

文章编号: 1671-6612 (2023) 03-375-07

全钒液流电池用双极板材料研究进展

梁力仁 曾义凯

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘要】 双极板是全钒液流电池 (VRFB) 不可或缺的多功能元件。双极板在全钒液流电池中起着重要的作用, 如以串联/并联的方式连接多个单电池, 提供从 kW 到多 MW 的容量, 分离每个电池, 防止电极之间的直接接触, 为电堆提供结构支撑等, 这些功能与燃料电池双极板的功能非常相似。然而, 与燃料电池不同的是, VRFB 中的双极板会遇到强酸性环境和变化的电压条件, 这严重限制了双极板材料的选择。详细介绍了各种类型的双极板材料 (金属基、石墨基和碳/聚合物复合基) 及其加工方法。还介绍了与双极板材料相关的挑战, 如界面腐蚀、界面接触电阻和电解液泄漏等。

【关键词】 全钒液流电池; 双极板; 金属; 石墨板; 复合材料

中图分类号 TQ152 文献标识码 A

Research of Bipolar Plate Materials Used for Vanadium Redox Flow Battery

Liang Liren Zeng Yikai

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

【Abstract】 Bipolar plate is an indispensable multifunctional component of all-vanadium flow battery (VRFB). Bipolar plates play an important role in all-vanadium flow cells, such as connecting multiple single cells in series/parallel connection, providing capacity from kW to multi-MW, separating each cell, preventing direct contact between electrodes, providing structural support for the reactor, etc. These functions are very similar to those of fuel cell bipolar plates. However, unlike fuel cells, bipolar plates in VRFB encounter highly acidic environments and varying voltage conditions, which severely limit the choice of bipolar plate materials. Due to the strong corrosiveness of metal media, metal becomes the most unsuitable candidate for bipolar plate in VRFB. Various types of bipolar plate materials (metal base, graphite base and carbon/polymer composite base) and their processing methods are introduced in detail. Challenges associated with bipolar plate materials such as interfacial corrosion, interfacial contact resistance, bipolar plate expansion, and electrolyte leakage are also described.

【Keywords】 All-vanadium redox flow battery; bipolar plate; metal; graphite plate; composite material

0 引言

近年来, 温室气体排放导致全球气候变化, 因为可再生能源的利用对温室气体排放的贡献微不足道而受到巨大关注。然而, 可再生能源的间歇性和不可预测的行为会导致不稳定的电源供应, 从而降低电网的可靠性^[1,2]。因此, 开发一种高效可靠的储能系统至关重要^[3,4], 该系统可以存储可再

生能源产生的电能, 并在需要时提供电能。在各种储能系统中, 全钒液流电池 (VRFB) 具有能量效率高、循环寿命长、易于扩展、可回收性好、活性组分零交叉污染等吸引人的特点, 是电网应用中最受欢迎的储能技术之一^[5,6]。过渡元素钒在自然界中具有四种氧化态 (VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 V^{3+} 和 V^{2+}), 全钒液流电池利用这四种价态发生电化学反应储存

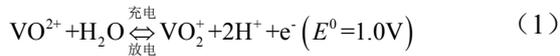
作者简介: 梁力仁 (1997-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: 1834930043@qq.com

通讯作者: 曾义凯 (1990-), 男, 博士, 副研究员, E-mail: ykzeng@swjtu.edu.cn

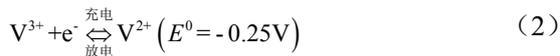
收稿日期: 2022-10-10

能量。在全钒液流电池充电过程中, 阴极液中 VO^{2+} 氧化为 VO_2^+ , 阳极液中 V^{3+} 还原为 V^{2+} , 而放电则遵循相反的氧化还原反应。在电池中发生的电化学反应氧化还原反应可以用下列 (1) - (3) 方程式描述。

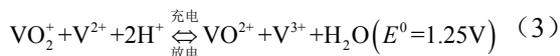
阴极:



阳极:



总反应:



VRFB 系统由两个电解液槽 (阴极液和阳极液)、离子交换膜、多孔电极、双极板、集流板、外部管道和泵组成。其中, VRFB 系统中的双极板作为一个多功能组件, 它以串联/并联的方式连接多个单电池, 提供从 kW 到多 MW 的容量^[7,8], 防止电极之间的直接接触, 促进充放电过程中的充电/收集, 为电堆提供结构支持。传统 VRFB 电堆中的双极板占体积、重量和成本的很大一部分。虽然双极板在 VRFB 和燃料电池中起着相似的作用。但是, VRFB 中的双极板遇到的环境与燃料电池完全不同^[9-11]。与燃料电池不同之处在于, VRFB 中的双极板工作在高腐蚀性电解液环境中 (H_2SO_4 的最佳浓度设置为 2~2.5M), 电位范围变化很大, 这严重限制了材料选择。VRFB 的双极板材料在化学上需要比燃料电池的双极板材料更稳定。此外, 双极板必须具有高导电性以实现有效的电荷转移, 良好的机械性能以提供结构支撑, 良好的耐腐蚀性以确保电化学稳定性, 零电解液泄漏以防止电解质混合, 最重要的是, 用于制造双极板的材料必须以适当的成本以至于能广泛获得。到目前为止, 对于 VRFB, 美国能源部 (DOE) 还没有发布任何液流电池用双极板属性的标准。然而, DOE 已经发布燃料电池双极板的特性标准: 包括面电导率 ($>100\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); 电阻 ($<0.01\Omega\cdot\text{cm}^2$); 耐蚀性 ($<1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$); 化学稳定性 ($\text{pH}<4$); 高热导率 ($>10\text{W}/(\text{mK})$); 低氢和氧渗透率 ($<2\times 10^{-6}\text{cm}^3(\text{cm}^2\text{s})^{-1}$); 抗弯强度 ($>25\text{MPa}$) 和成本 ($\$3/\text{kW}$)。这对液流电池来说有一定的参考价值。全球的研究人员都在努力开发 VRFB 的双极

板, 期望提高其电化学稳定性, 降低成本, 提高可加工性。本文从整体上回顾和讨论了 VRFB 在双极板材料方面的进展和面临的挑战。

1 双极板材料

在 VRFB 中, 高腐蚀性钒电解液的使用严重限制了双极板发展的材料选择。金属材料由于在酸性溶液中降解严重, 在 VRFB 中没有受到重视。因此, VRFB 中双极板的发展材料的选择高度倾向于碳基材料。然而, VRFB 中双极板的材料大致分为以下三类: 金属基, 石墨基, 碳-聚合物复合材料。

1.1 金属双极板

金属双极板具有优良的导电性和导热性, 良好的机械稳定性和易切削性, 即它们可以通过适当的流道冲压到所需的形状。然而, VRFB 在酸性水溶液中的表面腐蚀和不必要的位点反应 (析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER)) 倾向仍然是其巨大的缺点。金属双极板表面的快速腐蚀导致金属离子的溶解, 金属离子极易污染钒电解液, 发生寄生反应和气体析出, 使 VRFB 性能严重恶化。有研究人员尝试使用防腐策略为 VRFB 开发金属双极板。

Liu 等人^[12]在一种 $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{CO}_3$ 熔盐中通过电沉积的方法, 开发了一种用于 VRFB 的镀有碳膜的钛 (Ti) 基金属双极板 (TPCF)。由非晶态和结晶相组成的碳膜由于 Ti-O-C 梯度, 故与 Ti 基体具有良好的粘附性。在 2M H_2SO_4 溶液中的极化特性表明, TPCF 的 E_{corr} 值比裸 Ti 板的 E_{corr} 值高 969mV, 表明碳膜保护了 Ti 基底免受严重的酸性腐蚀。在 VRFB 充放电过程中, 直到充电电位为 1.2V, 碳膜都未发生氧化, 其表面形貌保持完整。而当充电电位达到 1.5V 时, 碳膜出现退化。因此, 工作电位范围仍然是一个限制因素, 这表明只有当电位差严格控制在 1.2V 以下时, TPCF 作为双极板才能用于 VRFB。另一种金属双极板基于金属基底 (不锈钢和钛合金), 表面涂有掺杂钛、钒、铬和钨的类金刚石涂层 (DLC) 薄膜^[13]。该研究发现在不锈钢上涂覆掺杂钛的 DLC 可以显著改变 HER 的过电位, 并且提高了双极板在 2M H_2SO_4 中阳极电位的腐蚀稳定性。

