



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120600852 A

(43) 申请公布日 2025. 09. 05

(21) 申请号 202510752332.3

H01M 8/04537 (2016.01)

(22) 申请日 2025.06.06

H01M 8/04313 (2016.01)

H01M 8/18 (2006.01)

(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 8/04276 (2016.01)

H01M 8/0438 (2016.01)

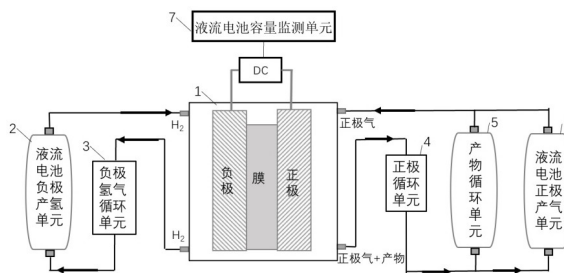
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统

(57) 摘要

本发明提供了一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,属于储能电池领域。该系统包括液流电池负极产氢单元、液流电池正极产气单元、电池充放电单元、液流电池容量监测单元、产物循环单元、负极氢气循环单元和正极气体循环单元。电池充放电单元直接以液流电池正负极气体为反应物,完成电池充电或放电过程;液流电池容量监测单元依据电池充放电单元反馈的放电量实时计算出液流电池系统因析氢副反应导致的容量衰减程度,并依据结果对系统及时补充恢复剂。本发明实现了副产物氢气的在线回收利用,有效降低液流电池系统中氢气处理成本和风险,并通过电池放电情况,实时精确计算出液流电池系统放电容量的衰减情况,保证了液流电池系统的连续稳定运行。



1. 一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,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、膜和正极;

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;

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负极产氢单元;

液流电池正极产气单元,所述液流电池正极产气单元将液流电池电解液正极储罐析出的正极气通入所述电池充放电单元的正极;

正极循环单元,所述正极循环单元将经电池充放电单元电池反应产生的产物及剩余的正极气分别循环至产物循环单元和液流电池正极产气单元;

产物循环单元,所述产物循环单元收集电池充放电单元中因正负极气体发生电化学反应而产生的产物;

液流电池容量监测单元,所述液流电池容量监测单元根据电池充放电单元的放电量实时计算液流电池产氢量,并基于产氢量推算出液流电池电解液价态偏移量,进而实时获得液流电池容量衰减情况。

2. 根据权利要求1所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在于,所述充放电电池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;所述充放电电池的正极设有分别与液流电池正极产气单元、正极循环单元连接的正极气体入口和产物出口,正极气体经液流电池正极产气单元进入正极,经过电池反应后,产物及未反应的气体经正极循环单元分别循环至产物循环单元和液流电池正极产气单元。

3. 根据权利要求1或2所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在于,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、正极气体扩散层和正极催化剂;其中,流道板材料包括石墨材料、导电碳材料和金属板;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气体扩散层包括碳毡、碳布和碳纸。

4. 根据权利要求3所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,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;所述正极催化剂包括贵金属碳基催化剂、贵金属合金催化剂或金属氧化物。

5. 根据权利要求4所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在于,所述贵金属碳基催化剂包括铂碳、铱碳、钌碳、钨碳或铑碳;所述贵金属合金催化剂包括铂钌、铂钯、铂铑、铂钴、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铱单原子;所述非贵金属催化剂包括镍钼合金、镍铜合金、镍单原子催化剂、镍氮共掺杂催化剂或碳化钨;所述金属氧化物包括氧化钨、氧化铱、氧化铂、氧化钯、氧化钴或氧化镍。

6. 根据权利要求3所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在于,所述负极催化剂和正极催化剂均依靠粘结剂附着到膜或气体扩散层上;

优选地,所述粘结剂包括全氟磺酸聚电解质、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、杂多酸电解质或聚四氟乙烯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在於,所述充放电电池的负极与正极间的膜,包括质子交换膜、阴离子交换膜或双极膜;

优选地,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;

