



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101730956 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200880016755. 3

H01M 4/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/961, 024 2007. 12. 20 US

JP 特开平 11-40192 A, 1999. 02. 12,

JP 特开平 11-40192 A, 1999. 02. 12,

JP 特开平 11-40192 A, 1999. 02. 12,

JP 昭 55-39124 A, 1980. 03. 18,

CN 87104494 A, 1988. 01. 27, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/083584 2008. 11. 14

审查员 姜峰

(87) PCT申请的公布数据

W02009/082567 EN 2009. 07. 02

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·A·瓦兰斯 C·D·亚科范格洛

H·N·塞沙德里 G·森达拉拉延

D·C·博丹 K·V·古里尚卡

D·S·伦茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01M 10/39 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

使用三元电解质的能量存储装置及方法

(57) 摘要

本发明提供了组合物,该组合物包括具有大于约 150 摄氏度的熔点的三元电解质。三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。卤化锌在三元电解质中的量相对于卤化铝的量是大于约 20 摩尔百分比。本发明提供了包括该组合物的能量存储装置。本发明还提供了系统和方法。

1. 能量存储装置,包括:
壳体,其内表面限定了容积;
设置在所述容积内并具有第一表面和第二表面的分隔体,所述第一表面限定了第一腔室的至少一部分,所述第二表面限定了第二腔室,并且所述第一腔室通过所述分隔体与所述第二腔室离子连通;和
与所述分隔体离子连通并设置在所述第二腔室中的阴极材料;以及
与所述阴极材料和所述分隔体离子连通的三元电解质,所述三元电解质包含碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌,并且当所述能量存储装置处于完全充电状态时,所述卤化锌的存在量相对于所述卤化铝的量是大于 20 摩尔百分比。
2. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述阴极材料包含锌、铜、铁或镍中的至少一种。
3. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述阴极材料基本由锌、铜、或者锌和铜组成。
4. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述阴极材料基本由锌组成。
5. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述阴极材料包含从镍、锌、铜和铁组成的组中选择出的两种或更多种金属。
6. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述阴极材料还包含铬、锡或锑中的一种或多种。
7. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述分隔体是碱金属离子导体,并且包含碱-金属- β' -氧化铝、碱-金属- β'' -氧化铝、碱-金属- β' -镓酸盐或者碱-金属- β'' -镓酸盐中的至少一种。
8. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述分隔体抵抗锌离子从所述卤化锌渗透到所述分隔体中。
9. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,还包含被所述三元电解质浸湿的芯吸电流收集器。
10. 包含如权利要求 1 限定的能量存储装置的能量存储系统。
11. 如权利要求 10 限定的能量存储系统,还包含经构造以在 350 摄氏度到 500 摄氏度的范围内的温度操作所述系统的蓄电池管理控制器。
12. 如权利要求 10 限定的能量存储系统,其中所述能量存储装置具有在 1 小时^{-1} 到 10 小时^{-1} 范围内的功率-能量比。
13. 能量存储装置的操作方法,包括:
在 350 摄氏度到 500 摄氏度的范围内的温度操作能量存储装置;
在第一腔室和第二腔室之间通过分隔体传输金属离子,所述分隔体与三元电解质离子连通,所述三元电解质包含碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌,其中所述卤化锌的量相对于所述卤化铝是大于 20 摩尔百分比。
14. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物包含锂、钠或钾中的至少一种。
15. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物包含氯、氟或碘中的至少一种。

16. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物、所述卤化铝和所述卤化锌的每种包含从氯、氟、溴和碘组成的组中选择出的共同卤离子。

17. 如权利要求 16 限定的能量存储装置,其中所述共同卤离子是氯离子。

18. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,还包含从硫化物、碘化物或氟化物组成的组中选择的添加剂。

19. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物、所述卤化铝和所述卤化锌分别以 $1+x : 1 : y$ 的摩尔比率存在,其中 x 是在 0.1 到 10 的范围内并且 y 在 0.2 到 2.0 的范围内。

20. 如权利要求 19 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物、所述卤化铝和所述卤化锌分别以 $1+x : 1 : y$ 的摩尔比率存在,其中 x 是在 0.1 到 10 的范围内并且 y 在 0.2 到 0.75 的范围内。

21. 如权利要求 19 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物、所述卤化铝和所述卤化锌分别以 $1+x : 1 : y$ 的比率存在,其中 x 是在 0.1 到 10 的范围内并且 y 在 0.75 到 1 的范围内。

22. 如权利要求 19 限定的能量存储装置,其中所述碱金属卤化物、所述卤化铝和所述卤化锌分别以 $1+x : 1 : y$ 的比率存在,其中 x 是在 0.1 到 10 的范围内并且 y 在 1 到 2 的范围内。

