

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/58

C25B 1/30 C01B 25/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96180019.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142608C

[22] 申请日 1996. 12. 27 [21] 申请号 96180019.4

[30] 优先权

[32] 1995. 12. 28 [33] US [31] 08/579,781

[86] 国际申请 PCT/US96/20851 1996. 12. 27

[87] 国际公布 WO97/24774 英 1997. 7. 10

[85] 进入国家阶段日期 1998. 8. 17

[71] 专利权人 米伦纽姆电池公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 史蒂文·阿门杜拉

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

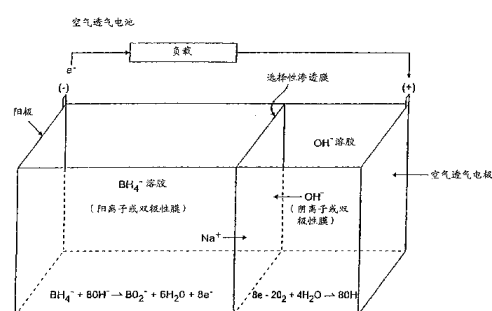
代理人 范明娥

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 8 页

[54] 发明名称 电转换电池

[57] 摘要

硼氧化还原物质可提供用于电池组或能量储存体系的电化学电池，其特征在于其有益的比能，能量密度，投资和运行成本，再充电效率，安全性，环境影响，使用可靠性和长效性。



1. 一种电池组, 包括电连接的阳极和透空气的阴极, 所述阳极包括含有载体的阳极液, 所述载体包括硼氢化物的水溶液或非水溶液, 所述硼氢化物可氧化成硼酸盐化合物同时进行电池组放电, 所述阴极包括含有氧化剂的阴极液, 所述氧化剂选自高氯酸盐, 氯酸盐, 亚氯酸盐, 次氯酸盐, 氯, 溴, 溴酸盐, 碘酸盐, 三硝基苯甲酸, 六硝基苯, 三硝基苯, 或者下列氧化还原对: 碘酸根与 I^- ; 铁氰化物与亚铁氰化物; 铬酸根与 Cr^{+3} ; +2 价与+3 价的锰; +2 价与+4 价的锡; 及+2 价与+3 价的钴, 其中所述阳极液和所述阴极液被选择性渗透膜隔开。

2. 根据权利要求 1 的电池组, 其中所述氧化剂是 a)[MnO_4^-]; b)[FeO_4^{2-}]; c) $CeOH(NO_3)_3$; d)[$Ce(NO_3)_6^{2-}$]; e)[$Fe(CN)_4^{3-}$]; f)[CrO_4^{2-}]; g)[SnO_3^-]; h)[BiO_3^-]; i) MnO_2 ; j) Ag_2O ; k) AgO ; l) CeO_2 ; m) PbO_2 ; n) $NiO(OH)$; o) NiO_2 ; p) $CoO(OH)$; q)[NO_3^-]; r)[NO_2^-]; s)[$S_2O_8^{2-}$]; t)含 $Cu(III)$ 、 $Tl(III)$ 、 $Hg(II)$ 、 $Se(VI)$ 或 $Te(VI)$ 的化合物; u) $R(NO_2)_n$, 这里的 R 是烷基, 芳基或芳烷基, 且 $n = 1-6$ 。

3. 根据权利要求 1 的电池组, 它包括两个单元, 其中一个单元是所述的透空气阴极, 而另一个单元包括可被空气氧化然后又能将硼氢化物氧化成硼酸盐化合物同时产生电流的阴极液, 其中该阴极液包括选自下列氧化还原对的氧化剂: 碘酸根(IO_3^-)与 I^- ; 铁氰化物与亚铁氰化物; 铬酸根与 Cr^{+3} ; +2 价与+3 价的锰; +2 价与+4 价的锡; 及+2 价与+3 价的钴。

4. 根据权利要求 3 的电池组, 其中所述阴极液在其通过氧化硼氢化物至硼酸盐产生电流之后的循环中, 于阴极室之外的室中重新被空气氧化。

5. 根据权利要求 3 的电池组, 其中所述阴极液包含催化剂, 该催化剂有助于所述氧化剂被空气重新氧化至更高的氧化态。

6. 根据权利要求 1 或 3 的电池组, 其中所述阳极或所述阴极, 或者二者均为双极性电极。

7. 根据权利要求 1 或 3 的电池组, 它还包含由硼酸盐化合物产生硼氢化物的第二电池, 其中该第二电池与通过氧化硼氢化物而产生电流的电池在物理上是分开的。

8. 根据权利要求 1 或 3 的电池组，它包含既用于通过氧化硼氢化物产生电流又用于由硼酸盐化合物产生硼氢化物的电池。

9. 根据权利要求 1 或 3 的电池组，它包含连接到至少一个反应物源上的控制器，所述反应物源选自阳极电解液、阴极电解液或者阳极电解液和阴极电解液，该控制器分别测定反应物向阳极或阴极的输送，该电池组还包括监视器，其中该监视器包含至少一个产生响应选自下列特性的输入信号的探针：ORP、传导率、电压、电流和功率输出、离子浓度、pH、折射率、比色度、COD、浊度、密度，该输入信号传输到电子处理器，该处理器连接到控制流体进入电池室的控制器上。

10. 根据权利要求 1 或 3 的电池组，其中所述阳极或阴极或者二者均包含选自以下的物质：a) 铋，铊，镉，锡，铅，镓，或者铟的合金；b) 汞，其与其它金属的汞齐，或者涂布在导电基材上的汞；及 c) 碲或碲化物。

11. 根据权利要求 10 的电池组，其中所述阴极或阳极或者二者均为双极性电极，该双极性电极包含两个侧面，一个侧面涂有所述的物质，第二个侧面涂有氧化电压低材料，该材料为金或氧化铱。

12. 根据权利要求 10 的电池组，其中所述阴极或阳极或者二者均为具有两个侧面的双极性电极，一个侧面涂有所述的物质，第二个侧面具有透空气的电极。

13. 根据权利要求 6 的电池组，其中该双极性电极包括一片导电材料，该导电材料为不锈钢或镀金的铜板。

14. 一种持续产生电流的方法，包括提供含有电连接的阳极与透空气的阴极的电池组，所述阳极包括含有载体的阳极液，所述载体包括硼氢化物的水溶液或非水溶液，所述硼氢化物可氧化成硼酸盐化合物同时进行电池组放电，所述阴极包括含有氧化剂的阴极液，所述氧化剂选自高氯酸盐，氯酸盐，亚氯酸盐，次氯酸盐，氯，溴，溴酸盐，碘酸盐，三硝基苯甲酸，六硝基苯，三硝基苯，或者下列氧化还原对：碘酸根与 I^- ；铁氰化物与亚铁氰化物；铬酸根与 Cr^{+3} ；+2 价与+3 价的锰；+2 价与+4 价的锡；及+2 价与+3 价的钴，其中所述阳极液和所述阴极液被选择性渗透膜隔开，以及将该电池组连接到负载上。

15. 根据权利要求 14 的方法，还包括将硼氢化物阴离子氧化成硼酸根阴离子而产生电流的步骤，以及施加电势于阳极使电池充电，进而从硼酸根

阴离子再生硼氢化物阴离子的步骤。

16. 根据权利要求 14 的方法，还包括将硼氢化物阴离子氧化成硼酸根阴离子而产生电流，然后用包含适于氧化成硼酸根阴离子的硼氢化物阴离子的阳极液替换已经放电的阳极液的步骤。

电转换电池

5

技术领域

本发明一般涉及例如使用电化学电池的电化学转换领域。

技术背景

对于无污染(clean)运输, 电力事业的负载调整, 以及许多其他电化学应用的迫切要求促进了新型电化学电池的深入研究。能量密度, 成本, 作业循环寿命, 再充电效率, 安全性, 环境效果和使用能力等等是制备适于可适用于许多领域电池的待考虑的因素。

知晓化学能转换成电能并再转回的能力差不多已有两个世纪。但是对某些特定应用, 例如电车, 在建造切实可行并且安全的工业实用电池时, 难以满足能量密度、低成本和长循环寿命的要求。例如, 理论上高能量密度(该术语下面将讨论)在一些状况下牵涉增大元件重量, 因而削弱了理论上的优点。

发明概述

本人发现, 使用硼氧化还原物质可得到有利的均衡性能的电化学电池, 所述性能如可使用的能量, 能量密度, 基本投资和运行成本, 再充电效率, 安全性, 环境影响, 使用能力和寿命等。

因此, 本发明提供一种电池组, 包括电连接的阳极和透空气的阴极, 所述阳极包括含有载体的阳极液, 所述载体包括硼氢化物的水溶液或非水溶液, 所述硼氢化物可氧化成硼酸盐化合物同时进行电池组放电, 所述阴极包括含有氧化剂的阴极液, 所述氧化剂选自高氯酸盐, 氯酸盐, 亚氯酸盐, 次氯酸盐, 氯, 溴, 溴酸盐, 碘酸盐, 三硝基苯甲酸, 六硝基苯, 三硝基苯, 或者下列氧化还原对: 碘酸根与 I⁻; 铁氰化物与亚铁氰化物; 铬酸根与 Cr⁺³; +2 价与 +3 价的锰; +2 价与 +4 价的锡; 及 +2 价与 +3 价的钴, 其中所述阳极液和所述阴极液被选择性渗透膜隔开。

另一方面, 本发明一般涉及的特征是一种电化学储存介质, 包括混有还原性含硼化合物(优选硼氢化物)的载体, 当储存介质电接触携带氧化期间产生的电流的一种电极时, 还原性化合物是在可氧化成氧化性含硼化合物的同时产生电流(优选使用含卤还原剂的非水体系中的硼酸盐或多硼酸盐, 可制造三氯化硼还原剂)。载体可以是水或非水溶液, 例如溶解还原性化合物的液体, 并接触电极使得还原性含硼化合物可直接, 而不是间接诸如通过如氢的稳定的中间介质向电极提供电子。优选的非水液体包括无水氨; 二甲基甲酰胺; 二甲亚砷; 胺类; 非胺有机碱类; 醇类; 亚烷基碳酸酯类; 和二醇类; 具体液体包括三丙胺, 吡啶; 喹啉; 三乙醇胺; 一乙醇胺; 乙二醇; 丙二醇; 甲醇; 乙醇; 碳酸亚乙酯; 和碳酸亚丙酯。非水溶液可包括加溶剂或传导增进剂, 如 EDTA, 冠醚, 穴状化合物和季铵盐。

