

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103367785 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 23

(21) 申请号 201310301519. 9

(22) 申请日 2013. 07. 17

(71) 申请人 大连融科储能技术发展有限公司

地址 116025 辽宁省大连市高新园区信达街  
22 号

(72) 发明人 高新亮 张华民 王晓丽 刘若男  
李颖 赵叶龙 林则青

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任  
公司 21212

代理人 赵淑梅 李馨

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006. 01)

H01M 8/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种全钒液流电池及其运行方式

(57) 摘要

本发明涉及一种全钒液流电池其运行方式,属于液流电池领域。一种全钒液流电池,包括正极电解液和负极电解液,所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为 1:1.5 ~ 1:1.2,且正极电解液与负极电解液中均含有添加剂,添加剂的浓度为 0.01mol/L ~ 0.5mol/L,其中,所述添加剂选自硫酸、硫酸盐、磷酸、磷酸盐、焦磷酸盐、多聚磷酸盐中的至少一种。该方法既可以保持高的能量密度运行,同时又可大大降低析氢副反应造成的放电能量的不可逆衰减。

1. 一种全钒液流电池,包括正极电解液和负极电解液,其特征在于:

所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为 1:1.5 ~ 1:1.2,且正极电解液与负极电解液中均含有添加剂,添加剂的浓度为 0.01mol/L ~ 0.5mol/L,

其中,所述添加剂选自硫酸、硫酸盐、磷酸、磷酸盐、焦磷酸盐、多聚磷酸盐中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的电池,其特征在于:所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为 1:1.3 ~ 1.2。

3. 根据权利要求 1 所述的电池,其特征在于:所述添加剂为磷酸或磷酸盐。

4. 根据权利要求 1 所述的电池,其特征在于:添加剂的浓度为 0.04 ~ 0.2mol/L。

5. 一种全钒液流电池系统的运行方式,其特征在于:

所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为 1:1.5 ~ 1:1.2,且所述全钒液流电池运行的充放电电压范围处于 0.9V ~ 1.58V 之间。

6. 根据权利要求 5 所述的运行方式,其特征在于:

所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为 1:1.3 ~ 1.2,且所述全钒液流电池运行的充放电电压范围处于 0.9V ~ 1.58V 之间。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的运行方式,其特征在于:所述全钒液流电池的充放电运行温度为 0°C ~ 50°C,满充电状态下 -20°C ~ 45°C 储存。

## 一种全钒液流电池及其运行方式

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种全钒液流电池及其运行方式,属于液流电池领域。

### 背景技术

[0002] 作为新型绿色二次蓄电池,全钒液流电池(VFB)拥有循环寿命长、容易规模化、快速响应、选址自由等其他电池系统所难以比拟的优势,且已经在众多大型太阳能储能和风电储能设备及大型应急电源系统及电力系统削峰填谷中成功应用。

[0003] 电解液是钒电池的关键材料和储能物质,充电过程中电解液在左右磁力泵驱动下,正负极溶液通过离子传导膜发生如下反应:

[0004] 正极反应: $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$   $E_0 = 1.00\text{V}$ ..... (1)

[0005] 负极反应: $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$   $E_0 = -0.26\text{V}$ ..... (2)

[0006] 析氢反应:

[0007] 而当充电到一定程度时,负极 $\text{V}^{2+}$ 达到一定浓度开始与电解液中的 $\text{H}^+$ 发生析氢反应:

[0008]  $\text{V}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2 \uparrow$  (3)

[0009] 而此反应直接导致负极参与放电的 $\text{V}^{2+}$ 总量减少,相应系统的放电容量减少,随着系统运行,析氢副反应不断累积导致正负极价态失衡,将严重影响系统的使用效率,同时氢气的生成也给环境带来危险。以上问题已经成为钒电池进入实用化阶段亟待解决的技术瓶颈。

[0010] 运行安全性(添加剂):

