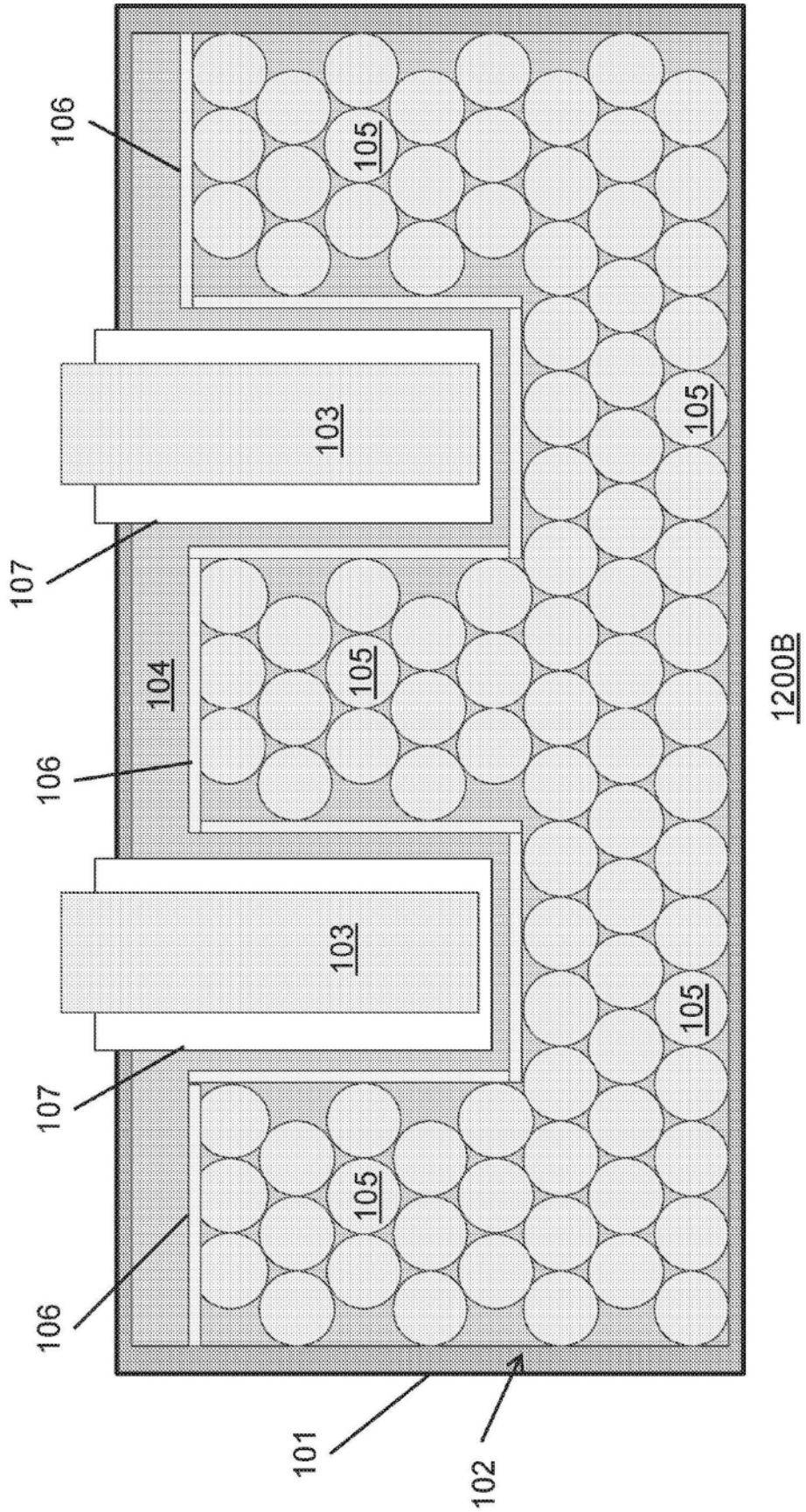

106
105
103
105
107
104
105
1200B
106
103
105
107
105
106
101
102

图12B

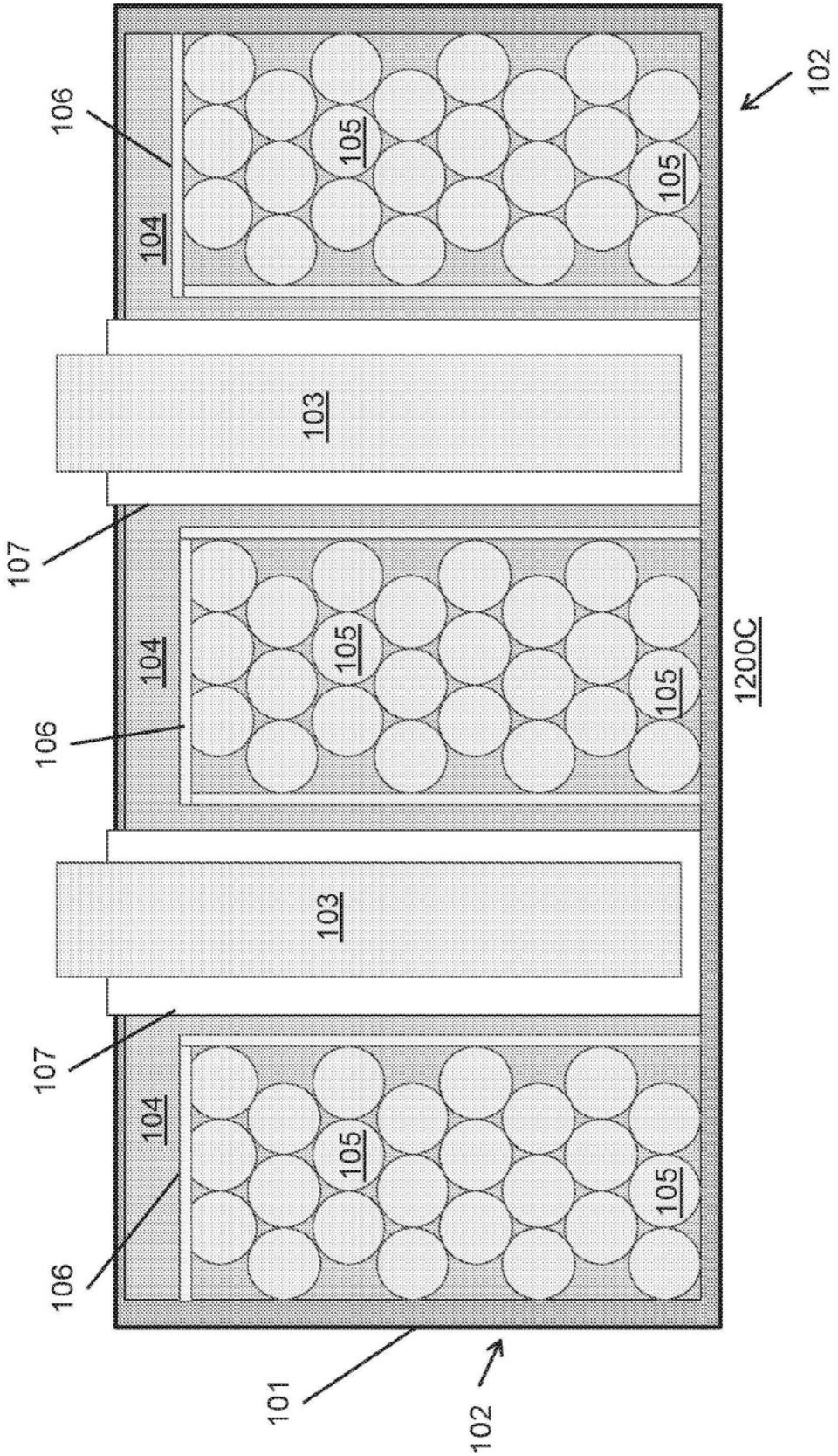

102
106
105
105
104
103
107