本发明再一方面中, 储存介质定位在电池组的阳极, 电池组包括电连

- 接的阳极和阴极。还原性化合物在电池组放电的同时，例如当还原性化合物接触电极并向其释放电子时，可氧化成一种氧化性含硼化合物。现有的空气可作氧化剂，或者电池组可包括一种氧化剂，如氧；包括氧和卤的化合物；以及 X_2 ，其中 X 是卤素。优选的氧化剂是高氯酸盐(ClO^-_4)，氯酸盐(ClO^-_3)，亚氯酸盐(ClO^-_2)，次氯酸盐(ClO^-)，氯(Cl_2)，溴(Br_2)，溴酸盐(BrO^-_3)，碘酸盐(IO^-_3)或其他类似的卤/氧化合物。其他优选的氧化剂是含有易于在两种或多种氧化态之间变化的元素的化合物，一般从较高氧化态开始的元素。这些化合物可溶于或不溶于载体介质，它们以溶液、浆料、膏糊、胶体或其他所要求的形式使用。优选的氧化剂包括：
- a) $[\text{Mn(VII)O}_4]^-$ (例如高锰酸钠)；
 - 10 b) $[\text{Fe(VI)O}_4]^{2-}$ (例如高铁酸钠)； c) $\text{Ce(IV)OH(NO}_3)_3$ (碱式硝酸铈)；
 - d) $[\text{Ce(IV)(NO}_3)_6]^{2-}$ (例如硝酸铈铵)； e) $[\text{Fe(III)(CN)}_4]^{3-}$ (铁氰化物)；
 - f) $[\text{Cr(VI)O}_4]^{2-}$ (铬酸盐)； g) $[\text{Sn(IV)O}_3]^-$ (锡酸盐)； h) $[\text{Bi(V)O}_3]^-$ (铋酸盐)；
 - i) Mn(IV)O_2 ； j) $\text{Ag(I)}_2\text{O}$ ； k) Ag(II)O ； l) Ce(IV)O_2 ； m) Pb(IV)O_2 ；
 - n) Ni(III)O(OH) ； o) Ni(IV)O_2 ； p) Co(III)O(OH) ； q) $[\text{N(V)O}_3]^-$ (例如硝酸铵，
 - 15 硝酸钠，硝酸锂，硝酸钙)； r) $[\text{NO}_2]^-$ (例如亚硝酸钠)； s) $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ (例如过氧二硫酸铵或钠)； t) 含 Cu(III) 、 Tl(III) 、 Hg(II) 、 Se(VI) 或 Te(VI) 的化合物；
 - u) $\text{R(NO}_2)_n$ 且这里的 R 是烷基，芳基或芳烷基并且 $n = 1 - 6$ (例如一硝基或多硝基或过硝基的有机化合物)。应当注意简单给出的价数有助于了解氧化剂的性质，绝非如权利要求的限定。还有其他的氧化剂是三硝基苯甲酸，六硝
 - 20 基苯，或三硝基苯。

- 电池的阳极(电解)液和阴极液可用选择性渗透(permiselective)膜隔开，例如阴离子膜，阳离子膜或双极性膜。阴极可以是空气透气阴极，例如带有一种阴极液
- 25 的空气透气阴极，该阴极液可被空气(例如在碱性溶液中)氧化产生一种氧化剂，然后将氢硼化物氧化成硼酸盐并随着产生电流，优选在包括阴极液在氧化氢硼化物产生电流后的再生的循环中，这样可将其重新使用。例如，阴极液可含有碘酸盐(IO^-_3)，铁氰化物和亚铁氰化物，铬酸盐和 Cr^{+3} ，+2 和+3 价的锰，+2 和+4 价的锡，+2 和+3 价的钴，有助于使氧化剂通过空气再氧化到更高氧化态的催化剂。电池组可包括与阴极部件隔开的室，该室中发生阴极液的再氧化。电池组还可包括两个单元，其一是直接透空气的通气器，另一个单元包括阴极液，该阴极液可被空气氧化然后利用空气间接将氢硼化物氧化成硼酸盐同时产生电流。电池组也可包括双极性电极。可以有
 - 30

外部储存槽来储存阳极液，阴极液，或阳极液和阴极液两者。通过氢硼化物氧化而产生电流的电池可与从硼酸盐产生氢硼化物的电池物理式隔开，或者可以是如从硼酸盐产生氢硼化物所用的同一电池。可将控制器连接到至少一个反应剂源，以检测反应剂向阳极或阴极的输送，并有一个监视器，监视器

5 检测电池特性并将对控制器产生信号响应特性的监视值。例如，至少一个探针响应选自 ORP，传导率，电压，电流和功率的输出，离子浓度，PH，折射率，比色情况，COD，浊度，密度的特性以便产生输入信号，输入信号传输到电子处理器，处理器连接到控制流体进入电池组室的控制器。电池组的电极可包括传导性基体，例如涂覆的不锈钢。特别有用(例如为避免产生氢)

10 的电极包括 a) 铋，铟，镉，锡，镓，铅或铟的一种合金； b) 汞或其与其他金属的汞齐或传导性基体上涂覆的汞； c) 碲或碲化物。电极可包括改良电极耐腐蚀性或其他特性的另外材料。可以是有两个侧面的双极性电极，一个侧面是用所述物质涂覆的，第二个侧面用氧超电势低的例如金或氧化铱的材料涂覆；或者，第二个侧面也可以是标准的空气透气电极。双极性电极包括一片

15 传导性材料的板材，例如不锈钢或镀金铜板，或其他合适的金属。电极有光滑的或表面积大的泡沫金属或管材，筒材，纤维，或其他几何形状的材料，粉末，涂覆或未涂覆，已催化或未催化的。上述电池组可成形为一种封闭单元，其物理尺寸和形状以及校准的电压范围要满足电子或电子器件消耗品的标准电池组的外形配置和功能规格，例如助听器的钮扣电池； AAA； AA；

20 A； B； C； D； 9 伏电池； 计算机电池组； 蜂窝电话电池组。还有，电池组的特征可以是产生适合内燃机动力车辆中点火和启动马达作业的电压和电流，或者电池组适合安装在部分或全部用电力推进的车辆内。电池组也适合储存电力待用，例如电力事业负载调整(均衡)和其他储存电力的装置。本发明这个方面还有个特点是在电池组连接负载的整个时间都产生电流，其

25 中的情况是通过还原性含硼化合物氧化产生电流。电池组可以通过将电势施加到阳极使硼酸盐阴离子再生为氢硼化物阴离子而再充电。或者，放电的阳极液溶液可用包含适合硼酸盐阴离子氧化的氢硼化物阴离子的阳极液来代替。

本发明另一个方面的特点是可通过硼酸盐离子的电还原来合成甲硼烷

30 离子，例如再充电电池组的方法。可使用产生响应特性的电信号的探针来监视这个合成，特性选自 ORP，传导率，电压，电流和功率的输入，离子浓度，

PH, 折射率, 比色情况, COD, 浊度, 密度, 所述输入的信号传输到电子处理器, 处理器连接到控制流体进入电池组室的控制器, 它是连接到调整流体进入每个舱室, 例如经过泵、阀门和其他合适的输送器。硼酸盐和氢硼化物离子一般在水性载体内。电池的阴极可以是氢超电势高的电极, 硼酸盐离子的还原可将电势加到电极来完成, 该电极可包括铍, 铊, 镉, 锡, 铅, 镓和铟的一种合金。或者, 施用电势的电极可包括汞或与其他金属的汞齐或传导性基体上涂覆的汞。电极也可含有碲或碲化物。这种电极在电流经过时可抑制释放氢气。可添加改良诸如耐蚀性特性的电极添加剂。可形成其他高还原物质(除氢硼化物外)。在含硼物质中有些是较高级的硼烷 $B_2H_7^-$, $B_3H_8^-$ 。这些硼烷可与胺或诸如氨或胂的氮/氢化合物耦合, 形成例如 $BH_3 \cdot NH_3$, 或 $BH_3 \cdot N_2H_4$ 。还形成令人感兴趣的不含硼的材料, 例如包括来自水体系和/或非水体系的金属或化合物物质。如上所述, 在这个方法中, 可使用双极性电极, 也可使用选择性渗透膜, 例如阴离子膜, 阳离子膜或双极性膜。在阴极液中制造氢硼化物的同时可从阳极释放氧。可制造一种氧化性物质作为在阳极室的产物。通过向阴极液加入部分还原的加合物或其他加合物, 诸如氰化物离子, 酰胺离子, 卤化物离子和拟卤化物可制造非氢硼化物的硼烷。

本发明还有一个方面, 其一般特征是将氢硼化物阴离子在产生位点输送到消耗位点, 它是通过在产生位点向氧化性氢硼化物溶液施加电势, 以便在原(第一)电池产生氢硼化物, 并且将氢硼化物溶液输送到消耗点, 亦即为了氧化而在蓄(第二)电池提供氢硼化物。还有, 包括氧化的氢硼化物废溶液从消耗点被输送到生产点, 并且在生产点向废溶液施加电势以便在原电池制造氢硼化物, 所得氢硼化物可如上述使用。或者, 可以结合水通过水的催化还原产生氢, 例如通过存在的过渡金属化合物, 诸如钴(II)化合物(如氢氧化钴(II))而进行催化。可收集氢气并将其输送到氢消耗点, 例如工业氢气用户处。氧化的氢硼化物溶液可输送返回到生产点以便重新使用来产生氢硼化物。

这种体系与电池一起使用, 其成形要适合安装在部分或全部用电力推进的车辆内, 或者它们也适合用于储存电力待用, 例如电力事业负载调整和其他储存电力的装置。简单地说, 这个方面的特征是输送氢硼化物的体系作为输送能量到指定位置的方法, 例如这种输送并分布氢硼化物的体系要使用氢硼化物作业的车辆可充满新鲜的氢硼化物并排放硼酸盐。用合成氢硼化物溶液的电池将硼酸盐溶液转换成氢硼化物溶液, 例如通过硼酸盐离子的电还原

使电池再充电。

这种体系用基于阳极使用氢硼化物而有非常高能量的电极对则大为有益。另外，由于反应剂可在广范围的化学环境中使用，蓄电池和原电池两者皆可使用，而使这种体系是多用性的。“蓄电池”意指电池有再充电的能力，

- 5 “原电池”意指原始反应剂仅用一次并不通过电荷反应而再生的体系。提供多用性的另一个特征是反应剂在水或其他溶剂中的溶解度，使配置中的反应剂流经电池或者保持其膏糊或胶体或溶液的稳固状态。

