DOI: 10.6023/A21090440

基于 3D 固态负极的铁铅单液流电池研究

张竹涵^a 蒋峰景*,^a 吴珂科^b 申鹏^b

(*上海交通大学 机械与动力工程学院 上海 200240) (*)上海发电设备成套设计研究院有限责任公司 上海 200240)

摘要 低成本的大规模电化学储能技术对于清洁可再生能源的高效利用具有重要意义. 设计了一种 3D 结构的铅负极,并在此基础上构建了铁铅单液流电池. 其中采用硫酸亚铁/硫酸铁和铅/硫酸铅分别作为电池的正、负极活性物质,硫酸水溶液为电解液. 负极采用高导电的乙炔黑构建了具有多孔结构的导电网络,并通过加入硫酸钡或腐殖酸等添加剂显著提升了电池性能. 该电极的设计可以有效避免负极枝晶、析氢和不可逆硫酸化等问题. 通过对乙炔黑含量的研究发现,负极中乙炔黑含量为活性物质质量的 12.5%时,电池显示出最佳性能,能显著提高电池的能量效率、活性物质利用率和倍率性能. 在 20 mA/cm² 的电流密度下,负极比容量可以达到 89.3 mAh/g,电流效率与能量效率分别达到了 99.3%和 88.6%,且有稳定的循环性能. 此外,此电池活性物质的估算成本仅为 53.27 \$/kWh,在各种储能电池体系中具有成本优势,因此作为低成本大规模电化学储能的电池技术,铁铅单液流电池具有较好的研究前景.

关键词 铁铅电池; 液流电池; 大规模储能; 电化学储能; 水系电池

Research on Iron-Lead Semi-Flow Battery Based on 3D Solid Electrode

Zhang, Zhuhan^a Jiang, Fengjing*,^a Wu, Keke^b Shen, Peng^b (^a School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240) (^b Shanghai Power Equipment Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200240)

Abstract Low-cost large-scale electrochemical energy storage technology is of great significance for the efficient use of clean and renewable energy such as solar and wind energy. In this work, a 3D lead electrode is designed as a high-performance negative electrode, and an iron-lead (Fe-Pb) semi-flow battery is constructed on this basis. The positive and negative active materials of the battery are ferrous sulfate/iron sulfate and lead/lead sulfate respectively, and sulfuric acid aqueous solution is used as the supporting electrolyte. The negative electrode uses acetylene carbon black (ACET) as an effective additive to form a highly conductive network with a porous structure, and the performance of the battery can be significantly improved by adding ACET in the native electrode. Moreover, benefiting from the novel design of the battery, problems of metal dendrites, hydrogen evolution and irreversible sulfation of the Pb electrode can be avoided. The results show that the introduction of ACET in the negative electrode as a conductive agent can effectively improve the energy efficiency, the utilization rate of the active material of the negative electrode and the rate performance of the battery. The effect of the ACET content on the performance including the current efficiency, voltage efficiency and energy efficiency of the battery has been studied. It is illustrated that an ACET mass content of 12.5% over the active materials in the negative electrode is preferred. At a current density of 20 mA/cm², the specific capacity of the negative electrode can reach 89.3 mAh/g, the battery current efficiency and energy efficiency can reach 99.3% and 88.6%, respectively. Cycling stability of the Fe-Pb semi-flow battery is also investigated in this work. The result shows that the designed battery has excellent cycling stability during the stability test. In addition, the estimated cost of the active material for this battery can be as low as 53.27 \$/kWh, which is lower than most of the other energy storage battery systems. Therefore, as a low-cost large-scale electrochemical energy storage battery technology, the iron-lead semi-flow battery has a good research prospect.

Keywords iron-lead battery; flow battery; large-scale energy storage; electrochemical energy storage; aqueous battery

1 引言

随着太阳能及风能等可再生能源的快速发展,人们 迫切需要低成本、高效率的大规模储能技术来保证供电 的稳定性.为了实现这一目的,各种物理化学方法被运 用到储能领域,其中可充放电的氧化还原电池因其高效 能和灵活的设计而备受关注.在电池运行过程中,两个 电极上分别进行具有合适电势差的可逆氧化还原反应, 以此实现能量转换和电能充放.选择合适的氧化反应体 系是发展先进电化学储能技术的关键.因为不同的氧化 还原体系决定了电池的结构、性能、寿命、安全性以及 成本等重要方面.

在过去的几十年里, 人们开发了各种不同的氧化还

Received September 26, 2021; published November 25, 2021.

