



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118970130 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202411438680.5

(22) 申请日 2024.10.15

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116427 辽宁省大连市花园口经济区  
迎春街20-10号

(72) 发明人 曾繁武 宋明明 王隆菲 刘智宁

韩鑫 陈彦博 郝玥

(74) 专利代理机构 深圳紫藤知识产权代理有限公司

公司 44570

专利代理师 常孟

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/04276 (2016.01)

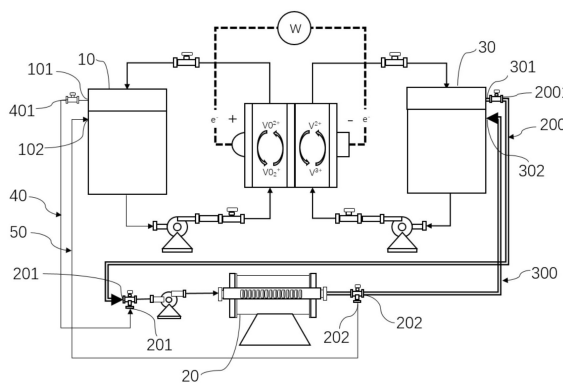
权利要求书3页 说明书13页 附图4页

## (54) 发明名称

一种液流电池循环恢复系统及恢复方法

## (57) 摘要

本申请公开了一种液流电池循环恢复系统及恢复方法,属于液流电池技术领域。恢复系统包括正极储液罐,装有正极电解液,正极电解液含有还原性离子与活性离子,还原性离子能够与活性离子反应,以降低活性离子的价态并产生第一氧化气体;催化反应装置,装有催化剂,催化反应装置能够接收第一氧化气体以将催化剂氧化并固定;负极储液罐,装有负极电解液,负极电解液发生副反应产生第一还原气体;催化反应装置接收第一还原气体,且第一还原气体用于将已经被氧化的催化剂还原,所产生的酸性气体可以返回负极储液罐。本申请无需在正极溶液中加入恢复剂条件下即可保持正负极溶液价态平衡,避免了电解液被污染,实现了液流电池的长寿命稳定运行。



1. 一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,包括:

正极储液罐,所述正极储液罐内装有正极电解液,所述正极电解液含有还原性离子和活性离子,所述还原性离子能够与所述活性离子反应,以降低所述活性离子的价态并产生第一氧化气体;

催化反应装置,所述催化反应装置内装有催化剂,所述催化反应装置与所述正极储液罐连接,所述催化反应装置能够接收所述第一氧化气体,且所述第一氧化气体用于将所述催化剂氧化并被固定;

负极储液罐,所述负极储液罐内装有负极电解液,所述负极电解液含有支持电解质,所述支持电解质发生副反应产生第一还原气体;所述负极储液罐与所述催化反应装置连接,所述催化反应装置还能够接收所述第一还原气体,且所述第一还原气体用于将已经被氧化的所述催化剂还原,生成的酸性气体能够返回所述负极储液罐,并被所述负极电解液吸收;

其中,所述正极储液罐包括第一出气端和第一进气端,所述催化反应装置包括第二进气端和第二出气端;恢复系统还包括:

第一管路,所述第一管路分别与所述第一出气端和所述第二进气端连接,用于将所述第一氧化气体由所述正极储液罐输送至所述催化反应装置;

第二管路,所述第二管路分别与所述第二出气端和所述第一进气端连接,用于在所述催化剂氧化后将剩余的所述第一氧化气体由所述催化反应装置输送回所述正极储液罐。

2. 根据权利要求1所述的液流电池循环恢复系统,其特征在于,恢复系统还包括:

第一单向导通阀,所述第一单向导通阀设于所述第一管路上。

3. 根据权利要求1所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,还包括:

正极恢复装置,所述正极恢复装置与所述正极储液罐连接,所述正极恢复装置能够接收所述正极电解液,并促进所述正极电解液反应产生第二氧化气体;

所述正极恢复装置还与所述催化反应装置连接,所述催化反应装置能够接收所述第二氧化气体,且所述第二氧化气体用于将所述催化剂氧化并被固定。

4. 根据权利要求3所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,所述正极储液罐包括第一出液端和第一进液端,所述正极恢复装置包括第二进液端和第二出液端,恢复系统还包括:

第三管路,所述第三管路分别与所述第一出液端和所述第二进液端连接,用于将所述正极电解液由正极储液罐输送至所述正极恢复装置;

第四管路,所述第四管路分别与所述第二出液端和所述第一进液端连接,用于将反应后的正极电解液输送回所述正极储液罐。

5. 根据权利要求4所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,所述正极恢复装置还包括第三出气端和第三进气端;恢复系统还包括:

第五管路,所述第五管路分别与所述第三出气端和所述第二进气端连接,用于将所述第二氧化气体由所述正极恢复装置输送至所述催化反应装置;

第六管路,所述第六管路分别与所述第二出气端和所述第三进气端连接,用于在所述催化剂氧化后将剩余的所述第二氧化气体由所述催化反应装置输送回所述正极恢复装置。

6. 根据权利要求5所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,恢复系统还包括:

第二单向导通阀,所述第二单向导通阀设于所述第五管路上。

7. 根据权利要求3所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,所述负极储液罐包括第四出气端和第四进气端,恢复系统还包括:

第七管路,所述第七管路分别与所述第四出气端和所述第二进气端连接,用于将所述第一还原气体由所述负极储液罐输送至所述催化反应装置;

第八管路,所述第八管路分别与所述第二出气端和所述第四进气端连接,用于在所述催化反应装置中被所述催化剂氧化后生成的气体输送回所述负极储液罐。

8. 根据权利要求7所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,恢复系统还包括:第三单向导通阀,所述第三单向导通阀设于所述第七管路上。

9. 根据权利要求7所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,还包括:

还原气源,所述还原气源与所述催化反应装置连接,用于向所述催化反应装置通入第二还原气体;所述催化反应装置接收所述第二还原气体,且所述第二还原气体用于将已经被氧化的所述催化剂还原;

尾气处理装置,所述尾气处理装置与所述负极储液罐连接,用于处理由所述负极储液罐排出的气体。

10. 根据权利要求1所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,所述催化剂选自铜基催化剂、镍基催化剂、铋基催化剂中的至少一种;或者,

所述还原性离子选自氯离子、溴离子中的至少一种;或者

所述活性离子选自钒离子、锰离子、溴离子、铁离子、铅离子中的至少一种;或者

所述支持电解质选自硫酸、盐酸、磷酸中的至少一种;

所述第一氧化气体选自氯气、溴中的至少一种;

所述第一还原气体为氢气。

11. 根据权利要求9所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,所述第二氧化气体选自氯气、溴中的至少一种;或者

所述第二还原气体选自氢气、一氧化碳、甲烷、丙烷中的至少一种。

12. 根据权利要求3所述的一种液流电池循环恢复系统,其特征在于,所述正极电解液在所述反应前的SOC为60%~100%;

所述正极电解液在所述反应后的SOC为50%~100%。

13. 一种液流电池循环恢复方法,其特征在于,包括以下步骤:

