



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110416585 B

(45) 授权公告日 2020. 10. 23

(21) 申请号 201810393023.1

(22) 申请日 2018.04.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110416585 A

(43) 申请公布日 2019.11.05

(73) 专利权人 江苏泛宇能源有限公司
地址 226399 江苏省南通市南通高新区杏
园西路以北金鼎路以西博鼎工业园4
号楼

(72) 发明人 祖革 王瑾 郑晓昊

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(56) 对比文件

KR 10-2014-0120392 A, 2014.10.14

CN 103401010 A, 2013.11.20

CN 101662034 A, 2010.03.03

WO 2018020786 A1, 2018.02.01

WO 2017103578 A1, 2017.06.22

审查员 王雪坤

(51) Int. Cl.

H01M 8/18 (2006.01)

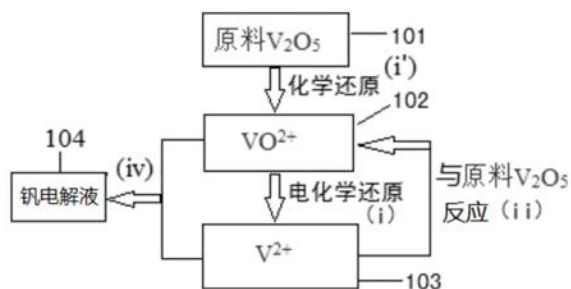
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

液流电池电解液的制备方法和制备装置

(57) 摘要

本发明涉及液流电池电解液的制备方法和制备装置。本发明的钒电解液的制备方法通过电化学法将四价钒离子还原为二价钒离子,之后二价钒离子和低成本低纯度高价钒氧化物生成四价钒离子,使整个生产环节形成闭环,可进行连续生产、操作简单、原料成本低廉、耗能低且不直接消耗电能,同时也不产生额外化学污染源。



1. 一种钒电解液的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

(i) 使含有 VO^{2+} 的盐酸溶液流经正极,使还原性气体流经负极,从而使 VO^{2+} 发生还原反应而生成含有 V^{2+} 的盐酸溶液;

(ii) 使上述生成的含有 V^{2+} 的盐酸溶液与原料 V_2O_5 反应生成含有 VO^{2+} 的盐酸溶液,

(iii) 将所述ii)中得到的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液导回正极,从而连续地生产含有 V^{2+} 的盐酸溶液;和

(iv) 将含有 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液混合,从而制得电化学平衡态钒电解液。

其中,所述还原性气体包括氢气。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氢气源自于太阳能电解水方法制备的氢气。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,其中所述正极包括碳系材料;所述正极与所述负极之间存在隔膜。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述碳系材料为石墨毡。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,在所述隔膜的负极侧具有气体扩散层。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述气体扩散层中含有催化剂。

7. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述原料 V_2O_5 为贵金属杂质含量为10PPM以上的原料 V_2O_5 。

8. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,其进一步包括在步骤(i)之前的步骤(i') :将原料 V_2O_5 的盐酸溶液通过使用还原剂还原,从而得到含有 VO^{2+} 的盐酸溶液。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述还原剂包括有机还原剂和无机还原剂。

10. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,使用如下装置以进行所述步骤(i)、(ii)、(iii)和(iv),

其中,所述装置包括正极、负极、以及存在于所述正极与所述负极之间的隔膜,并且在所述隔膜的负极侧具有气体扩散层,其中含有 VO^{2+} 的盐酸溶液流经正极,还原性气体流经负极。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,所述含有 VO^{2+} 的盐酸溶液与还原性气体的流动方向相同或相反。

液流电池电解液的制备方法和制备装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液流电池电解液的制备方法和制备装置,更具体地,涉及通过电化学-化学法制备钒液流电池电解液的方法以及制备装置。

背景技术

[0002] 液流电池技术有大规模储能的天然优势:储电量的大小与电解液体积成线性正比,充放电功率由电堆尺寸及数量决定,所以能按照需求,设计出从kW到MW级别不同的充放电功率,可持续放电1小时到数天的不同储能体量的液流电池。基于常用无机酸,无机盐的电解液化学成分稳定,储存方便,对环境影响小,自放电系数极低,适合长期的电能储存。电池反应温度为常温常压,电解液流动过程是自然的水基循环散热系统,安全性能极高,事故影响远低于其他大型储能方案。由于其稳定可靠的充放电循环,理论充放电次数没有上限。

[0003] 在液流电池中,电解液作为电能存储的重要组成部分,其稳定性和寿命直接决定了整个电池系统的容量。目前世界范围里液流电池企业,其产品绝大部分还处在用于电网级储能的示范性项目,远没有达到商业化产品对可靠性和稳定性的要求。已达到示范项目规模的电池系统,绝大多数采用含有钒离子的纯硫酸基电解液,少部分采用含有钒离子的硫酸基/盐酸基混合电解液。

