



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105006528 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201410155105. 4

(22) 申请日 2014. 04. 17

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 刘宇 贺健 彭鹏

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

H01M 2/02(2006. 01)

H01M 4/134(2010. 01)

H01M 10/05(2010. 01)

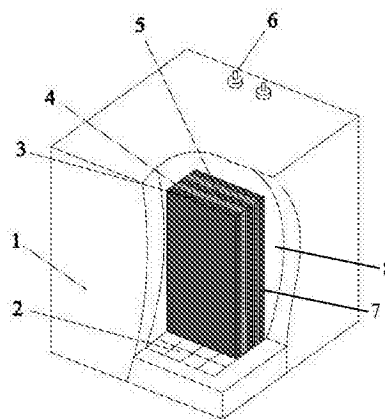
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种绿色低成本水系钠离子电池

(57) 摘要

本发明涉及一种绿色低成本水系钠离子电池,其包括:壳体、和设置于所述壳体内部的至少一个电池单元;所述电池单元包括:由多孔正极板、多孔负极板及隔膜组成的极组、和电解液;所述壳体的底部设置有凹槽。壳体的底部设置有凹槽,由于极板表面的活性物质会有一定程度脱落,为增强电池系统的安全性,通过设置这种凹槽以防止脱落的活性物质堆积而造成的正负极板短路。



1. 一种绿色低成本水系钠离子电池,其特征在于,包括:壳体、和设置于所述壳体内部的至少一个电池单元;所述电池单元包括:由多孔正极板、多孔负极板及隔膜组成的极组、和电解液;所述壳体的底部设置有凹槽。

2. 根据权利要求1所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述壳体的内部设置有多个腔体,所述腔体的底部设置有凹槽,所述腔体中容纳有所述电池单元。

3. 根据权利要求1或2所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述多孔正极板的厚度为0.1cm~1.0cm,所述多孔负极板的厚度为0.2cm~2.0cm。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述多孔正极板和/或多孔负极板由多孔泡沫镍极板制成。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述多孔正极板负载有锰基氧化物材料正极活性物质。

6. 根据权利要求5所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述锰基氧化物材料为 LiMn_2O_4 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、和 MnO_2 中的至少一种。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述多孔负极板负载有碳基材料负极活性物质。

8. 根据权利要求7所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述碳基材料为活性炭、碳纤维、和硬碳中的至少一种。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述隔膜为无纺布或玻璃纤维布。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的水系钠离子电池,其特征在于,所述电解液为可溶性无机钠盐的水溶液,所述可溶性无机钠盐为 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、和 NaCl 中的至少一种。

一种绿色低碳低成本水系钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及储能电池,具体涉及一种绿色低碳低成本水系钠离子电池。

背景技术

[0002] 随着社会经济的不断发展,电力需求市场越来越大,对电能供应的可靠性和电能质量的要求也越来越高,同时环境污染、气候异常、能源危机等问题日益突出,推广清洁、可再生能源的国际呼声不断加大。大容量储能技术能够在一定程度上满足上述需求,近年来引起了广泛关注。电化学储能是目前进步最快的储能技术之一,包括铅酸、镍氢、液流、钠硫和锂离子电池等蓄电池储能技术。CN102709567A 公开了一种铅酸电池,通过向铅酸电池的负极添加导电剂和碳材料,解决了现有铅酸电池的大电流性能差和循环寿命短等问题。但是上述方法只是提高了铅酸电池的电化学性能,并不能避免铅酸电池固有的环境污染和安全性的问题,例如使用有毒元素铅和强腐蚀性酸硫酸。CN102842736A 公开了一种高安全性锂离子二次电池,其电池性能稳定可靠,解决了电池隔膜融化所导致的电池短路问题,保证了锂离子电池能长时间正常工作,体现了良好的安全性能。但其使用的有机电解液会对环境造成污染,此外锂离子电池的价格较贵,不适合应用于大规模储能领域。Whitacre 等报导了以 $\lambda\text{-MnO}_2$ 作为正极、高比表面积活性炭作为负极的水系钠离子电池,能够获得较高的放电电压和比容量(J. Power Sources, 2012, 213, 255),但是在 $\lambda\text{-MnO}_2$ 的合成过程中采用电解氧化锰作为原料使得产物中含有 Mn_2O_3 等杂质,容易对电池的电化学性能造成不利的影响,此外由于使用了昂贵的活性炭作为负极的原料使得整个电池的成本达 2 元 /Wh,比铅酸电池 1 元 /Wh 高一倍,成本相对较高还不能满足实用化的需求。目前现有的储能技术还不能满足储能市场领域所需具备的安全环保、价格低廉、使用寿命长等要求。所以,开发新型储能电池技术对解决能源、环境和气候等突出问题具有重要作用。

