

《催化学报》中文综述、观点或视角模板

基于可再生燃料实现高密度电化学储能与可再生燃料

夏兰¹, 陈政^{1,2,*}

¹ 宁波诺丁汉大学, 浙江省宁波市, 315100

² 英国诺丁汉大学 (英国校区), 诺丁汉郡, 诺丁汉市, 省名市名邮编-NG7 2RD

中文摘要: 化石燃料的日渐枯竭以及因 CO₂ 气体排放引起的全球气候变暖等问题日益引起人们的重视。寻找更高效、安全且价廉的电化学储电和发电装置是关键。利用弃风、弃光等可再生能源的电能, 以高温熔盐为电解质, 将氧化物转化为可再生燃料即电能转化为化学能技术已成为近几年氧化物特别是 CO₂ 固定和资源化技术的研究热点; 同时, 通过熔融盐基燃料电池技术将可再生燃料中化学能转化为电能, 具有高效、清洁且燃料范围广泛的优点。本文将围绕季节储能和区域储能的需要, 主要阐述通过熔盐电化学方法实现可再生燃料的制备-利用技术的可行性和初期研究结果, 主要包括氧化物转化为可再生燃料、可再生燃料转化电能 (直接固体燃料电池) 以及可逆的直接固体燃料电池三个方面。

关键词: 熔盐; 电化学; 可再生燃料; 燃料电池; 二氧化碳

收稿日期: 2022-05-15. 接收日期: 2022-05-15.

*联系人: 陈政. Tel: +86(0574)88180000(9696); E-mail: george.chen@nottingham.ac.uk.

基金来源: 国家自然科学基金(批准号 21503246); 宁波市科技项目 (“3315 计划”, No. 2014A35001-1) 和浙江省自然科学基金 (No. LY19B03004) 资助。

High Density Electrochemical Energy Storage via Regenerative Fuels

XIA Lan¹, CHEN Z. George^{1,2,*}

¹ Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Science and Engineering, University of Nottingham Ningbo China, Ningbo, 315100 China

² Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD UK

English Abstract: The ever-increasing consumption of finite resources of fossil oil-fuels resources and global environmental concerns have accelerated the efforts to develop efficient and affordable electrochemical energy storage and electricity production devices. Electrochemical reduction of oxides to fuels in molten salts using some-renewable energy sources like-such as solar and wind power is an effective way for converting electrical energy to chemical energy in fuel itself; this energy can be converted back to electricity when the fuel is electrochemically re-oxidized by-in fuel cells. These processes can be related with the molten salts enabled electrochemical cycling between oxides and solid fuels. Because solid fuels is-are a-fuel of high density and stable in air, it-is-they are suitable for long term storage and long

distance transportation. Therefore, we anticipate that the realization of concepts of “seasonal energy storage” (SES) and “regional energy storage” (RES). The purpose of SES is to store energy harvested in the sunny summer and reuse it in cold winter, whilst the RES aims to collect energy from remote deserts (sunlight to electricity) or mountains (wind to electricity) to urban areas. Preparation and application of the regenerative fuels using via electrochemically method-process in molten salts are discussed.

Key words: Molten salt; Electrochemistry; Regenerative Fuel; Fuel cell; Oxide

Received XXXX-XX-XX. Accepted XXXX-XX-XX. Published XXXX-XX-XX.

* Corresponding author. Tel: +86-574-88180000 (9696); E-mail: george.chen@nottingham.ac.uk

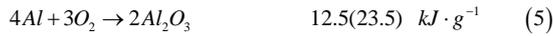
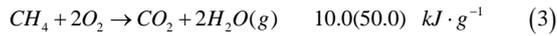
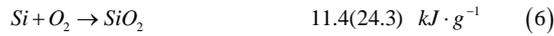
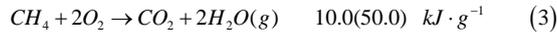
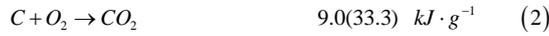
This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21503246), the Ningbo Municipal Government (3315 Plan and the IAMET Special Fund, 2014A35001-1) and Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China under Grant No. LY19B03004.

1. 前言

根据国家限制煤电、支持可再生能源发展的策略，风电和光伏发电仍将是未来相当长的一段时间内低碳发展和能源转型的主力军。随着我国风力发电装机量的快速增长，弃风限电现象更加突出^[1]，2017、2018年连续两年的年均弃风电量高达400亿千瓦时以上。发展高效储能技术是有效落实电力消纳、缓解弃风限电现象的关键。目前，许多国家已开发风电制氢储能技术，即通过利用弃风的风电将水电解制成氢气，将氢气压缩或液化后储存起来；当需要电能时，将氢气通过氢燃料电池等方式转换为电能。然而，由于氢气具有易燃易爆（在空气中的爆炸极限为4%~75%）且密度最小、熔沸点低等特殊性质，其储存运输和使用过程中面临一系列的技术、成本及安全等问题。因此，需要寻找其它易于运输、可长时间安全储存、能量密度高且使用方便的再生燃料来储存弃风、弃光等电能，发展大规模储能新技术。

电制氢储能技术实质上就是电变可再生燃料技术，将可再生的电转化为可再生燃料即氢气，以化学能的形式储存电能。从理论上讲，任何可以被氧化（与氧气或氮气反应）并释放化学能的物质都可以被叫做燃料，式1~7是常见燃料的氧化反应。

$$\frac{\text{能量转化反应}}{\text{可做功最高比能量 (} \Delta G, 1000^\circ\text{C, 圆括号中为忽略空气中氧气的质量)}} \\ \frac{\text{能量转化反应}}{\text{可做功最高比能量 (} \Delta G^\circ, 1000^\circ\text{C, 圆括号中为忽略空气中氧气的质量)}}$$



