



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121748447 A

(43) 申请公布日 2026. 03. 27

(21) 申请号 202511961409.4

(22) 申请日 2025.12.24

(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 高新亮 孙潇林 王德录 张娅  
赵国辉 宋明明 孙久林 于海涛

(51) Int. Cl.

- H01M 8/04992 (2016.01)
- H01M 8/04791 (2016.01)
- H01M 8/0444 (2016.01)
- H01M 8/18 (2006.01)

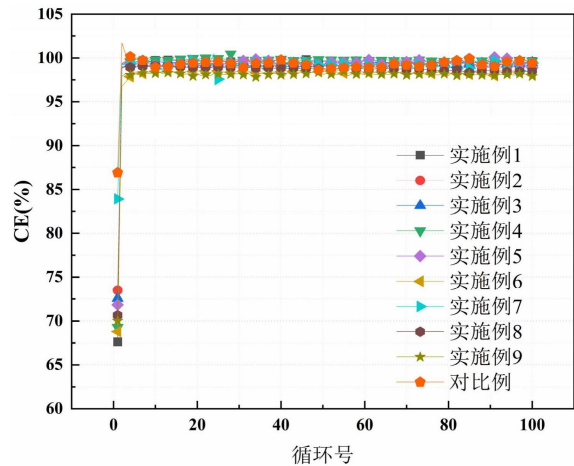
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法及其应用

(57) 摘要

本发明提供一种计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法及其应用,计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法,包括以下步骤:确定铁铬液流电池所使用的离子膜的离子交换容量[IEC];设定电池的预期运行温度T及电解液的荷电状态SOC;根据下式 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})=0.1\alpha+0.2\beta(T)+0.5\gamma(\text{SOC})$ 计算二价铁离子与三价铬离子的物质的量之比; $\alpha$ 为基于离子膜离子交换容量确定的配比系数; $\beta(T)$ 为温度修正因子; $\gamma(\text{SOC})$ 为与电解液荷电状态的关联因子。本发明能通过调节初始电解液中主要活性物质浓度比,以达到控制析氢、抑制铁铬液流电池容量衰减的效果。



1. 一种计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1. 确定铁铬液流电池所使用的离子膜的离子交换容量[IEC];

步骤2. 设定电池的预期运行温度T及电解液的荷电状态SOC;

步骤3. 根据下式: $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+}) = 0.1\alpha + 0.2\beta(T) + 0.5\gamma(\text{SOC})$  计算二价铁离子与三价铬离子的物质的量之比;

其中, $n(\text{Fe}^{2+})$  为初始电解液中二价铁离子的物质的量;

$n(\text{Cr}^{3+})$  为初始电解液中三价铬离子的物质的量;

$\alpha$  为基于离子膜离子交换容量确定的配比系数,且 $\alpha = 0.8 + 0.2 \times [\text{IEC}]$ ,所述[IEC]为离子膜的离子交换容量,单位为meq/g;

$\beta(T)$  为温度修正因子,且 $\beta(T) = e^{-0.005(T-25)}$ ,所述T为电解液的运行温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$ ;

$\gamma(\text{SOC})$  为与电解液荷电状态的关联因子,且 $\gamma(\text{SOC}) = (\text{SOC}/100)^{0.5}$ ,所述SOC为电解液的荷电状态。

2. 根据权利要求1所述计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法,其特征在于,为有效抑制析氢副反应,初始电解液中二价铁离子与三价铬离子的总物质的量,与氯离子的物质的量之比,需满足以下条件: $0.3 \leq [n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Cr}^{3+})]/n(\text{Cl}^-) \leq 0.4$ ;

其中, $n(\text{Fe}^{2+})$  代表初始电解液中二价铁离子物质的量;

$n(\text{Cr}^{3+})$  代表初始电解液中三价铬离子物质的量;

$n(\text{Cl}^-)$  代表初始电解液中氯离子物质的量。

3. 一种铁铬液流电池电解液,包括正极电解液和负极电解液,所述正极电解液和负极电解液中均包含氯离子、二价铁离子和三价铬离子,其特征在于,初始电解液中二价铁离子与三价铬离子的物质的量之比,满足以下关系式:

$n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+}) = 0.1\alpha + 0.2\beta(T) + 0.5\gamma(\text{SOC})$ ;

其中, $\alpha$  为基于离子膜离子交换容量确定的配比系数,且 $\alpha = 0.8 + 0.2 \times [\text{IEC}]$ ,所述[IEC]为离子膜的离子交换容量,单位为meq/g;

