



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106997958 A

(43) 申请公布日 2017. 08. 01

(21) 申请号 201610046150. 5

(22) 申请日 2016. 01. 22

(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 赵叶龙 张华民 王晓丽 高新亮
刘若男

(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(2016. 01)

H01M 8/04276(2016. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种消除全钒液流电池电解液杂质影响的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种消除全钒液流电池电解液杂质影响的方法,向所述电解液中加入络合剂,充分搅拌,所述络合剂为磷酸、无机磷酸盐、醇胺、氨基羧酸盐、羟基羧酸盐或有机磷酸盐。本发明节省或减少了电解液制备过程中的除杂步骤,操作工艺简单、产品原料丰富,不需要匹配复杂的杂质去除设备,除杂成本低,适于规模化应用;通过添加络合剂的方式,使杂质金属离子形成络合物,并使其反应电对偏移出全钒液流电池电解液活性物质反应电势区间,消除金属离子的促析氢作用,降低液流电池氢气析出量,降低容量衰减,延长液流电池寿命;可以迅速消除液流电池在施工、运行及维护过程中引入的杂质离子,方法简便,适于推广应用。

1. 一种消除全钒液流电池电解液杂质影响的方法,其特征在于,向所述电解液中加入络合剂,充分搅拌,所述络合剂为磷酸、无机磷酸盐、醇胺、氨基羧酸盐、羟基羧酸盐或有机磷酸盐。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述杂质为副族元素的可溶性或微溶性硫酸盐。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述杂质为第4副族元素、第6副族元素、第7副族元素、第8副族元素、第1副族元素或第2副族元素。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解液中杂质的含量为0-1000ppm。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述络合剂为三聚磷酸钠、三乙醇胺、二胺四乙酸二钠、二乙烯三胺五羧酸钠、葡萄糖酸钠或乙二胺四甲叉磷酸钠中的一种或几种。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法在温度范围0-50°C下操作。
7. 根据权利要求1所述的方法,所述方法是在全钒液流电池系统运行前或运行过程中向所述电解液中加入络合剂。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解液的钒离子价态为2+、3+、4+、5+中的至少一种。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解液的溶剂为硫酸和/或盐酸。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述络合剂添加量以摩尔比例计,为络合剂:杂质元素=1:0.01-1:100。

一种消除全钒液流电池电解液杂质影响的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术领域,特别涉及一种消除全钒液流电池电解液杂质影响的方法。

背景技术

[0002] 大规模、长寿命、低成本、环境友好是储能技术发展的主要方向。在包括抽水储能、压缩空气储能、钠硫电池、锂离子电池、铅酸电池等各种规模储能技术领域,全钒液流电池储能技术因其使用寿命长、安全可靠、储能规模大、电池均匀性好、无污染、应答速度快、可实时直接监测其充放电状态等特点,已成为规模储能技术的首选技术之一。

[0003] 全钒液流电池主要由电堆、电解液及电解液循环系统构成,其中电解液是全钒液流电池电化学反应的活性物质和电能的载体,是全钒液流电池的关键材料,因此电解液的质量对全钒液流电池性能有直接影响。

[0004] 影响电解液质量的因素主要有电解液浓度、电解液的稳定性和杂质种类和含量。由于杂质离子的反应电势区间与活性物质的反应电势区间交叠,导致杂质离子部分地参与活性物质所进行的氧化还原反应,从而降低了活性物质的反应能力,此外,杂质离子的存在还会进一步促进液流电池的析氢反应,使得液流电池的容量衰减增大,性能和寿命大幅度下降。目前,全钒液流电池电解液去除杂质的常用方法为重结晶、碱溶解、萃取:

[0005] CN103606694A公开了一种商用全钒液流电池电解液的制备方法,其将钒原料用碱溶解,用酸碱调节pH值,反复沉钒以去除杂质元素,然后经过焙烧得到钒的氧化物,用浓硫酸溶解以去除铁、铬、硅、锰等杂质。

[0006] CN103482702A公开了制备高纯度钒氧化物的方法及全钒液流电池用高纯度电解液,在不同PH值条件下,对钒氧化物进行重溶,经过两次除杂和三次过滤,再经过洗涤、烘干、焙烧工艺,以去除Cr、Si、Fe、Al、K、Na杂质。

[0007] CN104064795A公开了一种高纯度硫酸氧钒电解液的制备方法,将氢氧化钠用钒渣及石煤提取,得到pH为3.0~4.0的硫酸氧钒溶液,通过提取、无机还原、混合萃取、反萃取、有机还原、前驱体浓缩等多个步骤提纯电解液。

