



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103814470 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201280041021.7

(72)发明人 王庆 黄启昭

(22)申请日 2012.07.05

(74)专利代理机构 北京鸿德海业知识产权代理
事务所(普通合伙) 11412

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103814470 A

代理人 袁媛

(43)申请公布日 2014.05.21

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01M 8/18(2006.01)

61/510,132 2011.07.21 US

H01M 8/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.02.24

(56)对比文件

CN 102119461 A,2011.07.06,

CN 102119461 A,2011.07.06,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101416344 A,2009.04.22,

PCT/SG2012/000239 2012.07.05

WO 2009/093081 A1,2009.07.30,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 冯婷

W02013/012391 EN 2013.01.24

(73)专利权人 新加坡国立大学

地址 新加坡新加坡肯特岭路

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

氧化还原液流电池组系统

(57)摘要

一种具有电化学电池和能量储存器的氧化还原液流电池组系统。该系统包括阴极室、阳极室、分开两个室的分离器和能量储存器,所述能量储存器包括电活化材料、电活化离子、电解液和氧化还原介质。该储存器经用于将电解液从能量储存器循环至阴极室或阳极室的入口-出口对连接至阴极室或阳极室。

1. 一种具有电化学电池的氧化还原液流电池组系统,所述系统包括:

具有阴极电极的阴极室;

具有阳极电极的阳极室;

能量储存器,其(i)包括储存电活化离子的电活化材料、包含所述电活化离子的电解液和存在于所述电解液中的氧化还原介质,并且(ii)经用于将所述电解液从所述能量储存器输送至所述阴极室或所述阳极室的出口以及经用于将所述电解液从所述阴极室或所述阳极室送回至所述储存器的入口被连接至所述阴极室或所述阳极室,其中当所述能量储存器被连接至所述阳极室,其中的所述电活化材料为阳极电活化材料,并且其中的所述氧化还原介质为n-型氧化还原介质,当所述能量储存器被连接至所述阴极室,其中的所述电活化材料为阴极电活化材料,并且其中的所述氧化还原介质为p-型氧化还原介质;和

分离器,其分开所述阴极室和所述阳极室,同时允许所述电活化离子在其间移动,以及泵,用于驱动在所述能量储存器和所述阴极室以及所述阳极室之间的所述电解液液流,其特征在于,所述电解液液流的速度和方向都可通过调节所述泵的速度来控制,

所述电解液为溶液,其中一种或多种锂盐溶解在极性质子溶剂、非质子溶剂或其组合中,

所述电活化离子为锂离子,所述阴极电活化材料为金属氟化物、金属氧化物、 $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ 、 $(\text{Li}_{1-y}\text{Z}_y)\text{MPO}_4$ 、 LiMO_2 、 LiM_2O_4 、 Li_2MSiO_4 、 LiMPO_4F 、 LiMSO_4F 、 Li_2MnO_3 、硫、氧或其组合,其中M为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co或Ni,Z为Ti、Zr、Nb、Al或Mg,x为0至1,y为0至0.1,并且z为-0.5至0.5;

所述阳极电活化材料为碳质材料、钛酸锂、金属氧化物、共轭二羧酸酯、金属、金属合金、非金属、非金属合金或其组合;

所述p-型氧化还原介质为茂金属衍生物、三芳基胺衍生物、吩噻嗪衍生物、吩噻嗪衍生物、咪唑衍生物、过渡金属络合物、芳香族衍生物、氮氧自由基、二硫化物或其组合;

所述n-型氧化还原介质为过渡金属衍生物、芳基衍生物、共轭羧酸酯衍生物、稀土金属阳离子或其组合;并且

所述分离器为锂离子导电膜,

条件是当所述阳极电活化材料包括金属锂时,所述电解液为溶液,其中一种或多种锂盐溶解在非质子有机溶剂中。

2. 权利要求1所述的电池组系统,其中

所述阴极电活化材料为 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVPO_4F 、 LiFeSO_4F 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或其组合;

所述p-型氧化还原介质为茂金属衍生物。

3. 权利要求1所述的电池组系统,其中所述电解液为溶液,其中 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)(\text{SO}_2\text{F})]$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、双草酸硼酸锂或其组合溶解在水、碳酸酯、醚、酯、酮、腈或其组合中;并且所述分离器为锂磷氧氮化物玻璃、硫代磷酸锂玻璃、NASICON-型锂导电玻璃陶瓷、Garnet-型锂导电玻璃陶瓷、陶瓷纳米过滤膜、锂离子交换膜或其组合。

