

面向电力系统的液态金属电池储能技术

李泽航^{1,2}, 周浩², 李浩秒^{1*}, 王康丽¹, 蒋凯¹

(1. 华中科技大学电气与电子工程学院, 湖北省 武汉市 430074;

2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北省 武汉市 430074)

Liquid Metal Battery Energy Storage Technology for Power System

LI Zehang^{1,2}, ZHOU Hao², LI Haomiao^{1*}, WANG Kangli¹, JIANG Kai¹

(1. School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology,

Wuhan 430074, Hubei Province, China; 2. School of Materials Science and Engineering,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei Province, China)

摘要: 电化学储能灵活高效, 是大规模电力储能技术发展的重要方向。液态金属电池(liquid metal battery, LMB)采用液态金属和熔融无机盐分别作为电极和电解质, 从根本上避免了传统电池的寿命限制问题, 其具有长寿命、低成本、大容量的优势, 在电力系统储能领域具有广阔的应用前景。主要介绍了LMB的工作原理, 重点综述了其发展历程和重要研究进展, 并指出了现有电池体系存在的局限性与面临的挑战, 在此基础上, 探讨并明确了LMB的重点发展方向。

关键词: 电力系统; 电化学储能; 液态金属电池(LMB); 液态金属电极; 熔盐电解质

ABSTRACT: Electrochemical energy storage is flexible and efficient, and it is an important direction for the development of large-scale power energy storage technology. Liquid metal battery (LMB) uses liquid metals and molten inorganic salts as electrodes and electrolytes, respectively, to fundamentally avoid the life-limiting problem of traditional batteries. LMB has the advantages of long life, low cost, and large capacity, and has broad application prospects in the field of power system energy storage. This paper mainly introduced the working principle of LMB, focused on its development history and important research progress, and pointed out the limitations and challenges of existing battery systems. On this basis, the key development directions of LMB were discussed and clarified.

KEY WORDS: power system; electrochemical energy storage; liquid metal battery (LMB); liquid metal electrode;

molten salt electrolyte

0 引言

规模利用可再生能源是实现我国“碳中和”战略目标的重要途径。根据国家能源局发布的数据, 截至2022年5月底, 我国可再生能源发电总装机容量达到11亿kW, 其中1—5月, 全国可再生能源发电新增装机容量为4 349万kW, 占全国发电新增装机容量的82.1%, 已成为我国发电新增装机的主体^[1]。然而, 风能和太阳能具有间歇性和波动性, 直接接入电网将对电力系统造成剧烈冲击, 甚至造成安全事故^[2-3]。因此, 如何有效消纳这类不稳定的新能源发电电力是实现可再生能源长足发展的关键。研究者^[4-7]普遍认为, 储能技术可以有效解决高比例可再生能源接入电网的关键问题, 提高电力系统的可靠性和安全性。此外, 储能技术还能电力系统提供各种各样的辅助和支持, 包括调峰调频、冷启动服务、应急备用电源以及电力系统的削峰填谷等, 甚至部分微电网中电能质量的提高和无功支持都离不开储能技术^[8-10]。因此, 研究开发廉价和高效的大规模储能技术是突破电力能源发展瓶颈的关键, 也是国家能源发展的重要战略方向。

储能技术种类繁多, 可分为物理储能(飞轮储能、抽水储能、超导储能等)、化学储能(氢能等)和电化学储能(二次电池)^[11-12]。其中电化学储能技

基金项目: 国家自然科学基金项目(52177215)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (52177215).

术灵活高效，是电力系统储能领域发展的重要方向。现阶段，较为成熟的电化学储能技术(如铅酸电池、钠硫电池和锂离子电池等)已经在电力储能领域得到了应用。然而，就大规模储能应用而言，现有技术仍无法在成本、寿命和安全方面全面满足需求，亟需开发新型电化学储能技术。液态金属电池(liquid metal battery, LMB)具有3层液态密度自分层结构，无需隔膜，避免了电极形变和枝晶生长等问题，具有高电流密度、长寿命、低成本，以及易于放大、装配生产等优点，在大规模储能中具有广阔的应用前景。本文总结了近年来LMB体系研究进展及应用研究，在此基础上探讨并明确了LMB的重点发展方向。

1 LMB简介

1.1 LMB技术发展历程

LMB的起源可追溯至20世纪20年代，其全液态结构的设计来源于铝精炼的Hoopes电解池^[13]，如图1(a)所示。在此基础上，20世纪60年代，Yeager构建了一种热再生电池^[14]，如图1(b)所示，反应物A和B发生化合反应，生成化合物AB并释放电能，随后AB在外加能量的更高温度条件下发生分解，生成A和B，A和B再次反应并释放电能，以此循环往复，从而实现热能到电能的转换。随后，通用汽车公司相继报道了K||Hg电池^[15]，采用KOH-KBr-KI作为电解质，工作温度为325℃，电池库伦效率为90%~95%，放电电压约0.4V，如图1(c)所示。

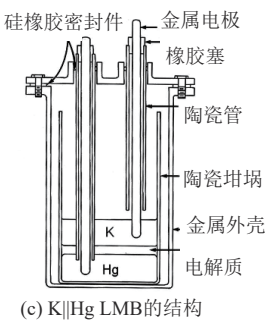
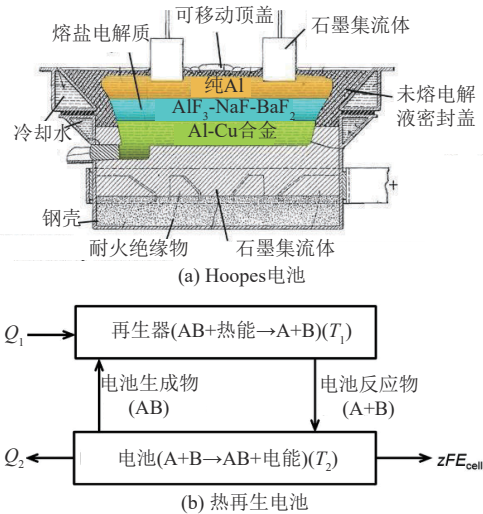


图1 LMB技术发展历程

Fig. 1 Development course of LMB

20世纪70年代至21世纪初期，储能电池朝着面向电动汽车应用的高比能量和移动式发展，熔盐储能电池的研究一度被搁置。近年来，由于新能源发电技术的快速发展，大规模电力储能技术受到了研究者的关注。2006年，美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology, MIT)的Donald R. Sadoway教授提出了用于电力储能的LMB新概念^[16]，满足大规模电力系统储能需求。

1.2 LMB工作原理

LMB采用液态金属与熔融无机盐分别作为电极和电解质，通常工作在300~700℃，使电极和电解质维持在熔融态。电池的负极通常采用低电负性、低密度的碱金属或碱土金属(Li、Na、Mg、Ca、K等)，正极采用较高电负性、较高密度的金属或者类金属(Bi、Sb、Sn、Te、Pb等)，电解质则采用低成本、高电导率、高安全性、密度介于正负极之间的二元或多元熔融卤素无机盐，其性质如表1所示。由于正负极金属与熔盐电解质的密度差异较大，且金属与熔盐互不混溶，电池材料自发形成3层液态结构。

LMB的结构及其充放电过程如图2所示，电池放电过程中，上层的负极金属A失去电子，被氧化成 A^{z+} (z 为转移电子数)进入电解质中， A^{z+} 经由电解质迁移至正极，进一步与从外电路传导至正极的电子结合，并与正极B发生合金化反应，形成A-B合金；充电过程则与之相反。

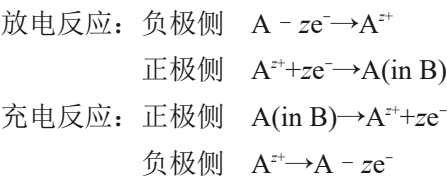


表 1 LMB 电解质及其性质
Tab.1 Electrolyte of LMB and its properties

组成(组分摩尔分数比)	熔点/℃	离子电导率/(S/cm)	成本/(美元/mol)
LiF-LiCl (30:70) ^[17]	501	—	5.29
LiF-LiCl-LiBr (22:31:47) ^[18]	430	3.21	7.83
LiF-LiCl-LiI (20:30:50) ^[19]	341	2.77	9.31
LiCl-LiI (36:64) ^[20]	368	3.88	10.07
LiCl-KCl (58.8:41.2) ^[21]	353	1.69	2.90
LiCl-LiBr-KBr (33:29:38) ^[22]	324	1.56	5.92
LiI-KI (63.3:36.7) ^[23]	260	1.56	21.07
NaF-NaCl-NaI (15:32:53) ^[24]	530	1.7~2.0	6.41
LiCl-NaCl-KCl (59:5:36) ^[25]	350	1.307	2.89
LiCl-CaCl ₂ -NaCl (38:27:35) ^[26]	450	2.18	1.83
NaCl-CaCl ₂ (47.9:52.1) ^[27]	504	—	0.11
LiCl-CaCl ₂ (65:35) ^[28]	485	—	3.09
NaCl-KCl-MgCl ₂ (30:20:50) ^[29]	396	—	0.11

