



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115939475 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 07

(21) 申请号 202211564945.7

H01M 4/86 (2006.01)

(22) 申请日 2022.12.07

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业
园区信达街22号

(72) 发明人 李全龙 鲁志颖 石振家 张雅薇
宋清爽 吴琼 冯伟 张宇哲
胡伊宁 汪平 李超 王世宇
张鸣镝 仇馨茹 徐广民 吕晨光

(74) 专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
专利代理师 胡景波

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

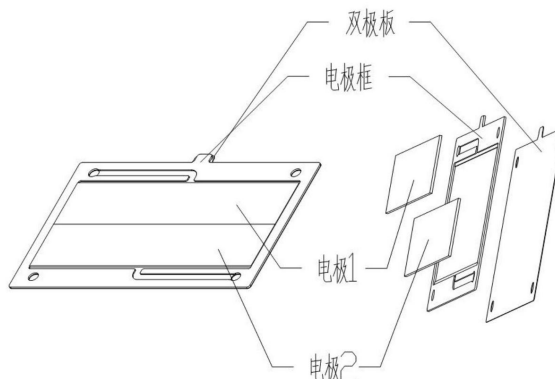
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法和应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池领域,公开了一种简易的降低液流电池浓差极化的方法和应用,在正负极的电解液反应区中,沿着电解液流动方向依次设置n块体密度 ρ 不同的电极,n块电极组合面积之和与电解液反应区面积一致, $2 \leq n \leq 10$, $0.07\text{g}/\text{cm}^3 \leq \rho \leq 0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。本发明提供的降低液流电池浓差极化的方法,操作简单,成本较低,效果明显,适合大规模推广;可以减少电堆形状的束缚,一定程度上提高离子交换膜和双极板材料的有效利用率,并且无须带来额外泵耗。



1. 一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,其特征是,在正负极的电解液反应区中,沿着电解液流动方向依次设置 n 块体密度 ρ 不同的电极, n 块电极组合面积之和与电解液反应区面积一致。

2. 如权利要求1所述的一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,其特征是,所述 n 的取值范围是: $2 \leq n \leq 10$ 。

3. 如权利要求1所述的一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,其特征是,所述沿着电解液流动方向依次设置的 n 块体密度 ρ 不同的电极,其体密度 ρ 依次减小。

4. 如权利要求1所述的一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,其特征是,所述体密度均为电堆组装压缩后的密度,且满足 $0.07\text{g}/\text{cm}^3 \leq \rho \leq 0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。

5. 如权利要求1所述的一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,其特征是,所述电极为多孔碳材料电极。

6. 如权利要求1所述的一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,其特征是,所述电极为碳毡电极、碳纤维布电极、碳纸电极、泡沫碳电极、3D打印碳电极。

7. 如权利要求1所述的一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法制备的电极,其特征是,适用于氧化还原液流电池领域。

一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池领域,特别是一种简易的降低液流电池浓差极化的方法和应用。

背景技术

[0002] 液流电池是一种新型的储能技术,近些年在储能领域得到了一定程度的发展。在液流电池中,电解液是能量单元,是储存电能的媒介,电堆是功率单元,是电解液中活性物质参与电能与化学能转化的场所。在液流电池中的电能与化学能转化过程中,能量损失是无法避免的。储能系统的能量损失主要为电堆在充放电过程中的能量损失和辅助设备(循环泵、制冷设备和照明设备等)运行带来的能量损失,在电堆充放电过程中,除了副反应外,各种极化损失是能量损失的最主要来源。对于液流电池来说,极化损失主要分为欧姆极化、电化学反应极化和浓差极化,其中,欧姆极化主要是由各导电材料以及接触电阻组成,电化学反应极化主要由电化学反应电子传递速率决定,浓差极化主要由反应物是否充足以及传质速率决定。对于其中的浓差极化,在实际应用过程中,减少浓差极化的方法主要是缩短电解液在电堆中的流动距离(即短流程结构)和提高泵的流量,使得反应后的活性物质能够快速转移。但是,短流程结构会在一定程度上束缚电堆的形状(长和宽的比较),并且在相同离子交换膜和双极板面积用量条件下,短流程结构的离子交换膜和双极板的利用率相对较低;提高泵的流量会增加泵的能耗,带来额外的能量损失,在实际使用中会有所限制。因此,开发一种新的降低浓差极化的方法是研究本领域的主要方向之一。

