文章编号:1674-2869(2024)01-0027-11

锌溴电池电解液及电极材料研究进展

邓淏天,王学华*,石胜伟,廖伟寒,李世平,徐 威
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:锌溴电池因其低成本、长寿命的特点而适用于分布式储能及户用储能领域。本文对锌溴电池的电池结构、电解液和电极材料等方面的研究内容进行了较全面的综述。重点分析了不同电池结构的优劣,详细比较了不同电解液添加剂以及不同电极材料在改善电解液电导率、抑制锌枝晶生成、减少自放电和电池充放电性能方面的差异。通过对锌溴电池的循环稳定性以及充放电效率的对比,探讨了不同电解液添加剂及电极材料在锌溴电池中规模化应用的可行性。采用静态无膜锌溴电池是克服传统锌溴液流电池体积庞大、成本高的有效手段,但现有技术仍无法完全避免其自放电过程和锌枝晶的形成,因此优化设计合理的电池结构和开发性能优异的电解液添加剂是未来静态无膜锌溴电池的主要研究方向。

关键词:锌溴电池;电解液;正极材料;负极材料;隔膜
中图分类号:TM912 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202304009

Research progress in electrolyte and electrode materials for zinc-bromine batteries

DENG Haotian, *WANG Xuehua**, *SHI Shengwei*, *LIAO Weihan*, *LI Shiping*, *XU Wei*
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Zinc-bromine batteries are suitable for distributed energy storage and household energy storage because of their low cost and long life. In this paper, the research on the battery structure, electrolyte and electrode materials of zinc-bromine batteries was comprehensively reviewed. The advantages and disadvantages of different battery structures were analyzed. The differences between electrolyte additives and electrode materials in improving electrolyte conductivity, inhibiting zinc dendrite generation, reducing self-discharge and battery charge and discharge performance were compared in detail. By comparing the cycle stability and charge-discharge efficiency of zinc-bromine batteries, the feasibility of different electrolyte additives and electrode materials in large-scale applications in zinc-bromine batteries was investigated. We propose that the use of static membrane-free zinc-bromine batteries is an effective way of overcoming some drawbacks of traditional zinc-bromine flow batteries including large volume and high cost, however, the existing technology can not completely prevent the self-discharge process and the formation of zinc dendrites. Therefore, optimizing the well-designed battery structure and developing electrolyte additives with excellent performance are the future research directions for static membrane-free zinc-bromine batteries.

Keywords: zinc-bromine battery; electrolyte; cathode material; anode material; membrane

收稿日期:2023-04-06
基金项目:湖北省自然科学基金(2021CFB598)
作者简介:邓淏天,硕士研究生。Email:dht7210@163.com
***通信作者**:王学华,博士,教授。Email:wxuehua2022@163.com
引文格式:邓淏天,王学华,石胜伟,等. 锌溴电池电解液及电极材料研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(1):27-37.

随着双碳目标的提出，减少碳排放成为了能源研究方向的主流。碳达峰是指在某一时间点，二氧化碳的排放将达到最高值，然后持续下降。因此，减少传统化石能源的使用，增加清洁可再生能源的使用比例是减少碳排放的有效途径[1-3]。不过由于风能、太阳能等受到自然与地理因素的影响，具有波动性与不连续性，会降低电网质量[4]，而储能是解决风光发电侧和用户侧之间用电质量瓶颈的有效手段之一。

液流电池作为一种电化学储能电池，可以将富余期的剩余电能进行储存，在短缺期进行供应，是可再生能源的重要组成部分[5]。当前液流电池主要包括全钒液流电池、全铁液流电池、铁铬液流电池和锌溴液流电池等。其中，锌溴电池由于理论能量密度高[430 (W·h)/kg]、成本较低、环境友好、安全性能高和可以100%深度放电等特点，得到了研究人员的广泛关注[6-8]。

本文基于现有的研究工作从电池结构、电解液、电池极板材料等几个方面对锌溴电池的最新研究进展进行总结和评述，并对其未来发展方向进行了展望。

1 锌溴电池基本原理及结构

锌溴电池作为锌基电池，是一种氧化还原电池。在锌溴电池的充电过程中，负极附近电解液中的锌离子被还原成锌并沉积在负极。而正极附近的溴离子被氧化为溴单质。放电过程与之相反，沉积在负极上的锌失去电子成为锌离子，而溴单质则被还原为溴离子，电解液回到初始状态[9]。

Br_2/Br^-在正极处发生的反应为：

$$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^- \ (E^{\ominus}_{vs.SHE} = 1.08\ V)$$

Zn/Zn^{2+}在负极处发生的反应为：

$$Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+} \ (E^{\ominus}_{vs.SHE} = -0.76\ V)$$

电池的总反应为：

$$Zn + Br_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Br^-$$

目前，多数锌溴电池分为锌溴静态电池和锌溴液流电池，其结构分别如图1(a,b)所示。锌溴静态电池是将电解液储存在电池内部，而锌溴液流电池则是将电解液储存在2个储液罐中，在电池工作时由2个循环泵带动电解液进入电池，溴离子和锌离子在储液罐和电池内部循环流动，并在极板上发生氧化还原反应产生电压。

在电池结构方面，大连物理化学研究所Lai等[10]设计了一种新锌溴单液流电池，如图1(c)所示，取消了正极储液罐和循环泵，由碳毡作为正极，保留了负极的储液罐和循环泵，在电流密度20 mA/cm² 条件下充放电库伦效率(Coulombic efficiency，CE)和能量效率(energy efficiency，EE)分别为92%和82%。美国普林斯顿大学的Biswas等[7]提出了另一种新型静态锌溴电池结构，如图1(d)所示，该电池取消了隔膜，并且属于正极在下、负极在上的重力结构，能够在超过1 000次的循环中稳定运行。

