



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101213700 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200680022322. X

代理人 王旭

(22) 申请日 2006. 06. 19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 8/20 (2006. 01)

2005903230 2005. 06. 20 AU

2005905012 2005. 09. 12 AU

(56) 对比文件

US 4468441 , 1984. 08. 28, 说明书摘要、说明书第 3 栏第 18-36 行 .

(85) PCT 申请进入国家阶段日

WO 2004/082056 A1, 2004. 09. 23, 全文 .

2007. 12. 20

US 4414090 , 1983. 11. 08, 全文 .

(86) PCT 申请的申请数据

US 6656639 B1, 2003. 12. 02, 全文 .

PCT/AU2006/000856 2006. 06. 19

审查员 刘颖

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/135958 EN 2006. 12. 28

(73) 专利权人 新南创新私人有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 乔治·克里斯多佛·卡扎科斯

尼古拉斯·迈克尔·卡扎科斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

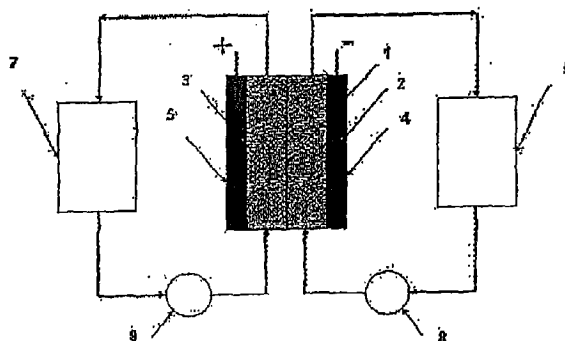
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 7 页

(54) 发明名称

用于氧化还原电池和电池组的改进的全氟化膜和改进的电解液

(57) 摘要

一种钒氧化还原电池, 所述钒氧化还原电池具有含有正半电池溶液的正半电池, 所述正半电池溶液包含选自 H₂SO₄、HBr/HCl 混合物中的支持电解质, 以及一种或多种选自钒 (EI)、钒 (IV)、钒 (V)、Br₃⁻ 和 Br₂Cl 中的离子; 含有负半电池溶液的负半电池, 所述负半电池溶液包含选自 H₂SO₄、HBr 和 HBr/HCl 混合物中的支持电解质, 以及一种或多种选自钒 (II)、钒 (III) 和钒 (FV) 中的钒离子; 和, 全氟化流延阳离子交换膜或隔体, 所述全氟化流延阳离子交换膜或隔体被布置在正和负半电池之间, 并且与正和负半电池溶液接触。



1. 一种氧化还原电池,其包括:

正半电池,所述正半电池与正半电池溶液连接,所述正半电池溶液包含选自由 H_2SO_4 、HBr 和 HBr/HCl 混合物组成的组中的第一支持电解质,以及至少一种选自钒(III)、钒(IV)和钒(V)中的钒离子;

负半电池,所述负半电池与负半电池溶液连接,所述负半电池溶液包含选自由 H_2SO_4 、HBr 和 HBr/HCl 混合物组成的组中的第二支持电解质,以及至少一种选自钒(II)、钒(III)和钒(IV)中的钒离子;和

流延全氟化阳离子交换膜,所述流延全氟化阳离子交换膜被布置在所述正半电池和所述负半电池之间,并且与所述正半电池溶液和所述负半电池溶液接触,并且其中所述全氟化膜包括选自 PTFE、全氟磺酸和全氟磺酸/PTFE 共聚物中的聚合物。

2. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述全氟化膜在酸形式时包括选自 PTFE、全氟磺酸和全氟磺酸/PTFE 共聚物中的聚合物。

3. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,所述全氟化膜在两个方向上具有少于 8% 的线性膨胀率。

4. 根据权利要求 3 的氧化还原电池,其中所述全氟化膜是通过由树脂溶液流延而制备的,所述树脂为具有的当量重量(EW)是每当量 SO_3^- 为在 800 和 1100 克树脂之间的树脂。

5. 根据权利要求 4 的氧化还原电池,其中所述流延全氟化膜具有的厚度在 0.5 和 5 密耳之间;酸容量在 0.5 和 2mmol/g 之间;在 25°C 的电导率在 0.01 和 1S/cm 之间;在 100°C 达 1 小时的吸水率在 30% 和 70% 之间;拉伸强度在 20 和 60MPa 之间;和熔点在 180 至 240°C 范围内。

6. 根据权利要求 5 的氧化还原电池,其中向所述膜中加入微粒,以增加所述膜的吸水率和电导率,以及减少线性膨胀率。

7. 根据权利要求 1 或 6 的氧化还原电池,其中所述膜在于所述氧化还原电池中使用之前通过包括以下步骤的方法处理:将所述膜浸泡在水溶液中,以减少所述膜的电阻,并且增加在所述氧化还原电池的充电-放电循环期间的电压效率。

8. 根据权利要求 7 的氧化还原电池,其中所述膜处理是在高于室温进行的。

9. 根据权利要求 7 的氧化还原电池,其中所述水溶液选自过氧化氢的水溶液、HCl 的水溶液、NaOH 的水溶液和硫酸的水溶液中。

10. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜在所述氧化还原电池中使用之前被在水中沸腾。

11. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述第一支持电解质和所述第二支持电解质相同。

12. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中在所述正半电池溶液和所述负半电池溶液中的所述钒(III)离子和所述钒(IV)离子为 1:1 的 V(III):V(IV) 摩尔比,并且其中所述负半电池溶液的体积相对于所述正半电池溶液的体积的比率为 1:1。

13. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中:

所述正半电池溶液包含选自 V(V) 离子、 Br_3^- 离子和 Br_2Cl^- 离子中的至少一种离子;

所述负半电池溶液包含选自钒(II)离子和钒(III)离子中的至少一种离子。

14. 根据权利要求 11 至 13 中任一项的氧化还原电池,其中在所述第一支持电解质和所

述第二支持电解质中的每一种中的所述钒离子浓度独立地在 0.5 和 5M 之间。

15. 根据权利要求 14 的氧化还原电池,其中在所述第一支持电解质和所述第二支持电解质中的每一种中的所述钒离子浓度独立地在 1 和 3M 之间。

16. 根据权利要求 14 的氧化还原电池,其中在所述第一支持电解质和所述第二支持电解质中的每一种中的所述钒离子浓度独立地在 2 和 3M 之间。

17. 根据权利要求 14 的氧化还原电池,其中总的支持电解质的浓度在 2 和 10M 之间。

18. 根据权利要求 14 的氧化还原电池,其中所述第一支持电解质和所述第二支持电解质为水溶液形式的 H_2SO_4 , 并且总的硫酸盐浓度为 4-5M, 并且其中所述钒离子浓度为 1-2M。

19. 根据权利要求 14 的氧化还原电池,其中所述第一支持电解质和所述第二支持电解质各自包含浓度介于 4 和 9M 之间的 HBr。

20. 根据权利要求 19 的氧化还原电池,其中所述第一支持电解质和所述第二支持电解质各自含有浓度介于 0.1 至 3M 的 HCl。

21. 根据权利要求 19 的氧化还原电池,其中在每一种支持电解质中,所述钒浓度在 1 和 4M 之间,所述 HBr 浓度在 3 和 9M 之间,而 HCl 浓度在 0.5 和 2M 之间。

22. 根据权利要求 19 的氧化还原电池,其中所述第一支持电解质和第二支持电解质各自含有束缚溴的配合剂。

23. 根据权利要求 22 的氧化还原电池,其中所述配合剂选自溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP) 和溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 中的至少一种。

24. 根据权利要求 22 的氧化还原电池,所述氧化还原电池包括包含束缚溴的配合剂的有机层,并且其中在运输之前,将所述有机层从所述正半电池电解液中的水相中分离,并且在氧化还原电池中使用之前,在所述第一支持电解质中随后引入所述有机层。

25. 根据权利要求 14 的氧化还原电池,所述氧化还原电池在电车中使用,其中用于对所述电车进行再充电的方法包括下列步骤:

将所述正半电池溶液和所述负半电池溶液从放电后的所述氧化还原电池排放到外部储槽中,所述氧化还原电池安装在车辆上;

泵送所述溶液穿过用于对溴化钒氧化还原电池充电的外部系统,所述系统由选自电网电源、柴油发电电源、风发电电源、波发电电源、来自光伏打阵列的太阳能中的电源提供能量;

在电车中再使用之前,使用用于充电的所述系统对所述溶液进行再充电。

26. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述电解液是固定的,其中固定化作用包括胶凝剂的使用。

27. 根据权利要求 26 的氧化还原电池,其中将所述氧化还原电池布置在混合动力机动车辆中。

28. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的氧化还原电池,其中用于所述氧化还原电池的再平衡包括以下步骤:周期性地将预定量的可氧化的有机化合物加入到正半电池电解液中,以部分还原 V(V) 或多卤化物离子,并且恢复容量,并且其中在所述再平衡中使用的所述有机化合物是氧化反应产物为二氧化碳和水的有机化合物。

29. 根据权利要求 28 的氧化还原电池,其中在所述再平衡中使用的所述有机化合物选自乙醇和甲醇中。

30. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜具有的厚度为 0.5 至 5 密耳。
31. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜具有的酸容量为 0.5 至 2meq/g。
32. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜在 25°C 的电导率为 0.01 至 1S/cm。
33. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜在 100°C 达 1 小时的吸水率是 30% 至 70%。
34. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中当在 23°C 水浸泡时,所述膜在两个方向上具有的拉伸强度为 20 至 60MPa。
35. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜具有的熔点为 180 至 240°C。
36. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的当量重量 (EW) 是每当量 SO_3^- 为 800 至 1100 克树脂。
37. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的离子交换容量是每克树脂为 1.25 至 0.91 毫当量的 SO_3^- 。
38. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中向所述膜中加入微粒,以增加所述膜的吸水率和电导率,以及减少线性膨胀率。
39. 根据权利要求 30 至 38 中任一项的氧化还原电池,其中所述第一支持电解质和所述第二支持电解质相同。
40. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中所述膜具有各向同性的溶胀和拉伸强度性质。
41. 根据权利要求 1 的氧化还原电池,其中,所述膜具有的厚度在 0.5 至 5 密耳之间;酸容量在 0.5 和 2mmol/g 之间;在 25°C 的电导率在 0.01 和 1S/cm 之间;在 100°C 达 1 小时的吸水率在 30% 和 70% 之间;当在 23°C 用水浸泡时,在两个方向上的拉伸强度在 20 和 60MPa 之间;从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,在两个方向上具有的线性膨胀率为少于 8%;熔点在 180 至 240°C 范围内,其中所述全氟化膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂的当量重量 (EW) 是每当量 SO_3^- 为在 800 和 1100 克树脂之间。

用于氧化还原电池和电池组的改进的全氟化膜和改进的电解液

技术领域

[0001] 本发明描述了一种用于氧化还原液流电池组、特别是用于钒氧化还原电池组的改进膜以及使用该钒氧化还原电池和电池组的储能系统和应用。氧化还原液流电池组涉及使用两种由离子交换膜分隔的氧化还原电对 (couple) 的电解液, 所述离子交换膜是最重要的电池组件。对于所有的使用酸性电解液工作的氧化还原液流电池, 都需要稳定、低成本的阳离子交换膜, 并且在所有氧化还原液流电池系统中使用高度氧化的正半电池氧化还原电对, 意味着该膜必须对氧化剂稳定。已经显示的是, 全氟化膜提供了对氧化剂的优异稳定性, 然而, 早期商购膜非常昂贵, 并且还显示了不合需要的性质, 例如起泡或过度膨胀, 以及在酸性水电解液中的水传输。钒氧化还原电池组包括: 全钒氧化还原电池和电池组, 所述全钒氧化还原电池和电池组在负半电池中使用 V(II)/V(III) 电对, 而在正半电池中使用 V(IV)/V(V) 电对 (称为 V/VRB); 和溴化钒氧化还原电池和电池组, 所述溴化钒氧化还原电池和电池组在负半电池中使用 V(II)/V(III) 电对, 而在正半电池中使用溴化物/多卤化物电对 (称为 V/BrRB)。V/VRB 和 V/BrRB 系统的带电正半电池中的高度氧化的 V(V) 或多卤化物离子分别导致了大部分聚合膜材料的迅速劣化, 从而仅有限种类的膜可以被长期使用。因此适宜的膜应当拥有: 在酸性的硫酸钒或溴化钒电解液中的良好的化学稳定性; 对带电正半电池电解液中高度氧化的 V(V) 或多卤化物离子的良好的抵抗性; 低的电阻; 对钒离子或多卤化物离子的低的渗透性; 对携带电荷的氢离子的高的渗透性; 良好的机械性质; 和低的成本。

背景技术

[0002] 此处称为 V/VRB 的全钒氧化还原液流电池组描述于下列专利中: 澳大利亚专利 575247、AU 696452、AU 704534、美国专利 6143443 和美国专利 6562514, 而此处称为 V/BrRB 的溴化钒氧化还原液流电池描述于 PCT/AU02/01157、PCT/GB2003/001757 和 PCT/AU2004/000310 中。两种电池组都在两个半电池中使用了钒电解质溶液, 但是在 V/VRB 的情况下, 在两个半电池中都使用硫酸钒溶液, 并且该电池在负半电池中使用 V(II)/V(III) 电对, 而在正半电池电解液中使用 V(IV)/V(V) 电对。溴化钒氧化还原电池组 (V/BrRB) 在两个半电池中都使用溴化钒电解质溶液, 并且该电池在负半电池中使用 V(II)/V(III) 电对, 而在正半电池电解液中使用 $\text{Br}^-/\text{Br}^{3-}$ 或 $\text{Br}^-/\text{ClBr}_2^-$ 电对。正半电池电对又称为卤化物/多卤化物电对。带电正半电池溶液中的高度氧化的 V(V) 或多卤化物离子导致了大部分聚合膜材料的迅速劣化, 从而仅有限种类的膜可以被长期使用。因此可以假定膜是钒氧化还原电池组 (VRB) 的最重要的元件, 并且对于可以提供下列特性的适宜的膜的选择和开发已经进行了大量的努力: 在酸性的硫酸钒或溴化钒电解液中的良好的化学稳定性; 对在带电正半电池电解液中的高度氧化的 V(V) 或多卤化物离子的良好的抵抗性; 低的电阻; 对钒离子或多卤化物离子的低的渗透性; 对携带电荷的氢离子的高的渗透性; 良好的机械性质; 和低的成本。迄今, 仅显示了有限的膜拥有全部或部分的这些特性。全氟化膜诸如 Gore Select、

