



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103155234 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201180045279. X

(22) 申请日 2011. 09. 20

(30) 优先权数据

61/384, 564 2010. 09. 20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/052316 2011. 09. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/040176 EN 2012. 03. 29

(73) 专利权人 麻省理工学院

地址 美国麻萨诸塞州

(72) 发明人 达恩·A·博伊森

大卫·J·布拉德维尔 蒋凯

金昊钟 路易斯·A·奥蒂兹

多纳德·R·萨多维

阿丽娜·A·托马佐夫斯卡 韦伟峰

王康丽

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/40(2006. 01)

H01M 10/39(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0044725 A1, 2008. 02. 21,

US 2008/0044725 A1, 2008. 02. 21,

US 3488221 , 1970. 01. 06,

US 3663295 , 1972. 05. 16,

审查员 王臻

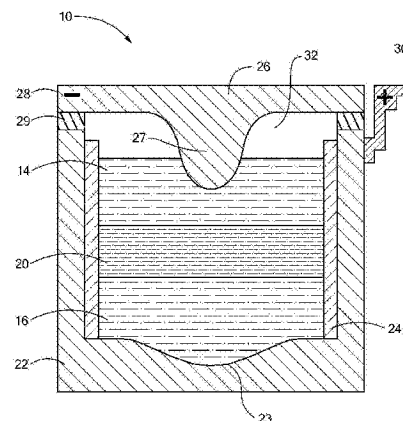
权利要求书2页 说明书11页 附图9页

(54) 发明名称

具有双金属电极的碱金属离子电池组

(57) 摘要

本发明涉及具有含碱金属的熔融电极的电化学电池,所述电化学电池经由包含碱金属盐的电化学途径通过在具有不同化学势的电极环境之间传输碱金属原子来提供电力的接收和输送。当碱金属与一种或多种非碱金属组合时,碱金属的化学势降低,从而在包含熔融碱金属的电极与包含组合的碱金属/非碱金属的电极之间产生电压。



1. 电化学电池,其包含:

包含第一液相的正电极,所述正电极包含铅和锑;

包含活性碱金属的卤化盐的液体电解质,所述电解质限定第一界面和第二界面,所述正电极在第一界面处与所述电解质接触;以及

包含第三液相的负电极,包含原子形式的活性碱金属,所述负电极在第二界面处与所述电解质接触,所述电解质被配置成允许所述活性碱金属的阳离子在放电期间从所述负电极转移到所述正电极以及在充电期间从所述正电极转移到所述负电极;并且

所述第一界面和第二界面是分开的,其中

在电池的放电状态中,所述正电极包含原子形式的活性碱金属以及锑和铅;以及

在电池的充电状态中,所述正电极包含与电池的放电状态相比其量不改变的锑和铅以及活性碱金属原子的损失,其中所述第一液相的组合物在低于 600℃ 的温度下是液体。

2. 权利要求 1 的电化学电池,其中在电池的充电状态中:所述正电极不包含原子形式的活性碱金属。

3. 权利要求 1 的电化学电池,其中选择锑与铅的比在 18mol % Sb:82mol % Pb 到 2/3Sb:1/3Pb 的范围内。

4. 权利要求 1 的电化学电池,其中选择锑与铅的比为:

18mol % Sb:82mol % Pb,或

30mol % Sb:70mol % Pb,或

40mol % Sb:60mol % Pb,或

2/3Sb:1/3Pb。

5. 权利要求 1 的电化学电池,其中所述正电极还包含独立地选自化学周期表第 IVA 族、第 VA 族和第 VIA 族的元素。

6. 权利要求 5 的电化学电池,其中所述元素包含锡、铋、碲和硒中的至少一种。

7. 权利要求 1 的电化学电池,其中所述活性碱金属以分别不同的化学势存在于第一液相和第三液相中,在所述正电极和所述负电极之间产生电压。

8. 权利要求 1 的电化学电池,其中所述碱金属是钠或锂。

9. 权利要求 1 的电化学电池,其还包含与第一液相电连接的电极以及与第三液相电连接的电极。

10. 权利要求 1 的电化学电池,其中所述电化学电池的总容量小于 30kWh。

11. 权利要求 1 的电化学电池,其中所述电化学电池的总容量大于 30kWh。

12. 使用从外部电路转移的电能运行权利要求 1 的电化学电池的方法,所述方法包括:提供至少一个电化学电池,所述电化学电池包含

包含第一液相的正电极,所述正电极包含铅和锑;

包含活性碱金属的卤化盐的液体电解质,所述电解质限定第一界面和第二界面;所述正电极在第一界面处与所述电解质接触;以及

包含第三液相的负电极,包含原子形式的活性碱金属,并且与所述电解质在第二界面处接触,所述电解质被配置成允许所述活性碱金属的阳离子在放电期间从所述负电极转移到所述正电极以及在充电期间从所述正电极转移到所述负电极,并且其中所述第一界面和第二界面是分开的,

所述电化学电池被配置成与外部电路连接；

将外部电路电连接到电化学电池的负极和正极，其中

所述第一液相的组合物在低于 600℃ 的温度下是液体，并且，

运行所述外部电路以便通过驱动活性碱金属从第一液相通过所述电解质转移至第三液相，或者通过驱动活性碱金属从第三液相通过所述电解质转移至第一液相在电化学电池中产生或获得电能，使得

在电池的放电状态中，所述正电极包含原子形式的活性碱金属以及一定量的铈与铅；以及

在电池的充电状态中，所述正电极包含与电池的放电状态相比其量不改变的铈和铅以及活性碱金属原子的损失。

13. 权利要求 12 的方法，所述方法包括将外部源、然后是外部负载顺序地电连接到所述电化学电池。

14. 权利要求 12 的方法，其中所述电化学电池是用于提供不间断电力供应的系统的一部分或者所述外部电路是电力机组、电力传输线或输送从可再生能源转变的能量。

15. 权利要求 12 的方法，其中所述活性碱金属是钠或锂。

16. 电池组，其包含两个或更多个串联和 / 或并联电连接的根据权利要求 1 所述的电化学电池。

具有双金属电极的碱金属离子电池组

[0001] 优先权

[0002] 本申请要求 2010 年 9 月 20 日提交的题目为“具有双金属电极的碱金属离子电池组(ALKALI METAL ION BATTERY WITH BIMETALLIC ELECTRODE)”,序列号为 61/384,564 的美国临时专利申请的优先权,并指定 Dane A. Boysen、David J. Bradwell、Kai Jiang、Hojong Kim、Luis A. Ortiz、Donald R. Sadoway、Alina A. Tomaszowska 和 Weifeng Wei 为发明人,通过参考将所述临时专利申请的公开内容整体并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及能量存储装置,更具体地,本发明涉及如下的电化学电池,所述电化学电池在充电和放电期间使用液体金属和电解质来运行。

背景技术

[0004] 随着时间和位置的变化平衡电能的供应和需求是在从商业发电机到用电设备的一系列应用中长期存在的问题。供应-需求不匹配引起使供应的可靠性降低、使用设备不方便以及造成收益损失的系统压力。由于在美国大多数的电能产生都依赖于化石燃料的燃烧,因此,非最佳的电能管理还促成污染物和温室气体的过度排放。可再生能源如风和太阳能也可能与需求不同步,因为它们仅仅是间歇性地起作用的。这种不匹配限制了它们的使用规模。大规模能量存储可以通过缓解常规能源和可再生能源两者的供应-需求不匹配来支持商业电能管理。

[0005] 能量存储的一种方法是基于电化学。常规的铅酸电池组,是市场上最不昂贵的商业电池组技术,一直被用于大规模电化学能量存储。容纳有大型的铅酸电池阵列的设施已经输送例如 10MW 数量级的高容量电力存储。然而,这些设施既不紧凑也不能灵活定位。此外,铅酸电池组的通常为数百个数量级的充放电循环的短循环寿命,限制了它们在涉及诸如日常电力管理这样的在宽电压范围上频繁启动的应用中的性能。这种类型的电池组还不能良好地响应于快或深的充电或放电,这降低了它们的效率并且缩短了它们的使用期限。

[0006] 在美国和日本,钠硫(“NAS”)电池组已适用于大规模电力管理设施。NAS 电池组包含跨越固体陶瓷电解质而相对的熔融的钠电极和硫电极。为了使钠离子传导最大化,该固体陶瓷电解质必须非常薄。然而,这种薄外形带来的代价是,它使电解质在机械上易碎并对单个电池的最大尺寸施加了严格的限制。这继而影响可扩展性,即,大容量必须通过许多小电池而不是通过少数大电池来实现,这显著提高了复杂性,并最终提高了系统的成本。电池构造还因为钠与水的剧烈反应以及钠在空气中的快速氧化而复杂化。

发明内容

[0007] 在本发明的第一实施方式中,电化学电池具有三个不同的相。第一相限定正电极,所述正电极具有碱金属以外的两种元素。第二相包含碱金属阳离子,并限定两个分开的界面。第一相在所述界面之一处与第二相接触。第三相限定负电极并包含碱金属。所述第三

相与第一相分开并在另一个界面处与第二相接触。在电池运行期间,第一相和第三相的体积分别以彼此为代价而减少或增加。结果,第二相从第一位置移动到第二位置。第一相、第二相和第三相可以是固体、液体或者固态或液态的组合。在优选实施方式中,碱金属分别以不同的化学势存在于第一相和第三相中,在第一相和第三相之间产生电压。

[0008] 另一种实施方式包括具有两个不同相的电化学电池。第一相限定正电极并包含碱金属和碱金属以外的两种其它元素。第二液相包含碱金属阳离子,并限定两个分开的界面。第一相在所述界面之一处与第二相接触。在一些实施方式中,第一相、第二相和第三相是固体。在其它实施方式中,第一相、第二相和第三相是液体。在其它实施方式中,所述相是固态或液态的组合。优选选择所述碱金属以当其与第一元素和第二元素组合时表现出化学势的变化。在运行电池以输送或引导电能来驱动碱金属从第一液相转移至第二液相或者驱动碱金属从第二液相转移至第一液相期间,第一相的体积增加或减少,由此将能量从外部电路转移至电化学电池或从所述电化学电池转移至外部电路。结果,第二相从第一位置移动到第二位置。

