



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119833686 A

(43) 申请公布日 2025.04.15

(21) 申请号 202411955690.6

(22) 申请日 2024.12.28

(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20-10号

(72) 发明人 宋明明 高新亮 孙潇林 安阳  
张娅

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种铁铬液流电池电解液及其恢复方法

(57) 摘要

本发明提供一种铁铬液流电池电解液及其恢复方法,铁铬液流电池电解液的正极电解液中含有铁离子、铬离子、支持电解质和恢复离子;负极电解液中含有铁离子、铬离子和支持电解质;所述恢复离子为钒离子、锰离子、溴离子和钴离子中的一种或多种。所述铁铬液流电池电解液的恢复方法包括:将电池充电至正极电解液中的恢复离子到达氧化态,加入还原剂将恢复离子还原到还原态;持续充电,并持续监控正极电解液、负极电解液中的铁离子、铬离子的价态和浓度,当恢复到初试状态时,结束恢复。本发明铁铬液流电池电解液成分科学、合理,该电解液能利用恢复离子的高反应电势,实现化学还原,即实现电解液恢复;其恢复过程无残留,不影响电池的性能。

1. 一种铁铬液流电池电解液,其特征在于,包括正极电解液和负极电解液;所述正极电解液中含有铁离子、铬离子、支持电解质和恢复离子;所述负极电解液中含有铁离子、铬离子和支持电解质;

所述恢复离子为钒离子、锰离子、溴离子和钴离子中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述铁铬液流电池电解液,其特征在于,所述正极电解液中恢复离子浓度为0.2~3M。

3. 根据权利要求1所述铁铬液流电池电解液,其特征在于,所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种;

和/或,所述铁离子的浓度为0.5~2M,铬离子的浓度为0.5~2M。

4. 一种铁铬液流电池,其特征在于,包括正电极、隔膜、负电极和权利要求1-3任意一项所述铁铬液流电池电解液。

5. 一种权利要求1-3任意一项所述铁铬液流电池电解液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤,正极电解液:将铁源、铬源、支持电解质和恢复离子源混合而成;负极电解液:将铁源、铬源和支持电解质恢复离子源混合而成。

6. 根据权利要求5所述铁铬液流电池电解液的制备方法,其特征在于,所述恢复离子源为偏钒酸铵、 $V_2O_4$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $VCl_3$ 、 $VOC1_2$ 、 $VOSO_4$ 、 $V_2(SO_4)_3$ 、硫酸锰、氯化锰、磷酸锰、 $MnO$ 、氢溴酸、溴水、硫酸钴和氯化钴中的一种或多种;

和/或,所述铁源为硫酸亚铁、氯化亚铁、铁粉、铁铬合金、氧化亚铁 $FeO$ 和氧化铁 $Fe_2O_3$ 中的一种或多种;

和/或,所述铬源为三氯化铬 $CrCl_3$ 、铁铬合金和硫酸铬 $CrSO_4$ 中的一种或多种;

和/或,所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种。

7. 一种权利要求1-3任意一项所述铁铬液流电池的恢复方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、将电池充电至正极电解液中的恢复离子达到氧化态;

步骤2、向正极电解液中加入还原剂,将恢复离子还原到还原态,如恢复到电池初始容量,结束恢复,否则回到步骤1。

8. 根据权利要求7所述铁铬液流电池的恢复方法,其特征在于,当电池失衡容量衰减到初始的70-90%时,开始恢复。

9. 根据权利要求7所述铁铬液流电池的恢复方法,其特征在于,所述恢复离子为钒离子时,其氧化态为五价钒离子 $VO_2^+$ ,其还原态为四价钒离子 $VO^{2+}$ ;所述恢复离子为锰离子时,其氧化态为 $Mn^{3+}$ ,其还原态为 $Mn^{2+}$ ;所述恢复离子为溴离子时,其氧化态为 $Br^{2+}$ ,其还原态为 $Br^-$ ;所述恢复离子为钴离子时,其氧化态为 $Co^{3+}$ ,其还原态为 $Co^{2+}$ 。

