



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115763878 A

(43) 申请公布日 2023.03.07

(21) 申请号 202211484244.2

(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
王紫雪 石振家

(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 8/0289 (2016.01)

H01M 8/04119 (2016.01)

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

一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法

(57) 摘要

本发明属于液流电池电解液技术领域,公开了一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法。其中所述锌铁液流电池正极电解液由亚铁氰化钠与碱金属氢氧化物组成,负极电解液由氧化锌与碱金属氢氧化物组成,正极电解液和负极电解液各自在温度为20-80℃的水浴温度下磁力搅拌至完全溶解;然后取相同体积的正负极电解液放置于锌铁液流电池中,正负极间使用隔膜分开。本发明方法简单,成本来源广泛且低廉,具有安全性高、稳定性好的特点,可应用于液流电池电解液领域。

1. 一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述锌铁液流电池正极电解液由亚铁氰化钠与碱金属氢氧化物组成,负极电解液由氧化锌与碱金属氢氧化物组成,正极电解液和负极电解液各自在温度为20-80℃的水浴温度下磁力搅拌至完全溶解;然后取相同体积的正负极电解液放置于锌铁液流电池中,正负极间使用隔膜分开,正负极电解液流量范围为30-60mL/min;所述正极电解液亚铁氰根离子浓度为0.01-1.5mol/L;正极电解液氢氧化钾浓度为0.1-3.0mol/L;负极电解液锌离子浓度为0.01-2.5mol/L;负极电解液氢氧化钠浓度为0.01-6.0mol/L。

2. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述正极电解液亚铁氰根离子浓度为0.1-0.8mol/L。

3. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述正极电解液亚铁氰根离子浓度为0.5-0.7mol/L。

4. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述正极电解液氢氧化钾浓度为1.5-2.5mol/L。

5. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述负极电解液锌离子浓度为0.05-0.5mol/L。

6. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述负极电解液锌离子浓度为0.1-0.25mol/L。

7. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述负极电解液氢氧化钠浓度为3.5-5.0mol/L。

8. 根据权利要求1所述的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其特征在于,所述磁力泵型号为MP-10RN。

一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池电解液技术领域,具体涉及一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法。

背景技术

[0002] 在现今“碳达峰、碳中和”对能源转型的目标背景下,为我国能源行业带来了利好,同时也伴随着挑战。其中,发展储能成为实现“双碳”目标的重要途径之一。液流电池储能有设计灵活、功率容量自由配比、安全环保等优点。锌铁液流电池作为一种极具发展潜力的化学储能方式,同样具有成本低廉、适合大规模储能的优点。目前使用的锌铁液流电池多采用碱性 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的体系溶液,但其正负极渗透压不一致造成正极向负极大幅度迁移,极易引起正极活性物质析出的问题,严重影响了锌铁液流电池长期稳定性和电池性能。

[0003] 目前,用于抑制锌铁电池体系离子迁移的主要方法是向渗透压低的一侧加添加剂。中国专利CN209016196U提出了一种基于盐穴的有机添加剂,但是这种添加剂仅在低电密($10\text{mA}/\text{cm}^2$)下降低电池衰减,无法满足实际使用需求。中国专利CN111200146A提出使用小分子糖类和小分子醇类的添加剂,但对于高浓度溶液的需求量也随之提升,因此其溶解度是难以解决的一个问题。中国专利CN109509901A提出使用对称型电解液来抑制电解液迁移,但正极多余的活性物质 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和负极多余的活性物质 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 增加了系统成本,且其在实际使用过程中仍有一定程度迁移影响电池性能。可见,平衡锌铁电解液渗透压,从而抑制锌铁液流电池迁移能够有效降低锌铁电池容量衰减快的问题,是锌铁液流电池目前亟需解决的问题。

[0004] 在液流电池电解液领域,为保证电池系统具有较高能量密度,在一定前提条件下活性物质浓度需最大化,在此基础上再添加一定浓度的添加剂很难再溶解。因此,对于高性能的锌铁液流电池需要一种能够有效抑制锌铁液流电池迁移的方法,提高体系稳定性。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,利用锌铁体系正负极电解液在膜两侧渗透压不同的特点,会在膜两侧相互渗透的原理,在长时间循环流动过程中膜两侧电解液渗透压会趋于平衡,在平衡后正负极电解液几乎不再发生迁移,根据迁移后的电解液剩余体积反推渗透压达到平衡的电解液浓度。

