

简述发展大规模蓄电的液流蓄电池

Developing Flow Battery for Large Scale Energy Storage

杨裕生/YANG Yu- sheng¹, 蔡生民/CAI Sheng- min², 林祖赓/LIN Zu- geng³, 衣宝廉/YI Bao- lian⁴, 郑健超/ZHENG Jian- chao⁵, 陈立泉/CHEN Li- quan⁶

1. 防化研究院第一研究所, 北京 100083
2. 北京大学, 北京 100080
3. 厦门大学, 福建厦门 361005
4. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023
5. 中国广东核电集团有限公司, 广东深圳 518031
6. 中国科学院物理研究所, 北京 100080

1. Department of Chemical Protection, Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China
2. College of Chemistry, Peking University, Beijing 100080, China
3. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China
4. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, China
5. China Guangdong Nuclear Power Holding Co. Ltd., Shenzhen 518031, Guangdong Province, China
6. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

[摘要] 介绍一种新近发展迅速的大规模蓄电技术——液流蓄电池。叙述了其原理和优势、国内外发展现状和关键技术; 分析了其作为风能与太阳能发电的蓄能、电网调峰、用电大户自备电源的应用前景; 提出了发展我国液流电池的意见、建议。

[关键词] 液流蓄电池; 储能; 蓄电池

[中图分类号] TM711, TM919

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)08-0063-04

Abstract: This article introduces a fast-developing large scale energy storage technology-flow battery, narrates its principles, advantages, development status and key technologies of both domestic and abroad. This article also analyzes the application prospects of the flow battery when it is used as the energy storage device for wind and solar power plant, in power management, and as the standby power source of the big electricity-consumer. The proposals of developing flow battery are also presented.

Key Words: flow battery; energy storage; battery

CLC Numbers: TM711, TM919

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)08-0063-04

电能是国民经济发展和人民生活的重要能源。随着我国经济的发展和人民生活水平的提高, 对电力供应的需求日益增加, 而且将会在相当长的时期内持续下去。因此, 必须不断发展各类电站和输配电系统, 以适应此形势; 同时发展大规模蓄电装置, 以充分利用各类电站的发电能力。对此, 化学电源界和相关行业应高度重视和协同努力。

1 大规模蓄电装置的作用

1.1 电网的调“峰”

电网的负荷, 昼夜间变化幅度很大, 一

般白昼达到高“峰”, 而在夜间进入低“谷”, “谷”期的负荷甚至不及“峰”期的一半。电力紧缺季节的“峰”期要拉闸限电, 而电站要在“谷”期降低发电机的功率。但这等于闲置了相当规模的发电机组。大规模蓄电装置能完成用“谷”电补“峰”电的任务。

1.2 太阳能发电站和风能发电站的蓄电

太阳能发电站和风能发电站这两种可再生能源将有较大的发展, 但这两种电站均属间歇式电源, 其发电能力是无法控制的, 与电网不联网的这一类电站必须有大规模蓄电装置与之配套运行。

1.3 用电大户的蓄电

电解(含有机电化)、电镀、电冶金等企业, 电车、轻轨、地铁等交通部门, 都是集中的用电大户, 在电网负荷中占有一定的比例, 拉闸限电对他们的生产影响很大。企业的自备电厂由于燃料涨价等诸多原因, 也面临不少困难。如果峰谷电价合理, 利用“谷”电蓄电, 企业自备的大规模蓄电装置在经济上会有竞争力。

1.4 军用蓄电

常规潜艇早已实现了大规模蓄电, 只是所用大型铅酸电池的充放电循环寿命较短, 频繁更换的成本较高, 难以适应民用要

收稿日期: 2006-06-21

作者简介: 杨裕生, 男, 中国工程院院士, 北京花园北路 35 号西楼防化研究院第一研究所, 研究员, 主要研究方向为化学电源和储能材料; E-mail: yangyush@public.bta.net.cn

