



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106450404 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201510447714.1

(22)申请日 2015.07.27

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司

地址 116025 辽宁省大连市高新园区信达街22号

(72)发明人 张涛 张华民 邹毅 高新亮
李颖

(74)专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212

代理人 赵淑梅 李馨

(51)Int.Cl.

H01M 8/249(2016.01)

H01M 4/86(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

液流电池电堆

(57)摘要

本发明公开了一种液流电池电堆,由若干节单电池串联构成,每节单电池包括双极板、电极、电极框、离子传导膜,所述电堆中首节和/或未节单电池组成部件结构与其它节单电池组成部件结构。通过对首末节单电池的结构进行改进,包括更换首末节单电池的双极板为电导率较小、粗糙度较大的材料;更换首末节单电池的离子传导膜为电阻较小、性能更优的膜材料,使液流电池电堆的电压极差有效降低,大大提高电堆内单电池电压一致性,避免了电堆长期在较高电压极差下运行对电池系统的负面影响,提高电池系统长期运行的稳定性。

1. 液流电池电堆,由若干节个单电池串联构成,每节单电池包括双极板、电极、电极框、离子传导膜,其特征在于,所述电堆中首节和 / 或末节单电池组成部件结构与其它节单电池组成部件结构不同。

2. 根据权利要求 1 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的双极板材料的电导率至少为其它节单电池双极板材料电导率的 120%。

3. 根据权利要求 2 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的双极板材料经过表面改性处理。

4. 根据权利要求 1 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的双极板材料的表面粗糙度至少为其它节单电池双极板材料表面粗糙度的 120%。

5. 根据权利要求 1 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜材料的性能优于其它节单电池。

6. 根据权利要求 5 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜材料的电阻至多为其它节单电池离子传导膜电阻的 80%。

7. 根据权利要求 5 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜表面的离子交换基团数量至少大于其它节单电池离子传导膜表面的离子交换基团数量的 20%。

8. 根据权利要求 7 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述离子交换基团为磺酸基和 / 或羧酸。

9. 根据权利要求 5 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜的孔径尺寸至少大于其它节单电池离子传导膜孔径尺寸的 10%。

10. 根据权利要求 5 所述的液流电池电堆,其特征在于,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜的厚度至多为其它节单电池离子传导膜厚度的 90%。

液流电池电堆

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池的制造领域,特别涉及液流电池电堆。

背景技术

[0002] 现代经济社会发展对传统能源的日益增长的需求,使得其供给不足的问题日益突出。人们不得不寻找风能、太阳能等可再生能源,近些年以风能和太阳能为代表的新能源已经占据了能源供给的一席之地,随着需求增加,比例仍然在不断增大,但其受天气影响而造成发电间歇性的供需矛盾比较突出,规模储能的发展已经势在必行。

[0003] 作为大规模能量储存的途径——液流电池的产生和发展为上述新能源的缺陷提供了很好的补充。液流电池具有安全性好、寿命长,蓄电容量大、功率与容量分离可调、选址自由和绿色环保等特点,可以保证风能、太阳能等新能源经过存储调整后的平稳输出,实现规模化电能管理、电网辅助、电压控制、大型不间断电源的重要作用。

[0004] 电堆是液流电池的核心部件,目前电堆是以多个单电池以串联方式依次连接,每一节单电池结构均相同;一张隔膜将正负极隔开,正负极结构相同;每一侧依次为电极和双极板(正负极共用)。

[0005] 电堆是化学能与电能相互转化的场所,其结构的合理性直接关系到液流电池系统效率以及运行的可靠性。电堆通过正负电极串联方式提高了电堆的整体工作电压和功率,但是也降低了电堆内单电池之间的电压均匀性。

[0006] 现有技术中,首选的方法是利用结构完全相同的单电池组装出大功率规格的电堆,但是电堆的首末节单电池与其他电池相比其位置有一定的特殊性:与集流板等部件直接接触、端板上螺栓强大的夹紧力首先作用在首末节单电池上,导致首末节单电池与电堆中其他位置的单电池相比,接触电阻和压紧力更大,导致首末节单电池性能较差、使用损坏率较大。经测试,在电堆进行充放电运行过程中,首末节单电池的电压与其他单电池相比存在着较大的电压偏差,高达几十毫伏。而随着充放电过程中电流密度的提高,这种电压偏差将成倍增加,而这种单电池之间的电压不均匀性会造成液流电池系统在长期运行时,使电堆首末节电极出现不同程度的过电压现象并烧毁,导致电池系统整体效率下降,电堆报废无法使用。

