



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104620432 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201380045871.9

P・沃尔特林 D・霍曼

(22)申请日 2013.08.29

P・霍夫曼 S・克贝勒 F・丰克  
W・施托尔普 B・朗安克

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

申请公布号 CN 104620432 A

代理人 程伟

(43)申请公布日 2015.05.13

(51)Int.CI.

H01M 8/14(2006.01)

102012017306.7 2012.09.03 DE

C25B 15/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C25B 9/06(2006.01)

2015.03.03

H01M 8/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 8/20(2006.01)

PCT/EP2013/067954 2013.08.29

H01M 4/86(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

H01M 4/96(2006.01)

W02014/033238 DE 2014.03.06

(56)对比文件

(73)专利权人 蒂森克虏伯工业解决方案股份公司

CN 1845370 A, 2006.10.11,

地址 德国埃森

US 4620902, 1986.11.04,

(72)发明人 G・D・波尔采 N・布雷德迈耶尔  
C・罗森 D・东茨 P・托罗斯

CN 1845370 A, 2006.10.11,

审查员 张瑞雪

权利要求书1页 说明书6页 附图6页

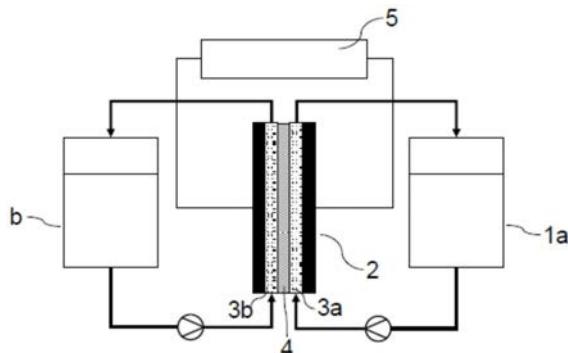
(54)发明名称

流式电化学电池

(57)摘要

本发明涉及一种流式电化学电池，包括：(a)阳极半电池和阴极半电池，他们由侧部元件限定，并且在所述半电池中包括相应的多孔电极，以及(b)部署在阳极半电池和阴极半电池之间的渗透分离层，其特征在于，(i)提供有连接到电解液注入部的电解液注入流区以及连接到电解液排出部的电解液出流区，其中(ii)电解液注入流区和电解液出流区被部署在多孔电极的相对侧上，以及(iii)进入的电解液垂直于渗透分离层流经多孔电极。

B  
CN 104620432



1. 一种流式电化学电池,包括:

(a) 阳极半电池和阴极半电池,他们由侧部元件限定,并且在所述半电池中包括相应的多孔电极,以及

(b) 部署在阳极半电池和阴极半电池之间的渗透分离层,

其特征在于

(i) 提供有连接到电解液注入部的电解液入流区以及连接到电解液排出部的电解液出流区,其中

(ii) 电解液入流区和电解液出流区被部署在多孔电极的相对侧上,电解液入流区在与电解液注入部相对的电化学电池端部具有闭合端以及

(iii) 进入的电解液垂直于渗透分离层流经多孔电极;

其中,电解液入流区被部署在渗透分离层和多孔电极之间,并且电解液出流区被部署在多孔电极和侧部元件之间。

2. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,电解液入流区和/或电解液出流区借助一个或多个液流通道被集成到多孔电极和/或侧部元件中。

3. 根据权利要求1所述的电化学电池,其特征在于,在电解液入流区和/或电解液出流区中设置有宽网孔支持结构。

4. 根据权利要求3所述的电化学电池,其特征在于,所述宽网孔支持结构是机织物或针织物。

5. 根据权利要求3所述的电化学电池,其特征在于,所述宽网孔支持结构由导电材料或具有导电涂层的材料制成。

6. 根据权利要求3所述的电化学电池,其特征在于,所述宽网孔支持结构是碳支持结构。

7. 根据权利要求3所述的电化学电池,其特征在于,所述宽网孔支持结构具有比多孔电极更低的流阻。

8. 根据权利要求1或2所述的电化学电池,其特征在于,所述多孔电极包括非编织碳网、泡沫。

9. 根据权利要求1或2所述的电化学电池,其特征在于,所述多孔电极包括金属泡沫。

10. 一种如权利要求1所述的流式电化学电池的电池堆。

11. 一种用于操作如权利要求1所述的流式电化学电池的方法,其特征在于,电解液被引发垂直于渗透分离层流经多孔电极。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,