10. 根据权利要求7所述铁铬液流电池的恢复方法,其特征在于,所述还原剂为甲醛、甲酸、乙酸、柠檬酸、葡萄糖、果糖、酒石酸和维生素C中的一种或多种。

## 一种铁铬液流电池电解液及其恢复方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术,尤其涉及一种铁铬液流电池电解液及其恢复方法。

### 背景技术

[0002] 由于铬的析氢速率高,采用铬为负极活性物质的液流电池衰减较快,表现为负极持续析氢,正极电解液中的离子价态持续升高,这导致电池中可发挥作用的活性离子浓度逐渐降低,严重限制了此类液流电池的商业化。

[0003] 通常在液流电池容量损失后,可以在正极加入还原物质,将正极活性离子还原达到恢复的目的,但对于铁离子为正极反应的电池,铁离子的氧化还原电势较低,很难将有机还原物质完全氧化,反应结束后大量的有机物残留在正极溶液中,损害电池的性能,表现在电池的电压效率下降,电池极化严重。

[0004] 目前已经报道的铁铬液流电池的恢复方法包括,普遍采用间接还原的方法,(1)采用含亚铁离子的溶液作为阳极,将铁铬电池中的正极或者负极作为阴极,通过电解的方法,将铁铬电池的电解液价态降低,达到恢复的目的,这样做,实质上是以新的亚铁离子来置换铁铬电池中的三价铁离子,进而实现电池的恢复。因此在产业化过程中不具备经济性。因为恢复过程会产生大量的三价铁溶液,无法在项目现场就地处理,需要运输到第三方进行三价铁离子溶液的处理工作。(2)以钒电池电解液为阳极,将铁铬电池的电解液作为阴极,通过电解的方法,将铁铬电解液价态还原降低,然后再向氧化后的钒电解液中加入还原剂将其还原恢复到初试态。这种方法虽然可以实现铁铬电解液的恢复,而且可以持续的循环操作。但钒离子会透过电解槽的隔膜持续的进入铁铬电解液中,导致钒的损失,另外,需要搭建用于电解还原和恢复的系统,设备复杂,投资巨大。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,针对目前铁铬液流电池恢复存在的诸多问题,提出一种铁铬液流电池电解液,该电解液成分科学、合理,该电解液能利用恢复离子的高反应电势,实现化学还原,即实现电解液恢复;其恢复过程无残留,不影响电池的性能。

[0006] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种铁铬液流电池电解液,包括正极电解液和负极电解液;所述正极电解液中含有铁离子、铬离子、支持电解质和恢复离子;所述负极电解液中含有铁离子、铬离子和支持电解质;

[0008] 所述恢复离子为钒离子( $\text{VO}^{2+}$ )、锰离子( $\text{Mn}^{2+}$ )、溴离子( $\text{Br}^-$ )和钴离子( $\text{Co}^{2+}$ )中的一种或多种。

