



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121366900 A

(43) 申请公布日 2026. 01. 20

(21) 申请号 202511475424.8

(22) 申请日 2025.10.16

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区  
迎春街20-10号

(72) 发明人 王隆菲 刘智宁 唐艺彤 赵博轩  
曾繁武 宋明明

(51) Int. Cl.

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

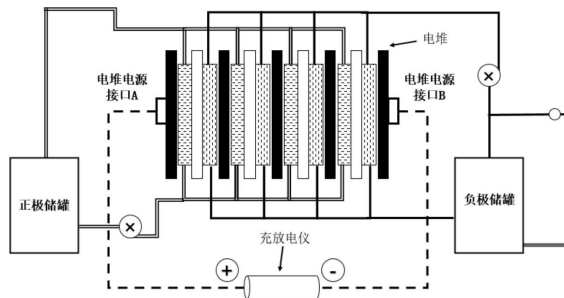
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种氧掺杂电极、其原位阳极氧化制备方法及其在液流电池领域的应用

(57) 摘要

本发明提供一种氧掺杂电极、其原位阳极氧化制备方法及其在液流电池领域的应用。本发明原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法包括以下步骤：将完成装配的电堆接入处理系统，进行高电位充放电循环，通过电化学氧化在阳极电极表面形成含氧官能团，得到氧掺杂电极；将电堆从处理系统中拆下，接入液流电池应用系统中时，所述氧掺杂电极可以作为负极电极或正极电极。本发明制备的氧掺杂电极表面富含含氧官能团，表面亲水性高，反应选择性高，当作为负极电极时能有效降低负极析氢等副反应，提高电池充放电能量效率。同时相比传统电化学活化方法，本发明操作相对简单，在液流电池领域具有大规模推广的潜力。



1. 一种原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,采用原位阳极氧化方法对电池的电极进行处理,在电极表面形成含氧官能团,得到氧掺杂电极。

2. 根据权利要求1所述原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,包括以下步骤:将完成装配的电堆接入处理系统;采用高电位进行充放电循环,通过电化学氧化在阳极电极表面形成含氧官能团,得到氧掺杂电极;将电堆从处理系统中拆下,用于液流电池系统中,其中所述氧掺杂电极作为负极电极或正极电极使用。

3. 根据权利要求2所述原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,所述处理系统包括充放电仪、储罐、泵、管路、电堆和处理系统用钒电解液。

4. 根据权利要求3所述原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,所述处理系统用钒电解液为钒的硫酸溶液、钒的盐酸溶液或钒的混酸溶液。

5. 根据权利要求2所述原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,所述高电位为1.55V ~ 1.65V。

6. 根据权利要求2所述原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,所述充放电循环次数为1 ~ 50。

7. 根据权利要求1或2所述原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,其特征在于,所述含氧官能团为羟基、羰基和羧基中的一种或多种。

8. 一种氧掺杂电极,其特征在于,采用权利要求1-7任意一项所述制备方法制备而成。

9. 根据权利要求8所述氧掺杂电极,其特征在于,其表面氧的原子比例为1at.% ~ 5at.%。

10. 一种权利要求8或9所述氧掺杂电极能作为负极电极或正极电极应用于液流电池体系中。

## 一种氧掺杂电极、其原位阳极氧化制备方法及其在液流电池领域的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术,尤其涉及一种氧掺杂电极、其原位阳极氧化制备方法及其在液流电池领域的应用。

### 背景技术

[0002] 在液流电池的研究及应用中,提高充放电过程电堆的电极上电对反应活性,并降低或消除充放电过程中负极析氢等副反应一直是一个重要的课题。研究中多采用电极的修饰、官能团化/ONS等元素掺杂等形式来提高电极的催化活性。

[0003] 电极的修饰材料主要有:1)金属及金属氧化物,如氧化钼、氧化钨、氧化锌、钼、银、铜、铋等;2)石墨烯、碳纳米管等。官能团化/ONS等元素掺杂方法主要包括:1)化学改性,如强酸、强碱、强氧化剂溶液的浸泡;2)热处理;3)电化学活化,如强酸或强碱溶液中阳极氧化。目前常用的工业化方法是高温焙烧的方法实现电极官能团化/O掺杂。电化学活化是一种过程相对可控的方法,目前的研究中,通常将电极放入电解槽中进行电化学活化,溶液体系主要是酸性或碱性,活化后的电极往往被引入新的物质,需要经过超声冲洗,这种电化学活化的主要问题是操作相对复杂,电极需要经历二次安装和拆卸,实际应用过程效率低,增加了电极成本,不适用于工程化应用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于,针对目前电化学活化方法操作相对复杂,且不易于工程化问题,提出一种原位阳极氧化制备氧掺杂电极方法及应用,该方法制备的氧掺杂电极表面富含含氧官能团,具有良好的亲水性,对电化学反应的选择性高,当作为负极电极时能有效降低负极析氢等副反应,提高电池充放电能量效率。同时相比传统电化学活化方法,本发明具有操作简单的优势,在液流电池领域具有大规模推广的潜力。

