



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109952676 B

(45) 授权公告日 2023.05.16

(21) 申请号 201780069134.0

(22) 申请日 2017.10.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109952676 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(30) 优先权数据
62/405,576 2016.10.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.05.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/055473 2017.10.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/067899 EN 2018.04.12

(73) 专利权人 拉格清洁能源公司
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 约瑟夫·T·沙利文

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 王勇

(51) Int. Cl.
H01M 8/06 (2016.01)
H01M 8/18 (2006.01)
C01G 31/00 (2006.01)
C01G 31/02 (2006.01)
C01B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件
上海市机械工程学会表面处理学组编. 电解液中杂质的影响及其去除方法.《电镀测试分析技术》.1981,

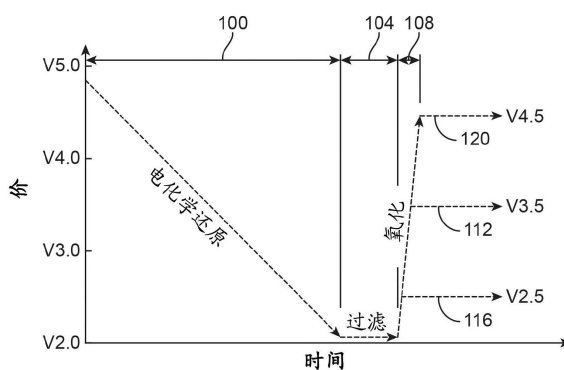
审查员 何姣
权利要求书5页 说明书13页 附图9页

(54) 发明名称

电解质溶液的基于电化学的纯化及有关的系统和方法

(57) 摘要

用于从具有三种或更多种价态的电解质溶液中除去杂质的方法和系统。在某些实施方案中,方法包括用电化学方法还原电解质溶液以将其价态降低至造成杂质从电解质溶液中沉淀出的水平,以及然后将沉淀物从电解质溶液中过滤出。在其中期望电解质溶液处于高于沉淀价态的价态的实施方案中,本公开内容的方法包括将纯化的电解质溶液氧化至目标价。



1. 一种制备纯化的电解质溶液的方法,所述方法先于将所纯化的电解质溶液部署到电化学电池中操作使用,所述方法包括:

提供具有沉淀价并且包含至少一种杂质的电解质溶液,当所述电解质溶液的价处于或低于所述沉淀价时,所述至少一种杂质从所述电解质溶液中沉淀出;

通过由电化学还原电池执行的电化学还原,将所述电解质溶液还原至处于或低于所述沉淀价的价态,以便造成所述至少一种杂质作为沉淀物从所述电解质溶液中连续地沉淀出;以及

从所述电解质溶液中移除所述沉淀物,以便制备所述纯化的电解质溶液,所述纯化的电解质溶液的至少一部分要输出至电化学氧化电池以进行电化学氧化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电解质溶液包括基于钒的电解质溶液,并且所述电解质溶液的还原包括将所述基于钒的电解质溶液还原至小于3.0的价。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电解质溶液具有可能的最低价,并且所述电解质溶液的还原包括将所述电解质溶液还原到所述可能的最低价。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,还包括将所述纯化的电解质溶液氧化至期望的价。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述电解质溶液的还原是使用混合电化学电池进行的。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述电解质溶液的还原利用氢气作为还原剂。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中提供电解质溶液包括提供基于钒的电解质溶液。

8. 根据权利要求7所述的方法,还包括将所纯化的基于钒的电解质溶液氧化至期望的价。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述纯化的电解质溶液包括纯化的基于钒的电解质溶液,并且所述纯化的电解质溶液的氧化包括将所述纯化的基于钒的电解质溶液氧化至所述期望的价。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述期望的价是3.5。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述期望的价是4.5。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述期望的价是2.5。

13. 根据权利要求1所述的方法,还包括将所述纯化的电解质溶液氧化至两种价中的每种,以便产生多于一种具有不同价的纯化的价调节的电解质溶液。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述纯化的电解质溶液包括纯化的基于钒的电解质溶液,并且将所述纯化的电解质溶液氧化至两种价中的每种包括将所述纯化的基于钒的电解质溶液的第一部分氧化至等于或大于3.5的价,以及将所述纯化的基于钒的电解质溶液的第二部分氧化至等于或小于2.5的价。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中使用混合电化学电池进行所述纯化的电解质溶液的氧化。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述纯化的电解质溶液的氧化利用由质子形成氢气。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中使用以连续方式操作的、具有还原侧和氧化侧的

纯电解质电化学电池进行所述电解质溶液的还原。

18. 根据权利要求4所述的方法,其中使用单独电解质的电化学电池进行所述电解质溶液的还原和所述纯化的电解质溶液的氧化,所述单独电解质的电化学电池具有还原侧和氧化侧,其中所述电解质溶液在所述还原侧上并且所述纯化的电解质溶液在所述氧化侧上。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中用于所述单独电解质的电化学电池的所述纯化的电解质溶液由具有较高氧化态的组的正极电解质溶液和具有较低氧化态的组的负极电解质溶液组成。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述氧化侧上的所述纯化的电解质溶液正在从所述负极电解质溶液的较高氧化态氧化到所述正极电解质溶液的较低氧化态。

21. 根据权利要求18所述的方法,其中所述电解质溶液和所述纯化的电解质溶液中的每种包括基于钒的电解质溶液。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述氧化侧上的所述纯化的电解质溶液正从3.0的价态氧化到4.0的价态。

23. 根据权利要求21所述的方法,其中在所述基于钒的电解质溶液中的所有钒仅来自 V_2O_5 与至少一种强酸混合。

24. 根据权利要求21所述的方法,其中在所述基于钒的电解质溶液中的所有所述钒来自 V_2O_5 和 V_2O_3 , V_2O_5 和 V_2O_3 的每种与至少一种强酸混合。

25. 根据权利要求1至3、6、8-24中任一项所述的方法,其中从所述电解质溶液中移除所述沉淀物包括有意移除所述沉淀物的期望的部分。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中:

所述沉淀物是具有不同大小的颗粒的形式;并且

移除所述期望的部分包括移除具有大于预定尺寸的大小的颗粒。

27. 根据权利要求25所述的方法,其中移除所述沉淀物的期望的部分包括有意机械地或被动地将所述部分与所述电解质溶液分离。

28. 根据权利要求1所述的方法,其中提供电解质溶液包括提供基于钒的电解质溶液。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中基于钒的电解质溶液中的所有钒仅来自 V_2O_5 与至少一种强酸的混合。

30. 根据权利要求28所述的方法,其中基于钒的电解质溶液中的所有钒来自于 V_2O_5 和 V_2O_3 ,各自与至少一种强酸混合。

31. 根据权利要求1所述的方法,还包括在提供电解质溶液之前,确定所述电解质溶液含有所述方法移除的所述至少一种杂质,以制备所述纯化的电解质溶液。

32. 根据权利要求1所述的方法,还包括测量所述电解质溶液的价,以确定所述价是否处于或低于所述沉淀价,从而确保所述至少一种杂质的沉淀。

33. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述纯化的电解质溶液将用于氧化还原液流电池;和

所述方法在所述纯化的电解质溶液被安装到所述氧化还原液流电池之前执行。

34. 根据权利要求1所述的方法,其中:

在执行所述方法之前,所述电解质溶液被安装在氧化还原液流电池中;和

在将所述氧化还原液流电池投入使用之前,使用所述氧化还原液流电池执行所述方

法。

35. 一种调试氧化还原液流电池组的方法,所述氧化还原液流电池组具有正极侧和负极侧,所述方法包括:

提供具有初始价和至少四种可用氧化态的电解质溶液,所述至少四种可用氧化态包括较高氧化态的组和较低氧化态的组;

通过由电化学还原电池执行的电化学还原,将所述电解质溶液还原至低于所述初始价的价,以制备具有处于或低于沉淀价的在所述较低氧化态的组内的价的还原的电解质溶液,以使至少一种杂质作为沉淀物从所述电解质溶液中连续地沉淀出来;

通过由电化学氧化电池执行的电化学氧化,氧化所述还原的电解质溶液的第一部分,以制备具有在所述较高氧化态的组内的价的正极侧电解质溶液;

为了所述调试,为所述氧化还原液流电池组的所述正极侧提供所述正极侧电解质溶液;以及

为了所述调试,为所述氧化还原液流电池组的所述负极侧提供作为负极侧电解质溶液的所述还原的电解质溶液的第二部分,所述负极侧电解质溶液具有在所述较低氧化态的组内的价。

36. 根据权利要求35所述的方法,其中提供作为所述负极侧溶液的所述还原的电解质溶液的所述第二部分包括氧化所述第二部分以将所述第二部分的价升高至在所述较低氧化态的组内的价。

37. 根据权利要求35所述的方法,其中所述氧化还原液流电池组位于某个位置,并且所述方法在所述电池组的所述位置处进行。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中所述电解质溶液包含电解质,所述方法还包括接收呈干燥形式的所述电解质。

39. 根据权利要求35所述的方法,其中所述氧化还原液流电池组是钒氧化还原液流电池组,并且所述方法包括:

提供具有初始价的基于钒的电解质溶液;

将所述电解质溶液还原至低于沉淀价的价;

将所述还原的电解质溶液的所述第一部分氧化至高于4.0的价,以制备所述正极侧电解质溶液;以及

将所述还原的电解质溶液的所述第二部分氧化至低于3.0的价,以制备所述负极侧电解质溶液。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中在所述基于钒的电解质溶液中的所有钒仅来自钒氧化物与至少一种强酸混合。

41. 根据权利要求35所述的方法,还包括在所述氧化之前,从液体中移除固体,一种或更多种沉淀物离开所述还原的电解质溶液。

42. 一种用于由电解质溶液制备纯化的电解质溶液的系统,所述电解质溶液包含在处于或低于沉淀价从所述电解质溶液中沉淀出的至少一种杂质,所述系统包括:

还原系统,所述还原系统包括:

电化学还原电池,所述电化学还原电池被设计和配置成基于还原剂来用电化学方法连续地还原所述电解质溶液;

再循环回路,所述再循环回路被设计和配置成将所述电解质溶液的至少一部分再循环至所述电化学还原电池;

还原过程控制系统,所述还原控制系统与所述还原系统可操作地连通,以便将所述还原系统中的所述电解质溶液的价控制至处于或低于所述沉淀价的期望的值,以便造成所述至少一种杂质作为沉淀物从所述电解质溶液中沉淀出;以及

固体/液体移除系统,所述固体/液体移除系统被设计和配置成从所述电解质溶液中除去所述沉淀物的至少一部分以制备所述纯化的电解质溶液,所述纯化的电解质溶液的至少一部分要被输出至电化学氧化电池以进行电化学氧化。

43. 根据权利要求42所述的系统,其中所述电解质溶液包括基于钒的电解质溶液,并且所述电解质溶液的还原包括将所述基于钒的电解质溶液的价降低到小于3.0。

44. 根据权利要求42所述的系统,其中所述电化学还原电池是混合电化学电池。

45. 根据权利要求42所述的系统,其中所述固体/液体移除系统包括粗过滤器和精细过滤器。

46. 根据权利要求45所述的系统,其中所述粗过滤器包括活性炭过滤器。

47. 根据权利要求45所述的系统,其中所述精细过滤器包括具有比还原电池电极和氧化还原液流电池系统的负电极更小的孔径的过滤器。

48. 根据权利要求42所述的系统,其中所述电解质溶液能够具有多个氧化态,并且所述还原过程控制系统被设定成将所述还原系统中的所述电解质溶液的价维持处于或低于第二最低氧化态。

49. 根据权利要求48所述的系统,其中所述还原过程控制系统被设定成将所述还原系统中的所述电解质溶液的价保持在最低氧化态与第二最低氧化态之间的设定值。

50. 根据权利要求44所述的系统,其中所述还原剂包括氢气。

51. 根据权利要求42所述的系统,还包括氧化系统,所述氧化系统包括:

电化学氧化电池,所述电化学氧化电池被设计和配置成基于氧化剂来用电化学方法氧化所述纯化的电解质溶液;

再循环回路,所述再循环回路被设计和配置成将所述纯化的电解质溶液的至少一部分再循环至所述电化学氧化电池;以及

氧化过程控制系统,所述氧化过程控制系统与所述氧化系统可操作地连通,以便将所述氧化系统中的所述纯化的电解质溶液的价控制至期望的最终值。

52. 根据权利要求51所述的系统,其中所述氧化剂包括由质子形成氢气。

53. 根据权利要求52所述的系统,其中所述电化学氧化电池的输出是氢气,并且所述氢气的至少一部分被提供至所述电化学还原电池。

54. 根据权利要求48所述的系统,其中所述电解质溶液能够具有多个氧化态,并且所述还原过程控制系统被设定成控制所述纯化的电解质溶液的价,以输出处于期望的价的价调节的电解质溶液。

55. 根据权利要求54所述的系统,其中所述期望的价低于所述第二最低氧化态。

56. 根据权利要求51所述的系统,其中所述系统包括单独电解质的电化学电池,所述单独电解质的电化学电池用作所述电化学还原电池和所述电化学氧化电池两者。

57. 根据权利要求56所述的系统,其中所述单独电解质的电化学电池具有还原侧和氧

化侧,所述还原系统的所述再循环回路被流体地连接至所述还原侧,并且所述氧化系统的所述再循环回路被流体地连接至所述氧化侧。

58. 根据权利要求57所述的系统,其中所述氧化侧上的电解质是所述纯化的电解质溶液。

59. 根据权利要求58所述的系统,其中用于所述氧化还原流电池的所述纯化的电解质溶液由具有较高氧化态的组的正极电解质溶液和具有较低氧化态的组的负极电解质溶液组成,并且所述氧化侧上的所述纯化的电解质溶液被从所述负极电解质溶液的所述较高氧化态氧化到所述正极电解质溶液的所述较低氧化态。

60. 根据权利要求42所述的系统,其中所述电解质溶液能够具有从+2至+5的氧化态,并且所述还原过程控制系统被设定成将所述还原系统中的所述电解质溶液的价保持低于3.0。

61. 根据权利要求42所述的系统,其中所述还原过程控制系统被设定为将所述还原系统中的所述电解质溶液的价保持在2.0与2.9之间的设定值。

62. 根据权利要求42所述的系统,其中所述电解质溶液能够具有从+2至+5的氧化态,并且所述还原过程控制系统被设定成控制所述纯化的电解质溶液的价,以便输出处于期望的价的价调节的电解质溶液。

63. 根据权利要求62所述的系统,其中所述期望的价低于3.0。

64. 根据权利要求62所述的系统,其中所述期望的价为3.5。

65. 根据权利要求62所述的系统,其中所述期望的价高于4.0。

66. 根据权利要求42至65中任一项所述的系统,其中所述还原系统是连续流系统。

电解质溶液的基于电化学的纯化及有关的系统和方法

[0001] 相关申请数据

[0002] 本申请要求于2016年10月7日提交的且题为“REDUCTION-BASED PURIFICATION OF ELECTROLYTE SOLUTIONS AND RELATED SYSTEMS AND METHODS”的美国临时专利申请序号62/405,576的优先权的益处,该临时专利申请通过引用以其整体并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及电解质溶液的纯化和产生。更具体地,本发明涉及电解质溶液的基于电化学的纯化,以及有关的系统和方法。

[0004] 背景

[0005] 用于电池组(battery)和其他用途的电解质通常需要不含对这些用途有害的杂质。例如,在氧化还原液流电池组(redox flow battery)的情况下,使用的每种电解质需要不含污染(foul)电池组的部件的杂质。在特定的实例中,钒氧化还原液流电池组(VRFB)是将电能转换成化学能,并然后当存在需要时将该化学能释放为电力的系统。此类型的电池组通常与太阳能发电场(solar farm)和/或风力发电场(wind farm)配对,以帮助消除与这些可再生能源相关的发电间歇性。

[0006] VRFB包括在化学能和电能之间进行转化的电化学电池(electrochemical cell)。电化学电池包括正电极、电解质隔离器(通常为质子交换膜)和负电极。两种单独的钒溶液被储存在单独的罐中-一个罐包含进料至负电极的负电解质溶液(negative electrolyte solution),而另一个罐包含进料至正电极的正电解质溶液(positive electrolyte solution)。在正常运行期间,负电解质溶液包含钒(II)离子和钒(III)离子,并且正电解质溶液包含钒(IV)离子和钒(V)离子。在充电期间,在负电解质溶液中在负电极处,钒(III)离子被还原成钒(II)离子,而在正电解质溶液中在正电极处,钒(IV)离子被氧化成钒(V)离子;在放电期间,相反情况发生。

[0007] 当调试(commission)新的VRFB时,约3.5的平均价的平衡电解质溶液,即具有相等浓度的钒(III)离子和钒(IV)离子的电解质溶液,被转移到负电解质罐和正电解质罐两者中。电池组被缓慢地充电,直到负极电解质溶液和正极电解质溶液分别处于期望的钒(II)/(III)离子和钒(IV)/(V)离子的比率。在此初始充电之后,负电解质溶液中存在的某些杂质通常作为固体金属相沉淀物被沉淀出。这些杂质包括但不限于As和Ge。这些沉淀物对电化学电池有害,因为它们堵塞负电极并负面地影响电池组性能。

[0008] 大多数的用于制备基于钒的电解质溶液的常规的方法包括以下两种方法中的一种:

[0009] -方法1:在过量酸中以3:1摩尔比混合 V_2O_3 和 V_2O_5 ,以产生3.5平均价的溶液。

[0010] -方法2:使用VRFB电化学电池,其中负电极被用于将基于钒的电解质溶液还原至3.5价,并且正电极氧化基于钒的电解质溶液,该基于钒的电解质溶液使用化学还原剂来周期性地或连续地还原。需要此类型的方法,因为大多数有机还原剂仅能够将钒(V)离子还原成钒(IV)离子(即大多数有机还原剂不能将钒(IV)离子化学地还原至更低价)。

[0011] 这些常规的方法都不能充分地除去经常污染VRFB的电化学电池的杂质。相反,两种方法均需要钒原料具有所选择的杂质的低杂质含量,以用于合适的功能并抑制VRFB系统中的污染。因此,许多纯化方法聚焦于钒原料的纯化。虽然这些方法中的许多是有效的,但它们消耗许多化学品并且最终产品需要高的成本附加费(cost premium)。

[0012] 公开内容的概述

[0013] 在一个实施方式中,本公开内容涉及制备纯化的电解质溶液的方法。该方法包括:提供具有沉淀价(precipitation valence)并且包含至少一种杂质的电解质溶液,当电解质溶液的价处于或低于沉淀价时,所述至少一种杂质从电解质溶液中沉淀出;将电解质溶液还原至低于沉淀价的价,以便造成至少一种杂质作为沉淀物从电解质溶液中沉淀出;以及从电解质溶液中机械地分离出沉淀物,以便制备纯化的电解质溶液。

[0014] 在另一个实施方式中,本公开内容涉及调试具有正极侧(positive side)和负极侧(negative side)的氧化还原液流电池组的方法。该方法包括:提供具有初始价(initial valence)和至少四种可用氧化态的电解质溶液,所述至少四种可用氧化态包括较高氧化态的组和较低氧化态的组;将电解质溶液还原至低于初始价的价,以制备具有在该较低氧化态的组内的价的还原的电解质溶液;氧化还原的电解质溶液的第一部分,以制备具有在该较高氧化态的组内的价的正极侧电解质溶液;为了调试,为氧化还原液流电池组的正极侧提供正极侧电解质溶液;以及为了调试,为氧化还原液流电池组的负极侧提供作为负极侧电解质溶液的还原的电解质溶液的第二部分,所述负极侧电解质溶液具有在该较低氧化态的组内的价。

[0015] 在又一实施方式中,本公开内容涉及用于由电解质溶液制备纯化的电解质溶液的系统,所述电解质溶液包含在处于或低于沉淀价从电解质溶液中沉淀出的至少一种杂质。该系统包括:还原系统,所述还原系统包括电化学还原电池,所述电化学还原电池被设计和配置成基于还原剂来用电化学方法还原电解质溶液;再循环回路(recirculation loop),所述再循环回路被设计和配置成将电解质溶液的至少一部分再循环至电化学还原电池;还原过程控制系统(reduction-process control system),所述还原过程控制系统与还原系统可操作地连通,以便将还原系统中的电解质溶液的价控制至处于或低于沉淀值的期望的值,以便造成至少一种杂质作为沉淀物从电解质溶液中沉淀出;以及固体/液体机械分离系统,所述固体/液体机械分离系统被设计和配置成从电解质溶液中除去沉淀物的至少一部分以制备纯化的电解质溶液。

[0016] 在另外的又一实施方式中,本公开内容涉及用于从具有至少四种氧化态的电解质溶液制备价调节的电解质溶液(valence-adjusted electrolyte solution)的系统。该系统包括:还原系统,所述还原系统包括电化学还原电池,所述电化学还原电池被设计和配置成基于还原剂来用电化学方法还原电解质溶液;再循环回路,所述再循环回路被设计和配置成将电解质溶液的至少一部分再循环至电化学还原电池;还原过程控制系统,所述还原过程控制系统与还原系统可操作地连通,以便将还原系统中的电解质溶液的价控制至期望的值;以及输出部(output),所述输出部被设计、配置和定位成将电解质溶液输出为处于约期望的值的先前还原的电解质溶液;以及氧化系统,所述氧化系统包括电化学氧化电池,所述电化学氧化电池被设计和配置成基于氧化剂来用电化学方法氧化先前还原的电解质溶液;再循环回路,所述再循环回路被设计和配置成将先前还原的电解质溶液的至少一部分再循

环至电化学氧化电池；氧化过程控制系统 (oxidation-process control system)，所述氧化过程控制系统与氧化系统可操作地连通，以便将氧化系统中的先前还原的电解质溶液的价控制至期望的最终值；以及输出部，所述输出部被设计、配置和定位成输出处于约期望的最终值的先前还原的电解质溶液。

[0017] 附图简述

[0018] 为了说明本发明的目的，附图示出本发明的一个或多个实施方案的多个方面。然而，应当理解，本发明不限于附图中示出的精确布置和仪器，其中：

[0019] 图1是示例性电解质形成/纯化和价调节过程的价相对于时间的图，其中该示例性电解质溶液具有在从+2至+5的范围内的四种氧化态；

[0020] 图2是示例性连续电解质形成/纯化和价调节过程的示意图；

[0021] 图3A是图示图2的还原电池的示例性构造的图；

[0022] 图3B是图示具有图3A的构造的还原电池的示例性运行的图，图3B示出钒电解质被还原并且氢气被氧化；

[0023] 图4A是图示图2的氧化电池的示例性构造的图；

[0024] 图4B是图示具有图4A的构造的氧化电池的示例性运行的图，图4B示出钒电解质被氧化，而质子被还原成氢气；

[0025] 图5是实验室规模测试 (experimental lab-scale testing) 中使用的还原/纯化石子过程的示意图；

[0026] 图6A是在图5的还原电池中批次1的电池运行和开路电压相对于时间(小时)的图，批次1包含3升的包含高水平的As (5ppm) 和Ge (0.2ppm) 并且具有3.5的起始价的不纯的电解质；

[0027] 图6B是批次1的压力相对于时间(小时)的图，在图5的还原电池之前，刚好在过滤器的上游的压力和在还原电池的入口处的压力；

[0028] 图7A是在图5的还原电池中批次2的电池运行和开路电压相对于时间(小时)的图，批次2包含3升的包含高水平的As (5ppm) 和Ge (0.2ppm) 并具有3.5的起始价的不纯的电解质；

