



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117747898 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 22

(21) 申请号 202311746744.3

(22) 申请日 2023.12.18

(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 阎成友 陈嘉诺 王庆林 宋明明

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

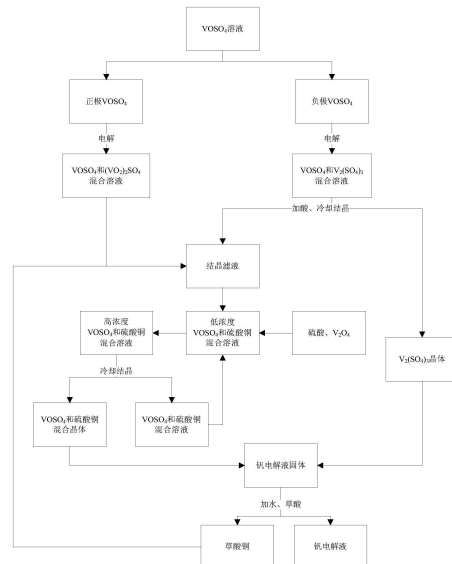
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种钒电解液固体、钒电解液、其制备方法
及用途

(57) 摘要

本发明提供一种钒电解液固体、钒电解液、其制备方法及用途。钒电解液固体的制备包括以下步骤：以VOSO₄溶液为正极电解液和负极电解液，实施电解；向负极电解液中补加硫酸，冷却结晶得到V₂(SO₄)₃晶体和结晶滤液；向结晶滤液中加入电解后的正极电解液和草酸铜；向溶液中加入硫酸、V₂O₄、硫酸铜和VOSO₄，调整V浓度，加热反应；冷却得到的硫酸铜晶体和VOSO₄晶体混合物与前述V₂(SO₄)₃晶体混合；向混合晶体中加入硫酸铜晶体得到钒电解液固体。本发明采用钒电解液固体代替钒电解液的运输，能降低电解液的生产成本，同时规避了钒电解液晶体固化过程中的浓硫酸的使用，消除安全隐患。



CN 117747898 A

1. 一种钒电解液固体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤1、以 $VOSO_4$ 溶液为正极电解液和负极电解液,实施电解;
步骤2、电解后向负极电解液中补加硫酸,冷却结晶,得到 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和结晶滤液;
步骤3、向步骤2结晶滤液中加入步骤1电解后的正极电解液和草酸铜,得到稀 $VOSO_4$ 和硫酸铜溶液;
步骤4、向步骤3所得溶液中加入硫酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液、硫酸、 V_2O_4 ,调整V浓度,加热反应;
步骤5、将步骤4所得溶液冷却结晶,得到硫酸铜晶体和 $VOSO_4$ 晶体混合物,以及硫酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液;
步骤6、将步骤5中硫酸铜晶体和 $VOSO_4$ 晶体混合物与步骤2得到的 $V_2(SO_4)_3$ 晶体混合;
步骤7、向步骤6混合晶体中加入硫酸铜晶体调整V和硫酸根的比例,得到钒电解液固体。
2. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤1所述正极电解液中钒浓度为 $1.25 \sim 1.75 \text{ mol/L}$,负极电解液中钒浓度为 $2.0 \sim 3.5 \text{ mol/L}$;
和/或,步骤1所述正极电解液中钒的终点价态为 $4.5 \sim 5.0$ 价;负极电解液中钒的终点价态为 $3.0 \sim 3.5$ 价。
3. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤2向负极电解液中补加硫酸,调整总硫酸根浓度为 $6 \sim 12 \text{ mol/L}$ 。
4. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤3所述草酸铜与正极电解液中 V^{5+} 的摩尔比为 $0.3 \sim 0.5$ 。
5. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤4加入硫酸、 V_2O_4 ,控制溶液中V浓度为 $1 \sim 6 \text{ mol/L}$;
和/或,步骤4硫酸根和V的摩尔比为 $1.0 \sim 2.0$
和/或,步骤4所述加热反应温度为 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 。
6. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤6将硫酸铜晶体和 $VOSO_4$ 晶体混合物与 $V_2(SO_4)_3$ 晶体混合,所述 $V_2(SO_4)_3$ 晶体与 $VOSO_4$ 晶体的摩尔比为 $0.9 \sim 1.1$ 。
7. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤7向混合晶体中加入硫酸铜晶体,使V和硫酸根的比例为 $0.35 \sim 0.8$ 。
8. 根据权利要求1所述钒电解液固体的制备方法,其特征在于,步骤2所述硫酸浓度为 $60 \sim 100 \text{ wt}$;和/或,步骤4所述硫酸浓度为 $60 \sim 100 \text{ wt}$ 。
9. 一种钒电解液固体,其特征在于,采用权利要求1-8任意一项所述方法制备而成。
10. 一种钒电解液,其特征在于,采用权利要求9所述钒电解液固体制备而成。