[0009] 在多种实施方式中,碱金属以外的两种元素独立地选自化学周期表第 IVA 族、第 VA 族和第 VIA 族的元素。在优选实施方式中,这些元素独立地选自锡、铅、铋、锑、碲和硒之一。在其它优选实施方式中,这些元素是铅和锑。碱金属可以是钠或锂。第二相可以包含分布在第二液相中的难熔粒子。此外,该难熔粒子可以包括金属氧化物。

[0010] 第二相可包含碱金属盐。该碱金属盐可以选自卤化物、双(三氟甲磺酰)亚胺盐(bistriflimide)、氟磺酰基-胺盐(fluorosulfano-amine)、高氯酸盐、六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、碳酸盐或氢氧化物中的一种或多种。

[0011] 在某些实施方式中,电化学电池包含三个相,每个相具有与其它相不同的密度。因此,第一相具有第一密度,第二相具有比第一密度低的第二密度,并且第三相具有比第二密度低的第三密度。类似地,在其它实施方式中,电化学电池包含两个相,每个相具有与另一个相不同的密度。因此,第一相具有第一密度,并且第二相具有比第一密度低的第二密度。

[0012] 在某些实施方式中,电化学电池被配置成与外部装置交换电能。例如,外部装置可以是能源或能量负载。电化学电池还可以包含容纳三个相的容器、与第一相电连接的电极(electrical pole)、以及与第三相电连接的另一个电极。

[0013] 除了别的以外,电化学电池具有小于约 30kWh 的总容量。在其它实施方式中,电化学电池具有大于约 30kWh 的总容量。

[0014] 按照其它实施方式,一种电池组包含两个或更多个与上面讨论的那些类似的电化学电池。在其它实施方式中,一种系统包含多个串联电连接的与上面讨论的那些类似的电池组。可选地,所述系统可以包含多个并联电连接的所述的电池组,或者多个串联和并联电连接的所述的电池组。

[0015] 在其它实施方式中,一种方法存储从外部电路转移的电能。为此目的,所述方法提供至少一个具有三个液相的电化学电池。第一液相限定正电极并包含碱金属以外的两种元素。第二液相包含碱金属阳离子,并限定两个分开的界面。第一相在所述界面之一处与第二相接触。第三液相限定负电极并包含碱金属。所述第三相与第一相分开并在另一个界面处与第二相接触。所述电化学电池被配置成与外部电路连接。所述外部电路被电连接到电化学电池的负极和正极。运行所述外部电路以驱动电能,所述电能驱动碱金属从第一液

相通过第二液相转移至第三液相,或者驱动碱金属从第三液相通过第二液相转移至第一液相。第一相的体积减少或增加,同时第三相的体积分别减少或增加,由此将能量转移至所述外部电路以及从所述外部电路转移至所述电化学电池。结果,第二相从第一位置移动到第二位置。

[0016] 在其它实施方式中,一种方法将电能从电化学电池释放到外部电路。所述方法包括提供至少一个具有三个液相的电化学电池。第一液相限定正电极并包含碱金属以外的两种元素。第二液相包含碱金属阳离子,并限定两个分开的界面。第一相在所述界面之一处与第二相接触。第三液相限定负电极并包含碱金属。所述第三相与第一相分开并在另一个界面处与第二相接触。所述电化学电池被配置成与外部电路顺序连接。所述外部电路被电连接到电化学电池的负极和正极。顺序地运行所述外部电路以驱动电能,所述电能驱动碱金属从第一液相通过第二液相转移至第三液相,或者驱动碱金属从第三液相通过第二液相转移至第一液相,第一相的体积增加或减少,同时第三相的体积分别减少或增加,由此将能量从所述外部电路转移至所述电化学电池或者从所述电化学电池转移至外部电路。结果,第二相从第一位置移动到第二位置。

[0017] 在其它实施方式中,另一种方法存储从外部电路转移的电能。该方法提供至少一个具有两个液相的电化学电池。第一液相限定正电极并包含碱金属以外的两种元素。第二液相包含碱金属阳离子,并限定两个分开的界面。第一相在所述界面之一处与第二相接触。所述电化学电池被配置成与外部电路连接。所述外部电路被电连接到电化学电池的负极和正极。运行所述外部电路以驱动电能,所述电能驱动碱金属通过第二液相转移至第一液相或者从第一液相转移通过第二液相。在电池的运行期间,第一相的体积减少或增加,由此将能量转移至所述外部电路或者从所述外部电路转移至所述电化学电池。结果,第二相从第一位置移动到第二位置。

[0018] 在一些实施方式中,所述方法包括与电力机组、电力传输线或外部电路中的一个或多个连接的电化学电池,所述外部电路输送从可再生能源转变的能量。在一些实施方式中,所述方法包括一种如下的电化学电池,所述电化学电池是用于提供不间断电力供应的系统的一部分。

[0019] 所述方法包括一种如下的电化学电池,其中碱金属是钠或锂。在一些实施方式中,所述方法包括一种如下的电化学电池,其中第二液相包含分布在第二液相中的难熔粒子。除了别的以外,所述方法可以包括一种如下的电化学电池,其中第二相包含碱金属的卤化盐。

附图说明

[0020] 通过参照附图参考下面的详细描述,实施方式的上述特征将更容易得到理解,其中:

[0021] 图 1 是示出了按照本发明构造的自组装的碱金属离子能量存储电化学电池的纵断面;

[0022] 图 2A-2C 是示出了按照本发明构造的碱金属离子能量存储电化学电池的充电过程的纵断面,2A 当电池放电时,2B 电池在运行中并与能源(充电电路)连接,以及 2C 电池充电;

[0023] 图 3A-3C 是示出了按照本发明构造的碱金属离子能量存储电池的放电过程的纵断面, 3A 当电池充电时, 3B 电池在运行中并与负载连接, 以及 3C 电池放电; 以及

[0024] 图 4 是示出了按照本发明构造的碱金属离子能量存储电池的另一种实施方式的纵断面。

[0025] 图 5 是 Na、Pb 和 Sb 的二元(三角形的边)和三元(三角形的内部)合金的熔点的温度图。

[0026] 图 6 是多种 Sb-Pb 浓度在 500°C 下的电压随 Li 浓度变化的曲线图。

[0027] 图 7A 是在 450°C 下运行、在 250mA/cm² 下循环并用 29 摩尔 %Li (Li₂Sb₂Pb₃) 组装的 Li || Sb-Pb 电池的所施加电流随时间变化的曲线图。

[0028] 图 7B 是在 450°C 下运行、在 250mA/cm² 下循环并用 29 摩尔 %Li (Li₂Sb₂Pb₃) 组装的 Li || Sb-Pb 电池的电压响应随时间变化的曲线图。

[0029] 图 8A 是 Li || Sb-Pb 电池的容量随充放电循环次数变化的曲线图。

[0030] 图 8B 是 Li || Sb-Pb 电池的效率随充放电循环次数变化的曲线图。

[0031] 图 9 是多种 Sb-Pb 浓度在 500°C 下所测量到的电压随 Na 浓度变化的曲线图。

[0032] 所述图通常没有按比例绘制, 并且通常在本质上是示意性的。

具体实施方式

[0033] 在说明性实施方式中, 装置(例如电池组)具有正电极和负电极, 所述正电极具有两种不是碱金属的元素, 所述负电极具有碱金属组分。这些电极相互合作, 以有效地存储能量并跨越电解质输送能量。尽管这些电极和电解质优选为液相, 但一些实施方式将它们维持在固相。下面讨论了多种实施方式的详细情况。

[0034] 在本文中使用时, 术语“电池组”可以涵盖具有正电极、负电极和电解质的单个电化学电池或电池单元, 以及具有电化学电池阵列的配置。图 1 示出了按照本发明的说明性实施方式配置的由 10 一般性地指示的碱金属离子能量存储电池。电池 10 具有三个不同的构成部分: 熔融金属主体 14, 其用作负电极, 也称为活性金属电极; 导电性多元素液体主体 16, 其用作正电极; 以及介于中间的离子传导性电解质 20。

[0035] 导电层 14、16 和 20 被限制在容器 22 中, 容器 22 说明性地是导电性的并向绝缘性内部护套 24 提供机械支撑。护套 24 防止负电极 14 和正电极 16 之间经由容器 22 电子传导而引起的短路。容器 22 被盖子 26 覆盖, 盖子 26 说明性地是导电性的。电绝缘性密封件 29 将盖子 26 与容器 22 电隔离, 以将熔融成分和蒸气限制在容器 22 内。盖子 26 的与负电极 14 接触的这部分用作负集流器 27, 电子可以穿过负集流器 27 经由与盖子 26 接触的负端子 28 到达外部源或汇点(未示出)。

[0036] 容器 22 的与正电极 16 接触的这部分用作正集流器 23, 电子可以穿过正集流器 23 经由与容器 22 相连的正端子 30 到达外部源或负载。负端子 28 和正端子 30 被定向成便于通过下述方式串联布置单个电池单元: 将一个电池单元的负端子 28 连接于另一个电池单元 10 的正端子 30 以形成电池组。

[0037] 电池 10 还具有覆盖负电极 14 的惰性气体层 32, 以适应三相系统中由 1) 充电和放电或者 2) 温度变化产生的总体积变化。任选地, 盖子 26 或密封件 29 包含安全压力阀(未示出)。

[0038] 容器 22 和盖子 26 各自由如下的材料形成, 该材料具有必要的导电性、机械强度以及对液体电极 14 和 16 以及电解质 20 的化学侵蚀的耐受性。对于某些化学成分来说, 软钢可能是用于容器 22 和盖子 26 的合适材料。护套 24 可以由电绝缘性材料形成, 并且相对于两个液体电极 14 和 16 以及电解质 20 应当是耐腐蚀的。对于某些化学成分来说, 氮化硼、氮化铝、氧化铝和氧化镁可能是用于护套 24 的合适材料。密封件 29 可以由一种或多种材料例如氧化镁水泥、硼酸铝玻璃和本领域技术人员已知的其它高温密封剂形成。本领域技术人员可以根据本申请所要求的以常规方式来构造容器 22 和其它所指出的组件, 其中包括电极和电解质化学成分方面的考虑。

