



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110729504 A

(43)申请公布日 2020.01.24

(21)申请号 201810783095.7

(22)申请日 2018.07.17

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街
22号

(72)发明人 高新亮 张华民 邹毅 王晓丽
张涛

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235

代理人 刘斌

(51)Int.Cl.

H01M 8/18(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

降低液流电池电极氧化速度的方法及系统

(57)摘要

降低液流电池电极氧化速度的方法及系统,属于液流电池领域,为了解决液流电池电极氧化的问题,技术要点是:包括于正极电解液溶液中添加有机还原剂的步骤,效果是能够降低正极碳毡电极的氧化速度。

1. 一种降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,包括于正极电解液溶液中添加有机还原剂的步骤。

2. 如权利要求1所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,所述添加有机还原剂的步骤包括于一定时间间隔在正极电解液溶液中添加弱有机还原剂。

3. 如权利要求2所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,对正极电解液溶液中添加的弱有机还原剂的浓度进行检测,正极电解液溶液中的弱有机还原剂的浓度低于阈值时,则补充弱有机还原剂;两次添加弱有机还原剂的间隔为时间间隔。

4. 如权利要求2所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,所述在正极电解液溶液中添加弱有机还原剂的时间间隔为液流电池40~60个充放电循环周期。

5. 如权利要求1-4任一项所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,所述添加有机还原剂的步骤包括于液流电池一个充放电循环的充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂的步骤。

6. 如权利要求5所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,液流电池充放电循环的正极电解液充电末期,当正极电解液SOC大于85%,且正、负极电解液平均价态大于等于3.6价,于充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂,至正极电解液SOC小于75%。

7. 如权利要求1所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,还包括由导流泵将一部分负极电解液导入至正极电解液储罐。

8. 如权利要求7所述的降低液流电池电极氧化速度的方法,其特征在于,液流电池充放电循环的正极电解液充电末期,当正极电解液SOC大于85%,且正、负极电解液平均价态小于3.6价,则由导流泵将一部分负极电解液导入至正极电解液储罐,直至正极电解液充电末期的SOC小于80%。

9. 一种降低液流电池电极氧化速度的系统,其特征在于,包括还原剂添加设备、控制装置,控制装置对还原剂添加设备控制以对正极电解液溶液中添加有机还原剂。

10. 如权利要求9所述的降低液流电池电极氧化速度的系统,其特征在于,所述的原剂添加设备被控制装置控制于液流电池每40~60个充放电循环周期投放一次弱有机还原剂。

11. 如权利要求9所述的降低液流电池电极氧化速度的系统,其特征在于,还包括还原剂检测装置,其对正极电解液溶液中添加的弱有机还原剂的浓度检测,并于正极电解液溶液中的弱有机还原剂的浓度低于阈值时由控制装置控制还原剂添加设备补充添加弱有机还原剂。

12. 如权利要求9所述的降低液流电池电极氧化速度的系统,其特征在于,还包括SOC监测装置、SOC监测装置被置于正极电解液液面下,且放置参比电极,所述的SOC监测装置用于监测正极电解液的SOC,所述SOC超限,则由SOC装置发出控制信号至控制装置,由控制装置接收并驱动还原剂添加设备向正极电解液添加强有机还原剂。

13. 如权利要求9所述的降低液流电池电极氧化速度的系统,其特征在于,还包括连接于正、负电解液储罐的导流泵,以能在电解液SOC超限条件下将一部分负极电解液导入正极电解液储罐。

降低液流电池电极氧化速度的方法及系统

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池领域,涉及一种降低液流电池电极氧化速度的方法及系统。

背景技术

[0002] 全钒液流电池由于其安全性高,寿命长,功率容量独立及方便规模化的优势使其成为大规模储能的首选方案。但是大型MW级钒电池项目的各个组成设备长期运行的稳定性,将是制约钒电池性能的主要因素。其中10kW级电堆由于涉及几个电堆的串并联,每个电堆又包括几十节单电池的串联,所以其中任何一节电池性能的下降都直接影响着整个电堆的正常使用,所以如何改进单节电池耐受性,进而增加单个电堆的稳定性,是延长大型系统运行寿命、降低维修成本最基本的一环。

[0003] 经过对单电池堆多年的运行故障总结,表明kW级电堆最常见不可逆症状主要表现为单节电池电压值的不可逆且连续的升高,其主要原因有电池堆长时间运行导致电极被钒盐堵塞(正负极)及电极被氧化损坏(正极)。而两者中出现频率最高的原因为正极碳毡电极氧化损坏,而电极氧化的根本原因为:在充电过程中,当待反应底物浓度(例如钒电池正极溶液中 V^{4+})降至一定程度时,过量的电流以碳毡电极为底物,加速了其氧化。由于全钒液流电池负极溶液析氢副反应的存在: $2H^+ + 2V^{2+} = 2V^{3+} + H_2\uparrow$,该反应属于负极的自放电反应,析氢副反应的长期累积将导致系统放电容量的持续衰减,是全钒液流电池容量衰减的主要原因之一,同时这一反应将使得正极溶液中充电过程中的 V^{4+} 浓度进一步降低,致使充电过程中正极电极氧化进一步加剧。

