



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108448145 A

(43)申请公布日 2018.08.24

(21)申请号 201810193859.7

(22)申请日 2018.03.09

(71)申请人 中国科学院青岛生物能源与过程研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号30号信箱

(72)发明人 崔光磊 韩鹏献 姚建华 韩晓琪

(51)Int.Cl.

H01M 8/18(2006.01)

H01M 8/0234(2016.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种新型双离子嵌入型有机液流电池

(57)摘要

本发明公开一种新型双离子嵌入型有机液流电池,该液流电池包括正极片、负极片、正极集流板、负极集流板、正极反应腔、负极反应腔、电解液、正极电解液输送管/输送泵、负极电解液输送管/输送泵、及位于正、负极反应腔之间的隔膜材料,其特征在于:所述正极片、负极片为多孔石墨膜材料。相比传统水性电解液液流电池和锂离子液流电池,本发明的技术方案采用双离子嵌入机制,工作电压大于4 V,避免了含锂过渡金属氧化物正极活性材料、正负极电解液储罐、正负极导电剂、粘结剂、集流体的使用,大大提升了充放电循环次数、能量密度,降低了成本,同时解决了正负极电解液交叉污染问题,制备工艺简单,易于规模化生产。

1. 一种新型双离子嵌入型有机液流电池, 该液流电池包括正极片、负极片、正极集流板、负极集流板、正极反应腔、负极反应腔、电解液、正极电解液输送管/输送泵、负极电解液输送管/输送泵、及位于正、负极反应腔之间的隔膜材料, 其特征在于: 所述正极片、负极片为多孔石墨膜材料, 采用叠片方式堆积后, 分别置于正极反应腔、负极反应腔中。

2. 根据权利要求1所述的一种新型双离子嵌入型有机液流电池, 其特征在于: 所述多孔石墨膜为多孔聚酰亚胺石墨膜、多孔膨胀石墨膜、多孔石墨烯膜中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种新型双离子嵌入型有机液流电池, 其特征在于: 所述的多孔石墨膜材料的孔的形状为圆形结构, 孔的直径为10~100微米, 孔的圆心之间距离为50~500微米, 多孔石墨膜中碳原子所占质量比大于99%。

4. 根据权利要求1所述的一种新型双离子嵌入型有机液流电池, 其特征在于: 所述电解液中, 电解质锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、双草酸硼酸锂 (LiBOB)、二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB)、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂 (LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)、三氟甲磺酸锂 (LiCF_3SO_3)、六氟锑酸锂 (LiSbF_6)、三(五氟乙基)三氟磷酸锂 (LiFAP) 中的一种或多种; 溶剂为溶剂为环丁砜 (SL)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、 γ -丁内酯 (GBL)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、乙酸乙酯 (EA)、三甲基乙酸乙酯 (TMEA)、丁酸甲酯 (MB)、丙酸甲酯 (MP)、丙酸乙酯 (EP)、丙酸丙酯 (PP)、乙酸丙酯 (PA)、乙酸甲酯 (MA)、乙酰乙酸乙酯 (EAA)、三甲基乙酸甲酯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的一种新型双离子嵌入型有机液流电池, 其特征在于: 所述隔膜材料为单层聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯的复合膜、纤维素无纺布膜、玻璃纤维膜中的一种。

6. 根据权利要求1所述的一种新型双离子嵌入型有机液流电池, 其特征在于: 所述电解液输送管为不锈钢管、硅胶管或聚四氟乙烯管。

一种新型双离子嵌入型有机液流电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学储能电池技术,具体设计一种有机双离子嵌入型液流电池。

背景技术

[0002] 能源危机以及环境问题的日趋加重,加速了新能源产业的快速发展。当前形势下将绿色能源供给与低碳节能减排发挥到极致的环境友好型电化学储能技术日益受到重视。近来,国家提出建立基于能源互联网的近零碳排放工程,其中核心内容就包括可再生能源发电、分布式储能技术等,这对新型高效储能技术提出了更高的要求。

