



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105122527 B

(45)授权公告日 2018.05.22

(21)申请号 201480011996.4

(22)申请日 2014.02.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105122527 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据
1303759.3 2013.03.04 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2014/000054 2014.02.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/135828 EN 2014.09.12

(73)专利权人 云储能有限公司
地址 英国罗瑟勒姆

(72)发明人 迈克尔·大卫·赫维茨
达龙·罗尔夫·布拉肯伯里

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.
H01M 8/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 102823046 A, 2012.12.12,
CN 102804472 A, 2012.11.28,
US 2012/0045680 A1, 2012.02.23,
US 2010/0279182 A1, 2010.11.04,
审查员 户爱敏

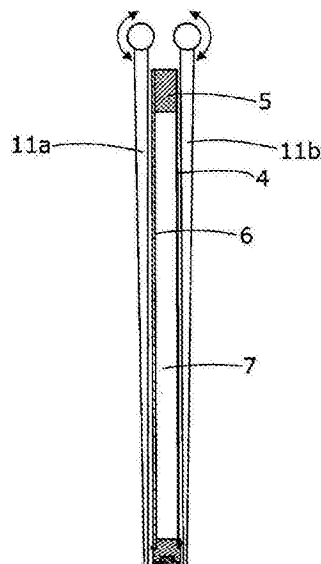
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

可再充电铜-锌电池

(57)摘要

一种可再充电电池,包括相组合的双极电极、锌电解质、铜电解质以及不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜,其中所述锌电解质和所述铜电解质通过在一侧上的双极电极和在另一侧上的隔膜彼此隔开。一种包括至少一个所述可再充电电池的电池组。



1. 一种可再充电电池,包括:
双极电极;
锌电解质;
铜电解质;和
不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜,
其中,所述锌电解质和所述铜电解质通过在一侧上的所述双极电极和在另一侧上的所述隔膜彼此隔开。
2. 根据权利要求1所述的可再充电电池,其中所述双极电极由导电材料制成。
3. 根据权利要求1所述的可再充电电池,其中所述双极电极是层状的。
4. 根据权利要求1所述的可再充电电池,其中所述隔膜包括第一聚合物、第二聚合物和官能组,所述官能组含有 MePO_3 和 $\text{EtCO}(\text{OH})$ 的混合物。
5. 根据权利要求4所述的可再充电电池,其中所述第一聚合物为聚苯乙烯,所述第二聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯。
6. 一种包括多个可再充电电池的电池组,每个所述电池包括:
双极电极;
锌电解质;
铜电解质;和
不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜,
其中,所述锌电解质和所述铜电解质通过在一侧上的所述双极电极和在另一侧上的所述隔膜彼此隔开。
7. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述双极电极包括导电材料。
8. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述隔膜将所述铜电解质和所述锌电解质分隔在所述隔膜的两侧,其中穿过所述隔膜的渗透速率小于 $1\mu\text{mol}/\text{天}$ 。
9. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述隔膜包括聚苯乙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯和官能组,所述官能组含有 MePO_3 和 $\text{EtCO}(\text{OH})$ 的混合物。
10. 根据权利要求9所述的电池组,其中所述官能组化学键合至聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。
11. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述双极电极具有正极侧和负极侧,其中所述电池组通过如下过程放电:从所述铜电解质在所述双极电极的所述负极侧上沉积铜,并且从所述双极电极的所述正极侧侵蚀锌到所述锌电解质中。
12. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述双极电极具有正极侧和负极侧,其中所述电池组通过如下过程充电:从所述锌电解质在所述双极电极的所述正极侧上沉积锌,并且从所述双极电极的所述负极侧侵蚀铜到所述铜电解质中。
13. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述多个电池被容纳在槽中。
14. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述电池组不具有泵。
15. 根据权利要求6所述的电池组,其中所述电池中的每一个还包括耦接至所述双极电极和所述隔膜的聚合物框,所述锌电解质位于所述框的所述隔膜和所述双极电极之间。
16. 根据权利要求15所述的电池组,其中所述电池中的每一个还包括将所述双极电极耦接至所述框的第一紧固件和将所述隔膜耦接至所述框的第二紧固件。

