

一种电解液及全钒液流电池

本申请要求于 2022 年 11 月 21 日提交中国专利局、申请号为 202211446542.2、发明名称为“一种电解液及全钒液流电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5 技术领域

本申请属于电解液制备技术领域，具体涉及一种电解液及全钒液流电池。

背景技术

全钒液流电池是一种以不同价态钒离子作为正负极活性物质，活性物质溶解于支持电解质中并呈液态循环流动状态的氧化还原液流电池。作为新型储能电池之一，全钒液流电  
10 池具有容量大、安全性高、寿命长、资源节约等特点，可广泛应用于可再生能源发电、电网调峰、智能微电网、备用电源等领域。电解液是全钒液流电池系统中电能的储存载体，其性能直接影响系统的电极寿命、能量密度及效率、系统成本等指标，关系着电池系统的可靠性。

全钒液流电池系统能长期稳定运行，取决于电池材料稳定性和电解液稳定性两个因素。  
15 电池频繁高 SOC 运行（过充电）会导致系统电极材料氧化失去导电性；高 SOC 电解液在高温下易产生结晶或沉淀；对含高浓度 HCl 体系电解液，大量 Cl<sub>2</sub> 析出使得电池相关材料腐蚀严重和系统环境危险增加，因此在电池运行过程中合理控制氯气产生是亟待解决的问题。

技术问题

20 本申请提供一种电解液，通过调节电解液中氯离子浓度以控制氯气析出量，以解决过量氯气析出的问题；本申请的另一目的在于提供一种包含上述电解液的全钒液流电池。

技术方案

第一方面，本申请实施例提供了一种电解液，所述电解液包括：正极电解液和负极电  
25 解液，所述正极电解液和所述负极电解液中包括氯离子、硫酸根离子和钒离子；所述正极电解液和所述负极电解液均满足：

$$3.0 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-})] / c(\text{V}^{n+}) \leq 3.6;$$

其中， $c(\text{Cl}^-)$ 表示所述氯离子的浓度， $c(\text{SO}_4^{2-})$ 表示所述硫酸根离子的浓度， $c(\text{V}^{n+})$ 表示所述钒离子的浓度。

在一些实施例中，

所述  $c(\text{Cl}^-)$  满足：  $1.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 6.5 \text{ mol/L}$ ； 和/或

所述  $c(\text{SO}_4^{2-})$  满足：  $0.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 5.5 \text{ mol/L}$ ； 和/或

所述  $c(\text{V}^{n+})$  满足：  $1.6 \text{ mol/L} \leq c(\text{V}^{n+}) \leq 2.65 \text{ mol/L}$ 。

5 在一些实施例中，所述  $c(\text{Cl}^-)$  和所述  $c(\text{SO}_4^{2-})$  进一步满足：

$0.4 \leq c(\text{Cl}^-)/c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 3.1$ 。

在一些实施例中，所述  $c(\text{Cl}^-)$  和所述  $c(\text{V}^{n+})$  进一步满足：

$0.5 \leq c(\text{Cl}^-)/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.0$ 。

在一些实施例中，所述正极电解液中还包括磷酸根离子，所述正极电解液进一步满足：

10  $2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-})]/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ；

其中，  $c(\text{PO}_4^{3-})$  表示所述磷酸根离子的浓度。

在一些实施例中，所述  $c(\text{PO}_4^{3-})$  进一步满足：

$0.01 \text{ mol/L} \leq c(\text{PO}_4^{3-}) \leq 0.15 \text{ mol/L}$ ； 和/或

$0.02 \leq c(\text{PO}_4^{3-})/c(\text{V}^{n+}) \leq 0.06$ ； 和/或

15  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-}) - 0.8 \times c(\text{V}^{n+})] \geq 4.2 \text{ mol/L}$ ；

其中，  $0.8 \times c(\text{V}^{n+})$  表示所述正极电解液中被钒离子结合的酸根离子平均摩尔浓度。

在一些实施例中，所述负极电解液中还包括亚磷酸根离子，所述负极电解液进一步满足：

$2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_3^{3-})]/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ；

20 其中，  $c(\text{PO}_3^{3-})$  表示所述亚磷酸根离子的浓度。

在一些实施例中，所述  $c(\text{PO}_3^{3-})$  进一步满足：

$0.01 \text{ mol/L} \leq c(\text{PO}_3^{3-}) \leq 0.15 \text{ mol/L}$ ； 和/或

$0.03 \leq c(\text{PO}_3^{3-})/c(\text{V}^{n+}) \leq 0.1$ ； 和/或

$[c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_3^{3-}) - 1.5 \times c(\text{V}^{n+})] \leq 4.5 \text{ mol/L}$ ；

25 其中，  $1.5 \times c(\text{V}^{n+})$  表示所述负极电解液中被钒离子结合的酸根离子平均摩尔浓度。

在一些实施例中，所述正极电解液和所述负极电解液中还包括添加剂，所述正极电解液和所述负极电解液进一步满足：

$2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{A})]/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ；

其中，  $c(\text{A})$  表示所述添加剂的浓度。

在一些实施例中，所述添加剂满足如下特征中的至少一者：

(a) 所述添加剂的浓度  $c(A)$  满足： $0.02\text{mol/L} \leq c(A) \leq 0.2\text{mol/L}$ ；

(b) 所述添加剂为含-OH、-COOH 或-NH<sub>2</sub> 官能团的添加剂中的一种或多种。

在一些实施例中，所述电解液的温度稳定区间为-30~60℃。

- 5 在一些实施例中，所述氯离子由含氯离子的酸或盐提供；所述硫酸根离子由含硫酸根的酸或盐提供；所述钒离子由钒酸盐提供。

第二方面，本申请实施例还提供了一种包含上述电解液的全钒液流电池。

### 有益效果

- 相较于现有技术，本申请的一种电解液，包括：正极电解液和负极电解液，正极电解液和负极电解液中包括氯离子、硫酸根离子和钒离子；正极电解液和负极电解液均满足：  
10  $2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-})] / c(\text{V}^{n+}) \leq 3.6$ ；其中， $c(\text{Cl}^-)$  表示氯离子的浓度， $c(\text{SO}_4^{2-})$  表示硫酸根离子的浓度， $c(\text{V}^{n+})$  表示钒离子的浓度。当电解液中  $\text{Cl}^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{V}^{n+}$  满足合适浓度关系时，可以大幅降低  $\text{Cl}_2$  产出速率，减少对电池材料的腐蚀性，同时少量析出的  $\text{Cl}_2$  可以代偿电池电极碳毡的氧化，对电极碳毡起到保护作用，并降低含氯电解液运行环境风险等级。