[0029] 图7B是批次2的压力相对于时间(小时)的图，在图5的还原电池之前，刚好在过滤器的上游的压力和在还原电池的入口处的压力；

[0030] 图8是实验室规模测试中使用的氧化子过程的示意图；

[0031] 图9A是图8的氧化子过程中的批次1电解质的氧化的电压相对于时间(小时)的图；

[0032] 图9B是图8的氧化电池的电流密度相对于时间(小时)的图；

[0033] 图10是批次1的如制备的电解质 (as-made electrolyte) 和在使用实验过程的还原/纯化之后批次1的电解质两者的负电极压力相对于时间(小时)的图；

[0034] 图11A是在使用实验过程的还原/纯化之后批次1的电池和参考电池的电压相对于时间(小时)的图；

[0035] 图11B是图示纯化的批次1的库仑效率、能量效率和钒利用率 (vanadium utilization) 相对于时间(小时)的图；

[0036] 图11C是示出负极侧电解质压力和正极侧电解质压力的压力相对于时间(小时)的图；

[0037] 图12A是图示纯化系统的还原子过程的图,所述纯化系统使用在正电极和负电极两者上均接收VRB电解质的电化学电池;

[0038] 图12B是图示纯化系统的氧化子过程的图,所述纯化系统使用在正电极和负电极两者上均接收VRB电解质的电化学电池;

[0039] 图13是图示可以分别在图12A和图12B中图示的还原子过程和氧化子过程的每个中使用的电化学电池的图;以及

[0040] 图14是图示图13的电化学电池中存在的反应的图。

[0041] 详述

[0042] 在某些方面中,本公开内容涉及用于使用化学还原和过滤过程从电解质溶液中除去杂质的方法和系统。在下文中在钒氧化还原液流电池组(VRFB)的情况下描述了特别有用的实施方案,其中在正常过程中会堵塞在正常使用期间的VRFB的电化学电池的、在基于钒的电解质溶液中的一种或更多种杂质被除去。在过滤之后,氧化过程例如电化学氧化过程可以被用于将还原的电解质溶液的价调节至期望的值,通常电解质为3.5价。

[0043] 在其他方面中,本公开内容涉及方法和系统,所述方法和系统涉及调试氧化还原液流电池组(RFB)并与调试氧化还原液流电池组有关。在特定的实施方案中,电解质溶液首先被还原至相对低的氧化价,并且然后被氧化以制备具有不同价的负电解质溶液和正电解质溶液。负电解质溶液和正电解质溶液分别被安装到RFB的负极侧和正极侧,从而消除了对于伴随常规的电池组调试的典型的电池组充电过程的需要。本公开内容的这些方面和其他方面在下文中详细地描述和例示。

[0044] 现在参考附图,图1图示通过基于还原的纯化,随后是过滤和基于氧化的价调节来制备具有期望的价的电解质溶液的全部过程。为了理解纯化过程,即图1中示出的电化学还原和过滤,必须理解的是,所讨论的纯化包括除去由处于相对低的钒价的电解质溶液中的杂质形成的固体沉淀物。在某些电解质溶液中,某些杂质在电解质溶液的价相对高时处于含水状态(aqueous state),但在电解质溶液的价足够低时被转化成其固体形式。取决于电解质溶液的用途,当电解质溶液的价相对低时形成的固体可以对该用途有害。例如,在RFB的情况下,在RFB的电化学电池的负极侧上的杂质固体可能堵塞负电极,这造成RFB的电学性能随着负电极变得被固体随着时间逐渐堵塞而降低。

[0045] 使用VRFB作为实例,为了有成本效益地制造用于VRFB的电解质溶液,需要便宜的钒氧化物来源。通常,低价格的钒氧化物具有高水平的最终处于电解质溶液中并对VRFB性能具有大的负面影响的杂质。如上文提到的,最有害的杂质是在原样收到的电解质溶液中为含水的,但将作为固体沉淀出的杂质,所述固体在系统的初始充电之后堵塞负电极。换句话说,最有害的杂质是在钒(III)/(IV)离子的电解质溶液中为可溶的/含水的,但在钒(II)/(III)离子的溶液中为不可溶的(即形成固体沉淀物)。图1中图示的纯化过程可以容易被用于在VRFB中使用电解质溶液之前,将可沉淀的杂质从该溶液中过滤出。

[0046] 特别地参考图1,此图图示在示例性电解质溶液的情况下根据本公开内容进行的纯化和价调节,其中电解质具有四种可能的氧化态,此处+2、+3、+4和+5。如图1的区域100中看出的,纯化过程包括首先将电解质溶液还原至低于目标杂质从电解质溶液中沉淀出的价的价。取决于使用的钒氧化物原料,区域100中的起始价可以从3.5至5.0的任何地方;在图1中,我们假定 V_2O_5 是唯一的原料,并且产生的起始价是5.0。在图示的实例中,电解质溶液

大致被还原至其最低氧化态(此处, (II) (2.0)的氧化态)。例如,对于基于钒的电解质溶液,目标杂质在处于或低于3.0的价从溶液中沉淀出。因此,在某些实施方案中,还原仅需要使电解质溶液的价低于约3.0,例如2.9至2.0。然而,较低的价对于加速还原过程可以是合意的。可以使用任何合适的过程进行还原,例如使用电化学电池的电化学还原。在一个实例中,可以使用混合电化学电池(hybrid electrochemical cell),其中一个半电池利用VRB电解质,而另一个半电池使用非VRB还原剂。在另一个实例中,电化学电池可以被配置成在电池的两个半电池上都接收VRB电解质。

[0047] 在杂质从电解质溶液中沉淀出之后,在图1的区域104中,固体沉淀物从溶液中被除去。可以使用任何合适的除去装置进行沉淀物除去,例如经由一个或更多个多孔过滤器和/或一个或更多个旋风分离器及其他装置。取决于电解质溶液的用途,可能仅具有某种尺寸的沉淀物需要被除去,使得除去设备可以相应地被设计。例如,在包括具有特定孔径的负电极的VRFB中,可能不需要过滤小于此孔径的某种尺寸的沉淀物,因为它们可以流过负电极而不堵塞负电极。

[0048] 在图1的区域108中图示的任选步骤,纯化的电解质溶液,即具有期望的量的除去的沉淀物的溶液,可以被氧化至期望的价。作为实例并且使用钒电解质,纯化的电解质溶液可以被氧化,使得其具有钒(III)离子和钒(IV)离子的混合物并且具有约3.5的价,这是通常为调试VRFB提供的常规的基于钒的电解质溶液的价。此混合由图1中的线112代表。

[0049] 作为使用钒作为电解质的另一个实例,并且如图1中示出的,纯化的电解质溶液可以被氧化以产生两种具有不同价的电解质溶液,例如包含钒(II)离子和钒(III)离子的处于或低于3.0,例如2.5的价的一种化合价电解质溶液,以及包含钒(IV)离子和钒(V)离子的处于或高于4.0,例如4.5价的另一种电解质溶液。在图1中,这两种电解质溶液分别由线116和线120代表。在此实例中,这两种电解质溶液可以分别被用作VRFB的负电解质溶液和正电解质溶液。

[0050] 如上文提及的,当VRFB被常规地调试时,3.5价的电解质溶液被提供至VRFB的负电解质罐和正电解质罐两者,并且然后电池组被充电,使得负极侧电解质溶液在约2.5的价沉降(settle),而正极侧电解质溶液在约4.5的价沉降。然而,当图1的方法被用于制备负电解质溶液(例如2.5价)和正电解质溶液(例如4.5价)并且这些电解质溶液被添加至VRFB时,调试充电步骤可以被消除。应注意,如果原料电解质溶液足够纯,即足够地不含可沉淀的杂质,那么在制备负电解质溶液和正电解质溶液的过程中可以消除杂质除去步骤。当高氧化态材料例如 V_2O_5 被用于制备电解质的唯一钒原料时,此实施方案可以特别有用。

[0051] 在某些实施方案中,由图1代表的任何方法可以在电解质溶液生产设施处进行,使得产生的电解质溶液被运输至使用位置,例如离生产设施相当远的VRFB安装。然而,由于诸如以下的因素,运输电解质溶液的成本可能相当高:距离、电解质溶液的腐蚀性以及溶液的大百分比的重量是由于溶液中的溶剂(例如酸和水)的事实。因此,在其他实施方案中,由图1代表的任何方法可以在使用位置处或紧邻使用位置进行。例如,系统的部件,例如还原设备、沉淀物除去设备和氧化设备,可以被容器化(containerize)、码垛堆积(palletize)或以其他方式使得容易地可运输,使得该方法可以本地地进行。

[0052] 在某些实施方案中,电化学电池被用于还原和氧化,并且那些电池需要用电力来供给能量以驱动反应。在邻近制造的电解质溶液的使用位置被使用并且其中溶液被用于用

于可再生能源的电池例如风力涡轮机和太阳能发电场的这样的实施方案中,还原和/或氧化过程所需的电力可以通过可再生能源来提供。

[0053] 本公开内容的方法相对于现有方法的优点包括:

[0054] • 现有方法没有利用杂质的沉淀用于除去。沉淀的杂质被机械地除去,例如经由过滤和/或水力旋流器(hydrocyclone)。

[0055] • 现有方法没有利用电解质的电化学氧化和还原用于关键杂质的形成和除去。

[0056] • 现有方法没有使用电化学电池用于VRB电解质的还原和氧化。用于基于钒的电解质还原的电池的实例是氢/VRB电池,其中 H_2 气在阴极处被氧化(消耗),而VRB电解质在阳极处被还原。氧化电池是类似的: H_2 在阳极上产生,而VRB电解质在阴极上被氧化。

[0057] • 没有其他方法允许使用相同的电化学系统来产生用于VRFB系统的单独的阳极电解液溶液和阴极电解液溶液两者。

[0058] 图2图示使用两种电化学子过程的示例性纯化过程200,该两种电化学子过程也就是用于还原和纯化电解质溶液的还原/纯化子过程200(1)和用于将电解质溶液的价调节至期望的价的氧化子过程200(2)。此实例的过程200能够使用具有单氧化态和降低的纯度的钒氧化物。示例性过程200中的电解质溶液的形成和纯化以连续的方式进行,并且该过程被设计成在室温运行。

[0059] 示例性过程200除去对VRFB性能最有害的杂质,也就是在混合的钒(III)/(IV)溶液中是含水的但在充电以制备钒(II)/(III)溶液之后将形成固体沉淀物的杂质。如上文提到的,就是这些沉淀物可以堵塞负电极。通过过程200进行的纯化依赖于以下发现:最有害的杂质将在钒(II)/(III)溶液中沉淀出,并且这些杂质可以被机械地除去,例如通过过滤和/或旋风分离及其他。在此实例中,其他杂质,例如K、Na和Al,在过程200中不被除去,因为它们保持为在钒(II)/(III)溶液中的含水离子(aqueous ion);然而,这些含水离子对电池组性能的影响可以忽略不计。

[0060] 基于钒的电解质的电化学还原和随后的氧化对其形成和纯化是重要的。在此实例中,电解质溶液的还原和氧化在两种单独的子过程中进行,每种子过程使用其自身的电化学电池中的一个或更多个。应注意,为了说明,对于两种子过程200(1)和200(2)中的每种,仅示出单个电化学电池,尽管每种子过程可以使用两个或更多个电化学电池。

[0061] 其中钒电解质的电化学还原发生的还原/纯化子过程200(1)通过“还原电池”204,例如混合电化学电池来进行。提供电力(未图示)来运行还原电池204,并且基于钒的电解质溶液208在阴极204C上被还原,并且还原剂212在阳极204A上被氧化。在图示的实例中,还原剂212是 H_2 气,这提供相对简单且便宜的系统。然而,其他还原剂,例如水、甲酸、乙二醇及其他,可以被用于还原剂212。