(i) 电解液经由连接到电解液注入部的电解液入流区而被提供,

(ii) 液流被引发垂直于渗透分离层而经过多孔电极,以及

(iii) 电解液经由部署在远离电解液入流区的多孔电极相对侧上的电解液出流区而被引导离开电池。

## 流式电化学电池

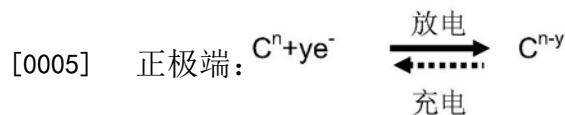
### 技术领域

[0001] 本发明涉及流式电化学电池的具体电池构造,其与传统电池构造相比具有最小化的压降,并且此外在电池中还呈现明显改进的液流分布。此外,该电化学电池获得了比具有传统电池构造的电池更好的电力。

### 背景技术

[0002] 与不断变化的能源发电特别相关的是,能量存储介质变得越来越重要。特别引人注意的是提供能够存储大量能量并以高功率释放它的可能性的那些例子。这里特别涉及以最大效率存储和释放能量,在此做同时损失尽可能少的能量,并且进而允许高性价比的临时存储。

[0003] 为此多经讨论的技术是氧化还原液流存储介质。图1中示出了来现有技术的该技术的一般表示。在氧化还原液流存储介质中,能量存储在金属、盐或其他化合物形式的电解液中,这些化合物以液体、分散或溶解的形式存在。电解液被存储在外部罐1a、1b中。为了充电或放电,电解液被泵抽通过电化学电池2。在电化学电池2中,通过经由网络连接5将电压施加到相应电极3a、3b,通过氧化和还原反应,在充电期间电能转换为化学能,并且在放电期间化学能转换回电能。在通用形式中,电极处发生的反应如下所示:



[0006] 电化学电池2包括两个半电池,阳极侧和阴极侧,其中包含相应的电极3a、3b。这两个半电池通过渗透分离层4彼此分离,用以在充电和放电期间的电荷补偿。为了增加能量,例如多个这样的个体电池可以放在一起组成电池堆,或者个体电池的活跃面积(active area)可以增加。

[0007] 具有给定活跃面积的个体电池的电源容量是由电池电压和电流密度的组合确定的,换句话说,每单位面积的最大功率。这适用于可逆进行的双向反应。

[0008] 为了获得每电池最大功率密度,需要具有非常高表面积的电极。电源电量是由包括每单位时间电化学反应数和电池几何面积的因子 [ $\text{mol}/(\text{s*m}^2)$ ] 确定的。因此每单位几何表面积具有大表面积的电极具有许多活跃中心,在活跃中心处可以发生电化学反应。为此根据现有技术采用了三维多孔电极,例如金属泡沫或高孔隙度非编织碳网,尽管其他材料也是可行的。术语“电极”在本专利申请中等同于术语“三维多孔电极”。

[0009] 图2示出了现有技术中此类氧化还原液流电池的标准构造。这些电极6a、6b与渗透分离层4一起被集成到电池框架中,并且阳极8a和阴极8b的液流在充电和放电期间在每种情形中在X或Y方向上通过它们,意味着氧化或还原反应在电极6a、6b的表面上发生。这些电

极6a、6b在外部由侧部元件7限定。除了在外部进行限定外,电池堆中的侧部元件具有将电流从一个电池传导到下一电池的功能。

[0010] 在液流在X或Y方向上通过的情形中,电解液的荷电状态(SOC)在与放电相同的方向上减少,并且在与充电相同的方向上增加,并且因此电极、侧部元件和渗透分离层看到的是整体表面积中相应活性粒子的不同浓度。如果电池中电解液的每单位停留时间SOC改变太大的话,那么首先诸如渗透分离层、电极和侧部元件的个体组件在不同位置负荷不同,从而很容易对相应组件造成不可逆的损坏。