[0039] 在说明性实施方式中, 构建电极 14 和 16 以及电解质 20 以产生如下的化学和物理性质, 该性质是与构造的简单和经济性、稳健性以及电能的快速且有效的接收和输送相容的。因此, 如上面所指出的, 熔融电极 14 和 16 的化学组合物被相关联地配制成包含活性碱金属, 例如各自具有不同热力学活性的锂、钠、钾、铷或铯, 由此在电极 14 和 16 之间产生电压。

[0040] 为了在负电极 14 和正电极 16 之间建立活性碱金属的热力学差异, 电极 14 和 16 中的至少一个包括碱金属以外的一种或多种附加元素。任何这样的附加元素例如可以在电极 14 或 16 的液体组合物中混溶以与碱金属形成合金, 或者在运行条件下与碱金属一起存在于化合物中。优选地, 所述附加元素被选择成使得所述合金在低于 600℃ 的温度下熔化。选择所述一种或多种附加元素以将正电极 16 构成为如下的环境, 即, 当电池 10 处于充电状态中时, 与负电极 14 相比, 活性碱金属的热力学活性相对较低。正电极 16 可以是液相溶液, 通常被称为活性碱金属的合金。可选地, 正电极 16 可以包括活性碱金属和一种或多种其它元素的液相复合物。

[0041] 将正电极金属与电负性较低的金属合金化能够降低液体金属合金的熔点(即, 铈在 631℃ 下熔化, 而铅铈共晶合金在 253℃ 下熔化)。这继而允许电池在较低的温度下运行和 / 或更有效地运行。降低阴极材料的熔点还能够提高碱金属在阴极中的溶解极限, 这表示阴极的容量增加, 并且降低电池的每单位能量存储容量的成本。此外, 电池在较低的温度下运行应该会遇到较少的腐蚀, 并且有可能延长电池的运行寿命。

[0042] 在为电极 14 和 16 选择附加元素时, 许多因素是重要的。例如, 这些因素特别是包括电极 14 和 16 中的化学平衡和溶液热力学、它们与电解质 20 的相互作用、它们的相对密度、熔点和沸点。优选的是选择可建立低熔点和高沸点的合金的元素。理想情况下, 电极 14 或 16 中的那些附加元素中的任一个都不应以下述方式与电解质中的离子相互作用, 即, 所述方式会提供电荷传输的竞争性途径并规避规定的电极反应。

[0043] 正如所指出的, 除了碱金属之外, 正电极 16 还包含至少两种附加元素。因此, 在下面所描述的放电和充电顺序期间, 正电极 16 一直都是多元素的。二元或更多元组合物的正电极 16 可以具有如下的物理性质, 该性质允许电池 10 在比只包含一种附加元素的电极可能具有的运行温度低的温度下运行。可能适合包含于正电极 16 中的元素包括以下元素中的一种或多种: 元素周期表第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族和第 VIA 族的元素例如铝、镓、铟、硅、锗、锡、铅, 磷族元素例如砷、铋和铊, 以及硫族元素例如碲和硒。所述一种或多种附加元素中的每一种元素可以以至少 5%、10%、25% 或更高的浓度存在于正电极 16 中。

[0044] 电极 14 和 16 可以包括其它物质种类, 例如以调制物理性质或使得能够对放电程

度进行电化学监测,这对于本领域技术人员来说是已知的。例如,可以以较小的量添加一种或多种过渡金属或准金属,例如铜、硅、铁或镓,以调节密度和 / 或熔点。

[0045] 电池 10 的电解质 20 可以是包含活性碱金属盐和一种或多种支撑化合物的液体,所述活性碱金属盐在此被称为活性阳离子。在一种实施方式中,电解质 20 还可以包含一种或多种与其它电解质成分形成糊状物的成分。例如,电解质 20 可以包含被熔融盐所施加毛细作用力保持在电解质中的难熔化合物例如氧化铝或氧化镁的填料粒子。所述填料可以用作增稠剂,以促进电解质 20 中高流动性液体例如熔融盐在电池 10 中的应用,从而为给定的电池电压提供相对高的电流密度。电解质 20 的糊状制剂也可以降低其中的活性碱金属的溶解性,改善电池 10 的效率。电池 10 可以包含结构元件(未示出)例如网状体,以将被构成为糊状物的电解质 20 保持在电极 14 和 16 之间的适当位置。

[0046] 在一些实施方式中,所述活性碱金属盐是活性碱金属的卤化物例如氯化物。可选地,活性碱金属盐例如可以是非氯化物的卤化物、双(三氟甲磺酰)亚胺盐、氟磺酰基-胺盐、高氯酸盐、六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、碳酸盐或氢氧化物。通常添加支撑化合物来增强离子传导性,和 / 或抑制通过电解质的导电性。支撑电解质可以包括阴离子例如卤阴离子、双(三氟甲磺酰)亚胺阴离子、氟磺酰基-胺阴离子、高氯酸阴离子、六氟磷酸阴离子、四氟硼酸阴离子、碳酸阴离子或氢氧阴离子,以及阳离子例如碱金属或碱土金属阳离子、酰亚胺阳离子、胺阳离子、铵阳离子、鏍阳离子或吡咯烷鏍阳离子。本领域技术人员应了解,电解质 20 中的离子可以处于络合状态。

[0047] 电解质 20 中的其它添加剂可以降低粘度、降低熔点、改变密度、降低蒸气压或引入络合配体,所述配体降低了中性的活性碱金属在电解质 20 中的溶解性,以使电流泄漏或自放电最小化。支撑电解质和任何其它添加剂可以具有足够负性的生成自由能,以将电极反应限制为活性碱金属的氧化和还原。教导电解质组合物的选择的这些和其它考虑是本领域技术人员已知的。

[0048] 在一种实施方式中,电极 14 和 16 以及电解质 20 的组合物可以被配制成使得可以在相对低的温度下例如在低于约例如 500°C 或 400°C 的温度下达到全液体运行。在相对低的温度下运行可以降低金属钠在电解质 20 中的溶解性。随着运行温度降低,诸如电池成分的挥发、结构弱化、辅助材料的化学侵蚀以及用于维持电极 14 和 16 以及电解质 20 的流动性所需要的电力方面的困难有望变得更可管理,从而降低了电池 10 的运行成本。

[0049] 电极 14 和 16 以及电解质 20 可以被进一步配制成使得它们的密度是按照它们在电池 10 中的功能而排序的。分别具有以负电极 14/ 电解质 20/ 正电极 16 的顺序增加(如图 1 中所示)或降低的密度的多种实施方式,可以在熔融后自发地自组装成图示的垂直堆叠的分层结构,以提供从坯料的更简单的制造。

[0050] 碱金属离子电池 10 中的能量存储不限于获得或维持其运行温度的任何具体方法。可以在独立的加热腔内使用足够的过热将形成液相 14、16 和 20 中的任一个的成分熔化,以允许转移到容器 22 中。在另一种方法中,可以在运行之前或运行期间使用例如被放置在容器 22 的壁内的外部加热器(未示出)。可选地,电池 10 可以在运行期间通过所施加的超电势自加热。用于实现和管理熔融成分的温度曲线的技术,以及可能有益于使用液体碱金属电极实施电力存储的电冶金系统的其它实用方面,例如与熔融盐和液体金属一起使用的设备的构造,是本领域技术人员已知的,并且已经例如被描述在共同拥有的于 2007 年

8月15日提交的序列号为11/839,413、于2009年7月20日提交的序列号为12/505,937、于2010年7月19日提交的序列号为12/839,130的在审美国专利申请,以及序列号为4,999,097和5,185,068的美国专利中,通过参考将所述所有美国专利申请和美国专利的全部公开内容并入本文中。

[0051] 电池10可以包含循环发生器,所述循环发生器被配置成在构成负电极14、正电极16以及电解质20(在液体电解质的情况下)的各个层中的一个或多个层内产生循环,正如序列号为12/839,130的美国专利申请中所描述的,所述美国专利申请已在前面通过参考并入本文中。所产生的循环诱导一个或多个层的液体材料分别流向在电解质20与电极14或16之间的界面之一或两者中,以及从所述界面之一或两者中流出。

[0052] 说明性碱金属离子电池10经由电化学途径通过在两个导电性熔融电极14和16之间传输碱金属来接收或输送能量,所述碱金属在此被称为活性碱金属。包含活性碱金属阳离子的液体电解质20使得能够在充电或放电期间对活性碱金属进行离子传输。

[0053] 本发明的电化学电池优选通过下述方式被构造成完全放电的状态,首先将碱金属和两种其它元素的三元合金熔化作为阴极。然后加入电解质。然后安装负电极集流器,并在氩气填充的试验容器内将电池加热到运行温度。

[0054] 图2A-2C示出了电池10在充电期间的机能。图2A示出了未充电或放电状态的电池10。在充电之前,正电极16含有活性碱金属原子。负电极14在活性金属-电解质界面42处与电解质20相遇。以相应的方式,正电极16在分开的合金-电解质界面46处与电解质20相遇。正如下面所显示和讨论的,这些界面在充电和放电期间移动,同时维持电解质的总体积,而正电极和负电极的体积以彼此为代价而增加或减少。换句话说,正电极16的体积增加或减少分别与负电极14的体积减少或增加相关联。

[0055] 具体地,图2B示出了充电过程。为了启动充电,端子28和30与外部充电电路48连接,外部充电电路48驱动活性碱金属从正电极16通过电解质20,在负电极14中成为处于较高化学势的中性金属。在充电期间,电子电流从外部电路通过负集流器27传导至负电极14中,并传导到活性金属-电解质界面42。活性阳离子 M^+ 跨越电解质20朝着活性金属-电解质界面42移动。活性阳离子和电子在界面42处相遇,并在还原半电池反应 $M^+ + e \rightarrow M$ 中被消耗。在半电池反应中产生的中性活性碱金属原子M积累于负电极14。随着活性碱金属M在负电极14中累积,活性金属-电解质界面42以进一步远离负集流器27的方式移动。在合金-电解质界面46处,正电极中的活性碱金属原子M在半电池反应 $M \rightarrow M^+ + e$ 中被氧化。随着活性阳离子 M^+ 进入电解质20,电子被释放以穿过正集流器23到达外部充电电路48。活性碱金属原子M的氧化使正电极16收缩,并且合金-电解质界面46朝着正集流器23移动。

