



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 211980778 U

(45) 授权公告日 2020. 11. 20

(21) 申请号 202020707059.5

H01M 8/18 (2006.01)

(22) 申请日 2020.04.30

H01M 8/2404 (2016.01)

H01M 8/2455 (2016.01)

(73) 专利权人 大连融科储能装备有限公司
地址 116103 辽宁省大连市普湾新区三十里堡临港工业区

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(72) 发明人 杨振坤 黄秋实 孙丹 许晓波
江杉 吴冯勃 衣宽荣 朱世阳
牟春霞

(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊普通合伙) 21235
代理人 祝诗洋

(51) Int. Cl.

H01M 8/0258 (2016.01)

H01M 8/0273 (2016.01)

H01M 8/0276 (2016.01)

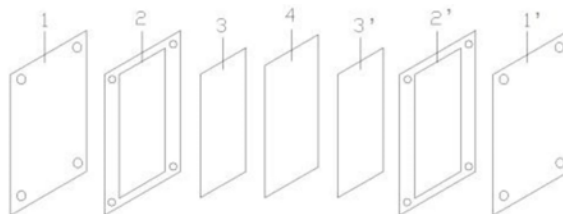
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 实用新型名称

一种全钒液流电池独立单元结构、多节电池单元结构及液流电池系统

(57) 摘要

一种全钒液流电池独立单元结构、多节电池单元结构及液流电池系统。该电池独立单元结构,包括以离子交换膜为中心对称向外依次连接的电极、导流框、电极板;在导流框外边缘及电解液流道孔边缘设置密封胶槽,对称连接的导流框上的密封胶槽的位置交错设置;离子交换膜尺寸大于导流框内边缘且小于导流框外边缘,离子交换膜边缘打孔,使粘结剂贯穿其中,固定于导流框之间。本实用新型电池独立单元结构,使相邻节电池之间不再相互关联,便于电池组装、拆卸及维修;取消了橡胶密封垫的使用,有效防止了密封垫弹力衰减会导致的电解液漏电,高氧化性物质析出问题,同时降低了离子交换膜的使用面积,有效节约成本,提高电堆运行稳定性并延长电堆使用寿命。



1. 一种全钒液流电池独立单元结构,其特征在於,包括以离子交换膜为中心对称向外依次连接的电极、导流框、电极板;其中,电极位于电极板与导流框中间形成的空腔内,导流框及电极板四角上分别设置相对应的电解液流道孔,在导流框外边缘及电解液流道孔边缘设置密封胶槽,对称连接的导流框上的密封胶槽的位置交错设置;离子交换膜边缘任意一点至任意电解液流道孔圆心的距离大于电解液流道孔半径,离子交换膜边缘打孔,使粘结剂贯穿其中,固定于两个导流框之间。

2. 根据权利要求1所述的全钒液流电池独立单元结构,其特征在於,所述的电解液流道孔的密封胶槽形状为圆形、矩形及其互补图形。

3. 根据权利要求1所述的全钒液流电池独立单元结构,其特征在於,在所述导流框内边缘位置设置二次密封线,且在两个对称连接的导流框上交错设置该密封线。

4. 根据权利要求1所述的全钒液流电池独立单元结构,其特征在於,所述的离子交换膜上打孔形状为圆形、矩形、圆角矩形及三角形任一种形状。

5. 根据权利要求1所述的全钒液流电池独立单元结构,其特征在於,包括依次连接的第一电极板(1)、第一导流框(2)、第一电极(3)、离子交换膜(4)、第二电极(3')、第二导流框(2')、第二电极板(1');导流框及电极板四角上分别设置相对应的电解液流道孔,第一电极板(1)与第一导流框(2)非流道侧连接;第二电极板(1')与第二导流框(2')非流道侧连接;在第一电极板(1)与第一导流框(2)中间形成的空腔内设置第一电极(3);在第二电极板(1')与第二导流框(2')中间形成的空腔内设置第二电极(3');在第一电极(3)和第二电极(3')之间设置离子交换膜(4);

离子交换膜(4)边缘任意一点至任意电解液流道孔(24、2' 4)圆心的距离大于电解液流道孔(24、2' 4)半径;离子交换膜(4)边缘处打孔,使化学粘结剂贯穿其中,用于将离子交换膜(4)固定于第一导流框(2)和第二导流框(2')上;

在第一导流框(2)、第二导流框(2')的外边缘及电解液流道孔(24、2' 4)边缘之间设置密封胶槽,且密封胶槽交错设置,使第一导流框(2)和第二导流框(2')叠放时形成密封空间。

6. 全钒液流电池多节电池单元结构,其特征在於,由多个具有与权利要求1所述的全钒液流电池独立单元结构叠加组成,相邻的两节电池独立单元结构共用电极板。

7. 根据权利要求6所述的全钒液流电池多节电池单元结构,其特征在於,多节电池单元结构为n节电池,需匹配n+1张电极板。

8. 一种由权利要求1所述独立结构单节电池组成的液流电池系统,其特征在於,该电池系统包括电极板及与其连接的液流电池电堆,所述液流电池电堆是根据实际应用的需要叠加的多节电池单元结构。