- 10 反应剂可以在包括电池阴极用的许多各种氧化剂内改变，包括从环境空气中提取的氧气。这种灵活性可允许按照需要从低功率长寿命到高功率长寿命的各种结构。电池外部储存液体燃料的能力是提供大范围体系的关键，所述体系中电极面积与储存的总能量无关，例如公用事业负载调整和汽车运输应用中的体系。废液体可迅速地用新鲜的液体更换来代替实际使用电力充电的体系。

- 15 术语“电转换电池”包括或者将电能转换成化学能或者将化学能转换成电能的作业，和或者如原电池或者如蓄电池的作业或燃料电池或合成电池的的作业或者上述任何组合的作业。

定义

- 20 电池涉及任何电化学体系，不管它是否产生或消耗电能和/或产生或消耗化学能。电池组涉及用于产生电能的电池的任何组合。原电池涉及释放电能但不再充电而设计的电池。蓄电池涉及可释放电能并可再充电两者的电池。燃料电池涉及消耗“燃料”诸如氢、肼或甲醇与氧而产生电能的电池，其中只要供给燃料一般就能产生电能但没有再充电或产生已消耗材料的返回功能。应当注意，电转换电池涉及以下几种模式它具有有一种或多种模式功能的电池。

- 25 在下面等式中，涉及的电压(E^0 或 $E^{1/2}$)意味着标准条件并且仅仅由计算提供。在一定条件(包括浓度、温度和压力)而不是标准条件下运行的电池可具有不同的电压。上面列举的电压不应当认为是以任何方式限制丰富多样的电池和电转换电池提供的电池组联合体，这种列举也并不意味着过去或将来实际达到的列举电压。 E^0 涉及完整反应的电压而 $E^{1/2}$ 涉及在电池一部分发生
30 半反应而另一半反应必须也发生在电池部分。

“电极”是非常广泛的术语并且涉及传导电子进入或走出电池的传导材

料。阳极和阴极是两种电极。双极性电极(一个侧面是阳极和相对的侧面对邻近电池是阴极)是电极组。电极可以是固体或液体。空气透气电极必须与气体相互反应。近几年来有非常广泛的各种电池出售。电极可以是简单的钢板状或“泡沫金属”，或胶体，或粉末状。电极的形状差不多包括板状(平板)，管状，圆柱体、立方体，球状或者差不多可以是按照指定目的所设计的任何形状。它们可以有许多特性，多孔性，非多孔性，渗滤性，清除性等。在任何结构的这些电极用于电转化电池以得到所要求结果的同时，没有一个象本发明所揭示的那样特别要求运用电化学机理。因此，每当述及电极时，运用本发明公开电化学机理的实际电池组或电池所用的电极配置，就应当认为是本发明的实施方案。

当电池处于放电并且因此产生电能时，与被氧化的“燃料”相互反应的电极就叫作阳极。在这个室内的液体叫作阳极液。电池另一半有一个叫作阴极的电极并且这个室内的液体叫作阴极液。在没有隔置以保持不同化学组成的电池中(例如普通的铅-酸蓄电池)，阳极液和阴极液相同(铅-酸蓄电池中是硫酸)并且常常简单叫作电解液。任何情况下本文所用的电解液将涉及任何功能的任何传导性液体或悬浮液。

当电池组再充电时，电能输入电池。在这种情况下元件的功能颠倒，阳极现在是阴极，反之亦然。

一个变更的术语是将放电电池的阳极叫作负电极。真实的电子流出电池组的这个侧面并流经负载到电池组的正极的侧面。再充电期间电子流入负电极，并且这种设计并不根据电池组是否充电或放电而改变。

所用能量单位是瓦时(wh)或千瓦时(kwh)或千焦耳(kj)。所用功率单位是瓦(w)或千瓦(kw)。能量密度涉及一定体积的电池或材料中可用能量的数值，例如以每升瓦时(w/l)或每升千瓦时(wh/l)表示。比能涉及一定量的电池或材料中可用的能量，以每千克瓦时(wh/kg)或每千克千瓦时(wh/kg)表示。能量密度和比能每个都涉及材料或体系的密度。比功率涉及每单位重量可用功率的量，一般为瓦特/kg。分布器是一种促进气/液接触的器件，例如该器件带有微孔使气流破碎成非常微小的气泡，以便与液体得到表面积非常大的界面。

本发明人使用自己定义的单位：伏特法拉第(“V - F”)。V - F单位是通过反应的电压乘以所参与反应的电子数目的乘积而求得。可用快速的方式测定电池组可用的能量。因此，37.31V - F 等于一千瓦时(1000 瓦时)；

一 V - F 等于 26.8 瓦时。

在许多实施例中，本发明人计算了理论能量密度或理论比能。这是为了对比起见，不应解释为任何实际电池组体系可得到的。不应将任何这些数值认为是电转换电池的任何实施方案所必需的。理论计算并不计及制造实际电
5 池所需要的任何容器、电极、泵或任何辅助装置。这种计算当初是用于预测特定化学机理是否有达到一定目标的相当的理论几率。

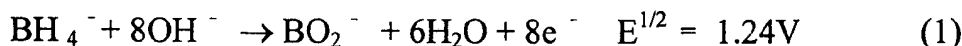
本领域技术人员从下面优选实施方案和权利要求书中的描述将更加明了其他实施方案。

附图说明

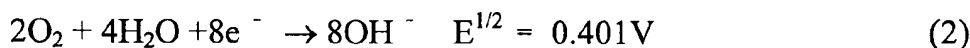
10 图 1 - 8(如图 8A - 8D)是电化学电池的简图。

发明详述

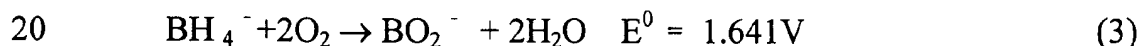
限定电池的燃料一侧(阳极或负极)关键的半反应是基于氢硼化物离子。这个反应是



15 上述等式(1)是水性体系的，但并非局限于这种体系。电化学电池的一个实施方案使用一种空气透气电极以提供制造完整电池所需要的另一个的半电池反应。这个反应是



发现等式(1)和(2)的净反应以两个反应相加得到



氢硼化物离子被氢氧根离子所稳定。如果催化或酸化则溶液可释放氢气。因此，在电池组应用中，要避免释放气体的条件。由于在某些情况下释放氢气会降低可用的能量并造成本文所述电池的各种不合要求的特性，所以不希望释放氢气。因此，应当选择要与氢硼化钠溶液接触的材料，以便避免
25 释放气体的反应。要考虑的其他因素是 PH 和存在可催化氢硼化物分解的材料。存在氢氧根离子(高 PH)是合乎要求的，根据稳定体系的需要和任何指定应用所要求的导电性一般以各种量加入外来的氢氧根离子(如氢氧化钠)。还可添加其他材料来增强电池的导电性或其他特性。

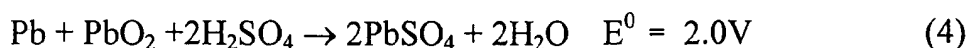
等式(3)涉及的吉布斯自由能“ ΔG ”是 1270kj/每摩尔反应剂。从空气
30 中产生氧，并且氢硼化钠(可使用任何氢硼化物盐作氢硼化物源，例如氢硼化锂或铵，并要适当考虑每种材料的性质)的分子量是每摩尔 37.83 克。因此，

一磅氢硼化钠可用的能量是 15200/磅或 33500 kJ/kg。氢硼化钠在水中溶解约 44 wt%，所以这种盐的饱和溶液应当含有 14700 kJ/kg，或者由于这种溶液的密度是 1.25 gm/ml，溶液可用的能量是 18400 kJ/l。将这些热能术语转换成电能术语千瓦时等于 3600 kJ，则按照 100 % 效率每升可得到超过 5.11 千瓦时(按照 Andanced Battery Consortinm 所用单位： 5110 瓦时/升)。温度越高氢硼化物溶解度越大并且还能得到更高的能量。如果需要，在无水氨中溶解度更高，甚至得到更高的储存能量。

作为快速计算方法，本发明人使用他杜撰的单位“伏特法拉第”，下文记作“V - F”，它是通过电池电压与反应中电子数目的简单乘积而计算的。这种方法能够通过各种电极对的可用能量来快速分类。一千瓦时等于 37.31V - F。顺便说明，在等式(3)中将给出 $1.641 \text{ V} \times 8 \text{ 法拉第的电子} = \text{每摩尔反应剂 } 13.128 \text{ V} - \text{F}$ 。按照上述同样计算，这等于 347.0 V - F/kg 或者对于 1.25 密度 44 % 的溶液等于 190.9 V - F/L 或 5.11 kwh/l。

在比较能量时，一升汽油可用的理论能量是大约 33000 kJ。所以一升这种氢硼化物溶液有大约 56 % 一加仑汽油可用的理论能量。假设一种电化学电池和一种电动马达可转换机械运动的能量是内燃机引擎效率的 2.5 - 3 倍，那么从常规汽车使用一种自动装配有上述硼氢化物基电池的可得到同样数量级的功率和范围。

氢硼化物溶液可用的能量密度中，在 125000 加仑的箱体内可储存千兆瓦时(10^9 瓦时)的电能。正常重量带空调辅助设施的电动车有 30 或 35 加仑油箱原理上可走 300 英里。这种判断与基于以下反应的常规铅酸蓄电池相比大为优越：



其中 642 克反应剂(不计所需要的水)得到 4V - F(它是一种 2 电子反应)，或者每千克 6.23 V - F，或仅仅 167wh/kg。仅只根据化学机理，氢硼化物体系比铅酸体系(蓄电池)可提供相当多的能量。

还有另一种相比较的观点，United State Advanced Battery Consortium(USABC)确立的先进电池组研究的中期目标是能量密度在 100wh/l - 135wh/l 之间，比能在 80wh/kg - 100 wh/kg 之间。可用于电动车的长远目标应当是 200 wh/kg。

使用液体燃料(阳极)和电解液的许多优点之一是可以取消通常以板材形

式的固体反应剂。由于电极仅仅需要收集电子，可以达到相对简单和耐用的设计。串联必要数量的电池就可得到较高电压；实现串联可选的另一个方法是使用公知的双极性电极。在电转换电池的某种实施方案中，双极性电极可以是合适导体的简单板材。在也是燃料的电极的其他电池组中，一般采用更复杂的设计。

另外，对指定应用为输送必要功率而设计电极面积。如果指定应用需要额外的能量，可增加氢硼化物源的储存尺寸而不是不得不加大电极面积。在使用氢硼化物溶液的再充电电池中，可使用合适尺寸的外部储存箱体来满足所要求总能量的储存需求。这个特点特别有用，例如对电力事业负载调整，电动汽车和应急电力应用，诸如所列举一些计算机工业使用的照明或不间断电源(UPS)。在氢硼化物是膏糊或胶体的电池中，或者如计算机、玩具或蜂窝电话使用的不流动的电池中，可加大室尺寸来装载更多的氢硼化物，从而增大储存能量。