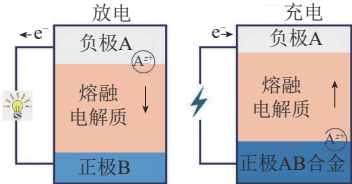


图 2 LMB 的结构及其充放电过程示意图
Fig.2 Structure of LMB and its charge-discharge processes

放电总反应： $A \rightarrow A(\text{in } B)$
充电总反应： $A(\text{in } B) \rightarrow A$
电池电压表示为

$$E = -RT \ln a_{A(\text{in } B)} / (zF) \tag{1}$$

式中： R 为热力学常数； T 为热力学温度； F 为法拉第常数； $a_{A(\text{in } B)}$ 为 A 在 B 中的活度。

由于LMB液-液界面的构建，且熔盐电解质具有较高离子电导率，电池具有较快的动力学，保证了电池大电流充放电能力；液态电极无结构形变，电池储能寿命长；全液态3层自组装结构设计使得电池易于放大和装配生产^[30]。另外，电池采用不可燃且热容量高的无机熔盐作为电解质，可有效避免电池内部的热失控和安全问题，为电池的长期安全服役提供保障。

2 LMB技术国内外研究现状

2.1 Mg基电池

Mg是地壳中储量丰富的碱土金属，成本低，

且Mg在充放电过程中有2个电子得失，理论上能够提供更高的能量密度。而类金属和半金属中，Sb具有低成本和相对较高的电负性等优点，是一种很有前景的正极材料。2012年，有研究者^[29]采用MgCl₂-NaCl-KCl(摩尔分数比为50:30:20)作为熔盐电解质构建了Mg||Sb电池，如图3所示，该电池在700℃下运行，开路电压为0.44V，在50mA/cm²的电流密度下，该电池实现了97%的库伦效率和69%的能量效率。

该电池体系首次验证了LMB的概念，但是由于其工作温度高、开路电压低、成本相对较高，因此不具备实际应用价值。

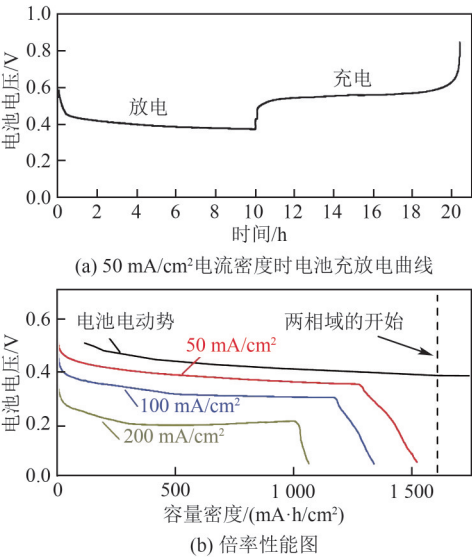


图 3 700℃下Mg||Sb电池性能
Fig. 3 Performance of Mg||Sb battery at 700℃

2.2 Li基电池

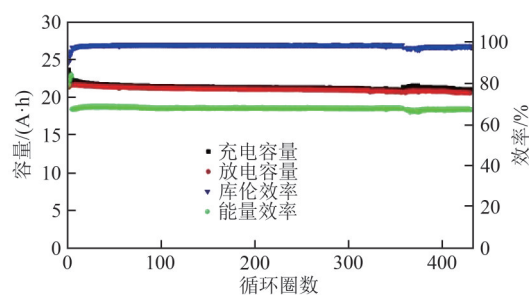
Li是最轻的金属(密度为 0.534 g/cm^3), 且其氧化电位在所有元素中最低(相对于标准氢电极电势, Li的氧化电位为 -3.045 V), 因此, Li基LMB具有较高的能量和功率密度; Li基熔融卤化物盐离子电导率高, 且Li在Li基熔融卤化物盐中的溶解较低, 这使得Li基LMB具有高库伦效率; 同时Li(熔点 180°C)和Li基卤化物共晶盐较低的熔点, 使得Li基LMB可以在较低的运行温度下工作, 这使Li成为一种具有吸引力的LMB负极选择。

2.2.1 $\text{Li}||\text{Sb-X}(\text{X}=\text{Pb, Sn, Bi})$ 电池体系

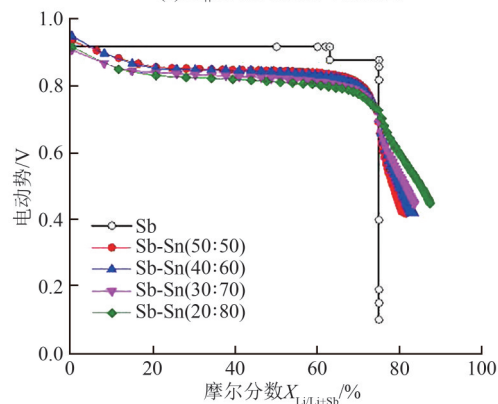
针对Sb基电极的高熔点、低利用率的问题, 2014年, Wang等^[19]通过引入低熔点、低成本金属Pb, 有效地降低了电极熔点(最低降至 253°C), 同时, 采用 LiF-LiCl-LiI (摩尔分数比为20:50:30)作为电解质, 使工作温度降低至 450°C 。Pb的引入并不会降低电压平台, 不同比例Pb-Sb合金表现出纯Sb的电化学特性。在电流密度为 275 mA/cm^2 时, 放电电压为 0.73 V , 库伦效率为98%, 能量效率为73%。同时, 电池具有良好的倍率能力, 在 1000 mA/cm^2 电流密度下, 电池的容量保留超过理论容量的50%。此外, 电池表现出优异的循环性能, 在450次循环后, 电池容量保持为初始容量的94%。

合金化电极设计为选择合适的电极和降低电池成本开辟了新的途径, 但是Pb的引入会带来潜在的环境问题, 需要进一步发展环境友好的新体系。2016年Li等^[18]采用环境友好的Sn取代Pb, 以 LiF-LiCl-LiBr (摩尔分数比为22:31:47)作为电解质, 构建了容量为 $21.3 \text{ A}\cdot\text{h}$ 的 $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ 电池, 该电池在 500°C 的运行温度、 300 mA/cm^2 的电流密度下运行, 库伦效率和往返能量效率分别超过98.5%和68.5%, 经过430次循环后容量保持率为96.7%(图4(a)), 每圈循环衰减率为0.007 8%, 表现出良好的循环性能。电动势(electromotive force, EMF)曲线(图4(b)) and 不同组分 $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ 电池电压曲线(图4(c))分析结果表明, Sn与Pb在合金正极体系中起到相同的作用。为了进一步说明合金电极的放电机制, 将不同放电状态下的 $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ 电池冷却后进行X射线衍射(X-ray

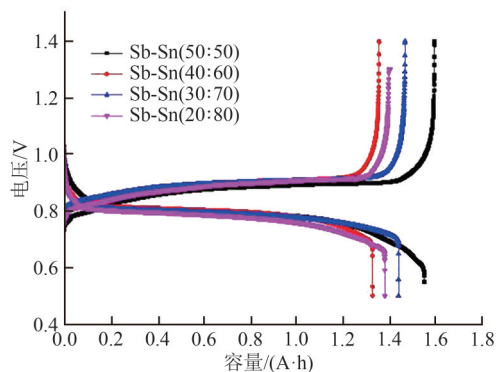
diffraction, XRD)测试, 结果表明, 电池在放电过程中Li与Sb合金化反应, 生成密度较小的Li-Sb合金, 直至 Li_3Sb 浮在正极上方, 而密度较大的Sn沉在正极下方不参与反应, 揭示了Sn只降低正极熔点而不参与电化学反应的“惰性溶剂”效应。



(a) $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ 电池循环性能图



(b) Li浓度相对Sb归一化后的EMF图



(c) 不同组分 $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ 电池电压曲线图

图4 $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ 电池性能

Fig. 4 Performance of $\text{Li}||\text{Sb-Sn}$ battery

无论是Pb还是Sn惰性组分的引入, 都会导致电池能量密度的下降。Dai等^[31]采用Bi-Sb双活性正极, 以 LiCl-LiF (摩尔分数比为30:70)为熔盐电解质, 构建了 550°C 下运行的 $\text{Li}||\text{Bi-Sb}$ 电池。由于Bi和Sb的电化学活性相近, 因此在放电过程中Sb、Bi均会和Li进行合金化反应, 同时贡献容

量。不同比例的Sb-Bi合金正极的放电曲线显示出2个相同的放电平台，如图5所示，分别为0.8 V和0.65 V，对应着Li-Sb合金化反应和Li-Bi合金化反应，且随着Sb含量的增加，0.8 V的平台期延长，放电能量增加，提升了电池能量密度。