一种全钒液流电池独立单元结构、多节电池单元结构及液流 电池系统

技术领域

[0001] 本实用新型属于液流电池技术领域,涉及液流电池电堆结构。

背景技术

[0002] 液流电池通常组装方式为各部件层叠压滤式组装,即将双极板、电极框、碳毡、离子交换膜、密封线等关键部件叠放,在压滤机内电堆用弹簧整体施加预紧力保证密封性。科研人员针对液流电池电堆存在的密封、电池效率等问题给出了解决方案。

[0003] 如中国专利申请CN102244212A公开了一种钒液流电池电堆密封方法及电堆单元和钒液流电池电堆,其公开了将导电电极板、框板、导流板和离子膜通过设置的热熔线将其连接固定形成一体式结构的电堆单元。但是此种结构电池单元并不独立,叠加电堆时需要将所有部件按照指定次序依次叠放后再进行加固,电堆相邻单节电池之间共用双极板,各节电池之间相互关联,需要整体安装、拆卸及维修,耗时费力。

[0004] 如中国专利申请CN101651220A公开了一种高度密封的液流电池,其主要构思是用导电胶将质子交换膜与电极粘结,同时,用导电胶将质子交换膜的外边缘与液流框的外边缘完全重合粘结,以起到电池密封的效果。由于干燥状态下安装离子交换膜易造成吸水溶胀,使离子交换膜与电极框之间密封失效,因此液流电池离子交换膜往往采用溶液处理后,在湿润状态下安装,湿润状态下的离子交换膜需要在电堆内部严格密封,通常需要整体通过螺杆和弹簧的预紧力压紧密封,因此,为固定离子交换膜并保证离子交换膜的密封性,膜面积通常与电极框为外边缘的矩形面积相同,即占用较大的面积进行固定和密封,且表面需设置进液孔。此种组装方式的电堆有以下缺陷:

[0005] (1) 电极框位置的离子交换膜不参与氧化还原反应,仅具有固定和密封作用,造成了膜的浪费和电堆成本的增加;

[0006] (2) 离子交换膜的外边缘接近电极框外边缘位置,一旦电堆预紧力衰减,电解液易通过离子交换膜的毛细作用向电堆外渗漏;

[0007] (3) 湿润隔膜直接与流道孔内电解液接触,通过离子交换膜的离子传导作用,易产生漏电电流,导致电堆内部局部温度过高,使电解液内高氧化性物质析出,降低电堆效率及使用寿命。

[0008] 综上所述,目前本领域的液流电堆结构及组装方式仍存在以下问题:

[0009] 1、安装及维修不便。

[0010] 2、大多数离子交换膜需依赖橡胶密封垫提高密封性,电堆长时间运行后,密封垫弹力衰减,使离子交换膜直接接触流道孔内电解液,产生漏电,导致电解液内高氧化性物质析出;降低电池效率及使用寿命;

[0011] 3、由于电堆内部使用橡胶密封垫密封,电堆弹簧需要较大的预紧力保证密封效果,一旦预紧力衰减后,电堆易发生电解液外漏。

实用新型内容

[0012] 为解决本领域液流电池电堆存在的上述问题,本实用新型提供了一种具有独立结构单节电池以及液流电池系统。该独立结构电池使用了一种可将离子交换膜封闭在电池内的密封方式,取消了橡胶密封垫的使用,有效防止了密封垫弹力衰减会导致的电解液漏电,高氧化性物质析出问题,同时降低了离子交换膜的使用面积,有效节约成本。

[0013] 本实用新型采用的技术方案是:一种全钒液流电池独立单元结构,包括以离子交换膜为中心对称向外依次连接的电极、导流框、电极板;其中,电极位于电极板与导流框中间形成的空腔内,导流框及电极板四角上分别设置相对应的电解液流道孔,在导流框外边缘及电解液流道孔边缘设置密封胶槽,对称连接的导流框上的密封胶槽的位置交错设置;离子交换膜边缘任意一点至任意电解液流道孔圆心的距离大于电解液流道孔半径,离子交换膜边缘打孔,使粘结剂贯穿其中,固定于两个导流框之间。

[0014] 所述的电解液流道孔的密封胶槽形状可为圆形、矩形及其互补图形。

[0015] 进一步的,在所述导流框内边缘位置设置二次密封线,且在两个对称连接的导流框上交错设置该密封线。所述密封线可选择材料包括氟硅胶、丙烯酸酯压敏胶及乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等。

[0016] 所述的离子交换膜上打孔形状可为圆形、矩形、圆角矩形及三角形等任一种可加工的形状。

[0017] 所述的粘结剂为聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚氨酯、有机硅类树脂等。结合方式可采用喷涂、刷涂、热熔、刮涂等任一种。