4. 权利要求1所述的电池组系统,其中

所述阳极电活化材料为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、Si、Al、Sn、Sb、碳质材料或其组合;

所述电解液为溶液,其中 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)(\text{SO}_2\text{F})]$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、双草酸硼酸锂或其组合溶解在水、碳酸酯、醚、酯、酮、腈或其组合中;

所述n-型氧化还原介体为过渡金属衍生物、芳基衍生物或其组合;并且

所述分离器为锂磷氧氮化物玻璃、硫代磷酸锂玻璃、NASICON-型锂导电玻璃陶瓷、Garnet-型锂导电玻璃陶瓷、陶瓷纳米过滤膜、锂离子交换膜或其组合。

5. 权利要求1所述的电池组系统,其中所述阴极电极为碳、金属或其组合;并且所述阳极电极为碳、金属或其组合。

6. 权利要求1所述的电池组系统,进一步包括第二能量储存器,其中

所述两个能量储存器之一被连接至所述阴极室,其中所述电活化材料为阴极电活化材料并且所述氧化还原介体为p-型氧化还原介体;并且

所述另一能量储存器被连接至所述阳极室,其中所述电活化材料为阳极电活化材料,并且所述氧化还原介体为n-型氧化还原介体。

7. 权利要求1所述的电池组系统,其中

所述阴极电活化材料为 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVPO_4F 、 LiFeSO_4F 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或其组合;

所述阳极电活化材料为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、 Si 、 Al 、 Sn 、 Sb 、碳质材料或其组合;

所述电解液为溶液,其中 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)(\text{SO}_2\text{F})]$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、双草酸硼酸锂或其组合溶解在水、碳酸酯、醚、酯、酮、腈或其组合中;

所述p-型氧化还原介体为茂金属衍生物;

所述n-型氧化还原介体为过渡金属衍生物、芳基衍生物或其组合;并且

所述分离器为锂磷氧氮化物玻璃、硫代磷酸锂玻璃、NASICON-型锂导电玻璃陶瓷、Garnet-型锂导电玻璃陶瓷、陶瓷纳米过滤膜、锂离子交换膜或其组合。

8. 权利要求1所述的电池组系统,其中所述电池组系统具有多个电化学电池,所述阴极电极被连接至一个或多个其他电池或连接至外部负载,并且所述阳极电极被连接至一个或多个其他电池或连接至外部负载。

氧化还原液流电池组系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化还原液流电池组系统。

背景技术

[0002] 高能量密度电池组期望应用于消费电子产品和用于储存可再生能源。

[0003] 锂离子电池组是最先进的电源之一。在锂离子电池组的充电期间，锂离子从阴极电极通过分离器移动至阳极电极，并在放电期间反向。目前的锂离子电池组出于安全考虑不适于大规模能量储存，尽管它们的能量密度高达250Wh/kg。另外，这些电池组需要较长充电时间。它们的使用因此限于无需即时充电或加料的应用。

[0004] 不同地，氧化还原液流电池组是供应转化自化学能的电的储能装置，所述化学能储存于溶解在电解液中的活性电极种类中。在操作电池组期间，该活性种类被氧化或还原。这些电池组通常遭受低能量密度，例如，25Wh/kg。

[0005] 需要开发具有高能量密度并能即时加料的安全电池组系统。

发明内容

[0006] 本发明基于对具有高能量密度并能即时加料的安全氧化还原液流电池组系统的意想不到的发现。

[0007] 因此，该氧化还原液流电池组系统包括能量储存器和一个或多个电化学电池，每个电池均包括阴极室、阳极室和分离器。所述阴极室具有阴极电极，其被连接至一个或多个其他电池或连接至外部负载。所述阳极室具有阳极电极，其也被连接至一个或多个其他电池或连接至外部负载。这两个室由分离器分开。所述能量储存器包括储存电活化离子的电活化材料、包含电活化离子的电解液和电解液中的氧化还原介质。所述储存器经用于将所述电解液从所述能量储存器输送至所述阴极室或所述阳极室的出口以及经用于将所述电解液从所述阴极室或所述阳极室送回至所述储存器的入口被连接至所述阴极室或所述阳极室。

