



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104218248 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201310214768.4

(56)对比文件

US 2005/0084739 A1, 2005.04.21,

CN 102479968 A, 2012.05.30,

Li.B等.Bismuth Nanoparticle

Decorating Graphite Felt as a High-
Performance Electrode for an All-Vanadium
Redox Flow Battery.《Nano Letters》.2013, 第
13卷(第3期),

(22)申请日 2013.05.31

审查员 何璧

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104218248 A

(43)申请公布日 2014.12.17

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72)发明人 刘涛 张华民 李先锋 杨晓飞

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/92(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种双功能负极及其作为全钒液流储能电
池负极的应用

(57)摘要

一种全钒液流储能电池用双功能负极，包括
碳素基体材料和其表面修饰的含Bi电催化剂。这
种电极适用于全钒液流储能电池的负极，可以极
大地提高电极材料对V²⁺/V³⁺氧化还原反应的电
催化活性和电化学可逆性，减小电荷转移电阻；
还具有高的析氢过电位，可以抑制析氢反应的发
生，延长电池的工作寿命。本发明提高了全钒液
流储能电池的电压效率和能量效率，从而提高了
其工作电流密度，使得相同输出功率的电池重
量、体积以及成本均大大降低。

1. 一种双功能负极在全钒液流储能电池中的应用,其特征在于:所述双功能负极作为全钒液流储能电池负极用于全钒液流储能电池中,全钒液流电池中正极电解液为1.5M VO^{2+} 的3M H_2SO_4 溶液,负极电解液为1.5M V^{3+} 的3M H_2SO_4 溶液,正极材料表面未修饰有Bi电催化剂;所述双功能负极是以碳素材料作为基体,在其表面修饰有含Bi电催化剂,所述双功能负极通过浸渍法、电化学沉积法或者化学镀法将含Bi电催化剂制备于基体表面,形成含Bi电催化剂层;所述含Bi电催化剂于基体上的沉积量为双功能负极的0.05-10wt%;

所述浸渍法制备:将基体材料浸渍在浓度为0.005-0.05M三氧化二铋、Bi金属盐或Bi卤化物的无机或有机溶液中,搅拌或超声分散后取出,放入干燥箱中干燥,干燥后的材料可直接用作全钒液流储能电池的负极,也可在惰性气氛下升温至400-800℃,通 H_2 恒温反应0.1-3h,将 Bi^{3+} 还原成Bi,再在惰性气氛下冷却至室温制成双功能负极;

所述Bi金属盐为硫酸铋、硝酸铋、磷酸铋、甲酸铋或乙酸铋;Bi卤化物为氟化铋、氯化铋、溴化铋或碘化铋;无机溶液为硝酸、硫酸、盐酸或磷酸溶液;有机溶液为乙二醇、甲酸、乙酸溶液;惰性气体为氮气、氩气或氦气中的一种或它们的混合气体;

所述电化学沉积法制备:电沉积溶液中 Bi^{3+} 浓度为0.001-0.2M,基体材料作为工作电极,对电极为Bi板、石墨板或铂电极,采用直流电化学沉积,电流密度为2-200mA/cm²,沉积时间为2s-30min;

所述化学镀法制备:将基体材料放入预浸液中,室温浸泡1-30min,放入胶体钯活化液中活化处理2-30min,用去离子水洗涤;放入解胶液为盐酸10-500ml L⁻¹中处理1-10min,去离子水洗涤至pH为7.0;然后放入镀液中进行化学镀,通过氨水调节镀液pH为9-10,镀液温度维持在70-90℃,化学镀时间为1-10min;

所述预浸液组成为氯化亚锡:4-100g L⁻¹,盐酸:10-500ml L⁻¹;活化液组成为氯化钯:0.1-2g L⁻¹,氯化亚锡:4-100g L⁻¹,锡酸钠:10-200g L⁻¹,盐酸:10-500ml L⁻¹;镀液组成为氯化铋:3-100g L⁻¹,次磷酸钠:2-100g L⁻¹,柠檬酸钠:3-100g L⁻¹,氯化铵:5-200g L⁻¹。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述含Bi电催化剂为Bi单质、 Bi_2O_3 、Bi卤化物或Bi金属盐中的一种或二种以上。

3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述Bi卤化物为氟化铋、氯化铋、溴化铋或碘化铋。

4. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述Bi金属盐为硫酸铋、硝酸铋、磷酸铋、甲酸铋或乙酸铋。

5. 根据权利要求1或2所述的应用,其特征在于:所述含Bi电催化剂的颗粒尺寸为1nm-5μm。

6. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述碳素材料为碳毡、石墨毡、碳纸或碳布中的一种或它们中二种以上的复合体。

7. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述含Bi电催化剂于基体上的沉积量为双功能负极的0.1-5wt%。

8. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述含Bi电催化剂于基体上的沉积量为双功能负极的0.2-3wt%。

9. 根据权利要求1或2所述的应用,其特征在于:所述含Bi电催化剂的颗粒尺寸为2-500nm。

一种双功能负极及其作为全钒液流储能电池负极的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学储能技术中的液流储能电池领域,特别涉及全钒液流储能电池的电极。

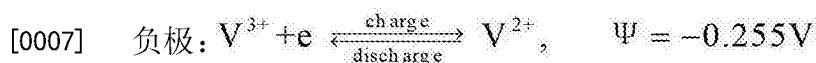
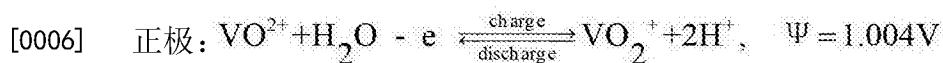
背景技术

[0002] 全钒液流储能电池因其具有输出功率和容量相互独立,系统设计灵活;能量效率高,寿命长,运行稳定性和可靠性高,自放电低;选址自由度大,无污染、维护简单,运营成本低,安全性高等优点,在规模储能方面具有广阔的发展前景,被认为是解决太阳能、风能等可再生能源发电系统随机性和间歇性非稳态特征的有效方法,在可再生能源发电和智能电网建设中有着重大需求。

[0003] 与普通化学电源电极的功能不同,全钒液流储能电池的电极是化学储能系统充、放电反应的场所,该种电池的电极本身不参与电化学反应,电解质溶液中的活性物质在电极表面接受或给出电子来完成电池化学反应,进行电能与化学能之间的转变而实现能量的存储或释放。

[0004] 目前,制约全钒液流储能电池商业化的主要限制就是成本问题。要降低其成本,主要解决方法有两个:一为降低各关键材料的成本,如离子交换膜、电解液、电极双极板的成本;一为提高电池运行的工作电流密度。因为工作电流密度的提高可以提高电池的功率密度,即可以用同样的电堆实现更大的功率输出,而且还可以减少储能系统的占地面积和空间,提高其环境适应能力及系统的可移动性,扩展液流储能电池的应用领域。然而,工作电流密度的提高会导致电压效率和能量效率的降低。为了在不降低能量效率的前提下提高电池的工作电流密度,就需要尽可能地减小电池极化,即欧姆极化、电化学极化和浓差极化,降低电压损耗。

[0005] 全钒液流电池以溶解于一定浓度硫酸溶液中的不同价态钒离子为电池充放电时正负极电极反应的活性物质。电池隔膜允许H⁺离子自由通过,而限制V⁺离子的通过。电极反应方程式如下:



[0008] 电极作为液流储能电池的关键部件之一,其性能对液流储能电池的影响极大。电极的电催化活性直接决定电化学反应的本征反应速率,在极大程度上影响着电池的工作电流密度和能量效率。

[0009] 传统液流电池中正负极使用相同的碳素材料,并使用相同的改性方法去处理电极材料。而实际上,由于正负极上的氧化还原反应是不同的,碳材料对正负极氧化还原电对的电催化活性也不同,因此正负极材料应该区别对待。研究表明全钒液流电池的正极极化并不大,其电化学极化主要由负极极化组成,因此针对正极的改性意义不大,应将研究重点放在负极改性上。

[0010] 此外,全钒液流电池在工作时,尤其是在高电流密度下工作时,负极很容易出现析氢反应,吸附在电极表面的氢原子能够渗入电极并在电极内扩散,造成氢鼓泡、氢脆等损害,严重影响电池的工作寿命。因此,要尽量避免析氢反应的发生。

[0011] 目前已公开的专利文献中针对减小液流储能电池电化学极化和抑制析氢反应的方法主要有:

[0012] (1)对电极材料如石墨毡、碳纸等进行氧化改性处理,在碳纤维表面修饰含氧官能团,提高电极的电催化活性,减小电池的电化学极化,如专利CN101465417A和CN101182678A中公开的对石墨毡进行电化学氧化的方法。

[0013] (2)对电极材料如石墨毡、碳纸等进行金属化处理,即在碳纤维表面上修饰金属离子,如Sun等(Sun, B. T.; Skyllas-Kazacos, M. Chemical Modification and Electrochemical Behavior of Graphite Fiber in Acidic Vanadium Solution. *Electrochim. Acta* 1991, 36, 513–517.)在碳纤维表面上修饰了Mn²⁺、Te⁴⁺、In³⁺和Ir³⁺等,发现Ir³⁺对电极材料的电催化活性的提高最有作用,但由于贵金属的使用造成电极的成本偏高,故而并不适合大规模应用。

