



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108475802 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680079013.X

哈维尔·鲁比奥-加西亚

(22)申请日 2016.12.13

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

(30)优先权数据

代理人 何冲 黄隶凡

1522003.1 2015.12.14 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.07.13

H01M 8/18(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 8/20(2006.01)

PCT/GB2016/053922 2016.12.13

H01M 8/1009(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

H01M 8/04186(2006.01)

W02017/103578 EN 2017.06.22

(71)申请人 英佩雷尔创新有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 奈杰尔·布兰登

弗拉迪米尔·尤菲特

安东尼·库克尔那克

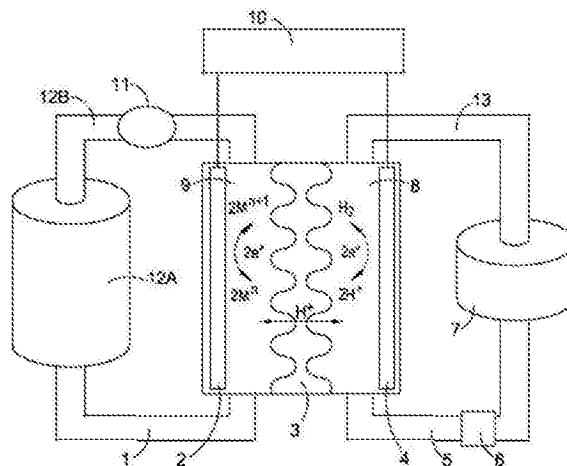
权利要求书3页 说明书15页 附图20页

(54)发明名称

再生燃料电池

(57)摘要

提供了能够在功率输送模式和能量储存模式下工作的再生燃料电池。所述电池可包括在阳极隔室中的可逆氢气阳极、在阴极隔室中的可逆阴极和将所述阳极隔室与所述阴极隔室分隔的隔膜，所述隔膜能够选择性地使质子通过。所述阴极隔室内可以提供添加剂。



1. 一种再生燃料电池,能够在功率输送模式下工作和在能量储存模式下工作,在所述功率输送模式下,所述再生燃料电池通过在阳极处和在阴极处电化学反应产生电功率,在所述能量储存模式下,所述再生燃料电池消耗电功率来产生所述电化学反应活性物质,所述电池包括:

可逆的氢气阳极,在阳极隔室中;

可逆的阴极,在阴极隔室中;

将所述阳极隔室与所述阴极隔室分隔的隔膜,所述隔膜能够选择性地使质子通过;

导管,被配置为,在所述功率输送模式下,供应电化学反应活性物质至所述阳极和至所述阴极,在所述能量储存模式下,运送生成的电化学反应活性物质远离所述阳极和远离所述阴极;

其中,在所述阳极处的氧化还原反应为:



在所述阴极处的氧化还原反应选自:



所述阴极隔室包含添加剂,所述添加剂包括以下中的一种:

(i) Ti (IV)、

(ii) Al (III)、

(iii) 表面活性剂、

(iv) 螯合剂、

(v) 聚合物、以及

(vi) 树枝状聚合物。

2. 根据权利要求1所述的再生燃料电池,其特征在于,在所述阳极处的氧化还原反应为:



3. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,所述阴极隔室包含含有Ti (IV)的添加剂。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,所述阴极隔室包含Ti (SO₄)₂。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,所述阴极隔室包含TiO²⁺离子。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,包括至少一个容器,所述容器被配置为容纳含有阴极电化学反应活性物质的液体阴极电解质,在所述功率输送模式下,第一容器与阴极电解质隔室相连,用于将含有电化学反应活性物质的液体阴极电解质输送至所述阴极电解质隔室。

7. 根据权利要求6所述的再生燃料电池,其特征在于,在所述能量储存模式下,所述至少一个容器与所述阴极电解质隔室相连,用于从所述阴极电解质隔室接收含有生成的电化学反应活性物质的阴极电解质。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,包括至少一个容器,所述容器被配置为容纳含有用过的电化学活性物质的液体阴极电解质,在所述功率输送模式下,第二容器与所述导管相连,用于从所述阴极电解质隔室接收含有用过的电化学活性物质的阴极电解质。

9. 根据权利要求8所述的再生燃料电池,其特征在于,在所述能量储存模式下,所述至少一个容器与所述导管相连,用于将所述含有用过的电化学活性物质的阴极电解质供应至所述阴极电解质隔室。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,包括加压气体源容器,所述加压气体源容器被配置为容纳氢,在所述功率输送模式下,气体源可与所述阳极相连。

11. 根据权利要求10所述的再生燃料电池,其特征在于,在所述能量储存模式下,所述加压气体源容器可与所述阳极相连以接收所述能量储存模式下产生的氢。

12. 根据权利要求11所述的再生燃料电池,其特征在于,包括至少一压缩器,所述压缩器被配置为将所述能量储存模式下在所述阳极处生成的氢加压以储存在所述加压气体源容器中,可选地还包括氢膨胀器-发电机,所述氢膨胀器-发电机由于压缩气体的膨胀而输送电力。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,所述隔膜是质子交换膜。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的再生燃料电池,其特征在于,所述隔膜对氢离子和溶剂化的氢离子是多孔的。

15. 一种再生燃料电池的工作方法,a) 在功率输送模式下,所述再生燃料电池通过在阳极处和在阴极处电化学活性物质的反应产生电功率,以及b) 在能量储存模式下,所述再生燃料电池消耗电功率来产生所述电化学活性物质,所述电池包括:

可逆的氢气阳极,在阳极隔室中;

可逆的阴极,在阴极隔室中;

将所述阳极隔室与所述阴极隔室分隔的隔膜,所述隔膜能够选择性地使质子通过;

其中所述方法包括:在所述功率输送模式下,运送电化学活性物质至所述阳极和至所述阴极,在所述能量储存模式下,运送生成的电化学活性物质远离所述阳极和远离所述阴极,

其中,在所述阳极处的氧化还原反应为:



在所述阴极处的氧化还原反应选自:



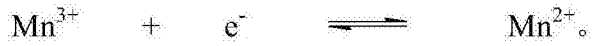
所述阴极隔室包含添加剂,所述添加剂包括以下中的一种:

(i) Ti (IV)、

(ii) Al (III)、

- (iii) 表面活性剂、
- (iv) 螯合剂、
- (v) 聚合物、以及
- (vi) 树枝状聚合物。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其特征在于, 在所述阴极处的氧化还原反应为:



17. 根据权利要求15或16所述的方法, 其特征在于, 所述阴极隔室包含含有Ti (IV) 的添加剂。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述再生燃料电池是权利要求1至14中任一项所述的再生燃料电池。

再生燃料电池

技术领域

[0001] 本发明通常涉及再生燃料电池(regenerative fuel cell,RFC)技术领域。更具体地,本发明涉及RFC技术中添加剂的使用。

背景技术

[0002] 再生燃料电池及其用于储存和输送电力的方法已为人所知多年。它们是由于能量储存和功率输送的电化学装置。在功率输送阶段,电化学活性物质被提供给电极,在此它们进行电化学反应来产生电化学功率。在储存阶段,电功率用于使电化学活性物质再生并将其储存。

[0003] 因为电化学活性物质可以与电极隔室分开储存并在需要时供应,因此该设备的发电能力可以相当大且是可扩展的。

[0004] 电化学反应发生在离子转运系统(例如隔膜)的任一侧,其中载流子可以通过隔膜来运输或交换。

[0005] 这些再生燃料电池(RFC)系统中的基本电化学过程可以通过简单的氧化还原反应式来描述,其中反应在系统的能量储存模式下以一个方向进行,而在系统的功率输送模式期间以相反的方向进行,术语“氧化还原”定义了还原和互补的氧化一起发生的反应。

[0006] 然而,尽管这看似是简单的电化学过程,在实际应用中实现这些系统遇到了较多限制。实际问题包括危险材料的使用、效率低下、系统尺寸、电解质流动的堵塞和阻塞、物质交叉、气体的形成,尤其是材料成本和设备成本。这些阻止了RFC在工业中被广泛采用。

[0007] 能量储存技术具有广泛的潜在应用。大多数可再生能源技术不能轻易调整其功率输出以满足波动需求,因此能源储存对于实现低碳/可再生能源的实施具有重要意义。能量储存技术还可以用作远程功率源,以确保恒定的功率供应和质量,并且可以用于通过在电力便宜时储存能量并在高峰时间分配储存的能量来减少电力成本。

[0008] 所有具有金属氧化还原对的再生燃料电池所面临的缺点之一是,当金属离子被电化学还原时会发生氢和/或氧的共析出。

[0009] Livshits等人研究了采用氢气和液体溴电解质的液体/气体燃料电池(Electrochemistry Communications,2006,vol.8(8),1358-62)。随后,通过EnStorage流系统(EnStorage Flow Systems)将氢-溴燃料电池改造成RFC。虽然已经证明了该系统具有高放电输出功率,但是使用该系统存在一些缺点,包括催化剂稳定性低以及运行期间析出溴气体。最近W02011/089518提出了氢-溴再生燃料电池,还提及了使用氢-铁氧化还原系统。然而,由于二价铁/三价铁氧化还原对的标准电化学势低(0.77V vs SHE),该氢-铁系统在放电时的平均工作电压甚至会更低(事实上,它是已知再生燃料电池中最低的),这对于实际的氧化还原电池应用来说是显著的缺点。另一种已经研究的液体/气体RFC是钒/空气RFC(Hosseiny,S.S.,et al,Electrochemistry Communications,2011,vol.13,751-754);然而,该系统的效率较低,电密度较低并且可再充电性较差。

[0010] 认识到再生燃料电池不同于标准燃料电池是非常重要的。标准燃料电池消耗燃料

并且通常仅以功率输送模式运行；它们不能以能量储存模式运行（在其中储存功率），或者如果它们可以，则仅以非常低效的方式进行。此外，在燃料电池中逆转电化学反应可导致对催化剂的永久损伤。标准燃料电池仅针对在能源产生模式下工作优化，而燃料电池针对以组合的功率输送模式和能量储存模式下工作优化。因此，只有易于可逆的电化学反应可用于再生燃料电池，而在某些燃料电池（如直接醇、或直接硼氢化物燃料电池或氢/氧燃料电池）中，反应不必是可逆的，而且的确它们通常不是可逆的。由于这些考虑，虽然在燃料电池明确地使用半电池的情况下，所述半电池均使用易于可逆的氧化还原反应，但是与标准燃料电池相比，再生燃料电池通常会使用至少一个不同的电化学反应，例如“Advancements in the Direct Hydrogen Redox Fuel”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (2) B11-B15 (2008) 中所公开的氢-I 系统，这种系统可以用于燃料电池和再生燃料电池两者。

[0011] 另外，在放电期间的平均工作电压是重要的。低电压系统会需要更多数量的电串联的电池来增加电压，或设计定制的功率转换器以处理低电压-高电流系统，这增加了系统的复杂性和成本。

[0012] 因此，寻找用于再生燃料电池的两个氧化还原对是具有挑战性的任务，该两个氧化还原对是可逆的、在实践性浓度下可溶（约1M或更高）、在偶对的标准电极电势 (E°/V) 之间具有合适的电势差并且克服现有技术中的问题。

[0013] W02013104664 (A1) 通过提供氢气/溶解金属离子再生燃料电池来克服上述问题，其中该金属选自钒、铈、锰或其稳定的和电化学可逆的水性络合物。钒、铈和锰具有比较高的电化学氧化还原电势：

[0014]

氧化还原反应	标准电势 E_0
$Ce^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.72 V
$Mn^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1.54 V
$VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons VO_2^{2+} + H_2O$	0.99 V

[0015] 在特别优选的实施例中，W02013104664 (A1) 提供了氢/溶解的钒离子再生燃料电池。本发明的再生燃料电池，特别是氢/钒离子体系至少部分地克服了目前使用的全钒RFCs (VRBs) 的问题，其成本通过将所需昂贵的钒的量减半而显著降低。此外，用氢气压缩气体储存容器替换大型液体电解质储罐大大减少了再生燃料电池占用的空间量，这进一步降低了成本。其他优势包括由于氢氧化反应较低的超电势导致的系统的输出功率增加。优选的氢/钒RFC提供了进一步的优势，即现有的钒/钒RFC系统可以很容易地用氢阳极代替钒阳极，从而通过防止需要安装整个系统来降低安装本发明再生燃料电池的投资成本。因此，该改装方面克服了那些已经在现有技术投入大量资金的人使用新系统的缺陷，这是本发明的重要的方面。

[0016] 虽然W02013104664A1中公开的RFC克服了问题，但是效率低下、系统尺寸、电解质流动的堵塞和阻塞、离子交换膜污染和高投资成本的问题仍然阻碍RFC被业界广泛采用。

[0017] 例如，Mn是在能源储存应用中令人感兴趣的具有高氧化还原电势 ($E^{\circ} Mn(III)/Mn(II) = 1.51 V$) 的丰富且便宜的金属。然而，由于不期望的沉淀反应，基于Mn

的电解质在再生燃料电池中的实施至今一直难以实现。在电池充电期间,如以下方程式所示,产生了Mn(III),该离子自发地经历歧化作用,导致MnO₂沉淀,结果电池容量降低。

[0018] $2\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ 方程式1

[0019] 液相中较高的金属溶解度允许较高的电池能量密度,降低电解质流动堵塞和阻塞的频率,并降低了离子交换膜污染。在本文中,本发明涉及氢(阳极)/液体电解质(阴极)再生燃料电池中的包含有机和/或无机添加剂的液体电解质,其可导致性能的改善。这对该系统的成本以及目前为止尚未报道的电池的效率 and 能量密度有显著的积极影响。

[0020] 再生燃料电池通常可以通过其“配管(plumbing)”与燃料电池区分开来。再生燃料电池具有将燃料供应至电极以用于功率输送阶段的导管,以及用于将用过的燃料引导到储存室以便其可以再生的导管。通常燃料会是以电解质的形式在功率输送阶段后被排出,在该情况下,导管还将被布置成在能量储存模式期间将排出的(或用过的)电解质引导至储存室并将其供应回其半电池,例如,通过使用适当的泵进行。相反,燃料电池不能设置为在能量储存模式下运行以电化学地补充耗尽的电解质。在具有容纳气体电极的半电池的再生燃料电池的情况下,通常提供压缩机以压缩在能量储存模式期间产生的气体,以使其能够被收集在压缩气体存储罐中以用于未来的功率输送阶段(尽管在电极是氧电极的情况下既不需要压缩机也不需要存储罐,因为可从大气中免费获得氧气)。相反,燃料电池通常不具有这种压缩机。

发明内容

[0021] 本发明由所附权利要求限定。

[0022] 本发明涉及再生燃料电池(RFC),即配置为用于能量储存和功率输送的电化学装置,并且具有由能够选择性穿过质子的隔膜所分隔的阳极电解质隔室和阴极电解质隔室,即隔膜可以传递质子,例如通过质子选择性渗透或隔膜是质子交换膜。具体地,本发明涉及在电解质配方中使用添加剂来改进系统。

[0023] 根据再生燃料电池领域的标准术语,术语“阳极”和“阴极”由功率输送模式下电极的功能来定义。为了避免混淆,在RFC的两种操作模式(功率输送和能量储存)中保持用相同的术语表示相同的电极。术语“阳极电解质”和“阴极电解质”将用于表示与“阳极”和“阴极”接触的电解质。

[0024] 在功率输送模式下,电化学活性物质在阳极处被氧化,并且电化学活性物质在阴极处被还原以形成反应后(或“用过的”)物质。在能量储存模式下,电化学系统逆转,“用过的”阴极物质在阴极处电化学地被氧化以再生相应的电化学活性物质。可理解的是,在功率输送模式下在氢气阳极处的氧化还原反应不会产生任何“用过的”物质,因为电化学活性物质(氢气)转化为溶解于电解质的质子。质子选择性地穿过分隔阳极隔室和阴极隔室的隔膜,从隔膜的阳极侧进入隔膜的阴极侧。在功率输送模式期间,在阳极处的氢气被氧化,期间产生的电子由集电器收集。然而,任何未反应的氢气可以通过一个或多个导管被转移而远离阳极隔室并返回加压气体源容器。在能量储存模式下,质子选择性穿过将阳极隔室和阴极隔室分开的隔膜,从隔膜的阴极侧进入隔膜的阳极侧,质子在阳极处被还原以再生氢气,其形成了阳极电化学活性物质。

