

2017-12-28

Applications of N-methyl-N-butyl-pyrrolidinium bromide and N-methyl-N-ethyl-pyrrolidinium bromide in Zn-Br Flow Batteries

ZHANG Qi

Miao-miao ZHANG

MENG Lin

Qinghai ZBEST New Energy Co.,Ltd, Haidong810600, Qinghai, China;, lmeng@zbestpower.com

Recommended Citation

ZHANG Qi, Miao-miao ZHANG, MENG Lin. Applications of N-methyl-N-butyl-pyrrolidinium bromide and N-methyl-N-ethyl-pyrrolidinium bromide in Zn-Br Flow Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 694-701.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161027

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/7>

This Article 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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161027

Artical ID:1006-3471(2017)06-0694-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 694-701

Http://electrochem.xmu.edu.cn

N-甲基-N-丁基吡咯烷溴化物和 N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物在 锌溴液流电池中的应用

张 祺,张苗苗,孟 琳*

(青海省海东市百能汇通新能源科技有限公司, 青海 810600)

摘要: 在锌溴液流电池中,作为溴络合剂在电解液中使用的季铵盐对电池性能及安全性具有重要作用. 本文利用循环伏安法及线性扫描伏安法研究了N-甲基-N-丁基吡咯烷溴化物和N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物加入到电解液后对电极反应的影响,利用交流阻抗测量了不同组成及浓度下的电解液电导率变化,测试了不同电解液对电池充放电性能的影响及溴络合能力,结果表明加入MBP的电解液具有更好的溴络合能力和电池性能.

关键词: 锌溴液流电池; 季铵盐; N-甲基-N-丁基吡咯烷溴化物; N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物; 络合溴

中图分类号: O646;TM.911

文献标识码: A

由于风能、太阳能等可再生能源发电具有的波动性、间歇性等非稳态特性使入网电能质量受到很大影响,通过储能技术解决可再生能源发电波动及并网问题受到越来越多的关注,储能行业也随之迅速发展,储能相关产品的工艺、材料、设计等取得了较大进步.

锌溴液流电池由于具有高能量密度、低成本以及环境友好等优点,成为重要的储能技术之一^[1-4]. 锌溴液流电池主要由双极板、隔膜、电解液、管路循环系统组成^[1,5],如图 1 所示. 其中,双极板是发生电极反应的场所. 隔膜将正极和负极的电解液隔开避免电解液短路. 管路循环系统主要由泵、流道、储罐组成. 由于在电池充放电过程中均涉及单质溴的反应,而单质溴在常温下具有较高蒸汽压和较强的挥发性^[6],需要向电解液中加入季铵盐来络合溴单质^[7]. 络合溴的密度大于电解液密度,会沉降在储罐的底部,使电解液中水相溴单质浓度降低,进而使溴单质的饱和蒸汽压降低.

目前,锌溴液流电池中络合溴的试剂主要为 N-甲基-N-乙基吗啉溴化物 (N-methyl-N-ethyl-marlin bromide,) 和 N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物(N-methyl-N-ethyl-pyrrolidinium bromide,MEP)^[8]. Poon 等研究

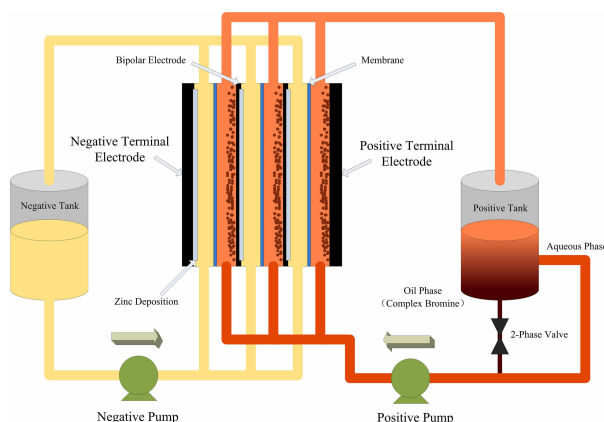


图 1 锌溴液流电池系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Zn-Br flow batteries

了 MEM 和 MEP 对钒-溴液流电池的影响^[14],Jeon 等研究了双季铵盐对溴的传质及锌-溴液流电池电阻的影响^[19].当季铵盐和单质溴络合,产生络合溴,在重力作用下,从水相中分离出来. 因此,季铵盐密度越大,和水相分离效果越好,同时受液流影响也越小. N-甲基-N-丁基吡咯烷溴化物 (N-methyl-N-butyl-pyrrolidinium bromide,MBP) 就是符合以上要求的一种新型季铵盐,其密度大,和