可再充电铜-锌电池

技术领域

[0001] 本发明涉及可再充电铜-锌电池,其包括用作可传导电子和质子但不可传导且不可渗透金属离子的隔膜。

背景技术

[0002] 最近,进行了大量实验以尝试开发使用碱性电解质和锌化合物作为负电极材料的可再充电电池组,这是因为这样的组合可以具有许多优异特性,如高能量密度、高工作电压、合理的材料成本、优异的大电流工况特征 (heavy drain duty performance) 和低温工况特征。经过大量技术努力之后,已发现获得长寿命充放电循环操作上的改进。例如,通过将氧化锌和/或锌粉以及汞或氧化汞的混合物涂覆在集电器上制备电极,其中氧化锌和/或锌粉占混合物的80wt%至90wt%,汞和氧化汞占5wt%至20wt%。然而,如果电池组经历重复的充放电操作,具有这种电极的电池组的放电容量逐渐降低,即使在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的低电流密度情况下也是如此。在这样的操作下,该充放电操作难以超过50个循环,因为容量会降低至初始容量的一半。商用可再充电电池组必须保持大于初始容量的一半,即使在第200次充电处理之后也是如此。为了制造这样的电池组,需要对锌电极、正电极、隔板和电解质进行新的改进。

[0003] 如果电池组的锌电极的放电产物在放电期间不溶解入电解质中,那么可以预期电池组的良好可再充电性能。针对防止这种溶解而进行测试的一种电极是含有氢氧化钙的片状锌电极以将作为 $\text{CaZn}(\text{OH})_4$ 的放电产物固定在电极上,如N.A. Zhulidov在1958年3月7日提交的苏联发明人证书第116812号所报导。然而,由于被称为钝化现象的锌粉上钝化膜的形成,这种电极不能耐受大电流放电业务。此外,也测试了其中限制了电解质的量以防止反应性产物溶解到电解质中的半干型负电极,但同样不能令人满意。

[0004] 美国专利第684204号公开了可再充电铜/锌电池组。然而,该电池组不能正常工作,因为其不包括膜。

[0005] 美国专利号第4037033号公开了可再充电镍-锌电池组,其能够经历多次充放电循环。

[0006] 因此,需要能够在大电流放电倍率下进行多次充放电循环的铜-锌可再充电电池。

[0007] 常规阳离子和质子传导膜通常包括均质聚合物 (homogeneous polymer) 的片、类似聚合物的层合片或聚合物的共混物。

[0008] 已证明多种聚合物是阳离子导体。

[0009] 这样的聚合物的实例是作为固体有机超酸的全氟磺酸 (PFSA) 族,并且膜被制造为均质片。

[0010] 所有这些聚合物材料都依赖磺酸酯官能团 ($\text{R}-\text{SO}_3^-$) 作为一般是单价的移动阳离子 (H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 等) 的固定反电荷。

[0011] 聚合物质子导体的替代物包括氧化物质子导体。多种金属氧化物是通常处于其水合形式或含水形式的质子导体。这些氧化物包括水合的含贵金属氧化物,如 $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n$ 和

(Ru-Ti)O_x(H₂O), 重过渡后元素 (heavy post transition element) 的酸性氧化物, 如酸性铈氧化物和锡氧化物, 以及较重前过渡金属 (heavier early transition metal) 如 Mo、W 和 Zr 的氧化物。这些材料中的许多种也用作混合氧化物。也可以使用不符合这些描述的一些氧化物, 例如二氧化硅 (SiO₂) 和氧化铝 (Al₂O₃), 但是这些通常用作改性剂或者与改性剂一起使用。

[0012] 可能用作质子导体的金属氧化物的数目太大而不可能全部在此详细讨论。这一类 (其可以概括为形成非碱性的不溶性水合氧化物的元素) 不仅包括已知的质子导体, 而且包括当存在水性介质时将提供大量自由质子的氧化物超酸。

[0013] 已知锆磷酸盐, 特别是 α-锆磷酸盐是在室温下作为粉体进行测试时优异的质子导体。在这些条件下, 化合物为水合的 (Zr (HPO₄)₂ (H₂O)), 而大部分的导电性是质子在各个独立微晶的表面迁移的结果。超过 120℃, 水合物中的水丢失, 电导率基本上降到表现固体的体电导率的值, 固体的体电导率从 200℃ 下的 1.42 μS 增加至在 300℃ 下的 2.85 μS (μ2.85.S)。利用这种性能的组合, α-锆磷酸盐适合在低温 (<100℃) 燃料电池中, 或在较高温 (>150℃) 燃料电池中使用。

[0014] 这种结构不仅仅存在于 α-锆磷酸盐。铪、钽、铅和锡均具有以这种结构结晶的磷酸盐。这些化合物在其结构方面与锆化合物相比具有显著较小的自由体积, 并且预计会示出较低的质子迁移率。