在正极储液罐中装有正极电解液,所述正极电解液含有还原性离子和活性离子,所述还原性离子与所述活性离子反应,以降低所述活性离子的价态并产生第一氧化气体;

将所述第一氧化气体通入催化反应装置中,所述催化反应装置内装有催化剂,所述第一氧化气体与所述催化剂发生氧化还原反应并被固定;

在负极储液罐中装有负极电解液,所述负极电解液含有支持电解质,所述支持电解质发生副反应产生第一还原气体;

将所述第一还原气体通入催化反应装置中,所述第一还原气体与已经被氧化的所述催化剂发生氧化还原反应,所述催化剂被还原并释放出酸性气体,生成的酸性气体能够返回所述负极储液罐,并被所述负极电解液吸收。

14. 根据权利要求13所述的一种液流电池循环恢复方法,其特征在于,所述还原性离子与所述活性离子的摩尔比为(1~10):(0.1~5);

其中,所述还原性离子在所述正极电解液中的浓度为0.5~10 mol/L;

所述活性离子在所述正极电解液中的浓度为0.1~5 mol/L;

所述支持电解质在所述负极电解液中的浓度为0.5~10 mol/L。

15. 根据权利要求13所述的一种液流电池循环恢复方法,其特征在于,

所述还原性离子与所述活性离子反应的温度为20~100°C;或者

所述第一氧化气体与所述催化剂反应的温度为20~400°C;或者

所述第一还原气体与已经被氧化的所述催化剂的反应温度为100~550°C。

16. 根据权利要求13所述的一种液流电池循环恢复方法,其特征在于,在所述还原性离子与所述活性离子反应的步骤之前,还包括:

将正极电解液通入正极恢复装置,通过调节温度使正极电解液反应产生第二氧化气体,并降低所述活性离子的价态;

将第二氧化气体通入催化反应装置中,所述第二氧化气体与所述催化剂反应,以将所述催化剂进行氧化。

17. 根据权利要求13所述的一种液流电池循环恢复方法,其特征在于,在正极恢复装置中,调节温度的范围为20~100°C。

18. 根据权利要求13所述的一种液流电池循环恢复方法,其特征在于,在所述第一氧化气体与所述催化剂反应的步骤之前和/或所述第一还原气体与已经被氧化的所述催化剂进行反应的步骤之后,

将还原气源提供的第二还原气体通入催化反应装置中,第一还原气体与至少部分已经被氧化的所述催化剂进行反应,将所述催化剂完全还原;

将反应后的气体导入负极储液罐,被负极电解液吸收;然后经过尾气处置装置进行处理并排放。

## 一种液流电池循环恢复系统及恢复方法

### 技术领域

[0001] 本申请属于液流电池技术领域,具体涉及一种液流电池循环恢复系统及恢复方法。

### 背景技术

[0002] 液流电池在长时间充放电过程中,负极存在的析氢副反应会导致正负极溶液平均价态逐渐升高,进而导致液流电池的容量降低,为了恢复液流电池的容量,通常在高充电状态(SOC)条件下,向正极溶液中加入还原性物质,具有较强氧化性的高价活性离子可以与还原性物质发生氧化还原反应生成低价活性离子,从而实现降低正负极电解液活性离子的平均价态,但该方法会持续引入还原剂的氧化还原反应残留物。

[0003] 还可以用还原气体与正极溶液构建燃料电池,如氢气,使用贵金属催化剂催化还原正极活性物质,降低价态,但由于贵金属催化剂容易脱落进入电解液中,导致液流电池的负极析氢加剧而使电池容量急速衰减。

[0004] 以上两种方法,都不是液流电池恢复方法的最优选择。

### 发明内容

[0005] 申请目的:本申请提供一种液流电池循环恢复系统及恢复方法,在不引入化学物质污染电解液的前提下,实现液流电池的容量恢复。

[0006] 技术方案:本申请的一种液流电池循环恢复系统,包括:

正极储液罐,所述正极储液罐内装有正极电解液,所述正极电解液含有还原性离子和活性离子,所述还原性离子能够与所述活性离子反应,以降低所述活性离子的价态并产生第一氧化气体;

催化反应装置,所述催化反应装置内装有催化剂,所述催化反应装置与所述正极储液罐连接,所述催化反应装置能够接收所述第一氧化气体,且所述第一氧化气体用于将所述催化剂氧化并被固定;

负极储液罐,所述负极储液罐内装有负极电解液,所述负极电解液含有支持电解质,所述支持电解质在电池充电过程中或充电状态下易发生副反应产生第一还原气体;所述负极储液罐与所述催化反应装置连接,所述催化反应装置还能够接收所述第一还原气体,且所述第一还原气体用于将已经被氧化的所述催化剂还原,生成的酸性气体能够返回负极储液罐,并被负极电解液吸收。

[0007] 在一些实施例中,所述正极储液罐包括第一出气端和第一进气端,所述催化反应装置包括第二进气端和第二出气端;恢复系统还包括:

第一管路,所述第一管路分别与所述第一出气端和所述第二进气端连接,用于将所述第一氧化气体由所述正极储液罐输送至所述催化反应装置;

第二管路,所述第二管路分别与所述第二出气端和所述第一进气端连接,用于在所述催化剂氧化后将剩余的所述第一氧化气体由所述催化反应装置输送回所述正极储液

罐。

[0008] 在一些实施例中,恢复系统还包括:

第一单向导通阀,所述第一单向导通阀设于所述第一管路上。

[0009] 在一些实施例中,还包括:

正极恢复装置,所述正极恢复装置与所述正极储液罐连接,所述正极恢复装置能够接收所述正极电解液,并促进所述正极电解液反应产生第二氧化气体;

所述正极恢复装置还与所述催化反应装置连接,所述催化反应装置能够接收所述第二氧化气体,且所述第二氧化气体用于将所述催化剂氧化并被固定。

[0010] 在一些实施例中,所述正极储液罐包括第一出液端和第一进液端,所述正极恢复装置包括第二进液端和第二出液端,恢复系统还包括:

第三管路,所述第三管路分别与所述第一出液端和所述第二进液端连接,用于将所述正极电解液由正极储液罐输送至所述正极恢复装置;

第四管路,所述第四管路分别与所述第二出液端和所述第一进液端连接,用于将反应后的正极电解液输送回所述正极储液罐。

[0011] 在一些实施例中,所述正极恢复装置还包括第三出气端和第三进气端;恢复系统还包括:

第五管路,所述第五管路分别与所述第三出气端和所述第二进气端连接,用于将所述第二氧化气体由所述正极恢复装置输送至所述催化反应装置;

第六管路,所述第六管路分别与所述第二出气端和所述第三进气端连接,用于在所述催化剂氧化后将剩余的所述第二氧化气体由所述催化反应装置输送回所述正极恢复装置。

[0012] 在一些实施例中,恢复系统还包括:

第二单向导通阀,所述第二单向导通阀设于所述第五管路上。

[0013] 在一些实施例中,所述负极储液罐包括第四出气端和第四进气端,恢复系统还包括:第七管路,所述第七管路分别与所述第四出气端和所述第二进气端连接,用于将所述第一还原气体由所述负极储液罐输送至所述催化反应装置;

