



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121553984 A

(43) 申请公布日 2026. 02. 24

(21) 申请号 202511475426.7

(22) 申请日 2025.10.16

(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 阎成友 夏甫哈提·艾日肯江  
陈嘉诺 杨德微 王忠尧 赵唤

(51) Int. Cl.  
C01G 31/00 (2006.01)  
H01M 8/18 (2006.01)

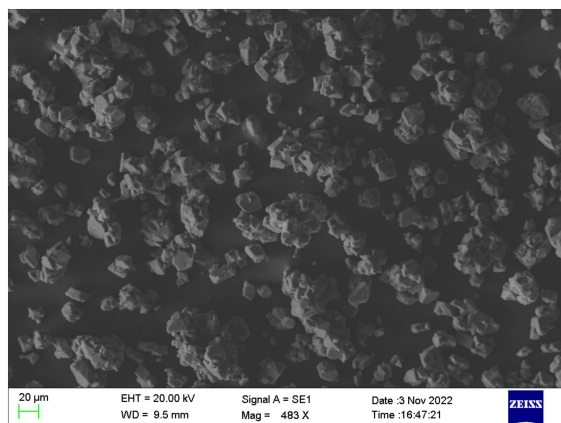
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用,所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法包括以下步骤:以偏钒酸铵或多钒酸铵为原料,在600~900℃、惰性气体保护、还原气氛条件下焙烧得到氧化钒;将其溶于纯水和硫酸混合溶液中,得到高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液;调整钒价态至3.9~4.1;冷却结晶,过滤得到一次硫酸氧钒晶体;一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解得到硫酸氧钒溶液,过滤;补加硫酸,调整溶液的钒价态至3.99~4.01,冷却结晶,过滤得到高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体。本发明硫酸氧钒晶体具有粒度小、纯度高、溶解性能好等优点,在钒电解液领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。



1. 一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、在惰性气体、还原气氛条件下焙烧偏钒酸铵或多钒酸铵得到氧化钒,所述焙烧温度为500-900℃,焙烧时间为1~5h;

步骤2、将氧化钒、纯水和硫酸混合,得到高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液,混合温度为80~150℃,所述高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒浓度为4.5~6.5mol/L,硫与钒的摩尔比为1~3;

步骤3、调整高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒的价态至3.9~4.1,在80~120℃下,反应1~5h;

步骤4、冷却结晶,冷却结晶终点温度为30~50℃,冷却结晶时间为1~12h,得到一次硫酸氧钒晶体浆料,经过滤得到一次硫酸氧钒晶体;

步骤5、将一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解,配制成2~4mol/L的硫酸氧钒溶液,采用滤膜过滤除去硫酸氧钒溶液中氧化钒和硅酸;

步骤6、向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸,调整钒的价态后进行冷却结晶,补加硫酸后硫酸氧钒溶液中硫与钒的摩尔比为1~5,钒的价态调整至3.99~4.01,冷却结晶终点温度为0~40℃,冷却结晶时间为12~24h,得到二次硫酸氧钒晶体浆料;过滤得到高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体。

2. 根据权利要求1所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤1中氧化钒为 $V_2O_5$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2O_4$ 、 $V_4O_7$ 、 $V_6O_{13}$ 中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤1中所述惰性气体为氮气、氩气和氦气中的一种或多种;

和/或,所述还原气氛为氢气、一氧化碳、氨气和甲烷中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤3通过加入钒化合物调整高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒的价态,所述钒化合物为 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2(SO_4)_3$ 晶体、 $V_4O_7$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $V(OH)_3$ 固体中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤4冷却降温速度为10~20℃/h。

6. 根据权利要求1所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,其特征在于,步骤5中滤膜精度为0.5~5 $\mu$ m。

7. 一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体,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。

8. 根据权利要求8所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体,其特征在于,所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的纯度 $\geq 99.5\%$ 。

9. 根据权利要求8所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体,其特征在于,所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体 $D_{90} < 100\mu$ m。

10. 一种权利要求7-9任意一项所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体在钒电解液领域的应用。

## 一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硫酸氧钒制备及提纯技术,尤其涉及一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用。

### 背景技术

[0002] 全钒液流电池是一种新型电化学储能技术,电池中的能量以钒离子在不同的氧化状态之间转换,借助系统中钒离子氧化还原反应实现电能的大规模储存与释放。全钒液流电池具有循环寿命长、能量转换效率高、可深度充放电等优点,广泛应用于大规模储能、电力调峰、可再生能源并网、微电网等领域。

[0003] 钒电解液作为全钒液流电池的关键储能材料,其主要成分为硫酸氧钒和硫酸钒、稀硫酸混合溶液或硫酸氧钒、稀硫酸混合溶液。硫酸氧钒作为钒电电解液的关键成分,其晶体化技术可实现钒电解液运输、包装成本的降低,从而降低了钒电池的制造成本,提升钒电池在储能领域的竞争力。

[0004] 目前硫酸氧钒晶体的制备方法虽已取得一定进展,但仍存在以下核心缺陷:

[0005] 专利CN105776332A介绍以 $V_2O_5$ 、浓度为 $15 \sim 20\text{mol/L}$ 的硫酸为原料,在密闭条件下通入还原性气体,在温度 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 条件下反应得到高浓度硫酸氧钒溶液,冷却后得到硫酸氧钒晶体。该生产过程中采用浓硫酸在高温条件下进行反应,增加操作难度和生产过程中的危险性、引入热源增加生产成本,同时硫酸氧钒晶体的杂质全部继承于原料,不易实现纯度提升。

[0006] 专利CN106395900A介绍了一种去除硫酸氧钒晶体中杂质的方法,采用无水乙醇、纯净硫酸氧钒饱和溶液,对硫酸氧钒晶体进行洗涤,降低硫酸氧钒晶体中的杂质含量。该方法仅可以去除晶体表面杂质,而无法深度去除结晶过程中夹带到晶体内部的杂质,除杂效果有限,同时存在引入其他杂质元素等风险。

[0007] 目前,硫酸氧钒晶体制备方法主要是采用高浓度硫酸氧钒溶液直接结晶或低浓度硫酸氧钒溶液蒸发结晶,除杂采用洗涤硫酸氧钒晶体的方式,以上方法存在生产操作危险系数高、产品杂质含量高及洗涤过程中引入其他杂质等缺点。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于,针对上述问题,提出一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,该方法采用分段结晶法:一次结晶采用高温结晶的方法,得到的一次硫酸氧钒晶体具有粒度大、钒含量高、纯度高、结晶水低等优点;二次结晶采用低温结晶的方法,得到的二次硫酸氧钒晶体实现纯度进一步提升、粒度较一次硫酸氧钒晶体降低,从而带来更高的溶解效率。本发明高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体在钒电解液领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

[0009] 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”、

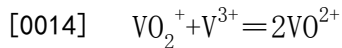
“由…构成”等及其类似含义。

[0010] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 步骤1、在惰性气体、还原气氛条件下焙烧偏钒酸铵或多钒酸铵得到氧化钒,所述焙烧温度为500-900℃,焙烧时间为1~5h;

[0012] 步骤2、将氧化钒、纯水和硫酸混合,得到高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液,混合温度为80~150℃,所述高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒浓度 $C_{(V)}$ 为4.5~6.5mol/L,硫与钒的摩尔比 $C_{(S/V)}$ 为1~3;

[0013] 步骤3、调整高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒的价态至3.9~4.1,在80~120℃下,反应1~5h;发生如下的离子反应:



[0015] 步骤4、冷却结晶,冷却结晶终点温度为30~50℃,冷却结晶时间为1~12h,得到一次硫酸氧钒晶体浆料,经过滤得到一次硫酸氧钒晶体。

[0016] 步骤5、将一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解,配制成2~4mol/L的硫酸氧钒溶液,采用滤膜过滤除去硫酸氧钒溶液中氧化钒和硅酸;

[0017] 步骤6、向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸,调整钒的价态后进行冷却结晶,补加硫酸后硫酸氧钒溶液中硫与钒的摩尔比为1~5,钒的价态调整至3.99~4.01,冷却结晶终点温度为0~40℃,冷却结晶时间为12~24h,得到二次硫酸氧钒晶体浆料;过滤得到二次硫酸氧钒晶体,即高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体。价态调整过程中的反应原理同步骤3。进一步地,步骤1中氧化钒为 $V_2O_5$ 、 $VO_2$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2O_4$ 、 $V_4O_7$ 和 $V_6O_{13}$ 中的一种或多种,即氧化钒为单一化合物或由不同氧化钒组成的混合物 $VO_x$ ,其中x为1.5~2.5。所述氧化钒中V质量百分含量为56.02%~67.97%,优选为59%~62%。

[0018] 进一步地,步骤1中优选偏钒酸铵。

[0019] 进一步地,步骤1中所述惰性气体为氮气、氩气和氦气中的一种或多种,优选氮气和/或氩气。

[0020] 进一步地,步骤1中所述还原气氛为氢气、一氧化碳、氨气和甲烷中的一种或多种,优选氢气和/或氨气。

[0021] 进一步地,步骤1中所述焙烧温度为600~700℃,焙烧时间为1~3h。

[0022] 进一步地,步骤2中混合温度为90~110℃。

[0023] 进一步地,步骤2中高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒浓度 $C_{(V)}$ 为5.0~5.8mol/L。

[0024] 进一步地,步骤2中高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中硫与钒的摩尔比 $C_{(S/V)}$ 为1.3~1.8。

[0025] 进一步地,步骤3中调整高浓度硫酸氧钒溶液或硫酸氧钒浆液中钒的价态至3.95~4.05。

[0026] 进一步地,步骤3中反应温度为80~100℃,反应时间为1~3h。

[0027] 进一步地,步骤3中用于调整价态的添加剂为 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2(SO_4)_3$ 晶体、 $V(OH)_3$ 、 $V_4O_7$ 和 $V_6O_{13}$ 固体中的一种或多种,优选 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $V_2(SO_4)_3$ 晶体中的一种或多种。

