

## 综述文章

## 专利申请视角下氧化还原液流电池技术的发展：综述

王件洋, 穆安乐\*, 杨斌, 汪佳慧, 王宇鹏

机械与精密仪器工程学院, 西安理工大学, 西安 710048, 中国

\*通讯作者: 穆安乐, muanle@xaut.edu.cn

**摘要:** 随着全球能源消耗的不断增长, 开发和利用可再生能源势在必行。然而, 风能和太阳能发电的间歇性和波动性导致无法直接并网, 造成了能源浪费。液流电池(RFBs)作为一种大规模电化学储能技术, 可以有效地存储可再生能源并平稳输出。本文通过分析相关专利申请数据, 总结了液流电池技术在中国的发展历程, 详细阐述了各类液流电池的工作原理、优缺点及其最新研究进展。分析了当前液流电池研究中面临的技术挑战, 并对液流电池商业化的应用前景进行了展望。结果表明, 尽管液流电池技术在中国取得了重大进展, 但仍面临电池成本高、循环寿命有限等问题。为实现可再生能源的高效利用和绿色低碳发展, 液流电池技术需要不断优化升级。本文可为液流电池技术的发展提供参考。

**关键词:** 氧化还原液流电池; 离子交换膜; 电解质; 电极; 双极板

## 1. 引言

作为人类赖以生存和发展的根本资源, 能源随着消耗量的不断增长而日益匮乏。据预测, 2010–2050 年全球能源消费量将翻一番。面对能源危机, 需迫切发展新能源技术, 风能和太阳能作为可再生能源, 其发电受日照、天气、地形等自然条件的影响。此外, 风能和太阳能的功率输出具有间歇性和不连续性, 这阻碍了其直接并入电网导致能源浪费, 而直接从发电端进行改进也将进一步增加成本<sup>[1]</sup>, 因此开发独立于化石燃料的电网系统是当务之急。目前, 已有多种储能技术可供选择。虽然压缩空气储能(CAES)具有大规模储能的能力, 但因需要巨大的地下安装空间导致其应用受到限制, 并且在高温压缩空气的过程中会出现能源损失和效率低下的问题; 抽水储能(PES)具有许多优点, 包括低维护成本、可扩展性、使用寿命延长和响应时间短等, 但是, 抽水储能面临获取水资源不便、初期建设成本大, 导致其需要替代性解决方案以克服地形带来的限制。电池储能(Battery Energy Storage, BES)是目前应用最为广泛的储能技术, 然而, 如环境污染, 制造成本高, 材料资源有限, 以及主要适用于汽车和移动设备等较小规模的应用是电池储能面临的问题。氧化还原液流电池(RFBs)通过电解液中离子价态的变化和电子转移实现电能的存储和释放。作为一种大规模储能技术, 液流电池以其高效率、低初始和维护成本、可调的容量和超长的循环寿命成为新时代储能的最有前景的储能技术之一<sup>[2,3]</sup>。液流电池作为可再生能源发电与电网的中间环节, 可实现稳定功率、调峰、计划发电和多余电量储存等功能, 进一步提高可再生能源发电的连续性、稳定性和可控性。

## 2. 液流电池发展历史与现状分析

最早的液流电池理论是由 Kangro<sup>[4]</sup>于 1949 年提出的, 使用  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  作为正负电极的反应物, 以  $2 \text{ mol L}^{-1}$  的硫酸为电解液, 通过氧化还原反应在电解液中实现电能存储。1976 年, NASA 的 Thaller<sup>[5]</sup>首次提出了“可充电氧化还原液流电池”的概念, 将  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$  作为氧化还原反应的正负

极电对，并申请了相关专利。该专利系统地阐述了液流电池的基本结构和工作原理。现代的液流电池典型结构如图 1 所示。

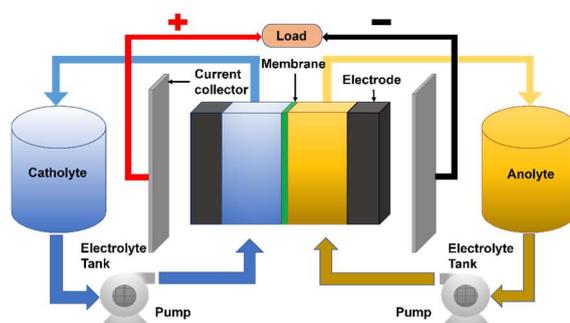


图 1. 现代液流电池的基本结构。  
Figure 1. Basic structure of modern RFBs.

欧洲专利局(EPO)数据库显示 2002 年 12 月 Xiao 和 Xiao<sup>[6]</sup>申请了中国首个全钒液流电池的相关专利，并于 2004 年 6 月获得授权，专利号为 CN1319207C。从 20 世纪 70 年代液流电池的概念提出到 21 世纪初，中国的液流电池研究一直处于空窗期。21 世纪初以后，中国的各大高校和企业逐步开展液流电池的研究，随之而来国内液流电池产业也开始发展起来了。

2000 年以后，液流电池专利数量开始逐年增加，2010 年以后迅速增加。2003–2010 年，专利申请量增长缓慢。2010 年以后，液流电池产业进入快速发展阶段，专利数量增速加快。仅 2010 年，申请量就接近前 10 年的总和。2010–2023 年中国液流电池专利数量达到 6181 项，较 2000–2010 年增长 3987.74%，总量达到 6344 项。全球液流电池专利数量与中国液流电池专利数量表现出很强的相似性，两者在 2010 年都经历了激增，之后增长趋于平缓。2010 年之前全球氧化还原液流电池专利数量为 1195 项，到 2023 年 6 月 20 日达到 10710 项，增长率为 896.23%，具体数据如图 2 所示。

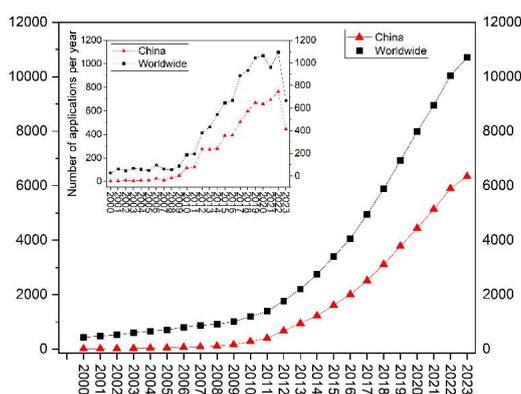


图 2. 中国和全球每年的专利出版物和总增长趋势。  
Figure 2. Annual patent publications and total growth trends in China and globally.

21 世纪初中国液流电池产业发展缓慢的主要原因是：

第一、市场需求小。在化石燃料能够满足电力需求的 21 世纪初，可再生能源发电的比例较小。环境保护和能源危机的意识促进了可再生能源发电技术的发展，可再生能源发电正在以每年 0.4% 的增长速度取代化石燃料发电<sup>[7]</sup>。截止 2020 年，全球可再生能源发电装机容量已达到 2839 GW。可再生能源发电系统无法直接并入电网等问题也推动了大规模储能技术的发展<sup>[8]</sup>。

第二、技术壁垒阻碍。电化学储能技术由国外学者提出，属于新兴行业，科研人员不愿意公开相关核心技术。2000 年，中国科学院大连化学物理研究所的张华民团队开始进入液流电池行业。经过十余年的研究，大连化学物理研究所技术入股的大连融科储能技术发展有限公司于 2012 年 12 月在辽宁法库县卧牛石风电场建立了当时世界上规模最大的 5 MW/10 MWh 发电站示范项目<sup>[9]</sup>。

第三、资金投入不足。早期的大规模储能技术尚不成熟，仅有少数研究机构涉足氧化还原液流电池产业。随着技术的逐渐成熟和市场需求的不断增加，大量的公司、投资机构和高校也纷纷进入这一行业，进一步推动了该行业的发展。

在解决了这些问题之后，中国授权的液流电池专利数量逐年增加，其全球专利占比在第一个十年略有波动，但在第二个十年呈现上升趋势。截至 2023 年 7 月，中国氧化还原液流电池专利总数达到 6344 项，占全球专利数量的 59.23%，位居全球第一。

### 3. 全球主要液流电池专利申请机构分析

在全球约 10,710 项液流电池专利中，中国的专利数量最多，达 6344 项，位居世界第一。继中国之后，日本、美国和 WIPO 分别有 2576 项、2519 项和 2458 项发明专利，分别占总申请量的 23.77%、23.52%和 22.96%。韩国和欧洲专利申请数量也较多，分别为 1805 项和 1459 项，分别占总申请量的 16.85%和 13.62%。其余排名前 10 的申请人各自持有的专利数量不足 500 件，占比不超过 5%。具体数据见表 1 和表 2。

表 1. 全球主要液流电池专利国家及地区排名(按照申请数量排名)。

Table 1. Ranking of major global RFBs patent applicants (by application volume).

国家	总数
中国	6344
日本	2576
美国	2519
世界知识产权组织	2458
韩国	1805
欧洲知识产权局	1459
澳大利亚	490
台湾	304
德国	300
西班牙	68

表 2. 全球机构所持有的专利数量(按申请量排名前 10 位)。

Table 2. Number of patents held by institutions worldwide (top 10 by filing volume).

