



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107768685 A

(43)申请公布日 2018.03.06

(21)申请号 201710797591.3

(22)申请日 2017.09.06

(71)申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72)发明人 程元徽 李东明 向中华 张宁远

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 张立改

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 8/18(2006.01)

H01M 8/2455(2016.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种锌镍/空气混合型液流电池系统

(57)摘要

一种锌镍/空气混合型液流电池系统,涉及液流电池储能技术。包括单电池或由二节以上单电池串联而成的电池模块、储液罐、循环泵和管路;单电池至少由正极、框、负极组成,正极采用二价镍化合物层与氧还原层复合电极,电解液为碱性锌酸盐水溶液,充电时,电解液被送至框内,正极上的活性物质二价镍被氧化成三价镍,并有氧气析出反应;电解液中锌离子以锌单质形式沉积在负极。放电时,正极上的三价镍被还原为镍的二价氧化物或氢氧化物,随后发生氧还原反应;负极锌单质氧化为锌离子回到储液罐中。该电池解决了锌放电不完全和析氧反应对碳基电极损伤导致的稳定性差难题,而且增加了电池的能量密度,拓宽了液流电池应用系统的体系。

1. 一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,包括电池模块、储液罐、循环泵,电池模块为单电池或由二节及以上单电池串联而成,由循环泵、储液罐、电池模块组成循环管路,单电池结构至少依次包括正极、框、负极,其特征在于,正极采用二价镍化合物层与氧还原催化剂层的复合电极,储液罐中的电解液为碱性锌酸盐水溶液。

2. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,二价镍化合物层与氧还原催化剂层的复合电极优选的具体结构为多层复合,依次为防水透气层、氧还原催化剂层、集流层、二价镍化合物层;对于正极中作为空气电极的部分氧还原催化剂层靠近空气侧,二价镍化合物如氢氧化镍部分靠近电解液一侧。

3. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,二价镍化合物选自氢氧化镍、氧化亚镍。

4. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,充电时,电解液经泵从储液罐输送至正负极之间的框内,正极上的活性物质二价镍化合物氢氧化镍、氧化亚镍被氧化成三价镍化合物羟基氧化镍或氧化镍并有氧气析出反应,电解液中锌离子直接以锌单质形式沉积在负极;放电时,正极上镍的三价化合物羟基氧化镍或氧化镍被还原为镍的二价化合物,随后发生氧还原反应;负极锌单质氧化为锌离子经由泵回到储液罐中。

5. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,电解液中锌酸盐浓度为0.1-2.0mol/L。

6. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,电解液中的碱性物质为选自KOH、NaOH和LiOH中的一种或几种;碱浓度为1-12mol/L。

7. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,向电解液中添加支持电解质,支持电解质选自KCl、K₂SO₄、KNO₃、KBr、NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃和NaBr中的一种或几种。

8. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,负极采用板状电极或多孔电极;所述的负极为导电金属或碳材料。

9. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,负极材料为金属镍、铜、铁、不锈钢、石墨、碳材料中的一种或两种以上。

10. 按照权利要求1所述的一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,其特征在于,集流层是碳纸、碳布、金属网中的一种或两种以上;氧还原催化剂层是Pt/C、贵金属合金、金属氧化物、掺杂型碳材料中的一种或两种以上;防水透气层为疏水高分子PTFE与导电炭黑的复合物。

一种锌镍/空气混合型液流电池系统

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池储能技术,具体地说是一种锌-镍/空气混合型液流电池系统。

技术背景

[0002] 太阳能、风能和潮汐能等可再生能源的开发利用,离不开高效、大规模的储能设备。在众多储能设备中,液流电池以其成本低,效率高,寿命长,不受地理条件限制等因素而成为最具实用前景的储能设备之一。专利CN101127393A发明了一种锌镍液流电池,其采用氢氧化镍或氧化亚镍为正极,沉积型锌为负极,强碱性的锌酸盐水溶液为电解液,流动的电解液改善了物质传递过程,减缓了锌沉积过程中浓差极化,有效地改善锌沉积过程中的枝晶和形变问题。且该电池的原材料锌、镍储量丰富,无毒无害,价格较低廉,能够满足大规模应用的需求。但由于传统锌镍液流电池在工作过程中容易发生析氢反应,对碳基电极造成损伤导致电池循环稳定性较差,且锌放电不完全,因此开发一种能保护碳基电极不受损伤并且能保证锌放电完全的电池系统具有重要意义。