[0028] 进一步地,步骤4中冷却结晶的降温速度为10~20℃/h。

- [0029] 进一步地,步骤4中结晶终点温度为40~50℃,结晶时间为2~8h。
- [0030] 进一步地,步骤5中一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解配制成 $C_{(V)}$ 为2.5~3.5mol/L的硫酸氧钒溶液。
- [0031] 进一步地,步骤5中滤膜精度为0.5~5 $\mu\text{m}$ 。
- [0032] 进一步地,步骤5中滤膜精度优选为0.5~2 $\mu\text{m}$ 。
- [0033] 进一步地,步骤6中向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸,调整后的硫酸氧钒溶液中硫与钒的摩尔比为1~5。
- [0034] 进一步地,步骤6中补加硫酸后,加入 $(VO_2)_2SO_4$ 或 $V_2(SO_4)_3$ 溶液进行钒价态的调整,保证溶液中钒的价态为3.99~4.01,即调整价态后的硫酸氧钒为纯硫酸氧钒溶液或接近纯硫酸氧钒溶液,保证在结晶过程中避免或降低 $(VO_2)_2SO_4$ 或 $V_2(SO_4)_3$ 的夹带,提高硫酸氧钒晶体的纯度。
- [0035] 进一步地,步骤6中结晶终点温度为20~40℃,结晶时间为18~24h。
- [0036] 本发明的另一个目的还公开了一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体,采用上述方法制备而成。
- [0037] 进一步地,所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体的纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- [0038] 进一步地,所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体 $D_{90} < 100\mu\text{m}$ 。
- [0039] 进一步地,所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体25℃时溶解时间 $\leq 5\text{min}$ 。
- [0040] 本发明的另一个目的还公开了一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体在钒电解液领域的应用。硫酸氧钒晶体化技术可节约钒电解液运输及包装成本,从而降低了钒电池单价,提升钒电池在储能领域的竞争力。
- [0041] 进一步地,采用所述高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体配制钒电解液:取硫酸氧钒晶体加入纯水中溶解后,补加硫酸,配制得到 $C_{(V)}$ 为1.5~1.8mol/L, $C_{(S/V)}$ 为2.2~3.0高纯钒电解液。
- [0042] 本发明高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用,与现有技术相比较具有以下优点:
- [0043] 1) 本发明采用高温结晶、重结晶工艺,获得了高纯度的硫酸氧钒晶体。
- [0044] 2) 本发明制备的硫酸氧钒晶体具有粒径小和溶解速率快的优点,能显著提升钒电解液配制过程的工作效率。本发明将一次硫酸氧钒晶体进行溶解,在低温条件下重结晶得到小粒度的二次硫酸氧钒晶体,二次硫酸氧钒晶体粒度更小,相同的溶解量、溶解条件,二次硫酸氧钒晶体的溶解速度更快,能提高电解液的配制效率。
- [0045] 3) 本发明高纯度、高溶解性能的硫酸氧钒晶体解决了传统制备方法蒸发结晶造成的产品杂质含量高、品质较差的问题。
- [0046] 4) 本发明高纯度、高溶解性能的硫酸氧钒晶体可在现场直接配制钒电解液。解决了传统钒电解液在包装与运输方面成本高昂的问题。
- [0047] 5) 本发明硫酸氧钒重结晶也为低浓度硫酸氧钒溶液的结晶提纯提供了有效的实验方法。
- [0048] 本发明高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体在钒电解液领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

### 附图说明

- [0049] 图1为实施例3一次硫酸氧钒晶体粒度数据；  
[0050] 图2为实施例3一次硫酸氧钒晶体SEM测试结果；  
[0051] 图3为实施例3二次硫酸氧钒晶体粒度数据；  
[0052] 图4为实施例3一次硫酸氧钒晶体SEM测试结果；  
[0053] 图5为实施例3二次硫酸氧钒晶体XRD测试结果；  
[0054] 图6为实施例4硫酸氧钒晶体配制钒电解液性能测试。

### 具体实施方式

[0055] 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:

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0062] 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。

[0063] 实施例1

[0064] 本实施例公开了一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用,包括以下步骤:

[0065] (1)以偏钒酸铵为原料,在600℃、氩气保护、氢气还原条件下焙烧2h,得到V含量为61.0%的氧化钒固体。

[0066] (2)取浓硫酸450ml、纯水300ml二者混合后加入氧化钒固体460g,维持反应温度在100℃,反应后补加纯水至1000ml,得到 $C_{(V)}$ 为5.5mol/L, $C_{(S/V)}$ 为1.36的硫酸氧钒溶液。

[0067] (3)向上述硫酸氧钒溶液中加入硫酸钒晶体70g,调整溶液中V的价态至4.02,在90℃下,反应2h。

[0068] (4)将调整价态后硫酸氧钒溶液进行冷却结晶,降温速度为10℃/h,结晶温度为40℃,结晶共用时6h,得到一次硫酸氧钒晶体浆料,过滤得到一次硫酸氧钒晶体。