与氢能类似，利用**放弃**的风电等可再生能源、通过电化学方式将氧化产物如 Li_2O 、 CO_2 、 SiO_2 等还原，得到还原产物即燃料；当需要**供电的时候**，再将燃料氧化释放化学能**并**转换为电能，从而实现弃风弃光等电能的储存及利用。这些燃料都是由风、光电等可再生能源转化而来的，故可称之为“可再生燃料”。这些可再生燃料可以是金属基燃料如 Li 、 Mg 、 Fe 、 Al 、 Ti 等，也可以是含碳的气体或液体或固体燃料如固体碳、 CH_4 、 C_2H_6 、甲醇、乙醇等，甚至可以是非金属基燃料如 Si 、 B 等。利用**风电**、光电等可再生能源的电能，以高温熔盐为电解质的氧化物转化技术已成为近几年氧化物例如 CO_2 、 Fe_2O_3 固定和资源化技术的研究热点。该熔盐电解技术具有环保、反应速率快、转化效率高以及转化产物为高附加值燃料等优点。本文将围绕季节储能和区域储能的需要，主要阐述通过熔盐电化学方法实现可再生燃料的制备-利用技术的可行性和初期研究结果，主要包括氧化物转化为可再生燃料、可再生燃料转化电能（直接固体燃料电池）以及可逆的直接固体燃料电池三个方面。

2. 氧化物转化为可再生燃料: $A_xO_y \rightarrow xA + \frac{y}{2}O_2$

对于低熔点的锂、镁、铝、其他碱金属和碱土金属及其合金等，它们的提炼可以采用传统熔盐电解法，即通过电解溶有金属卤化物或氧化物的高温熔盐，控制电解槽温度高于金属熔点，液态金属产

物从电解槽的上部或下部连续产出得到。然而，对于钛、锆、钽等高熔点的金属冶炼，往往采用碱（土）金属高温还原这些金属卤化物的方法来制备相应的金属或合金，该生产工艺流程长、工序繁多、成本高等。为此，2000年，英国剑桥大学的三位科学家 Fray、Farthing 和 [Chen](#) (陈政)^[2]首先提出了在熔盐中直接电解还原固态氧化物提炼金属及合金的一种材料制备新方法，被称为 FFC 剑桥法（Fray-Farthing-Chen Cambridge Process，流程图如 1 所示）。其核心是将固体氧化物制成阴极，石墨为阳极，在低于金属熔点温度和熔盐分解电压的条件下进行电解，阴极固体氧化物得到电子被还原成金属（式 8），氧离子进入熔盐并迁移到石墨阳极放电，产生 CO、CO₂ 气体（式 9），总反应为式 12。该方法具有工艺流程简单、能耗低、环境友好的特点。这一研究成果报道了在 CaCl₂ 熔盐中直接电解固态二氧化钛制备金属钛，大幅度降低了金属钛及其合金的生产成本，引起了工业界和学术界的广泛关注。

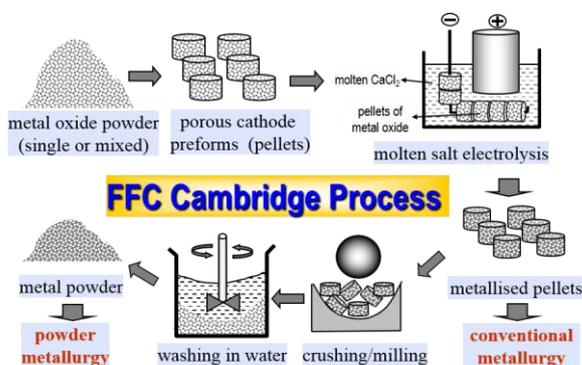


图 1 熔盐电解固态氧化物提炼金属新方法

Fig. 1. FFC Cambridge Process

英国剑桥大学于 2001 年基于该工艺成立了 Metalysis 公司，同年该公司获得英国著名投资大鳄 Neil Woodford 和澳大利亚锆石生产巨头 Iluka Resources 的 2000 万英镑投资，积极开发钛金属粉末用于航空航天以及汽车零部件的 3D 打印技术，并在 2006 年建成了 150 公斤级的 FFC 电解槽。在学术界，由于该工艺能够有效避免阴极枝晶的生长以及多价态金属离子的穿梭效应，国内外研究者们已成功制备了钛、铬、锆、钼、钒、钽、铌、镓、钨、稀土等金属或合金（如图 2），证实了 FFC 剑桥法是一种能耗低、环境友好的冶金技术。目前 FFC 剑桥法所用的阳极主要为石墨，产生温室气体二氧化碳及其一氧化碳等其他有害气体，产生二氧化碳还会生成碳酸根离子迁移至阴极还原而污染阴极产物。当阳极为惰性电极时，其阳极产生 O₂（如式 10），总反应为式 11，从而真正实现 FEC 剑桥法冶金工艺的绿色化。例如，以惰性镍基合金为阳极^[3]，固体氧化铁 Fe₂O₃ 制成阴极，同时为了避免高温氯化物熔盐的强腐蚀性，采用 Na₂CO₃-K₂CO₃ 熔盐为电解质，在 750℃ 制备了金属铁和氧气，真正实现了金属铁冶炼的零排放。