纳菲昂 (Nafion) 112、纳菲昂 115 和纳菲昂 117 已经略有成功地被用于硫酸钒电解液 V/VRB 中,但是这些趋向于显示起泡或结垢,以及在循环期间的过量水传输的行为。当使用这些膜时,溴化钒电解液电池中的水传输的程度可以是如此之高,以至于仅在小数目的循环以后,容量和库仑效率就显著地降低。挤出的纳菲昂膜在水中以及在酸性硫酸钒和溴化钒电解液中高的溶胀程度增加了孔隙尺寸以及因此的水和钒或多卤化物离子穿过膜的传输,从而导致了水或溶液传输的程度高水。溶胀度是溶液的离子强度的功能,但是在蒸馏水中最严重。当将纳菲昂膜从水转移至钒电解液时,由于孔和外部溶液之间离子强度的差别,可以发生显著的收缩。这意味着,必须使纳菲昂膜在堆叠组装 (stack assembly) 之前在电池组电解液中平衡化,因为组装后的任何收缩都会引起膜片的撕裂。同样地,不能干燥地组装纳菲昂膜,因为当随后浸入到 V/VRB 和 V/BrRB 电解液中时,会出现最大 10% 的高的溶胀水平,这将导致膜在电池堆中的折叠和可能的损坏。此外,湿的纳菲昂膜一旦弄湿,就不应当使其干透,因为这样可能导致树脂的破裂以及不可避免地损伤膜。所有的这些结果都在使用纳菲昂膜的氧化还原液流电池的处理、贮存、组装和操作中引起相当大的问题。纳菲昂膜还易于结垢,因此需要更高纯度的电解液,这显著地增加了 V-VRB 和 V/BrRB 的成本。这些因素与在充电-放电循环过程中高的电解液体积的转移相结合,已经限制了纳菲昂膜在 V/VRB 和 V/BrRB 中的性能,而与高的成本相结合,已经限制了它迄今为止的实际使用。还在钒氧化还原电池组中试验了 Gore Select 膜,但是在循环几个星期以后,在硫酸钒和钒电解液中都观察到了膜的明显起泡。这表明 Gore Select 全氟化膜不适合用于钒氧化还原电池组。

[0003] 聚砒膜也已经在硫酸钒电解液 V/VRB 中显示了良好的化学稳定性和良好的性能,但是也易结垢和丧失性能,需要非常高纯度的钒,这增加了电解液的成本。具体地,钒电解液中痕量的二氧化硅的存在可以导致严重的结垢,从而需要昂贵的提纯处理,以生产具有低的二氧化硅水平的钒氧化物。对于此膜的进一步的困难是需要总是保持该膜湿润。如果使其干透,则该膜可能破裂并且变为损坏的,但是同样严重的情况在于,许多基于聚砒的商业膜在干燥时变得疏水,并且为恢复它们的亲水性需要长期处理并且有时难于处理。尽管存在这些问题,但是聚砒膜已经成功地用于 V/VRB 中,但是它们在溴化钒氧化还原电池中的性能非常差。这是因为它们允许多卤化物离子不受阻止地穿过的阴离子交换性质,从而导致了迅速的自放电。因此迄今还没有发现一种在 V/VRB 和 V/BrRB 中同时表现良好的单一膜。

[0004] 本发明的目的是解决或改进一项或多项的上述缺点,或至少提出一种有用的替代物。

[0005] 对包括在本说明书中的文献、出版物、技术、装置、物质、制品、材料等所任何讨论都是为了唯一目的,即为本发明提供前后关系基础而进行的。不应将任何这样的讨论理解为是加入了延伸到本发明的优先权日或申请日 (date) 的形成现有技术基础的主题,或关于本发明技术领域的相关技术领域的一般普通知识的任何部分。

[0006] 发明简述

[0007] 在本发明的实施方案中,描述了一种改进的全氟化膜,所述全氟化膜在 V/VRB 和 V/BrRB 氧化还原液流电池组中显示了优异性能,从而允许了可以使用硫酸钒或溴化钒电解液的电池堆 (cell stack) 的制造。由于不同的性质和使用的制造方法不同,所以这些膜在钒氧化还原液流电池中的行为与相应纳菲昂或 Gore Select 全氟化膜的那些行为极大地不

同。已经发现通过将溶解的树脂溶液流延进行制备是特别有利的,因为它导致了具有各向同性溶胀和拉伸强度性质的膜,并且尤其是,与纳菲昂挤出的膜相比,高的溶胀水平被显著降低。流延膜当湿润时显示了低的线性膨胀和不明显的溶胀,可以允许干透,而没有任何损伤,因此可以在干燥或湿润状态中装配。为了使电池的性能最大化,典型地在处理之前预处理该改进的全氟化膜,此预处理具有降低电阻,从而增加在充电-放电循环期间的电压效率的效果。膜的预处理典型地包括:在 V/VRB 或 V/BrRB 电池中使用之前,将膜浸泡到水溶液中达超过 20 分钟的时期。已经发现,所使用的膜处理的类型对于膜在 V/VRB 和 V/BrRB 中的性能是至关重要的,并且本发明人已经发现许多在两个系统中都产生超过 80% 的总能量效率的优异方法。值得注意的是,与先前评价的在 V/VRB 或 V/BrRB 电池中的其它的膜不同,此改进的膜在两种电解液中都显示了良好的性能,使得可以制造可交替地使用任一电解液的氧化还原电池堆,从而使得实现了显著的制造成本的节约。

[0008] 为了使在 V/BrRB 的充电期间任何可能的溴蒸气的形成最小化,可以使用配合剂来束缚溴。许多配合剂对于溴是可用的,但是在 V/BrRB 中使用的任何配合剂都不能干扰负半电池中的 V^{3+}/V^{2+} 氧化还原反应,也不能引起离子交换膜的结垢。PCT/AU2004/000310 描述了在溴化钒氧化还原电池中使用聚乙烯醇 (PEG) 作为对于溴的束缚剂。在 25% 和 50% 的 PEG 的存在下,在循环期间,含有 PEG 的电池显示没有溴蒸气,而不含有 PEG 的电池在电解液容器和管中显示了显著量的溴蒸气。因而,PEG 对于束缚溴以防止电池中的蒸气的形成或最小化是非常有效的。尽管 V/Br 电池的库仑效率不受 PEG 存在的影响,但是与不存在任何 PEG 的溶液相比,使用含 PEG 的溶液的电池具有低得多的平均电压效率。据认为,降低的电压效率是因为由于含 PEG 电解质溶液的粘度的增加导致在含有 PEG 的溶液中的电阻的增加。因此对于实际的 V/BrRB 电池应用,需要改进的溴束缚或配合剂。

[0009] 评价了许多可能的配合剂,并且使用下列配合剂或它们的混合物得到了良好的结果:溴化四丁基铵 (TBA)、溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP)、溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM),但是最佳结果是由溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP) 和溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 的混合物给出的。

[0010] 在 V/VRB 和 V/BrRB 的工作期间,由于负半电池中的 V(II) 离子的空气氧化,或由于充电期间在负电极的产生氢,因此在正和负半电池电解液的充电状态中出现不平衡。这两个过程引起不能通过简单的电解液重混加以纠正的容量损失,因此需要再平衡电池或处理,以通过如下这样来恢复平衡以及因此的系统容量:在 V/VRB 中相应的负和正半电池溶液中 V(II) 对 V(V) 离子的比率恢复正确的约 1 : 1,或在 V/BrRB 中相应的负和正半电池溶液中 V(II) 对 Br_3^- 离子的比率恢复约 1 : 1。本发明人已经发现,向正的电解液中加入某种简单的有机化合物,通过部分还原 V(V) 或 Br_3^- 物种到正和负半电池电解液的充电状态平衡,从而可以使得 V-VRB 和 V/BrRB 电池再平衡。作为再平衡剂的乙醇或甲醇的加入是特别有利的,因为再平衡反应的产物为二氧化碳和水,因而在电解液中没有累积杂质。从正电解液的体积和在正和负半电池电解液中的不平衡程度,可以容易地计算加入的乙醇或甲醇的量。

[0011] 本发明还涉及一种被集成到能量系统中的钒氧化还原电池组储能系统,所述能量系统与光伏打阵列、风轮机、柴油发电机、电网或其它发电设备相结合。该电池组集成有监测电池组条件并且确定最佳操作的电池组控制器。

[0012] 与使用 1.5-2 摩尔钒电解液的 V/VRB 相比, V/BrRB 可以在 2-3M 的溴化钒浓度和高达 9M 的溴化物浓度的情况下工作。这与以下事实是相符的: 与 V/VRB 的相应的仅 15-25Wh/kg 的比能和 20-33Wh/l 的能量密度范围相比, 对于 V/BrRB 分别为 25-50Wh/kg 和 35-70Wh/l。在接近两倍的能量密度的情况下, V/BrRB 更适于电动和混合型车辆的应用。在电动或混合型车辆或汽车的应用中, V/BrRB 对车辆供以动力, 并且当可用的能量被用尽时, 可以通过连接至合适的直流电力来源进行再充电, 所述合适的直流电力来源包括以上发电系统中的任何一种。备选地, 可以通过分别将放电的正和负半电池电解液即阴极电解液和阳极电解液排放到储槽中, 并且用新鲜的充电溶液代替它们, 以使 V/BrRB 机械地补充燃料 (refueled)。然后通过泵送该排放的溶液穿过分离的充电 V/BrRB 堆来使该溶液再充电, 所述 V/BrRB 堆被连接至例如上述系统中任何一种的发电系统。备选地, 可以使用非高峰电流 (off-peak electricity) 对溶液充电。

[0013] 在整个说明书中, 术语氧化还原电池还可以称为氧化还原电池组, 并且全钒氧化还原电池或电池组和溴化钒氧化还原电池或电池组可以共同地称为钒氧化还原电池组。

[0014] 公开的是用于氧化还原液流电池的改进的全氟化膜, 并且特别是在两个半电池 (V/VRB) 中使用硫酸钒电解液或在两个半电池 (V/BrRB) 中使用卤化钒电解液的钒氧化还原电池或电池组的改进的全氟化膜。这些膜与常规挤出全氟化膜的不同之处在于, 它们在两个方向上具有低的溶胀或线性膨胀, 并且典型地是通过流延溶解有树脂的溶液来制备的。这些流延膜已经被开发用于质子交换膜燃料电池, 其中该膜用作固体电解质。然而, 令人惊奇的是, 本发明人发现, 可以将它们成功地用于使用两种含有可溶氧化还原电对的不同溶液的氧化还原液流电池中, 其中该膜防止该两种溶液的混合。本发明人已经发现, 与常规挤出全氟化膜不同, 所公开的溶解树脂流延的全氟离子交换膜不仅提供了在电解液中的良好化学稳定性, 而且显示水传输性质得到改进、溶胀降低、结垢减少和循环期间的能量效率高。为了使氧化还原电池的性能最大化, 典型地在使用之前将流延的全氟化膜预处理, 此预处理具有减小电阻, 并且因而在氧化还原电池的充电-放电循环期间增加电压效率的效果。

[0015] 公开了使用流延全氟化膜和在正和负半电池中采用 50 : 50 的钒 (III)/(IV) 溶液作为初始进料电解质溶液的钒氧化还原电池组。还公开了一种使用流延全氟化膜、负半电池电解质溶液和正半电池溶液的钒氧化还原电池组, 所述负半电池电解质溶液包含选自 H_2SO_4 、HBr 或 HBr/HCl 混合物中并且含有一种或多种选自钒 (IV)、钒 (III) 和钒 (II) 中的钒离子的支持电解质, 所述正半电池溶液包含选自 H_2SO_4 、HBr 或 HBr/HCl 混合物并且含有一种或多种选自钒 (III)、钒 (IV) 和钒 (V)、 Br_3^- 和 $ClBr_2^-$ 中的离子的支持电解质。

[0016] 此外, 公开了一种通过使完全充电或部分充电的钒氧化还原电池或电池组放电来产生电的方法, 以及通过与使用风轮机、光伏打阵列、波发电机、柴油发电机或其它发电设备的系统结合, 以使放电的或部分放电的钒氧化还原电池或电池组再充电的方法。还公开了用于使钒电解质溶液再平衡以及用于使钒氧化还原电池组的正半电池溶液化学再生的方法。

[0017] 还公开了一种使用含有溴的配合剂的溶液的钒氧化还原电池, 此配合剂选自溴化四丁基铵 (TBA)、溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP)、溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 或它们的混合物。还公开了制备用于 V/BrRB 的电解液的方法。

[0018] 还公开了使用树脂流延全氟化膜的固定或胶凝电解液钒氧化还原电池,还公开了通过使完全充电或部分充电的钒氧化还原电池或电池组,或者胶凝电解液电池或电池组放电来产生电的方法,以及使放电或部分放电的胶凝电解液钒氧化还原电池或电池组再充电的方法。

[0019] 根据本发明的第一个具体方面,提供了一种钒氧化还原电池或电池组,所述钒氧化还原电池或电池组包括:

[0020] 正半电池,其含有正半电池溶液,所述正半电池溶液包含支持电解质和选自钒(III)、钒(IV)、钒(V)和多卤化物中的一种或多种离子;

[0021] 负半电池,其含有负半电池溶液,所述负半电池溶液包含支持电解质和选自钒(II)、钒(III)和钒(IV)中的一种或多种钒离子;

[0022] 全氟化的离子传导膜或隔体,所述全氟化的离子传导膜或隔体被布置在正和负半电池之间,并且与正和负半电池溶液接触,其中,该全氟化膜的厚度在0.5和5密耳之间、酸容量在0.5和2mmol/g之间、在25°C的电导率在0.01和1S/cm之间、在100°C达1小时的吸水在30%和70%之间、拉伸强度在20和60MPa之间和熔点在180至240°C范围内。全氟化阳离子交换膜包含选自PTFE、全氟磺酸和全氟磺酸/PTFE共聚物中的聚合物。典型地,全氟化阳离子交换膜是处于酸的形式。

[0023] 全氟化膜典型地是通过流延树脂溶液而制备的,所述树脂具有的当量重量(EW)是每当量 SO_3^- 为在800和1100克之间的树脂,典型地每当量 SO_3^- 为1032克树脂,或具有离子交换容量是每克树脂为在1.25和0.91毫当量的 SO_3^- 之间、典型地每克树脂为0.97毫当量的 SO_3^- 。此外,可以向膜中加入无机微粒,以增加膜的吸水和电导率,以及减少线性膨胀。与相应的纳菲昂11N膜(EW=1124)相比,此膜的更低的EW(1032)导致了比纳菲昂11N的离子交换容量(0.89meq/g)更高的离子交换容量(0.97meq/g),并且这还导致了与纳菲昂相比更高的电导率、吸水和功率密度。在用于钒氧化还原电池组之前,该膜可以进行处理。

[0024] 与显示各向异性的作为树脂熔融挤出膜的相应的纳菲昂11N相比,该改进的膜优选为显示各向同性的树脂溶解流延膜。下表概括了改进的流延全氟化膜和通过挤出生产的相应的纳菲昂膜之间的差别。

[0025]

全氟 PEM	Nafion [®] -112	流延全氟化的
厚度	50 微米	50 微米
当量重量	1124g/eq	1032g/eq
酸容量	0.89meq/g	0.97meq/g
电导率	0.08S/cm	0.1S/cm
吸水	38%	50%

