



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112840492 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 20

(21) 申请号 201980053691.2
 (22) 申请日 2019.08.08
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112840492 A
 (43) 申请公布日 2021.05.25
 (30) 优先权数据
 62/717,625 2018.08.10 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.02.08
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2019/045798 2019.08.08
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02020/033760 EN 2020.02.13
 (73) 专利权人 ESS技术有限公司
 地址 美国俄勒冈州
 (72) 发明人 扬·宋

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
 专利代理师 张莉 王刚

(51) Int.Cl.
 H01M 8/18 (2006.01)
 H01M 8/1018 (2006.01)

(56) 对比文件
 US 2014227574 A1, 2014.08.14
 Krista L. Hawthorne等.An Investigation into Factors Affecting the Iron Plating Reaction for an All-Iron Flow Battery. Journal of The Electrochemical Society. 2014, 第162卷 (第1期), A108-A113.
 W. Xing等.Mechanism of Iron Inhibition by Stearic Acid Langmuir-Blodgett Monolayers. CORROSION SCIENCE. 1995, 第51卷 (第1期), 45-49.

审查员 张安乐

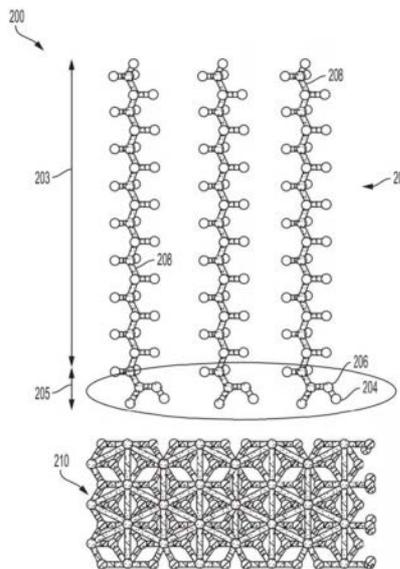
权利要求书2页 说明书16页 附图8页

(54) 发明名称

具有成本效益的高能量密度氧化还原液流电池

(57) 摘要

提供了用于氧化还原液流电池系统的方法和系统。在一个示例中,氧化还原液流电池适配有包括在电池电解液中的添加剂和将正极电解液与负极电解液分开的阴离子交换隔离膜。可以增加存储容量、能量密度和性能的同时,降低电池系统的整体系统成本。



1. 一种氧化还原液流电池系统,包括:

具有正极电解液和负极电解液的电池单元,所述正极电解液与正极接触,所述负极电解液与负极接触;和

添加到所述负极电解液中的镀覆添加剂,所述镀覆添加剂与所述负极电解液的阳离子相互作用,并形成以自组装单层镀覆到所述负极上的配合物,

其中,所述镀覆添加剂是含有官能团的硬脂酸,所述镀覆添加剂被配置为通过包围每个金属的阳离子并将所述金属组装为单层而与所述阳离子相互作用,所述单层由所述硬脂酸的碳尾层分开以减少所述金属层的自由能;并且

其中,所述阳离子处于二价和三价状态。

2. 根据权利要求1所述的氧化还原液流电池系统,其中,在所述系统的充电期间,将金属镀覆到所述负极上,并且其中,在存在所述镀覆添加剂的情况下,所述金属在所述负极上的镀覆厚度大于当所述氧化还原液流电池中不存在所述添加剂时所述金属在所述负极上的镀覆厚度。

3. 根据权利要求2所述的氧化还原液流电池系统,其中,在存在所述镀覆添加剂的情况下,所述金属在所述负极上的镀覆速率大于当所述氧化还原液流电池中不存在所述添加剂时所述金属在所述负极上的镀覆速率,并且其中,甚至当所述氧化还原液流电池的温度低于阈值温度时所述镀覆速率也保持大于当不存在所述添加剂时的镀覆速率。

4. 根据权利要求3所述的氧化还原液流电池系统,其中,在存在所述镀覆添加剂的情况下,通过将所述金属镀覆到所述负极上所形成的涂层的均匀度相对于当所述氧化还原液流电池中不存在所述添加剂时增加。

5. 根据权利要求4所述的氧化还原液流电池系统,其中,在存在所述镀覆添加剂的情况下,所述涂层中存在的裂缝相对于当所述氧化还原液流电池中不存在所述添加剂时减少。

6. 根据权利要求2所述的氧化还原液流电池系统,其中,所述镀覆添加剂具有在第一端的与所述金属结合的官能端基,以及在第二端的远离所述金属延伸的尾随的化学惰性尾。

7. 根据权利要求6所述的氧化还原液流电池系统,其中,被所述镀覆添加剂化学结合的所述金属以所述金属的均匀间隔的单层的堆叠镀覆到所述负极上,所述金属的均匀间隔的单层是由所述镀覆添加剂的所述尾随的化学惰性尾形成的层分开的。

8. 根据权利要求7所述的氧化还原液流电池系统,其中,镀覆的金属被配置为以数毫米至超过1厘米之间的厚度涂覆所述负极。

9. 一种用于氧化还原液流电池系统的方法,包括:

在所述氧化还原液流电池系统的充电循环期间,

将电解液溶液中的金属镀覆到负极上,以形成均匀且无裂缝的金属层,其中,所述电解液溶液包含镀覆添加剂;和

在所述氧化还原液流电池系统的放电循环期间,

将所述金属从所述负极退镀到所述电解液溶液中,

其中,所述镀覆添加剂是含有官能团的硬脂酸,所述镀覆添加剂被配置为通过包围每个金属的阳离子并将所述金属组装为单层而与所述阳离子相互作用,所述单层由所述硬脂酸的碳尾层分开以减少所述金属层的自由能;并且

其中,所述阳离子处于二价和三价状态。

10. 根据权利要求9所述的方法,还包括在所述氧化还原液流电池系统的所述充电循环期间使离子沿第一方向传输穿过隔离膜,以及在所述氧化还原液流电池系统的所述放电循环期间使离子沿第二相反的方向传输穿过所述膜,其中,所述隔离膜将所述氧化还原液流电池系统的负极隔室与正极隔室隔开。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,使离子传输穿过所述隔离膜包括使阴离子传输穿过阴离子交换隔离膜。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中,使离子传输穿过所述隔离膜包括使阳离子传输穿过阳离子交换隔离膜。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中,使离子传输穿过所述隔离膜包括使离子传输穿过微孔基底。

14. 根据权利要求9所述的方法,其中,将所述金属镀覆到所述负极上包括在所述负极的表面上形成所述金属的自组装单层。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,在所述负极的表面上形成所述金属的自组装单层包括沿着垂直于所述负极的表面的方向逐层堆叠金属原子的层。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,形成自组装单层包括在所述镀覆添加剂和所述金属之间形成化学键,使得所述金属被所述镀覆添加剂的化学惰性尾包围。

17. 一种铁氧化还原液流电池,包括:

电解液,其是含有氯化铁配合物的水溶液形式且与正极和负极接触,其中,与所述负极接触的所述电解液包含作为镀覆添加剂的含有官能团的硬脂酸;其中,在所述硬脂酸的第一端与所述氯化铁配合物的铁中心结合,并在每个所述铁中心周围形成涂层,

其中,所述涂层是由在所述硬脂酸的第二端的惰性尾形成;

其中,所述镀覆添加剂被配置为通过包围每个金属的阳离子并将所述金属组装为单层而与所述阳离子相互作用,所述单层由所述硬脂酸的碳尾层分开以减少所述金属层的自由能;并且

其中,所述阳离子处于二价和三价状态。

18. 根据权利要求17所述的铁氧化还原液流电池,其中,所述硬脂酸的所述惰性尾是碳链,并且其中,围绕每个所述铁中心的涂层使所述铁中心彼此间隔相等的距离。

具有成本效益的高能量密度氧化还原液流电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年8月10日提交的名称为“具有成本效益的高能量密度氧化还原液流电池”的美国临时申请No.62/717,625的优先权。出于所有目的通过引用的方式并入以上列出的申请的全部内容。

技术领域

[0003] 本说明书总体上涉及用于氧化还原液流电池的方法和系统。

背景技术

[0004] 氧化还原液流电池由于其独立地缩放功率和容量的能力而适合于网格级的存储应用以及适合于数千个循环的充电和放电且与常规电池技术相比性能损失减少。全铁混合氧化还原液流电池由于引入了低成本、地球丰富的材料而特别具有吸引力。铁氧化还原液流电池 (IFB) 依赖于用于电解液的铁、盐和水,因此包含简单的、地球丰富和廉价的材料,并且无需并入刺激性化学物质,从而使IFB对环境的负面影响最小。

发明内容

[0005] 然而,发明人在本文中已经认识到,为了扩大IFB的可行的商业应用,可能期望进一步降低总体系统存储成本。通过促进在IFB系统的负极处形成厚度增加的均匀、无裂缝的镀覆层,可以实现增大的能量存储与单位成本的比率。因此,可以改善IFB的可及性和性能。

[0006] 在一个示例中,上述问题可以通过一种氧化还原液流电池系统来解决,该氧化还原液流系统包括:具有正极电解液和负极电解液的电池单元,正极电解液与正极接触,负极电解液与负极接触;添加到负极电解液中的镀覆添加剂,该镀覆添加剂与负极电解液中的阳离子相互作用并形成以自组装单层镀覆到负极上的配合物。

[0007] 这样,可以以降低的存储成本来制造铁氧化还原液流电池 (IFB) 系统。降低存储成本可以包括在IFB系统中并入镀覆添加剂,以在负极上形成厚的、均匀且不间断的镀覆层。

[0008] 应该理解,提供以上概要是为了以简化的形式介绍在具体说明中进一步描述的概念的选择。这并不意味着要去确定范围由具体说明之后的权利要求唯一地限定的所要求保护的的主题的关键或必要特征。此外,要求保护的的主题不限于解决以上或在本发明的任何部分中指出的任何缺点的实施方式。

附图说明

[0009] 图1示出了示例性氧化还原液流电池系统的示意图,该氧化还原液流电池系统包括具有电极和隔离膜的电池单元。

[0010] 图2示出了用于镀覆电极的被镀覆材料的自组装单层的示例性模型。

[0011] 图3示出了描绘在负极上的最大镀覆电流密度相对电解液温度在常规的氧化还原液流电池和配置成镀覆材料作为自组装单层的氧化还原液流电池之间示例性比较的曲线

图。

[0012] 图4示出了氧化还原液流电池的功率模块的示例。

[0013] 图5示出了将常规的氧化还原液流电池系统的存储成本与适配有阴离子交换隔离膜和增加的镀覆厚度的氧化还原液流电池系统的存储成本进行比较的图表。

[0014] 图6示出了用于对氧化还原液流电池系统进行充电和放电的方法的示例。

[0015] 图7示出了氧化还原液流电池的电池单元的示例的示意图,其包括负极隔室、正极隔室和隔离膜。

[0016] 图8示出了不具有镀覆添加剂的负极隔室的示例的第一示意图,其中,负极涂覆有裂缝的镀覆金属涂层。

[0017] 图9示出了具有镀覆添加剂的负极隔室的示例的第二示意图,其中,负极涂覆有无裂缝的镀覆金属涂层。

[0018] 图10示出了对于包含氧化还原活性物质和辅助盐的第一溶液和对于包含氧化还原活性物质而不包含辅助盐的第二溶液的反应物浓度和温度之间的关系的曲线图。

[0019] 图4近似按比例显示,但是,可以根据需要使用其他尺寸。

具体实施方式

[0020] 以下描述涉及用于制造具有降低存储成本的氧化还原液流电池的系统和方法。在图1中示出氧化还原液流电池,其具有集成的多腔室槽,该多腔室槽具有分开的正极电解液腔室和负极电解液腔室。电解液腔室可以联接至一个或多个电池单元,每个单元包括负极和正极。正极电解液和负极电解液可以通过隔离膜隔离在所述一个或多个电池单元中的每一个中,该隔离膜选择性地允许离子穿过隔离膜传输,以维持穿过电池单元的电荷平衡。通过将添加剂并入负极或镀覆电极的材料中可以提高电池性能。通过自组装镀覆单层模型的示例,如图2所示,添加剂可导致镀覆材料的自施加的单层布置。当与添加剂促进的镀覆适配为自组装单层时,如图3中所示,与常规的氧化还原液流电池相比,氧化还原液流电池可以在低温下维持较高的镀覆电流密度。此外,除了并入添加剂之外,通过在氧化还原液流电池中还实施阴离子交换隔离膜,可以提高电池电解液的能量密度并改善电池效率。镀覆的负极和阴离子交换隔离膜可以以图4所示的配置安装在氧化还原液流电池的功率模块中。将常规氧化还原液流电池的总系统成本与图4的氧化还原液流电池在图5所示的预示图中的估算的系统成本进行比较。图6中提供了用于操作氧化还原液流电池的方法的示例,其示出当配备有AEM和镀覆添加剂时在电池的充电和放电期间发生的事件。在图7中图示了IFB的电池单元的示意图,其包括由隔离膜隔开的正极隔室和负极隔室,以示出了由于添加剂的存在而在电池单元的负极周围形成均匀的镀层。在不存在添加剂的情况下,负极上的金属涂层可能包括裂缝,如图8中负极隔室的第一示意图所示,这可导致负极的劣化。通过在负极隔室中包含添加剂,如图9所示,在负极隔室的第二示意图中能够形成无裂缝的金属涂层。通过在IFB中包括AEM,可以排除在IFB电解液中使用昂贵的辅助盐,这可以增加反应物(例如氧化还原活性物质)在电解液中的溶解度。图10中示出了描绘了AEM以及同时不存在辅助盐对反应物溶解度的影响的曲线图。