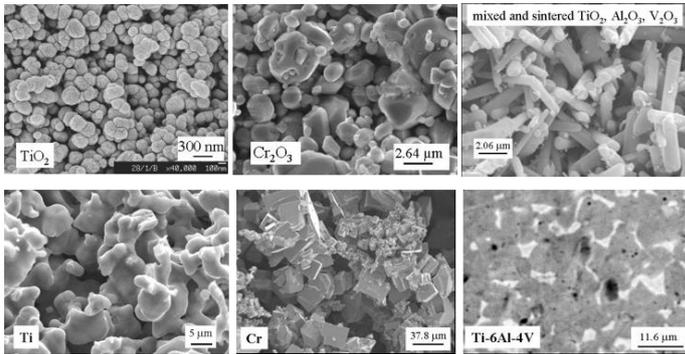
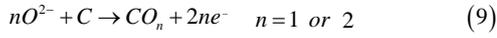


图2 FFC剑桥法用氧化物及其对应制备的金属SEM照片

Fig. 2. SEM images of some raw oxides and their corresponding metals and its alloy.

从热力学角度来讲,只要氧化物的分解电压低于所选熔盐的分解电压,氧化物就可能被电解还原。近年来,化石燃料大量燃烧造成二氧化碳排放增加,进而引起全球气候变暖的问题日益突出,开发捕获、资源化转化二氧化碳等固碳技术以实现 CO₂ 减排已成为当今世界各国政府和学术界的重大战略课题。大连化物所李灿课题组等受自然界中植物光合作用原理的启发,提出了利用太阳能光电催化实现了二氧化碳的转化,制成一氧化碳、甲醇、甲烷等燃料,但该光电催化制太阳能燃料过程中需要使用光催化的半导体催化剂且转化效率很低,现阶段还难以大规模应用。由于二氧化碳在熔盐中有一定的溶解能力,为其熔盐电解法转化提供了可能。早在 2006 年,本研究组就提出了一种同时利用太阳能发电提供电能和太阳能辐射热能加热熔盐的方法在熔盐中电解捕获二氧化碳的可行性报告,该方法引入了太阳能发电和太阳热加热的概念,完全绿色、无能耗,在阴极得到固态碳或 CO 或碳氢化合物,阳极收集氧气,如图 3 所示^[4]。之后, Licht 等^[5]首次对这一技术进行了实验验证,将 CO₂ 通入到熔融 Li₂CO₃ 电解质中,金属铂或镍为阴极,金属铂为阳极,在 750~950 °C 下 CO₂ 被转化还原为碳和 CO,太阳能利用效率高达 34%~50%。

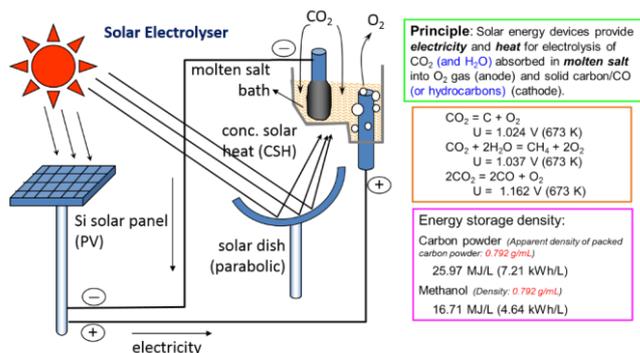
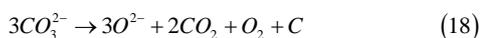
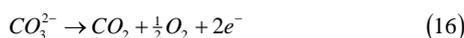


图 3 利用太阳能熔盐捕获二氧化碳

Fig. 3. Capture CO₂ totally using the sun's energy.

19 世纪初, 研究者们^[6]发现电解熔融碳酸盐, 在阴极表面上沉积了碳。本研究组在 CO₂ 或 N₂+CO₂ 气氛、540~700 °C、槽压为 3.0~5.0 V 的熔融 Li₂CO₃-K₂CO₃ 时电解出碳, 积极探索了 CO₂ 的转化过程^[7, 8], 并指出其反应机理如式 13~19。在阴极, 碳酸根阴离子得到电子生成碳和氧离子 (式 13), 生产的氧离子又与二氧化碳反应生成碳酸根离子 (式 14); 在阳极, 生成的氧离子失去电子生成氧气 (式 15), 同时, 碳酸根离子失去电子生产 CO₂ 和氧气 (式 16); 其总反应如式 17 和式 18。当在二氧化碳气氛时, 其总反应如式 19, 即二氧化碳直接转化为碳和氧气。



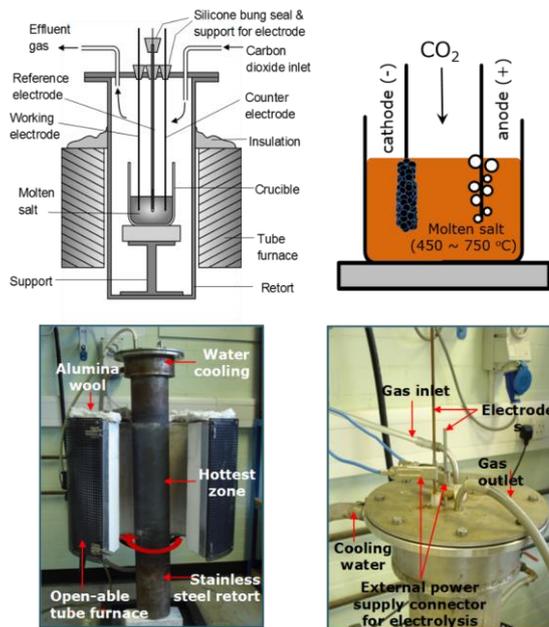


图 4 实验室二氧化碳转化熔盐电解法反应示意图及装置图

Fig. 4. The laboratory-scale conversion of carbon dioxide to solid carbon via molten carbonate electrolysis.