第八管路,所述第八管路分别与所述第二出气端和所述第四进气端连接,用于在所述催化反应装置中被所述催化剂氧化后生成的气体输送回所述负极储液罐。

[0014] 在一些实施例中,恢复系统还包括:

第三单向导通阀,所述第三单向导通阀设于所述第七管路上。

[0015] 在一些实施例中,还包括:

还原气源,所述还原气源与所述催化反应装置连接,用于向所述催化反应装置通入第二还原气体;所述催化反应装置接收所述第二还原气体,且所述第二还原气体用于将已经被氧化的所述催化剂还原;

尾气处理装置,所述尾气处理装置与所述负极储液罐连接,用于处理由所述负极储液罐排出的气体。

[0016] 在一些实施例中,所述催化剂选自铜基催化剂、镍基催化剂、铋基催化剂中的至少一种;或者,

所述还原性离子选自氯离子、溴离子中的至少一种;或者

所述活性离子选自钒离子、锰离子、溴离子、铁离子、铅离子中的至少一种；或者  
所述支持电解质选自硫酸、盐酸、磷酸中的至少一种；  
所述第一氧化气体选自氯气、溴中的至少一种；  
所述第一还原气体为氢气。

[0017] 在一些实施例中,所述第二氧化气体选自氯气、溴中的至少一种；或者  
所述第二还原气体选自氢气、一氧化碳、甲烷、丙烷中的至少一种。

[0018] 在一些实施例中,所述正极电解液在所述反应前的SOC为60%~100%,所述正极电解液在所述反应后的SOC为50%~100%。

[0019] 在一些实施例中,本申请还提供一种液流电池循环恢复方法,包括以下步骤:

在正极储液罐中装有正极电解液,所述正极电解液含有还原性离子和活性离子,  
所述还原性离子与所述活性离子反应,以降低所述活性离子的价态并产生第一氧化气体;

将所述第一氧化气体通入催化反应装置中,所述催化反应装置内装有催化剂,所述  
第一氧化气体与所述催化剂反应,以将所述催化剂进行氧化并被固定;

在所述负极储液罐中装有负极电解液,所述负极电解液含有支持电解质,所述支持  
电解质在电池充电过程中或充电状态下易发生副反应产生第一还原气体;

将所述第一还原气体通入催化反应装置中,所述第一还原气体与已经被氧化的所述  
催化剂发生氧化还原反应,所述催化剂被还原并释放出酸性气体,生成的酸性气体能够  
返回所述负极储液罐,并被所述负极电解液吸收。

[0020] 在一些实施例中,所述还原性离子与所述活性离子的摩尔比为(1~10):(0.1~5);

其中,所述还原性离子在所述正极电解液中的浓度为0.5~10 mol/L;

所述活性离子在所述正极电解液中的浓度为0.1~5 mol/L。

[0021] 所述支持电解质在所述负极电解液中的浓度为 0.5~10 mol/L。

[0022] 在一些实施例中,所述还原性离子与所述活性离子反应的温度为20~100°C;或者  
所述第一氧化气体与所述催化剂反应的温度为20~400°C;或者

所述第一还原气体与已经被氧化的所述催化剂的反应温度为100~550°C;或者在  
一些实施例中,在所述还原性离子与所述活性离子反应的步骤之前,还包括:

将正极电解液通入正极恢复装置,通过调节温度使正极电解液反应产生第二氧化  
气体,并降低所述活性离子的价态;

将第二氧化气体通入催化反应装置中,所述第二氧化气体与所述催化剂反应,以  
将所述催化剂进行氧化。

[0023] 在一些实施例中,在正极恢复装置中,调节温度的范围为20~100°C。

[0024] 在一些实施例中,在所述第一氧化气体与所述催化剂反应的步骤之前和/或所述  
第一还原气体与已经被氧化的所述催化剂进行反应的步骤之后,

将还原气源提供的第二还原气体通入催化反应装置中,第一还原气体与至少部分  
已经被氧化的所述催化剂进行反应,将所述催化剂完全还原;

将反应后的气体导入负极储液罐,然后经过尾气处置装置进行处理并排放。

[0025] 有益效果:与现有技术相比,本申请的一种液流电池循环恢复系统,包括:正极储  
液罐,正极储液罐内装有正极电解液,正极电解液含有还原性离子和活性离子,还原性离子  
能够与活性离子反应,以降低活性离子的价态并产生第一氧化气体;催化反应装置,催化反

应装置内装有催化剂,催化反应装置与正极储液罐连接,催化反应装置能够接收第一氧化气体,且第一氧化气体用于将催化剂氧化;负极储液罐,负极储液罐内装有负极电解液,负极电解液含有支持电解质,支持电解质在电池充电过程中或状态下易发生副反应产生第一还原气体;负极储液罐与催化反应装置连接,催化反应装置还能够接收第一还原气体,且第一还原气体用于将已经被氧化的催化剂还原。本申请涉及的一种液流电池循环恢复系统,无需在正极溶液中加入恢复剂的条件下即可保持正负极溶液价态平衡,避免了电解液被污染,实现了长寿命、无衰减液流电池的应用。本申请涉及的一种液流电池循环恢复系统,还引入了辅助还原气源用以实现催化剂的充分还原,达到催化剂的循环应用。

[0026] 本申请的液流电池循环恢复系统还包括正极恢复装置,正极恢复装置与正极储液罐连接,正极恢复装置能够接收正极电解液,并促进正极电解液反应产生第二氧化气体;正极恢复装置还与催化反应装置连接,催化反应装置能够接收第二氧化气体,且第二氧化气体用于将催化剂氧化。正极恢复装置能够促进正极电解液反应并产生第二氧化气体;所产生的第二氧化气体能够与催化剂反应,从而降低正极电解液中的活性离子价态,帮助达到恢复电池容量的目的。

[0027] 本申请的一种液流电池循环恢复方法,包括以下步骤:在正极储液罐中装有正极电解液,正极电解液含有还原性离子和活性离子,还原性离子与活性离子反应,以降低活性离子的价态并产生第一氧化气体;将第一氧化气体通入催化反应装置中,催化反应装置内装有催化剂,第一氧化气体与催化剂反应,以将催化剂进行氧化;在负极储液罐中装有负极电解液,负极电解液含有支持电解质,支持电解质在电池充电过程中或状态下易发生副反应产生第一还原气体;将第一还原气体通入催化反应装置中,第一还原气体与已经被氧化的催化剂发生氧化还原反应,催化剂被还原并释放出酸性气体,生成的酸性气体能够返回负极储液罐,并被负极电解液吸收。本申请的方法将恢复过程与液流电池容量的衰减量、SOC进行连锁,实现了液流电池恢复的自动操作;且本申请的方法中还可以配制可选的外接还原气源的恢复体系,可以根据实际运行情况进行电解液的外部干预调整。

## 附图说明

[0028] 下面结合附图,通过对本申请的具体实施方式详细描述,将使本申请的技术方案及其它有益效果显而易见。

[0029] 图1为本申请实施例提供的液流电池循环恢复系统的连接示意图;

