

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

新型半固态液流储能电池研究进展*

闫婕¹ 潘珊珊¹ 方文豪¹ 巫湘坤¹
王如己¹ 贾传坤² 张海涛^{1**}

1. 中国科学院过程工程研究所 离子液体与低碳能源研究部,北京 100190
2. 长沙理工大学 储能研究所,长沙 410114

[摘要] 发展大规模储能技术是促进可再生能源高效利用及保证国家能源安全的关键。半固态液流电池兼具传统锂离子电池和均相液流电池的的优点,拥有能量密度高、易放大、环境适应性强、功率/容量解耦等优点。半固态液流电池的电极液由固体活性颗粒和液态电解液构成,导致其循环稳定性差。本文将分析典型半固态液流电池储能技术的研究进展、面临的挑战,并就其未来发展趋势进行展望。

[关键词] 规模储能;浆料电池;半固态液流;电池器件;数值模拟

1 半固态液流储能电池技术研究意义

传统化石能源的过度消耗造成了严重的资源枯竭和环境污染。在“碳达峰、碳中和”背景下,推动能源结构从油气、煤炭为传统的模式向以风能、太阳能等可再生能源为主的新能源结构变革^[1],关乎国家的能源安全及可持续发展战略。风能、太阳能等可再生能源的发电方式不同于传统火力发电,其发电高度依赖自然环境而不能通过人工调节发电效率,发电输出具有波动性、随机性和间歇性的特点,这种非稳态特征导致产能端和用能端时空不匹配。规模储能技术可有效地调控可再生能源发电的不稳定性,实现能量跨时间、空间的传递,促进电网的调峰平谷及安全稳定供电。因此研发大规模储能技术是推进中国能源革命及保证可持续发展的关键。

半固态液流电池具有能量密度高、安全性高、循环寿命长、电解液可循环利用、功率/容量解耦、环境友好等优势^[2-4],被认为是最具潜力的大规模储能技术之一,在新能源智能电网建设等领域有广阔的应用前景。本文将归纳分析半固态液流电池储能技术研究现状,将重点介绍三种典型半固态液流电池:半固态液流电池、锂硫液流电池、氧化还原靶向液流电



张海涛 博士,中国科学院过程工程所研究员,主要从事新能源材料和规模储能研究。先后主持国家新能源汽车专项课题、国家自然科学基金面上基金和北京市科委重大专项,中国科学院重点部署项目的课题。迄今为止,在 *Physical Review Letters*, *Advanced Materials*, *Advanced Functional Materials*, *Nano Energy*, *Energy Storage Materials*, *Chemistry of Materials*, *Journal of Power Sources* 等期刊发表 100 余篇 SCI 论文。



闫婕 博士,中国科学院过程工程所助理研究员,主要从事有机共轭材料设计合成、有机材料在能源器件中的应用研究。目前主持和参与国家自然科学基金、国家重点研发计划、博士后面上资助等项目。

池,重点归纳其在关键材料、器件构型及数值模拟等领域的研究进展,同时阐明其面临的研究挑战及关键科学问题,并对其未来发展提出建议与展望。

2 半固态液流电池研发进展

传统均相液流电池中的活性物质溶解度有限,导致其能量密度较低。目前诸多研究主要通过提高

收稿日期:2022-12-06;修回日期:2023-03-21

* 本文根据第 311 期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者,Email:htzhang@ipe.ac.cn

本文受到国家自然科学基金项目(21878308,U22A20417)、国家重点研发计划项目(2019YFA0705600)的资助。

活性物质的溶解度来提升电池体系的能量密度^[5, 6],但是活性物质溶解度的提高会使电解液黏度增加,造成电解液流动性降低,进而导致液流电池能效低。因此,在保证电解液具有优异特性的基础上提高电池的能量密度成为发展液流电池新技术的主要策略。此外,建立合理的仿真数学模型对于指导半固态液流电池材料体系优化与结构设计具有重要意义。

2.1 典型半固态液流电池研究进展

2012年,Arumugam首次提出锂硫液流电池概念^[7]。锂硫液流电池是锂硫电池与液流电池的结合体,它不仅具有锂硫电池能量密度高,环境友好,成本低等优点,同时结合了液流电池功率可控、易于放大等优势,是一类非常有前景的储能器件。2013年,Cui等人^[8]以多硫化锂(Li₂S₈)为阴极,金属锂为阳极,研制了一种用于大规模储能的锂/多硫化锂液流电池,其设计与之前的锂硫电池的放电产品(如固态Li₂S₂和Li₂S)不同,其正极浆料只在硫和Li₂S₄之间循环。因此,避免了由于固体Li₂S₂/Li₂S的形成和体积膨胀而产生的有害影响。这种新策略的结果使液流电池展现出良好的循环稳定性且兼具

流动性。2015年,Lu等人^[9]报道了一种利用高浓度硫浸渍碳复合材料的流动正极,在绝缘硫和导电碳网络之间建立了有效的界面实现了长循环寿命、高电容和高能量效率的流动正极,其容量是全钒液流电池的5倍,是锂聚硫电池的3~6倍。此研究证明在流动正极中开发硫浸渍碳复合材料的方法可以在绝缘硫和导电碳网络之间建立有效界面,为发展高能量密度流动电池提供了一个较有效的策略。

