



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102867978 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201110186221. 9

(22) 申请日 2011. 07. 05

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

专利权人 大连融科储能技术发展有限公司

(72) 发明人 张华民 刘涛 赖勤志 刘宗浩

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

H01M 8/18(2006. 01)

H01M 8/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101877408 A, 2009. 04. 30,

审查员 王敏

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种液流储能电池结构

(57) 摘要

本发明涉及一种液流储能电池结构,在电极框内双极板与多孔电极之间放置填充板,填充板为导电性好、孔隙率低的碳素材料或者在酸性介质中稳定的金属材料,降低了电极和电解液的本体电阻以及电极双极板间的接触电阻,最终降低了液流储能电池的欧姆内阻。本发明提高了液流储能电池的能量效率和电压效率,从而提高了其工作电流密度,使得相同输出功率的电池重量、体积以及成本均大大降低。

1. 一种液流储能电池结构, 电池包括双极板、电极框和电极, 其特征在于: 在电极框内双极板与多孔电极之间设置有填充板, 所述填充板厚度为电极框厚度的 5-80%, 其长度和宽度与电极的尺寸相当; 电极为碳毡, 碳毡厚度为 3mm, 填充板厚度为 2mm, 电极框厚度为 3mm; 所述填充板为导电性良好、孔隙率低的碳素类材料和 / 或酸性介质中稳定的金属材料。

2. 根据权利要求 1 所述的电池结构, 其特征在于: 所述碳素类材料为无孔石墨板、柔性石墨板、高碳纤维体积分数的石墨毡或高碳纤维体积分数的碳毡; 耐酸性金属材料为钛板或不锈钢板。

3. 根据权利要求 2 所述的电池结构, 其特征在于: 所述高碳纤维体积分数的石墨毡或高碳纤维体积分数的碳毡的高碳纤维体积分数为 10-60%。

4. 根据权利要求 1 所述的电池结构, 其特征在于: 所述填充板为一整体板材, 或由二个以上相同尺寸规格的板材直接叠加而成、或者由二个以上相同尺寸规格的板材通过热压而成。

5. 根据权利要求 1 所述的电池结构, 其特征在于: 所述填充板表面设置有蛇形或平行流道。

6. 根据权利要求 1 所述的电池结构, 其特征在于: 所述电池为全钒液流储能电池、锌溴液流电池、多硫化钠溴液流电池或锡钒液流电池。

一种液流储能电池结构

技术领域

[0001] 本发明涉及液流储能电池技术领域,特别涉及一种全钒液流储能电池结构。

背景技术

[0002] 全钒液流储能电池因其具有输出功率和容量相互独立,系统设计灵活;能量效率高,寿命长,运行稳定性和可靠性高,自放电低;选址自由度大,无污染、维护简单,运营成本低,安全性高等优点,在规模储能方面具有广阔的发展前景,被认为是解决太阳能、风能等可再生能源发电系统随机性和间歇性非稳态特征的有效方法,在可再生能源发电和智能电网建设中有着重大需求。

[0003] 然而,全钒液流储能电池运行的工作电流密度较低($< 100\text{mA}/\text{cm}^2$),仅为质子交换膜燃料电池工作电流密度的十分之一,造成电池模块体积大,材料需求量大,成本高。而工作电流密度的提高可以提高电池的功率密度,降低整个系统的成本,减少储能系统的占地面积和空间,提高其环境适应能力及系统的可移动性,扩展液流储能电池的应用领域。

[0004] 由于全钒液流储能电池的电流效率随着工作电流密度的提高而增大,因此提高电池的工作电流密度需要将电压效率保持在一个较高的值,即尽可能地减小电池极化,降低电压损耗。造成电压效率的极化主要包括欧姆极化、电化学极化和浓差极化。

[0005] 目前已公开的专利文献中针对减小电池极化的方法主要有:

[0006] (1) 对电极材料如石墨毡、碳纸等进行金属化或氧化改性处理,在碳纤维表面修饰上金属离子或者含氧官能团,提高电极的电催化活性,减小电池的电化学极化,如专利 CN 101465417A 和 CN 101182678A 中公开的对石墨毡进行电化学氧化的方法。但该方法只是减小了电池的电化学极化,对减小电池的欧姆极化没有帮助。而欧姆极化的减小对于提高电池的工作电流密度而言更加重要,因为电化学极化与电流的对数成正比,而欧姆电压降则和电流的大小成正比。因此,随着工作电流密度的提高,电池欧姆内阻的影响会越来越大。

