



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120300229 A

(43) 申请公布日 2025.07.11

(21) 申请号 202510357182.6

G16C 10/00 (2019.01)

(22) 申请日 2025.03.25

(71) 申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116000 辽宁省大连市大连普湾新区
三十里堡临港工业区

(72) 发明人 李达京 韩延峰 刘若男 荣明林
曲爽 邹守相 刘秀童 万一来
孙晓菲

(74) 专利代理机构 大连星河彩舟专利代理事务
所(普通合伙) 21263

专利代理师 孙晓婷

(51) Int. Cl.

H01M 8/04992 (2016.01)

H01M 8/04298 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

全钒液流电池电解液综合价态及各离子浓度实时计算方法

(57) 摘要

本发明提供了一种全钒液流电池电解液综合价态及各离子浓度实时计算方法,属于全钒液流电池技术领域。该方法采用参比电压计算综合价态和各价态钒离子浓度,依次对多个一元函数进行求解,对电池系统BMS的数据处理模块的计算需求低,并且操作简单,计算结果稳定,避免了随着系统长时间运行导致计算结果产生累计偏差的现象发生。

1. 全钒液流电池电解液综合价态计算方法,其特征在于,包括:

获取电池系统在相同综合价态、不同初始正负极电解液总钒浓度比下的开路电压OCV值及参比电压RCV值,拟合出第一组OCV-RCV曲线,并对各曲线进行线性偏移;基于偏移后的参比电压,拟合得到初始正负极电解液总钒浓度比计算模型;

获取电池系统在相同初始正负极电解液总钒浓度比、不同综合价态下的开路电压OCV值及参比电压RCV值,拟合出第二组OCV-RCV曲线;利用所述初始正负极电解液总钒浓度比计算模型得到第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比,并建立综合价态计算模型,得到综合价态。

2. 根据权利要求1所述的全钒液流电池电解液综合价态计算方法,其特征在于,所述初始正负极电解液总钒浓度比计算模型的拟合过程包括:

在相同综合价态 CVS^0 、不同正负极电解液总钒浓度比 CR_n^0 的第一初始条件下,电池系统从SOC为0%充满至100%过程中,记录电池系统开路电压OCV值以及正极电解液与参比液之间的参比电压RCV值,拟合得到第一组OCV-RCV曲线,并将线性相关系数 R^2 最接近1的OCV-RCV曲线作为第一基准曲线;所述第一组OCV-RCV曲线包括n条, $n \geq 2$;

对所述第一组OCV-RCV曲线进行偏移,任一曲线偏移后的参比电压RCV'的计算公式为:

$$RCV' = RCV_i - RCV_m + A_1 \quad (1)$$

其中, RCV_i 、 RCV_m 分别为任一曲线偏移前OCV值等于i和m时对应的RCV值, A_1 为所述第一基准曲线上OCV值等于m时对应的RCV值; $i \in [\min, \max]$, $m = (\min + \max) / 2$, \min 、 \max 分别表示曲线全区间内OCV的最小值和最大值;

将偏移后各曲线的 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} 分别与所述第一初始条件下各曲线的正负极电解液总钒浓度比 CR_n^0 进行拟合,得到初始正负极电解液总钒浓度比计算模型:

$$CR'_{m+a} = A_2 \times RCB'_{m+a} + B_2 \times RCV'_{m+a} + C_2 \quad (2)$$

$$CR'_{\max} = A_3 \times RCB'_{\max} + B_3 \times RCV'_{\max} + C_3 \quad (3)$$

其中, CR'_{m+a} 、 CR'_{\max} 表示分别采用 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} 计算得到的初始正负极电解液总钒浓度比; RCV'_{m+a} 、 RCV'_{\max} 分别表示偏移后各曲线OCV值分别等于m+a及max时所对应的RCV值;a为0.10~0.14内任意常数; A_2 、 A_3 、 B_2 、 B_3 、 C_2 、 C_3 均为拟合系数。

3. 根据权利要求2所述的全钒液流电池电解液综合价态计算方法,其特征在于,所述综合价态的计算方法包括:

在相同正负极电解液总钒浓度比 CR^0 、不同综合价态 CVS_u^0 的第二初始条件下,电池系统从SOC为0%充满至100%过程中,记录电池系统开路电压OCV值和正极电解液与参比液之间的参比电压RCV值,拟合得到第二组OCV-RCV曲线,所述第二组OCV-RCV曲线包括u条, $u \geq 2$;

利用公式(1)求取第二组OCV-RCV曲线中各曲线的 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} ,并将 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} 分别代入公式(2)和(3)求得各曲线的 CR'_{m+a} 和 CR'_{\max} ,将各曲线的 CR'_{m+a} 和 CR'_{\max} 的差值 CR'' 分别与各曲线对应的综合价态 CVS_u^0 进行拟合,得到综合价态CVS的计算公式:

$$CVS = A_4 \times CR''^3 + B_4 \times CR''^2 + C_4 \times CR'' + D_4 \quad (4)$$