求。潜艇和指挥工事的电源正求升级换代，高性能、大规模蓄电技术将有甚佳的军用前景。

2 大规模蓄电的物理方式

2.1 抽水蓄能电站

抽水蓄能电站是现在最常用的大规模蓄(电)能方法。夜间将下池的水抽到高处的上池，白天水泵变成发电的水轮机，将上池的水的位能转换为电能上网，从而增加电网的供电能力。抽水蓄能电站规模大，可达百万千瓦以上；转换效率可达 75%，循环寿命长，运行费用低，是当前主要的大规模储能方法。但是，抽水蓄能电站也有其局限性：要有合适的场地；一次投入的建造费用过高；响应速度慢。

2.2 压缩空气储能

利用“谷”电压缩并储存空气于数百米深的地(或海水)下气库，用电高峰时，将压缩空气供燃气轮机燃烧燃料发电，从而省去燃气轮机前置的空气压缩段，就可使气轮机增加电能输出几十个百分点。德国 1979 年建成岩洞容量 30 万 m³、气压 68~48 atm 的压缩空气储能电站，输出功率 29 万 kW。美国和日本分别于 1991 年和 2001 年建成了压缩空气储能电站。压缩空气储能的优点是规模大、运行成本低；局限性也是要有合适的场地，一次投入的费用也很高，并且必须与不装前置空气压缩段的燃气轮机相配合使用，故这种储能方式应用不多。

3 适合于大规模蓄电的化学电池

可进行充、放电循环的有铅酸电池、镉镍电池、锂离子电池、钠硫熔融电池、液流蓄电池及超级电容器等蓄电器件。但是，如用于大规模蓄电，则必须是“效益储能”，即储能-放能的循环过程才能够带来经济效益。可用 E 来衡量储能装置的经济效益的相对大小，它由放出单位能量的投资 C、储能-放能全寿命的循环次数 L、储能-放能循环的转换效率 T 等 3 个因子组成，即：

$$E=L \cdot T/C$$

对各种储能装置以“五分制”打分作比较，结果可见表 1。

目前，与小型风力发电机配套的是古老的品种铅酸电池，其优点是成熟、价格低廉、安全，而且有 1 万 A·h 以上的大型产品。美国加利福尼亚州建有 40 MW·h 的铅酸蓄电池蓄电站。铅酸蓄电池的缺点是循环寿命太短，深度放电的循环寿命只有几百次，一二年就需要更换。铅酸蓄电池的价格约为 0.6 元/W·h，如果“峰”电与“谷”电价格相差可达 0.6 元/度，以 80% DOD 进行放电，循环寿命需达 1 500 次以上方能收回投资。要达此指标显然难度很大。应该指出，上述 3 个因子是在不断变化、发展的。例如，锂离子电池的价格在迅速下降，全寿命的循环次数在上升。这就是表 1 中锂离子电池的排序先于铅酸蓄电池的原因，而这在 1~2 年前是不可能的。经过对各种储能装置的性能作综合分析比较，目前最适合于大规模蓄电的化学电池是液流电池^[1]。

4 液流电池

液流化学蓄电系统又称液流氧化还原电池 (Flow Redox Cell 或 Redox flow cell energy storage systems)，可简称液流蓄电站或液流电池，是 1974 年 Thaller L H(NASA