[0062] 图3A图示可以被用于图2的还原电池204的还原电池300的示例性构造。参考图3A,示例性还原电池300包括电解质流场304、气体流场308(此处,对于 H_2 气)、质子交换膜312、碳纸电极(carbon-paper electrode)316和涂覆有 H_2 氧化反应催化剂(未示出)的气体扩散层320。电解质溶液208(图2)流入到电解质流场304中,而还原剂212,此处 H_2 气,流入到气体流场308中。图3B图示示例性还原电池300的操作,其中框324代表接收 H_2 还原剂212的还原电池的阳极侧,框328代表接收电解质溶液208的还原电池的阴极侧,并且框332代表质子交换膜312,所述质子交换膜312允许氢质子从阴极侧传递至阳极侧,并且电子的流动跟着进

行(following suit)。图3B还图示基于钒的电解质溶液208的还原和 H_2 还原剂212的氧化。本领域技术人员将容易地理解,图3A中图示的还原电池300的构造仅是实例,并且其他构造可以根据需要使用。

[0063] 再次参考图2,还原/纯化子过程200(1)完成两种功能:1)它产生有助于电解质216(此处 V_2O_5 粉末)的化学溶解和还原的钒(II)离子,以及2)它沉淀出最有害的杂质220并经由机械手段(例如过滤和/或旋风分离)实现它们的除去。在图2中示出的实例中,系统200包括一个或更多个合适的过滤器,此处粗过滤器224(coarse filter)和一对精细过滤器(fine filter)228(1)和228(2)。结果是纯化的电解质溶液208P,所述纯化的电解质溶液208P被纯化至沉淀的杂质220的某些或全部已经被除去的程度,再次地,所述除去此处为通过过滤器224、228(1)和228(2)。

[0064] 还原/纯化过程200(1)可以通过控制该过程的合适的控制器264来控制。控制器264可以包括任何合适的硬件,例如可编程逻辑控制器、通用计算机、专用集成电路或能够执行合适的控制算法的任何其他硬件装置。适合于控制器264的许多类型的硬件是本领域熟知的。在一个实例中,控制器264被配置成经由软件或其他方式,通过控制不纯的电解质溶液208从罐252进入还原电池中的流量来控制流出还原电池204的电解质溶液(此处电解质溶液208(2.0))的价。在此实例中,控制算法的输入包括使用者设置,例如还原电池204中的电流,以及通过合适的价传感器(未示出)对罐252中的电解质的价测量。例如,在固定的电池电流的情况下,控制器264确定测量的价是否低于目标值(例如沉淀价),并且输出一种或更多种控制信号,所述控制信号控制一种或更多种流量控制装置(flow-control device)(未示出),所述流量控制装置又控制不纯的电解质溶液208进入还原罐252中的流量。这样的流量控制装置可以是例如一个或更多个泵、一个或更多个阀、或一个或多个改变不纯原料进入罐252中的流量的装置、或这些装置的任何组合及其他。在其他实施方案中,控制器264可以被配置成控制电池电流和不纯的电解质溶液208的流量两者,以便控制罐252中的电解质溶液的价。本领域技术人员将容易理解如何基于本公开内容以及对于使用的硬件的类型,产生对于控制器264所选择的控制方案的合适的算法。

[0065] 在此实例中,氧化子过程200(2)使用电化学氧化来氧化纯化的电解质溶液,以使该纯化的电解质溶液达到其期望的价态(例如,取决于期望的用途,接近3.5价、接近2.5价和/或接近4.5价)。在此实例中,本文中被称为“氧化电池”232的混合电化学电池被用于响应于提供至电池的电力(未示出)来驱动氧化。纯化的基于钒的电解质溶液208P在阳极232A上被氧化,而氧化剂236在阴极232C上被还原。在一个实例中,质子被还原以在阴极232C上形成 H_2 气。当如上文提及的, H_2 气被用作还原电池204中的还原剂212时,这是特别地方便的。在氧化之后,价调节的电解质溶液可以任选地被转移至VRFB,如框240图示的。

[0066] 图4A图示可以被用于图2的氧化电池232的氧化电池400的示例性构造。参考图4A,示例性氧化电池400包括电解质流场404、氧化剂流场408(此处,对于 H_2 气)、质子交换膜412、氧化侧碳纸电极416、还原侧碳纸电极420和涂覆有 H_2 氧化反应催化剂(未示出)的气体扩散层424。电解质溶液208(图2)流入到电解质流场404中,而氧化剂236(此处,质子)在氧化剂流场408中形成。图4B图示示例性氧化电池400的运行,其中框428代表接收 H_2O 236的氧化电池的阴极侧,框432代表接收电解质溶液208P的氧化电池的阳极侧,并且框436代表质子交换膜412,所述质子交换膜412允许氢质子从阴极侧传递至阳极侧,并且电子的流动

跟着进行。图4B还图示基于钒的电解质溶液208P的氧化和质子还原成 H_2 气, H_2 气通过 H_2O 236被除去。本领域技术人员将容易地理解,图4A中图示的还原电池400的构造仅是实例,并且其他构造可以根据需要使用。

[0067] 图2的示例性过程200的输入是:

[0068] • 材料:

[0069] ○通常,用于溶解金属氧化物216(此处 V_2O_5 粉末)的溶剂244。对于图示的实例的钒化合物,此溶剂包括一种或更多种强酸,例如硫酸和/或盐酸。在其他实施方案中,可以使用其他溶剂,例如氢溴酸和氯酸及其他。

[0070] ○如果前述溶剂不是极性溶剂,极性溶剂248。对于图示的钒化合物,使用水。

[0071] ○电解质,例如电解质216。在本实例中,电解质是五氧化二钒(V_2O_5)粉末。在其他实施方案中,可以使用一种或更多种钒氧化物,例如单独的或与氧化钒(V) (V_2O_5)组合的氧化钒(III) (V_2O_3)。在其他实施方案中,可以使用其他电解质,例如铁-铬液流电池组和所有的铀液流电池组及其他。

[0072] ○供质子还原剂,例如还原剂212。在本实例中,使用 H_2 气。在其他实施方案中,可以使用另一种还原剂,例如氢气、水、甲酸、乙二醇、 H_2O_2 及其他。

[0073] ○质子消耗氧化剂(proton-consuming oxidant),例如氧化剂232。在此实例中,质子被还原成 H_2 气。备选方案可以是使用氧气或空气,其中 O_2 被还原成 H_2O 。

[0074] • 电力:

[0075] ○电力(未图示)提供进入到还原电池和氧化电池两者中的能量输入。

[0076] 在本实例中,最终的纯化和调节的电解质溶液208P+A(即,价调节至3.5价的基于钒的电解质溶液)可以包含:

[0077] • 具有支撑酸溶液(supporting acid solution)(通常硫酸和/或盐酸)的电解质;

[0078] • 在溶液中通常处于1:1比率的钒(III)离子和钒(IV)离子的平衡;以及

[0079] • 另外的用于热稳定的添加剂。

[0080] 在此实例中,还原/纯化子过程200(1)涉及钒电解质溶液208P的电化学还原。此示例性还原/纯化子过程200(1)的化学/电化学反应在以下表I中示出。

表 I	
[0081]	方程式 1: $V_2O_5(s) + 2H^+ \rightarrow 2VO_2^+ + H_2O$ 方程式 2: $2VO_2^+ + 4V^{2+} + 8H^+ \rightarrow 6V^{3+} + 4H_2O$ 方程式 3: $6V^{3+} + 6e^- \rightarrow 6V^{2+}$
	V_2O_5 溶解 V(V)被 V(II)还原的化学还原 还原电池中的 V(III)离子的电化学还原-阴极反应
[0082]	方程式 4: $3H_2 \rightarrow 6H^+ + 6e^-$ 方程式 5: $V_2O_5(s) + 4H^+ + 3H_2 \rightarrow 2V^{2+} + 5H_2O$
	还原电池中的还原剂的电化学氧化(H_2 作为示例性还原剂)-阳极反应 还原/纯化子过程的净反应(net reaction)

[0083] 使用 V_2O_5 粉末(电解质216)的主要挑战中的一个是在强酸溶液中的有限的溶解度。替代制备钒(V)电解质溶液,此示例性过程利用主要具有钒(II)离子的还原的电解质溶液来既溶解又还原 V_2O_5 粉末。 V_2O_5 粉末、水和酸被缓慢地添加至包含主要具有钒(II)离子的

电解质溶液208的充分混合的罐(图2中的罐252)。罐252中主要为钒(II)的溶液208的价经由还原电池204来保持。当在主要为钒(II)的溶液208中, V_2O_5 粉末(金属氧化物216)被溶解(表I, 方程式1)和还原(表I, 方程式2)时, 其他钒离子被氧化(表I, 方程式2)。使用还原电池204来平衡钒离子的此氧化, 所述还原电池204连续不断地还原电解质溶液208以保持恒定的价。来自测量钒(II)浓度和钒(III)浓度和总体积的传感器的组(未示出)的测量值可以被用于控制进入到罐252中的 V_2O_5 (金属氧化物216)、酸(溶剂244)和水(极性溶剂248)的进料速率、进入到还原电池204中的电流以及从还原电池的出口2040至氧化子过程200(2)的罐256的约2.0价电解质208(2.0)的提取速率。用于测量钒(II)浓度和(III)浓度的传感器的实例包括商业现货光学传感器和具有参考电极的电化学电池及其他。

[0084] 罐252中的钒(II)离子用于两个目的。首先, 它们有助于 V_2O_5 粉末(金属氧化物216)的迅速溶解和还原, 如先前描述的。其次, 钒(II)离子提供还原气氛, 以将最有害的杂质中的许多(例如, 杂质220)还原成它们的固体的、中性状态。当处于它们的固体状态时, 杂质使用机械装置来过滤掉, 再次, 所述机械装置此处是被放置在还原电池204的上游的一系列粗过滤器224和精细过滤器228(1)。在示出的实例中, 粗过滤器224, 例如活性炭过滤器, 过滤相对较大的沉淀的固体, 而精细过滤器228(1)和228(2), 例如PTFE亲水性过滤器, 过滤相对较小的沉淀的颗粒。如上文提到的, 在VRFB情况下, 过滤水平可以取决于目标VRFB中使用的负电极的孔径。

[0085] 在此实例中, 从还原的电解质溶液208中沉淀出的杂质220可以包括但不限于As金属沉淀物和Ge金属沉淀物。在还原电池204之前的过滤器224、228(1)和228(2)用于两种功能: 它们1)从电解质溶液208中除去杂质220, 以及2)保护还原电池免受沉淀的杂质。如果过滤器224、228(1)和228(2)中的任何过滤器具有比还原电池204的碳纸电极, 例如图3A的碳纸电极316, 更小的有效孔径, 那么成功地实现第二功能。图2中示出的过滤器224、228(1)和228(2)以及还原电池204的系统允许还原电池的连续运行。使用电镀/电积(electrowinning)的方法将需要频繁的电池化学清洁或电极更换, 这暂时地关闭运行。

[0086] 通过在阴极204(C)处还原钒(III)离子(表I, 方程式3)以及在阳极204(A)处氧化还原剂212来运行还原电池204。如上文提到的, 在此实例中, H_2 气被用作还原剂212(表I, 方程式4), 但还如上文提到的, 可以使用其他化学还原剂, 例如水、甲酸或乙二醇及其他。在此实例中, 还原剂212, 此处 H_2 气, 由 H_2 源260和产生 H_2 气的氧化子过程200(2)的氧化电池232两者来提供。还原电池204的构造和合适的半电池反应的实例分别在图3A和图3B中示出。在还原电池204的出口2040(图2)的下游, 纯化的电解质溶液208P的一部分被返回至罐252, 以有助于 V_2O_5 粉末(金属氧化物216)的溶解和还原, 并且一部分被移动至氧化子过程200(2)。

[0087] 氧化子过程200(2)包括氧化纯化的电解质溶液208P。此示例性过程的化学/电化学反应在以下表II中示出。

表 II	
[0088]	方程式 6: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ 氢气产生(阴极反应)
	方程式 7: $V^{3+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e^-$ 钒电解质氧化(阳极反应)
	方程式 8: $V^{3+} + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + VO^{2+} + H^+$ 氧化电池过程的净反应