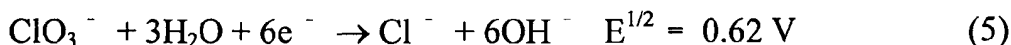
所有附图都是示意性的，并不按比例绘制，仅供说明。

图1表示一种碱性电池，配备不移动部件和空气透气电极。一般可使用公知的空气透气电极或将来研究的电极，只要它与所选择的电解液体系化学上相容。如所闻知的，两个半反应分别在用选择性渗透离子交换膜所隔开的有关室中同时发生。仅让特定离子透过的几种工业用膜位于阳极和阴极部件之间。在空气透气配置中要求离子选择性膜以防止电池自身放电，这在许多空气透气类型的电极经常发生，倾向于有大的表面积和催化剂以促进反应以足够高的速度进行而提供合理的电流。某些市售膜适合用于电转换电池。膜或者主要是阳离子性，仅让阳离子输运(钠，这种情况下是 Na^+)。或者它们是让氢氧根离子而不是氢硼化物阴离子输运的阴离子性。也可将双极性膜用于需要它们的任何设计之中。硼酸盐离子(放电的产物)的输运在非再充电体系或再充电体系都可接受，能够从两个流体储箱中回收硼酸盐。电池可用两种的任一类型的膜运行，特殊应用将决定适合特别应用的膜。如果氢硼化物不溶解但悬浮在防止氢硼化物向空气透气电极输运的介质时，特定的应用甚至可省略膜。在这种实施方案中，如果硼氢化物“膏料”或“胶体”是由粉末悬浮在一种提供氢硼化物低溶解度的材料中而制备的。可添加一种传导性化合物来增强所有各处的导电性。这些电池可制造差不多任何尺寸和容量的电池组来满足指定应用。如果使用合适的电极它们可被充电，下文将详述。

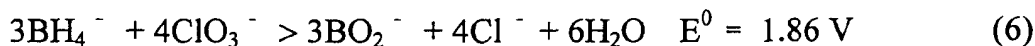
图2中,描绘了图1的同类型电池,但代替空气透气电极的氧化剂储存在电池内。这种配置会大大降低理论比能但仍然给出合适的比能。可将图2的实施方案用于需要密封电池的情况,或者没有空气可用的情况。现在已制造的大多数的原电池,包括'C'或'D'或'AA'或'AAA'或助听器类型的钮扣电
5 池(众多其他类型之中),皆落入这个范畴。通过合适的设计,这些电池也可再充电。电转换电池可如常规原电池一样运行,或者象用氢硼化物流过阳极和氧化溶液流过阴极的原电池一样运行。

在阴极部件中使用的氧化剂一般含有一种可与氢硼化物按照等式(1)反应形式的氧,以便产生硼酸盐和电能。净电压将取决于所选择的氧化剂。

10 如水体系的一个实例,高溶解氧源是氯酸钠或高氯酸钠。在主要是碱性的电池条件下,半反应将是(对氯酸盐)



用等式(5)的4个单位加入到等式(1)的3个单位得到下面净等式



15 可用的能量每三摩尔氢硼化物和四摩尔氯酸盐是 $1.86 \times 24 \text{ 法拉第} = 44.64 \text{ V} - F$ 。假设是钠盐时,其总重量是539.25克。这等于 $82.78 \text{ V} - F/\text{kg}$ 亦即等于 2.22 kwh/kg 。在约40%浓度和密度1.25时能量密度接近 1.1 kwh/l ,仍可用于目前一般的密封电池。

20 氧化剂提供氧并不重要。其他化学物也合适。在碱性水性体系中硼酸盐将仍然是主要产物。所以即便使用诸如氯的卤作氧化剂,净反应是

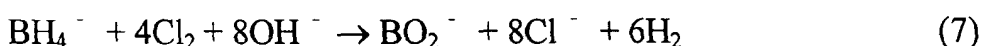


图3表示用一种空气透气电极的氢硼化物体系的流经配置图。

25 适合原电池类型配置的另外氧化剂,不管流经或不流经,将包括,但不限于,以下化合物或其溶液:氧卤化物,如氯酸盐,高氯酸盐,溴酸盐,碘酸盐,次氯酸盐等。代表性化合物是一种如高氯酸锂或次氯酸钠溶液的盐。尽管次氯酸铵在水中呈低溶解度,但它却相当溶解在无水氨中。

较高氧化态的过渡金属离子

30 高锰酸盐和锰酸盐。可使用 Mn(VI) , Mn(VII) 或 Mn(IV) (如二氧化锰),高铁酸盐(Fe(VI) 或 Fe(III)),或铬酸盐(Cr(VI)),氧化镍(Ni(III)),锡(Sn(IV)),氧化银等等。必须小心运用,以确保所择材料不催化氢硼化物如等式(15)的分解,或如果可能有催化作用就要确保在材料和氢硼化物之间不令其直接接

触。代表性化合物包括高锰酸钠，高铁酸钠，铁氰化钾，铬酸钠，锡酸钠等等。

卤素或卤间化合物。这些化合物溶于水性碱时形成卤氧化物。

硝酸盐和亚硝酸盐，诸如硝酸铵或亚硝酸钠。这些化合物非常溶于水并

5 特别溶于无水氨。

有机硝基化合物：硝基苯甲酸或二硝基或三硝基苯甲酸在氢氧化物溶液中有良好溶解性，它们可形成相应的胺和醇(即硝基苯甲酸形成氨基酚)。

过氧二硫酸盐。可用诸如过氧二硫酸铵或钠的过氧二硫酸盐。由于这种阴离子不转移氧而仅仅接收电子，形成硼酸盐的氧将来自氢氧化物，该氢氧化物也必须是反应易得到的。因为过氧化物对碱性溶液不稳定，建议一般不使用它。

使用上述列举的材料或其他材料的电池其电压范围广泛。在使用如高铁酸盐或过氧二硫酸盐或氧卤化物这样的化合物时，电池总电压超过 3 伏特。这种体系有助于保持高能量密度。几种这些体系也适合用于蓄电池，其中还原的物质可被电解地再氧化。通常氧卤化物、过渡金属离子、过氧二硫酸盐和某些有机硝酸盐可在这种蓄电池中再氧化。

图 3 中，箱体 1 的溶液泵吸流经电池 2 并排放到箱体 3，与此同时电池 2 流出电流。泵吸速度可以改变，以掌握对电池的不同需求，从而在电池内对指定电极面积提供广范围的功率量级。箱体 4 和泵 5 配备在电池组阴极一侧，它们配合流动以保持电极附近足够的离子浓度以便保持功率输出。任选地通过计算机(片状)控制流动速度。可将来自传感器经过 I/O 器件的数据输入来检测净流动，I/O 器件监视的情况例如 ORP 或导电性或其他参数。

在这种配置以及许多其他配置中，提供的灵活性是显而易见。本文所创造的具有可再充电电池组和燃料电池两个特性。对诸如电力事业负载调整或需要长途行驶而不要长期再充电的电动车应用，这一点非常重要。无论如何符合要求的再充电选择不可放弃。一般燃料电池中产物通常是水和二氧化碳或氮气(有时取决于燃料)。燃料电池中基本的考虑是燃烧的电化学产物以及产物对于再生原始反应剂没有价值。电转换电池中，放电产物对氢硼化物的再生是有用的。虽然对燃料电池来说水可再生回到氢而氧而氢硼化物代表一种储存氢气的方法(下文讨论)，发生的实际反应是等式(1)的反应。如果催化氢硼化物释放其中的氢气，那么就需要一种有催化氢气氧化成水的阳极的电

- 池。理论反应电压仅仅是 1.23V 并且理论能量密度降到 3.8 kwh/l。硼酸盐产物将不得不在另一个电池以高电压再充电而回收，并且回收可用电的体系的纯循环效率至少降低 43 %。(1.23 V/1.65 V~75%并且由于 75%是充电和放电的最大效率， $75\% \times 75\% \sim 57\% : 100\% - 57\% = 43\%$)。因此，应当了解，
- 5 电转换电池不是简单的燃料电池或其变体，而真正是电化学技术的一种新手段。

- 如果使用阳离子膜，必须以氢氧化物形式向阳极液添加氢氧根离子。这种技术降低整个的比能。然而某些氢氧化物即使没有净消耗也应有助于两个半反应的动力学。一种阴离子膜或双极性膜允许在等式(2)反应中产生氢氧化物遍及各处并对反应(1)有用。当电池放电时由于引入氧而增加电解质的量。这个量差不多从阴极转移到阳极部分。也可通过泵物理地输送或者从阴极部分溢流到阳极部分。如果使用阳离子膜或双极性膜，钠离子从阳极部分输送到阴极部分，以便在放电期间保持电荷平衡。出于这个原因，盛有废溶液的箱体应当比储存新鲜溶液的箱体大些以便调整这个额外的量。再充电时该反应逆行。作为选择可设想用另一个再充电电池。这将使履行放电和充电时的不同化学功能的电极最佳化。另外，可保持条件使再充电期间发生合适质量的转移，这样在遍及许多循环中没有氢氧化物或水的净迁移。而且由于体系的开放和灵活特性，新鲜溶液充满或所要求成分的简单添加可解决偶然发生的任何失衡。
- 10
- 15

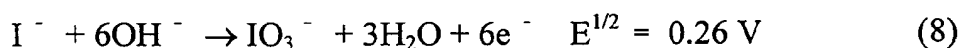
- 20 在图 3 的配置中，电池虽然可用电力再充电，也可用新鲜的氢硼化物溶液通过排出口 9 排出箱体 2 并通过口 8 再充入新鲜氢硼化物溶液于箱体 1 使电池再充电。对电动汽车而言，等于路上“加满油”。正是有这个特点，而不是受可得电源所支配的再充电的电源速率所限制，液体可以更换。废溶液可在外部电池中再充电以使氢硼化物用电再生。这种溶液可出售给其他汽车驾驶人。这里主要是电力充电获益而不是氢硼化物本身。较小的再生装置也可安装在车主家里，这样任何时候都可进行一次或两次氢硼化物的外加装载，车主无需花时间等待常规的再充电。
- 25

- 应当注意，来自硼酸盐的氢硼化物的电化合成是制造氢硼化物的一种新的合成方法。因此，电池再充电的任何参考资料(现有技术)也可用于为制造氢硼化物目的而运行的电池的实施方案。关于效率，这种再生优选使用氢超电势高的电极。放宽设计要求的体系示于图 4 和图 5，其中再充电电池(5)
- 30