为了避免颗粒沉降造成液流电池内部堵塞问题,新加坡国立大学王庆教授提出了氧化还原靶向基固体液流电池。该类电池通过利用电位合适的氧化还原媒介分子,实现与储液罐中的固体储能活性物质进行可逆的氧化还原反应^[10]。通过电位与活性物质接近的氧化还原媒介分子实现了对活性物质的可逆充放电,将氧化还原靶向反应应用到液流电池中,可以得到氧化还原靶向基固体储能液流电池。此种电池可采用传统锂离子电池的电极材料(磷酸铁锂、钴酸锂、钛酸锂)作为固体活性物质。2015年,Jia等人^[11]展示了磷酸铁锂和二氧化钛的氧化还原靶向基锂离子液流电池全电池,正负极分别采

分类 特点	均相流动相			非均相(固液)流动相		
	全有机液流	混合有机液流	太阳能液流	锂浆料液流	锂硫液流	靶向液流
优势	取材广泛 结构多样 电压窗口宽	动力学优异 电压高	成本低 转换效率高 利用率高	无溶解度限制 电压窗口宽 能量密度高 成本低廉	成本低 高能量密度 无离子交换膜	能量密度高 流体粘度小 电压窗口宽
挑战	溶解度受限 能量密度低 成本高昂	结构复杂 锂金属安全隐患大	光电极腐蚀严重 电池寿命短	流体粘度大 流体动力学复杂	电极稳定性差 硫电相变问题 低温性能差	反应过程复杂 介质难筛选

图 1 均相液流电池和非均相液流电池优势与挑战对比

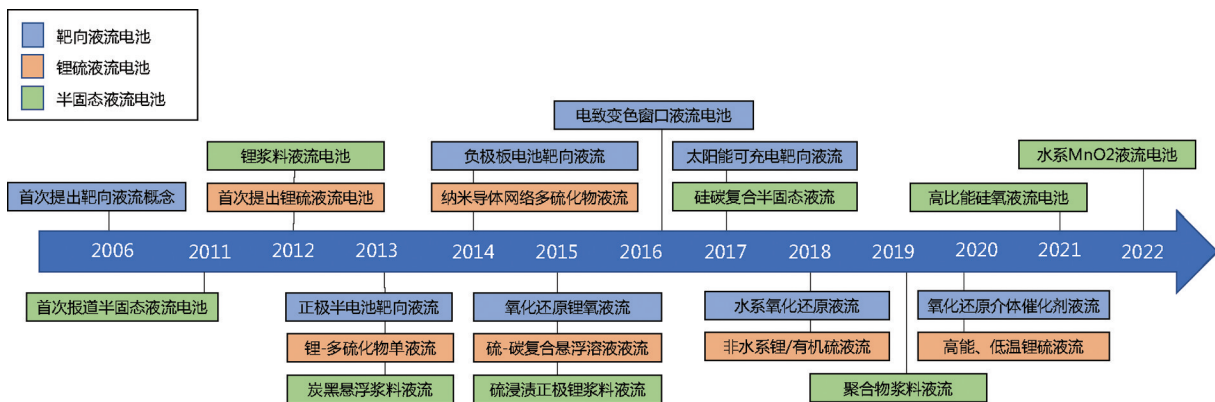


图 2 三种液流电池技术研发进化示意图

用二溴化二茂铁/二茂铁和二茂钴/二茂钴衍生物作为氧化还原靶向媒介分子,此类电池能量密度高达500 Wh/L,是传统液流电池的十倍以上。2018年,金钟等人^[12]报道了一种低成本的氧化还原催化剂普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)和普鲁士蓝类似物(Prussian Blue Analogous, PBA),解决了钒氧化还原液流电池中钒在各自电极上的缓慢的界面电荷转移造成了较大的过电位,提高了钒氧化还原液流电池的能源效率、容量保持率和功率。

氧化还原靶向基固体锂离子液流电池具备锂离子电池和液流电池两者的优点^[13]。固体储能材料置于储液罐中不需要黏结剂,极大地简化了电池的组装和固体材料的回收利用。此外,储液罐中的固体储能材料与电池分离,降低了电池过充和过放电的危险,也不会出现锂枝晶穿刺隔膜带来的安全问题。

半固态胶体或泥浆电池作为一种新型的半固态电池亦有研究报道。南京大学金钟课题组设计了一种水系分散的聚合物微粒“泥浆”电池^[14]。该聚合物泥浆电池采用可以发生多电子氧化还原反应、易于制备的聚对苯二酚和聚酰亚胺分别作为电池的正极和负极活性材料,将聚合物制成微粒,均匀分散在酸性水溶液中。高浓度的聚合物微粒“泥浆”打破了聚合物在水相溶液中的溶解限制,有效地拓宽了不溶性氧化还原可逆物质在液流电池中的应用。水系氧化还原液流电池在大规模储能方面显示出巨大的潜力,然而水系氧化还原液流电池的商业应用仍然受到严重的交叉污染和相对较低的库仑效率的阻碍。因此,开发新型氧化还原偶联和高离子选择性的高效分离器具有重要意义。同时,其团队还提出了设计一种基于氧化还原活性的团簇分子作为胶体电解液的水系胶体液流电池^[15],并用透析膜代替 Nafion 膜作为隔膜。将直径为1~2 nm的团簇分散在硫酸溶液中形成稳定的