一种钒电解液固体、钒电解液、其制备方法及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及钒电解液技术,尤其涉及一种钒电解液固体、钒电解液、其制备方法及用途。

背景技术

[0002] 随着化石能源的逐渐耗尽,能源问题在世界范围内日益紧迫。全钒液流电池作为一种新型高效电能转化与储存装置,具有安全性能好、绿色环保、循环寿命长、能量转化率高优点,其作为大容量、高效储能首选技术之一,也得到广泛的关注和应用。

[0003] 钒电解液作为全钒液流电池的关键储能材料,其生产、包装、运输等成本占据全钒液流电池成本的20-40%。钒电解液的主要成分包含V、硫酸、添加剂和水,其中水含量占比约为50%,占据着大部分钒电解液的包装和运输投入。固态钒电解质成为降低钒电池成本的关键技术。

[0004] 目前固态钒电解质的生产方法较少,其中包括:

[0005] 专利CN104934623B中采用钒的硫酸盐,包括硫酸钒(II)、硫酸钒(III)、硫酸氧钒(IV)、硫酸氧钒(V)中的两种或三种,加入浓硫酸搅拌、固化得到钒电解液晶体。其生产过程中采用浓硫酸固化钒电解液晶体,增加操作难度和生产过程中的危险性。

[0006] 专利CN116404222B中采用偏钒酸铵和硫酸的浆液为原料,分别电解制备高价态的硫酸钒盐和低价态硫酸钒(III)晶体的混合盐,并进行混合制备 3.5 ± 0.05 价态的钒电解液晶体。其生产原料采用偏钒酸铵为原料,该方法虽降低了生产成本,但同样会带来产品污染的风险。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对传统钒电解液的制备、包装、运输成本高、钒电解液晶体制备过程中使用浓硫酸,存在安全隐患的问题,提出一种钒电解液固体的制备方法,该方法有效的降低了钒电解液的生产成本,规避了传统钒电解液晶体固化过程中浓硫酸使用带来的安全隐患。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种钒电解液固体的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1、以 $VOSO_4$ 溶液为正极电解液和负极电解液,实施电解;

[0010] 步骤2、电解后向负极电解液中补加硫酸,冷却结晶,得到 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和结晶滤液;

[0011] 步骤3、向步骤2结晶滤液中加入步骤1电解后的正极电解液和草酸铜,得到稀硫酸氧钒和硫酸铜混合溶液;

[0012] 步骤4、向步骤3所得溶液中加入硫酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液(所述硫酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液取自步骤五得到的硫酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液)、硫酸、 V_2O_4 ,调整V浓度,加热反应;

[0013] 步骤5、将步骤4所得溶液冷却结晶,得到硫酸铜晶体和 $VOSO_4$ 晶体混合物,以及硫

酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液;

[0014] 步骤6、将步骤5中硫酸铜晶体和 $VOSO_4$ 晶体混合物与步骤2得到的 $V_2(SO_4)_3$ 晶体混合;

[0015] 步骤7、向步骤6混合晶体中加入硫酸铜晶体调整V和硫酸根的比例,得到钒电解液固体。

[0016] 进一步地,步骤1所述正极电解液中钒浓度为 $1.25 \sim 1.75 \text{mol/L}$,负极电解液中钒浓度为 $2.0 \sim 3.5 \text{mol/L}$ 。正极电解液中钒浓度优选为 $1.5 \sim 1.75 \text{mol/L}$,负极电解液中钒浓度优选为 $2.6 \sim 3.2 \text{mol/L}$ 。

