



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972122 B

(45)授权公告日 2019.05.31

(21)申请号 201710245823.4

(22)申请日 2017.04.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972122 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

专利权人 中国西电电气股份有限公司
威胜集团有限公司

(72)发明人 蒋凯 彭勃 王康丽 郭姣姣
张坤 黎朝晖 胡林 李侠 张玘

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 梁鹏 曹葆青

(51)Int.Cl.

H01M 2/08(2006.01)

H01M 10/39(2006.01)

(56)对比文件

CN 106252543 A, 2016.12.21,

CN 104662695 A, 2015.05.27,

WO 2015042295 A1, 2015.03.26,

Haomiao Li等.Liquid Metal Electrodes
for Energy Storage Batteries.《Advanced
Energy Materials》.2016,第6卷(第14期),第1-
19页.

审查员 季小丹

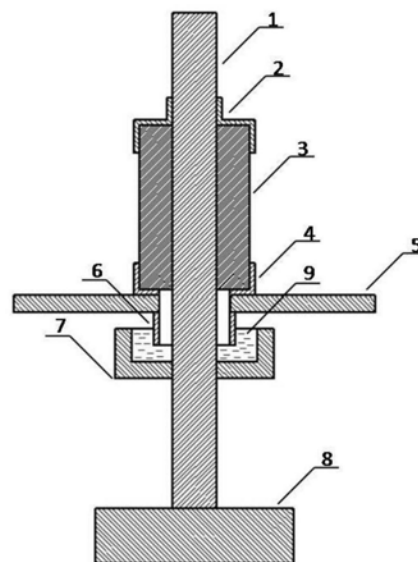
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种高温密封电极及其制备方法

(57)摘要

本发明属于储能电池技术领域,具体涉及一种高温密封电极,其包括负极芯、在负极芯的中部从上至下依次套设的上过渡环、绝缘套管、下过渡环、正极盖板、封盐隔断和盐封槽,负极芯的底部还焊接有一负极集流体,正极盖板的下端固定有一封盐隔断,封盐隔断的下端的负极芯上还固定有一盐封槽,封盐隔断的下端伸入盐封槽内的密封盐内,通过将密封盐加热固化实现电极的密封。本发明还公开了该高温密封电极的制作方法。本发明的高温密封电极能够阻止蒸汽对于焊料的侵蚀,防止热应力导致的密封电极连接部分开裂,实现高温条件下的长效绝缘密封,且该密封电极结构紧凑,有效压缩了液态金属电池的空间体积。



1. 一种高温密封电极,其特征在于,其包括一圆柱形的负极芯,该负极芯的中部从上至下依次套设有上过渡环(2)、绝缘套管(3)、下过渡环(4)、正极盖板(5)、封盐隔断(6)和盐封槽(7),所述负极芯(1)的底部还连接有一负极集流体(8),

其中,所述绝缘套管(3)的内径与所述负极芯(1)的直径相同,所述上过渡环、下过渡环共同将该绝缘套管(3)固定在所述负极芯(1)上;所述下过渡环(4)的底部与所述正极盖板(5)固定连接,该正极盖板(5)为一中心开孔的圆板,并且所述正极盖板(5)的下端固定有一圆环形的所述封盐隔断(6),所述正极盖板(5)中心开孔的内径和该封盐隔断(6)的内径大小相同,均大于所述负极芯(1)的直径;所述负极芯(1)伸出所述封盐隔断(6)的下端,并且该负极芯(1)上还固定有一中心开孔的圆盖形的所述盐封槽(7),该盐封槽(7)内有密封盐(9),所述封盐隔断(6)的下端伸入此密封盐(9)内但不与所述盐封槽(7)的底部接触,并通过将所述密封盐(9)加热后固化实现电极的密封。

