**文章编号:**1674-7607(2024)03-0396-10

DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2024.230571

# 碳中和目标下电化学储能技术进展及展望

# 周凡宇, 曾晋珏, 王学斌

(南京大学现代工程与应用科学学院,固体微结构物理国家重点实验室,

人工微结构科学与技术协同创新中心,南京 210033)

摘 要:针对碳中和目标下可再生能源并网引发的电力系统不稳定的现状,介绍了电力系统各个 环节对于储能的需求特性,讨论了电化学储能,包括超级电容器、碱金属离子电容器、碱金属离子电 池、液流电池、其他二次电池、氢能等技术的特点与发展现状,分析了它们在适配大规模储能时所面 临的挑战,展望了其未来应用前景和发展趋势。最后指出,电化学储能技术应朝着"高性能、高安全 性、低成本"的方向发展。

# Progress and Prospect of Electrochemical Energy Storage for Carbon Neutralization

ZHOU Fanyu, ZENG Jinjue, WANG Xuebin

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210033, China)

Abstract: For the unstability issue arising from the high ratio of renewable energy sources in power grid under the background of carbon neutralization, the demand features of various scenarios in the power grids for energy storage were introduced. The characteristics and development status of electrochemical energy storage technologies including supercapacitors, alkali-metal-ion capacitors and batteries, flow batteries, other secondary batteries, and hydrogen-based energy were discussed. The challenges and prospects of electrochemical energy storage technologies for large-scale energy storage in power grids were analyzed. Finally, it is figured out that the electrochemical energy storage technologies should be developed in the direction of "high performance, high safety and low cost".

Key words: carbon neutralization; renewable energy; electrochemical energy storage; capacitors; batteries; hydrogen based energy

为了应对气候变化,重塑能源体系,实现可持续发展,世界各国纷纷提出"碳中和"目标。在此全球

趋势推动下,能源格局正历经前所未有的转型,电力供应主体逐渐从传统化石能源向可再生能源

收稿日期:2023-10-08 修订日期:2023-11-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52272039,51972168);江苏省重点研发计划资助项目(BE2023085)

王学斌(通信作者),男,教授,博士,电话(Tel.):025-89683180; E-mail:wangxb@nju.edu.cn。

作者简介:周凡宇(2000一),女,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事电化学储能技术方面的研究。

转变[1]。

自习近平总书记提出"2030碳达峰、2060碳中 和"战略目标以来,我国深化对能源结构的改革与优 化,逐步提高电力系统中风光出力比重。截至 2022 年底,我国风电和光伏的总装机容量已达 7.6 亿 kW,约占全国电力总装机容量的 30%,位列全球 首位<sup>[2]</sup>。根据国际能源署于 2023 年发布的全球能 源结构发电预测数据(图 1),可再生能源发电占比 预计从 2022 年的 30%发展到 2050 年的 70%,其中 光伏和风电预计占 54%的份额,装机规模将达到 29 021 TW·h<sup>[3]</sup>。图中其他可再生能源为结合碳捕 集利用与封存技术的生物能、聚光太阳能热电、地热 能和海洋能。

未来新能源发电将以风电和光伏为主导。然 而,风光出力的间歇性、随机性和波动性特点给电力 系统安全和能源消纳带来诸多挑战,储能技术是新 能源规模利用的关键。相较于传统电力系统,新能 源发电系统的惯量低、电压支撑弱,这带来以下挑 战:(1)电网安全性。风、光发电系统的系统惯量 低,调频能力弱,难以应对电网负荷波动。(2)电网 稳定性。风电和光伏具有波动性、间歇性,在尖峰负 荷时段容易出现电力供应不足,导致供需矛盾。(3) 消纳问题。新能源和负荷存在时空错配,局部地区、 局部时段的弃风弃光问题依旧突出,消纳难度随着 新能源渗透率同步抬升。为了解决这些问题,我国 30多个省市出台了新能源发电并网政策,由"鼓励 配储"演变到目前的"强制配储"。



图 1 全球能源结构发电占比的现状和预测<sup>[3]</sup> Fig. 1 Current status and projections of the share of electricity generation in the global energy<sup>[3]</sup>

针对新能源的大规模利用,储能需要发挥平滑 出力、调频、调峰和消纳等多种功能。按储能时长来 分,储能通常可分为功率型、能量型和容量型储能技 术。功率型储能的供能时长一般在15~30 min,强 调短时高功率吞吐,主要应用于调频和平滑出力等 场景,典型技术包括超级电容器等。能量型储能的 供能时长约 1~4 h,侧重在较长时间释放较小功 率,具有较高的能量密度,主要应用于调峰和备用等 场景,典型技术包括钠离子电池等。容量型储能的 供能时长一般大于 4 h,着眼于长时间供能,主要应 用在长时能量管理或离网储能,典型技术包括液流 电池和氢能等。常见储能技术特性如图 2 所示<sup>[4-5]</sup>。



图 2 各类储能技术的储能时间、功率范围及其与场景适配性[4-5]

Fig. 2 Storage time and power range of various energy storage technologies, and their suitability for scenarios<sup>[4-5]</sup>

新型储能可用于电力系统电源侧、电网侧和用 户侧,具有辅助新能源消纳、支撑电网稳定、保障用 户灵活高效用电等功能。(1)电源侧储能的主要场 景包括可再生能源并网、电力调峰、辅助动态运行和 系统调频等方面。功率型储能技术可以为新能源发 电系统提供惯量、电压支撑,维持电网频率和电压稳 定、平滑新能源发电出力。能量型/容量型储能技术 可以提高电力调度的时空灵活性,一方面可以实现 中长时间尺度下的电力安排平衡,另一方面可以支 撑富余电力外送,提高新能源消纳水平。(2)电网 侧储能为电力系统安全稳定运行提供支撑。储能可 以为电力系统提供动态阻尼和惯量支撑,可以在输 变电阻塞、暂态失稳时提供备用,还可以延缓输变电 投资和顶峰供电建设,提高系统的动态稳定水平。 (3) 用户侧储能通过低存高放实现分时电价管理, 降低用电成本;也可以提供惯量和容量支撑,提高供 电质量、可靠性。