水溶解度高,形成络合溴分离迅速,是一种理想的新型季铵盐。目前,国内外对 MBP 在锌溴液流电池中的应用鲜有报道。

1 实验

1.1 仪器与试剂

N-甲基吡咯烷、溴丁烷、丙酮均为分析纯,溴素为化学纯,溴化锌溶液(ZnBr_2)浓度为 $7.57 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (以色列化工),N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物(MEP)浓度为 $4.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (以色列化工),N-甲基-N-丁基吡咯烷溴化物(MBP)浓度为 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (实验室自制),测试所需电解液用去超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制。

使用电化学工作站(CHI660E,上海辰华仪器有限公司)进行电化学测试,对电极使用铂片($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$,武汉高仕睿联科技有限公司)、参比电极使用饱和甘汞电极(217-01 型,上海精密科学仪器有限公司),使用可见分光光度计(723 PC,上海欣茂仪器有限公司)进行溴浓度测试,使用电池测试仪(CT-3008-5V10A-FA,深圳市新威尔电子有限公司)进行电池性能测试。

1.2 样品及制备

使用 PE 基导电塑料板(百能汇通公司生产)作为基体,在塑料板一侧表面热压活性炭颗粒,另一侧热压铜网作为导线引出,制备成工作电极。用绝缘胶将工作电极表面密封,仅保留 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的反应面积。

循环伏安法测试与线性扫描伏安法测试中,未加季铵盐(Without Quaternary Ammonium Salt, W-QAS)电解液按照 ZnBr_2 浓度为 $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配制,加有季铵盐 MEP 或 MBP 电解液按照 ZnBr_2 浓度为 $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,季铵盐浓度为 $0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行配制。电池充放电测试中,WQAS 所使用电解液按照 ZnBr_2 浓度为 $2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 配制,加有季铵盐 MEP 或 MBP 电解液按照 ZnBr_2 浓度为 $2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、季铵盐浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 进行配制。

1.3 实验方法

1) 电化学测试

使用三电极测试体系。工作电极使用自制电极,对电极为 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极。

循环伏安法测试(Cyclic Voltammetry, CV):将三电极体系浸没在待测电解液样品当中,起始

扫描电位为 1.4 V ,电位扫描窗口由 1.4 V 至 0 V ,扫描速率分别为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $60 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $80 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,取样间隔为 5 mV 。为方便讨论,未加入季铵盐的电解液、加入 MEP 的电解液和加入 MBP 的电解液,分别记作 WQAS、MEP 和 MBP。

线性扫描伏安法测试(Linear Sweep Voltammetry, LSV):将三电极体系浸没在待测电解液样品中,起始扫描电位为 1.4 V ,电位扫描窗口由 1.4 V 至 0 V ,扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,取样间隔为 5 mV 。

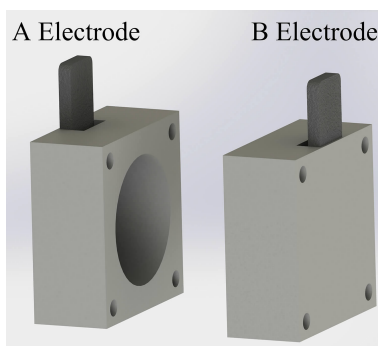


图2 交流阻抗测试装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of setup used for EIS measurement

交流阻抗测试(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS):交流阻抗测试使用的电解池如图2所示。图中电解池包含 A、B 两个电极。测试

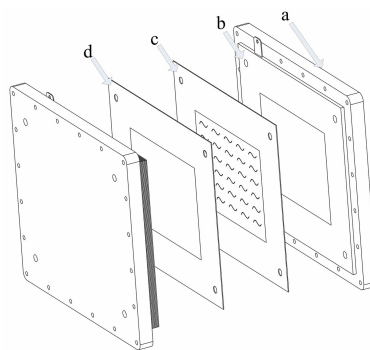


图3 锌溴液流电堆结构示意图

a. 端板;b. 端电极;c. 隔膜;d. 双极板

Fig. 3 Schematic diagram of the stack structure for Zn-Br flow batteries

a. Terminal plate; b. Terminal electrode; c. Membrane; d. Bipolar electrode

时,工作电极与 A 电极相连,参比电极和对电极与 B 电极相连接. 以 A、B 电极间的开路电位 (Open Circuit Voltage, OCV) 为测试电位,测试频率范围为 10 Hz ~ 10 kHz.

