



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109768309 A

(43)申请公布日 2019.05.17

(21)申请号 201711094326.5

(22)申请日 2017.11.09

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

申请人 大连融科储能技术发展有限公司

(72)发明人 孙佳伟 李先锋 张华民 史丁秦

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

H01M 8/18(2006.01)

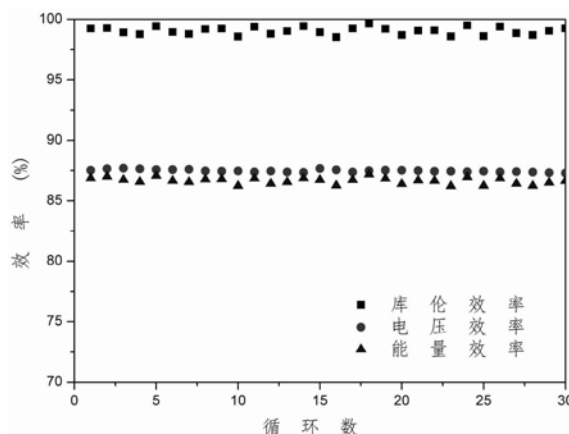
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种负极电解液在全钒液流电池中的应用

(57)摘要

本发明涉及一种负极电解液在全钒液流电池中的应用,所述负极电解液含有焦磷酸、磷酸盐、磷酸二氢盐、磷酸氢二盐、多聚磷酸盐或焦磷酸盐的钾、钠、铵盐的一种或二种以上;所述负极电解液为含有钒氧根和硫酸根的水溶液,全钒液流电池负极电解液中钒浓度为1-5mol/L,所述含磷的物质在负极电解液中的浓度为10⁻³mmo1/L~1mol/L。本发明使用的负极电解液的稳定剂,既能有效提高负极电解液在高质子浓度下的稳定性,实现电池的稳定运行,又能提高电解液中钒离子的浓度,提高电池能量密度。本发明制备工艺操作简单、节能环保、成本低、同时能够实现电解液在电池中的稳定运行。



1. 一种负极电解液在全钒液流电池中的应用,其特征在于:所述负极电解液中含有含磷物质,含磷物质为焦磷酸、磷酸盐、磷酸二氢盐、磷酸氢二盐、多聚磷酸盐或焦磷酸盐中的一种或二种以上的钾、钠、铵盐中的一种或二种以上;所述负极电解液为含有钒氧根和硫酸根的水溶液,全钒液流电池负极电解液中钒浓度为1-5mol/L, SO_4^{2-} 的摩尔浓度为4-8mol/L, H^+ 浓度为6-12mol/L,所述含磷物质在负极电解液中的浓度为 $10^{-3}\text{mmol/L}\sim 1\text{mol/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述全钒液流电池负极电解液中 SO_4^{2-} 的摩尔浓度为6-8mol/L; H^+ 浓度为8-12mol/L。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述含磷物质在负极电解液中的浓度为0.01mmol/L~0.5mol/L。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:全钒液流电池负极电解液使用温度在 $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,优选 $0^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述电解液用于全钒液流电池中;所述全钒液流电池以金属类电极或者碳素类电极作为正极和负极材料,以离子传导膜为电池隔膜。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:正极电解液中钒浓度为1-5mol/L, SO_4^{2-} 的摩尔浓度为2-8mol/L, H^+ 浓度为2-10mol/L。

一种负极电解液在全钒液流电池的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解液在全钒液流电池中的应用。

背景技术

[0002] 随着全世界范围内化石能源的不断枯竭以及人们环境保护意识的不断增强,可再生能源发电技术越来越受到人们的青睐。可再生能源主要包括风能、太阳能、生物质能、海洋能等,它们通常被转化成电能使用。而这些可再生能源发电受地域、气象等条件的影响具有明显的不连续、不稳定性。为了平滑和稳定可再生能源的发电输出及解决发电与用电的时差矛盾,提高电力品质和电网可靠性,必须发展高效储能技术。全钒液流电池(VFB)由于具有系统容量和功率相互独立可调、响应迅速,安全可靠,环境友好,循环寿命长、易维护和再生等突出优势而成为可再生能源发电,电网削峰填谷,应急及备用电站等规模化储能中最有发展前景的技术之一。