线性膨胀	10% (各向异性)	1% (各向同性)
拉伸强度	32MPa (各向异性)	37MPa (各向同性)
生产	树脂熔融挤出	溶解树脂流延

[0026] 根据本发明的第二个方面,提供了一种完全或部分充电的钒氧化还原电池或电池组,所述完全或部分充电的钒氧化还原电池或电池组包括:

[0027] 正半电池,其含有正半电池溶液,所述正半电池溶液具有支持电解质和选自钒(IV)离子、钒(V)离子和多卤化物离子中的一种或多种离子;

[0028] 负半电池,其含有负半电池溶液,所述负半电池溶液包含支持电解质、钒(III)和钒(II)离子;

[0029] 第一个方面的全氟离子传导膜或隔体,所述全氟离子传导膜或隔体被布置在正和负半电池之间,并且与正和负半电池溶液接触。

[0030] 根据本发明的第三个方面,提供了一种放电的钒氧化还原电池或电池组,所述放电的钒氧化还原电池或电池组包括:

[0031] 正半电池,其含有正半电池溶液,所述正半电池溶液包含支持电解质和钒(IV)离子;

[0032] 负半电池,其含有负半电池溶液,所述负半电池溶液包含支持电解质和钒(III)离子;

[0033] 第一个方面的全氟离子传导膜或隔体,所述全氟离子传导膜或隔体被布置在正和负半电池之间,并且与正和负半电池溶液接触。

[0034] 在第一至第三方面中,支持电解质可以选自 H_2SO_4 、HBr 或 HBr 和 HCl 的混合物中,并且钒离子浓度可以在 0.1 至 5 摩尔浓度的范围内。更典型地,钒离子浓度在 1 和 4M 之间或在 1 和 3M 之间。 H_2SO_4 或 HBr 的浓度典型地在 2 和 9M、3 和 8M、4 和 6M 或 4 和 8M 之间,并且 HBr 电解质还可以以 0.5 和 3M 或 1 和 2M 之间的浓度水平含有 HCl。在第一至第三方面中,氧化还原电池可以在下列温度范围之一内工作:-15 至 50、0 至 50、5 至 50、-10 至 45、5 至 40、0 至 40、-10 至 40、5 至 35、0 至 35、-10 至 35、5 至 30、0 至 30、5 至 25、5 至 20、10 至 50、15 至 50、18 至 50、15 至 40、15 至 35 摄氏度。

[0035] 在本发明的第四个方面中,提供了一种在两个半电池中都含有溴化钒电解质溶液的溴化钒氧化还原电池,所述溴化钒溶液还包括配合剂,以束缚溴和防止任何溴蒸气的产生。尽管在阳极电解液和阴极电极液中都可以包含配合剂,但是优选仅将它加入充电期间生成溴的阴极电解液或正半电池电解液中。可以使用任意适合的溴配合剂,但是优选地,所述溴配合剂为溴化四丁基铵(TBA)、溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓(MEP)、溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓(MEM)或这些的混合物。还更优选地,配合剂为以摩尔比在 0 : 1.0 至 1.0 : 0 范围内、但是优选在 0.1 : 1.0 至 1.0 : 0.1 范围内的溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓(MEP)和溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓(MEM)的混合物。钒离子对总配合剂的比率在 0.25 : 1.0 至 1.0 : 0.25、但是优选 1 : 1 至 1.0 : 0.5 的范围内。

[0036] 在第一至第四方面中,钒电解质可以是固定的或胶凝的。适合的固定剂或胶凝剂是热解二氧化硅。

[0037] 在第一至第四方面中,氧化还原电池可以是搅拌 (stirred) 或搅动 (agitated) 氧化还原电池,或静态氧化还原电池,或液流氧化还原电池,或其它合适的氧化还原电池,例如固定氧化还原电池,或胶凝氧化还原电池,或其它的氧化还原电池。

[0038] 在第一至第四方面中,可以将钒氧化还原电池装配到使用双极电极的双极性钒氧化还原电池堆组件 (assembly) 中。正和负电极以及双极可以是石墨片、石墨板、碳、玻璃碳、碳毡 (例如, FMI、Toyoba、Sigri carbon 或石墨毡)、碳纤维材料 (例如, 无纺、CFT-3000 类的 Ahlstrom、Finland)、碳纤维素编织 (例如, GF-20, Nikon Carbon Company Limited, 日本)、或导电塑料,所述导电塑料包含其上热和压力粘合有碳毡活化层的碳填充的聚乙烯、聚丙烯或复合塑料,以提供高表面积双极或未电极组 (end electrode assembly)。双极电极优选为在其每一侧上热和压力粘合有一片碳毡或石墨毡活化层的碳填充的聚乙烯或聚丙烯导电塑料衬底。可以通过振动焊接、红外焊接、超声焊接、热焊接或激光焊接将双极电极焊接至液流框架,所述液流框架将电解质分配到各个半电池腔 (half-cell cavity) 中。

[0039] 在本发明的第五个方面中,溴化钒氧化还原电池组还可以包括相分离和重建过程,从而通过重力将在充电电池的充电正半电池电解液中的含有溴配合物的有机相与水相分离,以分开储存和运输,从而减少了储能的重量和体积,使得运输成本的降低。在从充电的、浓缩的溶液提取能量之前,在放电的电池槽的正半电池中将该有机相与相应的水相再混合。

[0040] 根据本发明的第六个方面,提供了一种使钒氧化还原电池的电解液再平衡的方法,所述方法包括将正半电池溶液与负半电池溶液完全或部分混合,以在正半电池和负半电池中形成完全混合的溶液或部分混合的溶液。

[0041] 可以将正半电池气密性密封,并且可以使正溶液 (positive solution) 脱气。可以使正半电池脱气。可以用氮气、氩气、氦气或其它的适合气体使正半电池和正溶液脱气。可以用不含氧的气体使正半电池和正溶液脱气。可以将负半电池气密性密封,并且可以使负溶液 (negative solution) 脱气。可以使负半电池脱气。可以用氮气、氩气、氦气或其它的适合气体使负半电池和负溶液脱气。可以用不含氧的气体使负半电池和负溶液脱气。

[0042] 根据本发明的第七个方面,提供了一种钒氧化还原电池组系统,所述钒氧化还原电池组系统包括本发明的第一至第六方面中的任一项的钒氧化还原电池组,并且进一步包括:正溶液贮存器、连接正溶液贮存器和正半电池之间的正溶液供给和返回管线;负溶液贮存器、连接负溶液贮存器和负半电池之间的负溶液供给和返回管线;和在至少一个的正溶液供给和返回管线中的至少一个泵,以及在至少一个的负溶液供给和返回管线中的至少一个泵。

[0043] 第七个方面的系统可以进一步包含电连接至正半电池中的正电极并且电连接至负半电池中的负电极的充电器。该充电器可以包含电源和开关。该系统可以进一步包含电连接至正半电池中的正电极并且电连接至负半电池中的负电极的电吸出电路 (electricity withdrawing circuit)。该电吸出电路可以包含电阻器和开关。

[0044] 在本发明的第八个方面中,描述了一种使正和负电解液的电荷状态和系统容量再平衡的方法。此方法包括向正电解液中加入预定体积的乙醇、甲醇或其它的有机化合物,所述乙醇、甲醇或其它的有机化合物可以被 $V(V)$ 、 Br_2 或 Br_3^- 化学氧化成二氧化碳和水,从而

将部分的 $V(V)$ 、 Br_2 或 Br_3^- 物种还原,以致平衡正和负半电池电解液的电荷状态。

[0045] 在第九个方面中是使用过氧化氢将钒氧化还原液流电池的正半电池电解液化学再生的方法,以减少了每 kWh 电池容量所需的电解液体积。

[0046] 在第十个方面中,描述了一种制备用于第一至第七方面的溴化钒氧化还原电池的溴化钒电解液的方法,所述方法包括使用作为氧化剂的液溴、溴水溶液或溴蒸汽将三氧化二钒粉末氧化溶解。

[0047] 在本发明的第十一个方面中,将第一至第九方面的钒氧化还原电池组集成到能量产生或发电系统中,所述能量产生或发电系统与光伏打阵列、风轮机、波能发电机、柴油发电机或其它的发电设备相结合。

[0048] 在本发明的进一步的宽的形式中,提供了一种具有正半电池、负半电池、正半电池溶液和负半电池溶液的氧化还原电池,所述氧化还原电池进一步包括:

[0049] 全氟化离子传导膜,所述全氟化离子传导膜被设置在正半电池和负半电池之间,并且与正半电池溶液和负半电池溶液接触,其中,所述膜具有的厚度选自 0.5 至 5 密耳、1 至 2 密耳和 25 至 50 微米厚中。

[0050] 优选地,该膜具有的酸容量为选自 0.5 至 2meq/g 和 0.9 至 1meq/g 中。

[0051] 优选地,该膜在 25°C 的电导率为选自 0.01 至 1S/cm 和 0.81 至 1S/cm 中。

[0052] 优选地,该膜在 100°C 达 1 小时的吸水为选自 30% 至 70% 和 40% 至 60% 中。

[0053] 优选地,当在 23°C 水浸泡时,该膜在两个方向上具有的拉伸强度为选自 20 至 60MPa 和 35 至 50MPa 中。

[0054] 优选地,从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,该膜在两个方向上的线性膨胀为选自少于 8%、少于 5% 和少于 3% 中。

[0055] 优选地,该膜具有的熔点为选自 180 至 240°C 和 200 至 230°C 中。

[0056] 优选地,该膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的当量重量 (EW) 是选自每当量 SO_3^- 为 800 至 1100 克的树脂和每当量 SO_3^- 为 1032 克的树脂中。

[0057] 优选地,该膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的离子交换容量为选自每克树脂为 1.25 至 0.91 毫当量的 SO_3^- 和每克树脂为 0.97 毫当量的 SO_3^- 中。

[0058] 优选地,向该膜中加入微粒,以增加该膜的吸水和电导率,以及减少线性膨胀。

[0059] 优选地,第一支持电解质和第二支持电解质是基本上相同的。

[0060] 优选地,该膜具有各向同性的溶胀和拉伸强度性质。

[0061] 在本发明的又一种宽的形式中,提供了一种具有正半电池、负半电池、正半电池溶液和负半电池溶液的氧化还原电池,所述氧化还原电池还包括:

[0062] 全氟化阳离子传导膜,所述全氟化阳离子传导膜被设置在正半电池和负半电池之间,并且与正半电池溶液和负半电池溶液接触,其中,所述膜具有各向同性的溶胀和拉伸强度性质。

[0063] 优选地,所述电池具有全氟化阳离子传导膜,其中所述膜具有的厚度为选自 0.5 至 5 密耳、1 至 2 密耳和 25 至 50 微米厚度中。

[0064] 优选地,该膜具有的酸容量为选自 0.5 至 2meq/g 和 0.9 至 1meq/g 中。

[0065] 优选地,该膜在 25°C 的电导率为选自 0.01 至 1S/cm 和 0.81 至 1S/cm 中。

[0066] 优选地,该膜在 100°C 达 1 小时的吸水为选自 30% 至 70% 和 40% 至 60% 中。

[0067] 优选地,当在 23°C 水浸泡时,该膜在两个方向上的拉伸强度选自 20 至 60MPa 和 35 至 50MPa 中。

[0068] 优选地,从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,该膜在两个方向上的线性膨胀为选自少于 8%、少于 5% 和少于 3% 中。

[0069] 优选地,该膜具有的熔点为选自 180 至 240°C 和 200 至 230°C 中。

[0070] 优选地,该膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的当量重量 (EW) 是选自每当量 SO_3^- 为 800 至 1100 克的树脂和每当量 SO_3^- 为 1032 克的树脂中。

[0071] 优选地,该膜通过流延树脂溶液而制备,所述树脂具有的离子交换容量 (1/EW) 是选自每克树脂为 1.25 至 0.91 毫当量的 SO_3^- 和每克树脂为 0.97 毫当量的 SO_3^- 中。

[0072] 优选地,向该膜中加入微粒,以增加吸水和电导率,以及减少该膜的线性膨胀。

[0073] 在本发明的又一种的宽的形式中,提供了一种具有正半电池、负半电池、正半电池溶液和负半电池溶液的氧化还原电池,所述氧化还原电池进一步包括:

[0074] 全氟化离子传导膜,所述全氟化离子传导膜被设置在正半电池和负半电池之间,并且与正半电池溶液和负半电池溶液接触,其中,该膜具有的厚度在 0.5 至 5 密耳之间;酸容量在 0.5 和 2mmol/g 之间;在 25°C 的电导率在 0.01 和 1S/cm 之间;在 100°C 达 1 小时的吸水在 30% 和 70% 之间;当在 23°C 用水浸泡时,在两个方向上的拉伸强度在 20 和 60MPa 之间;从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,在两个方向上的线性膨胀为少于 8%;熔点在 180 至 240°C 范围内,其中该全氟化膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂选自当量重量 (EW) 是每当量 SO_3^- 为在 800 和 1100 克树脂之间的树脂,和离子交换容量是每克树脂为在 1.25 和 0.91 毫当量的 SO_3^- 之间的树脂中。

[0075] 优选地,所述电池具有全氟化离子传导膜,其中该膜具有的厚度选自约 1 至 2 密耳和约 25 至 50 微米厚度中。

[0076] 优选地,该膜具有的酸容量为 0.9 至 1meq/g。

[0077] 优选地,该膜具有的电导率在 25°C 为 0.81 至 1S/cm。

[0078] 优选地,该膜在 100°C 达 1 小时的吸水为 40% 至 60%。

[0079] 优选地,当在 23°C 水浸泡时,该膜在两个方向上具有的拉伸强度为 35 至 50MPa。

[0080] 优选地,从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,该膜在两个方向上的线性膨胀选自少于 5% 和少于 3% 组成的组中。

[0081] 优选地,该膜的熔点为 200 至 230°C。

[0082] 优选地,该膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的当量重量 (EW) 是每当量 SO_3^- 为 1032 克的树脂。

[0083] 优选地,该膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的离子交换容量是每克树脂为 0.97 毫当量的 SO_3^- 。

[0084] 优选地,向该膜中加入微粒,以及减少该膜的线性膨胀。

[0085] 优选地,正半电池溶液包含第一支持电解质和至少一种钒离子,所述第一支持电解质选自由 H_2SO_4 、HBr 和 HBr/HCl 混合物组成的组中,而所述至少一种钒离子选自由钒 (III)、钒 (IV) 和钒 (V) 组成的组中;并且其中,负半电池溶液包含第二支持电解质和至少一种钒离子,所述第二支持电解质选自由 H_2SO_4 、HBr 和 HBr/HCl 混合物组成的组中,而所述至少一种钒离子选自由钒 (II)、钒 (III) 和钒 (IV) 组成的组中。

[0086] 优选地,正半电池溶液包含至少一种选自由钒(III)、钒(IV)和钒(V)组成的组中的钒离子;而负半电池溶液包含至少一种选自由钒(II)、钒(III)和钒(IV)组成的组中的钒离子。

[0087] 在本发明的另一种宽的形式中,提供了一种用于处理上述氧化还原电池的全氟化膜的方法,所述方法包括以下步骤:将膜浸泡在水溶液中,以降低该膜的电阻,并且提高在充电-放电循环期间的电压效率。