$\beta(T)$  为温度修正因子,且 $\beta(T) = e^{(-0.005 \cdot (T-25))}$ ,所述T为电解液的运行温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$ ;

$\gamma(\text{SOC})$  为与电解液荷电状态的关联因子,且 $\gamma(\text{SOC}) = (\text{SOC}/100)^{0.5}$ ,所述SOC为电解液的荷电状态。

4. 根据权利要求3所述铁铬液流电池电解液,其特征在于,初始电解液中,二价铁离子与三价铬离子的总物质的量与氯离子的物质的量之比满足: $0.3 \leq [n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Cr}^{3+})]/n(\text{Cl}^-) \leq 0.4$ 。

5. 根据权利要求3所述铁铬液流电池电解液,其特征在于,控制正极电解液体积 $V_{\text{正}}/V_{\text{负}}$ 范围为0.9-1.1,所述二价铁离子的浓度范围为0.9-1.4mol/L,和/或所述三价铬离子的浓度范围为1.2-1.7mol/L。

6. 根据权利要求3所述铁铬液流电池电解液,其特征在于,所述氯离子由盐酸提供,所述盐酸的浓度范围为2.5-3mol/L。

7. 一种制备铁铬液流电池电解液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

首先,计算铁铬液流电池初始电解液中二价铁离子与三价铬离子物质的量之比;

然后,根据计算得到的二价铁离子与三价铬离子的目标物质的量之比及浓度范围,称取并提供包含二价铁离子、三价铬离子和氯离子的原料,配制电解液。

8. 一种权利要求3-6任意一项所述铁铬液流电池电解液在铁铬液流电池领域的应用。

9. 一种铁铬液流电池,包括电池堆、正极电解液储罐、负极电解液储罐及循环管路,其特征在于,所述正极电解液储罐和负极电解液储罐中充装有权利要求3-6任意一项所述铁铬液流电池电解液。

## 计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铁铬液流电池技术,尤其涉及一种计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 液流电池是一种大规模高效的电化学储能技术,活性物质主要存在于电解液中,具有水系电解液高安全性、电池系统长循环、电解液可回收、环境友好等特点,液流电池因其固定式储能系统对能量密度要求不高,而被广泛应用于大规模蓄电储能领域。液流电池通过电解液中不同氧化还原电对发生氧化还原反应,在电堆处实现化学能向电能的转换。

[0003] 铁铬液流电池是最早被提出的液流电池技术,通过正极侧 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对和负极侧 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的氧化还原反应实现化学能和电能的转换。铁铬液流电池相比全钒液流电池具有更宽的运行温度,适用环境更加广泛;铁铬液流电池不会析出氯气,具有更好的安全性;低价态的铁离子和铬离子具有相对较低的毒性;铁铬电解液成本更低且可以循环回收再利用;因此,铁铬液流电池被认为是最有希望应用于大型长时高温环境下的储能技术。

[0004] 铁铬电解液是铁铬液流电池最关键组成部分,铁铬电解液性能的优劣直接影响到铁铬液流电池表现。目前,铁铬电解液存在铬老化过快,离子迁移严重,电解液价态偏移等现象。同时,铁铬电解液一般运行在高温环境下,这也加剧了负极二价铬的析氢反应,正极三价铁无法回到二价,可充电容量越来越少,电池陷入恶性循环,容量持续衰减,库仑效率、能量效率持续下降。

[0005] 现有技术方案提出在铁铬电解液中,铁离子浓度范围为1-1.3mol/L,铬离子浓度范围为1-1.3mol/L,盐酸浓度为2.5-3mol/L,现有技术方案针对铁铬电解液中铁铬离子浓度范围较为宽泛,没有对不同测试环境下对铁铬液流电池用正负极电解液作出严格规范。

[0006] Fe-Cr电解液当溶液中的铁离子与铬离子在追求氧化还原反应的电荷平衡而控制离子浓度比例为1:1时,由于 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的反应动力学显著慢于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电对,导致反应过程中负极反应滞后,引发极化增大,能效降低,放电容量降低,库仑效率降低,显著增加系统运行的成本,降低系统性能,影响电池的长期可靠性。

[0007] 铁铬离子相同浓度的物质而有不同的反应活性,造成正极 $\text{Fe}^{3+}$ 过度闲置或负极 $\text{Cr}^{2+}$ 还原不够充分, $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Cr}^{2+}$ 的迁移速率差异导致离子跨膜迁移加剧,导致电解液的活性物质可利用率降低,容量衰减加剧。另外,铁铬离子浓度比越大导致负极铬离子利用率过高,1:1配比通常需维持高酸度以提升导电性,但高 $\text{H}^+$ 浓度进一步加剧析氢。

