

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023年3月30日 (30.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/045328 A1

(51) 国际专利分类号:
C25D 21/00 (2006.01) H01M 8/18 (2006.01)
C25B 1/01 (2021.01) C25D 3/56 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/089603

(22) 国际申请日: 2022年4月27日 (27.04.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111125169.6 2021年9月26日 (26.09.2021) CN

(71) 申请人: 液流储能科技有限公司 (ENERFLOW TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省潍坊市高新区东风东街1256号, Shandong 261000 (CN)。

(72) 发明人: 王瑾 (WANG, Jin); 中国山东省潍坊市高新区东风东街1256号, Shandong 261000 (CN)。祖革 (ZU, Ge); 中国山东省潍坊市高新区东风东街1256号, Shandong 261000 (CN)。郑晓昊 (ZHENG, Xiaohao); 中国山东省潍坊市高新区东风东街1256号, Shandong 261000 (CN)。

(74) 代理人: 北京林达刘知识产权代理事务所 (普通合伙) (LINDA LIU & PARTNERS); 中国北京市东城区北三环东路36号北京环球贸易中心C座16层, Beijing 100013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING IRON-CHROMIUM ELECTROLYTE, AND IRON-CHROMIUM ELECTROLYTE THEREBY OBTAINED

(54) 发明名称: 铁铬电解液的纯化方法及由此获得的铁铬电解液

(57) Abstract: The present invention relates to a method for purifying an iron-chromium electrolyte, and the iron-chromium electrolyte thereby obtained. The method for purifying the iron-chromium electrolyte can simply and effectively remove harmful metal ions, avoids hydrogen evolution side-reactions, significantly reduces the production cost of the electrolyte and has high practical application value.

(57) 摘要: 本发明涉及铁铬电解液的纯化方法及由此获得的铁铬电解液。本发明的铁铬电解液的纯化方法可以简单有效地除去有害的金属离子, 避免了析氢副反应, 并且大大降低了电解液的生产成本, 具有极高的实际应用价值。



WO 2023/045328 A1

铁铬电解液的纯化方法及由此获得的铁铬电解液

技术领域

本发明涉及液流电池电解液的纯化方法，特别是纯化铁铬电解液的方法，
5 以及由此获得的铁铬电解液。

背景技术

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
10 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
15 次数没有上限。

在液流电池中，铁-铬液流电池由于铁铬资源丰富、成本低廉、循环次
数多、寿命长、毒性和腐蚀性低、易于模块化设计等原因而受到关注。

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。为了降低成本，期望使用价格低廉的工业
20 纯度的原料。但是，使用工业纯度的原料制备的电解液在充放电过程中，其
中的部分金属离子杂质如银、金、铂、镍、铜等会导致液流电池的副反应如
析氢反应，产生大量危险气体，使电解液很快失效。

另外，虽然出于多种目的而有针对性的采用了不同的方法制备铁铬液流
电池的电解液，但由于来自于原料、工艺加工过程中的其他金属杂质离子的
25 与进入，因此，在实际使用这样的电解液时仍然存在经时发生的析氢问题。

发明内容

发明要解决的问题

在发明人长期的实践中一方面尽管尝试不同的电解液的制备方法，但主要来自原料的金属离子杂质仍然可能是无法避免的。并且，另一方面，即使尝试了使用一些纯化手段，但也发现，由于铁铬液流电池电解液组成上本身比较复杂，并且作为杂质的金属离子的存在状况也各式各样，因此，基于传统的离子分离手法效率不高且容易导致大量的铁、铬离子的不必要的损失。

进一步，已知的是，本发明的发明人已经对全钒液流电池电解液的纯化进行了研究(参见CN110858655A)。在该方案中，发明人通过用金属汞作为阴极对含有不易除去的杂质金属离子如银、金、铂、镍、铜、锡、锌等进行了纯化，使得钒电解液中这些金属离子杂质的总含量为10ppm左右，甚至为1ppm左右，从而获得了纯化非常高的钒电解液，并由此极大地减少了全钒液流电池中的析氢副反应。

基于上述思路，发明人继续期望，在铁铬液流电池的情况下，借用上述纯化方法将金属离子杂质进行去除。然而，令人困惑的是，已经发现，即使调整了电极电位并采用了与上述方法基本等同的纯化手段、达到了基本等同的纯化效果，然而，得到的电解液在实际使用时也仍然会发生析氢副反应。