### 15 附图说明

- 图1为本申请实施例提供的全钒液流电池电解液的制备工艺流程图；  
图2为实施例1提供的电解液使用后电极腐蚀情况；  
图3为对比例1提供的电解液使用后电极腐蚀情况。

### 本发明的实施方式

- 20 本申请提供一种电解液及全钒液流电池，为使本申请的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下参照附图并举实施例对本申请进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

- 申请人发现，由于高温（热带地区集装箱内温将超过 50 摄氏度），为避免正极电解液在高温下易析出  $\text{V}_2\text{O}_5$  沉淀，电解液稳定使用的温度区间缩小，电池系统中配置制冷、制热、  
25 通风等辅助设备都将消耗电能从而降低电池系统的整体效率。因此扩大电解液的安全使用温度区间，能有效降低辅助设备的配备成本及其耗电量，在降低电池系统成本的同时提高整体效率。且一旦换热设备发生故障时电解液自身的抗高低温能力对于电池系统的整体稳定性就尤为重要，电解液中钒离子浓度越高，对应系统的能量密度越高，性价比越高，但安全温度范围越窄，高温时 5 价钒沉淀的风险越高，传统纯硫酸体系电解液温度稳定区间

较小，而硫酸和盐酸的混酸体系电解液能量密度大大提高，但在电池运行过程中会产生有害的氯气，另外高原地区低气压造成析出的  $\text{Cl}_2$  不易反溶解至电解液中，溶液中强挥发性的  $\text{HCl}$  不断循环至磁力泵中导致气缚加重，停泵导致电池中反应物缺失而过充电烧毁。高  $\text{Cl}^-$  浓度造成的  $\text{Cl}_2$  析出速度加快，罐体承压导致  $\text{Cl}_2$  逸出系统风险加大。如何降低  $\text{Cl}_2$  析出量而保持其高温性能，是混酸电解液亟待解决的问题。同时，其过高的  $\text{HCl}$  浓度导致负极 3 价溶液低温沉淀问题严重（极易产生  $\text{VCl}_3$  结晶），堵塞管路、造成系统无法运行，影响了本技术的进一步产业化，因此对于全钒液流电池电解液，其合理控制  $\text{Cl}_2$  的析出成了亟待解决的问题。

基于上述的问题，本申请实施例提供了一种用于全钒液流电池的电解液，电解液包括：  
10 正极电解液和负极电解液，正极电解液和负极电解液中包括氯离子、硫酸根离子和钒离子；  
正极电解液和负极电解液均满足：

$$2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-})] / c(\text{V}^{n+}) \leq 3.6;$$

其中， $c(\text{Cl}^-)$  表示氯离子的浓度， $c(\text{SO}_4^{2-})$  表示硫酸根离子的浓度， $c(\text{V}^{n+})$  表示钒离子的浓度。

15 在一些实施例中， $c(\text{Cl}^-)$  满足： $1.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 6.5 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{Cl}^-)$  的取值可以是  $1.5 \text{ mol/L}$ 、 $2.0 \text{ mol/L}$ 、 $2.5 \text{ mol/L}$ 、 $3.0 \text{ mol/L}$ 、 $3.5 \text{ mol/L}$ 、 $4.0 \text{ mol/L}$ 、 $4.5 \text{ mol/L}$ 、 $5.5 \text{ mol/L}$ 、 $6.0 \text{ mol/L}$  和  $6.5 \text{ mol/L}$  中的任意一种或任意两者之间的范围。值得说明的是， $c(\text{Cl}^-)$  的具体数值仅是示例性地给出，只要在  $1.5 \sim 6.5 \text{ mol/L}$  范围内的任意值或任意两值之间的范围值均在本申请的保护范围内。

20 在一些实施例中， $c(\text{Cl}^-)$  进一步满足： $2.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 5.5 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{Cl}^-)$  更进一步满足： $3.0 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 5.0 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{Cl}^-)$  最优选的满足： $3.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 4.5 \text{ mol/L}$ 。

在一些实施例中， $c(\text{SO}_4^{2-})$  满足： $0.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 5.5 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{SO}_4^{2-})$  的取值可以是  $0.5 \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \text{ mol/L}$ 、 $1.5 \text{ mol/L}$ 、 $2.0 \text{ mol/L}$ 、 $2.5 \text{ mol/L}$ 、 $3.0 \text{ mol/L}$ 、 $3.5 \text{ mol/L}$ 、 $4.0 \text{ mol/L}$ 、 $4.5 \text{ mol/L}$ 、 $5.0 \text{ mol/L}$  和  $5.5 \text{ mol/L}$  中的任意一种或任意两者之间的范围。值得说明的是，  
25  $c(\text{SO}_4^{2-})$  的具体数值仅是示例性地给出，只要在  $0.5 \sim 5.5 \text{ mol/L}$  范围内的任意值或任意两值之间的范围值均在本申请的保护范围内。

在一些实施例中， $c(\text{SO}_4^{2-})$  进一步满足： $1.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 4.5 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{SO}_4^{2-})$  更进一步满足： $1.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 3.5 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{SO}_4^{2-})$  最优选的满足： $1.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 2.5 \text{ mol/L}$ 。

在一些实施例中， $c(\text{V}^{n+})$  满足： $1.6 \text{ mol/L} \leq c(\text{V}^{n+}) \leq 2.65 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{V}^{n+})$  的取值可以是  $1.6$

mol/L、1.7 mol/L、1.8 mol/L、1.9 mol/L、2.0 mol/L、2.1 mol/L、2.2 mol/L、2.3 mol/L、2.4 mol/L、2.5 mol/L、2.6 mol/L 中的任意一种或任意两者之间的范围。值得说明的是， $c(V^{n+})$  的具体数值仅是示例性地给出，只要在 1.6~2.65 mol/L 范围内的任意值或任意两值之间的范围值均在本申请的保护范围内。

