



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120600851 A

(43) 申请公布日 2025. 09. 05

(21) 申请号 202510752331.9

H01M 8/18 (2006.01)

(22) 申请日 2025.06.06

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司  
地址 116025 辽宁省大连市大连高新技术产业园区信达街22号

(72) 发明人 杨洁 吴静波 韩希 张超  
王世宇

(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 8/04 (2016.01)  
H01M 8/04186 (2016.01)  
H01M 8/04089 (2016.01)  
H01M 8/04276 (2016.01)

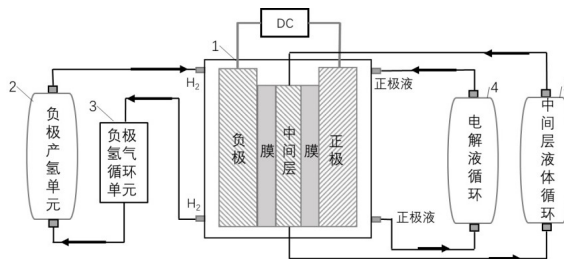
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统

(57) 摘要

本发明提供了一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,属于储能电池领域。该电池系统包括电池充放电单元、液流电池负极产氢单元、负极氢气循环单元、电解液循环单元和中间层循环单元;电池充放电单元采用两膜三室电池结构,构建了多层防御机制,通过负极侧膜、中间层流动液体和正极侧膜,有效避免了电池运行过程中正极电解液对负极催化剂的影响,同时避免负极催化剂溶出的金属离子污染正极电解液。本发明以钒液流电池负极氢气为负极燃料,正极泵入液流电池待容量恢复的正极电解液以完成充放电过程,不仅实现了液流电池副产物氢气的在线回收利用,降低液流电池系统中氢气处理成本和风险,而且实现了液流电池系统中电解液容量的在线恢复。



1. 一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,包括:

电池充放电单元,所述电池充放电单元包括充放电电池,所述充放电电池为膜电极结构电池,包括负极、中间层、正极以及分别用于负极与中间层,中间层与正极之间的膜;

液流电池负极产氢单元,所述液流电池负极产氢单元将液流电池电解液负极储罐析出的氢气通入所述电池充放电单元的负极;

电解液循环单元,所述电解液循环单元将液流电池电解液正极储罐的正极电解液通入所述电池充放电单元的正极,并与负极通入的氢气发生电池反应后将剩余正极电解液循环回到液流电池电解液正极储罐;

负极氢气循环单元,所述负极氢气循环单元将经电池充放电单元电池反应后剩余的氢气循环回到液流电池电解液负极储罐;

中间层循环单元,所述中间层循环单元将电池充放电单元中的中间层液体进行循环。

2. 根据权利要求1所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述负极与中间层之间的膜以及中间层与正极之间的膜的类型相同或者不同,所述膜的类型包括质子交换膜、阴离子交换膜或双极膜。

3. 根据权利要求2所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述质子交换膜包括全氟磺酸膜、氟化聚醚酮膜、非氟化磺酸膜、聚苯并咪唑膜、PTFE增强复合膜或PVDF增强复合膜;所述阴离子交换膜包括氨基阴离子交换膜、季铵盐基阴离子交换膜、芳香族聚合物基阴离子交换膜、聚乙烯基阴离子交换膜、聚丙烯基阴离子交换膜或季铵盐功能化的阴离子交换膜。

4. 根据权利要求2或3所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述中间层液体依据负极与中间层之间的膜以及中间层与正极之间的膜选用的膜组合类型进行调整;当膜组合类型为两种质子交换膜时中间层液体为水、盐酸溶液或硫酸溶液;当膜组合类型为两种阴离子交换膜时,中间层液体为氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液;当膜组合类型为两种双极膜、质子交换膜与阴离子交换膜组合、质子交换膜与双极膜组合、阴离子交换膜与双极膜组合时,中间层液体为水、盐酸溶液、硫酸溶液、氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液。