申请人推测这可能是铁铬液流电池的一些特性导致，例如其微量的杂质金属在铁铬液流电池循环时也可能导致析氢电位的变化。然而在该推测下，也面对进一步的问题：

i) 如何确定到底哪些金属杂质对铁铬液流电池工作时析氢现象产生贡献；

ii) 将这些离子的含量降低到何种含量程度才能够避免析氢现象的发生，且在纯化过程中也不至于Fe、Cr以金属形式析出。

因此，本发明所要解决的技术问题是，如何确定纯化铁铬电解液中杂质金属离子至何种程度，以避免铁铬液流电池工作时析氢现象的发生，同时保

证纯化过程中不造成Fe、Cr离子的损失。

用于解决问题的方案

对于浓度已低至1ppm左右的金属杂质离子,难以通过常规的纯化方法去除。因此,极低浓度杂质离子的存在成为制约铁-铬液流电池实际应用的极大障碍。

申请人经过研究发现,杂质金属离子的总浓度已降低至1ppm左右在铁铬液流电池中仍产生析氢副反应主要是由于铁、铬的标准还原电极电位(Fe^{2+} 和 Cr^{2+} 的标准还原电极电位分别约为-0.44v和-0.91v)相对于钒(V^{2+} 的标准还原电极电位约为-1.13v)而言与氢更为接近,因此原本通过上述纯化手段后不会在全钒液流电池中出现的问题,仍然会在铁铬液流电池中继续出现。

另外,杂质金属离子如Ag离子、Pt离子、Cu离子和Ni离子的各自的标准还原电极电位与钒的电极电位相差较大,因此在钒电解液中杂质金属离子更容易析出而不会造成钒离子的损失。而在铁铬液流电池中,情况则不同,一方面,这些离子的存在将对铁铬液流电池工作时析氢问题做出贡献(对析氢电位产生影响);另一方面,这些杂质金属离子的电极电位与铁、铬的电极电位相差较小,因此在铁铬液流电池纯化过程中,如果一味追求纯化效果,当纯化进行到一定程度时,有可能引起铁、铬金属离子的析出(低杂质程度与铁铬金属损失是同时出现的关联现象)。

尽管存在上述的种种问题,但是本申请的发明人继续对铁铬液流电池电解液的纯化方法进行研究,发现通过使阴极包括汞和多孔导电材料来进行纯化、当将铁铬电解液中的杂质金属离子例如Ag离子、Pt离子、Cu离子、Ni离子等的总浓度纯化至100ppb以下(即0.1ppm以下)时,可以明显改善纯化后的液流电池析氢现象的发生,同时也没有引起铁铬离子的损失。

具体地,本发明首先提供一种铁铬电解液的纯化方法,其特征在于,包

括如下步骤：

提供具有阳极、阳极电解液、阴极以及隔膜的电解池的步骤：

将待纯化的铁铬电解液通过阴极表面的步骤；

其中，所述阴极包括金属汞和多孔导电材料，所述待纯化的铁铬电解液
5 在通过阴极表面时，在外接电流作用下，至少在部分阴极表面区域发生还原
反应，

所述待纯化的铁铬电解液中包含Fe离子、Cr离子以及杂质金属离子，所
述杂质金属离子包括Ag离子、Pt离子、Cu离子和Ni离子中的一种或多种，

其中，纯化后的杂质金属离子的总浓度为100ppb以下。

10 根据以上所述的纯化方法，其特征在于，所述杂质金属离子还包括Au
离子、Bi离子、Sn离子、Pd离子中的一种或多种。

根据以上所述的纯化方法，其特征在于，所述阴极与所述隔膜之间形成
空间，以使得所述待纯化的铁铬电解液通过。

15 根据以上所述的纯化方法，其特征在于，所述阳极为包含碳系材料的阳
极；；所述阴极的多孔导电材料为多孔碳材料。

根据以上所述的纯化方法，其特征在于，所述阳极为石墨板和/或石墨毡。

根据以上所述的纯化方法，其特征在于，在所述纯化进行到任意程度时，
将阴极取出，并通过蒸馏提纯及回收金属汞，继续作为阴极材料循环使用。

20 根据以上所述的纯化方法，其特征在于，在所述纯化进行完毕时，将阴
极取出，并通过蒸馏提纯及回收金属汞，继续作为阴极材料循环使用。

根据以上所述的纯化方法，其中所述阳极电解液至少含有Fe²⁺离子和/
或Cr²⁺离子。

另外，本发明还提供一种液流电池用铁铬电解液，其特征在于，其通过
根据以上所述的纯化方法而获得。

25 进一步，本发明还提供一种铁铬电解液的纯化装置，其特征在于，包括如
下结构：电解池；和阴极物质导入/导出口，

其中，所述电解池包括阳极、阳极电解液、阴极以及隔膜，所述阴极包括金属汞和多孔导电材料，并且在阴极表面与隔膜之间形成空间，所述空间能够容纳待纯化的铁铬电解液或者能够使得待纯化的铁铬电解液通过。

