



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121790454 A

(43) 申请公布日 2026. 04. 03

(21) 申请号 202511903925.1

(22) 申请日 2025.12.17

(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 孙潇林 王德录 张娅 赵国辉
宋明明 唐世超

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

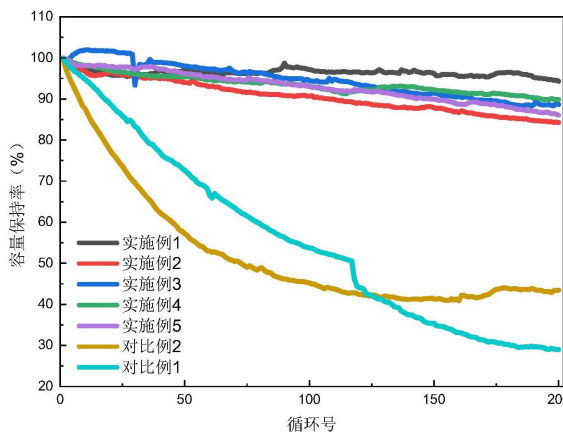
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高稳定性的铁铬电解液、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种高稳定性的铁铬电解液、其制备方法及应用,所述高稳定性的铁铬电解液,其中包含含硫的无机化合物和金属离子。所述含硫的无机化合物添加量以S计为100~900mg/L;所述金属离子添加量以金属离子计为5~10mM。本发明高稳定性的铁铬电解液中添加有含硫的无机化合物,能有效调节电池运行中pH值变化,抑制析氢副反应;还能有效改变电极的双电层,增大析氢反应的过电位,进一步达到抑制析氢的目的。本发明电解液中还投加有沉积电位在-1.2~0V的金属离子,可在充放电过程中电沉积为金属单质并附着于多孔碳电极上,以此改性碳毡并增高析氢电位。



1. 一种高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,其中包含含硫的无机化合物和金属离子。
2. 根据权利要求1所述高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,所述含硫的无机化合物添加量以S计为100~900mg/L;
和/或,所述金属离子添加量以金属离子计为5~10mM。
3. 根据权利要求1或2所述高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,所述含硫的无机化合物为硫化钠、硫化钾、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸铵、硫代硫酸钠、二氯化二硫、二氧化硫、亚硫酸氯、焦硫酸钾和三氧化硫中的一种或多种;
和/或,所述金属离子为铋、铅、锡、锑和钴中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,金属离子源为金属氯化盐。
5. 根据权利要求1所述高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,所述高稳定性的铁铬电解液为盐酸体系,盐酸浓度为0.5~3M;
和/或,所述高稳定性的铁铬电解液中铁离子浓度为1~1.25M,铬离子浓度为1~1.5M。
6. 根据权利要求1所述高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,所述高稳定性的铁铬电解液的pH为1~1.5。
7. 根据权利要求1所述的高稳定性的铁铬电解液,其特征在于,所述高稳定性的铁铬电解液的运行温度为45~55℃。
8. 一种权利要求1-7任意一项所述高稳定性的铁铬电解液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将含硫的无机化合物和金属离子源添加至铁铬电解液中,搅拌,过滤后得到高稳定性的铁铬电解液。
9. 一种权利要求1-7任意一项所述高稳定性的铁铬电解液在液流电池领域的应用。
10. 一种液流电池,其特征在于,其电解液采用权利要求1-7任意一项所述高稳定性的铁铬电解液,其电极采用多孔碳电极。

一种高稳定性的铁铬电解液、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术,尤其涉及一种高稳定性的铁铬电解液、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 铁铬液流电池作为一种具有多年发展历程的储能技术,在诸多领域展现出了潜在应用价值。然而,其至今未能实现大规模应用,关键原因之一在于铬的氧化还原电位与析氢反应(HER)的过电位极为接近。这种相近的电位特性导致析氢副反应占比很大,导致电池衰减速率大大提升。为了解决这一问题,大量的研究添加剂投加、电极改性等方案,但是效果很不理想,析氢副反应仍然是铁铬液流电池发展一大挑战。

