

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20221207001

文章编号: 1672-9331(2023)03-0052-17

引用格式: 钟芳芳, 颜云皓, 龚晶, 等. 水系有机液流电池中分子体系研究进展[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(3): 52-68.

Citation: ZHONG Fangfang, YAN Yunhao, GONG Jing, et al. Advances of redox-active molecules in aqueous organic redox flow batteries[J]. J. Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(3): 52-68.

水系有机液流电池中分子体系研究进展

钟芳芳^{1,2}, 颜云皓^{1,2}, 龚晶^{1,2}, 贾传坤^{1,2}

(1. 长沙理工大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 长沙理工大学 储能技术研究所, 湖南 长沙 410114)

摘要:作为一种极具潜力的大规模储能设备, 氧化还原液流电池(redox flow batteries, RFBs)近十年来发展迅速。与传统水系无机RFBs(以钒、锌、铁、卤素等无机离子为氧化还原活性分子)相比, 水系有机氧化还原液流电池(aqueous organic redox flow batteries, AORFBs)的电化学活性分子种类更多、来源更广, AORFBs已成为RFBs领域中的研究热点。此外, 有机分子所具有的结构易修饰、电化学窗口灵活可调的优势, 使AORFBs有望突破传统水系RFBs的功率和能量密度。然而, 目前有机分子的稳定性差和溶解度低等问题使AORFBs的实际寿命和运行成本仍无法与钒液流电池的相比。为此, 研究者们做了大量工作, 本文综述了5类常见的AORFBs体系的研究进展, 分别为以有机金属配合物、氮氧自由基、醌类化合物、紫精衍生物和有机聚合物作为活性分子构成的AORFBs体系; 总结了各类AORFBs分子体系的特点和待解决的科学问题, 并对未来AORFBs的发展方向进行了展望。

关键词: 储能技术; 电化学; 液流电池; 电解液; 有机活性分子

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

0 引言

化石能源日渐枯竭, 其使用过程中所带来的环境问题也日益严重, 因而发展新能源电力系统对国民经济发展和实现“碳中和”战略目标具有重要意义。目前, 在新能源电力中风力发电和太阳能发电的使用范围最广。然而, 风能和太阳能的时效性导致其发电过程不连续、发电量不稳定, 因此需为其配备电力存储和转化装置^[1-2]。与传统物理储能技术相比, 电化学储能技术基本不受地域限制, 并且响应速度快、储能效率高, 已成为高比例使用新能源电力的关键技术^[3-5]。

在众多电化学储能技术中, 氧化还原液流电池(redox flow batteries, RFBs)因其独有的“分离式”电池结构特点, 以及设计灵活、循环寿命长、安全性高等优点, 是目前最有潜力的大规模储能设备之一^[6-7]。根据电解液溶剂的不同, 可以将RFBs

分为水系RFBs和非水系RFBs。非水系RFBs采用非水溶液作为介质, 可以不受水解电压限制而具备更高的电压范围。然而, 非水溶剂也会给电池带来成本高昂、安全系数低, 以及有机溶剂离子传导能力差、副反应多等问题^[8]。与非水系RFBs相比, 水系RFBs具有成本低、溶液不可燃、离子传导效率高、循环寿命长等优点, 因而更受关注。尤其是在大规模储能应用领域, 水系RFBs具有更广阔的发展前景^[7, 9-10]。

液流电池电解液中的电化学活性分子是化学能与电能相互转换的桥梁, 对电池的库伦效率、能量密度和循环寿命具有决定性的作用。目前, 水系RFBs中研究最广泛的电化学活性分子以钒、锌、铁、卤素等无机离子为主, 这不利于RFBs的大规模应用与可持续发展^[5, 7, 11]。水系有机氧化还原液流电池(aqueous organic redox flow batteries, AORFBs)采用水溶性有机化合物作为电化学活性分子, 利用有机分子的可逆氧化还原反应来传递

收稿日期: 2022-12-07; 修回日期: 2022-12-26; 接受日期: 2022-12-27

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5569); 湖南省教育厅科学研究项目(21A0195, 21C0215)

通信作者: 钟芳芳(1989—)(ORCID: 0000-0003-1805-566X), 女, 讲师, 主要从事液流电池电解液方面的研究。

E-mail: ffzh@csust.edu.cn

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

电子,从而进行电化学能量的存储与释放。AORFBs的提出为水系RFBs的发展开启了新篇章^[12]。

与传统水系RFBs相比,AORFBs中使用的活性分子种类更丰富、来源更广泛,并可以根据不同需求对分子进行设计^[13]。近年来,AORFBs发展迅速,并在电化学活性分子体系开发方面取得了许多进展^[14-15]。本文概述了AORFBs的工作原理,并依据有机化合物的结构类型,系统阐述了5类常见的AORFBs体系的研究进展:有机金属配合物、氮氧自由基、醌类化合物、紫精衍生物和有机聚合物。

1 水系有机液流电池概述

1.1 工作原理

AORFBs的结构与钒液流电池等其他液流电池的类似,也是由电池反应中心和正负极电解液储存罐组成的。正负极电解液在送液泵的驱动作用下,分别在相应半电池中进行氧化还原反应,从而实现电能和化学能的相互转化。与钒液流电池不同的是,AORFBs中的电解液为有机化合物的水溶液。

AORFBs的结构如图1所示。在AORFBs中,正负极电解液储存在两个独立的储液罐中,在送液泵的驱动下,正负极电解液分别经过管道进出电池反应中心,实现在储液罐与电池反应中心之间的循环流动。其中,电池反应中心被离子交换膜分隔成两个半电池,离子交换膜既防止了正负极活性离子的交叉污染,又能保证某类带电离子(如质子、 Na^+ 、 K^+ 等)的传输,从而与外电路一起构成闭合回路。AORFBs的结构设计与传统RFBs的类似,实现了氧化还原反应发生场所(电池内的电极)与储能活性物质储存场所(电池外的正负极储液罐)在空间上的分离,进而使电池的功率与能量相对独立^[9]。

电解液既是电池的能量存储介质,又是其能量运输介质,还是电池内部的离子导体。电解液的性质决定了电池的运行性能。AORFBs电解液中的电化学活性分子具有来源广,易通过结构修饰调控其性质,可大规模合成以降低电池成本等优势。很多AORFBs可以在中性环境中运行,解决了电解液的腐蚀性问题^[15]。此外,很多水溶性

有机分子具有较高的氧化还原电位,在相同体积下可以获得更高的能量密度。与其他二次电池相比,AORFBs在结构设计上更为灵活、安全性更高,能够满足大规模储能对储能技术高安全性和高性能的要求。

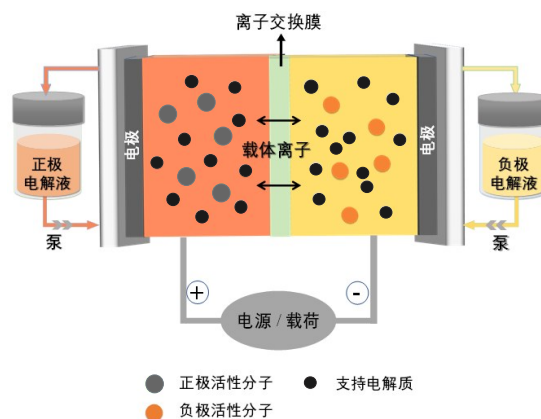


图1 水系有机液流电池结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of a typical aqueous organic redox flow battery

1.2 关键性能参数

影响AORFBs性能的因素有很多,通常通过以下关键参数来评估AORFBs的性能^[8]。

1) 体积容量 C ,指单位体积电解液所能储存的电荷量,单位为 Ah/L ,可由式(1)计算:

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

式中: m 为活性分子的质量; n 为电子转移数; F 为法拉第常数; M 为活性分子的摩尔质量; V 为电解液体积。

由式(1)可知,体积容量不仅受活性分子的总量的影响,还受氧化还原反应过程中得失电子的数量的影响。需要注意的是,电化学活性分子可以是溶解在电解液中的液体,也可以是悬浮颗粒,还可以是固态或离子液体。

2) 能量密度 E ,指单位体积电解液所能储存的能量,单位为 Wh/L ,可由式(2)计算:

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

式中: U 为液流电池电压。

3) 电流密度,与电极面积有关,直接影响电池的充放电时间。电流密度的常用单位为 mA/cm^2 ,如果考虑电压的影响,则可将其转换为功率密度单位 mW/cm^2 。

4) 库伦效率 E_c ,也称为法拉第效率或电流效率。 E_c 指在一个充放电循环内,放电过程中最多

能释放的电量与充电电量的比值,即:

$$E_c = \eta_c = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (3)$$

式中: η_c 为库伦效率; Q_c 为充电电量; Q_d 为放电电量。

若 E_c 小于100%,表明氧化还原活性物质通过离子交换膜发生了交叉渗透,或者不稳定发生了分解,或者发生了不可逆的副反应,如析氢、氧化、聚合反应等。这些正是目前AORFBs体系发展所面临的关键问题。

5) 电压效率 E_v ,为恒流下电池的平均放电电压与平均充电电压之比,可由式(4)^[6]计算:

$$E_v = \eta_v = \frac{\int_0^{T_{\text{dis}}} E_{\text{dis}}(t) dt}{T_{\text{dis}}} = \frac{\bar{E}_{\text{dis}}}{\bar{E}_{\text{ch}}} \quad (4)$$

式中: η_v 为电压效率; E_{ch} 为充电电压; E_{dis} 为放电电压; T_{ch} 为充电时间; T_{dis} 为放电时间; \bar{E}_{dis} 为平均放电电压; \bar{E}_{ch} 为平均充电电压; t 为时间。