发明内容

[0007] 针对现有技术液流电池电堆存在电压极差的技术缺陷,本发明提供一种可降低电堆电压极差的液流电池电堆。

[0008] 本发明经过研究发现,电堆的首末节单电池的电压差过大是由于双极板与两侧集流板(通常为铜板)接触,两种不同结构、不同表面形貌的材料接触不可避免造成两者间接触电阻的增大。

[0009] 本发明提供以下解决现有技术缺陷的技术方案:液流电池电堆,由若干节单电池串联构成,每节单电池包括双极板、电极、电极框、离子传导膜,所述电堆中首节和/或末节

单电池组成部件结构与其它节单电池组成部件结构不同。

[0010] 一种具体的技术方案为,提高首节和 / 或末节单电池的双极板材料的电导率。

[0011] 优选地,所述首节和 / 或末节单电池的双极板材料的电导率至少为其它节单电池双极板材料电导率的 120%。通过提高双极板的电导率,使得双极板本体的导电性提高,降低首末节单电池的整体电阻。

[0012] 优选地,所述首节和 / 或末节单电池的双极板材料经过表面改性处理;所述改性处理方法包括表面沉积催化、表面涂覆等,采用表面沉积催化所用的催化剂优选为 Bi 或 Mn。

[0013] 另一种具体的方案为,所述首节和 / 或末节单电池的双极板材料的表面粗糙度至少为其它节单电池双极板材料表面粗糙度的 120%。通过提高双极板表面的粗糙度,使得双极板与电极材料有更多的接触面积,降低两者之间的接触电阻,提高首末节单电池的性能。

[0014] 再一种具体的方案为,通过更换首末节单电池的离子传导膜为性能较优的离子传导膜(厚度较小、离子传导基团较多或离子传输孔径尺寸较大),以降低首末节单电池电压,提高首末节单电池的性能。

[0015] 优选地,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜材料的电阻至多为其它节单电池离子传导膜电阻的 80%,优选为 50%~70%,可以通过降低离子传导膜材料的面电阻或者体电阻的方式实现。通过提高首末节膜材料的导电性,降低了膜材料与电极材料之间的接触电阻或首末节单电池的整体电阻。

[0016] 优选地,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜表面的离子交换基团数量至少大于其它节单电池离子传导膜表面的离子交换基团数量的 20%。可以通过对膜材料进行表面处理,如在氧化性液体中浸泡等方法提高膜材料表面的离子交换基团数量,进而提高膜材料表面的活性基团的交换能力和速度。优选地,所述离子交换基团为磺酸基和 / 或羧酸。

[0017] 优选地,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜的孔径尺寸至少大于其它节单电池离子传导膜孔径尺寸的 10%,优选为 15%~30%。可以通过选择孔径尺寸较大的膜材料,使得首末节单电池的氢离子透过膜材料的迁移速率增加,进而提高首末节单电池的反应速度和整体性能。

[0018] 优选地,所述首节和 / 或末节单电池的离子传导膜的厚度至多为其它节单电池离子传导膜厚度的 90%。通过降低膜材料的厚度,有效减小膜材料的本体电阻,进而降低首末节单电池的整体电阻。

[0019] 本发明的有益效果如下:

[0020] 1. 通过对电堆首末节单电池进行结构改进,将电堆中首末节电压过大的问题有效解决,具有操作容易实现,效果良好的优点。

[0021] 2. 对首末节单电池的双极板结构进行了改进,改变首末节单电池的双极板的电导率和粗糙度,使得双极板与电极材料以及另一侧的集流板接触更加紧密,大大降低电极与双极板之间、双极板与集流板之间的接触电阻,提高电堆的整体性能和长期运行稳定性。

[0022] 3. 通过对首末节单电池双极板表面进行表面处理,增加双极板表面的导电性和催化剂含量,提高电极材料双极板侧的反应活性,加快首末节单电池的氧化还原反应速度,提高首末节单电池能量效率、库伦效率和电压效率,提高电堆长期运行的稳定性。