其中, A_4 、 B_4 、 C_4 、 D_4 均为拟合系数。

4. 根据权利要求3所述的全钒液流电池电解液综合价态计算方法,其特征在于, $i \in [1.26, 1.54]$, $m = 1.40$, $a = 0.10$ 。

5. 应用权利要求1-4任一所述方法实时计算各离子浓度的方法,其特征在于,基于综合价态计算模型得到的综合价态分别对测量得到的参比电压及负极电解液电位进行偏移,并基于偏移后的参比电压及负极电解液电位计算各价态钒离子浓度。

6. 根据权利要求5所述的实时计算各离子浓度的方法,其特征在于,所述基于综合价态计算模型得到的综合价态分别对测量得到的参比电压及负极电解液电位进行偏移,具体方法为:

设 CVS_y^0 为最优综合价态,所述第二组OCV-RCV曲线的综合价态 CVS_u^0 中包括最优综合价态 CVS_y^0 ,选取最优综合价态 CVS_y^0 所对应的OCV-RCV曲线作为第二基准曲线;

在第二组OCV-RCV曲线中,将第二基准曲线及除第二基准曲线外的其余曲线上OCV值等于*i*时的RCV值作差,与对应曲线的CVS计算值进行拟合,得到公式:

$$RCV'_i = (A_7 \times CVS + B_7) \times C_7 + RCV_i \quad (5)$$

其中, RCV_i 为OCV值等于*i*时的RCV值; RCV'_i 为 RCV_i 经偏移后的值; A_7 、 B_7 、 C_7 为数据积累计算得的经验常数;

经电解液综合价态偏移后的负极电解液电位 V'_n 为:

$$V'_n = L + RCV'_i - OCV_i \times 1000 \quad (6)$$

其中, L 为参比电解液电位, OCV_i 表示OCV值等于*i*。

7. 根据权利要求6所述的实时计算各离子浓度的方法,其特征在于,所述基于偏移后的参比电压及负极电解液电位计算各价态钒离子浓度的具体方法为:

利用公式(5)计算第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的 RCV'_i 并分别与对应曲线取 OCV_i 时的4、5价钒离子浓度实测值进行拟合,利用公式(6)计算第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的 V'_n 并分别与对应曲线取 OCV_i 时的2、3价钒离子浓度实测值进行拟合,得到公式如下:

$$C_v^{2+} = D_1 \times V_n'^3 + E_1 \times V_n'^2 + F_1 \times V_n' + G_1 \quad (7)$$

$$C_v^{3+} = D_2 \times V_n'^3 + E_2 \times V_n'^2 + F_2 \times V_n' + G_2 \quad (8)$$

$$C_v^{4+} = D_3 \times RCV_i'^3 + E_3 \times RCV_i'^2 + F_3 \times RCV_i' + G_3 \quad (9)$$

$$C_v^{5+} = D_4 \times RCV_i'^3 + E_4 \times RCV_i'^2 + F_4 \times RCV_i' + G_4 \quad (10)$$

其中, C_v^{2+} 、 C_v^{3+} 、 C_v^{4+} 、 C_v^{5+} 分别为只计算综合价态偏移后的2、3、4、5价钒离子浓度, $D_1 \sim D_4$ 、 $E_1 \sim E_4$ 、 $F_1 \sim F_4$ 、 $G_1 \sim G_4$ 为数据积累计算得的经验常数。

8. 根据权利要求5所述的实时计算各离子浓度的方法,其特征在于,将第二组OCV-RCV曲线中各曲线初始正负极电解液总钒浓度比的实测值与计算值之比,与所述综合价态计算模型得到第二组OCV-RCV曲线的综合价态进行拟合,得到初始正负极电解液总钒浓度比修正模型;并基于所述初始正负极电解液总钒浓度比修正模型对所述各价态钒离子浓度进行修正,得到修正后的各价态钒离子浓度。

9. 根据权利要求8所述的实时计算各离子浓度的方法,其特征在于,所述初始正负极电解液总钒浓度比修正模型的拟合方法为:

将第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比实测值和利用公式(2)计算得到的该曲线的 CR'_{m+a} 的比值,与公式(4)得到的该曲线的CVS计算值进行拟合;将第二组OCV-

RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比实测值和利用公式(3)计算得到的该曲线的 CR'_{\max} 的比值,与公式(4)得到的该曲线的CVS计算值进行拟合,得到公式:

$$CR_{m+a} = CR'_{m+a} (A_5 \times CVS^3 + B_5 \times CVS^2 + C_5 \times CVS + D_5) \quad (11)$$

$$CR_{\max} = CR'_{\max} (A_6 \times CVS^3 + B_6 \times CVS^2 + C_6 \times CVS + D_6) \quad (12)$$

$$CR = \text{AVG} (CR_{m+a} + CR_{\max}) \quad (13)$$

其中, CR_{m+a} 表示采用 CR'_{m+a} 和CVS拟合得到的初始正负极电解液总钒浓度比, CR_{\max} 表示采用 CR'_{\max} 和CVS拟合得到的初始正负极电解液总钒浓度比; A_5 、 A_6 、 B_5 、 B_6 、 C_5 、 C_6 、 D_5 、 D_6 均为拟合系数; CR 为平均初始正负极电解液总钒浓度比,AVG为平均函数。

