

多硫化钠/溴液流电池研究进展

赵平^{1,2}, 张华民², 高虹¹, 衣宝廉², 周汉涛²

(1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110168;

2. 中国科学院大连化学物理研究所质子交换膜燃料电池关键材料与技术实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:介绍了多硫化钠/溴液流电池(PSB)的原理与特点及其正负极电极材料的制备、离子交换膜改性及电池组等方面的国内外技术发展现状,指出PSB目前急待解决的问题是高性能低成本的离子交换膜、高稳定性的电极材料的研制及电池组结构优化设计。

关键词:多硫化钠;液流电池;储能;电极材料;离子交换膜

中图分类号:TM912.9;O646.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)05-0018-04

Research progress in sodium polysulfide/bromine redox flow battery

ZHAO Ping^{1,2}, ZHANG Hua-min², GAO Hong¹, YI Bao-lian², ZHOU Han-tao²

(1. School of Environmental & Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China;

2. PEMFC Key Materials & Technology Lab., Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The principle and characteristics of sodium polysulfide/bromine redox flow battery(PSB) are introduced, and the progress in the technology for the preparation of positive and negative electrode materials, modification of ion exchange membrane and redox cell stack at home and abroad is reviewed. It is pointed out that the research and development of high performance ion exchange membrane with low cost, high electrochemical activity electrode material with long stability and optimal design of the structure of cell stack are the most important and urgent things to do.

Key words: sodium polysulfide; redox flow battery; energy storage; electrode materials; ion exchange membrane

规模化储能技术在可再生能源发电、电网系统的削“峰”填“谷”及军事等领域具有十分重要的作用^[1-12]。氧化还原液流电池由于具有规模设置灵活、对地形无特殊要求、理论寿命长等优点被认为是具有重要商业化前景的规模储能技术之一,得到了国内外科技界及企业界的关注^[1-12]。本文对多硫化钠/溴液流电池(PSB)的原理、特点及国内外研发状况进行了评述,同时指出了PSB需要进一步研究的问题。

1 电池原理及特点

由氧化还原液流单电池的原理示意图(图1)可见,电池内部正、负极之间由离子交换膜分隔成彼此相互独立的两室,电池工作时存放在电池外部2个储罐中的溶解有反应活性物质的正、负极电解液经由各自的送液泵强制通过各自反应室循环流动,参与电化学反应。充电时电池外接电源,放电时电池接负载。实际使用时为保证电池的输出功率达到一

定的规模,需将数节甚至数十节单电池按压滤机方式串联组装成一个电池组(电堆),然后再根据输出电流及电压的要求将电池组进行一定的串、并联连接,以满足用户需要。液流电池与传统二次电池有着显著的不同:液流电池的输出功率由电堆的大小决定,而储能容量则取决于活性电解液的浓度及体积(电池外部电解液储罐的容积),故电池的功率与容量可根据需要分别进行设计;充电结束后电池的正、负极活性电解液储存于各自的储罐中,故电池自放电率低,理论储存寿命长;充放电状态下电池正、负极活性物质均为液相,不会出现其他电池因电极

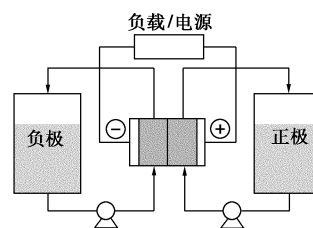


图1 氧化还原液流电池示意图

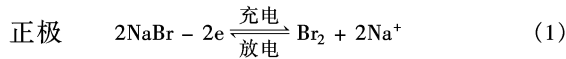
收稿日期:2007-01-29

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划,编号:2005AA516020)资助项目

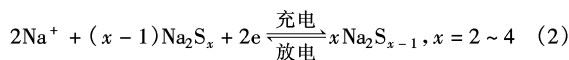
作者简介:赵平(1969-),男,博士,副教授,主要研究方向为化学电源及应用电化学,通讯联系人,pingzhao2000@126.com。

