

DOI: 10.13208/j.electrochem.150744

Artical ID:1006-3471(2015)05-0455-04

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 455-458

Http://electrochem.xmu.edu.cn

“铅碳”电池在储能应用方向的概析

马永泉^{1,2}, 柯克^{1,2*}, 顾大明¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 超威电源有限公司, 浙江 长兴 313100)

摘要: 本论文首先较为系统地介绍了“铅碳”电池的三种形式,分析了每种形式“铅碳”电池的优缺点. 其次,对储能的应用进行了概述,特别是在可再生能源发电领域. 最后,结合国内外最新进展,对“铅碳”电池在电力系统储能领域的应用进行了展望.

关键词: 铅碳电池; 储能; 新能源

中图分类号: TM911.5; TM912; O646

文献标识码: A

1859 年法国人 Plante 发明了铅酸电池,此后,铅酸电池在各类化学电源产品中一直占据优势地位. 铅酸电池经过长期的发展、积淀,形成了完整的再生循环产业链,是目前再生利用程度最高的化学电源产品. 铅酸蓄电池之所以能够长盛不衰,新技术的不断涌现是重要的原因之一. 近年来碳材料在铅酸蓄电池中的应用成为了热点,出现了“铅碳”电池,本文就其在储能方向的应用进行粗略地探讨.

1 “铅碳”电池简介

科研人员将碳材料引入铅酸蓄电池的负极,最初的目的是改善电池在“高倍率部分荷电态(High Rate Partial State of Charge, HRPSoC)”下的循环性能,应用目标是微混或轻混汽车. 发展至今,主要有 3 种代表产品.

第 1 种是美国 Axion 电力国际公司与 EXIDE 公司合作开发的 PbC 电池. 这种产品负极全部由碳材料构成,正极活物为 PbO₂,实际上是一种不对称超级电容器,铅碳电池指的就是这种产品. 铅碳电池与铅酸电池相比,比能量大幅下降,但大功率输出与输入能力得到了质的提高.

第 2 种是由澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)和国际先进铅酸电池联合会(ALABC)联合开发的超级电池(Ultra-Battery). 这种电池的正极仍然是 PbO₂, 负极由一部分海绵铅和一部分炭电极并联而成,负极的炭和铅活物间有明显的界面,因此这种产品具有铅酸蓄电池和超级电容

器的双重功能. 电池具备极好的 HRPSoC 循环寿命和较高的功率密度,但电池的比能量还是低于铅酸蓄电池^[1-2].

第 3 种是将碳材料直接混入电池的负极研发出的具有良好 HRPSoC 循环寿命的铅酸蓄电池产品. 2010 年左右,铅炭混合负极的研究受到了高度重视,研究人员希望通过铅炭混合的方式取代超级电池的铅炭并联电极. 但实际上这方面的研究在 2000 年左右就开始了,主要目的是解决 HRPSoC 循环应用中的负极硫化问题. 这类产品的负极中混合了较高比例的碳材料,一般认为碳材料在负极活物中的占比在 1%以上,在 2012 年召开的第二届全国铅蓄电池新技术研讨会上出现了 6%的报道^[3],由于电池中含有较高含量的碳材料,这种电池亦被 EXIDE 等公司称作高碳电池.

铅碳电池突出的优点是 HRPSoC 循环寿命优异,70%深度的循环可达到 3500 次^[4],这主要是因为碳材料在电池充电过程有去极化作用,而且可以有效抑制大尺寸硫酸铅的生成,避免负极硫化^[5],但过高的碳含量降低了电池的析氢电位,增加了电池的自放电^[6],因此这种电池并不适合浮充或全充全放使用. 上述 3 种产品中前两种已有工程化的产品,但目前还没有真正产业化,主要原因是负极的制备技术还不够成熟,只有个别公司掌握,电极的成本也过高. 第 3 种产品已经逐渐开始进入市场,主要的应用方向是汽车起停电池和电力储能电池.

2 储能应用简介

储能是一个宽泛的概念,这里是指电力系统中的储能.在电力系统中储能主要应用在如下几个领域:可再生能源发电领域;削峰填谷;调峰;智能电网建设;提升供电质量;提升供电安全.储能很多情况下十分必要,但储能并不产生能量,因此可应用的储能技术必须是低成本、高效率的技术.目前,已应用的储能技术有抽水储能、压缩空气储能、液流电池(主要是钒液流电池)、钠硫电池、锂离子电池和铅酸电池等,其中抽水储能占据主导地位.上述提及的4种化学储能产品中,液流电池目前的总效率还达不到70%,钠硫电池的技术基本被日本控制,在国内的示范效果不佳,目前能够真正应用的只有锂离子电池和铅酸电池,我国目前大力扶持的是锂离子电池.表1中给出了几种储能装置的对比情况.

