



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102498589 A

(43) 申请公布日 2012.06.13

(21) 申请号 201080033181.8

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(22) 申请日 2010.07.20

代理人 关兆辉 谢丽娜

(30) 优先权数据

12/505,937 2009.07.20 US

12/839,130 2010.07.19 US

(51) Int. Cl.

H01M 2/02(2006.01)

H01M 2/04(2006.01)

H01M 2/10(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/70(2006.01)

H01M 10/39(2006.01)

H01M 10/50(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.01.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/002035 2010.07.20

(87) PCT申请的公布数据

W02011/011056 EN 2011.01.27

(71) 申请人 麻省理工学院

地址 美国麻萨诸塞州

(72) 发明人 大卫·布拉德维尔

吉尔布兰德·塞德尔

路易斯·奥提兹

唐纳德·R·萨多维

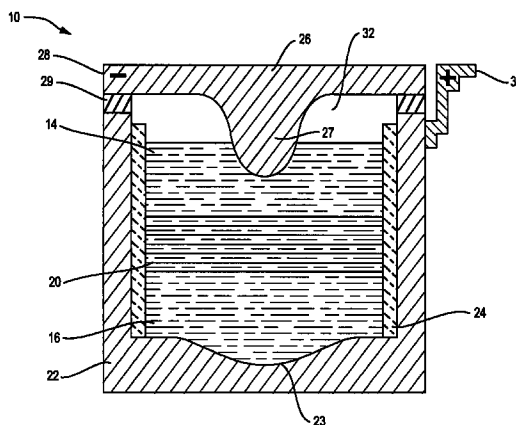
权利要求书 8 页 说明书 15 页 附图 19 页

(54) 发明名称

液体电极蓄电池

(57) 摘要

一种用于与外部装置交换能量的电化学蓄电池。所述蓄电池包括容器,所述容器包含正电极、负电极和介于中间的电解质,所述电极和所述电解质在所述蓄电池的运行温度下存在为所述容器中的液体材料层,使得相邻的层形成相应的电极/电解质界面。正集流器和负集流器分别与正电极和负电极电接触,两个集流器被适用于连接到外部装置以建立电流流过的电路。蓄电池中的循环产生器产生在所述层的至少一个内的循环以提高在一层中的材料到与相邻层的界面的通量,由此给出蓄电池更大的电流/功率容量。



CN 102498589 A

1. 一种蓄电池,所述蓄电池被配置与外部装置交换能量,所述蓄电池包括:
第一导电熔融正电极,具有第一密度,包括碱土金属和至少一种另外的元素;
第一导电液体负电极,具有第二密度,包括所述碱土金属;
第一液体电解质,具有第三密度,包括所述碱土金属的阳离子,与所述第一负电极和第一正电极接触;
第一正集流器,与所述第一正电极电接触,被配置为连接到所述外部装置;以及
第一负集流器,与所述第一负电极电接触,被配置为连接到所述外部装置,
其中,在所述第一正电极和第一负电极中所述碱土金属呈现相应的完全不同的化学势,以在所述第一正电极和第一负电极之间引发电压。
2. 根据权利要求1所述的蓄电池,进一步包括:
第二导电熔融正电极,包括碱土金属;
第二导电液体负电极,包括所述碱土金属;
第二液体电解质,包括所述碱土金属的阳离子,与所述第二负电极和第二正电极接触;
第二正集流器,与所述第二正电极电接触;以及
第二负集流器,与所述第二负电极电接触,
其中,在所述第二正电极和第二负电极中所述碱土金属呈现相应的完全不同的化学势,以在所述第二正电极和第二负电极之间引发电压,并且,所述第二负集流器和第二正集流器都与所述第一负集流器和第一正集流器串联或并联。
3. 根据权利要求1所述的蓄电池,进一步包括多个电连接的电池,每一个电池都包括:
导电熔融正电极,包括所述碱土金属;
导电液体负电极,包括碱土金属;
液体电解质,包括所述碱土金属的阳离子,与所述负电极和正电极接触;
负集流器,与所述负电极电接触;以及
正集流器,与所述正电极电接触,其中,所述多个电连接的电池的相应的负集流器和正集流器都与所述第一负集流器和第一正集流器电连接。
4. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述碱土金属是镁。
5. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述碱土金属是钙。
6. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述第一负电极进一步包括另外的金属。
7. 根据权利要求6所述的蓄电池,其中,所述另外的金属是铍、镁、钙、锶和钡之一。
8. 根据权利要求6所述的蓄电池,其中,所述碱土金属是钙,而所述另外的金属是铍、镁、锶和钡之一。
9. 根据权利要求8所述的蓄电池,其中,所述另外的金属是镁。
10. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述至少一种另外的元素包括锡、铅、铋、铊、碲和硒中的至少一种。
11. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述第一正电极是所述碱土金属和所述至少一种另外的元素的液相溶液。
12. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述第一液体电解质包括所述碱土金属的氯化物。

13. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述第一液体电解质具有不小于0.01S/cm的电导率。

14. 根据权利要求13所述的蓄电池,其中,所述液体电解质进一步包括卤化物离子。

15. 根据权利要求13所述的蓄电池,其中,所述第一液体电解质进一步包括选自下组的阴离子:卤化物、二(三氟甲磺酰)亚胺、fluorosulfano-amine、高氯酸盐、六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、碳酸盐和氢氧化物。

16. 根据权利要求13所述的蓄电池,其中,所述第一液体电解质进一步包括选自下组的阳离子:碱金属、碱土金属、酰亚胺、胺、铵、磷和吡咯烷鎓盐。

17. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述第一负电极、第一电解质和第一正电极都处于小于750°C的运行温度下。

18. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中

所述第一正电极具有第一密度,

所述第一负电极具有比所述第一密度小的第二密度,所述液体电解质具有比所述第一密度大而比所述第二密度小的第三密度。

19. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中

所述第一液体电解质被布置在所述第一正电极和所述第一负电极之间,以与其形成相应的电解质-电极界面,并且

所述第一正电极、第一负电极和第一液体电解质存在为在垂直堆叠中的相应的液体材料层。

20. 根据权利要求19所述的蓄电池,进一步包括能够被所述第一液体电解质湿化但是不能被所述第一负电极或所述第一正电极湿化的材料的分离器,所述分离器布置在所述第一正电极和第一负电极之间。

21. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述第一负电极被布置在所述第一电解质上方,并且所述第一负集流器包括用于通过表面张力将所述第一负电极保持与所述容器分开的部分。

22. 根据权利要求19所述的蓄电池,其中,所述第一负电极被布置在所述第一电解质上方,并且所述第一负集流器包括:

复合导电结构,具有第一构件,所述第一构件将所述负电极与所述容器隔开、并且是未被所述负电极的液体材料湿化的第一物质,以及,

在所述第一构件内的第二导电构件,所述第二导电构件是被所述负电极的液体材料湿化的第二物质。

23. 根据权利要求22所述的蓄电池,其中,所述第一构件是倒杯状结构,并且所述第二构件选自中心轴、环和板构成的组。

24. 根据权利要求22所述的蓄电池,其中,所述第一物质是碳或低碳钢合金,并且所述第二物质是钢或不锈钢。

25. 根据权利要求19所述的蓄电池,进一步包括导电容器,所述导电容器界定了所述第一正电极、所述第一负电极和所述第一液体电解质,并且用作所述第一正集流器。

26. 根据权利要求1所述的蓄电池,其中,所述电池可操作地用于与外部装置交换电能。

27. 根据权利要求 19 所述的蓄电池,进一步包括在所述蓄电池中的循环产生器,所述循环产生器在所述层之一内产生循环,由此引起所述一层的液体材料向所述电极 / 电解质界面的流动和来自所述电极 / 电解质界面的流动。

28. 根据权利要求 27 所述的蓄电池,其中,在所述一层中的液体材料的流动引起在所述层的另一个中的循环。

29. 根据权利要求 27 所述的蓄电池,其中,所述液体材料的流动具有大于 0.1mm/s 的流速。

30. 根据权利要求 27 所述的蓄电池,其中,所述循环产生器被配置为在所述一层中产生热梯度,由此引起所述一层的所述液体材料的重力驱动的对流。

31. 根据权利要求 30 所述的蓄电池,进一步包括导热容器,所述导热容器界定了所述正电极、所述负电极和所述液体电解质,其中,所述循环产生器进一步包括热绝缘外壳,所述热绝缘外壳包围所述容器,并且所述热管理装置通过在所述容器和外部空间之间的所述外壳的壁在所述一个液体层的水平处提供热传导路径,由此产生所述热梯度。

32. 根据权利要求 30 所述的蓄电池,进一步包括导热容器,所述导热容器界定了所述正电极、所述负电极和所述液体电解质,其中,所述循环产生器进一步包括热绝缘外壳,所述热绝缘外壳包围所述容器,并且所述热管理装置包括:与所述外壳的另一个部分相比,在所述外壳的第一壁的厚度和 / 或导热率方面减小。

33. 根据权利要求 30 所述的蓄电池,其中,所述热管理装置包括加热装置。

34. 根据权利要求 30 所述的蓄电池,进一步包括盖子,所述盖子在所述容器上方,与所述负电极接触,其中

所述一层是所述负电极,

所述热绝缘外壳包围所述盖子,并且

所述热管理装置通过在所述盖子和外部空间之间的所述外壳的所述壁在所述盖子的水平处提供热传导路径,由此产生所述热梯度。

35. 根据权利要求 27 所述的蓄电池,其中,所述循环产生器被配置为通过在所述正电极和所述负电极之一中的电流和磁场的相互作用来在所述一层中产生循环。

36. 根据权利要求 27 所述的蓄电池,其中,所述正集流器和所述负集流器之一包括突入其相应的电极内的突出物,使得流过所述突出物的电流在其周围产生磁场、并且沿着分支或会聚路径流入其相应的电极内,所述场和电流相互作用以在其相应的电极中产生搅动力,所述搅动力使其液体材料循环。

37. 根据权利要求 36 所述的蓄电池,进一步包括外部能量交换装置,所述外部能量交换装置连接到所述正集流器和所述负集流器,以建立电流流过的电路。

38. 根据权利要求 27 所述的蓄电池,其中,所述一层是所述负电极,并且所述负集流器包括基本上垂直地突入到所述负电极内的突出物、并且进一步包括基本上与所述突出物平行的负端子、且具有电连接到所述负集流器的第一端和适于连接到所述外部装置的第二端,使得当所述蓄电池与所述外部装置接通时,电流流过所述突出物到所述负电极,或者从所述负电极流过所述突出物,并且通过所述负端子,由此在其周围产生磁场,所述场与所述负电极中的电流相互作用,以在其中产生搅动力,所述搅动力使其液体材料循环。

39. 根据权利要求 38 所述的蓄电池,其中,所述容器是圆柱形的,具有中心轴,并且所

述突出物在所述容器中相对于所述中心轴非对称地且平行地定位。

40. 一种被配置为与外部装置交换能量的蓄电池,所述蓄电池包括:

导电熔融合金的正电极,具有第一密度,包括处于第一化学势的钙和容易混和的元素;

导电液体混合物的负电极,具有比所述第一密度小的第二密度,包含处于第二化学势的钙和另外的金属,所述第二化学势与所述第一化学势不同,以在所述正电极和负电极之间产生电压;以及,

液体电解质,具有比所述第一密度大而比所述第二密度小的第三密度,包含钙阳离子,与所述负电极和正电极接触,并且与其形成相应的电极/电解质界面,其中,所述负电极和正电极以及所述电解质都处于小于 750°C 的运行温度下。

41. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述电压是至少 0.5V。

42. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述另外的金属是镁。

43. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述负电极是小于大约 40 原子百分比的钙。

44. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述负电极是大于大约 60 原子百分比的钙。

45. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述容易混和的元素是铋。

46. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述容易混和的元素是铝。

47. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述电解质包括氯化钙。

48. 根据权利要求 47 所述的蓄电池,其中,所述电解质进一步包括至少一种卤化钾。

49. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,进一步包括能够被所述电解质湿化但是不能够被所述负或正电极湿化的材料的分离器,所述分离器布置在所述负电极和正电极之间。

50. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述负集流器包括通过表面张力包含所述负电极的部分。

51. 根据权利要求 40 所述的蓄电池,其中,所述正电极、负电极和电解质存在为相应的液体材料的相应液体层,并且进一步包括在所述蓄电池中的循环产生器,所述循环产生器在所述层之一内产生循环,由此引起所述一层的液体材料向所述电极/电解质界面之一的流动和来自所述电极/电解质界面之一的流动。

52. 根据权利要求 51 所述的蓄电池,其中,所述循环产生器被配置为在所述一层中产生热梯度,由此引起所述一层的所述液体材料的重力驱动的对流。

53. 根据权利要求 51 所述的蓄电池,其中,循环产生器被配置为通过磁场和在所述负电极和所述正电极之一中的电流的相互作用在所述一层中产生循环。

54. 一种用于存储从外部电路转移的电能的方法,所述方法包括:

提供电化学蓄电池,所述电化学蓄电池包括:

导电液体合金的正电极,包含处于第一化学势的碱土金属;

导电液体的负电极,包含处于第二化学势的碱土金属;

液体电解质,包含与所述负电极和正电极接触的所述碱土金属的阳离子,所述液体电解质被配置为与所述外部电路连接;

正集流器,与所述正电极接触,被配置为连接到所述外部电路;以及,

负集流器,与所述负电极接触,被配置为连接到所述外部电路;

将所述外部电路电连接到所述负集流器和正集流器;并且

运行所述外部电路以便驱动碱土金属从所述正电极通过作为阳离子的所述电解质而向所述负电极转移,由此从所述外部电路向所述电化学蓄电池传送能量。

55. 根据权利要求 54 所述的方法,进一步包括:将外部负载电连接到所述负集流器和正集流器,由此使能碱土金属以离子形式从所述负电极通过所述电解质而向所述正电极的同时转移,由此从所述电化学电池向所述外部负载传送能量。

56. 根据权利要求 54 所述的方法,其中,所述外部电路是发电厂。

57. 根据权利要求 55 所述的方法,其中,所述外部电路和所述外部负载的至少一个是电力传输线。

58. 根据权利要求 54 所述的方法,其中,所述外部电路传送从可再生能源转换的能量。

59. 根据权利要求 54 所述的方法,其中,所述电池是不可中断电源的一部分。

60. 根据权利要求 54 所述的方法,其中,所述电解质与所述正电极和负电极都处于小于 750°C 的运行温度下。

61. 根据权利要求 54 所述的方法,其中,所述液体电解质被配置为在表面上方接触所述正电极,并且,从所述正电极转移碱土金属构成了穿过所述表面的大于 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流。

62. 根据权利要求 54 所述的方法,其中,所述正电极、负电极和电解质存在为相应的液体材料的相应液体层,并且进一步包括:使用在所述蓄电池中的正常运行的能量在所述层的至少一层内产生循环,以便提高所述一层的材料向所述电极/电解质界面之一的通量和来自所述电极/电解质界面之一的通量。

63. 一种用于与外部装置交换能量的方法,所述方法包括:

提供外部能量交换装置;

提供蓄电池,所述蓄电池包括:容器,所述容器包含正电极、负电极和介于中间的电解质,所述正电极和负电极以及所述电解质存在为在所述容器中的垂直堆叠中的液体材料层,使得相邻的层形成相应的电极/电解质界面;正集流器,与所述正电极电接触;负集流器,与所述负电极电接触;以及电连接件,将所述外部能量交换装置连接到所述正集流器和负集流器,由此建立电流流过的电路;并且

使用在所述蓄电池中的正常运行能量在所述层的至少一层内产生循环,以便提高所述一层的材料到所述电极/电解质界面之一的通量和来自所述电极/电解质界面之一的通量。

64. 根据权利要求 63 所述的方法,其中,通过下述方式来产生所述循环:

热绝缘所述容器;并且

从所述容器散发热量,以在所述至少一层中产生热梯度,所述热梯度引起其所述液体材料的重力引起的对流。

65. 根据权利要求 63 所述的方法,其中,通过下述方式来产生所述循环:

形成带有突出物的所述集流器中的至少一个,所述突出物延伸进入与所述一个集流器接触的所述电极内;并且在所述蓄电池的充电和放电期间引导在所述电路中的电流的路径,以产生所述至少一个集流器附近的磁场,所述磁场与通往或来自与所述至少一个集流器接触的电极的电流相互作用,以在其中产生搅动力。

66. 一种用于与外部装置交换能量的电化学蓄电池,所述蓄电池包括:

开顶容器,具有壁,并且包含正电极、负电极和介于中间的电解质,这些电极和所述电

解质在所述蓄电池的运行温度下存在为在所述容器的所述壁内的垂直堆叠的液体材料层，所述正电极和所述负电极之一被布置在所述电解质上方；

盖子，关闭所述容器的顶部；

正集流器，与所述正电极电接触；以及

负集流器，与所述负电极电接触，其中

所述正集流器和所述负集流器都适于连接到所述外部装置，以产生电流流过的电路，并且

与所述一个电极接触的所述集流器从所述盖子下悬、并且包括复合导电结构，所述结构包括：第一构件，保持所述一个电极与所述壁隔开、并且是未被所述一个电极的液体材料湿化的第一物质；以及在所述第一构件内的第二导电构件，是被所述一个电极的液体材料湿化的第二物质。

67. 根据权利要求 66 所述的蓄电池，其中，所述第一构件是倒杯状结构，并且所述第二构件选自中心轴、环和板构成的组。

68. 根据权利要求 66 所述的蓄电池，其中，所述一个电极包括碱土金属，所述第一物质是碳或低碳钢合金，并且所述第二物质是钢或不锈钢。

69. 一种电化学蓄电池，包括：

正电极；

负电极；

在所述正电极和所述负电极之间布置的电解质；

容器，在所述容器中，所述正电极、所述负电极和所述电解质在所述蓄电池的运行温度下存在为沿垂直堆叠的相应液体材料层，使得相邻的层形成相应的电极 / 电解质界面；以及

循环产生器，被配置为在所述层之一内产生循环，由此引起所述一层的液体材料到所述电极 / 电解质界面之一的流动和来自所述电极 / 电解质界面之一的流动。

70. 根据权利要求 69 所述的蓄电池，其中，在所述一层中的液体材料的流动引起在所述层的另一个中的循环。

71. 根据权利要求 69 所述的蓄电池，进一步包括：

负集流器，与所述负电极电接触，并且被配置为连接到外部装置；以及

正集流器，与所述正电极电接触，并且被配置为连接到所述外部装置。

72. 根据权利要求 69 所述的蓄电池，其中，所述循环产生器被配置为在所述一层中产生热梯度，由此引起所述一层的所述液体材料的重力驱动的对流。

73. 根据权利要求 69 所述的蓄电池，其中

所述容器是导热的，并且

所述循环产生器包括：热绝缘外壳，所述热绝缘外壳包围所述容器；以及，在所述一层的水平处在所述外壳的第一壁中的热管理装置，所述热管理装置通过在所述容器和外部空间之间的所述第一壁提供热传导路径，使得在所述一层中产生热梯度，所述热梯度引起其液体材料的重力引起的对流。