10. 根据权利要求9所述的实时计算各离子浓度的方法,其特征在于,基于所述初始正负极电解液总钒浓度比修正模型对所述各价态钒离子浓度进行修正,具体方法为:

将第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的各价态钒离子浓度实测值和各价态钒离子浓度计算值的比值,与计算所得的平均初始正负极电解总钒液浓度比,以及 OCV_i 进行拟合;得到偏移后的各价态钒离子浓度分别为:

$$C_v^{2+} = C_v^{2+} \times (CR + H_1) \times |I_1 - OCV_i| \times J_1 \quad (14)$$

$$C_v^{3+} = C_v^{3+} \times (CR + H_2) \times |I_2 - OCV_i| \times J_2 \quad (15)$$

$$C_v^{4+} = C_v^{4+} \times (CR + H_3) \times |I_3 - OCV_i| \times J_3 \quad (16)$$

$$C_v^{5+} = C_v^{5+} \times (CR + H_4) \times |I_4 - OCV_i| \times J_4 \quad (17)$$

其中, C_v^{2+} 、 C_v^{3+} 、 C_v^{4+} 、 C_v^{5+} 分别为浓度比偏移后电解液中2、3、4、5价钒离子的浓度, CR 为平均初始正负极电解总钒液浓度比, $H_1 \sim H_4$ 、 $I_1 \sim I_4$ 、 $J_1 \sim J_4$ 为数据积累计算得的经验常数。

全钒液流电池电解液综合价态及各离子浓度实时计算方法

技术领域

[0001] 本发明属于全钒液流电池技术领域,具体涉及一种实时监控全钒液流电池电解液各价态钒离子浓度及综合价态的计算方法。

背景技术

[0002] 对全钒液流电池正负极电解液各价态钒离子浓度进行实时监控,可以确保电池在最佳状态下运行,避免浓度过高或过低导致的性能下降或电池损坏,对于确保电池安全、高效和稳定运行至关重要。现有常用的综合价态检测方法包括电位滴定法、电化学方法以及液相色谱法等,这些方法各有优缺点,电位滴定法操作简单、检测成本低,但需要一定的化学试剂和设备;液相色谱法灵敏度高、检测速度快,但设备昂贵且操作复杂;电化学方法无需化学试剂辅助,检测结果准确,但对设备的要求较高;上述方法操作繁琐,且依赖操作人员的经验,准确性难以得到保证。中国专利CN 109473703A中通过SOC检测装置对不同浓度的正/负极电解液相对于参比电解液的电位进行采样,同时采集正/负极电解液体积数据;通过采样数据拟合出正/负极电解液电位经验公式并建立电解液浓度检测数据库;经验公式包括正/负极电解液电位经验公式、总钒物质质量守恒公式以及可选公式/不等式中的至少一个公式或不等式确定待测正/负极电解液中各价态钒离子浓度。该方法的主要缺陷包括:①使用正负极电位经验公式常数计算各价态钒离子浓度时,默认了正负极电解液总钒浓度比长时间固定不变,但实际使用过程中正负极电解液总钒浓度比会随着长时间运行而升高进而导致长时间连续运行后使用的正负极电位经验公式常数会变得缺乏准确性;②计算正负极电解液综合价态时需要统计电解液体积数据;③拟合出的计算公式相对复杂并且需要4个以上公式的联立进行求解,对BMS计算能力要求较高,实际使用会提高成本。此外,中国专利CN 105388127B中通过测量正负极电解液的折射率、正负极电解液的开路电压、正负极电解液体积,在线获得全钒液流电池各离子浓度。该方法主要缺陷有:①需要搭建一种全钒液流电池各离子浓度在线检测系统,包括:折射率测量设备、开路电压测量设备、电解液体积测量设备、离子浓度计算设备。其中折射率测量设备以及离子浓度计算设备的添加会大大提高体系的成本;②拟合出的的计算公式相对复杂,对离子浓度计算设备精度要求较高。基于此,本发明提出了一种实时监控全钒液流电池电解液各价态钒离子浓度及综合价态的计算方法。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种全钒液流电池电解液综合价态及实时监控各价态钒离子浓度的计算方法,该方法采用参比电压进行计算,操作简单,避免了随着系统长时间运行导致计算结果产生累计偏差的现象发生。

[0004] 本发明的技术方案为:

[0005] 本发明第一方面提供了一种全钒液流电池电解液综合价态计算方法,包括以下步骤:

[0006] 获取电池系统在相同综合价态、不同初始正负极电解液总钒浓度比下的开路电压OCV值及参比电压RCV值,拟合出第一组OCV-RCV曲线,并对各曲线进行线性偏移;基于偏移后的参比电压,拟合得到初始正负极电解液总钒浓度比计算模型;