104
105
105
1200C
106
103
107
104
105
105
106
101
102

图12C

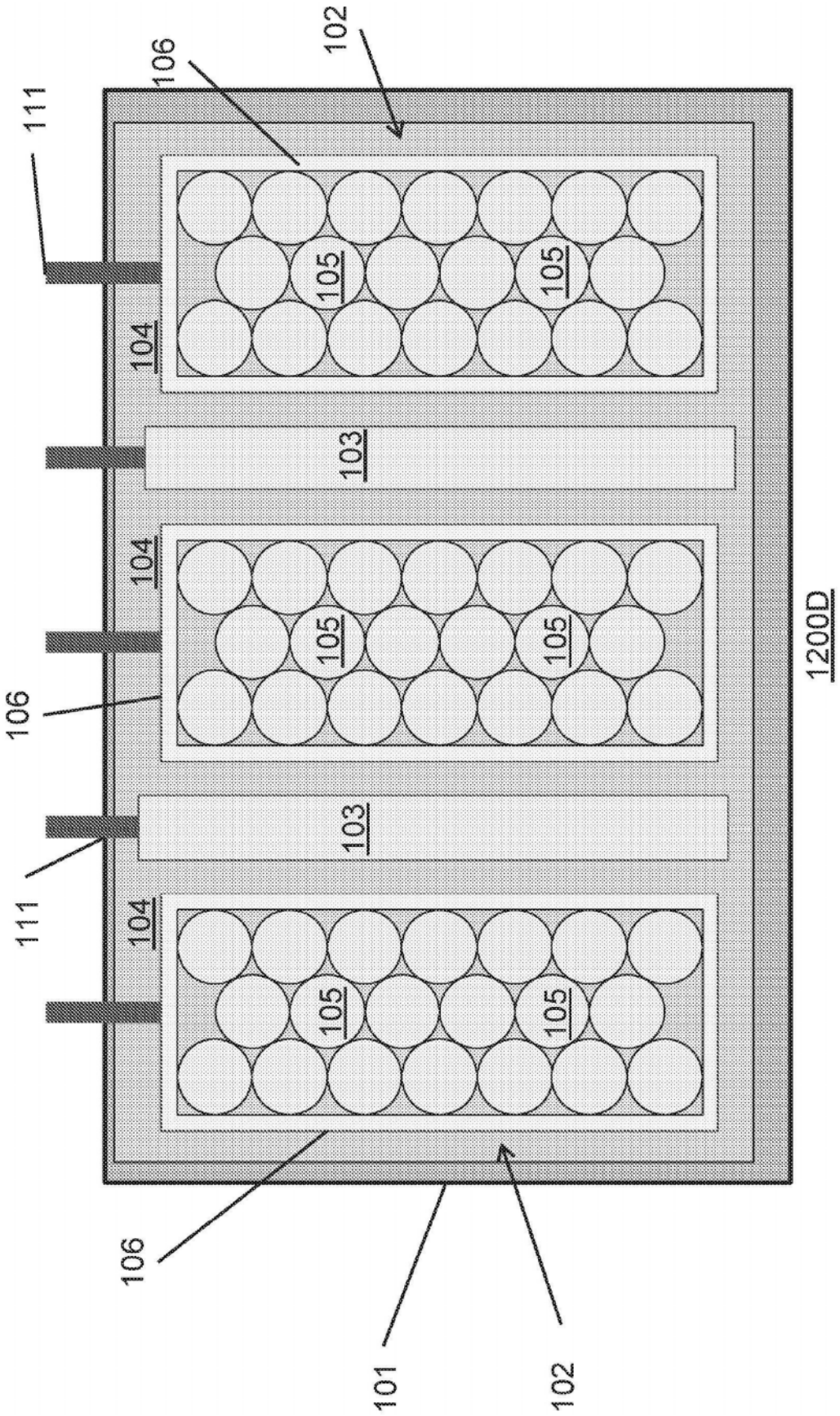
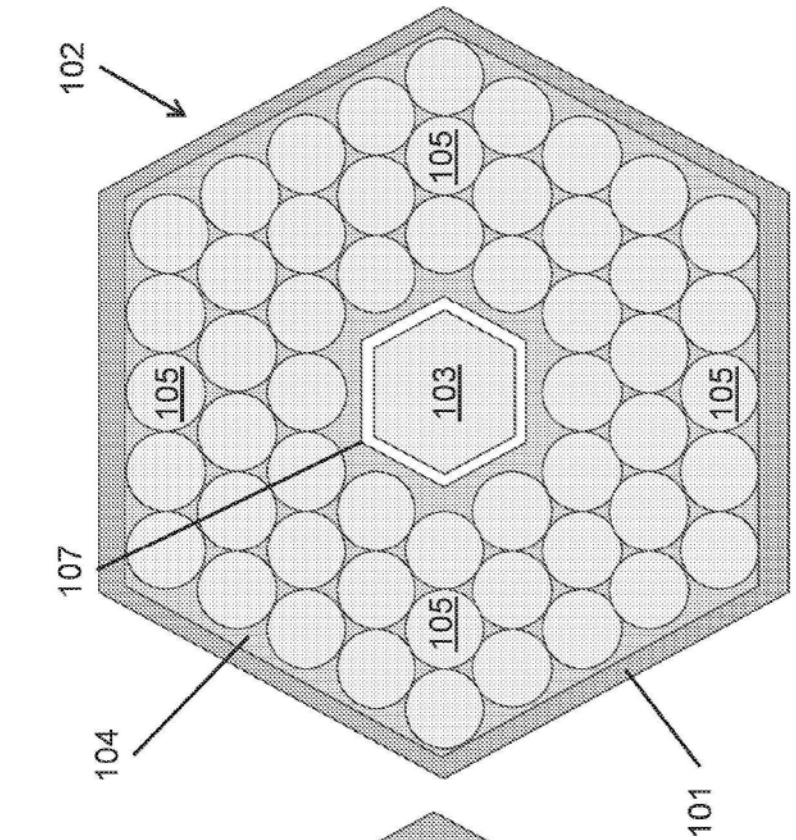
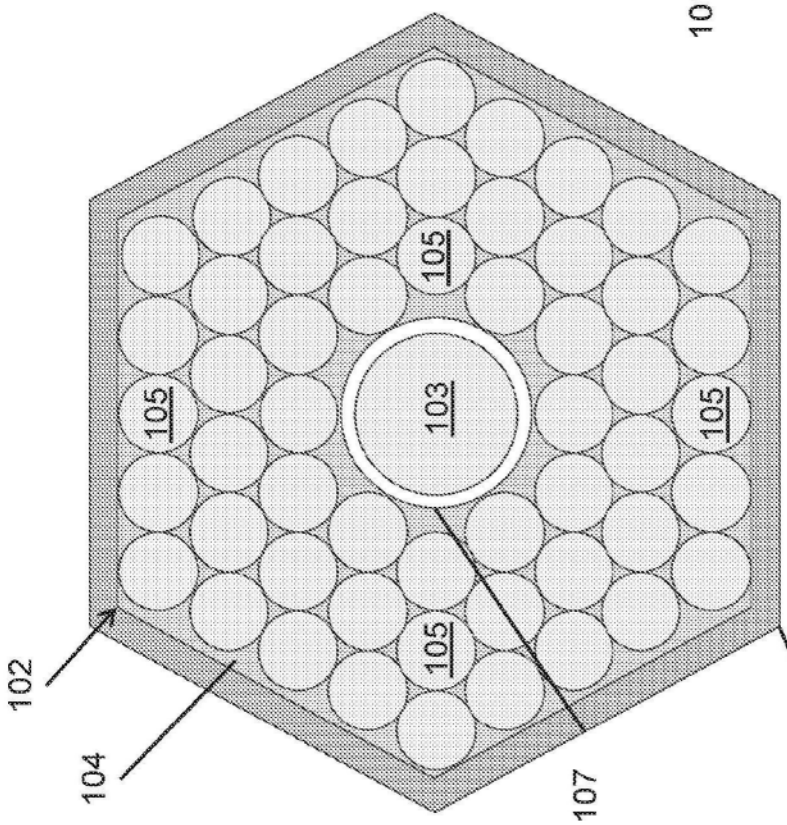