[0011] 此外,在充电时,电池功率总是由电极上具有最高SOC的位置所确定,因为不然很容易发生次级反应。

[0012] 相反,在放电期间,电池的电源容量由电极上具有最低SOC的位置所确定。

[0013] 对于具有此类电池设计的电池来说,为此需要对于电池中电解液的每单位停留时间来说仅发生非常低的电荷变化。这意味着对于给定电流密度,电解液必须以相对高速被泵抽通过电池。然而,这样做的后果是压降的增加,并且因此增加泵功率,进而导致系统效率的显著下降。

[0014] 此外,为了均匀液流通过电极,相对高体积流速也是必须的。

[0015] 如上文已经提到的,此类氧化还原液流存储介质的整体效率降低,不仅是因为个体电池内的电化学损失,特别地还因为将电解液传输通过电池所需的泵能量。这里所需的主要泵能量是为了克服电池内部的压力梯度。该压力梯度一方面是由电池内部的液流冲击通道引起的,另一方面特别地是由通过电极的液流引起的。

[0016] 为了减少泵能量同时保持电池内电解液的均匀液流分布,已设想出多种方法。

[0017] 国际专利申请W02012022532A1 (Cellstrom) 描述了一种分布通道的优化法,用于改进与液流相关的压降以及用于均匀液流通过电极。

[0018] 欧洲专利申请EP0814527A2 (Sumitomo) 还描述了一种对电池中分布通道的改良,并且解决了电池高度与电池宽度的最优比。特别地据其记载,电池高度(液流方向上电池的长度)的增加将导致整体系统效率的降低,因为泵功率增加。其还描述了下述效果,即为增加功率目的将电池变宽会导致电解液的非均匀流动。

[0019] 美国专利说明书US5,648,184 (Toyo) 提出了通过提供设有与电解液液流平行的沟槽的电极来降低压降。其目的是在不影响电极功率的条件下降低压降。

[0020] 美国专利说明书US6,475,661B1 (Chemieco) 提出了通过向双极板施加液流轮廓可以降低压降。

[0021] 德国已公开说明书DE3401638A1 (Hoechst) 的主题是具有液体电解液和多孔电极的电解电池,其中电解液平行于电极表面进入,并且被至少一个收缩点挤压以至少部分平行于电荷流流动通过电极。

[0022] Aaron等人描述了借助他们所谓的“旁流(flow-by)”电池构造可以获得非常好的电化学结果。对于这些实验,使用的氧化还原液流电池是改性甲醇燃料电池。通过适当设计液流通道,该“旁流”技术允许压降的减少,但是液流通道的设计还是在电池功率方面具有可观影响。作者自己注意到,尽管蛇形液流通道确实获得了良好电化学功率,但这也会关联到高压降。此外,此类概念还将扩散的风险关系到非编织碳网上,其中所使用的非编织碳网在高电流密度是目标的情况下具有限制作用。[J.Power Sour.206 (2012) 450-453]

[0023] Tian等人描述了在电极内应用不同液流通道。据其记载这样可以获得压降的可观降低。然而很明显,电池内部电解液的分布非常不均匀,这导致了个体电池的电源容量的降低,并且由于不同的液流态会很容易导致诸如氧或氢透出的次级反应。[Rare Metals 30 (Spec. Issue) (Mar. 2012) 16-21]

[0024] 根据现有技术,到氧化还原液流电池的液流从电极的一侧到达,并且电解液在X或Y方向上流经电极(参见图2),并且在相对侧再次离开电池。从而,考虑到使用的电极产生对电解液的高流阻,无法避免地存在压降,这将使得在技术和经济方面很难甚至不可能在X和Y方向上同时提升电池。一方面,大电池中的这种高压降将需要技术复杂且不方便的设计,另一方面其还存在安全风险。此外,克服压降所需的泵功率将把系统的整体效率降低到无法接受的水平。

[0025] 因此,本发明的目的是以可靠的方式避免现有技术中已知的缺点,并且提供一种流式电化学电池的替代方案,其降低了电池内部的压降,提升了电流密度,并且确保了更均匀的液流通过电极。

[0026] 此外,电解液在电池高度范围内同时在电池宽度范围内应当具有非常均匀的荷电状态,以便降低不利的次级反应的可能性。本发明的另一目的是提供一种包括本发明流式电化学电池的电池堆以及用于操作该电池的方法。