[0008] 铁铬电解液低温下高浓度 $\text{Cr}^{3+}$ 易结晶(如 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),1:1体系难以通过调整Cl<sup>-</sup>浓度,来适应不同温度下的电解液稳定下。此外,1:1浓度下,为避免析氢和结晶,铁铬离子浓度通常需限制在1.0-1.3mol/L,这对铁铬电解液能量密度提升起到不利影响。

[0009] 液流电池离子交换膜在液流电池中是最为关键的一环之一,当使用不同的离子交换膜,即使是不同厚度的交换膜,对于电解液的离子交换都是具有不同的作用,因此,1:1的铁铬电解液并不能适用于大部分离子交换膜,使用不同离子交换膜可能带来完全不同的结

果。

[0010] 同时,铁铬液流电池凭借安全、长寿、低成本、宽温域四大核心优势,已成为4小时以上长时储能的优选技术。虽然液流电池电解液可以多次循环回收利用,但针对初始铁铬浓度1:1的铁铬电解液强烈的副反应使整个系统在短短一百甚至几十个循环里就会衰减到忽略不计,极大地提高了对电解液恢复的频率,从另一方面增加了铁铬电解液恢复的成本。

### 发明内容

[0011] 本发明的目的在于,针对传统铁铬电解液因离子迁移、析氢及结晶导致性能衰减和成本增加的问题,提出一种计算铁铬液流电池初始电解液中二价铁离子与三价铬离子物质的量之比的方法,该方法能通过调节初始电解液中主要活性物质浓度比,以达到控制析氢、抑制铁铬液流电池容量衰减的效果。

[0012] 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。

[0013] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种计算电解液中二价铁离子与三价铬离子物质的量之比的方法,具体为计算铁铬液流电池初始电解液中二价铁离子与三价铬离子物质的量之比的方法,包括以下步骤:

[0014] 步骤1.确定铁铬液流电池所使用的离子膜的离子交换容量[IEC];

[0015] 步骤2.设定电池的预期运行温度T及电解液的荷电状态SOC;

[0016] 步骤3.根据下式 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})=0.1\alpha+0.2\beta(T)+0.5\gamma(\text{SOC})$ 计算二价铁离子与三价铬离子的物质的量之比;

[0017] 其中, $n(\text{Fe}^{2+})$ 为初始电解液中二价铁离子的物质的量;

[0018]  $n(\text{Cr}^{3+})$ 为初始电解液中三价铬离子的物质的量;

[0019]  $\alpha$ 为基于离子膜离子交换容量确定的配比系数,且 $\alpha=0.8+0.2\times[\text{IEC}]$ ,所述[IEC]为离子膜的离子交换容量,单位为meq/g;

[0020]  $\beta(T)$ 为温度修正因子,且 $\beta(T)=e^{-0.005(T-25)}$ ,所述T为电解液的运行温度,单位为℃;

[0021]  $\gamma(\text{SOC})$ 为与电解液荷电状态的关联因子,且 $\gamma(\text{SOC})=(\text{SOC}/100)^{0.5}$ ,所述SOC为电解液的荷电状态。

[0022] 进一步地,所述[IEC]的选取范围为0.9-1.1meq/g。

[0023] 进一步地,所述T的选取范围为25℃-65℃。

[0024] 进一步地,所述SOC的选取范围为50%-90%。

[0025] 进一步地,为有效抑制析氢副反应,初始电解液中二价铁离子与三价铬离子的总物质的量,与氯离子的物质的量之比,需满足以下条件: $0.3\leq[n(\text{Fe}^{2+})+n(\text{Cr}^{3+})]/n(\text{Cl}^-)\leq 0.4$ ;

[0026] 其中, $n(\text{Fe}^{2+})$ 代表初始电解液中二价铁离子物质的量;

[0027]  $n(\text{Cr}^{3+})$ 代表初始电解液中三价铬离子物质的量;

[0028]  $n(\text{Cl}^-)$ 代表初始电解液中氯离子物质的量。

[0029] 进一步地,所述 $n(\text{Cl}^-)$ 的选取范围为5-9mol/L。

[0030] 本发明的另一个目的,公开了一种铁铬液流电池电解液,包括正极电解液和负极电解液,所述正极电解液和负极电解液中均包含氯离子、二价铁离子和三价铬离子,初始电解液中二价铁离子与三价铬离子的物质的量之比 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})$ 由离子膜特性、电解液运行温度和电解液荷电状态三个因素共同决定,并满足以下关系式:

$$[0031] \quad n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+}) = 0.1\alpha + 0.2\beta(T) + 0.5\gamma(\text{SOC});$$