5. 根据权利要求1所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述电池充放电单元的负极上设有分别与液流电池负极产氢单元、负极氢气循环单元连接的氢进气口和氢出气口,液流电池负极产氢单元输出的氢气经氢进气口通入负极,经过电池反应后,从氢出气口通过负极氢气循环单元回到液流电池负极产氢单元中;所述电池充放电单元的正极设有与电解液循环单元连接的液体进口和液体出口,液流电池正极电解液经电解液循环单元通入正极,经过电池反应后,剩余正极电解液经电解液循环单元循环回到液流电池电解液正极储罐。

6. 根据权利要求1所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述电池充放电单元的负极包括负极流道板、负极气体扩散层和负极催化剂;所述电池充放电单元的正极包括正极流道板和正极反应层;其中,流道板材料包括石墨材料、导电碳材料或金属板;流道包括平行流道、蛇形流道或交叉流道;负极气体扩散层和正极反应层包括碳毡、碳布或碳纸。

7. 根据权利要求6所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特

征在于,所述负极催化剂包括贵金属碳基催化剂、贵金属合金催化剂、贵金属单原子催化剂或非贵金属催化剂。

8.根据权利要求7所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述贵金属碳基催化剂包括铂碳、铈碳、钨碳、钨碳或铈碳;所述贵金属合金催化剂包括铂钨、铂钨、铂铈、铂钨、铂铁、铂金、铂银、铂镍或钨镍;所述贵金属单原子催化剂包括铂单原子或铈单原子;所述非贵金属催化剂包括镍钨合金、镍铜合金、镍单原子催化剂、镍氮共掺杂催化剂或碳化钨。

9.根据权利要求1所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,液流电池负极氢气进入电池负极的气体流速为0.5~10 L/min,气体温度为20~60 °C;液流电池正极电解液进入电池正极的流速为0.5~10 L/min,正极电解液温度为20~60 °C;中间层液体流速为0.5~10L/min,液体温度为20~60°C;电池运行电压窗口范围为-1~1.6V;运行温度为20~80 °C。

10.根据权利要求1所述的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,其特征在于,所述液流电池包括全钒液流电池、铁钒液流电池、铁铬液流电池、钒铬液流电池、锌溴液流电池、锌铈液流电池、钒锰液流电池或全铁液流电池。

## 一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统

### 技术领域

[0001] 本发明属于储能电池技术领域,涉及一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统。

### 背景技术

[0002] 传统化石能源的大规模使用带来了诸如环境污染和气候变暖等一系列负面影响。为实现能源供应的清洁化与可持续性,推动以风能和太阳能为代表的可再生能源的广泛应用成为关键。然而,可再生能源的间歇性和波动性特征使其在并网过程中常常引发电力波动,成为制约其大规模应用的主要瓶颈。因此,发展电网级储能技术被认为是缓解这一问题的有效解决方案。在现有的大规模储能技术中,液流电池凭借其优异的可扩展性、安全性、长周期使用寿命及较低的全生命周期成本,展示出较强的应用潜力和广阔的发展前景。

[0003] 现有液流电池类型包括全钒液流电池、铁铬液流电池、铁钒液流电池和锌溴液流电池等。这些液流电池负极发生的氧化还原反应电位一般小于0 V vs. SHE。充电时负极会产生析氢现象,导致电池运行过程中产生一定的容量衰减。同时会在负极电解液罐顶部累积一定的氢气,存在潜在的安全隐患。因此,消除氢气累积带来的安全风险和容量衰减问题是保证液流电池长期安全可靠运行的关键。

[0004] 现有的针对氢气累积和容量恢复问题所采用的再平衡电池均采用单层膜两室的电池结构。正极高价态的电解液容易对负极催化剂产生影响,进而导致催化剂的失活。此外,负极侧大多采用贵金属催化剂,贵金属离子溶解后通过膜扩散到正极电解液中,将严重影响电解液状态,加剧液流电池析氢过程。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术中存在的上述缺陷与不足,本发明提出了一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统。该电池系统采用两膜三室的电池结构,以液流电池中负极电解液罐中产生的氢气作为负极反应物,以液流电池中正极电解液作为正极反应物,通过双层膜和中间层有效隔绝电解液与贵金属催化剂,双层膜选用质子交换膜、阴离子交换膜、双极膜中任意两种的组合形式,实现液流电池负极氢气的在线回收利用和正极电解液的容量恢复。

