



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101682015 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200880015037. 4

(22) 申请日 2008. 05. 07

(30) 优先权数据

11/763, 083 2007. 06. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/062843 2008. 05. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/156927 EN 2008. 12. 24

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 C·D·亚科范格罗 D·C·博丹

R·L·哈特 A·P·夏皮罗

S·A·泰瑟 M·A·瓦兰斯

G·D·扎皮

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 严志军 杨松龄

(51) Int. Cl.

H01M 2/18(2006. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 10/39(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4382117, 1983. 05. 03, 全文.

US 5476733, 1995. 12. 19, 图 1, 第 7 栏第 1-19 行, 权利要求 1.

GB 2230640 A, 1990. 10. 24, 权利要求 1-6, 图 1.

审查员 路忠琴

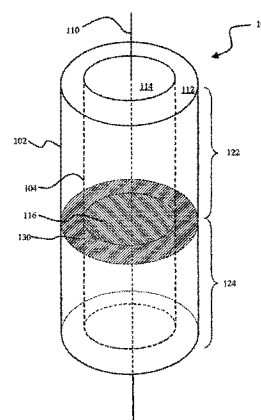
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

能量存储装置及其电池构造

(57) 摘要

提供了一种物品。该物品可包括电化学电池。该电池可包括熔化电解质和至少一个熔化的电极。该电池可包括用于将阳极与阴极隔离开, 同时使阳极和阴极之间能够成离子连通的结构。还提供了一种包括该物品的能量存储装置。可提供与该物品和能量存储装置相关的方法。公开的隔离器具有垂直于电池的轴线的横截面轮廓, 其形状为椭圆形、三角形、矩形、十字形、星形、圆形、苜蓿叶形或方形。隔离器可以是圆顶的或凹陷的。电极材料可相对彼此径向地或者轴向地隔开。



1. 一种电化学电池,包括:

隔离器,其具有第一表面和第二表面,所述第一表面限定了第一室的至少一部分,所述第二表面限定了第二室,并且所述第一室通过所述隔离器而与所述第二室成离子连通;和

阴极材料,其与所述隔离器成电气连通,并能够形成金属卤化物,

支撑结构,其设置在所述第一室或所述第二室的至少其中一个中,并且所述支撑结构是电传导性的,且与集电器成电气连通,其中所述阴极材料被支撑于所述支撑结构的表面上;

所述电化学电池是伸长的,并限定了轴线,并且所述电化学电池构造成使得轴线在使用期间是大致竖直的,从而有上轴向方向和下轴向方向,

并且所述支撑结构设置在包含阴极材料的腔室中,而且所述支撑结构包括多个板,这些板环绕所述轴线,并彼此轴向地间隔开。

2. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构是连续的基质。

3. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构远离所述隔离器第一表面而延伸,以形成具有在0.1毫米至20毫米范围内的厚度的层。

4. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述隔离器是大致平面的,并且具有周边边缘。

5. 根据权利要求4所述的电化学电池,其特征在于,所述隔离器是平坦的、波浪形的、圆顶形的或凹陷的。

6. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述隔离器具有垂直于轴线的横截面轮廓,所述横截面轮廓为椭圆形、三角形、矩形、十字形或星形。

7. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述隔离器具有垂直于轴线的横截面轮廓,所述横截面轮廓为圆形、苜蓿叶形或方形。

8. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述第二室完全设置在所述第一室内。

9. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构包括亚铁基合金。

10. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构包括陶瓷。

11. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构包括碳。

12. 根据权利要求11所述的电化学电池,其特征在于,所述碳支撑结构是玻璃碳。

13. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构是金属。

14. 根据权利要求13所述的电化学电池,其特征在于,所述阴极材料是锌,并且所述支撑结构是选自包括铜、镍、钼、钨和钛的组中的金属。

15. 根据权利要求13所述的电化学电池,其特征在于,所述阴极材料是铜,并且所述支撑结构是选自包括镍、钼、钨和钛的组中的金属。

16. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构是多孔的。

17. 根据权利要求16所述的电化学电池,其特征在于,所述多孔支撑结构是泡沫、网状物、编织物、毡或纤维块。

18. 根据权利要求16所述的电化学电池,其特征在于,所述多孔支撑结构是粉末。

19. 根据权利要求16所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构的孔隙具有大于约1微米的平均直径。

20. 根据权利要求 16 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构的孔隙具有小于约 250 微米的平均直径。

21. 根据权利要求 16 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构的孔隙具有在 10 微米至 50 微米范围内的平均直径。

22. 根据权利要求 16 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构具有大于约 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

23. 根据权利要求 16 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构具有小于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

24. 根据权利要求 16 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构具有小于约 30% 的体积密度。

25. 根据权利要求 16 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构的孔隙具有基于颗粒的粒度而选择的平均直径,所述颗粒通过所述阴极材料的电化学转换从盐形式转换成元素形式而形成,或通过传导性离子的电化学转换从元素形式转换成盐形式而形成。

26. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构通过化学气相淀积、化学淀积、粉末涂敷或浸渍涂敷而由所述阴极材料覆盖。

27. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构通过电镀而由所述阴极材料覆盖。

28. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构具有大于约 0.01 克/立方厘米的支撑在其上的阴极材料的有效密度。

29. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构具有大于约 0.5 克/立方厘米的支撑在其上的阴极材料的有效密度。

30. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构支撑一层阴极材料,该层阴极材料具有大于约 0.2 微米的厚度。

31. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构支撑一层阴极材料,该层阴极材料在约 200 倍放大下具有结节外观。

32. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构支撑一层连续的阴极材料。

33. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构包括多个子层。

34. 根据权利要求 33 所述的电化学电池,其特征在于,所述多个子层包括粘合层或粘接剂层、传导层、抗蚀层或充电状态指示器层中的至少一个层;以及作为最外层的活性层,并且所述活性层包括所述阴极材料。

35. 根据权利要求 33 所述的电化学电池,其特征在于,所述多个子层包括活性层,并且所述活性层包括不同阴极材料的两个子层。

36. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述支撑结构表面上的所述阴极材料邻接所述隔离器的第一表面,并远离所述第一表面而延伸。

37. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述板限定了阴极材料的轴向区域,并且所述板是连续且电绝缘的,并构造成将一个轴向区域与另一轴向区域电隔离开。

38. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述板限定了阴极材料的轴向区域,并且所述板是不连续的,但阻塞了来自一个轴向区域的至少一些材料沉积到另一轴向

区域上。

39. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述电化学电池还包括延伸穿过所述多个板的集电器。

40. 根据权利要求 1 所述的电化学电池,其特征在于,所述第二室是伸长的,并限定了轴线。

41. 根据权利要求 41 所述的电化学电池,其特征在于,所述第一室关于所述轴线同轴地设置。

42. 一种电化学电池,包括:

隔离器,其具有第一表面和第二表面,所述第一表面限定了第一室的至少一部分,所述第二表面限定了第二室,并且所述第一室通过所述隔离器而与所述第二室成离子连通,而所述第二室是伸长的并限定轴线;和

阴极材料,其与所述隔离器成电气连通,并能够形成金属卤化物,

支撑结构,其设置在所述第一室或所述第二室的至少其中一个中,并且所述支撑结构是电传导性的,且与集电器成电气连通,其中所述阴极材料被支撑于所述支撑结构的表面上;

其中,存在相对彼此轴向间隔开的至少两个区域,和至少以下其中一个特征:

区域一的添加剂浓度相对于区域二有所不同,或者

区域一的阴极材料类型相对于区域二有所不同,或者

区域一的阴极材料数量相对于区域二有所不同,或者

各个区域中存在多种阴极材料,并且区域一中的第一阴极材料对第二阴极材料的比相对于区域二有所不同。

43. 根据权利要求 42 所述的电化学电池,其特征在于,所述电化学电池还包括将区域一与区域二隔离开的板。

44. 根据权利要求 43 所述的电化学电池,其特征在于,所述板是大致平坦的,并且横穿所述轴线。

45. 根据权利要求 43 所述的电化学电池,其特征在于,所述板是大致圆锥形的,并向上开口,其中相对较重或较密的材料沿着所述板的内表面朝着所述轴线而迁移或流下。

46. 根据权利要求 43 所述的电化学电池,其特征在于,所述板是大致圆锥形的,并向下开口,其中相对较重或较密的材料沿着所述板的外向表面远离所述轴线而迁移或流下。

47. 根据权利要求 42 所述的电化学电池,其特征在于,存在相对彼此径向间隔开的至少两个地带,和至少以下其中一个特征:

地带一的添加剂浓度相对于地带二有所不同,或者

地带一的阴极材料类型相对于地带二有所不同,或者

地带一的阴极材料数量相对于地带二有所不同,或者

各个地带中存在多种阴极材料,并且地带一中的第一阴极材料对第二阴极材料的比相对于地带二有所不同。

48. 一种包括根据权利要求 1 所述的电化学电池的能量存储装置。

49. 一种电化学电池,包括:

隔离器,其具有第一表面和第二表面,所述第一表面限定了第一室的至少一部分,所述

第二表面限定了第二室,并且所述第一室通过所述隔离器而与所述第二室成离子连通;和
阴极材料,其与所述隔离器成电气连通,并能够形成金属卤化物,

支撑结构,其是连续的基质,并且设置在所述第一室或所述第二室的至少其中一个内,
其中所述阴极材料被支撑于所述支撑结构的表面上;

其中,存在相对彼此轴向间隔开的至少两个区域,和至少以下其中一个特征:

区域一的添加剂浓度相对于区域二有所不同,或者

区域一的阴极材料类型相对于区域二有所不同,或者

区域一的阴极材料数量相对于区域二有所不同,或者

各个区域中存在多种阴极材料,并且区域一中的第一阴极材料对第二阴极材料的比相
对于区域二有所不同。

50. 一种电化学电池,包括:

隔离器,其具有第一表面和第二表面,所述第一表面限定了第一室的至少一部分,所述
第二表面限定了第二室,并且所述第一室通过所述隔离器而与所述第二室成离子连通;和
阴极材料,其与所述隔离器成电气连通,并能够形成金属卤化物,和

用于支撑所述阴极材料的装置,其设置在所述第一室或所述第二室的至少其中一个
内,其中所述阴极材料被支撑于所述支撑装置的表面上。

51. 一种制造权利要求 1、49 或 50 的电化学电池的方法,包括:

将支撑结构设置在外壳内,其中所述外壳是伸长的,并限定了可定向在竖直位置上的
轴线,使得所述支撑结构的第一端相对于所述支撑结构的第二端轴向地向上,所述支撑结
构的第二端相对轴向地向下;

将第一数量和第一浓度的第一阴极材料设置在所述支撑结构的表面上,以浸渍或涂敷
轴向向下部分;

将第二数量和第二浓度的第二阴极材料设置在所述支撑结构的表面上,以浸渍或涂敷
轴向向上部分;和

密封所述外壳。

52. 根据权利要求 51 所述的方法,其特征在于,所述第一阴极材料和所述第二阴极材
料是相同的,但所述第一浓度不同于所述第二浓度。

53. 根据权利要求 51 所述的方法,其特征在于,所述第一阴极材料和所述第二阴极材
料是不同的。

能量存储装置及其电池构造

技术领域

[0001] 本发明可包括涉及一种用作熔盐电化学电池的物品的实施例。本发明可包括这样的实施例，其涉及一种使用电化学电池的方法，并涉及一种包括这种电化学电池的能量存储装置。

背景技术

[0002] 当前可获得各种可充电的蓄电池和化学蓄电池。钠 / 硫 (NaS) 和锂 / 硫 (LiS) 蓄电池是两种商业上可获得的熔盐蓄电池。所生产的第一商业蓄电池是钠 / 硫蓄电池，其具有用于正极的液态硫和用于隔离器的 β -氧化铝隔离电解质 (BASE) 的陶瓷管。在典型地在这种蓄电池中发现的苛刻的化学环境中，绝缘体的腐蚀可能是难以解决的。这可能导致绝缘体逐渐地变成导电的，从而提高了自放电率。

[0003] 可能期望的是有一种熔盐电化学电池，其具有与目前可获得的那些电化学电池不同的化学性质。可能期望的是有一种与目前可获得的那些方法不同的能量存储装置。可能期望的是有一种与目前可获得的那些装置不同的能量存储装置。

发明内容

[0004] 在一个实施例中，提供了一种物品，其包括具有第一表面和第二表面的隔离器，第一表面限定了第一室的至少一部分，并且第二表面限定了第二室。第一室与第二室通过隔离器而成离子连通。阴极材料与隔离器成电气连通，并能够形成金属卤化物。在第一室或第二室的至少其中一个室中设置了一种支撑结构。该支撑结构是电传导的，并与集电器成电气连通。阴极材料被支撑于支撑结构的表面上。

[0005] 本发明的实施例还提供了一种包括该物品的能量存储装置和能量管理系统。本发明提供了一种制造和 / 或使用该物品的方法。

附图说明

[0006] 图 1 是本发明一个实施例的透视图。

[0007] 图 2A 是本发明一个实施例的示意性的横截面侧视图。

[0008] 图 2B 是图 2A 结构的示意性的横截面顶视图。

[0009] 图 3A-3J 形成了用于本发明实施例中的设计阵列。

[0010] 图 4 显示了在以 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流强度熔化的 $\text{ZnCl}_2 : \text{NaCl}$ 中镀 Zn 的 RVC 泡沫的充电曲线图。

具体实施方式

[0011] 本发明可包括涉及一种用作熔盐电化学电池的物品的实施例。本发明可包括这样的实施例，其涉及一种使用电化学电池的方法，并涉及一种包括这种电化学电池的能量存储装置。

[0012] 在一个实施例中,提供了一种物品,其包括具有第一表面和第二表面的隔离器,第一表面限定了第一室的至少一部分,并且第二表面限定了第二室。第一室与第二室通过隔离器而成离子连通。阴极材料与隔离器成电气连通,并能够形成金属卤化物。在第一室或第二室的至少其中一个室中设置了一种支撑结构。阴极材料被支撑于支撑结构的表面上。

[0013] 合适的隔离器可具有依赖于应用的各种几何形状。例如,某些隔离器可以是大致平坦的,或者可具有圆顶形或凹陷形的几何形状。平坦的、圆顶形或凹陷形几何形状可用于按钮式蓄电池中。其它隔离器可以是波浪形、波纹状或网状的。还有一些其它隔离器可以是圆柱形、球形、椭圆形、圆锥形、任何其它合适的几何形状或其任意组合。某些隔离器可以是闭合面,但其它隔离器可能包括与可用于闭合表面的结构相结合的开口面。例如,在一个实施例中,隔离器可以是大致圆柱形的,并且具有一个或多个开口端。然而,开口端可对外壳或盖子密封,并因此可保持第一室和第二室之间的隔离。进一步参照隔离器,其可具有垂直于轴线的横截面轮廓,该横截面轮廓为矩形、椭圆形、三角形、多边形、十字形或星形。作为备选,横截面轮廓可以是苜蓿叶形、圆形或方形。因为该轮廓可根据形成横截面切片的位置而不同,所以隔离器可基于切片位置而具有两个或更多个横截面轮廓。

[0014] 隔离器可抵抗由于热循环、压力差和 / 或振动而造成的机械损伤。在一个实施例中,增加的机械强度是由较厚的隔离器引起的。然而,较厚的壁可能由于增加的电阻率而导致性能下降。在另一实施例中,隔离器可抵抗由于其成分上的变化、添加剂的引入、制造方法的改进等而引起的机械损伤。可选地,某些实施例可包括提高离子传导率的特征,例如更大的孔隙尺寸、掺杂剂和 / 或促进离子流动的涂层。在某些实施例中,这些特征可补偿由加强隔离器的特征所引起的传导率损耗。

[0015] 隔离器可以是伸长的,并限定轴线。第一室可围绕轴线同轴地设置。隔离器可包括轴向和 / 或径向地相对彼此间隔开的两个或更多个区域。某些实施例可包括径向地带和轴向区域的组合。根据一个实施例,成分的浓度、存在和 / 或类型可连续地、不连续地或根据预定的模式从第一轴向区域向第二轴向区域变化,或从第一径向地带向第二径向地带变化。

[0016] 与隔离器的表面相邻的是支撑结构,其可远离隔离器表面而延伸出来。支撑结构可远离隔离器表面而延伸至大于约 0.1 毫米的厚度。在一个实施例中,厚度在从约 0.1 毫米至 0.2 毫米、从约 0.2 毫米至 0.5 毫米、从约 0.5 毫米至 0.6 毫米、从约 0.6 毫米至 1 毫米、从约 1 毫米至 5 毫米、从约 5 毫米至 10 毫米、或从约 10 毫米至 20 毫米的范围内。在包括更大容量的能量存储装置的实施例中,厚度可大于 20 毫米。