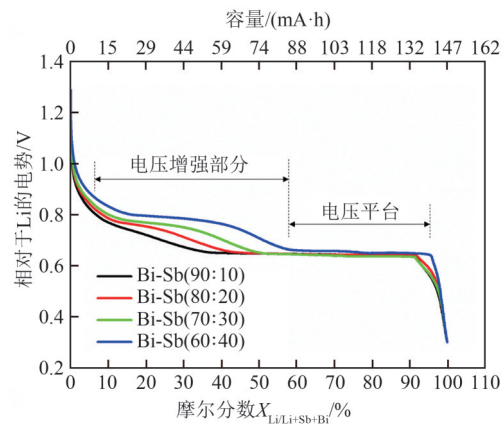
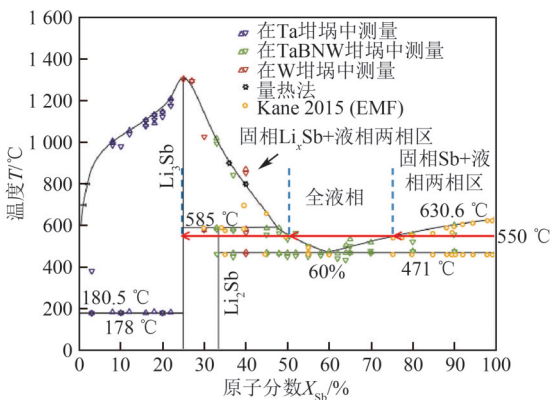


图5 不同组分Li||Bi-Sb电池放电曲线图

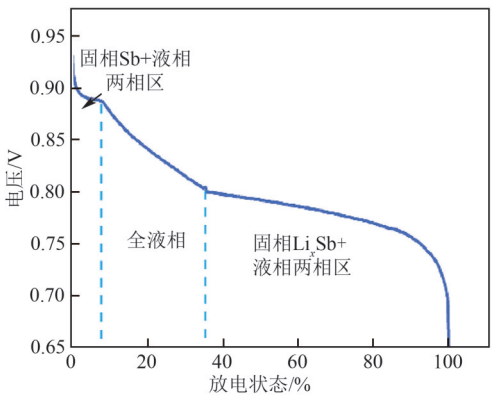
Fig. 5 Discharge curves of different component Li||Sb-Sb battery

在Bi-Sb双活性正极的基础上，Zhao等^[32]通过添加惰性金属Sn进一步降低正极熔点，并且发现Sn的加入为Li提供快速扩散通道，通过分布在中间化合物内的晶界来促进电极反应过程，改善了反应动力学。在此基础上，Cui等^[33]采用低熔点LiCl-KCl(摩尔分数比为70:30)电解质降低LMB工作温度，进一步开发了Bi-Sb-Sn和Bi-Sb-Pb电极体系。

2021年，Yan等^[34]研究了固态Sb正极在Li||Sb电池放电过程中的“固-液-固”转变行为，如图6、7所示，验证了固态Sb正极的自愈特性，实现了固态电极在LMB中的应用。在此基础上，构建了在550℃下运行的Li||LiF-LiCl-LiBr||Sb电池，



(a) Li-Sb相图



(b) Li||Sb电池放电曲线图

图6 Li||Sb电池性能

Fig. 6 Performance of Li||Sb battery

稳定循环470圈，库伦效率为99%，能量效率为85%，平均放电电压约0.8 V。表2为一些LMB体系的主要性能参数。经初步核算，Li||Sb电池的储能成本约为42.4美元/(kW·h)，由于Sb具有优异的电化学性能和较低的价格，可满足大规模电力储能的需求。在此基础上，Zhou等^[35]通过增加面密度、降低电解质、减少电池构件重量等方法，构建了400 A·h级Li||Sb电池，电池单体能量密度达到135 W·h/kg。尽管LMB单体能量密度仍与锂离子

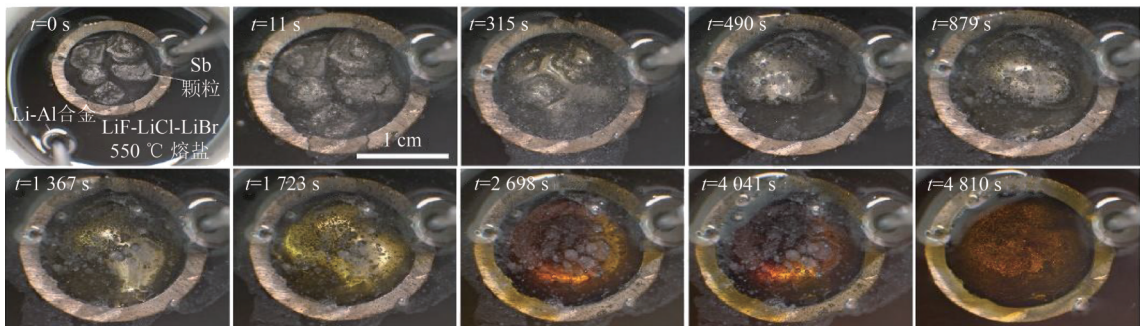


图7 Li||Sb电池放电过程原位观测图

Fig. 7 In-situ observation diagram of Li||Sb battery discharge process

表 2 一些 LMB 体系的主要性能参数
Tab.2 Main performance parameters of some LMB systems

体系	放电容量/ (A·h)	放电能量/ (W·h)	材料质量/g		能量密度/ (W·h/kg)	成本/ [美元/(kW·h)]
			负极	正极		
Mg Sb ^[29]	2.5	0.475	2.27	17.06	24.58	276.17
Li Bi ^[17]	48.8	26.84	13.9	166.8	148.5	78.2
Ca-Mg Bi ^[28]	0.539	0.280	0.4(Ca), 0.96(Mg)	6	38	144.7
Li Sb-Pb ^[19]	61.78	39.1	16	101.7(Sb), 260(Pb)	103.63	66.64
Li Sb-Sn ^[18]	19.7	15.34	5.18	30.3(Sb), 44.3(Sn)	192.3	115.5
Li Sb-Bi ^[31]	2.75	1.95	1.04	1.82(Sb), 4.68(Bi)	258.62	63.43
Li Te-Sn ^[36]	2	2.968	0.55	4.72(Te), 0.72(Sn)	495.9	143.3
Li Sb ^[34]	46.4	37.4	13	75.7	421.6	42.4

子电池有一定差距，但其易于放大、材料成本低和自愈合特性，使其在固定电网规模的储能领域具有广阔的应用前景。

2.2.2 Li||Bi-X(X=Pb, Ga)电池体系

Bi 是一种半金属，与 Sb 具有相似的电化学特性，熔点相对较低(271.3 ℃)，电负性高，是 LMB 良好的正极候选材料。Ning 等^[17]采用 LiCl-LiF(摩尔分数比为 70:30)作为熔盐电解质，构建了在 550 ℃ 下运行的 Li||Bi 电池。该电池表现出良好的循环性能(如图 8 所示)，在 3 C 倍率下，容量为 0.11 A·h 的

电池在经过 1 000 圈长循环后容量保持率为 96%，计算得到的往返库伦效率为 99.7%，能量效率为 70%。当电流密度从 0.2 A/cm² 增加到 1.25 A/cm² 时，电池容量仅下降了 27%，具有良好的倍率性能，固相的形成并没有引起高浓度极化，表明放电过程中生成的固相 Li₃Bi 具有良好的 Li⁺ 电导率。同时电池经过简单的结构件直径放大，将电池容量扩大到 134 A·h，展现了 LMB 大规模储能的应用前景。

相较于正负极金属熔点，LiCl-LiF 电解质极大地限制了 Li||Bi 体系的工作温度。为了降低 Li||Bi 体系电池工作温度，在设计与优化低熔点熔盐方面，研究者开展了进一步研究。Kim 等^[20]研究了以 LiCl-LiI(摩尔分数比为 36:64)为电解质、Bi-Pb 合金为正极的电池，将其工作温度降低至 410 ℃。2022 年，Xie 等^[22]设计了一种新型 LiCl-LiBr-KBr(摩尔分数比为 33:29:38)，构建的 Li||Bi 电池能够在 420 ℃ 下运行。在其他方面，Xie 等^[37]还发现在 Bi 中添加 Ga 可以提高放电电压和能量效率，这是因为 Ga 形成的 Li-Bi-Ga 熔体(富 Ga 相)与放电产物 Li₃Bi 密度相当，共存于正极与电解质层中间，提供了快速的锂扩散通道，改善了电极反应动力学。

2.2.3 Li||Te-Sn 电池体系

基于金属合金化反应的 LMB 工作电压一般低于 1.0 V，较低的工作电压给电池组管理系统带来挑战。在 LMB 所有候选正极金属材料中，Te 是最高电负性的元素之一，Li||Te^[38] 体系的开路电压(open circuit voltage, OCV)可达到 1.76 V。Argonne^[24] 实验室采用 LiF-LiCl-LiI 熔融盐混合情