[0015] 钨和钼提供两类质子导体。这两类中的第一类是简单的完全氧化的金属, 例如三氧化钨 (WO₃)。这种化合物由于其电致变色性能而已经成为极大兴趣的对象。这种氧化物可以以固态重复地被电化学还原 (伴随着颜色从浅黄变为蓝色), 并且被再氧化回淡黄色形式。这种性能已经被用于产生可以根据需要而变亮和变暗的电致变色窗口。这种反应在没有任何显著的晶格重排的情况下发生。因此, 保持电中性需要扩散到结构中并驻留在间隙位置上的阳离子 (质子)。通过在整个氧化膜上保持适当的偏压, 可以保持质子通量。

[0016] 证明具有高的质子导电性的钨和钼化合物的第二类是杂-多钼酸盐和多钨酸盐以及同-多钼酸盐和多钨酸盐。这种描述涵盖具有多种不同组成的化合物的宽范围, 所有这些都基于共用边或角的 M O₆ (M=Mo, W) 八面体基团的融合体。这些离子 (其均为阴离子) 具有通式 (X^{k+}M_nO_(3n+m))^{(2m-k)-}, 其中 k 是如果存在的杂原子的正电荷, 并且 m 是在该结构中非共用的八面体的角的数目。

[0017] 属于这一种类的化合物的品种不断增多, 其中新化合物被有规律地合成和表征。其中的一些具有非常复杂的结构, 例如, (Mo₁₆V₁₄O₈₄)¹⁴⁻ 离子。

[0018] 在这一类中的化合物被证明对于 H₃W₁₂P₄₀ * 29H₂O 具有高达 0.17 S.cm⁻¹ 的室温质子传导率, 对于 H₃Mo₁₂P₄₀ * 29H₂O 具有高达 0.18 S.cm⁻¹ 的室温质子传导率 (这比在相同条件下测得的 Nafion[®] 的导电率大一个数量级)。这些化合物具有在高于 200℃ 时保持质子传导性的热稳定性, 但是具有降低的导电性。不仅这些化合物质子导体本身, 而且在硅胶掺杂有 H₃W₁₂P₄₀ * 29H₂O 同时硅胶由四乙氧基硅烷 (TEOS) 通过溶胶-凝胶反应形成的情况下, 那么该产品是无定形的质子导体, 其导电率随着钨酸盐的浓度而变化, 钨酸盐的浓度可以以最高达约 50wt% 存在。

[0019] 已证明具有高质子传导率的另一类化合物是铈的含氧酸。这些化合物具有由共用边或角的 SbO₆ 八面体组成的结构。非共用氧被质子化 (即, 羟基), 并且电中性通过可交换的

外部阳离子保持。在这些酸中,根据合成条件和后续处理锑可以为+3或+5的氧化态、或二者的混合体。在合成中的关键步骤是在存在过氧化氢或不存在过氧化氢的情况下一般在0℃下进行 SbCl_5 的水解。水解条件氧化性越强,在最终产品中锑为+5氧化态的分数将越大,并且利用充分氧化的水解溶液,可以得到全部为+5态的锑的酸。酸沉淀为具有烧绿石型骨架结构(基于立方对称性)的不溶的白色粉末。粉末在进一步使用之前被充分洗涤并且在室温下干燥。

[0020] 对锑酸在干燥空气中加热而进行脱水,其中大部分的水在约140℃下失去。只要材料不被加热至高于200℃,其将从空气中重新吸收水,即使在正常的室温条件下也是如此,并且回复到原来的重量。加热至高于300℃的温度导致脱氧,伴随现存的 Sb^{+5} 恢复到 Sb^{+3} 。

[0021] 通过在导电表面上对在氢氧化铵的丙酮溶液中悬浮的细颗粒进行电泳沉积来制造锑酸的薄膜。虽然所得到层通过SEM显示出是光滑的,但是没有给出他们是否是无孔的信息,而所述无孔是本应用的要求。

[0022] 与钨和钼类似,钽和铌形成高电荷的复合聚阴离子。这些材料还是能够传导质子的易得到的(facile)阳离子交换剂,并且当加热到高于100℃时会经历不可逆脱水。

[0023] 这些类的无机离子交换剂具有显著差异,但它们还具有使它们成为用作燃料电池中质子传导电解质的候选物的三个共同的特征。首先,它们都具有易于交换的质子。其次,它们都具有开放的骨架结构,具有为移动质子沿着移动提供低电阻路径的通道。第三,它们都在超过200℃(并且在大多数情况下超过300℃)的温度下保留其质子传导性。这最后一个特征将使得能够将这些化合物在稍微升高的温度下运行的燃料电池中使用,以及在使用常规PEM(质子交换膜)燃料电池的相同的低温(<100℃)下使用。遗憾地是,所有这些氧化物质子导体是陶瓷材料,其难以制造成无针孔薄膜。