74. 根据权利要求 73 所述的蓄电池，其中，所述热管理装置包括一个或多个导热构件，所述一个或多个导热构件延伸通过所述第一壁，并且与所述容器紧密热接触。

75. 根据权利要求 74 所述的蓄电池,其中,所述容器和外壳是圆柱形的,并且所述一个或多个导热构件包括金属环。

76. 根据权利要求 74 所述的蓄电池,其中,所述容器和所述外壳是矩形的,并且所述一个或多个导热构件包括沿着所述第一壁的长度间隔的金属杆。

77. 根据权利要求 74 所述的蓄电池,其中,所述一个或多个热管理装置包括一个或多个另外的导热构件,所述一个或多个另外的导热构件延伸通过与所述第一壁相对的所述外壳的第二壁、并且与所述容器紧密热接触。

78. 根据权利要求 73 所述的蓄电池,其中,所述热管理装置包括:与所述外壳的另一个部分相比,在所述第一壁的厚度和 / 或导热率方面的减小。

79. 根据权利要求 73 所述的蓄电池,其中,所述一层是所述电解质。

80. 根据权利要求 73 所述的蓄电池,其中,所述一层是所述正电极和所述负电极之一、并且被布置在所述电解质下方。

81. 根据权利要求 69 所述的蓄电池,其中

所述容器是导热的,并且

所述循环产生器包括:包围所述容器的热绝缘外壳;以及在所述一层的水平处在所述蓄电池中的热管理装置,所述热管理装置在所述一层中产生热梯度,所述热梯度引起其液体材料的重力引起的对流。

82. 根据权利要求 81 所述的蓄电池,其中,所述热管理装置包括加热装置。

83. 根据权利要求 69 所述的蓄电池,进一步包括在所述容器上方并与所述容器电绝缘的导电盖子,其中

所述一层是所述正电极和所述负电极之一、并且被布置在所述电解质上方,并且

所述循环产生器包括:包围所述容器和所述盖子的热绝缘外壳;以及在所述盖子处的所述外壳的壁中的热管理装置,所述热管理装置经由所述盖子和外部空间之间的壁提供热传导路径,使得在所述一层中产生热梯度,所述热梯度引起其液体材料的重力引起的对流。

84. 根据权利要求 83 所述的蓄电池,其中,所述热管理装置包括一个或多个导热构件,所述一个或多个导热构件延伸通过所述壁、并且与所述盖子紧密热接触。

85. 根据权利要求 69 所述的蓄电池,其中,所述循环产生器被配置为通过在所述正电极和所述负电极之一中的电流和磁场的相互作用在所述一层中产生循环。

86. 根据权利要求 71 所述的蓄电池,其中

所述一层是所述正电极和所述负电极之一、并且被布置在所述电解质下方,并且

与所述一层接触的所述集流器包括突出物,所述突出物突入到所述一层内,使得流过所述突出物的电流在其周围产生磁场并且沿着所述一层中的分支或会聚路径流动,所述场和电流相互作用以在所述一层中产生搅动力,所述搅动力使其液体材料循环。

87. 根据权利要求 86 所述的蓄电池,进一步包括:

外部能量交换装置;以及

电连接件,用于将所述正集流器和负集流器连接到所述外部能量交换装置,所述外部能量交换装置被配置为建立电流流过的电路。

88. 根据权利要求 71 所述的蓄电池,其中

所述一层是所述正电极和所述负电极之一、并且被布置在所述电解质上方,以及

与所述层接触的所述集流器包括突出物,所述突出物突入到所述一层内,使得流过所述突出物的电流在其周围产生磁场并且沿着所述一层中的分支或会聚路径流动,所述场和电流相互作用以在所述一层中产生搅动力,所述搅动力使其液体材料循环。

89. 根据权利要求 88 所述的蓄电池,进一步包括:

外部能量交换装置;以及

电连接件,用于将所述正集流器和负集流器连接到所述外部能量交换装置,所述外部能量交换装置被配置为建立电流流过的电路。

90. 根据权利要求 71 所述的电池,其中

所述一层是所述正电极和所述负电极之一、并且被布置在所述电解质上方,以及

与所述一层接触的所述集流器包括突出物,所述突出物基本上垂直地突入到所述一层内,使得当所述蓄电池与所述外部装置接通时,电流经所述突出物流向或流出所述一层,并且与所述一层接触的所述集流器进一步包括基本上与所述突出物平行的端子,所述端子具有电连接到与所述一层接触的所述集流器的第一端和适于连接到所述外部装置的第二端,使得当所述蓄电池与所述外部装置接通时,电流流过所述端子由此在其周围产生磁场并且沿着向或来自所述一层的路径流动,所述场与在所述一层中的电流相互作用,以在其中产生搅动力,所述搅动力使其液体材料循环。

91. 根据权利要求 90 所述的蓄电池,进一步包括:

外部能量交换装置;以及

在所述外部能量交换装置分别和未与所述一层接触的所述集流器以及所述端子之间的电连接件,以建立电流流过的电路。

92. 根据权利要求 90 所述的蓄电池,其中,所述容器是圆柱形的,具有中心轴,并且所述突出物在所述容器中相对于中心轴非对称地且平行地定位。

93. 根据权利要求 69 所述的蓄电池,进一步包括集流器,所述集流器与所述正电极和所述负电极之一接触,包括复合导电结构,所述复合导电结构包括:第一构件,所述第一构件将所述一个电极保持在所述电解质层上方、并且是未被所述一个电极的液体材料湿化的第一物质;以及在所述第一构件内的第二导电构件,所述第二导电构件是被所述一个电极的液体材料湿化的第二物质。

94. 根据权利要求 93 所述的蓄电池,其中,所述第一物质包括倒杯状结构,并且所述第二构件选自中心轴、环和板构成的组。

95. 根据权利要求 93 所述的蓄电池,其中,所述一个电极是碱土金属的,所述第一物质是碳或低碳钢合金,并且所述第二物质是钢或不锈钢。

96. 根据权利要求 69 所述的蓄电池,其中,所述液体材料的流动具有大于 0.1mm/s 的流速。

97. 根据权利要求 71 所述的蓄电池,其中,所述蓄电池被配置为使得当电流流过包括所述外部装置和所述集流器的电路时,到电极/电解质界面的活性物种的通量大于由对流扩散单独引起的到所述电极/电解质界面的活性物种的通量。

液体电极蓄电池

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是于 2009 年 7 月 20 日提交的序列号 No. 12/505,937 的部分接续。

技术领域

[0003] 本发明涉及电能存储。它特别涉及电化学能量存储电池装置或具有液体成分和增强的电流承载能力的蓄电池。

背景技术

[0004] 平衡随着时间和位置的电能供应和需求是在一些列从商业产生者向消费者的应用中长期存在的问题。供应 - 需求不匹配引起系统压力,该系统压力降低供应的可靠性,使得消费者不方便并且引起收入的损失。因为在美国的大多数电能产生依赖于矿物燃料的燃烧,电能的非最佳管理也促成污染物的过量排放和温室气体。象风和太阳能的可再生能源也可能与需求不同步,因为它们仅间歇地有效。这种不匹配限制了它们的部署规模。大规模能量存储可以用于通过缓和常规和可再生电源的供应 - 需求不匹配来支持商业电能管理。

[0005] 能量存储的一种方式是基于电化学。常规的铅酸蓄电池——在市场上的最便宜的商业电池技术——已经长期用于大规模电化学能量存储。容纳大量的铅酸电池阵列的设施已经用于提供在 10MW 数量级上的大容量电力存储。然而,这些设施既不紧凑也不能灵活定位。在几百个充电放电循环的数量级上的铅酸蓄电池的短循环寿命限制了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使用中的它们的性能。蓄电池不良地响应于快速或深充电或放电,这降低了它们的效率并且减少了它们的使用期限。

[0006] 钠硫 (“NAS”) 蓄电池已经适用于在美国和日本的大规模电力管理设施。NAS 蓄电池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。电解质必须很薄,以便最大化钠离子传导,但是这使得它在机械上易碎,并且对于单独电池的最大尺寸施加严格的限制。这继而影响可扩展性,即,必须通过许多小电池而不是通过少数大电池来实现大容量,这大大增加了复杂度,并且最终提高了系统的成本。电池构造因为钠与水的剧烈反应和在空气中的迅速氧化而复杂。

[0007] 因此,需要组合容量、经济性、灵活性和长寿命的能量存储装置。

发明内容

[0008] 在一个实施例中,一种电化学蓄电池包括容器、正电极、负电极和在所述正电极和所述负电极之间布置的电解质,它们全部在所述蓄电池的运行温度下作为在所述容器中垂直堆叠的相应液体材料层,使得相邻的层形成相应的电极 / 电解质界面。所述蓄电池还包括循环产生器,所述循环产生器被配置为在所述层之一内产生循环,由此引起所述层的所述一个的液体材料流向所述电极 / 电解质界面之一或从所述电极 / 电解质界面之一流出。

[0009] 在另一个实施例中,一种被配置为与外部装置交换能量的蓄电池包括:导电熔融合金的正电极,其具有第一密度,并且包含处于第一化学势的钙和容易混和的元素;导电液

体混合物的负电极,其具有比所述第一密度小的第二密度,包含处于第二化学势的钙和另外的金属,所述第二化学势与所述第一化学势不同,以在所述正电极和负电极之间产生电压;以及,液体电解质,其具有比所述第一密度大而比所述第二密度小的第三密度,包含钙阳离子。所述液体电解质与所述负电极和正电极接触,并且与其形成相应的电极/电解质界面。所述负电极和正电极以及所述电解质可以处于小于 750°C 的运行温度下。

[0010] 在另一个实施例中,一种用于存储从外部电路转移的电能的方法包括提供电化学蓄电池。所述电化学蓄电池包括:导电液体合金的正电极,其包含处于第一化学势的碱土金属;导电液体的负电极,其包含处于第二化学势的碱土金属;液体电解质,其包含与所述负电极和正电极接触的碱土金属的阳离子,所述液体电解质被配置为与所述外部电路连接;正集流器,其与所述正电极接触,所述正集流器被配置为连接到所述外部电路;以及,负集流器,其与所述负电极接触,所述负集流器被配置为连接到所述外部电路。所述方法进一步包括:将所述外部电路电连接到所述负集流器和正集流器,并且运行所述外部电路以便驱动碱土金属从所述正电极通过作为阳离子的电解质而向所述负电极转移,由此从所述外部电路向所述电化学蓄电池提供能量。

[0011] 在另一个实施例中,一种被配置为与外部装置交换能量的电化学蓄电池包括:开顶容器,其具有壁,并且包含正电极、负电极和介于中间的电解质。所述电极和所述电解质在所述蓄电池的运行温度下存在为在所述容器的所述壁内的液体材料层,所述正电极和所述负电极之一被布置在所述电解质上方。盖子封闭所述容器的顶部。正集流器与所述正电极电接触。负集流器与所述负电极电接触。所述正集流器和所述负集流器适于连接到所述外部装置,以产生电流流过的电路,并且与在所述电解质上方布置的所述电极接触的所述集流器从所述盖子下悬,并且包括复合导电结构。所述结构包括:第一构件,其将在所述电解质上方布置的所述电极与所述壁隔开,并且是未被所述的一个电极的液体材料湿化的第一物质;以及,在所述第一构件内的第二导电构件,其是被所述的一个电极的液体材料湿化的第二物质。

[0012] 在另一个实施例中,一种用于与外部装置交换能量的方法包括:提供外部能量交换装置和蓄电池。所述蓄电池包括:容器,所述容器包含正电极、负电极和介于中间的电解质,所述正电极和负电极以及所述电解质存在为在所述容器中垂直堆叠的液体材料层,使得相邻的层形成相应的电极/电解质界面;正集流器,其与所述正电极电接触;负集流器,其与所述负电极电接触;以及,电连接件,其将所述外部能量交换装置连接到所述正集流器和负集流器,由此建立电流流过的电路。所述方法使用在所述蓄电池中的正常运行能量来在所述层的至少一个内产生循环,以便提供高所述层的所述至少一个的材料到所述电极/电解质界面之一和来自其的通量。

[0013] 在又一个实施例中,一种电化学蓄电池被配置为与外部装置交换能量。所述蓄电池包括:导电熔融正电极,其包含碱土金属和另外的元素;导电液体负电极,其包含碱土金属;以及,液体电解质,其包含碱土金属的阳离子,被布置在所述正电极和所述负电极之间,以与其形成相应的电解质-电极界面。所述正电极、所述负电极和所述液体电解质存在为在垂直堆叠中的相应液体材料的相应液体层,并且在所述正电极和所述负电极中碱土金属呈现相应完全不同的化学势,由此在其间引发电压。

附图说明

[0014] 下面的本发明的描述参考附图,在附图中,相同的附图标记指示类似的功能元件,并且在附图中:

[0015] 图 1 是示出根据本发明构造的自隔离碱土金属离子能量存储蓄电池的垂直截面;

[0016] 图 2A-2C 是图示根据本发明构造的自隔离碱土金属离子能量存储蓄电池单元的充电过程的垂直截面;

[0017] 图 3A-3C 是图示根据本发明构造的自隔离碱土金属离子能量存储蓄电池单元的放电过程的垂直截面;

[0018] 图 4 是示出根据本发明构造的自隔离碱土金属离子能量存储蓄电池的另一个实施例的垂直截面;

[0019] 图 5A-5B 是图示根据本发明构造的具有由悬挂结构保持的液体金属负电极的蓄电池的充电过程的垂直截面;

[0020] 图 6A 是图示根据本发明构造的具有由悬挂结构保持的液体负电极的蓄电池的垂直截面;

[0021] 图 6B-6C 是适合于在图 6A 中所示装置的可选的负集流器的放大的垂直截面;

[0022] 图 7 是图示具有多孔电极分离器的、根据本发明构造的液体层蓄电池的垂直截面;

[0023] 图 8-14 是根据本发明构造的蓄电池实施例的垂直截面,其中,在其液体构成部分的至少一个中通过包括不同热管理装置的循环产生器来推动一个或多个自由对流单体;

[0024] 图 15-18 是根据本发明构造的蓄电池实施例的垂直截面,其中,在其液体构成部分的至少一个中通过包括不同磁感应装置的循环产生器来感应一个或多个循环单体;

[0025] 图 19 是示出根据本发明构造的单个碱土金属离子能量存储蓄电池单元的透视图;

[0026] 图 20 是示出四个蓄电池单元的线性组件的透视图;以及

[0027] 图 21 是示出 16 单位阵列的透视图。

[0028] 在附图中的特征不必按照比例。

具体实施方式

[0029] 可以明白,在此使用的“蓄电池”可以涵盖:单独的电化学电池或电池单元,包括正电极、负电极和电解质;以及包括多个电化学电池的配置。参考图 1,由 10 一般地指示的碱土金属离子能量存储电池或蓄电池包含三个不同的液体构成部分:熔融金属主体 14,其用作负电极,也被称为活性金属电极;导电多元素液体主体 16,用作正电极,也称为合金电极;以及,介入中间的离子导电电解质 20。

[0030] 在导电容器 22 中限定了导电液体层 14、16 和 20,导电容器 22 说明性地向绝缘内护套 24 提供机械支撑。护套 24 通过经由容器 22 在负电极 14 和正电极 16 之间的电子传导来防止短路。

[0031] 容器 22 被盖子 26 覆盖,盖子 26 说明性地是导电的。电绝缘密封 29 将盖子 26 与容器 22 电隔离,并且在容器 22 内限制熔融的构成部分和蒸汽。与负电极 14 接触的盖子 26 的一部分用作负集流器 27,通过负集流器 27 电子可以通过与盖子 26 接触的负端子 28 传

递到外部源或库（未示出）。与正电极 16 接触的容器 22 的一部分用作蓄电池 10 的正集流器 23, 通过该正集流器 23, 电子可以通过连接到容器 22 的正端子 30 传递到外部源或库。负端子 28 和正端子 30 的布置可以便于通过下述方式串联地布置单独的电池单元: 将一个电池单元的负端子 28 连接到另一个电池单元 10 的正端子 30 以形成较大的蓄电池。

[0032] 覆盖负电极 14 的惰性气体层 32 可以适用于在蓄电池 10 的充电和放电期间或由于温度改变导致的在蓄电池 10 的三相系统上的全局体积改变。可选地, 盖子 26 或密封 29 包含安全压力阀（未示出）。

[0033] 容器 22 和盖子 26 每一个是具有必要的电子导电性、机械强度和对于液体电极 14 和 16 以及电解质 20 的化学侵蚀的抵抗力的材料。护套 24 是电绝缘材料的, 并且可以是相对于两个液体电极 14 和 16 以及熔融电解质 20 抗腐蚀的。氮化硼、氮化铝、氧化铝和氧化镁是候选的护套材料。密封 29 可以由诸如氧化镁水泥、硼酸铝玻璃和本领域内的技术人员已知的其他高温密封剂的一种或多种材料形成的。

[0034] 电极 14 和 16 与电解质 20 被构成为建立与构造的简单和经济性、稳健性与电能快速和有效接收和提供兼容的化学和物理属性。与液体电解质 20 一起使用的用于电极 14 和 16 的导电液体便利了在电极 14 和 16 处的活性碱土金属及其阳离子的温和的氧化和还原。液体电极的电子导电性通过下述方式促进了在电池 10 的运行期间的高电流密度: 使电子转移反应能够在整个液体电极 - 电解质界面上方的位置处发生, 而限于三相相交部分。而且, 因为在两个电极处的反应整体以液态发生, 所以反应动力不受到不同产品阶段的成核的抑制。因此, 电池 10 的构成部分与例如铝的电解生产的高温电冶金业中观察到的量值 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的数量级的极高电流密度一致。

[0035] 熔融电极 14 和 16 的化学成分相关联地配制为包含活性碱土金属, 诸如处于相应的不同热力学活度的铍、镁、钙、锶或钡, 由此在电极 14 和 16 之间产生电压。为了在负电极 14 和正电极 16 之间建立活性碱土金属的热力学活度的差异, 电极 14 和 16 的至少一个包括除了碱土金属之外的一个或多个另外的元素。任何另外的元素可以例如是在电极 14 或 16 的液体成分中容易混和以便与碱土金属形成液体合金, 或者以运行条件下与碱土金属的化合物的形式存在。当电池 10 处于充电状态中时, 与负电极 14 作比较, 这一个或多个另外的元素被选择来构成作为活性碱土金属的较低热力学活度环境的正电极 16。在此参考正合金 16 使用的“合金电极”不仅涵盖常规上称为合金的液相溶液, 而且涵盖活性碱土金属和一个或多个另外的元素的液相化合物。