[0003] 全钒液流电池的关键材料主要包括电极双极板、膜和电解液。全钒液流电池关键材料的研究,尤其是在提高关键材料的稳定性、耐久性和降低成本等方面的研究就显得尤为重要。电解液是全钒液流电池的重要组成部分,它的浓度和体积直接决定了电池的容量。因此,电解液的稳定性直接影响到全钒液流电池的稳定性。全钒液流电池所采用的支持电解质是硫酸的水溶液,而三价钒离子在高质子浓度下容易析出,不但导致电池容量降低,而且容易堵塞电池及管路,影响了电池在长期运行过程中的稳定性。因此,需要提高三价钒的稳定性,使电解液在较高的质子浓度下也能稳定存在,从而提高系统的稳定性。

发明内容

[0004] 本发明目的在于解决上述问题,提供了一种负极电解液应用于全钒液流电池中,以达到提高全钒液流电池稳定性的目的。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0006] 一种负极电解液在全钒液流电池中的应用,所述负极电解液含有焦磷酸、磷酸盐、磷酸二氢盐、磷酸氢二盐、多聚磷酸盐或焦磷酸盐的钾、钠、铵盐的一种或二种以上;所述负极电解液为含有钒氧根和硫酸根的水溶液,全钒液流电池负极电解液中钒浓度为1-5mol/L, SO_4^{2-} 的摩尔浓度为4-8mol/L, H^+ 浓度为6-12mol/L,所述含磷的物质在负极电解液中的浓度为 10^{-3} mmol/L~1mol/L。

[0007] 所述全钒液流电池负极电解液中 SO_4^{2-} 的摩尔浓度为6-8mol/L; H^+ 浓度为8-12mol/L。

[0008] 所述含磷的物质在负极电解液中的浓度为0.01mmol/L~0.5mol/L。全钒液流电池负极电解液使用温度在-20℃-60℃,优选0-50℃。

[0009] 所述全钒液流电池负极电解液中钒浓度为1-5mol/L, SO_4^{2-} 的摩尔浓度为2-8mol/L, H^+ 浓度为2-10mol/L。所述电解液用于全钒液流电池中;所述全钒液流电池以金属类电极或者碳素类电极作为正极和负极材料,以离子传导膜为电池隔膜。

[0010] 本发明的有益结果：

[0011] 1) 本发明提出一种含磷的物质作为全钒液流电池负极电解液的稳定剂，抑制三价钒在高质子浓度下的析出；

[0012] 2) 本发明添加剂的加入可以提高三价钒的稳定性，因而可提高负极电解液中钒离子浓度的作用，最终提高电池能量密度。负极电解液

[0013] 3) 本发明制备工艺操作简单、节能环保、成本低、同时能够保证电池能够长期地高效稳定运行。

附图说明

[0014] 图1是实施例4中负极电解液不含稳定剂的电池性能。

[0015] 图2是实施例4中负极电解液含磷酸稳定剂的电池性能。

具体实施方式

[0016] 下面的实施例是对本发明的进一步说明，而不是限制本发明的范围。

[0017] 实施例1

[0018] 采用电解法制备2.2mol/L三价钒溶液，其中硫酸浓度为4mol/L，分别向10mL三价钒溶液中添加不同的稳定剂，稳定剂种类及含量如表1所示，充分混合后搅拌均匀，并与空白2mol/L三价钒溶液样品一起静置，观察溶液的状态，考察不同稳定剂对三价钒热稳定性的影响。

[0019] 实验结果如表1所示。由表1可以看出，当不加入任何稳定剂时，三价钒的稳定时间小于2天，加入磷酸氢二钠、多聚磷酸钾、焦磷酸钠时，三价钒的稳定时间分别延长至15天、25天和18天，说明磷酸、磷酸氢二钠、多聚磷酸钾、焦磷酸钠能更有效的提高三价钒的稳定性，尤其保证其在高质子浓度下的稳定性。其次，当磷酸氢二钠的含量为1.5mol/L时，其稳定时间明显缩短(1.5天)，溶液底部有固体析出，另外当温度为零下25度时，其稳定时间为0.5天，说明溶液稳定剂的用量及电解液的温度对电解液稳定性有较大影响。