[0023] 4. 通过对首末节单电池的膜材料改进,使得膜材料表面的反应速度加快、氢离子

传输速度加快,有效降低首末节单电池的本体电阻和极化电阻,提高首末节单电池的整体性能,大大降低电堆的电压极差。

[0024] 5. 无需对电堆其他节单电池做结构改进,使得首末节单电池的批量化处理和制造实现成为可能,有效降低电堆组装及生产成本,对推动液流电池的全产业化及商业化应用具有重要意义。

附图说明

[0025] 本发明附图 1 幅,

[0026] 图 1 为液流电池电堆装置结构示意图;

[0027] 图 1 中,1 端板,2 集流板,3 双极板,4 电极框,5 电极,6 离子传导膜。

具体实施方式

[0028] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0029] 实施例 1 首末节单电池采用较高电导率双极板

[0030] 电压极差测试方法:将组装好的电堆与电解液循环系统、电池管理系统相连接,对其以某一固定的电流密度进行充电和放电,进行多次充放电循环后,记录最后一个充放电循环的电压极差。具体方法为电池在充电过程中,当充电至某一电压值时(例如:全钒液流电池为 1.50V 平均电压乘以单电池节数),记录每一节单电池的实际电压值,所有单电池中具有最大电压和最小电压的两节单电池的电压的差值即为电堆在相应电流密度下的电压极差。

[0031] 表 1

[0032]

参数项目	性能特征
功率	3kW
配置溶液	1.8mol/L 硫酸体系钒电解液
单电池节数	30 节
集流板	铜板
电极	厚度 5.5mm
双极板	厚度 2mm, 首末节电导率 0.5s/cm。 其它节电导率 0.2s/cm
离子传导膜	厚度 130 μ m
电极框	厚度 5mm, 有流道

[0033] 实施例 1 电堆的具体参数见表 1,采用 30 节电池堆,电堆单电池连接方式为串联,首节和末节的双极板(第 1 节和第 30 节),采用高电导率的的双极板,电导率为 0.5s/cm,其它节单电池双极板的电导率为 0.2s/cm。将组装好的 3kW 电堆与电解液循环系统、电池管理系统相连接,对其以 110mA/cm²的电流密度进行充电和放电,当电池稳定运行 19 个充放

电循环后,记录第 20 个充放电循环充电末期的电压极差。

[0034] 对比例 1

[0035] 采用表 1 所列部件组装 3kW 电池堆,电堆单电池连接方式为串联的每一节单电池结构完全相同,即双极板的厚度为 2mm,导电率为 0.2s/cm。

[0036] 电压极差的测试方法同实施例 1,试验结果如表 2 所示:

[0037] 表 2

[0038]

项目	电压极差 (mV)	工作电流密度 mA/cm ²	试验温度	性能 (能量效率/库仑效率)
实施例 1	29	110	30℃	82%/90%
对比例 1	41	110	30℃	80%/90%

[0039] 实施例 2 首末节单电池双极板经电化学沉积处理

[0040] 表 3

[0041]

部件名称	性能特征
功率	20kW
配置溶液	1.0mol/L 硫酸 / 盐酸混酸体系钒电解液
单电池节数	46 节
集流板	铜板
电极	厚度 5.5mm
双极板	厚度 1.5mm, 首末节进行电化学沉积处理
离子传导膜	厚度 150 μm, 面电阻 0.5 Ω/cm ² 。
电极框	厚度 5mm, 有流道

[0042] 实施例 2 电堆的具体参数见表 7,采用 46 节电池堆,电堆单电池连接方式为串联,离子传导膜厚度 150 μm,面电阻测定值为 0.5 Ω/cm²。首末节双极板采用化学沉积催化剂处理,处理工艺如表 4。

[0043] 表 4

[0044]

沉积工艺	参数 1	参数 2
沉积金属离子	Bi ³⁺	Mn ²⁺
电解液	BiCl ₃ +HCl	MnSO ₄ +H ₂ SO ₄

沉积量	100mg/m ²	200mg/m ²
电流密度,时间	10mA/cm ² ,30min	30mA/cm ² ,30min

[0045] 将组装好的 20kW 电堆与电解液循环系统、电池管理系统相连接,对其以 50mA/cm² 的电流密度进行充电和放电,当电池稳定运行 49 个充放电循环后,记录第 50 个充放电循环充电末期的电压极差。