102
106
111
105
105
104
103
104
105
105
1200D
106
103
111
104
105
105
106
101
102

图12D



1200F

图12F



1200E

图12E

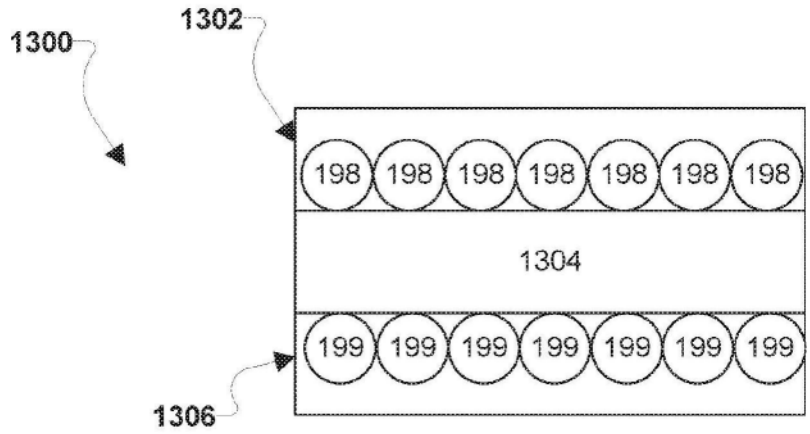

1300
1302
198 198 198 198 198 198 198
1304
199 199 199 199 199 199 199
1306

图13A

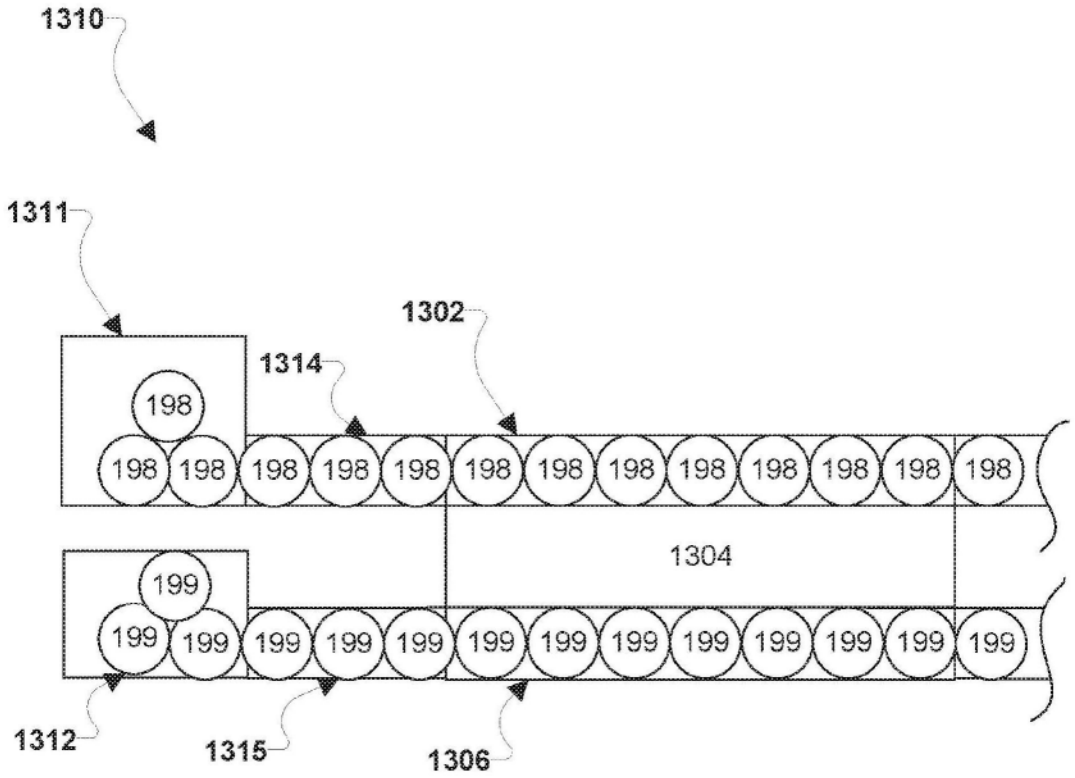

1310
1311
1302
1314
198
198 198 198 198 198 198 198 198 198 198 198 198 198
1304
199
199 199 199 199 199 199 199 199 199 199 199 199 199
1312
1315
1306

