[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201906075

www.whxb.pku.edu.cn

面向规模储能的聚合物微粒“泥浆”电池

陈立桅

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

Polymer Particulate “Slurry” Redox Flow Batteries towards Scalable Energy Storage

CHEN Liwei

Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu Province, P. R. China.

Email: lwchen2008@sinano.ac.cn.

Published online: July 1, 2019.

聚合物微粒“泥浆”电池示意图。

随着人类对能源需求的持续提高,太阳能、风能等可再生能源的开发和利用备受关注。可再生能源发电的规模化发展需要与之相匹配的大规模、高效能量存储技术。液流电池是有潜力的大型电化学储能技术之一,具有储能规模大、循环寿命长、安全性高等优势^{1,2}。发展更高储能密度、更低成本、可商业化应用的液流电池技术是实现国家能源安全和可持续发展的重大需求。液流电池的设计需要满足以下特点^{3,4}: (1)正极和负极活性物质可以发生可逆、快速、工作电压较大的电化学反应,且应当易于大规模合成;(2)高浓度活性物质在电解液中可稳定分散,无副反应,以保证高的能量密度和循环寿命;(3)所选用的离子交换膜需要具有高的离子电导率、低的膜电阻和低

的活性物质渗透率,以确保长期的使用寿命。在液流电池新体系的探索中,具有氧化还原可逆性的有机物因其分子结构多样便于调控、来源广泛而备受关注^{5,6}。但是很多有机活性材料存在溶解度低、化学稳定性差,容易发生副反应等问题,制约了其在液流电池中的应用和发展⁷。另一方面,离子交换膜作为液流电池的关键部件之一,对电池的性能也有重要影响。常用的质子交换膜虽然具有较高的质子传导率,但是通常离子渗透率较大;而阴离子交换膜虽然能较好地阻止渗透,但也存在面电阻较大的问题。此外,离子交换膜的化学稳定性不足、成本较高也是有待解决的一个难题。

最近,针对上述问题,南京大学金钟教授课题组设计和制作了一种新型的聚合物“泥浆”液流电

池,相关工作发表在*Nature Communications*杂志上⁸。在该工作中,可以发生多电子的氧化还原可逆反应、易于大规模合成的聚对苯二酚和聚酰亚胺被分别用于电池的正极和负极活性材料。聚合物活性材料被制成直径为微米到亚微米级的颗粒,均匀稳定分散在酸性水溶液中。通过正、负极电解液中的聚合物微粒进行可逆的电化学氧化还原反应,保证了电池的快速充放电和多次循环。该工作中还研究了聚合物分子结构的调控及微粒的粒径对有机物电化学性能的影响,验证了有机电化学活性物质的分子结构丰富多样、易于调控的特点在液流电池应用中的优势。另一方面,在该研究中采用常见于生物化学实验中、价格低廉的透析膜代替质子交换膜作为电池隔膜,利用具有纳米孔的透析膜对聚合物微粒的尺寸排阻效应,有效阻止了正极和负极活性物质的交叉污染,大大提高电池的循环稳定性。采用透析膜还使得氢离子的跨膜传输更为快速,降低了膜电阻,提高了离子电导率,并且由于透析膜的成本只有质子交换膜的约十分之一左右,在降低液流电池的器件成本方面具有较大的优势。

此项工作中对于高浓度的聚合物微粒“泥浆”电池的探索打破了难溶的有机活性材料在水溶液中的溶解限制,有效拓宽了不溶性电化学氧化还原可逆物质在液流电池中的应用,为规模储能电池新体系的构建提供了新的思路和启发。最后,作者对进一步提高“泥浆”电池的性能进行了展望,提出可以通过调控活性材料的微观结构、构建复合活性材料、以及选用合适的稳定剂等方案来进

一步提高活性材料微粒在电解液中的分散浓度和利用率,以增大电池的能量密度和提高循环稳定性。另一方面,作者还提出深入研究高浓度的微粒“泥浆”分散体系的特殊流变性质,以进一步提高电池系统的充放电速度和能量效率也将是未来的研究重点之一。

References

- (1) Skyllas-Kazacos, M.; Chakrabarti, M. H.; Hajimolana, S. A.; Mjalli, F. S.; Saleem, M. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, R55. doi: 10.1149/1.3599565
- (2) Darling, R. M.; Gallagher, K. G.; Kowalski, J. A.; Ha, S.; Brushett, F. R. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3459. doi: 10.1039/C4EE02158D
- (3) Park, M.; Ryu, J.; Wang, W.; Cho, J. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *2*, 16080. doi: 10.1038/natrevmats.2016.80
- (4) De Leon, C. P.; Frías-Ferrer, A.; González-García, J.; Szánto, D. A.; Walsh, F. C. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 716. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.095
- (5) Winsberg, J.; Hagemann, T.; Janoschka, T.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 686. doi: 10.1002/anie.201604925
- (6) Leung, P.; Shah, A. A.; Sanz, L.; Flox, C.; Morante, J. R.; Xu, Q.; Mohamed, M. R.; Ponce de Leon, C.; Walsh, F. C. *J. Power Sources* **2017**, *360*, 243. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.057
- (7) Soloveichik, G. L. Flow batteries: current status and trends. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11533. doi: 10.1021/cr500720t
- (8) Yan, W.; Wang, C. X.; Tian, J. Q.; Zhu, G. Y.; Ma, L. B.; Wang, Y. R.; Chen, R. P.; Hu, Y.; Wang, L.; Chen, T.; *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2513. doi: 10.1038/s41467-019-10607-0