胶体溶液,从而提高电池的能量效率和循环稳定性。不仅如此,透析膜(~180元/m²)的价格仅为离子交换膜(~16700元/m²)的百分之一,可以大大降低液流电池系统的成本。

有机氧化还原液流电池被认为是低成本、可持续的储能电网系统选择。然而其性能受低水溶性和有机氧化还原活性物质的限制。金钟等人^[16]设计并成功合成了阳离子型吡咯烷基团修饰的TEMPO和 π 共轭延伸紫精衍生物,即Pyr-TEMPO和[PyrPV]Cl₄,分别作为中性水系有机液流电池的正负极材料,实现了1.57 V的超高电池电压和1000圈的超长循环寿命,以及16.8 Wh·L⁻¹的能量密度和317 mW·cm⁻²的峰值功率密度。此外,该工作阐明了苯基桥连双吡啶衍生物的氧化还原过程是一步的二电子还原还是两个分步的单电子还原这一争议性问题。同时研究者们借助绿色方便的微波辅助合成了具有多个对称亲水羟基的新型蒽醌衍生物1,3,5,7-四羟基蒽醌^[17],有效地提高了其水溶性,作为水系氧化还原液流电池的阳极材料表现出了出色的循环稳定性、高容量保持率,成为基于有机氧化还原活性分子的高性能低成本水系液流电池新示例。

2.2 半固态液流电池数值模拟研究进展

多物理场多尺度高级建模和仿真为电池设计从材料到实际产品与工程应用提供了更多的理论依据、解释和预测,半固态液流电池兼具锂离子电池高能量密度和传统均相液流电池灵活可拓展的特点,因此可采用与锂离子电池及液流电池相似的模型来表述。通过建立多物理场建模,耦合多个长度尺度以及时间尺度构建层次结构,可以同时模拟半固态电极浆料流动的流体动力学、锂电极反应的电化学、固相锂在颗粒中的输运以及在储罐中的质量平衡,掌握电池电荷传递与离子传输过程,进一步了解半固态液流电池内部的反应状态与进程,从而深入研究储能体系,促进包括高能量密度、高功率密度以及

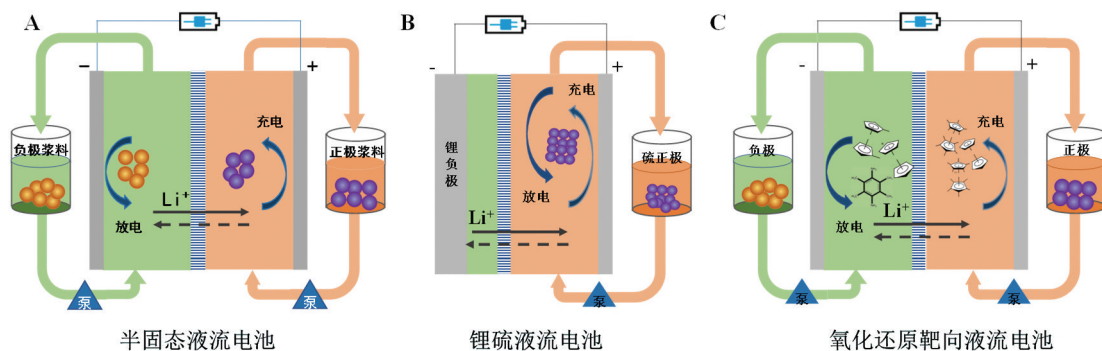


图3 典型半固态液流电池示意图(A 半固态液流电池, B 锂硫液流电池, C 氧化还原靶向液流电池)

在热和机械应力条件下的循环稳定性等系统性能,对于指导半固态液流电池材料体系优化与结构设计具有重要意义。

目前关于半固态液流电池的模拟仿真研究尚处于起步阶段,关注点主要集中在电池尺度方面,基于有限元和离散元方法研究单通道中的浆料特征及流动状态对电池性能的影响。Brunini 等人^[18]首先建立了三维半固态液流电池数学模型,耦合了流体动力学和电化学效应。该模型通过量化低流速运行电池的电荷状态梯度和电流密度分布,揭示了具有更大电压—荷电状态平台的系统能够提供更均匀的电流及更高的能量效率。Li 等人^[19]建立了一个耦合电化学和层流响应的模型,并首次在水系半固态液流电池展示了间歇工作模式,通过将流动引起的损失与潜在副反应引起的损失分开,在高度非牛顿流体半固体液流电池实现了高能量效率。Smith 等人^[20]测量并模拟了混合导电如何使电活性区发生电化学反应扩展到集流体以外的空间(侧区),从而导致库伦效率和能量效率的降低。其研究表明可通过适当的操作条件和材料选择来缓解侧区的副作用。Lacroix 等人^[21]建立了能同时求解悬浮液流变、电池内的电势和电流分布、以及入口和出口之间的电荷演化状态的模型,并提出了改善电池运行的优化策略。

