

· 知识介绍 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201707007

www.dxhx.pku.edu.cn

TEMPO 及其衍生物在有机液流电池体系中的应用

刘静嘉 张宇婷 蔡辉宇 杨娟*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 氧化还原液流电池是一类循环效率高、性质可调控的拥有广阔前景的储能体系。相比无机液流电池体系, 以 TEMPO 及其衍生物作为氧化还原活性材料的有机液流电池, 具有成本较低、电压较高、可逆性好、结构可调等优势。本文综述了以 TEMPO 及其衍生物作为氧化还原活性材料的有机液流电池的研究进展, 介绍了相关的实验方法、提出了未来的研究方向。

关键词: TEMPO; 有机液流电池; 电化学; 储能体系; 有机氧化还原活性物质
中图分类号: G64; O6

TEMPO and Its Derivatives in Organic Redox-Flow Batteries

LIU Jing-Jia ZHANG Yu-Ting CAI Hui-Yu YANG Juan*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Redox-flow batteries (RFBs) are promising candidates for sustainable energy storage systems. Compared to traditional inorganic RFBs, TEMPO-based RFBs is more advantageous in low cost, high voltage, excellent reversibility and tunable redox-active material structure. In this article, we review the research progress of RFBs using TEMPO and its derivatives as redox-active materials, introduce the related experimental methods and propose the plausible directions for future research.

Key Words: TEMPO; Organic redox-flow battery; Electrochemistry; Energy-storage system; Organic redox-active material

由于化石能源的日渐枯竭和其本身带来的环境问题, 发展新能源发电意义重大。风能和太阳能目前被利用最广, 但它们本身具有不连续性, 不同时段的发电量差异较大, 对已有电网造成了巨大考验。为了解决这种峰谷差异, 还需要寻找低成本的电能储存系统。目前已被研究的储能系统包括直接储存电能的电容器和通过能量转化间接储能的飞轮(动能)、压缩空气(势能)和电池(化学能)等^[1]。而化学电池具有环境友好、循环效率高、性质可调控等优点, 是一种理想的储能介质。在化学电池中, 锂离子电池、钠硫电池、氧化还原液流电池(Redox-Flow Batteries, RFBs)都能够用于大规模储能^[2]。其中氧化还原液流电池规模可调、响应迅速, 在较广泛的工作电源和放电时间范围下都适用, 适合作为辅助新能源发电的储能系统^[3]。按照正负极氧化还原活性材料(Redox-Active Materials)是否完全溶于电解液, 氧化还原液流电池可分为全液体液流电池(All-Liquid RFBs)和混合液流电池(Hybrid-Flow Batteries, HFBs); 按照电池是否使用了有机氧化还原活性材料, 又可分为无机氧化还原液流电池和有机氧化还原液流电池。在日益扩大的电力储存需求的驱动下, 科学家们正不断探索和发展新的氧化还原液流电池体系。

*通讯作者, Email: yang_juan@pku.edu.cn

1 基本原理

全液体液流电池的主要组成部分是一个化学电池和两个电解质储罐(图 1a)^[4], 电解质溶液通过泵运在这两个部分之间循环流动, 其中化学电池部分包括两个电极和一个隔离装置。与一般意义的电池不同, 全液体液流电池的正负极氧化还原活性材料是溶解在电解液中的。氧化还原活性材料与电极的分离, 使液流电池具有了功率和能量设计独立、无自放电反应、无热失效问题等优势。隔离装置(通常是选择性透过膜)在允许支持电解质(Supporting Electrolyte)透过的同时, 将氧化还原活性材料隔离开来。

混合液流电池中有至少一个氧化还原电对存在非液态的氧化或还原状态。当电池在充电或放电时, 电极上有固态氧化还原活性物质出现时, 称为沉积型混合液流电池(图 1b); 在一极有气态氧化还原活性物质出现时, 称为金属-空气混合液流电池; 在电解液中有固体出现时, 称为半固体混合液流电池^[5]。

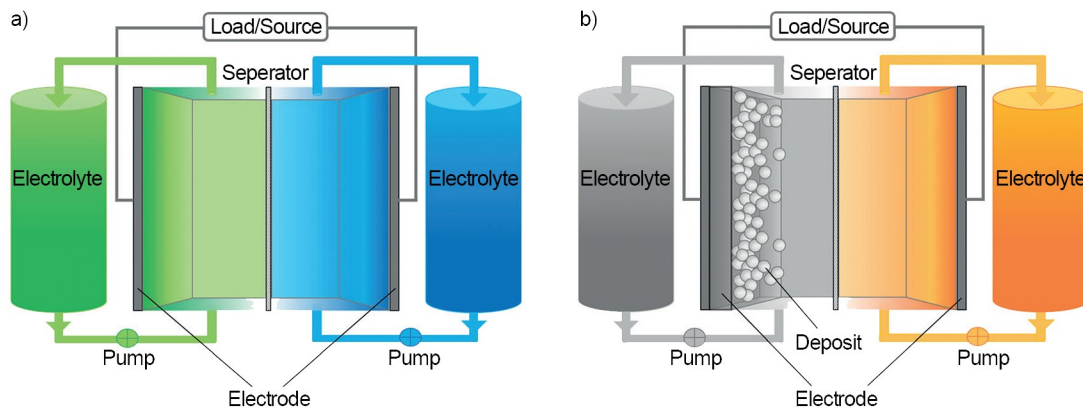


图1 全液体液流电池(a)和沉积型混合液流电池(b)的组成示意图^[4]