优选地,所述充放电电池的负极与正极间的膜的厚度为20~300 μm 。

8. 根据权利要求1所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在於,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20~80 $^{\circ}\text{C}$;液流电池正极气体进入电池正极的气体流速为0.5~10 L/min,气体温度为20~80 $^{\circ}\text{C}$;充放电电池运行电压窗口范围为-1~1.6V;运行温度为20~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在於,所述正极气体包括氧气、空气、氯气、二氧化碳或一氧化碳中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,其特征在於,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。

一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统

技术领域

[0001] 本发明属于储能电池技术领域,涉及一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统。

背景技术

[0002] 化石能源的大规模使用已导致环境污染和气候变化等一系列问题。为实现能源供应的清洁化与可持续性,推动风能、太阳能等可再生能源的广泛应用至关重要。然而,由于可再生能源具有间歇性和波动性,其在并网过程中常常导致电力波动,这已成为其大规模应用的主要制约因素。因此,发展电网级储能技术被视为解决这一问题的重要途径。在现有的大规模储能技术中,液流电池因其卓越的可扩展性、安全性、长寿命及较低的全生命周期成本,展现出巨大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,由于析氢等副反应的发生会导致离子价态失衡,进而导致电池容量下降、性能降低、使用寿命缩短。同时会在负极电解液罐顶部累积一定的氢气,现有液流电池系统中,大多数采用氢气定期排放的方式来避免累积,如中国专利CN217903167U公开了一种适用于液流电池的排氢系统,实现氢气的及时排放。然而,随着液流电池系统的不断发展,氢气量的增加以及氢气与其他气体接触后带来的爆炸风险不容忽视,因而有必要对产生的氢气实时处理。

[0004] 关于解决液流电池在充放电过程中产生副产物氢气导致电池容量衰减的问题,目前已经有了一些发明专利。例如中国专利CN109659587A公开了一种液流电池容量衰减控制系统及方法,通过气相色谱测算负极电解液储罐内氢气的浓度,并周期性的由所述氢气的浓度计算总析氢量;依据析氢量计算液流电池容量衰减情况,并在液流电池放电结束状态下以相应量的容量恢复剂补给于正极电解液储罐中。但气相色谱的检测方案存在滞后性,氢气检测的结果无法及时反馈。不能实现液流电池系统中容量衰减情况的实时监控,因此无法实现容量恢复剂的实时补充。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明设计了一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统。该系统包括液流电池负极产氢单元、液流电池正极产气单元、电池充放电单元、液流电池容量监测单元、产物循环单元、负极氢气循环单元和正极气体循环单元。其中,电池充放电单元直接以液流电池正负极气体为反应物,完成电池充电或放电过程;电池充放电单元反馈放电电量,依据放电电量实时计算系统产氢量;进而实时计算液流电池系统因析氢副反应导致的容量衰减程度,并依据结果对系统及时补充恢复剂。

[0006] 本发明的技术方案为:

一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统,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、膜和正极;

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;

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负极产氢单元2;

液流电池正极产气单元6,所述液流电池正极产气单元6将液流电池电解液正极储罐析出的正极气通入所述电池充放电单元1的正极;

正极循环单元4,所述正极循环单元4将经电池充放电单元1电池反应产生的产物及剩余的正极气分别循环至产物循环单元5和液流电池正极产气单元6;

产物循环单元5,所述产物循环单元5收集电池充放电单元1中因正负极气体发生电化学反应而产生的产物;

液流电池容量监测单元7,所述液流电池容量监测单元7根据电池充放电单元1的放电量实时计算液流电池产氢量,并基于产氢量推算出液流电池电解液价态偏移量,进而实时获得液流电池容量衰减情况。

[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,所述充放电电池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;所述充放电电池的正极设有分别与液流电池正极产气单元6、正极循环单元4连接的正极气体入口和产物出口,正极气体经液流电池正极产气单元6进入正极,经过电池反应后,产物及未反应的气体经正极循环单元4分别循环至产物循环单元5和液流电池正极产气单元6。

[0009] 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、正极气体扩散层和正极催化剂;其中,流道板材料包括石墨材料、导电碳材料和金属板;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气体扩散层包括碳毡、碳布和碳纸。