[0024] 还存在具有显著不同的结构的其他无机化合物,他们也提供高度的质子移动性。这些无机化合物包括固体超酸和具有高度水合表面的氧化物。质子传导性来自质子在各个单独微晶表面之上的扩散或在无定形材料的情况下在颗粒的表面上的扩散。这种效果已经针对完全水合 α -磷酸锆进行了描述。

[0025] 水合钌氧化物是已知的能够通过上述的表面质子跳跃机制支持显著的离子电流的材料之一。然而,不可接受在电解质膜中使用纯的 $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n$,这是因为这种化合物是金属导体。因此,纯的 $\text{RuO}_x(\text{H}_2\text{O})_n$ 会使使用其的任何电池电短路。

[0026] 已测试了作为直接甲醇燃料电池中的电解质膜的钌氧化物“填充的(stuffed)”**Nafion**[®]膜,并且被证明减少了甲醇的穿透(methanol crossover)。遗憾地是,在这种情形下,还发现它们的质子传导性大幅降低。

[0027] 最近报导的气凝胶合成已经被证明在生成质子传导材料方面特别有效,很大程度上是因为此反应的产物具有非常高的表面积(具有高程度的羟基末端)以及局部 RuO_x 域良好的电隔离。 $(\text{Ru}_{0.32}\text{Ti}_{0.68})\text{O}_2$ 是以电子和质子二者作为电荷载体并沿相反方向流动的混合导体。当通常合成为块体材料时,大部分电流是由电子传送的。当材料被合成为具有大大增加的表面积的气凝胶时,大部分电荷是由质子携带的。这是 RuO 表面质子传导性的清楚证明和利用其的清楚的途径。气凝胶过程的关键是保持广泛分布的溶胶-凝胶网络,其通过金属醇盐的相对稀溶液的水解产生并且随着溶剂被去除而分离。如本公开内容的后面的部分中所描述的,可以在膜的制造中利用类似的效果。

[0028] 硫酸化氧化锆是无定形固体超酸,其作为主要用于烃转换中的酸催化剂和作为其他催化剂的酸载体而近来受到大量关注。钛氧化物和钛-铝氧化物已经表现出具有类似的性能,但这种讨论将集中在更知名的氧化锆化合物上。

[0029] 这些材料是通常被视为具有衔接至其表面的硫酸根基团的无定形金属氧化物。它们通过多种途径制造。典型的方法是在凝胶利用硫酸或硫酸铵磺化之后通过利用碱来处理锆盐的水溶液而沉淀无定形 $Zr(OH)_4$ 。无定形 $Zr(OH)_4$ 也可以通过溶胶凝胶法来制造,并且以相同的方式进行硫酸化。这两种方法实质上均是两步法合成。较高表面积的材料可以通过硫酸与醇盐前体的直接反应制得。催化剂在使用之前在 $400^{\circ}C$ 至 $650^{\circ}C$ 的温度下煅烧而活化。虽然这些材料是类似于PFSA材料的强质子酸,但是他们需要用于形成自由质子的水。

[0030] 具有类似性能的固体也可以用氧化铝(Al_2O_3)代替二氧化锆来制造。这些材料通过将盐(如 Li_2SO_4 或 $RbNO_3$)与对应的铝盐相结合,并且对该混合物进行烧结以将铝盐转化为氧化铝基体而制造。客体盐保持相对不变。这些材料可以被压制以形成约1mm至2mm厚的片,其作为燃料电池电解质而被测试。在 $400^{\circ}C$ 下操作时,发现他们得到不错的结果,其中在 $200mA/cm^2$ 电流密度下观察到高达0.75V的单电池电位。基于在含锂电解质中的 $H-SO_4$ 配位的IR证据,电导率归因于质子沿着由氧化铝基体中盐形成的位点移动。然而,因为电导率所需温度高,所以这些材料被认为是希望用于聚合物粘合系统。

[0031] 上述所有氧化物都可能可用作质子导体,只要它们可以制成导电率可以与常规聚合物膜类似的足够薄的片即可。不能制成薄片是Nakamora等人(美国专利第4024036号)使用的方式或方法所得到的材料的关键缺点。

[0032] 除了无机阳离子导体之外,无机-有机复合膜可能用于电化学应用。PFSA膜(如Nafion[®])已经填充有无机质子导体12-磷钨酸($H_3W_{12}PO_{40}$)。已证明这种膜具有更好的保水性,因此在高于 $100^{\circ}C$ 的温度下比其未填充形式的相同膜具有更好的导电性。目标是为PEM燃料电池开发可在升高的温度下工作的膜以减轻阳极电催化剂的CO中毒问题。将12-磷钨酸添加至聚合物电解质使得可在高达 $120^{\circ}C$ 的温度下工作,但是没有证据表明改善了CO耐受力。