图13B

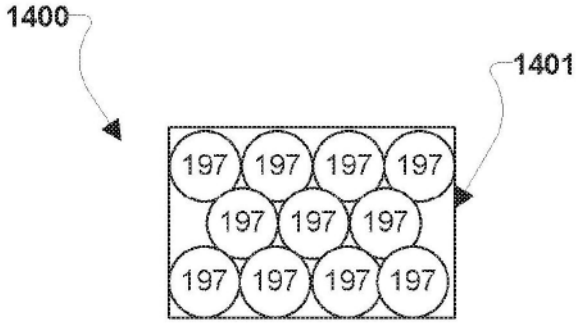


图14

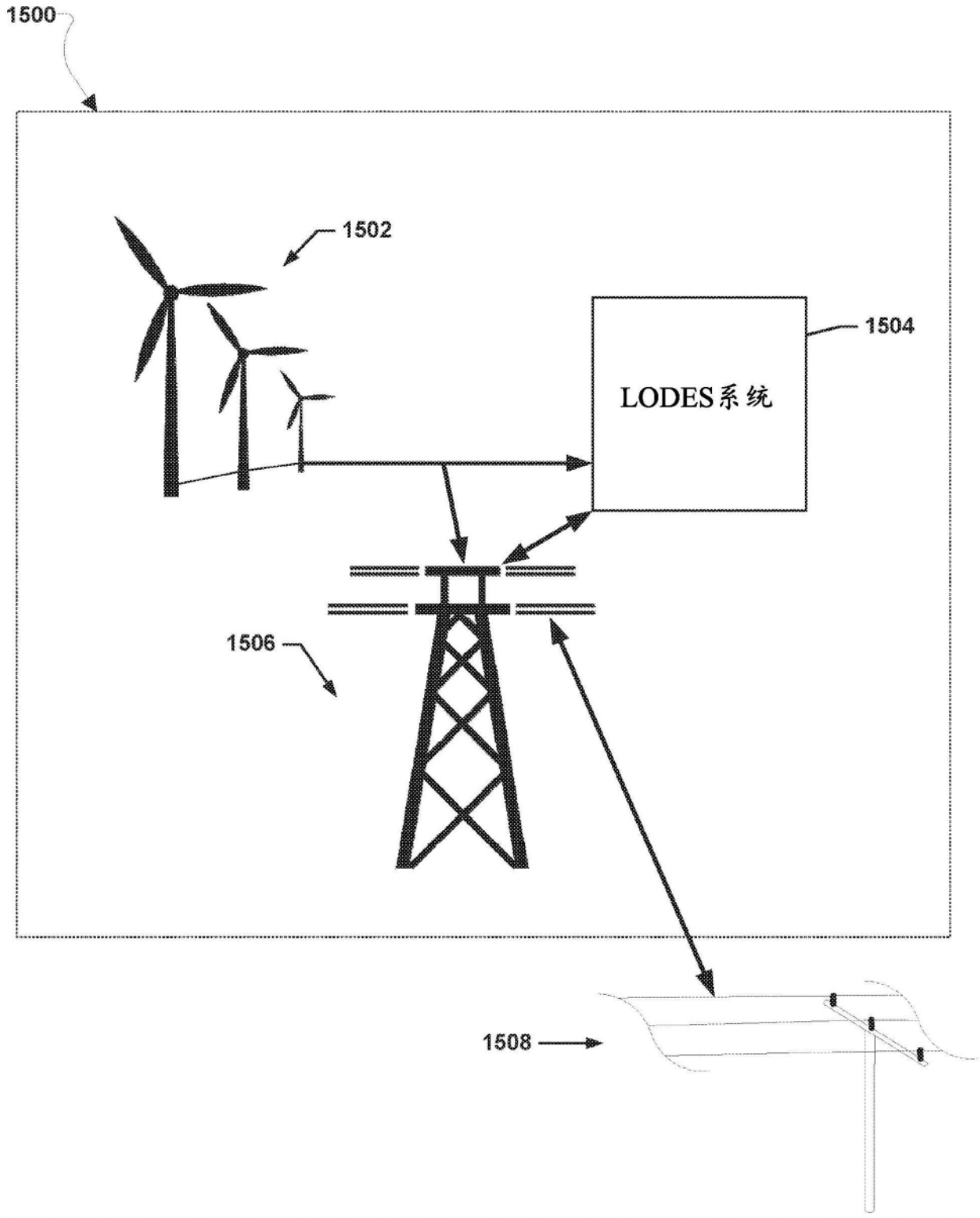


图15

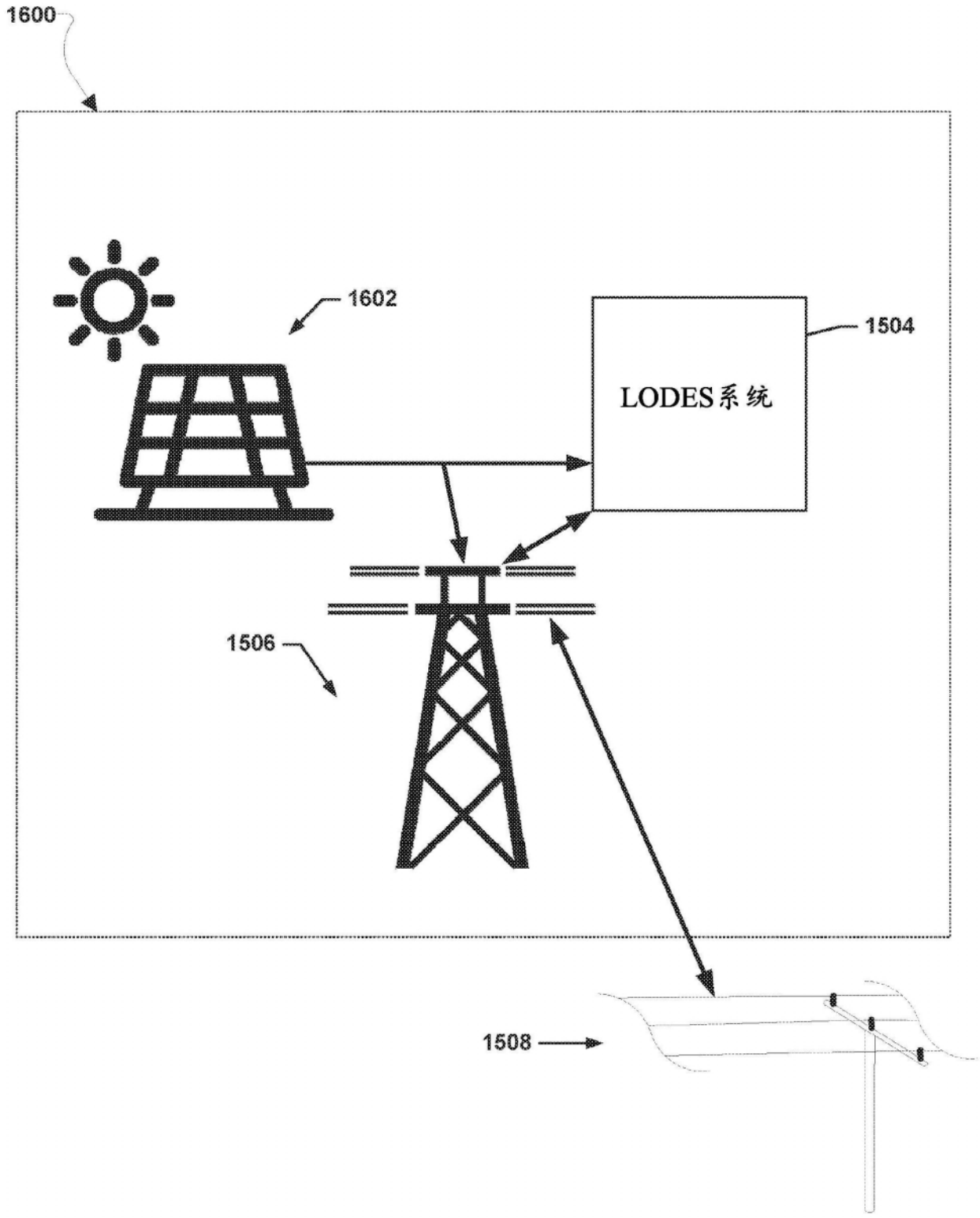