[0004] 目前全钒液流电池电解液的制备方法主要分为化学法、电解法和电化学-化学法等几大类。化学法主要是以 $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 V_2O_5 为初始反应物,通常是在稀释过的硫酸溶液中,加入还原剂或是低价的钒氧化物,使高价的钒离子最终逐步还原为平衡态的电解液。例如,引用文献1公开了一种在 V_2O_5 和硫酸溶液混合体系中加入乙二酸、丁醛等还原剂,化学还原制备出V(III)和V(IV)混合的钒电解液。该方法的主要问题是还原程度不易精确控制;现有工艺制备的 V_2O_5 难以实现高度纯化,以这种工艺配置的电解液含杂质较多;添加还原剂会引入新的杂质进入钒电解液体系,影响电解液纯度。引用文献2公开一种由 VO_2SO_4 溶于硫酸溶液,再通过电化学调整价态制备V(III)和V(IV)浓度比1:1的混合的钒电解液。该方法存在的主要问题是 VO_2SO_4 制作工艺比较复杂,且价格高,不利于在VRB(即vanadium redox battery)中大规模推广使用; VO_2SO_4 难以实现高度纯化,以这种工艺配置的电解液含杂质较多;需要电化学处理以调整V(III)和V(IV)浓度比1:1,使电解液中钒离子平均价态为+3.5。

[0005] 电解法是将 $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 V_2O_5 溶于硫酸电解液中,加入稳定剂后进行电解,最终得到平衡态的电解液。例如,引用文献3记载了将 V_2O_5 活化后加入硫酸溶液,通过恒电流电解制备V(III)和V(IV)浓度比1:1的混合的钒电解液。电解法制备钒电解液适合大规模电解液生产,但是需要进行前期的活化处理,需要额外的电解装置及消耗电能;同样存在电解液杂质较多的问题。

[0006] 电化学-化学法则是综合了上述两种方法的技术特点,以高价态钒化合物为初始原料,利用部分还原剂并消耗部分电能,得到低价态的钒电解液。例如,在引用文献4、引用文献5和引用文献6中,公开了通过化学与电化学结合来制备钒电解液的方法。

[0007] 引用文献4公开了采用电解装置,以化学和电化学结合的方法,通过消耗部分电能

和能够还原5价钒的还原剂,以4价钒为原料来制备高纯度的3.5价钒溶液的方法。尽管该文献提到可实现正极电解液的重复使用,但前提是需要正极中不断加入还原剂。同时,该电化学-化学法在反应初始时也需要精确控制正负极投料比和电解电量。因此,其制备过程的简易性、环境友好性仍有待进一步提高

[0008] 引用文献5公开了一种低价钒的电化学制备装置,采用化学和电化学还原相结合的办法,在电解池中控制正负极投料比和电解电量,将4价钒在负极还原成为2~3价,同时4价钒在正极氧化成为5价,随后将负极电解液放出,注入新的4价钒液,在正极电解液中加入还原剂,将5价钒还原成为4价,如此可实现正极电解液的重复使用,以及2~3价钒的连续生产。与上述引用文献4相近,其在制备初始阶段需要特别的控制手段,同时需要连续的投入还原剂。

[0009] 引用文献6公开了一种采用含可溶性钒酸盐的固体或溶液,特别是钒钛磁铁矿炼钢后的钒矿渣浸出液生产高纯高浓度钒电解液的方法,其特征在于经过除杂、酸性沉钒、多次碱浸沉钒、煅烧、还原的步骤,可制得硫酸浓度1~6摩尔/升、钒浓度1~5摩尔/升的硫酸氧钒电解液,与电化学法结合可制得3.5价或3价钒电解液,同样,阳极的钒电解液电解后经化学还原可重复使用,即,依然需要在阳极不断消耗化学还原剂。

[0010] 因此,从现有的技术来看,尽管目前的电化学-化学法存在一定的优势,但现有的电化学-化学法对于连续生产的简易性、环境的友好性以及经济性仍然有进一步提高的要求。

[0011] 引用文献列表

[0012] 引用文献1:CN101562256A

[0013] 引用文献2:美国专利US849094

[0014] 引用文献3:PCT专利AKU88/000471

[0015] 引用文献4:CN104638288A

[0016] 引用文献5:CN104638289A

[0017] 引用文献6:CN104037439A

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 如上所述,单纯的化学法制备过程中,存在溶解速度慢,产量少,且某些还原剂会产生污染,并伴随能耗高,安全性低等缺点;而单纯的电解法制备全钒电解液,不但需要对初始原料进行活化处理,还存在初始原料五氧化二钒粉体在硫酸溶液中溶解度有限,电解反应速度较慢,需分批次加入原料,电解时间长,耗能大等缺点,制得的电解液也会存在杂质较多的问题。

[0020] 同时,上述电化学-化学法的制备方案对于原料配比以及原料纯度具有较高的要求,并且其中绝大部分反应是在硫酸环境中进行。为提高全钒液流电池整体的能量密度,理论上电解液中的有效离子,即钒离子浓度越高越好。在室温下,达到一定浓度以上的钒离子硫酸或硫酸/盐酸混合溶液极不稳定,放置一段时间后会析出沉淀。需要加入稳定剂,这就增加了电解液制备的复杂性。如果降低钒离子在酸溶液中的浓度,又会导致液流电池整体能量密度降低。此外,上述电化学-化学方法实施过程中依然主要依靠直接消耗电能,

成本较高。

[0021] 另外,电化学-化学方法实施过程中主要初始原料之一的硫酸钒价格较高,占整个液流电池系统成本的相当大的比重(30%以上),成为降低电池成本,提升竞争力的巨大阻碍。而以高纯度钒氧化物为初始原料的制备方法,对钒氧化物的纯度要求较高,势必对电解液的成本造成极大影响。