在扩散、极化和欧姆过电位的影响下,充放电电压会发生波动。在欧姆过电位的影响下, E_v 会随着电流密度的增大而减小。

E_v 与 E_c 是考察液流电池电化学性能的两项重要指标。 E_v 与 E_c 的乘积为能量效率 E_e ,即:

$$E_e = \eta_e = \eta_c \cdot \eta_v \quad (5)$$

E_e 可用来衡量液流电池能量储存与释放的能力。目前,常见的AORFBs体系中的 E_e 值为50%~90%,并受电流密度和电解液性能的影响^[16]。

此外,电池的开路电压 V_{oc} 、循环寿命也是衡量液流电池性能的重要参数。在单电池体系中, V_{oc} 等于正负极电解液中活性分子的电位差。液流电池的循环寿命取决于电解液、离子交换膜以及电极材料的稳定性。在实际的生产过程中,可以通过再生电解液或者更换电解液来延长电池的循环寿命。

1.3 有机氧化还原活性分子需具备的条件

在液流电池中,电能与化学能之间的相互转化由电解液中电化学活性分子的氧化还原反应来实现。因此,活性分子的物化性质对液流电池的性能具有决定性的作用。在AORFBs体系中,理想的有机活性分子需具备良好的水溶性、合适的氧化还原电位、高电化学活性、高化学及电化学稳定性,以及较低的运行成本等。

1) 水溶性。

水具有独特的溶剂化特性,同时具有极化率高和渗透率高的特点,其价格低廉、来源广泛,是最常用的离子溶剂。活性分子的水溶性对电池的能量密度和运行成本具有重要影响。理论上,活性分子的溶解度直接决定了液流电池的能量密度。一般可以从两个方面提高分子的水溶性:一方面根据“相似相容”原理,通过结构修饰来提高有机分子的极性,如引入羧基、磺酸基、羟基、氰基、氨基等极性取代基;另一方面利用异离子效应或复配原理来提高活性分子在电解质溶液中的溶解度,如通过改变支持电解质或者调节 K^+/Na^+ 浓度来提高亚铁氰根离子的水溶性^[17],通过加入乙酸来提高吩噻嗪在水中的溶解度等^[18]。通常,随着有机分子浓度的增大,溶液的黏度也随之增大。必须注意的是,在溶液黏度较大的情况下,离子扩散速度将会下降,进而导致电池性能下降。因此,在实际应用中,电解液并不是活性分子的饱和溶液,而是需要兼顾各项参数,选择合适的电解液浓度。

2) 氧化还原电位。

正负极活性分子的电位差决定了电池的 V_{oc} 。单电池的 V_{oc} 通常要大于1 V才具有实际应用价值,这是因为较低的 V_{oc} 难以实现高的能量密度。与无机分子相比,有机分子具有电位灵活可调的优势。最典型的例子是在芳香杂环或醌类化合物骨架上,引入吸电子或给电子基团,以改变芳香杂环或醌类化合物的氧化还原电位。吸电子取代基可以使氧化还原电位向正方向移动,而给电子基团可以使氧化还原电位向负方向移动。常见的取代基对有机分子氧化还原电位的影响的排序如图2所示^[8]。

3) 电化学活性。

增加有机分子的电化学活性是提高AORFBs

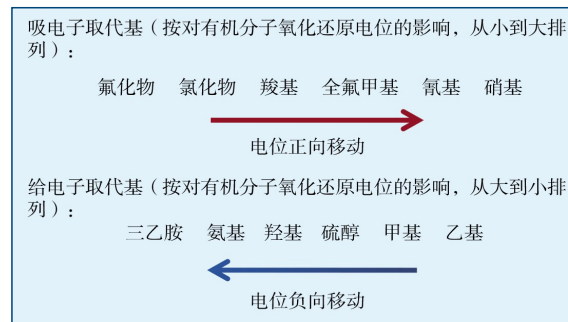


图2 常见取代基对分子电位的影响排序

Fig. 2 Effect sequence of common substituents on potential of molecules

电极反应速率、提升电池功率密度的有效手段^[15]。有机分子通常体积较大,在水溶液中扩散、迁移速度慢,这导致远离电极表面的分子在快速的充放电过程中无法充分完成氧化还原反应,进而使电池的实际容量低于理论容量。分子的电化学反应活性由其电子分布情况决定,同时还受环境介质的性质的影响,如溶液 pH 的大小等,可以通过循环伏安曲线进行测定。

4) 化学和电化学稳定性。

较高的化学和电化学稳定性是有机电化学活性分子的关键性能要求。在充放电循环过程中,有机分子会经过反复的氧化反应和还原反应。因此,保持分子的氧化还原可逆性是实现电池长循环寿命的前提条件。通常,液流电池容量衰减的原因包括:活性分子跨膜渗透导致正负极电解液交叉污染,析氢、氧化、分解或聚合等副反应的发生消耗了活性分子,活性分子从电解液中析出等^[14]。在正极,通常以亲核加成或亲核取代的方式发生副反应,例如,2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxygen, TEMPO)、二茂铁或亚铁氰化物等常见正极活性分子很容易被羟基离子亲核攻击,从而失去电化学反应活性。与正极活性分子不同的是,负极活性分子更容易因化学分解或歧化作用生成电中性产物而失活,例如,蒽醌生成蒽酮、甲基紫精(N,N'-二甲基-4,4'-联吡啶)(methyl viologen, MV)二聚后再分解等^[8]。

5) 运行成本。

活性分子的运行成本包括有机分子的合成、电解液的制备或再生两个方面。分子合成原料的来源要尽量广且价格低廉,合成工艺要简单环保,电解液的配制尽量避免强酸、强碱条件等。

除上述5项重要因素外,含活性分子的水系电解液的渗透性、黏度、毒性、凝固点、沸点等对AORFBs的性能也有重要影响。

2 有机金属配合物

有机金属配合物由有机配体与金属中心配位构成。合适的配体修饰能提高金属配位中心的稳定性,同时也能调节配合物的氧化还原电位。其中,最典型的有机金属配合物是二茂铁。二茂铁是具有芳香族性质的有机过渡金属化合物,由一个亚铁离子和两个平行的环戊二烯组成,其电势约为0.5 V(相对于饱和甘汞电极)。尽管二茂铁本身几乎不溶于水,但是,可以通过亲水基团的引入,提高其水溶性。

2017年,美国犹他州立大学刘天骝团队在二茂铁中引入氯化铵(FcNCl)和溴化铵(FcN_2Br_2)基团,成功设计、制备出了两种高水溶性的二茂铁衍生物阴极电解质,其分子结构如图3所示。 FcNCl 在水中的溶解度达到了4.0 mol/L,对应电池的理论体积容量达到了107.2 Ah/L,即使在2.0 mol/L的NaCl溶液中, FcNCl 的溶解度也达到了3.0 mol/L(80.4 Ah/L)。 FcN_2Br_2 在水中的溶解度比 FcNCl 的稍小,但也达到了3.1 mol/L(83.1 Ah/L),在2.0 mol/L的NaCl溶液中,其溶解度达到了2.0 mol/L(53.6 Ah/L)。这两种二茂铁衍生物如此高的溶解度归因于五元环上胺链的亲水性和卤素阴离子的协同作用。以 FcNCl (0.5 mol/L)溶液为正极电解液,与含MV的负极电解液配对,得到了AORFB(文中AORFB用单数,表示只有一个电池),其充放电循环13.8 d后的容量保持率为91%^[19]。

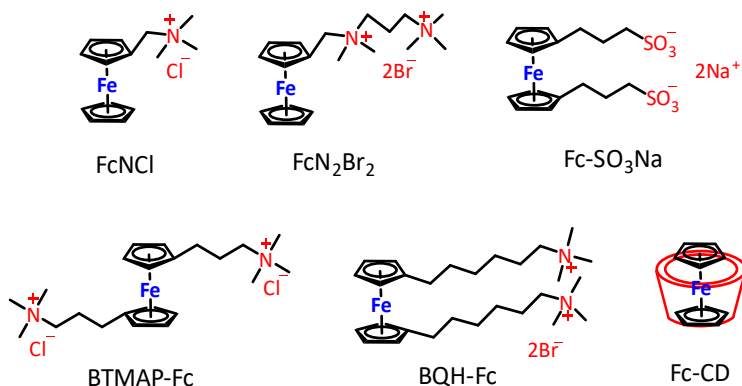


图3 AORFBs中的二茂铁衍生物

Fig. 3 Ferrocene derivatives used in AORFBs

对于二茂铁分子容易因为碰撞分解而发生容量衰减的问题,美国哈佛大学 Michael J. Aziz 团队设计并合成了双(3-三甲基胺)丙基二茂铁二氯化物(BTMAP-Fc),其分子结构如图3所示。与FcNCl相比,BTMAP-Fc的稳定性有所提高,且其通过阴离子隔膜的渗透率明显降低,但其水溶性下降,在水中的溶解度只有1.9 mol/L。为提高电池的稳定性,该团队还对负极活性分子MV进行了同样的衍生化设计,制备出了双(3-三甲基胺)丙基四氯化紫精(BTMAP-Vi)。当正极活性分子BTMAP-Fc的浓度为1.3 mol/L时,由BTMAP-Fc和BTMAP-Vi构成的AORFB的容量保持率能达到99.994 3%/圈和99.900%/d;当其浓度为0.75~1.00 mol/L时,容量保持率增大到了99.998 9%/圈和99.967%/d^[20]。

此外,多个亲水性取代基的引入在进一步提高分子水溶性的同时,还可以有效提升分子的稳定性。比如,双[(6-三甲基胺)-己基]-二茂铁二溴化物(BQH-Fc,分子结构如图3所示)的稳定性非常好。对BQH-Fc与BTMAP-Vi配对组装成的AORFB进行性能测试,结果显示,当正极活性分子BQH-Fc的浓度为1.5 mol/L时,电池的容量保持率能够达到99.832%/d^[21]。