[0008] 所述分离器分开所述阴极室和所述阳极室。它可为电活化离子导电膜（例如，锂离子导电膜）。例如，所述分离器为锂磷氧氮化物玻璃、硫代磷酸锂玻璃、NASICON-型锂导电玻璃陶瓷、Garnet-型锂导电玻璃陶瓷、陶瓷纳米过滤膜、锂离子交换膜或其组合。

[0009] 所述电池组系统中的两个电极，即所述阴极电极和所述阳极电极，均可由碳、金属或其组合。

[0010] 所述电解液可为溶液，其中一种或多种电活化离子化合物（例如，锂盐）溶解在极性质子溶剂、非质子溶剂或其组合中。例如，所述电解液可为溶液，其中LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiN(SO₂F)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、Li[N(SO₂C₄F₉)(SO₂F)]、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCl、LiI，双草酸硼酸锂（即，LiBOB）或其组合溶解在水、碳酸酯、醚、酯、酮、腈或其组合中。所述电解液中锂盐的浓度可为0.1至5mol/L（例如，0.5至1.5mol/L）。

[0011] 任选地,所述电池组系统包括两个能量储存器,即,连接至所述阴极室的阴极储存器和连接至所述阳极室的阳极储存器。

[0012] 所述阴极储存器可包括电解液、阴极电活化材料和p-型氧化还原介体。所述阴极电活化材料可为金属氟化物、金属氧化物、 $\text{Li}_{1-x-z}\text{M}_{1-z}\text{PO}_4$ 、 $(\text{Li}_{1-y}\text{Z}_y)\text{MPO}_4$ 、 LiMO_2 、 LiM_2O_4 、 Li_2MSiO_4 、 LiMPO_4F 、 LiMSO_4F 、 Li_2MnO_3 、硫、氧或其组合。在这些式中,M为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co或Ni;Z为Ti、Zr、Nb、Al或Mg;x为0至1;y为0至0.1;并且z为-0.5至0.5。优选地,所述阴极电活化材料为 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiVPO_4F 、 LiFeSO_4F 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或其组合。所述p-型氧化还原介体可为茂金属衍生物、三芳基胺衍生物、吩噻嗪衍生物、吩噻嗪衍生物、咪唑衍生物、过渡金属络合物、芳香族衍生物、氮氧自由基、二硫化物或其组合。优选地,它为茂金属衍生物。

[0013] 所述阳极储存器可包括电解液、阳极电活化材料和n-型氧化还原介体。所述阳极电活化材料可为碳质材料、钛酸锂(例如,尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、金属氧化物、金属、金属合金、非金属、非金属合金、共轭二羧酸酯或其组合。优选地,它为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2 、Si、Al、Sn、Sb、碳质材料或其组合。当所述阳极电活化材料包括金属锂(例如,仅包括金属锂或包括金属锂与另一材料)时,电解液为溶液,其中一种或多种锂盐溶解在非质子有机溶剂中。所述n-型氧化还原介体可为过渡金属衍生物、芳基衍生物、共轭羧酸酯衍生物、稀土金属阳离子或其组合。优选地,它为过渡金属衍生物、芳基衍生物或其组合。

[0014] 本发明的一个或多个实施方式的细节将在以下说明中详述。本发明的其他特征、目的和优点将从说明书和权利要求中显而易见。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明提供了一种可再充电的电化学储能装置,即一种氧化还原液流电池组系统,其可针对不同应用设置,诸如给便携式电子设备和电动交通工具供电、储存由远程动力系统诸如风力涡轮发电机和光伏阵列产生的能量,以及作为不间断电源提供紧急电力。

[0017] 在一个实施方式中,所述氧化还原液流电池组系统包括能量储存器和电化学电池。

[0018] 所述电化学电池包括由分离器分开的阴极室和阳极室。所述阴极室包括阴极电极,所述阳极室包括阳极电极。优选地,这两个电极具有高表面积,含有或不含有一种或多种催化剂,以便于电荷收集过程。它们可由碳、金属或其组合制成。电极的实例可在Skyllas-Kazacos et al., Journal of The Electrochemical Society, 158.R55-79 (2011)和Weber et al., Journal of Applied Electrochemistry, 41, 1137-64 (2011)中找到。

[0019] 所述分离器防止所述氧化还原介体的交叉扩散并允许所述电活化离子(例如,锂离子、钠离子、镁离子、铝离子、银离子、铜离子、质子或其组合)移动。对于分离器的实例,见以上发明内容章节。