[0022] 此外,在电化学-化学法中仍然普遍在阳极加入化学还原剂以将高价钒还原为低价态钒,也会产生环境负担。

[0023] 因此,本发明主要是提供了一种可便利地进行连续生产、操作简单、原料成本低廉、耗能低且不直接消耗电能,同时也不产生额外化学污染源的全钒液流电池电解液的制备方法。本发明的方法通过电化学法将四价钒离子还原为二价钒离子,之后二价钒离子和低成本低纯度高价钒氧化物生成四价钒离子,使整个生产环节形成闭环连续生产。并且,作为还原性气体可以使用太阳能电解水制备的氢气,使得整套设备更加节能环保。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 针对上述问题,本发明提出了利用纯盐酸作为电解液溶液,以电化学和化学法相结合的手段,以成本较低的低纯度 V_2O_5 为初始原料,无需加压、加热或冷却,连续生产全钒电解液的方法。具体方案如下:

[0026] 本发明首先提供了一种钒电解液的制备方法,其包括如下步骤:

[0027] i) 使含有 VO^{2+} 的盐酸溶液流经正极,使还原性气体流经负极,从而使 VO^{2+} 发生还原反应而生成含有 V^{2+} 的盐酸溶液;

[0028] ii) 使含有 V^{2+} 的盐酸溶液与原料 V_2O_5 反应生成含有 VO^{2+} 的盐酸溶液,

[0029] 任选地,iii) 将所述ii)中得到的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液导回正极,从而连续地生产含有 V^{2+} 的盐酸溶液;和

[0030] iv) 将含有 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液混合,从而制得电化学平衡态钒电解液。

[0031] 根据以上所述的制备方法,所述还原性气体包括氢气,优选的,所述氢气源自于太阳能电解水方法制备的氢气。

[0032] 根据以上所述的制备方法,其中,所述正极包括碳系材料,优选为石墨毡;所述正极与所述负极之间存在隔膜。

[0033] 根据以上所述的制备方法,其中,在所述隔膜的负极侧具有气体扩散层。

[0034] 根据以上所述的制备方法,其中所述气体扩散层中含有催化剂。

[0035] 根据以上所述的制备方法,其中,所述原料 V_2O_5 为贵金属杂质含量为高于10PPM的低成本低纯度原料 V_2O_5 。

[0036] 根据以上所述的制备方法,其进一步包括在步骤(i)之前的步骤(i'):将原料 V_2O_5 的盐酸溶液通过使用还原剂还原,从而得到含有 VO^{2+} 的盐酸溶液。

[0037] 根据以上所述的制备方法,其特征在于,所述还原剂包括有机还原剂和无机还原剂,优选为有机还原剂。

[0038] 另外,本发明提供一种钒电解液的制备装置,所述装置包括正极、负极、以及存在于所述正极与所述负极之间的隔膜,并且在所述隔膜的负极侧具有气体扩散层,其中含有 VO^{2+} 的盐酸溶液流经正极,还原性气体流经负极。

[0039] 根据以上所述的装置,其特征在于,所述含有 VO^{2+} 的盐酸溶液与还原性气体的流动方向相同或相反。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明的上述技术方案,本发明可以实现如下技术效果:

[0042] (1) 本发明的制备方法避开了溶解度有限的主要原料 VOSO_4 。一方面避免了由于 VOSO_4 在酸性溶液中溶解度有限,极易发生析出沉淀,从而造成电堆阻塞报废;另一方面,纯盐酸溶液环境保证了钒离子在溶液中较高浓度,从而提高电池系统整体的能量密度。此外,选择纯盐酸作为溶液基底,在液流电池实际运行中,由于多种原因造成的酸度下降,可以在不改变电解液整体体积和钒离子浓度的情况下,通过充入 HCl 气体,及时恢复电解液的酸度。

[0043] (2) 本发明针对现今全钒液流电池领域电解液制备的关键技术,尤其是在钒产品近年价格持续升高的前提下,避免选择高纯度的钒氧化物初始原料,创新型的提出利用成本较低的贵金属杂质含量高达1000PPM甚至更高的纯度低的钒氧化物为初始原料,以纯盐酸为基底,结合电化学方法,连续生产低价态钒离子溶液。

[0044] (3) 本发明的电化学反应自动发生,无需像传统电解法中直接消耗电能,其中的催化剂是常压室温催化剂,氢气无需加热加压,而电解液同时起到冷却电堆的作用,所以总体温度是高度可控的。另外,本发明的电化学-化学法不仅避免了单纯的电解法消耗电能过多的缺点,也解决了单纯的化学法需要高纯度初始原料和不同价态的钒氧化物,需要加热或冷却,以及反应中有可能产生气体等不利因素。另外,本发明中,氢气还原四价钒离子 VO^{2+} 的电池反应类似于燃料电池的放电过程,因此并不消耗能源,这进一步大大降低了电解法中大量消耗的电能。

[0045] (4) 本发明中四价钒离子的溶液可循环利用,整个生产环节形成闭环连续,因此整个反应干净无任何排放。并且,整个反应过程操作简单,极易控制,不产生环境负担。

[0046] (5) 本发明的反应中需要的氢气可通过低成本太阳能电解水制得,进一步降低能耗,提高环境友好性。

附图说明

[0047] 图1为示出本发明的钒液流电池电解液的制备方法的示意图。

[0048] 图2为示出本发明的用于制备钒液流电池电解液的装置的示意图。

具体实施方式

[0049] <第一实施方式>

[0050] 本发明的第一实施方式中,主要提供了一种钒液流电池电解液的制备方法。包括如下步骤:

[0051] (i) 使含有 VO^{2+} 的盐酸溶液流经正极,使还原性气体流经负极,从而使 VO^{2+} 发生还原反应而生成含有 V^{2+} 的盐酸溶液;

[0052] (ii) 使上述生成的含有 V^{2+} 的盐酸溶液与原料 V_2O_5 反应生成含有 VO^{2+} 的盐酸溶液,

[0053] 任选地,(iii)将所述ii)中得到的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液导回正极,从而连续地生产含有 V^{2+} 的盐酸溶液;和

[0054] (iv) 将含有 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液混合,从而制得钒电解液。

[0055] 原料 V_2O_5

[0056] 现有的主流全钒电解液的初始原料制备过程中,可以去除Na、K、Si、Al、Fe、Cr等常规杂质。因而,初始原料制备方法是通过传统的加入分析纯铝盐、钠盐、钙盐等,进行沉钒/过滤/除杂等一系列工艺,除去含量相对较高的Fe、Al、Si、Na、K等元素,从而制得高纯度五氧化二钒等初始原料,传统的除杂工艺只能去除相对含量较高的普通杂质,而作为初始原料的五水硫酸氧钒或五氧化二钒,其中的杂质贵金属离子含量很低,而且不易除去。

[0057] 根据液流电池的工作原理,电池充电过程中,电能经由电堆转化为化学能,而化学能是储存在电解液中。由于电解液在充放电过程中发生的电化学反应,对溶液中的杂质,尤其是贵金属离子杂质十分敏感。大部分贵金属元素,比如铜、银、金、镍等,即使在很低的浓度下,也会催化液流电池的副反应,产生大量危险气体,使电解液很快失效。因此,保证电解液的纯度,除去有效离子之外的贵金属离子杂质,是电解液制备过程中十分重要的一个环节。

[0058] 传统工艺不但过程相对冗长繁杂,对贵金属离子的去除效果并不理想。这不但大大增加了电解液的制作成本,限制了初始原料的选择范围,还会催化液流电池的副反应,产生大量危险气体,使电解液很快失效。

[0059] 本发明中,与现有的电化学-化学法不同,对于原料 V_2O_5 ,没有特别的限定,即,可以使用常规市售的高纯的原料,尤其的,可以使用纯度不高的原料 V_2O_5 。在本发明一些优选的实施方案中,例如,可以原料 V_2O_5 允许具有一定的贵金属离子。

[0060] 本发明的原料 V_2O_5 允许存在例如银、金等贵金属离子,对于这些离子的含量的上限没有限定,在本发明的一些实施方案中,可以为10ppm以上,或100ppm以上,500ppm以上,甚至高于1000ppm。

[0061] 因此,本发明的制备方法中,原料 V_2O_5 可以为“低纯度原料 V_2O_5 ”。关于本发明中使用的“低纯度原料 V_2O_5 ”可定义为原料 V_2O_5 中的贵金属杂质含量为高于10PPM的 V_2O_5 。通常钒电解液要求贵金属含量为0.1-10PPM(取决于何种贵金属),并且通常的方法要求初始原料比最终的电解液产品杂质含量还要低。而本发明的制备电解液的方法可以使用贵金属杂质含量高达1000PPM的低纯度原料 V_2O_5 ,从而极大地降低成本。

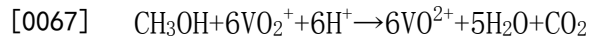
[0062] 本发明中,将可能含有贵金属离子的、含有 VO^{2+} 溶液通过正极时,还原性气体在催化剂的存在下扩散到隔膜,使得流经正极的溶液中的金属离子得到还原。对于钒离子而言,如上所述,可以实现 VO^{2+} 到 V^{2+} 的还原,与此同时,贵金属离子自此过程中也至少部分的得到了还原。因此,本发明所涉及的电化学反应过程不仅能够获得所需价态的钒离子,也能够起到净化原料 V_2O_5 中贵金属离子的作用。

[0063] 在本发明中,对于原料 V_2O_5 的初始使用,可以采用化学法将原料 V_2O_5 制备成 VO^{2+} ,作为反应的起始物质。可以使酸性溶液溶解 V_2O_5 ,本发明起始物质制备中酸性溶液没有特别限制,例如可以是硫酸或盐酸,在优选的实施方案中,使用盐酸,以使得与后续制备过程相匹配。在酸性物质的存在下,加入还原性剂并调整用量,使得将五价的氧化钒还原为四价钒。

[0064] 所述还原剂没有特别的限定,可以是本领域化学法制备液流电池电解液的常用还原剂,其可以是有机还原剂或无机还原剂,优选有机还原剂。有机还原剂包括一碳试剂、二碳试剂、三碳试剂和四碳以上的试剂。

[0065] 一碳试剂可包括甲醇、甲醛、甲酸等。二碳试剂可包括乙醇、乙醛、乙酸、乙二醇、乙醇酸、草酸等。三碳试剂可包括1-丙醇、2-丙醇、丙二醇、丙三醇、丙酸等。四碳以上的试剂可包括葡萄糖或其它糖等。

[0066] 例如,当使用甲醇还原 V_2O_5 的盐酸溶液时(原料 V_2O_5 溶解于盐酸中时,将以 VO_2^+ 离子的形式存在),将发生以下反应:



[0068] 例如,当使用丙三醇还原 V_2O_5 的盐酸溶液时,将发生以下反应:



[0070] 使用其它有机还原剂时,与上述反应类似。由此可知,有机还原剂反应后的副产物一般为二氧化碳和水。

[0071] 此外,还原剂还可以使用含氮化合物,具体可以为胍类物质或胺类物质。所述胍类物质可以为胍、硫酸胍、苯胍、硫酸苯胍等,所述胺类物质可以为硫酸羟胺、联胺、硫酸联胺等。

[0072] 除了上述的有机还原剂之外,也可以使用无机还原剂如硫等。但是,使用无机还原剂可能会导致反应结束后在溶液中出现不期望的杂质离子。因此,优选使用有机还原剂。

[0073] 电化学反应

[0074] 在本发明的步骤(i)中,使含有 VO^{2+} 的盐酸溶液流经正极,使还原性气体流经负极,从而使 VO^{2+} 发生还原反应而生成含有 V^{2+} 的盐酸溶液。

[0075] 此处的反应类似于燃料电池的放电反应。这样的反应需要在正极、负极和隔膜的存在下进行。

[0076] 在本发明的优选的一些实施方案中,正极材料可以选自碳系材料,其可以具有多孔结构,同时这些孔之间能够形成容纳或允许电解液流动的连通结构。所述的多孔结构可以通过发泡的方法形成或者以纺织或非纺织的方法来形成。所述的非纺织的方法,例如可以通过碳系纤维丝的叠加、压缩而构成,或者通过将静电纺丝工艺形成的纤维丝进行加工而得到具有一定形状的多孔状纤维聚集体。典型的,本发明中的正极材料可以选自:例如碳毡、碳纸、碳纤维、石墨毡等,优选石墨毡。

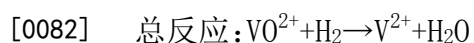
[0077] 本发明的负极包括催化剂层,所述催化剂层催化还原性气体对正极金属离子进行还原。对于所述催化剂层中的催化剂,本发明没有特别的限制,只要是能够实现催化还原的催化剂即可。除了上述催化剂层,负极具有气体扩散层,有助于还原性气体扩散到催化剂表面。在本发明中,对于还原性气体,在本发明一些优选的实施方案中包括氢气。氢气通过气体扩散层扩散到催化剂表面形成氢离子和电子,发生如下反应:



[0079] 进一步,氢离子通过电解质和隔膜迁移到正极,在电子的作用下与流经正极的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液进行如下反应:



[0081] 以上的总反应可以表示为:



[0083] 通过上述反应,流经正极的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液中的四价钒离子被还原为二价钒离子。

[0084] 上述所进行的电化学反应是可以自动发生,因此,整个过程无需像传统电解法中直接消耗电能。其中,负极中的催化剂层是常压室温催化剂,同时氢气在整个反应过程中也无需加热加压,而电解液同时起到冷却反应体系的作用,所以总体上看,电化学反应温度是高度可控的。

[0085] 此外,伴随着上述的电化学反应,存在于电解液中的贵金属离子也可以通过与还原性气体的接触而被还原。因此,这样的过程,实际上也可以起到对钒电解液中贵金属离子进行一定程度纯化的目的。

[0086] 上述电化学反应过程制备的含有 V^{2+} 的盐酸溶液至少部分地进行下述化学反应。

[0087] 化学反应

[0088] 本发明中的化学反应部分是使得含有 V^{2+} 的盐酸溶液与原料 V_2O_5 反应生成含有 VO^{2+} 的盐酸溶液。

[0089] 将所述原料 V_2O_5 溶解于盐酸中,与 V^{2+} 的盐酸溶液混合后,产生化学反应如下:

[0090] $V^{2+}+V_2O_5+4H^+ \rightarrow 3VO^{2+}+H_2O$

[0091] 从而获得含有 VO^{2+} 离子的盐酸溶液。

[0092] 上述的与原料 V_2O_5 反应的含有 V^{2+} 的盐酸溶液至少部分地来自于上述电化学反应生成的含有 V^{2+} 的盐酸溶液。在本发明优选的实施方案中,上述的与原料 V_2O_5 反应的含有 V^{2+} 的盐酸溶液至少部分地来自于上述电化学反应生成的含有 V^{2+} 的盐酸溶液。

[0093] 连续反应

[0094] 如上所述,在本发明的电化学-化学法制备钒液流电池电解液的方法中,初始的 VO^{2+} 可以借助还原剂,在酸性条件下而得到。初始的 VO^{2+} 酸性溶液经过上述电化学反应阶段产生 V^{2+} 酸性溶液, V^{2+} 酸性溶液进而再与新的原料 V_2O_5 反应生成 VO^{2+} 酸性溶液,进而循环电化学-化学反应过程,消耗原料 V_2O_5 ,而得到含有 VO^{2+} 的酸性溶液以及含有 V^{2+} 的酸性溶液。

[0095] 因此,本发明的电解液的制备过程可以连续的进行,同时也不产生任何的排放。

[0096] 电解液的配制

[0097] 将含有 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液混合,从而制得电化学平衡态钒电解液,所述电化学平衡态钒电解液中 V^{3+} 和 VO^{2+} 的配制比例为1:1。

[0098] 对于配制的方式没有特别的限定,例如可以是浓度相同或接近的 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液按照体积比为1:3进行混合。

[0099] <第二实施方式>

[0100] 在本发明的第二实施方式中,提供了一种进行上述第一实施方式的装置。

[0101] 所述装置包括电化学反应部分、化学反应部分。

[0102] 所述电化学反应部分包括正极、负极、隔膜,并且该部分内部经由隔膜至少被分为两个反应室,分别进行正极反应的正极反应室和进行负极反应的负极反应室。

[0103] 所述正极反应室包括正极,作为正极的材料至少包括上述<第一实施方式>中所公开的那些正极材料。所述负极反应室中至少包括负极,所述负极至少包括<第一实施方式>中所公开的那样的负极。