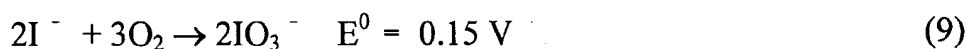
与充电电池分开。应当注意这个再充电电池相当于制造氢硼化物的电池。因此, 涉及再充电电池的任何实施方案也涉及电合成的电池。这种方式中充电和放电电极对其各自的功能都是最佳化。另一方面, 图4与图3是相同体系, 配备分开的再充电电池。

- 5 图5表示一种电池, 其中二次电解液循环通过一种空气喷射器。二次电解液的使用可避免使用必须起电极和空气分散器两种作用的空气透气电极。将空气喷射进入电解液并氧化一种物质, 然后该物质送入将其还原的阴极。还原的物质随后返回喷射室再次被空气氧化, 完成循环。能被空气氧化后在阴极室反应以提供氢硼化物的氧化源的任何电化学对都可用于这种应用
- 10 中。在这种模式中, 电极对应当选择电势尽可能地靠近氧的电势, 就能使电池的电压最大。

图5中喷射配置的反应顺序的实例如下。



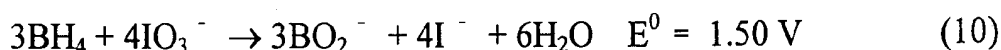
- 由于等式(8)比等式(2)电势更低, (在碱性溶液中氧的氧化电势)接纳空气的室
- 15 中进行的净反应如下。



- 这个反应由放置在喷射器上的和/或溶液室内自身的催化剂协助。催化剂可以按照要求是均相或多相的, 以便使体系的效率最大。空气氧化指定物质的能力可通过 PH、浓度以及催化剂、温度和压力来决定。因此, 在适当条
- 20 件下, 一定的电极对将即使表示不可能的标准电势变成可以氧化。应当参考诸如波尔拜图或显著面积图的电化学计算和图表。应当注意, 在这种反应中过氧化物离子常常是一种中间体, 这就限制了空气的实际氧化能力。但是, 在某些如氨的其他溶剂中, 形成过氧化物更为普通并且完全不同的电极对成为可以实用。

- 25 适合这种功能的材料种类比用于原电池的要少, 因为该材料可通过氧再生。喷射舱室中可以使用 Fe(III)/Fe(II)电对(在碱性介质或可泵吸的浆料中溶解度复杂化)和其他过渡金属, 铬酸盐/Cr(III), Mn(II)/Mn(III), Sn(IV)/Sn(II), 活性炭催化的 Co/(II)Co(III)。也可使用铬酸盐/亚铬酸盐。

- 然后等式(9)产生的溶液可循环进入阴极室, 并在电转换电池中发生净反
- 30 应(对碘酸盐/碘化物电对)。



由于溶液在持续进行再循环, 在箱体 4 中仅需要小量流体 - 刚好足以提供最大流速。净反应仍然是等式(3), 不同的是反应电压是 1.50 V 而不是 1.65 V。使用这种特定的中间体由于反应电压减少而导致可用能量损失约 9 %。这个能量当然是反应(9)中放热所产生的, 并且损失 0.15 V。

- 5 本实施方案可用于要求设计比能高的空气透气电极的情况, 也可用于要求峰值功率非常高的体系。在图 3 和 4 的空气透气电极配置中, 峰值功率受到空气透气电极表面积的限制, (其他条件之中)。由于直接使用空气透气电极有设计和成本的限制, 本实施方案允许设计非常高的空气输入速度(甚至可以是压缩空气)以便有高功率。这种配置的另一个优点是基本减少了响应时间。
- 10 当要求快速的高功率时(例如电动车中压下加速器踏板), 由于阳极液和阴极液储存在各自的箱体中, 可快速增加两种液体进入电池的流速。本实施方案也可用于要求双极性电池和净空气消耗在一起的体系。本实施方案将取消双极性电池中将空气分布到所有阴极的要求。

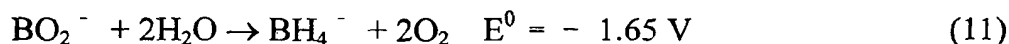
- 电转换电池的另一个实施方案有一个如图 3 或 4 中的有直接空气透气电极的主电池体系, 以最高效率提供基本能量, 并且还有如图 5 使用喷射室以氧化另一种化合物的另一个体系, 它在需要时提供必要的峰值功率。在这种实施方案中, 图 5 所示喷射装置单元(4)可以(并非必须是)比空气电极单元要小。则设计者无需自己花费全部精力去建造表面积大的空气透气电极。结果是一种等效的(比能与比功率成函数关系(verses))全部比较小的体系。本实施方案可根据要求从同一箱体或不同箱体中引出供给两个电池的氢硼化物溶液。
- 15
- 20

在这些实施方案中, 可使用再充电电极的第二种设计对流体再充电。当然, 选择排放箱体 2 和填充箱体 1 仍然是该实施方案的一部分。

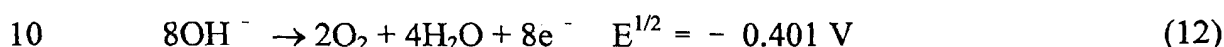
- 这种体系赋予的另一种灵活性是, 在带有可改变输出功率和流速的任何流体电池中, 在溶液中的所有氢硼化物流过电池时一般并非全部都转换。结果, 即使箱体 1 几乎是空的, 作为应急储备, 箱体 2 所用的液体可泵吸到箱体 1(如果有再充电电池就通过该电池, 或通过管路), 以便提供应急储备。由于氢硼化物浓度较低, 可预料性能会减退, 但是驾驶员仍然能够到达再充电的站点。
- 25

- 30 这些配置的另外优点是剩余能量的测定比较简单, 它是箱体 1 有多少剩余的新鲜溶液的函数。而在多重电池组中剩余能量的实际测量十分困难。

图6表示再充电电池。虽然这个电池实际和电池2同样电池,这种体系的灵活性允许两个电池分开。再充电期间,等式(3)将逆行以产生氢硼化物和氧气,逆反应如下:



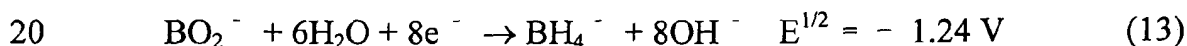
- 5 负电压表示必需赋予的电,以便驱动反应按照所示方向进行。这是个要求使反应有效地进行的比较重要的条件。正是这个负电压使水易于解离成氢和氧。幸而氧是合乎要求的产物。从物理电极释放的气体是一种特别依赖于电极的组成和物理特性两者的过程。从碱性水溶液释放氧气是等式(2)的逆反应



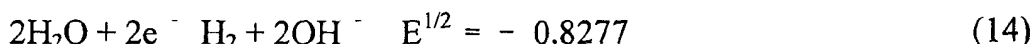
- 回顾以上理论电压的讨论,应当牢记,释放游离气体所要求的实际电压高于理论值。认为理论电压和所要求实际电压之间的差别涉及超电势(或超电压)。在释放氧气的电极情况下,认为这个电势是氧超电势。同样氢电极情况下叫作氢超电势。超电势取决于所释放的气体和电极材料两者。另外,高电流密度和低温度有利于较高的超电势。

为使反应(12)的效率最大,氧超电势低的电极是合乎要求的。氧超电势低的材料是金、氧化铟、二氧化锰以及工业中熟知的其他材料。这些电极可用碱金属材料制造,如不锈钢并用所要求材料涂覆。

制造氢硼化物要求反应1逆行,亦即



正是这个负电压,对从水中释放氢气更有益,反应如下



- 如果进行反应(14)代替反应(13),则电池不会再充电并且浪费能量。因此,为了确保进行反应(13),要求将氢超电势高的电极放在电池再充电一侧。
- 25 在这种还原条件下,可得到各种还原的硼物质。在反应(13)和(14)之间必要的超电势电压差至少 0.4123 V,为了使反应(14)尽可能小,要求更高的超电势。软金属倾向于有较高的氢超电势。例如已有几十年使用水银来从水中回收钠金属($E^{1/2} = -2.7 \text{ V}$)以生产氢氧化钠。水银当然是液体,并且还要考虑环保。但是,液体水银或其在另一种金属表面的涂层可使反应(14)高效进行,认为
- 30 是电转换电池的一种实施方案。其他是固体的软金属也在电转换电池范围内。它们包括,但不限于,铋、铅、锡、铊、镉、镓和铟。这些金属的各种

合金也具有非常高的超电势。碲损害电极生成氢气的能力并且可以以游离元素或者以上列其他金属的碲化物而掺合。无数的可用合金的结合使设计者可根据氢超电势、不同环境下的耐蚀性、成本和机械质量(仅仅提及一些参量)而选择材料。显而易见,最佳的再充电电池应当有高表面积(因而是低电流密度)的用金或氧化铟涂覆的阳极。阴极应当有较小一些(较高的电流密度)的用软金属合金涂覆的电极。能够设计单独的可有效充电和放电电池的同时,电转换电池使设计者还可自由作另一种选择(在两个电池和一个电池之间选择),以便制造一种精巧的溶液用于指定应用。

应当注意,根据需要任何可再充电的电池组代表一种反应剂的电化合成。氢硼化物盐是有用的化学试剂并且在化学工业广泛用作还原剂。由于氢硼化物是通过氢化钠或者与三氟化硼或者与有机醇的硼酸酯反应而制造,目前方法的成本较高。而且产生的大量副产物,必须从氢硼化物中分离。与此相反,从廉价的硼酸盐甚至硼砂和电能生产氢硼化物表示在生产成本中的一种明显改进,并推动“氢硼化物经济学”,其中兴起基础结构以分配能量例如电能使用,或者例如一种精炼氢(氢硼化物可在各种条件下释放氢气),或者是氢硼化物溶液,用于车辆作为易于泵吸和储存的氢硼化物溶液。

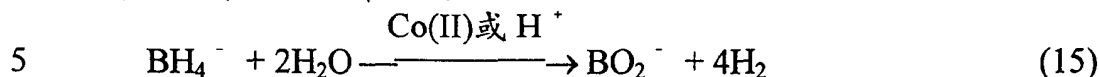
由这些合金和反应(13)制造的电极代表用于电化合成氢硼化物的新颖材料。

这些电极也可用于要求氢超电压高的任何还原情况。可使用这些电极作阴极在电化学电镀型作业中从水溶液回收诸如钛、钒、其他过渡金属以及稀土金属的材料。制造这些材料的方法一般依赖于诸如用镁或钠的活泼金属还原无水氯化物。钒可从其氧化物还原而铝却是铝热型反应。所有这些方法都是昂贵的并且都有从熔融盐基体中回收金属的问题。这些电极可用于要求高还原电势的任何电化合成。例如用廉价的水作质子源可电还原有机化合物。

