(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 9 月 20 日 (20.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/166443 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 8/18 (2006.01) *H01M 8/06* (2016.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/078827

(22) 国际申请日: 2018 年 3 月 13 日 (13.03.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710150419.9 2017年3月14日 (14.03.2017) CN

(71) 申请人: 香 港 科 技 大 学 (THE HONG KONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中 国 香 港 特 别 行 政 区 九 龙 清水湾, Hong Kong (CN)。

(72) 发明人: 赵 天 寿 (ZHAO, Tianshou); 中 国 香 港 特 别 行 政 区 香 港 科 技 大 学 机 械 及 航 空 航 天 工程学系, Hong Kong (CN)。

(74) 代理人: 北 京 英 赛 嘉 华 知 识 产 权 代 理 有 限 责 任 公 司 (INSIGHT INTELLECTUAL PROPERTY LIMITED); 中国北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦A座19A, Beijing 100098 (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,

(54) **Title:** ELECTRO-FUEL ENERGY STORAGE SYSTEM AND METHOD

(54) **发明名称**: 电燃料储能系统及方法

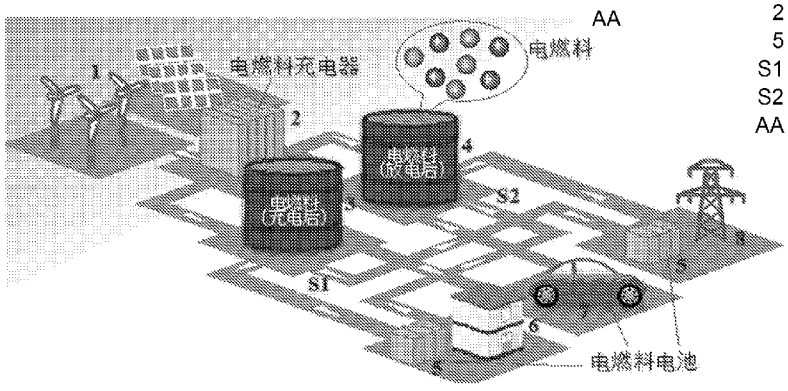

图 1

(57) **Abstract:** An electro-fuel energy storage system and method. The electro-fuel energy storage system comprises: electro-fuel, an electro-fuel charger (2), and electro-fuel cells (5), wherein components used for charging the electro-fuel are different from components used for discharging the electro-fuel in respect of materials and design, and the two types of components are mutually independent; the electro-fuel energy storage method comprises: a charging process in which the electro-fuel charger (2) converts electrical energy into electro-fuel chemical energy and stores same, and a discharging process in which the electro-fuel cells (5) convert the chemical energy into electrical energy.

(57) **摘要**: 一种电燃料储能系统及方法，所述电燃料储能系统包括：电燃料、电燃料充电器（2）、电燃料电池（5），其中，用于所述电燃料充电的组件和用于所述电燃料放电的组件在材料和设计方面不同，彼此独立存在；电燃料储能方法包括：通过电燃料充电器（2）将电能转化为电燃料的化学能存储的充电过程，以及通过电燃料电池（5）将化学能转化为电能的放电过程。

WO 2018/166443 A1

[见续页]

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))。

电燃料储能系统及方法

技术领域

本发明涉及储能技术领域，特别是涉及一种电燃料储能系统及方法。

背景技术

能源短缺和气候变化是当前世界面临的主要问题之一，改变能源结构以增加可再生能源利用的比例是解决能源与环境问题的有效途径。太阳能和风能是储量无限，清洁的可再生能源之一。过去十余年间，太阳能光伏技术和风力发电技术进展显著，但是由于太阳能、风能本身能量密度低，间歇等固有缺陷，使其所发电力仍然是分散，不稳定、不连续的，也因此限制了它们的规模化应用。对此，开发离网和微网系统是有效的解决途径，而储能环节是确保太阳能、风能高效、稳定、持续供电的关键因素。将光电、风电等间歇的电能转化为化学能存储，待需要时重新转化为电能加以利用，实现电能的时空转换，是一种有效的解决途径。

在储能方面，固态电池在小规模储能中已得到广泛应用，但受当前技术水平(如可扩展性差，成本高、寿命短，不能快速实现动态功率补偿及稳定电压波动，无法抑制动态振荡及平滑可再生能源发电输出等)的制约，在大规模储能中实现应用还有一定的难度。液流电池作为固态电池的新兴替代产品，具有功率和容量调节各自独立的优势，易规模化，能量效率高，不受地域地理限制，寿命长，适用于大型储能系统。然而，目前成本还没有达到规模化应用的标准。

总之，现有成熟或新兴的储能技术都不能完全满足未来可再生能源发电对储能的要求，成为其规模化应用的瓶颈。因此，需要发展全新、易规模化、高效、低成本、寿命长、不受地域地理限制的新型储能技术，以实现可再生能源规模化应用的目标。

发明内容

在第一方面，本发明提供了一种电燃料储能系统，包括电燃料、电燃料充电器、电燃料电池，其中，

所述电燃料为具有电活性、可反复充放电的液体燃料，所述电燃料选自含有氧化还原电对 Fe^{2+}/Fe^{3+}、V^{2+}/V^{3+}或 Mn^{2+}/Mn^{3+}的无机电燃料；含有咯嗪、硝酰自由基、醌类或甲基联吡啶-二茂铁的有机电燃料；含有硫化锂、钛酸锂、锂镍锰氧化物、氧化锌或高分子聚合物的纳米流体电燃料；

