

锌溴液流电池概述

一、锌溴电池发展现状

随着化石能源的日渐枯竭和新能源技术的不断进步，风能和太阳能等新能源发电技术将会在并、离网两个方向上实现大规模发展，最终在总体发电中占据越来越大的比重。但由于其固有的不稳定性和不连续性，在实际应用中会对电网造成冲击，也会对离网型用户的用电造成不利影响，储能系统的引入会在可再生能源接入方面提供重要的技术支撑，同时可以实现调频、调压、延缓扩容及应急备用电源等多种功能，将日益成为智能电网建设的重要组成部分。储能技术有很多种类型，作为其中之一的液流电池技术，由于在系统设计中具有非常大的灵活性和极强的可扩展性，在大规模储能技术领域受到重视，同时，含锌体系的可充电电池由于锌的高能量密度以及低成本，长期以来被认为在大规模储能系统应用中具有很强的竞争力；而锌溴液流电池则是作为这两种技术的结合，近年来受到越来越多的关注，人们认为该技术在储能领域中的应用将具有巨大的潜力。

近几十年来，锌溴液流电池技术在美国、日本、澳大利亚等国获得了快速的发展。Exxon公司和Gould公司针对锌溴电池体系中存在的问题制订了研发计划，并不断向前推进，在20世纪80年代中期Exxon公司许可将该公司的锌/溴电池技术转给了美国的Johnson Control Inc(简称JCI)、欧洲的SEA公司、日本的丰田(Toyota)汽车公司和Meidensha公司以及澳大利亚的Sherwood Industries(舍尔伍德工业)公司。之后，日本的Meidensha公司在政府的“月光计划”资助下，大力发展锌溴液流电池，获得该领域的上百篇专利授权，并在日本本土实施了1 MW × 4 h的示范项目。Johnson Control公司则在1994年将该公司在锌/溴电池技术的股权卖给了ZBB Energy公司，ZBB Energy公司设在美国和澳大利亚。欧洲的Powercell公司成立于1993年，由SEA公司发展而来。

其后，成立于2002年的Premium Power公司(总部设在美国)继承了Powercell公司的一些技术专利，同时基于应用进行了大量的开发工作。锌溴液流电池目前的研发主要集中于美国、澳大利亚，国内近些年也陆续有企业开始从事这方面的开发。

(1)美国自20世纪80年代起，美国能源部圣地亚实验室每年都会对各类储能技术的研发进展进行总结，形成文本报告，其中包含了锌溴液流电池技术。并于1999年针对锌溴液流电池技术发布了两版评价测试报告，对其制造工艺、关键材料性能、电池特性、循环寿命以及在负载平衡方面的应用进行了详尽的描述。ZBB及Premium Power公司则围绕锌溴电池的基础研发及商业化开展了大量工作。目前ZBB和Premium Power公司有不同规格的产品从10kW到500kW可供选择，美国能源部及美国电力研究院近年来也对其产品展开了评测工作。美国总统奥巴马在2010年8月参观了ZBB公司并发表了演讲。因此，作为大型液流电池的储能技术代表之一的锌溴体系，将会在美国不断向前发展。

2007年，美国电力研究院(EPRI)对Premium Power公司的Power Block 150(150 kW · h)系统进行了评测，结果表明系统的平均AC—AC总体效率为63%。2007年，ZBB与PG & E在加利福尼亚州安装了250 kW / 500kW · h的锌溴液流电池系统并进行测试，该系统由10个ZESS50模块串并联组合而成，具体规格如表2所示。加州能源委员会对该系统的可靠性、安全性、峰值功率、容量等技术指标及不同的应用模式进行了评测。2009年，美国奥巴马政府宣布了包括16个储能示范项目在内的智能电网相关的经济复兴计划，其中Premium Power公司获得了732万美元的资助，从2010年第三季度开始，将在3年内设计、制造、安装7套TRANSFLOW 2000(500 kW / 6h)锌溴液流电池储能系统，将在5个州陆续实施，用以验证其Zinc—Flow技术在光伏、微网等领域的应用能力。