[0005] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种原位阳极氧化制备氧掺杂电极方法,采用原位阳极氧化方法对电池(单电池或电堆)的电极进行处理,在电极表面形成含氧官能团,得到氧掺杂电极。该氧掺杂电极可以作为负极电极或正极电极应用于液流电池体系中。经原位阳极氧化方法得到的氧掺杂电极,具有良好的亲水性,具有较高的反应选择性,将氧掺杂电极作为液流电池的负极电极能降低电池充电过程负极析氢等副反应,提高电池充放电能量效率。其中,所述原位阳极氧化过程中,电池(单电池或电堆)保持整体装配状态不拆卸,通过处理系统直接对装配完成的电池(单电池或电堆)进行电化学活化。

[0007] 进一步地,所述原位阳极氧化制备液流电池用氧掺杂电极方法,包括以下步骤:将完成装配的电堆接入处理系统(也称电极氧化系统),采用高电位进行充放电循环,通过电

化学氧化在正极电极表面形成含氧官能团,得到氧掺杂电极;将电堆(电堆保持整体装配状态不拆卸)从处理系统中拆下,用于液流电池系统中,其中所述氧掺杂电极能作为负极电极或正极电极使用。

[0008] 进一步地,所述电堆包括:端板、集流板、双极板、电极和离子交换膜。电堆是由数节单体电池按板框式压滤机方式叠合而成的,相邻两个单体电池之间的双极板,一侧与一节单体电池的正极相连,另一侧与单体电池的负极相连,离子交换膜将单体电池分为正负极两个反应区域,区域内为电极,正、负极电解液分别流经正、负极进行反应,单体电池外侧的两侧分别再叠放集流板、端板,按照压滤机结构组装。所述电堆可选用常规市售电堆。所述电极包括正极电极和负极电极,应用材料为碳毡或碳布。

[0009] 进一步地,所述处理系统包括充放电仪、储罐、泵、管路和处理系统用钒电解液;所述处理系统用钒电解液存储于储罐中,电堆的正极和负极之间由隔膜隔开,在泵的作用下,处理系统用钒电解液通过进出液管路在储罐和电堆中循环,处理系统用钒电解液流过电极表面会发生氧化还原反应,电堆与充放电仪相连,充放电仪会在充放电过程中进行实时数据采集、状态监测、故障保护等。

[0010] 进一步地,所述处理系统用钒电解液为钒的硫酸溶液、钒的盐酸溶液或钒的混酸溶液。优选为钒的硫酸溶液,钒浓度为 $1.0\text{mol/L} \sim 2.5\text{mol/L}$ ,初始价态为 $3.5 \sim 4.5$ ,硫酸根浓度为 $3.0\text{mol/L} \sim 10.0\text{mol/L}$ 。

[0011] 进一步地,所述高电位为 $1.55\text{V} \sim 1.65\text{V}$ ,优选为 $1.58\text{V} \sim 1.65\text{V}$ 。

[0012] 进一步地,所述充放电循环次数为 $1 \sim 50$ ,优选为 $30 \sim 50$ 。

[0013] 进一步地,所述含氧官能团为羟基、羰基和羧基中的一种或多种。电极表面羟基含量占含氧官能团的50%以上。

[0014] 进一步地,所述液流电池系统包括电力转换系统(PCS)、电池管理系统(BMS)、储罐、泵、电堆和钒电解液。所述液流电池可选用常规市售液流电池。

[0015] 本发明的另一个目的还公开了一种氧掺杂电极,采用上述制备方法制备而成。

[0016] 进一步地,所述氧掺杂电极表面的含氧官能团为羟基、羰基和羧基中的一种或多种。

[0017] 进一步地,所述氧掺杂电极表面含氧量为 $1\text{at.}\% \sim 5\text{at.}\%$ ,优选为 $3\text{at.}\% \sim 5\text{at.}\%$ 。