[0006] 本发明的技术方案为:

一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统,包括:

电池充放电单元1,所述电池充放电单元1包括充放电电池,所述充放电电池主要为膜电极结构电池,包括负极、中间层、正极以及分别用于负极与中间层,中间层与正极之间的膜;

液流电池负极产氢单元2,所述液流电池负极产氢单元2将液流电池电解液负极储罐析出的氢气通入所述电池充放电单元1的负极;

电解液循环单元4,所述电解液循环单元4将液流电池电解液正极储罐的正极电解

液通入所述电池充放电单元1的正极,并与负极通入的氢气发生电池反应后将剩余正极电解液循环回到液流电池电解液正极储罐;

负极氢气循环单元3,所述负极氢气循环单元3将经电池充放电单元1电池反应后剩余的氢气循环回到液流电池电解液负极储罐;

中间层循环单元5,所述中间层循环单元5将电池充放电单元1中的中间层液体进行循环。

[0007] 进一步的,所述电池充放电单元1还包括充放电电位仪。

[0008] 进一步的,所述负极与中间层之间的膜以及中间层与正极之间的膜的类型相同或者不同,所述膜的类型包括但不限于质子交换膜、阴离子交换膜、双极膜。

[0009] 进一步的,所述质子交换膜包括全氟磺酸膜、氟化聚醚酮膜、非氟化磺酸膜、聚苯并咪唑膜(PBI膜)、PTFE增强复合膜、PVDF增强复合膜等中的任意一种;所述阴离子交换膜包括氨基阴离子交换膜、季铵盐基阴离子交换膜、芳香族聚合物基阴离子交换膜、聚乙烯基阴离子交换膜、聚丙烯基阴离子交换膜、季铵盐功能化的阴离子交换膜等中的任意一种。

[0010] 进一步的,所述膜的厚度为20~300  $\mu\text{m}$ 。

[0011] 进一步的,所述中间层液体依据负极与中间层之间的膜以及中间层与正极之间的膜选用的膜组合类型进行调整;当膜组合类型为两种质子交换膜时中间层液体为水、盐酸溶液或硫酸溶液;当膜组合类型为两种阴离子交换膜时,中间层液体为氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液;当膜组合类型为两种双极膜、质子交换膜与阴离子交换膜组合、质子交换膜与双极膜组合、阴离子交换膜与双极膜组合时,中间层液体为水、盐酸溶液、硫酸溶液、氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液。

[0012] 进一步的,所述电池充放电单元1的负极上设有分别与液流电池负极产氢单元2、负极氢气循环单元3连接的氢进气口和氢出气口,液流电池负极产氢单元2输出的氢气经氢进气口通入负极,经过电池反应后,从氢出气口通过负极氢气循环单元3回到液流电池负极产氢单元2中;所述电池充放电单元1的正极设有与电解液循环单元4连接的液体进口和液体出口,液流电池正极电解液经电解液循环单元4通入正极,经过电池反应后,剩余正极电解液经电解液循环单元4循环回到液流电池电解液正极储罐。

[0013] 进一步的,所述负极包括负极流道板、负极气体扩散层和负极催化剂;所述正极包括正极流道板和正极反应层;其中,流道板材料包括石墨材料、导电碳材料或金属板;流道包括平行流道、蛇形流道或交叉流道等;负极气体扩散层和正极反应层包括碳毡、碳布或碳纸。

[0014] 进一步的,所述负极催化剂包括贵金属碳基催化剂、贵金属合金催化剂、贵金属单原子催化剂或非贵金属催化剂。

[0015] 进一步的,所述贵金属碳基催化剂包括铂碳、铱碳、钨碳、钌碳、钨碳等;所述贵金属合金催化剂包括铂钌、铂钨、铂铱、铂钨、铂铁、铂金、铂银、铂镍、钌镍等;所述贵金属单原子催化剂包括铂单原子、铱单原子等;所述非贵金属催化剂包括镍钨合金、镍铜合金、镍单原子催化剂、镍氮共掺杂催化剂、碳化钨等。

