

## 液流电池储能技术研究现状与展望

贾志军, 宋士强, 王保国

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

**摘要:** 液流电池技术利用流动的电解液作为电化学反应介质, 适合于进行大容量电能与化学能的转化与储存。液流电池通常具有寿命长、效率高等技术特征, 在平滑风能、太阳能等可再生能源发电出力以及微型电网、智能电网建设等方面有着广阔的应用前景。本文论述了液流电池的研究与开发现状, 概述了目前逐渐具备工程实施能力的全钒液流电池体系, 分析了液流电池新体系的研究开发状况, 指明了它们各自需要进行技术突破的重要问题, 最后展望了金属/空气液流电池的技术优势与未来发展前景。

**关键词:** 规模储能; 液流电池; 可再生能源; 氧化还原电对

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2012) 01-050-08

## A critical review on redox flow batteries for electrical energy storage applications

JIA Zhijun, SONG Shiqiang, WANG Baoguo

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Redox flow batteries have a number of advantages for electrical energy storage, including high round-trip efficiency, long service life and suitable for large scale applications. Such a type of energy storage devices have a wide range of applications in the use of renewable energy sources such as wind and solar, smart grid and microgrid. This paper presents a brief review of the state-of-the-art development of the redox flow batteries. Major technological barriers are discussed. Future directions of research and development are proposed.

**Key words:** large-scale electrical energy storage; flow battery; renewable energy; redox couple

随着全球经济发展和化石燃料的大量消耗, 能源供给和消耗矛盾日益突出。能源安全与环境保护问题逐渐成为全社会关注的焦点, 若解决不好, 将成为国家战略安全的隐患和制约经济社会可持续发展的瓶颈<sup>[1-5]</sup>。

开发可再生能源是我国能源可持续发展的重要组成部分。可再生能源的利用不仅能够优化能源结构, 增强能源供给能力, 还能够减少化石燃料燃烧造成的环境污染问题。太阳能、风能等可再生能源清洁、无污染, 取之不尽用之不竭, 具有广阔的应用前景和市场潜力。但是, 太阳能、风能的波动

性、间歇性和分散性的特点严重制约可再生能源市场的发展。开发安全高效的储能技术, 是解决可再生能源发电非稳态特性的重要手段, 是推进风能、太阳能等可再生能源技术大规模应用, 保障国家能源资源安全的关键环节。

液流电池技术是一种新型的大规模高效电化学储能(电)技术, 通过反应活性物质的价态变化实现电能与化学能相互转换与能量存储。在液流电池中, 活性物质储存于电解液中, 具有流动性, 可以实现电化学反应场所(电极)与储能活性物质在空间上的分离, 电池功率与容量设计相对独立, 适合大规模蓄电储能需求<sup>[1]</sup>。因此, 在可再生能源发电技术和智能电网建设的市场需求拉动下, 液流电池受到越来越多的关注, 逐渐进入蓬勃发展时期。图1给出了近年来液流电池相关文献的统计结

收稿日期: 2012-07-19; 修改稿日期: 2012-07-23。

基金项目: 国家自然科学基金(20876086、21076112), 国家重点基础研究发展计划(973)(2010CB227202)项目。

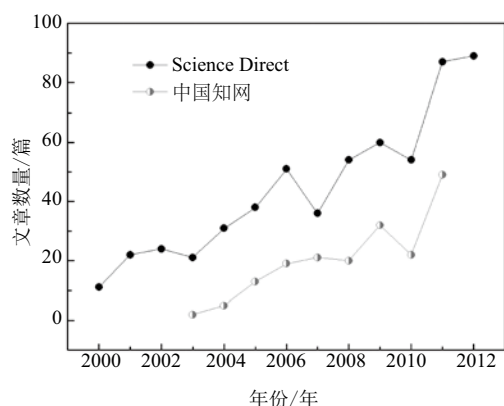


图1 2000年以来液流电池相关文献统计

Fig.1 Statistics of publications on redox flow batteries

果,由图1可知液流电池研究呈现快速增长趋势。

液流电池的核心组成部分是电解液中储能活性物质发生氧化还原反应的场所(电极)。根据液流电池中固相电极的数量,可将液流电池分为双液流电池、单液流电池以及金属/空气液流电池。本文简要介绍液流电池的种类和研究概况,通过分析比较提出不同的液流电池目前存在的问题和可能的解决途径,展望液流电池技术可能的发展方向。

## 1 双液流电池体系

双液流电池的概念最早于1974年由Thaller提出,它包括电池、电解液储罐、泵以及电解液管路,其结构如图2所示<sup>[1,4-5]</sup>。工作过程中,电解液通过泵在电池和储罐之间循环,流过电池时在电极上发生电化学反应。电池用离子交换膜将阴、阳极电解液隔开,电池外接负载或者电源。与传统二次电池不同,双液流电池的储能活性物质与电极完全分开,功率和容量设计独立,易于模块组合;电解液储存于储罐中不会发生自放电;电极只提供电化

