



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105308785 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201380061081. X

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2013. 09. 26

代理人 周李军 万雪松

(30) 优先权数据

61/705845 2012. 09. 26 US

61/823258 2013. 05. 14 US

61/838589 2013. 06. 24 US

(51) Int. Cl.

H01M 8/18(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/062057 2013. 09. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2014/052682 EN 2014. 04. 03

(71) 申请人 哈佛大学校长及研究员协会

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 B. 赫斯金森 M. 马沙克

M. J. 阿齐兹 R. G. 戈登 T. A. 贝利

A. 阿斯普鲁-古兹克 S. 艾尔

C. 苏

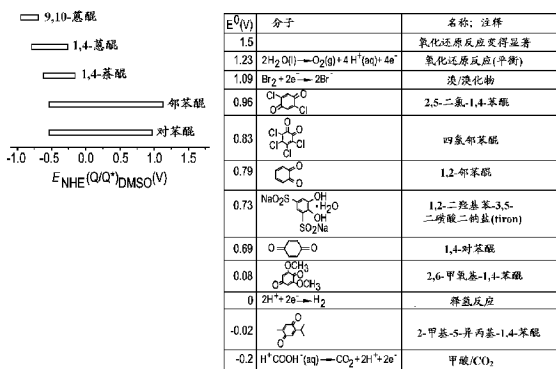
权利要求书3页 说明书24页 附图21页

(54) 发明名称

基于有机小分子的液流电池

(57) 摘要

本发明提供一种基于新的化学物质的电化学电池,用于大规模(例如电网规模)电能储存的液流电池。通过使所谓醌变成氢醌的有机小分子质子化,电能以化学方式储存在电化学电极。通过在另一个电极的补充电化学反应提供质子。使这些反应逆转以释放电能。基于该构思的液流电池可作为封闭系统操作。液流电池结构相对于固体电极电池对于大规模储能具有放大优势。



1. 一种可再充电电池,其包含第一和第二电极,其中在其充电状态下,该电池包含与所述第一电极接触的氧化还原活性物类和溶解或悬浮在水溶液中与所述第二电极接触的氢醌,其中在放电期间所述氧化还原活性物类被还原且所述氢醌被氧化为醌。

2. 权利要求 1 的可再充电电池,其中所述氧化还原活性物类溶解或悬浮在水溶液中。

3. 权利要求 1 的可再充电电池,其中所述与第一电极接触的氧化还原活性物类包含氯、溴、碘、氧、钒、铬、钴、铁、锰、钨、镍、铜或铅。

4. 权利要求 1 的可再充电电池,其中所述与第一电极接触的氧化还原活性物类包含溴。

5. 权利要求 3 的可再充电电池,其中所述与第一电极接触的氧化还原活性物类包含氧化锰、氧化钴或氧化铅。

6. 权利要求 1-5 中任一项的可再充电电池,其中所述与第二电极接触的氢醌和醌具有相对于标准氢电极低于 0.4 伏的标准电化学电势。

7. 权利要求 6 的可再充电电池,其中所述醌为水溶性蒽醌。

8. 权利要求 7 的可再充电电池,其中所述水溶性蒽醌包含一个或多个磺酸盐基团。

9. 权利要求 8 的可再充电电池,其中所述蒽醌为 9, 10-蒽醌 -2, 7-二磺酸盐。

10. 权利要求 6-9 中任一项的可再充电电池,其中第一和第二电极由离子传导性屏障隔离,且所述氧化还原活性物类包含溴。

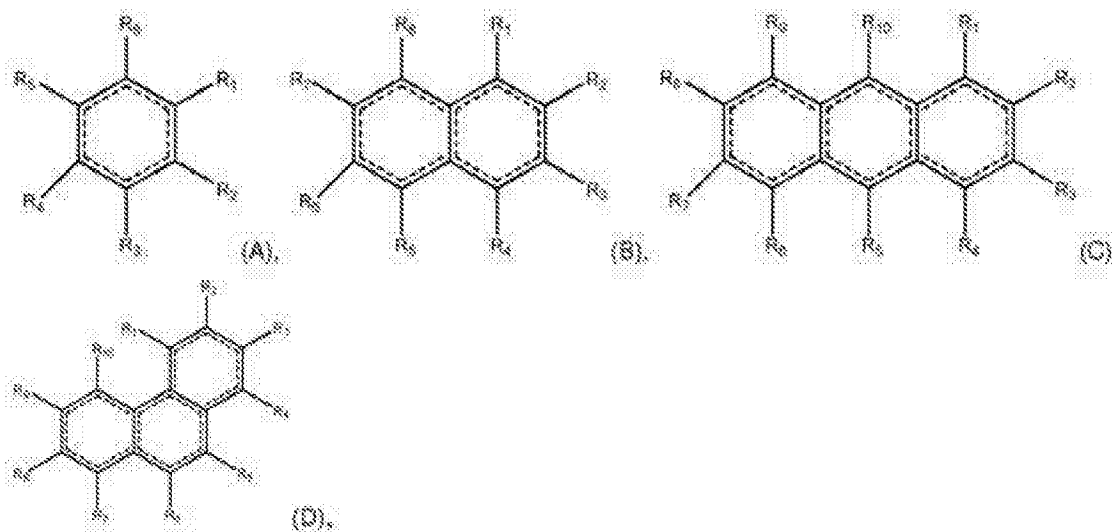
11. 权利要求 1 的可再充电电池,其中所述氧化还原活性物类为溶解或悬浮在水溶液中的第二醌。

12. 权利要求 11 的可再充电电池,其中通过抑制所述氧化还原活性物类和所述氢醌传递的屏障将所述第一电极与所述第二电极隔离。

13. 权利要求 12 的可再充电电池,其中所述屏障为尺寸排阻屏障。

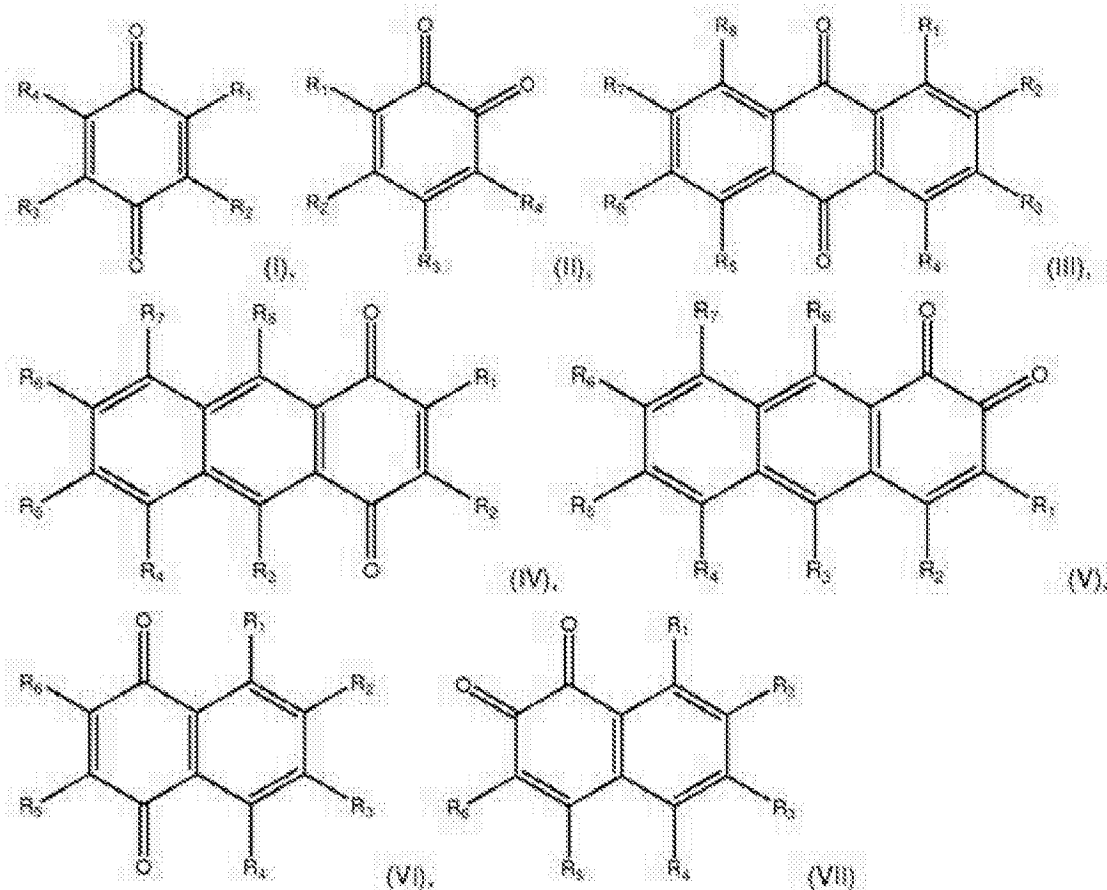
14. 一种可再充电电池,其包含由离子传导性屏障或尺寸排阻屏障隔离的第一和第二电极,其中在其充电状态下,所述电池包含在所述第一电极处的醌和在所述第二电极处的氢醌,其中在放电期间,所述醌被还原且所述氢醌被氧化。

15. 权利要求 1-5 和 11-14 中任一项的可再充电电池,其中氧化形式的醌或氢醌具有式 (A)-(D) :



其中  $R_1-R_{10}$  各自独立选自 H、任选被取代的  $C_{1-6}$  烷基、卤代、羟基、任选被取代的  $C_{1-6}$  烷氧基、 $SO_3H$ 、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代，或它们的离子，条件是式 (A) 的  $R_1-R_6$  中的两个为氧代，式 (B) 的  $R_1-R_8$  中的两个或四个为氧代，且式 (C) 和 (D) 的  $R_1-R_{10}$  中的两个、四个或六个为氧代，其中虚线表示式 (A) 的单环、式 (B) 的双环和式 (C) 和 (D) 的三环完全共轭。

16. 权利要求 1-5 和 11-14 中任一项的可再充电电池，其中氧化形式的醌或氢醌具有式 (I)-(IX)：



其中  $R_1-R_8$  各自独立选自 H、任选被取代的  $C_{1-6}$  烷基、卤代、羟基、任选被取代的  $C_{1-6}$  烷氧基、 $SO_3H$ 、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代，或它们的离子。

17. 权利要求 1-5 和 11-14 中任一项的可再充电电池，其中氧化形式的醌或氢醌为：

- 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -2, 6- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -1, 8- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -1, 5- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -2, 3- 二甲磺酸,
- 1, 8- 二羟基 -9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸,
- 1, 5- 二羟基 -9, 10- 蒽醌 -2, 6- 二磺酸,
- 1, 4- 二羟基 -9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸,
- 1, 3, 4- 三羟基 -9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸,

- 1, 2- 萘醌 -4- 磺酸,
- 1, 4- 萘醌 -2- 磺酸,
- 2- 氯 -1, 4- 萘醌 -3- 磺酸,
- 2- 溴 -1, 4- 萘醌 -3- 磺酸, 或它们的混合物。

18. 权利要求 17 的可再充电电池, 其中氧化形式的醌或氢醌为:

- 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -2, 6- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -1, 8- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -1, 5- 二磺酸,
- 9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸, 或它们的混合物。

19. 权利要求 1-5 和 11-14 中任一项的可再充电电池, 其中氧化形式的醌或氢醌为:

- 2- 羟基 -1, 4- 萘醌 -3- 磺酸,
- 1, 2, 4- 三羟基苯 -3- 磺酸,
- 2, 4, 5- 三羟基苯 -1, 3- 二磺酸,
- 2, 3, 5- 三羟基苯 -1, 4- 二磺酸,
- 2, 4, 5, 6- 四羟基苯 -1, 3- 二磺酸,
- 2, 3, 5- 三羟基苯 -1, 4- 二磺酸,
- 2, 3, 5, 6- 四羟基苯 -1, 4- 二磺酸, 或它们的混合物。

20. 权利要求 1-19 任一项的可再充电电池, 其还包含溶解或悬浮在水溶液中的醌和 / 或氢醌所用的储器和使醌和 / 或氢醌循环的机构。

## 基于有机小分子的液流电池

### [0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求 2012 年 9 月 26 日提交的美国临时申请号 61/705,845、2013 年 5 月 14 日提交的 61/823,258 和 2013 年 6 月 24 日提交的 61/838,589 的优先权权益,其中每个申请通过引用结合到本文。

### [0002] 关于联邦资助研究的声明

本发明是在美国能源部 - 能源 - 先导研究项目处 (Advanced Research Projects Agency - Energy - U. S. Department of Energy) 的基金号 0670-4322 的政府支持下作出的。政府拥有本发明的某些权利。

### [0003] 发明背景

间歇性可再生电力来源,例如风能和光伏 (PV),不能代替我们现有的基于化石燃料发电的显著部分,除非间歇问题得以解决。可再生电力的波动通常由燃烧天然气的“峰设备 (peaker)”电厂作后备。在发电场所或附近的廉价可靠的储能可以使可再生能源可调度 (例如需求跟踪),并允许燃气峰设备代替基负荷煤。其还可允许充分利用来自发电场所的电线的输电能力,允许供应能力扩展同时延迟对输电能力扩展的需求。

[0004] 液流电池的优势使它们得到关于电网规模电储存的越来越多的关注 [1]:因为将全部反应物和产物储存在电化学转换装置外的罐中,可使所述装置自身对于所需功率最优化,同时通过反应物的质量和储罐的尺寸独立确定所需能量。这可使每 kWh 的储存成本降低,这是电网规模储存的一个最有挑战性的需求。相比之下,在固体电极电池中,能量 / 功率比 (即峰功率放电时间) 不按比例,而且不足以使间歇性可再生电源可调度。大多数固体电极电池具有  $\ll 1$  小时的峰功率放电时间,而要使 PV 和风能可调度分别需要 ~15 和 ~50 小时 [2]。

[0005] 对于电网规模电能储存普遍认可的技术选项概括于表 1。利用锌 - 溴混合液流电池的商业活动说明液体溴和氢溴酸作为反应物的技术可行性。然而,由于其特性,该设计 (包括在电化学转换装置内的 Zn 镀覆) 不允许像液流电池那样的能量放大;其还造成枝晶短路风险 [1]。可以证明的是,开发得最好的液流电池技术是钒氧化还原流量电池 (VRB) 和钠 - 硫电池 (NaSB)。每 kW 的成本是相当的,而 VRB 以每 kWh 成本计显著更昂贵,部分地由于钒的高价,这对 VRB 的每 kWh 最终成本设定了下限 [3]。基于最近的  $V_2O_5$  成本,钒自身成本约 \$160/kWh [4]。VRB 确实得益于更长的循环寿命,能够循环超过 10,000 次,而 NaSB 通常受限于约 4,500 次循环 [3]。对于 VRB,每 kW 成本有可能变得更低,因为最近在 VRB 电池设计方面的改进导致显著更高的功率密度和电流密度,其值分别为  $0.55W/cm^2$  和  $0.9A/cm^2$  [5],但这些无助于降低每 kWh 成本的最终下限。据我们所知,这些值代表迄今为止在文献中报导的 VRB 达到的最佳性能。NaSB 必须在  $300^\circ C$  以上操作,以保持反应物熔融,这对其操作费用设定下限。在日本,超过 100MW 的 NaSB 已经安装在电网上,但这是由于政府法令而不是市场力量。NaSB 具有 ~7 小时的最长持续时间 (能量 / 功率)。VRB 是积极开发的主题,而 NaSB 代表静态目标。还有对氢卤酸再生电解为二卤和二氢的近期工作 [6-9],其中卤素为氯或溴。由于化学反应物的更低成本,这些系统具有比 VRB 更低的每 kWh 存储成本的潜

力。

技术选项	成熟度	容量 (kWh)	功率 (kW)	持续时间 (小时)	效率 (总循环)	总成本 (\$/kWh)	成本 (\$/kWh)
CAES (地上)	示范	250	50	5	5-10,000	1950-2150	190-430
先进 钒酸	示范	3.2-48	1-12	3.2-4	75-90 (4500)	2000-4600	625-1150
NaS	商业化	2.2	1	7.2	75 (4500)	3200-3600	435-555
Zn/Br 液流	示范	5-50	1-10	5	60-65 (10,000)	1870-2010	340-1150
V 氧化还原	示范	4-40	1-10	4	65-70 (10,000)	2000-3310	750-830
Fe/Cr 液流	研发	4	1	4	75 (10000)	1200-1600	300-400
Zn/空气	研发	5.4	1	5.4	75 (4500)	1750-1900	325-350
锂离子	示范	4-24	1-10	2-4	90-94 (4500)	1800-4100	900-1700

表 1. 电网储能, Dunn 等[3]; 原始来源 EPRI

[0006] 发明概述

本发明提供一种基于新的化学物质的电化学电池,用于大规模(例如电网规模)电能储存的液流电池。通过使所谓醌变成氢醌的有机小分子质子化,电能以化学方式储存在电化学电极。通过在另一个电极的补充电化学反应提供质子。使这些反应逆转以释放电能。基于该构思的液流电池可作为封闭系统操作。液流电池结构相对于固体电极电池对于大规模储能具有放大优势。因为醌至氢醌循环在光合作用中快速并可逆地发生,我们预期能使用其获得液流电池的高电流密度、高效率 and 长寿命。高电流密度使功率相关成本降低。比起其它液流电池,该特定技术具有的其它优势包括廉价的化学物质、更安全的液体形式的储能、廉价的分隔物、在电极中使用极少或没有贵金属、和由塑料或廉价的金属制成的具有经证实提供腐蚀保护的涂层的其它组件。

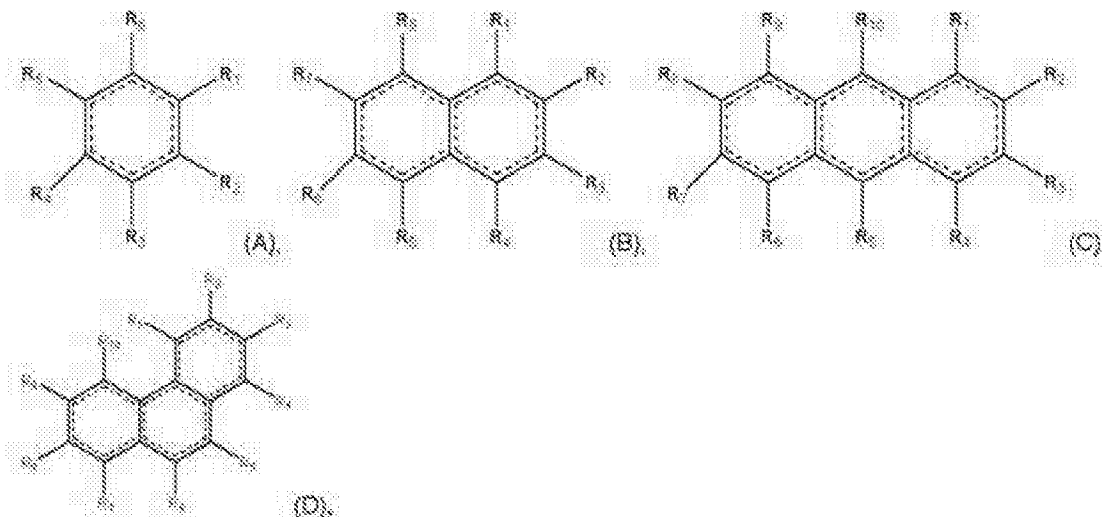
[0007] 描述基于醌的电池的变体。一种是醌 / 氢醌电对作为负极,相对于利用氧化还原活性物类的正极。在一个实施方案中,正极和负极为醌 / 氢醌电对。