[0007] 获取电池系统在相同初始正负极电解液总钒浓度比、不同综合价态下的开路电压OCV值及参比电压RCV值,拟合出第二组OCV-RCV曲线;利用所述初始正负极电解液总钒浓度比计算模型得到第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比,并建立综合价态计算模型,得到综合价态。

[0008] 进一步的,所述初始正负极电解液总钒浓度比计算模型的拟合过程包括:

[0009] 在相同综合价态 CVS^0 、不同正负极电解液总钒浓度比 CR_n^0 的第一初始条件下,电池系统从SOC为0%充满至100%过程中,记录电池系统开路电压OCV值以及正极电解液与参比液之间的参比电压RCV值,拟合得到第一组OCV-RCV曲线,并将线性相关系数 R^2 最接近1的OCV-RCV曲线作为第一基准曲线;所述第一组OCV-RCV曲线包括n条, $n \geq 2$;

[0010] 对所述第一组OCV-RCV曲线进行偏移,以消除正负极电解液总钒浓度比变化对RCV值的影响;第一组OCV-RCV曲线中任一曲线偏移后的参比电压RCV'的计算公式为:

$$[0011] \quad RCV' = RCV_i - RCV_m + A_1 \quad (1)$$

[0012] 其中, RCV_i 、 RCV_m 分别为任一曲线偏移前OCV值等于i和m时对应的RCV值, A_1 为所述第一基准曲线上OCV值等于m时对应的RCV值; $i \in [\min, \max]$, $m = (\min + \max) / 2$, \min 、 \max 分别表示曲线全区间内OCV的最小值和最大值;

[0013] 将偏移后各曲线的 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} 分别与所述第一初始条件下各曲线的正负极电解液总钒浓度比 CR_n^0 进行拟合,得到初始正负极电解液总钒浓度比计算模型:

$$[0014] \quad CR'_{m+a} = A_2 \times RCV'_{m+a}{}^2 + B_2 \times RCV'_{m+a} + C_2 \quad (2)$$

$$[0015] \quad CR'_{\max} = A_3 \times RCV'_{\max}{}^2 + B_3 \times RCV'_{\max} + C_3 \quad (3)$$

[0016] 其中, CR'_{m+a} 、 CR'_{\max} 表示分别采用 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} 计算得到的初始正负极电解液总钒浓度比; RCV'_{m+a} 、 RCV'_{\max} 分别表示偏移后各曲线OCV值分别等于m+a及max时所对应的RCV值;a为0.1~0.14内任意常数; A_2 、 A_3 、 B_2 、 B_3 、 C_2 、 C_3 均为拟合系数。

[0017] 进一步的,所述综合价态的计算方法包括:

[0018] 在相同正负极电解液总钒浓度比 CR^0 、不同综合价态 CVS_u^0 的第二初始条件下,电池系统从SOC为0%充满至100%过程中,记录电池系统开路电压OCV值和正极电解液与参比液之间的参比电压RCV值,拟合得到第二组OCV-RCV曲线,所述第二组OCV-RCV曲线包括u条, $u \geq 2$;其中,设 CVS_y^0 为最优综合价态,所述不同综合价态 CVS_u^0 中包括最优综合价态 CVS_y^0 ,选取最优综合价态所对应的OCV-RCV曲线作为第二基准曲线;

[0019] 利用公式(1)求取第二组OCV-RCV曲线中各曲线的 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} ,并将 RCV'_{m+a} 和 RCV'_{\max} 分别代入公式(2)和(3)求得各曲线的 CR'_{m+a} 和 CR'_{\max} ,将各曲线的 CR'_{m+a} 和 CR'_{\max} 的差值 CR'' 分别与各曲线对应的综合价态 CVS_u^0 进行拟合,得到综合价态CVS的计算公式:

$$[0020] \quad CVS = A_4 \times CR''^3 + B_4 \times CR''^2 + C_4 \times CR'' + D_4 \quad (4)$$

[0021] 其中, A_4 、 B_4 、 C_4 、 D_4 均为拟合系数。

[0022] 本发明第二方面提供了一种应用上述全钒液流电池电解液综合价态计算方法实时计算各离子浓度的方法,该方法基于综合价态计算模型得到的综合价态分别对测量得到

的参比电压及负极电解液电位进行偏移,并基于偏移后的参比电压及负极电解液电位计算各价态钒离子浓度。

[0023] 进一步的,所述基于综合价态计算模型得到的综合价态分别对测量得到的参比电压及负极电解液电位进行偏移,具体方法为:

[0024] 在第二组OCV-RCV曲线中,将第二基准曲线及除第二基准曲线外的其余曲线上OCV值等于*i*时的RCV值作差,与对应曲线的CVS计算值进行拟合,得到公式:

$$[0025] \quad RCV'_i = (A_7 \times CVS + B_7) \times C_7 + RCV_i \quad (5)$$

[0026] 其中,RCV_{*i*}为OCV值等于*i*时的RCV值;RCV'_{*i*}为RCV_{*i*}经偏移后的值;A₇、B₇、C₇为数据积累计算得的经验常数;