[0018] 检测发现,经阳极氧化方法得到的氧掺杂电极亲水性提高,未处理碳毡电极浸润角 $141.7^\circ$ ,用氧掺杂电极碳毡电极液滴滴落瞬间就被吸收,浸润角 $0^\circ$ 。

[0019] 本发明的另一个目的还公开了一种氧掺杂电极能作为负极电极或正极电极应用于液流电池体系中。所述氧掺杂电极用于提高电池的充放电能量效率并减少负极析氢副反应。所述液流电池为全钒液流电池或铁铬液流电池。

[0020] 进一步地,所述电极应用于全钒液流电池时,作为负极可使电池充放电能量效率提升 $2\% \sim 5\%$ ,循环100次后容量保持率 $\geq 95\%$ 。

[0021] 进一步地,所述电极应用于铁铬液流电池时,作为正极可使铁铬液流电池的平均比能量提升 $8\% \sim 12\%$ ,并降低铬离子跨膜渗透速率。

[0022] 本发明一种氧掺杂电极、其原位阳极氧化制备方法及其在液流电池领域的应用,与现有技术相比较具有以下优点:

[0023] 1) 本发明使用充放电处理系统进行电极的活化,实现电极的原位阳极氧化处理,与碳毡煅烧活化相比,设备简单、易操作。

[0024] 2) 经过本发明电化学活化后的氧掺杂电极表面含氧官能团增加,由该氧掺杂电极作为负极电极组装的电池的充放电性能显著提升,特别是充放电能量效率明显提升,这主要是源于含氧官能团电极对负极溶液反应电对的催化作用。

[0025] 3) 本发明的原位阳极氧化处理方法操作简单,且应用效果良好。

[0026] 综上,本发明采用处理系统原位阳极氧化实现电极表面的氧掺杂,氧掺杂电极能作为液流电池的负极电极或正极电极,该电极具有良好的亲水性,同时具有良好的催化活性,进而能提高液流电池充放电性能。本发明氧掺杂电极在液流电池领域具有良好的应用前景和大规模生产潜力。

### 附图说明

[0027] 图1为液流电池单电池结构示意图;

[0028] 图2为单电池处理系统结构示意图;

[0029] 图3为液流电池处理系统结构示意图;

[0030] 图4为液流电池系统结构示意图;

[0031] 图5为未氧化的电极能谱图;

[0032] 图6为阳极氧化制备的负极电极能谱图;

[0033] 图7为全钒液流电池能量效率对比曲线图;

[0034] 图8为全钒液流电池容量保持率对比曲线图;

[0035] 图9为铁铬液流电池能量效率对比曲线图;

[0036] 图10为铁铬液流电池容量保持率对比曲线图。

### 具体实施方式

[0037] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0038] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

[0039] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0040] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0041] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0042] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0043] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0044] 本说明书中,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。

[0045] 实施例1

[0046] 本实施例采用单电池体系模拟处理系统及应用系统,验证了采用原位阳极氧化方法制备氧掺杂电极的方法及应用效果。

[0047] 具体地,原位阳极氧化制备氧掺杂电极的方法,包括以下步骤:

[0048] 步骤一、组装单电池,并构建一个单电池处理系统。

[0049] 所述单电池包括端板、双极板、胶垫、碳毡电极和离子膜,其结构如图1所示,离子膜两侧按顺序分别与碳毡电极、胶垫、双极板、端板相连接。

[0050] 所述单电池处理系统包括储液瓶A、储液瓶B、两台磁力泵、若干PE管组、充放电仪,其结构如图2所示。储液瓶A、单电池的双极板A连接充放电仪正极,储液瓶B、单电池的双极板B连接充放电仪负极。

[0051] 步骤二、在储液瓶A和储液瓶B中各通入100mL测试用钒电解液,所述测试用钒电解液中钒含量为1.64mol/L,硫酸根含量为4.6mol/L。充放电仪的充放电模式为恒流恒压,电流为8A,电压为1.58V,循环30圈。完成阳极氧化得到氧掺杂电极。存储有处理系统用钒电解液的储罐(储液瓶A和储液瓶B)通过进出液管路与单电池双向连通,在泵的驱动下形成测试用钒电解液的循环回路。单电池的正极和负极之间通过隔膜物理隔离,形成独立的反应腔室。循环的测试用钒电解液流经电极表面时,与电极发生氧化还原反应。

