



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103339780 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201280007923.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.02.08

H01M 8/18(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/86(2006.01)

申请公布号 CN 103339780 A

H01M 8/0234(2016.01)

(43)申请公布日 2013.10.02

(56)对比文件

(30)优先权数据

US 5656390 A, 1997.08.12,

13/023101 2011.02.08 US

US 5656390 A, 1997.08.12,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

EP 0875524 A2, 1998.11.04,

2013.08.07

EP 1263066 A2, 2002.05.24,

(86)PCT国际申请的申请数据

US 2003/0152820 A1, 2003.08.14,

PCT/US2012/024334 2012.02.08

EP 1477515 A1, 2004.11.17,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2005/031925 A1, 2005.02.10,

W02012/109359 EN 2012.08.16

WO 2006076031 A2, 2006.07.20,

(73)专利权人 联合工艺公司

US 2007/0072036 A1, 2007.03.29,

地址 美国康涅狄格州

US 2010/003545 A1, 2010.01.07,

(72)发明人 M.L.佩里 A.潘迪 R.扎富

Dongyang Chen et al. "Sulfonated poly

C.R.沃克

(fluorenyl ether ketone) membrane with

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

embedded silica rich layer and enhanced

72001

proton selectivity for vanadium redox

代理人 杜娟娟 王忠忠

flow battery".《Journal of Power Sources》

.2010, 第195卷

(续)

审查员 张红万

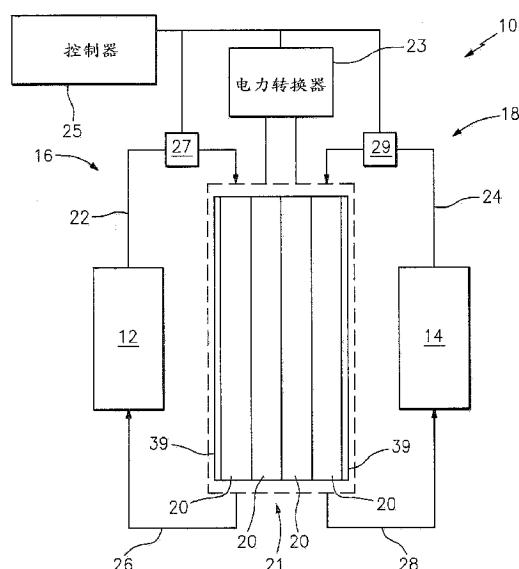
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

具有低电阻膜的液流电池

(57)摘要

一种液流电池包括具有小于大约一百二十五微米的厚度的膜；以及具有可逆的氧化还原对反应物的溶液，其中溶液使膜变湿。



[接上页]

(56)对比文件

Huamin Zhang et al.. “Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery”.《Journal of

Power Sources》.2008,第325卷

Huamin Zhang et al.. “Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery”.《Journal of Power Sources》.2008,第325卷

1. 一种液流电池，包括：

第一电极和第二电极；

膜，所述膜具有横跨所述膜的小于四百二十五毫欧姆\*平方厘米的面积比电阻，其中所述膜可操作成以大于一百毫安每平方厘米的电流密度在所述第一电极与所述第二电极之间传递离子电流；

溶液，所述溶液具有可逆的氧化还原对反应物，其中所述溶液使所述膜变湿；以及

其中，所述膜包括第一层和第二层，其中所述第一层具有第一离子交换材料，以及其中所述第二层具有与所述第一离子交换材料不同的材料。

2. 根据权利要求1所述的液流电池，其特征在于，所述膜构造为可渗透所述溶液内的非氧化还原对反应物。

3. 根据权利要求1所述的液流电池，其特征在于，所述膜具有小于一百二十五微米的厚度。

4. 根据权利要求1所述的液流电池，其特征在于，所述膜包括第一离子交换材料和与所述第一离子交换材料不同的材料的复合材料。

5. 一种液流电池，包括：

膜，所述膜具有小于一百二十五微米的厚度且具有横跨所述膜的小于四百二十五毫欧姆\*平方厘米的面积比电阻，其中所述膜可操作成以大于一百毫安每平方厘米的电流密度在第一电极与第二电极之间传递离子电流；

