



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107946617 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711105480.8

(22)申请日 2017.11.10

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 刘柏辰 郑梦莲 孙洁 赵俊雄
田帅奇 王涛 张良 范利武
俞自涛

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

代理人 傅朝栋 张法高

(51)Int. Cl.

H01M 8/04276(2016.01)

H01M 8/18(2006.01)

H01M 8/2484(2016.01)

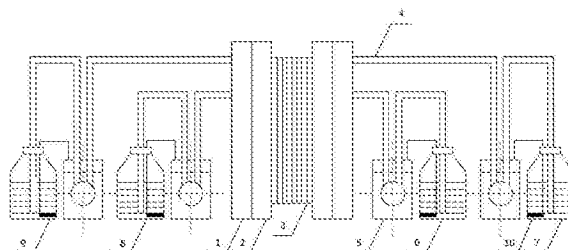
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种提高电解液利用率的四储罐液流电池结构及方法

(57)摘要

本发明公开了一种提高电解液利用率的四储罐液流电池结构及方法,属于新能源储能领域。本发明与传统的液流电池相比,在正极电解液进液口、负极电解液进液口、正极电解液出液口和负极电解液出液口分别连接一个独立的储液罐,使进液和出液不在形成循环。本发明的电液流池结构中,正负极电解液的利用率显著增加,能大幅度降低电池电堆与储液罐之间电解液荷电状态的差异,降低电堆与储液罐之间的浓差极化。而且在低流速的情况下依然可以保持电池长时间的充放电,可应用于电流密度更大的场合中,保持电池工作正常。在储液罐的体积较大的情况下,能保证储液罐中电解液能保持良好的均匀性,避免传统二储罐结构中电解液混合不均匀对电池带来的影响。



1. 一种提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,液流电池两侧的电堆端板(1)上具有正极电解液进液口(11)、负极电解液进液口(12)、正极电解液出液口(15)和负极电解液出液口(16),其特征在于,还包括正极电解液进液储液罐(6)、负极电解液进液储液罐(7)、正极电解液出液储液罐(8)和负极电解液出液储液罐(9),所述的正极电解液进液口(11)通过输液管路连接正极电解液进液储液罐(6),所述的负极电解液进液口(12)通过输液管路连接负极电解液进液储液罐(7),所述的正极电解液出液口(15)通过输液管路连接正极电解液出液储液罐(8),所述的负极电解液出液口(16)通过输液管路连接负极电解液出液储液罐(9);各条输液管路上均设有为管道中电解液提供双向流动动力的输液泵(5),每个储液罐中均设有感应罐内液位高度的液位传感器(10)。

2. 如权利要求1所述的提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,其特征在于,所述的输液管路末端伸至各储液罐内腔的最低点。

3. 如权利要求1所述的提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,其特征在于,所述的输液泵为双向泵。

4. 如权利要求1所述的提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,其特征在于,液流电池的电堆结构为:两侧PP板(2)之间夹持有若干单电池结构单元(3),两侧PP板外分别固定有电堆端板(1),电堆中还设有集流板(13)。

5. 如权利要求4所述的提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,其特征在于,所述的集流板(13)外接有充放电系统。

6. 如权利要求1所述的提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,其特征在于,所述的液流电池为全钒液流电池、锌溴液流电池或锌镍液流电池。

7. 如权利要求1所述的提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,其特征在于,所述的输液泵(5)采用蠕动循环泵。

8. 一种提高如权利要求2所述四储罐液流电池结构中电解液利用率的方法,其特征在于,首先在正极电解液进液储液罐(6)和负极电解液进液储液罐(7)加入等体积的电解液,控制进液口一侧的两个输液泵(5)逆时针转动,出液口一侧的两个输液泵(5)不运行,分别将正负极电解液通过输液管路(4)运送至正极电解液进液口(11)和负极电解液进液口(12),依次通过电堆端板(1)和电堆PP板(2)进入电堆中的单电池结构单元(3)中,在各单电池的电极表面上发生氧化还原反应,使反应后电解液的荷电状态增加;荷电状态增加后的正负极电解液分别从正极电解液出液口(15)和负极电解液出液口(16)流出,流入到正极电解液出液储液罐(8)和负极电解液出液储液罐(9)中;当液位传感器(10)检测到正极电解液进液储液罐(6)和负极电解液进液储液罐(7)中的电解液已经耗尽,或者正极电解液出液储液罐(8)和负极电解液出液储液罐(9)中的电解液已经填满时,控制进液口一侧的两个输液泵(5)不运行,出液口一侧的两个输液泵(5)顺时针转动,使原本的进液口转化为出液口,原本的出液口转化为进液口,电解液重新进入电堆中的单电池结构单元(3)中;以此类推将电解液在四个储罐中往复循环,直至集流板(13)采集到电池的电压已经达到充电截止电压时,此时充电结束并开始放电过程,此时电解液依然在四个储罐中保持往复循环,直到集流板(13)采集到电池的电压已经达到放电截止电压时,放电过程结束,完成一个充放电循环。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,充电截止电压设置为1.7V。

10. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,放电截止电压设置为0.8V。

一种提高电解液利用率的四储液罐液流电池结构及方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源储能领域,具体涉及一种提高电解液利用率的四储液罐液流电池结构及方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着人类生产的发展和生活水平的不断提高,对能源的需求量也与日俱增。然而,有限的非可再生能源无法保证人类可持续发展的需要,以化石能源为主的传统能源供应结构日益成为制约社会经济发展的瓶颈。因此,优化能源应用结构,开发可再生新能源,成为世界共同关注与研究的热点。

[0003] 然而,新能源的利用被时间和外部环境所限制,导致其稳定性和连续性较差,同时也会对电网产生较为严重的冲击。因此,需要在电网系统中配置相应的储能设备,在能源充足时储存电能,在电量缺乏时并网发电,调节能源的供需矛盾,实现削峰填谷,进而实现能源的高效利用与平稳连续的电能输出。

[0004] 大规模高效储能技术是实现可再生能源发电规模化利用的关键技术。氧化还原液流电池是目前最适合应用于可再生新能源领域的大规模储能技术之一。氧化还原液流电池的概念最早由L.H.Thaller提出,近年来,其研究开发、工程化及产业化也不断取得重要进展,在大规模储能技术领域表现出巨大的应用前景。和传统的储能系统不同,氧化液流电池的活性物质溶解在其电解液中,并储存于外部储液罐。传统的液流电池结构由两个循环泵分别将正负极电解液从储液罐转移至电池的电堆区域,电解液流经电极区域时,在电极表面上发生化学能与电能之间的相互转化过程,从而实现电能与化学能之间的相互转换,达到储能的目的。

[0005] 液流电池的电堆由数节或数十节单体电池按压滤机的方式叠合组装。每个电池单元都包括两个半电池,其构成组件有:固体电极、双极板、液流框和端板。在两个半电池之间夹着离子交换膜,将单体电池分为正、负极两个反应区域,起允许质子交换、阻止其他反应离子和杂质离子迁移的作用。固体电极为电化学反应的进行提供了反应场所,电极面积越大,充放电反应速率越大,相对应的功率也就越高。相邻的两个单体电池之间的隔板称为双极板。液流电池系统由电堆、电解液、电解液储液罐、循环泵、管道、辅助设备仪表及检测保护设备组成。电解液储液罐分别用于盛放正负极电解液,并配备两个循环泵用于在封闭的管道中为每个半电池单元输送电解液。充电时,电池的荷电状态(SoC)增加,放电时,电池的荷电状态(SoC)降低。在液流电池中,整个电池系统的电量取决于储液罐的容量和电解液中活性离子的浓度,而其峰值功率则由电池总的表面积决定。

[0006] 如图7所示,传统液流电池采用的是二储液罐的运行方式:首先,在正负极电解液储液罐中加入等体积的电解液,电池开始运行后首先进行充电过程,正负极电解液分别通过循环泵进入电池的电堆区域,并在电极表面上发生氧化还原反应,使电解液的荷电状态(SoC)增加,随后荷电状态(SoC)增加的电解液流出电堆,分别重新回到正负极电解液储液罐中,与储液罐中低荷电状态(SoC)的电解液混合,以此进行电解液的循环,直到电堆中的

电压达到充电截止电压。随后进行放电过程,电解液的荷电状态 (SoC) 逐渐降低,直到电堆中的电压达到放电截止电压,完成一个充放电循环。

[0007] 然而,在目前的二储罐结构中还存在着一些问题。申请人经过研究发现,在液流电池充放电的过程中,电堆和储罐之间电解液的荷电状态 (SoC) 会有所不同,尤其是在低流速的情况下两者之间的差异会非常明显。这种差异主要是由于:当高荷电状态的电解液流出电堆时,会与储罐中低荷电状态的电解液混合,而这一过程中的时间差异会导致储罐中电解液的荷电状态会恒低于电堆中电解液的荷电状态。当流速非常小的时候,差异将会非常明显。由于电池的充放电截止电压都是根据电堆中采集到的荷电状态进行判断的,因此,这种差异将严重影响电解液的利用率。换句话说,当电堆中电解液的荷电状态已经高于充电截止电压时,储罐中电解液的荷电状态还非常低,这就有绝大部分的电解液没有得到利用。由此,寻求降低或消除电堆和储罐之间电解液荷电状态差异的方法显得尤为迫切,这有利于在低流速的情况下能够提高充电的电流密度,以提高液流电池的响应性能。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于解决现有技术中存在的问题,并提出一种提高电解液利用率的四储罐液流电池结构及方法,在液流电池能能量的转换中,降低电堆和储罐之间的荷电状态差异,大幅度提高电解液的利用率。

