

## 金属所新一代液流电池储能技术研究取得进展

长时储能技术作为智能电网的重要组成部分，是国家“十四五”阶段先进智能电网建设中重点布局与发展的方向。水系液流电池技术以其本质安全、环境友好等优势，是长时储能领域首选的技术之一。现阶段较高的钒价格一定程度限制了技术成熟度最高的全钒液流电池技术的规模化发展。因此，开发新一代低成本液流电池技术是突破现有产业化瓶颈的有效途径，也是国家“十四五”期间对液流电池储能技术持续发展提出的新要求和方向。

近期，中国科学院金属研究所材料腐蚀与防护中心腐蚀电化学课题组在新一代低成本全铁液流电池储能技术领域取得了一系列进展。研究人员在深入理解亚铁离子氧化还原反应机制的基础上，以负极Fe/Fe<sup>2+</sup>相变反应为切入点，提出了配位化学设计策略，先后通过引入络合剂与极性溶剂，协同提升了Fe/Fe<sup>2+</sup>沉积溶解反应可逆性和析氢抑制性，实现了低成本全铁液流电池高效稳定长循环运行，有效突破了全铁液流电池技术的瓶颈。相关研究结果相继发表在Journal of Materials Chemistry A和Small上。

全铁液流电池以中性氯化亚铁作为活性物质，成本低廉、环境友好、能量密度高，但铁负极存在析氢、水解和铁枝晶问题，严重制约了铁负极和全铁液流电池的长期循环稳定性。针对这一问题，研究人员在氯化亚铁水溶液中引入柠檬酸钠，强配体柠檬酸根通过羧基与Fe<sup>2+</sup>离子结合形成稳定的配位结构，改变了Fe<sup>2+</sup>离子在水溶液中固有的六水合结构形式（图1），进而抑制水解及避免还原过程中的析氢反应，有效改善了Fe/Fe<sup>2+</sup>沉积-溶解反应的可逆性，组装的全铁液流电池实现了99.3%电流效率、70%能量效率和300圈循环100%的高容量保持率（图2），循环寿命提升了11倍。研究结果证明了配位化学设计策略可有效改进铁负极固有问题，为实现全铁液流电池铁负极高效沉积/溶解反应提供了新途径，相关工作发表于Journal of Materials Chemistry A（2021, 9, 20354）。

配位化学设计策略在提升全铁液流电池循环可逆性方面展现了显著效果，但高结合能下铁配位结构的氧化还原电位会发生偏移，一定程度限制了全铁液流电池高功率输出特性。针对这一问题，研究人员通过进一步选取富含极性基团的极性溶剂DMSO作为负极溶液添加剂，可协同实现Fe<sup>2+</sup>离子的主溶剂化鞘层重塑及Fe<sup>2+</sup>离子的择优晶面生长（图3），有效抑制了水合氢离子的析氢反应，促进了Fe<sup>2+</sup>离子在平整的Fe(110)晶面优先形核，最终形成均匀、无枝晶的铁沉积形貌（图4）。得益于极性溶剂的双功能调控，组装的全铁液流电池可实现134 mW cm<sup>-2</sup>的输出功率密度、75%的能量效率和98.6%的容量保持率，循环稳定性提升了130%，为低成本长寿命全铁液流电池技术产业化开发提供了技术支撑，相关工作发表于Small（2022, 2204356）。