根据以上所述的纯化装置，其特征在于，所述纯化装置可与制备待纯化的铁铬电解液的装置相连。

发明的效果

本发明的液流电池电解液的纯化方法能够实现如下的技术效果：

(1)本发明的上述纯化电解液的方法为电化学方法，可以在降低成本的同时简单有效的除去有害的杂质金属离子，保证了电解液的纯度、避免了有害的副反应；

(2)本发明的纯化方法极大拓宽了初始原料的选择范围，对降低整体电池系统成本和增加电解液的寿命具有极高的实际应用价值；

(3)本发明利用液体金属汞和多孔导电材料作为电解电极，存在于待纯化液流电池电解液中的杂质金属离子在电解过程中与金属汞形成汞齐，从而在后续处理金属汞与汞齐混合物时，允许通过蒸馏的分类方式回收金属汞，回收得到的金属汞可以继续回到本发明纯化装置中的阴极重复使用。因此，这样的方法能够实现阴极的金属汞重复使用，并且回收金属汞简单易操作。

(4)阴极中的多孔导电材料能够增大电极的比表面积，由此能够将金属杂质离子有效地纯化至极低的程度。

具体实施方式

<第一实施方式>

本发明的第一实施方式中，提供一种液流电池用铁铬电解液的纯化方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供具有阳极、阳极电解液、阴极以及隔膜的电解池的步骤：

将待纯化的铁铬电解液通过阴极表面的步骤；

其中，所述阴极包括金属汞和多孔导电材料，所述待纯化的铁铬电解液在通过阴极表面时，在外接电流作用下，至少在部分阴极表面区域发生还原反应。

5 阳极以及阳极电解液

在本发明的实施方案中，所述阳极包括阳极材料。所述阳极材料可以包括具有多孔结构的碳系材料，同时这些孔能够形成容纳或允许电解液流动的连通结构。所述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
10 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。典型地，本发明中的阳极材料可以选自：例如碳毡、碳纸、碳纤维、石墨板、石墨毡等，优选石墨板和/或石墨毡。

对于阳极电解液，没有特别限定，只要其能够失去电子发生氧化反应即可。由于本发明中是纯化铁铬电解液，因此优选本发明的阳极电解液为至少
15 含有 Fe^{2+} 离子和/或 Cr^{2+} 离子的电解液。例如，可以是含有 Fe^{2+} 离子和 Cr^{2+} 离子的电解液，含有 Fe^{2+} 离子和 Cr^{3+} 离子的电解液，或者是含有 Fe^{3+} 离子和 Cr^{2+} 离子的电解液等等。

电解液为稀酸溶液，所述的酸可以选自硫酸或盐酸。关于阳极电解液的制备方法也没有特别限定，可使用本领域常规的方法来制备。

20 在电解过程中，在阳极材料表面，阳极电解液中的 Fe^{2+} 离子和/或 Cr^{2+} 离子失去电子而被氧化成为 Fe^{3+} 离子和/或 Cr^{3+} 离子。

隔膜

适用于本发明的隔膜允许离子性物质穿过，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
25 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_l ，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、阴离子交换膜、阳离子交换膜等。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., Suite35, Charlotte, NC28277。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。

10 阴极以及待纯化的电解液

本发明中，使用液体金属汞和多孔导电材料作为阴极。并且，在隔膜与阴极之间形成空间。在所述空间中，允许待纯化的铁铬电解液通过。

本发明中，阴极的多孔导电材料包括多孔碳材料，例如石墨毡等。将多孔导电材料与汞结合，能够增大电极的比表面积。例如，在可将石墨毡与汞电极相结合的情况下，与仅使用相同量的汞的情况下，可将电极比表面积增加20%-50%。

对于本发明的待纯化的电解液，可以使用完全未经过纯化的铁铬电解液，也可以使用经过纯化而去除或部分去除了Al、K、Na等元素的铁铬电解液。上述待纯化的铁铬电解液中，含有难以通过传统纯化方法而去除的金属元素，尤其是贵金属元素。同时，对于本发明的纯化方法并不局限于贵金属元素，只要是该金属离子的还原电位高于析氢电位并且可以与汞形成汞齐即可以通过本发明的方法而被清除。