[0008] 在一个方面,本发明提供一种可再充电电池,其包含第一和第二电极,其中在其充电状态下,该电池包含与所述第一电极接触的氧化还原活性物类和溶解或悬浮在水溶液中与所述第二电极接触的氢醌,其中在放电期间所述氧化还原活性物类被还原且所述氢醌被氧化为醌。在某些实施方案中,氧化还原活性物类溶解或悬浮在水溶液中。氧化还原活性物类可以包括氯、溴、碘、氧、钒、铬、钴、铁、锰、钨、镍、铜或铅,特别是溴或氧化锰、氧化钴或氧化铅。或者,氧化还原活性物类为溶解或悬浮在水溶液中的第二醌,如本文所述。在一个具体实施方案中,氢醌和醌,例如任选包括一个或多个磺酸盐基团的水溶性蒽醌,具有相对于标准氢电极低于 0.4 伏的标准电化学电势。通常地,通过抑制氧化还原活性物类和氢醌传递的屏障,例如离子传导性膜或尺寸排阻膜,将第一电极与第二电极隔离。在一个具体实施方案中,第一和第二电极由离子传导性屏障隔离,且氧化还原活性物类包括溴。

[0009] 在另一个方面,本发明特征为一种可再充电电池,其包含由离子传导性屏障或尺寸排阻屏障隔离的第一和第二电极,其中在其充电状态下,所述电池包括在所述第一电极处的醌和在所述第二电极处的氢醌,其中在放电期间,所述醌被还原且所述氢醌被氧化。

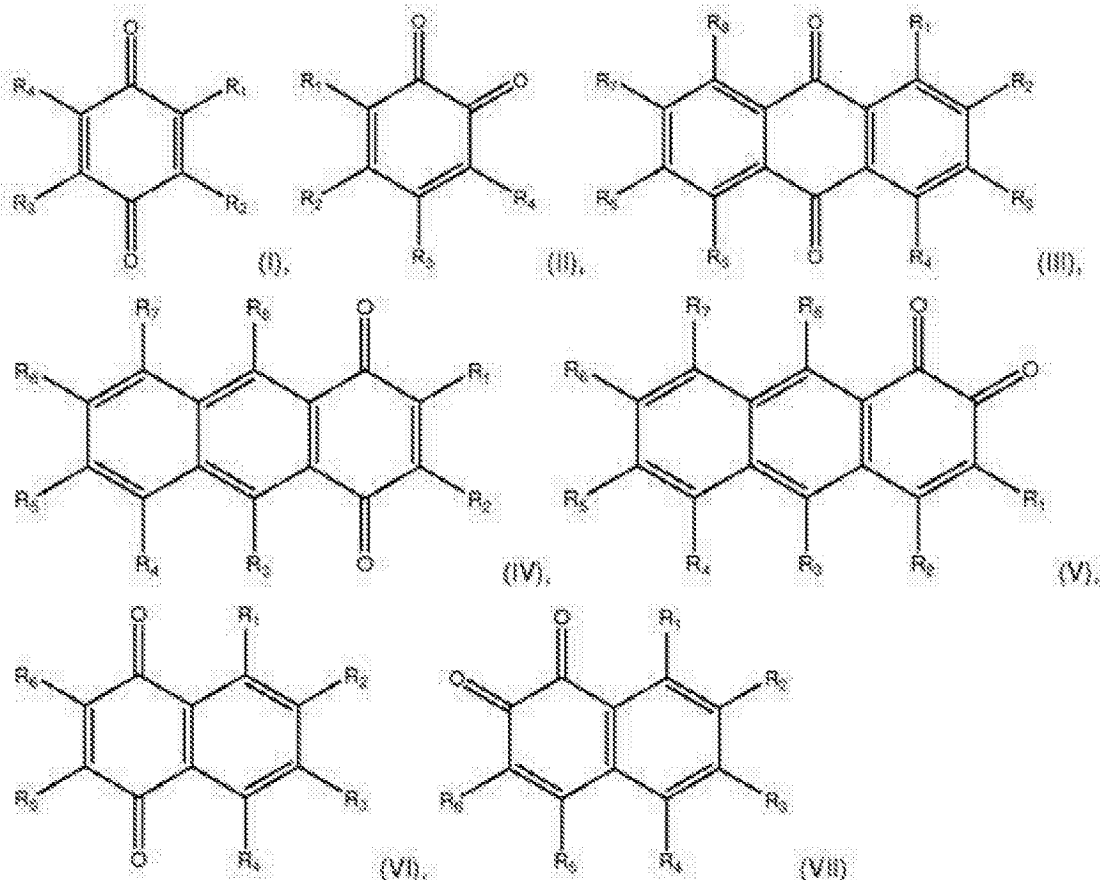
[0010] 在一个相关的方面,本发明特征为一种可再充电电池,其包含由离子传导性屏障





其中 R<sub>1</sub>-R<sub>10</sub>各自独立选自 H、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷基、卤代、羟基、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代,或它们的离子,条件是式 (A) 的 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>中的两个为氧代,式 (B) 的 R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>中的两个或四个为氧代,且式 (C) 和 (D) 的 R<sub>1</sub>-R<sub>10</sub>中的两个、四个或六个为氧代,其中虚线表示式 (A) 的单环、式 (B) 的双环和式 (C) 和 (D) 的三环完全共轭。在具体实施方案中, R<sub>1</sub>-R<sub>10</sub>独立选自 H、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷基、羟基、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代,或它们的离子。

[0013] 示例性的氧化形式的醌或氢醌还可具有式 (I)-(IX) :



其中 R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>各自独立选自 H、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷基、卤代、羟基、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代,或它们的离子。在特定实施方案中, R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>

各自独立选自 H、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷基、羟基、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代,或它们的离子。

[0014] 用于本发明任何方面的具体的氧化形式的醌或氢醌包括 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -2, 6- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -1, 8- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -1, 5- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸、9, 10- 蒽醌 -2, 3- 二甲磺酸、1, 8- 二羟基 -9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸、1, 5- 二羟基 -9, 10- 蒽醌 -2, 6- 二磺酸、1, 4- 二羟基 -9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸、1, 3, 4- 三羟基 -9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸、1, 2- 萘醌 -4- 磺酸、1, 4- 萘醌 -2- 磺酸、2- 氯 -1, 4- 萘醌 -3- 磺酸、2- 溴 -1, 4- 萘醌 -3- 磺酸, 或它们的混合物。其它优选的氧化形式的醌或氢醌包括 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -2, 6- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -1, 8- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -1, 5- 二磺酸、9, 10- 蒽醌 -2- 磺酸或它们的混合物。用于本发明的任何方面的示例性的醌为 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸盐。

[0015] 另外的氧化形式的醌或氢醌包括 2- 羟基 -1, 4- 萘醌 -3- 磺酸、1, 2, 4- 三羟基苯 -3- 磺酸、2, 4, 5- 三羟基苯 -1, 3- 二磺酸、2, 3, 5- 三羟基苯 -1, 4- 二磺酸、2, 4, 5, 6- 四羟基苯 -1, 3- 二磺酸、2, 3, 5- 三羟基苯 -1, 4- 二磺酸、2, 3, 5, 6- 四羟基苯 -1, 4- 二磺酸或它们的混合物。

[0016] 另外的单独或在混合物中用于发明任何方面的氧化形式的醌和氢醌描述于本文, 例如在表 4。

[0017] 本发明还提供通过跨第一和第二电极施加电压储存电能以及对本发明的任何电池充电的方法。

[0018] 本发明还提供通过将负载连接到第一和第二电极并使本发明的任何电池放电来提供电能的方法。

[0019] 在某些实施方案中, 特别排除 4, 5- 二羟基 -1, 3- 苯二磺酸盐和 / 或 2, 5- 二羟基 - 苯二磺酸盐作为本发明任何方面的还原形式的氢醌或醌。

[0020] 在氧化还原化学和催化两者中不存在活性金属组分代表相对于现代电池的显著变化。特别地, 相对于现有的液流电池技术, 使用醌例如 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸盐提供数个优点:

(1) 可放大性: 其含有地球丰富的原子, 例如碳、硫、氢和氧, 且可便宜地大规模制造。因为一些醌是天然产物, 也存在电解质材料可以可再生地获取的可能性。

[0021] (2) 动力学: 其经历在简单碳电极上快速的二电子氧化还原, 且不需要昂贵的贵金属催化剂。

[0022] (3) 稳定性: 醌应呈现最小的膜交叉互混 (crossover), 因为其相对大的尺寸和二价阴离子态的潜力。此外, 虽然溴交叉互混在锌 - 溴和氢 - 溴电池中为已知的问题, 但 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸盐对于在浓缩的 Br<sub>2</sub>/HBr 混合物中长期加热是稳定的。

[0023] (4) 溶解度: 其具有在 pH 0 约 1M 的溶解度, 而且可在相对高的能量密度下储存。

[0024] (5) 可调节性: 醌的还原电势和溶解度可通过引入供电子官能团例如 -OH 来进一步优化。

[0025] 这些特征降低每 kWh 储存化学物质的资本成本, 这对任何规模下每 kWh 的最终系统成本设定了下限。在工业规模上在用于纸的木浆加工中使用磺化蒽醌, 且它们可容易由商品化学品蒽醌和发烟硫酸合成。我们估计化学品成本对于 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸盐为

\$21 kWh<sup>-1</sup>, 对于溴为 \$6 kWh<sup>-1</sup>。醌-溴液流电池提供对成本为 \$81 kWh<sup>-1</sup> 的钒液流电池的显著成本改进。工程和操作参数例如流场几何形状、电极设计、膜分隔物和温度的优化将来会带来显著的性能改善, 因为这对于钒液流电池已实现, 花费了很多年以超过 100 mW cm<sup>-2</sup>。对于成本高效的大规模储能, 醌的使用代表新的和有希望的方向。

[0026] 出于本发明的目的, 术语“醌”包括具有一个或多个共轭的 C<sub>3-10</sub> 碳环稠合环的化合物, 其被取代, 为氧化形式, 具有两个或更多个氧代基团, 所述氧代基团与一个或多个共轭环共轭。优选地, 环的数量为 1-10 个, 例如 1、2 或 3 个, 且每个环具有 6 元。

[0027] 烷基是指 1 至 6 个碳的直链或支化的饱和基团。烷基例如为甲基、乙基、正丙基和异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基、新戊基等, 而且可任选被 1、2、3 或 4 个 (在两个或更多个碳的烷基的情况下) 取代基取代, 所述取代基独立选自卤代、羟基、C<sub>1-6</sub> 烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基、膦酰基和氧代, 或它们的离子。

[0028] “烷氧基”是指式 -OR 的基团, 其中 R 为烷基, 如本文定义。

[0029] “卤代”是指氟代、氯代、溴代或碘代。

[0030] “羟基”是指 -OH。

[0031] “氨基”是指 -NH<sub>2</sub>。示例性的氨基离子为 -NH<sup>3+</sup>。

[0032] “硝基”是指 -NO<sub>2</sub>。

[0033] “羧基”是指 -COOH。示例性的羧基离子为 -COO<sup>-</sup>。

[0034] “磺酰基”是指 -SO<sub>3</sub>H。示例性的磺酰基离子为 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>。

[0035] “磷酰基”是指 -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>。示例性的磷酰基离子为 -PO<sub>3</sub>H 和 PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。

[0036] “膦酰基”是指 -PO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, 其中每个 R 独立为 H 或烷基, 如本文定义。示例性的膦酰基离子为 -PO<sub>3</sub>R。

[0037] “氧代”是指 =O。

[0038] 附图简述

图 1 是关注的氧化还原电势的示意图。(a) 二甲基亚砷中由醌显示的氧化还原电势的范围大致跨越 2V, 得自 [10]。(b) 水溶液标准还原电势 vs. SHE 的范围 (pH 0)。

[0039] 图 2 是在负极具有氢醌和在正极具有溴的电池的示意图。(a) 充电模式; (b) 放电模式。

[0040] 图 3 是一组循环伏安图, (a) 1m 儿茶酚在 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中。该图显示 0.149cm<sup>2</sup> 平面 Pt 工作电极的氧化电流密度相对于电压。(b) 3.9m 儿茶酚在 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 达到 370mA/cm<sup>2</sup> 而无峰化的信号。

[0041] 图 4 是对于氢醌磺酸的半电池循环伏安图。

[0042] 图 5 是 (a) AQDS (1mM) 在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中在玻碳电极上的循环伏安图 (扫描速率 = 25mV s<sup>-1</sup>)。 (b) 使用玻碳电极在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, 在范围为 200 (红色) 至 3600rpm (深绿色) 的十一个转速下的旋转圆盘电极测量。(c) AQDS 的布拜 (Pourbaix) 图。实线表示 -59mV/pH、-30 mV/pH 和 0 mV/pH 的斜率, 分别对应于 2、1 和 0 质子过程。虚线将 1 和 0 质子过程线性外推, 得到 18mV (2e<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>) 和 -296mV (2e<sup>-</sup>/OH<sup>+</sup>) 的 E<sup>0</sup> 值。

[0043] 图 6 是 1mM AQDS 在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的列维奇 (Levich) 图 (电流相对于转速)。最佳拟合线具有 0.453(2) μA S<sup>1/2</sup> rad<sup>1/2</sup> 的斜率。

[0044] 图 7 是考特茨基-列维奇 (Koutecký-Levich) 图 (电流<sup>1</sup>相对于转速<sup>1/2</sup>)。

[0045] 图 8 是使用电流响应构造的塔菲尔图（过电势相对于  $\log(\text{电流})$ ），在低过电势下不存在传质，由图 7 的 0 截距外推（无限大转速）。最佳拟合线是函数  $y=62(x+4.32)$ 。这得到  $\alpha=0.474(2)$  和  $k_0=7.2(5) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ 。

[0046] 图 9 是 9,10-蒽醌-2,7-二磺酸 (AQDS) 1 mM 在 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中在玻碳工作电极上的循环伏安图（黑色）和蒽醌磺酸混合物溶液的循环伏安图。

[0047] 图 10 是 9,10-蒽醌-2,7-二磺酸 (AQDS) 和 1,8-二羟基-9,10-蒽醌-2,7-二磺酸 (1,8-(OH)<sub>2</sub>-AQDS) 的循环伏安图，显示后者具有低 95mV 的还原电势。

[0048] 图 11a 是对苯醌作为正极物质和  $\text{H}_2$  气体作为负极物质用于燃料电池测试的示意图。图 11b 是所用电池的图像。图 11c 是对于实施例 8 中使用 0.1M 溶液的测试，电池电势相对于电流密度的图。图 11d 是对于实施例 8，电池功率密度作为动电电流 (galvanic current) 密度函数的图。

[0049] 图 12 是电池示意图。显示电解 / 充电模式；对于动电 / 放电模式，箭头反向。

[0050] 图 13 是 (a) 在五个不同充电状态下的电池电势相对于电流密度。插图显示电池电势随着充电状态增加而线性增加。(b) 在与 (a) 相同的五个充电状态下，动电（放电）功率密度相对于电流密度的图。(c) 在与 (a) 相同的五个充电状态下，电解（充电）功率密度相对于电流密度的图。(d) 在  $500\text{mA cm}^{-2}$  下循环时测量的电池电势。

[0051] 图 14 是 (a) 对于实施例 9 中的电池，在六个不同的充电状态下，电池电势相对于电流密度。(b) 在与 (a) 相同的六个充电状态下，功率密度相对于电流密度的图。

[0052] 图 15 是实施例 9 的电池电势相对于充电状态的图；插图显示在 100 个轻负荷 (shallow cycles) 循环内的稳定电流循环。

[0053] 图 16 是实施例 11 的电池电势相对于时间的图，在  $500\text{mA cm}^{-2}$  下循环（充电和放电）十次后测量。

[0054] 图 17 是  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) 谱图：(a) AQDS.  $\delta = 7.99$  ppm (d,  $J = 2$  Hz, 1,8 C-H), 7.79 (dd,  $J = 2$  和 8 Hz, 4,5 C-H), 7.50 (d,  $J = 8$  Hz, 3,6 C-H)。(b) 相同的样品，加入  $\text{Br}_2$  20 小时后。(c) 用 2 M HBr 和  $\text{Br}_2$  处理并加热至  $100^\circ\text{C}$  经 48 小时的 AQDS 的  $^1\text{H NMR}$ 。有峰位移，因为存在微量 HBr，其由于增加的酸性导致残余溶剂峰位移。各峰的耦合常数与 (a) 相同。

[0055] 图 18 是  $^{13}\text{C NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) 谱图：(a) AQDS.  $\delta = 181.50$  (C 9), 181.30 (C 10), 148.51 (C 2,7), 133.16 (C 11), 132.40 (C 12), 130.86 (C 3,6), 128.59 (C 4,5), 124.72 ppm (C 1,8)。(b) 相同的样品，在添加  $\text{Br}_2$  24 小时后。(c) 用 2M HBr 和  $\text{Br}_2$  处理并加热至  $100^\circ\text{C}$  经 48 小时的 AQDS 的  $^{13}\text{C NMR}$ 。

[0056] 发明详述

本发明指出达到具有合理的功率成本、低能源成本和液流电池所有的能量放大优势的高效率、长循环寿命氧化还原液流电池的途径。在一些实施方案中，分隔物可为便宜的烃而不是氟烃，且反应物交叉互混可忽略。电极可以是廉价的导体，用活性物质保形涂覆，涂覆得很薄，以至可忽略其成本 [9]。可由便宜的塑料制造许多结构部件，且需要有导电性的部件可用保形涂覆的超薄膜来保护。化学储存可采用便宜的形式，使保存在便宜的塑料罐的液体流动，且既不需压缩也不需加热到液体的沸点以上。电化学电池基于称为醌（图 1）的有机小分子 (SOM)。因为醌至氢醌的循环在光合作用中快速且可逆地发生，我们能使用其获

得液流电池的高电流密度（高电流密度非常重要，因为系统的每 kW 成本通常由电化学堆的每 kW 成本决定，其与功率密度（电流密度和电压的积）成反比）、高效率和长寿命。存在数百种不同的醌，跨越宽范围的性质 [10-13]，例如在水和其它溶剂中的还原电势（图 1）、溶解度和稳定性。此外，有很多可以容易地以计算方式筛选和合成的结构。例如，可基于计算筛选确定具有高氧化还原电势的醌和具有低氧化还原电势以及其它期望属性的候选物。在一个实施方案中，全电池包括低氧化还原电势醌 / 氢醌电对和溴 / 溴化物对电极。在另一个实施方案中，全电池包括高氧化还原电势醌 / 氢醌电对 vs. 低氧化还原电势醌 / 氢醌电对。性能目标是在  $0.25\text{W}/\text{cm}^2$  下各电池内 80% 的循环效率。

[0057] 可由廉价的商品化学品合成有机醌物类例如蒽醌 [39]，其每 kWh 储存的成本比用于最高度商业化的液流电池系统的钒金属离子低，为三分之一。其还允许进一步有机官能化以增加电池电压和能量储存容量。在放大时，醌基液流电池可在大大降低的成本下提供大规模电能储存。

