



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115992357 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 21

(21) 申请号 202310105342.9

(22) 申请日 2023.02.13

(71) 申请人 华秦储能技术有限公司

地址 725000 陕西省安康市高新技术产业  
开发区创新三路2号

(72) 发明人 王富龙 杨小华 王兆哲 郑建伟

(74) 专利代理机构 安徽力澜律师事务所 34127  
专利代理师 汪建波

(51) Int. Cl.

C25B 1/01 (2021.01)

C25B 1/50 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

C25B 3/23 (2021.01)

H01M 8/18 (2006.01)

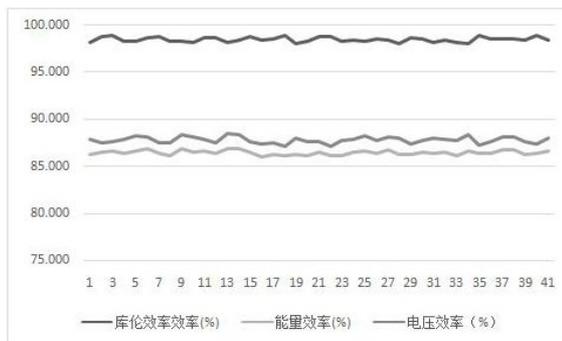
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

## (54) 发明名称

一种全钒液流电池电解液的制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及电池电解液制备技术领域,公开了一种全钒液流电池电解液的制备方法,包括以下制备步骤:在电解槽正负极分别加入由 $V_2O_5$ 粉末、 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液、稀硫酸溶液在50-90℃充分搅拌混合制得的 $VOSO_4$ 溶液,在 $40mA/cm^2$ - $120mA/cm^2$ 的电解电流密度环境下,经电解还原后,在电解槽负极得到3.5价钒离子电解液。本发明加入 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液, $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液在反应过程中,乙醇可以作为消泡剂降低反应釜中气泡堆积问题,整体技术方案具有制备成本相对较低,对设备要求相对较低、消耗电能是电解法的三分之一等优点,且整个过程安全环保没有多余的废气排出,更为节能环保,安全性高。



1. 一种全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:包括以下制备步骤:

在电解槽正负极分别加入由 $V_2O_5$ 粉末、 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液、稀硫酸溶液在50-90℃充分搅拌混合制得的 $VOSO_4$ 溶液,在 $40mA/cm^2 - 120 mA/cm^2$ 的电解电流密度环境下,经电解还原后,在电解槽负极得到3.5价钒离子电解液。

2. 根据权利要求1中所述的一种全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:在所述电解槽正负极加入同等体积 $VOSO_4$ 溶液。

3. 根据权利要求2中所述的一种全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:所述 $VOSO_4$ 溶液的制备方法为首先将 $V_2O_5$ 粉末与稀硫酸溶液在50-90℃环境下均匀混合,然后加入 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液,2h后得到 $VOSO_4$ 溶液。

4. 根据权利要求3中所述的一种全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:所述 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液与 $V_2O_5$ 粉末的重量比在0.55~0.80之间。

5. 根据权利要求4中所述的一种全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:所述稀硫酸溶液的浓度为3.5mol/l 至 4.8mol/l。

6. 根据权利要求1中所述的一种全钒液流电池电解液的制备方法,其特征在于:所述电解槽电解时采用全钒电池电堆。

## 一种全钒液流电池电解液的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池电解液制备技术领域,具体地,涉及一种全钒液流电池电解液的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着我国“双碳”目标的有序推进,百兆瓦级储能电站也拉开了大规模开工建设的帷幕。公司围绕国家产业规划,以“钒产品深加工国家地方联合工程研究中心”为依托,布局了“钒原料基地+钒新材料+钒新能源”为一体的绿色循环经济全钒产业集群。

[0003] 目前全钒液流电池的电解液的合成主要有两种方法:化学合成法和电解法。

[0004] 化学方法采用钒氧化物与一定的浓度的硫酸溶液中加热充分活化后,加入还原剂(S、SO<sub>2</sub>等)得到一定的浓度的低价钒溶液。该方法还原物质残留影响电解液性能,不仅在在制备过程产生大量的有害气体,还会在反应釜中堆积气泡,影响反应空间,对工艺设备要求,钒转换率都有极高的要求。

[0005] 电解法一般采用有隔膜或盐桥的电解池装置,以V钒氧化物为原料,在电解系统负极槽加入含钒氧化物的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,正极区加入相同浓度的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,在正负极加上合适直流电源,钒离子在负电极表面还原得到低价钒离子溶液。该方法正极发生析氧反应,硫酸浓度会不断增大,实际生产危险相对较高,且整个过程中会消耗大量的电能。