多时间尺度储能技术是新能源系统实现电力灵 活调度的关键。"新能源+储能"模式正在逐步成为 新能源发电的主要支撑方案。《"十四五"新型储能 发展实施方案》提出,规模化新型电力系统需加大力 度发展新型储能,重点布局系统友好型新能源电 站<sup>[6]</sup>。未来随着风电、光伏站场陆续开发,新型储能 的规模将进一步扩大,预计将形成以抽水蓄能、电化 学储能为主体的多元储能技术协同发展模式<sup>[7]</sup>。

## 2 电化学储能技术进展

电化学储能基于电化学过程,主要利用氧化还

原反应进行能量存储与转换,具有快速响应、选址灵 活的特性,在功率型、能量型、容量型储能领域均具 有突出优势。与飞轮储能相比,功率型电化学储能 技术的响应速度快、能量转换效率高、空载损耗小。 与压缩空气储能相比,能量/容量型电化学储能技术 的能量密度高、转换效率高、扩展性强。根据中关村 储能产业技术联盟的不完全统计<sup>[8]</sup>,截至 2022 年 底,全球已投运新型储能项目累计装机容量 45.7 GW,我国新型储能累计装机容量达 13.1 GW。根 据合理预测,未来几年我国新型储能的装机容量将 以 60.3%的复合年增长率持续增长,预计 2027 年 达 138.4 GW。当前的新型储能中,以锂离子电池 为代表的电化学储能占据主导地位,占比超 98%。 具体的统计数据见图 3。



(b) 未来五年中国新型储能新增投运规模预测

- 图 3 2022 年中国储能技术装机量统计、未来 5 年中国新型储能 新增投运规模预测<sup>[8]</sup>
- Fig. 3 Installation statistics of Chinese energy storage technology in 2022 and new installation of electrochemical energy storage capacity in 5 years <sup>[8]</sup>

电化学储能技术是新型储能的发展重点。《"十 四五"新型储能发展实施方案》提出了新型储能核心 技术装备攻关的重点方向:开展锂离子电池和液流 电池等技术的百兆瓦级规模应用研究;集中攻关和 推动钠离子电池、兆瓦级超级电容器等技术的示范; 研发固态锂电池、液态金属、金属空气电池等新一代 高能量密度储能技术。该方案提出新型储能发展目 标,在 2025年由商业化初期步入规模化发展阶段, 在 2030年实现全面市场化发展。《"十四五"能源领 域科技创新规划》及"储能与智能电网技术"重点专 项中电化学储能技术目标是:度电成本 0.1~0.2 元,服役寿命大于 20 a,循环次数大于 1.5 万次,储 能规模大于 1 GW・h<sup>[9]</sup>。

### 3 电化学储能技术

电化学储能覆盖了功率型、能量型、容量型技术,可满足不同时长供能需求。储能技术的分类见 图 4。功率型储能包括电容器和高功率电池,其充 放电速度快。能量型储能包括碱金属离子电池和液 流电池等。容量型储能包括氢、醇、氨等燃料,可长 时贮存。

功率型 <0.5 h	能量 1~4	容量型 >4 h	
超级电容器	锂离子电澉	水系离子电池	液流电池
碱金属离子电容器	纳离子电池	液态金属电池	钠硫电池
功率型锂离子电池	钾离子电池	金属空气电池	氢基能源
功率型钠离子电池	液流电池	钠硫电池	抽水蓄能
超导储能	固态锂离子电池	铅碳电池	先进压缩空气
飞轮储能	钠氯化镍电池	压缩空气	重力储能

图 4 储能技术分类<sup>[9]</sup>

Fig. 4 Classification of energy storage systems [9]

#### 3.1 超级电容器和碱金属离子电容器

超级电容器是一种典型的功率型储能器件,目 前产业化程度高的超级电容器是双电层电容器。它 具有电容量高、响应速度快、功率密度高、循环寿命 长、工作温度范围宽的优点,尤其适用于短时高频储 能领域,例如平滑波动和调频等。其优点如下:(1) 电容量较高。由于电极的比表面积大,双电层电容 器电容量为普通电容器的数千倍。(2)响应速度快 和功率密度高。双电层电容器依赖离子在电极表面 的吸附和脱附实现充放电,可在极短时间(毫秒级) 内实现满功率吞吐。(3)循环寿命长。超级电容器 储能是基于静电场的物理储能,电极和电解液老化 慢,循环寿命可达百万次。(4)工作温度范围宽,部 分可达一40~70℃。然而,双电层电容器的能量密 度较低,持续供能时间较短。为了实现长时连续出 力,通常需要配套电池等,导致里程成本偏高<sup>[10]</sup>。

超级电容器处于研发向产业化过渡的阶段,当前主要与其他储能技术以互补形式构成混合储能系统,支持调峰和调频模式切换,减少能量型储能介入 调频响应次数,延长储能系统寿命。2023年,华能 集团投运大容量超级电容储能辅助火电 AGC 调频 示范项目<sup>[11]</sup>。

为了降低超级电容器的里程成本,要求在保持 高功率密度的前提下提升能量密度,这就需要研发 新体系、新材料。碱金属离子电容器是目前的一个 研究热点,它作为一种介于双电层电容器和二次电 池之间的新型储能器件,兼具较高能量密度、高功率 密度和长寿命的特性。能量密度一般为双电层电容器的 3~10 倍,功率密度约为电池的 3 倍,具有近 10 万次的循环寿命。碱金属离子电容器储能的市场定位是功率型储能,优势在于利用高能量密度减 少超级电容器储能系统中的额外配置成本<sup>[12]</sup>。其中,锂离子电容器(LIC)初步进入市场化应用,宁波

