



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108199068 B

(45)授权公告日 2020.05.05

(21)申请号 201810019833.0

(22)申请日 2018.01.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108199068 A

(43)申请公布日 2018.06.22

(73)专利权人 中国工程物理研究院电子工程研究所

地址 621000 四川省绵阳市游仙区绵山路64号

(72)发明人 何柯 陈伟 李晓兵 常芳  
马海波 刘效疆 阎红卫

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11371

代理人 吴开磊

(51)Int.Cl.

H01M 8/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 103326055 A,2013.09.25,

CN 106299432 A,2017.01.04,

CN 103490086 A,2014.01.01,

CN 106299434 A,2017.01.04,

CN 102881931 A,2013.01.16,

JP 2010160951 A,2010.07.22,

审查员 张秋红

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种低温用全钒液流电池电解液及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种低温用全钒液流电池电解液及其制备方法,涉及液流电池用电解液制备技术领域。低温用全钒液流电池电解液,包括:正极电解液与负极电解液,且正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。亚磷酸的加入使得电解液中的钒离子低温不易析出,低温稳定性好,零下环境中电解液不结晶析出。添加剂中铅离子的存在可以提高电解液析氢析氧电位,有利于长期循环容量的保持。铵根离子、锂离子的存在可以提高电解液的低温溶解率和低温导电性能,使钒电池可以在低温环境中运行。综上,此电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。

1. 一种低温用全钒液流电池电解液,其特征在于,包括:  
正极电解液与负极电解液,且所述正极电解液与所述负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂;  
所述添加剂为锂离子、铅离子、铵根离子中的一种、两种或多种。
2. 根据权利要求1所述的低温用全钒液流电池电解液,其特征在于:  
所述钒离子的浓度为1.0~3.0M。
3. 根据权利要求2所述的低温用全钒液流电池电解液,其特征在于:  
所述正极电解液中的钒离子为四价和/或五价钒离子,所述负极电解液中的钒离子为二价和/或三价钒离子。
4. 根据权利要求1所述的低温用全钒液流电池电解液,其特征在于:  
所述硫酸的浓度为3.0~5.0M。
5. 根据权利要求1所述的低温用全钒液流电池电解液,其特征在于:  
所述亚磷酸的含量为所述低温用全钒液流电池电解液的总质量的2~5%。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的低温用全钒液流电池电解液,其特征在于:  
所述添加剂含量为所述低温用全钒液流电池电解液的总质量的0.01~1.0%。
7. 一种低温用全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,包括:  
制备正极电解液;  
制备负极电解液;  
其中,所述正极电解液与所述负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂;  
其中,所述添加剂为锂离子、铅离子、铵根离子中的一种、两种或多种。
8. 根据权利要求7所述的低温用全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:  
制备所述正极电解液包括:  
向水中加入浓硫酸并搅拌均匀得到混合液;  
向所述混合液中加入 $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 、亚磷酸以及 $\text{PbO}$ ,并搅拌至完全溶解后得到四价钒溶液;  
取第一组分的所述四价钒溶液作为所述正极电解液;  
制备所述负极电解液包括:  
取第二组分的所述四价钒溶液并用单体钒电池系统将其通过电化学氧化还原制备成三价钒溶液与五价钒溶液;  
取三价钒溶液为负极电解液。
9. 根据权利要求7所述的低温用全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:  
制备所述正极电解液包括:  
取三四价钒与硫酸的混合电解液,通过电化学氧化还原制备得到三价钒溶液与五价钒溶液;  
取五价钒溶液作为正极电解液;  
制备所述负极电解液包括:  
取三价钒溶液为负极电解液。

## 一种低温用全钒液流电池电解液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池用电解液制备技术领域,且特别涉及一种低温用全钒液流电池电解液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 全钒液流电池无固态反应,不发生电极物质结构形态改变,且成本低,寿命长、可靠性高、操作和维修费用低,适用于与风能、太阳能等可再生能源配套进行可再生能源储能,满足边远地区分布式供电及解决电网调峰问题。

