



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111200153 A

(43)申请公布日 2020.05.26

(21)申请号 201811378607.8

(22)申请日 2018.11.19

(71)申请人 大连融科储能技术发展有限公司
地址 116025 辽宁省大连市高新区信达街
22号

(72)发明人 邹毅 高新亮 赵叶龙 王晓丽
陈彦博 宋玉波 杜新雨 王芳
王子 张华民

(74)专利代理机构 大连智高专利事务所(特殊
普通合伙) 21235
代理人 胡景波

(51)Int.Cl.
H01M 8/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方及工艺

(57)摘要

本发明属于抑制电解液易沉淀元素析出领域,公开了一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方及工艺。根据易沉淀元素不同的沉淀特性和沉淀条件,综合考虑其在钒电解液中、电池中电极可承受的最高限值,将其按某一主族(或副族)同时存在或单个存在时的浓度上限进行控制,给出系统长时间安全运行的浓度区间。本发明可以有效控制易沉淀元素含量,提高电解液稳定性,延长电池电阻等设备的使用寿命,有效降低电解液成本。

1. 一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,对原料钒中析氢元素含量进行限制,其含量限值为:当含析氢元素钒原料完全溶解形成电解液后,其析氢离子含量应满足:

包含下述1)—9)中任一种或一种以上副族元素,当各元素单独存在时,应满足:

1) IIA主族:包括Be、Mg、Ca、Sr、Ba,且其中任一元素 ≤ 60 , $Be+Mg+Ca+Sr+Ba \leq 300$;

2) IIIA主族:包括B、Al、Ga,且其中任一元素 ≤ 100 , $B+Al+Ga \leq 300$;

3) IVA主族:包括C、Si、Ge、Sn、Pb,且其中任一元素 ≤ 20 , $C+Si+Ge+Sn+Pb \leq 100$;

4) VIA主族:包括S、Se、Te,且其中任一元素 ≤ 20 , $S+Se+Te \leq 60$;

5) IIB副族:包括Zn、Cd、Hg,且其中任一元素 ≤ 30 , $Zn+Cd+Hg \leq 100$;

6) IVB副族:包括Ti、Zr,且其中任一元素 ≤ 80 , $Ti+Zr \leq 160$;

7) VA主族:包括As、Sb、Bi,且其中任一元素 ≤ 10 , $As+Sb+Bi \leq 30$;

8) IB副族:包括Cu、Ag、Au,且其中任一元素 ≤ 10 , $Cu+Ag+Au \leq 30$;

9) VIB副族:包括W、Mo、Cr,且其中之任一元素 ≤ 20 , $W+Mo+Cr \leq 60$;

上述所列元素含量单位为: $mg/L \cdot m^3/m^2$ 单位具体含义为:离子浓度 $mg/L \times$ 电解液量 $m^3/$ 电极面积 m^2 ;

电解液体系为硫酸体系电解液、HCl体系电解液参数中任一种及其混合酸体系电解液。

2. 根据权利要求1所述的一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,将易沉淀元素按某一主族或副族同时存在以及单个存在时的浓度上限进行控制,给出系统长时间安全运行的浓度区间;电解液体系要求如下:

(1) 硫酸体系电解液参数:游离硫酸浓度为 $1mol/L$ 以上, $4mol/L$ 以下,钒离子浓度为 $1mol/L$ 以上, $3mol/L$ 以下;

(2) HCl体系电解液参数:游离盐酸浓度为 $5mol/L$ 以上, $11mol/L$ 以下,钒离子浓度为 $2mol/L$ 以上, $4mol/L$ 以下;

(3) 混合酸体系电解液参数:游离盐酸浓度为 $5mol/L$ 以上, $11mol/L$ 以下,钒离子浓度为 $2mol/L$ 以上, $4mol/L$ 以下,游离硫酸浓度 $0.1mol/L$ 以上, $3mol/L$ 以下。

3. 根据权利要求1所述的一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,当IIA族、IIIA族与IVA族元素同时存在时,应满足以下要求: $Be+Mg+Ca+Sr+Ba+B+Al+Ga+C+Si+Ge+Sn+Pb \leq 1000$,且IIA族其中任一元素 ≤ 80 ,IIIA族其中任一元素 ≤ 150 ,IVA族其中任一元素 ≤ 30 ,上述所列元素含量单位为: $mg/L \cdot m^3/m^2$ 单位具体含义为:离子浓度 $mg/L \times$ 电解液量 $m^3/$ 电极面积 m^2 。

4. 根据权利要求1所述的一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,当IIIA主族、IVB族与VIB族元素同时存在时,应满足以下要求: $B+Al+Ga+Ti+Zr+W+Mo+Cr \leq 700$,且IIIA主族其中任一元素 ≤ 100 ,IVB族其中任一元素 ≤ 120 ,VIB族其中任一元素 ≤ 50 ,上述所列元素含量单位为: $mg/L \cdot m^3/m^2$ 单位具体含义为:离子浓度 $mg/L \times$ 电解液量 $m^3/$ 电极面积 m^2 。