[0046] 对比例 2

[0047] 采用表 3 所列部件组装 20kW 电池堆,电堆单电池连接方式为串联,每一节单电池结构完全相同(双极板首末节未进行电化学沉积处理)。

[0048] 电压极差的测试方法同实施例 1,试验结果如表 5 所示:

[0049] 表 5

[0050]

项目	电压极差 (mV)	工作电流密度 mA/cm ²	试验温度	性能 (能量效率/ 库仑效率)
实施例 2	15	50	30℃	89%/95%
对比例 2	41	50	30℃	86%/95%

[0051] 实施例 3 首末节单电池采用较高粗糙度双极板

[0052] 表 6

[0053]

参数项目	性能特征
功率	1kW
配置溶液	1.5mol/L 硫酸/盐酸混酸体系钒电解液
单电池节数	10 节
集流板	铜板
电极	厚度 5.5mm
双极板	首末节表面粗糙度测定值为 Ra 6.4μm 其它节表面粗糙度测定值为 Ra 3.2μm
离子传导膜	厚度 150 μm, 孔径 30nm
电极框	厚度 5mm, 有流道

[0054] 实施例 3 电池堆的具体参数见表 6,将组装好的 1kW 电堆与电解液循环系统、电池管理系统相连接,对其以 150mA/cm²的电流密度进行充电和放电,当电池稳定运行 19 个充放电循环后,记录第 20 个充放电循环充电末期的电压极差。

[0055] 对比例 3

[0056] 采用表 5 所列部件组装 1kW 电池堆,电堆单电池连接方式为串联,每一节单电池结构完全相同(双极板表面粗糙度:Ra 3.2 μm)。

[0057] 电压极差的测试方法同实施例 1, 试验结果如表 7 所示:

[0058] 表 7

[0059]

项目	电压极差 (mV)	工作电流密度 mA/cm ²	试验温度	性能 (能量效率/库伦效率)
实施例 3	15	150	30°C	84%/93%
对比例 3	49	150	30°C	81%/92%

[0060] 实施例 4 首末节电池采用不同结构膜材料

[0061] 4.1 首末节单电池膜材料的面电阻与其他节不同

[0062] 表 8

[0063]

参数项目	性能特征
功率	10kW
配置溶液	2.5mol/L 硫酸/盐酸混酸体系钒电解液
溶液量	800L(15kWh)
单电池节数	40 节
电极	厚度 6.5mm
双极板	厚度 2mm
离子传导膜	厚度为 150 μ m。 首末节膜材料面电阻为 0.25 Ω /cm ² , 其他节面电阻为 0.40 Ω /cm ²
电极框	厚度 4.5mm, 带流道

[0064] 电池参数如表 8 所示, 将组装好的 10kW 电堆与电解液循环系统、电池管理系统相连接, 对其以 120mA/cm² 的电流密度进行充电和放电, 当电池稳定运行 29 个充放电循环后, 按照实施例 1 的方法检测并记录第 30 个充放电循环的电压极差。

[0065] 实施例 4.2 首末节单电池膜材料的离子交换集团数量与其他节不同

[0066] 电堆参数除膜材料结构不同外, 其他均同实施例 4.1, 离子传导膜参数如表 9。电池运行条件与实施例 4.1 相同。

[0067] 表 9

[0068]

离子传导膜参数	数值
厚度	150 μ m
面电阻	0.40 Ω /cm ²
厚度	150 μ m

孔径（均值）	15nm
首末节离子交换含量	0.83mmol/g
其他节离子交换含量	0.45mmol/g

[0069] 实施例 4.3 首末节单电池膜材料的孔径尺寸与其他节不同

[0070] 电堆参数除膜材料结构不同外,其他均同实施例 4.1,离子传导膜参数如表 10。电堆运行条件与实施例 4.1 相同。

[0071] 表 10

[0072]

离子传导膜参数	数值
厚度	150 μm
面电阻	0.40 Ω/cm^2

[0073]