发明内容

[0003] 本发明为解决锌放电不完全和析氧反应对碳基电极损伤导致的稳定性差等问题,正极采用二价镍化合物与氧还原复合电极,在电池充放电的过程中电池正负极发生两种氧化还原反应,不但解决了锌放电不完全和析氧反应对碳基电极损伤导致的稳定性差难题而且增加了电池的能量密度,拓宽了液流电池应用系统的体系。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0005] 一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,包括电池模块、储液罐、循环泵,电池模块为单电池或由二节及以上单电池串联而成,由循环泵、储液罐、电池模块组成循环管路,单电池结构至少依次包括正极、框、负极,其中正极采用二价镍化合物层与氧还原催化剂层的复合电极,储液罐中的电解液为碱性锌酸盐水溶液。

[0006] 二价镍化合物层与氧还原催化剂层的复合电极优选的具体结构为多层复合,依次为防水透气层、氧还原催化剂层、集流层、二价镍化合物层;对于正极中作为空气电极的部分氧还原催化剂层靠近空气侧,二价镍化合物如氢氧化镍部分靠近电解液一侧。

[0007] 二价镍化合物选自氢氧化镍、氧化亚镍。

[0008] 充电时,电解液经泵从储液罐输送至正负极之间的框内,正极上的活性物质二价镍化合物氢氧化镍、氧化亚镍被氧化成三价镍化合物羟基氧化镍或氧化镍并有氧气析出反应,电解液中锌离子直接以锌单质形式沉积在负极;放电时,正极上镍的三价化合物羟基氧化镍或氧化镍被还原为镍的二价化合物,随后发生氧还原反应;负极锌单质氧化为锌离子经由泵回到储液罐中。

[0009] 电池模块由一节或一节以上单电池串联而成,电解液通过循环泵,使电解液循环流动供给。

[0010] 电解液中锌酸盐浓度为0.1-2.0mol/L。电解液中的碱性物质为选自KOH、NaOH和LiOH中的一种或几种；碱浓度为1-12mol/L。

[0011] 也可以向电解液中添加支持电解质，支持电解质选自KCl、K₂SO₄、KNO₃、KBr、NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃和NaBr中的一种或几种。

[0012] 负极采用板状电极或多孔电极。所述的负极为导电金属或碳材料；负极材料可以为金属镍、铜、铁、不锈钢、石墨、碳材料中的一种或两种以上。

[0013] 集流体可以是碳纸、碳布、金属网中的一种或两种以上。

[0014] 氧还原催化层可以是Pt/C、贵金属合金、金属氧化物、掺杂型碳材料中的一种或两种以上。

[0015] 防水透气层为疏水高分子PTFE与导电炭黑的复合物。

[0016] 集流体采用具有多孔结构和良好导电性的集流体，氧还原催化层与集流体直接接触，通过防水透气层与空气相接触。

[0017] 在充放电过程中发生如下反应，充电时，电解液经泵从储液罐分别输送至正、负极，正极上的活性物质氢氧化镍或氧化亚镍被氧化成羟基氧化镍或氧化镍和氧气析出反应；电解液中锌离子直接以锌单质形式沉积在负极。放电时，正极上的三价镍化合物被还原为镍的二价氧化物或氢氧化物，随后发生氧还原反应；负极锌单质氧化为锌离子经由泵回到储液罐中。例如：

[0018] 正极反应： $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{eq}} = 0.49\text{V vs. SHE}$

[0019] $2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{eq}} = 0.401\text{V vs. SHE}$

[0020] 负极反应： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ $E_{\text{eq}} = -0.76\text{V vs. SHE}$

[0021] 本发明的有益效果：

[0022] 本发明通过在电池正极采用氢氧化镍等二价镍化合物与氧还原复合电极，使电池在充放电过程中电池的正极能够同时发生两种氧化还原反应，不但解决了锌放电不完全和析氧反应对碳基电极损伤导致的稳定性差难题，而且增加了电池的能量密度，拓宽了液流电池应用系统的体系。

