

2005-08-28

Research Progresses in a Flow Redox Battery

Quan-feng DONG

Recommended Citation

Quan-feng DONG. Research Progresses in a Flow Redox Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 237-243.

DOI: 10.61558/2993-074X.1647

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/1>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

液流电池研究进展

董全峰^{*1}, 张华民², 金明钢¹, 郑明森¹, 詹亚丁¹, 孙世刚¹, 林祖赓¹

(1. 厦门大学化学系, 厦门大学宝龙电池研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 中国科学院大连化学物理研究所燃料电池工程中心, 辽宁 大连 116023)

摘要: 和通常熟悉的以固体或气体材料作电极的化学电源不同, 液流电池的活性物质是流动着的电解质溶液, 是一种可实现规模化储能的电化学装置. 本文简要综述液流电池的发展历史及其研究现状, 瞻望发展前景, 并提出它存在的主要问题.

关键词: 液流电池; 氧化还原电对; 电解质溶液; 离子交换膜

中图分类号: O 646; TM911

文献标识码: A

资源和环境将是最终制约人类社会发展的决定因素. 为了整个社会的可持续发展, 充分开发和利用可再生能源已成为十分迫切的要求, 而与之配套的具有一定规模的电化学储能装置则是实现可再生能源发电的重要途径. 到目前为止, 人们已提出和开发了多种储能技术, 主要可分为物理储能和化学储能两大类. 物理储能主要包括扬水储能和压缩空气储能. 这两种储能系统虽然具有规模大、能量转换效率高、循环寿命长和运行费用低的优点, 但需要特殊的地理条件和场地, 建设的局限性较大, 且一次性投资费用也较高. 化学储能, 主要包括各种蓄电池和电解水制氢、储氢、燃料电池发电. 由于大规模储氢目前尚难以实现, 且燃料电池价格高, 能量循环转换净效率低, 故这种燃料电池用于规模储能也不现实. 蓄电池中的锂离子电池、钠硫熔融电池、铬镍电池及超级电容器等也不适于用作大规模的蓄电技术. 纵观不同类型的化学蓄电池, 液流电池将会以其自身的显著特点而成为规模蓄电的最佳选择. 液流电池从提出到现在已有 30 余年的历史, 其发展过程不像某些化学电源 (如锂离子电池) 那样, 在一个时期内集中了大批的研究者而迅速地成长起来, 这与整个社会的需求和人们的认识息息相关. 如今, 随着可再生能源的不断应用, 大规模高效蓄能技术的研究开发会成

为国际上能源领域的热点. 在强大的社会发展需求和巨大的潜在市场的推动下, 大规模、高效率、长寿命、低成本、无污染的液流蓄电池将迎来一个蓬勃发展的新时期. 本文简要综述液流电池的研究概况, 提出了目前还需深入研究的一些问题, 并展望其今后可能的发展前景.

1 研究液流电池的意义

作为一种较大型蓄电设施, 液流电池的储能规模介于电网和各种便携式电池之间, 正好可填补大型电网和小型电池间的空白. 因而在很多领域可发挥其独特的作用. 如液流电池可实现区域供电, 在一个独立的地域空间自行配备稳定供电设施并离网运行; 液流电池也可用于电网调峰. 电网的用电负荷, 在白昼是一个用电高“峰”, 在夜间则是一个用电低“谷”. “谷”期的负荷甚至不及“峰”期的一半. 在电力紧张时, “峰”期须拉闸限电, 影响正常的生产和生活. 而在“谷”期, 电站则要降低发电机的功率. 降低发电机的功率, 对于水力发电和火力发电而言, 在一定程度上可以做到, 但这等于闲置了很大规模的发电机组, 使得发电的成本增高. 核电站适宜恒定功率运行, 很难调低发电机的功率, 因此更需加强电网的“峰谷”调节功能; 液流电池还可用作重要军事设施的应急电源和重要部门

非常时期的备用电站。现代战争某种意义上讲是数字化、信息化战争,军事基地和指挥部门等不能有须臾断电,因此应急备用电源是军事设施必要的装备之一。目前使用的柴油机发电,噪音大、红外辐射强,不利于隐蔽。常规潜艇所用铅酸电池的比能量低限制了潜行航程,充放电循环寿命短降低了潜艇的作战能力。目前,国际工业发达国家均将大规模高效蓄电技术的研究作为其政府高科技研究计划的主要内容之一^[1]。例如日本的“新阳光计划”、美国的“DOE项目计划”及欧盟的“框架计划”都将储能技术作为研究重点。英国、日本及美国等国家已经建造了 MW 级示范演示系统。如,2001年 Innogy 公司美国一空军基地建造了一座 PSB 蓄电系统,规模达 120MWh/12MW,2004 年投入使用,在非常时期可为该空军基地提供 24 h 的电能。