发明内容

[0003] 针对现有储能电池技术的不足,本发明旨在提供一种可应用于储能市场领域的绿色低碳低成本水系钠离子电池,该电池具有对环境无污染、安全性能高、原料来源广泛、价格低廉、使用寿命长等优点,使得大规模商用成为可能。

[0004] 在此,本发明提供一种绿色低碳低成本水系钠离子电池,所述水系钠离子电池包括:壳体、和设置于所述壳体内部的至少一个电池单元;所述电池单元包括:由多孔正极板、多孔负极板及隔膜组成的极组、和电解液;所述壳体的底部设置有凹槽。

[0005] 根据本发明,壳体的底部设置有凹槽,由于极板表面的活性物质会有一定程度脱落,为增强电池系统的安全性,通过设置这种凹槽以防止脱落的活性物质堆积而造成的正负极板短路。

[0006] 本发明中,所述壳体可以实现电池单元的扩展和集成。

[0007] 较佳地,所述壳体的内部设置有多个腔体,所述腔体的底部设置有凹槽,所述腔体中容纳有所述电池单元。

[0008] 根据本发明,可以在壳体的各腔体中相互独立地容纳多个电池单元。又,各腔体的底部设置有凹槽,可以防止脱落的活性物质堆积而造成的正负极板短路。

[0009] 较佳地,所述多孔正极板和 / 或多孔负极板由多孔泡沫镍极板制成。

[0010] 根据本发明,正极板和负极板为多孔泡沫镍极板,多孔泡沫镍电极板自身的多孔网状形貌特征能够相互连接形成若干个开口通道,这些丝状物相连的连续节点能够使得该电池结构在各个方向上经受压缩、延展、弯曲、震动等机械冲击,保持正负极板具有足够的机械强度,提供优越的安全性能。又,多孔泡沫镍电极板自身多孔疏松的特性增加了极板的表面积,使得附着于多孔泡沫镍表面的活性物质可以和电解液更充分地接触,减小了钠离子传输运动距离,增强了正负极活性物质参加电化学反应的能力和活性材料的实际利用率,提高了所述电池单元的工作效率和水系钠离子电池的容量。

[0011] 较佳地,所述正极板的厚度为 0.1cm ~ 1.0cm,所述负极板的厚度为 0.2cm ~ 2.0cm。

[0012] 根据本发明,在保证多孔泡沫镍电极板作为活性物质基体的基本作用的同时,考虑所述电池单元的内部电阻和多孔泡沫镍极板材料的成本,选择多孔泡沫镍极板合适的厚度尺寸范围。

[0013] 较佳地,所述多孔正极板负载有锰基氧化物材料正极活性物质。通过使用正极活性物质为钠离子可嵌入和脱出的锰基氧化物,可以在充放电循环时,在正极上实现钠离子的嵌入和脱出。

[0014] 较佳地,所述正极活性物质为 LiMn_2O_4 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、和 MnO_2 中的至少一种。这些物质来源广泛,价格低廉,对环境无污染,使所述水系钠离子电池绿色低成本,且可大规模商用。