### 发明内容

[0006] 为解决现有技术方案的缺陷,本发明公开了一种全钒液流电池电解液的制备方法,提供一种结合化学还原法、电解法两者的方法,可降低制备成本,降低设备要求,消耗电能是电解法的三分之一,且整个过程没有多余废气排出,节能环保且制备安全性高。

[0007] 本发明公开了一种全钒液流电池电解液的制备方法,包括以下制备步骤:

在电解槽正负极分别加入由V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末、H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-乙醇混合液、稀硫酸溶液在50-90℃充分搅拌混合制得的VOSO<sub>4</sub>溶液,在40mA/cm<sup>2</sup> - 120 mA/cm<sup>2</sup>的电解电流密度环境下,经电解还原后,在电解槽负极得到3.5价钒离子电解液。

[0008] 进一步地,在所述电解槽正负极加入同等体积VOSO<sub>4</sub>溶液。

[0009] 进一步地,所述VOSO<sub>4</sub>溶液的制备方法为首先将V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末与稀硫酸溶液在50-90℃环境下均匀混合,然后加入H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-乙醇混合液,2h后得到VOSO<sub>4</sub>溶液。

[0010] 进一步地,所述H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-乙醇混合液与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末的重量比在0.55~0.80之间。

[0011] 进一步地,所述稀硫酸溶液的浓度为3.5mol/l 至 4.8mol/l。

[0012] 进一步地,所述电解槽电解时采用全钒电池电堆。

[0013] 本发明的工作原理及有益效果为:

本技术方案VOSO<sub>4</sub>溶液由H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-乙醇混合液等原材制成,H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-乙醇混合液在反应过程中,乙醇不仅作为消泡剂降低反应釜中气泡堆积问题,经过氧化后得到乙酸,还具有扰乱HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>平衡的作用,会增强正极电解液的稳定性,有效避免了正极析痒反应。本技术方

案具有制备成本低、设备依赖性小、节能环保、安全性高等优点。

### 附图说明

- [0014] 图1是本发明实施例一的性能参数图；  
图2是本发明实施例二的性能参数图；  
图3是本发明实施例三的性能参数图；  
图4是本发明实施例四的性能参数图；  
图5是本发明中四个实施例的性能对比图。

### 实施方式

[0015] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都涉及本发明保护的范围。

[0016] 针对背景技术中问题,申请人提出一种化学合成法与电解法相结合的方法,可消除背景技术中的技术缺陷。本发明公开了一种全钒液流电池电解液的制备方法,包括以下制备步骤:

在电解槽正负极分别加入由 $V_2O_5$ 粉末、 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液、稀硫酸溶液在50-90℃充分搅拌混合制得的 $VOSO_4$ 溶液,在 $40mA/cm^2 - 120 mA/cm^2$ 的电解电流密度条件下,经电解还原后,在电解槽负极得到3.5价钒离子电解液。 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液在反应过程中,乙醇不仅可以作为消泡剂降低反应釜中气泡堆积问题,经过氧化后得到乙酸,还具有扰乱 $HSO_4^-$ -平衡的作用,会增强正极电解液的稳定性,有效避免了正极析痒反应,正极发生的反应为 $V(IV) + e^- \rightarrow V(V)$ 。

### 实施例

[0017]  $V_2O_5$ 粉末与稀硫酸溶液在80℃环境下均匀混合1h,后加入适量 $H_2C_2O_4$ 粉末进行搅拌,2h后得到 $VOSO_4$ 溶液。其四价钒转换率在96%以上,满足指标要求。再经过全钒电池电堆电解,在电流密度为 $40mA/cm^2$ 环境下电解,得到溶液1,以此溶液组装全钒液流电电池进行性能测试,以评价电解液性能,其性能参数如图1所示。

### 实施例

[0018]  $V_2O_5$ 粉末与稀硫酸溶液在80℃环境下均匀混合1h,后加入适量 $H_2C_2O_4$ 粉末进行搅拌,2h后得到 $VOSO_4$ 溶液。其四价钒转换率在96%以上,满足指标要求。再经过全钒电池电堆电解,在电流密度为 $80mA/cm^2$ 环境下电解,得到溶液2,以此溶液组装全钒液流电电池进行性能测试,以评价电解液性能其性能参数如图2所示。

### 实施例

[0019]  $V_2O_5$ 粉末与稀硫酸溶液在80℃环境下均匀混合1h,后加入适量 $H_2C_2O_4$ -乙醇混合液,2h后得到 $VOSO_4$ 溶液。其四价钒转换率在96%以上,满足指标要求。再经过全钒电池电堆电