2 液流电池及其特点

2.1 液流电池及其基本结构

液流电池 (Flow Redox Cell) 或称氧化还原液流蓄电系统,最早由美国航空航天局 (NASA) 资助设计^[2],1974 年由 Thaller L. H.^[3] 公开发表并申请了专利^[4]。与通常蓄电池的活性物质被包容在固态阳极或阴极之内不同,液流电池的活性物质以液态形式存在,既是电极活性材料又是电解质溶液。它可溶解于分装在两大储液罐的溶液中,各由一个泵使溶液流经液流电池,在离子交换膜两侧的电极上分别发生还原和氧化反应。图 1 是其单元电堆装置示意图,它分别由两个具有不同电极电位的液体电对作正、负极,该单电池可通过双极板串联成“电堆”,形成不同规模的蓄电装置,这种电池没有固态反应,不发生电极物质结构形态的改变。与其它常规蓄电池相比,具有明显的优势。

2.2 液流电池的特点

液流蓄电系统的功率取决于电池的面积和堆的节数,储能容量则取决于储液罐的容积,两者可单独设计。因而,设计的灵活性大,易于模块组合,受设置场地限制小,蓄电规模易于调节^[5-7]。各单池的反应物流体相同,容易保证电堆的一致性和均匀性,并可通过某几个单池来监测整个系统的充放电状态。也可以利用连接含有不同单电池数的电池组段构成分立的负载,以提供不同的输出电压。当负载变化或放电深度增加时,可用附加电池维持

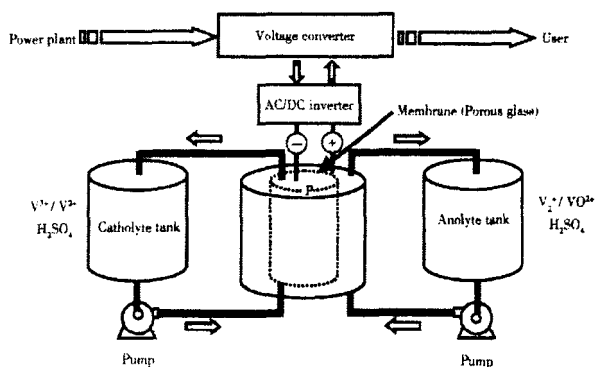


图 1 液流电池单元电堆装置示意图

Fig 1 The scheme of a flow redox cell

恒定的输出电压,并利用“再平衡电池”连续校正阳极区和阴极区因物流不平衡引起的轻微副反应。理论上讲,液流化学蓄电系统的寿命长,可靠性高,无污染排放和噪音,建设周期短,运行和维持费较低,是一种高效的大规模储存电能装置^[8-13]。

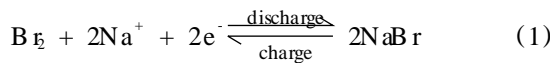
3 液流电池中的电对

液流电池较早提出的有 Ti/Fe^[14, 15]、Cr/Fe^[16-18] 及 Zn/Fe^[19] 等体系,比较成熟的是多硫化钠/溴^[20] (PSB) 和全钒^[21-23] (VRB) 体系,近年又有 V/Ce^[24]、钒氯化物/多卤化物^[25]、全铬和 Mn³⁺/Mn²⁺ 半电池^[26] 以及其它新体系的研究^[27, 28]。其中 Cr/Fe 和 Ti/Fe 体系的应用主要受制于负极 Cr³⁺/Cr²⁺ 的动力学特征和 Ti(III) 的氧化沉淀。而由铬与 EDTA 络合组成的全铬体系,其正极电对的反应速率慢且受到副反应的干扰;又如高电位电对的 Ce(III)/Ce(IV) 体系,因在 H₂SO₄ 支持电解质中易形成复合离子^[29],导致离子扩散阻力增大和电对可逆性下降;钒氯化物/多卤化物体系的活性离子也是复合离子,同样存在与 Ce 电对类似的问题;Mn³⁺/Mn²⁺ 电对的电位比 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 更高,易受析氧副反应影响,当其 H₂SO₄ 溶液浓度略高时即产生沉淀,且反应动力学迟缓。为解决上述问题,需深入研究配位化学和支持电解质在液流蓄电系统中相关电对的动力学特征,抑制电解质溶液沉淀和析氧/析氢副反应,提高溶液浓度和离子扩散系数,进而从根本上提高液流电池的性能。