[0010] 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;所述正极依据反应气体选择不同的正极催化剂,包括贵金属碳基催化剂、贵金属合金催化剂或金属氧化物。

[0011] 进一步的,所述贵金属碳基催化剂包括铂碳、铈碳、钨碳、钨碳、铈碳等;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、钨镍等;所述贵金属单原子催化剂包括铂单原子、铈单原子等;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;所述金属氧化物包括氧化钨、氧化铈、氧化铂、氧化钨、氧化钨、氧化镍等。

[0012] 进一步的,所述负极催化剂和正极催化剂均依靠粘结剂附着到膜或气体扩散层上;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其任意组合。

[0013] 进一步的,所述电池充放电单元1中充放电电池的负极与正极间的膜,包括质子交换膜、阴离子交换膜或双极膜。

[0014] 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。

[0015] 进一步的,所述充放电电池的负极与正极间的膜的厚度为20~300 μm 。

[0016] 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20~80 $^{\circ}\text{C}$;液流电池正极气体进入电池正极的气体流速为0.5~10 L/min,气体温度为20~80 $^{\circ}\text{C}$;充放电电池运行电压窗口范围为-1~1.6V;运行温度为20~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 进一步的,所述正极气体包括氧气、空气、氯气、二氧化碳或一氧化碳中的一种或多种组合。

[0018] 进一步的,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。

[0019] 本发明的有益效果:

(1) 该系统实现了副产物氢气的实时在线回收利用,有效降低了液流电池系统中氢气处理成本和风险,保证了液流电池系统的安全稳定运行。

[0020] (2) 该系统可以通过电池放电情况,实时精确的计算出系统中产生氢气的量,实时计算出液流电池系统由于析氢副反应而导致系统放电容量的衰减情况,便于容量恢复剂的迅速补充,实现整个系统的连续稳定运行,降低维护频率,降低人力成本。

[0021] (3) 该系统可以即时发现系统的析氢速度异常现象,及时采取措施。

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中充放电单元在不同氢气-氧气流速下放电曲线。

[0024] 图3为实施例1中充放电单元在液流电池系统充放电过程中的放电曲线。

[0025] 图4为实施例2中充放电单元在液流电池系统充放电过程中的放电曲线。

[0026] 图5为实施例3中充放电单元在液流电池系统充放电过程中的放电曲线。

[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-正极循环单元,5-产物循环单元,6-液流电池正极产气单元,7-液流电池容量监测单元。

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液流电池容量监控和氢气在线回收系统的工作原理图。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、正极循环单元4、产物循环单元5、液流电池正极产气单元6和液流电池容量监测单元7。本实施例1中电池系统搭建步骤如下:

(1) 构建膜电极结构电池。该电池包括负极、膜和正极。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和Pt-C催化剂构成。膜为全氟磺酸膜(Nafion膜)。电池运行温度为80°C。正负极气体温度为80°C。

[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2 L/min的速度送入电池充放电单元1中电池负极,气体温度为80°C。

[0032] (4)负极氢气循环单元3实现氢气以2 L/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)液流电池正极产气单元6将液流电池系统的正极气体(氧气)以2 L/min的速度送入电池充放电单元1中电池正极,气体温度为80°C。

[0034] (6)正极循环单元4实现正极气体(氧气)以2 L/min的速度在液流电池正极产气单元6和电池正极之间循环,并将电池运行中产生的产物水送至产物循环单元5。其中,电池正极发生 $O_2+4H^++4e^-\rightarrow 2H_2O$ 反应,电池负极发生 $2H_2\rightarrow 4H^++4e^-$ 反应。

