



羟乙基- β -环糊精调控溴物种行为及其在高容量锌溴液流电池中的应用

陈俊卫¹, 胡全¹, 王明伟¹, 彭思然¹, 丁超¹, 邵天晶², 杨瑞景², 李伟平³, 赵子铭³,
王文丰³, 李文津³, 王超³

(¹贵州电网有限责任公司电力科学研究院, 贵州 贵阳 550002; ²贵州电网有限责任公司兴义供电局, 贵州 遵义 563000; ³广东新型储能国家研究院有限公司, 广东 广州 510080)

摘要: 锌溴液流电池 (ZBFBs) 因能量密度高 (430 Wh/kg)、电解液活性物质来源丰富、成本低等优势, 成为中长时储能领域的重要候选技术。但是, 锌溴液流电池中聚溴阴离子 (Br_{2n+1}^-) 的跨膜穿梭会引发电解液分相产生反应死区, 导致电池的实际容量持续衰减、寿命缩短。本研究采用羟乙基- β -环糊精作为溴捕获剂, 利用其疏水空腔包合聚溴阴离子、亲水外壁使其在电解液中保持均相, 以抑制聚溴阴离子的穿梭, 开展均相溴电解液管理研究, 并将其应用于锌溴液流电池中。通过 DFT 计算、NMR、跨膜穿梭测试以及电化学分析, 系统研究了羟乙基- β -环糊精与聚溴阴离子的包合作用机制。研究发现: “疏水空腔包合” 策略使得环糊精空腔与聚溴阴离子形成大体积包合物, 从而有效抑制了聚溴阴离子的跨膜穿梭。将羟乙基- β -环糊精作为溴捕获剂应用于锌溴液流电池中, 仅添加 0.05 mol/L 即可实现聚溴阴离子的高效捕获 (库仑效率达 94.5%), 其液流电池在 20% SOC 时放电容量达到 30.4 Ah/L, 且具有优异的循环稳定性 (300 圈容量保持率为 96.3%)。该工作为开发高容量稳定锌溴液流电池提供了有效的溴管理策略。

关键词: 溴捕获剂; 环糊精; 高容量; 锌溴液流电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0342

中图分类号: O 69

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 09-3535-12

(2-Hydroxyethyl)- β -cyclodextrin as bromine capturing agent enables for high-capacity zinc-bromine flow batteries

CHEN Junwei¹, HU Quan¹, WANG Mingwei¹, PENG Siran¹, DING Chao¹, SHAO Tianjing²,
YANG Ruijing², LI Weiping³, ZHAO Ziming³, WANG Wenfeng³, LI Wenjin³, WANG Chao³

(¹Electric Power Research Institute of Guizhou Power Grid Co., Ltd., Guiyang 550002, Guizhou, China;

²Xingyi Power Supply Bureau of Guizhou Power Grid Co., Ltd., Zunyi 563000, Guizhou, China; ³National Advanced Energy Storage Innovation Center, Guangzhou 510080, Guangdong, China)

Abstract: Zinc-bromine flow batteries (ZBFBs) have been considered a promising long-duration energy storage technology owing to their high energy density (430 Wh/kg), abundant sources of electrolyte-active materials, and cost-effectiveness. However, electrolyte phase

收稿日期: 2026-04-21; 修改稿日期: 2026-06-03。

基金项目: 南方电网重大科技专项 (GZKJXM20232283)。

第一作者: 陈俊卫 (1976—), 男, 高级工程师, 主要从事电力设备腐蚀防护及新型电力系统技术工作, E-mail: junwei.chen@163.com; 通信作者: 陈俊卫, 高级工程师, 主要从事电力设备腐蚀防护及新型电力系统技术研究工作, E-mail: junwei.chen@163.com; 李伟平, 工程师, 主要从事新型储能系统基础研究工作, E-mail: 499450668@qq.com。

引用本文: 陈俊卫, 胡全, 王明伟, 等. 羟乙基- β -环糊精调控溴物种行为及其在高容量锌溴液流电池中的应用[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3535-3546.