[0017] 支撑结构可以是连续的基质或实体结构。在任一情况下,该支撑结构都是电传导的,并与集电器保持电气连通。如果使用粉末,那么在使用期间可围绕粉末粒子形成相对较为电绝缘的盐层,从而将粉末粒子彼此电隔离开(电气中断),并与集电器电隔离开(电气绝缘)。因此,在使用粉末支撑结构的实施例中可选择阴极材料和支撑电解质,使得不会基于电荷状态形成相对较为电绝缘的盐层——或者不形成盐层,或者如果形成盐层,则该盐层不是电绝缘的或电阻性的。

[0018] 将阴极材料放置于支撑结构上,而非液体熔化物中,可形成并保持非均匀的分布。例如,相对更远离隔离器的点,阴极材料的浓度可不同于更靠近隔离器的点。在一个备选实施例中,支撑结构可包括多种阴极材料,其中一种阴极材料相对于另一种具有不同的激励

电压。在这种备选实施例中,支撑结构可起到充电状态指示器的作用。

[0019] 支撑结构可以是多孔的。合适的多孔支撑结构可以是泡沫、网状物、编织物、毡、纤维或须状物。在一个实施例中,支撑结构可以是多个填充的粒子。合适的支撑结构可包括陶瓷、金属陶瓷、玻璃和金属。其它合适的支撑结构可由碳形成。合适的碳泡沫可包括商业上可从电合成公司(纽约)得到的网状玻璃碳(RVC)。其它合适的泡沫可由陶瓷或电化学惰性金属形成。

[0020] 网状玻璃碳(RVC)泡沫是包括玻璃碳的开孔泡沫材料。玻璃碳包括无定形结构,并且将某些玻璃属性与其它工业碳例如碳黑、碳纤维或石墨的属性结合起来。不同于其它碳质材料例如石墨涂层和碳纤维,RVC在其材料属性方面是各向同性的。RVC具有格外低的相对密度(3%)、高的表面积、低的流体流动阻抗,并可在非氧化环境中承受非常高的温度。

[0021] 合适的泡沫能够以宽范围的孔隙尺寸等级在商业上提供,孔隙尺寸等级从小于约每英寸5孔隙(PPI)至大于约每英寸10,000孔隙的范围内变化。在一个实施例中,RVC可具有从约每英寸5孔隙至每英寸100孔隙、从约每英寸100孔隙至每英寸1500孔隙、从约每英寸1500孔隙至每英寸2000孔隙、从约每英寸2000孔隙至每英寸2500孔隙、从约每英寸2500孔隙至每英寸3000孔隙、从约每英寸3000孔隙至每英寸3500孔隙、从约每英寸3500孔隙至每英寸4000孔隙、从约每英寸4000孔隙至每英寸4500孔隙、从约每英寸4500孔隙至每英寸7500孔隙、从约每英寸7500孔隙至每英寸8000孔隙、从约每英寸8000孔隙至每英寸10,000孔隙或大于每英寸10,000孔隙范围内的平均孔隙尺寸。在一个备选实施例中,RVC可被缩小至其1/9的原始体积,从而实现甚至更大的比表面积(即每单位质量的表面积)。

[0022] 表1. RVC泡沫的物理特性(3%的标称密度)

[0023]

压缩强度*	40-170 psi	(0.28-1.20 MPa)
拉伸强度*	25-150 psi	(0.17-1.02 MPa)
弹性模量*	$4.5-9 \cdot 10^3$ psi	(31-62 MPa)
剪切模量*	$4.4 \cdot 10^3$ psi	(30.3 MPa)
硬度	6-7 Mohs	
比热	$0.3 \text{ BTU} \cdot \text{lb}^{-1} \cdot ^\circ\text{F}^{-1}$	$(1.26 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
堆积导热率	$0.25 - 0.35 \text{ BTU} \cdot \text{in} \cdot \text{ft}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot ^\circ\text{F}^{-1}$	$(0.33 - 0.50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
热膨胀系数:		
0 - 100°C	$1.2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{in} \cdot \text{in}^{-1} \cdot ^\circ\text{F}^{-1}$	$(2.2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
100 - 1000°C	$1.8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{in} \cdot \text{in}^{-1} \cdot ^\circ\text{F}^{-1}$	$(3.2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
体电阻率	$12.7 \cdot 10^{-2} \cdot \text{ohm} \cdot \text{in}$	$(5 \cdot 10^{-2} \cdot \text{ohm} \cdot \text{cm})$
温度限制:		
空气中	600°F	(315°C)
非氧化环境中	1800°F	(1000°C)

[0024] * 随着孔隙尺寸(PPI)而变化

[0025] 阴极材料被电化学反应前沿所消耗,该前沿开始于最靠近隔离器的区域并逐渐远离隔离器。在阴极材料同轴地包围隔离器的实施例中,反应前沿的表面积随着前沿径向向

外移动而增加。随着反应前沿向外推进,反应速率由于离子电阻率的增加而降低。产生阴极材料的梯度以便阴极材料的浓度随着电阻率的增加而增加,这可使反应速率稳定。

[0026] 在阴极材料包含在隔离器内的实施例,反应前沿从最靠近隔离器内表面处向内推进。因此,反应前沿的表面积随着其向内推进而减小。表面积上的变化可能由于可利用的阴极材料的数量减少而影响能量存储装置的性能。在其它实施例中,通过产生可利用的阴极材料的浓度梯度可减轻或消除这种表面积影响,该浓度梯度朝着轴线径向向内增加。

[0027] 如上面提到的那样,依赖于电池构造,阴极材料和其它成分可具有相对于支撑结构上的轴向或径向位置成梯度的浓度。阴极材料浓度可以是在支撑结构上的位置的函数。因为电化学反应可关于阴极材料的反应前沿进行控制,所以离隔离器最远的阴极材料可能是最后消耗的阴极材料——并因此可由具有不同激励电压的材料形成,并且该材料明显不同于主体阴极材料。浓度梯度可以是线性的、非线性的,或者可以是相对于轴向和 / 或径向位置成阶梯状的。在某些实施例中,这种梯度浓度分布可实现更稳定的能量存储装置,或者可使能量存储装置具有与电荷状态 (SOC) 无关的基本平滑的放电剖面。在其它实施例中,这种梯度可起到充电状态指示器的作用。

[0028] 其中支撑结构包括一个或多个板的实施例可在相邻的区域或地带之间保持阴极材料浓度差。板可以有或者没有多孔支撑结构的状态使用。基于板的支撑结构可包括至少一个横向板,该横向板横切轴线,并限定了至少第一轴向区域和第二轴向区域。板可用作主隔离器的容积内的质量和 / 或电荷载体流的物理屏障。在另一实施例中,支撑结构是一系列限定了轴向区域和 / 或径向地带的板。

[0029] 这些板可以是一种连续的多孔支撑结构,其阻塞了从一个区域至另一区域的离子流动和 / 或电气流动。在一个实施例中,可通过阴极材料或添加剂的轴向浓度梯度来限定轴向区域。如果梯度是连续的,那么可选择任意浓度作为关于例如电荷状态的区域边界。如果梯度是分阶梯度,那么可以仅通过步阶变化来限定区域。

[0030] 一个或多个板可通过密封结构而与隔离器的表面相接合。如果存在的话,密封结构可与用于将盖子密封到外壳上的密封结构相同。合适的密封结构可包括玻璃质成分。合适的玻璃质成分可包括一种或多种磷酸盐、硅酸盐或硼酸盐。其它合适的密封结构可包括金属陶瓷。

[0031] 关于径向地带,通过同轴地间隔开的圆柱体,或通过阴极材料的浓度梯度可限定这种地带。类似于轴向区域,可通过其它材料例如添加剂的存在或数量来限定该地带。

[0032] 合适的阴极材料可包括以元素形式、盐的形式或以元素及盐二者的形式而存在的至少一种阴极材料。基于元素形式和盐形式的总重量,元素形式在数量上可存在于重量百分数约 1% 至 99% 的范围内。基于元素形式和盐形式的总重量,盐形式在数量上可存在于重量百分数约 99% 至 1% 的范围内。根据一个实施例,元素形式的阴极金属的重量百分数相对盐形式的阴极金属的重量百分数的比值基于电化学电池的充电状态。阴极金属可包括锌、铜、铁、镍或它们的任意组合。在一个实施例中,阴极金属基本上由锌组成。在某些实施例中,集电器可与阴极材料保持电气连通。

[0033] 根据某些实施例,阴极材料还可包括一种或多种添加剂。适合于在阴极材料中使用的添加剂可包括以任何合适的氧化状态而存在的钨、钛、铌、钼、钽和钒或其任意组合。阴极金属相对于一种或多种添加剂可以小于约 100 : 1 的比率而存在。阴极金属相对于一种