[0008] 现有技术均为在生产电解液之前加入除杂步骤,虽然具有一定的效果,但是存在以下问题:

[0009] 1、去除的杂质数量、种类有限,无法彻底去除杂质对电解液的影响;2、除杂步骤繁琐、需要大量的专业设备和高纯度试剂;3、仅适用于粗除杂,对于杂质含量较低的电解液去除杂质成本将成倍增加;4、后续生产、施工、运行及维护过程中引入的杂质影响依旧无法排除。

发明内容

[0010] 本发明要解决的技术问题是克服上述现有技术的缺陷,提供一种消除全钒液流电池电解液杂质影响的方法,可减少在电解液制备过程中的除杂步骤,并能够减轻以及消除

全钒液流电池运行过程中微量杂质元素的负面影响。

[0011] 本发明提供的技术方案是,一种消除全钒液流电池电解液中杂质影响的方法,向所述电解液中加入络合剂,充分搅拌,使之与金属杂质离子络合,所述络合剂为磷酸、无机磷酸盐、醇胺、氨基羧酸盐、羟基羧酸盐或有机磷酸盐。作为优选的技术方案,所述杂质为副族元素的可溶性或微溶性硫酸盐。

[0012] 作为优选的技术方案,所述杂质为第4副族元素、第6副族元素、第7副族元素、第8副族元素、第1副族元素或第2副族元素。

[0013] 作为优选的技术方案,所述电解液中杂质的含量为0-1000ppm。

[0014] 作为优选的技术方案,所述方法在温度范围0-50℃下操作。

[0015] 作为优选的技术方案,所述电解液的钒离子价态为2+、3+、4+、5+中的至少一种。

[0016] 作为优选的技术方案,所述电解液的溶剂为硫酸和/或盐酸。

[0017] 作为优选的技术方案,所述电解液中硫酸浓度为0-4.0mol/L。

[0018] 作为优选的技术方案,所述电解液中盐酸浓度为0-4.0mol/L。

[0019] 作为优选的技术方案,所述方法在全钒液流电池系统运行前或运行过程中向所述电解液中加入络合剂。可以选择直接将络合剂加入到电解液中,也可以选择在线操作。可以选择仅加入到正极电解液或负极电解液中,也可以选择同时加入正极电解液和负极电解液中。

[0020] 作为优选的技术方案,所述络合剂添加量以摩尔比例计,为络合剂:杂质元素=1:0.01-1:100。

[0021] 本发明所述络合剂为与杂质离子形成配位键的化合物,如磷酸、无机磷酸盐、醇胺、氨基羧酸盐、羟基羧酸盐或有机磷酸盐等的离子络合物,优选三聚磷酸钠、三乙醇胺、二胺四乙酸二钠(EDTA)、二乙烯三胺五羧酸钠、葡萄糖酸钠、乙二胺四甲叉磷酸钠。

[0022] 所述络合剂与杂质离子形成络合基团的原理如下:所述络合剂给出孤对电子或多个不定域电子,使杂质离子空原子轨道接受孤对电子或不定域电子并形成配位键,进而将络合剂与杂质离子紧密络合在一起。

[0023] 本发明摒弃了现有技术常规的去杂质离子的技术方案,通过考虑离子杂质对液流电池的析氢影响而带来的容量衰减,进而尝试解决“降低或消除杂质离子的析氢能力”的技术问题。以下内容对本发明的原理进行详细解释:

[0024] 全钒液流电池之所以能够充放电是由于以下两个反应:

[0025] 正极反应: $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ $E = 1.000\text{V}$

[0026] 负极反应: $\text{V}^{2+} = \text{V}^{3+} + \text{e}^-$ $E = -0.255\text{V}$

[0027] 因此,全钒液流电池活性物质正常的反应电势区间为-0.255-1.000V之间。由于杂质离子的存在,会与氢离子反应造成氢离子的损失并析出氢气,从而导致电池充放电容量的下降。电解液中存在的大部分金属离子电对的反应电势 $E(\text{M}^{x+}/\text{M}^{y+})$ ($x, y \in 0, 1, 2, 3, \dots$ 且 $x > y$)完全或部分交叠于全钒液流电池电解液活性物质正常的反应电势区间内,这些杂质离子的存在会从两个方面促进液流电池的氢气析出量:

[0028] (1)电池充放电过程中析出不溶于酸的金属单质,这些金属单质有析氢作用;

[0029] (2)电池充放电过程中析出溶于酸的金属单质,这些单质与溶液中氢离子反应产生氢气导致析氢;