发明内容

[0003] 为了弥补现有技术的不足,本发明提供一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,来降低液流电池运行过程中的浓差极化,提高电池电压效率和能量效率。

[0004] 现有技术中,使用一整张体密度一致的电极放置于电解液反应区,在组装电堆时,电极平放在电解液反应区上,其位置由电极框中间框起来的部分进行限定,电极框中间部分尺寸与电解液反应区一致。本发明中,使用多块体密度不同的电极拼合成的电极,总体外尺寸与电解液反应区的尺寸一致,其他保持不变,电极被电极框限定住,在电堆组装时,外来的压力和电极框的限定作用即可使电极固定。

[0005] 为了实现上述目的,本发明技术方案如下:

[0006] 一种简易的低成本的降低液流电池浓差极化的方法,在正负极的电解液反应区中,沿着电解液流动方向依次设置 n 块体密度 ρ 不同的电极, n 块电极组合面积之和与电解液反应区面积一致。

[0007] 进一步的,所述 n 的取值范围是: $2 \leq n \leq 10$ 。在此值得说明的是,在相近的条件下, n 值的增加在一定程度上会提高电池效率,这是由于电极对电解液更加细致的分配作用,更有助于减小浓差极化,但是, n 值不建议取相对更大的数值,因为 n 值的增加意味着电极数量的增加,这会在一定程度增加电堆的组装难度,降低工作效率,在实际工作中可以根据具体

情况(如电堆尺寸、电极体密度和面积)等因素综合考量选取合适的n值。

[0008] 进一步的,所述沿着电解液流动方向依次设置的n块体密度 ρ 不同的电极,其体密度 ρ 依次减小。

[0009] 进一步的,所述每块电极的体密度均为电堆组装压缩后的密度,且满足 $0.07\text{g}/\text{cm}^3 \leq \rho \leq 0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0010] 进一步的,所述电极为多孔碳材料电极。

[0011] 进一步的,所述电极为碳毡电极、碳纤维布电极、碳纸电极、泡沫碳电极、3D打印碳电极等。

[0012] 本发明的另一个目的是保护上述方法制备的电极适用于氧化还原液流电池领域。

[0013] 为了本方案更加容易理解,在此做进一步阐述:

[0014] 在常规液流电池中,为了保证电解液能均匀分配到电堆各单元中,且电极能完全与电解液接触参与反应,不存在死区,电解液的进液方式采取下进上出的方式。因此在电极的最下方(接近电解液入口处)参与反应的活性物质最为充足,为了保证最大程度上的反应,此时电极应该提供更多的活性位点和与电解液更大的接触面积,此时,较大体密度的电极就满足要求,随着活性物质反应的进行和电解液的向上传输,参与反应活性物质浓度降低,对电极的活性位点数要求降低,并且需要更低的阻力将电解液传输出电堆,此时,较低体密度的电极便可发挥作用。也就是说,电极体密度大,可提供的活性位点较多,与电解液具有更大的接触面积,有利于活性物质参与反应,但与此同时,电极体密度大对液体的阻力也会变大,会阻碍电解液传输;电极体密度小,可提供的活性位点相对较少(但够用),对电解液的阻力较小,有助于电解液的快速传输,降低液流电池的浓差极化。值得一提的是,电极的材质优选为碳毡,碳毡体密度变小可能会在一定程度上降低碳毡的本身电阻,但是由于碳毡是电子导体,其自身面电阻阻值本身就很低($<0.2\ \Omega \cdot \text{cm}^2$),因此体密度的降低基本不会影响电池的欧姆极化。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0016] 本发明提供了一种降低液流电池浓差极化的方法,其操作简单,成本较低,效果明显,适合大规模推广;

[0017] 本发明提供了一种降低液流电池浓差极化的方法,可以减少电堆形状的束缚,一定程度上提高离子交换膜和双极板材料的有效利用率,并且无须带来额外泵耗。

附图说明

[0018] 图1为本发明实施例1中双极板、电极框与电极的装配结构示意图;