溶液，所述溶液具有可逆的氧化还原对反应物，其中所述溶液使所述膜变湿；以及

其中，所述膜包括第一层和第二层，其中所述第一层具有离子交换材料，以及其中所述第二层具有与所述离子交换材料不同的材料。

6. 根据权利要求5所述的液流电池，其特征在于，所述膜构造为可渗透所述溶液内的非氧化还原对反应物。

7. 根据权利要求5所述的液流电池，其特征在于，所述膜包括第一离子交换材料和与所述第一离子交换材料不同的材料的复合材料。

8. 一种液流电池，包括：

具有第一层和第二层的膜，其中所述第一层具有离子交换材料，以及其中所述第二层具有与所述离子交换材料不同的材料，且所述膜具有横跨所述膜的小于四百二十五毫欧姆\*平方厘米的面积比电阻，其中所述膜可操作成以大于一百毫安每平方厘米的电流密度在所述第一电极与所述第二电极之间传递离子电流；以及

溶液，所述溶液具有可逆的氧化还原对反应物，其中所述溶液使所述膜变湿。

9. 根据权利要求8所述的液流电池，其特征在于，与所述第一层中的所述离子交换材料不同的所述第二层中的所述材料包括非传导性纤维材料的基质。

10. 根据权利要求9所述的液流电池，其特征在于，所述基质浸渍有离子交换粘合剂。

11. 根据权利要求8所述的液流电池，其特征在于，与所述第一层中的所述离子交换材料不同的所述第二层中的所述材料包括疏水性多孔材料。

12. 根据权利要求8所述的液流电池，其特征在于，所述第一层中的所述离子交换材料包括一类离子聚合物，以及所述第二层包括第二类离子聚合物。

13. 根据权利要求8所述的液流电池，其特征在于，所述第二层设置在所述第一层与第

三层之间,以及其中所述第三层具有第二离子交换材料。

14.根据权利要求8所述的液流电池,其特征在于,所述膜具有小于一百二十五微米的厚度。

## 具有低电阻膜的液流电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 申请人在此请求享有于2011年2月8日提交的美国专利申请第13/023,101号的优先权，该申请的公开内容通过引用并入本文中。本申请还涉及于2009年12月18日提交的PCT申请第PCT/US09/68681号和于2011年2月7日提交的美国专利申请第13/022,285号，这些申请中的每一个均通过引用以其整体并入。

### 技术领域

[0003] 本公开内容大体上涉及液流电池(flow battery)系统，且更具体而言，涉及具有低电阻膜的液流电池。

[0004] 背景技术信息

[0005] 典型的液流电池系统包括一组液流电池单元(cell)，每个液流电池单元均具有设置在负电极与正电极之间的离子交换膜。在运行期间，阴极电解液溶液流过正电极，而阳极电解液溶液流过负电极。阴极电解液溶液和阳极电解液溶液每一个都在可逆的氧化还原("redox")反应中以电化学方式进行反应。在反应期间，离子种类横跨离子交换膜传输，而电子通过外部电路传输，以完成电化学反应。

[0006] 离子交换膜构造成可渗透阴极电解液溶液和阳极电解液溶液中的某些非氧化还原对反应物(也被称为"电荷传输离子"或"电荷载体离子")，以便于电化学反应。然而，阴极电解液溶液和阳极电解液溶液中的氧化还原对反应物(也被称为"非电荷传输离子"或"非电荷载体离子")也可通过离子交换膜渗透且混合在一起。氧化还原对反应物的混合可引发自身放电反应，该自身放电反应可不利地降低液流电池系统的总能量效率，尤其是当液流电池单元被以小于100毫安每平方厘米(mA/cm<sup>2</sup>)的电流密度(其为常规液流电池单元的典型电流密度运行范围)运行时。

[0007] 通常，离子交换膜对氧化还原对反应物的渗透性与离子交换膜的厚度呈相反关系。因此，典型的液流电池单元包括相对厚的离子交换膜(例如， $\geq$ 大约175微米( $\mu\text{m}$ )； $\sim$ 6889微英寸( $\mu\text{in}$ ))，从而在尽力降低液流电池系统的总能量低效率期间减少或消除氧化还原对反应物的交叠及混合，尤其是在液流电池单元被以小于100mA/cm<sup>2</sup>的电流密度运行时。

