



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102244304 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 201110151661. 0

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2007. 11. 20

11105

代理人 封新琴

(30) 优先权数据

60/870, 843 2006. 12. 19 US

11/763, 787 2007. 06. 15 US

11/769, 752 2007. 06. 28 US

(51) Int. Cl.

H01M 10/39 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

H01M 2/10 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200780047222. 7 2007. 11. 20

(71) 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 吉列尔莫·D. 扎皮

查尔斯·D. 亚科范格洛

小戴维·C. 博格丹 史蒂文·A. 泰索

迈克尔·A. 瓦兰斯

卡西克·V. 古里斯汉卡

哈里·N. 塞沙德里

古鲁普拉萨德·森达拉拉詹

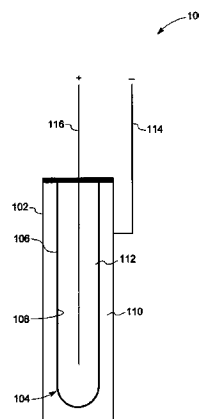
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 4 页

(54) 发明名称

铜基储能装置和方法

(57) 摘要

提供一种储能装置 (100)，该储能装置包括与隔板电连通的正极材料。正极材料包括铜。隔板 (104) 具有界定第一分室 (110) 的至少一部分的第一表面 (106) 和界定第二分室 (112) 的第二表面 (108)。第一分室与第二分室经由隔板离子连通。隔板具有下列属性中的至少一种：隔板为氧化铝和稀土金属氧化物的复合物，或者隔板为氧化铝和过渡金属氧化物的复合物，或者隔板包含多个晶粒，晶粒界定晶界，晶界界定晶隙空间，由晶界界定的晶隙空间在储能装置初始充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初始充电之后不含正极材料，或者隔板包含碱金属离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。



1. 一种储能装置,包括:

包括铜的正极材料;以及

与所述正极材料电连通的隔板,该隔板具有界定第一分室的至少一部分的第一表面和界定第二分室的第二表面,所述第一分室与第二分室经由隔板离子连通,且所述隔板具有下列属性中的至少一种:

隔板为氧化铝和稀土金属氧化物的复合物,或者

隔板为氧化铝和过渡金属氧化物的复合物,或者

隔板包含多个界定晶界的晶粒,所述晶界界定晶隙空间,并且由所述晶界界定的晶隙空间在所述储能装置初始充电之前不含铝酸钠或者在所述储能装置初始充电之后不含所述正极材料,或者

隔板包含碱金属离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。

2. 权利要求 1 的储能装置,其中所述第一分室与所述第二分室是电子绝缘的。

3. 权利要求 1 的储能装置,其中所述第二分室设置在所述第一分室内。

4. 权利要求 1 的储能装置,其中所述第二分室是细长的并界定轴线。

5. 权利要求 4 的储能装置,其中所述第一分室围绕所述轴线同轴设置。

6. 权利要求 1 的储能装置,其中所述隔板大致为平面状。

7. 权利要求 6 的储能装置,其中所述隔板为平板形或波浪形。

8. 权利要求 6 的储能装置,其中所述隔板拱曲或微凹。

9. 权利要求 4 的储能装置,其中所述隔板具有垂直于所述轴线的圆形、三角形、正方形、十字形或星形截面轮廓。

10. 权利要求 1 的储能装置,其中所述隔板为碱金属离子导体并且包含碱金属- β -氧化铝、碱金属- β "-氧化铝、碱金属- β -镓酸盐或碱金属- β "-镓酸盐中的至少一种。

11. 权利要求 10 的储能装置,其中所述隔板中的碱金属离子导体相不含烧结形成的晶界液相。

12. 权利要求 1 的储能装置,其中所述隔板包含选自氧化锆、氧化钇、氧化钪、氧化铈和氧化钽中的一种或多种金属氧化物。

13. 权利要求 12 的储能装置,其中所述金属氧化物的量小于 10 重量百分比。

14. 权利要求 12 的储能装置,其中所述隔板包含氧化钇稳定的氧化锆或氧化钪掺杂的氧化锆。

15. 权利要求 1 的储能装置,其中所述隔板包含选自稀土金属氧化物掺杂的氧化锆、稀土金属氧化物掺杂的氧化铈和碱土金属氧化物掺杂的氧化铈中的一种或多种稳定化的金属氧化物。

16. 权利要求 1 的储能装置,其中所述正极材料还包括铝或锌。

17. 权利要求 1 的储能装置,其中所述正极材料还包括选自镍、铬和铁中的一种或多种金属。

18. 权利要求 1 的储能装置,其中所述正极材料基本上由铜组成。

19. 权利要求 1 的储能装置,还包括设置于所述第一分室中的负极材料。

20. 权利要求 1 的储能装置,其中所述负极材料包括选自钠、锂、钾和钙中的一种或多种金属。

21. 权利要求 20 的储能装置,其中所述负极材料还包括铝。
22. 权利要求 1 的储能装置,其中所述正极材料包括选自氯化物、氟化物、溴化物和碘化物中的一种或多种卤化物。
23. 权利要求 1 的储能装置,其中所述正极材料还包括在大于 150℃的工作温度下熔融的支撑电解质。
24. 权利要求 23 的储能装置,其中所述熔融支撑电解质包括三元熔体。
25. 权利要求 24 的储能装置,其中所述三元熔体包括 $\text{NaCl} : \text{AlCl}_3 : \text{CuCl}$ 。
26. 权利要求 23 的储能装置,其中所述支撑电解质包含硫或磷。
27. 权利要求 1 的储能装置,还包括设置于所述隔板的至少一个表面的阳离子促进剂。
28. 权利要求 27 的储能装置,其中所述阳离子促进剂材料包括硒。
29. 权利要求 1 的储能装置,其中至少一个隔板表面具有 10 纳米至 100 微米的表面粗糙度值 (RMS)。
30. 权利要求 1 的储能装置,其中所述隔板借助于玻璃质成分构成的密封结构与另一结构密封。
31. 权利要求 1 的储能装置,其中所述密封结构在 100℃至 600℃的温度下可操作地保持至少所述正极材料和环境之间的密封。
32. 权利要求 31 的储能装置,其中所述密封结构在卤素存在的情况下不腐蚀或不出现蚀坑。
33. 一种包括权利要求 1 的储能装置的储能系统。
34. 权利要求 33 的储能系统,其中所述储能系统可存储大于 10 千瓦时的能量。
35. 权利要求 33 的储能系统,其中所述储能系统具有大于 100 瓦时 / 千克的额定能量 / 重量比和大于 160 瓦时 / 升的额定能量 / 体积比。
36. 权利要求 33 的储能系统,其中所述储能系统具有大于 150 瓦 / 千克的额定单位功率。
37. 权利要求 33 的储能系统,其中所述储能系统具有小于 1 : 1 的功率 / 能量比。
38. 一种使用权利要求 1 中所述的储能装置的方法,包括 :
经由隔板在第一分室和第二分室之间传输钠离子 ;及
阻止铜在钠离子传输过程中渗入所述晶隙空间。
39. 一种储能系统,包括 :
能够在第一分室和第二分室之间传输钠离子并且与包括铜的正极材料电连通的隔板,
所述隔板具有下列属性中的至少一种 :
隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物,或者
隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复合物,或者
隔板包含多个界定晶界的晶粒,所述晶界定晶隙空间,并且由所述晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料,或者
隔板包含钠离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相 ;及
用于阻止铜在钠离子传输过程中渗入所述晶隙空间的机构。

铜基储能装置和方法

[0001] 本申请是申请号为 200780047222.7 (PCT/US2007/085243), 申请日为 2007 年 11 月 20 日, 名称为“铜基储能装置和方法”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本发明要求于 2006 年 12 月 19 日提交的名称为“ENERGY STORAGE DEVICE AND METHOD”的美国临时申请 No. 60/870,843 的优先权和权利, 在此引入其全部内容作为参考。

技术领域

[0004] 本发明涉及熔盐电化学电池。本发明涉及使用电化学电池的方法。本发明涉及储能装置和包括储能装置的能量管理装置 (energy management device)。

背景技术

[0005] 对于可充电电池, 已开展了将钠用于负极的开发工作。钠具有 2.71 伏的还原电位, 重量较小, 相对无毒, 相对富产, 可获得且成本低。钠以液体形式使用, 钠的熔点为 98°C。应当指出的是, 在使用过程中电池内的热循环、压力差以及振动在一些情况下可能破坏 β -氧化铝隔板电极 (separator electrode) (BASE)。因而, 较厚的壁可赋予 BASE 更好的强度和耐用性, 但可能因壁较厚导致电阻增大而使相关性能劣化。

[0006] 可能期望获得与现有电化学电池的化学特性不同的熔盐电化学电池。可能期望获得与现有方法不同的储能装置。可能期望获得与现有装置不同的储能装置。

发明内容

[0007] 根据本发明的实施方案, 提供一种储能装置。该储能装置包括与隔板电连通的正极材料。正极材料包括铜。隔板具有界定第一分室的至少一部分的第一表面和界定第二分室的第二表面。第一分室经由隔板与第二分室离子连通。隔板具有下列属性中的至少一种: 隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物; 或者隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复合物; 或者隔板包含多个界定晶界的晶粒, 晶界界定晶隙空间 (interstitial space), 并且由晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料; 或者隔板包含碱金属离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。

[0008] 根据本发明的实施方案, 提供一种方法, 该方法包括经由隔板在第一分室和第二分室之间传输钠离子, 该隔板与包括铜的正极材料电连通。隔板具有下列属性中的至少一种: 隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物; 或者隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复合物; 或者隔板包含多个界定晶界的晶粒, 晶界界定晶隙空间, 并且由晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料; 或者隔板包含钠离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。该方法还包括阻止铜在钠离子传输过程中渗入晶隙空间。

[0009] 根据本发明的实施方案, 提供一种储能系统。该系统包括隔板。隔板在第一分室和第二分室之间传输钠离子。隔板与包括铜的正极材料电连通。隔板具有下列属性中的至

少一种：隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物；或者隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复合物；或者隔板包含多个界定晶界的晶粒，晶界界定晶隙空间，并且由晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料；或者隔板包含钠离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。该系统还包括阻止铜在钠离子传输过程中渗入晶隙空间的机构（means）。

[0010] 本发明包括以下内容：

[0011] 实施方式 1. 一种储能装置，包括：

[0012] 包括铜的正极材料；以及

[0013] 与所述正极材料电连通的隔板，该隔板具有界定第一分室的至少一部分的第一表面和界定第二分室的第二表面，所述第一分室与第二分室经由隔板离子连通，且所述隔板具有下列属性中的至少一种：

[0014] 隔板为氧化铝和稀土金属氧化物的复合物，或者

[0015] 隔板为氧化铝和过渡金属氧化物的复合物，或者

[0016] 隔板包含多个界定晶界的晶粒，所述晶界界定晶隙空间，并且由所述晶界界定的晶隙空间在所述储能装置初始充电之前不含铝酸钠或者在所述储能装置初始充电之后不含所述正极材料，或者