[0032] 其中, $\alpha$ 为基于离子膜离子交换容量确定的配比系数,且 $\alpha = 0.8 + 0.2 \times [\text{IEC}]$ ,所述 $[\text{IEC}]$ 为离子膜的离子交换容量,单位为 $\text{meq/g}$ ;

[0033]  $\beta(T)$ 为温度修正因子,且 $\beta(T) = e^{(-0.005 \times (T-25))}$ ,所述 $T$ 为电解液的运行温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$ ;

[0034]  $\gamma(\text{SOC})$ 为与电解液荷电状态的关联因子,且 $\gamma(\text{SOC}) = (\text{SOC}/100)^{0.5}$ ,所述 $\text{SOC}$ 为电解液的荷电状态。

[0035] 进一步地,初始电解液中,二价铁离子与三价铬离子的总物质的量与氯离子的物质的量之比满足: $0.3 \leq [n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Cr}^{3+})]/n(\text{Cl}^{-}) \leq 0.4$ 。

[0036] 进一步地,所述氯离子由盐酸提供,所述盐酸的浓度范围为 $2.5-3\text{mol/L}$ 。

[0037] 进一步地,为防止电解液正负极两侧电解液初始体积差过大导致电解液迁移进而影响电解液容量保持率及效率,控制正极电解液体积 $V_{\text{正}}/V_{\text{负}}$ 范围为 $0.9-1.1$ ,所述二价铁离子的浓度范围为 $0.9-1.4\text{mol/L}$ ,和/或所述三价铬离子的浓度范围为 $1.2-1.7\text{mol/L}$ 。

[0038] 本发明的另一个目的,公开了一种制备铁铬液流电池电解液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0039] 首先,计算铁铬液流电池初始电解液中二价铁离子与三价铬离子物质的量之比;

[0040] 然后,根据计算得到的二价铁离子与三价铬离子的目标物质的量之比及浓度范围,称取并提供包含二价铁离子、三价铬离子和氯离子的原料,配制电解液。

[0041] 本发明的另一个目的还公开了一种铁铬液流电池电解液在铁铬液流电池领域的应用。

[0042] 本发明的另一个目的,公开了一种铁铬液流电池,包括电池堆、正极电解液储罐、负极电解液储罐及循环管路,所述正极电解液储罐和负极电解液储罐中充装有上述铁铬液流电池电解液。

[0043] 本发明计算电解液中铁离子与铬离子物质的量之比的方法及其应用,与现有技术相比较具有以下优点:

[0044] 1) 本发明以离子膜迁移特性、电解液温度、电解液 $\text{SOC}$ 状态为影响因素,计算初始铁铬离子浓度配比。其中,离子膜特性配比系数 $\alpha$ (关联离子交换容量 $[\text{IEC}]$ )适配不同离子膜的离子迁移差异,温度修正因子 $\beta(T)$ 平衡宽温域下离子反应活性的波动, $\text{SOC}$ 关联因子 $\gamma(\text{SOC})$ 匹配电池不同充放电状态需求。实现了如下目标:一是推动正负极离子达到迁移平衡,阻断或减少活性物质迁移;二是提升铁铬活性物质利用率,避免正极 $\text{Fe}^{3+}$ 过度闲置与负极 $\text{Cr}^{2+}$ 还原不充分的问题;三是从抑制放电容量衰减,并控制负极 $\text{SOC}$ 水平,减少析氢等副反应,为铁铬液流电池在不同工况下的高效、稳定运行提供支撑。

[0045] 2) 本发明铁铬液流电池的正极电解液和负极电解液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 满足 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+}) = 0.1\alpha + 0.2\beta(T) + 0.5\gamma(\text{SOC})$ ,且 $0.3 \leq [n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Cr}^{3+})]/n(\text{Cl}^{-}) \leq 0.4$ 时,可以实现以下有益效果:该浓度关系协同促进了正负极离子的迁移平衡,有效减小了电池极

化,并有效控制了析氢等副反应。其结果是,在 $200\text{mA} \cdot \text{cm}^2$ 测试条件下铁铬液流电池的能量效率(稳定维持在68%以上)与库仑效率(稳定维持在98%以上)得到同步提高,循环稳定性显著增强(在最佳条件下,100次充放电循环后容量保持率在90%以上),进而减少了电解液的消耗与恢复成本。