[0025] 因此,根据本公开的一个方面,提供了能够在功率输送模式下工作和在能量储存

模式下工作的再生燃料电池,在功率输送模式下,该电池通过在阳极处电化学活性物质的反应和在阴极处不同电化学活性物质的反应产生电功率,在能量储存模式下,该电池消耗电功率来产生所述电化学活性物质,该电池包括:

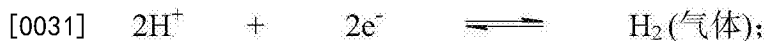
[0026] • 可逆的氢气阳极,在阳极隔室中;

[0027] • 可逆的阴极,在阴极隔室中;

[0028] • 将该阳极隔室与该阴极隔室分隔的隔膜,该隔膜能够选择性地使质子通过;

[0029] • 导管,被配置为在所述功率输送模式下将电化学活性物质供应至该阳极和至该阴极,在所述能量储存模式下携带生成的电化学活性物质远离该阳极和远离该阴极;

[0030] 其中在该阳极处的氧化还原反应为:



[0032] 在该阴极处的氧化还原反应是选自以下的一种:



[0036] 金属离子例如 Al^{3+} 、 TiO^{2+} 、 Ti^{4+} 或有机金属例如表面活性剂、螯合剂、聚合物或树枝状聚合物,作为添加剂而存在。

[0037] 对于再生燃料电池的阴极侧,电化学活性物质存在于供应至阴极电解质电极隔室的液体阴极电解质中。对于阳极,电化学活性物质是氢,阳极电解液电极是气体可透性电极。

[0038] 阴极电解质中存在的电化学活性物质可以被储存于第一容器中,以准备用于在功率输送模式下传递至阴极隔室。对于阳极,电化学活性物质为氢气,并将通常是以加压气体源的形式。

[0039] 在功率输送模式期间,用过的阴极电解质被收集在容器中,该容器可以是第一容器或单独的第二容器。在能量储存模式期间,用过的电解质可以从容器供应至的阴极隔室,在该阴极隔室中,电化学活性物质再生。第一容器和第二容器(如果提供的话)可以是单个容器的不同隔室。

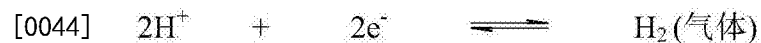
[0040] 再生燃料电池可以另外包括泵,其使液体阴极电解质经储存容器和阴极隔室之间的导管而循环。如上所述,再生燃料电池可包括压缩机,其使氢气在电化学电池外部的源容器中在压力下储存。再生燃料电池还可以另外包括干燥器,其在氢气存储于源容器之前干燥氢气。再生燃料电池还可以装配有氢膨胀器-发电机,所述氢膨胀器-发电机由于气体的膨胀而输送电力。

[0041] 电化学反应可以在分散的阳极和阴极处发生,或尤其在气体阳极的情况下发生,它们通常在气体隔膜/催化气体电极界面发生,因此,识别分散的阳极和阴极可能并不总是容易的,并且阳极和阴极的主要表现可能仅仅是阳极集电器和阴极集电器,这促进了从外部电路向电极提供电子以及从电极向外部电路移除电子。(在功率输送模式下,阳极集电器会转移电子远离阳极而到达外部电路,而阴极集电器会将电子从外部电路供应至阴极。而在能量储存模式下,这将是相反的)

[0042] 阳极为多孔气体电极,而阴极可以为多孔或无孔电极,尽管多孔电极是优选的。合

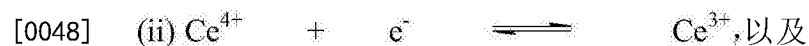
适的电极的例子是本领域熟知的。催化的多孔碳电极在本发明中是尤其优选的,例如催化的碳纸、布、毡或复合材料。碳可以为石墨的,无定形的或具有玻璃状结构。在本发明尤其优选的实施例中,阳极是催化电极,阴极是非催化电极。由于在阴极处的氧化还原反应通常不需要催化,使用仅一个电极是催化的再生燃料电池可以使再生燃料电池的生产成本显著降低;有可能但并非必须使用一些非贵金属催化剂,与使用贵金属催化剂相比,这也会降低成本。阳极中所使用的催化剂可以属于贵金属例如铂、钯、铱、钌、铑、钐、或其组合,包括:合金例如铂/钌合金;或二元催化剂例如PtCo、PtNi、PtMo;或三元催化剂PtRuMo、PtRuSn、PtRuW等;或硫族化合物/氧化物如RuSe、Pt-MoO_xd等。由于阴极电解质物质的交叉作用,一些二元/三元或非纯金属催化剂可能更容忍可能的催化中毒。与正常的催化燃料电池气体电极相比,贵金属的量可以显著减少,因为RFC不需要以与常规燃料电池相同的高功率模式操作。

[0043] 存在于阳极半电池的电化学活性物质是氢气。因此,在阳极处发生的氧化还原反应是



[0045] 氢气储存在阳极隔室外部的容器中,该容器可以为加压的气体源容器。在功率输送模式下,通过一个或多个导管可以将氢气供应至阳极隔室,在能量储存模式下,通过一个或多个导管可以将氢气从阳极隔室运送出去。

[0046] 存在于阴极半电池的电化学活性物质可以是V⁵⁺、Ce⁴⁺或Mn³⁺中的一种,各自的“用完的”物质为V⁴⁺、Ce³⁺或Mn²⁺。因此,在阴极处发生的氧化还原反应选自



[0050] 在优选的实施例中,在阴极处发生的氧化还原反应为



[0052] 另外,阴极电解质含有添加剂,其能帮助防止不期望的沉淀反应发生。添加剂可以为无机添加剂或有机添加剂。当添加剂为有机添加剂时,其可以为表面活性剂,聚合物或树枝状聚合物。当它是无机添加剂时,它可以是金属离子的来源。具体而言,无机添加剂可以是Al³⁺、TiO²⁺或Ti⁴⁺的来源。

[0053] 本发明的再生燃料电池提供了优势/克服了以上讨论的问题,最显著的是,(a)与当前使用的全钒RFC (VRB) 相比,通过减半所需的贵金属离子尤其是钒的量,减少了成本,(b)由于用氢的压缩气体储存容器替换VBR中的大的液体电解质储存罐,减少了再生燃料电池所占据的空间量,(c)由于氢氧化反应的超电势较低,增加了系统的输出功率,(d)在优选的氢/钒RFC的情况下,它可以改装到现有的VRB上,减少了替换VRB所需的资金投入,以及(e)减少了电活性物质的沉淀率,这又导致金属在液相中的溶解度更高,从而使得的电池能量密度较高并降低电解质流动的堵塞和堵塞频率以及减少离子交换膜污染。

[0054] 可以理解,虽然阴极半电池中存在的电化学活性物质被称为游离阳离子例如Mⁿ⁺,但是其可以以任何稳定的带正电络合物的形式存在于阴极电解质溶液中,例如氧化物络合物如VO₂⁺和VO²⁺、或由表面活性剂、聚合物、树枝状聚合物添加剂形成的络合物。带正电络合

物的性质将取决于用于产生阴极电解质溶液的物质。例如,当阴极半电池中存在的电化学活性物质是钒,可以使用四价钒氧化物(VO_2),硫酸氧钒(VOSO_4)或五价钒氧化物(V_2O_5), $\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$ 或三价碳酸铈 $\text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{CO}_3)_3$ 制备液体阴极电解质。当阴极半电池中存在的电化学活性物质是锰时,可以使用二价锰(MnSO_4)或二价碳酸锰(MnCO_3)来制备液体阴极电解质。电解质通常会含水的。

[0055] 阴极半电池中的电化学活性物质存在于液体电解质中。酸性电解质是本领域熟知的,根据本发明,可以使用任何标准酸性电解质。优选的电解质包括硫酸,其可以是浓硫酸,甲磺酸(MSA)或三氟甲磺酸(TFSA)的水溶液或其混合物,最优选的是硫酸。由于氧化还原对例如Ce和Mn的高电势,使用有机酸电解质会是优选的,以便在能量储存模式(放电)下使氧气生成最小化。任何其他强酸的使用是不禁止,只要该酸可以形成可溶性金属离子而不还原或氧化阴极电解质。阴极电解质中电化学活性物质的浓度决定了再生燃料电池的功率和能量密度。因此,阴极电解质中的电化学活性物质的浓度优选至少0.2M、更优选大于0.5M,例如,大于1M或大于1.5M。因为在较高浓度下电解质的沉淀成为越来越多的问题,电化学活性物质的最大实际浓度通常会由其在电解质中的溶解性控制,优选避免电池中沉淀物质的存在,因为它会干扰电解液的流动和所讨论的再生燃料电池的功能。

[0056] 将阳极隔室与阴极隔室分隔的隔膜是能够选择性运送质子(氢离子)的隔膜,这意味着该隔膜可以是质子交换膜或质子可透性膜。优选地,该隔膜是质子交换膜。质子交换膜是本领域熟知的,例如,由DuPont生产的Nafion™离子交换膜。虽然Nafion™膜具有良好的质子传导性和良好的化学稳定性,但是其具有许多缺点,包括钒阳离子渗透性高,成本高。因此在另一种优选的实施例中,该隔膜是对金属离子例如钒、铈和锰阳离子基本上不可透的。

[0057] 添加剂包括以下中的一种或多种:磷酸铵、磷酸钾、碳酸铵、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚马来酸、丙氨酸、甘氨酸、聚磷酸钠、三聚磷酸钠、硫酸铵、硫酸钾、聚苯乙烯磺酸、Teric PE61、ICI、Teric BL8、ICI、Flocon-100、Calgon EL-5600、Briquest 3010-25、pHreedom、SHMP、 K_2SO_4 、 K_3PO_4 、 KHSO_4 、乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMP)和CL-4000。这些添加剂可以找到特别的用途,其中在阴极处的氧化还原反应为



[0058] 的确,根据另一个方面,提供了能够在功率输送模式下工作和在能量储存模式下工作的再生燃料电池,在功率输送模式下,该电池通过在阳极和阴极处电化学活性物质的反应而产生电功率,在能量储存模式下,该电池消耗电功率来产生所述电化学活性物质,该电池包括:

[0059] • 可逆的氢气阳极,在阳极隔室中;

[0060] • 可逆的阴极,在阴极隔室中;

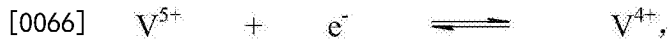
[0061] • 将该阳极隔室与该阴极隔室分隔的隔膜,该隔膜能够选择性地使质子通过;

[0062] • 导管,被配置为在所述功率输送模式下供应电化学活性物质至该阳极和至该阴极,在所述能量储存模式下携带生成的电化学活性物质远离该阳极和远离该阴极;

[0063] 其中在该阳极处的氧化还原反应为:



[0065] 在该阴极处的氧化还原反应为:



[0067] 并且阴极隔室包含添加剂。该添加剂可包含以下的一种或多种:氯化氢,磷酸铵,磷酸钾,另一种磷酸盐,碳酸铵、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚马来酸、丙氨酸、甘氨酸、聚磷酸钠、三聚磷酸钠、硫酸铵、硫酸钾、聚苯乙烯磺酸、Teric PE61、ICI、Teric BL8、ICI、Flocon-100、Calgon EL-5600、Briquest 3010-25、pHreedom、SHMP、K₂SO₄、K₃PO₄、KHSO₄、乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMP)和CL-4000。还可以提供相应的方法。本领域技术人员可认识到的,应用于一个方面的优选或任选特征也可以应用于另一个方面。

附图说明

[0068] 图1是本发明的液体/气体再生燃料电池的截面示意图(术语“液体”和“气体”是指在电化学反应活性物质供应给两个电极时的相态)。

[0069] 图2是使用0.23M钒的钒/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0070] 图3A示出了在变化的电流密度下,使用0.23M钒的钒/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0071] 图3B示出了在变化的流速下,使用0.23M钒的钒/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0072] 图4A示出了在50ml/min的流速下,使用0.23M钒的钒/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0073] 图4B示出了在100ml/min的流速下,使用0.23M钒的钒/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0074] 图5示出了在100ml/min的流速下,使用1.0M钒的钒/氢再生燃料电池的功率密度曲线;该图示出了合并的I-V曲线(左)和功率曲线(右)。

[0075] 图6示出了在50ml/min的流速和20mA/cm²的电流密度下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池经过4个循环的充电/放电曲线。

[0076] 图7示出了在50ml/min的流速和变化的电流密度下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0077] 图8示出了在20mA/cm²的电流密度和变化的流速下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0078] 图9示出了在50ml/min的流速和0.001A/s, 20s/p,以及在变化的充电状态下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0079] 图10示出了在50ml/min的流速下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄伴随0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池经过4个循环的充电/放电曲线。

[0080] 图11示出了在50ml/min的流速和可变的电流密度下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄伴随0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0081] 图12示出了在50ml/min的流速和20mA/cm²的电流密度下,在变化的锰浓度下的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0082] 图13示出了在50ml/min的流速和0.001A/s和20s/点的扫描速率下,使用在5M H₂SO₄中0.2M Ti(SO₄)₂在不同锰浓度下的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0083] 图14示出了在50ml/min的流速和0.001A/s和20s/点的扫描速率下,使用0.2M MnSO₄和0.2M Ti(SO₄)₂在不同酸浓度下的的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0084] 图15示出了在50ml/min的流速和0.001A/s和20s/点的扫描速率下,在变化的充电状态下,使用5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄和0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0085] 图16示出了含有或不含Ti(IV)的锰/氢再生燃料电池的容量保持的比较。

[0086] 图17示出了在20mA/cm²的电流密度下,使用3M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的充电和放电曲线。

[0087] 图18示出了在20mA/cm²的电流密度下,使用3M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄和0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池的充电和放电曲线。

[0088] 图19A示出了使用HCl作为辅助电解质的H₂-V RFB在50、75和100mA cm⁻²下的恒流充电和放电。

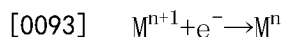
[0089] 图19B示出了在75mA cm⁻²下恒流充电和放电下的库伦效率、电压效率、能量效率和比容量。电解质为6M HCl中的2.5M VOSO₄。液体流速为50mL min⁻¹。气体流速为:100mL min⁻¹。

[0090] 图20示出了使用0.2M NH₄H₂PO₄作为添加剂,H₂-V RFB在50mA cm⁻²下的恒流充电和放电。液体流速为50mL min⁻¹。气体流速为:100mL min⁻¹。

具体实施方式

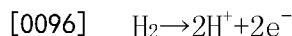
[0091] 图1示出了再生燃料电池的示意图,其中用于产生功率的电化学活性物质是(a)氢气(供应至阳极)和(b)溶解于液体电解质中金属离子(供应至阴极)。

[0092] 在功率输送模式下,通过泵(11)将含有电化学活性物质Mⁿ⁺¹的液体阴极电解质从阴极电解质储存容器的隔室(12A)经过导管(12B)泵入阴极电解质隔室(9),在此根据以下半反应,该液体阴极电解质在阴极(2)处被还原:



[0094] 然后含有用过的电解质物质Mⁿ的阴极电解质运送远离阴极电解质隔室经过第二导管(1)进入阴极电解质储存容器(12A),在此,该阴极电解质储存在与新鲜阴极电解质隔室分隔的隔室内。阴极电解质还包含添加剂。

[0095] 阳极和至少部分阳极电解质隔室(8)由多孔气体流动电极形成,氢气从加压气体源容器(7)经过导管(23)供应至阳极/阳极隔室(8),在此根据以下半反应,氢气被氧化成质子(H⁺):



[0097] 电流由集电器(4)收集。质子交换膜(3)将阳极电解质隔室和阴极电解质隔室(8和9)分隔,选择性地将质子从阳极电解质侧运送至阴极电解质侧以平衡电荷,从而完成电路。任何未反应的氢从阳极电解质隔室(8)经第二导管(5)运送回加压气体源容器(7)。

[0098] 在能量储存模式下,该系统逆转,使得电化学活性物质Mⁿ从阴极电解质储存容器(12A)经过导管(2)被泵入阴极电解质隔室(9),在此,用过的电解质物质Mⁿ在阴极(2)处氧化以形成电化学活性物质Mⁿ⁺¹。获得的再生电解质由泵(11)从阴极电解质容器(9)经第二导管(12B)转移至阴极电解质储存容器(12A)。同时,在质子交换膜(3)的阳极侧的质子在多孔

气体电极(4)处被催化还原成氢气;氢气从多孔阳极(4)经导管(5)转移出来,可选地在储存于加压气体源容器(7)之前通过压缩器(6)压缩。

[0099] 将理解的是,物质 M^{n+}/M^n 可以是 V^{5+}/V^{4+} 、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 、 Mn^{3+}/Mn^{2+} 中的任何一种,优选是 Mn^{3+}/Mn^{2+} 。