中车新能源的 CHPL 系列产品容量在 20 000~60 000 F。钠离子电容器(SIC)、钾离子电容器(PIC)尚处于研发阶段。随着技术发展和成本降低,预计碱金属离子电容器的装机规模不断增长。现阶段的基础研究集中在碳基及复合电极材料和电解液体系,见表 1。

表 1 碱金属离子电容器近期研究进展 Tab. 1 Research progress of alkali metal-ion capacitors

电极材料 (负极    正极)	类型	电压范围/ V	最高能量密度/ (Wh・kg <sup>-1</sup> )	最高功率密度/ (W・kg <sup>-1</sup> )	电流密度/ (A・g <sup>-1</sup> )	容量保持率 (圈)/%	文献
CNFs-Cu <sub>2</sub> O    AC	LIC	0.01~4.40	183.2	11 000.0	5.0	100.0(5 000)	[13]
NaNbO <sub>3</sub>     rGO	LIC	0~3.0	166.7	26 621.2	1.0	90.0(3 000)	[14]
OMGC    OMGC	LIC	0.005~4.500	312.0	12 168.0	1.0	86.9(10 000)	[15]
SG    HP	LIC	2.0~4.2	131.0	6 323.0	5.0	89.1(10 000)	[16]
VNQDs@PCNFs-N/F    APCNFs-N/F	SIC	0.01~4.20	157.1	9 100.5	1.0	73.5(8 000)	[17]
HC    AC	SIC	1.0~4.0	140.2	5 230.0		95.3(9 000)	[18]
NCOS    BCN	SIC	0~4.5	205.7	22 500.0	10.0	90.0(10 000)	[19]
E-MoS <sub>2</sub> /NG    AC	SIC	0.01~4.00	150.0	14 421.0	10.0	78.1(1 500)	[20]

#### 3.2 碱金属离子电池

电化学储能的能量型技术主要是锂离子电池, 具有高能量密度等优势。考虑到全球锂资源有限, 而钠、钾均具有丰富的地壳储量,因此钠离子电池和 钾离子电池在近年来受到了更多关注。其中,钠离 子电池的基础研究和产业发展迅速,钾离子电池的 关键材料仍在研发。

3.2.1 锂离子电池

锂离子电池通过锂离子在电极间的可逆脱嵌实 现储能,具有能量密度高、循环寿命长、能量转换效 率高和响应速度快等优点,是目前应用规模最大的 电化学储能技术。正极技术路线有磷酸铁锂、三元 正极、钴酸锂等,各具优势,适用于不同领域。磷酸 铁锂电池循环使用寿命更长、成本更低,是目前电力 系统储能电池的主要来源。当前储能用磷酸铁锂电 池的循环寿命一般为5000~8000次,服役寿命 8~10 a,度电成本为0.4元。"十四五"期间,锂离 子电池希望循环次数突破15000次,服役寿命大于 25 a,度电成本低于0.1元<sup>[21]</sup>。对于储能电池,目前 仍需开展技术攻关,延长使用寿命,增加安全性,降 低成本。

目前,我国已完成多个 100 MW 级锂离子电池 储能项目,如宁夏的 100 MW/200 MW • h 储能电 站,宁德时代推出全气候储能集装箱,卫蓝新能源推 出 2 MW • h 混合固液锂离子储能电池,以及海博 思创 的 固态电池<sup>[21]</sup>。然而,我国预计锂矿储量 1 914 万 t,占全球锂矿储量的 5.48%;同时,全球锂 储量有限,难以同时满足动力电池、消费电子和储能 电池的庞大使用需求。

3.2.2 钠离子电池

与锂离子电池工作原理类似,钠离子电池基于 钠离子在正负极之间的可逆脱嵌实现充放电。除能 量密度较低外,钠离子电池在倍率性能、高低温性能 和安全性等方面均不逊于锂离子电池。(1)钠离子 电池能量密度约为铅酸电池的 3~5倍,有望追赶磷 酸铁锂电池。(2)倍率性能好。钠离子的溶剂化能 比锂离子的更低,扩散动力学更快。另外,钠离子的 Stokes 半径比锂离子的小,同浓度电解液的离子电 导率更高。(3)高低温性能优异。可在一40~80 ℃正常工作,适应多纬度地区的气候条件。(4)安 全性好。钠离子电池短路时瞬间发热量少,热失控 温度高。

钠离子电池的成本优势显著,经济可行性高,包括2个方面:一是材料成本低。正极的主要元素钠、铁、锰、铜等价格低廉;负极主要采用软、硬碳等无定型碳材料,原料来源广泛;正负极集流体均可采用较廉价的铝箔。二是产业链基础完善,技术路线重置成本低。钠离子电池的技术特性和制造工艺与锂离子电池相似,可承袭后者的产业链布局<sup>[22-23]</sup>。当前,钠离子电池负极材料结构稳定性较差,能量密度和使用寿命仍待提升。

2022年,我国将钠离子电池列入《"十四五"能

源领域科技创新规划》,支持钠离子电池前沿技术和 核心技术装备攻关。2022 年"储能与智能电网技 术"重点专项希望在"十四五"期间将钠离子电池产 业链发展至接近锂离子电池产业水平,循环寿命突 破10 000次,电芯能量密度超 150 W•h/kg,单体造 价低于 0.3 元/(kW•h),-40 ℃下容量保持率大于 80%。我国钠离子电池研发已取得重要成果,包括 过渡金属氧化物/无烟煤基软碳、普鲁士白/硬碳等 技术;电芯能量密度约 120~160 W · h/kg;循环寿 命约 1 500~4 000 次。