[0018] 电极板及导流框之间可通过化学粘结、热焊接、注塑一体成型等本领域已知的加工方式结合。

[0019] 作为本实用新型一个优选的实施例,一种全钒液流电池独立单元结构,包括依次连接的第一电极板、第一导流框、第一电极、离子交换膜、第二电极、第二导流框、第二电极板;导流框及电极板四角上分别设置相对应的电解液流道孔,第一电极板与第一导流框非流道侧连接;第二电极板与第二导流框非流道侧连接;在第一电极板与第一导流框中间形成的空腔内设置第一电极;在第二电极板与第二导流框中间形成的空腔内设置第二电极;在第一电极和第二电极之间设置离子交换膜;离子交换膜边缘任意一点至任意电解液流道孔圆心的距离大于电解液流道孔半径;离子交换膜边缘处打孔,使化学粘结剂贯穿其中,用于将离子交换膜固定于第一导流框和第二导流框上;在第一导流框、第二导流框的外边缘及电解液流道孔、边缘设置密封胶槽,且密封胶槽交错设置,使第一导流框和第二导流框叠放时形成密封空间。密封胶槽交错设置,实现导流框边缘双重密封的目的。

[0020] 上述全钒液流电池独立单元结构为电堆内电池的独立单节结构,可通过增加离子交换膜、电极及导流框获得多节电池单元结构。在多节电池单元结构,由多个具有上述全钒液流电池独立单元结构叠加组成,相邻的两节电池独立单元结构共用电极板,组成多节为一体的独立结构,所述多节电池单元结构为n节电池,需匹配n+1张电极板。

[0021] 本实用新型还同时请求保护由有上述独立结构单节电池组成的液流电池系统,该电池系统包括电极板及与其连接的液流电池电堆,所述液流电池电堆是根据实际应用的需叠加的多节电池单元结构。

[0022] 有益效果

[0023] 1.本实用新型使单节(或多节)电池形成独立结构,相邻节电池之间不再相互关联,便于电池组装、拆卸及维修;

[0024] 2.本实用新型在离子交换膜与导流框密封过程中,取消了传统的密封垫或密封线的形式,一方面防止了由于密封垫弹力衰减造成的正负极电解液导通,高氧化性物质析出;另一方面电堆整体所需预紧力下降,减少了电堆的压力及电解液外漏的风险;

[0025] 3.本实用新型通过两种密封方式将离子交换膜严格密封在单节电池导流框内,减小了离子交换膜的使用面积,降低了电堆制造成本;离子交换膜边缘不直接接触流道内的电解液,有效防止了减少电解液渗漏及高氧化性物质析出风险,提高电堆运行稳定性并延长电堆使用寿命。

附图说明

[0026] 图1为单节电池内部结构;

[0027] 图2为单节及多节电池外观;其中,a为单节独立结构电池、b为3节独立结构电池、c为5节独立结构电池;

[0028] 图3为边缘圆形打孔离子交换膜;

[0029] 图4为离子交换膜打孔位置截面;

[0030] 图5为边缘圆角矩形打孔离子交换膜;

[0031] 图6为边缘矩形打孔离子交换膜;

[0032] 图7为边缘三角形打孔离子交换膜;

[0033] 图8为导流框结构,其中,a为第一导流框,b为第二导流框,电解液流道孔的密封槽为圆形;

[0034] 图9为离子交换膜边缘截面;

[0035] 图10为导流框密封胶槽截面;

[0036] 图11为电解液流道孔密封胶槽截面;

[0037] 图12为导流框结构,其中,a为第一导流框,b为第二导流框,电解液流道孔密封胶槽为矩形及其互补图形;

[0038] 图13为图12导流框叠放后电解液流道孔密封胶槽A-A截面。

[0039] 图14为实施例1电堆自放电测试结果,其中a为初始性能,b为3000个循环后复测性能;

[0040] 图15为实施例2电堆自放电测试结果,其中a为初始性能,b为3000个循环后复测性能;

[0041] 图16为实施例3电堆自放电测试结果,其中a为初始性能,b为3000个循环后复测性能;

[0042] 图17为对比例1电堆自放电测试结果,其中a为初始性能,b为3000个循环后复测性能;

[0043] 图18为对比例2电堆自放电测试结果,其中a为初始性能,b为3000个循环后复测性能。

[0044] 其中,1、第一电极板,1'、第二电极板,2、第一导流框,2'、第二导流框,3、第一电极,3'、第二电极,4、离子交换膜,41、离子交换膜边缘孔,5、化学粘结剂,21、导流框密封胶

槽I,2' 1、导流框密封胶槽 II,22、电解液流道孔密封胶槽I,2' 2、电解液流道孔密封胶槽 II,23、电解液导流槽I,2' 3、电解液导流槽 II,24、电解液流道孔I,2' 4、电解液流道孔 II,25、离子交换膜二次密封线I,2' 5、离子交换膜二次密封线 II,26、空腔I,2' 6、空腔 II。

具体实施方式

[0045] 下面通过具体实施例详述本实用新型,但不限制本实用新型的保护范围。下述实施例中离子交换膜可采用商品化液流电池通用材料,离子交换膜表面基团可包括磺酸基(-SO₃-)、羧酸基(-COO-)、磷酸基(-PO₃-)等。