[0011] 正极溶液的充电完毕时 $\text{V}^{5+}$ 具有较高的浓度( $>1\text{M}$ ),在此情况下,系统超过 $40^\circ\text{C}$ 运行时,正极溶液极易出现沉淀 $\text{V}_2\text{O}_5 \downarrow$ 。沉淀将使电极空隙结构堵塞,造成系统瘫痪,加大电池维修成本。如果采取降温措施,则配备换热系统带来配套设施成本和能耗不可低估。

[0012] 此时通过在正负极溶液中加入一定量添加剂来改善正极电解液在 $40^\circ\text{C}$ 以上的运行稳定性,是必须解决的问题之一。

[0013] 近几年国内外研究的电解液稳定性添加剂主要有:

[0014] 1) 有机小分子类,如甘油,醇类,有机酸,有机脲等,研究发现这些有机物分子在正极溶液中均能与 $\text{V}^{5+}$ 发生氧化还原反应,将 $\text{V}^{5+}$ 还原为 $\text{V}^{4+}$ ,本身被氧化为 $\text{CO}_2$ 和水,失去稳定 $\text{V}^{5+}$ 离子的能力;

[0015] 2) 碱金属硫酸盐,硫酸钠,硫酸钾,硫酸镁等;文献中已有不少关于碱金属盐的报道,但需添加一定量( $>2\%$ , m/v)才有效果,造成溶液中其他金属离子浓度升高,且目前尚无其中试级稳定充放电应用数据的支持。

[0016] 磷酸及其盐类作为钒电解液稳定剂已经有报道,但其添加后的负极低温稳定性的研究仍属空白,且长期极端条件下的储存稳定试验数据还没有报道。

[0017] 欧洲发明专利 EP1143546 公开了一种全钒液流电池运行方式,其中提到通过对正负极溶液储罐上端增加联通管路,来减缓正负极钒溶液相互迁移导致的系统短期容量下

降,但其并不能避免析氢副反应的发生而导致的不可逆容量下降,其对系统长期运行导致的放电容量大幅衰减改善有限。

### 发明内容

[0018] 本发明的目的是提供一种全钒液流电池。

[0019] 一种全钒液流电池,包括正极电解液和负极电解液,所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为1:1.5~1:1.2,且正极电解液与负极电解液中均含有添加剂,添加剂的浓度为0.01mol/L~0.5mol/L,

[0020] 其中,所述添加剂选自硫酸、硫酸盐、磷酸、磷酸盐、焦磷酸盐、多聚磷酸盐中的至少一种。

[0021] 电解液的总钒量为电解液中钒离子的浓度×电解液体积;所述正极电解液与负极电解液中总钒比例指正极电解液的总钒量与负极电解液的总钒量的比值;所述正极电解液中钒离子的浓度与负极电解液中钒离子的浓度相同;所述钒离子浓度包括电解液中所存在的各种价态的钒离子的浓度的总和。

[0022] 现有技术中,全钒液流电池中所用的正极电解液和负极电解液分别存储于正、负极电解液储罐中,正极电解液和负极电解液的总钒比例相等。正、负极电解液均由 $VOSO_4$ 、 $V_2(SO_4)_3$ 按1:0.5比例(即 $V^{4+}:V^{3+}=1:1$ )配置而成,而 $V^{4+}:H_2SO_4$ 在1:1.5-1:2之间。当充电到一定程度的时候,负极 $V^{2+}$ 浓度较高时与电解液中的 $H^+$ 发生析氢反应。析氢反应与溶液中 $V^{2+}$ 浓度为正相关关系,即 $V^{2+}$ 浓度越高, $H_2$ 产生速度越快。因此,本发明降低电池运行过程中负极溶液的 $V^{2+}$ 占负极总 $V^{n+}$ 钒量的比例(SOC状态),即采取使负极总钒量大于正极一定比例的方式降低负极电解液中 $V^{2+}$ 浓度。实际操作中可通过控制正负极初始溶液体积比,并在运行过程中始终控制正负极电解液的体积比,使负极的析氢反应降到最低,来维持系统较低的容量衰减速率。另外,运行过程中正负极电解液钒总量的比例可通过将正极电解液转移到负极电解液中实现,转移的电解液的体积由实时测定的正负极钒离子浓度和正负极溶液的体积决定。