[0046] 综上,本发明通过调节初始电解液中主要活性物质浓度比,以达到控制析氢、抑制铁铬液流电池容量衰减的问题,该方法在铁铬液流电池领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

### 附图说明

- [0047] 图1为实施例与对比例的库仑效率对比图;  
[0048] 图2为实施例与对比例的能量效率对比图;  
[0049] 图3为实施例与对比例的容量保持率对比图;  
[0050] 图4为实施例与对比例的能量密度对比图。

### 具体实施方式

[0051] 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:

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是 $15-25^\circ\text{C}$ 。

[0058] 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。

[0059] 实施例1

[0060] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,包括正极电解液和负极电解液,所述正极电解液和负极电解液中均包含氯离子、二价铁离子和三价铬离子,初始电解液中二价铁离子与三价铬离子的物质的量之比 $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+})$ ,如下式计算得出:

$$[0061] \quad n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Cr}^{3+}) = 0.1\alpha + 0.2\beta(T) + 0.5\gamma(\text{SOC})$$

$$[0062] \quad \text{且控制}[n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Cr}^{3+})]/n(\text{Cl}^-) = 0.36;$$

[0063] 正负极电解液体积比1:1,配置正负极初始铁铬电解液。实施例1具体设计条件为:在测试环境温度为 $25^\circ\text{C}$ ,所用离子膜的离子交换容量为 $1.1\text{meq/g}$ ,电池预设达到SOC值为50%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.675, $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 离子浓度分别为 $1.05\text{mol/L}$ 、 $1.55\text{mol/L}$ 、 $7.2\text{mol/L}$ 。

**[0064] 实施例2**

[0065] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为25℃,所用离子膜的离子交换容量为1meq/g,电池预设达到SOC值为70%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.758,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.39mol/L、6.8mol/L。

**[0066] 实施例3**

[0067] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为25℃,所用离子膜的离子交换容量为0.9meq/g,电池预设达到SOC值为90%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.854,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.23mol/L、6.3mol/L。

**[0068] 实施例4**

[0069] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为45℃,所用离子膜的离子交换容量为1.1meq/g,电池预设达到SOC值为70%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.731,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.44mol/L、6.9mol/L。

**[0070] 实施例5**

[0071] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为45℃,所用离子膜的离子交换容量为1meq/g,电池预设达到SOC值为90%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.827,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.27mol/L、6.4mol/L。

**[0072] 实施例6**

[0073] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为45℃,所用离子膜的离子交换容量为0.9meq/g,电池预设达到SOC值为50%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.655,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.6mol/L、7.4mol/L。

**[0074] 实施例7**

[0075] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为65℃,所用离子膜的离子交换容量为1.1meq/g,电池预设达到SOC值为90%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.803,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.3mol/L、6.5mol/L。

**[0076] 实施例8**

[0077] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为65℃,所用离子膜的离子交换容量为1meq/g,电池预设达到SOC值为50%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.627,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子浓度分别为1.05mol/L、1.67mol/L、7.6mol/L。

**[0078] 实施例9**

[0079] 本实施例公开了一种铁铬液流电池电解液,与实施例1基本相同,不同之处在于,具体设计条件不同,在测试环境温度为65℃,所用离子膜的离子交换容量为0.9meq/g,电池预设达到SOC值为70%。此时初始电解液中铁铬离子物质的量及浓度比值为0.689,Fe<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup>

$^{+}$ 、 $Cl^{-}$ 离子浓度分别为1.05mol/L、1.52mol/L、7.1mol/L。

[0080] 对比例

[0081] 同样控制对比例中 $[n(Fe^{2+})+n(Cr^{3+})]/n(Cl^{-})=0.36$ ;

[0082] 正负极电解液体积比1:1,配置正负极初始铁铬电解液。对比例具体设计条件为:在测试环境温度为45℃,所用离子膜的离子交换容量为1meq/g,电池预设达到SOC值为70%。

[0083] 对比例为初始铁铬电解液物质的量1:1, $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Cl^{-}$ 离子浓度分别为1.05mol/L、1.05mol/L、5.8mol/L。