附图说明

[0023] 图1为锌-镍/空气混合型液流电池结构示意图；

[0024] 其中：1-正极端板，2-正极，3-框(过渡仓)，4-负极，5-负极端板，6-管路，7-储液罐，8-泵；

[0025] 图2为正极结构示意图；

[0026] 正极由左向右依次为：9-防水透气层，10-氧还原催化层，11-集流体，12-氢氧化镍层；

[0027] 图3实施例1电池充放电循环图；

[0028] 由图3可以看出在充放电过程中各有两个电压平台。在充电过程中，第一个平台正极主要发生氢氧化镍被氧化成羟基氧化镍的反应，第二个平台正极主要发生的是析氧反应，负极发生锌沉积反应；在放电过程中，第一个平台正极主要发生的是羟基氧化镍被还原为氢氧化镍的反应，第二个平台正极主要发生的是氢气还原反应，负极发生金属锌氧化反应。

[0029] 图4为实施例的电池充放电循环性能图；

[0030] 由图2可知在充电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,充电截止容量 $100\text{mAh}/\text{cm}^2$;放电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,放电截止电压为 0.6V 的条件下;电池的能量效率达到了60%左右,10次充放电循环中性能未见明显衰减。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0032] 一种锌-镍/空气混合型液流电池系统,包括单电池或由二节以上单电池串联而成电堆、储液罐、循环泵和管路;单电池依次包括端板、正极、框、负极、储液罐,储液罐内装有电解液,经由循环泵接入单电池或电堆,出口通过管路与储液罐相连,构成单电池的电解液回路。

[0033] 实施例1

[0034] 电解液的配制:

[0035] 称量 44.896g KOH和 4.08g ZnO,溶于去离子水中,定容至 100mL ,配制成碱性的锌酸盐水溶液。

[0036] 正极制备:

[0037] 采用 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 的疏水碳纸作为集流体,在一侧涂覆氢氧化镍活性物质,另外一侧涂覆氧还原催化层与气体扩散层,具体制备过程如下:

[0038] 用天平称量 9mg $40\text{wt}\%$ Pt/C和 90mg 含量 $0.5\text{wt}\%$ 的Nafion溶液于试剂瓶中,再加入适量乙醇,超声10分钟。将配制好的浆料喷涂在碳纸集流体的一侧,作用氧还原催化层。

[0039] 用天平称量称量 48mg 乙炔黑于一个试剂瓶中,再加入 48mg PTFE,然后加入适量乙醇,超声30min,搅拌30min。将配制好的浆料喷涂在氧还原催化剂表面,然后在管式炉内 300°C 煅烧3小时,作为防水透气层。

[0040] 用天平称量 3.0g 氢氧化镍粉末、 0.86g 乙炔黑和 0.43g PVDF乳液于搅拌器中,搅拌均匀后,涂覆在碳纸的另一侧做为氢氧化镍电极。

[0041] 负极制作:

[0042] 负极采用 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ 的镍片作为负极。

[0043] 电池组装:

[0044] 单电池依次为1-正极端板,2-正极,3-框(过渡仓),4-负极,5-负极端板,6-管路,7-储液罐,8-泵;单电池结构及系统见图1

[0045] 电池测试:

[0046] 电解液流速: $50\text{ml}/\text{min}$;充电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,充电截止容量 $100\text{mAh}/\text{cm}^2$;放电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,放电截止电压为 0.6V ;电池充放电曲线见图3,电池性能见图4。

[0047] 本发明使用氢氧化镍与氧还原复合电极作为正极,形成了混合型液流电池,在充放电的过程中电池正极发生两种氧化还原反应,不但解决了锌放电不完全和析氧反应对碳基电极损伤导致的稳定性差难题,而且增加了电池的能量密度,拓宽了液流电池应用体系的体系。且其能量效率高达(77%),10个充放电循环性能未出现明显的衰减。