[0007] (2) 研究和开发电极与双极板一体化的复合电极,即一体化电极双极板来降低电极双极板间的接触电阻。如 CN 101009376A 中公开的,将双极板与多孔电极通过导电粘结材料粘结在一起形成一体化电极双极板。然而,全钒液流储能电池的欧姆内阻主要包括电极、双极板、电解液和隔膜的本体电阻以及电极与双极板间的接触电阻。该方法只是减小了电极双极板间的接触电阻,对占电池内阻比重较大的电极和电解液的本体电阻并无影响,因此对于电压效率和能量效率的提高程度有限。

发明内容

[0008] 本发明目的在于提供一种液流储能电池结构。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0010] 一种液流储能电池结构,电池包括双极板和电极,在双极板与电极之间设置有填充板。

[0011] 所述填充板为导电性良好、孔隙率低的碳素类材料和 / 或在酸性介质中稳定的金属材料。填充板的设置可充分利用双极板和多孔电极表面的导电点,达到降低接触电阻的目的;并相应减小多孔电极的厚度,降低电极的本体电阻;同时利用填充材料孔隙率低的特点减少电解液在电池中的存储量以降低电解液的本体电阻,最终达到降低电池欧姆内阻的目的。

[0012] 所述碳素类材料为无孔石墨板、柔性石墨板、高碳纤维体积分数的石墨毡或高碳纤维体积分数的碳毡;金属材料为钛板或不锈钢板。

[0013] 所述高碳纤维体积分数的石墨毡或高碳纤维体积分数的碳毡的高碳纤维体积分数为 10-60%,优选 30%-60%。

[0014] 所述电池还包括有电极框,所述填充板厚度为电极框厚度的 5-80%,其长度和宽度与电极的尺寸相当。

[0015] 所述填充板可以为一整体板材,或由二个以上相同尺寸规格的板材直接叠加而成、或者由二个以上相同尺寸规格的板材通过热压而成。

[0016] 为减小电解液流动阻力,所述填充板表面可以加工成蛇形或平行流道,进一步减小电解液流动阻力,更利于电解液的流通。

[0017] 组装电池时,所述碳素材料或金属材料可以直接放置在电极框中,然后再在其上放置多孔电极而成;也可以先将所述碳素类材料或金属材料与双极板压成一体后,再放置电极框、电极组装。

[0018] 本发明的有益效果如下:

[0019] (1) 采用本发明的电池结构,由于在双极板与多孔电极之间使用了导电性良好、孔隙率低的碳素材料或金属材料的填充板,使得双极板与填充板及多孔电极与填充板间的接触点位均为导电点,从而能够最大程度的利用双极板与多孔电极表面的导电点位,构筑更好的导电网络,降低电极双极板间的接触电阻;

[0020] (2) 采用本发明的电池结构,由于在双极板与多孔电极之间放置了孔隙率低的碳素材料或金属材料的填充板,减少了电解液在电池中的存储量以降低电解液的本体电阻;并相应减小了多孔电极的厚度,降低了电极的本体电阻,从多个方面降低了电池的欧姆内阻,从而减小欧姆极化,提高了液流储能电池的能量效率和电压效率,从而提高了其工作电流密度,使得相同输出功率的电池重量、体积以及成本均大大降低。

[0021] (3) 采用本发明电池结构的液流储能电池,在能量效率保持在 80% 以上的前提下,工作电流密度可以提高到 $120\text{mA}/\text{cm}^2$,使得相同输出功率的电池重量、体积以及成本均大大降低;

[0022] (4) 本发明结构简单,易于操作组装,所使用的填充物可以为廉价易得的碳素材料,具有商业化推广应用价值。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明液流储能电池的单电池结构示意图;

[0024] 其中:1 电池端板;2 集流板(双极板);3 密封垫片;4 电极框;5 填充板;6 电极;7 离子交换膜;

[0025] 图 2 为本发明实施例 1 中单电池在不同电流密度下的充放电曲线图;

[0026] 图 3 为实施例 1 中单电池与采用原有结构的单电池在开路状态下的交流阻抗谱图。

具体实施方式

[0027] 下面通过具体实施例详述本发明。

[0028] 一种液流储能电池结构, 电池包括双极板、电极、膜。其中双极板和电极之间设置有填充板, 如图 1 所示, 在电极框 4 内双极板 2 与电极 6 之间放置填充板 5。

[0029] 实施例 1

[0030] 按照图 1 所示的结构组装成全钒液流储能单电池, 其中电极框 4 为 3mm 厚, 填充板 5 使用 2mm 厚的无孔石墨板, 电极 6 为 3mm 厚的碳毡, 无孔石墨板和碳毡的面积均为 12cm^2 , 密封垫片 3 为 0.5mm 厚的硅橡胶; 初始正极电解液为 1.5M VO^{2+} 的 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml, 初始负极电解液为 1.5M V^{3+} 的 $3\text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml。电池充电中止电压为 1.55V, 放电中止电压为 0.9V。该电池在不同电流密度下的充放电曲线及电池效率如图 2 和表 1 所示。采用本发明电池结构的单电池, 电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电压效率和能量效率分别为 90% 和 85.4%; 电流密度提高到 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电压效率和能量效率仍然保持在 85.3% 和 82%。

