



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118213588 A

(43) 申请公布日 2024.06.18

(21) 申请号 202410475341.8

(22) 申请日 2024.04.19

(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 李全龙 倪胜蓝 仇进国 刘宗浩  
王世宇 陶媛媛

(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 胡景波

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

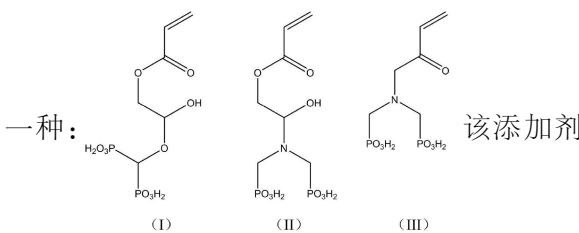
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种钒电池电解液添加剂及其应用

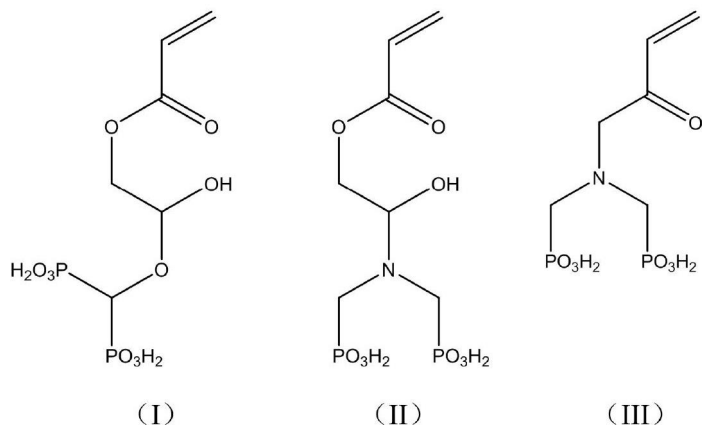
(57) 摘要

本发明属于液流电池电解液技术领域,公开了一种钒电池电解液添加剂及其应用,钒电池电解液添加剂是由可聚合双磷酸单体经聚合形成的寡聚物,其平均聚合度为3-10;可聚合双磷酸单体具有如式(I)~(III)所述的分子结构中的



可以与电解液中钒离子络合,改变高温高浓度状况下钒离子之间的相互作用,既可以提高既有商品电解液在高温高SOC下的稳定性,也可以提高电解液中活性钒离子的浓度上限,进而提高全钒液流电池能量密度。

1. 一种钒电池电解液添加剂,其特征在于,是由可聚合双磷酸单体经聚合形成的寡聚物,其平均聚合度为3-10;所述可聚合双磷酸单体具有如式(I)~(III)所述的分子结构中的一种:



2. 根据权利要求1所述的钒电池电解液添加剂,其特征在于,所述寡聚物可由权利要求1所述可聚合双磷酸单体通过自由基聚合方式制备而成,具体聚合实施方法是溶液聚合或本体聚合。

3. 根据权利要求1所述的钒电池电解液添加剂的应用,其特征在于,在电解液中添加量为电解液总质量的0.05%-3%。

## 一种钒电池电解液添加剂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池电解液技术领域,具体涉及一种钒电池电解液添加剂及其应用。

### 背景技术

[0002] 电解液是全钒液流电池系统的核心关键材料之一,是电能存储的载体,电解液中总钒离子的数量决定了电能储存的多少,电解液的浓度决定了电池的能量密度。因此电解液的性能对全钒液流电池的整体性能起到十分重要的作用。

[0003] 对于全钒液流电池电解液来说,其研究的最主要的方向是所谓的“三高”电解液,即“高温、高浓度和高SOC”,也即全钒液流电池电解液可以在高浓度和高温下,可以高SOC条件运行,但是,受限于五价钒在高温下的溶解度较低,使得这一目标的实现变得异常困难。