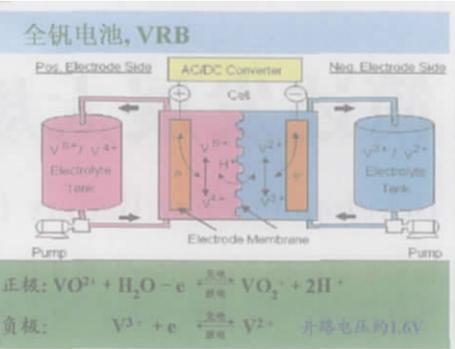


图 1 铬-铁体系示意图
Fig. 1 Schematic diagram of Cr-Fe system

图 2 全钒体系示意图
Fig. 2 Schematic diagram of all V system

Lewis Research Center, Cleveland, United States) 提出的一种电化学储能技术^[2]。液流蓄电系统的核心是进行氧化-还原反应，实现充、放电过程的单电池。单电池由正极、负极和高选择性离子交换膜组成。与通常蓄电池的固态活性物质包含在阳极和阴极内不同，液流电池中作为高、低电位的 2 个氧化-还原电对的活性物质，分别溶解于装在 2 个大储液罐中的溶液中，各用一个泵，使溶液流经液流电池中离子交换膜的两侧，在两侧大面积多孔炭电极上发生还原和氧化反应。图 1 和图 2 为铬-铁体系和全钒体系 2 种液流电池的示意图。以铬-铁体系为例，充电时，高电位电对的活性物质在正极由低价态的 Fe²⁺ 氧化成高价态的 Fe³⁺；在离子交换膜另一侧的负极上，低电位电对的活性物质由高价态的 Cr³⁺ 还原成低价态的 Cr²⁺。放电时，上述两过程反向进行。此时，膜两侧溶液的电荷为要平衡，必定有一种离子(如 H⁺)同步地由一极溶液通过离子交换膜向另一极溶液迁移。用不同的氧化-还原活性物质可组合成不同电化学体系，各有其特定的反应过程、反应产物和迁移离子，电压也不尽相同。

单电池的电压随电化学体系而异，均略高于 1 V。为了得到高电压，可将若干单电池按特定要求通过高导电性的双极板串联成“电堆”，结构类似于燃料电池。液流化学蓄电系统的功率取决于单电池的面积、电堆的层数和电堆的串并联数，而储能容量则取决于储液罐的容积，两者可单独设计。因而，设计的柔性大，易于模块组合，储液罐更没有尺寸限制，蓄电规模可大可小。所有单池里的反应物流体相同，容易保证所有单池在全部时间内的一致性，并可通过一个单池来监测整个系统的充电状态。另外，还可使不同的电池组段接上分立的负载，提供不同的输出电压；在负载变化时或放电深度增加时，可用附加电池维持电压恒定。

与抽水蓄能电站和压缩空气储能相比，液流电池不受地理环境的限制，具有较

表 1 各种储能装置比较结果排序

Tbl. 1 Comparison of various energy storage devices

蓄电方式	体积比能量排序(分)	重量比能量排序(分)	按功率投资排序(分)	按出能投资排序 1/C (分)	循环寿命排序 L (分)	能量转换效率排序 T (分)	E 排序 (分)
超级电容器	1	1	5	1	5	5	2
化学电池							
锌空电池	2	2	1	3	1	1	1
铅酸电池	3	3	4	3	2	3	2
镉-镍电池	3	4	4	2	3	2	2
锂离子电池	5	5	3	2	4	5	3
钠硫电池	4	5	3	3	3	4	3
液流电池	2	3	3	3	4	4	4
物理蓄能							
压缩空气			4	4	4	3	4
抽水蓄能			4	4	5	4	5

高的比能量、很长的理论循环寿命,可有较大的规模、较高的效率、较低的成本;操作条件温和,安全可靠,无污染排放和噪音,建设时间短,运行和维护费较低,是一种很有效的大规模蓄电装置。此外,随着关系泵停止溶液流动,正极、负极活性物质不再接触,因而液流电池还具有无自放电现象的突出特点,储存的能量可长期备用。因此,作为一种很有特点的规模储能方式,液流电池在电网峰、谷电调整和可再生能源(风能、太阳能)发电的蓄能等方面,都可发挥十分重要的作用。液流蓄电不用大量的易燃、易爆物,有很高的安全可靠,噪音极小,而且电能可长期储存备用,启动时间短,正符合潜艇和军事基地、指挥工事用电的特点。英国国防部正在试验将多硫化钠/溴液流蓄电系统作为潜艇主电源。与现在潜艇中的铅酸电池相比,此电源成本低、维护要求低、寿命长,充电状态容易控制,充电时没有酸雾,系统可完全自动化。

