



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118016948 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 10

(21) 申请号 202410288398.7

(22) 申请日 2024.03.13

(71) 申请人 天津大学

地址 300354 天津市津南区海河教育园区
雅观路135号

(72) 发明人 蒋浩然 范东瑞

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 李鹏宇

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

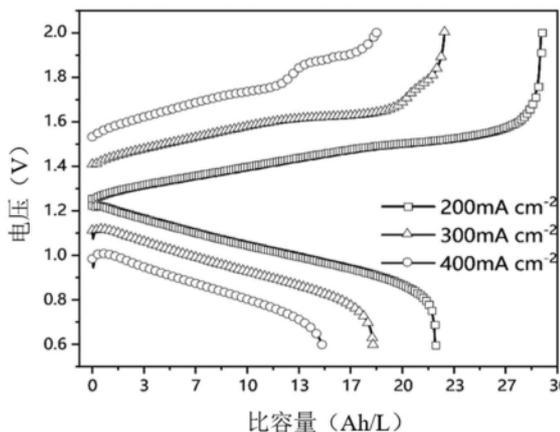
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

多活性物质电解液及包含其的液流电池

(57) 摘要

本发明提供了一种多活性物质电解液及包含其的液流电池,属于液流电池技术领域。该多活性物质电解液包括能够分别参与电化学储能的第一活性物质和第二活性物质,第一活性物质包括钒离子;其中,在电解液为正极电解液的情况下,第二活性物质的元素包括铁、钛、锰、铬、铜、铈、碘或溴中的至少一种;在电解液为负极电解液的情况下,第二活性物质的元素包括铁、锡、铬、铜或硫中的至少一种。通过在液流电池的电解液中加入能够分别参与电化学储能的多种活性物质,提高了全钒液流电池的能量密度,并同时提高全钒液流电池运行的工作温度阈值和功率密度。



1. 一种多活性物质电解液,其特征在于,所述多活性物质电解液包括能够分别参与电化学储能的第一活性物质和第二活性物质,所述第一活性物质包括钒离子;

其中,在所述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,所述第二活性物质的元素包括铁、钛、锰、铬、铜、铈、碘或溴中的至少一种;

在所述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,所述第二活性物质的元素包括铁、锡、铬、铜或硫中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的所活性物质电解液,其特征在于,在所述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,所述第二活性物质包括二价铁离子、溴离子中的至少一种;

在所述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,所述第二活性物质包括三价铁离子。

3. 根据权利要求1所述的多活性物质电解液,其特征在于,在所述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,所述第二活性物质包括二价铁离子和溴离子。

4. 根据权利要求1所述的多活性物质电解液,其特征在于,所述第一活性物质的浓度为 $0.1 \sim 2.2\text{mol/L}$,所述第二活性物质的浓度为 $0.1 \sim 15.0\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求1所述的多活性物质电解液,其特征在于,在所述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,所述第一活性物质包括三价钒离子、四价钒离子或五价钒离子中的至少一种;

在所述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,所述第一活性物质包括二价钒离子、三价钒离子或四价钒离子中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的多活性物质电解液,其特征在于,所述第一活性物质选自硫酸氧钒、五氧化二钒、溴化钒、氯化钒中的至少一种作为钒源。

7. 根据权利要求1所述的多活性物质电解液,其特征在于,所述多活性物质电解液还包括支持电解液,所述支持电解液包括盐酸、硫酸、次氯酸、高氯酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的多活性物质电解液,其特征在于,所述支持电解液包括盐酸、硫酸中的至少一种。

9. 根据权利要求7或8所述的多活性物质电解液,其特征在于,所述支持电解质提供的总氢离子浓度为 $0.01 \sim 10\text{mol/L}$ 。

10. 一种液流电池,其特征在于,包括权利要求1~9任一项所述的多活性物质电解液。

多活性物质电解液及包含其的液流电池

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术领域,更具体地,涉及一种多活性物质电解液及包含其的液流电池。

背景技术

[0002] 开发利用可再生能源是解决能源短缺、环境污染问题的重要举措。以风能和太阳能为代表的可再生能源得到了大力发展,但可再生能源往往具有间歇性、波动性、时变性强等特点,将其产生的电直接并网使用会对电网的安全稳定运行造成极大的冲击。为了解决这个问题,开发高效、稳定、低成本的大规模储电系统成为了一种有效途径。在相关储电技术中,液流电池因其具有容量和功率相互独立、可扩展性好、安全性高、循环寿命长、响应时间短等优势,在大规模储能领域受到了广泛关注。

[0003] 其中,全钒液流电池是较为成熟的液流电池体系,已经实现了一定程度的商业化,其中,电解液作为活性物质的载体,是全钒液流电池中较为重要的组成部分之一,受限于电解液的浓度和性能,其能量密度较低、工作温度阈值窄的问题,使全钒液流电池难以进一步发展。此外,在多种液流电池体系和技术中,高能量密度特性通常难以与高功率密度特性相结合,两者难以兼得。

发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明的主要目的在于提供一种多活性物质电解液及包含其的液流电池。通过在液流电池的电解液中加入能够分别参与电化学反应的多种活性物质,提高了全钒液流电池的能量密度,并同时提高全钒液流电池运行的工作温度阈值和功率密度。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0006] 本发明第一个方面提供了一种多活性物质电解液,上述电解液包括能够分别参与电化学反应的第一活性物质和第二活性物质,上述第一活性物质包括钒离子;其中,在多活性物质电解液为正极电解液的情况下,第二活性物质的元素包括铁、钛、锰、铬、铜、铈、碘或溴中的至少一种;在多活性物质电解液为负极电解液的情况下,第二活性物质的元素包括铁、锡、铬、铜或硫中的至少一种。

[0007] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第二活性物质包括二价铁离子、溴离子中的至少一种。

[0008] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,上述第二活性物质包括三价铁离子。

[0009] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第二活性物质包括二价铁离子和溴离子。

[0010] 根据本发明的实施例,上述第一活性物质的浓度为 $0.1 \sim 2.2 \text{ mol/L}$,上述第二活性物质的浓度为 $0.1 \sim 15.0 \text{ mol/L}$ 。

[0011] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第

一活性物质包括三价钒离子、四价钒离子或五价钒离子中的至少一种。

[0012] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,上述第一活性物质包括二价钒离子、三价钒离子或四价钒离子中的至少一种。