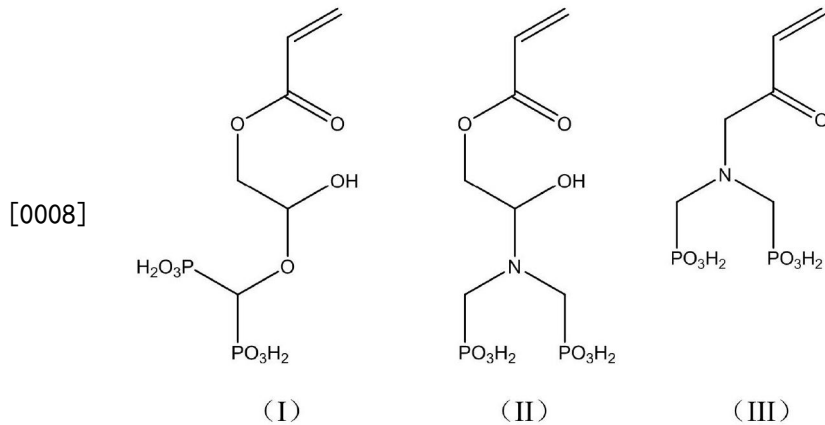
[0004] 为了提高五价钒离子在高温下的稳定性,科研工作者尝试向电解液中添加一定量的添加剂。如果糖、尿素、甘露醇、草酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸、磷酸、植酸等小分子添加剂,这些小分子添加剂具有一定的稳定五价钒离子的能力,但是也容易被五价钒离子氧化,使得电池性能下降,并且也存在降低电解液电导率的风险,而且,在较高温度(>40°C)下五价钒离子的稳定性未见说明。中国专利CN 109065931B公开了一种基于乙烯基磺酸(盐)和乙烯基羧酸(盐)共聚物的添加剂及其制备方法,可以提高钒离子的高温稳定性。但是上述添加剂在实际“三高”电池运行条件下,其效果仍有待提高,特别是实际电池在高温下(温度大于50°C)运行到高SOC条件时,其稳定性仍待进一步提高,因此,开发一种能在“三高”条件下稳定运行的电解液添加剂是本研究领域的重要方向。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明提供了一种钒电池电解液添加剂及其在全钒液流电池电解液中的应用,该添加剂可以提高全钒液流电池电解液浓度,并且在高温高SOC条件下可以稳定运行。

[0006] 本发明的技术方案如下,一种钒电池电解液添加剂,是由可聚合双磷酸单体经聚合形成的寡聚物,其平均聚合度为3-10;

[0007] 进一步的,所述可聚合双磷酸单体具有如式(I)~(III)所述的分子结构中的一种;



[0009] 在此值得说明的是,所述寡聚物可由上述可聚合双磷酸单体通过自由基聚合方式制备而成,其具体聚合实施方式可以是溶液聚合、本体聚合等方式,在此不做限定。

[0010] 在此列举一种典型的寡聚物的制备方法:将30.6g (0.1mol) 单体 (I)、4g (0.02mol) 正十二硫醇 (作为链转移剂/分子量调节剂) 和偶氮二异丁腈 (0.82g, 0.005mol) 溶解到150mL N,N-二甲基甲酰胺中,在70°C水浴中加热3.5h,停止反应。取一滴反应液,通过核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H NMR) 测试单体 (I) 反应的转化率为66%。剩下反应液通过旋转蒸发后除去溶剂,在溶解于乙酸乙酯/石油醚混合溶剂中,通过柱层析的方法分离出聚合物。通过核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H NMR) 中链转移剂和单体特征峰积分面积比例计算所制备的寡聚物平均聚合度为4.8。本方法为常用溶液聚合方法,通过调整单体与链转移剂的比例以及反应时间长短 (调节单体转化率),可以得到具有不同聚合度的寡聚物分子,此为高分子自由基聚合领域常用手段方法,详情不加赘述。

[0011] 本发明的另一个目的是保护上述添加剂在全钒液流电池电解液中的应用,其在电解液中添加量为电解液总质量的0.05%-3%。

[0012] 本发明的设计思路是,基于文献和部分实验经验了解,磷酸类物质在电解液中可以影响钒离子的空间构型,进而影响钒离子的热力学稳定性和电化学活性 (Phys.Chem.Chem.Phys.2018,20,23664-23673; Journal of Power Sources 2017,340,139-149),但是实际上,对于小分子磷酸类物质来说,其可以影响的钒离子相对有限,通过将聚合物 (具有相对较长的分子链和良好的抗氧化稳定性) 与磷酸基团结构加以结合,可以在一定上增大钒离子在空间上的距离,起到抑制五价钒离子聚合沉积的作用,进而提高钒离子稳定性。

