

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 13/00

G01N 29/02 H01M 8/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811278.9

[43] 公开日 2002 年 9 月 11 日

[11] 公开号 CN 1368901A

[22] 申请日 2000.6.7 [21] 申请号 00811278.9

[30] 优先权

[32] 1999.6.7 [33] GB [31] 9913185.6

[86] 国际申请 PCT/GB00/02206 2000.6.7

[87] 国际公布 WO00/74839 英 2000.12.14

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.4

[71] 申请人 里珍西斯技术有限公司

地址 英国韦特郡

[72] 发明人 P·J·莫里斯

G·E·科利

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

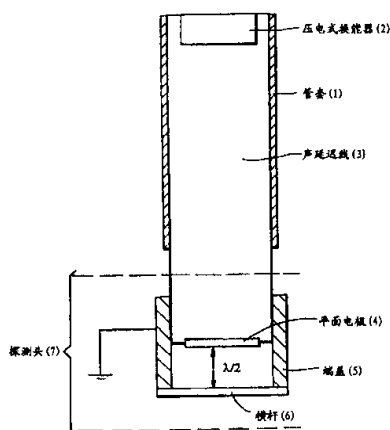
代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 检测胶体形成特别是硫沉淀的始发点的方法

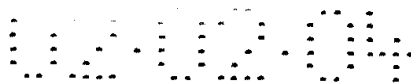
[57] 摘要

一种适用于检测溶液中胶体形成的始发点的方法，该溶液的组分处于带电状态，该方法应用了声电泳现象并包括步骤或者(I)将一个振荡的电场用于上述溶液，并监控所形成的声信号的振幅，通过所形成的声信号振幅的变化检测胶体形成的始发点，或者(II)将一个振荡的声信号用于上述溶液，并监控所形成的振荡电场，通过所形成的振荡电场振幅的变化检测胶体形成的始发点，或者(III)将一个振荡的电场用于上述溶液，并监控所形成的振荡电场，通过所形成的振荡电场振幅的变化检测胶体形成的始发点。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 一种检测溶液中胶体形成的始发点的方法，该溶液的组分处于带电状态，该方法包括将一个振荡的电场用于上述溶液，并监控所形成的声信号的振幅，通过所形成的声信号振幅的变化检测胶体形成的始发点。

2. 一种检测溶液中胶体形成的始发点的方法，该溶液的组分处于带电状态，该方法包括将一个振荡的声信号用于上述溶液，并监控所形成的振荡电场，通过所形成的振荡电场振幅的变化检测胶体形成的始发点。

3. 一种检测溶液中胶体形成的始发点的方法，该溶液的组分处于带电状态，该方法包括将一个振荡的电场用于上述溶液，并监控所形成的振荡电场，通过所形成的振荡电场振幅的变化检测胶体形成的始发点。

4. 根据权利要求 1 或 3 的方法，其中所用的振荡电场频率为 0.8-1.2MHz。

5. 根据权利要求 1 或 3 的方法，其中所用的振荡电场频率为 1.0MHz。

6. 根据前述权利要求任一项的方法，其中处于带电状态的溶液含有聚硫化物离子和胶体物质，可以检测出胶体物质形成的始发点，该胶体物质含有硫。

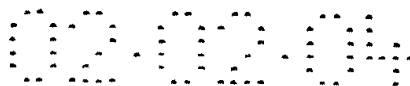
7. 根据权利要求 6 的方法，其中溶液含有一种或多种碱金属离子作为抗衡离子。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中碱金属是钠。

9. 一种用于能量储存和/或能量输出的电化学方法，其包括以下步骤：

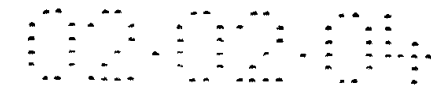
(I) 在完全液体系统中保持和循环电解液流，系统中在单个电池中或一组重复的电池结构中的活性成分可完全溶解，每个电池有一个装有惰性+ve 电极的室(+ve 室)和另一个装有惰性-ve 电极的室(-ve 室)，这些室用离子交换膜彼此隔开，在能量输出时在每个电池-ve 室内循环的电解液含有硫化物，而在能量输出时在+ve 室内循环的电解液含有溴作为氧化剂，

