



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103098263 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201180042861. 0

H01G 9/04(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 09

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 10/0566(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/381, 400 2010. 09. 09 US

61/416, 193 2010. 11. 22 US

61/467, 112 2011. 03. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/051041 2011. 09. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/034042 EN 2012. 03. 15

(73) 专利权人 加州理工学院

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 法斯希德·鲁米 詹姆希德·鲁米

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 周靖 郑霞

(56) 对比文件

US 3972795 , 1976. 08. 03, 全文 .

US 6444339 B1, 2002. 09. 03, 全文 .

CN 1555588 A, 2004. 12. 15, 全文 .

US 2006/0121342 A1, 2006. 06. 08, 全文 .

US 2007/0212603 A1, 2007. 09. 13, 全文 .

审查员 司莉敏

(51) Int. Cl.

H01M 4/00(2006. 01)

H01M 8/02(2006. 01)

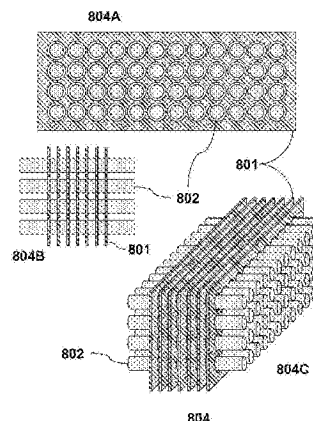
权利要求书10页 说明书32页 附图33页

(54) 发明名称

电化学能量存储系统和方法

(57) 摘要

三维电极阵列用在电化学电池、燃料电池、电容器、超电容器、液流电池组、金属-空气电池组和半固体电池组中。



1. 一种三维电极阵列,包括:

多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列,其中所述板电极布置在实质上平行的方位中,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴而对齐;以及

多个杆电极,其中所述多个杆电极不与所述多个板电极物理接触,并布置成使得每个杆电极沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度;以及

其中第一表面面积包括所述多个板电极的累积表面面积,其中第二表面面积包括每个孔阵列的累积表面面积,且其中第三表面面积包括所述多个杆电极中的每个杆电极的累积表面面积。

2. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极不与所述多个板电极电接触。

3. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述三维电极阵列是选自由下列项所组成的组的设备的部件:一次电化学电池、二次电化学电池、燃料电池、电容器、液流电池组、金属-空气电池组和半固体电池组。

4. 如权利要求 3 所述的三维电极阵列,其中所述电容器是超电容器。

5. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述第二表面面积与所述第一表面面积的比在 1 到 5 的范围上被选择。

6. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述第二表面面积与所述第三表面面积的比在 0.2 到 5 的范围上被选择。

7. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述第二表面面积与所述第三表面面积的比在 0.2 到 1 的范围上被选择。

8. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个板电极中的每个具有在 20nm 到 20m 的范围上被选择的一个或多个横向尺寸。

9. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个板电极中的每个具有在 20nm 到 5cm 的范围上被选择的厚度尺寸。

10. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个板电极中的每个之间的距离在 10nm 到 5cm 的范围上被选择。

11. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极中的每个具有在 50nm 到 20m 的范围上被选择的长度。

12. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极中的每个具有在 5mm 到 1m 的范围上被选择的长度。

13. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极中的每个具有在 9nm 到 20cm 的范围上被选择的直径或横向尺寸。

14. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极中的每个具有在 1mm 到 2cm 的范围上被选择的直径或横向尺寸。

15. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中每个孔具有在 10nm 到 20cm 的范围上选择的直径或横向尺寸。

16. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中每个孔具有在 1mm 到 2cm 的范围上选择的直径或横向尺寸。

17. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中所述多个板电极中的每个包括选自由下列项所组成的组的材料: 金属、金属合金、碳、石墨、 MnO_2 、 PbO_2 、S、Si、 NiOOH 、 FeS_2 、 LiCoO_2 、掺杂有 Mg 的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、掺杂有 Al 的 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺杂有 Mg 的 LiFePO_4 、掺杂有 Al 的 LiFePO_4 、掺杂有 Ti 的 LiFePO_4 、掺杂有 Nb 的 LiFePO_4 和掺杂有 Ta 的 LiFePO_4 、无定形碳、中间相碳微球、 LiAl 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 LiZn 、 LiAg 、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_7B_6 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、Sn、 LiSSn_2 、 Li_{13}SnS 、 Li_7Sn_2 、 Li_{22}SnS 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、氧化钒、掺杂有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃、涂有聚 o- 甲氧基苯胺、聚 3- 辛基噻吩和聚偏二氟乙烯中的至少一种的中间相碳微球、以及这些材料的任何组合。

18. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中所述多个板电极中的每个包括选自由下列项所组成的组的材料: 碳、石墨、Li、 MnO_2 、Pb、 PbO_2 、Na、S、Fe、Zn、Ag、Ni、Sn、Ge、Si、Sb、Bi、 NiOOH 、Cd、 FeS_2 、 LiCoO_2 、掺杂有 Mg 的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、掺杂有 Al 的 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺杂有 Mg 的 LiFePO_4 、掺杂有 Al 的 LiFePO_4 、掺杂有 Ti 的 LiFePO_4 、掺杂有 Nb 的 LiFePO_4 和掺杂有 Ta 的 LiFePO_4 、无定形碳、中间相碳微球、 LiAl 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 LiZn 、 LiAg 、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_7B_6 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、Sn、 LiSSn_2 、 Li_{13}SnS 、 Li_7Sn_2 、 Li_{22}SnS 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、氧化钒、掺杂有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃、涂有聚 o- 甲氧基苯胺、聚 3- 辛基噻吩和聚偏二氟乙烯中的至少一种的中间相碳微球、以及这些材料的任何组合。

19. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中所述多个杆电极中的每个包括选自由下列项所组成的组的材料: 金属、金属合金、碳、石墨、 MnO_2 、 PbO_2 、S、Si、 NiOOH 、 FeS_2 、 LiCoO_2 、掺杂有 Mg 的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、掺杂有 Al 的 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺杂有 Mg 的 LiFePO_4 、掺杂有 Al 的 LiFePO_4 、掺杂有 Ti 的 LiFePO_4 、掺杂有 Nb 的 LiFePO_4 和掺杂有 Ta 的 LiFePO_4 、无定形碳、中间相碳微球、 LiAl 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 LiZn 、 LiAg 、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_7B_6 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、Sn、 LiSSn_2 、 Li_{13}SnS 、 Li_7Sn_2 、 Li_{22}SnS 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、氧化钒、掺杂有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃、涂有聚 o- 甲氧基苯胺、聚 3- 辛基噻吩和聚偏二氟乙烯中的至少一种的中间相碳微球、以及这些材料的任何组合。

20. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中所述多个杆电极中的每个包括选自由下列项所组成的组的材料: 碳、石墨、Li、 MnO_2 、Pb、 PbO_2 、Na、S、Fe、Zn、Ag、Ni、Sn、Ge、Si、Sb、Bi、 NiOOH 、Cd、 FeS_2 、 LiCoO_2 、掺杂有 Mg 的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、掺杂有 Al 的 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺杂有 Mg 的 LiFePO_4 、掺杂有 Al 的 LiFePO_4 、掺杂有 Ti 的 LiFePO_4 、掺杂有 Nb 的 LiFePO_4 和掺杂有 Ta 的 LiFePO_4 、无定形碳、中间相碳微球、 LiAl 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 LiZn 、 LiAg 、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_7B_6 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、Sn、 LiSSn_2 、 Li_{13}SnS 、 Li_7Sn_2 、 Li_{22}SnS 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、氧化钒、掺杂有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃、涂有聚 o- 甲氧基苯胺、聚 3- 辛基噻吩和聚偏二氟乙烯中的至少一种的中间相碳微球、以及这些材料的任何组合。

21. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中在所述多个板电极中的每个之间建立有电气通信。

22. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中在所述多个杆电极中的每个之间建立有

电气通信。

23. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,包括 5 个或更多个板电极。

24. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,包括 50 个或更多个杆电极。

25. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括位于所述多个板电极的每个与所述多个杆电极的每个之间的电解质。

26. 如权利要求 25 所述的三维电极阵列,其中所述电解质包括在所述多个板电极的每个周围的第一电解质和在所述多个杆电极的每个周围的第二电解质。

27. 如权利要求 26 所述的三维电极阵列,其中所述第一电解质和所述第二电解质是不同的。

28. 如权利要求 26 所述的三维电极阵列,其中所述第一电解质和所述第二电解质每个独立地包括固体电解质。

29. 如权利要求 25 所述的三维电极阵列,其中所述电解质包括:水溶液;有机溶剂;锂盐;硫酸;氢氧化钾;离子性液体;固体电解质;聚合物;甲氧基乙氧基乙氧基磷嗪;二碘甲烷;1,3-二碘代丙烷;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基丙烯基脲;碳酸次乙酯;二次乙基碳酸盐;二甲基碳酸盐;丙烯碳酸盐;掺杂有锂盐的嵌段共聚物锂电解质;掺杂有 LiI、LiF、LiCl、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{OB}_2\text{O}_3$ 中的至少一种的玻璃;Si、B、P、Ti、Zr、Bb 和 Bi 的至少一种氧化物的溶胶;Si、B、Ti、Zr、Pb 和 Bi 的至少一种氢氧化物的溶胶;Si、B、P、Ti、Zr、Bb 和 Bi 的至少一种氧化物的凝胶;Si、B、Ti、Zr、Pb 和 Bi 的至少一种氢氧化物的凝胶;或这些材料的任何组合。

30. 如权利要求 25 所述的三维电极阵列,其中所述电解质包括:水溶液;有机溶剂;锂盐;硫酸;氢氧化钾;离子性液体;固体电解质;聚环氧乙烷;聚环氧丙烷;聚苯乙烯;聚酰亚胺;聚胺;聚丙烯腈;聚偏二氟乙烯;甲氧基乙氧基乙氧基磷嗪;二碘甲烷;1,3-二碘代丙烷;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基丙烯基脲;碳酸次乙酯;二次乙基碳酸盐;二甲基碳酸盐;丙烯碳酸盐;掺杂有锂盐的嵌段共聚物锂电解质;掺杂有 LiI、LiF、LiCl、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{OB}_2\text{O}_3$ 中的至少一种的玻璃;Si、B、P、Ti、Zr、Bb 和 Bi 的至少一种氧化物的溶胶;Si、B、Ti、Zr、Pb 和 Bi 的至少一种氢氧化物的溶胶;Si、B、P、Ti、Zr、Bb 和 Bi 的至少一种氧化物的凝胶;Si、B、Ti、Zr、Pb 和 Bi 的至少一种氢氧化物的凝胶;或这些材料的任何组合。

31. 如权利要求 25 所述的三维电极阵列,其中所述三维电极阵列是电化学电池的部件。

32. 如权利要求 31 所述的三维电极阵列,其中所述电化学电池选自由下列项所组成的组:一次电池和二次电池。

33. 如权利要求 31 所述的三维电极阵列,其中所述电化学电池选自由下列项所组成的组:铅酸电池、锂电池、锌-碳电池、碱电池、镍-镉电池、镍金属氢化物电池、氧化银电池、钠硫电池、固体电化学电池、液流电化学电池、液流电池组、燃料电池、半固体电池组或金属-空气电池组。

34. 如权利要求 33 所述的三维电极阵列,其中所述锂电池是锂离子电池。

35. 如权利要求 25 所述的三维电极阵列,其中所述电解质是具有可变的粘性、速度、成分或这些性质的任何组合的流体。

36. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括位于所述多个板电极的每个与一个或多个杆电极的每个之间的电介质材料。

37. 如权利要求 36 所述的三维电极阵列,其中所述电介质材料选自由下列项所组成的组:金属氧化物、硅氧化物、碳、纳米碳、石墨、石墨烯和这些材料的任何组合。

38. 如权利要求 36 所述的三维电极阵列,其中所述三维电极阵列是电容器的部件。

39. 如权利要求 38 所述的三维电极阵列,其中所述三维电极阵列是超电容器的部件。

40. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个板电极中的每个包括电流收集器;其中所述多个杆电极中的每个包括电流收集器;或其中所述多个板电极中的每个和所述多个杆电极中的每个包括电流收集器。

41. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中一个或多个电流收集器定位成与热沉或热源热连通。

42. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中所述多个板电极中的每个包括定位成与热沉或热源热连通的电流收集器。

43. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极中的每个包括定位成与热沉或热源热连通的电流收集器。

44. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中每个电流收集器独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:金属、金属合金、碳和这些材料的任何组合。

45. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中每个电流收集器独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al、Ni、钢、碳和这些材料的任何组合。

46. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中每个电流收集器包括热管。

47. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中每个电流收集器是所述三维电极阵列的结构元件或提供对所述三维电极阵列的结构支持。

48. 如权利要求 40 所述的三维电极阵列,其中一个或多个电流收集器通过外部负载处于张力下。

49. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括一个或多个传热杆,所述一个或多个传热杆布置成使得每个传热杆沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度。

50. 如权利要求 49 所述的三维电极阵列,其中所述一个或多个传热杆中的至少一个定位成与热沉或热源热连通。

51. 如权利要求 49 所述的三维电极阵列,其中所述一个或多个传热杆中的每个独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al、Ni、钢、碳和这些材料的任何组合。

52. 如权利要求 49 所述的三维电极阵列,其中每个传热杆独立地包括金属或金属合金。

53. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括在每个孔的表面上的惰性涂层。

54. 如权利要求 53 所述的三维电极阵列,其中所述惰性涂层包括选自由下列项所组成的组的材料:特氟隆、迭尔林、卡普顿、聚四氟乙烯 (PTFE)、全氟烷氧基 (PFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚氧化乙烯 (PEO) 聚合物、Nafion™膜和这些材料的任何组合。

55. 如权利要求 53 所述的三维电极阵列,其中所述惰性涂层防止氧化反应或还原反应

在由所述惰性涂层所覆盖的位置处的板电极孔处发生。

56. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括被定位成提供在每个板电极之间、在每个杆电极之间或在每个板电极和每个杆电极之间的间隔的多个惰性间隔元件。

57. 如权利要求 56 所述的三维电极阵列,其中每个惰性间隔元件包括选自由下列项所组成的组的材料:特氟隆、迭尔林、卡普顿、聚四氟乙烯 (PTFE)、全氟烷氧基 (PFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚氧化乙烯 (PEO) 聚合物、Nafion™膜和这些材料的任何组合。

58. 如权利要求 56 所述的三维电极阵列,其中每个惰性间隔元件包括非导电材料。

59. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中至少一个杆电极包括第一阴极材料,且其中至少一个杆电极包括不同于所述第一阴极材料的第二阴极或阳极材料。

60. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中至少一个杆电极包括第一阳极材料,且其中至少一个杆电极包括不同于所述第一阳极材料的第二阳极或阴极材料。

61. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中至少一个板电极包括第一阴极材料,且其中至少一个板电极包括不同于所述第一阴极材料的第二阴极或阳极材料。

62. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中至少一个板电极包括第一阳极材料,且其中至少一个板电极包括不同于所述第一阳极材料的第二阳极或阴极材料。

63. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中一个或多个板电极具有矩形几何结构、正方形几何结构、椭圆形几何结构或圆形几何结构。

64. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中一个或多个杆电极具有在杆电极的长度上改变或在杆电极的长度上线性地增加或减小的直径或横向尺寸。

65. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中每个孔具有在每个板电极上不同的、沿着杆电极的长度改变或沿着杆电极的长度线性地增加或减小的直径或横向尺寸。

66. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中所述多个杆电极中的每个具有两个不同的直径或横向尺寸,第一直径或横向尺寸位于与板电极中的孔相邻的所述杆电极的区域处,以及第二直径或横向尺寸位于在板电极之间的区域处的所述杆电极的区域处。

67. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中在所述板电极之间的空间充当缓冲器。

68. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中在所述板电极之间的空间填充有定位成与恒温器热连通的油或水或传热流体或传热固体,从而将所述三维电极阵列的温度维持在特定的温度。

69. 如权利要求 68 所述的三维电极阵列,还包括多个惰性材料垫圈,其中所述油或水或传热流体或传热固体通过所述惰性材料垫圈与所述杆电极和孔-壁之间的电解质分离,且其中所述惰性材料垫圈具有圆柱体的形状,所述圆柱体的长度尺寸与杆电极的长度尺寸一样长且外径等于在所述板电极中的孔的直径,且其中惰性材料垫圈在所述板电极之间完全是实心的,并在所述板电极中的孔附近敞开大于 80%。

70. 如权利要求 69 所述的三维电极阵列,所述惰性材料垫圈是 PTFE 垫圈或硅酮垫圈。

71. 如权利要求 69 所述的三维电极阵列,其中,对于每个孔,具有面包圈形状的两个隔膜放置在孔的顶部和底部处以完全防止所述油或水或传热流体或传热固体与所述电解质混合和 / 或接触。

72. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合

物杆,所述一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆布置成使得每个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度。

73. 如权利要求 72 所述的三维电极阵列,其中所述金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆中的每一个或多个向所述三维电极阵列提供结构整体性。

74. 如权利要求 72 所述的三维电极阵列,其中所述金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆穿过的孔比所述多个杆电极穿过的孔大。

75. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括包含孔的阵列的一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板,其中所述一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板布置在实质上平行的方位上,使得单独的金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板的每个孔沿着穿过每个所述板电极的孔的对齐轴对齐。

76. 如权利要求 75 所述的三维电极阵列,其中所述金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板中的每一个或多个向所述三维电极阵列提供结构整体性。

77. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括泵以使位于所述板电极和所述杆电极之间的空间或所述板电极的每个之间的空间或所述杆电极的每个内部的空间中的流体流动。

78. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,还包括一个或多个干燥剂板,所述一个或多个干燥剂板包括孔的阵列并包括选自下列项所组成的组的干燥剂:硅胶、活性炭、硫酸钙、氯化钙、蒙脱粘土、分子筛和这些材料的任何组合,其中所述一个或多个干燥剂板布置在实质上平行的方位上,使得单独干燥剂板的每个孔沿着穿过每个所述板电极的孔的对齐轴对齐。

79. 如权利要求 78 所述的三维电极阵列,其中一个或多个干燥剂板包括惰性涂层。

80. 如权利要求 79 所述的三维电极阵列,其中一个或多个干燥剂板包括 PTFE 涂层。

81. 如权利要求 80 所述的三维电极阵列,其中所述三维电极阵列是锂电池组或锂-空气电池组,且其中所述惰性涂层增加所述电池组的安全性和/或性能。

82. 如权利要求 81 所述的三维电极阵列,其中所述惰性涂层是 PTFE 涂层。

83. 如权利要求 78 所述的三维电极阵列,其中在干燥剂板被水浸透之后,从所述三维电极阵列移除被水浸透的所述干燥剂板。

84. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中至少一个杆电极包括复合杆电极。

85. 如权利要求 84 所述的三维电极阵列,其中所述复合杆电极包括杆电极内核和围绕所述杆电极内核的杆电极外壳。

86. 如权利要求 85 所述的三维电极阵列,其中所述杆电极内核包括第一电极材料,且其中所述杆电极外壳包括不同于所述第一电极材料的第二电极材料,且其中至少一个板电极包括所述第一电极材料。

87. 如权利要求 85 所述的三维电极阵列,其中所述杆电极内核和所述杆电极外壳分隔开第一距离。

88. 如权利要求 84 所述的三维电极阵列,其中所述复合杆电极包括电化学电池。

89. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中至少一个板电极包括复合板电极。

90. 如权利要求 89 所述的三维电极阵列,其中所述复合板电极包括板电极内层和围绕所述板电极内层的板电极外壳。

91. 如权利要求 90 所述的三维电极阵列, 其中所述板电极内层包括第一电极材料, 且其中所述板电极外壳包括不同于所述第一电极材料的第二电极材料, 且其中至少一个杆电极包括所述第一电极材料。

92. 如权利要求 90 所述的三维电极阵列, 其中所述板电极内层和所述板电极外壳分隔开第一距离。

93. 如权利要求 89 所述的三维电极阵列, 其中所述复合板电极包括电化学电池。

94. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中至少一个杆电极包括一组杆电极, 其中这组杆电极布置成使得这组杆电极沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度。

95. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中所述三维电极阵列包括燃料电池的部件, 且其中所述三维电极阵列还包括定位成与一个或多个板电极、一个或多个杆电极或一个或多个板电极和一个或多个杆电极接触的燃料流体, 以及其中所述三维电极阵列还包括定位成与一个或多个板电极、一个或多个杆电极或一个或多个板电极和一个或多个杆电极接触的含氧流体。

96. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中所述三维电极阵列包括金属-空气电池组的部件, 且其中至少一个杆电极包括金属, 或至少一个板电极包括金属, 或至少一个杆电极和至少一个板电极都包括金属, 且其中所述三维电极阵列还包括定位成与一个或多个板电极、一个或多个杆电极或一个或多个板电极和一个或多个杆电极接触的含氧流体。

97. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中至少一个杆电极包括多孔杆, 或其中至少一个杆电极包括具有多孔壁的中空杆电极。

98. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 还包括多个管, 所述多个管布置成使得每个管沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度, 且其中在每个管内设置有至少一个杆电极。

99. 如权利要求 98 所述的三维电极阵列, 其中在所述管的内壁和杆电极的表面之间的每个管内的空间填充有流体。

100. 如权利要求 99 所述的三维电极阵列, 其中所述流体是电解液、水溶液或气体。

101. 如权利要求 99 所述的三维电极阵列, 其中所述流体沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴流动。

102. 如权利要求 98 所述的三维电极阵列, 其中在每个管的外壁和一个或多个孔的壁之间的空间填充有流体。

103. 如权利要求 102 所述的三维电极阵列, 其中所述流体是电解液、水溶液或气体。

104. 如权利要求 102 所述的三维电极阵列, 其中所述流体沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴流动。

105. 如权利要求 98 所述的三维电极阵列, 还包括多个第二管, 其中所述多个第二管布置成使得每个第二管沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度, 且其中至少一个第二管位于每个管内, 且其中至少一个杆电极位于每个第二管内。

106. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列, 其中一个或多个杆电极包括分支杆电极, 所述分支杆电极包括沿着垂直于穿过每个板电极的孔的对齐轴的方向延伸的分支段。

107. 如权利要求 106 所述的三维电极阵列, 其中至少两个相邻的杆电极的分支段延伸所述至少两个相邻的杆电极之间的全距离, 从而在所述至少两个相邻的杆电极之间形成桥

段。

108. 如权利要求 106 所述的三维电极阵列,其中每个杆电极涂有电解质。

109. 如权利要求 108 所述的三维电极阵列,其中每个杆电极涂有固体电解质。

110. 如权利要求 1 所述的三维电极阵列,其中每个杆电极涂有电解质。

111. 如权利要求 110 所述的三维电极阵列,其中每个杆电极涂有固体电解质。

112. 一种控制电化学电池的温度的方法,所述方法包括下列步骤:

提供电化学电池,所述电化学电池包括:

多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列,其中所述板电极布置在实质上平行的方位上,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴对齐;以及

多个杆电极,其中所述多个杆电极不与所述多个板电极物理接触,并布置成使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;

其中第一表面面积包括所述多个板电极的累积表面面积,其中第二表面面积包括每个孔阵列的累积表面面积,且其中第三表面面积包括所述多个杆电极中的每个的累积表面面积;

其中所述多个板电极中的每个包括电流收集器,其中所述多个杆电极中的每个包括电流收集器,或其中所述多个板电极中的每个包括电流收集器并且所述多个杆电极中的每个包括电流收集器;以及

将所述电流收集器中的一个或多个定位成与热沉或热源热连通。

113. 如权利要求 112 所述的方法,其中每个电流收集器独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:金属、金属合金、碳和这些材料的任何组合。

114. 如权利要求 112 所述的方法,其中每个电流收集器独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al、Ni、钢、碳和这些材料的任何组合。

115. 如权利要求 112 所述的方法,其中所述定位步骤包括从所述电化学电池的至少一部分移除热。

116. 如权利要求 112 所述的方法,其中所述定位步骤包括将热添加到所述电化学电池的至少一部分。

117. 如权利要求 112 所述的方法,其中所述电化学电池还包括一个或多个传热杆,所述一个或多个传热杆布置成使得每个传热杆沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度。

118. 如权利要求 117 所述的方法,还包括将所述传热杆中的一个或多个定位成与所述热沉或热源热连通的步骤。

119. 一种控制电化学电池的温度的方法,所述方法包括下列步骤:

提供电化学电池,所述电化学电池包括:

多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列,其中所述板电极布置在实质上平行的方位上,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴对齐;

多个杆电极,其中所述多个杆电极不与所述多个板电极物理接触,并布置成使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;

一个或多个传热杆,所述一个或多个传热杆布置成使得每个传热杆沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;

其中第一表面面积包括所述多个板电极的累积表面面积,其中第二表面面积包括每个孔阵列的累积表面面积,且其中第三表面面积包括所述多个杆电极中的每个的累积表面面积;

其中所述多个板电极中的每个包括电流收集器,其中所述多个杆电极中的每个包括电流收集器,或其中所述多个板电极中的每个包括电流收集器并且所述多个杆电极中的每个包括电流收集器;以及

将所述传热杆中的一个或多个定位成与热沉或热源热连通。

120. 一种制造电极阵列的方法,所述方法包括下列步骤:

提供多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列;

将所述多个板电极布置在实质上平行的方位上,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴对齐;

提供多个杆电极;

以及布置所述多个杆电极,使得所述多个杆电极不与多个所述板电极物理接触,并使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度。

121. 如权利要求 120 所述的方法,其中提供多个板电极的步骤包括提供多个电流收集器并将电极材料涂覆在每个电流收集器的表面的至少一部分上。

122. 如权利要求 120 所述的方法,其中提供所述多个杆电极的步骤包括提供多个电流收集器并将电极材料涂覆在每个电流收集器的表面的至少一部分上。

123. 如权利要求 120 所述的方法,还包括在所述多个杆电极的每个周围提供电解质的步骤,从而制造电化学电池。

124. 如权利要求 123 所述的方法,还包括在所述多个杆电极的每个周围提供所述电解质的步骤。

125. 一种氧化还原液流电池组,包括:一叠有孔板电极和一组杆电极,以及彼此被离子选择性导电隔离物分离并具有相应的电极的阳极电解液隔间和阴极电解液隔间,其中每个杆电极穿过每个板电极的孔;以及阳极电解液罐和阴极电解液罐,相应的泵和管道提供相应的阳极电解液罐和阴极电解液罐与隔间之间的流体连通;以及其中所述泵使所述电解液循环到所述阳极电解液罐和阴极电解液罐和从所述阳极电解液罐和阴极电解液罐循环到所述隔间并回到所述阳极电解液罐和阴极电解液罐,且其中电力流到负载;以及其中电解液管线设置有新鲜的电解液能够被添加所经由的开孔和用过的电解液能够被取出所经由的另外的开孔,相应的开孔用于阳极电解液和阴极电解液;且其中当经由管线对所有开孔的耦合件再装填时,远程泵从远程存储器泵送新鲜的阳极电解液和新鲜的阴极电解液,并将用过的电解液抽取到其它远程存储器。

126. 如权利要求 125 所述的氧化还原液流电池组,还包括在阴极电解液隔间中的阳极、在阳极电解液隔间中的阴极、在所述隔间之间的离子选择性膜隔离物、一对电解液储蓄器——一个电解液储蓄器用于阳极电解液而另一电解液储蓄器用于阴极电解液、用于使阳极电解液从其储蓄器循环到所述电池中的所述阳极电解液隔间并回到其储蓄器的电解液供应装置和用于使阴极电解液从其储蓄器循环到所述电池中的所述阴极电解液隔间并回

到其储蓄器的电解液供应装置 ;所述电池组包括 :到其电解液储蓄器和 / 或其电解液供应装置的连接件,以便可通过取回用过的电解液并用新鲜的电解液代替它来给所述电池组再装填。

127. 如权利要求 126 所述的氧化还原液流电池组,其中所述离子选择性膜隔离物是在每个杆和相应的孔的壁之间的隔膜,或内半径和外半径被选择成配合在所述杆和相应的壁之间并与每个杆一样长的细管形状或与所述有孔板中的每个的厚度一样长的细管形状。

128. 如权利要求 125 所述的氧化还原液流电池组,包括权利要求 1 的三维电极阵列。

电化学能量存储系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 9 月 9 日提交的美国临时申请 61/381,400、2010 年 11 月 22 日提交的美国临时申请 61/416,193 和 2011 年 3 月 24 日提交的美国临时申请 61/467,112 的利益和优先权,这些临时申请特此通过引用被全部并入。

[0003] 背景

[0004] 在过去的几十年中,在电化学存储和转换设备中取得了革命性进展,在各种领域——包括便携式电子设备、空中和空间航空器技术、客运车辆和生物医学测试设备——中扩展了这些系统的能力。最新技术的电化学存储和转换设备具有被特别设计成提供与不同范围的应用需要和操作环境的相容性的设计和性能属性。例如,发展了高级电化学存储系统,其跨越从展示用于移植医疗设备的非常低的自身放电率和高放电可靠性的高能密度电池到提供各种便携式电子设备的长运行时间的廉价的轻重量可再充电电池、到能够在短时间段上提供非常高的放电率的用于军事和航空航天应用的高容量电池。

[0005] 尽管有这个多样的系列的高级电化学存储和转换系统的发展和普及的采用,相当大的压力继续激励扩展这些系统的功能的研究,从而实现更多样的设备应用。在对例如高功率便携式电子产品的要求中的大的增长在发展提供较高的能量密度的安全、重量轻的一次和二次电池中产生极大的利益。此外,在消费电子设备和仪器的领域中对小型化的要求继续激励在用于高性能电池的减小的尺寸、质量和形状因子的新设计和材料策略中的研究。此外,在机动车辆和航空航天工程的领域中的继续发展也产生对在使用范围的操作环境中能够有良好的设备性能的机械上牢靠、高可靠性、高能量密度和高功率密度电池的需要。

[0006] 在电化学存储和转换技术中的很多最近的进步可直接归因于用于电池组部件的新材料的发现和整合。至少部分地由于用于这些系统的新电极和电解质材料的发现,锂电池组技术例如继续快速发展。元素锂具有唯一的特性组合,这使元素锂对用在电化学电池中有吸引力。首先,它是周期表中的最轻金属,具有 6.94AMU 的原子质量。其次,锂具有非常低的电化学氧化/还原电位(即, -3.045V 相对于 NHE(正常氢参考电极))。这个唯一的特性组合使基于锂的电化学电池能够具有非常高的比容量。最新技术的锂离子二次电池提供极好的充电-放电特征,并因此也作为便携式电子设备例如蜂窝电话和便携式计算机中的电源被广泛采用。美国专利号 6,852,446、6,306,540、6,489,055 以及 Gholam-Abbas Nazri 和 Gianfrancesco Pistoia 所编辑的“Lithium Batteries Science and Technology”(Kluwer Academic Publishers, 2004) 目的在于锂和锂离子电池组系统,这些文献特此通过引用被全部并入本文。

[0007] 最近也发展了在电极结构和几何结构中的进步。例如,美国专利申请公布 US 2011/0171518 和国际专利申请公布 WO 2010/007579 公开了固体锂离子电池组的三维电池结构。美国专利申请 7,553,584 和美国专利申请公布 2003/0099884 公开了准三维电池,其中电极被形成为补充结构。这些结构然而没有找到对铅酸电池、燃料电池、电容器、超电容器或金属-空气电池的用途。

[0008] 概述

[0009] 本发明在能量存储的领域中。本发明通常涉及用在能量存储和能量产生设备中的电极阵列。

[0010] 在第一方面中,提供了三维电极阵列。在实施方式中,三维电极阵列包括:多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列,其中板电极布置在实质上平行的方位中,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴而对齐;以及多个杆电极,其中多个杆电极不与多个板电极物理接触,并布置成使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;以及其中第一表面面积包括多个板电极的累积表面面积,其中第二表面面积包括每个孔阵列的累积表面面积,且其中第三表面面积包括多个杆电极中的每个的累积表面面积。在特定的实施方式中,多个杆电极不与多个板电极电接触。

[0011] 在实施方式中,三维电极阵列是选自由下列项所组成的组的设备的部件:一次电化学电池、二次电化学电池、燃料电池、电容器、超电容器、液流电池组、金属-空气电池组和半固体电池组。

[0012] 这个方面的三维电极阵列包括具有多种几何结构和物理尺寸的电极阵列。有用的三维电极阵列包括第二表面面积与第一表面面积的比为大约 2 或在 1 到 5 的范围上被选择的电极阵列。有用的三维电极阵列包括第二表面面积与第三表面面积的比为大约 2、在 1 到 5 的范围上被选择或在 0.2 到 1 的范围上被选择的电极阵列。具有在 1 到 5 的范围上被选择的第二表面面积与第三表面面积的比的三维电极阵列可选地对电化学电池实施方式是有用的。具有在 0.2 到 1 的范围上被选择的第二表面面积与第三表面面积的比的三维电极阵列可选地对液流电池组实施方式、燃料电池实施方式和半固体电池组实施方式是有用的。