[0036] 在选择另外的元素中, 除了活性碱土金属之外, 对于电极 14 和 16, 必须考虑不仅在电极 14 和 16 中的化学均衡和溶液热力学, 而且考虑它们与电解质 20 的相互作用以及它们的相对密度和液相区。除了活性碱土金属之外的在电极 14 或 16 中的任何元素理想上不当以下述方式与在电解质中的离子相互作用: 提供用于充电输送的竞争路径并且规避规定的电极反应。

[0037] 因此, 可能适合于包含在合金电极 16 中以降低活性金属的活度的元素可以包括铝、锡、铅、锗、铟、诸如铋和铟的磷属元素, 以及诸如碲和硒的硫族元素。电极 14 和 16 可以例如包括其他种类, 以定制物理属性或使得对放电程度能够电化学监控, 这对于本领域内的技术人员是已知的。例如, 可以以较小量增加诸如铜、硅、铁或镓的一个或多个另外的过渡金属或非金属, 以调整密度和 / 或熔点。

[0038] 在全液体碱土金属离子能量存储蓄电池 10 的电极 14 和 16 中, 诸如铍、镁、钙、锶或钡的碱土金属的使用可以具有超越常规蓄电池材料的多个优点。例如, 由单个电池中的说明性的钙-非金属耦合产生的电压可以在 0.5V、0.75V 或更大的数量级上, 超过类似的基于锂或钠的系统的对应电压, 并且与更大的基于摩尔的能量容量相关。而且, 钙和镁例如与铅或碱性金属相比相对便宜, 并且在下述方面比碱性金属作更容易管理: 它们可以安全地暴露在空气中处理, 不与水剧烈反应, 并且可以使用裸手抓持。碱性金属阳离子携带单个正电荷, 而碱土金属阳离子携带 +2 电荷, 并且因此使得与碱性金属电池相比, 在理论上碱土金属离子能量存储蓄电池 10 可获得双倍的充电容量。

[0039] 蓄电池 10 的电解质 20 可以是: 熔盐, 溶解活性碱土金属的阳离子, 在此也称为活性阳离子; 以及, 一个或多个支撑化合物。电解质 20 的电导率可以大于 0.01 西门子/cm、0.05 西门子/cm 或更大值。

[0040] 说明性地, 熔盐是氯化物, 诸如活性碱土金属的氯化物。替代地, 活性碱土金属的盐可以例如是非氯化物的卤化物、二(三氟甲磺酰)亚胺(bistriflimide)、fluorosulfano-amine、高氯酸盐、六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、碳酸盐或氢氧化物。通常增加支撑化合物以增强离子导电性, 并且/或者禁止通过电解质的电子导电性。支撑电解质可以包括上述阴离子和阳离子的任何一种, 诸如碱性金属或碱土金属、酰亚胺、胺、铵、磷或吡咯烷鎓盐。

[0041] 对电解质 20 的其他添加物可以降低粘度、降低熔点、改变密度或降低蒸汽压力。支撑电解质和任何其他添加物说明性地具有比反应化合物更负性的生成自由能量, 使得支撑电解质和任何添加的电沉积物的阳离子构成部分比与将活性碱土金属从活性金属电极 14 移动到合金电极 16 的相关值相比处于更极端的电势值或更高的电池电压值, 以便将电极反应限制为活性碱土金属的氧化和还原。教导电解质构成选择的这些和其他考虑是本领域内的技术人员已知的。

[0042] 如果碱土金属是钙, 则电解质 20 可以进一步包括复合配体, 用于减小元素钙在熔融钙氯化物中的可溶性。由具有较低电荷密度的大单价阳离子提供的配体可以复合二价阳离子, 诸如 Ca^{2+} 。例如, 通过增加氯化钾、氯化钠或其他适当的碱性金属卤化物盐而引入的氯化物阴离子可能降低钙金属在钙卤化物混合物中的可溶性。在 5mol% 至 50mol% CaCl_2 下的系统 KCl-KI-KBr-CaCl_2 中的电解质成分可以提供离子导电性、熔融温度和复合行为的期望组合。

[0043] 电极 14 和 16 与电解质 20 的成分可以被配制为使得全液体运行发生在适度提高的温度下, 说明性地在 300°C 或 400°C 和 750°C 之间。在大约大于例如 300°C 或 400°C 的温度下的运行便于在电解质 20 中的电极反应动力学和离子迁移。然而, 随着运行温度升高, 诸如电池构成部分的挥发、结构弱化、辅助材料的化学侵蚀和用于保持电极 14 和 16 与电解质 20 的液态所需的电力方面的困难变得更为可能。在 750°C 下的运行可以承担高温的动力优点, 而没有相关的缺点。

[0044] 电极 14 和 16 与电解质 20 可以进一步配制为使得它们的密度根据它们在蓄电池 10 中的功能而排序。具有以负电极 14/ 电解质 20/ 正电极 16 顺序增加的相应密度(如图 1 中所示)或降低的相应密度的实施例可以在熔融时自发地自隔离为所图示的垂直堆叠的分层结构, 以提供从坯料的简单制造。

[0045] 在碱土金属离子蓄电池 10 中的能量存储不限于用于获得或保持其运行温度的任何具体方法。可以使用足够的过热量在独立的加热腔内熔融形成层 14、16 和 20 的任何一个的构成部分,以允许转移到容器 22。在另一种手段中,可以在运行之前或运行期间使用例如布置在容器 22 的壁内的外部加热器(未示出)。替代地,蓄电池 10 可以通过所施加的过电势在运行期间自加热。用于实现和管理在熔融构成部分中的温度分布的技术和可能有益于实现使用液体碱土金属电极的电力存储的电冶金系统的其他实用方面,诸如用于于熔盐和液体金属一起使用的设备的构造,是本领域内的技术人员公知的,并且已经例如在下文中进行了描述:共同拥有的于 2007 年 8 月 15 日提交的 No. 11/839,413 和于 2009 年 7 月 20 日提交的 No. 12/505,937 待审美国申请,以及美国专利 No. 4,999,097 和 5,185,068,它们全部的整体公开通过引用包含在此。

[0046] 说明性碱土金属离子蓄电池 10 通过经由电化学路径在两个熔融的导电电极 14 和 16 之间输送在此被称为活性碱土金属的碱土金属来接收或提供能量。包括活性碱土金属的液体电解质 20 使能在充电或放电期间的活性碱土金属的离子输送。

[0047] 图 2A-2C 图示在充电期间的电池 10 的功能。图 2A 示出在未充电或放电状态中的电池 10。在充电之前,正电极 16 包含活性碱土金属的原子。负电极 14 在活性金属-电解质界面 42 与电解质 20 接触。正电极 16 在合金-电解质界面 46 与电解质 20 接触。

[0048] 参考图 2B,为了启动充电,终端 28 和 30 连接到外部充电电路 48,外部充电电路 48 驱动活性碱土金属从正电极 16 通过电解质 20 向负电极 14 中处于较高化学势的中性金属的输送。在充电期间,电流从外部电路通过负集流器 27 传入负电极 14 内,并且传到活性金属-电解质界面 42。活性阳离子 M^{2+} 穿过电解质 20 朝向活性金属-电解质界面 42 移动。活性阳离子和电子在界面 42 相遇,并且在还原半电池反应 $M^{2+}+2e^{-} \rightarrow M$ 中被消耗。在半电池反应中产生的中性活性碱土金属原子 M 积累于负电极 14。随着活性碱土金属 M 在负电极 14 中累积,活性金属电解质界面 42 进一步远离负集流器 27 地移动。在合金-电解质界面 46,正电极中的活性碱土金属 M 的原子在半电池反应 $M \rightarrow M^{2+}+2e^{-}$ 中氧化。随着活性阳离子 M^{2+} 进入电解质 20,电子被释放以穿过正集流器 23 达到外部充电电路 48。活性碱土金属原子 M 的氧化收缩了正电极 16,并且合金-电解质界面 46 向正集流器 23 移动。

[0049] 图 2C 示出在其最后的充电状态中的蓄电池 10。充电已经通过丢失活性碱土金属的原子而改变了至少正电极 16 的成分。在原理上合金电极 16 通常可以没有活性碱土金属,因此在充电-放电循环的这个点实际上不是合金、混合物或化合物。负电极 14 的厚度以正电极 16 为代价增大。因为充电过程相对于活性阳离子是保守的,所以电解质 20 的厚度在理想上不改变。

[0050] 在熔融活性金属电极 14 中沉积的活性碱土金属表示可以无限期地保持的存储电能,只要没有外部电路接合两个电极 14 和 16。在电池 10 中的半电池反应产生保留在电极 14 和 16 中的与电解质接触的液相产物。在电极 14 和 16 与电解质 20 不在液相区温度下时,活性碱土金属和活性阳离子保持可用于经由电化学路径来机械化放电。这种可逆性使得活性碱土金属离子蓄电池适合于能量存储。

[0051] 图 3A-3C 图示将蓄电池 10 放电。图 3A 示出了在充电状态中的电池 10。参考图 3B,将端子 28 和 30 与外部负载 49 连接启动了放电。在放电期间,活性碱土金属自发地从负电极 14 通过作为活性阳离子的电解质 20 移动,并且反转到在正电极 16 中处于较低化学

势的中性金属。电子流通过正集流器 23 和正电极 16 传进电池内以到达合金 - 电解质界面 46。活性阳离子 M^{2+} 穿过电解质 20 向合金 - 电解质界面 46 迁移。活性阳离子 M^{2+} 和电子在还原半电池反应 $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$ 中在界面 46 处被消耗。所产生的中性活性碱土金属原子 M 积累于正电极 16。随着活性碱土金属 M 在负电极 16 中累积,合金 - 电解质界面 46 进一步远离正集流器 23 地移动。在活性金属 - 电解质界面 42 处,负电极 16 中的活性碱土金属 M 的原子在半电池反应 $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ 中氧化。所产生的活性阳离子 M^{2+} 进入电解质 20,并且被释放的电子通过负集流器 27 到达外部负载 49。随着活性金属 - 电解质界面 42 向负集流器 27 的移动,活性碱土金属原子的氧化引起负电极 14 的损耗。

[0052] 图 3C 示出在其最后的放电状态中的电池 10。因为活性碱土金属原子的积累,充电已经改变了至少正电极 16 的成分。正电极 16 的厚度已经以负电极 14 为代价而增大。因为放电过程相对于活性阳离子是保守的,所以理想上,电解质 20 的厚度不变。在整个充电 - 放电循环中的电解质层的基本上不变的厚度使得能够使用与电极主体相比较薄的电解质层。结合熔融卤化物的固有的地电阻率,薄电解质层最小化了与电解质相关联的欧姆过电势。可以通过提高在电极 14 和 16 中的材料的量来扩增电池 10 的能量容量,电池 10 的能量容量不大于可以分别被负电极 14 和正电极 16 容纳的活性碱土金属量的较小者,而同时在原理上不增大电解质 20 的质量或其相关联的 IR 降低。例如,电解质 20 的厚度可以仅在电极 14 和 16 的任何一个的厚度的 10%、20% 或 50% 的数量级上。

[0053] 下在此被称为钙 - 铋蓄电池的说明性实施例中,蓄电池 10 的活性碱土金属是钙 ($\rho_{\text{液体}} \approx 1.4\text{g/ml}$),并且在合金电极 16 中稀释钙活度的另外的元素是铋 ($\rho = 9.8\text{g/ml}$, T_m 是 271°C)。电解质 20 基于例如在 25mol% CaCl_2 下的 $\text{KCl}-\text{CaCl}_2$ 共熔合金 ($T_m = 600^\circ\text{C}$),并且添加了 10mol% 的 KI 以提高密度。 KCl 、 CaCl_2 和 KI 的液体密度分别是 1.5g/ml 、 2.07g/ml 和 2.33g/ml 。电池 10 的运行温度说明性地是大约 700°C 。容器 22 和盖子 26 说明性地是低碳钢。

[0054] 除了钙之外,说明性的活性金属电极 14 可以包括镁,使得实施例中的电极 14 的液相区在比钙的熔点 (850°C) 低的适度提高的温度范围内。在活性金属电极 14 中稀释钙必然降低电极 14 中钙的活性,由此降低蓄电池 10 能够提供的电压。当象钙 - 镁二元系统这样的结果产生的系统形成固态的化合物时,预期在电压上较为显著的降低,指示与理想情况的负偏离。已经发现,除了活性碱土金属之外,有可能以足够的量在电极 14 中包括例如另一种碱土金属的另一种金属,以使得运行温度进入期望的适度提高的范围内,而没有电池电压的不可接受的折中。例如,将镁增加到 80 原子百分比的浓度可以给出活性金属电极 14 小于 700°C 的熔融温度,同时仅将钙离子电池的电压降低大约 0.1V。在具有 Ca^{2+} 作为活性离子的活性金属电极 14 中的钙浓度可以在原子的基础上小于大约 80%、50%、30%、20% 或 10%,并且平衡例如是镁、锂或钠。活性金属电极 14 中的钙浓度可以在原子的基础上大于大约 20%、40% 或 60%。

[0055] 当将电池完全充电时 (图 3A),说明性钙 - 铋蓄电池 10 的熔融的活性金属电极 14 是在镁中的大约 20 原子百分比的钙的主体 ($\rho_{\text{液体}} = 1.5\text{g/ml}$, $T_m \approx 650^\circ\text{C}$),并且合金电极 16 是熔融铋的主体。在放电后 (图 3C),活性金属电极 14 是相对耗尽的钙。从活性金属电极 14 失去的钙已经被转移到正电极 16。正电极 16 已经变为铋 - 钙合金。完全充电的钙 - 铋蓄电池的开路电压可以在 1V 的数量级上。

[0056] 在此被称为镁-铈蓄电池的另一个说明性实施例中,图4中所示的蓄电池50的活性碱土金属是镁($\rho = 1.5\text{g/ml}$, $T_m = 650^\circ\text{C}$),并且在合金电极16中稀释镁活性的另外的元素是铈($\rho = 6.5\text{g/ml}$, $T_m = 630^\circ\text{C}$)。在电极14和16之间驻留的电解质20包括氯化镁。镁-铈电池说明性地运行在大约 700°C 。容器22和盖子26说明性地是石墨式的。绝缘外套24可以由氮化硼制成。挤压适配在容器22的底部的说明性地为钨的金属插头作为正集流器23。在电解质20中的诸如氯化镁的熔盐比诸如合金电极16的熔盐更容易湿化容器22的石墨底部,由此阻挡在正电极16和容器22之间的电子传导。金属插头保证了在熔融的电极16和正端子30之间的导电路径。

[0057] 当完全充电蓄电池50时,电极14和16的每一个是其相应的标称纯液体元素,如在图3A中对于蓄电池10所示。在放电后,在蓄电池50(图4)中的活性金属电极14保持为单元素,但是在质量上比充电电池50时小,如在图3C中对于蓄电池10所示。从蓄电池50(图4)中的活性金属电极14失去的镁已经被转移到正电极16,正电极16已经变为铈-镁合金。在 700°C 在铈中的镁的合金电势在 0.5V 的数量级上。

[0058] 例如钙-铈或镁-铈电池的实际开路电压受电极中活性碱土金属的活度的影响,如能斯托(Nernst)等式所表达。该活度可能呈现很大的非理想状态,其可能将电池的开路电压移位到大于或小于其预期电压的值。随着活性碱土金属的质量在电极之间移动,在相应的化学势上的改变改变了开路电池电压,因此它在充电-放电循环上不是恒定的。

[0059] 在替代实施例中,通过以下方式对于蓄电池(图1)和50(图4)所示的容器22的内表面进行电绝缘的费用和复杂度:提供一种集流器,其与电解质20上方布置的电极层接触,将电极层与容器22隔离。参见图5A,在碱土金属例子能量存储蓄电池60中,说明性地被固定在位的导电结构62包括在盖子26外部延伸并且构成蓄电池60的负端子28的轴62a和接触部分62b,接触部分62b将负电极14的液体金属保持与容器22的内侧分开,并且用作负集流器27。说明性地为氮化硼或氧化铝的绝缘套管64将导电结构62的轴62a与盖子26分离。

[0060] 结构62保持活性电极14与容器22分离,消除了绝缘护套24。参考图5B,在放电期间,随着合金电极16的体积增大,电解质20围绕活性碱土金属电极14轴被上推。结构62被配置为使得当电池被完全放电时并且在任何时候熔融电极14的一些保持在负集流器27和电解质20之间。

[0061] 表面张力将熔融活性金属电极14维持在结构62的接触部分的周围。该接触部分可以例如是被折叠为堆叠层或被卷进螺旋或管内的网格材料。该网格可以由具有类似的间隔的、直径为 0.1 至 1mm 的数量级的纤维构成。替代地,可渗透的接触部分是海绵。

[0062] 取决于电极14的成分,结构62可以由例如碳、低碳钢或包含例如镍和/或铬的钢合金构成,并且被电极14的材料湿化。在结构62上的可湿化的表面促进在活性金属电极14和其集流器27之间的良好的电接触。然而,如果来自使得接触部分62b的外部湿化的电极14的材料断裂并且在电解质20的表面上向容器22的导电壁浮动,则蓄电池60的载流效率可能被电极14的材料和壁之间的不需要的反应而变差。

[0063] 参考图6A,在另一个替代实施例中,蓄电池70中的负电极层14被保持在液体电解质20上方的位置并且通过从盖子26悬下的、以72一般地表示的导电复合结构与容器22的内侧分开。

[0064] 复合结构 72 包括轴 72a, 轴 72a 在盖子 26 的中心向上延伸通过电绝缘套管 74, 那个轴的上端构成蓄电池的负端子 28。套管 74 可以是适当的硬的耐高温的材料, 诸如氮化硼或氧化铝。轴 72a 是电极层 14 的材料湿化的高导电的材料, 诸如钢或不锈钢。

[0065] 结构 72 的下端包括围绕轴 72a 的倒杯 72b 或类似的笼子, 其构成负集流器 27 和用于电极层 14 的安全壳。杯 72b 是电极层 14 不能湿化的材料, 诸如低碳钢。表面张力将电极层 14 液体材料保持到轴 72a, 而不是保持到杯。因此, 结构 72 可以提供电极层 14 材料的较好的安全壳, 使得它与容器 22 的壁分离, 同时保证在负集流器 27 及其电极层 14 之间的良好的电连接。

[0066] 可以对于电极层 14 设想与结构 72 类似的顶部电极的其他复合集流器 / 安全壳结构。例如, 扩展进入结构 72 的杯 72b 内的可湿化的轴可以被替换为如图 6B 中所示的刚好位于不可湿化的安全壳杯的边缘内部的同一材料的环 76, 或如图 6C 中所示的在不可湿化的杯 72b 的顶部内部的同一可湿化材料的层 78。