[0021] 图4和图7-9示出了具有各个部件的相对定位的示例配置。如果示出为彼此直接接触或直接联接,则至少在一个示例中,这样的元件可以分别被称为直接接触或直接联接。类

似地,至少在一个示例中,示出为彼此紧邻或彼此相邻的元件可以分别彼此紧邻或彼此相邻。作为示例,彼此共面接触地放置的部件可以被称为共面接触。作为另一示例,在至少一个示例中,彼此间隔开而其间仅具有间隔而没有其他部件的元件可以被这样称呼。作为又一示例,在彼此上方/下方、彼此相对的侧面或彼此的左侧/右侧所示的元件可以相对于彼此这样称呼。进一步,如图中所示,在至少一个示例中,最上层的元件或元件的点可称为部件的“顶部”,而最下层的元件或元件的点可称为部件的“底部”。如本文所使用的,顶部/底部、上部/下部、上方/下方可以相对于附图的竖轴,并且用于描述附图中的元件相对于彼此的定位。这样,在一个示例中,在其他元件上方示出的元件竖向地定位在其他元件的上方。作为又一个示例,在附图内描绘的元件的形状可以被称为具有那些形状(例如,诸如环形、笔直、平面、弧形、圆形、倒角、成角度等)。进一步,在至少一个示例中,示出为彼此相交的元件可以被称为相交元件或彼此相交。更进一步,在一个示例中,在另一元件内示出的或在另一元件外示出的元件可以被这样称呼。

[0022] 混合氧化还原液流电池是这样的氧化还原液流电池,其特征在于一种或多种电活性材料作为固体层沉积在电极上。混合氧化还原液流电池可例如包括在整个电池充电期间经由电化学反应作为固体镀覆到基底上的化学物质。在电池放电期间,镀覆物质可经由电化学反应离子化,从而变得可溶于电解液中。在混合电池系统中,氧化还原电池的充电容量(例如,最大储能量)会受到电池充电期间镀覆金属的量的限制,并且会相应地取决于镀覆系统的效率以及对于镀覆可用的体积以及可用的表面积。

[0023] 如图1所示,在氧化还原液流电池系统10中,负极26可称为镀覆电极,而正极28可以被称为氧化还原电极。电池单元18的镀覆侧(例如,负极隔室20)内的负极电解液可以称为镀覆电解液,并且电池单元18的氧化还原侧(例如,正极隔室22)的正极电解液可称为氧化还原电解液。

[0024] 阳极是指电活性材料失去电子的电极,而阴极是电活性材料获得电子的电极。在电池充电期间,正极电解液在负极26处获得电子;因此,负极26是电化学反应的阴极。在放电期间,正极电解液会失去电子;因此负极26是反应的阳极。替代地,在放电期间,负极电解液和负极可分别称为电化学反应的阳极电解液和阳极,而正极电解液和正极可分别称为电化学反应的阴极电解液和阴极。相反,在充电期间,负极电解液和负极可分别称为电化学反应的阴极电解液和阴极,而正极电解液和正极可分别称为电化学反应的阳极电解液和阳极。为了简单起见,在本文中使用术语正和负用于表示氧化还原电池液流系统中的电极、电解液和电极隔室。

[0025] 混合氧化还原液流电池的一个示例是全铁氧化还原液流电池(IFB),其中电解液包含铁盐形式的铁离子(例如 FeCl_2 , FeCl_3 等),其中负极包括金属铁。例如,在负极26处,亚铁离子 Fe^{2+} 在电池充电期间接收两个电子并且作为铁金属镀覆到负极26上,而在电池放电期间铁金属 Fe^0 失去两个电子并且作为 Fe^{2+} 重新溶解。在正极处, Fe^{2+} 在充电期间失去电子以形成三价铁离子 Fe^{3+} ,而在放电期间, Fe^{3+} 获得电子以形成 Fe^{2+} 。方程(1)和(2)总结了电化学反应,其中正向反应(从左至右)表示电池充电期间的电化学反应,而逆向反应(从右至左)表示电池放电期间的电化学反应:





[0028] 如上所讨论的,在IFB中使用的负极电解液可以提供足够量的 Fe^{2+} ,使得在充电期间, Fe^{2+} 可以接受来自负极的两个电子以形成 Fe^0 并镀覆到基底上。在放电期间,镀覆的 Fe^0 可能会失去两个电子而离子化为 Fe^{2+} ,并可能溶解回到电解液中。上述反应的平衡电位为-0.44V,因此该反应为所需系统提供了负端子。在IFB的正极侧,电解液可能会在充电期间提供 Fe^{2+} ,其失去电子并氧化为 Fe^{3+} 。在放电期间,由电解液提供的 Fe^{3+} 通过吸收由电极提供的电子而变为 Fe^{2+} 。该反应的平衡电位为+0.77V,构成所需系统的正端子。

[0029] 与利用非再生电解液的其他电池类型相比,IFB提供向其电解液充电和再充电的能力。通过经由端子40和42跨越电极施加电流来实现充电。负极26可以经由端子40联接至电压源的负极侧,使得电子可以经由正极传递至负极(例如,由于 Fe^{2+} 在正极隔室22中的正极电解液中被氧化成 Fe^{3+})。提供给负极26(例如,镀覆电极)的电子可以将负极电解液中的 Fe^{2+} 还原以在镀覆基底处形成 Fe^0 ,从而使其镀覆到负极26上。

[0030] 可以维持放电,同时 Fe^0 仍可用于负极电解液以进行氧化,而 Fe^{3+} 仍可用于正极电解液以进行还原。例如,通过经由外部源(例如外部正极电解液槽52)增加到电池单元18的正极隔室22侧的正极电解液的浓度或体积以提供额外的 Fe^{3+} 离子,可以维持 Fe^{3+} 的可用性。更常见地,在放电期间, Fe^0 的可用性可能是IFB系统的一个问题,其中可用于放电的 Fe^0 可与负极基底的表面积和体积以及镀覆效率成正比。充电容量可依赖于负极隔室20中 Fe^{2+} 的可用性。作为示例,通过经由外部源(例如外部负极电解液腔室50)增加到电池单元18的负极隔室20侧的负极电解液的浓度或体积以提供额外的 Fe^{2+} 离子,可以维持 Fe^{2+} 的可用性。

[0031] 在IFB中,根据IFB系统的充电状态,正极电解液包括亚铁离子、三价铁离子、三价铁配合物或其任何组合,而负极电解液包括亚铁离子或亚铁配合物。如前所述,在负极电解液和正极电解液中都利用铁离子可以在电池单元的两侧利用相同的电解物质,从而可以减少电解液的交叉污染并可以提高IFB系统的效率,与其他氧化还原液流电池系统相比,允许较少的电解液更换。

[0032] 负极26处的镀覆质量可影响电池系统10的性能。例如,铁可根据电解液电流流动从电解液镀覆到负极26的表面上。结果,铁的沉积可在诸如拐角、弯曲或突起的特征上显著。不均匀的镀覆通过沿着负极26的表面形成间隙可导致电池效率和/或容量的损失,其中在间隙处铁较难镀覆,通过铁金属不断积聚在突起特征或拐角或弯曲上,这种影响会进一步加剧。在电池系统10的整个充电循环中,铁在负极表面上的均匀沉积可以允许快速充电和放电。增加沉积在负极26上的铁的镀覆厚度可以为电池系统10与电动外部装置或系统的联接期间发生的放电循环延长能量存储。此外,铁在电极表面上的一致分布可以提供均匀的热量分布,从而简化了电池系统10的热管理,并导致了电池系统10在环境温度下的更快充电和放电。经由添加剂辅助的单层自组装促进均匀的铁镀覆的方法将在下文参考图2、4-6进一步讨论。

[0033] IFB中的效率损失可能由穿过隔离膜24(例如,离子交换膜屏障,微孔膜等)的电解液混合引起。例如,通过穿过隔离膜的三价铁离子浓度梯度和电泳力可以将正极电解液中的三价铁离子朝向负极电解液驱动。随后,三价铁离子穿过膜屏障并穿越到达负极隔室20可导致库仑效率损失。从低pH的氧化还原侧(例如,酸性更大的正极隔室22)到高pH的镀覆侧(例如,酸性较低的负极隔室20)穿越的三价铁离子可导致 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀

可使隔离膜24劣化并且导致永久性电池性能和效率的损失。例如,Fe(OH)₃沉淀可化学污染离子交换膜的有机官能团或物理阻塞离子交换膜的小微孔。在任一种情况下,由于Fe(OH)₃的沉淀,膜的欧姆电阻可随时间升高,并且电池性能可劣化。通过用酸洗电池可以去除沉淀,但是持续的维护和停机时间对于商用电池应用是不利的。此外,洗涤可取决于电解液的常规制备,从而造成额外的处理成本和复杂性。可替代地,响应于电解液pH变化将特定的有机酸添加到正极电解液和负极电解液中可以减少电池充放电循环期间的沉淀形成而没有增加总成本。另外,实施抑制三价铁离子穿越的膜屏障也可以减少污染。

[0034] 由H⁺(例如质子)的还原和H₂(例如氢气)的随后形成,以及在负极隔室20中的质子与在镀覆铁金属电极处提供的电子的反应以形成氢气,可引起额外的库仑效率损失。

[0035] IFB电解液(例如,FeCl₂,FeCl₃,FeSO₄,Fe₂(SO₄)₃等)是容易获得的并且可以低成本生产。IFB电解液提供更高的回收价值,因为相同的电解液可用于负极电解液和正极电解液,因此与其他系统相比,减少了交叉污染问题。此外,由于其电子构型,在将其镀覆到负极基底上期间,铁可固化成基本上均匀的固体结构。对于混合氧化还原电池中常用的锌和其他金属,在镀覆期间可形成固态树枝状结构。与其他氧化还原液流电池相比,IFB系统的稳定电极形态可以提高电池效率。此外,与其他氧化还原液流电池电解液相比,铁氧化还原液流电池减少了有毒原材料的使用,并且可以在较中性的pH下操作。因此,与生产中的所有其他当前先进的氧化还原液流电池系统相比,IFB系统减少了环境危害。

[0036] 继续参考图1,示出了氧化还原液流电池系统10的示意图。氧化还原液流电池系统10可以包括流体连接至多腔室电解液储槽110的氧化还原液流电池单元18。氧化还原液流电池单元18通常可以包括负极隔室20、隔离膜24和正极隔室22。隔离膜24可以包括电绝缘的离子传导屏障,其防止正极电解液和负极电解液的大量混合,同时允许特定离子从中传导。例如,隔离膜24可包括离子交换膜和/或微孔膜。