^{*} E-mail: jfjzz@sjtu.edu.cn

原电对来构成新的电池, 但由于很多体系的电化学性能 和经济性不够理想, 无法满足大规模储能的要求, 因此 大多数方案没有在储能行业实现商业化. 寻找具有成本 低、能效高、容量大及寿命长等优点的氧化还原体系是 发展电化学储能的一个热点, 也是重要的创新点. 根据 电极的不同形态可以将电池分为固体电池和液体电池. 固体材料电池最早可以追溯到 1800 年由伏特发现的银 锌电池雏形, 并且其发展迅速, 其中铅酸电池[1]和锂离 子电池[2-5]是比较成功的两种技术, 在工业社会的许多 领域发挥着重要作用. 但在应用到储能领域时, 前者主 要的问题是活性物质的不可逆硫酸化, 限制了充放电循 环次数[6-7], 并且其能量密度较低. 为了满足储能电池的 大容量要求, 需制备出有足够厚度和活性物质负载量的 电极. 而后者因成本高及安全性不足等缺点, 尚未完全 满足大规模储能的需求[8]. 相比之下, 氧化还原液流电 池(RFB)是一种适合大规模储能的解决方案, 它出色的 安全性、易于扩容且寿命长的特点使其越来越受到大规 模储能领域的关注. 大多数液流电池由可溶活性物质、 正负电极和隔膜组成. 其中钒液流电池[9-13]和锌溴电 池[14]得到了广泛的关注和研究, 并表现出优良的电池 性能,已经接近或者达到商业化的水平.但是前者由于 钒元素的储量有限, 大量用于储能后必将推高其资源价 格,会进一步阻碍它的大规模商业化.后者则由于溴水 的腐蚀性和锌的枝晶问题使电池的寿命和能量效率较 低. 而其他低成本的液流电池的研究过程中也发现存在 不同的问题, 很多学者围绕低成本电池的设计和改进开 展了大量研究.

铁和铅都是地球上含量极其丰富的元素, 且价格低 廉,适合作为大规模储能电池的活性材料.研究人员针 对以铁和铅两种元素作为活性物质的液流电池都进行 了大量研究. 全铁液流电池面临的主要问题包括析氢严 重、倍率性能差和溶解度问题,并且铁液流电池的研究 成果大多在特定的条件下实现的, 对温度、溶液浓度和 电势控制的要求较高. Jayathilake 等[15]对全铁液流电池 进行了改进,在温度为60 ℃、pH为3的条件下使用抗 坏血酸和氯化铵作为添加剂, 实现了 97.9%库仑效率的 电池性能. Krista 等[16]利用甘氨酸铁和铁离子电对类似 的反应动力学特性和扩散系数, 在正极电解液中添加络 合剂来抑制三价铁的析出. 然而大多数工作只是针对某 一方面的问题开展研究,不能同时平衡析氢、能量密度 和能量效率之间的关系. 而全铅液流电池主要面临的问 题是: (1)正极生成的 PbO₂ 易脱落, 动力性能差; (2)负极 枝晶导致电池寿命短,暂时无法实现长时间运行. Verde 等[17]对全铅液流电池的研究发现: Pb(II)/Pb(IV)氧化还 原反应的可逆性和动力学性能较差, 因此电池被限制在 20 mA•cm⁻² 的低电流密度下,同时能量效率也仅为 79%. Zeng 等[18]设计了一种铁铅液流电池, 在 40 mA• cm⁻²时, 虽然电池的效率和能量效率可以达到 96.2%和 86.2%, 但没有进行电池循环稳定性和寿命方面的测试.

综上,基于铁和铅的大规模储能电池仍旧存在一些瓶颈问题,还不能达到储能电池的实际性能和寿命要求,因此仍旧需要进一步研究和改进.与此同时,需要研究人员继续开发新的氧化还原体系和电池来加快低成本、高效率的大规模储能电池的开发进程.

为了解决上述铁或者铅电池存在的问题, 本工作以 固体 Pb/PbSO₄ 为负极氧化还原电对, 以硫酸溶液中的 Fe³⁺/Fe²⁺为正极电对,设计了一种新型的铁铅氧化还原 电池. 该设计相较于铅酸电池, 提升了负极碳材料的含 量,以优化反应的可逆性,延长充放电寿命.针对可溶 性铅液流电池中负极的枝晶问题, 由于本设计中负极活 性物质都以固体形式存在, 在充放电时电极中没有活性 物质沉积和溶解, 不会出现枝晶的生长; 而正极采用铁 离子溶液, 又避免了可溶性铅液流电池正极 PbO2 容易 脱落的问题. 此外, 这种半液流的设计也可以具有比全 液流电池更高的体积能量密度. 虽然固体电极在功率容 量设置上不如全液流电池灵活, 但是可以通过调节负极 厚度来设计具有典型储能时间(比如2h或者4h)的储能 电池, 从而满足多数储能场景的需求. 铁铅单液流电池 在容量设计方面的灵活性和沉积型液流电池(如锌溴电 池)相似.