或多种添加剂可以大于约 1 : 100 的比率而存在。一种或多种添加剂可包括阴极金属的固溶体,可整合在阴极金属中,或者溶解并整合在阴极金属中。

[0034] 盐形式的阴极材料可包括金属卤化物。在一个实施例中,卤化物可包括氯、碘、氟或其任意组合。在某些实施例中,卤化物可基本上由氯组成。此外,某些实施例可包括混合的金属卤化物,其中一种或多种金属同时以多种氧化状态存在。

[0035] 盐形式的阴极金属可包括电解质。在某些实施例中,电解质可包括不同于阴极金属和 / 或阳极金属的金属盐。电解质可包含添加剂例如含硫和 / 或含磷的添加剂,以及金属卤化物例如镍卤化物、铜卤化物和锡卤化物。在一个实施例中,电解质可设置在腔室中。

[0036] 一个实施例包括三元电解质。三元电解质在高到足以熔化盐的操作温度下可包括盐形式的阴极金属、盐形式的阳极金属以及盐形式的第三金属。例如,三元电解质可包括 ZnCl_2 : NaCl : AlCl_3 。在一个实施例中,三元电解质基本上由 ZnCl_2 : NaCl : AlCl_3 组成。因此,盐形式的第三金属可包括铝。在低于 320 摄氏度的操作温度下,合适的 ZnCl_2 : NaCl : AlCl_3 的比率可使 ZnCl_2 含量的重量百分数高达约 19%。随着氯化铝的浓度在三元系统中增加,氯化铝的种类主要变成 Al_2Cl_7 。基于重量而言,氯化铝可呈现大于 NaCl 的数量。含硫或含磷的添加剂可设置在电解质中。例如,合适的添加剂可包括三苯基硫化物。

[0037] 另一实施例包括二元电解质。合适的二元电解质可包括 ZnCl_2 和另一种盐,例如 NaCl 。在操作温度下,重量百分比超过 20% 的锌盐可溶解于其它熔化的盐中。在一个实施例中,锌盐具有从重量百分比约 20% 至 35%、从重量百分比约 35% 至 50%、从重量百分比约 50% 至 75%、或从重量百分比约 75% 至 99% 范围内的可溶性。在一个实施例中, ZnCl_2 在其它盐中的可溶性达到重量百分比约 100%。

[0038] 具有富含 ZnCl_2 的熔化物(即按重量超过约一半)的实施例是酸性的,并且可形成路易斯酸团。在约 1.7V 下,铝转换成铝金属,从而包含氯化铝电解质的电池可具有约 1.7 伏的较低截止电压以避免损伤电池。在某些实施例中,随着 ZnCl_2 含量的增加,较低的截止电压水平可能下降,或者可能变成不必要的。因此,包括二元电解质或三元电解质的某些实施例能够使用零至 2.6 伏的全部电压范围,而非 1.7 伏至 2.6 伏的窗口。

[0039] 合适的阳极材料可包括以元素形式、盐的形式或以元素及盐二者的形式而存在的至少一种阳极金属。基于元素形式和盐形式的总重量,阳极金属的元素形式在数量上可存在于重量百分比约 1% 至 99% 的范围内。基于元素形式和盐形式的总重量,阳极金属的盐形式在数量上可存在于重量百分比约 1% 至 99% 的范围内。根据一个实施例,元素形式的阳极金属的重量百分数相对盐形式的阳极金属的重量百分数的比值基于电化学电池的充电状态。阳极金属可包括锂、钠或其任意组合。在一个实施例中,阳极金属由基本上钠组成。在某些实施例中,集电器可与阳极材料保持电气连通。

[0040] 在一个实施例中,阳极材料可包括一种或多种添加剂。适合于在阳极材料中使用的添加剂可包括除氧剂,包括以任何合适的氧化状态而存在的钛、锰、锆、钒、铝或其任意组合。阳极金属相对于一种或多种添加剂可以小于约 100 : 1 的比率而存在。阳极金属相对于一种或多种添加剂可以大于约 1 : 100 的比率而存在。一种或多种添加剂可溶解在阳极金属中、与阳极金属相接触、或者溶解在阳极金属中且与阳极金属相接触。

[0041] 根据某些实施例,熔化的阳极金属的水平可依据电荷状态而变化。因此,某些实施

例能够通过感测熔化的阳极金属的水平而跟踪或确定电荷状态。此外,合适的控制器能够利用阳极头高度数据来控制 / 或调整电化学电池的性能。

[0042] 在一个实施例中,外壳可具有方形、多边形或圆形的横截面轮廓。此外,合适的外壳可具有约 1 : 10 至 10 : 1 的范围内的长宽比。外壳可包括选自金属、陶瓷或聚合物的材料。金属可选自镍金属和镍合金或亚铁基金属和合金。陶瓷可包括各种合适的金属氧化物。聚合物可包括能够承受正常操作温度和操作条件的热塑性材料或热固性材料。

[0043] 图 1 中显示了物品 100,其图示了本发明的一个实施例。在该物品中,阴极材料的浓度和 / 或类型在由隔离器的内表面所限定的容积上沿轴向不同。物品 100 包括圆柱形的外壳 102 和隔离器 104,其各具有圆形横截面轮廓,并限定了轴线 110。外壳具有内表面(没有用标号标出),其限定了总的空间 112。隔离器具有内表面(没有用标号标出),其限定了容积 114。板 116 横切轴线,并将该容积分成两个区域:轴向区域一 122 和轴向区域二 124。在所示的实施例中,阴极材料的浓度具有随着区域一向区域二的过渡而变化的步阶变化,并且阴极材料设置在多孔支撑结构上。板是连续的,并对隔离器的内表面密封。因此,板起到了在具有不同成分浓度的区域之间的边界作用。在其它实施例中,可添加额外的板,从而产生额外的轴向区域。类似地,其它实施例可包括多个板,以替代多孔支撑结构。

[0044] 在使用期间,阳极材料经由隔离器从容积 114 流入总空间 112 的剩余部分中。重力造成液态阳极材料在底部汇合成池,并随着物品的充电状态的变化而向上填充。因而横跨隔离器的阳极材料的浓度梯度可能从电池顶部相对电池底部而不同。可选的支撑环 130 是不连续的,并容许阳极材料从其中流过。

[0045] 所示的实施例可通过浸渍支撑结构,之后将支撑结构插入隔离器中而进行制备。之后可将隔离器密封在盖子(未显示)上,从而将阴极材料密封在电池中。作为备选,支撑结构可裸露地放置于隔离器中,这样阴极材料可流入到支撑结构中,从而进行浸渍。通过填充到某一高度并容许阴极材料冷却,可将额外的不同的阴极材料灌入支撑结构中,以产生“夹心蛋糕”效应。如果使用板,则填充孔可容许将不同的阴极材料填充到不同的轴向区域中。

[0046] 图 2A 和 2B 中显示了本发明的一个实施例,其图示了径向地带布置。物品 200 包括限定了轴线 214 的伸长的外壳 210 和隔离器 212。外壳和隔离器均具有圆形横截面轮廓,并且嵌套在一起,使得隔离器以同轴的关系设置在外壳中。

[0047] 隔离器的内表面 232 限定了阳极室 230。外壳的内表面 240 和隔离器的外表面 242 限定了阴极室 236。多孔泡沫支撑结构 248 设置在阴极室中。阴极室被分成三个径向地带 250, 252, 254,它们朝着轴线向内延伸。各个地带包含被支撑于多孔支撑结构的表面上的至少一个阴极材料。阴极材料的浓度(量)和类型依据离轴线的向外的径向距离而间断地不同。在这个所示的实施例中,例如,只有最内部的径向地带 256 只包括第一浓度的锌,该第一浓度在该整个径向地带是均匀的。中间径向地带 254 包括第二浓度的等量的锌和铜——它们的总量与第一浓度是相同的;其分布形成了逆向梯度,在该梯度中,与最内部的径向地带相邻的径向地带部分为 100% 的锌和 0% 的铜,并且中间径向地带的相反侧为 100% 的铜和 0% 的锌。最外面的径向地带 250 包括重叠在铝上的铜,此处各层均为连续层,并且在整个最外面的径向地带是均匀的。一旦暴露,铝可起到充电状态指示器的作用——只有在铜涂层已经反应时才能化学地可用。

[0048] 所示的实施例可通过形成独立制备的三个分开的支撑结构,之后嵌套在一起并插入到外壳中而进行装配。

[0049] 参照图 3,其显示了多个能量存储装置架构(图 3A 至 3J),以图示各种设计选择。贯穿图 3A 至图 3J 使用相同的标号来指示功能类似的部件。这些相同的标号可出于相同的目的而在其它图中重复。因此,汇总体 300 包括能量存储装置,其具有限定了轴线 320 的伸长的外壳 310。外壳壁的内表面限定了容积。该容积包括阳极 330 和阴极 340,它们通过隔离器 350 和芯体 360 而彼此物理地分隔开。芯体设置在隔离器的外向表面上,并在隔离器表面上引导液态阳极材料越过隔离器。在某些实施例中,隔离器是在各个末端被盖住的封闭空间,在该容积中限定了两个室,即内室和外室。