图 4 为现在实验室二氧化碳转化熔盐电解法反应示意图及实际装置图。熔盐电解法转化 CO_2 与熔盐电解质组分、电极种类、电极电位、工作温度、 CO_2 分压等息息相关^[7,8]，例如当熔盐温度较高 ($\geq 950\text{ }^\circ\text{C}$)， CO_2 的电解还原产物为 CO ^[5]。以卤化物为熔盐电解质时，需要加入氧化物或者碳酸盐作为碳源，增加二氧化碳的吸收。在 $450\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内，在 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 熔盐中，其阴极表面优先沉积碱金属而不沉积出碳；而在 Li_2CO_3 熔盐中，碳的沉积先于金属锂的析出，图 5 为在 $740\text{ }^\circ\text{C}$ Li_2CO_3 熔盐中不同槽压下软钢电极上电沉积碳的形貌^[9,10]。因此，熔融碳酸盐中锂离子的存在对 CO_2 熔盐转化为碳的过程至关重要^[11]。Ge 等^[12]报道了在 $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3$ 熔盐中，以惰性 Pt 为阳极、钨为阴极， CO_2 可以转化为无定形碳，但其形貌与组成受电解时间和 Li_2CO_3 含量的影响较小。Kawamura 等^[13]以熔融 $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{CO}_3$ 为电解质，在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.9\sim 1.1\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 恒电位下，铝阴极表面上成功沉积了一层致密的碳膜。然而，由于高温卤化物具有较强的腐蚀性，很难寻求一种稳定、有效、价格低廉的惰性阳极。因此，一般电解质选择较为温和、成本低廉的碳酸盐作为高温熔盐电解质。Kaplan 等^[14,15]发现在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 三元碳酸熔盐中，Ni 阴极材料沉积出碳材料，通过调节沉积电势可以得到不同类型的碳材料，可以为无定形碳或石墨或纤

维碳等。在碱金属碳酸盐熔融电解质中可以将 CO_2 还原为碳材料，随着沉积电流和温度的增加，碳材料的石墨化程度越高；低电流密度低温有利于沉积出无定形的碳材料^[16]。

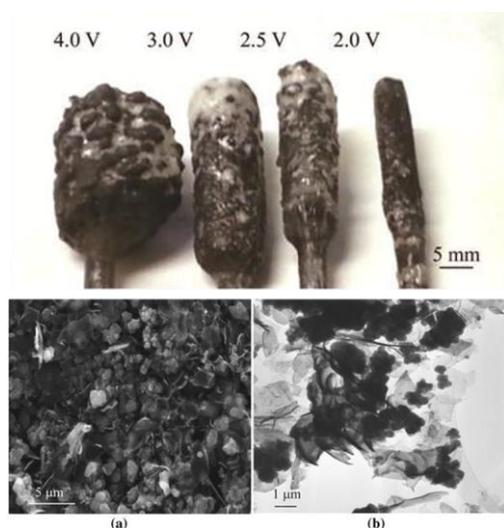


图 5 直径为5mm的软钢棒电极上在740 °C的熔融 Li_2CO_3 中不同槽压下的形貌及4.0V时沉积出的碳SEM和TEM照片^[10]

Fig. 5. Up: 5.0 mm diameter mild steel rod electrodes coated with deposited carbon after electrolysis in molten Li_2CO_3 at 740 °C and 2.0, 2.5, 3.0, and 4.0 V; down: SEM and TEM images of carbon deposited at 4.0 V in molten Li_2CO_3 at 740 °C under the CO_2 atmosphere.

研究者们利用二氧化碳熔盐电解法，以金属材料为阴极，在熔盐中采用电化学方法电解还原 CO_2 ，在阴极金属表面电沉积得到碳，从而起到金属表面渗碳的作用，以改善金属基底表面的耐腐蚀性和耐高温性能。Siambun 等^[17]考察了 800 °C 时 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ （摩尔比 4: 1）和 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ （摩尔比 1: 1）熔盐电解质中，以惰性 SnO_2 为阳极，在阴极软钢表面电渗碳，得到了厚度约为 0.6mm 的渗碳钢 Fe_3C 。另一方面，二氧化碳熔盐电解法过程制备的碳材料的表面功能团丰富以及较高的表面积，无疑是一高附加值燃料，可用作电极活性材料应用于超级电容器、锂离子电池等领域，开辟了二氧化碳固定和电化学资源化转化的新途径。研究发现，Groult 课题组^[18-20]采用 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 作为熔盐电解质，在 450~700 °C，镍片阴极电沉积碳粉的表面积高达 $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，将此碳粉作为锂离子电池的负极材料，其可逆容量为 1080 mAh g^{-1} ，相当于天然石墨可逆容量的三倍，显示出较高的储能性能。以 Ni 为阴极， SnO_2 为惰性阳极，在 500 °C 的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐、4 V 槽压时，Ni 阴极沉积了表面积为 $414\sim 616 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的无定形碳，此碳材料作为超级电容器的电极具有较好的电容性能，优于商品化活性炭的电容性能^[21]。发现，在 1 mol L^{-1} 硫酸溶液中，

电流密度为 0.2 A g^{-1} 时其电容可达 400 F g^{-1} 以上，甚至 2 A g^{-1} 电流密度时其电容仍 200 F g^{-1} 以上；同时，该碳粉对重金属离子 Cr(VI) [浓度为 100 ppm ， $\text{pH}=2.4$] 的吸附容量高达 98 mg g^{-1} ，去除率为 98.53% 以上，可以用于电镀、皮革等含 Cr 等重金属量较高的废水处理行业。