[0013] 这个方面的三维电极阵列包括具有任何方位的电极阵列。例如,在一个实施方式中,三维电极阵列布置成使得板电极具有水平方位。然而在另一实施方式中,三维电极阵列布置成使得板电极具有垂直方位。在一个实施方式中,三维电极阵列布置成使得杆电极具有水平方位。然而在另一实施方式中,三维电极阵列布置成使得杆电极具有垂直方位。

[0014] 这个方面的三维电极阵列包括具有多种几何结构和物理尺寸的板电极的电极阵列。可选地,在三维电极阵列中的每个板电极具有相同或实质上相同的尺寸。然而在某些实施方式中,每个板电极的尺寸是独立的。可选地,多个板电极中的每个具有大约 2cm 的或在 20nm 到 20m 的范围上被选择或在 5nm 到 1m 的范围上被选择的一个或多个横向尺寸(例如,长度、宽度)。在实施方式中,多个板电极中的每个具有在 20nm 到 5cm 的范围上被选择或在 200 μ m 到 5mm 的范围上被选择的厚度尺寸。在实施方式中,在多个板电极中的每个之间的距离在 10nm 到 5cm 的范围上被选择或在 200 μ m 到 5mm 的范围上被选择。在实施方式中,在板电极中的每个孔具有在 10nm 到 20cm 的范围上被选择或在 3mm 到 2cm 的范围上被选择的直径或横向尺寸。可选地,在板电极中的每个孔具有相同或实质上相同的尺寸和/或形状。可选地,每个孔具有大于 2x 杆电极的横向尺寸的横向尺寸。然而在某些实施方式中,板电极中的每个孔的尺寸和/或形状是独立的。可选地,每个板电极的每个孔的尺寸和/或形状是独立的。有用的孔形状包括但不限于正方形、矩形、圆形和多边形。如本文使用的,术语“aperture(孔)”和“hole(孔)”可互换地使用。

[0015] 这个方面的三维电极阵列包括具有多种几何结构和物理尺寸的杆电极的电极阵列。可选地,在三维电极阵列中的每个杆电极具有相同或实质上相同的尺寸。然而在某些实施方式中,每个杆电极的尺寸是独立的。可选地,每个杆电极具有圆形横截面。可选地,每个杆电极具有非圆形或多边形横截面。有用的杆电极横截面形状包括但不限于正方形、矩形、圆形和多边形。在实施方式中,多个杆电极中的每个具有在 50nm 到 20m 的范围上被选择或在 5mm 到 1m 的范围上被选择的长度。在实施方式中,多个杆电极中的每个具有在 9nm 到 20cm 的范围上被选择或在 3mm 到 2cm 的范围上被选择或在 1mm 到 2cm 的范围上被选择的直径或横向尺寸。可选地,至少一个杆电极包括一组杆电极,其中这组杆电极布置成使得这组杆电极沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度。可选地,每个杆电极包括圆柱体。

[0016] 这个方面的三维电极阵列包括包含各种材料中的任一种的电极阵列。有用的电极材料包括在一次电化学电池、二次电化学电池、燃料电池、电容器和超电容器中使用的电极材料。在实施方式中,在三维电极阵列中的每个板电极独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:金属、金属合金、碳、石墨、石墨烯、Li、 Mn_2O_4 、 MnO_2 、Pb、 PbO_2 、Na、S、Fe、Zn、Ag、Ni、Sn、Ge、Si、Sb、Bi、NiOOH、Cd、 FeS_2 、 $LiCoO_2$ 、掺杂有 Mg 的 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、掺杂有 Al 的 $LiMnO_2$ 、 $LiFePO_4$ 、掺杂 $LiFePO_4$ (Mg、Al、Ti、Nb、Ta)、无定形碳、中间相碳微球、 $LiAl$ 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 $LiZn$ 、 $LiAg$ 、 $Li_{10}Ag_3$ 、B、 Li_7B_6 、 $Li_{12}Si_7$ 、 $Li_{13}Si_4$ 、Sn、 $LiSSn_2$ 、 $Li_{13}SnS$ 、 Li_7Sn_2 、 $Li_{22}SnS$ 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 $LiBi$ 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 $LiFe_2O_4$ 、 TiO_2 、 $LiTi_2O_4$ 、氧化钒、掺杂有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃、涂有聚(o-甲氧基苯胺)(poly(o-methoxyaniline))、聚(3-辛基噻吩)和聚(偏二氟乙烯)中的至少一种的中间相碳微球、以及这些材料的任何组合。可选地,在三维电极阵列中的每个板电极包括相同或实质上相同的材料。然而在某些实施方式中,在三维电极阵列中的两个或多个板电极的材料是不同的。在某些实施方式中,在多个板电极中的每个之间建立电气通信。可选地,板电极包括锂;锂合金例如锂-铝、锂-锡、锂-镁、锂-铅、锂-锌或锂-硼;碱金属例如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 或其合金;Zn 或 Zn 的合金;或 Al 或 Al 的合金。

[0017] 可选地,三维电极阵列包括燃料电池的部件。在一个实施方式中,三维电极阵列还包括定位成与一个或多个板电极、一个或多个杆电极或一个或多个板电极和一个或多个杆电极接触的燃料流体例如氢气或含氢气体或液态碳氢化合物燃料。在实施方式中,三维电极阵列还包括定位成与一个或多个板电极、一个或多个杆电极或一个或多个板电极和一个或多个杆电极接触的含氧流体,例如氧气或空气。可选地,流例如由泵提供到燃料流体。可选地,流例如由泵提供到含氧流体。

[0018] 可选地,三维电极阵列包括金属-空气电池组的部件。在一个实施方式中,至少一个杆电极包括金属,或至少一个板电极包括金属,或至少一个杆电极和至少一个板电极包括金属。在一个实施方式中,三维电极阵列还包括定位成与一个或多个板电极、一个或多个杆电极或一个或多个板电极和一个或多个杆电极接触的含氧流体,例如氧气或空气。可选地,流例如由泵提供到含氧流体。

[0019] 在实施方式中,三维电极阵列中的每个杆电极独立地包括选自由下列项所组成的组的材料:金属、金属合金、碳、石墨、石墨烯、Li、 Mn_2O_4 、 MnO_2 、Pb、 PbO_2 、Na、S、Fe、Zn、Ag、Ni、Sn、Ge、Si、Sb、Bi、NiOOH、Cd、 FeS_2 、 $LiCoO_2$ 、掺杂有 Mg 的 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、

掺杂有 Al 的 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、掺杂 LiFePO_4 (Mg、Al、Ti、Nb、Ta)、无定形碳、中间相碳微球、 LiAl 、 Li_9Al_4 、 Li_3Al 、 LiZn 、 LiAg 、 $\text{Li}_{10}\text{Ag}_3$ 、B、 Li_7B_6 、 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 、Sn、 LiSSn_2 、 Li_{13}SnS 、 Li_7Sn_2 、 Li_{22}SnS 、 Li_2Sb 、 Li_3Sb 、 LiBi 、 Li_3Bi 、 SnO_2 、 SnO 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 FeO 、 LiFe_2O_4 、 TiO_2 、 LiTi_2O_4 、氧化钒、掺杂有 Sn-B-P-O 化合物的玻璃、涂有聚(o-甲氧基苯胺)、聚(3-辛基噻吩)和聚(偏二氟乙烯)中的至少一种的中间相碳微球、以及这些材料的任何组合。可选地,在三维电极阵列中的每个杆电极包括相同或实质上相同的材料。然而在某些实施方式中,在三维电极阵列中的两个或多个杆电极的材料是不同的。在实施方式中,在多个杆电极中的每个之间建立电气通信。可选地,杆电极包括锂;锂合金例如锂-铝、锂-锡、锂-镁、锂-铅、锂-锌或锂-硼;碱金属例如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 或其合金;Zn 或 Zn 的合金;或 Al 或 Al 的合金。

[0020] 在示例性实施方式中,至少一个杆电极包括复合杆电极。有用的复合杆电极包括包含杆电极内核和围绕杆电极内核的杆电极外壳的复合杆电极。可选地,杆电极内核和杆电极外壳分隔开例如第一距离,填充有电解质。可选地,复合杆电极包括电化学电池。可选地,杆电极内核包括实心的圆柱体。可选地,杆电极外壳包括中空圆柱体。在一个实施方式中,杆电极内核包括第一电极材料,杆电极外壳包括不同于第一电极材料的第二电极材料,且至少一个板电极包括第一电极材料。

[0021] 在实施方式中,一个或多个杆电极包括分支杆电极,其包括沿着垂直于穿过每个板电极的孔的对齐轴的方向延伸的分支段。在一个实施方式中,至少两个相邻的杆电极的分支段延伸所述至少两个相邻的杆电极之间的全距离,从而在所述至少两个相邻的杆电极之间形成桥段。在实施方式中,每个杆电极涂有电解质,例如固体电解质。

[0022] 在示例性实施方式中,至少一个板电极包括复合板电极。有用的复合杆电极包括包含板电极内层和围绕板电极内层的板电极外壳的复合板电极。可选地,板电极内层和板电极外壳分隔开例如第一距离,填充有电解质。可选地,复合板电极包括电化学电池。在一个实施方式中,板电极内层包括第一电极材料,板电极外壳包括不同于第一电极材料的第二电极材料,且至少一个杆电极包括第一电极材料。

[0023] 在实施方式中,这个方面的三维电极阵列包括任何数量的板电极。例如,有用的三维电极阵列包括包含 5 个或更多个、6 个或更多个、7 个或更多个、8 个或更多个、9 个或更多个、或 10 个或更多个板电极的三维电极阵列。在实施方式中,这个方面的三维电极阵列包括任何数量的杆电极。例如,有用的三维电极阵列包括包含 50 个或更多个、60 个或更多个、70 个或更多个、80 个或更多个、90 个或更多个、或 100 个或更多个杆电极的三维电极阵列。

[0024] 在实施方式中,电极阵列包括例如在金属-空气电池组中有用的氧电极。可选地,氧电极暴露于周围空气,且分子氧从周围空气获得。有用的电极包括例如大约 150 微米厚的由 Ni 网上的石墨粉末和粘合剂例如 PVDF 制成的复合碳电极。

[0025] 在某些实施方式中,三维电极阵列是电化学电池的部件。有用的电化学电池包括选自下列项所组成的组的电池:一次电池、二次电池、铅酸电池、锂电池、锂离子电池、金属-空气电池、锌-碳电池、碱电池、镍-镉电池、镍金属氢化物电池、氧化银电池、钠硫电池、固体电化学电池或液流电化学电池。可选地,三维电极阵列还包括位于多个板电极的每个与多个杆电极的每个之间或多个杆电极的每个周围的电解质。在特定的实施方式中,电解质包括在多个板电极的每个周围的第一电解质和在多个杆电极的每个周围的第二电

质。可选地,第一电解质和第二电解质是不同的。可选地,第一电解质和第二电解质是相同的。可选地,第一电解质和第二电解质每个独立地包括固体电解质。在特定的实施方式中,膜位于第一和第二电解质之间。可选地,第一和第二电解质都是液体。可选地,电解质是具有可变的粘性、速度、成分或这些性质的任何组合的流体。

[0026] 在实施方式中,电解质包括例如在一次和二次电化学电池中有用的多种电解质中的任一种。有用的电解质包括但不限于:水溶液;有机溶剂;锂盐;硫酸;氢氧化钾;离子性液体;固体电解质;聚合物;聚(环氧乙烷);聚(环氧丙烷);聚(苯乙烯);聚(酰亚胺);聚(胺);聚(丙烯腈);聚(偏二氟乙烯);甲氧基乙氧基乙氧基磷嗪(methoxyethoxyethoxy phosphazine);二碘甲烷;1,3-二碘代丙烷;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基丙烯基脲(imethypropylene urea);碳酸次乙酯;二次乙基碳酸盐;二甲基碳酸盐;丙烯碳酸盐;掺杂有锂盐的嵌段共聚物锂电解质;掺杂有LiI、LiF、LiCl、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 中的至少一种的玻璃;Si、B、P、Ti、Zr、Bb和Bi的至少一种氧化物的溶胶;Si、B、B、Ti、Zr、Pb和Bi的至少一种氢氧化物的溶胶;Si、B、P、Ti、Zr、Bb和Bi的至少一种氧化物的凝胶;Si、B、B、Ti、Zr、Pb和Bi的至少一种氢氧化物的凝胶;或这些材料的任何组合。有用的聚合物还包括聚丙烯腈、聚(聚氯乙烯)、聚(烯基砜)、聚(乙烯乙二醇二丙烯酸盐)、聚(偏氟乙烯)、聚(四氢呋喃)、聚(二氧戊环)、聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)、聚(乙烯吡咯烷酮)和其混合物。有用的电解质还包括包含 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3 、 SO_3 、 LiPF_6 和 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的电解质。可选地,电解质包括选自自由 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 LiAlCl_4 和 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 组成的组的盐。可选地,电解质是固体,其例如包括选自下列项所组成的组的材料:磷基玻璃、基于氧化物的玻璃、基于氧化物硫化物的玻璃、硒化物玻璃、镓基玻璃、锗玻璃、钠和锂 β 氧化铝、玻璃陶瓷碱金属离子导体、和Nasi玻璃(Nasiglass)、选自自由LISICON、NASICON、 $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.7}\text{TiO}_3$ 、钠和锂 β 氧化铝、LISICON多晶陶瓷例如锂金属磷酸盐组成的组的多晶陶瓷。

[0027] 在某些实施方式中,三维电极阵列是电容器或超电容器的部件。在一个实施方式中,三维电极阵列还包括位于多个板电极的每个与一个或多个杆电极的每个之间或在多个杆电极的每个周围的一种或多种电介质材料。有用的电介质材料包括但不限于:金属氧化物、硅氧化物、金属氮化物、硅氮化物、以及这些材料的任何组合。对于一些实施方式,有用的电介质材料还包括碳、纳米碳、石墨烯和/或石墨。可选地,电介质由合成树脂或聚丙烯代替。

[0028] 对于各种三维电极阵列,实施方式包括一个或多个电流收集器。在特定的实施方式中,多个板电极中的每个包括电流收集器。在特定的实施方式中,多个杆电极中的每个包括电流收集器。在特定的实施方式中,多个板电极中的每个和多个杆电极中的每个包括电流收集器。

[0029] 可选地,一个或多个电流收集器定位成与热沉或热源热连通。定位成与热沉或热源热连通的电流收集器对例如加热、冷却和/或控制三维电极阵列或包括三维电极阵列的设备例如电化学电池的温度是有用的。在特定的实施方式中,多个板电极中的每个包括定位成与热沉或热源热连通的电流收集器。在特定的实施方式中,多个杆电极中的每个包括定位成与热沉或热源热连通的电流收集器。在特定的实施方式中,多个杆电极中的一个或多个的电流收集器以及多个板电极中的一个或多个的电流收集器定位成与热沉或热源热

连通。有用的电流收集器包括包含选自下列项所组成的组的材料的电流收集器：金属、金属合金、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al 和这些材料的任何组合。可选地，每个电流收集器包括和/或被构造为热管。在某些实施方式中，每个电流收集器是三维电极阵列的结构元件或提供对三维电极阵列的结构支持。可选地，一个或多个电流收集器在张力下。在张力下定位的电流收集器例如对于向三维电极阵列提供结构硬度是有用的。有用的电流收集器包括包含 Ni 例如多孔 Ni 薄片或 Ni 筛网或 Ni 杆或多孔 Ni 杆的电流收集器。可选地，杆电极包括多孔杆。可选地，多孔杆电极包括具有多孔壁的中空杆电极。多孔杆电极例如对于允许活性材料例如气体、空气或液体例如在半固体电池组、液流电池组或燃料电池中通过是有用的。

[0030] 在特定的实施方式中，这个方面的三维电极还包括一个或多个传热杆，其布置成使得每个传热杆沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度。例如，一个或多个传热杆与三维阵列中的杆电极类似地定位。可选地，一个或多个传热杆中的至少一个定位成与热沉或热源热连通，例如用于加热、冷却和/或控制三维电极阵列或包括三维电极阵列的设备例如电化学电池的温度。有用的传热杆包括但不限于包含选自下列项所组成的组的材料的传热杆：金属、金属合金、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al 和这些材料的任何组合。可选地，每个传热杆独立地包括金属或金属合金。

[0031] 在某些实施方式中，这个方面的三维电极阵列还包括在一个或多个孔的表面上例如在每个孔的表面上上的惰性涂层。孔上的惰性涂层例如对于防止杆电极和板电极之间的电接触、防止板电极上的树突状晶体的生长和/或对于防止氧化反应或还原反应在惰性涂层所覆盖的位置处出现在板电极处是有用的。有用的惰性涂层包括包含选自下列项所组成的组的材料的惰性涂层：特氟隆、迭尔林、卡普顿、聚四氟乙烯 (PTFE)、全氟烷氧基 (PFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和这些材料的任何组合。

[0032] 在某些实施方式中，这个方面的三维电极阵列还包括一个或多个惰性间隔元件，其被定位成提供在每个板电极之间、在每个杆电极之间或在每个板电极和每个杆电极之间的空间。有用的惰性间隔膜包括包含选自下列项所组成的组的材料的惰性间隔器：特氟隆、迭尔林、卡普顿、聚四氟乙烯 (PTFE)、全氟烷氧基 (PFA)、氟化乙烯丙烯 (FEP)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和这些材料的任何组合。有用的惰性间隔器还包括包含非导电材料的惰性间隔器。

[0033] 可选地，对于三维电极阵列实施方式，至少一个杆电极包括第一阴极材料，且其中至少一个杆电极包括不同于第一阴极材料的第二阴极材料。可选地，对于三维电极阵列实施方式，至少一个杆电极包括第一阳极材料，且其中至少一个杆电极包括不同于第一阳极材料的第二阳极材料。

[0034] 可选地，对于三维电极阵列实施方式，至少一个板电极包括第一阴极材料，且其中至少一个板电极包括不同于第一阴极材料的第二阴极材料。可选地，对于三维电极阵列实施方式，至少一个板电极包括第一阳极材料，且其中至少一个板电极包括不同于第一阳极材料的第二阳极材料。

[0035] 可选地，对于三维电极阵列实施方式，一个或多个板电极具有矩形几何结构、正方形几何结构、椭圆形几何结构或圆形几何结构。可选地，对于三维电极阵列实施方式，一个或多个杆电极具有在杆电极的长度上改变或在杆电极的长度上线性地增加或减小的直径或横向尺寸。可选地，对于三维电极阵列实施方式，每个孔具有在每个板电极上不同的、沿

着杆电极的长度改变或沿着杆电极的长度线性地增加或减小的直径或横向尺寸。

[0036] 可选地,多个杆电极中的一个或多个具有两个不同的直径或横向尺寸:位于与板电极中的孔相邻的杆电极的区域处的第一直径或横向尺寸和位于与板电极之间的区域处的杆电极的区域处的第二直径或横向尺寸,作为例子,它可能在孔的壁附近较薄而在板之间的空间附近较厚。

[0037] 可选地,在板电极的一个或多个之间的空间充当缓冲器,特别是当板活性材料例如在锂离子电池组中的 Si 阳极中具有明显的形状变化时。

[0038] 可选地,在三维电极阵列实施方式中,在板电极之间的空间填充有定位成与恒温器热连通的油或水或传热流体或传热固体,从而将三维电极阵列的温度维持在特定的温度。

[0039] 可选地,三维电极阵列还包括多个惰性材料垫圈、PTFE 垫圈或硅酮垫圈,其中油或水或传热流体或传热固体通过惰性材料垫圈与杆和孔-壁之间的电解质分离,且其中惰性材料垫圈、PTFE 垫圈或硅酮垫圈具有圆柱体的形状,所述圆柱体的长度尺寸与杆电极的长度尺寸一样长且外径等于在板电极中的孔的直径,且其中惰性材料垫圈、PTFE 垫圈或硅酮垫圈在板之间完全是实心的,并在板电极中的孔附近敞开大于 80%。可选地,对于每个孔,具有面包圈形状的两个隔膜放置在孔的顶部和底部处以完全防止油或水或传热流体或传热固体与电解质混合和 / 或接触。

[0040] 在实施方式中,三维电极阵列还包括一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆,其布置成使得每个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度。这样的金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆例如对于向三维电极阵列提供结构整体性是有用的。可选地,金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物杆穿过的孔比多个杆电极穿过的孔大。

[0041] 在实施方式中,三维电极阵列还包括包含孔的阵列的一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板,其中一个或多个金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板布置在实质上平行的方位上,使得单独的金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板的每个孔沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴对齐。这样的金属、玻璃、陶瓷、钢或聚合物板例如对于向三维电极阵列提供结构整体性是有用的。

[0042] 在实施方式中,三维电极阵列还包括泵以使位于板电极和杆电极之间的空间或每个板电极之间的空间或每个杆电极内部的空间中的流体流动。可选地,杆电极中的一个或多个包括中空管。

[0043] 可选地,为了使用不同的电解质,例如在每个杆与板的孔的相应壁之间的一种电解质和在有孔板之间的另一电解质,例如数十微米厚的薄膜被包括在这两个电解质系统之间以使它们分离。当这两个电解质系统都是流体例如液体时,这样的膜是有用的,作为类似于薄 O 形环的例子。可选地,膜用于从电池移除不想要的产物,或将辅助材料添加到电池。从电池移除不想要的产物的例子是作为化学电池反应的产物发生的一些气相,例如在液流电池组中或在铅酸电池组中特别是在溢流铅酸组电池中产生的氢气。在实施方式中,在这里使用的膜可选地是惰性材料,例如 PTFE 或 PE 或具有期望的小孔尺寸或化学性质或表面行为的其它膜产物。

[0044] 在实施方式中,三维电极还包括一个或多个干燥剂板,其包括孔的阵列并包括选自下列项所组成的组的干燥剂:硅胶、活性炭、硫酸钙、氯化钙、蒙脱粘土、分子筛和这些

材料的任何组合,其中一个或多个干燥剂板布置在实质上平行的方位上,使得单独干燥剂板的每个孔沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴对齐。可选地,一个或多个干燥剂板包括惰性涂层或 PTFE 涂层。惰性涂层或 PTFE 涂层例如在三维电极阵列是锂电池组或锂-空气电池组时是有用的。可选地,惰性涂层或 PTFE 涂层增加电池组的安全性和/或性能。在某些实施方式中,在干燥剂板被水浸透时,从三维电极阵列移除干燥剂板。

[0045] 在另一方面中,还提供了用于控制电化学电池的温度的方法。这个方面的特定方法包括下列步骤:提供电化学电池,其包括:多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列,其中板电极布置在实质上平行的方位上,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴对齐;以及多个杆电极,其中多个杆电极不与多个板电极物理接触并布置成使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;其中第一表面面积包括多个板电极的累积表面面积,其中第二表面面积包括每个孔阵列的累积表面面积,且其中第三表面面积包括多个杆电极中的每个的累积表面面积;其中多个板电极中的每个包括电流收集器,其中多个杆电极中的每个包括电流收集器,或其中多个板电极中的每个包括电流收集器以及多个杆电极中的每个包括电流收集器;以及将电流收集器中的一个或多个定位成与热沉或热源热连通。可选地,每个电流收集器独立地包括选自自由金属、金属合金、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ti、Al 和这些材料的任何组合的组的材料。

[0046] 在一个实施方式中,定位步骤包括从电化学电池的至少一部分移除热。在一个实施方式中,定位步骤包括将热添加到电化学电池的至少一部分。在一个实施方式中,该方法还包括将电流收集器中的一个或多个定位成与第二热沉或第二热源热连通的步骤。

[0047] 可选地,电化学电池还包括一个或多个传热杆,其布置成使得每个传热杆沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度,且该方法还包括将传热杆中的一个或多个定位成与热沉或热源热连通的步骤。

[0048] 在实施方式中,三维电极包括液流电池组。可选地,三维电极阵列还包括多个管,其布置成使得每个管沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度,且其中至少一个杆电极位于每个管内。可选地,在管的内壁和杆电极的表面之间的每个管内的空间填充有流体、电解液、水溶液或气体。可选地,在每个管的外壁和一个或多个孔的壁之间的空间填充有例如与存在于每个管内部的空间内的流体、电解液、水溶液或气体不同的流体、电解液、水溶液或气体。在实施方式中,每种流体、电解液、水溶液或气体沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴流动。可选地,每个管内部的流体在与每个管外部的流体相反的方向上流动。

[0049] 在使用不同的电解质——例如在每个杆与板的孔的相应壁之间的一种电解质和在有孔板之间的另一电解质——的实施方式中,例如大约数十微米厚的薄膜可选地设置在不同的电解质系统之间以使它们分离,例如当不同的电解质都是流体例如液体时。可选地,薄膜是薄 O 形环。可选地,可使用大约数十微米薄的、以管的形状的、外半径与孔相同、内半径与杆相同的膜,膜放置在板的顶部处和底部处的杆周围。

[0050] 可选地,在电化学电池的操作期间使用膜以从电池移除不想要的产物或将辅助材料添加到电池。从电池移除不想要的产物的例子是形成为化学电池反应的产物的气相,例如在液流电池组中或在铅酸电池组中例如在溢流铅酸电池组中形成的氢气。在这里使用的膜可选地是惰性材料,例如 PTFE 或 PE 或具有期望的小孔尺寸或化学性质或表面行为的其它膜产物。

[0051] 在一个实施方式中,隔离物本身可以是流动的流体。在实施方式中,具有期望面积与体积比的小粒子在流动流体隔离物中被运输,且较大的粒子不在流动流体隔离物中被运输。

[0052] 在特定的实施方式中,三维电极阵列还包括多个第二管,其布置成使得每个第二管布置成沿着穿过每个板电极的孔的对齐轴延伸一段长度,且其中至少一个第二管位于每个管内,且其中至少一个杆电极位于每个第二管内。在这个实施方式中,每个第二管提供另一空间,其中可选的额外流体可流动。

[0053] 用于控制电化学电池的温度的这个方面的另一方法包括下列步骤:提供电化学电池,其包括:多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列,其中板电极布置在实质上平行的方位上,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴对齐;多个杆电极,其中多个杆电极不与多个板电极物理接触并布置成使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;以及一个或多个传热杆,其布置成使得每个传热杆沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度;其中第一表面面积包括多个板电极的累积表面面积,其中第二表面面积包括每个孔阵列的累积表面面积,且其中第三表面面积包括多个杆电极中的每个的累积表面面积;其中多个板电极中的每个包括电流收集器,其中多个杆电极中的每个包括电流收集器,或其中多个板电极中的每个包括电流收集器以及多个杆电极中的每个包括电流收集器;以及将电流收集器中的一个或多个定位成与热沉或热源热连通。

[0054] 在又一方面中,提供了制造电极阵列的方法。这个方面的特定方法包括下列步骤:提供多个板电极,其中每个板电极包括孔的阵列;将多个板电极布置在实质上平行的方位上,使得单独板电极的每个孔沿着穿过所有其它板电极中的每个板电极的孔的对齐轴对齐;提供多个杆电极;以及布置多个杆电极,使得多个杆电极不与多个板电极物理接触,并使得每个杆电极沿着穿过每个板电极中的孔的对齐轴延伸一段长度。

[0055] 在这个方面的特定方法中,提供多个板电极的步骤包括提供多个电流收集器并将电极材料涂覆在每个电流收集器的表面的至少一部分上。在这个方面的特定方法中,提供多个杆电极的步骤包括提供多个电流收集器并将电极材料涂覆在每个电流收集器的表面的至少一部分上。

[0056] 这个方面的特定方法包括制造电化学电池。例如用于制造电化学电池的方法还包括在多个板电极中的每个与多个杆电极中的每个之间提供电解质的步骤,从而制造电化学电池。可选地,该方法还包括在多个板电极中的每个之间和在多个杆电极中的每个之间提供电解质的步骤。

[0057] 在另一方面,提供了氧化还原液流能量存储设备。这个方面的设备包括:以一个或多个杆的形式正电极电流收集器、以交叉棒的网格或栅格的形式负电极电流收集器、以及分离所述正电流收集器和负电流收集器的离子渗透膜;布置在正电极电流收集器和离子渗透膜之间的正电极;正电极电流收集器和离子渗透膜限定容纳正电极的正电活性区;布置在负电极电流收集器和离子渗透膜之间的负电极;负电极电流收集器和离子渗透膜限定容纳负电极的负电活性区;其中正电极和负电极中的至少一个包括能够在电池的操作期间吸收或释放离子的可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分。

[0058] 在这个方面的实施方式中,正电极和负电极都包括可流动半固体或凝聚液体离子

存储氧化还原成分。在实施方式中,正电极和负电极中的一个包括可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分,且其余的电极是常规固定电极。在一个实施方式中,可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分包括凝胶。在一个实施方式中,可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分的稳态剪切粘度在氧化还原液流能量存储设备的操作温度下在大约 1cP 和 1,000,000cP 之间。

[0059] 在一个实施方式中,可流动半固体离子存储氧化还原成分包括固体,固体包括无定形碳、无序碳、石墨碳、石墨稀、碳纳米管或镀了金属的碳或金属修饰的碳。在一个实施方式中,可流动半固体离子存储氧化还原成分包括固体,固体包括金属或金属合金或类金属或类金属合金或硅或这些材料的任何组合。在一个实施方式中,可流动半固体离子存储氧化还原成分包括固体,固体包括选自纳米线、纳米杆、四足纳米晶(nanotetrapods)和这些元素的任何组合组成的组的纳米结构。在一个实施方式中,可流动半固体离子存储氧化还原成分包括固体,固体包括有机氧化还原化合物。

[0060] 在一个实施方式中,氧化还原液流能量存储设备还包括用于存储可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分的存储罐,存储罐与氧化还原液流能量存储设备流体连通。可选地,氧化还原液流能量存储设备包括用于将可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分引入到正/负电活性区中的入口和用于使可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分从正/负电活性区出来的出口。可选地,氧化还原液流能量存储设备还包括实现流体连通的流体输送设备,例如包括泵的流体输送设备。可选地,凝聚液体离子存储材料包括液体金属合金。

[0061] 在另一方面中,提供了操作氧化还原液流能量存储设备的方法。这个方面的方法包括下列步骤:提供例如上面描述的氧化还原液流能量存储设备;以及在设备的操作期间将可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分输送到电活性区中。可选地,通过在操作期间将新的半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分引入电活性区中来在电活性区中补充可流动半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分的至少一部分。

[0062] 可选地,这个方面的方法还包括将耗尽的半固体或凝聚液体离子存储材料输送到排出成分存储容器用于回收利用或再装填的步骤。可选地,这个方面的方法还包括下列步骤:将相反的电压差施加到可流动氧化还原能量存储设备;以及在装填期间将装填的半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分从电活性区输送到装填成分存储容器。可选地,这个方面的方法还包括下列步骤:将相反的电压差施加到可流动氧化还原能量存储设备;以及将排出的半固体或凝聚液体离子存储氧化还原成分输送到待装填的电活性区中。

[0063] 在另一方面中,提供了氧化还原液流电池组,其包括一叠有孔电池和一组杆(例如具有任意高宽比;从圆形横截面的一个杆到矩形横截面的非常多的杆;横截面本身可例如在尺寸上变化),以及彼此被离子选择性导电隔离物分离并具有相应的电极的阳极电解液和阴极电解液隔间;以及阳极电解液罐和阴极电解液罐,相应的泵和管道提供相应的阳极电解液罐和阴极电解液罐与隔间之间的流体连通。在使用中,泵使电解液循环到罐和从罐循环到隔间并回到罐。电可选地流到负载。电解液管线可选地设置有新鲜的电解液被添加所经由的开孔和用过的电解液被取出所经由的另外的开孔,这些相应的开孔用于阳极电解液和阴极电解液。可选地,当一般经由管线对所有开孔的耦合件再装填时,远程泵从远程存储器泵送新鲜的阳极电解液和新鲜的阴极电解液,并将用过的电解液抽取到其它远程存

储器。

[0064] 可选地,氧化还原液流电池组还包括在阴极电解液隔间中的阳极电解液、在阳极电解液隔间中的阴极电解液和在隔间之间的离子选择性膜隔离物、一对电解液储蓄器——一个电解液储蓄器用于阳极电解液而另一电解液储蓄器用于阴极电解液、以及用于使阳极电解液从其储蓄器循环到电池中的阳极电解液隔间并回到其储蓄器的电解液供应装置和用于阴极的类似循环装置;所述电池组包括:到其电解液储蓄器和/或其电解液供应装置的连接,以便可通过取回用过的电解液并用新鲜的电解液代替它来给电池组再装填。可选地,电解液分隔物或膜是在每个杆和相应的孔的壁之间的隔膜,或内半径和外半径被选择成配合在杆和相应的壁之间并与每个杆一样长的细管形状或与每个有孔板的厚度一样长的细管形状。

[0065] 在不希望被任何特定的理论束缚的情况下,在本文可能有关于本发明的基本原理的看法或理解的讨论。应认识到,不考虑任何机械解释或假设的最终正确性,本发明的实施方式仍然是有效的和有用的。