2. 如权利要求1所述的高温密封电极,其特征在于,所述上过渡环(2)为一凸台状的圆环,其上端口的内径与所述负极芯(1)的直径相同且与所述负极芯(1)固定,其下端口的内径与所述绝缘套管(3)的外径相同;所述下过渡环(4)为一倒置的圆盖形,其上端口的内径与所述绝缘套管(3)的外径相同,其底部开孔的内径与所述正极盖板(5)中心开孔的内径相同。

3. 如权利要求1或2所述的高温密封电极,其特征在于,所述负极芯(1)为无氧铜、钛合金或不锈钢制成的圆棒;所述绝缘套管(3)为氧化铝陶瓷、氧化铍陶瓷、氮化铝陶瓷或PZT陶瓷制成的圆管;所述上过渡环、下过渡环均为可伐合金;所述正极盖板(5)和所述盐封槽(7)均采用不锈钢制成,所述负极集流体(8)为实心不锈钢圆块或多孔泡沫金属材料。

4. 如权利要求3所述的高温密封电极,其特征在于,当所述负极芯(1)采用无氧铜或钛合金制备时,所述负极芯(1)表面包覆不锈钢管并形成紧配合,将所述上过渡环(2)与此不锈钢管牢固封接;当所述负极芯(1)采用不锈钢制备时,所述负极芯(1)直接与所述上过渡环(2)牢固封接。

5. 如权利要求4所述的高温密封电极,其特征在于,采用陶瓷金属化封接工艺将所述上过渡环(2)与所述绝缘套管(3)、所述绝缘套管(3)与所述下过渡环(4)之间牢固封接,焊接所用焊料为银基焊料;利用普通焊接工艺分别将所述负极芯(1)与所述上过渡环(2)、所述下过渡环(4)与所述正极盖板(5)、所述封盐隔断(6)和所述正极盖板、所述盐封槽(7)和所述负极芯(1)之间牢固封接。

6. 如权利要求5所述的高温密封电极,其特征在于,所述盐封槽(7)的上端面与正极盖板(5)的下表面之间,以及所述盐封槽(7)的内腔底面与所述封盐隔断(6)的下端面之间均设置有绝缘陶瓷圆环。

7. 权利要求1至6中任意一项所述的高温密封电极的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 制备出合适规格的上过渡环、绝缘套管、下过渡环、正极盖板、封盐隔断和盐封槽,将上过渡环、下过渡环与分别与绝缘套管的上下两端封接,并将上过渡环的上端口与负极芯牢固封接,将下过渡环和正极盖板紧密封接,将封盐隔断紧密焊接在正极盖板下表面;

S2. 在填充高纯氩气的环境中进行盐封,将熔融的密封盐灌入封盐隔断与负极芯构成的腔体中,待密封盐冷却固化后焊接盐封槽,再通过加热密封电极使密封盐再次熔融并流

入盐封槽中;或者,先焊好盐封槽,然后将密封盐的粉料或熔盐装入盐封槽,当填装密封盐粉料后,需加热使之熔融并冷却结块;或者,以上两种密封方法结合使用。

一种高温密封电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能电池技术领域,更具体地,涉及一种高温密封电极及其制作方法。

背景技术

[0002] 液态金属电池属于高温电池,通常在 $300^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下工作,其正负电极为液态金属,电解质为液态或半液态无机熔盐。正极、电解质、负极材料由于互不相溶,自下而上自动分层。电池工作时,通过负极金属与正极金属形成正极合金而放电;相应地,通过正极合金重新电解为负极金属和正极金属而充电(Kim H,Boysen D A,Newhouse J M,et al.Liquid Metal Batteries-Past,Present,and Future[J].Chemical Reviews,2013,113:2075-2099)。

[0003] 液态金属电池一般将不锈钢壳体作为正极集流体。负极集流体从电池腔体内引出,通过一定方式与正极壳体紧密连接形成封闭的电池结构。该电池结构简单、组装方便,同时具有预期的低成本和长寿命,是大规模电网储能应用的理想选择。