本文提出的铁铅单电池面临的主要挑战是制备具有高性能和长寿命的 3D 固态负极,并解决负极析氢和不可逆硫酸盐化问题[19],这是提高铅的利用率,进而提高电流效率、寿命和能量密度的关键.

2 结果与讨论

2.1 铁铅单液流电池设计

铁铅单液流电池以 Pb/PbSO₄ 为负极活性材料,充放电过程发生的氧化还原反应如 Eq. 1 所示,其理论标准电极电势为-0.359 V (vs. SHE);正极活性物质为 FeSO₄/Fe₂(SO₄)₃,充放电过程发生的氧化还原反应如 Eq. 2 所示,标准电极电势为 0.771 V (vs. SHE). 完整的电池充放电反应如 Eq. 3 所示,电池标准电动势为 1.13 V (vs. SHE). 单电池的结构示意图如图 1 所示.

负极:

$$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-} \tag{1}$$

 $E^0 = -0.359 \text{ V (vs. SHE)}$

正极:

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} \tag{2}$$

E⁰=0.771 V (vs. SHE) 电池反应为:

$$PbSO_4 + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Pb + 2Fe^{3+} + SO_4^{2-}$$
 (3)

 $\Delta E = 1.13 \text{ V}$

化学学报 研究论文

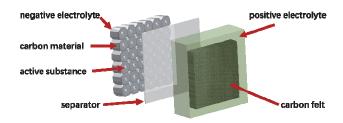


图1 铁铅单液流单电池结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the iron-lead semi-flow single battery

考虑到铅负极为固体电极, 在电池反应过程中会有 明显的欧姆极化,同时存在不可逆硫酸化等问题,因此 本工作选择碳导电剂、腐殖酸和硫酸钡作为添加剂来改 善电极性能. 其中添加碳导电剂的主要目的是利用其高 导电性的特点作为负极的导电网络来降低极化. 在传统 铅酸电池的负极中,添加碳材料被认为是提高电池负极 性能的有效手段, 但文献报道添加碳会使析氢更加严 重[20-21], 因此抑制析氢是电池设计中需要重点关注的问 题. 文献表明, 乙炔炭黑(ACET)与其它碳材料相比具有 导电性较高及析氢电位较负的优势,被作为导电剂广泛 应用于铅负极中. 因此本工作也选择乙炔黑作为铁铅单 液流电池的负极碳材料[22]. 腐殖酸作为铅酸电池的常 用膨胀剂, 其作用是防止电极表面致密硫酸铅钝化层的 形成, 推迟负极的钝化, 延长电池寿命, 因此我们也将 其作为负极添加剂. 尽管有研究发现腐殖酸会降低铅酸 电池正极循环寿命[23], 但在铁铅单液流电池中由于正 极采用硫酸铁和硫酸亚铁溶液, 腐殖酸不会对正极产生 不利影响. 硫酸钡在硫酸铅生成时可以作为晶核降低反 应所需的过电势, 促进硫酸铅的生成, 优化铅负极的充 放电性能[24], 因此在本工作中将其用作负极添加剂.

图 2 为使用循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)扫 描正极和负极获得的曲线. 可以看到负极和正极分别有 明显的一对氧化还原峰. 负极反应的氧化峰和还原峰峰 值电流相似, 且两峰之前电位差较小, 可以证明用前文 所述方法制作的电极氧化还原反应可逆性较高. 在电极 中加入乙炔黑后, 氧化还原反应的峰值电流得到显著提 升. 值得注意的是, 加入乙炔黑后, 图中出现了和氧化 过程较为对称的还原电流峰, 说明反应可逆性得到优 化. 这是由于不添加乙炔黑时, 反应位点较少, 同时参 与反应的活性物质较少, 反应速率较慢.

此外, 还可以观察到负极反应的电位为-0.534 V (vs. SCE) [-0.289 V (vs. SHE)], 正极反应的电位为 0.450 V (vs. SCE) [0.695 V (vs. SHE)], 电位差为 0.984 V, 与理论值 1.13 V 接近. 对比正负极 CV 曲线的峰值电 流可以发现, 电极面积相同的情况下(均为1 cm×1 cm), 正极的峰值电流明显大于负极(即使正极电解液浓度较 低), 说明正极的液相反应具有比固相反应更快的反应速 率,提升电池充放电性能的重点在于提升负极的性能.