[0046] 实施例1单节独立结构电堆

[0047] 如图1和图2a所示,一种单节电池独立结构,由轴对称设置的电极板、导流框、电极、离子交换膜组成,即第一电极板1、第一导流框2、第一电极3、离子交换膜4、第二电极3'、第二导流框2'、第二电极板1'依次连接,导流框及电极板四角上分别设置相对应的电解液流道孔。第一电极板1与第一导流框2非流道侧连接。在第一电极板1与第一导流框2中间形成的空腔内设置第一电极3,第一电极3连接离子交换膜4,另一侧部件顺序根据离子交换膜4成中心对称,部件顺序依次为第二电极3'、第二导流框2'及第二电极板2。其中离子交换膜4边缘打矩形孔(图4、6);离子交换膜4与电解液流道孔24、2'4的外周形成包围、部分包围或不包围的区域;离子交换膜4的边缘任意一点至任意流道孔圆心的距离大于流道孔半径;离子交换膜4长、宽的尺寸大于第一导流框2、第二导流框2'内边缘且小于第一导流框2、第二导流框2'外边缘;在离子交换膜4边缘处打离子交换膜边缘孔41,使化学粘结剂贯穿其中,用于将离子交换膜4固定于第一导流框2和第二导流框2'上;在第一导流框2、第二导流框2'的外边缘及电解液流道孔24、2'4边缘设置密封胶槽,且密封胶槽交错设置,使第一导流框2和第二导流框2'叠放时形成密封空间,导流框上电解液流道孔密封胶槽22、2'2形状为圆形,第一导流框2、第二导流框2'上交错设置氟硅胶二次密封线25、2'5(图8-10),电极板与导流框之间、离子交换膜与导流框之间喷涂聚氨酯粘接成一体。喷涂厚度为0.2mm,使用红外焊接机将导流框框及相应极板焊接。

[0048] 其中各部件尺寸为:导流框内边缘尺寸为460×200mm,外边缘尺寸为500×300mm;离子交换膜尺寸为480×220mm,边缘打孔形状为矩形,尺寸为3×5mm,打孔间隔3mm;电极板尺寸为500×300mm;电极尺寸为460×200mm。

[0049] 将以上所述单节结构组装为节数为15节的电堆,进行初始性能、寿命及自放电对比测试,共测试3000个循环。

[0050] 性能测试条件为80mA/cm²,对比结果如下:

[0051]

	库伦效率/%	电压效率/%	能量效率/%
初始性能	97.2	84.9	82.5
3000个循环后复测性能	96.9	85.3	82.7

[0052] 自放电测试时长为500s,对比结果如图14所示。

[0053] 由以上数据,电堆寿命测试后与初测相比,效率基本无衰减且电堆内自放电无异常变化,说明此种结构电堆内部部件无明显性能衰减且离子交换膜受到有效的保护,经拆堆查看后,未发现高氧化性物质的析出。

[0054] 实施例2 3节独立结构电堆

[0055] 如图2b所示,一种3节独立结构电池,两端电池结构与实施例1相同,共需4张电极板,其中第二节与其相邻两节共用电极板,其余结构与实施例1相同。其中离子交换膜边缘打如图3所示的圆形孔,离子交换膜4的四角为向内凹的弧形或直角等任一结构,使离子交换膜的边缘不与电解液流道孔24、2' 4相接触;导流框电解液流道孔密封胶槽形状为圆形,导流框上交错设置丙烯酸酯热敏胶二次密封线(图8),电极板与导流框之间、离子交换膜与导流框之间使用0.3mm 的热熔纸粘接,工艺条件为110℃热压3min后自然冷却。

[0056] 其中各部件尺寸为:导流框内边缘尺寸为460×200mm,外边缘尺寸为500 × 300mm;离子交换膜尺寸为480×220mm,边缘打孔形状为正圆形,直径为5mm,打孔间隔3mm;电极板尺寸为500×300mm;电极尺寸为460×200mm。

[0057] 将以上所述单节结构组装为节数为15节的电堆,进行初始性能、寿命及自放电对比测试,共测试3000个循环。

[0058] 性能测试条件为80mA/cm²,对比结果如下:

[0059]	库伦效率/%	电压效率/%	能量效率/%
初始性能	96.8	84.5	81.8
3000个循环后复测性能	97.0	84.7	82.2

[0060] 自放电测试时长为500s,对比结果如图15所示。

[0061] 由以上数据,电堆寿命测试后与初测相比,效率基本无衰减且电堆内自放电无异常变化,说明此种结构电堆内部部件无明显性能衰减且离子交换膜受到有效的保护,经拆堆查看后,未发现高氧化性物质的析出。