[0056] 图2C示出了在其最终的充电状态的电池10。充电已通过活性碱金属原子的损失而改变了至少正电极16的组成。事实上,在一些实施方式中,正电极16在充放电循环中的这个点名义上可以不含活性碱金属。负电极14的厚度已以正电极16为代价而增加。由于充电过程相对于活性阳离子是保守的,因此,电解质20的厚度原则上不改变。

[0057] 被沉积在熔融活性金属电极14中的活性碱金属表示所存储的可以基本上无限期地保持的电能量,只要没有外部电路将两个电极14和16连接即可。电池10中的半电池反应产生了保留在电极14和16处并与电解质接触的液相产物。当电极14和16以及电解质20

仍然是其液态时,活性碱金属和活性阳离子可用于经由电化学途径使充放电机械化。这种可逆性使得活性碱金属离子电池适合在能量存储用电池组中使用。

[0058] 图 3A-3C 示出了电池 10 放电。图 3A 示出了充电状态的电池 10,而图 3B 示出了与外部负载 49 连接的电池端子 28 和 30,所述外部负载 49 启动放电。在放电期间,活性碱金属作为活性阳离子自发地从负电极 14 移动通过电解质 20,并在正电极 16 中恢复成处于较低化学势的中性金属。电子电流通过正集流器 23 和正电极 16 传导入电池中,到达合金-电解质界面 46。活性阳离子 M^+ 跨越电解质 20 朝着合金-电解质界面 46 迁移。活性阳离子 M^+ 和电子在界面 46 处在还原半电池反应 $M^+ + e \rightarrow M$ 中被消耗。所产生的中性活性碱金属原子 M 积累于正电极 16。随着活性碱金属 M 在负电极 16 中累积,合金-电解质界面 46 以进一步远离正集流器 23 的方式移动。在活性金属-电解质界面 42 处,负电极 16 中的活性碱金属原子 M 在半电池反应 $M \rightarrow M^+ + e$ 中被氧化。所产生的活性阳离子 M^+ 进入电解质 20,并且释放的电子穿过负集流器 27 到达外部负载 49。随着活性金属-电解质界面 42 朝着负集流器 27 移动,活性碱金属原子的氧化引起负电极 14 的损耗。

[0059] 图 3C 示出了在其最终的放电状态的电池 10。由于活性碱金属原子的积累,充电已经改变了至少正电极 16 的组成。正电极 16 的厚度已以负电极 14 为代价而增加。由于放电过程相对于活性碱金属阳离子是保守的,因此理想情况下,电解质 20 的厚度不改变。

[0060] 图 2A-2C 和 3A-3C 的充放电顺序表示所设想的在使用期间的电池 10 的实例。在备选的实施方式中,当完全放电时,整个负电极 14 可以被完全使用——构成负电极 14 的整个液体物料迁移到正电极 16。这不同于图 2A-2C 和 3A-3C 中示出的实施方式。此外,一些实施方式可以使用固相电极 14 和 16 和 / 或固相电解质 20 来实施电池 10。固相电极对于电池 10 的运输可能是有利的。

[0061] 电解质层在整个充放电循环中基本上恒定的厚度使得能够使用与电极的厚度相比相对薄的电解质层。薄电解质层与熔融卤化物固有的低电阻率组合,可以使与电解质相关的欧姆超电势最小化。负电极 14 和正电极 16 各自可以容纳的活性碱金属的量较小,这可能限制了电池 10 的能量容量。在原则上不增加电解质 20 的质量或其相关的 IR 压降的情况下,通过按比例加大电极 14 和 16 中的材料的量,可以扩大电池 10 的能量容量。例如,电解质 20 的厚度可以仅为电极 14 和 16 中任一个的厚度的 10%、20% 或 50% 的数量级。

[0062] 已经观察到,在一些情况下,电解质比熔融金属例如正电极的合金更容易润湿容器的底部。这种润湿不希望地阻断了正电极与容器之间的电子传导。因此,在一些情况下,可能希望通过压缩适配在容器 22 的底部中引入诸如另一种金属的材料的插头,其用作正集流器 23。正电极 16 的合金优选具有比电解质 20 大的可润湿性,从而保证了熔融的正电极 16 和正端子 30 之间的导电性途径。

[0063] 备选实施方式消除了对所示出的用于电池 10 (图 1) 和电池组 50 (图 4) 的容器 22 的内表面进行电绝缘的费用和复杂性。为此目的,集流器 27 与负电极接触,以使得负电极具有不与容器 22 物理接触、而允许仅与集流器 27 和电解质 20 接触的几何形状。

[0064] 在另一种备选实施方式中,碱金属离子能量存储电池被配置成在容器 22 的摇动或翻倒期间通过阻止电极 14 和 16 的两种导电性液体的混和来增强稳健性。在共同拥有的序列号为 12/505,937 和 12/839,130 的在审美国专利申请中讨论了液体电极的这种特征,所述美国专利申请已在前面通过参考并入本文中。

[0065] 碱金属离子电池 10 (图 1) 或 50 (图 4) 可能能够快速接收和发送电力, 由此桥接供应 - 需求的不匹配。能量存储电池可以在诸如北极严寒和沙漠炎热的极端温度下运行而对地理位置没有限制, 并且可以以可移动的结构来实现。

[0066] 功率容量可以是大的, 例如在 $1\text{MW}/10\text{m}^2$ 的数量级, 并且出于适应性可以从民用应用中使用的多种中等规模容量扩展成工业和电力管理应用中的多种大规模容量。在将碱金属离子能量存储电池的容量扩展成使其适应于大规模应用的数兆瓦 (MW) 数量级的要求中, 有几种方法是可行的。在一种方法中, 可以在单个大的碱金属离子能量存储电池中, 通过增加电极 14 和 16 的质量并由此增加可用于在电池内转移的碱金属的质量, 来开拓可扩展性。在另一种方法中, 包含多个串联连接的较小的碱金属离子电池的电池组, 可以提供更实用地与用于服务大规模系统所必需的电力电子装置集成的更高的电池组电压。在又一种方法中, 电池阵列可以以串联和并联连接的方式互连, 以在由于单个电池失灵引起的故障方面提高稳健性。

[0067] 碱金属离子能量存储电池的一种潜在用途在于大规模发电机。能量需求方面的昼夜波动降低了机组的效率, 由此通过防止发电机昼夜不停地以最佳输出水平运行而使排放增加。具有大于 1MW 的功率容量的高容量电能存储设备可以允许负载均衡, 负载均衡是通过下述方式实现的: 在低需求的时间段期间从发电机向存储装置下载电力, 然后在有较高需求的时间期间向电网上传电力, 允许电力机组以更恒定的水平运行并具有较少的功率峰值。

[0068] 碱金属离子能量存储电池的第二种潜在用途在于可再生能源转化器。供应方面的变化性使得由可再生能源产生的电力的管理是富有挑战性的。诸如风和太阳能的能源仅仅间歇性地产生。在没有足够的电力存储的情况下, 需要另外的发电机处于待机状态, 以在风停止吹动或天空布满乌云的情况下运行。发电机过量这种形式的未充分利用的资本最终可能限制可再生能源的使用规模。与可再生能源结合使用的可靠的高容量电存储装置应当提供专门的负载平衡, 由此支持在电网上实施可再生能源。这样的组合也应当支持在远离电网的偏远地区, 例如定期运送燃料可能是困难的地区中, 用间歇性可再生能源替代发电机。

[0069] 碱金属离子能量存储电池的第三种潜在用途在于支持传输线。传输和分配系统通常没有存储容量。因此, 电网必须满足瞬时需求。当传输线上的负载接近其容量时, 它将遭受沉重的欧姆损失, 这使其效率降低。此外, 由此产生的电阻加热可使系统组件熔化并引起传输线故障。可用于提高负载中心处的供应的具有必要的功率容量 (数十个 MW) 的便携式发电机, 可能是有噪声、有污染的并且需要定期添加燃料。当传输线达到容量限制时, 升级或更换传输线是非常昂贵、费时的并且经常遭到公众的反对。

[0070] 位于负载中心附近的可重新定位的碱金属离子能量存储单元, 能够在一天的高峰时间段期间供应一部分由传输线承载的能量, 由此缓解传输线上的负载需求。理想情况下, 存储单元会提供显著的一部分, 例如传输线的容量的至少 2% 至 20%, 所述传输线的容量通常在 500MW 的数量级。这样的单元能够推迟传输线的升级需要。可选地, 可部署便携式碱金属离子能量存储单元以在系统故障后供应紧急电力, 或者在构建新传输线期间维持电力输送。然后, 当不再需要时, 所述存储单元可被重新定位。

[0071] 来自于负载中心的分配系统遭受到类似的问题, 但是是在低得多的负载下, 能够使用便携式电力存储单元类似地解决该问题。需要恒定的电力供应的商业和民用用电设备

特别容易受到停电的影响。辅助性发电机对于备用来说是不太理想的,因为它们需要时间来达到全输出水平。这些用电设备会受益于被配置成在电网-电力故障的情况下提供电力的备用电力系统或不间断电力系统(“UPS”)。被配置成在电力中断时放电的已充电碱金属离子能量存储单元能够满足该需要。最后,对电压的不规则敏感的设备可能受到局部暂时限制用电或所输送电力中其它不协调因素的不利影响。被配置成放电以消除偏离于期望的功率水平的已充电碱金属离子能量存储单元形式的 UPS,能够用作电网与设备之间的缓冲器,以确保高电力质量。

[0072] 据期望,许多大规模的实施装置具有大于约 30kWh 的容量。容量小于 30kWh 的碱金属离子能量存储电池可以在小的商业或民用水平实施,其中诸如太阳能电池板或单个风力涡轮机的能源可用于对电池进行充电。这样的系统应当提供连续的电力来源,以维持商业或民用设施的能量需求。在用电力线输入电力是非常昂贵或不可行的远离电网的偏远地区中,可以有利地使用这些类型的电池系统。当然,可以在多种其它环境例如城市或郊区环境中使用这样的系统。

[0073] 因此,碱金属离子能量存储电池可以实现高电流容量,同时在合金组合物中使用低成本的丰富的金属。此处所讨论的碱金属、电解质和多种组合的合金的选择允许自组装电池并能够进行低成本制造。