[0037] 在一些示例中,隔离膜24可以由阴离子交换膜形成,该阴离子交换膜将目标阴离子(例如Cl⁻)传导穿过隔离膜24,同时抑制铁阳离子(Fe²⁺,Fe³⁺)和铁阳离子配合物(例如,FeCl₄⁻)的流动。通过将电池系统10配置有阴离子交换膜,可以减少电解液的量和化学物质的数量。换句话说,通过使隔离膜24适配为阴离子交换膜,电解物质包括活性材料(例如,FeCl₂和FeCl₃),而没有额外的辅助氧化还原非活性电解质。在另一个示例中,通过使隔离膜24适配为阴离子交换膜,电解物质可以仅包括活性材料(例如,FeCl₂和FeCl₃),当溶解在水溶液中时,其提供经历氧化还原反应的铁阳离子以及用于电荷平衡的氯阴离子,而无需额外的辅助氧化还原非活性电解质。结果,可以减少电解液的体积,同时增加活性材料的浓度,从而允许使用更小和更便宜的储槽。参考图3至图6将提供阴离子交换隔离膜的更多细节。

[0038] 负极隔室20可包括负极26,并且负极电解液可包括电活性材料。正极隔室22可以包括正极28,并且正极电解液可以包括电活性材料。在一些示例中,多个氧化还原液流电池单元18可以串联或并联组合以在氧化还原液流电池系统中生成更高的电压或电流。在图1中进一步示出的是负极电解液泵30和正极电解液泵32,两者均用于通过液流电池系统10泵送电解液溶液。电解液存储在电池单元外部的一个或多个槽中,并经由负极电解液泵30和正极电解液泵32分别泵送通过电池的负极隔室20侧和正极隔室22侧。

[0039] 氧化还原液流电池系统10还可以包括第一双极板36和第二双极板38,第一双极板

36和第二双极板38分别沿着负极26和正极28的面向后方一侧(例如,与面向隔离膜24一侧相对)定位。第一双极板36可以与负极26接触,第二双极板38可以与正极28接触。然而,在其他示例中,双极板可以被布置在近侧但与相应的电极隔室内的电极间隔开。由于双极板36、38的材料的导电特性,IFB电解液可被第一和第二双极板36和38输送到负极26和正极28处的反应部位。电解液流也可由负极电解液泵30和正极电解液泵32辅助,从而促进通过氧化还原液流电池单元18的强制对流。通过强制对流以及第一双极板36和第二双极板38的存在组合,反应的电化学物质也可以被引导远离反应部位。

[0040] 如图1所示,氧化还原液流电池单元18还可以包括负电池端子40和正电池端子42。当向电池端子40和42施加充电电流时,正极电解液在正极28处被氧化(失去一个或多个电子),负极电解液在负极26处被还原(获得一个或多个电子)。在电池放电期间,在电极上发生逆向氧化还原反应。换句话说,正极电解液在正极28处被还原(获得一个或多个电子),并且负极电解液在负极26处被氧化(失去一个或多个电子)。通过在正极隔室22和负极隔室20中的电化学反应保持了跨越电池的电位差,并且在维持反应的同时可以引起通过导体的电流。氧化还原电池存储的能量的量受用于放电的电解液中可用的电活性材料的量的限制,这取决于电解液的总体积和电活性材料的溶解度。

[0041] 液流电池系统10还可包括集成的多腔室电解液储槽110。多腔室储槽110可以由隔离壁98分开。隔离壁98可以在储槽内创建多个腔室,使得正极电解液和负极电解液可以包含在单一槽中。负极电解液腔室50保持包括电活性材料的负极电解液,并且正极电解液腔室52保持包括电活性材料的正极电解液。隔离壁98可以定位在多腔室储槽110内,以在负极电解液腔室50和正极电解液腔室52之间产生期望的体积比。在一个示例中,隔离壁98可以被定位成根据负氧化还原反应和正氧化还原反应之间的化学计量比来设定负极电解液腔室和正极电解液腔室的体积比。该图进一步示出了储槽110的填充高度112,其可以指示每个槽隔室中的液位。该图还示出了位于负极电解液腔室50的填充高度112上方的气体顶部空间90和位于正极电解液腔室52的填充高度112上方的气体顶部空间92。气体顶部空间92可用于存储通过氧化还原液流电池的操作(例如,由于质子还原和腐蚀副反应)生成的氢气,并与从氧化还原液流电池单元18返回的电解液一起输送到多腔室储槽110。氢气可以在多腔室储槽110内的气液界面(例如,填充高度112)处自发地分离,从而排除了设置额外的气液分离器作为氧化还原液流电池系统的一部分。一旦与电解液分离,氢气可以填充气体顶部空间90和92。这样,所存储的氢气可以帮助从多腔室储槽100中清除其他气体,从而用作惰性气体遮盖物以减少电解质物质的氧化,其可以帮助减少氧化还原液流电池的容量损失。以这种方式,利用集成的多腔室储槽110可以摒弃常规的氧化还原液流电池系统通用的分开的负极电解液储槽和正极电解液储槽、氢气储槽和气液分离器,从而简化了系统设计,降低了系统的物理占用空间,并降低系统成本。

[0042] 图1还示出了溢流孔96,该溢流孔96在气体顶部空间90和92之间的隔离壁98中形成开口,并且提供了使两个腔室之间的气体压力均衡的工具。溢流孔96可以定位成高于填充高度112的阈值高度。溢流孔还使得在电池混合的情况下能够自平衡每个正极电解液腔室和负极电解液腔室中的电解液。在全铁氧化还原液流电池系统的情况下,负极隔室20和正极隔室22中使用相同的电解质(Fe^{2+}),从而在负极电解液腔室50和正极电解液腔室52之间的电解液溢出可降低总体系统效率,但维持总体电解液组成、电池模块性能和电池模块

容量。凸缘配件可用于进出多腔室储槽110的入口和出口的所有管道连接,以保持连续加压状态而无泄漏。多腔室储槽110可包括来自负极电解液腔室和正极电解液腔室中的每一个的至少一个出口,以及到负极电解液腔室和正极电解液腔室中的每一个的至少一个入口。此外,可从气体顶部空间90和92提供一个或多个出口连接,以将氢气引导至再平衡反应器80和82。

[0043] 尽管未在图1中示出,集成的多腔室电解液储槽110可还包括一个或多个加热器,该一个或多个加热器热联接至负极电解液腔室50和正极电解液腔室52中的每一个。在替代示例中,负极电解液腔室和正极电解液腔室中的仅一个可包括一个或多个加热器。在仅正极电解液腔室52包括一个或多个加热器的情况下,通过将在功率模块的电池单元处生成的热传递到负极电解液,可以加热负极电解液。以此方式,功率模块的电池单元可以加热并促进负极电解液的温度调节。一个或多个加热器可以由控制器88致动以独立地或一起调节负极电解液腔室50和正极电解液腔室52的温度。例如,响应于电解液温度降低到低于阈值温度,控制器88可以增加提供给一个或多个加热器的功率,使得到电解液的热通量增加。电解液温度可以由安装在多腔室电解液储槽110处的一个或多个温度传感器(包括传感器60和62)指示。作为示例,一个或多个加热器可以包括盘管式加热器或浸没在电解液中的其他浸没式加热器,或表面罩式加热器,其传导热量通过负极电解液腔室和正极电解液腔室的壁以加热其中的流体。在不脱离本发明的范围的情况下,可以采用其他已知类型的槽加热器。此外,响应于液位降低到低于固体填充阈值水平,控制器88可以停用负极电解液腔室50和正极电解液腔室52中的一个或多个加热器。换句话说,仅响应于液体水平增加到高于固体填充阈值水平,控制器88可启用负极电解液腔室50和正极电解液腔室52中的一个或多个加热器。以这种方式,可以避免在正极电解液腔室和/或负极电解液腔室内没有足够液体的情况下启用一个或多个加热器,从而降低了过热或烧坏加热器的风险。

[0044] 此外,可以从现场水化系统(未示出)向负极电解液腔室50和正极电解液腔室52中的每一个提供一个或多个入口连接。以这种方式,现场水化系统可以促进氧化还原液流电池系统在终端使用位置处的调试,包括系统的安装、填充和水化。此外,在将氧化还原液流电池系统在终端使用位置调试之前,在将系统交付给终端使用位置之前,在与终端使用位置不同的电池制造设施处可以进行干式组装氧化还原液流电池系统而无需对系统进行填充和水化。在一个示例中,终端使用位置可以对应于其中氧化还原液流电池系统10将被安装并用于现场能量存储的位置。换句话说,可以期望,一旦在终端使用位置安装并水化后,氧化还原液流电池系统10的位置变得固定,且氧化还原液流电池系统10不再被视为便携式干燥系统。因此,从氧化还原液流电池系统终端用户的角度来看,干燥便携式氧化还原液流电池系统10可以在现场交付,然后安装、水化和调试该氧化还原液流电池系统10。在水化之前,氧化还原液流电池系统10可以被称为干燥便携式系统,氧化还原液流电池系统10不含水或无水和湿电解液。一旦水化,则氧化还原液流电池系统10可以被称为润湿的非便携式系统,氧化还原液流电池系统10包括湿电解液。

[0045] 在图1中进一步示出,通常在多腔室储槽110中存储的电解液溶液经由负极电解液泵30和正极电解液泵32被泵送通过整个液流电池系统10。存储在负极电解液腔室50中的电解液经由负极电解液泵30泵送通过负极隔室20侧,储存在正极电解液腔室52中的电解液经由正极电解液泵32泵送通过电池的正极隔室22侧。

[0046] 在氧化还原液流电池系统10中,两个电解液再平衡反应器80和82可以分别在电池单元18的负极侧和正极侧与电解液的再循环流动路径串联或并联连接。一个或多个再平衡反应器可以与电池的负极侧和正极侧处的电解液的再循环流动路径串联连接,并且其他再平衡反应器可以并联连接用于冗余(例如,可以维修一个再平衡反应器而不中断电池和再平衡操作)和用于提高再平衡能力。在一个示例中,电解液再平衡反应器80和82可以分别放置在从正极隔室20和负极隔室22到正极电解液腔室50和负极电解液腔室52的回流路径中。如本文所述,电解液再平衡反应器80和82可用于再平衡由于副反应、离子混合等而在氧化还原液流电池系统中发生的电解液电荷失衡。在一示例中,电解液再平衡反应器80和82可包括滴流床反应器,其中氢气和电解液在填充床中的催化剂表面处接触以进行电解液再平衡反应。在其他示例中,再平衡反应器80和82可包括流通式反应器,其能够在没有填充催化剂床的情况下使氢气和电解液液体接触并进行再平衡反应。

[0047] 在氧化还原液流电池系统10的操作期间,传感器和探针可以监控和控制电解液的化学性能,例如电解液的pH、浓度、电荷状态等。例如,如图1所示,传感器62和60可被定位成分别监控正极电解液腔室52和负极电解液腔室50处的正极电解液和负极电解液。在另一示例中,传感器62和60可各自包括一个或多个电解液液位传感器,以分别指示正极电解液腔室52和负极电解液腔室50中的电解液液位。作为另一示例,也如图1所示,传感器72和70可以分别监控正极隔室22和负极隔室20处的正极电解液和负极电解液。传感器可以定位于整个氧化还原液流电池系统10的其他位置,以监控电解液的化学性能和其他性能。例如,传感器可以定位在外部酸槽(未示出)中以监控外部酸槽的酸体积或pH,其中来自外部酸槽的酸经由外部泵(未示出)被供应至氧化还原液流电池10,以便减少电解液中沉淀的形成。可以安装额外的外部槽和传感器,用以向氧化还原液流电池系统10供应其他添加剂。例如,各种传感器(包括现场水化系统的温度传感器、电导率传感器和液位传感器)可以将信号传输至控制器88。此外,控制器88可以在氧化还原液流电池系统10的水化作用期间将信号发送到致动器,例如现场水化系统的阀门和泵。作为示例,传感器信息可以传输到控制器88,控制器88可以进而致动泵30和32以控制电解液流过电池单元18,或执行其他控制功能。以这种方式,控制器88可以响应于传感器和探针中的一个或组合。