储能可在可再生能源发电领域应用十分必要,这是因为风能、太阳能等可再生能源发电具有随机性、间歇性和地域性的特点.当风电、光电所占比例超过10%以后,对局部电网会产生明显冲击,严重时还会引发大规模恶性事故^[7].另外,可再生能源发电与用电存在不匹配性,尤其是风电,发电高峰往往是用电低谷.应用储能装置可以改善可再生能源发电的电能质量,改善电力的供需矛盾,提高发电设备的利用率.目前,国内建设了多个风、光储示范项目,大部分采用的都是化学储能(如张北的风储项目),在这些项目中锂离子电池装机量最大,先进铅酸电池也有少量装机.

3 “铅碳”电池用于电力系统储能的探讨

在以提升可再生能源发电的电能质量(平滑尖峰),减少弃风(光)为目的的储能项目,以及智能电网项目中,要求储能装置随时都要兼具充电和放电的能力,对于蓄电池而言,就是要求电池在部分荷电态下工作,业内有提出电池工作在30%~70%荷电态的方案.这种应用方案正好符合“铅碳”电池的特点,在这种状态下铅碳电池可以发挥高功率输出与输入的优势,而且铅酸电池在荷电态80%以下工作的能量转换效率是很高的,可达85%~90%,与锂离子电池相比功率性能和效率不差,组成电池组后寿命甚至超过锂离子电池,而成本比锂离子电池低得多,以单电芯计算铅酸电池的价格是锂离子电池的1/3左右,算上管理系统锂电的成本就更高了.铅酸电池的单体容量可以做到10000 Ah,与锂离子电池相比更容易建设大型储能电站.因此“铅碳”电池对于类似储能项目是理想的选择.在2014年的第3届全国铅酸电池新技术研讨会上日本的古河电池株式会社介绍在美国和日本的千瓦级智能电网实验项目,取得了86.5%的能量效率^[1].国内的南都电源有限公司在2014中国国际铅酸蓄电池论坛上也报道了在江苏大丰的应用铅碳电池的兆瓦级智能微网项目^[12],但真正的商业化市场还没有开启.

可再生能源的离网电站也需要储能.离网电站是自发自用的模式,考虑到配电的安全可靠,所配的储能电池容量远高于每天的用电量,电池的放电深度一般在20%以下,但受可再生能源随机性、间歇性的影响,电池的荷电状态并不固定.目前建成商用的储能装置以铅酸电池为主,设计寿命8年以上,基本可以满足使用.如果引入“铅碳”

表1 几种储能装置的对比^[8-10]

Tab. 1 A comparison between several types of energy storage systems (ESS)^[8-10]

Type of ESS	Stage	Scale/MWh	Operation power/MW	Operation duration/h	Efficiency/%	System cost/(USD/kW)
Compressed air	DEMO	250	50	5	40~70	1950~2150
Advanced lead/acid battery	Commercialized	3.2~48	1~12	3.2~4	75~90	200~460
Na/S battery	Commercialized	7.2	1	7.2	75~85	3200~4000
Zn/Br Redox flow battery	DEMO	5~50	1~10	5	60~65	1670~2015
Vanadium flow battery	DEMO	4~40	~10	4	65~70	3000~3310
Lithium ion battery	DEMO	4~24	1~10	2~4	90~94	1800~4100

技术,需要控制电池工作的荷电态,增加一部分初始投资,这种应用模式也不需要电池以大功率进行充放电,因此,“铅碳”电池在此类应用中并不具有优势.目前我国在积极引导可再生能源的分布式发电建设,鼓励自发自用,余电上网的模式.由于成本问题,这类项目并不配装储能装置.

单纯的解决电力供应与消耗的匹配问题(即用电的峰谷问题)目前还是可以从发电端入手,靠储能装置解决这一问题是不经济的,因为尽管存在峰谷电价,但峰电和谷电的成本并不存在多大差异.但未来当火电和水电的比例下降时,发电端的自我调节能力将会下降,峰谷问题将会是十分尖锐的.目前建设的峰谷平衡储能项目以抽水储能为主,如采用化学储能,目前铅酸电池是最经济的,传统的大型工业电池(类似潜艇电池)就可以满足要求,在美国的削峰填谷项目中有运行15年的记录,电池的使用策略有满荷电态使用的情况也有部分荷电态使用的情况^[3].如果引入铅碳技术,配合合适的使用策略,使用寿命还会提升.但峰谷平衡储能项目,不仅取决于蓄电池的性能与成本,还要看峰谷电价差的发展.

在电力系统中还有快速反应、不间断供电、配电安全等方面的应用,主要应用的是阀控式铅酸蓄电池,电池更多的时间处于满荷电状态.如果是这种浮充使用形式,是不适合使用“铅碳”电池的.由于储能电池的投入较多,一些规模较大的储能项目出现了综合利用储能电池的思路,如将50%的容量用于削峰,50%的容量作为备用.在这种思路下,电池需要频繁地具有一定深度地充放电,“铅碳”电池不失为一种好的选择.