2) 电池充放电测试

使用不同组成的电解液在锌溴液流电池系统中进行测试,系统由电堆、供液泵、管路部分组成. 电堆由百能汇通公司生产的端板、端电极正极、端电极负极、双极板和隔膜组成,如图 3 所示. 电极有效面积为 1200 cm²,共 8 组. 充放电测试采取恒流限压方式进行,充放电电流 25 A,充电容量 100

Ah,充放电电压上限为 20 V,下限为 8 V.

2 结果与讨论

2.1 电化学性能测试

1) 循环伏安法测试

图 4 给出了不同样品在不同扫速下循环伏安曲线. 可以看出, WQAS 峰电流的大小和循环伏安的曲线面积相比 MEP 和 MBP 均有所提升,说明季铵盐的加入会影响工作电极对电解质的吸附.

3 种电解液在不同扫速下测得的特征值如表 1 所示, ν 为循环伏安的电压扫描速率, $I_{p,C}$ 为阴极的峰电流, $E_{p,C}$ 为阴极的峰电位, E^0 为电极的形式

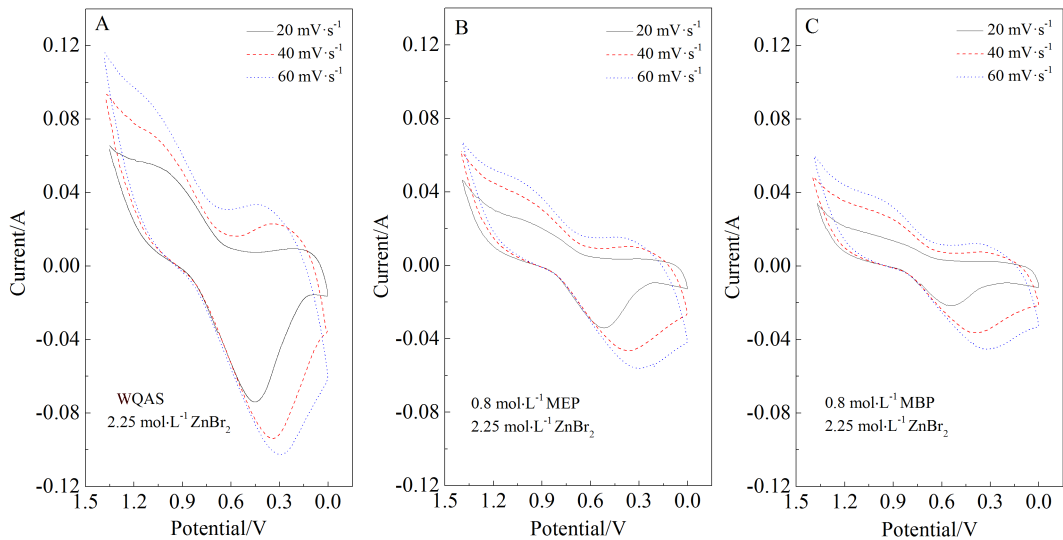


图 4 循环伏安测试结果

Fig. 4 Cyclic Voltammograms obtained in different electrolytes at different scanning rates

表 1 循环伏安特征值

Tab. 1 Values of scanning rate (ν), cathodic peak current ($I_{p,C}$), cathodic peak voltage ($E_{p,C}$) and formal potential (E^0) determined from Fig. 4

Electrolyte	$\nu/(\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$	$I_{p,C}/\text{A}$	$E_{p,C}/\text{V}$	E^0/V
WQAS	20	0.074	0.453	0.912
	40	0.094	0.348	0.932
	60	0.103	0.288	0.942
MEP	20	0.0341	0.518	0.937
	40	0.0465	0.368	0.937
	60	0.0561	0.298	0.932
MBP	20	0.0214	0.54	0.939
	40	0.0362	0.423	0.947
	60	0.0452	0.318	0.947