5. 根据权利要求1所述的一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,IIB族、VA主族与IB族元素同时存在时,应满足以下要求: $Zn+Cd+Hg+As+Sb+Bi+Cu+Ag+Au \leq 300$,且IIB族其中任一元素 ≤ 80 ,VA主族其中任一元素 ≤ 10 ;IB族其中任一元素 ≤ 10 ,上述所列元素含量单位为: $mg/L \cdot m^3/m^2$ 单位具体含义为:离子浓度 $mg/L \times$ 电

解液量 m^3 /电极面积 m^2 。

6. 根据权利要求1所述的一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,IIA主族、IIB族与VIA主族元素同时存在时,应满足以下要求: $Be+Mg+Ca+Sr+Ba+Zn+Cd+Hg+S+Se+Te \leq 700$,且IIA主族其中任一元素 ≤ 80 ,VIA主族其中任一元素 ≤ 40 ,IIB主族其中任一元素 ≤ 50 ,上述所列元素含量单位为: $mg/L \cdot m^3/m^2$ 单位具体含义为:离子浓度 $mg/L \times$ 电解液量 m^3 /电极面积 m^2 。

7. 根据权利要求1所述的一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方,其特征是,IIA主族、IIIA族与IVA主族元素同时存在时,应满足以下要求: $Be+Mg+Ca+Sr+Ba+B+Al+Ca+C+Si+Ge+Sn+Pb \leq 900$,且IIA主族其中任一元素 ≤ 80 ,IVA主族其中任一元素 ≤ 30 ,IIIA主族其中任一元素 ≤ 100 。

8. 根据权利要求1配方制作全钒液流电池电解液的工艺,其特征是,制备工艺采用煅烧还原+电解法、化学还原+电解法中任一种。

9. 如权利要求8所述的工艺,其特征是,所述煅烧还原+电解法具体步骤如下:

1) 选择钒纯度为95%的原料;

2) 原料偏钒酸铵加入反应炉中,加入还原物质 NH_3 在高温 $500-900^\circ C$ 煅烧,进行还原反应,其产物为 V_2O_4 粉末、水、氮气,将炉内反应物料降温至 $50^\circ C$ 以下后,对反应产物进行第一次洗涤与过滤,过滤掉不溶性泥沙或洗去部分可溶性盐类;

3) V_2O_4 粉末加入含有浓度10-15wt%的硫酸或浓度20-25wt%的盐酸的防酸反应釜中混合,通过加热、搅拌进行反应约30分钟,进行第二次过滤后制备成含有硫酸浓度10wt%的 VO_2^+ 或盐酸浓度25-30wt% $VOCl_2$ 氯氧钒水溶液;

4) 将配制好的4价或大于3.5价的电解液打入电解系统的负极储罐,设置电解电流 $80mA/cm^2$ 进行电解还原,得到价态为3.5价的硫酸或盐酸类电解液成品。

10. 如权利要求8所述的工艺,其特征是,所述化学还原+电解法具体步骤如下:

当钒原料为粉末状 V_2O_5 时,

1) 选择钒纯度为95%的原料;

2) 根据成品中钒浓度要求,向 V_2O_5 物料中加入浓度为10-15wt%的硫酸或20-25wt%盐酸先搅拌使其部分溶解,搅拌60分钟;

3) 根据使 VO_2^+ 完全还原为 VO^{2+} 所需的还原剂用量,计算加入还原剂,使步骤1)中部分溶解后的 VO_2^+ 还原,并最终促进 V_2O_5 全部溶解并还原为 VO^{2+} ;

4) 通过过滤,除去不溶物后,将还原为 VO^{2+} 溶液,通入电解系统的阴极储罐进行电解还原,根据电解系统电极面积,设置电解电流密度为 $80mA/cm^2$,直至负极电解液达到3.5价;

5) 再次过滤除去溶液中的不溶性杂质得到硫酸或盐酸类电解液成品。

一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方及工艺

技术领域

[0001] 本发明属于抑制电解液易沉淀元素析出领域,具体涉及一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方及工艺。

背景技术

[0002] 现有的全钒液流电池电解液质量标准中,对电解液中杂质金属离子的要求单一,即除主元素钒(V)之外,其他元素含量保持在极低的范围内,但其质量标准中缺少了对于易沉淀类元素的认识和限制标准。部分元素离子本身具有的易水解、溶解度小、共离子沉淀等特点,当其存在于钒电解液中,其在一定条件下会结合成不溶物单质、氧化物或盐类,不溶物作为晶核进一步促使4、5价钒离子和2、3价钒离子沉淀。同时沉淀堵塞管路流道后,正负极溶液更新速度的不同将导致负极电解液充电量不平衡,这使电池系统自放电加重,放电容量逐渐减少。

