

# 储能全钒液流电池行业报告 2024

# 目录

1. 技术详解：全钒液流电池的前世今生 .....	3
1.1. 基本概念与历史背景 .....	3
1.2. 工作原理与核心材料 .....	7
1.2.1. 电解液材料：能量单元的核心要素 .....	8
1.2.2. 电堆材料：功率单元的核心要素 .....	10
1.3. 制造工艺与技术壁垒 .....	14
1.3.1. 电解液材料制造：配方和工艺是关键 .....	14
1.3.2. 电堆材料与装配：材料复杂，装配精密 .....	15
<b>1.3.2.1. 电堆核心材料：电极、双极板、隔膜 .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.2.2. 电堆装配：叠合紧固，要求较高 .....</b>	<b>17</b>
2. 横向比较：钒电 vs 锂电、钠电、钠硫 .....	18
2.1. 钒电 vs 锂电：性能特点截然相反，应用场景迥然不同 .....	18
2.2. 钒电 vs 钠电：优缺点呈高度互补，或并立于储能市场 .....	20
2.3. 钒电 vs 钠硫：能量密度不是根本，安全问题一票否决 .....	20
3. 产业现状：技术完备，只欠东风 .....	21
3.1. 产业结构：链条较长，复杂度高 .....	21
3.1.1. 上游：钒矿及钒加工、电堆材料制造 .....	22
3.1.2. 中游：电堆整机装配、控制系统 .....	26
3.1.3. 下游：储能——发电侧、电网侧、用电侧 .....	27
3.2. 主要企业：市场集中度较高，中国企业占鳌头 .....	28
3.2.1. 材料端：电解液材料、电堆材料 .....	29
3.2.2. 设备端：电堆整机制造、控制系统制造 .....	29
4. 未来发展：提高性能，降低成本 .....	31
4.1. 当前痛点：能量密度低、工作温区窄、初始成本高 .....	31
4.2. 技术展望：材料改进，系统优化 .....	31
4.2.1. 电解液体系改进：能量密度更高，使用成本更低 .....	31
4.2.2. 离子传导膜改进：非氟多孔滤膜，替代全氟树脂 .....	35
4.2.3. 全系统结构优化：小型钒电模组，面向户用储能 .....	35
4.3. 发展速度：长期靠技术，短期靠模式，近期靠政策 .....	36

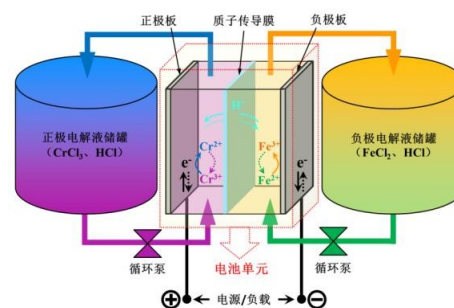
## 1. 技术详解：全钒液流电池的前世今生

随着“碳达峰，碳中和”目标提出，我国能源结构调整加快，新能源对传统化石能源的逐步替代将是历史必然。我国幅员辽阔，拥有丰富的太阳能、风能资源，但这些天然能源具有间歇性、波动性等特点，直接并入电网会遇到很大困难，必须先进行平滑处理。同时，电力供给和需求往往在时间和空间上存在错配，表现出峰谷波段，以及区域不均衡等现象。解决上述问题的重要途径就是储能技术，尤其是电化学储能还具有效率高、响应速度快、不受地理环境限制等优点，适用于供给侧风光发电的平滑处理，也适用于需求侧的电能管理。相比其他电化学储能技术，液流电池具有本征安全性和超长循环寿命，特别适用于大规模储能电站。

### 1.1. 基本概念与历史背景

液流电池是一种液相电化学储能装置，其活性物质完全溶解在电解液中，通过活性元素的氧化价态变化来实现能量的存储与释放，属于一种氧化还原电池。一般来说，液流电池需要两组氧化还原电对来构成正负极，随着电池的充放电过程，正负极活性元素的氧化价态（电位）发生相应变化。以早期最经典、研究最广泛的 Fe-Cr 双液流电池为例，其工作电对为  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ，正极活性物质为  $\text{FeCl}_2$ ，负极活性物质为  $\text{CrCl}_3$ ，电解液基质为盐酸，正负极间用质子传导膜进行隔离（避免正负极活性物质直接接触而发生自氧化还原反应）。电池在满充状态下放电时，正极活性物质发生还原反应： $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ ，负极活性物质发生氧化反应： $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ，整体可合并为： $\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ，即三价 Cr 离子对二价 Fe 离子的氧化及自身的还原过程，电子从负极出发，经外电路后到达正极。充电储能的过程则与之相反。