[0067] 在另一个替代实施例中, 碱土金属离子能量存储蓄电池被配置为通过阻止在容器 22 的振动或翻倒期间两种导电液体的混和来增强稳健性。参考图 7, 在加强的蓄电池 80 中, 由电解质渗透的电极分离器 84 被插入在活性电极 14 和合金电极 16 之间, 并且通过摩擦力被保持到外套 24。电极分离器 84 说明性地是与熔融的电解质 20 接触的的稳定材料; 被熔融的电解质 20 湿化; 并且不被电极 14 和 16 的任何一个湿化。分离器 84 充满孔或者其他多孔, 大得足以允许离子在电极 14 和 16 之间的容易移动, 但是在分离器 84 和电池 80 的构成部分 14、16 和 20 之间的表面张力关系妨碍了负电极 14 和正电极 16 之间的接触, 由此防止短路。可以以更紧密的负电极 - 正电极间隔来构造加强电池 80, 与缺少分离器 84 的电池相比, 转换为更少的电解质 20 并且因此更大的电压效率。

[0068] 当电池 80 的活性碱土金属是钙时, 分离器 84 说明性地是氧化铝。电极分离器 84 的其他适合材料可以包括陶瓷, 诸如镁、氮化铝、氮化硼和硅玻璃。说明性地, 在分离器中的孔直径在 1 至 5mm 的数量级上。取决于电极 14 和 16 与电解质 20 的表面张力值, 该孔可能更大或更小。

[0069] 固定的分离器 84 可能最适合于在下界面 42 和 46 的位置较少移动运行条件, 例如, 较短的充电持续时间或在低电流密度下充电。然而, 如果说明性电池以高容量充电或放电, 则界面 42 或 46 可能移动通过固定分离器 84。对于在这些条件下的运行, 可以使用具有小于或等于两个界面 42 和 46 之间的距离的厚度的浮动分离器来构造电池 80。

[0070] 虽然通过诸如构成说明性蓄电池的电极和电解质的那些的液体的分子传导扩散是比固体中更快量值的数量级, 但是通过全液体蓄电池的电流可能因为在层 14、16 和 20 的任何一个中较大的扩散距离而在质量转移上被限制。例如, 在使用微米或纳米级的插入粒子的锂离子蓄电池中, 在 $10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 的数量级上的扩散对于以维持蓄电池的充电和放电的速率的 Li^+ 离子的完全渗透是足够的。与之相比, 在说明性蓄电池中, 扩散距离可以是毫米或甚至是许多厘米的。因此, 质量输送受限可能阻碍说明性蓄电池的适当的功能, 虽然在液体电极 14 和 16 以及在液体电解质 20 中有高的扩散系数。例如, 随着在电极反应之一中的反应剂被消耗, 扩散可能无法以下面的速率在相应的电极 / 电解质界面处取代它, 所述速率可以支持由温和的电极反应动力学使得可能的电池电流。

[0071] 在说明性蓄电池中的不足的质量输送可能进一步破坏说明性蓄电池通过其他机

制的充电和放电操作。在如上参考图 2A-2C 所述的说明性碱土金属离子蓄电池的充电期间,驱动活性碱土金属从合金电极 16 穿过合金-电解质界面 46。在没有从合金电极 16 的内部再充满界面 46 附近区域的足够的质量输送的情况下,与电解质 20 反应的电极 16 的部分随着充电进行而变为贫金属。当这种损耗持续时,充电电路 48 的继续运行可能在界面 46 处引起其他不期望的电极反应。

[0072] 同样,上面指定的期望的电极反应可能被电极/电解质界面附近的反应产物的浓度约束。在说明性碱土金属离子蓄电池的情况下,放电依赖于在相应的电极/电解质界面处的碱土金属的不同活度,如上文参考图 3A-3C 所述。在活性碱土金属从负电极 14 向合金电极 16 的移动期间,随着活性金属反应产物的浓度在合金-电解质界面 46 处在合金电极 16 中增大,将活性碱土金属移动到合金电极 16 内的电化学电池反应的驱动力降低。如果在合金电极 16 中的活性碱土金属不成比例地位于界面 46 附近,则使得在界面 46 的浓度不反映那个电极的全局成分,并且与使用均匀的电极成分可能提供的相比,折中了由说明性蓄电池提供的电压。由于在界面 46 附近的活性碱土金属的足够的局部浓度,蓄电池的放电可能一起停止。

[0073] 因此,在充电和放电期间有助于液体层 14、16 和 20 的成分的均化的质量输送机制而不是传导扩散可能在实现说明性蓄电池的最佳运行上有价值。与之相比,在常规的高温电化学金属提取系统中,电还原增加了基本上液体金属主体的金属含量,其中,浓度梯度不起作用。因此,在金属内质量输送较为无关紧要的情况下,这样的过程可能实际上被配置为最小化在液体层内的移动,以便避免短路。

[0074] 以下描述的替代实施例被配置为通过下述方式来增强活性物种向电极/电解质界面之一或两者的输送:在诸如碱土金属离子蓄电池的蓄电池的液体材料层内产生对流。输送增强特征用于诸如通过下述方式来在液体层 14、16 和 20 的一个或多个内引起流动:产生一个或多个浮力或重力驱动的或磁感应的对流或循环单体,这可以导致在层 14、16 和 20 的一个或多个中的液体材料的混和,并且向相应的电极/电解质界面或从其传送材料。虽然在高温液体电极蓄电池的上下文中在此具体描述了用于输送增强的手段,但是所述的增强也可以在具有液体部件的其他电化学系统中有益,例如,在选择电解冶金系统或低温装置中,诸如燃料电池。

[0075] 在说明性存储装置的液体构成部分中引起的流动不必很快,以向电极/电解质界面或从其提供增强的物种输送,并且显著地增强蓄电池生产率。事实上,可以表明,对于在液体中的 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 的扩散率,仅 $\sim 0.1 \text{mm/s}$ 的液体流速在电极/电解质界面处提供了比液体中其本身的扩展引起的更多的活性物种。说明性地,本存储装置应当产生在 0.1 至 1.0mm/s 的范围中的流速。

[0076] 在说明性蓄电池中引起流动的一种手段中,循环产生器在液体构成部分 14、16 和 20 的至少一个中产生热梯度。导致的密度上的不均匀可能在液体构成部分中产生重力或浮力驱动的对流单体,有时被称为 Rayleigh-Bénard 单体。这些初始自由对流单体可能继而在相邻的构成部分中引起类似的循环,导致电池的液体构成部分的一些——如果不是全部的话——的混和。循环产生器可以包括各种不同的热流管理装置,以在蓄电池的电极或电解质层的至少一个中启动一个或多个自由对流单体,以实现所述目的。蓄电池可以被配置为在正常运行期间利用其中存在的热能,例如,将蓄电池的构成部分保持在熔融状态中或

通过蓄电池的充电 / 放电从蓄电池的焦耳加热产生的热量。在另一个实施例中, 蓄电池可以包含另外的热源。

[0077] 包围容器 22 的热绝缘外壳可以形成循环产生器的一部分。循环产生器进一步包括隔热壁中的一个或多个热管理装置。热管理装置可以被配置为提供热传递路径, 使得可以从蓄电池的液体构成部分 14、16 和 20 的至少一个优选地或不对称地传导。在构成部分中的结果产生的热梯度在该构成部分内产生自由的或重力驱动的对流。因此实现了在电极 14 和 16 之间增强的质量输送, 而没有例如在流单体中使用的进行强制对流的泵系统的成本和复杂度。

[0078] 因此, 参考图 8, 在说明性实施例中, 蓄电池 90 包含热管理装置 98, 该热管理装置具有金属杆以其中的电解质层 20 的水平延伸通过热绝缘外壳 96 到达容器 22 的相对侧的形式。装置 98 与容器 22 的传导壁紧密热接触, 使得事实上, 容器在那些位置不太隔热。装置 98 在容器 22 和外部空间之间提供了热传导路径。因此, 在装置 98 附近的液体电解质 20 比蓄电池 90 中心更冷并且因此更紧密, 使得在电解质 20 中的液体材料在那些位置下沉。因此, 经由容器 22 的热 (Q) 排放在电解质层 20 中产生一个或多个对流单体, 如在图 8 中的阴影地示出的圆形箭头所示。说明性地, 正端子 30 至容器 22 的连接位于负电极 14 上方, 如所示, 以最小化经由那个电极的散热。在该情况下, 热管理装置 98 可以完全控制所引起的温度梯度。

[0079] 一旦已经在层 20 中建立了对流单体, 则在它以及上面的液体层 14 与在下面的液体层 16 之间的界面边界条件可能引起在那些层中的移动, 在层 14 和 16 中产生类似的循环, 如在那些层中的圆形箭头所示。因此, 在容器 22 中的每层中引起的流动可能向在那些层之间的界面引入新鲜的反应材料, 并且从该界面传送产物, 由此促进在蓄电池 90 中的期望的电化学反应。

[0080] 图 9 示出另一个实施例, 该实施例与图 8 中所示的蓄电池 90 类似, 除了在外壳 96 中在电解质 20 下布置的电极层之一的水平处存在热管理装置 98 (例如, 金属杆)。说明性地, 在碱土金属离子蓄电池中, 正电极层 16 在电解质 20 下的容器 22 的底部处。因为图 9 的蓄电池包括相同的部件并且使用与在图 8 中的蓄电池 10 或多或少相同的方式运行, 所以其共同的部件承载相同的标号。而且, 为了便于说明, 已经从图 9 和随后的附图中省略了端子 28 和 30 (图 1)。

[0081] 以与图 8 的蓄电池 90 中发生的情况类似的方式, 经由容器 22 的侧壁和装置 98 从正电极层 16 的侧面去除的热量在其中产生热梯度, 该热梯度引起其液体材料的对流, 如在图 9 中阴影地示出的圆形箭头所示。这可能增加在部件的电极 16 内去往和离开在层 16 和 20 之间的界面的电通量, 由此促进在该处期望的电化学反应。因为说明性地为金属或非金属的正电极层 16 比例如盐的电解质层 20 更密, 所以这个实施例可能需要比图 8 中的装置的电解质层 20 的情况更大的热梯度来在电极层 16 中产生初始对流单体。

[0082] 虽然未在图 9 中示出, 但是在电极层 16 中的初始对流单体可能引起在相邻的电解质层 20 中流动或循环等以与图 8 中类似的方式进入电极层 14。

[0083] 图 10 图示蓄电池 90, 蓄电池 90 与图 9 中的装置实质上相同, 除了它更长或更深。在该情况下, 热管理装置 98 沿着外壳 96 间隔, 并且被设计为使得经由容器 22 的侧壁全部沿着该容器来散热, 以激励在电极层 16 中的拉长的圆柱对流单体的生成, 如图 9 中的圆柱

箭头所示。

[0084] 取代如图 8-10 中所示的在外壳 96 的每侧处提供单独的散热装置 98, 可以使用具有板形式的装置 98, 那些板被设计并将尺寸定为在工作的液体构成部分中产生用于引起其对流所需的温度梯度。

[0085] 图 11 图示与在图 9 中所示的蓄电池类似的蓄电池, 其中, 使用隔开的尖端 22a 来形成容器 22 的内部底壁, 该尖端 22a 的间隔促进了在电极层 16 中的确定大小的稳定对流单体的形成。如在前一个存储装置 90 中那样, 这些初始对流单体可以促进在覆盖的电解质层 20 中的液体材料的类似循环。

[0086] 图 12 示出了圆柱几何形状的电池, 具有热绝缘外壳 96 和在正电极层 16 的水平处的金属环形式的单个热管理装置 98。在这个实施例中, 从装置的内部经由都在蓄电池 90 的垂直轴周围的容器 22 和装置 98 径向地散热, 使得环面形式的对流单体形成在电极层 16 中。如在较早说明的实施例中那样, 在电极层盖子 26 中的这个对流可能在容器 22 中的相邻液体层 20 中引起类似的循环。而且, 环可以位于层 14 或 20 的水平处, 以在其中引起这样的对流。

[0087] 图 13 图示与图 9 中的蓄电池类似的另一个蓄电池 90。其中, 在该情况下, 例如金属杆的单个热管理装置 98 仅在蓄电池的液体构成部分之一的水平处位于外壳 96 的一侧处。这种从蓄电池 90 的热量的不对称去除仍然在运行构成部分, 即如在该图中所示的电极 16 中产生重力或浮力驱动的对流。事实上, 可以通过下述方式在蓄电池的液体构成部分的一个或多个中产生热梯度: 采用热管理装置 98, 热管理装置 98 包括外壳 96 的壁的一部分, 该壁比外壳 96 的诸如另一侧的另一个部分薄并且 / 或者在容器 22 的一侧具有比该另一个部分小的导热率。在容器 22 的不太隔热的侧上的液体层 16 比容器中的其他位置的液体更冷, 因此更密, 这使得它下沉, 由此促进在层 16 中的液体材料的自由对流混和, 如在图 13 中的圆形箭头所示。

[0088] 现在参见图 14, 图 14 图示能量存储装置或蓄电池 90, 其中, 经由装置的盖子 26 和集流器 27 从容器 22 的包含物提取或排放热量。在该情况下, 例如金属杆或板的热管理装置 98 延伸通过隔热外壳 96 的一侧, 并且与盖子 26 接触。盖子 26 与容器 22 的顶部附近的、布置在电解质 20 上方的电极之一接触, 该电极之一说明性地是负电极 14。经由包括其集流器 27 和装置 98 的盖子 26 从电极层 14 提取热量 (Q)。这在电极层 14 中产生热梯度, 热梯度在其中产生自由对流单体。这些可以继而在由图 13 中圆形箭头所示的下层的电解质层 20 中引起类似的流动。

[0089] 现在转向图 15, 图 15 示出蓄电池 90, 其中, 热管理装置 98 向蓄电池的液体构成部分之一中引入热量, 在此该液体构成部分是正电极层 16, 以补充其中的热量。在这个实施例中, 装置 98 包括在容器 22 的底壁中由延伸通过外壳 96 的底壁到达外部电流源 104 的引线供电的加热元件 102。通过外壳 96 的壁的一个或多个壁来散热, 以促进在电极 16 中的对流单体的产生, 如所示。

[0090] 在所示的蓄电池 90 的说明性实施例中, 在蓄电池的液体构成部分之一或另一个中产生的对流单体是由蓄电池中存在的热能的受控管理产生的热梯度所引起的浮力或重力驱动的对流单体。

[0091] 在用于增强在说明性蓄电池中的反应物种或产物的输送的另一种手段中, 当蓄电

池被充电或放电时的流动的电流引起的磁感应引起在液体构成部分的一个或多个中的流动。这种类型的循环产生器建立了到集流器 23 和 27 的至少一个的电流路径,该电流路径产生在该集流器周围或附近的磁场。所产生的磁场与接触那个集流器的电极层中的电流相互作用,以在其中产生搅动力,该搅动力循环那个层的液体材料。液体材料的这个循环可以向相关联的电极 / 电解质界面引入材料或从该相关联的电极 / 电解质界面将材料传走,因此增强了蓄电池的电流密度并且 / 或者促进了期望的电化学反应。公开了促进这样的循环的各种不同的集流器设计。

[0092] 图 16 图示蓄电池 100, 蓄电池 100 包含循环产生器, 该循环产生器包括具有突出物 105 形式的磁感应装置 103, 该突出物例如是凸出部分或脊状物, 从盖子 26 向下突出进入其电极, 即, 在电解质 20 上方布置的电极层, 例如在容器 22 顶部附近。说明性地, 顶部电极层是负电极 14。因此, 在该情况下, 突出物 105 也构成负集流器 27。再一次, 在图 16 中所示的与图 8-15 中描述的蓄电池实施例中的那些类似的蓄电池 100 的构成部分具有相同的标号。

[0093] 当蓄电池 100 正在被连接到蓄电池的正端子 30 和负端子 28 (图 2) 的外部电源 (未示出) 充电时, 电子从充电源经由盖子 26 和其突出的负集流器 27、105 流动进入负电极层 14 内。突出物 105 被成形为使得通过其的电流 (I) 产生或多或少地以突出物的垂直轴为中心的角向磁场 B, 并且沿着分支路径进入电极层 14 内。磁场 B 与在电极层 14 中的分支电荷载体流 I 的水平分量的相互作用在电极层中产生搅动力 ($\vec{F} = q(\vec{V} \times \vec{B})$), 该搅动力引起其中一个或多个循环单体的生成, 如在图 16 中的圆形箭头所示。这种循环可以将反应材料从电极 14 的内部带到其与电解质层 20 的界面, 并且向内部传送界面材料, 如上所述。

[0094] 如在其他蓄电池实施例中那样, 在层 14 中的循环可以继而引起底层的循环。

[0095] 当蓄电池 100 连接到外部负载 (未示出) 并且放电时, 电流在与图 16 中的箭头 I 所示的方向相反的方向上流动, 会聚到突出物 105 内, 在电极层 14 中产生液体材料的类似循环, 这产生类似的效果。

[0096] 图 17 图示类似的蓄电池 100, 其中, 通过电极层的相应的集流器的配置, 在电解质 20 下布置的电极层中, 例如在容器 22 的底部促进了循环单体。说明性地, 在电解质 20 下布置的层是蓄电池的正电极层 16。在正集流器 23 中的诸如凸出部分或脊状物的突出物 105 形式的感应装置 103 延伸到正电极 16 内。在此, 容器 22 的底板被电绝缘层 107 覆盖, 电绝缘层 107 具有中心开口 107a, 以提供用于突出物 105 的游隙并且限制向其的电流流动。通过那个突出物 105 的电流在其周围产生磁场, 当蓄电池 100 正在被充电或放电时该磁场与层 16 中的分支或会聚电流相互作用, 以便以与图 16 中所示的蓄电池 100 的电极层 14 中产生的方式类似的方式来促进电极层 16 中的液体材料的循环。

[0097] 在一些应用中, 在图 16 和 17 中描述的蓄电池 100 中的磁感应装置可以在单个蓄电池中组合, 以同时促进在电极层 14 和 16 两者中的循环。

[0098] 在图 18 中, 描绘了另一个蓄电池实施例 110, 其通过在电解质 20 上方, 例如接近容器 22 顶部, 布置的电极层中的磁感应来产生循环单体。说明性地, 在电解质 20 上方布置的电极是蓄电池 110 的负电极层 14。在这个实施例中, 蓄电池 110 具有循环产生器, 该循环产生器包括磁感应装置 103, 该磁感应装置 103 包括负集流器, 该负集流器具有或多或少地圆柱形的突出物 114, 该突出物 114 在容器 22 中的偏心位置处从帽 112 向下垂直地延伸

进入电极 14 内。而且,提供了负端子 116,其具有连接到帽 112 的上端,并且基本上与突出物 114 平行地接近容器 22 的侧壁垂直向下延伸。那个端子 116 的自由下端被适用于连接到类似的蓄电池或其他能量交换装置的正端子。