## 发明内容

[0027] 本发明提供了一种流式电化学电池,包括:

[0028] (a) 阳极半电池和阴极半电池,他们由侧部元件限定,并且在所述半电池中包括相应的多孔电极,以及

[0029] (b) 部署在阳极半电池和阴极半电池之间的渗透分离层,

[0030] 其中

[0031] (i) 提供有连接到电解液注入部的电解液入流区以及连接到电解液排出部的电解液出流区,其中

[0032] (ii) 电解液入流区和电解液出流区被部署在多孔电极的相对侧上,以及

[0033] (iii) 进入的电解液垂直于渗透分离层流经多孔电极。

[0034] 令人意想不到的是,已经发现相对于图3在水平方向上(即在Z方向上)流经电极,将使压降变小几倍,进而允许电池被设计成更大尺寸。

[0035] 此外,作为新的有利电池结构的结果,电解液在电池的高度和宽度范围内没有明显不同的荷电状态。这样,次级反应的可能性在电池的整个区域上是相同的,并且因而可以实现电池中每个单位停留时间电解液SOC的最大变化,并且还可以明显更高的电流密度工作;结果,需要更低体积流量,并且因此可以实现更少泵功率以及相应的更高系统效率。

[0036] 无论液体还是气体或者是两者都可以构成通过本发明流式电化学电池的液流。这里使用的溶剂典型地是有机或无机酸,优选使用硫酸水溶液。使用的可能氧化还原对是钛、铁、铬、钒、铈、锌、溴和硫。然而,还可以将本发明的电池用作锌-空气能量存储介质,意味着通过电池的液流是锌浆和空气或氧的液流。还可以设计其他的应用,其中在液体溶液中的盐在电化学电池中发生电化学反应,其中气体的形成不构成主反应。

[0037] 本发明的电化学电池可以构成单电池构造的电解电池,其被称为“单电池元件”类

型,如DE19641125 A1 (Uhdenora) 所公开的,或者是压滤机类型的构造,如EP0095039A1 (Uhde) 通过示例所公开的。因此侧部元件在单电池构造的情形中是单极元件,而在压滤机类型的电化学电池情形中是双极元件。这里使用的相应侧部元件优选被配置为板,更优被配置为双极板。

[0038] 渗透分离层选自包括渗透膜、选择性渗透膜、半渗透膜、隔膜、超滤膜、和陶瓷隔板的组。

[0039] 在优选实施例中,电解液入流区被部署在渗透分离层和多孔电极之间,并且电解液出流区被部署在多孔电极和侧部元件之间,或者反之亦可。

[0040] 在本发明的另一优选实施例中,电解液入流区和/或电解液出流区借助一个或多个液流通道被集成到多孔电极和/或侧部元件中。这些液流通道可以彼此平行地布置在多孔电极或侧部元件中,或者可以相互交叉。可以设计液流通道的任意布法。

[0041] 在本发明的另一实施例中,在电解液入流区和/或电解液出流区中设置有宽网孔支持结构。该宽网孔支持结构优选是机织物或针织物或其他组件,其确保渗透分离层和电极之间的定义距离,并且其具有低流阻。在此情形中,在电解液入流区和电解液出流区中,使用了相同类型的宽网孔支持结构设计或者不同的宽网孔支持结构。该宽网孔支持结构也被称作渗流器。

[0042] 这里的宽网孔支持结构由导电材料或具有导电涂层的材料制成,并且优选为碳支持结构。然而也可以使用其他材料。这里的宽网孔支持结构具有比多孔电极更低的流阻,并且相对于电解液稳定。

[0043] 这里重要的是,材料应充分电连接到多孔电极并且还具有与侧部元件的有效电连接。如果侧部元件和/或多孔电极设置有确保电解液不受阻碍流过且提供与电极充分电连接的相应液流通道的话,该机织物可以省略。

[0044] 优选但非必须地,在该支持结构处同样可以存在氧化还原反应。

[0045] 多孔电极优选为非编织碳网、泡沫或金属泡沫。还可以使用其他材料。

[0046] 电池构造可以扩展出其他的层,这些层要么获得更均匀的电解液分布要么实现改善的电池功率,即更高的电流密度、更高效率或更好或更均匀的电流分布等,或者该构造可以表现出其他优点。个体电池的阴极半电池和阳极半电池还可以在构造上不同,或者两个半电池的构造是对称的。

