

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 6 月 14 日 (14.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/103517 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 8/083 (2016.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/111224

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 16 日 (16.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611133465.X 2016 年 12 月 10 日 (10.12.2016) CN

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 李先锋 (LI, Xianfeng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张华民 (ZHANG, Huamin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 袁治章 (YUAN, Zhizhang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 段寅琦 (DUAN, Yinqi); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 谢聪鑫 (XIE, Congxin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110014 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: ALKALINE ZINC-IRON FLOW BATTERY

(54) 发明名称: 一种碱性锌铁液流电池

(57) Abstract: Provided is an alkaline zinc-iron flow battery; the ion-conducting membrane thereof is made from aromatic polymers containing nitrogen heterocyclic rings, and the electrodes are carbon felt or carbon paper; the positive-electrode electrolyte solution is a mixed aqueous solution of ferrocyanide and a strong alkali; the negative-electrode electrolyte is a mixed aqueous solution of zinc salts and/or zinc oxides with a strong alkali; the concentration of strong alkali in the aqueous solutions of the positive and negative electrolyte solutions is 0.001-10 mol/L, and the concentration of active substance in the electrolyte solutions of the positive and negative electrodes is 0.001-3 mol/L. The alkaline zinc-iron flow battery has the features of high energy density, high power density, and long service life; it exhibits battery performance that is equivalent or superior to the battery performance of vanadium flow batteries currently available, and has very good prospects for application.

(57) 摘要: 一种碱性锌铁液流电池, 其离子传导膜由含氮杂环的芳香型聚合物制备而成, 电极为碳毡或碳纸; 正极电解液为亚铁氰化物作和强碱的混合水溶液, 负极电解液为锌盐或/和锌的氧化物与强碱的混合水溶液, 正、负电解液中的强碱在水溶液中的浓度为 0.001~10mol/L, 正、负电解液中活性物质的浓度为 0.001~3mol/L。所述碱性锌铁液流电池具有高能量密度、高功率密度、长寿命的特点, 表现出的电池性能与目前成熟的全钒液流电池的电池性能相当甚至更优, 表现出很好的应用前景。

WO 2018/103517 A1

一种碱性锌铁液流电池

技术领域

本发明涉及液流电池领域，特别涉及一种锌铁液流电池技术领域。

5 背景技术

液流电池是一种电化学储能新技术，与其它储能技术相比，具有系统设计灵活、蓄电容量大、选址自由、能量转换效率高、可深度放电、安全环保、维护费用低等优点，可以广泛应用于风能、太阳能等可再生能源发电储能、应急电源系统、备用电站和电力系统削峰填谷等方面。全钒液流电池（Vanadium flow battery, VFB）由于安
10 全性高、稳定性好、效率高、寿命长（寿命>15 年）、成本低等优点，被认为具有良好的应用前景，但 VFB 的电解质溶液价格较贵，这在一定程度上限制了其大规模应用。因此开发性能优异，成本低廉的电化学储能电池对可再生能源普及应用非常重要。

除了全钒液流电池以外，目前发展较为成熟的液流电池主要还有锌溴液流电池、多硫化钠溴和锌镍电池体系。其中锌溴液流电池和多硫化钠溴电池由于正极侧电解液
15 在充电时会生成溴单质而造成环境污染，制约了其大规模应用；而锌镍电池体系的电解液需用 10~14 mol/L 的强碱作为支持电解质，这种高浓度的碱溶液对设备腐蚀严重。

锌铁液流电池由于具有电解液成本低的优势，在大规模液流电池中具有较好的应用前景。专利 201180016873.6 公开了一类碱性锌铁液流电池组是由导电网孔和非导
20 电网孔；筛网；带；泡沫结构；圆锥体、圆柱体或角锥体的阵列；和线或管子的其他布置做成，电极为多孔网孔金属电极，尽管表现出较好的性能，但其结构较为复杂，电化学性能较低，此外膜材料选择全氟磺酸膜（Nafion），成本较高，稳定性较差。

发明内容

为解决上述技术问题，开发一种低成本、结构简单、电化学性能优异的锌铁液流
25 电池尤为重要，为达到上述目的，

本发明开发一种碱性锌铁液流电池，具体技术方案如下：

电池包括一节单电池或二节以上单电池串/并联而成的电池模块、装有正、负极
电解液的储液罐、循环泵和循环管路，所述单电池包括正极集流板、负极集流板、电
极、离子传导膜，离子传导膜由含氮杂环的芳香型聚合物制备而成，优选致密膜，电
30 极为碳毡或碳纸；正极电解液为亚铁氰化物和强碱的混合水溶液，负极电解液为锌盐

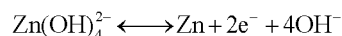
或/和锌的氧化物与强碱的混合水溶液，正、负电解液中的强碱在水溶液中的浓度为 0.001～10 mol/L，正极电解液中活性物质为铁氰化物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) 或亚铁氰化物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 中的一种或两种，负极电解液中活性物质为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ；正、负极电解液中活性物质的浓度为 0.001～3 mol/L；其中含有氮杂环的芳香族聚合物为聚苯并咪唑、聚乙烯咪唑、聚吡啶、聚乙烯吡啶、聚吡唑、聚嘧啶、聚噻唑、聚苯并噻唑、聚噁唑、聚苯并噁唑、聚噁二唑、聚喹啉、聚喹喔啉、聚噻二唑、聚四嘌呤中的一种或多种聚合物。优选聚苯并咪唑致密膜，其超高的机械强度（弹性模量>2.9GPa）及极低的溶胀作用（溶胀率：4.348%），可有效解决电池充电过程中锌的不均匀沉积造成锌枝晶刺穿隔膜导致电池短路的问题。

10

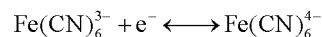
其中所述离子传导膜用于阻隔正负极电解液，防止正负极短路和传递离子形成内部回路；所述的循环泵用于使电解液循环通过所述的正、负半电池的电化学反应区域。

负极侧的锌盐或/和锌的氧化物在强碱中溶解后生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 后在电极上发生沉积溶解的电化学反应，反应方程式如下：

15



正极侧的亚铁氰化物或/和铁氰化物在电极上发生铁的变价反应，反应方程式如下：



20

充电过程中，负极侧，锌盐或锌的氧化物在强碱中溶解后生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 后在碳毡或碳纸电极上得到两个电子被还原成锌单质；对应的在正极侧， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在碳毡或碳纸电极上失去电子被氧化为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 。

正极电解液中的活性物质为铁氰化物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) 或亚铁氰化物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 中的一种或两种；

25

负极电解液中锌的氧化物为氧化锌 (ZnO)，锌盐为氯化锌 (ZnCl_2)、硫酸锌 (ZnSO_4) 中的一种。

强碱为氢氧化钠 (NaOH)，氢氧化钾 (KOH) 或氢氧化锂 (LiOH) 中的一种或两种以上作为支持电解质。

强碱的浓度为 0.001mol/L ～ 10 mol/L，优选 2-5 mol/L；也可向上述电解质溶液中加入一定量的辅助电解质（辅助电解质的浓度为 0.1～6 mol/L，优选 2～4 mol/L）