[0066] 附图的简要说明

[0067] 图 1A 和 1B 提供三维电极阵列实施方式的部件的视图。

[0068] 图 2A 和 2B 提供示出可选的横截面形状的三维电极阵列实施方式的部件的前视图。

[0069] 图 3A 和 3B 提供三维电极阵列实施方式的视图。

[0070] 图 4A 和 4B 提供包括两种不同的电解质的三维电极阵列实施方式的视图。

[0071] 图 5A 和 5B 提供包括用于控制电极阵列的温度的元件的三维电极阵列实施方式的视图。

[0072] 图 6 提供具有板电极的三维电极阵列实施方式的视图,板电极具有大于板之间的间隔的厚度。

[0073] 图 7A 和图 7B 提供包括电极间空间中的流体和固体的三维电极阵列实施方式的视图。

[0074] 图 8 提供包括板电极中的紧密间隔开的孔的三维电极阵列实施方式的视图。

[0075] 图 9 提供包括不同的杆电极材料的三维电极阵列实施方式的视图。

[0076] 图 10 提供包括不同的板电极材料的三维电极阵列实施方式的视图。

[0077] 图 11 提供三维电极阵列实施方式的视图,其中围绕电极的流体被引入以流动。

[0078] 图 12 提供包括中空管杆电极的三维电极阵列实施方式的视图。

[0079] 图 13A 和 13B 提供包括围绕板电极的第一流动流体和围绕杆电极的第二流动流体的三维电极阵列实施方式的视图。

[0080] 图 14 提供杆电极实施方式的视图。

[0081] 图 15 提供包括中空管杆电极的三维电极阵列实施方式的视图。

[0082] 图 16A 和 16B 提供复合杆电极结构的示意图。

[0083] 图 17A-17E 提供三维电极阵列和可选地一个或多个流动电解质组分的示意图。

[0084] 图 18A 和 18B 提供包括多孔杆的复合杆电极结构的视图。

[0085] 图 19 提供包括三维电极阵列的电化学电池的充电和放电周期的实验数据。

[0086] 图 20 提供板电极的单个孔的视图,其示出多个杆电极。

[0087] 图 21 提供包括分支杆电极的三维电极阵列的示意性横截面侧视图。插图示出顶视图。

[0088] 图 22 提供包括连接杆电极桥型结构的三维电极阵列的示意性横截面侧视图。插图示出顶视图。

[0089] 详细描述

[0090] 通常,本文使用的术语和短语具有其领域认可的含义,其可通过参考本领域中的技术人员已知的标准文本、期刊参考资料和上下文来被找到。下面的定义被提供来阐明它们在本发明的上下文中的特定用途。

[0091] 参考附图,相似的数字指示相似的元件,且出现在多于一个附图中的相同数字指相同的元件。此外,在下文中,下面的定义适用:

[0092] 术语“电化学电池”指将化学能转换成电能或将电能转换成化学能的设备和/或设备部件。电化学电池具有两个或多个电极(例如,正电极和负电极)和电解质,其中出现在电极表面处的电极反应导致电荷转移过程。电化学电池包括但不限于一次电池、二次电池和电解系统。在某些实施方式中,术语“电化学电池”包括燃料电池、超电容器、电容器、液流电池、金属-空气电池和半固体电池。一般电池和/或电池组结构在本领域中是已知的,见例如美国专利号 6,489,055、4,052,539、6,306,540 (Seel and Dahn J. Electrochem. Soc. 147 (3) 892-898 (2000))。

[0093] 术语“容量”是电化学电池的特征,其指电化学电池例如电池组能够保持的电荷的总量。容量一般以安培-小时的单位表示。术语“比容量”指电化学电池例如电池组的每单位重量的容量输出。比容量一般以安培-小时/kg 的单位表示。

[0094] 术语“放电率”指电化学电池被放电的电流。放电电流可以用安培-小时的单位表示。可选地,放电电流可被标准化到电化学电池的额定容量,并被表示为 $C/(X \cdot t)$, 其中 C 是电化学电池的容量, X 是变量,而 t 是指定的时间单位,如本文使用,等于 1 小时。

[0095] “电流密度”指每单位电极面积流动的电流。

[0096] 电极指的是导体,其中使用电解质和外部电路来交换离子和电子。“正电极”和“阴极”在本描述中被同义地使用,并指具有在电化学电池中的较高电极电位(即,比负电极高)的电极。“负电极”和“阳极”在本描述中被同义地使用,并指具有在电化学电池中的较低电极电位(即,比正电极低)的电极。阴极还原指化学物质的电子的获得,而阳极氧化指化学物质的电子的损失。当前的电化学电池的正电极和负电极还可包括导电稀释剂,例如乙炔黑、碳黑、粉末状石墨、焦炭、碳纤维、石墨烯和金属粉末,和/或还可包括粘合剂,例如聚合物粘合剂。在一些实施方式中,用于正电极的有用的粘合剂包括含氟聚合物,例如聚偏二氟乙烯(PVDF)。可在如在电化学和电池组科学的领域中已知的一系列有用配置和形状因子——包括薄电极设计例如薄膜电极配置——中提供本发明的正和负电极。如在本文公开的和如在本领域中已知的制造电极,包括如在例如美国专利号 4,052,539、6,306,540、6,852,446 中公开的。对于一些实施方式,一般通过将电极材料、导电惰性材料、粘合剂和液体载体的浆体沉积在电极电流收集器上并接着使载体蒸发以保持粘附物与电流收集器电接触来制造电极。

[0097] “电极电位”指通常对照参考电极测量的、由于在不同氧化(化合价)状态的化学物质的电极内的存在或与在不同氧化(化合价)状态的化学物质的电极接触而导致的电

压。

[0098] “电极”指可以在固体状态、液体状态（最普遍）或更罕见地气体（例如，等离子体）中的离子导体。

[0099] “标准电极电位”(E°)指当溶解物的浓度为 1M、气体压力为 1atm 且温度为 25 摄氏度时的电极电位。如本文使用的，相对于标准氢电极来测量标准电极电位。

[0100] “活性材料”指参与电化学反应的电极中的材料，存储和 / 或传送电化学电池中的能量。

[0101] “阳离子”指带正电的离子，而“阴离子”指带负电的离子。

[0102] “电接触”和“电气通信”指一个或多个物体的布置，使得电流从一个物体有效地流到另一物体。例如，在一些实施方式中，两个物体（其间具有小于 100 Ω 的电阻）被认为彼此电气通信。电触头也可指用于建立与外部设备或电路的电气通信例如电互连的设备或物体的部件。“电气通信”也指两种或多种材料和 / 或结构能够在它们之间例如以电子的传输的形式传输电荷的能力。在一些实施方式中，在电气通信中的部件是直接电气通信，其中电子信号或电荷载体直接从一个部件传输到另一部件。在一些实施方式中，在电气通信中的部件是间接电气通信，其中电子信号或电荷载体经由一个或多个中间结构例如分离部件的电路元件间接地从一个部件传输到另一部件。

[0103] “热接触”或“热连通”被同义地使用，并指元件或材料例如电流收集器或传热杆和热沉或热源的方位或位置，使得比起这两个元件是隔热的或绝热的时候，在这两个元件之间有更有效的热传输。元件或材料可被认为处于热连通或接触中，如果热在它们之间传输得比如果它们是隔热的或绝热的时更快。处于热连通或接触中的两个元件可达到热平衡或热稳态，且在一些实施方式中可被认为彼此不变地处于热平衡或热稳态。在一些实施方式中，彼此热连通的元件通过导热材料或中间导热材料或设备部件而彼此分离。在一些实施方式中，彼此热连通的元件间隔开 1 μm 或更小的距离。在一些实施方式中，彼此热连通的元件设置成物理地接触。

[0104] 图 1A 提供三维电极阵列实施方式的板电极 101 的视图，包括侧视图 101A、顶视图 101B、前视图 101C 和透视图 101D。在这里，板电极 101 包括多个孔 102，每个孔具有圆形形状。图 1B 提供三维电极阵列实施方式的杆电极 103 的视图，包括前视图 103A、侧视图 103B 和透视图 103D。在这里，杆电极 103 具有圆形横截面形状。

[0105] 图 2A 提供板电极的前视图。在这里，板电极包括各种形状的多个孔。图 2B 提供示出各种可用的横截面形状的多个杆电极的前视图。

[0106] 图 3A 和 3B 提供三维电极阵列 304 的视图。图 3A 示出侧视图 304A 和顶视图 304B，而图 3B 示出顶视图 304C 和透视图 304D。三维电极阵列 304 包括 6 个板电极 301 和 18 个杆电极 303。在这里，每个杆电极 303 穿过这 6 个板电极 301 中的每个板电极的孔 302。可选地，在每个板电极之间、在每个杆电极之间以及在每个板电极和每个杆电极之间（即，孔中）的未用空间填充有电解质。

[0107] 图 4A 和 4B 提供三维电极阵列 404 的视图。图 4A 示出侧视图 404A 和顶视图 404B，而图 4B 示出顶视图 404C 和透视图 404D。三维电极阵列 404 包括 6 个板电极 401 和 18 个杆电极 403。在这里，每个杆电极 403 穿过这 6 个板电极 401 中的每个的孔 402。每个板电极在两侧上与第一电解质 405 相接。每个杆电极由第二电解质 406 包围。在这个实施方式

中,第二电解质 406 和杆电极 403 完全填充孔 402。在这个实施方式中,第一电解质 405 和第二电解质 406 是不同的。为了清楚起见,视图 404A 和 404B 示出包围第二电解质 406 的杆电极 403 的横截面视图。

[0108] 图 5A 和 5B 提供三维电极阵列 504 的视图。图 5A 示出侧视图 504A 和顶视图 504B,而图 5B 示出顶视图 504C 和透视图 504D。三维电极阵列 504 包括 6 个板电极 501 和 18 个杆电极 503。在这里,每个杆电极 503 穿过这 6 个板电极 501 中的每个的孔 502。在这个实施方式中,每个杆电极包括电流收集器 507。可选地,一个或多个电流收集器 507 放置成与热沉或热源热连通以控制三维电极阵列的温度。

[0109] 图 6 提供三维电极阵列 604 的视图,其示出侧视图 604A 和透视图 604B。在这个实施方式中,在板电极 601 之间的空间小于板电极 601 的厚度。

[0110] 图 7 提供三维电极阵列的侧视图 704A,其中在板电极 701 和杆电极 703 之间的空间填充有流体 708,例如气体或液体电解质。图 7B 提供三维电极阵列 704B 的侧视图,其中在板电极 701 之间的空间填充有固体 709。

[0111] 图 8 提供三维电极阵列 804 的视图。图 8 示出前视图 804A、侧视图 804B 和透视图 804C。在这个实施方式中,有 7 个板电极 801 和 48 个杆电极 803。在板电极中的孔 802 紧密间隔开,在本实施方式中是例如以小于孔 802 的直径的 10% 的距离间隔开。

[0112] 图 9 提供三维电极阵列 904 的视图并示出前视图 904A 和透视图 904B。在本实施方式中,杆电极包括两种不同的材料:第一杆电极材料 902A 和第二杆电极材料 902B。

[0113] 图 10 提供三维电极阵列 1004 的视图并示出前视图 1004A 和透视图 1004B。在这个实施方式中,板电极包括两种不同的材料:第一板电极材料 1001A 和第二板电极材料 1001B。可选的实施方式还包括具有多种板电极材料和多种杆电极材料的电极。

[0114] 图 11 提供三维电极阵列 1104 的视图,其包括侧视图 1104A 和前视图 1104B。在这个实施方式中,细管 1110 填充板电极 1101 中的每个孔。在板电极 1101 之间的空间填充有第一流体 1108A。为了清楚起见,在前视图 1104B 中未示出电解质 1108A。每个细管 1110 填充有包围杆电极 1103 的第二流体 1108B。在这里,杆电极 1103 包括电流收集器 1107。在这个实施方式中,流被提供,使得流体 1108B 在箭头所示的方向上流动。

[0115] 图 12 示出三维电极阵列 1204 的视图,并示出透视图 1204A 和侧视图 1204B。在这个实施方式中,杆电极 1203 被构造为中空管,使得流体可沿着如箭头所指示在杆电极 1203 的内部流动。包括中空杆电极的某些实施方式对很多应用——包括电极阵列温度控制、燃料电池、金属-空气电池和液流电池——是有用的。在某些实施方式中,杆电极 1203 包括多孔材料。

[0116] 图 13A 和 13B 提供三维电极阵列 1304 的视图,包括透视图 1304A、前横截面视图 1304B 和顶视图 1304C。该实施方式包括三个板电极 1301 和 6 个杆电极 1303。在这里,板电极 1301 之间的空间填充有第一流体 1308A。为了清楚起见,透视图 1304A 未示出第一流体 1308A。在每个杆电极 1303 周围的是填充有第二流体 1308B 的细管 1310。每个细管 1310 填充板电极 1301 中的整个孔。在前横截面视图 1304B 和顶视图 1304C 中,细管 1310 由虚线指示。在实施方式中,第一流体 1308A 被引入以在细管 1310 内流动,例如,如在前横截面视图 1304B 中由箭头所示的。在实施方式中,第二流体 1308B 被引入以越过板电极 1301 之间的空间流动,例如,如在图 13B 中由箭头所示的。第一流体 1308A 在板电极 1301 之间的

空间中流动,而第二流体 1308B 在细管 1310 内流动。

[0117] 可选地,板电极 1301 包括石墨,且可选地可用作阳极。可选地,杆电极 1303 可用作阴极。可选地,杆电极 1303 包括碳外壳并包括电子收集器(未示出),电子收集器包括铜。可选地,第一流体 1308A 和第二流体 1308 独立地包括电解质。在三维电极阵列 1304 是半固体电池组的部件的实施方式中,第一流体 1308A 包括第一电解质和第一活性材料,而第二流体 1308B 包括第二电解质和第二活性材料。在三维电极阵列 1304 是液流电池组的部件的实施方式中,第一流体 1308A 包括第一电解质,第二流体 1308B 包括第二电解质。在三维电极阵列 1304 是燃料电池的部件的实施方式中,第一流体 1308A 包括燃料例如 H_2 ,而第二流体 1308B 包括含氧流体,例如空气。

[0118] 图 14 提供杆电极实施方式 1403 的视图,包括端视图 1404A 和横截面视图 1404B。在这个实施方式中,每个杆电极 1403 包括电极对,包括杆内核 1403A 和杆外壳 1403B。在这个实施方式中,杆内核 1403A 包括第一电子收集器 1407A。在这个实施方式中,杆外壳 1403B 包括第二电子收集器 1408A。在杆内核 1403 和杆外壳 1403B 之间的是材料 1408。在某些实施方式中,每个杆电极 1403 是电化学电池,且材料 1408 包括电解质。

[0119] 图 14 中示出的实施方式的杆电极例如在本文描述的任何三维电极阵列中是有用的。可选地,杆电极内核和板电极包括相同或实质上相同的材料。这个方面的实施方式例如对于增加杆内核/板材料的数量与杆外壳材料的数量之比是有用的。

[0120] 图 15A 和 15B 提供三维电极阵列的三维视图。在这个实施方式中,很多板电极在板电极之间堆叠夹层材料,例如固体电解质。示出了很多杆电极,包括电流收集器。可选地,电流收集器保持在张力下向电极阵列提供结构硬度。

[0121] 图 16A 和 16B 提供复合杆电极结构的视图。图 16A 提供具有电极 1601、电极 1602、电流收集器 1603 和电解质 1604 的复合杆电极结构 1600 的端视图。图 16B 提供也示出电极 1601、电极 1602、电流收集器 1603 和电解质 1604 的复合杆电极结构 1600 的横截面侧视图。在一个实施方式中,电极 1601 是阳极,而电极 1602 是阴极。可选地,本发明包括复合杆电极,其中电极 1601 是阴极,而电极 1602 是阳极。在一个实施方式中,复合杆电极结构 1600 提供电化学电池、燃料电池、液流电池、金属-空气电池组或超电容器设备。

[0122] 图 17A-17E 提供可选地包括一个或多个流动电解质组分的三维电极阵列的示意图。图 17A 提供具有板电极 1701A、杆电极 1702A、第一电解质 1703A、第二电解质 1704A 和膜 1705A 的电极阵列电极结构 1700A 的侧视图。如在该图中示出的,杆电极 1702A 穿过设置在板电极 1701A 中的孔延伸。杆电极 1702A 设置在阵列几何结构中,而板电极 1701A 设置在堆叠的配置中。在一个实施方式中,板电极 1701A 和杆电极 1702A 是固体电极。在一个实施方式中,第一电解质 1703A 和第二电解质 1704A 独立地是固体、凝胶或流体电解质。在一个实施方式中,例如第一电解质 1703A 和第二电解质 1704A 是相同的电解质。在可选的实施方式中,例如第一电解质 1703A 和第二电解质 1704A 是不同的电解质。在一个实施方式中,膜 1705A 是提供板电极 1701A 和杆电极 1702A 之间的屏障的固体膜。

[0123] 图 17B 提供电极阵列结构 1700B 的侧视图,电极阵列结构 1700B 具有板电极 1701B、杆电极 1702B 和膜 1705B,并展示包括流动电解质配置的实施方式,例如具有流动第一电解质 1703B 和流动第二电解质 1704B。在图 17B 中,箭头指示电解质的流动的方向。在一个实施方式中,电解质 1703B 是可选地包括例如参与氧化-还原反应的活性纳米粒子和

/ 或微米粒子的流动流体。在一个实施方式中,电解质 1704 是可选地包括活性纳米粒子和 / 或微米粒子例如参与氧化 - 还原反应的纳米粒子和 / 或微米粒子的流动流体。

[0124] 图 17C 提供例如用于电化学电池的具有板电极 1701C、杆电极 1702C、第一电解质 1703C、第二电解质 1704C、膜 1705C 和空间 1706C 的电极阵列结构 1700C 的侧视图。在一个实施方式中,例如空间 1706C 填充有液体以例如经由膜 1705C 控制电池的温度或从电池移除不想要的产物。在一个实施方式中,例如空间 1706C 填充有电解质或多孔 PE 或多孔 PP 和电解质。

[0125] 图 17D 和 17E 提供在例如具有流动的第一电解质 1703 和流动的第二电解质 1704 的流动电解质配置中使用的复合杆电极结构 1700C 的侧视图。在图 17D 和 17E 中,箭头指示电解质的流动的方向。如图 17D 所示的,例如系统可具有流动的第一电解质 1703C 和流动的第二电解质 1704C。如图 17D 所示的,例如系统可具有流动的第一电解质 1703C、流动的第二电解质 1704C 和在空间中的流动电解质 1706C。为了防止第一电解质 1703C 和第二电解质 1704C 的混合,可选地提供例如包括惰性材料的细管的屏障 1707C。

[0126] 图 18A 和 18B 提供包括多孔杆的复合杆电极。图 18A 提供具有阳极或阴极 1801、电流收集器 1803、电解质 1804 和小孔 1805 的复合杆电极结构 1800 的端视图。图 18B 提供也具有阳极或阴极 1801、电流收集器 1803、电解质 1804 和小孔 1805 的复合杆电极结构 1800 的横截面视图。在一个实施方式中,电解质 1804 包括流体。在一个实施方式中,电解质 1804 包括固体。在一个实施方式中,电解质 1804 包括流体和隔离物。在一个实施方式中,小孔 1805 提供在复合杆电极结构 1800 内部的电解质 1804 到杆电极结构 1800 外部的部件例如板电极和在板电极之间的空间的流体连通。

[0127] 图 19 提供示出用于使包括三维电极阵列的电化学电池实施方式循环的充电 - 放电曲线的数据,该曲线包括 E_{we} 相对于时间的关系曲线和电流 (I) 相对于时间的关系曲线。对于这个实施方式,电池包括由 $LiMn_2O_4$ 组成的两个平行板,每个板的尺寸为 10mm x 10mm x 0.2mm,在 $LiMn_2O_4$ 板电极的中间中有 0.01mm 厚的 Al 电流收集器。电池还包括具有 0.1mm 直径的铜电子收集器芯的 2.5mm 直径的石墨杆电极。图 18 所示的电压 E_{we} 相对于标准氢电极 (SHE)。

[0128] 图 20 提供板电极的单个孔的视图,示出位于单板电极内的多个杆电极 2001。在这里,杆电极包括电子收集器 2003,且孔填充有流体 2004。可选地,流体 2004 是电解质。在一个实施方式中,流体 2004 是可选地包括活性纳米粒子和 / 或微米粒子例如参与氧化 - 还原反应的纳米粒子和 / 或微米粒子的流动流体。

[0129] 图 21 提供包括分支杆电极的三维电极阵列的示意性横截面侧视图。插图示出顶视图。在这里,电极阵列包括板电极 2101、杆电极 2102 和电解质 2103。空间设置在板电极 2101 之间并可选地填充有固体、流体或凝胶电解质 2104。为了清楚起见,插图视图没有示出电解质 2104。杆电极 2102 沿着横向尺寸从板电极 2101 中的孔分支。可选地,分离杆电极 2102 与板电极 2101 的电解质 2103 被涂敷,作为杆电极 2102 上的涂层。

[0130] 图 22 提供包括连接杆电极的桥型结构的三维电极阵列的示意性横截面侧视图。插图示出顶视图。在这里,电极阵列包括板电极 2201、杆电极 2202 和电解质 2203。空间 (在横截面视图中未明确示出) 设置在板电极 2201 之间,并可选地填充有固体、流体或凝胶电解质 2204。在这里,插图视图示出包围杆电极 2202 的电解质 2204 以及电解质 2203。杆

电极 2202 沿着离板电极 2101 中的孔的横向尺寸形成到邻近的杆电极 2203 的桥。可选地, 分离杆电极 2202 与板电极 2201 的电解质 2203 被涂敷, 作为在杆电极 2202 上的涂层。

[0131] 如本领域中的技术人员将理解的, 提供了说明本发明的实施方式的图。除非另外指示, 附图中所示的尺寸并没有被规定为按比例。所示实施方式的方位包括水平和垂直方位; 也就是说, 在实施方式被示有单个方位的场合, 也公开了旋转 90° 的另一方位。

[0132] 注意, 在所有设计中, 通过使用金属或陶瓷或玻璃或聚合物杆例如钢杆, 一些孔可选地仅用于结构整体性。这些孔可选地具有比电极杆孔大的直径。通过使用金属或陶瓷板, 在平行板底部的一些空间可选地也仅用于结构整体性。例如通过使用钢板或玻璃板。

[0133] 本文描述的设计的优点是, 例如当电池由很多单独的杆和板组成时, 维护可被更容易和更快地完成。另一优点是, 由于体积 / 覆盖区表面面积和活性表面面积 / 覆盖区表面面积之比能够比现有技术设计明显增加, 电解质蒸发 (这是例如在金属 - 空气电池中和在燃料电池中的主要问题) 或环境空气 - 湿气污染的问题大大减少。

[0134] 可选地, 电流收集器包括在三维电池中。不仅电流收集器对在充电 - 放电中输送电子是有用的, 而且电流收集器可选地向电池提供机械结构稳定性。可选地, 一些电流收集器用于帮助电池的温度控制, 且因此可阻止电池组的过热并可提高性能和寿命。

[0135] 可选地, 电流收集器 / 温度控制元件是固体或液体例如在管壁内部流动的熔融金属或熔盐, 或它可以是金属管例如 Al 或 Cu 或 Ni 以输送电子, 其中在管内部有流体例如空气或液体冷却剂例如油或水或传热流体, 其可从一端流到另一端, 并对控制电池的温度例如对中 - 大规模应用例如电车、可再生能源存储和电网存储是有用的。

[0136] 对于包括流体电解质的实施方式, 隔离物可选地被包括在杆和板的壁之间以避免它们接触。例如, 有用的材料包括 PE 或 PP 或来自 Celgard 公司的组合。厚度例如在 0.010mm 到 0.5mm 之间, 或为大约 0.02mm。

[0137] 注意, 石墨单独地或与金属例如 Al 组合的石墨可选地可用作电流收集器。可选地, 电解质包括亚氨盐。

[0138] 当前设计的重要优点是较长的循环寿命。因为本发明的电池比常规设计更均匀得多, 材料变形和温度分布更均匀, 导致较低的应力、较少的裂缝、较小的疲劳, 和因此电池的更高的循环寿命。

[0139] 平行板之间的距离可选地填充有只用于温度控制的材料, 例如可使用导热性和相变的热管或热管。这在中 - 大规模中例如在电车和电网存储中特别有用。作为例子, 这样的材料是由金属制成的筛网, 例如薄钢板或铜 (例如, 对于小电池几微米厚到对于较大的电池几厘米厚)。在筛网和杆之间没有接触。

[0140] 可选地, 在板之间的空间可选地填充有油或水或传热流体以通过使用恒温器将电池的温度维持在规定的温度。该流体可选地通过使用惰性材料 (作为例子, PTFE 或硅酮) 垫圈 (其具有外径等于孔的直径的长圆柱体 (与杆一样长) 的形状和作为例子大约 1mm 的厚度) 与杆和孔壁之间的电解质分离, 该垫圈在板之间完全是实心的, 且在孔的壁的附近敞开大于 80%。此外, 对于每个孔, 面包圈形状的两个隔膜 (每个隔膜 0.05 宽和 0.05 厚) 可选地放置在孔的顶部和底部处以完全防止冷却液体与电解质混合。

[0141] 可选地, 气体或液体冷却剂用于控制电极阵列温度。有用的气体冷却剂包括空气、氢气、惰性气体例如氮气、氦气或二氧化碳或六氟化硫或蒸汽。有用的液体冷却剂包括油、

矿物油、蓖麻油、水、去离子水、重水、液化氦、熔盐、NaF-NaBF₄、FLiBe、FLiNaK、液体铅、液体铅-铋合金、硅酮油、氟代烃油、二氯二氟代甲烷、卤代甲烷、氨、二氧化硫、二氧化碳、聚亚烷基二醇,或可以是水中的有机化学物例如甜菜碱、乙二醇、二甘醇、丙二醇的溶液。有用的冷却剂还包括液体,例如液氮、液氦、液氢。冷却剂可选地是固体,例如干冰或刨冰。有用的冷却剂还包括由载液组成的纳米流体或半流体,载液例如是分散有由CuO、氧化铝、二氧化钛、碳纳米管、碳粉末、硅石或金属例如铜或银组成的微小(10nm或几mm尺寸)粒子的水。

[0142] 可选地,电极或电解质或电介质材料中的每个是非均质材料,例如分层复合物,例如在它的至少一侧上具有第二涂层的第一材料。

[0143] 还可通过下面的非限制性实例来进一步理解本发明。

[0144] 实例1:工业应用

[0145] 在全世界,有对电的日益增长的要求。同时,有管理可再度使用的能量源以帮助满足这些增长的电要求并补充和/或代替传统的基于碳的发电机的增加的压力,基于碳的发电机继续耗尽世界各地的自然资源。

[0146] 发展了很多解决方案来收集并利用可再度使用的能量源,例如太阳电池、太阳镜阵列和风力涡轮机。太阳电池使用半导体技术从太阳光产生直流能量。太阳镜阵列将太阳光聚焦在包含传热流体的接收器管上,传热流体吸收太阳的辐射热能。这个传热流体接着被泵送到加热水以产生蒸汽的涡轮机,从而驱动涡轮机并产生电。风力涡轮机使用一个或多个螺旋桨来将风能转换成旋转耦合到发电机的转子的旋转能量,从而在风正吹时产生电。所有这三个解决方案在它们相关的可再度使用的电源(太阳或风)是可用的时产生电,且很多社区受益于这些干净和可再度使用的形式的电力。

[0147] 当太阳或风是不可用的时,这样的解决方案不产生任何电力,于是常常求助于不可再度使用的能量解决方案,某种形式的能量存储需要在发电时间期间存储来自可再度使用的电源的额外能量以支持当可再度使用的电源是不可用的或不能满足对能量的高峰要求时支持能量要求。到目前为止人们已尝试熔盐热存储作为将热存储为一种形式的能量的候选方案;然而,该技术非常昂贵。

[0148] 这个实例描述了电化学能量存储装置。电化学能量存储装置具有彼此电绝缘的至少一个正端子和负端子。它还具有在两个端子之间的可以是固态或流体或气体的非导电材料。这个介质是用于端子的材料的一些离子的导体。可在端子的外表面上使用导电材料例如金属来便于电子通过。还公开了构造和控制电化学能量存储系统的有关方法。进一步公开了利用电化学能量存储装置的电化学能量电力系统,作为电化学能量存储系统的电荷交换器。

[0149] 在端子之间的介质可选自由下列项所组成的组:盐、盐混合物、低共熔盐混合物、硝酸锂、硝酸钾、硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸钙、碳酸锂、碳酸钾、碳酸钠、碳酸铷、碳酸镁、氢氧化锂、氟化锂、氟化铍、氟化钾、氟化钠、硫酸钙、硫酸钡、硫酸锂、氯化锂、氯化钾、氯化钠、氯化铁、氯化锡和氯化锌,硫酸、水和这些介质的任何组合。

[0150] 端子可具有任何形状和几何结构,例如板或管或圆柱体或其部分。

[0151] 可选地,整个存储系统包含在非导电容器中。

[0152] 可选地,可在端子之间使用非导电间隔器,特别是当介质是流体或气体时,以防止通过物理接触产生短路。

[0153] 可选地,容器包括导电材料或非导电材料,例如选自由下列项所组成的组的材料:塑料、陶瓷、火砖、耐火材料、可浇铸耐火材料、耐火砖、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化镁(MgO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化铁(Fe_2O_3)、氧化钙(CaO)、碳化硅(SiC)、碳(C)的混合物;金属材料、普通碳钢;合金钢、锰、硅、硅-锰、镍、镍-铬、钼、镍-钼、铬、铬-钼、铬-钼-钴、硅-钼、锰-硅-钼、镍-铬-钼、硅-铬-钼、锰-铬-钼、锰-硅-铬-钼、钒、铬-钒、硅-铬-钒、锰-硅-铬-钒、铬-钒-钼、锰-硅-铬-钒-钼、铬-钨、铬-钨-钼、铬-钨-钒、铬-钒-钨-钼、铬钒-钨-钴、铬-钒-钨-钼-钴;不锈钢、奥氏体的、铁素体的、马氏体的、双联的、析出硬化的、超奥氏体的、超铁素体的;镍合金、镍合金、镍-铬-铁、镍-铬-铁-铝、镍-铬-铁-铝-钛、镍-铬-铁-铝-钛-铌、镍-铬-铁-钴-钼、镍-铬-铁-铌、镍-铬-铁-钼-铌、镍-铬-铁-钼-铌-钛-铝、镍-铬-钼-铁-钨、镍-铬-铁-钼-铜-钛、镍-铬-铁-钼-钛、镍-铁-钴-铝-钛-铌、镍-铜、镍-铜-铝-钛、镍-钼-铬-铁、镍-铬-钼-铜、镍-铬-钼-铁-钨-铜和镍-铬-钼。

[0154] 存储系统的基底包括选自由下列项所组成的组的材料:泥、火砖、耐火材料、混凝土、可浇铸耐火材料、耐火混凝土、耐火水泥、绝缘耐火材料、喷补混合料、捣打料、耐火塑料、耐火砖、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化镁(MgO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化铁(Fe_2O_3)、氧化钙(CaO)、碳化硅(SiC)、碳(C)的混合物;金属材料、碳钢;合金钢、锰、硅、硅-锰、镍、镍-铬、钼、镍-钼、铬、铬-钼、铬-钼-钴、硅-钼、锰-硅-钼、镍-铬-钼、硅-铬-钼、锰-铬-钼、锰-硅-铬-钼、钒、铬-钒、硅-铬-钒、锰-硅-铬-钒、铬-钒-钼、锰-硅-铬-钒-钼、铬-钨、铬-钨-钼、铬-钨-钒、铬-钒-钨-钼、铬-钒-钨-钴、铬-钒-钨-钼-钴;不锈钢、奥氏体的、铁素体的、马氏体的、双联的、析出硬化的、超奥氏体的、超铁素体的;镍合金、镍合金、镍-铬-铁、镍-铬-铁-铝、镍-铬-铁-铝-钛、镍-铬-铁-铝-钛-铌、镍-铬-铁-钴-钼、镍-铬-铁-铌、镍-铬-铁-钼-铌、镍-铬-铁-钼-铌-钛-铝、镍-铬-钼-铁-钨、镍-铬-铁-钼-铜-钛、镍-铬-铁-钼-钛、镍-铁-钴-铝-钛-铌、镍-铜、镍-铜-铝-钛、镍-钼-铬-铁、镍-铬-钼-铜、镍-铬-钼-铁-钨-铜和镍-铬-钼。

[0155] 在实施方式中,能量存储系统可定位成使得端子面向垂直方向,使得端子面向地,使得端子面向水平方向,使得端子不面向地,例如垂直于地。

[0156] 可选地,可在并联或串联配置中使用一组端子。

[0157] 可选地,端子包括选自由下列项所组成的组的材料:氧化铁;金属;碳酸锂;碳酸钠;普通碳钢;石墨、金属铅、二氧化铅、合金钢、锰、硅、硅-锰、镍、镍-铬、钼、镍-钼、铬、铬-钼、铬-钼-钴、硅-钼、锰-硅-钼、镍-铬-钼、硅-铬-钼、锰-铬-钼、锰-硅-铬-钼、钒、铬-钒、硅-铬-钒、锰-硅-铬-钒、铬-钒-钼、锰-硅-铬-钒-钼、铬-钨、铬-钨-钼、铬-钨-钒、铬-钒-钨-钼、铬-钒-钨-钴、铬-钒-钨-钼-钴;不锈钢、奥氏体的、铁素体的、马氏体的、双联的、析出硬化的、超奥氏体的、超铁素体的;镍合金、镍合金、镍-铬-铁、镍-铬-铁-铝、镍-铬-铁-铝-钛、镍-铬-铁-铝-钛-铌、镍-铬-铁-钴-钼、镍-铬-铁-铌、镍-铬-铁-钼-铌、镍-铬-铁-钼-铌-钛-铝、镍-铬-钼-铁-钨、镍-铬-铁-钼-铜-钛、镍-铬-铁-钼-钛、镍-铁-钴-铝-钛-铌、镍-铜、镍-铜-铝-钛、镍-钼-铬-铁、镍-铬-钼-铜、镍-铬-钼-铁-钨-铜和