[0099] 在充电循环期间,当电子沿着端子 116 在箭头 I 的方向上向突出物 114 流动并且进入电极 14 内时,在端子 116 周围产生磁场 B,其通量线延伸进入容器 22 内,如附图中所示。磁场 B 与从突出物 114 流入电极层 14 内的电子相互作用,在那个电极中产生垂直搅动力 F,搅动力可以向电极 14 与电解质层 20 的界面和从其循环新鲜材料,如上所述。当存储装置 110 正在放电时,并且电流沿着突出物 114 和端子 116 在逆向上流动时,在层 14 中形成类似的循环单体。

[0100] 碱土金属离子电池 10(图 1-3)、50(图 4)、60(图 5A 和 5B)、70(图 6)或 80(图 7),特别是当配备了诸如在蓄电池 90(图 8-15)、100(图 16-17)或 110(图 18)的任何一个中所示的循环产生部件时可以迅速地接收和分配电力,由此桥接供应-需求不匹配。说明性能量存储电池可以在诸如北极寒冷和沙漠炎热的极端温度下运行而没有对于地理位置的限制,并且能够以移动结构实现。功率容量大,在 $10\text{m}^2/\text{MW}$ 的数量级上,并且可升级以适应于多种大型和商业电力管理应用。

[0101] 在扩展碱土金属离子能量存储电池的容量以将其适应于在几个 MW 的数量级上的大型应用中,几种手段是可能的。在一种手段中,可以通过下述方式在单个大碱土金属离子能量存储蓄电池单元中利用可伸缩性:提高电极 14 和 16 的质量,并且由此提高可用于电池内的转移的碱土金属的质量。在另一种手段中,包括串联的多个较小碱土金属离子单元的蓄电池可以提供更实用地与用于服务于大规模系统所需的电力电子装置集成的更高的蓄电池电压。在又一种手段中,单元的大阵列可以使用串联和并联来互连,以提高关于由于单独的电池故失灵导致的故障的稳健性。

[0102] 在一个实施例中,图 1 中所示类型的单个碱土金属离子蓄电池单元 10 用于以下面的方式来建立更实用的电压的蓄电池。图 19 以透视图示出图 1 中所示的配置类型的电池 10。电池 10 说明性地是在每侧上 10cm 长的立方体。图 20 示出由串联的四个这样的蓄电池单元 10 形成的线性组件 120。在图 21 中,四个线性组件 120 接合以形成串联的 16 个单元 10 的阵列 122,其中,在充电期间的电子移动的方向由箭头 124 指示。这样的阵列说明性地堆叠并且六个高度地电接合成 96 个电池的模块,以建立具有在 100V 数量级上的开路电压的蓄电池。

[0103] 碱土金属离子能量存储蓄电池的一种可能用途在大型发电机。在能量需求中的每日波动降低了工厂效率,由此通过阻止发电机昼夜不停地以最佳输出水平运行而导致排放增加。具有大于 1MW 的功率容量的高容量电能存储设备可以允许通过下述方式实现的负载均衡:在低需求时间段期间从发电机向存储装置下载电力,然后在较高需求的时间期间向电网上载电力,允许发电厂以恒定的水平运行。

[0104] 碱土金属离子能量存储蓄电池的第二种可能用途在可再生的能源转换器。在供应中的可变性使得由可再生能源产生的电力的管理具有挑战性。诸如风能和太阳能的能源仅间歇地产生。在没有足够的电力存储的情况下,需要另外的发电机待机以在风停止吹动或天空云消的情况下运行。以过量的发电机的形式的非充分利用的资产最后可能限制可再生能源的部署规模。与可再生能源相结合地使用的可靠的高容量电存储装置可以提供专用负

载平衡,由此支持在电网上的可再生能源的实施。这样的组合也可以支持间歇可再生能源用作位于远离电网的边远地区的发电机的替代,对于这些地区燃料的定期提供是困难的。

[0105] 碱土金属离子能量存储蓄电池的第三种可能用途是支持传输线。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。当在传输线上的负载接近其容量时,遭受降低了其效率的沉重的欧姆损失。而且,结果产生的电阻加热可以熔融系统部件,并且引起传输线故障。可用于提高在负载中心的供应的必要功率容量(几十个 MW)的便携发电机可能有噪声、有污染并且需要定期地重新补充燃料。当传输线达到容量极限时升级或更换传输线很昂贵,并且经常遭遇公众反对。构建会需要长达 5 年。

[0106] 位于负载中心附近的可重新定位的碱土金属离子能量存储单元可以在每日的高峰时间期间提供由传输线承载的能量的一部分,由此减轻在线路上的负载需求。理想上,存储单元可以提供显著的部分,例如线路的容量的至少 2% 至 20%,线路容量通常在 500MW 的数量级上。这样的单元可以推迟传输线升级的需要。或者,可以部署便携的碱土金属离子能量存储单元在系统故障后提供紧急电力,或者在新线路的构建期间保持电力提供并且然后当不再需要时被重新定位。

[0107] 虽然在低得多的负载,来自负载中心的分配系统也遭受类似的问题,并且可以使用便携功率存储单元来类似地处理。需要电力的恒定供应的商业消费者特别易于受到停电的影响。辅助发电机对于备份不太理想,因为它们需要时间来达到全输出水平。这些消费者受益于被配置为在电网故障的情况下向这样的设施提供电力的备份电力系统或不间断电力系统(“UPS”)。被配置为当电力中断时放电的已充电的碱土金属能量存储单元可以扮演这个角色。

[0108] 最后,对于电压不规则敏感的设施可能会被所提供的电力中的限制用电或其他不一致不利地影响。配置为放电以消除偏离期望的功率水平的具有充电的碱土金属离子能量存储单元形式的 UPS 可以作为在电网和设施之间的缓冲器,以保证高电力质量。

[0109] 虽然本发明的特定特征被包括在一些实施例和附图中而不是在其他内容中,但是应当注意,每一个特征可以与根据本发明的其他特征的任何一种或全部组合。因此,可以看出,上述内容表示能量存储的高度有益的手段,例如用于大型和商业能量管理。在此使用的术语和表达被用作说明的术语而不是限制的术语,并且,在这样的术语和表达的使用中,意图不在于排除所示和描述的特征或其部分的任何等同物,而是,可以认识到,在所要求保护的本发明的范围内,各种修改是可能的。