[0017] 隔板包含碱金属离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。

[0018] 实施方式 2. 实施方式 1 的储能装置，其中所述第一分室与所述第二分室是电子绝缘的。

[0019] 实施方式 3. 实施方式 1 的储能装置，其中所述第二分室设置在所述第一分室内。

[0020] 实施方式 4. 实施方式 1 的储能装置，其中所述第二分室是细长的并界定轴线。

[0021] 实施方式 5. 实施方式 4 的储能装置，其中所述第一分室围绕所述轴线同轴设置。

[0022] 实施方式 6. 实施方式 1 的储能装置，其中所述隔板大致为平面状。

[0023] 实施方式 7. 实施方式 6 的储能装置，其中所述隔板为平板形或波浪形。

[0024] 实施方式 8. 实施方式 6 的储能装置，其中所述隔板拱曲或微凹。

[0025] 实施方式 9. 实施方式 4 的储能装置，其中所述隔板具有垂直于所述轴线的圆形、三角形、正方形、十字形或星形截面轮廓。

[0026] 实施方式 10. 实施方式 1 的储能装置，其中所述隔板为碱金属离子导体并且包含碱金属- β -氧化铝、碱金属- β' -氧化铝、碱金属- β -镓酸盐或碱金属- β' -镓酸盐中的至少一种。

[0027] 实施方式 11. 实施方式 10 的储能装置，其中所述隔板中的碱金属离子导体相不含烧结形成的晶界液相。

[0028] 实施方式 12. 实施方式 1 的储能装置，其中所述隔板包含选自氧化锆、氧化钇、氧化钪、氧化铈和氧化钽中的一种或多种金属氧化物。

[0029] 实施方式 13. 实施方式 12 的储能装置，其中所述金属氧化物的量小于约 10 重量百分比。

[0030] 实施方式 14. 实施方式 12 的储能装置，其中所述隔板包含氧化钇稳定的氧化锆或氧化钪掺杂的氧化锆。

[0031] 实施方式 15. 实施方式 1 的储能装置，其中所述隔板包含选自稀土金属氧化物掺

杂的氧化锆、稀土金属氧化物掺杂的氧化铈和碱土金属氧化物掺杂的氧化铈中的一种或多种稳定化的金属氧化物。

[0032] 实施方式 16. 实施方式 1 的储能装置,其中所述正极材料还包括铝或锌。

[0033] 实施方式 17. 实施方式 1 的储能装置,其中所述正极材料还包括选自镍、铬和铁中的一种或多种金属。

[0034] 实施方式 18. 实施方式 1 的储能装置,其中所述正极材料基本上由铜组成。

[0035] 实施方式 19. 实施方式 1 的储能装置,还包括设置于所述第一分室中的负极材料。

[0036] 实施方式 20. 实施方式 1 的储能装置,其中所述负极材料包括选自钠、锂、钾和钙中的一种或多种金属。

[0037] 实施方式 21. 实施方式 20 的储能装置,其中所述负极材料还包括铝。

[0038] 实施方式 22. 实施方式 1 的储能装置,其中所述正极材料包括选自氯化物、氟化物、溴化物和碘化物中的一种或多种卤化物。

[0039] 实施方式 23. 实施方式 1 的储能装置,其中所述正极材料还包括在大于 150℃的工作温度下熔融的支撑电解质。

[0040] 实施方式 24. 实施方式 23 的储能装置,其中所述熔融支撑电解质包括三元熔体。

[0041] 实施方式 25. 实施方式 24 的储能装置,其中所述三元熔体包括 $\text{NaCl} : \text{AlCl}_3 : \text{CuCl}$ 。

[0042] 实施方式 26. 实施方式 23 的储能装置,其中所述支撑电解质包含硫或磷。

[0043] 实施方式 27. 实施方式 1 的储能装置,还包括设置于所述隔板的至少一个表面的阳离子促进剂。

[0044] 实施方式 28. 实施方式 27 的储能装置,其中所述阳离子促进剂材料包括硒。

[0045] 实施方式 29. 实施方式 1 的储能装置,其中至少一个隔板表面具有约 10 纳米至约 100 微米的表面粗糙度值 (RMS)。

[0046] 实施方式 30. 实施方式 1 的储能装置,其中所述隔板借助于玻璃质成分构成的密封结构与另一结构密封。

[0047] 实施方式 31. 实施方式 1 的储能装置,其中所述密封结构在约 100℃至约 600℃的温度下可操作地保持至少所述正极材料和环境之间的密封,并且任选地在卤素存在的情况下不腐蚀或不出现蚀坑。

[0048] 实施方式 32. 一种包括实施方式 1 的储能装置的储能系统。

[0049] 实施方式 33. 实施方式 32 的储能系统,其中所述储能系统可存储大于 10 千瓦时的能量。

[0050] 实施方式 34. 实施方式 32 的储能系统,其中所述储能系统具有大于 100 瓦时 / 千克的额定能量 / 重量比和大于 160 瓦时 / 升的额定能量 / 体积比。

[0051] 实施方式 35. 实施方式 32 的储能系统,其中所述储能系统具有大于 150 瓦 / 千克的额定单位功率。

[0052] 实施方式 36. 实施方式 32 的储能系统,其中所述储能系统具有小于 1 : 1 的功率 / 能量比。

[0053] 实施方式 37. 一种方法,包括:

[0054] 经由隔板在第一分室和第二分室之间传输钠离子,所述隔板与包括铜的正极材料

电连通,且该隔板具有下列属性中的至少一种:

[0055] 隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物,或者

[0056] 隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复合物,或者

[0057] 隔板包含多个界定晶界的晶粒,所述晶界界定晶隙空间,并且由所述晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料,或者

[0058] 隔板包含钠离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相;及

[0059] 阻止铜在钠离子传输过程中渗入所述晶隙空间。

[0060] 实施方式 38. 一种系统,包括:

[0061] 能够在第一分室和第二分室之间传输钠离子并且与包括铜的正极材料电连通的隔板,所述隔板具有下列属性中的至少一种:

[0062] 隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物,或者

[0063] 隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复合物,或者

[0064] 隔板包含多个界定晶界的晶粒,所述晶界界定晶隙空间,并且由所述晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料,或者

[0065] 隔板包含钠离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相;及

[0066] 用于阻止铜在钠离子传输过程中渗入所述晶隙空间的机构。

[0067] 实施方式 39. 一种储能装置,包括:

[0068] 隔板,所述隔板具有界定第一分室的至少一部分的第一表面和界定第二分室的第二表面,并且所述第一分室与所述第二分室经由所述隔板离子连通;以及

[0069] 多种正极材料,所述多种正极材料至少包括第一正极材料 and 第二正极材料,所述两种正极材料均与所述隔板电连通并且均能够形成金属卤化物,

[0070] 条件是,如果所述第一正极材料或所述第二正极材料中的任一种是过渡金属,则另一种正极材料不为铁、砷或锡。

[0071] 实施方式 40. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括锌,且所述第二正极材料包括铜。

[0072] 实施方式 41. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括镍,且所述第二正极材料包括铜。

[0073] 实施方式 42. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括镍,且所述第二正极材料包括锌。

[0074] 实施方式 43. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括镍,所述第二正极材料包括锌,并且所述多种正极材料还包括第三正极材料,该第三正极材料包括铜。

[0075] 实施方式 44. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括镍,所述第二正极材料包括锌或铜,并且所述多种正极材料还包括第三正极材料,该第三正极材料包括钼或钨。

[0076] 实施方式 45. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括镍,所述第二正极材料包括锌或铜,并且所述多种正极材料还包括第三正极材料,该第三正极材料包含锡或砷。

[0077] 实施方式 46. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括锌,所述第二正极材料包括铜,并且所述多种正极材料还包括第三正极材料,该第三正极材料包括钼或钨。

[0078] 实施方式 47. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括锌,所述第二正极材料包括铜,并且所述多种正极材料还包括第三正极材料和第四正极材料,该第三正极材料包括镍,该第四正极材料包括锡或砷。

[0079] 实施方式 48. 实施方式 39 的储能装置,其中服从所述条件的多种正极材料包括选自镍、锌、铜、铬和铁中的两种或更多种金属。

[0080] 实施方式 49. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括镍,且所述第二正极材料包括铝或铬。

[0081] 实施方式 50. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括铜,且所述第二正极材料包括铝或铬。

[0082] 实施方式 51. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料包括锌或铜,且所述第二正极材料包括锡、砷、铝或铬中的至少两种。

[0083] 实施方式 52. 实施方式 39 的储能装置,其中所述多种正极材料包括选自镍、锌、铜、铬和铁中的三种或更多种金属。

[0084] 实施方式 53. 实施方式 39 的储能装置,其中所述多种正极材料包括镍、锌、铜、铬和铁。

[0085] 实施方式 54. 实施方式 39 的储能装置,其中服从所述条件的多种正极材料,实质上由选自镍、锌、铜、铬、钨、钼和铁中的两种金属组成。

[0086] 实施方式 55. 实施方式 39 的储能装置,其中服从所述条件的多种正极材料,实质上由选自铝、镍、锌、铜、铬、锡、砷、钨、钼和铁中的三种金属组成。

[0087] 实施方式 56. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料相对于所述第二正极材料的存在量为约 1 : 1 至约 5 : 1。

[0088] 实施方式 57. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料相对于所述第二正极材料的存在量为约 5 : 1 至约 20 : 1。

[0089] 实施方式 58. 实施方式 39 的储能装置,其中所述第一正极材料相对于所述第二正极材料的存在量为约 20 : 1 至约 50 : 1。

[0090] 实施方式 59. 实施方式 39 的储能装置,其中所述多种正极材料包括选自氯化物、氟化物、溴化物和碘化物中的一种或多种卤化物。

[0091] 实施方式 60. 实施方式 39 的储能装置,其中所述多种正极材料包括在大于约 150℃ 的工作温度下熔融的支撑电解质。

[0092] 实施方式 61. 实施方式 60 的储能装置,其中所述熔融支撑电解质包括三元熔体。

[0093] 实施方式 62. 实施方式 60 的储能装置,其中所述熔融支撑电解质包括二元熔体。

[0094] 实施方式 63. 实施方式 39 的储能装置,其中所述熔融支撑电解质包含硫或磷。

[0095] 实施方式 64. 实施方式 39 的储能装置,还包括负极材料,所述负极材料包括钠。

[0096] 实施方式 65. 实施方式 64 的储能装置,其中所述负极材料还包括铝或钛。

[0097] 实施方式 66. 实施方式 39 的储能装置,其中所述隔板包括 β ”-氧化铝和至少一种稳定剂,所述稳定剂为碱金属氧化物、碱土金属氧化物、过渡金属氧化物或稀土金属氧化

物。

[0098] 实施方式 67. 实施方式 66 的储能装置,其中所述稳定剂包括传输氧的掺杂金属氧化物或传输氧的混合金属氧化物。

[0099] 实施方式 68. 实施方式 39 的储能装置,其中所述隔板包括氧化锆、氧化钇、氧化钪、氧化铈或氧化钽中的至少一种。

[0100] 实施方式 69. 一种包括实施方式 39 的储能装置的储能系统。

[0101] 实施方式 70. 实施方式 69 的储能系统,其中所述储能系统可存储大于 10 千瓦时的能量。

[0102] 实施方式 71. 实施方式 69 的储能系统,其中所述储能装置具有大于 100 瓦时 / 千克的额定能量 / 重量和大于 160 瓦时 / 升的额定能量 / 体积。