[0100] 实施例1:钒电池

[0101] 生产并如下测试有效面积为 25cm^2 的再生钒燃料电池(RVFC)通过如下生产并测试。上述电池中使用的具体组件的细节如下:

[0102] 蛇形流动通道板由高导电性聚合物复合材料Electrophen (Bac2)进行CNC加工而成,专门生产Electrophen (Bac2)以用于燃料电池双极板应用。塑料端板从PTFE片上切下并夹在铝板之间以保证整个电池的压力分布均匀。在所有实验中使用可商购的HiSPEC™ M-200Class MEAs(庄信万丰燃料电池),其具有 25cm^2 的催化有效面积[庄信万丰<http://www.jmfuelcells.com/products/meas>]。为了最大限度地减少iR损耗并提供良好的导电性,将镀金铜集电器插入端部和流道板之间。最后,将Viton橡胶垫圈放置在不同的电池组件之间,以确保系统在操作过程中合适密封。

[0103] 硫酸钒溶液的制备

[0104] 通过将相应量的硫酸氧钒(Sigma-Aldrich)在5M浓硫酸中溶解来制备0.23M和1M的钒阴极电解质溶液。使用Masterflex易负载蠕动泵和Masterflex Chem-Durance管将钒阴极电解质泵入电池。

[0105] 典型地,VRB使用1.5M-2.0M左右的钒浓度。然而,本实施例选择了0.23M的溶液,这是因为只要给出电池性能的初始指示就足够。使用较低的浓度还可以在低电流密度下缩短充电和放电时间。除非另有说明,则该溶液用于所有实验。

[0106] 充电和放电循环

[0107] 标准循环

[0108] 以下程序详细说明了当进行充电/放点时采取的标准步骤。在整个程序中,阴极电解液和氢气的流速保持恒定。

[0109] 1. 使用要进行循环的电流密度将系统放电至0.45V的目标电压。如果系统的充电状态(SOC)低于目标,则将系统充电至高于目标SOC的点,然后放电到0.45V。

[0110] 2. 测量系统的开路电压5分钟。

[0111] 3. 系统以所需的电流密度充电,直至达到电压截止上限。

[0112] 4. 测量系统的OCV 5分钟。

[0113] 5. 系统以所需的电流密度放电,直至达到电压截止下限。

[0114] 6. 测量系统的OCV 5分钟。

[0115] 设定容量之间的循环

[0116] 1. 使用要进行循环的电流密度将系统放电至0.45V的目标电压。如果SOC低于目标,则将系统充电至高于目标SOC的点,然后放电到0.45V。

[0117] 2. 使用方程式2计算达到特定电流所需容量所需的时间t(以秒计)。

[0118]

$$t = \frac{n \cdot F \cdot C \cdot V}{I} = \frac{Q}{3.6 \cdot I}$$

$$t [s] = 3.6 \cdot \frac{\text{容量 [mAh]}}{\text{电流 [A]}}$$

$$t[s] = \frac{\text{容量 [mAh]} \times 3,600 \left[\frac{s}{hr} \right] \times 10^{-3} \left[\frac{A}{mA} \right]}{I[A]}$$

[0119] 方程式2

[0120] 其中,n-电子数量,F-法拉第常数,C-物质浓度[mole/L],V-总溶液体积[L],I-电流[A],Q-容量[mAh]

[0121] 1. 测量系统的OCV 5分钟。

[0122] 2. 系统以所需的电流密度充电步骤2中所计算出的时间,或直至达到电压截止上限。

[0123] 3. 测量系统的OCV 5分钟。

[0124] 4. 系统以所需的电流密度放电步骤2中所计算出的时间,或直至达到电压截止下限。

[0125] 5. 测量系统的OCV 5分钟。

[0126] 由于在高于1.9V的电压下对碳纸的腐蚀风险(Joerissen et al, Journal of Power Sciences, 2004, vol.127 (1-2), 98-104) 和由于水氧化而产生的过量氧气,选择1.7V为电压截止上限。由于在低于0.35V的电压下V(IV)离子还原成V(III)离子,选择0.45V为电压截止下限(pH为0时的甫尔拜图(Pourbaix diagram))。

[0127] 系统测试

[0128] 在0.23M V(V)/V(IV)下的充电/放电循环

[0129] 进行多次充电/放电循环来分析RVFC的行为。

[0130] 图2示出了在8mA/cm²的电流密度下的充电放电行为。该系统提供平滑的充电/放电曲线。钒/氢体系的开路电势(OCV)可以根据能斯特方程(方程式3)计算。

[0131]

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}][H^+]^2 P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad E^{\circ} = E_{\text{eq}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[V(IV)][H_2O]}{[V(V)][H^+][H_2]^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (3)$$

[0132] 功率输送模式下的反应为:

[0133] 阳极: $H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

[0134] 阴极: $2VO_2^+ + 4H^+ + 2e^- \rightarrow 2VO^{2+} + 2H_2O$

[0135] 总反应: $H_2(g) + 2VO_2^+ + 2H^+ \rightarrow 2VO^{2+} + 2H_2O$ 。

[0136] 图2中循环充电状态下的OCV为1.099V。使用能斯特方程,V(V)物质相对于V(IV)物质的百分比计算为99%。预期在充电状态下V(V)物质浓度更高,高OCV将表明非常高的SOC。放电后的OCV为0.9213V,对应于7%的V(V)浓度。随着溶液排出,预计V(V)浓度降低,低浓度表明了深度放电。

[0137] 在不同电流密度下在0.23M V(V)/V(IV)下的充电/放电循环

[0138] 将系统充电至264mAh的目标容量,因为这代表了最大理论容量740mAh的36%利用率。在每个循环中氢气和钒流速保持在50mL/min(图3A)。从结果中可以看出,充电和放电阶段的超电势随着电流密度的增加而增加。超电势是由于欧姆电阻、电荷转移和传质现象造成的损失。在每次充电/放电步骤开始时,损失最可能由电荷转移过程主导,而在每次充电/放电步骤结束时,其主要是导致超电势的传质限制。

[0139] 在不同流速下在0.23M V(V)/V(IV)下的充电/放电循环

[0140] 影响氧化还原物质利用率的系统参数是电流密度、电压窗口和电解质流速。现在已经观察到,随着电流密度的增加,电解质的利用率下降。电流密度也决定了系统的运行功率。在电解质利用率和功率输出之间权衡。在14mA/cm²的电流密度下研究了钒流速对容量利用率的影响(图3B)。选择75%SOC时的最大功率点,因为它被认为是系统的良好代表点。

[0141] 在50mL/min的钒流速下,系统具有16.2%的容量利用率(参见表1)。

[0142] 将流速降低至30mL/min,导致容量利用率降低至9.5%。但是,将流速增加到70mL/min,导致容量利用率增加到31.6%。流速降低40%导致利用率降低41%,而流速增加40%导致利用率增加95%。这显示了传质和浓度极化损失对系统的重要性。进一步增加流量到100mL/min,将容量利用率提高到32.7%,并实现更高的效率。

[0143] 表1:多种钒流速的容量利用率

	循环数[-]	容量利用率 [%]
	1 – 30mL/min	9.5
[0144]	2 & 3 – 50mL/min	16.2
	4 – 70mL/min	31.6
	5 – 100mL/min	32.8

[0145] 在50ml/min的流速下0.23M V(V)/V(IV)的功率密度

[0146] 在50mL/min的钒流量和三种充电状态(SOC)下测量系统的功率曲线(图4A)。对于75%的SOC,系统在14mA/cm²的电流密度下达到7.7mW/cm²的最大功率点。

[0147] 在100ml/min的流速下0.23M V(V)/V(IV)的功率密度

[0148] 在100mL/min的流速和三种不同的SOC下测量功率曲线(图4B)。在100%SOC时,在24mA/cm²的电流密度下达到13.3mW/cm²的最大功率点。在75%的SOC下,在21mA/cm²的电流密度下达到的最大功率为10.7mW/cm²。这表示与流量为50mL/min的功率相比,最大功率增加了39%。在更高的钒流速下运行通过减少传质限制和增加容量利用率来改善系统性能。

[0149] 在100ml/min的流速下1.0M V(V)/V(IV)的功率密度

[0150] 为了研究提高钒浓度的效果,将钒的浓度从0.23M增加到1.0M,这是大规模系统的重要考虑因素。典型的大规模VRB系统的钒浓度为1.5–2.0M。当浓度高于2.0M时,V⁵⁺的溶解度和沉淀成为问题。选择1.0M溶液,因为它大大增加了原始系统的浓度,这使浓度接近于会在大规模使用的1.5M浓度。

[0151] 在100mL/min的钒流量和100%、75%和50%的SOC下测量1.0M系统的功率曲线(图5)。在84mA/cm²的电流密度下,达到100%SOC时的最大功率为54.3mW/cm²。SOC为75%的最大功率点也是在84mA/cm²的电流密度下,比功率为48.4mW/cm²。如果将0.23M系统的75%SOC确定的最大功率点线性放大到1.0M,则在91mA/cm²的电流密度下功率将达到46.5mW/cm²。这表

明最大功率和钒浓度之间的线性关系显著。在这项工作中,我们发现,与目前的商用VRB技术相比,我们未优化的RVFC已经显示出惊人的高功率密度。例如,2M钒溶液和1.3V平均工作电压的普通VRB系统的放电功率密度为约65mW/cm²,或对于1M钒溶液则是32mW/cm²,这比我们的未优化的RVFC低40%。与目前最先进的全钒系统相比,这一结果进一步加强了优化的RVFC系统在功率输出方面的潜力。

[0152] 当以72mA/cm²的电流密度(刚好低于最大功率点)和100mL/min的钒流速运行时,1.0M系统的能量效率达到30.9%。相比之下,类似条件下0.23M系统的能量效率为33.5%(表2)。1.0M溶液的整体能量效率较低,主要是由于其较低的电压效率;然而,它确实实现了更高的库仑效率。

[0153] 表2:0.23M和1.0M系统的效率的比较

[0154]	钒浓度	库伦效率	效率	
	[M]		电压效率	能量效率
	0.23M	74.2	45.1	33.5
	1.0M	86.2	35.9	30.9

[0155] 实施例2:锰电池

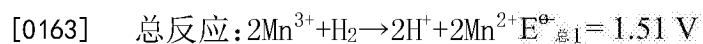
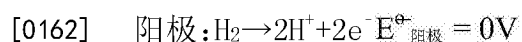
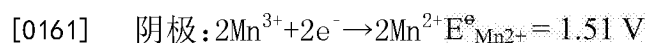
[0156] 除非另有说明,否则使用如上所述的实验设置进行锰RFC实验。

[0157] 表征锰RFC的方法,例如充电和放电循环以及功率曲线测量也是相同的。放电截止电压为0.5V,同时在1.8V时停止充电。

[0158] 硫酸锰溶液的制备

[0159] 通过将相应量的碳酸锰(Sigma-Aldrich)在浓硫酸中溶解来制备0.2M和0.5M的锰阴极电解质溶液。添加碳酸锰后,释放CO₂促进金属的溶解度。调节硫酸浓度以达到3M或5M的浓度。使用Masterflex易负载蠕动泵和Masterflex Chem-Durance管将钒阴极电解质泵入电池。

[0160] 放电期间的电化学反应:



[0164] 系统测试

[0165] 标准Mn电解质(无添加剂):循环效率

[0166] 图6示出了在50ml/min的流速和20mA/cm²的电流密度下,使用在5M H₂SO₄中的0.2MMnSO₄的锰/氢再生燃料电池经过4个循环的充电/放电曲线。

[0167] 下表3中总结了每个循环的库伦效率、电压效率和能量效率。

[0168] 表3:0.2M锰系统经过4个循环的库伦效率、电压效率和能量效率的比较

[0169]

	库伦效率	电压效率	能量效率
循环1	86%	83%	72%
循环2	81%	78%	66%
循环3	87%	66%	58%

循环4	86%	74%	64%
-----	-----	-----	-----

[0170] 标准Mn电解质(无添加剂):电流密度

[0171] 图7示出了在50ml/min的流速和变化的电流密度下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0172] 下表4中总结了在不同电流密度下的库伦效率、电压效率和能量效率。

[0173] 表4:0.2M锰系统在不同的电流密度下的库伦效率、电压效率和能量效率的比较

[0174]

电流密度	库伦效率	电压效率	能量效率
10mA/cm ²	86.6%	83.1%	71.9%
15mA/cm ²	85.0%	74.9%	63.6%
20mA/cm ²	90.9%	72.3%	65.8%

[0175] 标准Mn电解质(无添加剂):流速

[0176] 图8示出了在20mA/cm²的电流密度和变化的流速下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0177] 表5:0.2M锰系统在不同的流速下的库伦效率、电压效率和能量效率的比较

[0178]

流速	库伦效率	电压效率	能量效率
20mL/min	77.7%	69.5%	54.0%
35mL/min	64.9%	73.0%	47.4%
50mL/min	86.6%	83.0%	71.9%

[0179] 标准Mn电解质(无添加剂):功率曲线

[0180] 图9示出了在50ml/min的流速和0.001A/s,20s/点,以及在变化的充电状态下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0181] 实施例3:具有添加剂的锰电池

[0182] 进行与以上相似的实验设置和一系列实验以表征具有添加剂的再生锰燃料电池。

[0183] 除非另有说明,否则使用如上所述的实验设置进行具有添加剂的锰RFC实验。

[0184] 表征锰RFC的方法,例如充电和放电循环以及功率曲线测量也是相同的。放电截止电压为0.5V,同时在1.8V时停止充电。

[0185] 硫酸锰/硫酸钛溶液的制备

[0186] 通过将适当的前体在浓硫酸中溶解来制备0.2M至1.5M的添加剂溶液。通过将相应量的碳酸锰(Sigma-Aldrich)在浓硫酸中溶解来制备0.2M和0.5M的锰阴极电解质溶液。添加碳酸锰后,释放CO₂促进金属的溶解度。调节硫酸浓度以达到3M或5M的浓度。使用Masterflex易负载蠕动泵和Masterflex Chem-Durance管将钒阴极电解质泵入电池。

[0187] 系统测试

[0188] 优化的锰电解质(含有Ti(IV)添加剂):循环效率

[0189] 图10示出了在50ml/min的流速下,使用在在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄伴随0.2MTi(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池经过4个循环的充电/放电曲线。

[0190] 表6:含有0.2M Ti(IV)添加剂的0.2M锰系统经过4个循环的库伦效率、电压效率和能量效率的比较

[0191]

	库伦效率	电压效率	能量效率
循环1	92.7%	72.3%	67.0%
循环2	96.9%	77.8%	75.4%
循环3	98.1%	76.5%	75.1%
循环4	96.9%	76.2%	73.9%

[0192] 优化的Mn电解质(含有Ti(IV)添加剂):电流密度

[0193] 图11示出了在50ml/min的流速和可变的电流密度下,使用在5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄伴随0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0194] 表7:含有0.2M Ti(IV)添加剂的0.2M锰系统在不同的电流密度下的库伦效率、电压效率和能量效率的比较

[0195]

电流密度	库伦效率	电压效率	能量效率
10mA/cm ²	97.3%	78.7%	76.6%
20mA/cm ²	88.6%	72.7%	64.4%

[0196] 优化的Mn电解质(含有Ti(IV)添加剂):锰浓度

[0197] 图12示出了在50ml/min的流速和20mA/cm²的电流密度下,在变化的锰浓度下的锰/氢再生燃料电池的充电/放电曲线。

[0198] 表8:含有0.2M Ti(IV)添加剂的0.2M锰系统在不同的锰浓度下的库伦效率、电压效率和能量效率的比较

[0199]

	库伦效率	电压效率	能量效率
0.2M Mn(II)/Mn(III)	92.7%	72.3%	67.0%
0.5M Mn(II)/Mn(III)	91.9%	72.7%	66.8%

[0200] 图13示出了在50ml/min的流速和0.001A/s和20s/点的扫描速率下,使用在5M H₂SO₄中0.2M Ti(SO₄)₂在不同锰浓度下的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0201] 优化的Mn电解质(含有Ti(IV)添加剂):酸浓度

[0202] 图14示出了在50ml/min的流速和0.001A/s和20s/点的扫描速率下,使用0.2M MnSO₄和0.2M Ti(SO₄)₂在不同酸浓度下的的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0203] 优化的Mn电解质(含有Ti(IV)添加剂):充电状态

