

铈锌液流电池的研究进展

金荣荣^{a,b} 马立群^a 尹东明^b 王立民^{b,c,*}

(^a南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009;

^b中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022;

^c常州储能材料与器件研究院 常州 213000)

摘要 铈锌氧化还原液流电池与其它液流电池相比,具有电压高、原材料资源丰富和价格便宜等优点,在储能方面具有很大的应用发展潜力。本文总结了铈锌液流电池的研究进展,特别是对电解液的发展进行了重点总结,并指出了今后铈锌液流电池研究的发展方向。

关键词 铈锌液流电池,电解液,电极材料,研究进展

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)08-0855-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20587

进入21世纪,能源危机和环保压力迫使各国将重心从传统的能源转向可再生能源的开发。太阳能、风能和潮汐能等可再生能源的大规模开发应用,是国家实施可持续发展战略的必由之路。但这些新能源存在最大的问题是电力供应不稳,所以配备相应的储能设施来保证电能稳定持续的供应显得非常重要^[1]。

储存电能方式有很多种,大致可分为:物理法(如扬水蓄能、飞轮蓄能和压缩空气蓄能等)和化学法(如各种储能电池)。对电网而言,储能电源需要具备储存量大、寿命长、稳定性高以及在充放电时迅速响应等特点。氧化还原液流电池(以下简称液流电池)概念最早在1974年由Thaller^[2-3]提出,它具有容量功率可调、寿命长、可靠性高、制造和维修费用低等满足电网需求的特点,使该类新型储能电源倍受研究者的青睐。

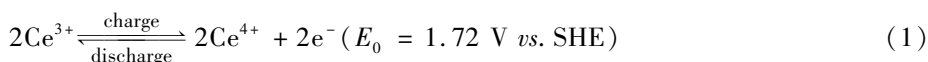
理论上,能用于液流电池的电对种类有很多,而真正能成为电池电对必须满足溶解度大、化学性质稳定、电极反应可逆性高、无副反应以及电对电位差大等特点,所以至今能成功用于液流电池体系的电对并不多。目前,比较成熟的体系有硫化钠/溴^[4](PSB)和全钒^[5](VRB)体系液流电池。

铈锌液流电池是由Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电对作为正极活性物质,与锌负机组装成氧化还原液流电池,电池的充电电压接近2.5 V左右,放电电压超过2 V,其能量密度可达到120 Wh/L^[6]。对液流电池而言,在同样的电流密度下,电势的不同直接决定了电池储能能力的大小,铈锌电池较大的电势使其具有较大的潜在应用前景。

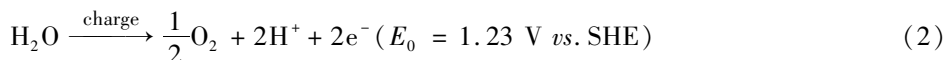
1 铈锌液流电池的原理

稀土铈具有2种价态(Ce(Ⅲ)和Ce(Ⅳ)),性质也比较活泼,同时Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电势很高,因此可将Ce(Ⅲ)和Ce(Ⅳ)作为氧化还原液流电池的电对。在铈锌氧化还原液流电池体系中,使用甲磺酸溶液作为溶剂能获得更高的电势窗口,从而有效地提高了Ce(Ⅲ)的溶解度,降低水的分解和提高锌的沉积效率^[7]。一般正极电解质为甲磺酸铈,负极电解质为甲磺酸锌,电解液为甲磺酸溶液。电池充放电过程中,具体原理如下^[6]:

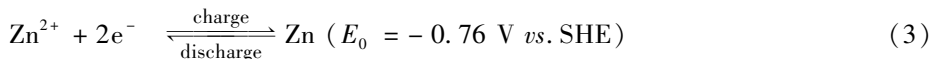
正极反应:



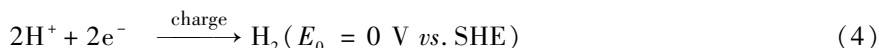
析氧反应:



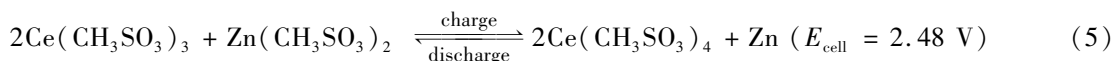
负极反应:



析氢反应:



铈锌液流电池的总反应为:



在上述反应中,反应式(2)和反应式(4)是充电过程中的析氢和析氧副反应。副反应的存在导致电解液在电池运行过程中浓度逐渐变高,铈盐晶体析出大大降低电池的容量;同时,电池在运行过程中,正负极电荷平衡主要靠氢离子来调节,副反应会大大降低溶液中的氢离子浓度,影响电池的寿命;另外,副反应还会造成能量损耗,降低电池的能量效率。因此,在电池设计中,有必要通过改善电极和电解液的方法抑制电池的副反应,从而延长电池的使用寿命。

铈锌液流电池的原理/装置结构如图1所示。

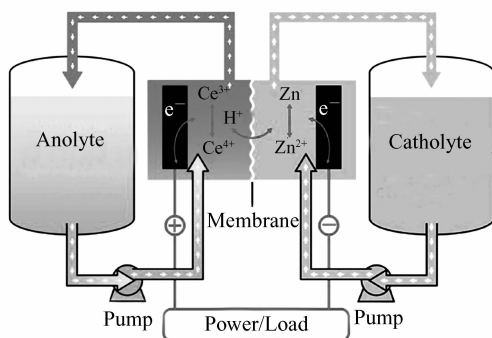


图1 铈锌液流电池的原理/装置

Fig. 1 Illustrated principle/device of Ce-Zn flow battery

2 铈锌液流电池的研究进展

2.1 电解液

在铈锌液流电池中,电解液起着非常重要的作用,如何确定电解液浓度的大小和比例直接决定了电池的性能。由于Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)具有较高的电极电势,有必要对电对的氧化还原反应动力学性能进行系统地研究。早在上个世纪80年代,就有科学家在固定电极和旋转圆盘电极上,研究了Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电对在硝酸、硫酸、高氯酸以及甲磺酸体系中的动力学性能^[8]。本世纪初,Vijayabrathi等^[9]利用循环伏安法,以玻碳作工作电极,探索Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电对在1 mol/L硝酸、硫酸、高氯酸以及不同浓度的甲磺酸介质中的氧化还原反应动力学过程。结果显示,电对的氧化还原反应是准可逆过程,随着Ce(Ⅳ)浓度的增加,阳极峰会逐渐变得明显,并且在较低的电势就会出现。因此,可以采取电解高浓度的Ce(Ⅲ)的方法获得较高的转换效率。

2002年,夏熙等^[10]用线性极化法和交流阻抗法,研究了不同浓度Ce(Ⅳ)的电化学行为,当Ce(Ⅳ)浓度为0.2 mol/L时,体系的极化电阻最小。当Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)体系处于稳态时,Ce(Ⅳ)反应为传质控制;而体系处于暂态时,为传荷控制;当处于二者之间时,为二者混合控制。提高电解液传质效率和加入催化剂可以提高体系的反应速率。Paulenov等^[11]探索了Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)的动力学以及在硫酸体系中的溶解度问题,得到在20~60℃条件下,0.1~4 mol/L硫酸体系中的硫酸铈的溶解度,提高温度和硫酸的浓度可以提高硫酸铈的溶解度。但是,铈离子很容易与硫酸形成复杂的化合物,从而影响离子的溶解度以及循环可逆性。在40℃、硫酸铈浓度为1~2 mol/L时,电池表现出良好的充放电性能,但石墨电极在测试过程中发生了明显的腐蚀,使液流电池的性能受到影响。他们认为Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)相对低的溶解度以及在碳表面较低的动力学反应,决定了Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)可能不适合液流电池体系。而同年4月,Fang等^[12]对Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)能否适用于液流电池做了深入研究,得出2个结论:1)随着硫酸浓度的