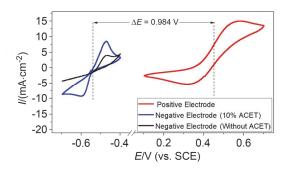


图 2 FeSO₄溶液与含有或不含有乙炔炭黑的负极 CV 曲线 Figure 2 CV curves of FeSO₄ solution and negative electrode with and without ACET

2.2 3D 铅负极电极的形貌特点

在传统电池中(例如锂离子电池), 为了获得较好的 充放电性能和较快的充放电速率, 固态电极的厚度往往 被控制在几十到几百微米之内. 但是在单液流电池中, 固态电极需要提供足够高的储能容量, 因此需要厚度更 大的3D固态电极,有文献曾提出3D固态电极活性物质 的厚度需要在 0.5 mm 以上才能满足实际应用的需求[25]. 然而, 3D 固态电极的设计需要重点考虑电阻和传质方 面的问题, 以减小电极极化. 为了获得高性能的固态铅 电极, 本工作的电极设计思路如下: (1) 3D 电极厚度为 1.5 mm, 以提高活性物质负载量; (2)采用高导电率的乙 炔黑为导电骨架, 构建 3D 导电网络, 降低欧姆极化的 同时大幅增加反应位点,提高电极反应速率; (3)构建 3D 多孔电极结构, 促进离子传导, 减小传质极化.

图 3 为制备的 3D 负极内部的扫描电子显微镜 (SEM)照片. 观察对象为经过超过 200 次充放电后的电 池负极, 充放电测试完成后的电极用去离子水清洗后进 行观察. 在未添加乙炔黑的负电极 SEM 图像中(图 3d) 可以发现大量大颗粒 PbSO₄ 聚集, 而添加乙炔黑的电极 (图 3a)中没有观察到大尺寸 PbSO4 晶体的生成, 这是电 池性能保持稳定的重要原因. 一旦大量的大尺寸 PbSO4 晶体生成, 负极容量和性能就会出现明显下降, 这一现 象在传统铅酸电池中被认为是性能不可逆衰退的主要 原因[6].

从图中还能发现大量分散的孔洞的存在, 图 3b 和 图 3c 是将图 3a 放大倍率增加后获得的图像. SEM 图像 中的小颗粒为乙炔黑颗粒, 较大的球形颗粒主要为放电 后生成的 PbSO₄ 颗粒(图 3b). 可以看到, 乙炔黑颗粒分 散包裹在铅活性物质的表面. 同时电极中孔隙较深, 且 孔壁周围有活性物质附着, 可以推断出孔壁周围都是有 效的反应区域. 为了估算电极孔隙率, 使用排液法测得 混合好的电极粉末密度为 6.36 g/cm³, 计算出电极的孔 隙率约为 55.4%. 丰富的开放孔道是 3D 电极获得高性 能的关键, 这些通道为离子进入电极内部参与反应提供 了扩散途径, 使得内部的活性物质能快速参与氧化还原 反应, 从而显著提升活性物质的利用率, 降低不可逆

PbSO₄ 的生成,减小极化,提升电压效率、倍率性能和能量效率.

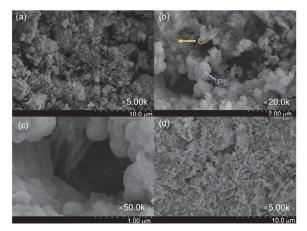


图 3 含有 10%乙炔炭黑的负极电极(a~c)和(d)不含乙炔炭黑的负极电极的扫描电镜图像

Figure 3 SEM images of (a \sim c) negative electrode with 10% ACET and (d) negative electrode without ACET

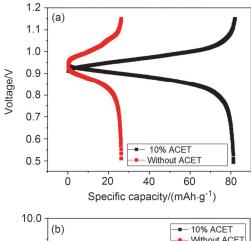
(a) Zoom in 5000 times; (b) Zoom in 20000 times; (c) Zoom in 50000 times

2.3 电池性能测试

CV 测试结果显示电池发生充电反应时两极电势差约为 1.18 V, 发生放电反应时两极电势差约为 0.79 V. 图 4a 为 20 mA/cm² 电流密度下充放电曲线,实际电池测试时发现充电反应的中位电压约为 0.976 V, 放电反应中位电压约为 0.883 V. 上述差异一方面是由于单电池测试中,正极电解液中硫酸浓度高于 CV 测试,因此浓差极化降低;另一方面是因为使用石墨毡作为正极电极后,正极反应的欧姆极化降低.本工作单电池测试均使用 1.15 V 作为充电截止电压, 0.5 V 作为放电截止电压,正极电解液体积为 150 mL.