[0014] (3)在电解液中添加一些氧化还原反应电位低于V²⁺/V³⁺反应电位的其他元素,如Cr³⁺、Zn²⁺等(专利WO2011136256A1),该方法通过单纯提高负极的可充电容量限制了负极的局部过充电以抑制副反应的发生。然而由于即使没有过充电发生,析氢反应也会伴随着V²⁺/V³⁺反应同时进行,因此该方法并不会减少析氢。

发明内容

[0015] 本发明旨在提供一种双功能负极及其作为全钒液流储能电池负极的应用。

[0016] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0017] 一种全钒液流储能电池用双功能负极,包括碳素基体材料和其表面修饰的含Bi电催化剂,其为一种全钒液流储能电池负极用高活性高析氢过电位电极,其具有高电催化活性,能够降低液流储能电池的电化学极化,提高电池的工作电流密度;并具有高的析氢过电位,可以抑制析氢,提高电池在高工作电流密度下的寿命。

[0018] 其中,

[0019] 所述碳素基体材料为炭毡、石墨毡、碳纸和碳布或者它们的结合体;

[0020] 所述含Bi电催化剂为Bi单质、Bi₂O₃、Bi卤化物、Bi金属盐;

[0021] 所述Bi卤化物为氟化铋、氯化铋、溴化铋或碘化铋;

[0022] 所述Bi金属盐为硫酸铋、硝酸铋、磷酸铋、甲酸铋或乙酸铋;

[0023] 所述含Bi电催化剂的担载量质量比为0.05–10%,优选地,为0.1–5%,更优选地,为0.2–3%;

[0024] 所述含Bi电催化剂的颗粒尺寸为1nm–5μm,优选地,为2–500nm;

[0025] 所述高电催化活性电极可通过浸渍法制备:

[0026] 将碳素基体材料浸渍在溶有一定浓度三氧化二铋、Bi金属盐或Bi卤化物的无机或有机溶液中,搅拌或超声分散后取出,放入干燥箱中干燥。干燥后的碳素基体材料可直接用作全钒液流储能电池的负极,也可在惰性气氛下升温至400–800℃,优选500–600℃,通H₂恒温反应0.1–3h,将Bi³⁺还原成Bi,再在惰性气氛下冷却至室温制成全钒液流储能电池负极用

电极材料。

- [0027] 所述Bi金属盐为硫酸铋、硝酸铋、磷酸铋、甲酸铋或乙酸铋；
- [0028] 所述Bi卤化物为氟化铋、氯化铋、溴化铋或碘化铋；
- [0029] 所述无机溶液为硝酸、硫酸、盐酸或磷酸溶液；
- [0030] 所述有机溶液为乙二醇、甲酸、乙酸溶液；
- [0031] 所述惰性气体为氮气、氩气或氦气中的一种或它们的混合气体。
- [0032] 可替换地，所述高电催化活性电极可通过电化学沉积法制备：
 - [0033] 电沉积溶液中Bi³⁺浓度为0.001–0.2M，碳素基体材料作为工作电极，对电极为Bi板、石墨板或铂电极，采用直流电化学沉积，电流密度为2–200mA/cm²，优选地，为10–80mA/cm²；沉积时间为2s–30min，优选地，为5s–1min。
 - [0034] 可替换地，所述高电催化活性电极也可通过化学镀法制备：
 - [0035] 将碳素基体材料放入预浸液中，室温浸泡1–30min，优选2–10min；放入胶体钯活化液中活化处理2–30min，优选5–10min，用去离子水洗涤；放入解胶液(盐酸10–500ml L⁻¹)中处理1–10min，去离子水洗涤至pH为7.0左右；然后放入镀液中进行化学镀，通过氨水调节镀液pH为9–10，镀液温度维持在70–90°C，化学镀时间为1–10min。
 - [0036] 所述预浸液组成为氯化亚锡：4–100g L⁻¹，盐酸：10–500ml L⁻¹；
 - [0037] 所述活化液组成为氯化钯：0.1–2g L⁻¹，氯化亚锡：4–100g L⁻¹，锡酸钠：10–200g L⁻¹，盐酸：10–500ml L⁻¹；
 - [0038] 所述镀液组成为氯化铋：3–100g L⁻¹，次磷酸钠：2–100g L⁻¹，柠檬酸钠：3–100g L⁻¹，氯化铵：5–200g L⁻¹。
 - [0039] 所述双功能负极作为全钒液流储能电池负极用于全钒液流储能电池中。
 - [0040] 本发明具有如下优点：
 - [0041] (1)采用本发明的双功能负极，由于碳材料表面担载了纳米Bi电催化剂，提高了析氢过电位，可以抑制析氢，减少副反应，延长电池工作寿命。
 - [0042] (2)采用本发明的双功能负极，由于碳材料表面担载了纳米Bi电催化剂，极大地提高了电极材料V²⁺/V³⁺氧化还原反应的电催化活性和电化学可逆性，减小了电荷传递电阻，提高了全钒液流储能电池的电压效率和能量效率。
 - [0043] (3)采用本发明双功能负极的全钒液流储能电池，在能量效率保持在80%以上的前提下，工作电流密度可以提高到120mA/cm²，使得相同输出功率的电池重量、体积以及成本均大大降低。
 - [0044] (4)本发明的电极制备方法简单，所使用的材料为廉价易得的碳素材料和价格并不十分昂贵的Bi金属盐，具有商业化推广应用价值。