[0069] (5)取一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解,配制成3.3mol/L硫酸氧钒溶液,采用1 $\mu$ m滤膜过滤。

[0070] (6)向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸进行冷却结晶,所述加硫酸后硫酸氧钒溶液中 $C_{(S/V)}$ 为3.2,加入 $V_2(SO_4)_3$ 溶液调整钒价态至4.006,结晶终点温度为30℃,结晶时间为18h,得到二次硫酸氧钒晶体浆料;过滤得到二次硫酸氧钒晶体,即高纯度、高溶解性能硫酸

氧钒晶体。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例公开了一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体、其制备方法及应用,包括以下步骤:

[0073] (1)以偏钒酸铵为原料,在600℃、氩气保护、氢气还原条件下焙烧2h,得到V含量为61.0%的氧化钒固体。

[0074] (2)取浓硫酸450ml、纯水300ml二者混合后加入氧化钒固体460g,维持反应温度在100℃,反应后补加纯水至1000ml,得到 $C_{(V)}$ 为5.5mol/L, $C_{(S/V)}$ 为1.36的硫酸氧钒溶液。

[0075] (3)向上述硫酸氧钒溶液中加入硫酸钒晶体70g,调整溶液中V的价态至4.02,在90℃下,反应2h。

[0076] (4)将调整价态后硫酸氧钒溶液进行冷却结晶,降温速度为20℃/h,终点结晶温度为40℃,结晶共用时6h,得到一次硫酸氧钒晶体浆料,过滤得到一次硫酸氧钒晶体。

[0077] (5)取一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解,配制成3.3mol/L硫酸氧钒溶液,采用1μm滤膜过滤。

[0078] (6)向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸进行冷却结晶,所述加硫酸后硫酸氧钒溶液中 $C_{(S/V)}$ 为3.2,加入 $V_2(SO_4)_3$ 溶液调整钒价态至4.006,结晶终点温度为30℃,结晶时间为18h,得到二次硫酸氧钒晶体浆料;过滤得到二次硫酸氧钒晶体,即高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体。

[0079] 对比例1

[0080] 对比例1-2公开了硫酸氧钒晶体制备方法,与实施例1基本相同,不同的是步骤(4)降温速度为30℃/h。

[0081] 对比例2

[0082] 对比例1-2公开了硫酸氧钒晶体制备方法,与实施例1基本相同,不同的是步骤(4)降温速度为40℃/h。

[0083] 分别对实施例1-2和对比例1-2的一次硫酸氧钒晶体进行元素分析及粒度分析,其结果分别见表1和表2。

[0084] 表1一次硫酸氧钒晶体元素检测结果

	降温速度 (℃/h)	V(%)	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Ca(%)	Si(%)
实施例1	10	21.69	0.0004	0.0010	0.0009	0.0005	0.0005	0.0005
[0085] 实施例2	20	21.38	0.0006	0.0011	0.0011	0.0005	0.0007	0.0008
对比例1	30	18.08	0.0010	0.0032	0.0023	0.0007	0.0010	0.0020
对比例2	40	18.03	0.0011	0.0039	0.0028	0.0011	0.0012	0.0025

[0086] 表2一次硫酸氧钒晶体粒度检测结果

	降温速度(℃/h)	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
[0087] 实施例1	10	46.3	125	447

实施例2	20	42.5	117	432
对比例1	30	26.6	82.3	262
对比例2	40	25.2	81.6	258

[0088] 由表1和表2可见,当降温速度超过20℃/h后,会导致硫酸氧钒晶体粒度变小,晶体中的杂质含量升高。

[0089] 实施例3

[0090] 本实施例公开了一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体制备方法,包括以下步骤:

[0091] (1) 以偏钒酸铵为原料,在650℃、氮气保护、氢气还原条件下焙烧3h,得到V含量为62.3%的氧化钒固体。

[0092] (2) 取浓硫酸390ml、纯水300ml二者混合后加入氧化钒固体425g,维持反应温度在95℃,反应后补加纯水至1000ml,得到 $C_{(V)}$ 为5.2mol/L, $C_{(S/V)}$ 为1.40的硫酸氧钒溶液。

[0093] (3) 向上述硫酸氧钒浓液中加入五氧化二钒( $V_2O_5$ ) 40g,调整溶液中V的价态至3.96,在90℃下,反应1.5h。

[0094] (4) 将价态调整后的溶液进行冷却降温,降温速度为10℃/h,结晶终点温度为50℃,结晶共用时5h,得到一次硫酸氧钒晶体浆料,过滤得到一次硫酸氧钒晶体,进行元素分析其测试结果见表3,粒度测试结果详见图1,SEM测试结果详见图2。

[0095] (5) 取一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解,配制成3.5mol/L硫酸氧钒溶液,采用0.5 $\mu$ m滤膜过滤。

[0096] (6) 向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸进行冷却结晶,所述加硫酸后硫酸氧钒溶液中 $C_{(S/V)}$ 为2.8,加入 $(VO_2)_2SO_4$ 溶液调整钒价态至3.997,结晶终点温度为25℃,结晶时间为20h,得到二次硫酸氧钒晶体浆料;过滤得到二次硫酸氧钒晶体,即高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体。进行元素分析其测试结果见表3,粒度测试结果详见图3,SEM测试结果详见图4,XRD测试结果详见图5。