[0103] 实施方式 72. 实施方式 69 的储能系统,其中所述储能装置具有大于 150 瓦 / 千克的额定单位功率。

[0104] 实施方式 73. 实施方式 31 的储能系统,其中所述储能装置具有约 $1(\text{小时}^{-1})$ 至约 $10(\text{小时}^{-1})$ 的功率 / 能量比。

[0105] 实施方式 74. 一种系统,包括:

[0106] 在第一分室和第二分室之间传输钠离子的机构;以及

[0107] 与所述传输机构电连通的第一正极材料和第二正极材料,并且

[0108] 条件是,如果所述第一正极材料或所述第二正极材料中的任一种为过渡金属,则另一种正极材料不为铁、砷,或锡。

附图说明

[0109] 图 1 是根据本发明一种实施方案的制品的示意图。

[0110] 图 2 是用于本发明实施方案的一系列设计(图 2A-2J)。

[0111] 图 3 是根据本发明一种实施方案的实施例的极化曲线图。

[0112] 图 4 是根据本发明一种实施方案的实施例的性能曲线图。

[0113] 图 5 是根据本发明一种实施方案的实施例与对比样品的对比图。

具体实施方式

[0114] 本发明涉及熔盐电化学电池。本发明涉及使用电化学电池的方法。本发明涉及储能装置和包括储能装置的能量管理装置。

[0115] 如本文所用,正极材料是在充电过程中提供电子的材料,并且在其反应侧作为氧化还原反应的一部分大于参与反应的电化学反应物的约 5 重量%。如本说明书和权利要求中所用,可使用近似的表述修饰任意定量表达,允许定量表达在不改变其所涉及的基本功能的情况下改变。因而由术语如“约”修饰的值不限于所规定的精确值。在一些情况下,近似的表述可相应于测量数值所用仪器的精度。

[0116] 根据本发明的实施方案,提供了一种储能装置。该储能装置包括与隔板电连通的正极材料。正极材料包括铜。隔板具有界定第一分室的至少一部分的第一表面和界定第二分室的第二表面。第一分室经由隔板与第二分室离子连通。隔板具有下列属性中的至少一种:隔板是氧化铝和稀土金属氧化物的复合物;或者隔板是氧化铝和过渡金属氧化物的复

合物 ;或者隔板包含多个界定晶界的晶粒,该晶界界定晶隙空间,并且由晶界界定的晶隙空间在储能装置初次充电之前不含铝酸钠或者在储能装置初次充电之后不含正极材料 ;或者隔板包含碱金属离子导体的连续相和陶瓷氧离子导体的连续相。

[0117] 根据本发明的另一实施方案,储能装置包括多种正极材料。除了其它功能之外,正极材料及其具有化学活性时的电位、正极材料之间的比例、正极材料彼此在储能装置中的相对位置以及储能装置的操作方法的选择,还可以指示储能装置的充电状态 (state of charge, SOC)。所述其它功能可包括脉冲峰值充电、脉冲峰值放电、过充电保护、过放电保护、增大的功率和 / 或增大的能量密度。

[0118] 为了实现充电状态指示,第一正极材料可以是大多数的活性金属,第二正极材料可与第一正极材料配对。第二正极材料可具有不同的充电 / 放电电压,且该充电 / 放电电压明显区别于第一正极材料的活性金属的充电 / 放电电压。在可供选择的实施方案中,第二正极材料与第一正极材料的区别可在于,具有较低的活化电压或较高的活化电压,或者在一些情况下同时具有较高的和较低的活化电压。例如,在使用铜基第一正极材料并以氯作为卤素的情况下,可使用锌基第二正极材料。铜在 2.6 伏时具有活性,锌在 2.2 伏时具有活性。在此情况下,锌可充当放电终止指示体 (end of discharge indicator),使得在所有 CuCl 被还原为铜的情况下,由于第二正极材料可用于反应,而使正极工作电压 (operating cathode voltage) (OCV) 从 2.6 伏降至 2.2 伏。

[0119] 在一些实施方案中,存在如下条件:如果第一正极材料或第二正极材料为镍,则另一正极材料不为铁、砷或锡;如果第一正极材料或第二正极材料为铜,则另一正极材料不为砷或锡。

[0120] 为了实现充电状态指示,与第一正极材料相比,第二正极材料的量可相对较少。第一正极材料与第二正极材料的比例可小于约 100 : 1。在一种实施方案中,所述比例可为约 100 : 1 至约 75 : 1,约 75 : 1 至约 50 : 1,约 50 : 1 至约 25 : 1,约 25 : 1 至约 15 : 1,约 15 : 1 至约 5 : 1,或约 5 : 1 至大于约 1 : 1。

[0121] 第一正极材料和第二正极材料的组合可提高储能装置的能量密度,并且相对于单正极材料系统可提供过放电保护。为了实现过放电保护,可对第二正极材料进行选择,以具有低于第一正极材料但高于支撑电解质 (supporting electrolyte) (例如三氯化铝) 的活化电压。因而,与仅有铜的系统中的全部 Cu 用完,使得 AlCl₃ 在持续工作或在过低电压下以铝的形式沉积出来的情形不同,Cu/Zn 系统中的 Zn 可先于三氯化铝进行反应。

[0122] 在一种实施方案中,第一正极材料为锌,第二正极材料为铜。在此情况下,Cu 为 SOC 指示体,其指示何时所有锌均被氧化为 ZnCl₂,此时当 Cu 首先开始氧化为 CuCl 时正极工作电压从 2.24 伏升至 2.6 伏。此外,铜可提供过充电保护。即铜将被氧化而不是支撑电解质 (例如 AlCl₃) 被氧化为 Cl₂。

[0123] 在一种实施方案中,将两种或更多种正极材料混合在一起。在另一实施方案中,将第一正极材料涂覆于第二正极材料之上。因而,第二正极材料在物理上未暴露或者在电化学上不可用,直至第一正极材料被除去或者被电化学转变。该涂覆方法可应用于下述情况:溶于正极熔体的活性金属 (例如 Zn 和 Cu) 为第一正极材料,以及不溶于正极熔体的金属 (例如 Ni) 为第二正极材料。

[0124] 脉冲充电和脉冲放电特征可以类似的形式表现出来。为了实现脉冲充电 / 放电,

可加入第二正极材料,以提供相对于第一正极材料更快或更具活性的电能吸入和输出。可根据最终使用的具体要求裁定第二正极材料的量,因为第二正极材料的类型、位置和量可基于预期的脉冲量。例如在插入式混合动力车 (plug-in hybrid vehicle) (PHEV) 中,在低速放电 (例如 10kW 每小时) 时可能需要 11 千瓦时 (kWh) 的能量,然而对于 3 至 10 秒的瞬时脉冲可能需要 40kW 至 50kW。在双正极材料系统中,第二正极材料可在高于第一正极材料的电流下进行充电或放电。可选择材料具有活性时的电压,并可相对于电解质的击穿电压选择电压。

[0125] 例如,结合上述 Cu/Zn 实例,对于正极中恒定电阻为 0.005 欧姆且在电解质击穿之前截止电压为 3.4 伏的情况,铜可以 544 瓦的功率 (3.4-2.6/0.005) 在 3.4 伏的电压和 160 安的电流下工作,锌可以 816 瓦的功率 (3.4-2.2/0.005) 在 3.4 伏的电压和 240 安的电流下工作,以提供与仅有铜的情况相比相对较高的脉冲充电能力。锌还可通过控制 Cu 正极的标准放电电位提供脉冲放电能力。在电池电阻相同的情况下,铜可以 176 瓦的功率 (2.6-2.2/0.005) 在高于 2.2 伏的电压和高于 80 安的电流下放电。在常规电化学电池对比比例中,这种放电模式可使电池在约 32 分钟内放电——称为 2C 速率。

[0126] 在一种实施方案中,为了实现在较大的电流下脉冲放电,电池电压可低至 1.8 伏,以使第一和第二正极材料可同时放电,而不是先后放电。当电池中出现下述情况时会需要这种功能:由于正极材料的反应前沿向正极深处移动并远离隔板,使得电阻随着充电状态而增大。相对于标准电池,电阻从 0.005 欧升至 0.025 欧,在该实施方案中随着充电状态的提升,源自第一正极材料 (例如上述的铜) 的功率从 176 瓦降至约 57.6 瓦。电池电压可能保持高于 2.2 伏,使得位于隔板附近的第二正极材料 (例如上述的锌) 在 0.005 欧的较低电阻下仍然可用,从而容许以 144 瓦的功率脉冲放电。

[0127] 将第一正极材料与第二正极材料隔开,而不是通过电压进行选择,可能是使用本发明实施方案的合适的方法。例如,在具有顶端和底端的细长管中,可将第一正极材料置于顶端,而可将第二正极材料置于底端。防止正极材料在使用过程中混合的板可将第一正极材料与第二正极材料隔开。分别位于各自的活性正极材料中的两个集电体可在电学上控制何种正极材料进行充电和放电。

[0128] 可供选择地,正极材料可径向递变。径向梯度可如下形成:将第一正极材料设置在接近隔板表面的层中,将第二正极材料设置在较接近轴线的正极分室的中心。第一正极材料相对于第二正极材料的浓度随着距隔板表面的距离而不同,或者随着距轴线的距离 (沿相反方向径向移动) 而不同。在一种实施方案中,第一正极材料为具有较高活化电压的金属,例如锌;第二正极材料为具有较低活化电压的金属,例如镍。由于第二正极材料的至少一部分在任意充电状态下是可用的,因而这种浓度梯度布置可使得在周期中的任意时刻实现最大功率脉冲。

[0129] 双正极的另一特征可包括合金电位。合金氧化产物可能传导性更好、可溶性更好,并且具有优于任何单一正极材料的动力学特性。例如,在 Ni-Zn 或 Cu-Zn 中,在氯化物还原为金属的过程中两种金属的合金化可形成充电性能可相对提高的合金。

[0130] 预料到的正极材料配对的非限制性实施例可包括:

[0131] Ni 和 Cu:

[0132] Cu/CuCl 可提供 SOC 指示体

- [0133] Cu/CuCl 和 CuCl/CuCl₂ 可提供过充电保护
- [0134] CuCl/CuCl₂ 可提供脉冲充电
- [0135] Ni 和 Zn、Sn :
- [0136] 接近放电结束时 Zn、Sn 可提供 SOC 指示体
- [0137] Zn、Sn 可提供过充电保护
- [0138] Zn、Sn 可提供脉冲放电 (如果正常放电保持大于 2.2 伏)
- [0139] Zn、Sn 可提供脉冲充电
- [0140] Zn 可以金属、溶于熔体的 ZnCl₂、ZnS 的形式加入
- [0141] Sn 可以金属或盐的形式加入
- [0142] Ni 和 W、Mo :
- [0143] W、Mo 可提供 SOC 指示体
- [0144] Cu 和 W、Mo :
- [0145] W、Mo 可提供 SOC 指示体
- [0146] Cu 和 Zn、Sn :
- [0147] Zn、Sn 的作用与在上述 Ni 的情况中相同
- [0148] Zn 和 Cu、Ni、Sn :
- [0149] Ni 和 Cu 可提供 SOC 指示体、过充电保护、脉冲放电