[0088] 优选地,该处理是在室温以上进行的。

[0089] 优选地,该膜的处理是以具有至少一个步骤的方法,并且在至少一种水溶液中进行。

[0090] 优选地,所述水溶液选自过氧化氢、HCl、NaOH和硫酸中。

[0091] 优选地,所述方法进一步包括使该膜在水中沸腾。

[0092] 附图简述

[0093] 图1示例了使用全氟化阳离子交换膜(1)分隔正和负半电池的钒氧化还原液流电池。每一半电池都包括作为各自与导电衬底或集电器(4和5)电接触的负流通电极(flow-through electrode)(2)或正流通电极(3)的多孔石墨毡或毯(matte)。负和正电解质半电池溶液储存在分开的外部贮存器(6和7)中,并且使用泵8和9来泵送电解液穿过发生充电-放电反应的相应的半电池。

[0094] 图2示例了使用全氟化膜(1)分隔正和负半电池的静态或胶凝电解液氧化还原电池。在胶凝电解液氧化还原电池中,各个半电池包含浸渍有V(3.5+)钒电解液的石墨毡多孔电极,所述V(3.5+)钒电解液还含有充分热解的二氧化硅,从而当允许凝固时,在负半电池石墨毡电极(2)和正半电池石墨毡电极(3)中都形成了凝胶。在负半电池(4)和正半电池(5)中,石墨毡电极都与用作集电器的导电衬底电接触。

[0095] 图3显示了在静态溴化钒氧化还原电池中得到的电压对时间的曲线,所述静态溴化钒氧化还原反应电池使用了聚砷阴离子交换膜和在6M HBr和2M HCl的支持电解质中的2M钒离子。

[0096] 图4显示了在静态溴化钒氧化还原电池中得到的典型充电-放电曲线,所述静态溴化钒氧化还原反应电池使用了在6M HBr和2M HCl的支持电解质中的2M钒离子。该膜为25cm²的纳菲昂112的片,而该电池在500mA下进行循环。

[0097] 图5(a)和5(b)显示了在溴化钒液流电池中得到的典型充电-放电曲线,所述溴化钒液流电池使用了25cm²的Gore Select膜片,以及70ml在6M HBr和2M HCl的支持电解质中的2M的钒。图5(a)显示了在循环开始时得到的结果,而图5(b)显示了循环几星期后的结果,其中观察到性能降低。

[0098] 图6显示了在静态溴化钒氧化还原电池中得到的典型充电-放电曲线,所述静态溴化钒氧化还原反应电池使用了在6M HBr和2M HCl的支持电解质中的2M的钒离子。该膜为50微米的流延全氟化膜的片。

[0099] 图7显示了使用配合剂的溴化钒氧化还原液流电池,使用所述配合剂是为了束缚溴,并且使得有机相在运输前的重力分离。

[0100] 图8显示了在溴化钒氧化还原液流电池中得到的典型充电-放电曲线,所述溴化钒氧化还原液流电池使用了在6M HBr和2M HCl的支持电解质中的2M的钒离子。该膜为

50 微米 (20 密耳) 厚的流延全氟化膜的片, 并且该电池使用了面积为 25cm^2 的石墨毡电极, 在每一半电池中有约 60ml 的 2M 溴化钒电解液。该电池在 1000mA 下进行充电 - 放电循环。

[0101] 图 9 显示了通过在 500mA 的电流下, 在静态溴化钒氧化还原电池中试验的 50 密耳厚的流延全氟化膜得到的典型充电 - 放电曲线。

[0102] 图 10 显示了在 V-VRB 氧化还原电池布置 (arrangement) 中的纳菲昂 112 膜的水传输行为。

[0103] 图 11 显示了静态电池的典型充电和放电曲线, 所述静态电池使用了流延全氟化膜和 2M 钒溶液, 在所述 2M 钒溶液中在作为用于正和负半电池的电解液的含有 5M 的 H_2SO_4 支持电解质中。在使用以前, 将该膜在蒸馏水中沸腾 45 分钟。

[0104] 图 12 表示静态硫酸钒氧化还原电池的循环的典型充电 - 放电曲线, 所述静态硫酸钒氧化还原电池使用了 2mm 厚度的电池空腔 (cell cavity) 和流延全氟化膜, 所述流延全氟化膜经过了在 10% 过氧化氢中沸腾达 1 小时的处理。

[0105] 图 13 显示了硫酸钒氧化还原液流电池的典型充电 - 放电曲线, 所述硫酸钒氧化还原液流电池在各个半电池中包含约 60ml 的在 H_2SO_4 中的 1.6M 的钒溶液。所述膜为 50 微米厚并且在使用以前在 5M 的 H_2SO_4 中处理了 30 分钟的流延全氟化膜。

[0106] 图 14 显示了在静态电池中得到的典型充电 - 放电曲线, 所述静态电池包含 1.6M 的在硫酸中的钒和 25 微米厚的全氟化膜的片, 该全氟化膜的片在使用以前在沸腾的 H_2SO_4 (从热板上移出) 中处理了 30 分钟。

[0107] 图 15 是对于 V-VRB 氧化还原液流电池做出的容量对循环数量的图, 对于所述 V-VRB 氧化还原液流电池, 向其正半电池电解液中加入了 1ml 的乙醇, 以使正和负半电池电解液氧化状态再平衡, 并且恢复容量。

[0108] 图 16 (a) 和 (b) 显示了过氧化氢的加入对化学再生钒氧化还原电池的正半电池电解液的效果。图 16 (a) 显示了向正半电池中加入过氧化氢的情况下的放电, 而图 16 (b) 显示了在没有过氧化氢的情况下的放电。

[0109] 优选实施方案详述

[0110] 在整个说明书的权利要求中, 术语钒氧化还原电池组用于共同地指全钒氧化还原电池或电池组以及溴化钒氧化还原电池或电池组。在本发明的钒氧化还原电池组中使用的支持电解质优选为选自 H_2SO_4 、HBr 或 HBr/HCl 混合物中的水溶液。在两个半电池中, 钒氧化还原电池组可以使用 0.1 至 5M 的钒 (III)/(IV) 离子的初始进料溶液。在两个半电池中的钒离子的浓度可以在下列范围内: 0.1 至 4.5M、0.1 至 4M、0.1 至 3.5M、0.1 至 3M、0.1 至 2.5M、0.1 至 2M、0.1 至 1.9M、0.1 至 1.75M、0.1 至 1.5M、0.1 至 1.25M、0.1 至 1M、0.5 至 5M、0.5 至 4M、0.5 至 3M、1 至 2M、1 至 3M、1 至 5M、1.5 至 5M、1.75 至 5M、1.9 至 5M、2 至 5M、2.25 至 5M、2.5 至 5M、2.75 至 5M、3 至 5M、3.5 至 5M、4 至 5M、4.5 至 5M、1.75 至 4.5M、1.75 至 4M、1.75 至 3.5M、1.75 至 3.25M、1 至 2、1 至 3M、1.5 至 3M、1.75 至 3M、1 至 2.75M、1.5 至 2.75M、1.75 至 2.75、1.5 至 2.5M、1.75 至 2.5M、1.75 至 2.25M、1.75 至 2M、1.9 至 3M、1.9 至 2.75、1.9 至 2.5M、1.9 至 2.25M 或 2 至 3M。两个半电池中的钒的浓度可以例如为约 0.1、0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.5、1.6、1.75、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.25、3.5、3.75、4、4.25、4.5、4.75 或 5M。可以最初将 0.5 至 3M 的钒溶液的初始进料溶液放置到正和负半电池中, 所述 0.5 至 3M 的钒溶液由在 H_2SO_4 、HBr 或 HBr/HCl 混合物中的支持

电解质中约 50% 的 V(III) 和 50% 的 V(IV) 离子组成。用于 V/VRB 的初始进料溶液典型地为在 2-8M 的 H_2SO_4 中的 0.5 至 3M 的 V(III)/V(IV) 离子,但是更优选为在 4-6M 或 4-5M 的 H_2SO_4 中的 1-2M 的 V(III)/V(IV) 离子。硫酸钒电解质溶液还可以包含稳定剂,以防止 V(V) 离子在高温下的热沉淀。被最初放置到溴化钒氧化还原电池的两个半电池中的电解质溶液可以包含在支持电解质中的 0.5 至 3M 的 V(III)/(IV) 离子,所述支持电解质例如为 1 至 9M 的 HBr,或 2 至 9M 的 HBr,或 3 至 8M 的 HBr,或 4 至 6M 的 HBr。溴化钒电解液还可以包含以下浓度的 HCl:0.5 和 3M,或 0.5 至 2M,或 1 至 2M,或 0.1 至 3M 之间。溴化钒电解液还可以包含对于溴的配合剂,此配合剂选自溴化四丁基铵 (TBA)、溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP)、溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 或这些的混合物,优选为溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP)、溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 或它们的混合物。还更优选地,配合剂是摩尔比为在 0 : 1.0 至 1.0 : 0 范围内、更优选地在 0.25 : 0.75 至 0.75 : 0.25 范围内的溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP) 和溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 的混合物。钒离子相对于总的配合剂的摩尔比在 10 : 1 至 1 : 1 的范围内,但是优选在 8 : 1 至 1 : 1,或 6 : 1 至 1 : 1,或 3 : 1 至 1 : 1 的范围内。

[0111] 在一个单独的实施方案中,正半电池用初始进料溶液为在支持电解质中的 0.5 至 3M 的 V(IV) 离子,所述支持电解质选自 2-6M 的 H_2SO_4 、2-6M 的总的硫酸盐或 1 至 9M 的 HBr 中;而负半电池用初始进料溶液包括在支持电解质中的 0.5 至 3M 的 V(III) 离子,所述支持电解质选自 2-6M 的 H_2SO_4 、2-6M 的总的硫酸盐或 1 至 9M 的 HBr 中。钒离子的总浓度为 0.5 至 5M,或 0.5 至 4M,或 1 至 4M,或 1.5 至 4M,或 1.5 至 3,或 1.5 至 2,或 2 至 4M,或 2 至 3M,而 H_2SO_4 、总的硫酸盐或 HBr 的浓度可以为 2-9M、2-8M、2-7M、2-6M、2-5M、3-9M、3-8M、3-7M、3-6M、4-9M、4-8M、4-7M、4-6M、5-9M、5-8M、5-7M、5-6M、6-9M、6-8M。HBr 电解液还可以包含 0.5 至 3M 的 HCl,更典型地是 1-2M 的 HCl。HBr 电解液还可以包含束缚溴的配合剂,溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP) 和溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 的总浓度在 0.1 至 3M 的范围内,但是更典型在 0.25 至 2M 或 0.25 至 1.5M 的范围内,而 MEM 对 MEP 的比率可以在 0 : 1 至 1 : 0 之间的范围内。优选地,MEM 对 MEP 的比率在 0.25 : 0.75 和 0.75 : 0.25 之间,并且钒对总的 MEM/MEP 的摩尔比在 10 : 1 至 1 : 1 的范围内,或在 5 : 1 至 1 : 1 的范围内,并且更优选在 4 : 1 至 2 : 1 的范围内。

[0112] 在本发明的一个单独的实施方案中,还公开了胶凝或固定的钒氧化还原电池。通过用固定剂或胶凝剂例如二氧化硅、热解二氧化硅、热解氧化铝、热解氧化钛或聚丙烯酰胺使钒电池电解液固定或胶凝化,还可以稳定钒在电解液中的更高浓度。该电解液的固定或胶凝化还束缚充电期间在正半电池中产生的任何溴蒸气,从而防止任何溴从电池逸出。该电解液还可以包含配合剂,以束缚溴和减少任何的溴蒸气。

[0113] 液流电池的两个半电池电解液由全氟化离子交换膜分隔,当泵送两种溶液穿过电池或电池堆时,所述全氟化离子交换膜防止它们的整体混合 (bulk mixing)。该离子交换膜是全氟化阳离子交换膜,所述全氟化阳离子交换膜允许带电的 H^+ 离子传输。该全氟化膜具有的厚度在 0.5 至 5 密耳之间,优选在约 1 和 2 密耳之间,或在约 25 和 50 微米之间的厚度;酸容量在 0.5 和 2meq/g 之间,优选在 0.9 和 1meq/g 之间;在 25°C 的电导率在 0.01 和 1S/cm 之间,优选在 0.81 和 1S/cm 之间;在 100°C 达 1 小时的吸水在 30% 和 70% 之间,优选在 40 和 60% 之间;当在 23°C 用水浸泡时,在两个方向上的拉伸强度在 20 和 60MPa 之间,

优选在 35 和 50MPa 之间;从在 23°C 的 50% 相对湿度至在 23°C 的水浸泡,在两个方向上的线性膨胀为少于 8%,优选少于 5%,并且更优选少于 3%;和熔点在 180 至 240°C 范围内,优选在 200 至 230°C 之间。该全氟化膜典型地通过树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的当量重量 (EW) 是每当量 SO_3^- 为在 800 和 1100 克树脂之间,典型地每当量 SO_3^- 为 1032 克树脂;或具有的离子交换容量 (1/EW) 是每克树脂为在 1.25 和 0.91 毫当量的 SO_3^- 之间,典型地每克树脂为 0.97 毫当量的 SO_3^- 。此外,可以向膜中加入无机微粒,以增加吸水和电导率,以及减少膜的线性膨胀。与相应的纳菲昂 11N 膜 (EW = 1124) 相比,此膜的更低的 EW (1032) 导致了比纳菲昂 11N 的离子交换容量 (0.89meq/g) 更高的离子交换容量 (0.97meq/g),并且这还导致了与纳菲昂相比更高的电导率、吸水和功率密度。在用于硫酸钒氧化还原液流电池之前,流延膜可以进行处理。全氟化阳离子交换膜包含选自 PTFE、全氟磺酸和全氟磺酸 / PTFE 共聚物中的聚合物。典型地,全氟化阳离子交换膜是以酸形式的流延全氟化膜。

[0114] 典型地,通过水溶液中浸泡达 5 分钟和 24 小时之间的时间来处理全氟化膜。为了加速该处理过程,可以将膜在高于室温的温度下浸泡到水溶液中。膜的处理可以是单步或多步过程,所述单步或多步过程包括在室温以上,逐步将膜浸泡到一种或多种处理溶液中。处理溶液可以包括沸水或近沸水、或 H_2SO_4 、 H_2O_2 、HCl 或 NaOH 的溶液。可以在室温或高温下进行在 H_2SO_4 、 H_2O_2 、HCl 或 NaOH 中的处理,但是典型地,处理温度越低,则必需的处理时间越长,并且反之亦然。典型地,与更薄的膜相比,更厚的膜需要在更高的温度处理和 / 或处理更长的时期。用于厚度小于 50 微米的膜的合适的处理包括在室温或接近室温下,浸泡到 H_2SO_4 、 H_2O_2 、HCl 或 NaOH 的溶液中达超过 5 小时,优选超过 10 小时,并且还更优选超过 20 小时的时期。厚度等于或大于 50 微米的膜典型地是在高于室温、更典型地在高于 50°C 下,在 H_2SO_4 、 H_2O_2 、HCl 或 NaOH 的溶液中处理达 5 和 90 分钟之间、或优选 10 和 60 分钟之间,或更优选 20 和 60 分钟之间的时期。