具体地，本发明述待纯化的电解液中可包含Fe离子、Cr离子以及杂质金属离子。在本发明的一些实施方案中，所述杂质金属离子包括Ag离子、Pt离子、Cu离子和Ni离子中的一种或多种。

在本发明的另一些实施方案中，除了上述杂质离子之外，所述杂质金属

离子还包括Au离子、Bi离子、Sn离子、Pd离子中的一种或多种。

在本发明的待纯化铁铬电解液中,杂质金属离子的总浓度为20ppm以下,优选在10ppm以下,更优选在5ppm以下,还更优选3ppm以下,最优选在1ppm左右。

5 对于阳极电解液,如上所述,优选本发明的阳极电解液为含有 Fe^{2+} 离子和/或 Cr^{2+} 离子的铁铬电解液。电解液为稀酸溶液,所述的酸可以选自硫酸或盐酸。关于阳极电解液的制备方法也没有特别限定,可使用本领域常规的方法来制备。

纯化方法

10 在电解过程中,待纯化的铁铬电解液流经金属汞的表面,在外接电流作用下,金属杂质离子在汞电极表面被还原为金属单质,进一步,这些金属单质与金属汞进行合金化,形成汞齐。当电解反应进行到一定程度时,将阴极中的金属汞与汞齐的混合物排出。

对于上述排出的混合物进行蒸馏处理,没有形成汞齐的金属汞经纯化回收,汞齐经过富集和纯化处理,进行回收。进一步,上述经过回收的金属汞被重新导回阴极而被再次循环利用。

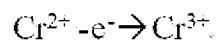
待纯化的铁铬电解液在隔膜与金属汞所形成的空间内进行流动从而完成上述反应。在本发明的优选的一些实施方案中,可将金属汞与多孔导电材料组合使用。优选地,为了扩大金属汞与待纯化电解液的接触面积,可以将
20 阴极进行多层布置。

关于待纯化的电解液的制备方法没有特别限定,可使用本领域常规的方法制备,只要其中含有 Fe^{2+} 离子、 Cr^{2+} 离子即可。例如,可通过将含有杂质金属离子的低纯度氯化亚铁和氯化铬原料溶解于稀酸溶液中来制备待纯化的电解液。

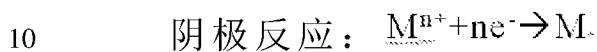
25 在具体操作中,可将容纳有 Fe^{2+} 离子和 Cr^{2+} 离子中的一种或两种的盐酸混合溶液(即待纯化电解液)的混合罐用作本发明的容纳待纯化电解液的容器,

由此制得的电解液可直接通过本发明的纯化装置进行纯化。由此，可以从低成本的低纯度原料通过简单的操作一次性得到高纯度的电解液。

在纯化过程中，将阳极和阴极分别与电源的正极和负极连接，从而对电解液进行充电。由此，阳极电解液中的离子如 Fe^{2+} 离子和/或 Cr^{2+} 离子在阳极表面发生氧化反应而生成 Fe^{3+} 和/或 Cr^{3+} 离子，反应式如下所示：



同时，待纯化电解液中的杂质金属离子至少在部分阴极表面区域发生还原反应而形成金属，反应式如下所示：



上述反应式中， n 为1或2。

另外，虽然没有示出反应式，但是待纯化铁铬电解液中的 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 离子也会在阴极发生反应而形成 Fe^{2+} 和 Cr^{2+} 。因此，需要控制金属离子的还原电位高于 Cr^{2+} 和 Fe^{2+} ，从而使得不会有Cr和Fe析出。更进一步，需要控制金属离子的还原电位高于析氢电位，从而使得在还原过程中不会有氢气产生。汞电极的优点在于大大降低了析氢电位，使得氢气很难产生，从而一些不易被还原的金属可以形成汞齐被除去。