[0009] 而本发明的四储罐液流电池是通过以下技术方案来实现:

[0010] 提高电解液利用率的四储罐液流电池结构,该液流电池两侧的电堆端板上具有正极电解液进液口、负极电解液进液口、正极电解液出液口和负极电解液出液口,还包括正极电解液进液储液罐、负极电解液进液储液罐、正极电解液出液储液罐和负极电解液出液储液罐,所述的正极电解液进液口通过输液管路连接正极电解液进液储液罐,所述的负极电解液进液口通过输液管路连接负极电解液进液储液罐,所述的正极电解液出液口通过输液管路连接正极电解液出液储液罐,所述的负极电解液出液口通过输液管路连接负极电解液出液储液罐;各条输液管路上均设有为管道中电解液提供双向流动动力的输液泵,每个储液罐中均设有感应罐内液位高度的液位传感器。

[0011] 作为优选,所述的输液管路末端伸至各储液罐内腔的最低点。

[0012] 作为优选,所述的输液泵为双向泵。

[0013] 作为优选,液流电池的电堆结构为:两侧PP板之间夹持有若干单电池结构单元,两侧PP板外分别固定有电堆端板,电堆中还设有集流板。

[0014] 进一步的,所述的集流板外接有充放电系统。

[0015] 作为优选,所述的液流电池为全钒液流电池、锌溴液流电池或锌镍液流电池。

[0016] 作为优选,所述的输液泵采用蠕动循环泵。

[0017] 本发明的另一目的在于提供一种提高上述四储罐液流电池结构中电解液利用率的方法,其步骤为:首先在正极电解液进液储液罐和负极电解液进液储液罐加入等体积的电解液,控制进液口一侧的两个输液泵逆时针转动,出液口一侧的两个输液泵不运行,分别将正负极电解液通过输液管路运送至正极电解液进液口和负极电解液进液口,依次通过电堆端板和电堆PP板进入电堆中的单电池结构单元中,在各单电池的电极表面上发生氧化还原反应,使反应后电解液的荷电状态增加;荷电状态增加后的正负极电解液分别从正极电

解液出液口和负极电解液出液口流出,流入到正极电解液出液储液罐和负极电解液出液储液罐中;当液位传感器检测到正极电解液进液储液罐和负极电解液进液储液罐中的电解液已经耗尽,或者正极电解液出液储液罐和负极电解液出液储液罐中的电解液已经填满时,控制进液口一侧的两个输液泵不运行,出液口一侧的两个输液泵顺时针转动,使原本的进液口转化为出液口,原本的出液口转化为进液口,电解液重新进入电堆中的单电池结构单元中;以此类推将电解液在四个储液罐中往复循环,直至集流板采集到电池的电压已经达到充电截止电压时,此时充电结束并开始放电过程,此时电解液依然在四个储液罐中保持往复循环,直到集流板采集到电池的电压已经达到放电截止电压时,放电过程结束,完成一个充放电循环。

[0018] 作为优选,充电截止电压设置为1.7V。

[0019] 作为优选,放电截止电压设置为0.8V。

[0020] 本发明与现有技术相比,具有如下特点:第一,正负极电解液的利用率显著增加,能大幅度降低电池电堆与储液罐之间电解液荷电状态(SoC)的差异,降低电堆与储液罐之间的浓差极化。第二,在低流速的情况下依然可以保持电池长时间的充放电,可应用于电流密度更大的场合中,保持电池工作正常。第三,在储液罐的体积较大的情况下,能保证储液罐中电解液能保持良好的均匀性,避免传统二储液罐结构中电解液混合不均匀对电池带来的影响。

附图说明

[0021] 图1为本发明具体实施实例中一种提高电解液利用率的四储液罐液流电池基本示意图。

[0022] 图2为本发明中图1所述装置的正负极电解液进液口的示意图。

[0023] 图3为本发明中图1所述装置的正负极电解液出液口的示意图。

[0024] 图4为本发明中二储液罐与四储液罐结构中电解液利用率随流动速率 β 之间的关系。

[0025] 图5为二储液罐中电堆(Stack)与储液罐(Tank)之间电解液荷电状态随流动速率 β 的差异。

[0026] 图6为四储液罐中电堆(Stack)与储液罐(Tank)之间电解液荷电状态随流动速率 β 的差异。

[0027] 图7为传统二储液罐结构及电解液循环示意图。

[0028] 图中:电堆端板1,电堆PP板2,单电池结构单元3,输液管路4,输液泵5,正极电解液进液储液罐6,负极电解液进液储液罐7,正极电解液出液储液罐8,负极电解液出液储液罐9,液位传感器10,正极电解液进液口11,负极电解液进液口12,集流板13,螺栓孔14,正极电解液出液口15,负极电解液出液口16。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步阐述和说明。本发明中各个实施方式的技术特征在没有相互冲突的前提下,均可进行相应组合。