附图说明

- [0045] 图1是本发明实施例1中Bi修饰碳毡和比较例1中碳毡的循环伏安曲线图，扫描速率：10mV/s；
- [0046] 图2是采用本发明实施例1中负极和比较例1中电极的全钒液流单电池在80mA/cm²时的充放电曲线；
- [0047] 图3是采用本发明实施例1中负极和比较例1中电极的全钒液流单电池在不同电流

密度时的电压效率；

[0048] 图4是采用本发明实施例1中负极和比较例1中电极的全钒液流单电池在不同电流密度时的能量效率；

[0049] 图5是本发明实施例1中全钒液流单电池在140mA/cm²时和比较例1中全钒液流单电池在80mA/cm²时电压效率的循环曲线图；

[0050] 图6是本发明实施例1中全钒液流单电池在140mA/cm²时和比较例1中全钒液流单电池在80mA/cm²时能量效率的循环曲线图。

具体实施方式

[0051] 下面通过具体实施例详述本发明。

[0052] 实施例1

[0053] 将一定尺寸的炭毡浸渍在0.01M Bi (NO₃)₃的HNO₃溶液中，超声分散30min后取出，放入干燥箱中105℃干燥10h，然后将担载有Bi (NO₃)₃的炭毡在氮气气氛中升温至600℃，通入H₂恒温反应1h，将Bi³⁺还原成Bi，再在氮气气氛下冷却至室温，使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为1%。

[0054] 为测试钒离子氧化还原电对在Bi修饰炭毡表面的电化学活性，对实施例1制备的Bi修饰炭毡进行了循环伏安测试。以Bi修饰炭毡作为工作电极，无孔石墨板作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极，采用的电化学测试仪器为上海辰华公司的CHI612型电化学工作站。配制浓度为0.1M V (II) + 0.1M V (III) + 3M H₂SO₄的电解液，对V (II) / V (III) 电对在Bi修饰炭毡表面的电化学活性进行研究，扫描范围分别为-0.7V～-0.2V，扫描速率为10mV/s。本实施例中Bi修饰炭毡的循环伏安曲线如图1所示，比较Bi修饰炭毡和比较例中未改性炭毡上V (II) / V (III) 的电化学氧化、还原峰位置和峰电流大小可知，Bi修饰炭毡较比较例中未改性炭毡具有明显提高的电催化活性及电化学可逆性。

[0055] 从实施例1中制备的Bi修饰炭毡上切取尺寸为8cm×6cm×0.6cm的炭毡作为负极，使用未修饰Bi的炭毡作为正极组装成单电池，进行充放电性能测试。正极电解液为1.5M VO²⁺的3M H₂SO₄溶液60ml，负极电解液为1.5M V³⁺的3M H₂SO₄溶液60ml。其在80mA/cm²时的充放电曲线如图2所示，从中可以看出，Bi修饰炭毡较比较例中未改性炭毡具有较低的初始充电电压和较高的初始放电电压。Bi修饰炭毡单电池在不同电流密度下的电池效率如图3和图4所示，电流效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)总结在表1中。与比较例中未改性炭毡相比，本实施例中Bi修饰炭毡单电池的电压效率在80mA/cm²的电流密度下从86.8%提高到了89.6%，能量效率能达到84.4%；在120mA/cm²的高电流密度下电压效率从80.3%提高到了86%，能量效率提高到81.8%，电流密度越高，提高效果越显著。该电池的电压效率和能量效率的循环曲线图如图5和图6所示，与比较例1中相比，在300个循环内，其电压效率和能量效率均无明显衰减。

[0056] 表1各实施例中使用Bi修饰碳材料作为负极的单电池和比较例中单电池在不同电流密度时的电池效率

[0057]