[0020] 所述能量储存器包括电解液、电活化离子、电活化材料和氧化还原介体。

[0021] 电解液是一种溶液,其中电活化离子溶解在溶剂诸如极性质子溶剂、非质子溶剂和其组合中。所述电活化离子的来源可为电活化离子的化合物。对于合适的化合物的实例,也见以上发明内容章节。所述溶剂可为水、碳酸酯、醚、酯、酮、腈或其组合。碳酸酯溶剂具有式 $\text{R}_1\text{OC}(\text{O})\text{OR}_2$,其中 R_1 和 R_2 中的每一个独立地可为烷基或芳基。 R_1 和 R_2 还可以一起形成环。实

例包括但不限于碳酸丙烯酯、碳酸1,2-丁烯酯、碳酸顺-2,3-丁烯酯、碳酸反-2,3-丁烯酯和碳酸二乙酯。更多的碳酸酯溶剂可在Schaffner et al., Chemical Reviews, 110(8), 4554 (2010)中找到。可为聚醚溶剂的醚溶剂具有式 R_1OR_2 。实例包括但不限于二甲醚、二甲氧基乙烷、二噁烷、四氢呋喃、茴香醚、冠醚和聚乙二醇。酮具有式 $R_1C(O)R_2$ 。它可为二酮、不饱和酮和环酮。实例包括但不限于丙酮、乙酰丙酮、苯乙酮、甲基乙烯基酮、 γ -丁内酮(γ -butyrolactone)和环己酮。

[0022] 电活化离子是一种能够嵌入(例如,插入)所述电活化材料中并在可再充电电池组的放电期间通过所述电解液和所述分离器从所述阳极电极移动至所述阴极电极、并在充电期间反向的离子。电活化离子的实例包括但不限于锂离子、钠离子、镁离子、铝离子、银离子、铜离子、质子、氟化物离子、氢氧离子和其组合。锂离子对于所述电池组系统是优选的。

[0023] 电活化材料是一种在电池组的充电和放电期间可储存和释放电活化离子的材料。如果所述电活化材料具有高电势(例如,在充电期间失去电子),它在本文中被称为“阴极电活化材料”。如果材料具有低电势(例如,在充电期间获得电子),它在本文中被称为“阳极电活化材料”。所述电活化材料可为固体、液体、半固体或凝胶。优选地,它为在充电/放电期间储存并停留在所述能量储存器中的固体。

[0024] 氧化还原介体指的是存在(例如,溶解)于所述电解液中的化合物,其在充电/放电时充当在所述能量储存器中的所述电极和所述电活化材料之间传输电荷的分子梭。所述p-型氧化还原介体在所述阴极电极和所述阴极电活化材料之间输送电荷。n-型氧化还原介体在阳极电极和阳极电活化材料之间输送电荷。不被任何理论约束,在充电时,所述p-型氧化还原介体在所述阴极电活化材料的表面上被还原并在所述阴极电极表面上被氧化,而所述n-型氧化还原介体在所述阳极电活化材料的表面上被氧化并在所述阳极电极的表面上被还原。在放电时,发生相反的过程。

[0025] 在另一实施方式中,所述氧化还原液流电池组系统包括电化学电池和阴极能量储存器。

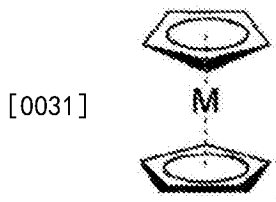
[0026] 所述电化学电池包括阴极室、阳极室和分离器。

[0027] 所述阴极能量储存器包括电活化离子、阴极电活化材料、p-型氧化还原介体和电解液。上文描述了所述电活化离子和所述电解液,连同所述电化学电池。

[0028] 所述阴极电活化材料可为金属氟化物(例如, CuF_2 、 FeF_2 、 FeF_3 、 BiF_3 、 CoF_2 和 NiF_2)、金属氧化物(例如, MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{11} 、 Li_2O_2)、 $Li_{1-x-z}M_{1-z}PO_4$ 、 $(Li_{1-y}Z_y)MPO_4$ 、 $LiMO_2$ 、 LiM_2O_4 、 Li_2MSiO_4 、部分氟化的化合物(例如, $LiMPO_4F$ 和 $LiMSO_4F$,优选 $LiVPO_4F$ 、 $LiFeSO_4F$)、 Li_2MnO_3 、硫或氧。对于M、Z、x、y和z的定义见以上发明内容部分。优选地,所述阴极电活化材料为具有平带电势(flat potential)的纳米结构材料。可优化所述固体阴极电活化材料的孔隙率、粒度、形态学和微观结构,以确保在所述电解液中与p-型氧化还原介体的有效的氧化还原反应。