图2为本申请实施例提供的正极恢复装置的连接示意图;

图3为本申请实施例提供的还原气源的连接示意图;

图4为液流电池结构示意图;

图5为本申请实施例提供的液流电池循环恢复方法的流程图;

图6为本申请实施例提供的催化剂在氯气氧化前后及氢气还原前后的对比图;

附图标记,10-正极储液罐,101-第一出气端,102-第一进气端,103-第一出液端,104-第一进液端,20-催化反应装置,201-第二进气端,202-第二出气端,30-负极储液罐,301-第四出气端,302-第四进气端,40-第一管路,401-第一单向导通阀,50-第二管路,60-正极恢复装置,601-第二进液端,602-第二出液端,603-第三出气端,604-第三进气端,70-第三管路,80-第四管路,90-第五管路,901-第二单向导通阀,100-第六管路,200-第七管

路,2001-第三单向导通阀,300-第八管路,400-还原气源,500-尾气处理装置。

### 具体实施方式

[0030] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

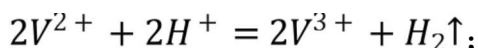
[0031] 在本申请的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接或可以相互通讯;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。在本申请的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个特征。

[0032] 本实施例中,所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0033] 下文的公开提供了许多不同的实施方式或例子用来实现本申请的不同结构。为了简化本申请的公开,下文中对特定例子的部件和设置进行描述。当然,它们仅仅为示例,并且目的不在于限制本申请。

[0034] 申请人发现,液流电池是由Thaller提出的一种电化学储能技术,是一种新的蓄电池。液流电池由电堆单元、电解液、电解液存储供给单元以及管理控制单元等部分构成,是利用正负极电解液分开,各自循环的一种高性能蓄电池,具有容量高、使用领域(环境)广、循环使用寿命长的特点。液流电池技术作为一种新型的大规模高效电化学储能(电)技术,通过反应活性物质的价态变化实现电能与化学能相互转换与能量存储。液流电池的结构示意图如图4所示,电池的正极电解液和负极电解液分别装在两个储罐中,利用送液泵实现电解液在电池系统内循环。在电堆内部,正极电解液、负极电解液用离子交换膜(或离子隔膜)分隔开,电池外接负载和电源;充放电过程,正负极电解液在电堆内电极上实现相应电对的氧化还原反应;随着持续充放电循环的运行,液流电池的充放电容量将会不可避免出现不同程度的衰减。

[0035] 以含钒液流电池为例,负极析氢反应导致的正负极电解液钒离子的平均价态升高是液流电池容量衰减的重要原因之一。正极 $VO\frac{1}{2}/VO^{2+}$ ,负极 $V^{3+}/V^{2+}$ ,初始阶段正负极活性物质质量相等,在循环过程中,负极电解液持续发生析氢反应:



使钒离子价态持续升高,表现为放电步骤结束时的正极溶液中五价钒浓度逐步升高,直接导致电池容量逐渐衰减。

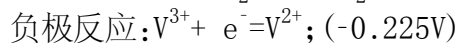
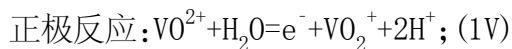
[0036] 为了恢复电池的容量,通常在高SOC条件下,向正极溶液中加入还原性物质,具有较强氧化性的高价活性离子可以与还原性物质发生氧化还原反应生成低价活性离子,从而

实现降低正负极电解液活性离子的平均价态。该方法会持续引入还原剂的氧化还原反应残留物。另一方面,燃料电池的方法也是目前研究应用方向之一,用还原气体与正极溶液构建电池,使用贵金属催化剂催化还原正极活性物质,降低价态,但由于贵金属催化剂容易脱落进入电解液中,导致负极析氢加剧而使电池容量急速衰减。

[0037] 因此亟待一种液流电池的恢复方法,实现电池的容量恢复,又不引入化学物质污染电解液。

[0038] 基于上述的问题,参见图1,本申请实施例提供了一种液流电池循环恢复系统,包括:正极储液罐10、催化反应装置20和负极储液罐30,正极储液罐10内装有正极电解液,正极电解液含有还原性离子和活性离子,还原性离子能够与活性离子反应,以降低活性离子的价态并产生第一氧化气体;催化反应装置20内装有催化剂,催化反应装置20与正极储液罐10连接,催化反应装置20能够接收第一氧化气体,且第一氧化气体用于将催化剂氧化;负极储液罐30内装有负极电解液,负极电解液含有支持电解质,支持电解质在电池充电过程中或状态下易发生副反应产生第一还原气体;负极储液罐30与催化反应装置20连接,催化反应装置20还能够接收第一还原气体,且第一还原气体用于将已经被氧化的催化剂还原,使生成的酸性气体能够返回负极储液罐30,并被负极电解液吸收。

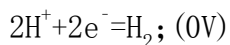
[0039] 全钒液流电池由正负两个反应电对构成,在充电过程中,正极发生氧化反应,负极发生还原反应:



在放电过程中,正极发生还原反应,负极发生氧化反应,与上述反应相反。

[0040] 在电池正负极设置相同物质量的活性离子,理论上可以让电池实现充放电能力,即在充电初始状态时,正极电解液中的四价钒离子与负极电解液中的三价钒物质质量相同时,正负极可以充入的电子数相同,或者在放电初始状态时,正极中的五价钒离子与负极中的二价钒离子物质质量相同时,正负极电化学反应可以放出的电子数相同。而电池的容量取决于两者中的最小值,即在充电初始状态时,正极电解液中的四价钒离子与负极电解液中的三价钒物质质量中的最低者决定了可充电量;在放电初始状态时,正极中的五价钒离子与负极中的二价钒离子物质质量中的最低者决定了可放电量。

[0041] 在电池负极,容易发生氢的还原反应:



负极二、三价钒的电势低于析氢反应(HER)的标准电势,但由于电池中采用碳毡作为电极,其析氢过电势较高,因此,可以很大程度上抑制析氢反应的发生。但析氢反应无法完全抑制,而且析氢反应不可逆。析氢反应发生时,正极对应的反应为钒的氧化,随着电池充放电过程循环进行,析氢量逐渐累积,正极电解液中含有的四价钒总量越来越低,电池可充电量逐渐降低。

[0042] 可以理解的是,为了恢复电池的容量,本实施例的系统中,通过正极储液罐10内正极电解液发生的反应,降低活性离子的价态并产生第一氧化气体,具体为将五价钒还原到四价,提高正极四价钒的总量,使其在充电初期,与负极中的三价钒物质质量接近,实现电池容量的恢复。参见图1,在一些实施方式中,本申请的恢复系统是一种自循环的封闭系统,整个过程未引入额外的装置或气源,也无需外加恢复剂,就可以保证电池容量的恢复,避免了