3. 直接固体燃料电池： $x\text{A} + \frac{y}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{A}_x\text{O}_y$

上述通过熔盐电解法制得的可再生燃料如碳、硅粉末、铁粉等可作储能电极材料用，但其化学能转化为电能的效率低。如何高效利用转化可再生燃料化学能转化为电能是分布式供能系统的关键。内燃机是一种将燃料所含化学能转化为机械能的动力机械，无疑是人类历史上的伟大发明，其发电效率高，可达到 40% 以上。目前内燃机燃料为汽油、柴油等含碳的液体传统化石燃料。随着石油等不可再生化石资源的枯竭以及 CO_2 温室气体引起全球环境恶化等问题的日渐凸显，采用电化学方法转化而来的可再生燃料无疑是内燃机替代燃料的理想选择。目前涉及用燃料粉末直接作为内燃机燃料的研究还很少，需要对原有内燃机进行改造以适合固体粉末作为燃料。McGill University 的 Jeffrey Bergthorson 等^[22]很早就提出铁粉末可以作为内燃机的替代燃料，提出了一种直接喷射式粉末内燃机概念（如图 6a），宣称该金属燃料粉末内燃机的能量密度和功率密度与传统内燃机接近。然而，这种构造的粉末内燃机其燃烧废物氧化物排出存在堵塞通道等问题。为了方便燃烧产物即各种氧化物的回收再生成燃料，他们于 2015 年又提出了一种金属基燃料的燃烧室概念（如图 6b），为可再生燃料的生成提供了源源不断的原料。

燃料的高效利用除了内燃机发电外，燃料电池是一种将燃料化学能直接转化为电能的能量转换装置，具有高效、清洁且燃料范围广泛的优点。其燃料状态可以是固体、液体或气体等。相比于内燃机发电，其没有热能中间体、不受卡诺循环限制，因此其转换效率高，可达 $50\sim 60\%$ 。传统燃料电池的电解质为水溶液体系，以氢气、 CO 、 CH_4 、甲醇等气体或液体为阳极燃料，其功率密度和能量转化效率均较高，但两极材料中均需要使用 Pt 、 Ru 等贵金属催化剂，催化剂存储量有限、价格昂贵且易吸附 CO 等引起催化剂中毒而导致催化剂活性降低，这些因素严重限制了传统燃料电池的大规模应用。同时，传统燃料电池的燃料为一些气体或者液体，对于碳、金属单质等固体燃料必须要选择其他类型的燃料电池。以熔融盐为电解质的直接固体燃料电池，其燃料可以是各种碳材料、铁粉末等固体，其来源广泛且廉价，储存方便、运输简单，且不存在潜在安全问题等。

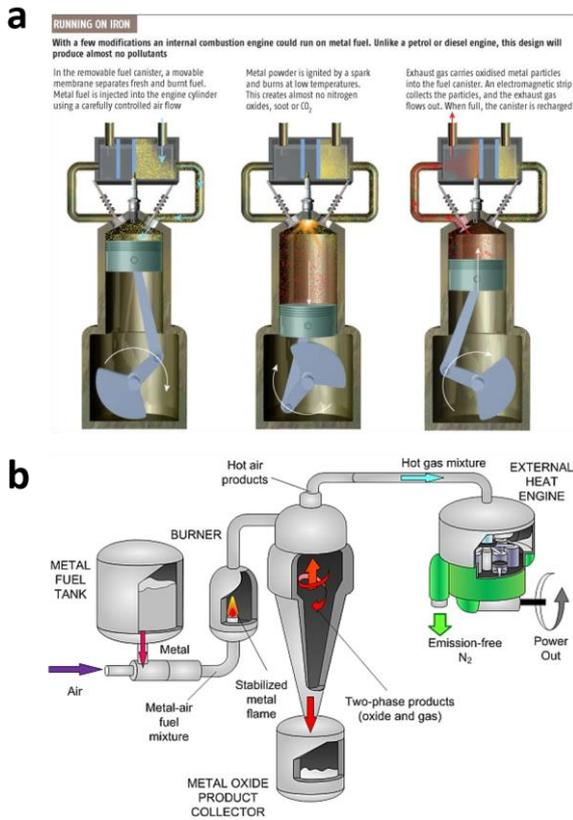


图 6 粉末内燃机的构造示意图^[22]

Fig. 6. Concept drawing of metal-fuelled internal-combustion engine.^[22]

19 世纪中叶，W. J. William 首次设计出了以熔融氢氧化物为电解质、各种碳材料为燃料的直接碳燃料电池（Direct Carbon Fuel Cell, DCFC）^[23,24]并制造出世界上第一个由 100 个单电池组成的直接碳燃料电池堆（如图 7a 和 7b）。其阳极为由经焙烧过的煤制成的碳棒，阴极为铁罐，以 400 °C 的熔融 NaOH 为电解质，空气为氧化剂，其电池堆的电流密度达 100 mA cm⁻¹、电输出功率为 1.0 kW。其工作原理是阳极碳材料失去电子发生氧化反应生成 CO₂，阴极氧化剂 O₂ 得到电子被还原为 O₂²⁻，其总反应为式 2 所示，即碳和氧气生成二氧化碳。之后很长一段时间直接碳燃料电池处于比较滞缓的发展状态。近几年，考虑到能源可持续性 & 环境保护等，全球各个研究机构及高校如美国 SANS 和斯坦福大学、英国安德鲁斯大学、我国的清华大学和哈尔滨工程大学等又开始重视直接碳燃料电池的研究，积极展开了其相关理论及实验研究，其转化效率达 70%。DCFC 可以熔融碳酸盐为电解质，工作温度为 650~800 °C。美国 LLNL 实验室 Cooper 研究组以 800 °C 的熔融盐 32%Li₂CO₃-68% K₂CO₃ 为电解质，研制