目前,钠离子电池处于产业化初期和示范应用 阶段,在大规模储能领域初步布局。2021年中科海 纳全球首套1 MW·h 钠离子电池储能系统成功投 运<sup>[24]</sup>。当前基础研究集中在电极材料,见表 2。未 来,随着关键技术突破和产业链完善,钠离子电池的 低成本优势将进一步显现。

表 2 钠离子电池近期研究进展 Tab. 2 Research progress of sodium-ion batteries

电极材料 (正极    负极)	电压范围/ V	最高能量密度/ (Wh・kg <sup>-1</sup> )	最高功率密度/ (W・kg <sup>-1</sup> )	电流密度/ (A・g <sup>-1</sup> )	容量保持率 (圈)/%	文献
NVP    HTO	2.5~3.8	262.3	1 757.0	1.000	86.0(260)	[25]
NVP-CNTs    Bi	2.8~3.7	161.8	2 354.6	1.000	92.1(400)	[26]
NVP    NF-TiO <sub>2</sub> /C	1.5~3.1	212.0	25 215.0	0.168	91.5(300)	[27]
FeHCF NDs/rGO    HC	1.0~3.2	170.0	17 000.0	0.100	88.2(100)	[28]
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> @rGO   V <sub>5</sub> Se <sub>8</sub> /MWCNTs-2	0.3~4.0	104.2	646.0	1.000	75.0(1 000)	[29]
NVP    P/C@S	1.2~3.6	225.0	8 215.6	5.500	72.0(500)	[30]
MCMBO-NH <sub>2</sub> $   $ MCMBO-NH <sub>2</sub>	1.5~4.5	235.0	12 500.0	0.100	96.0(500)	[31]
NVP/carbon    NHCFs-S-Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	2.0~3.8	204.5		1.100	89.0(120)	[32]

3.2.3 钾离子电池

钾离子电池的原理与锂/钠离子电池相似,通过 钾离子在电极中的可逆脱嵌实现储能。(1)钾的标 准氧化还原电位(-2.9 V)比钠低(-2.7 V),更接 近锂(-3.0 V),意味着钾离子电池可以实现更高 的输出电压及理论能量密度。(2)高倍率。钾离子 比钠离子的溶剂化半径小和脱溶剂化能低,在电解 液中的传输动力更快。(3)低成本。钾资源储量丰 富,正负极集流体亦可使用低成本铝箔,理论上也可 以实现低成本电池。 然而,受制于元素特性,钾离子电池的关键电极 材料缺乏,容量、倍率、循环稳定性和安全性等指标 尚不能满足实际应用需求。(1)钾离子半径较大, 难以嵌入传统的石墨负极,尚缺乏高性能负极和正 极材料;钾离子在电极材料中扩散系数较小,传质较 迟缓,影响了电池的倍率性能。(2)嵌钾/脱钾过程 中,电极材料发生较大的体积变化,材料结构易受破 坏,电池不易实现长循环寿命。(3)钾的反应活性 更高,易引起副反应,且容易引发安全问题。近五年 来,钾离子电池材料研究快速增长,见表3。

	表 3	钾离子电池近期研究进展	
ab. 3	Resear	ch progress of potassium-ion	batteries

电极材料	电压范围/	最高能量密度/	最高功率密度/	电流密度/	容量保持率	<b>小</b> 盐
(正极    负极)	V	$(Wh \cdot kg^{-1})$	$(\mathbf{W} \cdot \mathbf{kg}^{-1})$	$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{g}^{-1})$	(圈)/%	大町
PTCDA    CMSs-800	0.01~3.30	141.00	4 382.0	0.5	78.0(1 900)	[33]
PTCDA    RPCNS-800	0.8~3.2	91.00	18 851.0	5.0	58.6(5 000)	[34]
KNiHCF    Graphite	1.5~4.0	96.54	6 889.0	0.5	87.1(500)	[35]
$OPAC ~\mid \mid ~ K_4 ~ Nb_6O_{17}$	$0 \sim 3.5$	116.00	10 808.0	1.2	87.0(5 000)	[36]
MD-KVO    NMDMOF	1.3~2.9	110.00	440.0	0.1	70.5(50)	[37]
AC    FePSe <sub>3</sub> /CNT	0.5~3.9	77.30	5 790.8	1.0	71.0(3 000)	[38]
PB    CoPSe@NPC BIT	0~4.2	206.80	5 400.0	0.5	94.5(500)	[39]
KMnHCF    BP@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NCs@FC	1.5~4.5	173.20	4 073.3	1.0	90.4(500)	[40]

#### 3.3 液流电池

液流电池由电化学电堆、电解液和泵组成,其中

电堆为核心,其关键部件包括电极、双极板和选择性 隔膜。通过泵入电解液,利用活性物质在电极表面 发生电荷转移进行充放电,具备安全性高、扩容性强 和使用寿命长等优点,适用于大规模、长时储能领 域。(1)高安全性。电解液不易发生热失控,且电 解液与电堆相互独立,储存安全。(2)扩容灵活。 基于独立式的系统装置,可通过增加电堆和电解液, 分别扩展功率/能量容量<sup>[41]</sup>。(3)长寿命。电子转 移仅发生在电极表面,电池内部的结构完整性得以 保持,当前电池的循环寿命可达 10 000 次以上,服 役寿命为 10~20 a。