[0089] 具有低于临界沉淀价(critical precipitation valence)(即低于2.9)的平均价的纯化的电解质溶液208P从子过程200(1)转移到罐256中。罐256中的纯化的电解质溶液

208P保持刚好低于最终期望的价(在此实例中通常为3.5)。来自罐252的纯化的电解质溶液208P被泵送到氧化电池232中,氧化电池232将纯化的电解质溶液氧化至期望的最终价,以制备价调节的电解质溶液208P+A。氧化电池232的输出的一部分被返回至罐256以保持恒定的价,并且在本实例中,剩余部分被转移至VRFB中,如通过框240指示的。

[0090] 在此实例中,电化学氧化电池232氧化纯化的电解质溶液208P并还原质子(即,产生 H_2 气)。具体地,氧化电池232经由在表II,方程式7中示出的半反应在阳极232A处氧化钒(III)离子,并且还原质子以在阴极232C处形成 H_2 气,如通过表II,方程式6中示出的半反应描述的。对于示例性氧化电池232的净反应在表II,方程式8中给出。在氧化电池232中,水在 H_2 -产生侧(即阴极232C)循环,因为它有助于洗掉迁移越过膜232M至阴极的任何钒离子。

[0091] 如上文描述的,可选择的过程可以产生处于任何期望的价的纯化的价调节的电解质溶液208P+A。例如,氧化电池232可以将第一批次的纯化的价调节的电解质溶液208P+A氧化至2.5价用于VRFB的负电解质溶液,并且将第二批次的纯化的价调节的电解质溶液氧化至4.5价用于VRFB的正电解质溶液。将这两种单独的溶液分别转移到VRFB的阴极电解液罐和阳极电解液罐中,将消除在调试新的电池组系统中所需的形成充电过程(formation charging process)的需要。

[0092] 在图12A和图12B中示出的另一个实施方案中,一个或更多个电化学电池中的每个(此处具有负极侧1200N(图12A)和正极侧1200P(图12B)的电化学电池1200)在电池的正极侧和负极侧两者均接收电解质溶液,例如基于钒的电解质溶液。这消除了对用于还原/纯化石子过程的单独的还原剂和用于氧化子过程的单独的氧化剂的需要。图13图示可以被用作图12A和图12B的电化学电池1200的示例性电化学电池1300。参考图13,电化学电池1300可以具有对称设计,所述对称设计包括分别地负流场1304N和正流场1304P、分别地负碳纸电极1308N和正碳纸电极1308P以及在电池的负极侧和正极侧之间的质子交换膜1312。

[0093] 在用于纯化基于钒的电解质溶液的一个实例中,起始不纯的电解质溶液1204(图12A)可以由大体上相等量的钒(III)和钒(IV)制成,并且包含至少一种要通过该过程去除的杂质。不纯的电解质溶液1204可以例如使用上文背景部分中描述的方法中的任一种(即,方法1或方法2)来制备。在图12A和图12B中图示的过程中,每个电化学电池1200的负电极1200N将电解质溶液1204还原至低于临界杂质沉淀价(例如,见图1的区域104),而每个电化学电池的正电极1200P将钒(III)氧化成钒(IV)。在负极侧电解质溶液1204N中的沉淀的杂质进入负电极1200N之前,在负电极1200N(图12A)的上游,一个或更多个过滤器捕集该沉淀的杂质,所述一个或更多个过滤器在图12A的1212处被示意地代表并且可以与图2的过滤器224、228(1)和228(2)相同或类似。

[0094] 在穿过过滤器1212之后,此现在纯化的电解质1204P溶液的一部分可以例如被转移至正电解质罐1216(图12B)。此转移过程抵消正极侧电解质回路1220(图12B)中的流体的电化学氧化,并且保持约3.5价。类似地,较低纯度的起始电解质溶液1200(图12A)被缓慢地转移至负极侧电解质罐1224。此转移在化学上抵消电化学还原,并且保持处于或低于临界沉淀价的价。正极侧电解质回路1228中的溶液(被储存在正极侧罐1216中)(图12B)不含将在VRFB系统中沉淀的关键污染物。正极侧纯化和氧化的电解质溶液1204P+0不含有害的杂质,并且被转移至容纳罐1232,在容纳罐1232中,电解质溶液1204P+0在使用之前可以被储存在例如VRFB系统中。虽然由于化学还原剂或还原的钒氧化物,此实施方案添加电解质的

另外的材料成本,但其主要功能是从电解质中除去关键杂质。当单独的电化学电池在其正极侧和负极侧两者使用相同的碱性电解质溶液时,这些电池可以方便地被称为“单独电解质的电化学电池(electrolyte-only electrochemical cell)”

[0095] 应注意,在还原/纯化侧(图12A),还原/纯化过程1236可以通过控制还原/纯化子过程的合适的控制器1240来控制。类似图2的控制器24,图12A的控制器1240可以包括任何合适的硬件,例如可编程逻辑控制器、通用计算机、专用集成电路或能够执行合适的控制算法的任何其他硬件装置。适合于控制器1240的许多类型的硬件是本领域熟知的。在一个实例中,控制器1240被配置成经由软件或以其他方式,通过控制不纯的电解质溶液1204从负极侧电解质罐1224进入还原电池中的流量来控制流出还原电池1200的负极侧1200N的电解质溶液(此处电解质溶液1204P)的价。在此实例中,控制算法的输入包括使用者设置,例如还原电池1200中的电流,以及通过合适的价传感器对罐1224中的电解质进行的价测量。例如,在固定的电池电流的情况下,控制器1240确定测量的价是否低于目标值(例如沉淀价),并且输出一种或更多种控制信号,所述控制信号控制一种或更多种流量控制装置(未示出),所述流量控制装置控制不纯的电解质溶液1204进入还原电池1200中的流量。这样的流量控制装置可以是例如一个或更多个泵、一个或更多个阀、或一个或更多个改变进入负极侧电解质罐1224中的不纯原料的流量的装置、或这些装置的任何组合及其他。在其他实施方案中,控制器1240可以被配置成控制电池电流和不纯的电解质溶液流量两者,以便控制电解质溶液(此处溶液1208)的价。本领域技术人员将容易理解如何基于本公开内容并考虑使用的硬件的类型,产生对于控制器1240所选择的控制方案的合适的算法。

[0096] 图14图示示例性电化学电池1200(图12A和图12B)的运行,其中框1400代表接收来自负极侧电解质罐1224的电解质溶液1204的电化学电池(图12A)的阴极侧,框1404代表接收来自正极侧罐1216的电解质溶液1204(混合物)的电化学电池(图12B)的阳极侧,并且框1408代表允许氢质子从阴极侧传递至阳极侧的质子交换膜1312(图13)。本领域技术人员将容易地理解,图12A和图12B中图示的电化学电池1200的构造仅是实例,并且其他构造可以根据需要使用。

[0097] 实验室规模的实验结果

[0098] 实验室规模的结果的概要和总结

[0099] 以实验室规模展示根据本公开内容的方面的纯化过程。以下是该过程的概要。

[0100] • 合意的工业规模系统是进行连续的电解质形成/纯化的系统。然而,为了在实验室规模对构思进行验证,使用分批过程(batch process)。

[0101] • 使用等同于图3A中图示的电池的 H_2 /VRB混合电化学电池508(本文中也称“还原电池”或“ H_2 /VRB电池”)(图5)进行3.5价初始电解质溶液的还原。

[0102] • 在等同于图4A中图示的电池的混合电化学电池800(图8)中进行纯化的电解质溶液的氧化。

[0103] 以实验室规模的还原/纯化子过程展示

[0104] 使具有3.5的起始价的初始电解质溶液的两个样品,即批次1和批次2,经历上文描述的还原/纯化过程的版本。每个样品在体积上是3升并被还原至2.0价的溶液。每个样品的钒含量在1.4mol/升和1.65mol/升之间。对于两个样品,使用相同的还原电池508(图5)(没有电极更换或膜更换)。还原电池508的构造在构造和运行上分别等同于图3A和图3B中图示

的还原电池300。还原电池508(图5)的有效面积(active area)是 23cm^2 。

[0105] 图5图示在批次1和批次2的测试中使用的实验室规模的还原/纯化子过程500。氢气瓶(hydrogen cylinder) 504在正极508P上向 H_2 /VRB电池508提供氢气。干燥的氢气通过使其穿过起泡器512中的去离子水而被加湿。流量调节器516控制进入 H_2 /VRB电池508中的氢气的流量。VRB电解质520被储存在塑料罐524中。罐524中的VRB电解液520在负电极508N上穿过 H_2 /VRB电池508而再循环,并且在进入电池之前,穿过两个过滤器528(1)和528(2)。再循环通过蠕动泵(未示出)进行。DC电流(未示出)被施加至 H_2 /VRB电池508,所述 H_2 /VRB电池508氧化氢气并且还原VRB电解质520中的钒。 H_2 /VRB电池508的上游的过滤器528(1)和528(2)分别由粗过滤器(活性炭)和精细过滤器(具有0.5微米孔径的亲水性PTFE过滤器)组成。 H_2 /VRB电池508的电池电压对于批次1在图6A中示出并且对于批次2在图7A中示出,并且电池电压对于批次1在图6B中示出并且对于批次2在图7B中示出。图6A和图7A中报告的开路电压通过从电池周期性地移除DC电流来测量。还原/纯化子过程500似乎在展示两种关键的概念的两种情况下均已经成功,也就是:

[0106] • 随着该过程继续,在过滤器528(1)和528(2)(图5)的上游测量的压力(图6B和图7B)增加。此压力上升指示过滤器528(1)和528(2)成功地捕集正在沉淀的杂质。

[0107] • 刚好在还原电池508(图5)的上游的压力(图6B和图7B)在该子过程期间不增加,这指示过滤器528(1)和528(2)保护还原电池免受由于沉淀的杂质的堵塞。

[0108] 以实验室规模的氧化子过程展示

[0109] 使用 H_2 /VRB电池800(图8)将来自还原/纯化子过程500(图5)的批次1的纯化的电解质溶液氧化至3.5价,所述 H_2 /VRB电池800在构造和运行上分别等同于图4A和图4B中示出的氧化电池400的构造和运行。在图8中图示在实验室规模进行的分批型氧化子过程。DI水被储存在塑料罐804中,在塑料罐804中,DI水在负电极上穿过 H_2 /VRB电池800而再循环。DI水的流动有助于除去迁移越过负电极800N的任何钒。VRB电解质808被储存在塑料罐812中,并且在电池的正电极800P上穿过 H_2 /VRB电池800而再循环。DC电流(未示出)被施加至 H_2 /VRB电池800,所述 H_2 /VRB电池800将质子还原成氢气并且氧化VRB电解质808中的钒。 H_2 /VRB电池800中的电压和电流密度分别在图9A和图9B中示出。 H_2 /VRB电池800(图8)的有效面积是 23cm^2 。

[0110] 实验室规模的电解质纯化的验证

[0111] 批次1在子规模VRB系统(sub-scale VRB system)中测试,以验证关键杂质在电解质中已经被除去至可接受的水平。在纯化过程之前和之后的电解质的性能在图10中示出,图10比较了在运行期间,在实验室规模纯化过程之前和之后的负电极压力。纯化的批次1电解质的全电池运行度量(full cell operation metric)(电压、电池电阻、循环性能和压力)在图11A至图11C中示出。在图11B中,“CE”代表库仑效率,“EE”代表能量效率,并且“Util”代表钒的利用率。图11C中代表的的数据是关于实验室规模全VRB电池的负极侧压力和正极侧压力,其中相应的基于钒的电解质溶液在电池的对应的相应侧上流动。

[0112] 系统参数和系统说明的概要在下文给出并在图11A至图11C中图示:

[0113] • 循环参数:

[0114] ○放电结束时的开路电压=1.28V

[0115] ○充电结束时的开路电压=1.52V

[0116] o最大充电电池电压=1.6V

[0117] • 系统说明:

[0118] o1.46mol/升V

[0119] o3.50价

[0120] o2.8升总系统体积(正电解质和负电解质)

[0121] o2x碳纸电极

[0122] o质子交换膜

[0123] o11cm²有效面积

[0124] 前文是对本发明的说明性实施方案的详述。注意,在本说明书及其所附权利要求中,除非另外特定地陈述或指示,否则诸如在短语“X、Y和Z中的至少一个”和“X、Y和Z中的一个或多个”中使用的连接语言应被理解为意指连接清单(conjunctive list)中的每一项可以以排除该清单中的所有其他项的任何数目存在,或者以组合连接清单中的任何或所有其他项的任何数目存在,每个项也可以以任何数目存在。应用该一般规则,在其中连接清单由X、Y和Z组成的前述示例中,连接短语应各自涵盖:一个或多个的X;一个或多个的Y;一个或多个的Z;一个或多个的X和一个或多个的Y;一个或多个的Y和一个或多个的Z;一个或多个的X和一个或多个的Z;以及一个或多个的X、一个或多个的Y和一个或多个的Z。

[0125] 可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下做出各种修改和添加。上文描述的各个实施方案中的每个实施方案的特征可以适当地与其他所描述的实施方案的特征组合,以便在相关的新实施方案中提供多种特征组合。此外,虽然前文描述多个分开的实施方案,但本文描述的内容仅仅是对本发明的原理的应用的说明。另外,虽然本文的特定方法可以被说明和/或描述为以特定顺序进行,但在本领域技术范围内,排序是高度可变的以实现本公开内容的方面。因此,本说明书意图仅通过示例的方式做出,而不以其他方式限制本发明的范围。

[0126] 已经在上文公开并在附图中图示示例性实施方案。本领域技术人员将理解,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以对本文具体公开的实施方案进行各种改变、省略和添加。