### 附图说明

[0008] 图1为液流电池系统的一个实施例的示意图，该液流电池系统包括布置成组的多个液流电池单元。

[0009] 图2为图1中的液流电池单元中的一个实施例的截面示意图，该液流电池单元包括离子交换膜。

[0010] 图3为图2中的离子交换膜的一个实施例的横截面示意图。

[0011] 图4A到图4C为图2中的离子交换膜的不同实施例的放大局部截面示意图。

[0012] 图5为两个不同液流电池单元的总能量低效率对电流密度的图解比较。

## 具体实施方式

[0013] 参照图1,示出了液流电池系统10的示意图。液流电池系统10构造成选择性地储存和放出电能。“储存”的意思是,将电能转换成随后可转换回电能且可被放出的可储存的形式。例如,在运行期间,液流电池系统10可将由可再生的或非可再生的电力系统(未示出)生成的电能转换成化学能,该化学能储存在一对第一电解质溶液和第二电解质溶液(例如,阳极电解液溶液和阴极电解液溶液)中。液流电池系统10随后可将储存的化学能转换回电能。合适的第一电解质溶液和第二电解质溶液的示例包括钒/钒电解质溶液,或大致类似的氧化还原种类的任何其它成对的阳极电解液溶液和阴极电解液溶液。然而,成对的第一电解质溶液和第二电解质溶液不限于前述示例。

[0014] 液流电池系统10包括第一电解质储存槽12,第二电解质储存槽14,第一电解质环路16,第二电解质环路18,至少一个液流电池单元20,电力转换器23以及控制器25。在一些实施例中,液流电池系统10可包括布置和压缩成在一对端板39之间的至少一个组21的多个液流电池单元20,该多个液流电池单元20可操作成用以共同储存和产生电能。

[0015] 第一电解质储存槽12和第二电解质储存槽14中的每一个都适于容纳和储存电解质溶液中相应的一种。

[0016] 第一电解质环路16和第二电解质环路18每一个分别具有源导管22、24,回流导管26、28及流动调节器27、29。第一流动调节器27和第二流动调节器29每一个适于响应于相应的调节器控制信号调节电解质溶液中通过电解质环路16,18中的相应电解质环路的电介质溶液的流动。每个流动调节器27,29均可包括单个装置,诸如变速泵或电促动阀,或多个此类装置,这取决于液流电池系统的特定设计需要。每个流动调节器27,29均可一列式地连接在其相关联的源导管22,24内。

[0017] 参照图2,示出了液流电池单元20的一个实施例的示意图。该液流电池单元20包括第一集电器30、第二集电器32、第一液体多孔电极层34(下文中为“第一电极层”)、第二液体多孔电极层36(下文中为“第二电极层”),以及离子交换膜38。

[0018] 第一集电器30和第二集电器32每个都适于将电子传递到和/或传递离开第一电极层34或第二电极层36中的相应一层。在一些实施例中,每个集电器30,32均包括一个或多个流动通道40和42。在其它实施例中,集电器中的一个或多个可构造为具有流动通道的双极板(未示出)。PCT申请第PCT/US09/68681号中公开了此类双极板的示例,且由此将该申请通过引用以其整体并入。

[0019] 第一电极层34和第二电极层36每个都构造成支持液流电池单元20以相对较高的电流密度(例如, $\geq$ 大约 $100\text{mA/cm}^2$ ;  $\sim 645\text{mA/in}^2$ )运行。于2011年2月7日提交的美国专利申请第13/022,285号中公开了此类电极层的示例,该申请由此通过引用以其整体并入。

[0020] 离子交换膜38构造为可渗透某些非氧化还原对反应物,例如,如钒/钒电解质溶液中的 $\text{H}^+$ 离子,以便在电解质溶液之间传递电荷。离子交换膜38还构造成大致减少或防止某些氧化还原对反应物(例如,如钒阴极电解液溶液中的 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 离子或钒阳极电解液溶液中的 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 离子)经由其渗透(也被称为“交叠”)。

[0021] 离子交换膜38具有第一离子交换表面56、第二离子交换表面58、厚度60和截面面积59(参照图3)。离子交换膜还具有某些材料性质,这些材料性质包括离子电阻、面积比电

阻、传导率和电阻率。膜厚度60在第一离子交换表面56与第二离子交换表面58之间延伸。沿第一离子交换表面56与第二离子交换表面58之间的路径以欧姆( $\Omega$ )为单位测量离子电阻。离子电阻为膜厚度60、膜截面面积59(参照图3)以及体膜电阻率的函数。例如,离子电阻可使用以下等式来确定:

$$[0022] R = (\rho * L) / A$$

[0023] 其中,"R"表示离子电阻," $\rho$ "表示膜体电阻率,"L"表示膜厚度60,"A"表示膜横截面面积59(参照图3)。面积比电阻为离子电阻和膜横截面面积59(参照图3)的函数。例如,面积比电阻可使用以下等式来确定:

$$[0024] R_{AS} = R * A$$

[0025] 其中," $R_{AS}$ "表示离子交换膜28的面积比电阻。

[0026] 膜厚度60的大小可确定成和/或面积比电阻可选择成降低随液流电池单元20以其运行的平均电流密度而变化的液流电池单元20的总能量低效率,下文将对其进行更加详细的描述。在一个实施例中,膜厚度60大小确定为小于大约 $125\mu m$ ( $\sim 4921\mu in$ )(例如,< $100\mu m$ ;  $\sim 3937\mu in$ ),其中液流电池单元20被以大于大约 $100mA/cm^2$ ( $\sim 645mA/in^2$ )(例如,>大约 $200mA/cm^2$ ;  $\sim 1290mA/in^2$ )的平均电流密度运行。在另一个实施例中,面积比电阻选择为小于大约 $425m\Omega * cm^2$ ( $\sim 2742m\Omega * in^2$ ),其中液流电池单元20被以大于大约 $100mA/cm^2$ (例如,>大约 $200mA/cm^2$ )的平均电流密度运行。

[0027] 参照图4A至图4C,离子交换膜38包括一个或多个膜层61。例如,在图4A中示出的实施例中,离子交换膜38由聚合离子交换材料(也被称为"离子聚合物")的单层62构造而成,该聚合离子交换材料诸如为全氟磺酸(也被称为"PSFA")(例如,由美国、特拉华州(Delaware)、威尔明顿(Wilmington)的DuPont制造的Nafion®聚合物)或全氟烃基磺酰亚胺(perfluoroalkyl sulfonimide)离子聚合物(也被称为"PFSI")。其它合适的离子聚合物材料包括任何附有离子基的聚合物,与基于碳氢化合物的聚合物相比,该附有离子基的聚合物可完全氟化或部分氟化以便提高稳定性。合适的聚合物的示例包括诸如Teflon®(由美国、特拉华州、威尔明顿的DuPont制造的)等聚四氟乙烯(也被称为"PTFE"),聚偏二氟乙烯(也被称为"PVDF"),以及聚苯并咪唑(也被称为"PBI")。适合的离子基(ionic group)的示例包括磺酸盐、磺酰胺类(sulfonimides)、磷酸盐、磷酸基、磺基、以及各种阴离子基。

[0028] 在图4B中示出的实施例中,离子交换膜38由复合层64构造而成。复合层64可包括非传导性的纤维材料(例如,玻璃纤维)的基质,或PTFE的多孔片(诸如,由W. L. Gore与美国、特拉华州、纽华克(Newark)的Associates制造的Gore-Tex®材料),该多孔片浸渍有离子交换粘合剂或离子聚合物(例如,PFSA、PFSI等)。可替代地,该复合层64可由非传导性纤维材料或PTFE和离子交换离子聚合物(例如,PFSA)的混合物构造而成。

[0029] 在图4C中示出的实施例中,离子交换膜38由设置在两个聚合层68和69之间的复合层66构造而成。复合层66可由如以上指出的浸渍有离子交换粘合剂的非传导性的纤维材料的基质构造而成。聚合层68和69每个可由聚合离子交换材料构造而成,诸如PFSA、PFSI或一些其它基于含氟聚合物的离子聚合物,或基于共聚物的离子聚合物。可替代地,每个聚合层68,69每个可由不同类型的离子聚合物构造而成。例如,邻近阳极电解液溶液的聚合层可由对氧化较不稳定的离子聚合物(如,基于碳氢化合物的离子聚合物)构造而成。另一方面,邻近阴极电解液溶液的聚合层可由对氧化更加稳定的离子聚合物(如全氟化的离子聚合物)

构造而成。在备选实施例中，聚合离子交换材料层(例如，PFSA的层)可设置在不是离子聚合物材料(例如，多孔聚乙烯或多孔PTFE，如由W. L. Gore 与美国、特拉华州、纽华克的Associates制造的Gore-Tex® 材料)的两个多孔聚合物层之间。在一些实施例中，可预先处理疏水性材料(如，PTFE)，以使它们成为亲水性的。此类处理过的多孔PTFE层的示例为由W. L. Gore 与美国、特拉华州、纽华克的Associates制造的GORE™聚四氟乙烯(PTFE)分离器(以前称为EXCELLERATOR®)。然而，离子交换膜38不限于前述构造和材料。

[0030] 再参照图2，离子交换膜38设置在第一电极层34与第二电极层36之间。例如，在一个实施例中，第一电极层34和第二电极层36被热压或以其它方式键合到离子交换膜38的相对侧上，以附连和增加前述层34,36与38之间的界面表面面积。第一电极层34与第二电极层36设置在第一集电器30与第二集电器32之间，且连接到第一集电器30和第二集电器32。