[0031] 图 2 是采用本发明结构的单电池与不使用填充板的单电池在开路状态下的交流阻抗谱图。从中可以看出, 采用原有电池结构的单电池欧姆内阻为 $817\text{m}\Omega\text{cm}^2$, 而采用本发明的电池结构, 单电池的欧姆内阻明显减小, 仅为 $614\text{m}\Omega\text{cm}^2$, 与原有电池结构相比, 减小了 25%。

[0032] 实施例 2

[0033] 按照图 1 所示的结构组装成全钒液流储能单电池, 其中电极框 4 为 3mm 厚, 填充板 5 使用 2mm 厚的柔性石墨板, 柔性石墨板密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$, 多孔电极 6 为 3mm 厚的碳毡, 柔性石墨板和碳毡的面积均为 12cm^2 , 密封垫片 3 为 0.5mm 厚的硅橡胶; 初始正极电解液为 1.5M VO^{2+} 的 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml, 初始负极电解液为 1.5M V^{3+} 的 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml。电池充电中止电压为 1.55V, 放电中止电压为 0.9V。

[0034] 本实施例单电池在不同电流密度下的电池效率如表 1 所示, 电流密度提高到 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电压效率和能量效率仍然保持在 84.3% 和 81.4%。

[0035] 实施例 3

[0036] 按照图 1 所示的结构组装成全钒液流储能单电池, 其中电极框 4 为 3mm 厚, 填充板 5 使用 1mm 厚的柔性石墨板, 柔性石墨板密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$, 多孔电极 6 为 4mm 厚的碳毡, 柔性石墨板和碳毡的面积均为 12cm^2 , 密封垫片 3 为 0.5mm 厚的硅橡胶; 初始正极电解液为 1.5M VO^{2+} 的 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml, 初始负极电解液为 1.5M V^{3+} 的 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml。电池充电中止电压为 1.55V, 放电中止电压为 0.9V。

[0037] 本实施例单电池在不同电流密度下的电池效率如表 1 所示, 电流密度提高到 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电压效率和能量效率保持在 82.4% 和 79.9%。

[0038] 实施例 4

[0039] 按照图 1 所示的结构组装成全钒液流储能单电池, 其中电极框 4 为 3mm 厚, 填充板 5 使用 3mm 厚的石墨毡, 多孔电极 6 为 3mm 厚的碳毡, 石墨毡和碳毡的面积均为 12cm^2 , 密封垫片 3 为 0.5mm 厚的硅橡胶; 初始正极电解液为 1.5M VO^{2+} 的 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液 40ml, 初始负

极电解液为 1.5M V^{3+} 的 3M H_2SO_4 溶液 40ml。电池充电中止电压为 1.55V, 放电中止电压为 0.9V。

[0040] 本实施例单电池在不同电流密度下的电池效率如表 1 所示, 电流密度提高到 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电压效率和能量效率仍然保持在 80.9% 和 83.6%。表 1 为实施例 1-4 中全钒液流储能单电池在不同电流密度下的电池效率比较。

[0041]

	80 mA/cm^2			100 mA/cm^2			120 mA/cm^2		
	能量效率 (%)	电流效率 (%)	电压效率 (%)	能量效率 (%)	电流效率 (%)	电压效率 (%)	能量效率 (%)	电流效率 (%)	电压效率 (%)
实施例 1	85.4	94.9	90	83.9	95.6	87.7	82	96.2	85.3
实施例 2	86.5	96	90	83.8	96.2	87.1	81.4	96.6	84.3
实施例 3	85.1	96.4	88.3	82.5	96.6	85.4	79.9	97	82.4
实施例 4	84.9	96.2	88.3	82.6	96.5	85.6	79.9	97	82.4

[0042] 本发明在电极框内双极板与多孔电极之间放置填充板, 填充板为导电性好、孔隙率低的碳素材料或者在酸性介质中稳定的金属材料, 降低了电极和电解液的本体电阻以及电极双极板间的接触电阻, 最终降低了液流储能电池的欧姆内阻。本发明提高了液流储能电池的能量效率和电压效率, 从而提高了其工作电流密度, 使得相同输出功率的电池重量、体积以及成本均大大降低。