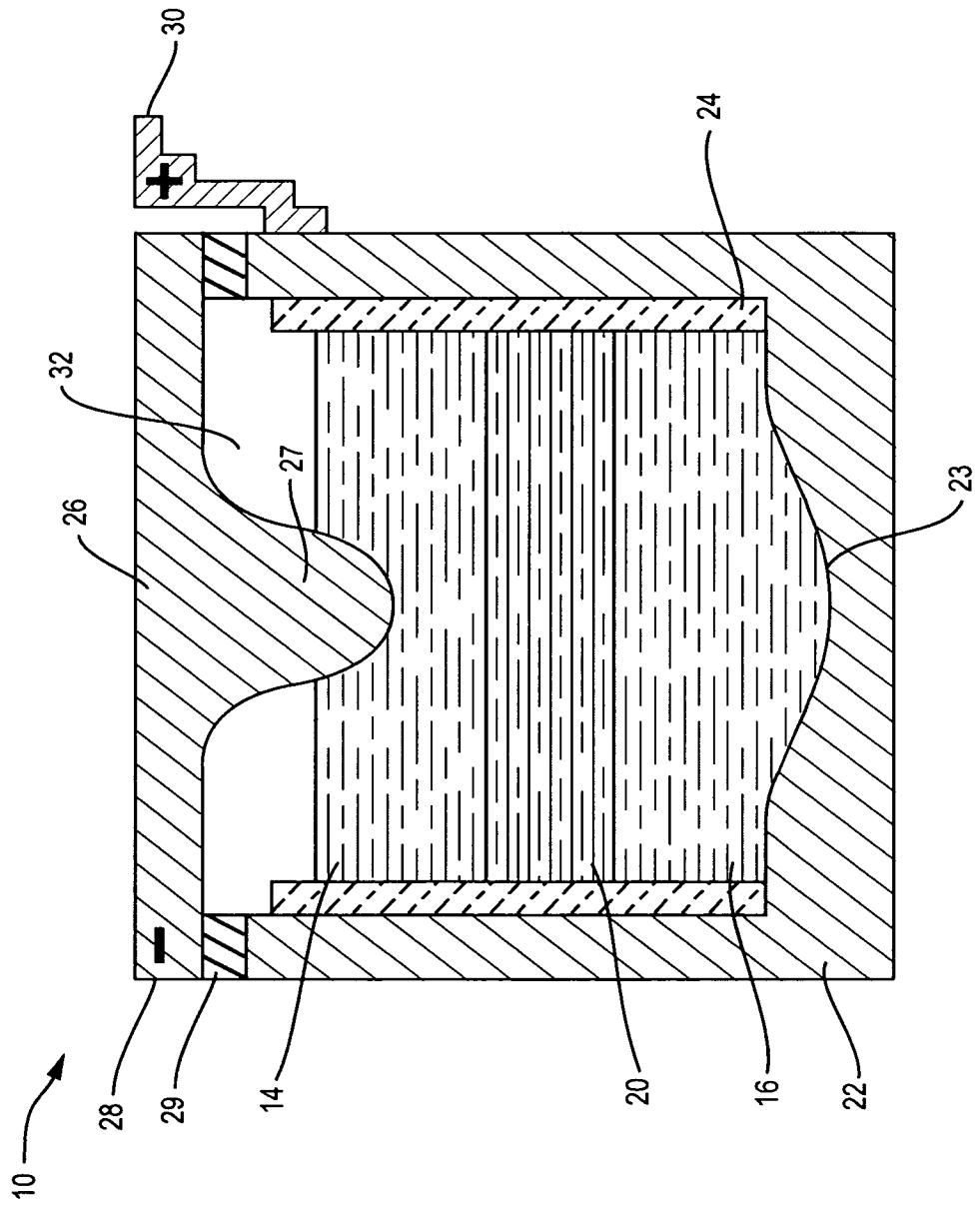


图 1

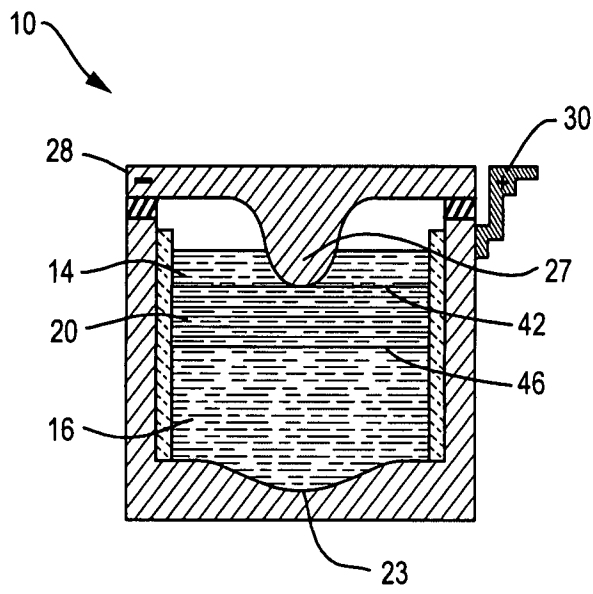


图 2A

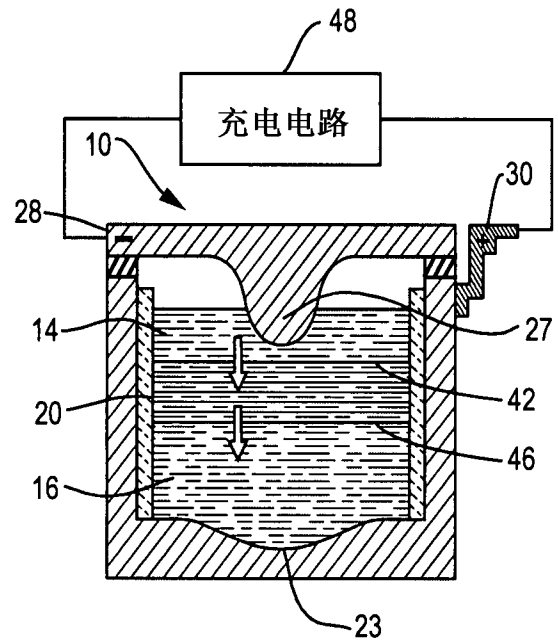


图 2B

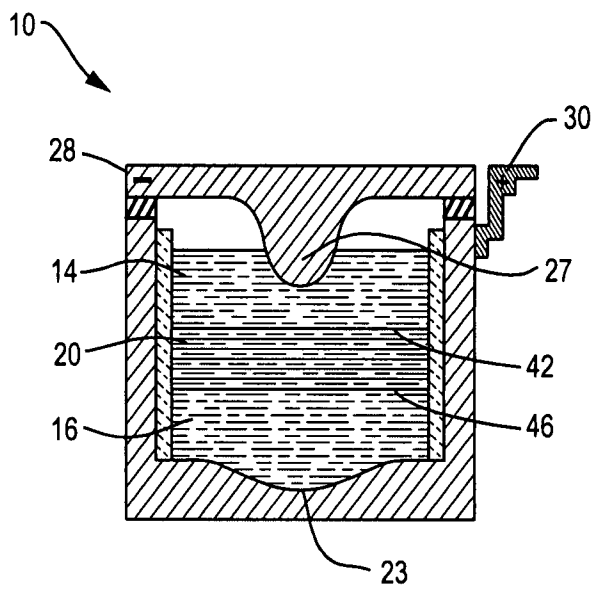


图 2C

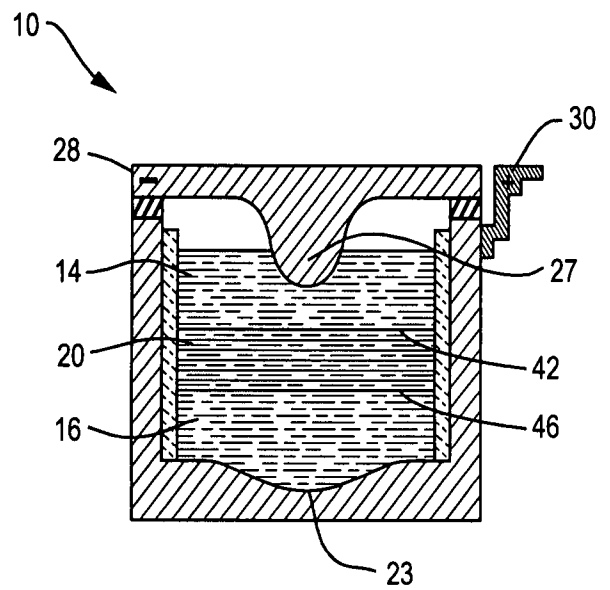


图 3A

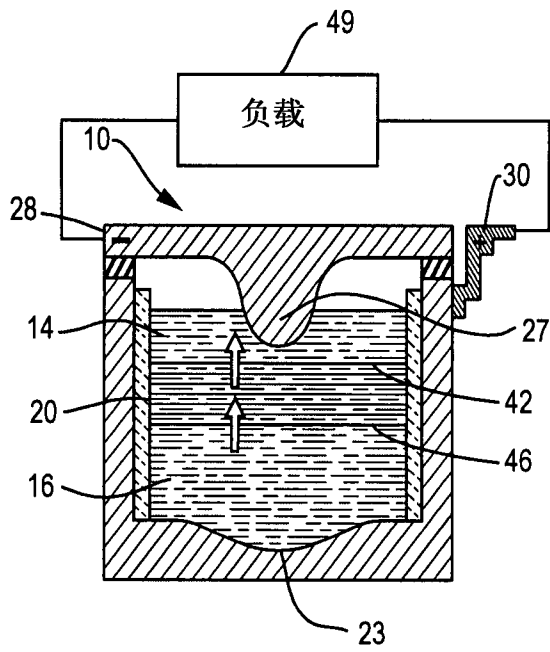


图 3B

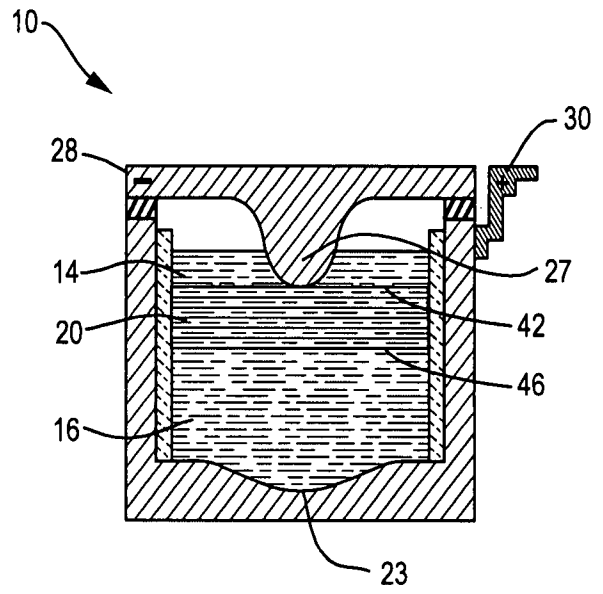


图 3C

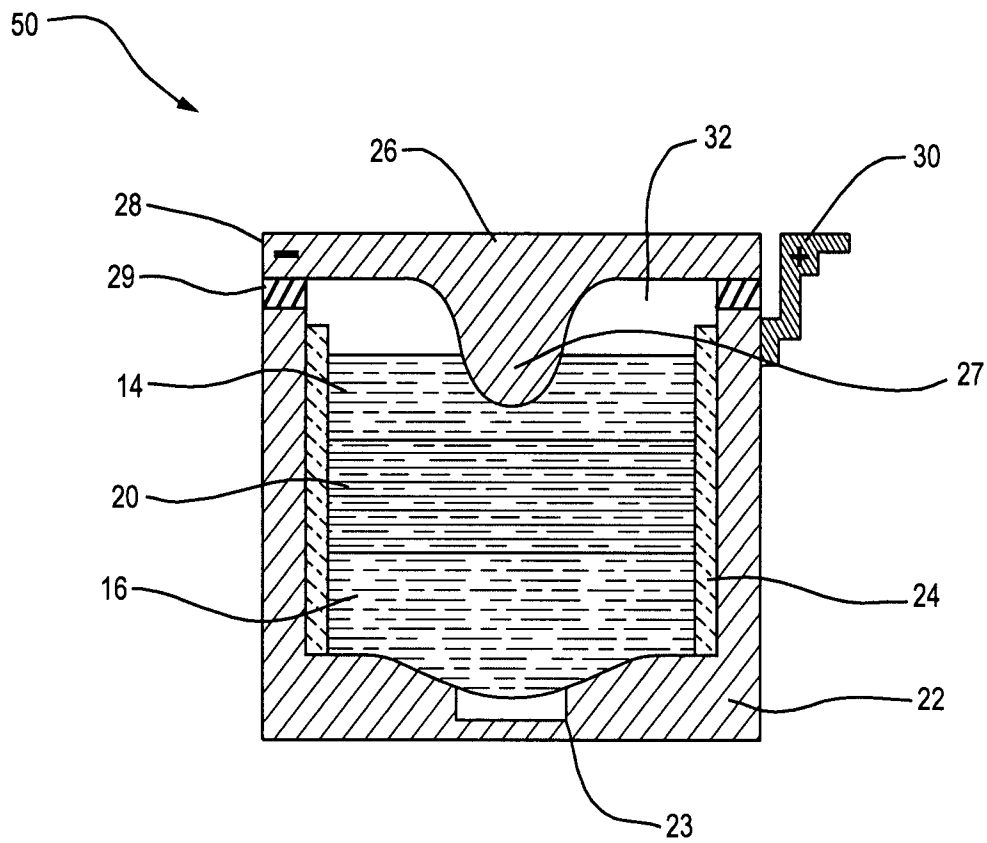


图 4

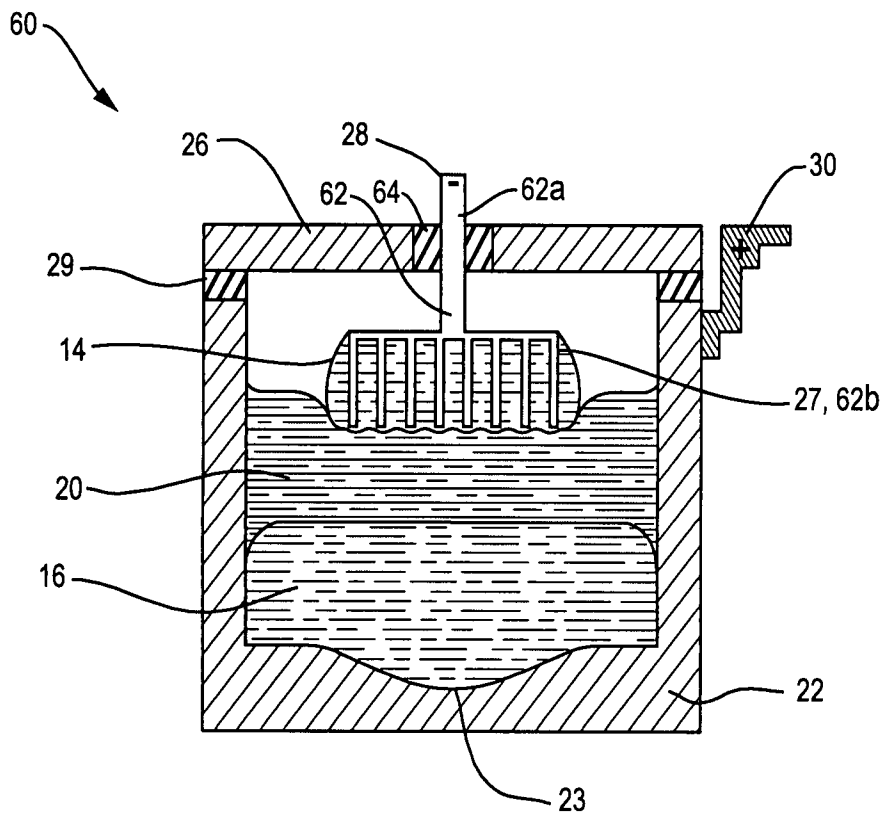


图 5A