[0150] 除非另外指出,正极材料可设置在第二分室内。对于储能装置的隔板,第二分室可设置在第一分室内,并且可以是细长的以界定轴线。因而,第一分室可围绕轴线同轴设置。此外,进一步参照隔板,隔板可具有垂直于轴线的圆形、三角形、正方形、十字形或星形截面轮廓。可供选择地,隔板可大致为平面状。平面结构(或略有拱曲)可用于隔板拱曲或微凹的棱形或纽扣型电池构造。类似地,隔板可以是平板形或波浪形。以下将进一步说明隔板材料。

[0151] 可设定外壳的尺寸和形状以具有正方形、多边形或圆形截面轮廓;并且外壳可具有大于约 1 : 10 的长宽比。在一种实施方案中,长宽比为约 1 : 10 至约 1 : 5,约 1 : 5 至约 1 : 1,约 1 : 1 至约 5 : 1,约 5 : 1 至约 10 : 1,约 10 : 1 至约 15 : 1。外壳可由金属、陶瓷或复合物制成;金属可选自镍或钢,陶瓷可以是金属氧化物。

[0152] 任选地,可在隔板的相对端设置一个或多个垫片结构。垫片结构可在外壳内部支撑隔板。垫片结构可保护隔板免受使用过程中电池移动引起的振动,进而减少或消除隔板相对外壳的移动。如果存在,垫片结构可充当外壳的集电体。如果熔融负极的电位在充放电过程中升降,则使用垫片结构作为集电体可能是有利的。垫片结构可提供邻近隔板的窄间隙,以促进熔融负极材料薄层对隔板表面的芯吸作用(wicking)。所述芯吸作用可能与电池的充电状态无关,并且与负极材料的头高(head height)无关。

[0153] 在一种实施方案中,第一分室可包含可充当负极的负极材料,例如钠。其它适宜的负极材料可包括锂和钾中的一种或包括锂和钾两者,并且可与钠替换使用或与钠一起使用。在使用过程中可将负极材料熔融。第一分室可接收并存放负极材料储藏。适用于负极材料的添加剂可包括金属除氧剂。适宜的金属除氧剂可包括锰、钒、锆、铝或钛中的一种或多种。其它有用的添加剂可包括提高熔融负极材料对隔板表面的浸润性的材料。此外,一些添加剂可提高隔板相对集电体的接触度或浸润性,以保证基本均匀的电流流过整个隔板。

[0154] 第二分室可容纳正极材料,正极材料可以是例如第一正极材料、第二正极材料或第三正极材料中的一种或多种。第一正极材料可根据充电状态以单质形式或盐的形式存在。即第一正极材料以单质形式和 / 或盐的形式存在,并且以单质形式存在的第一正极材料的重量百分比与以盐的形式存在的第一正极材料的重量百分比的比例可基于充电状态。适于用作第一正极材料的材料可包括铝、镍、锌、铜、铬、锡、砷、钨、钼和铁。在一种实施方案中,第一正极材料实质上仅由锌、铜或铬中的一种组成。在一种实施方案中,第一正极材料实质上仅由镍、锌、铜、铬或铁中的两种组成。在一种实施方案中,第一正极材料实质上仅由铝、镍、锌、铜、铬、锡、砷、钨、钼和铁中的三种组成。第二正极材料和第三正极材料与第一正极材料不同。第一正极材料、第二正极材料和第三正极材料可相互混合,可相邻,或可在空间上和 / 或电学上相互移开。

[0155] 如果存在,第二正极材料与第一正极材料不同,并且可包括铝、镍、锌、铜、铬和铁。其它适宜的第二正极材料可包括锡和 / 或砷。其它适宜的第二正极材料可包括钨、钛、铌、钼、钽和钒。第一正极材料相对于第二金属可以低于约 100 : 1 的比例存在。在一种实施方案中,第一正极材料相对于添加的金属可以下述比例范围存在:约 100 : 1 至约 50 : 1,约 50 : 1 至约 1 : 1,约 1 : 1 至约 1 : 50,约 1 : 50 至约 1 : 95。

[0156] 第一正极材料可以是自支撑或液体 / 熔融的,而在一种实施方案中正极材料设置在支撑结构上。可供选择地,具有不同活化电压的第二正极材料可支撑所述正极材料。支撑结构可以是泡沫体,网状物,织物,毡垫,或者大量填充颗粒、纤维、晶须。适宜的支撑结构可由碳形成。适宜的碳泡沫体为网状玻璃碳。

[0157] 第一正极材料可固定于支撑结构外表面。支撑结构可具有大的表面积。支撑结构上的第一正极材料可邻近隔板的第一表面并从所述隔板表面延伸出来。支撑结构可从所述第一表面延伸达到大于约 0.01 毫米的厚度。在一种实施方案中,所述厚度为约 0.01 毫米至约 0.1 毫米,约 0.1 毫米至约 1 毫米,约 1 毫米至约 5 毫米,约 5 毫米至约 10 毫米,约 10 毫米至约 15 毫米,约 15 毫米至约 20 毫米。对于容量较大的电化学电池,所述厚度可大于 20 毫米。

[0158] 通过将第一正极材料放置在支撑结构表面上,而不是以液态熔体形式放置在第二分室中,可避免液体均质化。即放置在支撑体上能够使特定的材料在电化学电池内定位。例如,从较接近隔板的位置到距离隔板较远的位置,单质形式的第一正极材料的浓度可能不同。类似于洋葱那样,可存在多个第一正极材料层,所述多个层中的第一正极材料根据在电化学电池内所处的位置以不同的浓度或量存在。类似地,可形成梯度,以应对例如电阻增大,或者在反应前沿区域随着反应物的使用而改变并离开隔板表面推进到电池体中时提供更稳定的反应物可用性。如本文所用,梯度可包括浓度的阶梯式变化,因而经配置可充当充电状态指示体。

[0159] 适用于负极材料提供传输离子的材料为 I 族金属,例如钠。负极材料的盐可以是金属卤化物。适宜的卤化物可包括氯化物。可供选择地,卤化物可包括溴化物、碘化物或氟化物。在一种实施方案中,卤化物可包括氯化物,以及一种或多种附加的卤化物。适宜的附加卤化物可包括碘化物或氟化物。在一种实施方案中,附加卤化物为碘化钠或氟化钠。附加卤化物的量可大于约 0.1 重量百分比。在一种实施方案中,所述量的范围为约 0.1 重量百分比至约 0.5 重量百分比,约 0.5 重量百分比至约 1 重量百分比,约 1 重量百分比至约 5

重量百分比,约 5 重量百分比至约 10 重量百分比。

[0160] 在一种实施方案中,电解质可包括第一金属的盐、第二金属的盐和第三金属的盐,以在高至足以使盐熔融的工作温度下形成三元熔体。三元熔体可以是例如 $\text{MCl}_2 : \text{NaCl} : \text{AlCl}_3$, 其中 M 代表第一金属。适于用作第一金属“M”的金属包括过渡金属。

[0161] $\text{MCl}_2 : \text{NaCl} : \text{AlCl}_3$ 的适宜比例可使 MCl_2 的含量最多为约 20 重量百分比。三元熔体中 AlCl_3 的量基于总重可大于约 10 重量百分比。在一种实施方案中,三元熔体中 AlCl_3 的量为约 10 重量百分比至约 20 重量百分比,约 20 重量百分比至约 30 重量百分比,约 30 重量百分比至约 40 重量百分比,约 40 重量百分比至约 50 重量百分比,约 50 重量百分比至约 60 重量百分比,或约 60 重量百分比至约 70 重量百分比。在一种实施方案中, AlCl_3 的重量大于 NaCl 的重量。在另一实施方案中, NaCl 的重量大于 AlCl_3 的重量。

[0162] 在一种实施方案中,多种电解质盐包括两种金属盐的混合物,以在工作温度下形成二元熔体。适宜的三元熔体可包括 $\text{MCl}_2 : \text{NaCl}$ 或 $\text{MCl}_2 : \text{AlCl}_3$ 。在一种实施方案中,二元熔体实质上由 $\text{MCl}_2 : \text{AlCl}_3$ 组成。 MCl_2 适宜的量可大于 10 重量百分比。在一种实施方案中, MCl_2 的量为约 10 重量百分比至约 20 重量百分比,约 20 重量百分比至约 30 重量百分比,约 30 重量百分比至约 40 重量百分比,约 40 重量百分比至约 50 重量百分比,约 50 重量百分比至约 60 重量百分比,约 60 重量百分比至约 70 重量百分比,约 70 重量百分比至约 80 重量百分比,或约 80 重量百分比至约 90 重量百分比。

[0163] 可将含硫或含磷的添加剂设置于正极材料中。正极中硫或磷的存在抑制了盐的再结晶和晶粒生长。例如,可将单质硫、硫化钠或三苯基硫化物 (triphenyl sulfide) 设置于正极中。

[0164] 储能装置的适宜的工作温度可大于 150°C 并可根据组成和性能要求选择。在一种实施方案中,工作温度为约 150°C 至约 200°C , 约 200°C 至约 250°C , 约 250°C 至约 300°C , 约 300°C 至约 350°C , 约 350°C 至约 400°C , 约 400°C 至约 450°C , 约 450°C 至约 500°C , 或约 550°C 至约 600°C 。

[0165] 隔板是在使用中传导钠离子的钠离子导体固体电极。适宜的隔板可包括氧化铝和金属 (陶瓷) 氧化物的复合物。铝可以是 β -氧化铝、 β'' -氧化铝或它们的混合物,并且对钠离子具有快速传导性。 β -氧化铝的组成范围由 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图界定。 β -氧化铝具有六方晶体结构并且含有约 1 摩尔 Na_2O - 约 9 摩尔 Al_2O_3 。 β'' -氧化铝具有较高的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例,含有约 1 摩尔 Na_2O - 约 5 摩尔 Al_2O_3 , 并且具有斜方结构。在一种实施方案中,隔板的一部分是 α -氧化铝,隔板的另一部分是 β -氧化铝。 α -氧化铝相比于 β -氧化铝可能更易于接合 (例如加压接合) 并且有助于储能装置的密封和 / 或制造。

[0166] 可通过添加少量 (不限于) 氧化锂、氧化镁、氧化锌、氧化钇或类似氧化物,使隔板稳定。这些稳定剂可单独使用或与这些稳定剂自身或其它材料组合使用。BASE 可包括一种或多种掺杂剂。适宜的掺杂剂可包括选自铁、镍、铜、铬、锰、钴或钼的过渡金属的氧化物。隔板,有时称作 β'' -氧化铝隔板电解质 (BASE), 具有高于 β -氧化铝的钠离子传导率。一种形式的 β'' -氧化铝隔板电解质在 300°C 时钠离子传导率为约 $0.2\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 至约 $0.4\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