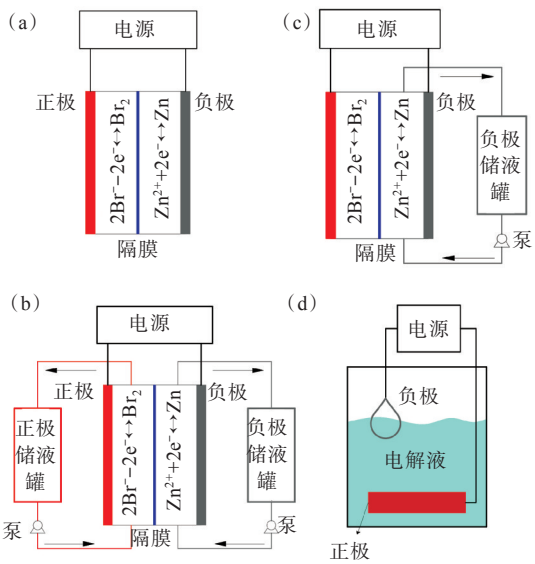


图1 锌溴电池结构示意图：(a)静态电池，(b)液流电池，(c)单液流电池[10]，(d)无膜电池[7]

Fig. 1 Structure diagrams of zinc bromine batteries: (a) static battery, (b) flow battery, (c) single flow battery[10], (d) membrane-free battery[7]

上述电池结构中，锌溴液流电池在结构上采用了隔膜材料、储液罐和循环泵，增加了电池的制造成本，也使电池结构变得复杂。隔膜也容易受到污染、损耗，影响电池的整体寿命和效率。为了进一步优化锌溴电池，近年来无隔膜静态锌溴电池得到进一步发展，如图1(d)所示的烧杯型无膜静态锌溴电池结构。在设计无膜静态锌溴电池的过程中，要考虑溴元素游离到负极附近造成自放电的行为，所以需要对电极进行处理。Zhang等[11]使用无膜静态锌溴电池结构，开发了一种多孔正极材料，通过物理与化学作用，将多溴离子络合在多孔电极内部，防止自放电行为的发生，这种电池结构能够稳定循环超过20 000次，表现出良好的电化学性能。Lee等[12]在无膜锌溴静态电池中使用修饰在石墨毡上的质子化吡啶氮掺杂微孔碳电极，这种电极可以在微孔内丰富的质子化氮掺杂剂位置有效地捕获溴和多溴化物阴离子，促

进溴元素向多溴化物的有效转化。使用这种电极的电池可以在超过1 000次的循环中稳定运行,EE可以超过80%。在电解液方面,无膜静态锌溴电池也有所突破,Liu等[13]在无膜静态锌溴电池结构中使用高浓度溴化锌和LiCl作为支持电解质,表现出良好的充放电性能。

相比传统的液流电池,无膜静态锌溴电池可以在更小的空间内实现更高的能量密度,可以避免传统液流电池中泵的堵塞和损耗、隔膜中毒老化等问题,提高了电池的稳定性和使用寿命。

2　锌溴电池电解液

锌溴电池电解液中除了含有用作活性反应物质溴化锌外,还有支持电解质、溴络合剂和锌枝晶抑制剂等。研究发现溴化锌浓度为2~3 mol/L时电解液的电导率最高。加入锌枝晶抑制剂是为了抑制在多次深度充放电循环中锌枝晶的生成;加入支持电解质的作用是降低电池内阻;而加入溴络合剂可以络合电解液中的多溴离子,降低自放电。

2.1　溴络合剂

锌溴电池电解液由溴化锌构成,充电过程中正极附近的溴离子失去电子被氧化为溴单质后,易与溶液中剩余的溴离子反应生成多溴离子(Br_3^-、Br_5^-等)重新溶解到溶液中,并通过梯度扩散与负极上的锌反应,造成严重的自放电行为[14],反应式如下:

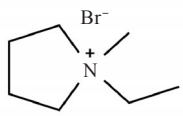
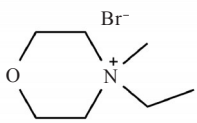
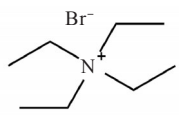
$$Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$$
$$2Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_5^-$$
$$Br_3^- + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 3Br^-$$
$$Br_5^- + 2Zn \rightleftharpoons 2Zn^{2+} + 5Br^-$$

为了解决这一现象,可以在电解液中加入络合剂,将多溴离子络合成不溶于电解液的油状物质,降低电解液体系中多溴离子的浓度,以减少自放电行为的发生[15]。常见的溴络合剂有1-甲基-1-乙基吡咯烷溴化铵(1-ethyl-1-methylpyrrolidinium bromide,MEP)和4-甲基-4-乙基溴化吗啉(4-ethyl-4-methylmorpholinium bromide, MEM),这2种络合剂自从20世纪80年代开始应用在锌溴电池电解液体系中。然而,单独的使用MEP或者MEM会导致电解液中的溴固化沉淀,从而影响电解液的循环效果,导致电池故障。1986年Cathro等[16]测试了多种季铵盐在锌溴电池中的性能,使用摩尔比为1:1的MEP和MEM或是二甲基乙基丙基溴化铵的混合物以避免多溴或水相的固体材料结晶。Cedzynska[17]报告了一种改性电解液,这种更为复杂的体系可以在0 ℃下仍然保持稳定的流动性,避免了由MEP、MEM造成的溴固化。Gao等[18]报告了另一种溴络合剂——四丙基溴化铵(tetrapropylammonium bromide,TPAB),与四甲基溴化铵(tetramethylammonium bromide,TMAB)、四乙基溴化铵(tetraethylammonium bromide,TEAB)、四丁基溴化铵(tetrabutylammonium bromide,TBAB)和MEP等络合剂相比,TPAB显著提高了对多溴离子的络合能力,缓解了多溴离子向负极的扩散。同时作为阳离子表面活性剂可以在负极还原的锌表面上形成静电屏蔽,抑制锌枝晶生长,使锌沉积更加均匀。在电解液稳定性的测试上,完成了11 000余次的充放电循环,CE和EE分别高达99.9%和87%~92%。

Li等[19]发现随着温度的升高,多溴离子与MEP的相互作用效果减弱,会导致电池容量衰减。于是提出了1-乙基-2-甲基溴化吡啶作为一种耐高温的溴络合剂,这种络合剂在室温下450次充放电循环中平均CE为98.35%。在60 ℃的高温下,以40 mA/cm^{2}的电流密度也能够稳定运行超过400个充放电循环(约800 h),平均CE和EE分别达到91.57%和81.38%,表明了这种高温络合剂与多溴离子的络合能力和电解液的稳定性均要强于采用MEP的效果。锌溴电池中常见的络合剂及其结构见表1。