通过对比有无乙炔黑的不同电池充放电曲线(图 4a) 发现,未添加乙炔黑的电池充放电电位差 0.147 V,添加乙炔黑后电位差减小至 0.092 V,这是因为添加乙炔黑可以显著提高负极电子导电率、离子扩散速率和电化学比表面积,从而降低极化. 此外还发现添加乙炔黑后的电池比容量明显增大,放电比容量从 26.0 mAh/g 增加到了 81.8 mAh/g. 乙炔黑可以起到导电网络的作用,让更多活性物质可以参与到反应中,提升电池的活性物质利用率. 图 4b 中进一步比较了添加和未添加乙炔黑的电池的阻抗. 测试曲线中高频区与实轴的交点可以表示电池的欧姆电阻,可以看到添加乙炔黑后电池的欧姆电阻降低,电池的导电性得到提升.

电流效率、电压效率和能量效率是评价电池性能的主要指标. 如图 5 所示,本工作提出的电池在 20 mA/cm² 电流密度的条件下电流效率可以达到 99.3%,电压效率可以达到 88.5%,能量效率可以达到 87.9%,均高于其它文献中提到的液流或者固体储能电池的相应效率.由于铅密度高且利用率低,使用铅作为活性物质的



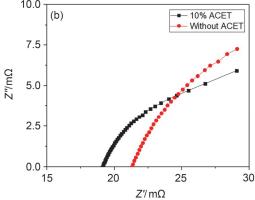


图 4 负极中含有乙炔炭黑和不含乙炔炭黑的电池的(a) 20 mA/cm² 电流密度时充放电曲线和(b)阻抗曲线

Figure 4 (a) Charge and discharge curves of battery with and without ACET in negative electrode at 20 mA/cm² and (b) Nyquist plots of battery with and without ACET in negative electrode

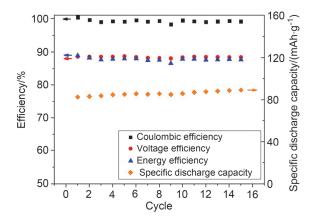


图 5 负极中乙炔炭黑含量为 10%的单电池 20 mA/cm² 电流密度下的电流效率、电压效率、能量效率和放电比容量

Figure 5 Coulombic efficiency, voltage efficiency, energy efficiency and specific discharge capacity of single battery with 10% ACET in negative electrode at 20 mA/cm²

电池的比容量都较低^[26]. 该铁铅单液流电池在 20 mA/cm² 电流密度下,电池的放电比容量可以达到 81.8 mAh/g,此时放电倍率为 1 C,活性物质利用率约为 40%,与其它文献报道的铅酸电池在 1 C 条件下的比容量类似^[27].

倍率性能是电池很重要的一个指标, 体现了电池快 速充放电的性能. 图 6a 中为不同电流密度条件下电池 在稳定状态下平均比容量的变化关系, 并且与未添加乙 炔黑的电池测试数据进行了对比. 从 10 mA/cm² 电流密 度提升到 30 mA/cm² 电流密度,添加 10%乙炔黑的电池 比容量从 116.7 mAh/g 降低到 61.8 mAh/g; 未添加乙炔 黑的电池比容量从 32.7 mAh/g 降低到 18.1 mAh/g. 对 比发现, 当电流密度从 30 mA/cm² 提升到 50 mA/cm² 时, 含 10% 乙炔黑的电池比容量仅降低了 20%, 未添加乙炔 黑的电池比容量却下降了 78.1%. 在较高电流密度条件 下,添加乙炔黑的电池的放电比容量保持率更高.这是 因为添加乙炔黑能使电极孔隙率增大, 形成丰富的质子 传导通路, 传质极化减弱. 图 6b 将不同电流密度下添加 10%乙炔黑和未添加乙炔黑的两种电池效率变化作了 比较,随着电流密度提升,电池的电流效率均有一定提 升; 当电流密度从 10 mA/cm² 提升到 50 mA/cm² 时, 添 加 10%乙炔黑的电池电压效率从 91.95%降到 81.15%, 能量效率从88.73%降到80.96%,未添加乙炔黑的电池 电压效率从85.23%降到73.36%, 而能量效率从84.70% 降到 74.01%. 添加乙炔黑可以显著提升电池的能量效 率和倍率性能.

