



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115874191 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 31

(21) 申请号 202211698362.3

(22) 申请日 2022.12.28

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 尚俊龙 阎成友 郝琦 李茜
顾文魁 李洋

(51) Int. Cl.

- C25B 1/01 (2021.01)
- C01G 31/00 (2006.01)
- C25B 1/50 (2021.01)
- H01M 8/18 (2006.01)

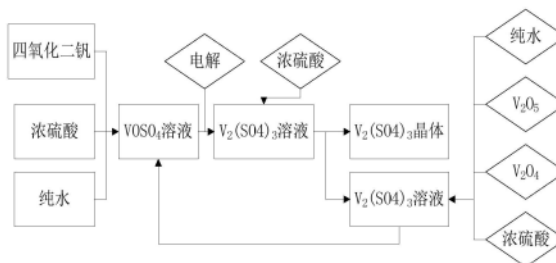
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种高溶解性硫酸钒、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种高溶解性硫酸钒、制备方法及其应用,包括以下步骤:将 V_2O_4 、硫酸与溶剂混合,在60-100°C反应1-8h制备得到高浓度硫酸氧钒溶液;将高浓度硫酸氧钒溶液进行电解还原,高浓度硫酸氧钒溶液完全转化成三价硫酸钒溶液;向三价硫酸钒溶液中加入硫酸后结晶,硫酸的加入量满足 $V:SO_4^{2-}=1:0.5-1.5$,过滤获得 $V_2(SO_4)_3$ 晶体;按 $V^{3+}:V^{5+}$ 摩尔比=1:0.9-1.0加入五氧化二钒调整价态,将得到的低浓度硫酸氧钒溶液用于制备高浓度硫酸氧钒溶液。本发明高溶解性硫酸钒的制备方法环保无污染、原料循环使用无浪费,且制备得到的硫酸钒纯度高,溶解性好,且可用于制备全钒液流电池电解液晶体。



1. 一种高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、将 V_2O_4 、硫酸和溶剂混合,在60-100℃反应1-8h制备得到高浓度硫酸氧钒溶液,所述溶剂为水和/或低浓度硫酸氧钒溶液;

步骤2、将高浓度硫酸氧钒溶液电解还原,将高浓度硫酸氧钒溶液转化成三价硫酸钒溶液;

步骤3、向三价硫酸钒溶液中加入硫酸后结晶,所述硫酸的加入量满足 $V:SO_4^{2-}=1:0.5-1.5$,过滤获得硫酸钒结晶;

步骤4、向步骤3过滤所得滤液中,按 $V^{3+}:V^{5+}$ 摩尔比=1:0.9-1.0加入五氧化二钒调整价态,得到低浓度硫酸氧钒溶液;将低浓度硫酸氧钒溶液返回步骤1用于制备高浓度硫酸氧钒溶液。

2. 根据权利要求1所述高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,所述高浓度硫酸氧钒溶液浓度为3-5.5mol/L,所述低浓度硫酸氧钒溶液浓度为1-1.8mol/L。

3. 根据权利要求1所述高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,步骤1中 V_2O_4 与硫酸的用量为 $V:SO_4^{2-}$ 摩尔比=1:1.0-1.7。

4. 根据权利要求1所述高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,步骤1中所述溶剂加入量保证体系中钒浓度为2-5.5mol/L。

5. 根据权利要求1所述高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,步骤1中将 V_2O_4 、硫酸与溶剂混合,在80-90℃反应3-5h制备得到高浓度硫酸氧钒溶液。

6. 根据权利要求1所述高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,步骤1硫酸浓度为90-100%wt。