[0062] 实施例3 5节独立结构电堆

[0063] 如图2c所示,一种5节独立结构电池,两端电池结构与实施例1相同,共需6张电极板,其中中间三节电池与相邻节共用电极板,其余结构与实施例1 相同。其中离子交换膜边缘打如图7所示的三角形孔,离子交换膜4位于导流框的内边缘和电解液流道孔24、2' 4边缘之间,此处电解液流道孔24、2' 4边缘指的是靠近导流框内框一侧、与导流框内框相平行的切线或边线;导流框电解液流道孔密封胶槽为矩形及其互补图形,导流框上交错设置乙烯-醋酸乙烯共聚物二次密封线(图12-13)。电极板与导流框之间、离子交换膜与导流框之间采用刮涂 PVDF的方式粘接,形成连续5节的一体结构。

[0064] 其中各部件尺寸为:导流框内边缘尺寸为460×200mm,外边缘尺寸为 500×300mm;离子交换膜尺寸为480×220mm,边缘打孔形状为正三角形,边长为4mm,打孔间隔2mm;电极板尺寸为500×300mm;电极尺寸为460×200mm。

[0065] 将以上所述单节结构组装为节数为15节的电堆,进行初始性能、寿命及自放电对比测试,共测试3000个循环。

[0066] 性能测试条件为80mA/cm²,对比结果如下:

[0067]	库伦效率/%	电压效率/%	能量效率/%
初始性能	97.2	84.1	81.7
3000个循环后复测性能	96.9	84.3	81.7

[0068] 自放电测试时长为500s,对比结果如图16所示。

[0069] 由以上数据,电堆寿命测试后与初测相比,效率基本无衰减且电堆内自放电无异常变化,说明此种结构电堆内部部件无明显性能衰减且离子交换膜受到有效的保护,经拆

堆查看后,未发现高氧化性物质的析出。

[0070] 对比例1非独立结构电堆

[0071] 非独立结构电堆,相邻两节非同极单电池共用电极板,离子交换膜使用前于去离子水中浸泡2h,离子交换膜使用橡胶密封线密封于电堆内部。

[0072] 其中各部件尺寸为:导流框内边缘尺寸为460×200mm,外边缘尺寸为500×300mm;离子交换膜尺寸为500×300mm;电极板尺寸为500×300mm;电极尺寸为460×200mm。

[0073] 将以上所述单节结构组装为节数为15节的电堆,进行初始性能、寿命及自放电对比测试,共测试3000个循环。

[0074] 性能测试条件为80mA/cm²,对比结果如图17所示:

	库伦效率/%	电压效率/%	能量效率/%
初始性能	96.8	84.5	81.8
3000个循环后复测性能	93.1	81.2	75.6

[0076] 自放电测试时长为500s,对比结果如下:

[0077] 由以上性能及自放电测试结果,此电堆3000个循环后能量效率下降6.2%,且多节自放电异常,经拆堆查看后发现,此电堆内有大量高氧化性物质析出,离子交换膜已严重破损。

[0078] 对比例2非独立结构电堆

[0079] 非独立结构电堆,相邻两节非同极单电池共用电极板,离子交换膜使用前于去NaCl溶液中浸泡2h,离子交换膜使用橡胶密封垫密封于电堆内部。

[0080] 其中各部件尺寸为:导流框内边缘尺寸为460×200mm,外边缘尺寸为500×300mm;离子交换膜尺寸为500×300mm;电极板尺寸为500×300mm;电极尺寸为460×200mm。

[0081] 将以上所述单节结构组装为节数为15节的电堆,进行初始性能、寿命及自放电对比测试,共测试3000个循环。

[0082] 性能测试条件为80mA/cm²,对比结果如图18所示:

	库伦效率/%	电压效率/%	能量效率/%
初始性能	97.0	84.4	81.9
3000个循环后复测性能	92.9	80.1	74.4

[0084] 由以上性能及自放电测试结果,此电堆3000个循环后能量效率下降7.5%,且多节自放电异常,经拆堆查看后发现,此电堆内有大量高氧化性物质析出,离子交换膜已严重破损。