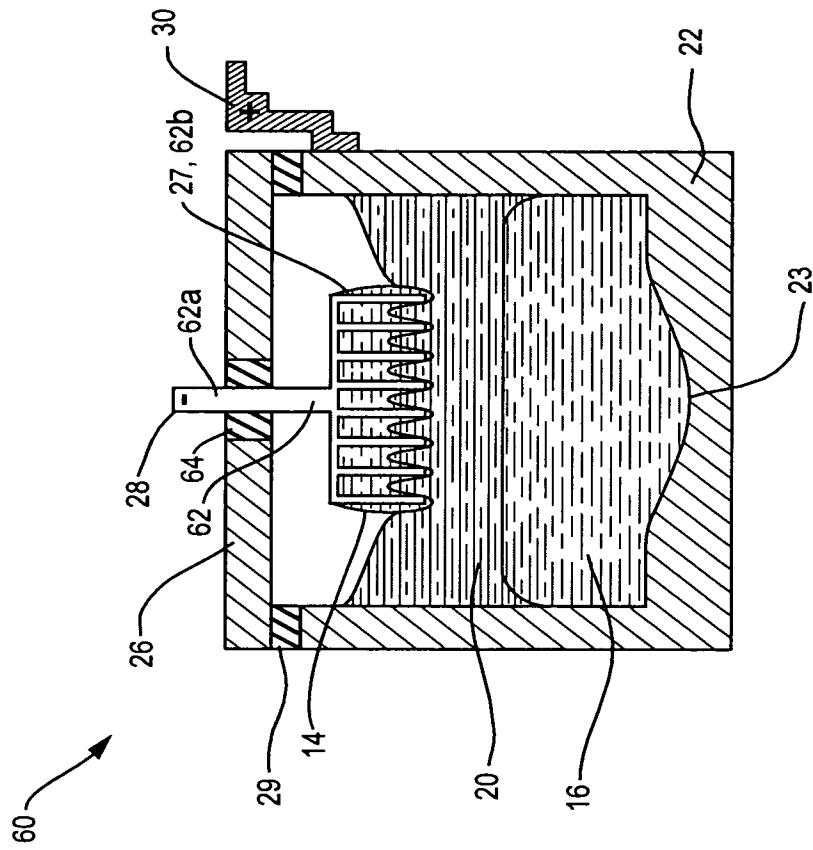


图 5B

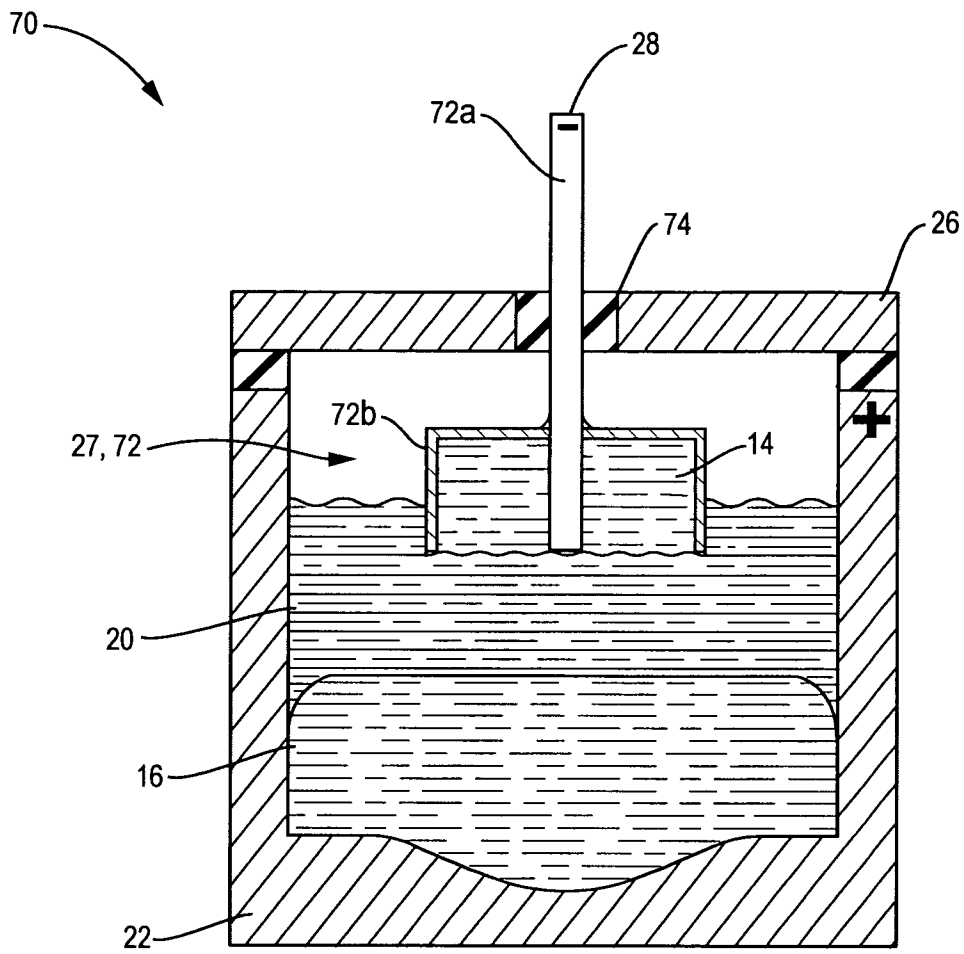


图 6A

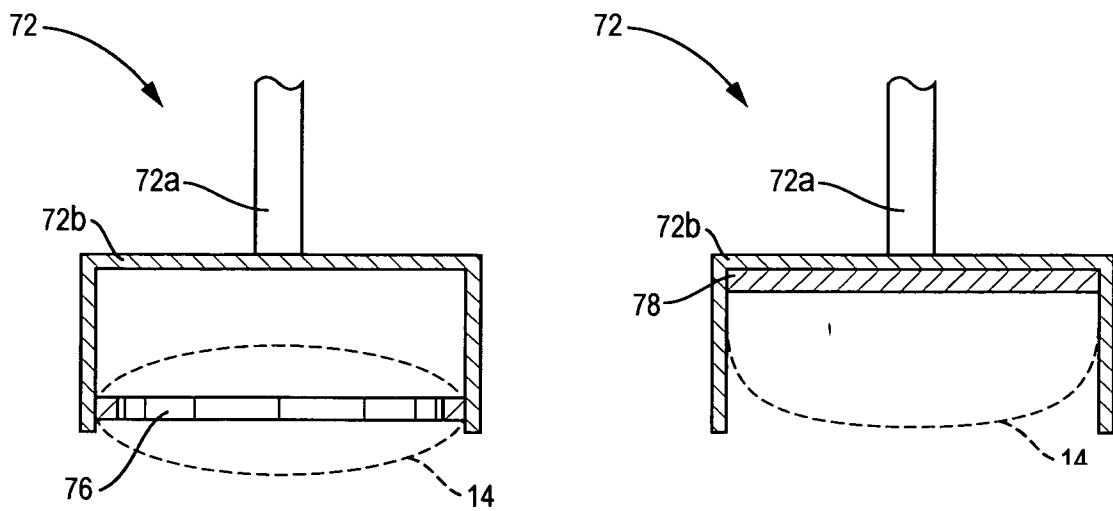


图 6B

图 6C

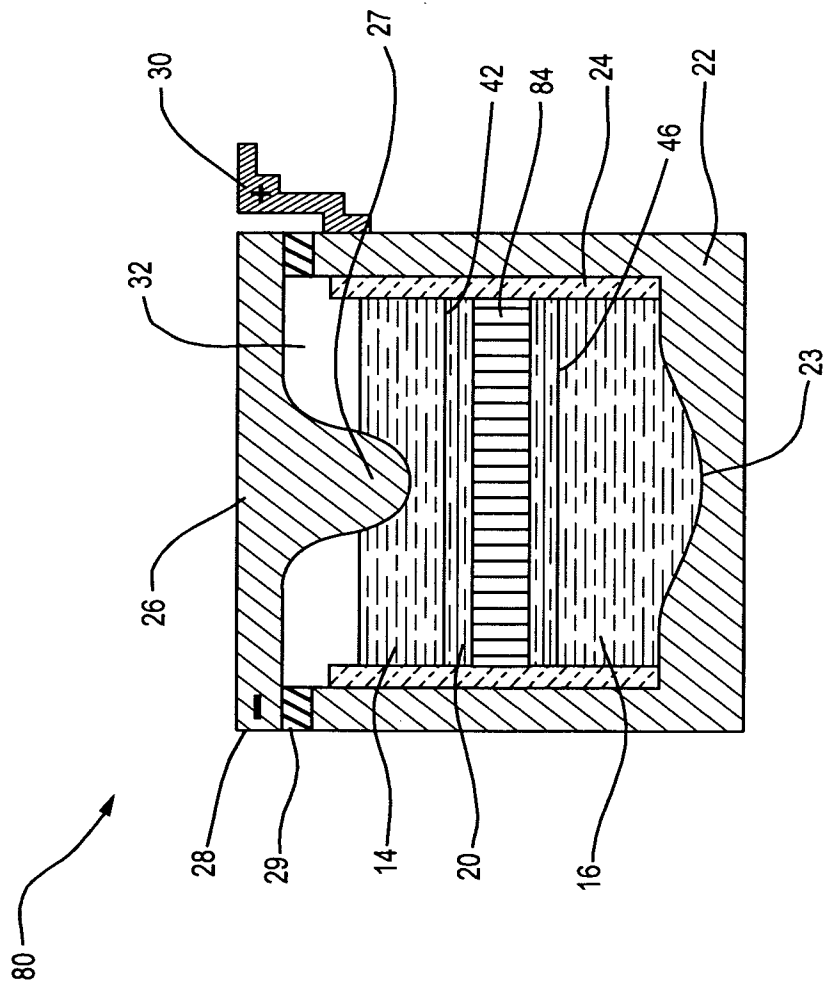


图 7

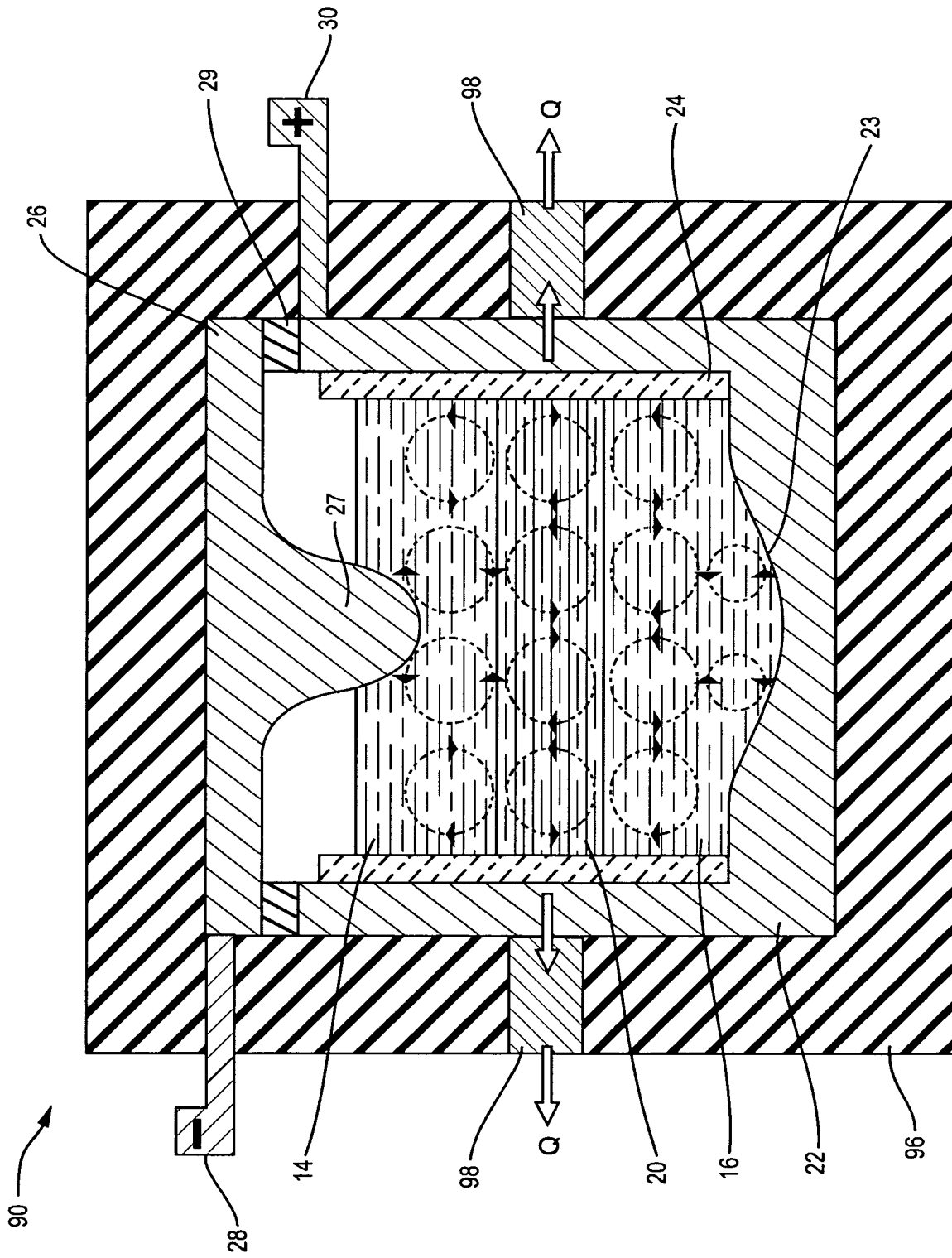


图 8

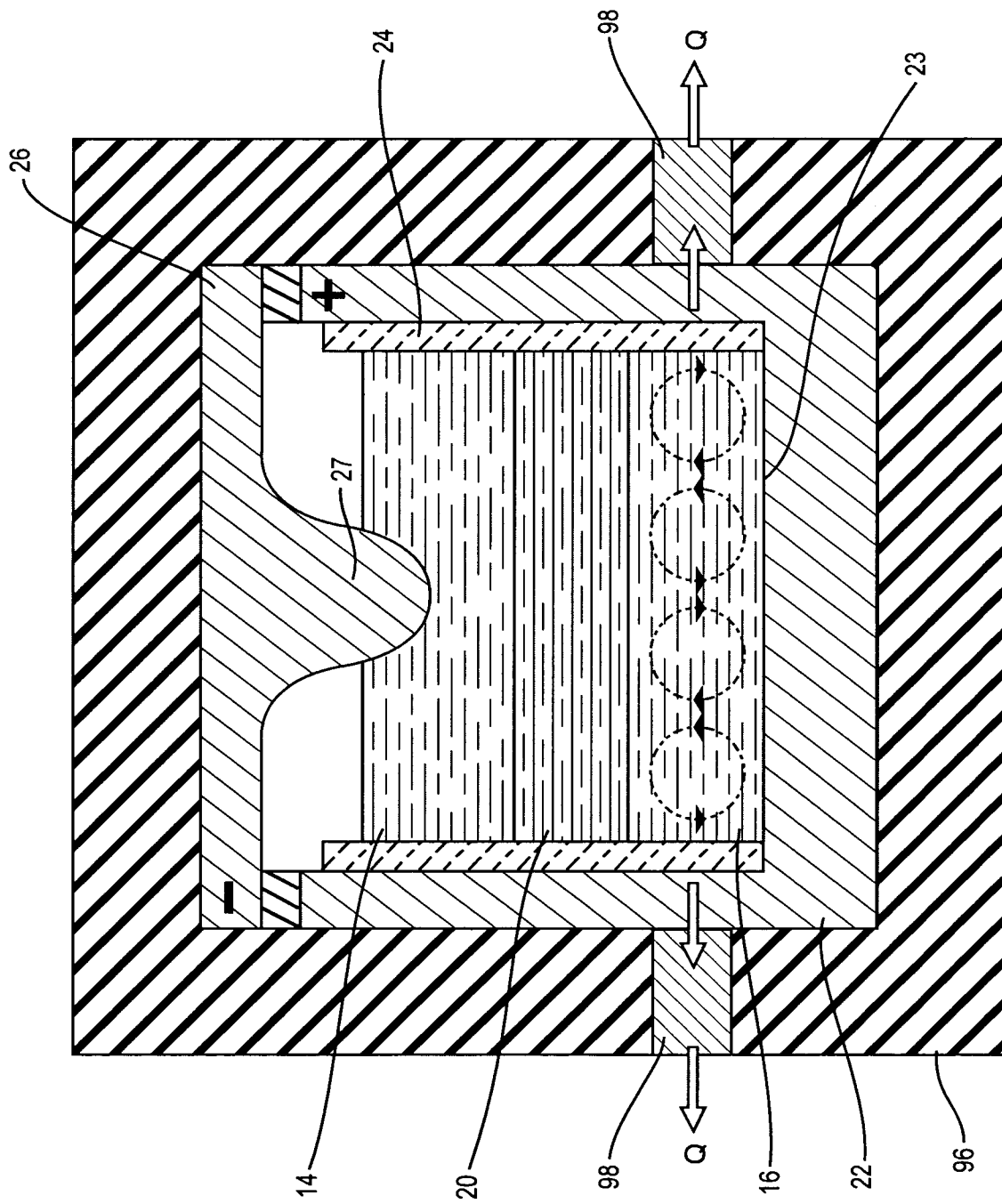


图 9

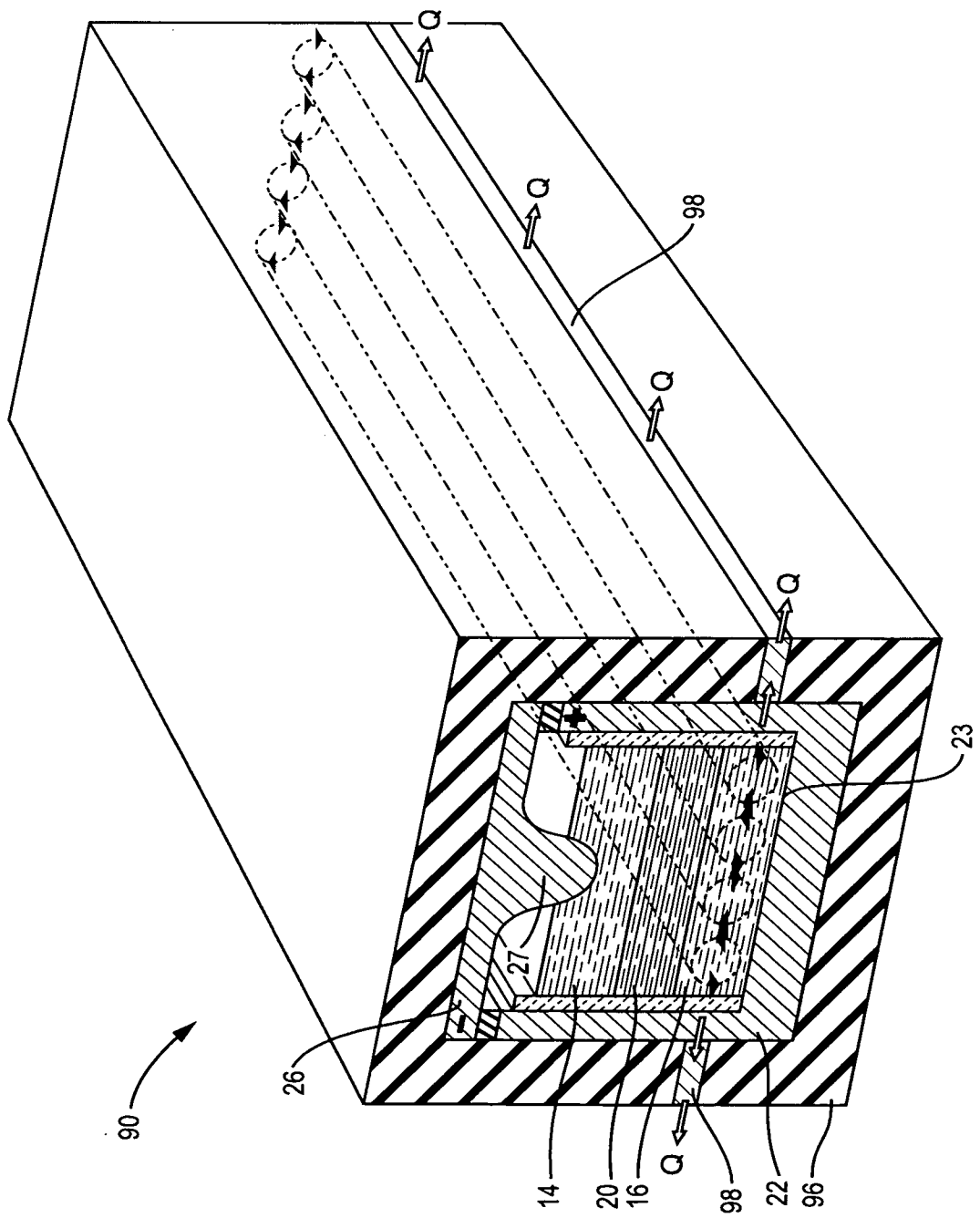


图 10

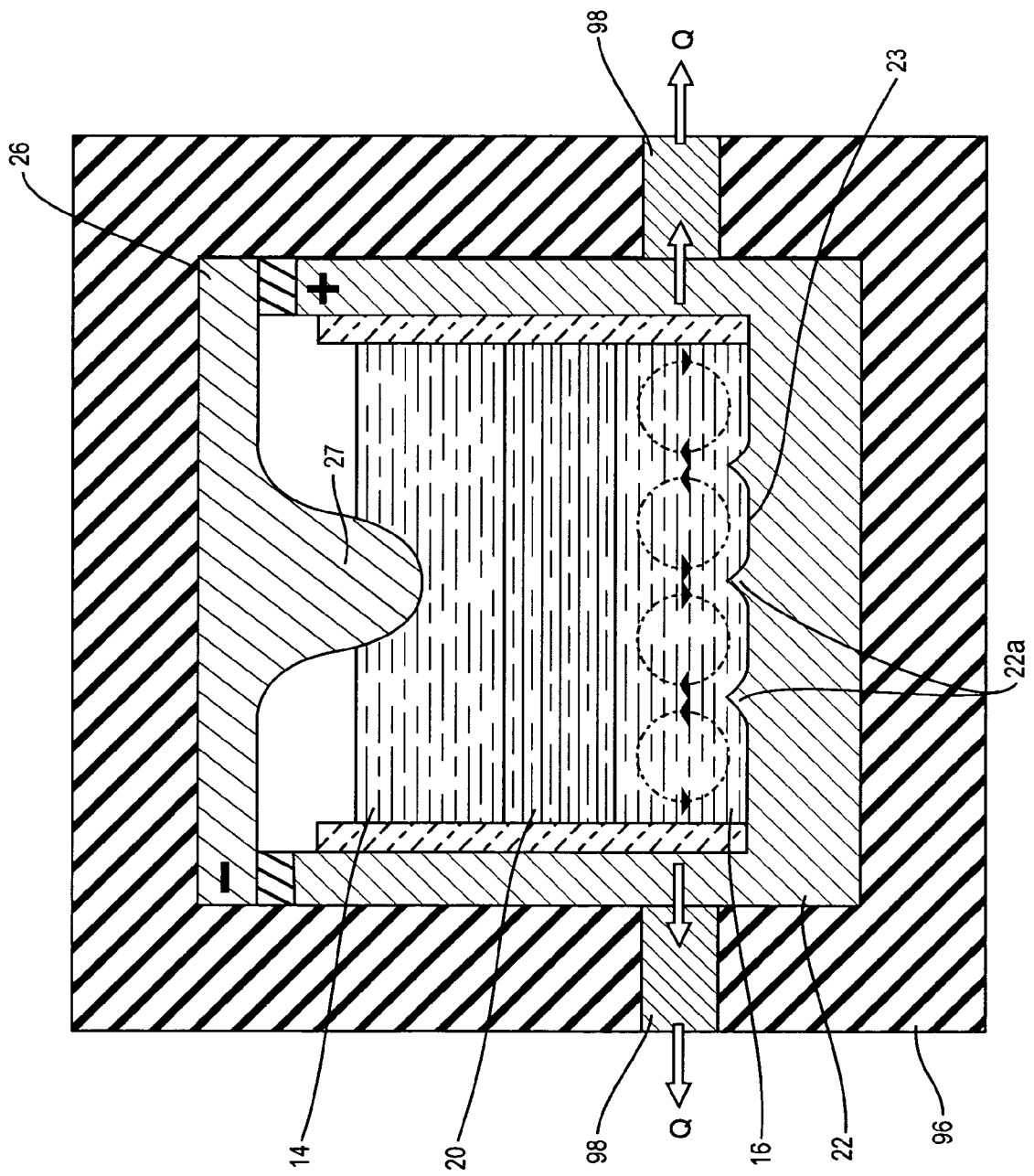


图 11

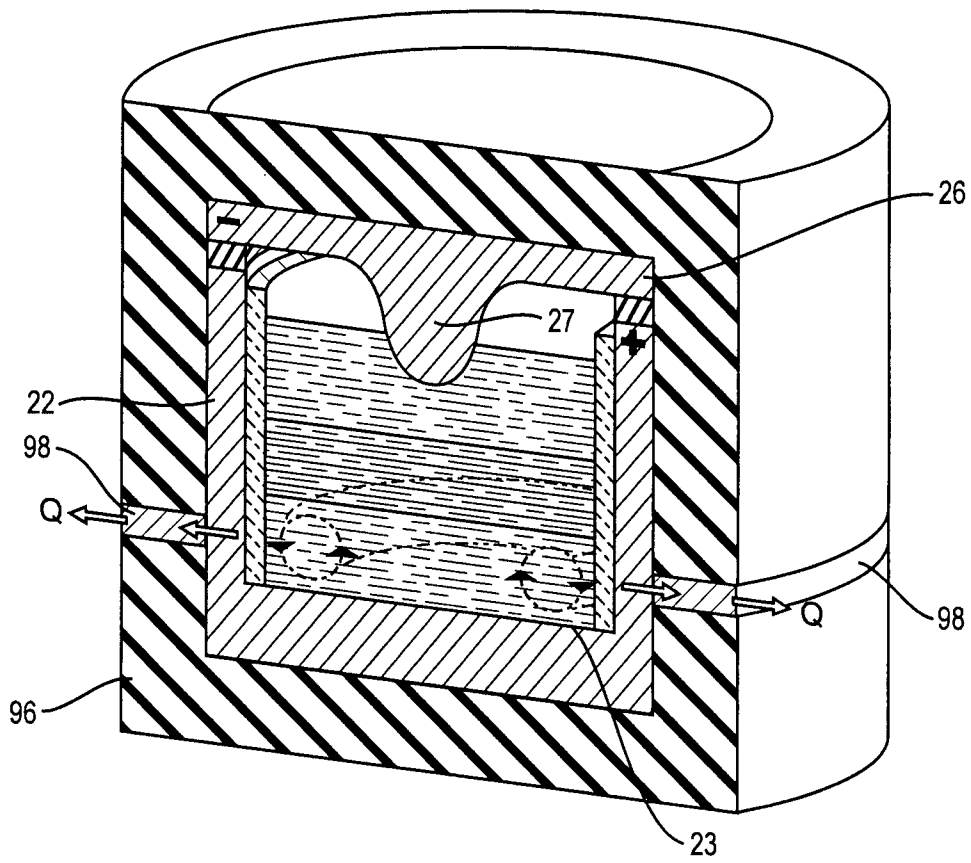


图 12

