



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105190984 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201480014953. 1

(22) 申请日 2014. 03. 14

(30) 优先权数据

61/781, 500 2013. 03. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/000617 2014. 03. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/140792 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 麻省理工学院

地址 美国麻萨诸塞州

申请人 整体营销服务公司

(72) 发明人 布赖斯·H·V·琼

唐纳德·R·萨多未

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 金海霞 杨青

(51) Int. Cl.

H01M 10/39(2006. 01)

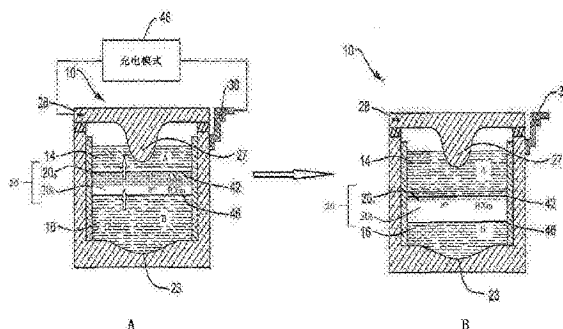
权利要求书2页 说明书11页 附图9页

(54) 发明名称

具有置换盐电极的高电流强度电池组

(57) 摘要

本发明提供了一种电化学电池,其包括包含第一活性金属的负极,包含第二活性金属的正极,和包含所述两种活性金属的盐的电解质,所述盐即所述阴极金属的盐和所述阳极金属的盐。在运行中,所述电解质组成变化,使得在充电模式中所述阳极盐的盐减少,同时所述阴极盐的盐增加,而在放电模式中所述阳极盐的盐增加,同时所述阴极盐的盐减少。所述电池既可用于储存电能又可作为不间断电力系统的部分而用作电能的来源。所述电池特别适合储存由间歇性再生能源产生的电能。



1. 电化学电池,其包含:
限定负极的第一相,其包含第一活性金属;
与第一相分离并限定正极的第二相,其包含第二活性金属;和
在所述第一相和第二相之间并限定电解质的第三相,其包含所述第一活性金属的盐和所述第二活性金属的盐,所述第三相限定第一界面和第二界面,所述第一相在第一界面处与第三相接触并且所述第二相在第二界面处与第三相接触。
2. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述第二相选自镍、铁、铜、铅、锌、铋、锡、铝及其组合。
3. 权利要求 2 所述电化学电池,其中所述第二相包含在铋中具有 20 摩尔%铅的合金。
4. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述第一相包含碱金属。
5. 权利要求 4 所述电化学电池,其中所述碱金属选自锂、钠及其组合。
6. 权利要求 1 所述的电池,其中所述第一相包含碱土金属。
7. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述碱土金属选自镁、钙及其组合。
8. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述电解质还包含所述第一活性金属和第二活性金属的盐,其中所述第一活性金属和第二活性金属的盐选自卤化物、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐及其组合。
9. 权利要求 8 所述电化学电池,其中所述卤化物选自氯化物、溴化物、碘化物及其组合。
10. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述电解质还包含非活性金属的盐。
11. 权利要求 10 所述电化学电池,其中所述非活性金属是钾。
12. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述电池是 $\text{Li}|\text{PbCl}_2$ 电化学电池、 $\text{Li}|\text{FeCl}_2$ 电化学电池、或 $\text{Li}|\text{LiBr-PbBr}_2|\text{Pb}$ 电化学电池。
13. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述第一相、第二相和第三相具有独立地选自约 700°C 或更低的熔融温度。
14. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述第一相、第二相和第三相具有独立地选自约 200°C 至约 300°C 的熔融温度。
15. 权利要求 1 所述电化学电池,其中所述第一相、第二相和第三相是熔融状态。
16. 权利要求 1 所述电化学电池,其还包含具有涂有聚合物的内壁的容器,其中所述三个相被布置在所述容器内。
17. 权利要求 16 所述电化学电池,其中所述聚合物是聚(氧乙烯)甲基丙烯酸酯-g-聚(二甲基硅氧烷)。
18. 与外电路交换电能的方法,所述方法包括:
提供权利要求 1 所述电化学电池;
将所述电化学电池与外电路连接;和
运行所述外电路以便驱动所述第一活性金属在所述第一相和第三相之间的传递,并驱动所述第二活性金属在第三相和第二相之间的传递。
19. 权利要求 18 所述的方法,其中所述外电路驱动所述第一活性金属从第一相到第三相并驱动所述第二活性金属从第三相到第二相,从而使所述电化学电池放电。

20. 权利要求 18 所述的方法,其中所述外电路包含负荷、输电线、电力设备、或其组合。

21. 权利要求 20 所述的方法,其中所述电力设备利用来自太阳、风、河流、潮汐、热或其组合的电。

22. 权利要求 18 所述的方法,其中所述第一相、第二相和第三相具有独立地选自约 200℃至约 300℃的熔融温度。

23. 权利要求 18 所述的方法,其中所述电化学电池在约 500℃或更低的温度下运行。

24. 权利要求 18 所述的方法,其中所述电解质还包含非活性金属的盐。

25. 权利要求 26 所述的方法,其中所述非活性金属是钾。

26. 电化学电池,其包含:

限定负极的第一相,其包含第一活性金属;

与第一相分离并限定正极的第二相,其包含第二活性金属;

限定阳极电解质的第三相,其包含所述第一活性金属的盐,所述第一相在第一界面处与所述第三相接触;

限定阴极电解质的第四相,其包含所述第二活性金属的盐,所述第二相在第二界面处与所述第四相接触;和

布置在第三相和第四相之间并与所述第三相和第四相接触的选择性离子传导性隔离物。

27. 电化学电池,其包含:

限定负极的第一相,其包含第一活性金属;

与第一相分离并限定正极的第二相,其包含第二活性金属;

在所述第一相和第二相之间并限定电解质的第三相,其包含所述第一活性金属的盐和所述第二活性金属的盐,所述第二相在界面处与所述第三相接触;和

布置在第一相和第二相之间并与所述第一相和第二相接触的选择性离子传导性隔离物。

具有置换盐电极的高电流强度电池组

[0001] 相关申请的交互参考

[0002] 本专利申请要求 2013 年 3 月 14 日提交的美国临时专利申请 No. 61/781, 500 的权益, 所述临时专利申请的公开内容在此以其全部内容引为参考。

[0003] 关于联邦资助的研究或开发的声明

[0004] 本发明根据 ARPA-E 授予的 DE-AR0000047 在政府支持下完成。美国政府在本发明中具有一定权利。

技术领域

[0005] 本发明涉及用于动态储存能量的电化学原电池, 并更具体地涉及在强电流下运行的这些原电池。

[0006] 发明背景

[0007] 美国的电能产生依靠各种各样的能源, 例如化石、核、太阳、风和水电能源。在化石燃料供应逐渐减少的顾虑下, 能源供应链的一个重大挑战是供求平衡。特别是, 管理可再生能源例如风或太阳能的固有间歇性是使它们能够大规模采用的关键。所述问题的一部分是不能以有效率的和成本有效的方式储存电能。已经开发出在合金化 / 去合金化反应中使用液态金属的电化学电池, 但通常在约 1 伏或更小的低电压下运行。使电池能够电压较高同时保持使用低成本材料将显著降低这些装置的成本和进一步改善它们的效率。

发明内容

[0008] 提供了利用低成本电极和电解质的原电池, 其运行依靠将所述电解质中的盐经充电后从阳极金属型的盐电化学置换为阴极金属型或类金属的盐, 和经放电后反之。这些电池, 本文中称为活性金属离子电池或活性金属离子储能电池, 可用固或液相的金属和盐运行。这些电池在高电压下传递和储存能量并能够维持高电流密度, 超过对以前的合金化 / 去合金化电池所预期的典型电压 / 功率的两倍。通过进入化学能较高的反应, 活性金属离子电池可从较广泛的一系列成本有效的金属、类金属和盐组装, 扩大了候选电极的选择, 并可能使运行温度能够较低。另外, 所宣称的较高电压使得单元电池 (cells) 数量较少的较简单系统组件能够形成适合用在电网上并且功率输出与电压较低的合金化 / 去合金化基电池组 (batteries) 相同的电池组。

[0009] 在本发明的第一种实施方式中, 提供了具有两种活性金属的电化学活性金属离子电池, 第一相具有第一活性金属, 第二相具有第二活性金属、金属或类金属, 和在所述第一和第二相之间的第三相, 具有所述第一活性金属的盐和所述第二活性金属或类金属的盐。所述第一相, 限定阳极, 具有活性金属例如碱或碱土金属, 以其元素金属形式 (例如 Li) 或寄身于合金相 (例如 Li-Mg), 并与所述第三相在它的两个交界面之一处接触。所述第二相, 限定阴极, 具有所述其他活性金属或类金属, 以其元素、金属形式、或其合金例如锑和铅 Sb-Pb。所述第二相与第一相分离并与第三相在它的两个交界面的第二个处接触。所述第一、第二和第三相可以是固体 (在运行中, 如果这样设计的话, 或在电池的制造或运输或维