上枝状晶体的生长而将隔膜刺破导致电池短路的危险。

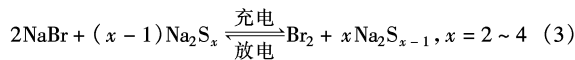
作为液流电池的一种,PSB 电池分别以多硫化钠(Na_2S_x)和溴化钠(NaBr)的水溶液为电池负、正极电解液及电池电化学反应活性物质,充放电时由 Na^+ 通过离子交换膜在正、负极电解液间的迁移而形成通路。充、放电时电极上发生如下反应:



负极



电池充放电过程总的电池反应可用下式表示:



反应(1)及反应(2)的标准电极电位分别为 $+1.087\text{ V}$ 和 -0.428 V ^[11],故 PSB 电池的标准电动势为 1.515 V 。由于受电解液浓度、充放电状态及操作温度的影响,通常情况下 PSB 单电池的开路电压一般在 $1.54\sim 1.60\text{ V}$ 。

2 PSB 电池组技术进展

PSB 电池由美国 Institute of Gas Technology^[12] 在 1984 年发明,但在随后的数十年时间内并没有得到科技界或产业界的关注。20 世纪 90 年代初,英国 Regenesys 技术有限公司(Regenesys Technologies Limited)开始对 PSB 进行产品及技术的研发工作,先后开发出功率为 5、20、100 kW 级的 3 个系列的电池组模块。模块中电池组的结构与燃料电池类似,每个电池组由电极、碳塑复合双极板、阳离子交换膜、聚乙烯绝缘支撑框等按压滤机方式组装而成,电池组内部通过使用特殊的螺旋形流体分配流道,减少了充放电过程中的漏电电流损耗。为了防止电池组的外漏,电池组中各节单电池的外边框采用塑料焊接方式连成一体,但这种方式也造成电池组的拆卸及维修困难。1996 年,Regenesys 公司在南威尔士 Aberthaw 电站对 1 MW 级 PSB 储能系统进行测试,结果表明 PSB 储能系统在技术、环保和安全上均达到要求。2000 年 8 月,Regenesys 公司开始建造第一座商业规模的储能调峰演示电厂,它与一座 680 MW 燃气轮机发电厂配套,该电能存储系统储能容量为 120 MWh,最大输出功率 15 MW,可满足 10 000 户家庭 1 天的用电需求。2001 年,该公司与美国田纳西流域管理局(Tennessee Valley Authority, TVA)签订合同,为哥伦比亚空军基地建造一座储能容量为 120

MWh、最大输出功率为 12 MW 的 PSB 储能电池系统,用于在非常时期为基地提供电力^[6-8]。

除英国 Regenesys 公司成功开发出 PSB 系列储能电池组模块并进行了初步商业化示范运行之外,国际上其他国家针对 PSB 电池技术研发的报道不多。由于规模储能技术在电力储存领域具有广阔的应用前景,中国科学院大连化学物理研究所在中国科学院知识创新工程领域前沿项目的资助下自 2000 年起着手进行 PSB 电池技术攻关工作,在电极材料、电堆结构、离子交换膜的选择与改性、密封材料及技术等方面取得一定进展的基础上于 2002—2004 年先后研制出百瓦级^[9]及千瓦级 PSB 储能电池组^[10]。2005 年,在国家“863”计划能源领域项目经费的资助下,中国科学院大连化学物理研究所在 PSB 电池系统集成方面取得了较大的进展,顺利完成了 5 kW 级 PSB 储能电池系统的研发工作,为更大规模的液流储能电池系统的开发及示范运行打下了较好的基础。

3 PSB 电池关键材料研究进展

电极是 PSB 电池关键部件之一,是电池电化学反应发生的场所。电极材料对电池的正、负极电化学反应需有较高的活性,从而可有效降低电池电极反应的过电位,提高电池充放电循环过程的电压效率;电极还应具有较好的三维立体结构,这样电解液流经电极的阻力小,可减少电池工作时输送电解液的泵耗损失;另外,电极材料还应在电池电解液中具有较高的化学稳定性,从而使电池的使用寿命得到延长。