[0050] 图 3A 显示了具有圆柱形的隔离器 350 的基本电池,隔离器包含阳极材料并被阴极材料包围。阴极材料从最靠近隔离器的表面开始消耗,并向外部移动。因此,反应前沿的表面积随着反应的进行而增加。隔离器限定了内室 340,并设置在外壳 310 中。在隔离器 350 的外向表面和外壳 310 的内向表面之间的空间限定了外室 330。图 3B,3D 和 3F 显示了类似的布置,其中隔离器在横截面形状上有所变化。图 3D 阐述了一种隔离器,其形成使得随着阴极材料在使用期间的消耗,未使用的材料的表面积没有明显变化。因此,图 3D 可被认为是一种表面积恒定的构造。图 3E 的构造也是一种类似于图 3D 的表面积恒定的构造,但 3E 具有更大的表面积。可制作其它相似的形状,以进一步增强或放大隔离器的表面积。

[0051] 图 3C 显示了具有多个隔离器的电池,各个隔离器限定了独立的阳极芯。横截面形状可以是任何其它合适或便利的形状,例如多边形、卵形或椭圆形、星形或十字形。多个较小的阴极芯可产生比具有相同总体积的单个阴极芯相对更大的表面积。

[0052] 图 3I 阐述了其中阳极和阴极相对于图 3A-3H 相反的一种电池构造。在这种情况下,内室 370 包含阴极材料而非阳极材料。外室 372 包含阳极材料。在这个实施例中,隔离器 376 具有位于隔离器 376 的内表面上的芯体 374。根据这个实施例包括五个隔离器;然而,更少数量或更大数量的隔离器也在本发明的范围内。具有与外壳相邻的阳极材料的实施例,例如这个实施例,其可能导致外壳的氧化,除非外壳材料经过选择,使其具有相对于阳极材料足够高的氧化势。因此,锌阴极可与镍外壳一起使用。

[0053] 作为备选,外壳可包括位于阳极材料和外壳之间的绝缘屏障。当外壳内表面与绝缘屏障层对准时,外壳材料并不受氧化势的限制。作为绝缘屏障层的备选,外壳可由高熔点的非金属材料制成,例如陶瓷或合适的聚合物。

[0054] 根据某些实施例,阴极材料可沉积在发泡的支撑物上。在另一实施例中,支撑材料可支撑隔离器,如图 3I 中所示。这种支撑结构可降低或消除由于热循环、压力差和振动而引起的损伤。

[0055] 参看图 3J,提供了两个横截面成椭圆形的隔离器。如图 3J 中所示,具有偶数个隔离器的实施例不需要使隔离器居中地定位在外壳中。相反,外壳的轴线可定位在两个或更多个隔离器之间。

[0056] 可将多个电化学电池排列成能量存储系统。多个电池可串联或并联设置,以形成电池组。用于电池组的功率和能量的额定值可依赖于诸如电池组中的电池组尺寸或电池数量等因素。其它因素可基于使用端应用的专用准则。

[0057] 能量存储装置的各种实施例可储存约 0.1 千瓦时(kWh)至 100kWh 范围内的能量。

能量存储装置的一个实施例具有大于 100 瓦时 / 千克的能量 - 重量比, 和 / 或大于 160 瓦时 / 升的能量 - 体积比。能量存储装置的另一实施例具有大于 150 瓦 / 千克的额定比功率。

[0058] 合适的能量存储装置可具有小于 10 : 1 的应用特定的功率对能量的比值。在一个实施例中, 特定的功率对能量的比值在约 1 : 1 至 2 : 1、从约 2 : 1 至 4 : 1、从约 4 : 1 至 6 : 1、从约 6 : 1 至 8 : 1、或从约 8 : 1 至 10 : 1 的范围内。在其它实施例中, 特定的功率对能量的比值在约 1 : 1 至 1 : 2、从约 1 : 2 至 1 : 4、从约 1 : 4 至 1 : 6、从约 1 : 6 至 1 : 8 或从约 1 : 8 至 1 : 10 的范围内。

[0059] 某些实施例可包括用于与多个电池连通并调整它们的输出的控制器。控制器能够响应于来自电池的指示其充电状态的反馈信号而将电负载分配到电池组中所选定的电池上。根据某些实施例, 控制器可操作以执行再加热方法, 其中一个或多个加热元件被以预定的顺序激励, 从而熔化能量存储装置的冻结部分。

[0060] 合适的控制器可包括比例积分微分控制器 (PID 控制器)。控制器能够测量来自工艺或其它设备的值, 并将其与基准设定值进行比较。差值 (即“误差”信号) 可用于调整一个或多个工艺输入, 从而使工艺的测量值返回到其期望的设定值。

[0061] 某些实施例可包括用于防止装置的熔化部分冻结的构件或子系统, 即冻结防护系统。适合于在本发明的实施例中使用的冻结防护系统可包括使基质材料的冰点降低的共晶添加剂。在另一实施例中, 冻结防护系统可包括至少一种添加剂, 其影响基质的熔化曲线和 / 或改变基质热膨胀特征。在又一些其它实施例中, 冻结防护系统可包括加热器, 其具有能够保持足以防止电池反应剂冻结的最低热度的解冻曲线。其它实施例可包括热管理装置或子系统, 如果太冷的话, 该热管理装置或子系统能够加热能量存储装置, 并且如果太热的话, 该热管理装置或子系统可冷却能量存储装置。

[0062] 另一实施例提供了一种能量管理系统, 其包括一种双能量存储装置。合适的双能量存储装置可包括第一能量存储装置以及与该第一能量存储装置不同的第二能量存储装置。在某些实施例中, 第一能量存储装置可具有较高的功率 - 能量比。在某些实施例中, 第二能量存储装置可具有较低的功率 - 能量比。因此, 在某些实施例中, 第一能量存储装置能够在短的持续时间内快速地释放大量的能量, 而第二能量存储装置能够在较长的时间内缓慢地释放少量的能量。某些实施例可增强能量存储效率, 并且 / 或者可增强功率输出。合适的控制器能够根据需要而从任一能量存储装置提取能量并进行再充电。

[0063] 用于增强功率的合适的第二能量存储装置可包括但不限于锂离子蓄电池、镍金属氢化物或超级电容器。合适的锂离子蓄电池可包括锂聚合物蓄电池。在一个实施例中, 第二能量存储装置可包括锌基质蓄电池。

[0064] 示例

[0065] 以下示例只是用于举例说明根据本发明的方法和实施例, 并因此不应被认为是对权利要求强加限制。除非特别指出, 否则所有构件均商业上可从诸如 Alpha Aesar 公司 (马萨诸塞州 Ward Hill 行政区)、Spectrum Chemical Mfg. 公司 (加利福尼亚州加德纳市) 等普通的化学品供给商处得到。

[0066] 示例 1——电极的制备。

[0067] 通过使用带有合适的铜层、锌层或镍层的电镀发泡的碳制备若干个测量为 1.25cm×1.25cm×2mm 厚的金属覆盖的碳泡沫电极。碳泡沫可从 ERG Materials and

Aerospace 公司（加利福尼亚州奥克兰市）获得。泡沫电极具有网状玻璃碳（RVC）泡沫的碳质构架。碳泡沫孔隙密度是每英寸 100 孔隙（PPI），并且孔隙直径平均约为 100 微米。

[0068] 电镀是在合适的水性铜、锌或镍溶液中执行的。电镀密封了碳泡沫，从而形成所制备的金属覆盖的多孔电极衬底。若干个镀镍的多孔电极被进一步浸渍于锌溶液中，并将锌金属电镀到镍层上以形成双金属阴极。若干个镀铜的多孔电极被进一步浸渍于锌溶液中，并将锌金属电镀到铜层上以形成双金属阴极。

[0069] 对完成的金属覆盖的碳泡沫电极进行分析和描绘。镀铜电极衬底的表面在光学显微镜中以 200 倍放大显得平滑且有光泽。有效的铜密度约为 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。镀镍的电极衬底的表面在光学显微镜中以 200 倍放大显得平滑且有光泽。有效的镍密度为 $0.01\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0070] 镀锌的镍电极衬底的表面在光学显微镜中以 200 倍放大显得阴暗且有结节。有效的锌密度为 $0.49\text{g}/\text{cm}^3$ 。镍电极上电镀的锌金属约为 0.2 微米厚，并且工作电极具有 1.5 厘米的矩形横截面厚度和 2 毫米的深度。