[0167] β'' -氧化铝的稳定剂的量可大于 0.5 重量百分比。在一种实施方案中,所述量基于 β'' -氧化铝材料的总重为约 0.5 重量百分比至约 1 重量百分比,约 1 重量百分比至约 2

重量百分比,约 2 重量百分比至约 3 重量百分比,约 3 重量百分比至约 4 重量百分比,约 4 重量百分比至约 5 重量百分比,约 5 重量百分比至约 10 重量百分比,约 10 重量百分比至约 15 重量百分比,约 15 重量百分比至约 20 重量百分比,或大于约 20 重量百分比。

[0168] 所述金属氧化物可以是任意适合的碱金属氧化物、碱土金属氧化物、过渡金属氧化物或稀土金属氧化物。在一种实施方案中,所述金属氧化物可以是经掺杂的金属氧化物。在另一实施方案中,所述金属氧化物包括混合金属氧化物。适宜的金属氧化物可包括氧化锆、氧化钇、氧化钪、氧化铈和氧化钽。其它适宜的混合金属氧化物可包括氧化钇稳定的氧化锆、稀土金属氧化物掺杂的氧化锆、氧化钪掺杂的氧化锆、稀土金属氧化物掺杂的氧化铈、碱土金属氧化物掺杂的氧化铈或稳定的氧化钪。在一种实施方案中,所述金属氧化物包括氧化锆。在一种实施方案中所述金属氧化物可包括氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ)。YSZ 中氧化钇的适宜的量可大于约 1 重量百分比,或可小于约 10 重量百分比。在一种实施方案中,氧化钇的量可为约 1 重量百分比至约 2 重量百分比,2 重量百分比至约 3 重量百分比,3 重量百分比至约 4 重量百分比,4 重量百分比至约 5 重量百分比,5 重量百分比至约 6 重量百分比,6 重量百分比至约 7 重量百分比,7 重量百分比至约 8 重量百分比,8 重量百分比至约 9 重量百分比,或大于约 9 重量百分比。随后将对晶粒进行进一步地讨论,金属氧化物的存在可降低形成晶粒尺寸相对增大的晶粒的机会。

[0169] 适宜的制备方法包括烧结,任选地随后对烧结物进行锻造,以及采用例如助熔剂法使晶体生长。在一种实施方案中,可使用添加剂影响生成的陶瓷体 (ceramic monolith)。锆、YSZ 或硒可在形成过程中作为复合隔板材料的添加剂。对于多晶或半多晶材料,可通过选择原料、材料的添加顺序和添加量以及形成的类型和方法,实现对晶粒尺寸、晶界、晶界处化学性质的控制。

[0170] 可供选择地,制备 α -氧化铝和氧离子导体的复合物,随后将该复合物暴露于含有碱金属氧化物的蒸气、烟气或等离子体可制成适宜的隔板。适宜的氧离子导体可包括上述金属氧化物和稳定的金属氧化物中的一种。适宜的碱金属氧化物可包括氧化钠。蒸气、烟气或等离子体可包括一种或多种上述稳定剂,以抑制 β' -氧化铝转变为 β -氧化铝。可供选择地或额外地,可向所述复合物中加入稳定剂。

[0171] 由陶瓷复合物形成的适宜的隔板可首先形成由 α -氧化铝和氧离子导体形成的生坯。可通过压制、挤出、流铸 (slip casting)、注塑、流延 (tape casting) 等,随后烧结或热压,对生坯进行加工。最终制品的物理性质大部分取决于初始陶瓷复合物的物理性质和生坯的加工工艺。

[0172] 生坯中存在的 α -氧化铝和氧离子导体的量足以形成 α -氧化铝相和氧离子导体相的连续基体 (continuous matrice)。由此提供两种连续并互穿的网络。 α -氧化铝的量可为约 90vol. % 至约 70vol. % 且氧离子导体的量可为约 10vol. % 至约 30vol. %。如前所述,生坯可在大于约 800°C 且小于约 1700°C (常压) 的高温下暴露于碱金属氧化物蒸气、烟气或等离子体形式的适当的离子物质 (作为金属氧化物)。所述温度可基于碱金属氧化物的蒸发损失。

[0173] 所述蒸气、烟气或等离子体可包括碱金属氧化物和 (如果需要 β' 形式) 任选的稳定离子。可将生坯置于蒸气、烟气或等离子体的前体粉末中,当加热至反应温度时所述前体生成蒸气、烟气或等离子体。在转化过程中,氧离子通过氧离子导体传输,而钠离子通

过生坯传输。为两种离子提供传输通道以提高反应动力。反应动力可基于反应前沿处碱金属- β 或 β'' -氧化铝的形成；反应前沿是分隔 α -氧化铝（与氧离子导体）和所形成的碱金属- β 或 β'' -氧化铝（与氧离子导体）的边界。通过控制蒸气、烟气或等离子体形成（并且未经烧结）时钠离子的活度，形成很少或没有形成液相。并且在晶隙空间中形成或沉积很少或没有形成或沉积例如铝酸钠。较小的晶粒尺寸也可减小晶隙空间的体积或消除晶隙空间。

[0174] 此外，关于隔板的晶粒，所述隔板具有包含多个晶粒的微观结构。在一种实施方案中，如本文所述，所述多个晶粒可包含处于互穿相或基体中的一些稳定剂（如氧化锆）晶粒。稳定剂晶粒相对于复合物隔板中其它材料的晶粒可大于约 10%。在一种实施方案中，复合物隔板中的稳定剂晶粒可占约 10%至约 20%，约 20%至约 30%，约 30%至约 40%，或约 40%至约 50%。

[0175] 在另一实施方案中，复合物隔板沿其厚度可具有递变的稳定剂晶粒浓度。使指定物质的浓度递变改变了截面差异。除非另外指出，递变包括斜率平滑的浓度变化以及多阶式浓度变化。稳定剂晶粒的浓度可沿轴向递变，但在至少一个实施方案中所述晶粒可延伸一定的距离并进而因隔板具有边界而阻断，所述边界的另一侧为 α -氧化铝。

[0176] 此外，复合物隔板的微观结构在使用过程中可能没有明显地变化或者劣化。复合物的晶粒可具有界定晶隙空间的晶界，所述晶隙空间不含三元熔体或二元熔体。在一种实施方案中，多个晶粒可具有界定晶隙空间的晶界，所述晶界不含三元熔体或二元熔体。所述晶隙空间提供相对较高的钠离子传导率。

[0177] 隔板可以是氧离子导体和 β -或 β'' -氧化铝的陶瓷复合物。在一种实施方案中，BASE 隔板是 β'' -氧化铝和氧化锆的复合物。氧化锆具有良好的强度特性和良好的化学稳定性。因而，所得的隔板可具有较高的机械强度、更加耐用且更加可靠。由于所产生的化学稳定性及强度，复合物 BASE 隔板可改善电化学电池的可靠性并允许使用离子阻抗较低并同时保持适当电阻的壁较薄的隔板。复合物隔板较薄的壁可在保持适当的高离子传导性的同时提供相对较高的强度。

[0178] 在一种实施方案中隔板可以是具有至少一个壁的管状容器。所述管壁可具有一定的厚度；并且穿越所述管壁的离子传导性和阻抗可部分地取决于厚度。合适的厚度可小于 5 毫米。在一种实施方案中，所述厚度为约 5 毫米至约 4 毫米，约 4 毫米至约 3 毫米，约 3 毫米至约 2 毫米，约 2 毫米至约 1.5 毫米，约 1.5 毫米至约 1.25 毫米，约 1.25 毫米至约 1.1 毫米，约 1.1 毫米至约 1 毫米，约 1 毫米至约 0.75 毫米，约 0.75 毫米至约 0.6 毫米，约 0.6 毫米至约 0.5 毫米，约 0.5 毫米至约 0.4 毫米，约 0.4 毫米至约 0.3 毫米，或小于约 0.3 毫米。

[0179] 在一种实施方案中，可在隔板的至少一个表面上设置阳离子促进剂材料 (cation facilitator material)。阳离子促进剂材料可包括例如硒。隔板的至少一个表面具有大于约 10 纳米的表面粗糙度 RMS。在一种实施方案中，表面粗糙度 RMS 为约 10 纳米至约 20 纳米，约 20 纳米至约 30 纳米，约 30 纳米至约 40 纳米，约 40 纳米至约 50 纳米，约 50 纳米至约 60 纳米，约 60 纳米至约 70 纳米，约 70 纳米至约 80 纳米，约 80 纳米至约 90 纳米，约 90 纳米至约 100 纳米。

[0180] 隔板可借助于密封结构与外壳的内表面密封。密封结构可含有玻璃质成分。密

封结构可在大于约 100℃ 的温度下可操作地保持内含物与环境间的密封。在一种实施方案中,工作温度为约 100℃ 至约 200℃,约 200℃ 至约 300℃,约 300℃ 至约 400℃,约 400℃ 至约 500℃,约 500℃ 至约 600℃。隔板可在卤素和负极材料存在的情况下不发生腐蚀或不出现蚀坑。

[0181] 适宜的玻璃质成分可包括但不限于磷酸盐,硅酸盐,硼酸盐,锆酸盐,钒酸盐,锆酸盐,砷酸盐,以及它们的不同形式例如硼硅酸盐、铝硅酸盐、硅酸钙、二元碱金属硅酸盐、碱金属硼酸盐,或其中两种或更多种的组合。可供选择地,隔板的端部可包括 α -氧化铝。 α -氧化铝可与封闭第二分室的盖体直接接合。适宜的接合方法可包括热压接合、扩散接合或薄膜金属镀覆,其中各方法可结合焊接或钎焊技术使用。

[0182] 制品可具有多个集电体,包括负极集电体和正极集电体。负极集电体与第一分室电连通,正极集电体与第二分室的内含物电连通。适用于负极集电体的材料可包括 Ti、Ni、Cu、Fe 或其中两种或更多种的组合。其它适用于负极集电体的材料可包括钢或不锈钢。另外其它适用于负极集电体的材料可包括碳。集电体可经受镀覆或包覆。正极集电体可以由 Pt、Pd、Au、Ni、Cu、C 或 Ti 制成的丝、叶片或栅网。所述多个集电体的厚度可大于 1 毫米 (mm)。在一种实施方案中,所述厚度为约 1 毫米至约 10 毫米,约 10 毫米至约 20 毫米,约 20 毫米至约 30 毫米,约 30 毫米至约 40 毫米,或约 40 毫米至约 50 毫米。集电体上的包覆层(如果存在)可涂覆于集电体达到大于 1 μ m 的厚度。在一种实施方案中,所述包覆层的厚度为约 1 微米 (μ m) 至约 10 μ m,约 10 μ m 至约 20 μ m,约 20 μ m 至约 30 μ m,约 30 μ m 至约 40 μ m,或约 40 μ m 至约 50 μ m。