自硼酸盐合成氢硼化物是相对干净和有效。产品是氧和氢硼化物。将存在少量的氢氧化物,但在碱性条件有利于稳定溶液。对能量和大多数其他应用而言,可保留氢氧化物。如果要求回收干产物,可通过几种现有技术之一分离出氢硼化物。

氢硼化物廉价的可用性使溶液可从一个位点泵吸到另一个可转换回到电能的位点。氢硼化物也是一种非常安全和廉价的运输氢的方法。作为一个

实例目前精炼装置常常是氢气的基本用户。氢硼化物可以运输到需要氢气的位点(通过管路, 船运, 铁路或公路等等)。如果该溶液被酸化或诸如钴的金属催化剂催化, 就释放氢:



反应(15)释放大量的氢气。如果酸化 44%w/w 的氢硼化物溶液, 一升溶液将释放大约 116.3 克氢气。这比其他氢源得到更多的氢气。即使冷冻的液态氢也仅有每升 70 克的密度。压缩到 6000 psi 的氢气其密度仅为每升 36 克。储存在合金中例如稀土镍合金中的氢气大约 1 wt% 氢气。这乘以合金密度可给出比液态氢稍高一些的密度但低于氢硼化物溶液。在任何情况下合金是昂贵的, 并且不如液体易于掌握。氢硼化物溶液比液态氢或压缩氢更容易更安全地掌握。

如果氢硼化物以固体或以可泵吸浆料或者以 90 wt% 约 80 °C 高温溶液处理应用, 则甚至可得到更高的密度。可得到双倍量的氢超过每升 200 克。这就是从一升材料释放 2240 升氢气。(需要在一定位置添加一些水)。亦即从一升材料得到超过 79 scf 的氢气。为了在这个密度储存氢气, 需要体系差不多在 33000 psi 条件下运行(这个压力通常是来福枪管内开火时所增加的压力)。

废液体是硼酸盐溶液, 它可送回再生设备使其转换为氢硼化物, 其方法是如有需要调节 PH, 并在电池中电解合成氢硼化物, 基本上用水作反应剂而氢气和氧气作产物而构成一个用电的闭合回路。对此所需要的电能与长距离输电力的线路损失相比仍然有利。这同样可与首先将氢硼化物转换成电能并且使用电能产生氢气相竞争, 因为可用的电解池仅以大约 70 - 75 % 的效率运行。因此, 如果运输的目标是实际结束氢气作为原料, 那么等式(15)的直接催化反应是合理的。如果运输的目标是将电能作为终产物运输, 那么按照等式(1)以电转换将氢硼化物直接转换应当更为合适。

如前述几种应用需要在电压高于电池电压下进行。当要求双极性电池时, 可用本发明的化学和如图 7 的流程进行。电池或者以产生电能的容量使用或者用作合成氢硼化物的装置。图 7 中, 双极性的配置由双极性电极、阳极液、选择性渗透膜、阴极液构成; 然后重复这个顺序。每个顺序代表一个电池(两个端电极不是双极性电极但规定仅仅一个面接触电解液)。电池组可以密封并且可按照需要再充电或不充电。电池组可被流遍, 需要一种集合管将电解液分布到每个室中。如果是直接的空气透气电极也需分布到每个阴极

室。

应当注意，在全部所示电极以及与此相反的许多常规电极中，电极本身不是电化学的一部分，制造电极的材料在其化学组成中并不改变。所以，可以改善电极寿命和便于设计。即使电极材料可增进发生化学反应，电极自身

5 也不改变。

图 8A - 8D 表示可用于各种用途的众多类型的双极性电极。这些电极并不限制许多的可能性。图 8A 表示一种仅起电子收集器作用的简单板。它可用于图 5 所示配置，其中喷射空气进入一个分开的室并且这液体被输送到每个阴极室。氢硼化物溶液被集管送入每个阳极室以运行这体系。图 2 所示

10 的封闭体系当然也可用 8A 所示电极以双极性模式来配置。

在图 8B 中的电极表示了作为空气透气电极的一个侧面。这些需要大面积的电极通常被催化，并且也需要隔开阳极液。

图 8C 的电极表示一种双极性电极，对再充电电池或制造氢硼化物电池是最佳的。这种电极在面对硼酸盐/氢硼化物溶液一侧已用氢超电势高的材料涂覆。电极的其他侧面，在面对电池氧化剂一侧已用氧超电势低

15 的材料涂覆。这种电池既适合图 4 和 5 所示的再充电电池，又适合图 5 电池 2 的电极，也适合制造氢硼化物的电极。

图 8D 的电极是用于直接空气透气电极配置的一种联合电极。一个侧面用氢超电势高的材料涂覆，并且面对硼酸盐/氢硼化物溶液。另一侧面有一种

20 空气透气电极。这种电极可用于图 3 和 4 的电池 2 双极性电极配置。它也可用于图 5 的再充电电池。由于这个再充电电池(5)也是制造氢硼化物的合成电池，这种电极也适于制造氢硼化物。

因为许多氢硼化物盐明显溶于除水以外的许多其他溶剂，进而导致其多用性。例如氢硼化钠在二甲基甲酰胺于 20 °C 的溶解度是大约 18 wt%；温度

25 高时还会加大。如果电池需要在不适合有水的情况下运行，就可用这个溶剂替代。如前述氢硼化钠非常溶于无水氨；这个体系允许在非常低的温度下运行并有非常好的比能。这个体系也可以，例如利用溶解度特别高的材料，例如硝酸铵以高浓度氧化剂作为阳极液。

配合剂(如冠醚)或增大氢硼化物在任何指定溶剂中溶解度的其他试剂都可使用，并认为是来源于本发明精神范围。

30

虽然选择性渗透膜可使非离子 - 离子材料通过渗透压跨越膜的输运，两

种不同溶剂的体系仍可结合在同一电池中。作为一个实例，二甲基甲酰胺/氢硼化物溶液可以是阳极液而氢氧化钠水溶液可以是阴极液。

- 在另一个实施方案中，可以取消选择性渗透膜，并且两种彼此不溶解但其一溶解所需要的电解液的液体可形成电池。作为一个实例，溶于水的氢硼化钠应当是阴极液；溶于如氯仿溶剂的诸如氯的卤素可以是阳极液。将氯输
- 5 运跨越阻挡层的相转换催化剂(诸如季铵卤化物盐， $R_4N^+X^-$)是提供传导性的一种选择。