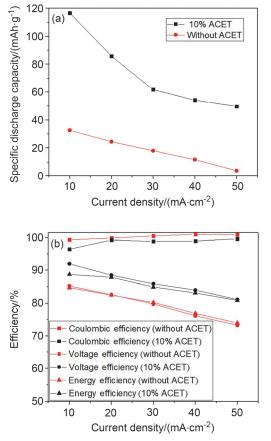


图 6 (a)不同电流密度条件下的电池比容量和(b)不同电流密度条件下的电池电流效率、电压效率和能量效率

Figure 6 (a) Specific discharge capacity at various current density and (b) coulombic efficiency, voltage efficiency and energy efficiency at various current density

图 7 展示了在 20 mA/cm² 电流密度下, 乙炔黑含量 对负极性能的影响. 从图 7a 中可以发现, 当负极中乙炔 黑含量小于 12.5%时, 电池的电流效率达到 99%以上; 当乙炔黑含量进一步提高到15%时, 电池的电流效率开 始出现略微下降,这可能是由于过量的乙炔黑会导致轻 微的析氢反应的发生. 此外, 还发现当乙炔黑含量小于 12.5%时, 电池的电压效率随着乙炔黑含量的增加而明 显提升, 这是由于乙炔黑的加入有助于构建导电网络, 降低电极电阻. 而当乙炔黑含量提升到 15%时, 电压效 率反而开始下降,这是由于过高的乙炔黑含量使得电极 材料过于蓬松, 材料的接触电阻显著增大. 图 7b 展示了 乙炔黑含量对电极放电比容量的影响. 可以看到, 当乙 炔黑含量为 12.5%时, 电极的比容量达到最高值. 添加 乙炔黑可以在厚电极的内部构建高导电网络和传质通 道, 大幅提高活性物质的反应效率. 然而, 过多的乙炔 黑的加入会导致活性物质的含量减少, 从而降低电极材 料的放电比容量.

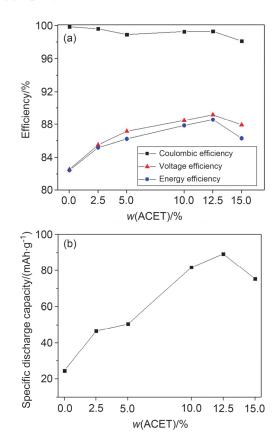


图 7 不同乙炔炭黑含量的电池在 20 mA/cm² 条件下的(a)电流效率、电压效率、能量效率和(b)放电比容量

Figure 7 (a) Coulombic efficiency, voltage efficiency, energy efficiency and (b) specific discharge capacity at 20 mA/cm² of battery with different ACET content

综上可见, 当乙炔黑含量为 10%和 12.5%时电池综合性能较优秀, 电流效率均为 99.3%, 电压效率分别为 88.5%和 89.2%, 能量效率为 87.9%和 88.6%, 放电比容

量为 81.8 和 89.3 mAh/g. 因此在电池循环性能测试中, 我们使用负极乙炔黑含量为 12.5%的电池进行测试.

电池的循环稳定性是考察电池性能的又一重要指标. 图 8 展示了电池在 100 个充放电循环测试中的性能参数. 可以看到, 经历 5 个循环后电池工况趋于稳定. 在测试的 100 个充放电循环中, 电池的比容量几乎没有变化, 稳定在 93 mAh/g 附近. 同时电流、电压和能量效率分别稳定在 97.6%、89.7%和 87.5%. 从图中可以看到在做循环测试时电流效率有一定的波动, 这可能是由于固态电极在单次充放电过程中的反应程度存在差异, 这些差异可能和电解液在固态电极中的浸润状态有关.

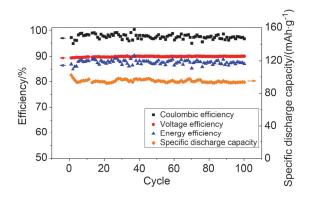


图 8 负极中乙炔炭黑含量为 12.5%的单电池在 100 个循环测试中的电流效率、电压效率、能量效率和放电比容量

Figure 8 Coulombic efficiency, voltage efficiency, energy efficiency and specific discharge capacity of the single cell with 12.5% ACET in the negative electrode during 100-cycle stability test

从循环测试可以看出,离子的渗透污染不会对该电池的性能和容量产生明显的影响,这也是该电池的一个优点.该电池负极为固体,因此渗透污染主要为正极铁离子渗透到负极.铁离子的渗透在电池测试过程中可以被观察到,长时间运行后负极溶液会呈浅绿色,说明确实有一定量的铁离子渗透到负极.但是由于负极的液体量较小,离子很快达到渗透平衡,渗透到负极的铁离子的量比较有限,这一点可以从电池高电流效率和稳定的容量得到验证.