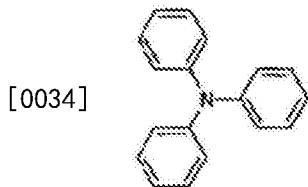
[0029] 在所述阴极能量储存器和所述阴极室之间循环的p-型氧化还原介体可为茂金属衍生物、三芳基胺衍生物、吩噻嗪衍生物、吩噻嗪衍生物、咪唑衍生物、过渡金属络合物、芳香族衍生物、氮氧自由基、二硫化物或其组合。优选地,它为茂金属衍生物。

[0030] 所述茂金属衍生物可具有以下结构:



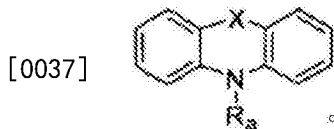
[0032] 在上式中,M可为Fe、Co、Ni、Cr或V;每一个环戊二烯基环可以独立地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR、C₁₋₂₀烷基、CF₃和COR,其中R可为H或C₁₋₂₀烷基。

[0033] 所述三芳基胺衍生物可具有以下结构:



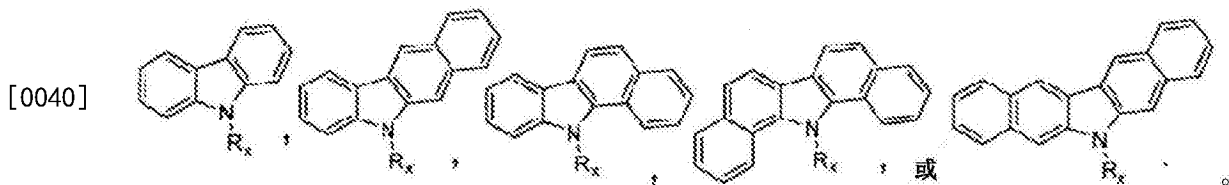
[0035] 在上式中,每一个苯环可以独立地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR、C₁₋₂₀烷基、CF₃和COR,其中R可为H或C₁₋₂₀烷基。

[0036] 所述吩噻嗪衍生物和吩噁嗪衍生物可具有以下结构:



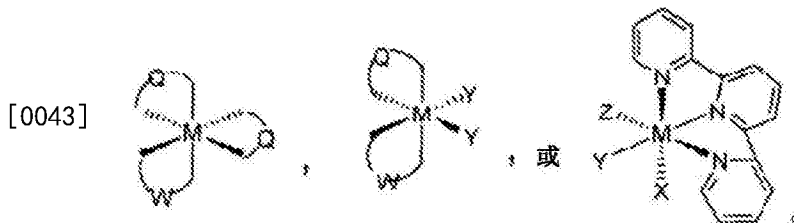
[0038] R_a可为H或C₁₋₂₀烷基,X可为O或S,每一个芳香族部分任选地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR、R、CF₃和COR,其中R可为H或C₁₋₂₀烷基。

[0039] 所述咪唑衍生物可具有以下结构之一:

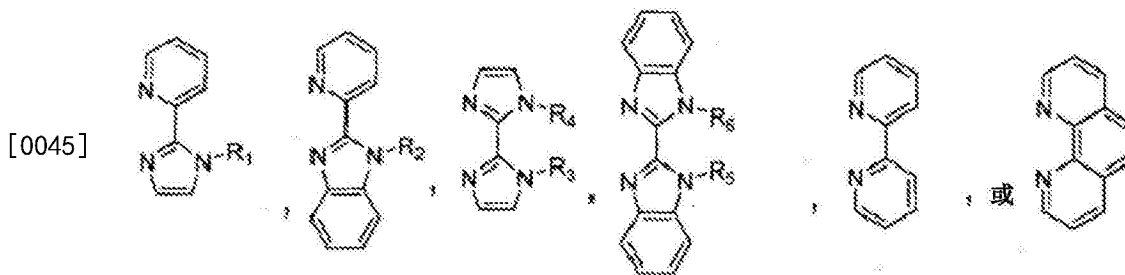


[0041] R_x可为H或C₁₋₂₀烷基,并且每一个芳香族部分任选地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR、C₁₋₂₀烷基、CF₃和COR,其中R可为H或C₁₋₂₀烷基。