[0074] 实施例

[0075] 实施例 1:

[0076] 在本文中被称作钠铈铅电池的一种实施方式中,电池的活性碱金属是钠,钠例如可以占负电极的重量的大于 60% 或 80%。正电极中修饰钠活性的附加元素是铈和铅。电解质基于例如 NaCl、KCl 和 LiCl,它们的共晶组合物在 $T_m < 400^\circ\text{C}$ 下熔化。该电池的优选的运行温度可以为约 400°C 。

[0077] 在该电池的充电状态中,负电极可以是商业纯的钠,正电极最初可以是完全由铈和铅以 1:1 的原子比构成的双金属电极;并且,电解质可以是与氧化铝粒子混合以构成糊状物的 NaCl-KCl-LiCl 共晶混合物。可以根据图 5 中示出的温度图来选择钠、铈和铅的比例,图 5 示出了 Na、Pb 和 Sb 的二元(三角形的边)和三元(三角形的内部)合金的熔点。从图 5 中可以看出,在电化学电池的运行期间,从充电状态(2/3Sb:1/3Pb,在 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 的范围内熔化)到放电状态(2/5Na:2/5Sb:1/5Pb,在 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ 的范围内熔化),正电极的组成改变,并且合金的熔点也改变。

[0078] 在说明性电池的放电期间,一定量的钠从负电极转移到正电极,以原子计,该量等于正电极 16 中铈的量,以致正电极具有 2:2:1 比例的钠、铈和铅的最终组成。最初和最终的组合物在低于 500°C 的温度下是液体,这使得能够进行电池的低温运行。在放电完成后,与电池的充电状态相比,活性金属电极的质量和尺寸减小。

[0079] 完全充电的钠铈铅电池的开路电压可以在 1V 的数量级。例如钠铈铅电池的实际的开路电压受到电极中活性碱金属的活性的影响,如由能斯托(Nernst)方程所表示的。所述活性可以表现出很大的非理想状态,其可以将电池的开路电压位移到大于或小于其预期电压的值。随着活性碱金属的物料在电极之间移动,各自的化学势的变化改变了开路电池电压,因此它在充放电循环期间可能不是恒定的。

[0080] 实施例 2:

[0081] 将 Li 金属沉积到具有多种组成(即 40:60 摩尔 %、30:70 摩尔 % 和 18:82 摩尔 %) 的 Sb-Pb 合金中。随着 Li 被沉积,记录 Li-Sb-Pb 合金与 Li 之间的电压。图 6 中示出了多种 Sb-Pb 浓度在 500°C 下的电压随 Li 浓度变化的曲线图。

[0082] 令人惊讶的是,我们观察到在 500°C 下测得的 $\text{Li}||\text{Sb-Pb}$ 电池(图 6)中 40-60 摩尔 %Sb-Pb 合金相对于 Li 的电压大于 $\text{Li}||\text{Sb}$ 电池中纯 Sb 相对于 Li 的电压。我们将这些结果归因于 Li 沉积到固体锑(熔点为 670°C)中与 Li 沉积到 Sb-Pb 合金中相比的熵效应,Sb-Pb 合金在运行温度下是液体(熔点为 450°C)(即,液体中的混合熵促使反应的自由能改变,这继而使电池电压增加)。

[0083] 构造并成功运行了多种 Sb-Pb 摩尔比的 $\text{Li}||\text{Sb-Pb}$ 电池。该电池被构造成完全放电的状态,其中预熔化的 Li-Sb-Pb 作为阴极。加入电解质 LiF-LiCl-LiI ,安装负电极集流器,并在氩气填充的试验容器内将电池加热到运行温度。该电池表现出 0.88V 的开路电压,这与滴定实验的结果一致。该电池成功地高电流密度($250\text{mA}/\text{cm}^2$)下循环(参见图 7A 和 7B 以及图 8A 和 8B),表现出高库仑效率和 Li 的高利用率。一些电池被组装有 $\text{Li}_2\text{Sb}_2\text{Pb}_3$ (29 摩尔 %Li)组合物的金属合金,并在循环的整个放电部分期间维持高电池电压(0.88V 开路电压)。该电池表现出 1.06V 的充电电压和 0.68V 的放电电压(图 7B)。由于当电流流过时所遇到的 IR 超电势,这些电压不同于 0.88V 的开路(零电流)电压。如图 8A 和 8B 中所示,理论容量(基于合金中 Li 的量)为 1Ah,并且该电池成功地以 0.85Ah 的容量循环,证实了 Sb-Pb 合金中 Li 的高利用率和高溶解性。在前 12 个循环期间,该电池还表现出 99.5% 的高库仑效率。往返能量效率为 65%。

[0084] 已用 $\text{Li}_{8.182}\text{Sb}_3\text{Pb}_7$ (45 摩尔 %Li) 的合金组合物构造了另外的电池,它们表现出 Li 的高利用率,获得了 1.35Ah 的容量(理论容量为 1.5Ah,或者 90% 的 Li 利用率)。

[0085] 实施例 3:

[0086] 将 Na 金属沉积到具有多种组成(即 40:60 摩尔 %、30:70 摩尔 % 和 18:82 摩尔 %) 的 Sb-Pb 合金中。随着 Na 被沉积,记录 Na-Sb-Pb 合金与 Na 之间的电压。图 9 中示出了多种 Sb-Pb 浓度在 500°C 下所测得的电压随 Na 浓度变化的曲线图。

[0087] 上面所描述的本发明能量存储装置的实施方式可以组合容量、经济性、灵活性和长寿命。尽管本发明的特定特征包含于一些实施方式和附图中而没有包含于其它实施方式和附图中,但应该注意的是,每个特征都可以与本发明的其它特征中的任一个或全部相组合。因此,可以看出,对于小规模、中等规模和大规模系统的存储以及增强商业能量管理而言,上述方法代表了高度有利的方法。在此处采用的术语和表述被用作说明性而不是限制性的术语,并且在使用这样的术语和表述时,不打算排除所示和描述的特征或其部分的任何等同物。

[0088] 上面所描述的以及在附图中所示出的本发明实施方式旨在仅仅是示例性的;许多变体和修改对于本领域技术人员来说是显而易见的。所有这样的变体和修改旨在包含于所附任一项权利要求所限定的本发明范围内。