[0003] 目前铁铬电解液主要是盐酸体系,其pH值普遍较低($\text{pH}<1$)。若提升pH值(减少游离氢含量),电池的能效和能量密度会大打折扣。目前,大部分铁铬液流电池研究都为纯盐酸体系,高游离氢和较低的铬氧化还原电位致使铁铬液流电池发展受到了限制。

[0004] 在添加剂投加方面,研究人员尝试向电解液中添加各类物质,期望通过改变电解液的化学性质来抑制析氢副反应。例如,据文献报道,Deng (2025)等人提出的在电解液中投加含有咪唑基团的有机化合物如L-组氨酸和2-甲基咪唑作为添加剂,通过与铬的络合,用以抑制析氢副反应。实验发现在添加咪唑基有机物后在 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ 下,库伦效率可达97.8%,容量衰减率达1.79%。咪唑基有机物虽然可以减缓电池的容量衰减速率,但是该方案仅仅是减缓了电池的衰减速率,而且还是在低电流密度下运行,若采用高的电流密度,析氢副反应仍然难以抑制。2025年Niu等人报道采用热处理的碳毡外加在表面沉积均匀的钼纳米颗粒的方式来提升铬离子的活性并抑制HER。在1000个循环后,每个循环的能效衰减率为0.011%。但是,钼的含量较为稀缺且其产量受锌产量的影响,难以大规模工业运用。

[0005] 综上所述,尽管针对抑制铁铬液流析氢问题开展了大量研究,但目前所采用的添加剂投加和电极改性等方法均存在效果不理想的情况,析氢副反应导致的容量衰减致依旧是阻碍铁铬液流电池实现大规模应用的重大挑战,亟待开发更为有效的解决策略。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于,针对目前铁铬电解液无法有效抑制析氢的问题,提出一种抑制析氢的高稳定性的铁铬电解液,该电解液中添加有含硫的无机化合物,能有效调节电池运行中pH值变化,抑制析氢副反应;还能有效改变电极的双电层,增大析氢反应的过电位,进一步达到抑制析氢的目的。本发明电解液中还投加有沉积电位在 $-1.2\sim 0\text{V}$ 的金属离子,可在充放电过程中电沉积为金属单质并附着于多孔碳电极上,以此对碳毡进行改性,并增高析氢电位。

[0007] 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。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种高稳定性的铁铬电解液,其中包含含硫的无机化合物和金属离子。

[0009] 进一步地,所述含硫的无机化合物添加量以S计为100~900mg/L。优选添加量以S计为750~900mg/L。

[0010] 进一步地,所述含硫的无机化合物为硫化钠、硫化钾、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸铵、硫代硫酸钠、二氯化二硫、二氧化硫、亚硫酸氯、焦硫酸钾和三氧化硫中的一种或多种。

[0011] 进一步地,所述含硫的无机化合物优选为硫代硫酸钠。

[0012] 进一步地,所述金属离子添加量以金属离子计为1~15mM。优选添加量以金属离子计为5~10mM。

[0013] 进一步地,所述金属离子为铋、铅、锡、锑和钴中的一种或多种。

[0014] 进一步地,所述金属离子优选为铋和/或铅。

[0015] 进一步地,所述金属离子源为金属氯化盐。

[0016] 进一步地,所述高稳定性的铁铬电解液为盐酸体系,其中盐酸浓度为0.5~3M。

[0017] 进一步地,所述高稳定性的铁铬电解液中铁离子浓度为1~1.25M(优选为1.1~1.2M),铬离子浓度为1~1.5M(优选为1.3~1.4M)。

[0018] 进一步地,所述高稳定性的铁铬电解液的pH为1~1.5。

[0019] 进一步地,所述高稳定性的铁铬电解液的运行温度为45~55℃,可通过水浴保温。

[0020] 本发明的另一个目的还公开了一种高稳定性的铁铬电解液的制备方法,包括以下步骤:将含硫的无机化合物和金属离子源添加至铁铬电解液中,搅拌,过滤后得到高稳定性的铁铬电解液。