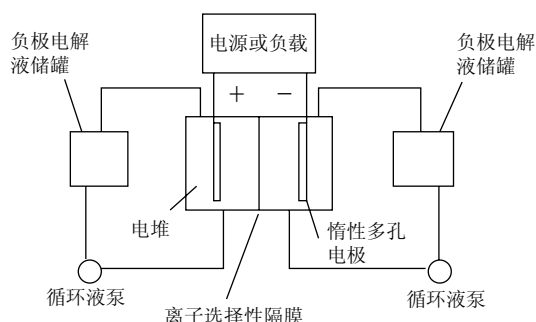


图2 双液流电池电堆装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of a conventional redox flow battery system

学反应的场所,自身不发生氧化还原反应;活性物质溶于电解液,不存在电极枝晶生长刺破隔膜的危险;流动的电解液可以把电池充电/放电过程产生的热量移出,避免电池热失效问题。

氧化还原电对是液流电池实现储能的活性物质,是影响液流电池性能的主要因素。为了不断提升电池性能,许多氧化还原体系被尝试应用于液流电池系统,表1总结了其中一些液流电池系统的电极反应和主要电池特性。

在众多的液流电池体系中,全钒体系是目前技术相对成熟,最接近商业化的体系。由于正负极活性物质为同种元素,消除了正负极活性物质交叉污染的问题。但是由于 $V^{5+}$ 的溶解度较低,极大地限制了电池的能量密度,并且 $V^{5+}$ 的溶解度与温度呈负相关,随着温度的升高会有 $V_2O_5$ 沉淀析出,使得钒电池的工作温度局限在 $10\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内。为了扩展全钒液流电池的工作温度,提高能量密度,目前的研究工作主要集中在电解液的改性方面<sup>[8-10]</sup>。Li等<sup>[9]</sup>利用硫酸和盐酸的混合溶液作为支持电解液,在钒浓度为 $3.0\text{ mol/L}$ 的条件下将全钒液流电池的工作温度扩展到 $-5\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围,有效地拓展了钒电池的工作温度。

Fe-V体系液流电池是一种最新提出的双液流电池体系<sup>[10]</sup>,这种电池利用 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ 作为正极电对, $V^{3+}/V^{2+}$ 作为负极电对,采用正负极电解液相混的方法避免活性物质的渗透带来的容量损失。由于正负极电对的溶解度较高,并且随温度的升高溶解度增大,从而有效地提高了电池的能量密度,拓宽了电池的工作温度,但是这种电池的开路电压较低,功率密度较低,并且需要严格控制充电状态,以避免正极电解液中的 $V^{3+}/V^{2+}$ 被氧化成更高价态,产生沉淀,极大地限制了这种电池体系的应用。

为了进一步提高双液流电池的能量密度和功率密度,扩展使用温度,探索新电对,构建新体系是一项很有意义且充满希望的工作。一个理想电对应具有溶解度大,化学性质稳定,电极反应可逆性高,无析氧/析氢副反应,正负极电对平衡电位的电位差大等特点;同时,非水体系也是一个值得深入研究的新领域。

## 2 沉积型单液流电池

沉积型单液流电池是在双液流电池基础上发展而来的一种新型液流电池技术。沉积型单液流电池中的正极、负极共用一种电解液,在充放电过程

表 1 部分双液流电池系统的特性  
Table 1 Characteristics of selected redox flow batteries

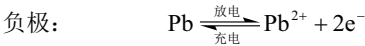
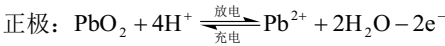
氧化还 原体系	电解液组成	电极反应	开路电 压 /V	电池特性	参考 文献
铁铬 体系	负极: $\text{CrCl}_3$ 溶液 正极: $\text{FeCl}_2$ 溶液 支持电解质: $\text{HCl}$	负极: $\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{Cr}^{2+} - \text{e}^-$ 正极: $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	1.18	负极反应活性较低, 负 极反应可逆性差	[1]
铁钛 体系	负极: $\text{TiCl}_3$ 溶液 正极: $\text{FeCl}_3$ 溶液 支持电解质: $\text{HCl}$	负极: $\text{Ti}^{4+} \longrightarrow \text{Ti}^{3+} - \text{e}^-$ 正极: $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	1.19	$\text{Ti}^{3+}$ 的沉积, 负极反应 可逆性差	[1]
全钒 体系	正负极电解液均为含钒溶液 支持电解质: $\text{H}_2\text{SO}_4$	负极: $\text{V}^{3+} \longrightarrow \text{V}^{2+} - \text{e}^-$ 正极: $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	1.25	正极活性物质的溶解度 低, 工作温度范围窄, $\text{V}^{5+}$ 的析出	[4]
钒溴 体系	正负极电解液均为 $\text{VBr}_3 + \text{HBr}$ 溶液 支持电解质: $\text{HCl}$	负极: $\text{V}^{3+} \longrightarrow \text{V}^{2+} - \text{e}^-$ 正极: $3\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_3^- + 2\text{e}^-$	1.40	正负极活性物质的交叉 污染; 溴具有毒性	[5]
多硫化 钠溴 体系	负极: $\text{Na}_2\text{S}_x$ 溶液 正极: $\text{NaBr}$ 溶液	负极: $(x+1)\text{S}_x^{2-} \longrightarrow x\text{S}_{x+1}^{2-} - 2\text{e}^-$ 正极: $3\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_3^- + 2\text{e}^-$	1.54	负极反应可逆性差, 硫 单质析出, 溴具有毒性, 正负极活性物质的交叉 污染	[5]
钒镉 体系	正极: $\text{Cd}^{3+}$ 溶液 负极: $\text{V}^{3+}$ 溶液 支持电解质: $\text{H}_2\text{SO}_4$	负极: $\text{V}^{3+} \longrightarrow \text{V}^{2+} - \text{e}^-$ 正极: $\text{Cd}^{3+} \longrightarrow \text{Cd}^{4+} + \text{e}^-$	1.85	正极反应可逆性差, 正 极有析氧副反应发生, 正 负极活性物质的交叉污染	[5]
铁钒 体系	正负极电解液均为 $\text{Fe}^{2+} + \text{V}^{3+}$ 溶液 支持电解质: $\text{HCl}$	负极: $\text{V}^{3+} \longrightarrow \text{V}^{2+} - \text{e}^-$ 正极: $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	1.02	单电池的端电压较低	[10]

