



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118431532 A

(43) 申请公布日 2024.08.02

(21) 申请号 202410886588.9

(22) 申请日 2024.07.03

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司

地址 116422 辽宁省大连市大连花园口经济开发区迎春街20-10号

(72) 发明人 高新亮 王世宇 宋明明 李思艺
王德录

(74) 专利代理机构 深圳紫藤知识产权代理有限公司 44570

专利代理师 张华蒙 常孟

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种铁钒液流电池电解液、制备方法及液流电池

(57) 摘要

本申请公开了一种铁钒液流电池电解液、制备方法及液流电池,包括:正极电解液和负极电解液;正极电解液包括铁离子和第一钒离子;负极电解液包括第二钒离子,且负极电解液中不含铁离子;电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 。当满足 $C_2 \geq C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的范围时,可以保证正极电解液、负极电解液中至少一者的金属离子能够完全参与反应,由于金属离子可以充分被利用,从而保证了最大放电能量,以提供了电解液的能量密度;此外,由于负极电解液中不存在铁离子,因此不会存在铁离子向正极迁移的问题,这样使得正负极可充电活性物质的量达到平衡,能进一步提高电池的放电容量。

1. 一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述电解液包括:正极电解液和负极电解液;所述正极电解液包括铁离子和第一钒离子;所述负极电解液包括第二钒离子,且所述负极电解液中不含有铁离子;

所述电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$;

其中, C_1 为所述铁离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_2 为所述第一钒离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_3 为所述第二钒离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; V_1 为所述正极电解液的体积,单位为L; V_2 为所述负极电解液的体积,单位为L。

2. 根据权利要求1所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述电解液进一步满足如下特征中的至少一者:

a) $1.0 \leq C_1 \leq 1.5$;

b) $1.5 \leq C_2 \leq 1.8$;

c) $1.0 \leq C_3 \leq 1.4$;

d) $0.33 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述负极电解液还包括活性离子;所述活性离子在不同价位之间转换的标准氧化还原电势为-0.5V~-0.3V;所述电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$;

其中, C_4 为所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

4. 根据权利要求3所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述活性离子选自钛离子、铬离子、亚磷酸根离子中的至少一种;

所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度 C_4 满足: $0.1 \leq C_4 \leq 0.6$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述正极电解液还包括第一硫酸根离子,所述负极电解液还包括第二硫酸根离子,所述电解液进一步满足;

$0.5 \leq C_5/C_2 \leq 1.0$,且 $0.25 \leq C_6/C_3 \leq 0.75$;

其中, C_5 为所述第一硫酸根离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_6 为所述第二硫酸根离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

6. 根据权利要求5所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述电解液进一步满足:

e) $1.0 \leq C_5 \leq 1.5$;

f) $0.6 \leq C_6 \leq 0.8$ 。

7. 根据权利要求5所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述正极电解液还包括第一氯离子,所述负极电解液还包括第二氯离子,所述电解液进一步满足:

$2.5 \leq (C_5 + C_7)/C_2 \leq 6.0$,且 $4.0 \leq (C_6 + C_8)/C_3 \leq 7.5$;

其中, C_7 为所述第一氯离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_8 为所述第二氯离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

8. 根据权利要求7所述的一种铁钒液流电池电解液,其特征在于,所述电解液进一步满足:

g) $4.0 \leq C_7 \leq 8.0$;

h) $6.0 \leq C_8 \leq 10$ 。

9. 一种铁钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,包括:

取含铁离子的原料、含第一钒离子的原料溶解至游离酸得到第一混合溶液,然后加纯水、定容,得到正极电解液;

取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液,加纯水、定容,得到负极电解液,且所述负极电解液中不含有铁离子;

电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$;

其中, C_1 为所述铁离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_2 为所述第一钒离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_3 为所述第二钒离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; V_1 为所述正极电解液的体积,单位为L; V_2 为所述负极电解液的体积,单位为L。

10. 根据权利要求9所述的一种铁钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液的步骤,还进一步包括:

将含有活性离子的原料一并加入至所述第二混合溶液中;

其中,所述活性离子的标准氧化还原电势为-0.5V~-0.3V;所述电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$; C_4 为所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

11. 根据权利要求10所述的一种铁钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,所述活性离子选自钛离子、铬离子中的至少一种;或者

所述含有活性离子的原料选自硫酸钛、硫酸铬中的至少一种。

12. 根据权利要求9所述的一种铁钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液的步骤,还进一步包括:

当所述电解液的放电能量降低至初始放电能量的50~80%时,将含有活性离子的原料一并加入至所述第二混合溶液中;

其中,所述活性离子为亚磷酸根离子;

所述含有活性离子的原料选自亚磷酸、亚磷酸铬中的至少一种;

所述电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$; C_4 为所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

13. 根据权利要求9所述的一种铁钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于,所述含铁离子的原料选自硫酸亚铁、硫酸铁、氯化亚铁中的至少一种;或者