机构名称	总数
日本住友株式会社(日本)	514
中国科学院大连化学物理研究所(中国)	392
大连融科储能技术发展有限公司(中国)	208
关西电力株式会社(日本)	182
LG 化学(韩国)	178
乐天化学(韩国)	115
国家电网有限公司(中国)	104
中国东方电气集团有限公司(中国)	81
东丽株式会社(日本)	75
昭和电工(日本)	73

日本的液流电池产业位居全球首位，主要原因是其资源有限，迫切需要开发风能和太阳能等可再生能源，因而带动了对储能技术的需求。Sumitomo Electric (514 项专利)是液流电池行业的龙头企业，于 20 世纪 80 年代末开始涉足该领域，并于 90 年代初开始与 Hokkaido Electric Power 合作研发。Sumitomo 在多个国家建立了液流电池储能电站，主要用于电网侧和负荷侧。2015 年，Sumitomo Electric 与 Hokkaido Electric Power 在日本共同建立了当时世界上最大的 15 MW/60 MWh 储能电站，

并于 2022 年建立了 17 MW/51 MWh 的电站<sup>[10]</sup>。在 Sumitomo Electric 的推动下，包括 Kansai Electric Power (182 项专利)、Toray Industries (75 项专利)、Showa Denko (73 项专利)在内的多家日本公司纷纷投身于液流电池的研发和应用。

在韩国，LG Chemical (178 项专利)于 1992 年进入电化学储能领域，聚焦于解决液流电池电极、流场和抗渗透结构等问题，取得了重大成就。其产品电网调峰、稳定发电功率输出、负载供电和应急场景中有着广泛的应用。截至 2012 年，LG Chemical 在全球累计安装了 21.6 GWh 的储能装置<sup>[11]</sup>。紧随其后的是 Lotte Chemical (115 项专利)，该公司于 2002 年开展电化学储能业务，专注于电解质研发。2011 年，Lotte Chemical 开始研究全钒液流电池和锌溴液流电池，并于 2021 年开始了有机电解质的试验，从而为有机液流电池的研发打开了大门<sup>[12]</sup>。

在电化学储能的浪潮中，大连化学物理研究所、中国科学院等研究机构带动多家机构同时进行液流电池研发<sup>[13]</sup>。经过十几年的发展，我国的液流电池技术已经趋于成熟。从 2010 年开始，研究人员开始研发液流电池系统、结构、控制和设备，并申请了众多相关专利，使得中国在液流电池专利数量在全球领先，并在行业内处于领先地位。

如图 3 所示，根据对液流电池专利申请的分析，中国的申请人主要来自企业、科研院所和高校。其中，企业申请人(包括产学研合作)占 61%，科研院所申请人和高校申请人分别占 17%和 19%，个人申请仅占 3%。

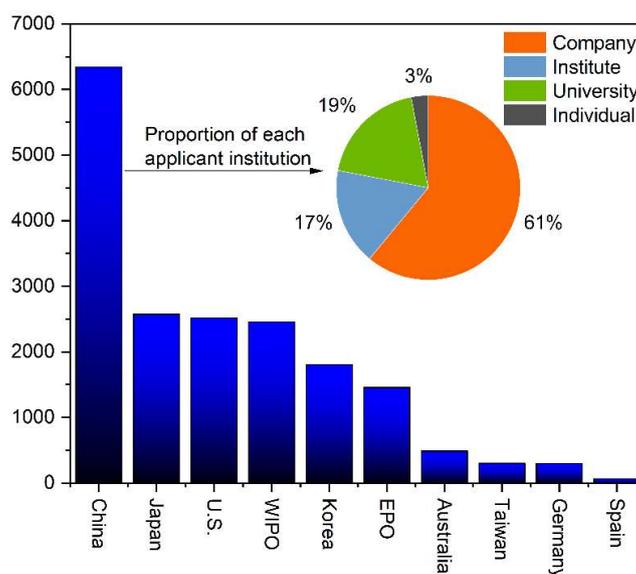


图 3. 全球专利申请量前 10 位国家和中国各类机构专利申请占比。  
 Figure 3. Proportions of RFBs patent applications in global Top 10 countries and different sectors in China.

考虑到企业基数较大，本文仅对申请量排名前 3 的企业、2 家科研院所和 1 所高校进行分析，详见表 3。

申请量最多的是由中国科学院大连化学物理研究所技术入股的大连融科储能(208 项专利)。大连融科成立于 2008 年，是国内最早涉足电化学储能的企业之一。凭借强大的研发能力，承担了世界上最大的 100 MW 级储能电站的建设，推动了中国液流电池产业的快速发展<sup>[14]</sup>。

表 3. 中国主要液流电池专利申请人排名(根据申请数量排名)。  
Table 3. Ranking of major RFBs patent applicants in China (by application volume).

机构名称	总数
大连融科储能技术发展有限公司	208
国家电网	104
中国东方电气集团有限公司	81
中国科学院大连化学物理研究所	392
中国科学院金属研究所	45
大连理工大学	51

其次是国家电网(104 件专利)。国家电网公司拥有强大的液流电池研发团队, 并从 2010 年开始在全国不同地区建立示范项目。现已开始建设多座 100 MW 级储能电站<sup>[15]</sup>。第三是东方电气(81 件专利)。作为一家领先的电力设备公司, 其“六电”战略推动了液流电池储能技术的发展<sup>[16]</sup>。中国科学院大连化学物理研究所(392 项专利)和中国科学院金属研究所(45 项专利)也较早开始了液流电池的研究, 并在风能和太阳能资源丰富的地区建立了多个试点系统, 实现了商业化的突破<sup>[17]</sup>。毗邻中国科学院大连化学物理研究所和中国科学院金属研究所的大连理工大学(51 项专利)也凭借其地理优势成为拥有液流电池专利最多的中国大学之一。

在各方共同努力下, 国家能源局已批准建立世界上最大的 200 MW/800 MWh 液流电池储能电站。首期 100 MW/400 MWh 机组于 2022 年通过调试。同时, 建立了年产 300 MWh 的制造基地, 标志着中国液流电池技术和产业的深入发展<sup>[18]</sup>。

## 4. 液流电池分类

### 4.1. 按反应原理分类

根据正负极的氧化还原反应, 液流电池可分为液-液型(如全钒液流电池、铁/铬液流电池和钠硫液流电池)和沉积型。沉积类型可进一步划分为半沉积型(如锌溴和锌铈液流电池)和全沉积型(如可溶性铅酸液流电池)。

液-液型液流电池: 正负电极的活性物质均溶解在电解液中, 在电解液发生氧化还原反应而不发生相变。需要离子交换膜来分离正负极。液-液型液流电池在充放电过程中发生不可避免的离子渗透, 导致污染和能量密度下降。选择合适的膜可以在一定程度上缓解这一问题。

半沉积型液流电池: 正极反应发生在无相变的电解液中, 负极则发生有相变的金属沉积/溶解反应。需要一种膜来分离正负电极。以 Zn-Br 液流电池为例, 在充电过程中,  $Zn^{2+}$  被还原并沉积在负极上; 在放电过程中, 固态锌被氧化生成  $Zn^{2+}$ 。然而, 沉积锌难以被充分氧化, 长期循环会降低电极-电解液接触面积和电解液离子浓度。解决锌沉积问题是提高锌基液流电池性能的关键。

全沉积型液流电池: 正负电极均发生相变的沉积反应, 无需进行膜分离。目前, 只有可溶性铅酸液流电池较为突出, 但其循环寿命有限, 尚未实现商业化。可溶性铅酸液流电池的寿命短主要是由于 Pb 和  $PbO_2$  的沉积以及  $PbO_2$  的脱落。 $PbO_2$  不完全溶解导致钝化和效率降低。 $PbO_2$  脱落后失去还原能力, 影响 Pb 的氧化反应, 导致多次循环后效率迅速下降<sup>[19]</sup>。

### 4.2. 根据氧化还原电对分类

目前, 液流电池种类繁多, 分类方法各异。根据氧化还原反应电对的不同, 可分为: 全钒液流电池、锌-溴液流电池、铁/铬液流电池、锌/镍液流电池、多硫化物溴化物液流电池、全铁液流电池、

铅酸液流电池等。参考近 20 年的专利申请状况，目前针对液流电池的研究热点为全钒液流电池，如图 4 所示。

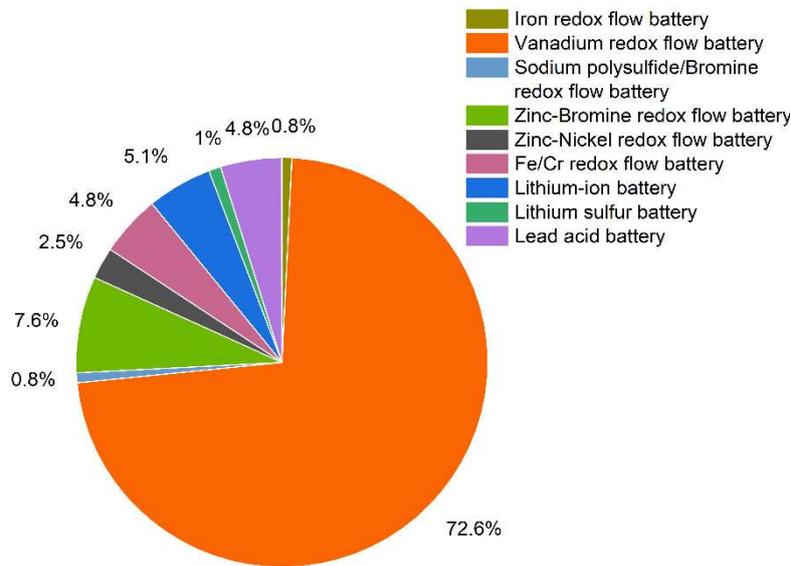
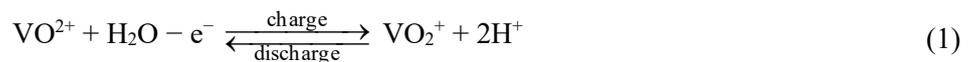


图 4. 不同电对液流电池的专利申请量占比。  
Figure 4. The proportion of patent applications for RFBs of different electricity.