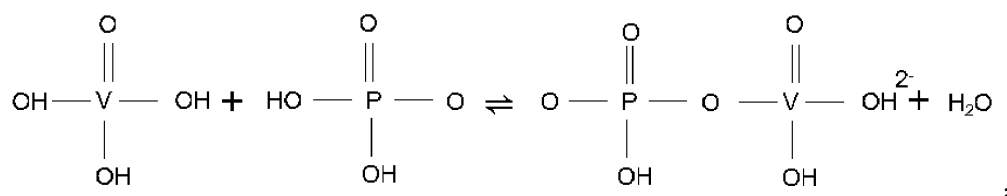
- 5 在一些实施例中，在高 SOC 情况下， $VO_2^+$  含量大于 90%，高浓度  $VO_2^+$  将与  $Cl^-$  以一定速率反应生成  $Cl_2$ ，反应式为： $2VO_2^++2Cl^-+4H^+\rightarrow Cl_2+2VO^{2+}+2H_2O$ ；由此可见，在高 SOC 下会产生氯气， $Cl^-$  可提高  $VO_2^+$  在高温下稳定性，但通过  $2.9\leq[c(Cl^-)+c(SO_4^{2-})]/c(V^{n+})\leq 3.6$  的范围限制后，可以控制  $Cl_2$  的生成量在一定的范围内，同时一定的氯气析出可以代偿电池电极碳毡的氧化，避免过度充电由于底物  $VO^{2+}$  不足导致的碳毡电极氧化失去导电性，基于以上原理，电池充电开路电压 OCV 可以由 1.50V 拓展至 1.54V，系统放电能量密度可提升 20% 以上；且在受控的 1.5~6.5 mol/L 的  $Cl^-$  浓度下还会避免  $Cl_2$  高速析出而导致的循环泵气缚，系统气压升高等造成的环境危险。

- 15 在一些实施例中， $c(Cl^-)$  和  $c(SO_4^{2-})$  进一步满足： $0.4\leq c(Cl^-)/c(SO_4^{2-})\leq 3.1$ 。值得说明的是， $c(Cl^-)/c(SO_4^{2-})$  的范围只要在 0.4~3.1 范围内的任意值或任意两值之间的范围值就均在本申请的保护范围内。对于电解液而言， $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  是混酸体系的标志，两者的比例关系体系了电解液的稳定性，当  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  共同存在且达到以上配比时，一方面可以降低 HCl 饱和蒸气压；另一方面，由于  $SO_4^{2-}$  和  $Cl^-$  可以与  $V^{n+}$  结合形成两种不同空间结构的盐，从而缓解在高温下单一酸根与钒离子结合后的结构在达到溶解度上限时造成的电解液稳定性下降的问题。

- 20 在一些实施例中， $c(Cl^-)$  和  $c(V^{n+})$  进一步满足： $0.5\leq c(Cl^-)/c(V^{n+})\leq 3.0$ 。值得说明的是， $c(Cl^-)/c(V^{n+})$  的范围只要在 0.5~3.0 范围内的任意值或任意两值之间的范围值就均在本申请的保护范围内。对于电解液而言， $c(Cl^-)$  和  $c(V^{n+})$  之间的比例关系可以进一步体现析氯的情况，这是因为在合适的  $Cl^-$  和  $V^{n+}$  的比例下，使得溶液中除去被  $V^{n+}$  结合掉的  $Cl^-$  后，仍有游离  $H^+$  维持溶液导电率和溶解性，以进一步维持电池的电池效率和高温稳定性，当  $Cl^-$  和  $V^{n+}$  25 配比在上述的范围时，可以在保证  $Cl^-$  具有强络合能力的同时，还保证仍有剩余  $Cl^-$  来提供  $H^+$  和析出一定量的氯气，通过析出的一定量氯气来保护电极。

在一些实施例中，正极电解液中还包括磷酸根离子，正极电解液进一步满足： $2.9\leq[c(Cl^-)+c(SO_4^{2-})+c(PO_4^{3-})]/c(V^{n+})\leq 3.7$ ；其中， $c(PO_4^{3-})$  表示磷酸根离子的浓度。当电解液中  $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  及  $V^{n+}$  满足上述的范围时，电解液可以在起到保护电极性能的同时，磷

酸根离子还进一步提高了对  $V^{n+}$  的稳定性, 以大幅降低氯气的析出速率。磷酸根离子对  $V^{n+}$  的稳定作用是由于其与  $[VO_2(H_2O)_3]^+$  的结合抑制了钒离子在高温下发生的去质子化过程, 络合反应为:



5 同时高温下, 含HCl电解液 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{VO}_2^+$ 生成可溶性 $\text{VO}_2\text{Cl}$ , 避免生成不溶性 $\text{V}_2\text{O}_5$ , 在正极关系式 $2.9 \leq [\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{PO}_4^{3-})] / \text{c}(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ 的控制下, 低浓度游离HCl进一步降低了 $\text{Cl}_2$ 产出速率, 使得对电池材料耐腐蚀性要求大大降低, 同时降低含HCl电解液运行环境风险等级, 含HCl电池对高原地区的耐受度可以进一步提升。

10 在一些实施例中,  $\text{c}(\text{PO}_4^{3-})$ 进一步满足:  $0.01 \text{ mol/L} \leq \text{c}(\text{PO}_4^{3-}) \leq 0.15 \text{ mol/L}$ ;  $\text{c}(\text{PO}_4^{3-})$ 的取值可以是  $0.01 \text{ mol/L}$ 、 $0.02 \text{ mol/L}$ 、 $0.03 \text{ mol/L}$ 、 $0.04 \text{ mol/L}$ 、 $0.05 \text{ mol/L}$ 、 $0.06 \text{ mol/L}$ 、 $0.07 \text{ mol/L}$ 、 $0.08 \text{ mol/L}$ 、 $0.09 \text{ mol/L}$ 、 $0.10 \text{ mol/L}$ 、 $0.11 \text{ mol/L}$ 、 $0.12 \text{ mol/L}$ 、 $0.13 \text{ mol/L}$ 、 $0.14 \text{ mol/L}$  和  $0.15 \text{ mol/L}$  中的任意一种或任意两者之间的范围。值得说明的是,  $\text{c}(\text{PO}_4^{3-})$ 的具体数值仅是示例性地给出, 只要在  $0.01 \sim 0.15 \text{ mol/L}$  范围内的任意值或任意两值之间的范围值均在本申请的保护范围内。

15 在一些实施例中,  $\text{c}(\text{PO}_4^{3-})$ 进一步满足:  $0.02 \leq \text{c}(\text{PO}_4^{3-}) / \text{c}(\text{V}^{n+}) \leq 0.06$ ; 通过限定  $\text{PO}_4^{3-}$ 和  $\text{V}^{n+}$ 的比例关系, 可以避免过多生成不溶性的  $\text{VOPO}_4$  沉淀, 而过低的  $\text{PO}_4^{3-}$ 又无法形成有效的空间配型而起不到保护作用。

在一些实施例中,  $\text{c}(\text{PO}_4^{3-})$ 进一步满足:

20  $[\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{PO}_4^{3-}) - 0.8 \times \text{c}(\text{V}^{n+})] \geq 4.2 \text{ mol/L}$ ; 其中,  $0.8 \times \text{c}(\text{V}^{n+})$ 表示正极电解液中被钒离子结合的酸根离子平均摩尔浓度; 当满足上述的范围可以保证总酸根在被钒离子结合后, 仍有可控浓度的游离酸来提供  $\text{H}^+$ 保证溶液高温溶解性、稳定性和导电性。