中, 至少有一个氧化还原电对的充放电产物沉积在 (或原本在) 电极上。根据电化学沉积反应的数目, 沉积型单液流电池又分为双沉积型单液流电池和单沉积型单液流电池。

2.1 双沉积型单液流电池

在双沉积型单液流电池中, 正负两个氧化还原电对在充放电过程中, 均有固相产物沉积在电极上, 可以采用同一种电解液, 不再需要离子传导膜分隔正负极活性物质。

全铅沉积型单液流电池是全沉积型单液流电池的典型代表, 最早由Pletcher等<sup>[11-19]</sup>于2004年提出。该电池以酸性甲基磺酸铅水溶液作为电解液, 充电时正负极分别在惰性基体上沉积金属Pb和PbO<sub>2</sub>; 放电时沉积物溶解转化为Pb<sup>2+</sup>回到溶液, 其结构如图3所示<sup>[11]</sup>。在电池充电/放电过程中, 正负电极材料需要保持一定距离, 避免电极接触和短路。该电池的电极反应为



由电池的电极反应发现, 电池充放电过程中会

出现活性物质在液相和固相之间转变, 电极反应过程比较复杂。当电池过充时, 固相沉积物可能会填满正负极之间的间隙, 使电池短路, 发生失效。这种电池的Pb<sup>2+</sup>/Pb负极电位与H<sup>+</sup>浓度无关, 在充放电过程中能够保持稳定, 并且Pb的溶解沉积反应速率很快, 不需要较大的反应过电势; 而Pb<sup>2+</sup>/PbO<sub>2</sub>反应过电势较大, 反应比较慢, 这样就造成正负极物质的沉积速度不同, 电池在经过几次的充放电之后, 负极就会有Pb沉积, 使电池性能降低直至发生短路失效; 并且PbO<sub>2</sub>正极还原过程中要消耗H<sup>+</sup>, PbO<sub>2</sub>

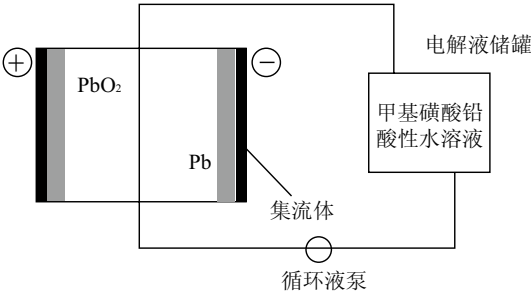


图 3 全铅单液流电池示意图  
Fig.3 Schematic diagram of a soluble lead-acid flow battery

沉积层越厚,  $H^+$ 的扩散阻力越大, 导致 $PbO_2$ 难以还原完全, 充电效率容量降低,  $PbO_2$ 在电极残留物处会优先沉积, 形成枝晶, 容易使电池发生短路<sup>[11-19]</sup>。 $PbO_2$ 电极的动力学问题是全铅单液流电池发展的主要瓶颈。

## 2.2 单沉积型单液流电池

单沉积型单液流电池是指电池使用过程中, 只有一个氧化还原电对的充放电产物沉积在电极上, 另一个电极反应为固态相变的电池类型。

### 2.2.1 锌-镍单液流电池

锌-镍单液流电池正极是固体氧化镍电极, 负极是在惰性集流体上发生沉积/溶解的Zn电极, 电解液是流动的碱性锌酸盐溶液<sup>[20-21]</sup>。充电时, 固体NiO电极中 $Ni(OH)_2$ 氧化成 $NiOOH$ , 锌酸根离子在负极上沉积成金属Zn。放电时, 发生其逆过程。电池的开路电压为1.705 V, 极化较低, 平均放电电压可达到1.6 V左右, 其结构如图4所示<sup>[20,22-25]</sup>。通过若干单电池串联成所需电压的电堆, 获得额定电压和容量, 以适应不同规模的储能场合。

