



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115763922 A

(43) 申请公布日 2023.03.07

(21) 申请号 202211484208.6

(22) 申请日 2022.11.24

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司  
地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业  
园区信达街22号

(72) 发明人 鲁志颖 江杉 李全龙 王世宇  
陈放 徐广民 张紫薇

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

专利代理师 宋文君

(51) Int.Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液

(57) 摘要

本发明属于全钒液流电池技术领域,公开了一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液,将氯化钾和硫酸钾作为添加剂溶解到全钒液流电池电解液中;含复合添加剂的全钒液流电池电解液钒离子浓度范围为1~2mol/L,硫酸根浓度范围为3~5mol/L,磷酸根浓度范围为0.05~0.4mol/L,氯化钾的浓度范围为0.091~0.366mol/L,硫酸钾的浓度范围为0.039~0.157mol/L。本发明制备工艺操作简单,氯化钾和硫酸钾廉价,节能环保,同时能够实现电解液在电池循环过程中的稳定运行。

1. 一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液中复合添加剂为氯化钾+硫酸钾;含复合添加剂的全钒液流电池电解液钒离子浓度范围为1~2mol/L,硫酸根浓度范围为3~5mol/L,磷酸根浓度范围为0.05~0.4mol/L,氯化钾的浓度范围为0.091~0.366mol/L,硫酸钾的浓度范围为0.039~0.157mol/L。

2. 根据权利要求1所述的含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液中总钒离子中 $V^{3+}/V^{4+}$ 摩尔浓度比为1。

3. 根据权利要求1所述的含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液钒离子浓度范围为1.5~1.7mol/L。

4. 根据权利要求1所述的含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液硫酸根浓度范围为4~4.2mol/L。

5. 根据权利要求1所述的含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液磷酸根浓度范围为0.05~0.3mol/L。

6. 根据权利要求1所述的含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述复合添加剂中氯化钾的浓度为0.091mol/L。

7. 根据权利要求1所述的含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述复合添加剂中硫酸钾的浓度为0.039mol/L。

## 一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液

### 技术领域

[0001] 本发明属于全钒液流电池技术领域,具体涉及一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液。

### 背景技术

[0002] 现有技术中对液流电池电解液添加剂测试主要集中在热稳定性测试,在硫酸体系 $\text{VO}_2^+$ 电解液中添加添加剂,进行热稳定性测试,主要是通过这一方法对添加剂进行初步筛选。之后通过 $\text{VO}^{2+}$ 电解液的CV测试对电化学活性进行评价。

[0003] 现有硫酸体系电解液添加剂会影响电池的性能和容量保持率,造成电池寿命过短、性能不佳以及续航弱,现亟需一种可以解决上述问题的液流电池电解液。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液,该全钒液流电池电解液提高了整机电解液的高温稳定性的同时不影响负极电解液的低温稳定性,可同时应用于全钒液流电池的正极和负极电解液中,无正负极电解液区分问题。

[0005] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:一种含复合添加剂的全钒液流电池电解液,其特征在于,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液中复合添加剂为氯化钾+硫酸钾;含复合添加剂的全钒液流电池电解液钒离子浓度范围为 $1\sim 2\text{mol/L}$ ,硫酸根浓度范围为 $3\sim 5\text{mol/L}$ ,磷酸根浓度范围为 $0.05\sim 0.4\text{mol/L}$ ,氯化钾的浓度范围为 $0.091\sim 0.366\text{mol/L}$ ,硫酸钾的浓度范围为 $0.039\sim 0.157\text{mol/L}$ 。

[0006] 进一步的,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液中总钒离子中 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 摩尔浓度比为1。

[0007] 进一步的,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液钒离子浓度范围为 $1.5\sim 1.7\text{mol/L}$ 。

[0008] 进一步的,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液硫酸根浓度范围为 $4\sim 4.2\text{mol/L}$ 。