[0183] 以下结合所示的实施方案说明制品的工作方式及电化学电池的功能。参照附图,说明了本发明的实施方案,但本发明不限于此。

[0184] 图 1 示出了根据实施方案的制品 100。制品 100 可用作产生能量的电化学电池。该装置包括外壳 102。外壳包括具有外表面 106 和内表面 108 的隔板 104。外表面界定第一分室 110,内表面界定第二分室 112。第一分室为包括钠的负极,第二分室为包括多种盐的正极。第一分室与第二分室经由隔板电连通。第一分室和第二分室还包括负极集电体 114 和正极集电体 116,以收集由电化学电池产生的电流。

[0185] 该制品可以是电化学电池。电化学电池可在放电状态下组装。可在电化学电池的负极和正极之间施加电压并使电化学反应逆向进行,对电化学电池进行充电。在充电过程中,正极中的氯化钠由于外加电势而分解,形成钠离子和氯离子。钠离子在外加电势的作用下经由隔板进行传导并与来自外电路的电子结合而形成钠电极,氯离子与第一材料中的过渡金属反应而形成金属氯化物并供给外电路电子。在放电过程中,钠离子经由隔板反向传导,反应逆向进行,并产生电子。电池反应如下:

[0186] $2\text{NaCl} + \text{正极材料} \rightarrow (\text{正极材料})\text{Cl}_2 + 2\text{Na}$

[0187] 参照图 2,示出了多个储能装置(图 2A 至 2J)以示例多种设计选择。在图 2A 至 2J 中,相同的标记用于表示相同的部分(相同是指功能相同)。因而,集合 200 包括具有细长外壳 210 的储能装置,所述细长外壳 210 界定轴线 220。外壳壁的内表面界定体积空间(volume)。该体积空间包括通过隔板 250 和芯体 260 相互物理隔开的负极 230 和正极 240。所述芯体设置在隔板朝向外的表面上并使液态负极材料在隔板表面上流动而经由隔板传输。由于隔板是各端被封盖的密闭空间,因而在体积空间内有效地存在两个分室——内分

室和外分室。

[0188] 一些设计是不说自明的；另外一些将更详细地说明。图 2C 包括多个隔板，其中各隔板均可具有芯体和集电体。对于图 2D-2E，存在下述现象：随着第一材料在使用过程中被消耗，未使用的材料的前沿表面积没有明显改变。与之相对，在图 2A 中例如第一材料的反应前沿表面积随着第一材料（类似于圆柱体）的使用而变小。

[0189] 图 2I 与其它设计不同的是，负极 270 在隔板 274 以内，正极 272 在隔板 274 以外，所述隔板 274 在其内表面上具有芯体 276。类似于图 2C 所示的实施方案，具有多个隔板。外壳 290 可由耐高温、耐化学腐蚀的材料制成。

[0190] 对于任意前述设计，第一正极材料可沉积在泡沫支撑体上。然而，在图 2I 中，支撑材料还可支撑隔板。所述支撑体可减小或消除由热循环、压力差以及振动造成的破坏。

[0191] 参照图 2J，提供了一种具有两个截面为椭圆形的“支腿”的隔板。由于是透视图，在工作过程中位于“支腿”之上的整体连接结构未示出。整体结构可能看上去类似一条裤子。对于具有偶数个隔板的情况，轴线与至少一个隔板是非共轴的。

[0192] 多个电化学电池可排列在储能系统中。多个电池可串联或并联布置以形成堆叠体。堆叠体的额定功率和能量可能取决于例如堆叠体尺寸或堆叠体中的电池数量等因素。其它因素可能基于最终应用的具体标准。

[0193] 储能装置的多种实施方案可储存约 0.1 千瓦时 (kWh) 至约 100kWh 的能量。储能装置的一种实施方案具有大于 100 瓦时 / 千克的能量 / 重量比，和 / 或大于 160 瓦时 / 升的能量 / 体积比。储能装置的另一实施方案具有大于 150 瓦 / 千克的额定单位功率。

[0194] 适宜的储能装置可具有小于 10 : 1 的应用单位功率 / 能量比。在一种实施方案中，单位功率 / 能量比为约 1 : 1 至约 2 : 1，约 2 : 1 至约 4 : 1，约 4 : 1 至约 6 : 1，约 6 : 1 至约 8 : 1，或约 8 : 1 至约 10 : 1。在其它实施方案中，单位功率 / 能量比为约 1 : 1 至约 1 : 2，约 1 : 2 至约 1 : 4，约 1 : 4 至约 1 : 6，约 1 : 6 至约 1 : 8，或约 1 : 8 至约 1 : 10。

[0195] 在储能系统的一种实施方案中，控制器与多个电池通信。控制器可响应指示电池组中各电池状态的反馈信号，将电力负荷分配给电池组中选定的电池。所述控制器可操作地实施复温措施 (rewarm method)，其中顺次起动一系列加热元件以熔融储能装置的凝结部分。在另一实施方案中，控制器可将电力负荷分配给位于各电池内确定位置处的选定正极材料。

[0196] 适宜的控制器可以是比例积分微分控制器 (PID 控制器)。该控制器可测量获自工艺或其它设备的值并使该值与参考设定值进行比较。差值（或“误差”信号）可用于调整一些工艺输入值以使工艺测量值回复为其所需的设定值。

[0197] 热管理装置（如果存在）保持储能装置的温度。如果过冷，则热管理装置可加热储能装置，如果过热则可冷却储能装置。热管理系统包括可使第一分室和第二分室保持最低热度 (heat level) 以防止电池反应物凝固的融解模式 (thaw profile)。

[0198] 本发明的另一实施方案提供了能量管理系统，该能量管理系统包括与所述储能装置不同的第二储能装置。这种双储能装置系统可解决功率与能量的比例的问题，其中可优化第一储能装置以实现有效的能量存储并优化第二储能装置以实现功率释放 (power delivery)。控制系统可根据需要从任一储能装置获取能量，并为需要充电的任一储能装置

充电。

[0199] 适用于功率部件 (power piece) 的第二储能装置包括一次电池、二次电池、燃料电池或者超级电容器。适宜的二次电池可以是锂电池、锂离子电池、锂聚合物电池或者镍氢电池。

[0200] 实施例

[0201] 下述实施例仅意图示例本发明的方法和实施方案,而不应理解为对权利要求的限制。除非另作说明,所有成分均可从诸如 Alpha Aesar, Inc. (Ward Hill, Massachusetts), Spectrum Chemical Mfg. Corp. (Gardena, California) 等常见的化学品供应商处购得。

[0202] 实施例 1 电极的制备

[0203] 通过适当地使用铜层或镍层对泡沫碳进行电镀,制备了数个实测为 $1.25\text{cm} \times 1.25\text{cm} \times 2\text{mm}$ (厚度) 的金属镀覆碳泡沫电极。碳泡沫体可获自 ERG Material 和 Aerospace Corp. (奥克兰,加利福尼亚)。所述泡沫电极具有含碳的网状玻璃碳 (RVC) 泡沫骨架。所述碳泡沫体的孔隙密度为 100 个孔每英寸 (PPI), 孔径平均为约 100 微米。

[0204] 电镀可适当地在铜或镍的水溶液中进行。镀层包覆碳泡沫体而形成所制备的金属镀覆多孔电极基板。将一些镀镍多孔电极进一步浸入锌溶液,将金属锌镀覆在镍层上。

[0205] 对所制成的金属镀覆碳泡沫电极进行分析和表征。在光学显微镜下以 200 倍的放大倍数观察时,呈现出光滑且有光泽的镀铜电极基板表面。铜的有效密度为约 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。在光学显微镜下以 200 倍的放大倍数观察时,呈现出光滑且有光泽的镀镍电极基板表面。镍的有效密度为约 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。在光学显微镜下以 200 倍的放大倍数观察时,呈现出暗淡且为粒状的镀锌镍电极基板表面。锌的有效密度为约 $0.49\text{g}/\text{cm}^3$ 。镍电极上镀覆的金属锌厚约 0.2 微米,且工作电极具有 1.5 厘米的矩形截面厚度和 2 毫米的深度。

[0206] 实施例 2 隔板的制备

[0207] 制备了多个隔板。所述多个隔板包括两组隔板,各组隔板具有不同类型的稳定剂相。两种不同类型的氧化锆相包括 (i) $8\text{mol. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定的立方相氧化锆 (8YSZ) 和 (ii) $4.5\text{mol. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定的四方相和立方相氧化锆 (4.5YSZ)。

[0208] 将使用稳定的氧化锆形成的隔板制成三种圆片。所述三种圆片包括属于类型 (i) 的两种和属于类型 (ii) 的一种。所述三种样品的特征在于具有下述组成: (a) $50\text{vol. \% } \alpha\text{-氧化铝} + 50\text{vol. \% } 8\text{YSZ}$; (b) $70\text{vol. \% } \alpha\text{-氧化铝} + 30\text{vol. \% } 8\text{YSZ}$; 以及 (c) $50\text{vol. \% } \alpha\text{-氧化铝} + 50\text{vol. \% } 4.5\text{YSZ}$ 。如下制备具有组成 (a)、(b) 和 (c) 的厚度为 2.5 毫米 (mm) 的圆片形样品: 使用所需的粉末混合物,进行模压,随后进行等静压,然后于 1600°C 在空气中烧结。将烧结圆片置于粉末混合物中。所述粉末混合物的组成为 $8.85\text{wt. \%}$ 的 Na_2O 、 $0.75\text{wt. \%}$ 的 Li_2O 和 $90.45\text{wt. \%}$ 的 Al_2O_3 。于 1250°C 煅烧处于粉末中的圆片 2 小时,从而形成钠- β' -氧化铝,并在反应过程中作为钠锂氧化物的来源。样品在 1450°C 保温 2 小时至约 16 小时。将所述样品截断并测量所形成的钠- β' -氧化铝的厚度。

[0209] 具有组成 (a) 的一种样品在 1450°C 下进一步进行较长时间 (32 小时) 的热处理以保证样品完全转化为钠- β -氧化铝。测量从约 200°C 至约 500°C 时的电导率 (σ)。测得活化能为约 15.7 千焦每摩尔 (kJ/mol)。 300°C 时的电导率为 0.0455 西门子每厘米 (S/cm) (电阻率为 22 欧姆-厘米 (Ωcm))。该样品具有 $50\text{vol. \%}$ 氧化锆。此外,钠- β -氧化铝的晶粒尺寸为几微米。测得的电导率与细晶结构的钠- β -氧化铝的已知值一致。

[0210] 实施例 3 测试电池的形成及测试

[0211] 实施例 3 中用于测试的电池构造与图 1 所示的构造基本相同。按照实施例 2 的工艺采用组成 (a) 制备了圆柱形复合物隔板管。该圆柱体的尺寸如下: 长为 228mm, 内径为 36mm, 外径为 38mm。该复合物隔板管借助玻璃与 α -氧化铝套环 (alpha alumina collar) 隔绝。将该组件置于不锈钢罐中。所述罐的尺寸为约 38mm $\times$ 38mm $\times$ 230mm。所述复合物隔板包含 50 克 (g) Cu、22 克 NaCl、25 克 NaAlCl₄。此外, 向正极中加入 11 克网状玻璃碳以防止 CuCl 在充放电之间沉淀。电加热器环绕电池。在工作过程中, 将电池加热到 300℃的工作温度。使电池在 4 安和 12 安的电流下充电和放电。经过几个充放电循环之后, 将电池切断, 进行冷却和检测。对隔板晶粒的微观检验表明没有铜渗入晶隙。