[0085] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。

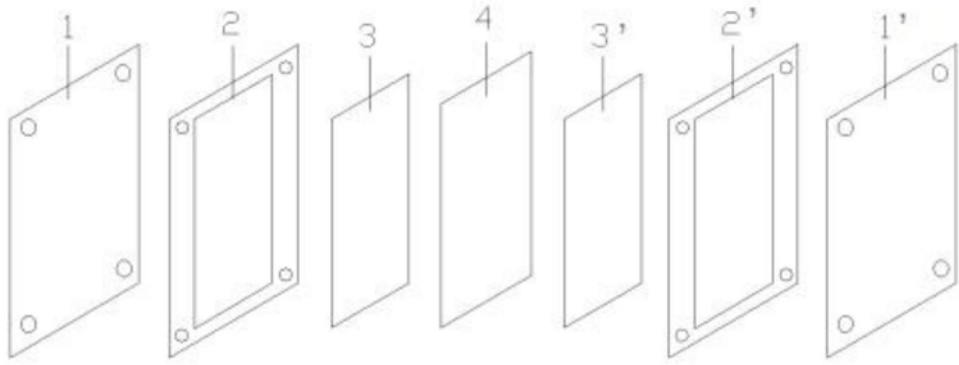


图1

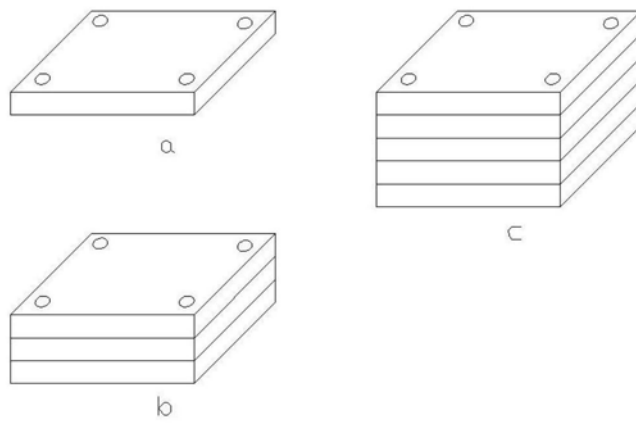


图2



图3

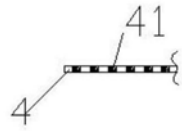


图4



图5



图6

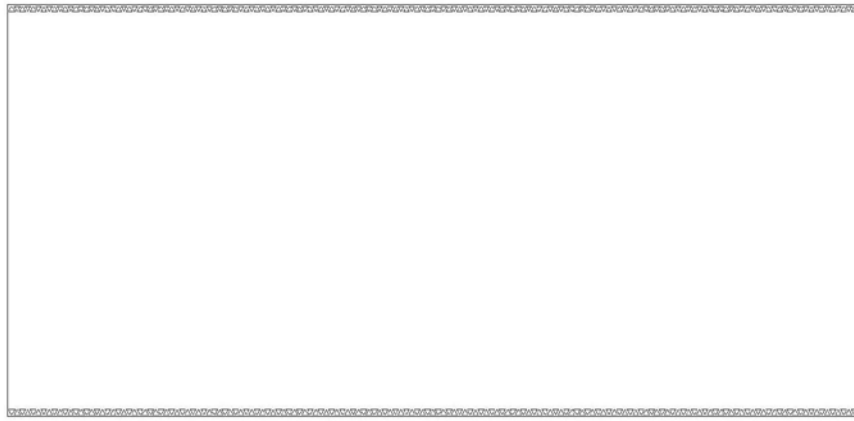