镍-铬-钼。

[0158] 作为例子,用于 400MWh 存储的系统可由作为端子的具有几厘米的厚度的 35m 乘 35m 的板和它们之间的几厘米厚度的介质制成。板可平行于彼此,且它们可垂直地坐落于地中或之上,或它们可平行于地、在地中或在地之上。

[0159] 作为例子使用的材料可以是氧化物,例如锂离子磷酸盐和作为板的石墨,其具有在有机溶剂例如乙醚中的锂盐例如 LiPF_6 、 LiBF_4 或 LiClO_4 的介质。根据所使用的材料,设想不同的操作温度,包括室温。

[0160] 另一例子可以与上述例子具有相同的几何结构,但具有在大约 33.5% v/v (6 摩尔) 硫酸 (H_2SO_4) 的介质中的金属铅 (Pb) 和二氧化铅 (IV) (PbO_2) 的材料。

[0161] 来自能量源的电源连接到两个端子。电源使端子中的一个被还原,且使另一端子被氧化。以这种方式,来自一个端子的离子离开端子并到达介质。介质将离子传输到相对的端子。以这种方式,化学能存储在系统中。然后,电源从存储系统打开。

[0162] 当希望使用所存储的能量时,两个板彼此由导电材料连接,在导电材料的两端之间有用户应用。

[0163] 在系统中使用的化学性质可以是电池组例如铅酸电池组、NaS 电池组、金属-空气电池组、锂离子电池组等的任何已知的化学性质,然而,电极几何结构是不同的。可选地,它在较大的规模中,且它可以是蜂巢状几何结构或任何其它多孔几何结构。可选地使用细蜂巢状结构,以最小化由于充电/放电中的形状变化而引起的应力。可选地,可利用填充有电极材料的海绵型基质。板的厚度或电缆/杆/电线的直径可以可选地是毫米或厘米。板的宽度和长度以及电缆/杆/电线的长度可以可选地是厘米或米。可按并联或串联的任何组合来连接板或电缆/杆/电线。

[0164] 系统可掩埋在地下或可放在房间中以保持远离环境危险,包括温度变化。所有固体零件可例如通过拉电缆/杆/电线而被控制在边界处以最小化在系统中的电短路的危险。

[0165] 实例 2:电化学电池

[0166] 很多科学家研究电池组的化学性质。这个实例描述可用于任何化学性质的电极的新配置,包括阳极、阴极和电解质,其可导致较高功率/能量密度电池组、较快的电池组、较轻的电池组、较廉价的电池组和更持久的电池组。

[0167] 在设计历史上最成功的工业电池组中,铅酸电池组配置起关键作用。Plante 和 Faure 对配置的改变导致铅酸电池组的商品化,铅酸电池是在多于一个世纪占优势的电池。

[0168] 这里描述的新配置可用于一次和二次电池组。它可将一次电池组转换成二次电池组,且它可为二次电池组提供更好的循环稳定性和安全性。作为例子,新配置可用于一次和二次锂电池组。在基于锂的电池组中的锂金属阳极具有高于目前使用的碳阳极的数量级的能量密度。不过,由于在再充电过程期间在锂阳极上的树突状晶体的形成,电池可能短路和爆炸。由于这个原因,在可再充电电池组中,碳阳极是唯一的选项。除了比锂金属更低的能量密度以外,碳阳极需要特殊电解质,这增加了成本。本文描述的新配置解决了锂金属阳极中的短路问题。这将导致可以比可用的基于锂的电池组持续更长时间的便宜得多的可再充电电池组。

[0169] 目前,活性电化学材料只构成电池组的重量的三分之一。问题是,现有技术电池组

配置限制电池组的尺寸。在宏观规模,本系统的一个目标是通过改变配置来移除对电池组的尺寸的约束。这使电池组更有效,因为对于不起任何电化学反应的支持材料有较小的需要。它导致变得更靠近电动车辆的理想电池系统。此外,它大致更轻和更廉价的电池组,其可用于电网电存储以及还有可再生能源例如太阳农场和风力农场所需的大规模能量存储系统。

[0170] 本文描述的新配置 / 几何结构可改进所有电池化学性质,包括锂金属阳极的化学性质。在这个新颖的 3 维配置中,有孔阳极(或阴极)板彼此平行地放置,它们之间有电解质。阴极(或阳极)杆穿过板孔以形成网。每个杆的半径小于孔的半径以允许电解质在杆和孔之间穿过。当使用锂金属板时,孔的壁可覆盖有惰性材料,使得树突状晶体不发生在相反的电极之间,而是发生在锂板之间。

[0171] 每个板可具有不同的几何结构,例如矩形板、圆柱形板或任何其它几何结构。每个板的厚度可从 20nm 到 5cm,作为例子对于锂电池为大约 100 微米而对于铅酸电池为 2mm。板的孔可具有不同的几何结构,例如圆柱形或矩形或任何其它几何结构。孔的半径可从 10nm 到 2cm,作为例子对于锂电池为大约 50 微米而对于铅酸电池为 500 微米。杆可具有类似于孔的不同的几何结构,其具有比孔小的半径。孔的表面部分是任意的。孔之间的距离可以是几纳米到几毫米,作为例子可以在锂电池中是几微米而在铅酸电池中为几百微米。板可以从 20nm 到 20 米长 / 宽,作为例子对于锂电池为 10mm 而对于铅酸电池为 10cm。任两个板之间的距离可以从 10nm 到 5cm,作为例子为 10 微米,作为例子对于锂电池为 1 微米而对于铅酸电池为 1mm。如在图片中所示的,惰性材料覆盖孔的壁。它可由没有与电极或电解质的任何化学或电反应的任何材料例如橡胶、塑料或陶瓷制成。它的厚度可以从几纳米到几毫米。

[0172] 实例 3 :锂电池

[0173] 该实例集中于锂电池。在过去几年中极大程度的注意力致力于可再充电电池,但仍然有应被细察的很多未知物。在这里,描述了电极的新配置。作为例子,考虑锂金属阳极。用作阳极活性材料的锂金属具有 3860Ah/kg 的非常高的理论容量,其在金属阳极材料当中最高。此外,锂的标准电极电位很高 ($-3.045V$ 相对于 SHE)。这使锂金属成为非常有吸引力的阳极材料。

[0174] 由于安全问题,较安全的锂电池、锂离子电池被发展且现在是市场上可买到的。目前,锂金属阳极只用在一次锂电池中。它们由于在再充电过程中在锂金属阳极上形成的锂树突状晶体而不能用在可再充电电池中。树突状晶体在相反的电极之间产生短路并引起电池的火灾和爆炸。

[0175] 然而,如果安全问题可被克服,锂金属的高能量密度仍然非常有吸引力。在 AA 尺寸的锂金属阳极原型电池中使用的非水电解质的导电性比含水系统的导电性低一个数量级。因此,如果可解决安全问题,则电池充电的速率将提高很多。

[0176] 本文所述的新配置 / 几何结构提高了所有电池化学性质,包括具有锂金属阳极的电池的化学性质。在这个新颖的 3 维配置中,有孔阳极板彼此平行地放置,它们之间有电解质。阴极杆穿过板孔以形成网。每个杆的半径小于孔的半径以允许电解质在杆和孔之间穿过。当使用锂金属板时,孔的壁可覆盖有惰性材料,使得树突状晶体不发生在相反的电极之间而是发生在锂板之间。每个板可具有不同的几何结构,例如矩形板、圆柱形板或任何其它

几何结构。每个板的厚度可从 20nm 到 5cm, 作为例子为大约 100 微米。板的孔可具有不同的几何结构, 例如圆柱形或矩形或任何其它几何结构。孔的半径可以从 10nm 到 2cm, 作为例子为 50 微米。杆可具有类似于孔的不同的几何结构, 其具有比孔小的半径。板可以从 20nm 到 20 米长 / 宽。任两个板之间的距离可以从 10nm 到 5cm, 作为例子为 10 微米。

[0177] 有对阴极的很多可能的选择。最受欢迎的是锂锰二氧化物、锂钴和 FeS_2 。所提议的配置 / 几何结构对电池的任何化学性质——包括锂 - 空气化学性质——起作用。

[0178] 电池的温度也对电池的安全性和循环稳定性起重要的作用。在这里提出了新颖的方法。如果电流收集器被需要, 则阴极电流收集器在杆的芯中; 阳极电流收集器 (如果被需要) 可由板中的栅格形成。当每个电流收集器在整个电池中工作时, 通过使用电流收集器作为导热材料, 我们可非常廉价和有效地设置电池温度。

[0179] 实例 4 : 铅酸电池

[0180] 可使用片状铅板用作两个电极来演示铅酸电池。然而, 这样的结构对于大致明信片尺寸的板和在仅仅几分钟内只产生大约一安培。板尺寸一般为大约 $50 \times 50 \times 1.5 \text{mm}$ 。因为铅酸电池的容量与暴露于电解质的电极的表面面积成比例, 各种方案用于增加每单位体积或重量电极的表面面积。板被开槽或穿孔以增加其表面面积。贴有 Faure 的板结构是汽车电池的典型结构。每个板由与锑或钙混合成合金的矩形铅栅组成, 以提高机械特征。每个板由与锑或钙混合成合金的矩形铅栅组成, 以提高机械特征。

[0181] 栅格的孔填充有铅丹和 33% 稀释硫酸的糊状物。(不同的制造商改变混合物。) 糊状物被塞入栅格中的孔中, 孔在两侧上稍微逐渐变细以更好地保持糊状物。这个多孔糊状物允许酸与板内部的铅起反应, 使表面面积增加了很多倍。在这个阶段, 正板和负板是类似的; 然而, 膨胀剂和添加剂改变其内部化学性质以帮助操作。

[0182] 本发明的设计导致较高的能量密度和还有对电极的体积变化的较少的问题。本发明的设计由于更均质的电池设计而导致更大的循环稳定性, 且通过将正电极放置成平行于彼此和地, 活性材料只从顶层转移到底层, 但将不被丢失。这也由于减小短路的可能性而增加了电池的安全性。

[0183] 作为例子, 结构由下列项所组成: 正电极: $400 \times 400 \times 5 \text{mm}$ 的 20 个板作为具有 5.5mm 直径的孔的栅, 孔之间的壁到壁距离为 5mm; 负电极: 具有 5mm 直径的杆。杆可水平地放置; 可选地, 金属例如钢芯用于机械地支持杆。

[0184] 实例 5 : 样本电化学电池

[0185] 本实例如下在新设计中描述使用 LiMn_2O_4 阴极 (厚 0.2mm, 两侧其间有 15 微米的铝电流收集器) 和石墨阳极 (厚 0.2mm, 两侧其间有 15 微米的铜电流收集器) 以及 1 摩尔 LiClO_4 -PC 电解质。

[0186] 该设计具有与阳极和阴极的常规的两个平行板可比较的相同数量的活性材料 (阴极和阳极); 每个板具有 $48.5 \text{mm} \times 48.5 \text{mm} = 2350 \text{mm}^2$ 的表面面积、0.1mm 的厚度, 单侧。这给出 235mm^3 的活性材料体积。总的来说, 表面面积是 2350mm^2 , 且体积是 235mm^3 。

[0187] 这个样本电化学电池是以具有 1cm^3 体积的立方体的形式。材料: LiMn_2O_4 阴极的 40 个有孔板, 每个板 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm}$, 具有均匀分布的 10×10 个孔的阵列。石墨杆 10mm 长, 0.1mm 厚 (内壳), 围绕 0.65mm 直径的铜线 (芯)。杆也具有在它们周围的 0.05mm 厚的外壳隔离物, 例如来自 Celgard 的 PP 或 PE。

[0188] 板中的孔每个直径为 0.95mm。孔之间的壁到壁距离于是为 0.05mm。

[0189] 这里的 LiMn_2O_4 阴极的活性表面面积于是包括：在孔之间的表面（40 个双侧有孔板）上的 2350mm^2 和在孔的壁上的 2390mm^2 。这表明，新设计具有 4740mm^2 的表面面积，其与具有相同数量的阴极材料的常规平行板设计比较具有大约 2 倍多的表面面积。

[0190] 石墨阳极的活性表面面积是 2665mm^2 ，其仍然稍微高于常规设计。

[0191] 这表明，一半材料用于阳极板，在电池的最昂贵部分上节约了钱，且仍然达到来自存储系统的相同能量密度。因为这仅仅是例证性例子，下面的参数和几何结构可被优化：孔的数量、板的数量和孔的尺寸。也注意到，可选地，这个实例可利用石墨有孔板和 LiMn_2O_4 杆。

[0192] 实例 6：金属 - 空气电池

[0193] 可选地，方法用于例如通过使用泵使电池内部的空气流加速。可选地，平行板之间的空间至少在顶部和底部上被有孔板填充。例如，这由干燥剂例如硅胶、活性炭、硫酸钙、氯化钙、蒙脱粘土和分子筛材料制成。材料可在非常细的惰性涂层例如 0.01mm PTFE 中覆盖。这帮助增加锂电池的安全性、性能和寿命，特别是在锂 - 空气电池中。干燥剂层可在它们被水浸透之后被移除和代替。

[0194] 用于该设计的有用的电池化学性质包括：碱电池、 Zn-MnO_2 一次、 Zn-MnO_2 二次、 Zn-空气 、 Zn-AgO 、 Ni-Zn 、 Cd-AgO 、 Zn-HgO 、 Cd-HgO 、 Ni-Cd 、 Ni-金属混合 或 Ni-H_2 电池。

[0195] 可选地，当使用不同的电解质（一种电解质在每个杆和板的孔的相应壁之间，而另一电解质在有孔板之间）时，薄膜是有用的。例如大约数十微米厚的薄膜在这两个电解质系统之间以使它们分离，例如当它们都是流体例如液体时，作为类似于薄 O 形环的例子。可选地，膜用于从电池移除不想要的产物，或将辅助材料添加到电池。从电池移除不想要的产物的例子包括作为化学电池反应的产物发生的一些气相，例如在液流电池中或在铅酸电池中特别是在溢流铅酸电池中产生的氢气。在这里使用的膜可选地是惰性材料，例如 PTFE 或 PE 或具有期望小孔尺寸或化学性质或表面行为的其它膜产物。

[0196] 实例 7： Zn-空气 电池

[0197] 本实例描述 Zn-空气 电池实施方式。每个杆是：包括在 Ni 的筛网上的基于锰的催化碳层的（Ni-网碳层）管。电解质是水中的例如 5M 的 KOH。阳极是锌金属，例如具有例如将砂纸作用于其而产生的粗糙表面，作为有孔板。空气阴极包含疏水特氟隆层（管的内部部分，例如是多孔的，以允许氧，但阻止蒸汽），薄镍网层充当电流收集器并提供结构支架（管的中间层）和碳催化剂层（管的外部部分）。

[0198] 基于锰的催化碳层例如为 0.5mm 厚。管内径例如为 1mm。在每个杆和相关的孔之间有 0.02mm 隔离物。隔离物可例如是 PVA。Zn 板的厚度例如是 2mm。电池的尺寸例如是具有 1cm 高度的 1cm 直径的圆柱体。

[0199] 在本实例中，有 4 个平行的 Zn 板。Zn 板之间的距离可选地部分地填充有电解质，在这里填充有在水中的 HOH 溶液，且部分地填充有 0.2mm 有孔钢板，并部分地填充有空气。空间部分地填充有液体电解质，且空气有助于电池的寿命。

[0200] 可选地，零空间在 Zn 板之间被使用，并具有 5 个平行的 Zn 板，每个板 2mm，以类似于 1cm 厚的一个 Zn 板。

[0201] 整个电池在由钢制成的外壳内部并被 PTFE 制成的外皮覆盖。外壳具有在两个平

行侧例如顶部和底部上的开口,以允许空气流动。新设计的益处是,管从两端打开,所以电池可得到更多的空气。

[0202] 实例 8:具有辅助流的 Zn-空气电池

[0203] 本实例描述具有辅助流的 Zn-空气电池。每个杆是:包括在 Ni 的筛网上的基于锰的催化碳层的(Ni-网碳层)管。电解质是 KOH。阳极是锌金属,例如具有例如将砂纸作用于其而产生的粗糙表面,作为有孔板。空气阴极包含疏水特氟隆层(管的内部部分,例如是多孔的,以允许氧,但阻止蒸汽),薄镍网层充当电流收集器并提供结构支架(管的中间层)和碳催化剂层(管的外部部分)。

[0204] 在这里,金属电极的板例如 Zn 有孔板中的孔对于每个板具有相同的尺寸,但对于不同的板具有不同的尺寸。

[0205] 基于锰的催化碳层例如为 0.5mm 厚。管的内半径是可变的,例如从一侧的 0.5mm 线性地改变到另一侧上的 2mm。使用流体力学原理基于密度和温度和粘度以及流的其它参数,可优化孔内半径的尺寸,用于阴极电极——在这里为空气——穿过它们的有效流动。通过使用泵例如在电池的两端处可应用另一辅助流,其中有空气的入口以便于阴极材料——在这里是空气——的流动。

[0206] 在每个杆和相关的孔之间有 0.02mm 隔离物。隔离物可例如是 PVA。Zn 板的厚度例如是 2mm。电池的尺寸例如是具有 1cm 高度的 1cm 直径的圆柱体。

[0207] 在本实例中,有 4 个平行的 Zn 板。Zn 板之间的距离可选地部分地填充有电解质,在这里填充有水中的 HOH 溶液,且部分地填充有 0.2mm 穿孔钢板,并部分地填充有空气。空间部分地填充有液体电解质,且空气有助于电池的寿命。

[0208] 可选地,零空间在 Zn 板之间被使用,并具有 5 个平行的 Zn 板,每个板 2mm,以类似于 1cm 厚的一个 Zn 板。

[0209] 整个电池在由钢制成的外壳内部并被 PTFE 制成的外皮覆盖。外壳具有在两个平行侧例如顶部和底部上的开口,以允许空气流动。

[0210] 实例 9:锂-空气电池

[0211] 本实例描述锂-空气电池。电池的设置包括作为阳极的金属锂、三个膜薄层(两个 PC 层和一个 LAGP 层)和阴极。膜是具有 1.5mm 的厚度的 PC(BN)/LAGP/PC(BN),其中每个 pC 层为大约 200-300 微米厚。板为 20mm x 20mm x 0.4mm。阴极是 Ni 网状管上的 25% C*+75% LAGP。阴极管具有 1mm 直径的内部开口。它的厚度是 0.5mm。C* 是 60% PWA 活性炭 +40% Ketjen 碳黑。

[0212] 空气阴极包含在内部尺寸上比如 0.01 厚(管的内部部分例如是多孔的,以允许氧但阻止蒸汽)的疏水特氟隆层,薄镍网层充当电流收集器并提供结构支架(管的中间层)和碳催化剂层(管的外部部分)。

[0213] 电池包括 4 个平行的 Li 有孔板。板之间的距离可选地填充有液体非水电解质,例如 1M LiPF₆/PC/EC/DMC(1:1:3),并部分地填充有 0.2mm 穿孔钢板,且部分地可填充有干氧。

[0214] 可选地,在板之间使用零空间,且有 5 个平行的板,每个 0.4mm,以类似于 0.1mm 厚的一个板。

[0215] 整个电池在由钢制成的外壳内部并被 PTFE 制成的外皮覆盖。外壳具有在两个平

行侧例如顶部和底部上的开口,以允许空气流动。

[0216] 作为注释,如在上面的例子中在流辅助 Zn- 空气电池中描述的,改变孔尺寸和泵的辅助流的概念对本实例的 Li- 空气电池也是有用的。

[0217] 实例 10 :液流电池

[0218] 本实例描述液流电池。液流电池的有用电极包括但不限于钒、溴、铁、 H_2 - 锌、铈、 B_2 、铬、聚硫化物和这些材料的任何组合。

[0219] 使用两种电解液,一种围绕阳极,而一种围绕阴极。有用的电解液包括但不限于 H_2SO_4 、 VCl_3-HCl 、 $NaBr-HCl$ 、 NaS_2 、 $NaBr$ 、 HCl 、聚合物电解质膜 -HBR、 $ZnBr_2$ 、 CH_3SO_3H 和这些材料的任何组合。

[0220] 具有一叠有孔电池和一组杆(任意高宽比;从圆形横截面的一个杆到矩形横截面的非常大量的杆;横截面本身可例如在尺寸上变化)的氧化还原液流电池具有彼此被离子选择性导电隔离物分离并具有相应的电极的阳极电解液和阴极电解液隔间。电池具有阳极电解液罐和阴极电解液罐,具有相应的泵和管道。在使用中,泵使电解液循环到罐并从罐循环到隔间并回到罐。电力流到负载。电解液管线设置有新鲜的电解液被添加所经由的开孔和用过的电解液被取出所经由的另外的开孔,这些相应的开孔用于阳极电解液和阴极电解液。可选地,当一般经由管线对所有开孔的耦合件再装填时,远程泵从远程存储器泵送新鲜的阳极电解液和新鲜的阴极电解液,并将用过的电解液抽取到其它远程存储器。

[0221] 在一个实施方式中,电池包括:在阴极电解液隔间中的阳极、在阳极电解液隔间中的阴极、以及在隔间之间的离子选择性膜隔离物、一对电解液储蓄器——一个储蓄器用于阳极电解液而另一储蓄器用于阴极电解液、以及用于使阳极电解液从其储蓄器循环到电池中的阳极电解液隔间并回到其储蓄器的电解液供应装置和用于阴极电解液的类似循环装置;电池包括:到其电解液储蓄器和/或其电解液供应装置的连接,以便可通过取回用过的电解液并用新鲜的电解液代替它来给电池再充电。

[0222] 在这个设计中,电解液分隔物或膜是在每个杆和相应的孔的壁之间的隔膜。它可选地是内半径和外半径被选择成配合在杆和相应的壁之间并与每个杆一样长的细管形状,或它可以是与每个有孔板的厚度一样长的细管形状。

[0223] 实例 11 :液流电池的第一实例

[0224] 本实例描述液流电池实施方式。电解液 1 和 2 在本实例中是相同的:在杆和孔的壁之间和在板之间:在 2M H_2SO_4 中的 2M $VOSO_4$ 。温度:25 摄氏度。

[0225] 负电极:石墨杆,在 1mm 直径的铜线上 100mm 长,1mm 厚。电线从电池外部的顶部和底部保持在张力中,使得它们保持笔直。电解液 1 从电池的外部从一端、从杆和板中的孔的壁之间的孔流到电池中;并从相对端出来。泵送系统可选地用于使电解液 1 流动。

[0226] 正电极:100x 100x 3mm 的 10 个镀铂钛有孔板。孔在平面中是周期性的,直径为 5mm,且壁到壁为 5mm。在有孔板之间有 5mm 距离。电解液 2 穿过这个空间从电池的外部流到电池中,并从相对端出来。泵送系统可选地用于使电解液 2 流动。

[0227] 膜是 CMV 聚苯乙烯 (polystyrene) 硫酸阳离子-选择型膜,并放置成靠近板的壁。它是以具有 5mm 的外半径和 .02mm 的厚度的细管的形式。

[0228] 实例 12 :液流电池的第二实例

[0229] 本实例描述液流电池实施方式。

[0230] 电解液 1 和 2 是：在杆和孔的壁之间。正电解液包含 4.0 摩尔 dm^{-3} 甲磺酸中的 0.8 摩尔 $\text{dm}^{-3}\text{Ce(III)}$ 甲磺酸盐。负电解液隔间包含 1.0 摩尔 dm^{-3} 甲磺酸中的 1.5 摩尔 $\text{dm}^{-3}\text{Zn(II)}$ 甲磺酸盐。

[0231] 电解液使用两个蠕动泵以 4cm/s 的速度穿过电池循环，高压管道 (Cole-Parmer, 6mm 内径) 在电池的一个端面上。

[0232] 电解液 (每个 200cm^3) 包含在单独的罐中。

[0233] 碳聚乙烯 - 乙醚复合物用作负电极。

[0234] 镀铂钛网 (70g Pt/m^2 负载) 用作正电极。

[0235] 负电极是 3mm 直径、100mm 长的杆：在 1mm 直径的铜线上的 1mm 厚负电极材料 (在这里是碳聚乙烯 - 乙醚) 外壳。电线从电池外部的顶部和底部保持在张力中，使得它们保持笔直。

[0236] 正电极：100x 100x 4mm 的 10 个镀铂钛有孔板。孔在平面中是周期性的，直径为 10mm，且壁到壁为 10mm。在每两个平行板之间的空间的 5% 填充有间隔器——与板相同的材料，5mm 厚和具有任意形状例如立方体或圆柱体的几毫米表面面积，且在周期性布置中。其余部分填充有负电解液。

[0237] 膜是 CMV 聚苯乙烯硫酸阳离子 - 选择型膜，并放置成靠近板的壁。它是以具有 5mm 的外半径和 0.02mm 的厚度的细管的形式。膜也是 100mm 长。

[0238] 正电解液从电池的一个端面进入，在杆和板中的孔的壁之间流动；并从相对端出来。正电解液从电池的一个端面进入，平行于板的平面流动，并从相对的端面出来。杆和孔的壁由夹在两个硅酮垫圈之间的膜分离。垫圈是管，每个管 100mm 长，每个管大约 1mm 厚。内垫圈具有 6mm 的内径 (其是 1.5mm 厚的外壳，被留下用于正电解液的流动)。外垫圈具有 10mm 的外径。内垫圈具有在板 - 孔的壁附近的大开口，它们的圆柱形横截面敞开至少 80%，但在平行板之间敞开较少。外部垫圈各处具有敞开至少 80% 的大开口。

[0239] 从外部到内部，杆的结构如下：硅酮垫圈 (8.04mm 内径, 10mm 外径) (隔离物)：膜 (8mm 内径, 8.04mm 外径)：硅酮垫圈 (6mm 内径, 8mm 外径) (隔离物)：负电极杆 (碳聚乙烯 - 乙醚 1mm 厚) 和铜线 (3mm 直径)：铜线 (1mm 直径) (电流收集器)。

[0240] 实例 13：燃料电池

[0241] 三维电极设计适用于碱燃料电池 (AFC)、聚合物 - 电解质 - 膜燃料电池 (PEMFC) 和磷酸燃料电池 (PAFC) 以及熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 和固体氧化物燃料电池 (SOFC)。

[0242] 在一些燃料电池或金属空气电池中，新设计的主要优点是 CO_2 容易从阳极排出口再循环到阴极输入口，特别是如在熔融碳酸盐燃料电池中所需的。这通过使用两个空间之间的特定膜来实现：杆和孔的壁之间的空间以及平行板之间的空间。

[0243] 在一些燃料电池或金属空气电池中，另一优点是所吸收的 CO 物质的移除，特别是在聚合物 - 电解质 - 膜燃料电池中，且更具体地用于重整电极以及用于甲醇氧化。这通过使用两个空间之间的特定膜来实现：杆和孔的壁之间的空间和 平行板之间的空间。

[0244] 新设计的优点是，作为常规燃料电池中的必须物 (并且如果不是由昂贵的材料制成则有腐蚀问题) 的双极板可选地从新设计省略。在新设计中，由于真正的 3 维设计，双极板可选地放置在电池的端面上，不是在电池内部。这有助于燃料电池的寿命和成本，提供如在新设计中的主要优点，电流收集器可以在板和杆的中间，因此它们不与电解质接触。电流

收集器也可选地给电池提供期望结构强度 ;这除了结构整体性以外还由于杆和孔的壁之间的紧密接触的紧压系统。

[0245] 新设计的主要益处是,它可处理热冲击,特别是在燃料电池中的热冲击,与常规系统相比好得多。这增加了系统的寿命。

[0246] 除了氢以外,它也能够基于沼气(其输送每公顷作物最多的能量)、天然气、丙烷、乙醇、柴油、生物柴油工作。这是因为由于新设计在电池中燃料分解的增加的能力。

[0247] 在一般平面燃料电池设计中,如果单独的电池板出故障,则由于电池之间的互连和堆栈中的双极互连的永久性质,电池板的更换很难。因此,由多个电池板和相关的非电池部件组成的整个子堆通常必须被更换。包含电池的包本身可被更换(只有非电池部件的最小调换)的燃料电池堆设计将提供明显的经济优点。

[0248] 新设计的一个优点是,通过在板开始的结束的水平处在杆和板之间添加膜(可渗透气体但不可渗透液体;例如使用 PP 或 PE 或具有期望小孔尺寸的其它惰性材料),反应的产物的气相和液相是可分离的。也就是说,在膜之间的距离等于有孔板的厚度,且膜可以像比如 0.01mm 厚和大约几微米到几毫米宽的薄面包圈(以填充杆和板之间的空间)。这作为氢和溴液流电池的例子是非常有用的,其中在常规设计中移除溴气很难。在新设计中,气体扩散到板之间的空间,其中它可被溶解在液体中或部分地与另一气体混合,并从电池移除,通过从系统扩散或通过辅助液流比如通过泵而消逝。

[0249] 电解质可选地是含水碱溶液或含水碱溶液、聚合物膜(离聚物)、聚合体膜或黑腐酸、熔融磷酸(H_3PO_4)或熔融碱金属碳酸盐或 O^{2-} 导电陶瓷氧化物或盐水或 H^{+} 导电陶瓷氧化物或氧化钇稳定氧化锆(YSZ)或锂钾磷酸盐或二氧化铈。

[0250] 通常,用于构造相容的多电池薄板结构的电解质薄板在厚度上被维持在 45 微米之下,优选地在厚度上在 30 微米之下,且最优选地在厚度上在 5-20 微米的范围内。柔性多晶陶瓷电解质薄板增强热冲击阻力和电化学性能;在特此通过引用被合并的 Ketcham 等人的美国专利号 5,089,455 中公开了这样的薄板的例子。这样的电解质的适当的成分的例子包括部分地稳定的氧化锆或掺杂有稳定添加剂的稳定氧化锆,添加剂选择由下列项所组成的组:Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Ti、Sn、Nb、Ta、Mo 和 W 的氧化物以及其混合物。

[0251] 在电极材料当中,结合预烧结的电解质有用的是金属陶瓷,例如镍/氧化钇稳定氧化锆金属陶瓷、贵金属/氧化钇稳定氧化锆金属陶瓷,这些是特别可用于,但不限于,用作阳极材料。有用的阴极材料包括诸如掺铈镧亚锰酸盐、其它碱性掺土辉钴矿和亚锰酸盐以及贵金属/氧化钇稳定氧化锆金属陶瓷等的陶瓷和金属陶瓷材料。当然,前述例子仅仅说明有用的但没有被规定为限制性的各种电极和互连材料。

[0252] 对燃料电池构造有用的阴极和阳极材料优选地包括高度导电的但相对耐火的金属合金,例如贵金属和在贵金属当中和之间的合金,例如银合金。这种类型的特定合金电极成分的例子包括选自由银-钯、银-铂、银-金和银-镍组成的组的银合金,最优选的合金是银-钯合金。可选的电极材料包括由具有多晶陶瓷填充物相的这些金属或金属合金的混合物形成的金属陶瓷电极。用于这个用途的优选的多晶陶瓷填充物包括稳定氧化锆、部分地稳定的氧化锆、稳定二氧化铈、部分地稳定的二氧化铈、氧化锆和二氧化铈的混合物、具有氧化锆的二氧化铈、具有氧化锆的铋、钨、锗(germanum)。此外,石墨烯可选地用作任一电

极。

[0253] 在 SOFC 中的三种最常见的电解质材料：掺杂二氧化铈 (CeO_2)、掺杂镓酸镧 (LaGaO_3) (都是氧离子导体) 和掺杂锆酸钡 (BaZrO_3) (质子导体)。

[0254] 在燃料电池中, 阳极通常是氢或碳氢化合物燃料, 包括柴油、甲醇和化学混合物。

[0255] 膜可选地是高氟化离子交换树脂或聚芳撑 (Polyarylene) 或具有磷酸的聚苯并咪唑 (FBI)。

[0256] 常规燃料电池通常具有慢反应速率, 导致低电流和功率。新设计通过增加活性表面积并且还通过反应产物的流的更好管理以及还通过使电池更均质来使反应速率快得多。

[0257] 实例 14 :SOFC 燃料电池

[0258] 该实例描述在高达 700 摄氏度的温度下操作的单氧化物燃料电池。几何结构：这里的杆是中空的并具有正方形横截面。每个杆是 100mm 长, 并具有 14.95mm x 14.95mm 的外部尺寸。每个杆的外部层是 0.2mm 厚的阴极活性材料 (掺杂 LaMnO_3), 其具有低的多孔性和小的平均小孔直径 (1 μm 或更小)。内部层是具有较高多孔性和较大的平均小孔直径 (2 μm 或更大) 的 1mm 厚的支承材料。