Haan 等^[14]为提高全钒氧化还原液流电池的尺寸和电化学催化性能, 首次采用尺寸稳定的薄 DSA (定尺寸型阳极) 双极板代替厚石墨。0.127mm 厚

的 DSA 是由 Ti 基底上的纳米管 TiO_2 和一层 IrO_x 组成, 他们发现, 制成的双极板工作效果非常好。利用该材料, 由于 IrO_x 的催化性能, 降低了充放电时的过电位和电荷转移电阻, 改善了电子或电流的转移。此外, 经过 100 次循环, 证实了 IrO_x 层在 Ti 基底生长的 TiO_2 纳米管结构上的稳定性。与石墨双极板相比, 基于 DSA 双极板的 VRFB 的效率提高了 3-4%, 这表明这种薄 DSA 双极板不仅具有尺寸优势, 而且对 VRFB 应用具有电化学优势。此外, 与传统石墨双极板相比, IrO_x 涂层的 TiO_2 -NTs

双极板表现出了更高的比容量、较低的充放电过电位、更高的电压和能量效率。然而, 被 IrO_x 包裹的 TiO_2 -NTs 双极板在 VRFB 中探测到的存在时间并不长。在 $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充放电循环 100 次后, 在 Ti 基底上生长的纳米管 TiO_2 涂层的 IrO_x 层已经发生降解。在双极板上镀膜和涂层的方式能有效防止金属双极板表面被电解液腐蚀, 但是镀膜涂层的稳定性还需要进一步的研究, 可以寻求一些更加稳定的附层材料与镀膜技术。到目前为止, 文献中关于 VRFB 的金属基双极板的详细信息如表 1 所示。

表 1 VRFB 金属基双极板的特性^[12-14]

Table 1 Properties of metal-based BP of the VRFB

Base plate materials	Coating materials	Acidic solution	Corrosion potential (E_{corr})	Energy efficiency (%)	Ref.
Titanium	Carbon film	2M H_2SO_4	0.251mV vs SCE	—	[12]
Stainless steel alloy	Diamond-like coating (DLC) doped with Titanium	2M H_2SO_4	-0.125 vs NHE	—	[13]
Nanotubular TiO_2 grown on Ti	IrO_x	0.3M VOSO_4 +0.6M H_2SO_4	0.930 vs Ag/AgCl	86	[14]

1.2 石墨双极板

通常情况下, 由于石墨具有较高的化学稳定性和较低的电阻, 它是 VRFB 中最常用的制造双极板的材料。值得注意的是, 到目前为止开发的大多数千瓦级 VRFB 堆都使用石墨作为双极板。然而, 石墨双极板仍存在机械强度低、可加工性差、正极表面腐蚀、在腐蚀性钒电解质中膨胀、界面接触电阻大、制造成本高等问题。由于脆性行为, 石墨双极板一定会制造得更厚 (4-6mm), 这不必要地增加了 VRFB 堆叠的重量、体积和成本。为了减少电极正侧的电解液渗透和表面膨胀, 石墨双极板的制造多采用树脂浸渍的方法, 不仅降低了电导率, 还增加了电极与双极板之间的界面接触电阻。另外, 树脂浸渍也是一个具有挑战性和耗时的过程。因此, 研究人员尝试了各种方法来解决 VRFB 中与石墨双极板相关的界面接触电阻问题。

Qian 等人^[15]研制了一种新型电极-双极板组件, 并对其在钒氧化还原液流电池 (VRB) 中的应用进行了评估。它由石墨毡 (电极)、胶粘导电层 (ACL) 和柔性石墨板 (双极板) 三部分组成。ACL 将电极与双极板连接到一起。通过对成本、电阻率、表面形貌、电解质渗透和单电池性能的评价,