电流密度 (mA·cm ⁻²)	80 mA·cm ⁻²			100 mA·cm ⁻²			120 mA·cm ⁻²		
	CE (%)	VE (%)	EE (%)	CE (%)	VE (%)	EE (%)	CE (%)	VE (%)	EE (%)
实施例 1	94.3	89.6	84.4	95	87.4	83.0	95.1	86.0	81.8
实施例 2	94.3	89.3	84.2	94.9	87.6	83.1	95.4	85.6	81.7
实施例 3	94.6	88.9	84.2	95.3	86.9	82.8	95.7	84.8	81.1
实施例 4	94.4	91.0	85.8	94.4	89.3	84.3	94.8	87.4	82.9
比较例 1	94.9	86.8	82.4	95.3	83.8	79.9	95.6	80.3	76.8
比较例 2	94.5	86.9	82.1	95	84.1	79.9	95.3	80.8	77
比较例 3	94.4	88.2	83.3	94.6	85.7	81.1	95.3	83.4	79.4

[0058] 比较例1

[0059] 采用永登宏伟碳素新材料有限公司生产的炭毡作为比较例,该炭毡未经任何处理,切取尺寸为8cm×6cm×0.6cm的炭毡作为正负极组装成单电池,进行充放电性能测试。正极电解液为1.5M V²⁺的3M H₂SO₄溶液60ml,负极电解液为1.5M V³⁺的3M H₂SO₄溶液60ml。其在不同电流密度下的电池效率如表1所示。

[0060] 比较例2

[0061] 从实施例1中制备的Bi修饰炭毡上切取尺寸为8cm×6cm×0.6cm的炭毡作为正极,使用未修饰Bi的炭毡作为负极组装成单电池,组装成单电池,进行充放电性能测试。正极电解液为1.5M V²⁺的3M H₂SO₄溶液60ml,负极电解液为1.5M V³⁺的3M H₂SO₄溶液60ml。其在不同电流密度下的电池效率如表1所示,电压效率(VE)和能量效率(EE)与比较例1中基本相同。

[0062] 比较例3

[0063] 从实施例1中制备的Bi修饰炭毡上切取尺寸为8cm×6cm×0.6cm的炭毡作为正负极组装成单电池,进行充放电性能测试。正极电解液为1.5M V²⁺的3M H₂SO₄溶液60ml,负极电解液为1.5M V³⁺的3M H₂SO₄溶液60ml。其在不同电流密度下的电池效率如表1所示,电压效率(VE)和能量效率(EE)比只是负极使用Bi修饰碳毡的单电池的效率低。

[0064] 实施例2

[0065] 电沉积溶液由12g/L BiCl₃、55g/L酒石酸、100g/L甘油和45g/L氯化钠溶液组成,溶液的pH值用稀盐酸调至1.0左右。将一定尺寸的炭毡作为工作电极,对电极为石墨板,采用直流电化学沉积,电流密度为10mA/cm²,沉积时间为10s。使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为1%。

[0066] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰炭毡作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为89.3%和84.2%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在85.6%和81.7%。

[0067] 实施例3

[0068] 将一定尺寸的石墨毡浸渍在0.02M Bi (NO₃)₃的乙二醇溶液中,超声分散30min后取出,放入干燥箱中200℃干燥10h,然后将担载有Bi (NO₃)₃的石墨毡在氮气气氛中升温至500℃,通入H₂恒温反应2h,将Bi³⁺还原成Bi,再在氮气气氛下冷却至室温,使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为2%。

[0069] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰石墨毡作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为88.9%和84.2%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在84.8%和81.1%。

[0070] 实施例4

[0071] 将一定尺寸的碳纸浸渍在0.005M BiCl₃的HCl溶液中,超声分散60min后取出,放入干燥箱中105℃干燥10h,然后将担载有BiCl₃的碳纸在氩气气氛中升温至550℃,通入H₂恒温反应0.5h,将Bi³⁺还原成Bi,再在氩气气氛下冷却至室温,使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为0.8%。

[0072] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本发明Bi修饰碳纸作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为91.0%和85.8%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在87.4%和82.9%。

[0073] 实施例5

[0074] 将一定尺寸的炭毡放入由20g L⁻¹氯化亚锡和200ml L⁻¹盐酸组成的预浸液中,室温浸泡10min;继而放入由1g L⁻¹氯化钯、20g L⁻¹氯化亚锡、40g L⁻¹锡酸钠和100ml L⁻¹盐酸组成的胶体钯活化液中活化处理10min,用去离子水洗涤;再放入100ml L⁻¹的盐酸解胶液中处理5min,去离子水洗涤至pH为7.0左右;然后放入由10g L⁻¹氯化铋、20g L⁻¹次磷酸钠、20g L⁻¹柠檬酸钠和40g L⁻¹氯化铵组成的镀液中进行化学镀,通过氨水调节镀液pH为9~10,镀液温度维持在80℃,化学镀时间为2min。最后得到Bi修饰的炭毡,使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为2%。

[0075] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰炭毡作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为91.5%和86.2%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在87.8%和83.3%。