增加,氧化还原峰电流降低;2)氧化还原反应的峰电势差随着硫酸浓度的提高而增大,但是当浓度超过 2 mol/L 时,继续增加酸的浓度,电势差会降低。利用 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 与 $\text{V(III)}/\text{V(II)}$ 分别作为电池正负极活性物质,组装电池测试表明,电池能保持 $(1.87 \pm 0.005) \text{ V}$ 的电压在 48 h 以上,库伦效率能达到 87%,并且电池的自放电很小,证明 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 电对可以用于液流电池。

2003 年,刘洋等^[13]利用循环伏安法研究了电池性能,发现硫酸体系中的电化学活性物质组成随着系统的充电状态而改变;另外,硫酸浓度的改变直接影响了 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 电对的可逆性,硫酸浓度在 0.5 ~ 2 mol/L 时影响最显著;其次,由于石墨电极表面由特殊的氧化物组成,当发生循环反应时,非法拉第电流非常轻微,其次由于无法吸附 Ce(III) 或者 Ce(IV) 形成氧化膜,避免抑制 Ce(III) 氧化反应的发生,从而在电解液中表现出良好的循环性能,所以石墨比铂可能更适合作为 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 液流电池系统的电极材料。

2004 年,Plurion Systems 公司^[6]研发了一种新型的铈锌液流电池,其单电池能够成功地在 4000 ~ 5000 A/m^2 的电流密度下运行。后续实验发现,该体系较大的不足是 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 在甲磺酸溶液中的溶解度比较低。

2005 年,Wei 等^[14]研究了流动型电池对 Ce(III) 在硝酸和硫酸介质中的电化学氧化行为,通过循环伏安和恒电压电解实验发现, $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 在酸溶液浓度较大时具有较高的动力学速度,在硝酸体系中,较大的离子浓度能促进电子迁移和提高电解效率;在硫酸体系中,随着硫酸浓度的增加,峰电势差逐渐变大,但当浓度超过 2.0 mol/L 时,峰电势差又会变小。另外,Raju 等^[15]对电解池进一步地设计和优化。在较高的电流下,对 Ce(III) 溶液在隔开和不隔开 2 种电解池体系中进行了电解实验。对比分析发现,在电解池中,电流效率和电极面积是影响电池性能的 2 个基本因素,对批次量电池电解,不断地优化电池系数参量,从而在 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 体系获得了较高的电流效率。通过一系列的实验得出了电解的最佳工艺参数:阳极:形稳性阳极(DSA) - O_2 ;阴极:不锈钢;隔膜:离子交换膜,Nafion 234;阳极电解液:0.8 mol/L $\text{Ce(CH}_3\text{SO}_3)_3 + \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$;阴极电解液: $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$;电流密度:500 A/m^2 ;温度:50 $^\circ\text{C}$;搅拌速度:150 r/min。

2007 年,Trinidad 等^[16]为氧化还原电对的批次处理系统进行了数学建模。该批次系统包括一个电化学反应器和带有氧化还原电对的电解液循环系统,利用此循环系统对 $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ 电对测试可以估测氧化还原反应的动力学参数、电流效率和相对氧化还原物浓度。批次系统的时间、电荷状态和氧化还原物的浓度等各项电解参数根据能斯特方程、质量平衡、法拉第电解定律以及一阶动力学方程进行指导设计。作者指出,理论预测和实验结果在短时间内(即仅有少部分物质转化时)近似相似,当进行较长时间电解时,实验值与理论值存在显著差异。这是由于 $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ 转化时,受溶剂种类以及复杂铈的化合物种类影响,铈的实际浓度产生影响,从而导致体系不是单纯的一阶反应。此外,氧化还原电位还会受到电对的离子活度系数的影响,该系数与溶液的离子强度有关。

2008 年,陈云扬等^[17]研究了 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 在甲磺酸体系中的还原动力学过程。利用循环伏安法、极化曲线和交流阻抗等技术研究了 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 在 Pt 电极上的动力学过程。研究表明, $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 氧化还原反应过程为准可逆过程;而极化曲线则说明了氧化还原反应过程为单电子过程;使用交流阻抗拟合可以看出, Ce(IV) 在电解液中的扩散是制约电极反应速率的重要因素。同年,Modiba 等^[18]使用循环伏安法和旋转圆盘电极法,探究了在添加乙二胺四乙酸(EDTA)和二乙基三胺五乙酸(DTPA)配位基后 Ce(IV) 的电化学行为。在不同扫描速度下, Ce(IV) -DTPA 体系的峰电压和扫描速度的平方根存在线性关系,说明在此反应中物质迁移为反应的速度控制步骤。与 $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ 相比,在加入 EDTA 配位基后的动力学参数并未发生特别的变化。

