



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103187551 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201110457170. 9

(22) 申请日 2011. 12. 30

(71) 申请人 北京好风光储能技术有限公司
地址 100085 北京市海淀区上地十街1号院
5号楼17层

申请人 中国科学院电工研究所

(72) 发明人 陈永翀 武明晓 王秋平 张萍
韩立

(74) 专利代理机构 北京万象新悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11360
代理人 贾晓玲

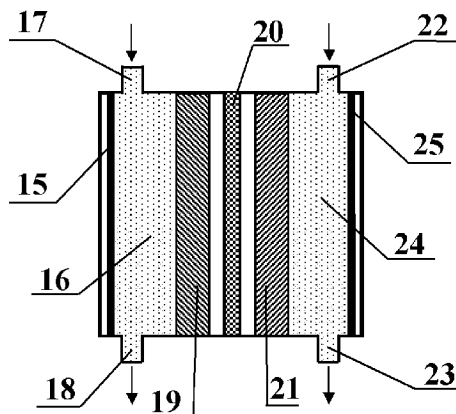
(51) Int. Cl.
H01M 2/16(2006. 01)
H01M 8/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称
一种锂离子液流电池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子液流电池,属于化学储能电池技术领域。本发明锂离子液流电池的电极反应腔与隔膜之间有固定电极层,避免了隔膜与流动的电极悬浮液之间的直接接触,可以有效避免电池内部的短路,提高电池的安全性能和工作效率。



1. 一种锂离子液流电池,包括:正极集流体、正极反应腔、负极反应腔和负极集流体,正极反应腔内的正极悬浮液和负极反应腔内的负极悬浮液通过多孔隔膜中的电解液进行锂离子交换传输,其特征在于:所述锂离子液流电池的正极反应腔和多孔隔膜之间设有一固定正极层,所述固定正极层与正极集流体之间通过正极悬浮液进行电子传导;或者,所述锂离子液流电池的负极反应腔和多孔隔膜之间设有一固定负极层,所述固定负极层与负极集流体之间通过负极悬浮液进行电子传导;或者,所述锂离子液流电池的正极反应腔和负极反应腔与多孔隔膜之间分别设有固定正极层和固定负极层,所述固定正极层与正极集流体之间通过正极悬浮液进行电子传导,所述固定负极层与负极集流体之间通过负极悬浮液进行电子传导;所述固定正极层与多孔隔膜的间距小于1毫米,与正极集流体的间距大于100微米,以及所述固定负极层与多孔隔膜的间距小于1毫米,与负极集流体的间距大于100微米。

2. 根据权利要求1所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述固定正极层的厚度为0.1~200微米,以及所述固定负极层的厚度为0.1~200微米。

3. 根据权利要求1所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述固定正极层由正极活性材料、导电剂、粘合剂和多孔基体构成,其中,按质量百分比组成为正极活性材料:导电剂:粘合剂=40~95%:1~30%:2~50%。

4. 根据权利要求1所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述固定负极层由负极活性材料、导电剂、粘合剂和多孔基体构成,其中,按质量百分比组成为负极活性材料:导电剂:粘合剂=40~95%:1~30%:2~50%。

5. 根据权利要求3所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述正极活性材料为含锂的磷酸亚铁锂、掺杂锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂镍锰钴氧化物以及其它含锂金属氧化物的一种或几种混合物;所述导电剂为炭黑、碳纤维、金属颗粒中的一种或几种混合物;所述粘合剂为聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、淀粉、羟甲基纤维素、再生纤维素、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、氟橡胶、环氧树脂、酚醛树脂及各类合成绝缘粘合剂材料的一种或几种混合物。

6. 根据权利要求5所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述正极活性材料颗粒的平均粒径大于50纳米小于50微米。

7. 根据权利要求4所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述负极活性材料为能够可逆嵌锂的铝基合金、硅基合金、锡基合金、锂钛氧化物、碳材料的一种或几种混合物;所述导电剂为炭黑、碳纤维、金属颗粒中的一种或几种混合物;所述粘合剂为聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、淀粉、羟甲基纤维素、再生纤维素、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、氟橡胶、环氧树脂、酚醛树脂及各类合成绝缘粘合剂材料的一种或几种混合物。

8. 根据权利要求7所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述负极活性材料颗粒的平均粒径大于50纳米小于50微米。