电解液被污染。

[0043] 在一些实施例中,进一步参见图1,正极储液罐10包括第一出气端101和第一进气端102,催化反应装置20包括第二进气端201和第二出气端202;恢复系统还包括:第一管路40和第二管路50,第一管路40分别与第一出气端101和第二进气端201连接,用于将第一氧化气体由正极储液罐10输送至催化反应装置20;第二管路50分别与第二出气端202和第一进气端102连接,用于在催化剂氧化后将剩余的第一氧化气体由催化反应装置20输送回正极储液罐10。可以理解的是,第一管路40和第二管路50的设置实现了第一氧化气体的循环输送,第一氧化气体从正极储液罐10通过第一管路40输送至催化反应装置20,然后通过第二管路50再次输送回正极储液罐10,这种循环输送确保了气体的充分利用。可以保持正极和负极电解液中活性离子和还原性离子的平衡,这有助于避免传统液流电池中析氢等副反应导致的正负极电解液平均价态偏高的问题,从而减轻电池容量衰减的影响。

[0044] 在一些实施例中,进一步参见图1,恢复系统还包括第一单向导通阀401,第一单向导通阀401设于第一管路40上。第一单向导通阀401使第一氧化气体只能由正极储液罐10流出,而不能反向流回正极储液罐10。

[0045] 在一些实施例中,进一步参见图2,恢复系统还包括正极恢复装置60,正极恢复装置60与正极储液罐10连接,正极恢复装置60能够接收正极电解液,并促进正极电解液反应产生第二氧化气体;正极恢复装置60还与催化反应装置20连接,催化反应装置20能够接收第二氧化气体,且第二氧化气体用于将催化剂氧化。

[0046] 需要说明的是,正极恢复装置60是一种促进正极电解液反应,还原正极电解液中的活性物质,产生第二氧化气体的装置;第二氧化气体可以是氯气、溴中的任一种。当正极电解液中的还原性离子与高价活性离子反应速度太慢或需要大幅度降低电解液中活性离子的价态时,需要连接正极恢复装置60;将高SOC正极电解液泵入正极恢复装置内,调控温度实现还原性离子与活性高价离子的氧化还原反应,产生第二氧化气体,从而降低正极电解液中的活性离子价态,达到恢复电池容量的目的。

[0047] 在一些实施例中,进一步参见图2,正极储液罐10包括第一出液端103和第一进液端104,正极恢复装置60包括第二进液端601和第二出液端602,恢复系统还包括:第三管路70和第四管路80,第三管路70分别与第一出液端103和第二进液端601连接,用于将正极电解液由正极储液罐10输送至正极恢复装置60;第四管路80分别与第二出液端602和第一进液端104连接,用于将反应后的正极电解液输送回正极储液罐10。可以理解的是,第三管路70和第四管路80用于将正极储液罐10中泵出高SOC的正极电解液并引入正极恢复装置60中进行反应恢复,然后返回到正极储液罐10中。

[0048] 在一些实施例中,进一步参见图2,正极恢复装置60还包括第三出气端603和第三进气端604;恢复系统还包括:第五管路90和第六管路100,第五管路90分别与第三出气端603和第二进气端201连接,用于将第二氧化气体由正极恢复装置60输送至催化反应装置20;第六管路100分别与第二出气端202和第三进气端604连接,用于在催化剂氧化后将剩余的第二氧化气体由催化反应装置20输送回正极恢复装置60。第五管路90和第六管路100的设置可以保持正极和负极电解液中活性离子和还原性离子的平衡,这有助于避免传统液流电池中析氢等副反应导致的正负极电解液平均价态偏高的问题,从而减轻电池容量衰减的影响。

[0049] 在一些实施例中,参见图2,恢复系统还包括:第二单向导通阀901,第二单向导通阀901设于第五管路90上。第二单向导通阀901允许第一氧化气体由正极恢复装置60流出,阻止第一还原气体流入正极恢复装置60。

[0050] 在一些实施例中,进一步参见图1,负极储液罐30包括第四出气端301和第四进气端302,恢复系统还包括:第七管路200和第八管路300,第七管路200分别与第四出气端301和第二进气端201连接,用于将第一还原气体由负极储液罐30输送至催化反应装置20;第八管路300分别与第二出气端202和第四进气端302连接,用于在催化反应装置20中被催化剂氧化后生成的气体输送回负极储液罐30。需要说明的是,第七管路200和第八管路300实现了第一还原气体和在催化反应装置20中被催化剂氧化后生成的气体的循环。

[0051] 在一些实施例中,恢复系统还包括第三单向导通阀2001,第三单向导通阀2001设于第七管路200上。第三单向导通阀2001允许第一还原气体由负极储液罐30流出,阻止第一氧化气体和二氧化化气体流入负极储液罐30。

[0052] 在一些实施例中,参见图3,恢复系统还包括:还原气源400和尾气处理装置500,还原气源400与催化反应装置20连接,用于向催化反应装置20通入第二还原气体;催化反应装置20接收第二还原气体,且第二还原气体用于将已经被氧化的催化剂还原;尾气处理装置500与负极储液罐30连接,用于处理由负极储液罐30排出的气体。可以理解的是,还原气源400的设置可以进一步为催化反应装置20提供第二还原气体,可以保证催化反应装置20中的催化剂完全被还原,最大化促进催化剂与第一氧化气体和二氧化化气体的反应量。尾气处理装置500可以保证负极储液罐30排出的气体通过催化氧化产生水或二氧化碳后排放,避免了环境污染。

[0053] 在一些实施例中,催化剂选自铜基催化剂、镍基催化剂、铋基催化剂中的至少一种。铜基催化剂包括但不限于铜、氧化铜、氯化铜、氯化亚铜、溴化铜、碘化铜、含铜合金;镍基催化剂包括但不限于:镍、氧化镍、氯化镍、溴化镍、含镍合金;铋基催化剂包括但不限于:铋、氧化铋、氯化铋、溴化铋、含铋合金。

[0054] 在一些实施例中,催化剂还原状态可以通过颜色外观判断,如有金属光泽等。参见图6,氧化前催化剂为浅色状态,氧化后催化为深色状态,还原后催化剂回到浅色状态。

[0055] 在一些实施例中,还原性离子选自氯离子、溴离子中的至少一种。

[0056] 在一些实施例中,还原性离子由可释放氯离子或含溴离子的组分提供,如高氯酸、次氯酸、氯酸、盐酸、液溴、次溴酸、氢溴酸和溴酸中的一种或几种的混合。

[0057] 在一些实施例中,活性离子选自钒离子、锰离子、溴离子、铁离子、铅离子中的至少一种。

[0058] 在一些实施例中,负极电解液中含有钒离子、铬离子、锰离子、钛离子、铁离子、锌离子、锡离子、铋离子、汞离子中的一种或几种的混合。

[0059] 在一些实施例中,支持电解质选自硫酸、盐酸、磷酸中的至少一种。

[0060] 在一些实施例中,第一氧化气体选自氯气、溴中的至少一种。

[0061] 在一些实施例中,第一还原气体为氢气。

[0062] 在一些实施例中,二氧化化气体选自氯气、溴中的至少一种。

[0063] 在一些实施例中,第二还原气体选自氢气、一氧化碳、甲烷、丙烷中的至少一种。

[0064] 在一些实施例中,正极电解液在反应前的SOC为60%~100%,正极电解液在反应后的

SOC为50%~100%。优选的,正极电解液在反应前的SOC为75%~90%,正极电解液在反应后的SOC为60%~70%。其中,SOC(State of Charge)代表电池的电荷充电状态,它表示电池当前存储的电荷量与其最大电荷容量之间的比例。