除了带正电的二茂铁衍生物,带负电的二茂铁衍生物在AORFBs的研究中也有涉及。比如,带负电的磺酸盐基团修饰的Fc-SO₃Na(分子结构如图3所示),其氧化还原电位比较低,采用无机锌溶液作为负极,与之配对构成AORFB,但电池的性能并不理想,即使在较低浓度下也存在严重的锌枝晶生长,影响了电池的循环寿命^[22]。

另一种修饰策略是主客体包覆,比如将二茂铁和环糊精(CDS)混合,制备具有一定水溶性的二茂铁电解质。CDS是一种具有疏水空腔和亲水表面的环状低聚糖,理论上可以提高二茂铁的溶解度,但实际提升效果有限。该二茂铁-CSD包覆物(Fc-CD,如图3所示)在水中的溶解度只有0.28 mol/L^[23],难以满足实际应用需求。

综合来看,二茂铁具有稳定的电化学性质和中等氧化还原电位,但其水溶性较差,无法直接用于AORFBs中。通过有机胺链、磺酸盐基团的修饰,或采用高分子包覆等手段均可有效提升二茂铁衍生物的溶解度,使其在AORFBs中仍然可以得到应用。

值得指出的是,结构修饰在改善水溶性的同

时,也会影响二茂铁衍生物的氧化还原电位,会限制与之匹配的电化学活性分子的种类。所以,在对二茂铁类活性分子进行结构设计时,需要综合考虑结构修饰对水溶性和电化学性质的影响。

3 氮氧自由基

在AORFBs中研究最为广泛的氮氧自由基是TEMPO衍生物。TEMPO中4个邻位甲基带来的大位阻阻止了二聚物的形成,使TEMPO能够以自由基的形式稳定存在。

TEMPO衍生物可以发生可逆的单电子氧化还原反应,电势约为0.7 V(相对于银/氯化银标准电极),且水溶性较好,常用作AORFBs的正极活性分子^[24]。表1总结了以TEMPO衍生物为活性分子的AORFBs的关键性能参数。

分析表1可知,对由TEMPO衍生物与紫精衍生物分别作为正负极活性分子组成的纯有机水系液流电池的研究较广泛,但其能量效率不够高,一般只有60%左右^[25-28]。用TEMPO衍生物与无机氯化锌配对组装成的AORFBs,其能量效率、循环寿命均得到有效提升,并在充放电循环1 100圈后,最高能保持98.1%的库伦效率和88.0%的能量效率。这足以证明TEMPO衍生物具备优异的性能,在AORFBs领域中具有巨大的发展潜力,从而使得AORFBs在未来储能领域的表现值得期待。

在中性AORFBs中首次应用的TEMPO衍生物是4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-OH-TEMPO),其分子结构如图4所示。羟基亲水基的引入使4-OH-TEMPO在水中的溶解度达到了2.1 mol/L,其电势约为0.8 V(相对于标准氢标电极)。4-OH-TEMPO作为正极活性分子与负极活性分子MV配对组装得到AORFB,当正负极活性分子的浓度为0.5 mol/L时,其库伦效率和能量效率分别为99.0%和62.5%,在充放电循环100圈后,电池的容量保持率仍然达到了89%^[25]。

4-OH-TEMPO中的羟基会发生自催化氧化,其与氮氧基阳离子反应生成不具有氧化还原活性的羟胺,这可能是导致电池容量衰减的主要原因。此外,4-OH-TEMPO在1.5 mol/L的NaCl支持电解质中的溶解度只有0.5 mol/L,这极大地限制了电池能量密度的提升。

表1 以TEMPO衍生物为活性分子的AORFBs的性能参数

Table 1 Parameters of AORFBs with TEMPO derivatives as reactive molecules

正极分子	负极分子	支持电解质		电流密度/ (mA·cm ⁻²)	电压/V	效率		循环圈数	容量保持率/衰减率	文献
		化合物	浓度/ (mol·L ⁻¹)			指标	指标值/%			
4-OH-TEMPO	MV	NaCl	1.5	60	1.25	E_C	99.0	100	保持率 89%	[25]
						E_E	62.5			
TEMPTMA	MV	NaCl	1.5	80	1.40	E_C	100.0	100	波动 3%	[26]
N ₂ -TEMPO	(NPr) ₂ V	NaCl	2.0	60	1.35	E_E	60.0	400	保持率 100%	[27]
TMAP-TEMPO	BTMAP-Vi	NaCl	1.0	100	1.19	E_C	99.9	250	保持率 99.985%/圈	[28]
						E_E	52.3			
Pyr-TEMPO	[PyrPV]Cl	NaCl	2.0	40	1.57	E_C	100.0	1 000	衰减率 0.05%/d	[29]
						E_E	84.0			
TEMPO-4-SO ₄	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	2.0	80	1.69	E_C	98.1	1 100	保持率 94%	[30]
						E_E	88.0			
IMI-TEMPO	ZnCl ₂	NaCl	1.5	50	1.64	E_C	99.0	400	保持率 99.85%/圈	[31]
						E_E	59.8			
AcA-TEMPO	ZnCl ₂	KCl	1.0	10	1.71	E_C	99.7	500	保持率 99.65%/d	[32]
						E_E	71.0			
MIACNH-TEMPO	ZnCl ₂	KCl	1.0	50	1.71	E_C	99.5	400	保持率 99.95%/d	[33]
						E_E	70.0			

为了抑制副反应的发生,同时提高溶解度,德国耶拿大学的 Ulrich S. Schubert 团队引入高度亲水的三甲基氯化铵基团替代羟基,得到了 N,N,N',-2,2,6,6-七甲基哌啶氧基-4-氯化铵(TEMPTMA),其分子结构如图4所示。TEMPTMA 在 0.3 mol/L 的 NaCl 溶液中的溶解度达到了 3.2 mol/L,对应的理论体积容量达到了 85 Ah/L;在 1.5 mol/L 的 NaCl 溶液中的溶解度降为 2.3 mol/L,理论体积容量为 61 Ah/L。2.0 mol/L 的 TEMPTMA 作为正极活性分子,与负极活性分子 MV 配对组装的 AORFB,在电流密度为 80 mA/cm² 的测试条件下循环 9.9 d,其库伦效率为 100.0%,容量波动只有 3%^[26]。

2022 年,刘天骝团队进一步制备了双阳离子 TEMPO 衍生物(N₂-TEMPO),其分子结构如图4所示。当 N₂-TEMPO 的浓度为 0.5 mol/L 时, N₂-TEMPO 与 (NPr)₂V 组成的 AORFB 在电流密度为 60 mA/cm² 时,表现出 60.0% 的能量效率,在充放电循环 400 圈后表现出 100% 的容量保持率^[27]。

另一种提高电池稳定性的方法是延长取代基的长度,将更稳定的三甲基丁基铵引入 4-OH-TEMPO,得到 4-[3-(三甲基铵)丙氧基]-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基氯化物(TMAP-TEMPO,分子结构如图4所示),该分子具有较高的稳定性。由于

引入的基团不是直接连接在 TEMPO 骨架上,而是取代原来羟基上的氢,这就减少了开环副反应的发生,还增加了用库伦排斥力来抑制分子间相互作用进而发生耦合副反应的可能性,TMAP-TEMPO 的溶解度也得到了显著的提升,表现出 4.62 mol/L 的高水溶性。

TMAP-TEMPO 作为正极活性分子,与负极活性分子 BTMAP-Vi 配对得到的 AORFB 具有极高的容量保持率。在正负极活性分子浓度都为 1.5

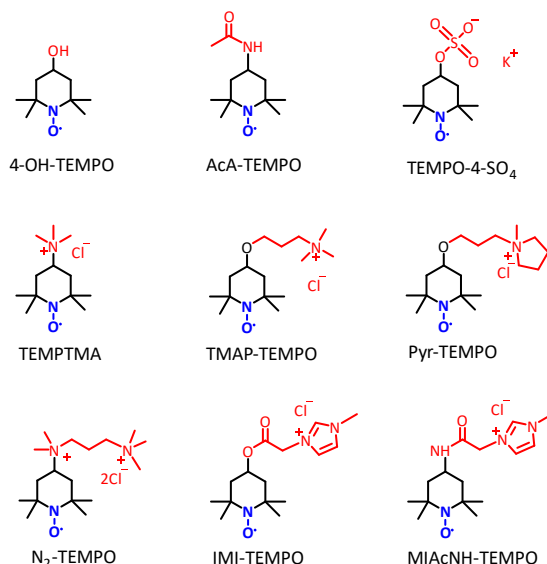


图4 AORFBs 中的 TEMPO 衍生物

Fig. 4 TEMPO derivatives used in AORFBs

mol/L的电池中,电池的能量效率和库伦效率分别达到了52.3%和99.9%。特别地,在250圈连续充放电循环后,容量保持率达到了99.985%/圈,且试验结果表明,容量衰减率与正极电解质浓度无关^[28]。

除与有机分子配对外,TEMPO衍生物还可以与氯化锌等无机分子配对组装AORFBs。南京大学金钟团队将吡咯烷鎓盐引入TEMPO的4-取代位得到Pyr-TEMPO分子,其结构如图4所示。Pyr-TEMPO/Zn体系电池的电压为1.57 V,能量密度和峰值功率密度分别为16.8 Wh/L和317 mW/cm²,并且达到了充放电1 000圈的长循环寿命(循环周期接近15 d)。但是,Pyr-TEMPO存在跨膜渗透污染的问题,并且在跨膜渗透后发生了严重的析氢副反应,进而导致电池容量衰减等问题^[29]。

Ulrich S. Schubert团队通过引入磺酸基得到了带负电的氮氧自由基(TEMPO-4-SO₄),其分子结构如图4所示。带负电的TEMPO衍生物与带正电的TEMPO分子有所不同,需使用阳离子交换膜来组装电池。这种新型TEMPO/Zn体系电池的电压达到了1.69 V,能量密度可以达到20.4 Wh/L^[30]。与4-OH-TEMPO相比,该TEMPO衍生物分子在电池效率和稳定性方面表现得更好。