[0021] 进一步地,所述过滤采用滤袋过滤,滤袋有效过滤孔径为<10 μ m,以使电解液中可沉淀物通过滤袋清除。

[0022] 本发明的另一个目的还公开了一种高稳定性的铁铬电解液在液流电池领域的应用。

[0023] 本发明的另一个目的还公开了一种液流电池,其电解液采用所述高稳定性的铁铬电解液,其电极采用多孔碳电极。

[0024] 进一步地,所述多孔碳电极为碳纸、碳布、碳毡、石墨毡或碳网。具体地所述多孔碳电极为以碳纤维搭接、粘结或编织形成的碳纸、碳布、碳毡、石墨毡或碳网。

[0025] 进一步地,所述多孔碳电极本体厚度为1~3mm,所述碳纤维的直径为5~15 μ m。

[0026] 进一步地,所述液流电池的运行温度为45~55℃。

[0027] 本发明高稳定性的铁铬电解液、其制备方法及应用,与现有技术相比较具有以下优点:

[0028] 1)、本发明在正负极电解液同时添加含硫无机化合物,具有多重作用。在负极侧,含硫无机化合物发生还原反应生成 S^{2-} ; S^{2-} 在脱溶剂化后被碳毡电极吸附,改变了双电层结构中的内亥姆霍兹层(IHP),引起电极电势下降,从而增大析氢过电位。其次, S^{2-} 在电极表面可能进一步发生相变,形成覆盖层,有效减少了可用于析氢反应的活性位点。此外,在正极区域,含硫无机化合物被氧化生成 SO_3^{2-} 。亚硫酸根在电解液中具有一定的不稳定性,作为一种弱酸根离子,可起到调节pH的作用,通过捕获部分 H^+ 以降低氢离子浓度,进而对析氢反应产生进一步的抑制效果。

[0029] 2)、在电解液中投加金属离子(铋、铅、锡、锑和钴等),主要目的在于利用其沉积电位(约-1.2~0V)在充放电过程中发生电沉积,使金属以单质形式沉积于多孔碳电极(如碳毡)表面,从而实现对碳毡的改性。该沉积层可有效提高析氢过电位,抑制析氢副反应的发生。

[0030] 3)、本发明高稳定性的铁铬电解液中添加的含硫的无机化合物,属于pH缓冲剂,能调节电池运行中pH值的变化。含硫无机化合物在运行过程中能发生氧化还原反应,产生 SO_3^{2-} ,亚硫酸的电离较弱,捕获一部分 H^+ ($\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$),从而增大pH值抑制析氢。

[0031] 4)、本发明高稳定性的铁铬电解液中添加的含硫的无机化合物和金属离子易取易得,成本低廉。

[0032] 5)、本发明高稳定性的铁铬电解液的电化学性能优良,采用高稳定性的铁铬电解液的铁铬液流电池,能够在高电流密度($\geq 180\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), $40^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 条件下稳定运行200次循环,容量衰减率为每圈0.01%,实验电池稳定运行。

[0033] 综上,本发明高稳定性的铁铬电解液在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

[0034] 图1为容量保持率图对比图;

[0035] 图2为库伦效率对比图;

[0036] 图3为能量效率对比图;

[0037] 图4为能量密度对比图。

具体实施方式

[0038] 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:

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是 $15\text{-}25^\circ\text{C}$ 。

[0045] 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。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例公开了一种高稳定性的铁铬电解液,其制备方法如下:

[0048] 首先,制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为 1.12M ,氯

化铬浓度为1.4M,盐酸的浓度为3M。然后,投加0.8g/L的硫代硫酸钠(以硫计)和10mM的氯化铅,充分搅拌过滤后,得到高稳定性的铁铬电解液。所述过滤采用滤袋过滤,滤袋有效过滤孔径为 $<10\mu\text{m}$,以使电解液中可沉淀物通过滤袋清除。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例公开了一种高稳定性的铁铬电解液,其制备方法如下:

[0051] 首先制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为1.12M,氯化铬浓度为1.4M,盐酸的浓度为3M。然后加入0.8g/L的硫代硫酸钠(以硫计)和5mM的氯化铋,搅拌,过滤后得到高稳定性的铁铬电解液。所述过滤采用滤袋过滤,滤袋有效过滤孔径为 $<10\mu\text{m}$,以使电解液中可沉淀物通过滤袋清除。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例公开了一种高稳定性的铁铬电解液,其制备方法如下:

[0054] 首先制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为1.12M,氯化铬浓度为1.4M,盐酸的浓度为3M,然后加入0.8g/L的硫代硫酸钠(以硫计)和5mM的氯化铋,充分搅拌并过滤,得到高稳定性的铁铬电解液。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例公开了一种高稳定性的铁铬电解液,其制备方法如下:

[0057] 首先制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为1.12M,氯化铬浓度为1.4M,盐酸的浓度为3M,然后加入0.8g/L的硫代硫酸钠(以硫计)和10mM的氯化铋,充分搅拌并过滤,得到高稳定性的铁铬电解液。

[0058] 实施例5

[0059] 本实施例公开了一种高稳定性的铁铬电解液,其制备方法如下:

[0060] 首先制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为1.12M,氯化铬浓度为1.4M,盐酸的浓度为3M,然后加入0.8g/L的硫代硫酸钠(以硫计)和5mM的氯化铅,充分搅拌并过滤,得到高稳定性的铁铬电解液。

[0061] 对比例1

[0062] 本对比例公开一种铁铬电解液,与实施例1不同的是,不添加无机硫化物和金属氯化物,具体地制备方法如下:

[0063] 首先,制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为1.12M、氯化铬浓度为1.4M和盐酸的浓度为3M,不添加任何添加剂。充分搅拌并过滤,得到铁铬电解液。

[0064] 对比例2

[0065] 本对比例公开一种铁铬电解液,与实施例3不同的是,不添加无机硫化物,但是添加金属氯化物,具体地制备方法如下:

[0066] 首先,制备含有氯化亚铁、氯化铬和盐酸的电解液,其中氯化亚铁浓度为1.12M、氯化铬浓度为1.4M和盐酸的浓度为3M,添加5mM的氯化铋。充分搅拌并过滤,得到铁铬电解液。

[0067] 分别对实施例1-5的高稳定性的铁铬电解液和对比例1~2的铁铬电解液进行测试,测试方法及测试结果如下:

[0068] 采用普通碳毡作为电极材料,测试所采用的端板为铜板,导电装置为石墨双极板,隔膜为杜邦公司的212系列。在 $200\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ 下,采用 55°C 恒温水浴的条件下运行200个循环,

分别从充放电容量保持率,库伦效率、能量效率以及能量密度等多个方面对电池性能进行了考察。

[0069] 如图1所示,投加了不同种类的硫化物和金属离子,其中可以明显看出添加无机硫化物的容量保持率远高于对比例,可以证明析氢抑制剂对单电池的容量保持率起到了一定的作用。从对比例2和实施例3的对比可以看出,采用相同的金属离子,具有含硫化物的电解液其容量保持率更好,说明在析氢抑制剂中无机硫化物起重要作用,相比于金属离子,它可以更有效的抑制析氢副反应。从实施例2、实施例3和实施例5对比可以看出,不同的金属离子对电解液抑制衰减效果不同,其中钴离子的效果最差,而铅离子和铋离子其对应的容量保持率相对稳定,抑制析氢的效果更好。为了有效突出析氢抑制剂的作用,分别考察了电池如下性能:

[0070] 库伦效率可以反应电池在充放电过程中电荷转移的效率,因此,库伦效率的高低可以证明电池在充放电过程中副反应受抑制的情况。如图2所示,通过投加析氢抑制剂(含硫化合物)的库伦效率基本在99%以上。而对比例1中库伦偏低(97%),这说明在充电过程中,仅有1%的电荷参与了析氢副反应,析氢抑制剂起到了一定的作用。此外,通过对比例1-2可知,添加金属离子后库伦效率升高,但低于硫化物+金属离子,因此可以说明金属离子可以一定程度上抑制析氢,但其抑制析氢的能力有限。另一方面,金属离子的浓度也决定析氢性能,由实施例3和4以及实施例1和实施例5的对比可以看出,高浓度的金属离子其性能反而变差。这可能是由于高浓度的金属离子在电沉积的过程中团聚在进液口位置的碳毡导致。

[0071] 能量效率是指放电能量与充电能量的比值,综合反映电荷和电压两方面的效率。如图3所示,投加析氢抑制剂的实施例能效都高于对比例,这说明析氢抑制剂不会增加电池内阻不会对电解液产生影响,此外,由于析氢副反应受到了抑制作用,更多的电荷参与正常充放电反应会导致电池容量稳定,极化较小,能量效率同样稳定。通过实施例3与实施例5的对比可以发现,投加铅离子后,其能效较低,这可能是由于铅沉积后金属铅的导电性较差的原因。这个在能量密度中也有所体现(图4)。