[0027] 经电解液综合价态偏移后的负极电解液电位V'_{*n*}为:

$$[0028] \quad V'_n = L + RCV'_i - OCV_i \times 1000 \quad (6)$$

[0029] 其中,L为参比电解液电位,OCV_{*i*}表示OCV值等于*i*。

[0030] 进一步的,所述基于偏移后的参比电压及负极电解液电位计算各价态钒离子浓度的具体方法为:

[0031] 利用公式(5)计算第二组OCV-RCV曲线取OCV_{*i*}时的RCV'_{*i*}并分别与对应曲线取OCV_{*i*}时的4、5价钒离子浓度实测值进行拟合,利用公式(6)计算第二组OCV-RCV曲线取OCV_{*i*}时的V'_{*n*}并分别与对应曲线取OCV_{*i*}时的2、3价钒离子浓度实测值进行拟合,得到公式如下:

$$C_v^{2+} = D_1 \times V_n'^3 + E_1 \times V_n'^2 + F_1 \times V_n' + G_1 \quad (7)$$

$$C_v^{3+} = D_2 \times V_n'^3 + E_2 \times V_n'^2 + F_2 \times V_n' + G_2 \quad (8)$$

[0032]

$$C_v^{4+} = D_3 \times RCV_i'^3 + E_3 \times RCV_i'^2 + F_3 \times RCV_i' + G_3 \quad (9)$$

$$C_v^{5+} = D_4 \times RCV_i'^3 + E_4 \times RCV_i'^2 + F_4 \times RCV_i' + G_4 \quad (10)$$

[0033] 其中,C_{*v*}²⁺、C_{*v*}³⁺、C_{*v*}⁴⁺、C_{*v*}⁵⁺分别为只计算综合价态偏移后的2、3、4、5价钒离子浓度,D₁~D₄、E₁~E₄、F₁~F₄、G₁~G₄为数据积累计算得的经验常数。

[0034] 进一步的,将第二组OCV-RCV曲线中各曲线初始正负极电解液总钒浓度比的实测值与计算值之比,与所述综合价态计算模型得到第二组OCV-RCV曲线的综合价态进行拟合,得到初始正负极电解液总钒浓度比修正模型;并基于所述初始正负极电解液总钒浓度比修正模型对所述各价态钒离子浓度进行修正,得到修正后的各价态钒离子浓度。

[0035] 进一步的,所述初始正负极电解液总钒浓度比修正模型的拟合方法为:

[0036] 将第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比实测值和利用公式(2)计算得到的该曲线的CR'_{*m+a*}的比值,与公式(4)得到的该曲线的CVS计算值进行拟合;将第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比实测值和利用公式(3)计算得到的该曲线的CR'_{*max*}的比值,与公式(4)得到的该曲线的CVS计算值进行拟合,得到公式:

$$[0037] \quad CR_{m+a} = CR'_{m+a} (A_5 \times CVS^3 + B_5 \times CVS^2 + C_5 \times CVS + D_5) \quad (11)$$

$$[0038] \quad CR_{max} = CR'_{max} (A_6 \times CVS^3 + B_6 \times CVS^2 + C_6 \times CVS + D_6) \quad (12)$$

$$[0039] \quad CR = \text{AVG}(CR_{m+a} + CR_{max}) \quad (13)$$

[0040] 其中,CR_{*m+a*}表示采用CR'_{*m+a*}和CVS拟合得到的初始正负极电解液总钒浓度比,CR_{*max*}

表示采用 CR'_{\max} 和CVS拟合得到的初始正负极电解液总钒浓度比; A_5 、 A_6 、 B_5 、 B_6 、 C_5 、 C_6 、 D_5 、 D_6 均为拟合系数; CR 为平均初始正负极电解液总钒浓度比,AVG为平均函数。

[0041] 进一步的,基于所述初始正负极电解液总钒浓度比修正模型对所述各价态钒离子浓度进行修正,具体方法为:

[0042] 将第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的各价态钒离子浓度实测值和各价态钒离子浓度计算值的比值,与计算所得的平均初始正负极电解液总钒液浓度比,以及 OCV_i 进行拟合;得到偏移后的各价态钒离子浓度分别为:

$$C_v^{2+'} = C_v^{2+} \times (CR + H_1) \times |I_1 - OCV_i| \times J_1 \quad (14)$$

$$C_v^{3+'} = C_v^{3+} \times (CR + H_2) \times |I_2 - OCV_i| \times J_2 \quad (15)$$

[0043]

$$C_v^{4+'} = C_v^{4+} \times (CR + H_3) \times |I_3 - OCV_i| \times J_3 \quad (16)$$

$$C_v^{5+'} = C_v^{5+} \times (CR + H_4) \times |I_4 - OCV_i| \times J_4 \quad (17)$$