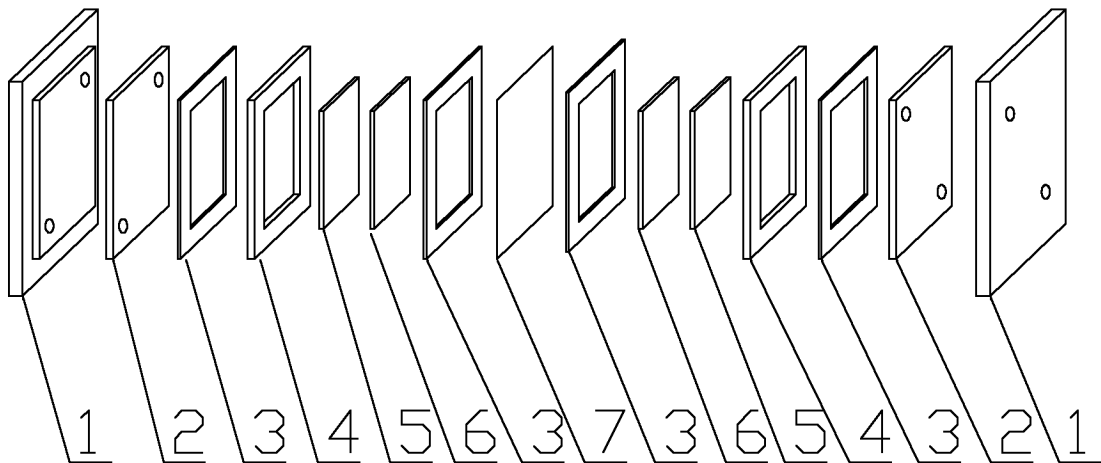


图 1

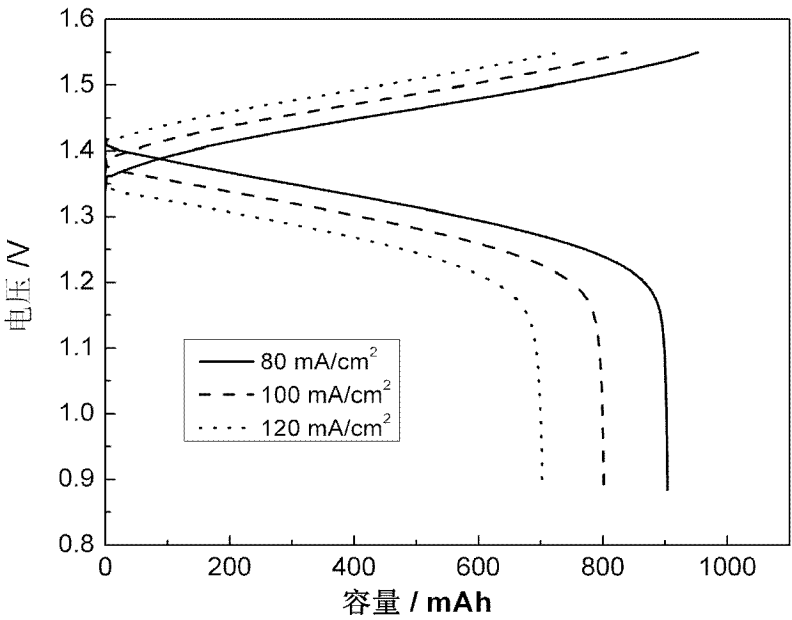


图 2

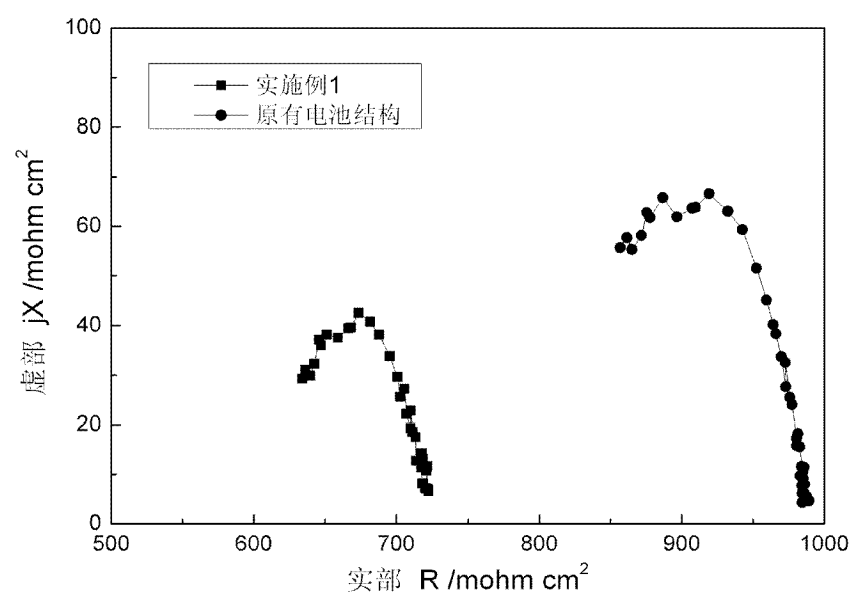


图 3