[0030] (3)电池充放电过程中金属离子电对参与氧化还原反应并促使析氢。

[0031] 由于加入了络合剂,杂质离子与络合剂迅速结合,并形成了更稳定的离子络合物,在进行充放电时,该离子络合物不参与氧化还原反应,或者虽然部分参与氧化还原反应,但是其反应电势区间并不与全钒液流电池反应电势区间交叠,从而从根本上解决了杂质离子导致的析氢作用。

[0032] 本发明通过添加络合剂使得能够产生析氢反应的反应电对偏离全钒液流电池电解液的电势区间,即: $E'(M^{x+}/M^{y+}) < -0.255$ 或 $E'(M^{x+}/M^{y+}) > 1.000V$,从而避免该金属离子的促进析氢作用,达到降低电池氢气析出量的作用。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] 1、节省或减少电解液制备过程中的除杂步骤,操作简单、产品原料丰富,不需要匹配复杂的杂质去除设备,除杂成本低,适于规模化应用;

[0035] 2、通过添加络合剂的方式,使杂质金属离子形成络合物,并使其反应电对偏移出全钒液流电池活性物质反应电势区间,消除金属离子的促析氢作用,降低液流电池氢气析出量,降低容量衰减,延长液流电池寿命;

[0036] 3、可以迅速消除液流电池在施工、运行及维护过程中引入的杂质离子,方法简便,适于推广应用。

具体实施方式

[0037] 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。

[0038] 实施例1

[0039] 电解液状态:硫酸根浓度 2.0mol/L ;钒离子浓度 1.6mol/L ;杂质元素及含量Ti离子 600ppm ;络合剂成分:2g三聚磷酸钠,固态;分析纯;操作工艺:在环境温度为 32°C 条件下;将2g三聚磷酸钠分别添加到正负极电解液中,并搅拌均匀,使杂质离子与络合剂充分络合。

[0040] 电池功率:5W,测试仪器:Arbin充放电仪;充放电模式方法:恒流充放电模式;电解液解液用量:正负极各 80mL ;充放电截止电压: $1.0-1.55\text{V}$;电流密度: $80\text{mA}/\text{cm}^2$,进行200个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0041] 测试结果如下:

[0042]

项目	氢气析出速率 ($\text{mg/L}_{\text{电解液}}/\text{min}$)	200 循环氢气产生总量 (L)	200 循环后容量衰减率 (%)
实施例 1	0.000200	0.044	15.20
对比例 1	0.000483	0.104	38.10

[0043] 实施例2

[0044] 电解液状态:硫酸浓度 1.5mol/L ;盐酸浓度 1.0mol/L ;钒离子浓度 1.6mol/L ;杂质元素及含量Cr离子 200ppm ;络合剂成分:743g三乙醇胺,固态;分析纯;操作工艺:在环境温度为 45°C 条件下;将743g三乙醇胺分别添加到正负极电解液中,并搅拌均匀,使杂质离子与络合剂充分络合。

[0045] 电池功率:1kW,测试仪器:Arbin充放电仪;充放电模式方法:恒流充放电模式;电解液用量:正负极各35L;充放电截止电压:10.0-15.5V;电流密度:80mA/cm²,进行100个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0046] 测试结果如下:

[0047]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	100 循环氢气产生总量 (L)	100 循环后容量衰减率 (%)
实施例 2	0.000159	2.77	3.03
对比例 2	0.000374	6.33	8.14

[0048] 实施例3

[0049] 电解液状态:硫酸浓度2.0mol/L;钒离子浓度1.6mol/L;杂质元素及含量Mn离子150ppm;络合剂成分:1875g葡萄糖酸钠,固态;分析纯;操作工艺:在环境温度为45℃条件下;将1875g葡萄糖酸钠分别添加到正负极电解液中,并搅拌均匀,使杂质离子与络合剂充分络合。

[0050] 电池功率:20kW,测试仪器:Arbin充放电仪;充放电模式方法:恒流充放电模式;电解液用量:正负极各300L;充放电截止电压:52.0-80.6V;电流密度:80mA/cm²,进行80个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0051] 测试结果如下:

[0052]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	80 循环氢气产生总量 (L)	80 循环后容量衰减率 (%)
实施例 3	0.000148	11.44	2.21
对比例 3	0.000237	18.32	4.89

[0053] 实施例4

[0054] 电解液状态:硫酸浓度2.0mol/L;钒离子浓度1.6mol/L;杂质元素及含量Fe离子500ppm;络合剂成分:3750g乙二胺四乙酸二钠,固态;分析纯;操作工艺:在环境温度为30℃条件下;将3750g乙二胺四乙酸二钠分别添加到正负极电解液中,并搅拌均匀,使杂质离子与络合剂充分络合。