如氯化钾 (KCl)、硫酸钠 (Na_2SO_4)、氯化钠 (NaCl)、硫酸钾 (K_2SO_4) 等可溶性盐，以提高支持电解质的电导率。

正、负极电解液储液罐经液体输送泵通过管路单电池或电堆的正、负极入口和出口相连。

- 5 优选负极电解液中活性物质的浓度为正极电解液中活性物质浓度的 $1/2 \sim$ 在对应的强碱溶液中的饱和浓度。

所述的电解质溶液根据浓度的不同须在不同温度下配置，所述的温度范围在 $5 \sim 90^\circ\text{C}$ 之间。

- 10 单电池或电堆充电时，电解液经由泵从正负极储液罐分别输送至正、负极，正极储液罐中的活性物质 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 发生电化学氧化反应生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ， $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子在碳毡或碳纸负极上直接以锌单质形式沉积；放电时，负极锌单质在碱溶液环境下氧化为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子经由泵回到负极储液罐中，与之对应的正极电解液中活性物质 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 发生电化学还原反应生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ，经由泵回到正极储液罐中。

- 15 所述的离子传导膜可以（或不需要）在 $0 \text{ mol/L} < \text{碱的水溶液的浓度} < 10 \text{ mol/L}$ 中活化。

可以在负极电解液中加入适量的季铵盐、硫脲、聚乙烯醇、 Bi^{3+} 、 Ti^+ 、 Pd^{2+} 、 Pb^{2+} 的枝晶形成抑制剂来调控锌的沉积形貌，所加入的枝晶形成抑制剂浓度范围为 $0 \sim 0.02 \text{ mol/L}$ 。

- 20 负极发生的电化学氧化还原电位随着电解质溶液中碱浓度的不同而不同，其电化学氧化还原电位范围在 $-0.74 \text{ V vs. Hg/HgO} \sim -1.44 \text{ V vs. Hg/HgO}$ 之间。

碱性锌铁液流电池，其工作电流密度在 $1 \text{ mA cm}^{-2} \sim 200 \text{ mA cm}^{-2}$ 之间。

碱性锌铁液流电池，其充放电时间可以根据电解质浓度的大小，电解液体积的多少来控制。

- 25 其中，含氮杂环的离子传导膜在碱性锌铁电池中的传输机理如下图 10 所示：通过区域内吸附的自由水溶液进行传导或通过离子交换基团与水溶液之间的交替解离吸附进行传导。

- 30 通过筛选电极和离子传导膜，优化电解液组成，组装出的碱性锌铁液流电池可以在 $1 \text{ mA cm}^{-2} \sim 200 \text{ mA cm}^{-2}$ 的工作电流密度之间连续稳定运行，表现出与全钒液流电池相当甚至更优的电池性能。

本发明的有益成果：

1. 本专利首次将含氮杂环离子交换膜、碳毡类电极以及高浓度高稳定性电解液用于碱性锌铁电池中，发明了一类高能量密度、高功率密度、长寿命的碱性锌铁液流电池。所提出的碱性锌铁液流电池采用导电碳毡或碳纸作为电极，用含氮杂环一类的离子交换膜和含氮杂环一类的离子传导膜作为电池隔膜，表现出的电池性能与目前成熟的全钒液流电池的电池性能相当甚至更优，且碱性锌铁液流电池正负极氧化还原电对分别为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ ，锌铁储量丰富，成本远低于全钒液流电池，满足大规模应用的需求，表现出很好的应用前景。

2. 含氮杂环一类的离子传导膜作为电池隔膜在碱性电解液体系中表现出优异的化学稳定性和机械稳定性，特别是优选的聚苯并咪唑类离子传导膜，具有极高的机械稳定性（弹性模量 $>2.9\text{GPa}$ ），配合具有 3D 网络结构的多孔碳毡，有效缓解了锌沉积过程中锌枝晶刺穿隔膜造成的电池短路问题。由于聚苯并咪唑类离子传导膜的超高机械强度，锌沿着膜方向的沉积过程受到阻力，转而沿着向着多孔碳毡内部沉积，形成金属锌/3D 多孔碳毡复合电极。在这种复合电极内部，金属锌与 3D 多孔碳毡具有优异的结合能力，放电过程中，锌逐渐由外部向内部溶解，内部金属锌与 3D 多孔碳毡依然保持良好的接触，有效缓解了电池放电过程中金属锌的累积。

3. 碳毡电极在碱性电解液可以被原位活化，有效的提高其电化学性能，此外，碳毡电极可以有效缓解锌枝晶与锌累积对膜造成的破坏，带来的电池寿命短的问题。该类电池表现出与全钒液流电池相媲美甚至高于全钒的能量密度和功率密度的电池性能，但成本远远低于全钒液流电池，在大规模储能领域具有很好的应用前景。

4. 负极电对 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ 的电位可根据电解液中碱浓度的大小来调控，在高 pH 值下，负极电对 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ 的电位更负，与正极 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 配对后组装的单电池具有更高的开路电压，因而具有更高的功率密度。

5. 这种碱性锌铁液流电池具有安全性高、稳定性好、成本低、结构及制造工艺简单的特点。

6. 可以通过调控支持电解质强碱的浓度来提高正负极活性物质的浓度，从而提高电池的能量密度。

附图说明

图 1 碱性锌铁液流电池结构示意图；

图 2 正负极活性物质的电化学性能测试。(a) $0.1\text{mol/L Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 3\text{mol/L NaOH}$ 溶液及 $0.2\text{mol/L Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 0.2\text{mol/L Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 3\text{mol/L NaOH}$ 溶液的循环伏安

测试；(b) 0.1 mol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 3 mol/L NaOH 溶液在 10~60 mV s^{-1} 扫速下的循环伏安图；(c) 0.2 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ + 0.2 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 3 mol/L NaOH 溶液在 10~60 mV s^{-1} 扫速下的循环伏安图；(d) 与图 c 对应的氧化还原峰电流 i_p 与扫速的二分之一次方 ($v^{1/2}$) 的线性图。

5

图 3 几种用于碱性锌铁液流电池的含氮杂环类的离子传导膜的结构示意图；

图 4 为对比例 1 用 Nafion 115 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下的电池性能。(a) 第 5 个循环的充放电曲线；(b) 循环性能测试。
10 正极电解液组成：0.6 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 5 mol/L OH 溶液；负极电解液组成：0.3 mol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 5 mol/L OH 溶液；正负极电解液体积各 60 mL；电池采用恒电流充放电模式，在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 10 min，然后电压截止为条件，80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V。

15 图 5 为实施例 4 用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池的电池性能测试。(a) 第 5 个循环的充放电曲线；(b) 部分充放电循环曲线（电压随时间的变化关系）；(c) 长循环性能测试；(d) 循环测试过程中放电容量及放电能量随循环数的变化关系曲线。正极电解液组成：0.6 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 5 mol/L OH 溶液；负极电解液组成：0.3 mol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 5 mol/L OH 溶液；正负极电解液体积各 60 mL；电池采用恒电流充放电模式，在 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 12 min，然后电压截止为条件，60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V。
20

图 6 为实施例 4 用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池的电池性能测试。(a) 不同电流密度下的电池性能测试；(b) 第 5 个循环的充放电曲线；(c) 部分充放电循环曲线（电压随时间的变化关系）；(d) 循环性能测试。正极电解液组成：0.6 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 5 mol/L OH 溶液；负极电解液组成：0.3 mol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 5 mol/L OH 溶液；正负极电解液体积各 60 mL；电池采用恒电流充放电模式，在 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 12 min，然后电压截止为条件，60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V；80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 10 min，然后电压截止为条件，80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V；100 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 8 min，然后电压
25
30

截止为条件, 100 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V ; 120 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 8 min , 然后电压截止为条件, 120 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。