[0003] 同时部分元素的控制和检测方式欠缺,其一旦进入电解液,往往难以除掉,且其不断累积的特性使其对系统容量和效率造成极大影响,这也是众多钒电池系统流量突然降低,进而出现放电容量快速降低的主要原因之一。这些元素在电解液中从实际应用角度出发,可以允许的浓度上限是多少尚未有过相关应用报道,也没有定性和定量的说明;此外,现有全钒电解液对原料钒要求高纯度(>98%),进而造成电解液成本居高不下。

[0004] 但是,过度限制这些元素的含量将直接导致电解液生产成本和原料钒采购成本的增加,例如一些报道中Na、K、Al等元素如果限制在20mg/L以下,Cu、Sb等元素如果限制在1mg/L以下,这样一来电解液生产所需原料钒将不得不采用纯度>98%的原料,这样其原料采购成本将较纯度为97%原料钒升高15%左右。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种用于抑制电解液易沉淀元素杂质析出的全钒液流电池电解液配方及工艺,可以有效控制易沉淀元素含量,提高电解液稳定性,延长电池电阻等设备的使用寿命,有效降低电解液成本。

[0006] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 考虑易沉淀元素在钒电解液中、电池中电极可承受的最高限值,将其按某一主族(或副族)同时存在或单个存在时的浓度上限进行控制,给出系统长时间安全运行的浓度区间。

[0008] 中对于电解液体系要求如下:

[0009] 硫酸体系电解液参数:除非特殊说明,游离硫酸浓度为1mol/L以上,4mol/L以下,钒离子浓度为1mol/L以上,3mol/L以下;

[0010] HCl体系电解液参数:除非特殊说明,游离盐酸浓度为5mol/L以上,11mol/L以下,钒离子浓度为2mol/L以上,4mol/L以下;

[0011] 混合酸体系电解液参数:除非特殊说明,游离盐酸浓度为5mol/L以上,11mol/L以下,钒离子浓度为2mol/L以上,4mol/L以下,游离硫酸浓度0.1mol/L以上,3mol/L以下;

[0012] 对原料钒中析氢元素含量进行限制,其含量限值为:当含析氢元素钒原料完全溶解形成电解液后,其析氢离子含量应满足:

[0013] 包含下述1)—9)中任一种或一种以上副族元素,当各族元素单独存在时,应满足:

[0014] 所列元素含量单位为:mg/L·m³/m²单位具体含义为:离子浓度mg/L×电解液量m³/电极面积m²;具体含量范围如下:

[0015] 1) IIA主族:包括Be、Mg、Ca、Sr、Ba,且其中任一元素≤60,Be+Mg+Ca+Sr+Ba≤300;

[0016] 2) IIIA主族:包括B、Al、Ga,且其中任一元素≤100,B+Al+Ga≤300;

[0017] 3) IVA主族:包括C、Si、Ge、Sn、Pb,且其中任一元素≤20,C+Si+Ge+Sn+Pb≤100;

[0018] 4) VIA主族:包括S、Se、Te,且其中任一元素≤20,S+Se+Te≤60;

[0019] 5) IIB副族:包括Zn、Cd、Hg,且其中任一元素≤30,Zn+Cd+Hg≤100;

[0020] 6) IVB副族:包括Ti、Zr,且其中任一元素≤80,Ti+Zr≤160;

[0021] 7) VA主族:包括As、Sb、Bi,且其中任一元素≤10,As+Sb+Bi≤30;

[0022] 8) IB副族:包括Cu、Ag、Au,且其中任一元素≤10,Cu+Ag+Au≤30;

[0023] 9) VIB副族:包括W、Mo、Cr,且其中之任一元素20,W+Mo+Cr≤60;

[0024] 电解液体系为硫酸体系电解液、HCl体系电解液参数中任一种及其混合酸体系电解液。

[0025] 进一步地,当IIA族、IIIA族与IVA族元素同时存在时,应满足以下要求:Be+Mg+Ca+Sr+Ba+B+Al+Ga+C+Si+Ge+Sn+Pb≤1000,且IIA族其中任一元素≤80,IIIA族其中任一元素≤150,IVA族其中任一元素≤30;

[0026] 进一步地,当IIIA主族、IVB族与VIB族元素同时存在时,应满足以下要求:B+Al+Ga+Ti+Zr+W+Mo+Cr≤700,且IIIA主族其中任一元素≤100,IVB族其中任一元素≤120,VIB族其中任一元素≤50;

[0027] 进一步地,IIB族、VA主族与IB族元素同时存在时,应满足以下要求:Zn+Cd+Hg+As+Sb+Bi+Cu+Ag+Au≤300,且IIB族其中任一元素≤80,VA主族其中任一元素≤10;IB族其中任一元素≤10;

[0028] 进一步地,IIA主族、IIB族与VIA主族元素同时存在时,应满足以下要求:Be+Mg+Ca+Sr+Ba+Zn+Cd+Hg+S+Se+Te≤700,且IIA主族其中任一元素≤80,VIA主族其中任一元素≤40,IIB主族其中任一元素≤50;