如上所述，在纯化过程中，待纯化电解液中的金属离子通过在汞电极表面发生还原反应而形成金属，并且该金属与阴极金属汞形成汞齐，从而将金属离子从待纯化电解液中除去。

关于纯化后的电解液中的金属杂质离子的总浓度，可根据实际需要进行控制，通常为100ppb以下，优选80ppb以下，更优选50ppb以下，还更优选40ppb以下。

由上述纯化电解液的方法的说明可知，本发明的纯化方法能够简单有效的选择性除去有害的金属离子，大大降低了电解液的生产成本，极大拓宽了

初始原料的选择范围。

<第二实施方式>

本发明的第二实施方式涉及一种铁铬电解液的纯化装置，包括如下结构：
电解池；

5 阴极物质导入/导出口，

其中，所述电解池包括阳极、阴极以及隔膜，

所述阴极包括金属汞和多孔导电材料，并且

在阴极表面与隔膜之间形成空间，所述空间能够容纳待纯化的铁铬电解液或者能够使得待纯化的铁铬电解液通过。

10 所述电解池由隔膜分隔成阳极部分和阴极部分，阳极部分中包括阳极材料，所述阳极材料与本发明的第一实施方式中的阳极材料相同。

所述阴极部分包括阴极以及隔膜与所述阴极之间形成的空间。所述隔膜和阴极与本发明第一实施方式中的描述相同。对于隔膜与阴极之间形成的空间，只要是能够提供待纯化的电解液的流动通道以及使其中的金属离子进行
15 还原反应就没有特别的限定。

在本发明优选的实施方案中，将阴极设置为多层阴极，以使得单位时间内更多的经过阴极表面的待纯化的电解液量增加，提高纯化效率。

在本发明所提供的电解液的纯化装置的阴极部分包括阴极物质的导入
口和导出口。优选的，将导出口设置在阴极部分的最下方，将导入口设置在
20 位置高于导出口的位置即可。在纯化过程进行一定时间后，需要将含有汞齐的阴极进行处理，则通过导出口可以方便的将阴极物质导出。进而，导出的阴极物质进入到蒸馏设备中。

对于蒸馏设备，没有特别的限定，可以使用本领域常规的用于金属汞蒸馏的设备。蒸馏出的金属汞进行回收或者经由管道和导入口直接回到上述液
25 流电池电解液的纯化装置中。这样的操作实现了金属汞的循环使用，有利于提高整个过程的效率。

本发明的纯化装置中，电解池包括上侧的阳极、下侧的阴极、存在于阳

极与阴极之间的隔膜、以及在阴极表面与隔膜之间的空间。

另外，本发明的纯化装置还包括：电源如直流稳压电源，其中阳极和阴极分别与电源的正极和负极连接；容纳阳极电解液的容器；容纳阴极电解液（即待纯化电解液）的容器；容纳金属汞和多孔导电材料的容器；分别与阳极
5 电解液和阴极电解液连接的循环泵等。

在本发明的实施方案中，阴极是一个空腔。在纯化电解液时，从导入/导出口导入金属汞和多孔导电材料作为阴极。阴极与阳极通过隔膜分隔。

在本发明的实施方案中，阳极电解液与本发明第一实施方式中的描述相同。

10 在本发明的实施方案中，使用待纯化的电解液作为阴极电解液。所述待纯化的电解液与上述<第一实施方式>中的待纯化的电解液相同。

在纯化电解液时，可通过循环泵使如上所述的阳极电解液以受控的方式流经阳极。例如，可将流动速度控制为0.1-10L/min。阳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
15 积，可以使得上述电解液尽可能的与阳极材料具有更多的反应表面。

在阳极电解液以受控的方式流经阳极的同时，从容纳有杂质金属离子的待纯化电解液的容器，通过循环泵将待纯化电解液作为阴极电解液以受控的方式通过隔膜与阴极表面之间的空间。待纯化电解液的流动速度可控制为0.1-10L/min。从充分地除去金属杂质离子的观点，该流动速度优选为
20 0.1-5L/min、更优选0.5-1L/min。

然后，接通电源，其中阳极和阴极分别与电源的正极和负极连接，从而对电解液进行充电，由此对电解液进行纯化。

在纯化时电解液时，根据具体的电极面积，可将电流控制在数十到数百安培，电压控制在1.5-2V。

25 为了除去浓度极低的金属杂质离子，采用了改进措施，将电极的比表面

积增大，例如可将石墨毡与汞电极相结合，利用石墨毡的表面多孔结构，将电极表面积增加20%-50%，相对于仅汞电极的情况。

在纯化进行完毕即杂质离子含量已满足要求或者进行到任意程度时，可以将金属汞从导入/导出口取出，并进行蒸馏以分为纯汞和金属残留物。而得到的纯汞可以作为阴极材料循环使用。关于蒸馏，通过通常的蒸馏操作进行即可。

另外，纯化可根据需要进行一次或多次，直至电解液中的金属杂质离子的含量满足要求。当需要纯化多次时，可将待纯化电解液用循环泵循环通过隔膜与阴极表面之间的空间。

10 本发明的纯化装置的重要特征在于，其可与其他待纯化电解液制备装置连接，将由所述电解液制备装置制备的电解液作为本发明的阴极电极液，从而可以由低纯度原料一次性制得高纯度电解液。