Citation: CHEN Junwei, HU Quan, WANG Mingwei, et al. (2-Hydroxyethyl)- β -cyclodextrin as bromine capturing agent enables for high-capacity zinc-bromine flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3535-3546.

separation and the formation of reaction dead zones caused by the crossover of polybromide anions (Br_{2n+1}^-) in ZFBFs decrease battery capacity and lifespan. Herein, hydroxyethyl- β -cyclodextrin (HE- β -CD) is employed as a bromine-capturing agent. Its hydrophobic cavity can encapsulate polybromide anions, while its hydrophilic exterior maintains electrolyte homogeneity, thereby suppressing polybromide anion crossover. This strategy enables effective bromine electrolyte management and improves the performance of ZFBFs. The inclusion mechanism between HE- β -CD and polybromide anions is systematically investigated using density functional theory calculations, nuclear magnetic resonance spectroscopy, crossover tests, and electrochemical analyses. It is found that the "hydrophobic cavity capture" strategy enables the formation of large-volume inclusion complexes, which effectively suppresses polybromide anion crossover. When applied as a bromine-capturing agent in ZFBFs, only 0.05 mol/L HE- β -CD is required to achieve efficient capture of polybromide anions, delivering a Coulombic efficiency of 94.5%. The resulting flow battery achieves a discharge capacity of 30.4 Ah/L at 20% state of charge and exhibits excellent cycling stability, retaining 96.3% of its capacity after 300 cycles. This study provides an effective bromine management strategy for the development of high-capacity and stable ZFBFs.

Keywords: bromine capturing agent; cyclodextrin; high capacity; zinc-bromine flow battery

随着风电、光伏等可再生能源发电的大规模应用,其间歇性和波动性对电网稳定运行构成了挑战,储能技术因此成为构建新型电力系统的关键支撑^[1-2]。目前的储能技术主要包括物理储能和化学储能^[3-4],而化学储能则是基于化学能和电能的相互转化,主要包括氢能储能和电池储能(也称为电化学储能)两种形式^[5-6]。近年来,电化学储能因其输出稳定、不受地域限制等优点,受到人们广泛关注。电化学储能主要包括锂离子电池、铅酸电池、钠离子电池、液流电池等技术,通过电池正负极之间的氧化还原反应进行充电和放电,最终实现电能和化学能的转化和存储^[7-8]。液流电池因其具有功率和容量解耦、本征安全、循环寿命长等突出优势,被视为最具潜力的新一代中长时大规模安全储能技术之一^[9]。

锌溴液流电池因其固有的高能量密度、高安全性、电解液活性物质来源丰富、低成本等突出优势,近年来在产业化方面得到了充分发展,受到人们的广泛关注^[10-11]。电解液是锌溴液流电池大规模应用的核心要素,其主要成分溴单质及聚溴阴离子(Br_{2n+1}^-)在电池运行过程中均易穿过隔膜与负极沉积的Zn反应发生自放电,导致锌溴液流电池面临着严重的容量不可逆衰减以及库仑效率低的问题^[12-13]。因此,溴管理策略对于实现稳定高效锌溴

液流电池显得尤为重要。

目前,针对电池运行过程中溴物种的穿梭问题,人们采取的主要解决策略是电极改性以及电解液调控^[14-15]。2017年,Wang等^[13]开发了大孔碳凝胶电极材料,可有效抑制溴物种的穿梭,随之带来的问题是此类电极有限的孔容量导致了较低的溴容纳量,最终限制了电池的操作浓度。相比较而言,目前常用的溴络合剂策略在抑制溴物种的穿梭以及提高电池工作浓度方面具有一定的优势^[16-17]。例如:*N*-甲基-*N*-乙基溴化吡咯烷(MEPBr)^[18],是一类带正电荷的有机小分子,作为络合剂可与电解液中的聚溴阴离子相结合,然后会在电解液中生成油相,从而使水相中游离溴的浓度降低,溴的跨膜穿梭速率减慢,电池性能得到改善。但是,油相的析出会导致溴与电极接触不充分,并可能黏附于隔膜导致膜污染、传质受阻、电池极化增大,进一步影响溴电对动力学、电池稳定性等。Yang等^[19]采用表面活性剂策略,将MEPBr与溴产生的油相分散,发现电池的库仑效率和稳定性显著提高。因此,对于正极电解液,不仅要使添加剂与聚溴阴离子相络合抑制溴的穿梭,同时也要增加添加剂的亲水性,减缓油相在电极上不均匀分布带来的问题,实现溴物种的有效管理,这对于高容量锌溴液流电池的制备显得尤为重要^[20]。