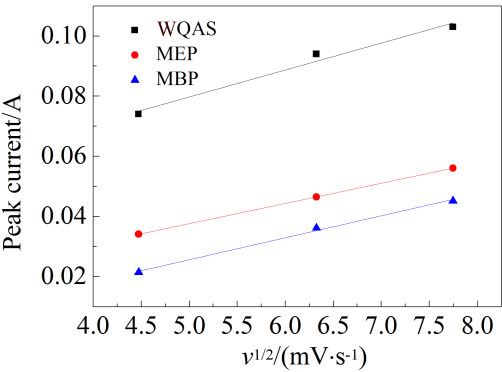


图 5 不同电解液峰电流与扫速的关系
Fig. 5 A plot of peak current vs. $v^{1/2}$ obtained from the CV results

电位^[19].

从图 5 可以看出,峰电流与扫速的平方根成正比关系,这说明测试体系比较稳定.以 WQAS 中 60 mV 扫速为例(a),此电解液阴极峰电位 E_{RC} 为 0.288 V, $E_{1/2C}$ (峰电流一半处的电位)为 0.620 V^[17],因此则有:

$$|E_{RC} - E_{1/2C}| = 0.620 - 0.288 \neq 2.20 \times \frac{RT}{nF} \quad (25\text{ }^{\circ}\text{C})$$

时),可见此反应并不遵从能斯特可逆波^[11].

在不可逆反应中,峰电位 E_p 是扫描速率的函数,具体存在关系为^[11]:

$$i_p = 0.227nFA C_0^* k^0 \exp[-\alpha f(E_p - E^0)] \quad (1)$$

式中, i_p 为峰电流(A),此处为阴极峰电流, n 为电子转移数, F 为法拉第常数, A 为电极面积(1 cm²), C_0^* 为电解质氧化态本体浓度(mol·L⁻¹), k^0 为标准速率常数(cm·s⁻¹), α 为传递系数, E_p 为峰电位

(V), f 为 F/RT , R 为气体状态常数(J·mol⁻¹·K⁻¹), T 为热力学温度(298.15 K). 利用不同扫速下的峰电流的自然对数 $\ln I_p$ 对 $E_p - E^0$ 做线性拟合,结果如图 6 所示.

根据图 6 中所拟合得到的方程,计算出反应中的传递系数 α 和标准速率常数 k^0 示于表 2. 标准速率常数 k^0 为氧化还原电对动力学难易程度的量度,其值与反应温度和反应种类有关,与电位和浓度无关^[15]. 一般来说,有较大 k^0 值的体系,会在较短的时间内达到平衡,反之,达到平衡的时间将会很慢. 从结果看,加入季铵盐,会增加达到反应平衡的时间,MBP 动力学性能要弱于 MEP,这可能与季铵盐对溴的络合能力有关^[11]. 一般认为传递系数 α 是与电势相关的因子. 从表 2 中可以看出,由 CV 曲线计算出的值不在 0.3~0.7 的范围之内. 这是由于电极表面吸附单质溴导致电极表面被覆盖,进而使得电极表面反应的电荷传递受到影响,电极有效反应面积减小,导致计算值和理论值之间存在偏差^[14]. 季铵盐的加入,可以加速单质溴离开电极表面,因此, α 值大小可以表征季铵盐络合单质溴的能力,从结果来看,MBP 的溴络合能力优于 MEP.

2)线性扫描伏安法测试

线性扫描伏安法测试的电解液中均加入溴素,溴单质浓度为 1.6×10^{-4} mol·L⁻¹. 不同电解液线性扫描的测试结果示于图 7,可以看出季铵盐的加入对电解液的性能有一定的影响. 由于此体系为不可逆体系,扩散系数 D_0 满足如下关系^[11]:

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n \alpha^{0.5} A C_0^* D_0^{0.5} v^{0.5} \quad (2)$$