所述电燃料充电器用于对所述电燃料进行充电，其与所述电燃料电池独立存在并且包括阳极、阴极以及充电器隔膜，所述阳极、所述阴极以及所述充电器隔膜与所述电燃料相匹配；

所述电燃料电池，其含有所述电燃料以实现所述电燃料的放电过程，并且所述燃料电池包括正极、负极以及电池隔膜，所述正极、所述负极以及所述电池隔膜与所述电燃料相匹配。

在一实施方案中，所述电燃料储能系统中，所述电燃料充电器与所述电燃料电池中的组件(如电极、隔膜)在材料与设计方面应与各自的最佳性能要求相匹配。举例而言，所述电燃料可以包括 V^{2+}/V^{3+}或者 V^{2+}/V^{3+}与空气，所述电燃料充电器可以包括石墨毡、PBI 膜和二氧化铱催化剂，以及所述电燃料电池可以包括碳纸、Nafion 膜和铂催化剂。在另一实施方案中，所述电燃料可以包括甲基联吡啶-二茂铁复合物，所述电燃料充电器可以包括石墨毡和阴离子膜，以及所述电燃料电池可以包括碳纸和多孔隔膜。在又一实施方案中，所述电燃料可以为具有氧化锌包硫核壳结构的纳米流体电燃料，所述电燃料充电器可以包括导电炭黑、多孔隔膜和碳纸，以及所述电燃料电池可以包括纳米碳粉、多孔隔膜和电纺碳基体。

在一实施方案中，本文所述的电燃料储能系统还可以包括用于向所述电燃料充电器提供电能的能量源，其中所述能量源可以为太阳能或风能。在另一实施方案中，本文所述的电燃料储能系统还可以包括用于接受所述电燃料电池提供的电能的电用户，所述电用户可以为电网或离网用户。

在一实施方案中，本文所述的电燃料储能系统的工作温度上限为

70°C。在另一实施方案中，本文所述的电燃料储能系统具有 800 mW/cm^2 的最大功率密度。

根据第二方面，本发明提供了一种电燃料储能方法，包括使用第一方面所述的电燃料储能系统。

在一实施方案中，本发明所述的电燃料储能方法可以还包括：电燃料的充电过程：通过电燃料充电器将电能转化为所述电燃料的化学能存储；以及，电燃料的放电过程：通过电燃料电池将化学能转化为电能；其中，电燃料为可反复充放电且充电与放电前后均能稳定存在的电活性物质。

上述技术方案的有益效果如下：

1、本发明提供的电燃料储能系统，与常规固态电池和液流电池不同，该储能系统中的电燃料充电器与电燃料电池独立工作，因此可同时实现电能的存储与释放。容量和功率调节灵活，既能满足并网发电规模，对于离网供电也更具优势。同时，本发明提供的电燃料系统可以实现在不同位置同时进行存储电能和释放电能。另外，本发明的电燃料可以像汽油一样存储和运输，与当前锂离子电池电动汽车相比，独立供电的电燃料电池能够为电动汽车提供更长的续航里程，且电池“充电”过程即为“加油”过程(注入电燃料)，可在数分钟内完成，成本仅为当前锂离子电池的一半甚至更低。

2、本发明提供的电燃料储能系统，对电活性的电燃料材料的选择具有高度灵活性。适用于常规液流电池的氧化还原电对的材料通常不能同时满足对可逆性及其它性能(如功率密度，能量效率，电池电势，成本及稳定性)的要求。而本发明所提出的电燃料储能系统中，电燃料充电器与电燃料电池中的组件(如电极、隔膜)材料与设计不同，满足各自最佳性能的要求，消除了性能之间的冲突，在电燃料活性材料的选择方面具有更高的灵活性。电燃料可以存储间歇的电能(无论是来自太阳能电池还是来自风力涡轮机)，而独立的电燃料电池可根据需要随时随地完成电力供应，既可满足离网用户的用电需求，还可实现并网发电。本发明所提出的电燃料储能系统的能量密度可高达 150-300

Wh/L，系统效率可高达 80%以上(当前先进的氢储能系统效率约为 50%)，系统成本将达到美国能源部指定的 250 $/kWh 的目标。

3、本发明提供的电燃料储能系统，与在同一电极表面同时进行氧化和还原反应的常规电池不同，所提出的电燃料储能系统中，充电与放电过程独立进行，设计更为灵活，更易实现电化学反应动力学的最优化。以铁铬液流电池为例，因铅催化剂在铬的氧化还原过程中存在不稳定性，限制了这种低成本液流电池技术的发展。本发明所述的电燃料储能系统中，该问题得到了有效地解决，铅催化剂仅用于还原反应的电极中，发生氧化反应的电极则采用铋作为催化剂，从而可同时提高两种反应的动力学特性，能量效率可达到前所未有的水平。

4、本发明提供的电燃料储能系统，可有效抑制电极副反应的发生。常规电池系统中，多数可有效抑制副反应的电极材料不能同时用于充电和放电的双功能模式，当电流方向逆转时不能稳定存在。本发明所述电燃料储能系统中，电燃料充电器及电燃料电池独立存在，可分别设计并制备出能够有效抑制副反应的电极。

5、本发明提供的电燃料储能新概念、方法及系统，更易进行热量和质量管理。锂离子电池以及氢燃料电池系统中氢存储和运输的安全性问题始终是制约其发展的主要因素之一，而在本发明所述电燃料储能系统中，作为能量载体的液体电燃料具有优良的传热性能，且储存在外部的储液罐中，既可即产即用，也可长期稳定存储，待需要时利用，对于固定及移动式供电系统无疑都是安全可靠的选择。此外，电燃料电池极具潜力成为电动汽车的动力装置，其续航里程更长，且充电过程与加油过程类似，方便快捷，可高效而稳定地实现连续电力供应。电燃料储能新概念的诞生是储能领域的一次飞跃，是能够实现可再生能源规模化应用的革命性技术突破。