[0030] 如图1~3所示,在实施例中,提高电解液利用率的四储液罐液流电池结构,主要分为电池的电堆部分和电解液的外部循环部分,其主要部件包括电堆端板1,电堆PP板2,单电池

结构单元3, 输液管路4, 输液泵5, 正极电解液进液储液罐6, 负极电解液进液储液罐7, 正极电解液出液储液罐8, 负极电解液出液储液罐9, 传感器10, 正极电解液进液口11, 负极电解液进液口12, 集流板13, 螺栓孔14, 正极电解液出液口15, 负极电解液出液口16。

[0031] 电池的电堆部分主要由电堆端板1(可采用不锈钢端板)、PP板2(可采用聚乙烯材料, 用于保证电池各处预紧力分布均匀)及若干个单电池结构单元3结构, 电堆端板1上周向开设螺栓孔14用于紧固固定。两侧PP板2之间夹持有多个单电池结构单元3, 两侧PP板2外分别固定有电堆端板1。单电池结构单元3的数量不限。每一个单电池结构单元3又可分为集流板13(可采用铜板, 用于从双极板上采集单电池的充电状态并转换成电压信号, 同时也将外接电源的电流输送进入电池, 控制电池的充电或者放电)、双极板(可采用石墨板, 用于区分电解液的正负极并传导电信号)、液流框、密封垫片、电极(可采用石墨毡, 用于为电解液的电化学反应提供活性区域)、离子交换膜(可采用Nafion117阳离子交换膜, 用于在电池的正负极传递氢离子和水分子, 保持电池的电荷平衡)等主要部件。

[0032] 液流电池两侧的电堆端板1上具有正极电解液进液口11、负极电解液进液口12、正极电解液出液口15和负极电解液出液口16。各进/出液口对应连通电堆中各单电池结构单元3的正极或负极反应区域, 可以在这些区域的电极上进行荷电/放电过程。

[0033] 电解液的外部循环部分主要包括正极电解液进液储液罐6、负极电解液进液储液罐7、正极电解液出液储液罐8和负极电解液出液储液罐9。正极电解液进液口11通过输液管路4连接正极电解液进液储液罐6, 负极电解液进液口12通过输液管路连接负极电解液进液储液罐7, 正极电解液出液口15通过输液管路4连接正极电解液出液储液罐8, 负极电解液出液口16通过输液管路4连接负极电解液出液储液罐9。各储液罐之间电解液输送必须流经电堆, 不存在其他直接交换途径。各条输液管路4上均设有为管道中电解液提供双向流动动力的输液泵5, 输液泵5采用能够换向输送的双向泵(可采用蠕动循环泵)。另外, 每个储液罐中均设有一个感应罐内液位高度的液位传感器10, 液位传感器10可采用光电式液位传感器、声波式液位传感器、浮子式液位传感器或者液压式传感器等形式。为了便于自动控制, 也可以另外设置一个单片机、PLC等形式的自动控制装置, 与集电极13、输液泵5等设备相连。

[0034] 该液流电池结构改变了传统的两储液罐形式, 将正极电解液/负极电解液各自采用两个储液罐进行存储, 一个储液罐中的电解液输送至电堆中荷电后, 不再重新返回该储液罐, 而是流入另一个储液罐进行存储, 由此大幅度降低电池电堆与储液罐之间电解液荷电状态(SoC)的差异。集电极13检测到充电截止电压时, 电堆中电解液的荷电状态基本达到该电压对应的状态, 放电时亦然。本发明的四储液罐结构和传统的二储液罐结构对比之下, 电解液利用率、电解液荷电状态随流动速率 β 之间的变化关系如图4~6所示, 表明本发明的四储液罐有效避免了低流速情况下, 储液罐与电堆之间荷电状态的差异, 大大提高了液流电池中电解液的利用率。

[0035] 基于该液流电池结构, 提高电解液利用率的基本原则是使一个储液罐(记为A)中的电解液流入电堆后, 不再立即循环回储液罐A, 而是存储于另一独立的储液罐(记为B)中, 直至储液罐A中的电解液全部进入电堆荷电完毕; 此时调整输液泵的输液方向, 改为从储液罐B中向电堆输入电解液继续荷电, 荷电后的电解液存储于储液罐A中。针对电堆的正极电解液和负极电解液不断重复该循环过程, 直至达到充电截止电压, 完成充电过程并进入放电过程。放电过程中, 也重复该循环, 直至达到放电截止电压, 完成放电过程。由此构成一个充放电循环。

[0036] 下面详细描述提高电解液利用率的具体方法,步骤如下:

[0037] 首先在正极电解液进液储液罐6和负极电解液进液储液罐7加入等体积的电解液,控制进液口一侧的两个输液泵5逆时针转动(本实施例中以图1中方向为基准,实际只要能够使该侧的电解液输入电堆即可),出液口一侧的两个输液泵5不运行,分别将正负极电解液通过输液管路4运送至正极电解液进液口11和负极电解液进液口12,依次通过电堆端板1和电堆PP板2进入电堆中的单电池结构单元3中,在各单电池的电极表面上发生氧化还原反应,反应后电解液的荷电状态(SoC)会增加。荷电状态增加后的正负极电解液分别从正极电解液出液口15和负极电解液出液口16流出,流入到正极电解液出液储液罐8和负极电解液出液储液罐9中。当进液一侧的两个传感器10检测到正极电解液进液储液罐6和负极电解液进液储液罐7中的电解液已经耗尽,或者出液一侧的两个传感器10检测到正极电解液出液储液罐8和负极电解液出液储液罐9中的电解液已经填满时,控制进液口一侧的两个输液泵5不运行,出液口一侧的两个输液泵5顺时针转动(本实施例中以图1中方向为基准,实际只要能够使该侧的电解液输入电堆即可),即原本的进液口转化为出液口,原本的出液口转化为进液口,电解液重新进入电堆中的单电池结构单元3中。以此类推将电解液在四个储液罐中往复循环。当集流板13采集到电池的电压已经达到充电截止电压时(可设置充电截止电压为1.7V),充电结束开始放电过程,此时电解液依然在四个储液罐中保持往复循环,直到集流板13采集到电池的电压已经达到放电截止电压时(可设置放电截止电压为0.8V),放电过程结束,完成一个充放电循环,然后继续进行后续的充放电循环。

[0038] 需要注意的是,在上述过程中,正极电解液和负极电极液的输送速度需保持一致。另外,为了尽可能避免出现电池电堆与储液罐之间电解液荷电状态(SoC)的差异,输液管路末端需伸至各储液罐内腔的最低点,使罐内的电解液尽可能的被全部输入电堆中。而且各储液罐容积应尽量大,最好不要出现电解液流出端的储液罐被灌满时,电解液流入端的储液罐中依然还有电解液剩余的情况。

[0039] 以上所述的实施例只是本发明的一种较佳的方案,然其并非用以限制本发明。有关技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,还可以做出各种变化和变形。例如,液流电池的具体结构可以采用现有技术中的各种方式,并不限于实施例中描述的结构。因此凡采取等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围内。

