



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121591231 A

(43) 申请公布日 2026. 03. 03

(21) 申请号 202610132961.0

(22) 申请日 2026.01.30

(71) 申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116000 辽宁省大连市高新技术产业
园区信达街22号

(72) 发明人 赵佳奇 张超 刘晶 赵蕙竹
王粉 郭侨 张雅薇 吴静波
王世宇 李清楠

(74) 专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理有
限公司 11613

专利代理师 李国秀

(51) Int. Cl.

C01C 3/12 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

一种固体储能材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池电解液固体增容技术领域,尤其涉及一种固体储能材料及其制备方法与应用。其中,固体储能材料为普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $M_x[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+2y \leq 4$;其中,M为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子,或者M为V离子,并且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,或者M为V、Co、Ni、Mn、Cu中两种元素对应离子的组合;x为M中各种金属离子的总摩尔数;y为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。降低了液流电池系统对钒资源的利用。

1. 一种固体储能材料,其特征在于,所述材料为普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $M_x[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+2y \leq 4$;

其中,M为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子,或者M为V离子,并且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,或者M为V、Co、Ni、Mn、Cu中两种元素对应离子的组合;x为M中各种金属离子的总摩尔数;y为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。

2. 根据权利要求1所述的固体储能材料,其特征在于,当M为两种元素对应离子的组合时,若组合中包含V离子,则V离子与另一元素离子的摩尔比为1:1至1:9;若组合中不包含V离子,则两种元素离子的摩尔比为1:1至1:9。

3. 根据权利要求1所述的固体储能材料,其特征在于,所述普鲁士蓝类似物的化学通式为 $V_{x1}W_{x2}[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x1+x2+2y \leq 4$;

其中,W为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子;x1为V离子的摩尔数;x2为W对应离子的摩尔数;

V离子与W对应离子的摩尔比为1:1至1:9,所述普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位。

4. 根据权利要求3所述的固体储能材料,其特征在于,所述普鲁士蓝类似物由包括以下步骤的方法制备得到:

提供含有亚铁氰化物的溶液A;

提供含有低价钒离子和W对应离子的酸性溶液B;其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;

提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;

将所述溶液A与所述溶液B混合反应,随后向反应体系中加入所述溶液C,得到普鲁士蓝类似物。

5. 根据权利要求1所述的固体储能材料,其特征在于,V元素对应的离子为 V^{4+} ,Co元素对应的离子为 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,Ni元素对应的离子为 Ni^{2+} ,Mn元素对应的离子为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} ,Cu元素对应的离子为 Cu^{2+} 。

6. 一种如权利要求1-5中任一项所述固体储能材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供含有亚铁氰化物的溶液A;

提供含有M对应离子的酸性溶液B;

将所述溶液A与所述溶液B混合反应,得到普鲁士蓝类似物。

7. 根据权利要求6所述的固体储能材料的制备方法,其特征在于,所述溶液A中亚铁氰化物的浓度为0.02-0.1M;

所述溶液B中,M对应离子的总浓度为0.06-0.3M,并且所述溶液B中的酸度通过加入无机强酸进行调节,所述无机强酸的浓度为0.5-4M;其中,所述无机强酸选自硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种;

按照溶液A与溶液B的体积比1:1至1:3,将所述溶液A滴加至所述溶液B中混合反应。

8. 根据权利要求6或7所述的固体储能材料的制备方法,其特征在于,当制备权利要求1中M为V离子且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位的固体储能材料时:

提供含有低价钒离子的酸性溶液B;其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;

提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;

将所述溶液A与所述溶液B混合反应,随后向反应体系中加入所述溶液C,得到普鲁士蓝类似物。

9. 根据权利要求6或7所述的固体储能材料的制备方法,其特征在于,当制备权利要求3所述的固体储能材料时:

提供含有低价钒离子和W对应离子的酸性溶液B;其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;

提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;