附图说明

图 1 为根据一实施方案的电燃料储能系统示意图，

其中：1-太阳能光伏或风力发电系统；2-电燃料充电器；3-电燃料储罐；4-电燃料储罐；5-电燃料电池；6-离网用户；7-电燃料汽车；8-

电网；S1-电燃料；S2-电燃料。

图 2 为根据一实施方案的钒电燃料制备方案 1 流程图。

图 3 为根据一实施方案的钒电燃料制备方案 2 流程图。

图 4 为根据一实施方案的电燃料电池。

图 5 为根据一实施方案的无机电燃料系统的功率密度曲线图。

图 6 为根据一实施方案的无机电燃料系统的吸光度图谱。

图 7 为根据一实施方案的有机电燃料系统的电压图。

图 8 为根据一实施方案的有机电燃料系统的氢核磁谱图。

图 9 为根据一实施方案的纳米流体电燃料系统的电压-比电容图示。

图 10 为图 9 所示的氧化锌与硫的核壳结构透射电镜图。

具体实施方式

为了便于理解本发明，下面将对本发明进行更全面的描述。但是，本发明可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实例。相反地，提供这些实例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实例的目的，不是旨在限制本发明。本文所使用的术语“和／或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

本发明提供的电燃料储能新概念、方法及系统，提出具有电活性、可反复充放电的液体燃料(即，电燃料)。将太阳能光伏或风力发电装置产生的电能供应于电燃料充电器，完成电燃料的充电，将电能转化为电燃料化学能。充电完毕的电燃料注入电燃料电池中释放电能，供予用电单元。所述电燃料储能系统中，光电和风电转化为电燃料的化学能，有效避免了其间歇、不稳定、不能连续供应的缺陷，从而实现其长期存储与稳定供应。电燃料既可即产即用，也可长期稳定存储以利用，电燃料充电器与电燃料电池独立存在，且不受地域和地理限制，可分别在任何时刻、任意地点完成对电燃料的充电及放电。电燃料电

池供电稳定且灵活，所发电力既可并入电网，也可用于离网供电，同时电燃料电池极具潜力成为电动汽车的动力装置。利用本发明，能够实现可再生能源的规模化应用，具有良好的发展前景。

本发明的电燃料储能系统(如图 1 所示)，其流程为：放电完毕的电燃料(S2)存储于电燃料储罐(4)内，待太阳能或风能资源充足时注入电燃料充电器(2)中发生电化学反应，完成充电，太阳能光伏或风力发电系统(1)提供充电所需的电能。充电完毕的电燃料(S1)存储于电燃料储罐(3)内，待需要时注入电燃料电池(5)中发生电化学反应，释放电能，实现化学能到电能的转换。电燃料电池(5)产生的电能既可供应离网用户，偏远山区，通讯基站等离网系统(6)，也可通过并网逆变器直接将电能输入公共电网(8)，同时，电燃料电池(5)还可作为电动汽车(7)的动力装置。释放电能后，电燃料(S2)回至电燃料储罐(4)内存放，完成循环。

在一实例中，本文的电燃料储能系统为无机电燃料系统，其中，电燃料包括 V^{2+}/V^{3+}和空气，电燃料充电器包括石墨毡、PBI 膜和二氧化铱催化剂以用于析出氧气反应(OER)，以及电燃料电池包括碳纸、Nafion 212 膜和铂催化剂以用于氧气的还原反应(ORR)。

在进一步的实例中，本文的电燃料储能系统为钒电燃料-空气储能系统，该系统以钒电燃料为能量载体，核心部分为一个电燃料充电器及电燃料电池。具体包括钒电燃料的制备、钒电燃料电池的组装及钒电燃料-空气储能系统性能评估。

钒电燃料的制备方法：以含二价钒离子(V^{2+})的酸性电解液(主要成分为 V^{2+}，SO_4^{2-}，Cl^-及 H^+，随着 V^{2+}的消耗，会逐渐产生 V^{3+}，V^{2+}与 V^{3+}的浓度最高可达 5 M)作为电燃料的两种制备方法，在制备过程中，以清洁可再生的风电、光电作为能量源，将其转换为钒电燃料。

钒电燃料制备方案 1:

如图 2 所示，在阴极侧，采用廉价的多孔石墨作为电极，V^{3+}被还原成需要的 V^{2+}。在阳极侧(氧析出侧)，亲水的多孔钛电极载上具有 OER 活性的催化剂，水被氧化分解产生氧气和质子。具体反应过程如下：

阴极侧：$V^{3+}+e^{-}\rightarrow V^{2+}$

阳极侧：$2H_2O-4e^{-}\rightarrow O_2\uparrow+4H^{+}$

钒电燃料制备方案 2:

由于电化学析氧容易腐蚀电极和双极板且产生较高过电势，造成电池性能衰减。将制备方案 1 改进后，提出了第 2 种多回路制备钒电燃料的方案，如图 3 所示。与之前的直接电解水不同，在阳极侧采用可逆性高的 Ce^{4+}/Ce^{3+}氧化还原电对作为电子载体(阳极侧的铈罐中的主要成分: Ce^{4+}, SO_4^{2-}, Cl^{-}, H^{+}以及少量 CH_3SO_3H, 随着 Ce^{4+}的消耗，会生成 Ce^{3+})，在充电过程中，Ce^{3+}首先被电化学氧化成 Ce^{4+}。被氧化的 Ce^{4+}随后通过另一个回路，进入载有 IrO_2 的催化床，在 IrO_2 的催化作用下，Ce^{4+}与 H_2O 直接进行快速的化学反应生成 O_2，H^{+}以及 Ce^{3+}，具体反应过程如下:

阴极侧：~~$V^{3+}+e^{-}\rightarrow V^{2+}$~~ $Ce^{4+}+e^{-}\rightarrow Ce^{3+}$

阳极侧：$4Ce^{4+}+2H_2O\xrightarrow{IrO_2}4Ce^{3+}+4H^{+}+O_2\uparrow$

对此，钒电燃料电池的制备过程如下:

如图 4 所示，以含二价钒离子(V^{2+})的酸性电解液作为负极活性物质，以来自空气中的氧气作为正极活性物质制备并组装钒电燃料电池。

在负极侧，以厚度 100-400 微米的碳布以及碳纸作为电极以降低内阻。电极纤维上开有 5 纳米的二级孔以提高电化学反应面积，并为 V^{2+}转换成 V^{3+}的电化学反应提供充足的活性位点。采用具有蛇形及叉指型流道的流场板作为集流体，可降低接触电阻并增强活性物质的传输。在正极侧，以疏水碳纸作为气体扩散层，在气体扩散层与膜之间设计为载有催化剂的高比表面积多孔层。具体反应过程如下:

负极侧：$V^{2+}\text{-}e^{-}\rightarrow V^{3+}$

正极侧：$O_2\uparrow+4H^{+}+4e^{-}\rightarrow 2H_2O$

该钒空气电燃料电池的最大功率密度可高达 800 mW/cm^2, 比之前文献报道的钒空电池的最大功率密度提高了 35 倍。同时，因充电和放电单元各自独立的结构特点，通过优化设计可使系统的能量效率(定义为放电过程电能与充电过程电能之比)高达 80%。

在此实例中的钒电燃料储能系统技术优势如下:

(1)钒空气电燃料能量密度高。V^{2+}/V^{3+}在酸性电解液中的溶解度高达 5 M，其理论能量密度可达 196 Wh/L，是全钒电解液(32 Wh/L)的 6 倍多，由此具有驱动车辆的潜能。

(2)系统成本低。该系统中，钒空气电燃料电池的活性物质一半来自于空气中的氧气，电燃料成本仅为全钒液流电池电解液的一半。管道，泵，储液罐等材料成本也较钒液流电池有大幅降低。同时，因避免了氧化性极强的 VO_2^+作为活性物质，低成本的碳氢多孔膜可被考虑使用，可进一步降低电堆中的膜成本。

(3)温度适应范围更广。在传统的钒液流电池中，当温度高于 40 °C 时，电解液中的 VO_2^+会发生热析出现象，而在该系统中，温度的升高可进一步提升 V^{3+}/V^{2+}离子的溶解度及反应速率，系统的工作温度上限可高达 70°C。

(4)充电和放电单元各自独立。针对反应过程的不同需求对各个步骤进行独立优化设计，有助于系统高效、稳定、可靠地运行。

在另一实例中，本文的电燃料储能系统为有机电燃料系统，其中，电燃料为甲基联吡啶-二茂铁复合物($C_{24}H_{22}F_{12}FeN_2P_2$，结构式如图 8 所示)，电燃料充电器包括石墨毡和 A201 阴离子膜，以及电燃料电池包括碳纸和 Celgard 2400 多孔隔膜。

在进一步的实例中，采用上述有机电燃料系统，除电燃料、电燃料充电器和电燃料电池的组成之外，其余与上文的无机电燃料系统相同。在此有机电燃料系统中，系统的能量密度与氢燃料电池相当，但是不存在存储和运输方面的危险性。此有机电燃料系统成本低、价格低廉，适于静态储能系统。

在又一实例中，本文的电燃料储能系统为纳米流体电燃料系统，其中，电燃料为具有氧化锌与硫的核壳结构的纳米流体电燃料，电燃料充电器包括导电炭黑、Celgard 2400 多孔隔膜和碳纸，以及电燃料电池包括 XC-72 纳米碳粉、Celgard 2500 多孔隔膜和电纺碳基体。

在另一实例中，采用上述纳米流体电燃料系统，除电燃料、电燃料充电器和电燃料电池的组成之外，其余与上文的无机电燃料系统相同。在此纳米流体电燃料系统中，使用了氧化锌包硫结构(粒径为

300~500 纳米，结构如图 9 所示)，由于空心纳米氧化锌颗粒比表面积大，密度小，对硫化物吸附性能好，可形成具有高浓硫浸渍的碳复合物，作为阴极电解质的电燃料，比容量可高达 294 Ah/L。经过与合适的阴极电解质电燃料如锂二氧化锡纳米流体电燃料相匹配，系统的能量密度可以高于 300 Wh/L。该纳米流体电燃料系统具有更高的能量密度，能够大幅提高电动车的续航里程。

由此可见，本发明提供了一种集产能、储能、用能一体化的电燃料系统，针对太阳能、风能供电不稳定、不连续、并网难、实际利用水平低的问题，提出了有效解决途径。突破了因当前储能技术不成熟、成本高，可再生能源无法实现规模利用的瓶颈，具有广阔的工程应用前景。

以上所述实例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

1. 电燃料储能系统，包括电燃料、电燃料充电器、电燃料电池，其中，

所述电燃料为具有电活性、可反复充放电的液体燃料，所述电燃料选自含有氧化还原电对 Fe^{2+}/Fe^{3+}、V^{2+}/V^{3+}或 Mn^{2+}/Mn^{3+}的无机电燃料；含有咯嗪、硝酰自由基、醌类或甲基联吡啶-二茂铁的有机电燃料；含有硫化锂、钛酸锂、锂镍锰氧化物、氧化锌或高分子聚合物的纳米流体电燃料；

所述电燃料充电器用于对所述电燃料进行充电，其与所述电燃料电池独立存在并且包括阳极、阴极以及充电器隔膜，所述阳极、所述阴极以及所述充电器隔膜与所述电燃料相匹配；

所述电燃料电池，其含有所述电燃料以实现所述电燃料的放电过程，并且所述电燃料电池包括正极、负极以及电池隔膜，所述正极、所述负极以及所述电池隔膜与所述电燃料相匹配。

2. 如权利要求 1 所述的电燃料储能系统，其中，所述电燃料包括 V^{2+}/V^{3+}或者 V^{2+}/V^{3+}与空气，所述电燃料充电器包括石墨毡、PBI 膜和二氧化铱催化剂，以及所述电燃料电池包括碳纸、Nafion 膜和铂催化剂。

3. 如权利要求 1 所述的电燃料储能系统，其中，所述电燃料包括甲基联吡啶-二茂铁复合物，所述电燃料充电器包括石墨毡和阴离子膜，以及所述电燃料电池包括碳纸和多孔隔膜。