[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80°C。如图2所示,随着负极氢气和正极氧气流速的变化,电池的恒定电流下的放电电压相应变化。随着氢气和氧气供应量的增多,恒定放电电流(2A)下的放电电压逐渐升高。可以明确,针对电池充放电单元而言,气体供应量的增加会明显提高电池的放电能力。图3展示了液流电池系统在充放电一个循环中,电池充放电单元1维持恒定电流放电的情况。液流电池系统在充电末期开始出现氢气,电池充放电单元1迅速识别到氢气后开始放电。随着液流电池系统氢气量的累积,电池充放电单元1维持长时间的氢气消耗。液流电池容量监测单元7根据单位时间内放电量(30Ah)计算获得纯氢气的消耗总量为12.58 L,依据 $2H^++2V^{2+}=2V^{3+}+H_2\uparrow$ 确定液流电池系统中钒电解液价态偏移量为1.125mol。进而可以根据价态偏移程度添加适量的恢复剂。

[0036] 实施例2

本发明实施例2提供的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统与实施例1电池系统基本相同,其不同之处在于针对不同的液流电池系统,正极气体变为氯气。其中,电池正极发生 $Cl_2+2H^++2e^-\rightarrow 2HCl$ 反应,电池负极发生 $H_2\rightarrow 2H^++2e^-$ 反应。

[0037] 采用的膜电极结构电池中,正极催化剂更换为Ir-C催化剂,负极催化剂为Pt-C催化剂,膜为聚苯并咪唑膜(PBI膜)。电池运行温度为60°C,正负极气体温度为60°C。

[0038] 图4展示了液流电池系统在充放电两个循环中,电池充放电单元1维持恒定电流放电的情况。液流电池容量监测单元7根据4次循环内放电总量(115Ah)计算获得纯氢气的消耗总量为47.9L,确定单次循环纯氢消耗量为23.95L。依据 $2H^++2V^{2+}=2V^{3+}+H_2\uparrow$ 可以明确系统中每次循环钒电解液价态偏移量为1.07mol。进而可以根据价态偏移程度添加适量的恢复剂。

[0039] 实施例3

本发明实施例3提供的一种液流电池容量监控和氢气在线回收系统与实施例1电池系统基本相同,其不同之处在于针对不同的液流电池系统,正极气体变为 CO_2 。其中,电池正极发生 $CO_2+8H^++8e^-\rightarrow CH_4+2H_2O$ 反应,电池负极发生 $H_2\rightarrow 2H^++2e^-$ 反应。采用的电池中,正极催化剂更换为 IrO_2 催化剂,负极催化剂为Pt-C催化剂,膜为聚苯并咪唑膜(PBI膜)。电池运

行温度为80°C,正负极气体温度为80°C。

[0040] 图5展示了液流电池系统在充放电两个循环中,电池充放电单元1维持恒定电流放电的情况。液流电池容量监测单元7根据2次循环内放电总量(30Ah)计算获得纯氢气的消耗总量为12.58 L,明确单次循环纯氢消耗量为6.29 L。依据 $2\text{H}^+ + 2\text{V}^{2+} = 2\text{V}^{3+} + \text{H}_2\uparrow$ 可以明确系统中每次循环钒电解液价态偏移量为0.562mol。进而可以根据价态偏移程度添加适量的恢复剂。