根据活性物质的不同,液流电池主要包括全钒 液流电池、铁铬或锌溴液流电池等数种技术路线。 目前,铁铬液流电池电解液有交叉污染等问题,锌溴 液流电池自放电率较高,维护成本较高。全钒液流 电池正负极的活性物质均为钒离子,无交叉污染,综 合性能好,是目前较为成熟的技术路线。现阶段全 钒液流电池在储能市场中的渗透率仍较低,主要有 2个原因:一是初装成本较高。当前投资成本为 3.8~6.0元/(W・h),约为锂离子电池的2倍;膜 材料成本约10000元/m<sup>2</sup>。二是能量密度和能量效 率偏低。受钒离子溶解度和电堆设计的限制,全钒 液流电池的能量密度约12~40W・h/kg;电池需 要泵维持电解液流动,能量效率约65%~75%。 "十四五"期间提出液流电池的发展目标,即使液流 电池的循环寿命超15000次,能量密度突破40 W・h/L,能量转换效率高于80%,膜成本降至800 元/m<sup>2</sup>以下<sup>[21]</sup>。当前液流电池的基础研究集中在 隔膜/电极材料改进、电解液优化以及新型体系如锌 碘、锌锰和溴钛等,见表4。

在全球持续推进碳中和的背景下,长时储能在 储能方面作用重大。截至 2022 年底,全球已建成液 流电池储能规模 274.2 MW,在新型储能中占比 0.6%<sup>[8]</sup>。未来随着体系升级和装机规模增加,液流 电池储能的经济优势逐渐突显。

	表 4	液流电池近期研究进展
Tab. 4	Resear	rch progress of redox flow batteri

电极材料	阳极	阴极	平均电压/	能量密度/	电流密度/	能量	文献
			V	$(Wh \cdot L^{-1})$	$(mA \cdot cm^{-1})$	效率/%	
graphite felt	$V^{2+} / V^{3+}$	$\mathrm{VO}^{2+}/\mathrm{VO}^+_2$	0.5~1.7		200.0	87.97	[42]
POCO graphite flow plates	${\rm Fe}({\rm CN})_{6}{}^{3-}/{\rm Fe}({\rm CN})_{6}{}^{4-}$	AQ-1,8-3E-OH	0~1.6	25.20	50.0	~83.00	[43]
graphite felt	Na-metal	$Na_4 Fe(CN)_6 \cdot 10H_2O$ ,	2.50~3.95	54.16	1.5	92.00	[44]
G/CF	$Zn(OH)_4{}^{2-}/Zn$	$MnO_{4}{}^{-}/MnO_{4}{}^{2-}$	5.1~6.6	97.80	30.0	85.80	[45]
graphite felt	$\mathrm{ZnBr}_2$	KI	0~1.4	80.00	80.0	82.00	[46]
carbon felt	$\mathrm{BrCl}_2^{-}/\mathrm{Br}^{-}$	$\mathrm{TiO}^{2+}/\mathrm{Ti}^{3+}$	0~1.8		40.0	78.20	[47]
nickel-carbon felt	$Zn(OH)_4{}^{2-}/Zn$	Fe(CN)6 <sup>3-</sup> /Fe(CN)6 <sup>4-</sup>	0.8~2.0	208.90	80.0	84.70	[48]
graphite felt	$Zn(OH)_4{}^{2-}/Zn$	$I^{-}/I_{3}^{-}$	1.2~2.1	330.50	10.0	80.00	[49]

#### 3.4 其他二次电池

电化学储能技术路线众多,还包括固态电池、水 系电池、液态金属电池、金属空气电池等,在能量密 度和安全性等方面各具优势。

(1)固态锂电池。固态锂电池采用不可燃的固态电解质替代隔膜和有机电解液,具有安全性高的优点。该技术难点主要有固态电解质的电导率偏低、固/固界面接触性/稳定性较差、工艺较复杂等,导致充放电速度较慢。卫蓝新能源发布的 30 A • h 固态锂电产品,能量密度为 270 W • h/kg<sup>[21]</sup>。现阶段,固态电池在中型动力电池领域处于推广发展阶段,在大规模储能型领域尚未开始布局。

(2)水系电池。水系电池是以水作为电解质溶剂的二次电池,具有成本低、安全性高、环境友好、功率密度高等优点。目前,包括水系锂离子电池、水系

钠离子电池、水系锌离子电池等。水系电池存在电 压窗口较窄等问题,导致能量密度受限、循环寿命不 足。未来的研究方向为开发具有宽电压窗口的电解 液、设计电极材料,以提升能量密度和循环寿命。贲 安能源发布的水系钠盐电池产品,用于用户侧储能 和工业级备用等场景<sup>[21]</sup>。

(3)液态金属电池。液态金属电池分别采用液态金属和熔融盐作为电极和电解质,通过阳极金属去合金化/合金化实现储能/放能。液态金属电池具有结构简单易放大、低成本、高功率密度、长循环寿命、高安全性等优势,在长时规模储能领域具有应用前景。当前基础研究主要集中在低熔点及低成本电极材料方面。

(4)金属空气电池。金属空气电池以金属为负极,空气或氧气为正极活性物质。目前已发展出锂

空气电池、锌空气电池和镁空气电池等多种体系。 金属空气电池的能量密度高、材料成本低、安全性 高;但存在易自放电等现象,导致电池的能量效率较 低、循环稳定性受限。目前,金属空气电池的研究集 中在负极金属材料、正极高效催化材料方面。

(5)高温钠硫电池。高温钠硫电池是由钠、硫、 β-氧化铝电解质组成的高温熔融电池。在 300~350 ℃下,钠离子经选择性膜在正负极间迁移,与硫发生 可逆反应。钠硫电池的能量密度高,使用寿命长,循 环寿命约为4 500次,服役寿命8~15 a。高温下钠 和硫的活性高,存在消防隐患。

(6)铅蓄电池。铅蓄电池包括铅酸电池和铅碳 电池。传统铅酸电池以二氧化铅作正极,金属铅作

Tab.