[0048] 氧化还原液流电池系统10还可包括氢气源。在一个示例中,氢气源可以包括单独的专用氢气储槽。在图1的示例中,氢气可以被存储在集成多腔室电解液储槽110中并且从集成多腔室电解液储槽110供应。集成多腔室电解液储槽110可以将额外的氢气供应到正极电解液腔室52和负极电解液腔室50。集成多腔室电解液储槽110可以交替地向电解液再平衡反应器80和82的入口供应额外的氢气。作为示例,质量流量计或其他流量控制装置(其可以由控制器88控制)可以调节来自集成多腔室电解液储槽110的氢气的流量。集成多腔室电解液储槽110可以补充氧化还原液流电池系统10中生成的氢气。例如,当在氧化还原液流电池系统10中检测到气体泄漏时或当在低的氢分压下还原反应速率太低时,氢气可以从集成多腔室电解液储槽110供应,以便再平衡正极电解液和负极电解液中电活性物质的电荷状态。作为示例,响应于测量的pH变化或响应于测量的电解质或电活性物质的电荷状态变化,控制器88可以从集成多腔室电解液储槽110供应氢气。例如,负极电解液腔室50或负极隔室20的pH的增加可指示,氢气正在从氧化还原液流电池系统10泄漏和/或在可用氢气分压下反应速率太慢,以及响应于pH的增加,控制器88可以增加从集成多腔室电解液储槽110到氧

化还原液流电池系统10的氢气供应。作为另一个示例,响应于pH变化(其中pH增加超过第一阈值pH或减小超过第二阈值pH),控制器88可以从集成多腔室电解液储槽110供应氢气。在IFB的情况下,控制器88可以供应额外的氢气以增加三价铁离子的还原速率和质子的产生速率,从而降低正极电解液的pH。此外,通过从正极电解液到负极电解液跨越的三价铁离子的氢还原或通过从正极侧生成的由于质子浓度梯度和电泳力而跨越到达负极电解液的质子,可降低负极电解液的pH。以这种方式,负极电解液的pH可以保持在稳定的区域内,同时降低三价铁离子(从正极隔室越过)沉淀为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的风险。可以实施其他控制方案,用于响应于由其他传感器(例如,氧还原电位(ORP)计或光学传感器)检测到的电解液pH的变化或电解液电荷状态的变化控制氢气从集成多腔室电解液储槽110的供应速率。更进一步,触发控制器88的动作的pH或电荷状态的变化可以基于在一段时间内测量的变化率或变化。基于氧化还原液流电池系统10的时间常数,可以预先确定或调整用于变化率的时间段。例如,如果再循环速率高,则可以减小该时间段,以及由于该时间常数可以是小的,故可以快速测量浓度的局部变化(例如,由于副反应或气体泄漏)。

[0049] 如上所述,通过将金属均匀、厚、可逆地镀覆到负(镀覆)极上以及控制在电池单元的正极隔室和负极隔室之间的离子流动的阴离子交换隔离膜的存在组合,可以改善氧化还原液流电池的整体性能。在铁氧化还原液流电池(IFB)系统中,二价铁 Fe^{2+} 在负极处被还原为铁金属 Fe^0 ,导致在IFB充电循环中金属的沉积。涂覆负极表面的连续、均匀且无裂缝的镀层的形成可以减少负极表面上不均匀的电流密度的可能性,这可导致局部加热的发展,其使电极劣化并缩短电极寿命。另外,由于IFB可经历数以万计次的充电/放电循环,因此非常期望在循环中保持均匀的镀层覆。

[0050] 此外,为了在目标功率水平下在IFB中实现100小时的能量存储,合意的镀覆厚度可以大于1厘米。与常规氧化还原液流电池系统中的镀覆相比,增加的镀覆厚度可在负极上提供足够量的镀铁,以在电池放电期间在100小时的时段内将元素铁连续氧化为亚铁离子。如图2和图7中所示,为了获得始终均匀且可逆的镀覆,可使用添加剂以在自组装单层中诱导镀铁的沉积。

[0051] 少量添加剂可以毫摩尔(mM)的浓度添加到负极电解液溶液(例如,存储在图1的负极隔室20中的负极电解液),使得添加剂的存在不影响系统成本或总体能量和功率密度。在图2中示出了具有添加剂202的单层自组装的模型200。添加剂202可以是脂肪酸,例如硬脂酸202,其可以在硬脂酸分子的富含电子的羧酸酯官能端基206处与铁中心204相互作用。对于图1的氧化还原液流电池系统10,在IFB系统的情况下,负(镀覆)极26可以包括铁基底(包括一个或多个铁中心204)。官能端基206可以与铁中心204形成化学键。硬脂酸202的长链碳尾208可以从吸附的官能端基206尾随,远离铁中心204。尾随的碳尾208在长度上可以远长于硬脂酸202的官能端基206。例如,碳尾208可以是第一长度203,例如2.15nm,而官能端基206可以是第二较短的长度205,例如0.15nm,如图2所示。每个硬脂酸碳尾208与相邻碳尾之间的范德华相互作用可导致每一层镀铁的紧密堆积布置,以减少每一层的自由能。每个连续的镀层可以类似地堆积为与前一镀覆的单层相邻的新单层,从而形成均匀间隔开的铁单层的堆叠210,铁单层被围绕每个铁中心204的硬脂酸碳尾的层隔开。在图7中以示意图700示出铁单层的堆叠。

[0052] 示意图700示出了电池单元702,其可以是图1的电池单元18的非限制性示例。电池

单元702包括具有浸没在负极电解液708中的负极706的负极隔室704。负极隔室704可以通过隔离膜716与正极隔室710分开,该正极隔室710包含浸没在正极电解液714中的正极712。在图7中所示的示例中,隔离膜716是阴离子交换膜(AEM)隔离膜716,其仅允许阴离子720通过。然而,在其他示例中,隔离膜716可以被配置为阳离子交换隔离膜或微孔基底。

[0053] 负极电解液708和正极电解液714都包含阳离子718(例如, Fe^{2+} , Fe^{3+})和阴离子720(例如 Cl^-),阳离子718可以分别是图2的铁中心204。负极电解液708可以另外包括添加剂分子722,例如图2的硬脂酸202,其在一端与阳离子718结合以形成配合物724。与每个阳离子718结合的添加剂分子722的数量可以变化。例如,在图7中示出了具有一个、两个或四个结合的添加剂分子722的配合物724,但是已经考虑了与其他数量(例如三个、五个或六个)的结合的添加剂分子722的配合物。

[0054] 配合物724可以镀覆到负极706上并形成连续的自组装单层726,其类似于图2中所示的铁单层的堆叠210。铁的单层726的每一层可具有均匀的厚度,该厚度沿与负极电解液708接触(例如浸没在负极电解液708中)的负极706的表面728的一部分限定在垂直于负极706的表面728的方向上。铁的统一单层726在负极706上的堆叠可以允许镀覆厚度730(也限定在垂直于负极706的表面728的方向上)大于1cm,同时维持负极的表面728上的镀覆厚度730的一致厚度。镀覆厚度730可以代表铁的堆叠单层726的每一层的厚度之和。

[0055] 应当理解,尽管相对于图2描述了在IFB中使用硬脂酸,然而,在不脱离本发明的范围的情况下,许多其他类型的脂肪酸或表面活性剂可以用来促进镀铁的自组装成单层。例如,可以使用包括与铁阳离子相互作用和结合的官能端基以及由烃链形成的化学惰性尾的各种其他添加剂代替硬脂酸。

[0056] 添加剂(其在一个示例中可以为硬脂酸)可以促进自组装单层,该自组装单层在负极上形成整体无裂缝的铁涂层。例如,类似于图1的负极隔室20和图7的704,图8示出了负极隔室802的第一示意图800。负极804的一部分浸没在第一负极电解液806中,该第一负极电解液806可以包含水溶液形式的金属阳离子和阴离子的混合物。在还原时,金属可镀覆到负极804上,形成涂层808。涂层808包含裂缝810,裂缝810可能是由于负极804的表面的形貌特征或不平坦纹理而在涂层808中形成的间隙。

[0057] 涂层808中裂缝810的存在破坏了通过涂层808的导电性。可能导致电流分布不均,从而导致沿着负极804的表面的不均匀加热并形成热点。由于不均匀加热,故可能发生负极804的劣化。

[0058] 相比之下,负极隔室802的图9所示的第二示意图900可以存储第二负极电解液902。第二负极电解液902可以是金属阳离子、阴离子和添加剂(例如,硬脂酸)的混合物。在负极804处还原亚铁时,金属可以自组装单层镀覆到负极804上,如图2和7中所描述,从而沉积了平滑、连续且无裂缝的金属涂层904。维持流过涂层904的电流的连续性,从而允许对负极804进行均匀加热,并保持和延长负极804的完整性。

[0059] 除了促进镀铁的组织化和无裂缝的层的形成之外,添加剂还可以抑制镀铁的负极的腐蚀。例如,如图7所示,每个铁中心可吸附多于一个的硬脂酸官能端基并被多于一个的连接硬脂酸尾包围,每个铁中心周围的多个硬脂酸尾在铁中心周围提供涂层,从而在存储期间或IFB处于闲置状态时减少了铁的氧化。

[0060] 与没有镀覆添加剂进行操作的IFB系统相比,如上所述,当使用适当的系统控制逻

辑实施时,铁的自组装单层镀覆可允许在低温(例如环境温度)下在IFB中进行镀覆和退镀(例如, Fe^0 与 Fe^{2+} 之间的电子交换)。常规的铁液流电池可以在例如50-65°C的高温下操作,以实现高充电效率,增加复杂性并消耗能量,以便加热IFB来提供期望的功率输出。IFB在环境温度而非更高温度下的操作可以简化系统并降低总体成本。

[0061] 在图3中的曲线图300中示出了常规IFB和配置为以自组装单层镀覆铁的IFB之间的镀覆电流密度的比较。曲线图300描绘了沿y轴向上增加以 mA/cm^2 为单位的最大镀覆电流密度和沿x轴向右增加的电解液温度。在曲线图300中给出了使用常规镀覆系统(例如,无添加剂)的IFB的第一曲线302以及使用添加剂(例如硬脂酸)以促进铁镀覆期间单层的自组装的IFB的第二曲线304。

[0062] 在环境温度(T_{amb})处,第一曲线302和第二曲线304之间的最大镀覆电流密度之差最大。第二曲线304指示当两个系统都显示相等的可逆性和镀覆质量时,配备有添加剂的IFB可支持的最大镀覆电流密度高于第一曲线302所示的最大镀覆电流密度。随着温度升高,第一曲线302和第二曲线304之间的镀覆电流密度差减小,第二曲线304始终高于第一曲线302,直到曲线在最终高端温度处汇合。曲线图300中所示的结果表明,铁的均匀、无裂缝的镀覆以及脉冲充电允许在较低的操作温度下铁相当厚地镀覆到IFB的负极上而不负面影响电池性能。在环境温度下,第二曲线304与第一曲线302的镀覆电流密度之间的偏差最明显。因此,曲线304中表示的系统可以支持在负极上更大的镀覆厚度,而不引起电解液体积的明显变化、压力下降或在存储100小时以上的电池单元堵塞。

[0063] 此外,常规氧化还原液流电池的高效充电可与高镀覆过电位相关联,这可导致在负极处的析氢。在具有自组装单层镀铁的IFB系统中,脉冲充电可以减少镀覆过电位,并通过减小铁的晶粒尺寸进一步辅助均匀的铁镀覆。在一些示例中,脉冲充电与添加剂的组合可有助于减少电极的超电位,从而降低在负极上生成氢的可能性。

[0064] 通过实施阴离子交换膜(AEM)作为负极隔室和正极隔室之间的隔离膜,也可以提高IFB的能量密度。除了控制铁镀覆的添加剂外,并入AEM还可以通过消除辅助电解质(例如KCl)将存储成本降低到例如每千瓦时10美元,并证明IFB的循环效率大于60%。AEM可以与阴离子(例如 Cl^-)相互作用,而不与阳离子(例如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+})相互作用,从而允许阴离子经由阴离子交换机制输送跨越电极隔室。另外,通过应用AEM和消除辅助电解质,可以显著增加水中的反应物浓度,即,可以提高总体系统的能量效率。