[0031] 再参照图1，电力转换器23适于响应于转换器控制信号通过调节液流电池单元20与例如，电网(未示出)之间的电流的交换来调节液流电池单元以其运行的电流密度。电力转换器23可包括单个双向电力转换器或一对单向电力转换器，这取决于液流电池系统的特定设计需要。适合的电力转换器的示例包括电力逆变器、连接到DC总线的DC/DC转换器等。然而，本系统10不限于任何特定类型的电力转换或调节装置。

[0032] 控制器25可由本领域中的技术人员使用硬件、软件或它们的组合来实现。例如，硬件可包括一个或多个处理器、模拟和/或数字电路等。控制器25适于通过生成转换器和调节器控制信号来控制来自液流电池系统10的电能的储存和放出。转换器控制信号被生成用以控制液流电池单元以其运行的电流密度。调节器控制信号被生成用以控制电解质溶液以其循环穿过液流电池系统10的流动速率。

[0033] 参照图1和图2，第一电解质环路16的源导管22将第一电解质储存槽12流体地连接到每个液流电池单元的第一集电器30和第一电极层34中的一者或两者。第一电解质环路16的回流导管26将每个液流电池单元的第一集电器30和/或第一电极层34相互流体地连接到第一电解质储存槽12。第二电解质环路18的源导管24将第二电解质储存槽14流体地连接到每个液流电池单元的第二集电器32和第二电极层36中的一者或两者。第二电解质环路18的回流导管28将每个液流电池单元的第二集电器32和/或第二电极层36相互流体地连接到第二电解质储存槽14。电力转换器23通过一对第一集电器30和第二集电器32连接到液流电池单元，各个集电器均可设置在其中单元串接地互连的组21的相对端部上的不同液流电池单元20中。控制器25与电力转换器23、和第一流动调节器27及第二流动调节器29信号通信(例如，硬接线的或无线连接的)。

[0034] 还参照图1和图2，在液流电池系统10的运行期间，第一电解质溶液通过第一电解质环路16在第一电解质储存槽12与液流电池单元20之间循环(例如，经由流动调节器27泵送)。更具体而言，第一电解质溶液通过第一电解质环路16的源导管22被引导到各个液流电池单元20的第一集电器30。第一电解质溶液流动通过在第一集电器30中的通道40，且渗透或流入到第一电极层34中并从第一电极层34中流出；即，使第一电极层34变湿。第一电解质溶液通过第一电极层34的渗透可由扩散或强制对流引起，如PCT申请第PCT/US09/68681号中公开的那样，对于以相对高的电流密度的运行，这可有助于相对高的反应速率。第一电解质环路16的回流导管26将第一电解质溶液从每个液流电池单元20的第一集电器30引回到第一电解质储存槽12。

[0035] 第二电解质溶液通过第二电解质环路18在第二电解质储存槽14与液流电池单元20之间循环(例如,经由流量调节器29泵送)。更具体而言,第二电解质溶液通过第二电解质环路18的源导管24引到每个液流电池单元20的第二集电器32中。第二电解质溶液流动通过在第二集电器32中的通道42,且渗透或流入到第二电极层36中并从第二电极层36中流出;即,使第二电极层36变湿。如以上所指出的那样,第二电解质溶液通过第二电极层36的渗透可由扩散或强制对流引起,如PCT申请第PCT/US09/68681号中公开的那样,对于以相对高的电流密度的运行,这可便于相对高的反应速率。第二电解质环路18的回流导管28将第二电解质溶液从每个液流电池单元20的第二集电器32引回到第二电解质储存槽14。

[0036] 在运行的能量储存模式期间,电能通过集电器30和32输入到液流电池单元20中。电能通过第一电解质溶液和第二电解质溶液中的电化学反应,以及非氧化还原对反应物横跨离子交换膜38例如从第一电解质溶液到第二电解质溶液的转移来转换成化学能。然后,化学能储存在电解质溶液中,该电解质溶液分别储存在第一电解质储存槽12和第二电解质储存槽14中。另一方面,在运行的能量放出模式期间,储存在电解质溶液中的化学能通过第一电解质溶液和第二电解质溶液中的逆电化学反应,以及非氧化还原对反应物横跨离子交换膜38例如从第二电解质溶液到第一电解质溶液的转移来转换回电能。由液流电池单元20重新生成的电能通过集电器30和32从该单元发出。