[0115] 用于钒氧化还原液流电池或氧化还原电池的负和正电极材料可以是多孔碳或石墨毡、石墨上的毡或织物材料、玻璃碳或导电塑料衬底。正电极材料还可以是氧化物涂布的钛金属片或展开的金属网。还可以将多个电池合并到由双极电极组成的电池堆中,这些双极电极包含碳或石墨毡、压制到或热焊接到导电塑料衬底上的织物或毡,此导电塑料衬底包含还可以与橡胶材料混合以赋予良好的机械性质的碳填充的聚乙烯、聚丙烯或其它的热塑料聚合物。还可以通过以下方法制备用于钒氧化还原液流电池和氧化还原电池的双极电极:将多孔碳和石墨毡热粘合到聚乙烯、聚丙烯和其它的聚合物片的每一侧上,使得在绝缘衬底的每一侧上的导电碳和石墨毡纤维通过塑料片而相互接触,从而在不需要向塑料衬底中加入导电填充剂的情况下,实现了电接触。可以通过红外焊接、振动焊接、超声焊接、热焊接或激光焊接将双极电极焊接至电解液液流框架上。

[0116] 两种半电池电解液被储存在外部槽中,并且被泵送穿过发生充电和放电反应的电池堆。在电动车辆应用的情况下,可以通过将电池或电池组接线端连接到合适的电源来使电解液充电,但还可以在加燃料站 (refuelling station) 用再充电溶液交换放电的溶液,从而机械地使电解液补充燃料。电解液的充电和放电可以通过两个分开的堆即一个用于充电和一个用于放电的堆进行,并且电解液可以通过公路、火车或船在充电堆和放电堆之间运输。为了降低运输的成本,可以通过简单的重力分离将有机 MEM- 溴、MEP- 溴和 / 或 MEM-MEP- 溴配合物从电解液的水性组分中分离,并且运输至放电堆现场,在此,将其加入

到相当的水溶液中并且混合在一起,以制备乳液,将所述乳液泵送穿过放电堆,以释放储能。然后将需要比例的放电溶液运输至充电站,在此,在充电阶段(charging phase)期间,在正半电池电解液中再次产生了 MEM-溴、MEP-溴或 MEM-MEP-溴活性物种,并且在将所述活性物种运输至放电站之前,通过重力将所述活性物种从正电解液的水性组分中再次分离。并行地,在运输之前可以从充电的负半电池电解液将水除去,并且在使用之前复原(reconstitute)。

[0117] 为了使电池组放电,将堆的接线端连接至负载,并且当电路闭合时,通过从电池或电池组堆的负接线端至正接线端的电子流动产生电力。充电和放电可以在接通泵,并且使电解液再循环穿过外部槽和电池堆的情况下进行,或在断开泵,使堆中的溶液自身进行放电反应的情况下进行。周期性地,可以将两种溶液再混合,以在两个槽中产生最初的 V(3.5+) 电解液。此混合使得由于离子穿过膜的转移而导致的任何化学不平衡得以纠正,从而可以恢复系统的容量。该周期性的混合可以是完全的或仅部分的混合,并且还使得在每一个半电池贮存器中的任何电解液水平面的不平衡得以补偿。该电解液水平面补偿(electrolyte level equalisation)可以通过使用泵或通过简单的重力再平衡来完成。周期性地,将预定体积的甲醇或乙醇加入到正电解液中,以恢复正和负半电池电解液的电荷状态的平衡。

[0118] 在一个单独的实施方案中,可以用 3-6 重量%的热解二氧化硅或其它合适的胶凝剂使 2-4M 的钒电解液胶凝化,以生产胶凝或固定的电解液钒氧化还原电池组,所述胶凝或固定的电解液钒氧化还原电池组允许钒离子在电解液中的更大的稳定性,并且使得电解液从电池或电池堆的泄漏或在 V/BrRB 的情况下,溴蒸气从电池或电池堆的泄漏最小化。在此实施方案中,所有的溶液都储存在电池堆中,并且没有外部槽或泵。

[0119] 本发明还涉及钒氧化还原电池组储能系统和用于增强性能的辅助自动化控制系统。本发明的溴化钒氧化还原储能系统(VBRES)包括:用于储存钒电解液的贮存器、定义为电池堆的能量转化机械装置、管送和泵送液流的系统和功率转化系统(PCS)。由光伏打阵列、风轮发电机或波发电机提供的用于远程或在高压电力网系统上(on-grid power system)应用的合适的储能系统将使用本发明的 V/BrRB 氧化还原电池组。阳极电解液和阴极电解液溶液经由阳极电解液和阴极电解液供给管线,从阳极电解液和阴极电解液槽泵送到电池堆的负和正半电池中。阳极电解液和阴极电解液供给管线各自与可变速度的泵相连接,并且任选地与热交换器向连接,所述热交换器将从阳极电解液或阴极电解液溶液生成的热转移到流体或气体介质。该阳极电解液和阴极电解液供给管线包括一个或多个供给管线阀,以控制溶液的体积流量。该负和正电极与电源和负载电连接。可以功率转化系统,以在需要时将直流电源转化为交流电源。控制系统可以具体体现为具有处理器的可编程逻辑计算机,所述处理器与接收和储存可执行应用和数据的存储器电连接。当负载增加时,该控制系统接通泵或提高泵的速度,以维持充电的电解液物种对电池的供给。当负载减少时,泵的速度降低或可以被切断达预设定的时间,以允许电池堆中的电解液为放电反应提供反应物。在放电期间,一旦堆或电池的电压达到预定的最小极限,或一旦负载超过预设定值,泵就自动接通。温度极限典型地设定在 5°C 的最小值和 40°C 的最大值。如果温度超过这些限度,可以使用部分电解液混合作为紧急放电法,以将阳极电解液和阴极电解液的荷电状态(SOC)降低至对于相应温度的安全水平。在 V-VRB 的情况下,也可以使用同样的系统集

成和操作。

[0120] 如果在 V-VRB 或 V/BrRB 中引起了负和正半电池 SOC 之间的不平衡,则可以通过用放电溶液交换充电的溶液,或通过用化学还原剂例如乙醇或甲醇化学还原正半电池电解液 SOC,可以使这种情况再平衡。

[0121] 在本发明的 V-VRB 或 V/BrRB 的工作期间,控制模块还监控阳极电解液和阴极电解液溶液的水平面,并且确定是否需要补偿溶液贮存器水平面。该控制模块操作 (operate) 在阳极电解液和阴极电解液槽之间的补偿 / 混合控制阀,以在需要时调节贮存器水平面。

[0122] 实施方式

[0123] 以近似相等体积将 1-3M 钒溶液加入到钒氧化还原电池或电池组的两侧,所述 1-3M 钒溶液以 3-6M 总的硫酸盐的电解液或在含有 4-9M HBr 和 0.5-2M HCl 的溶液形式,包含约 50% 的 V(III) 和 50% V(IV) 离子。电池或电池组堆包含碳或石墨毡电极,所述碳或石墨毡电极被热和压力粘合在作为衬底材料的塑性或导电塑料片的两侧上,并且两个半电池由流延全氟化的或改性树脂挤出的阳离子交换膜分隔。导电塑料衬底典型地为碳填充的聚乙烯或碳填充的聚丙烯。碳填充复合材料还可以包括橡胶,以改善它的机械性质。可以通过振动焊接、超声焊接、热焊接或激光焊接将双极电极附着于电极液流框架上。还可以使用碳或靠着玻璃碳或石墨片衬底压缩的石墨毡或毡制成钒氧化还原电池的电极。全氟化膜具有的厚度在 1 和 5 密耳之间、优选在 1 和 2 密耳之间、或在约 25 和 50 微米之间;酸容量在 0.5 和 2meq/g 之间;在 25°C 的电导率为 0.01 和 1S/cm 之间;在 100°C 达 1 小时的吸水在 30% 和 70% 之间;拉伸强度在 20 和 60MPa 之间;熔点在 180 至 240°C 范围内。全氟化膜通过由树脂溶液流延而制备,所述树脂具有的当量重量 (EW) 是每当量 SO_3^- 为在 800 和 1100 克之间的树脂,或每当量 SO_3^- 为约 1032 克树脂;或具有的离子交换容量 (1/EW) 是每克树脂为在 1.25 和 0.91 毫当量之间的 SO_3^- ,典型地是每克树脂为 0.97 毫当量之间的 SO_3^- 。此外,可以向膜中加入无机微粒,以增加膜的吸水和电导率,以及减少膜的线性膨胀。与相应的纳菲昂 11N 膜 (EW = 1124) 相比,此膜的更低的 EW (1032) 导致了比纳菲昂 11N 的离子交换容量 (0.89meq/g) 更高的离子交换容量 (0.97meq/g),并且这还导致了与纳菲昂相比更高的电导率、吸水和功率密度。在用于钒氧化还原液流电池之前,流延膜可以进行处理。全氟化阳离子交换膜包含选自 PTFE、全氟磺酸和全氟磺酸 /PTFE 共聚物中的聚合物。典型地,全氟化阳离子交换膜是处于酸形式的。

[0124] 为了降低它的电阻率,通过将全氟化膜浸泡在水溶液中来对该膜进行处理,以增强在充电-放电循环期间的电压效率。典型地,更厚的膜的处理是以单步或多步过程,在高于室温的温度下,在一种或多种水溶液中进行达 1 分钟至 5 小时范围内的时间。该膜还可以在室温或接近室温下,通过在水溶液中浸泡达 5 小时以上来处理。

[0125] 两种半电池电解液被储存在外部槽中,并且被泵送穿过发生充电和放电反应的电池堆。通过将电池或电池组接线端连接到选自电网、风发电机、光伏打阵列、柴油发电机或波发电机中的合适电源,可以使电解液充电,但也可以通过在加燃料站用在充电溶液交换放电的溶液,以机械地使电解液补充燃料。

[0126] 钒氧化还原电池组系统包括全钒氧化还原电池组或溴化钒氧化还原电池组,该全钒氧化还原电池组或溴化钒氧化还原电池组系统具有正半电池、负半电池和流延全氟化离子传导隔板,所述正半电池含有正半电池溶液和正电极,所述负半电池含有负半电池溶液

和负电极,所述流延全氟离子传导隔体将正半电池与负半电池分开,并且与正溶液和负溶液接触。正溶液贮存器通过正溶液供给管线和回流管线与正半电池连接。正溶液回流管与泵连接。负溶液贮存器包括负溶液供给管线和连接在负溶液贮存器和负半电池之间的回流管线。负溶液回流管线具有泵。电源与正半电池中的正电极以及负半电池中的负电极电连接。电吸出电路或负载与正半电池中的正电极和负半电池中的负电极电连接。将半电池和溶液贮存器气密性密封,并且使正和负电解液溶液脱气。半电池和贮存器中的溶液以上的气氛例如可以是惰性气体如氮气、氦气或氩气,或它们的混合物。

[0127] 典型地,正和负半电池溶液以约 1 : 1 的 V(III) : V(IV) 摩尔比包含钒 (III) 和钒 (IV) 离子,并且负半电池溶液的体积与正半电池溶液的体积近似相等。在第一充电步骤中,允许来自电源的充足的电流在电极之间流动,并且使正半电池溶液再循环穿过正半电池以及使负半电池溶液再循环穿过负半电池,使得在正半电池溶液中主要形成钒 (IV) 离子,并且在负半电池溶液中主要形成钒 V(III) 离子,此处,电池处于零电荷状态或接近零电荷状态。在第二充电步骤中,允许充电继续进行,使得在负半电池溶液中包含钒 (II) 的氧化还原电池完全或部分充电。在溴化钒氧化还原电池或电池组中,完全或部分充电的正半电池电解液包含 Br_2 、 Br_3^- 或 ClBr_2^- 离子。一旦第二充电步骤完成(或部分完成),该氧化还原电池组就可以通过电吸出电路用于递送电。一旦氧化还原电池完全或部分放电至零电荷状态或接近零电荷状态,就可以通过重复如上所述的第二充电步骤使电池充电。

[0128] 在操作该系统的一个备选方式中,可以以相等的体积,初始将 H_2SO_4 、 HBr 或 HBr/HCl 混合电解液形式的主要为钒 (IV) 溶液放置到正半电池和贮存器中,并且将 H_2SO_4 、 HBr 或 HBr/HCl 混合电解液形式的主要为钒 (III) 溶液放置到负半电池和贮存器中,使得该电池处于零电荷状态或接近零电荷状态。然后可以根据上述第二充电步骤使电池充电,以及如上所述那样放电。

[0129] 更典型地,钒氧化还原电池组系统并入了几个装配到单极或双极电池堆中的电池,所示单极或双极电池堆使用被流延全氟化膜分开的端电极(end electrode)和单极或双极电极。正半电池电解液被泵送穿过液力(hydraulic)串联或并联连接的每一个正半电池,并且负半电池电解液被泵送穿过液力串连或并联连接的每一个负半电池。优选地,所述堆使用双极电极,并且与电解液液流管线平行液力连接。在单一堆中,连接双极电池的串联数量可以在 2 至 200 个的范围内,但是更典型地,在双极配置中连接 5 至 50 个电池,从而产生一个堆亚模块(stack sub-module),并且将几个亚堆模块串联或并联连接,以提供储能应用中所需要的电流和电压。

[0130] 可以通过将电池或电池组接线端连接到选自电网、风发电机、光伏打阵列、柴油发电机或波发电机中的合适电源来使电解液充电,但还可以在加燃料站用再充电溶液交换放电溶液,以使电解液被机械地补充燃料。电解液的充电和放电可以通过两个分开的堆,即一个用于充电和一个用于放电的堆进行,并且电解液可以通过公路、火车或船在充电堆和放电堆之间运输。为了使得便利以及降低运输的成本,可以通过简单的重力分离将有机 MEM- 溴、MEP- 溴和 / 或 MEM-MEP- 溴配合物从电解液的水性组分中分离,并且运输至放电堆现场,在此,将该配合物加入到相当的水溶液中并且混合在一起,以制备乳液,将所述乳液泵送穿过放电堆,以释放储能。然后将所需比例的放电溶液运输至充电站,此处,在充电阶段期间,在正半电池电解液中再次产生了 MEM- 溴、MEP- 溴或 MEM-MEP- 溴活性物种,并且在

将所述活性物种运输至放电站之前,通过重力将所述活性物种从正电解液的水性组分中再次分离。同时地,在运输之前,可以从充电的负半电池电解液中将水除去,并且在使用之前再复原。

[0131] 实施例

[0132] 实施例 1

[0133] 将一片聚砷阴离子交换膜放置到静态溴化钒氧化还原电池中。图 3 显示了在 500mA 的电流和 25cm² 的电极面积下得到的电压对时间的曲线。没有得到放电曲线。