[0015] 较佳地,所述多孔负极板负载有碳基材料负极活性物质。通过使负极活性物质为钠离子可嵌入的碳基材料,可以在充放电循环时,在负极上实现钠离子的嵌入和脱出。

[0016] 较佳地,所述负极活性物质为活性炭、碳纤维、和硬碳中的至少一种。这些物质来源广泛,价格低廉,对环境无污染,使所述水系钠离子电池绿色低成本,且可大规模商用。

[0017] 较佳地,所述隔膜为无纺布或玻璃纤维布。

[0018] 较佳地,所述电解液为可溶性无机钠盐的水溶液。

[0019] 根据本发明,所述电池单元的电解液采用无机水溶液,有效地避免了铅酸电池体系对环境的污染,以及有机电解液体系不可避免的电池燃烧的危险。

[0020] 较佳地,所述可溶性无机钠盐为 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、和 NaCl 中的至少一种。这些物质来源广泛,价格低廉,对环境无污染,使所述水系钠离子电池绿色低成本,且可大规模商用。

[0021] 本发明提供的绿色低成本水系钠离子电池与现有储能技术相比,其原材料来源广泛且对环境无污染,安全可靠。所述多孔泡沫镍极板的特殊结构增强了正负极活性物质参加电化学反应的能力,提高了电池单元的储能容量,其良好的抗压缩、延展、弯曲、震动等机械冲击能力,提高了水系钠离子电池的安全性。所述水系钠离子电池壳体的腔体的底部增设的凹槽设计,可以有效防止活性物质堆积造成的极板短路,保证了水系钠离子电池的正常使用和长工作寿命。此外,所述电池单元的电解液采用无机水溶液,有效地避免了铅酸电池体系对环境的污染,以及有机电解液体系不可避免的电池燃烧的危险。因此本发明所述的绿色低成本水系钠离子电池具有安全环保、价格低廉、使用寿命长等优点,能够满足大规模储能市场的需求,具有广泛的应用前景。

附图说明

[0022] 图 1 为绿色低成本水系钠离子电池的结构示意图；

图 2 为绿色低成本水系钠离子电池壳体的剖面俯视图；

图 3 为绿色低成本水系钠离子电池的剖面俯视图；

图 4 为负极板的放大结构示意图；

图 5 为正极板的放大结构示意图；

图 6 为水系钠离子电池的充放电曲线；

符号说明：

1 为壳体,2 为凹槽,3 为负极板,4 为隔膜,5 为正极板,6 为接线柱,7 为电池单元,8 为腔体。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施方式对本发明作进一步的详细说明。应理解,附图和 / 或具体实施方式仅用于说明本发明而非限制本发明。另外,对所有附图中相同或相当的元素标以相同的符号并省略其重复说明。

[0024] 本发明提供一种绿色低成本水系钠离子电池。图 1 示出根据本发明一个示例的绿色低成本水系钠离子电池的结构示意图。如图 1 所示,本发明的绿色低成本水系钠离子电池包括壳体 1、和设置于壳体 1 内部的至少一个电池单元 7。

[0025] 在图 1 的示例中,壳体 1 为方形,但应理解,壳体的形状不限于此,例如也可以为圆柱形等其它形状。壳体 1 可由聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯等高分子材料制成。壳体 1 上可设置有一对接线柱 6。本发明中,壳体 1 可以实现电池单元的扩展和集成。

[0026] 壳体 1 可以分割为多个腔体,这样可以相互独立地容纳多个电池单元 7。图 2 示出本发明一个示例的绿色低成本水系钠离子电池壳体的剖面俯视图。如图 2 所示,壳体 1 被分割为四个腔体 8。又,在该示例中,各腔体的大小相同。但应理解,腔体的个数不限于四个,而可以根据需要设置为任意个数;另外,各个腔体的尺寸规格没有明确限制。

