



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111200147 A

(43)申请公布日 2020.05.26

(21)申请号 201811377145.8

(22)申请日 2018.11.19

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街
22号

(72)发明人 高新亮 邹毅 王晓丽 姚启博
赵叶龙 刘若男 宋明明 王丹
张华民

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
代理人 胡景波

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

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池
电解液及其制备方法

(57)摘要

本发明属于电解液领域,具体涉及一种可以抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液。硫酸体系、盐酸体系或者其混合体系电解液中元素包括:IA主族、IIA主族、VA主族、IVB副族、VIIB副族、IB副族、VIB副族和VIIIB副族,同一族元素设定相同范围值,电解液中同时含有以下不同族元素包括,IA族、IIA族与VA族,VIIIB副族、IB副族和IIA主族,IVB族、VIIB族和VA主族设定不同的范围值。本发明通过控制元素的含量减少系统放电容量衰减速度,同时降低了析氢速度,使H₂在逸出至电池外空间后,达到爆炸极限的可能性大大降低,操作安全性进一步改善。

1. 一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液,其包含钒离子作为活性物质,其特征在于,电解液中存在以下一种或一种以上同族杂质元素:IA主族、IIA主族、VA主族、IVB副族、VIIB副族、IB副族、VIB副族和VIIIIB副族。

2. 根据权利要求1所述一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液,其特征在于,在电池反应期间参与析氢的杂质元素离子浓度满足以下条件:

电解液中存在以下一种或一种以上同族杂质元素,满足以下条件:

(1) IA主族:Li+Na+K+Rb \leq 400mg/L,且其中之一元素 \leq 100mg/L;

(2) IIA主族:Be+Mg+Ca+Sr+Ba \leq 300mg/L,且其中之一 \leq 60mg/L;

(3) VA主族:N+P+As+Sb+Bi \leq 100mg/L,且其中之一 \leq 20mg/L;

(4) IVB副族:Ti+Zr \leq 200mg/L,且其中之一 \leq 100mg/L;

(5) VIIB副族:Mn+Tc+Re \leq 200mg/L,且其中之一 \leq 50mg/L;

(6) IB副族:Cu+Ag+Au \leq 100mg/L,且其中之一 \leq 30mg/L;

(7) VIB副族:W+Mo+Cr \leq 100mg/L,且其中之一 \leq 30mg/L;

(8) VIIIIB副族:Fe+Ni+Os+Co \leq 100mg/L,且其中之一 \leq 25mg/L。

3. 根据权利要求1所述一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液,其特征在于,电解液中存在以下不同族元素满足以下条件:

(1) IA族、IIA族和VA族同时存在满足以下条件:IA族、IIA族和VA族总含量 \leq 800mg/L,且IA族单个元素满足 $<$ 100mg/L,IIA族单个元素满足 $<$ 50mg/L,VA族单个元素满足 $<$ 10mg/L;

(2) VIIIIB副族、IB副族和IIA主族同时存在满足以下条件:VIIIIB副族、IB副族和IIA主族总含量 \leq 400mg/L,且其中VIIIIB单个元素 $<$ 15mg/L,IB副族单个元素 $<$ 15mg/L,IIA主族单个元素 $<$ 50mg/L;

(3) IVB族、VIIB族和VA主族同时存在满足以下条件:IVB族、VIIB族和VA主族总含量 \leq 300mg/L,且VA主族单个元素含量 $<$ 10mg/L,IVB族单个元素含量 $<$ 100mg/L,VIIB族单个元素满足 $<$ 10mg/L。

4. 根据权利要求2或3所述一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液,其特征在于,电解液体系为盐酸体系、硫酸体系、盐酸与硫酸混酸体系中的一种。

5. 一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,所述的电解液的制备方法为煅烧还原+电解法和化学还原+电解法两种中的一种。

