(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
2016 年 5 月 26 日 (26.05.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/078492 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 8/18 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/092059

(22) 国际申请日: 2015 年 10 月 16 日 (16.10.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410653131.X 2014 年 11 月 17 日 (17.11.2014) 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: **张华民 (ZHANG, Huamin)**; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **赖勤志 (LAI, Qinzhi)**; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **李先锋 (LI, Xianfeng)**; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **程元徽 (CHENG, Yuanhui)**; 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 110004 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))。

WO 2016/078492 A1

(54) **Title**: QUINONE POLYHALIDE FLOW BATTERY

(54) **发明名称** : 一种醌多卤化物液流电池

(57) **Abstract**: A quinone polyhalide flow battery, where the positive electrode electrolyte is a solution of hydrochloric acid mixed with sodium sulfide, and the negative electrode electrolyte is a solution of hydrochloric acid mixed with anthraquinone. This improves the problem of high costs and low battery voltage of an anthraquinone flow battery.

(57) **摘要**: 醌多卤化物液流电池，正极电解液为盐酸与溴化钠的混合溶液，负极电解液为盐酸与蒽醌的混合溶液。改善了醌溴液流电池成本偏高，电池电压较低的问题。

一种醌多卤化物液流电池

技术领域

本发明涉及一种液流电池系统。

背景技术

日前随着世界能源供应日趋短缺，人们开始对风能、太阳能等可再生能源的开发和利用广泛关注，但要保证太阳能、风能等可再生能源发电系统的稳定供电，就必须结合高效、廉价、安全可靠的储能技术与其配合，纵观各种储能技术，其中化学储能方式的液流储能电池以其独特的优势而成为目前最适宜大规模储能的蓄电池之一。

目前发展较好的液流电池体系主要有全钒液流电池及锌溴液流电池两种。全钒液流电池通过电解液中不同价态钒离子在惰性电极上的电化学反应来实现电能和化学能的可逆转化。正极为 VO^{2+}/VO_2^+ 电对，负极为 V^{2+}/V^{3+} 电对，硫酸为支持电解质。因为正负极两侧是不同价态的钒离子，避免了离子互串对电解液的污染，影响电池的性能和寿命。另外，钒电解质溶液可以恢复再生，进一步提高了电池系统的寿命，降低运行成本。但是全钒液流电池电解液成本和质子交换膜成本较高、正负极仍存在一定程度的交叉污染问题。

锌溴液流电池正负半电池由隔膜分开，两侧电解液为 $ZnBr_2$ 溶液。在动力泵的作用下，电解液在储液罐和电池构成的闭合回路中进行循环流动。锌溴液流电池存在的主要问题为溴的污染无法解决。

醌溴液流电池在文献中已有报道，但是由于文献中使用质子交换膜，并且采用硫酸作为支持电解质，成本及电池电压均偏低，该发明使用多孔膜并使用盐酸作为支持电解质，成本得到了降低，电压得以提高。

发明内容

一种醌多卤化物液流电池系统，包括：正负极端板、正极、多孔隔膜、负极、储液罐、管路、泵。其中正负极由集流体和正负极催化材料组成；充放电时，电解液经由泵从储液罐输送至正、负极，正极发生溴与溴单质的氧化还原反应，负极发生醌与蒽醌的氧化还原反应。为实现上述目的，本发明的具体技术方案如下：

一种醌多卤化物液流电池，所述电池由电池模块、装有正极电解液的电解液储液罐、装有负极电解液的负极储液罐、循环泵、循环管路组成；电池模块由二节或三节以上单电池串联而成，单电池包括正极、隔膜、负极，正极电解液为盐酸与溴化钠的混合溶液，负极电解液为盐酸与蒽醌的混合溶液。

所述正极电解液为浓度 0.5-2M 盐酸和浓度 0.5-2M 溴化钠的混合溶液。所述负极电解液为浓度 0.5-2M 盐酸和浓度 0.5-1M 蒽醌的混合溶液。

所述正负极电解液中含有 0.1-1M 季铵盐类溴单质络合剂，利用溴单质络合剂与溴单质之间的相互作用，产生溴单质络合物，使得溴单质与电解液实现分相，达到降低溴单质渗透的作用。