### 4.2.1. 全钒液流电池系统

全钒液流电池的正极电解液中含有四价钒离子( $VO^{2+}$ )和五价钒离子( $VO_2^+$ )，而负极电解液中的钒价态为二价钒离子( $V^{2+}$ )和三价钒离子( $V^{3+}$ )。通过不同价态的钒离子在电极表面的氧化还原反应实现电能与化学能之间的转换，从而实现电能的释放与存储。在充电过程中，正极上的  $VO^{2+}$ 失去电子转化为  $VO_2^+$ ，而负极上的  $V^{3+}$ 获得电子转化为  $V^{2+}$ 。同时， $H^+$ 通过离子交换膜向负极迁移。电极反应式如下：

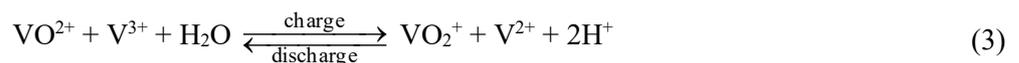
正极反应：



负极反应：



总反应：



1985 年，澳大利亚新南威尔士大学的 Skyllas-Kazacos 等开始研究全钒液流电池，为全钒液流电池的发展做出了重大贡献<sup>[20]</sup>。全钒液流电池占化学储能技术研究的 3/4，具有以下优点：

- 储能系统安全可靠，生命周期内对环境污染小。
- 全钒液流电池系统的输出功率和储能容量相互独立。输出功率与电池组的尺寸和数量有关，而储能容量与电解液的体积有关。

- 能量效率高, 启动速度快, 且不会因活性物种穿过离子交换膜而造成污染, 从而导致性能下降。充放电状态切换迅速。
- 具有较强的过载和深度放电能力。
- 电极反应活性高, 极化小。

目前, 为全钒液流电池处于商业化初期, 主要集中在电网侧应用。2012 年 12 月, 融科储能在辽宁法库县卧牛石风电场安装了 5 MW/10 MWh 储能电站, 截至 2021 年, 已运行 9 年。虽然其储能容量有所下降, 但经过在线容量恢复后, 其容量恢复至 10 MWh<sup>[21]</sup>, 证明了全钒液流电池储能系统在长生命周期和可回收电解质方面的优异性能。根据目前的统计数据, 我国全钒液流电池的总装机容量在 2020 年已达到 0.1 GWh, 预计到 2025 年将达到 4 GWh。2021 年, 全球安装的全钒液流电池储能系统达到 750 MWh, 其中包括大连 200 MW/400 MWh 百兆瓦级电站。2022 年, 融科储能投资兴建的世界首座 100 MWh 全钒液流电池储能电站投入运行。我国首个 GWh 级全钒液流电池项目也正式启动。随着储能电站的进一步发展, 全钒氧化还原液流电池的单体功率已达到 50 kW, 有望提高到 1 MW, 加速了全钒液流电池的产业化进程<sup>[22,23]</sup>。

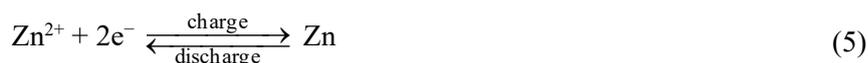
#### 4.2.2. 锌/溴液流电池系统

锌/溴液流电池的正负极电解质均采用  $\text{ZnBr}_2$ , 在降低成本的同时提高了其能量密度<sup>[24]</sup>。正极氧化还原电对为  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ , 负极氧化还原电对为  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 。在充电过程中, 正极上的  $\text{Br}^-$  发生氧化反应生成  $\text{Br}_2$ , 进而与多溴化合物形成络合物。负极上的  $\text{Zn}^{2+}$  发生还原反应生成金属  $\text{Zn}$  沉积在电极表面。在放电过程中, 正极上的  $\text{Br}_2$  被还原为  $\text{Br}^-$ ; 负极上的金属  $\text{Zn}$  被氧化成  $\text{Zn}^{2+}$ 。电极反应式如下:

正极反应:



负极反应:



总反应:



锌/溴液流电池的优点是高理论能量密度( $440 \text{ Wh kg}^{-1}$ )、高理论容量( $335 \text{ mAh g}^{-1}$ )和高输出电压 ( $1.85 \text{ V}$ ), 满足电网规模储能的要求<sup>[26]</sup>。缺点是: (1) 使用  $\text{ZnBr}_2$  作为电解质, 环境负担大, 不利于在生命周期结束时回收利用; (2) 2 个储液罐和 2 个泵的存在导致锌/溴氧化还原液流电池体积大、重量重; (3) 溴通过离子交换膜渗透引起交叉污染, 导致自放电, 严重降低锌/溴液流电池的性能。

最近的研究主要集中在锌/溴液流电池的性能退化上。Lee 等<sup>[26]</sup>在电解液中加入溴化 1,2-二甲基咪唑(DMEIM·Br,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrN}_2$ ), 提高了镀锌/脱锌以及溴与络合剂的结合和还原的速度, 提高了氧化还原反应的可逆性。这表明合适的有机添加剂对液流电池中的氧化还原反应具有积极作用, 为进一步提高电池性能奠定了基础。

目前, 锌/溴液流电池存在的主要问题已得到初步解决, 但工业化应用仍需探索。百能汇通新能源科技有限公司在黄河百兆瓦光伏发电厂中采用了 1 MWh 锌/溴液流电池系统的混合系统。然而, 目

前锌/溴液流电池储能电站无法独立运行。2022 年 12 月,大连化学物理研究所的李先锋等人集成了 30 kW 的锌/溴液流电池单电池电堆,实测放电容量为 31.6 kW<sup>[27]</sup>。这一成果有望改变现状,实现锌/溴液流电池系统在储能电站中的独立应用。2022 年 1 月在浙江温州成立的温州锌时代能源有限公司成功开发了 40 kW/100 kWh 锌溴液流电池模块,进一步推动了锌溴液流电池的发展<sup>[28]</sup>。

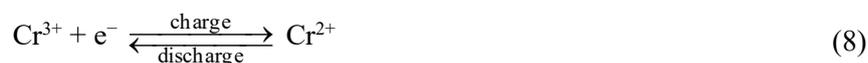
#### 4.2.3. 铁/铬液流电池系统

铁/铬液流电池是 1975 年提出的第一个真正的液流电池。1979 年铁/铬液流电池提出后, NASA 对液流电池的可行性进行了探索。铁/铬液流电池的正极使用的活性物质为氯化铁,氧化还原对为  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , 负极使用富铬化合物,氧化还原对为  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 。在充放电过程中,  $\text{H}^+$  通过离子交换膜迁移,电子通过外电路迁移完成反应。电极反应式如下:

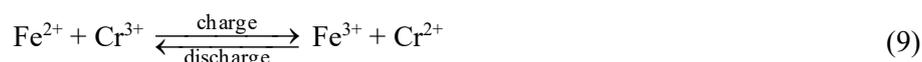
正极反应:



负极反应:



总反应:



铁/铬液流电池的主要缺点包括: (1)在反应过程中,正负极之间存在明显的活性物质交叉,导致生命周期缩短; (2)严重的副反应(析氢)导致正负极之间的荷电状态(SOC)不平衡,导致电池容量降低; 并且(3)反应会导致温度升高(最高可达 65 °C),温度过高会加快交叉和副反应速率<sup>[29]</sup>。另一方面,铁/铬液流电池在低成本和高电流密度条件下具有性能好、放电时间长等优点。最近对铁/铬液流电池的研究主要集中在通过使用催化剂等添加剂来解决副反应和高温,以缓解这些问题。在文献中, Wan 等<sup>[30]</sup>提出了电解液纯化作为解决析氢问题的方案。

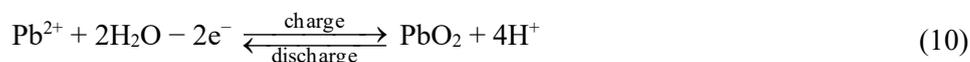
大连化学物理研究所于 20 世纪 90 年代开始研究铁/铬液流电池,但由于存在副反应多、交叉污染等问题而暂时搁置。该研究随后于 2011 年恢复。随着技术进步对铁/铬液流电池副反应、活性物质交叉污染等问题的逐步解决,各种储能项目也在逐步实施。2017 年,我国首个总装机容量为 200 MWh 的大型商用化铁/铬液流电池储能项目在河北张家口启动。2020 年,广东省肇庆市政府与德国的 Stornetic 公司合作,在肇庆建设了 50 MWh 的铁/铬液流电池储能项目。2021 年,河南省南阳市政府与深圳储能科技有限公司合作,在南阳开展了 20MWh 的铁/铬液流电池储能项目。2023 年 2 月 28 日,国家电力投资集团投资建设的首台兆瓦级铁/铬液流电池储能系统在内蒙古运行成功<sup>[31]</sup>。

#### 4.2.4. 可溶性铅酸液流电池系统

可用于电网储能的铅酸蓄电池(LABs)的电解液为硫酸,在充电过程中,  $\text{Pb}^{2+}$  从固态硫酸铅中释放出来,而在放电过程中,  $\text{PbO}_2$  和  $\text{Pb}$  分别在正负极中溶解成  $\text{Pb}^{2+}$ , 随后沉积为固态硫酸铅。这种固相释放的离子扩散性差限制了电池性能<sup>[32]</sup>。

可溶性铅酸液流电池是由英国开普敦大学的 Hazza 等<sup>[33]</sup>于 2004 年基于铅酸蓄电池提出。正负极均采用在甲基磺酸(MSA)溶液中高溶解的二价铅化合物作为电解液。在充电过程中,  $\text{Pb}^{2+}$ 发生还原反应, 在负极上沉积为金属铅。在放电过程中,  $\text{PbO}_2$ 和  $\text{Pb}$ 在正负极溶解成  $\text{Pb}^{2+}$ 。电极反应式如下:

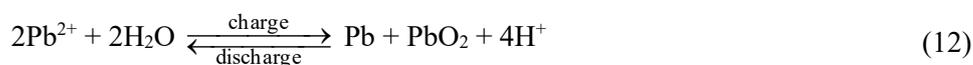
正极反应:



负极反应:



总反应:



可溶性铅酸液流电池的研究相对于其他氧化还原液流电池起步较晚, 但也表现出优于大多数液流电池的优势。首先, 正负极使用相同的电解液, 不需要使用离子交换膜来分离活性物种, 大大降低了设备成本。其次, 电解液在寿命结束后可以回收再利用。第三, 电解液具有相对较低的酸性和可降解性, 大大降低了环境危害<sup>[34]</sup>。第四, 电池性能优异。Na 等<sup>[35]</sup>通过实验发现, 可溶性铅酸液流电池可以在 20 °C到 40 °C之间正常运行, 并且在 25 °C下经过 800 次循环后库伦效率(CE)仍然保持在 92%, 能量密度保持在 86%。

然而, 可溶性铅酸液流电池也存在一些缺点, 减缓了商业化的趋势。首先, 制备纯  $\text{PbO}_2$ 比较困难。其次,  $\text{Pb}$ 在电极表面的长期沉积会导致钝化, 降低电池效率和整体寿命。Bates 等<sup>[36]</sup>通过实验发现温度对电池电压有显著影响, 而电流密度影响  $\text{Pb}$ 沉积速率, 在低电流密度下显著降低。因此, 选择合适的操作条件可以促进可溶性铅酸液流电池的商业化, 可溶性铅酸液流电池在需要低电流密度的储能项目中具有巨大的应用潜力。

### 4.3. 根据有机/无机分类

根据电解液溶剂的不同, 液流电池可分为有机系和水系。通过在液流电池电解液中使用或添加有机溶剂, 改变电解液的分子结构和官能团, 可以使放电机理发生不同程度的变化, 直接或间接地提高了氧化还原液流电池的能量效率、电压效率、库伦效率和能量密度<sup>[37]</sup>。代表性的活性物质包括小分子和大分子。小分子活性物质不含惰性骨架, 具有大量的活性基团, 在分子结构设计上具有高度的灵活性, 可以进行明确的氧化还原反应。然而, 与大分子相比, 它们的溶解性和循环稳定性较差。大分子活性物质可以在主/侧链上引入活性基团, 促进反应的进行, 代表性物质是醌类衍生物, 共轭的羰基的存在使反应具有高度的可逆性, 同时也具有较高的比容量<sup>[38]</sup>。近年来, 随着有机系液流电池的发展, 有机物的应用不再局限于电解液。研究人员发现, 在离子交换膜、电极和催化剂等组件中添加有机物也可以改善电池性能。因此, 有机氧化还原液流电池的研究有了更多的选择, 有机系液流电池也因其优势引起了越来越多的研究关注, 国内专利申请占比也在缓慢上升。本部分通过分析 2011–2023 年申请的涉及有机改性的液流电池的专利数据展示有机氧系液流电池的研究热点和增长趋势。2010 年以前的小基数缺乏借鉴意义, 故不进行数据分析, 具体数据如图 5 所示。

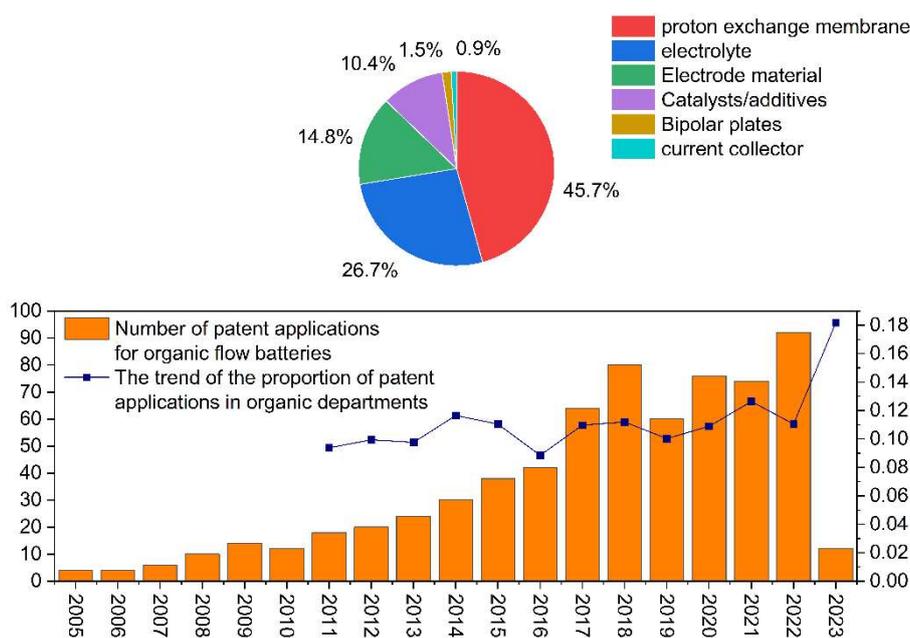


图 5. 有机系液流电池的专利申请数量、比例趋势和研究主题比例(2011–2023 年)。

Figure 5. Number of patent applications, proportion trends and research subject ratios for organic RFBs (2011–2023).

### 4.3.1. 有机改性离子交换膜

由于功能需求、结构等因素，离子交换膜在过去十几年中的研究热度已超过电解质，占专利申请量的 46%。

Park 等<sup>[39]</sup>将达泊啞溶解在 N, N-二甲基乙酰胺(DMAc)中制备了聚苯并咪唑(PBI)膜，并与广泛使用的 Nafion® 212 膜进行了比较。Nafion® 212 表现出更大的交叉污染，而使用 PBI 膜的电池系统与使用 Nafion® 212 相比表现出更高的能量密度。PBI 膜具有较低的阴/阳离子选择性，使得液流电池放电过程更加稳定，具有更高的循环稳定性。分别使用厚度为 15 μm、30 μm 和 45 μm 的膜的对照组之间的比较显示，厚度为 30 μm 的 PBI 膜在 100 次循环后的容量衰减小于 3%。

McCormack 等<sup>[40]</sup>将苯氧基胺与芳香族磺化反应得到的苯氧基苯胺磺化芳香族化合物(POATS)接枝到聚苯醚(PPO)主链上，得到 POATS-PPO 膜。与 Nafion® 117 相比，POATS-PPO 膜的离子电导率为 0.061 mS cm<sup>-2</sup>，高于目前所有的非水膜，且具有良好的离子选择性。当使用碳酸二甲酯(DMC)作为有机溶剂时，POATS-PPO 膜具有良好的结构稳定性，与 Nafion® 117 相比具有更高的有机电解液吸收率和更高的电导率。

Pang 等<sup>[41]</sup>将磺化的 UIO-66(UIO-66OSO<sub>3</sub>)枝接到 PBI 骨架上，得到 PBIU-0.40 膜。与 Nafion® 212 相比，PBIU-0.40 具有较低的钒离子渗透率(7.88 × 10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, 约为 Nafion® 212 的 1/42)和面积电阻(0.23 cm<sup>-2</sup>)。在高电流密度(100mA cm<sup>-2</sup>)下循环 100 次后，PBIU-0.40 的能量效率保持在 86.1%，每次循环的容量衰减为 0.15%。经过 2000 次循环(>2500 h)后，没有出现相变(在相同条件下，Nafion® 212 的能量效率为 74.9%，容量衰减为 0.71%)，优于大多数多孔、致密和杂化膜，大大提高了液流电池性能。

### 4.3.2. 有机改性电解质

与无机电解质相比，有机液流电池电解质具有以下优点<sup>[42]</sup>：

- 通过调整分子结构添加或去除给电子(吸电子)官能团,可以提高电池电压,从而提高能量密度。
- 有机物可以从植物/生物垃圾中提取,成本低于无机化合物,并且比无机化合物更环保。
- 有机溶剂的低凝固点允许电池在低温下运行,避免过热问题。

Pahlevaninezhad 等<sup>[43]</sup>从有机物中提取四氨基蒽醌(DB-1),并将其溶解在二甲基亚砜(DMSO)中制备有机电解质。在使用金属锂电极时,每次最多可转移 6 个电子,峰值电压高达 4.4 V,理论电池容量为 1858 Wh kg<sup>-1</sup>。在 20 mA cm<sup>-2</sup>的电流密度下,电池的容量保持率约为 100%,能量效率为 71%。

Liu 等<sup>[44]</sup>合成了一种新型的双极性水溶性有机化合物单-N-烷基化联吡啶碘化盐([(bpy)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>3</sub>][I<sub>2</sub>])。该化合物在水中溶解度高达 1.76M,具有良好的电化学稳定性,可用作正负极电解液,理论容量为 32.5 WhL<sup>-1</sup>。在 10 mA cm<sup>-2</sup>下循环 100 次,能量效率保持在 72%以上,每次循环的容量衰减为 0.5%。电极更换后容量恢复至初始水平,2900 次循环后未发生相变,适用于低电流密度储能需求。

Guiheneuf 等<sup>[45]</sup>合成了适合作为负极电解液溶剂的 2,3-二羟基蒽醌(2,3-DHAQ)。在 pH > 13.5 时,其溶解度为 0.7 M,能量密度为 17 Wh L<sup>-1</sup>。在 25 mA cm<sup>-2</sup>的能量密度下,经过 180 次循环后,电流效率超过 99.7%,每循环(可恢复)的容量衰减为 0.022%,2, 3-DHAQ 比其他二羟基蒽醌具有更好的电化学稳定性。经过 3000 次循环后,主要产物仍为 2,3-DHAQ,少部分转化为 1,2-DHAQ (溶解度 0.19 M),导致容量略有下降。

#### 4.3.3. 有机改性电极

液流电池电极从最初的金属电极发展到目前应用最广泛的碳毡电极。常见的有机电极改性方法包括有机涂层、浆料电极、碳纳米管基复合材料等。

Tan 等<sup>[46]</sup>在一个分子中引入多个活性位点,合成了 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪(TPT),并以 TPT 为原料制备了适用于阴极的浆料电极。在反应过程中,TPT 可以接受并释放四个电荷,接受两个电荷后转变为双自由基,接受四个电荷后转变为醌式结构。四个芳环有效地减少了副反应,增加了循环稳定性。实验表明,使用 TPT 进行 6000 次循环后,容量保持率为 66%,表现出优异的倍率性能。