图 7 用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池的电池性能测试。(a) 第 5 个循环的充放电曲线; (b) 部分充放电循环曲线 (电压随时间的变化关系); (c) 循环性能测试; (d) 循环测试过程中放电容量及放电能量随循环数的变化关系曲线。正极电解液组成: $1 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 负极电解液组成: $0.5 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 正负极电解液体积各 60 mL ; 电池采用恒电流充放电模式, 在 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 30 min , 然后电压截止为条件, 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。

图 8 为实施例 4 用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池的电池性能测试。(a) 第 5 个循环的充放电曲线; (b) 部分充放电循环曲线 (电压随时间的变化关系); (c) 循环性能测试; (d) 循环测试过程中放电容量及放电能量随循环数的变化关系曲线。正极电解液组成: $1 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 负极电解液组成: $0.5 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 正负极电解液体积各 60 mL ; 电池采用恒电流充放电模式, 在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 20 min , 然后电压截止为条件, 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。

图 9 (a) 用 Nafion 115 膜组装的全钒液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下的电池性能与用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下的电池性能的对比; (b) 用 Nafion 115 膜组装的全钒液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下的放电容量, 放电能量与用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下的放电容量, 放电能量的对比。全钒液流电池: 正负极电解液浓度各 1.5 mol/L , H_2SO_4 浓度 3 mol/L , 正负极电解液体积各 60 mL ; 电池采用恒电流充放电模式, 充放电截止电压分别为 1.55 V , 1 V ; 碱性锌铁液流电池: 正极电解液组成: $1 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 负极电解液组成: $0.5 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 4 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 正负极电解液体积各 60 mL ; 电池采用恒电流充放电模式, 在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 20 min , 然后电压截止为条件, 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。

图10为含氮杂环的离子传导膜在碱性锌铁电池中的传输机理。

具体实施方式

正极活性物质的循环伏安(CV)测试:将 $0.2 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 0.2 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{3-}$ 溶于 3 mol/L NaOH 中,分别以石墨板为工作电极(工作电极面积: 1 cm^2)和对电极, Hg/HgO 电极为参比电极,在 $10 \sim 60 \text{ mV s}^{-1}$ 扫速下测得电流和电位的曲线(图 2c),可以看出正极电对 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 表现出优异的电化学活性和电化学可逆性。通过对峰电流 i_p 和扫速的二分之一次方 ($v^{1/2}$) 作图(图 2d)发现, $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 电对的电化学氧化还原反应属于扩散控制。

负极活性物质的循环伏安(CV)测试:将 0.1 mol/L ZnO 溶于 3.2 mol/L NaOH 中,分别以石墨板为工作电极(工作电极面积: 1 cm^2)和对电极, Hg/HgO 电极为参比电极,在 $10 \sim 60 \text{ mV s}^{-1}$ 扫速下测得电流和电位的曲线(图 2b),可以看出负极电对 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ 受扫速影响不大。

通过 $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ 电对和 $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 电对在 40 mV s^{-1} 扫速下的半波电位分析可以看出,正负极电势差为 1.74 V (图 2a),远高于全钒的开路电压 (1.2 V)。

单电池组装:单电池按如下顺序组装:正极端板、石墨集流体、正极 $6 \times 8 \text{ cm}^2$ 碳毡、离子传导膜(含氮杂环一类的离子交换膜和含氮杂环一类的多孔离子传导膜,部分结构式如图 3)、负极 $6 \times 8 \text{ cm}^2$ 碳毡、石墨集流体、负极端板。单电池结构见图 1。

对比例 1

以 Nafion 115 为离子交换膜,正负极均为碳毡,正极电解液为 $0.6 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 5 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液;负极电解液为 $0.3 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 5 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液;正负极电解液体积各 60 mL ;电池采用恒电流充放电模式,在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 10 min ,然后电压截止为条件, 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。从电池的充放电曲线(图 4 a)可以看出,电池的放电电压接近 1.8 V ,电池初始的库伦效率(CE)接近 100% ,能量效率(EE)和电压效率(VE)接近 80% 。经过 100 个循环以后,电池的库伦效率基本保持不变,而电压效率和能量效率降至 70% 左右(图 4 b)。

实施例 1

含氮杂环类的聚噁二唑(POD)致密膜,正极电解液为 $0.6 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液;负极电解液为 $0.3 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液;正负极电解液体积各 60 mL ;电池采用恒电流充放电模式,在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 10 min ,然后电压截止为条件, 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。通过电池

的充放电曲线可知,电池的放电电压在 1.76 V 左右,电池的 CE, EE 和 VE 分别为 99%, 81%和 82%左右。在 70 个循环以内,电池的充放电容量及充放电能量均保持稳定,电池性能未见明显衰减。

实施例 2

5 支链含氮杂环类的咪唑交联的氯甲基化聚砜多孔离子传导膜 (CMPSF-Im), 电池测试条件与用 POD 膜组装的电池测试条件一致。通过电池的充放电曲线可知, 电池极化低于用 POD 膜组装的单电池, 因而除了具有高的离子选择性以外 (CE~99%), 其离子传导率也较高, VE 为 82%左右。这可能是因为多孔膜内的孔结构有利于膜内的持液率, 因而有利于离子的传导。在 100 多个循环以内, 电池的充放电容量及充放电能量
10 均保持稳定, 表现出较好的稳定性及电池性能。

实施例 3

支链含氮杂环类的 4,4'-联吡啶交联的氯甲基化聚砜离子交换膜 (CMPSF-Biy), 电池测试条件与用 POD 膜组装的电池测试条件一致。通过电池的充放电曲线可知, 电池极化高于用 POD 膜组装的单电池, 用其组装的单电池的 VE 为 78%左右, CE 为 99%
15 左右。尽管这类膜在碱性锌铁电池中的 VE 较低, 但用其组装的电池循环稳定性较好, 经过 100 多个循环以后, 电池的充放电容量及充放电能量均保持稳定。

实施例 4

离子传导膜为含氮杂环类的聚苯并咪唑离子交换膜 (PBI), 正极电解液为 0.6 mol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ + 5 mol/L OH 溶液; 负极电解液为 0.3 mol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 5 mol/L OH 溶液; 正负极电解液体积各 60 mL; 电池采用恒电流充放电模式, 在 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 12 min, 然后电压截止为条件, 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V。由于电流密度为 60 mA cm^{-2} , 因而充电时间由初始 10 min 延长至 12 min, 从图 5 a 可以看出电池内部的欧姆极化较低, 电池的电压效率和能量效率均接近 90%, 表现出优异的电池性能。随机选取部分电压随时间的变化曲线 (图 5 b) 可以看出,
20 在长循环运行过程中 (电池运行 90 h 左右), 循环过程中的电压曲线无明显变化, 表现出优异的稳定性。经过 500 多个循环以后, 电池的 CE, VE, EE (图 5 c), 放电容量和放电能量 (图 5 d) 未见明显衰减, 表现出优异的稳定性。

通过变电流密度 (60~120 mA cm^{-2}) 实验可以看出, 用 PBI 离子交换膜组装的碱性锌铁液流电池在 120 mA cm^{-2} 的电流密度条件下 (图 6 a), 电池的 CE 保持在 99%
30 以上, EE 保持在 82%以上, VE 保持在 83%以上, 表现出优异的倍率性能。且在 80 mA

cm^{-2} 的充放电电流密度条件下, 用 PBI 组装的电池的初始放电电压可以达到 1.8 V 以上 (图 6 b), 充放电电压的变化趋势随着时间的变化保持一致 (图 6 c), 表明电池运行过程中电池内部的极化作用基本保持不变, 有利于得到稳定优异的电池性能。用 PBI 组装的碱性锌铁液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下连续稳定性运行 100 多个循环后电池性能和电池容量未出现明显衰减 (图 6 d), 进一步表现出优异的循环稳定性。