负极,硫酸溶液作电解液,通过铅离子和二氧化铅间 的可逆电化学反应进行充放电。铅酸电池的技术成 熟、安全性高、成本低廉,但能量密度较低、循环寿命 较短、充放电速度较慢,其能量密度一般为50~70 W・h/kg,循环寿命为300~1000次。铅炭电池相 当于铅酸电池和超级电容器的内并,负极混有炭材 料,一方面可有效抑制负极板硫酸盐化,提升循环寿 命;另一方面电容储能机制使充电速度加快。2022 年,湖州"和平共储"铅碳储能电站项目投入建设,装 机规模100 MW/1000 MW・h<sup>[50]</sup>。

表 5 对几种主流电化学储能技术的特点和成本 进行了汇总<sup>[51-52]</sup>。

	表 5	几种电化学储能技术的特点汇总 <sup>11</sup>
5	Characteristics	of several electrochemical energy storage technologies

	磷酸铁锂电池	钠离子电池	全钒液流电池	铅蓄电池	钠硫电池
能量密度/ (W・h・kg <sup>-1</sup> )	120~200	120~160	12~40	50~80	150~300
功率密度/ (W・kg <sup>-1</sup> )	1 500~2 500	未统计	50~100	150~500	~22
循环次数	5 000~8 000	$1\ 500\!\sim\!4\ 000$	$10\ 000 \sim 15\ 000$	$1\ 000\!\sim\!3\ 000$	$\sim 4~500$
循环寿命/a	10	8	15	5	15
系统成本/ (元・kW <sup>-1</sup> ・h <sup>-1</sup> )	1 400~2 200	2 500	3 000	1 500	未统计
度电成本/ (元・kW <sup>-1</sup> ・h <sup>-1</sup> )	0.663 4	未计算	0.876 2	0.955 2	1.198 5
特点	产业化成熟,综合性 能较好; 锂储量有 限,全球分布不均	材料成本低,高低温 性能较好;负极材料 稳定性、循环寿命仍 待提升	安全性好,寿命长, 功率与容量独立,适 用大容量、长时储 能;能量密度和能量 效率较低	技术成熟,成本低; 充电速度较慢,深度 充放电寿命较短	能量密度高,寿命长, 适用长时储能;成本 较高,存在消防隐患

注:1)表5中度电成本数据来源于文献[51];其他性能指标数据来源于文献[52]。

#### 3.5 氢基能源

氢基能源主要包括氢、甲烷、甲醇、氨等化学燃料,可作为储能载体。它们具有能量密度高、自放电率低和存储灵活等特点,适用于超长时储能场景(>10 h)。值得注意的是,氢基能源还可用作工业原料,有助于新能源多途径消纳。

氢能热值高(1.4×10<sup>18</sup> J/kg),是目前大力发展 的规模储能技术之一。《氢能产业发展中长期规划 (2021—2035 年)》提出,发挥氢能调节周期长、储能 容量大的优势,开展氢储能在可再生能源消纳、电网 调峰等应用场景的示范<sup>[53]</sup>。氢能包括电化学制氢、 氢储运、氢燃料电池等环节。电化学制氢包括碱性 电解槽、质子交换膜电解槽、固体氧化物电解槽等方式,其中碱性电解水制氢技术最成熟,已初步实现产业化,能量效率约70%。质子交换膜电解水制氢技术较成熟,运行电流密度宽,可以适应可再生能源的波动性,但使用的铂、铱贵金属催化剂价格高。固体氧化物电解水制氢技术的能量转换效率高(~90%),有利于大规模、低成本的氢能供应,处于试验研究阶段<sup>[54]</sup>。此外,储氢是难点问题,输运管道亦仍处于小范围试验阶段。

电催化制备甲烷、甲醇和氨等燃料,其催化剂的 活性、产物选择性是研究重点。二氧化碳加氢技术 还有助于二氧化碳的资源化利用。

### 4 结语

面向碳中和战略目标,电化学储能对推动能源 清洁化转型起到了关键作用。在解决大规模可再生 能源并网引发的电力系统不稳定的问题上,电化学 储能因具有出力精准、响应迅速快的特性逐步应用 于电力系统的各个环节,为保障稳定的电力供应提 供了重要支撑。笔者对几种主流的电化学储能技术 的特性、基础研究和应用前景进行了梳理。现阶段, 电化学储能市场尚处于初期发展阶段,其增长空间 巨大。总体来说,现有的电化学储能技术在高性能、 高安全性、低成本指标上仍需持续探索。

(1)能量密度、功率密度和循环寿命等是电池的关键性能指标。对于提高性能,未来的研究重点仍是对电池体系和电极材料进行持续优化。

(2) 对于提高安全性,未来需开发更安全的电 池体系,如固态电池、水系电池等。同时,加大对室 温、低温器件的研发,如室温、低温钠硫电池等,以减 少消防隐患。

(3)在降低成本方面,需进行材料创新和技术 优化,同时进一步提高工艺成熟度和完善产业链布局,以减少系统成本。

#### 参考文献:

 [1] 李政,张东杰,潘玲颖,等."双碳"目标下我国能源 低碳转型路径及建议[J].动力工程学报,2021,41 (11):905-909,971.

> LI Zheng, ZHANG Dongjie, PAN Lingying, et al. Low-carbon transition of China's energy sector and suggestions with the 'carbon-peak and carbon-neutrality' target[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2021, 41(11): 905-909, 971.

- [2] 国家能源局. 2022 年全国电力工业统计数据[EB/OL]. (2023-01-08)[2023-09-28]. http://www.nea.gov.cn/2023-01/18/c\_1310691509.htm.
- [3] International Energy Agency. World energy outlook 2023[R/OL]. (2023-10)[2023-11-04]. https://iea. blob. core. windows. net/assets/2b0ded44-6a47-495b-96d9-2fac0ac735a8/WorldEnergyOutlook2023. pdf.
- [4] 何雅玲, 严俊杰, 杨卫卫, 等. 分布式能源系统中能量的高效存储[J]. 中国科学基金, 2020, 34(3): 272-280.

HE Yaling, YAN Junjie, YANG Weiwei, et al. High efficient energy storage in distributed energy system[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2020, 34(3): 272-280.