图7

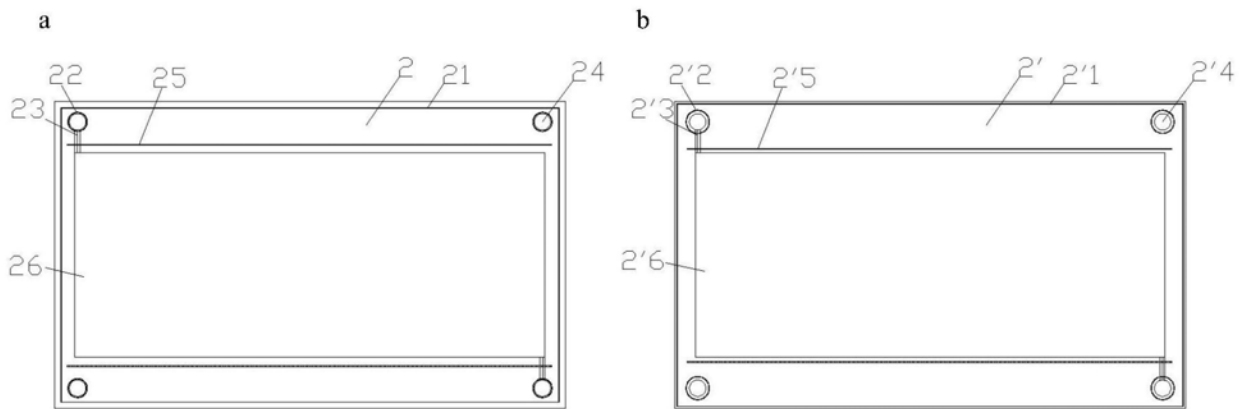


图8

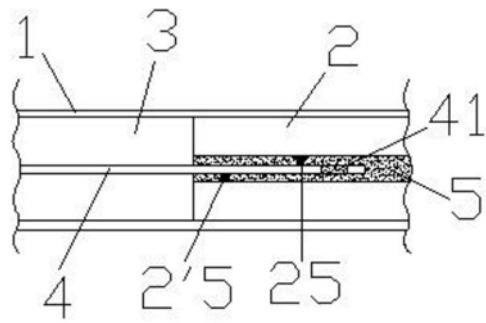


图9

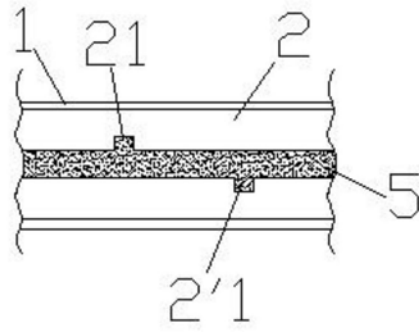


图10

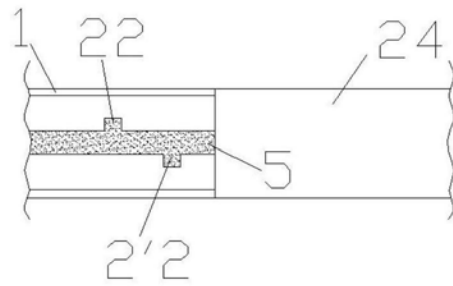


图11

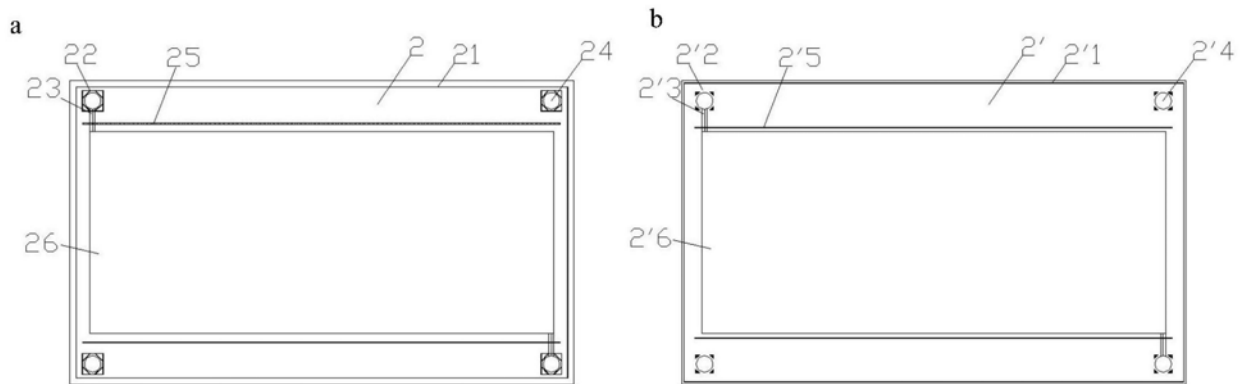


图12

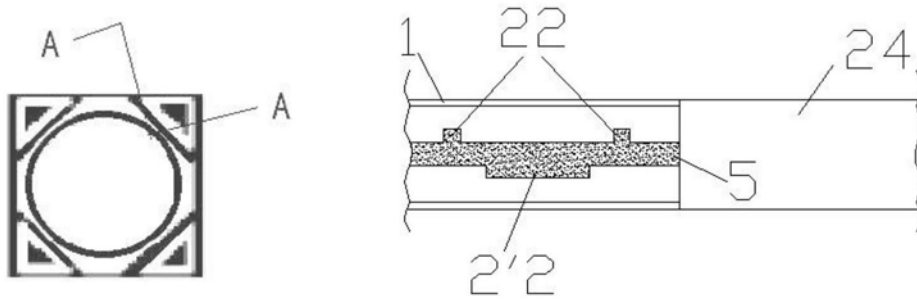