Chayambuka 等人^[22]首次提出以伪 3D 模型来实现对流动的活性材料精确建模。该模型基于活性颗粒内仅存在纯固态扩散控制的传质过程,以离散化的方法模拟颗粒随浆料的流动行为,获得对固态扩散和活性颗粒位置的伴随变化的规律。Zhang 等人综合前人研究结果,创新性地引入摩尔传质方程,将浆料流域中的整体固体锂浓度演变转化为电极表面的局部反应源,建立更加准确的能预测半固态液流电池流体力学和电化学性能的三维多物理场模型^[23]。

以上对于锂浆料液流电池的建模均基于 Doyle 和 Newman 等人^[24]提出的准二维模型,并耦合浆料流动过程中的流体力学效应。不同于传统锂离子电池的静态电极过程和均相液流电池的溶液流动过程,半固态液流电池的浆料电极随着流动而处于不停的变化过程状态,其关键问题在于如何将活性颗粒内部锂离子扩散及活性颗粒随浆料流动结合,即有效的描述颗粒内扩散与外部多相流的关系,这对于建立准确的锂浆料液流电池模型十分重要。

除电池器件尺度外,研究人员从分子层面出发

研究集流体界面处浆料行为。Shukla 等人^[25]采用基于可变步长方法的三维动力学蒙特卡罗模型描述硅/碳浆料电极在静态模式下的电化学反应过程,该模型能够描述粒子的布朗运动和硅的体积膨胀等物理现象,并预测介观结构自组织和电化学性能的演化。

2.3 半固态液流电池器件研究进展

半固态液流电池拥有两种工作模式:静态模式和流动态模式。静态模式可以采用相对高固含量浆料,并制备超厚的电极以提高电池能量密度;流动模式下固液两相非牛顿流体电极在发生电化学反应的同时存在流动过程,其电化学性能还与流场相耦合。因此,半固态液流电池器件的设计与制备是一个较复杂的系统工程。

传统锂离子电池电极中的活性颗粒通过粘结剂相互联结形成了一个整体,电解液填充在固相孔隙之间。而半固态液流电池中固体颗粒悬浮在电解液中,活性颗粒具有对流、分散与再团聚等运动,固体颗粒之间的连通状态在不停的变化,电子传输是一个受限且复杂多变的过程。Chiang 等研究了悬浮电极的导电渗逾网络的构筑方法^[26, 27],通过优化反应器集流体与流体的界面,以及构筑润湿液体浸渍表面的集流体,达到降低了机械损耗并避免集流体与浆料中导电网络分离的目的。他们还开发了利用重力的无泵半固态液流电池^[28]。Koenig 等^[29]利用金属导线作为流体内部的电子链接网络。而 Wu^[30]利用碳毡作为三维集流体,开发了一种无碳添加剂的活性颗粒悬浮液,这种悬浮液流的流变特性因为没有碳添加剂而变得更加优异,适合用于流体电极。与传统均相液流电池体系不同,锂浆料液流电池中的悬浮浆料电极是一种颗粒浓度高、粘度高的非均相(固液)非牛顿流体,其具有稳定性差且流变性复杂等特点,在流动过程中更易产生流动压降、粘性耗散,从而会降低能量转换效率。为了提升浆料流动及其与电化学匹配,研究人员主要通过优化反应器结构的策略来均衡流场^[31],研究流动与电化学反应之间的协同机制以降低浆料泵送能耗,如静态浆料电池无流动过程即为零泵耗的极端情况等。前述研究表明电池反应器的结构优化设计非常重要,未来仍需要开展大量研究工作来推进半固态液流电池的应用。

隔膜作为半固态液流电池中重要且昂贵的关键部件之一,具有分隔正负极活性物质,选择性地允许特定的离子通过以形成导电回路的功能,同时需具

备电子绝缘^[32]。隔膜性能的好坏一般决定着电池的性能,包括比容量、效率和稳定性。为了满足电池系统的安全稳定运行,隔膜需要具备高离子电导率,低氧化还原活性物质渗透率,高机械稳定性和低溶胀性,同时优异的化学和电化学稳定性更是抑制副反应的前提,对系统稳定运行至关重要。