[0004] 目前,主要使用下述两种方法以改善电极被氧化损坏的问题:

[0005] 混合酸系统防碳毡电极氧化:混合酸全钒电池系统,其采用盐酸(8mol/L)和硫酸(1mol/L)的混合酸作为支持电解质,由于电解液中盐酸的大量存在,这样正极溶液中的 Cl^{-1} 很容易被氧化为从溶液中析出,这是混合酸钒电池体系的固有副反应,由于析氯气反应的存在,使正极溶液在高SOC时, Cl^{-1} 不断失去电子,从而作为底物与4价钒离子(V^{4+})一起被氧化,避免了4价钒不足时电流对碳毡的加速氧化,其利用了 Cl_2 析出副反应来保护电极。

[0006] 充电末期加大流速方法:前期报道有采用充电末期加大电解液流速方法,来减少充电末期浓差极化增大而导致的充电困难现象,进而减缓电极氧化,然而该方法对保护电极效果甚微,并无实质性作用。

发明内容

[0007] 为了解决液流电池抗电极氧化的问题,本发明提出如下技术方案:一种降低液流电池电极氧化速度的方法,包括于正极电解液溶液中添加有机还原剂的步骤。

[0008] 进一步的,所述添加有机还原剂的步骤包括于一时间间隔在正极电解液溶液中添加弱有机还原剂。

[0009] 进一步的,对正极电解液溶液中添加的弱有机还原剂的浓度进行检测,正极电解液溶液中的弱有机还原剂的浓度低于阈值时,则补充弱有机还原剂;两次添加弱有机还原

剂的间隔为时间间隔。

[0010] 进一步的,所述在正极电解液溶液中添加弱有机还原剂的时间间隔为液流电池40~60个充放电循环周期。

[0011] 进一步的,所述添加有机还原剂的步骤包括于液流电池一个充放电循环的充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂的步骤。

[0012] 进一步的,液流电池充放电循环的正极电解液充电末期,当正极电解液SOC大于85%,且正、负极电解液平均价态大于等于3.6价,于充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂,至正极电解液SOC小于75%。

[0013] 进一步的,还包括由导流泵将负极电解液导入至正极电解液储罐中一部分的步骤。

[0014] 进一步的,液流电池充放电循环的正极电解液充电末期,当正极电解液SOC大于85%,且正、负极电解液平均价态小于3.6价,则由导流泵将一部分负极电解液导入至正极电解液储罐,直至正极电解液充电末期的SOC小于80%。

[0015] 一种降低液流电池电极氧化速度的系统,包括还原剂添加设备、控制装置,控制装置对还原剂添加设备控制以对正极电解液溶液中添加有机还原剂。

[0016] 进一步的,所述的原剂剂添加设备被控制装置控制于液流电池每40~60个充放电循环周期投放一次弱有机还原剂。

[0017] 进一步的,还包括还原剂检测装置,其对正极电解液溶液中添加的弱有机还原剂的浓度检测,并于正极电解液溶液中的弱有机还原剂的浓度低于阈值时而由控制装置控制还原剂添加设备补充添加弱有机还原剂。

[0018] 进一步的,还包括SOC监测装置、SOC监测装置被置于正极电解液液面下,且放置参比电极,所述的SOC监测装置用于监测正极电解液的SOC,所述SOC超限,则由SOC装置发出控制信号至控制装置,由控制装置接收并驱动还原剂添加设备向正极电解液添加强有机还原剂。

[0019] 进一步的,还包括连接于正、负电解液储罐的导流泵,以能在电解液SOC超限条件下将一部分负极电解液导入正极电解液储罐。

[0020] 有益效果:所述的于一时间间隔在正极电解液溶液中添加弱有机还原剂;于液流电池每一个充放电循环的正极电解液充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂。即选择有机还原剂可以还原正极5价钒(V^{5+})溶液至4价钒(V^{4+})溶液以增大充电过程正极反应底物浓度,进而降低正极碳毡电极的氧化速度,并且,使用二级添加方式,能够降低正极碳毡电极的氧化速度,在日常维护及SOC的超限时启动紧急措施,能够使得正极碳毡电极的氧化速度更为缓慢,且方式比较安全。