7. 根据权利要求1所述高溶解性硫酸钒的制备方法,其特征在于,步骤2电解电压为0.6-2.0V;电解电流为2000-4000mA;电解时间为5-20h。

8. 一种高溶解性硫酸钒,其特征在于,采用权利要求1-7任意一项所述方法制备而成。

9. 一种权利要求8所述高溶解性硫酸钒在钒电池电解液领域的应用。

10. 一种权利要求8所述高溶解性硫酸钒在全钒液流电池电解液晶体中的应用。

一种高溶解性硫酸钒、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及硫酸钒技术,尤其涉及一种高溶解性硫酸钒、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 钒电池具有众多优点,其能量大小取决于电解液,通过增加电解液的量,就可以达到增加电池容量的目的,通过更换电解液,就可以实现瞬间充电的效果。因此,电解液在钒电池的研究中处于非常重要的地位,因此需要找到合适的用于钒电池的电解液,目前将硫酸钒 $[V_2(SO_4)_3]$ 溶液用在钒电池的电解液中已成为一个研究热点。

[0003] $V_2(SO_4)_3$ 主要应用于全钒液流电池电解液的制备,在其中起到重要作用;同时还可作为钒源,参与其他材料的制备;因为钒系产品可以作为催化剂,所以 $V_2(SO_4)_3$ 可以作为一些反应的催化剂。

[0004] 目前 $V_2(SO_4)_3$ 的制备方法如专利CN 103199293中记载,(1)将五氧化二钒使用硫酸进行活化处理,并加入锌粉作为还原剂,反应后得到低价钒的混合物;(2)在步骤(1)的混合物中加入过量锌粉直至溶液变成紫色,过滤除去锌粉;(3)对步骤(2)所得溶液加过量氨水,过滤除去二价锌离子,同时生成氢氧化二钒;(4)将氢氧化二钒在空气中进行氧化生成氢氧化三钒,过滤氢氧化三钒沉淀;(5)多次洗涤氢氧化三钒沉淀,加热浓缩氢氧化三钒,再用硫酸溶解氢氧化三钒,得到含三价钒的硫酸钒溶液。

[0005] 目前 $V_2(SO_4)_3$ 的制备技术需要加入还原剂,并且需要加入铵等碱进行沉淀造成产品品质不好,后期大量铵盐废水处理也是很严重的问题。

[0006] 此外,全钒液流电池电解液的钒含量较低,其一半以上的重量是由水构成的。而钒电池项目通常都在新能源丰富的边远地区,例如新疆、西藏、青海、内蒙古。如果将电解液运输到项目所在地进行灌装,电解液的运费将变的巨大不可忽视,粗略计算可知,每1000Km的运费将高达7000元(折合到每吨 V_2O_3)。为了降低钒电解液的运费,可以将其转化成各项含量比例符合电解液要求的晶体,运输到项目现场,再溶解调配成所需的浓度,灌装进入电池系统,至少可以降低50%以上的运输费用。生产电解液晶体时需要使用硫酸钒,而一般的硫酸钒,存在杂质含量高、溶解性差,与硫酸氧钒、硫酸不容易固化的问题,制约了电解液晶体的产业化。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对传统方法制备的硫酸钒,存在杂质含量高、溶解性差,与硫酸氧钒、硫酸不容易固化的问题,提出一种高溶解性硫酸钒的制备方法,该制备方法环保无污染、原料循环使用无浪费,且制备得到的高溶解性硫酸钒纯度高,溶解性好,且可用于制备全钒液流电池电解液晶体。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种高溶解性硫酸钒的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1、将 V_2O_4 (四氧化二钒)、硫酸和溶剂混合,在60-100℃反应1-8h制备得到高浓

度硫酸氧钒溶液,所述溶剂为水和/或低浓度硫酸氧钒溶液;

[0010] 步骤2、将高浓度硫酸氧钒溶液电解还原,将高浓度硫酸氧钒溶液完全转化成三价硫酸钒溶液;

[0011] 步骤3、向三价硫酸钒溶液中加入硫酸后结晶,所述硫酸的加入量满足 $V:SO_4^{2-}$ (摩尔比) = 1:0.5-1.5,过滤获得硫酸钒 $V_2(SO_4)_3$ 结晶,即高溶解性硫酸钒,所述高溶解性硫酸钒含有结晶水;