目前,常见的半固态液流电池隔膜研究分为离子交换膜、多孔膜、陶瓷膜和复合功能膜。不同体系中电解液的组成和隔膜结构产生不同离子传导机制。离子交换膜是一种典型的致密膜,根据所携带的电荷种类的不同又分为阳离子交换膜和阴离子交换膜,通常由有机聚合物制备而成,为增强稳定性,一般选用电子密度均匀分布的主链高分子聚合物。离子在其中可能通过表面机制、载体机制和格罗特斯机理传导^[33],其主要形式为相邻离子基团之间的离子交换、溶剂化形式的离子转运及离子跳跃。Nafion作为一种常见的阳离子交换膜,在水介质中具有的高化学稳定性和离子选择性使其广泛应用于水系液流电池中,但其极高的成本在一定程度上阻碍了更广泛的应用,同时在水系液流电池中化学稳定性和离子电导率显著降低,难以满足实际应用。应用于半固态液流电池中的多孔膜需具有足够高的通量和孔隙率,且合理控制孔径大小。在实际制备中多使用相转化法、静电纺丝及拉伸技术等。多孔膜具有尺寸效应,基于筛分原理对离子进行选择透过,离子在其中主要通过几纳米到几十纳米之间的孔径传导,将经历孔径入口的去溶剂化(或脱水)、孔径中的稳定及扩散过程^[34]。常见的多孔膜如 Celgard 2325 商业膜,多孔的结构可以实现高离子电导,但活性物质的高渗透率问题同样存在。陶瓷膜如 NASICON 型离子导电陶瓷,离子传导通过三维连接的空位及空位之间的离子实现^[35],与晶格内的空位浓度息息相关。随着研究的深入,陶瓷膜逐渐出现在半固态液流系统中,虽然较高的离子电导率使其拥有巨大的潜力,但易碎和高成本的重要问题仍亟待解决。正因单一结构的隔膜无法完全满足半固态液流体系中的要求,所以复合功能膜应运而生,将是未来研究的重点,制备陶瓷离子交换膜或多孔离子交换膜,兼具优点实现最大化。

3 半固态液流储能电池技术研究挑战与关键科学问题

3.1 研究挑战

近年来,科研人员主要通过提高活性物质的溶

解度来提高液流电池的能量密度,但是受限于电解液黏度增加导致电解液流动性变差的问题,如何保证液流电池电解液良好流动性基础上提高其能量密度是目前发展半固态液流电池的主要挑战。

如同传统锂离子电池一样,氧化还原活性材料和离子交换膜是半固态液流电池的关键主材。因此,需要选择合适电位的活性物质保证体系具有优异的电化学稳定性。除了材料开发设计外,半固态液流电池的电池结构工程方面的优化设计也非常重要。应当选择具有高离子电导率、高选择性、高化学稳定性和能够在长时间工作条件下仍保持机械稳定性的离子交换膜,来避免活性物质穿梭和自放电,从而提高半固态液流电池的功率密度和循环寿命。固体活性颗粒的形状、尺寸和孔隙度亦是决定电池性能的关键因素。因此,对储液罐进行设计和优化也是必不可少的,从固体储能材料的放置方式,到电解液的流动通道和流速设计都是日后的重点研究方向,仍需要开展大量工作推进半固态液流电池的应用。同时,半固态液流电池模拟研究尚处于初步发展阶段,综合多尺度、深入研究流动电极中的动力学和传质现象,以实现相关尺度上的优化,将有助于提高半固态液流电池综合性能。

3.2 关键科学问题

针对半固态液流电池性能的研究挑战,半固态液流电池亟需解决电化学反应动力学复杂、多相流体复杂及能量密度低的关键科学问题。

3.2.1 高固液比高流变性锂浆料的构筑

锂浆料电池的电极浆料是由固体电极活性材料颗粒和导电碳与电解液混合组成的电极悬浮液,大规模储能的迫切需求驱使研究者们去探索更适合于高能密度液流电池的活性材料。针对固体负荷增加导致的高粘度甚至堵塞反应器的关键科学问题,浆料电池体系是一种非均质的多相“颗粒流”,流体行为复杂,多为非牛顿流体,通过优化悬浮颗粒之间的相互作用可以达到缓解浆料高粘度的问题。浆料电极组成直接决定电池的 electrochemical 性能,如导电剂构筑的导电网络决定活性物质利用率、倍率性能及浆料稳定性,活性物质决定电池的能量密度等,因此,探索锂浆料电极各组分的作用机制和调控、构筑具有高稳定性高比能的锂浆料电极是研发新型锂浆料储能电池系统的根本。通过导电剂与活性物质复合的方法,设计得到高性能复合电极浆料,实现高能量密度半固态液流电池器件,进而

得到高性能半固态液流电池。

3.2.2 电极浆料多尺度结构与电子/离子传递机制

不同于传统锂离子电池, 锂浆料电池的各组分材料悬浮在电解液中, 导电剂构筑的三维网络与极板共同构成集流体, 在极大地增加有效电荷转移面积与电极材料与电解液的反应界面的同时也给浆料体系增加了动态变化性, 因此明确浆料电池体系中材料及界面结构的演变规律将为调控锂浆料电池电化学性能提供理论基础, 是半固态液流电池发展的关键科学问题。关于半固态液流电池电化学反应动力学研究, 采用建模和仿真分析的方法, 探索半固态液流电池完整的电化学反应动力学模型, 从电化学与流体力学原理的角度研究电池内部的电荷转移与离子传输, 指导半固态液流电池材料体系的优化与设计, 精准预测半固态液流电池的电化学性能。同时, 通过先进的原位表征手段, 实验验证活性材料表面 SEI 膜和浆料—集流体界面的生成机制和微观规律。