[0017] 进一步地,步骤1电解参数:电流密度为 $50 \sim 300 \text{mA/cm}^2$,电压为 $0.3 \sim 1.5 \text{V}$ 。电流密度优选为 $150 \sim 250 \text{mA/cm}^2$,电压优选为 $0.8 \sim 1.2 \text{V}$ 。

[0018] 进一步地,步骤1所述正极电解液中钒的终点价态为 $+4.5 \sim +5.0$ 价,终点状态正极电解液为 $VOSO_4$ 和 $(VO_2)_2SO_4$ 的混合溶液;负极电解液中钒的终点价态为 $+3.0 \sim +3.5$ 价,终点状态负极电解液为 $V_2(SO_4)_3$ 和 $VOSO_4$ 的混合溶液。

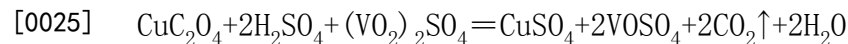
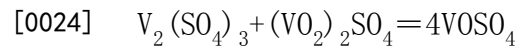
[0019] 进一步地,步骤2向负极电解液中补加硫酸,调整硫酸根浓度为 $6 \sim 12 \text{mol/L}$,硫酸根浓度优选为 $7 \sim 10 \text{mol/L}$ 。

[0020] 进一步地,步骤2所述硫酸浓度为 $60-100\% \text{wt}$,优选浓度为 $80-100\% \text{wt}$ 。

[0021] 进一步地,步骤2冷却结晶温度为 $0 \sim 30^\circ\text{C}$,步骤2通过加硫酸、冷却能提高 $V_2(SO_4)_3$ 的结晶效率。

[0022] 进一步地,步骤3所述草酸铜与正极电解液中 V^{5+} 的摩尔比为: $0.3 \sim 0.5$,优选 $0.45 \sim 0.5$ 。

[0023] 步骤3中发生下列化学反应:



[0026] 进一步地,步骤4加入 V_2O_4 ,控制溶液中V浓度为 $1-6 \text{mol/L}$,优选为 $3-5.5 \text{mol/L}$ 。

[0027] 进一步地,步骤4所述硫酸根和V的摩尔比为 $1.0-2.0$,优选为 $1.2-1.5$ 。

[0028] 进一步地,步骤4所述硫酸浓度为 $60-100\% \text{wt}$,优选 $80-100\% \text{wt}$ 。

[0029] 进一步地,步骤4所述加热反应温度为 $40-100^\circ\text{C}$,优选为 $80-100^\circ\text{C}$,反应时间为 $2-10 \text{h}$,优选为 $4-6 \text{h}$ 。

[0030] 步骤4加入 H_2SO_4 、 V_2O_4 后,发生下列化学反应:



[0032] 进一步地,步骤5所述冷却结晶温度为 $0-60^\circ\text{C}$,优选为 $30-50^\circ\text{C}$,结晶时间为 $2-8 \text{h}$,优选为 $4-6 \text{h}$ 。

[0033] 进一步地,步骤5所述硫酸铜和 $VOSO_4$ 混合溶液返回步骤4。

[0034] 进一步地,步骤6将硫酸铜晶体和 $VOSO_4$ 晶体混合物与 $V_2(SO_4)_3$ 晶体混合,所述 $V_2(SO_4)_3$ 晶体与 $VOSO_4$ 晶体的摩尔比为 $0.9-1.1$,优选为 $0.95-1.05$ 。

[0035] 进一步地,步骤7向混合晶体中加入硫酸铜晶体,使V和硫酸根的比例为 $0.35-0.8$ 。

[0036] 本发明的另一个目的还公开了一种钒电解液固体采用上述方法制备而成。

[0037] 进一步地,所述钒电解液固体包括 $VOSO_4$ 晶体、 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和硫酸铜晶体。

[0038] 进一步地,所述钒电解液固体中 $VOSO_4$ 晶体、 $V_2(SO_4)_3$ 晶体和硫酸铜晶体的摩尔比

为0.9~1.1:0.9~1.1:1.25-3.0

[0039] 本发明的另一个目的还公开了一种钒电解液固体在钒电解液制备领域的用途。

[0040] 进一步地,将钒电解液固体溶解在水中,加入草酸搅拌,过滤分离得到钒电解液和草酸铜。

[0041] 进一步地,所述钒电解液固体中Cu和草酸的摩尔比为1~1.5,优选为1.05-1.1。

[0042] 进一步地,所述水的加入量为 $\rho \cdot V - m \cdot \omega / 64 \cdot 62$

[0043] ρ :成品钒电解液密度,g/cm³

[0044] V:配制钒电解液的目标体积,cm³或ml

[0045] m:钒电解液固体质量,g

[0046] ω :钒电解液固体中Cu含量,%

[0047] 钒电解液固体溶于水,加入草酸,发生下列化学反应:

[0048] $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CuC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$

[0049] 本发明的另一个目的还公开了一种钒电解液,采用上述方法制备而成。

[0050] 本发明的另一个目的还公开了上述钒电解液在液流电池领域的用途。

[0051] 本发明钒电解液固体、钒电解液、其制备方法及用途,与现有技术相比较具有以下优点:

[0052] 1) 本发明制备得到钒电解液固体以固态钒电解质的形式包装、存储及运输,从而降低了钒电解液的制造成本。

[0053] 2) 本发明采用硫酸氧钒晶体、硫酸钒晶体和硫酸铜晶体混合制备钒电解液固体,代替传统工艺中硫酸氧钒晶体、硫酸钒晶体和浓硫酸调浆、固化过程,规避了浓硫酸的使用,消除了危险化学品的使用带来的安全隐患。

附图说明

[0054] 图1为钒电解液固体生产工艺流程图。

[0055] 图2为钒电解液电化学性能的循环曲线。

具体实施方式

[0056] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0057] 实施例1

[0058] 本实施例公开了一种钒电解液固体的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0059] (1) 取VOSO₄溶液,其中正极调配至V浓度为1.65mol/L,负极调配至V浓度为2.73mol/L。对上述溶液实施电解,电解参数:电流密度为200mA/cm²、电压为1.1V,电解后的正极溶液中V⁵⁺浓度为1.52mol/L、V的价态为4.92,负极溶液中V³⁺浓度为2.63mol/L、V的价态为3.04;

[0060] (2) 向负极溶液加入98%wt的硫酸,调整硫酸根浓度为8.95mol/L,溶液温度冷却至26℃进行结晶;

[0061] (3) 取上述3价结晶滤液和电解后的正极溶液混合,加入草酸铜,草酸铜与溶液中V⁵⁺的摩尔比为:0.48;

[0062] (4) 取上述溶液补加98%wt的硫酸、V₂O₄,调整至V浓度为4.6mol/L,加热并保持温

度为95℃,反应4h;

[0063] (5)取上述溶于置于40℃水浴中结晶6h,过滤得到VOSO₄晶体、硫酸铜晶体混合物和VOSO₄、硫酸铜混合液;

[0064] (6)向上述VOSO₄晶体和硫酸铜晶体混合物中加入V₂(SO₄)₃晶体,调整VOSO₄晶体和V₂(SO₄)₃晶体的摩尔比为1.01;

[0065] (7)向上述混合晶体中调整加入硫酸铜晶体,得到钒电解液固体,其中VOSO₄晶体:硫酸铜晶体:V₂(SO₄)₃晶体摩尔比为1.01:1:2.75。

[0066] 将上述钒电解液固体进行主成分的检测分析,其结果详见表1:

[0067] 表1钒电解液固体成分组成

检测项目	VOSO ₄ 晶体 (%)	V ₂ (SO ₄) ₃ 晶体 (%)	硫酸铜晶体含量 (%)
测试结果	18.87%	28.30%	52.83%

[0069] 实施例2

[0070] 本实施例公开了一种钒电解液固体的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0071] (1)取VOSO₄溶液,其中正极调配至V浓度为1.57mol/L,负极调配至V浓度为2.25mol/L。对上述溶液实施电解,电解参数为220mA/cm²、电压为1.0V,电解后的正极溶液中V⁵⁺浓度为1.46mol/L、V的价态为4.93,负极溶液中V³⁺浓度为2.08mol/L、V的价态为3.08;

[0072] (2)向负极溶液加入92.5%wt的硫酸,调整硫酸根浓度为8.26mol/L,溶液温度冷却至22℃进行结晶;

[0073] (3)取上述3价结晶滤液和电解后的正极溶液混合,加入草酸铜,草酸铜与溶液中V⁵⁺的摩尔比为:0.49;