[0003] 目前钒电池行业标准的应用环境温度范围为0-45摄氏度,不能在零下温度应用。这是因为负极电解液中的三价钒离子随着温度的降低溶解度减少,在低于零度环境条件下容易结晶。析出的晶体附着在碳毡上堵塞管道降低电池性能,使钒电池无法正常运行。而我国广大北方地区冬天室外温度低至零下几十度,使得钒电池的使用条件受限,不得不增加不必要的成本来维持电池周边环境。能在零下环境中稳定运行不结晶性能优良的电解液可以拓宽钒电池运行温度范围,也是进一步完善全钒液流电池的关键。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种低温用全钒液流电池电解液,此电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种低温用全钒液流电池电解液的制备方法,此方法制备得到的低温用全钒液流电池电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。

[0006] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。

[0007] 本发明提出一种低温用全钒液流电池电解液,其特征在于,包括:

[0008] 正极电解液与负极电解液,且正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。

[0009] 本发明提出一种低温用全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,包括:

[0010] 制备正极电解液;

[0011] 制备负极电解液;

[0012] 其中,正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。

[0013] 本发明实施例的低温用全钒液流电池电解液及其制备方法的有益效果是:

[0014] 本实施例提供的低温用全钒液流电池电解液包括正极电解液与负极电解液。其中,正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。亚磷酸的加入使得电解液中的钒离子低温不易析出,低温稳定性好,零下环境中电解液不结晶析出。添加剂中铅离子的存在可以提高电解液析氢析氧电位,有利于长期循环容量的保持。铵根离子、锂离子的存在可以提高电解液的低温溶解率和低温导电性能,使钒电池可以在低温环境中运行。

[0015] 本实施例提供的低温用全钒液流电池电解液的制备方法,此方法制备得到的低温用全钒液流电池电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。

### 具体实施方式

[0016] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0017] 下面对本发明实施例的低温用全钒液流电池电解液及其制备方法进行具体说明。

[0018] 本发明的实施例提供一种低温用全钒液流电池电解液,包括:

[0019] 正极电解液与负极电解液,且正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。

[0020] 需要说明的是,全钒液流电池电解液可以正、负极电解液混用,也可以正极电解液浓度高于负极电解液浓度组成全钒液流电池,本发明的实施例不做限定。

[0021] 具体地,钒离子的浓度为1.0~3.0M。当然,在本发明的其他实施例中,钒离子的浓度还可以根据需求进行选择与调整,本发明不做限定。

[0022] 其中,正极电解液中的钒离子为四价和/或五价钒离子,负极电解液中的钒离子为二价和/或三价钒离子。

[0023] 具体地,硫酸的浓度为3.0~5.0M。当然,在本发明的其他实施例中,硫酸的浓度还可以根据需求进行选择与调整,本发明不做限定。

[0024] 具体地,亚磷酸的含量为低温用全钒液流电池电解液的总质量的2~5%。亚磷酸为无机化合物,易溶于水和醇。在空气中缓慢氧化成正磷酸,加热到180℃时分解成正磷酸和磷化氢(剧毒、易爆)。亚磷酸为二元酸,其酸性比磷酸稍强,它具有强还原性,容易将银离子(Ag<sup>+</sup>)还原成金属银(Ag),能将硫酸还原成二氧化硫。有强吸湿性和潮解性,有腐蚀性。在本发明的实施例中,亚磷酸的加入使得电解液中的钒离子低温不易析出,低温稳定性好,零下环境中电解液不结晶析出。

[0025] 具体地,添加剂含量为低温用全钒液流电池电解液的总质量的0.01~1.0%。当然,在本发明的其他实施例中,添加剂的浓度还可以根据需求进行选择与调整,本发明不做限定。

[0026] 其中,添加剂为锂离子、铅离子、铵根离子中的一种、两种或多种。铅离子的存在可以提高电解液析氢析氧电位,有利于长期循环容量的保持。铵根离子、锂离子的存在可以提高电解液的低温溶解率和低温导电性能,使钒电池可以在低温环境中运行。