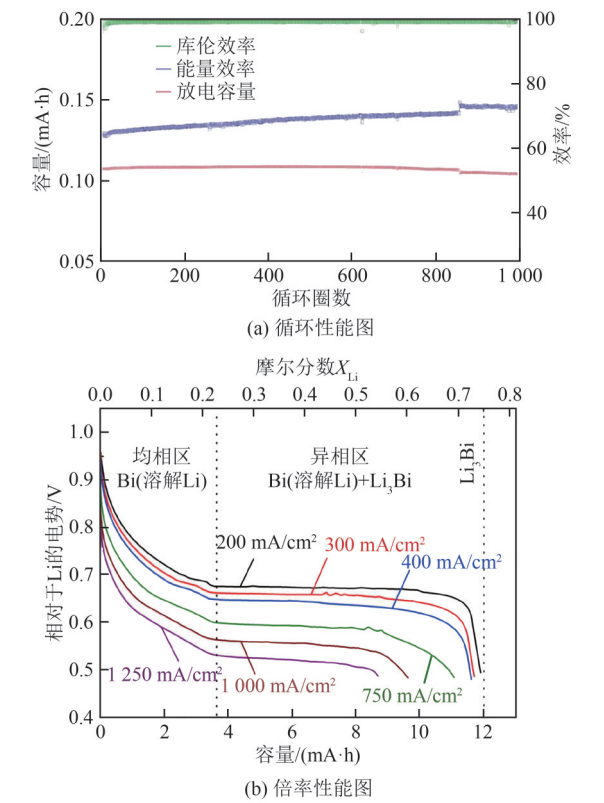


图 8 550 ℃ 下 Li||Bi 电池性能
Fig. 8 Performance of Li||Bi battery at 550 ℃

性填充材料(如陶瓷粉)的糊状电解质, 组装了Li||Te电池, 运行温度为480 ℃。但是纯Te电极导电性差, 且产物 Li_2Te 在熔盐中的溶解度高, 导致Te基LMB库伦效率低、循环性能差。Li等^[36]研究了Te-Sn合金电极, 通过合金化策略提高了Te基电极的电子电导率和利用率(如图9(a)、(b)所示), 同时抑制了Te在熔盐电解质中的溶解。采用LiF-LiCl-LiBr(摩尔分数比为22:31:47)作为电解质, 构建了在500 ℃下运行的Li||Te-Sn电池(如图9(c)、(d)所示), 在100 mA/cm²电流密度下电池OCV达到1.6 V, 库伦效率为95%~99%, 能量效率为83%~

91%, 运行60圈容量未衰减, 电池材料的能量密度为495 W·h/kg。尽管Li||Te电池获得了较高的能量密度, 但是该体系循环稳定性仍需要进一步提升。

2.3 Ca基电池

Ca在地壳中具有远高于Li的丰度(Ca为4.15%, Li为0.006 5%), 因此Ca基LMB成本很低, 同时Ca的充放电过程为双电子转移, 因此有望实现更高能量密度, 但Ca的熔点较高(842 ℃), 同时Ca在其熔融卤化物中具有较高的溶解度, 直接采用Ca作为负极构建的电池无法正常工作。针对这一问题, MIT的Sadoway教授团队通过向Ca中引入金属Mg, 构建Ca-Mg^[39]合金作为负极, 有效地降低了负极的熔点, 同时Ca在熔盐中的溶解也被有效地抑制。尽管合金化导致电池的电压降低, 但当负极中Mg的摩尔分数达到50%左右时, 电压降幅仅50 mV。

基于Ca-Mg合金负极, Sadoway教授团队^[28]进一步采用LiCl-CaCl₂(摩尔分数比为65:35)作为电解质, 采用Bi、Sb分别作为电池正极构建了在550 ℃下运行的电池。图10为Ca-Mg||Bi电池结构及其在550 ℃下电池性能。该电池在955 mA/cm²的电流密度下充放电, 其实际容量依旧达到理论容量的50%左右, 如图10(a)所示。当负极中Mg

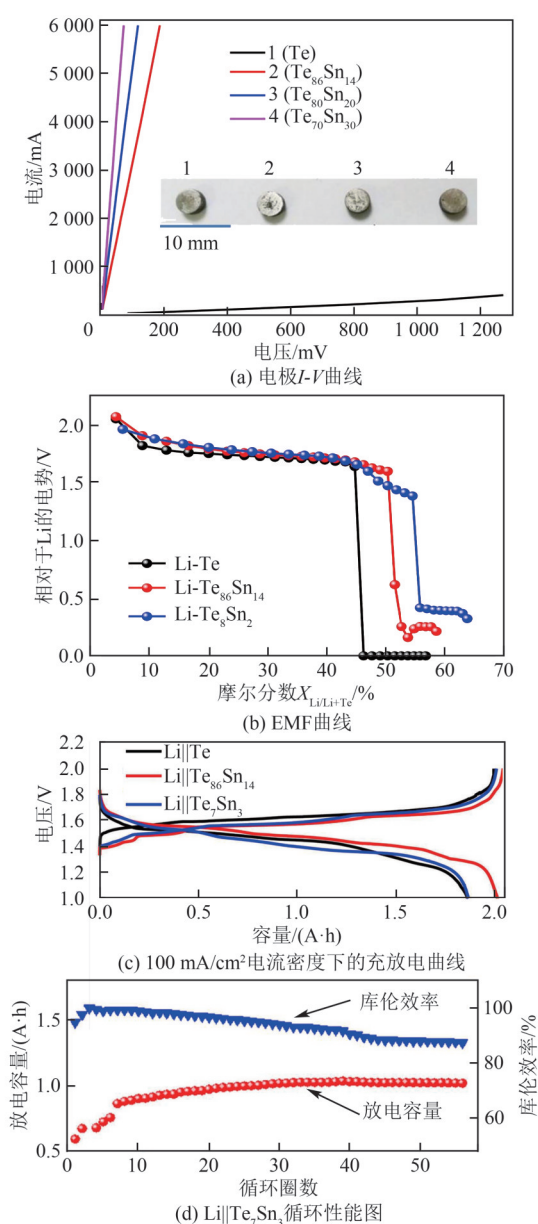
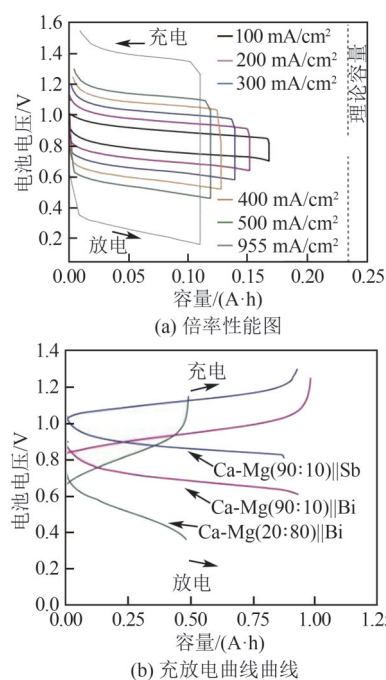


图9 500 ℃下Li||Te-Sn电池性能

Fig. 9 Performance of Li||Te-Sn battery at 500 ℃



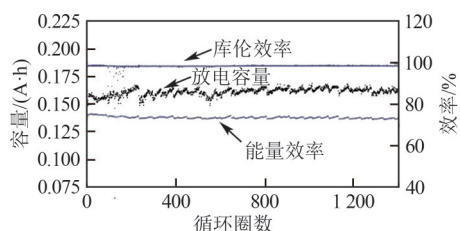
(c) 200 mA/cm²电流密度下电池循环性能图

图 10 Ca-Mg||Bi 电池结构及其在 550 °C 下电池性能

Fig. 10 Ca-Mg||Bi battery structure and its battery performance at 550 °C

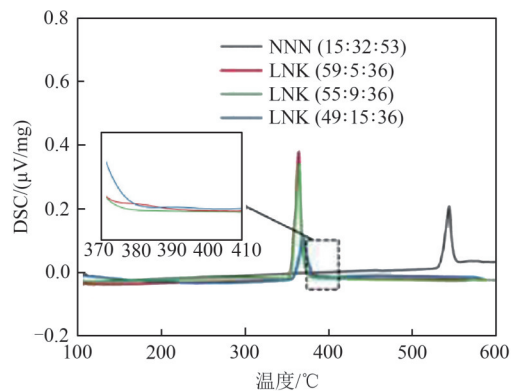
的摩尔分数为 10% 时, 电池放电电压达到 0.8 V 以上, 如图 10(b) 所示。其中, Ca-Mg||Bi 电池能在 200 mA/cm² 的电流密度下运行 1 200 圈以上, 并维持 96% 的库伦效率, 如图 10(c) 所示。