[0097] 对比例3

[0098] 对比例3公开了硫酸氧钒晶体制备方法,与实施例3基本相同,不同的是步骤(6)结晶前未进行价态调整,保持溶液价态为3.95。

[0099] 表3元素分析

项目		纯度	K(%)	Na(%)	Fe(%)	Al(%)	Ca(%)	Si(%)
[0100]	实施例3 一次硫酸 氧钒晶体	99.03%	0.0004	0.0010	0.0009	0.0005	0.0005	0.0005
	实施例3 二次硫酸 氧钒晶体	99.82%	0.0001	0.0004	0.0001	0.0002	0.0002	0.0001
	对比例3 二次硫酸 氧钒晶体	99.36%	0.0002	0.0005	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001

[0101] 实施例4

[0102] 本实施例公开了一种高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体制备方法,包括以下步骤:

[0103] (1) 以多钒酸铵为原料,在630℃、氮气保护、氢气还原条件下焙烧3h,得到V含量为60.8%的氧化钒固体。

[0104] (2) 取浓硫酸510ml、纯水300ml二者混合后加入氧化钒固体460g,维持反应温度在100℃,反应后补加纯水至1000ml,得到 $C_{(V)}$ 为5.5mol/L, $C_{(S/V)}$ 为1.69的硫酸氧钒溶液。

[0105] (3) 向上述硫酸氧钒浓液中加入三氧化二钒 ( $V_2O_3$ ) 80g,调整溶液中V的价态4.06,反应温度为95℃,反应时间为2h。

[0106] (4) 将价态调整后的溶液进行冷却降温,降温速度为20℃/h,结晶终点温度为45℃,结晶共用时为6h,得到一次硫酸氧钒晶体浆料,过滤得到一次硫酸氧钒晶体。

[0107] (5) 取一次硫酸氧钒晶体加纯水溶解,配制成3.0mol/L硫酸氧钒溶液,采用0.1 $\mu$ m滤膜过滤。

[0108] (6) 向过滤后硫酸氧钒溶液中补加硫酸进行冷却结晶,所述加硫酸后硫酸氧钒溶液中 $C_{(S/V)}$ 为3.5,结晶终点温度为30℃,结晶时间为16h,得到二次硫酸氧钒晶体浆料;过滤得到二次硫酸氧钒晶体,即高纯度、高溶解性能硫酸氧钒晶体。

[0109] 对一次硫酸氧钒晶体和二次硫酸氧钒晶体分别在纯水中进行溶解对比,溶解时间详见表4。

[0110] 采用二次硫酸氧钒晶体溶解后的硫酸氧钒溶液进行电解液性能测试,其结果详见图6。

[0111] 表4溶解时间对比

[0112]

晶体类型	溶剂	溶解温度	搅拌速度	溶解时间	溶解效果
一次硫酸氧钒晶体	纯水	25℃	120r/min	8min	100%溶解
二次硫酸氧钒晶体	纯水	25℃	120r/min	5min	100%溶解