6. 根据权利要求5所述的一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,煅烧还原+电解法包括以下步骤:将纯度为95%的偏钒酸铵和NH₃在温度为500-900℃条件下煅烧,反应完成将物料降温至50℃以下,对反应产物进行第一次洗涤与过滤;V₂O₄粉末加入质量浓度为10-15%的硫酸或质量浓度为20-25%的盐酸其中的一种进行混合,加热、搅拌30分钟,第二次过滤后得到含有硫酸的硫酸氧钒水溶液或含有盐酸的氯氧钒水溶液中的一种;将配制好的电解液打入电解系统的阴极储罐,设置电解电流进行电解还原,得到价态为3.5价的电解液。

7. 根据权利要求6所述的一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,硫酸氧钒水溶液中的硫酸质量浓度为10%,氯氧钒水溶液中的盐酸质量浓度为25%。

8. 根据权利要求5所述的一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液的制备方

法,其特征在于,化学还原+电解法包括以下步骤:V₂O₅物料中加入质量浓度为10-15%的硫酸或质量浓度为25-30%盐酸其中的一种,搅拌60分钟;加入草酸、乙醇或糖类中的一种;过滤后通入电解系统的阴极储罐进行电解还原,直至阴极电解液达到3.5价,再次过滤得到电解液。

9.根据权利要求6、7或8所述的一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,所述的3.5价的电解液为3价与4价钒离子各占50%摩尔浓度含量的电解液。

一种用于抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电解液领域,具体涉及一种可以抑制电解液析氢的全钒液流电池电解液。

背景技术

[0002] 目前常用的电池电解液为全钒液流电池电解液,要求原料钒在含量 $>97\%$,高纯度电解液杂质总含量要求 $<100\text{mg/L}$,单一元素要求 $<5\text{mg/L}$,这造成电解液成本居高不下。

[0003] 为降低电解液成本,在不影响溶液性能的基础上,允许一些元素以一定量的浓度存在,其中包括析氢类元素,此类元素由于具有极强的电化学催化作用,当其存在于钒电解液中,会催化电解液快速析氢,使电池系统自放电加重,导致电池放电容量逐渐减少。现有技术对此类元素在电解液领域的研究较少,仅涉及个别析氢元素的浓度点,没有对整个析氢类元素进行深入系统的研究。

发明内容

[0004] 为克服析氢元素对电池的影响,本发明提供了一种全钒液流电池电解液,该电解液可以降低系统放电容量衰减风险。

[0005] 根据原料的不同,首先由原料采购进行控制,根据计算,对原料钒中析氢元素含量进行限制,其含量限值为:当含析氢元素钒原料完全溶解形成电解液后,其析氢离子含量应满足下述要求。

[0006] 电解液中存在以下一种或一种以上同族杂质元素,满足以下条件:

[0007] 1. IA主族: $\text{Li}+\text{Na}+\text{K}+\text{Rb}\leq 400\text{mg/L}$,且其中之一元素 $\leq 100\text{mg/L}$;

[0008] 2. IIA主族: $\text{Be}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Ba}\leq 300\text{mg/L}$,且其中之一 $\leq 60\text{mg/L}$;

[0009] 3. VA主族: $\text{N}+\text{P}+\text{As}+\text{Sb}+\text{Bi}\leq 100\text{mg/L}$,且其中之一 $\leq 20\text{mg/L}$;

[0010] 4. IVB副族: $\text{Ti}+\text{Zr}\leq 200\text{mg/L}$,且其中之一 $\leq 100\text{mg/L}$;

[0011] 5. VIIB副族: $\text{Mn}+\text{Tc}+\text{Re}\leq 200\text{mg/L}$,且其中 $\text{Mn}\leq 50\text{mg/L}$;

[0012] 6. IB副族: $\text{Cu}+\text{Ag}+\text{Au}\leq 100\text{mg/L}$,且其中之一 $\leq 30\text{mg/L}$;

[0013] 7. VIB副族: $\text{W}+\text{Mo}+\text{Cr}\leq 100\text{mg/L}$,且其中之一 $\leq 30\text{mg/L}$;

[0014] 8. VIIIIB副族: $\leq 100\text{mg/L}$,且其中之一 $\leq 25\text{mg/L}$ 由于同一其他元素与本族性质相同,所以未全部罗列。