[0072] 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的技术方案的范围。

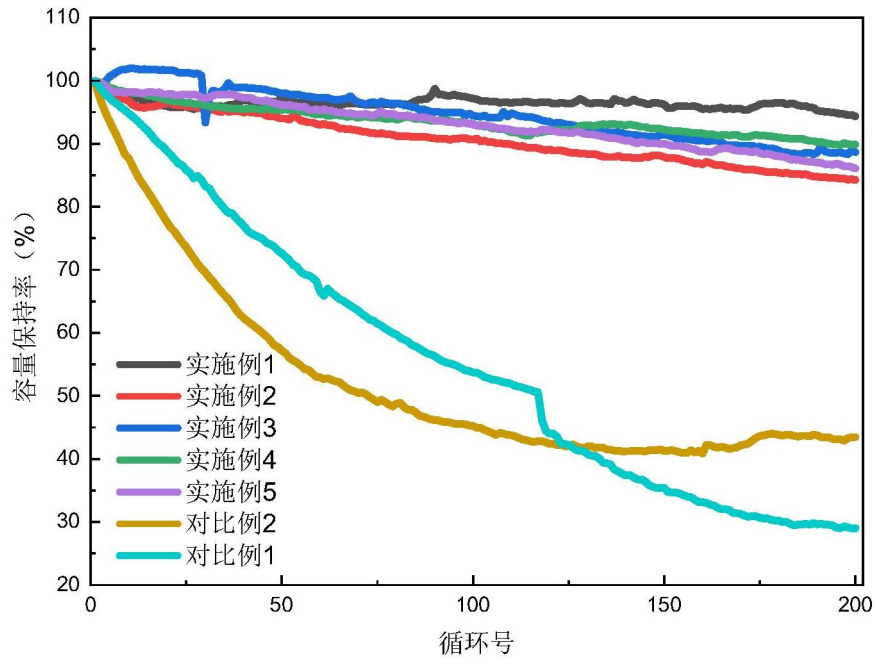


图1