4. 如权利要求 1 所述的电燃料储能系统，其中，所述电燃料为包括氧化锌与硫的核壳结构的纳米流体电燃料，所述电燃料充电器包括导电炭黑、多孔隔膜和碳纸，以及所述电燃料电池包括纳米碳粉、多孔隔膜和电纺碳基体。

5. 如权利要求 1 所述的电燃料储能系统，还包括用于向所述电燃

料充电器提供电能的能量源，优选地，所述能量源为太阳能或风能。

6. 如权利要求 1 所述的电燃料储能系统，还包括用于接受所述电燃料电池提供的电能的电用户，优选地，所述电用户为电网或离网用户。

7. 如权利要求 2 所述的电燃料储能系统，其工作温度上限为 70°C。

8. 如权利要求 2 所述的电燃料储能系统，其具有 800 mW/cm^2 的最大功率密度。

9. 电燃料储能方法，包括使用权利要求 1 至 8 中任何一项所述的电燃料储能系统。

10. 如权利要求 9 所述的电燃料储能方法，还包括：

所述电燃料的充电过程：通过所述电燃料充电器将电能转化为所述电燃料的化学能存储；以及，

所述电燃料的放电过程：通过所述电燃料电池将所述化学能转化为电能；

其中，所述电燃料为可反复充放电且充电与放电前后均能稳定存在的电活性物质。

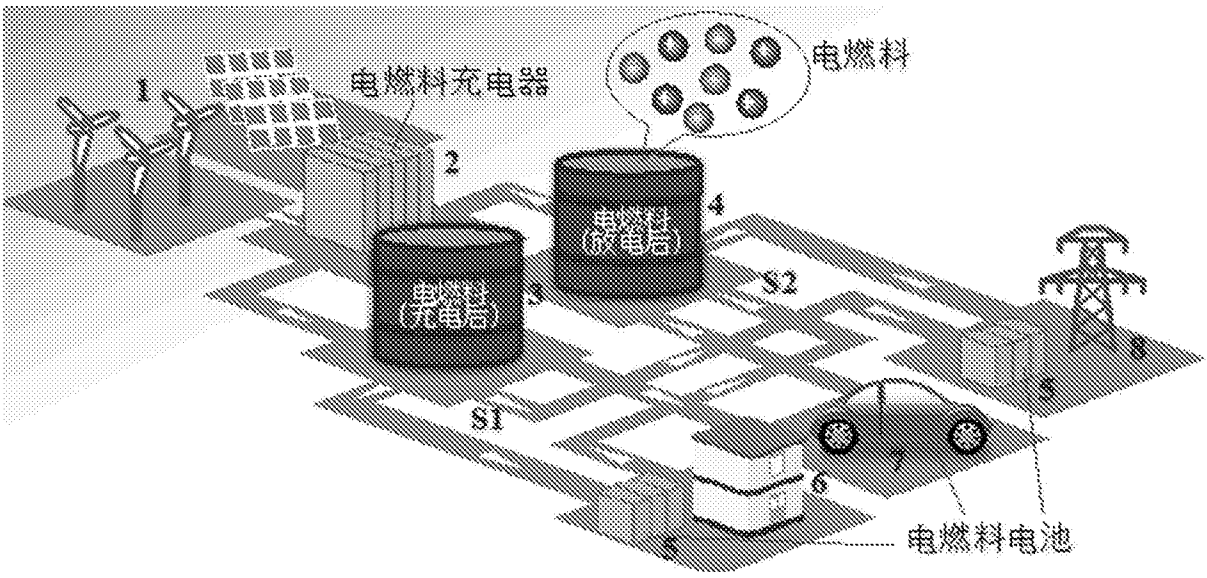

图 1

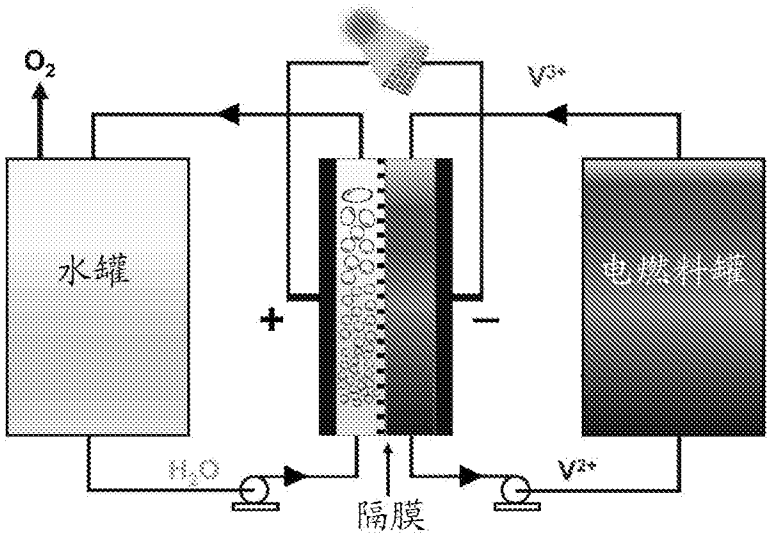

图 2

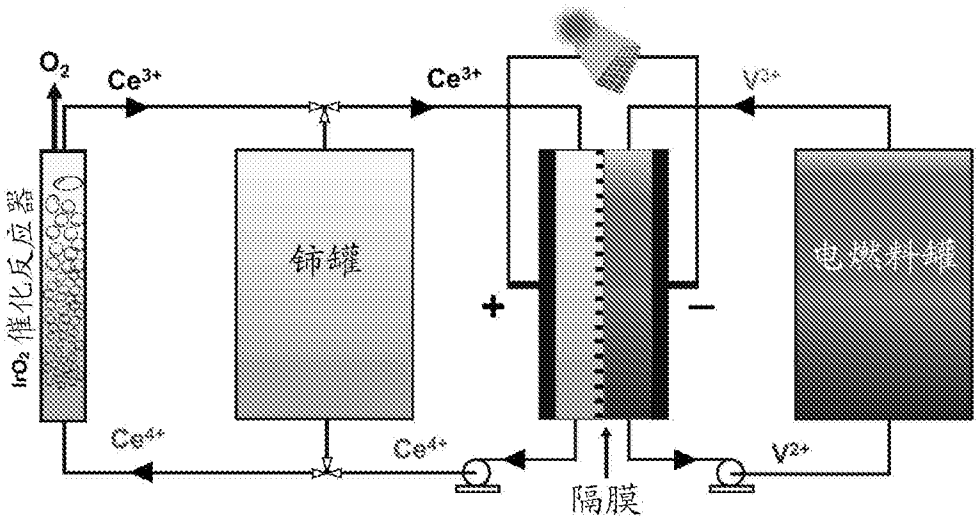
O_2
Ce^{3+}
Ce^{3+}
V^{3+}
IrO_2 催化反应器
铈罐
+
−
电极并罐
Ce^{4+}
Ce^{4+}
V^{2+}
隔膜