[0259] 电解质是具有 0.05mm 厚度的 100mm 长的固体细管。杆涂有电解质, 其填充杆和板的孔的壁之间的空间。电解质材料是 YSZ。

[0260] 板是 2mm 厚。它们具有在中心中的 1.8mm 钢, 每侧上涂有由阳极材料 (Ni/YSZ) 制成的 0.1mm 厚的涂层。它们是 100mm x 100mm 宽 - 长。它们具有 15mm x 15mm 尺寸的正方形孔。孔周期性地被分布。在孔之间的最小距离是 10mm 壁到壁。在平行板之间的距离是 10mm。

[0261] 燃料在板之间的空间中流动。氧化流体例如氧气在中空杆的内部空间中流动。

[0262] 实例 15 :超电容器, 第一实例

[0263] 本实例描述电化学超电容器。设备的几何结构是 1x 1x 1cm 的盒子。在这个实例中, 杆电极直径是 0.02mm 且长为 10mm。有 10 个平行板电极, 每个电极是 10x 10x 0.02mm。板电极具有 0.03mm 直径的周期性孔, 且孔之间的距离是 0.02mm 壁到壁。平行板之间的距离是 0.08mm。在平行板之间以及在每个杆和孔的相应壁之间的空间填充有电解质。

[0264] 所有杆具有 0.01mm 直径的铜芯。活性材料是外壳, 使得：杆的一半由 MnO_2 制成, 另一半由活性碳制成。它们靠近彼此被组装：每个 MnO_2 杆具有碳的四个最近邻；且每个碳具有 MnO_2 的四个最近邻。

[0265] 所有板具有 0.01mm 厚的铜芯。活性材料是外壳, 使得：板的一半由活性碳制成。另一半由 MnO_2 制成。每个碳板具有两个 MnO_2 邻居, 且每个 MnO_2 板具有两个碳板邻居。

[0266] 电解质是水中的 0.5M H_2SO_4 。杆带正电, 且板带负电。

[0267] 燃料在板之间的空间中流动。氧化流体例如含氧气体在中空阳极电极的内部空间中流动。

[0268] 实例 16 :超电容器, 第二实例

[0269] 该实例描述超电容器。几何结构是 1x 1x 1cm 的盒子。在本实例中, 杆电极直径是 0.02mm 且长为 10mm。板电极是 10x 10x 0.02mm, 并具有 0.03mm 直径的周期性孔。孔之间的距离是 0.02mm 壁到壁。平行板之间的距离是 0.08mm。有 10 个平行板。在平行板之间

以及在每个杆和孔的相应壁之间的空间填充有电解质。在本实例中,电解质是丙烯碳酸盐中的 1M LiClO_4 。

[0270] 所有杆具有 0.01mm 直径的铜芯。活性材料是外壳,使得:杆的一半由 MnO_2 制成,另一半由活性碳制成。它们靠近彼此被组装:每个 MnO_2 杆具有碳的四个最近邻;且每个碳具有 MnO_2 的四个最近邻。

[0271] 所有板具有 0.01mm 厚的铜芯。活性材料是外壳,使得:板的一半由活性碳制成。另一半由 MnO_2 制成。每个碳板具有两个 MnO_2 邻居(顶部和底部),且每个 MnO_2 板具有两个碳板邻居。

[0272] MnO_2 杆和板带正电,以及碳杆和板带负电。

[0273] MnO_2 杆和板从电池的底部和左边带正电,且碳杆和板从电池的顶部和右侧带负电。

[0274] 实例 17:超电容器,第三实例

[0275] 该实例描述小设计超电容器。设备的几何结构是 $1\text{x} 1\text{x} 0.1\text{cm}$ 内部尺寸的盒子。杆电极直径是 0.01mm 且长为 0.1mm 。板电极是 $0.1\text{x} 0.1\text{x} 0.005\text{mm}$,并具有 0.015mm 直径的周期性孔,孔之间的距离是 0.01mm 壁到壁。平行板之间的距离是 0.005mm 。有 10 个平行板。在平行板之间以及在每个杆和孔的相应壁之间的空间填充有电解质。电解质在本实例中是丙烯碳酸盐中的 1M LiClO_4 。

[0276] 杆的一半由 MnO_2 制成,另一半由活性碳制成。它们靠近彼此被组装:每个 MnO_2 杆具有碳的四个最近邻;且每个碳具有 MnO_2 的四个最近邻。

[0277] 板的一半由活性碳制成。另一半由 MnO_2 制成。每个碳板具有两个 MnO_2 邻居(顶部和底部),且每个 MnO_2 板具有两个碳板邻居。

[0278] MnO_2 杆和板带负电,以及碳杆和板带负电。

[0279] 实例 18:半个半固体电池

[0280] 该实例描述半固体电池。设备的几何结构是 $100\text{x} 100\text{x} 100\text{mm}$ 内部尺寸的盒子。杆电极直径 5mm 且长为 100mm 。板电极是 $100\text{x} 100\text{x} 2\text{mm}$,并具有 6mm 直径的周期性孔;孔之间的距离是 2mm 壁到壁。平行板之间的距离是 0.5mm 。在本实例中,有 40 个平行板。

[0281] 在平行板之间以及在每个杆和孔的相应壁之间的空间填充有电解质和阴极粒子。电解质和阴极粒子穿过杆和板中的孔的壁之间和也穿过在板之间的敞开空间从电池的外部进入。一个或几个泵可用于这个目的。

[0282] 阴极粒子是 90%到 10%重量的与碳黑粉末(纳米计尺寸到微米计尺寸)混合的 LiCoO_2 粉末(纳米计尺寸到微米计尺寸)。电解质在本实例中是碳酸烷基酯中的 1M LiPF_6 混合物。

[0283] 杆由铜制成。板由三个硅(阳极)层制成,硅层被 0.010mm 厚的两个穿孔铜板分离。铜板之间的距离是 1mm 。

[0284] 板的表面——包括孔的壁的的边缘——覆盖有惰性微多孔材料作为涂层,在这里是 0.1mm PE 隔离物。

[0285] 实例 19:完整的半固体电池

[0286] 该实例描述半固体电池。设备的几何结构是 $100\text{x} 100\text{x} 100\text{mm}$ 内部尺寸的盒子。杆电极直径是 5mm 且长为 100mm 。

[0287] 板是 100x 100x 2mm,并具有 6mm 直径的周期性孔;孔之间的距离是 2mm 壁到壁。平行板之间的距离是 0.5mm。在本实例中,有 40 个平行板。

[0288] 在平行板之间以及在每个杆和孔的相应壁之间的空间填充有电解质和阴极粒子。

[0289] 电解质 1 和阴极粒子穿过杆和板中的孔的壁之间的敞开空间从电池的外部进入。

[0290] 电解质 2 和阳极粒子穿过板之间的敞开空间从电池的外部进入。一个或几个泵可用于这个目的。

[0291] 阴极粒子是 90%到 10%重量的与碳黑粉末(纳米计尺寸到微米计尺寸)混合的 LiFePO_4 粉末(纳米计尺寸到微米计尺寸)。

[0292] 电解质 1 是碳酸烷基酯中的 1M LiPF_6 混合物。

[0293] 阳极粒子是 90%到 10%重量的与碳黑粉末(纳米计尺寸到微米计尺寸)混合的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(纳米计尺寸到微米计尺寸)。

[0294] 电解质 2 是 70:30(重量)1,3- 二氧戊环和 LiBETI 。

[0295] 杆由铜制成,且板由铜制成。

[0296] 在每个杆和板的孔的壁之间有 0.05mm 厚、与杆一样长——100mm、具有 6mm 的外径的 PE 隔离物的管。

[0297] 为了构造这个设计的电极阵列,在所有板对齐之后并在杆穿过孔被放置之前,管被放置。接着,通过穿过两端(或从一端,同时另一端保持闭合)将流体例如乙烷或阴极电解液引入管中来使管膨胀,同时管从两端从外部在张力下。可选地,气球可放置在管内部以帮助膨胀,这通过使气球膨胀来起作用,管被密封到板的孔的壁。在惰性管与孔的壁配合之后,气球被移除。可选地,所有板首先连接到每个其它板,然后管被膨胀,且板之间的距离被调节,同时仍然使用上述方法中的任一个使管膨胀。

[0298] 实例 20 :小半固体电池

[0299] 该实例描述小 / 纳米级电池。设备的几何结构是 0.01x 0.01x 0.01mm 内部尺寸的盒子。杆电极在直径上是 0.001 且长为 0.01mm。板电极是 0.01x 0.01x 0.0005mm,并具有 0.0015mm 直径的周期性孔,其中孔之间的距离是 0.001mm 壁到壁。平行板之间的距离是 0.0005mm。在本实例中,有 10 个平行板。

[0300] 在平行板之间以及在每个杆和孔的相应壁之间的空间填充有电解质。在这里,电解质是丙烯碳酸盐中的 1M LiClO_4 。

[0301] 杆由 LiCoO_2 制成,且板由硅制成。

[0302] 实例 21 :复合杆电极

[0303] 该实例描述本身是复合电极的杆电极。例如,参考图 14 所示的实施方式,杆电极具有电流收集器材料例如铝的芯。围绕电流收集器的是例如 0.1mm 厚的 LiCoO_2 层。接着有围绕 LiCoO_2 层的例如 0.2mm 厚的一层 PE 或 PP 或 Celgard。围绕该层的是例如 0.10mm 厚的一层 Si。围绕 Si 层的是第二电流收集器——一层例如 0.01mm 的铜。围绕第二电流收集器的是例如 0.01mm 厚的一层 Si。

[0304] 在本实例中,三维电极阵列包括 LiCoO_2 的 30 个平行板,每个板为 0.2mm 厚(可选地具有在中间的 0.01mm 厚的 Al 电流收集器),和 7.5mm x 7.5mm 长和宽。

[0305] 本实例的覆盖区域比常规设计小 41 倍,这使它成为对小的电子 MEMS 和生物医学设备的理想情况。

[0306] 在本实例中,设计的体积是大约常规设计的体积的大约 0.67,比常规设计小得多。

[0307] 板和杆电极的表面面积分别从常规设计增加 1.52 和 1.02 倍。

[0308] 参考资料

[0309] 美国专利 7,553,584、528,647、3,168,458、4,346,152、4,871,428、4,981,672、6,781,817、7,618,748、5,089,455、5,510,209、4,786,567、4,041,211。

[0310] 美国专利申请公布 US 2011/0171518、US 2003/0099884、US2005/0095504、US 2002/0160263、US 2004/0018431、US 2004/0175626、US 2004/0241540、US 2005/0074671、US 2007/0059584、US 2008/0153000、US 2009/0035664、US 2009/0087730、US 2009/0197170、US 2009/0214956、US 2011/0104521、US 2003/0096147、US 2007/0117000、US 2010/0047671。

[0311] 国际专利申请公布 WO 2008/019398、WO 2010/0057579、WO1997/006569、WO 2008/049040、WO 2008/153749、WO 2010/062391。

[0312] [http://www.liquicel.com/uploads/documents/Membrane % 20Contactors % 20-% 20An% 20Introduction% 20To% 20The% 20Technology. pdf](http://www.liquicel.com/uploads/documents/Membrane%20Contactors%20-%20An%20Introduction%20To%20The%20Technology.pdf)

[0313] Journal of The Electrochemical Society, 157, 1, A50-A54 (2010)。

[0314] 关于通过引用的合并和变形的陈述

[0315] 在整个本申请中的所有参考资料,例如专利文件——包括颁布的或授予的专利或等效形式、专利申请公布、以及非专利文献文件或其它源材料特此通过引用被全部并入本文,好像被单独地通过引用并入一样,在每个参考资料至少部分地不与本申请中的公开不一致的程度上(例如,部分地不一致的参考资料通过引用被并入,除了参考资料的部分地不一致的部分以外)。

[0316] 在说明书中提到的所有专利和公布指示本发明所属的领域中的技术人员的水平。本文引用的参考资料通过引用被全部并入,以指示最新技术,在一些情况下截至其申请日,且意图是该信息可在本文用于(如果需要)排除(例如,否认)在现有技术中的特定实施方式。例如,当化合物被主张时,应理解,在现有技术中已知的化合物——包括在本文公开的参考资料中(特别是在引用的专利文件中)公开的某些化合物并没有被规定为包括在权利要求中。

[0317] 当一组替代物在本文被公开时,应理解,可使用替代物形成的那些组和所有子组和类别的所有单独成员被单独地公开。当马库什组或其它分组在本文被使用时,该组的所有单独成员以及该组的所有可能的组合和子组合被规定为单独地包括在本公开中。如本文使用的,“和 / 或”意味着,由“和 / 或”分开的在列表中的项目的一个、所有或任何组合包括在该列表中;例如“1、2 和 / 或 3”相当于“1、或 2、或 3、或 1 和 2、或 1 和 3、或 2 和 3、或 1、2 和 3”。

[0318] 所描述或例示的部件的每种配制或组合可用于实践本发明,除非另外说明。材料的特定名称被规定为是示例性的,因为已知本领域中的普通技术人员可不同地命名相同的材料。本领域中的普通技术人员将认识到,可在本发明的实践中使用除了具体举例说明的方法、设备元件、起始材料和合成方法以外的方法、设备元件、起始材料和合成方法,而不求助于过度的实验。任何这样的方法、设备元件、起始材料和合成方法的所有本领域已知的功能等效形式都被规定为包括在本发明中。不管在说明书中是否给出范围,例如温度范围、时

间范围或成分范围、所有中间范围和子范围以及包括在范围中的所有单独的值都被规定为包括本公开中。

[0319] 如本文使用的,“comprising(包括)”与“including(包括)”、“containing(包含)”或“特征在于”同义,并且是包括端点的或开放式的,且不排除额外的未列举出的元件或方法步骤。如本文使用的,“由…组成”不包括未在权利要求要素中指定的任何元件、步骤或成分。如本文使用的,“主要由…组成”不排除不实质性地影响权利要求的基本和新颖特征的材料或步骤。在本文中术语“包括”——特别是在合成物的成分的描述中或在设备的元件的描述中——的任何陈述被理解为包括主要由和由所陈述的部件或元件组成的那些合成物和方法。在本文例证性地适当描述的本发明可在没有具体地在本文中公开的任一个或多个元件、一个或多个限制的情况下被实践。

[0320] 被使用的术语和措辞用作描述的而不是限制的术语,且在使用这样的术语和措辞时没有排除所示出和所描述的特征的任何等效形式或其部分的意图,但应认识到,在所主张的本发明的范围内的各种修改是可能的。因此,应理解,虽然具体地通过优选实施方式和可选的特征公开了本发明,本领域技术人员可求助于本文公开的概念的修改和变更,以及这样的修改和变更被认为在如所附权利要求限定的本发明的范围内。