[0004] 液态金属电池的电极和电解质材料化学性质非常活泼,一旦与空气中的水、氧、氮等接触会迅速变质并导致电池失效。因此,设计稳定、可靠的绝缘密封结构对液态金属电池来说至关重要。然而,由于液态金属电池运行环境的特殊性,常规的高温绝缘密封方法并不能有效解决问题。一方面,耐高温绝缘垫片(如陶瓷纤维垫片和云母垫片)因含有氧化硅等化学成分而无法长期抵御负极金属蒸汽(如锂蒸汽)的侵蚀;另一方面,耐高温无机胶则难以在热膨胀系数匹配、机械粘接强度、高温绝缘性、化学稳定性等方面同时满足液态金属电池的使用需求。

[0005] 目前,液态金属电池通常是将负极引流杆与正极壳体延伸至室温区,通过加装绝缘陶瓷管和使用常规密封材料(如硅橡胶、环氧树脂等)来实现电池的绝缘密封。该密封方式虽然可以实现电池的长效密封,但其缺点是显著增加了电池单体的空间体积及组装难度,不利于电池的成组及规模化生产。

[0006] 由于存在上述缺陷和不足,本领域亟需做出进一步的完善和改进,设计一种高温密封电极,使其能够满足液态金属电池的绝缘密封需要。

发明内容

[0007] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了高温密封电极及其制作方法,该高温密封电极采用盐封结构,阻止蒸汽对于焊料的侵蚀,同时在负极芯与正极盖板设置绝缘套管,防止热应力导致的密封电极连接部分开裂,同时配合其他部件,实现液态金属电池在高温条件下的长效绝缘密封,解决了液态金属电池的现有密封方式导致的电池空间体积过大及组装工序繁琐的问题。

[0008] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种高温密封电极,其特征在于,其包括一圆柱形的负极芯,该负极芯的中部从上至下依次套设有上过渡环、绝缘套管、下过渡环、正极盖板、封盐隔断和盐封槽,所述负极芯的底部还连接有一负极集流体,

[0009] 其中,所述绝缘套管的内径与所述负极芯的直径相同,所述上过渡环、下过渡环共同将该绝缘套管固定在所述负极芯上;所述下过渡环的底部与所述正极盖板固定连接,该正极盖板为一中心开孔的圆板,并且所述正极盖板的下端固定有一圆环形的所述封盐隔断,所述正极盖板中心开孔的内径和该封盐隔断的内径大小相同,均大于所述负极芯的直径;所述负极芯伸出所述封盐隔断的下端,并且该负极芯上还固定有一中心开孔的圆盖形的所述盐封槽,该盐封槽内有密封盐,所述封盐隔断的下端伸入密封盐内但不与所述盐封槽底部接触,并通过将所述密封盐加热固化实现电极的密封。

[0010] 具体地,本发明的高温密封电极,采用封盐隔断与盐封槽进行盐封来对电极进行密封,配合上过渡环、下过渡环、绝缘套管与正极盖板的结构设置,能够有效地阻止高温锂蒸汽从内部入侵,对银基焊料进行侵蚀,保持长效的绝缘密封。

[0011] 进一步优选地,所述上过渡环为一凸台状的圆环,其上端口的内径与负极芯的直径相同且与所述负极芯固定,其下端口的内径与所述绝缘套管的外径相同,所述下过渡环为一倒置的圆盖形,其上端口的内径与所述绝缘套管的外径相同,其底部开孔的内径与所述正极盖板中心开孔的内径相同。

[0012] 优选地,所述负极芯为无氧铜、钛合金或不锈钢制成的圆棒;所述绝缘套管为氧化铝陶瓷、氧化铍陶瓷、氮化铝陶瓷或PZT陶瓷制成的圆管;所述上过渡环、下过渡环均为可伐合金;所述正极盖板和盐封槽均采用不锈钢制成,所述负极集流体为实心不锈钢圆块或多孔泡沫金属材料。较多的比较试验表明,该密封电极由耐高温、耐腐蚀、高强度的不锈钢、陶瓷、可伐合金等部件构成,能够在高温下有效抵御电池材料及外部空气的腐蚀,延长电池的使用寿命。