[0015] 电解液中存在以下不同族元素应满足以下条件:

[0016] 1. IA族、IIA族和VA族同时存在满足以下条件:IA族、IIA族和VA族总含量 $\leq 800\text{mg/L}$,且IA族单个元素满足 $<100\text{mg/L}$,IIA族单个元素满足 $<50\text{mg/L}$,VA族单个元素满足 $<10\text{mg/L}$;

[0017] 2. VIIIIB副族、IB副族和IIA主族同时存在满足以下条件:VIIIIB副族、IB副族和IIA主族总含量 $\leq 400\text{mg/L}$,且其中VIIIIB单个元素 $<15\text{mg/L}$,IB副族单个元素 $<15\text{mg/L}$,IIA主族

单个元素 $<50\text{mg/L}$;

[0018] 3. IVB族、VIIB族和VA主族同时存在满足以下条件: IVB族、VIIB族和VA主族总含量 $\leq 300\text{mg/L}$, 且VA主族单个元素含量 $<10\text{mg/L}$, IVB族单个元素含量 $<100\text{mg/L}$, VIIB族单个元素满足 $<10\text{mg/L}$ 。

[0019] 以上电解液体系为硫酸体系、盐酸体系和混合酸体系, 其中硫酸体系: 游离硫酸浓度为 $1\sim 4\text{mol/L}$, 钒离子浓度为 $1\sim 3\text{mol/L}$; 盐酸体系: 游离盐酸浓度为 $5\sim 11\text{mol/L}$, 钒离子浓度为 $2\sim 4\text{mol/L}$; 硫酸和盐酸混合体系: 游离盐酸浓度为 $5\sim 11\text{mol/L}$, 游离硫酸浓度为 $0.1\sim 3\text{mol/L}$, 钒离子浓度为 $2\sim 4\text{mol/L}$ 。

[0020] 工艺控制方法举例: 配制 2mol/L 钒电解液, 共需要为95%的 V_2O_5 钒原料 187.63g , 但当原料中含有1.62%的硫酸钠时, 当原料完全溶解生成钒电解液, 溶液中含 Na^+ 为 1000mg/L , 所以如果控制电解液产品 $\text{Na}^+<1000\text{mg/L}$, 则应选择硫酸钠含量低于1.62%的原料。

[0021] 该电解液的通过煅烧还原+电解法、化学还原+电解法两种方法中的一种制备。

[0022] 煅烧还原+电解法步骤如下: 1) 按照发明技术方案中元素含量放大后的标准, 选择纯度为95%的偏钒酸铵加入反应炉中, 加入还原物质(NH_3) 在高温 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 煅烧, 进行还原反应, 其产物为四氧化二钒(V_2O_4) 粉末、水、氮气等, 将炉内反应物料降温至 50°C 以下后, 对反应产物进行第一次洗涤与过滤, 过滤掉不溶性泥沙或洗去部分可溶性盐类等; 2) V_2O_4 粉末加入含有硫酸(质量浓度10-15%)或盐酸(质量浓度20-25%)的防酸反应釜中混合, 通过加热、搅拌进行反应约30分钟, 进行第二次过滤后制备成含有硫酸浓度(10%质量浓度)的硫酸氧钒(VOSO_4)或氯氧钒(VOCl_2)盐酸(25%质量浓度)水溶液; 3) 将配制好的4价或大于3.5价的电解液打入电解系统的阴极储罐, 设置电解电流($80\text{mA}/\text{cm}^2$)进行电解还原, 得到价态为3.5价(3价与4价钒离子各占50%摩尔浓度含量)的硫酸或盐酸类电解液成品, 普通工艺中加入络合剂或沉淀剂对杂质离子进行除杂的工艺, 在本工艺中省略(因按照本工艺要求, 允许一定量杂质离子的存在)。