[0023] 始终保持正极总钒与负极总钒量比例为1:1.5~1:1.2,如果在运行多个循环后,经取样检测,正极总钒量接近负极量时,则通过联通阀将正极溶液导出一部分到负极,保证正负极总钒量之比为1:1.5~1:1.2之间。

[0024] 在采取上述措施的同时,由于正极体积的相对减少,使得正极溶液在充电完毕时 $V^{5+}$ 比例可达85%以上(普通状态为60%左右),在此情况下,为避免正极溶液因 $V^{5+}$ 浓度过高或温度超过45℃运行出现沉淀。因此,在控制系统全钒比例的同时,向正极电解液和负极电解液中加入添加剂,以抑制负极溶液中 $V^{3+}$ 在低温状态下的析出,及抑制正极溶液中 $V^{5+}$ 在高温下的析出,实现一种添加剂稳定整个系统。

[0025] 本发明所述全钒液流电池的添加剂为硫酸、硫酸盐、磷酸、磷酸盐、焦磷酸盐、多聚磷酸盐中的至少一种等,其中的阳离子优选为 $Na^+$ 。

[0026] 所述添加剂优选按下述添加方法加入正极电解液和负极电解液中:

[0027] 负极电解液:直接向负极电解液中加入添加剂,使添加剂的浓度为0.01mol/L~0.5mol/L,加入后搅拌,至全部溶解混匀。

[0028] 正极电解液:首先将添加剂用水稀释(添加剂:水为1:1~1:4),将稀释后的添加

剂加入至正极电解液中。

[0029] 添加剂可以在  $-15^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$  之间的任何温度下加入。其中,多聚磷酸盐加入量按其单体盐在电解液中的浓度为  $0.01\text{mol/L} \sim 0.5\text{mol/L}$  计。

[0030] 本发明所述全钒液流电池优选所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为  $1:1.3 \sim 1:1.2$ 。

[0031] 本发明所述全钒液流电池优选所述添加剂为磷酸或磷酸盐。

[0032] 本发明所述全钒液流电池优选添加剂的浓度为  $0.04 \sim 0.20\text{mol/L}$ ,进一步优选为  $0.20\text{mol/L}$ 。

[0033] 一种全钒液流电池系统的运行方式,

[0034] 所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为  $1:1.5 \sim 1:1.2$ ,且所述全钒液流电池运行的充放电电压范围处于  $0.9\text{V} \sim 1.58\text{V}$  之间。

[0035] 进一步优选所述正极电解液与负极电解液中总钒比例始终保持为正极:负极为  $1:1.3 \sim 1:1.2$ ,且所述全钒液流电池运行的充放电电压范围处于  $0.9\text{V} \sim 1.58\text{V}$  之间。

[0036] 本发明所述全钒液流电池系统的运行方式优选所述全钒液流电池的充放电运行温度为  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ,满充电状态下  $-20^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$  储存。

[0037] 上述给出的正负极不同总钒分配方式的液流电池,在避免系统容量衰减的同时,系统的总放电容量(溶液利用率)受到部分影响(依据总钒比例不同,与初始正负极等量溶液相比,总放电容量有 20% 左右的下降),因此针对此现象采取了扩大充放电电压范围的运行方式,由常规的充放电电压  $1.0\text{V} \sim 1.55\text{V}$ ,拓展至  $0.9\text{V} \sim 1.58\text{V}$ ,从而弥补了正负极总钒量不同带来的电解液利用率下降的问题。