[0006] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移或渗透的方法,其中所述锌铁液流电池正极电解液由亚铁氰化钠与碱金属氢氧化物组成,负极电解液由氧化锌与碱金属氢氧化物组成,正极电解液和负极电解液各自在温度为 $20-80^\circ\text{C}$ 的水浴温度下磁力搅拌至完全溶解;然后取相同体积的正负极电解液放置于锌铁液流电池中,正负极间使用隔膜分开,正负极电解液流量范围为 $30-60\text{mL}/\text{min}$;所述正极电解液亚铁氰根离子浓度为 $0.01-1.5\text{mol}/\text{L}$;正极电解液氢氧化钾浓度为 $0.1-3\text{mol}/\text{L}$;负极电解液锌离子浓度为 $0.01-2.5\text{mol}/\text{L}$;负极电解液氢氧化钠浓度为 $0.01-6.0\text{mol}/\text{L}$ 。

- [0007] 进一步的,所述正极电解液亚铁氰根离子浓度为0.1-0.8mol/L。
- [0008] 进一步的,所述正极电解液亚铁氰根离子浓度为0.5-0.7mol/L。
- [0009] 进一步的,所述正极电解液氢氧化钾浓度为1.5-2.5mol/L。
- [0010] 进一步的,所述负极电解液锌离子浓度为0.05-0.5mol/L。
- [0011] 进一步的,所述负极电解液锌离子浓度为0.1-0.25mol/L。
- [0012] 进一步的,所述负极电解液氢氧化钠浓度为3.5-5.0mol/L。
- [0013] 进一步的,所述磁力泵型号为新西山MP-10RN。
- [0014] 上述锌铁液流电池制成后,启动正负极磁力泵开始迁移实验,每隔5h分别记录正负极电解液体积,直至正负极电解液体积至少在3次记录下无变化,停止记录,记录正负极电解液剩余体积。
- [0015] 所述电解液的体积需满足两个条件,一是在磁力泵工作后,满足电池的电解液循环,二是在自迁移实验结束后,仍能满足电池的电解液循环。
- [0016] 本发明与现有技术相比的有益效果是:本发明通过优化电解液浓度和体积,组装出的电池可在1-120mA/cm²的电流密度内稳定运行,由正负极电解液迁移引起的正极电解液析出问题得到解决,同时电池整体效率得到提升,表现出优异的电池性能。
- [0017] 本发明提供了一种抑制锌铁液流电池水跨膜迁移的方法,该方法配制出来的电解液应用于锌铁液流电池中,能够有效抑制锌铁液流电池正负极电解液跨膜迁移的问题,从而减少了电解液间大幅迁移问题,提升了电池性能,降低了正极电解液析出风险,实现锌铁液流电池长期稳定循环。
- [0018] 本发明方法简单,成本来源广泛且低廉,具有安全性高、稳定性好的特点,可应用于液流电池电解液领域。

附图说明

- [0019] 下面结合附图与具体实施方式对本发明作进一步说明
- [0020] 图1是本发明实施例2正负极电解液体积变化图;
- [0021] 图2是本发明实施例3正负极电解液体积变化图。

具体实施方式

- [0022] 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。
- [0023] 电池组装使用辽阳金谷石墨毡作为反应电极,电极有效工作面积为48cm²,Nafion 212作为隔膜,浸渍处理后的硬质石墨板作集流板,硅胶垫作密封。
- [0024] 电池性能测试条件:室温下在40mA/cm²条件下进行充放电,充放电电压区间为1-2.1V,在充电结束和放电结束均进行搁置工步30s。
- [0025] 实施例1
- [0026] 锌铁体系由正极电解液0.50M Fe(CN)₆²⁻+1.50M KOH和负极电解液0.25MZn²⁺+5.00M NaOH组成,电解液体积各100mL,该体系电解液在电池系统中进行充放电测试,电池测试结果见表1。
- [0027] 实施例2