[0065] 例如,如图7所示,阴离子720可以流过负极隔室704和正极隔室710之间的AEM隔离膜716,但是金属阳离子718、添加剂分子722或配合物724则不可以。在一个示例中,阴离子720可以是在IFB系统中的 Cl^- 。如上所述,可响应于电池单元702中的电荷失衡,阴离子720可输送穿过AEM隔离膜716。例如,如上文参考图1所述,在IFB操作期间 H_2 的生成可导致正极隔室710和负极隔室704之间的电荷的不均匀分布。通过在如箭头703所指示的从负极隔室704到正极隔室710的第一方向上或者在如箭头705所指示的从正极隔室710到负极隔室704的第二方向上使阴离子720流过AEM隔离膜716,可以缓解电荷失衡。阴离子传输可发生在IFB的常规充电和放电反应中,例如,允许仅 Cl^- 或主要 Cl^- 移动穿过AEM隔离膜716。

[0066] 例如,当正极隔室710的总体电荷平衡为正偏而负极隔室710的总体电荷平衡为中性时,阴离子720可以沿着如箭头703所指示的第一方向流动以中和总体正电荷。类似地,当负极隔室710的总体电荷平衡为正偏而正极隔室703的总体电荷平衡为中性时,阴离子720

可以沿如箭头705所指示的第二方向流动。这样可以恢复电池单元702中的电荷平衡,并保持IFB的稳定操作。

[0067] 此外,AEM隔离膜716的实施可阻碍铁阳离子在正极隔室710和负极隔室704之间的穿越。通过抑制铁阳离子在AEM隔离膜716上的迁移,避免了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀,并且减少了在AEM隔离膜716处膜污染的可能性。并且,可以减小由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成引起的铁损失。

[0068] 为IFB配备AEM隔离膜还可以降低IFB的总体成本。通过抑制阳离子流动,可以消除使用辅助电解质来增加溶液的电导率的需要。在常规的氧化还原液流电池系统中,辅助电解液(其包含溶液中的不参与氧化还原液流电池的氧化还原反应的导电物质)会带来显著的额外成本。但是,当安装AEM隔离膜时,IFB可以配置为代替地依赖包含仅与铁氧化还原化学有关的电活性物质的电解质,从而增加能量密度并降低系统成本。可以使用较小体积的电解液,氧化还原活性铁物质的浓度增加高达两倍,从而提供适量的 Fe^{2+} ,以实现厚度大于1cm的铁镀层。

[0069] 各种类型的AEM可以考虑用于形成隔离膜。例如,隔离膜的聚合物网络可以包括杂芳环化合物、苯胺、烯烃或砜作为结构单元。替代地,该膜可由共价有机框架形成或包括耐pH的官能团。通过包括接枝、表面涂覆、溶剂流延、保形涂覆的许多方法,可以制造AEM,或者作为另一示例,可以商购获得。

[0070] 从IFB系统的电解液中消除辅助盐可导致IFB的能量密度增加。如上所述,AEM的实施允许在电解液中仅溶解氧化还原活性物质,从而增强氧化还原活性物质在给定体积的电解液中的溶解度。例如,如图10所示,在曲线图1000中,将不存在辅助盐的氧化还原活性物质的溶解度与电解液中包含辅助盐情况下的的氧化还原活性物质的溶解度进行比较。

[0071] 曲线图1000示出了沿x轴向右增加的电解液的温度,以及沿y轴向上增加的溶液中反应物或氧化还原活性物质的浓度,例如,溶解在水中的氧化还原活性物质的量。氧化还原活性物质可以是 FeCl_2 和/或 FeCl_3 。第一曲线1002代表在溶液中也溶解辅助盐时的反应物的浓度,第二曲线1004代表不存在辅助盐时反应物的浓度。当温度较低(例如 -10°C)时,在存在辅助盐或没有辅助盐的情况下,反应物的溶解度可以相同。

[0072] 随着温度升高,第一曲线1002和第二曲线1004发散,第二曲线1004中反应物的浓度比第一曲线1002上升更快。在 0°C 以上,反应物的溶解度在两个曲线中均增加,但是在第二曲线中,反应物的溶解度始终较高。例如,在IFB的 $50-60^\circ\text{C}$ 的操作温度范围(如阴影区域1006所示)中,反应物的浓度比存在辅助盐时的反应物浓度至少高三倍。因此,辅助盐的存在可以抑制反应物的溶解性,减少了能够参与IFB的充电/放电循环的氧化还原活性物质的量。

[0073] 氧化还原活性物质的溶解度可以与IFB的能量密度直接相关。增加氧化还原活性物质的溶解度可导致更高的能量密度,而降低氧化还原活性物质的溶解度可降低IFB能量密度。关于曲线图1000,如阴影区域1006所示,反应物在 50°C 和 60°C 之间的温度下的更大的溶解度可导致IFB的能量密度增加大于两倍。因此,消除辅助盐可以提高IFB系统的效率。

[0074] IFB系统可以包括功率模块,该功率模块既适合于促进均匀镀覆的添加剂,又适合作为负极和正极之间的隔离膜的AEM,该AEM具有固有的离子选择性。图4中示出了可以在氧化还原液流电池系统(例如图1的氧化还原液流电池系统)中使用的功率模块400的示例。提供一组指示y轴、x轴和z轴的参考轴401。功率模块400包括布置为功率模块400内的层的一

系列部件。这些层可以与y-x平面定位成共面并且沿着z轴堆叠。

[0075] 压力板402可以布置在功率模块400的第一端403和第二端405处,该第一端和第二端提供限定功率模块400边界的刚性端壁。压力板402允许功率模块400的层在压力板402之间压在一起以将功率模块的部件密封在功率模块400的内部407内。图片框404可以布置在压力板内侧,例如,紧靠压力板的沿z轴面向内部朝向功率模块400的内部407的侧面,图片框404适于彼此接合以将流体密封在功率模块400的内部407内。

[0076] 现在沿着从第一端403朝着第二端405的方向描述功率模块400的元件。负间隔件406邻近于位于第一端403处的一个图片框404布置,负间隔件406限定了沿着负极的表面的流动通道。双极板408定位在负间隔件406之间并被提供结构支撑的双极板框架板410围绕,该双极板408具有沿着双极板408的表面的与负间隔件406面共享接触的集成负极。

[0077] 正极412(其可以是石墨毡)沿着双极板408的与负间隔件406相对的面布置。由用于结构支撑的膜框架板416围绕的膜414可以与正极412相邻定位在正极的面向功率模块400的第二端405的一侧上。膜414可以适于作为阴离子交换膜,其将阴离子传输穿过膜414,但不传输阳离子或配合物。上面描述的部件(例如,负间隔件406,双极板408,正极412和膜414)可以在功率模块内从第一端403到第二端405重复多次,从而形成电池堆。包括添加剂(例如硬脂酸)的负极电解液可以包含在布置在双极板408的朝向功率模块400的第一端403的一侧上的另一膜与双极板408之间,该负极电解液与负间隔件406和集成的负极(例如,集成在双极板408的表面上)接触。正极电解液可以包含在双极板408和膜414之间,与正极412接触。

[0078] 在图5所示的预示图500中,由于使IFB适配有AEM和用于均匀铁镀覆的添加剂引起的估算的系统成本减少与常规IFB的成本进行了比较。示出了以美元/千瓦时为单位的系统成本,其在额定功率下,在100小时的存储时段期内,沿图500的y轴向上增加。第一柱502示出了常规IFB的系统成本明细。系统成本的大部分可归因于电解液,其由第一柱502中的第一阴影区域504表示。在第二柱506中,适配有AEM和添加剂的IFB的系统成本的大部分类似地可归因于电解液并且由第二阴影区域508表示。电解液可以包括氧化还原活性物质和辅助盐。然而,与第一柱502相比,第二柱506中由电解液引起的量减少,这表明节省了例如30%的成本。如上所述,第二柱506的较低的电解液成本可以来自于当实施AEM时IFB中电解液体积的减少。通过增加氧化还原活性物质(例如 FeCl_2 和 FeCl_3)的浓度,减少的电解液体积可增加电解液的能量密度。另外,可以排除使用昂贵的辅助盐(例如不参与IFB的氧化还原反应的导电物质),从而进一步降低了系统成本。

[0079] 由第一柱502中的第一阴影区域510和第二柱506中的第二阴影区域512表示的对系统成本有贡献的其他变量(例如热管理系统)在第二柱506中可以显示出相对于第一柱502较小的相对面积,这是由于使用添加剂将均匀的层镀覆到IFB的负极上。与第二柱506中的第四阴影区域516相比,由第一柱502中的第三阴影区域514表示的对总系统成本有贡献的其他要素可以占更大的区域,因此成本也更高。

[0080] 在图6中示出了用于操作铁氧化还原液流电池(IFB)系统的方法600的示例。IFB可包括带有少量(例如,毫摩尔浓度)添加剂的负极电解液。添加剂可以是脂肪酸,例如硬脂酸,其具有被配置为与铁相互作用的官能端基以及不与电解液中的电活性物质相互作用的化学惰性碳尾。IFB还可以包括位于负极和正极之间的隔离膜,其配置为减缓与负极接触的

负极电解液和与正极接触的负极电解液之间的离子交换。在一个示例中,隔离膜可以是阴离子交换膜(AEM)隔离膜,例如图7的AEM隔离膜716,其能使阴离子流动穿过AEM。

[0081] 应当理解,方法600可以类似地应用于使用镀覆添加剂并且并入阳离子交换隔膜或微孔基底以代替AEM隔离膜的IFB系统。AEM隔离膜的此类替代可实现除阴离子以外的其他化学物质穿过隔离膜的输送。

[0082] 在602处,该方法包括经由充电过程对IFB充电以存储能量。在一些示例中,可以通过脉冲充电来实现对IFB的充电。脉冲充电的应用(其中向IFB施加一系列电压脉冲或电流脉冲)可导致负极过电位的降低。脉冲充电的使用可以减轻充电期间电池的过热。充电过程可包括在604处向IFB施加电流以还原负极电解液中的亚铁为铁金属并将铁金属镀覆到负极上。同时,在正极处的正极电解液中亚铁可被氧化为三价铁。添加剂可与铁相互作用,使得铁以自组装单层镀覆到电极上。铁的镀覆单层在负极上形成均匀、一致的涂层,从而使热量均匀分布在负极上。镀铁可形成大于1厘米厚的涂层。

[0083] 向IFB充电还可以包括在606处将离子传输穿过AEM隔离膜,特别是阴离子,例如氯离子。阴离子可以通过阴离子交换机制流动穿过AEM隔离膜,同时抑制阳离子穿过AEM隔离膜的交换。通过使阴离子在正极电解液和负极电解液之间交换,可以维持IFB系统的电荷平衡。

[0084] 在隔离膜被配置为阳离子交换膜的另一示例中,阳离子(例如, H^+)可被允许流动穿过隔离膜,同时抑制阴离子的交换。在用微孔基底代替隔离膜的又一个示例中,阳离子(例如 K^+ , H^+)和阴离子(例如 Cl^- , $FeCl_4^-$)均被输送。在隔离膜的每个替代实施方式中,可以类似地保持IFB系统的电荷平衡。

[0085] 在608处,该方法包括使IFB放电以向外部系统供电。使IFB放电可包括在610处,随着铁金属在负极处被氧化成亚铁,并且三价铁在正极处被还原成亚铁时,电流从IFB流到外部系统。在放电期间,在该方法的612处阴离子可传输穿过AEM隔离膜,从而在正极电解液和负极电解液之间提供电荷平衡。通过使IFB适配有负极电解液中的添加剂和AEM隔离膜,IFB的放电可提供例如长达100小时的能量存储以为外部系统供电。

[0086] 这样,可以在减少系统成本的同时提高氧化还原液流电池的性能。氧化还原液流电池可以包括与电池的负极接触电解液溶液中的添加剂。该添加剂可以是这样的材料,其与电解液中的电活性阳离子相互作用并促进金属以自组装单层镀覆到负极上,形成均匀、无裂缝的金属涂层。单层的镀覆金属的布置可以均匀地加热负极,简化电池的热管理,并可以增加镀覆厚度而没有负面影响电池性能。通过增加镀覆厚度,可以提高氧化还原液流电池的储能容量。适配有添加剂的氧化还原液流电池的技术效果是,增加了电池的循环容量,同时降低了每能量单位的成本。