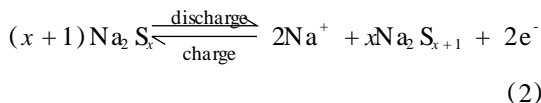
液流电池的两个电极由不同电位的两个液流电对组成,充电时,在离子交换膜的一侧,其高电位电对的活性物质于电池的正极从低价态氧化成高

价态. 另一侧,低电位电对的活性物质在电池的负极由高价态还原成低价态. 放电时,以上两过程反向进行. 例如,对多硫化钠-溴电堆液流蓄电体系,其正极区电解液为溴化钠,负极区电解液为多硫化钠. 充、放电时正、负电极各发生如下反应:

正极:



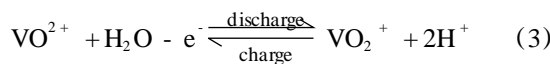
负极:



$x = 1 \sim 4$,此一单电池的开路电压为 1.54 ~ 1.61 V.

全钒氧化还原液流电池正极电对为 VO^{2+}/VO^+ ,负极电对为 V^{2+}/V^{3+} . 其充放电时,电极反应分别如下:

正极:



负极:



相应的开路电压约 1.6 V.

液流电池的充放电特征和普通电池并无显著不同,图 2 是 Ce/V 电池和全钒电池在全充全放情况下的充放电曲线.

迄今为止,可成功用于液流电池体系的电对并不多,探索新电对,构建新体系是一项很有意义且充满希望的工作. 一般来讲,一个理想电对应具有: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. 此外,非水体系也是一个值得深入研究的新领域.

4 离子交换隔膜

离子交换膜^[30~33]是液流电池的重要组成部分,要求具备高离子选择性、高离子传导率及良好的化学稳定性^[34]. 常见的离子交换膜主要有两类,即 Nafion 膜和聚烯烃类膜. Nafion 膜价格昂贵,而且大多数离子在膜内渗透严重,易造成膜的堵塞. 聚烯烃类离子膜化学稳定性欠佳,影响系统使用寿命. 对此,制备性能优良的新型离子交换膜是目前研究中的一个热点问题.

针对不同的液流电池体系,一些研究者分别合

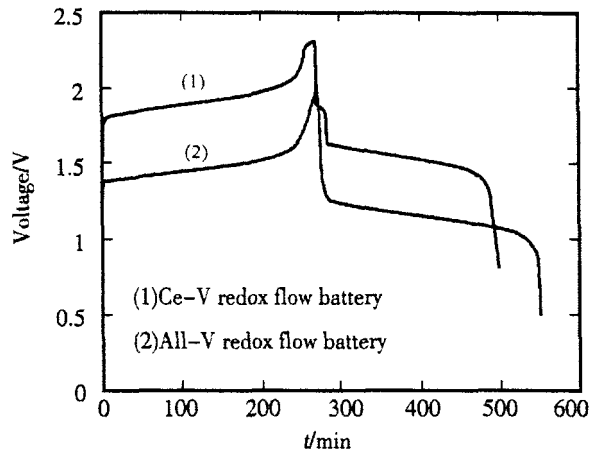


图 2 Ce/V 和全钒电池在全充全放下的充放电曲线

Fig 2 Charge-discharge curves of the Ce/V and all-V redox flow battery at 100% DOD
current density: 80 mA/m², solution volume: 300 mL,
flow rate: 25 mL/min

成了含磺酸基^[35, 36]、羧基、季铵基等杂环联苯聚芳醚等一系列膜材料^[37, 38]. 为了提高膜的亲水性,通常采用共聚方法,即在聚合物主链中同时引入磺酸基或羧基,或采用含季铵基的离子膜和含磺酸基或羧基的离子膜复合等方法,以期在提高离子选择性的同时提高离子传导率. 研究中还同时应用现代分析技术对合成的离子交换膜进行表征,包括膜的离子传导率、离子在膜内的扩散系数和膜的离子迁移数等的测定,研究离子交换膜材料的主链结构和离子基团种类(磺酸基、羧基、季铵基等)、数量、分布以及离子交换膜的微观结构等对膜的选择性、离子传导性的影响^[39, 40].