所述季铵盐类溴单质络合剂为溴化氮甲基乙基吡咯烷（MEP）、溴化氮甲基乙基吗啉（MEM）。

正极和负极材料均为活性炭毡。

所述隔膜为多孔膜或致密膜。

单电池包括正极端板、正极、隔膜、负极、负极端板。

本发明的有益效果：

本专利通过技术改进，提出了醌多卤化物液流电池的概念，改善了醌溴液流电池成本偏高，电池电压较低的问题。

附图说明

图 1 为实施例 1 电池循环稳定性图；

图 2 为对比例 1 电池循环稳定性图；

图 3 为实施例 1 和对比例 1 电池充放电对比曲线图。

具体实施方式

实施例及对比例中，如无特殊说明，电池均采用多孔膜进行装配。

实施例 1

电解液配置及电池组装：

正极电解液：40 ml 的 1MHCl+0.5M 溴化氮甲基乙基吡咯烷 +1M 溴化钠溶液；负极电解液：40 ml 的 1MHCl+0.5M 溴化氮甲基乙基吡咯烷+1M 蒽醌溶液单电池依次正极端板、正极 3x3cm^2、碳毡、隔膜、碳毡、负极 3x3cm^2 石墨板、负极端板。

电池测试：

电解液流速：5ml/min；充放电电流密度 20mA/cm^2； 电池循环稳定性见图 1。

对比例 1

电解液配置及电池组装：

正极电解液：40 ml 的 0.5M 硫酸+1M 溴化钠溶液；负极电解液：40 ml 的 0.5M 硫酸+1M 蒽醌溶液单电池依次正极端板、正极 3x3cm^2、碳毡、隔膜、碳毡、负极 3x3cm^2 石墨板、负极端板。

电池测试：

电解液流速：5ml/min；充放电电流密度 20mA/cm^2； 电池循环稳定性见图 2。

实施例 1 和对比例电池充放电对比曲线见图 3。

本发明醌多卤化物液流电池，包括：正负极端板、正极、多孔隔膜、负极、储液罐、管路、泵。其中正负极由集流体和正负极催化材料组成；充放电时，电解液经由泵从储液罐输送至正、负极，正极发生溴与溴单质的氧化还原反应，负极发生醌与蒽醌的氧化还原反应。

由图 2 和图 3 可以看出：盐酸作为支持电解质的电池充电电压下降，放电电压升高，电池性能得到提升，且循环性能优于硫酸作为支持电解质。

在条件优选中，如无说明，正负极电解液均为 40 ml；单电池依次正极端板、正极 3x3cm^2、碳毡、隔膜、碳毡、负极 3x3cm^2 石墨板、负极端板。电池测试中电解液流速：5ml/min；充放电电流密度 20mA/cm^2；电池性能见表 1 和 2。

从优选结果中可以看出，随着正极盐酸浓度的升高，电池性能呈上升的趋势，在正极盐酸达到 1.0mol/L 以上时，电池性能基本不变。随着正极溴化钠浓度的提高，电池性能逐渐上升并趋于稳定。为了提高电池的能量密度，正极盐酸及溴化钠浓度选为 2.mol/L。负极盐酸浓度为了保持与正极保持一致，最终选择 2mol/L，而醌浓度的上升并不利于电池性能的提高，最终优选为 0.5 mol/L。通过对比可以看出 MEP 的加入可以显著提高电池的性能，相比 MEM 具有更好的效果。但是络合剂的加入过多一方面造成成本的上升。另一方面，也会导致电池性能的下降。最终优选浓度为 0.5 mol/L。