[0013] 根据本发明的实施例,上述第一活性物质选自硫酸氧钒、五氧化二钒、溴化钒、氯化钒中的至少一种作为钒源。

[0014] 根据本发明的实施例,上述多活性物质电解液还包括支持电解液,上述支持电解液包括盐酸、硫酸、次氯酸、高氯酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵中的至少一种。

[0015] 根据本发明的实施例,上述支持电解液包括盐酸、硫酸中的至少一种。

[0016] 根据本发明的实施例,上述支持电解液包括盐酸和硫酸。

[0017] 根据本发明的实施例,上述支持电解质提供的总氢离子浓度为0.01 ~ 10mol/L。

[0018] 本发明另一方面提供了一种液流电池,包括上述的多活性物质电解液。

[0019] 根据本发明的实施例,利用多种活性物质可在同一体系下共存的特点,在电解液中加入能够分别参与电化学储能的多种活性物质,通过提高活性物质总浓度以及电解液单位体积转移电子数从而有效提高液流电池体积能量密度,并兼具较高的功率密度;通过离子之间的相互络合作用,可以扩大电池运行的温度窗口以及各活性物质的溶解性能。

附图说明

[0020] 通过以下参照附图对本发明实施例的描述,本发明的上述以及其他目的、特征和优点将更为清楚,在附图中:

[0021] 图1是本发明实施例1提供的液流电池的充放电体积比容量与电压之间的关系图;

[0022] 图2是本发明实施例2提供的液流电池的充放电体积比容量与电压之间的关系图;

[0023] 图3是本发明实施例3提供的液流电池的充放电体积比容量与电压之间的关系图;

[0024] 图4是本发明实施例3提供的液流电池的充放电能量密度与电压之间的关系图;

[0025] 图5是本发明实施例4提供的液流电池的充放电体积比容量与电压之间的关系图;

[0026] 图6是本发明实施例5提供的液流电池的充放电体积比容量与电压之间的关系图;

[0027] 图7是本发明对比例1提供的液流电池的充放电能量密度与电压之间的关系图;

[0028] 图8是本发明对比例2提供的液流电池的充放电能量密度与电压之间的关系图;

[0029] 图9为试验例1的低温性能试验照片;以及

[0030] 图10为试验例2的高温性能试验照片。

具体实施方式

[0031] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明作进一步的详细说明。

[0032] 受限于全钒液流电池中电解液的浓度和性能,其能量密度较低、工作温度阈值窄的问题,使全钒液流电池难以进一步发展。

[0033] 相关技术中,主要通过以下方法提升电解液中活性物质的浓度和工作温度阈值:首先是使用多种支持电解质混合体系,尽可能大的增加钒离子的溶解度,但是这种方法增加的溶解度有限,且对工作温度阈值影响较小;其次是开发高性能电解液添加剂,但是由于添加剂有增加极化和副反应的风险,难以从根本上彻底解决活性物质溶解度不足的问题,

因此添加剂的开发使用难以进一步提高全钒液流电池能量密度和活性物质利用率。

[0034] 此外,通常在高能量密度的液流电池中,意味着更高浓度的活性物质与更低的运行电流密度,而高功率密度的液流电池中,意味着活性物质有限的溶解度制约了该电池能量密度的进一步提高。其中,能量密度用于表征单位重量或体积的电池所储存的能量,功率密度用于表征单位重量或体积的电池在放电时可以以何种速率进行能量输出。在多种液流电池体系和技术中,高能量密度特性通常难以与高功率密度特性相结合,两者难以兼得。

[0035] 在实现本发明的过程中发现,不同于单一活性物质储能的固定思路,本发明针对单一活性物质的电解液的不足进行了创新发明设计。通过在液流电池的电解液中加入能够分别参与电化学储能的多种活性物质,提高了全钒液流电池的能量密度,并同时提高全钒液流电池运行的工作温度阈值和功率密度。

[0036] 具体而言,根据本发明的实施例,本发明提供了一种多活性物质电解液,上述多活性物质电解液包括能够分别参与电化学储能的第一活性物质和第二活性物质,上述第一活性物质包括钒离子;其中,在多活性物质电解液为正极电解液的情况下,第二活性物质的元素包括铁、钛、锰、铬、铜、铈、碘或溴中的至少一种;在多活性物质电解液为负极电解液的情况下,第二活性物质的元素包括铁、锡、铬、铜或硫中的至少一种。

[0037] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第二活性物质包括铁离子、钛离子、锰离子、铬离子、铜离子、铈离子、碘离子、碘单质、溴离子或溴单质中的至少一种。

[0038] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,上述第二活性物质包括铁离子、锡离子、锡单质、铬离子、铬单质、铜离子、铜单质或多硫离子中的至少一种。

[0039] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,电解液未充电时,上述第二活性物质包括二价铁离子、二价钛离子、二价锰离子、二价铬离子、一价铜离子、三价铈离子、碘离子或溴离子的至少一种。

[0040] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,电解液未充电时,上述第二活性物质包括三价铁离子、二价锡离子、三价铬离子、一价铜离子或多硫离子中的至少一种。

[0041] 根据本发明的实施例,充放电前后活性物质电对的化合价变化前后的产物包括但不限于离子态、固态、液态、气态、等离子态等物理态。

[0042] 根据本发明的实施例,上述电解液中存在的多种活性物质能够进行高可逆性电化学反应,参与电能储存和释放,将电能转化为化学能的过程中,多种活性物质之间不发生相互化学反应,多种活性物质的电化学反应之间不相互发生干扰,不同的活性物质可以根据电位的不同进行分级储能,电位相近或者相同的活性物质之间也可同时进行氧化还原反应。

[0043] 根据本发明的实施例,多种活性物质在电解液中能够保持长期的稳定存在。

[0044] 根据本发明的实施例,在电能储存过程中,可以根据电解液中所含有的四价钒离子浓度的理论容量,通过阶梯式恒电流充电,将负极侧钒离子全部充电到三价钒离子的状态,利用负极侧三价钒离子与二价钒离子之间的反应作为负极侧第一种储能反应。同时,利用正极侧四价钒离子与五价钒离子之间的反应作为正极侧第一种储能反应。