(II) 通过从每个室向存储装置循环电解液来恢复和补充+ve 和



-ve 室的电解液，该存储装置含有比电池的体积更大的许多电解液，用于在比该电池体积所允许的更长放电循环中的能量的延长输出，和

(III) 根据权利要求 1-8 任一项的方法监控含有硫化物作为还原剂的电解液流，以便检测在该电解液流中胶体形成的始发点。

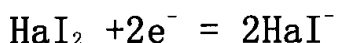


说明书

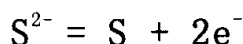
检测胶体形成特别是硫沉淀的始发点的方法

5 本发明涉及检测溶液中形成胶体物质的方法，特别是检测水溶液中形成含硫胶体物质的方法，这种水溶液含有聚硫化物离子，也可以含有硫离子和/或氢氧根离子和/或硫。

US-A-4485154 公开了一种可充电的阴离子活性的氧化-还原储电/供电系统和方法，其在一个半电池中采用硫化物/聚硫化物阳极电解液反应，而在另一个半电池中采用卤化物/卤素阴极电解液反应。阴极电解液反应是：



在该系统放电时，此反应从左向右移动，而该系统充电时，反应从右向左移动。阳极电解液反应是：

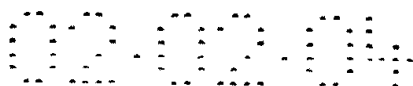


15 在该系统放电时，此反应从左向右移动，而该系统充电时，反应从右向左移动。

当系统被充分充电时，阳极电解液中硫以硫离子形式存在。当系统放电时，就会产生元素硫，然后其与硫离子结合而溶解在阳极电解液，形成聚硫化物，如 S_2^{2-} 、 S_3^{2-} 、 S_4^{2-} 和 S_5^{2-} 。但是，在在放电循环的某一点上，将不再有足够的硫离子来溶解元素硫形成聚硫化物，结果元素硫从溶液中沉淀出来。在 Na_2S 溶液中，S/Na 的比超过约 2.5 时，预计就会发生这种情况。当比值等于 2.5 时，元素硫溶解为 Na_2S_5 ，然而当比值超过 2.5 时，元素硫将不再溶解为聚硫化物，结果硫就会从溶液中沉淀出来。然而应该指出，硫和含水聚硫化物之间的平衡强烈依赖于该溶液的碱性。在碱性溶液中可以形成更长链长的聚硫化物，这样就延迟沉淀的始发点，直到达到更高的 S/Na 的比值。

25 在阳极电解液中不希望形成硫沉淀，因为硫可能沉淀在电极上降低其导电性，从而降低该系统的整体性能。因此，希望提供一种方法来检测阳极电解液中的硫沉淀的始发点，以便硫在阳极电解液沉淀之前将该系统转向充电循环。

众所周知，硫在即将形成沉淀之前形成胶体物质。硫胶体物质的性质由 R. Steudel, T. Gobel 和 G. Holdt 在 Z. Naturforsch. 43b,



203-218(1987)和 Z. Naturforsch. 44b, 526-530(1989)中进行了讨论。已知硫胶体是带电的“胶束状”结构。如果能检测到胶体物质的形成，将提供一个硫沉淀即将形成的警报信号，系统应当切换到充电循环，以阻止沉淀的形成。

5

也已知带电粒子，如带电的“胶束状”结构胶体硫可以用声波电泳来检测。这种技术的原理如下：如果将一个电场用于横穿的一个带电粒子，它将在这个场中运动。在一个振荡电场中，粒子的运动将和场强和频率成正比。如果使用一个高频场，粒子就会响应，然后将导致其高频运动。声波电泳技术中所用的频率一般为 10^6 Hz。在这个频率下，粒子的运动产生一个机械压力波，该波具有粒子迁移、粒子浓度和含有该粒子的整个组合物的密度的大量特征。这是一个在介质中以声速传播的声波，并且该信号的振幅被称为电动学声波振幅（ESA）。ESA 的信号能对整个组合物的变化进行监控，在 ESA 信号的急剧变化暗示在组合物中形成新的带电物质。关于电声现象的综述已由 Babchin 等人描述过（Babchin, A. J.; Chow, R. S.; Sawatzky, R. P.; “Electrokinetic Measurements by Electroacoustical Methods”, Advances in Colloid and Interface Science, 《通过电声法的电动学测量》，胶体和表面科学进展, 1989, 卷 30, No. 1-2, 111-151 页）。