3.1 PSB 电池负极催化电极

PSB 电池负极使用硫/多硫化物电对。美国天然气工艺研究院(Gas Technology Institute)^[12] 提出以硫化镍箔为 PSB 电池负极氧化还原反应的催化电极,其制法是将镍箔加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,然后在惰性气氛中于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下与 H_2S 气体反应 20 min。此法所得催化电极在 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下充电时的过电位为 120 mV 。Hodes 等^[13] 提出了一种载有钴或镍的碳粉的聚四氟乙烯粘接式催化电极,其制作过程是:将高比表面碳粉浸入金属盐及 Teflon 乳液中,然后在惰性气氛下于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结,再在 S/S^{2-} 溶液中电解还原(电流密度 $80\text{ mA}/\text{cm}^2$)。实验表明,常温下,在 $1\text{ mol}/\text{L NaOH} + \text{S} + \text{Na}_2\text{S}$ 水溶液中当使用钴作催化剂时,硫/多硫化钠电对氧化还原反应的过电位小于 25 mV (电流密度 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$),且钴的性能稍好于

镍。Lessner 等^[14]提出在高表面积电极(如金属网)上沉积 Ni、Co 或 Mo 或这些金属的硫化物作为表面催化层,在 20 mA/cm² 电流密度下电极的过电位小于 50 mV。Licht 等^[15]提出了薄片硫化钴催化电极,在多硫化钠电解液中测试其过电位小于 2 mV·cm²/mA。美国国家电力公司(National Power PLC)^[16]将铜粉或硫酸铜溶液加入多硫化钠阳极电解液中,两者在电解液中反应形成 CuS 悬浮状催化剂,使 PSB 单电池的电压效率从 57% 提高到 71% (工作电流密度 34 mA/cm²)。美国国家电力公司^[17]提出将 CuS 或 Ni₃S₂ 粉末以及可溶性盐热压成块,然后用溶解法溶去其中的可溶性盐后形成一种网状多孔催化电极。由于该电极的孔率较低(37% ~ 49%),且溶解法生成的孔多为闭孔,因此将此电极用于 PSB 单电池,在 40 mA/cm² 电流密度下充电过电位仍达 100 mV。以上方法所制得的催化电极在 PSB 电池中使用显示出了一定的活性,但由于电极真实面积有限,大电池密度下充放电时电极的极化电压仍较高,导致电池总体性能不佳。葛善海等^[18-19]采用将金属的硝酸盐水溶液与 XC-72 碳粉混合、烘干再在氢气中高温还原的方法制得 Ni/C 等催化剂,然后仿照燃料电池电极的制作方式将制得的催化剂与全氟磺酸树脂混合经超声振荡后再涂抹到聚丙烯腈碳毡中,经烘干、在 Na₂S₄ 溶液中浸渍、水洗再烘干制得 PSB 电池负极催化电极,正极催化电极的制备方法与负极催化电极相同,但催化剂采用 Pt/C。此法将具有三维立体结构的碳毡引入到了 PSB 电池电极中,有效扩展了电极电化学反应的面积。由这种方法制成的正、负极组装的 PSB 单电池的电压效率达 86.7% (充放电电流密度为 100 mA/cm², 电池工作温度 95℃)。但该电极制备工艺复杂,且使用了贵金属 Pt,故成本较高,需进一步改进与完善。

在上述文献工作的基础上^[20],为降低 PSB 电池电极制作成本,笔者研究开发了 PSB 电池用多孔碳电极(该电极由活性炭、导电炭黑、热塑性聚合物黏结剂等用热压成型方法制成),并探讨了电极组成、活性炭颗粒粒径、造孔剂对电池充放电性能的影响^[20]。为简化电极的制备工艺,笔者将经过活化处理过的碳毡和泡沫镍分别作为 PSB 电池的正、负极电极材料在单电池中进行性能测试,经 48 次循环的结果表明,常温、40 mA/cm² 电流密度下工作时电池的平均电压效率大于 80%,能量效率大于 77%^[21]。另外,以表面化学沉积钴或镍的碳毡为负极组装