图 3

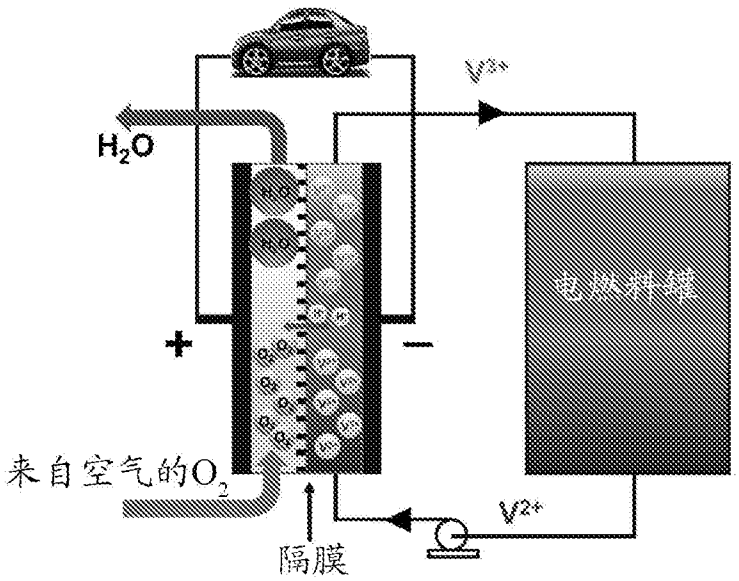
V^{3+}
H_2O
+
−
电极并罐
来自空气的O_2
V^{2+}
隔膜

图 4

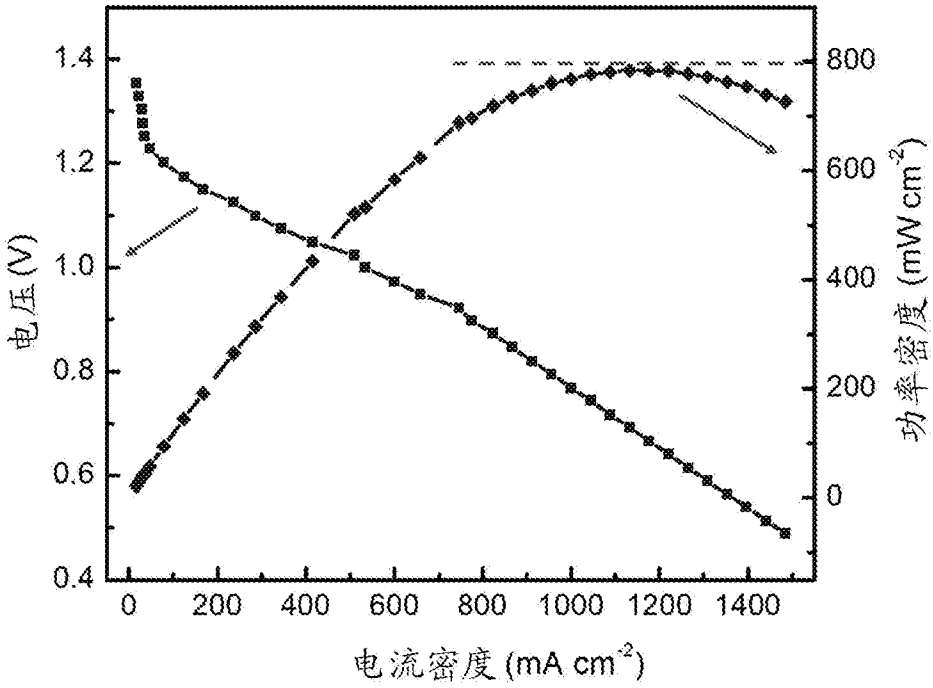
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
电压 (V)
800
600
400
200
0
功率密度 (mW cm-2)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
电流密度 (mA cm-2)

图 5

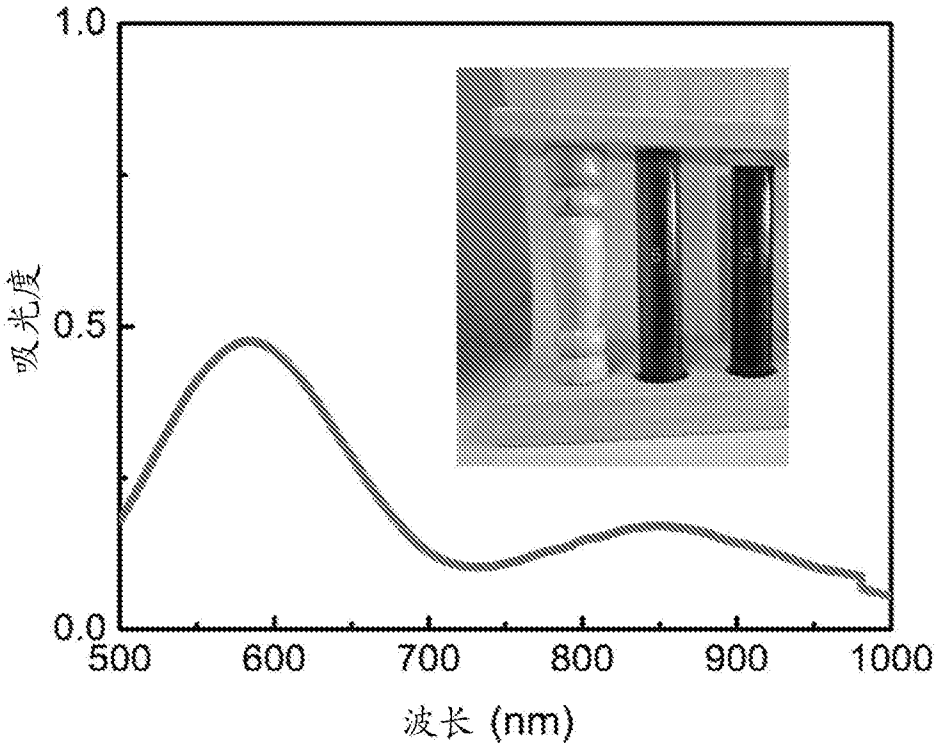
1.0
0.5
0.0
吸光度
500
600
700
800
900
1000
波长 (nm)