所述含第一钒离子的原料选自硫酸氧钒、硫酸钒、氯氧钒、氯化钒中的至少一种;或者

所述含第二钒离子的原料选自硫酸钒、氯化钒、氧化钒中的至少一种;或者

所述游离酸选自硫酸、盐酸中的至少一种。

14. 一种液流电池,包括正极、负极、电解液和隔膜,其特征在于,所述电解液采用权利要求1-8中任一项所述的铁钒液流电池电解液;或者,所述电解液采用权利要求9-13中任一项的制备方法制备得到的铁钒液流电池电解液。

一种铁钒液流电池电解液、制备方法及液流电池

技术领域

[0001] 本申请属于液流电池技术领域,具体涉及一种铁钒液流电池电解液、制备方法及液流电池。

背景技术

[0002] 全钒、Fe-Cr、Na-S、Zn-Br等金属离子液流电池作为绿色环保蓄能电池,均是以不同价态离子作为正负极活性物质溶解于支持电解质中呈液态循环流动状态的氧化还原储能液流电池。其中全钒、Fe-Cr等已经放大应用于可再生能源储能、电网调峰、备用电源等领域。

[0003] 然而,众多液流电池充放电以正负极离子电对的氧化还原为基础的,其存在有许多缺点。例如,许多系统的氧化还原电对是不稳定的,部分有强氧化性且难以还原或继续氧化,容易从溶液中沉淀、产生挥发性气体等。相对于具有高氧化性的氧化还原电对,Fe/V电对风险降低,因此昂贵的磺化四氟醚、全氟磺酸、乙烯基含氟聚合物等昂贵得离子交换膜将不再必要,其他低成本离子膜选项将降低电池成本。

[0004] 但由于Fe-V电解液体系中,正、负极电解液初始状态完全相同且均含有铁离子和钒离子;因此铁钒液流电池在充放电时,正极铁离子参与充放电反应,钒离子不参加反应,属于闲置状态;负极钒离子参与充放电反应,铁离子不参加反应,属于闲置状态;但由于正极电解液中的钒离子,负极电解液的铁离子均不参与反应,属于呆滞状态,这使得钒离子利用率很低,相应电解液的性能比很低,且两极的呆滞离子使得电解液的能量密度偏低。同时,负极中闲置的铁离子随着循环次数增加将大量迁往正极,会造成正极铁离子含量过多,这样使得正负极可充活性物质严重不匹配,放电容量进一步降低。

发明内容

[0005] 申请目的:本申请提供一种铁钒液流电池电解液、制备方法及液流电池,通过调节正极电解液中的铁离子和钒离子以及负极电解液中钒离子的摩尔浓度关系,并在负极电解液中去除铁离子,以提高整体电解液的能量密度、电池能量效率以及电解液利用率。

[0006] 技术方案:本申请的一种铁钒液流电池电解液,所述电解液包括:正极电解液和负极电解液;所述正极电解液包括铁离子和第一钒离子;所述负极电解液包括第二钒离子,且所述负极电解液中不含有铁离子;

所述电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$;

其中, C_1 为所述铁离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_2 为所述第一钒离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_3 为所述第二钒离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; V_1 为所述正极电解液的体积,单位为L; V_2 为所述负极电解液的体积,单位为L。

[0007] 在一些实施例中,所述电解液进一步满足: $C_2 = C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 。

[0008] 在一些实施例中,所述电解液进一步满足如下特征中的至少一者:

- a) $1.0 \leq C_1 \leq 1.5$;
- b) $1.5 \leq C_2 \leq 1.8$;
- c) $1.0 \leq C_3 \leq 1.4$;
- d) $0.33 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 。

[0009] 在一些实施例中,所述负极电解液还包括活性离子;所述活性离子的标准氧化还原电势为 $-0.5V \sim -0.3V$;所述电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$;
其中, C_4 为所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

[0010] 在一些实施例中,所述活性离子选自钛离子、铬离子、亚磷酸根离子中的至少一种;或者
所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度 C_4 满足: $0.1 \leq C_4 \leq 0.6$ 。

[0011] 在一些实施例中,所述正极电解液还包括第一硫酸根离子,所述负极电解液还包括第二硫酸根离子,所述电解液进一步满足;
 $0.5 \leq C_5/C_2 \leq 1.0$,且 $0.25 \leq C_6/C_3 \leq 0.75$;
其中, C_5 为所述第一硫酸根离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_6 为所述第二硫酸根离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

[0012] 在一些实施例中,所述电解液进一步满足:

- e) $1.0 \leq C_5 \leq 1.5$;
- f) $0.6 \leq C_6 \leq 0.8$ 。

[0013] 在一些实施例中,所述正极电解液还包括第一氯离子,所述负极电解液还包括第二氯离子,所述电解液进一步满足:
 $2.5 \leq (C_5 + C_7)/C_2 \leq 6.0$,且 $4.0 \leq (C_6 + C_8)/C_3 \leq 7.5$;
其中, C_7 为所述第一氯离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_8 为所述第二氯离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。