因此，本发明提供一种在溶液中检测胶体形成的始发点的方法，该溶液的组成处于带电状态，该方法包括下列步骤的任一个：

（I）将一个振荡的电场用于溶液，监控所形成的声信号的振幅，根据形成的声信号的振幅变化检测胶体形成的始发点，或

25 （II）将一个振荡的声信号用于溶液，监控所形成的振荡电场，根据形成的振荡电场的振幅变化检测胶体形成的始发点，或

（III）将一个振荡的电场用于溶液，监控所形成的振荡电场，根据形成的振荡电场的振幅变化检测胶体形成的始发点。

上面所列的三种选择中，本方法优选使用步骤（I）。

30 参考附图将进一步描述本发明，附图中

图 1 显示的是适用于本发明的探测器的示意表示。

图 2A 和 2B 显示的是将硫加入到 Na_2S 饱和溶液中，ESA 信号的变



图 3A 和 3B 显示的是将硫分别加入到 1.61M 和 0.76M 的 Na_2S 溶液中, ESA 信号的变化。

ESA 信号的测量可以用例如 Matec ESA 探针来进行。图 1 显示的是 Matec ESA 探针的示意表示。这个探针是由一个圆柱形管套 (1)，一端有两个同轴的装置组成，可以使换能器 (2) 进行发射和接受。换能器是固定在该探测器一端的一个压电式装置。它的一端连接声延迟线 (3)，另一端是一个坚固的薄片状的金电极 (4)。这个电极与带有横杆的金端盖 (5) 电隔离，金端盖形成该电极组件的另一部分。横杆位于和金电极平行的平面上。端盖和探测器主体之间的间隙 ($\lambda/2$) 在系统中提供了半声波波长的电极间距。声延迟线用做很简单的目的，即及时地从 ESA 信号中分离有能量的射频 (RF) 脉冲。将探测器的探头 (7) 浸到待监测的溶液中，测量 ESA 信号。这需要两步。首先，探头必须经过校正，可以通过扫描一系列的频率，并找到能接收到最大振幅的信号的条件来完成。最适宜的频率将随所检测的物质的性质而变化。第二，找到测量的最适宜频率之后，就可以在此频率下进行 ESA 的测量。优选的频率为 0.8-1.2MHz。更优选的频率大约为 1.0 MHz。

ESA 可被认为是由所用的电场产生的表观弹性模量。它的量纲是
20 帕斯卡每伏米, 即 $\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ 。对典型的胶体系统来说, 获得的 ESA
的范围为 $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ 。

尽管通用的技术包括将一个振荡电场用于物质，监控所形成的声信号，但是本领域中的技术人员将会理解，该技术也可以或者通过应用一个声信号并监控所得振荡电场的振幅，或者通过应用振荡电场并监控所得振荡电场的振幅来进行。

在本发明的一个优选实施方案中，该方法用于检测含有聚硫化物离子的溶液中含硫胶体的形成。该溶液也可以含有硫离子和/或氢氧根离子和/或卤化物离子和/或硫。更优选该溶液含有一种或多种碱金属阳离子，作为上面所列的阴离子的抗衡离子。最优选的碱金属是钠。

本发明的方法可以有利地用于能量储存和/或能量输出所用的电化学过程中，此过程包括以下步骤：

比值所做的图。图 2B 的斜率在 S/Na 的比值大约等于 2 时有一个急剧的增加，这说明在这个点胶体开始形成。

实施例 2

- 5 制备两种不饱和的硫化钠水溶液（浓度为 1.61M 和 0.76M）。然后硫以铈剂的形式定期加入该 Na_2S 溶液中，并在每次加完后用 Matec ESA 探测器测量 ESA 信号（单位 = $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ ），直到混合物中 S/Na 的比约为 2.5。结果列在下表中。