[0029] 进一步地,IIA主族、IIIA族与IVA主族元素同时存在时,应满足以下要求:Be+Mg+Ca+Sr+Ba+B+Al+Ca+C+Si+Ge+Sn+Pb≤900,且IIA主族其中任一元素≤80,IVA主族其中任一元素≤30,IIIA主族其中任一元素≤100;

[0030] 电解液体系为硫酸体系电解液、HCl体系电解液参数中任一种及其混合酸体系电解液。

[0031] 具体操作时如下:如需配制2mol/L钒电解液,共需要为95%的V₂O₅钒原料187.63g,但当原料中含有1.62%的硫酸钠时,当原料完全溶解生成钒电解液,溶液中含Na⁺为1000mg/L,所以如果控制电解液产品Na⁺<1000mg/L,则应选择硫酸钠含量低于1.62%的原料。

[0032] 本发明工艺控制方法如图1所示,将原料按照工艺控制方法进行调节配制,以上述配方要求的元素含量为基础依据,进行配制钒电解液;

[0033] 电解液生产工艺分为如下两种方法:煅烧还原+电解法,化学还原+电解法。

[0034] (一)、煅烧还原+电解法

[0035] (1) 原料偏钒酸铵按照本发明技术方案中元素含量放大后的标准,选择钒纯度为95%原料。

[0036] (2) 原料偏钒酸铵加入反应炉中,加入还原物质(NH_3)在高温500-900℃煅烧,进行还原反应,其产物为四氧化二钒(V_2O_4)粉末、水、氮气等,将炉内反应物料降温至50℃以下后,对反应产物进行第一次洗涤与过滤,过滤掉不溶性泥沙或洗去部分可溶性盐类等(控制滤袋孔径 $<10\mu\text{m}$,使得过程中的不溶物挂在滤袋);

[0037] (3) V_2O_4 粉末加入含有浓度10-15wt%的硫酸或浓度20-25wt%的盐酸的防酸反应釜中混合,通过加热、搅拌进行反应约30分钟,进行第二次过滤后制备成含有硫酸浓度10wt%的 VOSO_4 或盐酸浓度25-30wt% VOCl_2 氯氧钒水溶液;

[0038] (4) 将配制好的4价或大于3.5价的电解液打入电解系统的负极储罐,设置电解电流($80\text{mA}/\text{cm}^2$)进行电解还原,得到价态为3.5价(3价与4价钒离子各占50%摩尔浓度含量)的硫酸或盐酸类电解液成品。

[0039] 普通工艺中加入络合剂或沉淀剂对杂质离子进行除杂的工艺,在本工艺中省略(因按照本工艺要求,允许一定量杂质离子的存在)。

[0040] (二)、当钒原料为粉末状 V_2O_5 时使用化学还原+电解法,该方法的步骤如下:

[0041] 1) 原料偏钒酸铵按照发明技术方案中元素含量放大后的标准,选择钒纯度为95%原料。

[0042] 2) 根据成品中钒浓度要求,向 V_2O_5 物料中加入质量浓度为10-15%的硫酸或20-25%盐酸先搅拌使其部分溶解,搅拌60分钟;

[0043] 3) 根据使5价钒离子(VO_2^+)完全还原为(VO^{2+})所需的还原剂用量,计算加入草酸、乙醇及糖类等还原剂(也可直接通入 SO_2 气体),使步骤1)中部分溶解后的5价钒离子(VO_2^+)还原为4价钒离子(VO^{2+}),并最终促进 V_2O_5 全部溶解并还原为4价钒离子(VO^{2+});

[0044] 4) 通过过滤,除去不溶物(泥沙等)后,将还原为4价的钒离子(VO^{2+})溶液,通入电解系统的阴极储罐进行电解还原,根据电解系统电极面积,设置电解电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$,直至负极电解液达到3.5价(3价与4价钒离子各占50%摩尔浓度含量);

[0045] 5) 再次过滤(控制滤袋孔径 $<10\mu\text{m}$,使过程中的不溶物挂在滤袋)除去溶液中的不溶性杂质(碎屑、聚合物等)得到硫酸或盐酸类电解液成品。

[0046] 普通工艺中加入络合剂或沉淀剂对杂质离子进行除杂的工艺,在本工艺中省略(因按照本工艺要求,允许一定量杂质离子的存在);

[0047] 以上两种方法的电解液体系为硫酸体系和盐酸体系或混合酸体系,其中硫酸体系:游离硫酸浓度为1~4mol/L,钒离子浓度为1~3mol/L;盐酸体系:游离盐酸浓度为5~11mol/L,钒离子浓度为2~4mol/L;硫酸和盐酸混合体系:游离盐酸浓度为5~11mol/L,游离硫酸浓度为0.1~3mol/L,钒离子浓度为2~4mol/L。