[0003] 近年来,以液流电池为代表的大规模储能得到了长足发展。液流电池的输出功率取决于电池的电极反应面积和电池单元的节数,储能容量则取决于电极悬浮液的体积和浓度,二者可单独设计,是一种输出功率和储能容量彼此独立、能量密度大、充放电切换灵活、响应速度快、成本较低的新型绿色可充电电池。目前已经开发出多种采用不同电解质溶液的液流电池,其中主要是水溶性电解质,如全钒、铁/铬和溴/多硫化物液流储能电池。上述液流电池均采用水作为溶剂,当电池的充电电压高于水的电化学稳定窗口1.23 V时,水会电离分解,造成气体析出,同时由于水的分解会导致活性物质析出,电池的寿命、电池效率、安全性也受到影响,且受限于输出电压,水系液流电池的能量密度偏低(20~50Wh/L);同时由于正负极电解液不同,电解质离子很容易透过隔膜材料传输到另一侧,造成电解液交叉渗透污染,降低了电池效率。

[0004] 锂离子液流电池是一种新型化学储能电池,它综合了锂离子电池和液流电池的优点,这种新型锂离子液流电池的正、负极活性材料和电解液、导电剂的混合物-电极悬浮液,分别装在两个储液装置中,在动力循环系统的推动下,电极悬浮液通过密封管道流经正极反应腔和负极反应腔,在隔膜的两侧发生氧化还原反应。充电时,正极释放 Li^+ ,透过隔膜进入到负极电解液中,最终 Li^+ 嵌入到负极中,其根本原理是通过单一的 Li^+ 在正负极之间嵌入与脱嵌,实现电荷储存。其正极材料多为含锂过渡金属氧化物,负极多为石墨质材料,在反复的充放电过程中,含锂金属氧化物的循环性能较差(<1000 次),容易发生结构变化,近年来受锂、钴等资源的供应紧张,正极材料的成本急剧上升;另外,正负极电极悬浮液需要两个储罐进行储存,大大增加了电池重量,降低了电池能量密度($<300\text{Wh/L}$),增加了成本。

[0005] 因此,本领域的技术人员致力于开发一种具有工作电压更高、循环性能更好、能量密度更高、无电解液交叉污染、成本更为低廉、制备工艺简单易操作、易于规模化生产的新有机双离子嵌入型液流电池。

发明内容

[0006] 本发明为了解决上述存在的问题,提供了一种有机双离子嵌入型液流电池。

[0007] 为了实现上述目的,本发明的技术方案是:

一种新型双离子嵌入型有机液流电池,该液流电池包括正极片、负极片、正极集流板、负极集流板、正极反应腔、负极反应腔、电解液、正极电解液输送管/输送泵、负极电解液输

送管/输送泵、及位于正、负极反应腔之间的隔膜材料。

[0008] 所述正极片、负极片为多孔石墨膜材料,采用叠片方式堆积后,分别置于正极反应腔、负极反应腔中。

[0009] 所述多孔石墨膜为多孔聚酰亚胺石墨膜、多孔膨胀石墨膜、多孔石墨烯膜中的一种。

[0010] 所述多孔石墨膜材料的孔的形状为圆形结构,孔的直径为10~100微米,孔的圆心之间距离为50~500微米,多孔石墨膜中碳原子所占质量比大于99%。

[0011] 所述的新型双离子嵌入型有机液流电池的电解液中,电解质锂盐为六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)、六氟锑酸锂(LiSbF₆)、三(五氟乙基)三氟磷酸锂(LiFAP)中的一种或多种;溶剂为溶剂为环丁砜(SL)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲丙酯(MPC)、 γ -丁内酯(GBL)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、乙酸乙酯(EA)、三甲基乙酸乙酯(TMEA)、丁酸甲酯(MB)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、乙酸丙酯(PA)、乙酸甲酯(MA)、乙酰乙酸乙酯(EAA)、三甲基乙酸甲酯中的一种或多种。

[0012] 所述隔膜材料为单层聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯的复合膜、纤维素无纺布膜、玻璃纤维膜中的一种。