修期间),液体(通常在运行中),或以固或液态的组合。所述阳极金属相对于所述阴极盐以迥异的化学势存在,在所述第一和第二相之间引起电压。

[0010] 在另一种实施方式中,所述电化学活性金属离子电池处于放电状态,并可以在电解质中包含少量所述第二活性金属或类金属的盐,例如在使用之前。

[0011] 在一些实施方式中,所述第一相包含元素周期表的 IA、IIA、IIIA、IVA 和 IIB 族中任何一族的金属或其合金。在一些实施方式中,这种金属选自锂、钠、钾、钡、钙、镁、锶、铝、硅和 / 或锌。

[0012] 在一些实施方式中,所述第二相包含元素周期表的 IB、IIB、VIIIB、IIIA、IVA、VA 和 VIA 族中任何一族的金属或类金属。在一些实施方式中,这种金属选自铁、镍、铜、铁、铝、硅、锌、镉、汞、铅、铋、铟、和 / 或其合金。在一些实施方式中,这种金属是铅和铋的合金。在其他实施方式中,所述合金在铋中包含 20 摩尔%铅。

[0013] 在一些实施方式中,所述电解质,或第三相,包含卤化物盐或其混合物,例如选自氟化物、氯化物、溴化物和 / 或碘化物。在一些实施方式中,所述电解质还可以包含所述第一活性金属和第二活性金属的盐,其可以选自一、二、或更多种盐,例如卤化物、硫酸盐、碳酸盐和 / 或硝酸盐。在一些实施方式中,所述电解质还可以包含无活性金属的盐,例如四氯化铝、氯化镁、卤化钾和其他的盐组合。添加无活性盐可以有利地降低第三相的熔融温度和 / 或引入混溶间隙,所述混溶间隙可诱导所述第三相相分离成高度集中所述第一种金属盐的第一层和高度集中所述第二种金属盐的第二层。

[0014] 在一些实施方式中,所述活性金属离子电池是 $\text{Li}|\text{LiBr-PbBr}_2|\text{Pb}$ (具有 2.1V 的电位)、 $\text{Li}|\text{PbCl}_2$ (在 500 °C 具有约 2.3V 的电位)、 $\text{Li}|\text{FeCl}_2$ (具有约 2.3V 的电位)、或 $\text{Li}|\text{LiCl-LiF-LiBr-PbCl}_2|\text{Pb-Sb}$ (在 500 °C 具有约 2.48V 的电位)。具有适当选择的材料,所述电池可以在低温下运行,例如在 $\text{Na}|\text{NiCl}_2$ 化学的情况下,其可以在约 250 °C 下运行。

[0015] 在一些实施方式中,可以采用固或液相的隔离物以将所述第三层物理分隔成两相 - 含有阳极盐并且没有阴极盐的第一上层,和含有阳极盐和阴极盐二者的第二下层。所述隔离物将只允许阳极离子的离子传导、或在电化学置换反应中发生的阴离子的传导,同时防止阴极离子的转运。

[0016] 在一些实施方式中,所述隔离物可以位于与所述第一相直接接触,但仍然允许阳极离子或活性阴离子传导并防止阴极离子转运。在这种情况下,所述第三相的相分离可能不是必需的。这种隔离物可以选自离子电导材料如 Na^+ 传导型 β 氧化铝或导电陶瓷例如用于 Na 阳极化学的 NASICON™ (Merck ; $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, 钠超离子导体)。LISICON™ (Merck, Li_4SiO_4 , 固体电解质)、Li β - 氧化铝或氧化物和其他硫化物基玻璃,可以用于 Li 基化学。其他阳极候选物可以选择适当的导体。当运行温度允许 (<300 °C) 时,也可以使用离子电导聚合物例如嵌段共聚物电解质,如 WO 2000/005774 所述,所述文献的内容在此引为参考。

[0017] 根据其他实施方式,电池组包括两个或更多个如上所述的电化学活性金属离子电池串联电连接、并联连接和 / 或串联和并联连接。

[0018] 其中,所述电化系统可以具有小于约 30kWh 的总容量。在其他实施方式中,所述电化系统可以具有超过约 30kWh 的总容量。

[0019] 在一些实施方式中,所述电化学活性金属离子电池的与至少所述第一和第二相接触的一些内壁用绝缘材料覆盖。这种材料可以是陶瓷基的,例如氧化铝、氧化镁、氮化硼、氮

化铝等等…对在低温下运行的电池而言,这种绝缘材料也可以是在低于 300℃ 的温度下稳定的聚合物。在一些实施方式中,所述绝缘材料是聚(氧乙烯)甲基丙烯酸酯-g-聚(二甲基硅氧烷)(POEM-g-PDMS)(具有高熔融温度的合成绝缘聚合物)。

[0020] 还提供了将从外电路传递的电能量储存在如上所述的电化学活性金属离子电池中的方法。为此,所述方法提供了至少一个具有两种活性金属的三相的电化学活性金属离子电池,第一相限定阳极并具有第一活性金属,第二相限定阴极并具有第二活性金属,即金属或类金属,和在所述第一和第二相之间的第三相限定具有第一活性金属和第二活性金属的盐的电解质。所述电解质可以包含少量的第二活性金属或类金属的盐,其中第一活性金属的摩尔量大于所述第二活性金属或类金属的摩尔量。所述第一相与第三相在所述第三相的两个交界面之一处接触,所述第二相与第三相在它的两个交界面的第二个处接触。

[0021] 在一些实施方式中,所述方法包括将电化学活性金属离子电池连接到电力设备、电力传输线、和/或传递从再生能源转化的能量的外电路的一种或多种。在一些实施方式中,所述方法包括将电化学活性金属离子电池作为提供连续或稳定电力供应的系统的部分。

附图说明

[0022] 实施方式的前述特征通过参考以下详细说明、结合参考附图将更容易理解,在所述附图中:

[0023] 图 1A 和 1B 是垂直横截面图,显示了根据本发明实施方式的自组装储能电化学活性金属离子电池。在图 1A 中,电解质表现单相,而在图 1B 中,电解质形成两个分离相。

[0024] 图 2A 和 2B 是垂直横截面图,示出了根据本发明实施方式的储能电化学活性金属离子电池的充电过程。图 2A 显示了所述电池放电时,和图 2B 显示了所述电池充电时。

[0025] 图 3A 和 3B 是垂直横截面图,示出了根据本发明实施方式的活性金属离子储能电池的放电过程。图 3A 显示了所述电池充电时,和图 3B 显示了所述电池放电时。

[0026] 图 4A 是垂直横截面图,示出了根据本发明实施方式的储能电化学活性金属离子电池的充电过程(隔离物在电解质中间)。

[0027] 图 4B 是垂直横截面图,示出了根据本发明实施方式的储能电化学活性金属离子电池的充电过程(隔离物与阳极直接接触)。

[0028] 图 5A-5C 是包含一个电池(图 5A)、活性金属离子电池串联连接的阵列(图 5B)、和这些电池以串联和并联二者连接的阵列(图 5C)的系统的绘图。

[0029] 图 6 是合金化/去合金化 $\text{Li}|\text{Li-盐}|\text{Li-Pb-Sb}$ 电池在标称 20Ah 下循环充电和放电同时,随时间的电流密度、电压和电容的图。图形左边的圆形区域显示了,所述电池以根据本发明实施方式的模式运行时。图形的其余部分显示了所述电池以电压较低的合金化-去合金化模式运行。

[0030] 图 7 是图 6 的圆形区域的图。

[0031] 图 8 是当 $\text{Li}|\text{LiBr-PbBr}_2/\text{Pb}$ 置换盐电池以根据本发明实施方式的模式运行时,所述电池在各种电流密度下随时间的电流和电压循环谱图的图形。

[0032] 图 9 是当 $\text{Li}|\text{LiBr-PbBr}_2|\text{Pb}$ 置换盐电池以根据本发明实施方式的模式运行时,所述电池在各种电流密度下充电(上线)和放电(下线)电压谱图对电容的图形。

具体实施方式

[0033] 根据本发明实施方式的新置换盐反应系统表现了与从前的合金化 / 去合金化液态金属电化学电池显著的背离, 在所述合金化 / 去合金化液态金属电化学电池中能量和电压输出通常是低的 ($<1V$)。在本发明的实施方式中, 储存的能量依靠在电解质中由阴极盐 BX_m (例如 $PbBr_2$) 热力学上不利地置换阳极盐 AX_n (例如 $LiBr$) 之差。阳极金属 A, 优选弱电负性的, 倾向于与阴离子、例如像卤离子形成更强的离子键。所述阳极金属可以包括碱和碱土金属 (例如, Li, Na, Ca, Mg, Sr, Ba 等) 的合金或元素, 但更强的负电性金属, 例如 Al、Si 或 Zn, 也可以被认为是阳极或合金化剂。阴极金属 B 可以在强电负性的金属或类金属 (例如, Pb, Sb, Bi, Sn, Al 等)、和过渡金属 (例如 Fe, Ni, Cu, Cr, Zn 等) 当中选择, 它们倾向于与阴离子、例如像卤离子等形成较弱的键。