Zhu 等<sup>[47]</sup>将季铵基团引入蒽醌合成了蒽醌衍生物(QAAQ)。季铵基团与蒽醌羰基之间的强分子间相互作用大大提高了循环稳定性。经过 500 次循环后,容量保持率为 81%,每循环衰减 0.041%,低于其他蒽醌衍生物。QAAQ 适用于中性水溶液液流电池,其水溶性为 1.4 M,在 2.4 M 中性 NaCl 溶液中的溶解度为 1.2 M。最大电池容量达到 64.3 Ah L<sup>-1</sup>。QAAQ 为后续蒽醌衍生物的实际应用提供了新的思路。

Lei 等<sup>[48]</sup>通过将碳纳米管(CNT)与共价有机框架(COF)前驱体在室温下反应,合成了碳纳米管(CNT)表面包覆共价有机框架(COF)的复合材料(COF@CNTs)。COF@CNTs 表现出优异的电化学性能。在 320 次循环之前,可逆容量不断增加,在 320-500 次循环之间达到稳定的可逆容量 1021 m Ah g<sup>-1</sup>,并且可在 100 mA g<sup>-1</sup>下稳定循环 500 次以上。

#### 4.3.4. 有机添加剂/催化剂

降低液流电池系统性能的因素包括不完全的氧化还原反应、缓慢的反应速率、析氢/析氧等副反应以及影响后续反应的电解质化学相化。根据需求选择合适的添加剂可以减轻对电池性能的影响。目前,液流电池中使用的添加剂大多是金属基的,但金属添加剂只能对某些方面产生积极影响,并且具有较大的环境压力,具有相当大的局限性。有机添加剂的发现和初步应用,从多个方面证明了

其在改善电池性能方面的优越性，同时也证明了其环境友好性，促使更多的研究者探索其他有机物质作为添加剂的可行性和优势。

Park 等<sup>[49]</sup>考虑到成本因素，提出了一种新的无膜锌溴电池体系，改善了锌的枝晶生长和  $\text{Br}^-$  的交叉扩散。它们将硫酸锂、硫酸钠等金属盐和 1-溴化乙基吡啶(1-EPBr)与电解液混合。金属离子在  $\text{Zn}^{2+}$  沉积过程中形成屏蔽层，抑制锌枝晶生长。1-EPBr 抑制了  $\text{Br}^-$  的交叉扩散，促进了溴的络合反应。在  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度和  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  的面积容量下循环 700 次后，库伦效率仍保持在 98.5%。在  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  和  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$  下，经过 1600 次循环后库伦效率接近 100%，实现了低成本电网侧储能目标。

锌镍电池也面临电极钝化的问题。Zhang 等<sup>[50]</sup>将四乙基溴化铵(TEAB)和聚环氧乙烷(PEO)分别加入到电解液中并进行比较。结果表明，在加入 PEO 后，经过 386 次循环(450 h)后，库伦效率仍接近 100%。这是因为添加剂在沉积的锌中提供了更多的活性位点，从而实现了充分的再氧化。添加剂还在一定程度上抑制了析氢和析氧，增大了腐蚀电流密度，提高了耐腐蚀性能。在放电功率为  $27.7 \text{ mW cm}^{-2}$ 、能量密度为  $39.2 \text{ mWh cm}^{-2}$  和温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下，循环 40 天以上的 PEO 组保持稳定，表明有机添加剂显著提高了性能。

## 5. 单电堆结构研究进展

液流电池的单电池是评估电池系统性能、优化结构设计和运行储能系统的最基本单元。如图 6 所示，用于离子/质子交换的离子交换膜居中，膜的右侧是固定电极的电极框，提供氧化还原反应场所的电极，防止电解液泄漏的密封圈，刻有流道的双极板，用于电流传输的集流体，以及固定单电池的端板。左右两侧对称形成一个完整的单电堆。

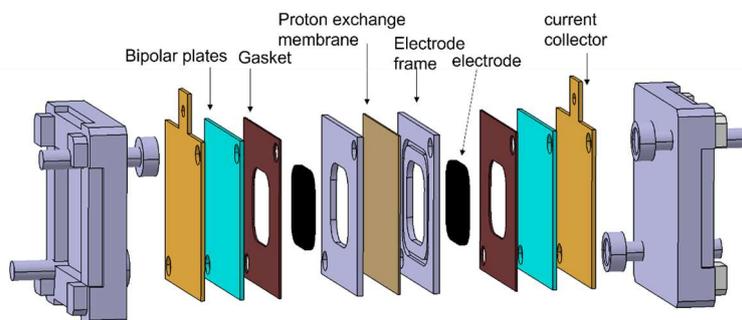


图 6. 液流电池单电堆结构。  
Figure 6. Structure of RFB single cell.

为了提高单电池性能，研究人员目前正在对上述组件进行不同程度的研究。根据专利申请数量可以看出提升单电池性能最多部分，如图 7 所示。新型的液流电池系统和应用占总数的 23%。离子交换膜和电极各占 11%，双极板和流场各占 7%，集流体占 2%，电极框占 1%，其余为有助于提高液流电池系统稳定性的相关专利，如：改善电池结构(10%)、辅助电池稳定运行(10%)、监测电池运行(5%)、控制电池运行(4%)等。本部分参考了涉及上述结构的最新文章，分析了单电池结构(电极、离子交换膜、双极板(流场)，集流体)相关专利，展示了各液流电池结构及整体的最新发展现状。

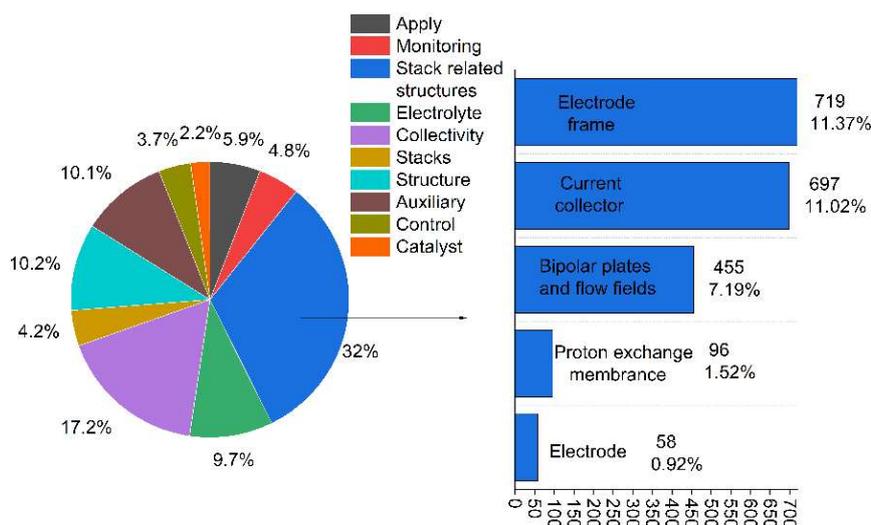


图 7. 各种液流电池研究主题的专利申请数量和百分比。  
 Figure 7. Number of patent applications and percentages for various RFB research topics.

### 5.1. 电极最新研究进展

电极是液流电池的关键部件之一，它们的作用是在不参与反应的情况下，为反应提供场所。电解质在电极-电解质界面进行电子接受和给予，进行电化学反应，实现电能和化学能之间的相互转换。电极材料影响电化学反应速率、电池内阻、电解液分布均匀性，从而影响三大极化(活化极化、欧姆极化和浓度极化)，进一步影响电池性能<sup>[51]</sup>。

目前应用于全钒氧化还原液流电池的石墨毡(GFs)和碳毡(CFs)电极存在比表面积小、催化活性低和导电性差等缺陷。在最近的研究中，学者们通过引入贵金属和碳纳米材料对表面进行改性来增强活性点位，从而改善这些问题，然而，高昂的成本阻碍了商业化。Fu 等<sup>[52]</sup>提出了一种适用于全钒液流电池的新型电极。采用化学气相沉积(CVD)后 Ar 等离子体处理石墨烯改性碳毡电极(CF)，得到高度改性的 Ar-GCF 电极，可有效增强全钒液流电池的电化学性能。实验表明，使用 Ar-GCF 电极的全钒液流电池能量效率提高了 7.10%，电压效率提高了 6.98%，在 800 次循环后的电荷转移电阻(Rct)增加了 15.79%，而使用 CF 电极的全钒液流电池在 600 次循环后的 Rct 增加了 102.40%，大大提高了循环稳定性。

半固态电极(SSE)是由 Duduta 等<sup>[53]</sup>于 2011 年提出的一种新型电极，其物理化学性质不同于传统的固体电极。主要特点是流动性及可以通过添加活性物质来调节电化学性能，以满足不同的需求。例如，该方法提高了水相普鲁士蓝衍生物和 Zn-LiFePO4 电解液的循环稳定性。Borlaf 等<sup>[54]</sup>提出了基于增材制造(AM)和 SSE 技术的 3D 打印电池概念，实验采用了水系锌锰电池(Zn-MnO)进行演示，使用立体光刻(SLA)打印制造出整体电池结构，然后注入 SSE，得到完整的电池系统。这一新概念改变了液流电池的传统制造方法，加速了商业化进程。

### 5.2. 最新离子交换膜研究进展

离子交换膜(IEMs)是液流电池的另一个关键组成部分。它们的作用是分离正负极电解液中的活性物质，避免交叉污染，同时允许目标离子通过，使内部导电回路正常工作。优异的离子膜应具有优异的离子传导性、高离子选择性、高机械和化学稳定性、低溶胀性、低成本等特点。但在实际应