[0013] 所述电解液输送管为不锈钢管、硅胶管或聚四氟乙烯管。

[0014] 相对于现有技术,本发明的技术方案正、负极极片为多孔石墨膜材料,其本身兼具活性材料、集流体、电解液传输通道为一体,正极是通过阴离子嵌入反应进行电荷储存,其嵌入电势高达4 V以上,而负极通过阳离子嵌入反应进行电荷储存,其嵌入电势仅为<0.1 V,因此,整个电池输出电压>4 V,大大提高了工作电压,从而有利于能量密度提升;理论上,正负极极片可以根据反应腔尺寸设计,从而无限制的增加正负极极片数量,进一步提升了能量密度(800~1000Wh/L);该液流电池设计,还避免使用了常规水性电解液液流电池或有机锂离子液流电池所必须的正负极储液罐,省却了金属集流体、导电剂、粘结剂的使用,减少了电池重量,且降低了电池生产成本;同时,正负极电解液构成相同,完全避免了正负极电解液交叉污染问题;炭材料结构稳定,在反复充放电过程中结构不易发生变化,循环性能得到大大提高(>10000次);另外,炭材料价廉易得,可以避免含锂过渡金属氧化物正极材料的使用,从大大降低了电池成本,有利于工业化推广使用。

附图说明

[0015] 图1为本发明实施例提供的新型双离子嵌入型有机液流电池结构示意图。

具体实施方式

[0016] 参见图1,本发明提供的新型双离子嵌入型有机液流电池,包括正极片11、负极片12、正极集流板21、负极集流板22、正极反应腔31、负极反应腔32、正极电解液输送管41、负极电解液输送管42、正极电解液输送泵51、负极电解液输送泵52、位于正极反应腔和负极反应腔之间的隔膜材料6、以及位于输送管、反应腔中的流动的电解液。

[0017] 下面通过实施例,对本发明作进一步的说明。

[0018] 实施例1:

正负极片制作:取自制聚酰亚胺石墨膜,该石墨膜厚度为20 μm 。将该膜置于激光打孔机样品放置台处,调整激光刻蚀参数:功率20W,打标速度1500mm/s,激光焦距160mm,激光波长1064nm,频率20kHz,孔的直径及孔之间距离分别通过调整激光光束切割直径及孔距,启动电源,经打孔后得到圆孔直径为50 μm 、孔之间距离为240 μm ,碳原子所占质量比为99.5%。

[0019] 将上述得到的聚酰亚胺多孔石墨膜裁切成一定尺寸后,烘干待用。

[0020] 电池封装:将上述一定尺寸的多孔石墨膜按照正极片/正极片/正极片/正极片……/正极片的顺序,置于正极反应腔中,负极反应腔中负极片的放置顺序与正极片相同,之后将正极反应腔、负极反应腔、输送泵、聚四氟乙烯管材质的电解液输送管、隔膜组装到一起,电解液为1mol/L的 LiPF_6 /(碳酸甲乙酯+环丁砜混合溶剂),封装后形成电池。

[0021] 电池充放电测试:采用0.2 C倍率电流进行充放电,电压范围为4.0~5.2 V,经测定,该液流电池的能量密度高达950Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.7%,电池效率为98.5%。

[0022] 实施例2:

将实施例1中的电解质盐换为 LiFSI ,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达970Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为99.5%,电池效率为99.3%。

[0023] 实施例3:

将实施例1中的电解质盐换为 LiBF_4 ,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达880Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.2%,电池效率为98.5%。

[0024] 实施例4:

将实施例1中的溶剂换为碳酸丙烯酯,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达890Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.5%,电池效率为98.4%。

[0025] 实施例5:

将实施例1中的电解质盐换为 LiTFSI ,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达965Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.7%,电池效率为98.1%。

[0026] 实施例6:

将实施例1中的隔膜换为聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯的复合膜,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达940Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.7%,电池效率为97.9%。

[0027] 实施例7:

将实施例1中的聚酰亚胺多孔石墨膜换成膨胀石墨多孔膜,厚度为25 μm ,调整打孔参数,使得膨胀石墨多孔膜的孔间距为280 μm ,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达935Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.1%,电池效率为98.0%。