TEMPO作为自由基,其衍生物的合成过程通常比较复杂,这使得AORFBs的制备成本较高。简化合成步骤,通过温和的反应条件制备TEMPO衍生物是目前一个重要研究方向。例如,将羧酸咪唑与4-OH-TEMPO进行酯化可以高效合成IMI-TEMPO分子,其结构如图4所示。与其他TEMPO衍生物相比,IMI-TEMPO具有优异的化学和电化学稳定性,与Zn²⁺/Zn负极配对得到的AORFB具有1.64 V的电压^[31]。

西安交通大学宋江选团队通过酰胺化的方式对TEMPO进行了持续改进,先后设计了AcA-TEMPO^[32]和MIAcNH-TEMPO^[33],其结构如图4所示。前者只引入了乙酰胺基团,这在一定程度上提高了TEMPO分子的稳定性,抑制了副反应的发生;后者在前者的基础上又引入了咪唑鎓基团,酰胺咪唑鎓基团带来的p- π 和 π - π 双共轭效应显著促进了TEMPO中氮氧自由基端电子的均匀分布。更重要的是,这一改变能够有效抑制水溶液中质子或氢氧根离子对TEMPO还原态和氧化态进行的亲电及亲核进攻,这大幅提升了TEMPO分子在

电池充放电循环中的稳定性。以1.5 mol/L的MIAcNH-TEMPO为正极活性分子、1.0 mol/L的ZnCl₂为负极活性分子构建AORFB,其能量效率和库伦效率分别达到了70.0%和99.5%,电池的容量衰减率仅为0.05%/d,这基本满足储能市场对容量衰减率的要求^[33]。

整体来说,以TEMPO为代表的氮氧自由基具有电化学活性高、稳定性好的优点,其衍生物的电势能够达到1 V左右,并且通过简单的结构修饰可以有效提升TEMPO衍生物的水溶性,在AORFBs中具有较好的应用前景。

4 醌类化合物

以蒽醌衍生物(AQs)为代表的醌类化合物具有来源广、成本低、电化学活性高等优点,在AORFBs的应用中研究较广泛。蒽醌是具有三环芳香结构的羰基有机化合物,AQs既可以天然提取,也可以人工合成。AQs通常发生的是双电子氧化还原反应,与只发生单电子转移的氧化还原反应的活性分子相比,其可以拥有双倍的能量密度。此外,AQs还具有氧化还原稳定性高和动力学速度快的优点。但由于蒽醌难溶于水,易溶于酸、碱溶液,所以对于它的大多数研究都是在酸性和碱性的条件下。表2汇总了以蒽醌衍生物作为负极活性分子的AORFBs的关键性能参数。

2014年,Michael J. Aziz团队率先进行了蒽醌衍生物在AORFBs中的应用研究,他们将9,10-蒽醌-2,7-二磺酸(AQDS,分析结构如图5所示)与HBr/Br₂配对组成酸性AORFB^[12]。值得注意的是,该电池的正负极活性分子均不含金属,在1 300 mA/cm²的电流密度下,该电池的峰值功率密度超过了600 mW/cm²。其存在的不足是,在强酸性条件下,AQDS的第一还原电位只有0.21 V,导致该电池的电压被限制在了较低的0.85 V。另一方面,作为负极活性分子的溴单质具有毒性和挥发性,这也是一个不可忽视的问题。基于此,Michael J. Aziz团队又提出了一种新的蒽醌衍生物,即二羟基蒽醌(2,6-DHAQ,分子结构如图5所示)。2,6-DHAQ的第一还原电位比AQDS的低很多,为-0.68 V,其可在碱性条件下应用。2,6-DHAQ与电化学性能优异的铁氰化钾配对组成AORFB,所得电池的电压为1.200 V,比AQDS/Br₂

液流电池的电压高出了41%。此外,碱性KOH支持电解质也提高了电解液的离子电导率,在20℃时,AQDS/Br₂液流电池具有超过450 mW/cm²的峰值功率密度;在45℃时,AQDS/Br₂液流电池具有超过700 mW/cm²的峰值功率密度^[34]。

此外,北京航空航天大学相艳团队提出了一种经济、可持续和高效的茜素-3-甲基氨基二乙酸(AMA,结构如图5所示),其可以由茜素轻松合成,并实现工业化生产。该团队以AMA为负极活

性分子,与正极活性分子K₄Fe(CN)₆组成AORFB,其电压达到了1.380 V,最大功率密度超过了0.49 W/cm²。此外,该电池在100 mA/cm²的电流密度下,能够稳定充放电循环350圈,库仑效率高达99.60%,能量效率也达到了84.20%^[35]。

不管是在酸性还是在碱性条件下,AQs均易发生副反应,如酸催化歧化反应、亲核加成或取代反应等^[36]。将AQs应用在中性AORFBs中能得到较好的结果,但首先要解决AQs溶解度较低的问题。

表2 以AQs为活性分子的AORFBs的性能参数

Table 2 Parameters of AORFBs with AQs as reactive molecules

负极活性分子	正极活性分子	支持电解质		电流密度/(mA·cm ⁻²)	电压/V	效率		循环圈数	容量保持率/衰减率	文献
		化合物	浓度/(mol·L ⁻¹)			指标	指标值/%			
AQDS	HBr/Br ₂	H ₂ SO ₄	--	1 300	0.850	--	--	10	保持率99%/圈	[12]
2,6-DHAQ	K ₃ Fe(CN) ₆	KOH	1.00	100	1.200	E _C	99.00	100	保持率99.9%	[34]
						E _E	84.00			
AMA	K ₄ Fe(CN) ₆	KOH	1.00	100	1.380	E _C	99.60	350	保持率99.98%/圈	[35]
						E _E	84.20			
AQDS(NH ₄) ₂	NH ₄ I	NH ₄ Cl	--	60	0.865	E _E	70.00	300	保持率100%	[37]
PegaAQ	K ₄ Fe(CN) ₆ /K ₃ Fe(CN) ₆	KCl	1.00	50	1.000	E _C	99.90	220	衰减率0.5%/d	[38]
LiAQs	LiAQs	LiCl	1.00	72	0.900	E _C	99.95	200	衰减率0.2%/d	[39]
		LiOH	0.25			E _E	80.00			

注:“--”表示文献中未提及。

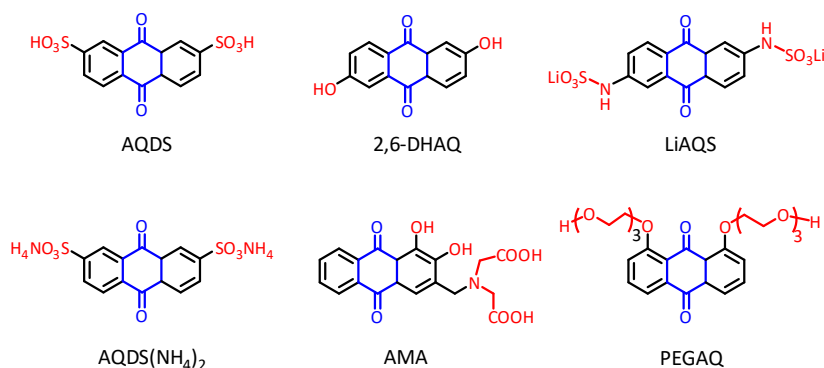


图5 AORFBs中的蒽醌衍生物

Fig. 5 Anthraquinone derivatives used in AORFBs

刘天骝团队为了提高AQs在中性水溶液中的溶解度,引入铵基亲水基团制备了AQDS(NH₄)₂分子,其结构如图5所示。该分子在水中的最大溶解度为1.9 mol/L,在1.0 mol/L的NH₄Cl水溶液中的溶解度能达到1.3 mol/L。但是,当AQDS(NH₄)₂分子处于还原态时,其溶解度明显降低。在0.75 mol/L的NH₄Cl水溶液中,由AQDS(NH₄)₂/NH₄I组成的AORFB的实际体积容量仅有29 Ah/L。将该电池先在低电流密度下进行10次充放电循环以稳定分

子,阻止二聚化过程,再将电流密度升至60 mA/cm²,这样能够稳定进行300次充放电循环,且没有明显的容量损失,但该电池的实际容量与理论容量仍然相差1/4^[37]。

Michael J. Aziz团队采取另一种方法来提高AQs在中性水溶液中的溶解度,即引入聚乙二醇基团(PEG),并制备得到了PEGAQ分子^[38],其结构如图5所示。将PEGAQ作为负极活性分子与正极活性电对K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆配对组装成

AORFB,在顺序电位阶梯模式下进行充放电循环时,该电池的容量能够达到理论容量的95.7%(80.4 Ah/L)。但是,该电池在进行220次充放电循环后,容量衰减较明显,衰减率为0.5%/d,这离实际的应用要求相差甚远。除此之外,该团队以2,6-二氨基蒽醌为原料,合成了衍生物LiAQs,以其为活性分子组装了对称电池,并测试了该电池的性能^[39]。

与强酸、强碱性条件相比,中性条件下AQs的稳定性较高,但化学分解现象仍然存在。总体来说,醌类化合物成本较低,电化学活性高,是目前AORFBs中常用的负极活性分子之一。但是,在AORFBs运行过程中,AQs活性分子的分解机制目前尚不明确。尽管可以通过原位核磁共振(NMR)技术实时监控反应过程^[40],但仍然不能全面、深度地解释活性分子的分解机理。此外,醌类化合物通常需要强酸性或强碱性的运行环境,所以进一步提高醌类化合物在中性溶液中的溶解度和稳定性是未来醌类化合物的重要研究方向。