[0084] 具体地,实施例1-9和对比例的参数和计算结果如表1所示。

[0085] 表1实施例1-9和对比例的参数和计算结果

	T/(°C)	IEC/(m eq/g)	SOC/ (%)	$n(Fe^{2+})/$ $n(Cr^{3+})$	$n(Fe^{2+})$	$n(Cr^{3+})$	$n(Cl^{-})$
实施 例 1	25	1.1	50	0.675	1.05	1.55	7.2
[0086] 实施 例 2	25	1	70	0.758	1.05	1.39	6.8
实施 例 3	25	0.9	90	0.854	1.05	1.23	6.3
实施 例 4	45	1.1	70	0.731	1.05	1.44	6.9
实施 例 5	45	1	90	0.827	1.05	1.27	6.4
实施 例 6	45	0.9	50	0.655	1.05	1.6	7.4
实施 例 7	65	1.1	90	0.803	1.05	1.3	6.5
[0087] 实施 例 8	65	1	50	0.627	1.05	1.67	7.6
实施 例 9	65	0.9	70	0.689	1.05	1.52	7.1
对 比 例	45	1	70	1	1.05	1.05	5.8

[0088] 对实施例1-9以及对比例的电解液进行单电池性能测试,具体测试数据参见表2,单电池效率参见图1-4。

[0089] 其中,测试包括:

[0090] 电池效率测试:采用5W单节电池,采取恒流充电+恒流放电模式,恒流充电电密为 $180\text{mA}/\text{cm}^2$ ,截止电压为 $1.2\text{V}$ ,再以 $180\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流恒流放电至截止电压 $0.6\text{V}$ ,共100次循环测试。

[0091]  $EE = \text{放电Wh}/\text{充电Wh} \times 100\%$ ;  $CE = \text{放电Ah}/\text{充电Ah} \times 100\%$ ;  $ED = \text{放电Wh}/\text{活性物质体积L}$ ; 容量保持率 =  $\text{放电Ah}/\text{最大放电Ah}$ 。

[0092] 表2测试结果

	平均 CE(%)	平均 EE(%)	平均 ED(Wh/L)	100 圈容量保 持率(%)
[0093] 实施例 1	99.56	72	7.3	86.6
实施例 2	99.14	72.28	8.0	82.81
实施例 3	99.41	73.2	8.6	81.84
实施例 4	99.7	72.9	9.1	91.52
[0094] 实施例 5	99.38	68.7	7.64	73.74
实施例 6	98.35	69.3	7.55	88.34
实施例 7	99.2	71.4	7.25	64.1
实施例 8	98.8	73	7.0	83.69
实施例 9	98.15	70.6	6.3	78
对比例	99.3	71.6	7.0	65.5

[0095] 图1表示实施例1-9与对比例的电解液电池库伦效率图。在本条件下的铁铬电池具有高库伦效率的特性( $>98\%$ ),其中实施例7-9由于工作温度较高,负极析氢副反应壁垒降低,导致库伦效率有所下降。

[0096] 图2表示实施例1-9与对比例的电解液电池能量效率图。当电池工作温度过高( $65^\circ\text{C}$ )或电池预计荷电状态过大( $\text{SOC}=90\%$ )时,往往电池表现出较差的效率,这是由于,负极二价铬离子比例过高,加上高温环境,析氢反应加剧,效率下降,这符合测试结果的预期。而当电池荷电状态过低时,反应活性物质不能得到充分反应,效率也不能达到最佳。

[0097] 图3表示实施例1-9与对比例的电解液电池容量保持率图。由此可以看出, $\text{SOC}$ 对电解液容量保持率影响最大,其次是温度对电解液影响,而使用离子交换膜种类影响最小。这是因为 $\text{SOC}$ 直接反应电解液充电最终状态,过高的离子利用率会产生更大的电池副反应,而温度会影响到电池副反应的程度。选用离子膜离子交换容量越大在电池具有相同荷电状态

时可以在相同时间内进行更多次的离子迁移,这在一定程度上也影响了电池容量保持率。关于实施例7过低的容量保持率这归因于高SOC、高温度、以及所用离子膜最大的离子交换容量。

[0098] 图4实施例1-9与对比例的电解液电池能量密度图。能量密度反应了参与放电过程中的离子浓度,相对较高的SOC电解液具有较大的初始能量密度,但容量保持率的衰减会降低平均能量密度。

[0099] 当电池SOC过高时,负极Cr利用率明显提高,导致 $\text{Cr}^{2+}$ 含量增多,导致大量析氢负反应,容量衰减迅速;当温度过高,电解液中不止活性物质活性提高,副反应产生的条件也随之降低,也会导致容量的衰减;而针对不同类型离子膜,相对较高的离子交换容量可以加速电子迁移,提高电导率,但同时又会造成溶胀等问题。