一种倾斜式的 DCFC。发现，在 0.8 V 的工作电压下，燃料碳的结晶度越差、颗粒小和比表面积高，电池的电流密度越高、性能越好^[25,26]。DCFC 的电解质也可以选择固态氧离子导体-固体氧化物为电解质，可杜绝熔融盐电解质普遍存在的腐蚀性强、易泄露、密封难度高等缺点。由于氧离子 O²⁻ 高温时电导率高，以固体氧化物为电解质的 DCFC 的工作温度为 700~850 °C，其面临的首要问题是固体碳与固态电解质之间固固接触限制了固体碳的传质问题，欧姆电阻较大。为了扩大固体碳、阳极和固体电解质的接触面积，解决碳燃料的传质问题，斯坦福大学洁净煤能源所设计了一种流化床式的 DCFC（如图 7c），其电解质为氧化钇稳定的氧化锆（YSZ），用 CO₂ 为载气，将碳燃料通过 Boudouard 反应转化为 CO，CO 再扩散到阳极发生电化学氧化生成 CO₂，但系统复杂，成本较高，且需要额外通 CO₂ 气体，不适于便携式的 DCFC^[27]。尽管 DCFC 存在环保、发电效率高>70%、燃料选择范围广等众多优点，但该技术尚处于实验室研究阶段，其真正商业化还需要解决许多问题，如电池性能依然不够理想、放电功率小、长期运行稳定性差、燃料再生及运输、系统设计研制等相关问题^[28]。

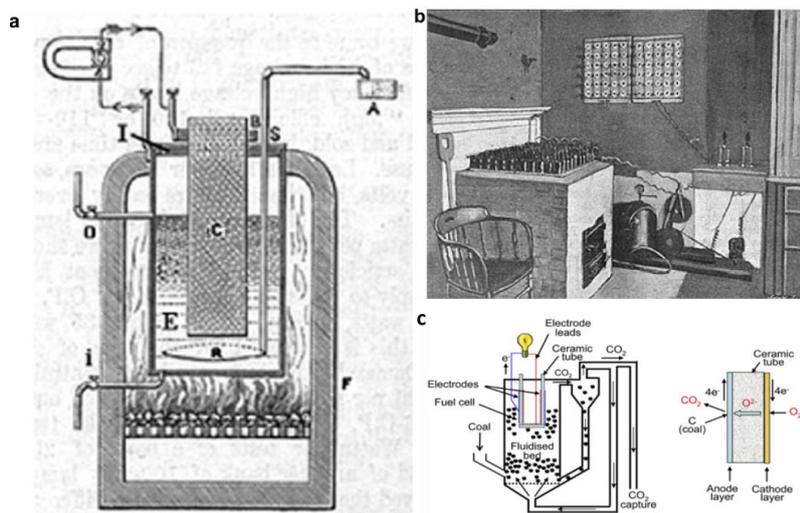


图 7 直接碳燃料电池(堆)及流化床式DCFC (C) 的原理示意图^[23,27]

Fig. 7. (a) A sketch of a DCFC built by William Jacques in 1896. (b) A 1 kW direct carbon fuel cell apparatus used by William Jacques. (c) A design proposed by CCE of a direct carbon fuel cell based on SOFC and fluidized bed technologies. ^[23,27]

4. 可逆燃料电池: $A_x O_y \leftrightarrow xA + \frac{y}{2} O_2$

上文分别对燃料的再生及利用进行了论述，通过熔融盐电解法利用风电等可再生能源可以实现氧化物转化为可再生燃料，燃料通过内燃机和燃料电池将化学能转化为电能，同时燃料发生氧化反应转

化燃烧产物即氧化物。然而，目前关于燃料-燃烧产物氧化物之间的可逆性研究还很少。1966年在600 °C的Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃三元碳酸熔盐中电解液的沉积碳时，就注意到了其阴极过程具有可逆性，即碳酸根在阴极还原沉积出碳^[9]，反过来，沉积的碳可以被氧化回到碳酸根离子。本研究组实验验证了^[7,8, 10, 11]熔融碳酸盐中碳的可逆还原-氧化反应，提出了电沉积碳的再氧化机理如式20~23和图8所示：

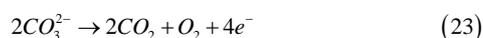
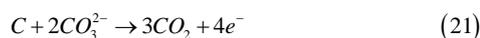


图8a为Pt工作电极在熔盐Li₂CO₃-K₂CO₃(摩尔比为62:38)中的循环伏安曲线。从图8a可以看出，图中显示出1个还原峰C1和多个氧化峰A1~A4，C1还原峰对应为碳的电沉积过程如式13，回扫时出现的A1~A4的一系列的连续氧化峰应该为沉积碳的再氧化和重新溶解过程如式20~23，A1和A3峰分别对应式20和21，A1'可能为C不完全氧化生成CO，A4峰为碳酸根氧化分解过程；图8b为电沉积碳的再氧化过程，结果与循环伏安结果一致，在熔盐中软钢棒上电解沉积出碳经过450 mA恒电流放电600s后，电极表面的沉积碳几乎完成氧化溶解，证明了熔融碳酸盐中碳的电沉积-再氧化过程的可逆性。