PSB 单电池也显示出较好的性能^[20,22],但这几种电极材料的长期运行稳定性还有待进一步考察。

3.2 PSB 电池正极材料

PSB 电池正极充放电过程发生的反应是溴的氧化还原反应,与锌/溴及氢/溴电池正极反应相同^[23-24],故 PSB 电池正极材料可选用锌溴及氢溴电池的正极材料^[23-24]。用于溴电极的电极材料主要是耐腐蚀的廉价碳材料,如碳毡、活性炭颗粒、炭黑、活性炭布。也有文献^[18-19,25]使用贵金属如铂等作为 Br₂/Br⁻ 氧化还原电对的电极。用活性炭制备的电极电阻较大,孔隙率较低;Pt 资源稀缺,价格昂贵,应用于 PSB 电池不利于电池商业化。碳毡、碳布、碳纤维来源丰富,价格低廉,孔隙率大,具有典型的三维立体结构,非常有利于电解液在其中的流通,应该是商业化 PSB 电池正极材料的首选品种^[20],但如何通过表面改性以提高毡类电极的电化学反应活性及开发出性能均匀的液流电池专用碳毡仍是一个值得探讨的问题。

3.3 离子交换膜改性

PSB 电池中的离子交换膜不仅具有分隔电池正、负极活性电解液,防止电池大规模自放电的作用,而且还具有较好的传导荷电钠离子的能力,这样电池充放电过程中的欧姆极化损耗就小,有利于电池的电压效率的提高^[18]。另外,在充电过程中 PSB 电池正极会产生腐蚀性极强的溴,故要求所用的离子交换膜具有较强的抗溴腐蚀性能。在燃料电池中广泛使用的美国杜邦(Du Pont)公司的全氟磺酸 Nafion 膜由于具有极强的化学稳定性及较好的离子选择透过性,在 PSB 电池中得到了应用^[7-10]。由于 Nafion 膜不具备 100% 的选择透过性,充放电过程中膜在传导 Na⁺ 的同时,电池正、负极电解液中的部分活性阴离子也会透过膜扩散到另一边,导致电池的充放电效率降低,电解液产生交叉污染。针对 PSB 电池,美国国家电力公司^[26]在 Nafion 膜的两侧通过化学方法分别形成银、钨或钼的不溶性溴化物和硫化物,减少了正、负极电解液中阴离子的互渗现象。美国国家电力公司(National Power PLC)等^[27]对上述方法进行了改进,提高了膜中不溶性盐的均匀性和饱和度,使得经过处理的膜兼具低电阻和高阳离子选择性。英国 Innogy Technology Ventures 有限公司^[28-29]通过使用具有较大尺寸的离子基团部分置换膜中的酸基团,发现电池负极电解液中的含硫离子向正极电解液扩散量明显降低,提高了电池的充放电效率与运行稳定性。总体来看,全氟磺酸膜价

格较贵,电池中的活性阴离子相互渗透率也较高,尽管通过对膜的改性处理可在一定程度上提高膜的选择性,但仍然难以完全满足 PSB 电池对膜的要求。因此,为促进 PSB 电池的商业化,需开发高性能、低成本的新型离子交换膜。

4 结语

随着经济的发展和人们生活水平的提高,整个社会对电能的需求越来越多,依赖程度也越来越高。化石能源资源的有限性及其过度使用所带来的环境污染,促使人们越来越重视对水能、风能、太阳能等可再生能源的开发和利用。风能、太阳能输出的不稳定性难以满足社会对持续、稳定、可控的电力能源需求。为保证可再生能源发电系统的稳定供电,并充分、有效地利用其发电能力,必须以蓄电的方式加以调节。太阳能、风能发电系统的功率规模多在百千瓦级至兆瓦级,作为与其配套的蓄电储能系统,液流电池有着很大的优势。与其他液流电池相比,多硫化钠/溴电池电解液便宜,非常适合大容量规模化蓄电储能,但 PSB 的真正商业化还需在高选择性、低成本、耐久性好的离子交换膜材料,高稳定性的电极材料,电极及电堆结构优化设计和密封材料及技术等方面取得突破,尤其需要首先在相关领域的应用基础研究方面取得突破。