2010 年,Leung 等^[19]对铈锌液流电池进行了系统的探索,实验测试的 8 种电极中,石墨毡电极和镀铂钛网表现出较好的充放电性能;另外,从改变电池的运行条件得出,当电解液组成为 0.8 mol/L $\text{Ce(CH}_3\text{SO}_3)_3 + 4 \text{ mol/L CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 时,在 50 $^\circ\text{C}$ 和 7.8 cm/s 的电解质流速下,电池表现出最佳的充放电性能。除此以外,在负极电解液中添加氧化铟可以有良好的析氢抑制效果。

2011 年,Leung 等^[20]探索了无隔膜型的铈锌液流电池体系。该体系在 200 A/m^2 的电流密度下,电

池放电电压为 2.1 V,其能量效率可以达到 75% 以上,Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电对在碳毡电极上表现出较高的可逆性。在对电池自放电性能测试时,发现充电 30 min 后,电池电荷保持时间接近 7 h。另外,他们^[21]还探索了锌在甲磺酸体系中的沉积和溶解规律,得出了锌离子的扩散速度为 $7.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。在使用高浓度的酸时,氢气析出反应会成为主要反应,而且腐蚀速度变快会导致充电效率明显下降,所以酸浓度应保持在 0.5 mol/L。谢志鹏等^[22]评价了 Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)在甲磺酸和硫酸混合体系下的电化学行为,发现 Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电对在混酸中表现出更好的可逆性;铈盐在混酸介质中的溶解度也有显著的提高;其扩散系数、交换电流密度以及标准速率常数均比在单一甲磺酸体系中要大;另外,电池的库伦效率(87.1%)和能量效率(73.5%)也比单独使用甲磺酸电解液时要高。

2012 年,Modiba 等^[23]使用循环伏安法和交流阻抗法分析了 Ce(Ⅳ)与 EDTA、乙二胺二琥珀酸(EDDS)、氨基三乙酸(NTA)以及 DTPA 进行配合,在液流电池中使用的可能性。研究表明,Ce(Ⅳ)-DTPA 表现出较好的使用性能,其扩散系数和速率常数分别为 1.1×10^{-6} 和 $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$,且电解液电阻为 1.2 Ω 。作者认为,Ce(Ⅳ)-DTPA 比其它几种配位化合物的可逆性和电化学性能均好,从而更适合在液流电池中使用。另外,熊凤娇等^[24]发现,向 Ce(Ⅲ)溶液中添加 NH_4^+ ,可以显著提高溶液的导电性,并且能够将电池的库伦效率提高至 90%,同时能量效率提高至 53%。另外,Leung 等^[25]对无隔膜类型的铈锌电池又一次进行了探讨,具体分析了电解液组成和电解质浓度、电流密度、电解液线性流动速度以及电池工作温度对电池的影响。结果表明,在较高电流密度和电解液流速的情况下,电池保持较高的充电效率。同时,当充电超过 4 h,Ce(Ⅲ)转化 Ce(Ⅳ)效率开始下降,原因在于 Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)的电位较高,导致转化到一定比例时,就会有一部分电荷用于提供氧气析出的副反应,这也是铈锌液流电池中亟需解决的问题之一。