5 液流蓄电技术的发展现状

30年来,多国学者通过变换2个氧化-还原电对,提出了不同的液流电池体系。最近几年研究的新体系渐多,如钨钒体系^[37]、全钨体系^[4]、钒-溴体系^[9]、全钨体系^[9]、液流电池等。近些年来,高性能离子交换膜的进展推动了液流蓄电技术的进步。发达国家政府的高科技研究计划均将大规模高效液流蓄电技术列为其主要内容之一,如日本政府的“新阳光计划”、美国的“DOE项目计划”、欧盟的“欧盟框架”中都将其作为研究重点。现在,电化学体系增多,蓄电的功率和容量竞相突破,在英国、日本和美国等国家已经建成多座MW级功率、几十甚至百MW·h容量的示范演示系统。英国的Innogy公司于20世纪90年代初开始研究负极活性物质为多硫化钠、正极活性物质为溴的多硫化钠/溴液流蓄电(PSB)体系,先后开发出5 kW、20 kW、100 kW 3个系列的电池模块,经串、并联组合出多种功率的蓄电系统。1996年,英国南威尔士 Aberthaw 电站的MW级PSB储能系统在技术、环保和安全上都达到了设计要求,1999年正式公布了PSB储能技术。2000年8月,Innogy公司开始建造储能容量达120 MW·h、最大输出功率为15 MW的蓄电站,2002年建成并投入示范运行^[9];2001年又为美国密西西比的哥伦比亚空军基地建造了世界上第二座PSB蓄电系统,规模达120 MW·h/12 MW,耗资2500万美元,2004年投入使用,可为该空军基地在非正常时期提供24 h的电能。Innogy正为Eltra公司在丹麦的一个沿海风能电站建造PSB蓄电系统。

全钨体系蓄电系统的正、负极活性物质均为钨,只是价态不同,可以避免正、负极活性物质通过离子交换膜扩散造成的元

素交叉污染,优势明显。从澳大利亚发祥以来,加拿大、日本、德国、奥地利和葡萄牙等国家已对其广泛地开展了研究工作^[9]。加拿大VRB能源系统公司开发出用于电站调峰的全钨液流蓄电系统,蓄电容量为2 MW·h,输出功率250 kW;用于风力发电配套的全钨液流蓄电系统,蓄电容量为800 kW·h,输出功率200 kW。日本的住友电气工业公司与关西电力公司合作开发出输出功率为100 kW的全钨电池储能系统,获2001年度日本能源与资源技术进步奖;日本的电化学实验室、Kashima-Kita电力公司相继开发成功2 kW、10 kW钒电池电堆,其中10 kW电堆完成了1000次循环试验,能量效率保持在80%左右。德国、奥地利和葡萄牙等国家也在开展全钨液流蓄电系统研究,并希望将其应用于光伏发电系统和风能发电系统的蓄电。2004年英国科学家提出一种单储液罐的新型液流电池,以可溶性铅盐为电解质,充电时在正、负极分别沉积二氧化铅和金属铅,无需离子交换膜,造价低,有很大的创新空间。可见,随着可再生能源的不断应用,大规模高效液流蓄电技术的研究开发已成为国际上能源领域的热点。对于如此敏感的技术,国外十分重视技术保密,例如英国拒绝参观其15 MW的多硫化钠/溴(PSB)液流蓄电站。

中国地质大学与北京大学从20世纪80年代末在我国开始研究全钨液流电池原理。广西大学研究了碳类材料的电极对钒的电化学可逆性及快速充放电能力。东北大学在钒硫酸溶液中添加适量的硫酸钠和甘油可以提高钒离子的溶解度,同时也提高了溶液的稳定性。中国工程物理研究院电子工程研究所和中南大学分别开发了kW级全钨液流蓄电系统。中国科学院长春应用化学研究所与大连化学物理研究所于20世纪80年代末,研究了铁-铬液流电池;近10年来,大连化学物理研究所的质子交换膜燃料电池开发,为液流蓄电系统的研究奠定了更为坚实的基础,近年成功开发出试验用百瓦级实验电池、4 kW多硫化钠/溴蓄电电堆和1.5 kW全钨液流蓄电电堆,研制了高效催化剂及廉价电极材料。新疆大学针对液流电池新体系研究 Mn^{+3}/Mn^{+2} 等电对。防化研究院则研究新的液流电化学体系,并提出了“蓄电-电合成双功能液流电池”新概念。近几个月内,先后有中南大学(4×500 W)、大连化学物理研究所(8×1250 W)和清华大学(1000 W)的3套全钨液流蓄电系统通过专家验收。