[0013] 优选地,当所述负极芯采用无氧铜或钛合金制备时,所述负极芯表面包覆不锈钢管并形成紧配合,将所述上过渡环与此不锈钢管牢固封接;当所述负极芯采用不锈钢制备时,将负极芯直接与所述上过渡环牢固封接。用不锈钢管包覆负极芯并形成紧配合,以确保其裸露在空气中的部分不发生高温氧化,其伸入电池腔体的部分不受电池材料的高温腐蚀。

[0014] 优选地,采用陶瓷金属化封接工艺将上过渡环与绝缘套管、绝缘套管与下过渡环之间牢固封接,焊接所用焊料为银基焊料;利用普通焊接工艺分别将负极芯与上过渡环、下过渡环与正极盖板、封盐隔断和正极盖板、盐封槽和负极芯之间牢固封接。通过以上封接工序,可以确保密封电极长期在高温环境下使用时其各部件之间的牢固连接与可靠密封,并保证负极芯与正极盖板之间的良好绝缘。

[0015] 优选地,所述盐封槽的上端面与正极盖板的下表面之间,以及盐封槽的内腔底面与封盐隔断的下端面之间设置绝缘陶瓷圆环。在上述部件之间设置绝缘陶瓷圆环,可进一步提高电极的绝缘性。

[0016] 按照本发明的另一方面,提供了一种如上所述的高温密封电极的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0017] S1. 制备出合适规格的上过渡环、绝缘套管、下过渡环、正极盖板、封盐隔断和盐封槽;将上、下过渡环分别与绝缘套管的上、下两端封接,并将上过渡环的上端口与负极芯牢固封接,将下过渡环和正极盖板紧密封接,将封盐隔断紧密焊接在正极盖板下表面;

[0018] S2. 在填充高纯氩气的环境中进行盐封,将熔融的密封盐灌入封盐隔断与负极芯

构成的腔体中,待密封盐冷却固化后焊接盐封槽,再通过加热密封电极使密封盐再次熔融并流入盐封槽中;或者,先焊好盐封槽,然后将密封盐的粉料或熔盐装入盐封槽,当填装密封盐粉料后,需加热使之熔融并冷却结块;或者,以上两种密封方法结合使用。

[0019] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,具有以下优点和有益效果:

[0020] (1) 本发明的密封电极由耐高温、耐腐蚀、高强度的不锈钢、陶瓷、可伐合金部件构成,能够在高温下有效抵御电池材料及外部空气的腐蚀,盐封结构的引入有效阻止了高温锂蒸汽从内部对银基焊料的侵蚀,进一步增强了相应连接部位的密封可靠性,以上设计确保密封电极可在电池工作温度下使用,无需再将绝缘密封部位引出加热区,从而大幅压缩了电池的空间体积。

[0021] (2) 本发明的高温密封电极通过过渡环在电池负极芯与正极盖板之间接入与前两者热膨胀系数差异较大的绝缘套管,通过成熟的陶瓷金属化封接工艺和普通焊接工艺将各部件紧密连接,过渡环具有合适的热膨胀系数及优良的机械力学特性,能够有效防止在升降温过程中由热应力导致的密封电极连接部位的开裂,因此可以实现高温条件下的长效绝缘密封。

[0022] (3) 本发明的密封电极结构紧凑,有效压缩了液态金属电池的空间体积。该密封电极为一体化集成组件,在电池材料填装完毕后直接将电极的正极盖板与电池的正极壳体焊接即可完成电池组装,无需过多的手工密封及绝缘工艺环节,操作简便,省时省力,显著提高了电池的组装效率。本发明生产密封电极所用的原材料价格低廉,所用的陶瓷金属化封接工艺非常成熟,因此可实现低成本批量化生产,并能够保证电极的质量一致性和可靠性。

[0023] (4) 本发明的密封电极的制备方法十分简单,仅仅采用几个步骤即可完成组装,在进行盐封时操作方法简单且盐封的效果好,能够实现电极的良好密封绝缘。且该制备方法成本低廉,能够有效降低液态金属电池的成本。