[0052] 未氧化电极和经上述阳极氧化得到的氧掺杂电极经制样开展能谱分析,结果见表1、表2、图5和图6。

[0053] 表1未氧化电极的测试结果

元素	质量%	原子%
C	100.00	100.00

总量	100.00	100.00
----	--------	--------

[0056] 表2氧掺杂电极的测试结果

元素	重量%	原子%
C	96.70	97.50
O	3.30	2.50
总量	100.00	100.00

[0058] 所得到的单电池冲洗干净后用于混酸体系钒电解液的充放电性能测试。氧掺杂电极(在处理系统中经阳极氧化的阳极电极)作为负极电极接入液流电池单电池系统待测,储液瓶A、单电池的双极板A连接充放电仪负极,储液瓶B、单电池的双极板B连接充放电仪正极,同时组装常规单电池系统用于对比测试。分别移取100mL待测钒电解液溶液装入液流电池系统中储液瓶A、储液瓶B,在1.68V的电压下、7A的充电条件下进行恒流恒压充放电循环50圈测试。

[0059] 测试结果性能对比见表3,相对于未氧化的单电池,经过阳极氧化处置的单电池充放电性能得到显著提升。其中循环稳定性提升显著,平均比能量提升了约6%,这主要是氧掺杂电极表面形成了较多的如羰基、羧基及羟基等含氧官能团,对于负极电对反应具有较好的催化作用降低了析氢反应导致的能量衰减。

## [0060] 表3测试结果

单电池	平均库伦效率%	平均能量效率%	平均比能量Wh/L
未氧化电极	98.02	81.87	28.40
氧掺杂电极	98.15	82.36	30.09

## [0062] 实施例2

[0063] 本实施例直接在处理系统中进行原位阳极氧化处理得到氧掺杂电极。所述处理系统包括充放电仪、储罐、泵、管路和处理系统用钒电解液；所述处理系统用钒电解液存储于储罐中，电堆的正极和负极之间由隔膜隔开，在泵的作用下，处理系统用钒电解液通过进出液管路在储罐和电堆中循环，处理系统用钒电解液流过电极表面会发生氧化还原反应，电堆与充放电仪相连，充放电仪会在充放电过程中进行实时数据采集、状态监测、故障保护等。

[0064] 本实施例中采用的电堆为36节串联10kW。本实施例系统见图3，将电堆电源接口A连接正极储罐和充放电仪正极，将电堆电源接口B连接负极储罐和充放电仪负极，将电堆接入处理系统后，分别在正极储罐和负极储罐中各装入250L测试用钒电解液，钒含量1.65mol/L，硫酸根含量4.5mol/L。打开循环系统使钒电解液循环流动起来，充放电仪充放电模式为恒功率充放电，功率为10kW，截止电压为56.88V，充放电循环30圈，循环的钒电解液流经电极表面时，与电极发生氧化还原反应得到原位阳极氧化的氧掺杂电极。

[0065] 将电堆拆下用水清洗并排空，将氧掺杂电极作为负极接入液流电池系统，液流电池系统见图4，将电堆电源接口B连接正极储罐和PCS正极，将电堆电源接口A连接负极储罐和PCS负极，分别在正极储罐和负极储罐中注入250L硫酸体系钒电解液开展充放电。充放电模式为恒功率充放电，在功率为10kW，截止电压为55.80V条件下进行100圈充放电循环。同未氧化电堆结果对比，本实施例经原位阳极氧化处置的电堆充放电性能明显提升，结果如表4所示。全钒液流电池能量效率对比曲线见图7，容量保持率对比曲线见图8。

## [0066] 表4测试结果

电堆	平均库伦效率%	平均能量效率%	平均比能量Wh/L
未氧化电堆	96.06	82.03	26.05
阳极氧化后电堆	97.23	83.97	28.16

## [0068] 实施例3

[0069] 本实施例直接在处理系统中进行原位阳极氧化处理得到氧掺杂电极。所述处理系统包括充放电仪、储罐、泵、管路和处理系统用钒电解液；所述处理系统用钒电解液存储于储罐中，电堆的正极和负极之间由隔膜隔开，在泵的作用下，处理系统用钒电解液通过进出液管路在储罐和电堆中循环，处理系统用钒电解液流过电极表面会发生氧化还原反应，电堆与充放电仪相连，充放电仪会在充放电过程中进行实时数据采集、状态监测、故障保护等。