[0038] 本发明的有益效果为:

[0039] 本发明提出了一种新型的全钒液流电池运行方式,即正负极不同总钒量、改变电压范围、使用磷酸类添加剂。该方法既可以保持高的能量密度运行,同时又可大大降低析氢副反应造成的放电能量的不可逆衰减。本运行方式简单易行,不增加任何成本,同时大大提高钒电解液的利用率,提升电池性能,适合工业化推广。

#### 附图说明

[0040] 图 1 为实施例 2 液流电池的容量变化曲线图;

[0041] 图 2 为实施例 3 液流电池的容量变化曲线图;

[0042] 图 3 为实施例 4 液流电池的容量变化曲线图。

#### 具体实施方式

[0043] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0044] 实施例 1 试验在高低温度下,磷酸及其盐类添加剂的稳定作用。

[0045] 实施例 2 ~ 4 试验所用电池分别采用 Nafion115 型离子膜,充放电电流密度为  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  的条件下,小型  $4\text{w}$  ( $48\text{cm}^2$  电极面积) 单电池和  $1.5\text{kw}$  ( $875\text{cm}^2/\text{节}$ , 15 节), 电池堆在  $25^{\circ}\text{C}/40^{\circ}\text{C}/45^{\circ}\text{C}$  下测试本运行方式与普通运行方式的电池性能对比。电解液中钒离子的浓度均为  $1.55\text{M}$ 。

[0046] 实施例 1

[0047] 磷酸及其磷酸钠添加剂的静态储存实验

[0048] 1.1 正极溶液高温对比实验

[0049] 钒离子浓度为 1.66M 和 1.83M 的纯五价钒 ( $V^{5+}$ ) 电解液, 于 10mL 塑料密闭离心管中。添加磷酸, 含量为 0.05M ~ 0.3M, 并作对照试验, 于 40°C 和 50°C 的水浴中, 观察溶液状况, 试验结果见下表 1。

[0050] 表 1 不同添加剂添加量对五价钒溶液的稳定作用(析出天数)

[0051]

钒离子浓度	硫酸浓度	2.2M		2.5M		2.7M	
	温度 添加剂量	50°C	40°C	50°C	40°C	50°C	40°C
1.66M	0.3M	4天	21天	<1天	3天	1天	1天
	0.2M	3天	18天	1天	4天	2天	16天
	0.15M	2天	6天	3天	17天	7天	58天
	0.05M	3天	18天	1天	4天	2天	16天
	无添加	<1天	5天	<1天	6天	1天	10天
1.83M	0.3M	3天	12天	3天	2天	1天	<1天
	0.25M	3天	15天	4天	9天	3天	1天
	0.15M	2天	4天	4天	11天	3天	14天
	0.05M	3天	15天	4天	9天	3天	1天
	无添加	<1天	<1天	<1天	2天	<1天	5天

[0052] 由以上数据可以看出, 对于同一参数的电解液样品, 随着添加量不同, 其稳定时间也不同)。

[0053] 1.2 低温储存试验:

[0054] 同样方法在低温下考察了以上添加剂含量对三价钒溶液的低温稳定性的作用。

[0055] 表 2 添加剂对三价钒在低温下的稳定作用(析出天数)  $T=-20^{\circ}\text{C}$

[0056]

电解液浓度 添加剂含量	$C_{V^{3+}}$	$C_{SO_4^{2-}}$	$C_{V^{3+}}$	$C_{SO_4^{2-} \cdot M}$
	1.561M	4.683M	1.746M	5.239M
0.7M	>11天		8天	
0.5M	>11天		8天	
0.3M	>11天		7天	
0.2M	7天		5天	
无添加剂	3天		4天	

[0057] 添加添加剂对三价钒的低温稳定性影响作用是单向的, 即添加剂加入量越大, 低温下稳定性越好。

[0058] 实施例 2

[0059] 试验参数与试验结果见下表, 容量变化曲线见图 1:

[0060]	项目	总钒比例 7:9 (正/负)	总钒比例 1:1
	溶液温度	35℃	
	充电/放电截止电压	0.9 V/1.58 V	1.0 V/1.55V
	电池型号	48cm <sup>2</sup> (4W)	
	焦磷酸钠	0.15M	
	衰减率 (200 循环)	11.3%	33%
	能量密度 (200 循环平均)	17.2wh/L	14.4 wh/L

[0061] 实施例 3

[0062] 试验参数与试验结果见下表,容量变化曲线见图 2:

[0063]

项目	总钒比例 5:6 (正/负)	总钒比例 1:1 (正/负)
溶液温度	40℃	
电池型号	48cm <sup>2</sup> (4W)	
磷酸	0.2M	
充电/放电截止电压	0.9 V/1.58V	1.0 V/1.55V
衰减率 (200 循环)	13%	28%
能量密度 (200 循环平均)	17.8wh/L	14.7 wh/L

[0064] 实施例 4

[0065] 试验参数与试验结果见下表,容量变化曲线见图 3:

[0066]

项目	总钒 6:7 比例(正/负)	总钒比例 1:1 (正/负)
溶液温度	40℃	
磷酸	0.15M	
电池型号	875cm <sup>2</sup> /节/15 节 (2kW)	
充电/放电截止电压	0.9 V/1.58V	1.0 V/1.55V
衰减率 (500 循环)	7.5%	17.5%
能量密度 (500 循环平均)	18.5wh/L	12.7 wh/L