该新型组件在 VRB 中的适用性得到了证实, 结果如下: (1) 成本和面积电阻率分别降低到传统组件的 10%和 40%左右; (2) 相比碳塑复合双极板的 $100\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 电导率提高到 $4.97\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$; (3) 零电解液渗透; (4) 当充放电电流密度为 $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, VRB 单电池的能量效率更高, 达到 81%, 而传统的能量效率为 73%。ACL 提供了大量石墨毡和双极板之间的接触点, 这是 VRFB 系统中提高导电性、降低面积电阻率、提高电荷转移电阻和降低过电位的主要原因。但是, 连接层的稳定性在该研究中并未被提及, ACL 的稳定存在是该新型组件适用性的关键。

Jing^[16]等报道了另一种集成电极-石墨双极板组件。一种新型的三维电化学氧化还原石墨烯 (ERGO) 多孔凝胶材料被电沉积在柔性石墨板上, 标记为 ERGO-GP。将制备的 ERGO 用作钒氧化还原反应的电极材料, 研究了 ERGO-GP 的电化学性能, 并与传统碳毡-石墨板 (CF-GP) 组件进行了比较。结果表明, 与 CF-GP 相比, ERGO-GP 组件具有更好的电荷转移阻力和更好的可逆性。此外, 在充放电电流密度为 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, VRFB 与 ERGO-GP 耦合的能量效率比 CF-GP 提高 6.2%。

因此，集成电极-双极板组件在 VRFB 和其他氧化还原液流电池系统中有很大的应用前景。

最近, Kim 等^[17]报道了用柔性石墨基超薄材料的双极板 (0.76mm)。采用连续轧制工艺在膨胀石墨基体中引入聚四氟乙烯 (PTFE) 添加剂制备了双极板。聚四氟乙烯对降低膨胀石墨双极板在强腐蚀性钒电解质中的溶胀起着至关重要的作用。不含 PTFE 的裸膨胀石墨双极板表现出较高的电导率 (41.7mΩ·cm)，但在含有 1.7M VO²⁺+4.5M H₂SO₄ 的电解质溶液中会严重膨胀，这使 VRFB 电池在

35 次充放电循环后效率降低 2.3% (图 1a)。然而，在膨胀石墨双极板中添加聚四氟乙烯 (含量 6%和 10%) 后大大抑制了其膨胀，VRFB 电池效率损失甚微 (图 1b 和 c)。此外，开发的双极板表现出较低的面电阻和较小的欧姆损失。超薄双极板在 VRFB 中具有良好的耐蚀性、低渗透性和较强电化性能。所有这些都表明，新型电极-双极板组件是 VRB 应用的一个很有前途的选择。使用石墨作为双极板材料的各种 kW 规模 VRFB 电堆如表 2 所示。

表 2 采用不同类型石墨作为 kW 级 VRFB 电堆的双极板^[18-29]

Table 2 Development of kW scale VRFB stacks using different types of graphite as BP

Graphite materials	Active area (cm ²)	VRFB Stack	Electrolyte concentration	EE (%)	CD (mA/cm ²)
Expanded graphite	780	1kW	2M V+2M S+5M Cl	75	320
Flexible graphite	40	16V	1M V+4M S	65	20
Graphite sheet	400	2kW	2M V+5M S	80	50
Graphite sheet	780	1kW/1kWh	2M V+2M S+2M Cl	82	80
Graphite sheet	600	9kW/26kWh	1.6M+4.5M S	—	665
Graphite sheet	1600	35kW	1.6M+4.2M S	77.10	180
Solid graphite	780	1kW	2M V+5M Cl/S	80, 75	160, 240
Expanded graphite	625	1kW	1.6M V+4.5M S	80	80
Sintered graphite		9kW/26kWh	1.6M V+4.5M S	72	50
Graphite plate	875	10kW	1.5M V+3M S	82	50
Expanded graphite	780	1kW	2M V+2M S+5M Cl	81	160

V: VOSO₄; S: H₂SO₄; EE: Energy efficiency; CD: Current density

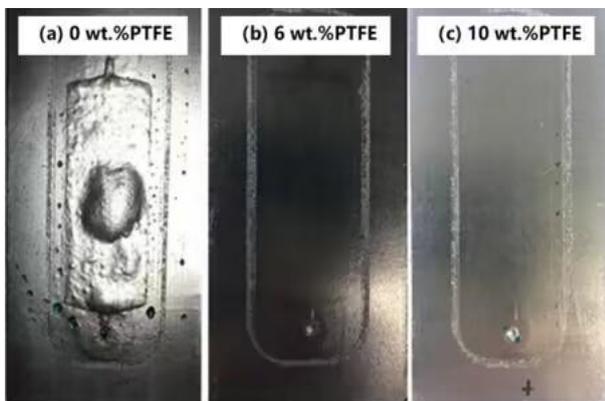


图 1 不同 PTFE 含量的双极板循环后图像^[17]