表面处理和修饰可以改变膜的性能^[41~43],例如,可利用辐射接枝等方法作膜的表面改性,或以多元胺等作交联剂使膜内聚合物适当交联,目的是提高膜的强度及其抗腐蚀性能,从而提高膜的使用寿命^[44];又如,应用接枝技术在现有膜材料上引入不同的功能基团,以提高膜的亲水性、获得大小适中的膜孔、降低水及相关离子的透过率,从而提高膜的离子传导率^[45].

离子在膜内的传递速率是衡量膜性能的重要指标,研究物质在离子交换膜内的传递机理将为提高离子传导率提供可靠依据. 深入认识并建立离子在交换膜内的传递模型,研究在系统运行条件下物质与阳/阴离子交换膜内离子基团的相互作用,以及物质在膜内传递的动力学具有十分重要意义.

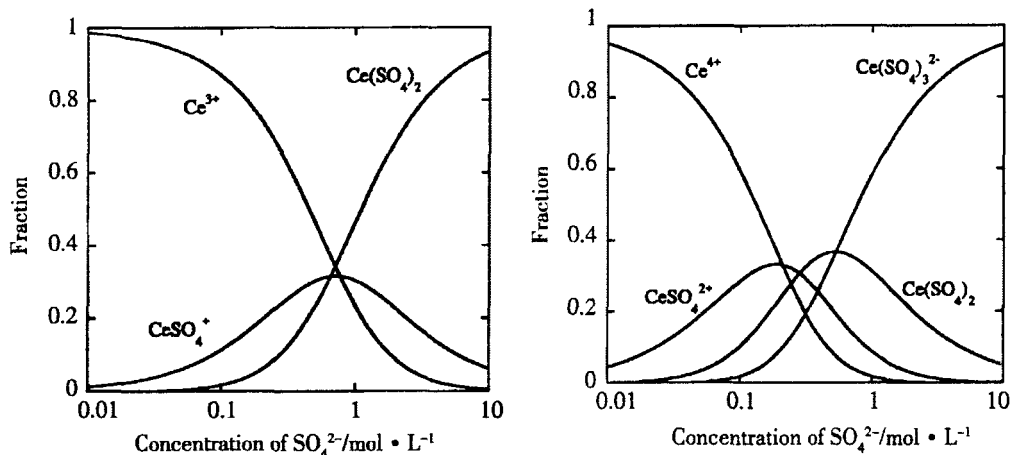


图 3 Ce(III)/Ce(IV) 离子的存在形式随电解质溶液 SO_4^{2-} 浓度的变化关系

Fig 3 Variation of the complex ions of Ce(III)/Ce(IV) with concentration of SO_4^{2-} in electrolyte solution

5 电解质溶液及体系反应动力学

5.1 高浓度、高稳定性电解质溶液

电解质溶液是液流电池的核心,它是一个多价态体系,实现着能量的储存和释放.既需要高浓度的电解质溶液以实现电池的高比能量,又要求它有高稳定性.然而,至今有关多价态、高浓度电解质溶液体系的研究却很有限.物理化学中现有的电解质溶液基本规律都是建立在无限稀薄溶液基础上的.电解质溶液的浓度不同,其离子存在形式可能有很大不同(如图3所示),当电解质溶液的浓度高至一定程度后即会引起电解质溶液的水解、缔合或沉淀析出等问题.因此,对于液流电池要求的高浓度、多价态的电解质溶液及其稳定化机制亟需进行深入的研究、探索如何提高其溶液浓度的途径、了解长期充放电循环运行过程中高浓电解质溶液的变化规律,由此等等仍是一项艰巨的任务.

5.2 液流电池的反应动力学

液流蓄电系统中的电极过程动力学研究是提高电池系统比功率和能量转换效率的重要基础.至今,即使是比较成熟的全钒液流电池,其倍率放电性能仍然较差^[46],这可从图4 V(V)/V(V)电对于不同电流密度下的电位曲线看到.

由于液流电池是一个比较复杂的体系,活性物质存在多种价态,虽然一些研究已从不同侧面考察了电对的电化学过程^[47, 48],但仍缺乏系统性的工作.