最终优化的电解液条件为编号为 7 所显示的各浓度参数。

表 1

编号	正极盐酸浓度（mol/L）	正极溴化钠浓度（mol/L）	负极盐酸浓度（mol/L）	负极醌浓度（mol/L）	络合剂种类	络合剂浓度（mol/L）	隔膜种类
1	0.5	0.5	0.5	0.5	MEP	0.1	微孔膜
2	1.0	1.0	0.5	0.5	MEP	0.1	微孔膜
3	2.0	2.0	0.5	0.5	MEP	0.1	微孔膜
4	2.0	2.0	1.0	0.5	MEP	0.1	微孔膜
5	2.0	2.0	2.0	0.5	MEP	0.1	微孔膜
6	2.0	2.0	2.0	1	MEP	0.1	微孔膜
7	2.0	2.0	2.0	0.5	MEP	0.5	微孔膜
8	2.0	2.0	2.0	0.5	MEP	1.0	微孔膜
9	2.0	2.0	2.0	0.5	MEM	0.1	微孔膜
10	2.0	2.0	2.0	0.5	MEM	0.5	微孔膜
11	2.0	2.0	2.0	0.5	MEM	1.0	微孔膜
12	2.0	2.0	2.0	0.5	MEP	1.0	Nafion 115
13	2.0	2.0	2.0	0.5	MEP	1.0	Nafion 117

表 2

编号	库伦效率（100%）	电压效率（100%）	能量效率（100%）
1	96	83	80
2	96	85	82
3	96	84	81
4	96	86	83
5	96	85	82
6	96	85	82

7	97	86	83
8	98	83	81
9	94	85	80
10	96	85	82
11	97	80	78
12	99	81	80
13	99	80	79

权利要求书

1、一种醌多卤化物液流电池，所述电池由电池模块、装有正极电解液的电解液储液罐、装有负极电解液的负极储液罐、循环泵、循环管路组成；电池模块由二节或三节以上单电池串联而成，单电池包括正极、隔膜、负极，其特征在于：正极电解液为盐酸与溴化钠的混合溶液，负极电解液为盐酸与蒽醌的混合溶液。

2、根据权利要求 1 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：所述正极电解液为浓度 0.5-2M 盐酸和浓度 0.5-2M 溴化钠的混合溶液。

3、根据权利要求 1 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：所述负极电解液为浓度 0.5-2M 盐酸和浓度 0.5-1M 蒽醌的混合溶液。

4、根据权利要求 1 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：所述正负极电解液中含有 0.1-1M 季铵盐类溴单质络合剂。

5、根据权利要求 3 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：所述季铵盐类溴单质络合剂为溴化氮甲基乙基吡咯烷（MEP）、溴化氮甲基乙基吗啉（MEM）。