为进一步证实碱性锌铁液流电池的实用性, 达到与目前处于示范阶段的全钒液流电池相媲美的电池性能 (容量和功率密度), 将正极活性物质的浓度增加至 $1 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-}$, 碱的浓度降低为 3 mol/L OH^- , 与之相对应的负极电解液为 $0.5 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 3 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液。正负极电解液体积各 60 mL; 以 PBI 为离子交换膜组装成单电池, 采用恒电流充放电模式, 在 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 30 min, 然后电压截止为条件, 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V。从图 7 a 可以看出, 电池的欧姆极化进一步减小, 电池的初始放电电压接近 1.9 V, 经过 135 余个小时的充放电循环考察, 电池的初始放电电压始终保持在 1.9 V 左右 (图 7 b), 表明在高浓度的活性物质条件下, 电池内部的欧姆极化也不会发生明显变化。经过 150 多个循环后, 电池的 CE 始终保持在 99% 以上, VE 和 EE 均始终保持在 91% 以上 (图 7 c), 表现出优异的电池性能和循环稳定性。由于电解液中活性物质的增加, 电池的放电比容量接近 25 Ah/L , 而放电比能量接近 40 Wh/L (图 7 d), 且在 150 个循环以内基本保持不变, 表现出很好的应用前景。

进一步将工作电流密度从 60 mA cm^{-2} 提高至 80 mA cm^{-2} , 由于电流密度的提高, 电池内部的欧姆极化增大, 电池的初始放电电压由 1.9 V 降低至 1.8 V 左右 (图 8 a), 经过 90 余个小时的充放电循环考察, 电池的初始放电电压始终保持在 1.8 V 左右 (图 8 b), 表明在高浓度的活性物质和高电流密度条件下, 电池内部的欧姆极化也不会发生明显变化。经过 200 多个循环后, 电池的 CE 始终保持在 99% 以上, VE 和 EE 均始终保持在 88% 以上 (图 8 c), 表现出优异的电池性能和循环稳定性。由于电解液中活性物质的增加, 电池的放电比容量在 200 个循环以内始终保持在 21 Ah/L 以上, 而放电比能量始终保持在 35 Wh/L (图 8 d)。

与用 Nafion 115 膜组装的全钒液流电池 (正负极活性物质浓度各 1.5 mol/L , H_2SO_4 浓度 3 mol/L , 正负极电解液体积各 60 mL; 电池采用恒电流充放电模式, 电池的充放电电流密度为 80 mA cm^{-2} , 充放电截止电压分别为 1.55 V, 1 V) 相比较, 用

PBI 组装的碱性锌铁液流电池在 80 mA cm^{-2} 的电流密度条件下, 电池的 CE 为 99.61%, EE 为 89.90%, EE 为 90.24% (图 9 a), 性能远优于用 Nafion 115 膜组装的全钒液流电池的电池性能 (CE 为 96.62%, EE 为 83.55%, VE 为 86.47%)。且用 Nafion 115 膜组装的全钒液流电池在 200 个循环以后, 电池的放电比容量由初始的 26.5 Ah/L 衰减

5 值 8.7 Ah/L (图 9 b), 而用 PBI 组装的碱性锌铁液流电池的放电比容量始终保持在 21 Ah/L 以上 (图 9 b); 另一方面, 用 PBI 组装的碱性锌铁液流电池的放电比能量始终保持在 35 Wh/L 左右 (图 9 b), 用 Nafion 115 膜组装的全钒液流电池在 200 个循环以后, 电池的放电比能量由初始的 33.4 Wh/L 衰减

10 值 10.8 Wh/L (图 9 b), 性能远优于全钒液流电池, 表现出很好的应用前景。

实施例	膜	CE	VE	EE
5	聚苯并咪唑	99.34%	81.63%	81.09%
6	聚乙烯咪唑	99.23%	80.49%	79.87%
7	聚乙烯吡啶	98.16%	84.91%	83.35%
8	支链含氮杂环类的咪唑交联的氯甲基化聚砜	99.89%	84.32%	84.23%

10

对比例 2:

离子传导膜为含氮杂环类的聚苯并咪唑离子交换膜 (PBI), 正极电解液为 $0.6 \text{ mol/L Fe(CN)}_6^{4-} + 5 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 负极电解液为 $0.3 \text{ mol/L Zn(OH)}_4^{2-} + 5 \text{ mol/L OH}^-$ 溶液; 正负极电解液体积各 60 mL ; 正极采用碳毡电极, 负极采用锌片作为电极; 电

15 池采用恒电流充放电模式, 在 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下充电 12 min , 然后电压截止为条件, 60 mA cm^{-2} 的电流密度条件下放电至 0 V 。电池的库伦效率保持在 99% 左右, 而电压效率为 81% 左右经过 70 个循环后, 电池的容量逐渐降低, 库伦效率有初始 99% 降至 92% 左右。电池充电末期, 将电池拆开, 发现负极锌片上沉积的锌均一性很差, 且 PBI 膜表面有明显的金属锌, 表明用金属电极作为碱性锌铁电池的负极电

20 极, 对电池的效率、循环性能及锌的沉积溶解反应负面影响较大。

权 利 要 求 书

1. 一种碱性锌铁液流电池，电池包括一节单电池、或二节以上单电池串和/或并联而成的电池模块，装有正、负极电解液的储液罐、循环泵和循环管路；所述单电池包括正极集流板、负极集流板、正极、负极、离子传导膜，其特征在于：离子传导膜由含氮杂环的芳香型聚合物制备而成，正极、负极分别为碳毡或碳纸；正极电解液为亚铁氰化物和强碱的混合水溶液，负极电解液为锌盐或/和锌的氧化物与强碱的混合水溶液，正、负电解液中的强碱在水溶液中的浓度为 $0.001 \sim 10 \text{ mol/L}$ ，正极电解液中活性物质为铁氰化物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) 或亚铁氰化物 ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) 中的一种或两种，负极电解液中活性物质为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ；正、负极电解液中活性物质的浓度为 $0.001 \sim 3 \text{ mol/L}$ ；其中含有氮杂环的芳香族聚合物为主链含有氮杂环的芳香族聚合物或支链含有氮杂环的芳香族聚合物中的一种或二种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的碱性锌铁液流电池，其特征在于：主链含有氮杂环的芳香族聚合物为聚苯并咪唑、聚吡啶、聚吡唑、聚噻唑、聚噻唑、聚苯并噻唑、聚噻唑、聚苯并噻唑、聚噻二唑、聚喹啉、聚喹啉、聚噻二唑、聚四嘌呤中的一种或二种以上聚合物；支链含有氮杂环的芳香族聚合物为聚乙烯咪唑、聚乙烯吡啶、支链含氮杂环类的咪唑交联的氯甲基化聚砒、支链含氮杂环类的 4,4'-联吡啶交联的氯甲基化聚砒中的一种或二种以上。

3. 根据权利要求 1 所述的碱性锌铁液流电池，其特征在于：负极电解液中活性物质的浓度为正极电解液中活性物质浓度的 $1/2 \sim$ 其在所对应的强碱溶液中的饱和浓度。