[0045] 其中,上述电解液内的储能电化学反应如下:

[0046] 负极侧:



[0049] 正极侧:



[0052] 其中,X,Y分别为负极侧和正极侧除钒离子外的第二种活性物质,电解液内X、Y至少存在一种,从而提高电解液单位体积的转移电子数;n和m为正整数。

[0053] 根据本发明的实施例,利用多种活性物质可在同一体系下共存的特点,在电解液中加入能够分别参与电化学储能的多种活性物质,通过提高活性物质总浓度以及电解液单位体积转移电子数从而有效提高液流电池体积能量密度,并兼具较高的功率密度;通过离子之间的相互络合作用,可以扩大电池运行的温度窗口以及各活性物质的溶解性能。

[0054] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第二活性物质包括二价铁离子、溴离子中的至少一种。

[0055] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,上述第二活性物质包括二价铁离子。

[0056] 根据本发明的实施例,电解液组装成液流电池储能系统进行实际应用,其中含有的多种活性物质可以进行分级氧化还原反应,也可以同时进行氧化还原反应。例如,电位相近的钒离子与溴离子之间就可以通过离子之间的相互作用而同时发生反应,此时,式(4)内的Y表示溴离子。铁离子与钒离子之间的电位相差较大,且没有强烈的相互作用,因此可以进行阶梯式分级储能过程,此时,式(2)与式(4)内的X与Y均可以表示铁离子。

[0057] 根据本发明的实施例,溴离子与金属离子之间的相互作用可提高金属离子在水溶液中的热稳定性,其中,在高温下抑制金属离子的水解沉淀,在低温下降低电解液的凝固点。

[0058] 根据本发明的实施例,多种活性物质根据自身的特点进行储能过程,参与氧化还原反应,在保留原有的功率特性的基础上,利用多种活性物质共同进行储能的特点,以提高电解液单位体积能量密度。多种活性物质之间可以同时参与反应,也可以根据电位的不同进行分级储能。

[0059] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第二活性物质包括二价铁离子和溴离子。

[0060] 根据本发明的实施例,在电解液中同时包括铁离子和溴离子的情况下,通过铁离子和溴离子之间以及二者与钒离子之间的相互络合作用,可以扩大电池运行的温度窗口以及各活性物质的溶解性能,进一步提高了活性物质总浓度以及电解液单位体积转移电子数从而有效提高液流电池体积能量密度,并兼具较高的功率密度。

[0061] 根据本发明的实施例,上述第一活性物质的浓度为0.1~2.2mol/L,优选为0.5~2.0mol/L,进一步优选为1.0~1.8mol/L。

[0062] 根据本发明的实施例,上述第一活性物质的浓度可以为0.1mol/L、0.2mol/L、0.5mol/L、0.8mol/L、1.0mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L、2.0mol/L和2.2mol/L,优选为1.5mol/L。

[0063] 根据本发明的实施例,上述第二种活性物质的浓度为0.1~15.0mol/L,优选为1~12mol/L,进一步优选为1~8mol/L,更进一步优选为1~5mol/L。

[0064] 根据本发明的实施例,上述第二活性物质的浓度可以为0.1mol/L、0.5mol/L、1.0mol/L、2.0mol/L、1.0mol/L、1.5mol/L、3.0mol/L、5.0mol/L、7.0mol/L、10.0mol/L、12.0mol/L、15.0mol/L,优选为3mol/L。

[0065] 根据本发明的实施例,第一活性物质的浓度和第二活性物质的浓度过高,将降低电池的功率密度;第一活性物质的浓度和第二活性物质的浓度过低,将降低电池的体积能量密度。

[0066] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,上述第一活性物质包括三价钒离子、四价钒离子或五价钒离子中的至少一种。

[0067] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,上述第一活性物质包括二价钒离子、三价钒离子或四价钒离子中的至少一种。

[0068] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,未充电时,钒离子作为第一活性物质,可以以四价形式存在。

[0069] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为负极电解液的情况下,未充电时,钒离子作为第一活性物质,可以以三价形式存在。

[0070] 根据本发明的实施例,上述第一活性物质选自硫酸氧钒、五氧化二钒、溴化钒、氯化钒中的至少一种作为钒源,优选为硫酸氧钒。

[0071] 根据本发明的实施例,上述多活性物质电解液还包括支持电解液,上述支持电解液包括盐酸、硫酸、次氯酸、高氯酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵中的至少一种。

[0072] 根据本发明的实施例,上述支持电解液包括盐酸、硫酸中的至少一种。

[0073] 根据本发明的实施例,支持电解质用于提供跨膜载流子,形成电池的内通路并降低跨膜传输极化,上述活性物质与支持电解质之间不相互发生反应。

[0074] 根据本发明的实施例,正负极电解液中的活性物质和支持电解质的总离子浓度应当相近,避免产生因过大的浓度差或者粘度差而造成正负极之间严重的水迁移现象。

[0075] 根据本发明的实施例,上述活性物质与支持电解质在溶剂中具有强电离作用,可以形成多元高熵离子体系,有助于增加活性物质在液态条件下的溶解度,并且提高其工作时的稳定性和循环寿命,同时还能增加电解液内载流子数量,减小电池内部极化;利用支持电解质电离产生的离子作为活性物质,其极高溶解度可以大幅增加液流电池能量密度;利用离子活性物质之间的相互作用,可以提高液流电池的工作温度阈值,使其抗低温性能和抗高温性能同时得到提升。

[0076] 根据本发明的实施例,上述支持电解液包括盐酸。

[0077] 根据本发明的实施例,氯离子与金属离子之间的相互作用可提高金属离子在水溶液中的热稳定性,其中,在高温下抑制金属离子的水解沉淀,在低温下降低电解液的凝固点。

[0078] 根据本发明的实施例,上述支持电解液包括盐酸和硫酸。

[0079] 根据本发明的实施例,利用盐酸和硫酸的多离子效应,可提高活性物质在溶液中的溶解度。

[0080] 根据本发明的实施例,在上述多活性物质电解液为正极电解液的情况下,第二活性物质包括溴离子,支持电解液包括盐酸和硫酸。

[0081] 根据本发明的实施例,在含有氯离子的混酸体系下,氯离子可以和溴单质络合在溶液内,且氯离子的氧化还原电位较高,更不易发生反应,可进一步提高电解液中活性物质的利用率。