[0100] 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。

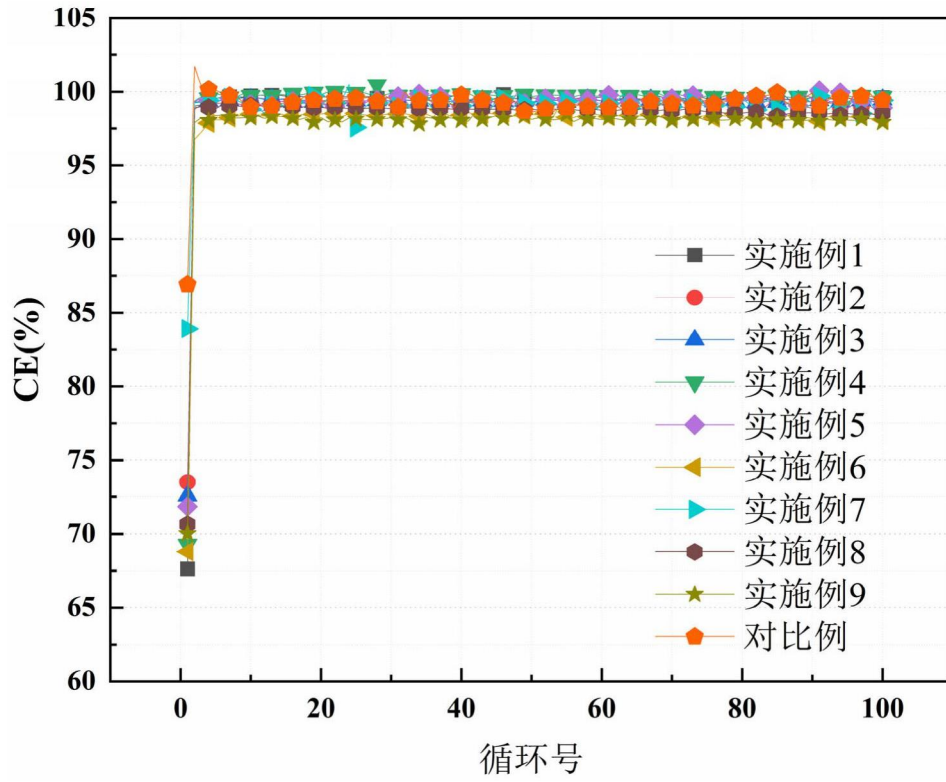


图1