[0014] 在一些实施例中,所述电解液进一步满足:

- g) $4.0 \leq C_7 \leq 8.0$;
- h) $6.0 \leq C_8 \leq 10$ 。

[0015] 在一些实施例中,本申请还提供一种铁钒液流电池电解液的制备方法,包括:
取含铁离子的原料、含第一钒离子的原料溶解至游离酸得到第一混合溶液,然后加纯水、定容,得到正极电解液;
取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液,加纯水、定容,得到负极电解液,且所述负极电解液中不含有铁离子;

电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$;

其中, C_1 为所述铁离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_2 为所述第一钒离子在所述正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_3 为所述第二钒离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; V_1 为所述正极电解液的体积,单位为L; V_2 为所述负极电解液的体积,单位为L。

[0016] 在一些实施例中,取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液的步骤,还进一步包括:

将含有活性离子的原料一并加入至所述第二混合溶液中;

其中,所述活性离子的标准氧化还原电势为 $-0.5V\sim-0.3V$;所述电解液进一步满足: $C_2>C_3$,且 $(C_1+C_2)\times V_1=(C_3+C_4)\times V_2$; C_4 为所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L 。

[0017] 在一些实施例中,所述活性离子选自钛离子、铬离子中的至少一种;或者所述含有活性离子的原料选自硫酸钛、硫酸铬中的至少一种。

[0018] 在一些实施例中,取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液的步骤,还进一步包括:

当所述电解液的放电能量降低至初始放电能量的70%时,将含有活性离子的原料一并加入至所述第二混合溶液中;

其中,所述活性离子为亚磷酸根离子;或者

所述含有活性离子的原料选自亚磷酸、亚磷酸铬中的至少一种;或者

所述电解液进一步满足: $C_2>C_3$,且 $(C_1+C_2)\times V_1=(C_3+C_4)\times V_2$; C_4 为所述活性离子在所述负极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L 。

[0019] 在一些实施例中,所述含铁离子的原料选自硫酸亚铁、硫酸铁、氯化亚铁中的至少一种;或者

所述含第一钒离子的原料选自硫酸氧钒、硫酸钒、氯氧钒、氯化钒中的至少一种;或者

所述含第二钒离子的原料选自硫酸钒、氯化钒、氧化钒中的至少一种;或者

所述游离酸选自硫酸、盐酸中的至少一种。

[0020] 在一些实施例中,本申请还提供一种液流电池,包括正极、负极、电解液和隔膜,所述电解液采用所述的铁钒液流电池电解液;或者,所述电解液采用所述的制备方法制备得到的铁钒液流电池电解液。

[0021] 有益效果:与现有技术相比,本申请的一种铁钒液流电池电解液,包括:正极电解液和负极电解液;正极电解液包括铁离子和第一钒离子;负极电解液包括第二钒离子,且所述负极电解液中不含有铁离子;电解液满足: $C_2>C_3$,且 $(C_1+C_2)\times V_1=C_3\times V_2$;其中, C_1 为铁离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L ; C_2 为第一钒离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L ; C_3 为第二钒离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L ; V_1 为正极电解液的体积,单位为 L ; V_2 为负极电解液的体积,单位为 L 。本申请的电解液中,当满足 $C_2>C_3$,且 $(C_1+C_2)\times V_1=C_3\times V_2$ 的范围时,可以保证正极电解液、负极电解液中至少一者的金属离子能够完全参与反应,不存在闲置的金属离子,完全省去了长时间的循环优化运行,一步达到最佳放大能量和能量效率,由于金属离子可以充分被利用,从而保证了最大放电能量,以提供了电解液的能量密度;此外,由于负极电解液中不存在铁离子,因此不会存在铁离子向正极迁移的问题,这样使得正负极可充电活性物质的量达到平衡,能进一步提高电池的放电容量。

[0022] 可以理解的是,本申请实施例的铁钒液流电池电解液的制备方法和液流电池可以包括上述铁钒液流电池电解液的所有技术特征和有益效果,在此不再赘述。

具体实施方式

[0023] 下面将结合本申请实施例,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。

显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0024] 在本申请的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“相连”、“连接”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接或可以相互通讯;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。在本申请的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个特征。

[0025] 下文的公开提供了许多不同的实施方式或例子用来实现本申请的不同结构。为了简化本申请的公开,下文中对特定例子的部件和设置进行描述。当然,它们仅仅为示例,并且目的不在于限制本申请。