解,在电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 环境下电解,得到溶液3,以此溶液组装全钒液流电电池进行性能测试,以评价电解液性能,其性能参数如图3所示。

### 实施例

[0020]  $\text{V}_2\text{O}_5$ 粉末与稀硫酸溶液在 $80^\circ\text{C}$ 环境下均匀混合1h,后加入适量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -乙醇混合液,2h后得到 $\text{VO}\text{SO}_4$ 溶液。其四价钒转换率在96%以上,满足指标要求。再经过全钒电池电堆电解,在电流密度为 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 环境下电解,得到溶液4,以此溶液组装全钒液流电电池进行性能测试,以评价电解液性能,其性能参数如图4所示。

[0021] 结合四个实施例,如图5所示,可知,加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -乙醇混合液与稀硫酸混合与单纯加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 粉末与稀硫酸混合,库伦效率、电压效率可提高2%以上,能量效率能提高4%以上,在充电深度(SOC)为70%的情况下,V(V)浓度以及V浓度均有所提升。

[0022] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案;因此,尽管本说明书参照上述的各个实施例对本发明已进行了详细的说明,但是,本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换;而一切不脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

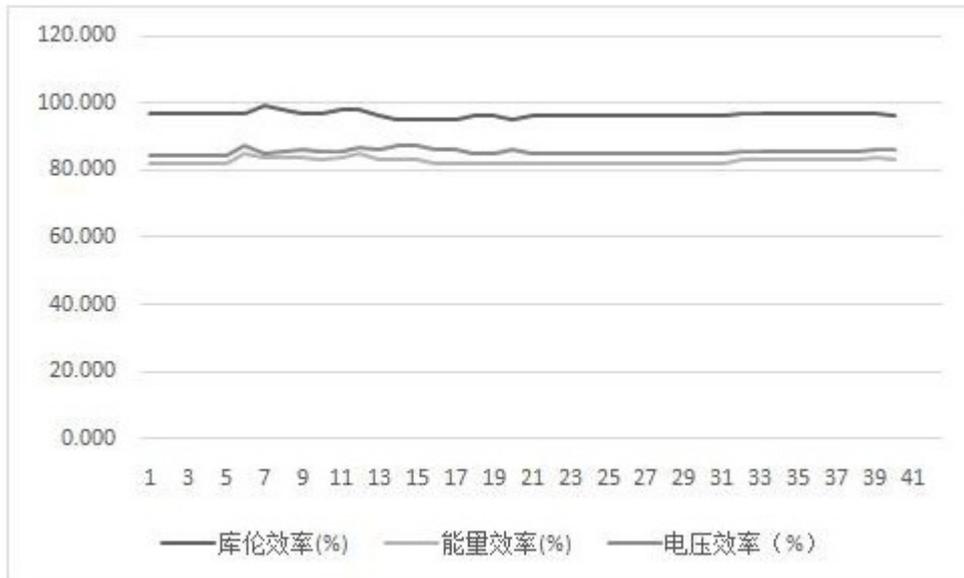


图 1

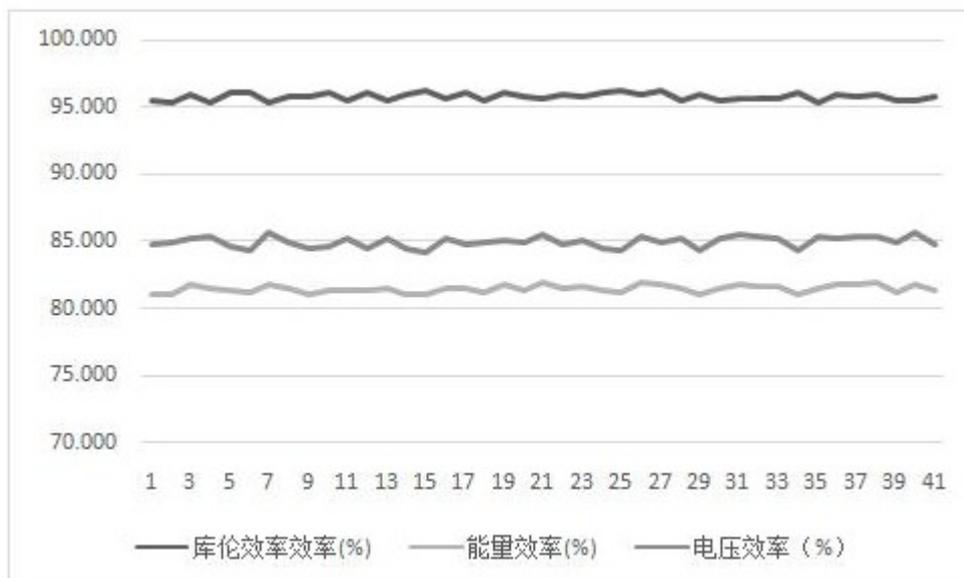


图 2

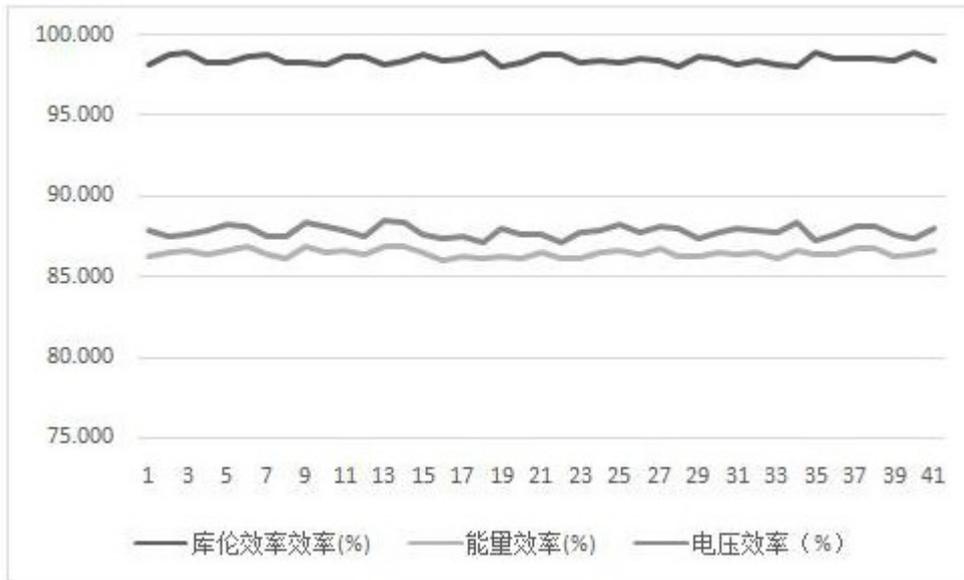


图 3

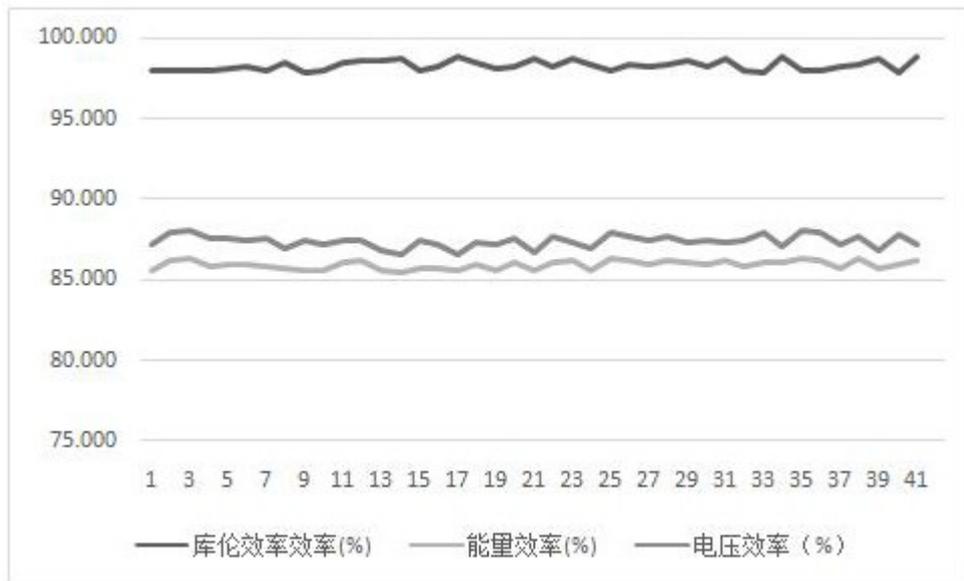


图 4

序号	溶液	库伦效率 (%)	电压效率 (%)	能量效率 (%)	SOC 为 0	SOC 为 70%	
					V 浓度 (mol/L)	V(V) 浓度 (mol/L)	V 浓度 (mol/L)
1	1	96.1	85.4	82.3	1.60	1.14	1.50
2	2	96	85.0	81.5	1.60	1.06	1.42
3	3	98.4	87.8	86.5	1.60	1.22	1.58
4	4	98.2	87.3	85.9	1.60	1.20	1.56

图 5