[0034] A^{n+} 传导性 AX_n 的盐或混合物, 例如卤化物或其混合物 (其中 $X = F, Cl, Br, I$)、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物、有机盐 (乙酸盐)、氯酸盐和 / 或硼酸盐, 可以充当 A^{n+} 和阳极反应物储备 (也称为阳极电解质) 的离子导体。最后, 阴极盐, BX_m (也称为阴极电解质), 例如卤化物或其混合物、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物、有机盐 (乙酸盐)、氯酸盐和 / 或硼酸盐, 可以充当反应物并在电池充电和 B 在电解质中置换 A 时产生。阳极电解质 / 电解质 / 阴极电解质的组成包括适当的盐组合。为了避免或最小化阴极电解质与阳极的直接反应, 一种实施方式可以使用利用不混溶相的混合物, 例如具有氯铝酸盐的混合物显示出对多种系统的液 / 液混溶间隙。在这种情况下, 基于不混溶性, 将防止阴极电解质与阳极电解质混合和自我隔离到电池底部。

[0035] 在本文中使用时, 术语“电池组”可以包括具有正极、负极和电解质的单个电化学活性金属离子电池或电池单元, 以及具有电化学电池阵列的构造。

[0036] 参考图 1A, 总的来说, 装置 (例如电化学电池或电池组) 具有含金属或类金属元素 B 的正极 16, 和具有金属 A、例如碱金属或碱土金属的负极 14。这些电极协作, 以有效储存和传递跨过电解质 20 的能量。虽然这些电极和电解质优选在运行期间是液相, 但在一些实施方式中, 一些活性材料可以是固相 (例如当 B 是过渡金属时)。活性材料也可以是固相, 例如当未使用或供运输时。在其他实施方式中, 所述装置是固 - 液相混合物。各种实施方式的详情在下面论述。

[0037] 如图 1A 和 1B 所示, 电化学电池 10 可以包括局限在容器 22 中的电子传导层 14、16 和离子传导层 20, 所述容器可以是导电的并可以任选包括绝缘内护套 24。当容器 22 用导电材料制成时, 护套 24 防止在负极 14 和正极 16 之间通过这种容器导电引起短路。容器 22 由盖 26 覆盖, 所述盖可以是导电的。电绝缘密封 29 将盖 26 与容器 22 电隔离, 以将熔融成分和蒸气局限在容器 22 之内。盖 26 与负极 14 接触的部分起到负极集流器 27 的功能, 通过它电子可以经过与盖 26 接触的负极端子 28 传到外部的源点 (source) 或汇点 (sink) (未显示)。

[0038] 容器 22 与正极 16 接触的部分起到正极集流器 23 的功能, 通过它电子可以经过与容器 22 连接的正极端子 30 传到外部的源点或负载。负极端子 28 和正极端子 30 的取向要便于通过将一个电池单元的负极端子 28 与另一个电池单元 10 的正极端子 30 连接从而串联排列个体电池单元, 以形成电池组。端子 28 也可以相互连接, 端子 30 也可以相互连接,

以并联排列所述电池。

[0039] 活性金属离子电池 10 也可以具有覆盖负极 14 的惰性气体层 32, 以适应在所述三相系统中因 1) 充电和放电、或 2) 温度变化而产生的整体体积变化。任选的, 盖 26 或密封 29 结合了安全压力阀 (未显示)。

[0040] 容器 22 和盖 26 各自具有必要的电导率 (当如此要求时)、机械强度以及耐受液体电极 14 和 16 与电解质 20 的化学侵蚀的材料形成。根据所述电极的组成, 常规材料例如软钢可以是容器 22 和盖 26 的合适材料。任选的护套 24 可以由电绝缘材料形成并应该是对抗电极 14 和 16 与电解质 20 (任选有层 20a 和 20b) 腐蚀的。例如, 氮化硼、氮化铝、氧化铝和 / 或氧化镁是任选的护套 24 的适当材料。因为本文中描述的电池可能的低运行温度, 可以有利地替换掉其他材料例如耐高温聚合物, 如聚 (氧乙烯) 甲基丙烯酸酯 -g- 聚 (二甲基硅氧烷) (POEM-g-PDMS)。这对于密封 29 材料来说也是成立的。或者, 除了将各电极 14 和 16 与相应的正极和负极端子连接的集流器 27、23 之外, 整个容器可以由聚合物制成。

[0041] 在活性金属离子储能电池 10 运行期间, 电解质 20 中的活性金属阳离子的比率在变化。所述电解质的组成从第一活性金属盐 AX_n 为主 (放电状态) 的组成改变为第二活性金属盐 BX_m 为主 (充电状态) 的组成。所述电解质的盐组成变化由在电极 - 电解质界面 42 和 46 处同时发生的以下反应来控制:

[0042] 阳极 / 电解质: $m.A \leftrightarrow m.(A^{n+} + n.e^-)$

[0043] 电解质 / 阴极电解质: $m.A^{n+} + n.(BX_m) \leftrightarrow m.(AX_n) + n.B^{m+}$

[0044] 阴极电解质 / 阴极: $n.(B^{m+} + m.e^-) \leftrightarrow n.B$

[0045] 参考图 1B, 所述第一和第二活性金属的盐 AX_n 和 BX_m 的分离可以有利地最小化所述电池的漏电流, 也就是说, 当第二阳离子 B^+ 在界面 42 处与金属 A 直接反应并在阳极侧与电子复合以重回它的金属形式时。另一种的盐或非活性金属阳离子的盐中的阳离子之一的低溶解度、或通过仔细选择电解质组成引起的完全不混溶性, 可以在所述两种阳离子之间产生合乎需要的梯度或离散的相分离, 其中所述第一活性金属阳离子 A^+ 的盐层聚集在以 20a 显示的阳极 | 电解质界面处 (亦称阳极电解质), 而第二活性金属阳离子 B^+ 的盐层聚集在以 20b 显示的阴极 | 电解质界面处 (亦称阴极电解质)。例如, 阴极的固体盐, 例如 $NiCl_2$ 或 $FeCl_2$, 在非活性金属盐、例如 $AlCl_4$ (其在 200-300°C 熔化) 中具有有限的溶解度。

[0046] 在说明性的实施方式中, 构成电极 14 和 16 与电解质 20 (任选具有层 20a 和 20b) 以建立与简单经济的构造、牢靠性、以及迅速有效地接收和传递电能相容的化学和物理性质。因此, 如上所述, 联合配制电极 14 和 16 的化学组成, 以结合各活性金属在电极 14 和 16 之间产生电压。

[0047] 当想要熔融相时, 有可能将所述正极金属成为合金以达到合适的熔融温度。这可以允许使用电压有吸引力的金属, 而不管它们的高熔融温度。例如, 可以使用 Pb-Bi 合金, 因为它的共晶组成在 200°C 下熔化。将所述正极金属制成合金可以有利地用于降低所述液态金属合金的熔点 (例如, 铈在 631°C 熔化, 而铅 - 铈共晶合金在 253°C 熔化)。优化所述电极材料组成可以通过进一步降低运行温度, 产生额外的成本节约。

[0048] 这进而允许所述活性金属离子电池在较低的温度运行和 / 或更有效地运行。此外, 在较低的温度下运行的电池应该经历较少的腐蚀并可能延长所述电池的工作寿命。另

外, 较低的运行温度可以启用较低成本的二次材料和例如利用聚合物组装。

[0049] 当选择电极 14 和 16 的附加元素时, 许多因素是重要的。例如, 那些因素尤其包括电极 14 和 16 中的化学平衡和溶液热力学、它们与电解质 20 的相互作用、它们的相对密度、熔点和沸点。

[0050] 如同所述, 正极 16 可以包含一种或多种元素。二元或更高级组成的正极 16 可以具有允许活性金属离子电池 10 在较低的温度下运行的物理性质。可以适合与正极 16 中的活性金属成合金的元素包括元素周期表的 IB、IIB、IIIA、VA、VIA 和 VIIIA 族的元素, 例如铁、镍、铜、铁、铝、锌、镉、汞、铅、铈和 / 或铋。

[0051] 可以配制电极 14 和 16 与电解质 20 的组成, 使得可以在比较低的温度下, 例如约 500°C 或更低, 例如约 200°C 至 300°C 之间, 达到全液体运行。随着运行温度降低, 困难例如电池成分的挥发、结构弱化、辅助材料的化学侵蚀、和保持电极 14 和 16 与电解质 20 的液体性所需要的能量变得更可管理, 降低了电池 10 的运行成本。