表1　锌溴电池中常用的溴络合剂及其结构

Tab. 1　Bromine complexing agents commonly used in zinc-bromine batteries and their structures

溴络合剂	化学结构式	参考文献
MEP		[16-19]
MEM		[9,16-17]
TEAB		[17]

近年来,溴络合剂逐渐成为研究热点。Lancry等[20]报告了一种由ICL-IP公司开发的新型溴络合剂,分析了电解液的冻融温度、电导率和pH值,重点分析了溴络合剂在电解液中的稳定性。相比于传统的MEP或者MEM,这种新络合

剂更兼容于锌溴电池体系。Kim等[21]采用循环伏安法(cyclic voltammetry,CV)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)、能量色散谱(energy dispersive spectrometer,EDS)、循环充放电等手段研究了络合剂对锌沉积和溶解过程中的电化学行为的影响。结果表明,在电解液中添加MEP,充电期间在锌枝晶内及其周围形成MEP^+静电屏蔽层,能使锌均匀结晶,并防止了锌枝晶生长。同时,MEP在锌表面上的扩散不仅产生熔融浆料团聚和沟纹两种形态,而且还改变了化学元素组成,从而提高了氧化还原反应的可逆性和活性,经过100次循环后,电池的平均CE和EE分别为95.39%和78.74%。他们认为锌枝晶的生长主要受MEP在锌表面的扩散控制,枝晶形态在锌沉积过程中呈均匀分布。

Lee等[22]采用1,2-二甲基-3-乙基咪唑溴化物(1,2-dimethyl-3-ethylimidazolium bromide,DMEIm·Br)作为锌溴电池中的络合剂,通过与MEP和MEM进行比较,DMEIm•Br展现了良好的电化学性能,在200次循环后平均放电容量保持率为99.17%。

2.2 支持电解质

在锌溴电池电解液中,支持电解质的作用主要是提升电解液的电导率,降低内阻,提升电池的充放电效率,本身并不参与电解液的反应[23]。Lim等[21]采用氯化钾(KCl)与氯化钠(NaCl)作为支持电解质,通过对含KCl和NaCl添加剂的2 mol/L溴化锌溶液电阻率进行测量,发现KCl提升电解液电导率的程度要优于NaCl[24]。1999年,氯化锌作为支持电解质加入锌溴电池体系[25-26]。然而,在电池运行期间,锌离子会和氯离子反应,锌离子的减少会导致溶液电导率的降低,更容易形成锌枝晶,增大了电解液的不稳定性。Kim等[27]通过研究电解液中溴的反应速率和锌的溶解速率分析了含氯化锌的电解液特性,发现在锌溴电池电解液中添加高氯酸锌作为支持电解质可以提高锌的溶解效率,减少溴的转移,提高溶液的电导率。

Wu等[28]报道了将氯化铵(NH_4Cl)作为支持电解质,通过CV、电阻率测试、电化学阻抗谱、循环充放电等方法分析电解液特性,并将其与含KCl的电解液对比,结果表明NH_4Cl的加入提高了溶液的电导率,在电流密度为40 mA/cm^{2}时EE可达到74.3%。2018年,Wu等[29]报道了以甲磺酸(methanesulfonic acid,MSA)作为锌溴电池的支持电解质,降低了溶液的内阻,增强了电解液的反应动力学和可逆性,也抑制了锌枝晶的生长。

Adith等[30]讨论了关于高氯酸($HClO_4$)作为支持电解质对锌溴电池反应的影响。研究发现,加入高氯酸能够增强Br_2/Br^-氧化还原反应动力学,提高了溶液的电导率和电压效率(voltage efficiency,VE),表现出了良好的循环寿命。

此外,Liu等[13]设计了一种高浓度溴化锌的锌溴电池电解液,使用20 mol/L溴化锌会导致电解液黏度提高,能有效限制多溴离子的交叉扩散,降低自放电率,但是会导致电解液电阻率提高。若加入氯化锂(LiCl)作为支持电解质可以抵消高黏度电解液带来的低电导率的问题,同时Li可以调节负极上锌周围的电场,使锌的生长更均匀。

2.3 锌枝晶抑制剂

锌枝晶的生长是由于锌沉积在负极的过程中受到电解液浓差极化的影响,负极表面不平整的区域的电场较强,导致锌离子优先迁移到负极尖端,容易形成锌枝晶[31-33]。同时,负极附近的析氢反应也会加速锌枝晶的形成,导致枝晶生长变得更加严重[34-35]。为了抑制锌枝晶的形成,可以通过添加一些添加剂来影响锌沉积时形核生长的机理,从而抑制锌枝晶,使锌在负极表面能够均匀平坦地生长[36-37]。

目前,抑制锌枝晶的添加剂主要为有机添加剂和无机添加剂。在锌溴电池中,有机添加剂多为阳离子或非离子的有机分子,如以季铵盐为代表的溴络合剂多为阳离子有机添加剂(如MEP^+和TEA^+等)。如图2所示,这些添加剂在充电过程中吸附在锌枝晶周围形成静电屏蔽来防止锌进一步沉积在锌枝晶上,促进锌平稳均匀地生长[38]。无机添加剂多是碱金属盐,金属离子的存在可以影响锌的形核与生长过程,和阳离子有机添加剂的机理类似,可以获得均匀致密的负极锌层[39]。

聚乙二醇(polyethylene glycol,PEG)是另一种常见的有机添加剂,在2006年由Lee等[40]提出PEG可应用在锌溴电池中作为锌枝晶抑制剂。2013年Banik等[41]研究了PEG-200在溴化锌电解液中的作用,结果表明高浓度的PEG会使锌沉积过程中的交换电流密度降低,能有效地抑制锌枝晶的形成。

以Sn^{2+}[42]、Pb^{2+}[42]、Li^{2+}[13]等金属离子为代表的无机导电剂也在锌溴电池中得到应用,与有机添加剂相比,金属离子会引起负极附近较强的极化。金属离子的存在不仅可以抑制锌枝晶的形成,同时可以改善电解液的导电率,提高电池的性