图 6

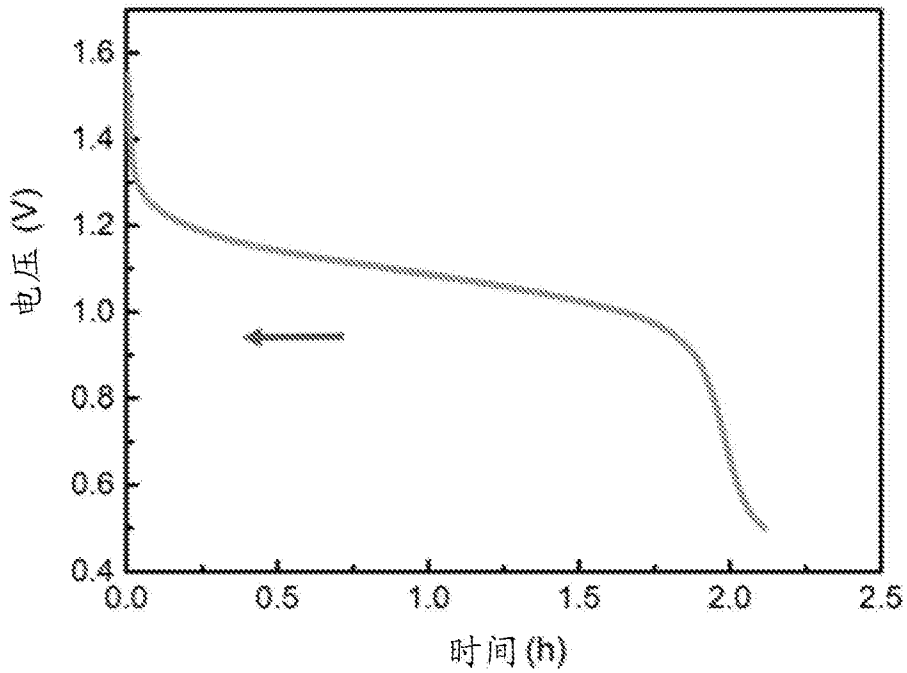

图 7

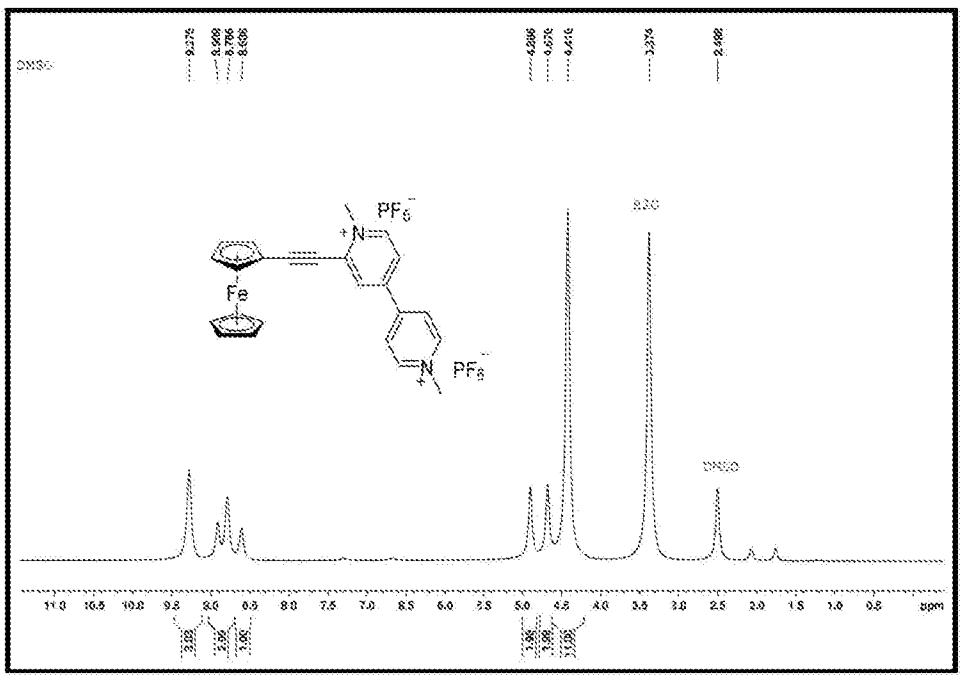

图 8

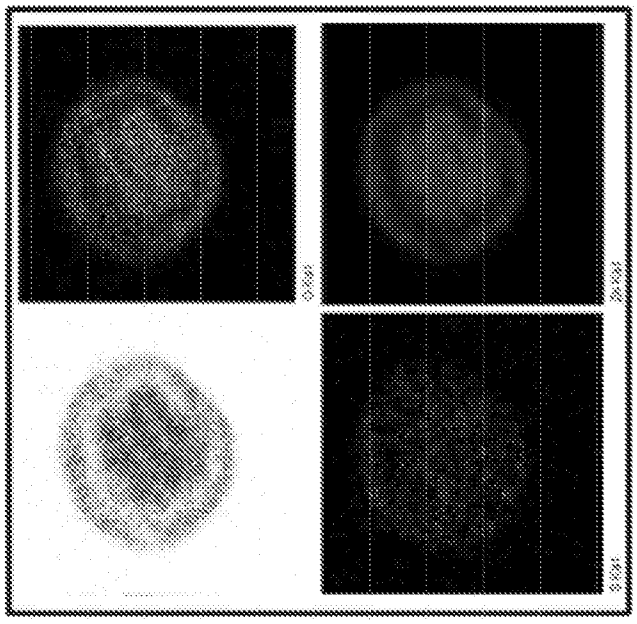

图 10

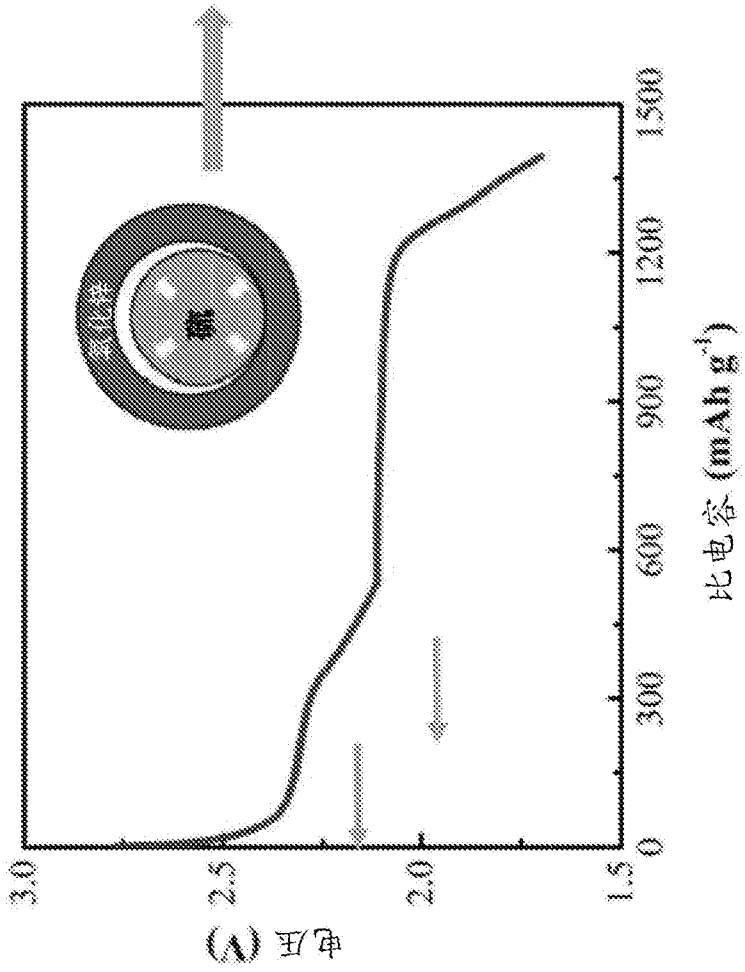

图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/078827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/18 (2006.01) i; H01M 8/06 (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)

CNABS; CNTXT; JPTXT; USTXT; VEN; CNKI; ISI: 液流, 电池, 燃料, 吡啶, 二茂铁, 氧化锌, 硫, 核, 壳, 包覆, flow, cell, battery, fuel, pyridine, ferrocene, dicyclopentadienyl iron, zinc oxide, ZnO, sulfur, sulphur, nucleus, hull, shell, rind, coat, core

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107039670 A (THE HONG KONG UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY), 11 August 2017 (11.08.2017), claims 1-7, and description, paragraphs [0052]-[0073]	1-10
X	CN 104362357 A (DALIAN RONGKE POWER CO., LTD.), 18 February 2015 (18.02.2015), description, paragraphs [0025]-[0034], and figure 1	1-3, 5-10
A	CN 103000924 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.), 27 March 2013 (27.03.2013), entire documents	1-10
A	JP 2006217698 A (MORI, Y.), 17 August 2006 (17.08.2006), entire documents	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 April 2018	04 July 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 ZHANG, Yu Telephone No. (86-512) 88996230

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/078827