参考文献

- [1] 杨裕生,蔡生民,林祖庚,等.简述发展大规模蓄电的液流电池[J].科技导报,2006,24(8):64-66.
- [2] Ponce de León C, Frías-Ferrer A, González-García J, et al. Redox flow cells for energy conversion[J]. J Power Sources, 2006, 160(1):716-732.
- [3] 刘素琴,黄可龙,刘又年,等.储能钒液流电池研发热点及前景[J].电池,2005,35(5):356-359.
- [4] 陈金庆,汪钱,王保国.全钒液流电池关键材料研究进展[J].现代化工,2006,26(9):21-24.
- [5] Chakrabarti M H, Dryfe R A W, Roberts E P L. Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(1):2189-2195.
- [6] Schaber C, Mazza P, Hammerschlag R. Utility-scale storage of renewable energy[J]. The Electricity Journal, 2004, 17(6):21-29.
- [7] Walsh F C. Electrochemical technology for environmental treatment and energy conversion[J]. Pure Appl Chem, 2001, 73(12):1819-1837.
- [8] Price A, Bartley S, Male S, et al. Novel approach to utility scale energy storage[J]. Power Engineering Journal, 1999, 13(3):122-129.
- [9] 葛善海,周汉涛,衣宝廉,等.多硫化钠-溴储能电池组[J].电源技术,2004,28(6):373-375.
- [10] 周汉涛,张华民,赵平等.多硫化钠/溴氧化还原液流电池[J].可再生能源,2005,121(3):62-64.
- [11] Joerissen L, Garche J, Fabjan Ch, et al. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems[J]. J Power Sources, 2004, 127(1/2):98-104.
- [12] Institute of Gas Technology. Electrically rechargeable anionically active reduction-oxidation electrical storage-supply system: US, 4485154[P]. 1984-11-27.
- [13] Hodes G, Manassen J, Cahen D. Photo-electrochemical energy conversion: Electrochemical sulphur electrodes[J]. J Appl Electrochem, 1977, 7(3):181-182.
- [14] Lessner P M, McLarnon F R, Winnick J, et al. Aqueous polysulfide flow-through electrodes: Effects of electrocatalyst and electrolyte composition on performance[J]. J Appl Electrochem, 1992, 22(10):927-934.
- [15] Licht S, Manassen J. Thin film cadmium chalcogenide/aqueous polysulfide photoelectrochemical solar cells with in-situ tin storage[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(5):1064-1070.
- [16] National Power PLC. Method of carrying out electrochemical reactions: GB, 2346006[P]. 2000-07-26.
- [17] National Power PLC. Process for the preparation of reticulated copper or nickel sulfide: WO, 0016420[P]. 2000-03-23.
- [18] 葛善海,衣宝廉,顾红星,等.高效率多硫化钠/溴储能电池的研究[J].电池,2003,33(1):12-14.
- [19] Ge S H, Yi B L, Zhang H M. Study of a high power density sodium polysulfide/bromine energy storage cell[J]. J Appl Electrochem, 2004, 34(2):181-185.
- [20] Zhou Hantao, Zhang Huamin, Zhao Ping, et al. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(28):6304-6312.
- [21] Zhao Ping, Zhang Huamin, Zhou Hantao, et al. Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide/bromine redox flow battery electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(6):1091-1098.
- [22] Zhou Hantao, Zhang Huamin, Zhao Ping, et al. Novel cobalt coated carbon felt as high performance negative electrode in sodium polysulfide/bromine redox flow battery[J]. Electrochemistry, 2006, 74(4):296-298.
- [23] Savinell R F, Fritts S D. Theoretical performance of a hydrogen-bromine rechargeable SPE fuel cell[J]. J Power Sources, 1988, 22(3/4):423-440.
- [24] 周德壁,于中一.锌溴液流电池技术研究[J].电池,2004,34(6):442-443.
- [25] Siemens Aktiengesellschaft. Hydrogen/bromine cell: US, 4520081[P]. 1985-05-28.
- [26] National Power PLC. A modified cation exchange membrane for electrochemical cells and method for the preparation of such membrane: WO, 9528745[P]. 1995-10-26.
- [27] National Power PLC. Method for the preparation of cation exchange membranes doped with insoluble metal salts: US, 5705534[P]. 1998-01-06.
- [28] Innogy Technology Ventures Limited. Process for the preparation of ion exchange membranes: WO, 0179336[P]. 2001-10-25.
- [29] 赵平,张华民,周汉涛,等. Nafion 膜对多硫化钠/溴电池性能的影响[J].电池工业,2006,11(3):154-158. ■