[0204] 图15示出了在50ml/min的流速和0.001A/s和20s/点的扫描速率下,在变化的充电状态下,使用5M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄和0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池的功率密度曲线。

[0205] Ti⁴⁺对容量损失和MnO₂沉淀的作用

[0206] 图17示出了在20mA/cm²的电流密度下,使用3M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄的锰/氢再生燃料电池的充电和放电曲线。一旦完全充电,在开始放电之前暂停10分钟。可以看出,第一次和第二次循环之间的容量有很大的下降。MnO₂显著沉淀,这被认为是造成容量损失的主要原因。

[0207] 图18示出了在20mA/cm²的电流密度下,使用3M H₂SO₄中的0.2M MnSO₄和0.2MTi

(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池的充电和放电曲线。显然,循环之间的容量很少或没有损失。没有固体沉淀的证据,即使保持液体充满电12小时。显然,该溶液通过Ti⁴⁺的存在而得以稳定,并且在循环之间保持容量。

[0208] 图16示出了,在5M H₂SO₄中含有0.2M MnSO₄同时含有或不含0.2M Ti(SO₄)₂的锰/氢再生燃料电池经过4个循环的容量保持的比较。当钛存在时,容量保持能力再次显著地大大改善。这是由于溶液的稳定性改善(即MnO₂沉淀减少)。

[0209] 进一步讨论

[0210] 钒(V)态呈现出取决于pH和钒浓度的丰富的水化学性和金属络合物结构。在钒RFCs或Rebdox流动电池(RFB)中,电池充电期间在正极产生VO₂⁺。如果其浓度高于1.5M,该物质趋于聚合并沉淀为V₂O₅。这种行为随着温度升高到40℃以上而增强。作为容量衰减和电池堵塞的结果,固体沉淀物的形成导致RFC/RFB的不可逆降解。除此之外,钒的溶解度限制导致RFC/RFB具有中等至低能量密度(10-15Wh/L⁻¹)。

[0211] 近来,已经报道了使用Cl⁻配体和HCl作为支持电解质作为实现高V(V)浓度和稳定性的策略。虽然在全钒RFB(液-液配置)中成功实施了这种阴极电解质配方,但文献中没有关于氢钒系统的报道。此外,推荐使用HCl作为辅助电解质,因为卤化物向气体侧交叉,这导致氢析出和氧化催化剂(通常为Pt)的腐蚀。对于H₂-Br系统以及氯碱工业而言,这种影响已被广泛报道。令人惊讶的是,利用在6M HCl中的2.5M VOSO₄制成的电解液作为使用铂金黑碳纸电极阳极(Fuel Cell Store,载有0.5mgPt cm⁻²)、Nafion 117膜和SGL Sigracet石墨毡阴极的H₂-V系统中的正极电解液,并获得了优异的性能。图19A示出了使用不同的电流密度的系统分别在50、75和100mA cm⁻²下的恒流充电和放电。研究了在75mA cm⁻²经10次循环的较长时间的充电和放电性能,不考虑产生的气体体积,导致平均能量效率高于90%,比容量约为49Wh L⁻¹(图19B)。

[0212] 独立报道过的另一种正极电解质配方是原位形成或添加NH₄H₂PO₄作为添加剂。该部分显示出能够在较高浓度(3M)下长时间使V(V)稳定。这种电解质制剂从未在H₂-钒浓度中被探索过。图20示出了使用铂金黑碳纸电极阳极(Fuel Cell Store,载有0.5mgPt cm⁻²)、Nafion117膜和SGL Sigracet石墨毡阴极以及50mA cm⁻²的电流密度的这种系统第一次成功的恒流充电和放电。电解质配方为含有0.2M NH₄H₂PO₄的在3M H₂SO₄中的3M VOSO₄。图20具体说明了使用0.2M NH₄H₂PO₄作为添加剂,H₂-V RFB在50mA cm⁻²下的恒流充电和放电;电解质为3M H₂SO₄中3M VOSO₄;液体流速为50mL min⁻¹。气体流速为:100mL min⁻¹。

[0213] 可供选择的添加剂也被认为是有益的,特别是在钒电解质的情况下,该可供选择的添加剂包括其他磷酸盐物质,例如磷酸钾和六偏磷酸钠(SHMP)等。添加剂可包括以下的一种或多种以及其他:碳酸铵、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚马来酸、丙氨酸、甘氨酸、聚磷酸钠、三聚磷酸钠、硫酸铵、硫酸钾、聚苯乙烯磺酸、Teric PE61、ICI、Teric BL8、ICI、Flocon-100、Calgon EL-5600、Briquest 3010-25、pHreedom、SHMP、K₂SO₄、K₃PO₄、KHSO₄、乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMP)和CL-4000。

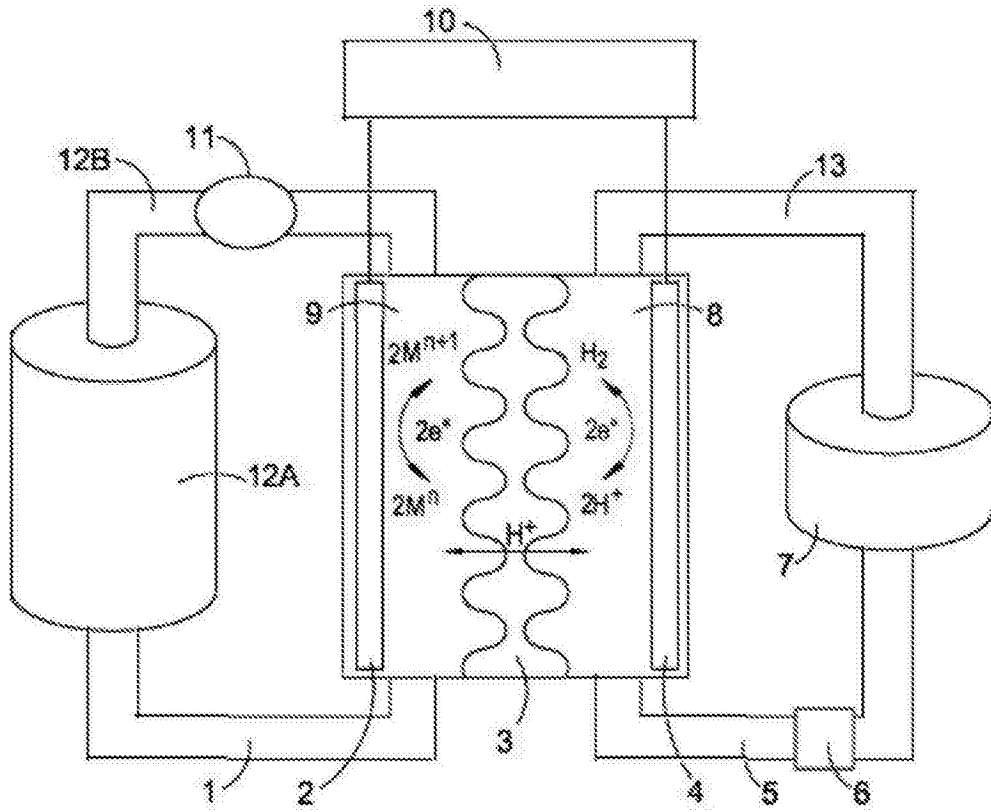


图1

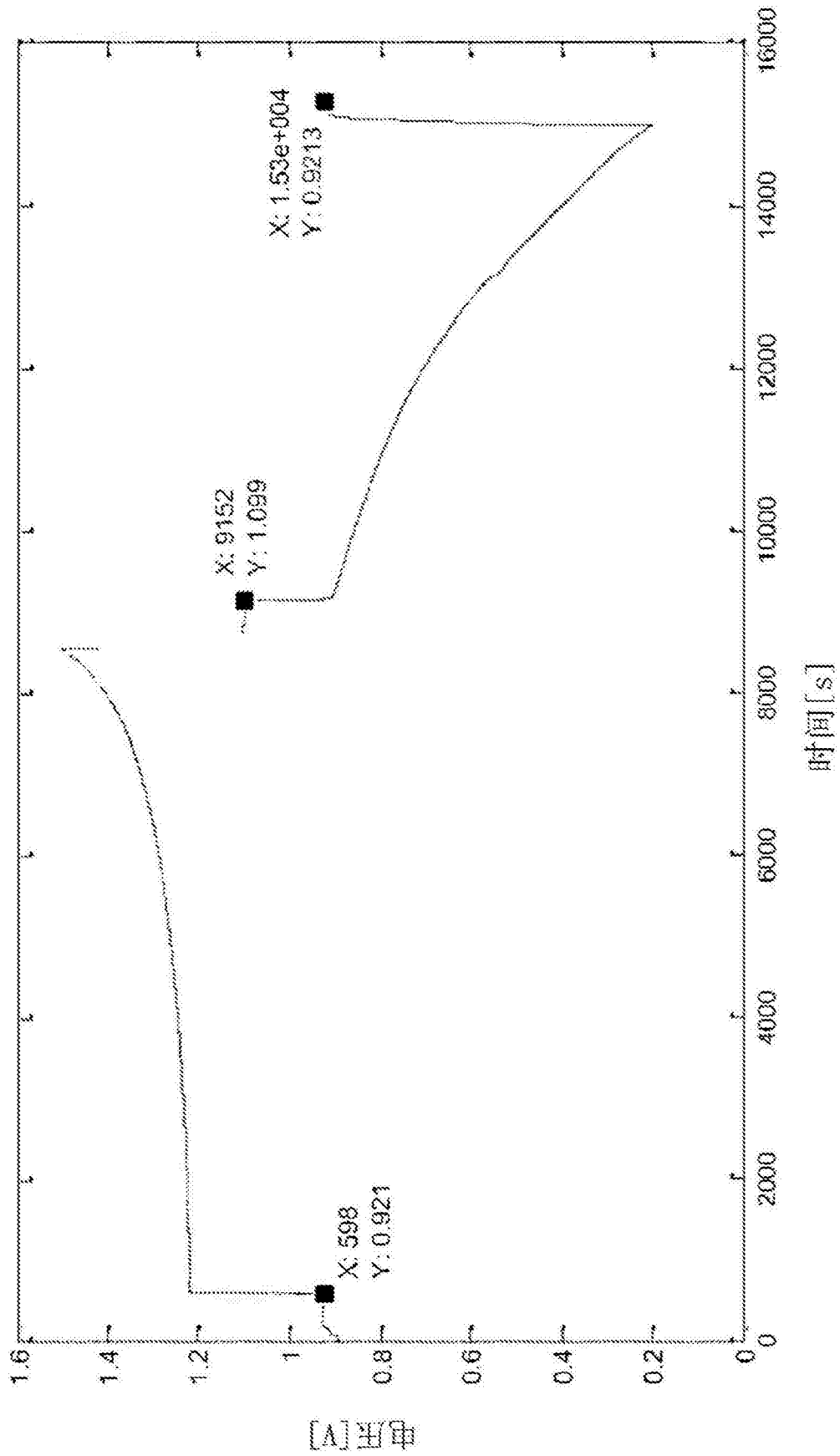


图2

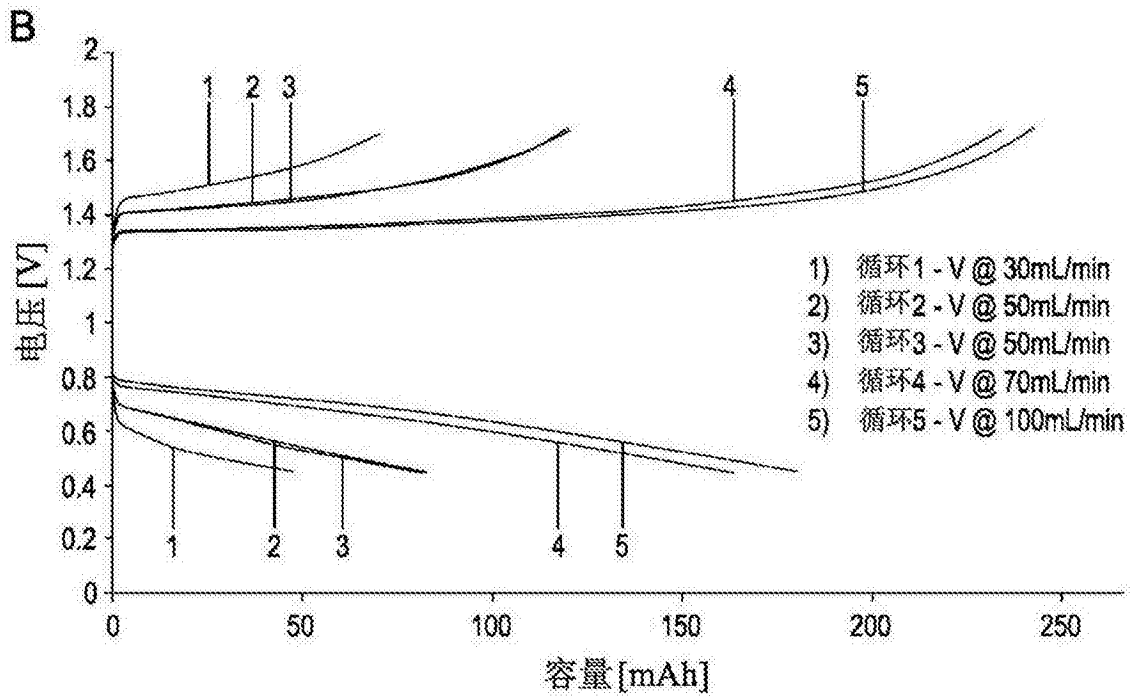
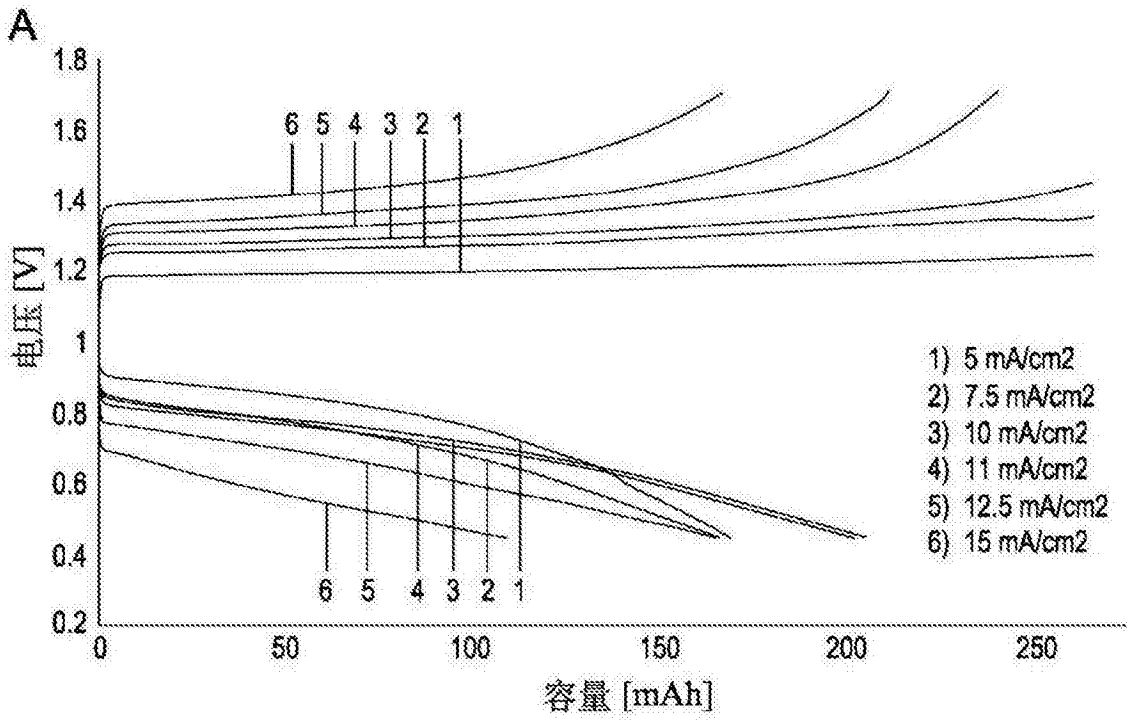