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107039670 A	11 August 2017	None	
CN 104362357 A	18 February 2015	None	
CN 103000924 A	27 March 2013	CN 103000924 B	18 February 2015
JP 2006217698 A	17 August 2006	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2018/078827

A. 主题的分类

H01M 8/18(2006.01)i; H01M 8/06(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）)

CNABS;CNTXT;JPTXT;USTXT;VEN;CNKI;ISI：液流，电池，燃料，吡啶，二茂铁，氧化锌，硫，核，壳，包覆，flow，cell，battery，fuel，pyridine，ferrocene，dicyclopentadienyl iron，zinc oxide，ZnO，sulfur，sulphur，nucleus，hull，shell，rind，coat，core

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107039670 A (香港科技大学) 2017年 8月 11日 (2017-08-11) 权利要求1-7，说明书第[0052]-[0073]段	1-10
X	CN 104362357 A (大连融科储能技术发展有限公司) 2015年 2月 18日 (2015-02-18) 说明书第[0025]-[0034]段，附图1	1-3，5-10
A	CN 103000924 A (清华大学 等) 2013年 3月 27日 (2013-03-27) 全文	1-10
A	JP 2006217698 A (MORI YUKINOBU) 2006年 8月 17日 (2006-08-17) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 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 4月 3日	2018年 7月 4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	张钰
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-512)88996230

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/078827

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	107039670	A	2017年 8月 11日	无			
CN	104362357	A	2015年 2月 18日	无			
CN	103000924	A	2013年 3月 27日	CN	103000924	B	2015年 2月 18日
JP	2006217698	A	2006年 8月 17日	无			