[0070] 本实施例中采用的电堆为36节串联10kW。本实施例系统见图3，将电堆电源接口A连接正极储罐和充放电仪正极，将电堆电源接口B连接负极储罐和充放电仪负极，将电堆接入处理系统后，分别在正极储罐和负极储罐中各装入250L测试用钒电解液，钒含量1.65mol/L，硫酸根含量4.5mol/L。打开循环系统使钒电解液循环流动起来，充放电仪充放电模式为恒功率充放电，功率为10kW，截止电压为56.88V，充放电循环30圈，循环的钒电解

液流经电极表面时,与电极发生氧化还原反应得到原位阳极氧化的氧掺杂电极。

[0071] 将电堆拆下用水清洗并排空,将氧掺杂电极作为负极接入液流电池系统,液流电池系统见图4,将电堆电源接口B连接正极储罐和PCS正极,将电堆电源接口A连接负极储罐和PCS负极,分别在正极储罐和负极储罐中注入250L铁铬电解液开展充放电。充放电模式为恒功率充放电,在功率为10kW,截止电压为43.20V条件下进行100圈充放电循环。同未氧化电堆结果对比,本实施例经原位阳极氧化处置的电堆充放电性能明显提升,结果如表5所示。铁铬液流电池能量效率对比曲线见图9,容量保持率对比曲线见图10。

[0072] 表5测试结果

电堆	平均库伦效率%	平均能量效率%	平均比能量Wh/L
未氧化电堆	96.11	64.52	8.41
阳极氧化后电堆	97.18	66.21	9.26

[0074] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各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:其依然可以对前述各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各实施例技术方案的范围。