实施例

15 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售获得的常规产品。

比较例1

20 将工业纯度的氯化亚铁和氯化铬溶解于稀释的盐酸液中制成2.5mol/L的铁铬电解液。然后，以5L/min的流速通入2.5mol/L的铁铬电解液100L，使之流过石墨毡和石墨双极板组成的电解池阳极；以5L/min的流速通入2.5mol/L的铁铬电解液100L，使之流过由空腔和金属汞构成的电解池阴极。其中阴极的电极表面积为800cm²，金属离子杂质含量分别为：Cu含量为10ppm、
25 Ni含量为50ppm、Pt含量为5ppm、Au含量为500ppb、Ag含量为800ppb。

对电解池施加40mA/cm²的电流，从而使得阳极的Fe²⁺和Cr²⁺发生氧化反

应，阴极的杂质金属离子发生还原反应。利用泵使得阳极和阴极的电解液循环流过电解池五次，以达到最大限度去除杂质金属离子的目的。

纯化后的阴极电解液各杂质含量分别为：Cu含量为300ppb、Ni含量为600ppb、Pt含量为30ppb、Au含量为10ppb、Ag含量为20ppb，总含量为：955ppb，
5 即0.960ppm，约1ppm。

将纯化后的电解液装入常规反应面积为 25cm^2 ，正负极储液瓶分别为150ml的液流单电池进行充放电循环。

对电池进行持续充放电，并利用量气瓶持续收集负极产生的氢气。一共对电池进行600个小时不间断的充放电，负极共产生1679ml气体；放电容量
10 则下降了54%。

实施例1

除了引入石墨毡，将阴极的电极表面积增加到约 1100cm^2 、铁铬电解液的流速变为 $1\text{L}/\text{min}$ 之外，使用与比较例1相同的纯化装置和方法对比较例1中
15 纯化后的铁铬负极电解液进行进一步纯化。

进一步纯化后铁铬电解液中的各金属离子杂质含量分别为：Cu含量为10ppb、Ni含量为15ppb、Pt含量为3ppb、Au含量为0、Ag含量为8ppb，总含量为：36ppb。

利用纯化设备对铁铬电解液进行纯化处理以后，装入常规反应面积为
20 25cm^2 ，正负极储液瓶分别为150ml的液流单电池进行充放电循环。

对电池进行持续充放电，并利用量气瓶持续收集负极产生的氢气。一共对电池进行600个小时不间断的充放电，负极共产生低于12ml气体；放电容量则下降了1%。

将上述实施例1与比较例1进行比较可知，通过本发明的纯化方法进行纯化之后，极大地减少了负极产生的气体，即由1679ml降低为12ml，极大的提高了放电容量。另外，对纯化之后的汞阴极进行检测，未检测到Fe和/或Cr。

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。

权利要求书

1. 一种用于液流电池的铁铬电解液的纯化方法，其特征在于，包括如下步骤：

提供具有阳极、阳极电解液、阴极以及隔膜的电解池的步骤：

将待纯化的铁铬电解液通过阴极表面的步骤；

5 其中，所述阴极包括金属汞和多孔导电材料，所述待纯化的铁铬电解液在通过阴极表面时，在外接电流作用下，至少在部分阴极表面区域发生还原反应，

所述待纯化的铁铬电解液中包含Fe离子、Cr离子以及杂质金属离子，所述杂质金属离子包括Ag离子、Pt离子、Cu离子和Ni离子中的一种或多种，

10 其中，纯化后的杂质金属离子的总浓度为100ppb以下。

2. 根据权利要求1所述的纯化方法，其特征在于，所述杂质金属离子还包括Au离子、Bi离子、Sn离子、Pd离子中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的纯化方法，其特征在于，所述阴极与所述隔膜之间形成空间，以使得所述待纯化的铁铬电解液通过。