[0104] 在进行电化学反应的过程中,含有 VO^{2+} 酸性溶液以受控的方式流经正极。正极材料中的相互连通的多孔通道为上述流动提供流动空间,多孔的设置可以提供更大的反应表面积,可以使得上述酸性溶液尽可能的与正极材料具有更多的反应表面。

[0105] 在 VO^{2+} 酸性溶液以受控的方式流经正极的同时,负极反应室中通入还原性气体,还原性气体在气体扩散层的作用下与负极催化剂接触。气体扩散层可为碳纸等,厚度可为0.05至1毫米。催化剂包括铂金等。催化剂一般用石墨粉、炭黑以及其他溶剂稀释,其中催化剂含量可在5-80%的范围内。

[0106] 所述正极与所述负极通过隔膜分隔。合适的用于隔膜的膜材料包括聚合物材质隔膜或者包含聚合物以及无机物的复合隔膜。在一些实施方案中,隔膜可以包含纺织或无纺塑料的片,其具有以异质方式(如共挤出)或同质方式(如辐射接枝)嵌入的活性离子交换材料如树脂或官能度。在一些实施方案中,隔膜可以具有高电流效率 E_v 和高库伦效率 E_I ,并且可以设计为在仍然促进离子传递的同时将通过该膜的质量传递限制为最小的多孔膜。在一些实施方案中,隔膜可以由聚烯烃材料或氟化的聚合物制成,并且可以具有指定的厚度和孔径。在一些实施方案中,隔膜可以为质子交换膜。例如,可使用购自美国杜邦公司的NAFION-117膜。一个具有制造这些膜和与所公开的实施方案一致的其他膜的能力的制造商是Daramic Microporous Products, L.P., N. Community House Rd., Suite 35, Charlotte, NC 28277。在某些实施方案中,隔膜可以是非选择性微孔塑料隔离体,其也由Daramic Microporous Products L.P.制造。

[0107] 在实际制作时,如上所述,催化剂一般用石墨粉、炭黑以及其他溶剂稀释,并加入少量粘接剂,比如溶解于乙醇中的Nafion,制备成流体,然后铺在隔膜上形成薄薄的一层,并且叠加气体扩散层,将气体扩散层、催化剂层和隔膜三者压制为一个整体。

[0108] 在本发明的一些实施方案中,可以介由多层电极和多层隔膜形成多层电化学反应装置。这样的装置中,以连续的方式排布多层隔膜,每层隔膜两侧均具有如上所述的正极和负极,且具有相应的空间以提供含有 VO^{2+} 酸性溶液以及还原性气体的流通。多层电化学反应装置可以极大的提高电化学反应进行的效率。

[0109] 在上述含有负极的负极反应室中,通入还原性气体,所述气体的流动方向可以设置成与正极中含有 VO^{2+} 酸性溶液的流动方向相同或相反,没有特别限制。

[0110] 所述化学反应部分中,至少包括可以提供化学反应的反应罐,以及输送泵。在所述反应罐中, V^{2+} 与原料 V_2O_5 在酸性物质的存在下进行化学反应。对于罐体材质没有特别的要求,只要不会由于化学反应引起腐蚀即可。上述化学反应结束后,得到的含有 VO^{2+} 酸性溶液经由管路进入电化学反应部分的正极。 VO^{2+} 酸性溶液进入正极的流速是可控的,可以通过输送泵进行控制。

[0111] 由上述正极流出的 V^{2+} 酸性溶液经由管路至少部分地流入上述反应罐中以提供上述反应所需要的 V^{2+} 。同时,任选地,可以设置另外的管路,将正极流出的 V^{2+} 酸性溶液输送到另外的储液罐中以备用。此外,在一些实施方式中,正极流出的 V^{2+} 酸性溶液经流入上述反应罐的过程通过另外的输送泵来控制。

[0112] 本发明的还原性气体优选为氢气。在本发明中,可以使用太阳能电解水来制备氢气。因此,在本发明一些优选的实施方案中,电化学反应中的负极的还原性气体的入口可以通过管路与太阳能电解水制备的氢气的储气罐相连接。对于太阳能电解水的装置,本发明没有特别限制,包括但不限于下述方法:太阳能直接热分解水制氢法、太阳能光电化学分解法、光催化法制氢法等。

[0113] 因此,在本发明最优选的实施方案中,钒液流电池的电解制备装置包括电化学反应

应部分、化学反应部分、太阳能电解水装置部分、连通管路、输送泵。

[0114] 另外,还可以提供混合罐,以容纳含有 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液的混合溶液。

[0115] 对于各个部分或装置的具体布局,本发明没有特别限制,只要能够实现本发明的设计即可。

[0116] 以下参考附图更加详细地说明本发明的钒液流电池电解液的制备方法与装置。

[0117] 图1示出了本发明的钒液流电池电解液的制备过程示意图。图2示出了用于制备钒电解液的装置的示意图(太阳能电解水制氢装置没有示出)。

[0118] 图2所示的装置中,左侧为正极,右侧为负极。在正极与负极之间存在隔膜。在隔膜的负极侧具有气体扩散层,且气体扩散层中含有催化剂(层)。

[0119] 以下详细地说明利用图2所示的装置和图1所示的过程制备钒电解液的方法。

[0120] 步骤(i)