[0212] 用于工作电极和辅助电极的集电体是由钛制成的矩形叶片, 并且具有与泡沫体基电极相同的截面形状和面积。将所述叶片点焊于 1-mm 的 Ti 丝。堆叠数片非织造硼硅酸盐玻璃纤维过滤介质 (Whatman GF/C) 达到 0.15 厘米 (cm) 的厚度。将附加玻璃过滤介质置于 Ti 叶片的背面。将长 1-mm 的钛丝弯折成 W 形而制成弹簧。所述弹簧压在钛叶片的背面上, 从而使整个组件轻微受压。叶片背面上的附加玻璃介质提供了电绝缘, 使得弹簧不会在两电极之间建立电通路。

[0213] 三个电极的连接线穿过装配在烧瓶的中心瓶颈中的锥形塞。利用 N₂ 吹洗的干燥手套箱, 最后连接对潮气敏感的钠电极。对所述连接线进行调整以使泡沫电极完全浸入熔盐中。钠参比电极接近工作 / 辅助电极组件, 但处于工作 / 辅助电极组件以外。

[0214] 外部的线端与计算机界面恒流器 (购自 AMETEK Princeton Applied Research (Oak Ridge, TN) 的 PARSTAT 2272) 相连并测量恒定的电流数据。工作电极首先在 100 毫安 (mA) 下氧化 3600 秒, 随后在 400 毫安下还原 900 秒。测得相对于 Na 的开路电势为 2.077 伏。充电电压为 2.17 伏, 放电电压为 2.02 伏。当镀 Ni 泡沫体中的锌全部耗尽时, 开路电压为 2.58 伏。

[0215] 实施例 4 测试储能装置的形成

[0216] 使用 β "-氧化铝管和铜管形成储能装置。 β "-氧化铝管具有 6.5mm 的内径, 8.6mm 的外径, 68mm 的总长度。设定铜管的尺寸和形状以容纳 β "-氧化铝管。铜管具有 12.7mm 的内径。将 β "-氧化铝管置于铜管中。除铜管之外, 在 β "-氧化铝管的内表面和铜管的外表面之间的空间中放置 1.2 克氯化钠和 3.4 克电解质 AlCl₃ : NaCl。在 β "-氧化铝管内放置 0.2 克与直径为 1mm 的镍丝 (作为集电体) 接触的钠。

[0217] 储能装置主体和 β "-氧化铝管内的镍集电体与 PAR 恒压器 / 恒流器 Model 2273 连接。电加热器环绕储能装置。在测试过程中, 将所述加热器 (及随后的储能装置) 加热至 300℃的工作温度。

[0218] 在 0.025 安的电流下经过初始充电循环达到 1360 库仑的总充电量之后, 使储能装置在 0.5 安 (61.8mA/cm²) 的电流下充放电 140 次。每次循环的充电量为 500 库仑。循环时电池端子之间的电压在约 2 伏至 3.2 伏之间振荡。极化曲线如图 3 所示。示出了分别代表 10 次循环、50 次循环、90 次循环、120 次循环的放电曲线 (300、304、308、312) 和充电曲线 (302、306、310、314)。未观察到电池电阻增大。

[0219] 实施例 5 测试储能装置的形成

[0220] 形成了两个储能装置, 各储能装置均包括可商购的圆柱形 β "-氧化铝管。这些

管不包含稳定剂,并且各个管均含有存在于晶粒之间的铝酸钠,并且晶粒的尺寸足够大。各个管具有 36mm 的内径,38mm 的外径,228mm 的总长度。使镍箔与 α -氧化铝套环热压接合。 β "-氧化铝管借助玻璃与箔包覆的 α -氧化铝套环隔绝以形成组件。将所述组件放置于尺寸近似为 38mm $\times$ 38mm $\times$ 230mm 的正方形不锈钢外壳中。将所述组件焊接于外壳以形成气密密封。所述镍箔和 α -氧化铝套环界定组件中的开孔。通过所述开孔向所述 β "-氧化铝管中填充正极材料和其它材料。所述 β "-氧化铝管内填充有 100 克铜、44 克氯化钠、1 克铝和 48 克 NaAlCl₄ 形式的电解质。将镍棒置于所述 β "-氧化铝管的中心并与负极材料接触以充当集电体。所述开孔被金属帽覆盖。将所述金属帽焊接在套环上以形成完全密封的电池。所述电池的理论容量为 20.18 安培-小时。电加热器环绕储能装置。开启所述加热器,使外壳的温度升至约 350℃的工作温度。在 2.0 安的电流下经过初始低电流充电循环达到 17.95 安培-小时 (64,620 库仑) 的总充电量之后,使所述储能装置在 2 安和 4 安 (等同于燃料电池的 6 安和 12 安) 的电流下充放电。所述储能装置的性能在图 4 中示出。

[0221] 两种储能装置的电压彼此相近,并且在放电循环中保持平稳。所述电池的容量取决于温度:在 300℃时等效的 2 安放电得到 2.25 安培-小时,在 380℃时 2 安放电得到 8.75 安培-小时。

[0222] 图 5 包括测试电池与标准 Na/NiCl₂ 电池在充电过程中的电阻的比较。如图所示,测试电池具有相对较低的电阻且随着所充的安培-小时具有较小的电阻上升。仅在经过几次循环之后,各 β "-氧化铝管即破裂。铜最多迁移穿过 β "-氧化铝管管壁的约 1/3 的距离。

[0223] 实施例 6 储能装置的形成

[0224] 以与实施例 5 的储能装置相同的方式制造储能装置,不同的是在正极材料中添加 11 克碳。所添加的碳防止 CuCl 在充电工作模式和放电工作模式期间沉淀。电加热器环绕储能装置。起动所述加热器以将所述储能装置加热至约 300℃的工作温度。

[0225] 在 3 至 15 安的电流下经过初始恒压充电循环达到 10 安培-小时的总充电量之后,使所述储能装置在 4 安和 12 安的电流下充电和放电。该电池的充电性能与实施例 4 的储能装置的充电性能大致相同。放电电压也大致相同。与实施例 4 的储能装置的不同之处在于放电时 CuCl 的用量较高 (85%) (实施例 4 的装置的平均值为 50%)。仅在经过几次循环之后,隔板管即破裂。铜最多迁移穿过 β "-氧化铝管管壁的约 1/3 的距离。

[0226] 实施例 7 测试储能装置的形成

[0227] 以与实施例 6 中相同的方式形成储能装置,不同的是 β "-氧化铝管不同。该实施例中的 β "-氧化铝管通过气相渗透法 (vapor phase impregnation process) 制备。与实施例 5 和 6 中所用的管相比,所述 β "-氧化铝管晶隙相中含有较少的铝酸钠。该实施例的储能装置的性能与实施例 6 的储能装置类似。不同的是,在使用之后没有铜渗透或迁移到所述 β "-氧化铝管的管壁中。

[0228] 本文所述的实施方案是具有相应于权利要求所述本发明要素的要素的组成、结构、系统和方法的实例。本说明书使本领域技术人员能够实施和利用具有同样相应于权利要求所述本发明要素的替换性要素的实施方案。因而,本发明的范围包括与权利要求的表述不同的组成、结构、系统和方法,还包括与权利要求的表述无实质性差异的其它结构、系统和方法。尽管本文仅示例和描述了一些特征和实施方案,但本领域技术人员可作出多种