[0044] 其中, $C_v^{2+'}$ 、 $C_v^{3+'}$ 、 $C_v^{4+'}$ 、 $C_v^{5+'}$ 分别为浓度比偏移后电解液中2、3、4、5价钒离子的浓度, CR 为平均初始正负极电解液总钒液浓度比, $H_1 \sim H_4$ 、 $I_1 \sim I_4$ 、 $J_1 \sim J_4$ 为数据积累计算得的经验常数。

[0045] 本发明的有益效果:

[0046] 1) 本发明所述方法是依次对多个一元函数进行求解,对电池系统BMS的数据处理模块的计算需求低,降低成本。而CN 109473703A中的计算方法,在求解各价态钒离子浓度时需要求解带约束的非线性多变量函数,若想对电解液状态进行实时监控则需要BMS提供很高的计算能力并整合专业计算软件,操作相对复杂,实现在线检测较为困难。

[0047] 2) 本发明方法的计算结果稳定,不容易出现随着系统在规定条件下长时间运行,计算结果逐渐产生累计偏差的现象。CN 109473703A中的计算方法中使用的电位经验公式函数实际应用中会受正负极电解液总钒浓度比和综合价态的影响,所以实际使用中在正负极电解液总钒浓度比和综合价态随着系统运行产生明显变化时,使用现有的算法得出的结论会累积偏差。

[0048] 3) 本发明方法不需要对电解液体积进行测量,更不需要添加测量电解液折射率设备,降低成本;并且正负极电解液总钒液浓度比和综合价态的计算方法相较其他计算方法更加准确。

具体实施方式

[0049] 以下结合技术方案,进一步说明本发明的具体实施方式。

[0050] 本实施例提供了一种全钒液流电池电解液各价态钒离子浓度计算方法,包括:

[0051] S1、选取一套系统开展实验,中途未更换电解液以及电路元器件,使用参比电池开展实验、进行数据积累。在相同综合价态CVS⁰、不同正负极电解液总钒浓度比 CR_n^0 的第一初始条件下,电池系统从SOC为0%充满至100%过程中,使用参比电池记录电池系统开路电压OCV值以及正极电解液与参比液之间的参比电压RCV值,拟合得到第一组OCV-RCV曲线;所述第一组OCV-RCV曲线包括n条, $n \geq 2$ 。

[0052] S2、在第一组OCV-RCV曲线中,将线性相关系数 R^2 最接近1的OCV-RCV曲线作为第一

基准曲线。

[0053] S3、选取第一基准曲线全区间内OCV中间值所对应的RCV值对不同形状的曲线进行偏移,来消除正负极总钒浓度比变化对RCV值的影响;任一OCV-RCV曲线偏移后的参比电压RCV'的计算公式为:

$$[0054] \quad RCV' = RCV_i - RCV_{1.40} + A_1 \quad (1)$$

[0055] 其中,RCV_i为该OCV-RCV曲线偏移前OCV值等于i时对应的RCV值, $i \in [1.26, 1.54]$;RCV_{1.40}表示该OCV-RCV曲线偏移前OCV取曲线全区间中间值即OCV=1.40V时对应的RCV值,A₁为第一基准曲线上OCV=1.40V时对应的RCV值。

[0056] S4、将各曲线OCV=1.50V及OCV=1.54V所对应的RCV值,分别代入公式(1)中计算得到RCV'_{1.50}和RCV'_{1.54},并将RCV'_{1.50}和RCV'_{1.54}分别与步骤S1中所述第一初始条件下各曲线的正负极电解液总钒浓度比CR_n⁰进行拟合,得到初始正负极电解液总钒浓度比的计算公式分别如下:

$$[0057] \quad CR'_{1.50} = A_2 \times RCV'_{1.50} + B_2 \times RCV'_{1.50} + C_2 \quad (2)$$

$$[0058] \quad CR'_{1.54} = A_3 \times RCV'_{1.54} + B_3 \times RCV'_{1.54} + C_3 \quad (3)$$

[0059] 其中,CR'_{1.50}、CR'_{1.54}表示分别采用RCV'_{1.50}和RCB'_{1.54}计算得到的初始正负极电解液总钒浓度比;A₂、A₃、B₂、B₃、C₂、C₃均为拟合系数。

[0060] S5、上述使用偏移后的参比电压RCV'来计算初始正负极电解液总钒浓度比时,是将综合价态值设置为固定值,但在电池系统正常充放电运转时,由于存在不可避免的钒离子迁移以及副反应的发生,综合价态不可能维持不变,当综合价态发生变化时,CR'_{1.50}计算值与CR'_{1.54}计算值会出现偏差,因此采取二者差值CR''对综合价态进行拟合,具体方法如下:

[0061] 在相同正负极电解液总钒浓度比CR⁰、不同综合价态CVS_u⁰的第二初始条件下,电池系统从SOC为0%充满至100%过程中,记录电池系统开路电压OCV值和正极电解液与参比液之间的参比电压RCV值,拟合得到第二组OCV-RCV曲线,所述第二组OCV-RCV曲线包括u条,u≥2;其中,最优综合价态为3.5,所述不同综合价态CVS_u⁰中包括最优综合价态,选取最优综合价态所对应的OCV-RCV曲线作为第二基准曲线;