上述高校和研究院所的液流蓄电研究,虽然投入甚小,规模不大,有的单位甚至由于经费的原因中断了研究,但是还是有较多的研究单位坚持不懈。随着国内外液流蓄电研究的进展,近来又有从事化学

电源研究的单位不断加入这个行列。他们的研究积累,进一步加深了我国化学界和能源界对液流蓄电的理解,也为大规模高效液流化学蓄电系统的基础研究奠定了良好的知识和人才基础。不过,对液流蓄电的认识深度、研究规模、投入强度,与液流蓄电的潜在作用以及在我国科技开发中应有的位置,仍相去甚远。

6 发展我国的液流化学蓄电应首先加强其基础研究

液流电池的原理很简明,要着急做出一二个演示性样机也不是十分困难的事。但是,若要保证作为一个电化工系统高效益地运行若干年,必须围绕提高液流化学蓄电系统的比功率、转换效率和稳定性三大主要任务,深入研究多学科交叉的理论和材料等许多基础性问题,还应抓紧时机尽快发展拥有我国自主知识产权的新型液流蓄电体系。主要的基础研究包括以下几个方面。

1) 氧化还原电对——组成液流蓄电体系的2个电对,要求电位差大、可逆性好、电对无副反应;还要求活性物质的溶解度高,以利于提高蓄电体系的比能量和比功率。目前,液流蓄电研究与开发,均集中于多硫化钠/溴液流蓄电和全钨液流蓄电2种体系,两者各有优点,也存在许多各自独有的和共有的问题,孰为最优尚未见分晓。此外,现有的液流蓄电体系均为外国人提出,他们申请了许多专利。我们应该系统地研究变价元素的电化学和溶液化学,力争发展有我国自主知识产权的新型液流蓄电体系。

2) 离子交换膜——这是液流蓄电体系的核心功能材料,要求具有高选择性、高稳定性、高离子电导率、高电子电阻率、高强度、高性价比。

3) 催化剂——包括正极催化剂、负极催化剂。不同活性物质的氧化-还原反应有其合适的催化剂,它们是活性物质在电极表面氧化-还原反应速率的决定性因素。

4) 电极材料——高比表面电极材料的选择及制备技术,并要求电极材料导电性好、耐腐蚀,负载催化剂牢固稳定。

5) 双极板——既是单电池间的连接物和导体,又是2个活性物质溶液的隔板。在厚度尽量薄的双极板的双面,既要刻有供溶液均匀、顺畅流动而特别设计的流道,又要隔绝溶液的渗透。此外,双极板与正极、负极的良好结合,是降低液流蓄电系统内阻、提高功率和能量转换效率的关键。

6) 电堆结构设计和密封件等部件的材料——这是液流蓄电系统长期、高效、稳定运行的重要保证。

7) 液流蓄电系统的总体设计技术——等于建一个“电化工厂”。

8) 自动检测和控制技术——确保液流

论杂交水稻的国际发展

On Overseas Development of Hybrid Rice

吴京华/WU Jing-hua, 罗润良/LUO Run-liang

国家杂交水稻工程技术研究中心, 长沙 410125

China National Hybrid Rice Research & Development Centre, Changsha 410125, China

[摘要] 杂交水稻是我国自主创新、国际领先的重大技术,对保障世界粮食安全具有重要意义。我国的杂交水稻技术输出与国际发展,形势较好、来势很旺,发展的市场潜力大、技术与人才优势强、基础条件好;但目前尚处于初级阶段,遇到了种子检疫限制、前期投入不足、技术本身缺陷、出口经营无序、出口限制过多等问题及制约因素。应采取优化策略、规范输出、破解壁垒、提高质量、政策扶持等推进发展的对策。

[关键词] 杂交水稻; 技术输出; 国际发展

[中图分类号] S511

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)08-0066-03

Abstract: Hybrid rice technology, an internationally leading invention created on our own in China, is of importance to grain safety of the world. The export and overseas development of Chinese hybrid rice technology is in flourishing tendency with a potentially large market, a remarkable technological and personal advantage and a good fundamental condition, however, is still in the initial stage presently. Seed quarantine barrier, insufficient early input, self-deficiency of hybrid rice, disorder management and export restrictions are the main difficulties and restricting factors in the export of hybrid rice technology. To accelerate the overseas development of Chinese hybrid rice technology, countermeasures should be adopted, such as optimizing strategies, regularizing export, breaking the export barrier, improving seed quality and policy supporting.