6、根据权利要求 1 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：正极和负极材料均为活性炭毡。

7、根据权利要求 1 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：所述隔膜为多孔膜或致密膜。

8、根据权利要求 1 所述的醌多卤化物液流电池，其特征在于：单电池包括正极端板、正极、隔膜、负极、负极端板。

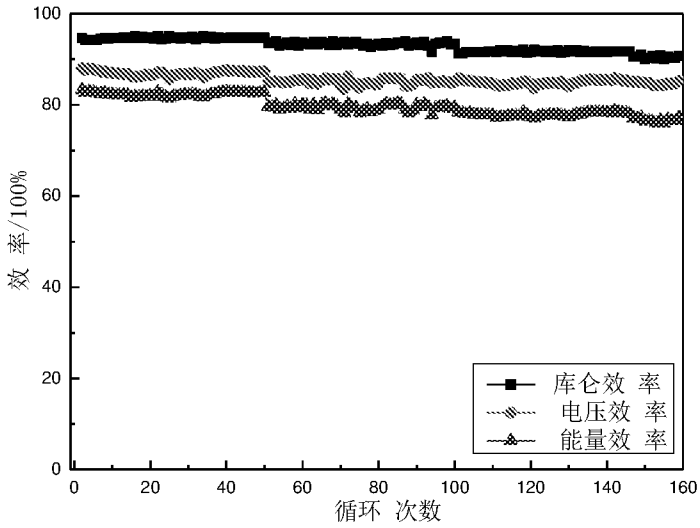

100
80
60
40
20
0
效 率/100%
0
20
40
60
80
100
120
140
160
循环 次数
库仑效 率
电压效 率
能量效 率

图 1

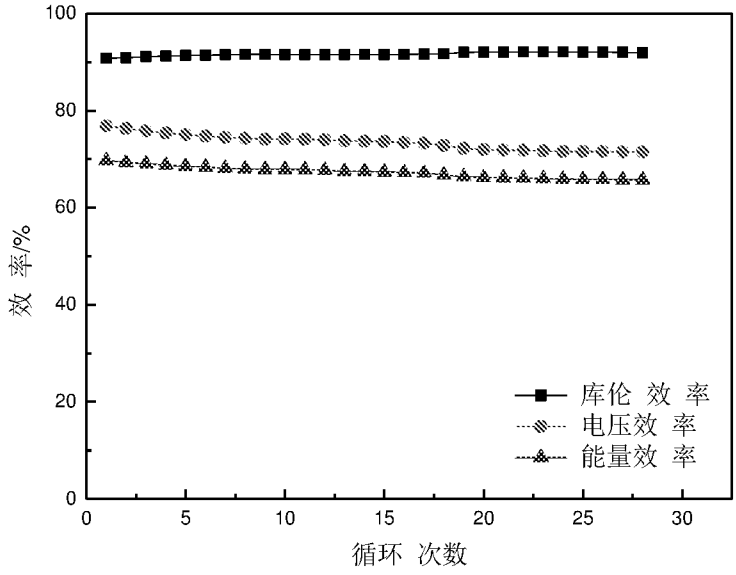

100
80
60
40
20
0
效 率/%
0
5
10
15
20
25
30
循环 次数
库伦 效 率
电压效 率
能量效 率

图 2

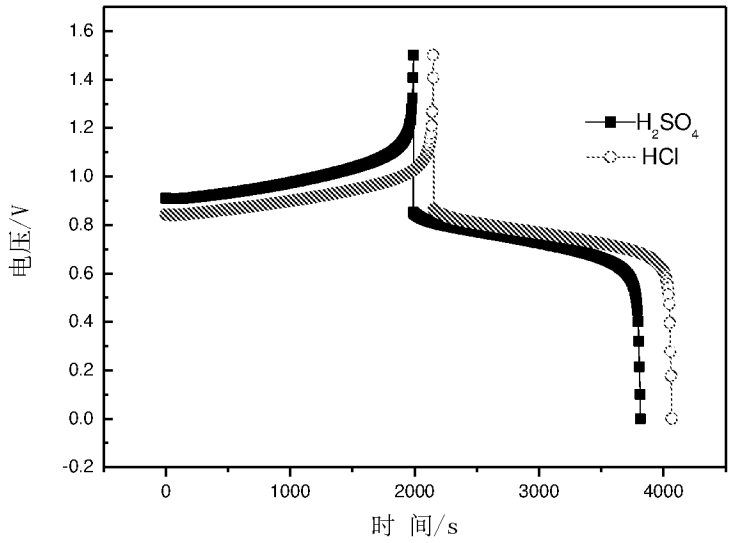

1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
电压/V
0
1000
2000
3000
4000
时 间/s
H2SO4
HCl

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/092059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/18 (2006.01) 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)

EPODOC, WPI, CNPAT, CNKI: DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS; ZHANG, Huamin; LAI, Qinzhi; redox flow battery, redox, flow+, battery, cell, hydrochloric, anthraquinone, quinone

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014052682 A2 (HARVARD COLLEGE), 03 April 2014 (03.04.2014), description, page 24, line 30 to page 25, line 28, and figure 12	1-8
A	WO 2011131959 A1 (UNIV. QUEENS BELFAST), 27 October 2011 (27.10.2011), the whole document	1-8
A	CN 102144321 A (DEEYA ENERGY TECHNOLOGIES, INC.), 03 August 2011 (03.08.2011), the whole document	1-8
A	CN 102646835 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 22 August 2012 (22.08.2012), the whole document	1-8
A	CN 104321924 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE), 28 January 2015 (28.01.2015), the whole document	1-8

☐ 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
04 January 2016 (04.01.2016)	**18 January 2016 (18.01.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 **ZHOU, Xuan** Telephone No.: (86-10) **010-62413214**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/092059