(2)日本作为电力事业应用的锌溴电池技术的长期发展计划是日本“月光计划”的一部分，由日本国际贸易与工业部发起，开始于20世纪七八十年代，Meidensha公司经过长期的研发，于20世纪90年代在日本安装了1MW / 4 Mw · h的锌溴电池组，是目前已安装的最大的锌溴液流电池系统，该系统经过1300次循环后，系统能量效率为65.9%。

(3)澳大利亚的Redflow公司成立于2005年，致力于高性能低成本的锌溴液流电池系统的商业化开发，其公司创始人于2001年就开始了对于锌溴电池的深入研究。其初期集中于小型家用光伏发电储能的离网式应用(5kW / 10kW · h)，其小型储能系统的示范项目已在澳大利亚、新西兰、美国等地成功实施，近期正致力于大中型锌溴液流电池系统的开发，目前已在昆士兰大学安装了一台90kW / 180kW · h的锌溴液流电池储能系统。2011年，美国能源部圣地亚实验室对Redflow公司提供的5kW / 1kW · h的锌溴液流电池储能模块进行了第一阶段测试29J，测试内容主要包括了：物理特性、效率对充放电倍率的敏感性、效率与容量的对应关系、功率测试等，测试结果表明：该模块的实际能量密度约为42Wh / kg，模块效率随着充放电电流及容量的改变在73.6% ~ 78%波动，模块最优效率可到达78.9%，如图6所示。下一阶段圣地亚实验室将会展开第二阶段的测试，测试主要针对有关白放电速率随时间及温度的特性、电池循环寿命等方面展开。

中国非循环性的锌溴电池研究自20世纪90年代以后在国内陆续开展，包括科研院所及一些企业，如瑞源通公司致力于非循环的锌溴动力电池的开发，应用于大型电动客车，质量比能量约为 $40 \text{ W} \cdot \text{h} / \text{kg}$ ；锌溴液流电池的产业化研发在中国起步相对较晚，目前国内有3~4家企业从事锌溴液流电池的开发，其中包括美国ZBB公司与安徽鑫龙电器合资成立的安徽美能储能系统有限公司，主要以美国ZBB公司的EnerStore™技术为基础，进行锌溴液流电池储能系统产品的总装；（摘自：孟琳《新型锌溴液流电池及其关键材料的研究》）