[0113] 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。

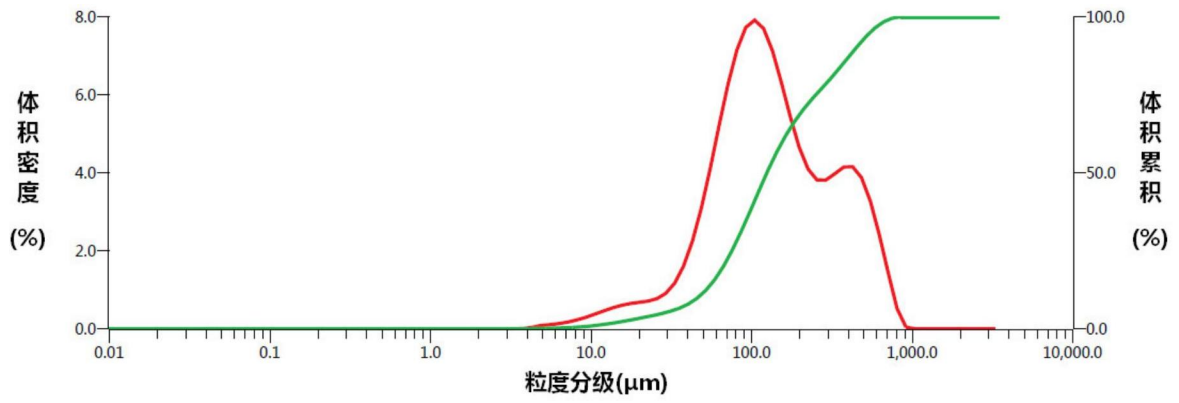


图1