[0082] 根据本发明的实施例,上述支持电解质提供的总氢离子浓度为 $0.01 \sim 10\text{mol/L}$ 。

[0083] 根据本发明的实施例,溶剂的合理设计可以提高活性物质在其中的溶解度,为电解液提供一个高流动特性的液态环境,有助于增加能量密度并同时降低流动阻力,提高储能系统的系统能量效率。

[0084] 根据本发明的实施例,上述溶剂可以是水。

[0085] 本发明另一方面提供了一种液流电池,包括上述的多活性物质电解液。

[0086] 根据本发明的实施例,上述电池还包括离子隔膜,在离子隔膜的两侧分别为正极电解液和负极电解液,可选为全氟磺酸膜、多孔聚烯烃膜、磺化聚醚醚酮膜、聚苯并咪唑膜中的任意一种,优选为全氟磺酸膜。

[0087] 根据本发明的实施例,利用上述电解液组装液流电池并进行实际应用储能时,上述电解液在提高能量密度方面效果显著。例如,使用溴离子作为第二种活性物质时,该液流电池在具有优异的倍率性能的同时,还具有较高的工作温度阈值以及高于传统全钒电解液1.5倍以上的能量密度,并且可以在较宽的温度域中进行工作而不会产生沉淀或者结晶。

[0088] 根据本发明的实施例,由上述多活性物质电解液制备的液流电池,在实际运行中的能量密度达到了 $17.5 \sim 23\text{Wh/L}$ 。

[0089] 根据本发明的实施例,当第二活性物质为溴离子时,正极电解液可以通过以下方法制备:将称量好的硫酸氧钒固体放入烧杯中,然后根据计算好的物质的量浓度,量取所需要的浓硫酸和浓氢溴酸,加入到硫酸氧钒固体中进行搅拌并在此过程中缓慢向烧杯中加入适量去离子水,之后进行磁力搅拌的时间不低于2h。直到烧杯中无任何固体残留,将电解液转移到容量瓶中进行定容操作。

[0090] 根据本发明的实施例,当第二活性物质为溴离子时,负极电解液可以通过以下方法制备:将上述制备的正极电解液分成体积相等的两份,分别放入正负极的储液罐中,组装好电池并向储液罐内通入一分钟以上的氮气后,盖紧储液罐瓶盖进行电解。使用电化学方法进行恒电流电解,通过充放电测试仪对其施加阶梯式的电流进行电解。分别以 400mA/cm^2 、 300mA/cm^2 、 200mA/cm^2 、 100mA/cm^2 、 50mA/cm^2 的电流密度充电至1.6V的截止电压,上述过程的充电总容量达到负极侧电解液的理论容量值时,确保负极侧电解液内的钒离子完全的电解为三价的钒离子后,即停止电解过程。

[0091] 以下列举多个具体实施例来对本发明的技术方案作详细说明。需要说明的是,下文中的具体实施例仅用于示例,并不用于限制本发明。

[0092] 实施例1

[0093] 本实施例中,将具有多种活性物质的负极电解液和正极电解液应用于液流电池。其中,负极侧电解液含有1.5M的三价钒离子,1.5M的三价铁离子,1.5M的硫酸根离子,3.8M

的氢离子以及5.3M的氯离子20ml;正极侧电解液含有1.5M的四价钒离子,1.5M的二价铁离子,1.5M的硫酸根离子,3.8M的氢离子以及5.3M的氯离子20ml。使用多孔石墨毡作为电极,质子交换膜作为离子隔膜,将3mm电极压缩至2mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0094] 对本实施例制备的液流电池,在恒电流密度条件下进行充放电测试,以1.7V和0.5V分别作为充电截止条件和放电截止条件,测试图如图1所示。其中,由于铁离子和钒离子同时作为活性物质存在于正负极电解液中,充放电曲线呈现出明显的两个平台,相比于单一活性物质存在的电解液体系,钒铁离子同时存在的多种活性物质电解液,全金属离子的体系下保留了高功率密度的同时还能提高能量密度。其理论能量密度可达28.81Wh/L,实际运行中的最大能量密度为19.3Wh/L,电解液利用率为77.1%,可以在300mA cm⁻²的电流密度下运行。

[0095] 实施例2

[0096] 本实施例中,将具有多种活性物质的正极电解液应用于液流电池。其中,负极侧电解液含有1.5M的三价钒离子,1.5M的硫酸根离子,3M的氢离子以及3M的氯离子,负极电解液体积为40ml;正极侧电解液含有1.5M的四价钒离子,1.5M的二价铁离子,1.5M的硫酸根离子,3M的氢离子以及4.5M的氯离子,正极电解液体积为20ml。使用多孔石墨毡作为电极,质子交换膜作为离子隔膜,将1.7mm电极压缩至1mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0097] 对本实施例制备的液流电池,在恒电流密度条件下进行充放电测试,以1.7V和0.5V分别作为充电截止条件和放电截止条件,测试图如图2所示。其中,由于铁离子和钒离子同时作为活性物质存在于正极电解液中,充放电曲线呈现出明显的两个储能平台,该体系的能量密度实现了进一步的提高。其理论能量密度为28.81Wh/L,其实际运行的能量密度可达23Wh/L。

[0098] 实施例3

[0099] 本实施例中,将具有多种活性物质的正极电解液应用于液流电池。其中,负极侧电解液含有1.5M的三价钒离子,1.5M的硫酸根离子,3M的氢离子以及3M的溴离子,负极电解液体积为40ml;正极侧电解液含有1.5M的四价钒离子,1.5M的硫酸根离子,3M的氢离子以及3M的溴离子,正极电解液体积为20ml。使用多孔石墨毡作为电极,质子交换膜作为离子隔膜,将3mm电极压缩至2mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0100] 对本实施例制备的液流电池,在恒电流密度条件下进行充放电测试,以2.0V和0.6V分别作为充电截止条件和放电截止条件,测试图如图3和图4所示,其中图4的电流密度为200mA cm⁻²。由于溴离子和钒离子同时作为活性物质存在于正极电解液中,且两者电位相近,因此在钒与溴同时进行氧化还原反应的时候,并未出现明显的两个充放电平台,但该体系的能量密度相比于单一活性物质的电解液,实现了进一步的提高,并且保留了功率密度性能。该体系中的能量密度理论上可以达到40.2Wh/L,实际运行中的能量密度达到了22.77Wh/L,并可在400mA cm⁻²的电流密度下运行。