[0087] 在一个实施方式中,氧化还原液流电池系统包括具有正极电解液和负极电解液的电池单元、与正极接触的正极电解液和与负极接触的负极电解液、添加到负极电解液的镀覆添加剂,镀覆添加剂与负极电解液的阳离子相互作用,并且形成以自组装单层镀覆到负极上的配合物。在系统的第一示例中,在系统充电期间,金属镀覆到负极上,并且其中在存在镀覆添加剂的情况下,金属在负极上的镀覆厚度大于氧化还原液流电池不存在添加剂时的镀覆厚度。该系统的第二示例可选地包括第一示例,并且还包括,其中在存在镀覆添加剂的情况下,金属在负极上的镀覆速度大于在氧化还原液流电池不存在添加剂时的镀覆速

度,并且其中即使当氧化还原液流电池系统的温度低于阈值温度时,镀覆速度保持大于当不存在添加剂时的镀覆速度。该系统的第三示例可选地包括第一示例和第二示例中的一个或多个,并且还包括,其中在存在镀覆添加剂的情况下,通过将金属镀覆到负极上所形成的涂层的均匀度相对于当氧化还原液流电池中不存在添加剂时增加。该系统的第四示例可选地包括第一至第三示例中的一个或多个,并且还包括,其中在镀覆添加剂的存在下,涂层中存在的裂缝相对于氧化还原液流电池中不存在添加剂时减少。该系统的第五示例可选地包括第一至第四示例中的一个或多个,并且还包括,其中镀覆添加剂具有在第一端的与金属结合的官能端基,以及在第二端的远离金属延伸的尾随的化学惰性尾。该系统的第六示例可选地包括第一至第五示例中的一个或多个,并且还包括,其中与镀覆添加剂化学结合的金属作为均匀间隔开的金属单层堆叠而镀覆到负极上,金属单层通过由镀覆添加剂的尾随的化学惰性尾形成的层间隔开。该系统的第七示例可选地包括第一至第六示例中的一个或多个,并且还包括,其中镀覆添加剂包括具有富电子官能端基和长链碳尾的脂肪酸。该系统的第八示例可选地包括第一至第七示例中的一个或多个,并且还包括,其中镀覆金属被配置为以数毫米至超过1厘米之间的厚度涂覆负极。

[0088] 在另一个实施方式中,一种方法包括:在氧化还原液流电池系统的充电循环期间,将来自包含添加剂的电解液的金属镀覆到负极上,以形成均匀且无裂缝的金属层,并在氧化还原液流电池系统的放电循环期间,将来自负极的金属退镀到电解液中。在该方法的第一示例中,在氧化还原液流电池系统的充电循环期间,离子沿着第一方向穿过隔离膜输送,并且在氧化还原液流电池系统的放电循环期间,沿相反的第二方向穿过膜输送离子,其中隔离膜将氧化还原液流电池系统的负极隔室与正极隔室隔开。该方法的第二示例可选地包括第一示例,并且还包括,其中穿过隔离膜输送离子包括穿过阴离子交换隔离膜输送阴离子。该方法的第三示例可选地包括第一示例和第二示例中的一个或多个,并且还包括,其中穿过隔离膜输送离子包括穿过阳离子交换隔离膜输送阳离子。该方法的第四示例可选地包括第一至第三示例中的一个或多个,并且还包括,其中穿过隔离膜输送离子包括穿过微孔基底输送离子。该方法的第五示例可选地包括第一至第四示例中的一个或多个,并且还包括,其中将金属镀覆到负极上包括在负极的表面上形成自组装的金属单层。该方法的第六示例可选地包括第一至第五示例中的一个或多个,并且还包括,其中在负极的表面上形成自组装的金属单层包括:沿着垂直负极表面的方向堆叠连续的金属原子层。该方法的第七示例可选地包括第一至第六示例中的一个或多个,并且还包括,其中形成自组装单层包括在添加剂和金属之间形成化学键,使得金属被添加剂的化学惰性尾围绕。

[0089] 在又一个实施方式中,铁氧化还原液流电池包括以含有氯化铁配合物的水溶液形式且与正极和负极接触的电解液,添加到电解液中的化学物质,其与来自氯化铁配合物的铁中心在该物质的第一端结合并在每个铁中心周围形成涂层,其中涂层是由该化学物质的第二端的惰性尾形成。在电池的第一示例中,该化学物质的惰性尾是碳链,并且其中围绕每个铁中心的涂层使铁中心以均匀的距离彼此隔开。电池的第二示例可选地包括第一示例,并且还包括,其中该化学物质是硬脂酸。

[0090] 所附权利要求特别指出了被认为是新颖且非显而易见的某些组合和子组合。这些权利要求可以涉及“一个”元件或“第一”元件或其等同物。这样的权利要求应理解为包括一个或多个这样的元件的,既不要求也不排除两个或更多个这样的元件。在本申请或相关申

请中,可以通过修改本权利要求或通过提出新权利要求来要求保护所公开的特征、功能、元件和/或特性的其他组合和子组合。这样的权利要求,无论在范围上与初始权利要求相比更宽、更窄、相同或不同,也被认为包括在本发明的主题内。