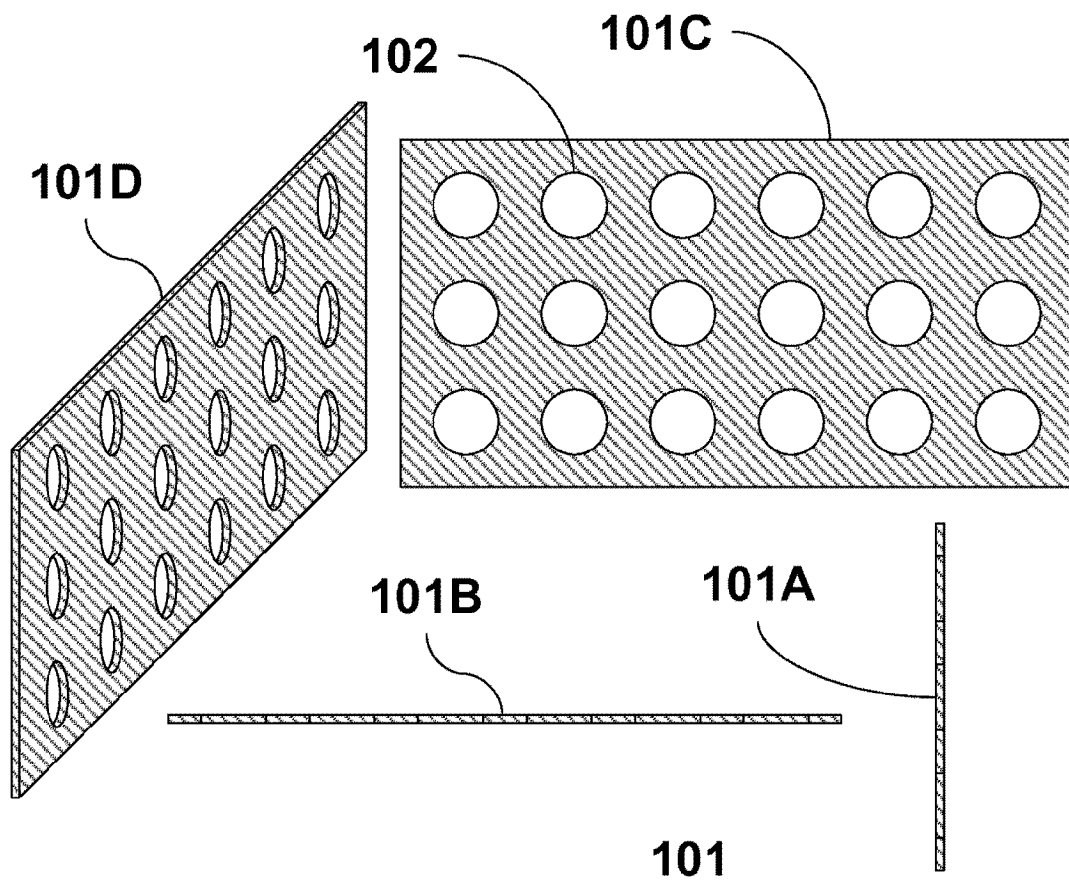


图 1A

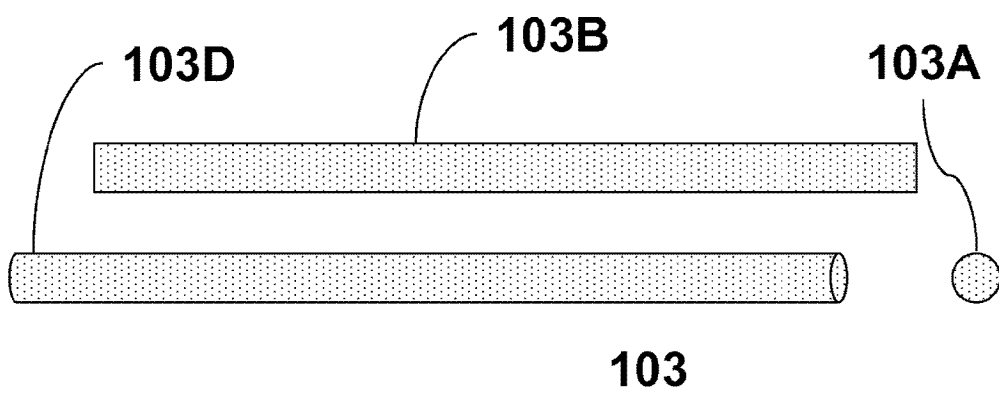


图 1B

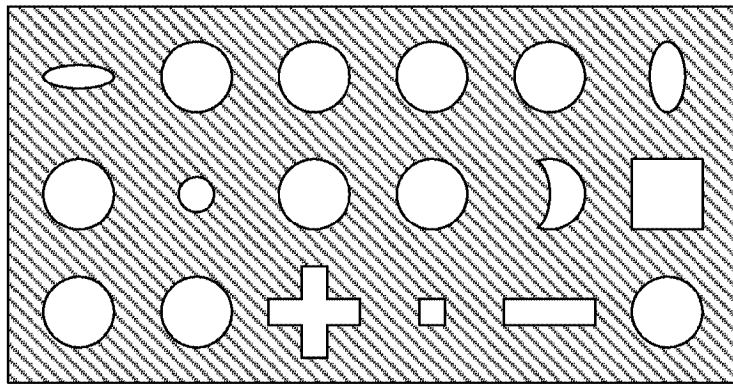


图 2A

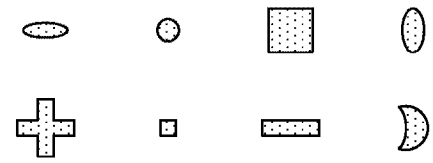


图 2B

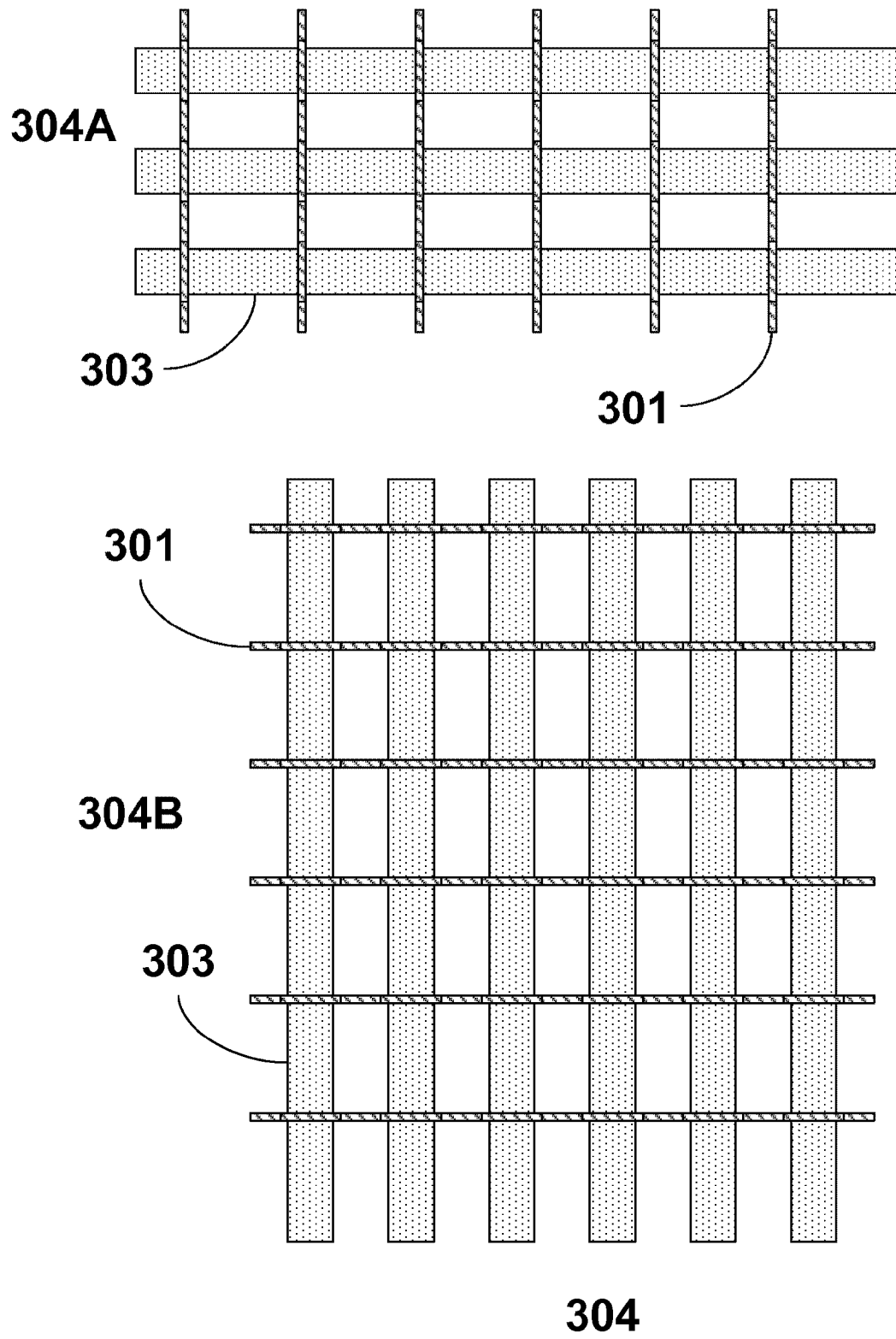


图 3A

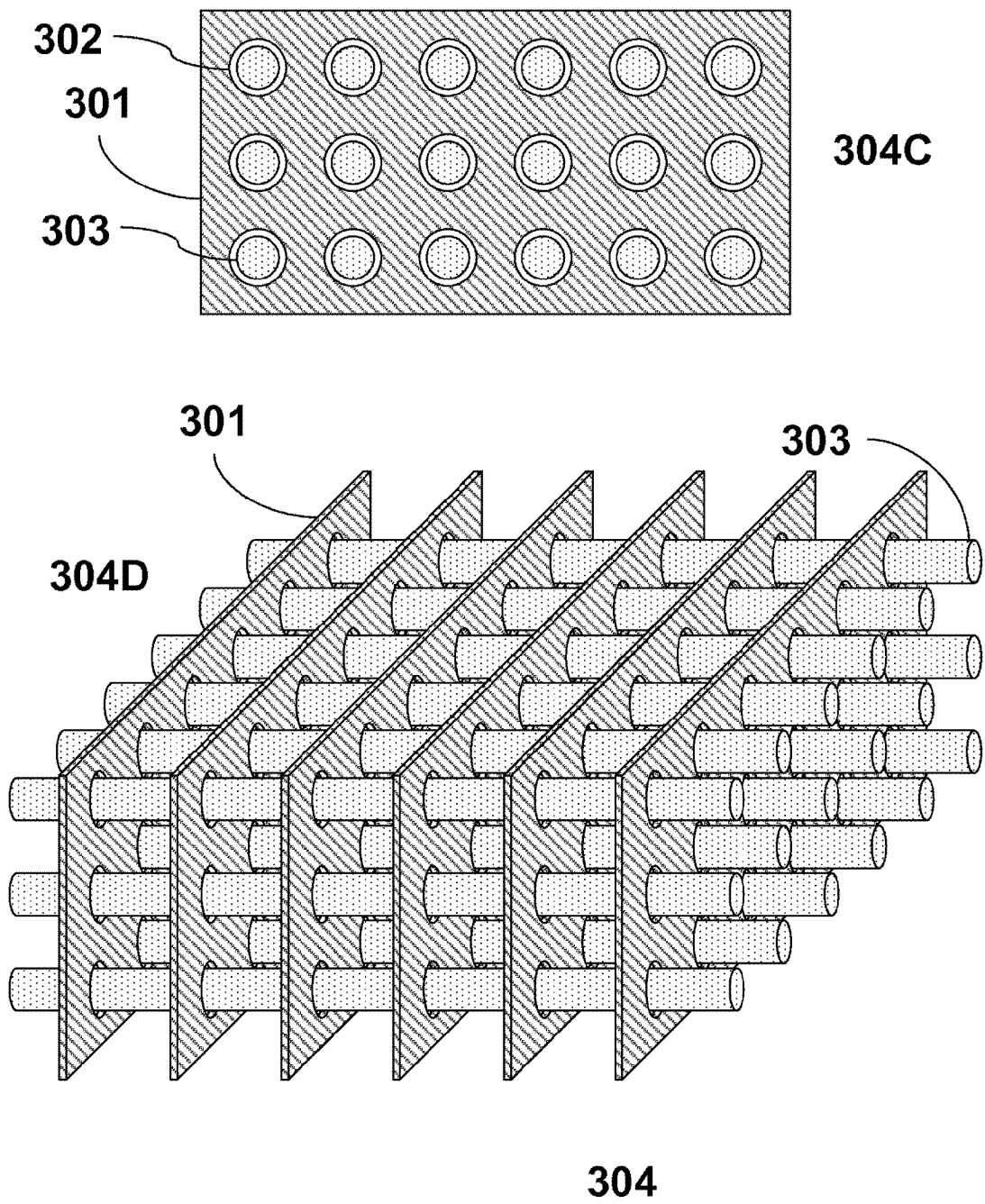


图 3B

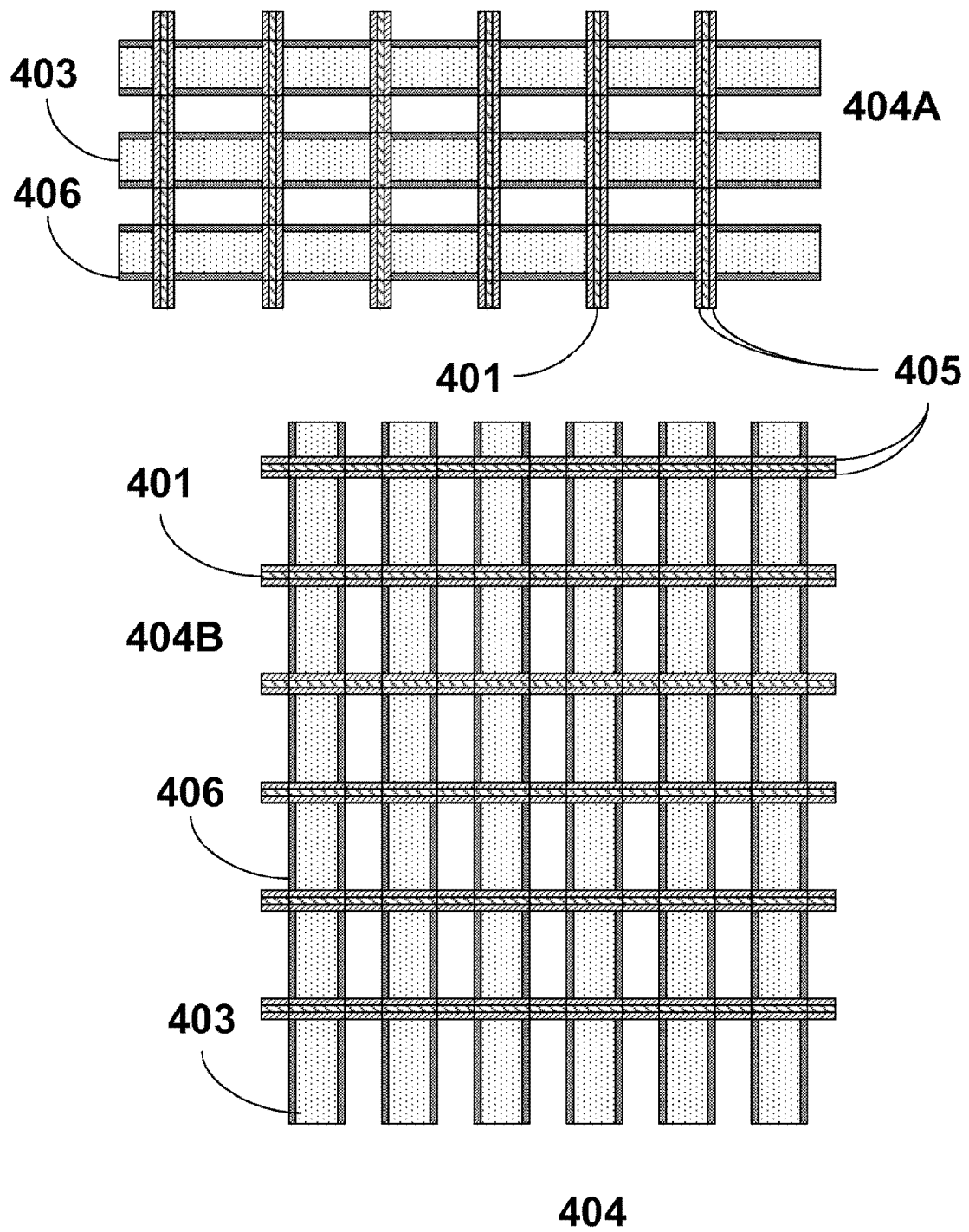


图 4A

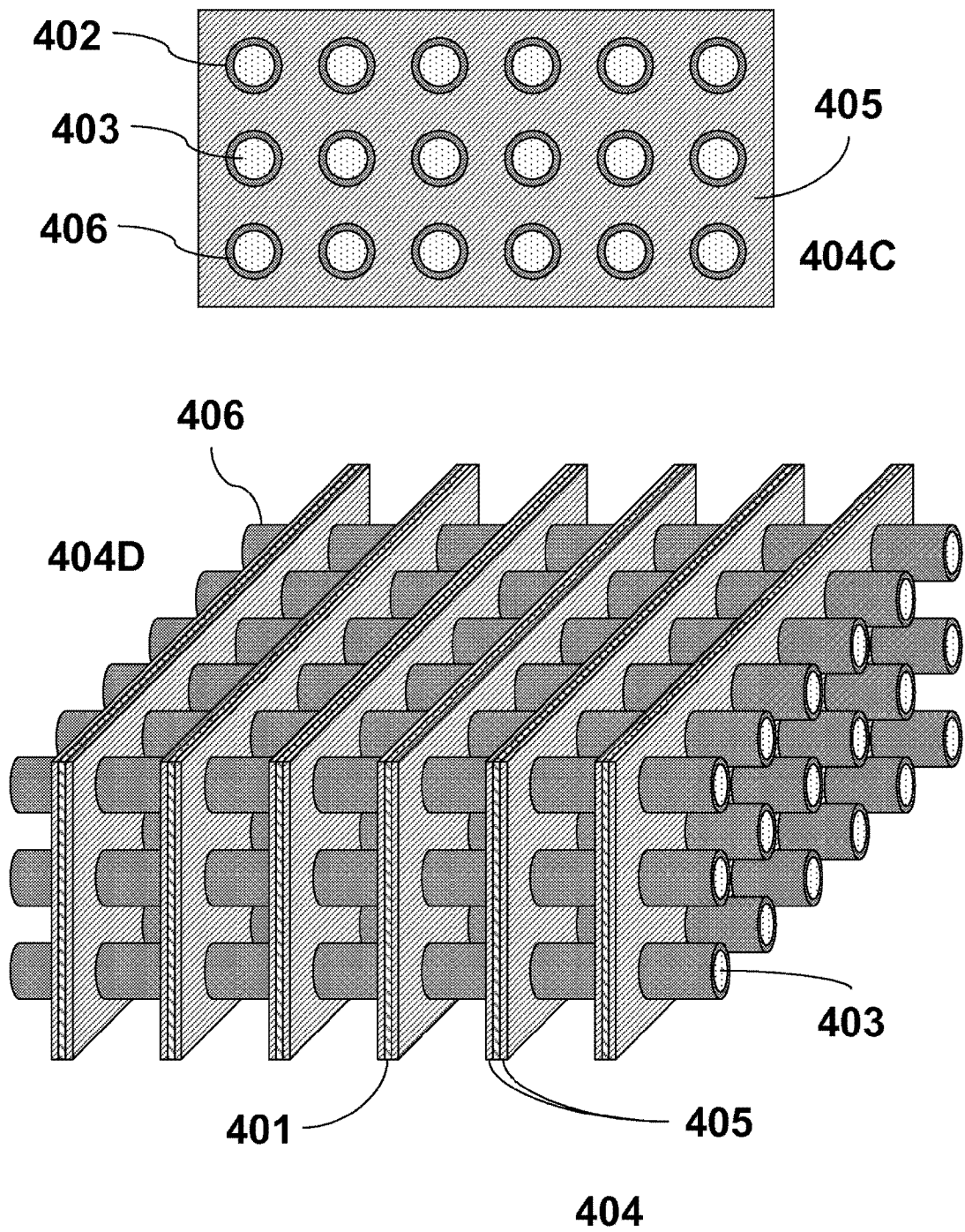


图 4B

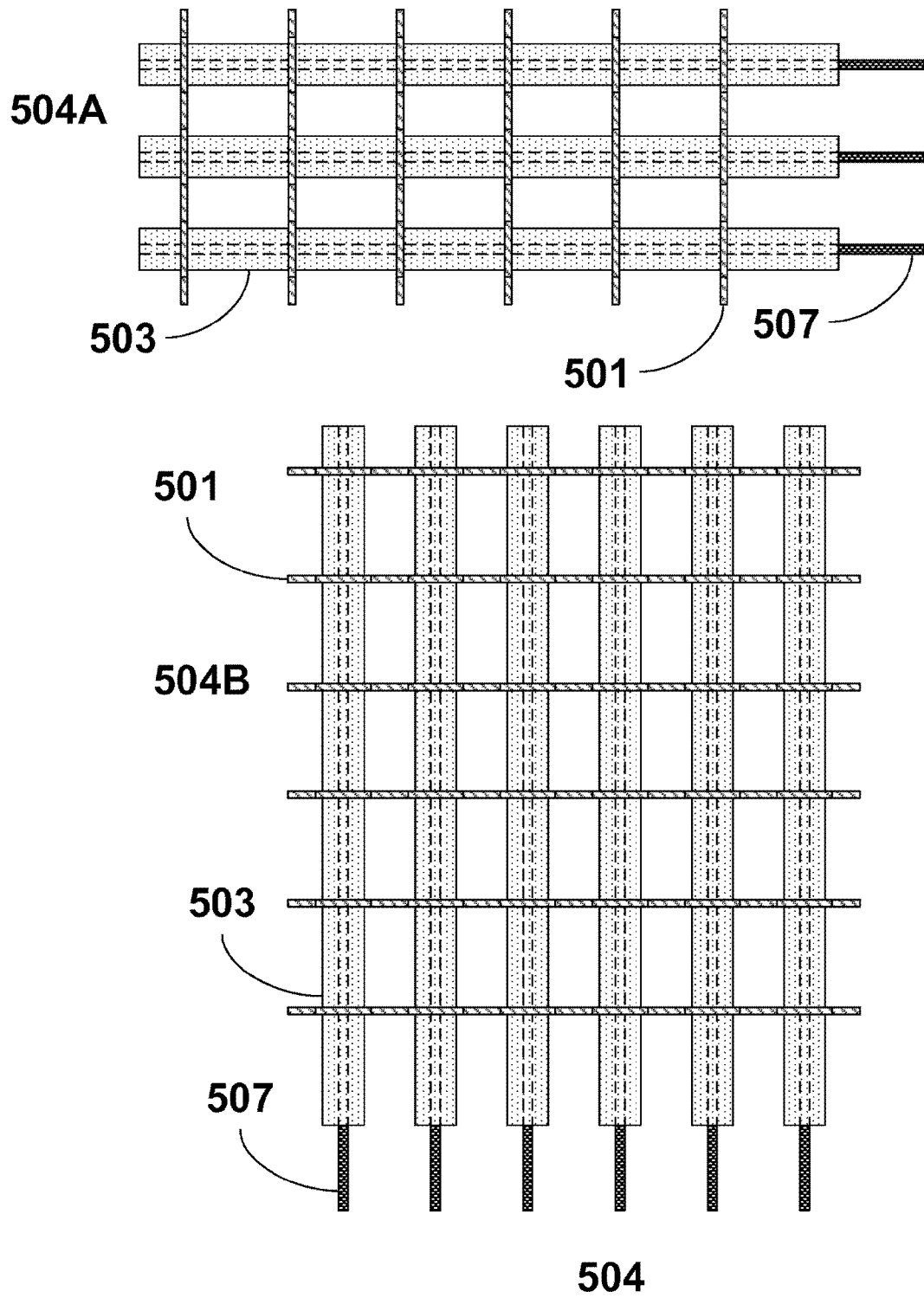


图 5A

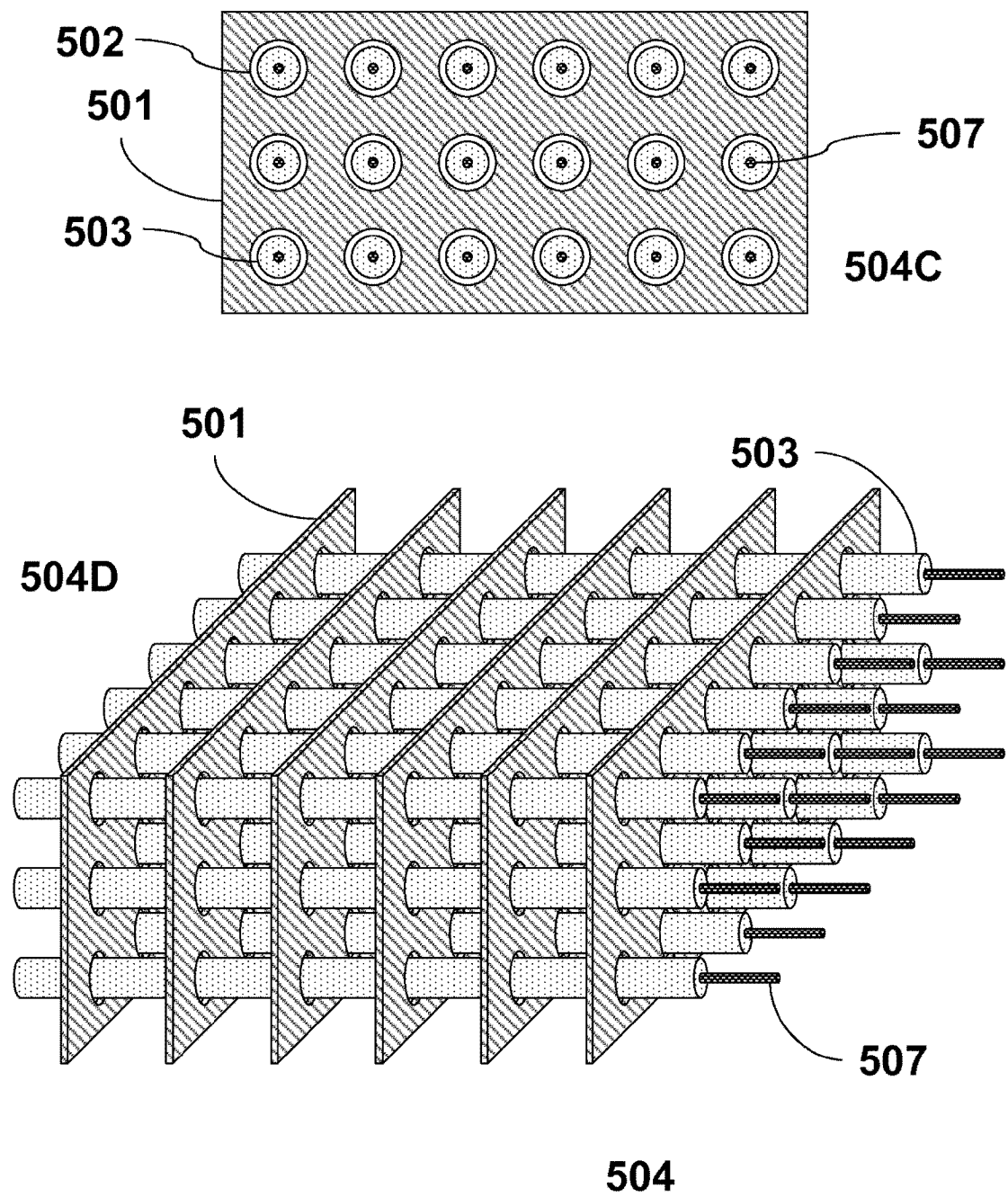


图 5B

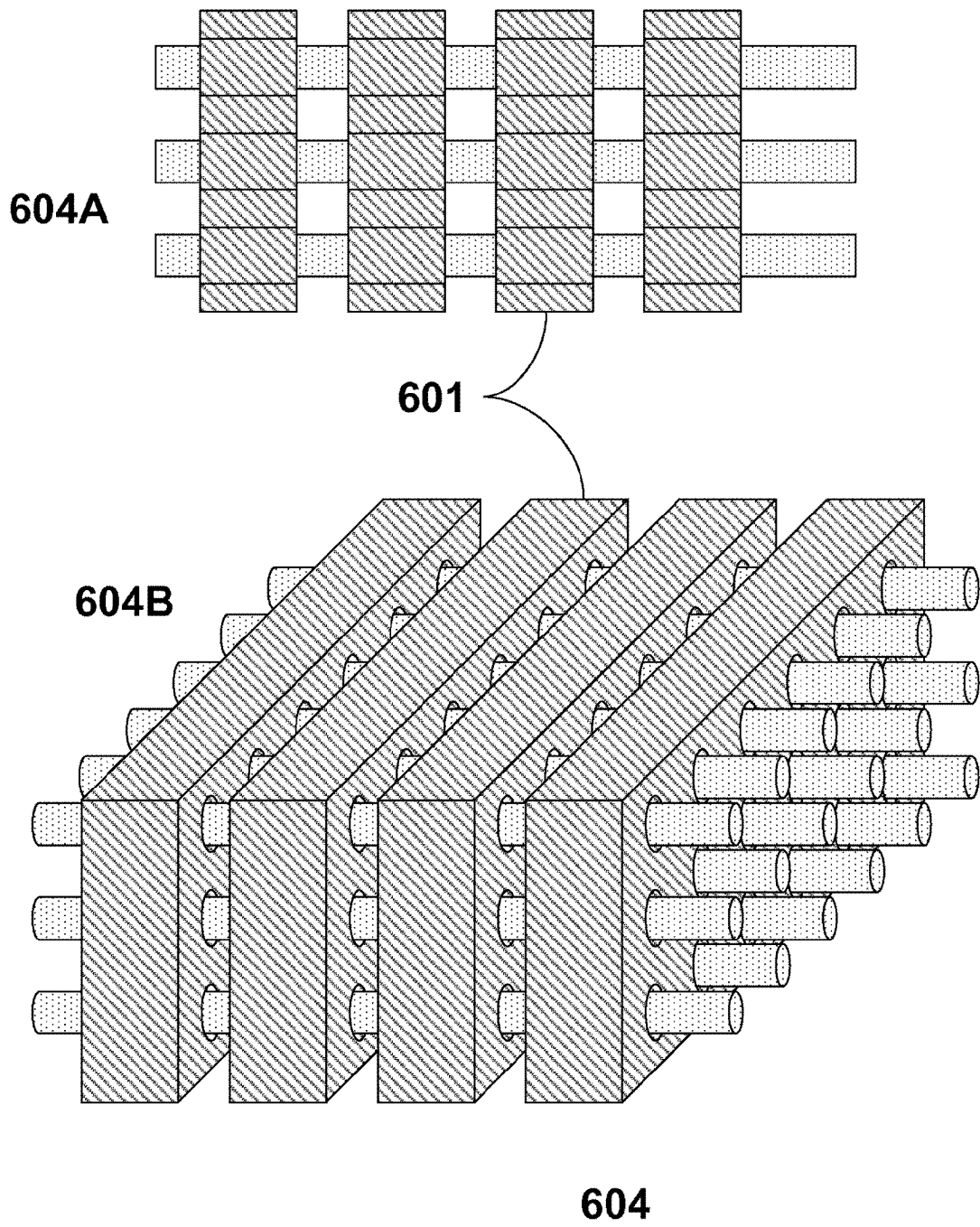