[0065] 在一些实施例中,参见图5,还提供一种液流电池循环恢复方法,包括以下步骤:

在正极储液罐10中通入正极电解液,正极电解液含有还原性离子和活性离子,还原性离子与活性离子反应,以降低活性离子的价态并产生第一氧化气体;

将第一氧化气体通入催化反应装置20中,催化反应装置20内装有催化剂,第一氧化气体与催化剂反应,以将催化剂进行氧化;

在负极储液罐30中通入负极电解液,负极电解液含有支持电解质,支持电解质在电池充电过程中或状态下易发生副反应产生第一还原气体;

将第一还原气体通入催化反应装置20中,第一还原气体与已经被氧化的催化剂发生氧化还原反应,催化剂被还原并释放出酸性气体,生成的酸性气体能够返回负极储液罐30,并被负极电解液吸收。

[0066] 可以理解的是,本申请的方法将恢复过程与电池容量的衰减量、SOC进行连锁,实现了电池恢复的自动操作,液流电池循环恢复系统解决了液流电池析氢等副反应导致的正负极电解液平均价态偏高导致的电池容量衰减问题。

[0067] 在一些实施例中,还原性离子与活性离子的摩尔比为(1~10):(0.1~5)。进一步优选的,还原性离子与活性离子的摩尔比可以为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1中的任意一比值或任意两比值之间的范围。

[0068] 在一些实施例中,还原性离子在正极电解液中的浓度为0.5~10 mol/L;例如可以是0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L、0.9 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L、5 mol/L、6 mol/L、7 mol/L、8 mol/L、9 mol/L、10 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0069] 在一些实施例中,活性离子在正极电解液中的浓度为0.1~5 mol/L。例如可以是0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L、0.9 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L、5 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0070] 在一些实施例中,支持电解质在负极电解液中的浓度为0.5~10 mol/L。例如可以是0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L、0.9 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L、5 mol/L、6 mol/L、7 mol/L、8 mol/L、9 mol/L、10 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0071] 在一些实施例中,还原性离子与活性离子反应的温度为20~100°C。例如,可以是20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0072] 在一些实施例中,第一氧化气体与催化剂反应的温度为20~400°C;例如,可以是20°C、50°C、100°C、120°C、150°C、180°C、200°C、250°C、300°C、350°C、400°C中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0073] 在一些实施例中,第一还原气体与已经被氧化的催化剂的反应温度为100~550°C;例如,可以是100°C、150°C、200°C、250°C、300°C、350°C、400°C、450°C、500°C、550°C中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0074] 在一些实施例中,在还原性离子与活性离子反应的步骤之前,还包括:

将正极电解液通入正极恢复装置60,通过调节温度使正极电解液反应产生第二氧化气体,并降低活性离子的价态;

将第二氧化气体通入催化反应装置20中,第二氧化气体与催化剂反应,以将催化剂进行氧化。

[0075] 可以理解的是,正极恢复装置60可以进一步提高正极电解液中还原性离子和活性离子的反应,以保证产生第二氧化气体,从而降低正极电解液中的活性离子价态,达到恢复电池容量的目的。第二氧化气体和第一氧化气体为同一种气体,可以用于与催化剂反生氧化反应。

[0076] 在一些实施例中,在正极恢复装置60中,调节温度的范围为20~100°C。例如,调节的温度可以是20°C、25°C、30°C、35°C、40°C、45°C、50°C、55°C、60°C、65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C、95°C、100°C中的任意一值或任意两值之间的范围。

[0077] 在一些实施例中,在第一氧化气体与催化剂反应的步骤之前和/或第一还原气体与已经被氧化的催化剂进行反应的步骤之后。当第一还原气体量不足时,催化剂不能完全被还原。

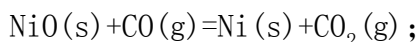
[0078] 将还原气源400提供的第二还原气体通入催化反应装置20中,将催化剂完全还原;将反应后的气体导入负极储液罐30,然后经过尾气处理装置500进行处理并排放。

[0079] 可以理解的是,除液流电池循环恢复系统外,配制了可选的外接还原气源400的恢复体系,可以根据实际运行情况进行电解液的外部干预调整。

[0080] 使用上述的液流电池循环恢复方法,电池的充放电循环容量几乎无衰减,真正做到了长寿命无衰减液流电池的特征。

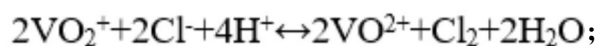
[0081] 具体提供一种液流电池的恢复方法,包括:

步骤1、将催化剂装入催化反应装置20,将催化反应装置20循环接入还原气源400,将第二还原气体通入放入催化反应装置20中的催化剂预还原;以氧化镍为例,发生如下反应:



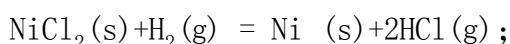
反应后产生的气体经由外循环管路导入负极储液罐,然后经过尾气处理装置500后排放;反应完成后进入步骤2;如果采用还原性催化剂,直接进入步骤2;

步骤2、高SOC下,正极储液罐10内还原性离子与高价活性离子反应产生第一氧化气体,反应如下:



步骤3、切换内循环管路,通过第一管路40将第一氧化气体泵入催化反应装置20中,以镍催化剂为例,催化反应装置20发生吸收反应生成镍的氯化物;残留气体经由第二管路50返回正极储液罐10,实现循环吸收;

步骤4、切换循环管路,将负极储液罐30中产生的第一还原气体由第七管路200泵入催化反应装置20,将催化剂还原;以氯化镍为例,发生的反应如下:



催化反应装置20内产生的气体(氯化氢)经由第八管路300通入负极储液罐30;一定的循环体积内催化剂被还原至目标状态,返回步骤2,实现内循环,否则进入步骤5;

步骤5、切换循环管路,通入外部还原气( $H_2$ )将催化剂还原,反应同步骤4;当催化剂被还原至目标状态,返回步骤2;

步骤6、当正极电解液的还原性离子与高价活性离子反应速度太慢或需要大幅度降低正极电解液中活性离子价态时,连接正极恢复装置60;将高SOC正极电解液通过第三管路70泵入正极恢复装置60内,调控温度实现还原性离子与活性高价离子的氧化还原反应,产生卤素气体(如氯气),从而降低正极电解液中的活性离子价态,达到恢复电池容量的目的,反应同步骤2;随后反应后的正极电解液通过第四管路80输送回正极储液罐10;

步骤7、将正极恢复装置60内气体(含卤族气体)通过第五管路90泵入催化反应装置20,反应同步骤3;残留气体经由第六管路100泵入正极恢复装置60,实现循环吸收;然后再再次进入步骤4或步骤5。