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014052682 A2	03 April 2014	CA 2885929 A1	03 April 2014
		WO 2014052682 A3	20 August 2015
		KR 20150063467 A	09 June 2015
		JP 2015534708 A	03 December 2015
		US 2015243991 A1	27 August 2015
		AU 2013323439 A1	30 April 2015
		EP 2901520 A2	05 August 2015
		IN 3105DELNP2015 A	02 October 2015
WO 2011131959 A1	27 October 2011	GB 201006488 D0	02 June 2010
CN 102144321 A	03 August 2011	EP 2301098 A4	09 April 2014
		WO 2010002910 A1	07 January 2010
		US 7927731 B2	19 April 2011
		US 2010003586 A1	07 January 2010
		EP 2301098 A1	30 March 2011
		CN 102144321 B	12 March 2014
		IN CHENP201003626 E	03 December 2010
CN 102646835 A	22 August 2012	CN 102646835 B	10 December 2014
CN 104321924 A	28 January 2015	EP 2834875 A1	11 February 2015
		AU 2012376225 A1	02 October 2014
		WO 2013151588 A1	10 October 2013
		US 9130218 B2	08 September 2015
		US 2013266836 A1	10 October 2013
		KR 20150003789 A	09 January 2015
		CA 2867433 A1	10 October 2013
		IN DELNP201407835 E	24 April 2015
		US 2013273459 A1	17 October 2013
		US 2014141291 A1	22 May 2014
		US 9214695 B2	15 December 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/092059

A. 主题的分类

H01M 8/18(2006.01)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））

EPODOC,WPI,CNPAT,CNKI:大连化学物理研究所,张华民,赖勤志,液流电池,盐酸,蒽醌,redox,flow+,battery,cell,hydrochloric,anthraquinone,quinone

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
A	WO 2014052682 A2 (HARVARD COLLEGE) 2014年 4月 3日 (2014-04-03) 说明书第24页第30行-第25页第28行，附图12	1-8
A	WO 2011131959 A1 (UNIV. QUEENS BELFAST) 2011年 10月 27日 (2011-10-27) 全文	1-8
A	CN 102144321 A (迪亚能源股份有限公司) 2011年 8月 3日 (2011-08-03) 全文	1-8
A	CN 102646835 A (中南大学) 2012年 8月 22日 (2012-08-22) 全文	1-8
A	CN 104321924 A (巴特尔纪念研究院) 2015年 1月 28日 (2015-01-28) 全文	1-8

☐ 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
2016年 1月 4日	2016年 1月 18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	周玄
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-6241 3214

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/092059

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)
WO	2014052682	A2	2014年 4月 3日	CA	2885929	A1	2014年 4月 3日
				WO	2014052682	A3	2015年 8月 20日
				KR	20150063467	A	2015年 6月 9日
				JP	2015534708	A	2015年 12月 3日
				US	2015243991	A1	2015年 8月 27日
				AU	2013323439	A1	2015年 4月 30日
				EP	2901520	A2	2015年 8月 5日
				IN	3105DELNP2015	A	2015年 10月 2日
WO	2011131959	A1	2011年 10月 27日	GB	201006488	D0	2010年 6月 2日
CN	102144321	A	2011年 8月 3日	EP	2301098	A4	2014年 4月 9日
				WO	2010002910	A1	2010年 1月 7日
				US	7927731	B2	2011年 4月 19日
				US	2010003586	A1	2010年 1月 7日
				EP	2301098	A1	2011年 3月 30日
				CN	102144321	B	2014年 3月 12日
				INCHENP	201003626	E	2010年 12月 3日
CN	102646835	A	2012年 8月 22日	CN	102646835	B	2014年 12月 10日
CN	104321924	A	2015年 1月 28日	EP	2834875	A1	2015年 2月 11日
				AU	2012376225	A1	2014年 10月 2日
				WO	2013151588	A1	2013年 10月 10日
				US	9130218	B2	2015年 9月 8日
				US	2013266836	A1	2013年 10月 10日
				KR	20150003789	A	2015年 1月 9日
				CA	2867433	A1	2013年 10月 10日
				INDELNP	201407835	E	2015年 4月 24日
				US	2013273459	A1	2013年 10月 17日
				US	2014141291	A1	2014年 5月 22日
				US	9214695	B2	2015年 12月 15日