2.4 Na 基电池

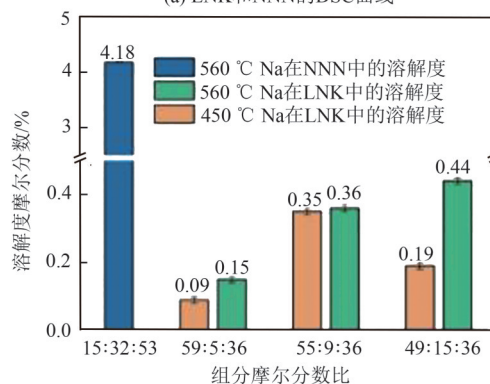
地壳中的 Na 丰度为 2.64%, 远高于 Li, 同时金属 Na 的提纯工艺较为简单, 因此 Na 基电池整体成本也远远低于 Li 基电池。并且由于金属 Na 熔点较低 (98 °C), 构建低温化体系方面相较于钙基电池更具有优势。最早的钠基 LMB 由 Argonne 实验室^[24]设计, 负极采用金属 Na, 正极采用金属 Bi, 电解质采用熔融三元卤化钠 NaF-NaCl-NaI (摩尔分数比为 15:32:53), 由于电解质熔点较高, 电池需要工作在较高的温度 (>560 °C)。同时由于 Na 在熔融卤化钠盐中溶解度较高, 导致电池自放电严重, 材料利用率低, 难以稳定运行较长时间, 距离实际应用尚有较大的难度。

针对 Na 基 LMB 自放电严重这一问题, Zhou 等^[25]设计了一种低熔点的三元混合阳离子电解质 LiCl-NaCl-KCl (LNK), 可以将电池工作温度有效降低至 450 °C (如图 11(a) 所示), 且金属 Na 在熔融 LiCl-NaCl-KCl 中溶解度是在 NaF-NaCl-NaI (NNN) 中溶解度的几十分之一 (如图 11(b) 所示), 有效地抑制了电池自放电。同时, 通过构建 Bi-Sb 合金电极, 有效地促进了电池放电过程中 Na⁺ 的扩散 (如图 11(c) 所示)。进一步地, 基于金属 Na 负极, 利用优化后的电解质和正极构建了理论容量为 10 A·h 的电池, 如图 11(d) 所示, 该电池在 100 mA/cm² 的电流密度下能够保持 97% 的库伦效率稳定运行 700 圈以上, 且容量利用率达到 80%。如图 11(e) 所示, 对电池的平准化储能成本进行了核算, 结果表明, 电

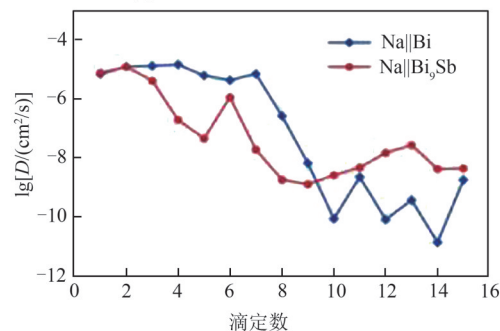
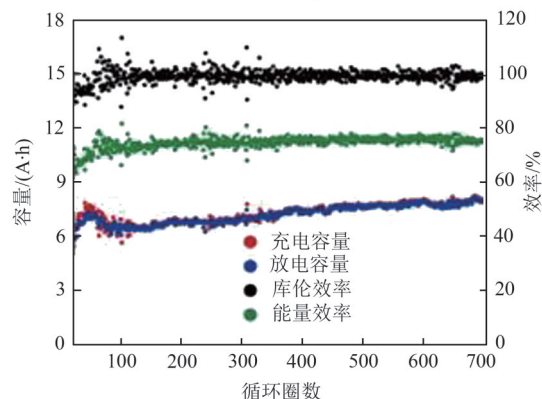
池的成本为 0.027~0.029 美元/(kW·h), 通过进一步优化可达到 0.018~0.020 美元/(kW·h), 接近抽水储能成本。



(a) LNK 和 NNN 的 DSC 曲线



(b) Na 在熔融 NNN 和 LNK 中的溶解度

(c) Na⁺ 在 Na||Bi 和 Na||Bi₉Sb 电池中的扩散系数(d) Na||LiCl-NaCl-KCl (59:5:36)||Bi₉Sb 电池的循环性能

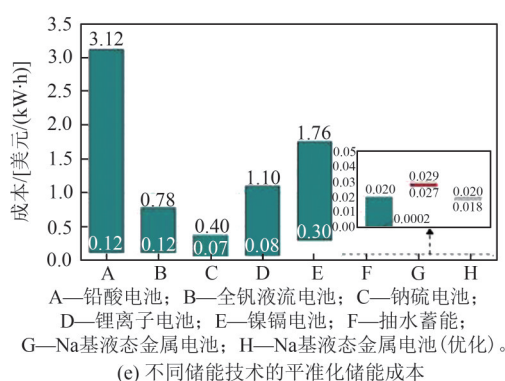


图 11 Na||Bi,Sb 电池

Fig. 11 Na||Bi,Sb battery

此外，Xu 等^[40]设计了一种基于置换反应的 Na|NaCl-CaCl₂-ZnCl₂|Zn 电池，其原理如图 12(a)所示，在工作过程中，电池首先进行充电，然后进行放电。

充电反应：正极侧 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

负极侧 $2\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Na} - 2\text{e}^-$

放电反应：负极侧 $2\text{Na} - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Na}^+$

正极侧 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

充电总反应： $\text{Zn} + 2\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Na} + \text{Zn}^{2+}$

放电总反应： $2\text{Na} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn} + 2\text{Na}^+$

电池电压表示为

$$E = (\phi_{\text{Zn}}^\theta - \phi_{\text{Na}}^\theta) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Zn}} a_{\text{Na}^+}^2}{a_{\text{Na}}^2 a_{\text{Zn}^{2+}}} = (\phi_{\text{Zn}}^\theta - \phi_{\text{Na}}^\theta) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (2)$$

式中： a_{Zn} 、 a_{Na} 、 $a_{\text{Zn}^{2+}}$ 、 a_{Na^+} 分别为 Zn、Na、Zn²⁺、Na⁺的活度； ϕ_{Zn}^θ 、 ϕ_{Na}^θ 分别为 Zn、Na 的标准电极电势。

由于该电池的充放电基于置换反应，因此其电压一部分贡献来源于 Na 和 Zn 的电极电势差值，这使得该电池相较于诸多基于合金化反应的 LMB 电池具有更高的电压，在 10 mA/cm² 电流密度下，放电平台电压达到 1.75 V，如图 12(b)所示。但由于电池内部 Na 与 Zn²⁺ 的反应会自发进行，因此电池在充电过程中也同时伴随了放电，使得库伦效率低，电池仅正常运行 20 圈左右，如图 12(c)所示，难以长效稳定地服役，但这种基于原理方面的调整也为发展高电压 LMB 指明了一个方向。

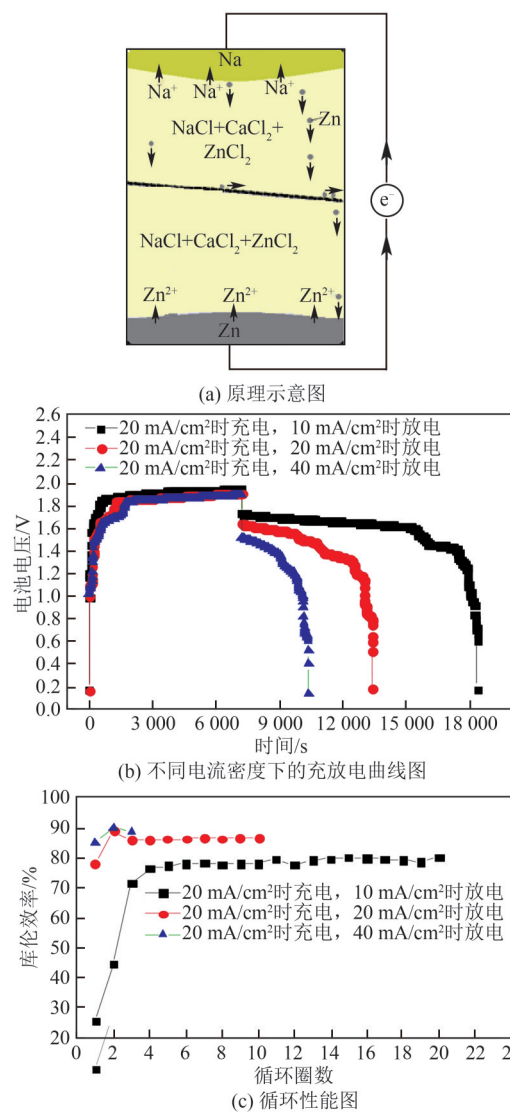


图 12 基于置换反应的 Na||Zn LMB

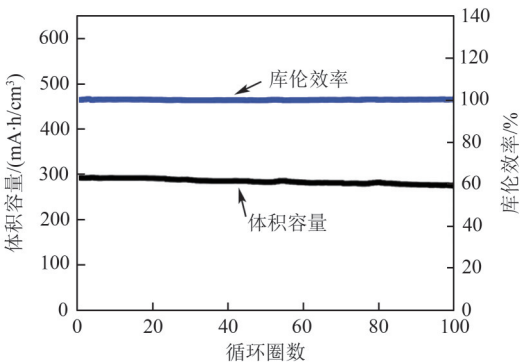
Fig. 12 Na-Zn LMB based on displacement reaction