图16

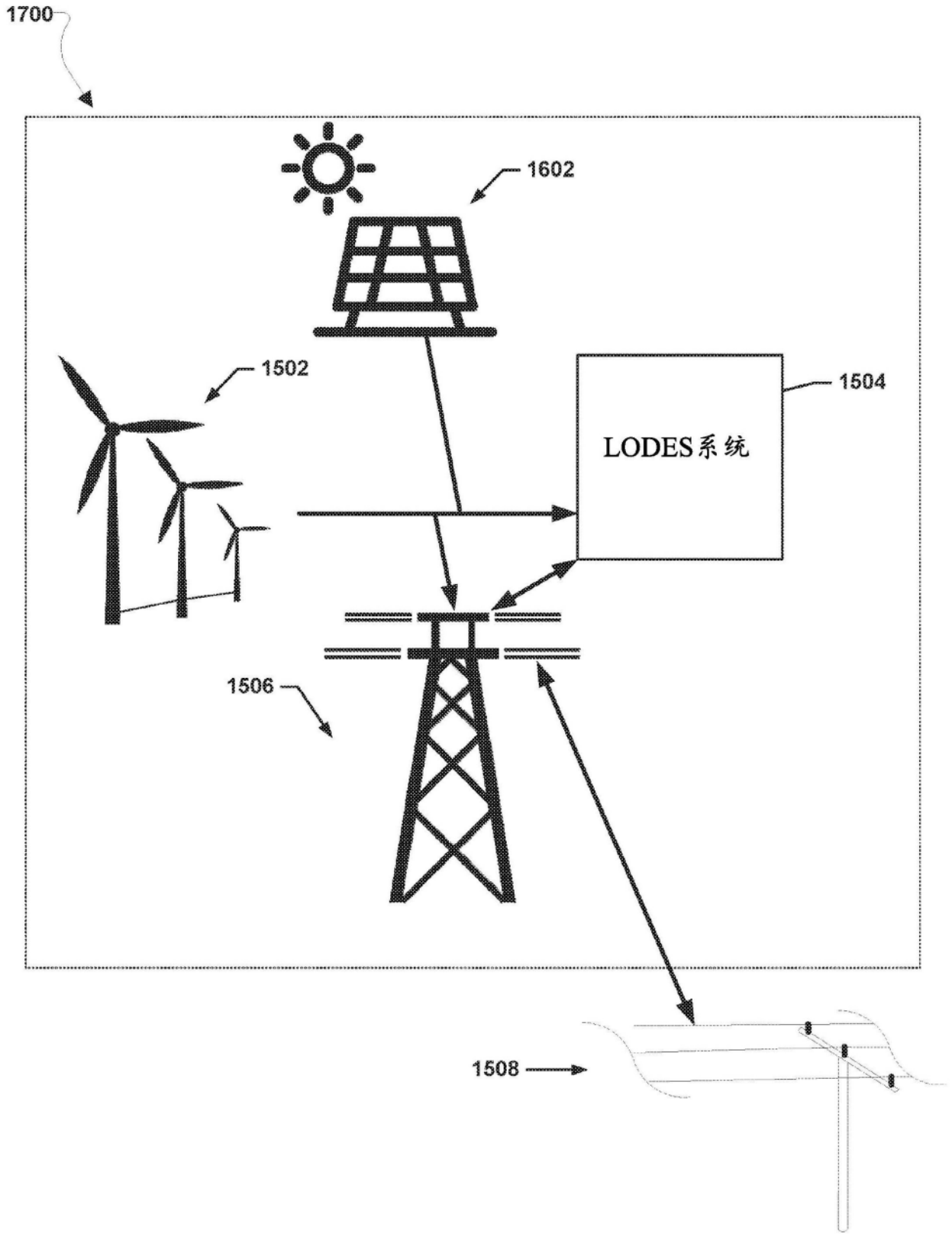


图17

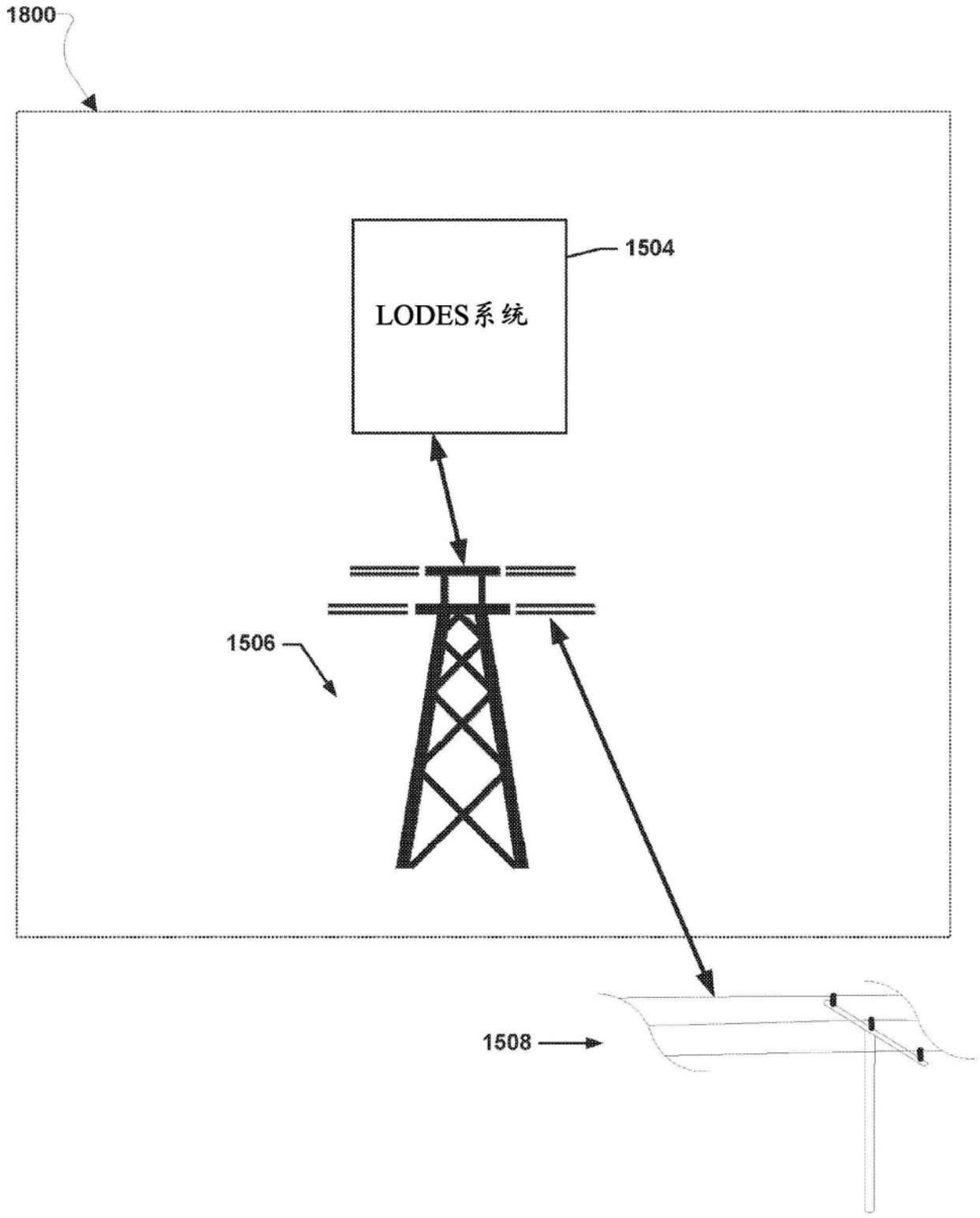


图18

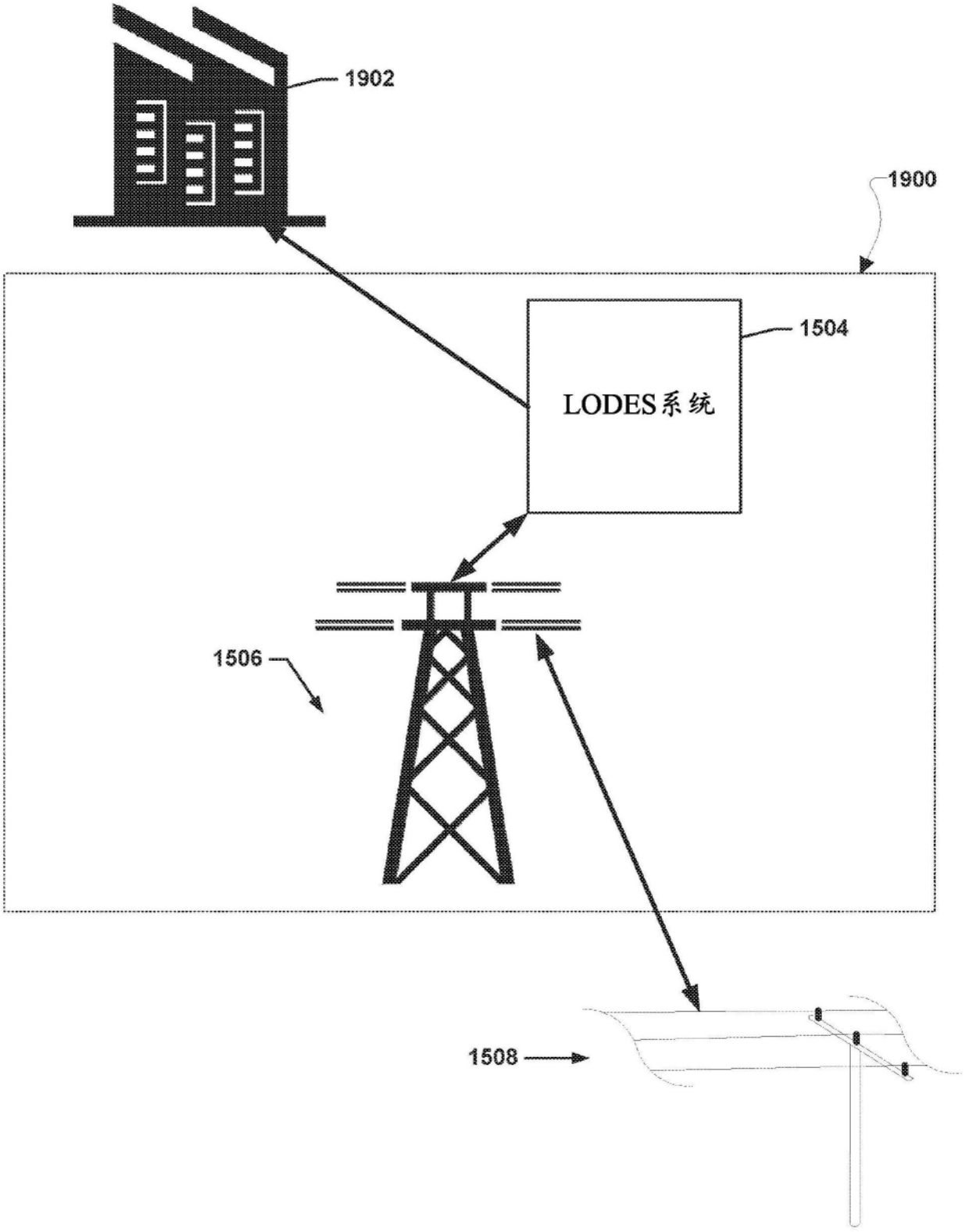