[0026] 申请人发现,全钒、Fe-Cr、Na-S、Zn-Br等金属离子液流电池作为目前发展势头强劲的绿色环保蓄能电池,均是以不同价态离子作为正负极活性物质溶解于支持电解质中呈液态循环流动状态的氧化还原储能液流电池。其中全钒、Fe-Cr等已经放大应用于可再生能源储能、电网调峰、备用电源等领域。然而,众多液流电池充放电以正负极离子电对的氧化还原为基础的,其存在有许多缺点。例如,许多系统的氧化还原电对是不稳定的,部分有强氧化性且难以还原或继续氧化,容易从溶液中沉淀、产生挥发性气体等。这样一来,为了规避以上缺陷,现有的处理方法不得不实行限制性操作条件,使用昂贵离子膜,电极附催化剂、添加外部热管理设备等。这些措施显著增加了电池操控的复杂性和整个系统的成本。因此,迫切需要对现有氧化还原流电池系统进行改进。

[0027] 相对于具有高氧化性的氧化还原电子对(如 V^{n+}),Fe-V电对对传统昂贵的磺化四氟醚、全氟磺酸、乙烯基含氟聚合物等昂贵得离子交换膜需求降低,其他低成本离子膜将降低电池成本。由于其正负极反应电对的特殊性:正极为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 反应,负极为 V^{3+} 和 V^{2+} 参与反应,正极巧妙避开了 V^{5+} 钒离子在正极高温不稳定缺陷,其耐高温能力显著提升。由于热带地区和寒带地区夏季和冬季极端环境温度,造成其对储能电解液抗高低温需求更加严格。随着研究不断深入,Fe-V离子电解液热稳定性和能量密度在不断提高,其所具有作为高温和寒带地区储能产业化前景已经极具吸引力。

[0028] 在Fe-V电解液体系中,正负极电解液初始状态完全相同:即含有等量的铁离子和钒离子,且价态相同;充放电时,正极铁离子参与充放电反应, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间进行转换,钒离子不参加反应,属于闲置状态;负极钒离子参与充放电反应, V^{2+} 与 V^{3+} 进行转换,铁离子不参加反应,属于闲置状态,充放电范围通常在0.5V-1.35V。由于正极电解液中的钒离子 V^{n+} ,负极电解液的铁离子 Fe^{n+} 均不参与反应,属于呆滞状态,这使得钒离子利用率很低,相应电解液的性能比很低,两极的呆滞离子使得电解液的能量密度偏低,约为15Wh/L(低于全钒电池的20Wh/L),这就造成获得高的系统放电容量,将带来系统占地大,运输成本高等问题。同时,铁的离子电学活性较低,这导致Fe-V电解液系统的电压效率很低——明显低于全钒电解液系统5-10个百分点,这又造成系统功率单元性价比很低。同时,由于电池的离子膜

不能完全阻挡离子扩散,因此会有一些的铁离子和钒离子穿越离子膜。由于 Fe^{2+} 随着循环次数增加将大量迁往正极,会造成正负极可充电活性物质严重不匹配,放电容量进一步降低。

[0029] 基于此,需要提供一种新的铁钒液流电池电解液,以解决上述的问题。

[0030] 本申请实施例提供一种铁钒液流电池电解液,电解液包括:正极电解液和负极电解液;正极电解液包括铁离子和第一钒离子;负极电解液包括第二钒离子,且负极电解液中不含有铁离子;电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$;其中, C_1 为铁离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L ; C_2 为第一钒离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L ; C_3 为第二钒离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为 mol/L ; V_1 为正极电解液的体积,单位为 L ; V_2 为负极电解液的体积,单位为 L 。

[0031] 可以理解的是,本申请的电解液中,由于负极电解液中不含有铁离子,因此不存在闲置的离子,此时当满足 $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的范围时,通过控制反应条件,可以保证负极电解液中的第二钒离子、正极电解液中的铁离子和正极电解液中的部分第一钒离子参与反应,即可以实现正极电解液、负极电解液中的至少一者的离子是能够被充分利用的,如此可以保证正负极离子达到最大放电能量,以提高电解液的能量密度(每升电解液可释放出的最大电量),且对应液流电池的充放电截止电压条件由 $0.5\text{V}-1.35\text{V}$ (开路电压)拓展至 $0.5\text{V}-1.54\text{V}$ (开路电压)。由于正负极钒离子浓度不一致(正极大于负极),可以保证正极电解液中有闲置的钒离子以四价状态存在,避免了充放电过程中,正极电解液的钒离子全部从四价变成五价后产生沉淀,从而影响正极电解液的稳定性。在实际充放电运行中,当满足 $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 时,可以完全省去电池长时间的优化循环运行,一步达到最佳放大能量和能量效率,且正极电解液中的铁离子可以使铁钒液流电池电解液具有较好的耐温性。此外,由于负极电解液中不存在铁离子,因此不会存在铁离子向正极电解液迁移的问题,如此使得正负极可充电活性物质的量达到平衡,能进一步提高电池的放电容量。因此,随着电解液中 Fe/V 离子浓度配比调整和正负极体积比例变化及充电截止电压的提升, Fe-V 离子电解液混酸电池能量效率、能量密度及电解液利用率均获得不同程度提升,这表明经过以上优化,可以在降低系统成本基础上,再次将电池性能提高。