23. 如权利要求 1 限定的能量存储装置,其中在 350 摄氏度到 500 摄氏度的范围内的温度,所述三元电解质的离子电阻系数为 1.6 欧姆厘米。

使用三元电解质的能量存储装置及方法

技术领域

[0001] 本发明包括涉及用于熔盐电化学电池的组合物实施方案。本发明包括涉及含该组合物的能量存储装置的实施方案。本发明包括涉及使用该能量存储装置的方法的实施方案。

背景技术

[0002] 对使用钠作为蓄电池电池中的负电极的可再充电蓄电池进行了研究。钠具有 -2.71 伏的标准还原电位。钠的重量比较轻、无毒、量丰富，并且以氯化钠的形式存在时在经济上是合意的。钠阳极可以液态形式使用，而且，钠的熔点为 98 摄氏度。用钠离子传导性固态电解质将液态钠负极与正极（阴极）分开。需要第二熔融电解质（例如四氯铝酸钠）来允许离子快速迁出和迁入多孔正极，并且快速迁出和迁入固态电解质。熔融电解质的熔点连同固态电解质的温度依赖性钠离子传导率一起，确定了蓄电池的最小操作温度。阴极材料在熔融电解质中应具有良好的溶解度，并且在充电（氧化）状态下与固态电解质具有良好的相容性。在熔融电解质中氧化的阴极材料的低溶解度会导致剩余的未充电的（还原）电极表面被钝化，并使孔结垢。钝化和结垢可能减少阴极材料的充电量和利用率以及减少可用的放电功率。

[0003] 可能希望具有如下熔盐电化学电池：它具有与目前可用的那些电化学电池不同的化学性质。可能希望具有与目前可用的那些方法不同的能量存储方法。可能希望具有与目前可用的那些装置不同的能量存储装置。

发明内容

[0004] 根据本发明的实施方案，提供了组合物，其包括具有大于约 150 摄氏度的熔点的三元电解质。该三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。卤化锌在三元电解质中的量相对于卤化铝的量大于约 20 摩尔百分比。

[0005] 在本发明的一个实施方案中，提供了能量存储装置。该能量存储装置包括壳体。壳体具有限定了容积的内表面。能量存储装置还包括分隔体，该分隔体的第一表面限定了第一腔室的至少一部分，第二表面限定了第二腔室，并且第一腔室通过分隔体与第二腔室离子连通。能量存储装置还包括阴极材料。阴极材料设置在第一腔室中并且与分隔体离子连通。而且，能量存储装置包括具有大于约 150 摄氏度的熔点的三元电解质。三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。卤化锌在三元电解质中的量相对于卤化铝的量是大于约 20 摩尔百分比。提供了包括该能量存储装置的系统。

[0006] 根据本发明的实施方案，提供了操作能量存储装置的方法，其中能量存储装置工作温度范围在约 350 摄氏度到约 500 摄氏度。方法还包括碱金属离子在第一腔室和第二腔室之间穿过分隔体输送。分隔体与三元电解质之间离子连通。三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。卤化锌在三元电解质中的量相对于卤化铝的量而言是大于约 20 摩尔百分比。

具体实施方式

[0007] 本发明包括涉及用于熔盐电化学电池的组合物实施方案。本发明包括涉及包括该组合物的能量存储装置的实施方案。本发明包括涉及使用该能量存储装置的方法的实施方案。

[0008] 如这里使用的,阴极材料是如下材料:其在充电期间提供电子,作为氧化还原反应的一部分存在,其存在量大于在所述反应的阴极侧的参与的电化学反应物的重量的约百分之五。电解质是在电池的正极和负极之间提供离子传输机制的介质。促进离子传输机制但本身不提供这种机制的添加剂与电解质自身区分开。近似性词语,如说明书和权利要求书中通篇所用的,可以应用来对如下的任何定量表示进行修饰:所述定量表示可以经允许的改变,但不会导致它可能涉及的基本功能有所改变。因此,由诸如“约”这样的术语修饰的数值不限于指定的精确值。在有些情况下,近似性词语可对应于测量所述数值的装置的精度。

[0009] 根据本发明的实施方案,提供了包括三元电解质的组合物。三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。碱金属卤化物包括在熔盐电化学电池中用作阳极材料的碱金属。用于所述碱金属的合适材料可选自锂、钠或钾。在一个实施方案中,碱金属是钠。

[0010] 碱金属卤化物和卤化锌以相对于卤化铝的量存在。卤化锌在三元电解质中的存在量相对于卤化铝的量是大于约 20 摩尔百分比。在一个实施方案中,在三元电解质中,相对于卤化铝的量,卤化锌的量可以是在约 20 摩尔百分比到约 25 摩尔百分比、约 25 摩尔百分比到约 30 摩尔百分比、约 30 摩尔百分比到约 40 摩尔百分比、约 40 摩尔百分比到约 50 摩尔百分比、约 50 摩尔百分比到约 60 摩尔百分比、约 60 摩尔百分比到约 70 摩尔百分比、约 70 摩尔百分比到约 90 摩尔百分比、约 90 摩尔百分比到约 100 摩尔百分比、约 100 摩尔百分比到约 120 摩尔百分比、约 120 摩尔百分比到约 135 摩尔百分比、约 135 摩尔百分比到约 145 摩尔百分比、约 155 摩尔百分比到约 155 摩尔百分比、约 175 摩尔百分比到约 185 摩尔百分比、约 185 摩尔百分比到约 195 摩尔百分比、或者约 195 摩尔百分比到约 205 摩尔百分比的范围内。应注意,20 摩尔百分比的卤化锌大于约 20 重量百分比的卤化锌。