图19

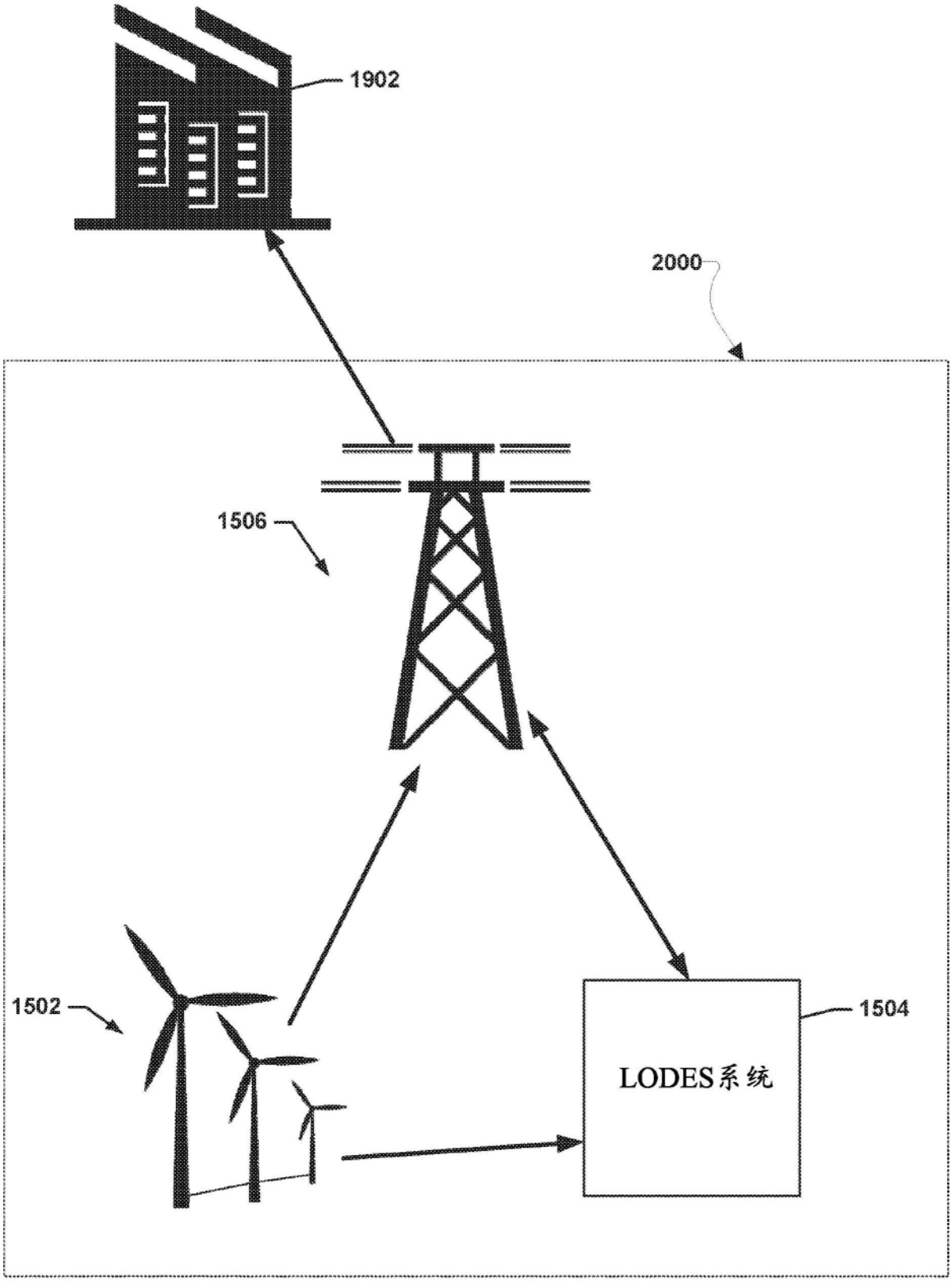


图20

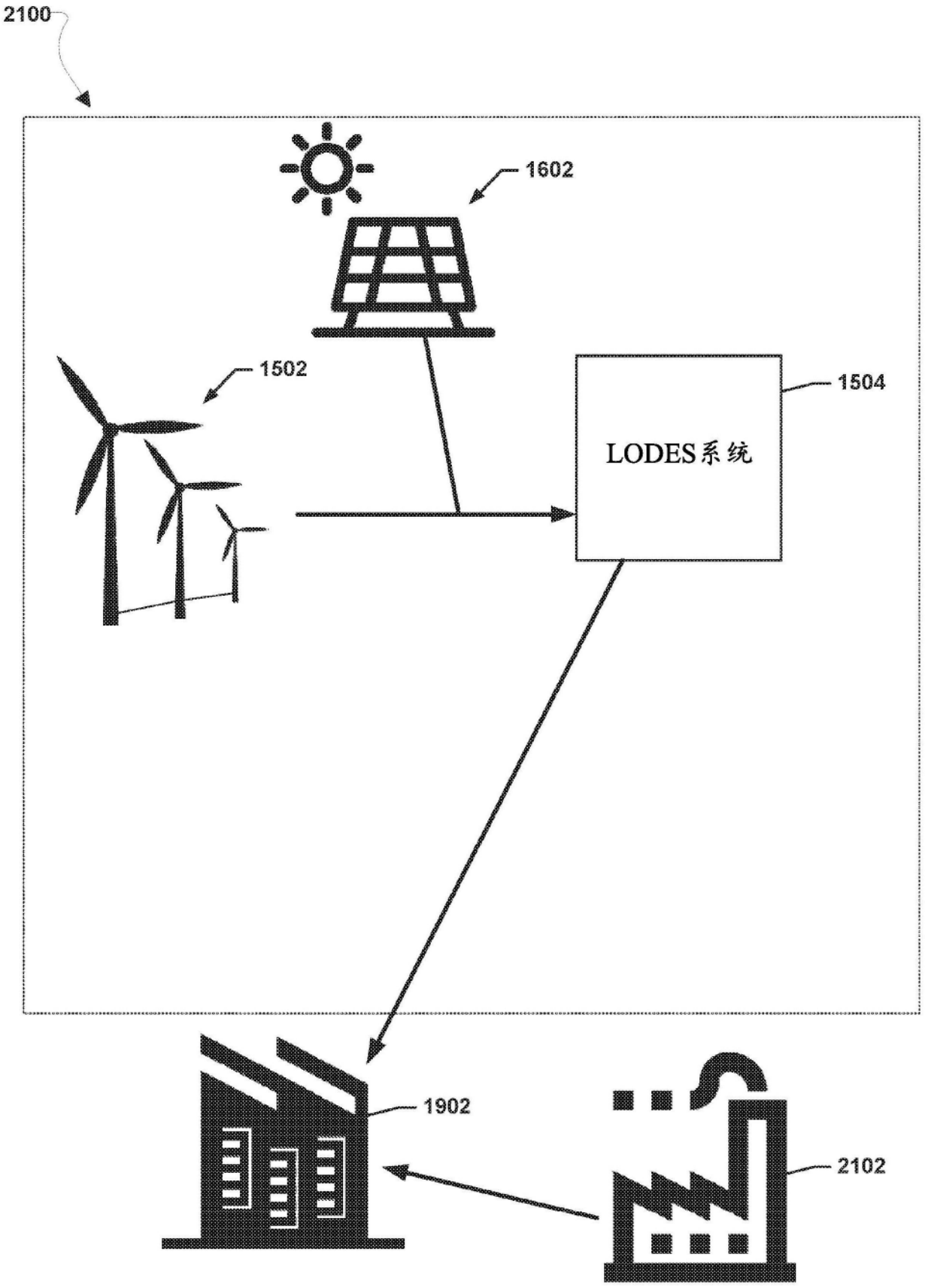


图21