[0071] 镀锌的多孔电极在以 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流强度熔化的 $\text{ZnCl}_2 : \text{NaCl}$ 中进行充电和放电循环。图 4 中显示了充电曲线。电势曲线用参照字母“a”指示，并且充电用参照字母“b”指示。

[0072] 通过将铜层或锌层无电电镀至泡沫镍的支撑结构和商业上可得到的镀钴的泡沫镍上，从而制备测量为 $1.25\text{cm} \times 1.25\text{cm} \times 2\text{mm}$ 厚的额外的一组电极。泡沫镍可从 Inco 有限公司（加拿大多伦多）和 Marketech 国际公司（华盛顿州汤森港）获得。泡沫电极具有泡沫镍架构。密度约为 $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ ；表面积密度约为 $500\text{g}/\text{m}^2$ ；孔隙率为 95%，并且孔隙尺寸约为 40ppcm(100PPI)。

[0073] 示例 2——隔离器的制备。

[0074] 制备了多个隔离器。多个隔离器包括两组隔离器，各组具有不同的稳定相态类型。两种不同的氧化锆相态类型包括 (i) 由摩尔百分比为 8% 的 Y_2O_3 稳定化的立体相氧化锆 (8YSZ) 和 (ii) 由摩尔百分比为 4.5% 的 Y_2O_3 稳定化的正方晶系氧化锆和立体相氧化锆 (4.5YSZ)。

[0075] 利用稳定的氧化锆形成的隔离器形成了三种盘片类型。这三种盘片类型包括两类 (i) 类型和一类 (ii) 类型。三个样本组的特征是具有如下成分：(a) 50% 体积比的 α -氧化铝 + 50% 体积比的 8YSZ；(b) 70% 体积比的 α -氧化铝 + 30% 体积比的 8YSZ；和 (c) 50% 体积比的 α -氧化铝 + 50% 体积比的 4.5YSZ。利用必要的粉末混合物经冲压，之后通过等静压压制，然后在空气中以 1600 摄氏度进行烧结，从而制造出 2.5 毫米 (mm) 厚的成分 (a)、(b) 和 (c) 的盘状样本。烧结的盘片放置在粉末混合物中。粉末混合物具有重量比为 8.85% 的 Na_2O 、重量比为 0.75% 的 Li_2O 和重量比为 90.45% 的 Al_2O_3 等成分。粉末中的盘片在 1250 摄氏度下煅烧 2 小时，以形成钠- β' -氧化铝，并在反应期间用作钠和氧化锂的来源。将样本在 1450 摄氏度下保持约 2 小时至 16 小时。取样本的横截面，并测量形成的钠- β' -氧化铝的厚度。

[0076] 成分 (a) 的一个样本在 1450 摄氏度下进行更长时间 (32 小时) 的进一步的热处理，以确保其一直完全转换成钠- β -氧化铝。在约 200 摄氏度至 500 摄氏度的范围内测量传导率 (σ)。激励能量经测量为约 15.7 千焦 / 摩尔 (kJ/mol)。300 摄氏度下的传导率为 0.0455 姆欧 / 厘米 (S/cm) (22 欧 / 厘米的电阻率 (Ωcm))。此样本具有体积比 50% 的氧化

错。另外, 钠- β -氧化铝的粒度为几个微米。所测量的传导率与用于细粒结构的钠- β -氧化铝的报告值一致。

[0077] 示例 3——测试电池的成形及其测试。

[0078] 根据示例 2 的工艺利用成分 (a) 形成圆柱形的复合式隔离管。圆柱体尺寸为 228mm 长, 36mm 内径和 38mm 外径。复合式隔离管用玻璃密封在 α 氧化铝套圈上。该组件放置在不锈钢罐中。罐的尺寸约为 38mm $\times$ 38mm $\times$ 230mm。复合式隔离器包含 50 克 (g) Cu、22 克 NaCl 和 25 克 NaAlCl₄。另外, 将 11 克网状玻璃碳添加到阴极上, 以防止充电和放电之间 CuCl 的沉积。电加热器包围电池。在操作期间, 电池被加热至 300 摄氏度的操作温度。电池以 4 安培和 12 安培的电流进行充电和放电。在几个充电和放电循环之后, 关闭电池, 并进行冷却和检查。隔离器颗粒的显微检查表明没有铜浸入到间隙中。

[0079] 参考电极是密封在 β 氧化铝管中的金属钠。集电器是 0.5mm 铂丝, 其穿过管壁并在操作期间被阳极材料 (Na) 浸湿。工作电极是来自示例 1 的镀锌的镍电极。辅助电极是只镀镍的泡沫电极。

[0080] 用于工作电极和用于辅助电极的集电器是由钛形成的矩形桨板, 并且其具有与泡沫基电极相同的横截面形状和面积。桨板被点焊在 1-mm 的钛丝上。若干件非编织的硼硅酸盐玻璃纤维的过滤介质 (沃特曼 GF/C) 堆叠至 0.15 厘米 (cm) 的厚度。额外的玻璃过滤介质定位在钛桨板的背面。通过将 1-mm 长度的钛丝弯曲成 W 形状形成弹簧。该弹簧按压在钛桨板的背面上, 使整个组件处于轻微的压缩下。桨板背面上额外的玻璃介质提供了电绝缘, 使得弹簧不会在两个电极之间形成电气路径。

[0081] 三个电极的连接线穿过 PTFE 锥形塞, 该锥形塞装配到烧瓶的中央颈部中。最后利用经 N₂ 净化的干燥的手套袋来连接对湿气敏感的钠电极。这些导线经过调整, 使得泡沫电极完全浸入在熔盐中。钠参考电极邻近工作电极 / 辅助电极组件但位于其外部。

[0082] 外部导线末端连接在与计算机接口的恒电流仪 (可从阿美特克普林斯顿应用研究公司 (美国田纳西州奥克里季市) 得到的 Parstat2273) 上, 并测量恒定电流数据。工作电极首先在 100 毫安 (mA) 下被氧化 3600 秒, 然后在 400 毫安下被还原 900 秒。相对于 Na 的开路电势经测量为 2.077 伏。充电电压为 2.17 伏, 并且放电电压为 2.02 伏。当镀镍泡沫中的所有的 Zn 被耗尽时, 开路电压为 2.58 伏。

[0083] 示例 4——形成测试能量存储装置

[0084] 利用 β'' -氧化铝管和铜管形成能量存储装置。 β'' -氧化铝管具有 6.5mm 的内径、8.6mm 的外径和 68mm 的总长度。铜管尺寸和形状设置成容纳 β'' -氧化铝管。铜管具有 12.7mm 的内径。 β'' -氧化铝管放置在铜管的内部。除了铜管之外, 还将 1.2 克的氯化钠和 3.4 克的电解质 AlCl₃ : NaCl 放置在 β'' -氧化铝管内表面和铜管外表面之间的空间内。在 β'' -氧化铝管的内部放置了与 1mm 直径的镍丝 (作为集电器) 相接触的 0.2 克的钠。

[0085] 能量存储装置主体和 β'' -氧化铝管内部的镍集电器连接在 2273 型 PAR 恒电位仪 / 恒电流仪上。电加热器包围能量存储装置。在测试期间, 加热器 (和后续的能量存储装置) 被加热至 300 摄氏度的操作温度。

[0086] 在经初始充电循环以 0.025A 的电流充电至 1360 库仑的总电荷之后, 能量存储装置在 0.5A (61.8mA/cm²) 的电流下进行充电和放电 140 次。每循环的电荷是 500 库仑。在循

环时,蓄电池端子之间的电压在约 2 伏至 3.2 伏之间摆动。没有观测到电池电阻上的增加。

[0087] 示例 5——形成测试能量存储装置

[0088] 建造了两个能量存储装置,各能量存储装置均包括商业上可获得的圆柱形 β'' -氧化铝管。这些管不包含稳定剂,并且各个管具有存在于颗粒之间的铝酸钠,且这些颗粒具有相当大的尺寸。各个管具有 36mm 的内径、38mm 的外径和 228mm 的总长度。镍箔经热压缩粘接在 α 氧化铝套圈上。 β'' -氧化铝管用玻璃密封在箔覆盖的 α 氧化铝套圈上,以形成组件。该组件放置在具有大致 38mm×38mm×230mm 尺寸的方形不锈钢外壳内。该组件被焊接在外壳上,以构成密封。镍箔和 α 氧化铝套圈限定了该组件中的孔。通过该孔用阴极材料以及其它材料填充 β'' -氧化铝管。 β'' -氧化铝管的内部填充了 100 克铜、44 克氯化钠、1 克铝和 48 克呈 NaAlCl_4 形式的电解质。镍棒放置在 β'' -氧化铝管的中心,与阳极材料接触,从而起到集电器的作用。孔用金属帽盖住。金属帽焊接在套圈上,以构成完全密封的电池。