9. 根据权利要求3或4所述的锂离子液流电池,其特征在于:所述多孔基体为多孔金属或多孔聚烯烃、多孔聚丙烯酸、多孔聚苯乙烯以及其它各类多孔聚合物材料的一种。

一种锂离子液流电池

技术领域

[0001] 本发明属于化学储能电池领域,特别涉及锂离子液流电池。

背景技术

[0002] 电能的广泛应用被认为是二十世纪人类最大的成就之一。电力工业成为国家最重要的基础产业之一。电池科技的发展也在电能的应用中发挥着巨大的作用。低成本、具有可扩展性的能源存储仍然是继续发展可再生能源科技(风能、太阳能)和改善电网效率的关键。电化学储能提供动力方面由于具有能量密度高、简单可靠等优点,在电能应用中占有举足轻重的地位。

[0003] 锂离子电池作为一种电化学电池,具有能量密度大、寿命长、绿色环保等优点。经过多年的发展,锂离子电池已经在社会中得到广泛的应用。传统的锂离子电池的结构主要包括正极片、多孔隔膜(3)、电解液和负极片。其中正极片是由正极集流体(1)和涂布在正极集流体上的正极层(2)组成。正极层(2)中包含正极活性材料颗粒、导电剂和粘合剂。负极片是由负极集流体(5)和涂布在负极集流体上的负极层(4)组成。负极层(4)中包含负极活性材料颗粒、导电剂和粘合剂。在锂离子电池的正极片和负极片之间注有电解液,并且有电子不导电的多孔隔膜(3),将正极片和负极片隔开,如图1所示。锂离子电池是通过锂离子在正负极之间的嵌入和脱嵌来实现电池充放电。当电池放电时,负极层(4)中的负极活性材料颗粒会脱出锂离子,脱嵌的锂离子进入电解液,并通过多孔隔膜(3)到达电池的正极区域,嵌入到正极层(2)中的正极活性材料颗粒中,与此同时,负极层(4)中的活性材料颗粒内部的电子流入到负极集流体(5),通过外部电路到达正极集流体(1),并嵌入正极层(2)中的正极活性材料颗粒内部。电池充电的过程与之相反。由于锂离子电池的电极活性材料颗粒是通过涂布的方式固定在金属集流体上,不能迁移流动,因此电极活性颗粒很难穿透多孔隔膜而直接接触,这种固定的电极在一定程度上避免了电池的内部短路。

[0004] 锂离子液流电池是最新发展起来的一种化学电池技术,它综合了锂离子电池和液流电池的优点,是一种输出功率和储能容量彼此独立、能量密度大,成本较低的新型可充电电池。锂离子液流电池在风力发电、光伏发电、电网调峰、分布电站、市政交通等方面具有非常广阔的市场前景。

[0005] 锂离子液流电池由正极悬浮液池、负极悬浮液池、电池反应器、液泵及密封管道组成。其中,正极悬浮液池盛放正极材料颗粒(如磷酸铁锂材料颗粒)、导电剂和电解液的混合物,负极悬浮液池盛放负极材料颗粒(如钛酸锂材料颗粒)、导电剂和电解液的混合物。锂离子液流电池反应器的结构主要包括:正极集流体(6)、正极反应腔(7)、正极进液口(8)、正极出液口(9)、多孔隔膜(10)、负极反应腔(11)、负极进液口(12)、负极出液口(13)和负极集流体(14)。锂离子液流电池工作时用输液泵对悬浮液进行循环,悬浮液在液泵推动下通过密封管道在悬浮液池和电池反应器之间流动,流速可根据悬浮液浓度和环境温度进行调节。其中,正极悬浮液由正极进液口(8)进入电池反应器的正极反应腔(7),完成反应后由正极出液口(9)通过密封管道返回正极悬浮液池。与此同时,负极悬浮液由负极进