[0016] 进一步的,所述负极催化剂依靠粘结剂附着到膜或负极气体扩散层上;所述粘结剂包括全氟磺酸聚电解质(Nafion)、磺化聚醚醚酮聚电解质、磺化聚砜聚电解质、磷酸化聚苯并咪唑、季铵化聚砜聚电解质、聚苯并咪唑聚电解质、聚乙烯醇聚电解质、杂多酸电解质、聚

四氟乙烯中的任意一种或多种组合。

[0017] 进一步的,液流电池负极氢气进入电池负极的气体流速为0.5~10 L/min,气体温度为20~60°C;液流电池正极电解液进入电池正极的流速为0.5~10 L/min,正极电解液温度为20~60°C;中间层液体流速为0.5~10L/min,液体温度为20~60°C;电池运行电压窗口范围为-1~1.6V;运行温度为20~80 °C。

[0018] 进一步的,所述液流电池包括但不限于全钒液流电池、铁钒液流电池、铁铬液流电池、钒铬液流电池、锌溴液流电池、锌铈液流电池、钒锰液流电池或全铁液流电池。

[0019] 本发明的有益效果:

(1) 本发明电池系统采用两膜三室的电池结构,以液流电池中负极电解液罐中产生的氢气作为负极反应物,以液流电池中正极电解液作为正极反应物,实现液流电池负极氢气的在线回收利用和正极电解液的容量恢复。

[0020] (2) 两膜三室中双层膜和中间层的设计,有效隔绝了催化剂从电池系统的负极扩散到正极电解液中,从而影响正极电解液状态;同时,有效避免高价态具有氧化性的电解液从电池系统正极扩散到负极,对催化剂造成氧化腐蚀。

[0021] (3) 两膜三室的结构构建了多层防御机制,通过负极侧膜、中间层流动液体和正极侧膜,实现负极催化剂向正极侧迁移的逐级阻隔;同样,正极侧电解液向负极侧迁移问题也取得同样的逐级抑制效果。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明所述电池系统的系统结构图。

[0023] 图2为实施例1中两膜三室电池结构在不同放电电流下的放电电压随时间变化的曲线。

[0024] 图3为实施例1中不同中间层溶液下电池放电电压随时间变化曲线。

[0025] 图4为实施例2中不同催化剂在不同放电电流下放电电压曲线图。

[0026] 图5为实施例3中电池在不同放电电流下的放电电压随时间变化的曲线。

[0027] 图中:1电池充放电单元,2液流电池负极产氢单元,3负极氢气循环单元,4正极电解液循环单元;5中间层循环单元。

## 具体实施方式

[0028] 以下结合技术方案和附图详细叙述本发明的具体实施方式。

[0029] 实施例1

参阅图1,为本发明实施例提供的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统的工作原理图。该系统包括电池充放电单元1、液流电池负极产氢单元2、负极氢气循环单元3、电解液循环单元4和中间层循环单元5。本实施例1中电池系统搭建步骤如下:

(1) 构建电池充放电单元1中的膜电极结构电池。该电池包括负极、中间层、正极以及分别用于负极与中间层,中间层和正极之间的膜。负极由具有蛇形流道的石墨流道板、碳毡气体扩散层和Pt-C催化剂层构成。正极由具有蛇形流道的石墨流道板和碳毡气体扩散层构成。负极与中间层之间的膜为全氟磺酸膜(Nafion膜),正极侧与中间层之间的膜为聚苯并咪唑膜(PBI膜)。中间层通过中间层循环单元5分别泵入不同溶液(水、0.4M盐酸溶液和

0.2M硫酸溶液)。

[0030] (2)膜电极结构电池与充放电仪共同构成电池充放电单元1。

[0031] (3)液流电池负极产氢单元2将氢气以2L/min的速度送入电池充放电单元1中电池负极,气体温度为30°C。

[0032] (4)负极氢气循环单元3实现氢气以2L/min的速度在液流电池负极产氢单元2和电池负极之间循环。

[0033] (5)电解液循环单元4将液流电池系统的正极电解液以2L/min的速度送入电池充放电单元1中电池正极,电解液温度为30°C。

[0034] (6)中间层循环单元5实现中间层溶液(水、0.4M盐酸溶液和0.2M硫酸溶液)以2L/min速度进行循环,液体温度为30°C。

[0035] 通过电池充放电单元1的充放电仪控制电池的放电能力,电池可以实现恒定电流下的长时间放电,电池运行温度为25°C。如图2所示,不同放电电流下的放电电压随时间变化的曲线。显然随着放电电流从0.2A增加到1A,电池放电电压逐渐降低。并且在0.5A恒电流放电时,切断氢气供应的瞬间,电池的放电电压降低,电池停止放电,表明电池对氢气具有极高的灵敏度。