2.2 正极材料

作为铈锌液流电池的正极材料,可供选择的种类有很多,较常见的电极材料有碳毡、石墨、玻碳、碳、钛和不锈钢等。最初的铈锌液流电池制作主要使用石墨等碳材料作为电极材料,电池表现出较好的性能,但石墨等碳材料受到电解液作用后,腐蚀现象比较严重,制约了铈锌液流电池的发展。在正极材料研究发展中,发现聚丙烯基石墨毡具有较高的耐蚀性和非常稳定的电化学性能,从而推动了铈锌液流电池的进展。Leung 等^[19]的研究显示,Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)电对在石墨毡电极上具有较好的电化学性能,同时在铂电极上也表现出较好的可逆性和稳定性,但铂的价格太贵,限制了其在液流电池中的使用。所以,石墨毡也是目前作为铈锌液流电池较好的电极材料之一,但是不同厂家的石墨毡的生产工艺不同,亦成为影响电池性能的关键因素,所以还需要综合测试各类厂家产品,从而挑选适合电池使用的石墨毡。

2.3 负极材料

锌元素在地球上的储量非常丰富,是一种非常常见的金属,含量可达到 0.013%,巨大的储量决定了它低廉的价格,在很多场合被开发使用。在电池中,锌的使用已经有很长的历史。从传统的锌锰电池开始,到锌汞、锌银、镍锌和锌空气电池等均有较大的应用和研究。在液流电池领域,亦有锌溴液流和铈锌液流电池的研究,所以对锌电极的开发显得尤为重要。

传统的酸性一次电池电极的制备通常的做法^[26]是将某些金属如铅、镉、镉、铟和铋等与纯锌(99.9%)以一定的比例及顺序在熔融状态下混熔,冷却后碾压成型。这一方法虽然降低了锌的阳极腐蚀速度,却导致了锌电极低的比表面积,从而制约了一次酸性电池的发展。

在二次酸性电池中,在充放电过程中,负极锌需要进行反复的沉积溶解过程,而且锌在酸性电解质中,会发生析氢反应。因此,在二次电池中,提高负极材料的性能非常重要。铈锌电池中,作为负极使用的电极材料有很多种,较常见的有石墨毡、玻碳电极、石墨电极以及新型的导电塑料等。石墨毡电极由于其导电性好,比表面积大以及稳定性好,成为负极使用的较理想的电极材料,但是锌在充电过程中,优先沉积在石墨毡纤维的交叉部位,而在电池放电过程中,阻碍了锌的溶解,从而降低了电池的库伦效率。虽然锌在玻碳电极上表现出了优异的循环可逆性和稳定性,但是玻碳电极的价格直接制约了其在液流电池中的大规模使用。石墨电极虽然也有较好的循环稳定性,但是其力学性能很差,也影响了其作为电池材料的使用。导电塑料是一种新型的材料,它是一种在塑料中添加石墨制备而成的导电材料,结合了

塑料的耐腐蚀性和石墨的循环稳定性能的优点,在液流电池中被广泛应用于作为电池的双极板,其综合性能比较优异。但受石墨的添加量限制,降低了导电塑料的导电性,从而影响了电池的性能。

2.4 隔膜

隔膜是液流电池重要的组成物质之一,隔膜性能的好坏直接影响电池的性能。一般而言,隔膜需要让离子透过率低,从而减少交叉污染,降低电池的自放电。在铈锌液流电池中,利用 H^+ 交换来保持电荷平衡,所以好的隔膜需要有较高的 H^+ 透过率。另外,隔膜还需要具有一定的机械强度,较高的耐化学腐蚀和耐氧化的能力,而且循环寿命要长,这样才能减少电池的成本。目前,铈锌液流电池中最常用的隔膜是 Nafion 离子交换膜,主要使用的型号为 N-115 和 N-117,但其价格均比较昂贵,因此对离子交换膜也需要做进一步开发研究。