[0037] 在运行的能量储存和能量放出模式期间,液流电池系统10的能量效率为包括在液流电池系统10中的各个液流电池单元20的总能量低效率的函数。各个液流电池单元20的总能量低效率继而又是相应的单元20中的离子交换膜38的(i)过电势低效率和(ii)库仑(coulombic)交叠低效率的函数。

[0038] 离子交换膜38的过电势低效率为离子交换膜38的面积比电阻和厚度60的函数。例如,过电势低效率可使用以下等式来确定:

$$[0039] n_v = (V - V_{ocv})/V_{ocv},$$

$$[0040] V = f(iR_{as})$$

[0041] 其中“ $n_v$ ”表示过电势低效率,“ $V$ ”表示液流电池单元20的电压电势,“ $V_{ocv}$ ”表示开路电压,“ $f()$ ”表示函数关系,以及“ $i$ ”表示横跨离子交换膜38的离子电流。

[0042] 离子交换膜38的库仑交叠低效率为氧化还原对反应物的交叠以及因此为膜的厚度60的函数。例如,库仑交叠低效率可使用以下等式来确定:

$$[0043] n_c = Flux_{cross-over} / Consumption$$

$$[0044] Flux_{cross-over} = f(L)$$

[0045] 其中“ $n_c$ ”表示库仑交叠低效率,“ $Flux_{cross-over}$ ”表示扩散通过离子交换膜38的氧化还原对种类的流通速率,以及“ $Consumption$ ”表示由离子电流转换的氧化还原对种类横跨离子交换膜38的速率。

[0046] 参照图5,示出了液流电池单元20的第一实施例和第二实施例的总能量低效率对电流密度的图解比较。液流电池单元20的第一实施例(经由虚线70示出的)具有带有大约160μm( $\sim 6299\mu in$ )的厚度的离子交换膜。液流电池单元20的第二实施例(经由实线72示出的)具有带有大约50μm( $\sim 1968\mu in$ )的厚度的离子交换膜。当单元20以大于大约150mA/cm<sup>2</sup>( $\sim 967mA/in^2$ )的电流密度运行时,相对于液流电池单元的第一实施例的能量低效率,具有

较薄的膜厚度的液流电池单元20的第二实施例具有较低的总能量低效率。通过高于前述相对高的电流密度运行液流电池单元20,至少部分地实现了较低的总能量低效率,从而减轻由于较薄的膜厚度和较小的面积比电阻引起的附加氧化还原对反应物的交叠。换言之,当由于薄的膜厚度引起的库仑交叠低效率的增加幅度小于由于相应的离子交换膜的小的面积比电阻引起的过电势低效率的减小幅度时,实现了液流电池单元的较低的总能量低效率。

[0047] 尽管已经公开了本液流电池的各种实施例,但对本领域中的普通技术人员将变得明显的是,远远更多的实施例和实施方案也可能在其范围内。因此,除根据所附权利要求和它们的等同物外,本液流电池并不受限。