[0076] 实施例6

[0077] 将一定尺寸的炭毡浸渍在0.02M Bi (NO₃)₃的HNO₃溶液中,超声分散30min后取出,放入干燥箱中105℃干燥10h,然后将担载有Bi (NO₃)₃的炭毡在空气气氛中升温至600℃恒温反应1h,使Bi (NO₃)₃分解成Bi₂O₃,然后冷却至室温,使用电子天平称重确定Bi₂O₃的担载量质量比为3%。

[0078] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰炭毡作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为89.5%和84.3%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在85%和81.2%。

[0079] 实施例7

[0080] 将一定尺寸的石墨毡浸渍在0.05M Bi₂ (SO₄)₃的H₂SO₄溶液中,超声分散60min后取出,放入干燥箱中120℃干燥10h,使用电子天平称重确定Bi₂ (SO₄)₃的担载量质量比为4%。

[0081] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰石墨毡作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为89.3%和84.5%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在84.7%和81%。

[0082] 实施例8

[0083] 将一定尺寸的炭毡浸渍在0.02M BiCl₃的HCl溶液中,超声分散30min后取出,放入干燥箱中105℃干燥10h,使用电子天平称重确定BiCl₃的担载量质量比为3%。

[0084] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰炭毡作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为89.6%和84.8%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在85%和81.5%。

[0085] 实施例9

[0086] 电沉积溶液为0.05M Bi₂(SO₄)₃的H₂SO₄溶液。将一定尺寸的碳布作为工作电极,对电极为石墨板,采用直流电化学沉积,电流密度为40mA/cm²,沉积时间为300s。使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为4%。

[0087] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰碳布作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为88.2%和83.7%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在83.8%和80.6%。

[0088] 实施例10

[0089] 将一定尺寸的碳纸放入由40g L⁻¹氯化亚锡和100ml L⁻¹盐酸组成的预浸液中,室温浸泡2min;继而放入由1g L⁻¹氯化钯、40g L⁻¹氯化亚锡、77.5g L⁻¹锡酸钠和300ml L⁻¹盐酸组成的胶体钯活化液中活化处理8min,用去离子水洗涤;再放入100ml L⁻¹的盐酸解胶液中处理4min,去离子水洗涤至pH为7.0左右;然后放入由20g L⁻¹氯化铋、20g L⁻¹次磷酸钠、10g L⁻¹柠檬酸钠和35g L⁻¹氯化铵组成的镀液中进行化学镀,通过氨水调节镀液pH为9,镀液温度维持在80℃,化学镀时间为2min。最后得到Bi修饰的碳纸,使用电子天平称重确定Bi的担载量质量比为3%。

[0090] 单电池组装评测条件同实施例1,与实施例1不同之处在于:采用本实施例Bi修饰碳纸作为负极的全钒液流电池,电流密度为80mA/cm²时,电压效率和能量效率分别为91.8%和86.3%;电流密度提高到120mA/cm²时,电压效率和能量效率仍然保持在87.4%和83.1%。

