



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972174 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710244878.3

(22)申请日 2017.04.14

(71)申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

申请人 中国西电电气股份有限公司
威胜集团有限公司

(72)发明人 王康丽 郭姣姣 蒋凯 彭勃
张坤 黎朝晖

(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 4/64(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

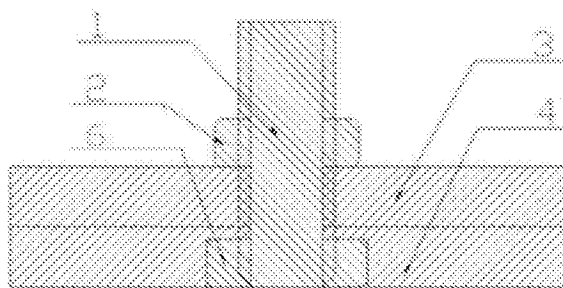
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种用于液态金属电池的双层负极集流体
及其制备方法

(57)摘要

本发明属于储能电池技术领域,涉及一种用于液态金属电池的双层负极集流体,其包括电极杆、浸满锂的泡沫合金A和未浸过锂的泡沫合金B,所述泡沫合金A和泡沫合金B从上至下依次同轴套设在电极杆的底部,通过设置在泡沫合金A上部的螺母和泡沫合金B底部凹槽内的螺母,将泡沫合金A和泡沫合金B固定在电极杆的底部,所述螺母、泡沫合金A和泡沫合金B之间均紧密贴合。本发明还公开了上述双层负极集流体的制备方法。本发明的双层负极集流体在有效的固定泡沫合金同时,该结构可大规模机械化加工,并且组装简单,加工精度可控,有助于提高电池负极集流体结构的形貌一致性。



1. 一种用于液态金属电池的双层负极集流体, 其特征在于, 其包括电极杆(1)、浸满锂的泡沫合金A(3)和未浸过锂的泡沫合金B(4),

其中, 所述泡沫合金A(3)和泡沫合金B(4)同轴设置, 且中间均设置有螺纹通孔, 所述泡沫合金A(3)的螺纹通孔和泡沫合金B(4)的螺纹通孔的内径相同, 所述泡沫合金B(4)底部还有与螺纹通孔同轴设置的凹槽, 所述凹槽用于安装螺母, 该凹槽的形状与上述螺母的形状相配合, 且所述凹槽的内径大于螺纹通孔的内径, 所述泡沫合金A(3)和泡沫合金B(4)从上至下依次同轴套设在电极杆的底部, 通过设置在泡沫合金A(3)上部的螺母和泡沫合金B(4)底部凹槽内的螺母, 将泡沫合金A(3)和泡沫合金B(4)固定在电极杆的底部, 所述螺母、泡沫合金A和泡沫合金B之间均紧密贴合。

2. 如权利要求1所述的双层负极集流体, 其特征在于, 浸满锂的泡沫合金A(3)是将泡沫合金浸泡到高温熔融锂中直至吸收饱和, 然后冷却而成; 所述未浸过锂的泡沫合金B(4)则未经过该处理。

3. 如权利要求1或2所述的双层负极集流体, 其特征在于, 所述泡沫合金A(3)和泡沫合金B(4)均采用铁镍泡沫合金、铁泡沫合金、镍泡沫合金、钴镍泡沫合金或镍铬泡沫合金材料制备, 所述螺母均采用不锈钢制备。

4. 如权利要求3所述的双层负极集流体, 其特征在于, 所述电极杆(1)的下端设置有螺纹与螺母以及所述泡沫合金A(3)和泡沫合金B(4)上的螺纹通孔相配合。

5. 如权利要求4所述的双层负极集流体, 其特征在于, 所述泡沫合金B(4)底部的螺母底部与电极杆(1)底端平齐。

6. 如权利要求1-4中任意一项所述的用于液态金属电池的双层负极集流体的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1. 准备模具, 制备出与泡沫合金A形状相同的泡沫合金, 和与泡沫合金A形状相同且底部有凹槽的泡沫合金B(4)待用;

S2. 将步骤S1中制得的与泡沫合金A形状相同的泡沫合金放入高温熔融锂中浸泡, 直至该泡沫合金吸收至饱和状态, 取出冷却后制得浸满锂的泡沫合金A(3);

S3. 将底部的螺母、泡沫合金B(4)、泡沫合金A(3)和泡沫合金A(3)上部的螺母从下至上依次套在电极杆(1)上, 从下至上逐个旋转拧紧至相互之间的接触面紧密贴合, 制得双层负极集流体。