液流电池的电化学性能可以从一些物理量体现, 包括电容量(C)、能量密度(E)、电流密度(J)、功率密度(P)、库伦效率(η_c)、电压效率(η_v)和能量效率(η_e)^[4]。电容量表示一定量的电解质中所能储存的电荷量, 单位为 $\text{Ah} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$C = \frac{m \times n \times F}{M \times V} \quad (1)$$

其中 m 为活性物的质量, M 为活性物的摩尔质量, n 是反应的电子转移数, V 是电解液的体积, F 是法拉第常数。电池的能量密度是电容量与电池电动势(U)的乘积, 单位为 $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$E = C \times U \quad (2)$$

电流密度对充放电时间有很大影响, 与化学电池的隔膜面积等因素有关, 单位是 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电流密度再乘以电压即可得到功率密度, 单位是 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。库伦效率指同一循环过程中电池充放电电量之比:

$$\eta_c = \frac{Q_D}{Q_C} \quad (3)$$

其中 η_c 为电池效率, Q 为电池电量, 下标 C 代表充电过程, D 代表放电过程。 $\eta_c < 99\%$ 意味着活性材料或电解液有明显的副反应发生。电压效率是恒流下平均放电电压与平均充电电压的比值:

$$\eta_v = \frac{\frac{\int_0^{T_D} E_D(t) dt}{T_D}}{\frac{\int_0^{T_C} E_C(t) dt}{T_C}} = \frac{\bar{E}_D}{\bar{E}_C} \quad (4)$$

库伦效率和电压效率都是衡量液流电池电化学性能的重要指标, 二者的乘积即能量效率:

$$\eta_E = \eta_C \times \eta_V \quad (5)$$

它是充入电池的能量与电池储存的能量的量度。一般液流电池的能量效率在 50% – 90% 之间^[4], 取决于电流效率和材料的性能。

液流电池的性能与参与电极反应的氧化还原电对的性质密切相关, 根据氧化还原电对的类型, 可以分为无机氧化还原电对和有机氧化还原电对。一般来说, 液流电池的理想氧化还原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、电对间的电位差大等特点。

2 无机氧化还原液流电池

传统的液流电池以无机体系为主。1949 年, Kangro^[6]在专利中首次提出了利用溶解的正负极活性材料的氧化还原反应来储存电能的设想。但由于那时选择性透过装置不能达到要求, 直到上世纪 80 年代, Skyllas-Kazacos 等^[7]才发展了现在被广泛研究和应用的基于钒的液流电池。

2.1 无机全液液流电池

全钒液流电池(All-Vanadium RFB, VRFB)是目前技术相对成熟、最接近商业化的全液液流电池体系, 工作电压为 1.25 V。V^{IV}在硫酸中较低的溶解度(9 mol·L⁻¹ H₂SO₄中溶解度为 0.26 mol·L⁻¹)和 V^V与温度呈负相关的溶解度(50 °C 以上仅 2 mol·L⁻¹)极大地限制了电池的能量密度和工作温度区间, 是全钒液流电池的一个重要瓶颈。利用硫酸和盐酸的混合溶液作为支持电解质可改善这一状况^[8]。全钒液流电池的另一瓶颈是 V^V/V^{IV}电对反应较复杂且速率稍慢^[9], 需要进行催化剂的研发和正极的改性。



铁铬体系^[10]、铁钛体系^[10]、钒溴体系^[7]、多硫化钠-溴体系^[7]等也是常见的全液液流电池体系, 但它们或多或少地存在反应可逆性差、速率慢、易发生正负极活性物质的交叉污染等问题^[5,11]。一些研究者以无机电对为基础, 构造了非水体系下的全液液流电池^[12,13], 试图打破水的电化学窗口, 并以有机配体增加无机氧化还原活性材料的稳定性和溶解度。然而较高的成本、较低的导电性和安全性制约着它们的实际应用^[11]。

2.2 无机混合液流电池

锌溴液流电池是一种经典的沉积型混合液流电池^[14]。电池电压为 1.67 V, 电解液为溴化锌、溴等。溴具有剧毒性和腐蚀性, 为减小溴的蒸气压, 需要向电解液中加入溴化季铵盐、十二烷基磺酸钠^[15]。如何提高 Zn 的循环利用率是锌溴液流电池中亟待解决的问题^[11,16]。



锌铈电池具有较高(2.4 V)的开路电压和~90%的库仑效率^[17,18], 但可逆性较差, 在低电流密度下易发生析氢反应^[19], 而且铈的价格较高。



全铁电池的开路电压为 1.2 V, 无交叉污染问题, 但高浓度 FeCl₂-FeCl₃体系电阻较大, 析氢反应会带来低能量效率和沉淀问题^[20]。



常见的沉积型混合液流电池还有铜-二氧化铅电池、全铅电池、全铜电池等。

金属-空气混合液流电池利用空气中的氧气和水作为活性物质, 减少了金属的用量, 节约了成

本, 典型代表有钒氧电池、锌氧电池等。如何实现氧电极的高效可逆充放电, 避免酸气腐蚀、交叉污染和电极腐蚀, 是这一类电池面临的技术难题^[5,11]。

为避免沉积型混合液流电池容量较低、高电流密度下易产生枝晶等问题, Chiang等^[21]提出了一种新型混合液流电池的设计, 即半固体液流电池。该电池使用可流动的导电悬浊液作为电解液, 其结构设计全液体液流电池基本相同(图2), 但由于能量储存在固相中, 能量密度比传统的液流电池高, 达几十至两百 $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这类电池拥有广阔前景, 同时也面临高能量密度氧化还原活性材料的开发、高黏度下较高的泵送损失, 以及如何调整正负极的比例和流速以维持高的循环效率等问题^[5]。