将所述溶液A与所述溶液B混合反应,随后向反应体系中加入所述溶液C,得到普鲁士蓝类似物。

10. 根据权利要求9所述的固体储能材料的制备方法,其特征在于,所述溶液C中 V^{5+} 的浓度为0.06~0.3M;

所述溶液C为电解 $VOSO_4$ 溶液或 VCl_3 溶液制备获得的 V^{5+} 酸溶液;

按照溶液C与溶液B的体积比1:1,向反应体系中加入所述溶液C,搅拌均匀后获得混合溶液,混合溶液依次经陈化、离心清洗和干燥后,获得普鲁士蓝类似物。

11. 根据权利要求6所述的固体储能材料的制备方法,其特征在于,

M中Co、Ni、Mn、Cu元素对应的离子来源为硝酸盐、硫酸盐或氯化盐;M中V元素对应的离子来源为硫酸氧钒、三氯氧钒、由硫酸氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由三氯氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由五氧化二钒还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液或者由偏钒酸铵还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液;

所述亚铁氰化物为亚铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚铁氰化铵、铁氰化钾、铁氰化钠或铁氰化铵。

12. 一种如权利要求1-5任一项所述的固体储能材料或者如权利要求6-11任一项所述的制备方法制备得到的固体储能材料在钒液流电池中的应用。

一种固体储能材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池电解液固体增容技术领域,尤其涉及一种固体储能材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 钒液流电池因其功率与容量解耦、循环寿命长、安全性高等优势,在大规模储能领域展现出广阔前景。然而,其中作为活性物质的钒电解质成本占系统总成本较高,影响了电池的经济效益。

[0003] 目前,行业内提出了“固体储能材料+钒电解液”的双相储能体系,即通过向电解液储罐中添加电位匹配的固体储能材料。其原理是利用溶解于电解液中的氧化还原媒介,如钒离子,与固体材料表面的活性位点发生可逆的电子交换反应,从而将部分能量存储于固体材料中。然而,现有的固体储能材料仍以钒作为主要的金属活性中心,未能从根本上降低整个电池系统对昂贵钒资源的依赖,综合降本效果有限。

[0004] 为此,亟需提供一种改进的固体储能材料。

发明内容

[0005] (一)要解决的技术问题

[0006] 鉴于现有技术的上述缺点、不足,本发明提供一种固体储能材料及其制备方法与应用,降低液流电池系统对钒资源的利用。

[0007] (二)技术方案

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

[0009] 第一方面,本发明提供一种固体储能材料,材料为普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $M_x[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+2y \leq 4$;其中,M为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子,或者M为V离子,并且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,或者M为V、Co、Ni、Mn、Cu中两种元素对应离子的组合;x为M中各种金属离子的总摩尔数;y为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。

[0010] 可选地,当M为两种元素对应离子的组合时,若组合中包含V离子,则V离子与另一元素离子的摩尔比为1:1至1:9;若组合中不包含V离子,则两种元素离子的摩尔比为1:1至1:9。

[0011] 可选地,普鲁士蓝类似物的化学通式为 $V_{x1}W_{x2}[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x1+x2+2y \leq 4$;其中,W为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子;x1为V离子的摩尔数;x2为W对应离子的摩尔数;V离子与W对应离子的摩尔比为1:1至1:9,普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位。

[0012] 可选地,普鲁士蓝类似物由包括以下步骤的方法制备得到:

[0013] 提供含有亚铁氰化物的溶液A;

[0014] 提供含有低价钒离子和W对应离子的酸性溶液B;其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;