用中, 不可能全面考虑所有这些性质。为了满足主要需求的性能来追求整体性能的提高, 必须抛弃一些甚至大部分苛刻的性能。

市场上最常用的膜是致密膜和多孔膜, 其中致密膜占 64%, 多孔膜占 42%(存在共用现象)<sup>[55]</sup>。致密膜由多个致密层组成, 具有良好的离子选择性和机械/化学稳定性, 但极低的离子电导率意味着它们只适用于低电流密度条件。多孔膜的工作原理是利用孔隙对离子进行屏蔽, 在阻挡较大离子的同时允许较小的离子通过, 导致极低的离子选择性。相应地, 其离子传导率、机械/化学稳定性和溶胀性均优于其他商业膜。

近年来, 研究人员一直致力于改进现有的隔膜, 使其在原有能力的基础上增添或增强对电池性能有益的其他性质。Chen 等<sup>[55]</sup>通过溶液浇铸法获得了本征致密膜, 该膜在有机溶剂中表现出良好的结构和化学稳定性, 在  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  下, 离子电导率为  $0.105 \text{ mS cm}^{-1}$ , 20 次循环后电流效率为 91.7%, 电压密度为 95.7%。Cheng 等<sup>[56]</sup>在两层膜中加入活性物质合成多层膜。通过实验发现, 膜的设计可以根据不同的需求和不同的电池系统进行定制, 以实现最大的效率。改性复合膜可以通过表面涂覆和孔道填充的方法合成。Chen 等<sup>[57]</sup>采用表面涂覆法合成了改性复合膜。与未改性膜相比, 电荷转移电阻从  $418.9 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  降低到  $35.6 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ , 极大地降低了欧姆极化。在  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  下循环 1000 次后, 电流密度仍保持在 90%。Yuan 等<sup>[58]</sup>通过孔填充的方法合成了改性复合膜。电流密度达到 91.0%, 电压密度为 93.7%。在  $4.0 \text{ mA cm}^{-2}$  的高电流密度下, 平均放电容量保持在  $1.30 \text{ Ah L}^{-1}$ , 与未改性膜相比, 综合性能得到改善。

Fang 等<sup>[59]</sup>通过向 SPEEK 中添加 TiON, 合成了一种适用于铁铬液流电池的新型富氢键膜(SP-TiON)。TiON 可以提供 -OH 和 -NH<sub>2</sub> 官能团, 这两种官能团与水分子之间的相互作用形成了丰富而连续的氢键, 提高了离子电导率。数据表明, SP-TiON 组装的铁铬液流电池具有接近 100% 的电流密度。SPEEK 表面的 -NH<sub>2</sub> 基团和 -SO<sub>3</sub>H 基团之间的相互作用力将 SP-TiON 的溶胀率降低至 9.9% (原始膜为 19.24%), 显著提高了稳定性。

由于该结构与电解液直接接触, 因此提高离子交换膜性能与电解液有着密不可分的联系。可以从氧化还原反应方面采取措施, 如添加官能团和涂覆促进反应的催化剂, 直接或间接地增强电池性能, 而不仅仅局限于离子转移和电路连续性。

### 5.3. 双极板及流场的最新研究进展

双极板(Bipolar plates, BPs)在液流电池中具有传导电流、支撑电极、提供流场和串联电池等功能。因此, 良好的 BP 材料必须具有高导电性、高结构稳定性、良好的气密性和化学稳定性<sup>[60]</sup>。目前市场上使用的石墨板, 虽然具有导电性好、化学稳定性好、成本低等优点, 但制备工艺复杂、多孔结构疏松、生产效率低, 仍有进一步改进的空间。

近年来, BP 材料的研究主要集中在用树脂层包覆石墨板, 以牺牲导电性等原有优势来克服疏松多孔结构和气密性差等缺点, 提高整体液流电池性能。

Jiang 等<sup>[61]</sup>用仙人掌球状碳纳米纤维(C-CNF)和石墨化仙人掌碳纳米纤维(G-C-CNF)在 BP 表面热压一层树脂层, G-C-CNF 的针状纤维可以穿透树脂层到达石墨层, 形成高效的导电网络。对于 C-CNF 处理的 BPs, 其面积比电阻(ASR)为  $37.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ , 电导率为  $162.0 \text{ S cm}^{-1}$ 。经 G-C-CNF 处理的 BPs, ASR 降低至  $25.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ , 电导率增加至  $198.7 \text{ S cm}^{-1}$ , 低于纯石墨片( $324.9 \text{ S cm}^{-1}$ ), 但 ASR ( $38.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ )显著降低。在  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  时, C-CNF 的能量密度为 91.81%, G-C-CNF 的能量密度为 92.88%。

在  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  的大电流密度下, C-CNF 和 G-C-CNF 在不同电流密度下的能量密度分别提高了 71.61% 和 75.23%。

流场是双极板上用于电解液循环的通道。合理的流场设计可以降低压降, 提高传质质量, 均匀离子浓度分布。流场形状通过影响流量, 进而影响传质, 传质过程中的损失会导致过电位, 进一步降低电池容量<sup>[62]</sup>。因此, 选择合适的流道形状是提高液流电池性能的重要途径, 指型流场、交叉型流场、蛇形流场、复合流场等流场均表现出良好的性能。

Pan 等<sup>[63]</sup>在蛇形流场中添加了一个斜坡(GSFF), 随着通道深度从入口到出口逐渐减小, 以增加出口附近的电解质流速。通过仿真测试了 75%、50%、25%和 5%的斜率, 深度减少 25%时, 性能提升最大。在电流密度为  $400 \text{ mA cm}^{-2}$ 、流速为  $12 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  时, 能量密度为 73.1%, 比传统蛇形流道提高了 5%, 电解液利用率达到 59.5%, 提高了 27.7%。

蛇形流道的性能已经得到了证实, 目前的研究为在蛇形流道上进行改进。Gundlapalli 等<sup>[64]</sup>提出了一种基于三重蛇形和增强型交指蛇形流场的触发器蛇形(FFS)流场。电解液将 FFS 入口分为 3 个反应区。实验表明, 与上述两种流场相比, FFS 中电解液分布更均匀, 压降更低。在单蛇形流场(SSF) 50%以上的流速下, FFS 的能量密度和放电容量超过 SSF, 其他性能与 SSF 相当。对比 SSF 和 FFS 在  $90 \text{ mA cm}^{-2}$  和  $120 \text{ mA cm}^{-2}$  下, FFS 的放电能量提高了约 12%, 充放电效率提高了 3%, 能量密度超过  $30 \text{ Wh L}^{-1}$ 。Huang 等人<sup>[65]</sup>比较了不同的流道, 建立了流道与性能增强之间的关系, 从而证明了精心设计流道的必要性。

双极板和流场作为支撑结构和电解液流通通道, 对提高电池性能尤为重要。合适的双极板材料和流场设计可以使电解液在循环过程中分布更加均匀, 极大地促进了大规模液流电池储能系统的商业化。

#### 5.4. 集流体最新研究进展

作为液流电池中传导电流的结构, 集流体必须具有良好的导电性和耐腐蚀性。集流体允许金属和活性粒子进入电解液并在电场作用下参与反应, 因此可以通过不参与反应但形成导电网络的惰性粒子(C)来改善导电性, 也可以通过促进氧化还原反应的有机活性粒子来增强电池性能。

Chen 等<sup>[66]</sup>在锂离子液流电池系统的基础上, 提出以碳毡为基底, 在碳毡中嵌入锂颗粒, 设计了一种用于锂离子液流电池的 3D 集流体。在反应过程中, 锂颗粒取代了浆料电解质中的碳颗粒, 降低了粘度, 增加了活性物质的体积比, 提高了体积容量和能量密度。实验表明, 使用该集流体的电池体系能量密度超过  $230 \text{ Wh L}^{-1}$ , 经过 100 次循环后库伦效率仍超过 95%。

Zhang 等<sup>[67]</sup>也重构了三维集流体结构。利用碳化聚合物“魔幻海绵”制备了适用于混合钠-海水液流电池的 3D 大孔海绵碳集流体, 该集流体具有开放的框架结构和良好的灵活性及可定制性。引入的含氮和含氧基团在碳骨架上提供了丰富的活性位点。大孔结构促进了  $\text{O}_2$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的传输, 增强了析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)。3D 框架也表现出良好的稳定性, 在 100 次循环后仍保持稳定。实验表明, 这种三维大孔海绵碳负极集流体为钠-海水混合液流电池提供了较小的充电/放电电压间隙、较高的电压效率、较大的功率密度和良好的循环稳定性, 具有作为商业结构部件的潜力。

液流电池电解液通常为酸性腐蚀性化合物, 因此耐腐蚀性也是集流体适宜性的一个主要指标。Tekaligine 等<sup>[68]</sup>提出了用有机物涂覆集流体以增强耐腐蚀性的概念。铝箔因其优异的导电性而常用于水系液流电池中, 但腐蚀问题仍阻碍着铝箔的商业化步伐。他们通过在钝化过程中添加 8-羟基喹啉

(HQ)和 5-甲酰基-8-羟基喹啉(FHQ)作为缓蚀剂,发现 HQ 和 FHQ 的缓蚀率分别为 84.07%和 94.03%。在 1 C 下循环 60 次后,平均库伦效率(ACE)分别为 97.46%和 98.63%,而未加抑制剂时为 93.4%。在 0.2 C 下循环 400 次后, FHQ、HQ 和无抑制剂的容量分别为  $127.9\text{mAh g}^{-1}$ 、 $117.17\text{mAh g}^{-1}$  和  $49.5\text{mAh g}^{-1}$ , ACE 分别为 99.82%、99.2%、98.02%。动电位极化测试表明腐蚀速率分别为  $1.37 \times 10^{-3}\text{mm/年}$ 、 $3.66 \times 10^{-3}\text{mm/年}$  和  $2.29 \times 10^{-2}\text{mm/年}$ ,极大程度降低腐蚀的原因是 FHQ 中的活性甲酰基通过与金属的相互作用使缓蚀剂得到更好的吸附,进一步降低了铝箔的腐蚀。