[0033] 在美国专利第5523181号中,Stonehart等人描述了一种可用于PEM燃料电池的复合膜,其包括作为填料的优选为纤维形式的高表面积的二氧化硅,以及作为基体能够与溶液交换阳离子的各种聚合物。这些膜是通过在适于溶解聚合物的溶剂中使无机相悬浮,并将悬浮体与聚合物在同一溶剂中的溶液共混来制造。膜通过以可控方式来蒸发溶剂以得到复合物薄膜而形成。选择二氧化硅来使其对水的亲和性和保水能力最大化。在低润湿条件下运行的燃料电池中,它们表现出降低的电阻。改进的性能归因于由二氧化硅改进的保水性,以及水沿着二氧化硅纤维从阴极到阳极改进的逆扩散(back diffusion),其中逆扩散的水取代由电渗输送所移除的水。它们针对二氧化硅的总质子导电性没有任何贡献。

[0034] 在美国专利第5512263号中,McIntyre描述了使用离子导电聚合物和电子导电填料相一起制造的复合膜。这种膜允许内部短路的燃料电池的构造,所述内部短路的燃料电池被描述为可用于过氧化氢的合成。因为所有的电流都在膜内部流动,所以没有外部电气控制或反应监测。这种控制的缺失可能导致其过程的效率相对低。

[0035] 在美国专利第5682261号中,Takada等人公开了制造复合膜的三相体系。通常为强矿物酸的质子酸被吸附至细分散的二氧化硅表面上,并且这种混合物与热塑性粘合剂相结

合以制造质子传导膜。在这种膜中,主要的导电性是由于酸中的自由质子而引起的。已发现这种膜可用作电致变色窗和燃料电池的离子导体。

[0036] 在美国专利第5334292号中,Rajeshwar等人描述了一种复合材料,包括电子传导聚合物(与离子导电电解质相对)和具有催化活性的金属颗粒。他们所使用的聚合物是在导电表面上进行电化学聚合的聚吡咯和聚苯胺。这种复合材料被描述为可用作经负载的电催化剂以使所使用的贵金属的量尽可能少,在经负载的电催化剂中期望将贵金属(如Pt、Pd、Ag、Ru等)电催化活性颗粒悬浮在廉价导电基体中。

[0037] 无机-有机复合膜也可以用于各种其他应用。这些复合物可以包括Nafion®基体和半导体填料,其中一般所选的半导体是已知的表现出可进行光催化反应的活性的那些,如CdS、CdSe、FeS₂、ZnS、TiO₂和Fe₂O₃。所制造的复合物可用于进行如有机化合物的光催化分解和氧化甚至是氮的固化的反应。

[0038] 在题为“Nafion/ORMOSIL Hybrids via in Situ Sol-Gel Reactions.3.Pyrene Fluorescence Probe Investigations of Nanoscale Environment”的文章(Chemistry of Materials,9,36-44,(1997))中,Mauritz等人描述了通过四乙氧基硅烷(TEOS)在聚合材料基体中的水解所产生的PFSA-二氧化硅复合材料。无机-有机比率可在宽范围内变化,从而无机相的性能可在宽范围变化,使得最终复合材料的性能可以根据特定应用而调整。这些复合材料已被证实与未填充的聚合物相比时具有改进的气体分离的选择性。Mauritz等人还证明了制造具有TiO₂、二氧化钛硅酸盐和氧化铝硅酸盐无机相的纳米相复合材料的能力。

[0039] 因此,需要表现出高的水、电子和质子传导性同时对金属离子不传导的隔膜材料。

发明内容

[0040] 因此本发明的目的是提供一种循环寿命长的可再充电的铜-锌双极电池。

[0041] 本发明的目的还提供了一种可再充电的铜-锌双极电池,其包括可用作电子和质子传导膜的电化学聚合物隔膜。所述电化学聚合物隔膜不传导金属离子。

[0042] 这些目的通过双极型电极、锌电解质、铜电解质和不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜的组合来实现。锌电解质和铜电解质通过在一侧的所述双极电极和在另一侧的隔膜彼此隔开。放电涉及由铜电解质在双极电极的负电极侧上电沉积铜同时从双极电极的正极侧上侵蚀锌到锌电解质中。该系统的充电涉及此过程的逆过程,由锌电解质在双极电极的正极侧上电沉积锌同时从双极电极的负电极侧上侵蚀铜到铜电解质中。

[0043] 不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜的主要功能是将铜半电池与锌半电池隔开使得铜离子和锌离子保留在其各自的半电池中,但仍允许质子和电子穿过。