[0042] 所述过渡金属络合物可具有以下结构之一:

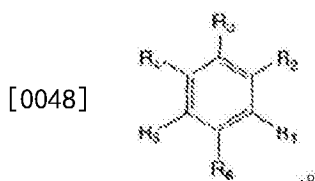


[0044] 在上式中,M可为Co、Ni、Fe、Mn、Ru或Os;每一个芳香族部分任选地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR'、R'、CF₃、COR'、OR'或NR'R'',R'和R''中的每一个独立地为H或C₁₋₂₀烷基;X、Y和Z中的每一个可独立地为F、Cl、Br、I、NO₂、CN、NCS_e、NCS或NCO;并且Q和W中的每一个可独立地为



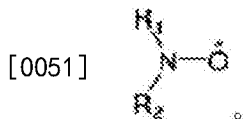
[0046] 在这些式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的每一个可为F、Cl、Br、I、 NO_2 、 COOR' 、 R' 、 CF_3 、 COR' 、 OR' 或 $\text{NR}'\text{R}''$ 。再一次地, 每一个芳香族部分任选地由以下基团中的一个或多个取代: F、Cl、Br、I、 NO_2 、 COOR' 、 C_{1-20} 烷基、 CF_3 、 COR' 、 OR' 或 $\text{NR}'\text{R}''$, 其中 R' 和 R'' 中的每一个可独立地为H或 C_{1-20} 烷基。

[0047] 所述芳香族衍生物可具有以下结构:



[0049] 在这些式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 中的每一个可为 C_{1-20} 烷基、F、Cl、Br、I、 NO_2 、 COOR' 、 CF_3 、 COR' 、 OR' 、 $\text{OP}(\text{OR}')(\text{OR}'')$ 或 $\text{NR}'\text{R}''$, 其中 R' 和 R'' 中的每一个可独立地为H、 C_{1-20} 烷基。

[0050] 所述氮氧自由基具有以下结构:



[0052] 在这些式中, R_1 和 R_2 中的每一个可独立地为 C_{1-20} 烷基或芳基。 R_1 、 R_2 和N可一起形成杂芳基、杂芳烷基(heteroaraalkyl)或杂环烷基环。

[0053] 所述硫化物具有以下结构:

[0054] $\text{R}_1-\text{S}-\text{S}-\text{R}_2$ 。

[0055] 在这些式中, R_1 和 R_2 中的每一个可独立地为 C_{1-20} 烷基、 COOR' 、 CF_3 、 COR' 、 OR' 或 $\text{NR}'\text{R}''$, 其中 R' 和 R'' 中的每一个可独立地为H或 C_{1-20} 烷基。

[0056] 还在另一实施方式中, 所述氧化还原液流电池组系统包括阳极能量储存器和电化学电池。

[0057] 所述电化学电池包括由分离器分开的阳极室和阴极室。

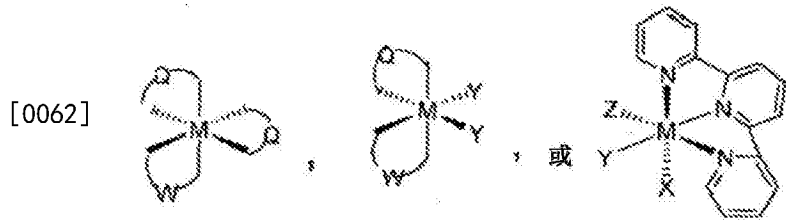
[0058] 所述阳极能量储存器包括电活化离子、阳极电活化材料、n-型氧化还原介体和电解液。上文描述了所述电活化离子和所述电解液, 连同所述电化学电池。

[0059] 所述阳极电活化材料可为碳质材料(例如, 石墨、硬碳、无序碳、掺杂N、S或B的石墨碳合金和具有N、S或B的无序碳合金); 钛酸锂(例如, 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$); 金属氧化物(例如, TiO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 和 MnO_x , 优选纳米晶体金属氧化物); 金属、金属合金、非金属、非金属合金(例如, Sn、Ga、In、Sn、Pb、Bi、Zn、Ag、Al、Si、Ge、B、As、Sb、Te、Se和其组合); 共轭二羧酸酯; 和金属锂。共轭二羧酸酯是一种有机化合物, 其具有在其分子内共轭的两个或多个羧酸酯基团, 能够与电活化离子结合。共轭二羧酸酯的实例包括但不限于对苯二甲酸锂($\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$)和反-反-粘康酸锂($\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$)。共轭二羧酸酯的更多实例可