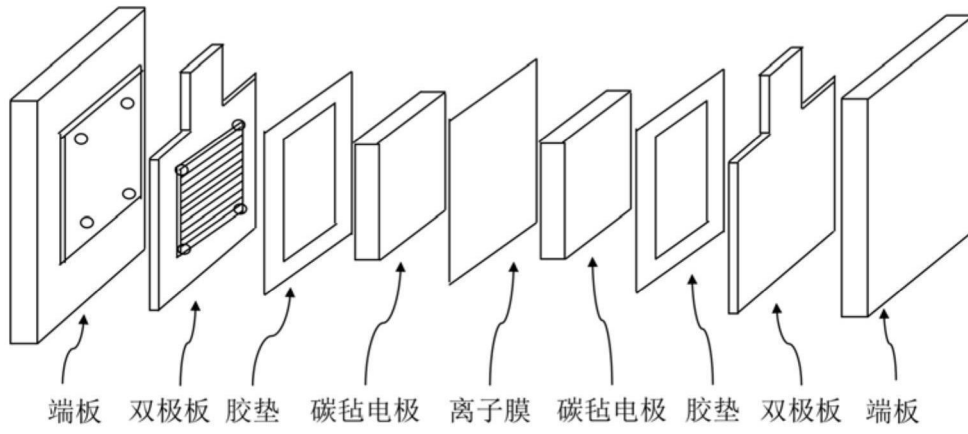


图1

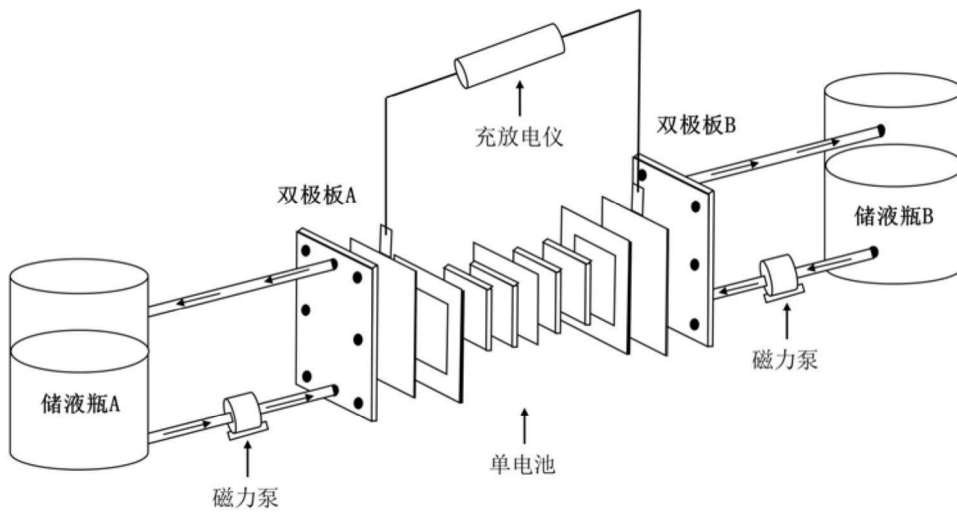


图2

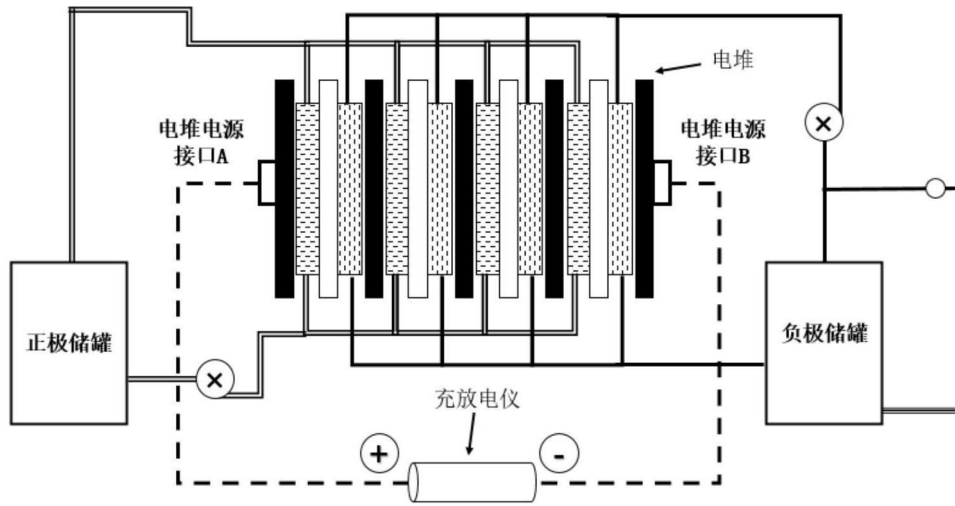


图3