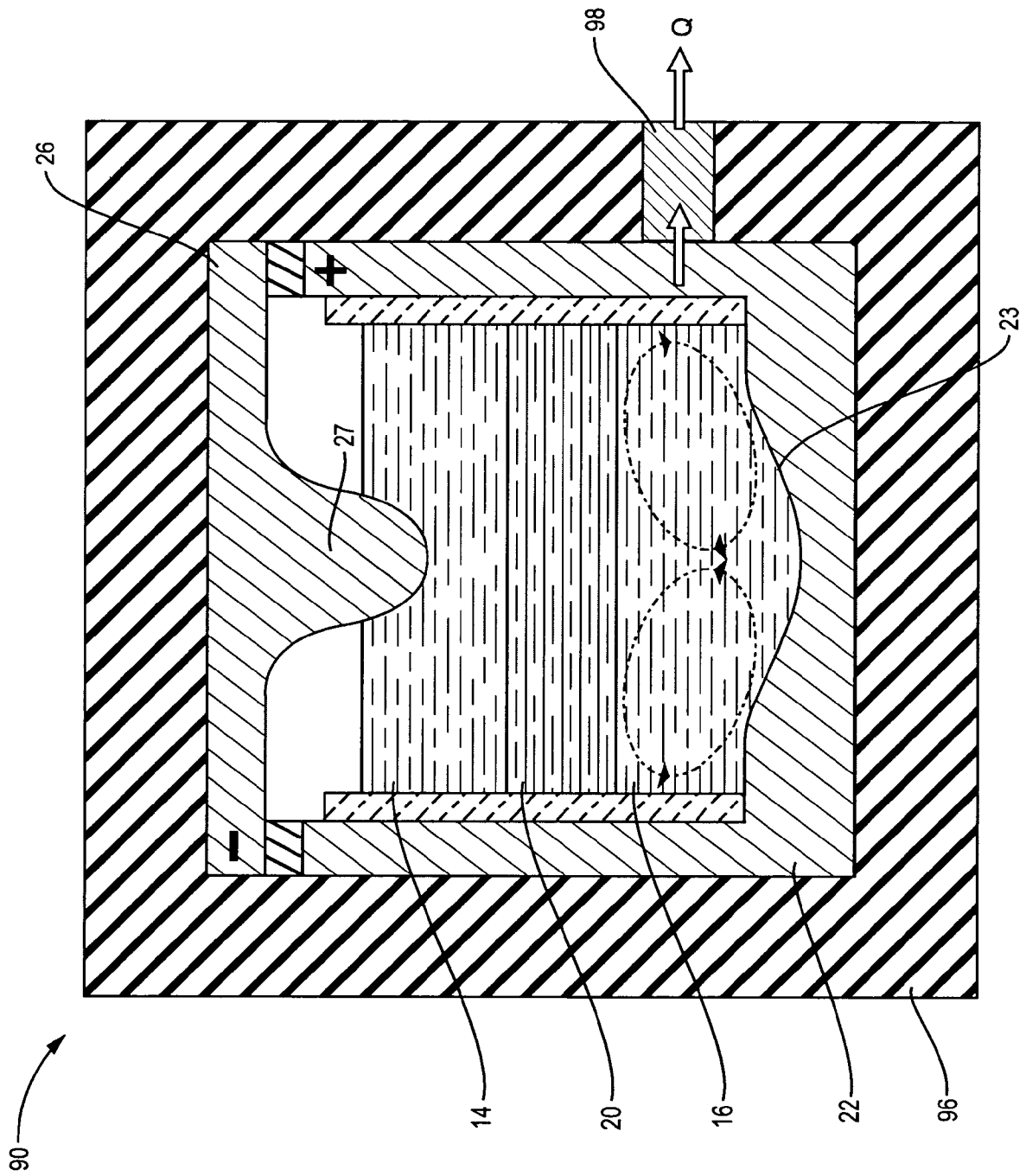


图 13

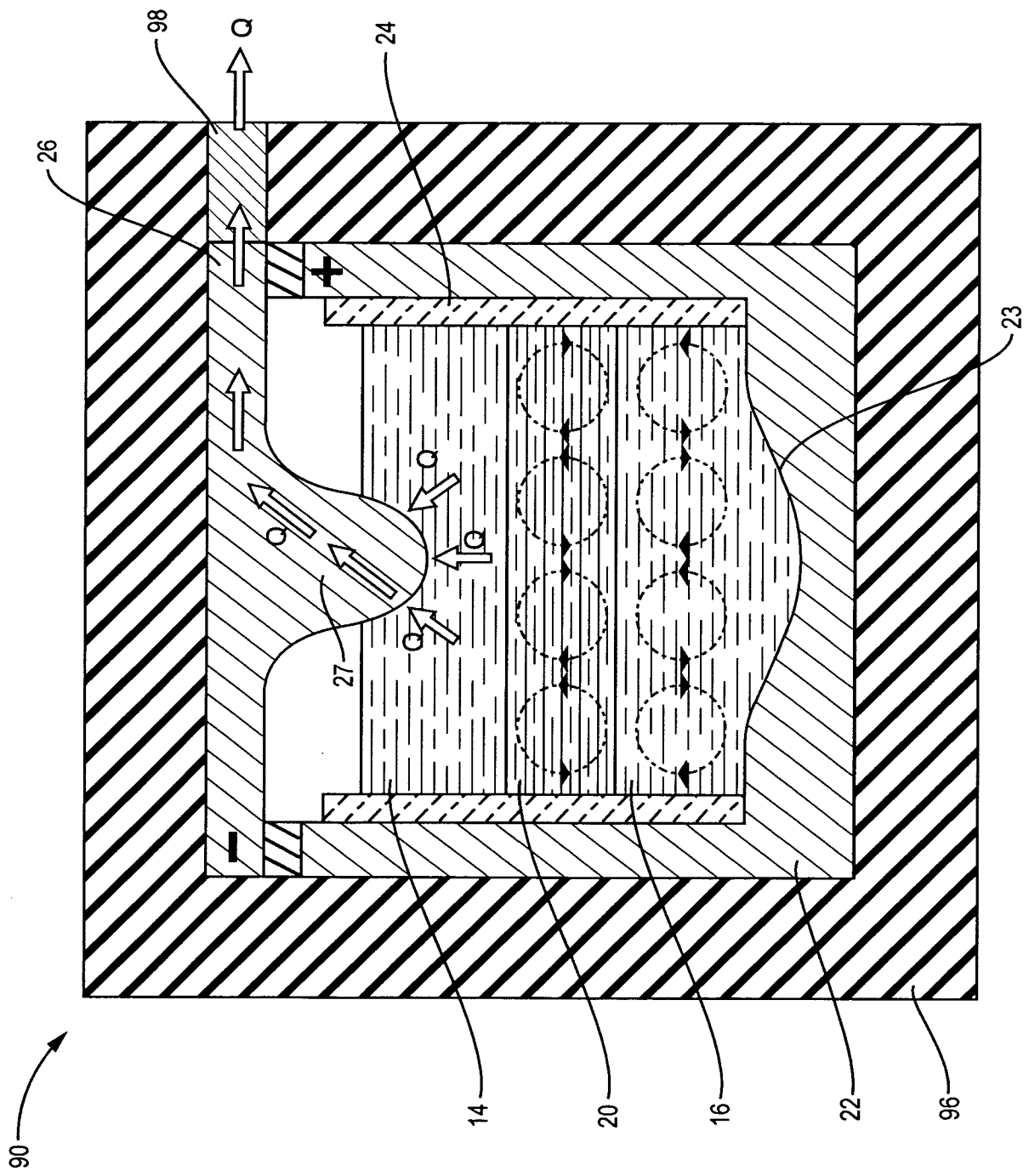


图 14

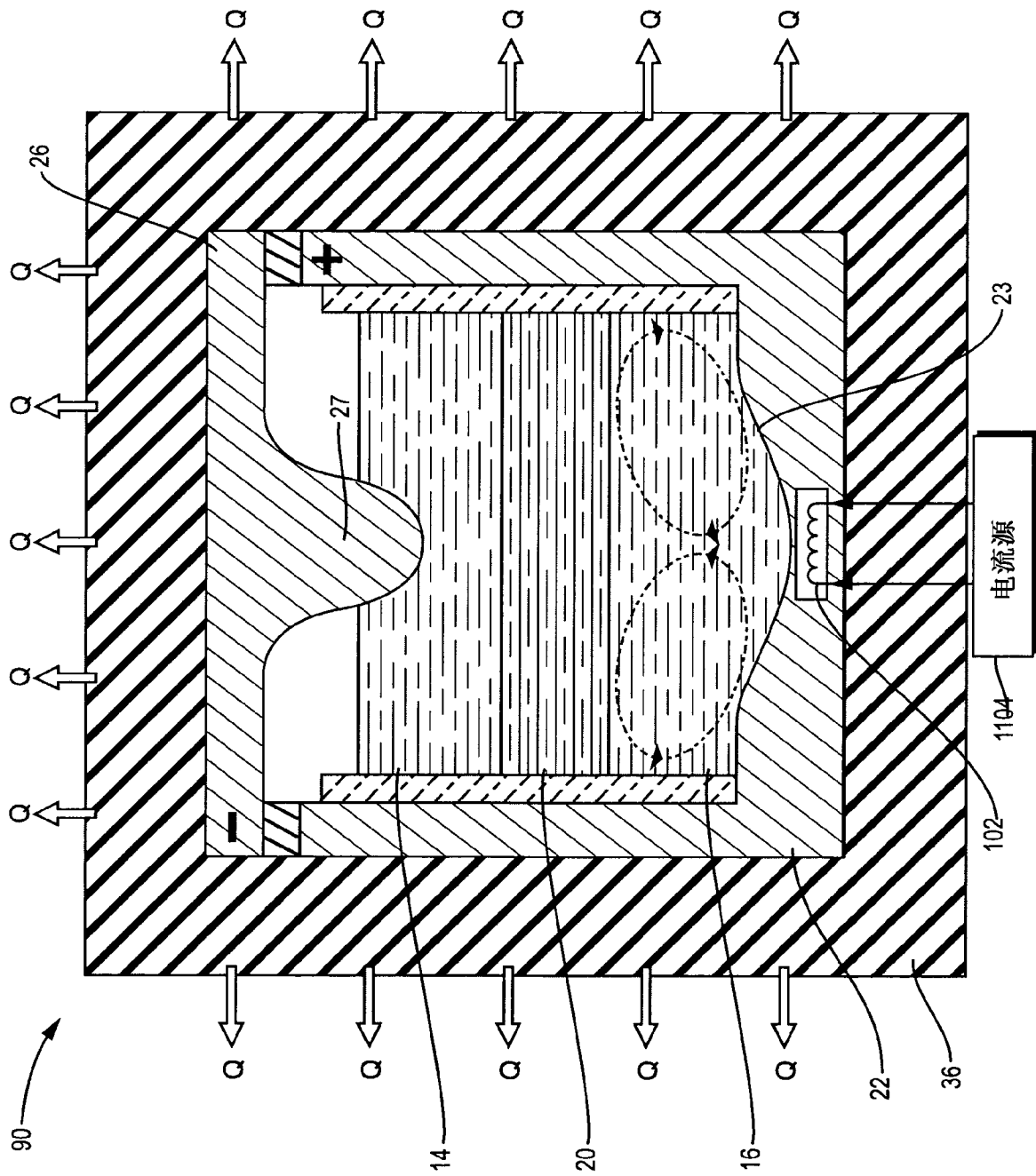


图 15

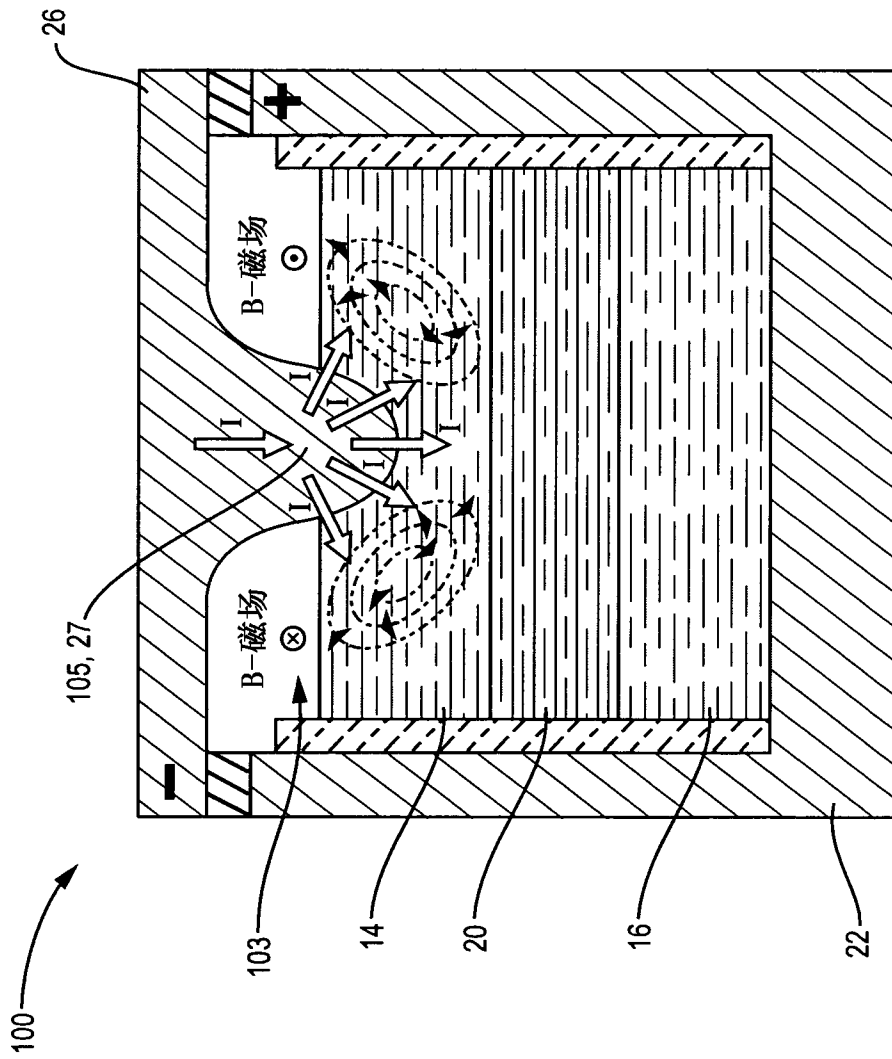


图 16

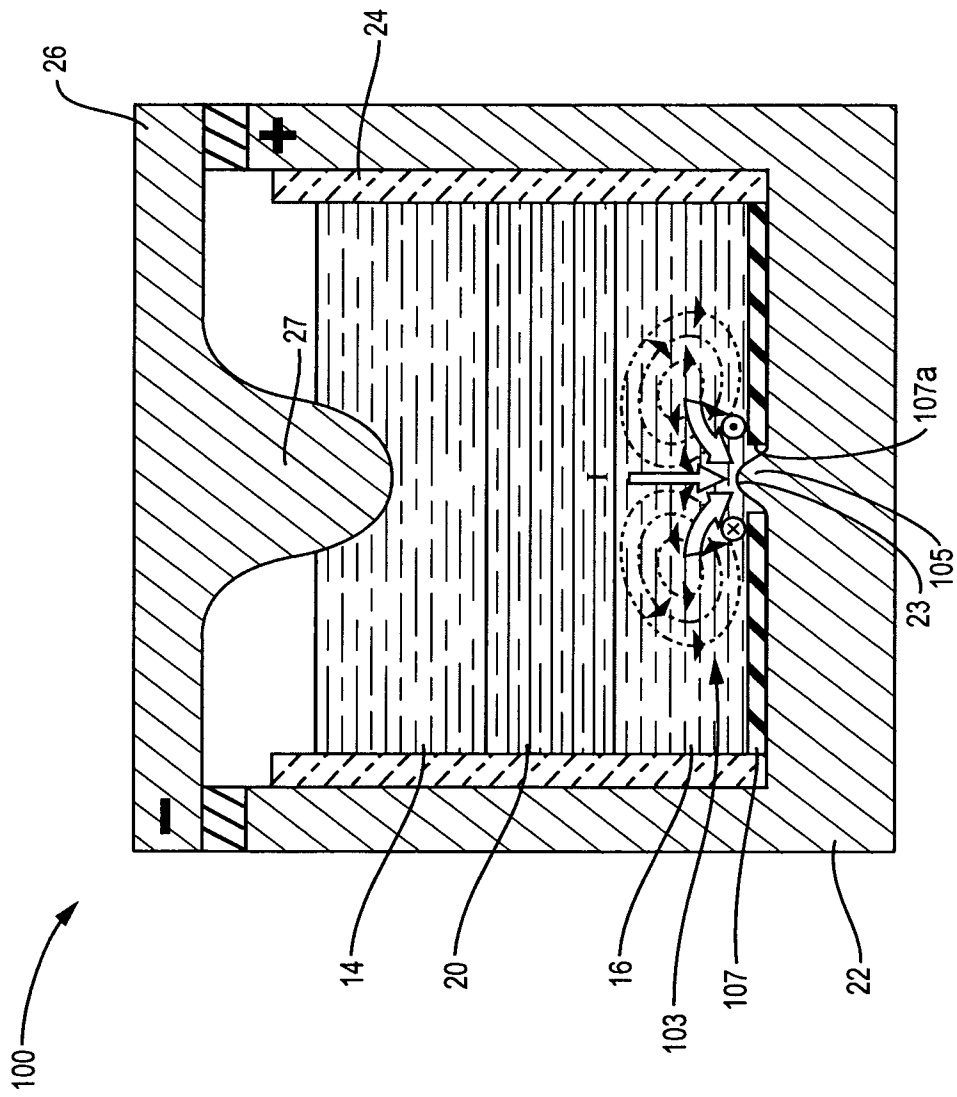


图 17

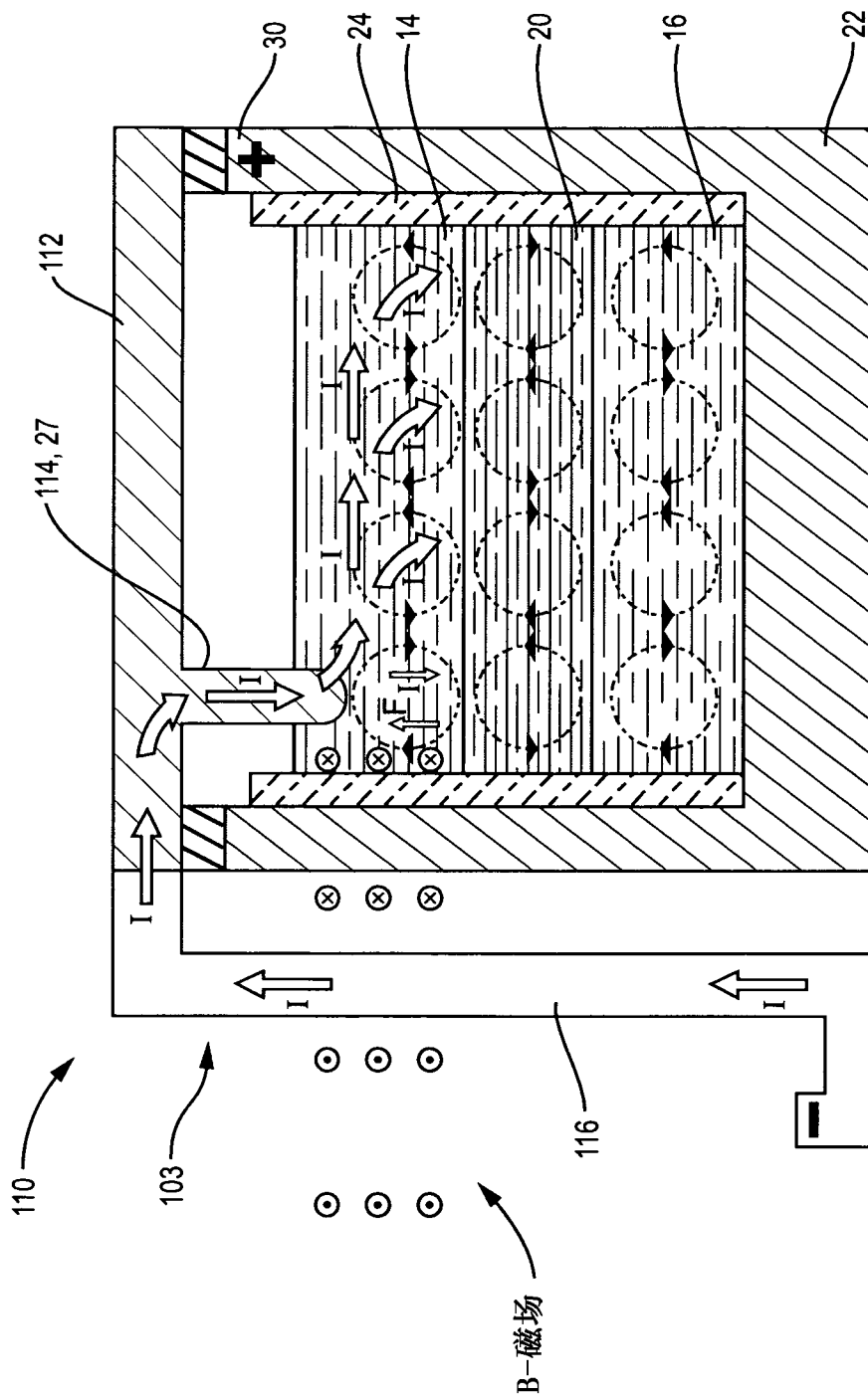


图 18

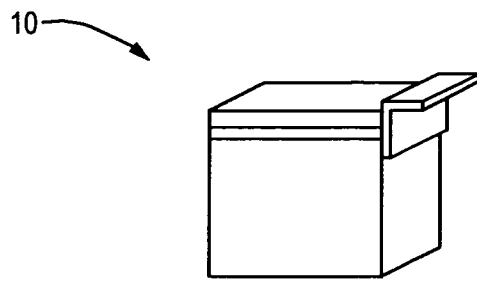


图 19

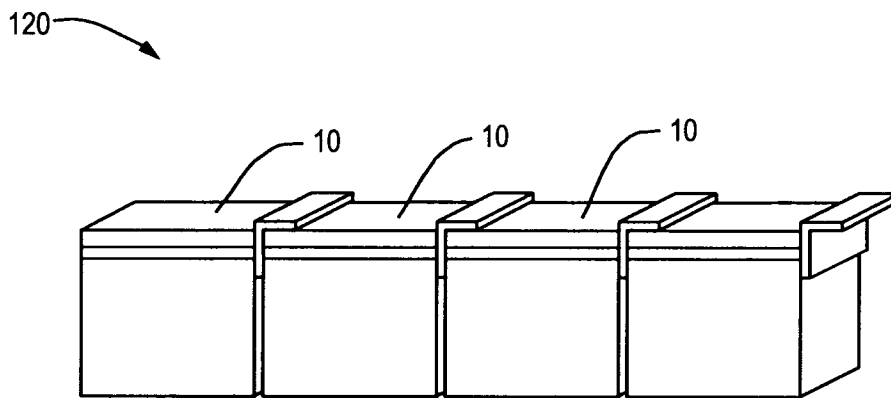


图 20

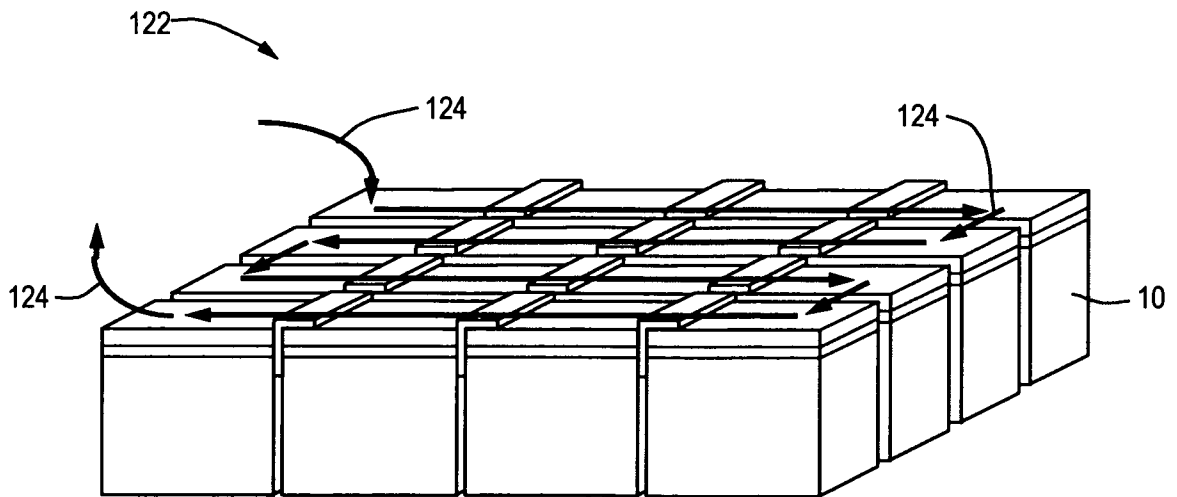


图 21