[0052] 最广泛使用的电解质是共晶熔融温度超过 300°C 的金属卤化物盐混合物。对于在低温下运行的系统而言, 氢氧化物基电解质出于几个主要原因是特别有利的。例如, 氢氧化钠盐与许多其他钠盐形成深共晶体。这些包括, 例如, NaOH-NaBr (260°C), NaOH-NaI (230°C), NaOH- NaNO_3 (250°C), NaOH- Na_2SO_4 (294°C), 和 NaOH- Na_2CO_3 (286°C)。第二, 熔融的氢氧化钠具有在 1.0 - 1.5 S/cm² 范围内的很高的离子电导率, 其赋予所述系统高电流密度。第三, 纯的金属钠与它自己的氢氧化物熔盐在一起是稳定的。纯钠与聚合物组分、如聚(氧乙烯)甲基丙烯酸酯-g-聚(二甲基硅氧烷)(POEM-g-PDMS) 在一起也是稳定的, 其变得可以作为电池的绝缘材料代替脆性陶瓷加以应用。

[0053] 还可以配制电极 14 和 16 与电解质 20, 使得根据它们在活性金属离子电池 10 中的功能, 它们的密度是有序的。各自的密度以负极 14 | 电解质 20 | 正极 16 的顺序增加, 如图 1A 中所示, 或降低的各种实施方式, 可以在熔融后自发地自组装成所示出的垂直层叠的层状结构, 提供了更简单的制造。在自组装并非有利的情况下, 那么可以在具有多孔垂直壁、或膜的容器中组装所述层的垂直排列, 以分离所述层。其他类型的容器也是本领域普遍认识的。

[0054] 参考图 2A 和 2B, 所示出的活性金属离子电池 10 通过转运活性金属来接受或传递能量, 例如在放电后第一活性金属从阳极到电解质中和第二活性金属从电解质到阴极中, 并在放电时反之。包含这两种活性金属的阳离子的液体电解质 20, 使所述活性金属能够从所述电极离子转运到所述电解质中, 反之亦然。

[0055] 通过首先添加所述第二活性金属作为阴极, 优选在放电状态中构造说明性的电化学活性金属离子电池。然后添加电解质, 即所述活性阳极金属的盐, 或任选添加所述两种活性金属盐的混合物, 其中所述第一活性金属的盐在所述混合物内占更大量。然后安装所述负极集流器, 并将所述电池在充氩气的试验器皿内加热到运行温度。在空气中迅速组装也可能是可行的, 只要在初始运行之前进行适当的干燥程序即可。

[0056] 图 2A-2B 示出了活性金属离子电池 10 在充电期间的功能。图 2A 显示了在未充电或放电状态的电池 10。充电之前, 电解质 20 含有活性阳极金属阳离子 A^{n+} 或这两种活性金属阳离子 A^{n+} 和 B^{m+} (例如, 所述第一活性金属阳离子 A^{n+} 的摩尔量可以大于所述第二活性金属阳离子 B^{m+} 的摩尔量)。例如, 以 $A^{n+}:B^{m+}$ 表达的这些阳离子的份额最初可以从约 1M:1 至

约 1:100。负极 14 在活性金属 - 电解质界面 42 处会合电解质 20。以相应的方式,正极 16 在另一个活性金属 - 电解质界面 46 处会合电解质 20。如下面显示和论述,这些界面在充电和放电期间移动。换句话说,正极 16 具有分别与负极 14 的体积减少或增加相关的体积增加或减少。

[0057] 具体地,图 2A 显示了充电过程对活性金属离子电池 10 的组分的效应。为了引发充电,端子 28 和 30 与驱动活性金属盐 A^{n+} 的外部充电电路 48 连接,所述活性金属盐在负极 | 电解质界面 42 处转变成活性金属 A。所述活性阳离子和电子在界面 42 处会合并还原半电池反应 $A^{n+} + n e \rightarrow A$ 中消耗。在充电期间,电子流从外电路通过负极集流器 27 行进到负极 14 中,并到达活性金属 - 电解质界面 42。在所述半电池反应中产生的中性活性金属原子 A 积聚到负极 14。随着活性金属 A 聚集在负极 14,活性金属 - 电解质界面 42 移动得远离负极集流器 27。同时,驱动活性金属 B 从正极 16 进入电解质 20,作为正极 | 电解质界面 46 处的阳离子 B^{m+} 。在合金 - 电解质界面 46 处,正极中活性金属 B 的原子在半电池反应 $B \rightarrow B^{m+} + m e$ 中氧化。随着活性阳离子 B^{m+} 进入电解质 20,电子自由通过正极集流器 23 到达外部充电电路 48。活性金属原子 B 的氧化缩小了正极 16,并且电解质界面 46 向正极集流器 23 移动。

[0058] 图 2B 显示了活性金属离子电池 10 接近它的最终充电状态。充电已经通过损失第一活性金属盐 A^{n+} 的原子和增加第二活性金属盐 B^{m+} ,改变了至少电解质 20 的组成。负极 14 的厚度以正极 16 为代价增长。由于所述第一和第二活性金属盐之间的密度差,电解质层 20 可以有体积变化。

[0059] 在熔融活性金属电极 14 中沉积的活性金属代表储存的电,其可以基本上无限期地持续,只要没有外部电路连接两个电极 14 和 16 并将阴极盐在阳极界面 42 处的复合最小化即可。所述电池在电池 10 的半电池反应优先在电极 14、16 处和电解质 20 中产生液相产物的温度下运行。液相电极 14、16 具有优异的电流容量和预期寿命,但固体电极也可以是可行的选项。在电极 14 和 16 与电解质 20 保持它们的液态时,所述活性金属和所述活性阳离子可以用来经由电化学途径充电和放电。这种可逆性致使所述活性金属离子电池适合用于储能电池组。

[0060] 图 3A-3B 示出了活性金属离子电池 10 放电。图 3A 显示了充电状态的活性金属离子电池 10,其中活性金属离子电池端子 28 和 30 与外部负荷 49 连接(在图 3B 中显示),其引发放电。在放电之前,电解质 20 含有活性两种金属的阳离子 A^{n+} 和 B^{m+} (例如,第一活性金属阳离子 A^{n+} 的摩尔量小于第二活性金属阳离子 B^{m+} 的摩尔量)。例如,这些阳离子的份额最初可以从 100% B^{m+} 或更少。电子流通过正极集流器 23 和正极 16 行进到所述电池中,到达正极 - 电解质界面 46。第二活性金属阳离子 B^{m+} 从电解质 20 向界面 46 迁移。活性阳离子 B^{m+} 和电子在还原半电池反应 $B^{m+} + m e \rightarrow B$ 中在界面 46 处消耗。所述活性金属离子 B^{m+} 的还原随着活性金属 - 电解质界面 46 移动得远离正极集流器 23,造成正极 16 增加。所述中性的活性第一金属原子 A 从负极迁移到负极 - 电解质界面 42 处的电解质中,产生积聚在电解质 20 中的第一活性金属盐 A^{n+} 。随着活性金属 A^{n+} 聚集在电解质 20 中,负极 - 电解质界面 42 移动得靠近负极集流器 27。在负极 - 电解质界面 42 处,负极 14 中的第一活性金属 A 的原子在半电池反应 $A \rightarrow A^{n+} + n e$ 中氧化。产生的活性阳离子进入电解质 20,并且自由电子通过负极集流器 27 到达外部负荷 49。

[0061] 图 3B 显示了活性金属离子电池 10 接近它的最终放电状态。放电由于增加第一活性金属盐 AX_n 和减少第二活性金属盐 BX_m , 改变了至少电解质 20 的组成。正极 16 的厚度以负极 14 为代价增长。

[0062] 图 2A-2B 和 3A-3B 的充电和放电顺序表现了活性金属离子电池 10 在使用期间的预期例子。在备选实施方式中, 当放完电时, 整个负极 14 可以被完全使用——构成负极 14 的全部液体质量迁移到电解质 20。在其他备选实施方式中, 当充完电时, 整个正极 16 可以被完全使用——构成正极 16 的全部液体质量迁移到电解质 20。此外, 一些实施方式可以实施有固相电极 14 和 16、和 / 或固相电解质 20 的电池 10。固相电极对电池 10 的运输可能是有利的。其他实施方式还可以包括位于界面 20 处或位于电解质 20 中的离子选择性隔离物, 以将 B^{m+} 富集区 20b 与阳极分隔开。

[0063] 通过将第一和第二活性金属各自的量相对于它们各自的盐较少, 可以限制活性金属离子电池 10 的能量容量。所述能量容量可以通过增大电极 14 和 16 与电解质 20 中所述材料量的比例而增加。

[0064] 参考图 4A, 在另一种实施方式中, 金属膜可以用作导电隔离物 18, 以选择性转运所述巡游离子并由此防止阴极电解质与阳极发生接触。例如, 导电隔离物 18 可以完全包含在电解质 20 内, 并因此与阴极和阳极二者电子绝缘, 和充当隔离物以允许只转运一种阳离子。这种系统的例子是 Li/Li 盐 / Pb (金属膜) / Li 盐 + Zn 盐 / Zn 。选择所述金属膜, 使得它相对于阴极电解质是稳定的。