液口 (12) 进入电池反应器的负极反应腔 (11), 完成反应后由负极出液口 (13) 通过密封管道返回负极悬浮液池。一般的设计是, 正极反应腔与负极反应腔之间有电子不导电的多孔隔膜 (10), 将正极悬浮液中的导电颗粒 (正极活性材料颗粒和导电剂颗粒) 和负极悬浮液中的导电颗粒 (负极活性材料颗粒和导电剂颗粒) 相互隔开, 避免导电颗粒直接接触导致电池内部的短路, 如图 2 所示。其中, 正极反应腔 (7) 内的正极悬浮液和负极反应腔 (11) 内的负极悬浮液可以通过多孔隔膜 (10) 中的电解液进行锂离子交换传输。当电池放电时, 负极反应腔 (11) 中的负极活性材料颗粒内部的锂离子脱嵌而出, 进入电解液, 并通过多孔隔膜 (10) 到达正极反应腔 (7), 嵌入到正极活性材料颗粒内部; 与此同时, 负极反应腔 (11) 中的负极活性材料颗粒内部的电子流入负极集流体 (14), 并通过负极集流体的负极极耳流入电池的外部回路, 完成做功后通过正极极耳流入正极集流体 (6), 最后嵌入正极反应腔 (7) 中的正极活性材料颗粒内部。电池充电的过程与之相反。在上述放电和充电过程中, 正极反应腔 (7) 中的正极悬浮液处于连续流动或间歇流动的状态, 并通过正极活性材料颗粒与导电剂颗粒的接触以及导电剂颗粒与正极集流体 (6) 的表面接触, 形成网络状电子导电通道, 负极反应腔 (11) 中的负极悬浮液也与此类似。这样, 在锂离子液流电池的反应器中完成电池的充放电过程。

[0006] 上述锂离子液流电池的问题是, 正极反应腔 (7) 的正极悬浮液和负极反应腔 (11) 的负极悬浮液都与多孔隔膜 (10) 直接接触, 当电池工作一段时间后, 很难完全避免流动的电极活性材料颗粒和导电剂嵌入到多孔隔膜 (10) 的孔隙, 并由此导致电池内部的短路, 从而严重影响电池的安全性能和工作效率。

发明内容

[0007] 为解决上述问题, 本发明提供一种锂离子液流电池, 该锂离子液流电池的反应腔和多孔隔膜之间有一固定电极层, 固定电极层避免了电极悬浮液与多孔隔膜直接接触, 有效地避免了电池内部短路现象的出现。

[0008] 本发明的目的是通过下述方式实现的:

[0009] 一种锂离子液流电池, 包括: 正极集流体 (15)、正极反应腔 (16)、负极集流体 (25) 和负极反应腔 (24), 正极反应腔 (16) 内的正极悬浮液和负极反应腔 (24) 内的负极悬浮液通过多孔隔膜 (20) 中的电解液进行锂离子交换传输, 其特征在于: 所述锂离子液流电池的正极反应腔 (16) 和多孔隔膜 (20) 之间有一固定正极层 (19); 或者, 所述锂离子液流电池的负极反应腔 (24) 和多孔隔膜 (20) 之间有一固定负极层 (21); 或者, 所述锂离子液流电池的正极反应腔 (16) 和负极反应腔 (24) 与多孔隔膜 (20) 之间分别有一固定正极层 (19) 和固定负极层 (21)。所述固定正极层 (19) 与多孔隔膜 (20) 之间的间隙小于 1mm, 与正极集流体 (15) 的间距大于 100 微米; 所述固定负极层 (21) 与多孔隔膜 (20) 之间的间隙小于 1mm, 与负极集流体 (25) 的间距大于 100 微米。

[0010] 所述固定正极层 (19) 与正极集流体 (15) 之间只能通过正极悬浮液进行电子传导, 即: 当正极反应腔 (16) 内没有通入正极悬浮液时, 固定正极层 (19) 与正极集流体 (15) 之间没有导电接触, 相互绝缘; 当正极悬浮液充满正极反应腔 (16) 后, 固定正极层 (19) 与正极集流体 (15) 可以通过正极悬浮液进行电子传导。

[0011] 所述固定正极层 (19) 的厚度为 0.1 微米~ 200 微米。

[0012] 所述固定正极层 (19) 由正极活性材料、导电剂、粘合剂的混合物和多孔基体构成,其中多孔基体起固定支撑的作用。所述的混合物以涂布、喷涂或烧结的方式固定在多孔基体上。其中,按质量百分比组成为正极活性材料:导电剂:粘合剂=40~95%:1~30%:2~50%。