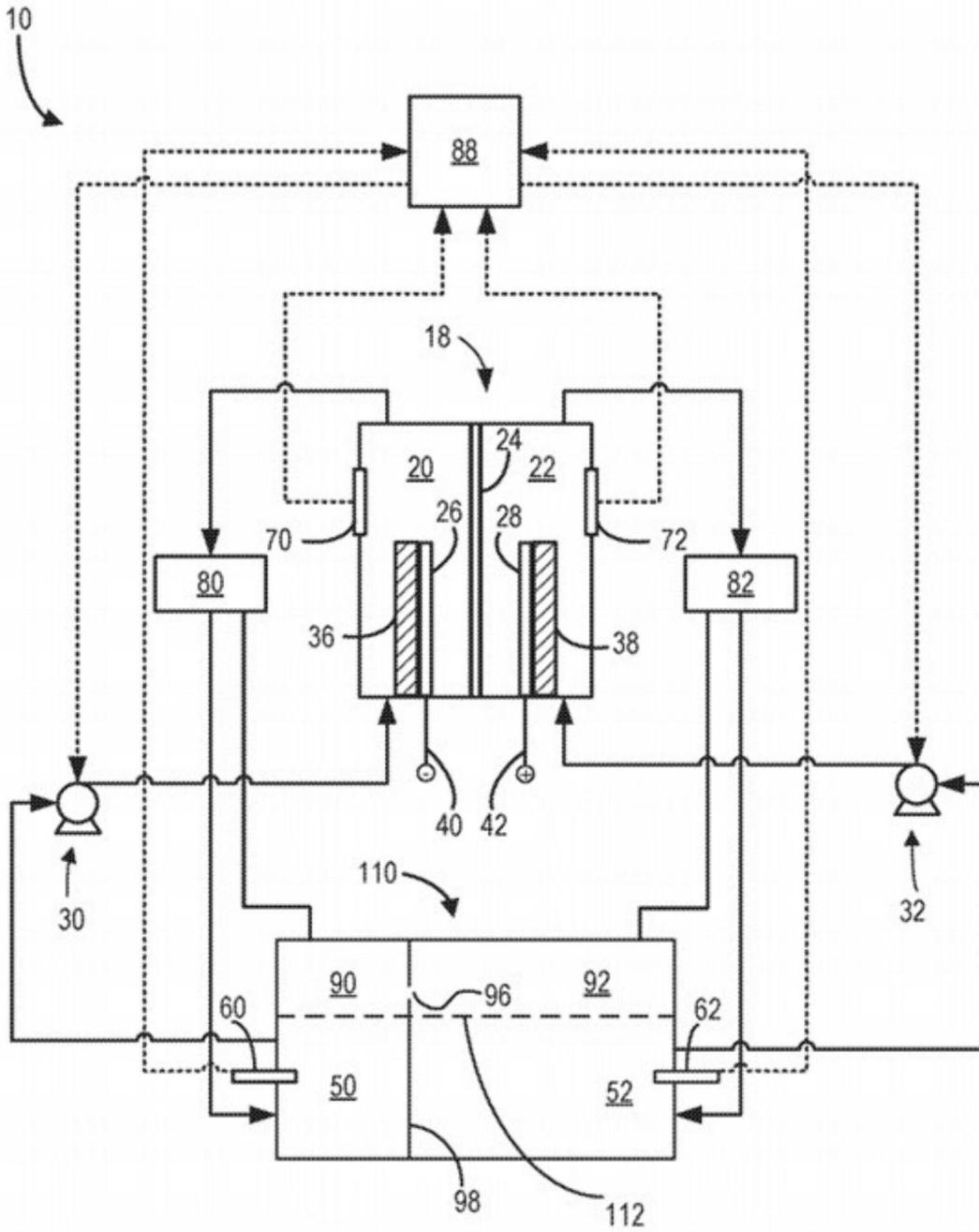


图1

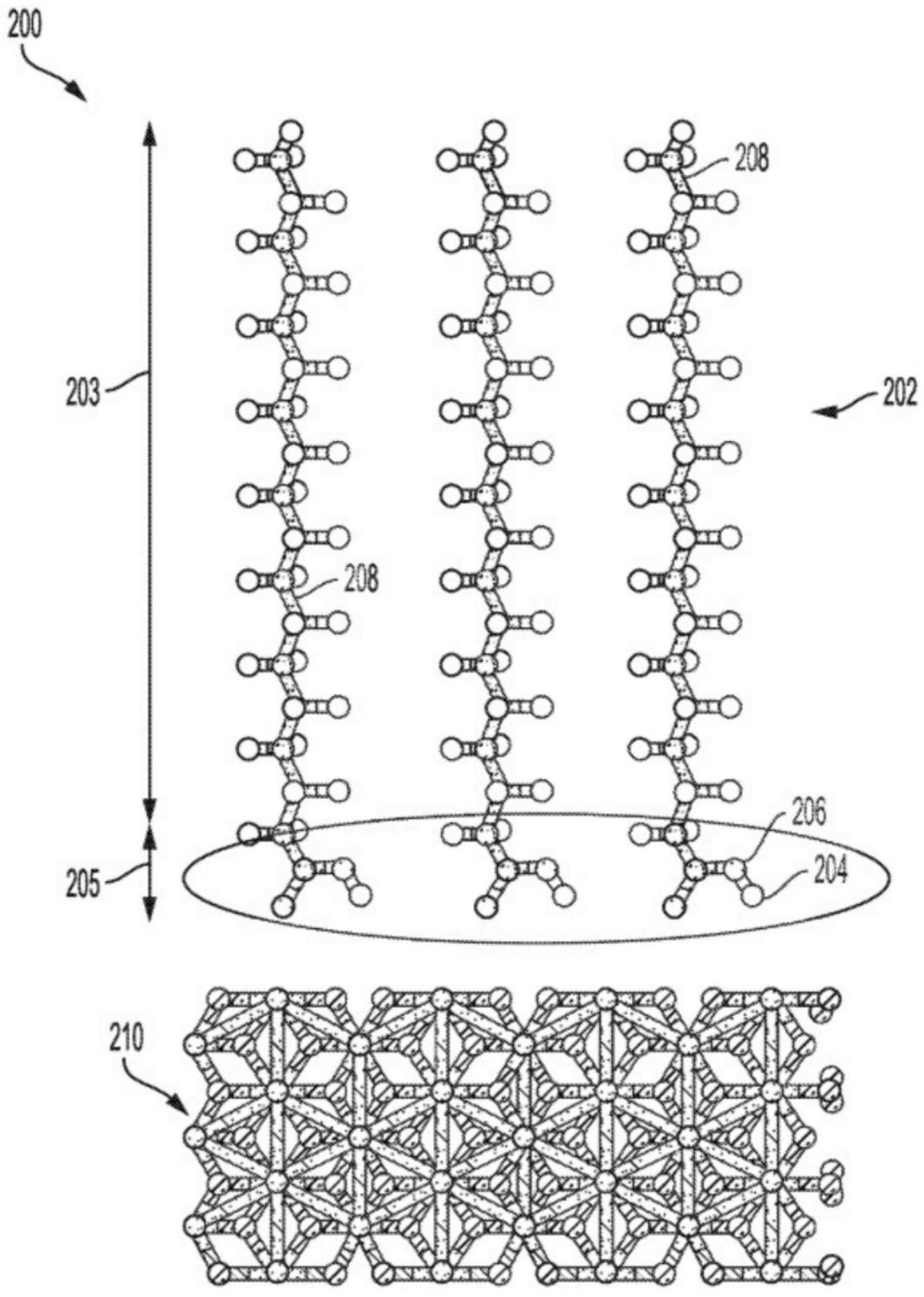


图2

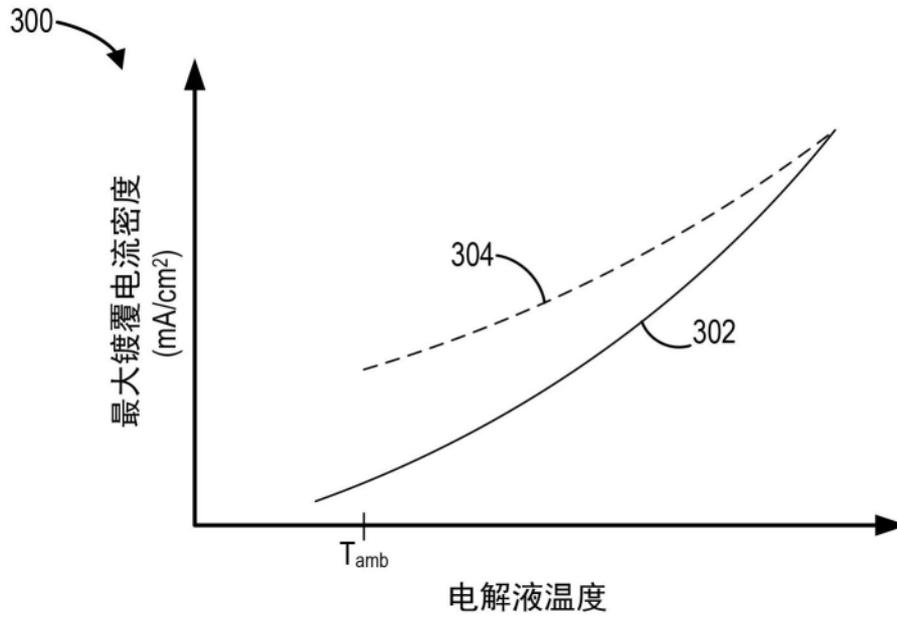


图3

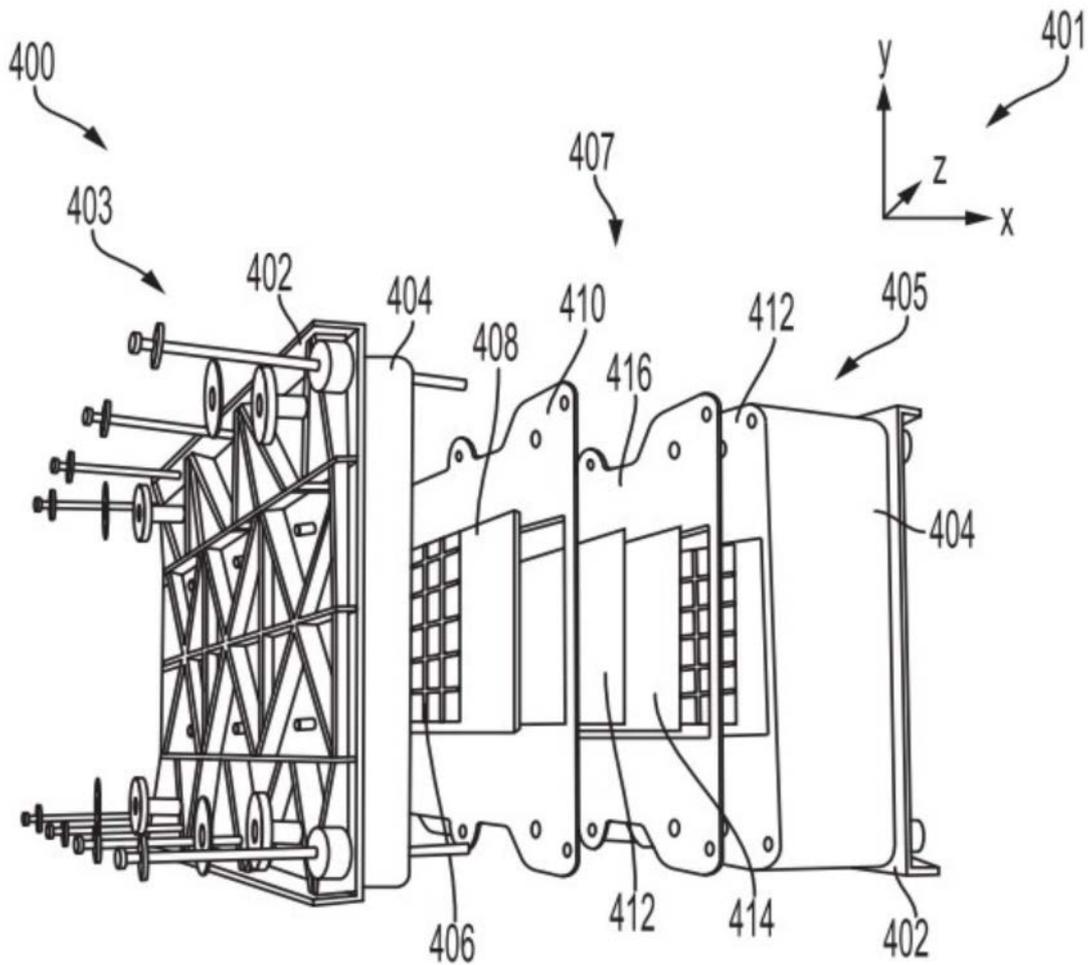


图4

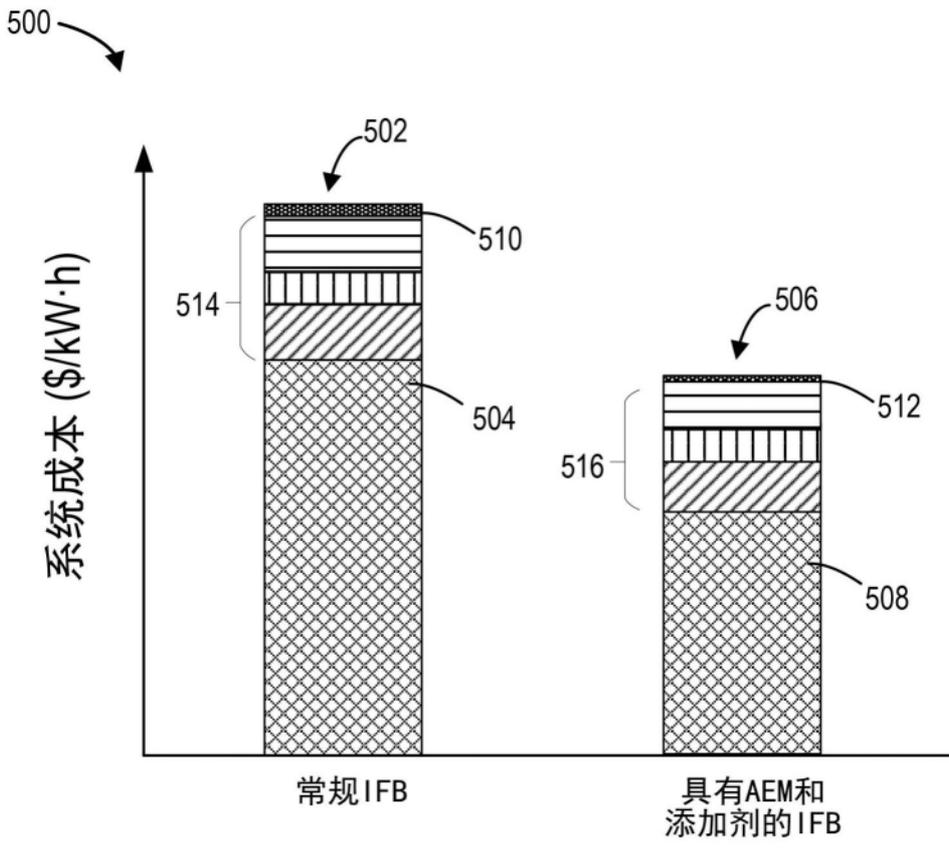


图5