[0020] 表1

[0021]

稳定剂种类	温度	稳定剂含量	稳定时间
空白	室温		<2天
磷酸氢二钠	室温	0.05mol/L	>15天
多聚磷酸钾	室温	0.01mol/L	>25天
焦磷酸钠	室温	0.1mol/L	>18天
磷酸氢二钠	室温	1.5mol/L	<1.5天
磷酸氢二钠	零下25度	0.05mol/L	<0.5天

[0022] 注：稳定时间为溶液中出现固体析出物的时间。

[0023] 实施例2

[0024] 以正负极组成均为钒离子浓度2.2mol/L，硫酸浓度4mol/L的电解液进行全钒液流电池实验，电极为碳毡，电流密度为100mA/cm²。A组电池中负极电解液不含稳定剂，B组电池中负极电解液含0.01mol/L的多聚磷酸钾作为稳定剂，以恒电流模式进行充放电，同时进行

实验。实验结果发现,不含稳定剂的电池运行20循环左右负极三价钒固体附着在碳毡上,导致碳毡变硬,电解液流量下降,电池无法继续运行,而含多聚磷酸钾稳定剂的电池运行300循环,负极无明显固体析出,说明多聚磷酸钾能有效提高三价钒的稳定性。

[0025] 实施例3

[0026] 以正负极组成均为钒离子浓度 2.2mol/L ,硫酸浓度 4mol/L 的电解液进行全钒液流电池实验,电极为碳毡,电流密度为 100mA/cm^2 。其中负极电解液含 0.05mol/L 磷酸氢二钠稳定剂。实验结果发现,含磷酸氢二钠稳定剂的电池运行超过200循环,拆开电池发现负极无明显固体析出,说明该稳定剂能有效提高三价钒的稳定性。

[0027] 实施例4

[0028] 以电极为碳毡,电流密度为 100mA/cm^2 的条件进行全钒液流电池实验,A组电池的正负极电解液中钒离子浓度为 1.5mol/L ,且不含稳定剂,B组电池的正负极电解液中钒离子浓度为 2mol/L ,且负极电解液中含 0.1mol/L 的焦磷酸,以恒电流模式进行充放电,同时进行实验。A组电池性能如图1所示、B组电池性能如图2所示,结果发现,含磷酸添加剂的电池性能优于空白电池的性能,说明该高浓度电解液的综合性能高于 1.5mol/L 电解液。

[0029] 实施例5

[0030] 以正负极组成均为钒离子浓度 2.2mol/L ,硫酸浓度 4mol/L 的电解液进行全钒液流电池实验,电极为碳毡,电流密度为 100mA/cm^2 。A组电池中负极电解液含 0.05mol/L 焦磷酸钠稳定剂,B组电池中正负极电解液均含 0.05mol/L 焦磷酸钠稳定剂,以恒电流模式进行充放电,同时进行实验。两组电池性能如表2所示。从表中可以看出,两组电池性能无明显差异,说明正负极两侧均含同种添加剂,对电池性能无明显影响。

[0031] 表2

[0032]