[0013] 所述正极活性材料为含锂的磷酸亚铁锂、掺杂锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰镍氧化物、锂镍锰钴氧化物以及其它含锂金属氧化物的一种或几种混合物;所述导电剂为炭黑、碳纤维、金属颗粒中的一种或几种混合物;所述粘合剂为聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、淀粉、羟甲基纤维素、再生纤维素、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、氟橡胶、环氧树脂、酚醛树脂及各类合成绝缘粘合剂材料的一种或几种混合物。

[0014] 所述正极活性材料颗粒的平均粒径大于 50 纳米小于 50 微米。

[0015] 所述固定正极层 (19) 的多孔基体为多孔金属镍、多孔金属铝、多孔金属钛、多孔聚烯烃、多孔聚丙烯酸、多孔聚苯乙烯以及各类多孔金属材料或多孔聚合物材料的一种。

[0016] 所述固定负极层 (21) 与负极集流体 (25) 之间只能通过负极悬浮液进行电子传导,即:当负极反应腔 (24) 内没有通入负极悬浮液时,固定负极层 (21) 与负极集流体 (25) 之间没有导电接触,相互绝缘;当负极悬浮液充满负极反应腔 (24) 后,固定负极层 (21) 与负极集流体 (25) 可以通过负极悬浮液进行电子传导。

[0017] 所述固定负极层 (21) 的厚度为 0.1 微米~200 微米。

[0018] 所述固定负极层 (21) 由负极活性材料、导电剂、粘合剂的混合物以及多孔基体构成,其中多孔基体起固定支撑的作用。所述混合物以涂布、喷涂或烧结的方式固定在多孔基体上。其中,按质量百分比组成为负极活性材料:导电剂:粘合剂=40~95%:1~30%:2~50%。

[0019] 所述负极活性材料为能够可逆嵌锂的铝基合金、硅基合金、锡基合金、锂钛氧化物、碳材料的一种或几种混合物;所述导电剂为炭黑、碳纤维、金属颗粒中的一种或几种混合物;所述粘合剂为聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、淀粉、羟甲基纤维素、再生纤维素、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、氟橡胶、环氧树脂、酚醛树脂及各类合成绝缘粘合剂材料的一种或几种混合物。

[0020] 所述负极活性材料颗粒的平均粒径大于 50 纳米小于 50 微米。

[0021] 所述固定负极层 (21) 的多孔基体为多孔金属镍、多孔金属铜、多孔金属钛、多孔聚烯烃、多孔聚丙烯酸、多孔聚苯乙烯以及其它各类多孔金属材料或多孔聚合物材料的一种。

[0022] 本发明所述的锂离子液流电池的工作原理如下:

[0023] 本发明锂离子液流电池的正极悬浮液由正极进液口 (17) 进入电池反应器的正极反应腔 (16),完成反应后由正极出液口 (18) 流出。与此同时,负极悬浮液由负极进液口 (22) 进入电池反应器的负极反应腔 (24),完成反应后由负极出液口 (23) 流出。

[0024] 所述的固定正极层 (19) 主要由正极活性材料颗粒和导电剂颗粒组成,因此在固定正极层 (19) 中,颗粒和颗粒之间会存在一定的空隙。当正极悬浮液充满正极反应腔 (16) 时,正极悬浮液中的电解液会渗入到固定正极层 (19) 的颗粒空隙中,并通过固定正极层 (19) 的颗粒空隙,渗入到固定正极层 (19) 和多孔隔膜 (20) 之间的空隙。固定负极层 (21)

的情况与此相似,当负极悬浮液充满负极反应腔(24)时,负极悬浮液中的电解液会渗入到固定负极层(21)的颗粒空隙以及固定负极层(21)和多孔隔膜(20)之间的空隙。电池放电时,锂离子从负极悬浮液中的负极活性材料颗粒脱嵌,进入电解液,并向正极反应区域迁移。锂离子可以先进入到固定负极层(21)中的负极活性材料颗粒中或颗粒之间的电解液,然后通过多孔隔膜(20)进入正极区域。之后,锂离子可以通过固定正极层(19)的正极活性材料颗粒或颗粒之间的电解液,进一步嵌入到正极悬浮液中的正极活性材料颗粒中。与此同时,固定负极层(21)和负极悬浮液中的负极活性材料颗粒内部的电子进入负极集流体(25),然后通过外部电路做功后,到达正极集流体(15),进入到正极悬浮液和固定正极层(19)的正极活性材料颗粒内部,形成一个放电的电化学过程。电池充电的过程与之相反。