- [0015] 提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;
- [0016] 将溶液A与溶液B混合反应,随后向反应体系中加入溶液C,得到普鲁士蓝类似物。
- [0017] 可选地,V元素对应的离子为 V^{4+} ,Co元素对应的离子为 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,Ni元素对应的离子为 Ni^{2+} ,Mn元素对应的离子为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} ,Cu元素对应的离子为 Cu^{2+} 。
- [0018] 第二方面,本发明提供一种如上所述固体储能材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0019] 提供含有亚铁氰化物的溶液A;
- [0020] 提供含有M对应离子的酸性溶液B;
- [0021] 将溶液A与溶液B混合反应,得到普鲁士蓝类似物。
- [0022] 可选地,溶液A中亚铁氰化物的浓度为0.02-0.1M;
- [0023] 溶液B中,M对应离子的总浓度为0.06-0.3M,并且溶液B中的酸度通过加入无机强酸进行调节,无机强酸的浓度为0.5-4M;其中,无机强酸选自硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种;
- [0024] 按照溶液A与溶液B的体积比1:1至1:3,将溶液A滴加至溶液B中混合反应。
- [0025] 可选地,当制备上述M为V离子且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位的固体储能材料时:
- [0026] 提供含有低价钒离子的酸性溶液B;其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;
- [0027] 提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;
- [0028] 将溶液A与溶液B混合反应,随后向反应体系中加入溶液C,得到普鲁士蓝类似物。
- [0029] 可选地,当制备上述化学通式为 $V_{x1}W_{x2}[Fe(CN)_6]_y$ 的普鲁士蓝类似物的固体储能材料时:
- [0030] 提供含有低价钒离子和W对应离子的酸性溶液B;其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;
- [0031] 提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;
- [0032] 将溶液A与溶液B混合反应,随后向反应体系中加入溶液C,得到普鲁士蓝类似物。
- [0033] 可选地,溶液C中 V^{5+} 的浓度为0.06~0.3M;溶液C为电解 $VOSO_4$ 溶液或 $VC1_3$ 溶液制备获得的 V^{5+} 酸溶液;
- [0034] 按照溶液C与溶液B的体积比1:1,向反应体系中加入溶液C,搅拌均匀后获得混合溶液,混合溶液依次经陈化、离心清洗和干燥后,获得普鲁士蓝类似物。
- [0035] 可选地,M中Co、Ni、Mn、Cu元素对应的离子来源为硝酸盐、硫酸盐或氯化盐;M中V元素对应的离子来源为硫酸氧钒、三氯氧钒、由硫酸氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由三氯氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由五氧化二钒还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液或者由偏钒酸铵还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液;
- [0036] 亚铁氰化物为亚铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚铁氰化铵、铁氰化钾、铁氰化钠或铁氰化铵。
- [0037] 第三方面,本发明提供一种如上所述固体储能材料或者如上所述制备方法制备得到的固体储能材料在钒液流电池中的应用。
- [0038] (三)有益效果
- [0039] 本发明的有益效果是:

[0040] 在本发明提供的固体储能材料及其制备与应用中,提供了化学通式为 $M_x[Fe(CN)_6]_y$ 的固体储能材料,提供了降低钒液流电池系统对昂贵钒资源依赖的有效路径。具体而言,当M为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素时,实现了完全不含钒的固体储能材料,最大限度地削减了钒用量。当M为V离子,并且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位时,阴离子空位的引入显著优化了单一钒基普鲁士蓝类似物的电子结构与离子传输动力学,使得该材料在单位质量或单位体积下能够发挥出高于传统钒基材料的储能容量与效率;这意味着,为达到相同的电池容量,所需消耗的钒资源总量得以有效降低,从材料利用效率层面减少了对钒资源的依赖。当M为V与Co、Ni、Mn、Cu中另一种元素的组合时,则显著降低了材料中的钒占比。本发明通过“显著提升钒利用效率”、“部分替代”、“完全无钒”多种技术路径实现减少对钒资源的依赖。同时,本发明提供的上述固体储能材料具有能够应用于钒液流电池的电化学性能。