[0019] 图2为本发明实施例1中电极框与电极结构示意图;

[0020] 图3为本发明实施例2中电极框与电极结构示意图;

[0021] 图4为本发明实施例3中电极框与电极结构示意图;

[0022] 图5为本发明实施例4中电极框与电极结构示意图。

具体实施方式

[0023] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于以下实施例。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法均为常规方法,所

用实验器材、材料、试剂等均可从商业途径获得。

[0024] 本发明液流电池选用技术工艺最成熟的全钒液流电池进行实施例说明,但并不限制液流电池的具体类型,本发明所述降低液流电池浓差极化的方法在其他种类液流电池中的应用同样在本发明保护范围之内。

[0025] 全钒液流电池电堆性能测试条件:使用辽阳金谷炭材料股份有限公司生产的不同体密度的石墨碳毡作为反应电极,正负极电解液分别为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 的硫酸溶液,电池工作温度为 37°C 。

[0026] 本发明中,n块电极的总尺寸与电解液反应区尺寸一致即可,每块电极的宽度可以一样,也可以不一样,对每块电极的宽度比也没有要求。在以下实施例中以每块电极的宽度相同为例仅是为了便于说明情况。

[0027] 实施例1

[0028] 电极的编号、尺寸和体密度如表1所示。

[0029] 表1实施例1中的碳毡电极参数

	电极编号	尺寸 (mm×mm)	体密度 (g/cm ³)
[0030]	电极 1	100×460	0.07
	电极 2	100×460	0.15

[0031] 组装成44节电堆,以 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率 5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。注,离子交换膜和双极板的尺寸与电极框外缘尺寸相同。

[0032] 实施例2

[0033] 电极的编号、尺寸和体密度如表2所示。

[0034] 表2实施例2中的碳毡电极参数

	电极编号	尺寸 (mm×mm)	体密度 (g/cm ³)
[0035]	电极 1	60×460	0.07
	电极 2	60×460	0.12
	电极 3	80×460	0.15

[0036] 组装成44节电堆,以 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率 5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。注,离子交换膜和双极板的尺寸与电极框外缘尺寸相同。

[0037] 实施例3

[0038] 电极的编号、尺寸和体密度如表3所示。

[0039] 表3实施例3中的碳毡电极参数

	电极编号	尺寸 (mm×mm)	体密度 (g/cm ³)
[0040]	电极 1	30×460	0.07
	电极 2	40×460	0.09
[0041]	电极 3	20×460	0.12
	电极 4	50×460	0.14
	电极 5	60×460	0.15

[0042] 组装成44节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0043] 实施例4

[0044] 电极的编号、尺寸和体密度如表4所示。

[0045] 表4实施例4中的碳毡电极参数

	电极编号	尺寸 (mm×mm)	体密度 (g/cm ³)
[0046]	电极 1	40×335	0.07
	电极 2	45×335	0.09
	电极 3	40×335	0.12
	电极 4	75×335	0.14
	电极 5	100×335	0.15

[0047] 组装成40节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。注,离子交换膜和双极板的尺寸与电极框外缘尺寸相同。

[0048] 对比例1

[0049] 使用与实施例1或2相同的电极框结构,将电极换成尺寸为200mm×460mm,体密度为0.07g/cm³的单一碳毡,其他条件不变,组装成44节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0050] 对比例2

[0051] 使用与实施例1或2相同的电极框结构,将电极换成尺寸为200mm×460mm,体密度为0.12g/cm³的单一碳毡,其他条件不变,组装成44节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0052] 对比例3

[0053] 使用与实施例1或2相同的电极框结构,将电极换成尺寸为200mm×460mm,体密度为0.15g/cm³的单一碳毡,其他条件不变,组装成44节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0054] 对比例4

[0055] 使用与实施例3相同的电极框结构,将电极换成尺寸为300mm×335mm,体密度为0.07g/cm³的单一碳毡,其他条件不变,组装成40节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0056] 对比例5

[0057] 使用与实施例3相同的电极框结构,将电极换成尺寸为300mm×335mm,体密度为0.12g/cm³的单一碳毡,其他条件不变,组装成40节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0058] 对比例6