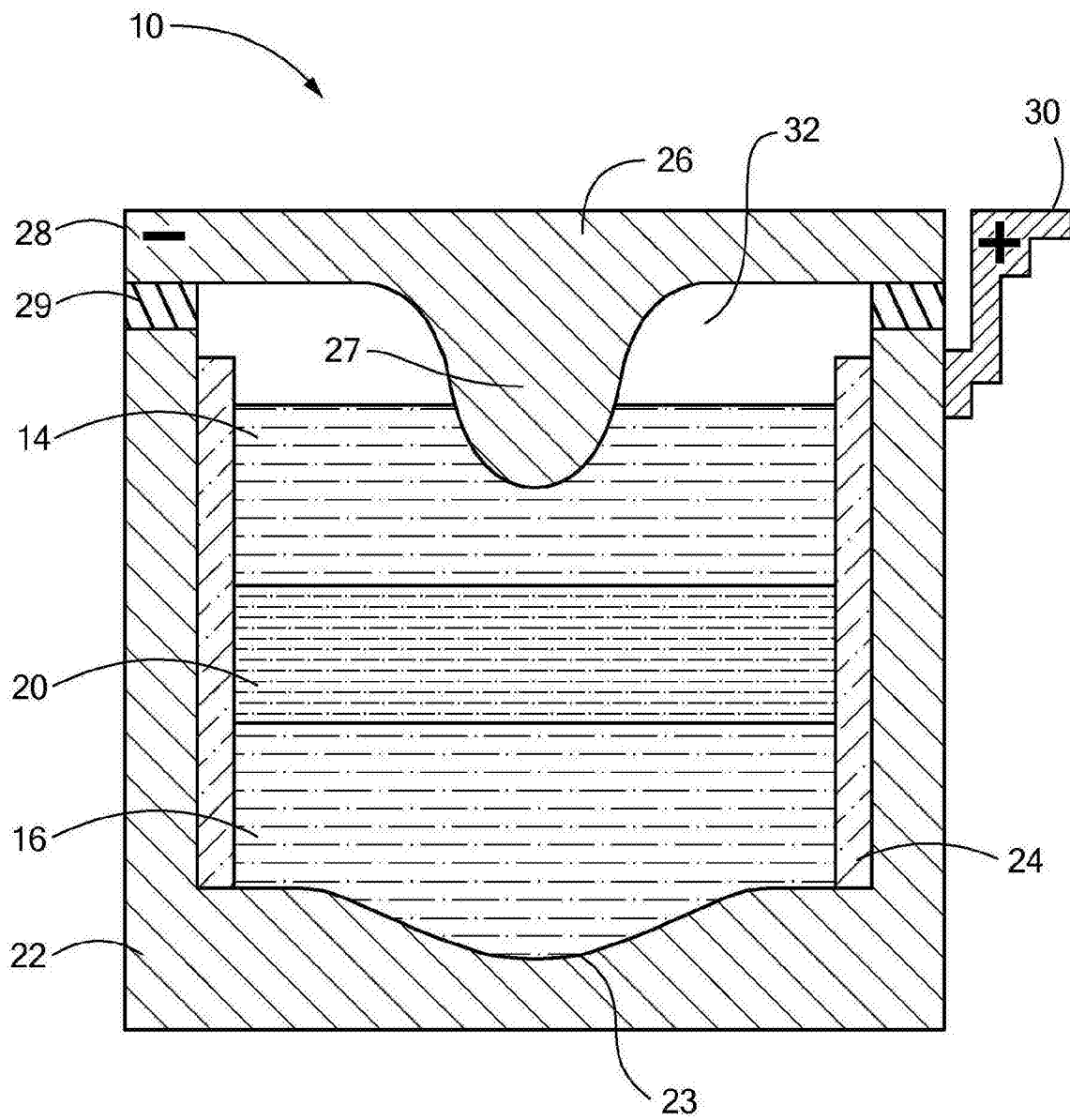
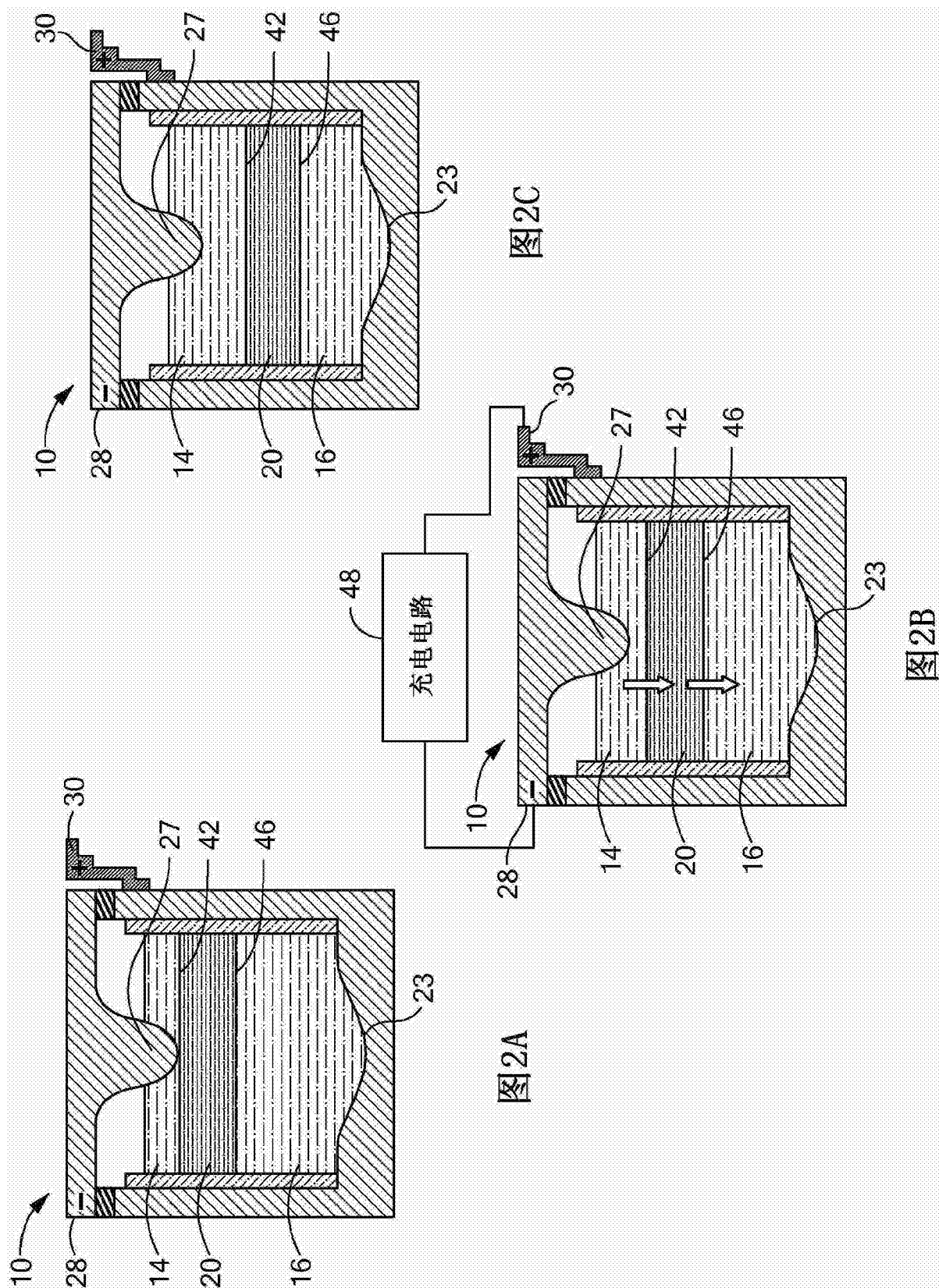
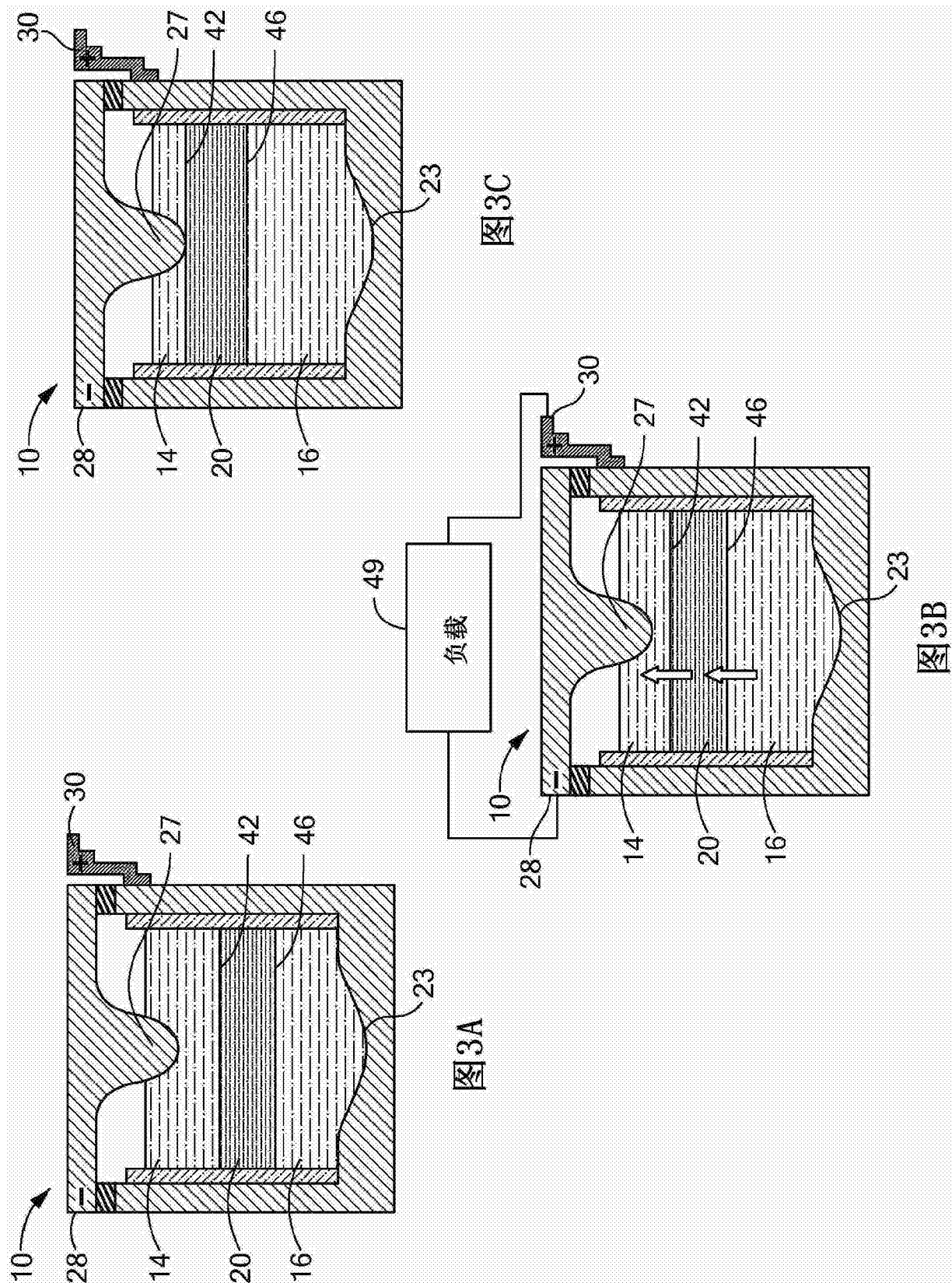