[0101] 实施例4

[0102] 本实施例中,将具有多种活性物质的正极电解液应用于液流电池。其中,负极侧电解液含有1.5M的三价钒离子,1.5M的硫酸根离子,7.2M的氢离子,3M的溴离子以及4.2M的氯离子,负极电解液体积为40ml;正极侧电解液含有1.5M的四价钒离子,1.5M的硫酸根离子,7.2M的氢离子,3M的溴离子以及4.2M的氯离子,正极电解液体积为20ml。使用多孔石墨毡作

为电极,质子交换膜作为离子隔膜,将1.7mm电极压缩至0.5mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0103] 对本实施例制备的液流电池,在恒电流密度条件下进行充放电测试,以2.0V和0.6V分别作为充电截止条件和放电截止条件,测试图如图5所示。相比于实施例3,实施例4中支持电解液采用了硫酸和盐酸的混酸体系,含有氯离子的混酸体系下,溴离子利用率更高,因此提高了电解液利用率。在400mA cm⁻²下运行的能量效率得到了大幅提高。理论能量密度可达20.1Wh/L,实际运行的能量密度达到了17.5Wh/L,电解液利用率可达87%。

[0104] 实施例5

[0105] 本实施例中,将具有多种活性物质的正极电解液和负极电解液应用于液流电池。其中,负极侧电解液含有1.0M的三价钒离子,1.0M的三价铁离子,6.0M的氢离子,3.0M的氯离子,4.0M的硫酸根离子,负极电解液体积为,20ml;正极侧电解液含有1.0M的四价钒离子,1.0M的硫酸根离子,7.2M的氢离子,7.2M的溴离子,正极电解液体积为20ml。使用多孔石墨毡作为电极,N212质子交换膜作为离子隔膜,将4.6mm电极压缩至2mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0106] 对本实施例制备的液流电池,在恒电流密度100mA/cm²条件下进行充放电测试,以1.6V和0.2V分别作为充电截止条件和放电截止条件,测试图如图6所示。本实施例中,正负极侧分别含有活性物质存在,正极侧使用四价钒离子和溴离子作为活性物质,负极侧使用三价钒离子和三价铁离子作为活性物质。电池能够进行正常充放电,理论能量密度为21.04Wh/L,实际运行能量密度为10.73Wh/L。发明人分析了上述电池性能不是很理想的原因,认为可能的原因包括:负极侧铁离子氧化还原电位较高,与正极侧活性物质电位差过小,电池放电深度不足,导致电解液利用率较低,能量密度提升较小。

[0107] 上述电解液内的储能电化学反应如下:

[0108] 正极侧:



[0111] 负极侧:



[0114] 对比例1

[0115] 本对比例中,将全钒电解液应用于液流电池。其中正负极各20ml电解液,未充电时,正极电解液为1.5M四价钒离子,3M氢离子以及3M硫酸根离子,负极为1.5M三价钒离子,3M氢离子以及3M硫酸根离子。其放电最大能量密度为12.32Wh/L。使用多孔石墨毡作为电极,质子交换膜作为离子隔膜,将3mm电极压缩至2mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0116] 对本对比例制备的液流电池,在恒电流密度条件下进行充放电测试,以1.7V和0.5V分别作为充电截止条件和放电截止条件、电流密度为200mA cm⁻²的情况下,进行充放电测试,测试图如图7所示。其放电最大能量密度为12.32Wh/L。

[0117] 对比例2

[0118] 本对比例中,将全钒电解液应用于液流电池。其中,负极侧电解液含有1.0M的三价

钒离子,6.0M的氢离子,4.0M的硫酸根离子,负极电解液体积为20ml;正极侧电解液含有1.0M的四价钒离子,6.0M的氢离子,4.0M的硫酸根离子,正极电解液体积为20ml。使用多孔石墨毡作为电极,N212质子交换膜作为离子隔膜,将4.6mm电极压缩至2mm厚,电极投影面积为4cm²。

[0119] 对本对比例制备的液流电池,在恒电流密度100mA/cm²条件下进行充放电测试,以1.6V和0.2V分别作为充电截止条件和放电截止条件,测试图如图8所示。其理论能量密度16.88Wh/L,实际运行能量密度为9.61Wh/L

[0120] 试验例1

[0121] 本试验例中,具有多种活性物质的电解液进行了低温实验对比。

[0122] 其中,第一排电解液中含有1.5M的三价钒离子,4.5M的硫酸根离子以及6M的氢离子;第二排电解液中含有1.5M的三价钒离子,1.5M的硫酸根离子,6M的氢离子以及6M的溴离子。

[0123] 上述两种电解液被同时放进-25℃中进行低温保存,并每隔8h进行记录一次,试验结果详见图9。由图9可知,含有单一活性物质的全钒电解液很快在-25℃或以下低温环境中出现了结晶和结冰现象,而含有多种活性物质的电解液则在低温环境下拥有良好的液态条件,因此拥有更出色的抗低温性能。

[0124] 试验例2

[0125] 本试验例中,具有多种活性物质的电解液进行了高温实验对比。

[0126] 其中,第一排电解液中含有1.5M的五价钒离子,4.5M的硫酸根离子以及6M的氢离子;第二排电解液中含有1.5M的五价钒离子,1.5M的硫酸根离子,6M的氢离子,3M的溴离子以及1.5M溴单质。

[0127] 上述两种电解液被同时放进60℃中进行高温保存,并每隔8h进行记录一次,试验结果详见图10。由图10可知,含有单一活性物质的全钒电解液很快在60℃或以上的高温环境中出现了五价钒离子的沉淀现象,并且该沉淀属于不可逆副反应,而含有多种活性物质的电解液则在高温环境下没有出现任何固体物质,具有良好的抗高温性能。