[0059] 使用与实施例3相同的电极框结构,将电极换成尺寸为300mm×335mm,体密度为0.15g/cm³的单一碳毡,其他条件不变,组装成40节电堆,以100mA/cm²的电流体密度进行恒流充放电(平均放电功率5kW),选取第五循环的数据作为初始性能数据。

[0060] 表5实施例1-3、对比例1-6电堆的测试数据

	电压效率 (%)	能量效率 (%)	离子膜或双极板材料面积有效利用率 (%)
实施例 1	88.4	84.5	61.3
实施例 2	88.9	85.0	61.3
实施例 3	89.2	85.3	61.3
实施例 4	88.5	84.5	67.0
[0061] 对比例 1	87.5	83.5	61.3
对比例 2	88.2	84.2	61.3
对比例 3	88.0	84.1	61.3
对比例 4	86.7	82.6	67.0
对比例 5	86.9	82.9	67.0
对比例 6	87.1	83.0	67.0

[0062] 从实施例1-3和对比例1-3(或实施例4和对比例4-6)可以看出,在相同电极框等其他条件下,使用本发明所述方法可以显著降低电堆的浓差极化,提高电压效率和能量效率;从对比例1-3和对比例4-6可以看出,当增加电解液在电堆中的流动距离,即不使用短流程结构(对比例4-6),离子交换膜和双极板的面积有效利用率(在总使用面积相同的前提下)会升高(从61.3%到67.0%),而在此条件下,从实施例4和对比例1-3可以看出,采用本发明所述方法,当电堆不使用短流程结构时,其电堆效率依然可以达到甚至超过短流程结构电堆的效果,说明本发明所述的方法对于降低液流电池浓差极化,提高电池电压效率和能量效率是有效的,并且在一定程度上可以摆脱电堆形状的束缚。

[0063] 以上为本发明典型的实施例和对比例,但本发明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披露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其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。

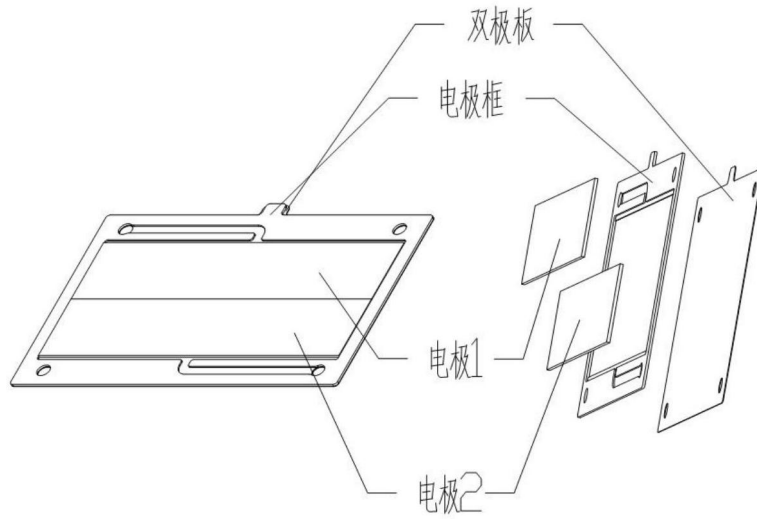
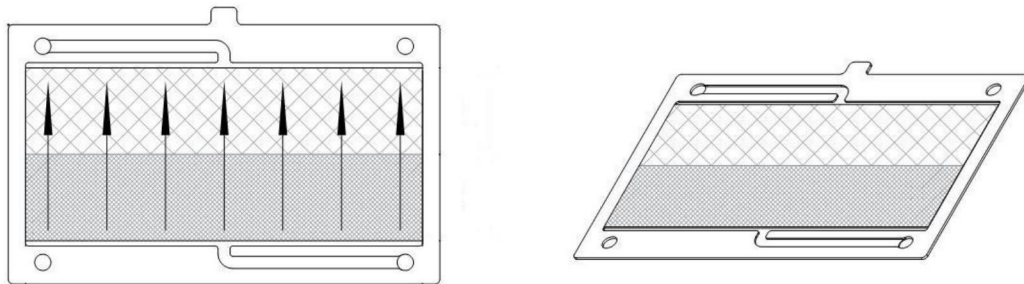
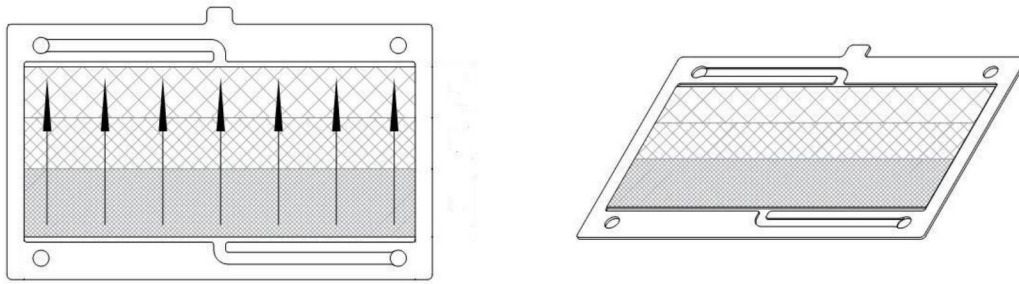