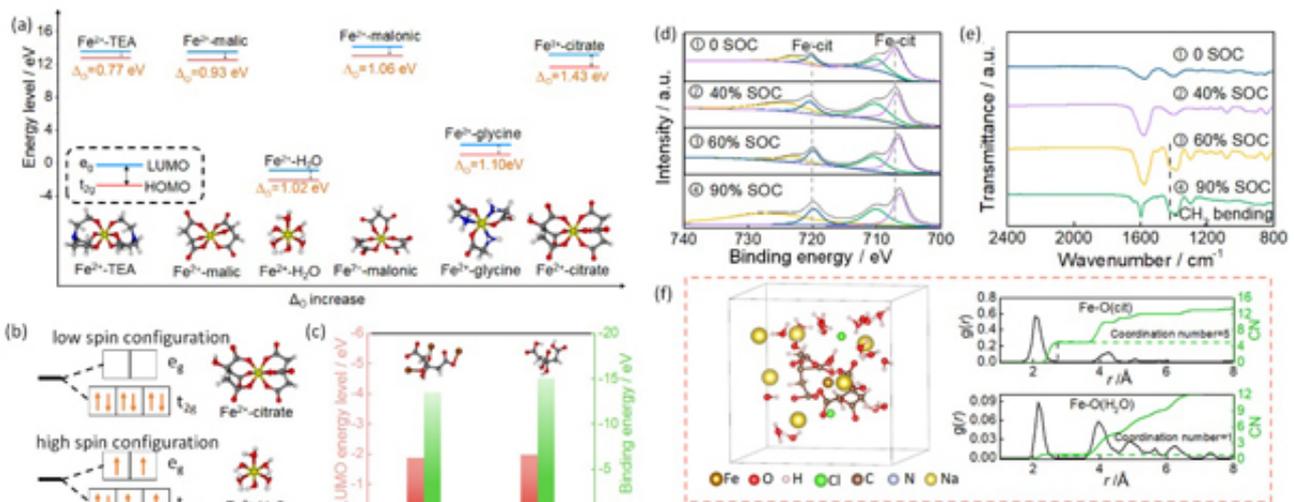


图1 (a-c) 配体量子化学计算筛选；(d-e) XPS与FTIR分析；(f) Fe<sup>2+</sup>-citrate络合物溶剂化结构DFT-MD计算

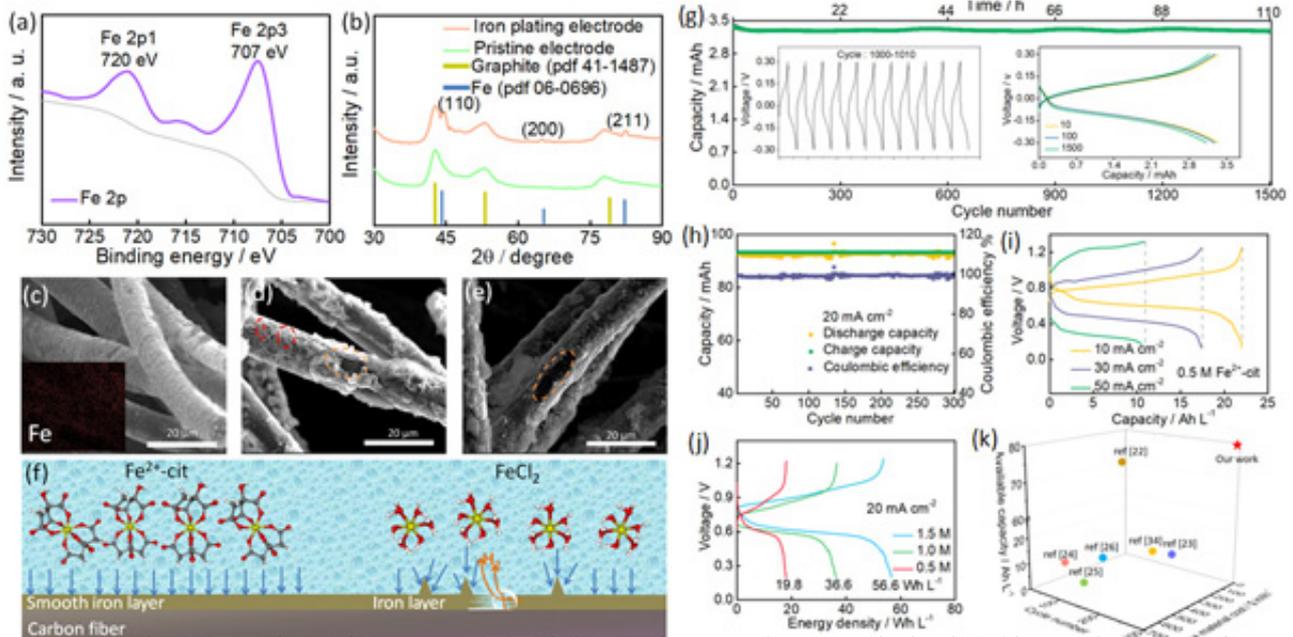