[0027] 又,如图 1 和图 2 所示,壳体 1 (腔体 8) 的底部设置有凹槽 2。凹槽 2 的配置形式不限,例如可以如图 1、2 所示纵横交错地配置。由于电池单元 7 的正负极板 3、5 (参见后述) 表面的活性物质会有一定程度脱落,为增强电池系统的安全性,通过设置这种凹槽以防止脱落的活性物质堆积而造成的正负极板短路。凹槽 2 的深度根据活性物质脱落的情况设置,没有明确限制。

[0028] 电池单元 7 包括电池单元极组和电解液(未图示)。电解液可容纳于壳体(腔体)内。如图 1 和图 3 所示,电池单元极组由填充有正极活性物质的正极板 5、填充有负极活性物质的负极板 3 及隔膜 4 叠加而成,其中隔膜 4 位于正极板 5 和负极板 3 之间。电池单元极组可以包括多块正极板 5、负极板 3、隔膜 4,只要正极板 5 和负极板 3 之间隔着隔膜 4 即可。

[0029] 正极板 5 和 / 或负极板 3 可采用多孔极板,优选为多孔泡沫镍极板。图 4、图 5 分别示出负极板 3 和正极板 5 的放大结构示意图。如图 4、图 5 所示,多孔泡沫镍电极板自身的多孔网状形貌特征能够相互连接形成若干个开口通道,这些丝状物相连的连续节点能够使得该电池结构在各个方向上经受压缩、延展、弯曲、震动等机械冲击,保持正负极板具有

足够的机械强度,提供优越的安全性能。又,多孔泡沫镍电极板自身多孔疏松的特性增加了极板的表面面积,使得附着于多孔泡沫镍表面的活性物质可以和电解液更充分地接触,减小了钠离子传输运动距离,增强了正负极活性物质参加电化学反应的能力和活性材料的实际利用率,提高了所述电池单元的工作效率和水系钠离子电池的容量。

[0030] 正极板 5 的厚度可为 0.1cm ~ 1.0cm。负极板 3 的厚度可为 0.2cm ~ 2.0cm。在保证多孔泡沫镍电极板作为活性物质基体的基本作用的同时,考虑所述电池单元的内部电阻和多孔泡沫镍极板材料的成本,选择多孔泡沫镍极板合适的厚度尺寸范围。

[0031] 填充于正极板 5 上的正极活性物质可以是钠离子可嵌入和脱出的化合物,优选为锰基氧化物材料,包括但不限于 LiMn_2O_4 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、和 MnO_2 中的至少一种。通过采用这些来源广泛,价格低廉,对环境无污染的物质作为正极活性物质,可使水系钠离子电池绿色低成本,且可大规模商用。

[0032] 填充于负极板 3 上的负极活性物质可以是钠离子可嵌入和脱出的物质,优选为碳基材料,包括但不限于活性炭、碳纤维、和硬碳中的至少一种。通过采用这些来源广泛,价格低廉,对环境无污染的物质作为负极活性物质,可使水系钠离子电池绿色低成本,且可大规模商用。

[0033] 由于电池单元 7 的正极板 5 和负极板 3 表面的活性物质会有一定程度脱落并堆积在壳体底部,当脱落的活性物质堆积到同时与正负极板发生接触时会造成正负极板短路。为增强电池系统的安全性,通过设置这种凹槽来容纳脱落的正负极活性物质,从而可以防止脱落的活性物质堆积而造成的正负极板短路。

[0034] 隔膜 4 可为微孔的高分子材料,包括但不限于无纺布或玻璃纤维布。另外,隔膜 4 的厚度可为 0.001 ~ 10mm。

[0035] 电解液优选为可溶性无机钠盐的水溶液,从而可以有效避免铅酸电池体系对环境的污染,以及有机电解液体系不可避免的电池燃烧的危险。其中可溶性无机钠盐包括但不限于 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、和 NaCl 中的至少一种。另外,电解液中钠离子的浓度可为 0.2 ~ 2mol/L。

[0036] (水系钠离子电池的工作原理)