[0011] 除了碱金属卤化物和卤化锌之外,三元电解质的余量是卤化铝。就卤离子部分而言,三元电解质的每种卤化物都可以具有共同的卤离子,例如氯离子。可替换地,共同卤离子可以包括溴离子、碘离子或氟离子。在一个实施方案中,所述卤离子可以包括氯离子以及一种或多种另外卤离子。如果存在第二或另外的卤离子,则相对于所述共同卤离子,所述另外的卤离子的量可以大于总卤离子浓度的约 0.1 摩尔百分比。在一个实施方案中,所述另外的卤离子的量在约 0.1 摩尔百分比到约 0.5 摩尔百分比、约 0.5 摩尔百分比到约 1 摩尔百分比、约 1 摩尔百分比到约 5 摩尔百分比、或者约 5 摩尔百分比到约 10 摩尔百分比的范围内。

[0012] 三元电解质的组合物可以包括彼此之间成摩尔比率关系的所述三种电解质盐。可以将三元电解质中的碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌的摩尔比率分别设定为 $1+x : 1 : y$ 。在电化学电池的全部充电状态下,碱金属卤化物的摩尔量可以至少等于卤化铝的量。 x 的值可以大于约 0.1。在一个实施方案中, x 的值可以在约 0.1 到约 1、约 1 到约 2、约 2 到约 4、约 4 到约 6、约 6 到约 8、或者约 8 到约 10 的范围内。三元电解质可以是单液相、与固相共

存的单液相、多液相、与固相共存的多液相、或者与多固相共存的多液相的形式。

[0013] y 值指的是三元电解质中的卤化锌的相对量。卤化锌可以增强熔融的三元电解质与阴极材料的相容性。卤化锌可以增强熔融的三元电解质与分隔体的相容性以在使用期间提供较高的碱金属离子穿过分隔体的传导率。 y 的值可以大于约 0.2。在一个实施方案中, y 的值可以在约 0.2 到约 0.3、约 0.3 到约 0.4、约 0.4 到约 0.5、约 0.5 到约 0.6、约 0.6 到约 0.7、约 0.7 到约 0.8、约 0.8 到约 0.9、约 0.9 到约 1、约 1 到约 1.1、约 1.1 到约 1.2、约 1.2 到约 1.3、约 1.3 到约 1.4、或者约 1.4 到约 1.5 的范围内。

[0014] 具有三元电解质的电化学电池的性能可以取决于比如如下的因素:三种电解质彼此相对的比率,以及操作温度。三种电解质在三元电解质中的适当比率以及电化学电池的特定操作温度可能给电化学系统带来预想不到的高功率、大容量和高效率。可以选择三种电解质的比率以提高三元电解质浸湿阴极和/或分隔体表面的能力。所述比率可以经选择以提高三元电解质与阴极材料的相容性。所述比率可以经选择以提高三元电解质与分隔体的相容性。碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌的适当的摩尔比率可以是 $1+x:1:y$, 其中 x 可以决定三元电解质中的碱金属卤化物的相对量, y 可以代表三元电解质中的卤化锌的相对量。在一个实施方案中,针对卤化铝进行归一化后, x 的值在约 2 到约 4 的范围内, y 的值在约 0.2 到约 1.5 的范围内。 y 值的比率子集可以包括在约 0.3 到约 0.4、或者约 0.4 到约 0.5、约 0.5 到约 0.6、约 0.6 到约 0.7、约 0.7 到约 0.8、约 0.8 到约 0.9、约 0.9 到约 1.0、约 1.0 到约 1.1、约 1.1 到约 1.2、约 1.2 到约 1.3、或者约 1.3 到约 1.4 的范围内的 y 。这里列出的范围能够提供高功率、大容量且高效率的电化学电池。

[0015] 三元电解质具有约 150 摄氏度的名义平均熔点。具有三元电解质的电化学电池的适当的操作温度可以大于约 350 摄氏度。在较低的操作温度下,低于 350 摄氏度,电池(三元电解质)可以具有较高的电阻。较高的电阻可以归因于在三元电解质中形成的第二相。在大于 500 摄氏度的较高操作温度,阴极材料可以熔化。在一个实施方案中,操作温度可以在约 350 摄氏度到约 360 摄氏度、约 360 摄氏度到约 375 摄氏度、约 375 摄氏度到约 380 摄氏度、约 380 摄氏度到约 390 摄氏度、约 390 摄氏度到约 400 摄氏度、约 400 摄氏度到约 410 摄氏度、或者约 410 摄氏度到约 420 摄氏度的范围内。