[0025] 本发明的优势在于:

[0026] 本发明所述的锂离子液流电池在反应腔和多孔隔膜之间有一固定电极层。固定电极层将反应腔内的悬浮液与多孔隔膜隔开,避免了电池内部短路,也起到了保护隔膜的作用,极大地提高了电池的安全性能和循环寿命。

附图说明

[0027] 图1为现有锂离子电池原理示意图,图中:1-正极集流体;2-正极层;3-多孔隔膜;4-负极层;5-负极集流体;

[0028] 图2为现有锂离子液流电池原理示意图,图中:6-正极集流体;7-正极反应腔;8-正极进液口;9-正极出液口;10-多孔隔膜;11-负极反应腔;12-负极进液口;13-负极出液口;14-负极集流体;

[0029] 图3为本发明带有固定电极层的锂离子液流电池原理示意图,图中:15-正极集流体;16-正极反应腔;17-正极进液口;18-正极出液口;19-固定正极层;20-多孔隔膜;21-固定负极层;22-负极进液口;23-负极出液口;24-负极反应腔;25-负极集流体。

具体实施方式

[0030] 实施例1

[0031] 本发明提供一固定正极层的实施例:

[0032] 所述固定正极层可以通过将正极活性材料、导电剂、粘合剂的混合物涂布在多孔基体上获得,具体工艺步骤包括:

[0033] 1) 将磷酸铁锂、炭黑、聚偏氟乙烯按照7:2:1的质量比混合溶解到一定量的甲基吡咯烷酮有机溶液中,充分搅拌均匀,制得正极浆料。

[0034] 2) 将上述的正极浆料均匀涂布在泡沫镍基体上,涂布厚度为100微米。

[0035] 3) 将涂布后的泡沫镍基体进行烘干处理,在60℃-80℃的条件下,烘烤12小时。

[0036] 4) 在5MPa-20MPa的压力下将烘干后的正极浆料和泡沫镍基体进行压实,制得固定正极层。

[0037] 实施例2

[0038] 本发明提供一固定负极层的实施例:

[0039] 所述固定负极层可以通过将负极活性材料、导电剂、粘合剂的混合物涂布在多孔

基体上获得,具体工艺步骤包括:

[0040] 1) 将钛酸锂、炭黑、聚偏氟乙烯按照 7 : 2 : 1 的质量比混合溶解到一定量的甲基吡咯烷酮有机溶液中,充分搅拌均匀,制得负极浆料。

[0041] 2) 将上述的负极浆料均匀涂布在多孔聚烯烃基体上,涂布厚度为 150 微米。

[0042] 3) 将涂布后的多孔聚烯烃基体进行烘干处理,在 60℃ -80℃ 的条件下,烘烤 6 小时。

[0043] 4) 在 5MPa-20MPa 的压力下将烘干后的正极浆料和多孔聚烯烃基体进行压实,制得固定负极层。

[0044] 实施例 3

[0045] 本发明提供一锂离子液流电池的实施例:

[0046] 所述锂离子液流电池包括正极集流体、正极反应腔、正极悬浮液、固定正极层、多孔隔膜、负极反应腔、负极悬浮液和负极集流体。所述锂离子液流电池的正极反应腔和多孔隔膜之间设有一固定正极层,所述固定正极层与正极集流体之间通过正极悬浮液进行电子传导。

[0047] 所述正极集流体为金属铝箔,所述正极悬浮液的正极活性材料颗粒为锂镍锰钴化合物颗粒,所述固定正极层为磷酸铁锂、炭黑、聚偏氟乙烯的混合物,所述固定正极层的多孔基体为多孔金属铝,所述多孔隔膜为聚丙烯和聚乙烯成分的复合隔膜,所述负极悬浮液的负极活性材料颗粒为钛酸锂颗粒,所述负极集流体为金属铜箔。