图 1：早期的 Fe-Cr 液流电池装置结构与工作原理示意图

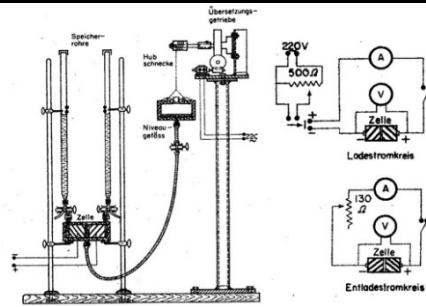


数据来源：国泰君安证券研究

液流电池技术的起源非常悠久，跨越一个多世纪。最早可追溯到 1884 年，法国工程师 Charles Renard 发明的锌-氯液态电池，被用作军用飞艇螺旋桨的动力源，续航时间 23 分钟，往返飞行里程 8 公里，电池整体重 435kg，以三氧化铬和浓盐酸为氯源。该电池与今天的锌-溴液流电池相似（但没有附加的流体驱动系统），在当时作为一次电池使用，没有明显竞争力，随后销声匿迹。半个多世纪后的 1949 年，德国科学家 Walter Kango 发明了“液态储存电池”，并申请了正式专利，该电池以硫酸铬-氯化亚铁为工作物质且存放在独立容器中，以硫酸为基质，石墨为惰性电极，该专利被视为历史上液流电池的首个专利。此后，Kango 进一步筛选出 6 组可用于构建液态电池的电对，以氯化钛、氯化铁、硫酸铬等

过渡金属盐作为活性物质。这种液态储存电池的装置结构已初具现代液流电池的雏形，但设计简陋，且循环性能较差，主要是由于正负极金属离子交叉污染引起的自放电很严重，导致电压失稳和容量快速衰减，且所用原物料的腐蚀性往往很强或具有高毒性，在成本上也不具备显著优势，因此基本不具有商业化价值。

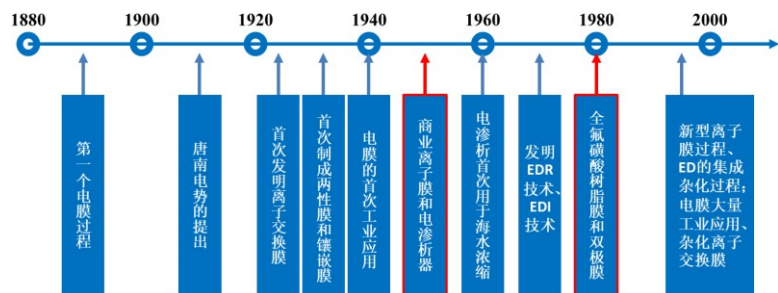
图 2：Walter Kango 发明的液态储存电池结构示意图



数据来源：CNKI

现代液流电池技术的进步与离子交换膜技术的发展密切相关。1950 年左右，膜技术取得突破，人们获得了具有选择透性的离子交换膜，为现代液流电池技术的发展奠定了基础。1955 年，通用电器公司将聚苯乙烯磺化修饰后得到了第一个质子交换膜（Proton Exchange Membrane, PEM），并将其作为燃料电池的电堆隔膜。PEM 只允许质子通过，阻断其他离子透过，因此该技术很快被移植到液流电池中，作为正负极隔膜以抑制内部自放电。到了 80 年代，通用公司与杜邦公司合作，依托后者的全氟磺酸树脂专利技术，开发出了 Nafion 质子交换膜，并被加拿大 Ballard 公司应用到燃料电池中，使得其性能大大改善。由于全氟磺酸膜的质子传导性能优异，还具有极强的抗氧化和酸腐蚀性，很快被引入液流电池中，至今仍然是液流电池的主流隔膜材料。