[0027] 本发明的实施例还提供了一种低温用全钒液流电池电解液的制备方法,包括:

[0028] 制备正极电解液;

[0029] 制备负极电解液;

[0030] 其中,正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。

[0031] 此方法制备得到的低温用全钒液流电池电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。

[0032] 可选地,制备正极电解液包括:

[0033] 向水中加入浓硫酸并搅拌均匀得到混合液；

[0034] 其中,由于硫酸具有较大刺激气味,并且存在腐蚀性,因此操作应当在通风橱内进行。并且是先取一定量的去离子水,然后向水中缓慢采用玻璃棒引流加入一定量的浓硫酸溶液。并且,搅拌可采用磁力搅拌器进行,当然,在本发明的其他实施例中,搅拌的方式还可以根据需求进行选择与调整,本发明不做限定。

[0035] 向混合液中加入 $\text{VOSO}_4$ 、亚磷酸以及 $\text{PbO}$ ,并搅拌至完全溶解后得到四价钒溶液；

[0036] 其中, $\text{VOSO}_4$ 、亚磷酸以及 $\text{PbO}$ 的用量可以根据需求进行选择。

[0037] 取第一组分的四价钒溶液作为正极电解液；

[0038] 制备负极电解液包括：

[0039] 取第二组分的四价钒溶液并用单体钒电池系统将其通过电化学氧化还原制备成三价钒溶液与五价钒溶液；

[0040] 取三价钒溶液为负极电解液。

[0041] 可选地,制备正极电解液包括：

[0042] 取三四价钒与硫酸的混合电解液,通过电化学氧化还原制备得到三价钒溶液与五价钒溶液；

[0043] 取五价钒溶液作为正极电解液；

[0044] 制备负极电解液包括：

[0045] 取三价钒溶液为负极电解液。

[0046] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0047] 需要说明的是,各原料的具体用量可以根据需求进行调整,本发明不做限定。

[0048] 实施例1

[0049] 本实施例提供了一种低温用全钒液流电池电解液,其通过以下制备方法制备得到：

[0050] S1:在通风橱中,将1000mL烧杯固定在磁力搅拌器上,内置小磁子；

[0051] S2:向烧杯中加入600mL的去离子水,同时采用玻璃棒缓慢的引流167mL的浓硫酸溶液,至搅拌均匀得到混合液；

[0052] S3:向步骤S2中的混合液中加入244.5g的 $\text{VOSO}_4$ 、30g的亚磷酸以及1g的 $\text{PbO}$ ,并搅拌至完全溶解后得到四价钒溶液；

[0053] S4:待溶液冷却至室温后转移到容量瓶,定容至1000mL；

[0054] S5:取单体钒电池系统将步骤S4中定容后的溶液中的200mL的四价钒溶液通过电化学氧化还原制备成100mL三价钒溶液与100mL五价钒溶液；

[0055] S6:取100mL的四价钒溶液作为正极电解液；取100mL的三价钒溶液为负极电解液。

[0056] 实施例2

[0057] 本实施例提供了一种低温用全钒液流电池电解液,其通过以下制备方法制备得到：

[0058] S1:在通风橱中,将200mL烧杯固定在磁力搅拌器上,内置小磁子；

[0059] S2:向烧杯中加入100mL的去离子水,同时采用玻璃棒缓慢的引流35mL的浓硫酸溶液,至搅拌均匀得到混合液；

[0060] S3:向步骤S2中的混合液中加入50g的 $\text{VOSO}_4$ 、8g的亚磷酸并搅拌至完全溶解后得

到四价钒溶液；

[0061] S4:待溶液冷却至室温后转移到容量瓶,定容至200mL;

[0062] S5:取单体钒电池系统将步骤S4中定容后的溶液中的100mL的四价钒溶液通过电化学氧化还原制备成50mL三价钒溶液与50mL五价钒溶液;