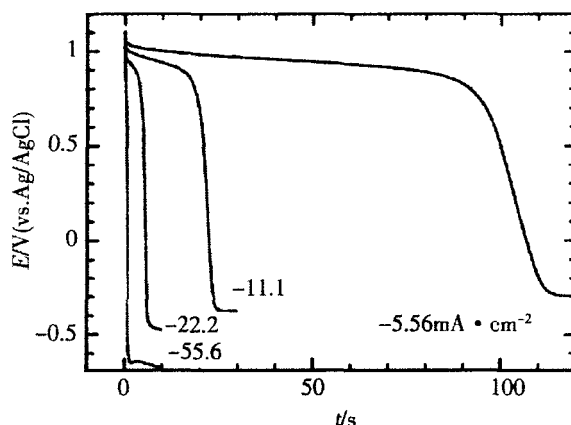


图 4 V(V)/V(V) 电对在 5 mol/L H_2SO_4 溶液中玻碳电极上不同电流密度下的电位曲线

Fig 4 Chronopotentiograms for the V(V)/V(V) reaction at various current densities in 5 mol/L H_2SO_4 solution on a glassy carbon electrode

5.3 系统性能衰减问题

液流电池电堆一般由多节单电池串联或并联组合而成,其性能衰减与系统运行时构成单电池的正、负电极,离子交换膜,双极板以及整个电堆构件的衰减直接相关^[49].况且,其在长期运行过程中,系统的腐蚀、副反应乃至离子在膜中的渗透等都会引起电池运行效率的衰退.比如, Na^+ 或 H^+ 离子在膜中通常是以水合离子的形式传导,渗透压差势将导致离子交换膜两侧离子的反向渗透,随着充、放电循环次数的增加,其正、负区极溶液的浓度乃

至体积均会发生变化,加之活性物质的浓度逐渐降低,最终必然影响液流蓄电系统的能量效率和使用寿命。所以,有关电池运行过程的系统研究包括电极、双极板的化学和电化学腐蚀,膜的降解、结构变化,膜性能的衰减^[50],催化剂的失效机制,及其活性再生,不同价态及不同形态离子间的化学平衡以及离子反向渗透对电解质溶液稳定性的影响规律的探索等。此外,电堆关键部件的材料改性及化学稳定性以及体系的综合动力学稳定条件的建立也是液流电池中的基础问题。

6 结 语

液流电池显然不同于通常使用的固体材料电极或气体电极,其活性物质是流动的电解质溶液,它的一个最显著特点是规模化蓄电,在广泛利用可再生能源的呼声高涨形势下,可以预见,液流电池将迎来一个快速发展的时期。但目前,液流电池普遍应用的条件尚不具备,对许多问题尚需进行深入的研究,诸如高浓度、多价态电解质的溶液化学及其稳定化机制问题,电对在溶液中氧化还原机理问题,集催化、集流、导电等于一体的“一体化”电极问题,系统的稳定性问题等。有些研究一开始就和系统的集成特点结合起来,并突破前人固有概念,如最近报道了一种无膜液流电池^[51],其中使两个氧化还原电对的流体可同时流过一个狭缝区域,无需隔膜而实现发电。这种体系如能扩展到具有一定规模的液流蓄电系统,液流电池可能会取得惊人的发展和突破。

参考文献 (References):