二、锌溴电池原理

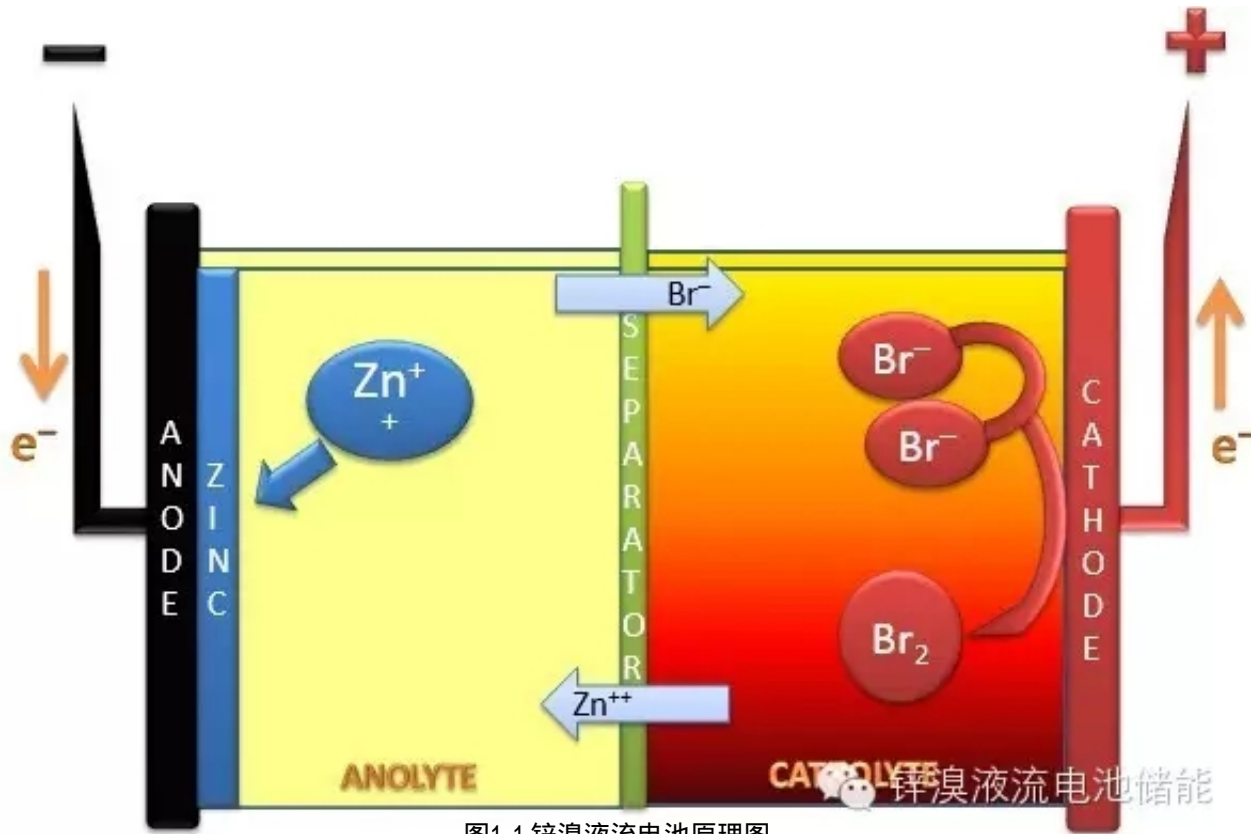


图1-1 锌溴液流电池原理图

锌溴氧化还原液流电池是一种将能量储存在溶液中的电化学系统,是一种单沉积型液流电池,负极电对的充放电产物不溶于电解液而沉积在电极上。正负半电池由隔膜分开,两侧电解液均为 ZnBr_2 溶液。电解液在储液罐和电池构成的闭合回路中循环流动的原动力为动力泵。化学反应的动力是氧化还原反应电极对间的电势差。 Zn-Br 电池的电极反应为：



图1-2 锌溴电池反应机理

充电时锌沉积在负极上,正极上溴离子失去两个电子变成单质溴。放电时,与充电过程相反,在负、正极上分别生成锌和溴离子。溴在水中溶解,Br³⁻、Br⁵⁻离子产生分离,并以Br³⁻、Br⁵⁻离子形式从由正极向负极扩散,扩散到负极附近,沉积的锌与之发生反应,会造成自放电。而在电极表面之间的微孔隔膜阻止了溴向锌沉积物的扩散,减少了电池的自放电。锌溴电池比能量435wh/kg。

表1：锌溴电池理论比能量

电池反应	锌量 (g/Ah)	溴量 (g/Ah)	标准电动势 [E ⁰ (V)]	理论比能量 (Wh/kg)
Zn+Br ₂ = ZnBr ₂	1.220	2.982	1.829	435

三、锌溴液流电池的结构

图3为锌溴电池系统原理图,图中可以看出,锌溴液流电池主要由三部分组成,包括液路循环及辅助系统、电解液以及电堆。其中电堆为双极性结构,每片电池通过双极板在电路上形成串联结构,而电解液通过管泵系统并联地分配到每片电池中,在提高电池的功率密度的同时,液路的并联结构为片间的一致性提供保障;液路循环及辅助系统主要由储罐、管泵、二相阀及各种传感器构成,在进行电解液循环的同时,实时的反馈电池的各项信息,如液位、温度等。