25 在一些实施例中, 负极电解液中还包括亚磷酸根离子, 负极电解液进一步满足:  $2.9 \leq [\text{c}(\text{Cl}^-) + \text{c}(\text{SO}_4^{2-}) + \text{c}(\text{PO}_3^{3-})] / \text{c}(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ; 其中,  $\text{c}(\text{PO}_3^{3-})$ 表示所述亚磷酸根离子的浓度。由于溶液中过高的  $\text{H}^+$ 浓度将使得  $\text{V}^{3+}$ 沉淀风险增加, 负极溶液满足以上关系式取值时, 使得溶液中除去与钒离子组合后的  $\text{Cl}^-$ 和  $\text{SO}_4^{2-}$ 后, 其游离酸根提供的  $\text{H}^+$ 需满足这一取值范围。同时, 亚磷酸根离子可以在电解液负极有好的稳定 3 价钒离子的低温作用, 且在负极还原

环境中，亚磷酸可以稳定存在而不被氧化。

在一些实施例中， $c(\text{PO}_3^{3-})$ 进一步满足： $0.01 \text{ mol/L} \leq c(\text{PO}_3^{3-}) \leq 0.15 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{PO}_3^{3-})$ 的取值可以是 0.01 mol/L、0.02 mol/L、0.03 mol/L、0.04 mol/L、0.05 mol/L、0.06 mol/L、0.07 mol/L、0.08 mol/L、0.09 mol/L、0.10 mol/L、0.11 mol/L、0.12 mol/L、0.13 mol/L、0.14 mol/L 和 0.15 mol/L 中的任意一种或任意两者之间的范围。值得说明的是， $c(\text{PO}_3^{3-})$ 的具体数值仅是示例性地给出，只要在 0.01~0.15 mol/L 范围内的任意值或任意两值之间的范围值均在本申请的保护范围内。

在一些实施例中， $c(\text{PO}_3^{3-})$ 进一步满足： $0.03 \leq c(\text{PO}_3^{3-})/c(\text{V}^{n+}) \leq 0.1$ ；当  $c(\text{PO}_3^{3-})$ 和  $c(\text{V}^{n+})$ 满足上述的范围时，可以进一步提高亚磷酸根离子的低温稳定作用，防止过高的  $\text{PO}_3^{3-}$ 浓度使负极溶液粘度升高而降低溶液电导率和增大电池电化学反应电阻。

在一些实施例中， $c(\text{PO}_3^{3-})$ 进一步满足：

$[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})+c(\text{PO}_3^{3-})-1.5 \times c(\text{V}^{n+})] \leq 4.5 \text{ mol/L}$ ；其中， $1.5 \times c(\text{V}^{n+})$ 表示负极电解液中被钒离子结合的酸根离子平均摩尔浓度；满足上述的范围，可以使得溶液中总酸根在结合钒离子后，剩余的游离酸根所释放  $\text{H}^+$ 不足以对钒离子的稳定性造成影响。

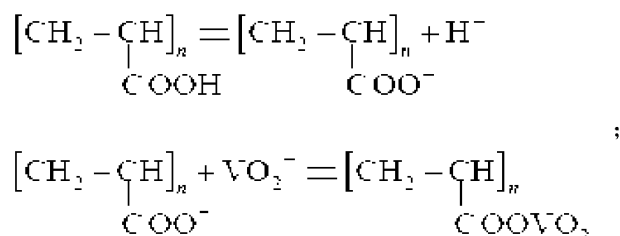
在一些实施例中，正极电解液和负极电解液中还包括添加剂，正极电解液和负极电解液进一步满足： $2.9 \leq [c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})+c(\text{A})]/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ；其中， $c(\text{A})$ 表示添加剂的浓度。

在一些实施例中，对于含有  $\text{Cl}^-$ 的电解液体系而言，若体系中  $\text{Cl}^-$ 浓度过高会导致大量  $\text{Cl}_2$ 产生，而在高浓度  $\text{Cl}_2$ 存在下无法加入添加剂，这是因为添加剂极易被氧化而分解，但本申请中  $\text{Cl}_2$ 的低速产量下使得添加剂可以安全加入且稳定存在。同时含  $\text{Cl}^-$ 的电解液正极  $\text{Cl}_2$ 的产生代偿性保护了正极碳毡电极不被氧化；而高充电量会带来正极 SOC 升高产生的高温沉淀风险，会由于添加剂的加入得以维持稳定，可进一步避开提高开路电压带来的危险。

在一些实施例中，添加剂满足：添加剂的浓度  $c(\text{A})$ 满足： $0.02 \text{ mol/L} \leq c(\text{A}) \leq 0.2 \text{ mol/L}$ ； $c(\text{A})$ 的取值可以是 0.02 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.15 mol/L 和 0.2mol/L 中的任意一种或任意两者之间的范围。值得说明的是， $c(\text{A})$ 的具体数值仅是示例性地给出，只要在 0.02~0.2 mol/L 范围内的任意值或任意两值之间的范围值均在本申请的保护范围内。

在一些实施例中，添加剂为含-OH、-COOH 或-NH<sub>2</sub>官能团的添加剂中的一种或多种。当  $\text{Cl}^-$ 浓度在 1.5~6.5 mol/L 的范围下，添加剂的加入可以有效维持高温稳定性，且温度范围更大，电池操作温度窗口可达到-15℃ ~ 60℃。这是因为-COOH 或-NH<sub>2</sub>基团可吸附于钒离

子表面或与钒离子结合，形成了具有立体效应的结构，增强了钒水合离子间的排斥力，使它们更加分散，从而阻止了钒离子间相互碰撞，抑制了沉淀的产生，提高了电解液的稳定性，其热稳定机制为：



- 5 有效羟基官能团-OH 的增多可为电子转移提供更多的活性位点，使羟基化合物能有效提高电解液电化学活性。除此之外，添加剂可提高  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  电极过程的可逆性，-COOH 或-NH<sub>2</sub> 能够提高  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  电极过程中的电子传质过程，电化学活性得到改善，增加了电解液的利用率，提高了电池效率与整体性能。