4. 根据权利要求 1 所述的负的半电池，其特征在于：锌的氧化物为氧化锌，锌盐为氯化锌、硫酸锌中的一种或两种，强碱为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的碱性锌铁液流电池，其特征在于：正和/或负极电解液中还可加入氯化钾、硫酸钠、氯化钠、硫酸钾的可溶性盐中的一种或两种以上作为辅助电解质，以提高支持电解质的电导率；所述的辅助电解质的浓度为 $0.1 \sim 6 \text{ mol/L}$ ，优选 $2 \sim 4 \text{ mol/L}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的碱性锌铁液流电池，其特征在于：所述的正、负极集流板分别为石墨板或铜板。

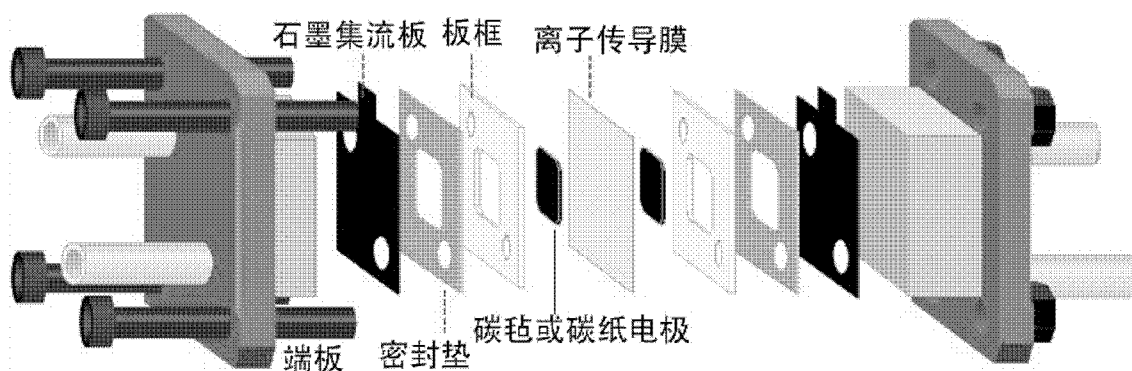


图 1

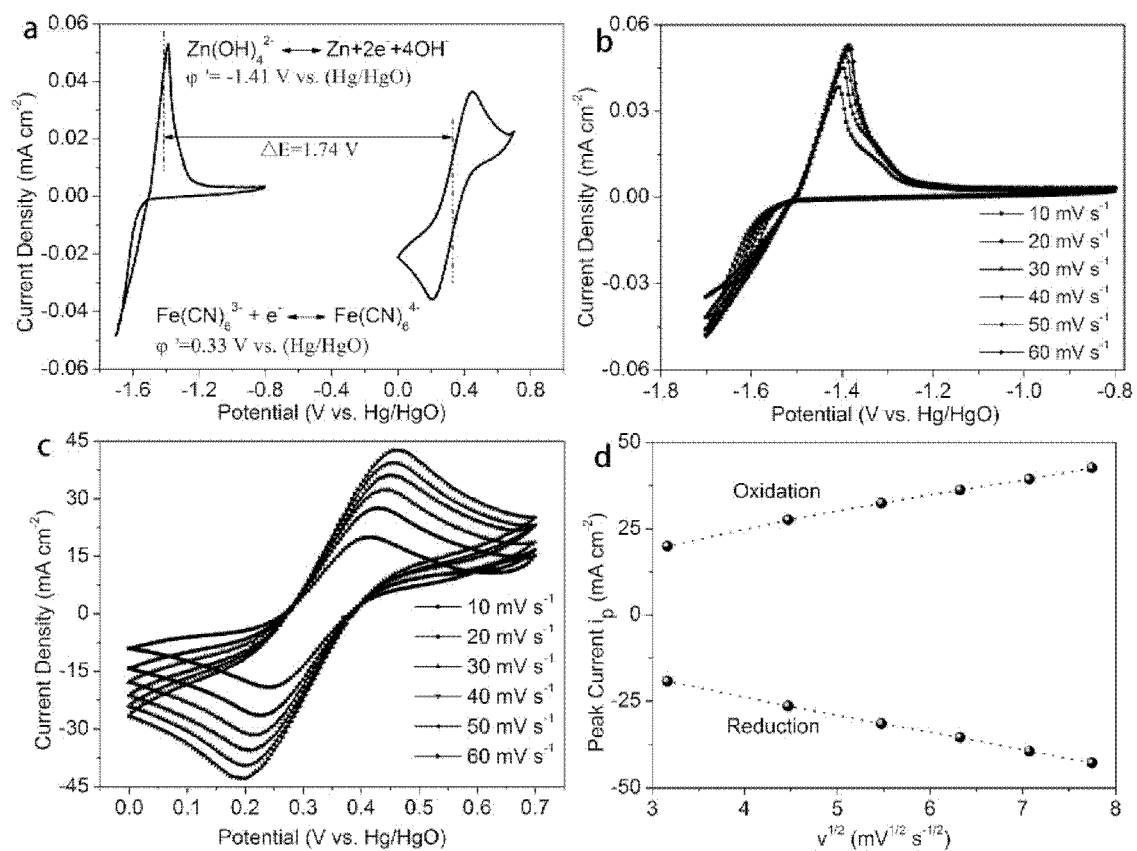


图 2

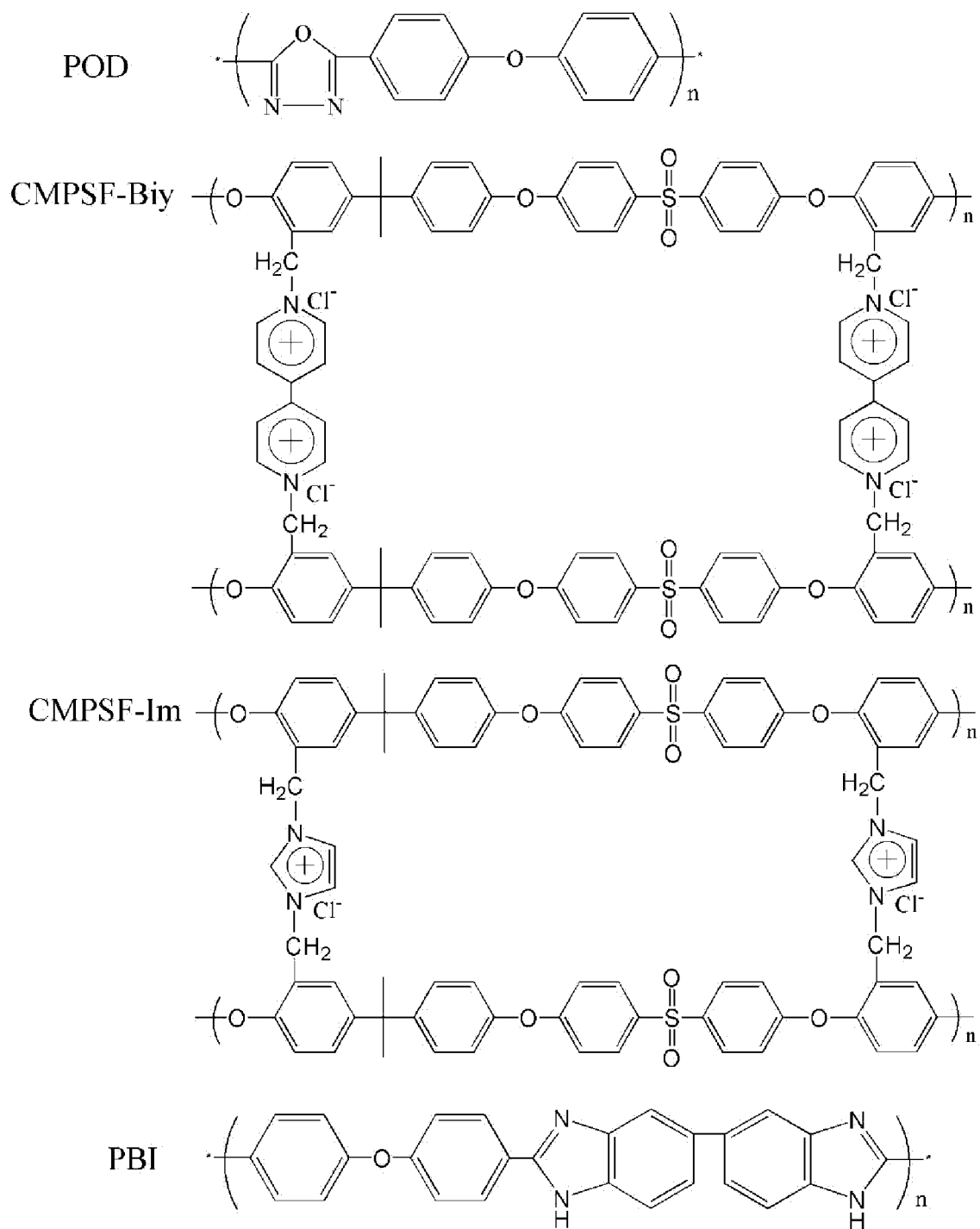


图 3

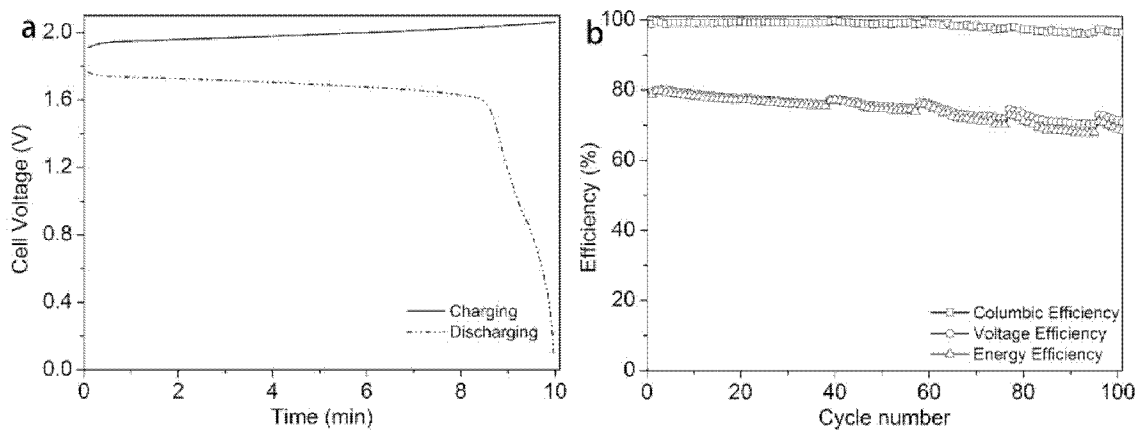


图 4

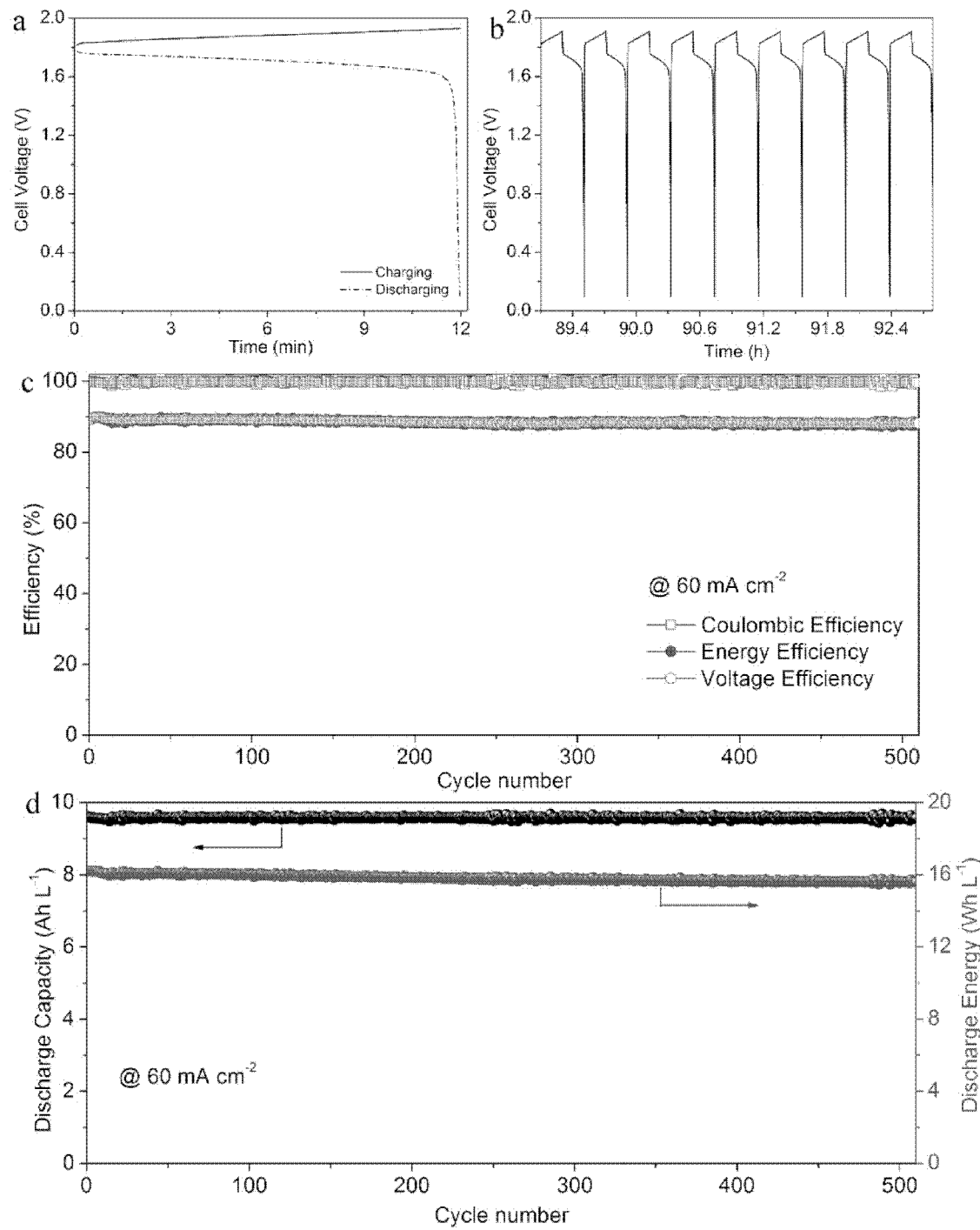


图 5

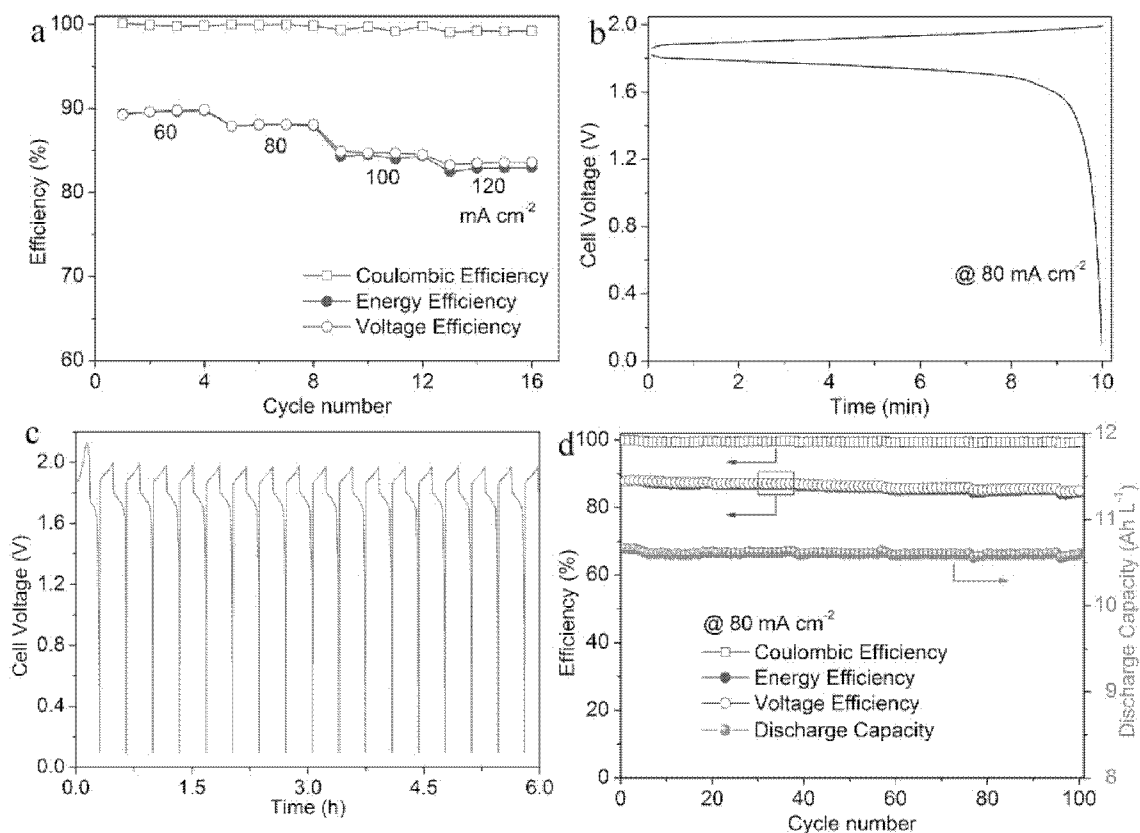


图 6

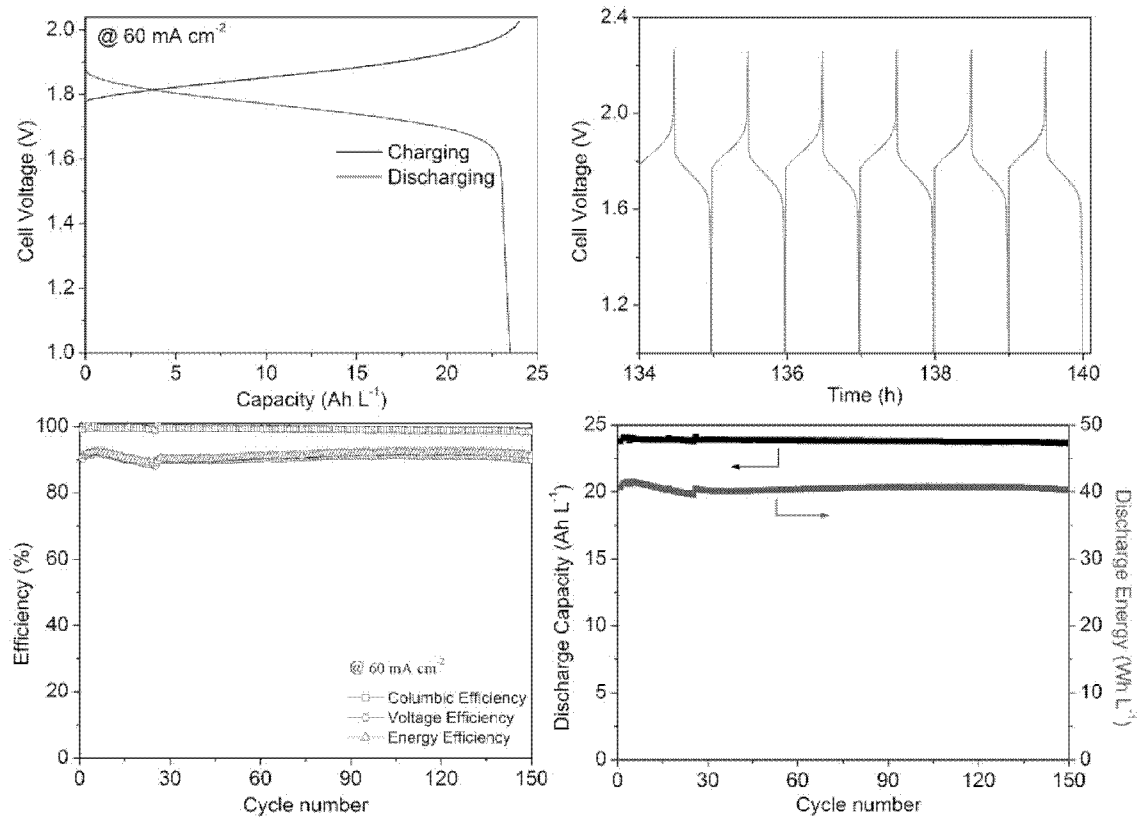


图 7

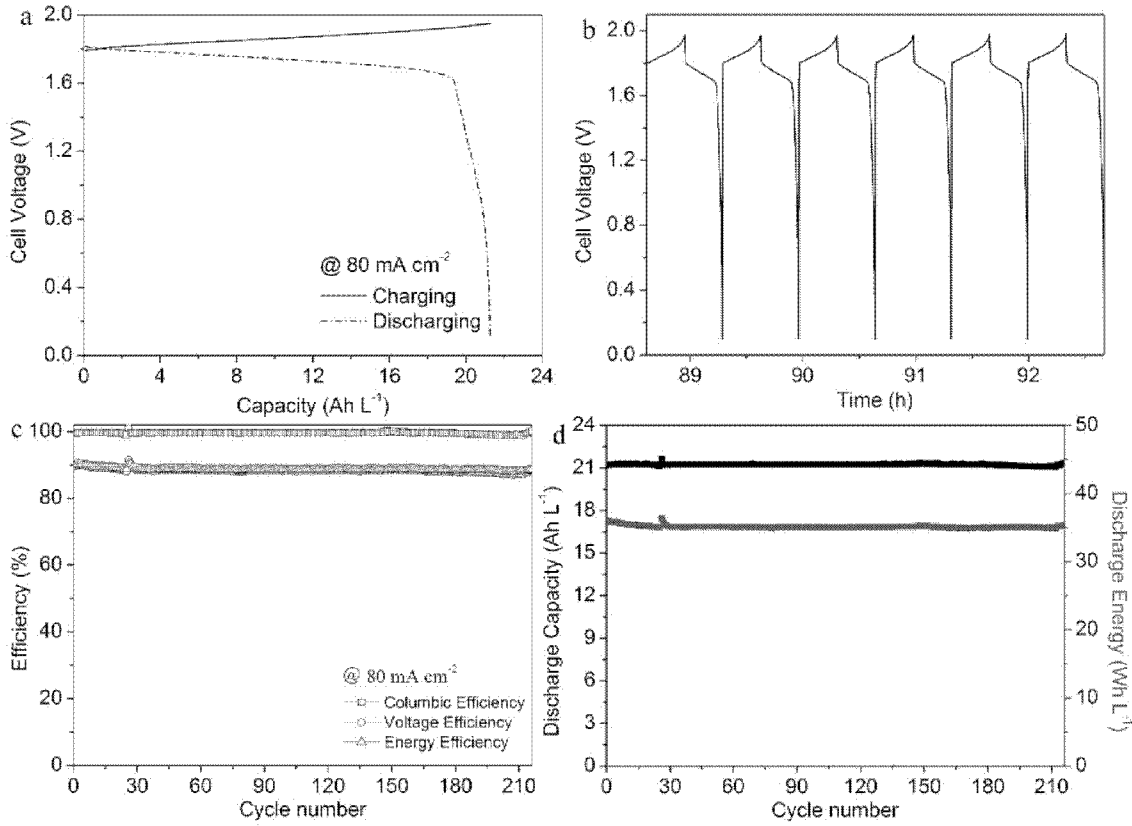


图 8

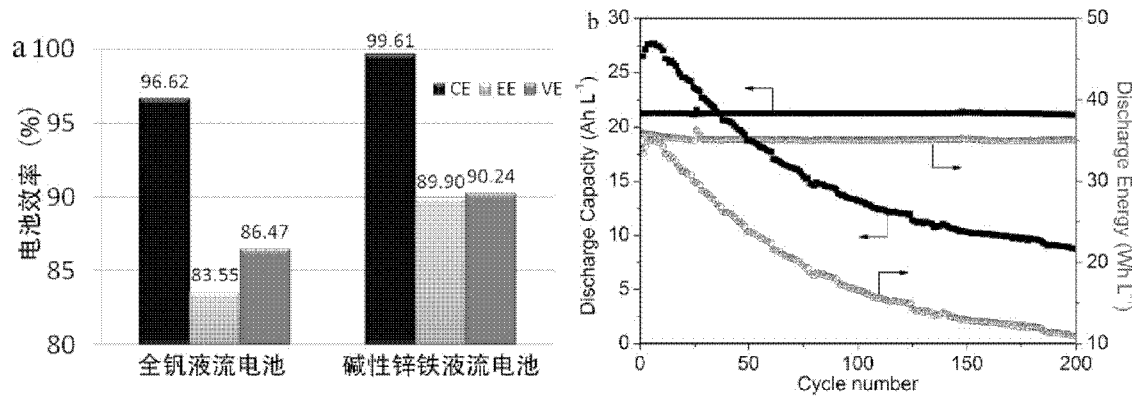


图 9

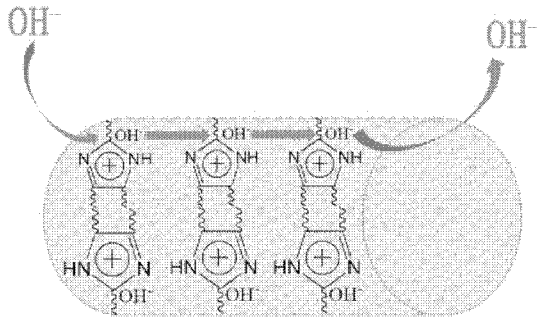


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/111224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/083 (2016.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE, GOOGLE: 电池, 液流, ZnFe, FeZn, Zn?Fe, Fe?Zn, 锌铁, 铁锌, 离子, 传导, 导电, 膜, 碱性, battery, cell, liquid, flow, redox, zinc, iron, ferrum, film, membrane, alkal+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104716374 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 17 June 2015 (17.06.2015), description, paragraphs 0004-0023, and figure 1	1-6