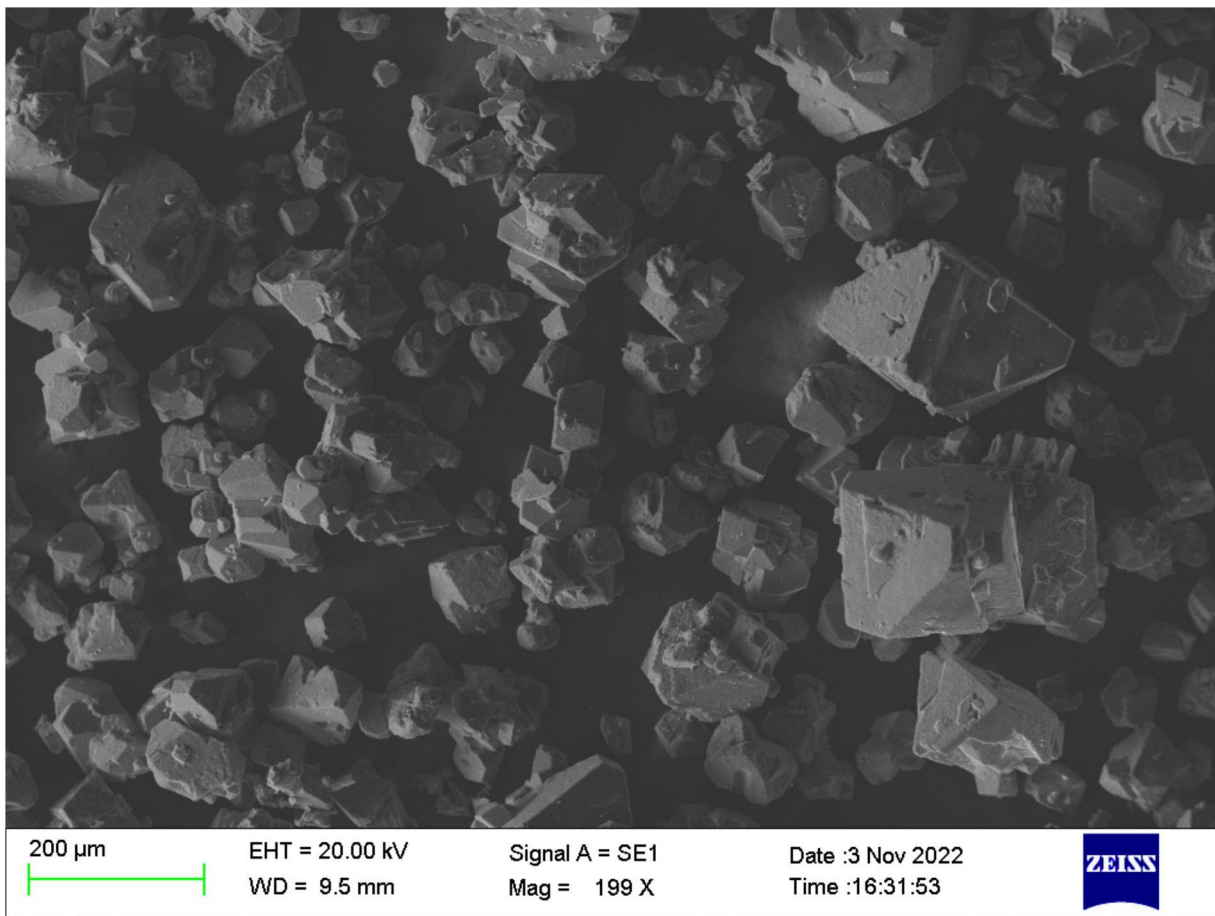


图2

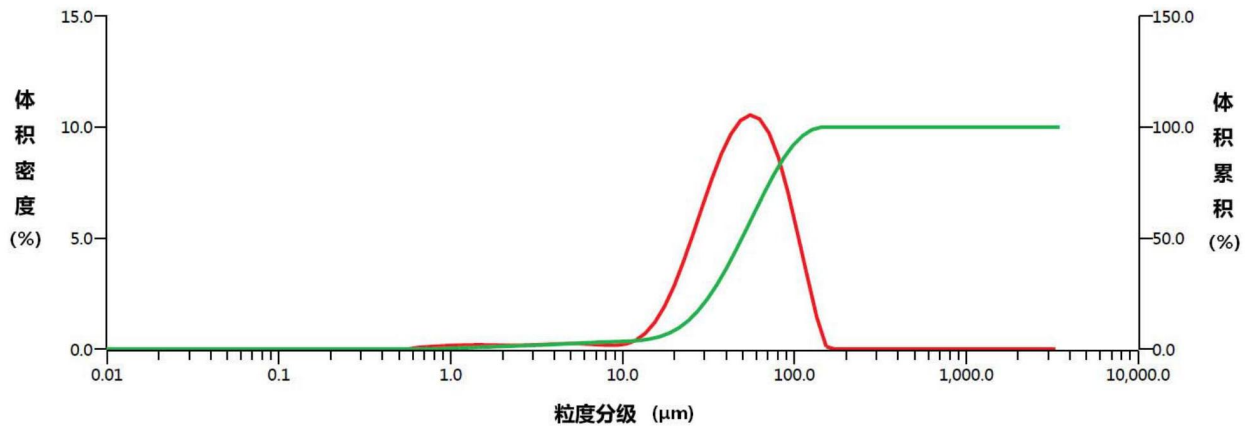


图3

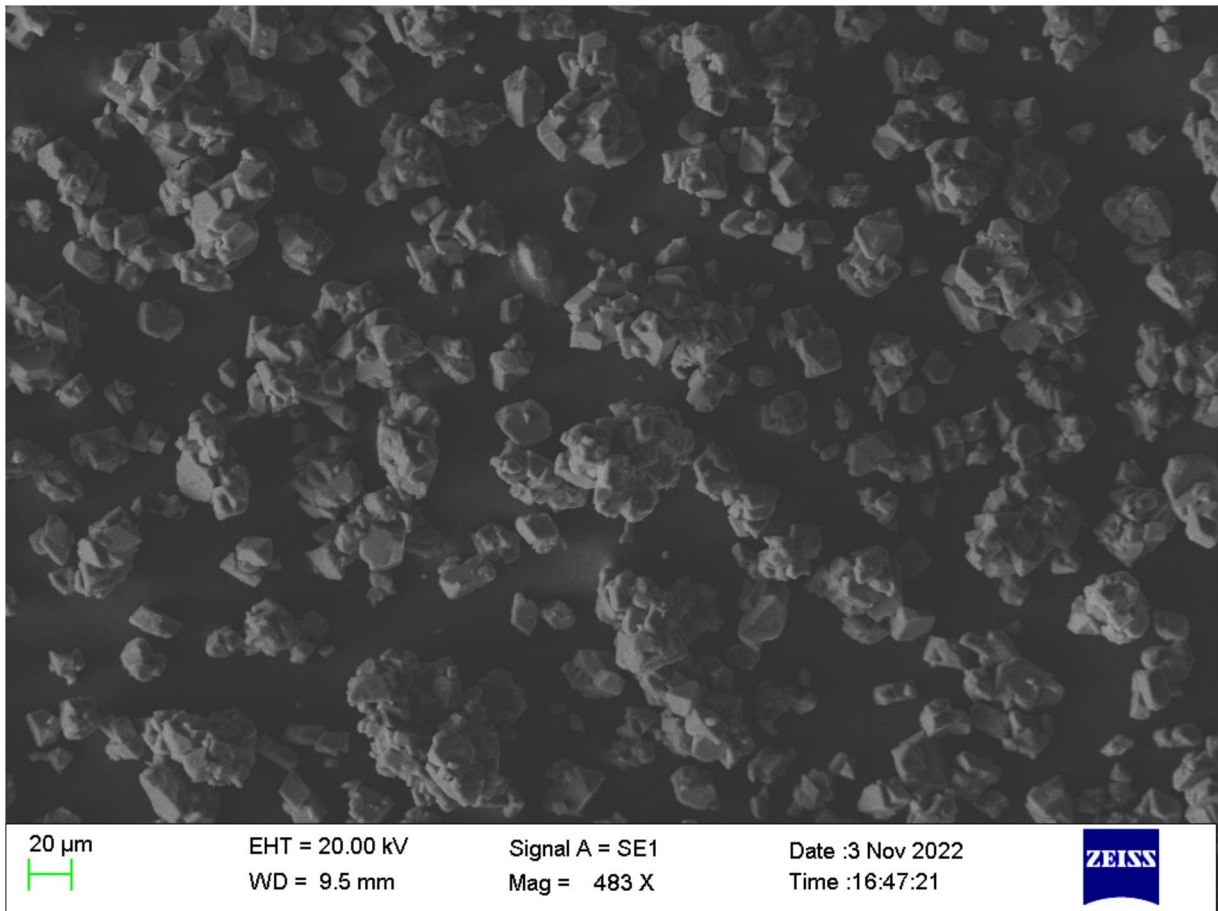