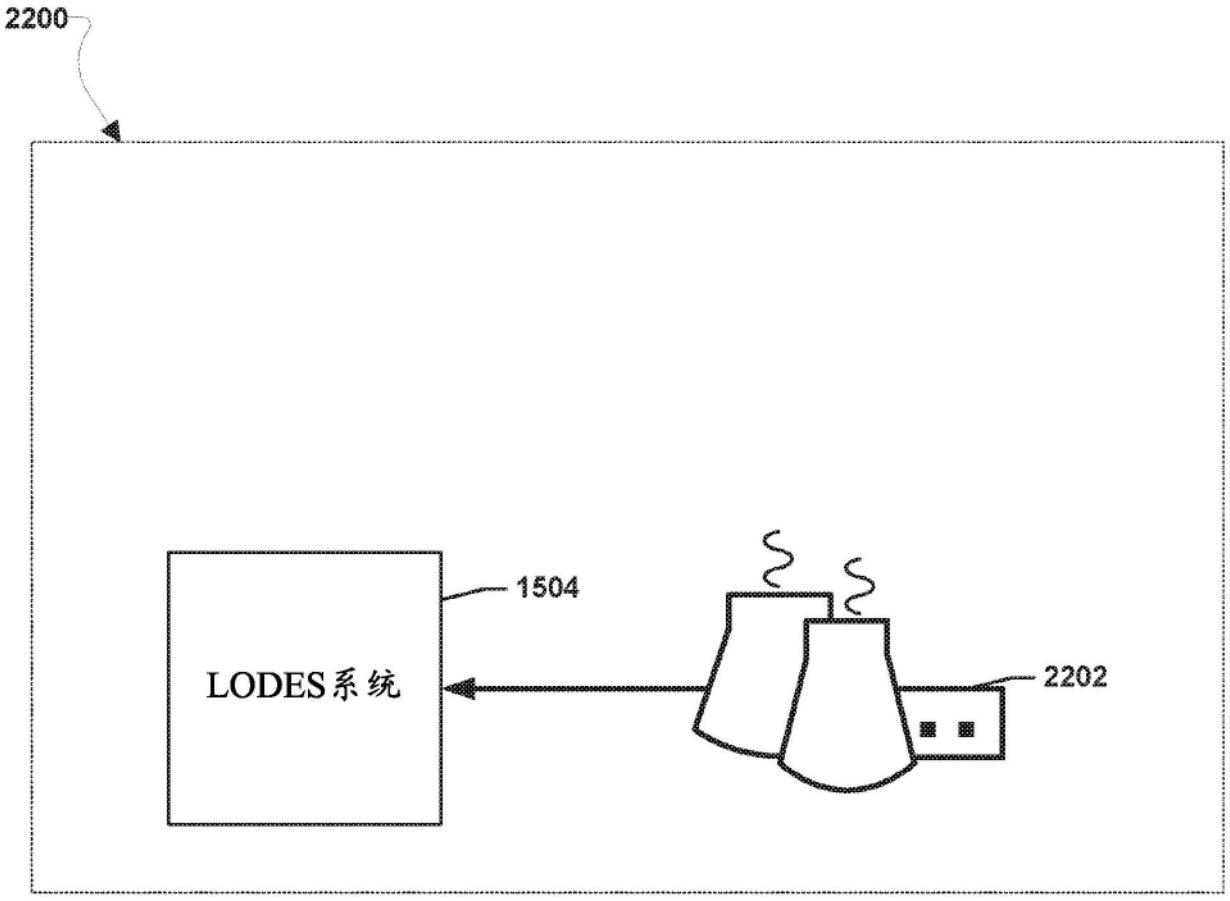


图22

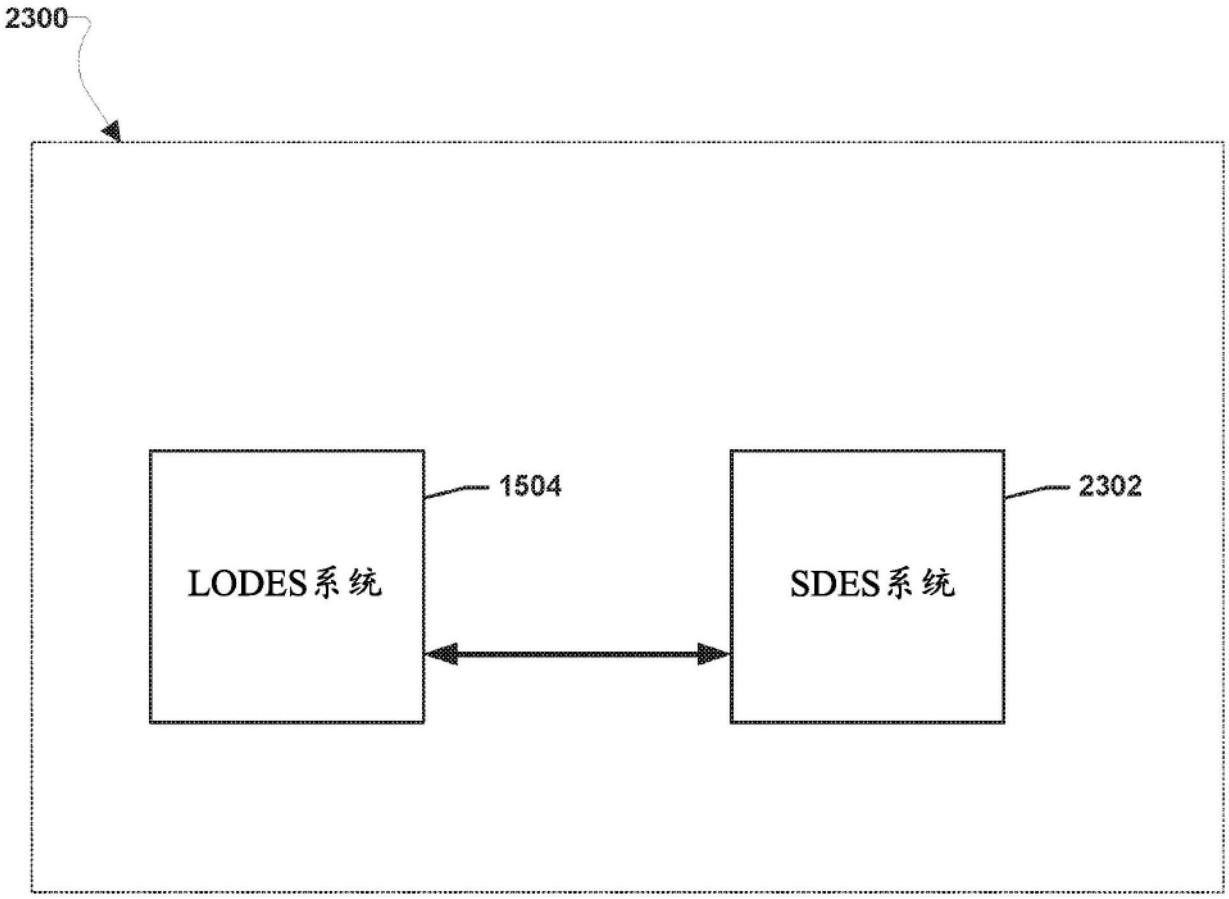


图23

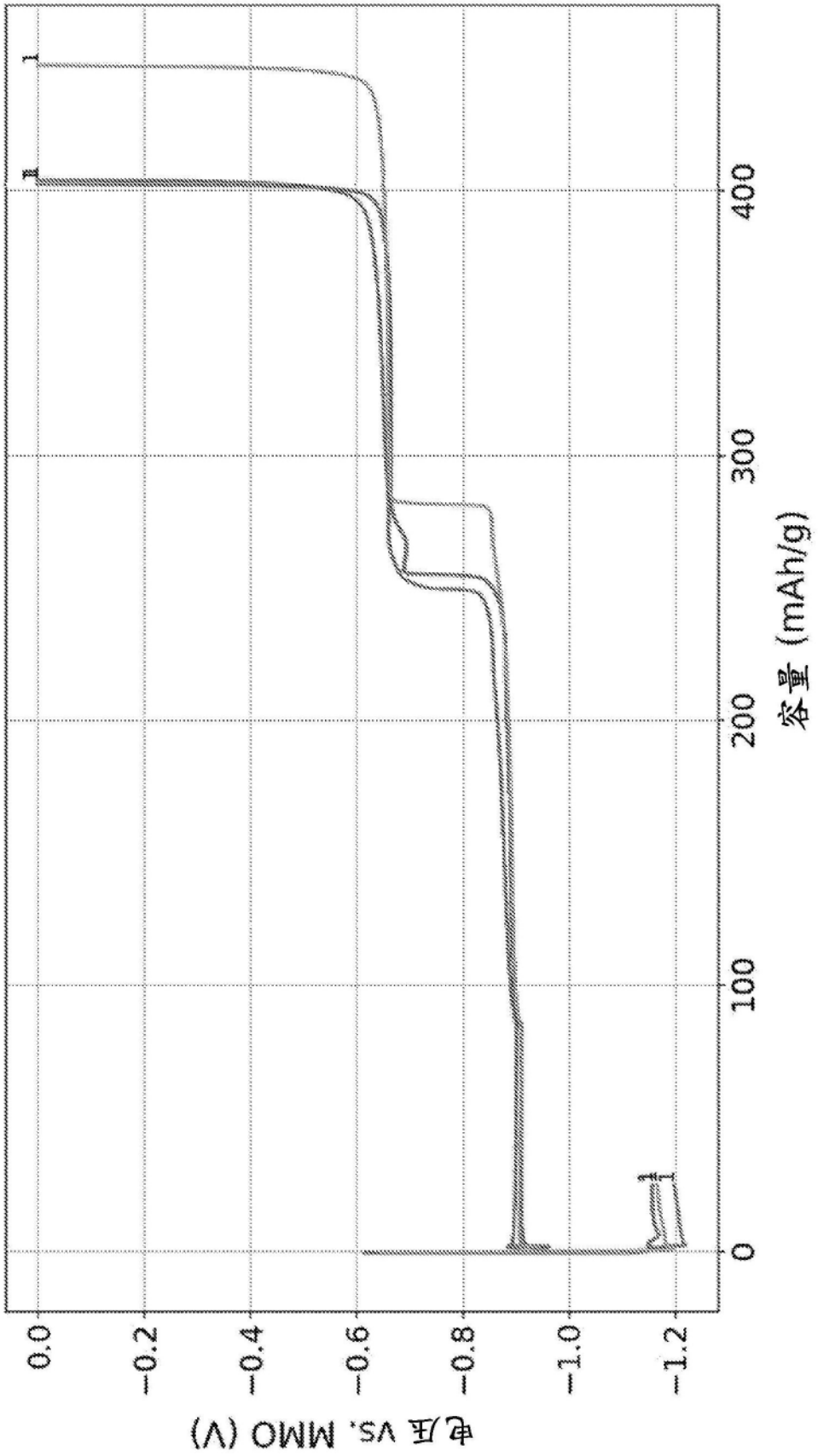


图24A