2.4 活性物质经济性分析

大规模储能电池的成本主要由储能物质、隔膜和双极板等组成,不同氧化还原体系的活性物质的成本由下式得到[²⁸]:

$$C=3.6\times10^3 \frac{PM}{nFE} \tag{4}$$

C为每千瓦时的价格,\$/kWh;P为每千克活性物质的价格,\$/kg;M为摩尔质量,g/mol;F为法拉第常数,取 96485 C/mol;n为每摩尔反应转移电子的物质的量;E为电池的开路电压,V. 硫酸亚铁约为 0.46 $\$/kg^{[29]}$,铅粉约为 5.00 $\$/kg^{[30]}$. 考虑到目前该电池负极活性物质利用率约为 40%,该氧化还原体系的活性物质成本约为 53.27

\$/kWh. 和现有的液流电池相比, 铁铅液流电池在活性物质价格上具有竞争力.

3 结论

设计了一种低成本的铁铅单液流储能电池,以 Pb/PbSO₄ 和 Fe³⁺/Fe²⁺分别作为负极和正极活性物质. 电池负极以乙炔炭黑为导电材料,制备了厚度为 1.5 mm 且具有多孔结构的 3D 固态电极. 实验结果显示, 负 极添加乙炔黑可以构建高导电网络,同时能够形成多孔 结构提供足够的孔隙来满足反应过程中离子扩散的需 求,还能提供较大的表面积来进行氧化还原反应. 当电 流密度为 20 mA/cm⁻² 时,制备的铁铅单液流电池充放 电的电流效率可以达到 99.3%, 电压效率可以达到 89.2%, 能量效率可以达到88.6%. 此条件下电池放电倍 率约为 1 C, 比容量达到 89.3 mAh/g, 活性物质利用率 约为 40%. 此外该电池有较好的稳定性, 运行 100 个循 环后电池的比容量和能量效率基本保持不变. 铁和铅丰 富的资源储量和低廉的价格, 使铁铅单液流电池在成本 上具有显著优势, 具有进一步研究的价值. 在后续工作 中, 我们将开展低成本离子膜在该电池中的性能研究, 以探讨进一步降低成本的可行性.

4 实验部分

4.1 材料和电极制备

采用硫酸溶液溶解七水合硫酸亚铁(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, AR)制备不同浓度的正极电解液. 铅粉(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, 3N)是负极活性物质的原料. 为了提高负极的性能,除了铅粉外,还添加了乙炔黑(Rhawn Reagent, $40\sim60$ nm, ACET)、腐殖酸(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, 90%)和硫酸钡等添加剂.

负极制备步骤如下: 首先将铅粉、乙炔黑、腐殖酸和硫酸钡按照一定比例在乙醇溶液(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, GR)中混合,充分搅拌混合均匀,制成膏状物质. 其中乙炔黑、腐殖酸和硫酸钡相对于铅粉的质量百分比分别为 10%、0.5%和 1%. 然后向上述膏状物中加入硫酸(Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd, AR)、去离子水和 Nafion 水溶液(Shanghai Hesen Electric Co., Ltd, 10%),上述物质质量占铅粉质量的比例分别为10%、12%和 16%.最后将混合物填充到板框中,固化成型,得到固体铅负极.为了研究碳材料对电极和电池的影响,在对照组中不加入乙炔黑.在研究不同乙炔黑含量对电池性能影响的实验中,乙炔黑的质量分数分别为0,2.5%,5%,10%,12.5%和 15%.

4.2 表征和测试方法

通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi Co.)观察电极的形貌. 通过循环伏安法(CV)、电化学阻抗测试

(EIS)和单电池试验研究了铁铅单液流电池的电化学性能. CV 测试选用三电极体系,在测试负极时,以自制电极($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)和铂片($0.9 \text{ cm} \times 0.9 \text{ cm}$)分别作为工作电极和对电极,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极. 电解质为 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液.对正极电解液进行 CV 测试时以 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的碳板作为工作电极,电解液为含有 0.1 mol/L FeSO_4 和 $0.05 \text{ mol/L Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液,对电极和参比电极与负极测试相同.

阻抗测试的对象是经过一定次数循环后运行情况稳定的单电池. 单电池中正极和负极分别由 5 cm×5 cm 的石墨毡(Sichuan Runsheng graphite felt Co., Ltd, 5.5 m)和自制的负极电极物质组成. 隔膜选用 Nafion 117,在酸性溶液中有较好的质子导电性. 在负极中加入 1.68 mol/L H_2SO_4 溶液进行预浸润,正极电解液为含有 1 mol/L $FeSO_4$ 的 1.68 mol/L H_2SO_4 溶液. 利用电化学阻抗测试仪(SI 1287, Solartron Mobrey Electrochemical Workstation)测试并记录 CV 和 EIS 曲线. 使用电池充放电仪对单电池进行性能测试,其中电池放电比容量数据计算中使用的为电极质量,包含活性物质、乙炔黑和其它添加剂.