5 紫精衍生物

紫精衍生物在催化、生物抗菌、电池储能等领域应用广泛,是中性AORFBs最有应用前景的活性分子之一^[41-42]。在紫精衍生物的合成过程中会发生分步进行的双电子氧化还原反应,并分别形成自由基阳离子($\text{Vi}^{\cdot+}$)和电中性分子(Vi^0)。其中,第一步氧化还原反应是高度可逆的,反应所形成的 $\text{Vi}^{\cdot+}$ 具有 π -共轭结构,且稳定性较高;第二步氧化还原反应的可逆性较差,特别是反应所形成的 Vi^0 分子几乎不溶于水,容易沉淀析出。甲基紫精(分子结构如图6所示)是最简单的紫精类化合物,其合成过程简单、原料来源广、成本低、还原电位适中(-0.45 V ,相对于标准氢标电极),在 1.5 mol/L 的 NaCl 溶液中的溶解度可达 2.5 mol/L 。因此,MV作为负极活性分子在中性AORFBs领域具有广阔的应用前景。

在AORFBs中,MV经常作为非容量限制的负

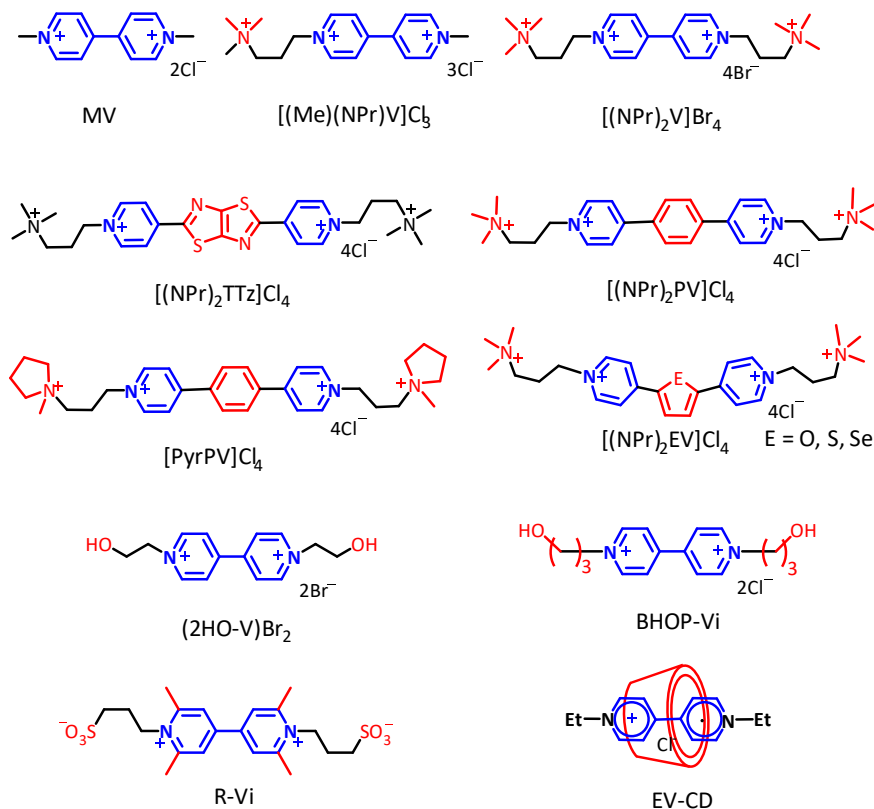


图6 AORFBs中的紫精衍生物

Fig. 6 Viologen derivatives used in AORFBs

极活性分子,以评估正极活性分子,如 FcNCl 、4-OH-TEMPO^[19,25]等的电化学性能。理论上,MV可以通过两步单电子转移反应来实现单个分子的双

电子存储,这样能够达到更大的能量密度。但实际上第二步反应生成的 Vi^0 不可逆,导致电池的容量衰减严重。

为了解决MV体系电池的容量衰减问题,刘天骝团队在联吡啶的两侧引入亲水基团,设计了两个紫精衍生物:1-甲基1'-[3-(三甲基铵基)丙基]-4,4'-联吡啶三氯化物($[(\text{Me})(\text{NPr})\text{V}]\text{Cl}_3$)和1,1'-双[3-(三甲基铵基)丙基]4,4'-联吡啶四溴化物($[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$),其分子结构如图6所示。在亲水基团的影响下,第二步单电子反应没有出现沉淀产物。该团队在2.0 mol/L的NaCl溶液中分别使用0.25 mol/L的 $[(\text{Me})(\text{NPr})\text{V}]\text{Cl}_3$ 和 $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$ 与0.5 mol/L的FeCl₃配对组装两个AORFB,这两个电池的容量保持率分别达到了91.36%/d和99.48%/d^[42]。

为了进一步提高紫精分子的稳定性,刘天骝团队通过扩展紫精的 π -共轭结构,制备了一种新的衍生物分子,即4,4'-(噻唑[5,4-d]噻唑-2,5-二基)双(1-(3-(三甲基氨基)丙基)吡啶-1-鎓)四氯化物($[(\text{NPr})_2\text{TTz}]\text{Cl}_4$),其分子结构如图6所示)。其以两个噻唑环作为两个联吡啶环的共轭连接桥,有效提高了分子的电化学活性和分子稳定性。此外,两个吡啶的外侧连接有机胺链,这有利于提高分子的水溶性和稳定性。 $[(\text{NPr})_2\text{TTz}]\text{Cl}_4$ 与TEMPTMA配对组装的AORFB具有1.44 V的电压,在 $[(\text{NPr})_2\text{TTz}]\text{Cl}_4$ 浓度为0.1 mol/L时,电池的容量保持率为97.18%/d^[43]。

南京大学金钟团队对紫精分子进行了类似的结构修饰,制备了 $[(\text{NPr})_2\text{PV}]\text{Cl}_4$,其分子结构如图6所示。该团队在MV中间引入亚苯基,并连接两个吡啶,但两个吡啶环不共面,这在一定程度上增大了 π -共轭效应,减小了两个吡啶环之间的库伦排斥力,从而得到了更加稳定的 $[(\text{NPr})_2\text{PV}]\text{Cl}_4$ 。该团队将 $[(\text{NPr})_2\text{PV}]\text{Cl}_4$ 与4-三甲基铵-TEMPO配对组装了AORFB,该电池的电压高达1.71 V。然而,当 $[(\text{NPr})_2\text{PV}]\text{Cl}_4$ 的浓度为0.1 mol/L时,在20 mA/cm²的电流密度下进行电池的充放电循环测试,发现其容量衰减很快,衰减率为7.585%/d。这可能是由负极活性分子4-三甲基铵-TEMPO的跨膜渗透污染和分解副反应引起的^[44]。

随后,金钟团队又将三甲基铵换成四氢吡咯铵,设计了 $[\text{PyrPV}]\text{Cl}_4$ 分子,其分子结构如图6所示。以 $[\text{PyrPV}]\text{Cl}_4$ 为负极活性分子、阳离子型吡咯烷基TEMPO为正极活性分子组装的AORFB实现了1.57 V的超高电压、1 000次的超长循环寿命、16.8 Wh/L的能量密度和317 mW/cm²的峰值功

率密度。值得指出的是,该团队还结合密度泛函理论计算和电化学分析证实了 $[\text{PyrPV}]\text{Cl}_4$ 包含两个分步进行的单电子氧化还原过程,而非同步进行的双电子氧化还原过程,这为紫精类化合物的电化学研究提供了重要的试验依据和理论指导^[30]。

西安交通大学何刚团队将咪唑、噻吩和硒吩分别与紫精结合,制备了一系列桥联紫精衍生物($[(\text{NPr})_2\text{FV}]\text{Cl}_4$ 、 $[(\text{NPr})_2\text{TV}]\text{Cl}_4$ 及 $[(\text{NPr})_2\text{SeV}]\text{Cl}_4$),并将其用作中性AORFBs的负极活性分子,如图7所示。该类化合物具有较窄的HOMO-LUMO能隙、较高的溶解度和稳定的电化学性能。在该类新型紫精衍生物中引入 π -共轭结构有效地降低了氧化还原电位,增强了自由基态的稳定性,从而使由这类新型紫精衍生物与二茂铁衍生物组成的AORFBs具有更高的理论开路电压(1.20 V),并且提高了单电子氧化还原过程的稳定性^[41]。特别值得指出的是,基于 $[(\text{NPr})_2\text{FV}]\text{Cl}_4/\text{FeCl}_3$ 的AORFB(理论电压为1.42 V)在充电截止电压为1.9 V时,表现出了优异的长寿命循环稳定性。该电池在只应用单电子氧化还原过程时,可实现3 000次稳定的充放电循环,每周期的容量衰减率仅为0.000 6%,如图8所示;在应用双电子氧化还原过程时,可实现300次稳定的充放电循环,每周期的容量衰减率为0.06%。该研究工作为发展高电压、高稳定性的中性AORFBs体系提供了一种新的策略^[41]。

虽然上述研究都是基于紫精类活性分子的双电子氧化还原过程的,但实际上由其构成的AORFBs的能量密度并未翻倍,这主要是因为活性分子发生了副反应(如二聚反应),致使活性分子发生了降解等。因此,通常采用合适的截止电压和较低的电解质浓度来减少分子降解副反应的发生。

中国科学院大连化学物理研究所李先锋团队通过引入羟基显著提高了紫精衍生物在水中的溶解度,其制备的 $(2\text{HO-V})\text{Br}_2$ 分子(结构如图6所示)的溶解度达到了2.1 mol/L^[45]。中国科学技术大学杨正金团队合成了一系列具有不同烷基间隔长度的羟基化紫精衍生物,并研究了它们的结构与性能之间的关系,发现该分子的HOMO-LUMO能隙越窄,分子的氧化还原动力学速率越快,而羟基化紫精衍生物的化学稳定性则由分子中的电子

分布和空间构型共同决定。该团队选择了最稳定的1,1'-双(3-羟丙基)紫精二溴化物(BHOP-Vi,分子结构如图6所示)为负极活性分子(浓度为2.0 mol/L),与正极活性分子 FcNEBr 配对组装了高浓度的AORFB,其峰值功率密度为 110.87 mW/cm^2 ,容量保持率为98.872%/d^[46]。