[0055] 电池功率:30kW,测试仪器:Arbin充放电仪;充放电模式方法:恒流充放电模式;电解液用量:正负极各300L;充放电截止电压:52.0-80.6V;电流密度:80mA/cm²,进行70个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0056] 测试结果如下:

[0057]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	70 循环氢气产生总量 (L)	70 循环后容量衰减率 (%)
实施例 4	0.000251	7.47	1.44
对比例 4	0.000893	30.24	7.13

[0058] 实施例5

[0059] 250kW/500kWh箱式全钒液流电池系统,以额定功率进行恒功率充放电,充放电截止电压:416.0-642.4V。电解液状态如下:硫酸浓度2.0mol/L;钒离子浓度1.6mol/L;杂质元素及含量Ni离子300ppm。

[0060] 电池系统保持在线运行过程中,在环境温度为27℃条件下,将2500g络合剂(乙二胺四甲叉磷酸钠,固态;分析纯)分别加入分别添加到正负极电解液中,电池系统继续处于运行状态,并进行2~3个充放电循环后,使杂质离子与络合剂混合均匀并络合。电池系统继续进行40个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0061] 测试结果如下:

[0062]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	40 循环氢气产生总量 (L)	40 循环后容量衰减率 (%)
实施例 5	0.0000302	97.62	0.12
对比例 5	0.0001534	494.44	1.04

[0063] 实施例6

[0064] 电解液状态:硫酸浓度2.0mol/L;钒离子浓度1.6mol/L;杂质元素及含量Cu离子700ppm;络合剂成分:1050g二乙烯三胺五羧酸钠,固态;分析纯;200g乙二胺四甲叉磷酸钠;固态;分析纯;操作工艺:在环境温度为35℃条件下;1050g二乙烯三胺五羧酸钠和200g乙二胺四甲叉磷酸钠添加到正负极电解液中,并搅拌均匀,使杂质离子与络合剂充分络合。

[0065] 电池功率:2kW,测试仪器:Arbin充放电仪;充放电模式方法:恒流充放电模式;电解液用量:正负极各35L;充放电截止电压:20.0-31.0V;电流密度:80mA/cm²,进行100个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0066] 测试结果如下:

[0067]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	100 循环氢气产生总量 (L)	100 循环后容量衰减率 (%)
实施例 6	0.000212	1.51	2.01
对比例 6	0.000985	7.08	10.13

[0068] 实施例7

[0069] 100kW/250kWh全钒液流电池系统,以额定功率进行恒功率充放电,充放电截止电压:208-322.4V。电解液状态如下:硫酸浓度2.0mol/L;钒离子浓度1.6mol/L;杂质元素及含

量Cr离子300ppm;Mo离子200ppm;Mn离子100ppm。

[0070] 在环境温度为30℃条件下,电池系统运行10个充放电循环后,将500g络合剂(三聚磷酸钠;固态;分析纯)分别加入分别添加到正负极电解液中,电池系统继续处于运行状态,并进行2~3个充放电循环后,使杂质离子与络合剂混合均匀并络合。电池系统继续进行50个充放电循环后,(对比例为未添加络合剂的电解液,其他条件与实施例完全相同)

[0071] 测试结果如下:

[0072]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	50 循环氢气产生总量 (L)	50 循环后容量衰减率 (%)
加络合剂后	0.0000414	69.55	0.31
加络合剂前	0.0001568	263.21	1.12

[0073] 实施例8

[0074] 电解液状态:硫酸浓度2.0mol/L;钒离子浓度1.6mol/L;杂质元素及含量Zn离子850ppm;络合剂成分:1500g磷酸;固态;分析纯;操作工艺:在环境温度为28℃条件下;系统运行10循环后,将1500g磷酸添加到正负极电解液中,并搅拌均匀,继续运行90个循环,对比加络合剂前后变化。

[0075] 电池功率:10kW;测试仪器:Arbin充放电仪;充放电模式方法:恒流充放电模式;电解液解液用量:正负极各300L;充放电截止电压:26.0-40.3V;电流密度:80mA/cm²。

[0076] 测试结果如下:

[0077]

项目	氢气析出速率 (mg/L _{电解液} /min)	90 循环氢气产生总量 (L)	90 循环后容量衰减率 (%)
加络合剂后	0.000197	14.22	1.35
加络合剂前	0.000444	32.22	6.30