- [1] Business Communications Company, Inc. Large and Advanced Battery Technology and Markets [EB/OL]. http://www.giichinese.com/chinese/bc24077_large_battery_tc.html
- [2] Thaller L H, Nice A W. Fluid battery promises economical storage [J]. *Power Engineering*, 1981, 85 (2): 56 ~ 58
- [3] Thaller L H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cells [C]. San Francisco, USA: SAE Preprints, 749142, 1974. 924
- [4] Thaller L H. Electrically rechargeable redox flow cells [P]. US Pat 3996064, 1974
- [5] Stalnaker D K, Lieberman A. Design and Assembly Considerations for Redox Cells and Stacks [M]. Ohio, USA: NASA Tech Memo, 1981. 10
- [6] Hagedorn N H, Haaller L H. Design flexibility of redox flow systems [A]. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference [C]. Los Angeles, USA: IEEE, New York, 1982. 2: 600
- [7] Nozaki K, Ozawa T. Research and development of redox-flow battery in electrochemical laboratory [A]. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference [C]. Los Angeles, USA: IEEE, New York, 1982. 2: 610
- [8] Anon. Major reduction in electric energy storage costs [J]. *Industrial Research & Development*, 1980, 22 (3): 97 ~ 98
- [9] Nozaki K, Kaneko H, Ozawa T. Prospect of electric energy storage by secondary batteries [J]. *Circulars of the Electrochemical Laboratory*, 1979, 54 (201): 71.
- [10] Sakamoto T, Mori N, Kuno M, et al. Development of redox flow battery [J]. *Sumitomo Electric Technical Review*, 1989, 28: 180
- [11] Fang B, Iwasa S, Wei Y, et al. A study of the Ce (III)/Ce (IV) redox couple for redox flow battery application [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (24): 3 971 ~ 3 976
- [12] Yamamura T, Shiokawa Y, Yamana H, et al. Electrochemical investigation of uranium -diketonates for all-uranium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48 (1): 43 ~ 50.
- [13] Trainham J A, Newman J. Comparison between flow-through and flow-by porous electrodes for redox energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 1981, 26 (4): 455 ~ 469.
- [14] Savinell R F, Liu C C, Chiang S H, et al. Investigation of a parallel plate iron-titanium redox electrochemical cell [A]. Proceedings - The Electrochemical Society [C]. Boston, Mass: Electrochem Soc Inc, Princeton, NJ, 1979. 79 (1): 468
- [15] Wang Y Y, Lin M R, Wan C C. Study of the discharge performance of the Ti/Fe redox flow system [J]. *Journal of Power Sources*, 1984, 13 (1): 65 ~ 74
- [16] Anon. Fluid battery promises to store electricity at lower cost for power-generation systems [J]. *Power*, 1979, 123 (7): 83 ~ 88.
- [17] Gahn R F, Hagedorn N H, Johnson J A. Cycling Performance of the Iron-chromium Redox Energy Storage System [M]. Cleveland, Oh, USA: NASA Technical Memorandum, NASA, 1985. 18

- [18] Shimada M, Tsuzuki Y, Lizuka Y, et al Investigation of the aqueous Fe-Cr redox flow cell[J]. Chemistry and Industry, 1988, 3: 80 ~ 82
- [19] Adams G B, Hollandsworth R P, Littauer E L. Rechargeable alkaline zinc/ferricyanide hybrid redox battery[C]. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference [A]. Atlanta, Ga, USA: ASME, New York, 1981. 1: 812
- [20] Kondo S, Misaki H, Suzuki S. Development of advanced battery electric energy storage system for electric utility load leveling[A]. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference[C]. Miami Beach, FL, USA: SAE (P-164), Warrendale, PA, USA, 1985. 11.
- [21] Rychcik M, Skyllas KM. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 1988, 22(1): 59 ~ 67.
- [22] Sum E, Skyllas KM. Study of the V (ii) /V (iii) redox couple for redox flow cell applications[J]. Journal of Power Sources, 1985, 15(2-3): 179 ~ 190.
- [23] Skyllas KM, Rychcik M, Robins R G, et al New all-vanadium redox flow cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1986, 133(5): 1 057 ~ 1 058
- [24] Fang B, Iwasa S, Wei Y, et al A study of the Ce (III) /Ce (IV) redox couple for redox flow battery application[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3 971 ~ 3 976
- [25] Skyllas KM. Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(1): 299 ~ 302
- [26] Mi C H, Xia X, Zhang X G. Electrochemical behaviors of Mn³⁺ /Mn²⁺ system in redox flow battery [J]. Dianyuan Jishu/Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27(1): 2
- [27] Matsuda Y, Tanaka K, Okada M, et al Rechargeable redox battery utilizing ruthenium complexes with non-aqueous organic electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18(6): 909 ~ 914
- [28] Yamamura T, Shiokawa Y, Yamana H, et al Electrochemical investigation of uranium -diketonates for all-uranium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(1): 43 ~ 50
- [29] Paulenova A, Creager S E, Navratil J D, et al Redox potentials and kinetics of the Ce³⁺ /Ce⁴⁺ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solutions[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(2): 431 ~ 438
- [30] Ohya H, Emori K, Ohto T, et al In-selective Membranes for Redox-flow Battery[C]. New York: Plenum Press, 1986. 273 ~ 280.
- [31] Drioli E, Nakagaki M. Membranes and membrane processes (proceedings of the first europe-japan congress) [C]. New York: Plenum Press, 1986. 663.
- [32] Ritchie IM, Siira O T. Redox batteries - an overview [M]. Oxford, Engl: Pergamon Press, 1984. 1 732 ~ 1 737.
- [33] Hagedorn N H. Nasa redox storage system development project[J]. NASA Technical Memorandum, 1984: 46
- [34] Finklea H O. Measurement of mass-transfer parameters through a polymer coating by chronoamperometry[J]. Electrochemical Society Extended Abstracts, 1984, 48(2): 931 ~ 932
- [35] Arnold C J, Assink R A. Development of sulfonated polysulfone membranes for redox flow batteries[J]. Journal of Membrane Science, 1988, 38(1): 71 ~ 83.
- [36] Mohammadi T, Skyllas KM. Preparation of sulfonated composite membrane for vanadium redox flow battery applications[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 107(1 ~ 2): 35.
- [37] Hwang G J, Ohya H. Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 132(1): 55 ~ 61.
- [38] Ohya H, Kuramoto M, Matsumoto H, et al Electrical resistivities and permeabilities of composite membranes based on a cation exchange membrane for a redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 1990, 51(1 ~ 2): 201 ~ 214.
- [39] Wiedemann E, Heintz A, Lichtenthaler R N. Transport properties of vanadium ions in cation exchange membranes: Determination of diffusion coefficients using a dialysis cell [J]. J. of Membrane Science, 1998, 141: 215 ~ 221.
- [40] Mohammadi T, Skyllas KM. Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 98(1 ~ 2): 77.
- [41] Ogumi Z, Uchimoto Y, Tsujikawa M, et al Enhancement of proton selective of cation exchange membrane by plasma modification [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(4): 1 247 ~ 1 248
- [42] Ogumi Z, Uchimoto Y, Tsujikawa M, et al Modification of ion exchange membrane surface by plasma