#### [0058] 有机小分子 (SOM) 技术背景

本发明使用无氧燃料电池中的知识库 [14-16]。还有基于 SOM 电化学用于储氢的增强的知识库 [17, 18]。有机基燃料电池是大量研究的主题，很多集中在醇（甲醇和乙醇）和甲酸 ( $\text{HCOOH}$ )。利用这些燃料的电池通常依靠高贵金属含量催化剂 (Pt、Pd 或 Ru) [19-21]。已在直接甲酸燃料电池中得到接近  $1\text{A}/\text{cm}^2$  的电流密度和超过  $250\text{mW}/\text{cm}^2$  的功率密度 [19]。对于甲醇，反应物交叉互混比甲酸更重要 [21]。虽然有一些 SOM 氧化还原电对的选择 [22-24]，但醌基化合物表现为高度有希望的 SOM 类别。醌在自然界中是丰富的，它们在释氧光合作用中起重要作用，且我们在绿色蔬菜中吃到它们。特别地，质体醌可逆和快速地还原成质体氢醌，作为最终导致  $\text{NADP}^+$  还原为  $\text{NADPH}$  的电子传递链的一部分，然后其用于从  $\text{CO}_2$  合成有用的有机分子 [25]。探索醌用于液流电池的 2009 年的出版物查明了基于醌 / 氢醌电对的液流电池的电极电势 [26]。他们报导了一种有希望的醌 / 氢醌电对（磺酸基氢醌）作为正极，相对于常规的  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$  负固体电极。它们得到约  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的令人失望的电流密度。事实上，对于光滑 Pt 上的对苯醌 / 氢醌电对，报导的 [13] 交换电流密度相对高。其与光滑  $\text{RuO}_2$  上氯 / 氯化物电对的交换电流密度相当，光滑  $\text{RuO}_2$  为用于氯 - 碱工业的商业化尺寸稳定阳极 (DSA) 的基础 [27]。

[0059] 醌至氢醌的还原反应包含双键结合 (“=O”) 至  $\text{sp}^2$   $\text{C}_6$  环的氧转化为单键结合的羟基 (“-OH”)，如图 2(a) 所示。当酸性电解质提供质子时，电极供应电子。对于邻位或对位构型的氧对，这通常发生；在水溶液中，两个氧位点在实际上不能区别的电势下经历反应。从氢醌到醌的转变包括简单去除质子，而不使其余的键断裂（图 2(b)），因此这些分子非常稳定。因为氧化还原电势随着变化的溶剂而改变，但层级受影响小得多，就含水电解质中的前景而言，图 1(a) 中二甲基亚砷中报导的 2 伏范围是令人鼓舞的（图 1(b)）。我们对于制造醌基液流电池首先关心的是选择具有适当的氧化还原电势值的醌（图 1）。在水溶液中，正极不能在约 1.5V vs. 标准氢电极 (SHE) 以上的电压下操作，否则  $\text{O}_2$  释放变得显著。负极不能在约 -0.2V 至 0V (取决于电催化剂) vs. SHE 以下的电压下操作，否则  $\text{H}_2$  释放变得显著。这些反应在图 1(b) 中显示的电势范围的末端附近。该概览（图 1(b) 中显示由此的节选）受限于报导的文献值中的一些差异，例如 Nivinskas 等人 [28] 主张四甲基苯醌的氧化还原电势为 0.040V，而 Song 等人主张 0.068V [29]。然而，由图清楚的是，添加吸电子基

团（例如 Cl）提高氧化还原电势，而添加供电子基团（例如甲基或异丙基）降低氧化还原电势。

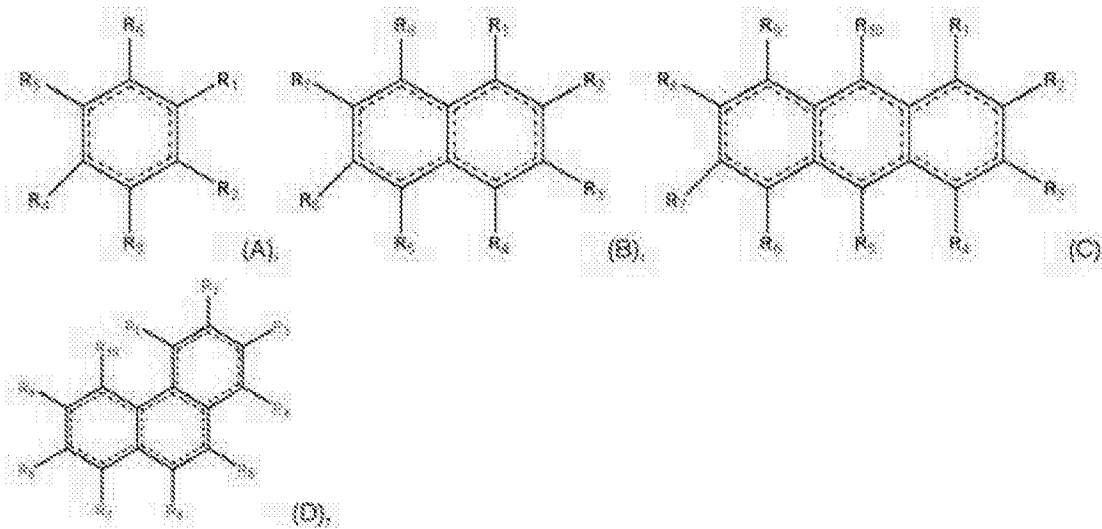
[0060] 除氧化还原电势以外，重要的分子特性包括溶解度、稳定性、毒性和电势或当前市价。高溶解度重要，因为在全电池中在高电流密度下的传质极限与溶解度成正比。可通过如在 1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸中连接极性基团例如磺酸盐基团（图 1(b)）来增强溶解度。稳定性不仅对防止长循环寿命的化学损失是重要的，而且因为在电极上的聚合可损害电极的有效性。对于水和聚合的稳定性可通过将 C=O 基团邻近的易受攻击的 C-H 基团替代为更稳定的基团来增强，所述更稳定的基团例如 C-R，其中 R 任选地被 C<sub>1-6</sub>烷基、羟基、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基或磷酰基取代。

[0061] 很多醌或氢醌是小规模市售可得的，且它们的当前市价对在大规模下可能的价格设定了上限。非常常见的 1,4-对苯醌（“BQ”）例如当前成本仅为约 \$10.53/kWh，假定 1V 电池，如表 2 所示。可合成其它醌。

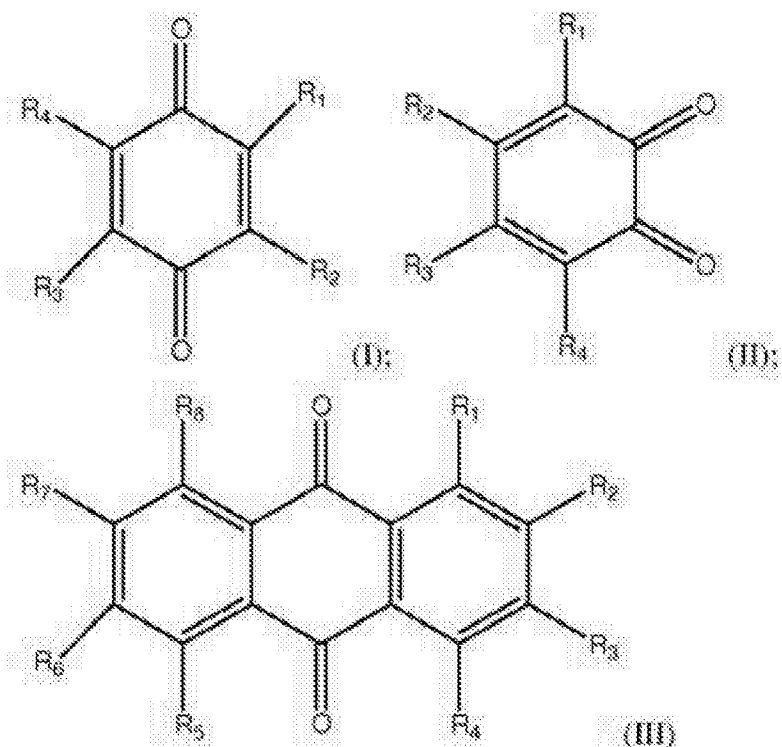
化合物	\$/kg	来源	$E_{red}$ (V)	每例的 \$/kWh	燃料电池	\$/kWh
五氧化二钒 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	\$39.48	USGS (2011 年成本)	1.2	\$80.54	苯醌与苯	\$15.25
苯醌 (BQ)	\$5.27	Shanghai Smart Chemicals Co.	1	\$10.53	苯醌与 CO <sub>2</sub>	\$13.23
苯 (Bz)	\$1.53	USGS (2006 年成本)	1	\$4.97	苯醌与苯醌	\$21.25
二氧化碳 (CO <sub>2</sub> )	\$0.73	Airgas 批量 CO <sub>2</sub> 价格	1	\$0.60	供与供	\$181.00
钾盐 (KCOOH)	\$1.20	DSV Risk Management Firm	1	\$1.55		

表 2. 储能化学品的市场价格和由两种这些化学品制成的电池的化学品价格。为了对比，我们已假设的电池电压为 1.2V，而所有其它化学品为 1.8V。

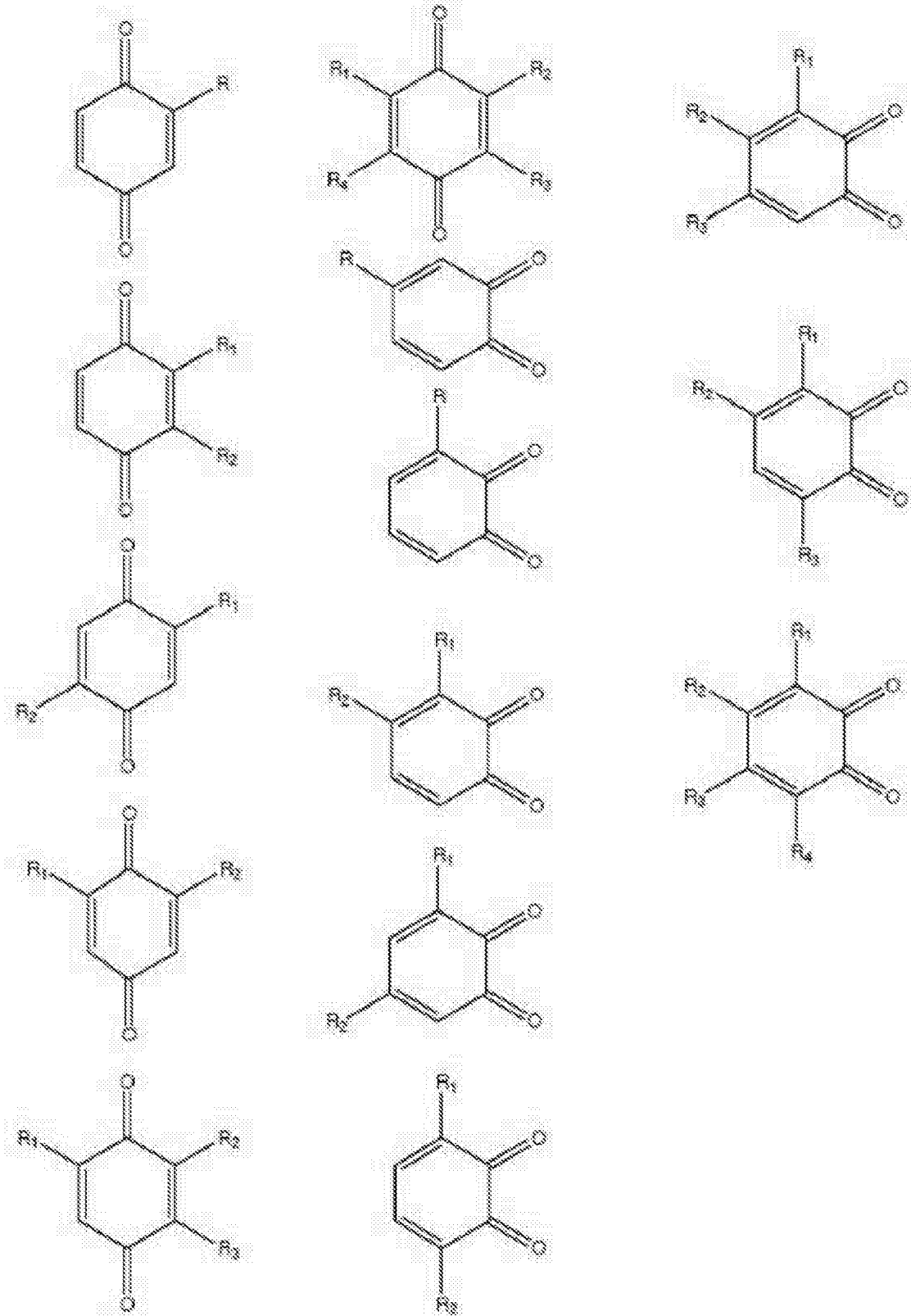
[0062] 可用于本发明的醌的实例包括式 (A)-(D) 的那些：

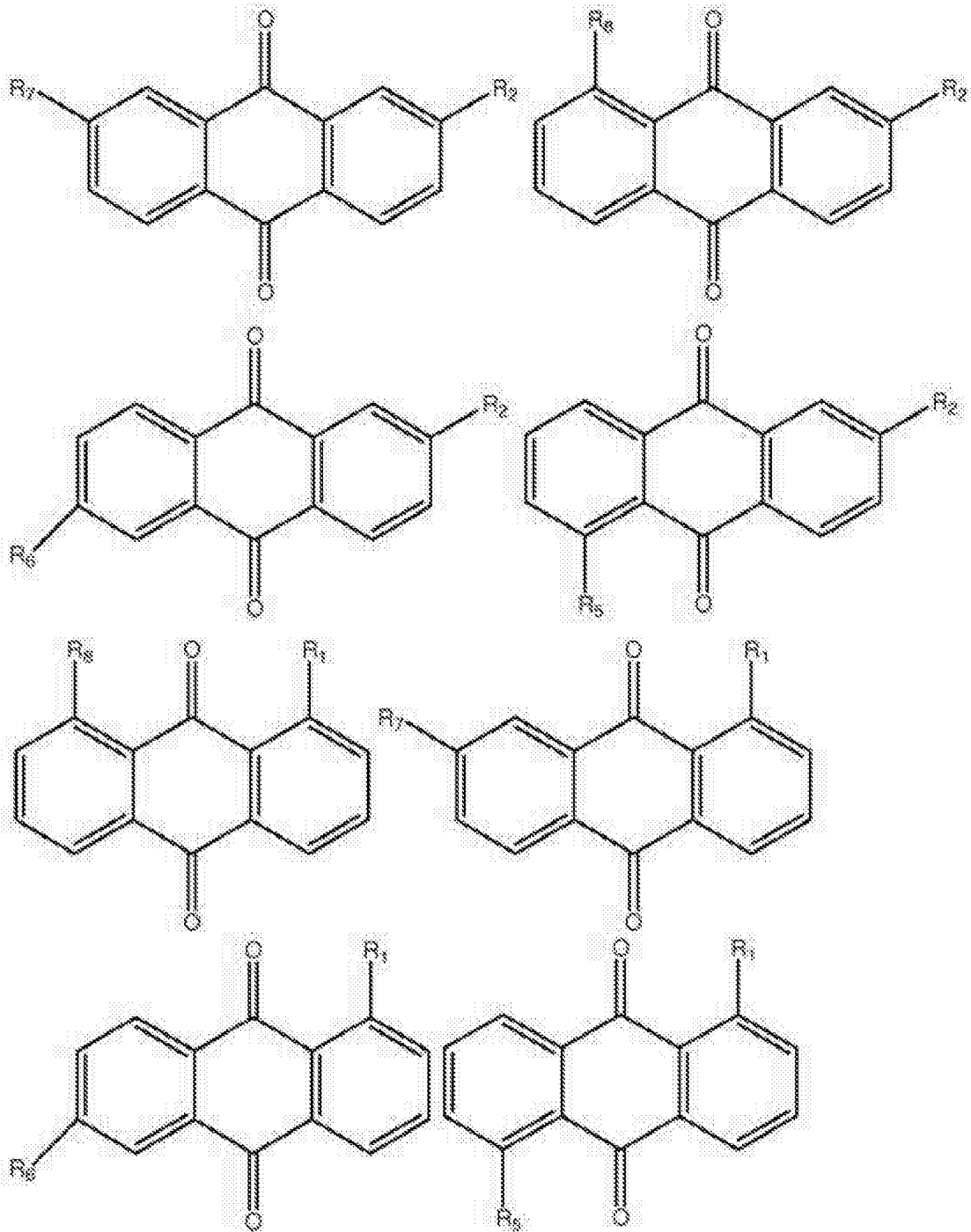


其中 R<sub>1</sub>-R<sub>10</sub>各自独立选自 H、任选被取代的 C<sub>1-6</sub>烷基、卤代、羟基、C<sub>1-6</sub>烷氧基、SO<sub>3</sub>H、氨基、硝基、羧基、磷酰基、磷酰基和氧代，或它们的离子，条件是式 (A) 的 R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>中的两个为氧代，式 (B) 的 R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>中的两个或四个为氧代，且式 (C) 和 (D) 的 R<sub>1</sub>-R<sub>10</sub>中的两个、四个或六个为氧代，其中虚线表示式 (A) 的单环，式 (B) 的双环和式 (C) 和 (D) 的三环完全共轭。通常，对于式 (A)-(D) 每一个都不为氧代的 R 基团的至少之一不为 H。在某些实施方案中，式 (A)-(D) 的 R 基团都不是 H。其它式为 (I)、(II) 和 (III)：



其中  $R_1$ - $R_8$  各自独立选自 H、 $C_{1-6}$  烷基（例如甲基、乙基、丙基或异丙基）、卤代（例如 F、Cl 或 Br）、羟基、 $C_{1-6}$  烷氧基（例如甲氧基）和  $SO_3H$ ，或它们的离子。通常地， $R_1$ - $R_8$ （对于 (I) 和 (II)， $R_1$ - $R_4$ ）中至少一个不为 H。在其它实施方案中， $R_1$ - $R_8$ （对于 (I) 和 (II)， $R_1$ - $R_4$ ）都不为 H。另外的醌具有任何以下的式。



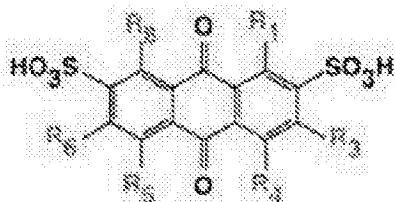


[0063] 醌的具体实例如下：  
另外的醌在以下表 3 中：

条目	名称	图示
1	9,10-蒽醌-2,7-二磺酸	
2	9,10-蒽醌-2,6-二磺酸	
3	9,10-蒽醌-1,8-二磺酸	
4	9,10-蒽醌-1,5-二磺酸	
5	9,10-蒽醌-2-磺酸	
6	9,10-蒽醌-2,3-二甲磺酸	
7	1,8-二羟基-9,10-蒽醌-2,7-二磺酸	
8	1,5-二羟基-9,10-蒽醌-2,6-二磺酸	
9	1,4-二羟基-9,10-蒽醌-2-磺酸	

条目	名称	图示
10	1,3,4-三羟基-9,10-蒽醌-2-磺酸	
11	1,2-萘醌-4-磺酸	
12	1,4-萘醌-2-磺酸	
13	2-氯-1,4-萘醌-3-磺酸	
14	2-溴-1,4-萘醌-3-磺酸	

其它醌在表 4 中：



编号	-OH 取代	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
1	无	H	H	H	H	H	H	H	H
2	单	OH	H	H	H	H	H	H	H
3		H	OH	H	H	H	H	H	H
4		H	H	OH	H	H	H	H	H
5		OH	OH	H	H	H	H	H	H
6	双	OH	H	OH	H	H	H	H	H
7		OH	H	H	OH	H	H	H	H
8		OH	H	H	H	OH	H	H	H
9		OH	H	H	H	H	OH	H	H
10		OH	H	H	H	H	H	OH	H
11		H	OH	OH	H	H	H	H	H