[0009] 进一步地,所述正极电解液中恢复离子浓度为 $0.2 \sim 3\text{M}$ 。

[0010] 进一步地,所述恢复离子优选为钒离子,优选浓度为 $0.5 \sim 2\text{M}$ 。

- [0011] 进一步地,所述恢复离子优选为锰离子,优选浓度为0.51~2M。
- [0012] 进一步地,所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种,其中以氢离子计量,浓度为0.1~3M,优选为0.3~2M。
- [0013] 进一步地,所述铁离子的浓度为0.5~2M,铬离子的浓度为0.5~2M。
- [0014] 本发明的另一个目的还公开了一种铁铬液流电池,包括正电极、隔膜、负电极和所述铁铬液流电池电解液。
- [0015] 本发明的另一个目的还公开了一种铁铬液流电池电解液的制备方法,包括以下步骤,正极电解液:将铁源、铬源、支持电解质和恢复离子源混合而成;负极电解液:将铁源、铬源和支持电解质恢复离子源混合而成。
- [0016] 进一步地,所述恢复离子源为偏钒酸铵(AMV)、 $V_2O_4$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $VCl_3$ 、 $VOCl_2$ 、 $VOSO_4$ 、 $V_2(SO_4)_3$ 、硫酸锰( $MnSO_4$ )、氯化锰( $MnCl_2$ )、磷酸锰、 $MnO$ 、氢溴酸、溴水、硫酸钴和氯化钴中的一种或多种。
- [0017] 进一步地,所述铁源为硫酸亚铁、氯化亚铁、铁粉、铁铬合金、氧化亚铁 $FeO$ 和氧化铁 $Fe_2O_3$ 中的一种或多种。
- [0018] 进一步地,所述铬源为三氯化铬 $CrCl_3$ 、铁铬合金和硫酸铬 $CrSO_4$ 中的一种或多种。
- [0019] 进一步地,所述支持电解质为盐酸、硫酸和磷酸中的一种或多种。
- [0020] 本发明的另一个目的还公开了一种铁铬液流电池的恢复方法,包括以下步骤:
- [0021] 步骤1、将电池充电至正极电解液中的恢复离子达到氧化态;
- [0022] 步骤2、向正极电解液中加入还原剂,将恢复离子还原到还原态,如恢复到电池初始容量,结束恢复,否则回到步骤1;
- [0023] 进一步地,当电池失衡容量衰减到初始的70-90%时(优选为80%时),开始恢复,进入步骤1。
- [0024] 进一步地,所述恢复过程的平均电流密度为50~200mA/cm<sup>2</sup>。
- [0025] 进一步地,所述恢复离子为钒离子时,其氧化态为五价钒离子 $VO_2^+$ ,其还原态为四价钒离子 $VO^{2+}$ ;所述恢复离子为锰离子时,其氧化态为 $Mn^{3+}$ ,其还原态为 $Mn^{2+}$ ;所述恢复离子为溴离子时,其氧化态为 $Br^{2+}$ ,其还原态为 $Br^-$ ;所述恢复离子为钴离子时,其氧化态为 $Co^{3+}$ ,其还原态为 $Co^{2+}$ 。
- [0026] 进一步地,所述还原剂为甲醛、甲酸、乙酸、柠檬酸、葡萄糖、果糖、酒石酸和维生素C中的一种或多种。
- [0027] 进一步地,所述还原剂的加入量为所需恢复电量对应的化学计量的1~1.2倍。
- [0028] 以还原剂为葡萄糖为例,其理论化学还原计量数为24mol电子/mol,如果电池恢复的充电安时数为2Ah,则需要的葡萄糖为:
- [0029]  $2/96485*3600/24*180.156*1=0.56g$ 。
- [0030] 本发明铁铬液流电池的恢复方法的工作原理,以恢复离子选用锰离子为例:
- [0031] 在电池正常运行时,控制充放电截止电压,使正极仅利用了二价铁与三价铁之间的转化,而锰离子始终保持二价,此过程中的充电截止电压通常在1.2V左右;
- [0032] 当电池失衡容量衰减到初始的80%时,需要进行恢复操作:
- [0033] 1、充电至截止电压2V左右,在电池正极首先发生二价铁转化为三价铁的反应,此时会发生电势的突越,正极发生二价锰转化为三价锰的反应;在恢复过程中,负极发生了三

价铬到二价铬离子的还原反应；

[0034] 2、向正极电解液中加入还原剂,将三价锰离子还原到二价锰离子；

[0035] 3、重复步骤1-2,直至电池容量恢复。

[0036] 本发明一种铁铬液流电池电解液及其恢复方法,与现有技术相比较具有以下优点:

[0037] 1) 本发明铁铬液流电池电解液包含恢复离子,可以利用电池自身独立完成电池的恢复,不需外加恢复装置；

[0038] 2) 本发明铁铬液流电池电解液的恢复方法,利用恢复离子的高反应电势,实现化学还原,即实现电解液恢复,其恢复过程无残留,不影响电池的性能；

[0039] 本发明铁铬液流电池电解液在液流电池领域具有良好的应用前景和大规模生产潜力。

### 具体实施方式

[0040] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:

[0041] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。

[0042] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。

[0043] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。

[0044] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0045] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0046] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0047] 本说明书中,所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0048] 实施例1

[0049] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液和一种恢复方法:

[0050] 所述铁铬液流电池电解液包括:

[0051] 100ml正极电解液,Fe<sup>2+</sup>1.5M,Mn<sup>2+</sup>0.6M,Cr<sup>3+</sup>0.8M,Cl<sup>-</sup>7M,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>0.6M,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.2M;

[0052] 100ml负极电解液,Fe<sup>2+</sup>0.8M,Mn<sup>2+</sup>0.6M,Cr<sup>3+</sup>1.5M,Cl<sup>-</sup>7M,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>0.6M,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.2M;

[0053] 所述铁铬液流电池充放电过程中,平均电流密度100mA/cm<sup>2</sup>,充放电截止电压0.6V-1.2V,恒功率5W持续进行充放电,初始充放电容量为3Ah,循环直至容量衰减到2.5Ah以下,对电池进行恢复,恢复方法下:

[0054] 1、按照充电策略进行充电至截止电压1.2V,使电解液中的二价铁转化为三价；

[0055] 继续恒流150mA/cm<sup>2</sup>充电0.5Ah,此时正极的二价锰被氧化到三价,负极的铬被继续还原。

[0056] 2、向正极溶液中加入0.15g果糖,50℃搅拌反应8h；

- [0057] 电池的容量恢复到3Ah;
- [0058] 在此实施例中,由于锰离子的量超过需要恢复的安时容量,所以未进行循环恢复操作。
- [0059] 实施例2
- [0060] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液和一种恢复方法。
- [0061] 所述铁铬液流电池电解液包括:100ml正极电解液, $\text{Fe}^{2+}1.8\text{M}$ , $\text{Co}^{2+}0.3\text{M}$ , $\text{Cr}^{3+}1.1\text{M}$ , $\text{Cl}^{-}2.5\text{M}$ , $\text{SO}_4^{2-}2.8\text{M}$ ;
- [0062] 100ml负极电解液, $\text{Fe}^{2+}1\text{M}$ , $\text{Co}^{2+}0.3\text{M}$ , $\text{Cr}^{3+}1.8\text{M}$ , $\text{Cl}^{-}2.5\text{M}$ , $\text{SO}_4^{2-}3\text{M}$ ;
- [0063] 所述铁铬液流电池充放电过程中,平均电流密度 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ ,充放电截止电压 $0.65\text{V}-1.18\text{V}$ ,恒功率 $10\text{W}$ 持续进行充放电,初始充放电容量为 $3.5\text{Ah}$ ,循环直至容量衰减到 $2.8\text{Ah}$ 以下,对电池进行恢复,恢复方法下:
- [0064] 1、按照充电策略进行充电至截止电压 $1.18\text{V}$ ,使电解液中的二价铁转化为三价;
- [0065] 继续恒流 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 充电 $0.8\text{Ah}$ ,此时正极的钴离子被氧化到五价,负极的铬被继续还原。
- [0066] 2、向正极溶液中加入 $0.25\text{g}$ 葡萄糖, $55^\circ\text{C}$ 搅拌反应 $10\text{h}$ ,将钴离子还原回到四价;
- [0067] 电池容量得到恢复,钒的价态恢复初始状态。
- [0068] 实施例3
- [0069] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液和一种恢复方法。
- [0070] 所述铁铬液流电池电解液包括:
- [0071] 100ml正极电解液, $\text{Fe}^{2+}1.2\text{M}$ , $\text{VO}^{2+}1\text{M}$ , $\text{Cr}^{3+}0.6\text{M}$ , $\text{Cl}^{-}7\text{M}$ , $\text{PO}_4^{3-}0.2\text{M}$ ;
- [0072] 100ml负极电解液, $\text{Fe}^{2+}0.6\text{M}$ , $\text{VO}^{2+}0.4\text{M}$ , $\text{Cr}^{3+}1.5\text{M}$ , $\text{Cl}^{-}7\text{M}$ , $\text{PO}_4^{3-}0.2\text{M}$ ;
- [0073] 所述铁铬液流电池充放电过程中,平均电流密度 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ ,充放电截止电压 $0.65\text{V}-1.21\text{V}$ ,恒功率 $15\text{W}$ 持续进行充放电,初始充放电容量为 $6\text{Ah}$ ,循环直至容量衰减到 $4.2\text{Ah}$ 以下,对电池进行恢复,恢复方法下:
- [0074] 1、按照充电策略进行充电,至截止电压 $1.21\text{V}$ ,使电解液中的二价铁转化为三价;
- [0075] 2、继续恒流 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ,充电 $1\text{Ah}$ ,此时正极的四价钒部分被氧化到五价,负极的铬被继续还原,此时容量恢复到 $5.2\text{Ah}$ ;
- [0076] 3、向正极溶液中加入 $0.45\text{g}$ 柠檬酸, $60^\circ\text{C}$ 搅拌反应 $15\text{h}$ ,将五价钒还原到四价;
- [0077] 4、继续充电 $0.8\text{Ah}$ ,此时正极的四价钒部分被氧化到五价,负极的铬被继续还原;
- [0078] 5、向正极溶液中加入 $0.35\text{g}$ 柠檬酸, $60^\circ\text{C}$ 搅拌反应 $15\text{h}$ ,将五价钒还原到四价;
- [0079] 电池容量得到恢复,钒的价态恢复初始状态。
- [0080] 对比例1
- [0081] 本对比例公开了一种铁铬液流电池电解液和一种恢复方法
- [0082] 所述铁铬液流电池电解液包括:100ml正极电解液, $\text{Fe}^{2+}1.5\text{M}$ , $\text{Mn}^{2+}0.2\text{M}$ , $\text{Cr}^{3+}0.8\text{M}$ , $\text{Cl}^{-}7\text{M}$ , $\text{SO}_4^{2-}0.6\text{M}$ ;
- [0083] 100ml负极电解液, $\text{Fe}^{2+}0.8\text{M}$ , $\text{Mn}^{2+}0.2\text{M}$ , $\text{Cr}^{3+}1.5\text{M}$ , $\text{Cl}^{-}7\text{M}$ , $\text{SO}_4^{2-}0.6\text{M}$ ;
- [0084] 所述铁铬液流电池充放电过程中,平均电流密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ,充放电截止电压 $0.6\text{V}-1.2\text{V}$ ,恒功率 $5\text{W}$ 持续进行充放电,初始充放电容量为 $3\text{Ah}$ ,循环直至容量衰减到 $2.5\text{Ah}$ 以下,对电池进行恢复,恢复方法下:

- [0085] 1.按照充电策略进行充电,使电解液中的二价铁转化为三价;
- [0086] 继续充电0.5Ah,此时正极的二价锰被氧化到三价,负极的铬被继续还原;
- [0087] 2.向正极溶液中加入0.15g果糖,50°C搅拌反应8h;
- [0088] 继续进行电池重放电循环,电池容量只达到2.8Ah,且充电过程中正极溶液中出现气泡,导致电池无法完全充电;
- [0089] 与实施例1相比,对比例1由于正极溶液中锰的浓度较低,充电后加入果糖还原反应不充分,溶液中残留较多的三价锰和果糖,电池的容量未得到充分恢复。
- [0090] 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。