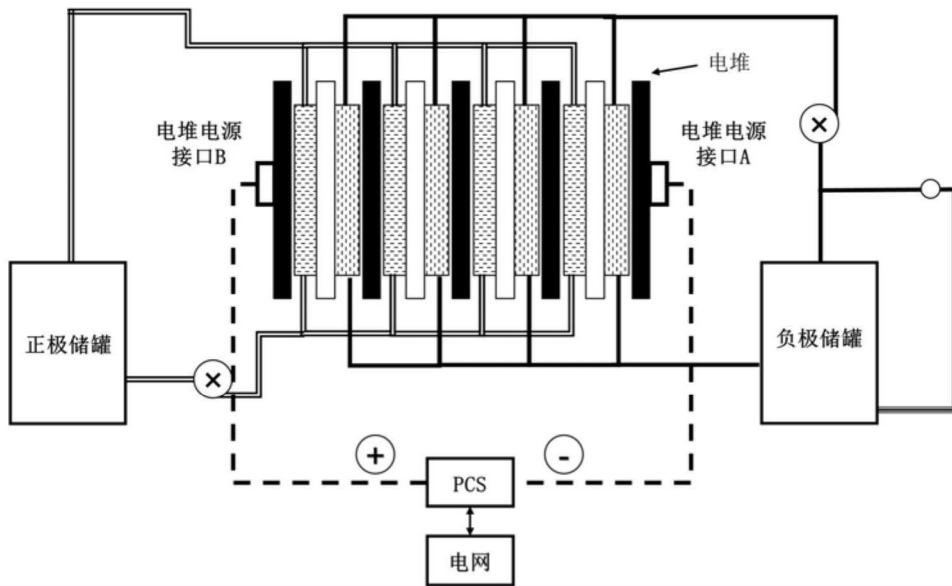


图4

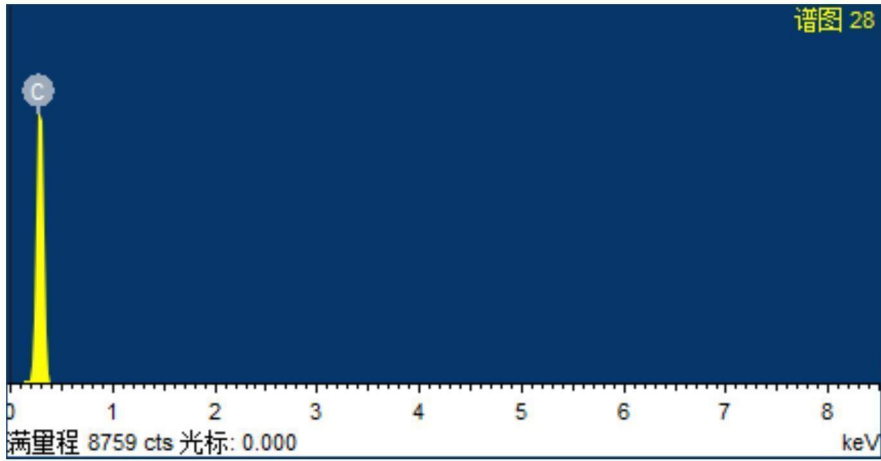


图5

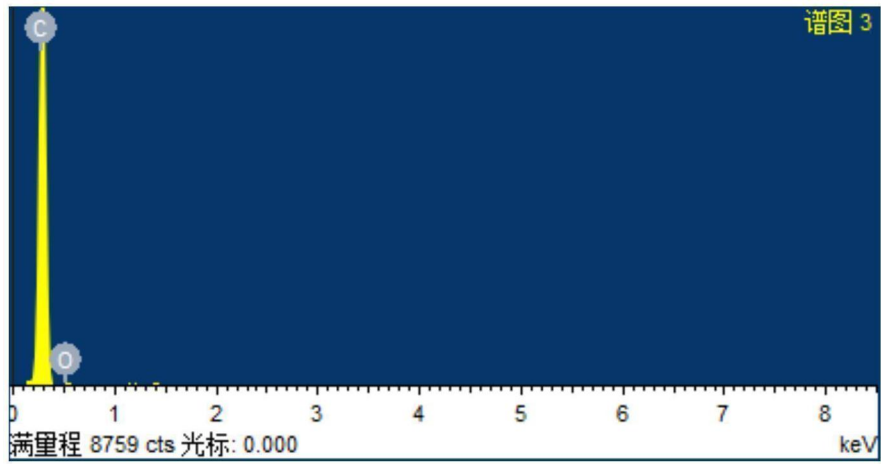


图6

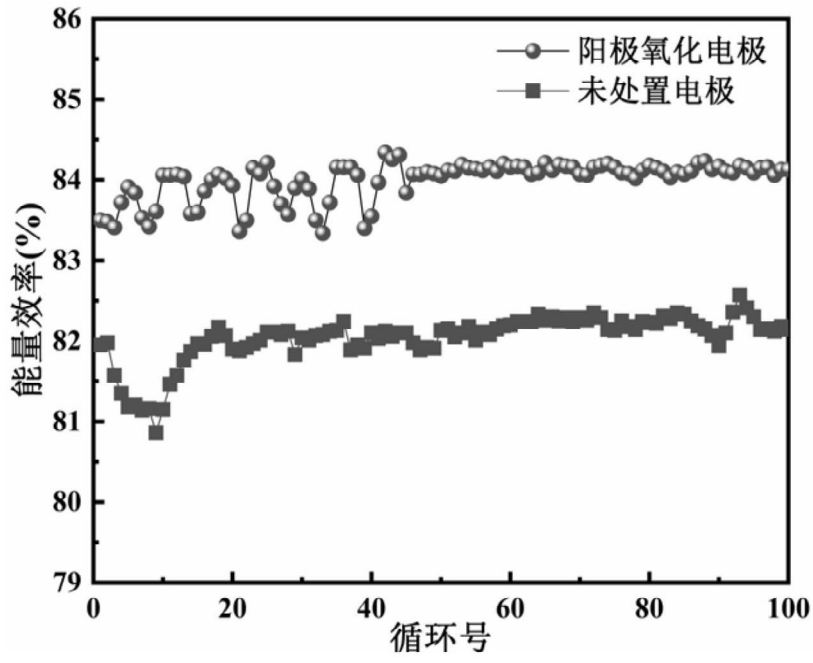