能，是一种更好的添加剂。有学者在锌镍电池中尝试使用 Pb^{2+}、TBAB[43]和 Bi^{3+}、TBAB[44]之间的协同作用来抑制锌枝晶，提高电池的寿命，取得了较好的结果。

表2列出了有关溴络合剂、支持电解质、锌枝晶抑制剂等添加剂的研究结果。从表2中可知，不同添加剂的加入会导致电池的性能发生不同程度的变化，因此合理选择添加剂对提高锌溴电池电解液的稳定性和充放电能力具有重要意义。

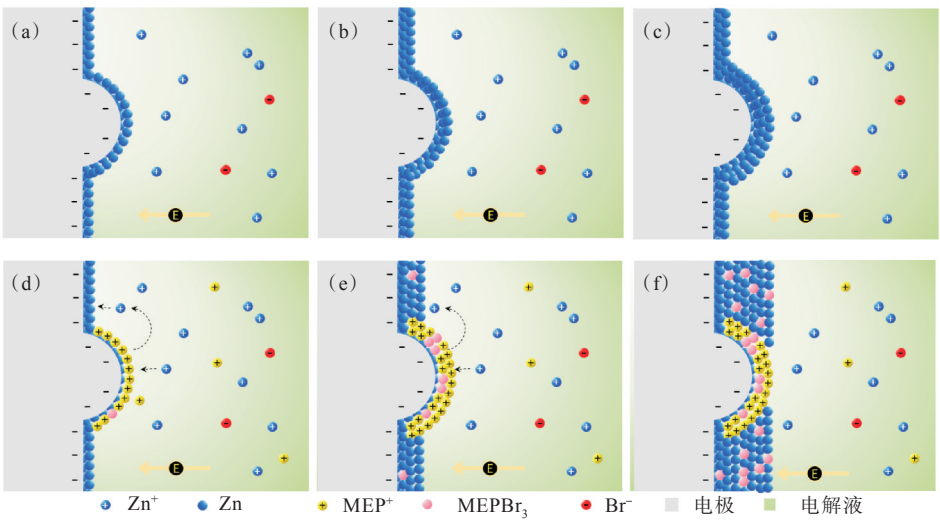


图2　锌枝晶生长过程示意图：(a–c)无正电屏蔽，(d–f)有正电屏蔽[17]

Fig. 2　Growth process of zinc dendrites: (a–c) no positive electric shielding, (d–f) under positive electric shielding[17]

表2　锌溴电池中电解液添加剂的应用

Tab. 2　Application of electrolyte additives in zinc-bromine batteries

电解液添加剂	添加剂	电流密度 /（mA/cm²）	CE / %	EE / %	循环次数 / 次	比电阻 /（Ω/cm²）	参考文献
溴络合剂	MEM	20	92	82	70	/	[9]
	MEP	20	95.39	78.74	100	/	[21]
	TPAB	1.5	99.9	94	750	/	[18]
		15	99.9	87~92	11 000	/	
	1-乙基-2-甲基溴化吡啶	40（25 ℃）	98.35	77.65	450	/	[19]
		40（60 ℃）	91.57	81.38	400	/	
	DMEIm·Br	20（25 ℃）	98.25	84.69	200	/	[22]
		20（60 ℃）	93.4	82.91		/	
支持电解质	氯化锌	20	85.27	68.36	25	/	[27]
	高氯酸锌		88.56	71.00		/	
	氯化钾	30	/	68.3		4.7（2 mol/L）	[28]
	氯化铵	30	/	71.2	/	3.0（2 mol/L）	[28]
			/	74.3	/	2.0（4 mol/L）	
	甲磺酸	40		97	75	2.0（1 mol/L）	[29]
	高氯酸	30	约 82	约 70	100	/	[30]
	氯化锂	1	98	88	250	/	[13]
		5	95	79	2 500	/	
锌枝晶抑制剂	Sn^{2+}, Pb^{2+}	13	约 94	约 72	40	/	[42]
		20	约 90	约 70	20	/	

3 锌溴电池电极材料

3.1 正极材料

正极材料在锌溴电池体系中扮演着十分重要的角色。在充电过程中，正极材料可以吸附电解液中产生的多溴离子，提高电池反应速率，减少电池中的自放电行为[9,45-46]。不同于锂电池，由于锌溴电池的特性，正极并不参与化学反应，同时溴和部分添加剂的腐蚀性很强，所以正极材料要选择导电性能良好、耐腐蚀性强的材料，同时要可以吸附多溴离子。目前，锌溴电池的正极材料，大多以碳为基础进行修饰与改性[47]。

Wu等[48]提出了使用碳纸(carbon-paper，CP)代替传统的碳毡电极材料，改善了由于碳毡电极较大的电阻带来的较差的电化学活性，这种新的正极材料可以在较高的电流密度下工作，在电流密度为40 mA/cm^{2}下EE达到83.5%，当电流密度高达100 mA/cm^{2}时，EE也超过70%，表现出CP正极材料较低的内阻和优秀的稳定性。

Archana等[49]报告了一种经过氧气、氮气和等离子体处理修饰的石墨毡电极，热处理增加了总表面积，而O_2和N_2等离子体分别通过产生氧官能团和氮掺杂改善了电极活性。实验证明在多溴离子浓度较高时，大量的氧官能团能够提高电池的电化学性能。与传统电极相比，优化后的正极展现出了良好的电化学性能，EE可以达到77%。Xiang等[50]提出了一种通过高温下的氨蚀刻得到的氮掺杂碳电极，通过物理化学表征表明，该电极表现出高电子电导率、大比表面积和丰富的含杂原子官能团，在80 mA/cm^{2}的电流密度下，EE和VE分别高达82.5%和83%。

Lu等[51]制备了一种多功能碳毡基富氮缺陷电极。这种含氮基团增加了电解液的润湿性和比表面积，为溴和溴离子的反应提供高催化活性，并且由于富氮缺陷对锌沉积有较低的能量势垒，还原的锌原子倾向于沉积在富氮缺陷内，因此可以避免锌枝晶的形成。在电流密度80 mA/cm^{2}下循环140次后库伦效率保持在98.93%以上。