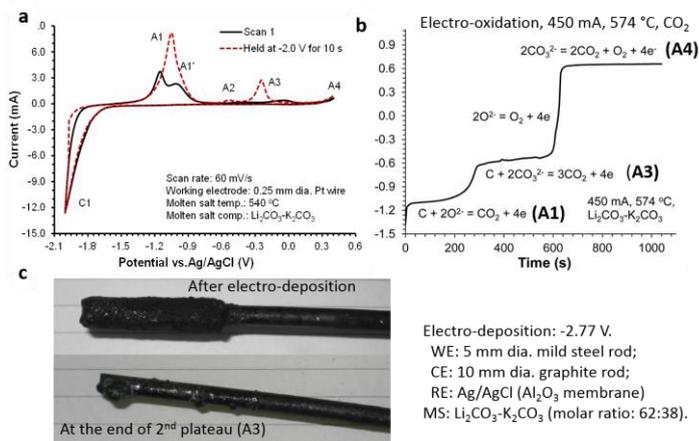


图8 熔融碳酸盐中碳的沉积-氧化过程

Fig. 8. (a) CVs of a Pt wire in molten Li₂CO₃-K₂CO₃ at 540 °C; (b) Chronopotentiometric plots for anodic oxidation of the electro-deposited carbon in the same molten salt under CO₂; (c) The photographs show the working electrode with the carbon deposit and after anodic oxidation.

最近，陈政教授和中国科学院上海应用物理研究的王建强、Cheng Peng 博士首次报道了^[29]一种可逆高温熔盐铁氧电池（Molten Salt Iron-Oxygen Battery, MIB），其反应式为式 24 所示，电池显示优异的循环稳定性能。图 9 为制备的可逆熔盐铁氧电池的结构及其电化学性能。其电池结构为(-) Ni/Fe³⁺ + O²⁻, molten salts | YSZ | Ag/air (+)，电解质为熔融碳酸盐[Li₂CO₃+Li₂O+Fe₂O₃]和氧化钇稳定的氧化锆 YSZ，工作温度为 800-850 °C；在电流密度为 1 A cm⁻³、800 °C 时，其放电容量为 240.0 mAh g⁻¹ 或 720.0 mAh cm⁻³，循环 200 周容量基本不变，库仑效率较高。

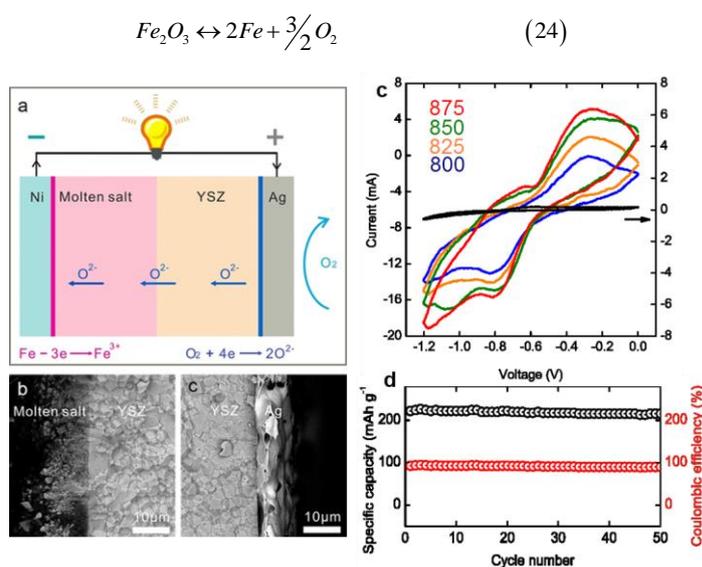


图 9 熔融盐基可逆铁氧电池的结构及电化学性能

Fig. 9. (a) Drawing of the MIB in the discharging mode; b) An SEM image showing the interface between molten salt and YSZ; c) An SEM image showing the interface between the silver electrode and YSZ; (d) CVs of hematite in Li_2CO_3 at 800 (blue), 825 (olive), 850 (orange), and 875°C (red), respectively, and the CV of Li_2CO_3 at 800°C (black); (e) Variation of specific capacity (black) and coulombic efficiency (red) of the MIB in the first 50 galvanostatic cycles.

4. 结论与展望

熔融盐完全由金属阳离子和非金属阴离子构成，其在热力学上稳定性高，所以电化学窗口宽；同时，由于其中离子没有溶剂化过程，所以熔融盐中离子的迁移速度快、离子电导率高和传质过程和反应动力学速度快。以熔融盐为电解质实现氧化物与燃料的可逆转化，如 CO_2 和固体碳之间电化学循环。固体燃料在空气中稳定性好，易于长期储存、方便长距离运输。因此，我们提出了建议利用熔

盐电化学方法来实现“季节储能” (Seasonal Energy Storage, SES) 和“区域储能” (Regional Energy Storage, RES), 并对相关化学与电化学过程开展科学基础和应用基础研究的概念^[30], 如图 10 所示。如图 10 所示, 季节储能是指在夏天的时候把光电能通过可再生燃料化学能的形式储存起来, 冬天用的时候将燃料中的化学能转化为热能或者电能; 而区域储能是指收集偏远地区的光电、风电供给给城市人口密集地区使用。实现季节储能和区域储能的关键在于选择合适的储能装置, 即熔盐体系中 CO_2 和固体碳之间的可逆高效的电化学转化。更好的理解燃料再生及再氧化过程的机理及动力学过程, 充足的经费支持、储能体系建设及公共认可意识对这一过程真正商业化都很重要。