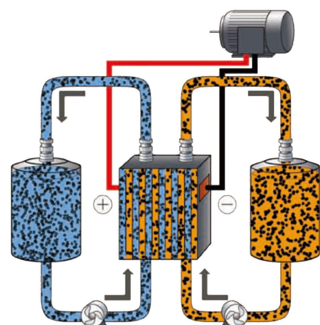


图2 半固体液流电池示意图^[21]

3 有机氧化还原液流电池

近年来, 应用有机氧化还原活性材料的液流电池的报道在不断增加。许多有机分子需要有机溶剂的电解液, 而有机溶剂的电化学稳定性和可以耐受的电势范围都好于水等质子溶剂, 这样可以通过提高工作电压来提高电池的能量密度。但是, 有机溶剂中较低的离子电导限制了电流密度。而对于那些可溶于水的电解质, 用水作为溶剂可以达到较高的电流密度但电势范围会受到限制。

已被研究的有机储能材料包括NO自由基类化合物、羰基化合物、有机含硫化合物等(图3)。它们至少有两个稳定的、可通过电化学可逆过程互相转化的氧化态。这些化合物可以通过有机合成来得到, 合成原料都是石油化工产品, 因此成本得到了控制, 而且有机原料的取得基本不受矿产天然分布的影响。此外, 有机化合物的灵活可变性是应用有机储能材料最大的亮点, 其溶解度、化学可逆性、还原电势这些与电池性能密切相关的性质都可以通过结构的修饰来进行调整。在环境友好方面, 有机活性材料也有着不可忽视的优势, 与全钒电解质相比, 不需要使用强腐蚀性的酸性条件^[4]。

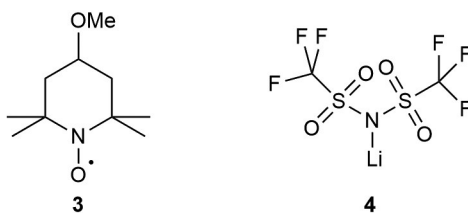
4 TEMPO及其衍生物液流电池

2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO) **1** 是一种稳定的杂环氮氧化物自由基, 4个邻位甲基带来的位阻避免了二聚物的形成。该自由基可以发生可逆的单电子氧化过程, 如图4所示。在应用于液流电池之前, TEMPO在有机化学中作为氧化反应的中间体已经被广泛研究^[22], 将TEMPO基本结构连接在聚合物上的衍生物也已作为可逆锂电池的电极材料被研究^[23]。基于这一基本结构和相应的氧化还原电对, 科学家们发展了许多不同种类的新体系。本文将按照参与两极电极反应的电对类型从有机-无机到有机-有机、从小分子衍生物到聚合物的顺序介绍TEMPO及其衍生物在液流电池中的应用。

4.1 有机-无机氧化还原电对的液流电池

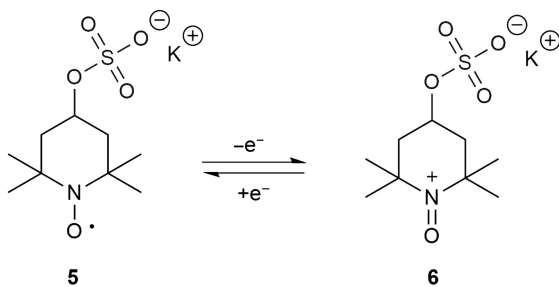
4.1.1 低分子量有机-无机氧化还原电对

2014年, Wei等^[24]报道了一种锂混合液流电池, 在其中TEMPO用作有机活性材料。以 LiPF_6 为导电盐, 碳酸乙烯酯/碳酸丙烯酯/碳酸甲乙酯为溶剂。在实验中, 锂箔和石墨毡作阳极, 聚乙烯多孔

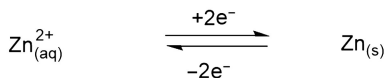
图5 Takechi等选用的TEMPO衍生物和支持电解质^[25]

2017年, Winsberg等^[26]报道了一种水溶液体系中TEMPO衍生物**5**和锌组成的混合液流电池体系,其电极反应如图6所示。他们在先前报道的基于TEMPO聚合物-锌的电池体系基础上进行了改进,利用修饰的有机小分子来增大电流密度和能量密度。他们选择了TEMPO-4-硫酸钾盐,通过引入硫酸根增大TEMPO衍生物在水溶液中的溶解度。这种活性材料可以通过TEMPO-OH与浓硫酸的一步反应得到酸型,再通过 KHCO_3 中和直接制成钾盐。这种制备上的简便为该电池体系的规模化打下了基础。在室温和空气存在的条件下, Winsberg等测试了在锌作阳极、利用fumasep F-930-RFD阳离子交换膜作隔离材料时, **5**与三种不同配比的 $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ 电解液构成的电池的表现。在 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **5**、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl_2 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 的条件下,在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下,达到充电电压1.7 V,放电电压1.5 V,理论容量 $16.0 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$,理论能量密度 $14.4 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在更高浓度下,容量达 $26.7 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$,电流密度可达 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,能够达到传统 Zn/Br_2 体系的水平,最高 $20.4 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 的能量密度也超过了所有水溶液体系中的有机-无机氧化还原电对,能够达到全钒电池的水平。该体系具有成为规模化、廉价液流电池体系的潜力。但是该电池在降低电池内阻、电解液优化上还需要进一步改进。

Positive electrode:



Negative electrode:

图6 Winsberg等构建的混合液流电池体系的电极反应^[26]