2.5 中低温电池体系

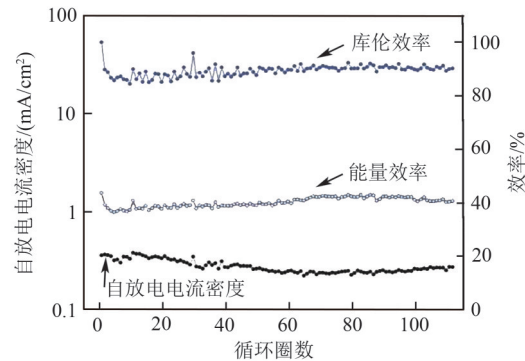
高温 LMB 高工作温度和高活性的负极金属，给电池的密封、结构件的腐蚀防护以及热管理带来了问题，而基于低熔点金属和有机电解液的低温 LMB 可以避免这些问题。2020 年，Guo 等^[41]将 3 mol/L 双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)和 1 mol/L 双三氟甲基磺酰亚胺钾(KTFSI)盐溶解在比例 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶剂中作为电解质，采用 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NCM)作正极，构建了 Na-K||NCM 电池，相较于 Li||NCM 电池，Na-K 负极稳定循环超过 500 次，几乎没有容量衰减，如图 13(a)所示，这说明液态负极的构建有利于电池的长期运行。同年，

Ding 等^[42]研究了 1 mol/L NaI 溶解在四聚体的有机溶液作为电解质的 Na||Bi-Sn-X(X=In, Pb) 电池, 包括 BiSnIn(62 °C)、BiPbSnIn(58 °C) 和 BiPbSn(98 °C), 并研究了不同合金的电化学性能, 其中 Na||Bi-Sn-In 电池在 40 次循环后的容量保持率接近 100%, 如图 13(b)所示。此外, Ding 等^[43]使用 Na-K 合金作为负极, 1 mol/L NaClO₄ 溶于 DME/FEC(体积分数比为 95:5)中的有机溶液作为电解质, Ga-In(或 Ga-Sn)合金作为正极, 构建了在室温下运行的 LMB。其中, Na-K||GaIn 电池以约 100% 的库伦效率和每周期 99.95% 的容量保持率运行 100 圈, 表明液态金属界面具有极好的稳定性, 如图 13(c)所示。

然而, 有机电解质的离子电导率比熔盐电解质低 2~3 个数量级, 这限制了室温 LMB 的功率密度, 并且有机电解液中固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)的不稳定性也会影响电池的容量等因素。因此, 基于低熔点熔盐或离子液体电解质的中间工作温度(100~300 °C)的 LMB 将会是未来发展的一个重要方向。在这一方面, Spatocco 等^[44]探索了 NaOH-NaI(摩尔分数比为 80:20, 熔点~220 °C)作为电解质, 构建了 Na||NaOH-NaI||BiPb 电池, 在 270 °C 下循环超过 100 圈, 库



(c) Na-K||GaIn 电池循环性能图



(d) Na||NaOH-NaI||BiPb 电池循环性能图

图 13 中低温 LMB

Fig. 13 LMB operated at low or intermediate temperatures

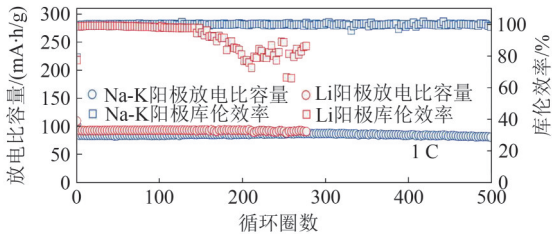
伦效率约为 92%, 能量效率约为 41%, 如图 13(d)所示, 具有一定的潜力。

3 LMB 的应用研究

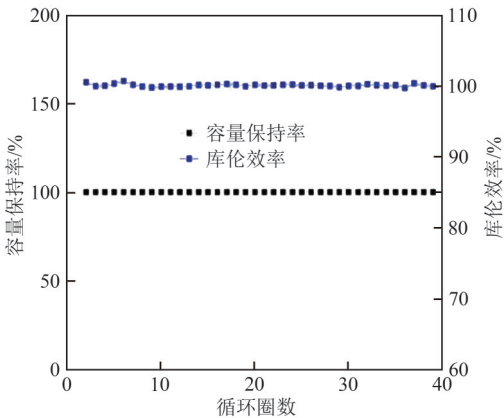
针对开发面向电力系统应用的 LMB 储能技术, 还需要在密封、腐蚀、单体电池容量放大、电池管理和热管理等方面进行深入研究。

在高运行温度下, 高反应活性液态金属电极具有一定的腐蚀性, 且工作环境对水、氧具有一定的要求, 使得电池结构材料(集流体、密封件、容器等)的耐腐蚀性成为 LMB 长效运行的关键。结构材料需要具备一定的热稳定性、耐腐蚀性、气密性、热机械性能。

在容量放大研究方面, 相较于商用锂离子电池, 可通过卷绕和堆叠方式大大增加体积能量密度, 液态金属单体电池可以向着大容量、大尺度方向发展。理论上, 3 层液态密度自分层结构的 LMB 具有结构简单、易放大等特点, 但是在实际研究中大尺寸液-液界面的稳定调控仍具有一定的



(a) Na-K||NCM 电池相较于 Li||NCM 电池循环性能图



(b) Na-K||BiSnIn 电池循环性能图

挑战, 包括LMB内部的电流分布和多场耦合流动。由于表面张力的作用, 正极/熔盐界面会向熔盐侧凸起, 造成界面不均匀分布的沉积电流, 并进一步导致电池放电产物的累积, 增加电池短路的风险^[45]。同时, 国内外学者研究了LMB内部的多场耦合流动, 包括热对流、马兰戈尼对流、泰勒不稳定性等。电池内部温度的不均匀性导致流体密度不均匀, 从而发生热对流。高成炼^[45]研究发现, 电池规格越大, 热对流越剧烈。考虑放电电流产生的感应磁场对电流的作用, 当产生的径向洛伦兹力足够大时, 便会发生泰勒不稳定性问题, 电极的平均流速呈指数增长^[46]。此外, Köllner等^[47]研究了马兰戈尼对流, 它能够在一定程度上抑制负极金属的流动, 并促进熔盐和正极中的流动。一方面, 剧烈的流动会导致电池内部的短路; 另一方面, 电池内部适当强度的流动也可以促进物质扩散, 减小电池极化, 从而提高电池效率。

此外, LMB具有低电压、大电流和宽电压平台等特点, 并且处于高温密封运行环境, 现有锂离子电池的商业化电池管理系统无法直接适用于LMB。因此, 针对LMB特性开发高效管理技术, 对于液态金属储能电池大规模应用具有重要意义。近年来, 一些研究者围绕LMB特性分析、电池建模、状态估计、均衡管理等方面开展了一系列研究。

王晟等^[48]基于正则化方法解析了LMB的阻抗谱, 求解了电池极化内阻的弛豫时间分布函数, 深入分析了LMB的内阻特性。林靖等^[49]研究了工作温度对LMB开路电压、充放电性能及电池内阻的影响, 进而构建了考虑LMB温度特性的双极化等效电路模型。Shi等^[50]开发了基于分数阶近似的LMB电化学模型, 简化了电池内部物迁移的表述过程。Guo等^[51]针对LMB电堆, 构建了一维电化学-三维传热耦合模型, 对电堆模块运行过程中的产热功率、温度场分布、能量效率等进行模拟计算, 揭示了电堆内部温度的传递过程。

Liu等^[52]针对LMB状态估计问题, 提出一种基于自适应无迹卡尔曼滤波(adaptive unscented kalman filter, AUKF)与遗忘因子递推最小二乘法

(forgetting factor recursive least squares, FFRLS)的并行状态估计算法, 即AUKF-FFRLS。该算法通过在每个时刻利用不同的估计器分别更新状态与参数, 利用参数更新提高状态估算精度的同时, 也避免了冗长的状态向量所带来的大型矩阵运算。在美国联邦城市运行工况(federal urban driving schedule, FUDS)下, 测试无迹卡尔曼滤波(unscented kalman filter, UKF)、UKF-FFRLS、AUKF、AUKF-FFRLS算法对荷电状态(state of charge, SOC)的估计, 结果如图14所示。AUKF-FFRLS算法对SOC估计的平均绝对误差与均方根误差分别为0.175 1%和0.214 5%, 表明同时估计状态与参数可以有效提高算法的估计精度与鲁棒性。