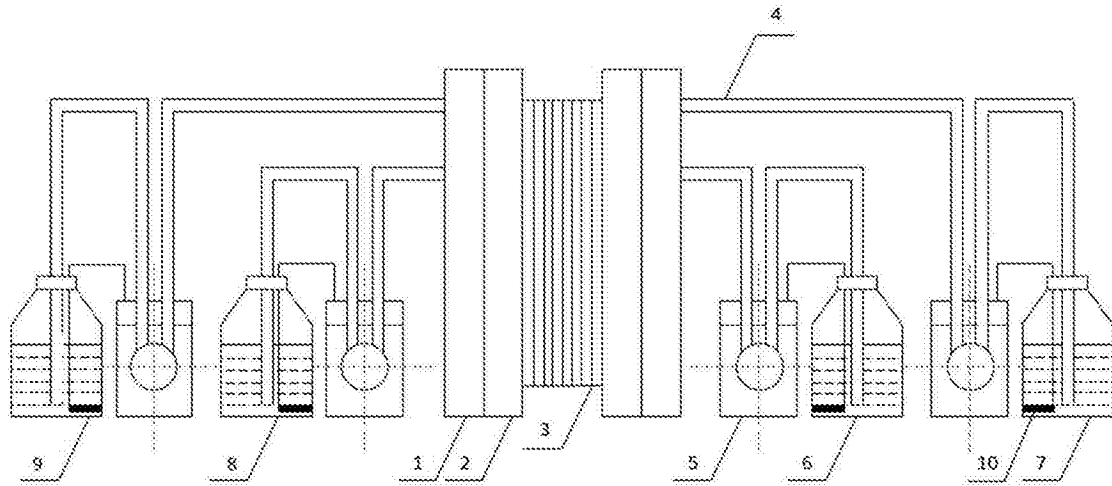


图1

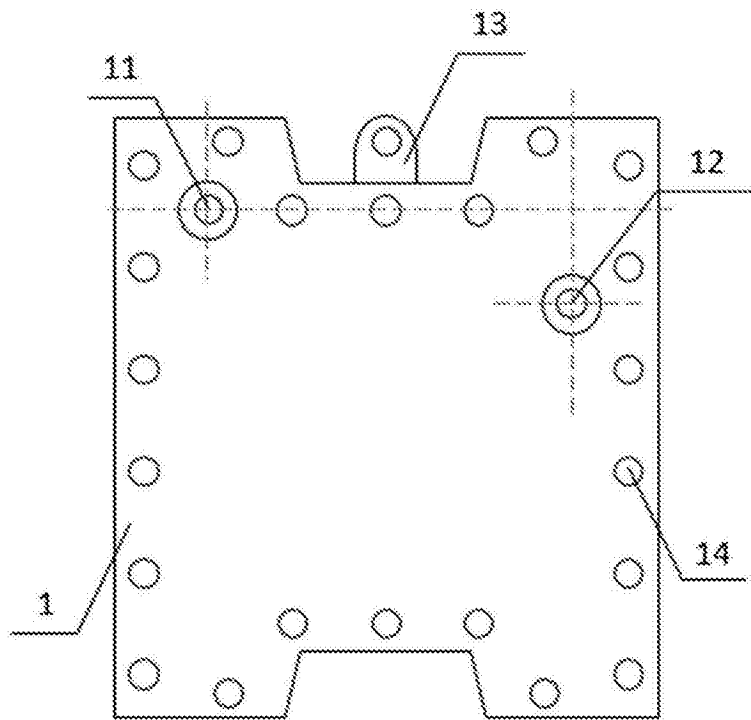


图2