[0134] 实施例 2

[0135] 将一片纳菲昂 112 膜放置到溴化钒静态电池中,所述溴化钒静态电池包含在 6M HBr 和 2M HCl 的电解液中的 2M 的钒,以及面积为 25cm² 的石墨毡电极。该电池在 500mA 的电流下循环,并且典型的充电-放电曲线呈现在图 4 中。该纳菲昂最初显示了高的电压电阻 (voltage resistance),并且得到下列结果:

[0136] 电压效率 -47%

[0137] 库伦 (columbic) 效率 -91%

[0138] 然而,在仅循环几小时以后,电池容量显著降低,并且不能得到进一步的循环。

[0139] 当将纳菲昂 112 膜放置到在各个半电池中都含有 70ml 相同电解液的液流电池中时,正电解液在初始充电循环期间开始流过 (cross over) 负半电池,并且随着进一步的循环而持续从正电池输出,因而需要定期地手动将溶液输送回正半池 (the positive),以维持两个溶液贮存器中的电解液水平面。

[0140] 将液流电池拆除,并且用一片 Gore Select 阳离子交换膜取代纳菲昂 112 膜,以及在 1Amp 下持续循环。典型的充电-放电曲线显示于图 5 中。如图 5(a) 中所示例,在循环的开始,此膜显示了具有非常好的结果,其中电压效率为 84% 和库伦效率为 92%。然而,循环几星期以后,性能降低 (图 5(b)),并且当拆除该电池时,发现膜已经起泡,表明它在酸性的溴化钒电解液中是不稳定的。当此膜在使用 2M 硫酸钒电解液的 V-VRB 中循环时,观察到相同的行为。

[0141] 实施例 3

[0142] 在 V/Br 静态电池中试验通过由树脂溶液流延制备的全氟化阳离子交换膜,对于所述树脂,EW (当量重量) = 1032g 树脂 / 当量 SO₃⁻,因此离子交换容量 = 1/EW = 0.97 毫当量 SO₃⁻/g 树脂。该 50 微米厚的流延全氟化膜具有下列性质:

[0143] 额定厚度 :2 密耳或 50 微米

[0144] 酸容量 :0.97mmol/g

[0145] 电导率 :0.1S/cm (25°C)

[0146] 吸水 :50% (100°C, 1h)

[0147] 线性膨胀 :1% (23°C, 从 50% RH 至用水浸泡)

[0148] 拉伸强度 :37MPa (50% RH, 23°C, 各向同性)

[0149] 熔点 :219°C

[0150] 将该膜在 50°C 的硫酸中浸泡 1 小时,然后放置到静态 V/Br 电池中进行循环。该溴化钒 (V/Br) 静态电池包含在 6M HBr 和 1.5M HCl 的电解液中的 2M 的钒,以及面积为 25cm² 的石墨毡电极。电池在 500mA 的电流下循环。如图 6 中所示例,这显示了具有下列效率的

良好稳定的结果：电压效率 -90%；库伦效率 -90%。该电池循环几天而没有容量或效率的降低。

[0151] 用 50 微米、25 微米和 125 微米的流延全氟化膜试验了几个另外的处理，并且将结果概括于下表中：

[0152]

膜厚度 (微米)	处理	库伦效率%	电压效率%
125	在 80°C 的 5% H ₂ O ₂ 中达 1 小时, 冲洗, 然后在 80°C 的 10% HNO ₃ 中达 1 小时	由于高的膜电阻, 没有结果	N/A
125	5M H ₂ SO ₄ 中沸腾 1 小时	90%	60%
50	在 80°C 的 5% H ₂ O ₂ 中达 1 小时, 冲洗, 然后在 80°C 的 10% HNO ₃ 中达 1 小时	50%	57%
50	制造者的推荐处理: 在 80°C 的 5% H ₂ O ₂ 中达 1 小时, 在 80°C 的蒸馏水中达 1 小时, 在 80°C 的 10% HNO ₃ 中达 1 小时, 在 80°C 的蒸馏水中达 1 小时	60%	90%
50	5M H ₂ SO ₄ 中沸腾 30 分钟	90%	90%
50	5% H ₂ O ₂ 中沸腾 30 分钟	70%	90%
50	水中沸腾 1 小时	90%	90%
50	水中沸腾 45 分钟	88%	85%
50	在沸水中浸泡 1 小时, 然后在室温的 5M H ₂ SO ₄ 中浸泡 1 小时	79%	95%
50	在 5M HCl 中沸腾 45 分钟	82%	90%
50	在 5M NaOH 中沸腾 45 分钟	90%	87%
50	在室温下, 5M H ₂ SO ₄ 中浸泡 24 小时	无结果 - 高的电阻	
50	在 90°C, 在 1M H ₂ SO ₄ 中浸泡 1 小时	74%	81%

[0153]

25	在 H ₂ SO ₄ 中沸腾 30 分钟	无结果 - 膜损坏	
25	在室温下, 在 5M H ₂ SO ₄ 中浸泡 5 小时	60%	86%
	同上, 但是在 90 次充电 - 放电循环以后	80%	79%
25	在沸腾的 5M H ₂ SO ₄ 中浸泡 20 分钟	26%	84%
25	制造者的推荐处理: 在 80°C 的 5% H ₂ O ₂ 中达 1 小时, 然后在 80°C 的 0.5M H ₂ SO ₄ 中达 1 小时	33%	85%
25	在室温下, 在 H ₂ SO ₄ 中浸泡 24 小时	80%	78%
25	在 80°C 的 5% H ₂ O ₂ 中浸泡 1 小时, 然后在蒸馏水中冲洗	65%	65%
25	在 80°C 的 10% HNO ₃ 中浸泡 1 小时, 然后在水中冲洗	66%	75%
25	在 80°C 的 0.5M H ₂ SO ₄ 中浸泡 1 小时, 然后在蒸馏水中冲洗	72%	58%

[0154] 这些结果显示, 由制造者所推荐的使用硝酸的处理对这些膜在钒氧化还原电池中的性能是有害的, 并且应当避免。当将更厚的膜在水、H₂SO₄、H₂O₂、HCl 或 NaOH 中沸腾达高达 1 小时的时期时, 得到了优异的性能, 然而, 更薄的 25 微米的膜不能耐受沸腾达超过 30 分钟时期的苛刻条件, 因此优选在 80°C 以下的温度进行处理, 以避免受损。在 25 微米膜的情况下, 通过将膜在水性电解液中浸泡超过 12 小时的时期, 优选 24 小时以上的时期, 可以得到良好的性能。室温处理也可以用于 50 微米的膜, 然而在 H₂SO₄、H₂O₂、HCl 或 NaOH 溶液中的处理时间必须延长至超过 24 小时。

[0155] 实施例 4

[0156] 通过向 HBr/HCl 混合物中加入 1.5 摩尔的 V₂O₅ 粉末, 制备出在 8M HBr 和 2M HCl 中含有 3M V 的正半电池溴化钒电解液。V(V) 粉末被溴离子反应, 溶解作为 V(IV) 溴化物, 同时在溶液中形成主要作为 Br₃⁻ 或 Br₂Cl⁻ 物种溶解的溴, 但是在溶液之上部分地产生了红色的溴蒸气。将不同量和比率的溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP) 和溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 加入到该溶液中, 从而形成红色的油状化合物, 将所述油状化合物从电解液的水相中分离, 并且从将溴蒸气从溶液混合物之上完全地除去。加入小体积的 HBr/HCl 溶液, 以使得最终钒电解液浓度达到 2.0M。将各个溶液 / 混合物的样品在不同的温度下储存几个星期。发现的是, 含有 1M MEP 的混合物产生有机相, 该有机相在 40°C 是液体, 但是在

室温以下固化。然而,当将 MEM 加入正电解液时,产生的有机相在更低的温度下趋向保持液态。因此通过调节 MEM : MEP 比率,可以在充电的正溶液中产生有机溴配合物相,如图 7 所示例,所述有机溴配合物相可以为了运输而被分离,或通过降低温度而固化,以使容易地储存、分离或运输。通过提高温度,该有机相再次变成液体,因而允许氧化还原液流电池的工作。

[0157] 当用流延全氟化膜在钒氧化还原电池组中试验 MEM/MEP 溶液时,得到了 86% 的库伦效率。

[0158] 实施例 5

[0159] 将一片 50 微米 (2 密耳) 的全氟化膜在 5M 硫酸中沸腾 30 分钟,并且放置到 V/Br 液流电池中,所述 V/Br 液流电池具有面积为 25cm^2 的石墨毡电极,并且在各个半电池中都含有约 60ml 2M 的溴化钒电解液。该电池在 1000mA 下进行充电-放电循环。图 8 显示了典型的充电-放电曲线。这些曲线的平均效率为:电压效率-78%,库伦效率-91%。与之前静态电池相比的该液流的电压效率的轻微降低,这是由于以下事实导致的:与静态电池中的 500mA 相比,液流电池试验是在 1000mA 下进行的,并且半电池空腔为 2.5mm。利用在半电池空腔中使用更大的压缩来降低电极电阻,将可以实现进一步的电压效率的改善。在容量或效率的没有降低并且溶液转移忽略的情况下,电池循环了几星期。在 12 个月的充电-放电循环以后,将电池拆除,发现膜处于优异的状态,而没有观察到结垢或起泡。

[0160] 实施例 6

[0161] 在以上溴化钒氧化还原电池中试验一片具有下列性质的流延全氟化膜:

[0162] 额定厚度:5 密耳

[0163] 酸容量:0.97mmol/g

[0164] 电导率:0.1S/cm (25°C)

[0165] 吸水:50% (100°C, 1h)

[0166] 线性膨胀:1% (23°C, 从 50% RH 至用水浸泡)

[0167] 拉伸强度:37MPa (50% RH, 23°C, 各向同性)

[0168] 熔点:219°C

[0169] 这是厚的膜,因此在电池中产生了非常高的电阻。因此在电池中再试验以前,将该膜在电解液中浸泡过夜。在 500mA 的电流下,具有 5 密耳厚的流延全氟化膜在溴化钒氧化还原电池中的典型充电-放电曲线显示于图 9 中。得到的结果为:电压效率-68%,库伦效率-90%。

[0170] 因此,用于钒氧化还原液流电池应用的流延膜的优选厚度为小于 5 密耳或 125 微米。

[0171] 实施例 7

[0172] 在含有 6.5M HBr/2M HCl 混合物的 1 升的烧瓶中,将 1.5 摩尔三氧化二钒粉末与 0.75 摩尔液溴缓慢混合,以制备 3M 溴化钒溶液。溴将三氧化二钒粉末氧化,从而允许它部分溶解为 V(IV) 离子,同时溴被还原成溴离子。残余的未反应的三氧化二钒溶解形成 V(III) 离子。在完成溶解和反应时,加入 HBr/HCl 贮备液将溶液体积补充至 1 升,以制备出最终的如下组成的溶液:在 9M HBr 和约 1.9M HCl 中有 1.5M V(III) 和 1.5M V(IV) (即 3M V(3.5+))。向此溶液中加入 1M MEM 和 0.5M MEP,以络合当在溴化钒氧化还原液流电池

中使该溶液充电时产生的任何的溴。

[0173] 实施例 8

[0174] 在还含有 1 摩尔 MEM/MEP 混合物的 1 升的容量瓶中, 向 1 摩尔 V_2O_3 粉末中加入 0.5 摩尔溴溶液, 以制备用于 V/BrRB 的溴化钒电解液。然后加入 8M HBr 和 2M HCl 的溶液, 以将体积补充至 1 升。溴将三氧化二钒粉末部分氧化, 从而使其迅速溶解, 同时形成溴离子, 并且将溶液中一半的 V(III) 离子转化为 V(IV) 离子。这样产生可以应用于 V/BrRB 的两个半电池的 1M V(III)+1M V(IV) (称为 2M V(3.5+)) 的最终溶液。当在 V/BrRB 中将此电解液完全充电时, 在正半电池中形成的溴与 MEM/MEP 配合剂结合, 从而产生络合溴的红色油状层, 当所述络合溴的红色油状层与溴化钒水层混合时, 产生了乳液。将正半电池乳液的样品放入样品管中, 并且在不同温度下储存, 以确定该溴配合物的稳定性。下表概括了对于不同的 MEM 对 MEP 比率所得到的结果:

[0175] 红色有机配合物层的外观:

[0176]

溶液 编号	MEM 浓度 (M)	MEP 浓度 (M)	V 浓度 (M)	Br_2 (M)	在 11°C, 7 天 以后	在室温, 7 天 以后	在 40°C, 7 天以后
1	1.0	0	2	1	固体	固体	固体
2	0.75	0.25	2	1	液体	液体	液体
3	0.5	0.5	2	1	液体	液体	液体
4	0.25	0.75	2	1	固体	固体	液体
5	0	1.0	2	1	固体	固体	液体

[0177] 溶液 2 和 3 产生了溴配合物的液体有机相, 该液体有机相在 11 至 40°C 范围内的温度具有良好的稳定性, 因而, 认为溶液 2 和 3 是用于正半电池电解液的潜在合适的电解液组合物。

[0178] 在还含有约 0.75 摩尔 MEM/MEP 混合物的 1 升的容量瓶中, 向 1.5 摩尔 V_2O_3 粉末中加入 0.75 摩尔溴溶液, 以制备用于 V/BrRB 的约 3M 溴化钒电解液。然后加入 8M HBr 和 2M HCl 的溶液, 以将体积补充至 1 升。再次, 溴部分氧化三氧化二钒粉末, 从而使其迅速溶解, 同时形成溴离子, 并且将溶液中一半的 V(III) 离子转化为 V(IV) 离子。这样产生可以应用于 V/BrRB 的两个半电池中的约 1.5M V(III)+1.5M V(IV) (称为 3M V(3.5+)) 的最终溶液。当在 V/BrRB 中将此电解液完全充电时, 将正半电池乳液的样品移出, 放到样品管中并且在不同温度下储存, 以确定该溴配合物的稳定性。下表概括了得到的结果:

[0179]

样品编号	溶液组成	在 25°C 达 15 天	在 40°C 达 10 天	在 11°C 达 10 天

1	3M V(IV) 1.5M Br ₂ 0.75M MEM	具有一些棕色 气体和橙色有 机液体层的深 绿色水层	N/A	具有橙色液体 有机层的深绿 色水层
2	3M V(IV) 1.5M Br ₂ 0.5M MEM 0.25M MEP	具有橙色层的 深绿色液体	具有一些棕色 气体和橙色层 的深绿色液体	具有橙色层的 深绿色液体
3	3M V(IV) 1.5M Br ₂ 0.38M MEM 0.38M MEP	具有一些棕色 气体和橙色液 体有机层的深 绿色液体	N/A	具有橙色液体 有机层的深绿 色液体
4	3M V(IV) 1.5M Br ₂ 0.25M MEM 0.5M MEP	具有一些棕色 气体和橙色液 体有机层的深 绿色液体	N/A	具有橙色液体 有机层的深绿 色液体
5	3M V(IV) 1.5M Br ₂ 0.20M MEM 0.6M MEP	具有橙色液体 有机层的深绿 色液体	具有一些棕色 气体和有机层 的深绿色液体	具有橙色液体 有机层的深绿 色液体
6	3M V(IV) 1.5M Br ₂ 0.75M MEP	具有有机层的 深绿色液体	具有橙色层的 深绿色液体	具有橙色层的 深绿色液体