3.2.3 电池单体流动—电化学反应匹配规律

优化半固态液流电池反应器的结构设计和工艺, 是半固态液流电池的关键科学问题之一。同时半固态液流电池在高低温、长时间运行条件下的性能衰减和失效机制亦是半固态液流电池关键的科学问题。根据电池荷电状态(State of Charge, SOC)和平衡电势的函数关系, 在 MATLAB/Simulink 软件中搭建具有较高精度的锂浆料电池的瞬态三维模型, 分别研究其电流密度随流道的分布情况, 以及 SOC 可以达到的最大值。设计流道的尺寸参数, 对流道的纵横比、宽度和高度进行优化, 通过观察模拟电压与充放电时间的关系, 来研究流道结构尺寸对电池性能的影响。探索新型锂浆料电池体系结构, 提出锂浆料电池体系优化的新策略和理论模型。根据理论模拟, 设计新的电池结构, 结合电化学测试研究器件充放电动力学过程与反应器流场及电场变化的耦合规律, 理解电池结构与器件性能的构效关系, 为构建锂浆料电池系统提供理论指导和技术支持。

4 半固态液流储能电池技术研究建议

4.1 新型浆料构筑

浆料电极的组成(活性物质、导电剂及电解液)直接决定电池的电化学性能。新型浆料的创制对于实现高比能、高流变性、高电导性、长循环稳定性的

半固态液流电池意义重大。目前, 半固态液流电池的活性材料大部分为现有锂离子电池体系活性材料, 合成设计新型的高比容量活性物质分子、开发硅碳材料可以拓展半固态液流电池关键电极材料范围。同时, 选择导电性好、分散性高的导电复合剂构筑三维导电网络, 优化浆料中导电剂的含量提高浆料中电子传输能力和离子传输能力, 进而提高半固态液流电池的性能及稳定性。

4.2 高效电池反应器创制

半固态液流电池以悬浮的固体物质浆料为活性材料, 但由于浆料的流动性差, 有很多工程上的问题亟需解决。其中关键科学与技术难点包括: (1) 器件内电荷传递网络的构筑; (2) 组件之间界面的兼容性, 例如集流体与浆料态电极界面电子传导和流动能量损耗之间的平衡, 以及隔膜与浆料的相互作用; (3) 浆料在器件内流动的稳定性和均匀性及其与电化学反应的协同。构筑新型的反应器应充分考虑器件内电荷传递网络的构筑, 同时考虑集流体、浆料、隔膜等各组件之间的相容性, 优化反应器中集流体、浆料界面, 使得浆料可以在器件内稳定、均匀地流动。构筑新型反应器可以优化电池内部结构, 简化电池制备工艺, 提高电池能效, 保证活性材料自身电化学活性的充分发挥。

4.3 揭示反应—流动—传递耦合机制

半固态液流电池中各组分材料悬浮在电解液中的浆料体系增加了其动态变化性, 明确浆料电池体系中材料及界面结构的演变规律将为调控锂浆料电池电化学性能提供理论基础。基于半固态液流电池的反应—流动—传递耦合机制研究, 准确和全面地了解固相电子和液相离子传输路径及充放电过程的材料结构演变规律, 建立锂浆料电池体系电荷传输的系统分析方法, 获得电子传递、离子扩散性质和电荷空间分布与储能机制的关联, 对于提高半固态液流电池的性能及安全性提供帮助。同时对半固态液流电池的反应—流动—传递耦合机制的系统研究, 可获得复杂体系中的新理论, 促进规模储能技术的发展。

4.4 发展模拟仿真技术

半固态液流电池作为一种新型的大规模储能技术, 其具有成本低廉、能量密度高、电压窗口宽等优点。但由于实验的时间及材料成本高昂, 以模拟手段深入探究其工作原理、考察电池各项性能将会显著提高研发效率。在之前的研究中主要针对锂浆料体系下的模拟仿真工作, 局限在某些特定的视角, 做

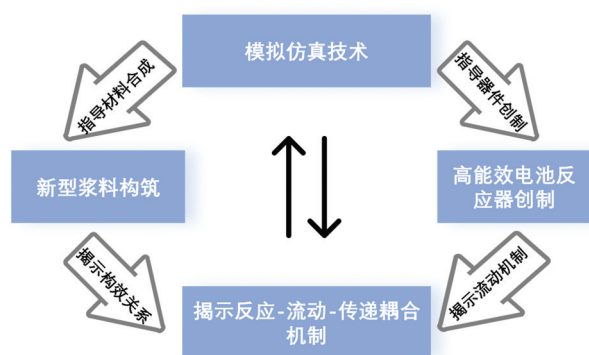


图4 未来半固态液流电池储能技术研究建议关系图。

了过多的简化,对半固态液流电池的描述准确度有待进一步提升。与其它液流电池有所不同,半固态液流电池体系是一种非均质的多相“颗粒流”,流体行为复杂,多为非牛顿流体,最关键的问题在于充放电过程中活性物质颗粒也随电解液一起运动,如何用数理方程去建模描述活性颗粒在随多相流运动中同时伴有充放电反应,这是一个前人未能解决的课题,对于半固态液流电池而言,探索更多的方法模拟电池的充放电行为,能量损失机制和设计条件优化的仿真模型,来深入理解探究半固态液流电池,对于促进其成功应用十分有必要。