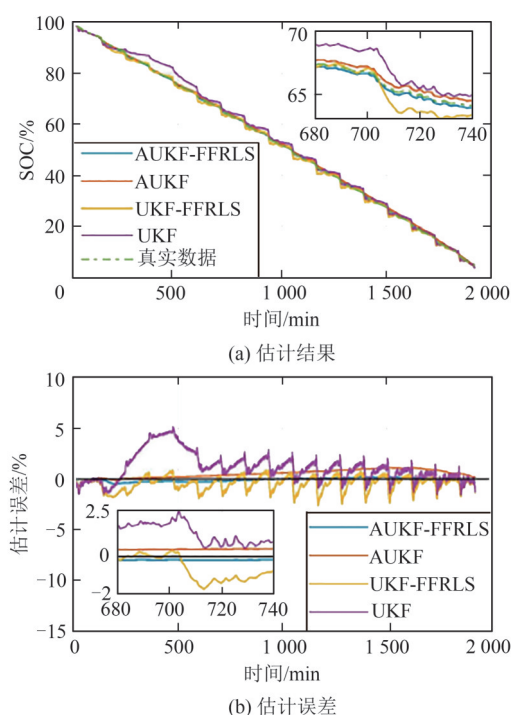


图14 FUDS测试下不同算法对SOC的估计

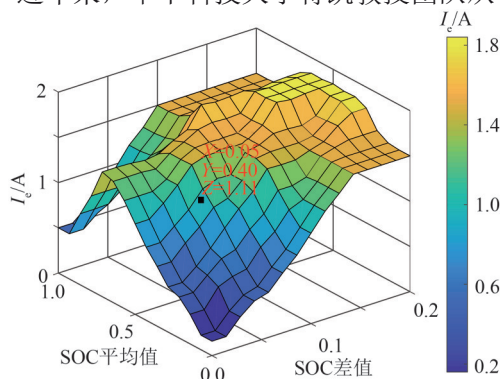
Fig. 14 Estimation of SOC by different algorithms under FUDS test

为了解决模型误差及噪声影响电池SOC估算精度的问题, Xu等^[53]针对LMB提出了一种基于改进滑模观测器(improved sliding mode observer, ISMO)的SOC估计算法。该算法是在滑模观测器(sliding mode observer, SMO)算法的基础上设计了一种新的自适应定律以加快其收敛速度, 并抑制可能出现的大抖动, 从而提高算法的估计精度。

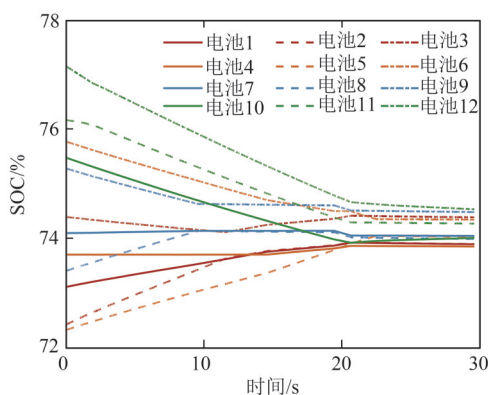
通过在 FUDS 工况下进行测试发现, 与传统的 SMO 算法相比, 改进后的算法具有更快的收敛速度、更高的精度、更强的鲁棒性。

在 LMB 均衡管理方面, Sun 等^[54]针对 LMB 开发了基于双向反激变换电路和双半桥直流转直流电源(direct current, DC-DC)变换电路的两级式主动均衡系统, 实现了电池组内各个单体电池之间的电量均衡与电池组、电池模组之间的双向能量转移。张娥等^[55]提出了基于模糊逻辑控制器的均衡控制策略, 如图 15 所示, 控制系统在保证电池组不会发生过充/过放以及维持高均衡效率的前提下, 能够对电路中均衡电流的大小做出合理化决策, 进而改善电池组的不一致性。Cai 等^[56]提出一种基于图论和蚁群优化的均衡控制策略, 与传统的最大/最小均衡控制策略相比, 在静态工况下, 该路径优化控制策略的均衡速度提高了 88.62%, 均衡效率提高了 19.43%。

近年来, 华中科技大学蒋凯教授团队从材料、



(a) 模糊逻辑控制器输入输出曲面



(b) 动态工况下均衡结果

图15 基于模糊逻辑控制器的均衡控制策略结果

Fig. 15 Results of balanced control strategy based on fuzzy logic controller

器件、应用3个层面开展了系统深入的研究, 完成了 5 kW/30 kW·h 的 LMB 系统样机验证, 为 LMB 储能技术的实用化发展奠定了基础。

4 结论

1) 基于 Li、Na、Mg、Ca 等碱金属或碱土金属负极的 LMB 体系发展迅速, 其中 Mg、Ca 基电池成本低廉, 但是电池运行温度较高; Li 基电池体系技术成熟度高, 已完成大容量单体电池和储能电堆的设计与构建, 表现出优异的性能。然而, 考虑到 Li 资源限制, 仍需进一步开发电池全生命周期管理技术, 保障电池的可持续发展。Na 基电池体系成本低廉, 进一步解决金属 Na 的溶解问题后, 在大规模储能领域具有巨大发展潜力。

2) 对于 LMB 正极材料, 在 Sb 基正极的研究初期, 通常采用正极合金化的方法降低 LMB 的工作温度以及成本。通过研究发现, Pb、Sn 只降低正极熔点, 而不参与电化学反应的“惰性溶剂”效应以及 Sb-Bi 体系的“双活性”效应。纯 Sb 正极在放电过程中“固-液-固”的转变, 进一步拓宽了 LMB 的定义, 表明全液相结构不需要在放电初期出现, 也可以在放电中期出现。对于 Bi 基正极, 研究主要集中于熔盐电解质的优化设计, 以达到降低工作温度的目的。对于 Te 基正极, 针对 Te 在熔盐电解质中的溶解导致电池的低库伦效率以及容量的衰减问题, 采用合金化方法抑制其溶解, 但是该体系循环稳定性仍需进一步提升。

3) LMB 高运行温度以及较低的工作电压, 给电池密封、腐蚀、电池管理和热管理带来了挑战。研究者通过设计基于置换反应的 LMB 提高工作电压, 采用 Na(Na-K 合金)负极、有机溶液作电解质设计中低温 LMB 体系以降低工作温度。除材料体系外, 研究者仍需对电池高温长效密封绝缘技术、电池管理、热管理等方面进一步展开研究。

参考文献

- [1] 国家能源局. 我国可再生能源发电总装机突破 11 亿千瓦[EB/OL]. (2022-06-24)[2022-08-23]. http://www.nea.gov.cn/2022-06/24/c_1310631956.htm. National Energy Administration. China's total installed

- capacity of renewable energy power generation exceeded 1.1 billion kilowatt[EB/OL]. (2022-06-24) [2022-08-23]. http://www.nea.gov.cn/2022-06/24/c_1310631956.htm.
- [2] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [3] 王明松. 风-光-蓄-火联合发电系统的两阶段优化调度策略[J]. *电网与清洁能源*, 2020, 36(5): 75-82.
WANG M S. Two-stage optimal dispatching strategy of the wind-solar-pumped storage-thermal combined system [J]. *Power System and Clean Energy*, 2020, 36(5): 75-82.
- [4] 叶季蕾, 李斌, 张宇, 等. 基于全球能源互联网典型特征的储能需求及配置分析[J]. *发电技术*, 2021, 42(1): 20-30.
YE J L, LI B, ZHANG Y, et al. Energy storage requirements and configuration analysis based on typical characteristics of global energy internet[J]. *Power Generation Technology*, 2021, 42(1): 20-30.
- [5] 寇凌峰, 张颖, 季宇, 等. 分布式储能的典型应用场景及运营模式分析[J]. *电力系统保护与控制*, 2020, 48(4): 177-187.
KOU L F, ZHANG Y, JI Y, et al. Typical application scenario and operation mode analysis of distributed energy storage[J]. *Power System Protection and Control*, 2020, 48(4): 177-187.
- [6] 李建林, 李雅欣, 周喜超. 电网侧储能技术研究综述[J]. *电力建设*, 2020, 41(6): 77-84.
LI J L, LI Y X, ZHOU X C. Summary of research on grid-side energy storage technology[J]. *Electric Power Construction*, 2020, 41(6): 77-84.
- [7] 席星璇, 熊敏鹏, 袁家海. 风电场发电侧配置储能系统的经济性研究[J]. *智慧电力*, 2020, 48(11): 16-21.
XI X X, XIONG M P, YUAN J H. Economy analysis of energy storage system in wind farm generation side[J]. *Smart Power*, 2020, 48(11): 16-21.
- [8] 张文亮, 丘明, 来小康. 储能技术在电力系统中的应用[J]. *电网技术*, 2008(7): 1-9.
ZHANG W L, QIU M, LAI X K. Application of energy storage technologies in power grids[J]. *Power System Technology*, 2008(7): 1-9.
- [9] 李建林, 方知进, 李雅欣, 等. 用于应急的移动储能系统集群协同控制综述[J]. *电力建设*, 2022, 43(3): 75-82.
LI J L, FANG Z J, LI Y X, et al. Overview of cluster cooperative control of mobile energy storage system for emergency response[J]. *Electric Power Construction*, 2022, 43(3): 75-82.
- [10] 文劲宇, 周博, 魏利岫. 中国未来电力系统储电网初探[J]. *电力系统保护与控制*, 2022, 50(7): 1-10.
WEN J Y, ZHOU B, WEI L S. Preliminary study on an energy storage grid for future power system in China [J]. *Power System Protection and Control*, 2022, 50(7): 1-10.
- [11] 许守平, 李相俊, 惠东. 大规模储能系统发展现状及示范应用综述[J]. *电网与清洁能源*, 2013, 29(8): 94-100.
XU S P, LI X J, HUI D. A survey of the development and demonstration application of large-scale energy storage[J]. *Power System and Clean Energy*, 2013, 29(8): 94-100.
- [12] 申洪, 周勤勇, 刘耀, 等. 碳中和背景下全球能源互联网构建的关键技术及展望[J]. *发电技术*, 2021, 42(1): 8-19.
SHEN H, ZHOU Q Y, LIU Y, et al. Key technologies and prospects for the construction of global energy internet under the background of carbon neutral [J]. *Power Generation Technology*, 2021, 42(1): 8-19.
- [13] HOOPES W. Electrolytically-refined aluminum and articles made therefrom: US1534315A[P]. 1925-04-21.
- [14] YEAGER E. Fuel cells: basic considerations, in power sources division[C]//*Proceedings of 12th Annual Battery Research and Development*. Fort Monmouth, NJ: Army Signal Research & Development Laboratory, 1958: 2.
- [15] AGRUSS B, KARAS H B. The thermally regenerative liquid metal concentration cell[J]. *Advances in Chemistry*, 1967, 64: 62-81.
- [16] KIM H, BOYSEN D A, NEWHOUSE J M, et al. Liquid metal batteries: past, present, and future[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(3): 2075-2099.
- [17] NING X, PHADKE S, CHUNG B, et al. Self-healing Li-Bi liquid metal battery for grid-scale energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 370-376.
- [18] LI H, WANG K, CHENG S, et al. High performance liquid metal battery with environmental friendly antimony-tin positive electrode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016: 12830.
- [19] WANG K, JIANG K, CHUNG B, et al. Lithium-antimony-lead liquid metal battery for grid-level energy storage[J]. *Nature*, 2014, 514: 348-350.