4.1.2 聚合物有机-无机氧化还原电对

氧化还原液流电池经常需要使用昂贵的Nafion离子交换膜。通过应用分子量足够大的,具有线性、星形、超支化或环状结构的多聚物代替小分子,就可以使用更经济、对尺度敏感的透析膜和微孔材料作为隔离材料,从而降低选择性透过膜的成本^[27-29]。

2014年, Sukegawa等^[30]报道了一种TEMPO取代的刷状聚合物,其尺度适于作为潜在的液流电池阴极材料。通常在相对分子质量相同时,刷状分子比线性分子具有更低的黏度;此外,刷状分子性质可调节性更强,比如通过调节主链与支链之间的长度关系可以调节其性质。该小组用grafting-through方法合成了目标化合物**7**(PNB-g-PTMA)。以 AgCl/Ag 作为参照电极,使用了 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **7**与

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸四丁基铵盐作为支持电解质溶解在碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯中, 电压达到 1.0 V 。该聚合物的设计考虑到了液流电池中很重要的黏度问题, 但是溶解度还需提高以获得更大的能量密度。这种在纳米尺度和微观尺度之间的大分子设计为氧化还原活性纳米材料的应用提供了借鉴。

2016年, Winsberg 等^[28]报道了一种 TEMPO 聚合物/锌的混合液流电池体系。该体系的设计参照了该小组在 2015 年发展的全有机聚合物氧化还原电对, 综合了大分子电极材料和锌作阳极的优点, 利用廉价易得的大分子有机活性物质和尺度选择性膜, 不仅解决了锌-溴体系腐蚀性和环境污染的问题, 还降低了成本。该团队研究了三种大分子聚合物, 一种 $\text{P}(\text{TMA-co-METAC})$ **8** 和两种不同单体-共聚单体配比的 $\text{P}(\text{TMA-co-PEGMA})$ **9** (图 7)。(TMA = TEMPO methacrylate, METAC = [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride, PEGMA = poly-(ethylene glycol) methacrylate) 并且分别使用了有机碳酸酯和水溶剂^[27], 以渗析膜作为隔离材料, 锌箔作为阳极材料, $\text{P}(\text{TMA-co-PEGMA})$ 作为阴极材料, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯溶剂中作为电解液。在实验中, 经 500 个稳定的充放电循环, 电池容量只有很少的降低。实验应用的电流密度范围为 $0.5\text{--}4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能量效率随电流密度的升高而降低。该体系最大容量可以达到 $6.1 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在水电解液体系中体系可以达到更高的电流密度。以 $\text{P}(\text{TMA-co-METAC})$ 作为阴极活性材料, 支持电解质采用 $0.71 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 和 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$, 电流密度可以达到 $12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能量密度可以达到 $1.9 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当采用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ 与 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 作为支持电解质时, 电流密度可达到 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能量密度 $4.1 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。更值得一提的是, 利用高的析氢超电势, 该工作前所未有地将水溶液的最大耐受电压从 1.3 V 增加到了 2.0 V , 使水溶液中该电池的开路电压达到了 1.7 V 。在随后的研究中, 该团队研究了利用含 TEMPO 结构单元的核冠胶束(core-corona micelles)作为阴极活性材料^[28]。这种特殊结构的大分子相比于线性分子能更有效地降低电解液的黏度。如图 7 所示, 该实验采用 PTMA63-*b*-PS35 **10** 作为阴极活性材料, Zn/Zn^{2+} 电对作为阳极活性材料, 溶剂为碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸二乙酯, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为支持电解质。可以应用的电流密度在 $0.2\text{--}5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电流密度可以达到 $0.8 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

聚合物有机-无机氧化还原电对有很大的发展潜力, 但是如何继续增大溶解度, 减小电解液黏度等仍待进一步研究。

4.2 有机-有机氧化还原电对的液流电池

4.2.1 对称的两性有机氧化还原电对

在正负极采用不同电解质的液流电池中, 部分正负极材料跨膜到达了另一侧会导致电池电容量缓

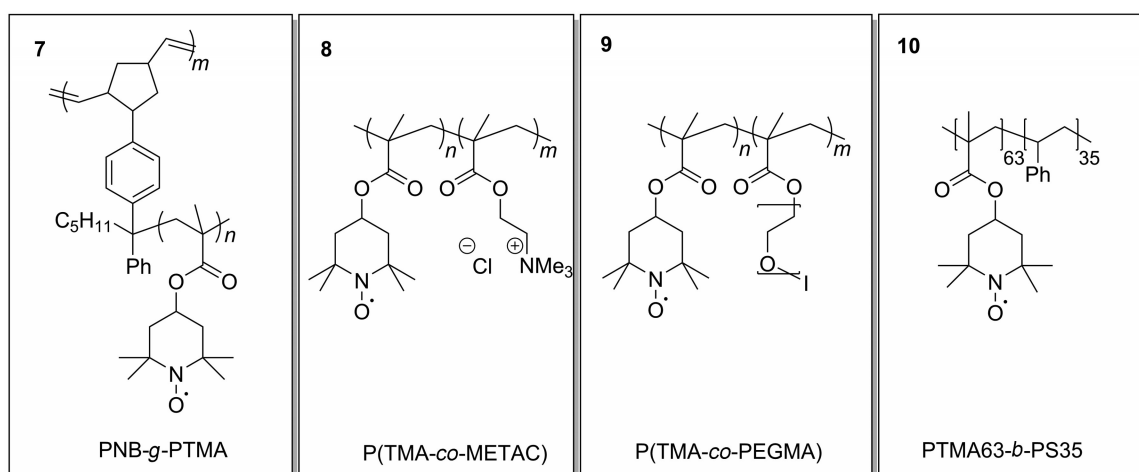


图 7 一些具有氧化还原活性的聚合物的结构^[27,28,30,31]