[0009] 进一步的,所述含复合添加剂的全钒液流电池电解液磷酸根浓度范围为 $0.05\sim 0.3\text{mol/L}$ 。

[0010] 进一步的,所述复合添加剂中氯化钾的浓度为 $0.091\text{mol/L}$ 。

[0011] 进一步的,所述复合添加剂中硫酸钾的浓度为 $0.039\text{mol/L}$ 。

[0012] 本发明与现有技术相比的有益效果是:

[0013] 1.可明显提高正极电解液的高温稳定性,同时不影响负极电解液的低温稳定性。本发明电解液可同时应用于全钒液流电池的正极和负极电解液中,无电解液交叉污染问题。

[0014] 2.本发明中适量硫酸根离子的加入,提高了电解液电导率,使电池库伦效率和电压效率提高。适量的氯离子起到络合作用,可以抑制正极 $\text{VO}_2^+$ 沉淀,同时可以妨碍钒离子透

膜迁移,从而起到提高正极电解液稳定性和抑制容量衰减的作用。添加剂中适量的钾离子与钒离子间存在静电斥力,使后者分散的更加均匀,从而提高正负极电解液稳定性。

[0015] 3.本发明制备工艺操作简单,氯化钾和硫酸钾廉价,节能环保,同时能够实现电解液在电池循环过程中的稳定运行。

#### 附图说明

[0016] 下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步说明

[0017] 图1是实施例4的CV测试结果曲线图;

[0018] 图2是实施例5放电容量曲线图。

#### 具体实施方式

[0019] 下面通过具体实施例详述本发明,但不限制本发明的保护范围。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法均为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从商业途径获得。

[0020] 实施例1

[0021] 取全钒液流电池电解液,电解液钒离子浓度范围为1.65mol/L,硫酸根浓度范围为4mol/L,磷酸根浓度为0.1mol/L,保证正负极体积相等,先在80mA/cm<sup>2</sup>下恒流充电至单电池开路电压为1.55V,继续以1.55V恒压充电至电池SOC为100%。电池使用科慕NR212离子交换膜作为隔膜,浸渍处理过的硬质石墨板作为集流板,碳毡作为电极,电极面积为48cm<sup>2</sup>。充电结束后,取电池SOC为100%的正极侧电解液留作备用。

[0022] 向10mL的正极电解液中,分批缓慢加入不同摩尔比的氯化钾(KCl)和硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),每组样品制备三组平行样品,在完全溶解后共同放置于45℃水浴锅中静置观察,记录每一组样品出现沉淀的时间,加入不同摩尔比KCl和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>后正极电解液的稳定时间结果见表1。根据表1结果,添加一定量的KCl和K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>可大幅提高正极电解液稳定性,其中添加0.091M KCl和0.039M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的正极五价钒稳定时间最长,可达192h。这是因为复合添加剂与电解液中的VO<sub>2</sub><sup>+</sup>发生络合作用,从而抑制了VO<sub>2</sub><sup>+</sup>的析出。

[0023] 表1添加不同量的五价钒溶液在45℃水浴中的稳定时间

	KCl (mol/L)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	稳定时间(h)
	0	0	96
	0.091	0	140
[0024]	0	0.039	152
	0.091	0.039	192
	0.091	0.078	156
	0.091	0.157	48

	0.183	0.039	168
	0.183	0.078	168
	0.183	0.157	48
[0025]	0.366	0.039	180
	0.366	0.078	144
	0.366	0.157	96

## [0026] 实施例2

[0027] 向35mL空白3.5价电解液中添加0.091M KCl和0.039M  $K_2SO_4$ ,放置于50mL离心管中,再放入长×宽×厚=50mm×10mm×4.35mm的碳毡,完全溶解、密封后放置于-15℃环境下保存,每隔1天观察并记录。设立空白组,两组分别制作三个平行样品以保证稳定结果准确性。空白组和复合添加剂组的低温稳定性结果见表2。加入碳毡的目的是在电解液中引入晶核,这样有利于评价电解液在实际应用中的稳定性。表2结果可见复合添加剂对3.5价初始电解液的低温稳定性无负面影响。