[0023] 当钒原料为粉末状 V_2O_5 时使用化学还原+电解法, 该方法的步骤如下: 1) 按照发明技术方案中元素含量放大后的标准, 选择纯度为95%的原料, 根据成品中钒浓度要求, 向 V_2O_5 物料中加入质量浓度为10-15%的硫酸或20-25%盐酸先搅拌使其部分溶解, 搅拌60分钟; 2) 之后根据使5价钒离子(VO_2^+)完全还原为(VO^{2+})所需的还原剂用量, 计算加入草酸、乙醇及糖类等还原剂(也可直接通入 SO_2 气体), 使1)中部分溶解后的5价钒离子(VO_2^+)还原为4价钒离子(VO^{2+}), 并最终促进 V_2O_5 全部溶解并还原为4价钒离子(VO^{2+}); 3) 通过过滤, 除去泥沙等不溶物后, 将还原为4价的钒离子(VO^{2+})溶液, 通入电解系统的阴极储罐进行电解还原, 根据电解系统电极面积, 设置电解电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$, 直至阴极电解液达到3.5价(3价与4价钒离子各占50%摩尔浓度含量); 4) 再次过滤除去溶液中的不溶性杂质(碎屑、聚合物等)得到硫酸或盐酸类电解液成品, 普通工艺中加入络合剂或沉淀剂对杂质离子进行除杂的工艺, 在本工艺中省略(因按照本工艺要求, 允许一定量杂质离子的存在)。

[0024] 本发明通过控制析氢元素的含量达到以下效果:

[0025] 1) 维护费用下降

[0026] 根据本发明所适度放开杂质元素的电解液产品, 在电池性能上与杂质元素含量过度放开的电池系统相比, 析氢量降低50%, 析氢速度由 $0.6\text{LH}_2/\text{day}/\text{mg}/\text{L negative electrolyte}$, 降至 $0.3\text{LH}_2/\text{L}/\text{day}/\text{mg}/\text{L negative electrolyte}$ (是指每升溶液, 含有 1mg 浓

度的析氢元素时,每天析出的氢气量。)系统放电容量衰减速度下降30%,以1MW/2MWh(1MW指电池功率,2MWh指可放出的电量)系统为例,进行一次容量恢复操作,物料及人工大约需要1万元,采用新型抑制电解液之后,与过度放开电解液杂质离子的系统相比,维护次数可由每年3次减少至1次,费用降低;

[0027] 2) 成本下降

[0028] 根据本发明所适度放开杂质元素的电解液产品,在电池性能上与杂质元素含量限定在高纯电解液标准的电池系统相比,长期充放电运行,性能无差异。这样电解液原料采购可将原料钒纯度由98%降至96%,原料成本降低幅度>15%,电解液生产费用降低约10%;

[0029] 3) 电池故障率降低

[0030] 析氢造成的平均价态偏离程度降低,这样由价态偏移造成的正极SOC(充电状态)稳定性问题将得到很大程度缓解(电解液价态偏离平衡后,会造成正极溶液在放电末期仍有一定量的 VO_2^+ 离子剩余,这使得正极溶液利用率降低,充电末期SOC>85%,正极沉淀风险加大); H_2 析出速率的下降,使得密封不当导致电解液储桶气体泄漏时, H_2 在逸出至电池外空间后,达到爆炸极限的可能性大大降低,操作安全性进一步改善。

附图说明

[0031] 图1.全钒液流电池电解液工艺流程图。

[0032] 图2.全钒液流电池效果曲线图。

具体实施方式

[0033] 实施例1

[0034] 实施例1的表格中列出了本发明电解液的元素成分,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,具体元素和元素含量值参见表1,以高纯电解液作为对照组,利用2kW电池进行充放电循环对比测试,在190个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0035] 实施例2

[0036] IIA主族、VA主族、IA主族、VIB副族、IB副族、IVB副族、VIIB副族和VIIIB副族硫酸体系电解液,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,以各元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表2,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0037] 实施例3

[0038] IIA主族、VA主族、IA主族、VIB副族、IB副族、IVB副族、VIIB副族和VIIIB副族盐酸体系电解液,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,以相应元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表3,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0039] 实施例4

[0040] 将三族元素混合的硫酸体系电解液,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,以相应元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表4,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减