[0032] 在一些实施例中,电解液进一步满足: $C_2 = C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 。可以理解的是,当满足 $C_2 = C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的范围时,此时正极的第一钒离子在外部工艺调节下能够全部参与反应,使得系统整体离子利用率提高,电解液的性能提高,同时由于正极的钒离子参与了反应,正极也不存在闲置的离子,因此系统电压效率得到了提升,这是因为铁离子反应活性低于钒离子,钒离子反应可以释放更多 H^+ 来提高电解液电导率。

[0033] 在一些实施例中,铁离子在正极电解液中的摩尔浓度 $C_1 \text{mol/L}$ 进一步满足: $1.0 \leq C_1 \leq 1.5$;例如, $C_1 \text{mol/L}$ 可以是 1.0 mol/L 、 1.1 mol/L 、 1.2 mol/L 、 1.3 mol/L 、 1.4 mol/L 、 1.5 mol/L 中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以进一步提高电解液的能量密度。

[0034] 在一些实施例中,第一钒离子在所述正极电解液中的摩尔浓度 $C_2 \text{mol/L}$ 进一步满足: $1.5 \leq C_2 \leq 1.8$;例如, $C_2 \text{mol/L}$ 可以是 1.5 mol/L 、 1.6 mol/L 、 1.7 mol/L 、 1.8 mol/L 中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以进一步提高电解液的能量密度。

[0035] 在一些实施例中,第二钒离子在所述正极电解液中的摩尔浓度 $C_3 \text{mol/L}$ 进一步满足: $1.0 \leq C_3 \leq 1.4$;例如, $C_3 \text{mol/L}$ 可以是 1.0 mol/L 、 1.1 mol/L 、 1.2 mol/L 、 1.3 mol/L 、 1.4

mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以进一步提高电解液的能量密度。

[0036] 在一些实施例中,正极电解液的体积 V_1 和负极电解液的体积 V_2 进一步满足: $0.33 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 。例如, V_1/V_2 的值可以是0.33、0.4、0.5、0.6、0.7中的任意一值或任意两值之间的范围。可以理解的是,通过调整正极电解液和负极电解液的体积,以实现各自电解液中金属离子的浓度在规定范围内,当满足以上的范围,可以保证各金属离子能够充分被利用。

[0037] 在一些实施例中,负极电解液还包括活性离子;活性离子的标准氧化还原电势为-0.5V~-0.3V;电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1+C_2) \times V_1 = (C_3+C_4) \times V_2$;其中, C_4 为活性离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。可以理解的是,为了进一步优化正负极电解液的体积比和离子浓度比,可以在负极电解液中添加活性离子,以避免电解液初期的平衡过程。通过加入活性离子,以匹配正极电解液中的活性物质,如第一钒离子、铁离子等,这样能够进一步提高充放电容量,也可以避免需要通过增加负极电解液的体积来增加负极反应物的措施,负极溶液加入活性离子目的是取代替换掉传统负极溶液中呆滞的 Fe^{2+} ,维持整体充电平衡,提高放电能量密度。由此,活性离子的加入既可以免去前期充电过程中,正负极溶液达到平衡浓度所需所消耗的大量电量,也可以进一步提高与正极电解液中的活性物质的匹配程度,这可以大幅提高电池电压效率。

[0038] 在一些实施例中,标准氧化还原电势是指在标准条件下(温度25°C、压力1 atm、溶质浓度1 mol/L)相对于标准氢电极的测定的氧化还原电势。它用来评价化学反应的力学趋势和反应的方向性。标准氧化还原电势以V(伏)为单位,表示了一个化学反应中电子的传递方向和能量变化。在电化学反应中,氧化还原电势越正,说明该反应越有利于发生氧化反应;反之,若氧化还原电势越负,说明该反应越有利于发生还原反应。当活性离子的标准氧化还原电势满足-0.5V~-0.3V的范围时,此时的氧化还原电势接近或低于 $V^{2+}-V^{3+}$,可以在钒离子反应接近结束时开始启动活性离子的反应,且可以适当放大电池的充放电电压范围,在不加剧析氢副反应的同时,实现负极可用活性物质增加,提高正极溶液利用率提高放电量;还可以提高溶液充放电活性离子为低成本金属离子,实现降低系统成本目标,活性离子引入还可以提高高温下溶液稳定性。

[0039] 在一些实施例中,活性离子选自钛离子、铬离子、亚磷酸根离子中的至少一种;其中,钛离子在不同价位之间转换的标准氧化还原电势为-0.37V;铬离子在不同价位之间转换的标准氧化还原电势为-0.424V;亚磷酸根离子在不同价位之间转换的标准氧化还原电势为-0.499V。