[0128] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

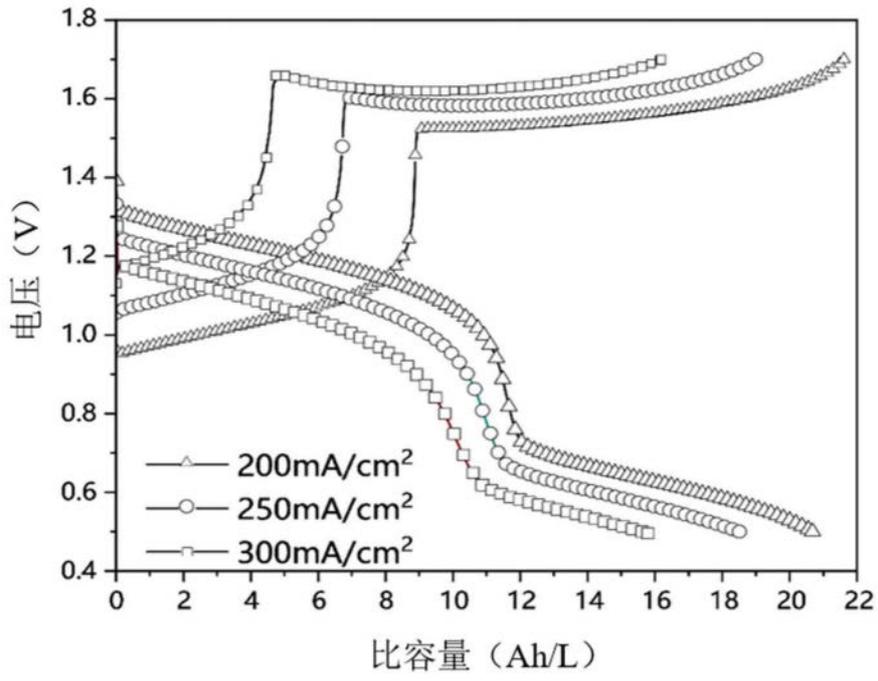


图1

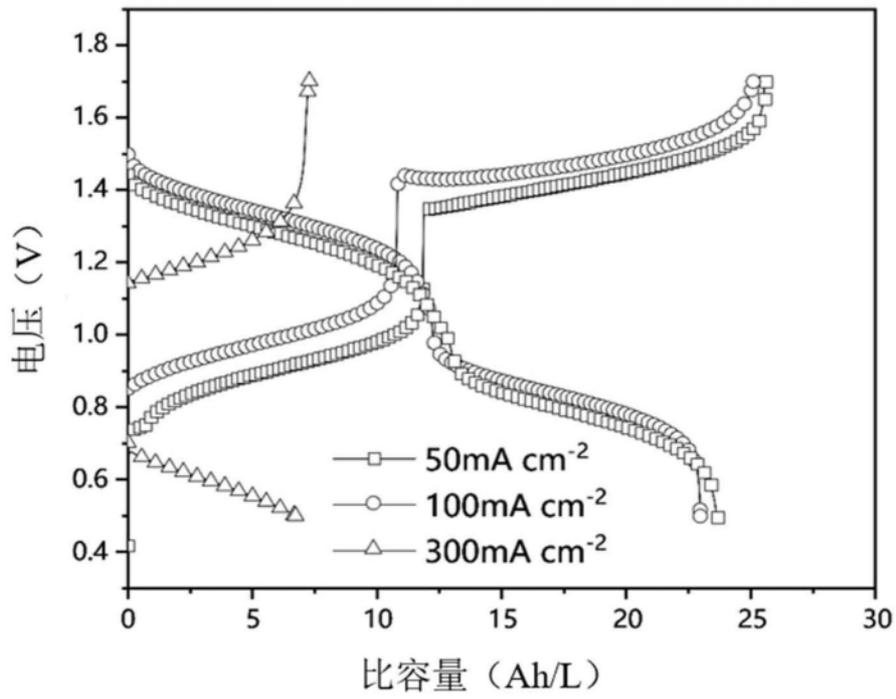


图2

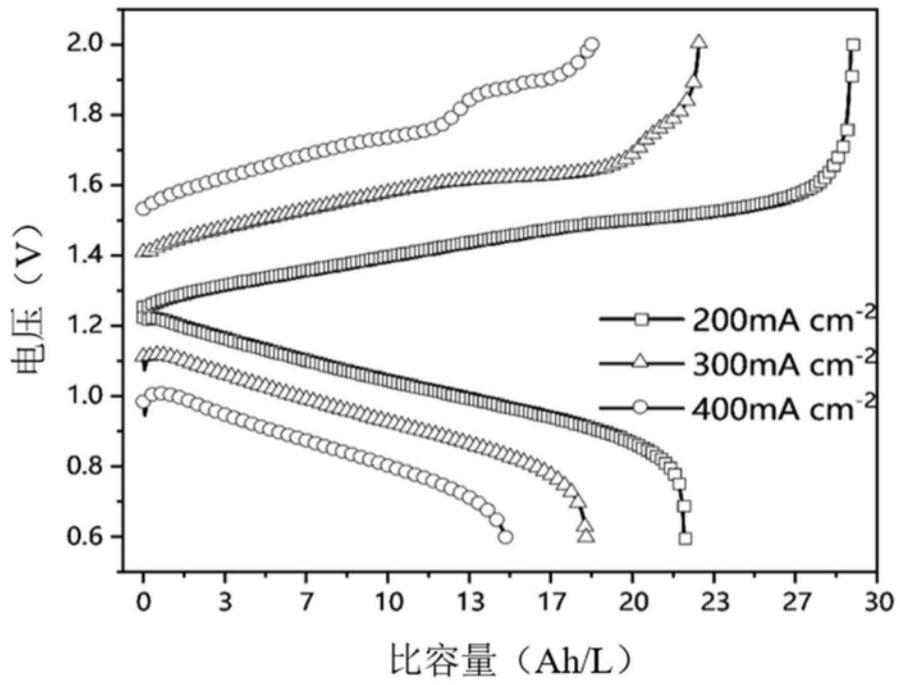