[0089] 此电池的理论容量是 20.18 安培-小时。电加热器包围能量存储装置。接通加热器时,外壳的温度以斜线上升至 350 摄氏度的操作温度。在初始低电流充电循环以 2.0 安培电流充电到总电荷 17.95 安培-小时 (64,620 库仑) 之后,能量存储装置以 2 安培和 4 安培的电流 (对于全部电池相当于 6 安培和 12 安培) 进行充电和放电。

[0090] 能量存储装置的电压是彼此相似的,并且在整个放电循环中是固定的。这些电池的容量依赖于温度:在 300 摄氏度下,等量 2 安培放电导致 2.25 安培-小时,并且在 380 摄氏度下,2 安培放电提供 8.75 安培-小时。

[0091] 测试电池具有相对较低的电阻和相对于充电的安培-小时数较低的电阻升幅。在仅经过几个循环之后,各个 β'' -氧化铝管才裂开。铜穿过 β'' -氧化铝管的壁而向上迁移到约 1/3 距离处。

[0092] 示例 6——形成测试能量存储装置

[0093] 除了将 11 克碳添加到阴极材料上之外,能量存储装置是按照与示例 5 的能量存储装置相同的方式生产的。添加的碳防止 CuCl 在充电操作模式和放电操作模式期间的沉积。电加热器包围能量存储装置。加热器被激励,以便将能量存储装置加热至约 300 摄氏度的操作温度。

[0094] 在初始恒定电压充电循环以 3 至 15 安培的电流充电到 10 安培-小时的总电荷之后,能量存储装置以 4 安培和 12 安培的电流进行充电和放电。该电池的充电性能与示例 4 的能量存储装置的充电性能是大致相同的。放电电压也是大致相同的。相对于示例 4 的能量存储装置的差异是 CuCl 在放电时的利用率更高——为 85%,与之相比示例 4 装置的平均为 ~50%。在仅经过几个循环之后,隔离管裂开。铜穿过 β'' -氧化铝管的壁而向上迁移到约 1/3 距离处。

[0095] 示例 7——形成测试能量存储装置

[0096] 除了 β'' -氧化铝管不同之外,能量存储装置是按照与示例 6 中相同的方式建造的。此示例中的 β'' -氧化铝管由气相浸渍工艺制成。相对于示例 5 和 6 中使用的管,该 β'' -氧化铝管具有较少颗粒间隙相形式的铝酸钠。此示例的能量存储装置的性能类似于示例 6 的能量存储装置。其差异是在使用之后,没有铜浸渍或迁移到 β'' -氧化铝管的壁中。

[0097] 如此处使用, 阴极材料是在充电期间供应电子的材料, 并且作为氧化还原反应的一部分而存在, 该部分超过其反应侧参与电化学反应的反应物重量百分比约 5%。此处使用的近似语句在整个说明书和权利要求中可用于修饰任何数量性表述, 该数量性表述可在不导致其可能相关的基本功能发生变化的条件下进行可容许的修改。因此, 由词语例如“大约”修饰的值并不局限于所指定的精确值。在某些情况下, 近似语句可与用于测量该值的仪器的精度相对应。

[0098] 本文所述的实施例是成分、结构、系统和方法的示例, 这些示例具有与权利要求所陈述的本发明的要素相对应的要素。此书面说明书使本领域中的普通技术人员能够制造和使用具有备选要素的实施例, 这些备选要素同样与权利要求中所陈述的本发明的要素相对应。因而本发明的范围包括与权利要求的字面语言并无不同的成分、结构、系统和方法, 并且还包括与权利要求的字面语言无实质差异的其它成分、结构、系统和方法。虽然此处只显示和描述了某些特征和实施例, 但是本领域中的普通技术人员可想到许多修改和变化。所附权利要求意图涵盖所有此类修改和变化。