[0047] 本发明还涉及上文描述的流式电化学电池的电池堆。

[0048] 最后,本发明还涉及一种用于操作流式电化学电池的方法,其中电解液被引发垂直于渗透分离层而流经多孔电极。

[0049] 本方法被有利的实现,使得:

[0050] (i) 电解液经由连接到电解液注入部的电解液入流区而被提供,

[0051] (ii) 液流被引发垂直于渗透分离层而经过多孔电极,以及

[0052] (iii) 电解液经由部署在远离电解液入流区的多孔电极相对侧上的电解液出流区而被引导离开电池。

[0053] 参考附图更为详细地介绍了现有技术和本发明:

[0054] 图1示出了现有技术中的氧化还原液流存储介质的简要示图。

[0055] 图2示出了现有技术中的氧化还原液流电池的简要构造。

[0056] 图3示出了本发明的电化学电池的简要构造,其中液流被引发垂直于渗透分离层经过多孔电极。

[0057] 图4示出了本发明另一电化学电池的简要构造,其中液流被引发垂直于渗透分离层经过多孔电极。

[0058] 图5a-c示出了本发明电化学电池的组成部分的不同布置。

[0059] 图6a-c示出了本发明电化学电池的三维表示,其包括如图5a、b和c示出的组成部分的不同布置。

[0060] 图3和4示出了本发明的电化学电池9。在这些电池中,电解液8a、8b经由电解液注入部13a、13b流入电解液入流区10中,电解液入流区10被部署在渗透分离层4和多孔电极3a之间。宽网孔支持结构11,也被称为渗流器,位于电解液入流区10中。电解液入流区10在与电解液注入部相对的电化学电池端部具有闭合端12。这样,进入的电解液8a、8b被迫垂直于渗透分离层4,即在z方向上通过多孔电极3a、3b。随着进入的电解液8a、8b进入填充有支持结构11的电解液入流区10,该区域开始均匀地填充有电解液8a、8b。之后电解液8a、8b均匀流经多孔电极3a、3b,多孔电极3a、3b呈现比支持结构11更高的流阻。从那里开始,电解液8a、8b流入电解液出流区14,在电解液出流区14中设置有另外的宽网孔支持结构15,其由与电解液入流区10中的支持结构11相同或不同的材料构成。电解液8a、8b随后通过电解液排出部16离开电化学电池9。

[0061] 图4与图3不同之处在于,电解液出流区14经由液流通道17被集成到侧部元件7中。因而就不需要支持结构了。

[0062] 图5a-c示出了电化学电池中组成部分的不同布置,其中液流垂直于渗透分离层通过它们。图5a示出了多孔电极6a、6b,其具有用于入流区10和出流区14的集成液流通道17。在图5b中,电解液入流区10通过宽网孔支持结构11来实现,并且液流通道17被并入多孔电极6a、6b中。在图5c中,电解液入流区10和电解液出流区14通过液流通道17来呈现。在此例中,电解液入流区10的液流通道17位于多孔电极6a、6b中,并且电解液出流区14的液流通道位于侧部元件7中。这里液流通道的布置和形式可以任意选择。

[0063] 在附图6a、6b、6c中,图5a、5b和5c中示出的电化学电池组成部分的布置将以三维示图的方式呈现。附图的上部区域18示出了电解液经由电解液排出部16从其取出的电化学电池侧的示图,并且附图的下部区域19示出了电解液经由电解液注入部13从其流入电池的电化学电池侧的示图。

[0064] 本发明通过下述工作示例进行更为详细的说明。

[0065] 示例

[0066] 根据现有技术具有 $1\text{m}^2$ 活性面积和 $1\text{m} \times 1\text{m}$ 尺寸的电池的压降可以如下计算:

[0067] 对于每单位停留时间电解液放电20%且假定的功率密度为 $500\text{W}/\text{m}^2$ ,可以假定需要略低于 $39\text{L}/\text{h}$ 的电解液体积流速。如果使用的电极是厚度为 $6\text{mm}$ 且渗透率为 $1.6\text{E}^{-10}\text{m}^2$ 的非编织网,并且如果该网如通常那样压缩了25%(压缩网的渗透率 $4.0\text{E}^{-11}$ ),那么可以通过下述公式从这些数值计算电池内的最终压降:

[0068] 压降 = 体积流速 \* 粘度 \* 长度 / (渗透率 \* 横截面积)

[0069] 因此,在平均电解液粘度为 $1.0\text{E}^{-2}\text{Pas}$ 的情况下,可以确定压降约 $0.6\text{MPa}$ 。

[0070] 通过根据本发明提出的技术,其中液流在Z方向上通过非编织网,在其他方面相同

条件下,并且忽略入流区10和出流区14中的压降的情况下,压降将显著降低约 $1.2 \times 10^{-5}$ MPa。这对应于近似50000:1的比例。

[0071] 本发明的优点:

[0072] 作为此种构造的结果,不仅可以将电池内部压降降低多倍,并且还可以防止电解液在电池的高度和宽度范围上荷电状态的显著不同。这样的结果是,次级反应的可能性在电池的整个区域上是相同的,并且因此可以实现电池中每单位停留时间电解液SOC的最大变化,并且还可以以明显更高电流密度进行操作;结果,需要更低体积流速,进而可以实现更少泵功率,并且因而实现更高的系统效率。此外,诸如渗透分离层、电极和侧部元件的个体组件看到的是在高度和宽度范围上相同的荷电状态,这对于电池性能和组件耐用性来说具有正面效果。

[0073] 本发明提供了具有由非编织网等构成的电极的电化学电池的可能方案,该电化学电池与目前的现有技术相比,以更经济且更大几何尺寸的方式被生产和操作。

[0074] 参考标号列表:

[0075] 1罐;2电化学电池;3a、3b多孔电极/非编织网;4渗透分离层;5网络连接;6a、6b非编织网/多孔电极;7侧部元件;8a阳极;8b阴极;9本发明的电化学电池;10电解液入流区;11宽网孔支持结构/渗流器;12电解液入流区的闭合端;13a、13b电解液注入部;14电解液出流区;15另外的支持结构(渗流器);16电解液排出部;17液流通道;18图6的上部区域;19图6的下部区域。