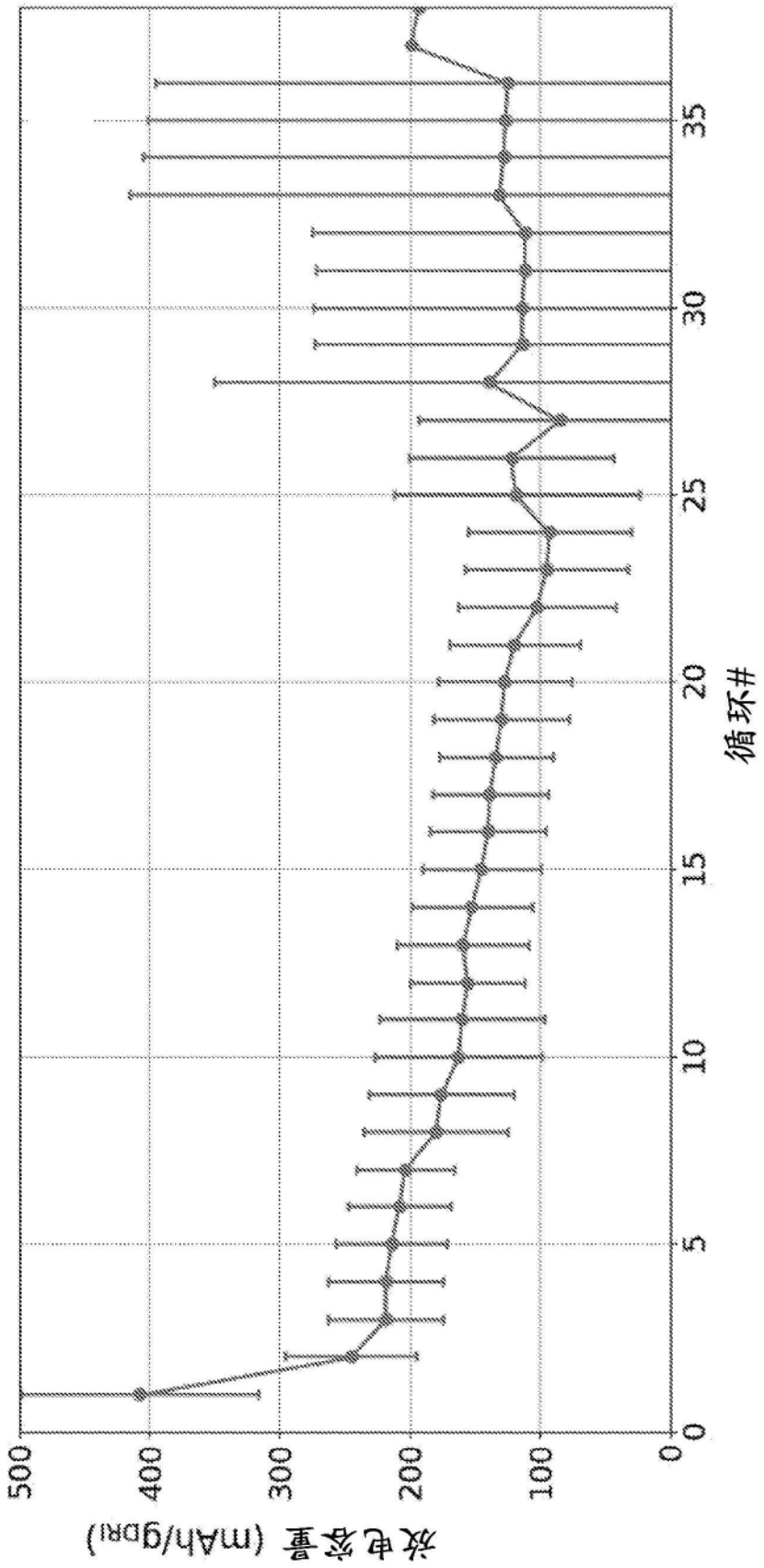


图24B

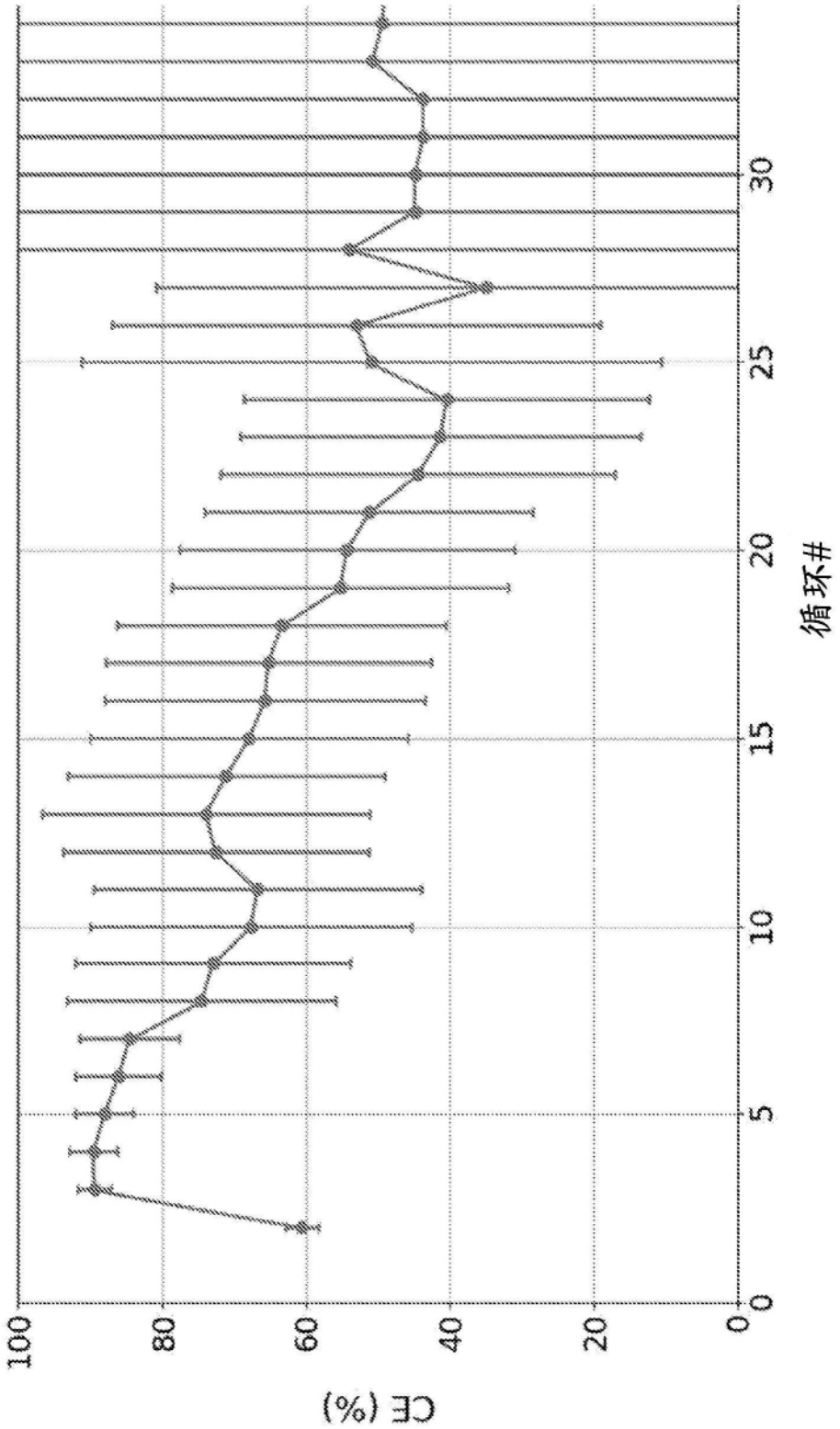


图24C

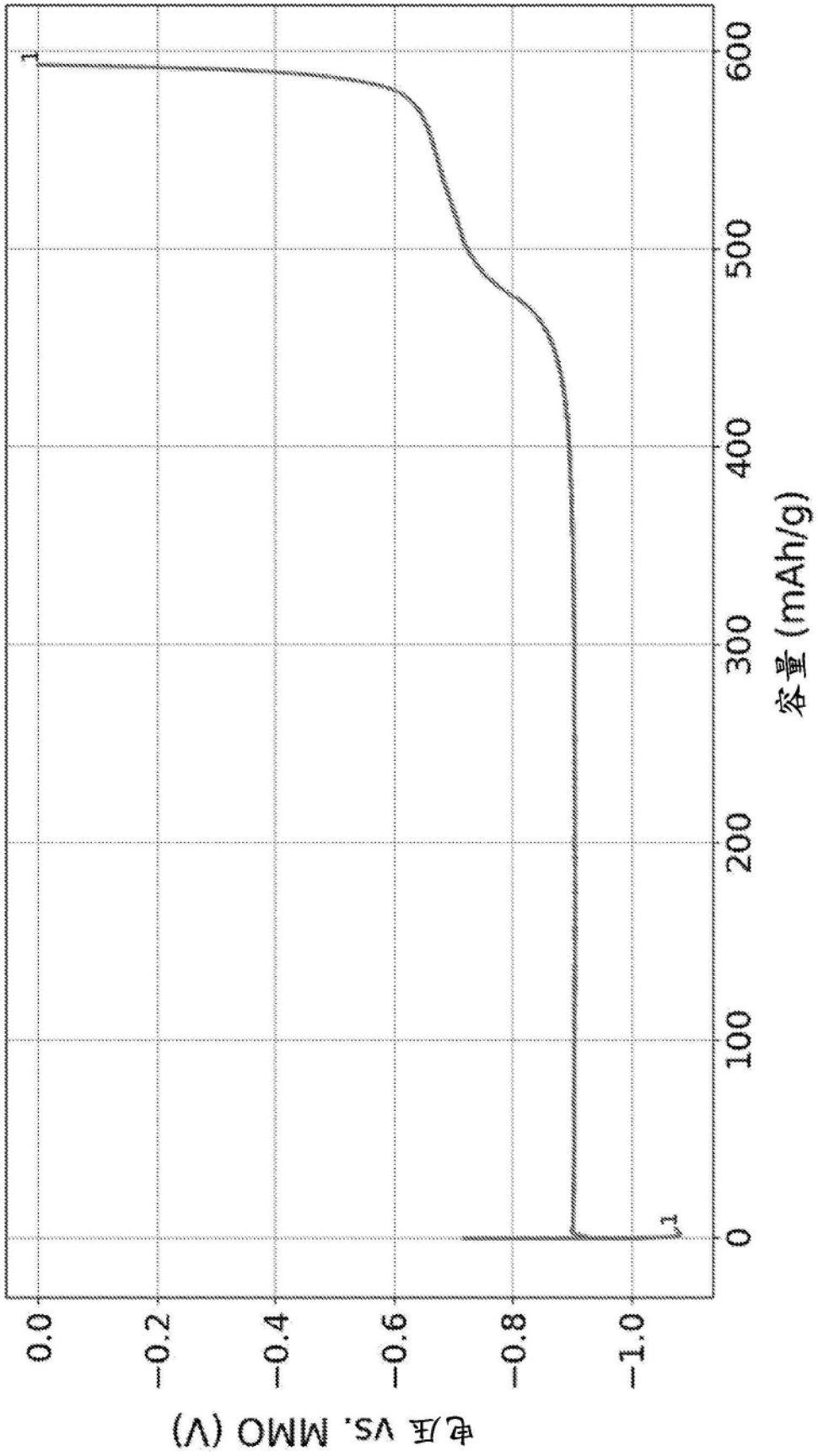


图24D