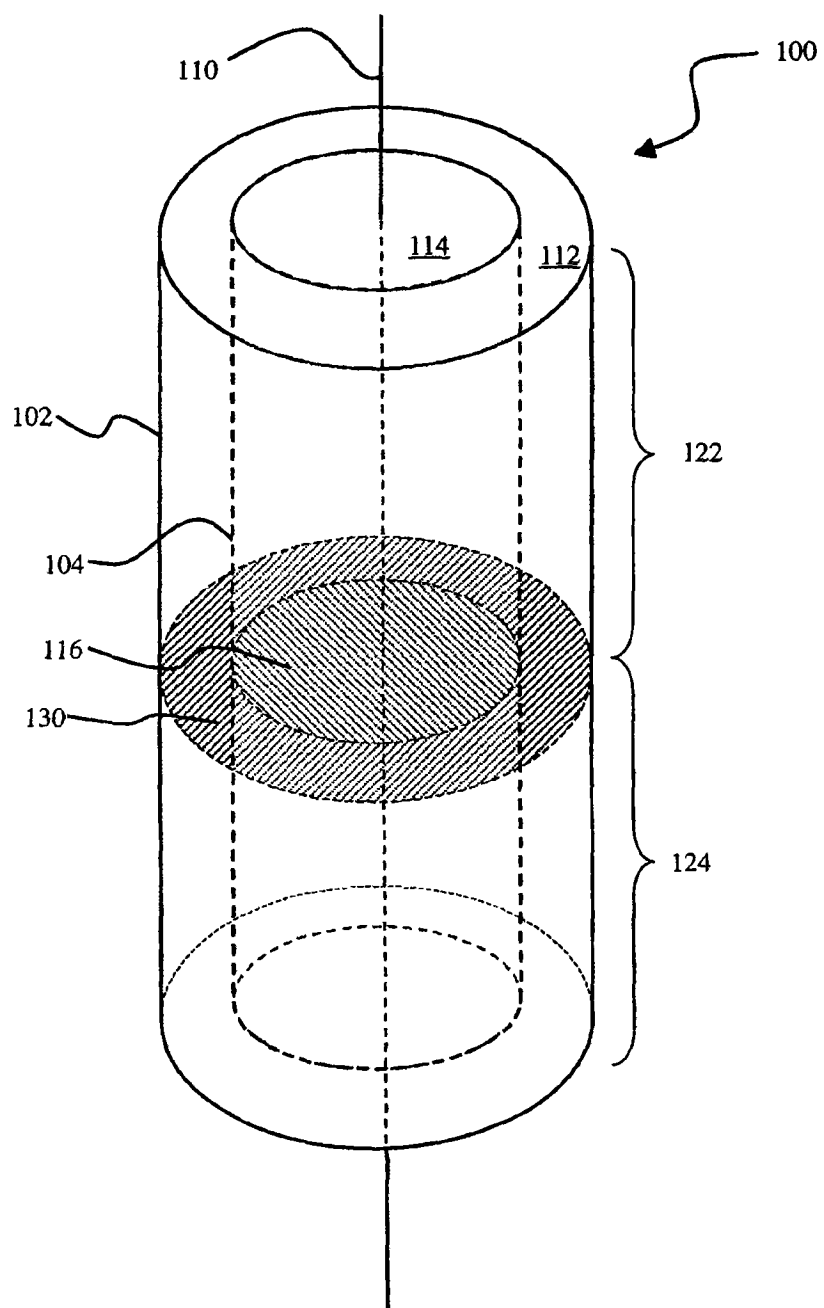


图 1

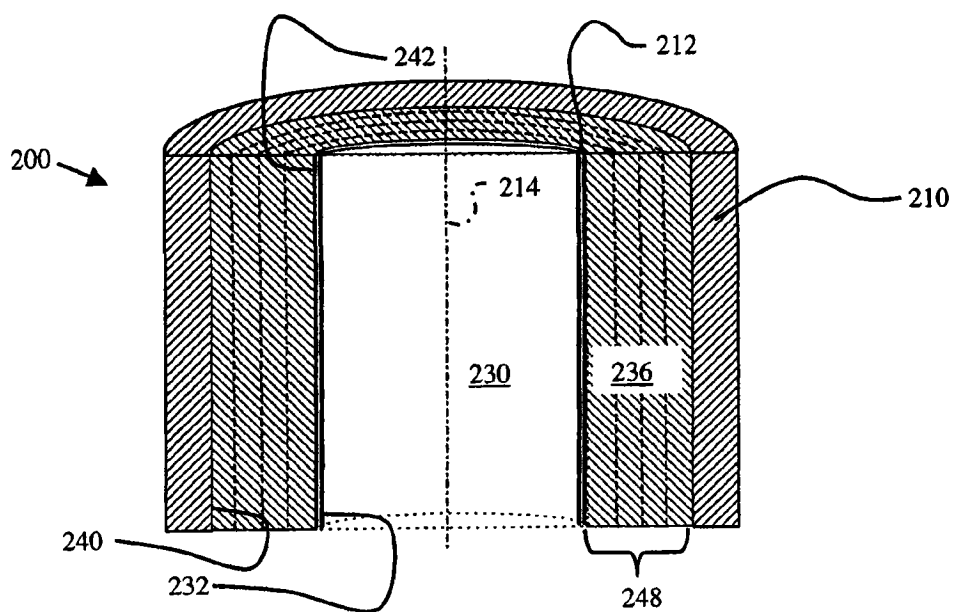


图 2A

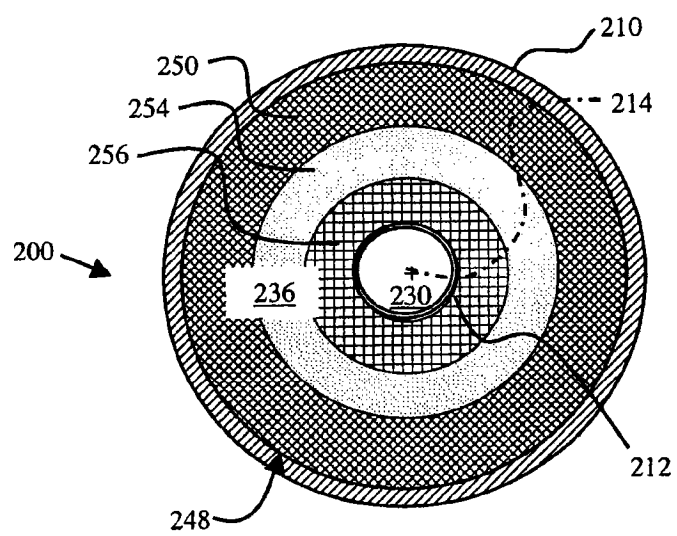


图 2B

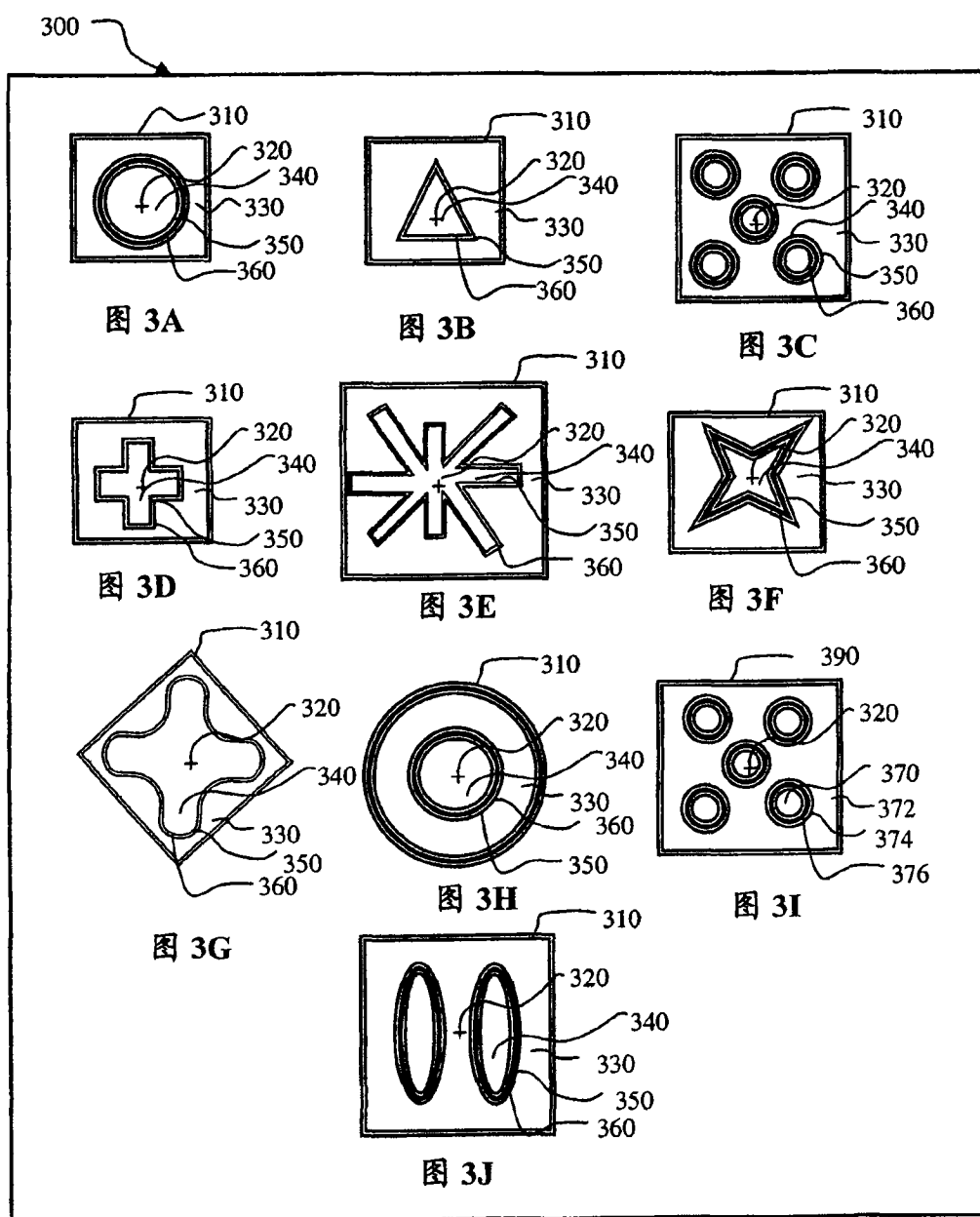


图 3

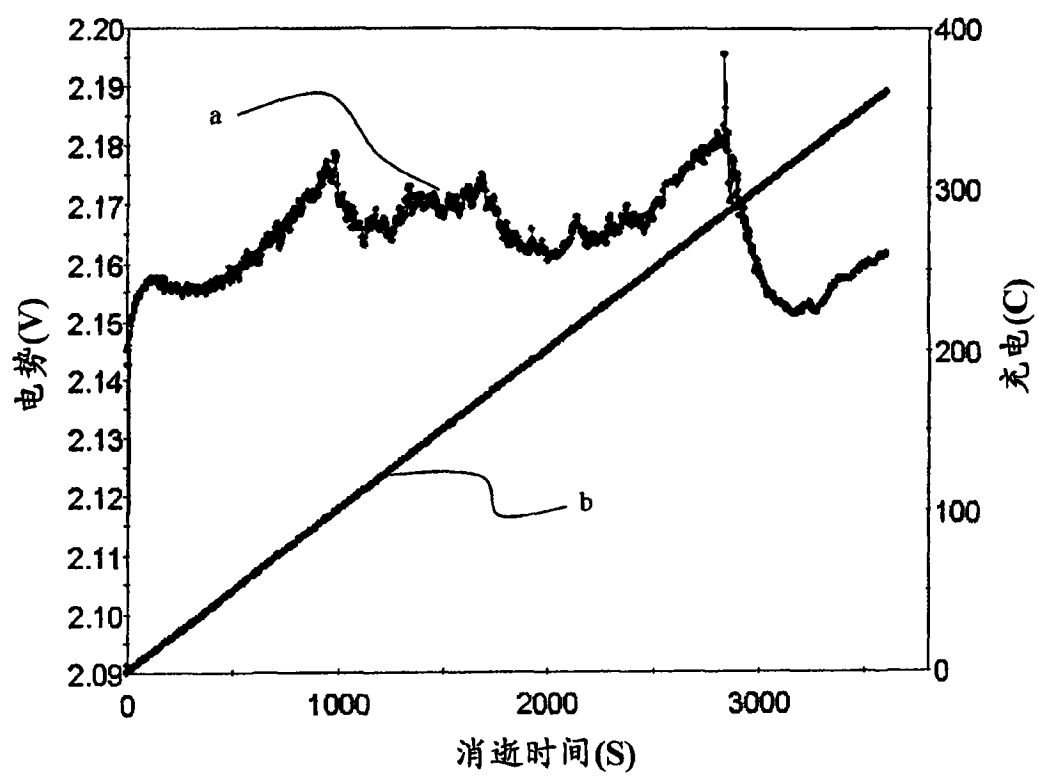


图 4