编号	-OH 取代	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>8</sub>
11		H	OH	H	OH	H	H
12		H	OH	H	H	OH	H
13		H	H	OH	OH	H	H
14		OH	OH	OH	H	H	H
15		OH	OH	H	OH	H	H
16		OH	OH	H	H	OH	H
17		OH	OH	H	H	H	OH
18	三	OH	H	OH	OH	H	H
19		OH	H	OH	H	OH	H
20		OH	H	OH	H	H	OH
21		OH	H	H	OH	OH	H
22		H	OH	OH	OH	H	H
23		H	OH	OH	H	OH	H
24		OH	OH	OH	OH	H	H
25		OH	OH	OH	H	OH	H
26		OH	OH	OH	H	H	OH
27		OH	OH	H	OH	OH	H
28	四	OH	OH	H	OH	H	OH
29		OH	OH	H	H	OH	OH
30		OH	H	OH	OH	OH	H
31		OH	H	OH	OH	H	OH
32		H	OH	OH	OH	OH	H
33		OH	OH	OH	OH	OH	H
34	五	OH	OH	OH	OH	H	OH
35		OH	OH	OH	H	OH	OH
36	六	OH	OH	OH	OH	OH	OH

醌或氢醌可以存在于混合物中。例如，磺化醌的混合物可通过使硫酸与蒽醌例如 9, 10- 蒽醌反应来制备。

[0064] 醌可以溶解或悬浮在电池内的水溶液中。醌浓度范围为例如 3M 至液体醌，例如 3-15M。除水以外，溶液可以包括醇（例如甲醇、乙醇或丙醇）和其它共溶剂，以增加特定的醌的溶解度。在一些实施方案中，醌溶液以质量计为至少 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70% 或 80% 水。醇或其它共溶剂可按产生特定的醌浓度所需的量存在。醌的水溶液的 pH 还可以通过添加酸或碱调节，例如以帮助使醌增溶。

#### [0065] 醌液流电池

该电池基于具有低氧化还原电势的醌 / 氢醌电对（其实例示于图 2） vs. 氧化还原活性物类，例如溴化物 / 溴电对。其它氧化还原活性物类包括氯、碘、氧、钒、铬、钴、铁、锰、钼、镍、铜或铅，例如氧化锰、氧化钴或氧化铅。若醌氧化还原电势为 -0.02V，则平衡电势为约 1.1V，根据能斯特方程随浓度改变。具有低氧化还原电势的醌 / 氢醌电对的实例包括 2- 甲基 -5- 异丙基 -1, 4- 苯醌或 2, 6- 甲氧基 -1, 4- 苯醌（图 1(b)）。

[0066] 已知高效低成本的氯 / 氯化物和溴 / 溴化物电催化剂 [30]，且已经开发了有效的氯 / 氯化物电池 [9, 31]。虽然溴的使用在很多系统中有利，但由于毒性顾虑，在人居环境例如家中的使用受限；因此基于溴的系统最好集中在工业和一些商业应用。然而，毒性不会高

到而且其安全操作不会困难到以致于妨碍锌 - 溴电池的商业化。

#### [0067] 全醌 / 氢醌液流电池

该电池基于具有高氧化还原电势的醌 / 氢醌电对 vs. 具有低氧化还原电势的醌 / 氢醌。全醌电池带来很多优势。很多结构部件可由便宜的塑料制成。分子足够大,使得预期分隔物比 Nafion 便宜许多 [32-34],且反应物交叉互混仍可忽略。电极可为廉价的导体,例如钛 [35] 或玻碳,用活性物质层保形涂覆,所述活性物质层很薄,以致于成本可忽略。两相流动的设计是不必要的。化学储存可采用流动液体形式,既不需要压缩,也不需要加热到水的沸点以上。

#### [0068] 电极材料

可对良好的分子特异性电极动力学筛选电极材料。虽然证据表明醌 / 氢醌催化不是显著的障碍,但由于分子或碎片的化学吸附或反应物的聚合,预期一些电极材料变得失活。用于醌或氢醌的电极包括任何碳电极,例如碳纸电极、碳毡电极或碳纳米管电极。适用于其它氧化还原活性物类的电极在本领域已知。

#### [0069] 全电池的制造

全电池的制造要求选择适当的电极。可由高比表面积导电材料或传导性金属氧化物物制造溴和醌电极,所述高比表面积导电材料例如纳米多孔金属海绵 [35],其通过电化学脱合金预先合成 [36],所述传导性金属氧化物通过湿化学方法合成且显示对溴有益 [9, 30]。化学气相沉积可通过超薄电催化剂膜用于复杂 3D 电极几何形状的保形涂层。

#### [0070] 测试硬件的制造和电池测试

围绕电池的系统的平衡包括流体操作和储存,且可进行电压和循环能量效率测量。可以包含装备用于测量阴极电解质和阳极电解质流和 pH、压力、温度、电流密度和电池电压的系统,并用于评估电池。可在反应物和酸浓度和电池温度变化时进行测试。在一系列测试中,测量在该电流密度下电压效率下降到 90% 的电流密度。在另一个测试中,通过充电和放电相同的安培 - 分钟数,同时跟踪电压以确定能量转换效率,来评价循环效率。这初始在低电流密度下进行,且电流密度随后系统地增加,直到循环效率下降到 80% 以下。可提供流体取样口,以允许对两种电解质取样,这允许评价由于反应物交叉互混或副反应导致的寄生损失。可对电解质取样,并使用电感耦合等离子质谱法和其它标准技术分析。

#### [0071] 离子传导性屏障

离子传导性屏障允许传递质子而不传递显著量的醌、氢醌或其它氧化还原活性物类。实例离子传导性屏障为 Nafion (即基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物 - 共聚物)、烃 (例如聚乙烯) 和尺寸排阻屏障 (例如具有 100、250、500 或 1,000Da 的分子量截留的超滤或透析膜)。对于尺寸排阻膜,将根据醌、氢醌或使用的其它氧化还原活性物类的分子量确定分子量截留。

#### [0072] 另外的组件

本发明的电池可以包括本领域已知的另外的组件。溶解或悬浮在水溶液中的醌、氢醌和其它氧化还原活性物类将容纳在合适的储器中。电池可进一步包括泵,以将水溶液或悬浮液泵送通过一个或两个电极。或者,可将电极放入储器,所述储器带搅拌或其中溶液或悬浮液通过任何其它方法再循环,例如对流、超声处理等。电池还可包括石墨流板和铝集电体。

## 实施例

### [0073] 实施例 1

1 摩尔浓度的 1,2-邻苯氢醌（儿茶酚）在 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中在平面 Pt 电极氧化, 获得图 3a 所示的循环伏安曲线。以 (0.2V, 0mA/cm<sup>2</sup>) 开始扫描, 并以 25mV/s 进行至右边。在约 600mV vs. Ag/AgCl (已知  $E^0$  为 795mV vs. SHE) 下, 电流密度随着儿茶酚氧化为对苯醌形式而提高。氧化电流密度峰在约 150mA/cm<sup>2</sup>。反应物在静止（非流动、非搅拌）电解质中贫化导致峰和下降。在 3.9 摩尔浓度的更高浓度下的测试中（图 3b）, 我们观察到不对称的氧化和还原峰, 前者达到 500mA/cm<sup>2</sup> 以上的电流密度。因为醌形式在水溶液中不稳定, 出现图 3b 中曲线的不对称形状。此外, 邻苯醌 (0.06M) 与其还原形式相比的有限溶解度排除高浓度下的对称行为。

### [0074] 实施例 2

氢醌-2-磺酸 (HQSA) 的半电池氧化还原行为显示于图 4。在 pH 7, 观察到电流密度的提高在 0.5V 附近开始, 且在更高电压达到峰值。在使电压扫描方向反向后, 在 0.3V 附近观察到负电流（表示还原事件）。观察到氧化和还原电流的情况之间的巨大差异表明, 可能发生化学过程。在这种情况下, HQSA 氧化为醌形式后, 水与醌反应形成新的物类。该物类在较低的 0.3V 电势下还原。在 pH 13, 反应变得快速和可逆, 因为在碱性溶液中, HQSA 上的 -OH 基团变得脱质子。在 0V 附近观察到的正和负电流密度表明没有质子交换的 2 电子氧化还原事件。

### [0075] 实施例 3

使 AQDS 经受半电池电化学测量。1mM AQDS 在 1M 硫酸中的溶液在玻碳圆盘工作电极上的循环伏安图显示对应于蒽醌物类还原和氧化的电流峰（图 5a）。34mV 的峰分离接近 59mV/n, 其中 n 为涉及的电子数, 预期为 2 电子过程。

### [0076] 实施例 4

实施例 3 中的玻碳圆盘在多个速率下旋转产生传质极限电流, 由此可确定 AQDS 扩散系数 ( $D=3.8(1) \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )（对比 [38] 中的 D）和动力学还原速率常数（图 5b、6、7 和 8）。动力学数据显示玻碳上的 AQDS 还原的速率常数为  $k_0=7.2(5) \times 10^3 \text{cm s}^{-1}$ , 这超过 Au 上的速率常数 [39]。该速率常数比对于液流电池中使用的很多其它物类（例如  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Br}_2/\text{Br}$  和  $\text{S}_4^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ ）所发现的更快（见 [40] 中的表 2）。2 电子氧化还原反应的电化学可逆性通过塔菲尔图的斜率确认（图 8）, 这得到传递系数  $\alpha = 0.474$ , 这接近对理想可逆反应预期的 0.5 的值。

### [0077] 实施例 5

为进一步了解 AQDS 氧化还原行为, 我们制作 AQDS 氧化还原电对的平衡电势相对于 pH 的布拜图（图 5c）。制备 1mM AQDS 二钠盐的水溶液, 且使用以下化学品缓冲 pH: 硫酸 (1M, pH 0)、 $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  (0.1M, pH 1-2)、 $\text{AcOH}/\text{AcO}^-$  (0.1M, pH 2.65-5)、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (0.1M, pH 5.3-8)、 $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  (0.1M, pH 9.28-11.52) 和 KOH (0.1M, pH 13)。每种溶液的 pH 用 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 0.1M KOH 溶液调节。在酸性溶液 (pH<7) 中, 59mV/pH 斜率说明发生 2 电子 2 质子过程 ([39])。在更基本的条件下 (7<pH<11), 发生 2 电子 1 质子过程, 得到 30mV/pH 斜率。在 pH 值大于 11 时, 电势变得独立于 pH, 表明 2 电子 0 质子过程。这些结果表明 AQDS 在 0-14

的 pH 范围内可逆地进行 2 电子氧化还原化学,和还原产物二氢 -AQDS 的质子化状态,这产生约 7 和 11 的 pKa 值。

#### [0078] 实施例 6

在浓硫酸或 30%  $\text{SO}_3$  的浓硫酸溶液 (发烟硫酸) 中,加热蒽醌溶液,产生磺化蒽醌的混合物,如先前描述 [37]。使该粗品混合物冷却至室温并用 1M 硫酸稀释,以得到 1mM 磺化蒽醌的溶液。使该溶液经受半电池测量,测量表明磺化蒽醌混合物的行为接近等于实施例 3 中说明的纯的 9, 10-蒽醌 -2, 7-二磺酸,如图 9 所示。

#### [0079] 实施例 7

将 1, 8-二羟基 -9, 10-蒽醌的溶液在浓硫酸中加热,并在添加 NaCl 后将黄色固体分离,其包含 1, 8-二羟基 -9, 10-蒽醌 -2, 7-二磺酸二钠盐 ( $1, 8-(\text{OH})_2\text{-AQDS}$ ), 纯度 >95%。由在 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的 1mM  $1, 8-(\text{OH})_2\text{-AQDS}$  组成的溶液在与实施例 3 相似的条件经受半电池测量。 $1, 8-(\text{OH})_2\text{-AQDS}$  和 AQDS 的迹线显示于图 10, 且说明通过添加 -OH 基团至 AQDS 骨架, AQDS 的峰电势移动了接近 100mV。

#### [0080] 实施例 8

由图 11a 中的示意图说明醌 - 氢燃料电池。将 1, 4-苯醌用作正极材料并将  $\text{H}_2$  气体用作负极材料,用于燃料电池测试。我们在放电模式下操作电池,其中对苯醌 / 对氢醌混合物在正极侧再循环经过醌电极,且  $\text{H}_2$  流动经过氢电极。Nafion 膜将  $\text{H}^+$  离子传导至阴极。电池达到约  $150\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度和约  $35\text{mW}/\text{cm}^2$  功率密度,这比先前报导使用可溶性醌用于全电池结构中的正极的值 [26] 更高。我们使用 Sustainable Innovations, LLC 构造的燃料电池试验台,在我们的实验室作改动 [9]。图 11b 显示使用的电池的图像。电池的特征为:铝端板、具有蛇形流道的热解石墨集电体、 $50\mu\text{m}$  厚 Nafion 212 质子交换膜 (其在使用前用先前描述的方法预处理 [9]) 和 PTFE/Viton 管和整体垫圈。在电池的两侧上,使用市售的 Pt-Ru/C 碳纸市售电极。电池以动电模式操作,使用先前描述的方法 [9], 利用流动通过电池负极侧的 5 psig 高纯度氢气,和使用 Cole Parmer Masterflex 泵流动通过正极侧的醌溶液。溶液由 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的对苯醌组成。在每组测量前,进行  $\text{N}_2$  吹扫以去除任何剩余的  $\text{O}_2$  并确保组件中无泄漏。反应物引入电池后,使电压稳定几分钟,其后用 DC 电负载由电池引出越来越高的电流。总的来说,为了使电压稳定,我们在每次电流变化后等待约 15 秒。在图 11c 中,我们显示对于使用 0.1M 溶液进行的测试,电池电势相对于电流密度。总的来说,我们观察到随着增加的电流密度,电势几乎线性下降,表示氧化还原反应稳健的电极动力学,即相对低的活化过电势。在图 11d 中,我们显示电池功率密度作为动电电流密度的函数。在极限电流密度附近,功率密度快速下降。

#### [0081] 实施例 9

9, 10-蒽醌 -2, 7-二磺酸二钠盐和 HBr 在 1M 硫酸中的溶液泵送通过液流电池,如图 12 描述。从固体铝中机械加工出圆形端板。将具有单一蛇形流道 (流道宽度 = 0.0625 英寸,流道深度 = 0.08 英寸,流道间的平台 = 0.031 英寸, Fuel Cell Technologies, Inc.) 的 3 英寸  $\times$  3 英寸热解石墨块用作集电体。将预处理的  $2\text{cm}^2$  双层 Toray 碳纸电极 (各自为约  $7.5\mu\text{m}$ , 未压缩) 用于电池的两侧上。预处理包括在异丙醇中 10 分钟超声处理,随后在热的 ( $80^\circ\text{C}$ ) 6M 硫酸中浸没 30 分钟,然后在空气炉中在  $400^\circ\text{C}$  下热处理 4 小时。Nafion® 212 ( $50\mu\text{m}$  厚) 用作质子交换膜 (PEM, Alfa Aesar), 且 PTFE 垫圈用于密封电池组件。根据先前

公开的规程进行膜预处理 [9]。将 6 个螺栓 (3/8"-16) 调节扭矩至 10.2Nm, 完成电池组件, 并将 PTFE 管用于将反应物和产物运输进入和退出电池。将电池保持在加热板上, 并卷在用于温度控制的 PID 控制的加热元件中, 并将液体电解质储器加热以提高热管理。在电池的正极侧上, 将 35mL 1.75M HBr 和 0.9375M NaHSO<sub>4</sub> 用作电解质溶液。在负极侧, 使用 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 0.75M 2,7-AQDS 二钠盐。使用这些浓度, 使得在 50% 充电状态下, 没有跨膜的 pH 梯度或总离子浓度梯度。在此显示的测量在 50°C 下进行。Masterflex® 蠕动泵用于使流体循环。CHInstruments 1100C 恒电位仪用于测量电池的电化学性质。施加 1.5 伏电势对电池充电。对于各种充电状态 (SOC) 测量电势 - 电流响应 (图 14a)、电势 - 功率 (图 14b) 和开路电势 (图 15)。随着 SOC 从 20% 增加到 90%, 开路电势从 0.76V 线性增加到 0.98V。在动电方向, 在这些相同 SOC 下, 峰功率密度分别为 77mW cm<sup>-2</sup> 和 168mW cm<sup>-2</sup> (图 14b)。为避免在电解方向显著的水分解, 我们使用 1.5V 的截止电压, 在该点, 在 20% 和 90% SOC 观察到的电流密度分别为 -630mA cm<sup>2</sup> 和 -196mA cm<sup>2</sup>, 相应的功率密度为 -939mW cm<sup>2</sup> 和 -291mW cm<sup>2</sup>。作为对 QFB 再生性和耐用性的研究, 使电压在距离开路电势 (0.85V, 在 50% SOC) ±0.6V 循环 100 次, 每次 1 分钟。每个循环结尾的电流密度 (图 15, 插图) 在实验的时间尺度上恒定, 且表明电池中没有出现即时降解、污染或交叉互混。

#### [0082] 实施例 10

在与实施例 9 相同的条件下测量醌 - 溴液流电池的性能特性, 除了以下: 使用 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸在 1M 硫酸中的 0.1M 溶液用于负极电解质溶液; 将 1M 硫酸中的 0.2M HBr 用作正极电解质溶液; 相互交叉的流道 (流道宽度 = 0.0625 英寸, 流道深度 = 0.08 英寸, 流道间的平台 = 0.031 英寸, Fuel Cell Technologies, Inc.) 用作集流体; 将预处理的 2 cm<sup>2</sup> 层叠 (6x) Toray 碳纸电极 (各自为约 7.5μm, 未压缩) 用于电池的两侧上, 预处理包括在异丙醇中 10 分钟超声处理, 然后在热的 (50°C) 3:1 体积比的未稀释硫酸和硝酸混合物中吸收 5 小时。在 0.2A cm<sup>2</sup> 下采集恒电流循环数据。循环高度可重复, 并表明电池的库伦效率最小为约 95% (图 13d)。

#### [0083] 实施例 11

在与实施例 10 的相同条件下测量醌 - 溴液流电池的性能特性, 除了以下: 120mL 的 2M HBr 和 0.5M Br<sub>2</sub> 用作正极电解质溶液; 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 1M 2, 7-AQDS 用作负极电解质溶液。随着 SOC 从 10% 增加到 90%, 开路电势从 0.69V 线性增加到 0.92V (图 13a, 插图)。在动电方向, 在这些相同的 SOC 下, 峰功率密度分别为 0.246W cm<sup>2</sup> 和 0.600W cm<sup>2</sup> (图 13b)。为避免在电解方向显著的水分解, 我们使用 1.5V 的截止电压, 在该点, 在 10% 和 90% SOC 下分别观察到 -2.25A cm<sup>2</sup> 和 -0.95A cm<sup>2</sup> 的电流密度, 相应的功率密度为 -3.342W cm<sup>2</sup> 和 -1.414W cm<sup>2</sup>。使电池在 500mA cm<sup>-2</sup> 下循环, 并记录电压 (图 16)。这显示超过 93% 的库伦效率, 且在 10 个循环和 100 小时的过程中无充电容量损失。