- 10 在一些实施例中，添加剂可以包括丙三醇、丁二酸、氨基甲磺酸、甲磺酸、谷氨酸、草酸等中的任意一种或多种的组合。

- 15 在一些实施例中，电解液的温度稳定区间为-30~60℃。电解液的温度稳定区间由 Cl<sup>-</sup> 浓度决定，当 Cl<sup>-</sup> 浓度在 1.5~6.5 mol/L 的范围下，使得电解液的温度稳定区拓宽至-30~60℃，可大大节省热管理设备的投资，并降低辅助功耗、提高电池系统能量效率；优选的电解液的温度稳定区间为-15~60℃；负极电解液（3 价溶液）在-15℃环境温度下，稳定至少 7 天；正极电解液（5 价溶液）在 60℃环境温度下，稳定至少 10 天。

在一些实施例中，氯离子由含氯离子的酸或盐提供；硫酸根离子由含硫酸根的酸或盐提供；钒离子由钒酸盐提供。

在一些实施例中，氯离子由盐酸提供，硫酸根离子由硫酸提供，钒离子由多级纯化的钒酸铵提供。

## 20 全钒液流电池

全钒液流储能电池，包括电池堆和电解液储罐，电池堆和储液罐由进液管路和出液管路连接，进液管路上设有循环泵。

电池堆由离子隔膜、导流板、碳毡电极、流道框和紧固端板多节串联组成。

电池的隔膜：

理论上只允许  $H^+$  透过，抑制正、负极电解液中不同价态的钒离子的交叉混合，所以优选具有良好导电性、选择透过性的阳离子交换膜，也可以用全氟磺酸型离子交换膜。提高离子交换膜亲水性、选择透过性和使用寿命是提高钒电池效率的途径之一。

其他电池材料：

- 5 全钒液流电池要达到大容量的储能，必须实现若干个单电池的串联或者并联，这样除了端电极外，基本所有的电极都要求制成双极化电极。由于  $VO_2^+$  的强氧化性及含有硫酸、盐酸的电解液的强酸性，作为钒电池的电极材料必须具备耐强氧化和耐强酸性，同时需要具备电阻低、导电性好、机械强度高、电化学活性好等特点。钒电池电极材料主要为炭素类，如石墨、碳布、碳毡等；双极板多为复合材料类，如导电聚合物、高分子复合材料等。
- 10 将电池堆各部分材料按顺序组装完毕后，将其与对应的正、负极电解液储罐进出口连接，即可组装完成全钒液流电池。

实施例 1

- 参见图 1，以多级纯化的钒酸铵  $(NH_4)_x(VO_3)_y$  为例，将其在  $750^\circ C$  进行煅烧，时间维持 5 小时，得到高纯的五氧化二钒 ( $V_2O_5$ )，继续通入还原性气体 ( $NH_4$  或  $H_2$ ) 煅烧 10 小时
- 15 得到四氧化二钒 ( $V_2O_4$ ) 或三氧化二钒 ( $V_2O_3$ )，将此两种氧化物按 1: 1 的量混合 (3 价和 4 价氧化物各占比 50%)，加入硫酸和盐酸，制成用于全钒液流电池正负极的混合酸电解液。

其中，所得混合酸电解液包括正极电解液和负极电解液，控制正极电解液中含有  $1.9mol SO_4^{2-}$ 、 $3.9mol Cl^-$  和  $2.0mol V^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9mol SO_4^{2-}$ 、 $3.9mol Cl^-$  和  $2.0mol V^{n+}$ 。

- 20 实施例 2

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $1.9mol SO_4^{2-}$ 、 $4.1mol Cl^-$  和  $2.0mol V^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.9mol SO_4^{2-}$ 、 $4.1mol Cl^-$  和  $2.0mol V^{n+}$ 。

实施例 3

- 25 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $1.9mol SO_4^{2-}$ 、 $4.3mol Cl^-$  和  $2.0mol V^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.9mol SO_4^{2-}$ 、 $4.3mol Cl^-$  和  $2.0mol V^{n+}$ 。

实施例 4

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液

中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 5

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液  
5 中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.7\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.7\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 6

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液  
10 中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.9\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.9\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 7

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液  
中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.1\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.1\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 15 实施例 8

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液  
中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.3\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $5.3\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.7\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 9

20 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使控制正极电  
解液中含有  $1.3\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.0\text{mol Cl}^-$  和  $1.8\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.3\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.0\text{mol Cl}^-$  和  $1.8\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 10

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液  
25 中含有  $1.8\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.0\text{mol Cl}^-$  和  $1.8\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $1.8\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.0\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 11

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液  
中含有  $2.1\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.0\text{mol Cl}^-$  和  $1.8\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $2.1\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.0\text{mol Cl}^-$

和 2.0mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 12

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 2.4mol  $SO_4^{2-}$ 、4.0mol  $Cl^-$ 和 1.8mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 2.4mol  $SO_4^{2-}$ 、4.0mol  $Cl^-$ 和 2.0mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 13

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 1.87mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 1.87mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 14

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 1.95mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 1.95mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 15

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 2.05mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 2.05mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 16

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 2.20mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 2.20mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 17

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 2.30mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 2.2mol  $SO_4^{2-}$ 、4.5mol  $Cl^-$ 和 2.30mol  $V^{n+}$ 。

#### 实施例 18

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 3.2mol  $SO_4^{2-}$ 、1.5mol  $Cl^-$ 和 1.6mol  $V^{n+}$ ；负极电解液中含有 3.2mol  $SO_4^{2-}$ 、1.5mol  $Cl^-$ 和 1.6mol  $V^{n+}$ 。

## 实施例 19

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $2.5\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $6.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.6\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $2.5\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $6.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.6\text{mol V}^{n+}$ 。

## 5 实施例 20

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $2.2\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $2.5\text{mol Cl}^-$  和  $1.60\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $2.2\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $2.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.20\text{mol V}^{n+}$ 。

## 实施例 21

10 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $4.0\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.65\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $4.0\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.5\text{mol Cl}^-$  和  $2.65\text{mol V}^{n+}$ 。

## 实施例 22

15 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在正极电解液中添加了  $\text{PO}_4^{3-}$ ，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、 $0.04\text{mol PO}_4^{3-}$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

## 实施例 23

20 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在正极电解液中添加了  $\text{PO}_4^{3-}$ ，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、 $0.08\text{mol PO}_4^{3-}$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

## 实施例 24

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在正极电解液中添加了  $\text{PO}_4^{3-}$ ，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.3\text{mol Cl}^-$ 、 $0.12\text{mol PO}_4^{3-}$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

## 25 实施例 25

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在负极电解液时添加了  $\text{PO}_3^{3-}$ ，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、 $0.06\text{mol PO}_3^{3-}$  和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

## 实施例 26

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在负极电解液时添加了  $\text{PO}_3^{3-}$ ，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、 $0.13\text{mol PO}_3^{3-}$ 和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 27