[0044] 双极电极可以由单一导电材料,或由多于一种的导电材料的组合,或由(多)层的材料制成,以提供合适的导电性、耐腐蚀性、机械强度和电镀材料粘附力。

[0045] 根据本发明的第一方面,提供了一种不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜,其包括第一聚合物、第二聚合物和官能化原子团(functionalizing group)。

[0046] 优选地,不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜包括:聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和官能化原子团。该隔膜将铜和锌分隔在隔膜的两侧,所述隔膜具有小于1μmol/天的渗透速率。官能化原子团化学键合至聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯并且含有可以包

括 MePO_3 和 $\text{EtCO}(\text{OH})$ 的化合物的混合物。

[0047] 根据本发明的另一方面,可再充电铜-锌双极电池被组合在电池组中,电解提取系统具有与HVDC电网对应的1000V、320KV、500KV、800KV的电压。1000V的电压可以使得能量存储器能够连接至电力网络的低压部分。电池组包括至少一个电池。

[0048] 本文中所描述的实施方案可以具有省略了AC/DC和变压器的转换的优点。

[0049] 本文中所描述实施方案可以具有另一优点,即在与封闭的电池电解槽构造相比时,电池的维护由于“槽”的构造而相对容易。

[0050] 本文所描述的实施方案可以具有另一优点:电池构造省略了泵送并且因此消除了寄生泵损耗。

[0051] 本文所描述的实施方案可具有另一优点,消除了旁路电流和歧路。

[0052] 本文所描述的实施方案可具有另一优点,即所述电池是长寿命电池。

[0053] 本文所描述的实施方案可具另一优点,根据需要则可移除、保持或取代各个电池,而不影响整体电池组运行。于是电池组的寿命在20年至30年的范围内。

[0054] 本文所描述的实施方案可具有另一优点,隔膜具有选择渗透性(其不可渗透金属离子)并且是高度传导的。

[0055] 其他方面如本文中的权利要求所陈述。

附图说明

[0056] 为了更好地理解本发明并且示出本发明如何付诸实施,现在将仅通过举例的方式参照附图描述根据本发明的具体实施方案、方法和工艺,在附图中:

[0057] 图1示出了可再充电铜-锌电池的截面图。

[0058] 图2示出了可再充电铜-锌电池的剖面图。

[0059] 图3示出了具有不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜的可再充电铜-锌电池的细节图。

[0060] 图4示出了用于可再充电铜-锌电池的移除装置。

具体实施方式

[0061] 现在将通过例举由发明人设想的具体实施方式来进行说明。在以下描述中,陈述了大量具体细节以便提供透彻的理解。然而,对本领域技术人员明显的是,本发明可以在不限于这些具体细节的情况下实施。在其他情况中,众所周知的方法和结构并未予以详细描述以免不必要地使描述不清楚。

[0062] 现在将描述几个不同的可再充电的铜-锌电池的实施方案和变化方案。

[0063] 图1是根据本发明的一个具体实施方案的可再充电铜-锌电池的示意性横截面图。该电池包括:具有密封表面(2)和槽底(1a)的槽(1);盒(3);不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4);以及盒(3)的聚合物框(5)。

[0064] 图2是根据本发明的一个具体实施方案的可再充电铜-锌电池的示意性截面图。该电池包括槽底(1a)和多个盒(3)。每个盒(3)均包括聚合物框(5)、不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4)、双极电极(6)、锌电解质空间(7)和位于一个盒(3)的隔膜(4)和相邻盒(3)的电极(6)之间的铜电解质空间(8)。

[0065] 图3是根据本发明的一个具体实施方案的可再充电铜-锌电池的细节图。该电池包括双极电极(6)、不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4)、槽底(1a)、双极电极(6)的与框(5)的聚合物熔接或其他紧固件(9)、不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4)的与框(5)的紧固件(10)、和在双极电极(6)与隔膜(4)之间的锌电解质空间(7)。如图3所示,框(5)可经由例如舌槽连接(tongue and groove connection)(12)耦接至槽底(1a)。

[0066] 图4是用于向槽(1)中插入以及从槽(1)中取出一个或更多个盒(3)的移除装置的一个具体实施方案的图示。电池组包括安装在槽(1)中的一个或更多个盒(3)(见图1和图2)。每个盒(3)包括双极电极(6)、锌电解质空间(7)、不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4)和聚合物框(5)。可再充电电池包括组合的双极电极(6)、锌电解质空间(7)中的锌电解质、铜电解质空间(8)中的铜电解质(见图2)和不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4)。电池组包括至少一个可再充电电池。移除装置包括在从顶部插入槽(1)中并且然后夹紧在盒(3)的两侧上的机械支承结构(11a)、(11b)。机械支承结构(11a)、(11b)保持住盒(3)的框(5),并且在将盒(3)插入槽(1)中和将盒(3)从槽(1)中移除期间防止双极电极(6)和不可渗透金属离子的聚合物电化学隔膜(4)变形。