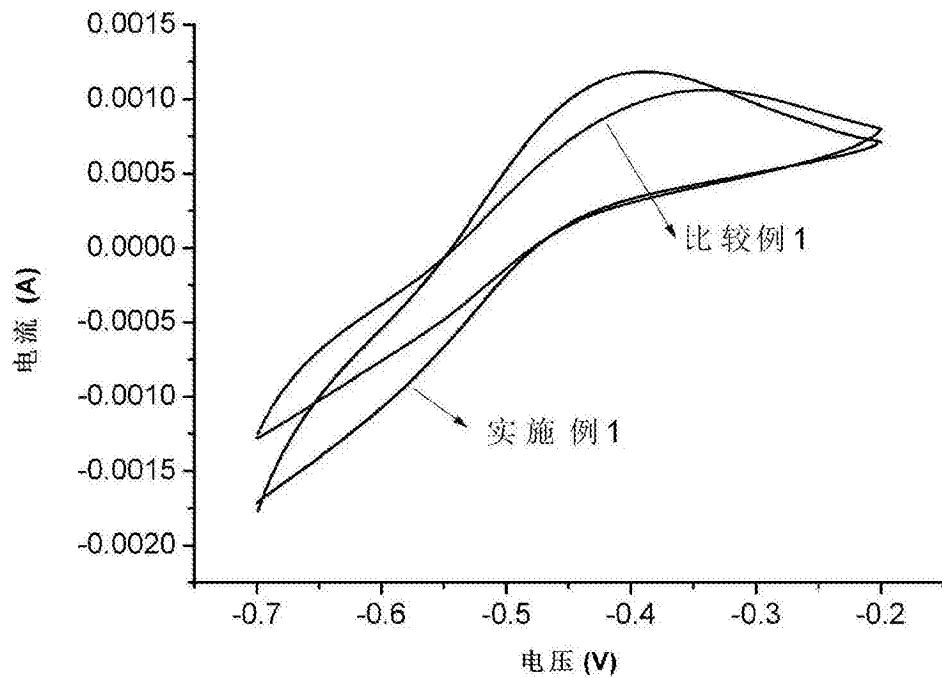


图1

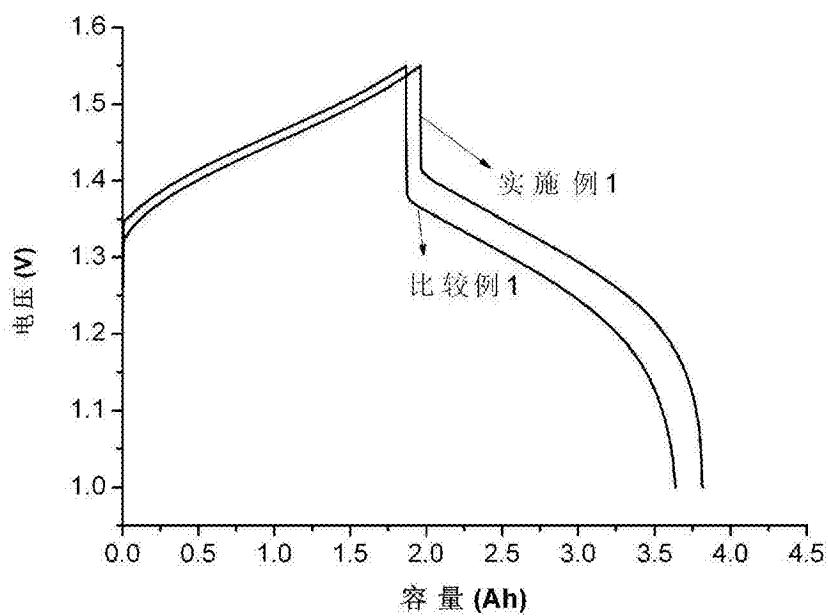


图2

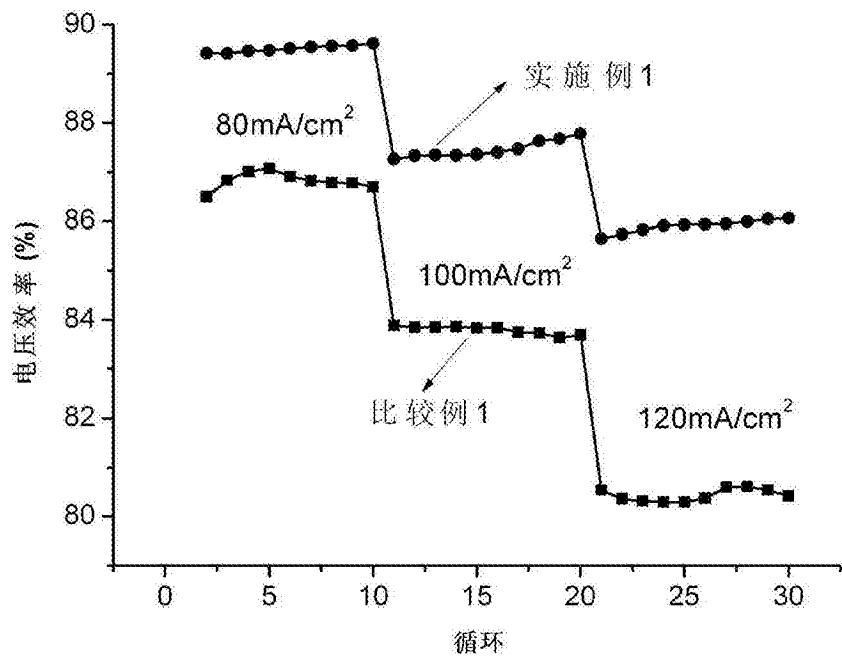


图3