附图说明

[0024] 图1为本发明的高温密封电极的二维剖视结构示意图;

[0025] 图2为本发明的高温密封电极的三维外观示意图;

[0026] 图3为本发明的高温密封电极的所组装液态金属电池单体的剖视结构示意图;

[0027] 图4为用本发明的高温密封电极组装的Li-Sn-Sb液态金属电池单体的单圈充放电电压曲线;

[0028] 图5为用本发明的高温密封电极组装的Li-Sn-Sb液态金属电池单体循环50次的容量变化曲线。

[0029] 在所有附图中,相同的附图标记用来表示相同的元件或结构,其中:

[0030] 1-负极芯,2-上过渡环,3-绝缘套管,4-下过渡环,5-正极盖板,6-封盐隔断,7-盐封槽,8-负极集流体,9-密封盐,10-电池正极壳体,11-负极材料,12-电解质材料,13-正极材料。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对

本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0032] 如图1和图2所示,为本发明的用于液态金属电池的高温密封电极,包括负极芯1,上过渡环2,绝缘陶瓷套管3,下过渡环4,正极盖板5,封盐隔断6,盐封槽7,负极集流体8,密封盐9。

[0033] 其中,负极芯1为圆柱形无氧铜、钛合金或不锈钢棒;绝缘套管3为氧化铝陶瓷、氧化铍陶瓷、氮化铝陶瓷或PZT陶瓷圆管;上过渡环2为凸台状的可伐合金(如4J33合金)圆环,圆环上口的孔径与负极芯1的直径匹配,圆环下口的孔径与绝缘套管3的外径匹配;下过渡环4为凸台状的可伐合金(如4J33合金)圆环,圆环上口的孔径与绝缘套管3的外径匹配,圆环下口的孔径与正极盖板5的中心孔孔径匹配;正极盖板5为中心开孔的不锈钢圆板,其厚度3~5mm,其直径与电池正极壳体10匹配以便于两者间的焊接密封;封盐隔断6为不锈钢圆环;盐封槽7为中心开孔的不锈钢圆盖;负极集流体8的材质为实心不锈钢圆块或多孔泡沫金属材料(如多孔泡沫铁镍合金)。

[0034] 利用陶瓷金属化封接工艺将上过渡环2与绝缘套管3、绝缘套管3与下过渡环4之间牢固封接,焊接所用焊料为银基焊料。同时,利用普通焊接工艺分别将负极芯1与上过渡环2、下过渡环4与正极盖板5之间牢固封接。通过以上封接工序,可以确保密封电极长期在高温环境下使用时其各部件之间的牢固连接与可靠密封,并保证负极芯1与正极盖板5之间的良好绝缘。

[0035] 当使用无氧铜或钛合金的负极芯1时,用不锈钢管包覆负极芯1并形成紧配合,以确保其裸露在空气中的部分不发生高温氧化,其伸入电池腔体的部分不受电池材料的高温腐蚀。此时,将不锈钢管与上过渡环2牢固封接。当使用不锈钢的负极芯1时,直接将负极芯1与上过渡环2牢固封接。

[0036] 封盐隔断6紧密焊接在正极盖板下表面,并保持与负极芯同轴,为保证盐封效果,封盐隔断6的高度应不小于10mm,为确保正负极绝缘,封盐隔断6与负极芯之间的间隔宽度应不小于3mm。

[0037] 盐封槽7紧密焊接在负极芯1上,并保持与负极芯1同轴,其环形上端面距离正极盖板5的下表面至少3mm,以确保两者绝缘并利于填装密封盐;其内腔直径大于封盐隔断6的外径至少3mm,其内腔底面距离封盐隔断6的下端面至少3mm,以确保两者之间的良好绝缘。为进一步提高绝缘性,可以在盐封槽7的上端面与正极盖板5的下表面之间,以及盐封槽7的内腔底面与封盐隔断6的下端面之间设置绝缘陶瓷圆环。