[0065] 参考图 4B, 在另一种实施方式中, 选择性离子导电体可以用作电解质 20a 和 20b 的两相之间的隔离物 18。这种隔离物将选择性转运在置换反应中发生的阳极离子或阴离子, 提高和允许所述第三相相分离为含有所述阴极盐的相和没有所述阴极盐的相。

[0066] 所述选择性离子导电体可以用于从阳极选择性地来回转运阳极离子。所选择的隔离物将与阳极直接接触, 防止所述阳极与电解质物理接触并只允许阳极离子活性盐阴离子转运。在这种情况下可以让电解质形成单相。

[0067] 固体或液体电解质也可以用于将所述第一活性金属 (阳极) 与所述阴极电解质物理分离, 同时允许离子转运第一金属或转运在所述反应中发生的盐阴离子。例如, Na^+ 传导型 β 氧化铝或 NASICONTM 可以用作适当的电解质 / 隔离物。其他碱或碱土金属也可以与适当的固体离子导电体一起使用 (例如, 对 Li 而言, 可以使用 LISICONTM、 $Li \beta$ 氧化铝或氧化物和其他硫化物基玻璃等等)。当运行温度允许时 ($<300^\circ C$), 也可以使用聚合物电解质。

[0068] 在一些实施方式中, 图 1A、1B、4A 或 4B 显示类型的活性金属离子电池 10 以下面的方式用于制造可用电压更好的电池组。图 5A 显示了在图 1A、1B、4A 或 4B 中显示的构造类型的电池 10 的透视图。所述活性金属离子电池 10, 例如, 是每边 10cm 长的立方体。图 5B 显示了四个这种电池 10 串联连接形成的线性组件 80。在图 5C 中, 四个线性组件 80 相连形成 16 个电池串联和并联连接的阵列 82, 其中充电期间电子的方向由箭头 84 指示。例如, 具有四个电池串联连接的阵列的组件, 每个电池 2V, 该组件与六个组件一起组装, 将产生传递 8V 的电池组。这样的阵列可以堆叠和电联接, 例如, 六个高, 成为模组以产生开路电压在 48V 左右的电池组。有足够的电池量和足够的尺寸, 所述电池组可以利用充电和放电期间的低效而自加热。

[0069] 活性金属电池 10 (图 1A, 1B, 4A, 4B 或 5A) 或者电池组 80 或 82 (图 5B 和 5C) 也许

能够迅速收发电力,从而缩小供求失调的差距。所述储能活性金属离子电池可以在极端温度下运行,例如在北极的冷和沙漠的热下,对地理位置没有限制并且可在移动结构中实现。

[0070] 所述功率容量可以大,例如,每十单元在一兆瓦 (MW) 左右,并可升级以适应供住宅应用中使用的各种中等规模容量到在工业和动力管理应用中的各种大规模容量。在扩大所述活性金属离子储能电池的容量以适应它对大规模应用、几兆瓦左右的要求中,几种途径是可能的。在一种途径中,通过增加电极 14 和 16 与相应的电解质 20 的质量并因此增加可供电池内传递利用的活性材料的质量,可以在单个大型活性金属离子储能电池中开拓可扩大性。在另一个途径中,包含许多串联连接的较小的活性金属离子电池的电池组,可以提供较高电池电压,与服务大规模系统所必需的电力设备更实际结合。在又一个途径中,电池阵列可以串联和并联相互连接,以增加对于因个体电池功能失常引起的故障的坚固性。

[0071] 活性金属离子储能电池的一种潜在用途是在大规模发电机上。能量需求的昼夜波动降低了设备效率,因此因阻止了发电机以最佳输出水平昼夜运行,增加了排放物。功率容量大于 1MW 的高容量电能存储设施可以允许负荷均衡,其通过在需求低的时间段期间将电力从发电机下传到存储装置、然后在需求较高的时间期间将电力上传到电网来实现,容许发电厂以电力尖峰较少的更恒定水平运行。

[0072] 所述活性金属离子储能电池的第二个潜在用途是在再生能源转换器上。供应中的变化性使得管理由可再生源产生的电力成为挑战。诸如风和太阳能这样的源只能间歇产生。没有足够的电力储存,就需要备用的附加发电机在不刮风或天上多云的情况下运行。以超额发电机的形式的未充分使用的资金可能限制部署再生能源的规模。结合再生能源使用的可靠的高容量蓄电装置应该提供专用的负荷均衡,从而支持在电网上实行再生能源。这种组合也应该支持在边远的电网外的地点、例如可能难以定期运送燃料的地点中,利用间歇性的再生能源作为发电机的替代。

[0073] 所述活性金属离子储能电池的第三个潜在用途是支持输电线。输配电系统通常没有储存容量。因此电网必须满足瞬时需求。在输电线上的负荷接近它的容量时,它蒙受严重的欧姆损失,这降低了它的效率。此外,由此产生的电阻加热可熔化系统部件和引起输电线故障。可以用来提高负荷中心处供应的必要功率容量 (数十 MW) 的便携式发电机可能是嘈杂和污染的,并需要定期加燃料。输电线在达到容量限度时升级或更换它们是很昂贵、耗时的,并经常遭到公众的反对。

[0074] 位于负荷中心附近的移动式活性金属离子储能装置可以在当日的高峰时间中供应由输电线携带的能量一部分,从而减轻所述输电线的负荷需求。理想地,所述储存装置将提供所述输电线容量的可观部分,例如,至少 2% 至 20%,其通常在 500MW 左右。这样的装置可以延迟对输电线升级的需要。或者,可以部署便携式活性金属离子储能装置,以在系统故障后供应应急电力,或在建造新输电线期间保持电力输送。然后当不再需要时,所述储存装置可重新安置。

[0075] 虽然负荷低得多,但起于负荷中心的配电系统仍遭到类似的问题,并可以类似地利用便携式电力储存装置解决。需要持续电力供应的商业和住宅消费者尤其受不了停电。辅助发电机作为后备不那么理想,因为它们需要时间才能达到最大输出水平。这些消费者将得益于被构造成在电网动力故障情况下提供连续电力的后备动力系统,或不间断电力系统 (“UPS”)。被构造成当电力中断时放电的充电活性金属离子储能装置,可以符合这种需

要。最后,对电压不规则性敏感的设施可不利地受到限制用电或其他输出功率不一致性的影响。充电金属离子储能装置形式的 UPS 被构造成放电以消除与期望功率水平的偏差,其可以充当电网与所述设施之间的缓冲,以确保高功率品质。

[0076] 许多大规模实施预计具有大于约 30kWh 的容量。在小的商业或住宅水平下可以实施容量低于 30kWh 的活性金属离子储能电池,其中能源,例如太阳能电池板或独立风轮机,可以用于所述电池的充电。这样的系统应该提供连续电源以维持商业或住宅设施的能量需要。这些类型的系统可以在电网外的边远地区有利地使用,在那里用电力线输入电力是过于昂贵的或不切实际的。当然,这样的系统可以在各种其他环境中使用,例如在城市或郊区环境中,在所述环境中家庭可以通过用所提出的装置管理局部电力生产和需求,自己消耗由屋顶光伏阵列所发生的电力。

[0077] 活性金属离子储能电池因此可以在利用低成本的丰富金属的同时,达到高容量。所述第一和第二活性金属的选择、与电解质以本文中论述的各种组合,容许自组装电池和能够低成本制造。

[0078] 实施例

[0079] 实施例 1

[0080] 用 Li 阳极、LiCl-LiF-LiBr 熔盐电解质和 Pb-Sb 阴极组装活性金属离子电池并在 500°C 下运行。迫使所述电池在没有施加电压上限的同时在 275mA/cm² 下充电。所产生的行为在图 6 的圆形区域中显示并在图 7 中详细描绘。可以看出,所述电池起初在 2.48V (9.5Ah) 的电压平台下充电。所述电池随后停留在充电状态并在 2.28V 的静息电位下平衡。在 275mA/cm² 下放电后,记录到 2V (3.8Ah) 的平均放电电压。在图 7 中,可以得出两个具体观察结果:i) 在 2.48V 下充电了 9.5Ah 的容量;和 ii) 随后在 ~2V 下放电 3.8Ah 的容量。因此,意料之外的第二种机制,即本文中描述的置换盐反应,使所述电池能够在 ~2V 的高得多的电位下充电和放电。