3 结论和展望

液流电池与传统电池不同,其活性物质存在于溶解的电解液中,并以液态的形式储存在电池外部环境中,容量大小只与电解液的储存空间大小有关,从而可以容量单独设计,同时电池对场地要求不严格,这些特点让液流电池逐步成为人们开发利用的重点。在铈锌液流电池短短发展的几年中,铈锌液流电池以其高电压(2.48 V)、较低的成本吸引了越来越多科研工作者的关注,而铈是稀土元素中丰度最高的,在我国其资源非常丰富,铈锌液流电池为开发铈矿提供了新的应用途径。但目前铈锌电池的研究只限于对 $Ce(III)/Ce(IV)$ 电对的电化学动力学方面的讨论,对于电池的设计和优化还处于起步阶段,需要解决的问题还比较多。目前,亟需解决的问题是充放电过程中的副反应、 $Ce(III)/Ce(IV)$ 电对和负极锌沉积溶解的可逆性差以及高性能低成本离子交换膜的开发。铈锌电池的循环稳定性较差,特别是在温度较低时,表现尤为明显,电池内部反应过程和原理也需要进一步深入研究。虽然石墨毡作电池的电极材料效果比较好,但尚未达到电池工业化所需要的性能,需要开发配套的电极材料,解决这些问题还需要时间。因此,要想真正实行铈锌液流电池的工业化应用,还有很长的路要走。

参 考 文 献

- [1] N R C. Committee for the National Academies Summit on America's Energy Future(2008): Summary of a Meeting[C]. Washington: National Academies Press, DC.
- [2] Thaller L H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cells[A]. San Francisco, USA: SAE Preprints, 749142, 1974: 924.
- [3] Thaller L H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cell: US 3996064[P], 1974-09-24.
- [4] Kondo S, Misaki H, Suzuki S. Development of Advanced Battery Electric Energy Storage System for Electric Utility Load Leveling[A]. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference[C]. Miami Beach, FL, USA: SAE(P2164), Warrendale, PA, USA, 1985. 11.
- [5] Rychcik M, Skyllas K M. Characteristics of a New all Vanadium Redox Flow Battery[J]. *J Power Sources*, 1988, **22**(1): 59-67.
- [6] Clarke R L, Dougherty B, Harrison S, et al. Cerium Batteries: US, 7625663 B2[P], 2004-10-14.
- [7] Weber A Z, Mench M M, Meyers J P, et al. Redox Flow Batteries: a Review[J]. *J Appl Electrochem*, 2011, **41**: 1137-1164.
- [8] Randle T H, Kuhn A T. The Influence of Platinum (phase) Oxide on the Electrode Kinetics of the Manganese(III)/Manganese(II) and Cerium(IV)/Cerium(III) Redox Couples in Sulfuric Acid [J]. *Electrochim Acta*, 1986, **31**(7): 739-744.
- [9] Vijayarathi T, Velayutham D, Noel M. Influence of Aromatic Reactants and Products Involved in the Two Stage Electrochemical Oxidation on the Voltammetric Behaviour of $Ce(IV)/Ce(III)$ Redox Couple[J]. *J Appl Electrochem*, 2001, **31**: 979-986.
- [10] XIA Xi, LIU Hongtao, LIU Yang. Studies on Ce^{4+}/Ce^{3+} Redox System Using Linear Polarization and Ac Impedance Techniques[J]. *Acta Chim Sin*, 2002, **60**(9): 1630-1636 (in Chinese).
夏熙, 刘洪涛, 刘洋. Ce^{4+}/Ce^{3+} 氧化还原体系线性极化与交流阻抗研究[J]. 化学学报, 2002, **60**(9): 1630-1636.
- [11] Paulenov A, Creager S E, Navratil J D, et al. Redox Potentials and Kinetics of the Ce^{3+}/Ce^{4+} Redox Reaction and Solubility of Cerium Sulfates in Sulfuric Acid Solutions[J]. *J Power Sources*, 2002, **109**: 431-438.
- [12] Fang B, Iwasa S, Wei Y, et al. A Study of the $Ce(III)/Ce(IV)$ Redox Couple for Redox Flow Battery Application[J]. *Electrochim Acta*, 2002, **47**: 3971-3976.
- [13] Liu Y, Xia X, Liu H. Studies on Cerium(Ce^{4+}/Ce^{3+})-Vanadium(V^{2+}/V^{3+}) Redox Cell: Cyclic Voltammogram Response of Ce^{4+}/Ce^{3+} Redox Couple in H_2SO_4 [J]. *J Power Sources*, 2004, **130**: 299-305.