具体实施方式

[0041] 为了更好的解释本发明,以便于理解,通过具体实施方式,对本发明作详细描述。

[0042] 第一方面,本发明提供一种固体储能材料,该材料为普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $M_x[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+2y \leq 4$;其中,M为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子,或者M为V离子,并且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,或者M为V、Co、Ni、Mn、Cu中两种元素对应离子的组合;x为M中各种金属离子的总摩尔数;y为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。

[0043] 本发明提供了降低钒液流电池系统对昂贵钒资源依赖的有效路径。具体而言,当M为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素时,实现了完全不含钒的固体储能材料,最大限度地削减了钒用量。当M为V离子,并且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位时,阴离子空位的引入显著优化了单一钒基普鲁士蓝类似物的电子结构与离子传输动力学,使得该材料在单位质量或单位体积下能够发挥出高于传统钒基材料的储能容量与效率;这意味着,为达到相同的电池容量,所需消耗的钒资源总量得以有效降低,从材料利用效率层面减少了对钒资源的依赖。当M为V与Co、Ni、Mn、Cu中另一种元素的组合时,则显著降低了材料中的钒占比。本发明通过“显著提升钒利用效率”、“部分替代”、“完全无钒”多种技术路径实现减少对钒资源的依赖。同时,本发明提供的上述固体储能材料具有能够应用于钒液流电池的电化学性能。

[0044] 优选地,当M为两种元素对应离子的组合时,若组合中包含V离子,则V离子与另一元素离子的摩尔比为1:1至1:9;若组合中不包含V离子,则两种元素离子的摩尔比为1:1至1:9。该特定比例范围是实现元素离子间高效协同、优化材料电化学性能的关键;该优选的摩尔比范围,使得固体储能材料在实现低钒的同时,具备了优异的电化学性能,确保其在钒液流电池中应用的可行性与有效性。

[0045] 优选地,普鲁士蓝类似物的化学通式为 $V_{x1}W_{x2}[Fe(CN)_6]_y$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x1+x2+2y \leq 4$;其中,W为Co、Ni、Mn、Cu中一种元素对应的离子;x1为V离子的摩尔数;x2为W对应离子的摩尔数。并且V离子与W对应离子的摩尔比为1:1至1:9,所述普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位。

[0046] 如此,通过引入阴离子空位并与特定比例的双金属掺杂产生协同效应。具体而言,阴离子空位的存在有效调控了材料的电子结构,为离子传输提供了更多通道和活性位点,从而极大地提升了材料的反应动力学和可逆性。并且,V离子和W对应离子在1:1至1:9的优

选摩尔比,能够与阴离子空位进行协同,二者共同作用,相较于无空位的V-W对比材料及单一金属材料,在钒液流电池中表现出单位质量增容效果和电压效率的显著提升。本发明采用的“空位-掺杂协同”策略不仅成功实现了降低钒占比的目标,而且能够解决现有固体储能材料反应动力学缓慢、增容效果有限的技术瓶颈,为实现高性能、低成本的钒液流电池提供了支持。

[0047] 进一步优选地,W为Co、Ni、Mn中一种元素对应的离子。在“空位-掺杂协同”的材料框架下,V-Co、V-Ni、V-Mn体系展现出的单位质量增容和电压效率提升更为显著。

[0048] 优选地,普鲁士蓝类似物由包括以下步骤的方法制备得到:提供含有亚铁氰化物的溶液A;提供含有低价钒离子和W对应离子的酸性溶液B,其中低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种;提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C;将溶液A与溶液B混合反应,随后向反应体系中加入溶液C,得到普鲁士蓝类似物。如此,先由溶液A与溶液B混合形成初始普鲁士蓝骨架,再后续加入溶液C, V^{5+} 的后续加入,可定向氧化前期已形成的晶格中的低价钒,从而在晶体内部引入阴离子空位。该制备过程保障了材料具备优异的离子传导性和丰富的活性位点,是实现“空位-掺杂协同”效应、显著提升材料在钒液流电池中单位质量增容和电压效率的工艺基础。