为了能在由紫精衍生物构成的AORFBs中使用阳离子交换膜,西安交通大学宋江选团队设计了一种稳定的棒状磺化乙烯基紫精衍生物(R-Vi)(分子结构如图6所示)^[47]。由R-Vi与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 配对组装的AORFB在3 200个充放电循环后,表现出87%的能量效率和0.007%/圈的容量衰减率,其能量效率和运行寿命已经接近实际生产需求。

除对分子结构进行修饰外,也可以采用主客体包覆的方法来阻止紫精自由基的分解。例如,

利用具有大小合适的空腔的 α -环糊精包覆乙基紫精(EV-CD,分子结构如图6所示)来抑制紫精分子的二聚化。在加入了 α -环糊精后,EV的分解速率降低了很多,但其电导率也因溶液黏度的增加而有所下降。以EV-CD为负极活性分子、 FcNEBr 为正极活性分子组装而成的AORFB的电压达到了1.06 V,在 10 mA/cm^2 的电流密度下,其平均库伦效率达到了99.5%,平均能量效率达到了77%,并且该电池在容量保持率不低于80%的情况下,能稳定循环500圈^[48]。

尽管紫精类衍生物在AORFBs领域中研究广泛,但进一步降低紫精分子的平均氧化还原电位,充分利用其双电子氧化还原特性,以及深入研究TEMPO/紫精体系的容量衰减机理,尤其是阐明紫精分子在第二个电子充放电循环中的容量衰减本

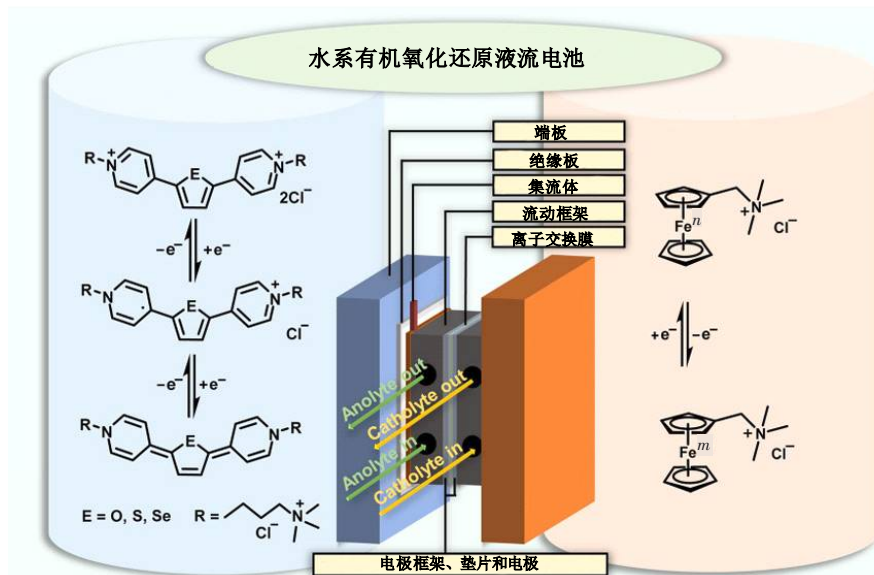


图7 具有长循环寿命的AORFBs体系示意图^[41]

Fig. 7 Schematic representation of the AORFBs with long cycle life^[41]

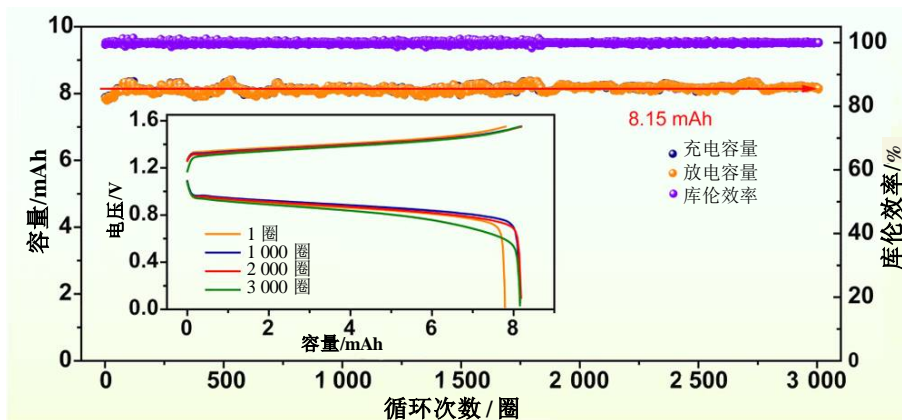


图8 具有长循环寿命的AORFB长循环测试结果^[41]

Fig. 8 Long-term galvanostatic cycling of the AORFB^[41]

质,对发展高稳定性、高能量密度、高安全性的AORFBs仍然具有重要意义。

6 有机聚合物

随着AORFBs充放电循环过程的进行,正负极活性分子会穿透隔膜发生交叉污染,引起自放电,造成电池容量快速衰减。为了抑制交叉污染,需使用具有高离子选择性的隔膜材料。然而,这将造成隔膜成本的增加。因此,从另一个角度考虑,采用分子量大的有机聚合物作为活性分子,可以减少跨膜渗透,从而降低电池对隔膜的要求。Ulrich S. Schubert团队通过制备聚合物分子P1和P2(分子结构如图9所示)验证了这一思路的可行性^[49]。由该团队设计、合成的P1聚合物分子的流体动力学半径约为2 nm,采用孔径小于1 nm的简单透析膜可以有效阻断P1的渗透行为,从而降低了电池的隔膜成本。

2020年,Ulrich S. Schubert团队再次以二茂铁为原料合成了一种正极共聚合物活性分子^[50]。通过二茂铁单体与亲水的[2-(甲基丙烯酰氧基)-乙基]-三甲基氯化铵(METAC)共聚,获得了一种能够在60 °C下仍保持高度稳定的聚合物(P3,分子结构如图9所示)。

目前,聚合物活性分子电解质面临的主要挑战是如何平衡溶解度和黏度之间的关系。高浓度

的聚合物电解质往往具有高黏度,这又会导致额外的泵送损失和阻力,以及活性分子运输速率降低,从而影响AORFBs的整体性能。

为了解决上述问题,可以在聚合物分子中引入水溶性基团,以降低聚合物活性分子的黏度。例如,因为磺酸根和铵盐的引入,聚合物P4的水溶性得以有效提高,其黏度也比传统聚合物的小。在1.5 mol/L的NaCl溶液中,P4的黏度只有4.59 mPa·s^[51]。

在三元聚合物P5(SMAS、TEMPA和SMPS,分子结构如图9所示)中,SMAS和SMPS的存在提高了P5分子的溶解度。在1.5 mol/L的NaCl溶液中,P5具有高溶解度和低黏度,由其构成的AORFB的理论体积容量为12 Ah/L。在10 mA/cm²的电流密度下,在室温中连续进行170次充放电循环后,P5/MV电池的实际能量密度为6.43 Wh/L,其活性分子利用率达到了71.3%,库仑效率超过了95%,平均容量衰减率只有0.12%/圈^[52]。

表3列出了由几种典型聚合物构成的AORFBs体系。从表3可以看出,电池的循环寿命均较短,且能量保持率普遍低于以小分子为活性分子构成的AORFBs。尽管聚合物电解质可以降低隔膜的成本,减少交叉污染发生的概率,但由于其能量效率较低,且聚合物电解质的设计和合成成本较高,因此聚合物电解质还远未达到实际应用的要求。

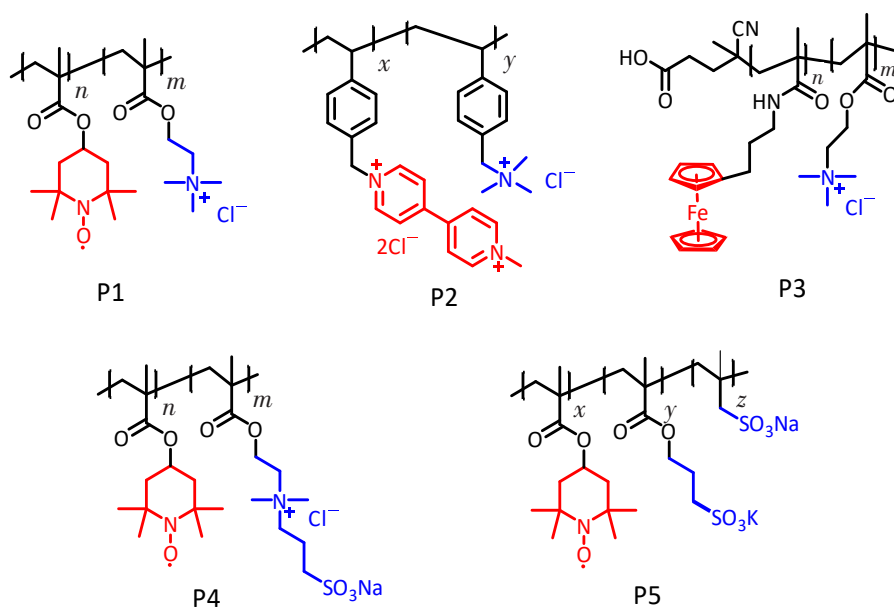


图9 AORFBs中的有机聚合物分子

Fig. 9 Organic polymer molecules used in AORFBs

表3 以聚合物为活性分子的AORFBs参数表

Table 3 Parameters of AORFBs with polymers as reactive molecules

负极分子	正极分子	支持电解质		电流密度/ (mA·cm ⁻²)	电压/V	效率		循环圈数	容量保持率/衰减率	文献
		化合物	浓度/(mol·L ⁻¹)			指标	指标值/%			
P2	P1	NaCl	2.0	40	1.10	E_C	[95,98]	100	保持率75%	[49]
						E_E	[75,80]			
BTMAPV	P3	NaCl	--	5	0.60	E_E	99.8	100	保持率90%	[50]
MV	P4	NaCl	1.5	8	0.55	E_C	99	125	衰减率0.29%/圈	[51]
						E_E	93			
MV	P5	NaCl	1.5	10	1.45	E_C	>95	170	衰减率0.12%/圈	[52]
						E_E	>60			