7. 如权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S3中拧紧后底部的螺母位于泡沫合金B(4)底部的凹槽内, 且底部凹槽内螺母的下表面与电极杆(1)下表面在同一水平面。

一种用于液态金属电池的双层负极集流体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能电池技术领域,涉及一种用于液态金属电池的双层负极集流体及其制备方法,其能够提高液态金属电池负极集流体的形貌差异及制备出的电池性能的一致性。

背景技术

[0002] 液态金属电池是面向电网级储能应用的新型二次电池,其单体主要由正极、负极、电解质以及电池外壳组成。电池负极一般为碱金属或碱土金属的单质或合金,正极一般为能和负极形成合金且与负极有一定电势差的过渡金属单质、合金、或其它化合物。电解质为与负极金属对应的无机盐或其混合物。当电池运行时,其金属电极及无机盐电解质在高温下熔融为液态,并依照密度差异自动分层。放电时,负极金属失去电子,并通过外电路做功。负极金属离子化后通过熔盐迁移到正极并与正极金属合金化。充电时,电池执行相反的过程。通过上述的合金化及去合金化过程,液态金属电池可以完成电能的存储与释放,实现与外部的能量交换。

[0003] 液态金属电池内部负极材料为高温熔融金属,具有良好的流动性,而电池壳体一般采用金属或合金结构,因此二者的接触必定造成电池的短路。也就是说,需要设计一个能够将熔融金属约束起来不会与电池壳体相接触的结构;该约束结构需要能够与熔融锂有足够的接触面积,具有安装简便,可标准化生产,一致性好的特点;此外,负极集流体为电池内部突出结构,需要具有良好的物理稳定性,以避免其在电池内部与壳体或正极材料接触,并提供稳定的电流。

[0004] 目前,液态金属电池尚未产业化;已有的专利中,部分采用氮化硼陶瓷管阻隔电池负极材料与壳体的接触,但该结构一方面会造成电池重量的上升,一方面负极材料与负极集流体的接触面积有限,反应速率受到严重制约;部分专利提出采用泡沫合金束缚负极材料,可完美的解决了负极材料的束缚问题,并极大的提高了电池的反应速率,但泡沫合金不能与负极集流体杆进行焊接,因此目前大多采用手工方式用铁丝穿透泡沫合金捆绑方式进行泡沫合金的固定,使得制备出的电池穿孔大小、方位、下端保留铁丝凸起都不一致,从而造成制备出的负极集流体形貌一致性较差。此外,对于半放电电池而言,泡沫合金每次浸满锂后都需要甩出一部分锂以确保放电量在允许范围内(一般为20%~50%),但手动甩存锂在两方面问题:一是泡沫合金在高温下硬度很低,甩锂过程中容易造成泡沫合金的应力损伤;二是手动甩锂每次甩出的量不容易控制,这就又造成了一致性的不完善。众所周知电池单体性能的一致性对电池的成组及系统化至关重要,因此,该结构断不能成为液态金属电池工业生产所采用的结构。

[0005] 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,设计一种负极集流体,使其能够解决液态金属电池负极集流体的形貌差异大及制备出的电池性能的不一致问题。

发明内容

[0006] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了用于液态金属电池的双层负极集流体及其制备方法,采用螺母固定泡沫合金方式,结合双层泡沫合金结构,能够在有效的固定泡沫合金同时,提高电池负极集流体的质量和形貌一致性。

[0007] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种用于液态金属电池的双层负极集流体,其特征在于,其包括电极杆、浸满锂的泡沫合金A和未浸过锂的泡沫合金B,

[0008] 其中,所述泡沫合金A和泡沫合金B同轴设置,且中间均设置有螺纹通孔,所述泡沫合金A的螺纹通孔和泡沫合金B的螺纹通孔的内径相同,所述泡沫合金B底部还有与螺纹通孔同轴设置的凹槽,所述凹槽用于安装螺母,该凹槽的形状与上述螺母的形状相配合,且所述凹槽的内径大于螺纹通孔的内径,所述泡沫合金A和泡沫合金B从上至下依次同轴套设在电极杆的底部,通过设置在泡沫合金A上部的螺母和泡沫合金B底部凹槽内的螺母,将泡沫合金A和泡沫合金B固定在电极杆的底部,所述螺母、泡沫合金A和泡沫合金B之间均紧密贴合。