[0049] 其中,V元素对应的离子为 V^{4+} ,Co元素对应的离子为 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,Ni元素对应的离子为 Ni^{2+} ,Mn元素对应的离子为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} ,Cu元素对应的离子为 Cu^{2+} 。

[0050] 第二方面,本发明提供一种上述固体储能材料的制备方法,包括以下步骤:

[0051] S1、提供含有亚铁氰化物的溶液A;提供含有固体储能材料中M对应离子的酸性溶液B。

[0052] 其中,溶液A中亚铁氰化物的浓度为0.02-0.1M。溶液B中,M对应离子的总浓度为0.06-0.3M,并且溶液B中的酸度通过加入无机强酸进行调节,无机强酸的浓度为0.5-4M;其中,无机强酸选自硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种。

[0053] 优选地,无机强酸选自硫酸。

[0054] 其中,M中Co、Ni、Mn、Cu元素对应的离子来源为硝酸盐、硫酸盐或氯化盐;M中V元素对应的离子来源为硫酸氧钒、三氯氧钒、由硫酸氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由三氯氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由五氧化二钒还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液或者由偏钒酸铵还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液;亚铁氰化物为亚铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚铁氰化铵、铁氰化钾、铁氰化钠或铁氰化铵。

[0055] S2、将溶液A与溶液B混合反应,得到普鲁士蓝类似物。

[0056] 其中,按照溶液A与溶液B的体积比1:1至1:3,将溶液A滴加至溶液B中混合反应。

[0057] 如此,本发明提供的固体储能材料的制备方法,通过限定溶液A与溶液B中反应物的特定浓度范围、溶液B的适宜酸度以及溶液A与溶液B优化的体积比,共同确保了合成反应的高效性与产物质量的均一性。

[0058] 当上述制备方法制备上述M为V离子且普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位的固体储能材料时:

[0059] S1还包括:提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C。并且S1中提供含有低价钒离子的酸性溶液B。其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种。

[0060] S2还包括:将溶液A与溶液B混合反应,随后向反应体系中加入溶液C,得到普鲁士

蓝类似物。

[0061] 当上述制备方法制备具有阴离子空位的化学通式为 $V_{x_1}W_{x_2}[Fe(CN)_6]_y$ 的固体储能材料时:

[0062] S1还包括:提供含有 V^{5+} 的酸性溶液C。并且S1中提供含有低价钒离子和W对应离子的酸性溶液B。其中,低价钒离子为 V^{2+} 、 V^{3+} 中的一种或两种。

[0063] S2还包括:在溶液A与溶液B混合反应后,向反应体系中加入溶液C,得到普鲁士蓝类似物。

[0064] 其中,溶液C中 V^{5+} 的浓度为0.06~0.3M。溶液C为电解 $VOSO_4$ 溶液或 $VC1_3$ 溶液制备获得的 V^{5+} 酸溶液。

[0065] 其中,按照溶液C与溶液B的体积比1:1,向反应体系中加入溶液C,搅拌均匀后获得混合溶液,混合溶液依次经陈化、离心清洗和干燥后,获得普鲁士蓝类似物。

[0066] 如此,利用 V^{5+} 酸溶液作为结构调控剂,在溶液A与溶液B反应后形成的产物骨架中原位引入阴离子空位,优化了材料的离子扩散通道与电化学活性,进而能够使制备出的固体储能材料的比电容和电压效率提高。

[0067] 具体地,将混合溶液在25-35℃下静置陈化10-24h。

[0068] 具体地,干燥的过程为:60-75℃真空干燥10-16h。

[0069] 第三方面,本发明提供一种上述固体储能材料或者上述制备方法制备得到的固体储能材料在钒液流电池中的应用。

[0070] 具体地,将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,通过以下方式实现:

[0071] A1、将固体储能材料、导电碳材料、PVDF按照质量比7:2:1均匀分散在N-甲基吡咯烷酮中,使固体储能材料、导电碳材料、PVDF的总质量浓度为5%-40%,之后在60℃下进行真空干燥,得到普鲁士蓝类似物颗粒。