[0062] 利用公式(1)求取第二组OCV-RCV曲线中各曲线的RCV'_{1.50}和RCV'_{1.54},并将RCV'_{1.50}和RCV'_{1.54}分别代入公式(2)和(3)求得各曲线的CR'_{1.50}和CR'_{1.54},将各曲线的CR'_{1.50}和CR'_{1.54}的差值CR''分别与各曲线对应的综合价态CVS_u⁰进行拟合,得到综合价态CVS的计算公式:

$$[0063] \quad CVS = A_4 \times CR''^3 + B_4 \times CR''^2 + C_4 \times CR'' + D_4 \quad (4)$$

[0064] 其中,A₄、B₄、C₄、D₄均为拟合系数。

[0065] S6、根据实验数据显示,综合价态升高会使初始正负极电解液总钒浓度比计算值逐渐小于实际测量值,因此采用初始正负极电解液总钒浓度比计算值与实际测量值的比值——浓度比偏移值与综合价态拟合,具体方法如下:

[0066] 将第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比实测值和利用公式(2)计算得到的该曲线的CR'_{1.50}的比值,与公式(4)得到的该曲线的CVS计算值进行拟合;将第二组OCV-RCV曲线的初始正负极电解液总钒浓度比实测值和利用公式(3)计算得到的该曲线

的 $CR'_{1.54}$ 的比值,与公式(4)得到的该曲线的CVS计算值进行拟合,得到公式:

$$[0067] \quad CR_{1.50} = CR'_{1.50} (A_5 \times CVS^3 + B_5 \times CVS^2 + C_5 \times CVS + D_5) \quad (5)$$

$$[0068] \quad CR_{1.54} = CR'_{1.54} (A_6 \times CVS^3 + B_6 \times CVS^2 + C_6 \times CVS + D_6) \quad (6)$$

$$[0069] \quad CR = (CR_{1.50} + CR_{1.54}) / 2 \quad (7)$$

[0070] 其中, $CR_{1.50}$ 表示采用 $CR'_{1.50}$ 和CVS拟合得到的初始正负极电解液总钒浓度比, $CR_{1.54}$ 表示采用 $CR'_{1.54}$ 和CVS拟合得到的初始正负极电解液总钒浓度比; A_5 、 A_6 、 B_5 、 B_6 、 C_5 、 C_6 、 D_5 、 D_6 均为拟合系数; CR 为平均初始正负极电解液总钒浓度比。

[0071] S7、计算充电过程中的各价态钒离子浓度,不需要考虑正负极总钒浓度比对RCV值的影响,仅需要考虑综合价态一个因素的影响,所以需要对测量到的RCV值进行偏移;使用计算所得的综合价态对测量得的参比电压进行偏移,具体为:

[0072] 第二组OCV-RCV曲线中,第二基准曲线上OCV值等于*i*时的RCV值记为 RCV'_i ,除第二基准曲线外的其余曲线上OCV值等于*i*时对应的RCV值记为 RCV_i ,将 V'_i 与 RCV_i 作差后,与对应曲线的CVS计算值进行拟合,寻找CVS对二者差值的影响,得到:

$$[0073] \quad RCV'_i = (A_7 \times VCS + B_7) \times C_7 + RCV_i \quad (8)$$

[0074] 其中, A_7 、 B_7 、 C_7 为数据积累计算得的经验常数。

[0075] S8、经电解液综合价态偏移后的负极电解液电位 V'_n 为:

$$[0076] \quad V'_n = L + RCV'_i - OCV_i \times 1000 \quad (9)$$

[0077] 其中, L 为参比电解液电位, OCV_i 表示OCV值等于*i*。

[0078] S9、将 RCV'_i 分别与4、5价钒离子浓度实测值进行拟合,将 V'_n 分别与2、3价钒离子浓度实测值进行拟合,具体方法为:

[0079] 利用公式(8)计算第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的 RCV'_i 并分别与对应曲线取 OCV_i 时的4、5价钒离子浓度实测值进行拟合,利用公式(9)计算第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的 V'_n 并分别与对应曲线取 OCV_i 时的2、3价钒离子浓度实测值进行拟合,得到公式如下:

$$C_v^{2+} = D_1 \times V_n'^3 + E_1 \times V_n'^2 + F_1 \times V_n' + G_1 \quad (10)$$

$$C_v^{3+} = D_2 \times V_n'^3 + E_2 \times V_n'^2 + F_2 \times V_n' + G_2 \quad (11)$$

[0080]

$$C_v^{4+} = D_3 \times RCV_i'^3 + E_3 \times RCV_i'^2 + F_3 \times RCV_i' + G_3 \quad (12)$$

$$C_v^{5+} = D_4 \times RCV_i'^3 + E_4 \times RCV_i'^2 + F_4 \times RCV_i' + G_4 \quad (13)$$