Wu等[52]设计了一种全新的适用于静态锌溴电池的正极材料，如图3所示。在传统正极材料表面由(2-溴乙基)三甲基溴化铵[(2-bromoethyl) trimethylammonium bromide，BTAB]和正己基溴化铵(hexyl bromide，HB)为侧链接枝聚联苯基吡啶[poly(biphenyl pyridine)，PBP]，这种电极通过空间位阻阻碍了多溴离子的扩散，实现了选择性的溴传导过程。正极在8 mA/cm^{2}电流密度下循环2 000次后，库伦效率仍可以保持在99.8%，展现出了优异的性能。

3.2 负极材料

负极表面不平整的区域的电场较强，导致锌离子优先迁移到负极尖端，易形成锌枝晶，造成电池短路[33]。可以通过对负极的结构进行优化，比如增大负极表面积从而降低电流密度，以限制锌枝晶的增长[53]。

Lee等[54]提供了一种新的负极侧结构，如图4所示，利用钛基网夹层为锌和锌离子氧化还原反应提供额外的丰富活性位点和发育良好的电解质流动通道，增加了负极的面积，减少了电流密度，从而改善了反应动力学并抑制了锌枝晶生长。在电流密度为40 mA/cm^{2}时，平均EE提高了38.5%。

Zhang等[55]提出了一种剥离共价有机骨架(exfoliated covalent organic framework，exCOF)-溴

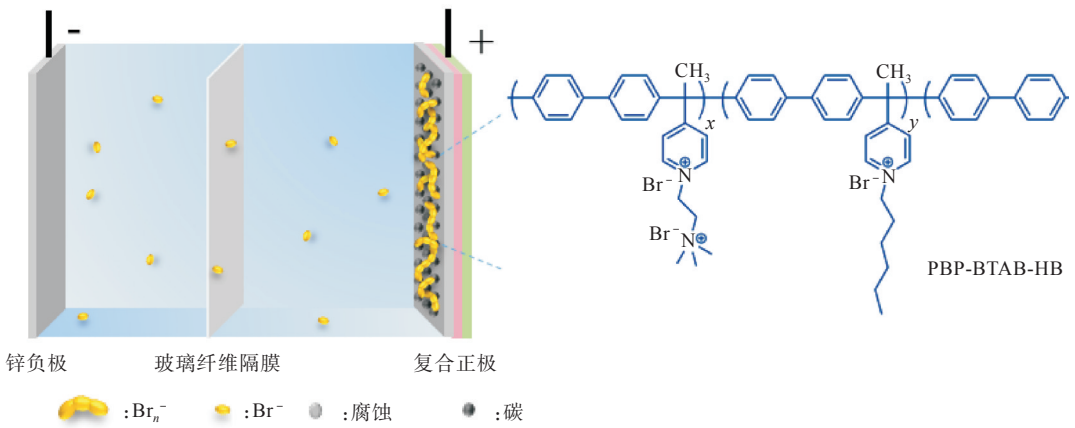


图3 PBP-BTAB-HB修饰的正极材料[52]

Fig. 3 Cathode material modified with PBP-BTAB-HB[52]

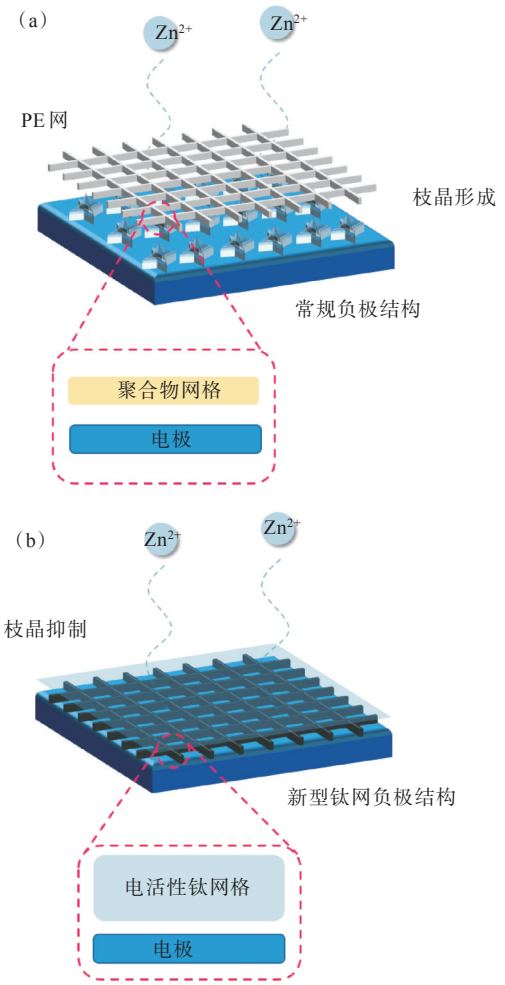


图 4　锌溴电池负极结构示意图：(a)传统的负极，(b)带有钛网的新型负极[54]

Fig. 4　Schematic diagram of anode structure in zinc-bromine battery: (a) traditional anode structure, (b) new anode structure with titanium meshe[54]

正极和共价有机骨架(covalent organic framework，COF)涂层的锌负极。研究表明，具有丰富官能团的 exCOF 对溴和溴离子表现出较强的吸附能力，能够抑制多溴离子的穿梭，因此促进了多溴的双向转化。同时，金属锌负极表面的 COF 涂层可以有效地调节锌离子的传质过程，使锌沉积均匀，无枝晶生长。

在电极所选用的材料中可以发现，正极选用的材料多为经过处理的碳材料，由于碳材料惰性强，吸附性能好，在电解液中性能稳定，所以广泛采用。而负极材料多选用锌、钛等金属材料，钛具有相对稳定的化学性质，不易被溴水腐蚀，是最具商业化的候选材料之一。表 3 列举了一些锌溴电池中电极材料的有关研究成果。

4　锌溴电池隔膜材料

电池中的隔膜材料可以将正极和负极的电解液分开，阻止多溴离子的通过，同时还要保证电解液中离子的顺利交换。所以要求隔膜具有较低的内阻，良好的耐腐蚀性，较高的离子传导性和机械强度[56]。在较长的一段时间内，锌溴电池所使用的大多隔膜都是 Nafion 膜，这种膜具有良好的离子传导性和化学稳定性[5,57]。但是，Nafion 膜的造价昂贵，限制了其在大规模储能电堆中的进一步应用。为了降低成本，微孔聚烯烃膜在锌溴电池中得到了应用，这种膜具有较低的成本和较好的化学稳定性，但是它具有较低的离子选择性，会导致严重的自放电现象[58]。