[0072] A2、采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元,电解液为硫酸与盐酸混合酸体系,正极储液罐为0.3-1.65M的4价钒电解液,并且投入普鲁士蓝类似物颗粒,负极储液罐为0.3-1.65M的3价钒电解液,采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0073] 下面结合实施例,进一步阐述本发明。值得注意的是这些实施例仅用于说明本发明,并不限制本发明的应用范围。专业人员阅读本发明讲授的内容所做的调整,应限于本发明所附权利要求书所限定的范围。

[0074] 实施例1:

[0075] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.02M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.06M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.06M的 V^{3+} 酸溶液,记为溶液B,通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.06M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0076] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0077] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,通过以下方式实现:

[0078] A1、将固体储能材料、导电碳材料、PVDF按照质量比7:2:1均匀分散在N-甲基吡咯

烷酮中,使固体储能材料、导电碳材料、PVDF的总质量浓度为20%,之后在60℃下进行真空干燥,得到普鲁士蓝类似物颗粒。

[0079] A2、采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元,电解液为硫酸与盐酸混合酸体系,正极储液罐为70mL1.6M的4价钒电解液,并且投入普鲁士蓝类似物颗粒25g,负极储液罐为100mL1.6M的3价钒电解液,采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0080] 实施例2:

[0081] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.04M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.12M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.12M的V³⁺酸溶液,记为溶液B,通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.12M的V⁵⁺酸溶液,记为溶液C。

[0082] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0083] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0084] 实施例3:

[0085] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.18M的V³⁺酸溶液,记为溶液B,通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.18M的V⁵⁺酸溶液,记为溶液C。

[0086] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0087] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0088] 实施例4:

[0089] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.1M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.3M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.3M的V³⁺酸溶液,记为溶液B,通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.3M的V⁵⁺酸溶液,记为溶液C。

[0090] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0091] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0092] 对比例1:

[0093] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的硫酸氧钒酸溶液,记为溶液B。

[0094] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后,室温下静置

陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到不含空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0095] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0096] 实施例5:

[0097] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸锰溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的硫酸锰酸溶液,记为溶液B。

[0098] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到不含空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0099] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0100] 实施例6:

[0101] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.09M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.09M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸锰,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Mn的物质的量之比是1:1,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.09M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0102] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0103] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0104] 实施例7:

[0105] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.05M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.05M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸锰,配制成总浓度为0.20M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Mn的物质的量之比是1:3,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.05M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0106] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0107] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0108] 实施例8:

[0109] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法

对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸锰,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Mn的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0110] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0111] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0112] 实施例9:

[0113] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.018M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.018M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸锰,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Mn的物质的量之比是1:9,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.018M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0114] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0115] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0116] 实施例10:

[0117] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸钴溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的硫酸钴酸溶液,记为溶液B。

[0118] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到不含空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0119] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0120] 实施例11:

[0121] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.09M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.09M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:1,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.09M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0122] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0123] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0124] 实施例12:

[0125] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.05M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.05M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.20M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:3,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.05M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0126] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0127] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0128] 实施例13:

[0129] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0130] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0131] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0132] 实施例14:

[0133] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.018M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.018M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:9,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.018M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0134] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0135] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0136] 实施例15:

[0137] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸镍溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的硫酸镍酸溶液,记为溶液B。

[0138] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到不含空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0139] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0140] 实施例16:

[0141] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.09M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.09M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸镍,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Ni的物质的量之比是1:1,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.09M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0142] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0143] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0144] 实施例17:

[0145] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.05M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.05M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸镍,配制成总浓度为0.20M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Ni的物质的量之比是1:3,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.05M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0146] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0147] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0148] 实施例18:

[0149] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸镍,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Ni的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0150] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶

液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0151] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0152] 实施例19:

[0153] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.018M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.018M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸镍,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Ni的物质的量之比是1:9,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.018M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0154] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0155] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0156] 实施例20:

[0157] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸铜溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的硫酸铜酸溶液,记为溶液B。

[0158] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到不含空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0159] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0160] 实施例21:

[0161] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.09M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.09M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸铜,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Cu的物质的量之比是1:1,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.09M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0162] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0163] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0164] 实施例22:

[0165] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.05M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法

对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.05M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸铜,配制成总浓度为0.20M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Cu的物质的量之比是1:3,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.05M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0166] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0167] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0168] 实施例23:

[0169] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸铜,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Cu的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0170] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0171] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0172] 实施例24:

[0173] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.018M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.018M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸铜,配制成总浓度为0.18M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Cu的物质的量之比是1:9,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.018M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0174] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0175] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0176] 实施例25:

[0177] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将氯化钴溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.18M的氯化钴酸溶液,记为溶液B。

[0178] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到不含空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0179] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0180] 实施例26:

[0181] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于2M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的氯化钴,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0182] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0183] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0184] 实施例27:

[0185] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于0.02M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0186] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0187] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0188] 实施例28:

[0189] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于0.5M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0190] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60℃下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0191] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0192] 实施例29:

[0193] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于1M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0194] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0195] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0196] 实施例30:

[0197] S1、将亚铁氰化钾溶于去离子水中,提供摩尔浓度为0.06M的亚铁氰化钾溶液,记为溶液A;将硫酸氧钒溶于4M硫酸中,制备摩尔浓度为0.03M的硫酸氧钒酸溶液,通过电解法对一部分硫酸氧钒酸溶液进行还原得到摩尔浓度为0.03M的 V^{3+} 酸溶液,同时加入一定物质的量的硫酸钴,配制成总浓度为0.21M的混合金属盐的酸溶液,其中V:Co的物质的量之比是1:6,记为溶液B;通过电解法对另一部分硫酸氧钒酸溶液进行氧化得到摩尔浓度为0.03M的 V^{5+} 酸溶液,记为溶液C。

[0198] S2、取300mL溶液A逐滴加入300mL溶液B中,边滴边搅拌,滴加完成后加入300mL溶液C,继续搅拌1h后,室温下静置陈化10h后,将沉淀物离心洗涤4次,60°C下真空干燥12h,得到含有空位的普鲁士蓝类似物,即固体储能材料。

[0199] 将固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,进行性能测试的方案同实施例1,此处不再赘述。

[0200] 上述实施例和对比例的测试结果如下表1和表2所示。

[0201] 表1 实施例1-15,对比例1的充放电循环测试结果

[0202]

样品	单位质量增容 (mAh/g)	电压效率 (%)
实施例 1	13.55	67.20
实施例 2	17.30	68.10
实施例 3	20.58	70.14
实施例 4	18.53	69.40
对比例 1	17.83	69.15
实施例 5	6.25	65.30
实施例 6	21.15	71.35
实施例 7	30.25	73.50
实施例 8	35.10	76.30
实施例 9	33.45	75.75
实施例 10	10.80	65.15
实施例 11	46.60	79.80
实施例 12	48.35	80.25
实施例 13	50.84	82.00
实施例 14	45.25	79.30
实施例 15	8.30	65.95

[0203] 表2 实施例16-30的充放电循环测试结果

[0204]

样品	单位质量增容 (mAh/g)	电压效率 (%)
实施例 16	42.80	78.70
实施例 17	44.15	79.25
实施例 18	45.50	79.80
实施例 19	41.45	78.15
实施例 20	5.75	63.50
实施例 21	14.90	68.00
实施例 22	11.65	66.62
实施例 23	10.75	66.35
实施例 24	9.30	64.95
实施例 25	9.73	65.00
实施例 26	50.77	81.89
实施例 27	17.64	70.00
实施例 28	49.56	81.24
实施例 29	50.54	81.86
实施例 30	23.40	73.45