i_p 为 Br₂ → Br⁻峰电流(A),即阴极峰电流, α 为传递

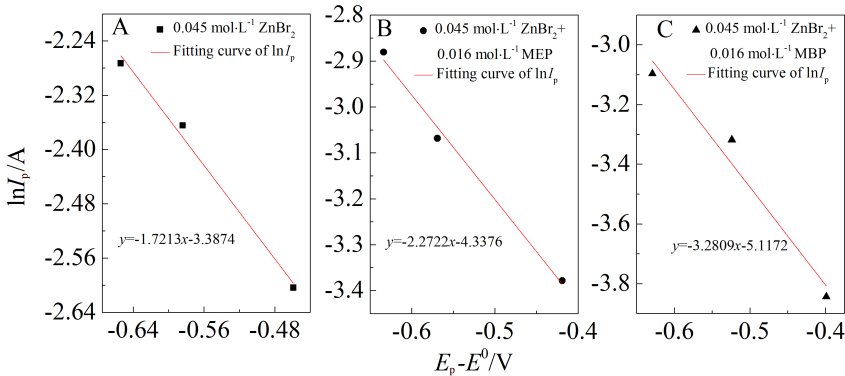


图 6 $\ln I_p$ 对 $E_p - E^0$ 的线性拟合曲线
Fig. 6 Plots of $\ln I_p$ vs. $E_p - E^0$ with linear fitting lines

表 2 传递系数和标准速率常数计算表格
Tab. 2 Data of transfer coefficients (α) and kinetic coefficients (k^0)

Electrolyte	α	k^0
WQAS	0.043243	0.000951
MEP	0.057083	0.000653
MBP	0.082424	0.000394

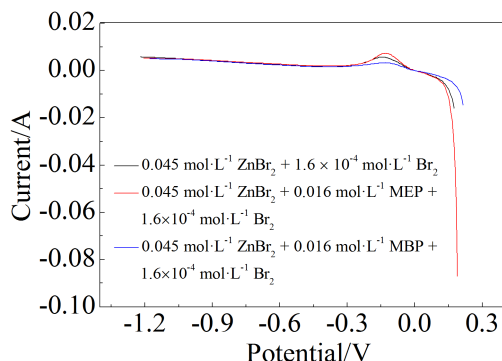


图 7 不同电解液在相同溴浓度下的 LSV 曲线
Fig. 7 Comparison of LSV curves in different electrolytes with the same Br_2 concentration

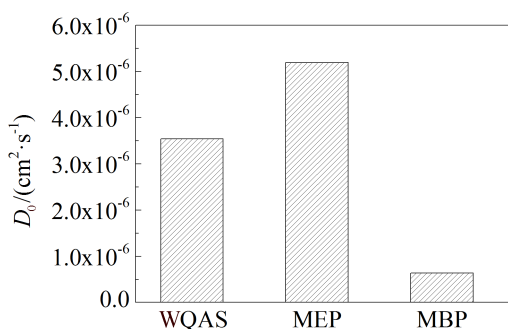


图 8 扩散系数测试结果
Fig. 8 Comparison of diffusion coefficients (D_0) in different electrolytes

系数, A 为电极表面积 (cm^2), C_0^* 为电解液溴浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), D_0 为扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v 为扫描速率 ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

对于大多数体系, α 值在 0.3 ~ 0.7 之间, 通常将之近似为 0.5^[11], 电极表面积为 1 cm^2 . 通过计算得到不同电解液的扩散系数如图 8 所示, 分别为 $1.52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $2.22 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $4.37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 即加入 MEP 为最优, 其次是 WQAS, 加入

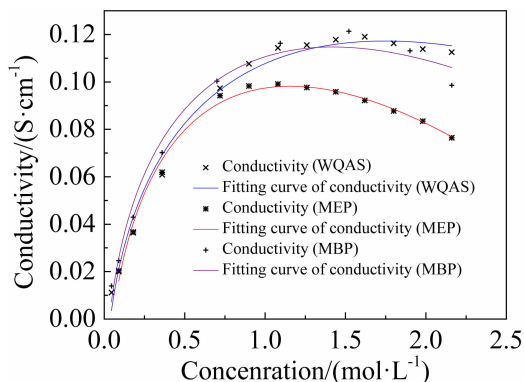


图 9 电解液 WQAS, MEP, MBP 在不同浓度下的电导率
Fig. 9 Conductivity as a function of concentration in different electrolytes

MBP 的扩散性能最差.

3) 交流阻抗法测试

通过 EIS 方法测试 3 种电解液在不同浓度下的电阻, 并通过计算得到 3 种电解液在不同浓度 ($C, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下的电导率 ($\Lambda, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). 初始 WQAS 电解液为 $2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnBr}_2$, 初始 MEP (或 MBP) 电解液为 $2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ZnBr}_2, 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MEP}$ (或 MBP), 稀释至所需浓度, 测试其电导率, 结果如图 9 所示 (电解液浓度按照 ZnBr_2 浓度计). 根据测试结果, 对 Kohlrausch 方程的形式进行修正^[12], 发现电解液电导率随浓度的变化满足如下关系:

$$\Lambda = a + bC + c\sqrt{C} \quad (3)$$

方程 (3) 中 a, b, c 为待定系数, 拟合结果如表 3 所示. 从结果可以看出, MEP 的加入对电解液电导率影响较大, 而 MBP 对电导率影响较小.