[0081] 在足够高的外加电压值下,据认为电流由于所述熔盐电解质的分解(例如电解)而流动。在 Li- 卤化物的情况下,这种分解电位约为 >3V (例如, $2\text{LiCl} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Cl}_2(\text{气})$ 为 3.6V)。然而如本文中所述,在电解质分解之前,置换反应使所述 Li 盐电解质能够与金属阴极反应,在 ~2V 下形成阴极电解质或阴极盐。例如,阴极金属候选物可以包括阴极的 Pb 和 / 或 Sb 和阴极容器的 Fe、Cr、Mn 和 / 或 Ni,例如不锈钢 304 容器。利用 Pb 为例,人们可以计算反应的吉布斯 (Gibbs) 自由能和推断这种置换反应的相应电池电压 ($V = \Delta G/nF$; 其中 n 是参与所述反应的电子数量和 F 是法拉第常数)。在以下例子中,随着 Li 从 LiCl 中被 Pb 置换而形成 PbCl₂ 盐(在充电期间),预期电池电位为 ~2.3V:

[0082] $2\text{LiCl} + \text{Pb} \rightarrow 2\text{Li} + \text{PbCl}_2 \sim 2.3\text{V}$ (在 500°C)

[0083] 随着所述电池放电,发生逆反应 (Pb 从 PbCl₂ 被 Li 置换,在阴极再生 Pb,同时在电解质中再生 LiCl)。在充电后,供应的化学能形成最没有利的 PbCl₂ 盐。

[0084] 实施例 2

[0085] 用 Li 阳极、LiBr 熔盐电解质和 Pb 阴极组装活性金属离子电池并在 600°C 下运行。所述电池在范围从 100mA/cm² 至 240mA/cm² 的各种电流密度下充电和放电。在图 8 和 9 中,显示了相应的充电和放电电压谱图。正如所示, LiBr 被 Pb²⁺ 置换的反应能够有 2.1V 的平衡电池电压,而相应的 Li/Pb 合金化 / 去合金化电池将产生仅仅 0.6V 系统。如同显示,

所述装置具有高电流密度能力和在最佳状态下达到 86% 库伦效率。

[0086] 如上所述的本发明实施方式旨在仅仅是示例性的 ; 许多变化和修改对本领域技术人员将是显而易见的。所有这样的变化和修改定为在任何权利要求限定的本发明范围内。