[0016] 根据本发明的实施方案,提供了能量存储装置,其包括壳体,该壳体的内表面限定了容积。将分隔体设置在容积中。分隔体的第一表面限定了第一腔室的至少一部分,分隔体的第二表面限定了第二腔室,并且第一腔室通过分隔体与第二腔室离子连通。能量存储装置还包括阴极材料。阴极材料设置在第一腔室内。而且,能量存储装置包括具有大于约 150 摄氏度的熔点的三元电解质。三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。卤化锌在三元电解质中的量相对于卤化铝的量来说,在约 20 重量百分比到约 80 重量百分比的范围内。

[0017] 壳体的尺寸和形状能够经设置以具有正方形、多边形或圆形的剖面轮廓,并且能够具有大于约 1:10 的长宽比。在一个实施方案中,长宽比在约 1:10 到约 1:5、约 1:5 到约 1:1、约 1:1 到约 5:1、约 5:1 到约 10:1、约 10:1 到约 15:1 的范围内。能够用金属、陶瓷或复合物材料形成壳体,所述金属可以选自镍或钢,陶瓷可以是金属氧化物。

[0018] 如上所述,将分隔体设置在壳体的容积内。分隔体可以具有垂直于轴线的剖面轮

廓,为圆形、三角形、正方形、十字形或星形。可替换地,分隔体可以约为平板状。平板构造(或具有微小的圆顶)在棱型或按钮型蓄电池构造中可以是有益的,在棱型或按钮型蓄电池构造中,分隔体是带圆顶的或者具有凹坑的。类似的,分隔体可以是扁平的或者波浪形的。

[0019] 分隔体是在使用期间传导碱金属离子的碱金属离子导体固态电解质。用于分隔体的适当的材料可以包括碱-金属- β' -氧化铝、碱-金属- β'' -氧化铝、碱-金属- β' -镓酸盐、或者碱-金属- β'' -镓酸盐。在一个实施方案中,分隔体包括 β 氧化铝。在一个实施方案中,分隔体的一部分是 α 氧化铝而另一部分是 β 氧化铝。 α 氧化铝可以比 β 氧化铝相对更易于结合(例如,压力结合),并且可以有助于能量存储装置的密封和/或制作。

[0020] 可以通过添加少量的氧化锂、氧化镁、氧化锌、氧化钇或类似氧化物(不限于此)来稳定所述分隔体。可单独使用这些稳定剂或者它们彼此结合使用或与其他材料结合使用。分隔体,有时称为 β 氧化铝分隔体电解质(BASE),可以包括一种或多种掺杂剂。适当的掺杂剂可以包括选自铁、镍、铜、铬、锰、钴或钼的过渡金属的氧化物。将具有掺杂剂的分隔体称为 β'' 氧化铝分隔体电解质,并且比 β 氧化铝具有较高的钠离子传导率。一种形式的 β'' 氧化铝分隔体电解质在300摄氏度的钠离子传导率在约 $0.2\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 到约 $0.4\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的范围内。

[0021] 稳定剂相对于 β'' 氧化铝而言的量能够是大于0.5重量百分比。在一个实施方案中,基于 β'' 氧化铝材料的总重量,稳定剂的量是约0.5重量百分比到约1重量百分比、约1重量百分比到约2重量百分比、约2重量百分比到约3重量百分比、约3重量百分比到约4重量百分比、约4重量百分比到约5重量百分比、约5重量百分比到约10重量百分比、约10重量百分比到约15重量百分比、约15重量百分比到约20重量百分比、或者大于约20重量百分比这样的范围内。

[0022] 在一个实施方案中,分隔体可以是具有至少一个壁的管形容器。壁能够具有一定的厚度;跨越所述壁的离子传导率和电阻可以部分取决于所述厚度。适当的厚度可以小于5毫米。在一个实施方案中,厚度在约5毫米到约4毫米、约4毫米到约3毫米、约3毫米到约2毫米、约2毫米到约1.5毫米、约1.5毫米到约1.25毫米、约1.25毫米到约1.1毫米、约1.1毫米到约1毫米、约1毫米到约0.75毫米、约0.75毫米到约0.6毫米、约0.6毫米到约0.5毫米、约0.5毫米到约0.4毫米、约0.4毫米到约0.3毫米、或者小于约0.3毫米的范围内。