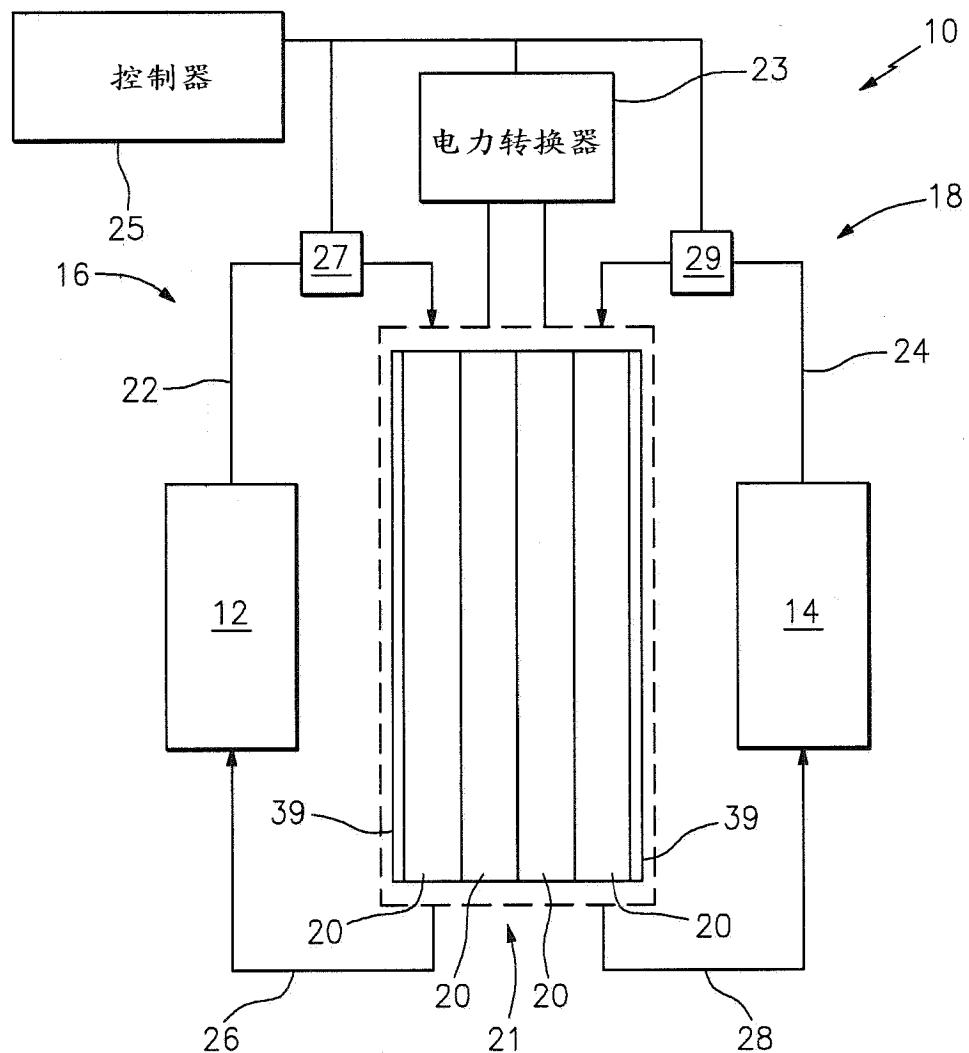


图 1

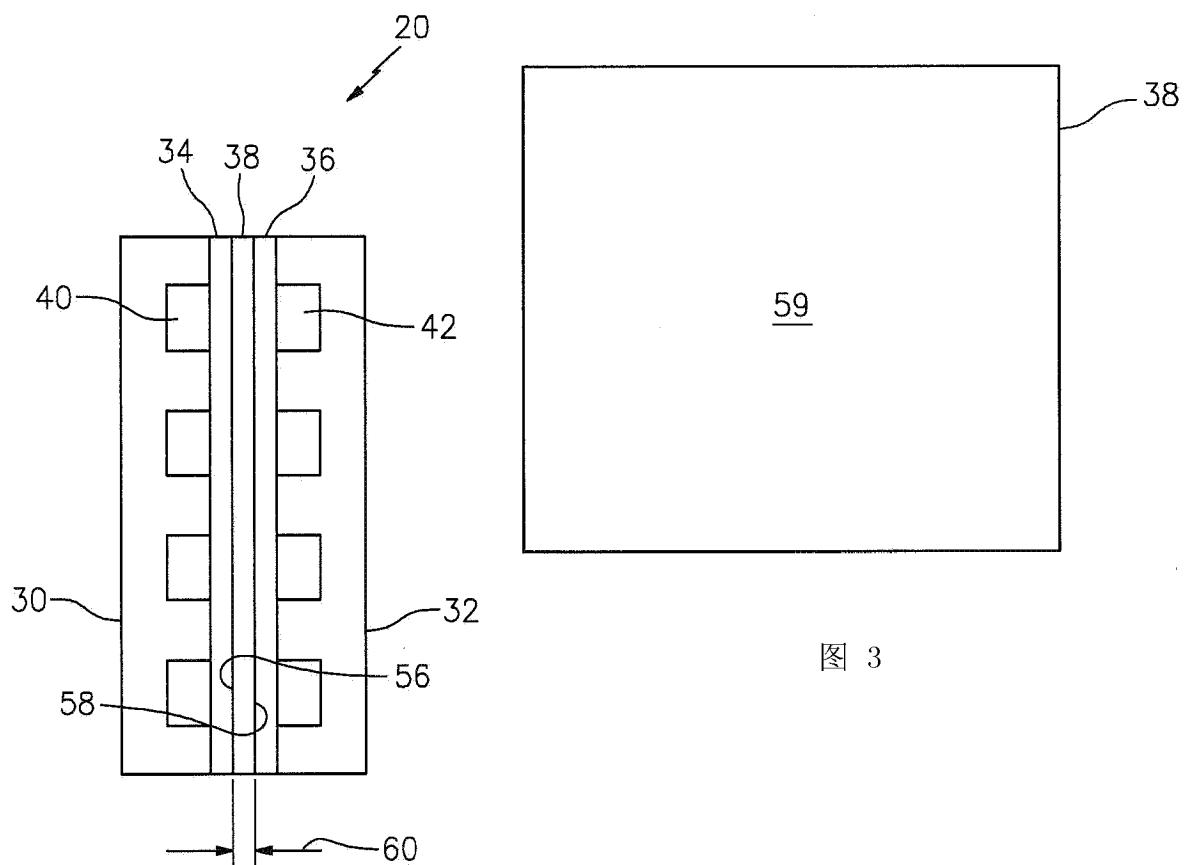


图 3

图 2