图3

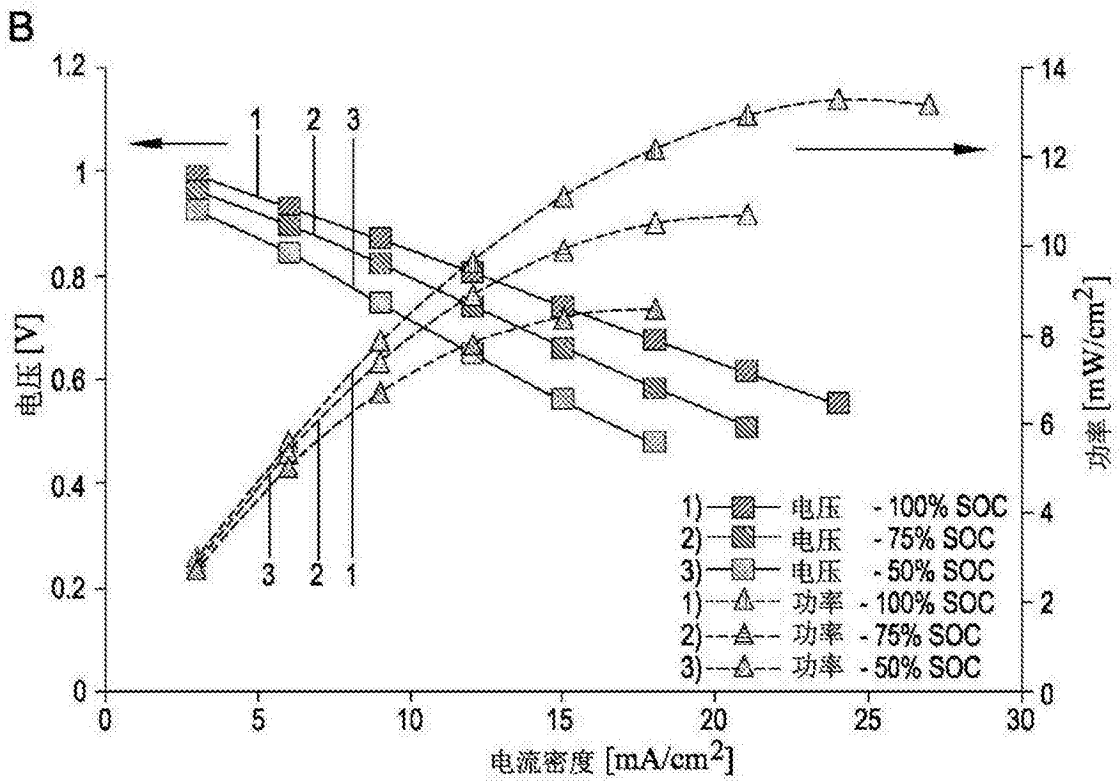
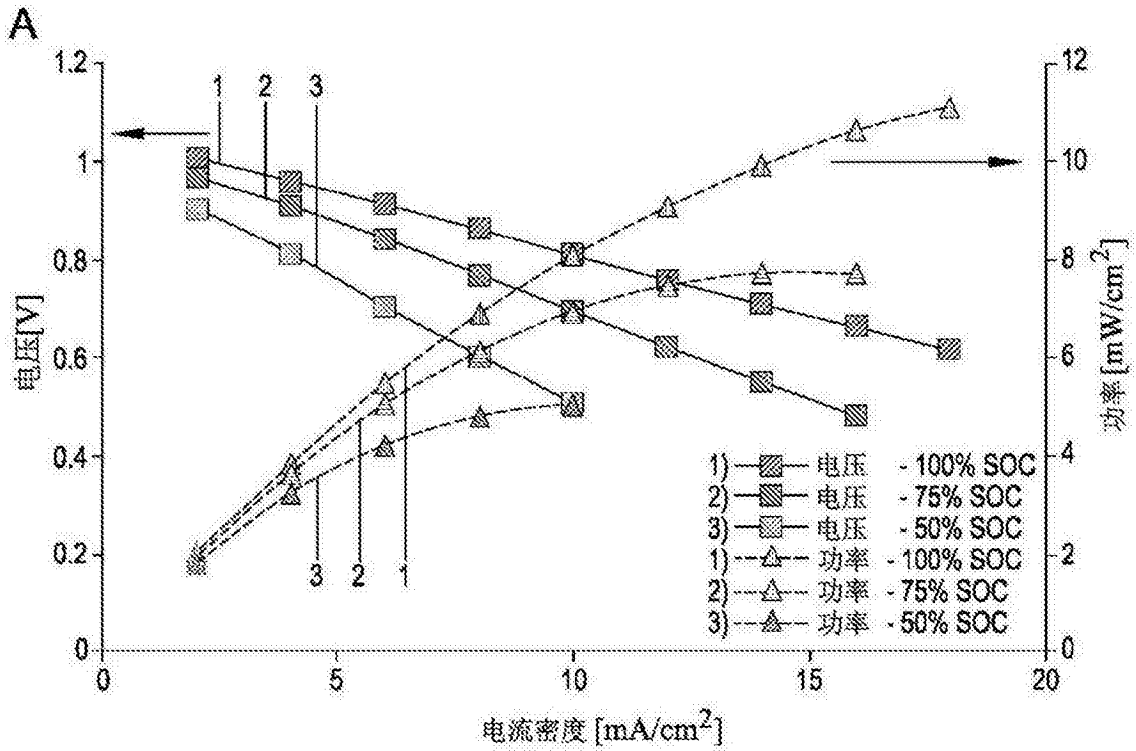