- 5 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在负极电解液时添加了  $\text{PO}_3^{3-}$ ，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.3\text{mol Cl}^-$ 、和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.3\text{mol Cl}^-$ 、 $0.2\text{mol PO}_3^{3-}$ 和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 28

- 10 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在电解液时添加了添加剂丙三醇，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、 $2.0\text{mol V}^{n+}$ 和  $0.02\text{mol}$  的丙三醇；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $3.9\text{mol Cl}^-$ 、 $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 实施例 29

- 15 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，且在电解液时添加了添加剂丁二酸，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.3\text{mol Cl}^-$ 、 $2.0\text{mol V}^{n+}$ 和  $0.2\text{mol}$  的丁二酸；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $5.3\text{mol Cl}^-$ 、 $2.0\text{mol V}^{n+}$ 和  $0.02\text{mol}$  的丁二酸。

#### 实施例 30

- 20 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $2.0\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.6\text{mol Cl}^-$ 和  $2.25\text{mol V}^{n+}$ ；负极电解液中含有  $2.11\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $4.33\text{mol Cl}^-$ 和  $1.8\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 对比例 1

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，不添加氯，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 对比例 2

- 25 具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $2.5\text{mol Cl}^-$ 和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ ；控制负极电解液中含有  $1.9\text{mol SO}_4^{2-}$ 、 $2.5\text{mol Cl}^-$ 和  $2.0\text{mol V}^{n+}$ 。

#### 对比例 3

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液

中含有 1.9mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、6.5mol Cl<sup>-</sup>和 2.0mol V<sup>n+</sup>；控制负极电解液中含有 1.9mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、6.5mol Cl<sup>-</sup>和 2.0mol V<sup>n+</sup>。

对比例 4

具体制备方法同实施例 1，不同之处在于，预设的离子浓度比例不同，使正极电解液中含有 0.488mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、6.898mol Cl<sup>-</sup>和 2.56mol V<sup>n+</sup>；负极电解液中含有 0.615mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、7.655mol Cl<sup>-</sup>和 1.941mol V<sup>n+</sup>。

对实施例 1-31 以及对比例 1-4 的电解液进行性能测试或者将电解液制备成全钒液流电池并测试电池的性能，具体测试数据参见表 1-表 3。

其中，全钒液流电池的测试包括：

10 电池效率测试：采用 5W 单节电池，采取恒流充电+恒压充电+恒流放电模式，恒流充电电密为 110 mA/cm<sup>2</sup>，截止电压为 1.6 V，再以 1.6 V 的电压进行恒压充电，至电池开路电压为 1.54 V，最后以 110 mA/cm<sup>2</sup> 的电流恒流放电至截止电压 1 V。

EE=放电 Wh/充电 Wh×100%；CE=放电 Ah/充电 Ah×100%。

15 Cl<sub>2</sub>析出速度测试：针对不同活性物质配比下的单节电池，采用 NaOH 溶液收集正极电解溶液上层经过两个充放电循环后的气体，之后采用离子色谱法测试 NaOH 收集液中 Cl<sup>-</sup>浓度，进而得出单位时间内 Cl<sub>2</sub>产生速度。

电极腐蚀加速试验：采用 5W 单节电池，采取恒流充电+恒压充电+恒流放电模式，恒流充电电密为 110 mA/cm<sup>2</sup>，截止电压为 1.8 V，再以 1.8 V 的电压进行恒压充电至电池开路电压为 1.7 V，最后以 110 mA/cm<sup>2</sup> 的电流恒流放电至截止电压 1 V。

20 充放电 50 循环后，在放电末期采用交流阻抗仪器测试电池的电阻变化并打开电池观察电极腐蚀情况。

表 1

|       | $\frac{[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})]}{c(\text{V}^{n+})}$ | $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$ | $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{V}^{n+})}$ | $\frac{[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})+c(\text{PO}_4^{3-})]}{c(\text{V}^{n+})}$ | $\frac{[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})+c(\text{PO}_3^{3-})]}{c(\text{V}^{n+})}$ | $\frac{[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})+c(\text{A})]}{c(\text{V}^{n+})}$ |
|-------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 实施例 1 | 2.9                                                             | 2.05                                         | 1.95                                      | /                                                                                   | /                                                                                   | /                                                                           |
| 实施例 2 | 3                                                               | 2.15                                         | 2.05                                      | /                                                                                   | /                                                                                   | /                                                                           |
| 实施例 3 | 3.1                                                             | 2.26                                         | 2.15                                      | /                                                                                   | /                                                                                   | /                                                                           |

|        |           |         |         |      |      |      |
|--------|-----------|---------|---------|------|------|------|
| 实施例 4  | 3.2       | 2.36    | 2.25    | /    | /    | /    |
| 实施例 5  | 3.3       | 2.47    | 2.35    | /    | /    | /    |
| 实施例 6  | 3.4       | 2.57    | 2.45    | /    | /    | /    |
| 实施例 7  | 3.5       | 2.68    | 2.55    | /    | /    | /    |
| 实施例 8  | 3.6       | 2.78    | 2.65    | /    | /    | /    |
| 实施例 9  | 2.94      | 3.07    | 2.22    | /    | /    | /    |
| 实施例 10 | 3.22      | 2.22    | 2.22    | /    | /    | /    |
| 实施例 11 | 3.38      | 1.90    | 2.22    | /    | /    | /    |
| 实施例 12 | 3.55      | 1.66    | 2.22    | /    | /    | /    |
| 实施例 13 | 3.58      | 2.04    | 2.40    | /    | /    | /    |
| 实施例 14 | 3.43      | 2.04    | 2.30    | /    | /    | /    |
| 实施例 15 | 3.26      | 2.04    | 2.19    | /    | /    | /    |
| 实施例 16 | 3.04      | 2.04    | 2.04    | /    | /    | /    |
| 实施例 17 | 2.91      | 2.04    | 1.95    | /    | /    | /    |
| 实施例 18 | 2.93      | 0.46    | 0.93    | /    | /    | /    |
| 实施例 19 | 3.46      | 2.6     | 2.5     | /    | /    | /    |
| 实施例 20 | 2.93      | 1.13    | 1.56    | /    | /    | /    |
| 实施例 21 | 3.20      | 1.12    | 1.69    | /    | /    | /    |
| 实施例 22 | /         | 2.05    | 1.95    | 2.92 | /    | /    |
| 实施例 23 | /         | 2.05    | 1.95    | 2.94 | /    | /    |
| 实施例 24 | /         | 2.78    | 2.65    | 3.66 | /    | /    |
| 实施例 25 | /         | 2.05    | 1.95    | /    | 2.93 | /    |
| 实施例 26 | /         | 2.05    | 1.95    | /    | 2.96 | /    |
| 实施例 27 | /         | 2.78    | 2.65    | /    | 3.7  | /    |
| 实施例 28 | /         | 2.05    | 1.95    | /    | /    | 2.91 |
| 实施例 29 | /         | 2.78    | 2.65    | /    | /    | 3.7  |
| 实施例 30 | 2.93/3.58 | 2.3/2.1 | 2.1/2.4 | /    | /    | /    |
| 对比例 1  | 0.95      | /       | /       | /    | /    | /    |