[0048] 本发明与现有技术相比的有益效果是:

[0049] 1. 原料和生产成本降低

[0050] 过度限制这些元素的含量将直接导致电解液生产成本和原料钒采购成本的增加，本发明采用元素放开后，所需采购原料成本(钒含量为96%)较现有技术所需原料钒(钒含量纯度>98%)下降10%左右。

[0051] 2. 交互作用使沉淀可能性降低

[0052] 在发明中，易沉淀元素在其他不同族元素离子共同存在下，由于离子间交互作用，使得易沉淀元素的沉淀影响力减弱，多种离子共同存在时使得易沉淀离子较单独存在时的沉淀时间延长，这样在电解液中形成沉淀物的所需离子浓度上限将获得提升，最终原料钒中易沉淀金属离子的最高允许量得到放宽，进而降低沉淀。

[0053] 3. 提高电解液稳定性；本发明电解液电堆内阻升高百分比 \leq 对照样品电解液电堆内阻升高百分比；在45℃运行条件下，本发明电解液没有沉淀现象，对照电解液出现沉淀堵塞管路；

[0054] 4. 本发明允许某些易沉积元素以一定量的浓度存在，在不影响溶液性能和电池材料的基础上，可以降低电解液的总体成本；

[0055] 5. 可以有效控制易沉淀元素含量，提高电解液稳定性，延长电池电阻等设备的使用寿命，有效降低电解液成本。

附图说明

[0056] 图1为本发明煅烧还原电解法工艺控制流程图。

[0057] 图2为本发明实施例2中实验电解液与对照样品运行电压效率对比图。

具体实施方式

[0058] 下面通过具体实施例详述本发明，但不限制本发明的保护范围。如无特殊说明，本发明所采用的实验方法均为常规方法，所用实验器材、材料、试剂等均可从商业途径获得。

[0059] 实施例1

[0060] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行，得到结果如下表所示：

体系	元素族	实验样品总含量	对照样品含量	电压效率衰减速率（百分比/190 Cycle, 2 kW 电池）	
				实验样品	对照样品（高纯电解液）
[0061] H ₂ SO ₄ 电 解 液	IIIA	300	高纯电解液样品	1) 电压效率衰减0.70%； 2) 流量变化_0.02 m ³ /h 3) 电池内阻增加1%	1) 电压效率衰减0.55%； 2) 流量变化_0.02m ³ /h 3) 电池内阻增加1%
	IIA	300			
	IVA	100			
	VIA	60			
	IIB	100			
	IVB	160			
	VA	30			
	IB	30			
	VIB	60			
高纯钒总杂质含量<100，其含量单位为：mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L)×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0062] 以上数据和运行结果表明，将以上9类易沉积元素浓度适当放大后，采用H₂SO₄体系

电解液,2kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照高纯钒样品电池的系统效率无明显变化,表明易沉积元素适当放开,对系统长期充放电运行放电容量、效率等无影响。

[0063] 实施例2

[0064] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素(族)	实验样品总含量	对照样品含量	电压效率衰减速率(百分比/190Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0065] H ₂ SO ₄ 电解液	IIA主族	240	400	1) 电压效率衰减0.70%; 2) 流量变化_0.02 m ³ /h	1) 电压效率衰减3.7%; 2) 流量变化_0.12 m ³ /h
	IIIA主族	300	400		
	IVA主族	100	200		
	VA	25	80		
[0066]	VIA	50	100	3) 电池内阻增加2%	3) 电池内阻增加5%
	IIB	100	200		
	IVB	120	400		
	IB	28	60		
	VIB	50	90		
高纯钒总杂质含量<100,其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L)×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0067] 以上数据和运行结果表明,采用H₂SO₄体系电解液,2kW电池,经历190余个充放电循环,将以上9类易沉积元素浓度适当放大后的实验电解液,较对照沉积元素浓度较高样品电解液电池的效率保持良好,流量无明显变化,对照电解液系统内阻明显升高,表明易沉积元素过度放开,对系统长期充放电运行放电容量、效率影响严重。

[0068] 实施例3

[0069] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素(族)	实验样品总含量	对照样品含量	电压效率衰减速率(百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0070] H ₂ SO ₄ 电解液	Be	80	300	1) 电压效率衰减0.70%; 2) 流量变化_0.05 m ³ /h 3) 电池内阻增加2%	1) 电压效率衰减7.3%; 2) 流量变化_1.48 m ³ /h 3) 电池内阻增加12%
	Mg	80	300		
	Ca	80	300		
	Sr	80	300		
	Ba	80	300		
	B	150	300		
	Al	150	300		
	Ga	150	300		
	C	30	200		
	Si	20	100		
	Ge	30	100		
	Sn	30	100		
Pb	30	100			
高纯钒总杂质含量<100,其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L)×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0071] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后,采用H₂SO₄体系电解液,10kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照样品电池的系统效率高出6个点(图2),表明易沉积元素过度放开,对系统长期充放电运行放电容量、效率等影响严重。