2.2 电池充放电测试结果分析

图 10 为电池的充放电性能测试结果. 3 种电解液显示出了极大的差别. 由于 WQAS 电解液充放电电压异常, 且库仑效率低, 仅对 MEP 和 MBP 电解液进行充放电循环测试.

图 11 为 MEP 与 MBP 的充放电效率的对比

表 3 拟合曲线参数
Tab. 3 Parameters of fitting curve

Electrolyte	a	b	c	R^2
WQAS	-0.04408	-0.09244	0.24425	0.98618
MEP	-0.0599	-0.13673	0.29404	0.98727
MBP	-0.04437	-0.11203	0.26701	0.97762

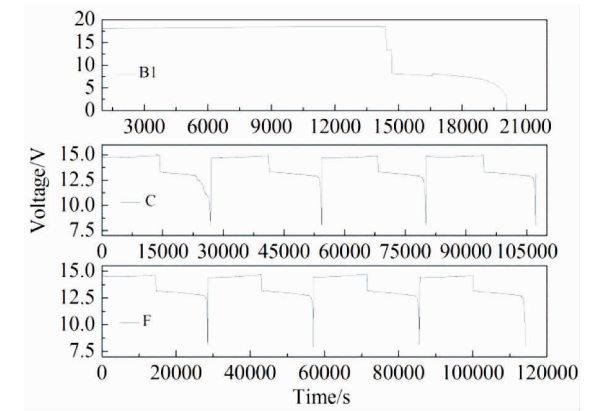


图 10 使用不同电解液的电池充放电曲线

Fig. 10 Charge-discharge curves of the batteries with different electrolytes

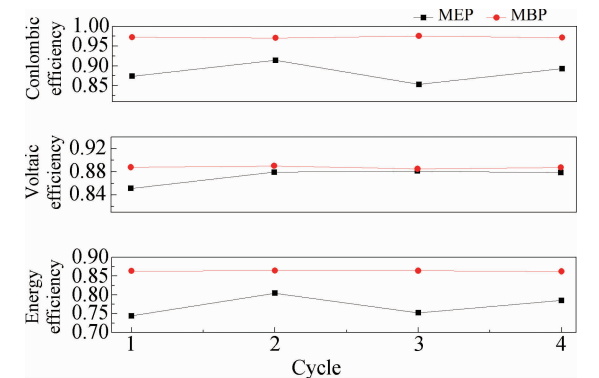


图 11 不同电解液条件下电池效率对比

Fig. 11 Comparisons of various efficiencies for the batteries with different electrolytes

表 4 电池充放电电压比较			
Tab. 4 Comparisons of different voltages obtained from the charging-discharging tests			
Electrolyte	Charge voltage/V	Discharge voltage/V	OCV of 100% SOC/V
WQAS	18.32	7.32	13.36
MEP	14.82	12.94	14.13
MBP	14.52	12.89	14.11

图. 从图中可以看出,MBP 能量效率高于 MEP, MBP 的不同循环的效率相对 MEP 更加稳定. 不同电池的充放电特性如表 4 所示.