[0074] (4)取上述溶液补加92.5%wt的硫酸、V₂O₄,调整至V浓度为5.2mol/L,加热并保持温度为82℃,反应5h;

[0075] (5)取上述溶于置于35℃水浴中结晶5h,过滤得到VOSO₄晶体、硫酸铜晶体混合物和VOSO₄、硫酸铜混合液;

[0076] (6)向上述VOSO₄晶体和硫酸铜晶体混合物中加入V₂(SO₄)₃晶体,调整VOSO₄晶体和V₂(SO₄)₃晶体的摩尔比为0.98:1;

[0077] (7)向上述混合晶体中调整加入硫酸铜晶体,得到钒电解液固体,其中VOSO₄晶体:硫酸铜晶体:V₂(SO₄)₃晶体摩尔比为0.98:1:2.32。

[0078] 实施例3

[0079] 本实施例公开了一种钒电解液,采用实施例1所述钒电解液固体1000g,加水780ml搅拌溶解,加入二水草酸266g,继续搅拌5h,过滤得到钒电解液和草酸铜。

[0080] 将上述钒电解液分别注入钒电池正负极中,采用5W单节电池,新威5V-6A充放电设备,恒流充电、恒压充电、恒流放电模式对电池进行充放电循环测试,测试结果如图2。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例公开了一种钒电解液,采用实施例2所述钒电解液固体1000g,加水662ml搅拌溶解,加入二水草酸240g,继续搅拌4.6h,过滤得到钒电解液和草酸铜。

[0083] 将上述钒电解液取样,并分别进行钒含量、价态、硫酸根及杂质元素进行分析,其结果详见表2:

[0084] 表2. 钒电解液元素测试结果

[0085]

检测项目	V ³⁺ (mol/L)	V ⁴⁺ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	Cu (g/L)
检测结果	0.86	0.84	4.11	0.0162