与全铅单液流电池的沉积型金属负极不同, 沉积型锌-镍单液流电池的Zn负电极的溶解与 $OH^-$ 直接相关, 随着反应的发生, 会发生浓差极化, 但是由于电解液的流动, 不断为反应提供充足的 $OH^-$ , 有效地减少了浓差极化的影响。同时, 流动的电解液能够抑制锌表面钝化膜的生成, 避免电极性能的恶化; 并且还能够避免由于锌电极上产生枝晶造成的电池短路现象。

锌-镍单液流电池在充放电过程中的极化过电势主要来源于Zn电极; 而电池容量却主要受限于NiO正极, 其容量的衰减主要是由 $Ni(OH)_2$ 与 $NiOOH$ 之间的电化学过程中的体积变化所致。因此, 改善沉积Zn电极的性能和研制大容量的NiO固体电极材料是促进锌-镍单液流电池技术发展的关键。

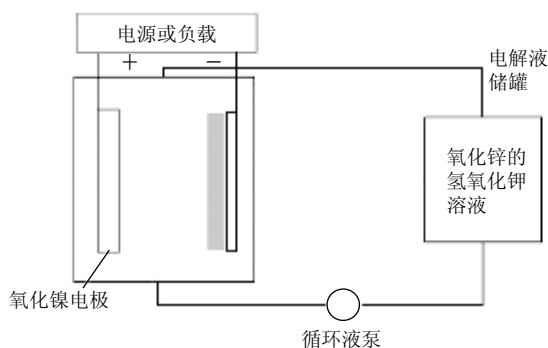


图4 沉积型锌-镍单液流电池示意图

Fig.4 Schematic diagram of a zinc-nickel single flow battery

### 2.2.2 二氧化铅-铜单液流电池

二氧化铅-铜单液流电池的正极采用了与传统铅酸电池相同的 $PbSO_4/PbO_2$ 固态电极, 负极为 $Cu/Cu^{2+}$ 沉积型电极, 以 $CuSO_4$ 的酸性水溶液为电解液, 其结构如图5所示<sup>[26]</sup>。电池的电极反应为

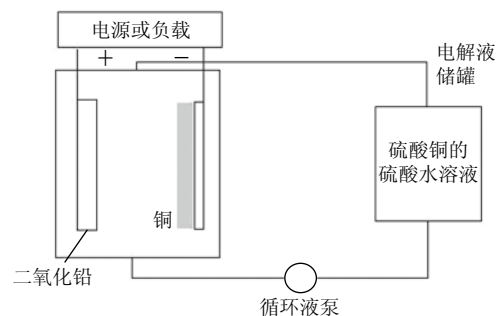
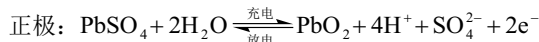


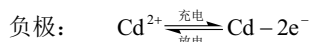
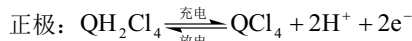
图5 二氧化铅-铜单液流电池示意图

Fig.5 Schematic diagram of a  $PbO_2$ -Cu single flow redox battery

该电池使用 $PbO_2/PbSO_4$ 电对作为正极活性物质, 在硫酸介质中的极化过电势很小, 所以电池的极化主要来自Cu负极。而在酸性溶液中, Cu负极的动力学特征良好, 且不形成枝晶, 又由于其较高的电极电位, 不会发生析氢反应。因此, Cu负极具有较高的充电效率。但是, 这种电池的 $PbO_2$ 正极充放电状态要控制在50%以下, 仅有部分的 $Cu^{2+}$ 和 $PbO_2$ 参与电极反应, 损失了电池的容量; 并且电池在运行一段时间后, 会有少量的Cu粉和 $PbO_2$ 粉末进入电解液中, 造成电池容量损失<sup>[26]</sup>。

### 2.2.3 醌-镉单液流电池

醌-镉单液流电池是基于酚醌类有机物在酸性溶液中具有良好的电化学可逆性而发展的一种新型单液流电池体系。该电池采用四氯对醌与碳纳米管的混合固体电极作为正极; 采用 $Cd/Cd^{2+}$ 沉积型电极为负极; 以 $H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-CdSO_4$ 的水溶液为电解液<sup>[27-28]</sup>。电池的电极反应为<sup>[27]</sup>



这种电池的开路电压为1.1 V左右, 可平稳放电, 具有较好的循环性能。但是由于四氯对醌导电性能比较差, 导致其电极面容量不高, 电池的能量密度较低。

## 3 金属/空气液流电池

为了减少双液流电池储能物质用量, 降低储

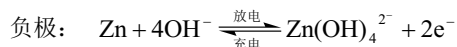
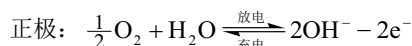


能系统成本, 提高液流电池储能密度, 将气体扩散电极用于正极半电池, 利用空气中的氧气和水作为活性物质, 以此构成“金属/空气”液流电池有望推动液流电池技术的进步。典型的代表性实例包括锌-氧单液流电池、双功能锌-氧单液流电池、钒/空气单液流电池。