## 5.5. 电极框最新研究进展

作为承载电极的结构,电极框需要根据电极形状、厚度等进行调整。有些电极框上刻有流道,直接提供反应场所,因此有必要对电极框进行结构改进,以设计更高效的电极框。

中国科学技术大学(公开号 CN115732716A)在 2023 年 3 月的专利申请中提出在电极框架中添加扰动区来调节电解液流速,改善电解液在电极上的分布均匀性,有效减少死区,降低浓差极化,提高电池能量效率。

2023 年 6 月授权给大连化学物理研究所的专利(编号 CN219226324U)中提出了一种新的电极框架结构。在机架周围的正、负极电解液进出口之间设置连通的分支路管,管道上设有不同数量和截面积的颈缩结构。此结构在略微增加流动阻力的情况下能够减小漏电电流,在一定程度上提高了实际输出电压和系统安全性。其他针对各种氧化还原液流电池单电池组件的优化设计专利也有很多,此处简单列举了一些占比较大结构的最新发展研究。

以上结构均在不同程度上提升了电池的整体性能。目前,液流电池储能系统面临能量密度低、环境影响大等技术瓶颈。除了尝试新型材料外,电池组件的结构优化也至关重要。目前提出的研究方法和专利发明均在一定程度上改善了电池能量效率、循环稳定性和系统安全等方面的性能,实现了液流电池性能的质的飞跃,推动了液流电池储能系统的商业化进程。

## 6. 讨论

液流电池储能技术推广从科学研究到实际应用涉及多个阶段,经过科研工作者几十年的不懈努力,我国液流电池技术和产业发展迅速,达到国际领先水平。国家发展改革委、国家能源局《关于促进新能源储能发展的指导意见》提出坚持多元化储能技术,实现压缩空气、液流电池等长时储能技术的商业化,可以预见,未来几年将是各种新型储能技术快速发展的时期。

因此,为满足国家对大规模电化学储能系统的需求,提高液流电池储能系统的适应性和效率,需要继续加强新材料和新技术的研发,解决液流电池成本、寿命和能量密度等问题,实现整个液流电池产业链的健康有序发展,这将使电化学储能成为能源领域实现碳达峰和中和目标的关键支撑技术。

我国液流电池技术的快速发展也面临着一些挑战。首先,核心技术仍被国外公司控制,制约了国内商业化进程。其次,制造成本仍然较高,限制了大规模应用。第三,仍存在循环寿命不足等技术瓶颈需要突破。第四,液流电池电解液回收再利用的配套设施有待完善。

为了克服这些挑战,我们提出以下建议:(1)加大对国内研发的投资和政策支持,打破国外垄断;(2)优化制造和系统集成,降低成本;(3)开发新的电极和膜材料,提高循环寿命;(4)建立完整的回收体系,减少对环境的影响。在政府、工业界和学术界的共同努力下,液流电池对可持续能源发展的美好前景可以充分实现。

## 7. 结论和展望

本文从液流电池专利出版物的数量和趋势出发,结合国内外最新研究,总结发展历程和最新研究成果,展示液流电池研究和储能行业的最新进展。从液流电池的原理和历史发展开始,对目前行业内的先驱企业、大学、科研院所等进行数据呈现。从不同的反应电对到不同的反应机理,再到有机、无机液流电池的系统分析,总结了液流电池的不同分类方法,并从不同角度对最新的研究进行了总结。根据不同的研究主题,对单电池堆结构进行分析,涵盖电极、离子交换膜、双极板/流场、集流体等,展示了国内外对不同组件的研究方法和成果。

综上所述,随着国内外研究的不断发展,液流电池技术将趋于成熟,储能系统将更加高效。液流电池行业将受益于不断增长的研究和创新,同时在储能领域发挥越来越重要的作用。该技术有望在可再生能源集成、电网平衡和工业应用等领域取得进一步突破,从而为未来可持续能源提供重要支撑。

## 作者贡献

文章构思,穆安乐和王仵洋;研究方法,王仵洋;数据整理,王仵洋和穆安乐;初稿撰写,王仵洋和穆安乐;初稿的审阅及修改,穆安乐,杨斌,汪佳慧和王宇鹏;指导,穆安乐;项目管理,穆安乐。所有作者均已阅读并同意该手稿的出版版本。

## 资金

本研究得到了国家自然科学基金(51075326)和西安理工大学(310-252072001)的资助。

## 致谢

我们感谢西安理工大学机械与精密仪器工程学院为开展这项研究提供了资源和设施。

## 利益冲突

作者声明没有利益冲突。

## 参考文献

1. Mu A, Liu H, Zhang M, Wang J. Theory and kinematics analysis of a novel variable speed constant frequency wind energy conversion system (Chinese). *Journal of Mechanical Engineering* 2008; (1): 195–198, 204.
2. Emmett RK, Roberts ME. Recent developments in alternative aqueous redox flow batteries for grid-scale energy storage. *Journal of Power Sources* 2021; 506: 230087. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230087
3. Huang Z, Mu A, Wu L, et al. Comprehensive analysis of critical issues in all-vanadium redox flow battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2022; 10(24): 7786–7810. doi: 10.1021/acssuschemeng.2c01372
4. Kangro W. Method for Storing Electrical Energy. DE Patent 914,264, 28 June 1954.
5. Thaller LH. Electrically Rechargeable REDOX Flow Cell. U.S. Patent 3,996,064, 7 December 1976.
6. Xiao Y, Xiao K. High-Energy Static Vanadium Battery. CN Patent 1,507,103, 23 June 2004.
7. Li L. A 250 kWh long-duration advanced iron-chromium redox flow battery. In: *The Electrochemical Society Meeting Abstracts, Proceedings of the 29th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS)*; 30 May–3 June 2021; Online meeting. doi: 10.1149/MA2021-013222mtgabs
8. Flox C, Zhang C, Li Y. Redox flow battery as an emerging technology: Current status and research trends. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2023; 39: 100880. doi: 10.1016/j.coche.2022.100880
9. Yao C, Zhang H, Liu T, et al. Cell architecture upswing based on catalyst coated membrane (CCM) for vanadium flow battery. *Journal of Power Sources* 2013; 237: 19–25. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.014
10. Sumitomo Corporation. Available online: <https://www.sumitomocorp.com/en/jp>, (2023年3月20访问).
11. LG Chem. Available online: <https://www.lgchem.com/main/index>, (2023年3月20访问).

12. Lotte Chemical. Homepage. Available online: <https://www.lottechem.com/cn/index.do> (2023年3月21访问).
13. Division of Energy Storage. Available online: <http://www.energystorage.dicp.ac.cn/> (accessed on 4 May 2023).
14. Rongke Energy Storage. Available online: <http://www.rongkepower.com/?about/5.html> (accessed on 25 March 2023).
15. State Grid. Available online: <http://www.sgepri.sgcc.com.cn/> (accessed on 4 April 2023).
16. China Dongfang Electric Group Co., Ltd. Available online: <https://www.dongfang.com/> (accessed on 4 April 2023).
17. 100-megawatt Dalian liquid flow battery energy storage peak-shaving power station connected to the grid for power generation. Available online: [https://www.cas.cn/zkyzs/2022/11/369/kyjz/202211/t20221108\\_4854124.shtml](https://www.cas.cn/zkyzs/2022/11/369/kyjz/202211/t20221108_4854124.shtml) (accessed on 8 April 2023).
18. Transcript of the press conference of the National Energy Administration in the first quarter of 2023. Available online: [http://www.nea.gov.cn/2023-02/13/c\\_1310697149.htm](http://www.nea.gov.cn/2023-02/13/c_1310697149.htm) (accessed on 11 September 2023).
19. Sánchez-Díez E, Ventosa E, Guarnieri M, et al. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage. *Journal of Power Sources* 2021; 481: 228804 doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228804
20. Fu H, Bao X, He M, et al. Defect-rich graphene skin modified carbon felt as a highly enhanced electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 2023; 556: 232443. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232443
21. Polaris wind power grid, Liaoning's first all-vanadium flow battery energy storage power station connected to the grid. Available online: <https://news.bjx.com.cn/html/20130304/420483.shtml> (accessed on 2 May 2023).
22. The Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, and the all-vanadium redox flow battery energy storage technology research collective of our institute won the 2014 Chinese Academy of Sciences Outstanding Scientific and Technological Achievement Award. Available online: [http://www.dicp.cas.cn/xwdt/zhxws/2015/201809/t20180930\\_5117290.html](http://www.dicp.cas.cn/xwdt/zhxws/2015/201809/t20180930_5117290.html) (accessed on 5 May 2023).
23. Liu T, Ge L, Zhang Y. Key technology progress and development trend of all-vanadium redox flow battery (Chinese). *China Metallurgy* 2023; 33(4): 1–8, 133. doi: 10.13228/j.boyuan.issn1006-9356.20221005
24. Gao L, Li Z, Zou Y, et al. A high-performance aqueous zinc-bromine static battery. *Iscience* 2020; 23(8): 101348. doi: 10.1016/j.isci.2020.101348
25. Shin K, Lee JH, Heo J, et al. Current status and challenges for practical flowless Zn-Br batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* 2022; 32: 100898. doi: 10.1016/j.coelec.2021.100898
26. Lee Y, Yun D, Park J, et al. An organic imidazolium derivative additive inducing fast and highly reversible redox reactions in zinc-bromine flow batteries. *Journal of Power Sources* 2022; 547: 232007. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232007
27. Dalian Institute of Chemical Physics. Chinese Academy of Sciences. At the Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, our institute developed a 30KWh zinc-bromine flow battery system for the user side (Chinese). Available online: [http://dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/202201/t20220117\\_6344516.html](http://dicp.cas.cn/xwdt/kyjz/202201/t20220117_6344516.html) (accessed on 8 May 2023).
28. Wenzhou Zinc Era Energy Co., Ltd. Available online: <http://www.zinc-times.com/About.aspx?ClassID=11> (accessed on 5 September 2023).
29. Zeng YK, Zhao TS, An L, et al. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage. *Journal of Power Sources* 2015; 300: 438–443. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.100
30. Wan CTC, Rodby KE, Perry ML, et al. Hydrogen evolution mitigation in iron-chromium redox flow batteries via electrochemical purification of the electrolyte. *Journal of Power Sources* 2023; 554: 232248. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232248
31. National Development and Reform Commission. The National Development and Reform Commission of the People's Republic of China has accelerated the development of renewable energy and added impetus to green development (Chinese). Available online: [https://www.ndrc.gov.cn/fggz/hjzyz/tdftzh/202305/t20230531\\_1356885.html](https://www.ndrc.gov.cn/fggz/hjzyz/tdftzh/202305/t20230531_1356885.html) (accessed on 10 May 2023).
32. Zhang Y, Zhou C, Yang J, et al. Advances and challenges in improvement of the electrochemical performance for lead-acid batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources* 2022; 520: 230800. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230800
33. Hazza A, Pletcher D, Wills R. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) Part I. Preliminary studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2004; 6(8): 1773–1778. doi: 10.1039/B401115E
34. Roberts D, Fraser EJ, Cruden A, et al. Predicting the cost of a 24 V soluble lead flow battery optimised for PV applications. *Journal of Power Sources* 2023; 570: 233058. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233058
35. Na Z, Xu S, Yin D, et al. A cerium-lead redox flow battery system employing supporting electrolyte of methanesulfonic acid. *Journal of Power Sources* 2015; 295: 28–32. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.115
36. Bates A, Mukerjee S, Lee SC, et al. An analytical study of a lead-acid flow battery as an energy storage system. *Journal of Power Sources* 2014; 249: 207–218. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.090