图 6

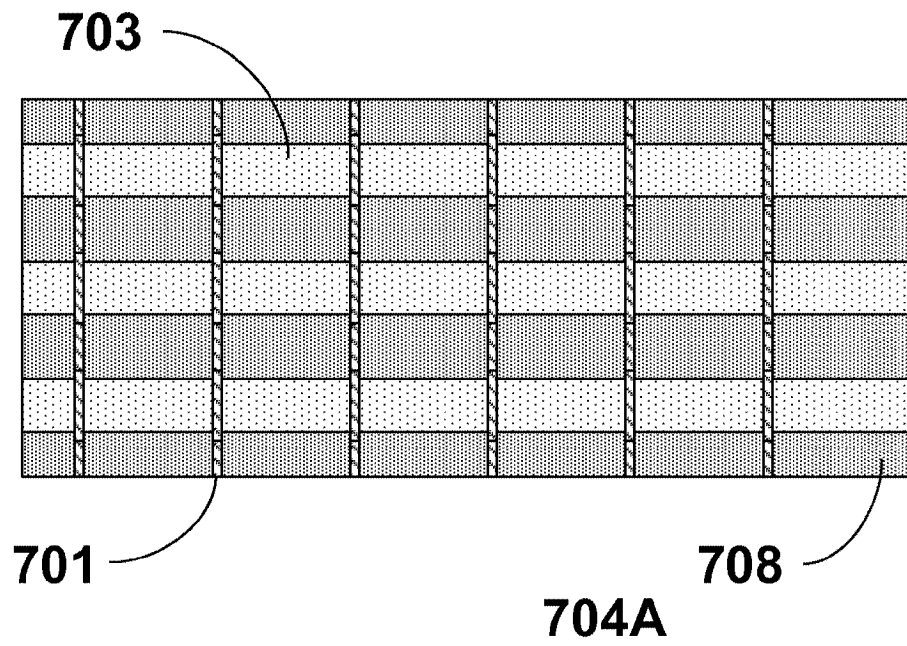


图 7A

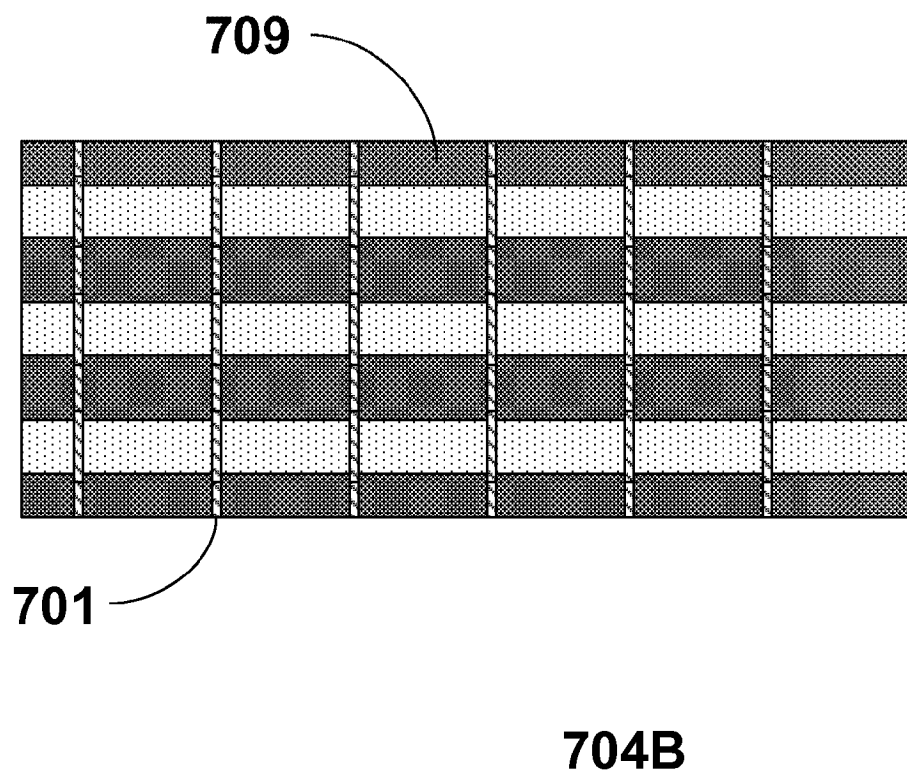


图 7B

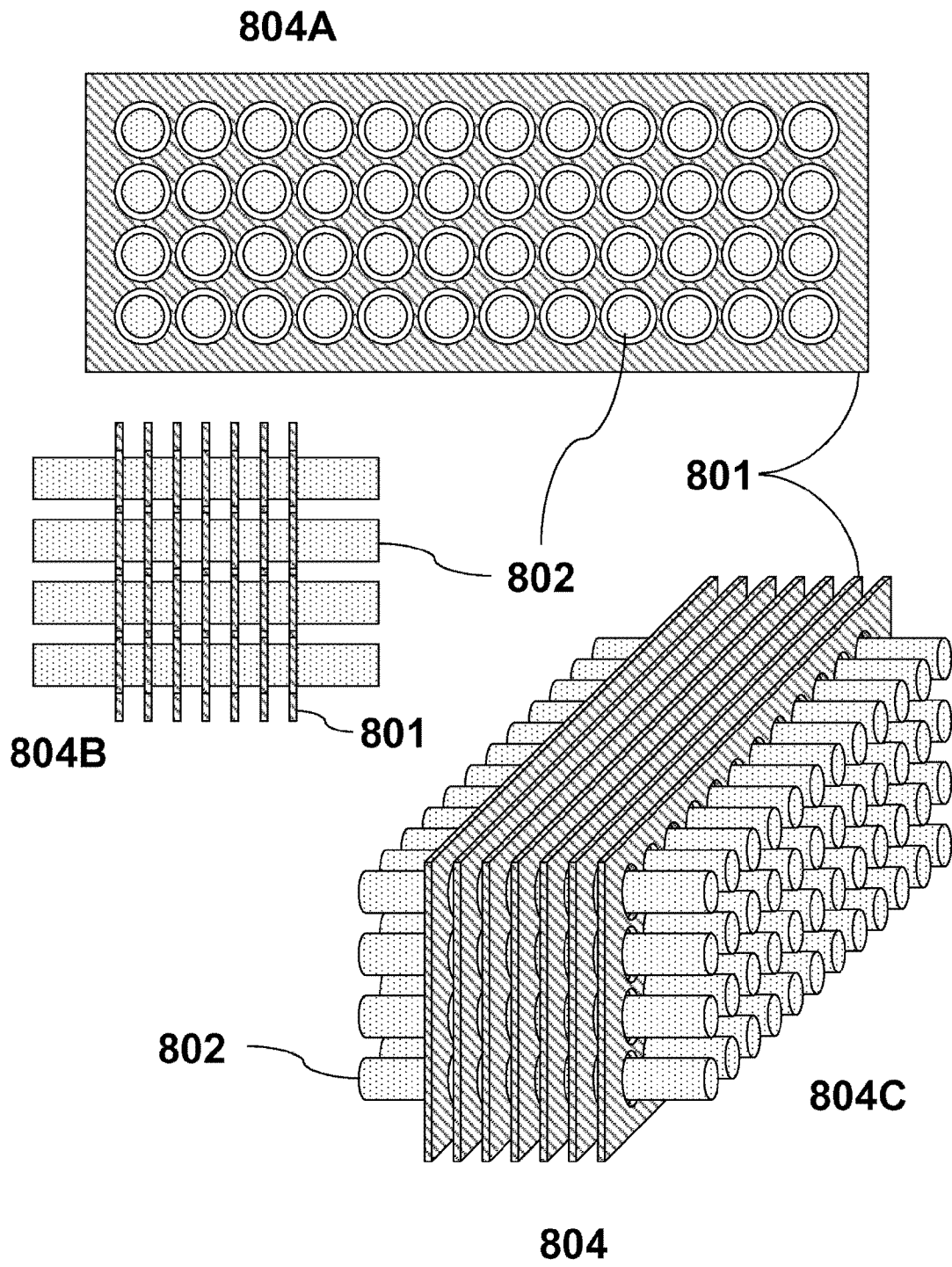


图 8

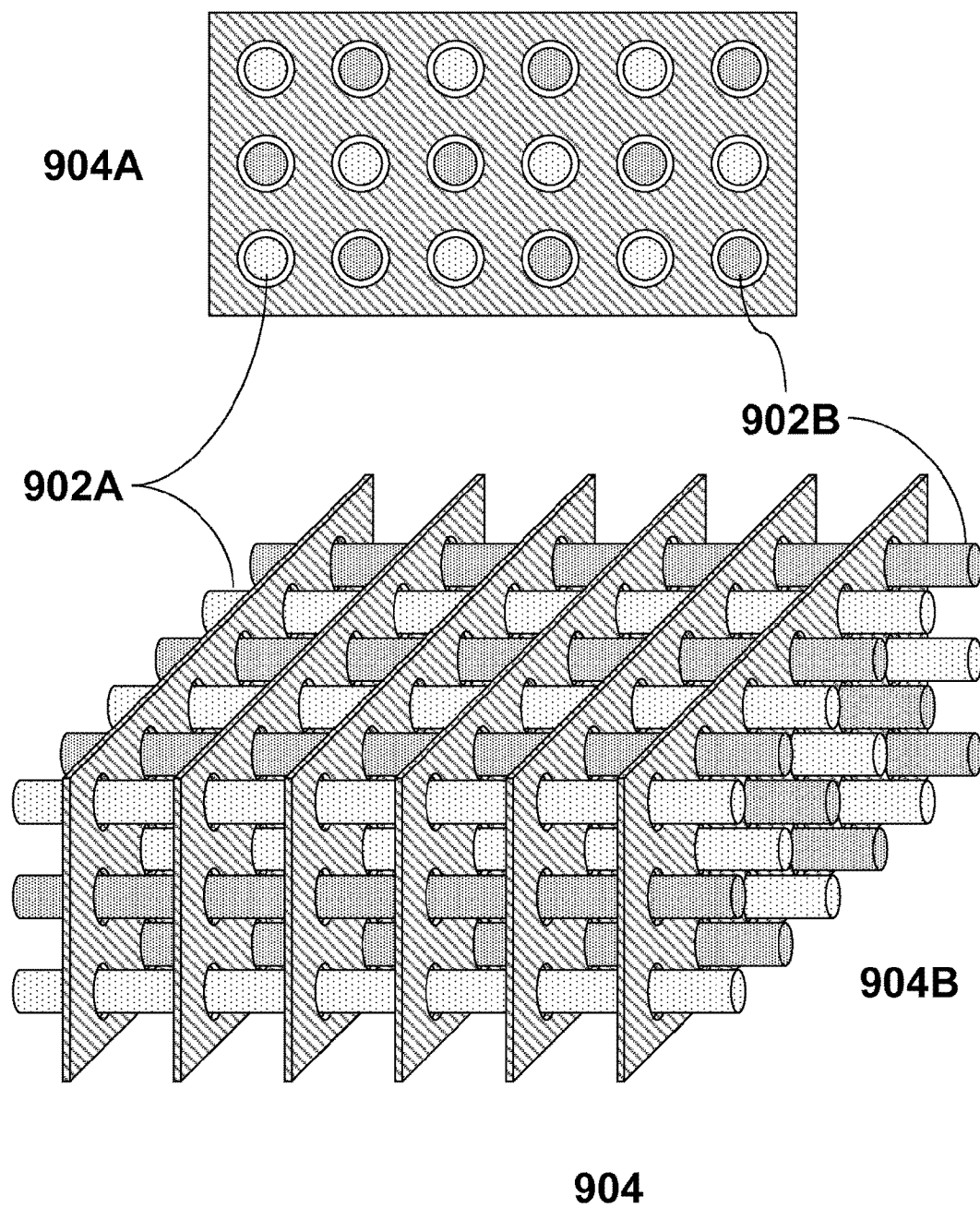


图 9

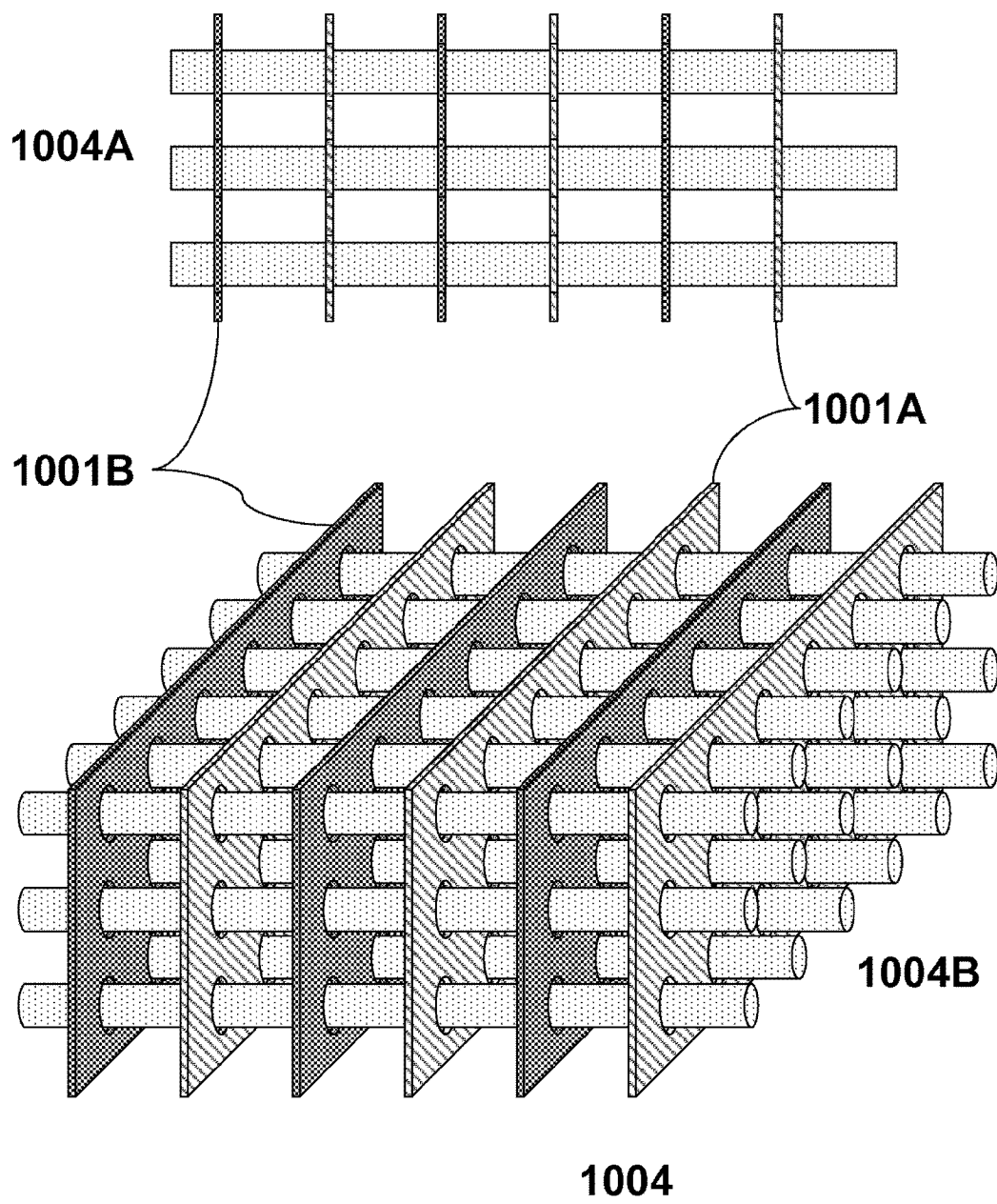


图 10

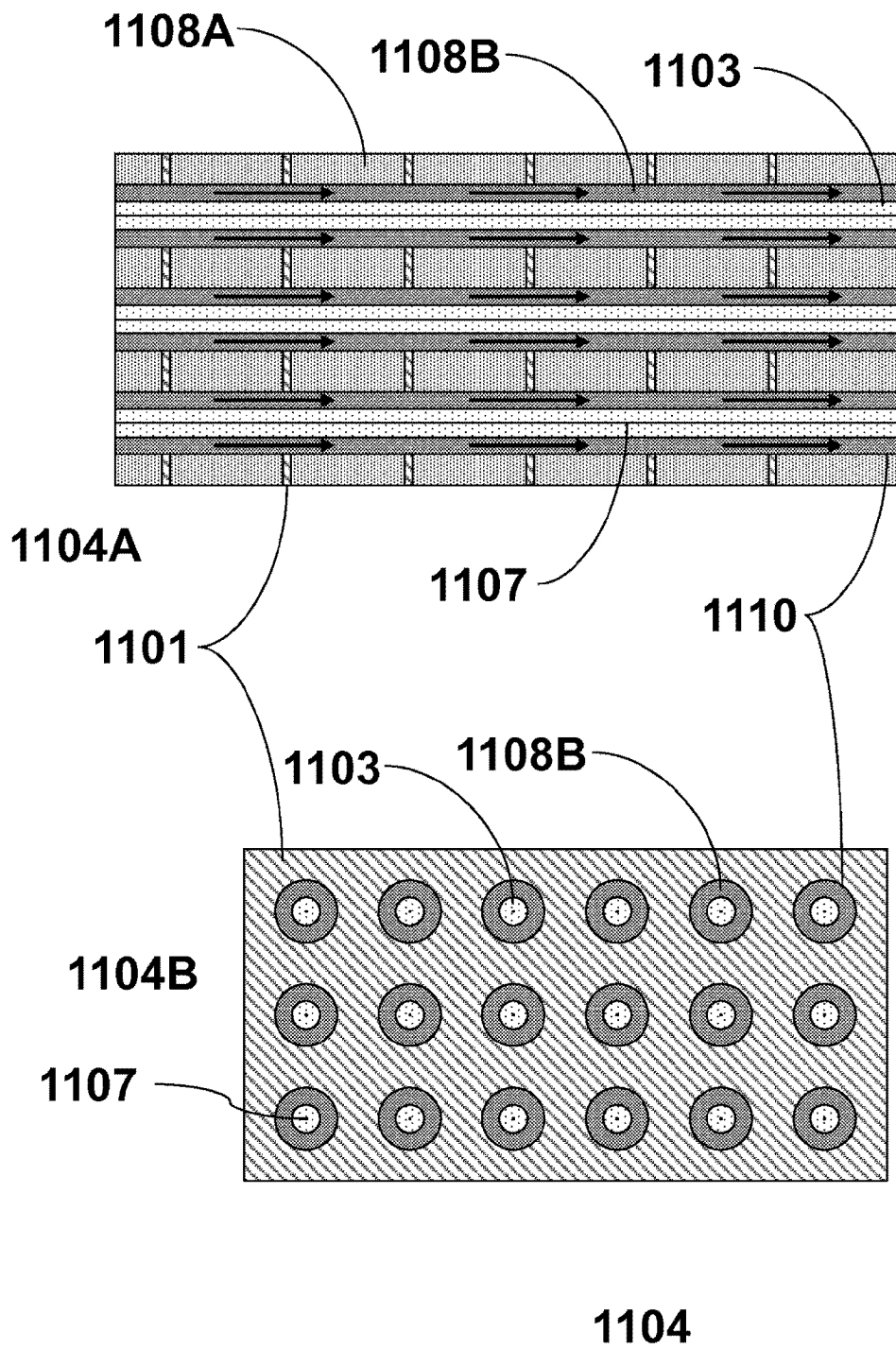


图 11

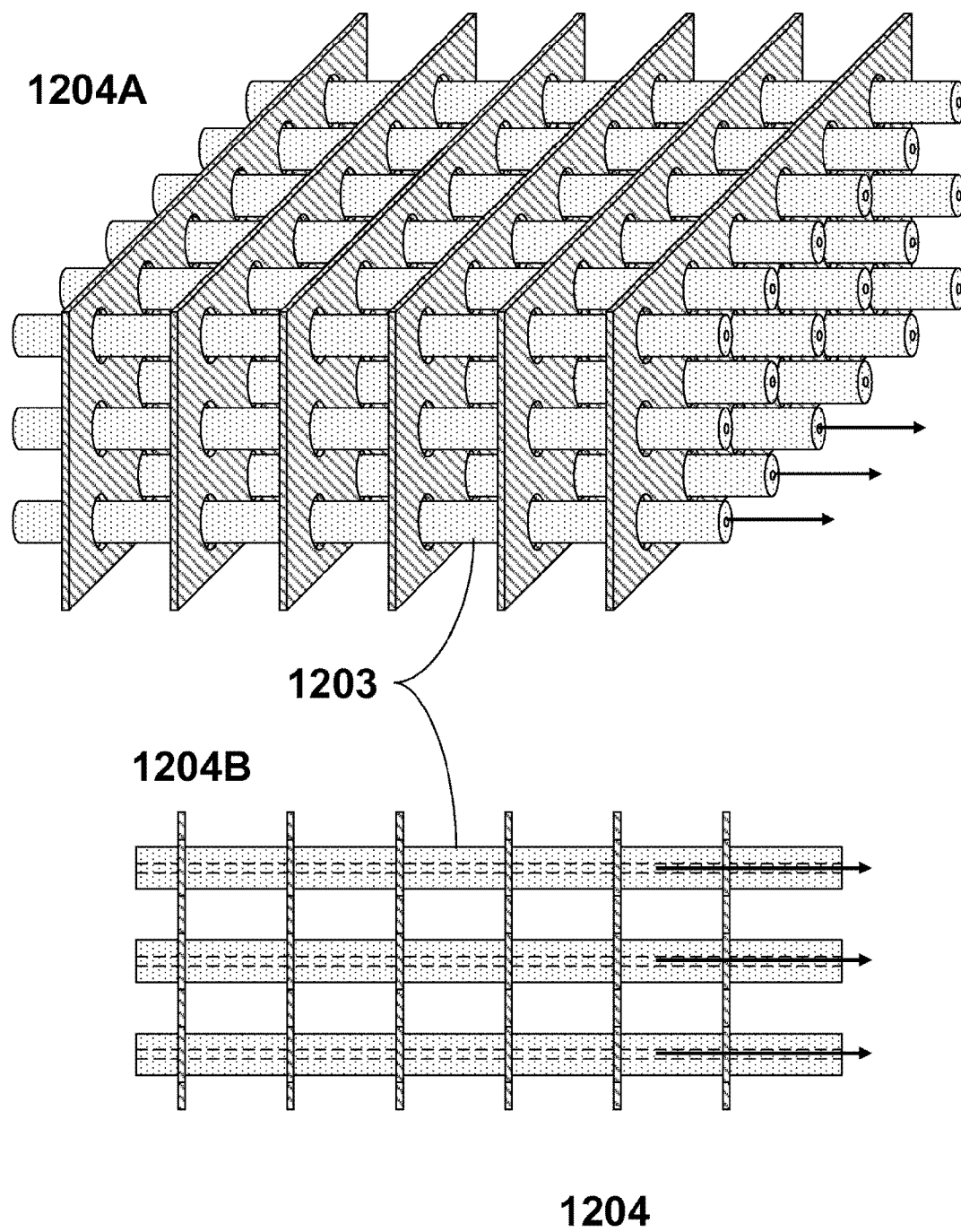


图 12

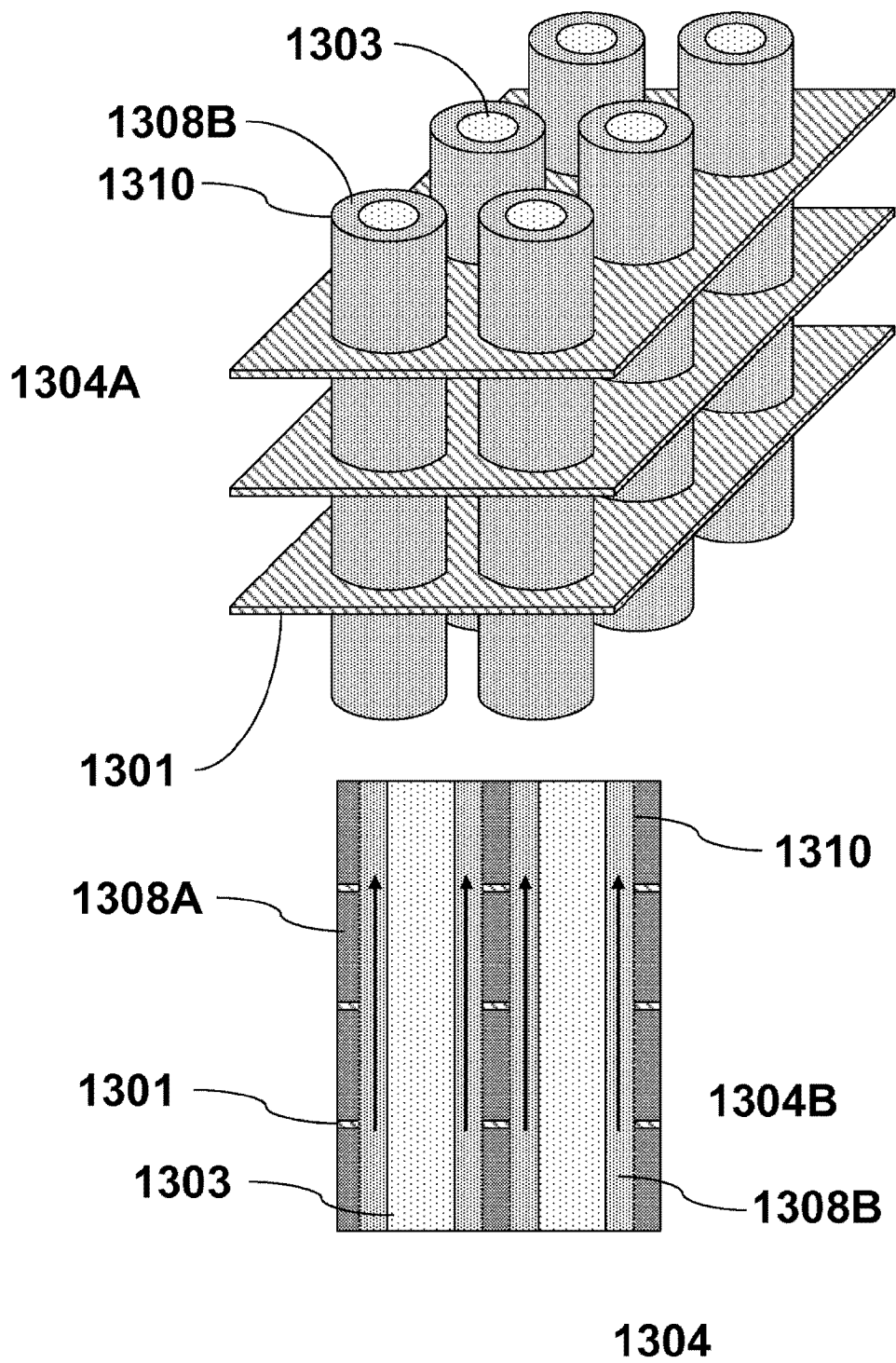


图 13A

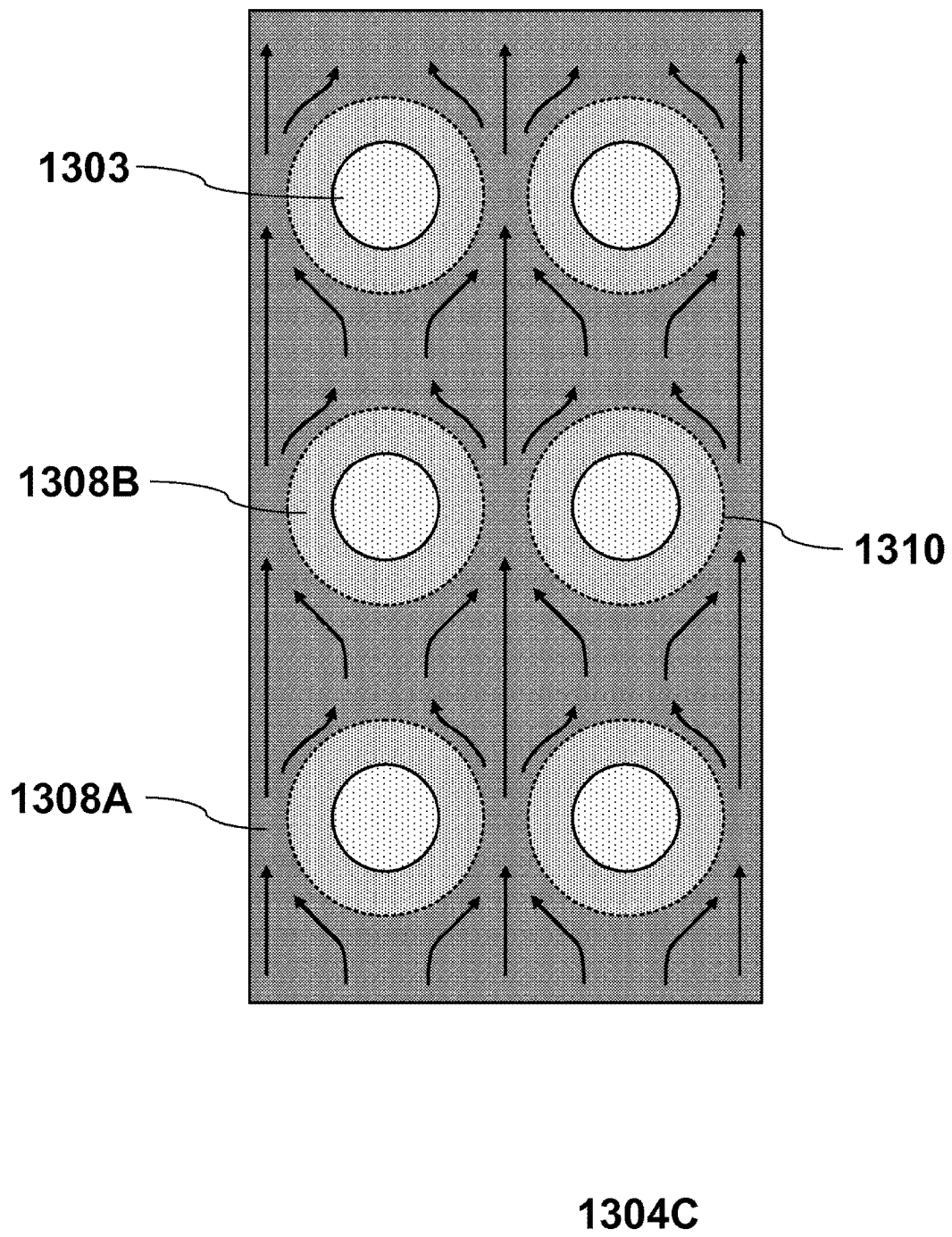


图 13B

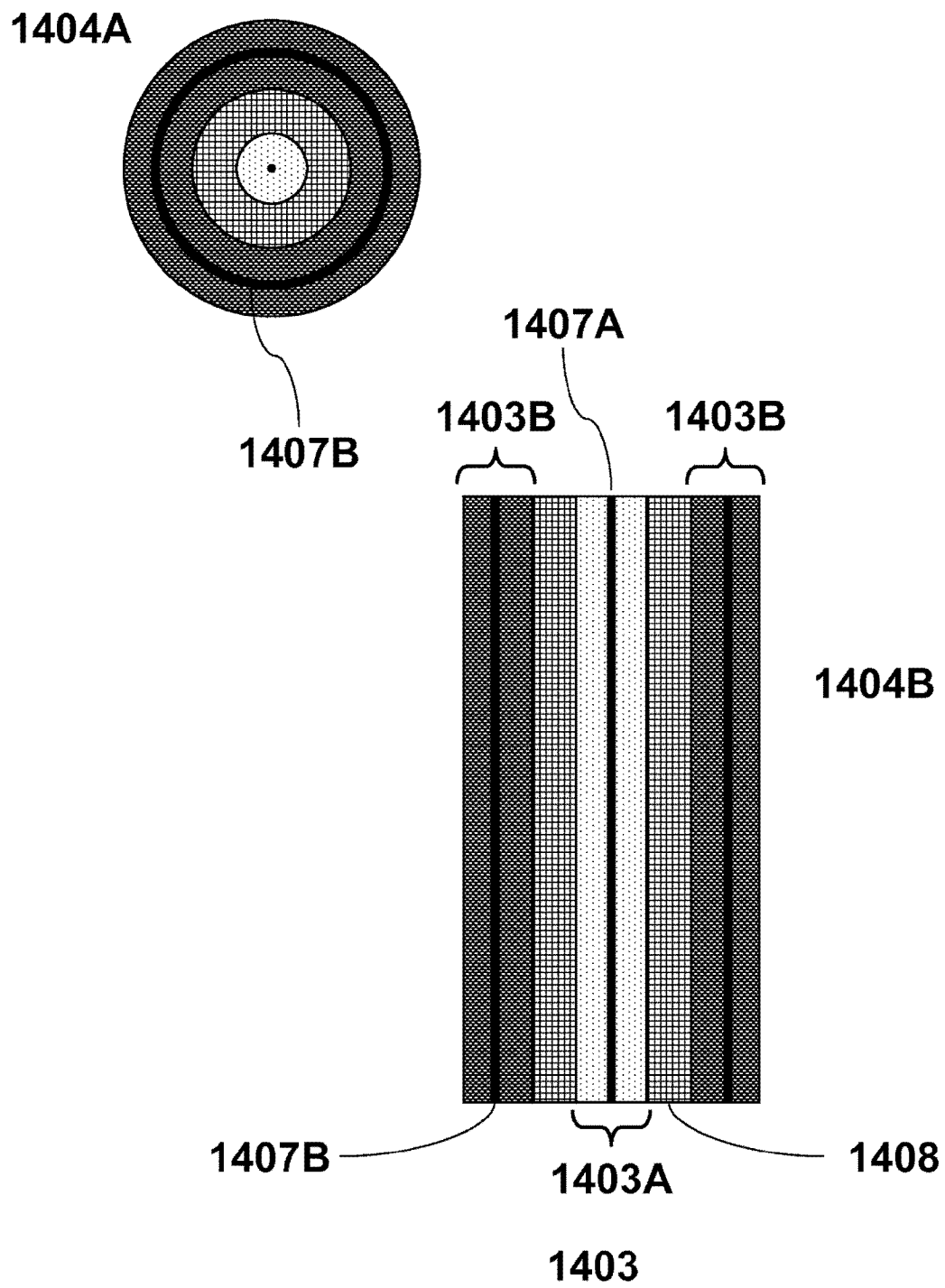
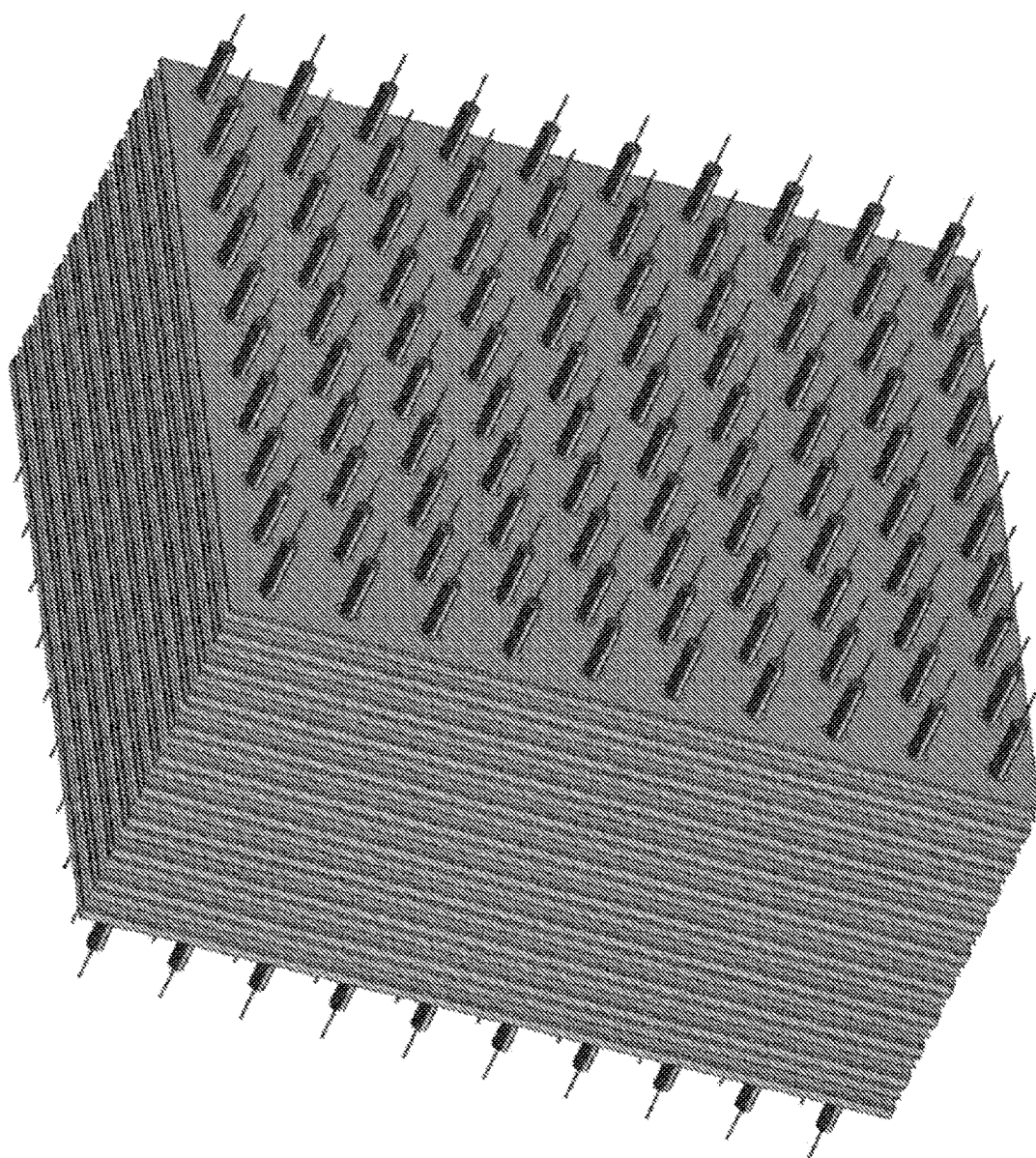