[0028] 表2添加0.091M KCl和0.039M  $K_2SO_4$ 的3.5价电解液-15℃稳定时间

	KCl (mol/L)	$K_2SO_4$ (mol/L)	稳定时间 (天)
[0029]	0	0	>60
	0.091	0.039	>60

## [0030] 实施例3

[0031] 取空白初始电解液,正负极体积相等,以80mA/cm<sup>2</sup>恒流充电至单电池OCV为1.367V(对应SOC为35%)后停止充电,取负极电解液留作备用。

[0032] 向35mL负极电解液中添加0.091M KCl和0.039M  $K_2SO_4$ ,放置于50mL离心管中,再放入长×宽×厚=50mm×10mm×4.35mm的碳毡,完全溶解、密封后放置于-15℃环境下保存,每隔一天观察并记录。设立空白组,两组分别制作三个平行样品以保证结果准确性。空白组和加入复合添加剂组的负极电解液的低温稳定性结果见表3。从表3的稳定性结果可以看出,复合添加剂对低SOC负极电解液的低温稳定性无负面影响。

[0033] 表3添加0.091M KCl和0.039M  $K_2SO_4$ 的低SOC负极电解液-15℃稳定时间

	KCl (mol/L)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	稳定时间 (天)
[0034]	0	0	>60
	0.091	0.039	>60

[0035] 实施例4

[0036] 本实施例使用的电解液通过溶解VOSO<sub>4</sub>制得0.75M VO<sup>2+</sup>+1.5M SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>电解液,向VO<sup>2+</sup>电解液中添加0.091M KCl和0.039M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,完全溶解后用于CV测试,设立空白组实验。CV测试采用三电极,R232型直行饱和甘汞电极为参比电极,铂丝作为对电极,浸渍后的石墨板作为工作电极,工作电极有效面积为1cm<sup>2</sup>,其余部分用绝缘胶带密封。循环伏安测试扫描电压范围为0.7V-1.15V,扫描速率为10mV/s。CV测试结果如图1所示。

[0037] 由图1可知,添加0.091M KCl和0.039M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>添加剂后对电解液的电化学性能无明显影响。

[0038] 实施例5

[0039] 取160mL空白电解液添加0.091M KCl和0.039M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,完全溶解后留作备用。空白组和复合添加剂组的正负极电解液体积各80mL,电池使用离子交换膜作为隔膜,浸渍处理过的硬质石墨板作为集流板,碳毡作为电极,电极面积为48cm<sup>2</sup>。在水浴温度为50℃环境下进行恒流充放电,恒流充放电电压区间为1-1.55V,电流密度为80mA/cm<sup>2</sup>。在200个循环内的容量衰减曲线如图2所示,平均性能见表4。

[0040] 从表4和图2结果可以看出,电解液中添加0.091M KCl和0.039M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>后电池的电压效率和能量效率有所提高。电池容量衰减可能是由正极钒离子析出或正负极电解液迁移引起,本发明中适量的氯化钾和硫酸钾与钒离子发生络合,与空白组相比,可明显抑制正负极电解液迁移速率,从而降低电池容量衰减,提高电池容量保持率,实现全钒液流电池长期稳定运行。

[0041] 表4平均性能

	CE / %	VE / %	EE / %
[0042] 空白	95.0	88.9	84.5
0.091M KCl 和 0.039M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.5	91.1	87.0

[0043] 以上所述实施方式仅为本发明的优选实施例,而并非本发明可行实施的全部实施例。对于本领域一般技术人员而言,在不背离本发明原理和精神的前提下对其所作出的任何显而易见的改动,都应当被认为包含在本发明的权利要求保护范围之内。