37. Chang Z, Lu F, Chen R. Research on organic/inorganic redox flow batteries. In: Proceedings of the 4th National Conference on New Energy and Chemical New Materials and the National Symposium on Energy Conversion and Storage Materials; 19–21 April 2019; Dalian, China. p. 102.
38. Esser B, Dolhem F, Becuwe M, et al. A perspective on organic electrode materials and technologies for next generation batteries. *Journal of Power Sources* 2021; 482: 228814. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228814
39. Park G, Eun S, Lee W, et al. Polybenzimidazole membrane based aqueous redox flow batteries using anthraquinone-2, 7-disulfonic acid and vanadium as redox couple. *Journal of Power Sources* 2023; 569: 233015. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233015
40. McCormack PM, Luo H, Geise GM, et al. Conductivity, permeability, and stability properties of chemically tailored poly (phenylene oxide) membranes for Li<sup>+</sup> conductive non-aqueous redox flow battery separators. *Journal of Power Sources* 2020; 460: 228107. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228107
41. Pang B, Cui F, Chen W, et al. Construction of hierarchical proton sieving-conductive channels in sulfated UIO-66 grafted polybenzimidazole ion conductive membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 2022; 526: 231132. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231132
42. Ramar A, Wang FM, Foeng R, et al. Organic redox flow battery: Are organic redox materials suited to aqueous solvents or organic solvents? *Journal of Power Sources* 2023; 558: 232611. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232611
43. Pahlevaninezhad M, Leung P, Velasco PQ, et al. A nonaqueous organic redox flow battery using multi-electron quinone molecules. *Journal of Power Sources* 2021; 500: 229942. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229942
44. Liu B, Tang CW, Jiang H, et al. An aqueous organic redox flow battery employing a trifunctional electroactive compound as anolyte, catholyte and supporting electrolyte. *Journal of Power Sources* 2020; 477: 228985. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228985
45. Guiheneuf S, Godet-Bar T, Fontmorin JM, et al. A new hydroxyanthraquinone derivative with a low and reversible capacity fading process as negolyte in alkaline aqueous redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 2022; 539: 231600. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231600
46. Tan A, Wen Y, Huang J, et al. Multiredox tripyridine-triazine molecular cathode for lithium-organic battery. *Journal of Power Sources* 2023; 567: 232963. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232963
47. Zhu Y, Li Y, Qian Y, et al. Anthraquinone-based anode material for aqueous redox flow batteries operating in nondemanding atmosphere. *Journal of Power Sources* 2021; 501: 229984. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229984
48. Lei Z, Yang Q, Xu Y, et al. Boosting lithium storage in covalent organic framework via activation of 14-electron redox chemistry. *Nature Communications* 2018; 9(1): 576. doi: 10.1038/s41467-018-02889-7
49. Park H, Park G, Kumar S, et al. Synergistic effect of electrolyte additives on the suppression of dendrite growth in a flowless membraneless Zn-Br<sub>2</sub> battery. *Journal of Power Sources* 2023; 580: 233212. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233212
50. Zhang Z, Shen Y, Zhao Z, et al. Organic additives in alkaline electrolyte to improve cycling life of aqueous Zn-Ni batteries. *Journal of Power Sources* 2022; 542: 231815. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231815
51. McArdle S, Marshall AT. Why electrode orientation and carbon felt heterogeneity can influence the performance of flow batteries. *Journal of Power Sources* 2023; 562: 232755. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232755
52. Fu H, Bao X, He M, et al. Defect-rich graphene skin modified carbon felt as a highly enhanced electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 2023; 556: 232443. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232443
53. Duduta M, Ho B, Wood V C, et al. Semi-solid lithium rechargeable flow battery. *Advanced Energy Materials* 2011; 1(4): 511–516. doi: 10.1002/aenm.201100152
54. Borlaf M, Moreno R, Ventosa E. A new shape-conformable battery concept: The 3D printed injectable battery filled with semi-solid electrodes. *Journal of Power Sources* 2023; 570: 233063. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233063.
55. Chen X, Zhan Y, Tang J, et al. Advances in high performance anion exchange membranes: Molecular design, preparation methods, and ion transport dynamics. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2023; 11(5): 110749. doi: 10.1016/j.jece.2023.110749
56. Cheng J, Zhou W, Zhu M, et al. Optimizing microstructure of polyelectrolyte ion exchange membrane for electrodialysis. *Chemical Engineering Journal* 2023; 468: 143669. doi: 10.1016/j.cej.2023.143669
57. Chen Y, Paredes-Navia SA, Romo-De-La-Cruz CO, et al. Coating internal surface of porous electrode for decreasing the ohmic resistance and shifting oxygen reduction reaction pathways in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2021; 499: 229854. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229854
58. Yuan J, Pan ZZ, Jin Y, et al. Membranes in non-aqueous redox flow battery: A review. *Journal of Power Sources* 2021; 500: 229983. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229983
59. Fang M, Qiao L, Wu M, et al. Hydrogen-bond-rich composite membrane with improved conductivity and selectivity for flow battery. *Journal of Power Sources* 2023; 563: 232815. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232815
60. Gautam RK, Kumar A. A review of bipolar plate materials and flow field designs in the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Energy Storage* 2022; 48: 104003. doi: 10.1016/j.est.2022.104003

61. Jiang F, Liao W, Ayukawa T, et al. Enhanced performance and durability of composite bipolar plate with surface modification of cactus-like carbon nanofibers. *Journal of Power Sources* 2021; 482: 228903. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228903
62. Messaggi M, Gambaro C, Casalegno A, et al. Development of innovative flow fields in a vanadium redox flow battery: Design of channel obstructions with the aid of 3D computational fluid dynamic model and experimental validation through locally-resolved polarization curves. *Journal of Power Sources* 2022; 526: 231155. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231155
63. Pan L, Sun J, Qi H, et al. Along-flow-path gradient flow field enabling uniform distributions of reactants for redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 2023; 570: 233012. doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233012
64. Gundlapalli R, Bhattarai A, Ranjan R, et al. Characterization and scale-up of serpentine and interdigitated flow fields for application in commercial vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources* 2022; 542: 231812. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231812
65. Huang Z, Mu A, Wu L, et al. Vanadium redox flow batteries: Flow field design and flow rate optimization. *Journal of Energy Storage* 2022; 45: 103526. doi: 10.1016/j.est.2021.103526
66. Chen H, Liu Y, Zhang X, et al. Single-component slurry based lithium-ion flow battery with 3D current collectors. *Journal of Power Sources* 2021; 485: 229319. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229319
67. Zhang Y, Park JS, Senthilkumar ST, et al. A novel rechargeable hybrid Na-seawater flow battery using bifunctional electrocatalytic carbon sponge as cathode current collector. *Journal of Power Sources* 2018; 400: 478–484. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.044
68. Tekaligne TM, Merso SK, Yang SC, et al. Corrosion inhibition of aluminum current collector by a newly synthesized 5-formyl-8-hydroxyquinoline for aqueous-based battery. *Journal of Power Sources* 2022; 550: 23214. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232142

---

**Review Article****Redox flow battery technology development from the perspective of patent applications: A review****Wuyang Wang, Anle Mu<sup>\*</sup>, Bin Yang, Jiahui Wang, Yupeng Wang***School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China***\* Corresponding author:** Anle Mu, [muanle@xaut.edu.cn](mailto:muanle@xaut.edu.cn)

---

**Abstract:** With the continuous increase in global energy consumption, the development and utilization of renewable energy become imperative. However, the intermittency and fluctuation of wind and solar power generation prevent direct grid integration, resulting in energy waste. As a large-scale electrochemical energy storage technology, redox flow batteries (RFBs) can effectively store renewable energy and smooth the power output. This paper summarizes the development history of RFBs technology in China by analyzing relevant patent application data, elaborates on the working principles, advantages and disadvantages of various RFBs, and their latest research progress. It analyzes the technical challenges in current RFBs research and presents the application prospects of RFBs commercialization. The results show that although RFBs technology has made significant progress in China, it still faces issues like high battery cost and limited cycle life. To realize the efficient utilization of renewable energy and green low-carbon development, RFBs technology needs continuous optimization and upgrade. This paper can provide references for the development of RFBs technology.

**Keywords:** redox flow batteries; ion exchange membranes; electrolytes; electrodes; bipolar plates

---