[0012] 步骤4、向步骤3过滤所得滤液中,按 $V^{3+}:V^{5+}$ 摩尔比 = 1:0.9-1.0加入五氧化二钒调整价态(因为在三价钒存在的条件下,抑制四价钒的溶解,而且降低四价钒溶液的浓度),得到低浓度硫酸氧钒溶液;将低浓度硫酸氧钒溶液返回步骤1(作为溶剂)用于制备高浓度硫酸氧钒溶液。

[0013] 进一步地,所述高浓度硫酸氧钒溶液浓度为3-5.5mol/L,优选为4-5mol/L,所述低浓度硫酸氧钒溶液浓度为1-1.8mol/L,优选1.3-1.5mol/L,在此浓度范围内,溶液溶解度最高,且最后电解的结晶率也高。

[0014] 进一步地,步骤1中 V_2O_4 与硫酸的用量为 $V:SO_4^{2-}$ (摩尔比) = 1:1.0-1.7,优选为1:1.3-1.5。

[0015] 进一步地,步骤1中所述溶剂加入量保证体系中钒浓度为2-5.5mol/L,优选为3-5mol/L。

[0016] 进一步地,步骤1中将 V_2O_4 、硫酸与溶剂混合,在80-95℃反应3-5h制备得到高浓度硫酸氧钒溶液。

[0017] 进一步地,步骤1硫酸浓度为92-98%wt。

[0018] 进一步地,步骤2电解电压为0.6-2.0V,优选为0.8-1.5V;电解电流为2000-4000mA,优选为3000-3500mA;电解时间为5-20h,优选为8-12h。

[0019] 进一步地,步骤3所述硫酸浓度为92-98%wt,按 $V:SO_4^{2-}$ (摩尔比) = 1:0.5-1.0补加,补加硫酸能提升结晶率和结晶时间。

[0020] 进一步地,步骤3所述结晶温度为20-55℃,结晶时间为5-10h。

[0021] 反应原理:利用四氧化二钒极易溶解于硫酸(相比于三氧化二钒),而且硫酸氧钒的高溶解度,可以制备出高浓度的硫酸氧钒浓液,再通过电解制备出硫酸钒溶液,进一步获得晶体,且母液中的三价钒与五价钒可以反应为四价钒,从而将溶液中的硫酸根与三价钒重复利用,使整个反应体系可以循环进行。

[0022] 本发明的另一个目的还公开了一种高溶解性硫酸钒,采用上述方法制备而成。

[0023] 本发明的另一个目的还公开了一种高溶解性硫酸钒在钒电池电解液领域的应用。

[0024] 本发明的另一个目的还公开了一种高溶解性硫酸钒在钒电池电解液晶体生产过程的应用,所述高溶解性硫酸钒能用于生产3.5价钒电解液晶体,达到快速固化的效果。

[0025] 进一步地,所述高溶解性硫酸钒、硫酸氧钒混合和硫酸固化成型制备3.5价钒电解液晶体。

[0026] 进一步地,所述高溶解性硫酸钒、硫酸氧钒的用量比满足 V^{3+}/V^{4+} 摩尔比 = 1:0.95-1.05,所述浓硫酸的用量满足 V^{4+}/H_2SO_4 摩尔比 = 1:2.6-3.0。

[0027] 所述3.5价钒电解液晶体是一种钒储能介质晶体,3.5价钒电解液晶体在钒电池项目现场溶解能制备钒电解液。

[0028] 本发明高溶解性硫酸钒、制备方法及其应用,与现有技术相比较具有以下优点:

[0029] 1) 本发明获得的硫酸钒是一种高溶解性硫酸钒晶体,且进一步可以用它与硫酸氧钒、硫酸快速固化合成可用于全钒液流电池的电解液晶体;

[0030] 2) 本发明高溶解性硫酸钒制备过程中只使用硫酸、钒氧化物及水,不引入杂质,保证了品质的纯度,纯度高达99.5%以上;