15 4. 根据权利要求1或2所述的纯化方法，其特征在于，所述阳极为包含碳系材料的阳极；所述阴极的多孔导电材料为多孔碳材料。

5. 根据权利要求4所述的纯化方法，其特征在于，所述阳极为石墨板和/或石墨毡。

20 6. 根据权利要求1或2所述的纯化方法，其特征在于，在所述纯化进行到任意程度时，将阴极取出，并通过蒸馏提纯及回收金属汞，继续作为阴极材料循环使用。

7. 根据权利要求1或2所述的纯化方法，其特征在于，在所述纯化进行完毕时，将阴极取出，并通过蒸馏提纯及回收金属汞，继续作为阴极材料循环使用。

25 8. 根据权利要求1或2所述的纯化方法，其中所述阳极电解液至少含有Fe²⁺离子和/或Cr²⁺离子。

9. 一种液流电池用铁铬电解液，其特征在于，其通过根据权利要求 1-8 任一项所述的纯化方法而获得。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/089603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C25D 21/00(2006.01)i; C25B 1/01(2021.01)i; H01M 8/18(2006.01)i; C25D 3/56(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C25D21 C25B1 H01M8 C25D3		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, WPABS, WPABSC, ENTXT, ENTXTC, DWPI, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE, 超星读秀知识, DUXIU, 超星读秀期刊, DUXIU JOURNAL: 铁铬, 电解液, 液流, 纯化, 金属杂质, 分离, 汞, 石墨毡, graphite felt, mercury, hg, iron, chromium, harmful metal ion?, purification, flow battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113564680 A (JIANGSU FANYU ENERGY CO., LTD.) 29 October 2021 (2021-10-29) claims 1-9	1-9
X	US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID et al.) 10 June 2010 (2010-06-10) abstract, and description, paragraphs 17-25, and claim 30	9
X	CN 112234238 A (ZHONGHAI STORAGE ENERGY TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 15 January 2021 (2021-01-15) embodiment 2	9
X	US 2011070483 A1 (KESHAVARZ MAJID et al.) 24 March 2011 (2011-03-24) description, paragraphs 9-27	9
X	CN 102884662 A (DEEYA ENERGY INC.) 16 January 2013 (2013-01-16) embodiment 3	9
Y	US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID et al.) 10 June 2010 (2010-06-10) abstract, and description, paragraphs 17-25, and claim 30	1-8
Y	CN 111647937 A (FOSHAN ARTEK FINISHING TECHNOLOGIES LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 12-16	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 June 2022		Date of mailing of the international search report 18 July 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/089603

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103993346 A (XI JINGLONG) 20 August 2014 (2014-08-20) description, paragraphs 4-5	1-8
Y	US 5976349 A (RHODIA CHIMIE SA) 02 November 1999 (1999-11-02) claim 1, and description, column 4, lines 26-30	1-8
A	CN 110858655 A (JIANGSU FANYU ENERGY CO., LTD.) 03 March 2020 (2020-03-03) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/089603

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113564680	A	29 October 2021	CN	113564680	B	07 December 2021
US	2010143781	A1	10 June 2010	WO	2010065938	A1	10 June 2010
				US	8852777	B2	07 October 2014
				IN	201003629	P4	03 December 2010
CN	112234238	A	15 January 2021	CN	112234238	B	25 May 2021
US	2011070483	A1	24 March 2011	WO	2010138945	A2	02 December 2010
				CN	102460812	A	16 May 2012
				US	8394529	B2	12 March 2013
				CN	102460812	B	31 December 2014
				IN	201109838	P4	15 February 2013
CN	102884662	A	16 January 2013	US	2010261070	A1	14 October 2010
				WO	2011112525	A1	15 September 2011
				US	8951665	B2	10 February 2015
				CN	102884662	B	27 January 2016
				ZA	201206757	A	27 November 2013
CN	111647937	A	11 September 2020	CN	111647937	B	30 November 2021
CN	103993346	A	20 August 2014		None		
US	5976349	A	02 November 1999	JP	H10509685	A	22 September 1998
				EP	0793620	A1	10 September 1997
				BR	9509799	A	30 September 1997
				WO	9615984	A1	30 May 1996
				FR	2727102	A1	24 May 1996
				MX	9703602	A	30 August 1997
				CN	1164221	A	05 November 1997
				AU	4181896	A	17 June 1996
				NO	972250	A	21 July 1997
				KR	98700232	A	30 March 1998
				ZA	9510651	A	28 August 1996
CN	110858655	A	03 March 2020	WO	2020038383	A1	27 February 2020
				CN	110858655	B	10 August 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/089603