[0036] 此外,对比了中间层泵入不同溶液下,电池放电能力的变化。如图3所示,在中间层泵入不同的溶液,电池放电能力存在差异。图3所示不同中间层溶液中放电电压随时间变化曲线。泵入0.2M硫酸溶液和0.4M盐酸溶液后,由于溶液中氢离子浓度一致,电池在恒电流0.2A下的放电电压基本一致。但泵入水后,电池在0.2A放电电流下的放电能力较差,但电池依旧可以维持长时间稳定的放电过程。

[0037] 实施例2

本发明实施例2提供的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统与实施例1电池系统基本相同,其不同之处在于采用的膜电极结构电池中,负极催化剂更换为Ir-C催化剂、PtCo合金催化剂、Pt-N-C单原子催化剂、Ni-N-C单原子催化剂。中间层泵入液体均为0.2M硫酸溶液。

[0038] 不同催化剂构成的膜电极结构电池接入电池充放电单元1进行测试。图4为所有催化剂在不同放电电流下放电电压曲线图。随着放电电流的增加,所有催化剂表现出的放电电压均下降,但下降程度存在差异。对比来看,贵金属Ir-C、PtCo合金、Pt-N-C催化剂均表现出较高的催化剂活性,电池放电能力接近,大电流下放电电压较高。而非贵金属Ni-N-C催化剂在小电流下放电电压与贵金属催化剂接近,大电流下放电电压明显降低。考虑催化剂的成本和放电能力,非贵金属催化剂可以在氢气浓度较低的场景下使用。

[0039] 实施例3

本发明实施例3提供的一种基于液流电池氢气回收和容量再平衡的电池系统与实施例1电池系统基本相同,其不同之处在于采用的膜电极结构电池中,正极与中间层的膜为全氟磺酸膜(Nafion膜),负极与中间层之间的膜为氨基阴离子交换膜。中间层泵入液体为0.2M氢氧化钾溶液。

[0040] 采用全氟磺酸膜与氨基阴离子交换膜组合的膜电极结构电极接入电池充放电单元1进行测试。图5为电池在不同放电电流下的放电电压随时间变化的曲线。随着放电电流从0.2A逐渐增加到0.4A,电池的放电电压逐渐降低。电池总体保持稳定的放电能力。

## [0041] 对比例1

本发明对比例提供一种基于液流电池氢气回收的传统电池系统,该电池系统采用单膜两室结构。电池仅包含负极、膜和正极。其中负极由具有蛇形流道的石墨流道板、碳毡气体扩散层和Pt-C催化剂层构成。正极由具有蛇形流道的石墨流道板和碳毡气体扩散层构成。膜为全氟磺酸质子交换膜。

[0042] 将这种单膜两室结构电池接入电池充放电单元1进行测试。电池可以实现长时间的稳定放电。但是对电池正极电解液进行收集分析,可以检测到正极电解液中含有Pt离子,并且随着测试时间的加长,Pt离子浓度逐渐增加。表1对比了两种电池结构中,正极电解液出现的Pt离子浓度。可见,本发明两膜三室的电池结构可以明显阻隔Pt离子的扩散,进而保证正极电解液的状态。

[0043] 表1 对比例1和实施例1中不同电池结构下正极电解液中Pt离子浓度

系统	时间(天)	Pt(mg/L)	系统	时间(天)	Pt(mg/L)
两膜三室	1	0.0041	单膜两室	1	0.0173
	7	0.0023		7	0.0482
	14	0.0068		14	0.0901
	21	0.0039		21	0.2650