- [14] Wei Y, Fang B, Arai T, *et al.* Electrolytic Oxidation of Ce(Ⅲ) in Nitric Acid and Sulfuric Acid Media Using a Flow Type Cell[J]. *J Appl Electrochem*, 2005, **35**:561-566.
- [15] Raju T, Ahmed Basha C. Electrochemical Cell Design and Development for Mediated Electrochemical Oxidation-Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ) System[J]. *Chem Eng J*, 2005, **114**:55-65.
- [16] Trinidad P, Ponce-de-Leon C, Walsh F C. The Use of Electrolyte Redox Potential to Monitor the Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ) Couple [J]. *J Environ Manage*, 2008, **88**:1417-1425.
- [17] CHEN Yunyang, ZHOU Debi, WEN Meisheng, *et al.* Reduction Kinetic of Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ) Couple in Methanesulfonic Acid[J]. *J Chinese Soc Rare Earths*, 2010, **28**(6):665-670 (in Chinese).
陈云扬, 周德璧, 温美盛, 等. Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ)电对在甲基磺酸体系中还原动力学研究[J]. 中国稀土学报, 2010, **28**(6):665-670.
- [18] Modiba P, Crouch A M. Electrochemical Study of Cerium(Ⅳ) in the Presence of Ethylenediaminetetraacetic Acid(EDTA) and Diethylenetriaminepentaacetate(DTPA) Ligands [J]. *J Appl Electrochem*, 2008, **38**:1293-1299.
- [19] Leung P K, Ponce-de-Leon C, Low C T J, *et al.* Characterization of a Zinc-Cerium Flow Battery[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**:5174-5185.
- [20] Leung P K, Ponce-de-Leon C, Walsh F C. An Undivided Zinc-Cerium Redox Flow Battery Operating at Room Temperature (295 K) [J]. *Electrochem Commun*, 2011, **13**:770-773.
- [21] Leung P K, Ponce-de-Leon C, Low C T J, *et al.* Zinc Deposition and Dissolution in Methanesulfonic Acid onto a Carbon Composite Electrode as the Negative Electrode Reaction in a Hybrid Redox Flow Battery[J]. *Electrochim Acta*, 2011, **56**:6536-6546.
- [22] Xie Z P, Xiong F J, Zhou D B. Study of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Redox Couple in Mixed-Acid Media ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2SO_4) for Redox Flow Battery Application[J]. *Energy Fuel*, 2011, **25**:2399-2404.
- [23] Modiba P, Matoetoe M, Crouch A M. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Ce(Ⅳ) with Aminopolycarboxylate Ligands for Redox Flow Batteries Applications[J]. *J Power Sources*, 2012, **205**:1-9.
- [24] Xiong F J, Zhou D B, Xie Z P, *et al.* A Study of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Redox Couple in Sulfamic Acid for Redox Battery Application[J]. *Appl Energy*, 2012, **99**:291-296.
- [25] Leung P K, Ponce-de-Leon C, Walsh F C. The Influence of Operational Parameters on the Performance of an Undivided Zinc-Cerium Flow Battery[J]. *Electrochim Acta*, 2012, **80**:7-14.
- [26] XIA Xi, ZHANG Xiaogang. Inhibition for Zinc Anode in Zinc/MnO₂ Batteries(Ⅰ)[J]. *Battery*, 1995, **25**(1):31-33 (in Chinese).
夏熙, 张校刚. 锌锰电池中锌阳极的缓蚀(上)[J]. 电池, 1995, **25**(1):31-33.

Research Development of Cerium-Zinc Flow Battery

JIN Rongrong^{a,b}, MA Liquan^a, YIN Dongming^b, WANG Limin^{b,c*}

(^aCollege of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

^bState Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^cChangzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou 213000, China)

Abstract Cerium-Zinc redox flow battery has a significant high voltage compared with other redox flow batteries. The potential utilization of cerium-zinc redox flow battery is most likely to occur in energy storage system due to the abundant resources of raw materials and cost-efficient products. This review summarized the recent research and development of cerium-zinc flow batteries, especially for electrolytes of batteries, and analyzes further development prospective of cerium-zinc flow batteries.

Keywords Cerium-Zinc flow battery, electrolytes, electrode materials, research development