图2 (a-b) 铁沉积界面成分分析；(c-e) 不同配体作用下铁沉积形貌；(f) 配体引入前后铁沉积过程机理示意图；(g-k) 电池性能综合评测

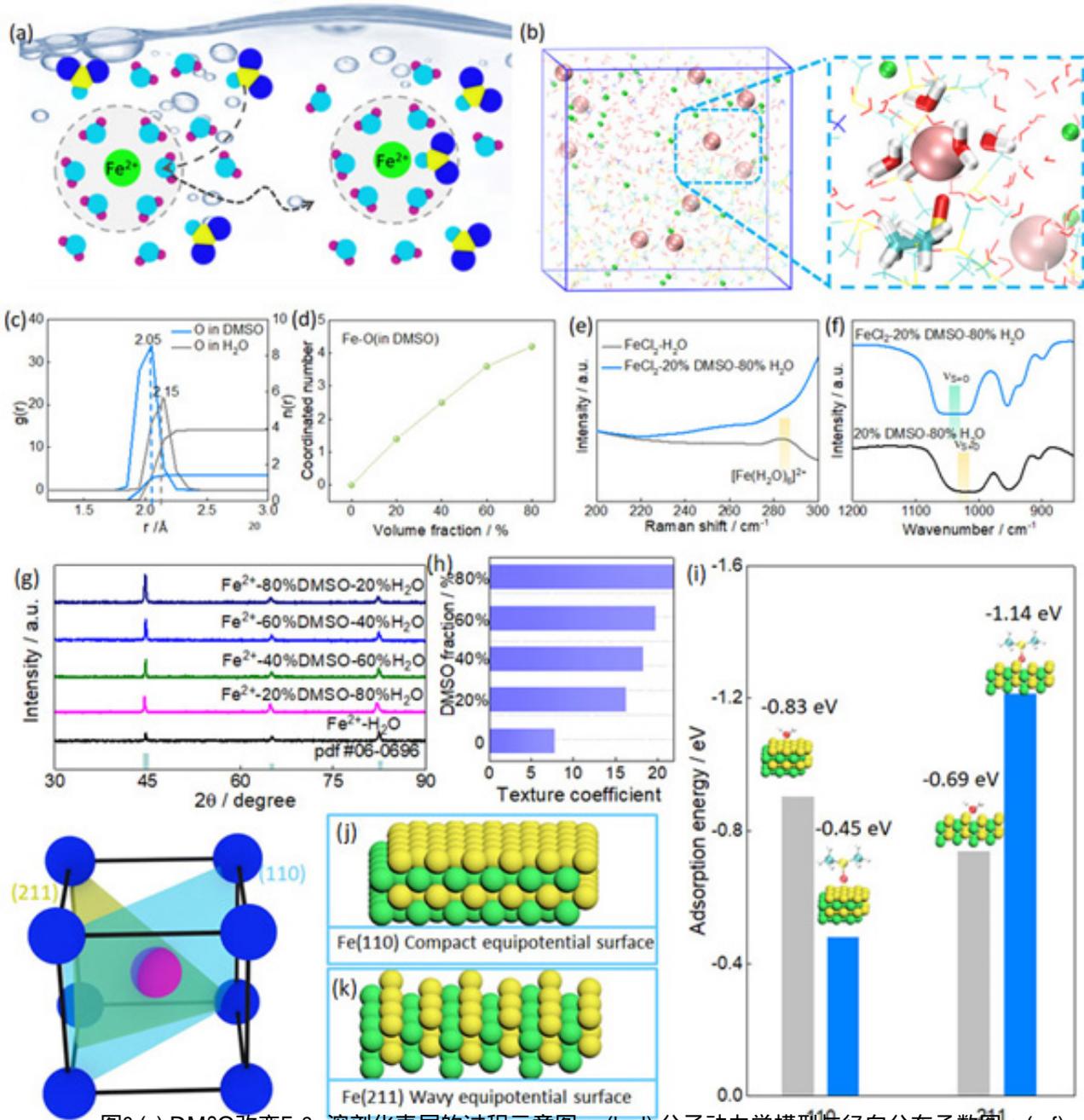


图3 (a) DMSO改变Fe<sup>2+</sup>溶剂化壳层的过程示意图；(b-d) 分子动力学模型与径向分布函数图；(e-f) 铁负极溶液光谱分析；(g-h) 晶体结构分析与表征；(i-k) 不同晶面吸附能计算结果