最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部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发明权利要求所限定的范围。

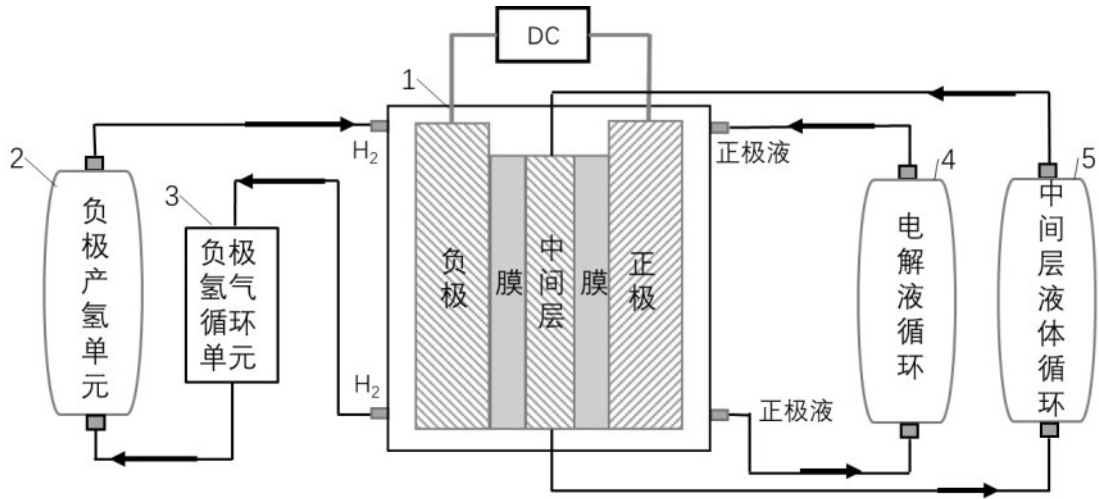


图1