Fig.1 Cyclic performances of small flow cells with BPs with different PTFE contents

1.3 复合双极板

如前所述，金属双极板在具有腐蚀性的钒电解液中表现出极差的化学稳定性，而石墨双极板则存在制造成本高、机械强度差、易膨胀和电解液泄漏等问题。与金属和石墨双极板相关的这些问题决定了需要使用替代材料，这些材料既具有金属（机械强度和易切削性）的优点，也具有石墨（耐腐蚀）的优点。碳-聚合物复合材料具有良好的耐腐蚀性、优异的力学性能、易成型、成本低、制作简单、流道一步成型等优点，可作为金属和石墨双极板在 VRFB 中的替代材料。碳-聚合物复合材料通常由树脂基体（热塑性和热固性）与碳质混合而成通过压缩成型、注射成型和铸造工艺进行填料。

具有流道的碳-聚合物复合材料双极板可以在短时间内、低成本地一步成型。大多数作为连续基体的聚合物都是电绝缘体,因此,通过引入导电碳质填料,如石墨粉、膨胀石墨、碳纤维、炭黑、碳纳米管和石墨烯,来提高复合材料的导电性变得更加重要。碳质填料在聚合物基体中的高度分散和均匀分布是获得高导电性和良好力学性能的关键。石墨粉(GP)、膨胀石墨(EG)和炭黑(CB)等碳质填料,需要它们在聚合物中的高含量负载来获得适当的导电性。另一方面,高长宽比的碳质填料如碳纳米纤维(CNF)和碳纳米管(CNT)由于较低的渗流阈值而表现出较高的团聚倾向;因此,通过调整两个参数,使聚合物基体内部碳填料均匀分布对于充分发挥其独特性能的优势至关重要。碳-聚合物复合材料双极板在 VRFB 体系中的应用引起了广泛的关注。人们做出了各种努力,为 VRFB 系统生产高效的复合双极板。

Lee 等人^[30]为研究降低钒氧化还原液流电池的接触电阻,利用压缩成型技术为 VRFB 开发了碳-聚合物复合双极板。制备的复合双极板具有良好的导电性和电化学稳定性。以石墨粉和炭黑为导电填料,环氧树脂为聚合物基体制备复合双极板。由于复合石墨涂层表面硬度较低,复合石墨涂层构成的单元电池的能量效率为 86%,比传统石墨涂层的能量效率提高 6%。由实验结果(见图 2、图 3)可知,碳/石墨杂化复合材料双极板比传统石墨双极板具有更高的能量转换效率。

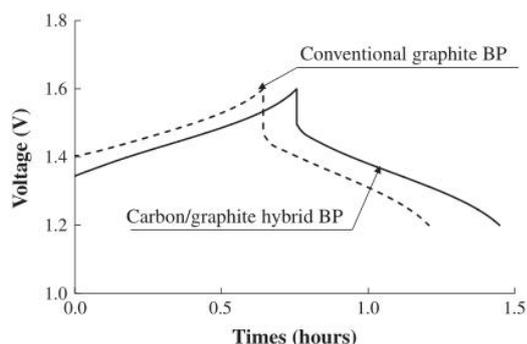


图 2 碳/石墨复合材料双极板
与传统石墨双极板充放电循环结果^[30]

Fig.2 The Charge/discharge test result using VRFB single cell unit with the carbon/graphite hybrid composite bipolar plate comparing with the conventional graphite bipolar plate