图13

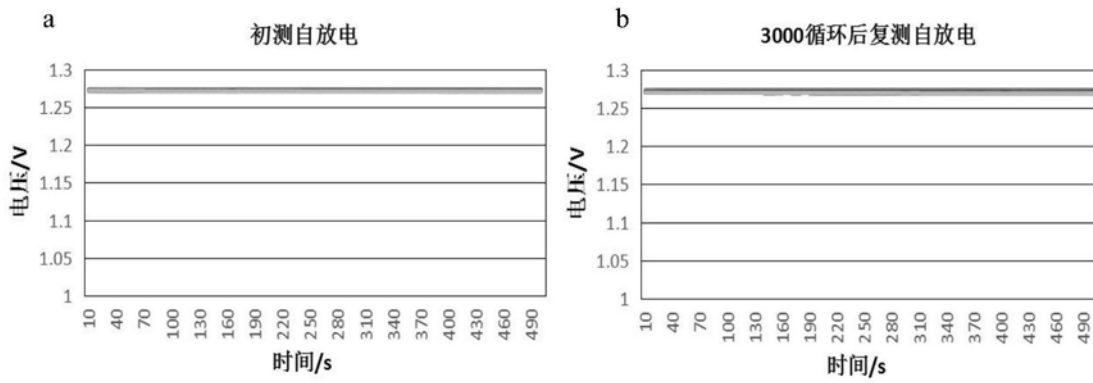


图14

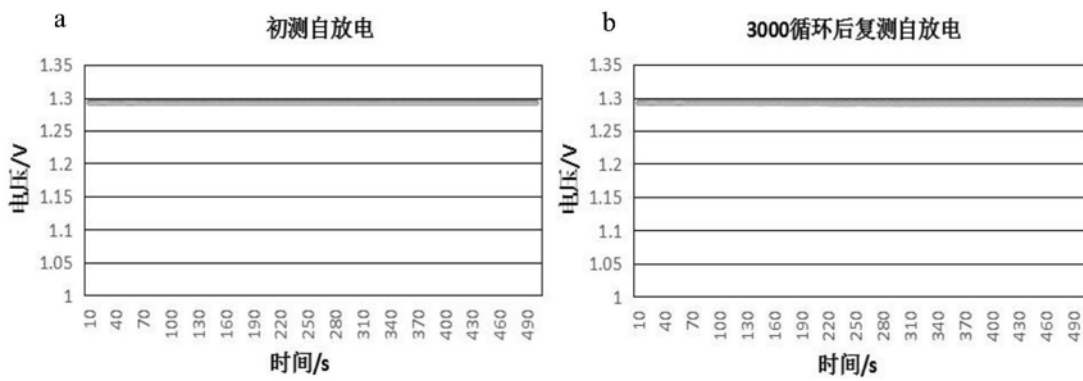


图15

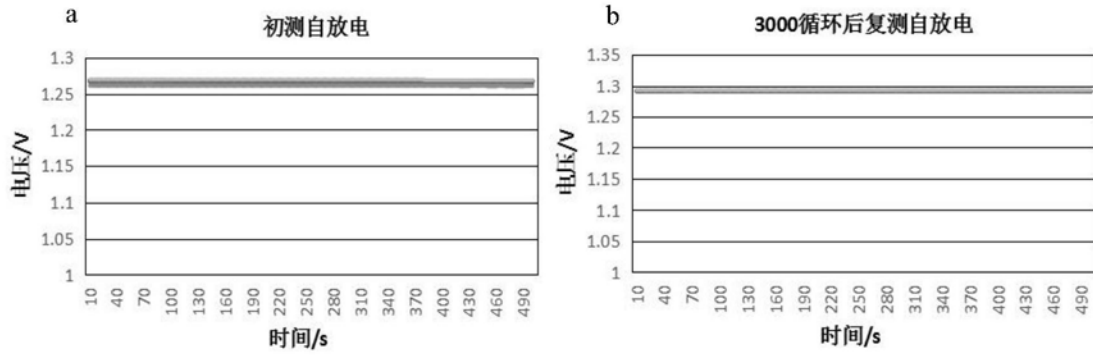


图16

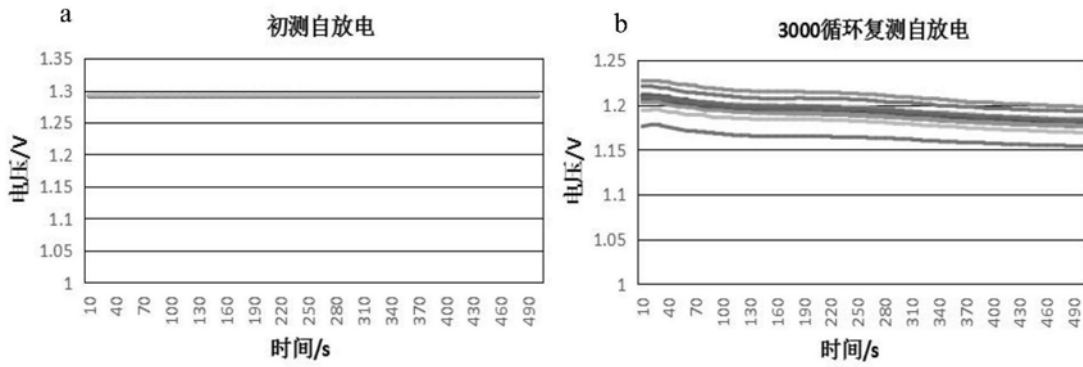


图17

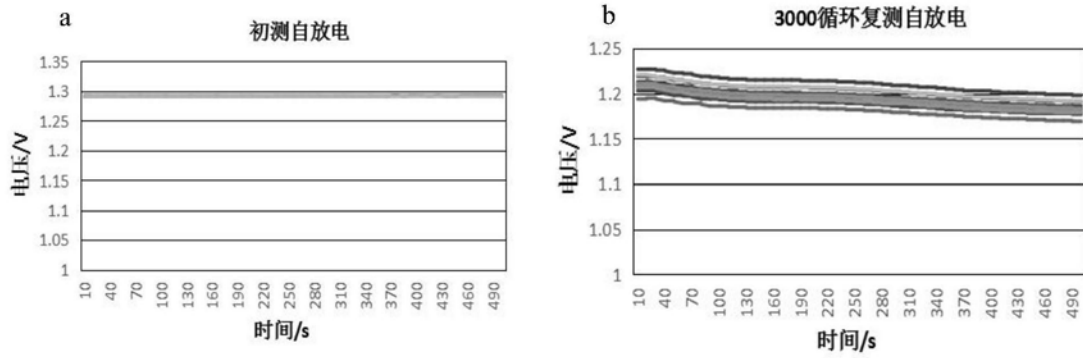


图18