[0041] 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。

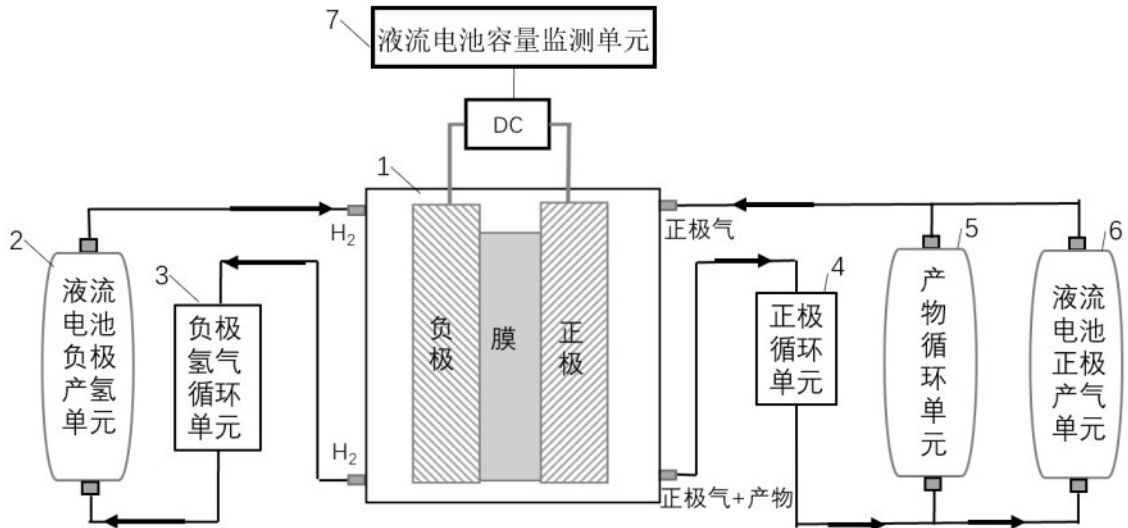


图1

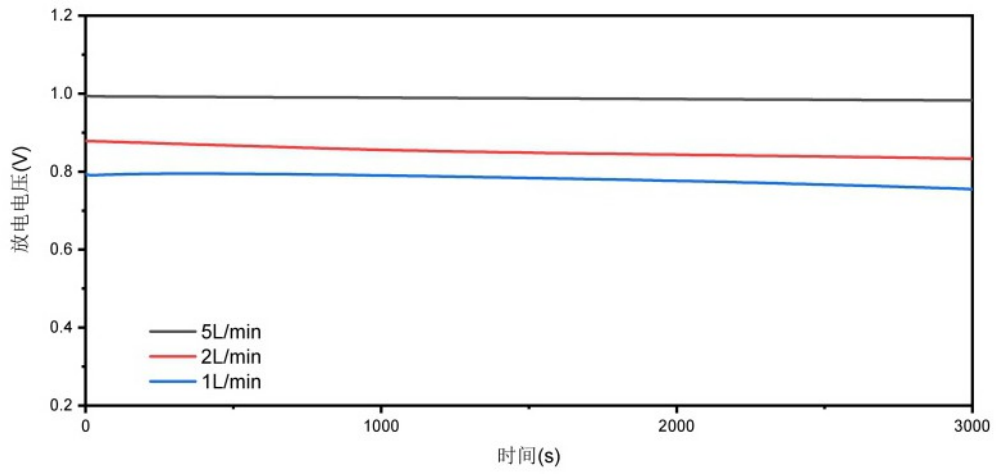