世界范围内的能源结构正在发生变化,用于发电的能源中化石燃料的比例在慢慢减少.在我国,以煤炭为主要燃料的火力发电在总发电量中的占比也将会下调,包括风能、太阳能、核能在内的新能源发电将会持续发展.据2014年预测,到2020年我国累计并网风电装机将达200GW,太阳能发电装机将达50GW,由此带来的储能市场规模将达到近138GW.储能项目目前遇到的困境是盈利问题,以“铅碳”电池为代表的先进铅酸电池因其成本优势,是最有希望率先实现盈利的化学电源产品,也将最先被市场接受.对于储能应用而言,“铅碳”电池仍需继续努力提高性能、提升寿命以及降低成本.另外,“铅碳”电池所用的碳材料目

前还需要依赖国外的产品,国内只有防化院研发的碳材料与国外产品接近,因此掌握碳材料的核心技术,实现“铅碳”电池碳材料的国产化也是一项紧迫的任务.

4 小结

风能、太阳能发电的健康发展、智能电网的建设和未来峰谷平衡问题的解决,将给储能应用带来巨大的发展空间.就化学储能而言,液流电池、钠硫电池、锂离子电池和铅酸电池都有机会进入这个未来市场,但都需要进一步提升性能、降低成本.在储能电池的研发上,我们电池人既要努力付出,也要坐得住冷板凳,因为储能市场的真正开启尚需时日.

参考文献(References):

- [1] Hu X G(胡信国), Wang D L(王殿龙), Dai C S(戴长松). Lead carbon battery(铅炭电池)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2015.
- [2] Cooper A, Furakawa J, Lam L, et al. The UltraBattery—A new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage[J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(2): 642-649.
- [3] Dai J M(戴经明). Technology and development of advanced lead acid storage battery[C]//The Second National Lead Acid Battery New Technology Seminar, November 28-29, 2012, Cangxing, Zhejiang. 2012: 177-197.
- [4] Kong L C(孔令成). Commercial solution of lead carbon battery energy storage system[C]//The Fifth China International Energy Storage Conference, May 13-15, 2015, Shanghai. 2015: 8-11.
- [5] Pavlov D, Nikolov P, Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(11): 5155-5167.
- [6] Lama L T, Louey R, Haigh N P, et al. VRLA ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(1): 16-29.
- [7] Mou G H(牟官华). China hydropower promote the business of international market power station[C]// May 10-12, 2015. China International Energy Storage Power Station Conference, Shenzhen, Guangdong. 2015: 15-17.
- [8] Zhang X J(张新敬), Chen H S(陈海生), Liu J C(刘金超), et al. Research progress in compressed air energy storage system: A review[J]. Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术), 2012, 1(1): 26-40.
- [9] Wu Z Y(吴战宇). The development of storage batteries new

- technology[C]//China International Energy Storage Power Station Conference, May 10-12, 2015, Shenzhen, Guangdong. 2015: 4-7.
- [10] Liu Y(刘宇). The development of mass production technology for sodium-sulfur battery in China [C]//The Fifth China International Energy Storage Conference, May 13-15, 2015, Shanghai. 2015: 8-11.
- [11] Yoshida W(吉田英明), Sun D Q(孙大强). The introduction of deep cycling lead carbon battery[C]//The third national lead acid battery new technology seminar, November 14-15, 2014. Tai An, Shandong. 2014: 38.
- [12] Tan J G (谭建国). Application of advanced lead carbon technology in energy storage[C]//China International Lead Acid Batteries Forum, The Eleventh National Symposium on Light Electric Vehicle Technology, October 31, 2014, Xu zhou, Jiangsu. 2014: 45-48.
- [13] Rand D A J, Moseley P T, Garche J, et al. (Editors). Guo Y L(郭永榔), Hu J M(胡俊梅), Wang L L(王丽丽), et al. (Translators). Valve-regulated lead-acid batteries [M]. China Machine Press(中国机械出版社), 2007: 269.

Review for Applications of “Lead Carbon” Batteries in Energy Storage System

MA Yong-quan^{1,2}, KE Ke^{1,2*}, GU Da-ming¹

(1. Harbin institute of technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China;

2. Chilwee power Co., Ltd., Changxing 313100, Zhejiang, China)

Abstract: Three types of "lead carbon" batteries are introduced by comparing their advantages and disadvantages. Then their applications in energy storage system (ESS), especially in the field of renewable energy power generation, are discussed. The prospects and potential applications of "lead carbon" batteries in EES for electric power supply system are analyzed by combining the state-of-the-art techniques in this field.

Key words: lead carbon battery; energy storage system; new energy resources