[0028] 锌铁体系由正极电解液 $0.50\text{M Fe}(\text{CN})_6^{2-}+1.50\text{M KOH}$ 和负极电解液 $0.25\text{MZn}^{2+}+5.00\text{M NaOH}$ 组成,各取100mL装入电池系统中,不进行充放电条件下启动磁力泵,每隔5h记录正负极电解液的各自体积,90h后停止磁力泵,正负极电解液体积变化如图1所示。

[0029] 在不充放电情况下正极电解液体积由100mL减少至70mL,负极电解液由100mL增加至130mL,根据迁移结果重新计算膜两侧渗透压相等的正负极电解液,即正极电解液为 $0.7143\text{M Fe}(\text{CN})_6^{2-}+2.1429\text{M KOH}$,负极电解液为 $0.1923\text{MZn}^{2+}+3.8462\text{M NaOH}$ 。

[0030] 实施例3

[0031] 锌铁体系由正极电解液 $0.7143\text{M Fe}(\text{CN})_6^{2-}+2.1429\text{M KOH}$ 和负极电解液 $0.1923\text{M Zn}^{2+}+3.8462\text{M NaOH}$ 组成,各取100mL装入电池系统中,不进行充放电条件下启动磁力泵,每隔5h记录正负极电解液的各自体积,90h后停止磁力泵,正负极电解液体积变化如图2所示。

[0032] 实施例4

[0033] 锌铁体系由正极电解液 $0.7143\text{M Fe}(\text{CN})_6^{2-}+2.1429\text{M KOH}$ 和负极电解液 $0.1923\text{M Zn}^{2+}+3.8462\text{M NaOH}$ 组成,正极电解液70mL,负极电解液130mL,以保证正负极电解液中活性物质的总摩尔量相等,该体系在电池系统中进行充放电测试,电池测试结果见表1。

[0034] 从实施例2和实施例3结果可以看到,本发明提供的抑制锌铁液流电池水跨膜迁移的方法能够有效减少膜两侧电解液的渗透,即起到抑制膜两侧电解液迁移的作用。

[0035] 实施例1和实施例4的电池性能对比见表1。实施例1和实施例4的电解液体积在实验前后均没有发生变化,说明本发明提供的抑制锌铁体系电解液水跨膜迁移的方法在电池循环中可以有效抑制电解液迁移。此外,本发明所配制的电解液应用到电池系统中,电池的稳定性得到大幅度提升,可实现电池长期稳定循环。同时,由于膜两侧渗透压平衡,正负极间电解液迁移作用降低,使得电池库伦效率得到提升,膜的极化内阻也有所降低,电压效率得到提升,电池综合能量效率得到提高。

[0036] 表1

| [0037] | 库伦效率(%) | 电压效率(%) | 能量效率(%) | 稳定循环数 |
|--------|---------|---------|---------|-------|
| 实施例1 | 98.9 | 85.4 | 84.5 | 31 |
| 实施例4 | 99.4 | 86.0 | 85.5 | >500 |