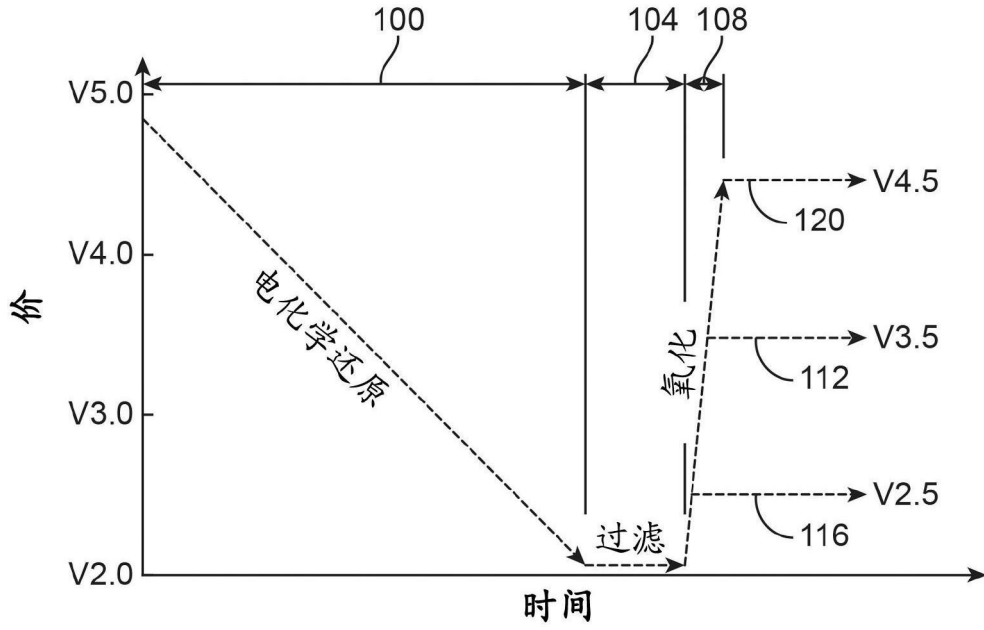


图1

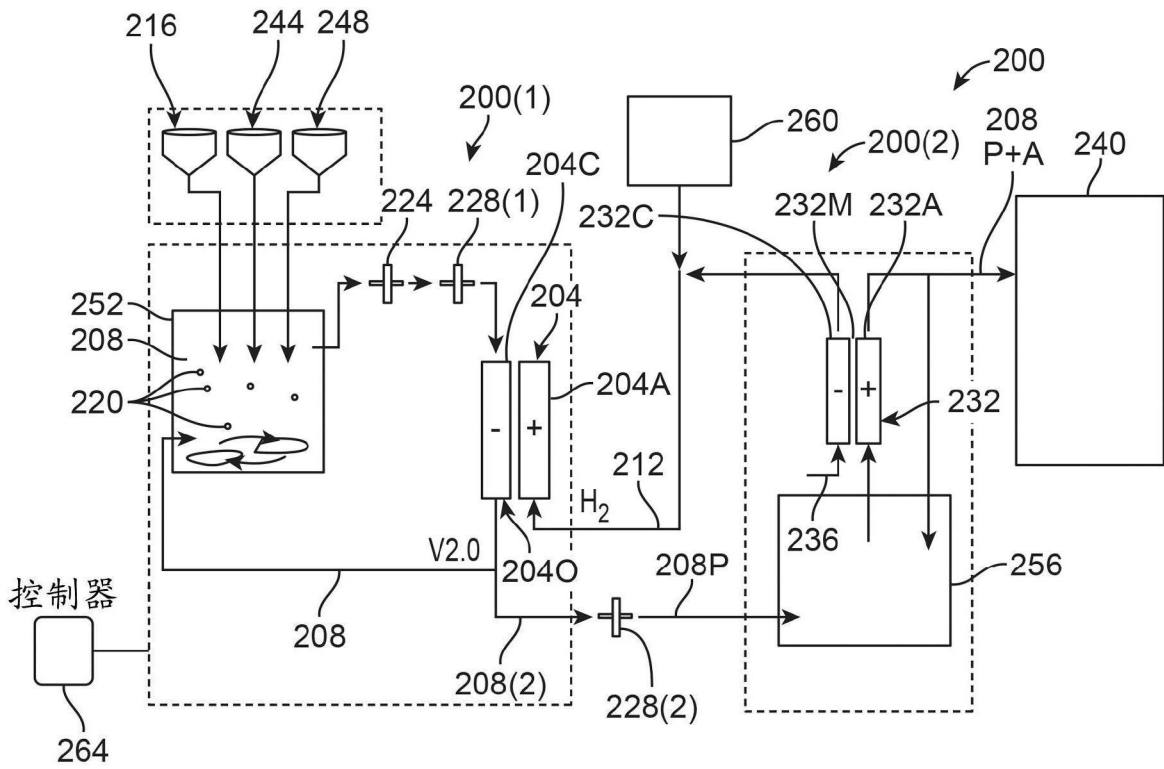


图2

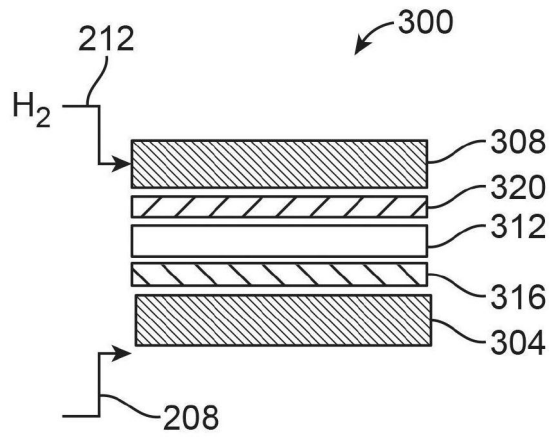


图3A

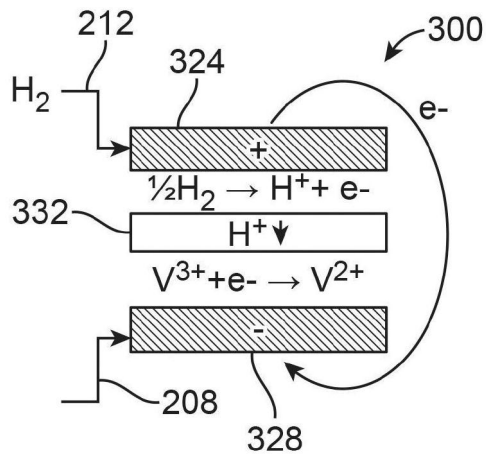


图3B

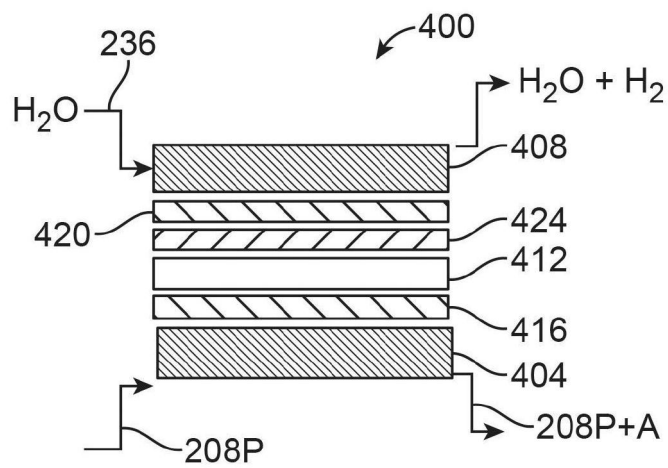


图4A

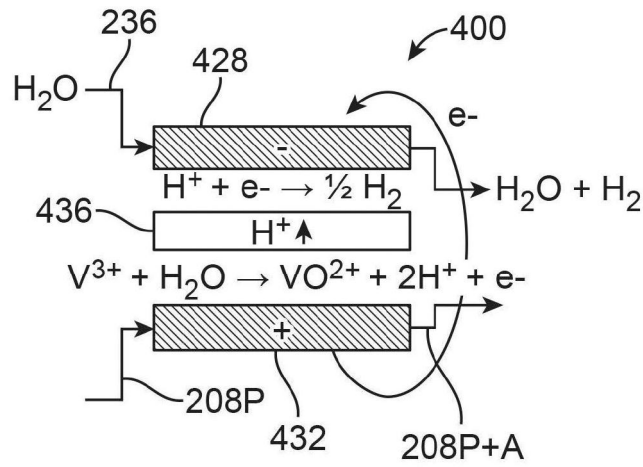


图4B

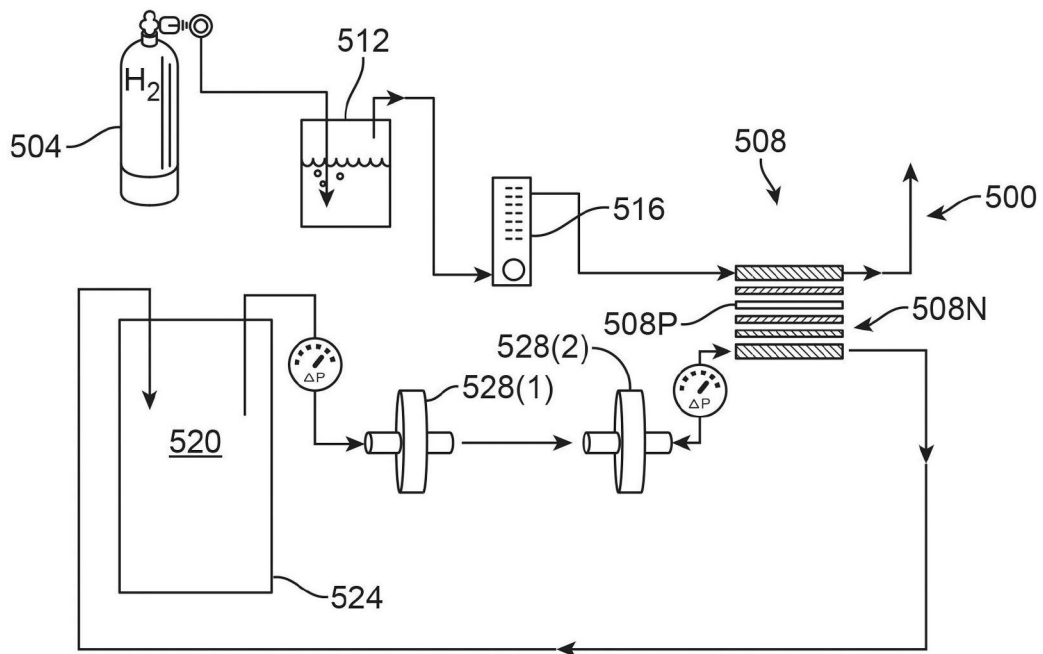


图5

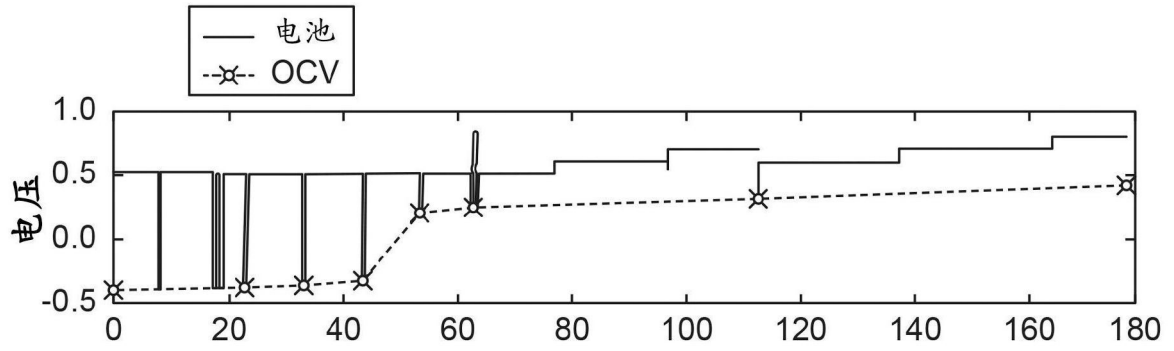


图6A

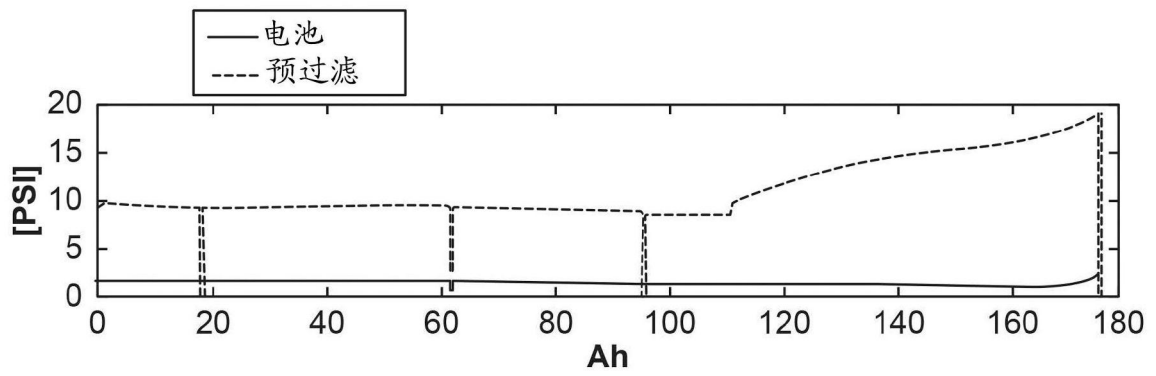


图6B

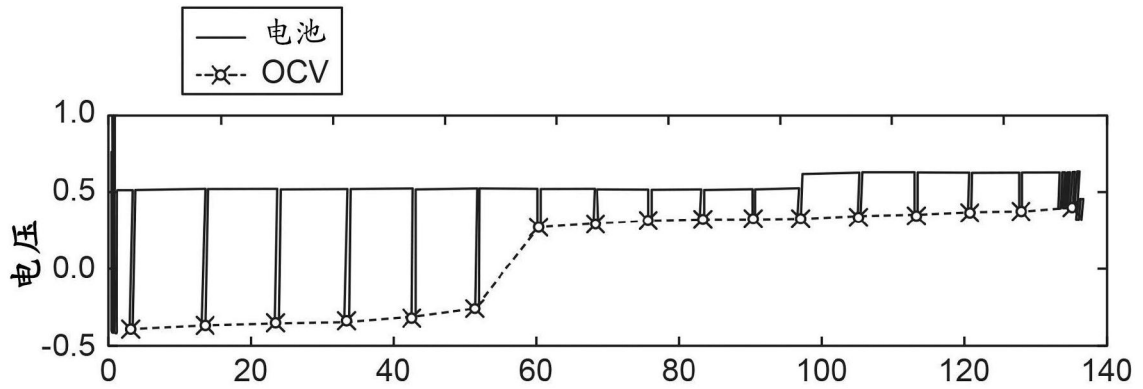


图7A

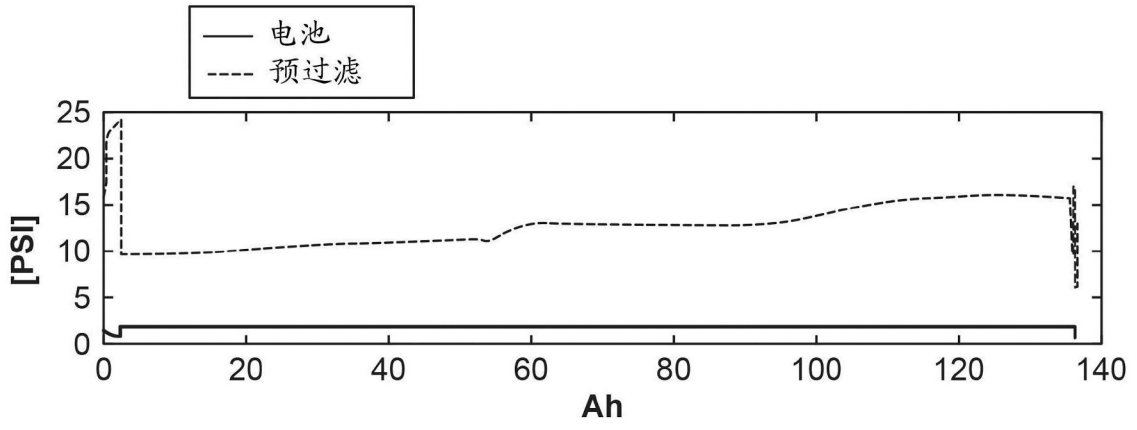


图7B