[0072] 实施例4

[0073] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素	实验样品 总含量	对照样品 含量	电压效率衰减速率(百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0075] H ₂ SO ₄ 电 解 液	B	100	200	1) 电压效率衰 减0.70%; 2) 流量变化 _0.02 m ³ /h 3) 电池内阻增 加2%	1) 电压效率衰 减2.7%; 2) 流量变化_0.65 m ³ /h 3) 电池内阻增加 8%
	Al	100	240		
	Ga	100	300		
	Ti	120	300		
	Zr	120	300		
	W	50	100		
	Mo	50	150		
	Cr	50	200		
高纯钒总杂质含量<100, 其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L) ×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0076] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后,采用H₂SO₄体系电解液,10kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照样品电池的系统内阻低6个百分点,表明易沉积元素过度放开,对系统长期充放电运行放电容量、效率等影响严重。

[0077] 实施例5

[0078] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素 (族)	实验样 品 总含量	对照样 品 含量	电压效率衰减速率(百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0079] HCl 电 解 液	Be	80	300	1) 电压效率衰减 0.70%; 2) 流量变化_0.0 5m ³ /h 3) 电池内阻增加2%	1) 电压效率衰 减4.7%; 2) 流量变化 _1.06 m ³ /h 3) 电池内阻增 加6.5%
	Mg	80	300		
	Ca	80	300		
	Sr	80	300		
	Ba	80	300		
	B	150	300		
	Al	100	300		
	Ga	100	300		
	C	30	200		
	Si	30	100		
	Ge	30	100		
	Sn	30	100		
Pb	30	100			
高纯钒总杂质含量<100, 其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L) ×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0080] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后,采用HCl体系电解液,30kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照样品电池相比,系统内阻低4.5个百分点,电压效率高4%。表明易沉积元素控制得当,对系统长期充放电运行放电容量、效率等无影响。

[0081] 实施例6

[0082] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素	实验样品 总含量	对照样品 含量	电压效率衰减速率(百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0083] H ₂ SO ₄ 电 解 液	Zn	80	300	1) 电压效率衰 减0.70%; 2) 流量变化 _0.06 m ³ /h 3) 电池内阻增 加2%	1) 电压效率衰 减4.7%; 2) 流量变化 _1.65 m ³ /h 3) 电池内阻增加 4.5%
	Cd	80	300		
	Hg	80	300		
	As	10	30		
	Sb	10	20		
	Bi	10	30		
	Cu	5	30		
	Ag	5	30		
	Au	5	30		
高纯钒总杂质含量<100,其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L) ×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0084] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后,采用H₂SO₄体系电解液,30kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照样品电池相比,系统内阻和电压效率均由于对照样品电解液。表明易沉积元素控制得当,对系统长期充放电运行放电容量、效率等保持良好。

[0085] 实施例7

[0086] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素	实验样品 总含量	对照样品 含量	电压效率衰减速率(百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0087] H ₂ SO ₄ 电 解 液	Be	80	200	1) 电压效率衰 减1.70%; 2) 流量变化 _0.36 m ³ /h 3) 电池内阻增 加2.8%	1) 电压效率衰 减10.6%; 2) 流量变化 _23.6 m ³ /h 3) 电池内阻增 加15.5%
	Mg	80	200		
	Ca	80	200		
	Sr	80	200		
	Ba	80	200		
	Zn	50	100		
	Cd	50	100		
	Hg	50	100		
	S	40	100		
	Se	40	100		
	Te	40	100		
高纯钒总杂质含量<100,其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度(mg/L) ×电解液量(m ³)} /电极面积m ²					

[0088] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后,由于交互作用使得元素的浓度限值降低。实验采用H₂SO₄体系电解液,30kW电池,经历190余个充放电循环,

实验电解液系统较对照样品电池相比,对照实验系统内阻和电压效率均差于实验电解液。表明易沉积元素过度放大,对系统长期充放电运行放电容量、效率等影响严重。

[0089] 实施例8

[0090] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

体系	元素	实验样品 总含量	对照样品 含量	电压效率衰减速率 (百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品
[0091] HCl 电 解 液	B	100	200	1) 电压效率衰 减0.70%; 2) 流量变化 _0.02 m ³ /h 3) 电池内阻增 加2%	1) 电压效率衰 减2.7%; 2) 流量变化_0.65 m ³ /h 3) 电池内阻增加 8%
	Al	100	240		
	Ga	100	300		
	Ti	120	300		
	Zr	120	300		
	W	50	100		
	Mo	50	150		
	Cr	50	200		
高纯钒总杂质含量<100, 其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度 (mg/L) ×电解液量 (m ³) } /电极面积m ²					