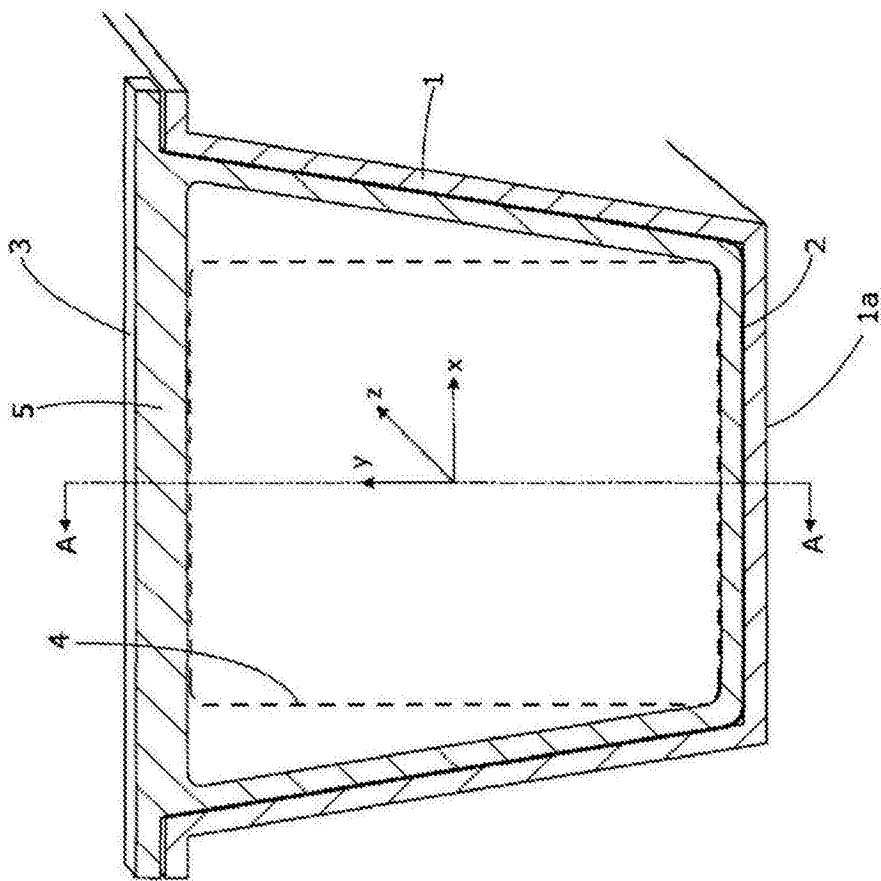


图1

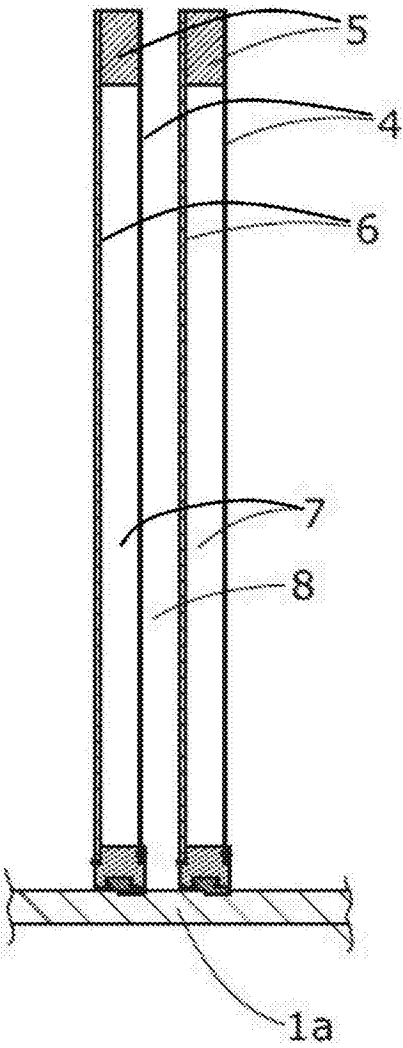


图2