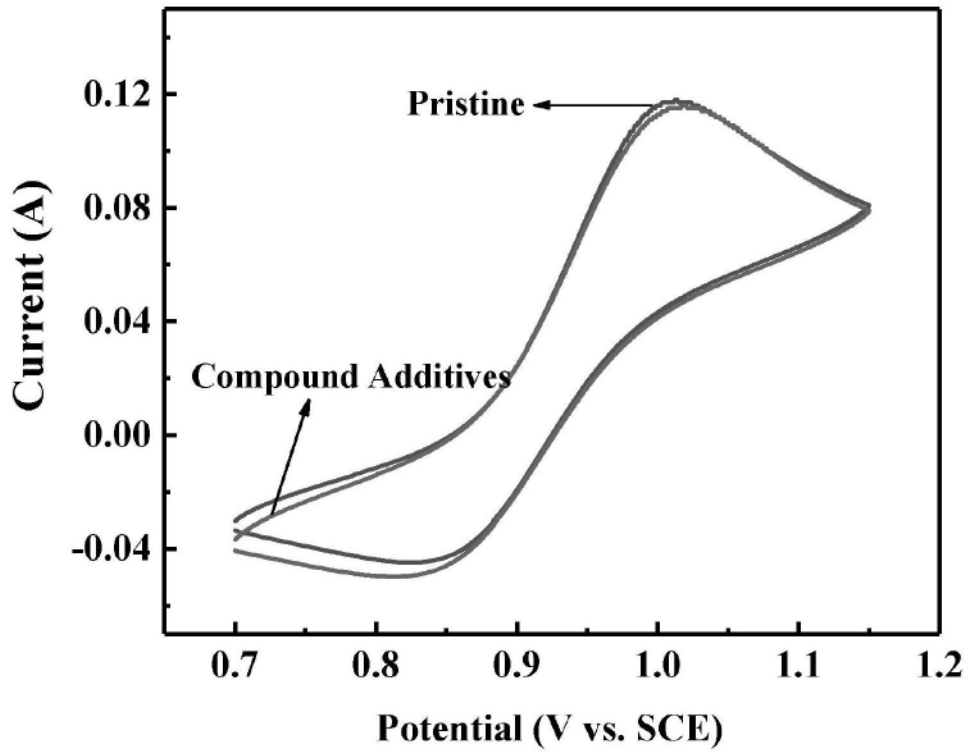


图1

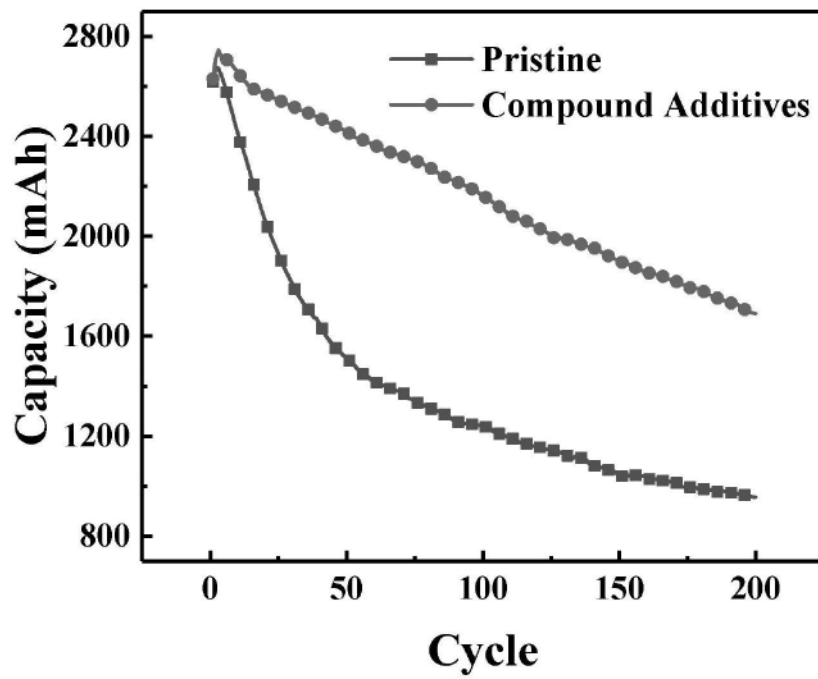


图2