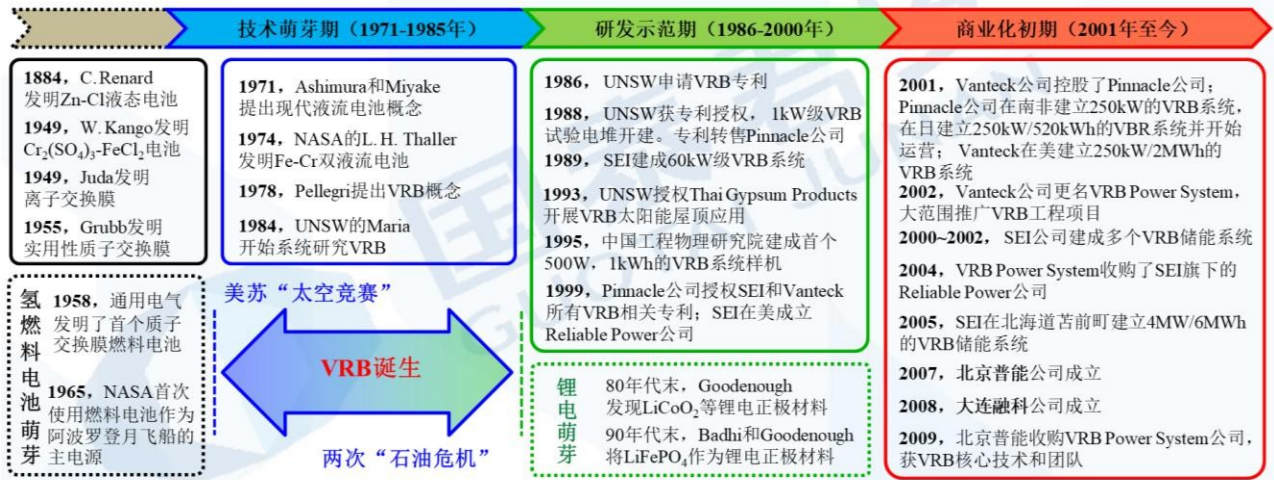
图 3：膜技术的发展历程



数据来源：CNKI、国泰君安证券研究

随着 20 世纪 70 年代美国航天事业的迅猛发展，迫切需要一种具有长时高效的新型电力储存技术。在此背景下，具有现代意义的液流电池首次登上了历史舞台，并得到了人们的高度重视和大力发展，其演化历程大致分为三个阶段：1971-1986 年为技术萌芽期，1986-2001 年为研发示范期，2001 年至今为商业化初期。值得注意的是，现代液流电池的诞生略早于锂离子电池，目前锂离子电池产业已经进入高速成长阶段，而液流电池则尚处在大规模商用的前夜。

图 4：液流电池技术的历史非常悠久



数据来源：《液流电池技术》，国泰君安证券研究

➤ 技术萌芽期 (1971-1985 年):

1971 年，日本科学家 Ashimura 和 Miyake 首次提出了现代意义的液流电池概念，通过将正负极活性物质溶解在电解液中，在惰性电极上发生可逆氧化还原反应，以实现电能与化学能的互相转化。自 1973 年起，美国航空航天局（NASA）开始对液流电池进行研究，用于月球基地的太阳能储电系统，首要考虑电池的安全性、效率和运行寿命，而成本则为次要因素。一年后，NASA 的科学家 L. H. Thaller 首次提出具有实际意义的液流电池详细模型，以  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{CrCl}_3$  作为正负极活性物质并存放在两个外部储罐中，以盐酸作为基质，以阴离子交换膜为隔膜，以循环泵作为液流驱动力，构成了第一款 Fe-Cr 双液流电池。此后，Fe-Cr 液流电池在世界范围内掀起了一波研究热潮，其中美国和日本成功研发了 kW 量级、容量 10 kWh 以上的 Fe-Cr 液流电池样机，作为光伏阵列配套设施。然而，由于  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  半反应的可逆性较差，以及部分 Fe、Cr 离子穿过隔膜引起交叉污染，导致工作电压不稳和容量衰减，大大降低电池的实际使用寿命。这些问题涉及 Fe-Cr 体系的物理化学本性，当时离子交换膜技术有限，难以妥善解决，因而 Fe-Cr 体系被逐渐淘汰。目前国外 Fe-Cr 液流电池研发几乎停滞，仅有的美国 EnerVault 公司示范实验项目也于 2015 年 6 月停运；国内主要是国家电投集团仍在持续研发，其 31.25kW 级 Fe-Cr 液流电堆“容和一号”已经开始量产。