其他实施方案

其他实施方案皆在以下权利要求书内。

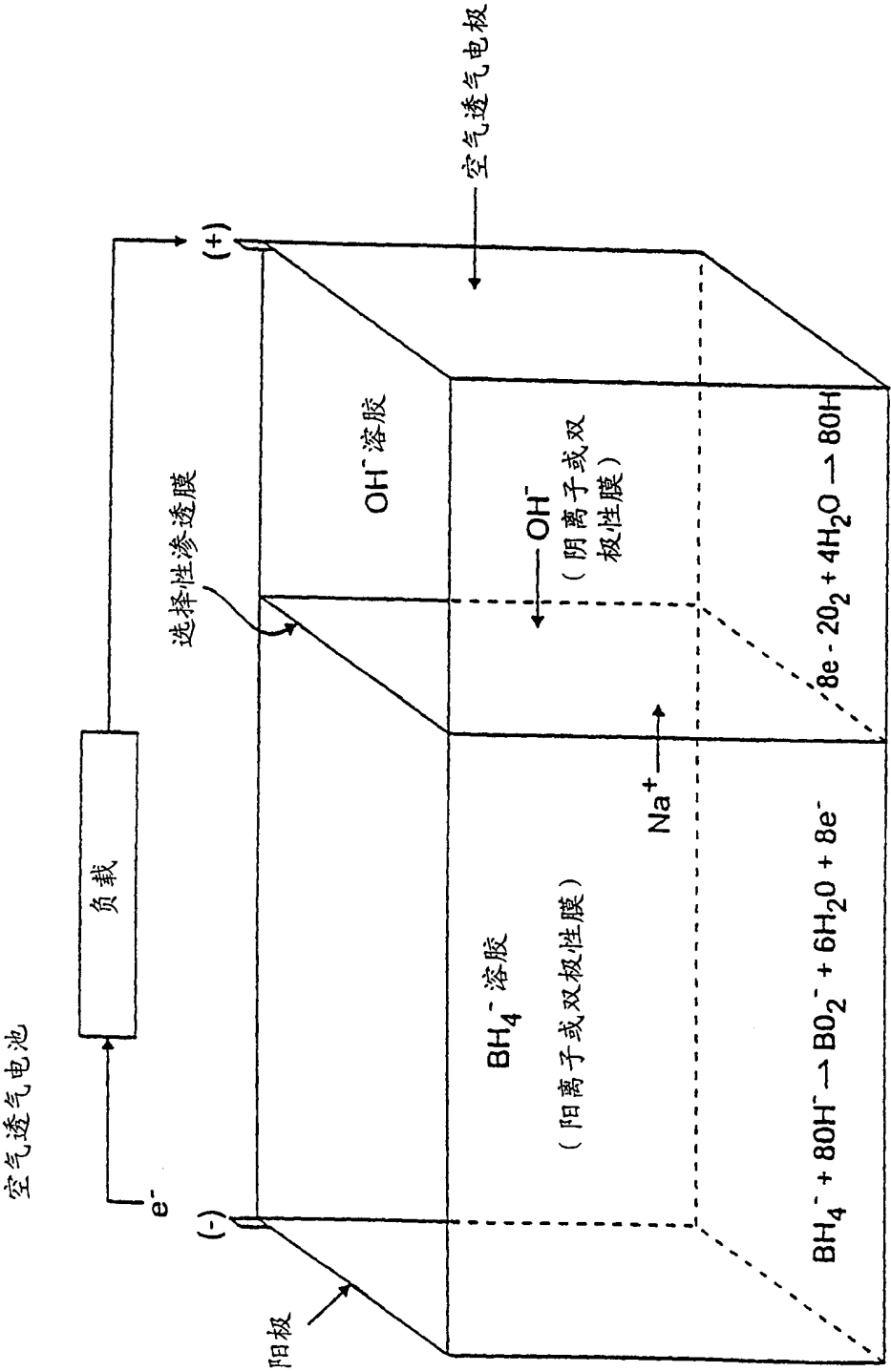


图 1

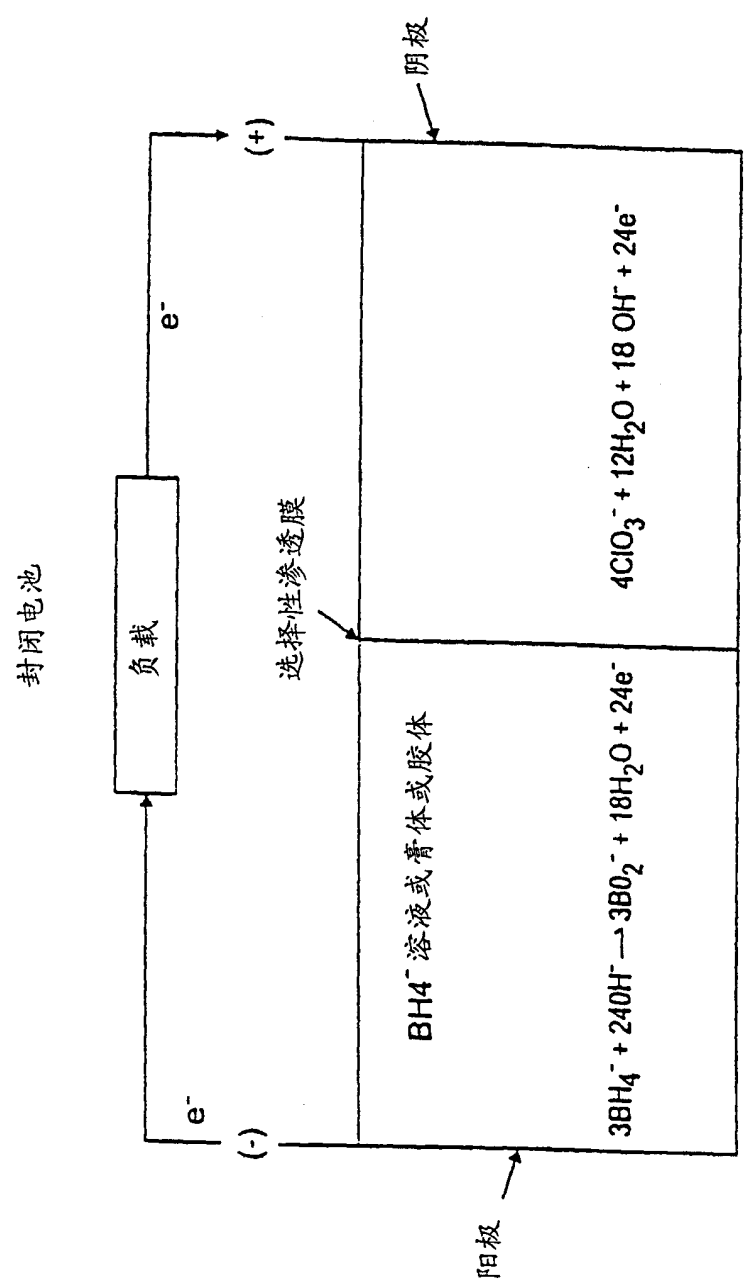


图 2

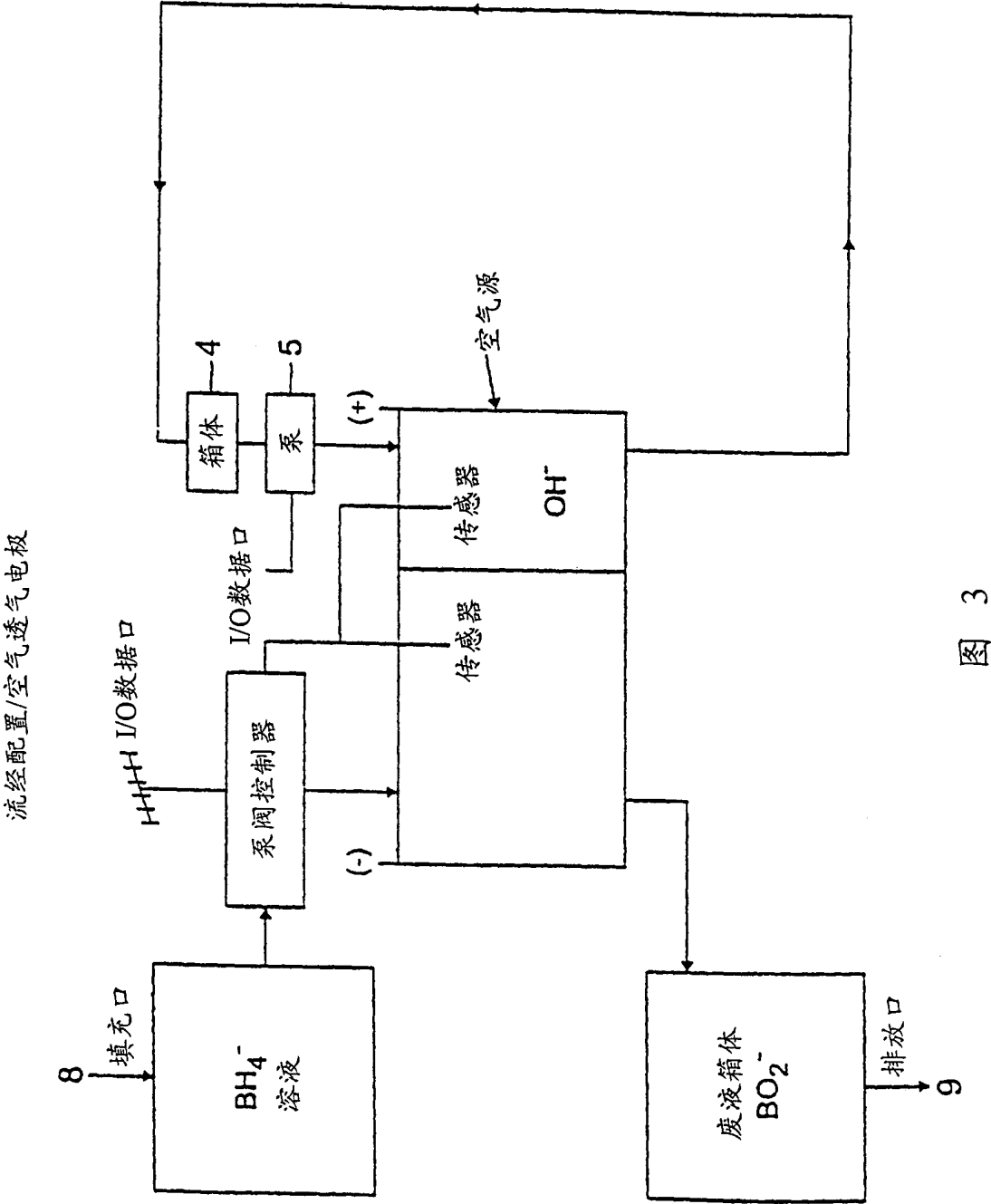
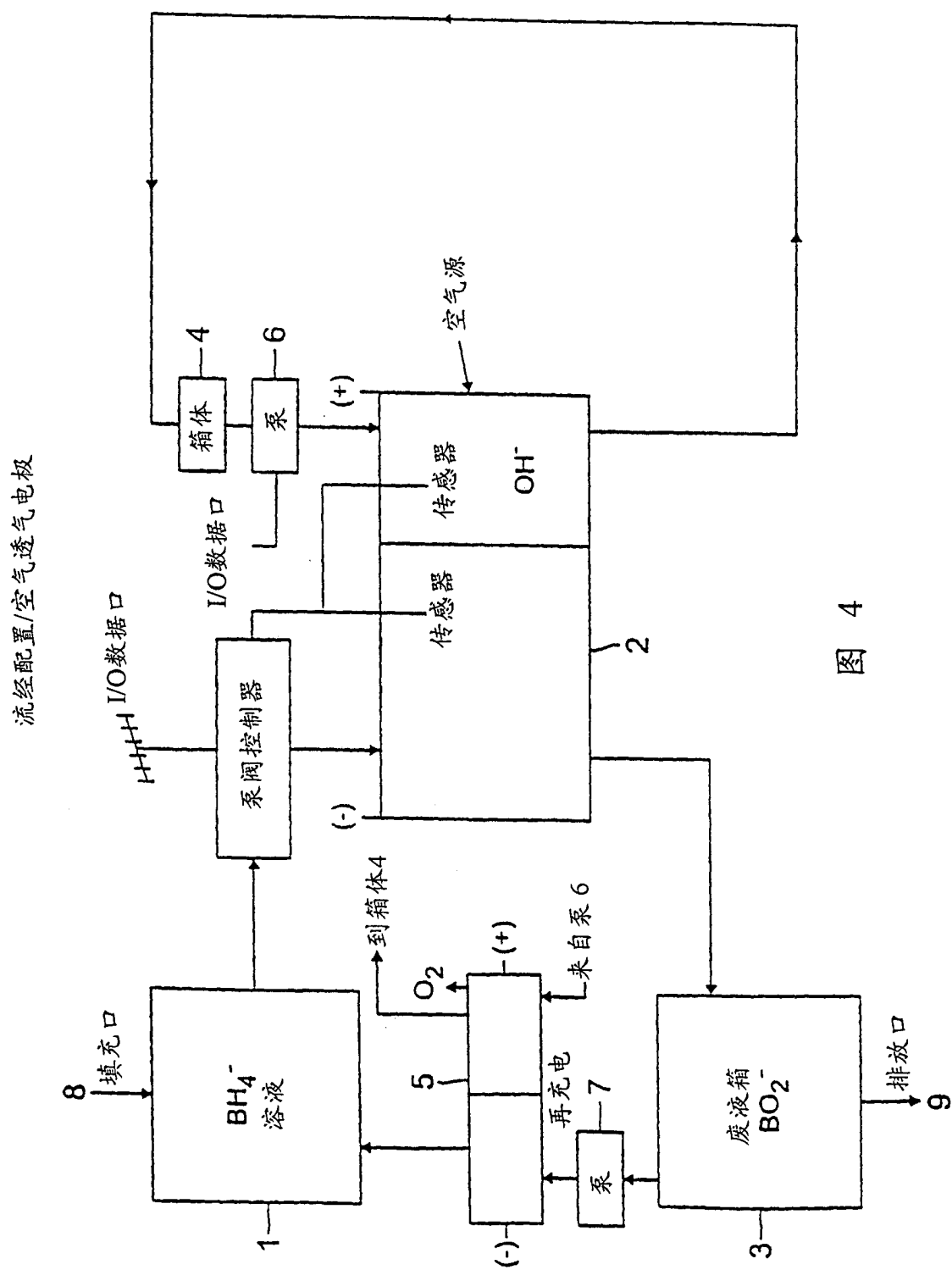