5 展 望

相对于均相液流电池体系,半固态液流电池除具有较高能量密度外,还具有丰富的科学内涵需深入挖掘。近年来出现了多种新型半固态液流电池技术,如2019年Yan等人^[14]报道的基于全聚合物浆料液流电池,该电池可以不受限于材料的溶解度,有利于不溶性氧化还原活性材料的应用。Narayanan等人^[36]开发出了一种低成本水系二氧化锰半固态电极液流电池,其成本低于锂离子电池以及钒液流电池成本。Wei等人^[37]构建了一种固态锂浆料电池并采用了高盐水溶液作电解液、低成本的商业透析膜为分离膜,该锂浆料电池循环寿命长、安全性高、成本低。Zhang等人^[38]提出了有机多重氧化还原半固态—液态悬浮液的概念,采用液相和固相的有机混合材料构建了高性能、低成本的有机—锂混合液流电池。Francesca等人^[39]将Li/O₂电池应用到半固态液流电池中,实现了高能量密度与灵活拓展架构相结合的优点。这些电池新体系的出现为研发变革型储能技术提供新的启示。

为了提高半固态液流电池的能量密度和系统能

效,需要着重研究以下几个关键科学问题:创制具有高比能、高流变特性的浆料;液流反应器的结构设计及工艺优化;深入研究半固态液流电池中电化学性能、储能机制、反应—流动—传递耦合机制。具体如下:

(1) 具有高效导电网络的高比能浆料构筑。浆料体系内不含导电剂,仅靠导电剂维系的导电剂网络将活性物质与集流体桥接起来以进行电子传输。目前导电网络的构筑仅采用机械混合的方法将导电剂与活性物质混匀,二者接触较差,尤其在流动模式下,流速的冲击使得体系内的导电网络持续变化,导电剂与活性物质的接触不稳定,使得电子传输受到阻碍。将常用导电剂与活性物质复合可在一定程度上解决上述问题。此外,生物质碳来源丰富、网络结构多变,也可作为复合对象加以考虑。

(2) 液流反应器的结构设计及工艺优化。目前市场上还未出现半固态液流电池专用反应器,流通最多的只是全矾液流电池的反应器,即叠片式反应器。应用于半固态液流电池,往往出现电解液挥发严重、堵塞等问题,严重影响电池的循环寿命。因此,亟需设计一款密封良好且耐腐蚀的反应器。浓浆料软包省却了涂布、烘干等一系列繁琐工艺,大大节约了成本。与厚极片相比,浓浆料将导电剂、电解液与活性物质直接混合,规避了锂离子传输限制的问题,因而具有很大的应用前景,研究浓浆料软包的工艺优化亦可作为未来的重点研究方向。

(3) 采用建模和仿真分析的方法,探索浆料电极的微观演变机制。浆料电极作为固体颗粒和液体电解质的混合物,比多孔电极和流动电极更加复杂。目前的研究大多集中在宏观性质上,对微观机理(特别是流动过程中)的研究较少。到目前为止,学者们已经尝试采用数学建模和仿真的方法来研究浆料电极在静态或间歇模式下的微观行为。虽然流速、电流密度、流动方式等对浆料电极的设计具有重要意义,但它们对浆料微观演变的影响较少报道。因此,需要对浆料电极的微观演变机制进行数学建模和仿真。

参 考 文 献

- [1] Jacobson MZ, Delucchi MA. Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials. *Energy Policy*, 2011, 39(3): 1154—1169.