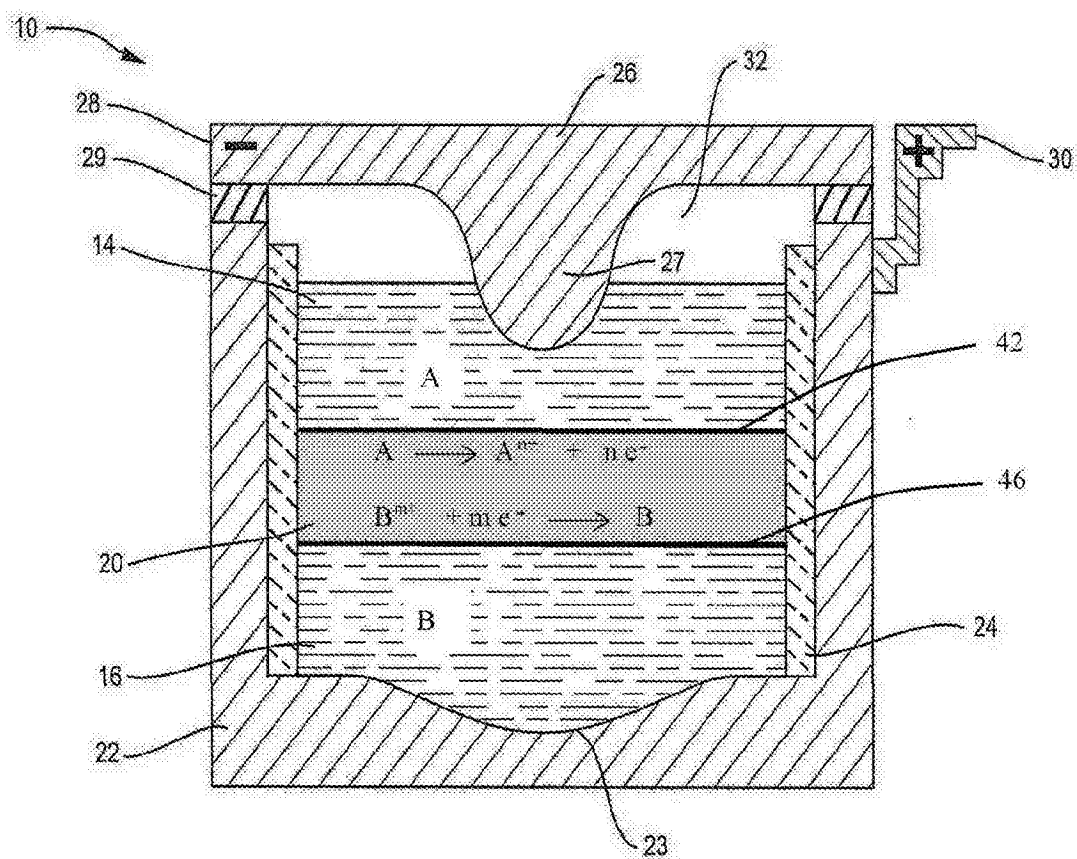


图 1A

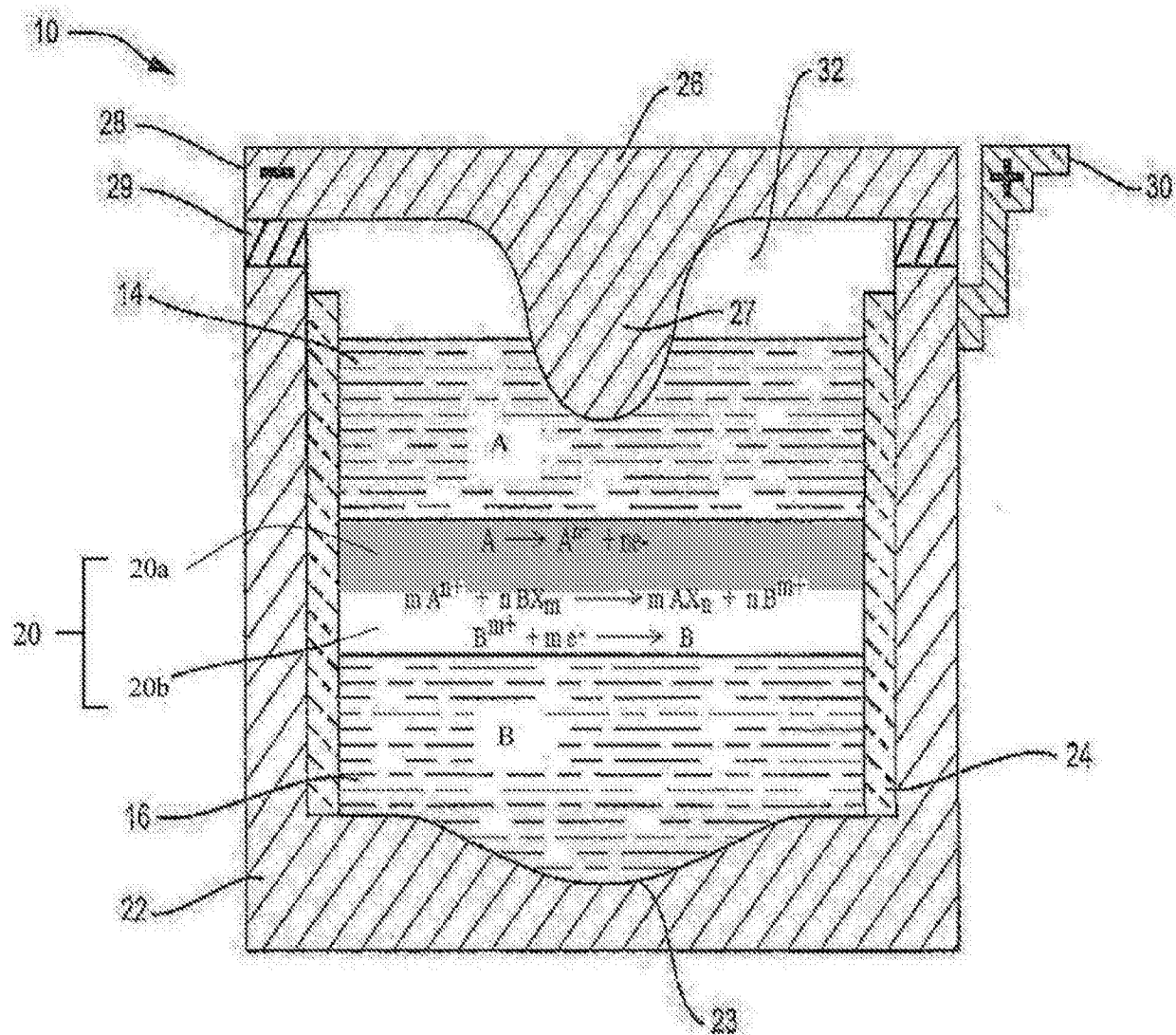


图 1B

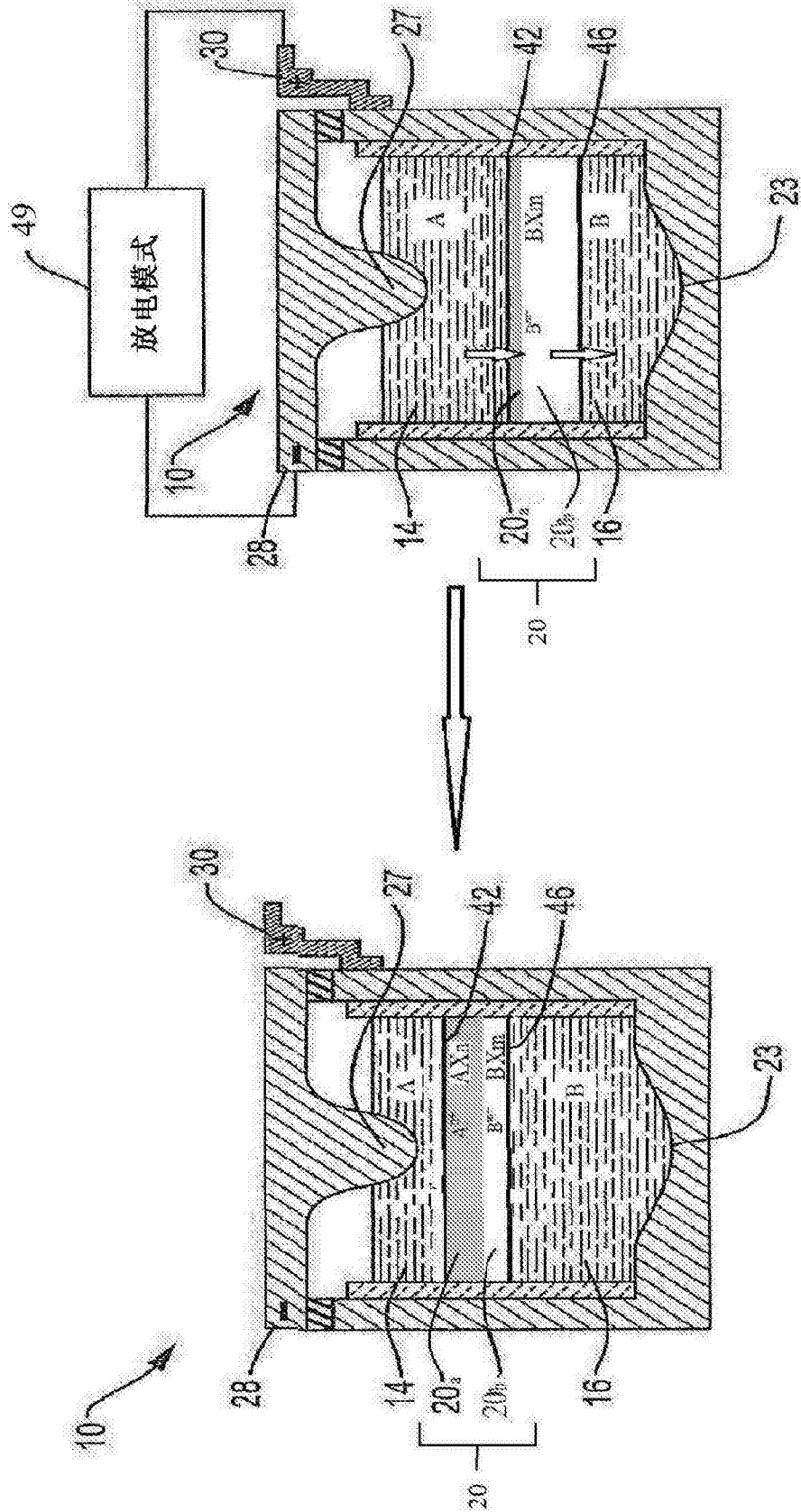


图 3A

图 3B

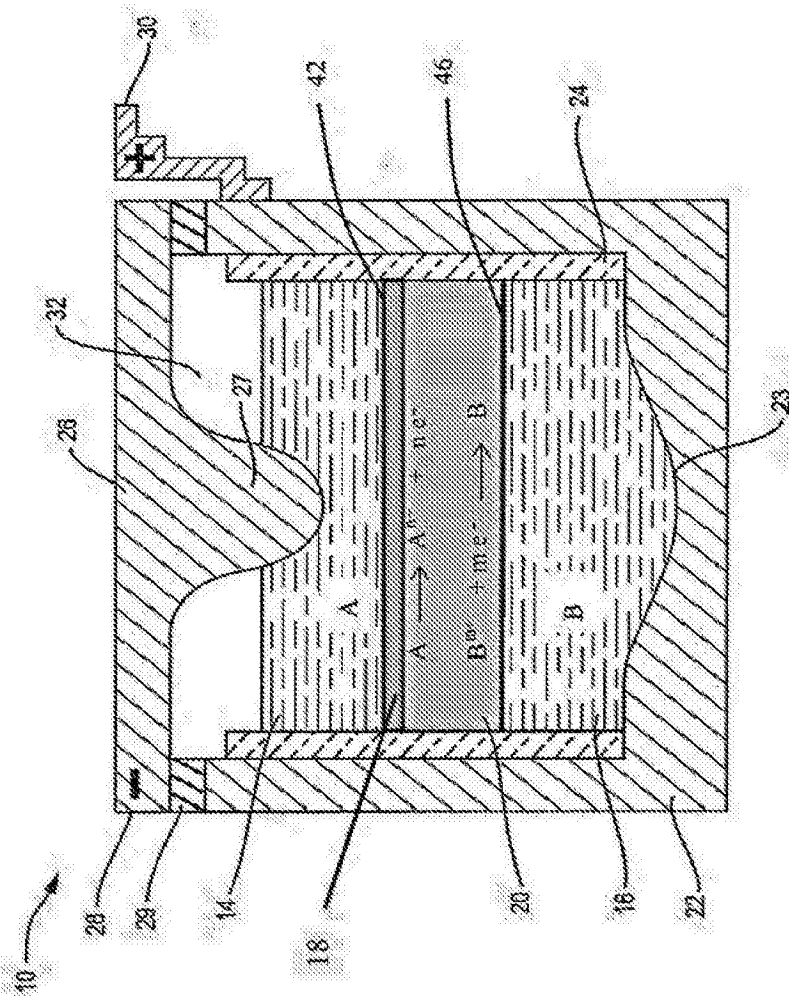


图 4B

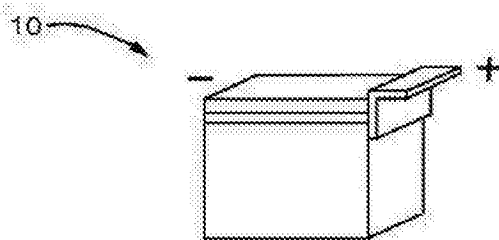


图 5A