[0028] 实施例8:

将实施例1中的聚酰亚胺多孔石墨膜换成多孔石墨烯膜,厚度为20 μm ,调整打孔参数,使得膨胀石墨多孔膜的孔间距为260 μm ,其余与实施例1相同。经测定,该液流电池的能量密度高达825Wh/L,1C倍率电流下10000次充放电后,容量保持率为98.5%,电池效率为98.2%。

[0029] 以上所述实施例仅代表本发明中的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

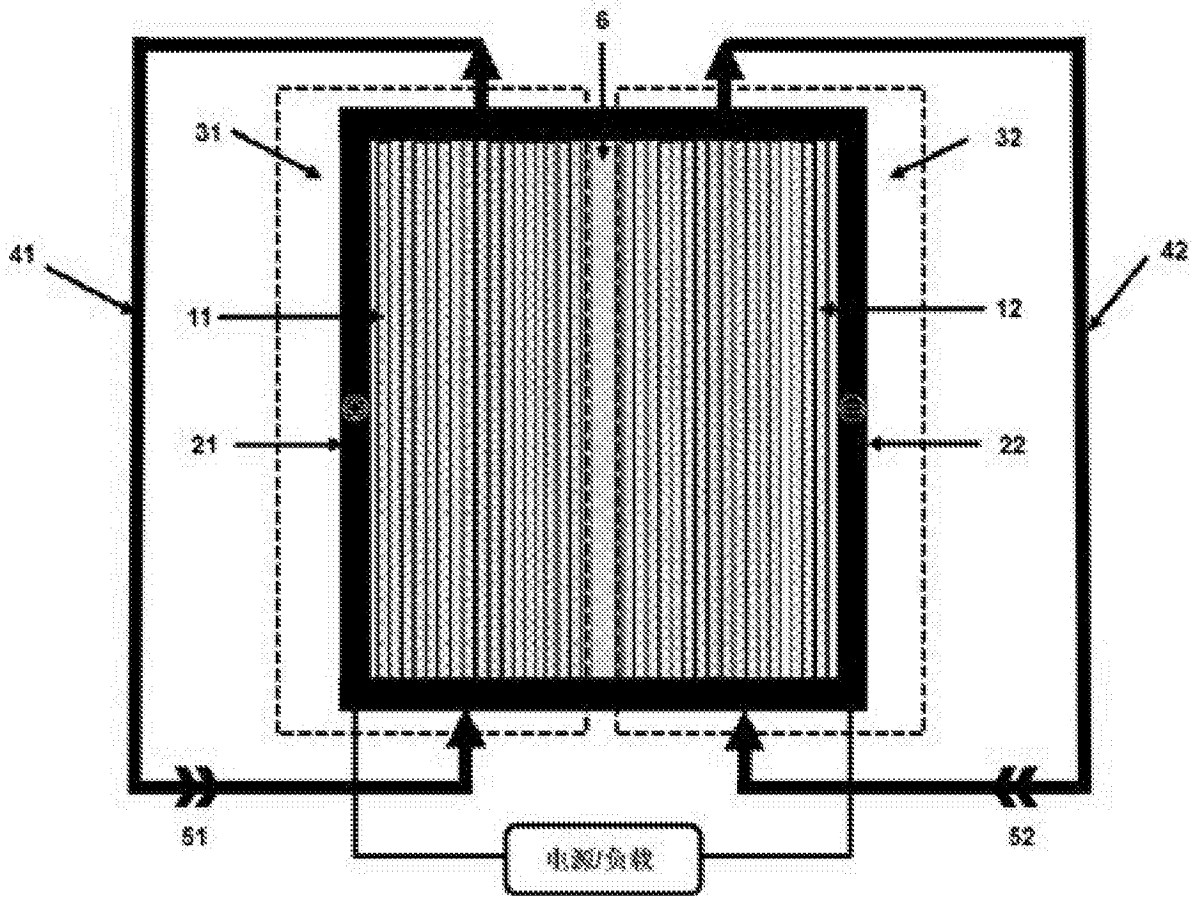


图1