[0038] 盐封所用的密封盐9需满足以下条件:(1)液相熔点低于电池工作温度50~100℃;(2)高温绝缘性好;(3)不与电池材料发生副反应;(4)挥发性低;(5)对不锈钢的腐蚀性低。其组分一般为Li、Na、K、Mg、Ca的卤化物、硝酸盐、碳酸盐,以及LiAlO₂、Li₂CO₃中的一种或多组分混合物。

[0039] 在制备本发明的高温密封电极时,先制备出合适规格的上过渡环、绝缘套管、下过渡环、正极盖板、封盐隔断和盐封槽,将上过渡环、下过渡环与分别与绝缘套管的上下两端封接,并将上过渡环的上端口与负极芯牢固封接,将下过渡环和正极盖板紧密封接,将封盐隔断紧密焊接在正极盖板下表面。由于密封盐易潮解变质,因此盐封需在填充高纯氩气的

手套箱中进行。盐封时,可在焊接盐封槽7之前将熔融的密封盐灌入封盐隔断6与负极芯1构成的腔体中,待密封盐冷却固化后焊接盐封槽7,再通过加热密封电极使密封盐再次熔融并流入盐封槽7中。另外,也可先焊好盐封槽7,然后将密封盐的粉料或熔盐装入盐封槽7(当填充密封盐粉料后,需加热使之熔融并冷却结块)。以上两种密封方法也可结合使用。

[0040] 由以上实施例可知,本发明提出的密封电极结构紧凑,集成度高,耐高温腐蚀特性优良,密封绝缘性能良好,电极所用原材料来源广泛,材料价格低廉,密封电极的制作方法步骤简单,工艺成熟,可实现规模化生产。

[0041] 如图3所示,为一个使用本发明的密封电极组装的液态金属电池,包括:密封电极组件,电池正极壳体10,负极材料11,电解质材料12,正极材料13。

[0042] 其中,电池正极壳体11为不锈钢圆管,负极材料11为碱金属或碱土金属中的一种或合金,电解质材料12为负极材料11的卤化物的一种或混合物,正极材料13为Sn、Pb、Sb、Te中的一种或合金。

[0043] 当密封电极使用实心不锈钢圆块的负极集流体8时,需要在电池正极壳体10内嵌套绝缘陶瓷管以确保电池正极材料13与负极材料11之间的绝缘。

[0044] 当密封电极使用多孔泡沫金属的负极集流体8时,电池正极壳体10内无需嵌套绝缘陶瓷管,但要在负极集流体8与负极芯1之间设置用于连接定位的多孔不锈钢板,同时要事先将负极材料11熔融并吸附到负极集流体8中,并确保将负极集流体8完全置于电解质材料12之中。

[0045] 进行电池组装时,在填充高纯氩气的惰性气氛手套箱中依次向电池正极壳体10中装入熔融的正极材料13,电解质材料12,以及负极材料11,然后将密封电极对准并盖在电池正极壳体10上,待电池材料冷却后将正极盖板5与电池正极壳体10紧密焊接。

[0046] 由以上实施例可知,本发明提出的密封电极结构紧凑,有效压缩了液态金属电池的空间体积。密封电极采用高度集成的一体化结构,在组装电池时只需与电池正极壳体一步焊接即可完成电池组装,无需过多的手工密封及绝缘工艺环节,显著提高了电池的组装效率,并且保证了电池的质量一致性。

[0047] 图4和图5所示是用本发明一个具体实施例装配的液态金属电池的充放电测试结果。其中,电池的负极材料为金属Li,电解质材料为LiF-LiCl-LiI (20-50-30mol%) 混合物,正极材料为Pb-Sb合金 (70-30mol%),电池的工作温度为500℃,以恒流模式充放电,充放电电流为2.1A。