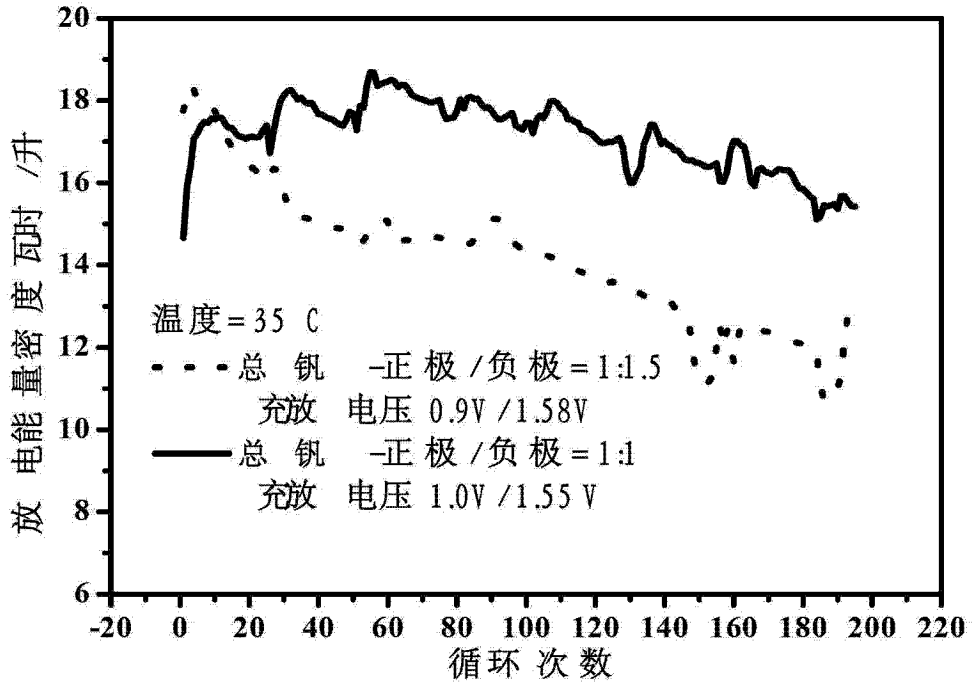


图 1

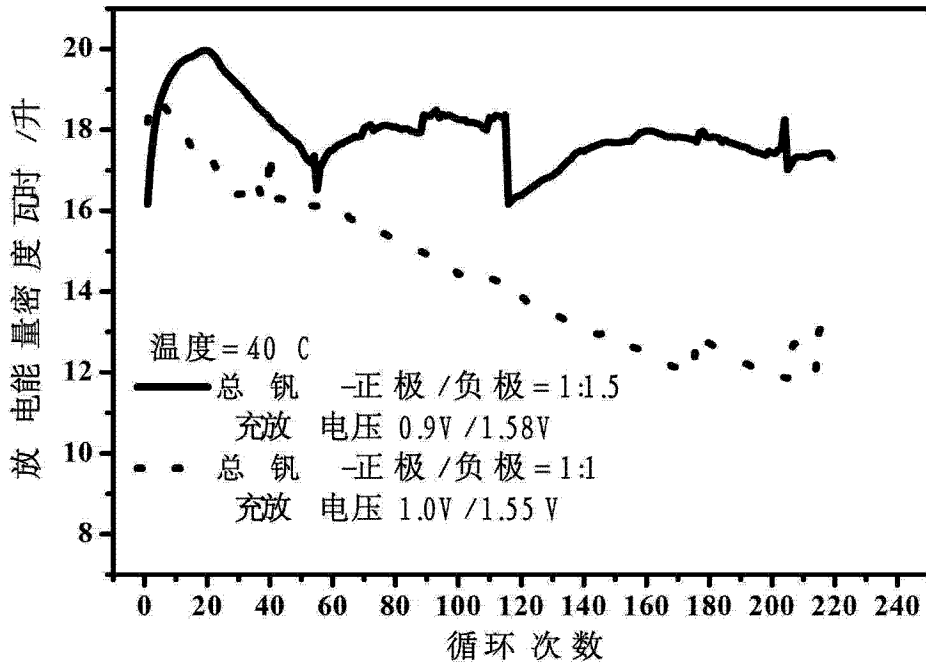


图 2

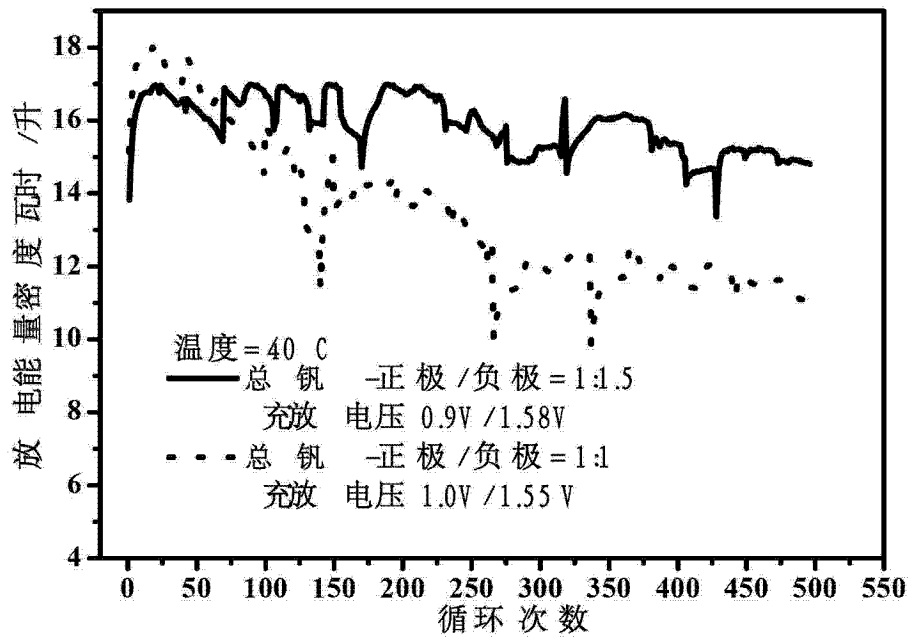


图 3