图 1





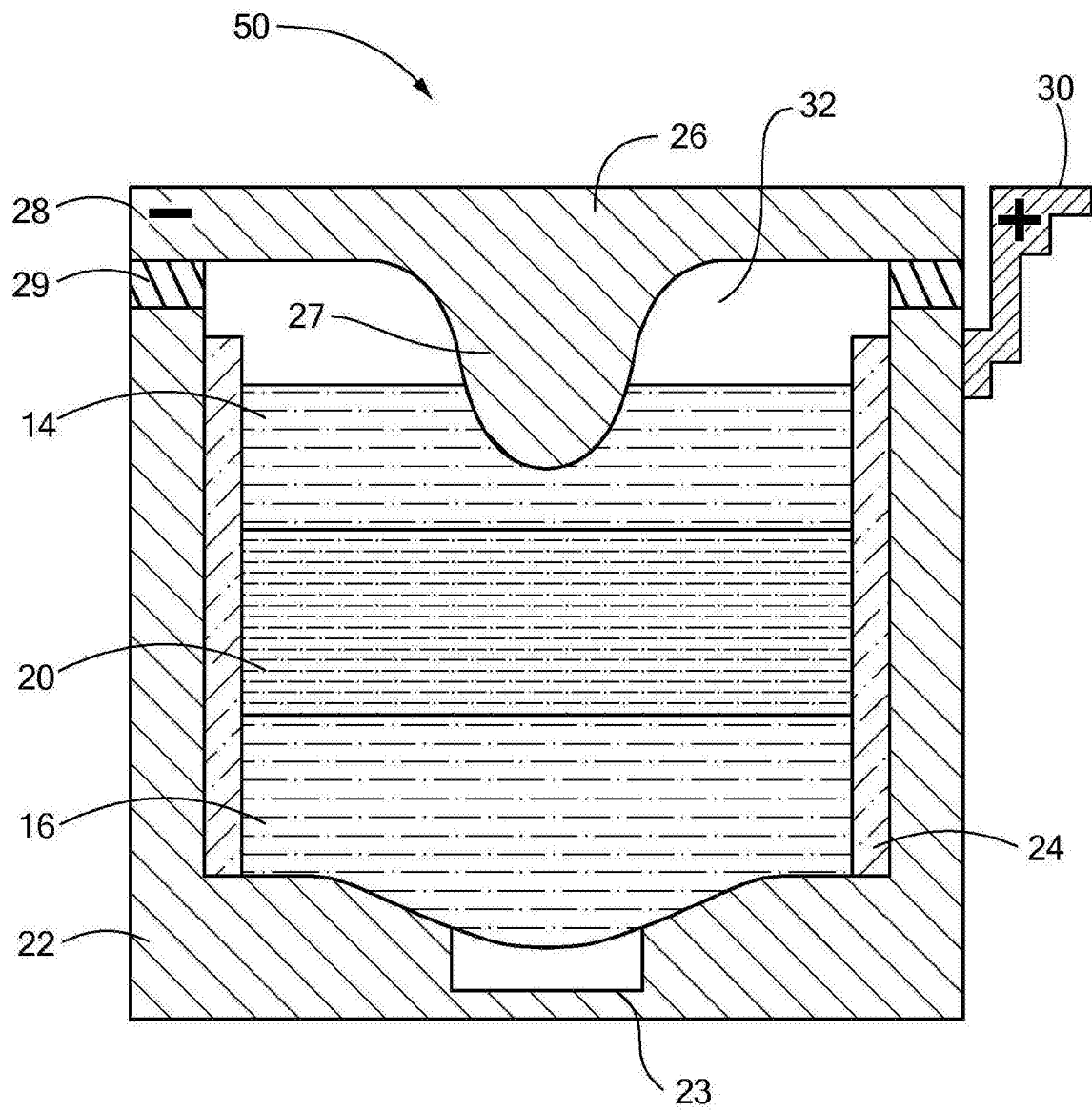


图 4

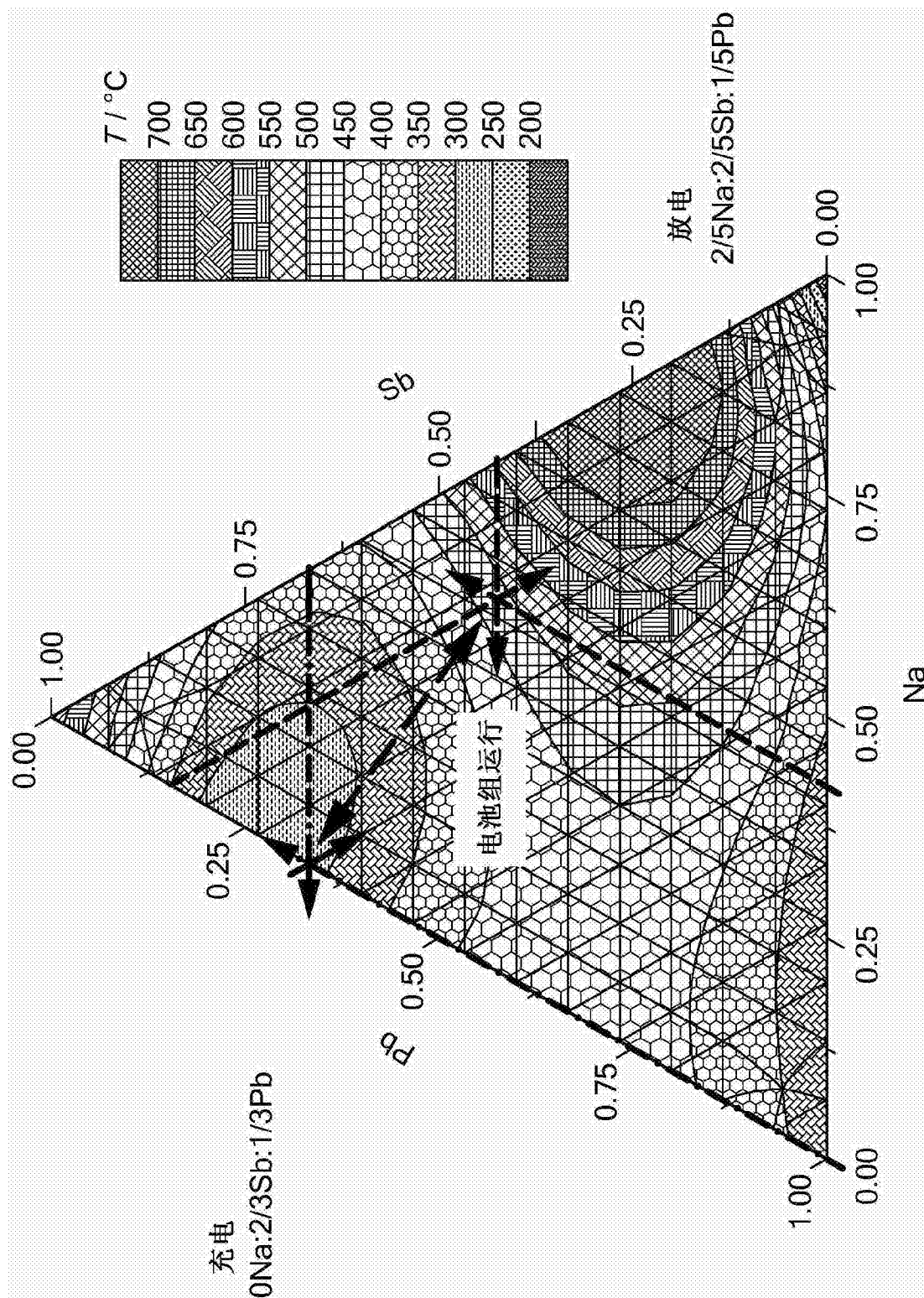


图 5

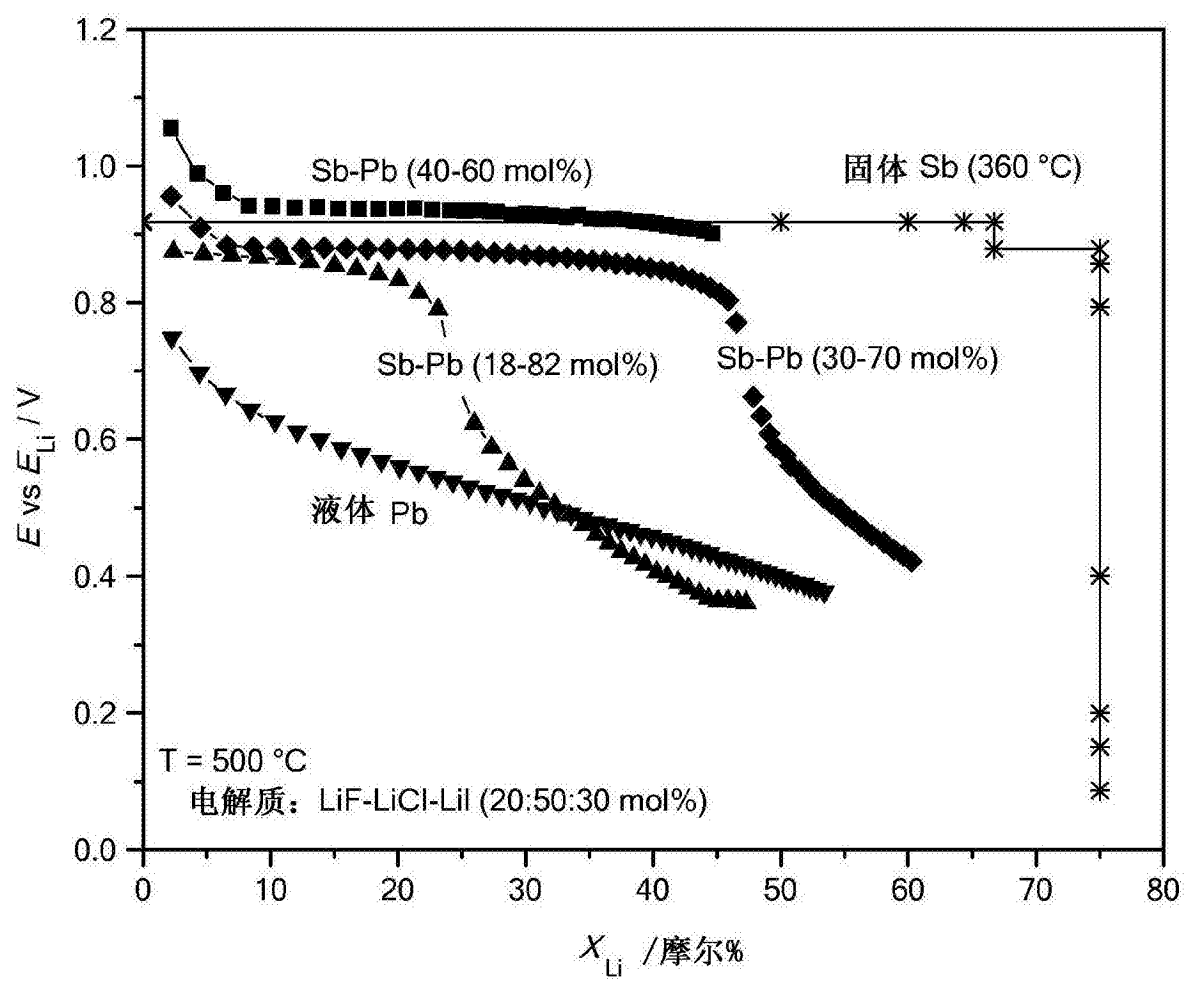


图 6

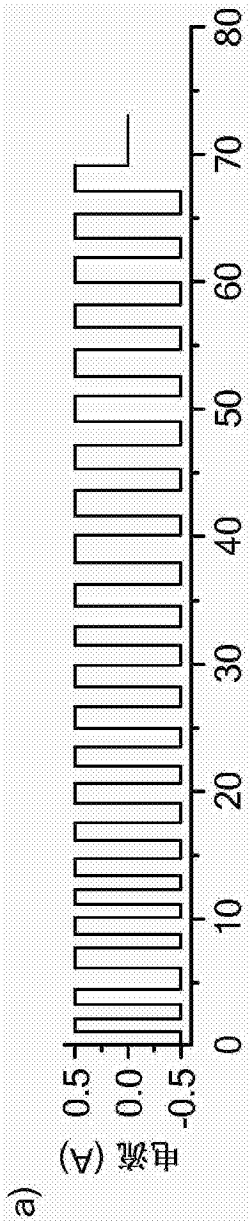