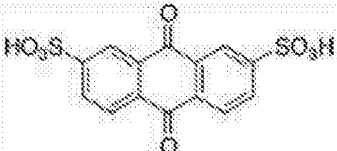
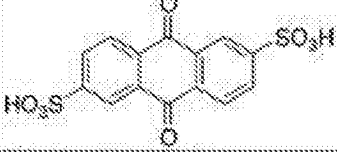
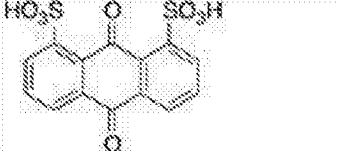
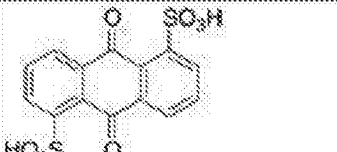
#### [0084] 实施例 12

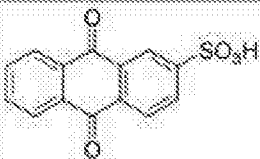
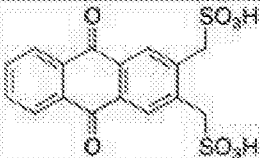
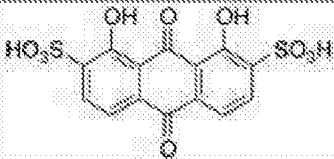
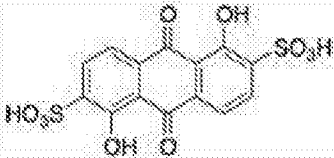
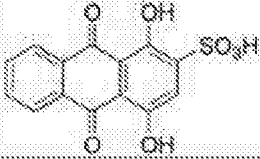
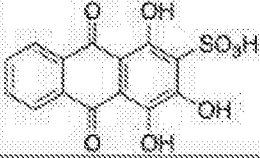
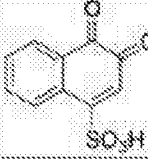
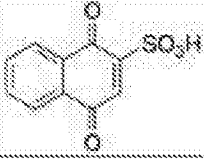
将 50mg 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸溶于 0.4mL 的 D<sub>2</sub>O, 用 100μL 的 Br<sub>2</sub> 处理。<sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 谱图 (图 17 和 18, a 和 b) 在 25°C 下静置 20 小时后相对于起始材料未改变。然后用 1mL 浓缩的 HBr 和 100μL 的 Br<sub>2</sub> 处理 50mg 的 AQDS。将反应加热到 100°C 经 48h, 并在该温度下蒸发至干。得到的固体充分溶于 D<sub>2</sub>O, 得到未改变的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR (图 17 和 18, c); 然而, 由于残余的酸, <sup>1</sup>H NMR 参比有位移。证明当加热到 100°C 经两天时, 9, 10- 蒽醌 -2, 7- 二磺酸与

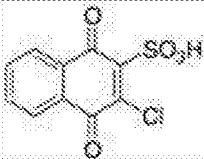
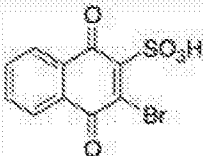
2M HBr 和溴无反应 (图 17 和 18), 表示溴交叉互混不导致 AQDS 的不可逆破坏。

[0085] 实施例 13

以下表格中列出的 1mM 醌溶液在 1M 硫酸溶液中制备。溶液的 pH 为 0。记录半电池电化数据, 使用由平整的 3mm 直径玻璃碳圆盘组成的工作电极、卷绕铂丝作为对电极和 Ag/AgCl 参比电极。使用 25mV/s 的扫描速率记录循环伏安图。通过取阳极和阴极电流密度峰值的平均电压值并加上 0.210V, 由 Ag/AgCl 参比转换为标准氢电极 (SHE), 分别测量  $E^0$ 。

条目	名称	图示	标准还原电势 $E^0$ (伏特) vs. 标准氢电极(SHE)
1	9,10-蒽醌-2,7-二磺酸		0.213
2	9,10-蒽醌-2,6-二磺酸		0.212
3	9,10-蒽醌-1,8-二磺酸		0.182
4	9,10-蒽醌-1,5-二磺酸		0.223

条目	名称	图示	标准还原电势E° (伏特) vs. 标准氢电极(SHE)
5	9,10-蒽醌-2-磺酸		0.171
6	9,10-蒽醌-2,3-二甲磺酸		0.114
7	1,8-二羟基-9,10-蒽醌-2,7-二磺酸		0.118
8	1,5-二羟基-9,10-蒽醌-2,6-二磺酸		0.116
9	1,4-二羟基-9,10-蒽醌-2-磺酸		0.094
10	1,3,4-三羟基-9,10-蒽醌-2-磺酸		0.088
11	1,2-萘醌-4-磺酸		0.423
12	1,4-萘醌-2-磺酸		0.356

条目	名称	图示	标准还原电势E° (伏特) vs. 标准氢电极(SHE)
13	2-氯-1,4-萘醌-3-磺酸		0.368
14	2-溴-1,4-萘醌-3-磺酸		0.371

## [0086] 引用

- 1 T. Nguyen and R.F. Savinell, *Electrochem. Soc. Int.* 19, 54 (2010).
- 2 J.S. Rugolo and M.J. Aziz, *Energy & Env. Sci.* 5, 7151 (2012).
- 3 B. Dunn, H. Kamath, and J.M. Tarascon, *Science* 334, 928 (2011).
- 4 "Mineral Commodity Summaries," (U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2012), p. 178.
- 5 D. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G. Grim, A. Papandrew, A. Turhan, T. Zawodzinski, and M. Mench, *J. Power Sources* 206, 450 (2012).
- 6 V. Livshits, A. Ulus, and E. Peled, *Electrochem. Comm.* 8, 1358 (2006).
- 7 T.V. Nguyen, H. Kreuzer, E. McFarland, N. Singh, H. Metiu, A. Ivanovskaya, and R.-F. Liu, *ECS Meeting Abstracts* 1201, 367 (2012).
- 8 S. Haussener, K.T. Cho, V.S. Battaglia, V. Srinivasan, and A.Z. Weber, *ECS Meeting Abstracts* 1201, 372 (2012).
- 9 B.T. Huskinson, J.S. Rugolo, S.K. Mondal, and M.J. Aziz, *Energy & Env. Sci.*, in press, [http\[://\]arxiv.org/abs/1206.2883v1](http://arxiv.org/abs/1206.2883v1) (2012); *Energy & Environmental Science* 5, 8690 (2012)
- 10 X.Q. Zhu and C.H. Wang, *J. Org Chem.* 75, 5037 (2010).
- 11 M.R. Hadjmohammadi, K. Kamel, and P. Biparva, *J. Solution Chem.* 40, 224 (2011).
- 12 H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S.S. Turner, *Cryst. Eng. Comm.* 11, 2588 (2009).
- 13 E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* 164, 213 (1984).
- 14 S. Narayanan, B. Haines, J. Soler, and T. Valdez, *J. Electrochem. Soc.* 158, A167 (2011).
- 15 N.R. de Tacconi, W. Chanmanee, B.H. Dennis, F.M. MacDonnell, D.J. Boston, and K. Rajeshwar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15, B5 (2012).
- 16 C.W. Li and M.W. Kannan, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 7231 (2012).
- 17 B. Loges, A. Boddien, H. Junge, and M. Beller, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 47, 3962 (2008).
- 18 J.F. Hull, Y. Himeda, W.H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D.J. Szalda, J.T. Muckerman, and E. Fujita, *Nat. Chem.* 4, 383 (2012).
- 19 S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, and R. Masel, *Fuel Cells* 4, 337 (2004).
- 20 C. Rice, S. Ha, R. Masel, and A. Wieckowski, *J. Power Sources* 115, 229 (2003).
- 21 X. Yu and P.G. Pickup, *J. Power Sources* 182, 124 (2008).
- 22 S.G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1 (1989).
- 23 N.G. Connelly and W.E. Geiger, *Chem. Rev.* 96, 877 (1996).

- 24 P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1637 (1989).
- 25 F. Müh, C. Glöckner, J. Hellmich, and A. Zouni, *Biochimica et Biophysica Acta* 1817, 44 (2012).
- 26 Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, Y. Yanga, Z. Xie, and G. Cao, "Novel Organic Redox Flow Batteries Using Soluble Quinonoid Compounds as Positive Materials," in *World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference* (Nanjing, China, 2009), pp. 1.
- 27 M. Thomassen, B. Borresen, G. Hagen, and R. Tunold, *Electrochimica Acta* 50, 1157 (2005).
- 28 H. Nivinskas, S. Staskeviciene, J. Sarlauskas, R.L. Koder, A.F. Miller, and N. Cenas, *Arch. Biochem. Biophys.* 403, 249 (2002).
- 29 Y. Song and G.R. Buettner, *Free Radical Biology and Medicine* 49, 919 (2010).
- 30 S.K. Mondal, J.S. Rugolo, and M.J. Aziz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1311, GG10.9 (2010).
- 31 J.S. Rugolo, B.T. Huskinson, and M.J. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* 159, B133 (2012).
- 32 M. Litt, S. Granados-Focil, and J. Kang, "Rigid Rod Polyelectrolytes with Frozen-in Free Volume: High Conductivity at Low Rh," in *Fuel Cell Chemistry and Operation*, edited by A. Herring, T.A. Zawodzinski Jr. and S.J. Hamrock (American Chemical Society, Washington, DC, 2010), p. 49.
- 33 W.L. Harrison, M.A. Hickner, Y.S. Kim, and J.E. McGrath, *Fuel Cells* 5, 201 (2005).
- 34 X. Yu, A. Roy, S. Dunn, A.S. Badami, J. Yang, A.S. Good, and J.E. McGrath, *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* 47, 1038 (2009).
- 35 T. Wada, A.D. Setyawan, K. Yubuta, and H. Kato, *Scripta Materialia* 65, 532 (2011).
- 36 J.D. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dmitrov, and K. Sieradzki, *Nature* 410, 450 (2001).
- 37 Crossley, M. L. The Separation of Mono- $\beta$ , 2,6- and 2,7-Sulfonic Acids of Anthraquinone. *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2178 - 2181 (1915).
- 38 Kelsall, G. H. & Thompson, I. Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation by the British Gas Stretford Process Part III: Electrochemical behaviour of anthraquinone 2,7 disulphonate in alkaline electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 296 - 307 (1993).
- 39 Forster, R. J. & O' Kelly, J. P. Protonation reactions of anthraquinone-2,7-disulphonic acid in solution and within monolayers. *J. Electroanal. Chem.* 498, 127 - 135 (2001).
- 40 Weber, A. Z. *et al.* Redox flow batteries: a review. *J. Appl.*

*Electrochem.* 41, 1137 - 1164 (2011)。

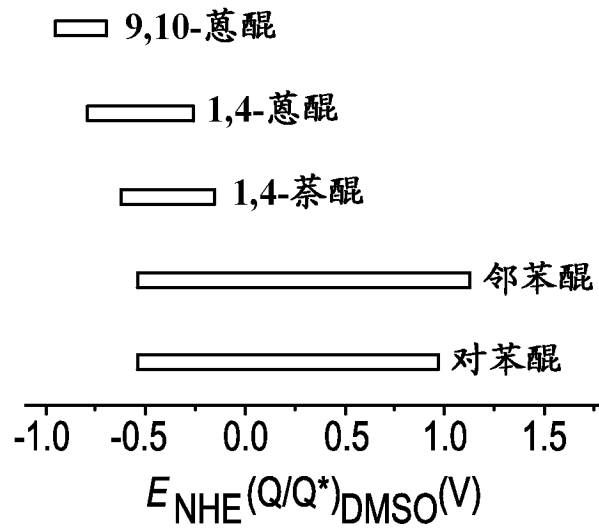


图 1A

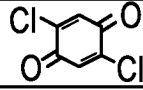
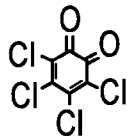

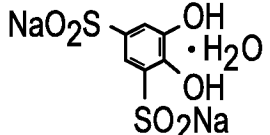

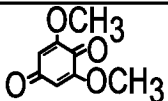
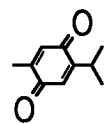
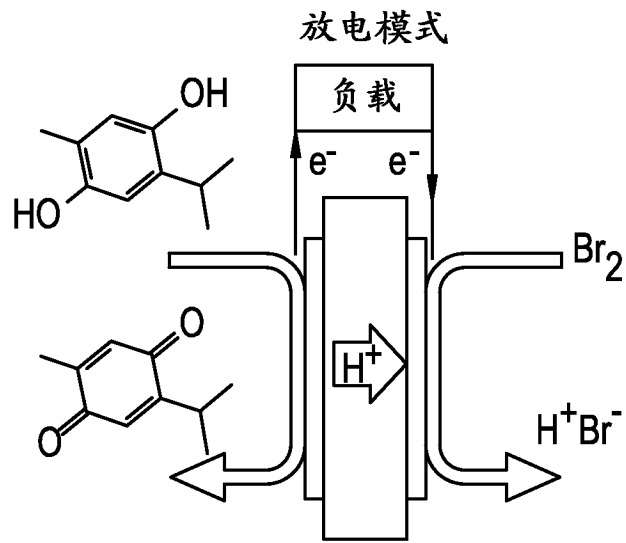
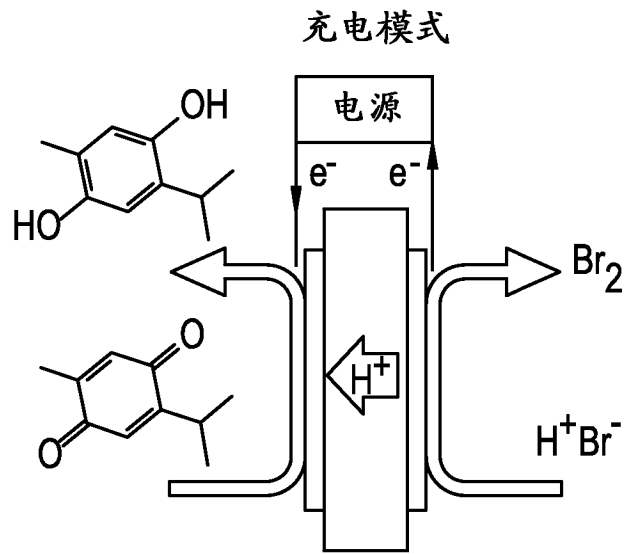
$E^0(V)$	分子	名称; 注释
1.5		氧化还原反应变得显著
1.23	$2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^-$	氧化还原反应(平衡)
1.09	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	溴/溴化物
0.96		2,5-二氯-1,4-苯醌
0.83		四氯邻苯醌
0.79		1,2-邻苯醌
0.73		1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸二钠盐(tiron)
0.69		1,4-对苯醌
0.08		2,6-甲氧基-1,4-苯醌
0	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	释氢反应
-0.02		2-甲基-5-异丙基-1,4-苯醌
-0.2	$\text{H}^+\text{COOH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	甲酸/ $\text{CO}_2$