[0205] 实施例1-30对比结果显示,测试过程的电压效率与单位质量增容呈正向相关性。结果证明固体储能材料反应动力学的提升,可以同步的实现电压效率与单位质量增容的提升。

[0206] 实施例1-4测试结果显示,合成过程中反应物的浓度会影响样品的容量增加量的提升效果,在亚铁氰化钾的浓度为0.06M时,效果最好,单位质量增容可达20.58mAh/g。当反应物浓度过低时,反应体系中离子碰撞概率显著降低,金属离子与氰根无法充分配位形成完整的立方框架,易生成无定形的氰基金属化合物(如非晶态 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$),或因局部离子浓度失衡生成金属氢氧化物(如 $\text{M}(\text{OH})_2$ 、 $\text{M}(\text{OH})_3$)、碳酸盐等杂相,反应不完全,产率较低;当反应物浓度过高时,体系中离子活度骤增,局部过饱和,金属离子与氰根快速结合,生成

不稳定的中间体,同时盐析效应导致高浓度电解质析出,吸附在PBAs颗粒表面,不仅污染产物,还会阻碍晶体生长;适宜的反应物浓度既能满足金属离子与氰根配位所需的碰撞频率,晶体生长适度,又能维持体系中金属离子与氰根的化学计量比,同时平衡有效产率。

[0207] 实施例3与对比例1实验结果对比显示,浓度不变的条件下,阴离子空位的存在使容量提升了68.75mAh,单位质量增容提升了2.75mAh/g,说明含有阴离子空位的样品离子传导率高,能有效提升固体储能材料在液流电池中单位质量增容的效率。

[0208] 实施例3、实施例5、实施例10、实施例15与实施例6-9、实施例11-14、实施例16-19实验结果对比显示,锰、钴、镍的掺杂对样品单位质量增容的效率提升有显著效果,其中钴元素的掺杂效果最好,容量提升了1271mAh,单位质量增容最高可达50.84mAh/g,电压效率可达82.00%,与实施例3相比容量提升了756.50mAh,单位质量增容提升了30.26mAh/g;实施例20-24显示,由于铜离子的电势电位较低,铜元素的掺杂使固体储能材料的反应动力学减缓,性能不及全钒固体储能材料;以上结果表明选取合适电势电位的金属离子进行掺杂,双金属合成的固体储能材料的性能明显优于单一元素合成的固体储能材料。

[0209] 实施例6-9、实施例11-14、实施例16-19与实施例21-24结果对比显示,双金属元素合成的固体储能材料的性能与投料比有明显相关性,且随着钒投入料的减少,样品的单位质量增容效果呈火山型分布。

[0210] 实施例10与实施例25、实施例13与实施例26结果对比显示合成时不同种类的金属盐对样品最终的性能影响不大。

[0211] 实施例13与实施例27~30结果对比显示,合成样品时酸浓度对样品性能有一定的影响,当酸浓度过低时,金属离子易发生水解,如 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$,生成的氢氧化物会与氰根竞争结合金属离子,导致无法形成完整的“M-CN-M”框架,“M-CN-M”框架是普鲁士蓝类材料的核心骨架结构,M和M'分别代表两种不同的金属离子,CN代表氰根离子;当酸浓度过高时 CN^- 在强酸性条件下会快速质子化生成HCN,并进一步水解为 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} ,导致体系中有效氰根浓度骤降,无法与金属离子形成完整框架;同时已生成的PBAs框架在强酸性条件下不稳定,立方结构中的M-N键易被 H^+ 破坏,可能溶解生成单核氰配合物,如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$,或转化为金属盐,如 FeCl_3 、 NiCl_2 ,最终无法得到目标产物;合适的酸浓度可有效抑制金属离子水解, H^+ 消耗 OH^- ,避免 $\text{M}(\text{OH})_n$ 生成,同时不破坏氰根的配位活性。

[0212] 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。