[0082] 在上述的恢复方法中,正极电解液恢复的液体循环方式为:正极储液罐-正极恢复装置-正极储液罐。

[0083] 在上述的恢复方法中,气体氧化催化剂的循环方式包括:1) 正极储液罐-催化反应装置-正极储液罐;2) 正极恢复装置-催化反应装置-正极恢复装置;

在上述的恢复方法中,气体还原催化剂的循环方式包括:1) 负极储液罐-气体装置-负极储液罐;2) 还原气源-催化反应装置-负极储液罐-尾气处理装置。

[0084] 具体应用

参见表1,液流电池正、负极电解液的钒离子的初始平均价态为3.503,正、负极电解液单侧容量分别是:正极15894.83 Ah,负极15964.52 Ah,电池理论最高容量为:15894.83 Ah;正极五价钒初始浓度为:0.069 mol/L。经过100次充放电循环后,正、负极钒离子的平均价态由原来初始3.503升高至3.601,正负极电解液单侧容量分别是:正极14054.07 Ah,负极16800.69 Ah,电池理论最高容量降至14054.07 Ah。将循环100圈后的液流电池充电至高SOC状态,采用本申请实施例提供的液流电池循环恢复系统进行价态调整,将催化反应装置温度调至 $100^{\circ}C$ ,循环通入正极储液罐中的氯气至催化剂表面变为黑灰色;再将催化反应装置调整至 $450^{\circ}C$ 后,循环通入负极储液罐中的析氢反应所产生的氢气60min,然后切换至外接还原气体,至催化剂颜色变为银灰色。

[0085] 表1

步骤		V全/ mol/L	V <sup>2+</sup> / mol/L	V <sup>3+</sup> / mol/L	VO <sup>2+</sup> / mol/L	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> / mol/L	容量/A h	SOC	溶液 平均 价态
初始溶 液	正极	2.245	/	/	2.176	0.069	15894.8 3	/	3.503
	负极	1.513	/	1.504	0.009	/	15964.5 2	/	
第一次循环恢复									
100圈 循环后	正极	2.255	/	/	1.924	0.331	14054.0 7	/	3.601
	负极	1.489	/	1.360	0.129	/	16800.6 9	/	
充电至 高SOC	正极	2.253	/	/	0.252	2.001	/	88.81 %	/
恢复后	正极	2.255	/	/	0.605	1.650	/	73.17 %	/
恢复并 放电后	正极	2.254	/	/	2.239	0.015	16355.0 2	/	3.495
	负极	1.508	/	1.469	0.018	/	16119.3 7	/	
第二次循环恢复									
100圈 循环后	正极	2.252	/	/	1.912	0.34	13966.4 1	/	3.565
	负极	1.488	/	1.469	0.019	/	15980.0 1	/	
充电至 高SOC	正极	2.251	/	/	0.197	2.054	/	91.25 %	/
恢复后	正极	2.252	/	/	0.552	1.700	/	75.49 %	/
恢复并 放电后	正极	2.249	/	/	2.199	0.050	16062.8 3	/	3.494
	负极	1.511	0.008	1.503	0	/	15956.7 8	/	
第三次循环恢复									
100圈 循环后	正极	2.253	/	/	1.914	0.339	13981.0 2	/	3.564
	负极	1.489	/	1.472	0.017	/	15933.5 5	/	
充电至 高SOC	正极	2.254	/	/	0.257	1.997	/	88.60 %	/
恢复后	正极	2.263	/	/	0.604	1.659	/	73.31 %	/
恢复并 放电后	正极	2.243	/	/	2.203	0.04	16092.0 5	/	3.497
	负极	1.496	/	1.789	0.007	/	15964.5 2	/	

[0086] 分段取样检测结果见表1。经过第一次恢复循环程序,正极SOC由原来的88.81%降低至73.17%,钒离子平均价态恢复至3.495,理论最大容量恢复至16119.37 Ah。继续完成三

个周期的充放电测试恢复循环,结果显示,理论最大容量恢复至15964.52 Ah,因此采用本申请的恢复系统可以很好的保持电池容量。

[0087] 以上对本申请实施例所提供的一种液流电池循环恢复系统及恢复方法进行了详细介绍,本申请中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的技术方案及其核心思想;本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例的技术方案的范围。