### 3.1 锌-氧单液流电池

锌氧单液流电池是以空气电极取代锌-镍单液流电池中的NiO电极构建的一种新型单液流电池<sup>[29]</sup>。该电池的正极为双功能层复合氧电极, 负极和电解液与锌-镍单液流电池相同。

在电池的充放电过程中, 发生如下电极反应<sup>[29]</sup>

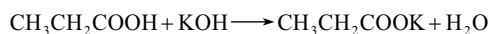
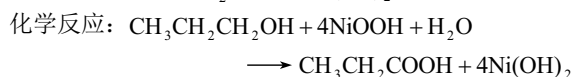
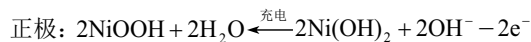


该电池的核心问题是半屏蔽型双功能层复合氧电极设计, 即在集流体两侧分别引入具有析氧和氧还原催化功能的催化剂, 以实现氧电极的充放电过程。客观上要求充电时析出的氧对电极无损害; 同时兼顾氧还原反应的催化活性。

虽然双功能层复合氧电极为实现氧的可充放电提供了新的思路, 使电池性能明显提升, 但是仍存在电极碳层的腐蚀问题, 并且由于采用碱性溶液作为支持电解液, 空气中的酸性气体的渗入导致电解液成分变化, 长期积累使电解液“酸化”, 引起电池性能衰减。

### 3.2 双功能锌-氧单液流电池

双功能锌-氧单液流电池是一种将有机电氧化合成与液流电池蓄电储能相结合的碱性双功能液流电池体系, 其中电池正极充电反应为有机物的电氧化合成, 以正丙醇在碱性溶液中氧化镍催化电极上的氧化为例, 充电反应如下<sup>[30-31]</sup>



放电反应与前述锌-氧单液流电池相同。电池结构如图6所示。

该体系中, 双功能层复合氧电极由2个电极组成, 分别用于充电时的有机物的电氧化合成和放电时空气中氧的还原。换言之, 在锌-氧单液流电池中引入了第三电极用以完成充电过程, 实现了电池的可再充, 有效避免了空气电极的析氧腐蚀。此电

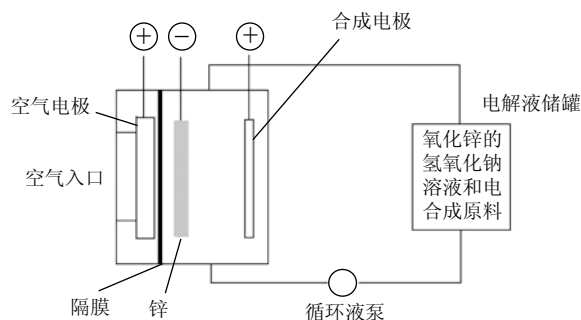


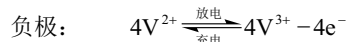
图6 碱性双功能锌-氧单液流电池示意图

Fig.6 Schematic diagram of an alkaline dual-functional single flow battery

池体系运行平稳, 同时能够连续电合成有机产品, 具有良好的应用前景。

### 3.3 钒/空气单液流电池

钒/空气单液流电池是在全钒液流电池和燃料电池技术基础上发展起来的电池新概念, 其结构如图7所示<sup>[31]</sup>。该电池采用了全钒液流电池的负极体系作为负极半电池, 采用了燃料电池中的空气或者氧扩散电极作为正极半电池, 其充放电反应如下<sup>[32-33]</sup>



与全钒液流电池相比, 由于钒/空气单液流电池采用了空气/氧气扩散电极取代了液流正极半电池, 钒电解液用量减少一半, 钒/空气单液流电池系统的能量密度提高一倍, 显著地降低了储能装备成本。然而, 由于正负极活性物质的相态不同, 会出现正极一侧氧气向负极一侧扩散和负极一侧溶液向正极一侧渗透等问题, 这些问题不仅造成电池容量的损失, 也极大地影响了电池的长期稳定运行。因此, 作为一项具有广阔应用前景的电池技术, 钒/空气单液流电池的研究前景光明, 但仍然存在重要技术屏障需要克服。

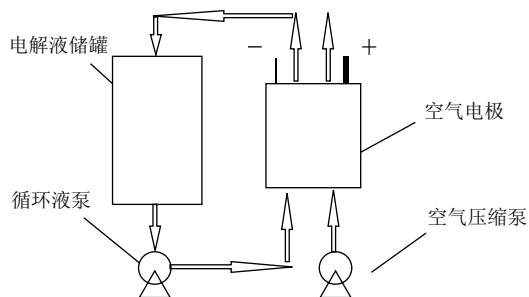


图7 钒/空气液流电池示意图

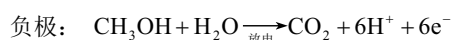
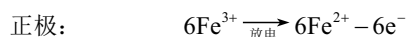
Fig.7 Schematic diagram of a V/O<sub>2</sub> redox flow battery