在本发明的电池单元 7 中,所述的负极板 3、正极板 5 和电解液构成一个钠离子浓差电池,正负电极板上的活性物质分别由两种不同的钠离子嵌入化合物构成。在充放电循环时,钠离子分别在正负极上发生“嵌入-脱出”反应,钠离子便在正负极、电解液之间来回移动。充电时,钠离子从正极脱出经过电解液嵌入负极,或者直接从电解液中嵌入负极,此时负极处于富钠状态;放电时则相反,钠离子从负极脱出,经过电解液嵌入正极,正极处于富钠状态。

[0037] 图 6 示出根据本发明一个示例的水系钠离子电池的充放电曲线。如图 6 所示,电池在高倍率电流密度下(以 0.5C 的倍率充电,1C 的倍率放电),具有较宽的电池工作窗口(1.6-0.4V)、可忽略的极化电势,同时拥有较好的可逆性(电压随时间呈现周期性循环)。

[0038] 本发明提供一类可用于储能市场应用领域的绿色低成本水系钠离子电池,以廉价安全、性能稳定的多孔泡沫镍为电极板,采用环保、廉价的锰基氧化物材料为正极,碳基材料为负极,安全无污染钠盐的水溶液为电解液。所述水系钠离子电池壳体的腔体的底部增设的凹槽设计,可以有效防止活性物质堆积造成的极板短路,保证了水系钠离子电池的正

常使用和长工作寿命。所述的绿色低成本水系钠离子电池具有对环境无污染、原料来源广泛、价格低廉、使用寿命长等优点。符合国家的能源发展战略要求。

[0039] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。

[0040] 实施例 1

请参阅图 1~图 5,本实施例的绿色低成本水系钠离子电池包括壳体 1、凹槽 2、负极板 3、隔膜 4、正极板 5、电解液和接线柱 6。

[0041] 所述负极板 3、所述隔膜 4、所述正极板 5,依次叠加在一起形成一个电池单元极组,所述极组放入到所述壳体 1 的腔体中,其中壳体 1 上包含设置有接线柱 6 和腔体的底部设置有凹槽 2,腔体内含有电解液,其中所述负极板 3 和与所述隔膜 4 相邻,所述隔膜 4 与正极板 5 相邻。

[0042] 所述负极板 3 采用的是多孔泡沫镍极板,极板的厚度是 0.5cm,负极泡沫镍极板上的活性物质是活性炭。所述隔膜 4 采用的是无纺布。所述正极板 5 采用的是多孔泡沫镍极板,极板的厚度是 0.2cm,正极泡沫镍极板上的活性物质是 LiMn_2O_4 。所述电解液为 Na_2SO_4 的水溶液,其中钠离子的浓度为 0.5mol/L。

[0043] 该水系钠离子电池的充放电曲线如图 6 所示,由图 6 可知,电池在高倍率电流密度下(以 0.5C 的倍率充电,1C 的倍率放电),具有较宽的电池工作窗口(1.6-0.4V)、可忽略的极化电势,同时拥有较好的可逆性(电压随时间呈现周期性循环)。

[0044] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所做的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其它相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