Y	CN 104716352 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 17 June 2015 (17.06.2015), description, paragraphs 0006-0038, and embodiments 1-6	1-6
Y	CN 105810986 A (JIANGXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 27 July 2016 (27.07.2016), description, paragraphs 0003-0012	1-6
Y	CN 102823046 A (APPLIED MATERIALS, INC.), 12 December 2012 (12.12.2012), description, paragraphs 0028-0065 and 0095-0096, and figure 2	1-6
A	CN 105742548 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 06 July 2016 (06.07.2016), entire document	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 January 2018	Date of mailing of the international search report 26 January 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Xingjuan Telephone No. (86-10) 010-61648427

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/111224

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104716374 A	17 June 2015	CN 104716374 B	12 April 2017
CN 104716352 A	17 June 2015	None	
CN 105810986 A	27 July 2016	None	
CN 102823046 A	12 December 2012	CN 106159189 A	23 November 2016
		WO 2011126908 A3	15 December 2011
		WO 2011126908 A2	13 October 2011
		US 2011244277 A1	06 October 2011
		CN 102823046 B	03 August 2016
		US 2013029187 A1	31 January 2013
		EP 2553752 A2	06 February 2013
		US 2014363707 A1	11 December 2014
CN 105742548 A	06 July 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/111224

A. 主题的分类 H01M 8/083 (2016.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE, GOOGLE: 电池, 液流, ZnFe, FeZn, Zn?Fe, Fe?Zn, 锌铁, 铁锌, 离子, 传导, 导电, 膜, 碱性, battery, cell, liquid, flow, redox, zinc, iron, ferrum, film, membrane, alkal+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104716374 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0004-0023段、附图1</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104716352 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0006-0038段、实施例1-6</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105810986 A (江西理工大学) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 说明书第0003-0012段</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102823046 A (应用材料公司) 2012年 12月 12日 (2012 - 12 - 12) 说明书第0028-0065, 0095-0096段、附图2</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105742548 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 全文</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 104716374 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0004-0023段、附图1	1-6	Y	CN 104716352 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0006-0038段、实施例1-6	1-6	Y	CN 105810986 A (江西理工大学) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 说明书第0003-0012段	1-6	Y	CN 102823046 A (应用材料公司) 2012年 12月 12日 (2012 - 12 - 12) 说明书第0028-0065, 0095-0096段、附图2	1-6	A	CN 105742548 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 全文	1-6