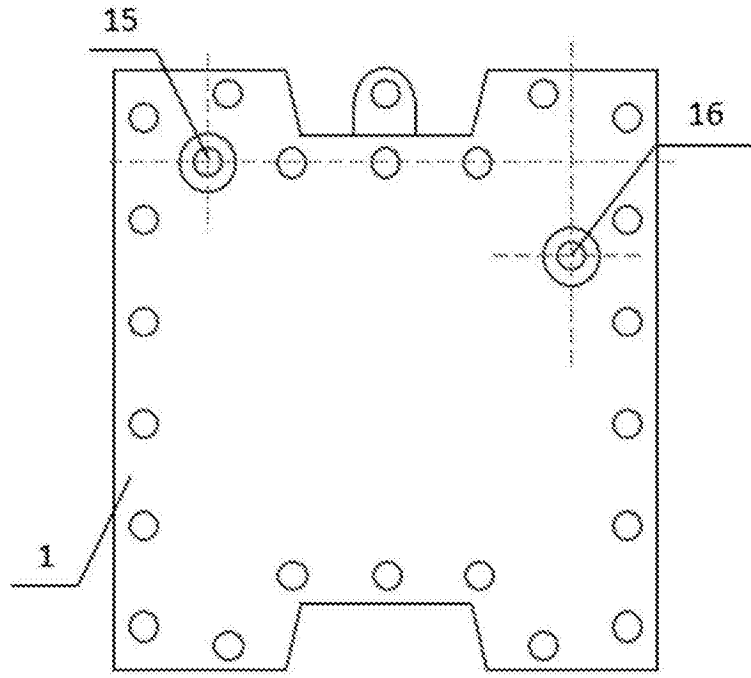


图3

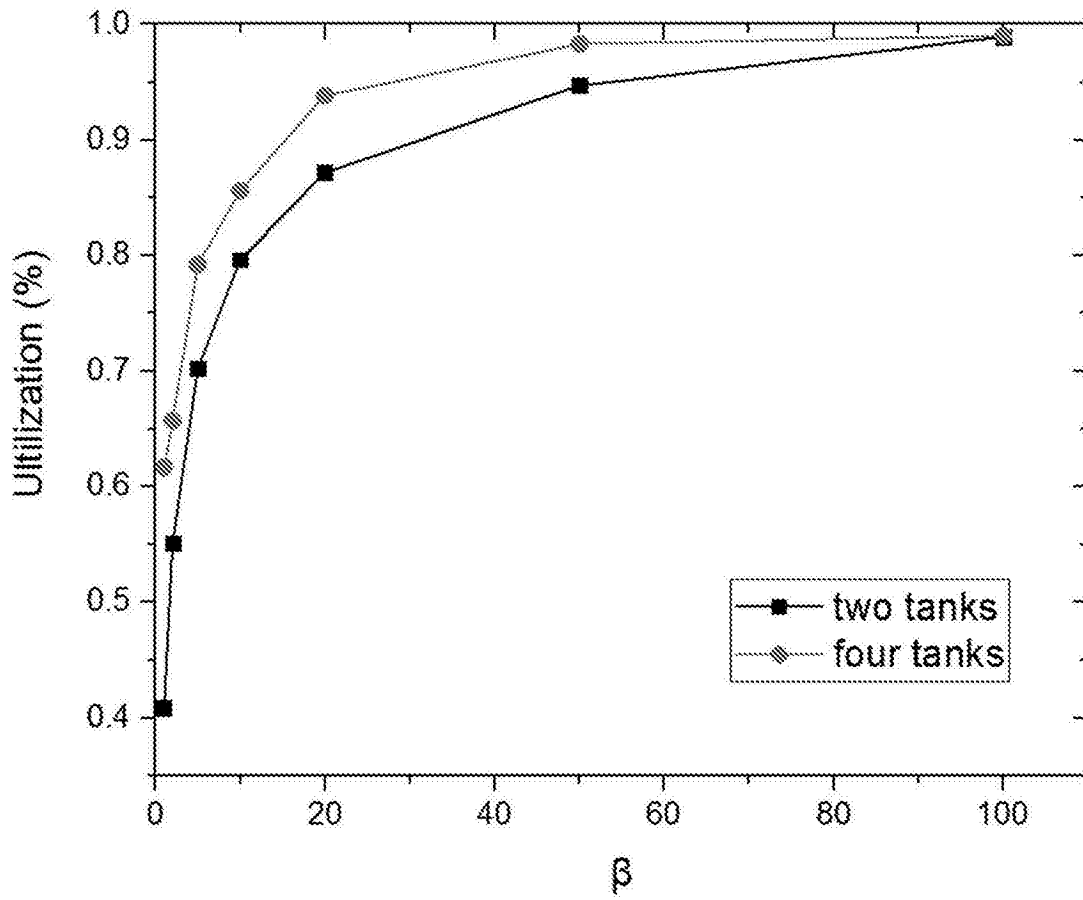


图4

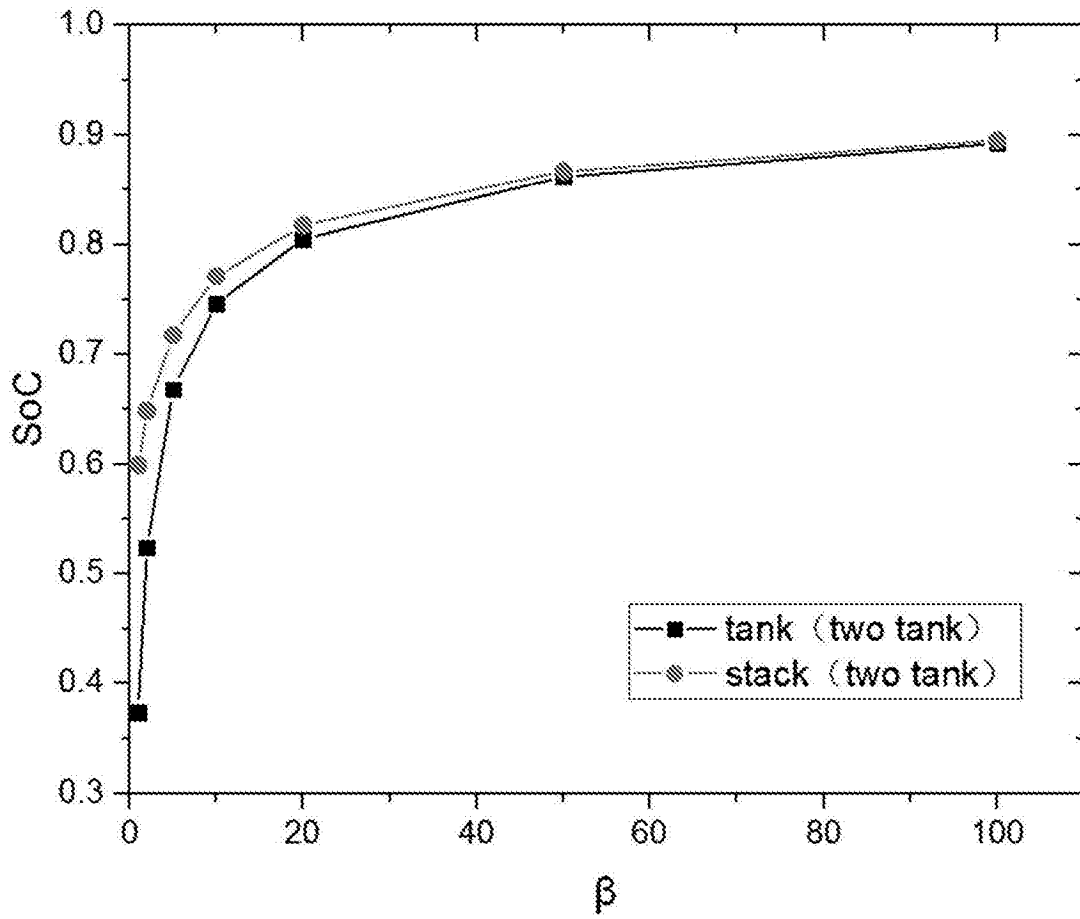