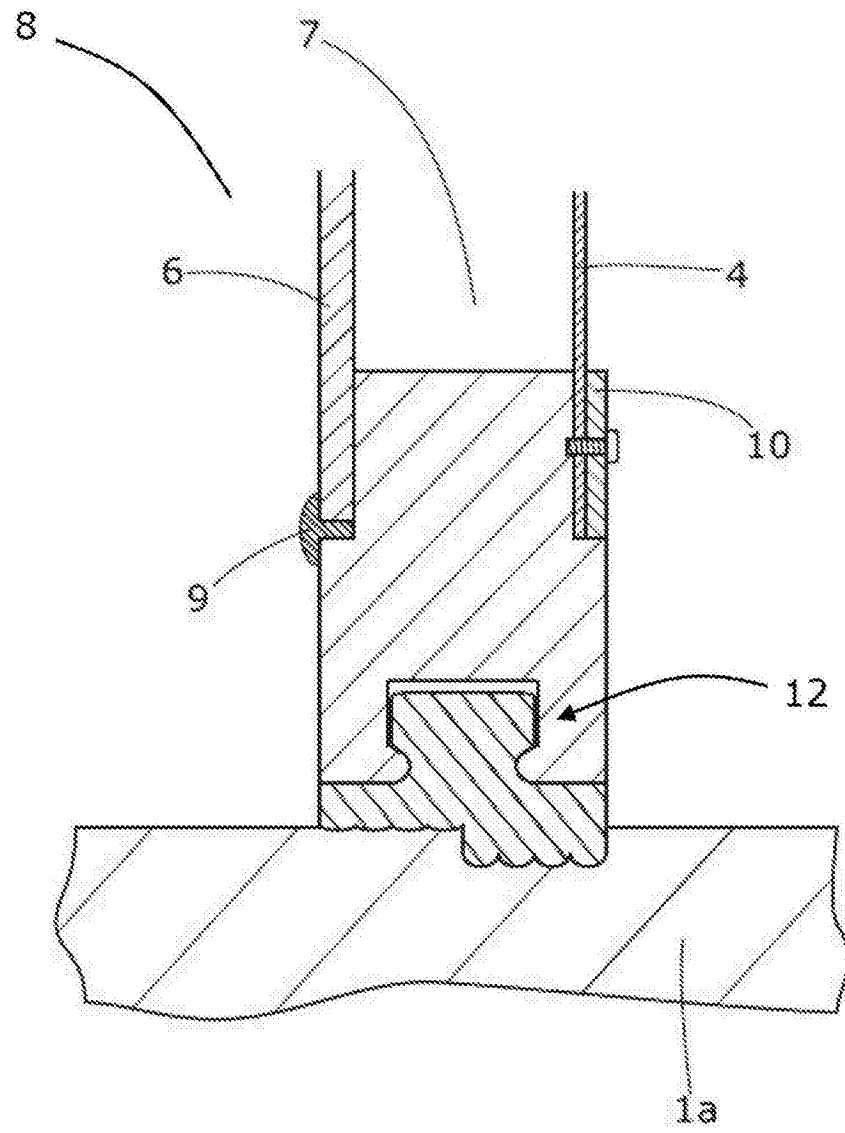


图3

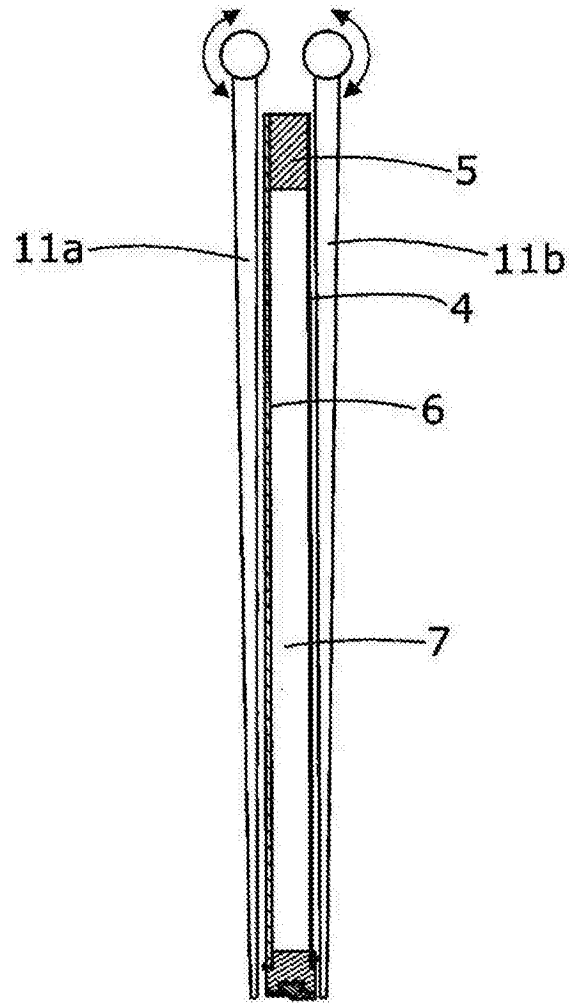


图4