为避免正负极活性物质交叉污染，直观办法是改进隔膜，但当时对电池隔膜的研究大都集中在燃料电池上，并没有对液流电池的隔膜进行针对性研究，隔膜的高选择透性和低电阻率二者难以兼得。除此之外，另一种更直接的方法就是将正负极活性物质全部用同一种元素的不同价态离子的化合物来构建。显然，活性物质的核心工作元素首先必须有丰富的氧化价态，而这只能在元素周期表的 d 区或 f 区寻找，人们随即沿着这条思路展开了多种探索和尝试，包括铬系、钒系、镱系和铀系化合物等。其中，钒系化合物因具有丰富的价态、较高的安全性以及较合适的电化学窗口，故而尤为引人注目。1978 年，意大利科学家 A. Pellegri 等人在专利中首次提及全钒液流电池的概念，但由于钒化合物的价态变化

的复杂性和高价态的钒阳离子盐溶解度低等因素，该领域在初期的研究进展较缓慢。

#### ➤ 研发示范期 (1986-2000 年):

经过十余年的探索，绝大多数的液流电池候选材料体系由于各种难以克服的缺陷而被先后淘汰，最终进入实用化示范阶段的主要是**锌-溴液流电池**和**全钒液流电池**。其中，锌-溴液流电池是一种单侧沉积型液流电池，优点是能量密度较高且原料成本较低，但液溴的挥发性、高毒性、强腐蚀性和易渗透性以及锌枝晶析出使电池的实际容量、循环寿命和安全性大打折扣。相比之下，全钒液流电池虽在能量密度上不及锌-溴液流电池，但其他方面的表现更具有快速商业化的潜力。自 1984 年起，澳大利亚新南威尔士大学 (UNSW) 的 Maria Skyllas-Kazacos 等人开始对全钒液流电池进行系统性研究，具体涉及电极过程动力学机理、电极材料的制作与改性、离子交换膜的优化、电解液的配方等。他们设计的全钒液流电池活性材料为不同价态钒离子的硫酸盐，基质采用硫酸溶液。该团队于 1986 年首次申请了全钒液流电池的专利，1988 年正式授权，并开始建造 1kW 级的试验电堆，能量效率达 72~88%。随后，UNSW 将该技术转让澳大利亚墨尔本的尖峰矿业公司 (Pinnacle)。1993 年，UNSW 与泰国石膏制品公司 (Thai Gypsum Products) 合作，尝试将钒电池应用于太阳能屋。1994 年，全钒液流电池被应用于高尔夫车和潜艇上的备用电源。UNSW 的研究成果是全钒液流电池史上的一个里程碑，这标志着该技术开始从实验室走向产业化。

到了 90 年代，日本也开始参与全钒液流电池研发。由于日本在 80 年代中期已经开始了 Fe-Cr 液流电池的研发，并累积了丰富的技术经验，故而能很快进行转向新的全钒液流电池领域。其中以住友电工公司 (SEI) 和关西电力公司为代表的日本工业企业研发出了 450kW 的全钒液流电池储能示范系统，达到了当时全球的最大规模。1999 年，Pinnacle 公司将在日本和非洲大陆的全钒液流电池专利许可分别授予了日本的 SEI 公司和加拿大的万泰克公司 (Vantack)。此后，SEI 在美国成立了 Reliable Power 公司，用以开拓北美市场。这一阶段，全钒液流电池经过多年探索和积淀，其技术可行性已不存在问题。