图 1B



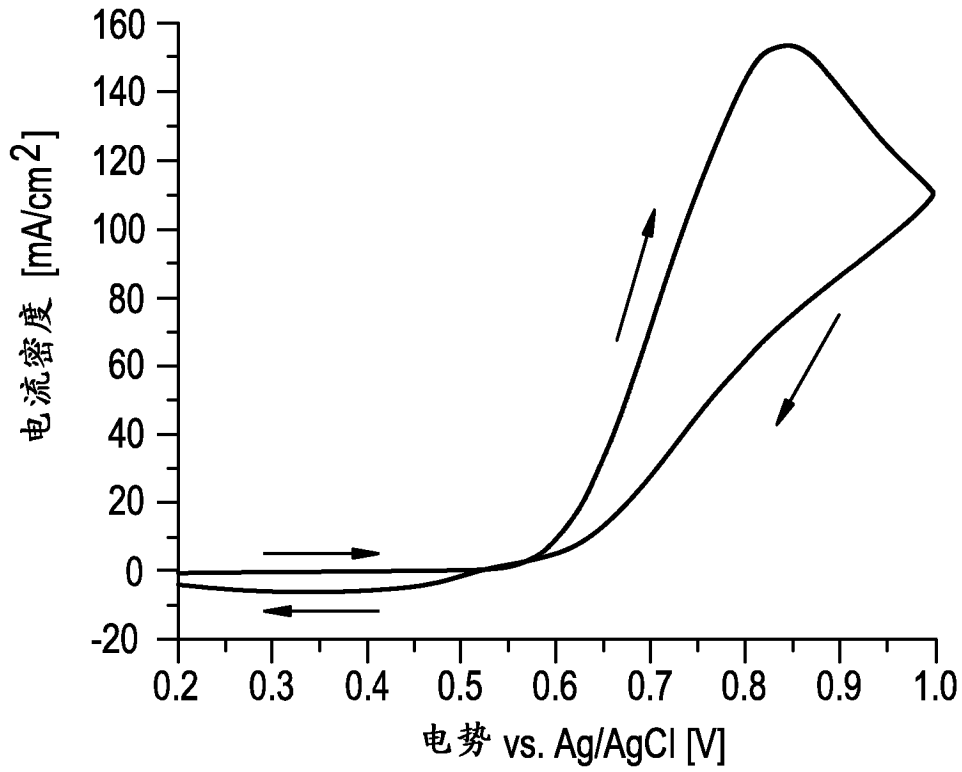


图 3A

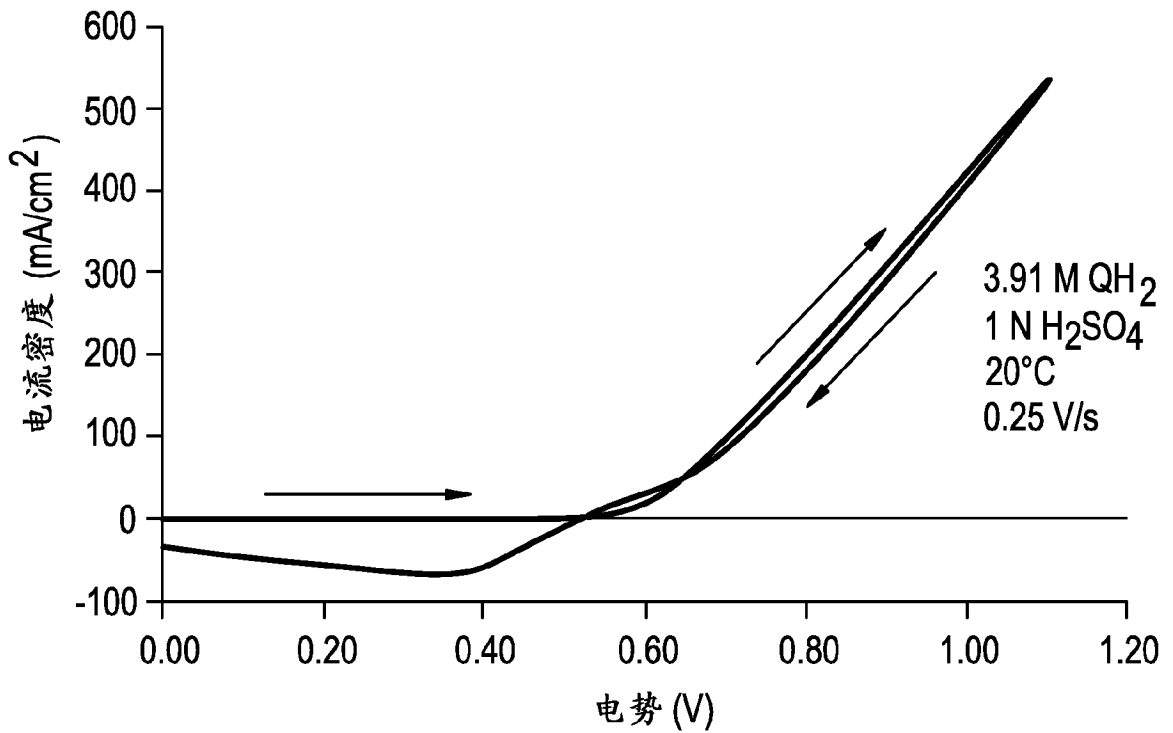
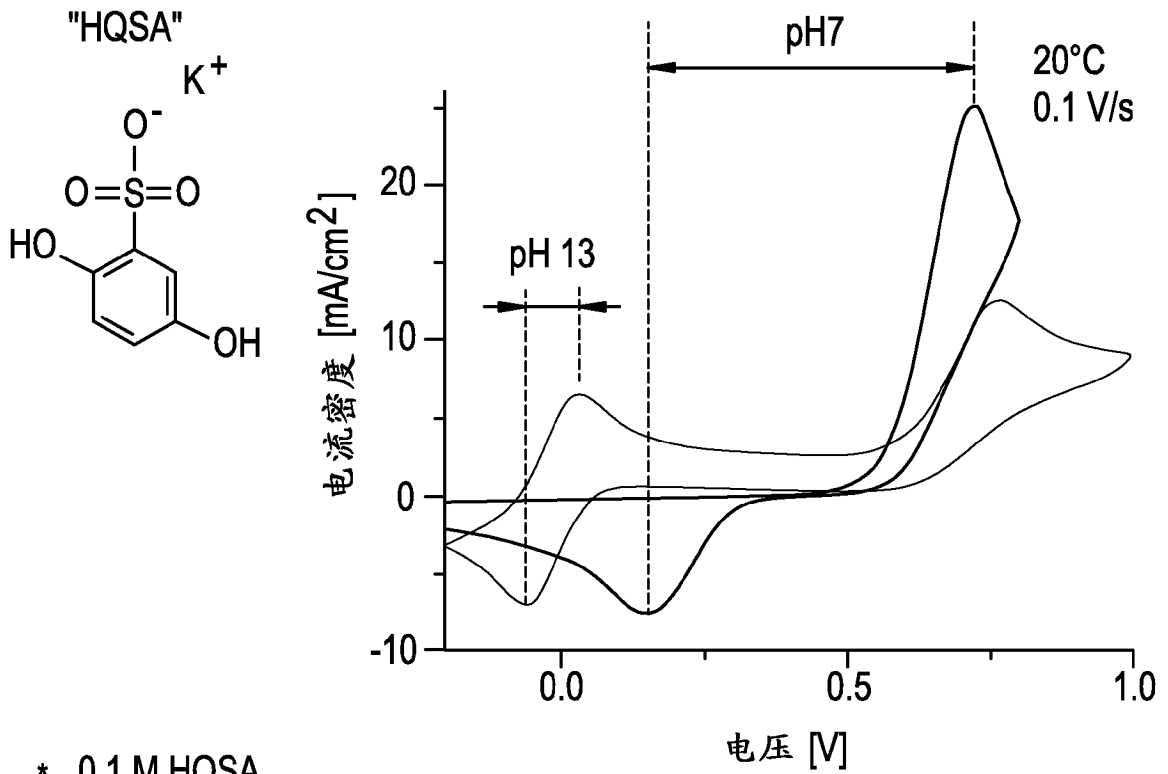


图 3B



- \* 0.1 M HQSA
- \* 1 M KCl (aq) 溶液
- \* pH 7 和 pH 13 (0.1 M KOH)