图7

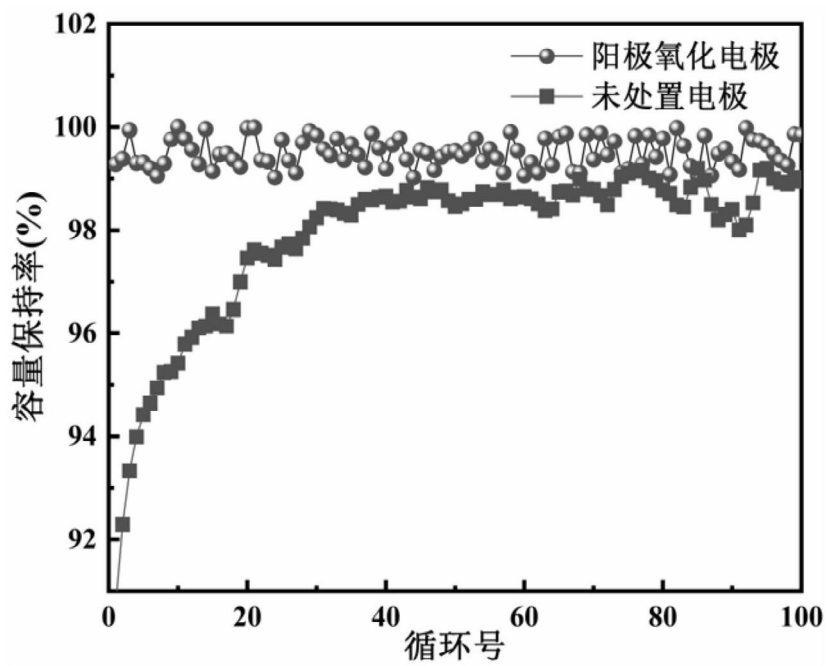


图8

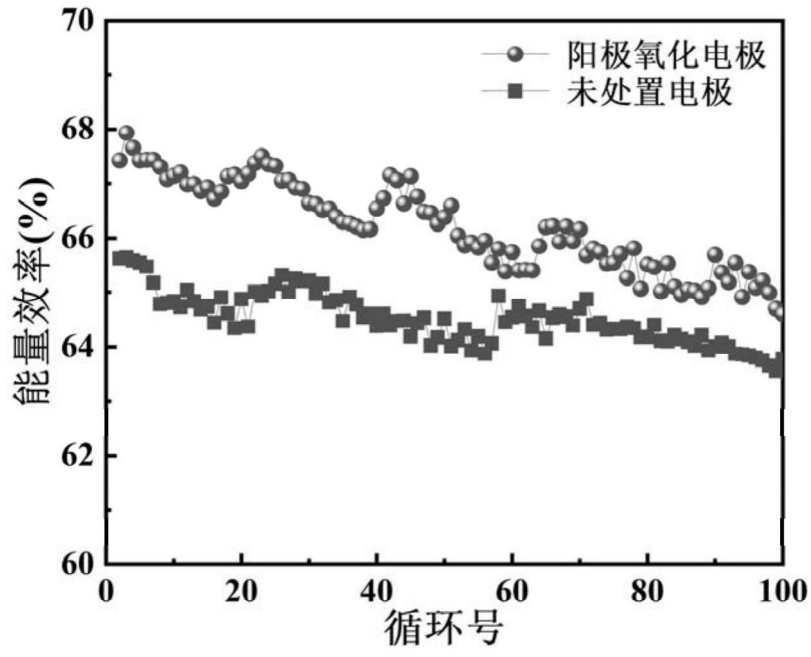


图9

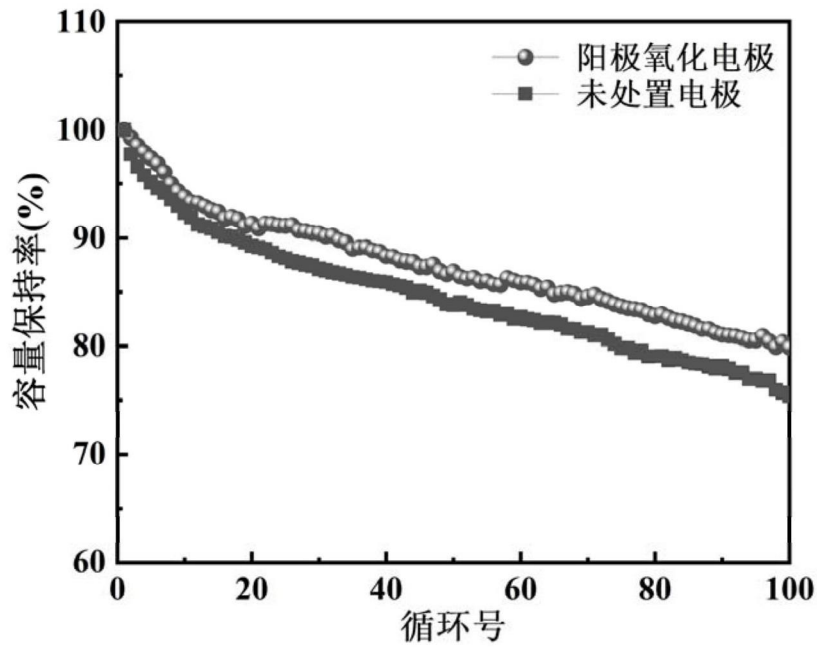


图10