离子交换含量	0.45mmol/g
首末节膜孔径（均值）	20nm
其他节膜孔径（均值）	15nm

[0074] 实施例 4.4 首末节单电池膜材料的厚度与其他节不同

[0075] 电堆参数除膜材料结构不同外,其他均同实施例 4.1,离子传导膜参数如表 11。电堆运行条件与实施例 4.1 相同。

[0076] 表 11

[0077]

离子传导膜参数	数值
厚度	150 μm
面电阻	0.40 Ω/cm^2
孔径（均值）	15nm
离子交换含量	0.45mmol/g
首末节面厚度	120 μm
其他节厚度	150 μm

[0078] 对比例 4

[0079] 采用表 7 所列部件组装相同规格的电堆,且首末节离子传导膜结构与其他节结构

完全一致,面电阻均为 $0.40 \Omega / \text{cm}^2$,厚度为 $150 \mu\text{m}$,离子交换含量为 0.45mmol/g ,孔径尺寸为 15nm 。电池运行方法与实施例 4.1 完全一致。

[0080] 电压极差的测试方法同实施例 1,试验结果如表 12 所示:

[0081] 表 12

[0082]

项目	电压极差 (mV)	工作电流密度 mA/cm^2	性能 (能量效率/库伦效率)
实施例 4.1	25	120	85.4/95.9
实施例 4.2	25	120	83.8/96.2
实施例 4.3	21	120	84.0/96.8
实施例 4.4	20	120	84.1/96.6
对比例 4	47	120	83.4/95.6

[0083] 实施例 5 首末节电池采用不同结构双极板和膜材料的液流电池结构

[0084] 表 13

[0085]

部件名称	性能特征
功率	100W
配置溶液	1.0mol/L 硫酸体系钒电解液
单电池节数	5 节

[0086]

集流板	铜板
电极	厚度 5.5mm
双极板	厚度 1.5mm, 首末节:表面粗糙度测定值为 $Ra 6.4 \mu\text{m}$,电导率 0.2s/cm ; 其它节:表面粗糙度测定值为 $Ra 3.2 \mu\text{m}$,电导率 0.1s/cm
离子传导膜	厚度 $150 \mu\text{m}$ 首末节离子交换含量 1.0mmol/g ,其他节离子交换含量 0.8mmol/g
电极框	电极框厚度 5mm,有流道

[0087] 电池参数如表 13 所示,电堆首节和末节(第 1 节和第 5 节)的双极板和离子传导膜结构与其他节单电池不同。将组装好的 100W 电堆与电解液循环系统、电池管理系统相连接,对其以 $110 \text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行充电和放电,当电池稳定运行 99 个充放电循环后,记录第 100 个充放电循环充电末期的电压极差。

[0088] 对比例 5

[0089] 采用表 12 所列部件组装相同规格的电堆,且首末节单电池的双极板和离子传导膜结构与其他节单电池结构完全一致,双极板表面粗糙度测定值为 $Ra 3.2 \mu\text{m}$,电导率为 0.1s/cm ,膜材料的离子交换含量为 0.8mmol/g 。电池运行方法与实施例 5 完全一致。

[0090] 电压极差的测试方法同实施例 1, 试验结果如表 14 所示:

[0091] 表 14

[0092]

项目	电压极差 (mV)	工作电流密度 mA/cm ²	试验温度	性能 (能量效率/库仑效率)
实施例 5	15	110	30℃	90%/95%
对比例 5	33	110	30℃	87%/95%

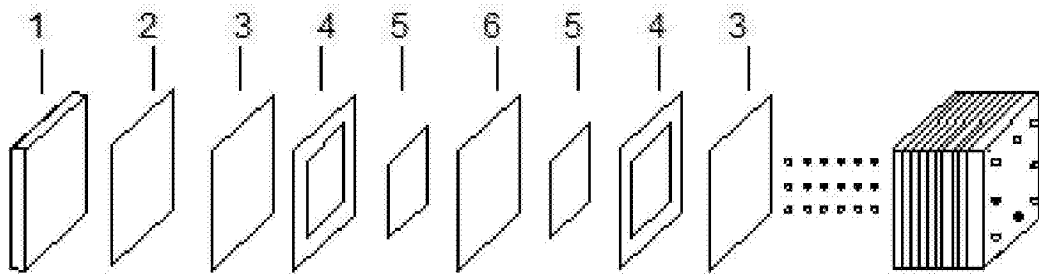


图 1