图4

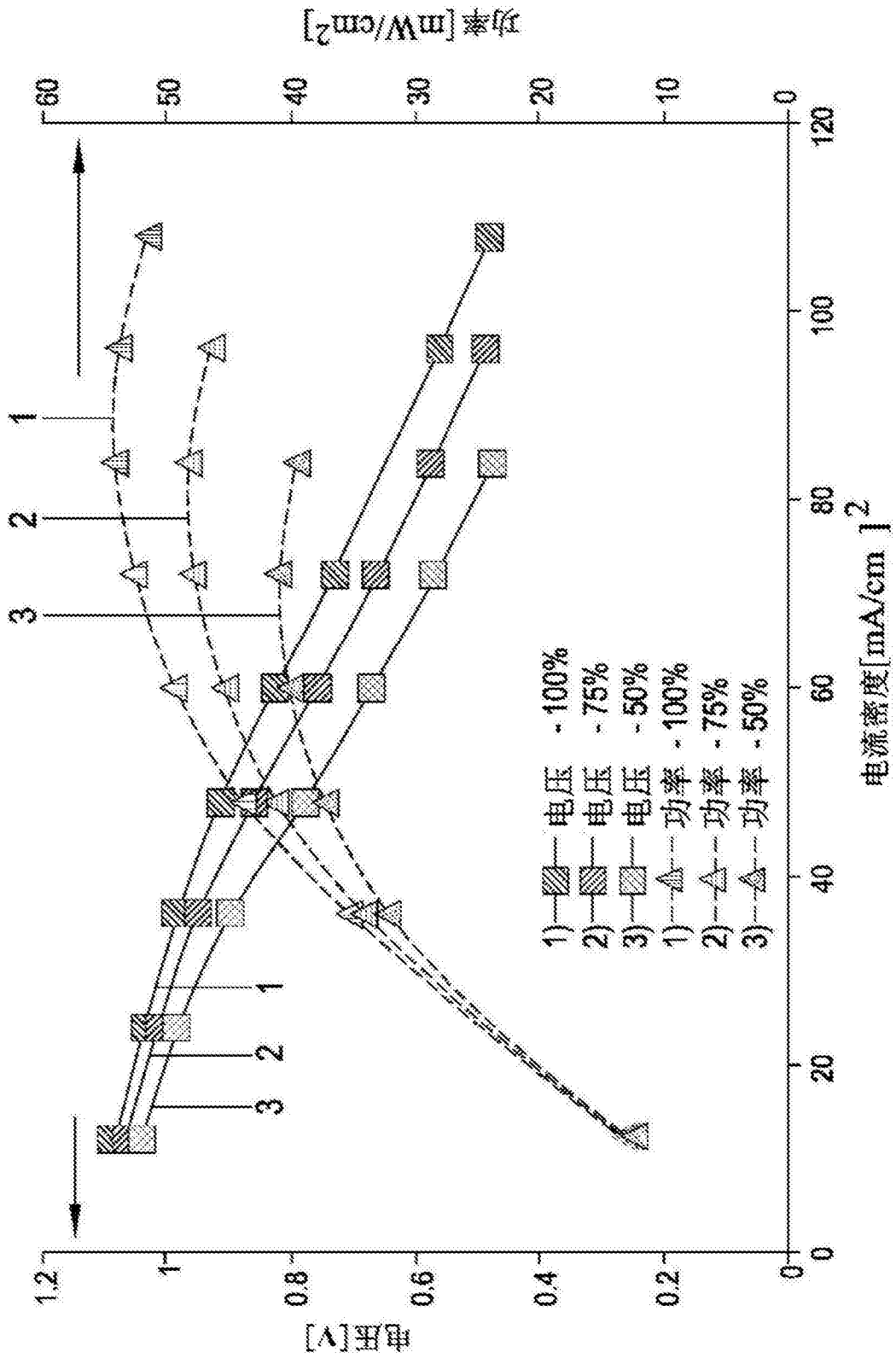


图5

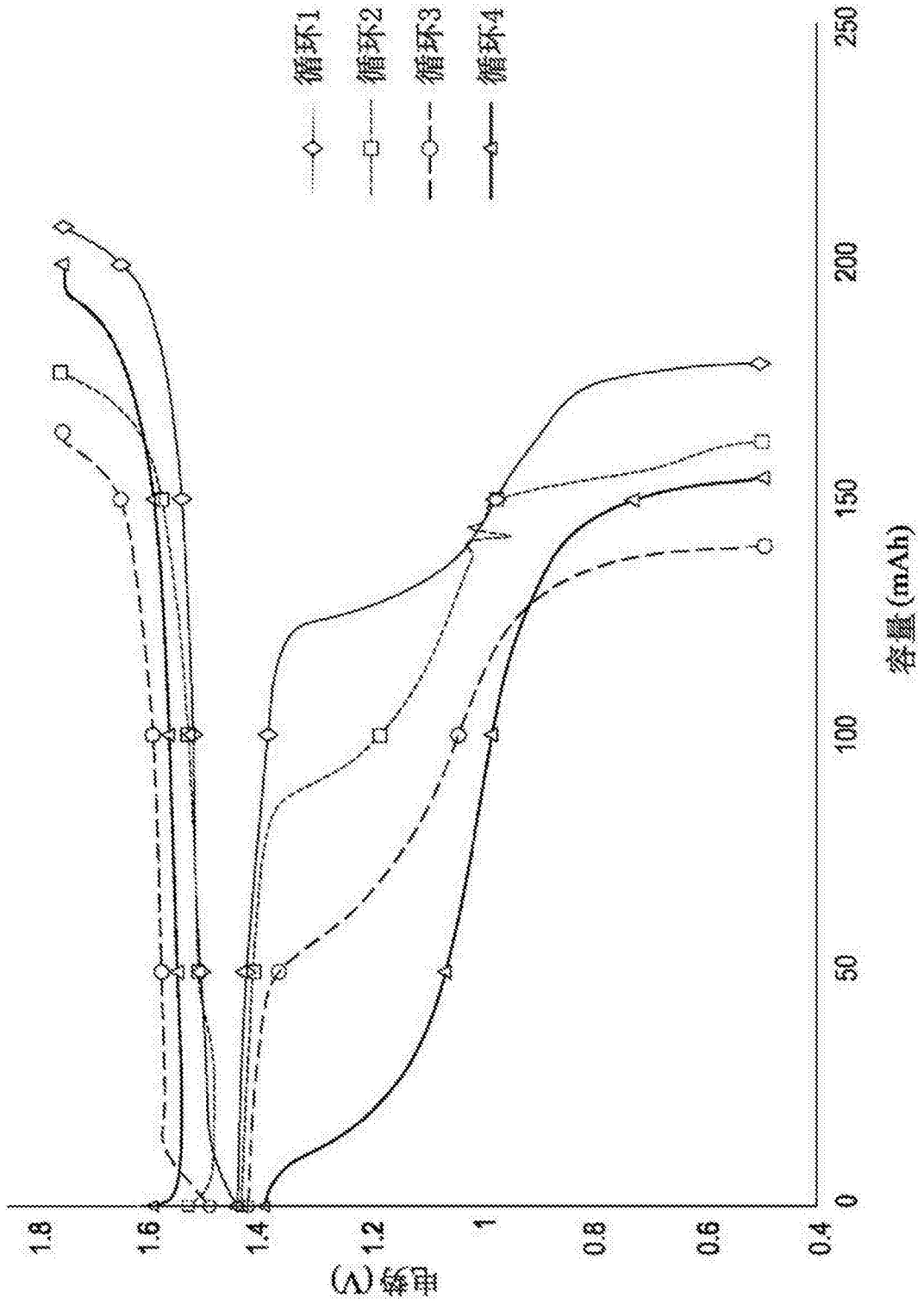


图6

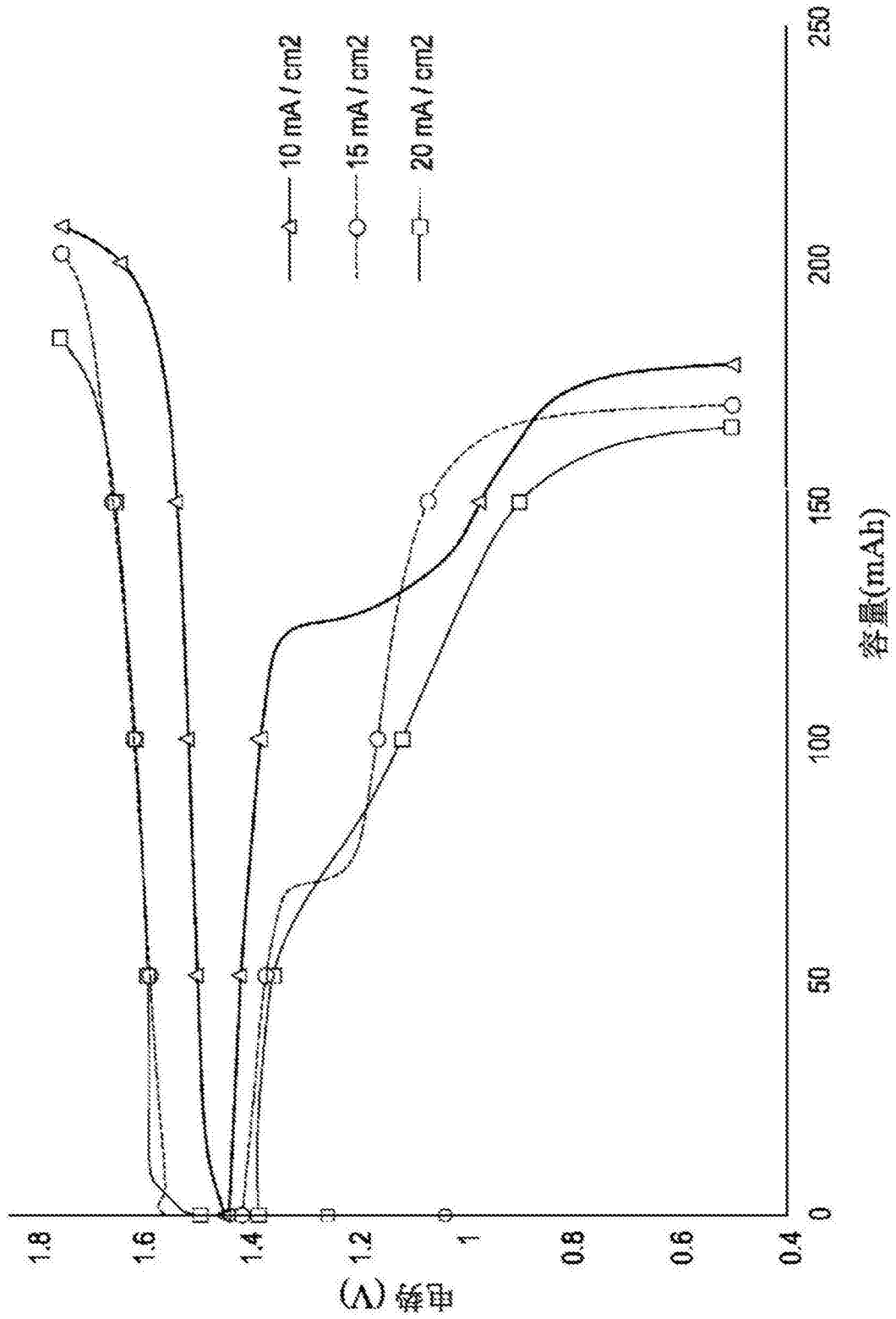


图7

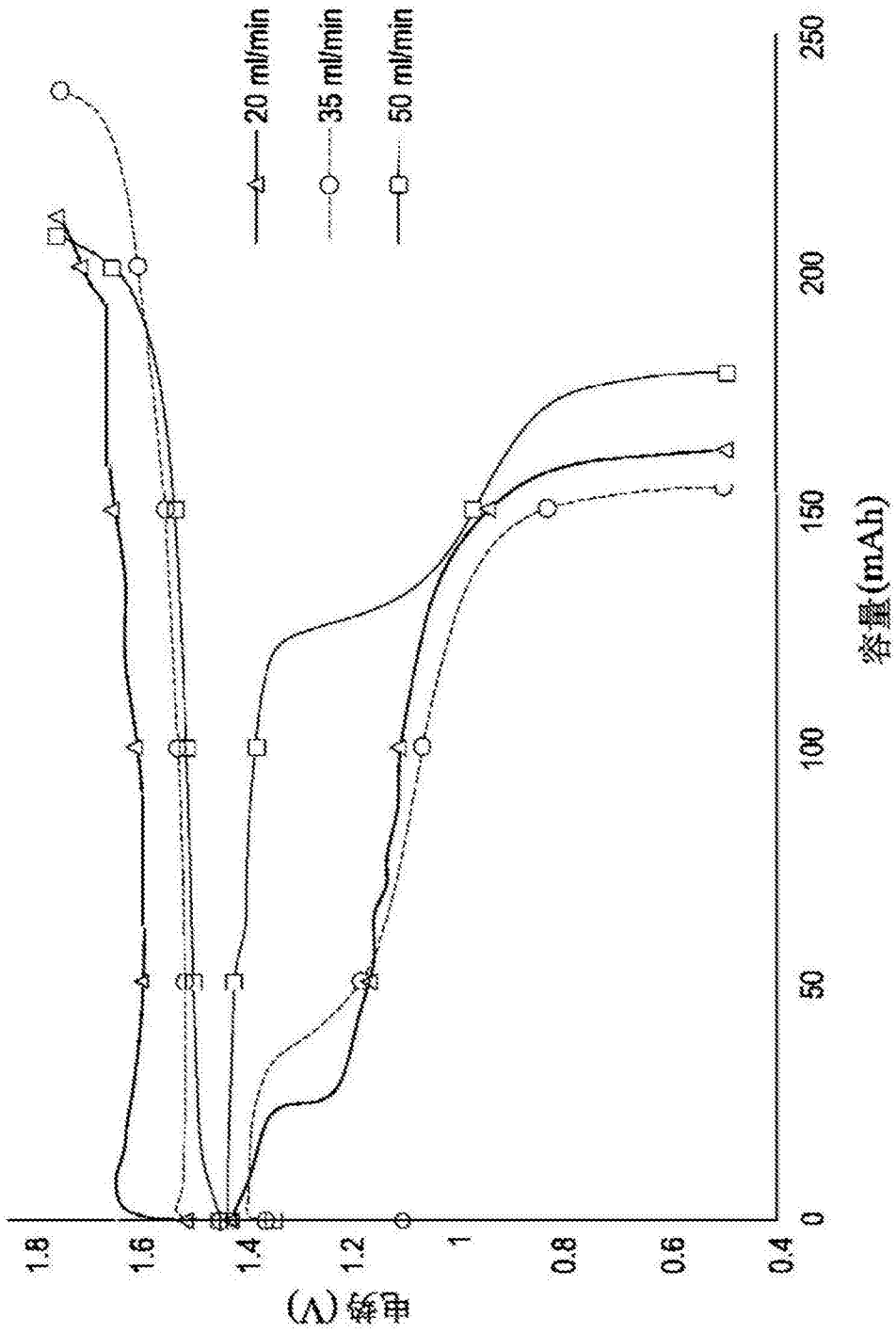


图8

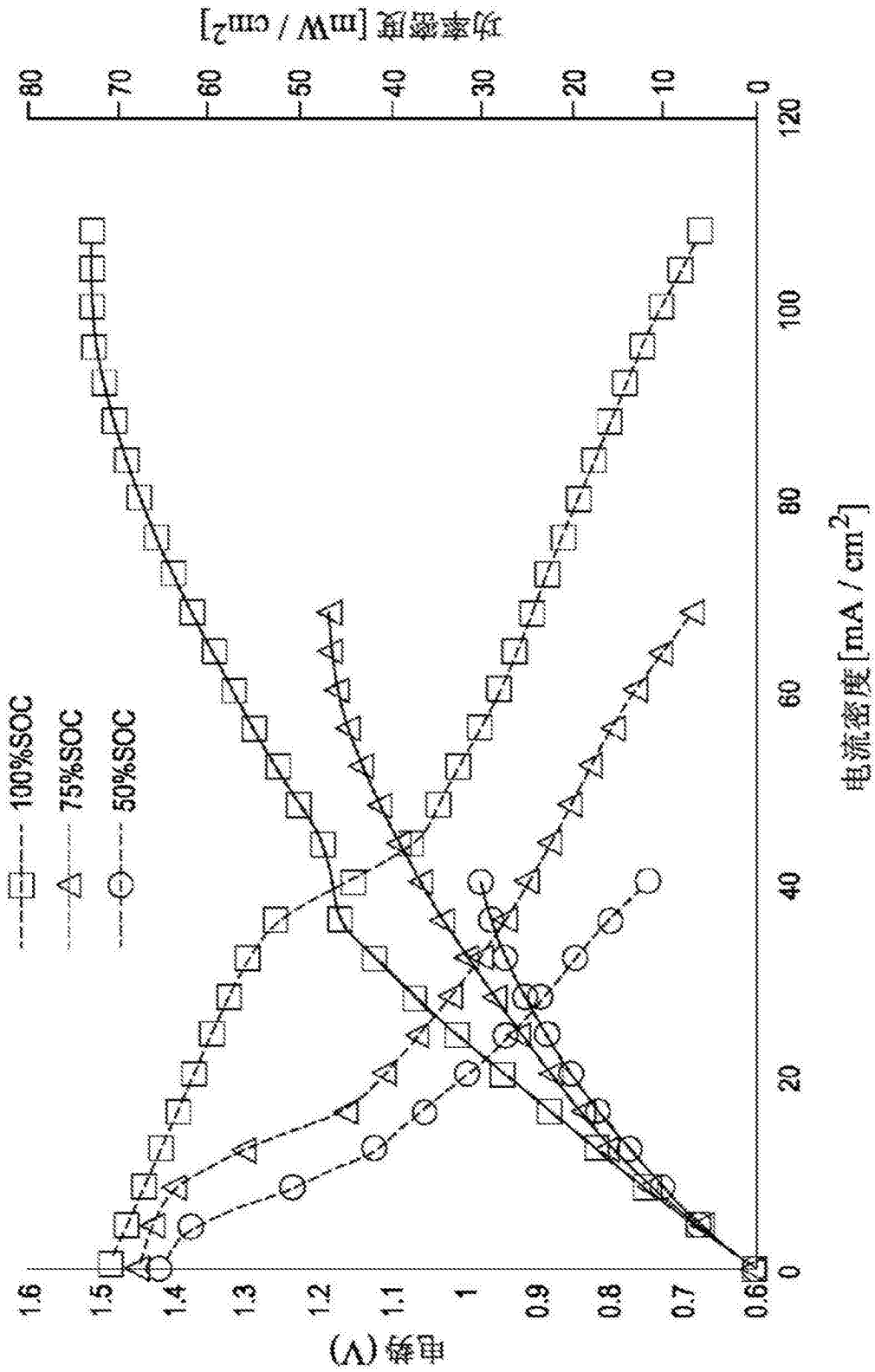


图9

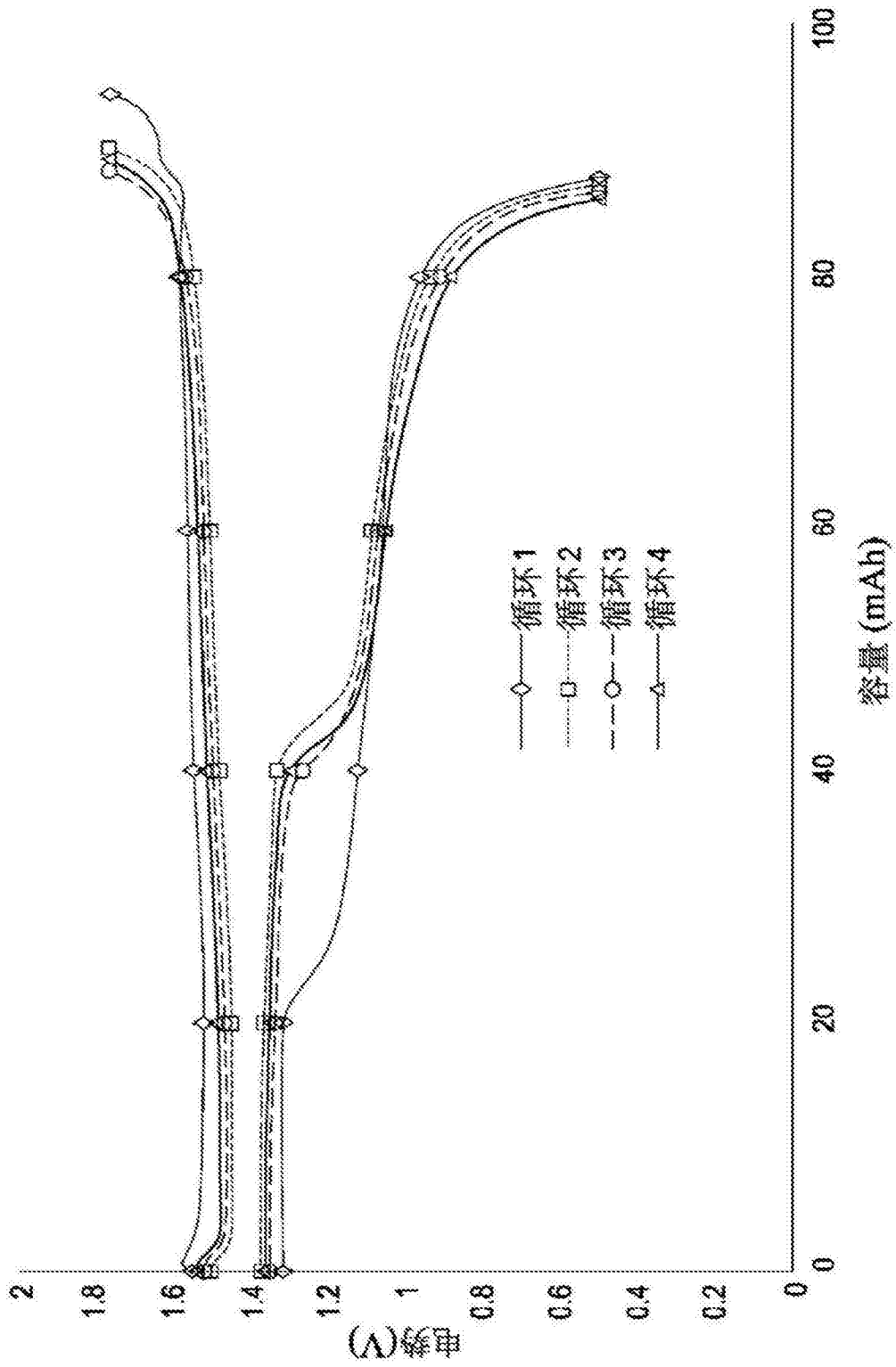