1.61M 的溶液

S:Na 的比值	ESA 信号, $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
0.862500	0.14650
1.218040	0.15950
1.574297	0.16800
1.767007	0.14433
1.976514	0.16250
2.148604	0.16850
2.433799	0.18850
2.500219	0.19100

0.76M 的溶液

S:Na 的比值	ESA 信号, $\text{mPa} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$
0.86115	0.1465
1.26380	0.1465
1.57880	0.1430
1.80470	0.1410
1.96170	0.1420
2.14230	0.1490
2.37920	0.1710
2.55360	0.1970

- 10 对于溶液浓度为 1.61M 和 0.76M 的溶液，将 ESA 信号对 S/Na 的比值所做的图分别显示在图 3A 和 3B 中。图的斜率在 S/Na 的比值大约等于 2 时有一个急剧的增加，这说明在这个点胶体开始形成。

说明书附图

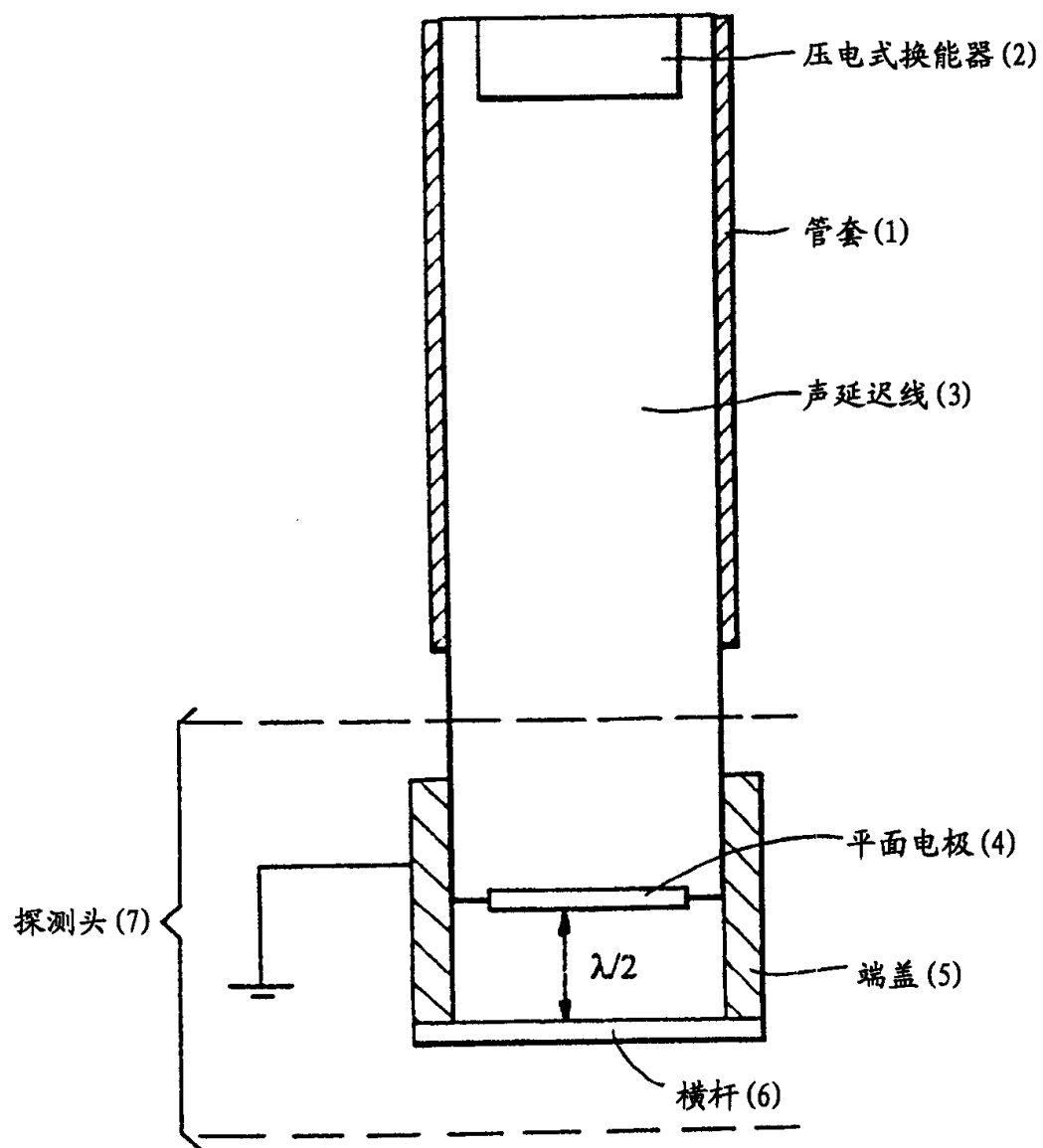


图 1

向饱和 Na_2S 溶液中加入