|       |           |           |         |   |   |   |
|-------|-----------|-----------|---------|---|---|---|
| 对比例 2 | 2.2       | 1.31      | 1.25    | / | / | / |
| 对比例 3 | 4.15      | 3.61      | 3.25    | / | / | / |
| 对比例 4 | 2.88/4.26 | 14.1/12.4 | 2.6/3.9 | / | / | / |

表 2

|        | 电池内阻<br>变化/mΩ | 电极腐蚀加速<br>实验结果 | Cl <sub>2</sub> 产生速度<br>mg/L/day | 能量效率<br>EE/% | 能量密度<br>/Wh/L |
|--------|---------------|----------------|----------------------------------|--------------|---------------|
| 实施例 1  | 80            | 轻微             | 0.15                             | 81.9         | 22.1          |
| 实施例 2  | 109           | 轻微             | 0.24                             | 82.2         | 24.8          |
| 实施例 3  | 43            | 无腐蚀            | 0.65                             | 84.2         | 25.3          |
| 实施例 4  | 38            | 无腐蚀            | 0.93                             | 85.5         | 27.1          |
| 实施例 5  | 42.5          | 无腐蚀            | 1.2                              | 86.1         | 28.2          |
| 实施例 6  | 53            | 无腐蚀            | 1.15                             | 86.6         | 28.7          |
| 实施例 7  | 37            | 无腐蚀            | 1.45                             | 85.9         | 28.3          |
| 实施例 8  | 39            | 无腐蚀            | 1.95                             | 86.3         | 28.1          |
| 实施例 9  | 78            | 轻微腐蚀           | 1.1                              | 84.3         | 25.4          |
| 实施例 10 | 36            | 无腐蚀            | 0.98                             | 86.5         | 28.7          |
| 实施例 11 | 48            | 无腐蚀            | 1.3                              | 86.8         | 28.4          |
| 实施例 12 | 58            | 无腐蚀            | 1.28                             | 85.8         | 28.1          |
| 实施例 13 | 39            | 无腐蚀            | 1.16                             | 86.6         | 28.5          |
| 实施例 14 | 45            | 无腐蚀            | 1.08                             | 87.1         | 29.5          |
| 实施例 15 | 43            | 无腐蚀            | 0.95                             | 87.0         | 29.8          |
| 实施例 16 | 43            | 无腐蚀            | 0.87                             | 86.1         | 29.9          |
| 实施例 17 | 46            | 无腐蚀            | 0.77                             | 85.3         | 28.9          |
| 实施例 18 | 102           | 轻微腐蚀           | 0.13                             | 87.6         | 20.8          |
| 实施例 19 | 44            | 无腐蚀            | 3.65                             | 86.2         | 28.6          |
| 实施例 20 | 93            | 轻微腐蚀           | 0.08                             | 83.8         | 27.4          |
| 实施例 21 | 55            | 无腐蚀            | 0.89                             | 85.5         | 30.6          |

|        |      |      |      |       |       |
|--------|------|------|------|-------|-------|
| 实施例 22 | 32   | 无腐蚀  | 1.34 | 86.9  | 29.5  |
| 实施例 23 | 49   | 无腐蚀  | 1.13 | 86.2  | 29.0  |
| 实施例 24 | 40   | 无腐蚀  | 3.73 | 86.8  | 28.8  |
| 实施例 25 | 32   | 无腐蚀  | 1.77 | 86.8  | 27.9  |
| 实施例 26 | 31   | 无腐蚀  | 1.52 | 85.8  | 29.6  |
| 实施例 27 | 42   | 无腐蚀  | 2.59 | 87.2  | 30.6  |
| 实施例 28 | 39   | 无腐蚀  | 0.99 | 86    | 28.3  |
| 实施例 29 | 51   | 无腐蚀  | 2.37 | 86.6  | 29.2  |
| 实施例 30 | 39   | 无腐蚀  | 1.2  | 86.31 | 29.38 |
| 对比例 1  | 898  | 严重腐蚀 | 0    | 78.9  | 21.3  |
| 对比例 2  | 1136 | 严重腐蚀 | 0    | 80.6  | 25.0  |
| 对比例 3  | 44   | 无腐蚀  | 2.66 | 86.8  | 29.6  |
| 对比例 4  | 38   | 无腐蚀  | 3.2  | 84.54 | 26.88 |

表 3

|        | 正极体积<br>/mL | 负极体<br>积/mL | 电密<br>/mA/cm <sup>2</sup> | 电压区间/V  | 截止<br>OCV/V  | CE/%  |
|--------|-------------|-------------|---------------------------|---------|--------------|-------|
| 实施例 30 | 100         | 100         | 110                       | 1~1.6   | 1.55         | 96.76 |
| 对比例 4  | 100         | 100         | 110                       | 1~1.6   | 1.55         | 96.25 |
|        | EE/%        | VE/%        | 能量密度<br>/Wh/L             | 能量衰减率/% | 电解液利用<br>率/% |       |
| 实施例 30 | 86.31       | 89.2        | 29.38                     | 5.68    | 89.16        |       |
| 对比例 4  | 84.54       | 87.83       | 26.88                     | 8.7     | 88.86        |       |

参见表 1 和表 2，可知，针对实施例 1-8 和对比例 1-3 可知，在钒离子和硫酸根离子浓度不变时，随着氯离子浓度升高，Cl<sub>2</sub> 产生量逐渐增加，但同时其对电极产生了明显的保护作用；进一步参见图 2-3，分别为对比例 1 和实施例 1 的电极腐蚀情况，由图可知，当电解液中不添加氯离子，电极腐蚀严重，而当氯离子浓度在 3.9~5.3mol 且  $[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})]/c(\text{V}^{n+})$  的范围在 2.9~3.6 时，电极能够在少量产生的氯气作用下得到保护；但当电解液中氯离子浓度过高导致  $[c(\text{Cl}^-)+c(\text{SO}_4^{2-})]/c(\text{V}^{n+})$  的范围在 2.9~3.6 之外时，如对比例 4，此时氯气产生的速率过高，产生气缚，导致电池体系的氯气难以控制，反而影响电池的性能。