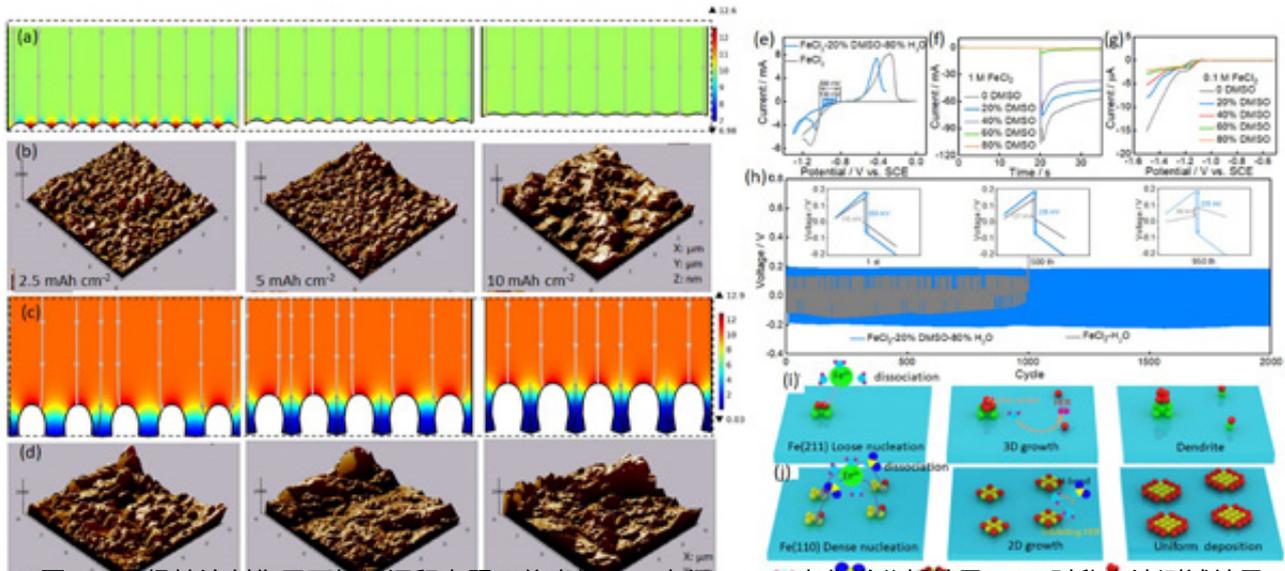


图4 (a-d) 极性溶剂作用下的铁沉积有限元仿真与AFM表征；(e-g) 电化学分析结果；(h) 对称电池测试结果；(i-j) 极性溶剂优化铁均匀沉积原理图

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/188891.html>