[0023] 在一个实施方案中,能够将阳离子促进材料设置在分隔体的至少一个表面上。阳离子促进材料可以包括例如硒。至少一个分隔体表面的表面粗糙度RMS在大于约10纳米的范围内。在一个实施方案中,表面粗糙度RMS在约10纳米到约20纳米、约20纳米到约30纳米、约30纳米到约40纳米、约40纳米到约50纳米、约50纳米到约60纳米、约60纳米到约70纳米、约70纳米到约80纳米、约80纳米到约90纳米、约90纳米到约100纳米的范围内。在另一个实施方案中,碱金属离子芯吸材料可以邻接分隔体的所述表面。

[0024] 任选地,可以在所述容积内设置一种或多种垫片结构(shim structure)。垫片结构在壳体的容积内支撑分隔体。垫片结构可以保护分隔体避免由于使用期间电池的动作引起的振动,这就降低或消除了分隔体相对于壳体的移动。如果存在,则垫片结构可以作为壳体的电流收集器起作用。如果熔融的阳极水平在充电和放电期间上升和下降,则将垫片结

构用作电流收集器可以是有用的。薄片结构可以提供邻近分隔体的薄缝隙以便于靠着分隔体表面芯吸熔融的阳极材料的薄层。该芯吸可以不依赖于蓄电池的充电状态,并且不依赖于阳极材料的头部高度(head height)。

[0025] 分隔体可以通过密封结构密封到壳体的内表面上。密封结构可以是玻璃组成的。可以操控密封结构以在大于约 100 摄氏度的温度在内容物和环境之间保持密封。在一个实施方案中,操控温度范围是从约 100 摄氏度到约 200 摄氏度、从约 200 摄氏度到约 300 摄氏度、从约 300 摄氏度到约 400 摄氏度、从约 400 摄氏度到约 500 摄氏度、从约 500 摄氏度到约 600 摄氏度。在卤素和阳极材料的存在下,分隔体可以不蚀刻或出现凹坑。

[0026] 适当的玻璃质密封组合物可以包括,但并不局限于磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、锆酸盐(germinate)、钒酸盐、锆酸盐、砷酸盐及其各种形式,例如,硼硅酸盐、铝硅酸盐、硅酸钙、二元碱金属硅酸盐、碱金属硼酸盐或者它们二种或更多种的结合。可替换的,分隔体的端部可以包括 α 氧化铝。可以将 α 氧化铝直接结合到封闭第二腔室的盖上。适当的结合方法可以包括热压结合、扩散结合或者薄膜镀金属,这些方法中的每一种都可与焊接技术或钎焊技术结合使用。

[0027] 分隔体可以具有第一表面和第二表面。第一表面可以限定第一腔室的一部分,并且第二表面可以限定第二腔室。第一腔室可以通过分隔体与第二腔室离子连通。

[0028] 在一个实施方案中,跨过分隔体在阳极室和阴极室之间传输的离子材料是碱金属。适当的离子材料可以包括钠、锂和钾中的一种或多种。使用期间阳极材料是熔融的。第一腔室可以接收并存储大量的阳极材料。适于在阳极材料中使用的添加剂可以包括金属去氧剂。适当的金属去氧剂可以包括锰、钒、锆、铝或钛中的一种或多种。其他有用的添加剂可以包括增加通过熔融的阳极材料润湿分隔体表面的材料。此外,一些添加剂可以增强分隔体关于电流收集器的接触或润湿,以确保在整个分隔体上电流基本均匀流过。

[0029] 其他添加剂可以影响性能。具有这样性能的添加剂可以提高离子传导率,提高或降低带电的阴极物种的溶解度,降低电极上的蒸气压,改善通过熔融电解质对固态电解质的浸湿,或者防止阴极微小域的熟化(ripening),这里指出了几种用途。在一个实施方案中,与碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌的总的组合摩尔数相比,添加剂的量可以小于约 5 摩尔百分比。

[0030] 第二腔室可以包含阴极材料。阴极材料可以以元素形式存在或者盐形式存在,根据充电状态而定。也就是说,阴极材料以元素形式存在和/或以盐的形式存在,并且第一阴极材料的元素形式的重量百分比与盐形式的重量百分比两者之间的比值可以取决于充电状态。适于作为阴极材料使用的材料可以包括铝、镍、锌、铜、铬、锡、砷、钨、钼和铁。在一个实施方案中,阴极材料基本由锌、镍、铜或铬中的仅仅一种组成。在一个实施方案中,阴极材料基本由锌组成。在一个实施方案中,阴极材料可以包括从铝、镍、锌、铜、铬、锡、砷、钨、钼和铁中选择的两种或更多种金属。

[0031] 在一个实施方案中,阴极材料基本仅由两种阴极材料组成,即第一阴极材料 and 第二阴极材料。第一阴极材料可以包括铝、镍、锌、铜、铬和铁。第二阴极材料与第一阴极材料不同,并且可以包括铝、镍、锌、铜、铬和铁。其他适合的第二阴极材料可以包括锡和/或砷。其他适合的第二阴极材料可以包括钨、钛、铌、钼、钽和钒。第一阴极材料相对于第二金属可以以小于约 100 : 1 的比率存在。在一个实施方案中,第一阴极材料相对于添加剂金属可以