图2

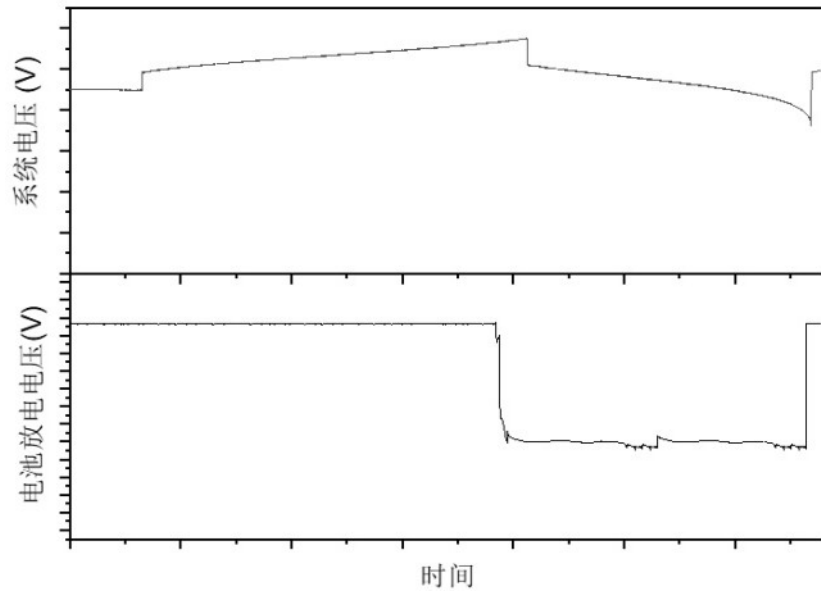


图3

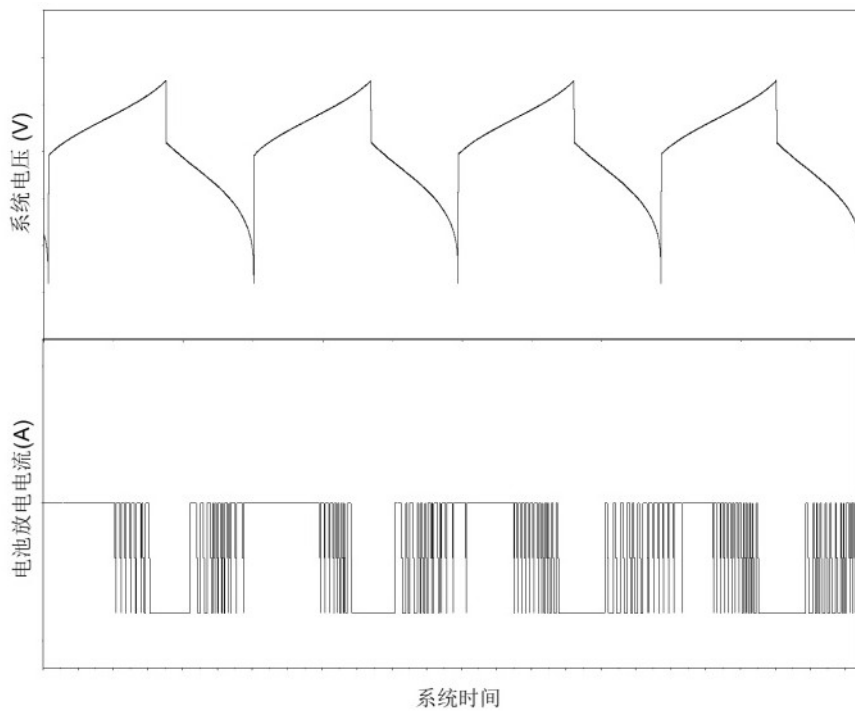


图4

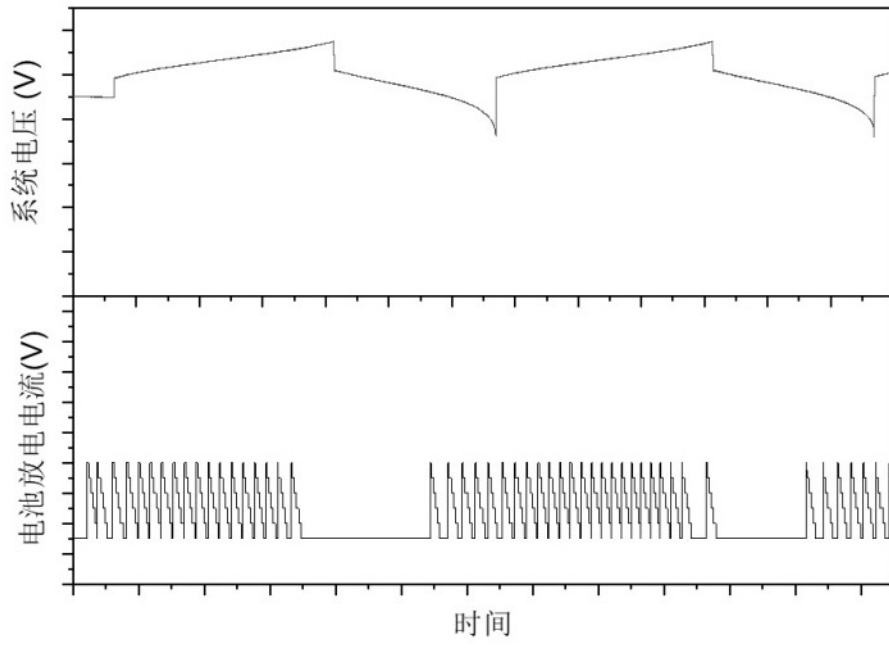


图5