[0040] 在一些实施例中,活性离子在负极电解液中的摩尔浓度 C_4 mol/L满足: $0.1 \leq C_4 \leq 0.6$ 。例如, C_4 mol/L可以是0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L中的任意一者或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以进一步提高电解液的能量密度。优选的,活性离子在负极电解液中的摩尔浓度 C_4 mol/L满足: $0.4 \leq C_4 \leq 0.5$ 。

[0041] 在一些实施例中,正极电解液还包括第一硫酸根离子,负极电解液还包括第二硫酸根离子,电解液进一步满足; $0.5 \leq C_5/C_2 \leq 1.0$,且 $0.25 \leq C_6/C_3 \leq 0.75$;其中, C_5 为第一硫酸根离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_6 为第二硫酸根离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。可以理解的是,通过在电解液体系中引入第一硫酸根离子和第二硫酸根离子,当满足 $0.5 \leq C_5/C_2 \leq 1.0$,且 $0.25 \leq C_6/C_3 \leq 0.75$ 的范围时,硫酸根离子加入可

以增强Fe离子在 V^{n+} 溶液中溶解度,提高溶液在高温下稳定性;相较纯HCl电解液,可以显著降低储罐内HCl的饱和蒸汽压,降低 Cl_2 的生成量,减少辅助设备耐腐蚀成本。

[0042] 在一些实施例中,电解液优选的满足: $0.6 \leq C_5/C_2 \leq 0.8$,且 $0.4 \leq C_6/C_3 \leq 0.6$ 。

[0043] 在一些实施例中,第一硫酸根离子在正极电解液中的摩尔浓度 C_5 mol/L进一步满足: $1.0 \leq C_5 \leq 1.5$ 。例如, C_5 mol/L可以是1.0 mol/L、1.1 mol/L、1.2 mol/L、1.3 mol/L、1.4 mol/L、1.5 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以保证正极电解液提高正极溶液中高浓度 V^{5+} 与 Fe^{3+} 在高温下的稳定性,抑制沉淀结晶出现,维持电池的放电能量密度。

[0044] 在一些实施例中,第二硫酸根离子在负极电解液中的摩尔浓度 C_6 mol/L进一步满足: $0.6 \leq C_6 \leq 0.8$ 。例如, C_6 mol/L可以是0.6 mol/L、0.7 mol/L、0.8 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以保证负极电解液提高低温下稳定性(低的 H^+ 有增大负极 V^{2+} 与 V^{3+} 的稳定性),按照以上硫酸根浓度值,负极溶液既满足溶解性,又不会因游离酸根浓度大造成V离子沉淀。

[0045] 在一些实施例中,正极电解液还包括第一氯离子,负极电解液还包括第二氯离子,电解液进一步满足: $2.5 \leq (C_5+C_7)/C_2 \leq 6.0$,且 $4.0 \leq (C_6+C_8)/C_3 \leq 7.5$;其中, C_7 为第一氯离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_8 为第二氯离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。可以理解的是,通过在电解液中进一步增加氯离子,能够形成稳定的中性物质 $VO_2Cl(H_2O)_2$,使得氯离子在硫酸体系中可以显著提升溶液中钒离子稳定性,将传统的流动氧化还原电池中操作温度范围提升至 $\leq 45^\circ C$ 。当满足以上的范围时,氯离子和钒离子的浓度为正、负极溶液经过长期运行达到平衡后达到最大放电容量时的配比,可以免去系统再次长期运行达到最佳效果;此范围可达到对正负极溶液高温稳定性的最佳浓度,并达到最优的效率。

[0046] 在一些实施例中,第一氯离子在所述正极电解液中的摩尔浓度 C_7 mol/L进一步满足: $4.0 \leq C_7 \leq 8.0$;例如, C_7 mol/L可以是4.0 mol/L、5.0 mol/L、6.0 mol/L、7.0 mol/L、8.0 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以进一步提高正极电解液耐高温性能,这是因为达到特定 Cl^- 浓度范围时,在高温 $>40^\circ C$,SOC $>80\%$, Cl^- 可与 V^{5+} 反应生成 Cl_2 和 V^{4+} ,降低溶液沉淀风险且合适 Cl^- 浓度使得 Cl_2 量可控,同时正极 Cl^- 与 V^{n+} 浓度为与负极浓度的平衡值,即随循环进行不再由于迁移而改变的最优值。优选的,第一氯离子在所述正极电解液中的摩尔浓度 C_7 mol/L进一步满足: $5.5 \leq C_7 \leq 7.0$ 。