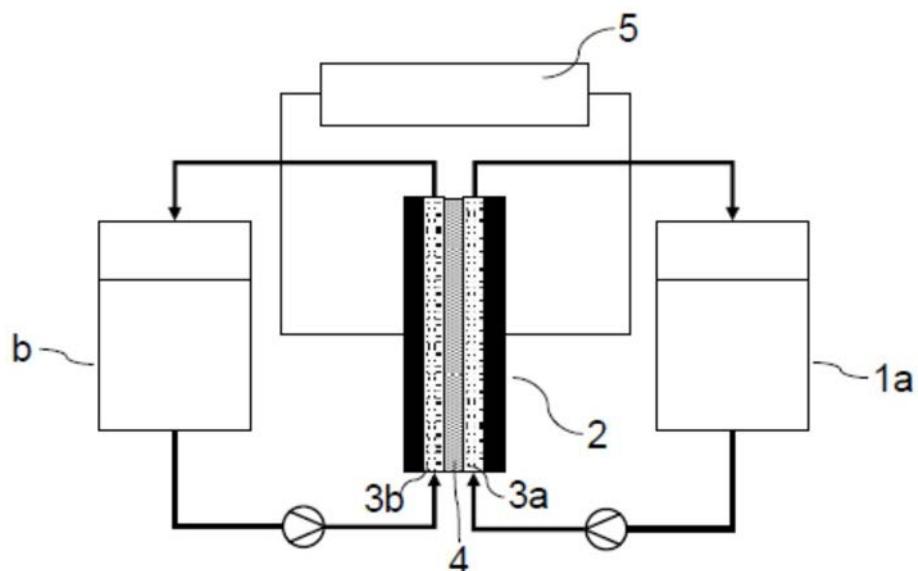


图1

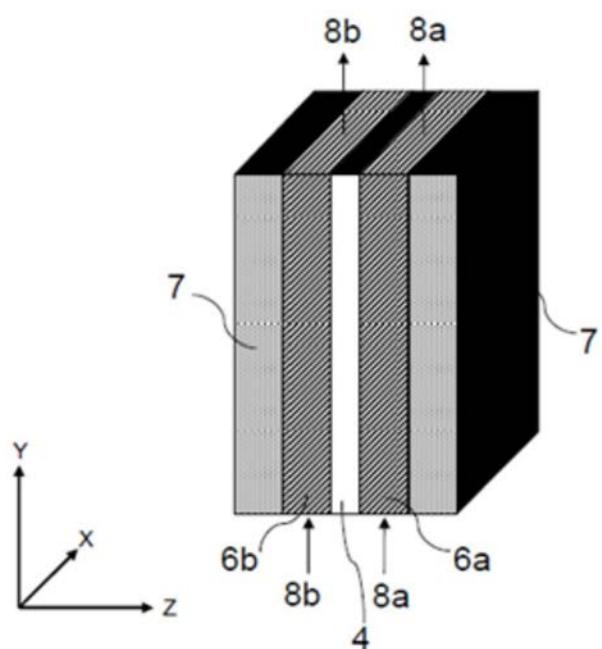


图2

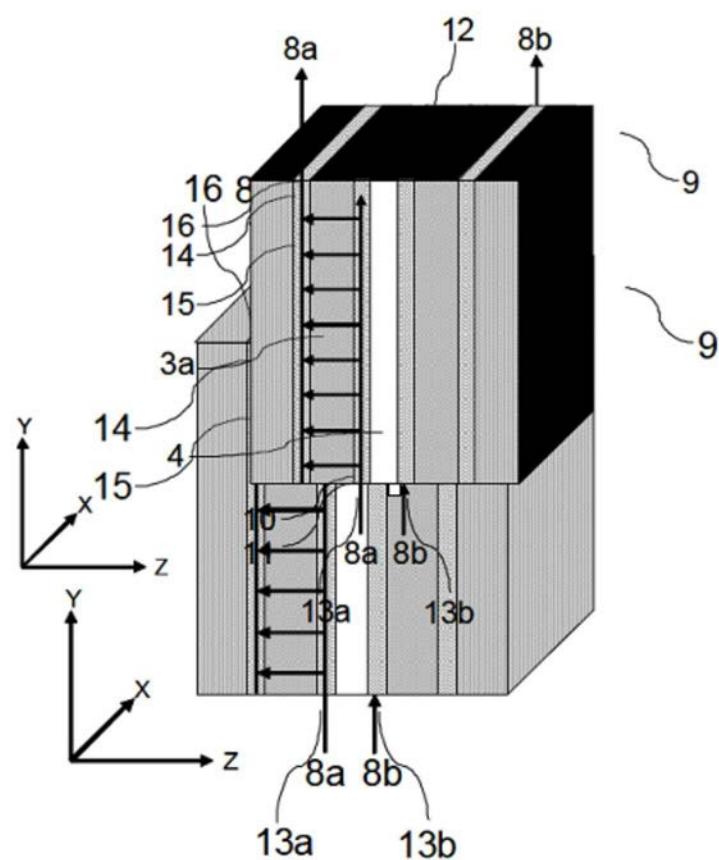


图3

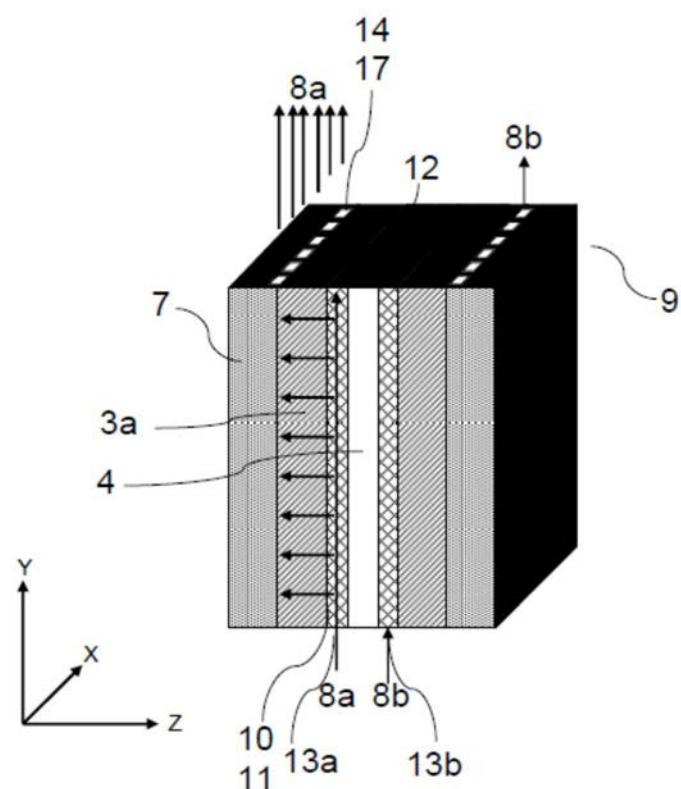


图4



图5a