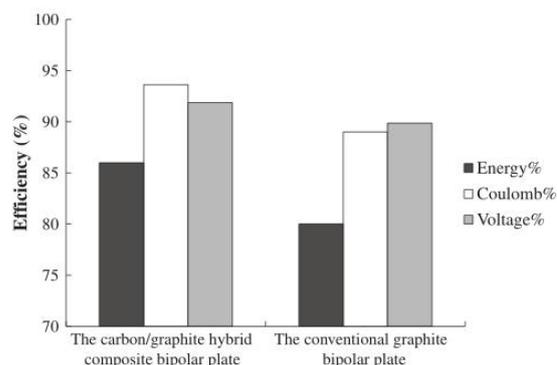


图 3 碳/石墨复合材料双极板
与传统石墨双极板的充放电效率比较^[30]

Fig.3 The charge/discharge efficiencies with the carbon/graphite hybrid composite bipolar plate comparing with the conventional graphite bipolar plate

与传统石墨双极板相比,复合材料双极板所用的聚合物基体具有高度的电绝缘性,因此,组装的 VRFB 性能更有竞争力。导电填料在聚合物基体中的高负载对获得具有高导电性的复合材料板至关重要。然而,高填料载荷降低了复合材料双极板的机械强度,并容易在堆叠组装过程中产生裂缝。因此,在保持填料含量较低的情况下制备导电复合材料双极板对其在 VRFB 中的高效作用至关重要。在这方面,Liao 等^[31]利用超低含量的二元碳填料开发了导电碳/聚乙烯复合材料双极板。与增加碳含量以最大化双极板导电性的传统方法相反,基于石墨烯的桥接效应,开发了一种新的低碳含量设计。在单一填料体系中,石墨粉在聚合物基体中的明显团聚会由于导电网络不足而产生巨大的电阻。而在二元填充体系中,石墨烯片提供了石墨粒子之间的桥接机制,这在聚乙烯基体中提供了一个高导电网络。他们通过热压法将混合石墨(90%石墨粉和 10%石墨烯)在聚乙烯基体中的含量从 9wt% 改变为 18.7wt%,制备了碳聚合物。结果表明,混合石墨含量为 18.7wt% 的复合材料双极板的比表面积电阻为 $3.3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,抗弯强度为 35.2MPa。研制的复合石墨双极板与常规石墨双极板相比,具有零钒(VO^{2+})渗透性和优良的耐腐蚀性能。此外,碳/聚乙烯复合材料双极板组装的 VRFB 在 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时表现出 85.7% 的相当高的能量效率。这给我们提升复合双极板性能提供了一个新的思路:从导电机理着手,以较低的碳含量搭建较好的

导电网络。

Caglar 等人^[32]报道了用于 VRFB 的聚苯硫醚 (PPS) 基复合材料双极板, 使用合成石墨和碳纳米管分别作为主要和次要导电填料。采用同向旋转双螺杆挤出和注射成型工艺制备了聚苯乙烯复合材料双极板。在复合材料双极板中, 石墨具有高导电性, 碳纳米管提供石墨颗粒之间的桥梁, PPS 因其化学稳定性较好而被选择作为基体, 钛酸盐基偶联剂用于促进填料的均匀分散和复合材料在过程中的流动行为。碳纳米管和偶联剂都对复合材料的双极板性能有显著影响。添加 2.5wt% 碳纳米管和 3wt% 偶联剂的复合双极板比不添加碳纳米管和偶联剂的复合双极板的径直平面和面内电导率分别提高了 14 倍和 9 倍。此外, 加入 1.25wt% 的碳纳米管可使复合材料双极板的抗弯强度提高 15%。由于碳纳米管的分散性更好, 复合材料熔体流动行为增强, 该工艺还展示了制造更大尺寸复合材料双极板的能力。

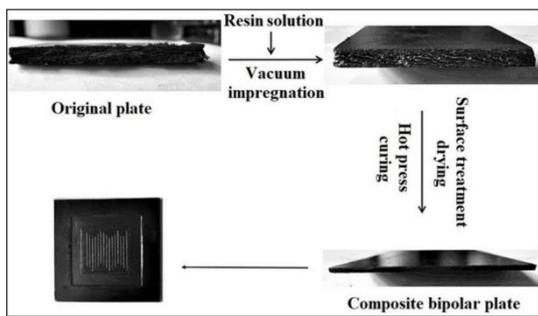


图 4 EG/酚醛树脂复合材料双极板的制备工艺^[33]