[0048] 实施例 4

[0049] 本发明提供另一锂离子液流电池的实施例。

[0050] 锂离子液流电池主要由正极集流体、正极反应腔、正极悬浮液、固定正极层、多孔隔膜、负极反应腔、负极悬浮液、固定负极层和负极集流体组成。所述锂离子液流电池的正极反应腔和多孔隔膜之间设有一固定正极层,所述固定正极层与正极集流体之间通过正极悬浮液进行电子传导;所述锂离子液流电池的负极反应腔和多孔隔膜之间设有一固定负极层,所述固定负极层与负极集流体之间通过负极悬浮液进行电子传导。

[0051] 所述正极集流体为金属铝箔,所述正极悬浮液的正极活性材料颗粒为锰酸锂颗粒,所述固定正极层为锰酸锂、炭黑、聚偏氟乙烯的混合物,所述固定正极层多孔基体为多孔金属镍,所述多孔隔膜为聚丙烯和聚乙烯成分的复合隔膜,所述固定负极层为钛酸锂、炭黑、聚偏氟乙烯的混合物,所述固定负极层多孔基体为多孔金属镍,所述负极悬浮液的负极活性材料颗粒为钛酸锂颗粒,所述负极集流体为金属铜箔。

[0052] 最后需要注意的是,公布实施方式的目的旨在帮助进一步理解本发明,但是本领域的技术人员可以理解:在不脱离本发明及所附的权利要求的精神和范围内,各种替换和修改都是可能的。因此,本发明不应局限于实施例所公开的内容,本发明要求保护的范围以权利要求书界定的范围为准。

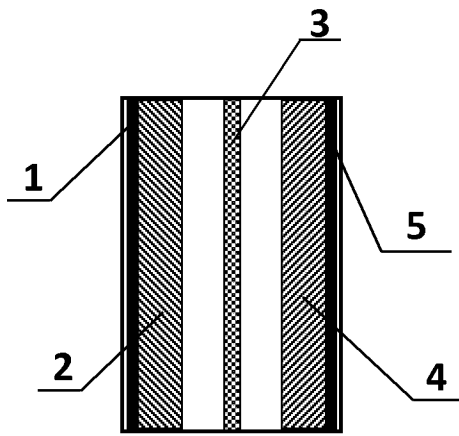


图 1

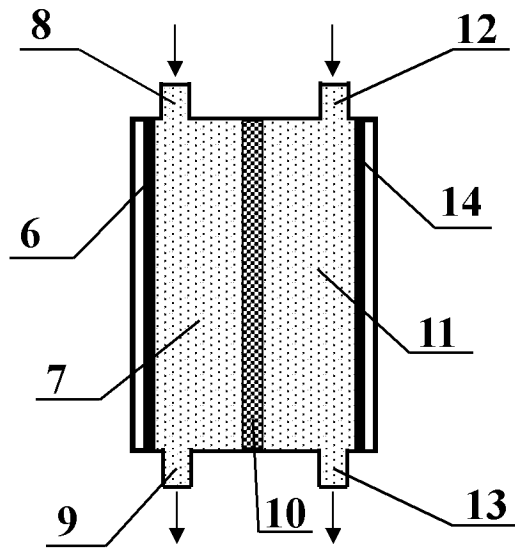


图 2

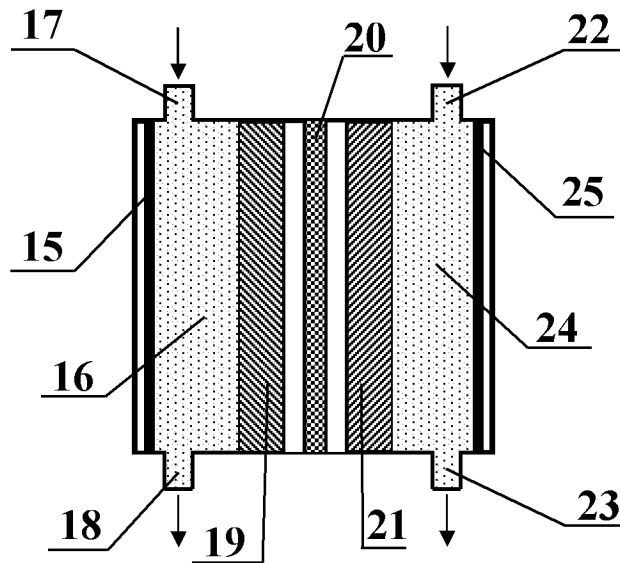


图 3