[0121] 在进行步骤(i)之前,可进行步骤(i')使原料 V_2O_5 的盐酸溶液通过还原剂还原,以得到步骤(i)中需要的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液。具体地,首先,如图1的状态101所示,准备少量的低纯度原料 V_2O_5 的盐酸溶液。然后加入适量还原剂,以将 V_2O_5 还原为 VO^{2+} ,从而得到图1的102状态的含有 VO^{2+} 的盐酸溶液。

[0122] 上述步骤(i')中使用的还原剂可以是如上所述的有机还原剂或无机还原剂,优选有机还原剂。

[0123] 接下来,进行步骤(i),即将含有 VO^{2+} 的盐酸溶液导入正极并将还原性气体如 H_2 导入负极(参见图2),由此发生电化学反应,得到图1所示的103状态的含有 V^{2+} 的盐酸溶液。

[0124] 当负极中的还原性气体如氢气流经含催化剂的气体扩散层时,将失去一对电子,发生氧化反应生成氢离子 H^+ ;当盐酸溶液中的四价钒离子 VO^{2+} 流经正极时,将得到一对电子,发生还原反应生成二价钒离子 V^{2+} 。负极生成的氢离子 H^+ 通过含催化剂的质子交换膜迁移到正极,从而保证整个电路的完整性。

[0125] 反应时,将氢气的流速控制为1-1000升/分钟,优选50-200升/分钟含四价钒离子 VO^{2+} 的盐酸溶液的流速控制为1-200升/分钟,优选10-100升/分钟。

[0126] 本发明中,氢气还原四价钒离子 VO^{2+} 的电池反应类似于燃料电池的放电过程,因此并不消耗能源。并且,本发明反应中的氢气无需加热加压。因此,本发明的制备方法能够节省成本和能源,且反应体系干净环保。

[0127] 步骤(ii)

[0128] 使通过上述电化学反应生成的含二价钒离子 V^{2+} 的盐酸溶液(即图1中的状态103)与原料 V_2O_5 自发地反应生成含四价钒离子 VO^{2+} 的盐酸溶液(即图1中的状态102)。

[0129] 步骤(iii)

[0130] 如图2所示,含二价钒离子 V^{2+} 的盐酸溶液与原料 V_2O_5 反应生成的含四价钒离子 VO^{2+} 的盐酸溶液可以通过泵再导回电池正极,以发生电化学反应(即步骤(i)),从而可以连续生成含二价钒离子 V^{2+} 的盐酸溶液。当然,该步骤(iii)是任选地,即步骤(i)也可以仅进行一次。

[0131] 步骤(iv)

[0132] 在步骤(iv)中,将适当比例的含有 V^{2+} 的盐酸溶液(图1中的状态103)与含有 VO^{2+} 的

盐酸溶液(图1中的状态102)混合,即可得到平衡态的纯盐酸基全钒电解液(图1中的状态104)。

[0133] 将含二价钒离子 V^{2+} 的盐酸溶液与含四价钒离子 VO^{2+} 的盐酸溶液混合时的体积比根据两者的浓度不同而不同。含有 V^{2+} 的盐酸溶液与含有 VO^{2+} 的盐酸溶液的浓度可相同或不同,通常为0.1-6M,优选0.3-3M,更优选1-2.5M。当含二价钒离子 V^{2+} 的盐酸溶液与含四价钒离子 VO^{2+} 的盐酸溶液的浓度相等时,按体积比为1:3混合即可制得平衡态的纯盐酸基全钒电解液。

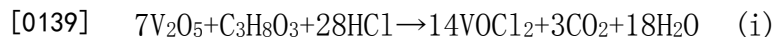
[0134] 由上述记载可知,本发明中选择纯盐酸作为溶液基底,从而在液流电池实际运行中,由于多种原因造成酸度下降时,可以在不改变电解液整体体积和钒离子浓度的情况下,通过充入HCl气体,及时恢复电解液的酸度。

[0135] 另外,本发明的实施方案还涉及钒液流电池,其包括根据如上所述本发明的制备方法制得的钒电解液。

[0136] 由上述的制备方法的说明可知,本发明的制备钒电解液的方法可以使用成本较低的低纯度钒氧化物作为初始原料,以纯盐酸为基底,通过电化学和化学相结合的方法连续地生产钒电解液。并且,本发明的制备装置操作简单,极易控制,成本低廉。而且,反应中需要的氢气可通过低成本的太阳能电解水制得,整个反应干净无排放。

[0137] 实施例

[0138] 在反应皿中加入2.3L浓盐酸,利用Teflon搅拌子进行搅拌,同时缓慢加入1.32kg低纯度 V_2O_5 和5.5ml高纯度丙三醇。根据如下反应式反应:

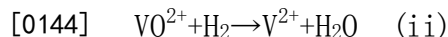


[0140] 得到的 $VOCl_2$ 溶液中,经UV-Vis测试, $VOCl_2$ 总含量为13.5mol。

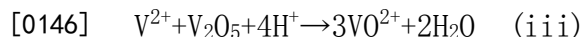
[0141] 此 $VOCl_2$ 溶液,全部作为正极电解液,利用泵使其缓慢流过正极石墨毡;同时负极充入氢气,总量约为400L。