<p>A. 主题的分类</p> <p>C25D 21/00(2006.01)i; C25B 1/01(2021.01)i; H01M 8/18(2006.01)i; C25D 3/56(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C25D21 C25B1 H01M8 C25D3</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXTX, WPABS, WPABSC, ENTXT, ENTXTC, DWPI, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE, 超星读秀知识, 超星读秀期刊 : 铁铬, 电解液, 液流, 纯化, 金属杂质, 分离, 汞, 石墨毡, graphite felt, mercury, hg, iron, chromium, harmful metal ion?, purification, flow battery</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 113564680 A (江苏泛宇能源有限公司) 2021年10月29日 (2021 - 10 - 29) 权利要求1-9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 摘要, 说明书第17-25段, 权利要求30</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112234238 A (中海储能科技北京有限公司) 2021年1月15日 (2021 - 01 - 15) 实施例2</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2011070483 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2011年3月24日 (2011 - 03 - 24) 说明书第9-27段</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102884662 A (迪亚能源公司) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 实施例3</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 摘要, 说明书第17-25段, 权利要求30</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111647937 A (佛山亚特表面技术材料有限公司) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第12-16段</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 113564680 A (江苏泛宇能源有限公司) 2021年10月29日 (2021 - 10 - 29) 权利要求1-9	1-9	X	US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 摘要, 说明书第17-25段, 权利要求30	9	X	CN 112234238 A (中海储能科技北京有限公司) 2021年1月15日 (2021 - 01 - 15) 实施例2	9	X	US 2011070483 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2011年3月24日 (2011 - 03 - 24) 说明书第9-27段	9	X	CN 102884662 A (迪亚能源公司) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 实施例3	9	Y	US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 摘要, 说明书第17-25段, 权利要求30	1-8	Y	CN 111647937 A (佛山亚特表面技术材料有限公司) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第12-16段	1-8
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 113564680 A (江苏泛宇能源有限公司) 2021年10月29日 (2021 - 10 - 29) 权利要求1-9	1-9																								
X	US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 摘要, 说明书第17-25段, 权利要求30	9																								
X	CN 112234238 A (中海储能科技北京有限公司) 2021年1月15日 (2021 - 01 - 15) 实施例2	9																								
X	US 2011070483 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2011年3月24日 (2011 - 03 - 24) 说明书第9-27段	9																								
X	CN 102884662 A (迪亚能源公司) 2013年1月16日 (2013 - 01 - 16) 实施例3	9																								
Y	US 2010143781 A1 (KESHAVARZ MAJID等) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 摘要, 说明书第17-25段, 权利要求30	1-8																								
Y	CN 111647937 A (佛山亚特表面技术材料有限公司) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第12-16段	1-8																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年6月20日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年7月18日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>徐楠楠</p> <p>电话号码 86-(20)-28950517</p>																								

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 103993346 A (奚经龙) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20) 说明书第4-5段	1-8
Y	US 5976349 A (RHODIA CHIMIE SA) 1999年11月2日 (1999 - 11 - 02) 权利要求1, 说明书第4栏第26-30行	1-8
A	CN 110858655 A (江苏泛宇能源有限公司) 2020年3月3日 (2020 - 03 - 03) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/089603

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113564680	A	2021年10月29日	CN	113564680	B	2021年12月7日
US	2010143781	A1	2010年6月10日	WO	2010065938	A1	2010年6月10日
				US	8852777	B2	2014年10月7日
				IN	201003629	P4	2010年12月3日
CN	112234238	A	2021年1月15日	CN	112234238	B	2021年5月25日
US	2011070483	A1	2011年3月24日	WO	2010138945	A2	2010年12月2日
				CN	102460812	A	2012年5月16日
				US	8394529	B2	2013年3月12日
				CN	102460812	B	2014年12月31日
				IN	201109838	P4	2013年2月15日
CN	102884662	A	2013年1月16日	US	2010261070	A1	2010年10月14日
				WO	2011112525	A1	2011年9月15日
				US	8951665	B2	2015年2月10日
				CN	102884662	B	2016年1月27日
				ZA	201206757	A	2013年11月27日
CN	111647937	A	2020年9月11日	CN	111647937	B	2021年11月30日
CN	103993346	A	2014年8月20日		无		
US	5976349	A	1999年11月2日	JP	H10509685	A	1998年9月22日
				EP	0793620	A1	1997年9月10日
				BR	9509799	A	1997年9月30日
				WO	9615984	A1	1996年5月30日
				FR	2727102	A1	1996年5月24日
				MX	9703602	A	1997年8月30日
				CN	1164221	A	1997年11月5日
				AU	4181896	A	1996年6月17日
				NO	972250	A	1997年7月21日
				KR	98700232	A	1998年3月30日
				ZA	9510651	A	1996年8月28日
CN	110858655	A	2020年3月3日	WO	2020038383	A1	2020年2月27日
				CN	110858655	B	2021年8月10日