## 4 可再生液流/燃料电池

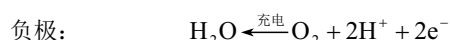
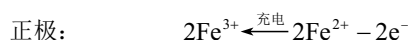
可再生液流/燃料电池将溶有氧化还原对的正极溶液与负极燃料以单液流的形式供给到电池正极，氧化还原在正极发生还原反应，燃料通过透膜行为。扩散到负极发生氧化，实现能量从化学能到电能的转化，是一种新型的电池技术。放电结束后，在电池的负极一侧通入空气，利用空气中氧气的还原反应实现正极高价氧化物的再生。单可再生液流/燃料电池的典型实例主要为 $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 液流/甲醇燃料电池<sup>[34]</sup>。

$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 液流/甲醇燃料电池采用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 作为正极的氧化还原对，甲醇作为负极燃料。

放电过程中的电极反应为



充电过程的电极反应为



$(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 液流/甲醇燃料电池的结构如图8所示。这种电池利用泵将溶有 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的酸性水溶液与甲醇的混合燃料提供给采用选择性电极做的正极，发生 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的还原反应，负极不用提供任何燃料，而是利用甲醇的高透膜性，透过隔膜在负极发生氧化反应，从而完成电池的放电过程。在充电过程中，将空气通入负极，借助负载在负极上的催化剂，将空气中的氧气还原，从而实现正极混合燃料中氧化物质的再生。这种电池是一种单液流电池，结构简单，辅助设施少，成本较低，并且由于燃料直接参加电化学反应，电池具有较高的能量密度。

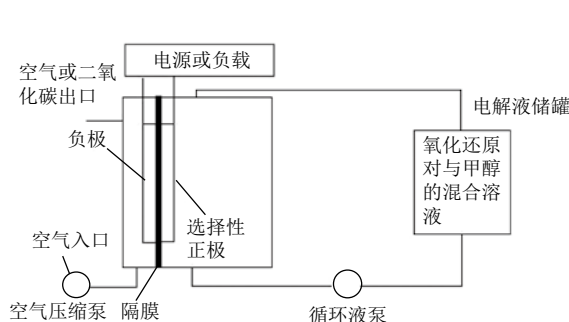


图8  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 液流/甲醇燃料电池结构示意图

Fig. 8 Schematic diagram of a direct redox liquid fuel cell (MR-DLRF)

但是由于混合燃料中氧化还原电对的限制，单体电池的开路电压较低。因此寻找能被氧气高效氧化，并且具有较高的平衡电位的氧化还原对，是提高单可再生液流/燃料电池能量和功率密度的有效途径。

## 5 半固态双液流电池

提高电解液中活性物质的浓度是提高液流电池能量密度的有效途径，但是由于活性物质溶解度的限制使得液流电池的能量密度往往处于较低水平。为了既能够保持液流电池的独特优势，又能提高电池能量密度，最近美国MIT的研究人员提出一种半固态液流电池概念——半固态锂离子液流电池<sup>[35-36]</sup>。

半固态锂离子液流电池采用与传统双液流电池相同的结构设计，如图9所示，不同之处在于半固态锂离子液流电池将传统锂离子电池电极材料的粉末分散到溶液中形成电极材料的悬浊液，利用这种悬浊液电极取代双液流电池中的惰性碳电极。悬浊液电极既充当了传统双液流电池电解液中的活性物质，发生电化学反应，同时又是电化学反应场所。这种电池能够将能量储存到固相物质中，而不是电解质溶液中，从而提高电池系统的能量密度，其能量密度约为传统双液流电池系统能量密度的10倍<sup>[35-36]</sup>。但是，由于采用了半固态的悬浊液作为活性物质，形成液/固两相电化学体系，使电化学反应与传质过程的矛盾十分突出，在规模化应用过程中遇到了明显的障碍。目前，这种半固态液流电池的研究刚刚处于起步阶段，无论是电极材料选择、膜材料的选择，还是电池结构的设计都需要深入的研究。

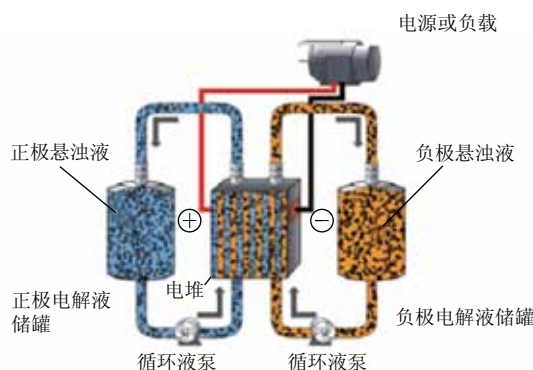


图9 半固态液流电池示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 9 Sketch of a semi-solid flow cell

## 6 结 语

本文分别阐述了不同种类液流电池的特点, 比较了不同种类液流电池的优缺点与现存技术障碍。对于传统双液流电池来说, 在逐步实现全钒液流电池等成熟技术商业化的同时, 开发具有溶解度大、化学性质稳定、电极反应可逆性高、无析氧/析氢副反应、电对平衡电位差大等特点的新电对以及非水体系是一项很有意义且充满前景的工作。