环糊精(cyclodextrin, 简称CD)是一类由D-吡喃葡萄糖单元通过α-1,4-糖苷键连接而成的环状低聚麦芽糖。根据葡萄糖单元数目的不同,常见的有α-、β-和γ-环糊精。相比较其他大环分子,环糊精具有内腔疏水、外壁亲水的特殊环状结构,可通过范德华力、氢键以及疏水作用与有机分子、稀有气体等形成超分子包合物,在新能源、医药以及环境治理等方面具有广泛应用^[21-22]。其中,β-环糊精兼具较大的空腔内径和较低的生产成本,其应用更加广泛。

本研究通过超分子组装策略将羟乙基-β-CD(HE-β-CD)作为溴捕获剂应用于锌溴液流电池中,环糊精的疏水空腔能够有效捕获充电过程中生成的溴单质以及聚溴阴离子,形成大体积超分子包合物,抑制了溴物种的穿梭。同时,环糊精外壁的羟基基团又提升了溴捕获剂的亲水性,使其在高浓度电池运行下更容易形成均相电解液,提升电池的容量与稳定性。电化学测试结果表明:当HE-β-CD的添加量仅为0.05 mol/L时,即可实现溴物种的高效管理,所制备的锌溴液流电池库仑效率达到94.5%,在20% SOC时放电容量可以达到30.4 Ah/L,同时表现出优异的循环稳定性,300圈的容量保持率为96.3%。

1 实验部分

1.1 试剂与耗材

实验过程所用主要试剂包括:溴化锌(AR, 98.0%),溴化钾(AR, 99.0%),氯化钾(AR, 99%),氩气(99.0%),以上均购买于北京伊诺凯科技有限公司;羟乙基-β-环糊精购买于上海源叶生物有限公司;多孔聚烯烃隔膜为自制电池隔膜材料,正负电极用的碳毡(4 mm)购自武汉高仕睿联科技有限公司。

1.2 密度泛函理论(DFT)计算

捕获剂与聚溴阴离子之间的结合能通过式(1)计算:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{BCA}} - E_{\text{Br}_{2n+1}^-} + \text{BSSE} \quad (1)$$

式中, E_{complex} 是捕获剂与聚溴阴离子包合物的能量, E_{BCA} 和 $E_{\text{Br}_{2n+1}^-}$ 是溴络合剂单体与聚溴阴离子单体的能量,BSSE是基组重叠误差。

采用sobEDAw能量分解方法对各物理贡献进行能量分解分析(energy decomposition analysis,

EDA)^[23]。使用的计算级别为B3LYP-D3(BJ)/6-31+G(d,p)^[24],具体计算公式如下:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{els}} + \Delta E_{\text{xrep}} + \Delta E_{\text{orb}} + \Delta E_{\text{disp}} \quad (2)$$

式中, ΔE_{int} 为分子间结合能, ΔE_{els} 为片段间经典静电作用能; ΔE_{xrep} 为交换-互斥能; ΔE_{orb} 为轨道相互作用能; ΔE_{disp} 为色散作用能。静电作用能、轨道相互作用能和色散作用能的加和为总吸引能(ΔE_{tatt})。

1.3 溴物种跨膜穿梭率测试

采用锌溴液流电池装置评估溴物种的跨膜穿梭行为,两侧使用多孔膜隔开。首先,通过电解的方式制备含 Br_2 的电解液:将 Br_2 (0.10 mol/L)溶解于35 mL的 ZnBr_2 溶液(2.0 mol/L)中作为供给侧;将35 mL ZnBr_2 溶液(2.0 mol/L)作为接受侧。而对于添加HE-β-CD溴捕获剂的实验组,为了保持两侧渗透压一致,供给侧和接受侧均加入0.05 mol/L HE-β-CD。

测试开始后,每隔一定时间从接受侧量取2.5 mL溶液,并采用间接碘量法测试所取溶液中的溴浓度。溴物种的跨膜穿梭率计算公式如下:

$$P = \frac{\ln\left(1 - 2\frac{C_t}{C_0}\right)\left(\frac{V_0 I}{2A}\right)}{t} \quad (3)$$

式中, P 跨膜穿梭率的单位是 cm^2/s , C_t 为 t 时负极侧活性物质的浓度(mol/L), V_0 是正负极侧电解液的体积, A 是膜有效面积(9.0 cm^2), I 是膜厚度($900 \mu\text{m}$), t 是取样时间(s), C_0 是接受侧 Br_2 的浓度(0.10 mol/L)。