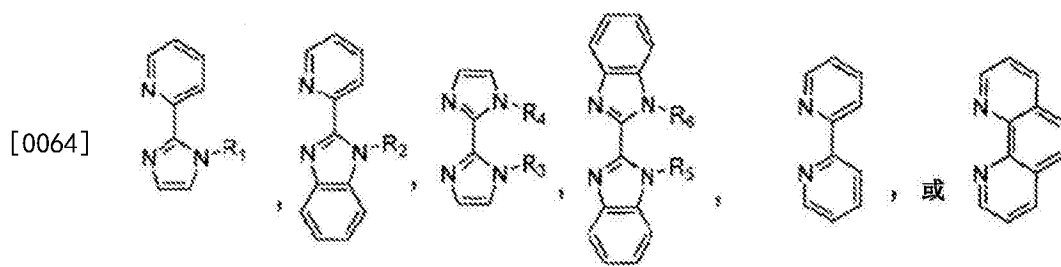
在Armand et al., Nature Materials, 8, 120 (2009)中找到。优选地,所述阳极电活化材料为具有平带电势的纳米结构材料。可优化所述负电极材料的孔隙率、粒度、形态和微观结构,以确保在电解液中与n-型氧化还原介体进行有效的氧化还原反应。

[0060] 存在于所述电解液中并循环于所述阳极能量储存器和所述阳极室之间的n-型氧化还原介体可为过渡金属衍生物、芳基衍生物、共轭羧酸酯衍生物、稀土金属阳离子或其组合。

[0061] 所述过渡金属衍生物可具有以下结构:

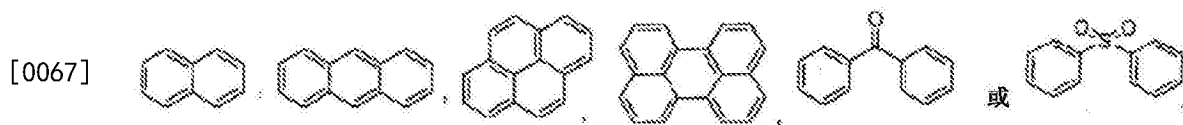


[0063] 在上式中,M可为Fe、Ru或Os;每一个芳香族部分任选地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR'、R'、CF₃、COR'、OR'或NR'R'',R'和R''中的每一个可独立地为H或C₁₋₂₀烷基;X、Y和Z中的每一个可独立地为F、Cl、Br、I、NO₂、CN、NCS_e、NCS或NCO;并且Q和W中的每一个可独立地为



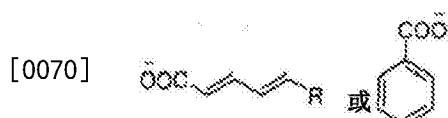
[0065] 在这些式中,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅和R₆中的每一个可为F、Cl、Br、I、NO₂、COOR'、R'、CF₃、COR'、OR'或NR'R''。再一次地,每一个芳香族部分任选地由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、COOR'、C₁₋₂₀烷基、CF₃、COR'、OR'或NR'R'',其中R'和R''中的每一个可独立地为H或C₁₋₂₀烷基。

[0066] 所述芳基衍生物可具有以下结构:



[0068] 在以上式中,苯环可由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、C₁₋₂₀烷基、CF₃、COOR'、OR'、COR'或NR'R'',其中R'和R''中的每一个可独立地为H或C₁₋₂₀烷基。

[0069] 所述共轭羧酸酯衍生物可具有以下结构:



[0071] 在以上式中,R可为F、Cl、Br、I、NO₂、C₁₋₂₀烷基、CF₃、COOR'、OR'、COR'或NR'R'';苯环可由以下基团中的一个或多个取代:F、Cl、Br、I、NO₂、C₁₋₂₀烷基、CF₃、COOR'、OR'、COR'或NR'R'',其中R'和R''中的每一个可独立地为H或C₁₋₂₀烷基。注意到上述共轭羧酸酯衍生物为阴离