硫时ESA信号的变化

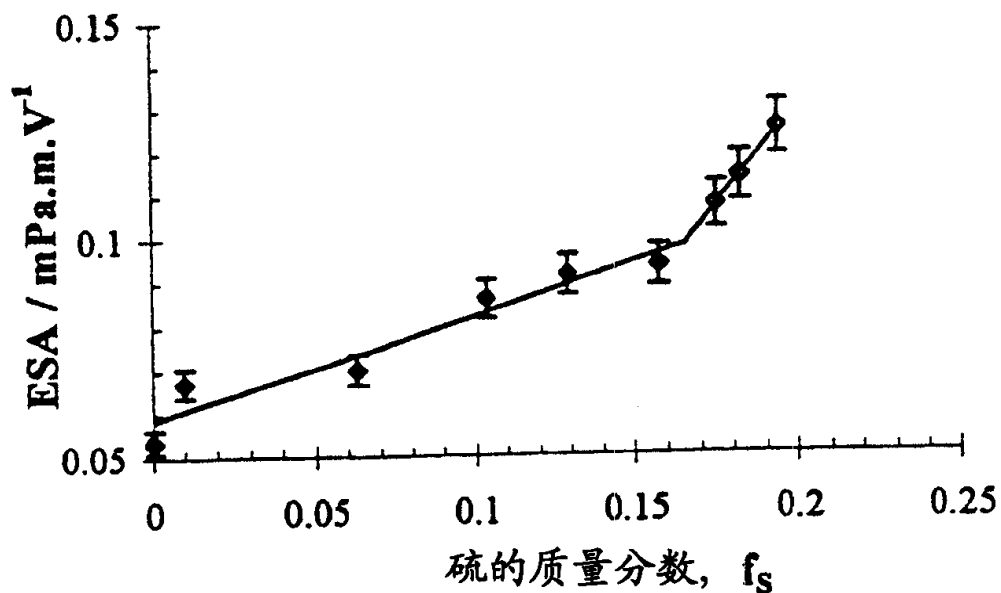


图 2A

向饱和 Na_2S 溶液中加入
硫时ESA信号的变化

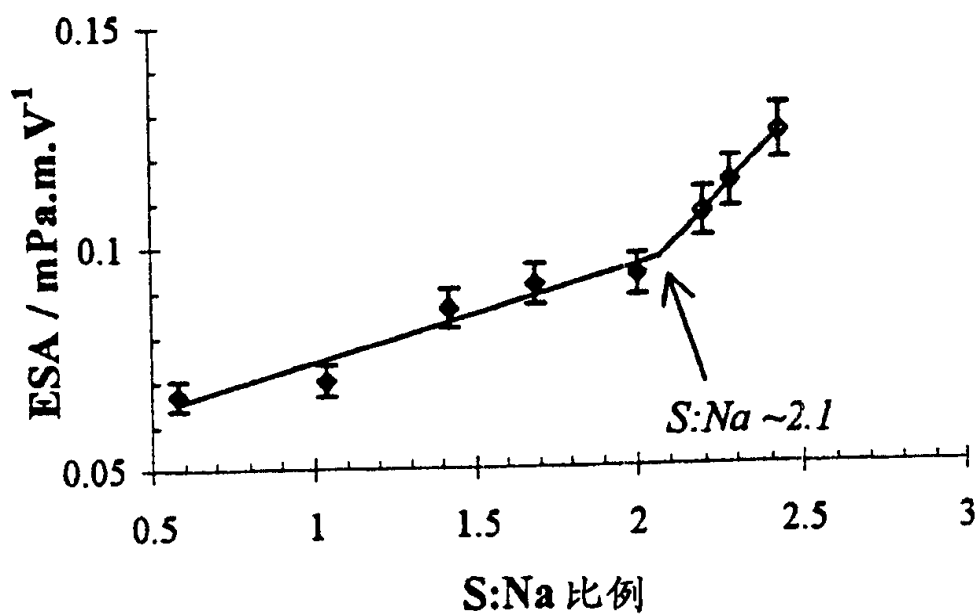


图 2B

向浓度为1.61M的 Na_2S
溶液中加入硫时ESA信号的变化

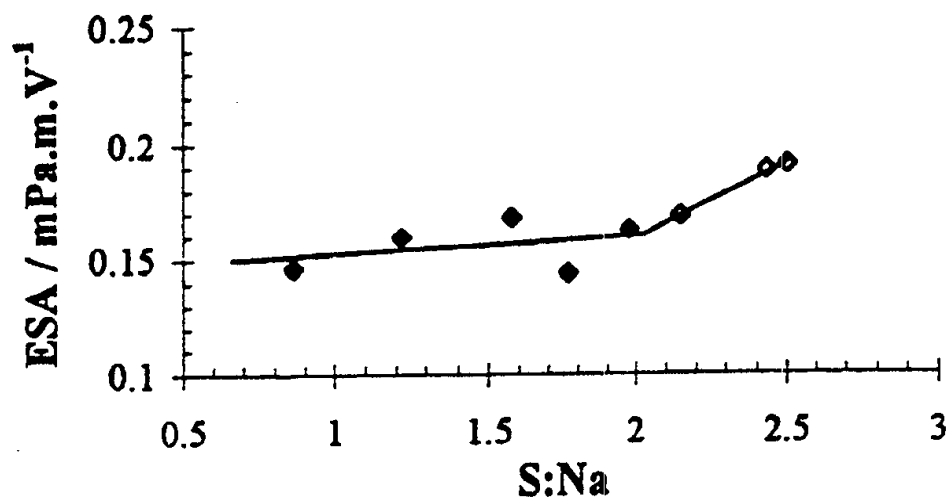


图 3A

向浓度为0.76M的 Na_2S
溶液中加入硫时ESA信号的变化

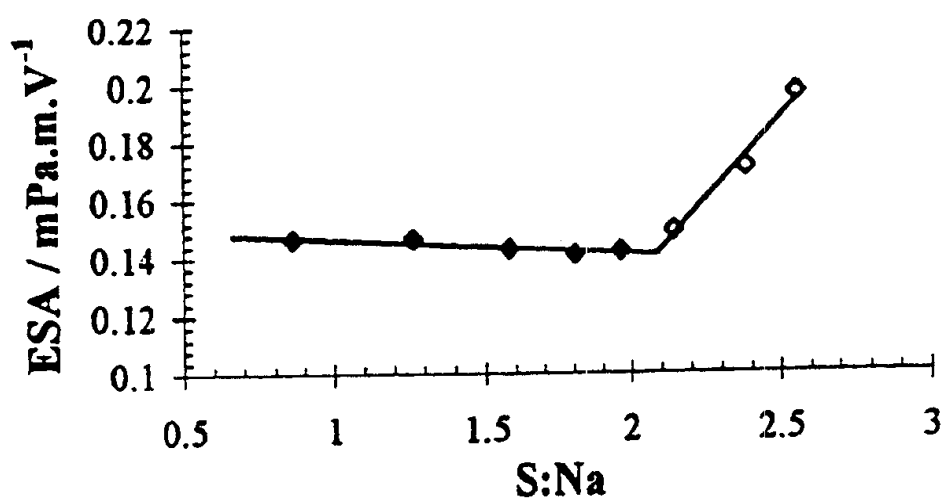


图 3B