Zhang 等[59]开发了一种活性炭涂层的多孔隔膜(carbon coated membrane，CCM)，这种隔膜加速了 Br_{ads} 的形成，使电池的内阻降低，显著提高了正极活性，提高电池的反应速率。在此基础上，采用 CCM 的电池在 20 mA/cm² 的充放电过程中 EE 从 73.2% 提高到 80.3%，在 40 mA/cm² 条件下也达到了 75%。

表 3　锌溴电池的电极材料及其特性

Tab. 3　Electrode materials and their characteristics of zinc-bromine batteries

电极	电极材料	电流密度 /（mA/cm²）	CE / %	EE / %	VE / %	循环次数 / 次	参考文献
正极	碳纸电极	40	约 98	约 83	约 86	50	[48]
	经过氧气、氮气热处理和等离子体处理修饰石墨毡电极	60	/	77	/	100	[49]
	通过高温下的氨蚀刻得到的氮掺杂碳电极	80	约 96	82.5	83	200	[50]
	多功能碳毡基富氮缺陷电极	80	98.93	/	/	140	[51]
		180	/	63.07	/	/	
	修饰在石墨毡上的质子化吡啶氮掺杂微孔碳电极	20	85	80	/	1 000	[12]
负极	钛基网夹层	40	72.0	48.2	66.9	100	[54]

Kim等[60]提出了一种无空隙的Nafion/多空聚丙烯(polypropylene,PP)膜,与实验中使用的SF600多孔膜相比,Nafion/PP膜显示出较小的比电阻和离子传导性,有更高的EE。2018年,他们又报告了一种通过预水合处理的Nafion膜[61],以调整Nafion膜中水分子团簇尺寸的大小。随着预水合温度的升高,水分子团簇膨胀,导致吸水率、离子电导率和阴离子迁移数增加。实验表明使用预处理的Nafion膜在80 ℃条件下的CE、VE和EE分别比使用SF600膜时高1.1%、10.8%和11.3%。

Yuan等[62]报告了一种钾离子传导膜,这种膜可以通过进一步处理Nafion膜来实现,用于隔离中性-碱性电解液。该电池可提供高达2.15 V的平均放电电压,并具有出色的高倍率充放电性能。研究结果表明当功率密度为9 kW/kg时,可将电池能量密度大幅提升至276.7 (W·h)/kg。

Naresh等[63]证明了分散在聚合物基质[例如聚丙烯腈(polyacrylonitrile,PAN)]中的纳米填料[例如多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes,MWCNT)]作为微孔动态膜的有效孔隙填充剂,可以有效抑制锌溴电池中溴的扩散,提高了电池的电化学性能。用该膜组装的锌溴电池在500次以上的充放电循环中CE保持在97%以上。

Hua等[64]设计了一种多孔复合膜,通过用含有络合剂的高选择性透过膜,除了对溴固有的高选择性之外,无孔选择层中的络合剂可以与扩散的溴络合,从而抑制电池的自放电行为。该电池可以在40 mA/cm^{2}下连续运行超过120次循环而无明显的性能衰减,在静置24 h后容量保持率仍高于使用原始膜的电池,表明该隔膜的离子选择性显著提高。

Han等[65]报告了一种两性离子SiO_2复合膜,该膜具有高离子电导率,能稳定运行1 800 h以上,CE仍保持在89.4%。同时,他们还将两性官能化的SiO_2引入Nafion膜中[66],发现它能抑制活性物质如Br_2和多溴离子,并且由于两性官能化的SiO_2表面的季铵基团和磺酸基团而具有高离子电导率。此外,增加膜中的水含量可防止水团簇的膨胀,这有助于平衡双离子迁移。该膜显示出了分别比商用多孔膜(SF600)和离子交换膜(NRE-212)高83.3和19.0倍的离子选择性。通过在离子交换膜中引入两性基团,可以成功地平衡阴离子和阳离子的迁移。

表4列出了锌溴电池中有关隔膜材料的最新研究成果。

表4 锌溴电池隔膜材料的有关研究成果

Tab. 4 Relevant experimental data of membrane materials used in zinc-bromine batteries

隔膜材料	电流密度	CE / %	VE / %	EE / %	循环次数 / 次	参考文献
CCM	40 mA/cm^2	91	83	76	10	[59]
Nafion/PP	20 mA/cm^2	94.7	82.1	77.7	19	[60]
钾离子传导膜	1 A/g	92	/	/	200	[62]
MWCNT/PAN	60 mA/cm^2	>97	71.5	72.1	500	[63]
含络合剂的多孔膜	40 mA/cm^2	97.2	/	85.31	120	[64]

5 结 论

从现有锌溴电池的电池结构、电解液、电极、隔膜等关键技术的研究进展中,不难发现锌溴电池的结构、电极与电解液都存在诸多亟待解决的理论和技术问题。且现有商业化的锌溴电池电堆都存在一定程度的CE降低、容量退化和自放电等问题。特别是在大尺寸电池场景下,电堆系统压降大、效率损失高、电极内部传质较差的难题是限制其进一步推广的根本障碍。笔者认为从以下几个方面对锌溴电池进行深入研究对实现其规模化应用有重要意义。

(1)电池结构优化,降低制造成本。现有的锌溴液流电池结构复杂,价格昂贵,而无膜静态锌溴电池虽然生产成本降低,但是综合性能不如液流电池。因此在设计锌溴电池结构的过程中,要考虑到锌枝晶的生长、电池容量、电极腐蚀等因素。

(2)电解液添加剂的选择。当锌溴电池中添加溴络合剂时,可以将充电所产生的多溴离子络合,并且作为阳离子表面活性剂抑制锌枝晶的生长。但溴络合剂的加入同样会导致电池负极附近的极化增强,使电池的低压效率下降。所以在溴络合剂的选择上,应该寻找合适的溴络合剂并且设计出合适的配比,在络合多溴离子的同时不影响溶液的VE,提高电池的电化学性能。