[0009] 具体地,采用螺纹连接的方式,能够实现电极杆与泡沫合金的牢固连接,且能够保证其外观的一致性。而采用浸满锂的泡沫合金和未浸锂的泡沫合金共同制备负极集流体,一层含锂一层不含锂,能够很好地控制负极集流体中的锂含量,省去了半放电电池后期甩锂的步骤,能够保证由此制备的电池性能的一致性。

[0010] 进一步优选地,浸满锂的泡沫合金A是将泡沫合金浸泡到高温熔融锂中直至吸收饱和,然后冷却而成;所述未浸过锂的泡沫合金B则未经过该处理。

[0011] 优选地,所述泡沫合金A和泡沫合金B均采用铁镍泡沫合金、铁泡沫合金、镍泡沫合金、钴镍泡沫合金或镍铬泡沫合金材料制备,所述螺母均采用不锈钢制备。较多的试验表明,铁镍泡沫合金、铁泡沫合金、镍泡沫合金、钴镍泡沫合金、镍铬泡沫合金和不锈钢等材料具有良好的耐腐蚀性能,用于制备电极集流体能够有效地减少内部环境带来的腐蚀,延长液态金属电池的使用寿命。

[0012] 优选地,所述电极杆的下端设置有螺纹与螺母以及所述泡沫合金A和泡沫合金B上的螺纹通孔相配合。通过螺纹连接,能够有效的固定泡沫合金,且上述结构可大规模机械化加工,并且组装简单,加工精度可控,有助于提高电池负极集流体结构的形貌一致性。

[0013] 优选地,所述泡沫合金B底部的螺母底部与电极杆底端平齐。

[0014] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种如上所述的用于液态金属电池的双层负极集流体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0015] S1.准备模具,制备出与泡沫合金A形状相同的泡沫合金,和与泡沫合金A形状相同且底部有凹槽的泡沫合金B待用;

[0016] S2.将步骤S1中制得的与泡沫合金A形状相同的泡沫合金放入高温熔融锂中浸泡,直至该泡沫合金吸收至饱和状态,取出冷却后制得浸满锂的泡沫合金A;

[0017] S3.将底部的螺母、泡沫合金B、泡沫合金A和泡沫合金A上部的螺母从下至上依次套在电极杆上,从下至上逐个旋转拧紧至相互之间的接触面紧密贴合,制得双层负极集流体。

[0018] 进一步优选地,步骤S3中拧紧后底部的螺母位于泡沫合金B底部的凹槽内,且底部

凹槽内螺母的下表面与电极杆下表面在同一水平面。

[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) 本发明的双层负极集流体结构设计采用螺母固定泡沫合金方式,有效的固定泡沫合金同时,该结构可大规模机械化加工,并且组装简单,加工精度可控,有助于提高电池负极集流体结构的形貌一致性。

[0021] (2) 本发明采用双层泡沫合金结构,一层浸锂,一层不浸锂,可精准控制液态金属电池初始放电程度,不仅使得电池正负极处理可以同时进行,提高生产效率;而且减少了组装过程中的匹配记录,避免误操作带来的电池内部装料不一致的可能;同时,减少了手动甩锂过程带来的泡沫的应力损伤及甩锂不一致。多角度作用,极大地改善了电池的组装工艺并提高了电池的一致性。且泡沫合金、不锈钢等材料具有良好的耐腐蚀性能,用于制备电极集流体能够有效地减少液体带来的腐蚀,延长液态金属电池的使用寿命。

[0022] (3) 本发明的负极集流体结构的制备方法步骤简单易操作,可采用标准化流程进行生产,加工精度可控,能够极大地提高最终产品的一致性,且生产效率高,降低了成本,适合大规模生产。

附图说明

[0023] 图1为本发明的用于液态金属电池的双层负极集流体的结构示意图;

[0024] 图2为本发明的电极杆结构示意图;

[0025] 图3为本发明的螺母结构示意图;

[0026] 图4为本发明的浸满锂的泡沫合金结构示意图;

[0027] 图5为本发明的未浸过锂的泡沫合金结构示意图;

[0028] 图6为用本发明的双层负极集流体装配好的电池充放电曲线示意图。

[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-电极杆,2-螺母,3-泡沫合金A,4-泡沫合金B。

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] 图1为本发明的用于液态金属电池的双层负极集流体的结构示意图,如图1所示,其包括电极杆、浸满锂的泡沫合金A和未浸过锂的泡沫合金B,