慢下降, 而使用对称(即正负两极放电后得到相同的产物)的体系则不会面临这种问题。也正因为如此, 钒液流电池才具有好于其他体系的表现。在关于有机氧化还原活性材料的研究中, 先前所使用的氮氧自由基、聚噻吩、硼二吡咯亚甲基类化合物由于两个氧还反应电极电势之差大于水的稳定范围, 所以必须使用有机溶剂。

2016年, Winsberg 等^[31]利用共价连接阳极活性材料和阴极活性材料的方法构筑了可以在水溶液体系中工作的对称液流电池体系。他使用 TEMPO 和二苯并吡嗪作为两种氧化还原活性基团, 并且利用可以增加水溶性的三甘醇基团作为连接, 合成了化合物 **11** (图8)。为了保证对称, 每个二苯并吡嗪单元应该和两个 TEMPO 基团相连。电极反应如图8所示。在该电池体系的理论电压可以达到 1.2 V。实际测定中使用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 化合物 **11**、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 作为支持电解质, 加入体积分数为 10% 的二甘醇添加剂使体系成为均相。在 $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下该电池可以在连续 1800 个循环中保持 98.3% 的库伦效率。

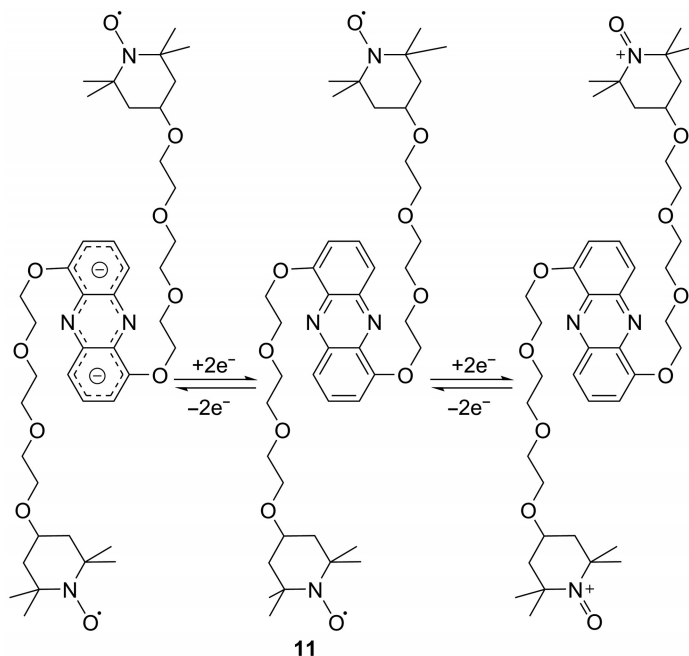


图8 组合分子的结构及其电极反应^[32]

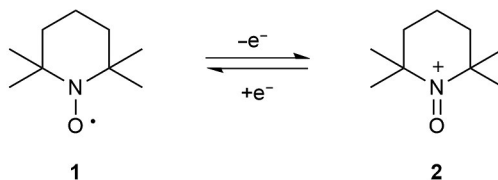
4.2.2 有机电解液中的不对称有机氧化还原电对

2011年, Li 等^[32]首次构建了一个正负极均为有机氧化还原活性物质的体系, 其电极反应见图9。电池正负极分别用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEMPO 和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酰亚胺做电解液, 溶于支持电解质 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄ 的乙腈溶液中。充放电测试时, 正负极均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机氧化还原活性材料, Nepem 117 阳离子交换膜作为隔离材料, 组装成全有机液流电池。

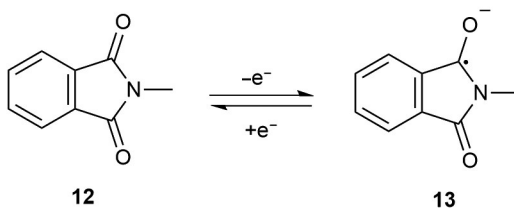
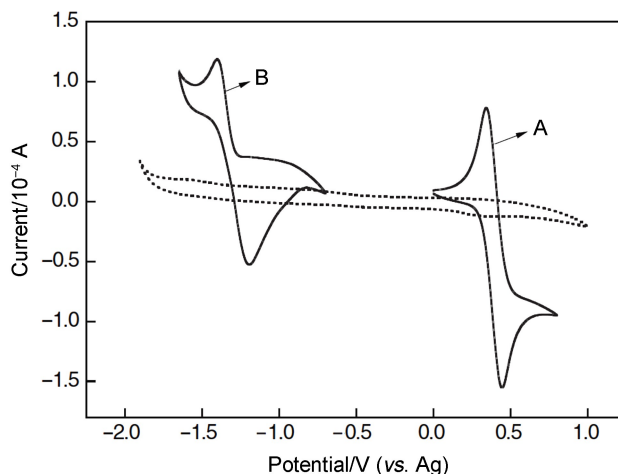
该电池的循环伏安曲线如图10所示, 曲线A、B分别代表 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEMPO 和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酰亚胺溶解在支持电解质 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO₄ 的乙腈溶液) 中的循环伏安曲线; 虚线代表支持电解液的循环伏安曲线。TEMPO 的循环伏安曲线显示高度的对称性, 氧化还原峰电流比为 0.99, 氧化还原可逆性好, 氧化还原峰电位在 0.3 V 左右, 峰电位差较小 (99 mV)。这是由于 TEMPO 的电极反应速度快, 在玻碳电极上的电化学极化较小。