- [2] Li B, Liu J. Progress and directions in low-cost redox-flow batteries for large-scale energy storage. *National Science Review*, 2017, 4(1): 91—105.
- [3] Noack J, Roznyatovskaya N, Herr T, et al. The chemistry of redox-flow batteries. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2015, 54(34): 9776—9809.
- [4] Ke XY, Prah J, Alexander JID, et al. Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(23): 8721—8743.
- [5] Duduta M, Ho B, Wood VC, et al. Semi-solid lithium rechargeable flow battery. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4): 511—516.
- [6] Hatzell KB, Boota M, Gogotsi Y. Materials for suspension (semi-solid) electrodes for energy and water technologies. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(23): 8664—8687.
- [7] Su YS, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nature Communications*, 2012, 3(1): 1166.
- [8] Yang Y, Zheng GY, Cui Y. A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1552—1558.
- [9] Chen HN, Zou QL, Liang ZJ, et al. Sulphur-impregnated flow cathode to enable high-energy-density lithium flow batteries. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 5877.
- [10] Wang Q, Zakeeruddin SM, Wang DY, et al. Redox targeting of insulating electrode materials: a new approach to high-energy-density batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(48): 8197—8200.
- [11] Jia CK, Pan F, Zhu YG, et al. High-energy density nonaqueous all redox flow lithium battery enabled with a polymeric membrane. *Science Advances*, 2015, 1(10): e1500886.
- [12] Zhang FF, Huang SP, Wang X, et al. Redox-targeted catalysis for vanadium redox-flow batteries. *Nano Energy*, 2018, 52: 292—299.
- [13] Ye JY, Xia L, Wu C, et al. Redox targeting-based flow batteries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(44): 443001.
- [14] Yan W, Wang CX, Tian JQ, et al. All-polymer particulate slurry batteries. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2513.
- [15] Liu YZ, Wen GH, Liang JC, et al. Aqueous colloid flow batteries based on redox-reversible polyoxometalate clusters and size-exclusive membranes. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(1): 387—397.
- [16] Pan MG, Gao LZ, Liang JC, et al. Reversible redox chemistry in pyrrolidinium-based TEMPO radical and extended viologen for high-voltage and long-life aqueous redox flow batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(13): 2103478. [LinkOut]
- [17] Wang CX, Yang Z, Yu B, et al. Alkaline soluble 1, 3, 5, 7-tetrahydroxyanthraquinone with high reversibility as anolyte for aqueous redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 2022, 524: 231001.
- [18] Brunini VE, Chiang YM, Carter WC. Modeling the hydrodynamic and electrochemical efficiency of semi-solid flow batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 301—307.
- [19] Li Z, Smith KC, Dong YJ, et al. Aqueous semi-solid flow cell: demonstration and analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(38): 15833—15839.
- [20] Smith KC, Brunini VE, Dong YJ, et al. Electroactive-zone extension in flow-battery stacks. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 460—469.
- [21] Smith KC, Chiang YM, Craig Carter W. Maximizing energetic efficiency in flow batteries utilizing non-Newtonian fluids. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(4): A486—A496.
- [22] Chayambuka K, Fransaeer J, Dominguez-Benetton X. Modeling and design of semi-solid flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2019, 434: 226740.
- [23] Yang K, Xiong SP, Zhang HT. A comprehensive 3D multi-physics coupled simulation model of slurry redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2022, 531: 231315.
- [24] Doyle M, Fuller TF, Newman J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(6): 1526—1533.
- [25] Shukla G, Del Olmo Diaz D, Thangavel V, et al. Self-organization of electroactive suspensions in discharging slurry batteries: a mesoscale modeling investigation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 17882—17889.
- [26] Fan FY, Woodford WH, Li Z, et al. Polysulfide flow batteries enabled by percolating nanoscale conductor networks. *Nano Letters*, 2014, 14(4): 2210—2218.
- [27] Wei TS, Fan FY, Helal A, et al. Colloidal suspensions: biphasic electrode suspensions for Li-ion semi-solid flow cells with high energy density, fast charge transport, and low-dissipation flow (adv. energy mater. 15/2015). *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(15): 1500535.

- [28] Chen XW, Hopkins BJ, Helal A, et al. A low-dissipation, pumpless, gravity-induced flow battery. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5): 1760—1770.
- [29] Qi ZX, Liu AL, Koenig GM. Carbon-free solid dispersion LiCoO₂ redox couple characterization and electrochemical evaluation for all solid dispersion redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 91—99.
- [30] Chen HN, Liu Y, Zhang XF, et al. Single-component slurry based lithium-ion flow battery with 3D current collectors. *Journal of Power Sources*, 2021, 485: 229319.
- [31] Percin K, Zoellner O, Rall D, et al. A tubular electrochemical reactor for slurry electrodes. *ChemElectroChem*, 2020, 7(12): 2665—2671.
- [32] Yuan ZZ, Zhang HM, Li XF. Ion conducting membranes for aqueous flow battery systems. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2018, 54(55): 7570—7588.
- [33] Peckham TJ, Holdercroft S. Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes. *Advanced Materials*, 2010, 22(42): 4667—4690.
- [34] Zhou XC, Wang ZX, Epsztein R, et al. Intrapore energy barriers govern ion transport and selectivity of desalination membranes. *Science Advances*, 2020, 6(48): eabd9045.
- [35] Monchak M, Hupfer T, Senyshyn A, et al. Lithium diffusion pathway in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) superionic conductor. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(6): 2941—2945.
- [36] Narayanan TM, Zhu Yun Guang, Gençer E, et al. Low-cost Manganese dioxide semi-solid electrode for flow batteries. *Joule*, 2021, 5(11): 2934—2954.
- [37] Wei J, Zhang PB, Liu YZ, et al. Hypersaline aqueous lithium-ion slurry flow batteries. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(2): 862—870.
- [38] Zhang XF, Zhang PY, Chen HN. Organic multiple redox semi-solid-liquid suspension for Li-based hybrid flow battery. *ChemSusChem*, 2021, 14(8): 1913—1920.
- [39] Soavi F, Brilloni A, De Giorgio F, et al. Semi-solid lithium/oxygen flow battery: an emerging, high-energy technology. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2022, 37: 100835.

Research Progress of Novel Semi-solid Redox Flow Battery Techniques

Jie Yan¹ Shanshan Pan¹ Wenhao Fang¹ Xiangkun Wu¹
Ruji Wang¹ Chuankun Jia² Haitao Zhang^{1*}

1. *Institutes of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*

2. *Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114*

Abstract Developing large-scale energy storage technologies is critically important to accelerate the efficient and scalable utilization of renewable energy resources and ensure the energy security of China. Semi-solid redox flow batteries are regarded as one of the most promising energy storage devices because of their stability and design flexibility of decoupling power and energy density. This paper will summary the research progress and challenges, prospects the development in the future of semi-solid redox flow battery energy storage technologies.

Keywords energy storage technology; slurry flow battery; semi-solid redox flow; battery devices; numerical simulation

(责任编辑 姜钧译)

* Corresponding author, Email: htzhang@ipe. ac. cn