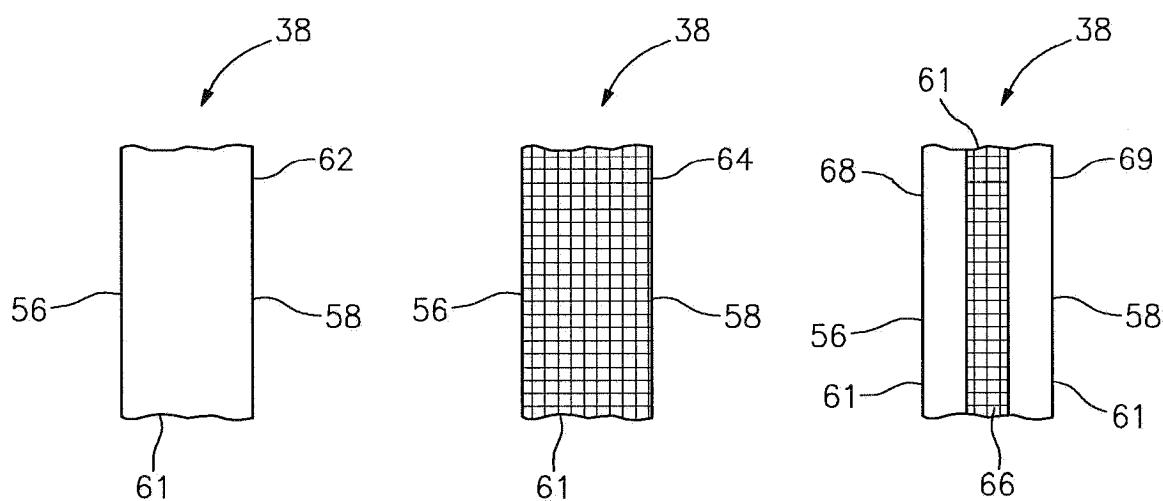


图 4A

图 4B

图 4C

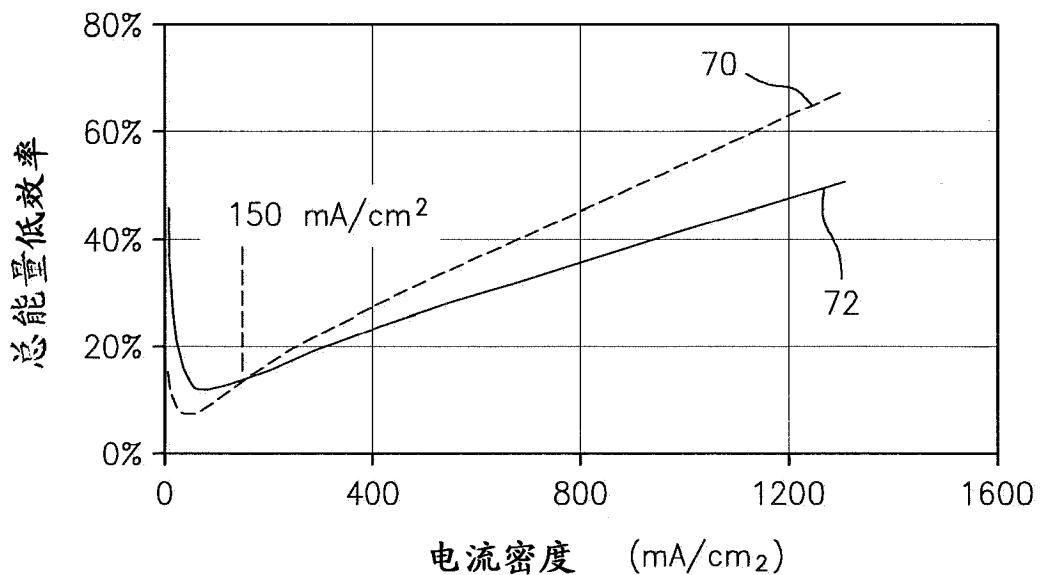


图 5