等性能参数变化情况。

[0041] 实施例5

[0042] 将三族元素混合的盐酸体系电解液,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,以相应元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表5,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0043] 实施例6

[0044] 将三族元素混合的硫酸体系电解液,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,以相应元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表6,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0045] 实施例7

[0046] 将IIA主族、VA主族、IA主族、VIB、IB、IVB、VIIB和VIIIB混合酸体系的电解液,其中各元素的含量在技术方案限定的范围内,以相应元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表7,利用30kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0047] 实施例8

[0048] 将IVB族、VIIB族和VA族的硫酸电解液,将各元素含量控制在技术方案限定范围内,以相应元素含量均高于本电解液的电解液作为对照组,具体元素和元素含量值参见表8,利用30kW电池进行充放电循环对比测试,在170个循环基础上,观察系统效率、容量衰减等性能参数变化情况。

[0049] 表1

体系	元素(族)	实验样品 总含量	对照样品 含量	电压效率衰减速率(百分比 /190Cycle, 2kW电池)	
				实验样品	对照样品(高 纯电解液)
[0050] H ₂ SO 4 电 解 液	IIA主族	240	高 纯 电 解 液 样 品	1) 电压效率 衰减 0.70%; 2) 放电容量 (Wh)衰减 15%, 平均	1) 电压效率 衰减0.75%; 2) 放电容量 (Wh)衰减 16%, 平均价 态变化3.5—
	VA主族	80			
	IA主族	360			
	VIB	80			
	IB	60			
	IVB	120			
[0051]	VIIB	120		价态变化	3.63
	VIIIB	100		3.5—3.66	
	高纯钒总析氢杂质元素含量<100, 其含量单位为: mg/L				

[0052] 表1的数据及结果表明,在H₂SO₄体系电解液中,利用2kW电池进行充放电循环对比测试,电解液适当调整杂质元素基础上,与高纯电解液相比,经历190多个循环,系统电压效率无降低、容量衰减等性能参数无变化。这表明在实验元素浓度范围内,实验样品与对照高纯电解液无性能差异。

[0053] 表2

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率(百分比 /170Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0054] H ₂ SO ₄ 电 解 液	IIA主族	240	400	1)电压效率衰 减0.70%; 2)放电容量 (Wh)衰减 25%,平均价 态变化3.5— 3.61	1) 电压效率衰 减1.95%; 2) 放电容量 (Wh) 衰减 45%,平均价态 变化3.5—3.93
	VA主族	80	400		
	IA主族	360	400		
	VIB	80	150		
	IB	60	100		
	IVB	120	200		
	VIIB	120	200		
	VIIIB	100	150		
其含量单位为: mg/L					

[0055] 表2的数据及结果表明,在H₂SO₄体系电解液中,电解液适当调整杂质元素基础上,与元素浓度大幅度放开的电解液相比,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,经历170多个充放电循环,实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

[0056] 表3

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率(百分比 /170Cycle)
[0057]				

			含量	实验样品	对照样品	
[0058]	HCl 电解液	IIA主族	240	400	1) 电压效率 衰减 0.70%; 2) 放电容量 (Wh) 衰 减25%, 平 均价态变 化3.5— 3.66	1) 电压效率衰 减1.35%; 2) 放电容量 (Wh) 衰减 45%, 平均价态 变化3.5—3.73
		VA主族	80	400		
		IA主族	360	400		
		VIB	80	150		
		IB	60	100		
		IVB	120	200		
		VIIB	120	200		
		VIIIB	100	150		
其含量单位为: mg/L						

[0059] 表3的数据及结果表明,在HCl体系电解液中,电解液适当调整杂质元素基础上,与元素浓度大幅度放开的电解液相比,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,经历170多个循环,实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

[0060] 表4

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率(百分比 /170Cycle, 10kW电池)		
				实验样品	对照样品	
[0061]	H ₂ SO 4 电解液	Li	80	200	1) 电压效率 衰减 0.70%; 2) 放电容量 (Wh) 衰 减25%, 平 均价态变 化3.5— 3.66	1) 电压效率衰 减1.05%; 2) 放电容量 (Wh) 衰减 48%, 平均价态 变化3.5—3.78
		Na	80	200		
		K	80	200		
		Rb	80	100		
		Bc	50	100		
		Mg	50	80		
		Ca	50	100		
		Sr	50	80		
		Ba	30	80		
		N(NH ₄ ⁺)	20	50		