[0180] 这些结果显示,通过减小 Br₂/配合物比率,减少了固体有机层的形成,然而,在高温下,在一些溶液中出现了一些溴蒸气。然而,在溶液 6 的情况下,在高温下没有发生溴气体的形成,并且在低温下,没有产生固体溴配合物。

[0181] 实施例 9

[0182] 将实施例 3 的流延全氟化膜的水传输行为与纳菲昂 112 的水传输行为进行了比较,并且将结果示出在图 10 中。该试验通过以下方法进行:在圆型电池 (circular cell) 中,将 2M 硫酸 V(III) 溶液放置在膜的一个侧上,而将 2M 硫酸 V(IV) 溶液放置在另一侧上,所述圆型电池由透明的有机玻璃构成,在每一个半电池中都具有 40ml 的空腔。暴露于电解液的膜面积为 15.9cm²。每一个半电池都包含长为 45cm 并且内径为 4.2mm 的长有机玻璃管,所述有机玻璃管穿过电池进入到空腔区域中。相应于 0% 荷电状态的 V/VRB 电解液的

溶液处于约管的一半处的相同初始水平面。周期性地监控和记录电解液水平面的偏差。每 72mm 高度的偏差折合为 1ml 的电解液体积差别。曲线图显示了在纳菲昂 112 的情况下试验约 400 小时以后的 200mm 的高度偏差,而在相同化学组成和厚度的流延膜的情况下,观察到可忽略的高度偏差。

[0183] 实施例 10

[0184] 在钒氧化还原液流电池中试验一片纳菲昂 112 膜,该钒氧化还原液流电池在每一个半电池中都使用了 60ml 的在 5M 硫酸溶液中的 2M 的钒。该电池具有电极和 25cm^2 的活性膜面积,并且在 1 安培下充电放电循环。在初始充电步骤期间,从正半电池至负半电池发生了大体积传输。在放电期间,一些电解液穿过膜返回到正半电池中,但是继续发生进入到负半电池中的连续净溶液流动,直至正半电池贮存器中的溶液水平面过低,并且空气开始被吸入管中为止。为了使电池连续工作,每隔约 10 次循环就必须将 10ml 溶液从负半电池传输到正贮存器中,从而使得电池工作非常困难。在连续循环期间,观察到电压效率从约 80% 的初始值降低至小于 70%。在循环几星期以后,将电池拆除,并且在膜上观察到了棕色斑渍,显示它已经结垢。

[0185] 实施例 11

[0186] 图 11 显示了静态电池的典型充电和放电曲线,所述静态电池使用了实施例 3 的 50 微米流延全氟化膜,并且对于正和负半电池,使用了在 $5\text{MH}_2\text{SO}_4$ 支持电解质中的 2M 的钒溶液作为电解液。在使用之前,将该膜在蒸馏水中沸腾 45 分钟。该电池在 2.5mm 半电池空腔中使用 3mm 厚的石墨毡电极。充电和放电电流 = 0.5 安培,电极面积 = 25cm^2 。显示的循环为 65 至 70 个循环。由这些曲线图,计算出了 72% 的电压效率和 94% 的库伦效率,因而产生 68% 的总能量效率。对于超过 80 个充电 - 放电循环,电池的性能保持不变,并且当将膜从电池移出时,没有观察到结垢。

[0187] 实施例 12

[0188] 对于除此电池使用 2mm 厚度的电池空腔和将 50 微米的流延全氟化膜在 10% 过氧化氢中沸腾处理达 1 小时以外,与实施例 11 相同的静态硫酸钒氧化还原电池,图 12 表示其循环的典型充电 - 放电曲线。计算的电压效率 = 93%,而库伦效率 = 86%。此静态电池的全部的能量效率为约 80%。对于超过 80 个充电 - 放电循环,此电池的容量和性能保持不变,并且当将膜从电池移出时,没有观察到结垢。

[0189] 实施例 13

[0190] 图 13 显示了硫酸钒氧化还原液流电池的典型充电 - 放电曲线,所述硫酸钒氧化还原液流电池在每一个半电池中都包含约 60ml 的在 H_2SO_4 中的 1.6M 的钒溶液。毡包含玻璃碳集电器,在该玻璃碳集电器上接触有电极面积为 25cm^2 的 3mm 厚的石墨毡。该石墨毡包含在 2.5mm 的液流框架中,并且充电和放电电流等于 1 安培。显示的循环是循环数量为 6 至 10 个,并且该膜是实施例 3 的 50 微米厚的流延全氟化膜,该流延全氟化膜在使用以前在 80°C 的 $5\text{MH}_2\text{SO}_4$ 中处理了 30 分钟。在使充电和放电电流为实施例 13 的两倍时,此电池的电压和库伦效率分别为 81% 和 90%,因而产生 73% 的全部能量效率。通过在电池空腔中使用更高的压缩来使玻璃碳 / 石墨毡的电接触最佳化,将预期更低的电池电阻,以及伴随的更高能量效率。对于超过 800 个循环,此电池的容量和性能保持不变,以及在试验期间,没有观察到明显的电解液从一个半电池传输另一半电池。在超过 10 个月的循环以后,当将膜从

电池移出时,没有观察到结垢。

[0191] 实施例 14

[0192] 将 25 微米厚的流延全氟化膜片在沸腾的 H_2SO_4 (从热板移去) 中浸泡 30 分钟。在静态电池中得到的典型的充电-放电曲线显示于图 14 中,所述静态电池包含在硫酸中的 1.6M 的钒。得到的平均效率为效率(电压) = 92.7%,效率(库伦) = 87.2%和效率(能量) = 80.8%。在一个独立的实施方案中,在室温下,将相同膜的不同样品在室温的 5M H_2SO_4 浸泡 5 小时,库伦和电压效率分别为 80%和 60%。

[0193] 实施例 15

[0194] 在实施例 14 的全钒氧化还原电池中使用聚砜膜。该电池在 1 安培下循环了几个星期,并且最初能量效率为 80%。然而,在循环期间,发现容量减小,并且观察到电解液从正半电池贮存器至负半电池贮存器的稳定移动。为了恢复容量,必须每隔 20 至 30 个循环就手动地将溶液从负半电池输送至正半电池,从而使得操作困难。在循环 2 星期以后,产生了电压效率的降低。当将该电池拆除时,在膜上观察到了棕色斑渍,因而显示结垢已经发生。

[0195] 实施例 16

[0196] 将 V-VRB 氧化还原电池循环几个月,并且发现容量由于负半电池中的 V(II) 离子的空气氧化而导致逐步减小。将 1ml 的乙醇加入到正半电池电解液中,然后使电池继续循环。图 15 显示了在加入乙醇以后的容量对循环数量的曲线图。因为乙醇将正半电池电解液中的一些 V(V) 离子缓慢还原成 V(IV),从而使得分别在正和负半电池溶液中的 V(V) 对 V(II) 的摩尔比相等,并且平衡了相对于负半电池的荷电状态的正半电池的荷电状态,因此观察到容量逐渐增大。然而,在约 20 个充电-放电循环以后,电池的容量开始再次减小,这是因为乙醇已经被消耗掉,并且负半电池电解液中的 V(II) 离子的空气氧化开始再次占优。在 V/BrRB 的情况下,得到了相同的效果,并且在 V-VRB 和 V/BrRB 的情况下,该效果与使用的膜的类型无关。

[0197] 实施例 17

[0198] 在一个实施例中,在离岸位置的情况下,在可运输的能量系统中使用了 V/BrRB,所述可运输的能量系统将能量从远程的波平台、风场或太阳能电池阵运输到最近的高压输电线路网(grid),从而避免了安装额外的高压输电线路(grid line)或海底电缆的需要。V/BrRB 典型地被安装在船体中设置有电解液槽的一艘或多艘大货船中,并且电池组堆在甲板之上。使用来自波发电机、风发电机或太阳能电池阵的功率输出对 V/BrRB 电解液充电,并且当完全地充电时,船将充电溶液运输至最近的高压输电线路网点,以分配到电网中。当一艘船运输能量并且将它放电到高压输电线路网的时候,将具有相似 V/BrRB 系统的第二艘船连接到太阳能电池阵或连接到风或波发电机,并且吸收产生的能量,直至它被完全充电为止。由 V/BrRB 提供的更高的能量密度使得此应用更可行,因为与全钒氧化还原电池组相比,显著地降低了每 kWh 能量的运输成本。

[0199] 实施例 18

[0200] 将本发明的钒氧化还原电池组用作集成到能量系统中的储能系统,所述能量系统与光伏打阵列、风轮机、柴油发电机、电网或其它发电设备相结合。该电池组集成有电池组控制器,所述电池组控制器监测电池组条件,并且确定最佳操作。本发明的钒电池组的操作和集成的典型模式由 K. Sato、S. Miyake 和 M. Skyllas-Kazacos 在 Features,

Advantages and Applications of the Vanadium Redox Battery, 16th International Forum on Applied Electrochemistry, Amelia Island Plantation, Florida, USA, 2002 年 11 月 11 日中, 以及由 D. J. Hennessy 在 US2005158614, 出版日: 2005-07-21、US2005156432, 2005-07-21 和 US2005156431, 2005-07-21 中进行了描述。

[0201] 实施例 19

[0202] 在 V-VRB 的情况下的 V(V) 的化学再生和在 V/BrRb 的情况下的 Br_3^- 的化学再生是一种手段, 通过该手段, 可以将小体积的正半电池电解液与更大体积的负半电池电解液结合使用, 从而对于特定的电池容量, 减少了钒氧化还原液流电池的重量和体积。实验是使用这样的电池进行的: 该电池使用 140ml 加入到钒氧化还原液流电池的负半电池中的在 5M H_2SO_4 中的 2M V(III) 溶液, 以及 70ml 的加入到正半电池中的相同溶液。电池具有电极和 25cm^2 的膜面积, 并且首先在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下充电, 以在负和正半电池电解液中分别产生 V(II) 和 V(V) 离子。然后使该电池在相同的电流密度下放电至 0.2V 的放电电压极限。电池的放电时间受正半电池电解液的体积限制, 并且从图 16(a) 可见, 放电时间为充电时间的一半。在一个单独的实验中, 在相同的条件下使相同的电池充电和放电, 但是在此情形下, 在放电期间, 使用注射器将 30% 过氧化氢溶液逐滴加入到正半电池电解液中。如图 16(b) 中可见, 放电时间是在没有加入过氧化氢的情况下得到放电时间的两倍, 并且这是因为以下的事实导致的: 当正半电池中的 V(V) 离子在放电期间被还原为 V(IV) 时, 过氧化氢继续将 V(IV) 再氧化至 V(V), 使得放电能力变成受负半电池电解液的体积限制。把 70ml 的 V(IV) 再氧化为 V(V) 所需的 30% 过氧化氢的理论体积为 7.2ml, 此时总的正电解液的体积为 77.2ml, 应当可以得到与含有 140ml 正电解液的电池相同的放电能力。这样使得每 kWh 的总电解液重量和体积显著减少。

[0203] 在使用溴化钒电解液的钒氧化还原电池的情况下得到了类似的结果, 过氧化物的加入成功地使正电解液中的 Br^{3-} 离子再生, 从而使用正半电池电解液的一半或更低的体积可以实现相同的电池容量。

[0204] 传导率, 以及减少膜的线性膨胀。为了减少钒氧化还原电池中的流延全氟化膜的电阻, 通过包括将该膜浸泡在高于室温的水溶液中的方法对该膜进行处理, 以提高在充电-放电循环期间的电压效率。典型地, 膜处理或改性是在高于室温、以单步或多步过程在一种或多种水溶液中进行的。

[0205] 还描述了溴化钒氧化还原电池, 其中所述电解液包含配合剂例如溴化四丁基铵 (TBA)、溴化 N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓 (MEP)、溴化 N-乙基-N-甲基吗啉鎓 (MEM) 或它们的混合物, 该配合剂与正电解液的水相组合, 或作为在使用以前复原的分离有机相, 因而有助于束缚溴并且助于带电溶液的运输。

[0206] 本发明还涉及发电机和电池组储存系统, 并且更具体地, 涉及将光伏打阵列、风轮发电机、波能发电机和 / 或柴油燃料发电机与溴化钒氧化还原电池组相结合的发电系统。作为使钒氧化还原电池或电池组再平衡的方法, 进一步描述了用于电力和混合动力汽车的溴化钒氧化还原电池组用的机械补充燃料系统。

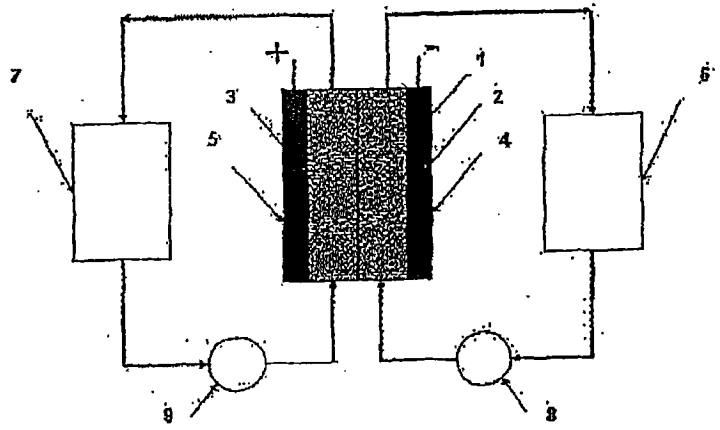


图 1

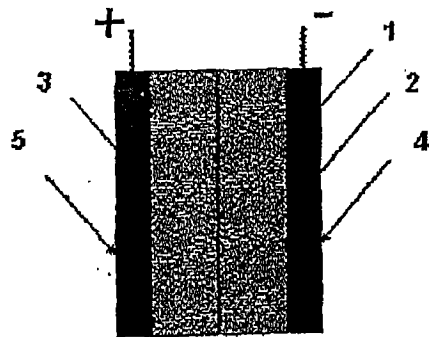


图 2

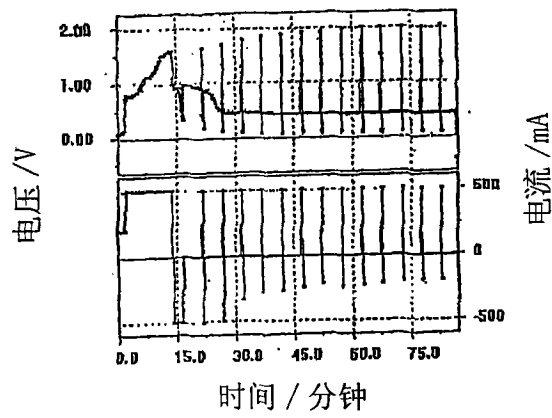


图 3

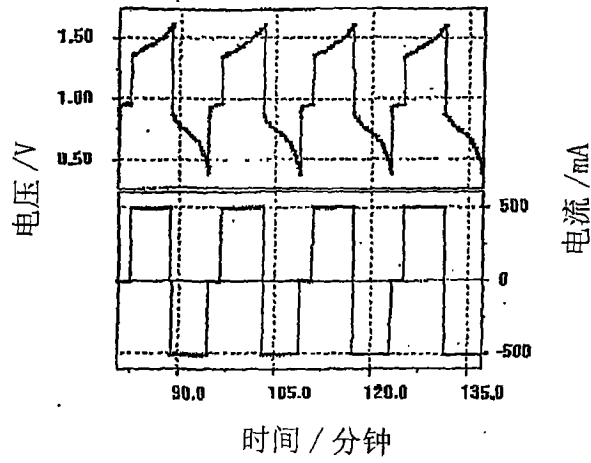


图 4

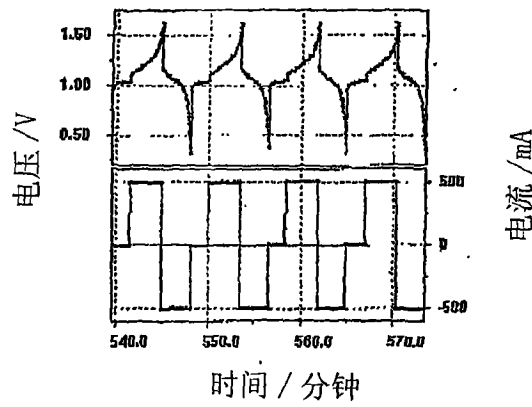


图 5(a)