[0013] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0014] 本发明提供了一种全新的钒电池电解液用添加剂,该添加剂可以与电解液中钒离子络合,改变高温高浓度状况下钒离子之间的相互作用,既可以提高既有商品电解液在高温高SOC下的稳定性,也可以提高电解液中活性钒离子的浓度上限,进而提高全钒液流电池能量密度,并且不会对正常条件下运行的全钒液流电池性能起到负面影响。

## 附图说明

[0015] 图1为本发明中部分实施例和对比例以及空白组单电池性能 (能量效率曲线)。

## 具体实施方式

[0016] 为了更好的理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于以下几个实施例。以下实施例更加详细地描述了本发明中一种钒电池电解液添加剂及其应用,并且这些实施例以说明的方式给出,但这些实施例不限制本发明的范围。如无特殊说明,本发明所采用的实验方法为常规方法,所用实验器材、材料、试剂等均可从化学公司购买。

[0017] 以下实施例中所使用的商品电解液为大连融科储能集团股份有限公司生产的硫酸体系电解液。

[0018] 实施例1

[0019] 使用式(I)单体制备的寡聚物,平均聚合度为3。

[0020] 实施例2

[0021] 使用式(I)单体制备的寡聚物,平均聚合度为4.8。

[0022] 实施例3

[0023] 使用式(I)单体制备的寡聚物,平均聚合度为7.2。

[0024] 实施例4

[0025] 使用式(I)单体制备的寡聚物,平均聚合度为10。

[0026] 实施例5

[0027] 使用式(II)单体制备的寡聚物,平均聚合度为3.7。

[0028] 实施例6

[0029] 使用式(II)单体制备的寡聚物,平均聚合度为8.9。

[0030] 实施例7

[0031] 使用式(III)单体制备的寡聚物,平均聚合度为8.5。

[0032] 对比例1

[0033] 使用磷酸作为电解液添加剂。

[0034] 对比例2

[0035] 使用专利CN 109065931B中实施例3所制备的外加剂作为添加剂。

[0036] 全钒液流电池高温高SOC性能测试条件:使用硬质石墨板作为集流板,在电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下恒流充电至 $1.55\text{V}$ ,再恒压充电至截止电流为 $0.1\text{A}$ (此时 $\text{OCV}=1.50\text{V}$ , $\text{SOC}\approx 100\%$ ),再恒流放电至 $1.00\text{V}$ ,使用辽阳金谷炭材料股份有限公司生产的石墨碳毡作为反应电极,电极有效工作面积为 $48\text{cm}^2$ ,使用科慕公司的Nafion 212全氟磺酸离子交换膜作为电池隔膜,测试电解液温度为 $55^\circ\text{C}$ 。电解液稳定性测试标准为,向商品电解液中加入指定量的添加剂,每隔5循环在放电末期对电解液取样进行测试,以电解液总钒浓度降低至初始状态的95%,作为电解液稳定性的判定标准。

[0037] 表1实施例和对比例在 $55^\circ\text{C}$ 高温运行条件下的循环稳定性数据

编号	添加量 (%)	55°C 电解液运行循环稳定性
实施例 1	1.5	>855 循环
实施例 2	1.5	>985 循环
实施例 3	1.5	>1290 循环
实施例 4	1.5	>1160 循环
[0038] 实施例 5	0.05	>460 循环
	1.5	>835 循环
	3.0	>790 循环
实施例 6	1.5	>1005 循环
对比例 1	1.5	<15 循环
对比例 2	1.5	<60 循环
空白组	0	<5 循环

[0039] 从表1中可以看出,本发明实施例与对比例和空白组相比,在高温高SOC下运行均能体现出良好的稳定性,当然,上述实验数据仅作为模拟实验来进行衡量,全钒液流电池实际工况条件下,不可能长时间在温度为55°C下长循环运行,实际工况下电解液稳定性对应的循环数会远远高于目前的实验数据,因此,从表1的实验数据得知,本发明所制备的钒电池电解液添加剂可以提高商品电解液在高温高SOC下的循环稳定性,有利于全钒液流电池系统在高温和高SOC条件下的应用。

[0040] 在室温下(约20°C)利用硫酸氧钒通过电解法制备五价钒离子的饱和溶液(含有4mol/L硫酸),再将实施例3所制备的添加剂按照1.5%的用量(实施例中最优)和实施例5所制备的添加剂按照0.05%的用量(实施例中最劣)分别添加到五价钒离子溶液中,升高温度至55°C,观察钒离子的保持稳定的时间,并与对比例和空白组进行比对,其结果如表2所示。注:每隔12小时对电解液取样进行测试,以电解液总钒浓度降低至初始状态的95%以上,作为电解液稳定性的判定标准。