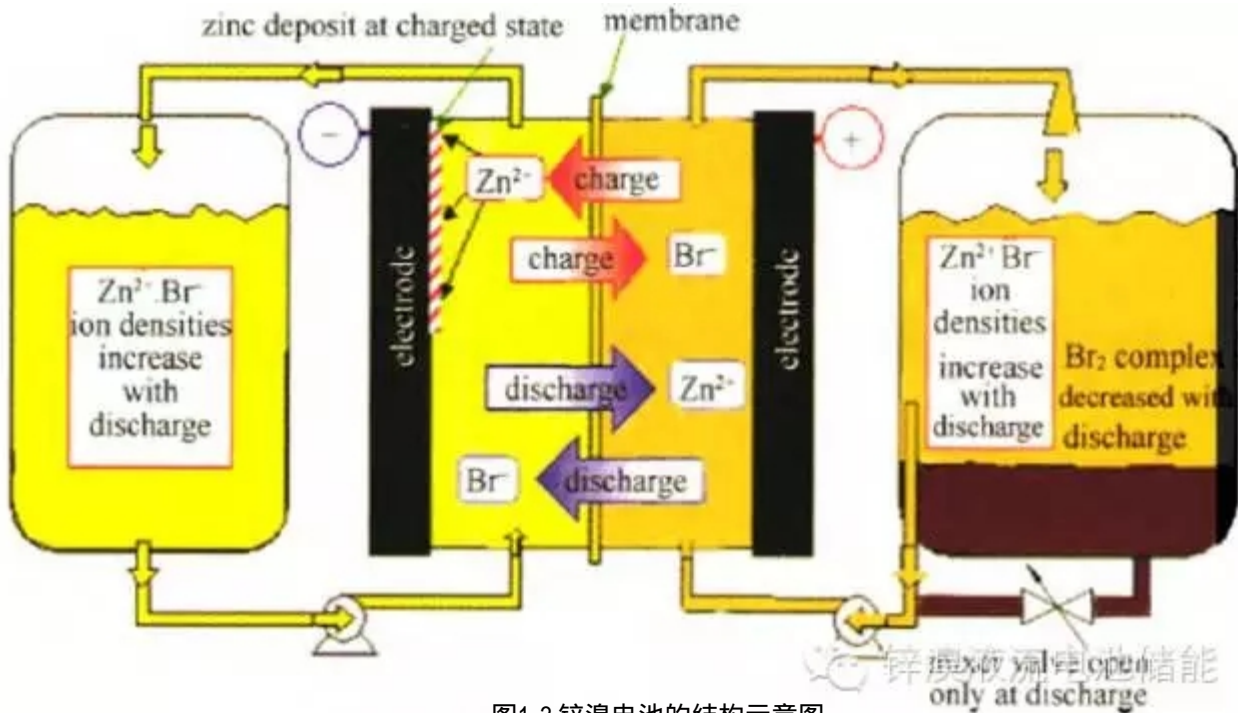


图1-3 锌溴电池的结构示意图

四、锌溴电池的特点

同其它电池技术相比，锌溴液流电池技术具有下列特点：

(1) 锌溴液流电池具有较高的能量密度。锌溴液流电池的理论能量密度可达435 W.h/kg，实际能量密度可达60 W.h/kg；

(2)

正负极两侧的电解液组分(除去络合溴)是完全一致的，不存在电解液的交叉污染，电解液理论使用寿命无限；

(3) 电解液的流动有利于电池系统的热管理，传统电池很难做到；

(4) 电池能够放电的容量是由电极表面的锌载量决定的，电极本身并不参与充放电反应，放电时表面沉积的金属锌可以完全溶解到电解液中，因此锌溴液流电池可以频繁地进行100%的深度放电，且不会对电池的性能和寿命造成影响；