[0092] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后,由于交互作用使得元素的浓度限值降低。实验采用HCl体系电解液,10kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照样品电池相比,对照实验系统内阻和电压效率均差于实验电解液。表明易沉积元素过度放大,对系统长期充放电运行放电容量、效率等影响严重。

[0093] 实施例9

[0094] 按下表中实验样品和对照样品含量制备钒电解液并运行,得到结果如下表所示:

[0095]

体系	元素	实验样品 总含量	对照样品 含量	电压效率衰减速率 (百分比/190 Cycle)	
				实验样品	对照样品 (高 纯电解液)
混合酸体系 (HCl+H ₂ SO ₄) 电解液	B	100	高 纯 电 解 液 样 品	1) 电压效率 衰减0.90%; 2) 流量变化 _0.02 m ³ /h 3) 电池内阻 增加0.8%	1) 电压 效 率 衰减0.75%; 2) 流 量 变 化 _0.02 m ³ /h 3) 电 池 内 阻 增加0.3%
	Al	100			
	Ga	100			
	Ti	120			
	Zr	120			
	W	50			
	Mo	50			
	Cr	50			
高纯钒总杂质含量<100, 其含量单位为: mg/L·m ³ /m ² {离子浓度 (mg/L) ×电解液量 (m ³) } /电极面积m ²					

[0096] 以上数据和运行结果表明,将以上3族易沉积元素浓度适当放大后。实验采用混合酸体系电解液,30kW电池,经历190余个充放电循环,实验电解液系统较对照高纯钒样品电池相比,系统内阻和电压效率无明显差异。表明适当对易沉积元素的放大,对系统长期充放电运行放电容量、效率等无影响。

[0097] 在不断实验过程中发现,将以上元素含量适当放开至一定范围,可以确保系统不

发生沉淀,不影响电池性能的基础上,降低采购难度,使得原材料纯度由>98%降至96%左右,原料成本下降10%。

[0098] 实验同时发现,易沉淀元素如果在其他元素离子共同存在下,由于离子间交互作用,某些易沉淀元素的沉淀影响力减弱,多种离子存在使得单独存在的元素离子的沉淀可能性降低,在电解液中形成沉淀物的所需离子浓度上限将获得提升,最终原料钒中易沉淀金属离子的最高允许量得到放宽。

[0099] 进一步发现,通过控制大型滤袋孔径,可以使系统电解液中易沉积物质在系统正极滤袋中进行沉积,这样可以大大减轻其对系统管路和电池的影响,同时易沉积元素含量可进一步放宽。

[0100] 本发明与现有技术相比

[0101] 1. 原料和生产成本降低

[0102] 过度限制这些元素的含量将直接导致电解液生产成本和原料钒采购成本的增加:

[0103] 具体结果如下:

专利	元素含量上限/mg/L								原料钒纯度 (质量 %)
	Cr	Mg	Ca	Al	Sb	Cu	Zn	Mo	
[0104] CN 105283996 A	7.3	15	22	11	0.7	1	0.7	15	98%
本案	20	60	60	150	10	10	30	20	96%

[0105] *表中数据,均折算为mg/L计算

[0106] 本发明采用元素放开后,所需采购原料成本(钒含量为96%),较专利CN 105283996 A中所需原料钒(钒含量纯度>98%)下降15%左右。

[0107] 2. 交互作用使沉淀可能性降低

[0108] 元素含量上限如下表所示

类别	元素含量上限/mg/L									
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ti	Zr	W	Mo	Cr
[0109] 单独存在	60	60	60	60	60	100	100	20	20	20
[0110] 共同存在	80	80	100	150	60	150	150	30	30	60

[0111] *表中数据,均折算为mg/L

[0112] 在发明中,易沉淀元素在其他不同族元素离子共同存在下,由于离子间交互作用,使得易沉淀元素的沉淀影响力减弱,多种离子共同存在时使得易沉淀离子较单独存在时的

沉淀时间延长,这样在电解液中形成沉淀物的所需离子浓度上限将获得提升,最终原料钒中易沉淀金属离子的最高允许量得到放宽,进而降低沉淀。

[0113] 3.提高电解液稳定性;

[0114] 具体结果如下:

[0115]

	实验电解液	对照电解液 1	对照电解液 2
元素含量	按方案 1 配比	高纯电解液 (易沉淀元素总和 <50mg/L, 且满足专利 CN 105283996 A 要求)	沉淀元素含量为实验电解液的 3 倍
容量衰减率%	25	26	43
电压效率衰减率%	5	4	15
流量降低%	5	6	32 (管路堵塞)
电池内阻升高%	8	6	15
实验条件	2kW 系统, 充放电运行 170 循环, 45℃		

[0116] 本发明电解液电堆内阻升高百分比 ≤ 对照样品电解液电堆内阻升高百分比; 在 45℃ 运行条件下, 本发明电解液没有沉淀现象, 对照电解液出现沉淀堵塞管路。