[0031] 3) 本发明工艺简单,均在100℃以下反应,没有高温高压反应,安全性好。

[0032] 4) 本发明高溶解性硫酸钒制备的过程中,滤液(低浓度硫酸氧钒溶液)中的钒和硫酸根不会浪费,通过调整低浓度硫酸氧钒溶液中硫酸氧钒含量,能恢复到结晶前初始状态,不产生废弃物。

附图说明

[0033] 图1为本发明高溶解性硫酸钒的制备方法流程图;

[0034] 图2为高溶解性硫酸钒晶体XRD图。

具体实施方式

[0035] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例公开了一种高溶解性硫酸钒的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0038] 1. 分别称量四氧化二钒、浓硫酸和纯水,四氧化二钒和浓硫酸的用量为V:

[0039] SO_4^{2-} (摩尔比) = 1:1.5,纯水的加入量保证体系中钒浓度为5mol/L;

[0040] 2. 把浓硫酸缓慢倒入纯水中,再逐渐加入四氧化二钒;

[0041] 3. 把混合物放入水浴中,95℃进行搅拌恒温反应,反应3h;

[0042] 4. 反应完成后对溶液进行电解,电流3800mA,当电解到电压到达1.5V时,停止电解;

[0043] 5. 对电解后溶液补加硫酸,按V: SO_4^{2-} (摩尔比) = 1:0.6添加,溶液结晶后进行过滤,得到高溶解性硫酸钒晶体,其XRD测试结果如图2所示,滤液备用;

[0044] 6. 向滤液中加入五氧化二钒,按 $\text{V}^{3+}:\text{V}^{5+}$ = 1:0.9加入;

[0045] 7. 待溶液变蓝后加入四氧化二钒,硫酸和纯水,溶液恢复到电解前状态返回步骤4。

[0046] 本实施例制备的高溶解性硫酸钒的溶解度为2.2mol/L。

[0047] 将本实施例高溶解性硫酸钒用于3.5价钒电解液晶体的制备包括以下步骤:

[0048] s1. 将高溶解性硫酸钒晶体、硫酸氧钒晶体和浓硫酸进行混合,其中高溶解性硫酸钒晶体、硫酸氧钒晶体按照 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 摩尔比 = 1:1投加,浓硫酸的用量按照 $\text{V}^{4+}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 摩尔比 = 2.7投加。

[0049] s2. 混合均匀后放入容器中隔绝空气静置,一定时间内凝固即为3.5价钒电解液晶体。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例公开了一种高溶解性硫酸钒的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0052] 1. 分别称量四氧化二钒、浓硫酸,纯水,四氧化二钒和浓硫酸的用量为V:

- [0053] SO_4^{2-} (摩尔比) = 1:1.3, 所述纯水的加入量保证体系中钒浓度为4.5mol/L;
- [0054] 2. 把浓硫酸缓慢倒入纯水中, 再逐渐加入四氧化二钒;
- [0055] 3. 把混合物放入水浴中, 90℃进行搅拌恒温反应, 反应4h;
- [0056] 4. 反应完成后对溶液进行电解, 电流3500mA, 当电解到电压到达1.3V时, 停止电解;
- [0057] 5. 对电解后溶液补加硫酸, 按 $\text{V}:\text{SO}_4^{2-}$ (摩尔比) = 1:0.8添加, 溶液结晶后进行过滤, 得到高溶解性硫酸钒晶体, 滤液备用;
- [0058] 6. 向滤液中加入五氧化二钒, 按 $\text{V}^{3+}:\text{V}^{5+}$ = 1:0.95加入;
- [0059] 7. 待溶液变蓝后加入四氧化二钒、硫酸和纯水, 溶液恢复到电解前状态。
- [0060] 本实施例制备的高溶解性硫酸钒的溶解度为2.0mol/L。
- [0061] 实施例3
- [0062] 本实施例公开了一种高溶解性硫酸钒的制备方法, 如图1所示, 包括以下步骤:
- [0063] 1. 分别称量四氧化二钒、浓硫酸, 纯水, 四氧化二钒和浓硫酸的用量为V:
- [0064] SO_4^{2-} (摩尔比) = 1:1.4, 所述纯水的加入量保证体系中钒浓度为4mol/L;
- [0065] 2. 把浓硫酸缓慢倒入纯水中, 再逐渐加入四氧化二钒;
- [0066] 3. 把混合物放入水浴中, 85℃进行搅拌恒温反应, 反应4h;
- [0067] 4. 反应完成后对溶液进行电解, 电流3600mA, 当电解到电压到达1.4V时, 停止电解;
- [0068] 5. 对电解后溶液补加硫酸, 按 $\text{V}:\text{SO}_4^{2-}$ (摩尔比) = 1:0.5添加, 溶液结晶后进行过滤, 得到高溶解性硫酸钒晶体, 滤液备用;
- [0069] 6. 向滤液中加入五氧化二钒, 按 $\text{V}^{3+}:\text{V}^{5+}$ = 1.0:1.0加入;
- [0070] 7. 待溶液变蓝后加入四氧化二钒, 硫酸和纯水, 溶液恢复到电解前状态。
- [0071] 本实施例制备的高溶解性硫酸钒的溶解度为2.1mol/L。
- [0072] 对照例1
- [0073] 本对照例1公开了一种硫酸钒的制备方法, 包括以下步骤:
- [0074] 1. 分别称量四氧化二钒、浓硫酸和纯水, 四氧化二钒和浓硫酸的用量为 $\text{V}:\text{H}_2\text{SO}_4$ (摩尔比) = 1:1.5, 纯水的加入量保证体系中钒浓度为5mol/L;
- [0075] 2. 把浓硫酸缓慢倒入纯水中, 再逐渐加入四氧化二钒;
- [0076] 3. 把混合物放入水浴中, 95℃进行搅拌恒温反应, 反应3h;
- [0077] 4. 反应完成后对溶液进行电解, 电流3800mA, 当电解到电压到达1.5V时, 停止电解;
- [0078] 5. 对电解后溶液补加硫酸, 按 $\text{V}:\text{H}_2\text{SO}_4$ (摩尔比) = 1:2添加, 溶液结晶后进行过滤, 硫酸钒晶体收集起来, 滤液备用;
- [0079] 6. 向滤液中加入五氧化二钒, 按 $\text{V}^{3+}:\text{V}^{5+}$ = 1:0.9加入;
- [0080] 待溶液变蓝后加入四氧化二钒, 硫酸和纯水, 溶液恢复到电解前状态返回步骤4。
- [0081] 本对照例制备的硫酸钒的溶解度为1.0mol/L。
- [0082] 表1实施例1和对照例1硫酸钒的性能测试

[0083]	$\text{V}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (摩尔比)	溶解时间	颜色	晶体固化时间
实施例1	1:0.6	5min	深绿色	2h

对照例1	1:2	60min	黄绿色	12h
------	-----	-------	-----	-----

[0084] 实施例1高溶解性硫酸钒和对照例1硫酸钒两者只有最后补加硫酸的量不同,其他步骤及用量都一样。对两种硫酸钒晶体进行溶解时间、颜色和做成3.5价钒电解液晶体的固化时间进行考察,分别将实施例1和对照例1的硫酸钒配制成1mol/L的溶液,并观察溶解时间。以对照例1硫酸钒为原料,采用实施例1中的3.5价钒电解液晶体的制备方法制备钒电解液晶体,并观察晶体固化时间。通过表1可以看出,实施例1中制备出的高溶解性硫酸钒晶体不仅溶解时间短,而且固化时间也短;但是对照例1中的硫酸钒晶体溶解时间长,且固化时间也长。