与双液流电池相比, 沉积型单液流电池具有结构简化、比能量高、成本低等特点, 但是单液流电池的容量受固体电极所限, 寿命有待提高。沉积型金属电极的均匀性和稳定性以及兼顾正负电极性能的电解液等问题也有待进一步解决。

新型液流电池技术, 如钒/空气液流电池、( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 液流/甲醇燃料电池或半固体锂离子电池液流电池, 目前正处于研究的起步阶段, 无论性能还是可靠性和循环寿命, 都不能满足实际应用的需求, 因此这些新技术要成为成熟的商业化技术还有很长的路要走。

大规模、高效率、低成本、长寿命是未来液流储能电池技术发展方向和目标。因此, 需要加强液流储能电池关键材料(如电解液、离子交换膜、电极材料等)及电池结构的研究, 提高电池可靠性和耐久性。同时, 应进行关键材料的规模化生产技术开发, 实现电池关键材料的国产化以显著降低成本, 并且积极开展应用示范, 为液流储能电池的产业化和大规模应用奠定基础。

## 参 考 文 献

- [1] 董全峰, 张华民, 金明钢, 等. 液流电池研究进展[J]. 电化学, 2005, 11 (3): 237-243.
- [2] 文越华, 程杰, 徐艳, 等. 可规模储能的沉积型单液流电池研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74 (7): 587-593.
- [3] 王保国, 张建勇, 陈东辉, 等. 全钒液流电池产业化的市场模式研究[J]. 中国科技投资, 2010 (5): 70-73.
- [4] 张华民, 张宇, 刘宗浩, 等. 液流储能电池技术研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21 (11): 2333-2340.
- [5] Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti M H, Hajimolana S A, et al. Progress in flow battery research and development[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 (8): 55-79.
- [6] Chakrabarti M H, Roberts E P L, Bae C, et al. Ruthenium based redox flow battery for solar energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52 (7): 2501-2508.
- [7] Schreiber M, Harrer M, Whitehead A, et al. Practical and commercial issues in the design and manufacture of vanadium flow batteries[J]. *J. Power Sources*, 2012, 206: 483-489.
- [8] Jia Zhijun, Wang Baoguo, Song Shiqiang, et al. Effect of polyhydroxy-alcohol on the electrochemical behavior of the positive electrolyte for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (6): 843-847.
- [9] Li Liyu, Kim S, Wang Wei, et al. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1 (3): 394-400.
- [10] Wang Wei, Nie Zimin, Chen Baowei, et al. A new Fe/V redox flow battery using a sulfuric/chloric mixed-acid supporting electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 (4): 487-493.
- [11] Hazza A, Pletcher D, Wills R. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part I: Preliminary studies[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 1773-1778.
- [12] Pletcher D, Wills R. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part II: Flow cell studies[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6: 1779-1785.
- [13] Pletcher D, Wills R. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part III: The influence of conditions on battery performance[J]. *J. Power Sources*, 2005, 149: 96-102.
- [14] Hazza A, Pletcher D, Wills R. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part IV: The influence of additives[J]. *J. Power Sources*, 2005, 149: 103-111.
- [15] Pletcher D, Zhou Hantao, Kear G, et al. A novel flow battery: A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) part V: Studies of the lead negative electrode[J]. *J. Power Sources*, 2008, 180 (1): 621-629.
- [16] Pletcher D, Zhou Hantao, Kear G, et al. A novel flow battery: A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) part VI: Studies of the lead dioxide positive electrode[J]. *J. Power Sources*, 2008, 180 (1): 630-634.
- [17] Li Xiaohong, Pletcher D, Walsh F C. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part VII: Further studies of the lead dioxide positive electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(20): 4648-4659.
- [18] Collins J, Li Xiaohong, Pletcher D, et al. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part VIII: The cycling of a 10 cm×10 cm flow cell[J]. *J. Power Sources*, 2010, 195 (6): 1731-1738.
- [19] Collins J, Li Xiaohong, Pletcher D, et al. A novel flow battery: A lead based on an electrolyte with soluble lead (II) part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide[J]. *J. Power Sources*, 2010, 195: 2975-2978.
- [20] Wen Yuehua, Wang Tian, Cheng Jie, et al. Lead ion and tetrabutylammonium bromide as inhibitors of the growth of spongy zinc in single flow zinc/nickel batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59: 64-68.
- [21] Cheng Jie, Zhang Li, Yang Yusheng, et al. Preliminary study of single flow zinc-nickel battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 (11): 2639-2642.
- [22] 张立, 程杰, 杨裕生, 等. 单液流锌镍电池锌负极性能及电池性能初步研究[J]. 电化学, 2008, 14 (3): 248-251.
- [23] Zhang Li, Cheng Jie, Yang Yusheng, et al. Study of zinc electrodes for single flow zinc/nickel battery application[J]. *J. Power Sources*, 2008, 179: 381-387.
- [24] Pan Junqing, Du Jingjing, Sun Yanzhi, et al. The change of structure and electrochemical property in the synthesis process of spherical NiOOH[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 3812-3818.
- [25] Sun Yanzhi, Pan Junqing, Wan Pingyu, et al. Electrolytic preparation, structure characterization and electrochemical performance of NiOOH[J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, 15 (2): 262-267.