[0062]

)				
P	20	50		
As	20	50		
Sb	20	50		
Bi	20	50		
其含量单位为: mg/L				

[0063] 表4的数据及结果表明,在H₂SO₄体系电解液中,电解液适当调整以上3族杂质元素基础上,与元素浓度大幅度放开的电解液相比,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,经历170多个循环,实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

[0064] 表5

[0065]

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率(百分比 /170Cycle)	
				实验样品	对照样品
HCl 电 解 液	Cu	5	10	1) 电压效率 衰减 0.70%; 2) 放电容量 (Wh)衰 减25%,平 均价态变 化3.5— 3.66	1) 电压效率衰 减6.82%; 2) 放电容量 (Wh)衰减 55%,平均价态 变化3.5—3.96
	Ag	5	10		
	Au	5	10		
	Be	50	100		
	Mg	50	80		
	Ca	50	100		
	Sr	50	80		
	Ba	30	80		
	Fe	20	50		
	Ni	5	20		
	Os	5	10		
Co	5	20			
其含量单位为: mg/L					

[0066] 表5的数据及结果表明,在HCl体系电解液中,电解液适当调整以上3族杂质元素基础上,与元素浓度大幅度放开的电解液相比,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,经历170多个循环,实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

[0067] 表6

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率（百分比 /170Cycle）	
				实验样品	对照样品
[0068] H ₂ SO 4 电 解 液	Fe	25	200	1) 电压效率 衰减0.70%; 2) 放电容量 (Wh) 衰减 25%, 平均价 态变化3.5— 3.66	1) 电压效率衰 减0.95%; 2) 放电容量 (Wh) 衰减 44%, 平均价态 变化3.5—3.72
	Ni	25	100		
	Os	25	60		
	Co	25	60		
	Be	50	100		
	Mg	50	80		
	Ca	50	100		
	Sr	50	80		
	Ba	30	80		
	Ti	20	100		
	Zr	20	50		
其含量单位为: mg/L					

[0069] 表6的数据及结果表明,在H₂SO₄体系电解液中,电解液适当调整以上3族杂质元素基础上,与元素浓度大幅度放开的电解液相比,利用10kW电池进行充放电循环对比测试,经历170多个循环,实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

[0070] 表7

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率（百分比 /170Cycle, 30kW电池）	
				实验样品	对照样品
[0071] 混 合 酸 电 解	IIA主族	240	400	1)电压效率衰 减0.70%; 2)放电容量 (Wh) 衰减	1) 电压效率衰 减1.95%; 2) 放电容量 (Wh) 衰减
	VA主族	50	400		
	IA主族	360	400		
	VIB	80	150		

[0072]	液	IB	60	100	25%，平均价态变化3.5—3.61	45%，平均价态变化3.5—3.93
		IVB	120	200		
		VIIB	120	200		
		VIIIB	50	150		
	其含量单位为：mg/L					

[0073] 表7的数据及结果表明，在混合酸体系电解液中，电解液适当调整杂质元素基础上，与元素浓度大幅度放开的电解液相比，利用30kW电池进行充放电循环对比测试，经历170多个充放电循环，实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

[0074] 表8

体系	元素 (族)	实验样品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率（百分比 /170Cycle）	
				实验样品	对照样品
[0075] H ₂ SO ₄ 电 解 液	N	10	200	1) 电压效率 衰减1.70%； 2) 放电容量 (Wh) 衰减 25%，平均价 态变化3.5— 3.68	1) 电压效率衰 减3.95%； 2) 放电容量 (Wh) 衰减 50%，平均价 态变化3.5—3.79
	P	10	100		
	As	8	60		
	Sb	6	60		
	Bi	6	100		
	Mn	10	80		
	Tc	10	100		
	Re	3	20		
	Ti	80	500		
	Zr	80	500		
其含量单位为：mg/L					