图1



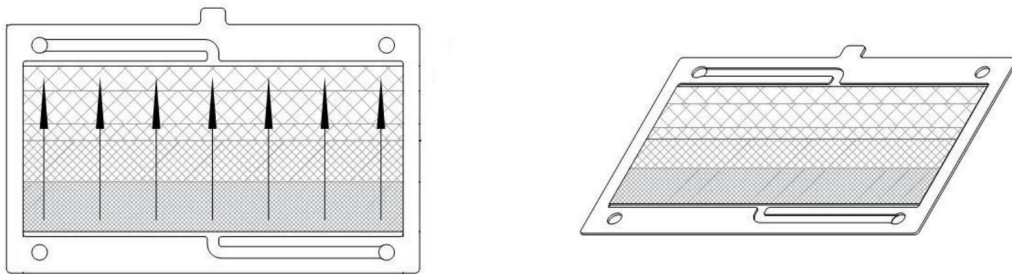
图例： 电极1  电极2  电解液流动方向 

图2



图例： 电极1  电极2  电极3  电解液流动方向 

图3




图例： 电极1  电极2  电极3  电极4  电极5  电解液流动方向 

图4

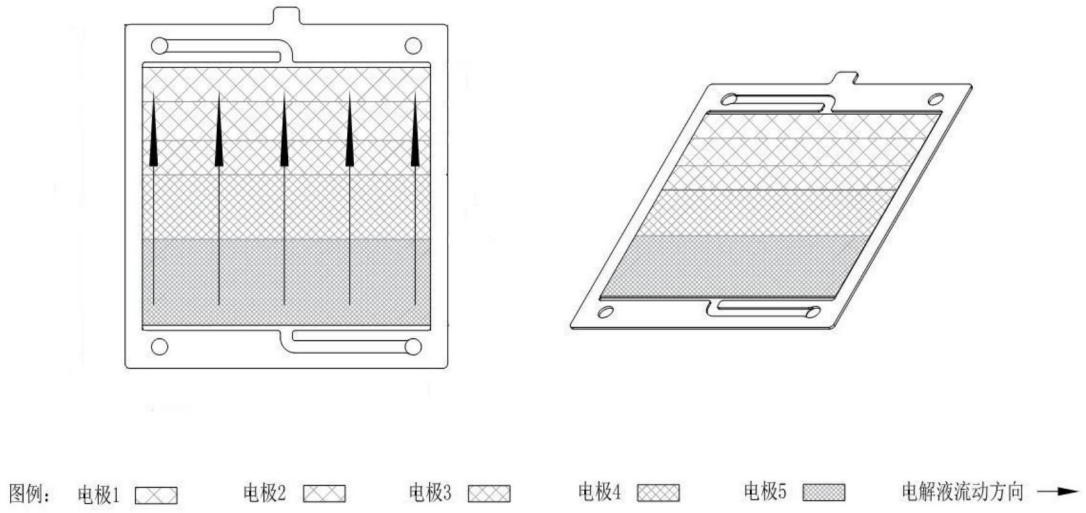


图5