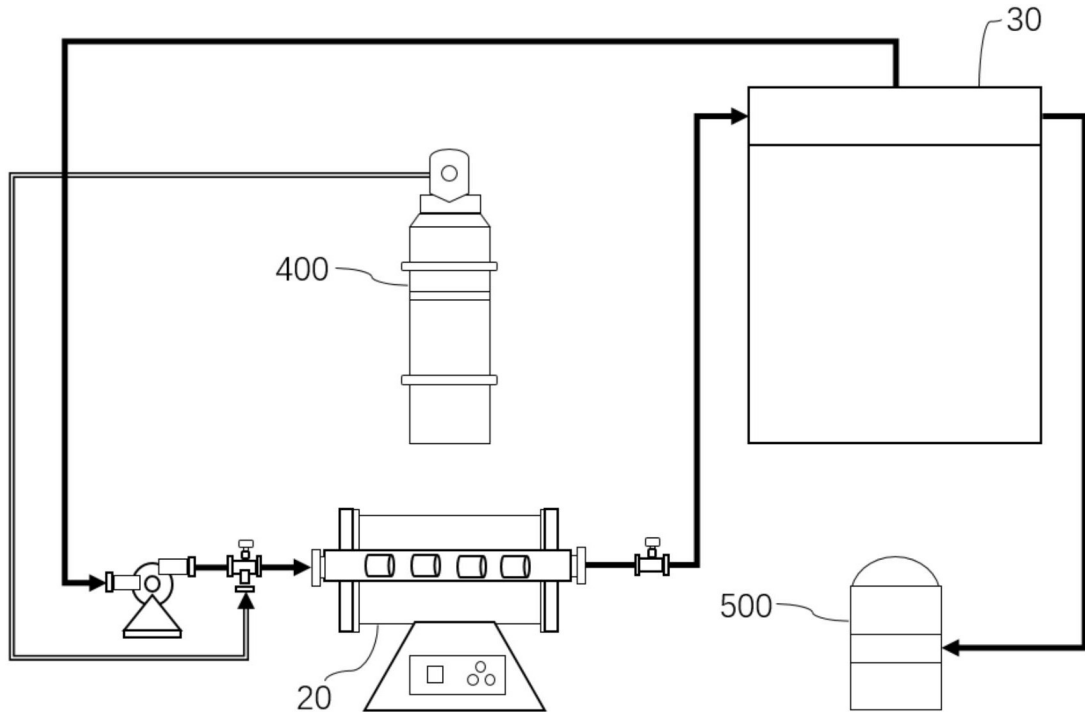


图3

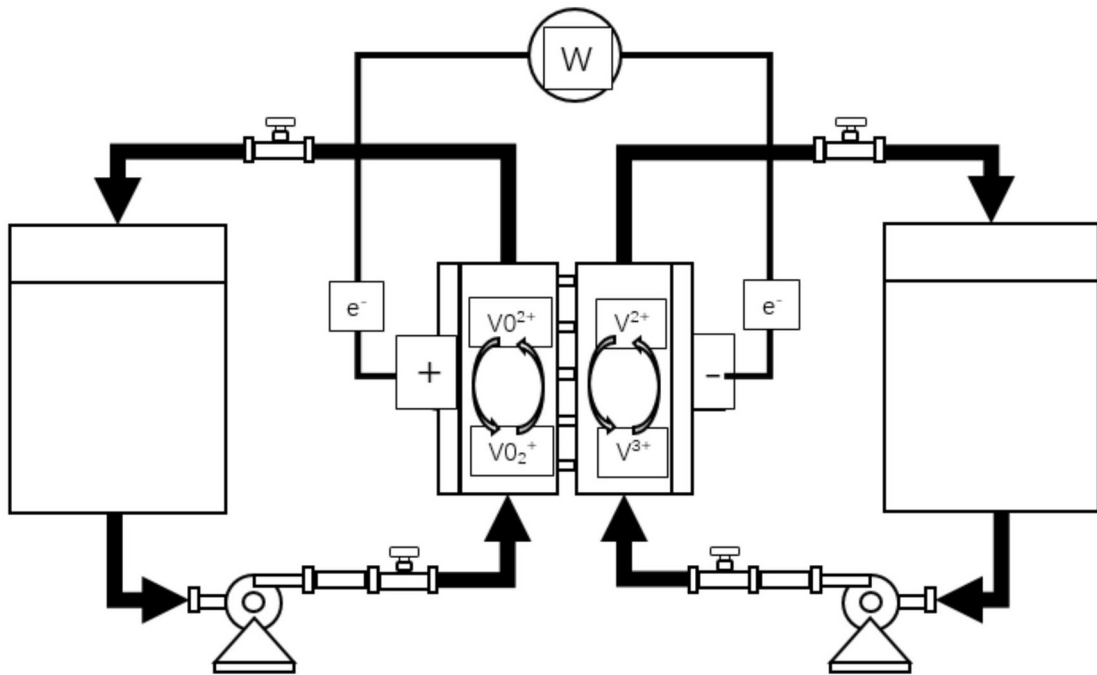


图4

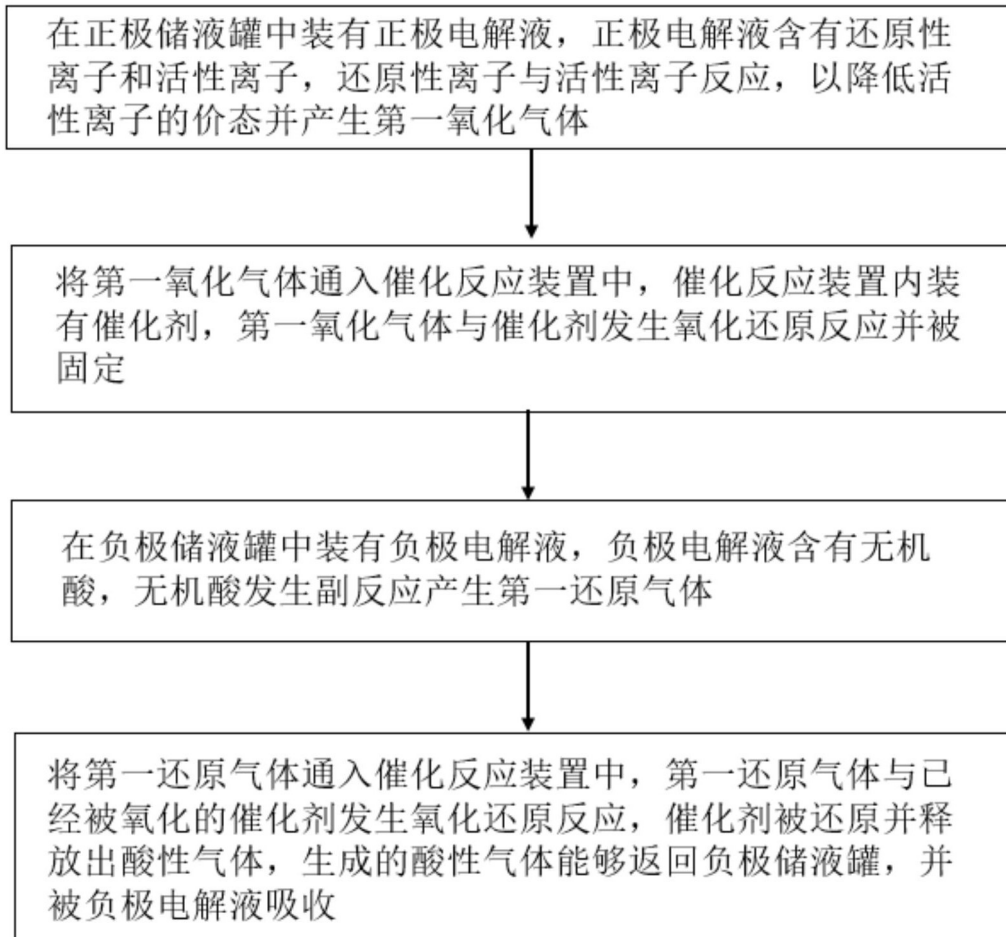


图5

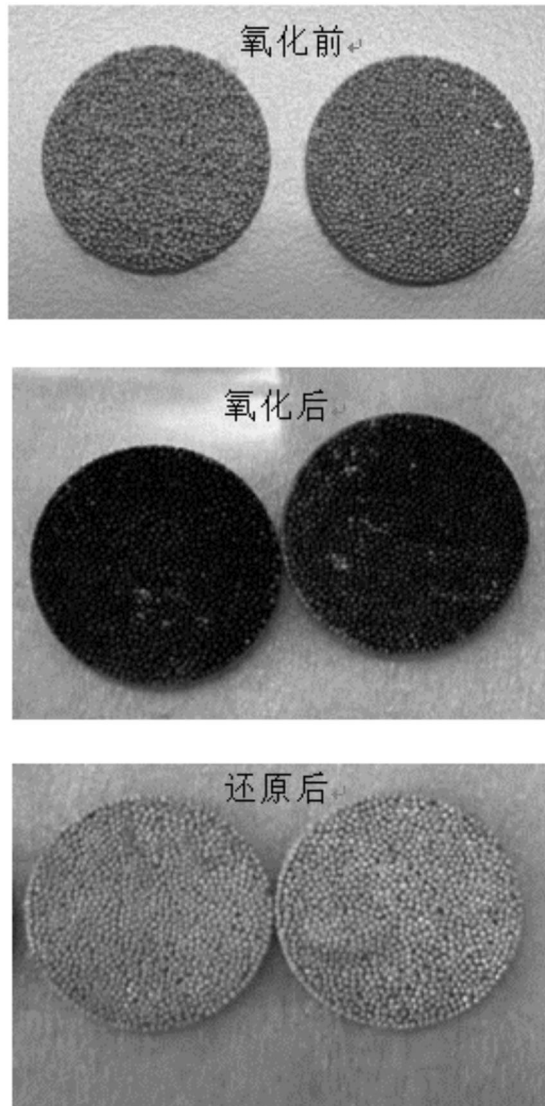


图6