图4

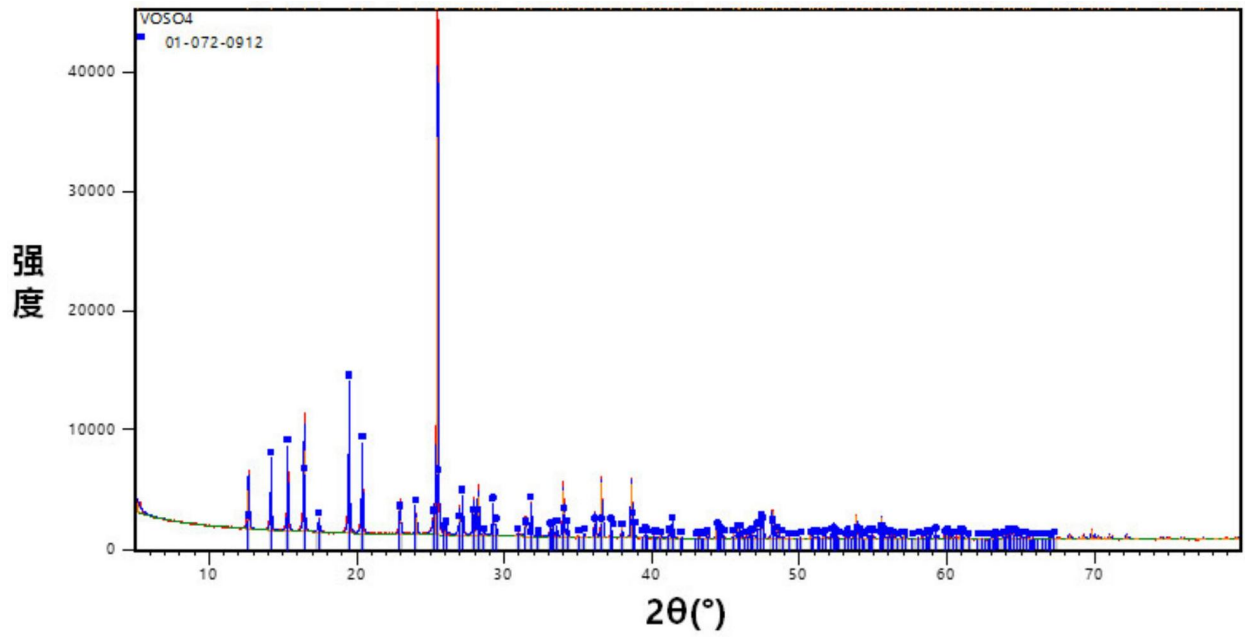


图5

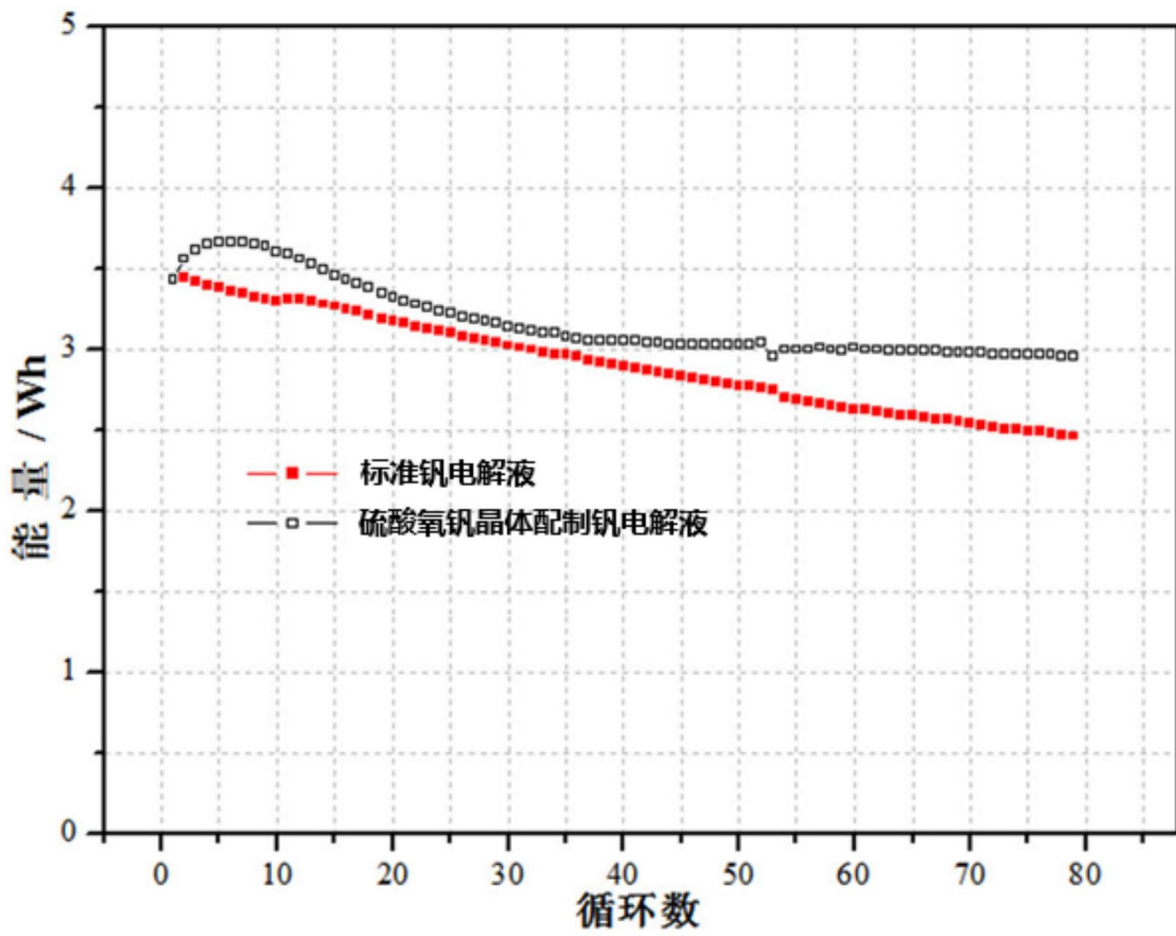


图6