[0081] 其中, C_v^{2+} 、 C_v^{3+} 、 C_v^{4+} 、 C_v^{5+} 分别为只计算综合价态偏移后的2、3、4、5价钒离子浓度, $D_1 \sim D_4$ 、 $E_1 \sim E_4$ 、 $F_1 \sim F_4$ 、 $G_1 \sim G_4$ 为数据积累计算得的经验常数。

[0082] S10、使用所述平均初始正负极电解液总钒浓度比,对S9计算所得的各价态钒离子浓度进行偏移,具体过程为:

[0083] 将第二组OCV-RCV曲线取 OCV_i 时的各价态钒离子浓度实测值和S9得到的各价态钒离子浓度计算值的比值,与S6计算所得的平均初始正负极电解液总钒液浓度比,以及 OCV_i 进行拟合;浓度偏移后的2-5价态钒离子浓度分别为:

$$C_v^{2+'} = C_v^{2+} \times (CR + H_1) \times |I_1 - OCV_i| \times J_1 \quad (14)$$

$$C_v^{3+'} = C_v^{3+} \times (CR + H_2) \times |I_2 - OCV_i| \times J_2 \quad (15)$$

$$C_v^{4+'} = C_v^{4+} \times (CR + H_3) \times |I_3 - OCV_i| \times J_3 \quad (16)$$

$$C_v^{5+'} = C_v^{5+} \times (CR + H_4) \times |I_4 - OCV_i| \times J_4 \quad (17)$$

[0085] 其中, $C_v^{2+'}$ 、 $C_v^{3+'}$ 、 $C_v^{4+'}$ 、 $C_v^{5+'}$ 分别为浓度比偏移后电解液中2、3、4、5价钒离子的浓度, CR为平均初始正负极电解总钒液浓度比, $H_1 \sim H_4$ 、 $I_1 \sim I_4$ 、 $J_1 \sim J_4$ 为数据积累计算得的经验常数。

[0086] 最终计算得到充电前初始正负极电解总钒液浓度比为CR, 综合价态为CVS, $C_v^{2+'}$ 、 $C_v^{3+'}$ 、 $C_v^{4+'}$ 、 $C_v^{5+'}$ 分别为2、3、4、5价钒离子浓度。

[0087] 对上述方法计算得到的不同电解液的初始正负极电解总钒液浓度比、综合价态及 $OCV=1.25V$ 时的各价态钒离子浓度进行验证, 结果如下:

[0088] 表1正负极电解液总钒浓度比及综合价态计算结果验证

$RCV_{1.4}$ (mV)	$RCV_{1.50}$ (mV)	$RCV_{1.54}$ (mV)	浓度比CR 计算值	浓度比实测值	偏差	综合价态 CVS计算值	综合价态 实测值	偏差
13.7983	66.2857	83.9170	1.35	1.33	0.02	3.536	3.561	0.025
25.1868	91.6300	125.7710	1.00	1.00	0.00	3.521	3.514	0.007
-3.4665	44.7146	57.4208	1.46	1.45	0.01	3.524	3.546	0.022
11.3914	71.2927	97.1809	1.19	1.19	0.00	3.537	3.515	0.022
3.5624	58.9808	77.7000	1.33	1.35	0.02	3.524	3.551	0.027

[0090] 表2正极电解液各价态钒离子浓度计算值验证

VO^{2+} 计算值	VO^{2+} 检测值	偏差	VO_2^+ 计算值	VO_2^+ 检测值	偏差
1.946	2.022	0.076	0.287	0.333	0.046
1.935	2.022	0.087	0.300	0.333	0.033
1.941	2.070	0.129	0.293	0.300	0.007
1.947	2.070	0.123	0.286	0.300	0.014
1.982	2.241	0.259	0.249	0.150	0.099

[0092] 表3负极电解液各价态钒离子浓度计算值验证

V^{2+} 计算值	V^{2+} 实测值	偏差	V^{3+} 计算值	V^{3+} 实测值	偏差
0.227	0.060	0.167	1.431	1.679	0.248
0.244	0.060	0.184	1.411	1.679	0.268
0.233	0.064	0.169	1.424	1.652	0.228
0.227	0.064	0.163	1.431	1.652	0.221
0.196	0.142	0.054	1.467	1.557	0.090

[0094] 从表中可以看出, 本发明方法中, 正负极电解液总钒浓度比计算偏差在0.02以内、综合价态计算偏差在0.03以内; VO^{2+} 浓度计算偏差在0.26以内、 VO_2^+ 浓度计算偏差在0.10以

内; V^{2+} 计算偏差在0.19以内、 V^{3+} 计算偏差在0.27以内。负极电解液钒离子浓度计算误差较大的原因是因为 V^{2+} 易被氧化成 V^{3+} ,导致 V^{2+} 实测浓度偏低, V^{3+} 实测浓度偏高,因而 V^{2+} 计算值大于实测值, V^{3+} 计算值小于实测值。

[0095] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围。