- [5]《新型电力系统发展蓝皮书》编写组.新型电力系统 发展蓝皮书[EB/OL].(2023-06-02)[2023-09-28].
   http://www.nea.gov.cn/download/xxdlxtfzlpsgk.pdf.
- [6] 国家发展改革委,国家能源局."十四五"新型储能发展实施方案[EB/OL].(2022-01-29)[2023-09-28]. https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2022-03/22/5680417/files/41a50cec48e84cc4adfca855c3444f6-b.pdf.
- [7] 高明非,张策,解形,等.考虑风光消纳的综合能源 系统多元储能优化配置方法[J].动力工程学报, 2023,43(6):796-804.

GAO Mingfei, ZHANG Ce, XIE Tong, et al. Multiple energy storage optimal configuration method for comprehensive energy system considering wind/photovoltaic power accommodation[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2023, 43(6): 796-804.

- [8] 中关村储能产业技术联盟. 储能产业研究白皮书 2023[R/OL]. (2023-04-07)[2023-09-28]. http:// www.esresearch.com.cn/pdf/? id = 290&type = report&file=remark\_file.
- [9] 李泓,张强. 蓄势赋能谋发展,勇毅笃行谱新篇——
  储能国家科技项目十年(2016—2025)总结和展望
  [J]. 储能科学与技术,2022,11(9):2691-2701.
  LI Hong, ZHANG Qiang. A review of energy storage science and technology projects supported by national key R&D program[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9):2691-2701.
- [10] 何颖源,陈永翀,刘勇,等.储能的度电成本和里程 成本分析[J].电工电能新技术,2019,38(9):1-10. HE Yingyuan, CHEN Yongchong, LIU Yong, et al. Analysis of cost per kilowatt-hour and cost per mileage for energy storage technologies [J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2019,38(9):1-10.
- [11] 北极星储能网.国内首个!大容量超级电容混合储 能调频项目投运[EB/OL].(2023-02-09)[2023-09-28]. https://news.bjx.com.cn/html/20230209/ 1287459.shtml.
- [12] DING Jia, HU Wenbin, PAEK E, et al. Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium [J]. Chemical Reviews, 2018, 118 (14): 6457-6498.
- [13] XUE Yunyan, LI Yifan, LUO Guanwei, et al. Using a dynamic inhibition concept to achieve content-controllable synthesis of N-coordinated Cu atoms as reversible active site toward super Li-ion capacitors[J].

Advanced Energy Materials, 2020, 10(41): 2002644.

- [14] ZOU Bobo, WANG Ting, LI Shengyuan, et al. In situ XRD and electrochemical investigation on a new intercalation-type anode for high-rate lithium ion capacitor[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 57: 109-117.
- [15] BAEK D S, LEE K A, PARK J, et al. Ordered mesoporous carbons with graphitic tubular frameworks by dual templating for efficient electrocatalysis and energy storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(3): 1441-1449.
- [16] WANG Jiexi, YAN Zhiliang, YAN Guochun, et al. Spiral graphene coupling hierarchically porous carbon advances dual-carbon lithium ion capacitor[J]. Energy Storage Materials, 2021, 38: 528-534.
- [17] YUAN Jun, QIU Min, HU Xiang, et al. Pseudocapacitive vanadium nitride quantum dots modified onedimensional carbon cages enable highly kinetics-compatible sodium ion capacitors[J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 14807-14818.
- [18] LIU Siyang, CHENG Hongtai, MAO Runyue, et al. Designing zwitterionic gel polymer electrolytes with dual-ion solvation regulation enabling stable sodium ion capacitor[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(18): 2300068.
- [19] WANG Shouzhi, ZHAO Huaping, LÜ Songyang, et al. Insight into Nickel-cobalt oxysulfide nanowires as advanced anode for sodium-ion capacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(18): 2100408.
- [20] LIANG Shichuan, ZHANG Su, LIU Zheng, et al. Approaching the theoretical sodium storage capacity and ultrahigh rate of layer-expanded MoS<sub>2</sub> by interfacial engineering on N-doped graphene[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(12): 2002600.
- [21] 电力规划设计总院.中国新型储能发展报告 2023 [M].北京:人民日报出版社, 2023.
- [22] 胡勇胜,陆雅翔,陈立泉. 钠离子电池科学与技术[M]. 北京:科学出版社, 2020.
- [23] 张平,康利斌,王明菊,等. 钠离子电池储能技术及 经济性分析[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(6): 1892-1901.

ZHANG Ping, KANG Libin, WANG Mingju, et al. Technology feasibility and economic analysis of Naion battery energy storage[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(6): 1892-1901.

[24] 中国科学院物理研究所,中科海钠科技有限责任公司.全球首套1 MWh钠离子电池光储充智能微网系统正式投入运行[EB/OL].(2021-06-28)[2023-09-

28]. http://iop.cas.cn/xwzx/snxw/202106/t20210-628\_6118350.html.