图5

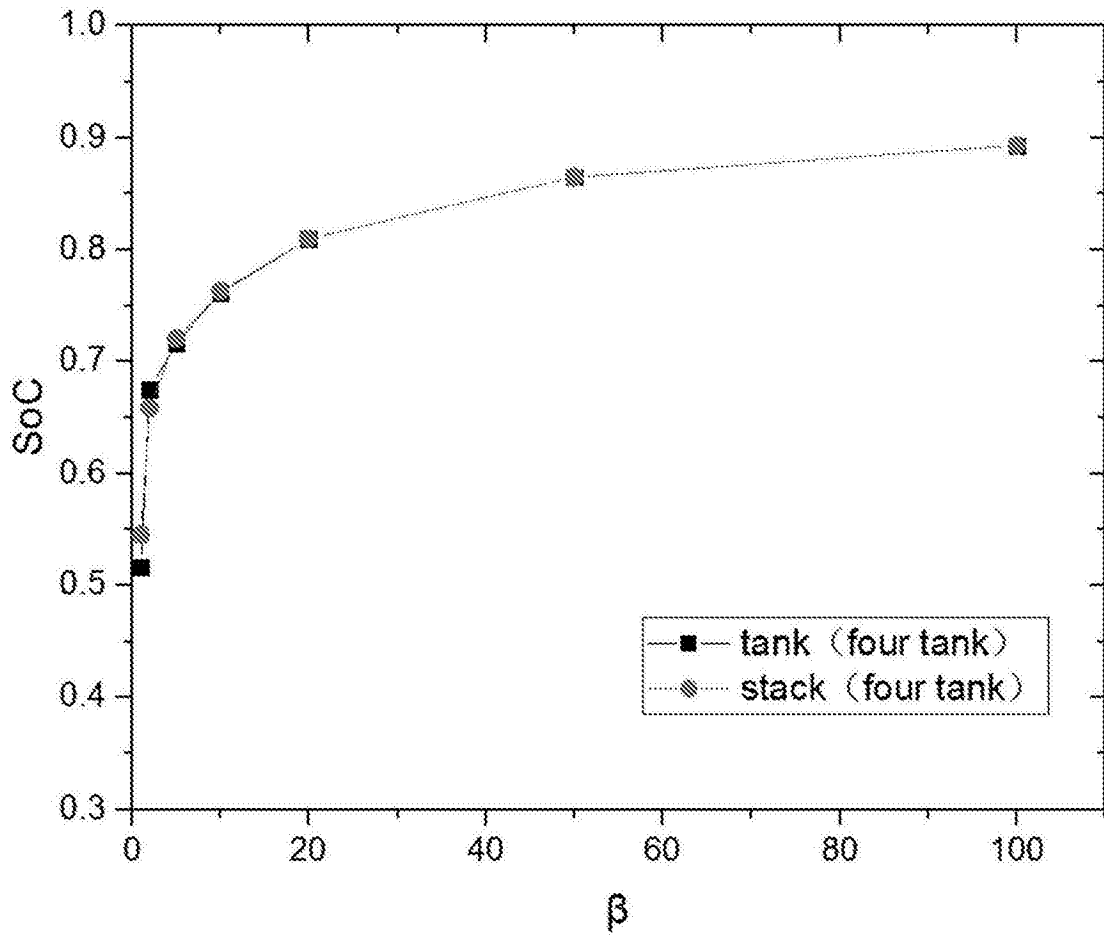


图6

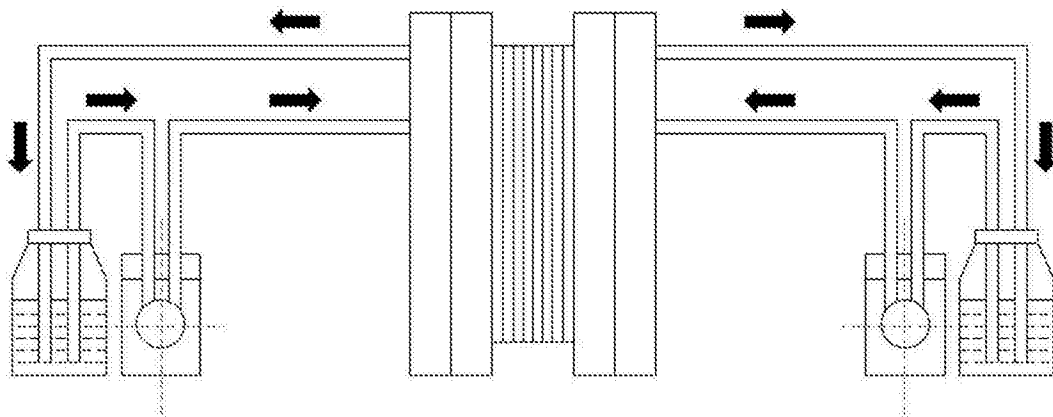


图7