1.4 电化学测试与表征

1.4.1 循环伏安扫描

循环伏安测试在标准三电极体系中进行,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂丝,工作电极为直径3.0 mm的玻碳电极。使用CHI 630E电化学工作站,扫描速率范围为10~50 mV/s,CV测试对照组(不加络合剂)的电解液由4.0 mmol/L ZnBr_2 活性物质溶于1.0 mol/L KCl溶液配制,实验组电解液中加入0.40 mmol/L HE-β-CD溴捕获剂,电解液用量均为10 mL。CV测试的电解液均通过液流电池电解制备,电解时采用Nafion N115隔膜。

1.4.2 扩散系数与电子转移速率常数

电解液中溴物种的扩散系数(D)依据Randles-Sevcik方程计算:

$$i_p = (2.69 \times 10^{-5}) n^{3/2} A D^{1/2} C_0 \nu^{1/2} \quad (4)$$

式中, i_p 是峰值电流 (A), n 是转移电子数, A 是电极面积 (0.07065 cm^2), D 是扩散系数 (cm^2/s), C_0 是活性物质的体积浓度 (mmol/L), v 是扫描速率 (V/s)。

Br^-/Br_2 电对的电子转移速率常数 (k_0) 根据式(5)计算:

$$i_p = 0.227nFAC_0k_0\exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E'_0)\right] \quad (5)$$

式中, n 是转移电子数, F 是法拉第常数 (96485 C/mol), A 是电极面积 (0.07065 cm^2), C_0 是活性物质的体积浓度 (mmol/L), k_0 是电子转移速率常数 (cm/s), α 是电荷转移系数, E 是峰值电位 (V vs. SCE), E'_0 是 Br_2/Br^- (V vs. SCE) 的形式电位。

1.5 液流电池组装与测试

锌溴液流电池单电池主要由以下部件组成: 多孔碳毡电极 (边长 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, 厚度 4 mm)、Daramic 多孔聚烯烃隔膜 (厚度约为 $900 \mu\text{m}$, 平均孔径约为 100 nm , 孔隙率约为 58%) 以及蠕动泵。电解液通过蠕动泵 (BT200s 型, 转速为 60 r/min) 循环输送至电池内部。使用新威 BTS 3000 电池测试系统进行充放电测试, 所有测试均在通风橱中进行。

恒流充放电测试的电流密度设定为 $20 \sim 80 \text{ mA/cm}^2$, 充电采用容量截止的方式, 充电至 $10\% \sim 40\%$ 不同荷电态 (state of charge, SOC, 以理论容量为 100%), 放电截止电压为 0.5 V 。正负极电解液活性物质均为 ZnBr_2 , 浓度为 3.0 mol/L ; 支持电解质 KBr 的浓度为 2.0 mol/L , 正/负极电解液体积分别为 5 mL 和 7 mL 。

2 结果与讨论

2.1 HE- β -CD与聚溴阴离子包合结构

图1所示为HE- β -CD的分子结构及其与溴物种形成包合物的示意图。由其分子结构可以观察到: HE- β -CD是由7个葡萄糖单体之间由1, 4-糖苷键首尾相连形成的环状空腔分子, 空腔内侧是由5个碳原子1个氧原子构成的六元环, 只有碳氢键和醚键, 分子极性相对低, 呈疏水性。杯状分子上下层外沿由于存在大量的羟乙基而呈亲水性, 所以HE- β -CD能溶于水。由于构成HE- β -CD的每个葡萄糖单元都保持椅式构象, 在结构上不会发生变化, 所以HE- β -CD分子结构比较稳定。当溴单质、聚溴阴离子等与环糊精相互作用后, 溴物种会进入环糊精的空腔内, 形成包合物。