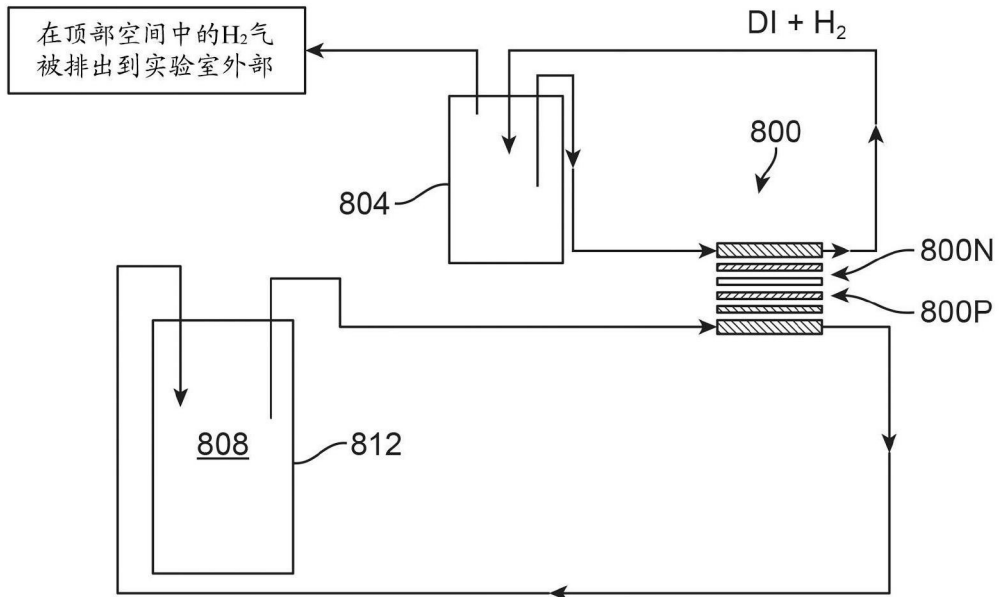


图8

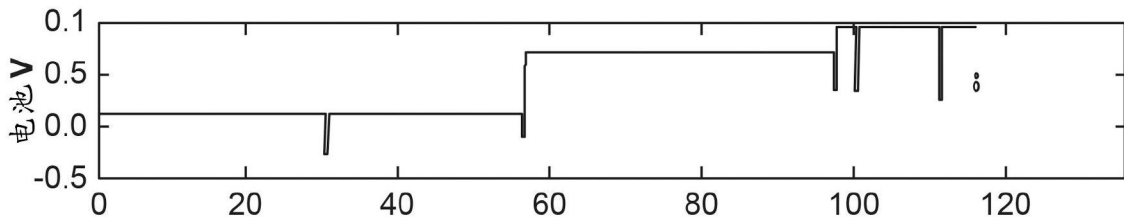


图9A

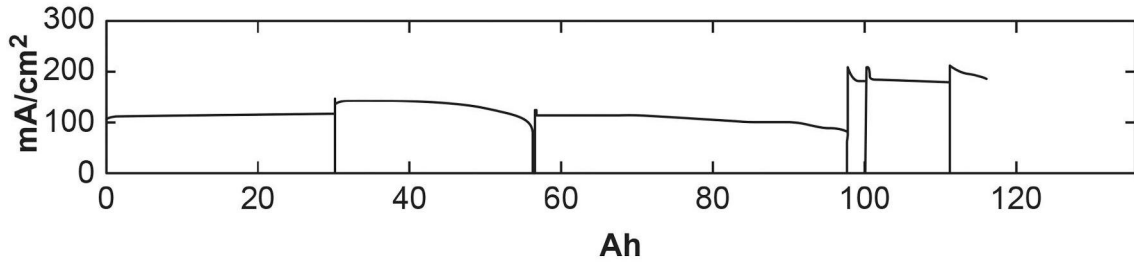


图9B

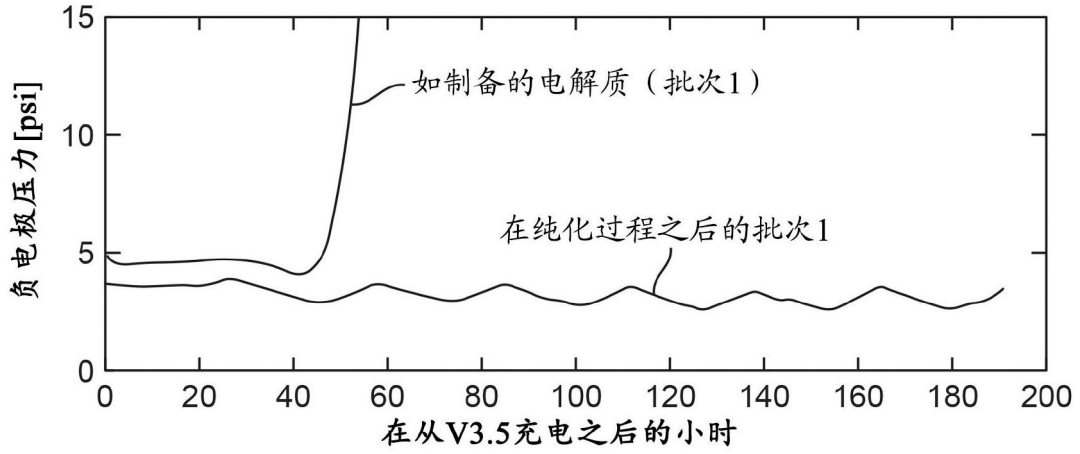


图10

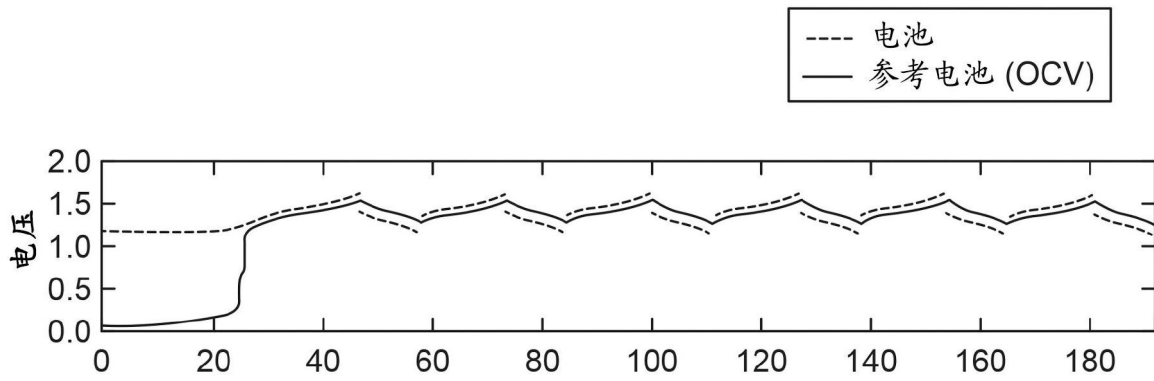


图11A

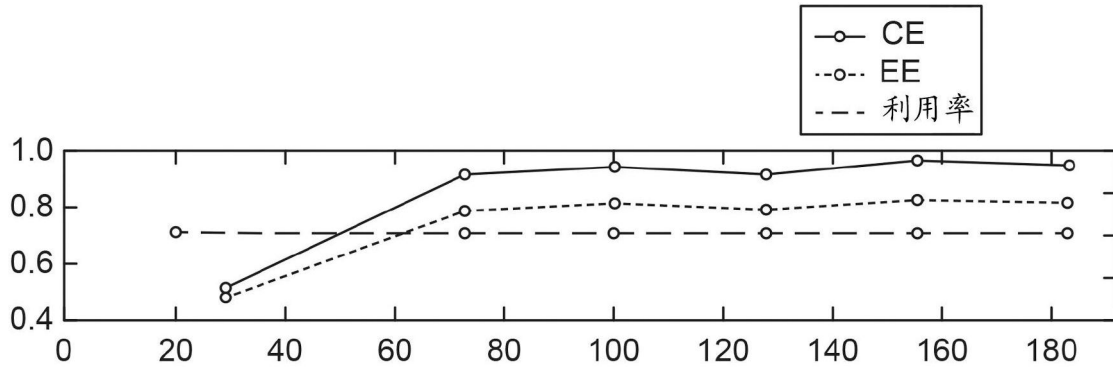


图11B

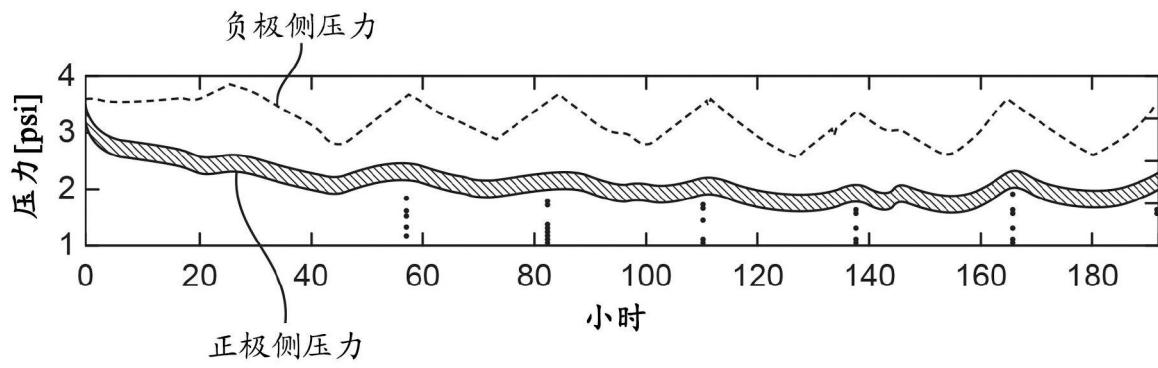


图11C

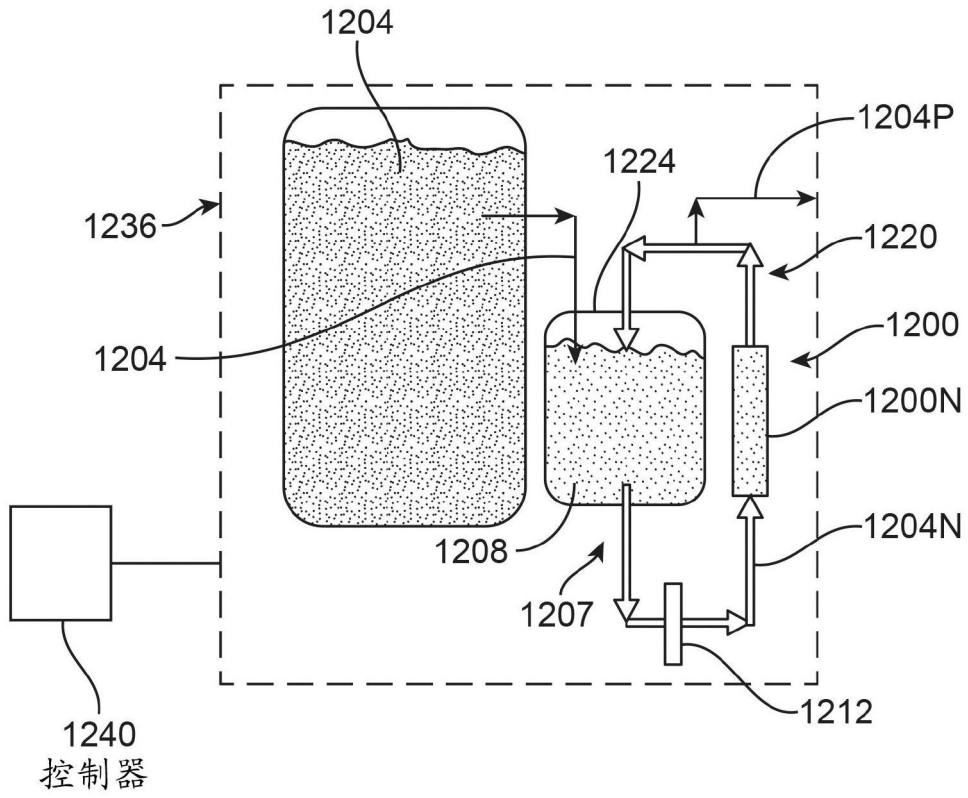


图12A

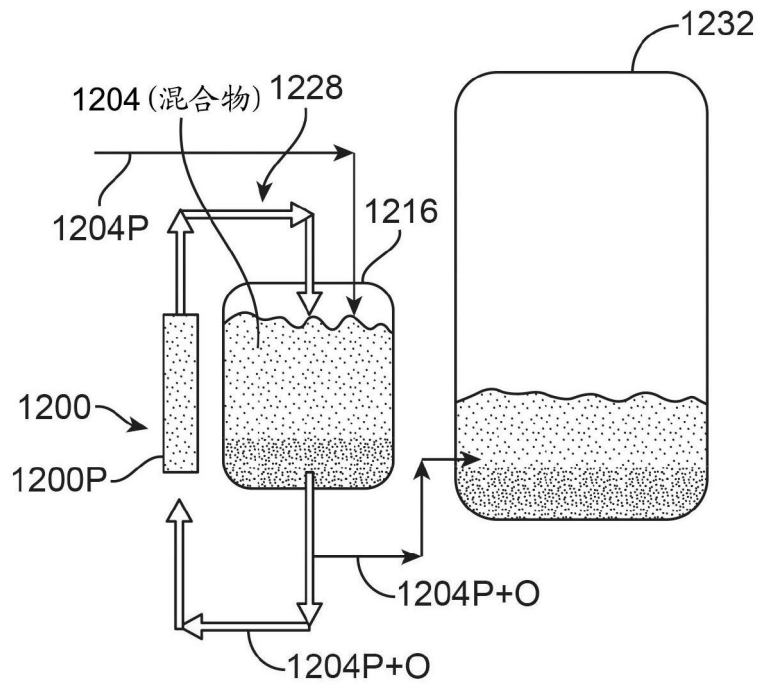


图12B

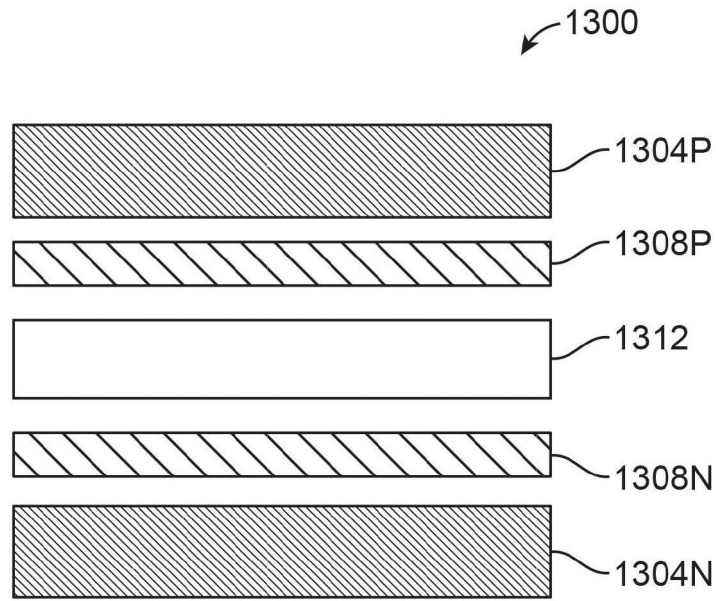


图13

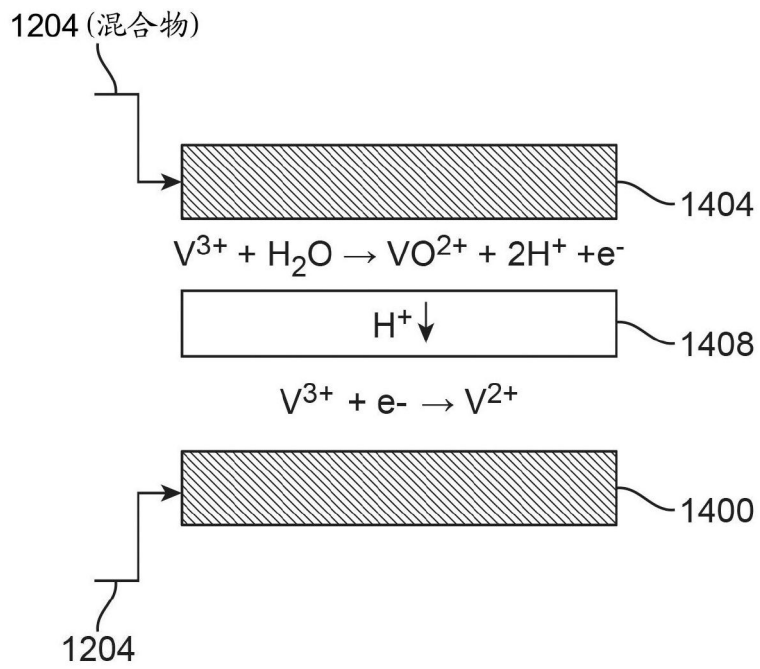


图14