[0063] S6:取40mL的四价钒溶液作为正极电解液;取50mL的三价钒溶液为负极电解液。

[0064] 实验例1

[0065] 将实施例1与实施例2提供的低温用全钒液流电池电解液组成钒电池进行低温充放电循环,环境温度为-10度。结果如表1所示。

[0066] 表1.充放电循环性能

[0067]	编号	充放电电流密度	库伦效率	电压效率	能量效率	放电容量
	实施例 1	20mA/ cm <sup>2</sup>	99.6%	91.5%	91.1%	2.408Ah
[0068]	实施例 1	40 mA/ cm <sup>2</sup>	98.8%	85.3%	84.2%	1.632Ah
		20 mA/ cm <sup>2</sup>	98.1%	93.4%	91.6%	1.421Ah
	实施例 2	40 mA/ cm <sup>2</sup>	98.6%	87.1%	85.9%	1.188Ah
		20 mA/ cm <sup>2</sup>	98.1%	93.4%	91.6%	1.421Ah

[0069] 根据表1显示的数据可知,此电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。并且,虽然低温条件下电压效率和能量效率以及电池容量都有小幅下降,但在小电流密度放电条件下高于80%的能量效率可以保证钒电池顺利运行。

[0070] 实施例3

[0071] 本实施例提供了一种低温用全钒液流电池电解液,其通过以下制备方法制备得到:

[0072] S1:取含1.5M三四价钒与3.5M硫酸的混合电解液,通过电化学氧化还原制备成50mL1.5M三价钒溶液与50mL1.5M五价钒溶液;

[0073] S2:取50mL的五价钒溶液作为正极电解液;取50mL的三价钒溶液为负极电解液。

[0074] 实验例2

[0075] 将实施例3提供的电解液与电堆、循环系统包括管路组成充放电测试系统。以20mA/cm<sup>2</sup>的电流密度在零度环境中对钒电池正负电解液进行500充放电循环,500循环后的结果如表2所示。

[0076] 表2. 500循环充放电循环性能

[0077]	编号	充放电电流密度	库伦效率	电压效率	能量效率
	实施例1	20mA/cm <sup>2</sup>	97.0%	73.5%	71.3%

[0078] 根据表2显示的数据可知,实施例3或与其类似的制备方法所制备的钒电池可以在低温条件下长期循环运行,但电压效率和能量效率以及电池容量均有小幅下降。

[0079] 实验例3

[0080] 将实施例1提供的低温用全钒液流电池电解液组成钒电池进行低温充放电循环,环境温度为-20度,结果如表3所示。

[0081] 表3.放电循环结果

[0082]

编号	充放电电流密度	容量衰减	能量效率
实施例1	20mA/cm <sup>2</sup>	50%	65.6%

[0083] 根据表3显示的数据可知,-20度低温条件下实施例1所提供的电解液制备得到的电池短时间内可以正常运行,但能量效率进一步下降,容量衰减较为严重,电解质利用率不高。随着长期循环的进行正极电解浓度逐渐升高,会出现结晶现象导致系统无法正常运行。

[0084] 综上所述,本实施例提供的低温用全钒液流电池电解液包括正极电解液与负极电解液。

[0085] 其中,正极电解液与负极电解液均包括钒离子、硫酸、亚磷酸、水以及添加剂。亚磷酸的加入使得电解液中的钒离子低温不易析出,低温稳定性好,零下环境中电解液不结晶析出。添加剂中铅离子的存在可以提高电解液析氢析氧电位,有利于长期循环容量的保持。铵根离子、锂离子的存在可以提高电解液的低温溶解率和低温导电性能,使钒电池可以在低温环境中运行。

[0086] 本实施例提供的低温用全钒液流电池电解液的制备方法,此方法制备得到的低温用全钒液流电池电解液可拓宽钒电池低温应用温度范围,提高钒电池低温性能。

[0087] 以上所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。