pH 7 —  
 pH 13 - -

图 4

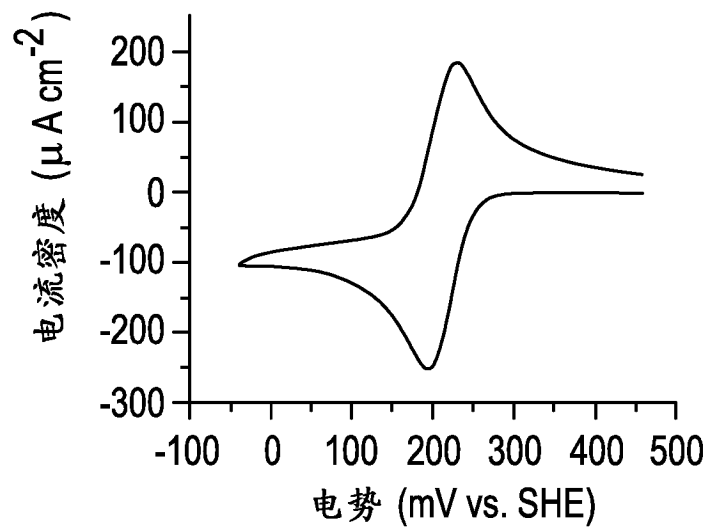


图 5A

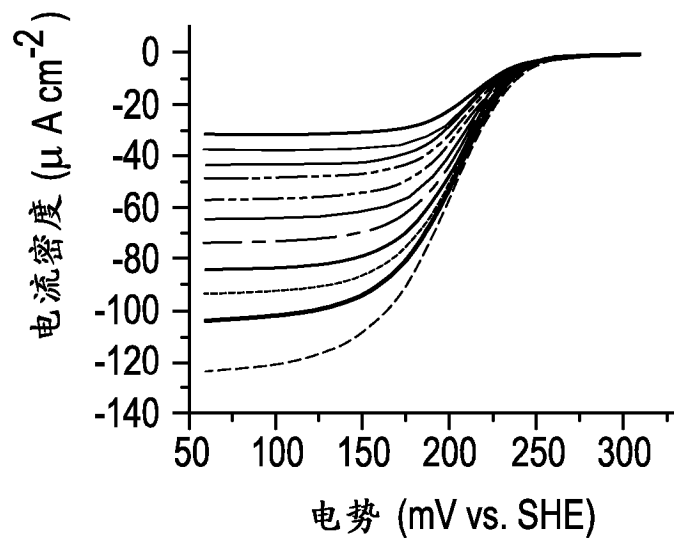


图 5B

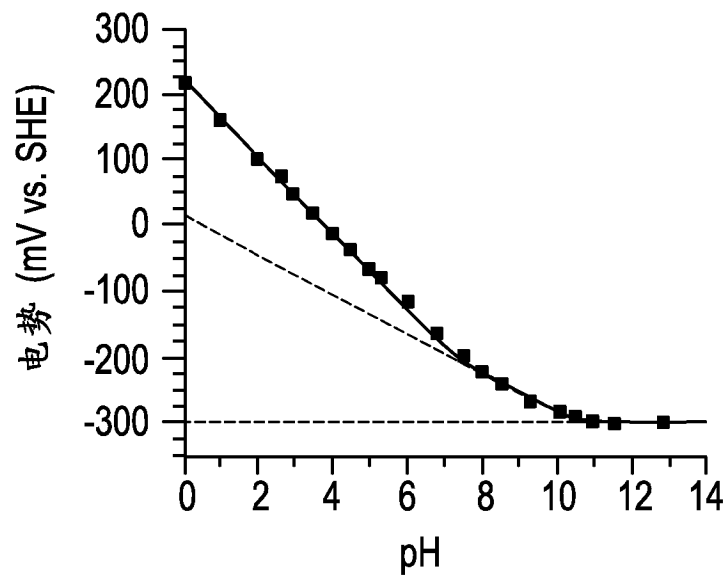


图 5C

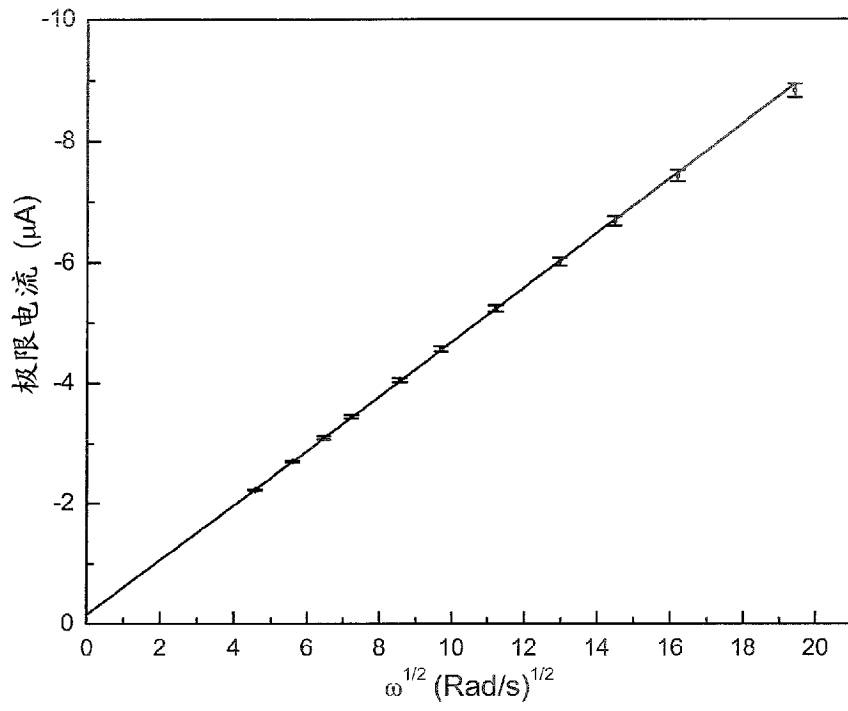


图 6

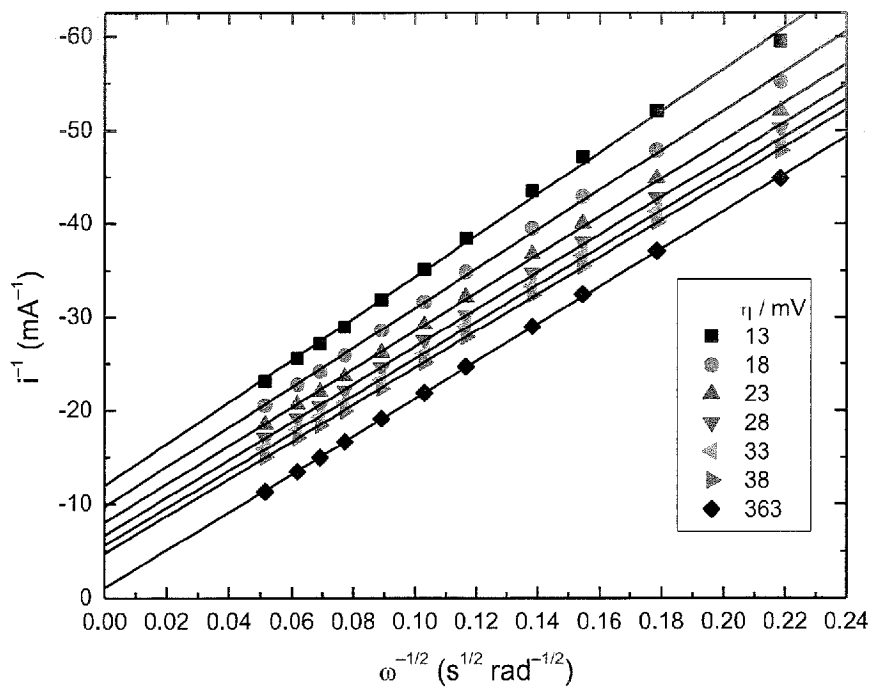


图 7

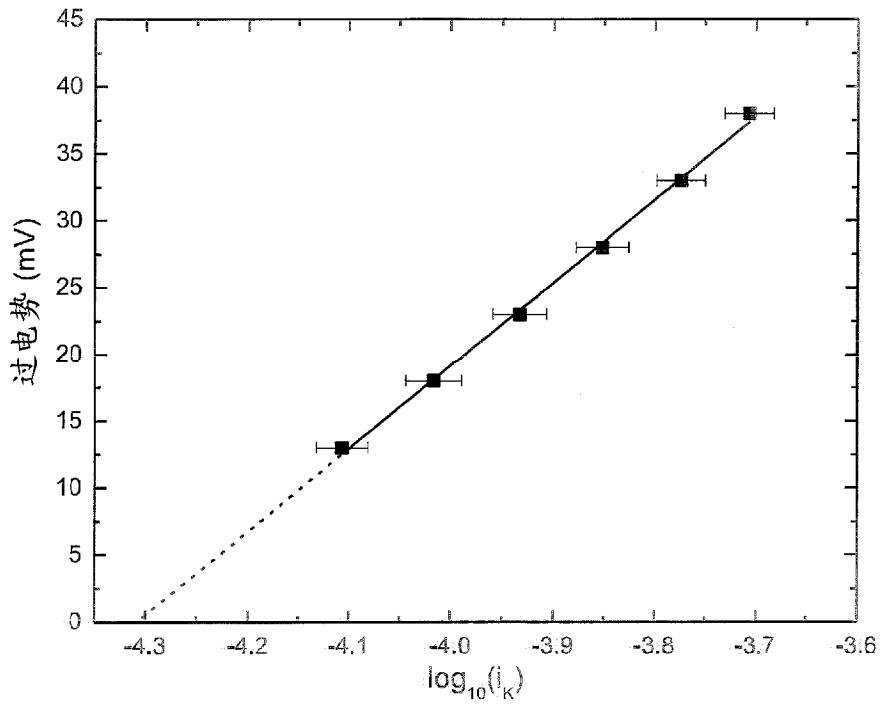


图 8

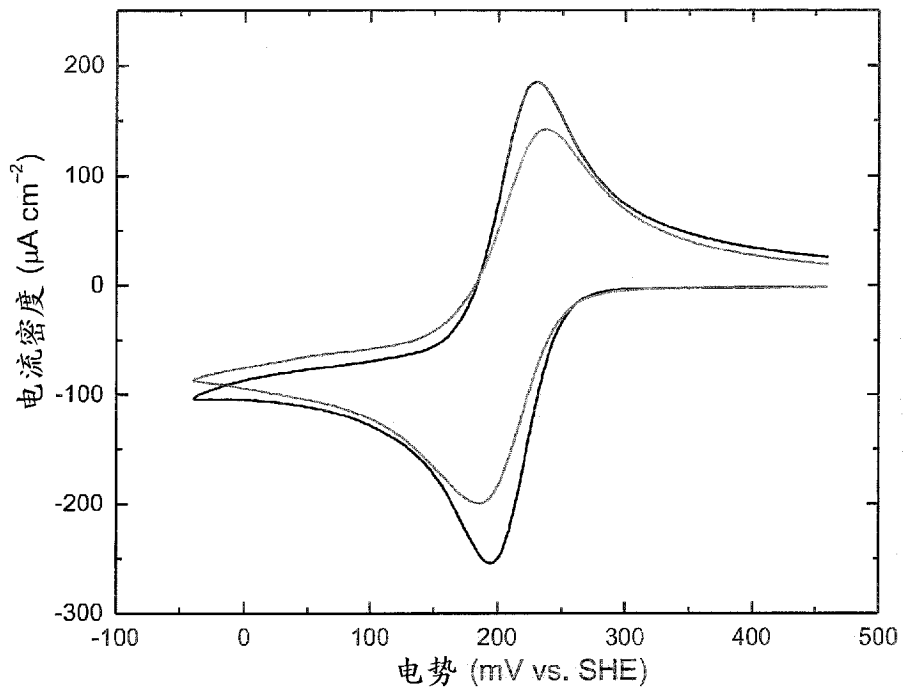


图 9

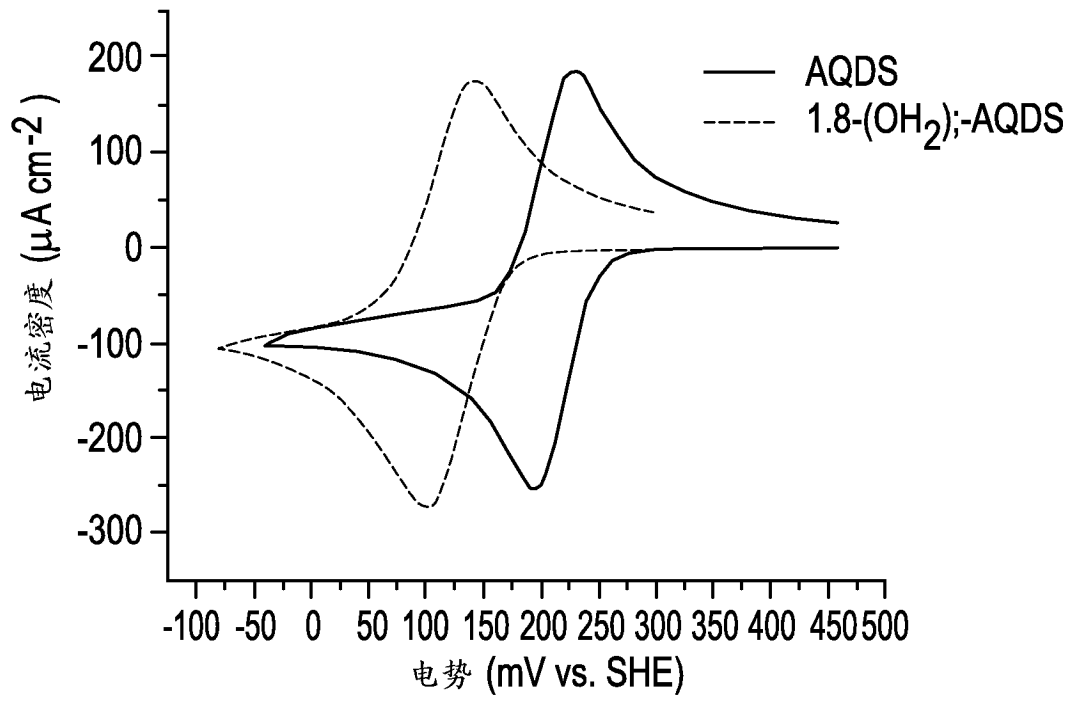


图 10

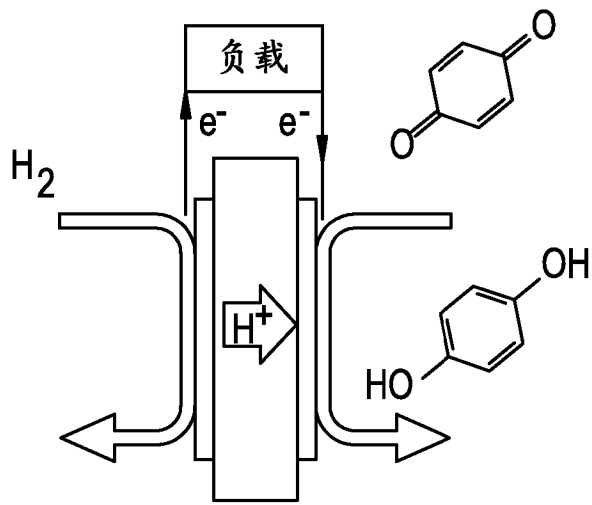


图 11A

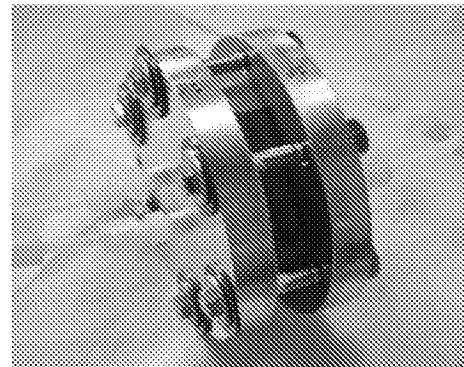


图 11B

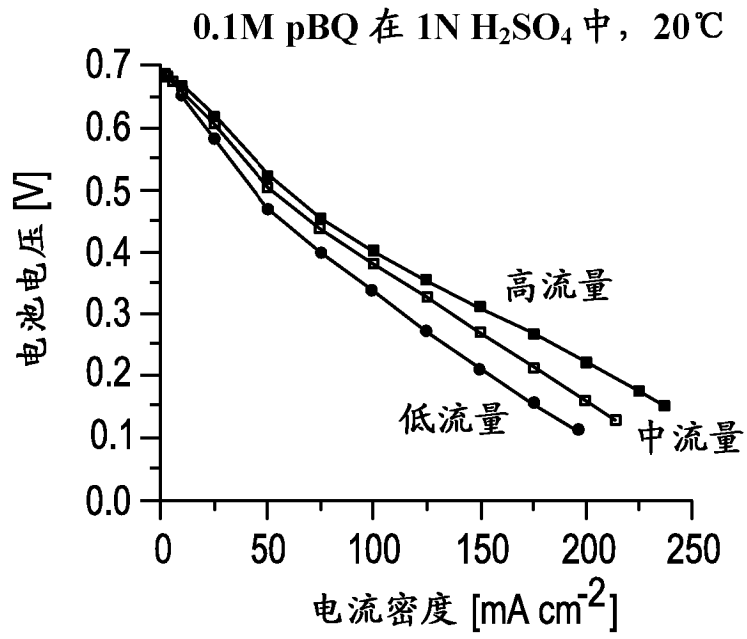


图 11C

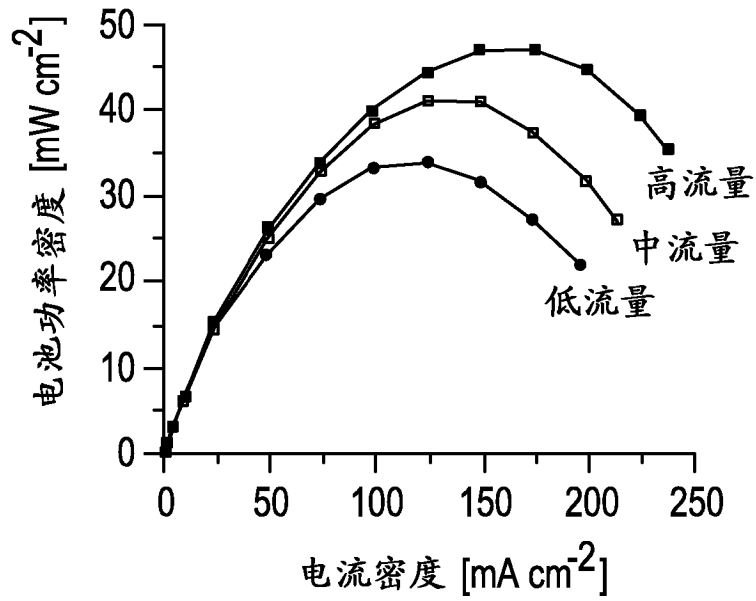


图 11D

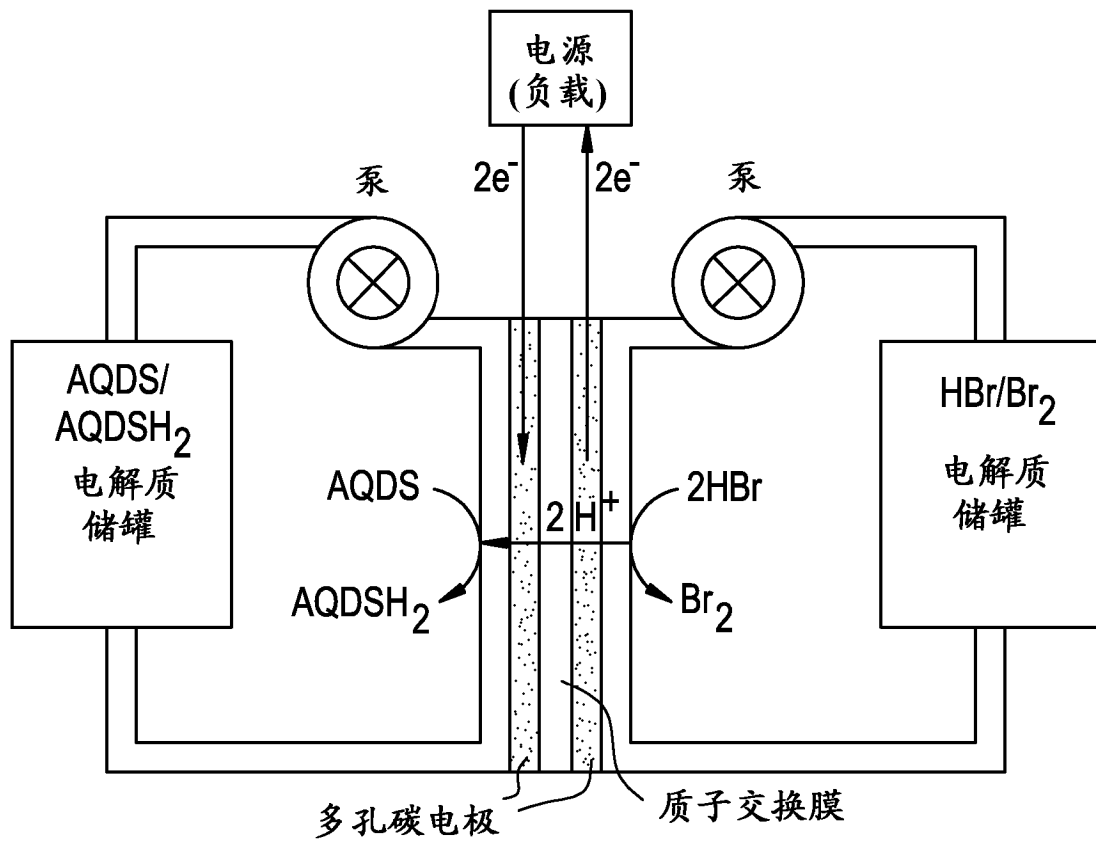


图 12