图11a是全有机液流电池的充放电曲线^[33], 图11b为前20个循环的效率图。可以看出, 电池的充放电曲线平稳, 而且重现性较好, 电池的充放电平台分别在 1.65 和 1.36 V (图11a), 与循环伏安曲线

Positive electrode:



Negative electrode:

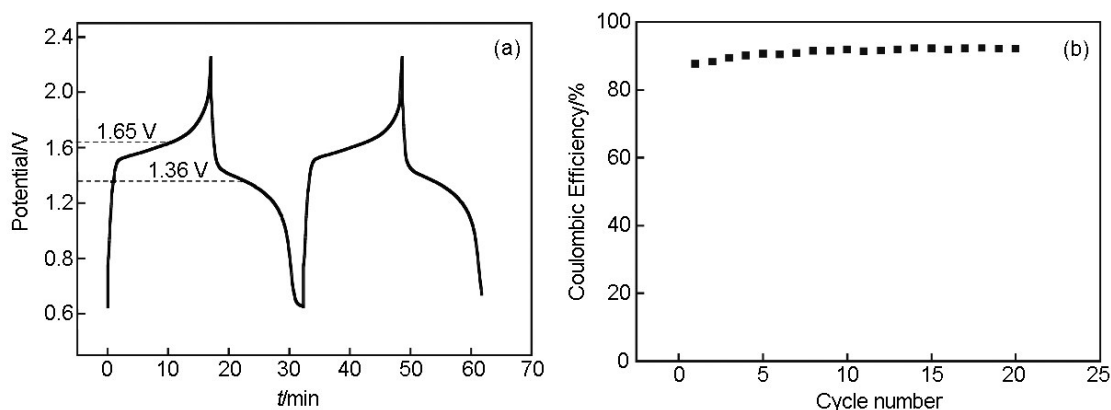
图9 Li等发展体系的电极反应^[32]图10 电解液的循环伏安曲线^[33]

上的平衡电位基本相同。该电池的开路电压超过了一般的钒液流电池(1.3 V), 体现出了有机氧化还原活性材料性质的灵活可变性。前20个循环的库伦效率保持在91%左右, 电压效率在70%左右, 能量效率在65%左右, 能量密度为 $1.7 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ (图11b)。由于该体系使用了有机溶剂乙腈, 虽然超越了水溶液体系对电势的限制, 但使该体系的电流密度降低, 从而使其充放电效率降低。此外, 有机氧化还原活性材料的浓度不高也导致了该电池的能量密度较低。

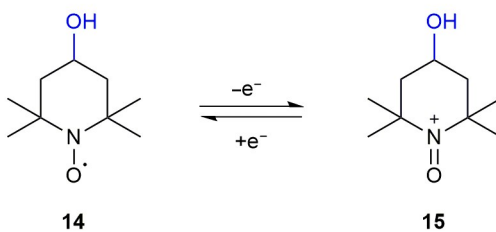
4.2.3 水中的不对称有机氧化还原电对

使用有机溶剂体系虽有其优点, 但也存在溶剂挥发性强、安全性较差、电流密度低等问题, 因此人们更希望发展水相中的有机氧化还原活性的液流电池体系。为了达到较高的体积能量密度, 科学家们设法提高有机氧化还原活性材料在水相中的溶解度。

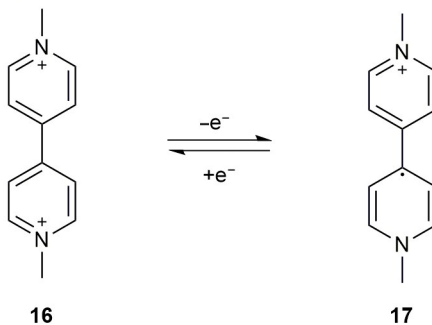
2016年, Liu等^[33]报道了利用修饰的4-OH-TEMPO **14**代替TEMPO用作正极材料的电池体系。羟基取代后的化合物在水中的溶解度达到 $2.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在该电池体系中利用商业可得的MV(紫罗碱) **16**作为负极材料。涉及的电极反应见图12。该电池体系利用非挥发性、安全性更好的水替代有机溶剂, 廉价的氯化钠作为支持电解质, 电压达到1.25 V, 两极电解液都是 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 活性物质溶于 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠水溶液中, 在测试条件下理论容量为 $13.4 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$, 理论能量密度达到 $8.4 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 11 恒流充放电曲线(a)和前 20 个循环的库伦效率(b)^[33]

Positive electrode:

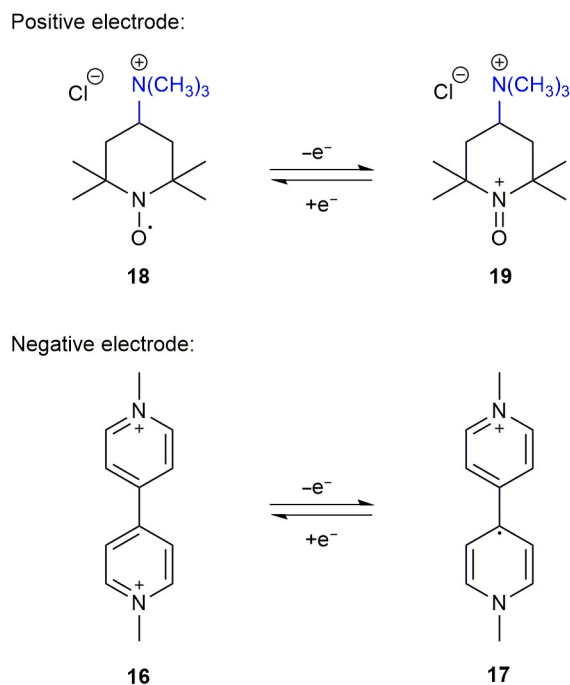


Negative electrode:

图 12 Liu 等发展体系的电极反应^[33]

在电流密度 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 100 个充放电循环的库伦效率达到 99%。该电池体系允许的最大的电流密度可以达到 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该电池的能量密度主要受限于 4-OH-TEMPO 在 NaCl 溶液中的溶解度 (在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 中为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而该条件下 MV(紫罗碱)溶解度为 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。此外, 充电过程中电解质可能发生的自身氧化反应也影响该电池的使用寿命^[34]。

最近, 在 Liu 等工作的基础上, Janoschka 等^[35]改换了 TEMPO 4 位上的取代基(图 13), 利用三甲胺基取代基替代羟基得到化合物 18, 该化合物可以通过简单的合成得到。由于取代基吸电子作用增强, 提高了该电对的电势(当取代基为羟基时为 0.64 V , 换为三甲胺基后为 0.79 V)。此外, 该基团具有强烈的亲水性, 增加了该电极材料的溶解性, 20°C 下在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中其溶解度达到 $2.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。平衡电荷的氯离子在工作电压范围内呈惰性, 并且它本身作为电荷载体可以提升整个电池体系的导电性。由于羟基的存在而可能的副反应也被避免。实验中利用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TEMPTMA/MV 体系, 由于 MV 和氯离子的高导电性, 不需外加支持电解质。该电池体系的能量密度达到了 $38 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$,

图13 Janoschka等发展体系的电极反应^[35]

电压达到 1.4 V，最大放电电流密度可以达到 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的 100 个循环中电池容量几乎完全保持，表明该电池具有长时间稳定性。该工作运用便宜的原料构建了一个电压、能量密度、电流密度都超越一般有机液流电池的体系，可以达到钒电池的水平。同时，中性的 pH 条件，在较高温度(最高 95°C)下的稳定性都好于钒电池。

4.2.4 有机聚合物氧化还原电对

聚合物的优势已在 4.1.2 小节提及。2015 年，Janoschka 等^[29]发展了一种在聚合物化合物上连接氧化还原活性位点和亲水性基团，从而能够应用透析膜的水溶液液流电池体系。他们采用 TEMPO (**8** 中) 和 MV (**20** 中) 作为最主要的氧化还原活性位点，利用高分子上所连接的季铵盐增加溶解度(图 14)。所需要的高分子可以通过简洁的途径以千克级制备。该电池使用含有 NaCl 电解质的水溶液，利用纤维素基半透膜达到分离目的。该电池体系的开路电压达到 1.1 V，最大电流密度可以达到 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，能量密度可以达到 $10.8 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ (充电) 和 $8.0 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ (放电)。在 $20 \text{ mA} \cdot \text{L}^{-1}$ 下 10000 个充放电循环可以保持 80% 的电容量。在实际泵送循环试验中，观察到电容量快速下降，Janoschka 等认为可能是由于管道的机械磨损导致氧气渗透从而导致紫罗碱正离子自由基的氧化。由于高分子聚合物的溶解性较低限制了能量密度，且该溶液黏度较大，使泵运所需能量增加，进一步改进的方向是用直链高分子来代替有支链的高分子，从而获得更好的性质。

近几年来，仍在对 TEMPO 及其衍生物进行着改进和探索。近期，其他有机氧化还原电极材料的研究进展也很丰富^[36,37]。

5 总结与展望

除了较低的成本，有机氧化还原活性材料结构的可调节性是它最大的亮点。有机氧化还原电极材料的开发和修饰是提升有机氧化还原液流电池性能的重要研究领域。目前，有机电极活性材料的发展还面临着许多挑战。例如，能量密度的问题还没有完全解决，离子液体体系在这方面已经取得了较好的进展，但是距离实际应用还较远。此外，由于要用于大规模电网储电，需要扩大电池所能支持的电

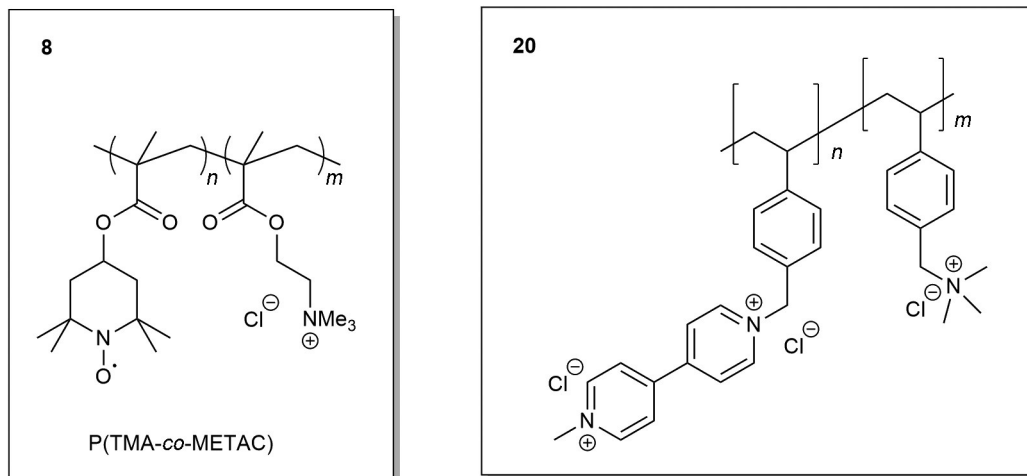


图 14 Janoschka 等发展的聚合物体系的电极反应

流密度的范围,在这方面,电极反应动力学、离子跨膜的动力学和溶液体系本身的黏度、导电性都有影响。在寿命方面,需要发展可逆性更好的电对。而成本方面,可以通过使用更廉价易得的原料达到降低成本的目的^[4]。