[0047] 在一些实施例中,第二氯离子在所述负极电解液中的摩尔浓度 C_8 mol/L进一步满足: $6.0 \leq C_8 \leq 10$;例如, C_8 mol/L可以是6.0 mol/L、7.0 mol/L、8.0 mol/L、9.0 mol/L、10 mol/L中的任意一值或任意两值之间的范围。当满足以上的范围,可以进一步高负极电解液活性离子稳定性,即保证除与离子结合的酸根离子外,游离离子处于适当范围(过量游离离子将使得负极溶液在低温下陈定率增加),同时正极 Cl^- 与 V^{n+} 浓度为与负极浓度的平衡值,即随循环进行不再由于迁移而改变的最优值。优选地,第二氯离子在所述负极电解液中的摩尔浓度 C_8 mol/L进一步满足: $6.0 \leq C_8 \leq 8.5$ 。

[0048] 在一些实施例中,通过加入氯离子,铁钒液流电解液电池操作温度窗口依然可维持在 $-15^\circ C \sim 55^\circ C$,系统高低温稳定性良好。

[0049] 在一些实施例中,提供一种铁钒液流电池电解液的制备方法,包括:

取含铁离子的原料、含第一钒离子的原料溶解至游离酸得到第一混合溶液,然后加纯水、定容,得到正极电解液;

取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液,加纯水、定容,得到负极电解液,负极电解液中不含有铁离子;

电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$;

其中, C_1 为铁离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_2 为第一钒离子在正极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; C_3 为第二钒离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L; V_1 为正极电解液的体积,单位为L; V_2 为负极电解液的体积,单位为L。

[0050] 可以理解的是,本申请的制备方法中,原料溶解至游离酸后,加入适量的纯水定容,可以确保正极和负极电解液的完全溶解性,避免沉淀或不稳定产物的形成。电解液浓度平衡满足 $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的条件,确保正极和负极电解液中的离子浓度相适应,维持正极与负极反应的平衡。本申请的方法通过调节正极和负极电解液中的离子浓度和体积比例,可以优化电池性能,如提高能量密度和电流密度,增加电池的寿命和稳定性。

[0051] 在一些实施例中,取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液的步骤,还进一步包括:将含有活性离子的原料一并加入至第二混合溶液中;其中,活性离子的标准氧化还原电势为-0.5V~-0.3V;电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$; C_4 为活性离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。可以理解的是,活性离子具有较低的标准氧化还原电势,可以促进反应速率,提高电池的动力学性能。通过调节活性离子在负极电解液中的摩尔浓度(C_4),可以帮助平衡正极和负极反应之间的电荷传递和离子迁移,提高电池的效率 and 稳定性。当进一步满足 $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$ 的范围时,有助于减小电池在反应中的能量损失,提高利用率,增加能源转换效率。其中,活性离子选自钛离子、铬离子中的至少一种;含有活性离子的原料选自硫酸钛、硫酸铬中的至少一种。

[0052] 在一些实施例中,取含第二钒离子的原料溶解至游离酸得到第二混合溶液的步骤,还进一步包括:当电解液的放电能量降低至初始放电能量的50~80%时,将含有活性离子的原料一并加入至第二混合溶液中;电解液进一步满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$; C_4 为活性离子在负极电解液中的摩尔浓度,单位为mol/L。需要说明的是,放电能量指能量密度,由于电池经历若干充放电循环放电电量会逐渐下降(由于钒离子迁移或析氢导致),当其衰减至初始高点的50~80%时,即为添加节点。优选的添加节点为70%,在这个条件下加入亚磷酸根,此时负极溶液为还原环境,可以避免亚磷酸被瞬间氧化为磷酸。其中,活性离子为亚磷酸根离子;含有活性离子的原料选自亚磷酸、亚磷酸铬中的至少一种。

[0053] 在一些实施例中,含第一钒离子的原料选自硫酸氧钒、硫酸钒($V_2(SO_4)_3$)、氯氧钒($VOCl_2$)、氯化钒(VCl_3)中的至少一种。

[0054] 在一些实施例中,含第二钒离子的原料选自硫酸钒($V_2(SO_4)_3$)、氯化钒(VCl_3)、氧化钒(V_2O_3)中的至少一种。

[0055] 在一些实施例中,游离酸选自硫酸、盐酸中的至少一种。

[0056] 在一些实施例中,提供一种液流电池,包括正极、负极、电解液和隔膜。

[0057] 实施例1

公开了一种液流电池,该液流电池采用的铁钒液流电池电解液包括负极电解液和正极电解液。

[0058] 溶液配制:

正极电解液:4价钒离子(V^{2+})的一定钒浓度的HCl或 H_2SO_4 溶液,加入 Fe^{2+} (其可以是盐酸盐或硫酸盐), $50^{\circ}C$ 条件下搅拌4 h至完全溶解,再加入HCl和 H_2SO_4 及水定容至所需浓度参数,得到正极电解液。

[0059] 负极电解液,3价钒离子(V^{3+})的一定钒浓度的HCl或 H_2SO_4 溶液, $50^{\circ}C$ 条件下搅拌4 h至完全溶解,再加入HCl和 H_2SO_4 及水定容至所需浓度参数,得到负极电解液。