图3

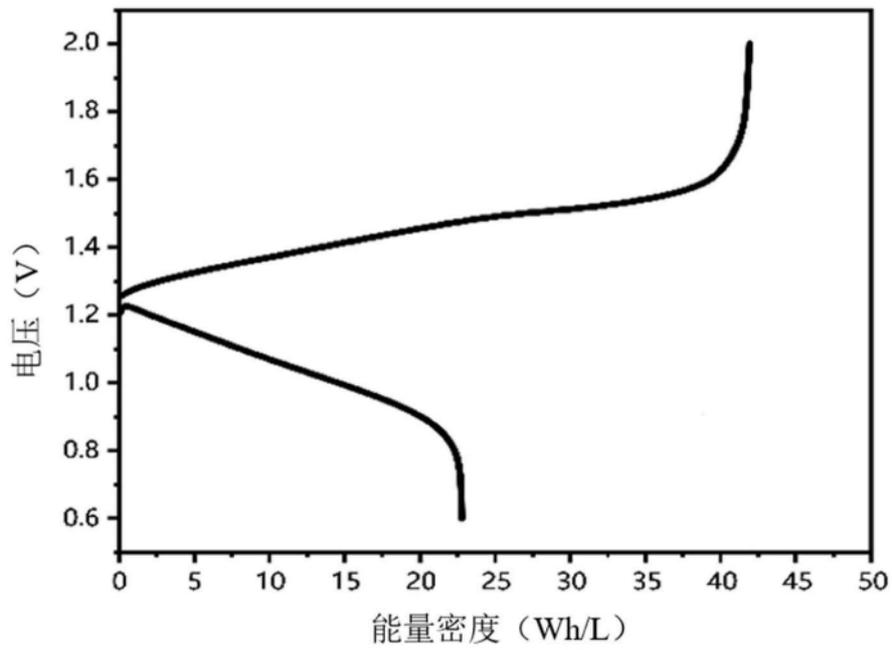


图4

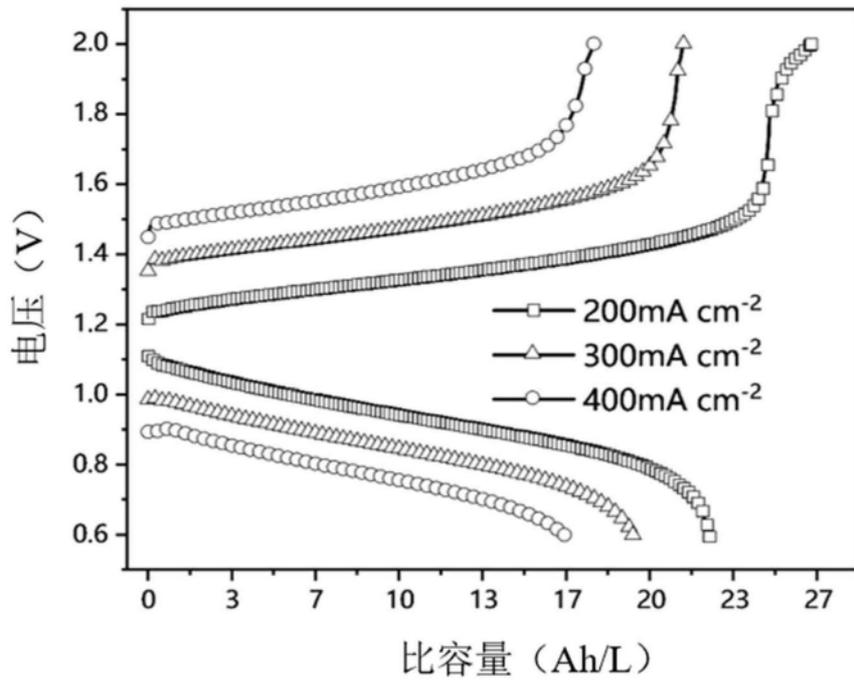


图5

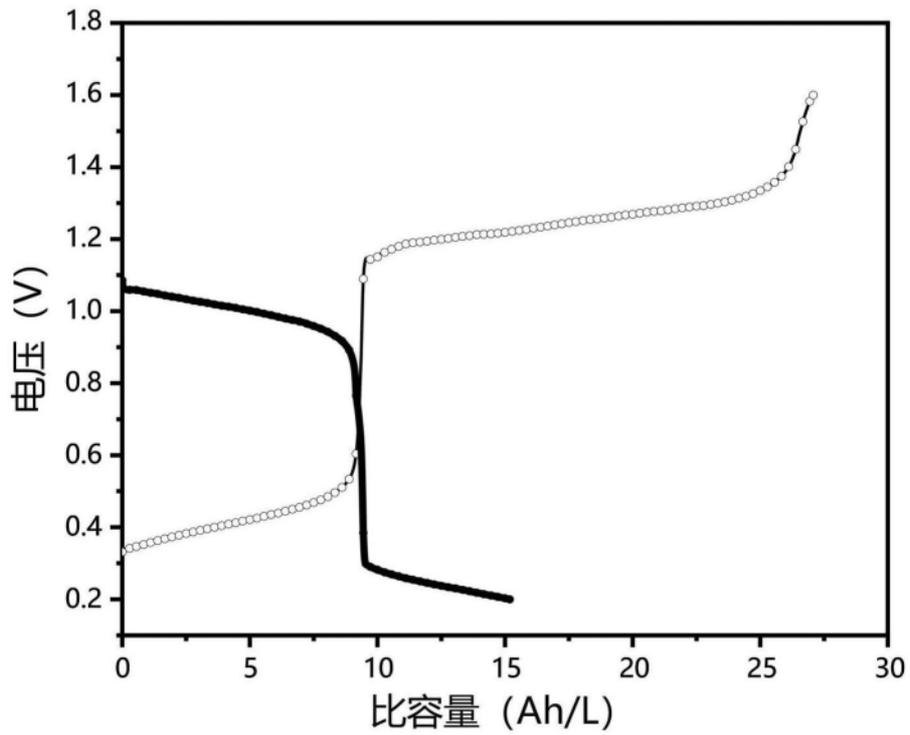


图6