改进和改变。所附权利要求覆盖所有这些改进和改变。

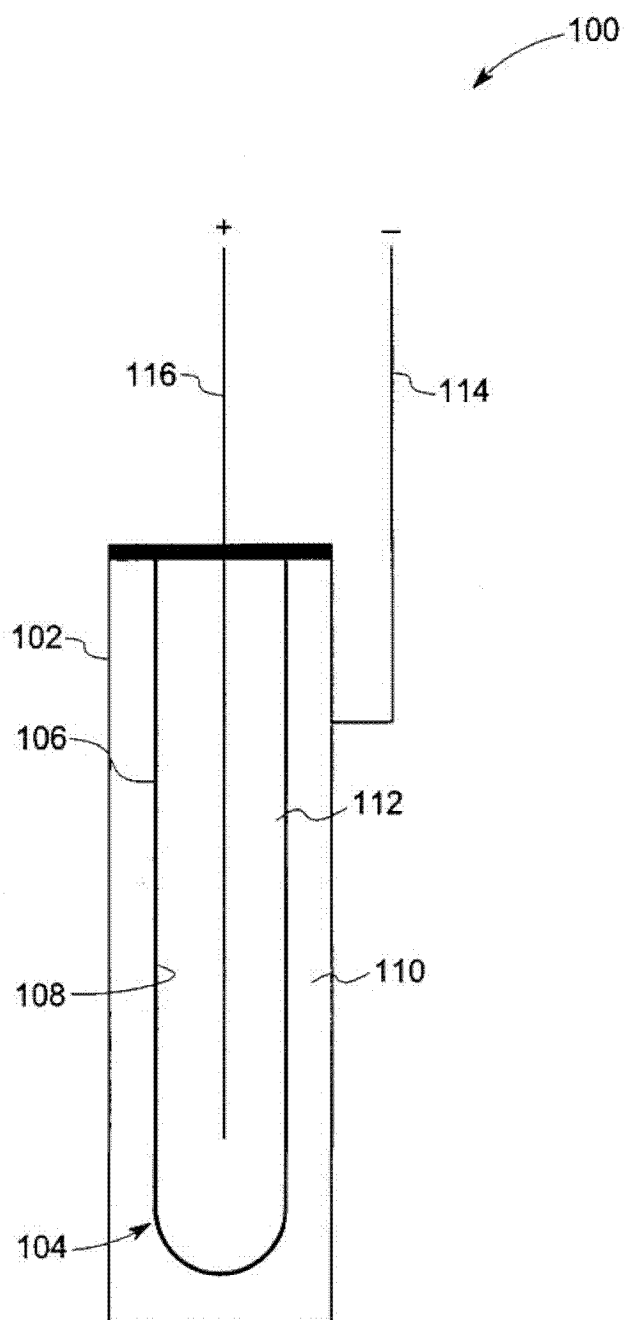


图 1

200

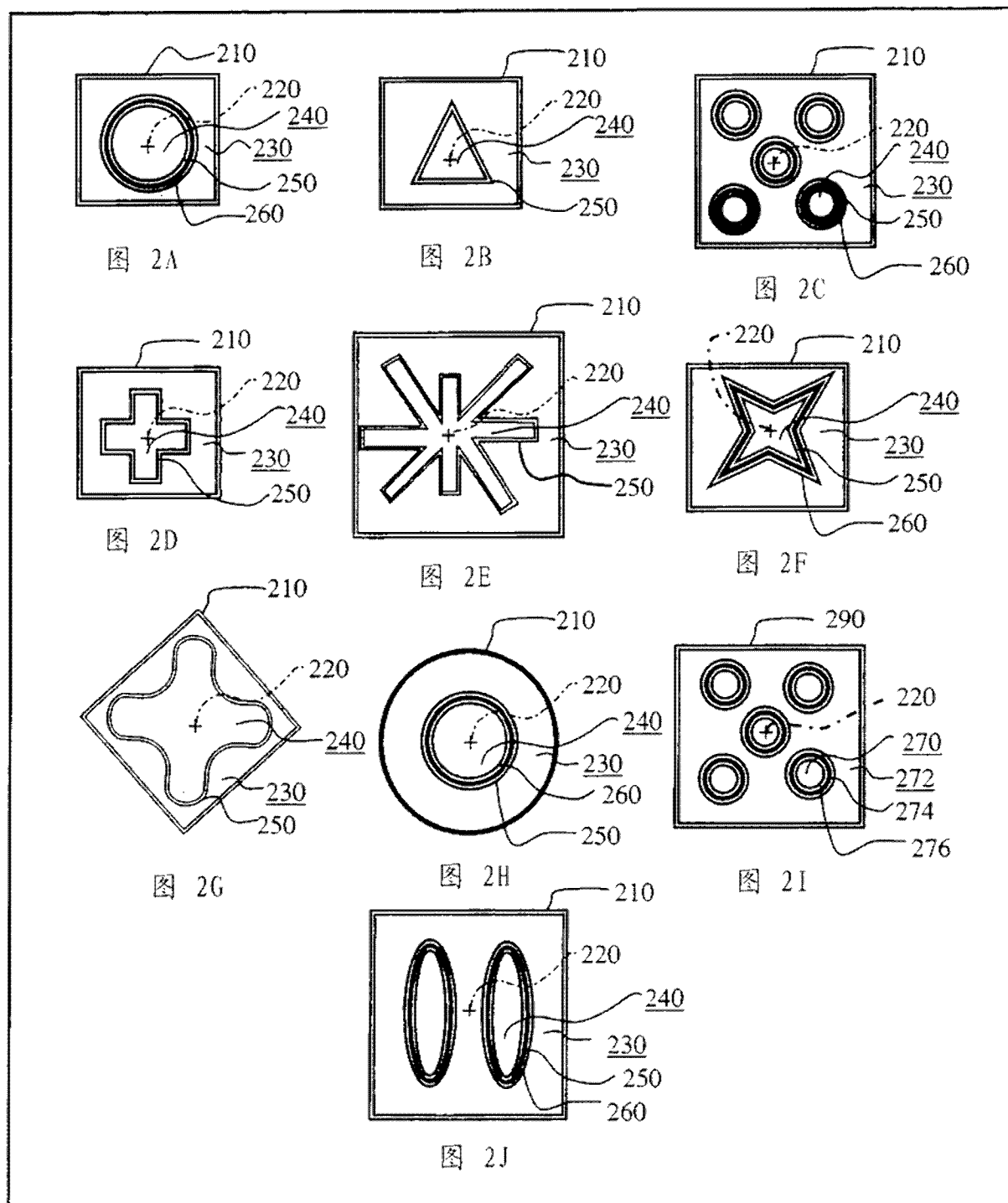


图 2

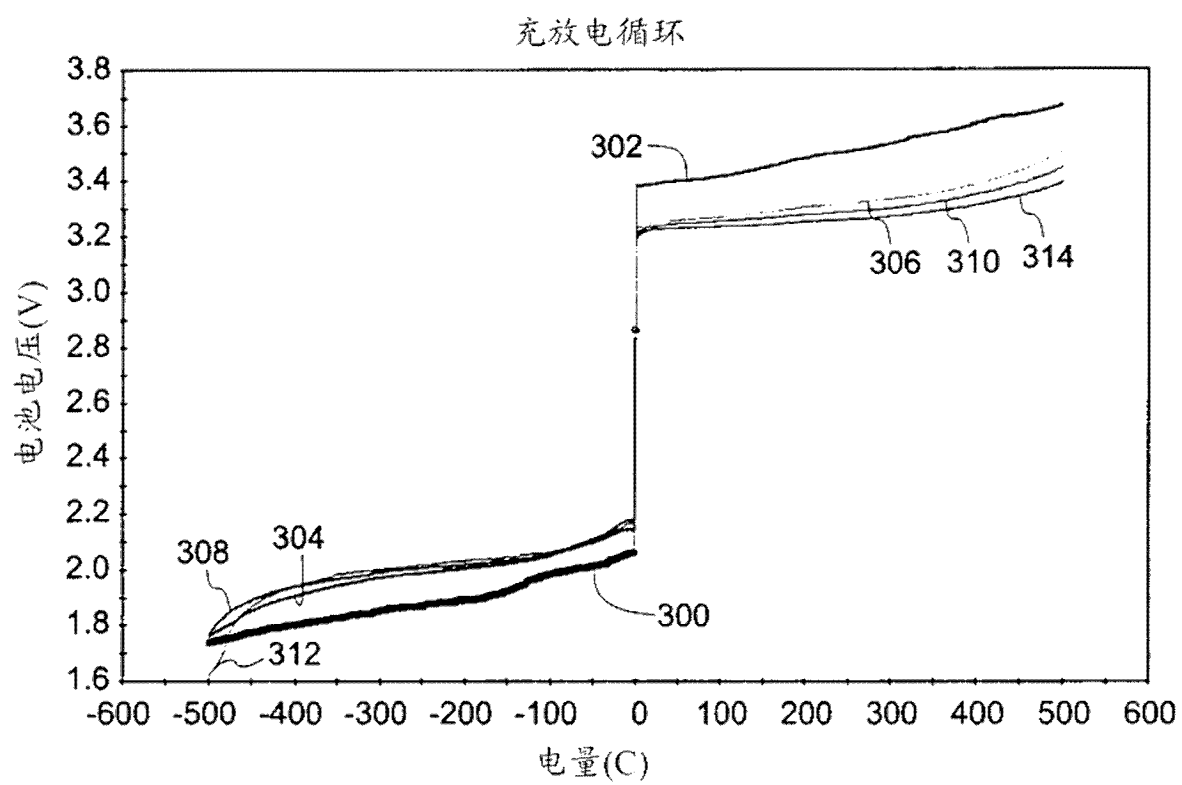


图 3

放电曲线

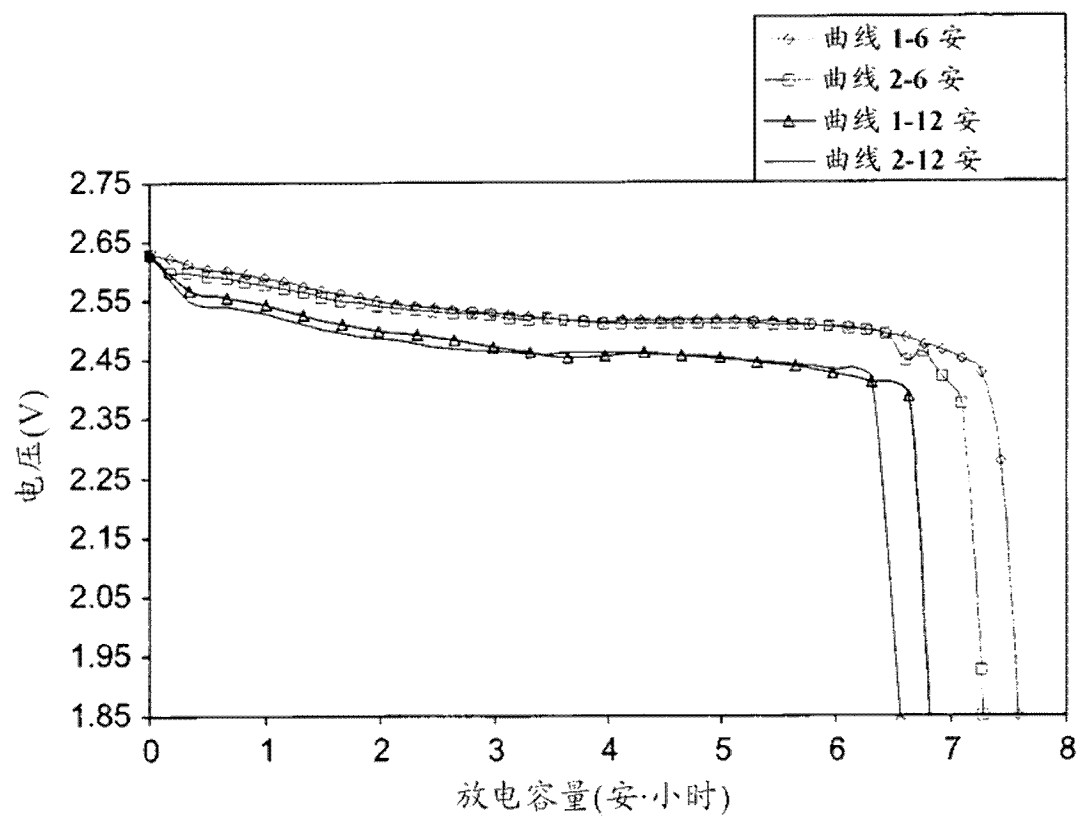


图 4

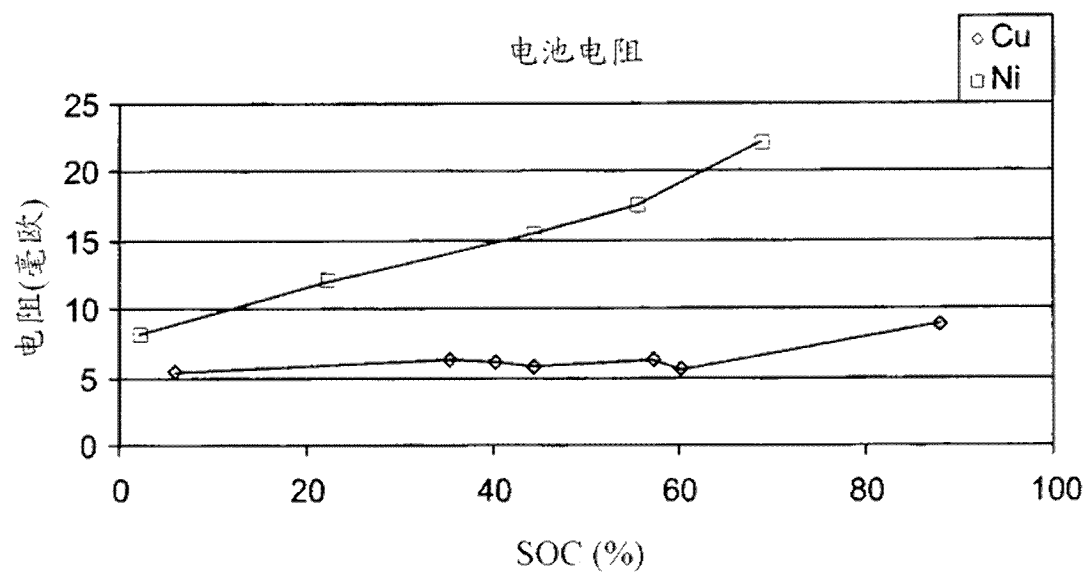


图 5