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 104716374 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0004-0023段、附图1	1-6																		
Y	CN 104716352 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书第0006-0038段、实施例1-6	1-6																		
Y	CN 105810986 A (江西理工大学) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 说明书第0003-0012段	1-6																		
Y	CN 102823046 A (应用材料公司) 2012年 12月 12日 (2012 - 12 - 12) 说明书第0028-0065, 0095-0096段、附图2	1-6																		
A	CN 105742548 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 全文	1-6																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																		
2018年 1月 12日		2018年 1月 26日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																		
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		王兴娟 电话号码 (86-10)010-61648427																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/111224

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104716374	A	2015年 6月 17日	CN 104716374 B	2017年 4月 12日
CN	104716352	A	2015年 6月 17日	无	
CN	105810986	A	2016年 7月 27日	无	
CN	102823046	A	2012年 12月 12日	CN 106159189 A	2016年 11月 23日
				WO 2011126908 A3	2011年 12月 15日
				WO 2011126908 A2	2011年 10月 13日
				US 2011244277 A1	2011年 10月 6日
				CN 102823046 B	2016年 8月 3日
				US 2013029187 A1	2013年 1月 31日
				EP 2553752 A2	2013年 2月 6日
				US 2014363707 A1	2014年 12月 11日
CN	105742548	A	2016年 7月 6日	无	