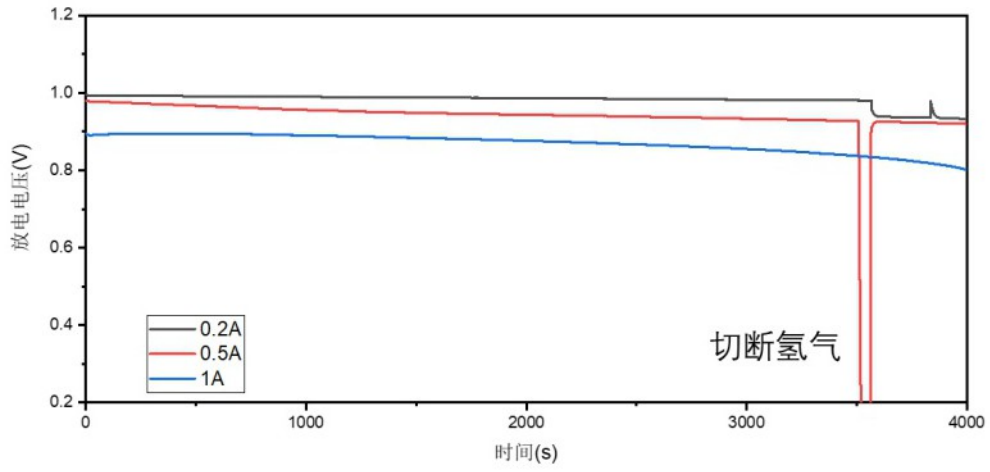


图2

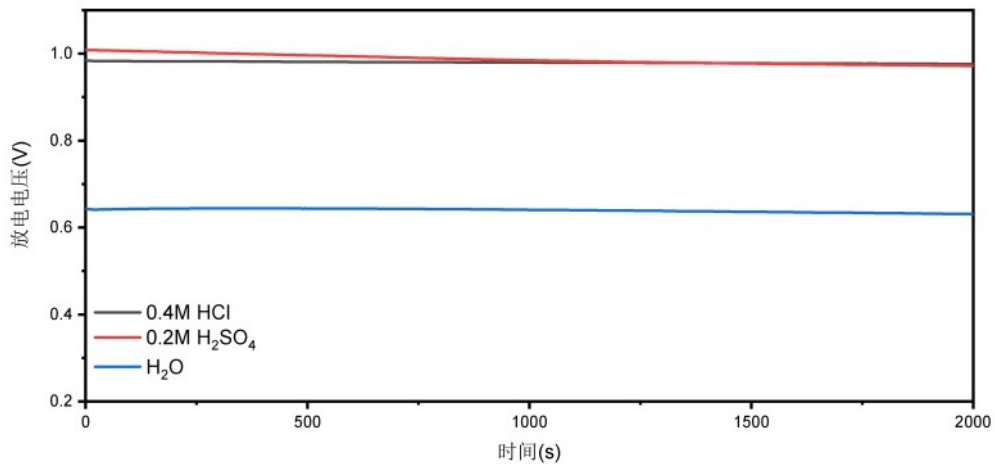


图3

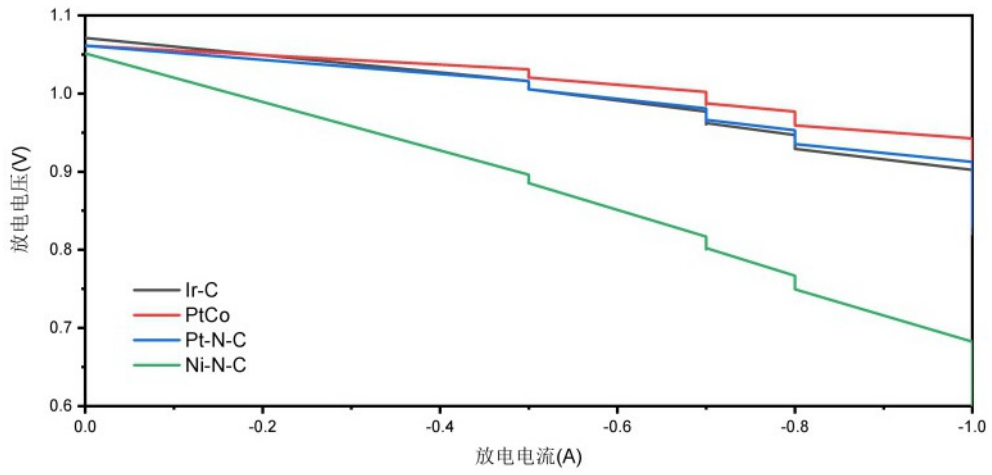


图4

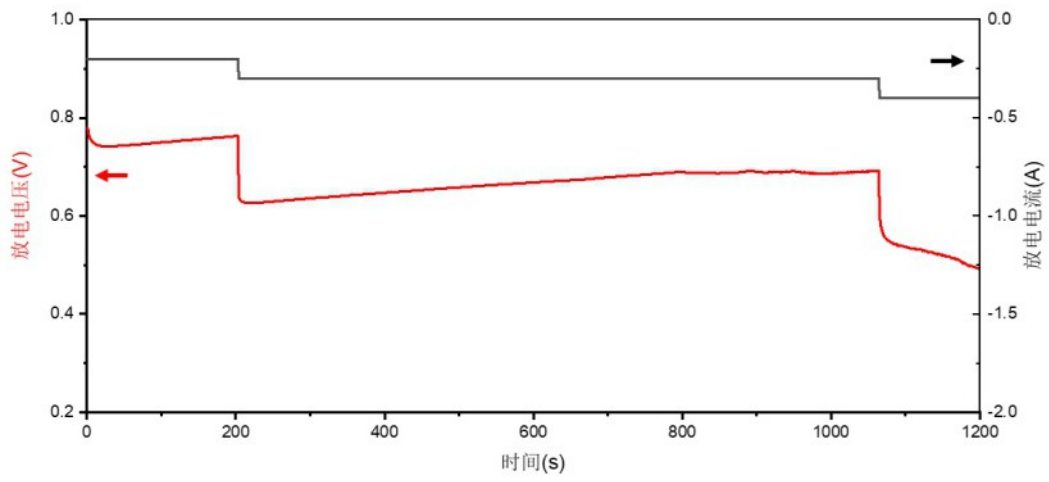


图5