(3)电极材料的优化。锌在负极上的不均匀

沉积和枝晶生长严重影响充放电过程中的循环稳定性，所以设计合适的负极至关重要，可以通过优化负极的结构来提供更多的位置使锌沉积得更加平整均匀，或者使用更好的负极材料来缓解锌枝晶的问题。

（4）无隔膜电池是传统锌溴液流电池的新兴研究方向，但仍需要在无隔膜电池结构、极板材料和电解液等方面深入研究，以进一步提高电池的充放电稳定性和克服自放电问题。

（5）建立电池参数模型，通过数值模拟对电堆系统的电解液传质和电池结构做出协同优化，改善离子传递和电解液压降，从而推动锌溴电池电堆的工业化应用。

参考文献

[1] 张敏.欧盟的绿色经济：发展路径与前景展望[J].人民论坛·学术前沿，2017(4)：79-84.

[2] 邹义琪，胡朴，窦林涛，等.钠离子电池正极材料$Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO_4)_3$的制备和电化学性能[J].武汉工程大学学报，2022，44(4)：412-416.

[3] SINGH P, JONSHAGEN B. Zinc-bromine battery for energy storage [J]. Journal of Power Sources, 1991, 35(4): 405-410.

[4] YANG H B, MENG X L, YANG E D, et al. Effect of La addition on the electrochemical properties of secondary zinc electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(3): A389-A393.

[5] NOACK J, ROZNYATOVSKAYA N, HERR T, et al. The chemistry of redox-flow batteries [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2015, 54(34): 9776-9809.

[6] BECK F, RÜETSCHI P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15/16): 2467-2482.

[7] BISWAS S, SENJU A, MOHR R, et al. Minimal architecture zinc-bromine battery for low cost electrochemical energy storage [J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(1): 114-120.

[8] LEX P J, MATTHEWS J F. Recent developments in zinc/bromine battery technology at Johnson Controls [C]//IEEE 35th International Power Sources Symposium. Cherry Hill, NJ, USA: IEEE, 1992: 88-92.

[9] KE X Y, PRAHL J M, ALEXANDER J I D, et al. Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(23): 8721-8743.

[10] LAI Q Z, ZHANG H M, LI X F, et al. A novel single flow zinc-bromine battery with improved energy density [J]. Journal of Power Sources, 2013, 235: 1-4.

[11] ZHANG X X, WANG X K, QU G M, et al. Reversible solid-liquid conversion enabled by self-capture effect for stable nonflow zinc-bromine batteries [J/OL]. Green Energy & Environment, (2022-12-08) [2023-02-03]. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025722001789?via%3Dihub. Doi: 10.1016/j.gee.2022.11.007.

[12] LEE J H, BYUN Y, JEONG G H, et al. High-energy efficiency membraneless flowless Zn-Br battery: utilizing the electrochemical-chemical growth of polybromides [J]. Advanced Materials, 2019, 31(52): 1904524.

[13] LIU S Y, WU J, HUANG J Q, et al. A high-energy efficiency static membrane-free zinc-bromine battery enabled by a high concentration hybrid electrolyte [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, 6(4): 1148-1155.

[14] JANOSCHKA T, MARTIN N, HAGER M D, et al. An aqueous redox-flow battery with high capacity and power: the TEMPTMA/MV system [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2016, 55(46): 14427-14430.

[15] HOOBIN P M, CATHRO K J, NIERE J O. Stability of zinc/bromine battery electrolytes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1989, 19(6): 943-945.

[16] CATHRO K J, CEDZYNSKA K, CONSTABLE D C, et al. Selection of quaternary ammonium bromides for use in zinc/bromine cells [J]. Journal of Power Sources, 1986, 18(4): 349-370.

[17] CEDZYNSKA K. Properties of modified electrolyte for zinc-bromine cells [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(8): 971-976.

[18] GAO L J, LI Z X, ZOU Y P, et al. A high-performance aqueous zinc-bromine static battery [J]. Iscience, 2020, 23(8): 101348.

[19] LI X J, LI T Y, XU P C, et al. A complexing agent to enable a wide-temperature range bromine-based flow battery for stationary energy storage [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(22): 2100133.

[20] LANCRY E, MAGNES B Z, BEN-DAVID I, et al. New bromine complexing agents for bromide based batteries [J]. ECS Transactions, 2013, 53(7): 107-115.

[21] KIM M, YUN D, JEON J. Effect of a bromine complex agent on electrochemical performances of zinc electrodeposition and electrodissolution in zinc-bromide flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2019, 438: 227020.

[22] LEE Y, YUN D, PARK J, et al. An organic

imidazolium derivative additive inducing fast and highly reversible redox reactions in zinc-bromine flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2022, 547:232007.

[23] 高禄杰. 水系锌溴静态电池及关键材料研究[D].长沙:湖南大学,2020.

[24] LIM H S, LACKNER A M, KNECHTLI R C. Zinc-bromine secondary battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124(8):1154-1157.

[25] EIDLER P. Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications: phase 1 final report [R]. Albuquerque, New Mexico: Sandia National Laboratories, 1999.

[26] CLARK N, EIDLER P, LEX P. Development of zinc/bromine batteries for load-leveling applications: phase 2 final report [R]. Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States); Sandia National Lab.(SNL-CA), Livermore, CA (United States): Sandia National Laboratories, 1999.

[27] KIM D, JEON J. A $Zn(ClO_4)_2$ supporting material for highly reversible zinc-bromine electrolytes [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2016, 37(3):299-304.

[28] WU M C, ZHAO T S, JIANG H R, et al. High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode [J]. Journal of Power Sources, 2017, 355:62-68.

[29] WU M C, ZHAO T S, WEI L, et al. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2018, 384:232-239.

[30] ADITH R V, PANDIYAN NARESH R, MARIYAPPAN K, et al. An optimistic approach on flow rate and supporting electrolyte for enhancing the performance characteristics of Zn-Br_2 redox flow battery [J]. Electrochimica Acta, 2021, 388:138451.

[31] WANG K L, PEI P C, MA Z, et al. Dendrite growth in the recharging process of zinc-air batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(45): 22648-22655.