[0085] 显然实施例1的效果显著由于对照例1的效果。

[0086] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

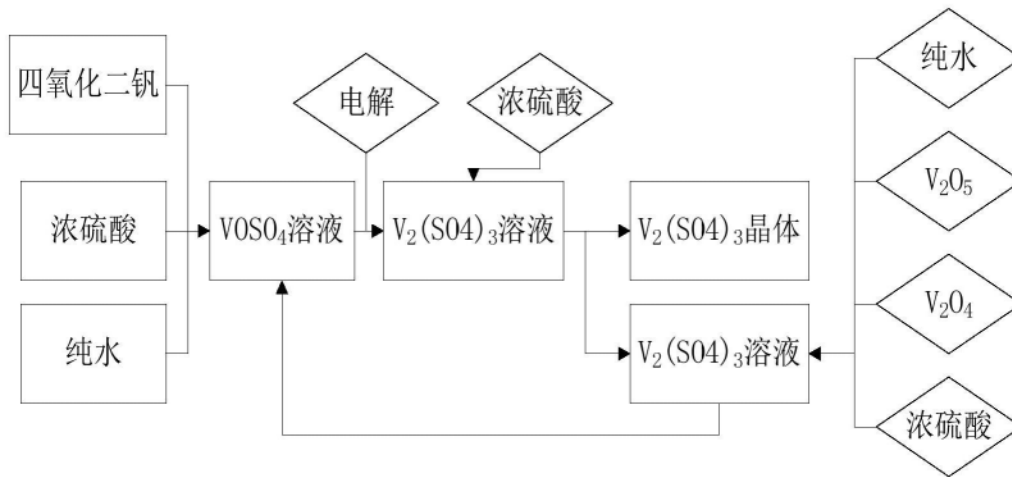


图1

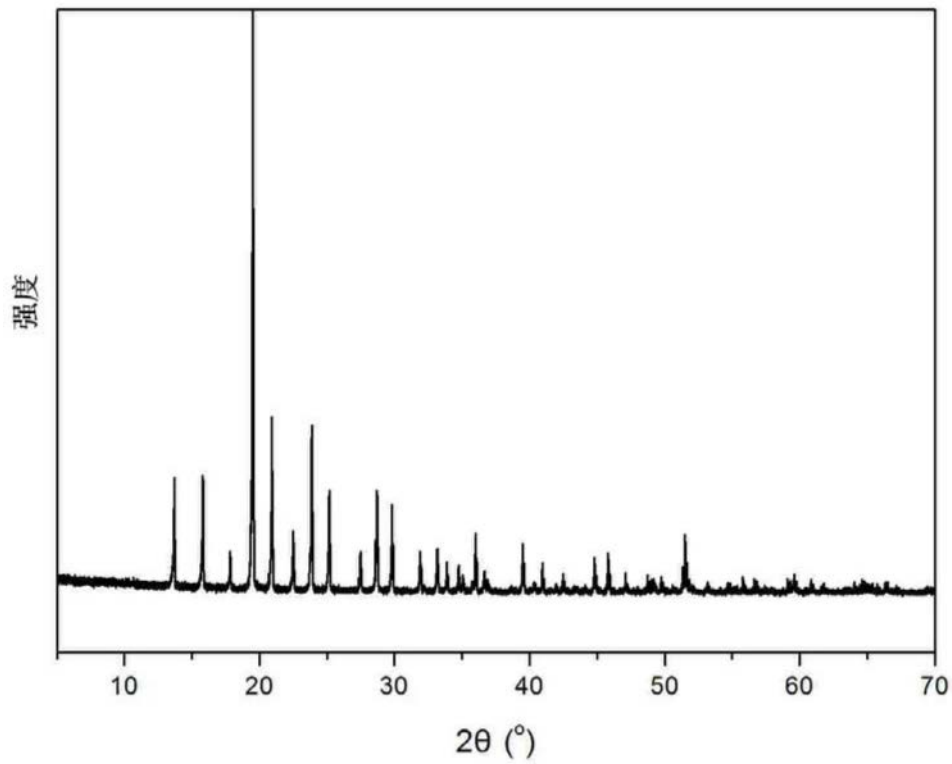


图2