	库伦效率	电压效率	能量效率
A组	98.6%	87.8%	86.6%
B组	98.5%	87.8%	86.5%

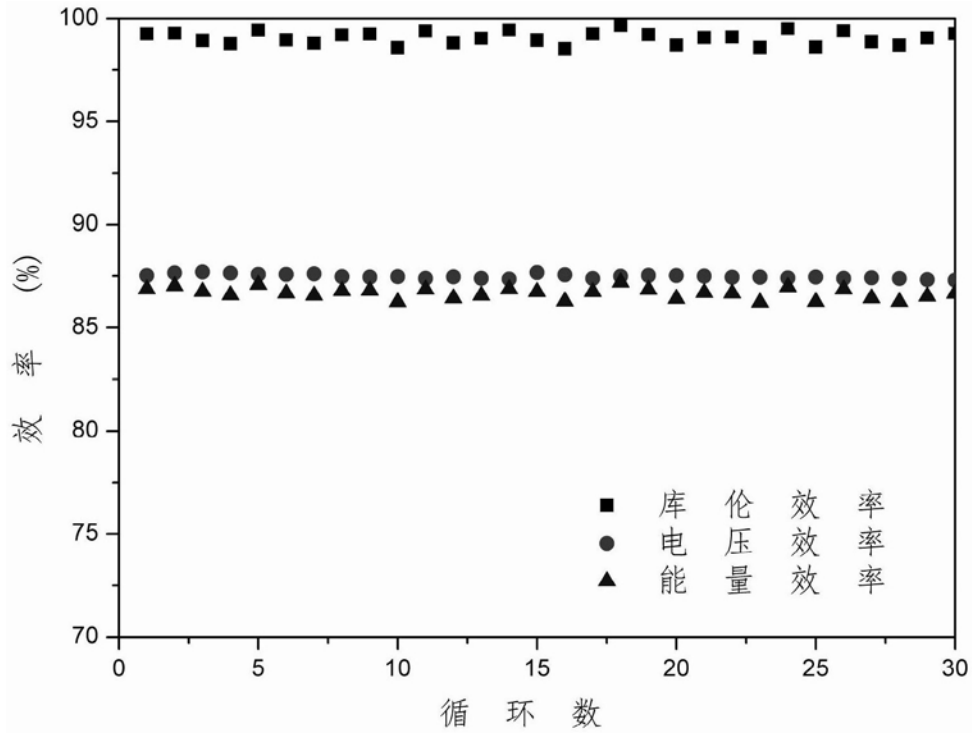


图1

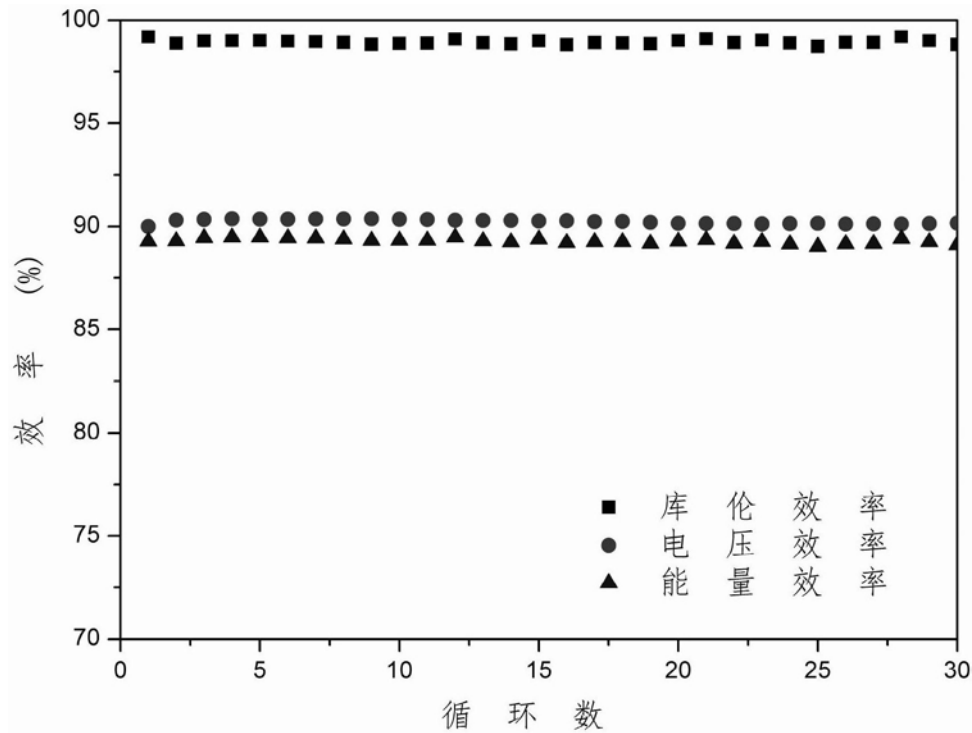


图2