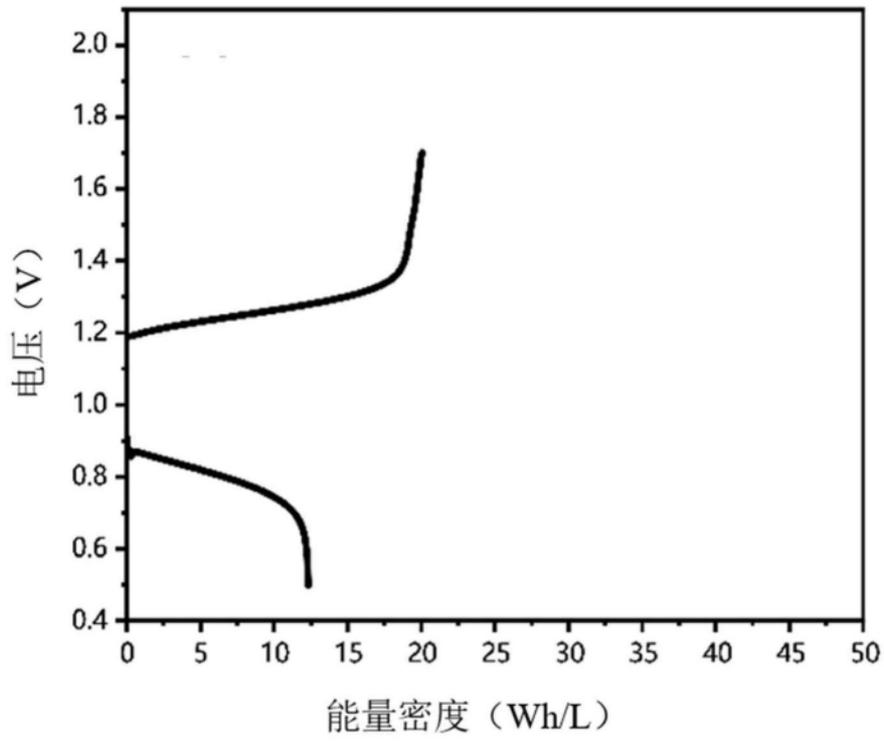


图7

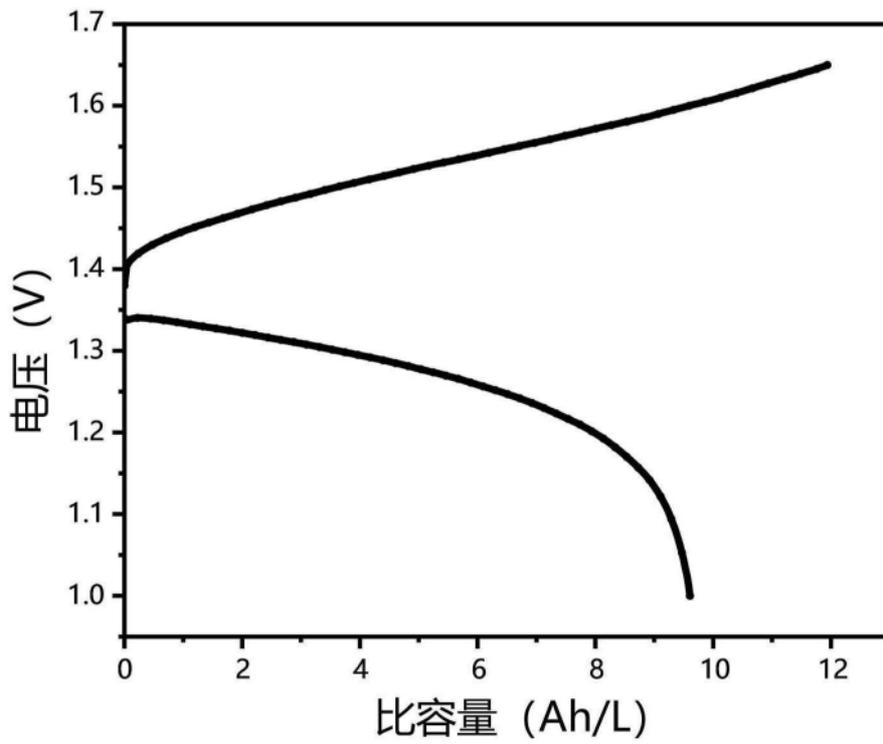


图8

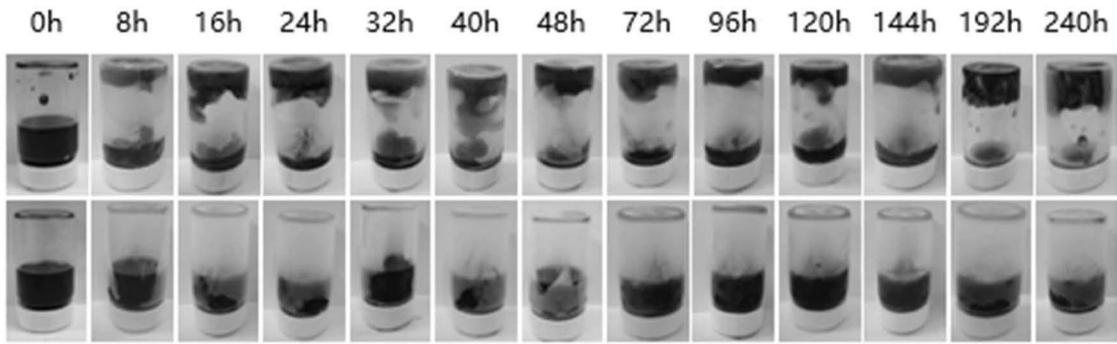


图9

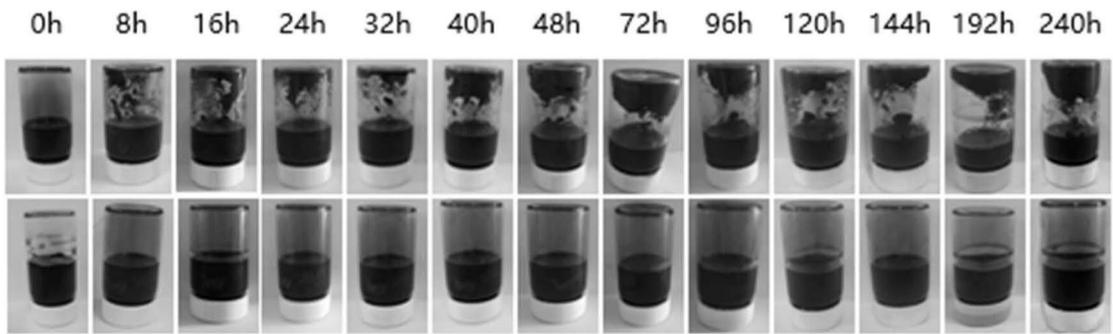


图10