Key Words: hybrid rice; export of technology; overseas development

CLC Number: S511

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)08-0066-03

收稿日期: 2006-05-19

作者简介: 吴京华, 女, 湖南长沙芙蓉区马坡岭国家杂交水稻工程技术研究中心, 副研究员, 主要从事杂交水稻宏观发展研究;

E-mail: hr7@hrrc.com

蓄电系统按最优化的工艺条件运行。

由于液流蓄电的历史不长,有许多基本问题还未来得及研究。这些问题涉及电化学、溶液化学(特别是多种价态金属离子的浓溶液化学),特殊条件下的催化化学、膜科学,以及化学工程学科的流体流动、流动液体与异型固体电极表面的传质过程等方面。研究这些问题将不仅从基础上推进液流蓄电技术的发展和提高,而且对这些相关学科的发展也是良好的机遇和促进。

可以预料,在国家有关部门的重视和支持下,在加强基础研究的前提下,基于新概念、新材料和新技术的液流化学蓄电体系将在我国迅速发展;高效、长寿命、低成本、大规模的液流蓄电站,将与我国电力特别是可再生能源同步、配套发展。

(注:本文其他作者简介如下。

蔡生民,男,北京大学,教授,主要研究方向为光电化学和半导体电化学、电动车用化学电源 E-mail:caism@pku.edu.cn

林祖麋,男,厦门大学,教授,主要研究方向为电化学方法和化学电源, E-mail:zjin@xmu.edu.cn

衣宝廉,男,中国工程院院士,中国科学院大

连化学物理研究所,研究员,主要研究方向为化学能与电能的相互转化, E-mail: blyi@dicp.ac.cn

郑健超,男,中国工程院院士,中国广东核电集团有限公司,研究员,主要研究方向为高电压技术, E-mail: zhengjianchao@cgnpc.com.cn

陈立泉,男,中国工程院院士,中国科学院物理研究所,研究员,主要研究方向为无机功能材料, E-mail: lqchen@phy.iphy.ac.cn)

参考文献 (References)

- [1] 谢自立, 杨裕生. 液流电池与其它储能电池的比较 [C]// 高效储能科学与技术学术会议论文集. 上海: 2004.
- [2] THALLER L H. Ninth Intersoc. energy Conv [P]. NASA Lewis Research Center, Cleveland, US (NASA TM X-71540) Eng. Conf, San Francisco, CA: August, 26-30, 1974: 924-928.
- [3] FANG B, IWASA S, WEI Y, et al. A study of the Ce()/Ce() redox couple for redox flow battery application [J]. Electrochimica acta, 2002, 47: 3971-3976.
- [4] BAE C H, ROBERTS E P L, W. DRYFE RA. Chromium redox couples for application to redox flow batteries [J]. Electrochimica

Acta, 2002, 48: 279-287.

- [5] MARIA SKYLLAS - KAZACOS, Novel vanadium chloride / polyhalide redox flow battery [J]. J. power sources, 2003, 124: 299-302.
- [6] YAMAMURA T, SHIRASAKI K, SHIOKAWA Y. et al. Characterization of tetraketone ligands for active materials of all-uranium redox flow battery [J]. J. of Alloys and Compounds, 2004, 374: 349-353.
- [7] LIU Y, XIA X, LIU H. Studies on Cerium (Ce⁴⁺-Ce³⁺)-Vanadium (V²⁺-V³⁺) Redox flow cell - cyclic voltammogram response of Ce⁴⁺/Ce³⁺ + redox couple in H₂SO₄ solution [J]. J. of Power Sources, 2004, 130: 299-305.
- [8] REMICK R J, ANG P G P. Electrically rechargeable anionically active reduction-oxidation electrical storage-supply system [P]. US: 4485154, 1984.
- [9] FABJAN C H, GARCHE J, HARRER B. The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems [J]. Electrochimica Acta, 2001, 47: 825-831.

(责任编辑 李慧政)