- process I H⁺ ion perm-selective membrane from nafion for redox-flow battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(5): 1 430 ~ 1 435.
- [43] Chieng S C, Kazacos M, Skyllas K M. Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications[J]. Journal of Membrane Science, 1992, 75(1~2): 81 ~ 91.
- [44] Mohammadi T, Skyllas K M. Modification of anion-exchange membranes for vanadium redox flow battery applications[J]. Journal of Power Sources, 1996, 63(2): 179 ~ 186.
- [45] Sukkar T, Skyllas K M. Modification of membranes using polyelectrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 222(1~2): 249 ~ 264.
- [46] Oriji G, Katayama Y, Miura T. Investigations on V (IV) / V (V) and V (II) / V (III) redox reactions by various electrochemical methods[J]. Journal of Power Sources, 2005, 139: 321 ~ 324.
- [47] Skyllas K M, Limantari Y. Kinetics of the chemical dissolution of vanadium pentoxide in acidic bromide solutions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(7): 681 ~ 685.
- [48] Wu H, Selman J R, Hollandsworth R P. Mass transfer and current distribution in a zinc/redox-battery flow cell[J]. Indian Journal of Technology, 1986, 24(7): 372 ~ 380.
- [49] Homma T, Zhao G, Ohsawa Y. Theoretical studies on charge and discharge characteristics of redox flow battery[J]. Electrical Engineering in Japan, 1990, 110(4): 24 ~ 34.
- [50] Heintz A, Illenberger C. Diffusion coefficients of Br⁻ in cation exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 113(2): 175 ~ 181.
- [51] Rosaria F, Abraham D S, Thomas D C, et al Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow [J]. J. AM. CHEM. SOC., 2002, 124: 12 930 ~ 12 931.

Research Progresses in a Flow Redox Battery

DONG Quan-feng^{*1}, ZHANG Hua-min², J N Ming-gang¹,
ZHENG Ming-sen¹, ZHAN Ya-ding, SUN Shi-gang¹, L N Zu-geng¹

- (1. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface and Xiamen Univ -Power Long Battery Institute, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China ,
2. Fuel cell R & D Center, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China)

Abstract: As a large scale electrochemical storage device, flow redox battery in which the active materials are flowing electrolytes is different from the common batteries employing solid or gas materials as an electrode. In this paper we introduced flow redox battery in brief, reviewed its development and actual state on study. The main problem existed in the new device was discussed when viewed with its future developments.

Key words: Flow redox battery, Redox couples, Electrolytes, Ion-exchangeable membrane