- [25] QUE Lanfang, YU Fuda, ZHENG Lili, et al. Tuning lattice spacing in titanate nanowire arrays for enhanced sodium storage and long-term stability [J]. Nano Energy, 2018, 45: 337-345.
- [26] WANG Chenchen, DU Dongfeng, SONG Mingming, et al. A high-power Na<sub>3</sub> V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Bi sodium-ion full battery in a wide temperature range[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(16): 1900022.
- [27] LÜ Dan, WANG Dongdong, WANG Nana, et al. Nitrogen and fluorine co-doped TiO<sub>2</sub>/carbon microspheres for advanced anodes in sodium-ion batteries: high volumetric capacity, superior power density and large areal capacity[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68: 104-112.
- [28] ZHANG Jing, ZHANG Jiliang, WANG Haihua, et al. Solid-solid interfacial charge storage of Prussian blue/rGO mixed-conductor cathode for high-power Na ion batteries [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7 (12): 4472-4482.
- [29] LUO Jiangling, SHAO Lianyi, YU Lu, et al. Selfintercalated quasi-2D structured V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> wrapped with multi-walled carbon nanotubes toward advanced sodium ion batteries[J]. Materials Today Physics, 2023, 35: 101099.
- [30] SONG Jiangping, PENG Xin, LIU Dan, et al. Onsite conversion reaction enables ion-conducting surface on red phosphorus/carbon anode for durable and fast sodium-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 80: 381-391.
- [31] WANG Chen, XUE Song, LEI Xin, et al. Amidation structure design of carbon materials enables high energy and power density symmetric sodium-ion battery
  [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144043.
- [32] WANG Fei, LIU Zhendong, FENG Huiyan, et al. Engineering C-S-Fe bond confinement effect to stabilize metallic-phase sulfide for high power density sodium-ion batteries [ J ]. Small, 2023, 19 (37): 2302200.
- [33] GE Junmin, WANG Bin, ZHOU Jiang, et al. Hierarchically structured nitrogen-doped carbon microspheres for advanced potassium ion batteries[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(7): 853-860.
- [34] DENG Hongli, WANG Lei, LI Shengyang, et al. Radial pores in nitrogen/oxygen dual-doped carbon nanospheres anode boost high-power and ultrastable

potassium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(51): 2107246.

- [35] LI Lei, HU Zhe, LU Yong, et al. A low-strain potassium-rich Prussian blue analogue cathode for high power potassium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60 (23): 13050-13056.
- [36] PHAM H D, CHODANKAR N R, JADHAV S D, et al. Large interspaced layered potassium niobate nanosheet arrays as an ultrastable anode for potassium ion capacitor[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 475-482.
- [37] SUN Lanju, SUN Jikai, ZHAI Shengliang, et al. Homologous MXene-derived electrodes for potassiumion full batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(23): 2200113.
- [38] HUANG Yanfu, YANG Yichun, TUAN H. Construction of strongly coupled few-layer FePSe<sub>3</sub>-CNT hybrids for high performance potassium-ion storage devices [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139013.
- [39] WU Yu, WANG Zhenyu, WANG Zili, et al. Tailoring stress-relieved structure for ternary cobalt phosphoselenide@N/P codoped carbon towards high-performance potassium-ion hybrid capacitors and potassium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 57: 180-194.
- [40] XIAO Yaoyao, LIU Fusheng, SHI Huan, et al. Construction of ultrastable ultrathin black phosphorus nanodisks hybridized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoclusters and iron (V)-oxo complex for efficient potassium storage
   [J]. Advanced Materials, 2023, doi: 10.1002/ adma. 202301772.
- [41] ZHU Zhengxin, JIANG Taoli, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J].
   Chemical Reviews, 2022, 122(22): 16610-16751.
- [42] JIANG H R, SUN J, WEI L, et al. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery [J]. Energy Storage Materials, 2020, 24: 529-540.
- [43] JIN Shijian, JING Yan, KWABI D G, et al. A water-miscible quinone flow battery with high volumetric capacity and energy density[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(6): 1342-1348.
- [44] SENTHILKUMAR S T, HAN J, PARK J, et al. Energy efficient Na-aqueous-catholyte redox flow battery [J]. Energy Storage Materials, 2018, 12: 324-330.

- [45] XIANG Weizhe, YANG Minghui, DING Mei, et al. Alkaline Zn-Mn aqueous flow batteries with ultrahigh voltage and energy density[J]. Energy Storage Materials, 2023, 61: 102894.
- [46] XIE Congxin, ZHANG Huamin, XU Wenbin, et al. A long cycle life, self-healing zinc-iodine flow battery with high power density[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(35): 11171-11176.
- [47] XU Yue, XIE Congxin, LI Tianyu, et al. A high energy density bromine-based flow battery with two-electron transfer[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 1034-1039.
- [48] YU Donglei, ZHI Liping, ZHANG Feifei, et al. Scalable alkaline zinc-iron/nickel hybrid flow battery with energy density up to 200 Wh L<sup>-1</sup>[J]. Advanced Materials, 2023, 35(7): 2209390.
- [49] ZHANG Jing, JIANG Gaopeng, XU Pan, et al. An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(8): 2010-2015.
- [50] 中国日报.百万度电级储能电站,"和平共储"打造户用铅炭储能全球示范[EB/OL].(2023-03-24)[2023-09-28].https://cn.chinadaily.com.cn/a/202303/24/WS641d60f2a3102ada8b2352a0.html.
- [51] 刘阳,滕卫军,谷青发,等. 规模化多元电化学储能度电成本及其经济性分析[J]. 储能科学与技术,2023,12(1):312-318.
  LIU Yang, TENG Weijun, GU Qingfa, et al. Scaled-up diversified electrochemical energy storage LCOE and its economic analysis[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(1): 312-318.
- [52] 中关村储能产业技术联盟,自然资源保护协会.双碳 背景下发电侧储能综合价值评估及政策研究(简版)
   [R/OL]. (2023-08-01)[2023-11-04]. http://www. nrdc. cn/Public/uploads/2023-08-01/64c8b6183b40-6.pdf.
- [53] 国家发展改革委,国家能源局.氢能产业发展中长期 规划(2021—2035年)[EB/OL].(2022-03-23)[2023-09-28]. http://zfxxgk.nea.gov.cn/1310525630\_ 16479984022991n.pdf.
- [54] 李建林,李光辉,马速良,等.碳中和目标下制氢关
   键技术进展及发展前景综述[J].热力发电,2021, 50(6):1-8.

LI Jianlin, LI Guanghui, MA Suliang, et al. Overview of the progress and development prospects of key technologies for hydrogen production under the goal of carbon neutrality[J]. **Thermal Power Generation**, 2021, 50(6): 1-8.