[0117] 以上所述实施方式仅为本发明的优选实施例, 而并非本发明可行实施的全部实施例。对于本领域一般技术人员而言, 在不背离本发明原理和精神的前提下对其所作出的任何显而易见的改动, 都应当被认为包含在本发明的权利要求保护范围之内。

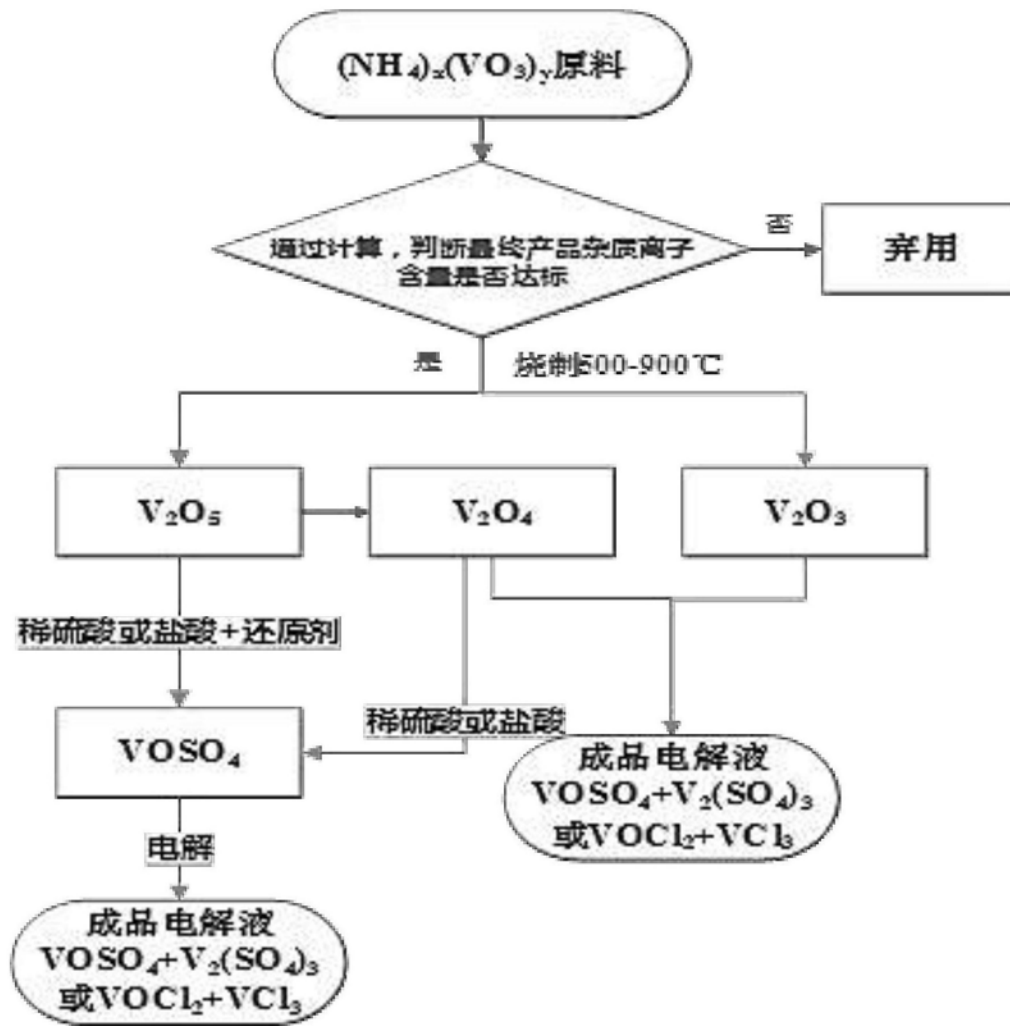


图1

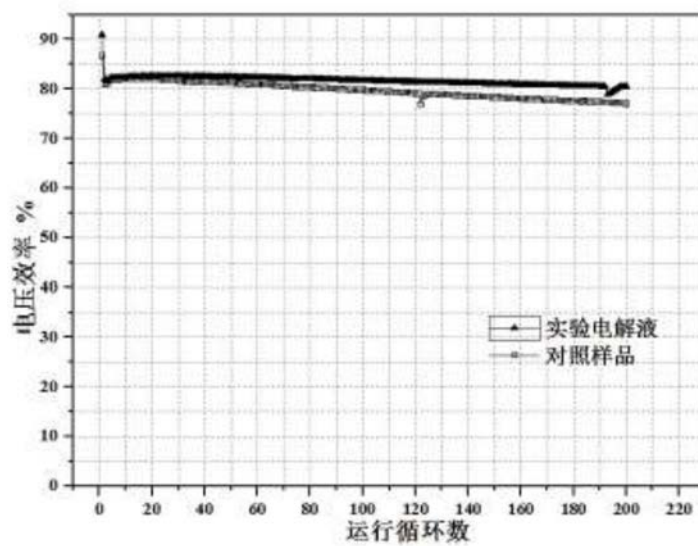


图2