为研究电解液在充放电过程中所发生的变化, 作者对 3 种电解液在不同荷电状态 (State of

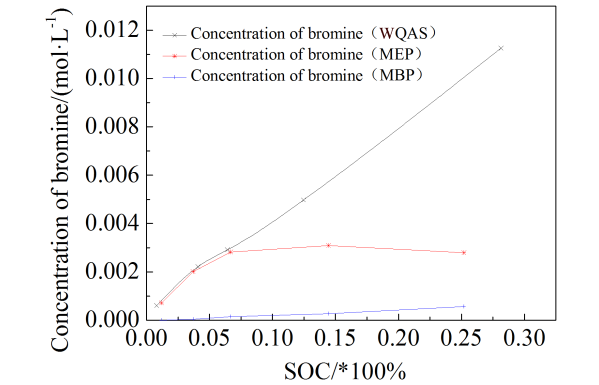


图 12 不同季铵盐对溴络合能力的测试

Fig. 12 Comparison of bromine complex results for different electrolytes

Charging, SOC)下水相中溴浓度进行了测试,如图 12 所示. 在测试的 SOC 范围内,WQAS 在充放电过程中,水相中溴单质浓度较大,且随 SOC 升高而增加. 在相同 SOC 下,有季铵盐存在的电解液水相中,溴浓度相比 WQAS 电解液大大降低. 一方面是由于溴单质会和溴离子发生络合反应,进而增加其在水相中的溶解度^[18]. 另一方面,MEP、MBP 中,溴单质会生成密度较大且溶解度较低的络合溴,在重力作用下,络合溴进入油相,以降低其在水相中的浓度. 从图 12 中可以看出,加入 MBP 的电解液水相中溴浓度相比 MEP 电解液要低,说明 MBP 对溴的络合性能比 MEP 好. 从 3 种电解液库仑效率测试结果可知,随着水相中溴浓度降低,NO QAS、MEP、MBP 库仑效率逐渐升高. 其原因是,水相中溴浓度降低有利于减小透膜自放电,较低的溴浓度可以减少副反应的发生,较低的溴浓度可以减少电极表面对溴的吸附,使得电极表面被覆盖的活性反应面积减小.

从充电电压看,MBP 电解液的电压略低于 MEP 电解液,这与电导率的测试结论是吻合的. 而 WQAS 电解液的充电电压,远高于其他样品,这可能与以下三个原因有关^[14,16]:1)溴在电极表面生成,且多吸附在电极表面. 在没有季铵盐存在时,溴单质很难扩散. 这样会降低电极的有效面积,导致电流通过的面积减小. 当有季铵盐存在的时候,季铵盐迅速与溴单质络合离开电极表面回到储罐,在重力作用下,季铵盐下沉到储罐底部的油相当中. 2)大量的溴单质在电极附近生成甚至堆积,增加电极表面电解液的粘度,使电极表面的扩散速率

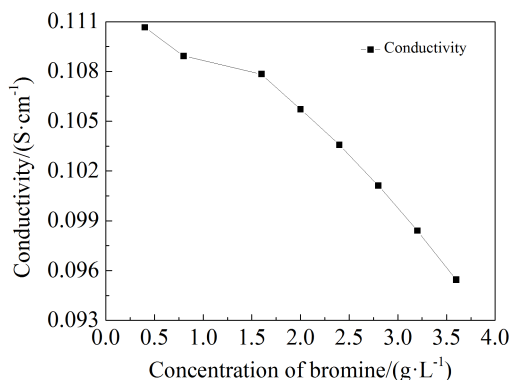


图 13 溴浓度对电解液电导率的影响

Fig. 13 Variation of electrolyte conductivity with bromine concentration

降低。3)随着电解液中溴单质浓度的增加,电解液的电导率会随之降低,如图 13 所示。

通过以上分析可以看出,在充电时,MBP 电解液的充电电压低于 MEP 电解液,这可能与 MBP 电解液较高的电导率和水相中较低的溴单质浓度有关。在放电时,MBP 电解液性能劣于 MEP 电解液,这可能由于 MBP 对溴的络合能力较强,因此在放电过程中动力学稍弱。

3 结 论

经过如上分析可知,季铵盐是锌溴液流电池必不可少的电解液添加剂。电解液水相中溴单质浓度过大,会降低电池性能,如自放电增大,电池内阻增大,电极表面活性下降。加入季铵盐,可以有效地降低水相中溴单质的浓度和溴的饱和蒸汽压,使系统更加高效、稳定。WQAS、MEP、MBP 传递系数依次增大,速率常数依次减小,这是由于 MBP 对溴的络合能力要强于 MEP。从扩散系数的结果看,加入 MEP 电解液为最优,其次是 WQAS,加入 MBP 电解液的扩散性能最差。在电导率测试中,MBP 与 WQAS 相似,MEP 下降较多。在电池测试中,WQAS 无法完成充放电循环,从电池的能量效率来看,MBP 高于 MEP,因此,综合性能上 MBP 更优于 MEP。综上所述,MBP 作为锌溴液流电池季铵盐,有较好的应用前景,与 MEP 配合使用的工艺,有待进一步研究。

参考文献(References):

[1] Song W J (宋文君). Preparation and research of components and stack of Zn-Br redox flow battery[D]. Dalian: Dalian University of Technology(大连理工大学), 2013.