#### ➤ 商业化初期 (2001 年至今):

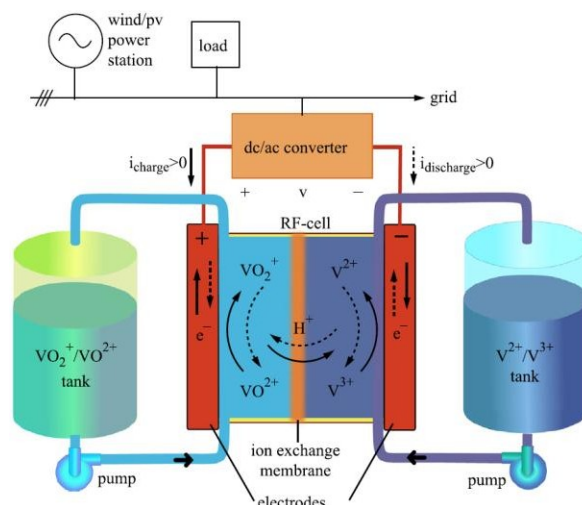
进入 21 世纪后，全钒液流电池开始真正走向商业化，前期主要以美国和日本企业为代表。2001 年，Vantack 公司收购了 Pinnacle 公司 59% 的股份，获得核心专利权，次年更名为钒电池储能系统技术开发公司 (VR B Power System)，该公司在 2004 年进一步收购 Reliable Power 公司，从而控制整个北美地区的全钒液流电池市场，主要从事钒电池的技术开发与授权转让，成为当时全球最大的全钒液流电池公司。同时，在 2000 年至 2002 年间，日本 SEI 公司建成了多个全钒液流电池储能系统并将其用于办公楼、工厂供电，以及风力发电场和高尔夫球场光伏阵列的配套设施。2005 年，SEI 公司在北海道苫前町建立了 4MW/6MWh 全钒液流电池储能系统，作为 36MW 风电站的调频调幅配套设施，这是当时全球最大的全钒液流储能电池工程示范系统。此后，2008 年金融危机爆发，对全钒液流电池产业也造成了一定程度的冲击。SEI 公司一度暂停了液流电池项目的开发，直到 2011 才恢复商业化运作。

中国的全钒液流电池基础研究起步较早，开始于 20 世纪 80 年代末期，但商业化探索则相对较晚。其中，中国工程物理研究院（绵阳九院）的电子工程研究所首先在 1995 年建成了 500W、1kW 全钒液流电池样机，取得了碳塑电极制造、正极电解液及添加剂等相关专利。2006 年，中国科学院大连化学物理研究所建成 10kW 全钒液流电池试验电堆。此外，国内众多高校和科研机构也开展了广泛研究。其中，中国地质大学以及北京大学建立了实验室运行装置，测试了充放电性能；广西大学研究了钒电解液的电化学可逆性及快充快放能力；东北大学研究了电解液添加剂，提高电解液活性物质浓度和稳定性。客观上，中国早期的全钒液流电池技术探索缺乏持续性和系统性，但为该产业日后的自主发展打下了良好的基础。2007 年 1 月，北京普能世纪科技有限公司（简称北京普能）在北京市通州区成立，在 2009 年以低价收购 VRB Power System，获得其各项技术、专利、商标、设备及核心技术团队。同时，大连融科储能技术发展有限公司（简称大连融科）于 2008 年 10 月在大连市高新技术产业园区成立，由中国科学院大连化学物理研究所与大连博融控股集团共建。得益于前期经验积累和外部技术，中国的全钒液流电池技术研发和产业化进程大大加快，目前已成为该领域的全球主力。

## 1.2. 工作原理与核心材料

全钒液流电池，商业简称“钒电池”，就是指液流电池的正负极电解液活性物质全部都采用钒化合物。全钒液流电池的正负极氧化还原电对为  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^- - \text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ，活性材料为不同价态钒离子的硫酸盐，电解液基质采用硫酸水溶液。电池在满充状态下放电时，正极的活性物质发生还原反应： $\text{VO}_2^+ + e \rightarrow \text{VO}^{2+}$ ，标准电位+1.004 V；负极的活性物质发生氧化反应： $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+} + e$ ，标准电位-0.255 V。全电池反应整体上可合并为： $\text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{V}^{3+}$ ，开路电压 1.259 V，即五价的钒酰离子将二价的水合钒离子的氧化为三价的水合钒离子，而自身被还原为四价的钒氧离子的过程，电子从负极出发，经外电路后到达正极。充电储能的过程则与之相反。在实际运行时，由于过电位等复杂因素，全钒液流电池的开路电压一般为 1.5~1.6 V。

图 5：全钒液流电池的工作原理



数据来源：Renewable and Sustainable Energy Reviews

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/768143136070006113>