图10

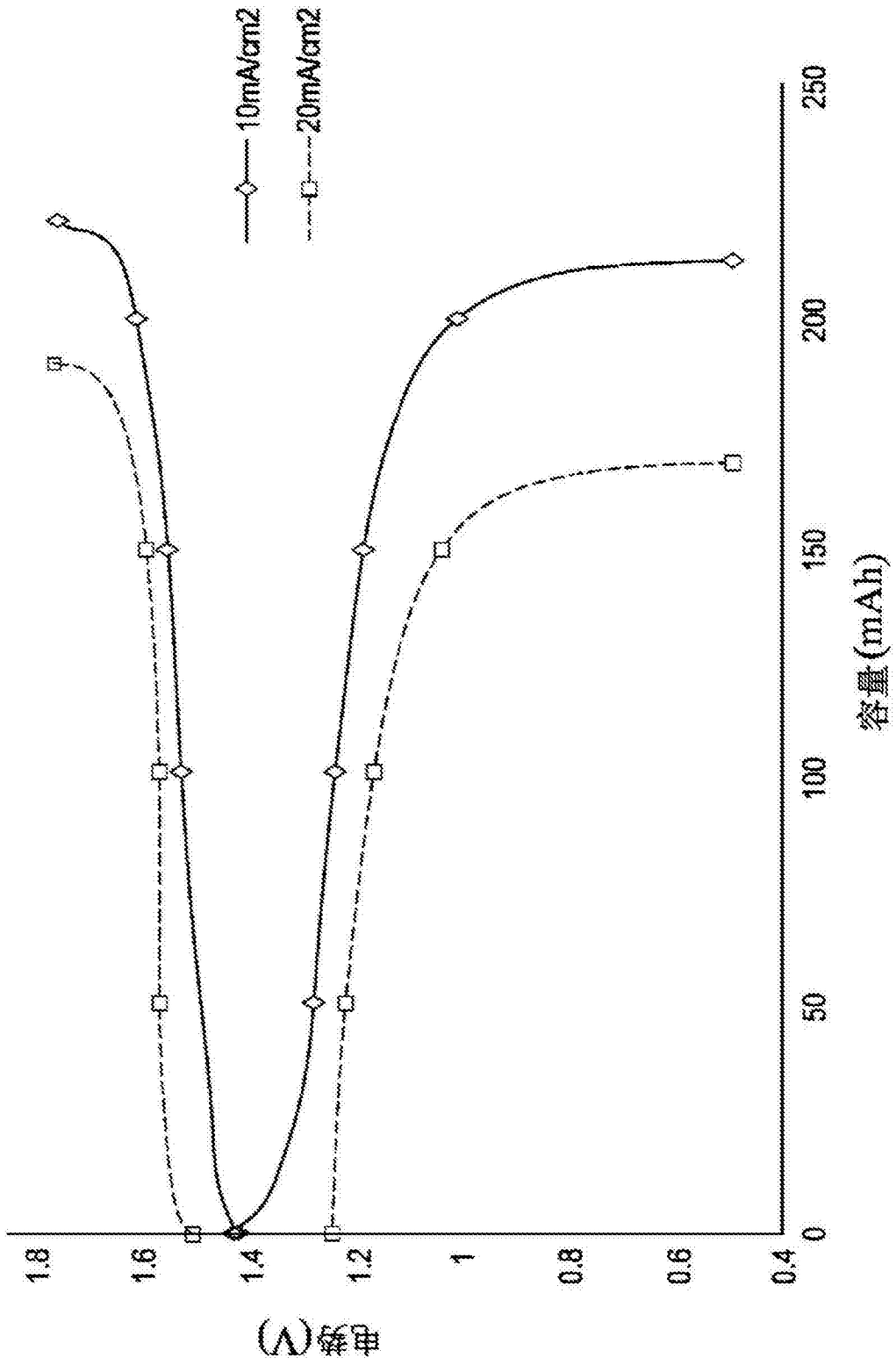


图11

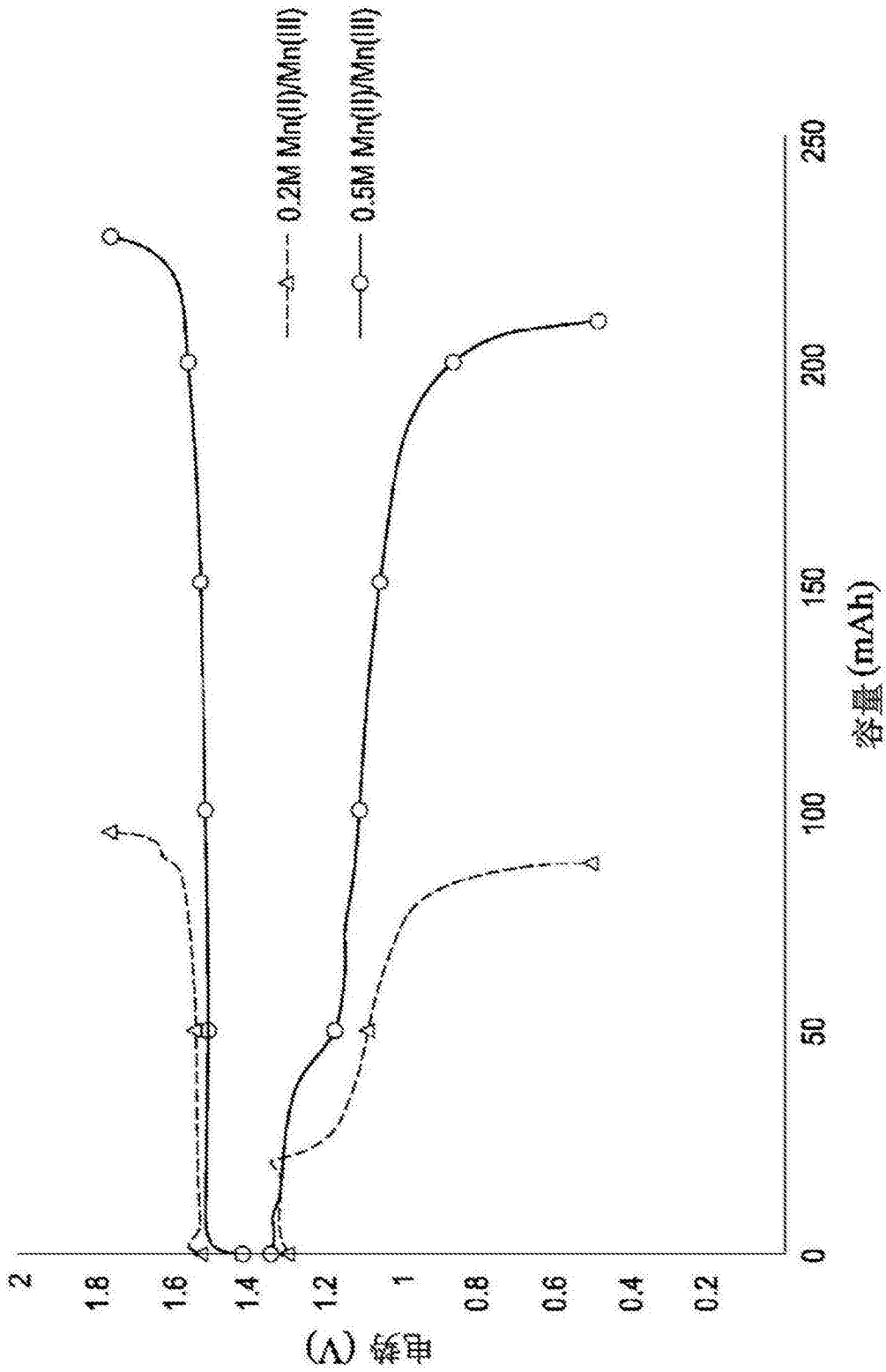


图12

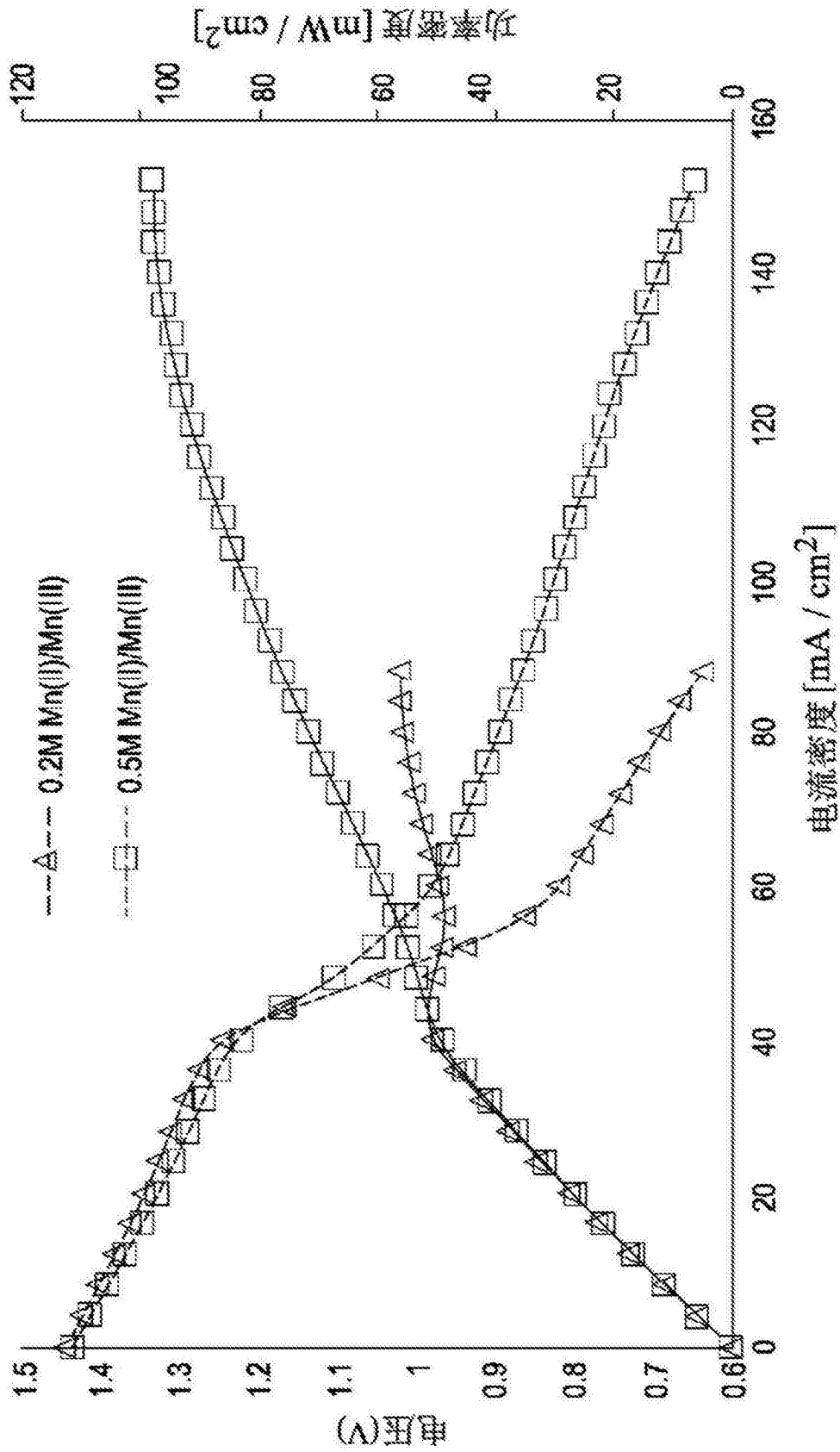


图13

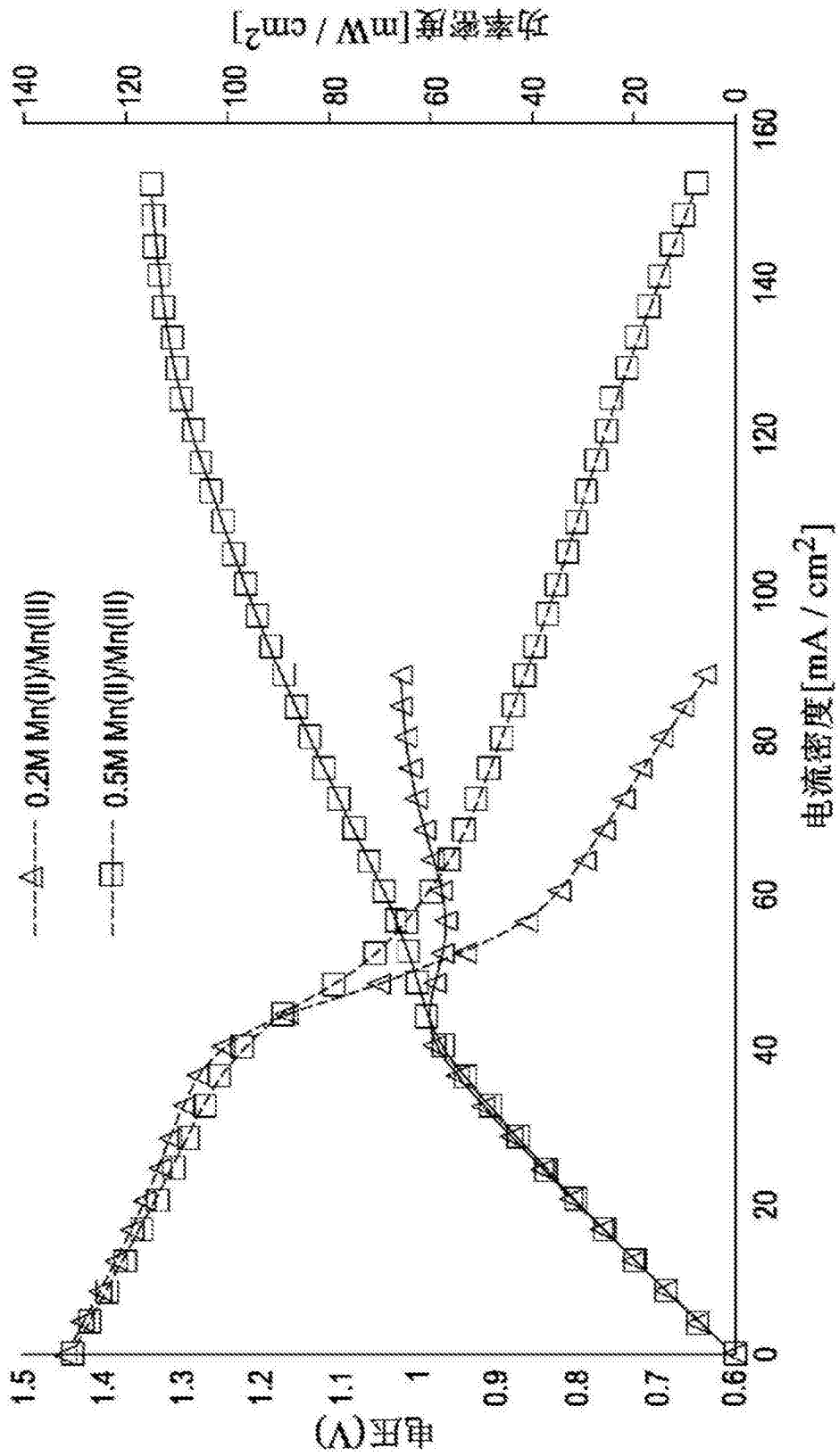


图14

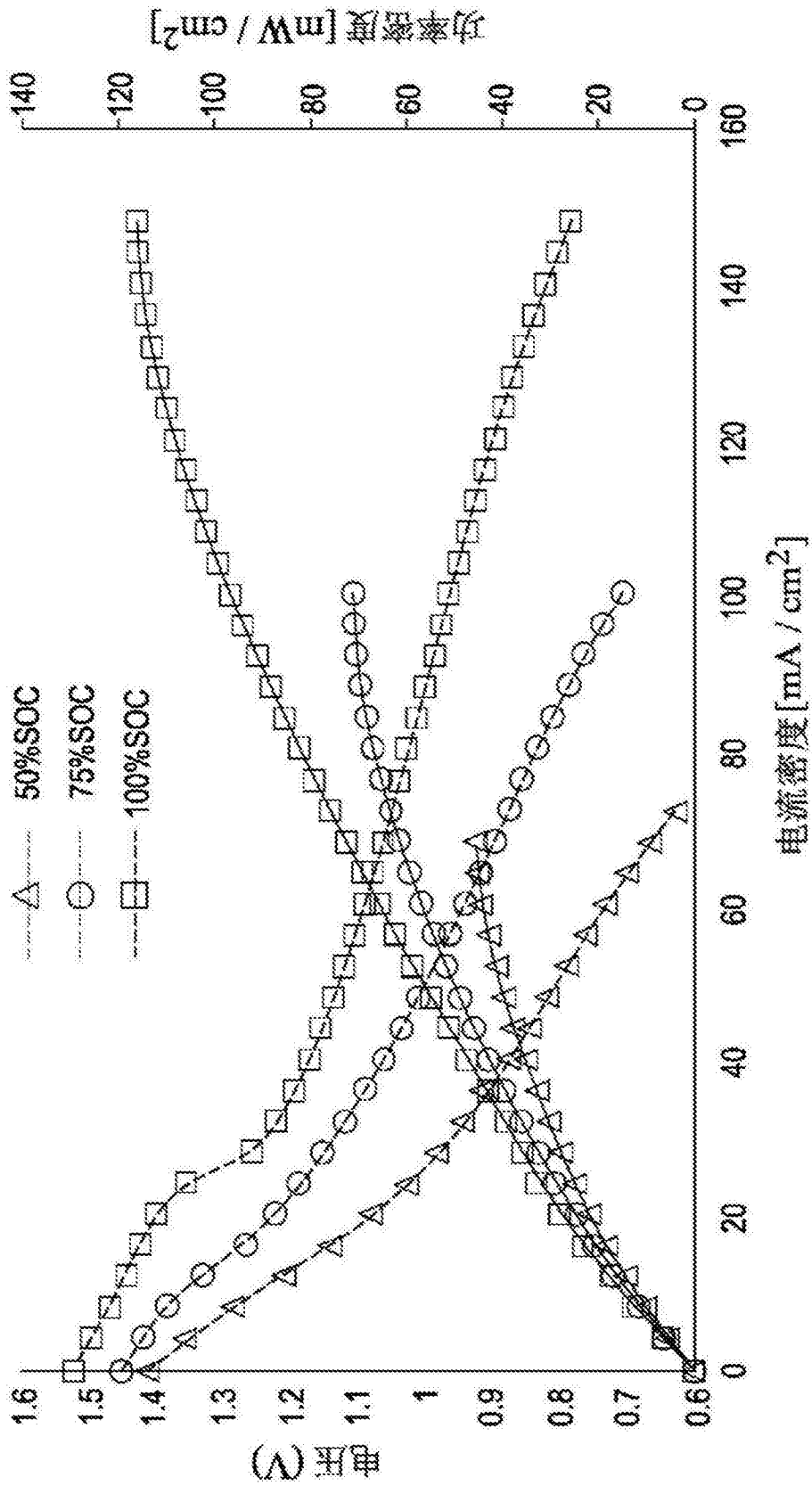


图15