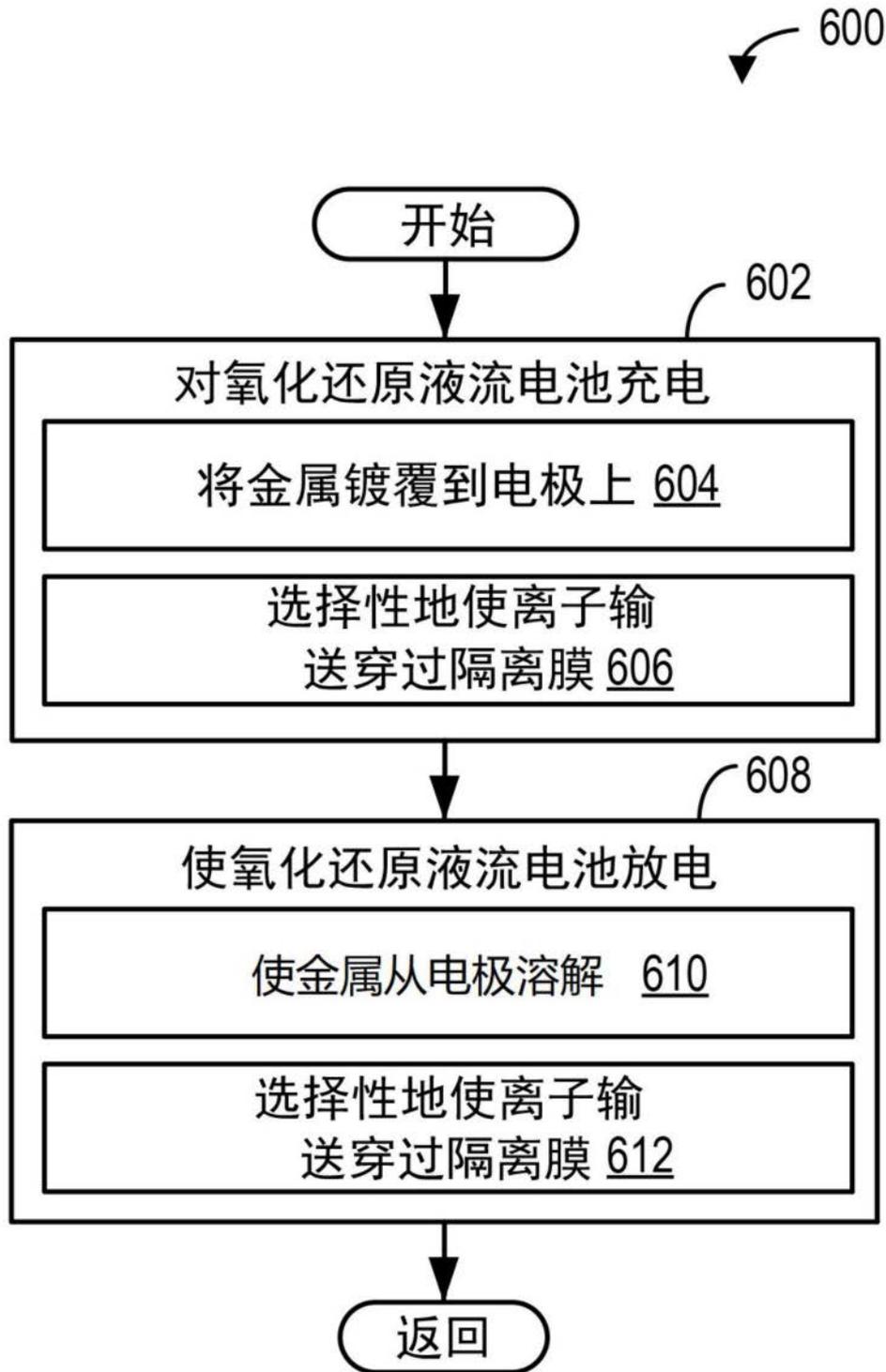


图6

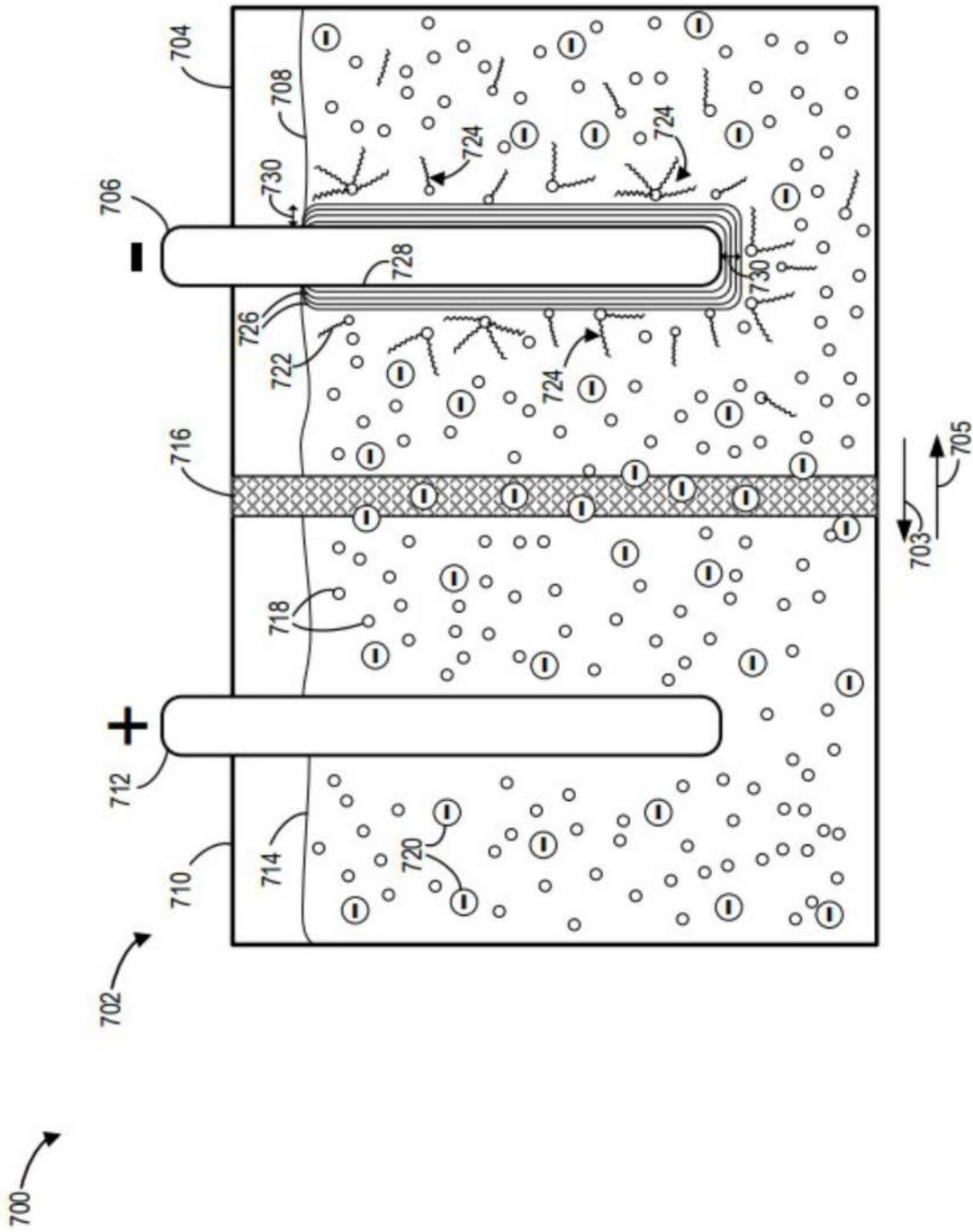


图7

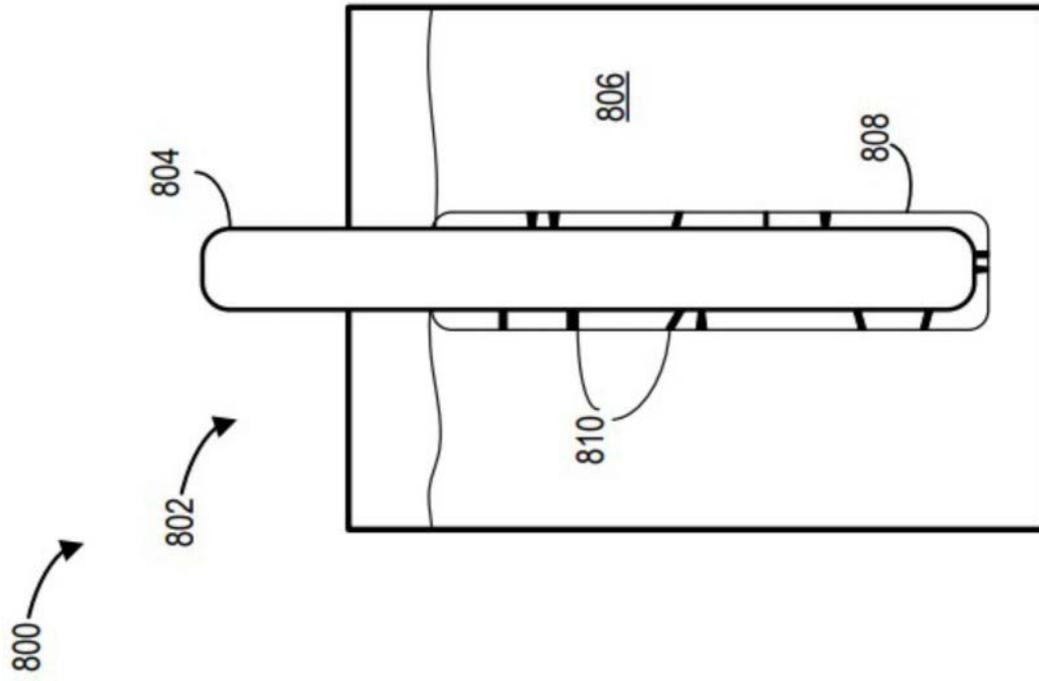


图8

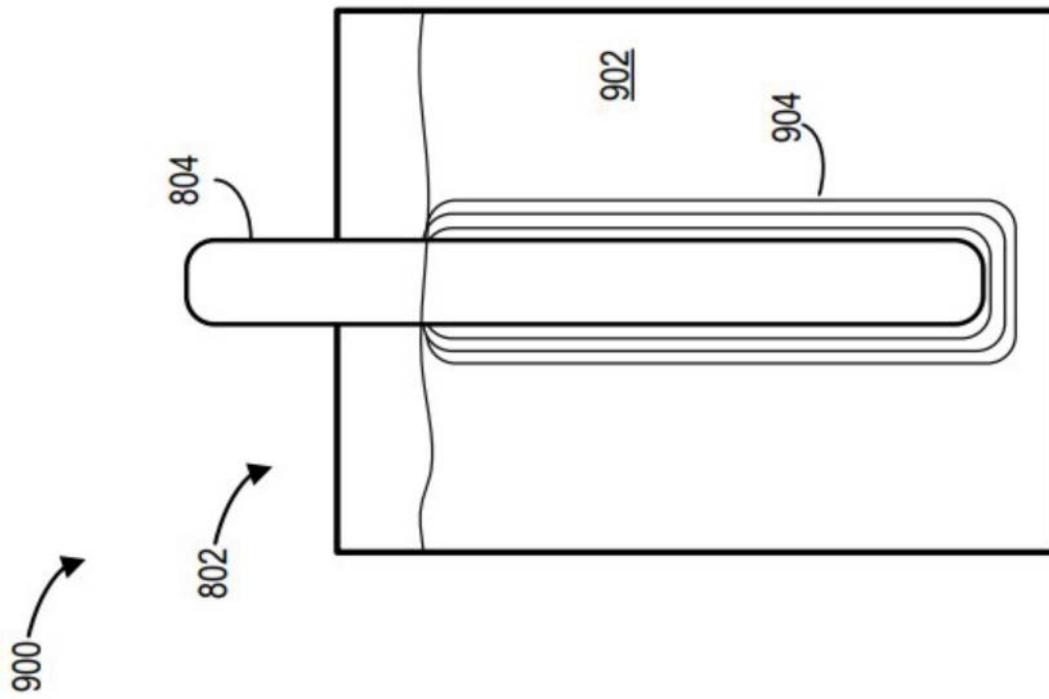


图9

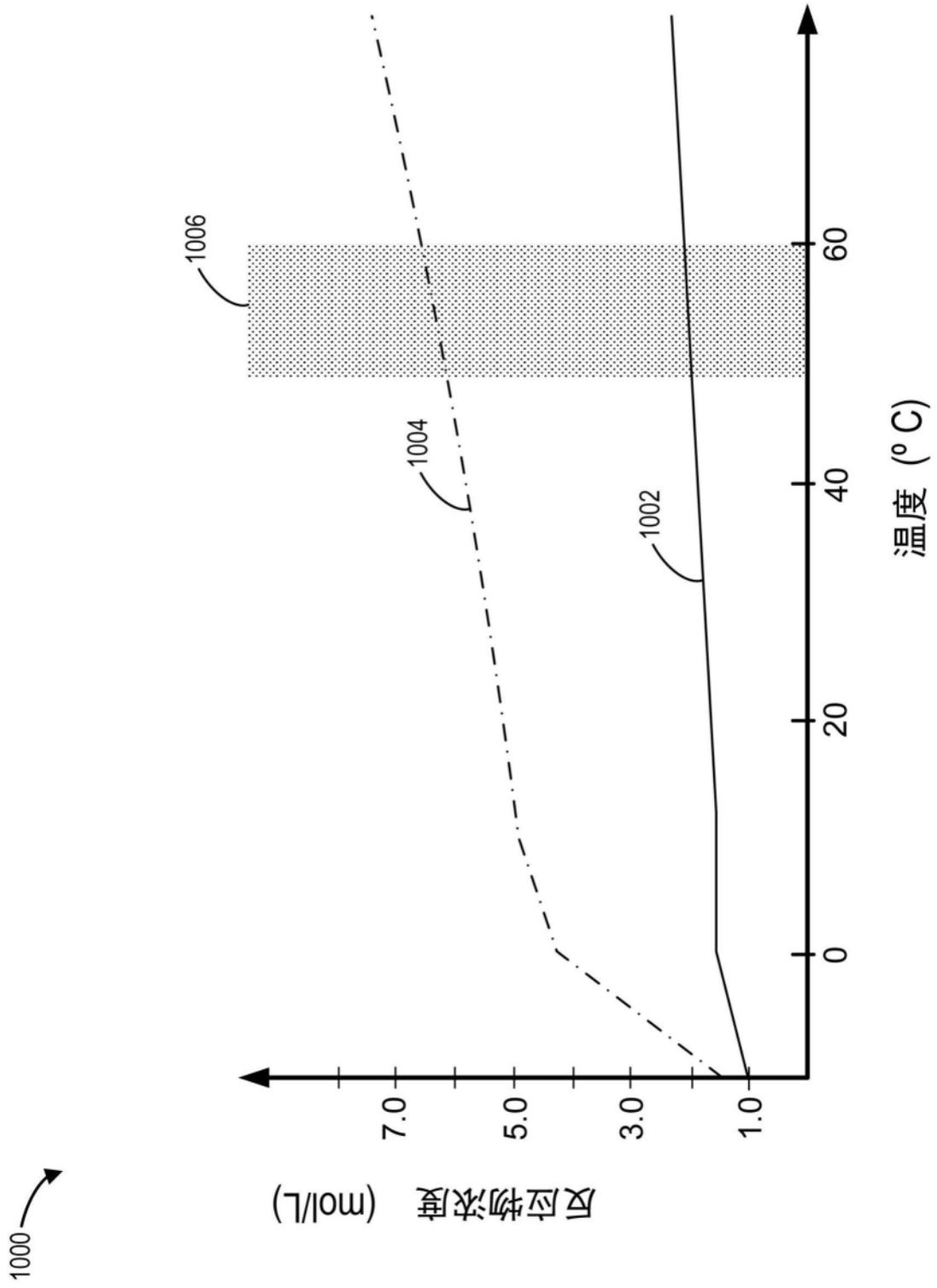


图10