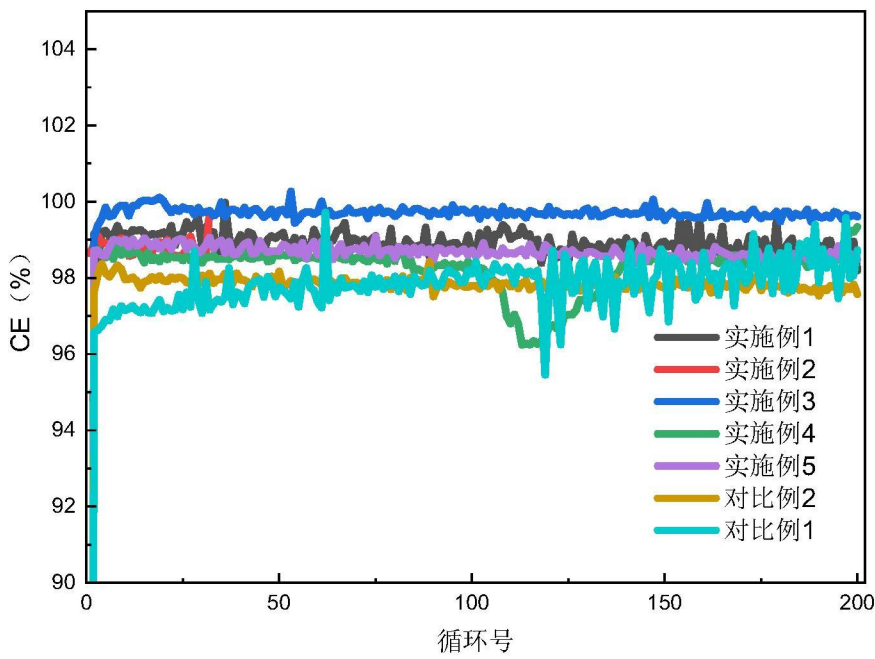


图2

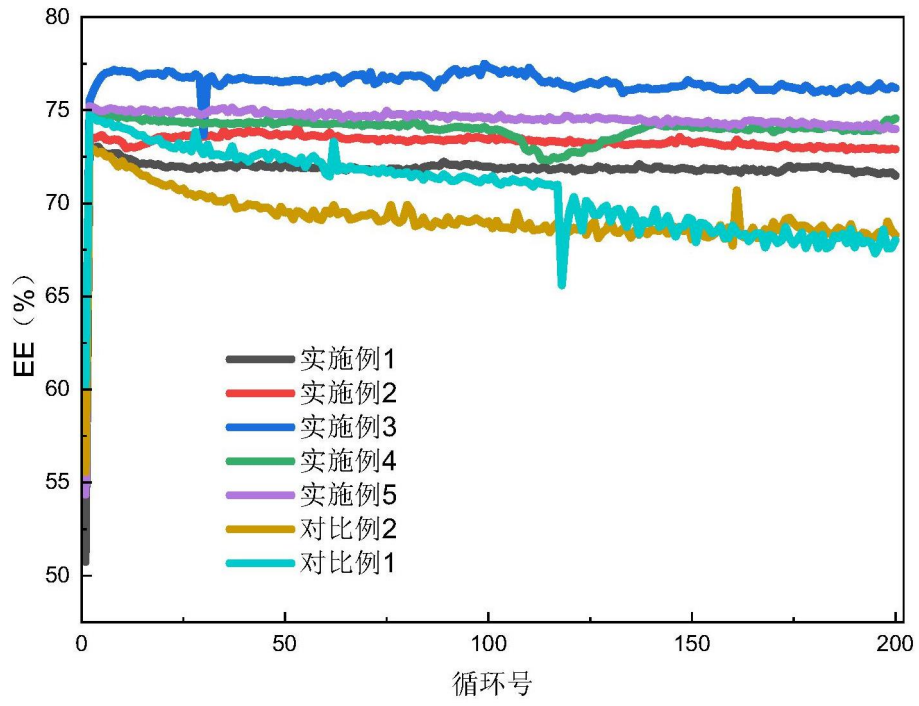


图3

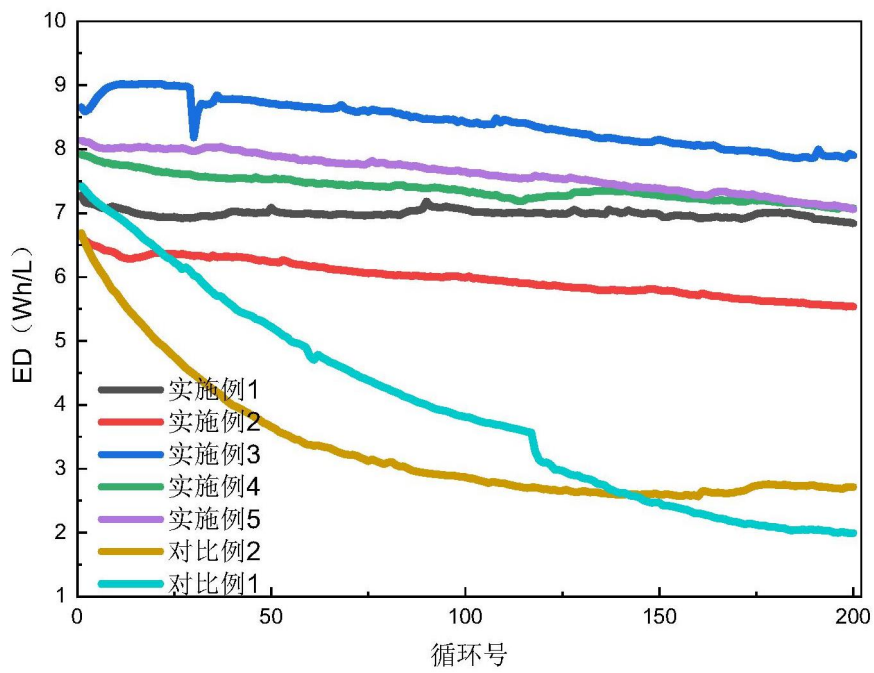


图4