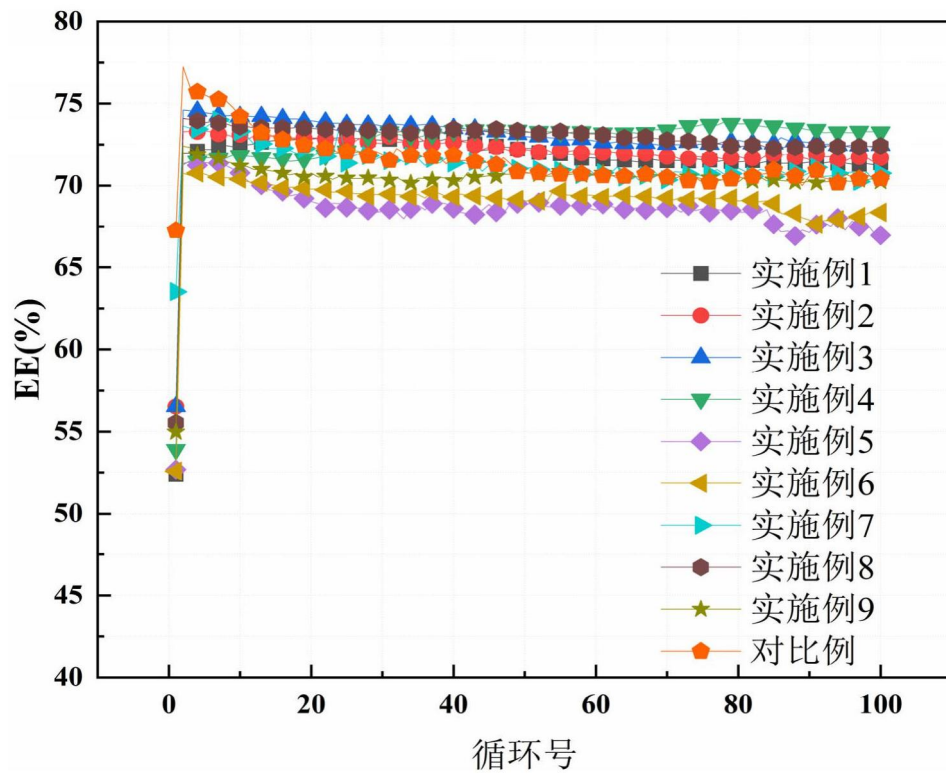


图2

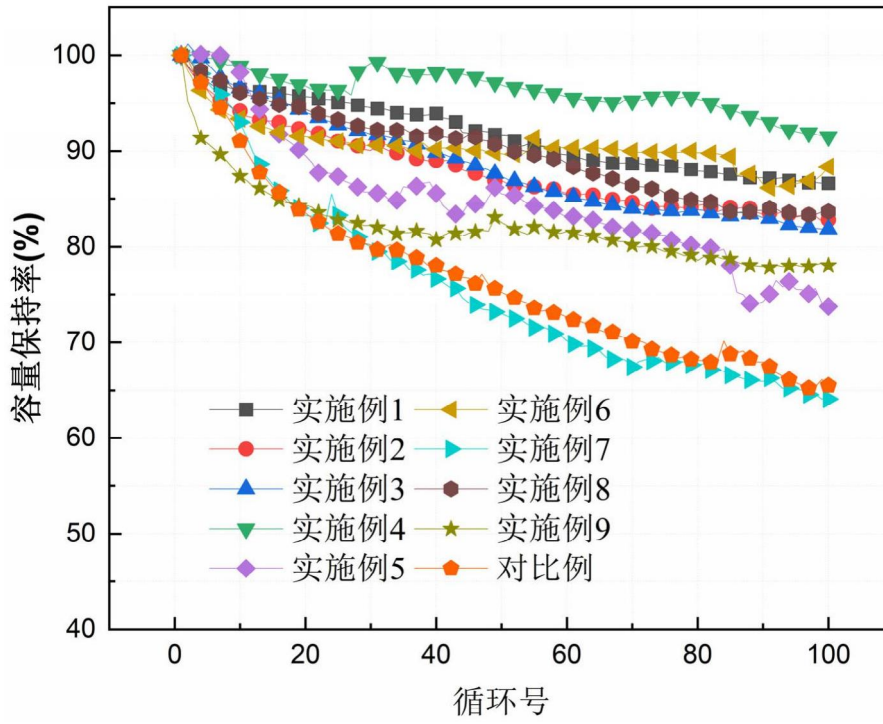


图3

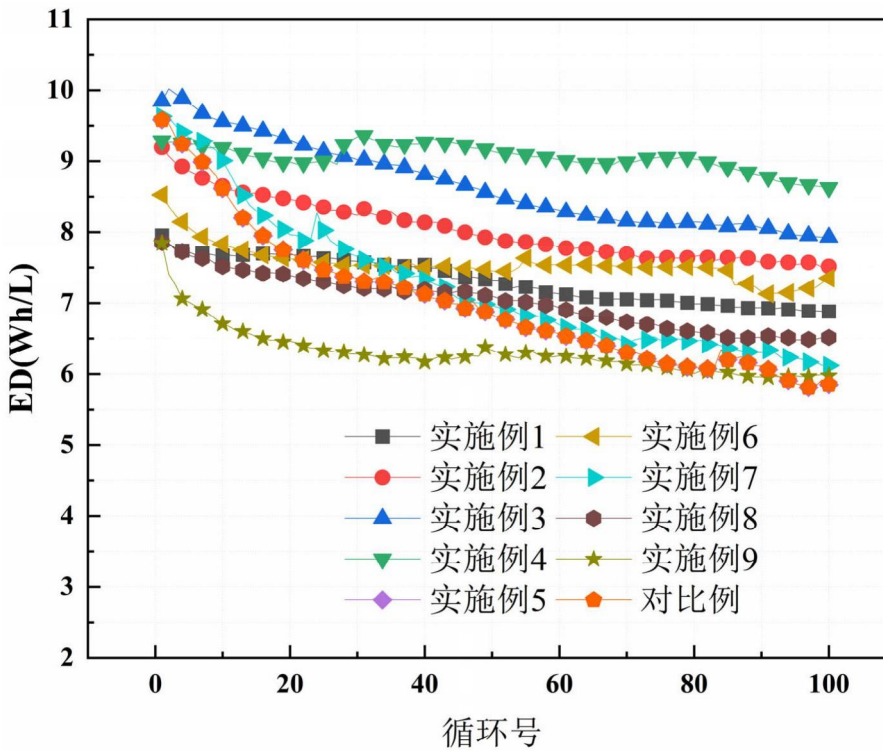


图4