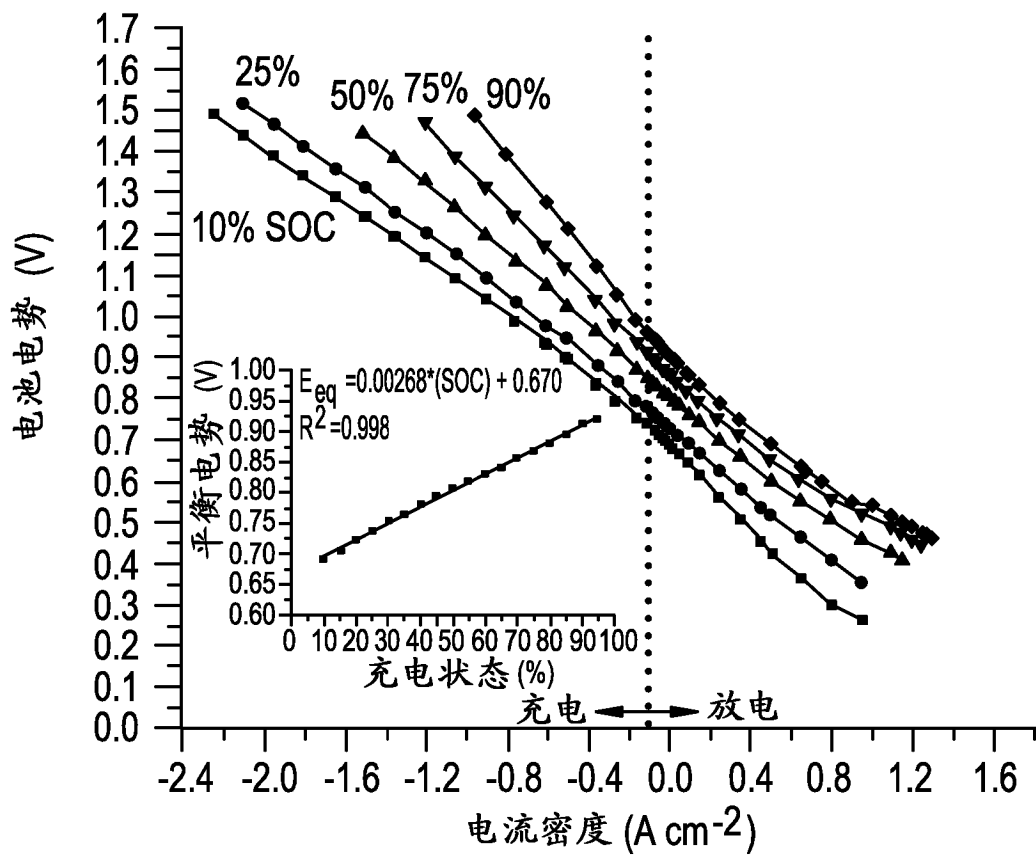


图 13A

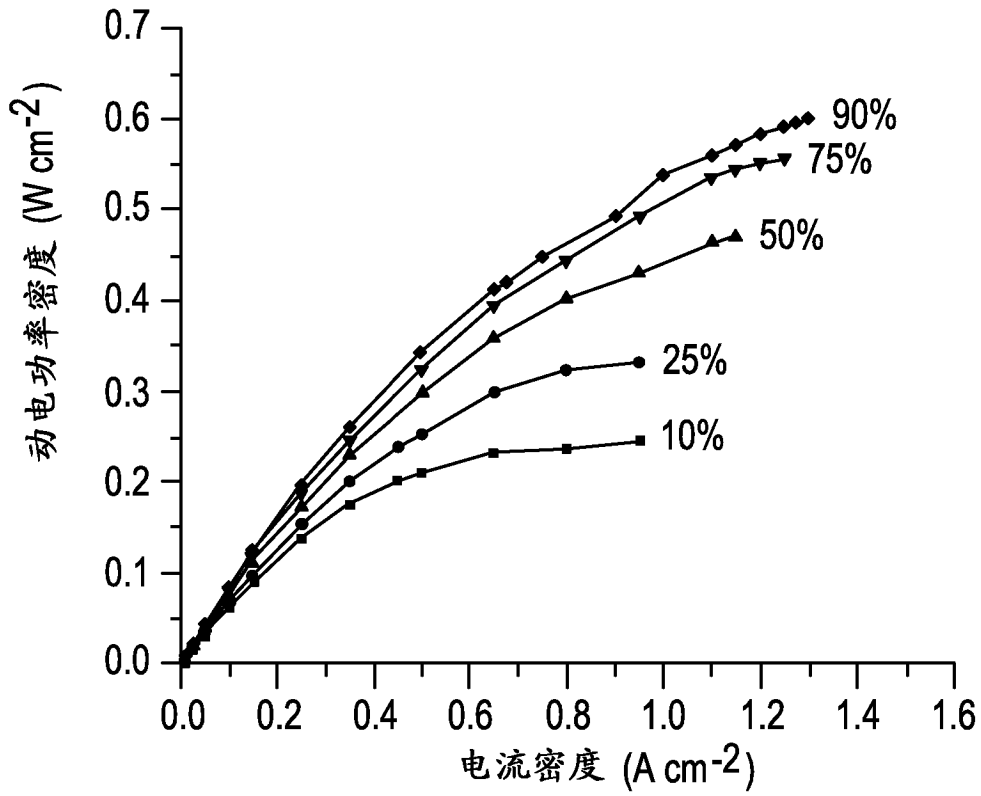


图 13B

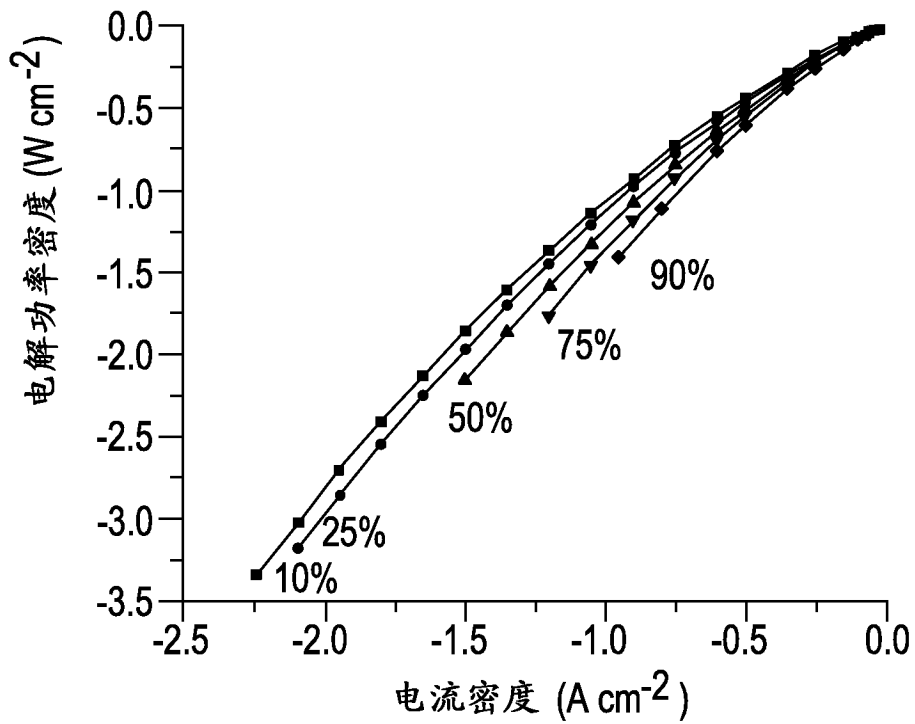


图 13C

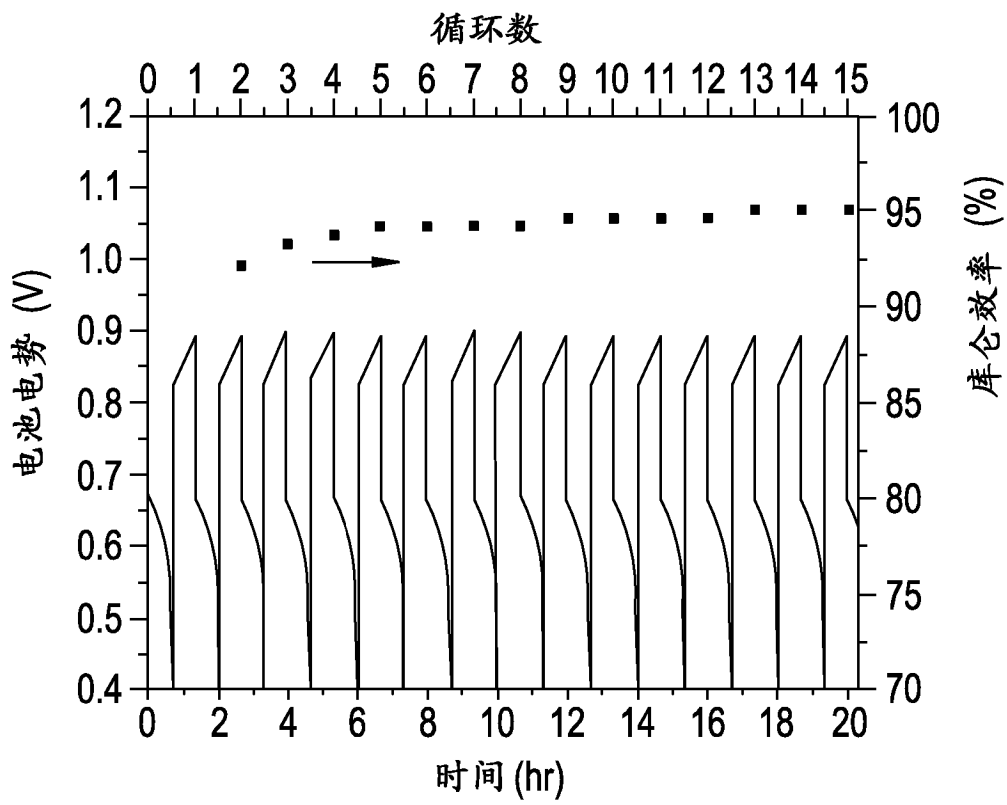


图 13D

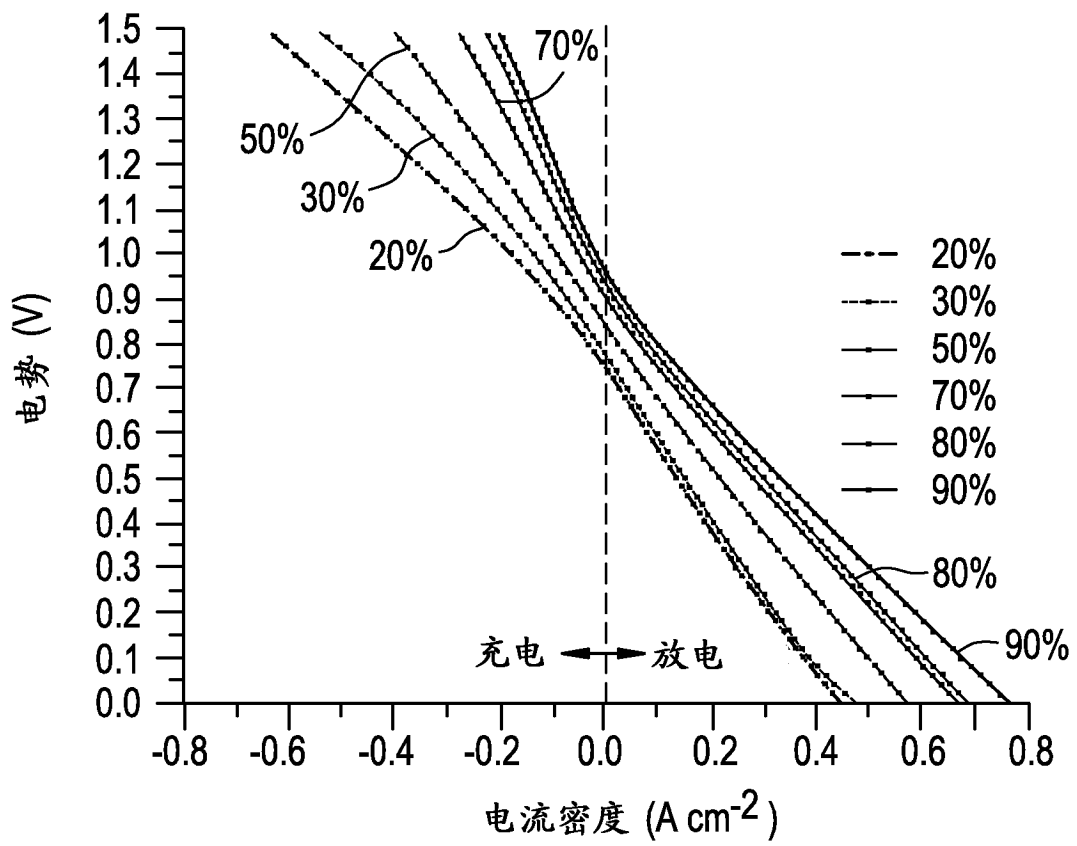


图 14A

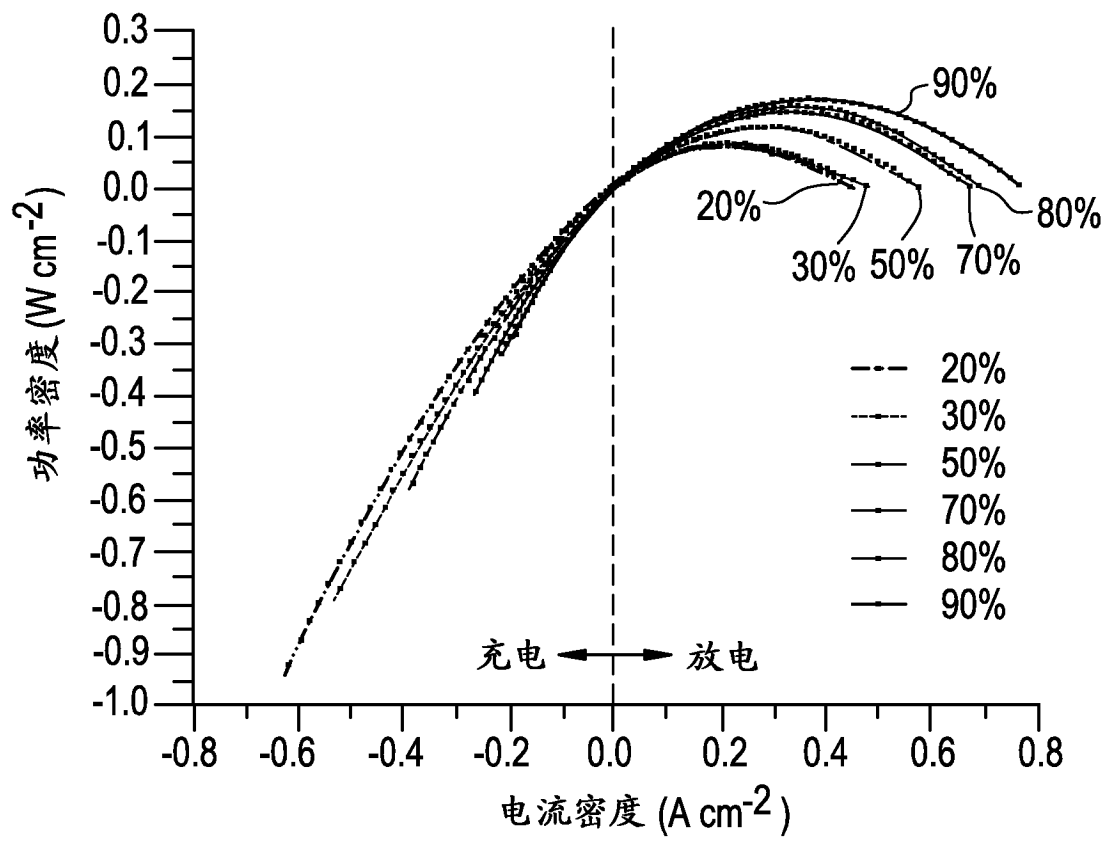


图 14B

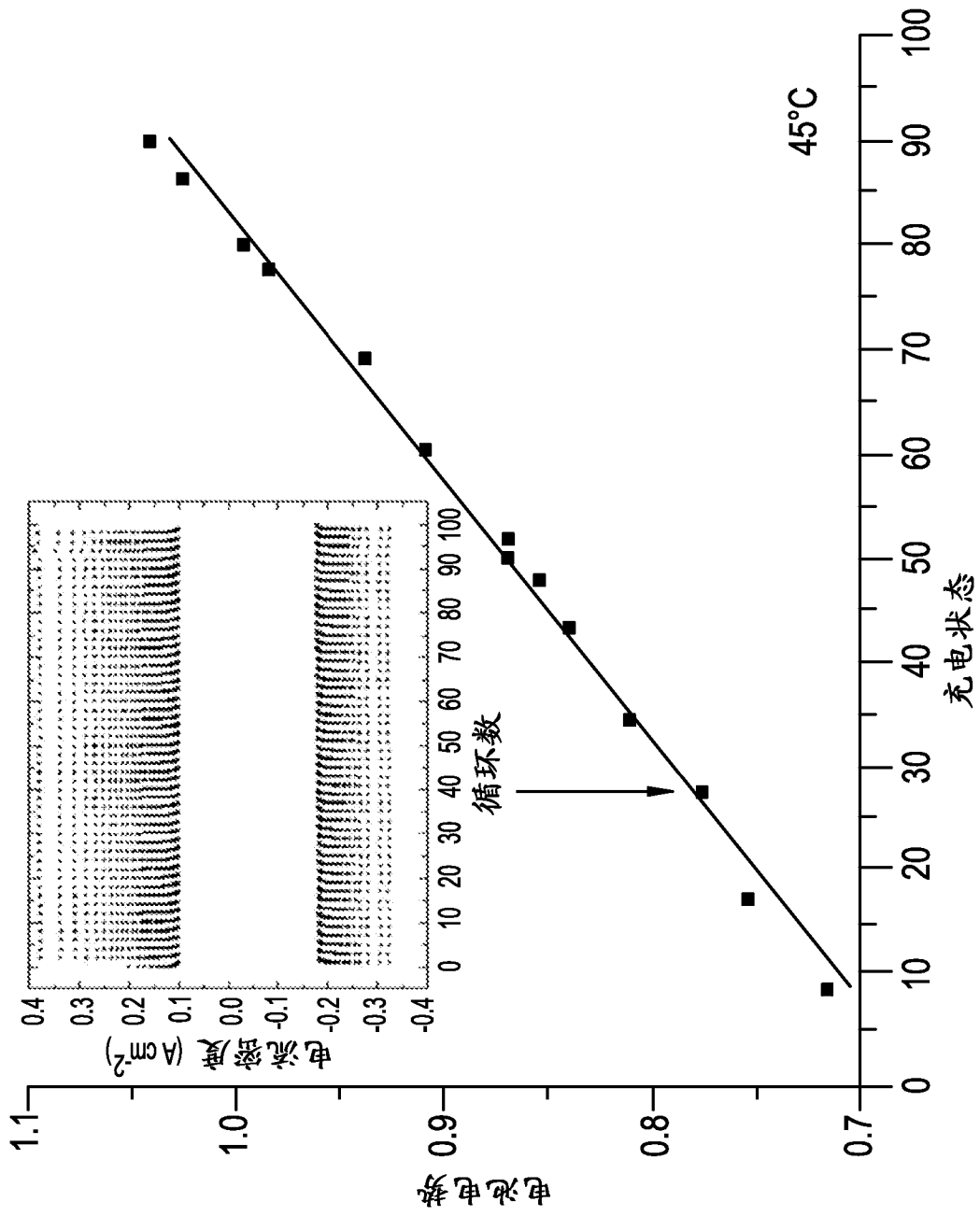


图 15

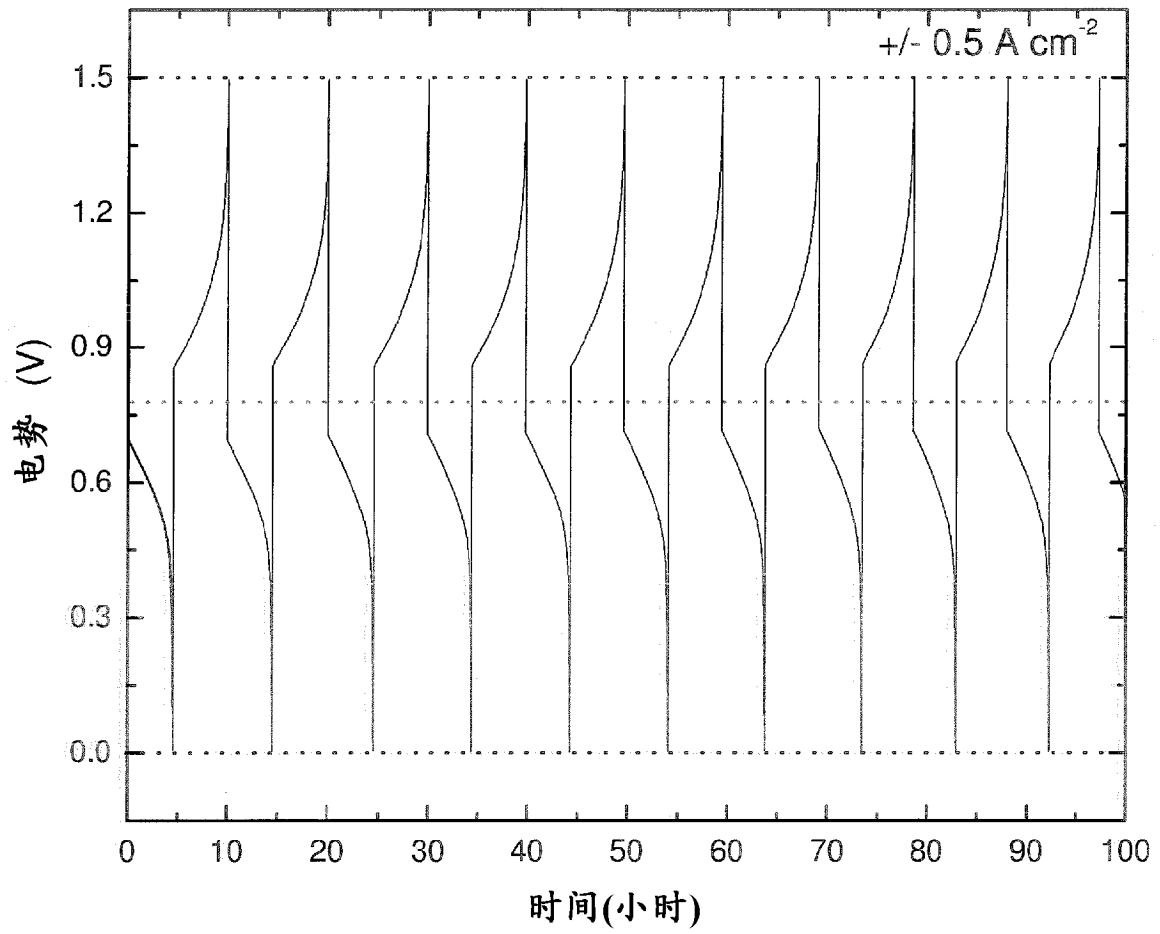


图 16

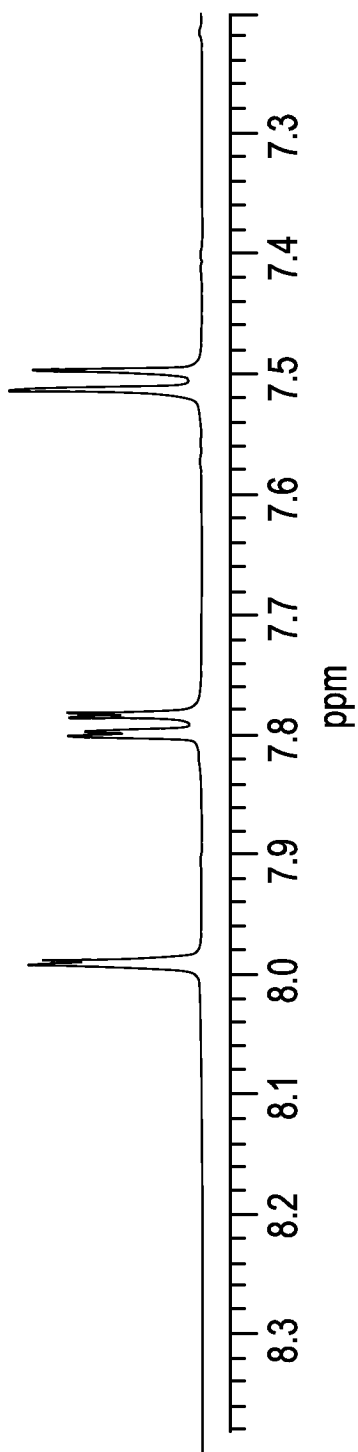


图 17A

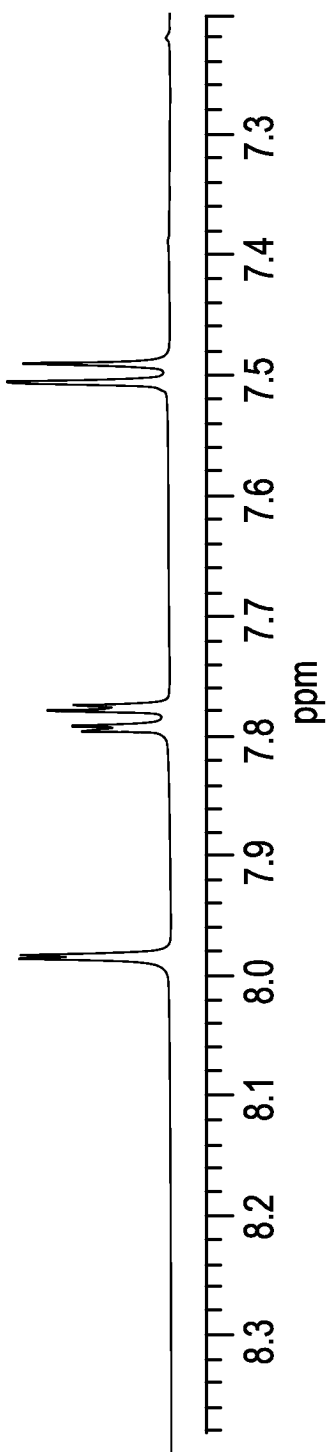


图 17B

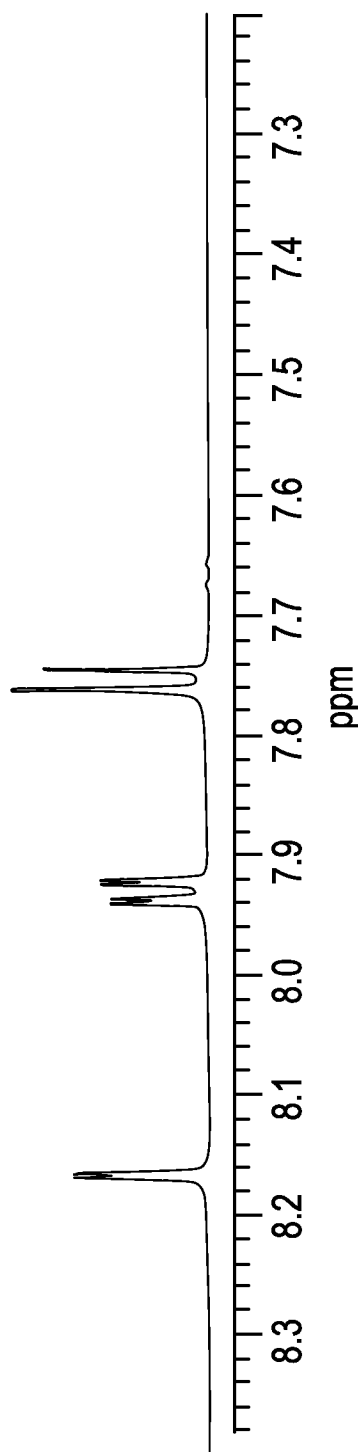


图 17C

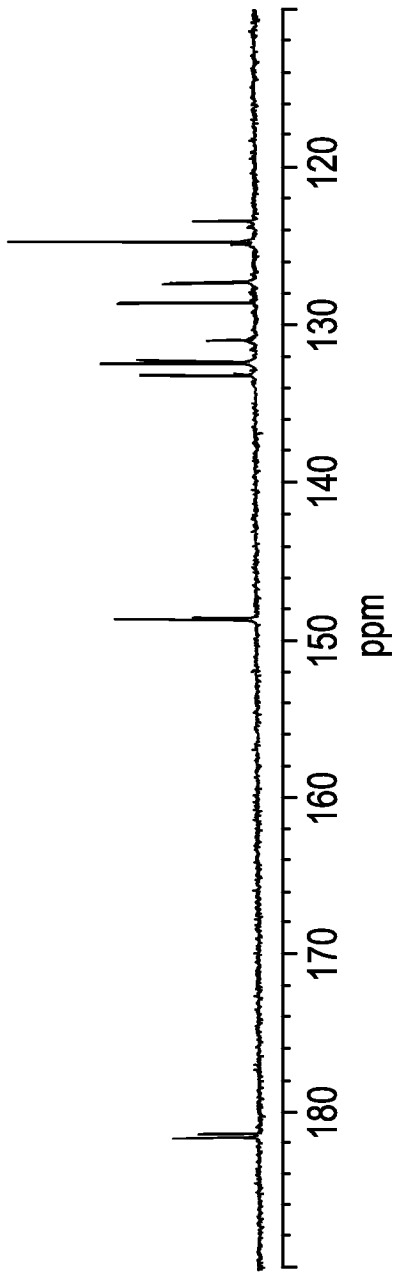


图 18A

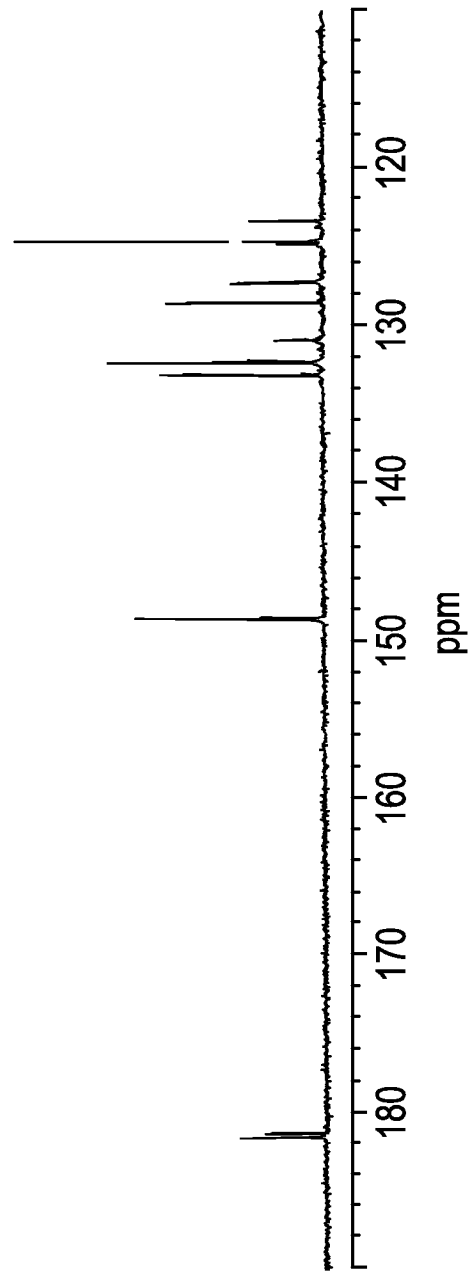


图 18B

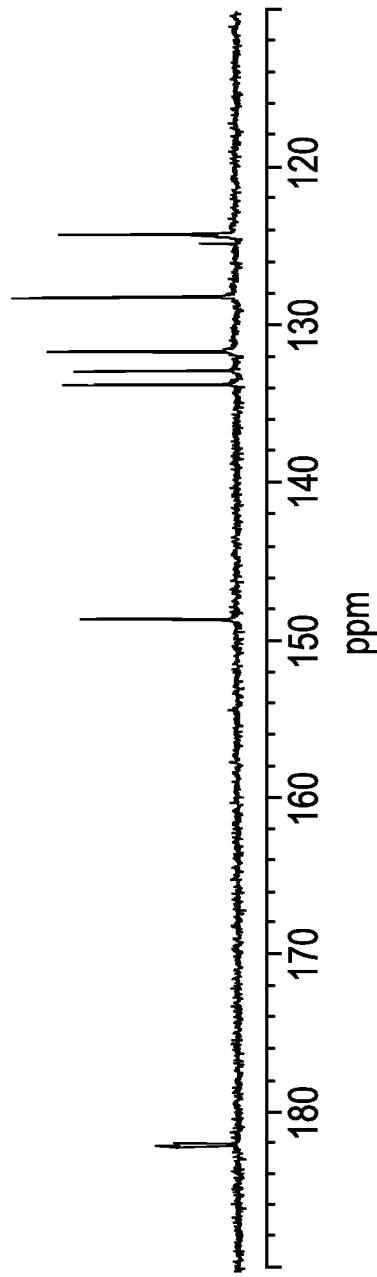


图 18C