以在约 100 : 1 到约 50 : 1、约 50 : 1 到约 1 : 1、或者约 1 : 1 到约 1 : 50、约 1 : 50 到约 1 : 95 的范围内的比率存在。

[0032] 阴极材料可以是自支撑的或者是液态 / 熔融的,但是在一个实施方案中,将阴极材料设置在电子传导性支撑结构上。支撑结构可以是泡沫、筛、织物、毡或者多个封装的颗粒、纤维、须。在一个实施方案中,可以用碳形成适当的支撑结构。适合的碳形式是网状泡沫。可以用金属形成支撑结构。

[0033] 可以将阴极材料固定到支撑结构的外表面。支撑结构可以具有大的表面积。支撑结构上的阴极材料可以与分隔体的第一表面相邻并从该分隔体表面延伸出去。支撑结构可以从第一表面延伸出大于约 0.01 毫米的厚度。在一个实施方案中,所述厚度在约 0.01 毫米到约 0.1 毫米、约 0.1 毫米到约 1 毫米、约 1 毫米到约 5 毫米、约 5 毫米到约 10 毫米、约 10 毫米到约 15 毫米、约 15 毫米到约 20 毫米的范围内。对于较大容量的电化学电池,厚度可以大于 20 毫米。

[0034] 通过将阴极材料放置在支撑结构表面上,而不是以液态熔融物形式置于第二腔室中,可以避免所述液体的均匀性。也就是说,放置在支撑上允许将特定材料定位在电化学电池中。例如,对于元素形式的第一阴极材料的浓度来说,远离分隔体的位点和距离分隔体较近的位点可以不同。像洋葱一样,能够有多层的第一阴极材料以不同浓度或量存在,具体取决于在电化学电池内的位置。类似的,可以形成梯度用以使诸如电阻率升高,或者用以在反应前沿面积随着反应物的使用而变化并远离所述分隔体表面前行到电池体中时提供更恒定的反应物易得性。如这里使用的,梯度可以包括浓度阶梯状变化,并且同样可以经构造以用作充电状态指示器。

[0035] 可以在阴极材料中配置含硫或含磷的添加剂。在阴极中存在硫或磷防止了盐的再结晶和晶粒生长。例如,可以在阴极中设置硫元素、硫化钠或者三苯基 硫。

[0036] 能量存储装置可以具有多个电流收集器,包括阳极电流收集器和阴极电流收集器。阳极电流收集器与第一腔室进行电连接,阴极电流收集器与第二腔室的内容物进行电连接。适用于阳极电流收集器的材料可以包括 Ti、Ni、Cu、Fe 或者它们中的两种或更多种的结合。其他适用于阳极电流收集器的材料可以包括钢或不锈钢。适用于阳极电流收集器的其它材料可以包括碳。电流收集器可以被镀覆或者包覆的。阴极电流收集器可以由 Pt、Pd、Au、Ni、Cu、C 或 Ti 形成的丝、翼片或者筛。多个电流收集器可以具有大于 1 毫米 (mm) 的厚度。在一个实施方案中,厚度在约 1 毫米到约 10 毫米、约 10 毫米到约 20 毫米、约 20 毫米到约 30 毫米、约 30 毫米到约 40 毫米、或者约 40 毫米到约 50 毫米的范围内。如果在电流收集器上存在包覆层,则所述包覆层可以涂覆电流收集器至大于约 1 μm 的厚度。在一个实施方案中,所述包覆层的厚度在约 1 微米 (μm) 到约 10 μm 、约 10 μm 到约 20 μm 、约 20 μm 到约 30 μm 、约 30 μm 到约 40 μm 、或者约 40 μm 到约 50 μm 的范围内。

[0037] 而且,能量存储装置包括三元电解质的组合物。可以将三元电解质设置在由分隔体限定的第二腔室内。三元电解质包括碱金属卤化物、卤化铝和卤化锌。卤化锌在三元电解质中的量相对于卤化铝的量来说,在约 5 摩尔百分比 (约 20 重量百分比) 到约 200 摩尔百分比 (约 80 重量百分比) 的范围内。使用期间,三元电解质可以不将锌离子从卤化锌渗透到分隔体中,这样的渗透是不受欢迎的。也就是说,三元电解质可以与阴极材料和分隔体相容,从而可以允许离子从阴极材料快速输送到分隔体以及从分隔体快速输送到阴极材