子形式,其可存在于所述电解液中。该衍生物还可以为酸形式或盐形式。

[0072] 稀土金属为周期表中的十五种镧系元素以及铈和钇中的一种。稀土金属阳离子为所述稀土金属原子的带正电荷的离子。

[0073] 国际专利申请公布W02007/116363提供了p-型氧化还原介体(也称为p-型氧化还原活性化合物、p-型氧化还原分子或p-型梭分子)的很多实例,并进一步提供了n-型氧化还原介体(也称为n-型氧化还原活性化合物、n-型氧化还原分子或n-型梭分子)的很多实例。

[0074] 还在另一实施方式中,所述氧化还原液流电池组系统包括阴极能量储存器、阳极能量储存器和电化学电池。

[0075] 还在本发明范围内的是一种包括阴极能量储存器、阳极能量储存器和多个电化学电池的氧化还原液流电池组系统。

[0076] 任选地,本发明的电池组系统具有控制元件,诸如用于驱动在所述能量储存器和所述电化学电池之间的电解液液流的泵。任一电极上的液流的速度和方向都可通过调节所述泵的速度来控制。

[0077] 本发明的电池组系统与传统的氧化还原液流电池组相比具有更高的能量密度。与锂离子电池组相比,该系统不需要庞大的导电添加剂和大量的粘合剂,为更多电活化材料节省空间并因此进一步增加其能量密度。另外,该电池组系统可通过用充过电的能量储存器替代其能量储存器而快速加料(以与再装满内燃机的燃料箱类似的方式)。所述能量储存器随后在外部被再充电。所述能量储存器包括所述电池组系统的大部分电活化材料。在操作期间,仅少量氧化还原介体流入所述电化学电池。电池的安全性因此得到了极大改善。

[0078] 本文中的术语“烷基”指的是直链或支链烃基,包括1-20个碳原子。烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基。术语“芳基”(即,“芳香族”)指的是6-碳单环、10-碳双环、14-碳三环芳香族环系,其中每个环可具有1至4个取代基。芳基基团的实例包括但不限于苯基、萘基和蒽基。

[0079] 术语“杂芳基”指的是具有一个或多个杂原子(诸如N)的芳香族5-8元单环、8-12元双环或11-14元三环环系。杂芳基基团的实例包括吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、嘧啶基、喹啉基和吲哚基。术语“杂芳烷基”指的是经杂芳基基团取代的烷基基团。

[0080] 术语“杂环烷基”指的是具有一个或多个杂原子(诸如N)的非芳香族5-8元单环、8-12元双环或11-14元三环环系。杂环烷基基团的实例包括但不限于哌嗪基、吡咯烷基和吗啉基。

[0081] 不用进一步详述,相信本领域技术人员可基于本文的描述最大程度地利用本发明。本文引用的所有公布通过引用全文并入。

[0082] 实施例

[0083] 装配了氧化还原液流锂半电池电池组。在该电池组中,石墨板被用作阴极电极,二茂铁(50mmol/L)被用作p-型氧化还原介体,LiFePO₄粉末被用作阴极电活化材料,锂箔被用作阳极电极,LISCON玻璃陶瓷膜(150μm)被用作分离器,LiPF₆(1000mmol/L)被用作电解液,并且DMC:EC(1:1,v/v)被用作溶剂。

[0084] 还装配了类似的半电池电池组。它与刚才描述的半电池电池组相同,除了将1,1'-二溴二茂铁(50mmol/L)用作p-型氧化还原介体。

[0085] 储存器经用于将所述电解液从能量储存器输送至阴极室的出口以及经用于将所

述电解液从阴极室送回至储存器的入口被连接至所述阴极室。所述电解液通过蠕动泵循环。

[0086] 所述两个电池组在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度和分别相对 Li^+/Li 的2.60和4.20V的阈电压下进行测试。出乎意料地,对于两个电池组,储存在所述储存器中的超过70%的 LiFePO_4 在充电/放电过程中进行反应。

[0087] 其他实施方式

[0088] 本说明书中公开的所有特征可以通过任何组合进行结合。本说明书中公开的每个特征均可由适用于相同、相当或相似目的的可选特征替代。因此,除非另有明确陈述,公开的每个特征仅为相当或相似特征的通用系列的一个实例。

[0089] 从以上描述中,本领域技术人员可容易地确定本发明的基本特性,并在不脱离其精神和范围的情况下,可对本发明进行多种改变和改良,以使它适应不同的用法和条件。因此,其他实施方式也可在权利要求内。