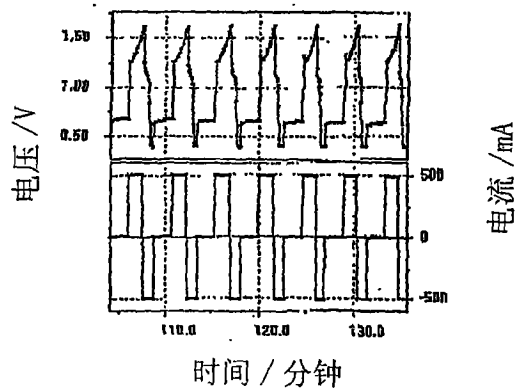


图 5(b)

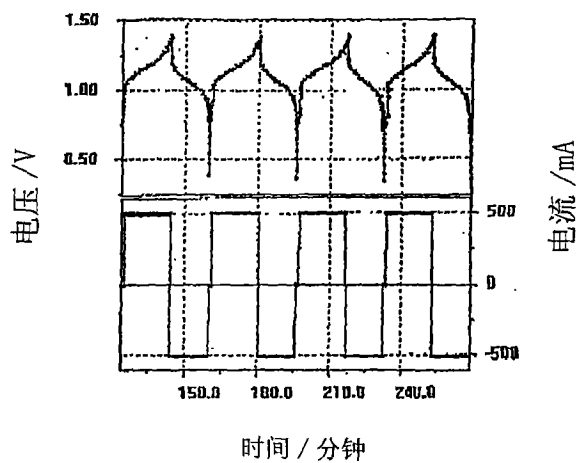


图 6

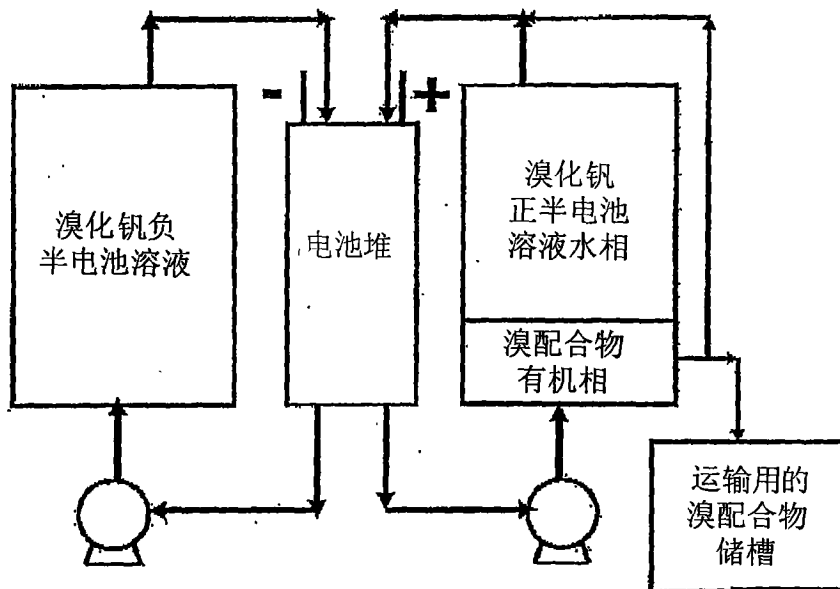


图 7

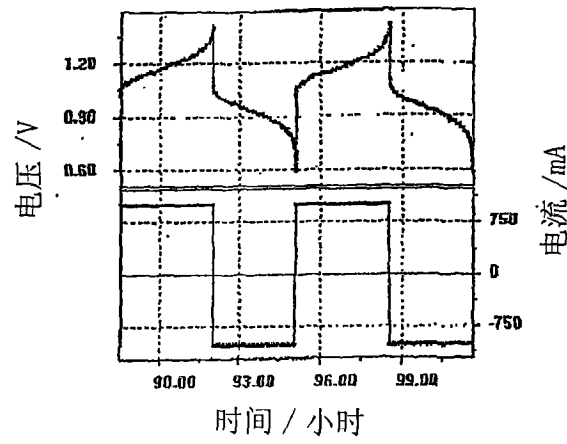


图 8

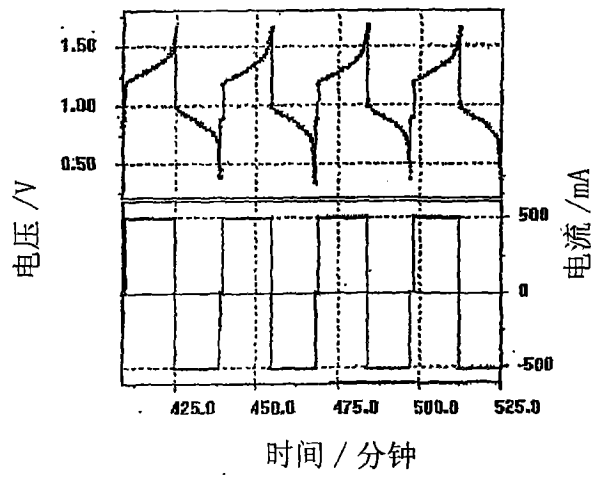


图 9

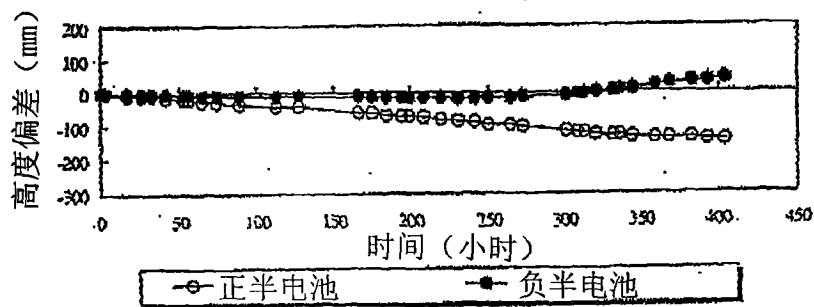


图 10

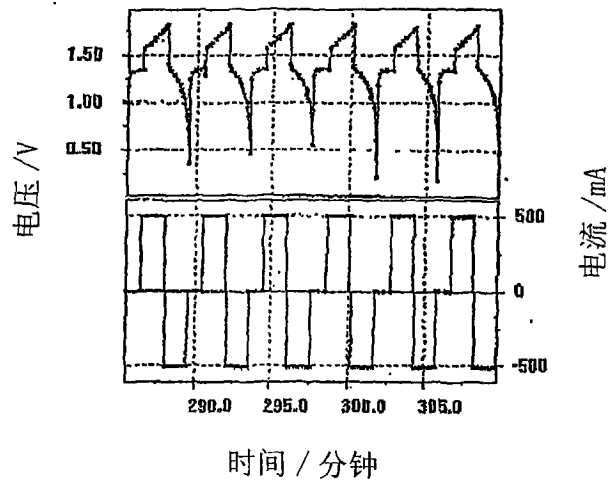


图 11

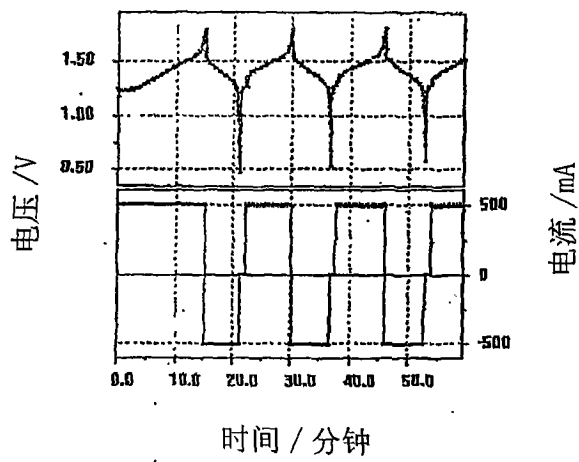


图 12

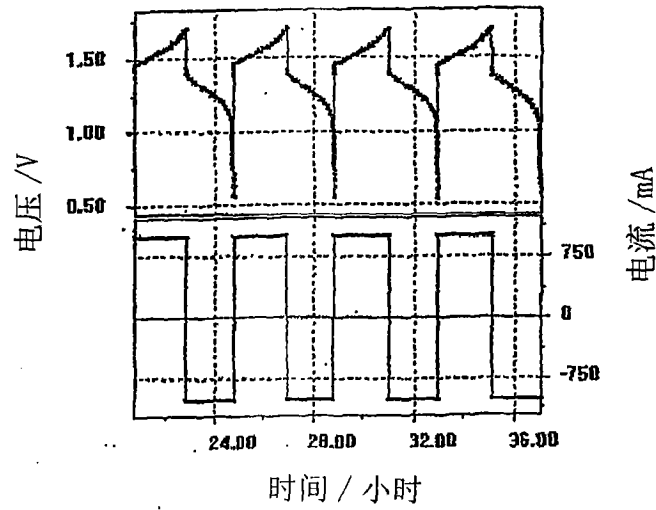


图 13

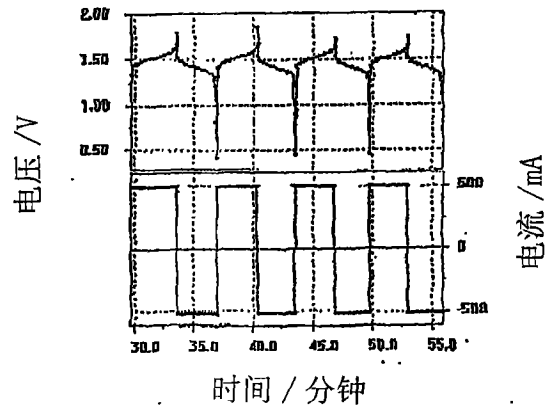


图 14

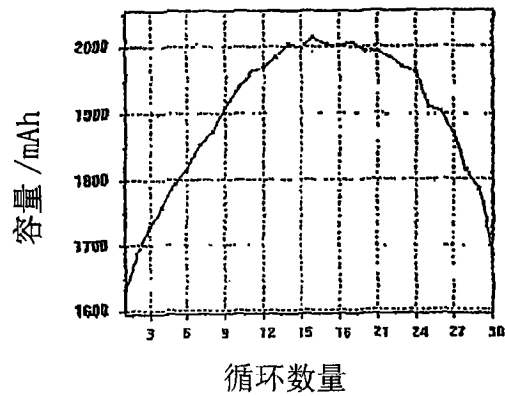


图 15

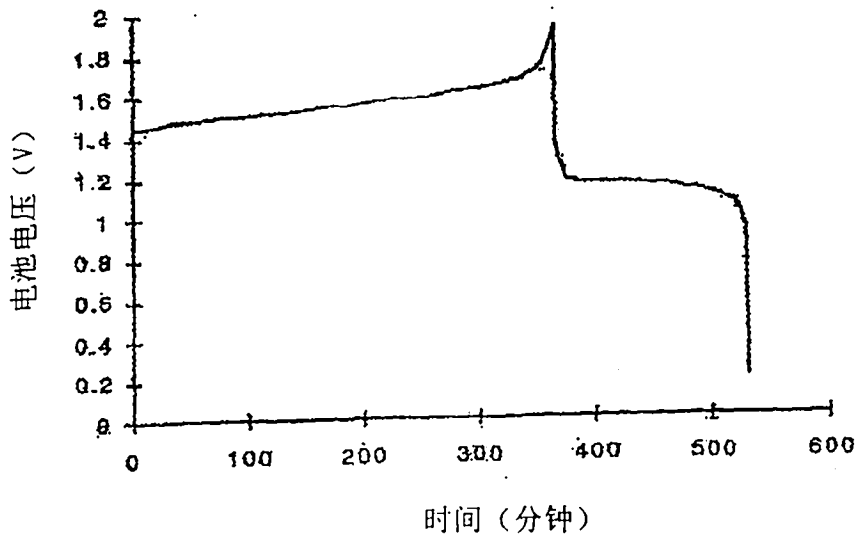


图 16(a)

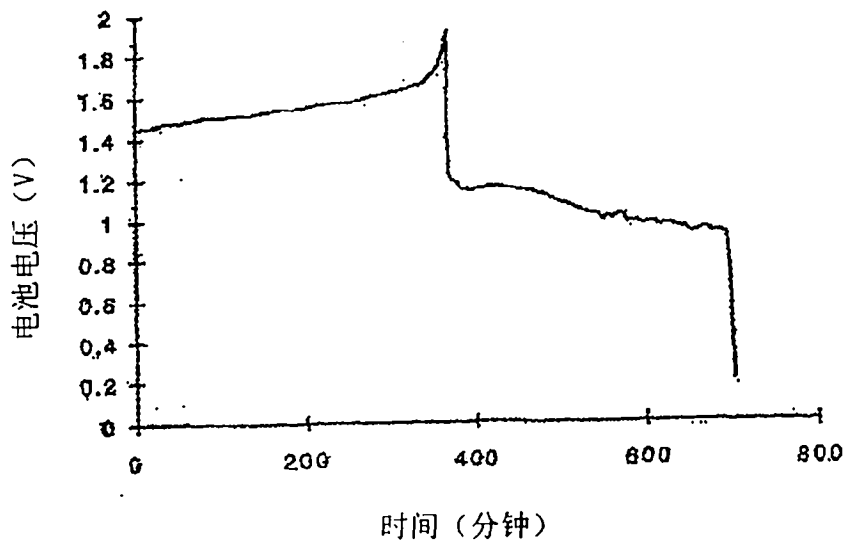


图 16(b)