料。也就是说,三元电解质可以为碱金属离子提供较小的离子电阻率。因此,三元电解质的使用可以提供大功率且高效的电化学电池。

[0038] 三元电解质可以具有大于约 1.0 欧姆-厘米的针对碱金属离子的离子电阻率。在一个实施方案中,三元电解质可以具有在约 1.0 欧姆-厘米到约 1.5 欧姆-厘米、约 1.5 欧姆-厘米到约 1.6 欧姆-厘米、约 1.6 欧姆-厘米到约 1.7 欧姆-厘米、约 1.7 欧姆-厘米到约 1.8 欧姆-厘米、约 1.8 欧姆-厘米到约 1.9 欧姆-厘米、约 1.9 欧姆-厘米到约 2.0 欧姆-厘米、或者约 2.0 欧姆-厘米到约 2.5 欧姆-厘米范围内的针对碱金属离子的离子电阻率。

[0039] 所述装置可以是电化学电池。可以在放电状态下组装所述电化学电池。在电化学电池的阳极和阴极之间施加电压并使电化学反应反向,可以对电化学电池进行充电。在一个实施方案中,充电期间,阴极中的氯化钠溶解以形成钠离子和氯离子。在施加的电势的影响下,钠离子穿过分隔体传导并与来自外电路的电子结合以形成钠电极,氯离子与阴极材料反应以形成金属氯化物并将电子贡献返回给外电路。在放电期间,钠离子穿过分隔体往回传导,从而使所述反应逆向并产生电子。电池反应如下:

[0040]



[0041] 可以将多个电化学电池组成能量存储系统。可以将多个电池串联或并联以形成电池堆。所述电池堆的功率和能量的额定值可以取决于诸如电池堆的电池数量的因素。其他因素可以基于终端应用的特定标准。

[0042] 能量存储装置的各种实施方案可以存储的能量在约 0.1 千瓦时 (kWh) 到约 100kWh 的范围内。能量存储装置的一个实施方案具有大于 100 瓦-小时/千克的能量重量比,和/或具有大于 160 瓦-小时/升的能量容积比。能量存储装置的另一实施方案具有大于 150 瓦/千克的比功率等级 (specific power rating)。

[0043] 合适的能量存储装置可以具有小于 10 小时⁻¹ 到 1 小时⁻¹ 的应用特异性功率能量比 (application specific Power to Energy ratio)。在一个实施方案中,所述特异性功率能量比在约 1:1 到约 2:1、约 2:1 到约 4:1、约 4:1 到约 6:1、约 6:1 到约 8:1、或者约 8:1 到约 10:1 的范围内。在其他实施方案中,功率能量比在约 1:1 到约 1:2、约 1:2 到约 1:4、约 1:4 到约 1:6、约 1:6 到约 1:8、或者约 1:8 到约 1:10 的范围内。

[0044] 在能量存储系统的一个实施方案中,控制器与多个电池进行连接。响应于指示电池堆中的每个电池的状态的反馈信号,控制器可以将电负荷分配给电池堆中的所选中的电池。控制器可操作以执行再加热 (re-warm) 方法,其中一系列的加热元件被顺序激活以融化能量存储装置的冻结部分。在其他的实施方案中,控制器可以将电负荷分配给各个电池内的预定位置处的所选阴极材料。

[0045] 适合的控制器可以是比率积分导数控制器 (PID 控制器)。控制器可以测量来自过程或其他装置的值并将该值与参考设定值进行比较。可以使用所述差别 (或“误差”信号) 来调节对所述过程的某输入,以使所述过程测量值返回至其所需的设定点。

[0046] 如果存在,则热管理装置维持能量存储装置的温度。如果能量存储装置太冷,则热管理装置可以使能量存储装置升温;如果能量存储装置太热,则热管理装置可以使能量

存储装置冷却。热管理系统包括解冻曲线 (profile), 该解冻曲线可以在第一和第二腔室中维持最低限度的热量水平以避免电池试剂的冻结。

[0047] 本发明的另一个实施方案提供了能量管理系统, 该能量管理系统包括与能量存储装置不同的第二能量存储装置。该双能量存储装置系统能够处理所述功率能量比, 这是因为第一能量存储装置能够针对高效能量存储进行最优化, 第二能量存储装置能够针对功率传输进行最优化。控制系统能够在需要时从任一个能量存储装置提取, 并且可以对需要回充电的任一个能量存储装置进行回充电。

[0048] 对于动力件 (power piece) 而言, 适合的第三能量存储装置包括一次电池 (primary battery)、二次电池 (secondary battery)、燃料电池或超级电容器。适合的二次电池可以是锂蓄电池、锂离子蓄电池、锂聚合物蓄电池或者镍金属氢化物蓄电池。

[0049] 实施例

[0050] 下面实施例举例说明了本发明的方法和实施方案, 而不是对权利要求进行限制。除非特别说明, 所有的成分都是从诸如 Alpha Aesar, Inc. (Ward Hill, Massachusetts)、Spectrum Chemical Mfg. Corp. (Gardena, California) 等这种常见的化学厂商中通过商业获得的。

[0051] 实施例 1: 三元电解质组合物的制备

[0052] 制备氯化钠、氯化铝和氯化锌的混合物。形成一系列的样品, 在样品中氯化钠、氯化铝和氯化锌的摩尔比率分别为 1) 4 : 1 : 0.2 ; 2) 4 : 1 : 0.5 ; 3) 4 : 1 : 1 以及 4) 4 : 1 : 2。