图 7A

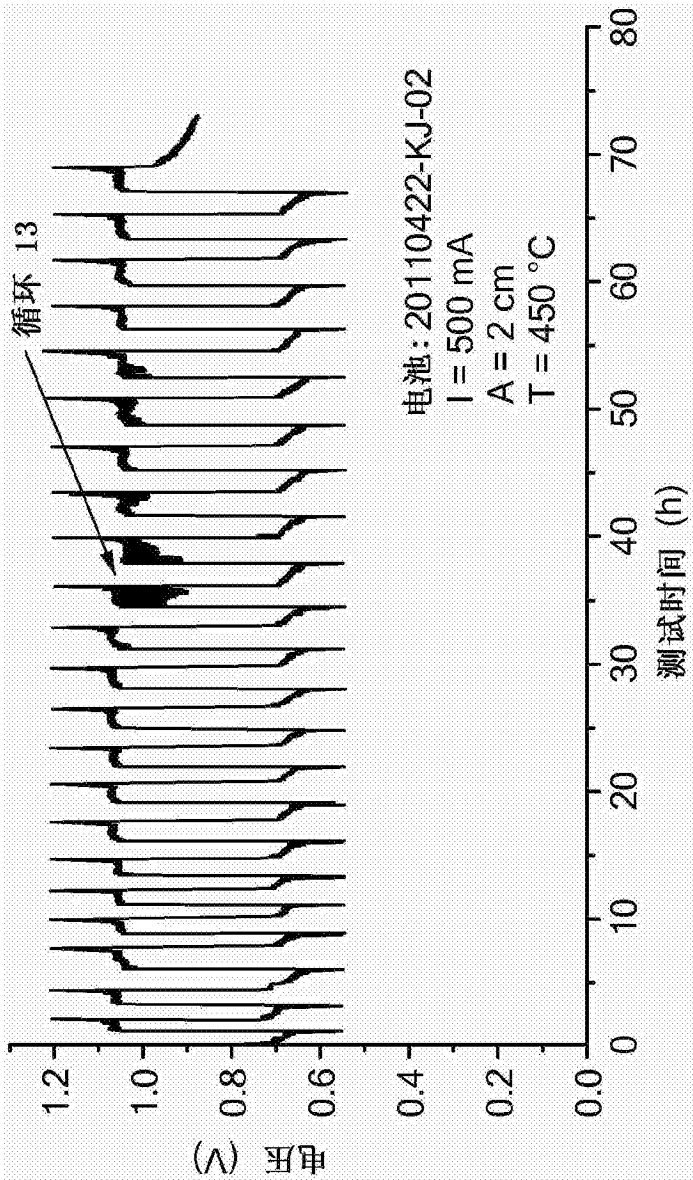


图 7B

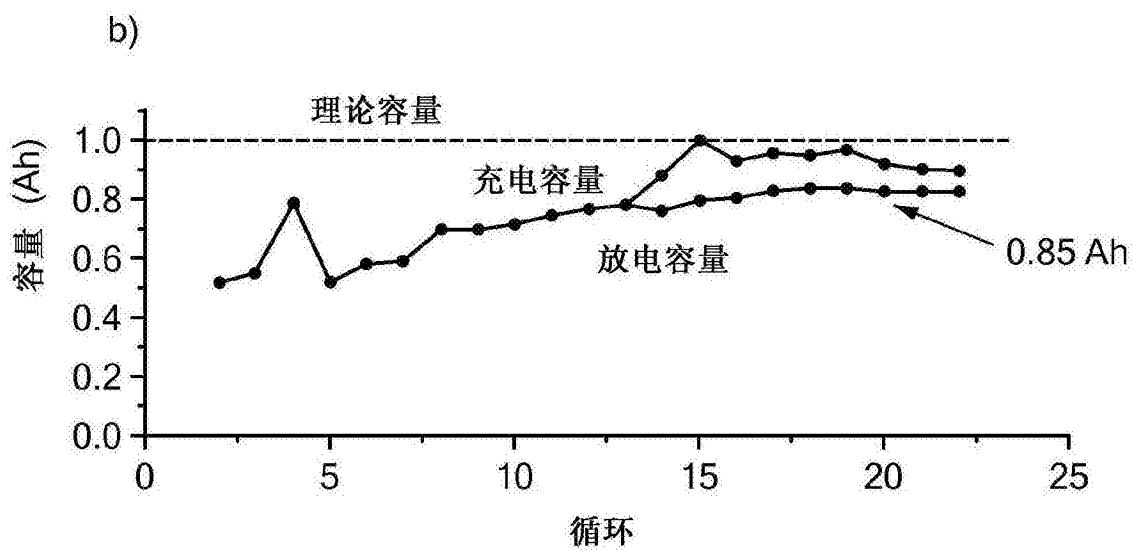


图 8A

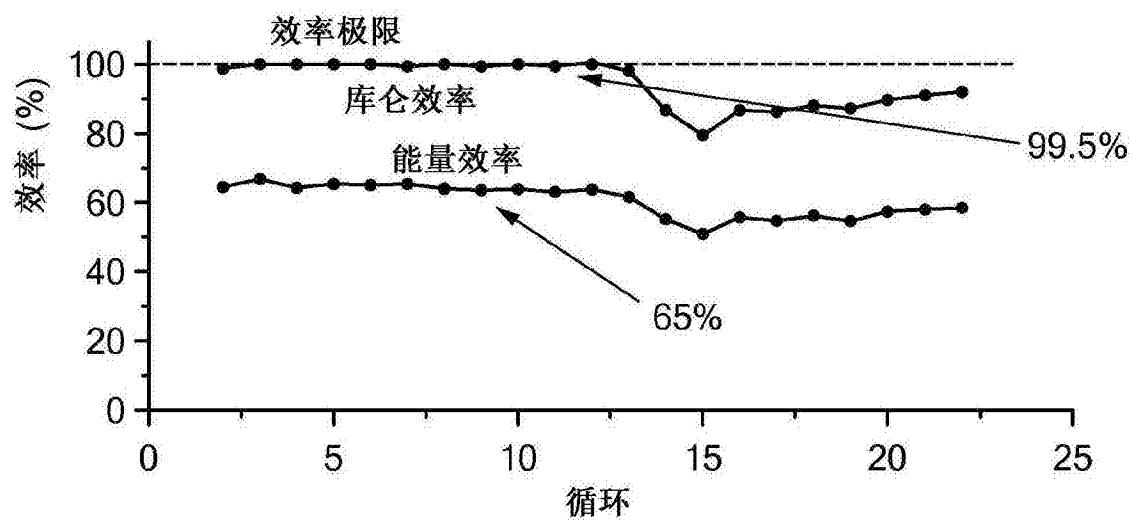


图 8B

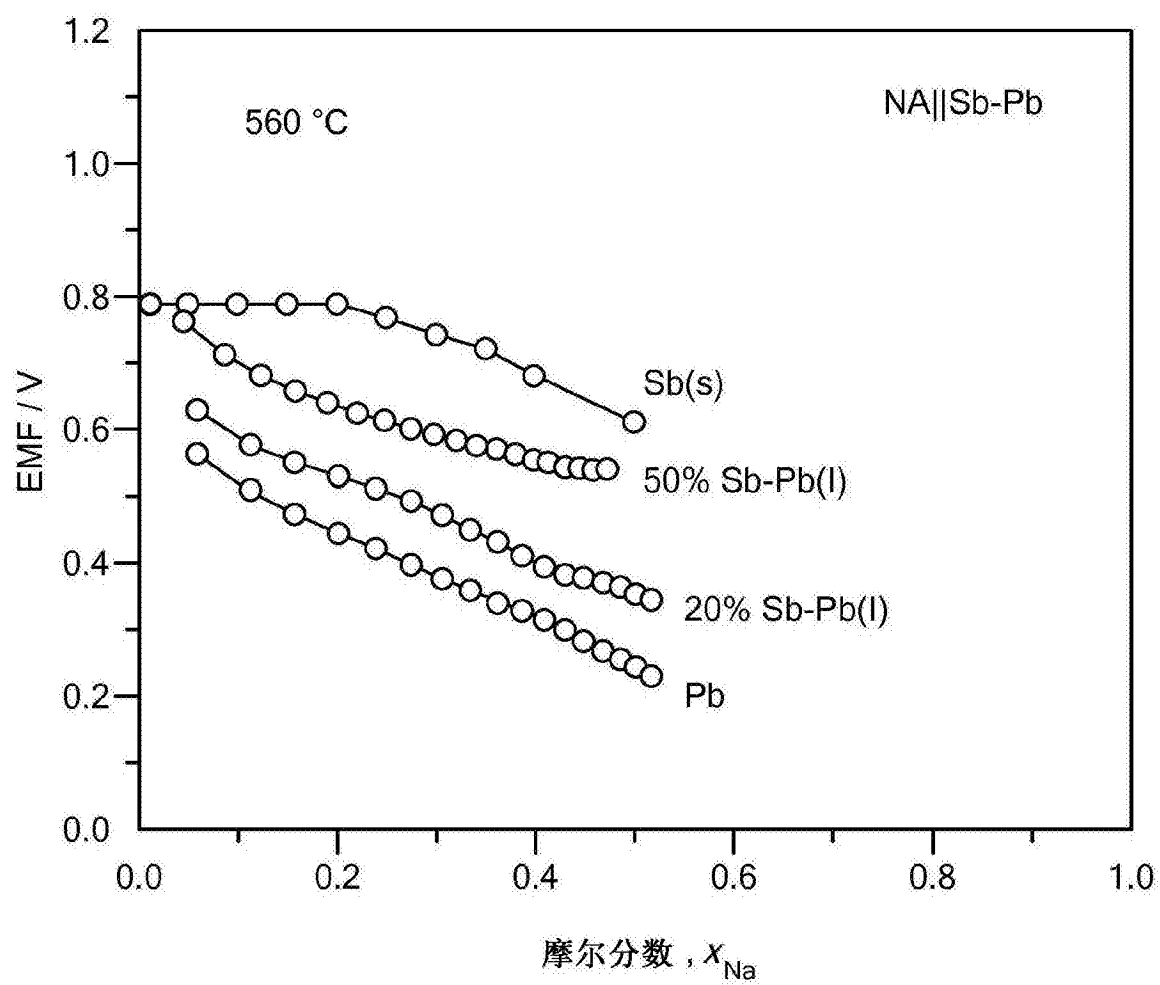


图 9