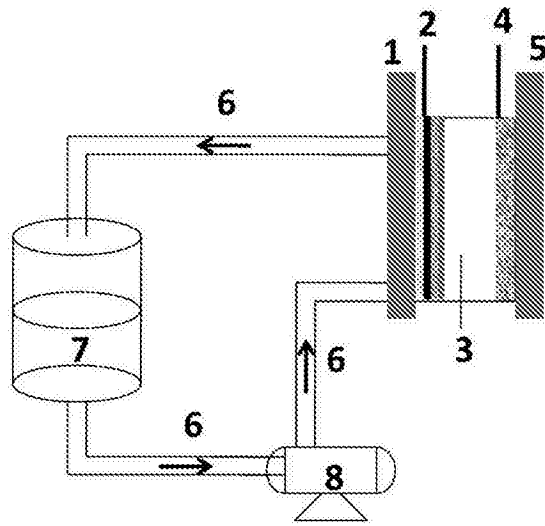


图1

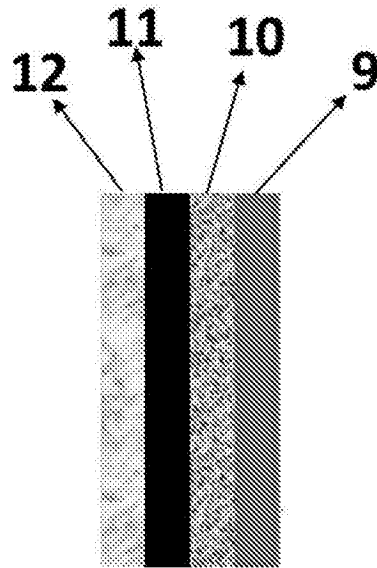


图2

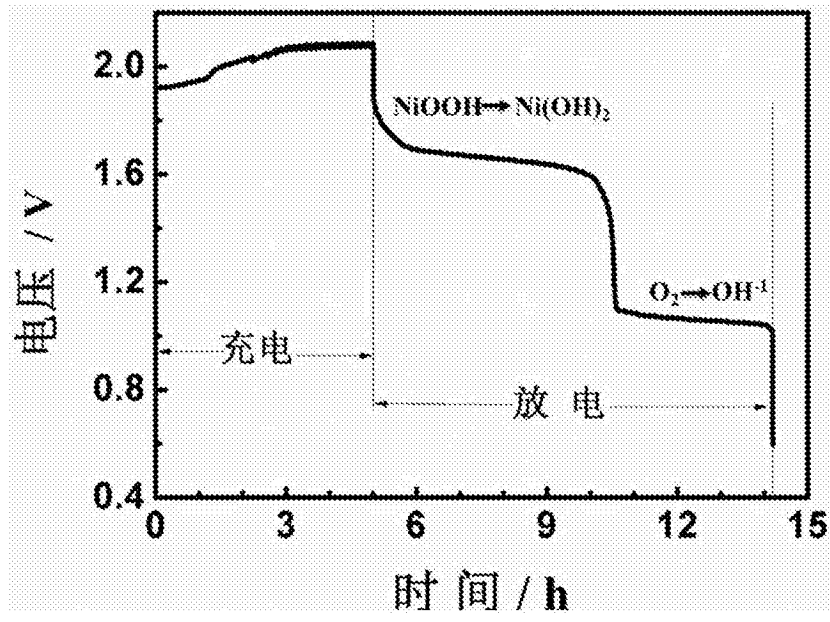


图3

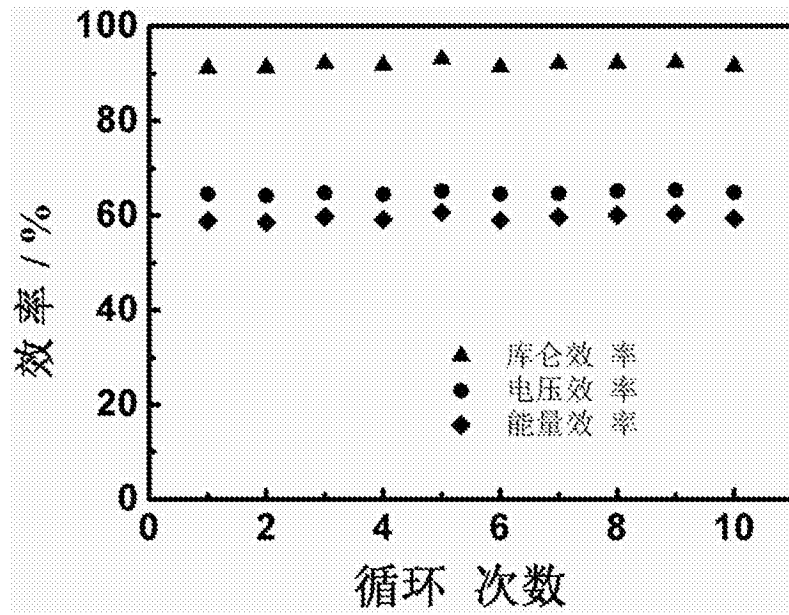


图4