[0060] 其中,正极电解液和负极电解液中各离子的摩尔浓度和体积参见表1,且电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 。

[0061] 取配置好的电解液,进行充放电模式运行,包括:以电流密度 110 mA/cm^2 恒流充电至 1.6 V 电压;恒压 1.6 V 充电至电池OCV为 1.54 V ;以电流密度 110 mA/cm^2 恒流放电至电压 1 V 。控制电池系统平均运行温度 $55^{\circ}C$ 。

[0062] 测试对应电解液能量密度和电解液利用率,结果参见表1。具体测试为:能量密度=实际放电瓦时能量/电解液总体积(正负极电解液体积之和);电解液利用率=实际放电能量(Wh/瓦时)/理论放电能量(Wh/瓦时)。

[0063] 实施例2-5

具体电解液的配置同实施1,不同之处在于电解液中各离子的摩尔浓度不同。

[0064] 实施例6

具体电解液的配置同实施1,不同之处在于,电极液满足: $C_2 = C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 。

[0065] 实施例7

具体电解液的配置同实施1,不同之处在,在负极电极液中加入了活性离子 Cr^{3+} ,且电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$ 。具体摩尔浓度参见表1。

[0066] 实施例8

具体电解液的配置同实施1,不同之处在,电解液的放电能量降低至初始放电能量的70%时,在负极电极液中加入了活性离子 PO_3^{3-} ,且电解液满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4) \times V_2$ 。具体摩尔浓度参见表1。

[0067] 对比例1

采用的正极电解液和负极电解液的组成如下:

	Fe/mol/L	V^{n+} mol/L	体 积/L	SO_4^{2-} / mol/L	Cl/ mol/L	能量密 度 Wh/L	电解液 利用 率%
正极	1.0	1.5	5	1.2	7.0	15	64.8
负极	1.0	1.5	5	1.2	7.0		

[0068] 以上为常规Fe/V电解液的活性离子、酸根离子和体积的配比,此种配方将导致负极 Fe^{2+} 处于呆滞状态无法利用,且随充放电进行, Fe^{2+} 的快速迁移将导致正极电解液过高的Fe浓度而沉淀。

[0069] 对比例2

具体制备过程同实施例1,不同之处在于,不满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的

范围。

[0070] 对比例3

具体制备过程同实施例1,不同之处在于,不满足: $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的

范围。

[0071] 表1

	C_1 mol/L	C_2 mol/L	C_3 mol/L	V_1 L	V_2 L	C_4 mol/L	C_5 mol/L	C_6 mol/L	C_7 mol/L	C_8 mol/L	能量 密度 Wh/L	电解液 利用 率%
实施 例1	1.0	1.5	1.2	4.8	10	/	1.0	0.6	6	7	21.5	71.3
实施 例2	1.1	1.6	1.0	2	5	/	1.2	0.7	5.8	6.8	19.2	70.8
实施 例3	1.2	1.6	1.3	5	10.8	/	1.4	0.8	7	7.8	19.8	67
实施 例4	1.3	1.7	1.4	5	10.7	/	1.3	0.6	6	8	23.2	72
实施 例5	1.4	1.8	1.3	5	12.3	/	1.4	0.6	5.5	6.0	24.8	73
实施 例6	1.5	1.5	1.5	5	10	/	1.4	0.8	6	7.5	18.5	69
实施 例7	1.1	1.5	1.2	5	8.125	0.4	1.5	0.7	6.2	8.5	29.5	85.1
实施 例8	1.2	1.7	1.3	5	9	0.5	1.4	0.8	6	7.7	32.7	88.3
对比 例2	1.3	1.3	1.6	5	5	/	1.4	0.8	8	8.5	14.5	64.2
对比 例3	1.4	1.4	1.5	5	5	/	1.4	0.8	8	8.5	17.8	66.7

[0072] 以上表格中能量密度及电解液利用率均取电池前50循环均值;

由表1可知,在Fe/V电解液中,实施例1-5满足 $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的范围,实施例6满足 $C_2 = C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = C_3 \times V_2$ 的范围,实施例7-8满足 $C_2 > C_3$,且 $(C_1 + C_2) \times V_1 = (C_3 + C_4)$ 的范围,使得电池可以得到最高的活性物质利用率和放电能量密度,发挥最优性能,而对比例1-3中由于不满足关系式的离子配比则能量密度较低,且溶液高温稳定性下降。

[0073] 且实施例7-8可以进一步表明了,当负极电解液加入活性物质来弥补负极活性物

质不足时,电池能量密度获得进一步提高,同时按照放电能量与电解液总体成本分摊,电解液成本得到进一步下降,溶液高温稳定性较高。

[0074] 以上对本申请实施例所提供的一种铁钒液流电池电解液及液流电池进行了详细介绍,本申请中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的技术方案及其核心思想;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申请各实施例的技术方案的范围。