References

- May, G. J.; Davidson, A.; Monahov, B. J. Energy Storage 2018, 15, 145.
- [2] Divya, K. C.; Ostergaard, J. Electr. Power Syst. Res. 2009, 79, 511.
- [3] Wang, Y.; He, P.; Zhou, H. Energy Environ. Sci. 2011, 4, 805.
- [4] Deng, B.-W.; Sun, D.-M.; Wan, Q.; Wang, H.; Chen, T.; Li, X.; Qu, M.-Z.; Peng, G.-C. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 259 (in Chinese). (邓邦为, 孙大明, 万琦, 王昊, 陈滔, 李璇, 瞿美臻, 彭工厂, 化学学报, **2018**, *76*, 259.)
- [5] Zhuang, R.; Xu, X.-S.; Qu, C.-Z.; Xu, S.-Q.; Yu, T.; Wang, H.-Q.; Xu, F. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 378 (in Chinese). (庄容, 许潇洒, 曲昌镇, 徐顺奇, 于涛, 王洪强, 徐飞, 化学学报, **2021**, *79*,

378.)

- [6] Baker, J. Energy Policy 2008, 36, 4368.
- [7] Brost, R. D. In Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, Eds.: Rand, D. A. J.; Garche, J.; Moseley P. T.; Parker C. D., Elsevier, 2004, Chapter 11, p. 327.
- [8] Zogg, R.; Lawrence, T.; Oferl, D.; Brodrick, J. ASHRAE J. 2007, 49, 90.
- [9] Soloveichik, G. L. Chem. Rev. 2015, 115, 11533.
- [10] Han, P.-X.; Wang, H.-B.; Liu, Z.-H.; Chen, X.; Ma, W.; Yao, J.-H.; Zhu, Y.-W.; Cui, G.-L. Carbon 2011, 49, 693.
- [11] Han, P.-X.; Yue, Y.-H.; Liu, Z.-H.; Xu, W.; Zhang, L.-X.; Xu, H.-X.; Dong, S.-M.; Cui, G.-L. Energy Environ. Sci. 2011, 4, 4710.
- [12] Jiang, F.-J.; He, Z.-Q.; Guo, D.-Y.; Zhou, X.-J. J. Power Sources 2019, 440, 227114.
- [13] Wang, F.-R.; Jiang, F.-J. Acta Chim. Sinica **2021**, 79, 1123 (in Chinese). (王斐然, 蒋峰景, 化学学报, **2021**, 79, 1123.)
- [14] Feng, T. M.S. Thesis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, **2018** (in Chinese). (冯天明,硕士论文,浙江工业大学,杭州, **2018**.)
- [15] Jayathilake, B. S.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A.; Narayanan, S. R. J. Electrochem. Soc. 2018, 165, A1630.
- [16] Krista, L. H.; Tyler, J. P.; Mallory, A. M.; Jesse, S. W.; Robert, F. S. J. J. Electrochem. Soc. 2015, 162, 108.
- [17] Verde, M. G.; Carroll, K. J.; Wang, Z. Y.; Sathrum, A.; Meng, Y. S. Energy Environ. Sci. 2013, 6, 1573.
- [18] Zeng, Y.-K.; Zhao, T.-S.; Zhou, X.-L.; Wei, L.; Ren, Y.-X. J. Power Sources 2017, 346, 97.
- [19] Ruetschi, P. J. Power Sources 2003, 113, 363.
- [20] Pavlov, D.; Nikolov, P. J. Power Sources 2013, 242, 380.
- [21] Bullock, K. R. J. Power Sources 2010, 195, 4513.
- [22] Wei, H. M.S. Thesis, Southeast University, Nanjing, 2018 (in Chinese). (魏会敏, 硕士论文, 东南大学, 南京, 2018.)
- [23] Karami, H.; Alipour, M. J. Power Sources 2009, 191, 653.
- [24] Pavlov, D.; Nikolov, P.; Rogachev, T. J. Power Sources 2010, 195, 4435.
- [25] Prochazka, J.; Prochazka, J. EP2371019 A1 2011.
- [26] Krishna, M.; Fraser, E. J.; Wills, R. G. A. J. Energy Storage 2018, 15, 69.
- [27] Pavlov, D.; Nikolov, P.; Rogachev, T. J. Power Sources 2010, 195, 4470.
- [28] Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X. D.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. Nature 2014, 505, 195.
- [29] 硫酸亚铁采购价格, [DB/OL], https://b2b.baidu.com. 2021.11.8
- [30] 铅粉价格, [DB/OL], https://b2b.baidu.com. 2021.11.8

(Zhao, C.)