注：“--”表示文献中未提及。

7 结论与展望

与传统的无机RFBs相比,AORFBs具有成本低、电化学活性分子灵活可调等优点,尤其是TEMPO、紫精衍生物等活性分子具有较高的氧化还原电位,可以为电池带来更高的开路电压,实现更高的能量密度,在电化学储能领域具有很好的应用前景。有机分子作为AORFBs的关键组成部分,其溶解度、氧化还原电位、稳定性等对电池的性能具有决定性的作用,是AORFBs中的重要研究内容。本文对目前使用较多的典型正负极有机活性分子进行了汇总(图10),综述了目前使用较多的5类AORFBs分子体系,并详细介绍了结构修饰对其物理、化学和电化学性能的影响。

综合对比各类有机活性分子,可得出以下结论:

1) 以二茂铁衍生物为代表的有机金属配合物

具有较好的稳定性,但其氧化还原电位较低。与纯有机小分子相比,金属配合物的来源有限且成本较高。

2) 以TEMPO为代表的氮氧自由基类分子具有较高的电化学活性,但其稳定性相对较差,且合成和衍生化都相对困难。

3) 醌类化合物和有机聚合物的结构易修饰,在对称电池的设计上具有优势,但其溶解度和稳定性仍有待提高。此外,这类化合物通常需要强酸或强碱性的运行环境。

4) 紫精衍生物具有较高的电化学活性,且合成成本低,稳定性好,能在中性环境中运行,是目前作为负极活性分子最有潜力的一类。但是,紫精类分子的跨膜渗透率较大,且电化学稳定性仍然有待提高。

在各类分子结构的修饰方法中,以下策略值得后续研究者借鉴:

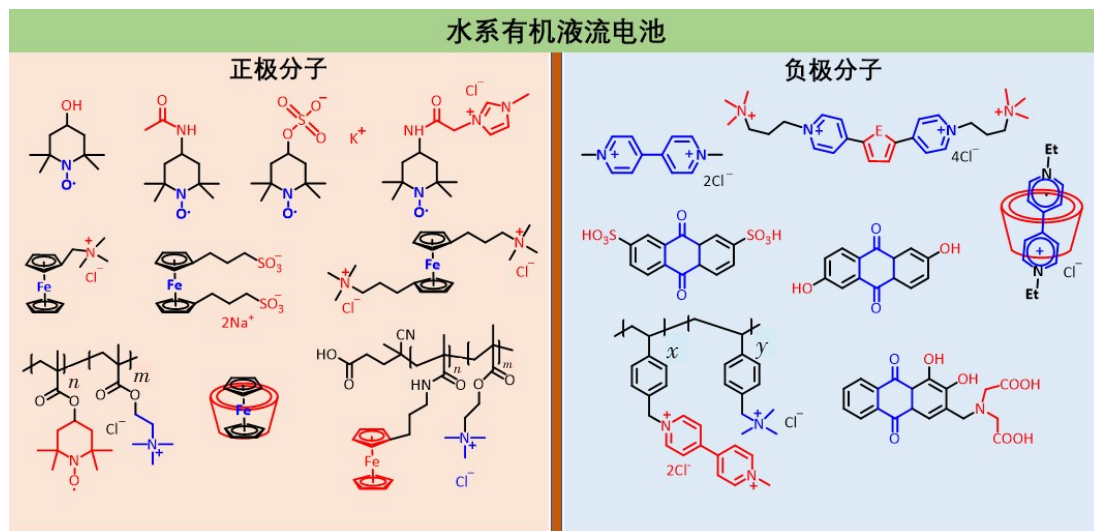


图10 AORFBs中的氧化还原活性分子

Fig. 10 Redox-active molecules applied in AORFBs

1) 通过引入羧基、羟基等水溶性基团,或采用杂原子取代诱导结构不对称,增加分子极性从而提高有机分子的水溶性。

2) 通过引入吸电子基团或供电子基团平衡分子的电子分布,进而调节有机分子的电化学稳定性,使分子的氧化还原电位正移或负移,提高电池电压。

3) 引入大体积取代基,通过位阻效应在空间上阻碍或阻止水分子或氢氧根离子对亲电中心的进攻,同时抑制活性分子二聚等副反应的发生。

4) 通过对电解质溶液进行复配,如加入异种离子、对有机分子进行大分子包覆等,调节氧化还原活性分子的电化学稳定性和水溶性。

5) 在一个或多个氧化态为离子状态的电化学活性分子中,通过分子工程扩大共轭结构,利用电荷离域稳定离子形态,进而提高离子态活性分子的电化学稳定性。

未来对AORFBs体系的研究仍然以提升有机分子的水溶性、稳定性和降低运行成本为主。此外,对充放电过程中有机分子的电子传递机制和氧化还原机理的系统研究,以及构建电化学活性有机分子的分子设计模型等更深层次的理论研究也将推动AORFBs的发展。经过近几年的快速发展,AORFBs体系在大规模储能领域展现出了广阔的应用前景。尽管目前报道的AORFBs体系在综合性能上还无法与全钒液流电池^[53-54]的相比,但有理由相信在分子工程和理论计算的辅助下,AORFBs将具有更好的发展前景。

[参考文献]

- [1] KOOHI-FAYEGH S, ROSEN M A. A review of energy storage types, applications and recent developments [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101047. DOI: 10.1016/j.est.2019.101047.
- [2] RAHMAN M A, KIM J H, HOSSAIN S. Recent advances of energy storage technologies for grid: a comprehensive review [J]. *Energy Storage*, 2022, 4 (6): e322. DOI: 10.1002/est2.322.
- [3] 朱晟, 彭怡婷, 闵宇霖, 等. 电化学储能材料及储能技术研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(9): 4837-4852. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0745. ZHU Sheng, PENG Yiting, MIN Yulin, et al. Research progress on materials and technologies for electrochemical energy storage [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(9): 4837-4852. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0745.
- [4] WANG G X, ZOU H T, ZHU X B, et al. Recent progress in zinc-based redox flow batteries: a review [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55: 163001. DOI: 10.1088/1361-6463/ac4182.
- [5] HU Z Y, MIAO Z Q, XU Z Z, et al. Carbon felt electrode modified by lotus seed shells for high-performance vanadium redox flow battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138377. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138377.
- [6] ARÉVALO-CID P, DIAS P, MENDES A, et al. Redox flow batteries: a new frontier on energy storage [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5 (21): 5366-5419. DOI: 10.1039/D1SE00839K.
- [7] ZHANG H, SUN C Y. Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: a review [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 493: 229445. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229445.
- [8] FISCHER P, MAZÚR P, KRAKOWIAK J. Family tree for aqueous organic redox couples for redox flow battery electrolytes: a conceptual review [J]. *Molecules*, 2022, 27(2): 560. DOI: 10.3390/molecules27020560.
- [9] 贾传坤, 王庆. 高能量密度液流电池的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2015, 4(5): 467-475. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2015.05.003. JIA Chuankun, WANG Qing. The development of high energy density redox flow batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2015, 4(5): 467-475. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2015.05.003.
- [10] ZHONG F F, YANG M H, DING M, et al. Organic electroactive molecule-based electrolytes for redox flow batteries: status and challenges of molecular design [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 451. DOI: 10.3389/fchem.2020.00451.
- [11] YANG M H, XU Z Z, XIANG W Z, et al. High performance and long cycle life neutral zinc-iron flow batteries enabled by zinc-bromide complexation [J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 44: 433-440. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.10.043.
- [12] HUSKINSON B, MARSHAK M P, SUH C, et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery [J]. *Nature*, 2014, 505(7482): 195-198. DOI: 10.1038/nature12909.
- [13] SIKUKUU NAMBAFU G. Organic molecules as bifunctional electroactive materials for symmetric redox flow batteries: a mini review [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 127: 107052. DOI: 10.1016/j.elecom.2021.107052.
- [14] CHEN Q R, LV Y G, YUAN Z Z, et al. Organic electrolytes for pH-neutral aqueous organic redox flow

- batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (9): 2108777. DOI: 10.1002/adfm.202108777.
- [15] GENTIL S, REYNARD D, GIRAULT H H. Aqueous organic and redox-mediated redox flow batteries: a review[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 7–13. DOI: 10.1016/j.coelec.2019.12.006.
- [16] WINSBERG J, HAGEMANN T, JANOSCHKA T, et al. Redox-flow batteries: from metals to organic redox-active materials[J]. *Angewandte Chemie (international ed in English)*, 2017, 56(3): 686–711. DOI: 10.1002/anie.201604925.
- [17] WANG G X, ZOU H T, XU Z Z, et al. Unlocking the solubility limit of ferrocyanide for high energy density redox flow batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 28: 101061. DOI: 10.1016/j.mtener.2022.101061.
- [18] ZHANG C K, NIU Z H, PENG S S, et al. Phenothiazine-based organic catholyte for high-capacity and long-life aqueous redox flow batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(24): e1901052. DOI: 10.1002/adma.201901052.
- [19] HU B, DEBRULER C, RHODES Z, et al. Long-cycling aqueous organic redox flow battery (AORFB) toward sustainable and safe energy storage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(3): 1207–1214. DOI: 10.1021/jacs.6b10984.
- [20] BEH E S, DE PORCELLINIS D, GRACIA R L, et al. A neutral pH aqueous organic-organometallic redox flow battery with extremely high capacity retention[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(3): 639–644. DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00019.
- [21] CHEN Q R, LI Y Y, LIU Y H, et al. Designer ferrocene catholyte for aqueous organic flow batteries [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(5): 1295–1301. DOI: 10.1002/cssc.202002467.
- [22] YU J Z, SALLA M, ZHANG H, et al. A robust anionic sulfonated ferrocene derivative for pH-neutral aqueous flow battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 29: 216–222. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.04.020.
- [23] LI Y Y, XU Z A, LIU Y H, et al. Functioning water-insoluble ferrocenes for aqueous organic flow battery via host-guest inclusion [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(2): 745–752. DOI: 10.1002/cssc.202002516.
- [24] JANOSCHKA T, HAGER M D, SCHUBERT U S. Powering up the future: radical polymers for battery applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(48): 6397–6409. DOI: 10.1002/adma.201203119.
- [25] LIU T B, WEI X L, NIE Z M, et al. A total organic aqueous redox flow battery employing a low cost and sustainable methyl viologen anolyte and 4-HO-TEMPO catholyte [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(3): 1501449. DOI: 10.1002/aenm.201501449.
- [26] JANOSCHKA T, MARTIN N, HAGER M D, et al. An aqueous redox-flow battery with high capacity and power: the TEMPTMA/MV system [J]. *Angewandte Chemie (international ed in English)*, 2016, 55(46): 14427–14430. DOI: 10.1002/anie.201606472.
- [27] HU B, HU M W, LUO J, et al. A stable, low permeable TEMPO catholyte for aqueous total organic redox flow batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(8): 2102577. DOI: 10.1002/aenm.202102577.
- [28] LIU Y H, GOULET M A, TONG L C, et al. A long-lifetime all-organic aqueous flow battery utilizing TMAP-TEMPO radical[J]. *Chem*, 2019, 5(7): 1861–1870. DOI: 10.1016/j.chempr.2019.04.021.
- [29] PAN M G, GAO L Z, LIANG J C, et al. Reversible redox chemistry in pyrrolidinium-based TEMPO radical and extended viologen for high-voltage and long-life aqueous redox flow batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(13): 2103478. DOI: 10.1002/aenm.202103478.
- [30] WINSBERG J, STOLZE C, SCHWENKE A, et al. Aqueous 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl catholytes for a high-capacity and high current density oxygen-insensitive hybrid-flow battery [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(2): 411–416. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00655.
- [31] CHANG Z J, HENKENSMEIER D, CHEN R Y. Shifting redox potential of nitroxyl radical by introducing an imidazolium substituent and its use in aqueous flow batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 418: 11–16. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.028.
- [32] FAN H, ZHANG J H, RAVIVARMA M, et al. Radical charge population and energy: critical role in redox potential and cycling life of piperidine nitroxyl radical cathodes in aqueous zinc hybrid flow batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(39): 43568–43575. DOI: 10.1021/acsami.0c09941.
- [33] FAN H, HU B, LI H B, et al. Conjugate-driven electron density delocalization of piperidine nitroxyl radical for stable aqueous zinc hybrid flow batteries [J]. *Angewandte Chemie (international ed in English)*, 2022, 61(17): e202115908. DOI: 10.1002/anie.202115908.
- [34] LIN K, CHEN Q, GERHARDT M R, et al. Alkaline quinone flow battery [J]. *Science*, 2015, 349(6255): 1529–1532. DOI: 10.1126/science.aab3033.
- [35] LIU Y Y, LU S F, CHEN S A, et al. A sustainable redox flow battery with alizarin-based aqueous organic electrolyte [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2469–2474. DOI: 10.1021/acsae.8b01512.

- [36] KWABI D G, JI Y L, AZIZ M J. Electrolyte lifetime in aqueous organic redox flow batteries: a critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6467–6489. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00599.
- [37] HU B, LUO J, HU M W, et al. A pH-neutral, metal-free aqueous organic redox flow battery employing an ammonium anthraquinone anolyte [J]. *Angewandte Chemie (international ed in English)*, 2019, 131(46): 16782–16789. DOI: 10.1002/ange.201907934.
- [38] JIN S J, JING Y, KWABI D G, et al. A water-miscible quinone flow battery with high volumetric capacity and energy density [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1342–1348. DOI: 10.1021/acsenrgylett.9b00739.
- [39] ROHLAND P, SCHREYER K, HAGER M D, et al. Anthraquinone-2, 6-disulfamidic acid: an anolyte with low decomposition rates at elevated temperatures [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(61): 38759–38764. DOI: 10.1039/d1ra05545c.
- [40] ZHAO E W, LIU T, JÓNSSON E, et al. In situ NMR metrology reveals reaction mechanisms in redox flow batteries [J]. *Nature*, 2020, 579(7798): 224–228. DOI: 10.1038/s41586-020-2081-7.
- [41] ZHANG X R, LIU X, ZHANG H, et al. Robust chalcogenophene viologens as anolytes for long-life aqueous organic redox flow batteries with high battery voltage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(43): 48727–48733. DOI: 10.1021/acsami.2c14195.
- [42] DEBRULER C, HU B, MOSS J, et al. Designer two-electron storage viologen anolyte materials for neutral aqueous organic redox flow batteries [J]. *Chem*, 2017, 3(6): 961–978. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.11.001.
- [43] LUO J, HU B, DEBRULER C, et al. A π -conjugation extended viologen as a two-electron storage anolyte for total organic aqueous redox flow batteries [J]. *Angewandte Chemie (international ed in English)*, 2018, 130(1): 231–235. DOI: 10.1002/anie.201710517.
- [44] PAN M G, LU Y, LU S Y, et al. The dual role of bridging phenylene in an extended bipyridine system for high-voltage and stable two-electron storage in redox flow batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44174–44183. DOI: 10.1021/acsami.1c09019.
- [45] LIU W Q, LIU Y, ZHANG H M, et al. A highly stable neutral viologen/bromine aqueous flow battery with high energy and power density [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(33): 4801–4804. DOI: 10.1039/c9cc00840c.
- [46] LIU Y H, LI Y Y, ZUO P P, et al. Screening viologen derivatives for neutral aqueous organic redox flow batteries [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(9): 2245–2249. DOI: 10.1002/cssc.202000381.
- [47] LI H B, FAN H, HU B, et al. Spatial structure regulation: a rod-shaped viologen enables long lifetime in aqueous redox flow batteries [J]. *Angewandte Chemie (international ed in English)*, 2021, 133(52): 27177–27183. DOI: 10.1002/ange.202110010.
- [48] LIU L, YAO Y X, WANG Z Y, et al. Viologen radical stabilization by molecular spectators for aqueous organic redox flow batteries [J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105897. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105897.
- [49] JANOSCHKA T, MARTIN N, MARTIN U, et al. An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials [J]. *Nature*, 2016, 534: S9–S10. DOI: 10.1038/nature18909.
- [50] BORCHERS P S, STRUMPF M, FRIEBE C, et al. Redox-flow-batteries: aqueous redox flow battery suitable for high temperature applications based on a tailor-made ferrocene copolymer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(41): 2070168. DOI: 10.1002/aenm.202070168.
- [51] HAGEMANN T, STRUMPF M, SCHRÖTER E, et al. (2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-1-yl) oxyl-containing zwitterionic polymer as catholyte species for high-capacity aqueous polymer redox flow batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(19): 7987–7999. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02201.
- [52] FU H, ZHANG C J, WANG H, et al. Stable aqueous redox flow battery assembled in air atmosphere employing an anionic terpolymer as active cathode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 545: 231905. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231905.
- [53] 朱文杰, 李瑾, 杨玉杰, 等. 碳化铬作为催化剂在全钒液流电池中的应用研究 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 19(3): 20–30. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.002.
- ZHU Wenjie, LI Jin, YANG Yujie, et al. Application of chromium carbide as catalyst in all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2022, 19(3): 20–30. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.002.
- [54] 王兵, 江健, 潘太军. PEMFC 环境下氮化物涂层的耐蚀和导电性能研究 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 19(3): 31–39. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.003.
- WANG Bing, JIANG Jian, PAN Taijun. Study on anti-corrosion and conductivity performance of the nitride coating in PEMFC environment [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2022, 19(3): 31–39. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.2022.03.003.

Advances of redox-active molecules in aqueous organic redox flow batteries

ZHONG Fangfang^{1,2}, YAN Yunhao^{1,2}, GONG Jing^{1,2}, JIA Chuankun^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2.Institute of Energy Storage Technology, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: As a promising large-scale energy storage technology, redox flow batteries (RFBs) have been developed rapidly in recent ten years. Compared with the traditional aqueous inorganic RFBs (which take vanadium, zinc, iron, halogen or other inorganic ions as redox-active molecules), aqueous organic redox flow batteries (AORFBs) have more choices of redox-active molecules from a wide range of sources, which have become a research hotspot in RFBs. Besides, the structure of organic molecules is easy to modify and the electrochemical window is flexible and adjustable, thus AORFBs are expected to break through the power and energy density of traditional aqueous RFBs. However, the poor stability and low solubility of organic molecules make the actual life and operating costs of AORFBs still not comparable to vanadium flow batteries. Therefore, researchers have done a lot of works. This review summarizes the recent advances of five typical AORFBs systems, including organic metal complexes, nitric oxide radicals, quinones, viologen derivatives and organic polymers AORFBs systems. Moreover, the characteristics and scientific problems of AORFBs have been discussed, and future advancement of AORFBs are also prospected.

Key words: energy storage technology; electrochemistry; flow batteries; electrolytes; organic redox-active molecules

Manuscript received: 2022-12-07; **revised:** 2022-12-26; **accepted:** 2022-12-27

Foundation item: Project (2020JJ5569) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province; Projects (21A0195, 21C0215) supported by the Scientific Research Foundation of Hunan Provincial Education Department

Corresponding author: ZHONG Fangfang (1989—) (ORCID: 0000-0003-1805-566X), female, lecturer, research interest: electrolytes of redox flow batteries. E-mail: ffzh@csust.edu.cn

(责任编辑:石月珍;校对:刘平;英文编辑:彭卓寅)