[0142] 气体扩散层是碳纸,催化剂是分散在炭黑中的铂金,膜为质子交换膜。

[0143] 根据如下反应式



[0145] 二者完全反应后,生成的 V^{2+} 溶液中,经UV-Vis测试, V^{2+} 总含量为13.2mol。将全部 V^{2+} 溶液倒入反应皿中,缓慢加入4.6L浓盐酸。利用搅拌子进行搅拌,之后缓慢加入2.56kg低纯度 V_2O_5 。根据如下反应式



[0147] 得到的 VO^{2+} 溶液中,经UV-Vis测试, VO^{2+} 总含量为39mol。

[0148] 取其中三分之一,即含有13mol VO^{2+} 的溶液,作为反应(ii)的正极初始反应物,利用泵使其缓慢流过正极石墨毡;同时负极充入氢气,总量约为400L

[0149] V^{3+} 溶液的获得:

[0150] 根据反应(ii)反应式,二者完全反应后,生成的 V^{2+} 溶液中, V^{2+} 含量为12.7mol。取反应(iii)中剩余 VO^{2+} 溶液的一半,即反应(iii)总 VO^{2+} 溶液中的三分之一,即含有13mol VO^{2+} 的溶液,与上一步生成的含量为12.7mol的 V^{2+} 溶液混合,即可得到含量为25.5mol的 V^{3+} 溶液。

[0151] V^{3+} 和 VO^{2+} 平衡态电解液的获得:

[0152] 根据UV-Vis的测试结果, V^{2+} 溶液的浓度与 VO^{2+} 溶液的浓度接近,根据计算 V^{2+} 溶液和 VO^{2+} 溶液以体积比1:3的比例混合,得到 V^{3+} 和 VO^{2+} 比例为1:1, V^{3+} 和 VO^{2+} 总浓度为2.5mol/L的平衡态电解液。根据最终需要电解液浓度加入去离子水,即可制得最终的平衡态钒电解液。如最终需要1.25mol/L的电解液,则按 V^{3+} 和 VO^{2+} 平衡态电解液与去离子水为1:1的体积比混合即可。

[0153] 工业实用性

[0154] 本发明提供的方法和装置可以在工业上用于液流电池电解的制备。

[0155] 本发明公开的上述实施方案仅是说明性的并且用于教导本领域技术人员实施本发明的一般方法的目的。在不脱离本发明权利要求所述的精神和范围的情况下可以对本文表述的要素、材料等进行改变。因此,对本发明的实施方案的进一步修改在考虑到此说明书后对于本领域技术人员是显而易见的。

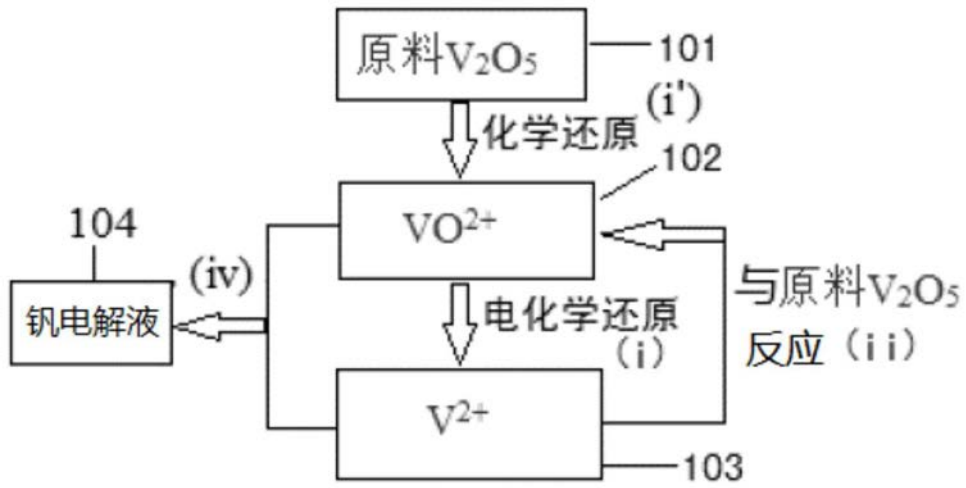


图1

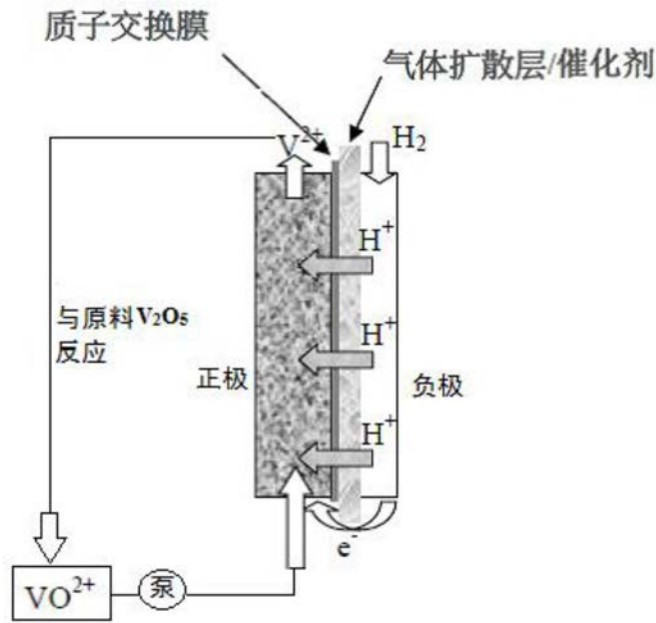


图2