[0033] 其中,所述泡沫合金A和泡沫合金B同轴设置,且中间均设置有螺纹通孔,所述泡沫合金A的螺纹通孔和泡沫合金B的螺纹通孔的内径相同,所述泡沫合金B底部还有与螺纹通孔同轴设置的凹槽,所述凹槽用于安装螺母,该凹槽的形状与上述螺母的形状相配合,且所述凹槽的内径大于螺纹通孔的内径,所述泡沫合金A和泡沫合金B从上至下依次同轴套设在电极杆的底部,通过设置在泡沫合金A上部的螺母和泡沫合金B底部凹槽内的螺母,将泡沫合金A和泡沫合金B固定在电极杆的底部,所述螺母、泡沫合金A和泡沫合金B之间均紧密贴

合。

[0034] 在本发明的一个优选实施例中,浸满锂的泡沫合金A是将泡沫合金浸泡到高温熔融锂中直至吸收饱和,然后冷却而成;所述未浸过锂的泡沫合金B则未经过该处理。

[0035] 在本发明的另一个优选实施例中,所述泡沫合金A和泡沫合金B均采用铁镍泡沫合金、铁泡沫合金、镍泡沫合金、钴镍泡沫合金或镍铬泡沫合金材料制备,所述螺母均采用不锈钢制备。

[0036] 在本发明的另一个优选实施例中,所述电极杆的下端设置有螺纹与螺母以及所述泡沫合金A和泡沫合金B上的螺纹通孔相配合。

[0037] 在本发明的另一个优选实施例中,所述泡沫合金B底部的螺母底部与电极杆底端平齐。

[0038] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种如上所述的用于液态金属电池的双层负极集流体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0039] S1.准备模具,制备出与泡沫合金A形状相同的泡沫合金,和与泡沫合金A形状相同且底部有凹槽的泡沫合金B待用;

[0040] S2.将步骤S1中制得的与泡沫合金A形状相同的泡沫合金放入高温熔融锂中浸泡,直至该泡沫合金吸收至饱和状态,取出冷却后制得浸满锂的泡沫合金A;

[0041] S3.将底部的螺母、泡沫合金B、泡沫合金A和泡沫合金A上部的螺母从下至上依次套在电极杆上,从下至上逐个旋转拧紧至相互之间的接触面紧密贴合,制得双层负极集流体。

[0042] 在本发明的一个优选实施例中,步骤S3中拧紧后底部的螺母位于泡沫合金B底部的凹槽内,且底部凹槽内螺母的下表面与电极杆下表面在同一水平面。

[0043] 为更好地解释本发明,以下给出一个具体实施例:

[0044] 第一部分:

[0045] 如图2-5,本发明提供的用于液态金属电池的双层负极集流按照图示进行组件加工,首先,以图2电极杆作为轴,按照图3螺母,图4浸满锂的泡沫合金A,图5未浸过锂的泡沫合金B从上到下的顺序组装到图2电极杆上,尽量将所有元器件拧到图2电极杆的上部;第二步,将另一图3螺母拧到图2电极杆的最下端,下表面与图2电极杆下表面在同一水平面。第三步,将图5未浸过锂的泡沫合金向下拖动,直到与底部螺母完全贴合;将图4浸满锂的泡沫合金A向下旋转至与图5未浸过锂的泡沫合金上表面紧密贴合;将图3上部螺母向下旋转至与图4浸满锂的泡沫合金A上表面贴合。

[0046] 采用本发明的用于液态金属电池的双层负极集流体,采用泡沫合金吸附液态锂,一方面实现了液态锂的有效束缚,另一方面增大了锂与负极集流体的接触面积,从而提高了负极材料的反应速率;采用螺母固定方式,在有效实现铁镍泡沫合金与负极集流体杆的连接同时,可完全采用标准化组件完成,极大的降低了手工固定带来的误差;最重要的,双层铁镍泡沫合金的设计,能够有效控制负极锂的吸附量,并避免了甩锂对铁镍泡沫合金造成的应力损伤。

[0047] 第二部分:

[0048] 采用本发明所述的双层负极集流体及制备方法,制备出了能够稳定充放电的液态金属电池,如图6所示,上层曲线为电压-时间曲线,下层曲线为电流-时间曲线。多次试验

结果证明采用上述双层负极集流体所制备的电池的性能具有较高的一致性。

[0049] 第三部分：

[0050] 采用上述双层负极集流体所制备的电池的循环性能测试：

[0051]

结构及组装	充放电截止条件	工作温度	循环性能
本发明所述双层负极集	2.1A 恒流充放电，充电	550℃	可顺利进

[0052]