具体实施方式

[0021] 在本实施例中,一种降低液流电池电极氧化速度的方法,在正极电解液SOC到达85%之前,应迅速判断正、负极电解液的总体平均价态。当总体平均价态 ≥ 3.6 价时,具体的说,当处于充电末期时正极电解液SOC大于85%,则采用方法1以降低正极碳毡电极的氧化速度——自动添加还原剂的方法;当总体价态 < 3.6 价时,具体的说,当正极电解液SOC大于80%,采用方法2以降低正极碳毡电极的氧化速度——将负极电解液一部分导入至正极。

[0022] 其中,电解液总体的平均价态计算方法如下:

[0023] 钒电池系统中的钒离子有四种价态,为了便于计算、比较和估测系统电解液失衡程度,将系统的正极、负极系统的价态看做整体进行加权计算。

[0024] 成品电解液的初始价态为3.5价,意思是指电解液中的3价(V^{3+})和4价钒(VO^{2+})离子的浓度各占总钒浓度的50%。

[0025] 电解液平均价态具体计算方法为:

$$[0026] \quad \text{电解液平均价态} = \frac{\sum_{i=2}^5 i c_{V^{i+}} V_{V^{i+}}}{\sum_{i=2}^5 c_{V^{i+}} V_{V^{i+}}}$$

[0027] 其中:i——钒离子价态,i的可能数值为2、3、4、5;

[0028] $c_{V^{i+}}$ ——价态为i的钒离子的浓度;

[0029] $V_{V^{i+}}$ ——价态为i的钒离子的体积。

[0030] 通过以上公式,可以计算出正、负极电解液各自的平均价态,以及正、负极电解液混合后的平均价态。其应用意义在于:(1)了解电解液容量衰减情况及避免电解液价态偏离对系统造成损害;(2)是调平电解液,计算恢复剂用量以恢复系统容量的重要依据。

[0031] 例:

[0032] 2kW/1.5kWh系统当前电解液参数及计算结果如下表:

钒价态	正极		负极	
	V(4+)	V(5+)	V(3+)	V(2+)
[0033] 浓度 mol/L	1.0	0.7	1.5	0.1
体积 L	55		35	
平均价态	3.86			

[0034] 以上数据均由信号采集系统直接获取,之后经过计算机程序计算,得出正、负极电解液平均价态。

[0035] 该实施例中的方案能够解决液流电池抗电极氧化的问题,然而通过测试电池系统的总体价态偏移,需要配置专业仪器及配备操作人员,增加了维护成本。目前当液流系统放电容量衰减到要求下限时,可通过调平系统钒电解液平均价态对系统容量进行恢复,但不论采用加入还原剂或者在线电解的方法,都会带来人力、物力及设备 and 系统停用的投入和损失,维护成本居高不下,以一个1MW/2MWh系统为例,系统价态偏离30%,带来的年维护费用接近3万元。

[0036] 为了解决该问题,在另一种实施例中,一种降低液流电池电极氧化速度的方法,是一种抗电极氧化的添加剂控制方法,分两种方式,添加价态恢复剂方式、电解液导入方式,该两种方式可以单独使用,也可以组合使用,具体方法如下:

[0037] 添加价态恢复剂,是在一定条件下添加弱、强有机还原剂,而对于弱、强有机还原

剂亦可以单独使用或组合使用,对于弱有机还原剂,长时间间隔(46~60个充放电循环)或在价态恢复剂的浓度低于起始浓度对应阈值时,添加一次;对于强有机还原剂,在一定SOC水平及电解液价态下,每个充放电循环的充电末期添加。

[0038] 对于电解液导入方式也是在一定条件下进行的,主要是对SOC水平、电解液价态作为是否导入的判断条件。

[0039] 上述强、弱有机还原剂的定义如下:当反应温度在30-35℃之间,对于任一种有机物 $C_xH_yO_z$,在当氧化物 V^{5+} 占总钒比例 $>90\%$,且相对于还原剂大大过量的情况下,在其1mol分子完全被氧化转化为 $xmolCO_2$ 所需时间 $>96h$,称为弱有机还原剂。相应的,如果其1mol分子完全被氧化转化为 $xmolCO_2$ 所需时间 $<8h$,称为强有机还原剂。系统中规定的以50循环作为系统弱有机还原剂的补充时间点,是根据充放电过程平均 V^{5+} 浓度,按照系统中一定添加量的弱有机还原剂完全氧化为 CO_2 所计算的充放电循环数。

[0040] 下表中列出了几种常见的强、弱有机还原剂,并且列出了通过添加强、弱有机还原剂,与不添加任何还原剂的对照组相比,其500循环后碳毡面电阻升高百分比更低。

[0041]

序号	弱有机还原剂	强有机还原剂	500 循环后碳毡面电阻 升高百分比
1	醋酸	马来酸肼	5%
2	乙醇	维生素 C	6.8%
3	石油醚	蔗糖	7.2%
4	丁醇	草酸	11%
对照	--	--	19%

[0042] 对于上述添加还原剂、导入电解液的具体方法如下:

[0043] (1) 添加具有固定氧化电位的有机还原剂,即弱有机还原剂,对于添加弱有机还原剂,有两种添加时间判断方法,一种是40~60个,优选50个充放电循环周期间隔添加一次,50个充放电循环周期一般正好处于弱有机还原剂由初始浓度降低至浓度较低的范围,适宜在此时机添加;一种对于初始添加的弱还原剂的浓度检测,以判断其浓度是否达到阈值时,添加新的弱还原剂,对于浓度判断的方法,氧化电压为1.4V—1.6V,于初始阶段加入正极电解液中,当正极电解液由于SOC升高,如达到工作电压1.5V时,且底物 V^{4+} 提供电子不足以消耗充电电流时,所提供得还原剂可先于碳毡进行氧化进而保护碳毡。而所述弱还原剂存在于正极电解液中,只在高SOC阶段才快速发生作用,用以消耗过量电流,当充电停止而电位下降后,该反应自动减弱并停止。所述弱还原剂应用于衰减较慢的系统,当监测的电解液中的弱还原剂的量降至0.001mol/L以下时,继续补充弱还原剂至0.005mol/L。其中,确定弱还原剂的初始添加浓度为0.005mol/L,该初始浓度确定的思路如下:

[0044] 1) 液流电池系统正常运行时每个充放电循环的析氢量。

[0045] 2) 运行频率。例如对于5MW/10MWh系统,其每天一个充放电循环的析氢速度为 $6\text{LH}_2/100\text{L}_{\text{solution}}$ 。则每个1MWh电解液每天析氢量为 $60\text{m}^3 \times 6\text{L} \times 10^3 = 360\text{L}$ 。折合为系统钒离子价态偏离(升高)为 3×10^{-4} 价,3个月时间升高约为0.03价,即5价钒增加32.14mol,以乙醇为例,1mol乙醇可还原12mol 5价钒,每天需要2.68mol乙醇,3个月时间约为 $2.68 \times 90\text{mol}$,考虑到其他因素的综合影响一共约为300mol,即溶液中初始添加0.005mol/L乙醇。

[0046] (2) 添加强有机还原剂,即快速还原剂,当正极电解液处于充电过程中,且当正极电解液SOC大于85%,且正负、极电解液平均价态大于等于3.6价,于充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂,至正极电解液SOC小于75%。液流电池系统通过控制装置驱动还原剂添加设备,以向正极电解液添加所述强还原剂,还原剂开始与 V^{5+} 发生反应,以提供底物 V^{4+} 来减轻碳毡的氧化,根据液流电池系统的运行方式、总容量以确定添加时间和添加浓度。需配合正极充电状态监测装置,其发出信号至控制装置,驱动还原剂添加设备添加所述强还原剂。

[0047] (3) 电解液导入方式,在每个充放电循环的充电过程中,正极电解液SOC大于85%,且正负、极电解液平均价态小于3.6价,则由导流泵将负极电解液导入至正极电解液储罐中一部分,直至正极电解液的SOC小于80%时,停止将负极电解液继续导入至正极电解液储罐。这样从负极导入的 V^{3+} 和 V^{2+} 会与正极电解液中的 V^{5+} 生成大量 V^{4+} ,正极电解液充电末期的可利用的 V^{4+} 不足的现象得到大大缓解,有效降低正极碳毡电极的氧化速度,同时液流电池系统容量可以得到提升。

[0048] 该实施例中,还记载一种降低液流电池电极氧化速度的系统,包括SOC监测装置、还原剂添加设备、控制装置,SOC监测装置置于正极电解液液面下,且放置参比电极,所述的SOC监测系统用于每一个充放电循环监测正极电解液的SOC水平,所述SOC水平超限,则SOC监测系统发出控制信号,由控制装置接收并驱动还原剂添加设备,于液流电池正极电解液充电末期向正极电解液中添加强有机还原剂。还原剂添加设备定期向正极电解液中添加弱有机还原剂,定期时长为液流电池每50个充放电循环周期,而作为进一步的方案,该系统包括还原剂检测装置,其对正极电解液溶液中添加的弱有机还原剂的浓度检测,并于正极电解液溶液中的弱有机还原剂的浓度低于阈值而由控制装置控制原剂剂添加设备补充添加弱有机还原剂。在该种情况下,优选为还原剂添加设备不再定期向正极电解液中添加弱有机还原剂。

[0049] 降低液流电池电极氧化速度的系统,还包括导流泵,其连通与正、负电解液储罐之间,液流电池每一个充放电循环的正极电解液充电期间,正极电解液SOC大于85%,且正负、极电解液平均价态小于3.6价,则由导流泵将负极电解液导入至正极电解液储罐中一部分,直至正极电解液的SOC小于80%时,停止将负极电解液继续导入至正极电解液储罐。

[0050] 以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。