[0076] 表8的数据及结果表明，在H₂SO₄体系电解液中，电解液适当调整以上3族杂质元素基础上，与元素浓度大幅度放开的电解液相比，利用30kW电池进行充放电循环对比测试，经历170多个循环，实验电解液系统效率、容量衰减等性能参数优于对照电解液。

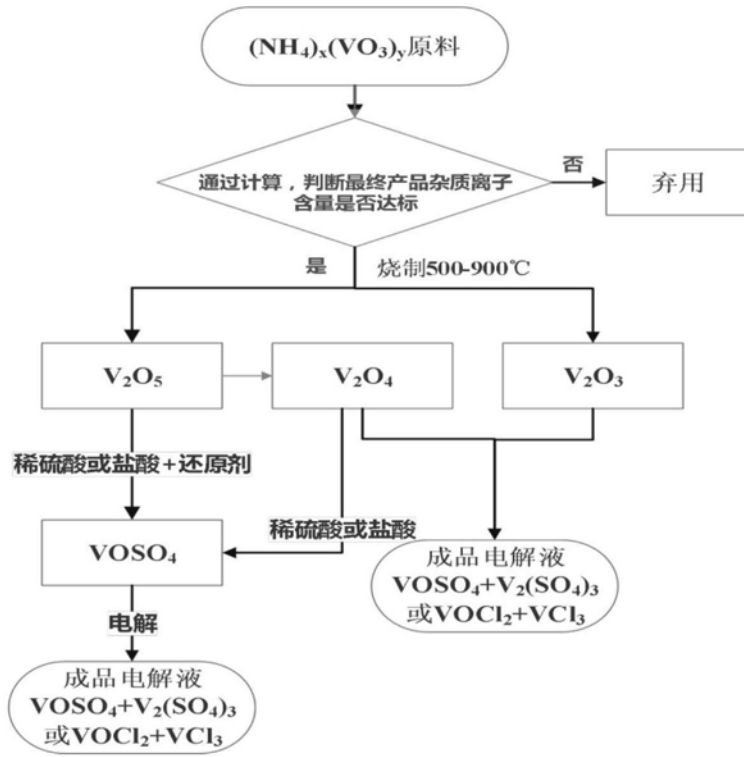


图1

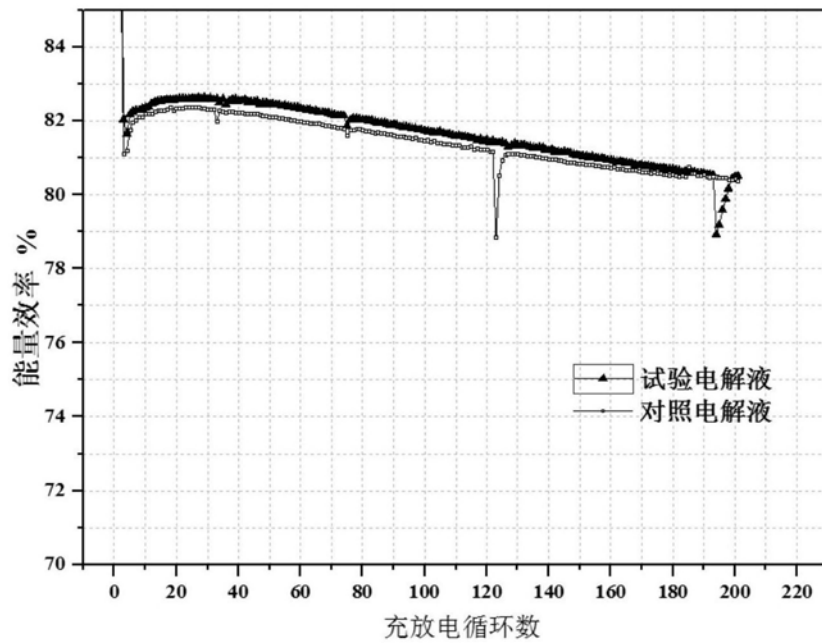


图2