针对实施例 9-12，当钒离子和氯离子浓度保持不变时，随着硫酸根离子浓度提升，电

池的能量密度逐步升高，能量效率升高；当硫酸根离子浓度升高至 2.1mol/L 后，能量密度不再有显著上升，能量效率变化也接近平稳。

针对实施例 13-17，当硫酸根离子和氯离子浓度保持不变时，随着钒离子浓度提升，池的能量密度逐步升高，但当钒离子浓度升高至 2.2mol/L 后其上升趋势变平缓，由此可见，钒离子浓度导致的粘度的升高使得溶液浓差极化增加，难以进一步提升能量密度；同时从能量效率看出，其在钒离子浓度达到 2.1mol/L 后，效率出现拐点，且开始降低。

参见表 3，针对实施例 30 和对比例 4，由此可知：当混合酸溶液中存在过高的  $V^{n+}$  浓度，即不能满足  $2.9 \leq [c(Cl^-) + c(SO_4^{2-})] / c(V^{n+}) \leq 3.6$  的范围时，溶液由于粘度升高造成的传质阻力并不能再继续提高溶液能量密度，同时  $Cl^-$  的进一步提高，导致  $Cl_2$  的大量析出使得系统循环泵气缚严重，难以稳定运行。

以上对本申请实施例所提供的一种电解液及全钒液流电池进行了详细介绍，本申请中应用了具体个例对本申请的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的技术方案及其核心思想；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申请各实施例的技术方案的范围。

## 权 利 要 求 书

1、一种电解液，其特征在于，所述电解液包括：正极电解液和负极电解液，所述正极电解液和所述负极电解液中包括氯离子、硫酸根离子和钒离子；所述正极电解液和所述负极电解液均满足：

5 
$$2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-})] / c(\text{V}^{n+}) \leq 3.6;$$

其中， $c(\text{Cl}^-)$ 表示所述氯离子的浓度， $c(\text{SO}_4^{2-})$ 表示所述硫酸根离子的浓度， $c(\text{V}^{n+})$ 表示所述钒离子的浓度。

2、根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{Cl}^-)$ 满足： $1.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 6.5 \text{ mol/L}$ 。

10 3、根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{Cl}^-)$ 满足： $2.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 5.5 \text{ mol/L}$ 。

4、根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{Cl}^-)$ 满足： $3.0 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 5.0 \text{ mol/L}$ 。

15 5、根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{Cl}^-)$ 满足： $3.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{Cl}^-) \leq 4.5 \text{ mol/L}$ 。

6、根据权利要求1-5中任一项所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{Cl}^-)$ 和所述 $c(\text{V}^{n+})$ 进一步满足： $0.5 \leq c(\text{Cl}^-) / c(\text{V}^{n+}) \leq 3.0$ 。

7、根据权利要求1-6中任一项所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 满足： $0.5 \text{ mol/L} \leq c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 5.5 \text{ mol/L}$ 。

20 8、根据权利要求1-7中任一项所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{V}^{n+})$ 满足： $1.6 \text{ mol/L} \leq c(\text{V}^{n+}) \leq 2.65 \text{ mol/L}$ 。

9、根据权利要求1-8中任一项所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{Cl}^-)$ 和所述 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 进一步满足： $0.4 \leq c(\text{Cl}^-) / c(\text{SO}_4^{2-}) \leq 3.1$ 。

25 10、根据权利要求1-9中任一项所述的电解液，其特征在于，所述正极电解液中还包括磷酸根离子，所述正极电解液进一步满足： $2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-})] / c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ；其中， $c(\text{PO}_4^{3-})$ 表示所述磷酸根离子的浓度。

11、根据权利要求10所述的电解液，其特征在于，所述 $c(\text{PO}_4^{3-})$ 进一步满足如下特征中的至少一者：

a)  $0.01 \text{ mol/L} \leq c(\text{PO}_4^{3-}) \leq 0.15 \text{ mol/L}$ ;

b)  $0.02 \leq c(\text{PO}_4^{3-})/c(\text{V}^{n+}) \leq 0.06$ ;

c)  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-}) - 0.8 \times c(\text{V}^{n+})] \geq 4.2 \text{ mol/L}$ ;

其中,  $0.8 \times c(\text{V}^{n+})$  表示所述正极电解液中被钒离子结合的酸根离子平均摩尔浓度。

- 5 12、根据权利要求 1-11 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述负极电解液中还包括亚磷酸根离子, 所述负极电解液进一步满足:  $2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_3^{3-})]/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ;
- 其中,  $c(\text{PO}_3^{3-})$  表示所述亚磷酸根离子的浓度。

13、根据权利要求 12 所述的电解液, 其特征在于, 所述  $c(\text{PO}_3^{3-})$  进一步满足如下特征中的至少一者:

10 d)  $0.01 \text{ mol/L} \leq c(\text{PO}_3^{3-}) \leq 0.15 \text{ mol/L}$ ;

e)  $0.03 \leq c(\text{PO}_3^{3-})/c(\text{V}^{n+}) \leq 0.1$ ;

f)  $[c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_3^{3-}) - 1.5 \times c(\text{V}^{n+})] \leq 4.5 \text{ mol/L}$ ;

其中,  $1.5 \times c(\text{V}^{n+})$  表示所述负极电解液中被钒离子结合的酸根离子平均摩尔浓度。

- 14、根据权利要求 1-13 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述正极电解液和所述
- 15 负极电解液中还包括添加剂, 所述正极电解液和所述负极电解液进一步满足:  $2.9 \leq [c(\text{Cl}^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{A})]/c(\text{V}^{n+}) \leq 3.7$ ; 其中,  $c(\text{A})$  表示所述添加剂的浓度。

15、根据权利要求 14 所述的电解液, 其特征在于, 所述添加剂满足如下特征中的至少一者:

g) 所述添加剂的浓度  $c(\text{A})$  满足:  $0.02 \text{ mol/L} \leq c(\text{A}) \leq 0.2 \text{ mol/L}$ ;

20 h) 所述添加剂为含 -OH、-COOH、-NH<sub>2</sub> 官能团的添加剂中的一种或多种。

16、根据权利要求 1-15 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述电解液的温度稳定区间为 -30~60℃。

17、根据权利要求 1-16 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述氯离子由含氯离子的酸或盐提供; 所述硫酸根离子由含硫酸根的酸或盐提供; 所述钒离子由钒酸盐提供。

25 18、一种全钒液流电池, 其特征在于, 包括权利要求 1-17 中任一项所述的电解液。