Fig.4 The preparation process of EG/phenolic resin composite BP

除石墨粉和天然鳞片外, 通常由天然鳞片石墨制备的膨胀石墨 (EG) 由于具有高导电性、可塑性、机械柔韧性等吸引人的特点, 也被用于复合材料双极板的制备。因此, Li 等人^[33]制备了不同树脂含量的 EG/酚醛树脂复合材料, 基于 EG 的复合双极板采用真空浸渍工艺和热压法制备并应用于 VRFB 体系中, 如图 4 所示。在制作过程中, 厚度为 5mm, 密度为 $0.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 EG 板首先用不同浓度的树脂溶液 (15%, 20%, 25%) 通过真空浸渍的方法浸渍, 然后在 130°C 热压成不同的厚度。结果表明, 树脂含量为 25% 的复合双极板具有更好的机械和电化学性能。为了研究化学稳定性, 开发的双极板在 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液进行了测试。随着树脂

浓度的增加, 腐蚀电流呈减小趋势。最佳腐蚀电流密度为 $5.4\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。EG/酚醛复合双极板的抗拉强度和抗弯强度分别为 33.2MPa 和 64.9MPa , 透气性为 $3\times 10^{-7}\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, 电阻率为 $8.9\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。这几个研究告诉我们复合基材料的选择在提升双极板性能上有着巨大的研究前景, 且更倾向于多种导电填料混合协同作用。

Yang 等人^[34]提出了一种新型的聚乙烯/碳毡复合材料双极板 (MBP), 具有高导电性和良好的机械性能。研究了挤压成型 MBP 的性能, 并与注射成型制备的复合双极板 (EBP) 进行了比较。MBP 的平均抗拉强度是注射成型双极板的 1.8 倍。MBP 双极板 ($3.13\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) 的电阻率比 EBP ($48.9\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) 低 16 倍。此外, 配置有 MBP 的 VRFB 有 81.61% 的能量效率, 而 EBP 在 $80\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的能源效率为 80%。在 EBP 中, 定向导电网络较弱的碳纤维是其性能不佳的主要原因。双极板的生产工艺也是一个重要的因素, 寻求更好的加工方式有利于填料的混合均匀程度以至于影响到双极板的导电性能、机械性能和抗腐蚀性等。

2 结论

针对当前全钒液流电池双极板材料选择的问题, 分析了具有应用前景的几种材料类型。与燃料电池相比, VRFB 中的双极板遇到了高酸性环境。因此, 在酸性环境下选择合适的具有较高电化学稳定性的双极板材料是非常具有挑战性的。迄今为止, 有三种类型的材料, 包括金属、石墨和碳/聚合物复合材料。金属双极板使用碳和金属氧化物的导电表面涂层有一定的发展潜力, 涂层可以有效防止其由于酸性腐蚀降解。石墨作为主流双极板材料, 纯石墨双极板存在许多问题, 如脆性、电解液泄漏、界面接触电阻以及 VRFB 电极正侧钒电解液的腐蚀。引入新型电极-石墨板组件, 以及新型的石墨材料解决了很多这些问题, 也是 VRFB 双极板应用的一个很有前途的选择。石墨基复合双极板具有密度低、抗腐蚀性能良好等优点, 具有巨大的发展潜力, 将对液流电池的大规模应用产生重大影响, 以碳/聚合物复合双极板为例, 从物理和电化学性能方面讨论了各种类型的基体、导电填料和加工方法。

参考文献:

- [1] PA Owusu, S Asumadu-Sarkodie. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation[J]. *Cogent Eng.*, 2016,(3):1167990.
- [2] NL Panwar, SC Kaushik, S Kothari. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review[J]. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2011,(15):1513-1524.
- [3] Olabi AG. Renewable energy and energy storage systems[J]. *Energy*, 2017,136:1-6.
- [4] MA Hannan, MM Hoque, A Mohamed, et al. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: issues and challenges[J]. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017,(69):771-789.
- [5] M Skyllas-Kazacos, D Kasherman, DR Hong, et al. Characteristics and performance of 1kW UNSW vanadium redox battery[J]. *J. Power Sources*, 1991,(35):399-404.
- [6] M Skyllas-Kazacos, MH Chakrabarti, SA Hajimolana, et al. Progress in flow battery research and development[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011,(158):R55.
- [7] TM Besmann, JW Klett, JJ Henry Jr, et al. Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000,(147):4083.
- [8] J Girschik, L Kopietz, M Joemann, et al. Redox flow batteries: stationary energy storages with potential[J]. *Chem. Ing. Tech.*, 2021,(93):523-533.
- [9] RK Gautam, KK Kar. Synergistic effects of carbon fillers of phenolic resin based composite bipolar plates on the performance of PEM fuel cell[J]. *Fuel Cells*, 2016,(16):179-192.
- [10] D Reed, E Thomsen, B Li, et al. Stack developments in a kW class all vanadium mixed acid redox flow battery at the Pacific Northwest National Laboratory[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015,(163):A5211.
- [11] T S K Raunija, R K Gautam, V M Bhradwaj, et al. Low cost and rapidly processed randomly oriented carbon/carbon composite bipolar plate for PEM fuel cell[J]. *Fuel Cells*, 2016,(16):801-809.
- [12] H Liu, T Cai, Q Song, et al. Electrochemical behavior of the titanium plate with carbon films in a vanadium sulfate solution[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013,(8):2515-2523.
- [13] B Caglar, P Fischer, P Kauranen, et al. Development of carbon nanotube and graphite filled polyphenylene sulfide based bipolar plates for all-vanadium redox flow batteries[J]. *J. Power Sources*, 2014,(256):88-95.
- [14] J Han, H Yoo, M Kim, et al. High-performance bipolar plate of thin IrOx-coated TiO₂ nanotubes in vanadium redox flow batteries[J]. *Catal. Today*, 2017,(295):132-139.
- [15] P Qian, H Zhang, J Chen, et al. A novel electrode-bipolar plate assembly for vanadium redox flow battery applications[J]. *J. Power Sources*, 2008,(175):613-620.
- [16] M Jing, C Zhang, X Qi. Gradient-microstructural porous graphene gelatum/flexible graphite plate integrated electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020,(45):916-923.
- [17] NJ Lee, SW Lee, KJ Kim, et al. Development of carbon composite bipolar plates for vanadium redox flow batteries[J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012,(33):3589-3592.
- [18] D Reed, E Thomsen, B Li, et al. Stack developments in a kW class all vanadium mixed acid redox flow battery at the Pacific Northwest National Laboratory[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015,(163):A5211.
- [19] AT Glazkov, AE Antipov, DV Konev, et al. Dataset of a vanadium redox flow battery 10 membrane-electrode assembly stack[J]. *Data Brief*, 2020,(31):105840.
- [20] R Gundlapalli, S Kumar, S Jayanti. Stack design considerations for vanadium redox flow battery[J]. *INAE Lett.*, 2018,(3):149-157.
- [21] S Kim, E Thomsen, G Xia, et al. 1kW/1kWh advanced vanadium redox flow battery utilizing mixed acid electrolytes[J]. *J. Power Sources*, 2013,(237):300-309.
- [22] X Wu, X Yuan, Z Wang, et al. Electrochemical performance of 5kW all-vanadium redox flow battery stack with a flow frame of multi-distribution channels[J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2017,(21):429-435.
- [23] M Guarnieri, A Trov`o, A D'Anzi, et al. Developing vanadium redox flow technology on a 9-kW 26-kWh industrial scale test facility: design review and early experiments[J]. *Appl. Energy*, 2018,(230):1425-1434.
- [24] T Zou, X Shi, L Yu. Study on energy loss of 35kW all vanadium redox flow battery energy storage system under closed-loop flow strategy[J]. *J. Power Sources*, 2021,(490):229514.
- [25] D Reed, E Thomsen, B Li, et al. Performance of a low cost interdigitated flow design on a 1kW class all vanadium mixed acid redox flow battery[J]. *J. Power Sources*, 2016,(306):24-31.
- [26] A Bhattarai, N Wai, R Schweiss, et al. Vanadium redox flow battery with slotted porous electrodes and automatic rebalancing demonstrated on a 1kW system level[J]. *Appl. Energy*, 2019,(236):437-443. (下转第 416 页)