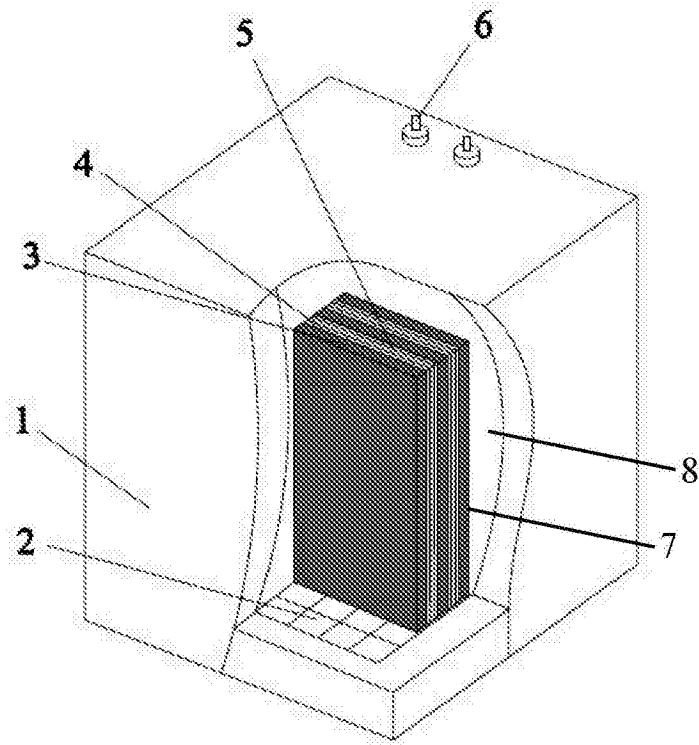


图 1

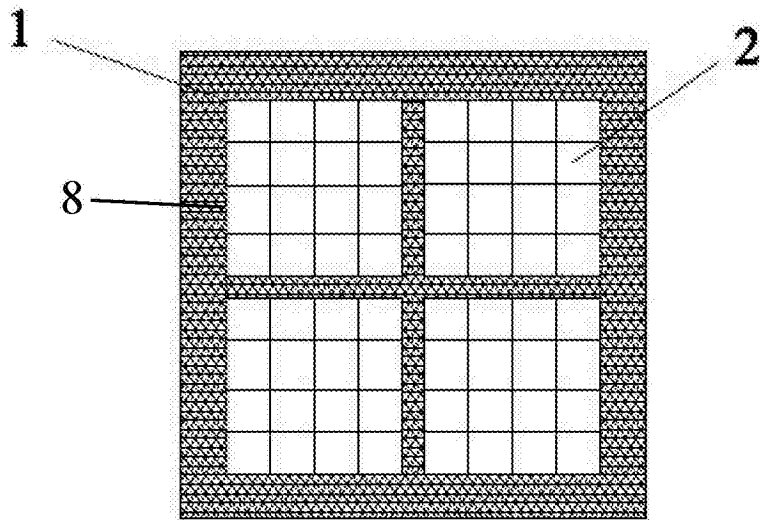


图 2

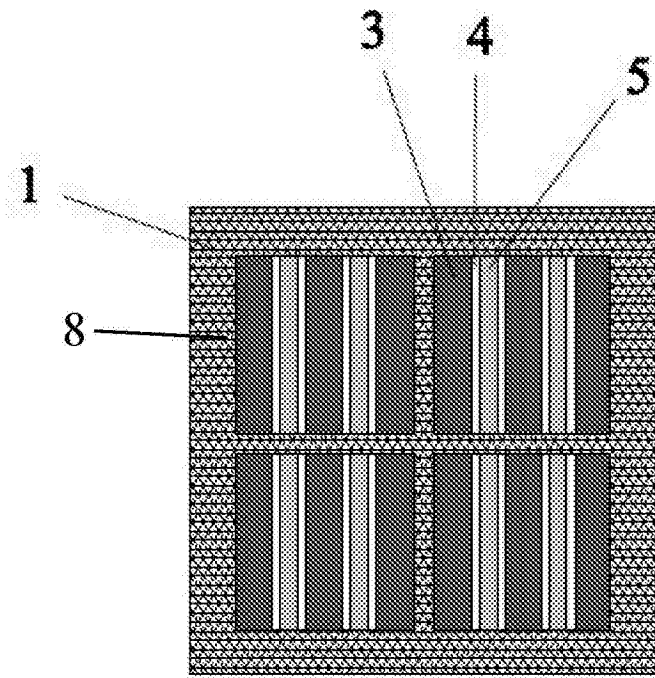


图 3