[0041] 表2实施例和对比例在55°C下的五价钒电解液稳定性数据

编号	添加量 (%)	55°C 五价钒电解液稳定性 (h)
实施例3	1.5	>468
实施例5	0.05	>120
对比例1	1.5	<36

对比例2	1.5	<84
空白组	0	<12

[0043] 从表2中可以看出,本发明实施例与对比例和空白组相比,在高温下具有优异的稳定五价钒离子的能力,本发明添加剂的使用可以提高五价钒离子的稳定性,大幅降低五价钒离子沉淀析出的风险。

[0044] 在表2的基础上,将室温下(约20°C)制备的饱和五价钒离子溶液中加入添加剂后,在55°C下搅拌5小时,然后过滤或离心出析出的固体,将剩余的五价钒溶液电解回至3.5价,应用于全钒液流电池测试(测试温度为55°C),其结果如表3所示。

[0045] 表3实施例和对比例在55°C下搅拌5小时的钒离子浓度以及单电池在55°C的能量密度数据

编号	添加量(%)	钒离子浓度(mol/L)	能量密度(Wh/L)
实施例3	1.5	2.05	25.5
实施例5	0.05	1.92	23.8
对比例1	1.5	1.59	20.0
对比例2	1.5	1.68	20.9
空白组	0	1.45	18.0

[0047] 从表3可以看出,本发明实施例与对比例和空白组相比,可以提高电解液高温浓度和稳定性,并且可以进一步提高全钒液流电池的能量密度。

[0048] 通过上述实施例、对比例和空白数据可以看出,本发明所提供的钒电池电解液添加剂可以有效提高钒电池电解液浓度和稳定性,特别是高温高SOC条件下的运行稳定性,也就是说,本发明提供的电解液添加剂可以提高既有商品电解液在高温高SOC下的稳定性,也可以提高电解液中活性钒离子的浓度上限,进而提高全钒液流电池能量密度。

[0049] 将上述几个实施例和对比例制备的添加剂添加到电解液中进行单电池性能测试(测试条件为室温环境),其结果如附图1所示。在附图1中可以看出本发明所制备的添加剂添加到电解液中不会对正常条件下运行的全钒液流电池单电池性能起到负面影响。以上所述,仅为本发明创造较佳的具体实施方式,但本发明创造的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明创造披露的技术范围内,根据本发明创造的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明创造的保护范围之内。

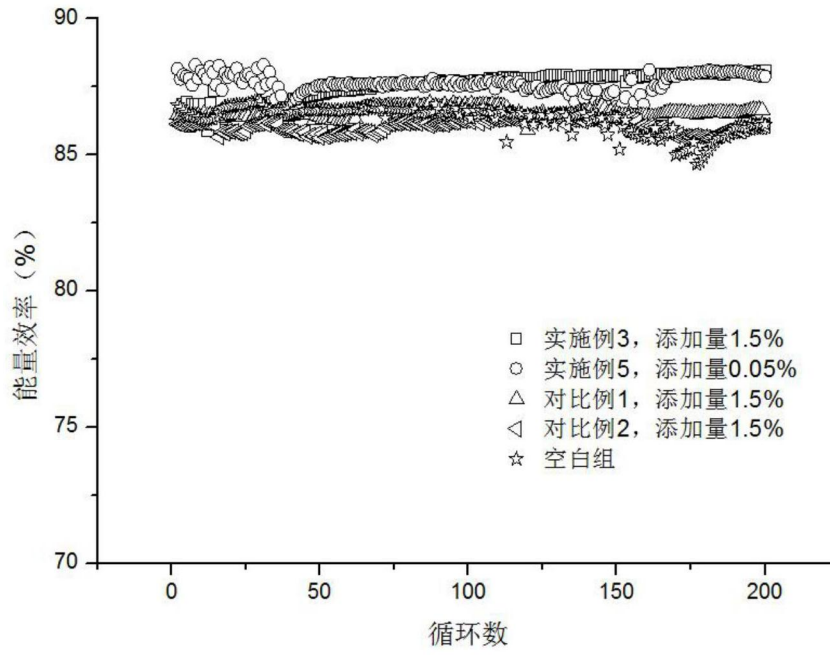


图1