[0048] 从图4中可以看出,用本发明组装的液态金属电池性能优良,充放电曲线平滑,根据测试数据计算,电池的库伦效率可达95%以上,能量效率仍可达85%以上。

[0049] 从图5中可以看出,用本发明组装的液态金属电池具有长期的循环稳定性,在完成50次循环后,电池的容量没有明显衰减。由此可见,本发明所提出的密封电极能够实现高温环境下的长效密封与绝缘,使得液态金属电池可以长期稳定工作。

[0050] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

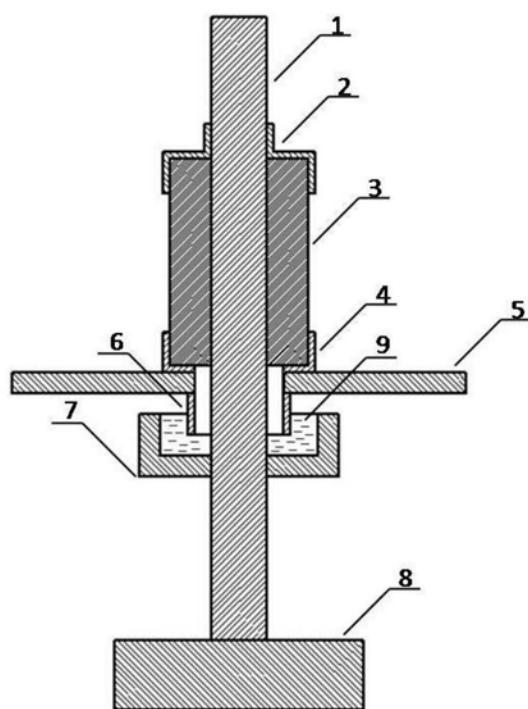


图1

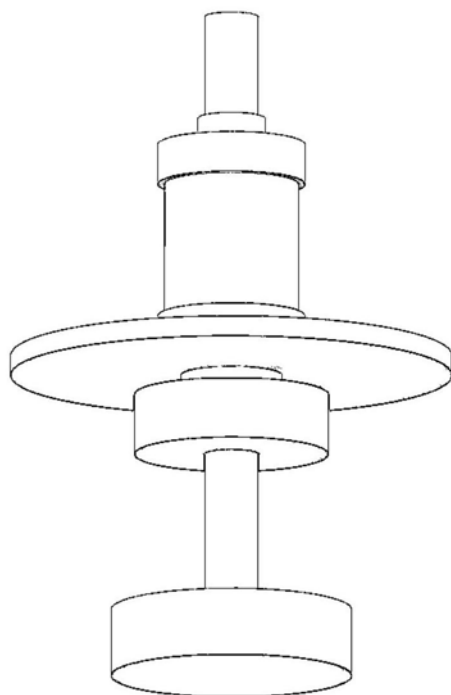


图2

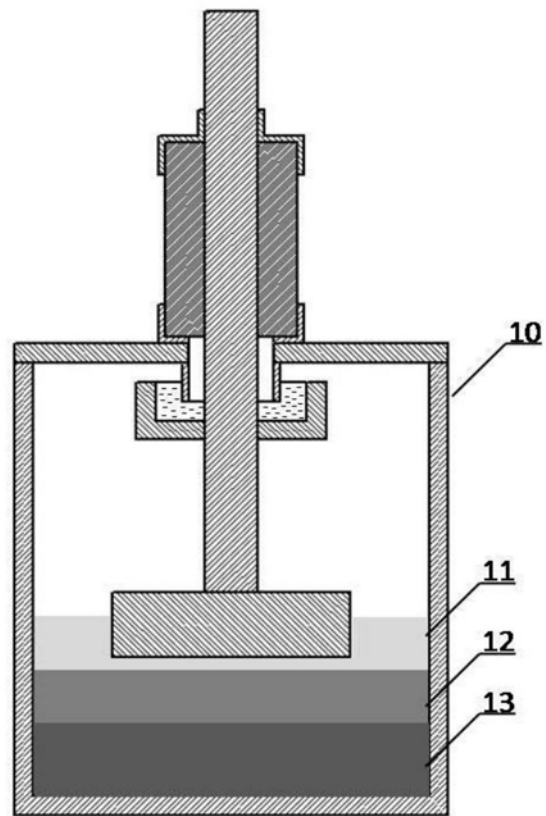


图3

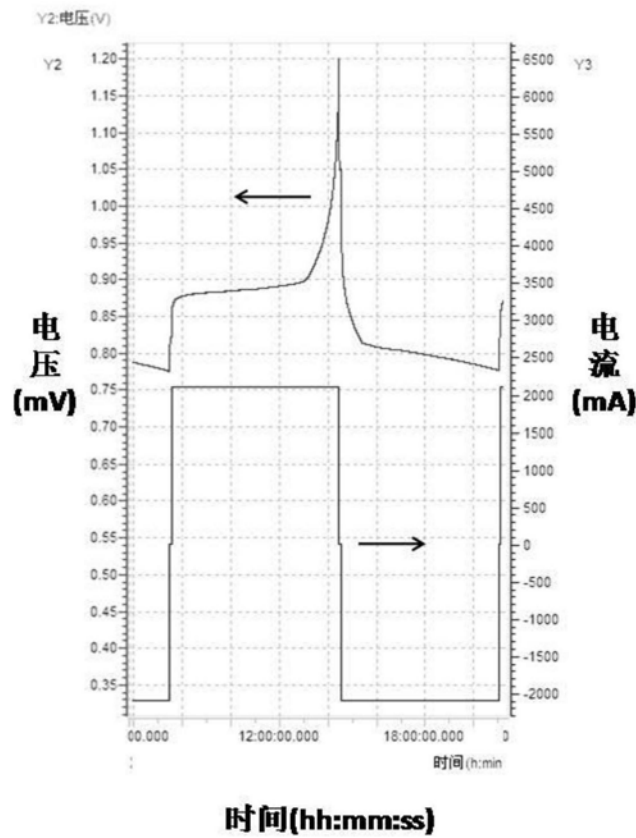


图4

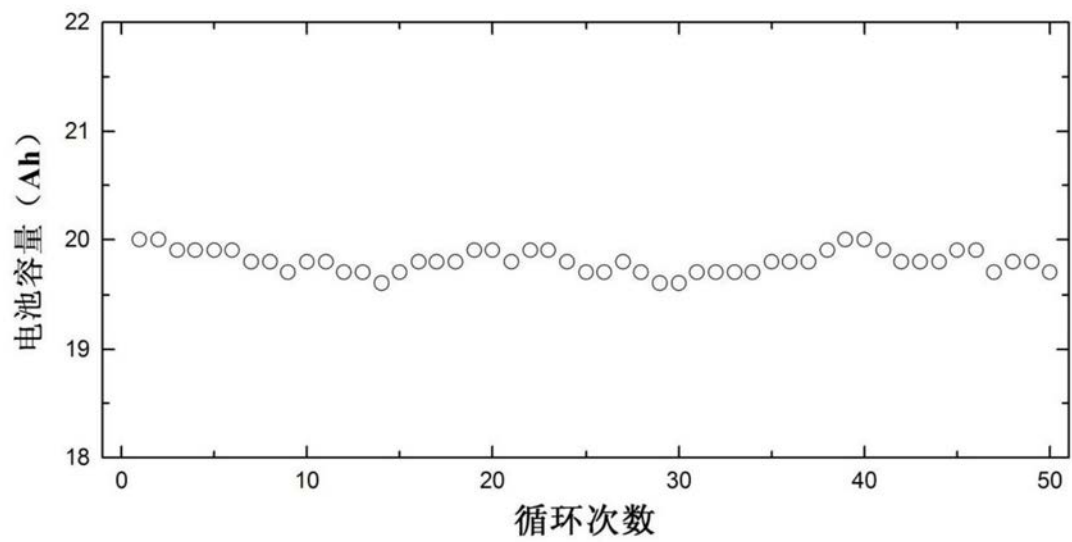


图5