图 3



流经配置/来自阴极的空气透气的电极

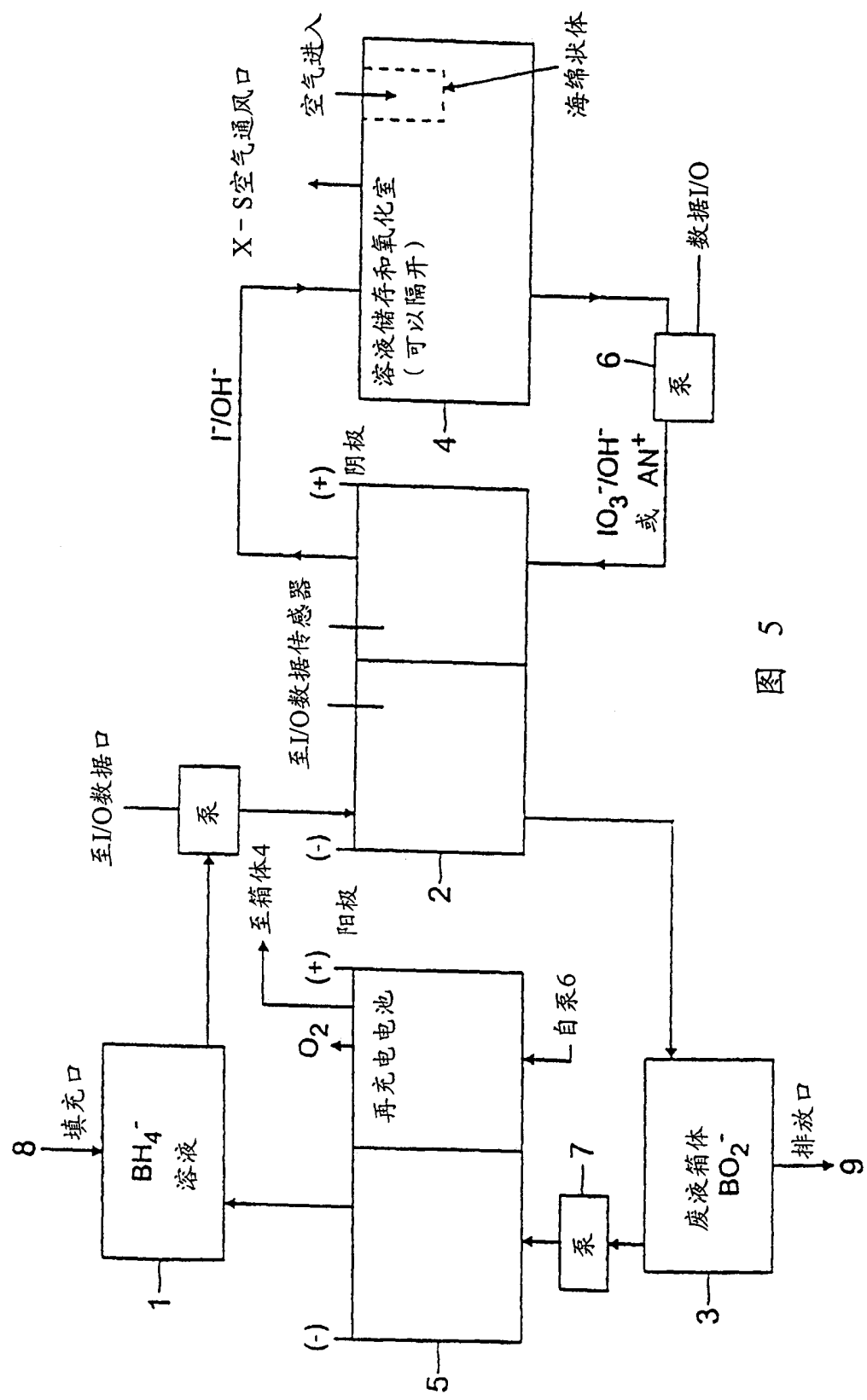


图 5

合成/再充电电池 (详细)

(安全性特征)

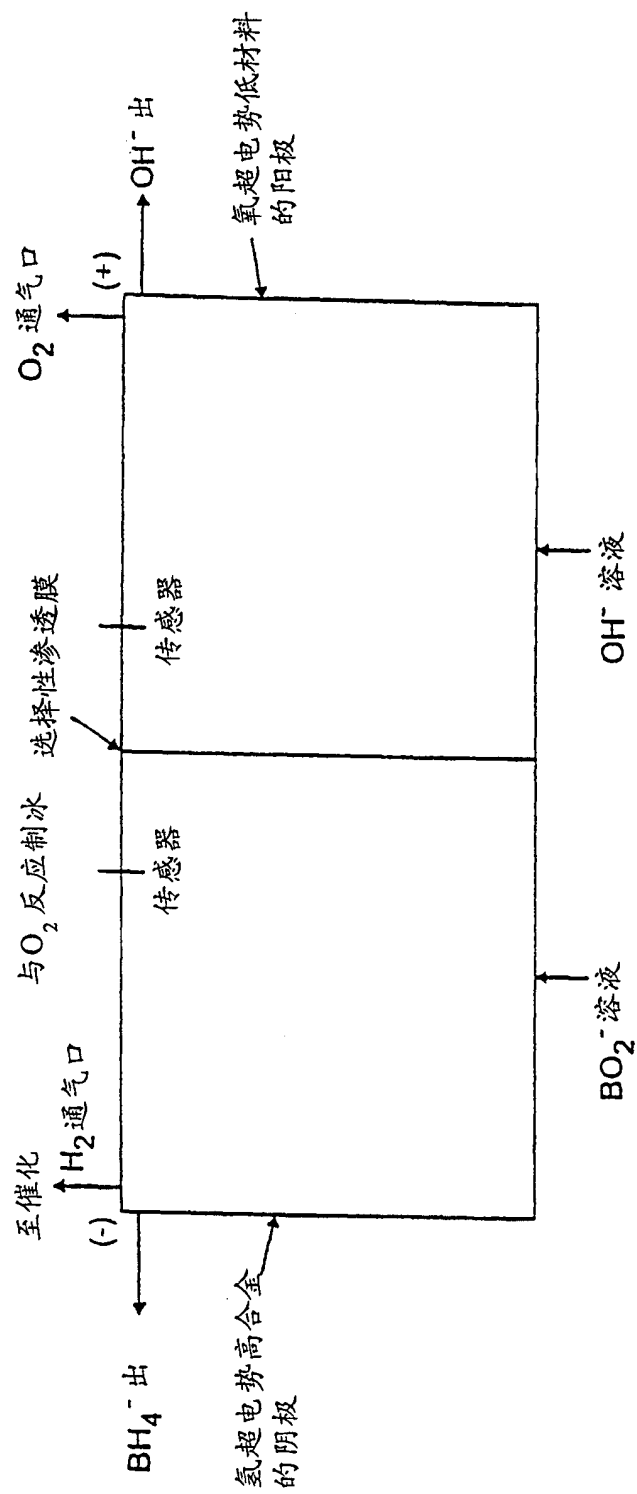


图 6

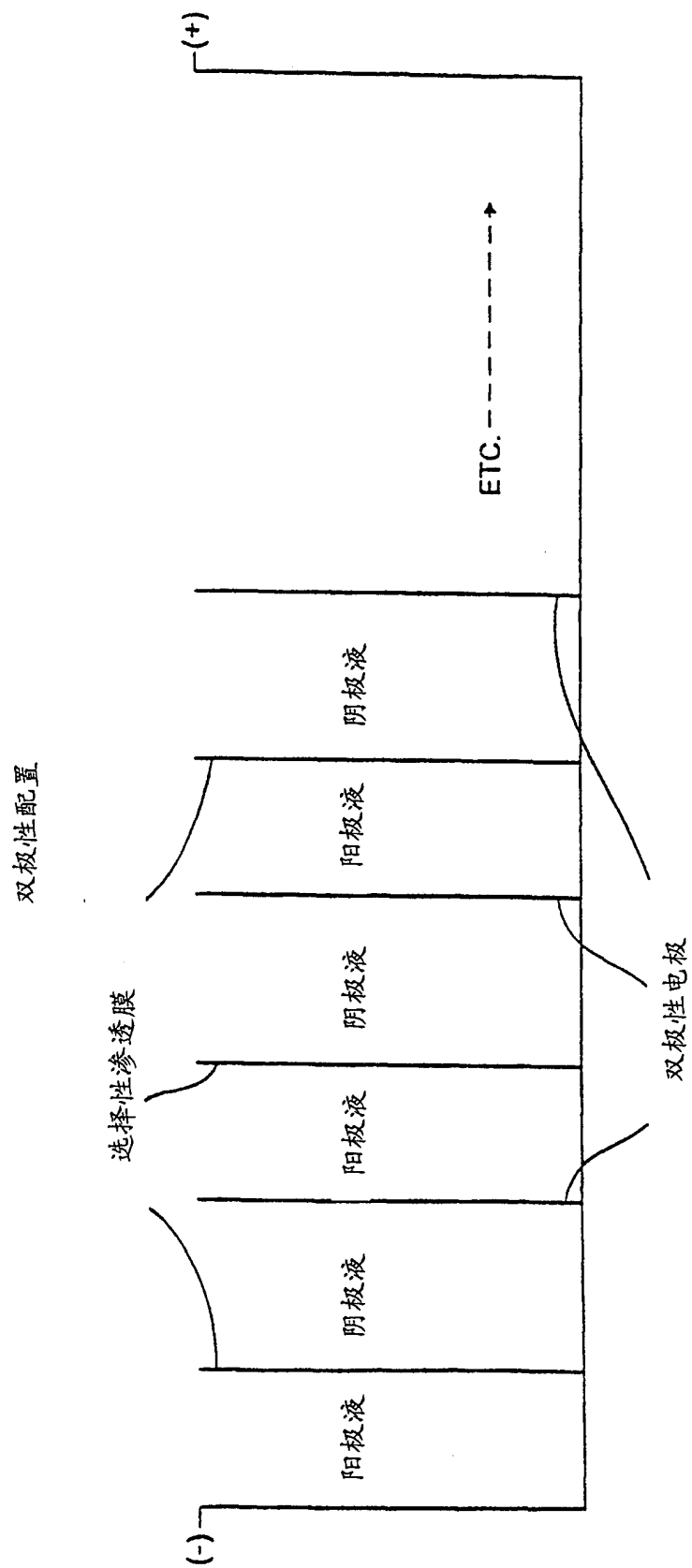


图 7