- [20] KIM J, SHIN D, JUNG Y, et al. LiCl-LiI molten salt electrolyte with bismuth-lead positive electrode for liquid metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 377: 87-92.
- [21] MASSET P, HENRY A, POINSO J Y, et al. Ionic conductivity measurements of molten iodide-based electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 752-757.
- [22] XIE H L, CHEN Z Y, CHU P, et al. An elaborate low-temperature electrolyte design towards high-performance liquid metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 536: 231527.
- [23] YU H, LU H, HU X, et al. Li-I-KI and LAGP electrolytes with a bismuth-tin positive electrode for the development of a liquid lithium battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 247: 122865.
- [24] CAIRNS E, CROUTHAMEL C, FISCHER A, et al. Argonne National Lab., Ill[R]. United States: Argonne National Laboratory, 1967.
- [25] ZHOU H, LI H M, GONG Q, et al. A sodium liquid metal battery based on the multi-cationic electrolyte for grid energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 572-579.
- [26] KIM H, BOYSEN D A, OUCHI T, et al. Calcium-bismuth electrodes for large-scale energy storage (liquid metal batteries)[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 239-248.
- [27] JANZ G J, Physical properties data compilations relevant to energy storage[M]. Washington: U. S. Department of Commerce, 1978.
- [28] OUCHI T, KIM H, PATOCCO B L, et al. Calcium-based multi-element chemistry for grid-scale electrochemical energy storage[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10999.
- [29] BRADWELL D J, KIM H, SIRK A H C, et al. Magnesium-antimony liquid metal battery for stationary energy storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(4): 1895-1897.
- [30] LI H M, YIN H Y, WANG K L, et al. Liquid metal electrodes for energy storage batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6: 1600483.
- [31] DAI T, ZHAO Y, NING X H, et al. Capacity extended bismuth-antimony cathode for high-performance liquid metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 381: 38-45.
- [32] ZHAO W, LI P, LIU Z, et al. High performance antimony-bismuth-tin positive electrode for liquid metal battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(24): 8739-8746.
- [33] CUI K, ZHAO W, LI S, et al. Low-temperature and high-energy-density Li-based liquid metal batteries based on LiCl-KCl molten salt electrolyte[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(5): 1871-1879.
- [34] YAN S, ZHOU X B, LI H M, et al. Utilizing in situ alloying reaction to achieve the self-healing, high energy density and cost-effective Li||Sb liquid metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 514: 230578.
- [35] ZHOU X B, ZHOU H, YAN S, et al. Increasing the actual energy density of Sb-based liquid metal battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 534: 231428.
- [36] LI H, WANG K, HAO Z, et al. Tellurium-tin based electrodes enabling liquid metal batteries for high specific energy storage applications[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 14: 267-271.
- [37] XIE H, ZHAO H, WANG J, et al. High-performance bismuth-gallium positive electrode for liquid metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 472: 228634.
- [38] SONGSTER J, PELTON A D. The Li-Te (lithium-tellurium) system[J]. 1992, 13(3): 300-303.
- [39] NEWHOUSE J M, POIZEAU S, KIM H, et al. Thermodynamic properties of calcium-magnesium alloys determined by EMF measurements[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 91: 293-301.
- [40] XU J, KJOS O S, OSEN K S, et al. Na-Zn liquid metal battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 274-280.
- [41] GUO X, DING Y, GAO H, et al. A ternary hybrid-cation room-temperature liquid metal Battery and interfacial selection mechanism study[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(22): 2000316.
- [42] DING Y, GUO X, QIAN Y, et al. Low-temperature multielement fusible alloy-based molten sodium batteries for grid-scale energy storage[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(12): 2287-8893.
- [43] DING Y, GUO X, QIAN Y, et al. Room-temperature all-liquid-metal batteries based on fusible alloys with regulated interfacial chemistry and wetting [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(30): 2002577.
- [44] SPATOCCO B L, OUCHI T, LAMBOTTE G, et al. Low-temperature molten salt electrolytes for membrane-free sodium metal batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(14): 2729-2736.
- [45] 高成炼. 锂铋液态金属电池放电过程的数值研究[D].

- 武汉：华中科技大学，2020.
- GAO C L. Numerical study on discharge process of li||bi liquid metal battery[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.
- [46] WEBER N, GALINDO V, STEFANI F, et al. Numerical simulation of the Tayler instability in liquid metals[J]. *Physics*, 2012, 15(4): 43034-43052.
- [47] KÖLLNER T, BOECK T, SCHUMACHER J. Thermal Rayleigh-Marangoni convection in a three-layer liquid-metal-battery model[J]. *Physical Review E*, 2017, 95(5): 53114.
- [48] 王晟, 闫帅, 李浩秒, 等. 基于正则化方法的电池阻抗谱弛豫时间分布解析[J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(9): 3177-3188.
- WANG S, YAN S, LI H M, et al. Distribution of relaxation times analysis from battery impedance spectroscopy using regularization method[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(9): 3177-3188.
- [49] 林靖, 王晟, 李浩秒, 等. 液态金属电池的温度特性[J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(4): 1458-1468.
- LIN J, WANG S, LI H M, et al. Temperature characteristics of liquid metal batteries[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(4): 1458-1468.
- [50] SHI Q, GUO Z, WANG S, et al. Physics-based fractional-order model and parameters identification of liquid metal battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 428: 140916.
- [51] GUO Z, XU C, LI W, et al. Numerical study on the thermal management system of a liquid metal battery module[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392, 181-192.
- [52] LIU G, XU C, LI H, et al. State of charge and online model parameters co-estimation for liquid metal batteries[J]. *Applied Energy*, 2019, 250: 677-684.
- [53] XU C, ZHANG E, YAN S, et al. State of charge estimation for liquid metal battery based on an improved sliding mode observer[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 45: 103701.
- [54] SUN X, SONG Z, XU T. Design of two-stage active equalization system for liquid metal battery module[C]// *Conference on Power and Renewable Energy*. Shanghai: IEEE, 2021: 961-966.
- [55] 张娥, 徐成, 王晟, 等. 基于模糊逻辑控制器的液态金属电池组两级均衡系统[J]. *中国电机工程学报*, 2020, 40(12): 4024-4033.
- ZHANG E, XU C, WANG S, et al. Two-stage equalizing system of liquid metal batteries based on fuzzy logic controller[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2020, 40(12): 4024-4033.
- [56] CAI M, ZHANG E, LIN J, et al. Route optimization battery equalization for series connected liquid metal battery strings[C]//2021 IEEE 4th International Electrical and Energy Conference (CIEEC). Wuhan: IEEE, 2021: 1-5.

收稿日期: 2022-09-08。

作者简介:



李泽航

李泽航(1998), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 Te 基液态金属电池, zhli@hust.edu.cn;



李浩秒

李浩秒(1989), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为面向电力储能的新型电化学储能材料与技术, 本文通信作者, lihm@hust.edu.cn;



蒋凯

蒋凯(1976), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为新能源材料和新型电化学储能技术, kjiang@hust.edu.cn。

(责任编辑 尚彩娟)