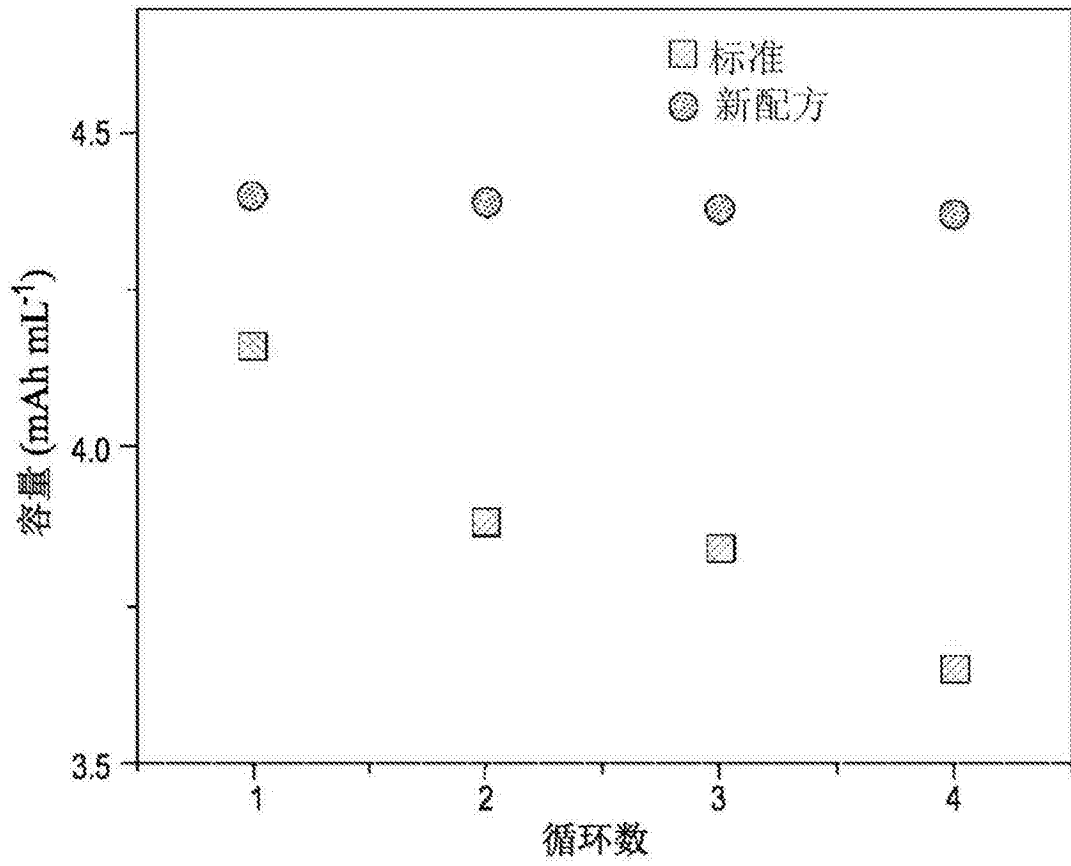


图16

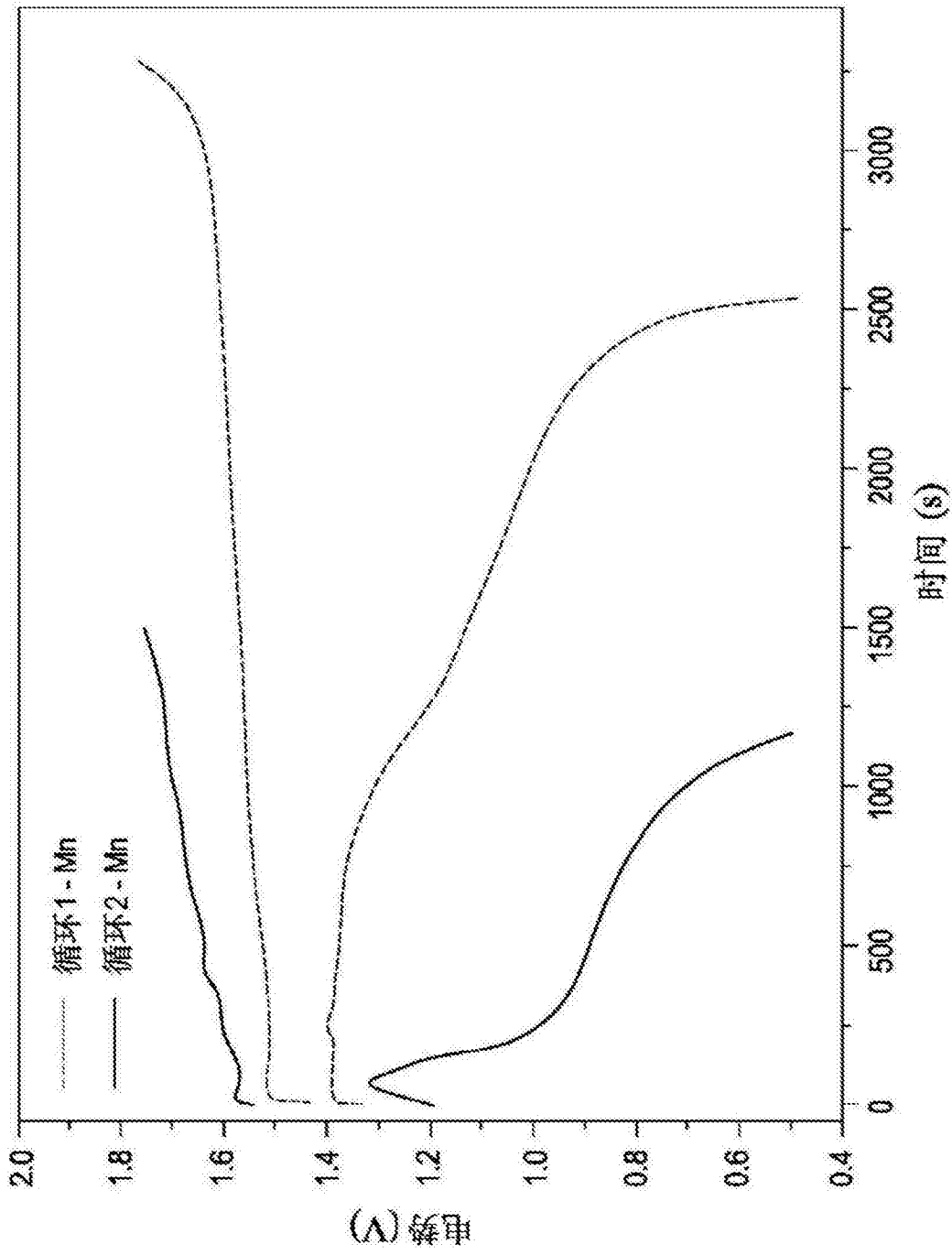


图17

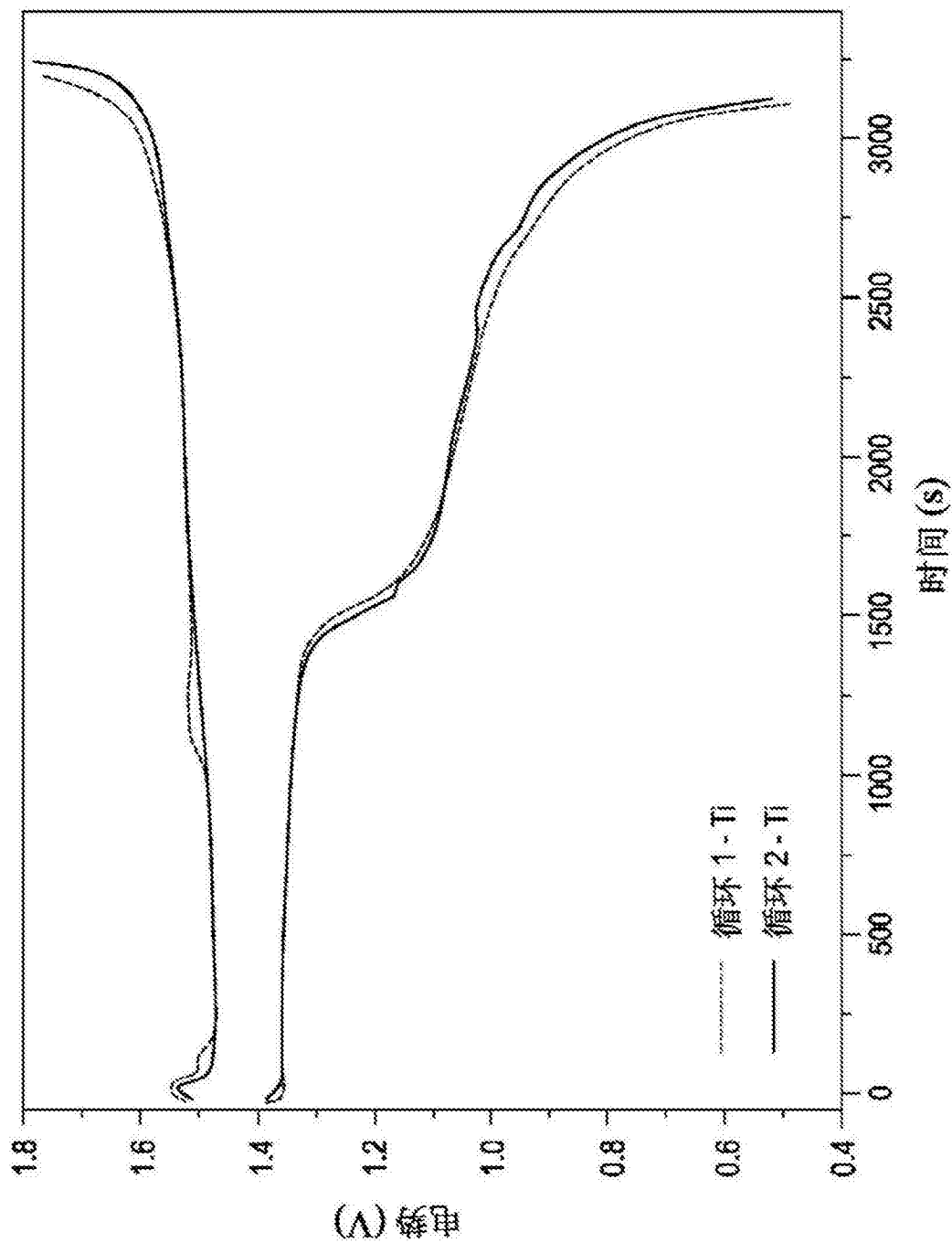


图18

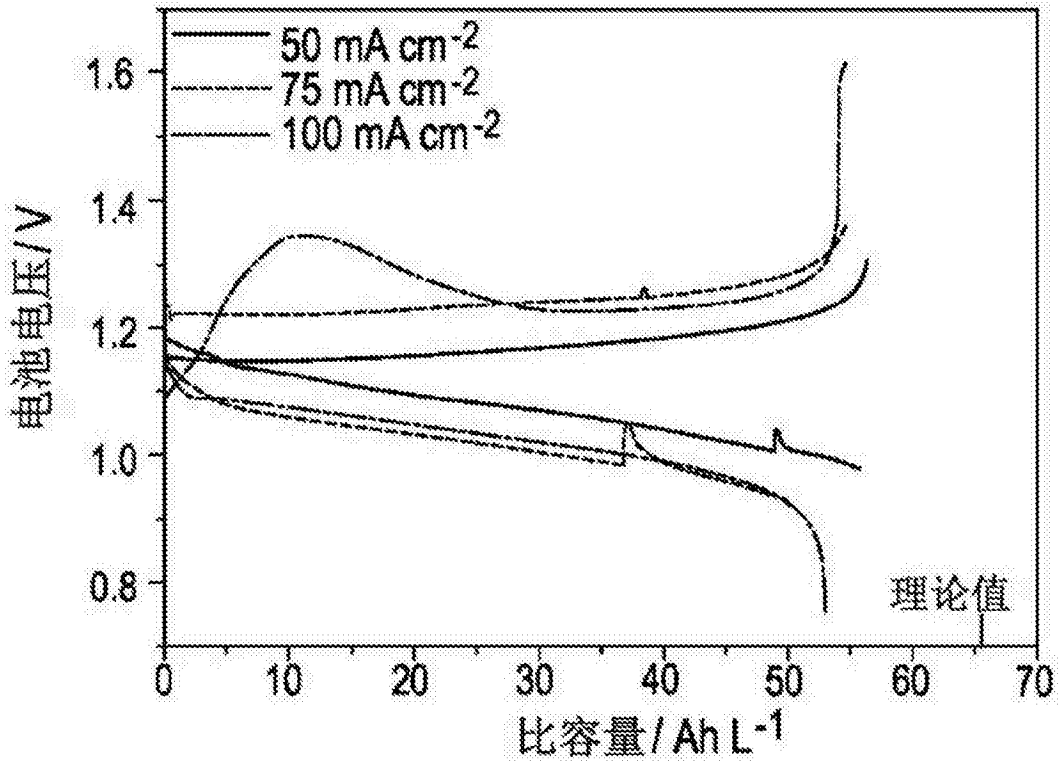


图19A

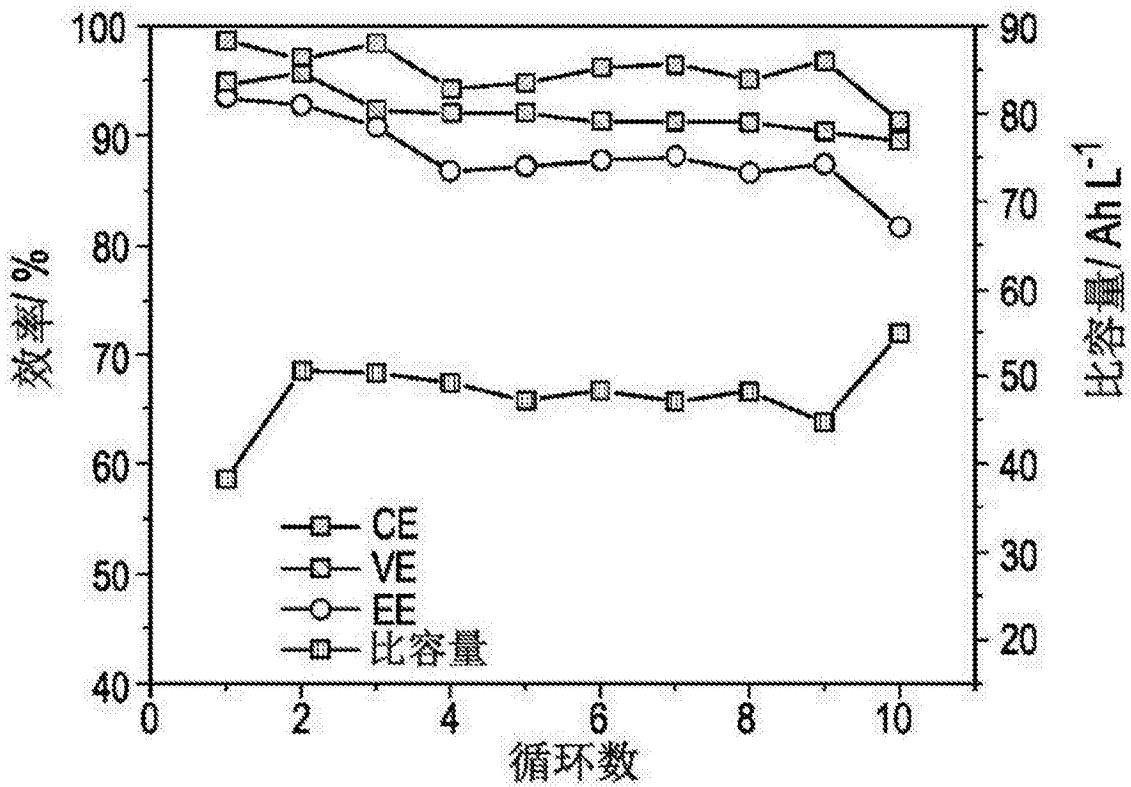


图19B

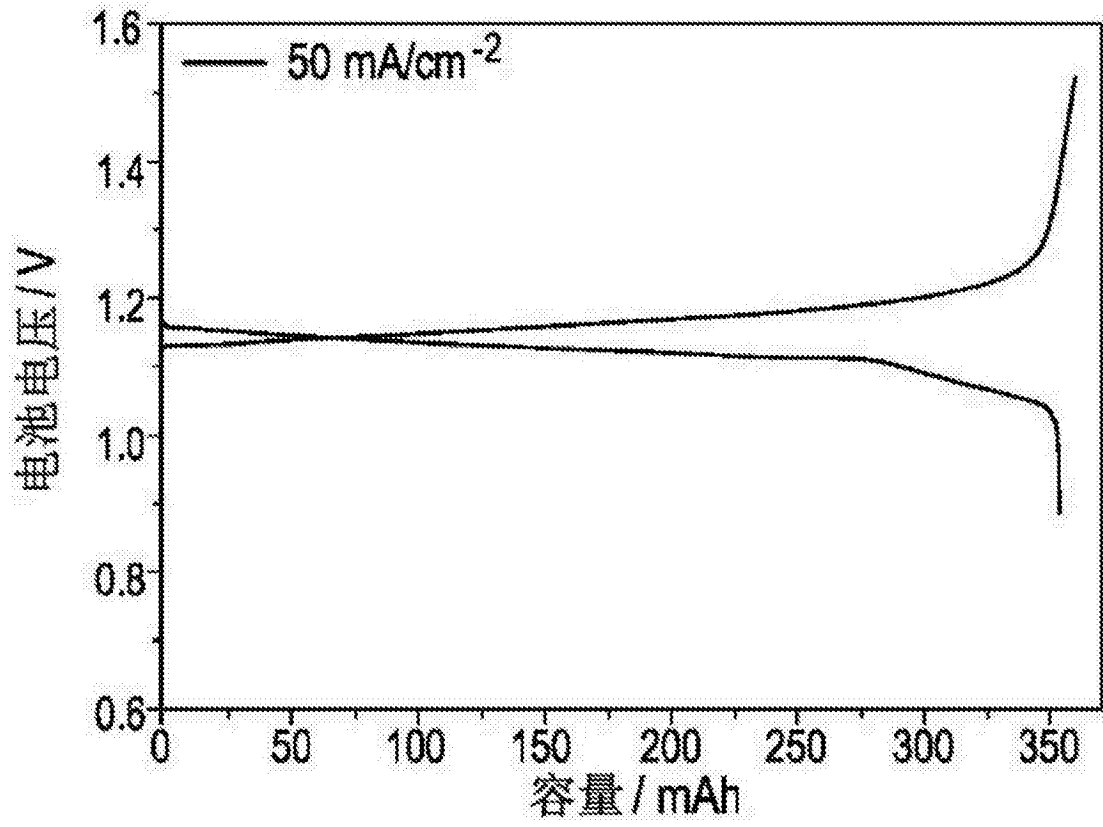


图20