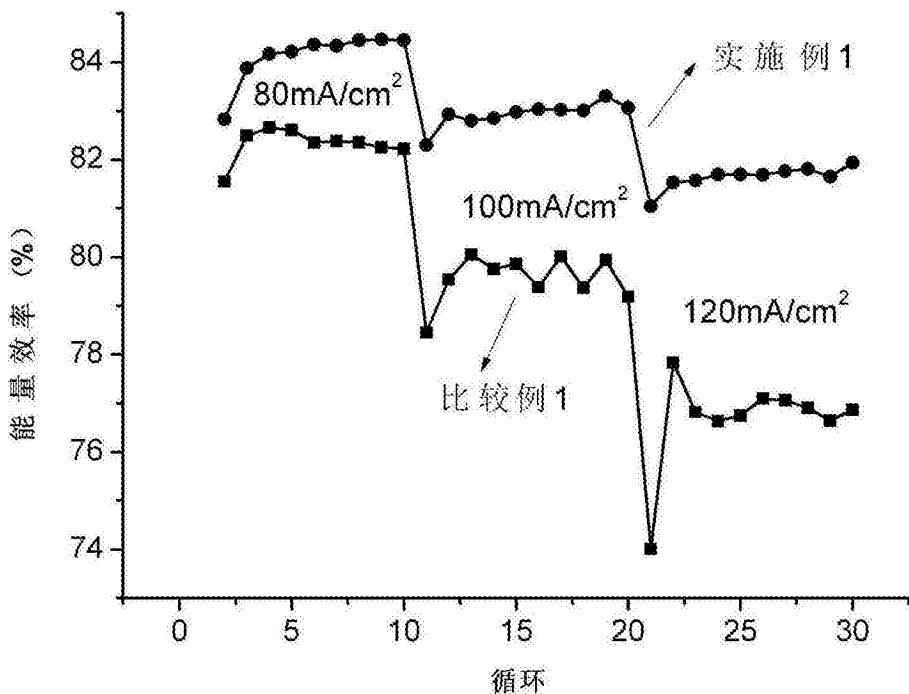


图4

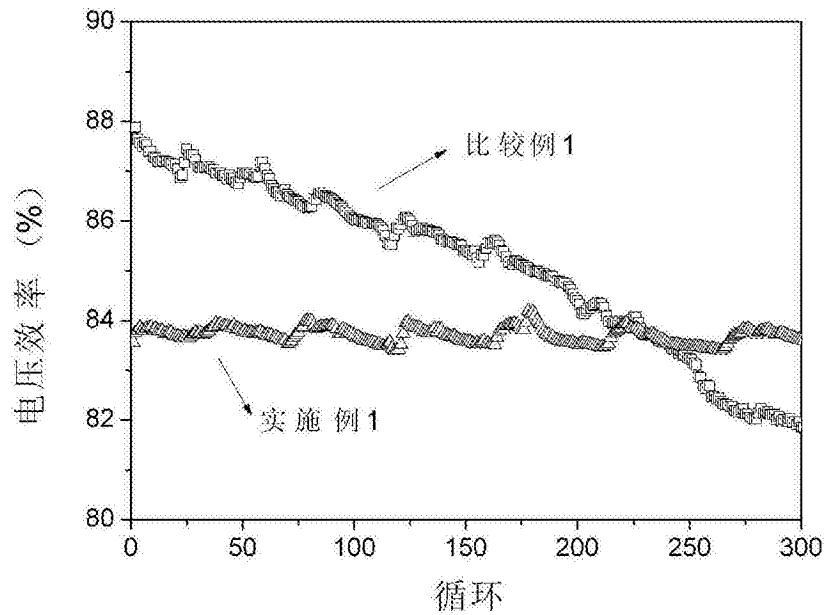


图5

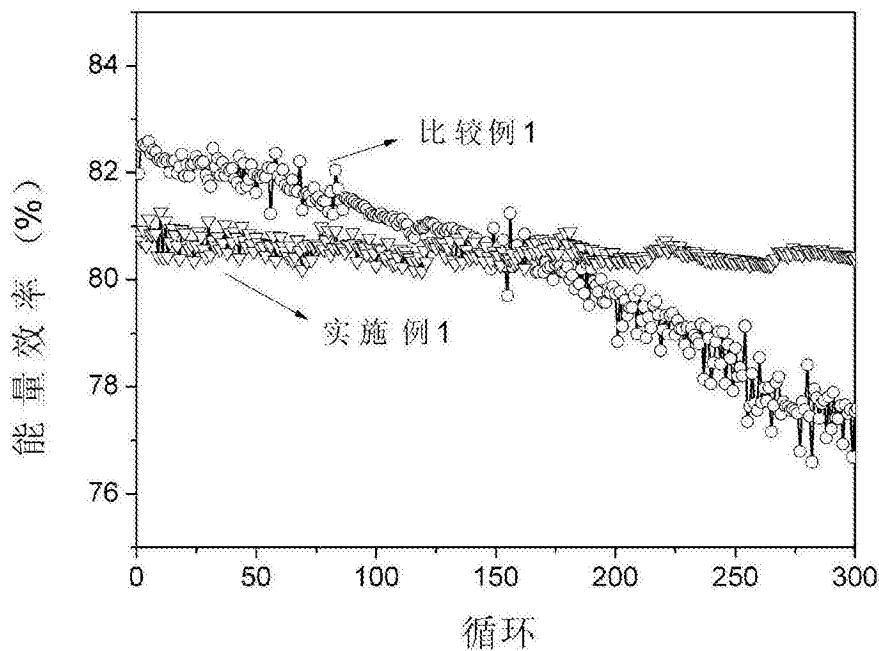


图6