- [26] Pan Junqing, Sun Yanzhi, Cheng Jie, et al. Study on a new single flow acid Cu-PbO<sub>2</sub> battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (9): 1226-1229.
- [27] Xu Yan, Wen Yuehua, Cheng Jie, et al. Study on a single flow acid Cd-chloranil battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (7): 1422-1424.
- [28] 徐艳, 文越华, 程杰, 等. 酚醌类有机电化学性能及化学电源上的应用[J]. *电源技术*, 2011, 35 (2): 153-157.
- [29] Pan Junqing, Ji Lizhong, Sun Yanzhi, et al. Preliminary study of alkaline single flowing Zn-O<sub>2</sub> battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (11): 2191-2194.
- [30] Wen Yuehua, Cheng Jie, Ning Shangqi, et al. Preliminary study on zinc-air battery using zinc regeneration electrolysis with propanol oxidation as a counter electrode reaction[J]. *J. Power Sources*, 2009, 188 (1): 301-307.
- [31] 中国人民解放军 63971 部队. 一种兼有电化学制备的可再充金属空气液流电池: 中国, 200810167775.2[P]. 2010-05-26.
- [32] Menictas C, Skyllas-Kazacos M. Performance of vanadium-oxygen redox fuel cell[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41: 1223-1232.
- [33] Hosseiny S S, Saakes M, Wessling M. A polyelectrolyte membrane-based vanadium/air redox flow battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (8): 751-754.
- [34] Alan B I, David P W, Khalid F. Advancing direct liquid redox fuel cells: Mixed-reactant and in situ regeneration opportunities[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 (4): 529-535.
- [35] Duduta M, Ho B, Wood V C, et al. Semi-solid lithium rechargeable flow battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1: 511-516.
- [36] Victor E B, Chiang Yet Ming, Carter W C. Modeling the hydrodynamic and electrochemical efficiency of semi-solid flow batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 301-307.



贾志军

第一作者: 贾志军(1983—), 男, 博士后, 研究方向为化学电源设计及新型电极材料制备, E-mail: jiazhijunwin@163.com; 通讯联系人: 王保国, 男, 博士, 教授, 从事膜科学与技术及储能科学与技术研究, E-mail: bgwang@tsinghua.edu.cn.

## · 技术信息 ·

### 国家电网钠硫电池项目通过验收

2012年7月27日, 科技部在上海组织召开国家科技支撑计划项目《大容量钠硫电池研制及兆瓦级储能系统开发与示范》验收会。验收组专家听取了项目组验收报告, 审查了验收资料, 经过讨论, 一致认为该项目完成了计划任务书规定的研究内容, 技术指标达到要求, 同意通过验收。国家电网公司配套科技项目《大容量电网电池储能系统开发和示范应用研究》同期通过验收。该项目顺利通过验收是钠硫电池研究的重要里程碑, 是钠硫电池相关技术深入研究和实现产业化的开端。储能技术是未来电网发展中至关重要的部分, 钠硫电池将在智能电网发展中发挥重要作用。

钠硫电池容量大、体积小、能量储存和转换效率高、寿命长、不受地域限制等优点, 适合电力储能使用。

“十一五”期间, 上海市电力公司与中国科学院上海硅酸盐研究所合作, 开展钠硫电池技术研发、小批量制备和示范应用等科研攻关工作, 取得了钠硫电池关键技术和示范应用的突破, 使我国成为继日本之后世界上第二个掌握大容量钠硫单体电池核心技术的国家。双方于2007年8月投资共建了“上海钠硫电池研制基地”, 2009年2月建成了钠硫电池试验线, 形成了一定规模的钠硫电池生产能力。2011年10月, 上海公司与上海电气集团、中国科学院上海硅酸盐研究所签订合资合同, 成立上海电气钠硫储能技术有限公司, 计划2012—2013年完成产品实用化、标准化;

2013—2014年实现10 MW级中试线及兆瓦级示范电站建设; 2015年实现50 MW生产线建设。

(摘自国家电网报)

### 河北省投入 300 万元支持钒电池储能技术研发

近日, 承德万利通集团与河北省科技厅就“钒电池储能能在光伏电站中的应用技术研究及示范站建设”项目签订了项目合同书, 获得扶持资金300万元, 这也是钒电池储能技术研发及产业化项目继2009年列入省级重大成果转化项目计划后再次获得省级重大成果转化资金支持。

据了解, “钒电池储能能在光伏电站中的应用技术研究及示范站建设”项目主要对目前国内迅速发展的大规模液流电池储能技术进行攻关, 通过对全钒液流电池管理系统(BMS)、站内监控系统、逆变并网系统等关键技术研究, 建成1座规模为100 kW/1000 kW·h的与光伏发电配套的全钒液流储能电池示范站, 形成具有自主知识产权的技术体系。该项目通过分析全钒液流储能电池、监控系统的并网运行以及整体系统集成等方面的技术要点, 制定储能电站建设规范等相应技术规范, 将为推广储能电站建设提供多方面的技术保障。

(摘自北极星智能电网在线)