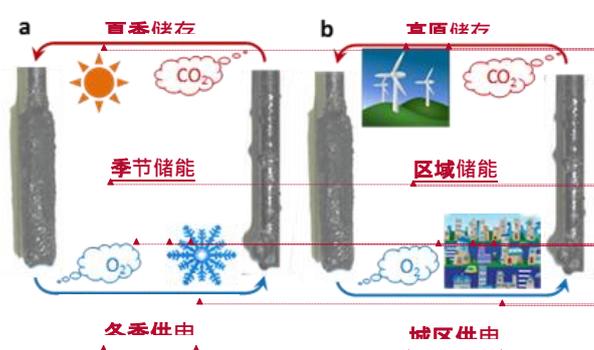


图 10 通过 CO_2 和固体碳之间电化学转化实现季节储能和区域储能

Fig. 10. Schematic illustration of the concepts of (a) seasonal energy storage (SES), and (b) regional energy storage (RES) based on electrochemical cycling between carbon and CO_2 in molten salts.

参考文献

- 1 Li S, Wang J, Liu Q, Li L, Hua Y, Liu W. *J Power Energ Eng*, 2017, 5: 91
- 2 Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*, 2000, 407: 361
- 3 Yin H, Tang D, Zhu H, Zhang Y, Wang D. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 1521
- 4 Chen G Z, Application for The Royal Society 2007 Brian Mercer Feasibility Award, October 2006.
- 5 Licht S, Wang B, Ghosh S, Ayub H, Jiang D, Ganley J. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2363
- 6 Yu K, Delimarskii A V G, Grishchenko V F. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1964, 156: 650
- 7 Ijije H V, Lawrence R C, Chen G Z. *RSC Adv*, 2014, 4: 35808
- 8 Ijije H V, Sun C, Chen G Z. *Carbon*, 2014, 73: 163
- 9 Ingram M D, Baron B, Janz G J. *Electrochim Acta*, 1966, 11: 1629
- 10 Ijije H V, Chen G Z. *Adv Manuf*, 2016, 4: 23
- 11 Ijije H V, Lawrence R C, Siambun N J, Jeong S M, Jewell D A, Hu D, Chen G Z. *Faraday Discuss*,

Formatted: Font: (Default) FangSong, 12 pt, Bold, Font color: Red

Formatted: Centered

Formatted: Font: (Default) FangSong

Formatted: Font: (Default) FangSong, 11 pt, Bold, Font color: Red

Formatted: Centered

Formatted: Font: (Default) FangSong

Formatted: Centered

Formatted: Font: (Default) FangSong

Formatted: Centered

Formatted: Font: (Default) FangSong

Formatted: Font: (Default) FangSong, 11 pt, Bold, Font color: Blue

Formatted: Font: (Default) FangSong, 11 pt, Bold, Font color: Blue

Formatted: Font: (Default) FangSong, 12 pt

Formatted: Centered

Formatted: Font: (Default) FangSong, 12 pt, Bold, Font color: Blue

Formatted: Font: (Default) FangSong, 12 pt

Formatted: Font: (Default) FangSong, 12 pt, Bold, Font color: Blue

Formatted: Centered

2014, 172: 105

12 Ge J, Hu L, Wang W, Jiao H, Jiao S. *ChemElectroChem*, 2015, 2: 224

13 Kawamura H, Ito Y. *J Appl Electrochem*, 2000, 30: 571

14 Kaplan B, Groult H, Komaba S, Kumagai N, Lantelme F. *Chem Lett*, 2001, 30: 714

15 Kaplan B, Groult H, Barhoun A, Lantelme F, Nakajima T, Gupta V, Komaba S, Kumagai N. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: D72

16 Hughes M A, Allen J A, Donne S W. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A2608

17 Siambun N J, Mohamed H, Hu D, Jewell D, Beng Y K, Chen G Z. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: H1117

18 Groult H, Kaplan B, Komaba S, Kumagai N, Gupta V, Nakajima T, Simon B. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: G67

19 Groult H, Kaplan B, Lantelme F, Komaba S, Kumagai N, Yashiro H, Nakajima T, Simon B, Barhoun A. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 869

20 Le Van K, Groult H, Lantelme F, Dubois M, Avignat D, Tressaud A, Komaba S, Kumagai N, Sigrist S. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 4566

21 Yin H, Mao X, Tang D, Xiao W, Xing L, Zhu H, Wang D, Sadoway D R. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1538

22 Bergthorson J M, Goroshin S, Soo M J, Julien P, Palecka J, Frost D L, Jarvis D J. *Applied Energy*, 2015, 160, 368-382.

23 Jacques W W. US 555 511. 1896

24 Barbara H, Steven C B. Direct carbon conversion: progressions of power. Reprinted with permission: Copyright Institute of Physics and IOP publishing, 2006.

25 Cooper J F, Cherepy N, Krueger R L. US 6 878 479 B2. 2005

26 Li X, Zhu Z H, Marco R D, Dicks A, Bradley J, Liu S, Lu G Q. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 9670

27 Li S, Lee A C, Mitchell R E, Gür T M. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1549

28 Giddey S, Badwal S P S, Kulkarni A, Munnings C. *Prog Energ Combust*, 2012, 38: 360

29 Peng C, Guan C, Lin J, Zhang S, Bao H, Wang Y, Xiao G, Chen G Z, Wang J Q. *ChemSusChem*, 2018, 11: 1880

30 Xia L, Yu L, Hu D, Chen G Z. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 584