[0038] 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。

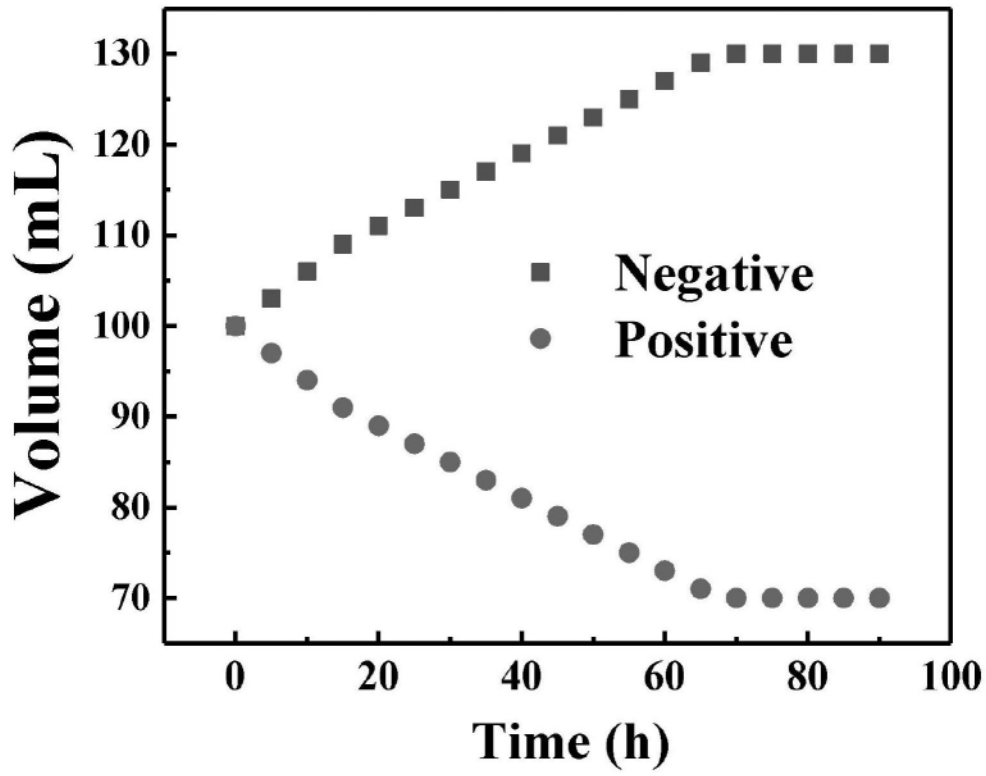


图1

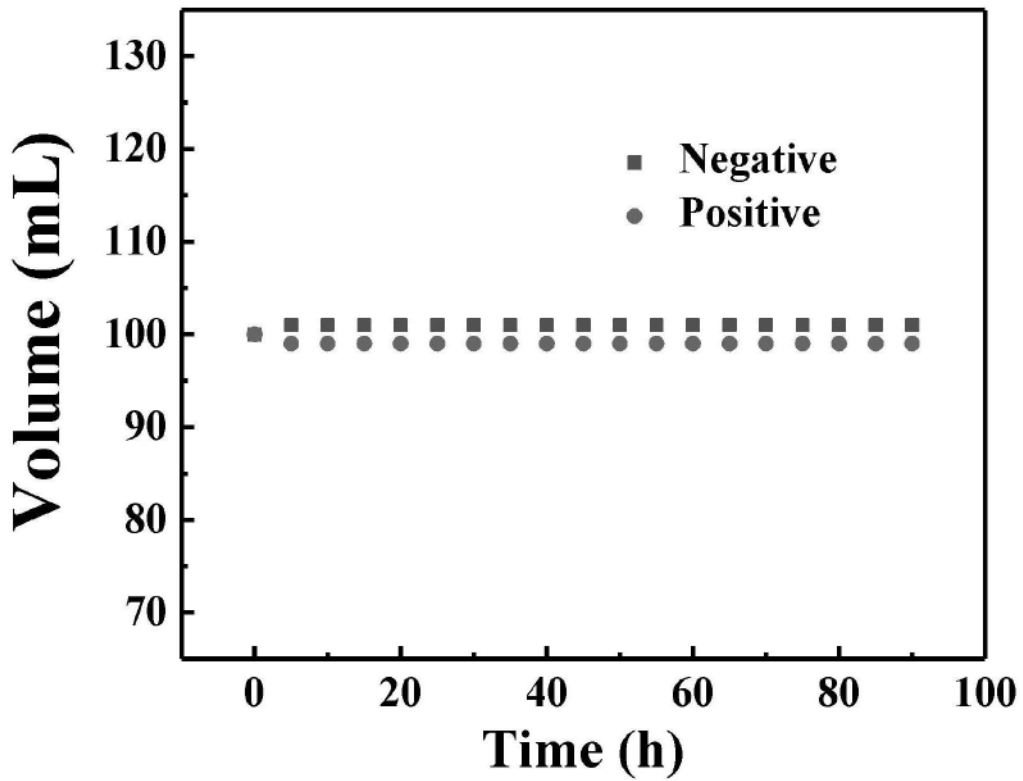


图2