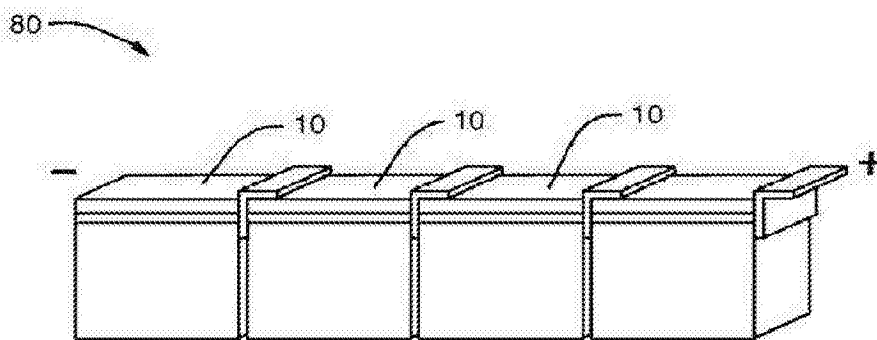


图 5B

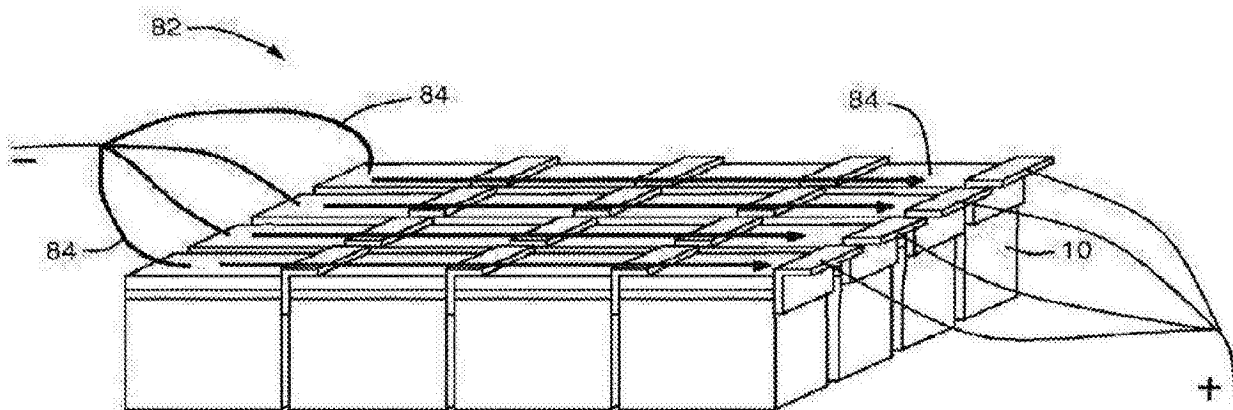


图 5C

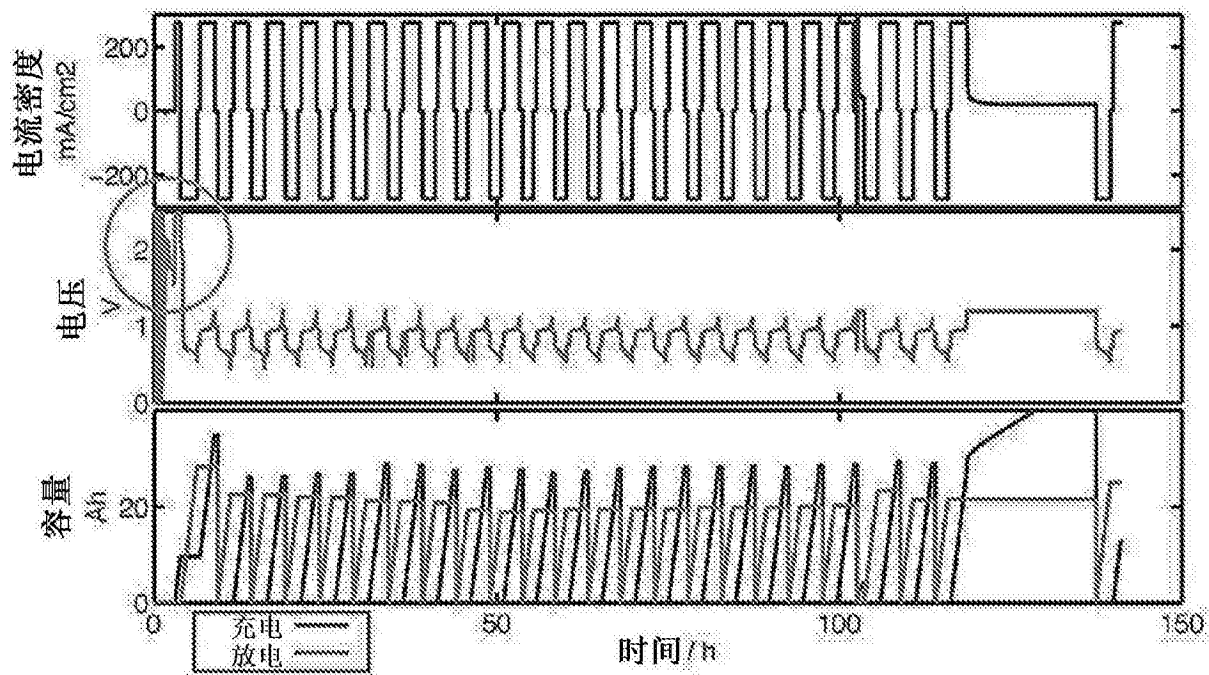


图 6

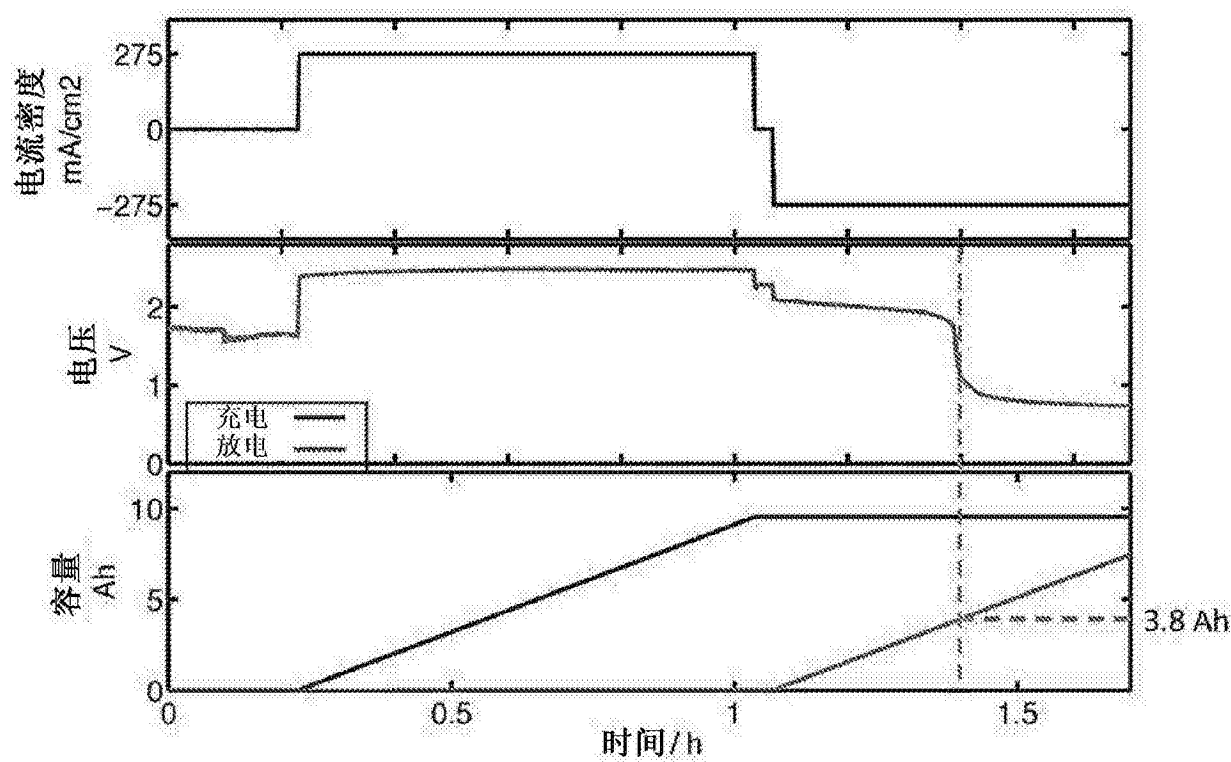


图 7

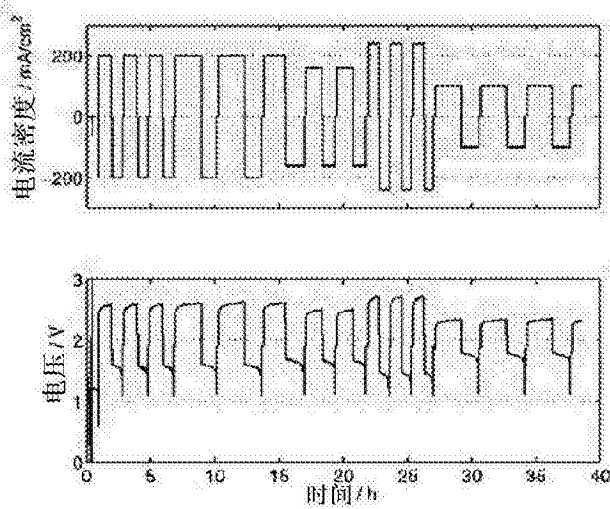


图 8

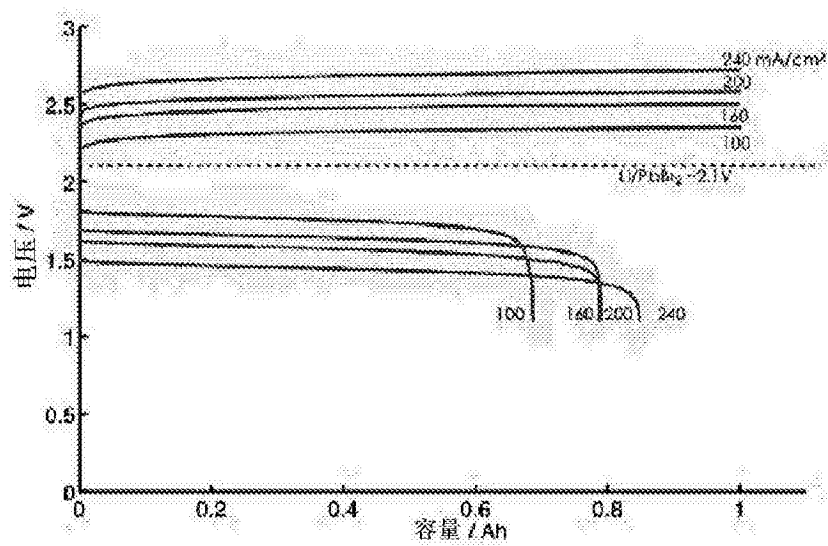


图 9