流体结构作为电池的负 极集流体	截止电压 1.2V，放电截 止电压 0.7V		行充放电 循环
--------------------	---------------------------	--	------------

[0053] 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。

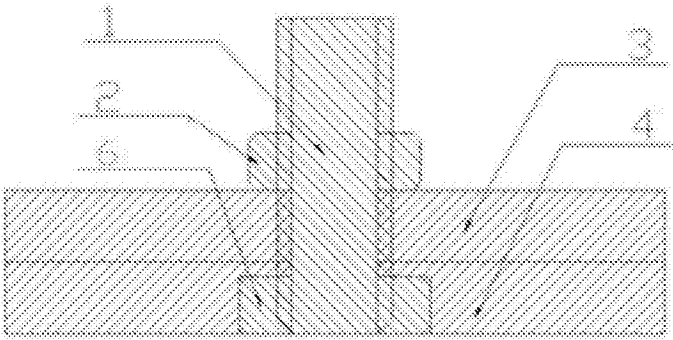


图1

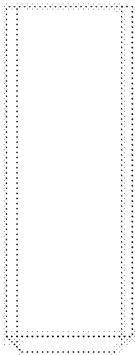


图2

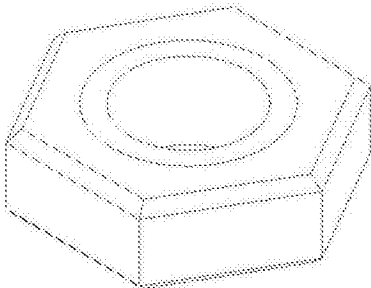


图3

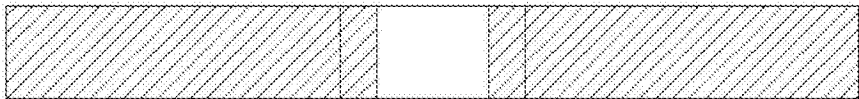


图4

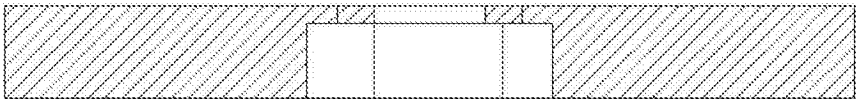


图5

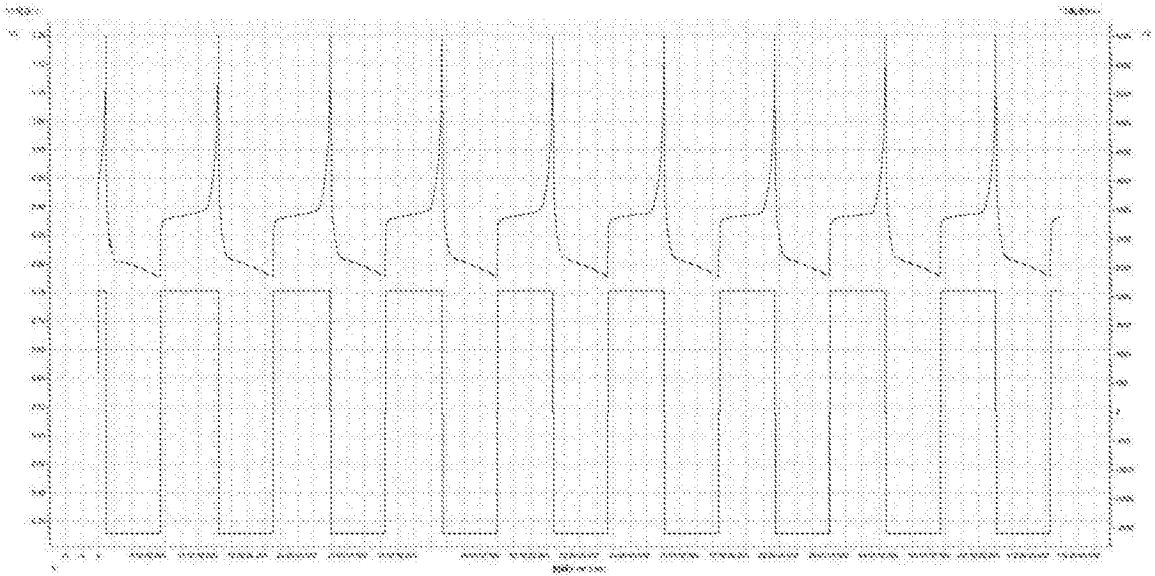


图6