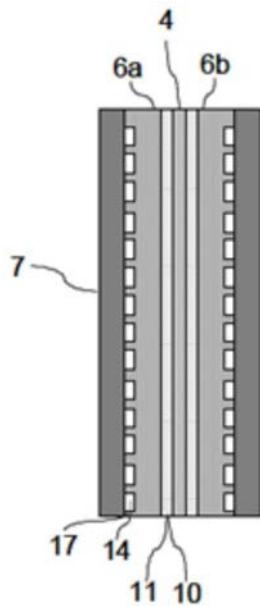


图5b

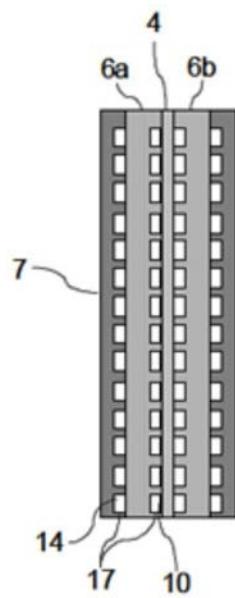


图5c

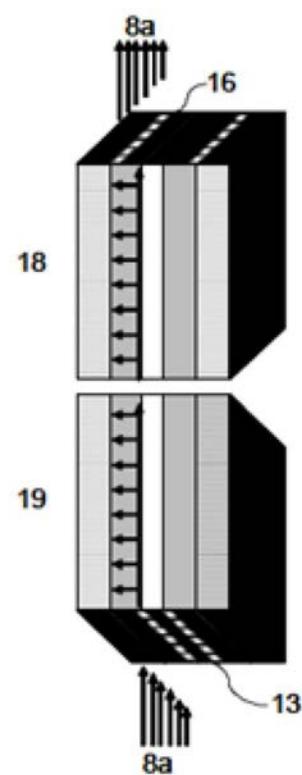


图6a

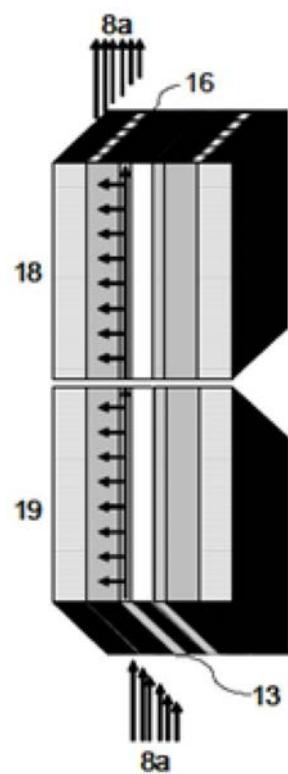


图6b

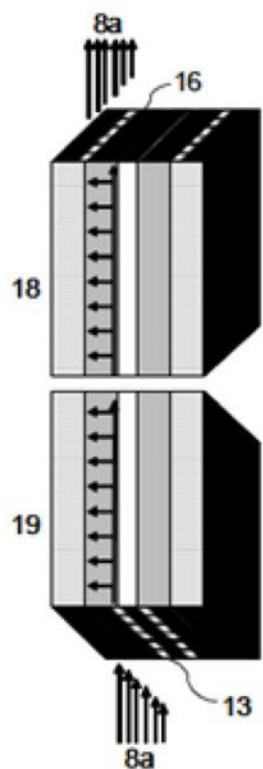


图6c