[0053] 根据已知方法制成或者以商业获得四个圆柱形的分隔管。每个管为陶瓷的钠传导性 β 氧化铝。圆柱体的尺寸为长 228mm、内径 36mm、外径 38mm。将每个陶瓷分隔管用玻璃密封到 α 氧化铝的端圈以形成组装件。将每个组装件放置在作为壳体的不锈钢罐中以形成电化学电池。罐的大小约为 38mm $\times$ 38mm $\times$ 230mm。

[0054] 使用涂覆锌的开孔玻璃质碳泡沫作为阴极材料。将阴极材料设置在壳体的容积内, 并且在所述分隔管中, 并作为工作电极起作用。碳泡沫作为电流收集器起作用并且电连接到引线, 从而允许那种情况发生。壳体可以作为第二电流收集器起作用。

[0055] 操作期间, 加热相应电池 1-4 中的样品 1-4 至 350 摄氏度的操作温度。在温度变至操作温度期间, 达到样品 1-4 的熔点, 并且每个样品熔化以形成相应的三元电解质组合物。

[0056] 实施例 2- 三元电解质测试电池的制备

[0057] 在相应的测试电池 5-8 中制备和形成样品 5-8, 样品 5-8 的摩尔比与实施例 1 中所述的样品 1-4 对应相同。区别在于阴极材料不是设置在碳泡沫上的锌, 而是颗粒状的金属锌、氯化钠和导电支撑材料的干燥混合物。棒状的钼基电流收集器设置在陶瓷分隔体中。所述干燥的颗粒状混合物与氯化锌和氯化铝进行干式混合以形成四份填充批量。将所述四份填充批量中的每一份添加到电流收集器周围的陶瓷分隔体中。

[0058] 每个电流收集器具有外部电线端子。外部电线端子连接到具有计算机接口的恒流器 (从 AMETEK Princeton Applied Research (Oak Ridge, TN) 获得的 PARSTAT 2273) 并测量恒定的电流数据。以受到控制的速度 (每分钟 5 摄氏度) 提高四个形成的电化学电池中的每一个的温度, 通过三元电解质前体的熔化温度, 直至达到 375 摄氏度的操作温度。三元电解质原位形成。

[0059] 经测量,相对于Na的开路电势为1.9伏。充电电压为2.2伏,放电电压为1.8伏。结果表明,分隔体具有可接受的稳定性,低的电阻增量,几乎没有或完全没有晶粒熟化 (grain ripening)。也就是说,电池的性能是令人满意的。

[0060] 在下面的说明书以及随后的权利要求书中,将提到许多具有以下含义的术语。单数形式“某(a)”、“某(an)”和“该,所述(the)”包括复数对象,除非上下文明确表明其他含义。近似性词语,如说明书和权利要求书通篇所用的,可用于修饰任何定量表示,所述定量表示能够可允许地变化而不导致其所涉及的基本功能改变。因此,由诸如“约”这样的术语修饰的数值并不限定为指定的精确值。在一些情况中,近似性词语可对应于测量所述值的装置的精度。类似的,“不含(free)”可以与术语结合使用,并且可以包括非实质性量或痕量,但是仍然被认为是“不含”所修饰的术语。

[0061] 如这里使用的,术语“可”和“可以是”表明在一组情况中发生的可能性,具有特定的形状、特征或功能;和/或通过表达与所限定的另一动词相关联的能力、容量或可能性的一种或多种来限定所述另一动词。因此,使用“可”和“可以是”表明所述修饰术语对于所指出的能力、功能或用途而言显然是适当的、可能的或合适的,同时考虑到在一些情况下被修饰的术语有时可以不是适当的、有可能的或合适的。例如,在一些情况下,事件或能力能够是预期的,但是在其他情况下,所述事件或能力不能发生——这一区别通过术语“可”和“可以是”来表现。

[0062] 前述的例子是对本发明的一些特征的举例说明。所附的权利要求旨在将本发明所有已经构思的范围纳入保护,而且这里提出的实施例是对从所有可能的实施方案的方面中选择的实施方案的阐释。因此,申请人的意图是所附权利要求不限于本发明的通过选择采用的实施例而举例说明的特征。如权利要求中所用的,词“包含”及其语法上的变形逻辑对向并包含程度变化以及程度不同的短语,比如但不限于“基本由……组成”和“由……组成”之类的。如果必要,提供范围,这些范围包括其间的全部子范围。期望这些范围中的变体对本领域技术人员而言得到表明,而且,虽然没有呈现给公众,但是所述权利要求应该覆盖这些变体。科学和技术的进步可以使得由于语言不精确而导致现在没有构思的等价物和替代物成为可能;附加的权利要求应覆盖这些变体。