图 14



1504

图 15A

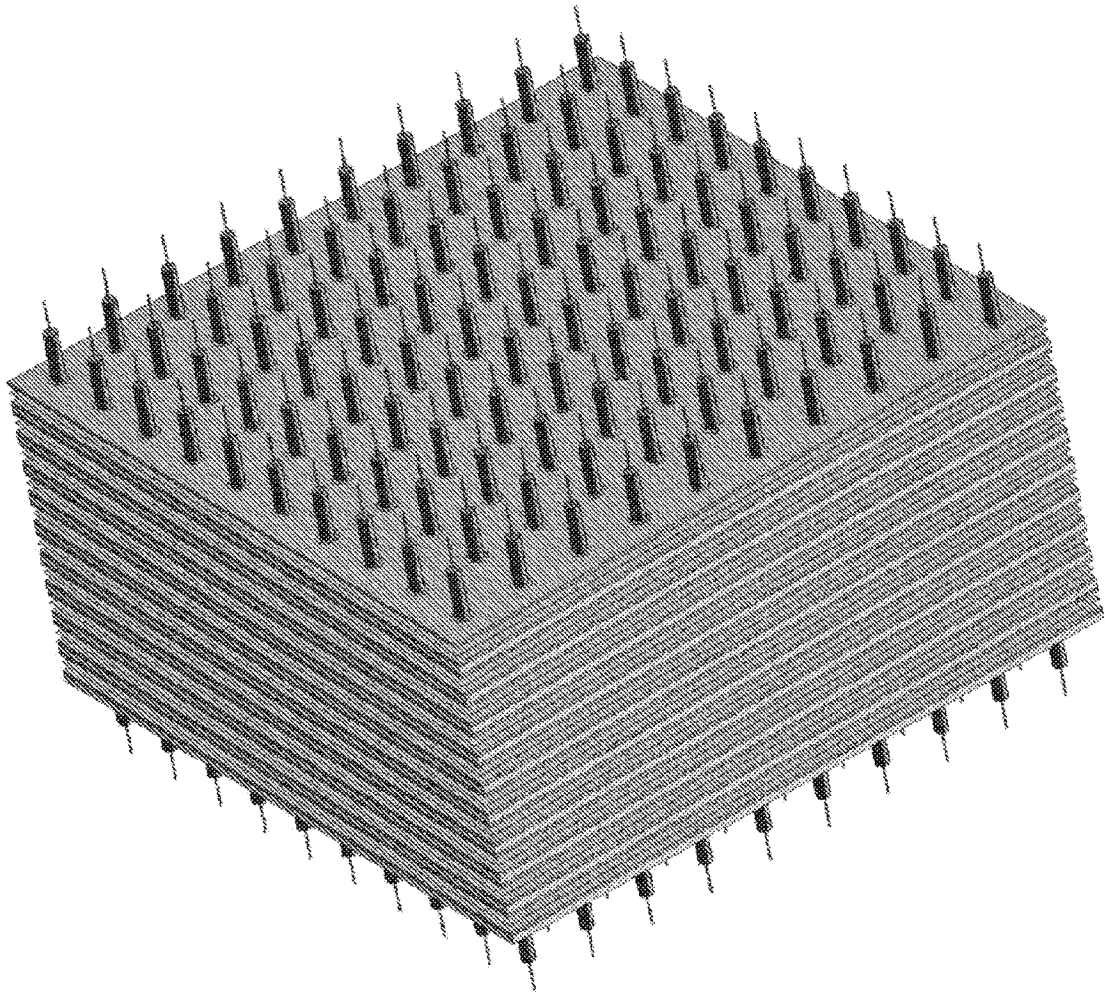
**1504**

图 15B

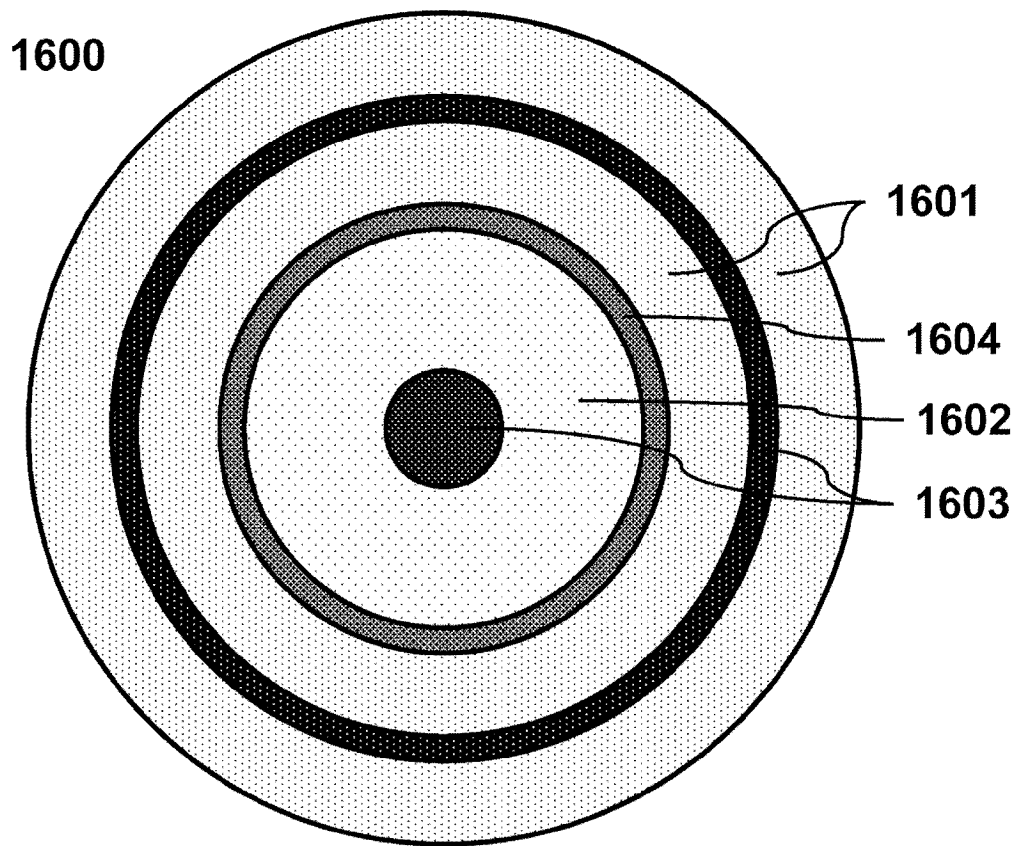


图 16A

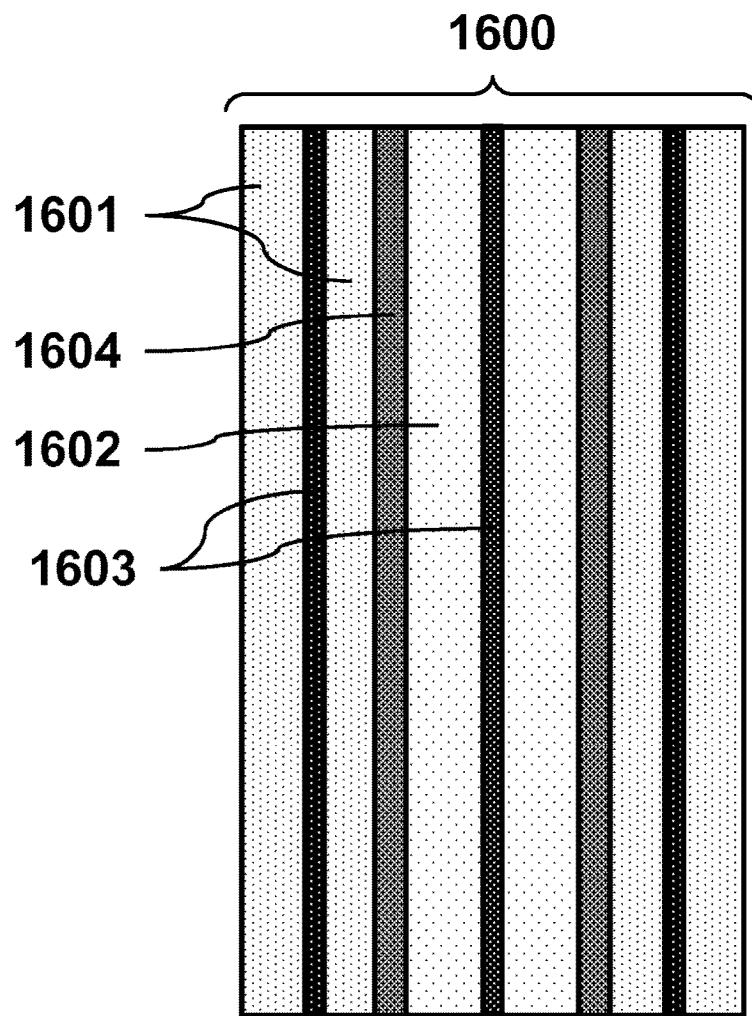


图 16B

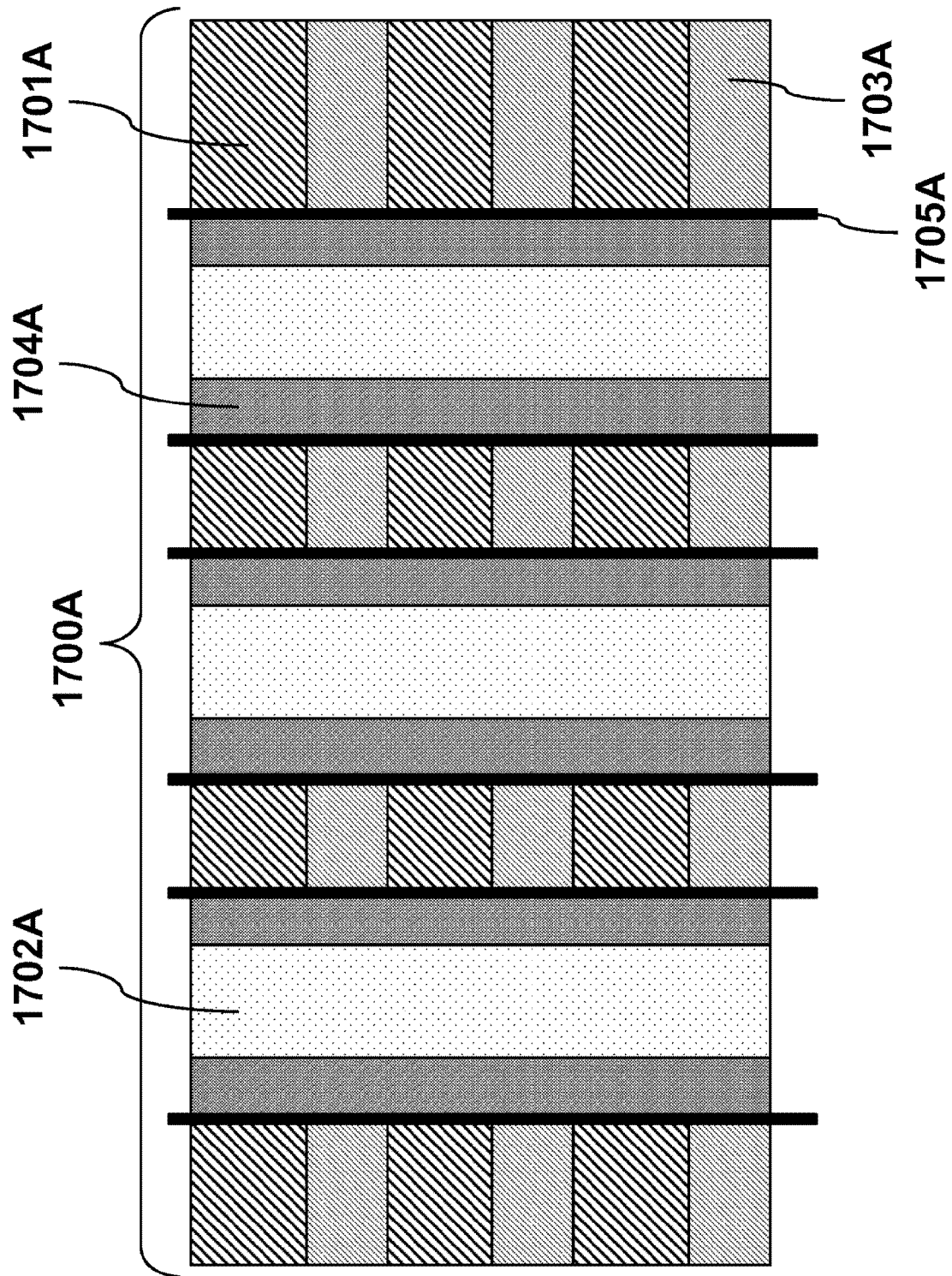


图 17A

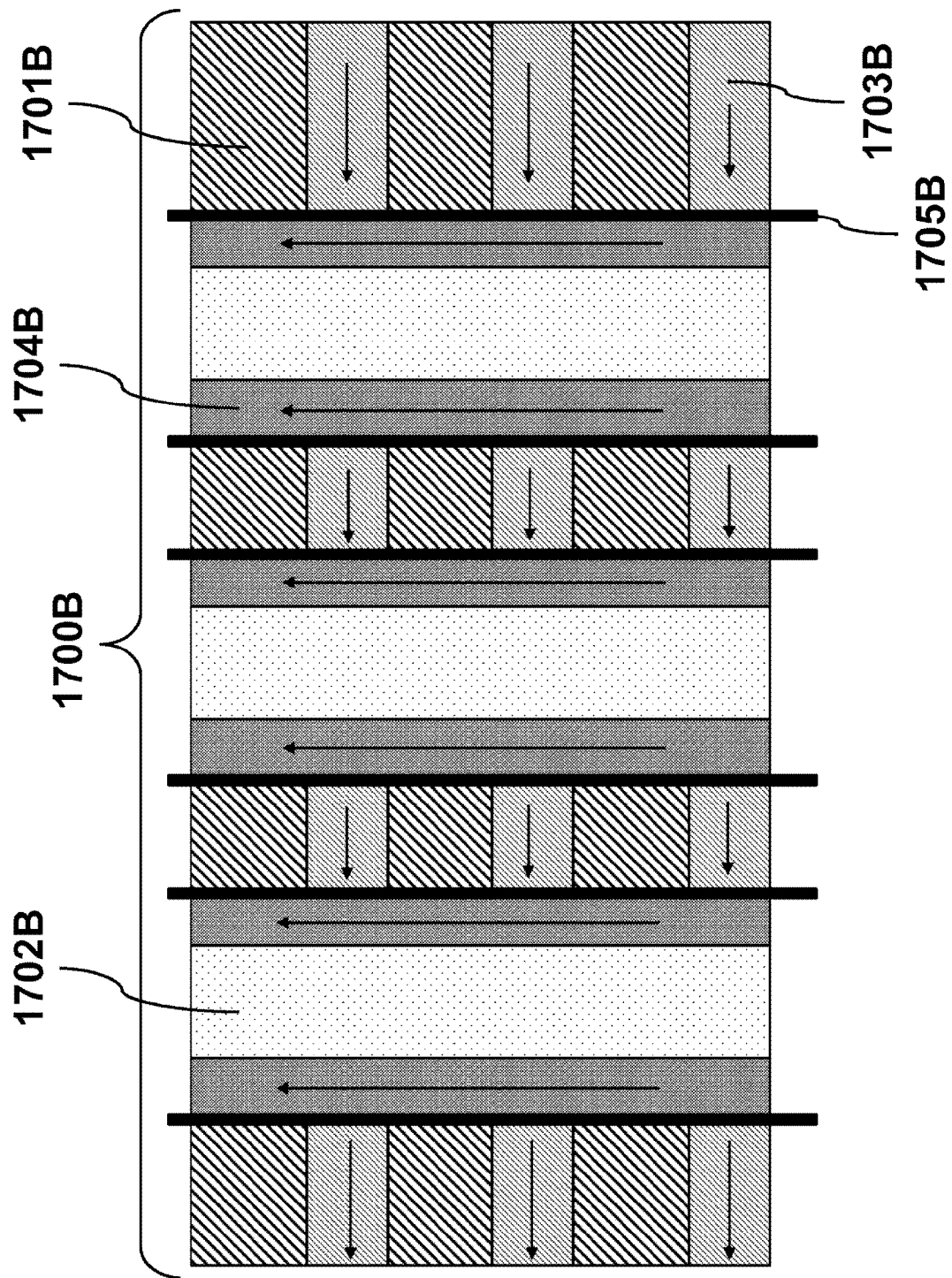


图 17B

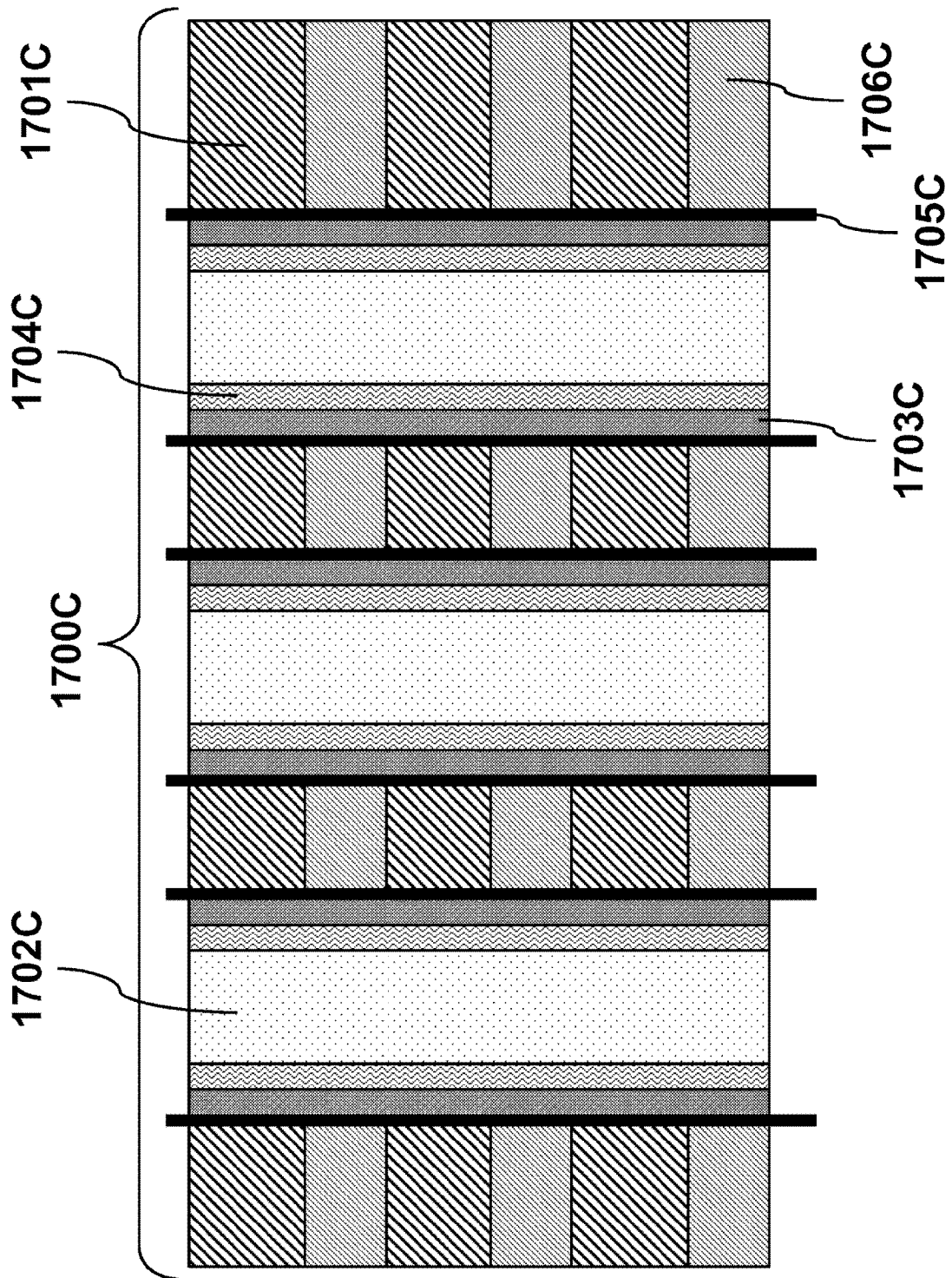


图 17C

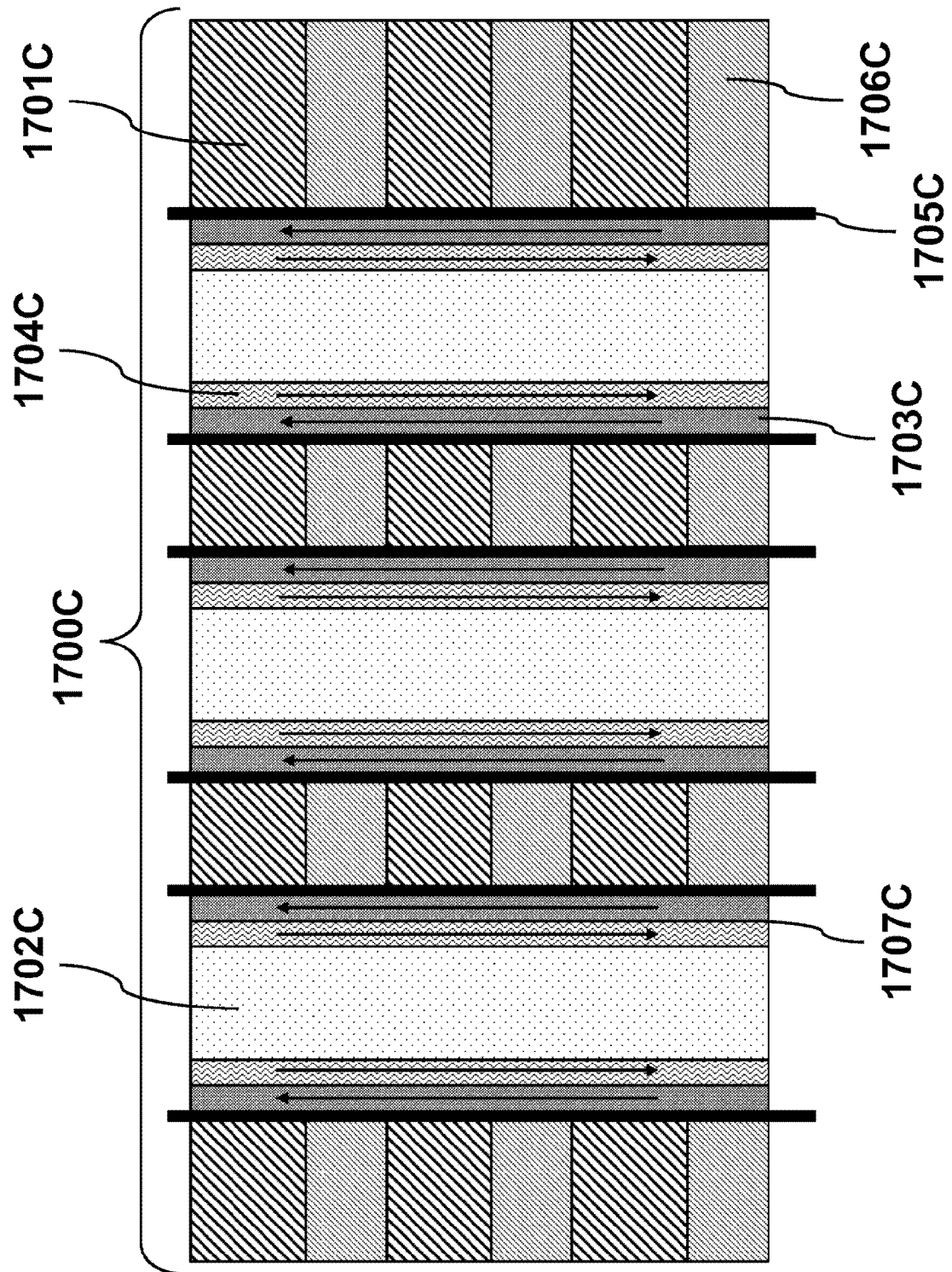


图 17D

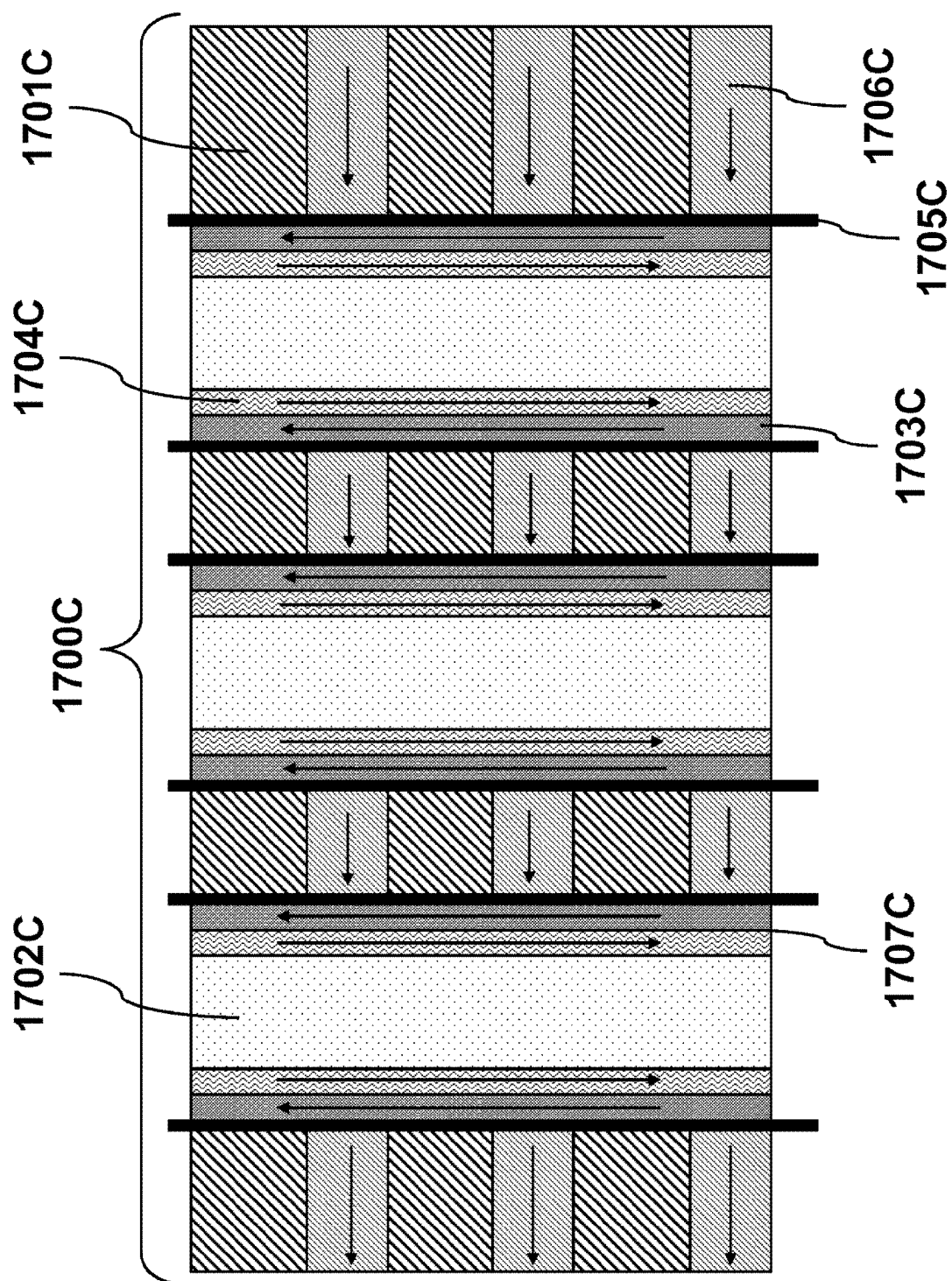


图 17E

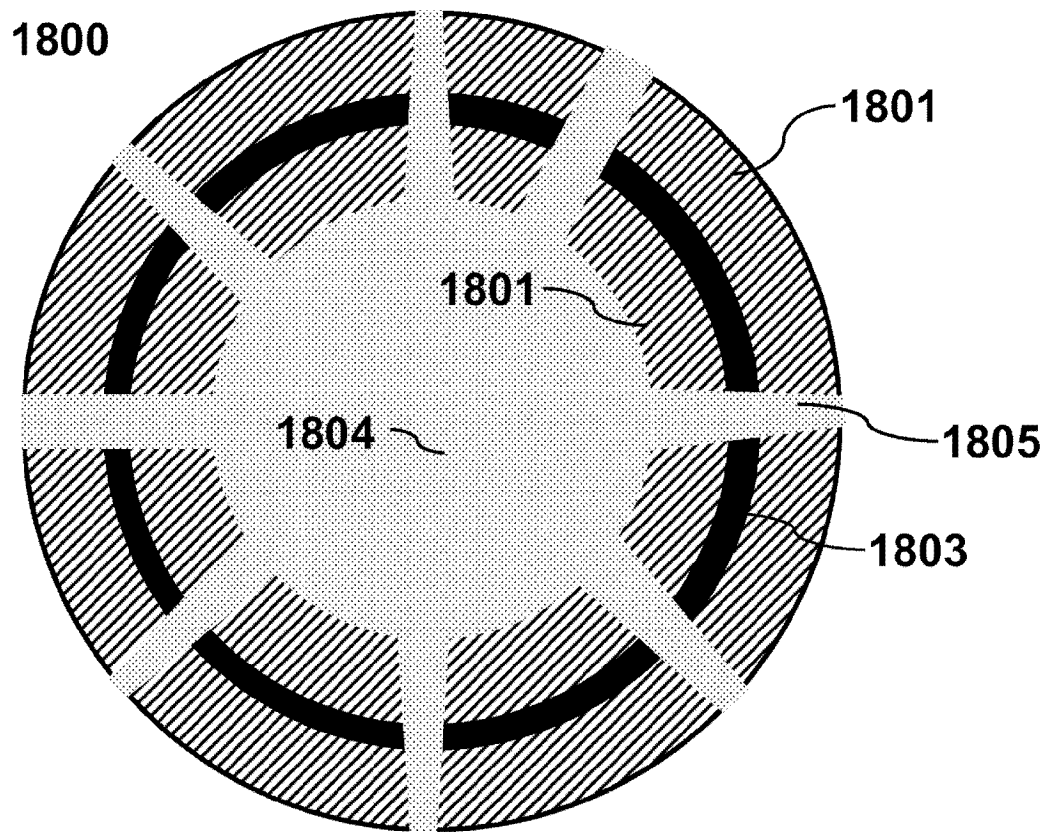


图 18A

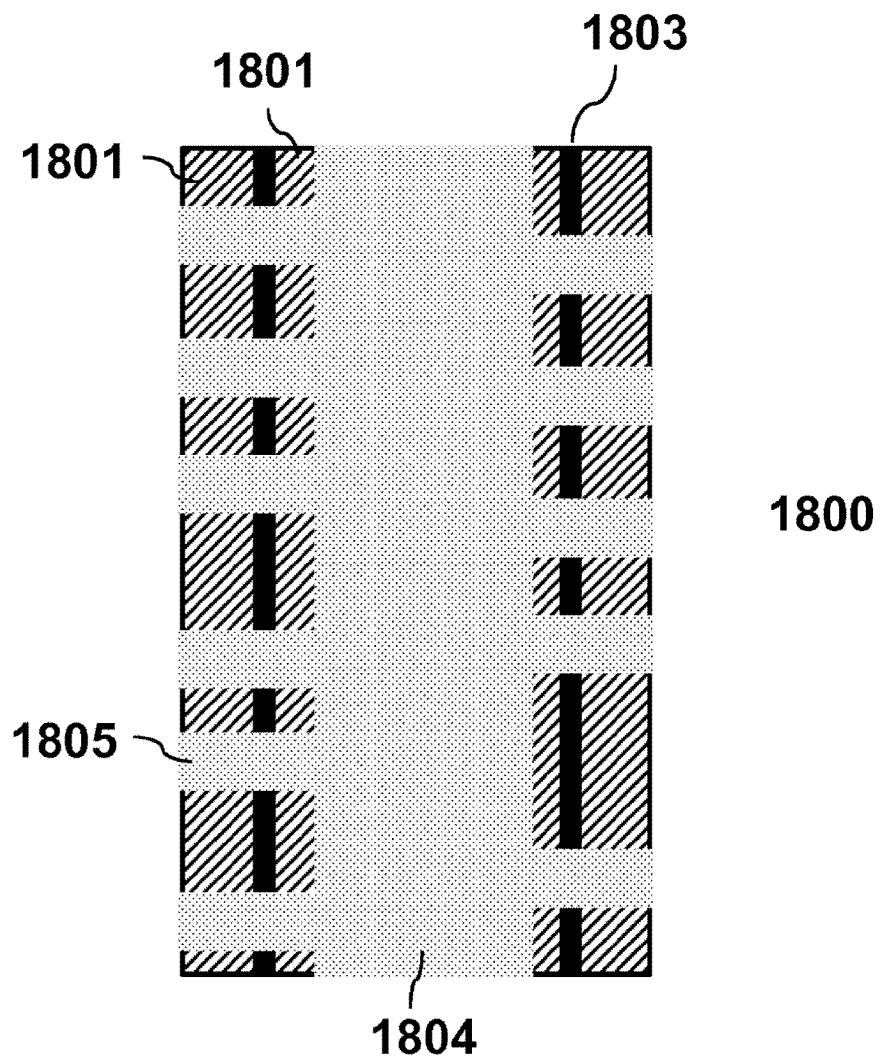


图 18B

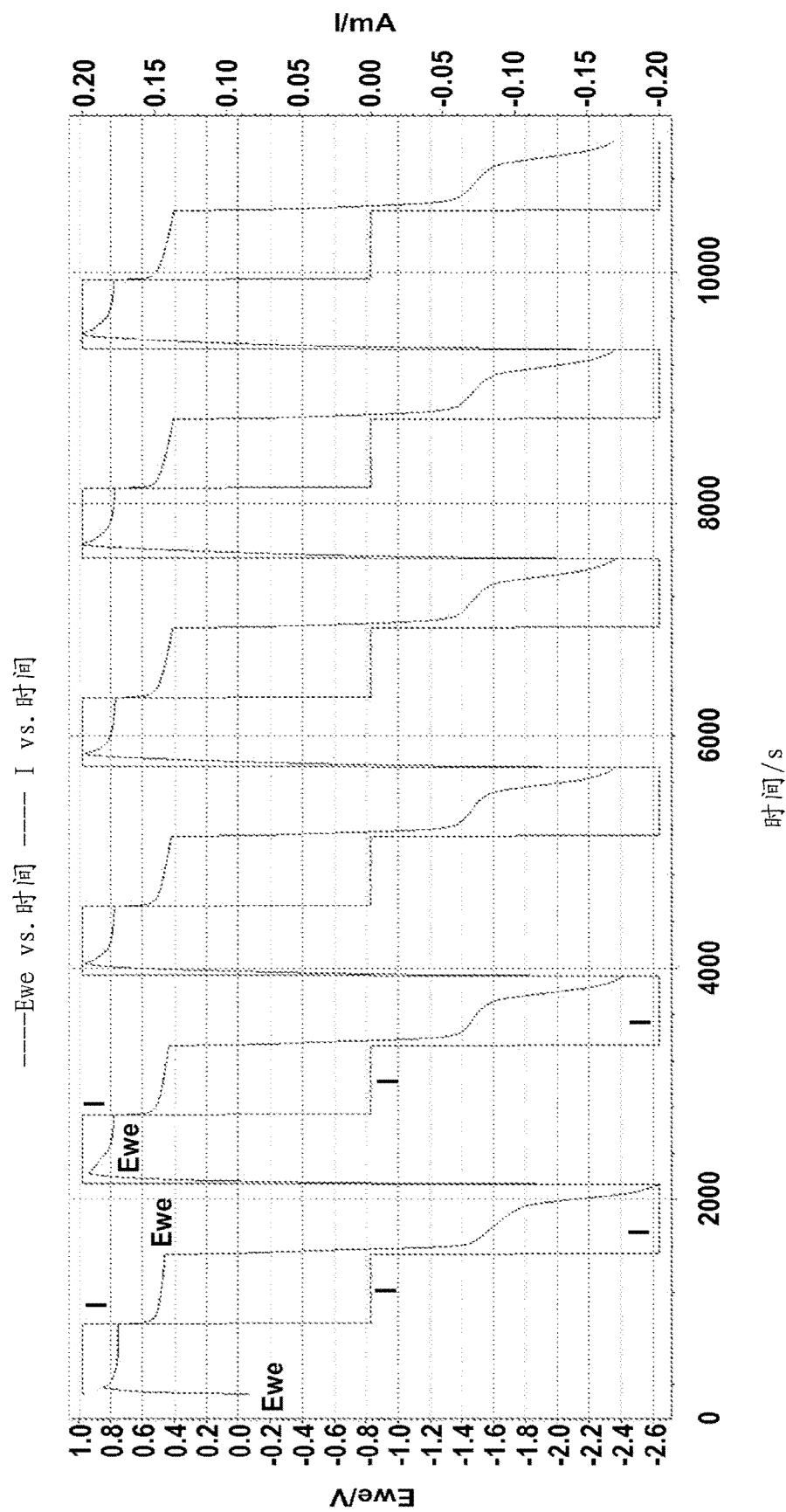


图 19

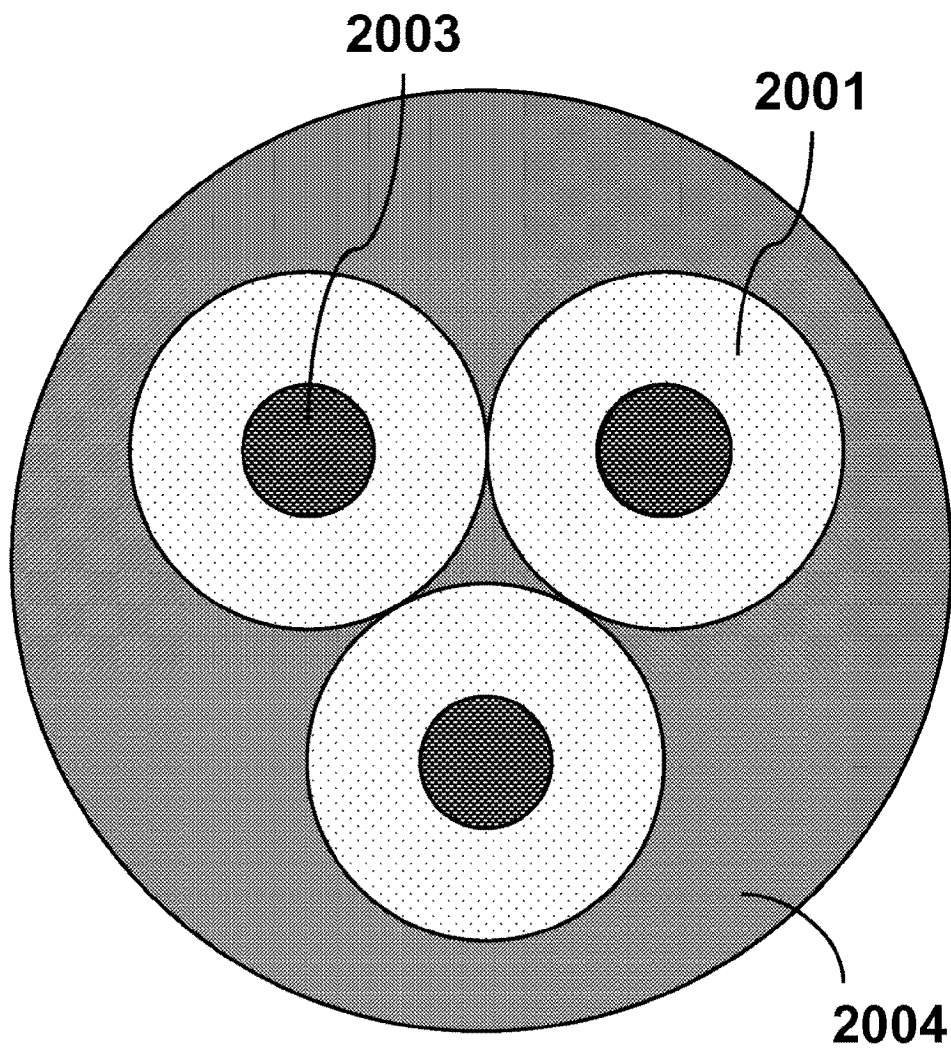


图 20

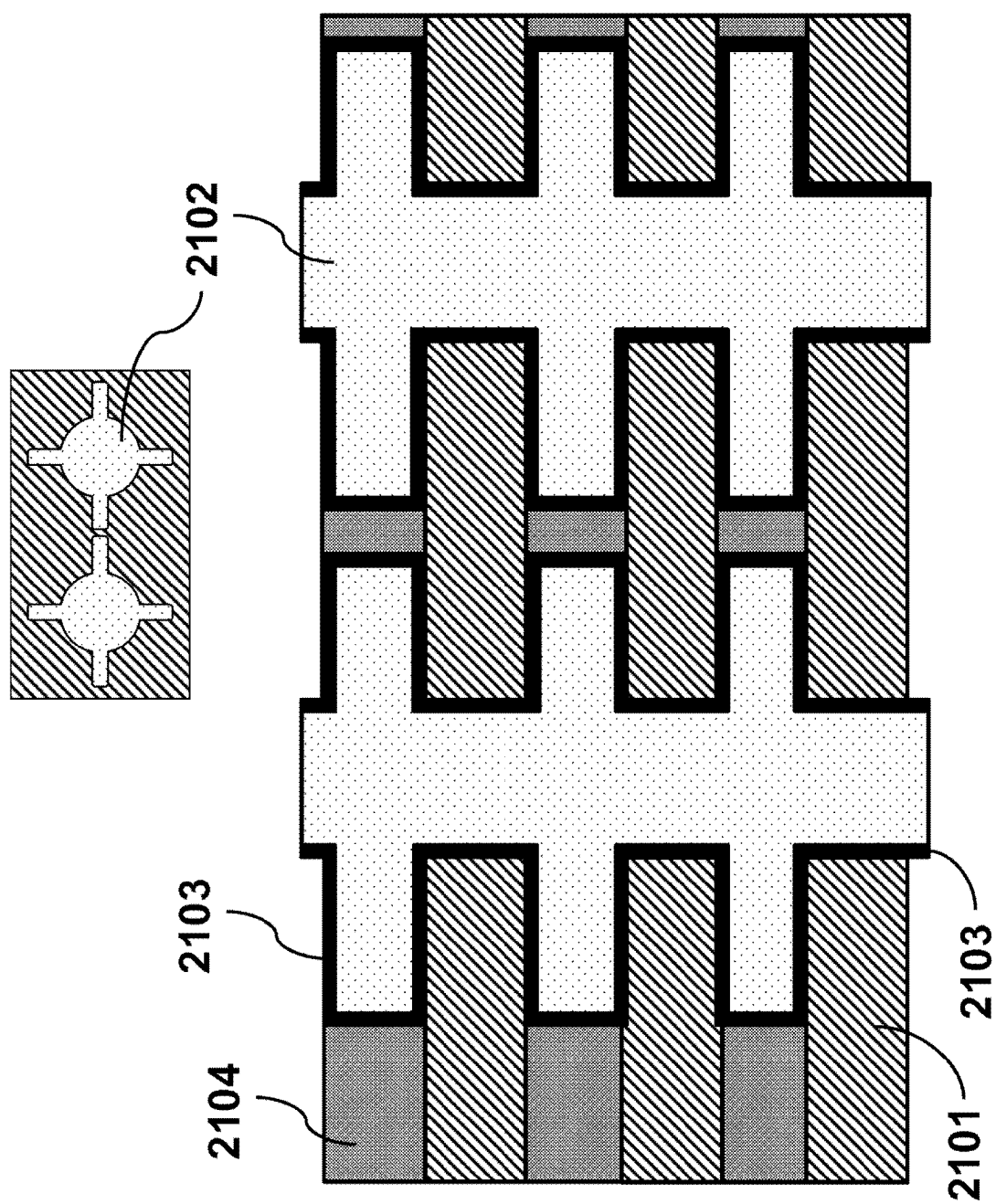


图 21

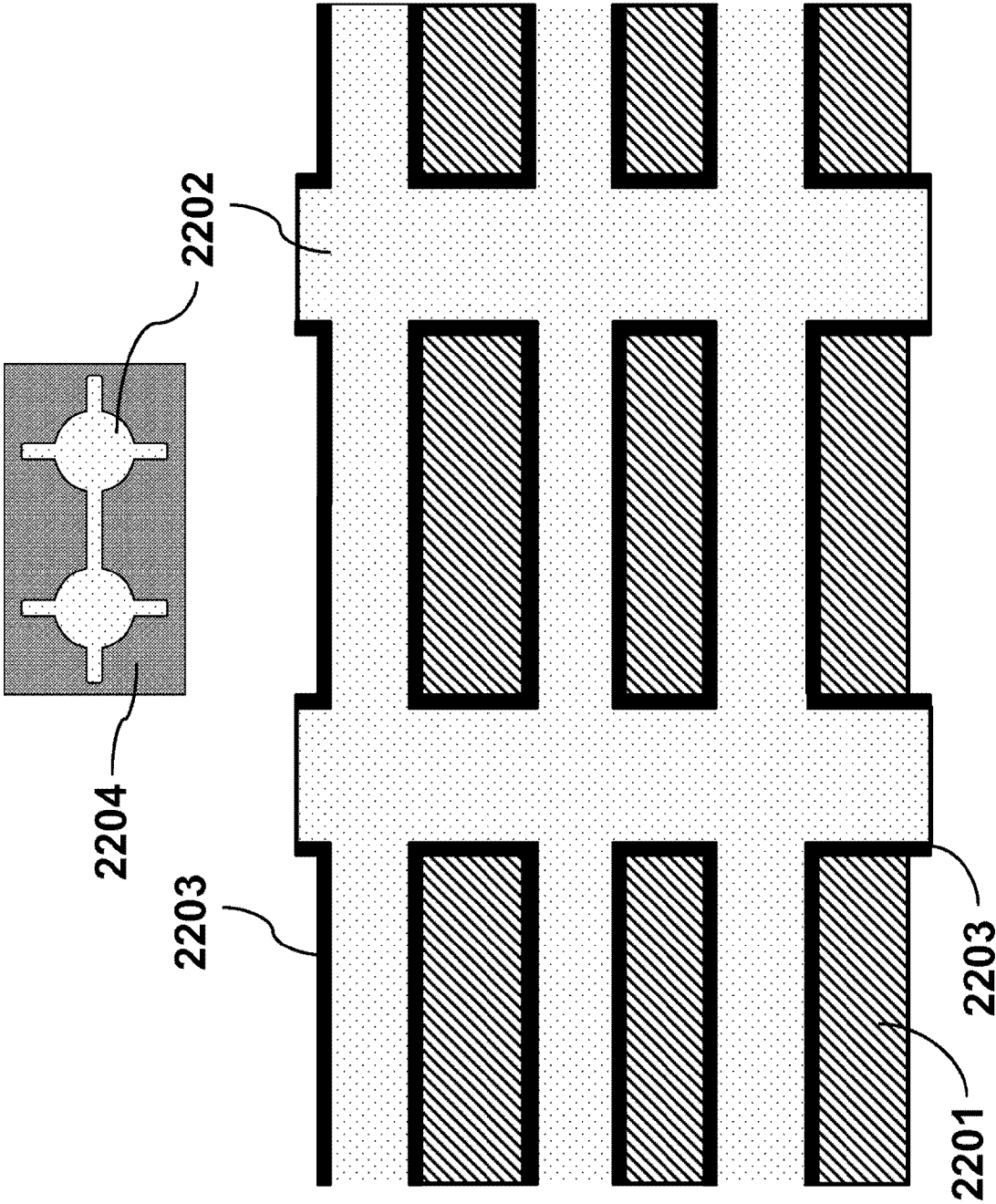


图 22