[32] LU W J, XIE C X, ZHANG H M, et al. Inhibition of zinc dendrite growth in zinc-based batteries [J]. ChemSusChem, 2018, 11(23):3996-4006.

[33] MOSHTEV R V, ZLATILOVA P. Kinetics of growth of zinc dendrite precursors in zincate solutions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1978, 8(3): 213-222.

[34] ITO Y, NYCE M, PLIVELICH R, et al. Gas evolution in a flow-assisted zinc-nickel oxide battery [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(15):6583-6587.

[35] DUNDÁLEK J, ŠNAJDR I, LIBÁNSKÝ O, et al. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: role of hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Power Sources, 2017, 372:221-226.

[36] SUN K E K, HOANG T K A, DOAN T N L, et al. Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 9681-9687.

[37] YANG H S, PARK J H, RA H W, et al. Critical rate of electrolyte circulation for preventing zinc dendrite formation in a zinc-bromine redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2016, 325:446-452.

[38] CHLADIL L, ČECH O, SMEJKAL J, et al. Study of zinc deposited in the presence of organic additives for zinc-based secondary batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21:295-300.

[39] GUO L B, GUO H, HUANG H L, et al. Inhibition of zinc dendrites in zinc-based flow batteries [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8:557.

[40] LEE C W, SATHIYANARAYANAN K, EOM S W, et al. Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2):1474-1477.

[41] BANIK S J, AKOLKAR R. Suppressing dendrite growth during zinc electrodeposition by PEG-200 additive [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(11):D519-D523.

[42] 冯天明. 锌溴液流电池电解液性能的探究[D].杭州:浙江工业大学,2018.

[43] WEN Y H, WANG T, CHENG J, 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.

[44] WANG J M, ZHANG L, ZHANG C, et al. Effects of bismuth ion and tetrabutylammonium bromide on the dendritic growth of zinc in alkaline zincate solutions [J]. Journal of Power Sources, 2001, 102(1/2):139-143.

[45] MUNAIAH Y, DHEENADAYALAN S, RAGUPATHY P, et al. High-performance carbon nanotube-based electrodes for zinc bromine redox flow batteries [J]. ECS Journal of Solid-State Science and Technology, 2013, 2(10):M3182-M3186.

[46] AYMÉ-PERROT D, WALTER S, GABELICA Z, et al. Evaluation of carbon cryogels used as cathodes for non-flowing zinc-bromine storage cells [J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(1):644-650.

[47] MUNAIAH Y, SURESH S, DHEENADAYALAN S, et al. Comparative electrocatalytic performance of single-walled and multiwalled carbon nanotubes for

zinc bromine redox flow batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(27): 14795-14804.

[48] WU M C, ZHAO T S, ZHANG R H, et al. A zinc-bromine flow battery with improved design of cell structure and electrodes [J]. Energy Technology, 2018, 6(2): 333-339.

[49] ARCHANA K S, PANDIYAN NARESH R, ENALE H, et al. Effect of positive electrode modification on the performance of zinc-bromine redox flow batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 29: 101462.

[50] XIANG H X, TAN A D, PIAO J H, et al. Efficient nitrogen-doped carbon for zinc-bromine flow battery [J]. Small, 2019, 15(24): 1901848.

[51] LU W J, XU P C, SHAO S Y, et al. Multifunctional carbon felt electrode with N-rich defects enables a long-cycle zinc-bromine flow battery with ultrahigh power density [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(30): 2102913.

[52] WU W L, XU S C, LIN Z R, et al. A polybromide confiner with selective bromide conduction for high performance aqueous zinc-bromine batteries [J]. Energy Storage Materials, 2022, 49: 11-18.

[53] YIN Y B, YUAN Z Z, LI X F. Rechargeable aqueous zinc-bromine battery: an overview and future perspective [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(46): 26070-26084.

[54] LEE J N, DO E, KIM Y, et al. Development of titanium 3D mesh interlayer for enhancing the electrochemical performance of zinc-bromine flow battery [J]. Scientific Reports, 2021, 11: 4508.

[55] ZHANG Y, WEI C L, WU M X, et al. A high-performance COF-based aqueous zinc-bromine battery [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138915.

[56] LI G, JIA Y B, ZHANG S, et al. The crossover behavior of bromine species in the metal-free flow battery [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2017, 47(2): 261-272.

[57] YUAN Z Z, YIN Y B, XIE C X, et al. Advanced materials for zinc-based flow battery: development and challenge [J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1902025.

[58] LI M Q, SU H, QIU Q G, et al. A quaternized polysulfone membrane for zinc-bromine redox flow battery [J]. Journal of Chemistry, 2014: 321629.

[59] ZHANG L Q, ZHANG H M, LAI Q Z, et al. Development of carbon coated membrane for zinc/bromine flow battery with high power density [J]. Journal of Power Sources, 2013, 227: 41-47.

[60] KIM R, KIM H G, DOO G, et al. Ultrathin Nafion-filled porous membrane for zinc/bromine redox flow batteries [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 10503.

[61] KIM R, YUK S, LEE J H, et al. Scaling the water cluster size of Nafion membranes for a high-performance Zn/Br redox flow battery [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 852-858.

[62] YUAN X H, MO J, HUANG J, et al. An aqueous hybrid zinc-bromine battery with high voltage and energy density [J]. ChemElectroChem, 2020, 7(7): 1531-1536.

[63] NARESH R P, RAGUPATHY P, ULAGANATHAN M. Carbon nanotube scaffolds entrapped in a gel matrix for realizing the improved cycle life of zinc bromine redox flow batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(40): 48110-48118.

[64] HUA L, LU W, LI T, et al. A highly selective porous composite membrane with bromine capturing ability for a bromine-based flow battery [J]. Materials Today Energy, 2021, 21: 100763.

[65] HAN D B, GIKUNOO E K, SHANMUGAM S. A zwitterionic composite membrane for a high-performance zinc/bromine flowless battery [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(36): 18598-18601.

[66] HAN D B, SHANMUGAM S. Active material crossover suppression with bi-ionic transportability by an amphoteric membrane for zinc-bromine redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2022, 540: 231637.

本文编辑:苗　变