[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。

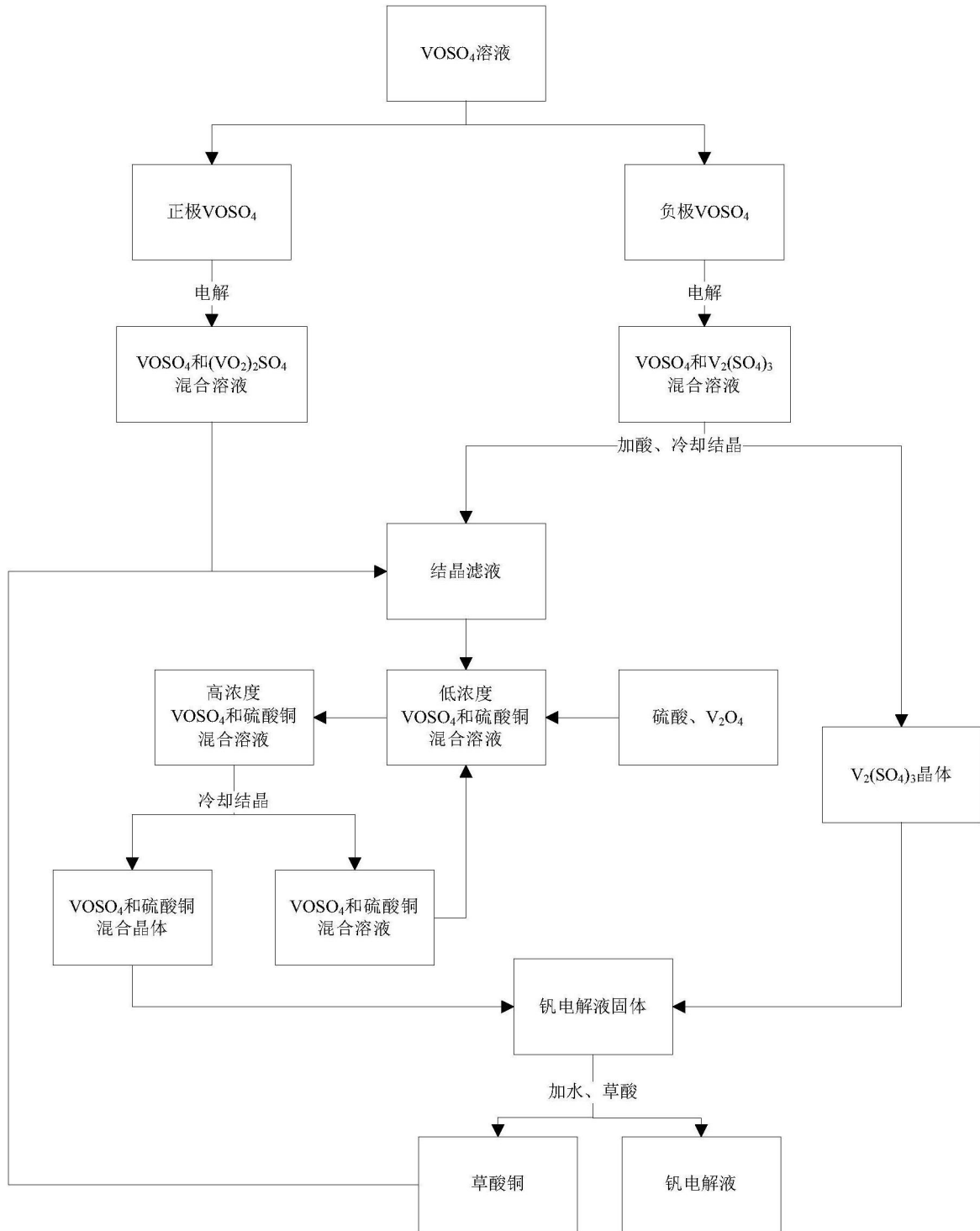


图1

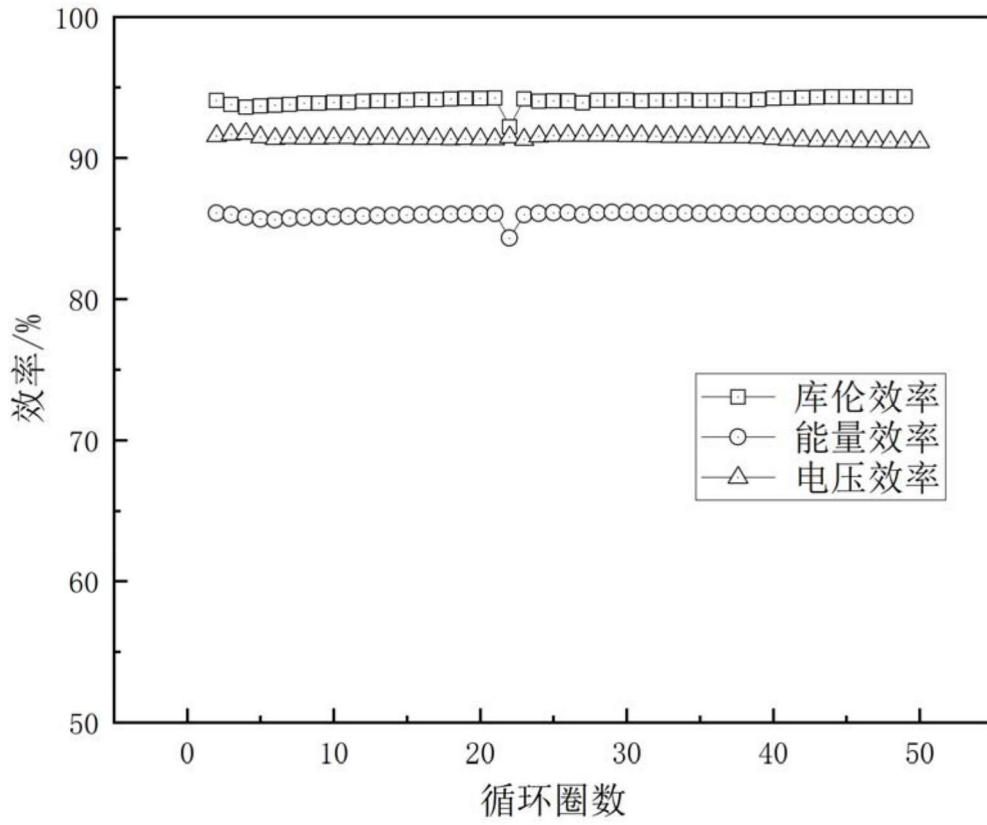


图2