(5) 电解液为水溶液，且主要反应物质为溴化锌，油田中常用作钻井的完井液，因此系统不宜出现着火、爆炸等事故，具有很高的安全性；

(6) 所使用的电极及隔膜材料主要成分均为塑料，不含重金属，价格低廉，可回收利用且对环境友好；

(7) 系统总体造价低，具有良好的商业应用前景。

五、锌溴电池的应用

在设计锌溴液流电池组系统的时候,有许多的灵活性。电池组能够定制适合于一种特殊的应用,在这里多个组件共用一套电解质储罐或每个组件含有电堆、电解质储罐和控制器组成一个完整的系统。

5.1 军事上的应用

液流电池最合适的市场在军事方面。液流电池的优点:高效,多面性,使用时间长,以及工作时的宁静,正好适合军事工作对电力的需要。液流电池以自身特有的优势为军事装置、海陆运输提供动力。在军事上,液流电池与普通的固体电

池相比具有独特的优越性,在战场上备品供应因其增长的使用时间而无需准备。同样,燃料用量也因液流电池优越的运输效能而急剧减少,跑完相同路程时加油次数急剧减少,或在偏远的地区的活动时间更长。在这种情况下,战地所需的车辆、人员及装备的数量急剧减少。液流电池还可以为深海探索的船只和无人潜艇提供动力。

5.2 储能的应用

在储能应用中,锌溴电池组的用途也正得到展示。根据桑迪亚国家实验室的一项研究,认为锌溴电池组对于以下四种公共应用是很优秀的:由可重复的能源产生储能,传送设备延迟,公配设备的分配和要求减少峰值。锌溴电池组安装到电力配电系统中,来消除负载峰值。在峰值期间电池组放电,以减少变电器的负载,使设备不超过额定值。在夜晚当需求量较低时,该电池组能够再充电。梓溴电池组可以做成可移动的装置,这对于公共事业公司是有好处的,因为它能够移动到需要出现的地方。比如,一种可移动的电池组装置在一个地区的夏季用于减少峰值,在另一个地区的秋季和冬季期间调整负载水平和功率特性。将锌溴电池组技术与适用于优质电力输出的固态电力电子设备相结合,用于各种电力输出,能够校正间歇的电压干扰,还能提供瞬时和持久电流中断期的保护。

自然界资源的电力供应方式最常见的就是风力和太阳能发电等的利用,但其缺点是可控性很不好,致使风力和太阳能产生的电能输出时的稳定性、规律性也很差,因此对电网的运行产生了很大的负担,用锌溴电池组将不稳定的电力收集储存起来,待使用时以平稳的需求方式输出,使得太阳能发电和风力发电得到实际性应用,可以同步发展起来。此外,锌溴电池技术的研发生产对于一些国家电网不能普及,或国家电网具有严重高低峰谷而需要备用储能设备的地区而言,具有特别重要的意义。碎溴电池可以一直在常温下工作,所以可以安装在微型的私人家庭,中小型的商业活动区域,甚至可以用于大型企业做储能设备,能够满足所有的能源需求。

项 目	对价格敏感性	性能可靠性要求	需求迫切性	潜在市场容量	国产化意愿
军事单位	很低	很高	很高	很大	很高
风电场	很高	较高	很高	很大	很高
光伏电场	很高	较高	很高	很大	很高
电力调峰	较低	较高	较低	较大	很高
通信基站	较高	很高	很低	很大	很高
新能源汽车充电站	较高	较高	很低	较大	很高
金融机构	较低	较高	很低	较大	较高

资料来源：浙商证券研究所

六、国内开发企业



图1-4 国内外锌溴电池企业

目前国内拥有锌溴液流储能电池生产加工技术以及成熟的储能解决方案的厂商主要包括：安徽美能、北京百能、上海捷力、特变电工等。

（作者：锌溴电池研发经理 赵乾乾 zhaoqian522@126.com 微信号：376385046）

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/90645.html>