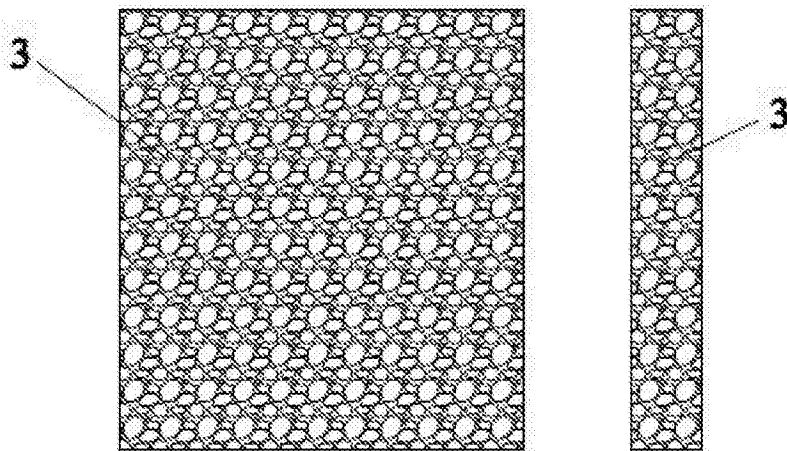


图 4

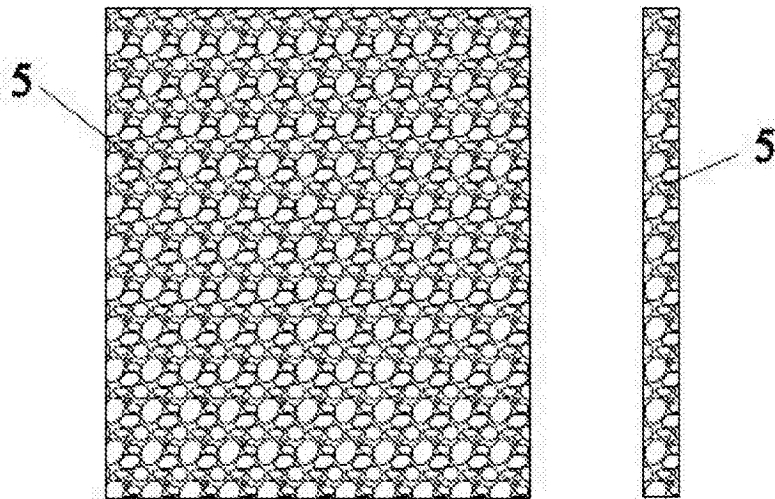


图 5

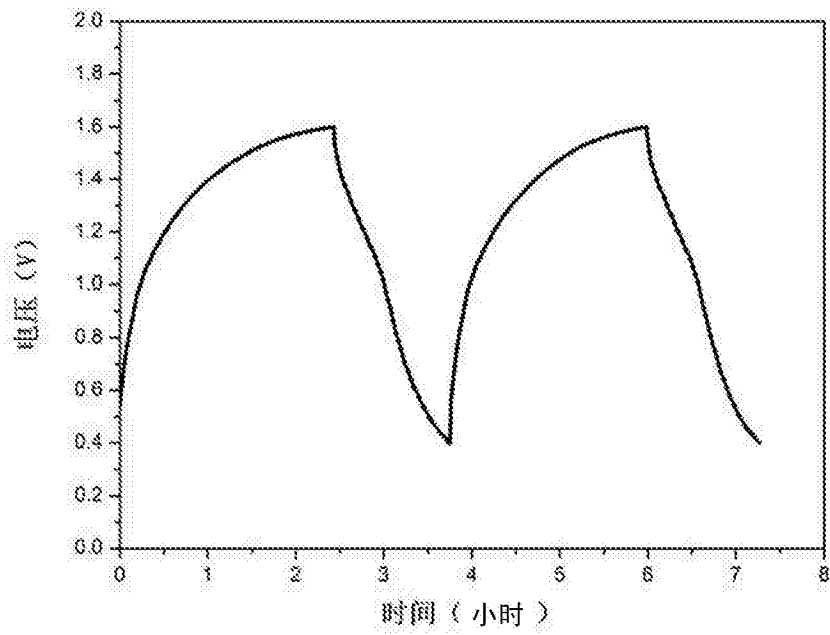


图 6