[2] Sun Y(孙钰). Preparation and properties of the membranes for Zn-Br redox flow battery[D]. Dalian: Dalian University of Technology(大连理工大学), 2015.

[3] Su H(苏杭). Research of the new type Zn-Br flow battery and related critical materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology(大连理工大学), 2014.

[4] He L(贺磊). Study on zinc-deposition of Zn-Br flow battery[D]. Jilin: Jilin University(吉林大学), 2009.

[5] Song W J(宋文君), Li M Q(李明强), Su H(苏杭). Preparation and characterization of stack of Zn-Br flow battery [J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术与设计), 2015, 139(5): 963-967.

[6] Ji Y X(纪永新), Zhang L(张丽), Yang B(杨波), et al. Study on safety of battery zinc bromine flow[J]. Industrial Control Computer(工业控制计算机), 2014, 27(10): 138-140.

[7] Meng L(孟琳). Recent progress in Zn-Br flow battery energy storage technologies [J]. Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术), 2013, 2(1): 35-40.

[8] Zhang H M(张华民). Flow battery technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2014: 197.

[9] Chen X N(陈向楠). Research on the determination of bromide in water[D]. QingDao: Ocean University of China(中国海洋大学), 2013.

[10] Dou Y(窦妍), Liu C F(刘传福), Lu R(鲁茹), et al. Study on the determination method of bromide ion in water[J]. Applied Chemical Industry(应用化工), 2013, 42(5): 936-938.

[11] Allen J B, Larry R F. Electrochemical methods fundamentals and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

[12] Liu C L(刘成伦), Xu L J(徐龙君), Xian X F(鲜学福). Study on the relationship between concentration of salt solution and its conductivity[J]. Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 1999, 15(4): 21-24.

[13] Youyu P. Kinetic and adsorption behaviour of the anodic bromine formation reaction[D]. Ottawa: University of Ottawa, 1994.

[14] Grace P, Aishwarya P, Tuti M L, et al. Evaluation of N-ethyl-N-methyl-morpholinium bromide and N-ethyl-N-methyl-pyrrolidinium bromide as bromine complexing agents in vanadium bromide redox flow batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 388-396.

[15] Lv G Q(吕桂琴), Ma S X(马淑贤). Determination of 4,5-diazafluorene-9-one diffusion coefficients and rate constants by chronocoulometry[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology(北京理工大学学报), 2014, 34(6):

650-654.

- [16] Kautek W, Conradi A, Fabjan C, et al. *In situ* FTIR spectroscopy of the Zn-Br battery bromine storage complex at glassy carbon electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(5): 815-823.
- [17] Munaiah Y, Suresh S, Dheenadayalan S. Comparative electrocatalytic performance of single-walled and multi-walled carbon nanotubes for zinc bromine redox flow batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118

(27): 14795-14804.

- [18] Bauer G, Drobits J, Fabjan C, et al. Raman spectroscopic study of the bromine storing complex phase in a zinc-flow battery[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 427(1/2): 123-128.
- [19] Jeon J D, Yang H S, Shim J, et al. Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 397-402.

Applications of N-Methyl-N-Butyl-Pyrrolidinium Bromide and N-Methyl-N-Ethyl-Pyrrolidinium Bromide in Zn-Br Flow Batteries

ZHANG Qi, ZHANG Miao-miao, MENG Lin*

(Qinghai ZBEST New Energy Co., Ltd, Haidong 810600, Qinghai, China)

Abstract: It is extremely important for battery performance and safety in Zn-Br flow battery to use quaternary ammonium salts as complex agents for bromine. In this work, the effects of electrolyte compositions and concentrations on the electrode reactions and battery performances were studied in the absence and presences of N-methyl-N-ethyl-pyrrolidinium bromide (MEP) or N-methyl-N-butyl-pyrrolidinium bromide (MBP). The conductivities in the electrolytes containing different constitutions and concentrations were measured by EIS method. The charge-discharge performance for the battery and the complex ability for bromine in different electrolytes were also investigated. The results showed that the electrolyte containing MBP was better than that containing MEP for the battery performance and bromine complex ability.

Key words: quaternary ammonium salt; MEP; MBP; Zn-Br flow batteries; bromine complex