不同于有机液流电池体系,无机液流电池体系的电极材料较为成熟。目前面临的问题主要是提高氧化还原活性材料的浓度,避免副反应及交叉污染,提高电池反应的速率和可逆性,解决环境问题等。在不断开发新体系的同时,对已经较为成熟体系的继续优化是主要的发展方向。

我们有理由相信,在合成技术不断发展、人们对构效关系认识愈加深入、材料科学飞速进步、计算手段广泛应用的今天,在科学家的不断努力下,发展了六十余年的液流电池,尤其是刚刚兴起的以 TEMPO 及其衍生物等为代表的有机液流电池一定会带给我们新的惊喜,促进新能源的利用与发展,让人类生活变得更好。

参 考 文 献

- [1] Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Mryer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577.
- [2] Duun, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. *Science* **2011**, *334*, 928.
- [3] Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *29*, 325.
- [4] Winsberg, J.; Hagemann, T.; Janoschka, T.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 686.
- [5] 贾志军, 宋士强, 王保国. 储能科学与技术, **2012**, *1* (1), 50.
- [6] Kangro, W. Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie. DE Patent 914264, 1949-06-28.
- [7] Skyllas-Kazacos, M.; Chakrabarti, M. H.; Hajimolana, S. A.; Mjalli, F. S.; Saleem, M. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, R55.
- [8] Li, L.; Kim, S.; Wang, W.; Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Chen, B.; Zhang, J.; Xia, G.; Hu, J.; Graff, G.; Liu, J.; Yang, Z. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (3), 394.
- [9] Sum, E.; Rychcik, M.; Skyllas-kazacos, M. *J. Power Sources* **1985**, *16* (2), 85.
- [10] 董全峰, 张华民, 全明钢, 郑明森, 詹亚丁, 孙世刚, 林祖赓. 电化学, **2005**, *11* (3), 237.
- [11] Soloveichik, G. L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11533.
- [12] Liu, Q.; Sleightholme, A. E. S.; Shinkle, A. A.; Li, Y.; Thompson, L. T. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (12), 2312.
- [13] Mun, J.; Lee, M. J.; Park, J. W.; Oh, D. J.; Lee, D. Y.; Doo, S. G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15* (6), A80.
- [14] Eustace, D. J. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127* (3), 528.
- [15] Bellows, R. J.; Kantner, E. Electrolyte Additive For Improved Battery Performance. U.S. Patent 4818642, 1986-03-03.
- [16] Hashimoto, T. Electrolyte For Zinc Bromide Battery. U.S. Patent 5188915, 1993.
- [17] Clarke, R. L.; Dougherty, B.; Harrison, S.; Millington, P. J.; Mohanta, S. Load Leveling Battery and Methods Therefor. U.S. Patent

7270911, 2007.

- [18] Clarke, R. L.; Dougherty, B.; Harrison, S.; Millington, J. P.; Mohanta, S. Mixed Electrolyte Battery. U.S. Patent 7560189, 2009.
- [19] Nikiforidis, G.; Berlouis, L.; Hall, D.; Hodgson, D. *J. Power Sources* **2013**, 243 (0), 691.
- [20] Hruska, L. W.; Savinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128 (1), 18.
- [21] Duduta, M.; Ho, B.; Wood, V. C.; Limthongkul, P.; Brunini, V. E.; Carter, W. C.; Chiang, Y. M. *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1 (4), 511.
- [22] Vogler, T.; Studer, A. *Synthesis* **2008**, 2008 (13), 1979.
- [23] Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 702.
- [24] Wei, X.; Xu, W.; Vijayakumar, M.; Cosimbescu, L.; Liu, T.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 7649.
- [25] Takechi, K.; Kato, Y.; Hase, Y. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2501.
- [26] Winsberg, J.; Stolze, C.; Schwenke, A.; Muench, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 411.
- [27] Winsberg, J.; Jannoschka, T.; Morgenstern, S.; Hagemann, T.; Muench, S.; Hauffman, G.; Gohy, J.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2238.
- [28] Winsberg, J.; Muench, S.; Hagemann, T.; Morgenstern, S.; Janoschka, T.; Billing, M.; Schacher, F. H.; Hauffman, G.; Gohy, J.; Hoeppener, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Polym. Chem.* **2016**, 7, 1711.
- [29] Janoschka, T.; Martin, N.; Martin, U.; Friebe, C.; Morgenstern, S.; Hiller, H.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Nature* **2015**, 527, 78.
- [30] Sukegawa, T.; Masuko, I.; Oyaizu, K.; Nishide, H. *Macromolecules* **2014**, 47, 8611.
- [31] Winsberg, J.; Stolze, C.; Muench, S.; Liedl, F.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 976.
- [32] Li, Z.; Li, S.; Liu, S.; Huang, K.; Fang, D.; Wang, F.; Peng, S. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, 14, 1.
- [33] Liu, T.; Wei, X.; Nie, Z.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1501449.
- [34] Fritz-Langhals, E. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 577.
- [35] Janoschka, T.; Martin, N.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14427.
- [36] Beh, E. S.; Porcellinis, D. D.; Gracia, R. L.; Xia, K. T.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 639.
- [37] Hu, B.; DeBuler, C.; Rhodes, Z.; Liu, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1207.