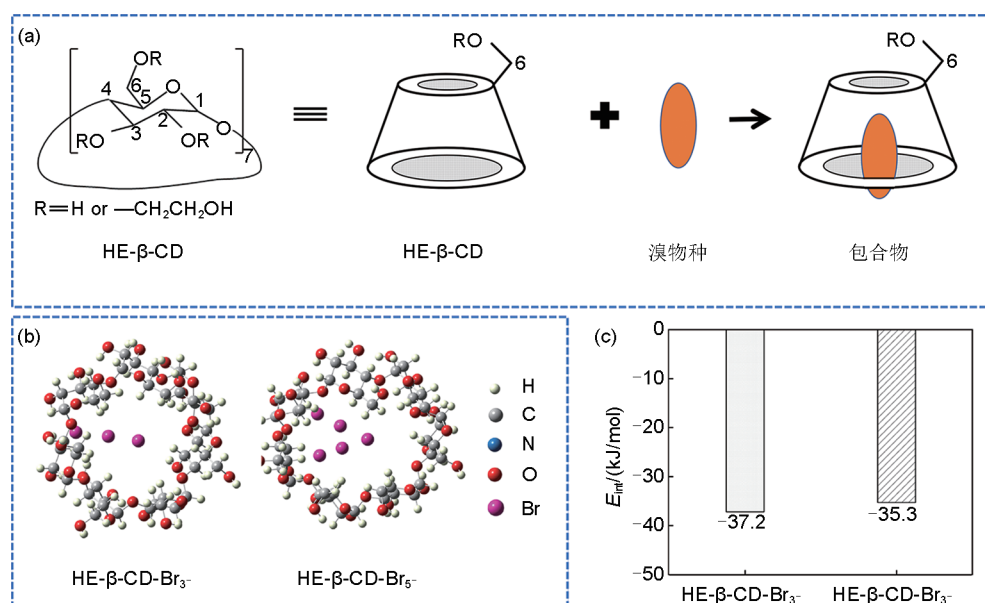


图1 (a) HE- β -CD的分子结构、三维结构及其与溴物种形成包合物的示意图; (b) HE- β -CD与聚溴阴离子 (Br_3^- 、 Br_5^-) 的相互作用结构示意图; (c) HE- β -CD- Br_3^- 和HE- β -CD- Br_5^- 的结合能

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the molecular structure, three-dimensional structure of HE- β -CD, and its inclusion complex with bromine; (b) Schematic diagram of the interaction structure between HE- β -CD and polybromide anions (Br_3^- , Br_5^-); (c) Binding energies of HE- β -CD- Br_3^- and HE- β -CD- Br_5^-

为了探究环糊精与聚溴阴离子结合所形成包合物的结构,本研究通过DFT计算的方式,对络合过程的能量进行分析,研究环糊精溴捕获剂与溴物种之间的相互作用。如图1(b)所示,基于环糊精环状分子,以HE-β-CD比Br_{2n+1}⁻为1:1的结构作为模型进行计算。结果表明[图1(c)], HE-β-CD-Br₃⁻和HE-β-CD-Br₅⁻的结合能分别为-37.2 kJ/mol和-35.3 kJ/mol,说明环糊精与聚溴阴离子Br_{2n+1}⁻的结合过程在热力学上是自发进行的。因此,可以认为环糊精与聚溴阴离子相结合形成了稳定的超分子包合物,有利于抑制溴物种的穿梭。

为深入揭示环糊精对溴物种的捕获机制,本研究进一步采用能量分解方法,量化了各部分能量对HE-β-CD与聚溴阴离子的相互作用的贡献,阐明其相互作用的本质。如表1所示,HE-β-CD与Br₃⁻、Br₅⁻的静电作用能(ΔE_{els})分别为-28.25 kcal/mol、-25.02 kcal/mol,色散作用能(ΔE_{disp})分别为-20.61 kcal/mol、-36.68 kcal/mol,这两者之和在总吸引能(ΔE_{tatt})中的占比依次为74.3%、84.2%,说明捕获剂HE-β-CD与聚溴阴离子的相互作用主要由静电相互作用与色散力协同主导。此外,随着聚溴阴离子链的增长,HE-β-CD-Br₅⁻的交换互斥能(44.80 kcal/mol)高于HE-β-CD-Br₃⁻体系,反映了更大体积包合物形成时产生的空间位阻效应。

表1 环糊精HE-β-CD与聚溴阴离子的相互作用能量分解
Table 1 Interaction energy decomposition of HE-β-CD and polybromide anions

Energy/(kcal/mol)	HE-β-CD-Br ₃ ⁻	HE-β-CD-Br ₅ ⁻
ΔE _{els}	-28.25	-25.02
ΔE _{xrep}	31.06	44.80
ΔE _{orb}	-16.31	-11.51
ΔE _{disp}	-20.61	-36.68
ΔE _{tatt}	-65.71	-73.21

环糊精与聚溴阴离子之间主要依靠分子间力来完成包合过程。为了进一步证明HE-β-CD与聚溴阴离子(Br_{2n+1}⁻)之间的包合作用,通过将HE-β-CD捕获剂与电解生成的聚溴阴离子混合,对添加不同比例Br₂的电解液进行核磁共振氢谱测试(图2)。结果显示:随着Br₂比例的增加,位于HE-β-CD空腔内壁的H-5质子信号出现了明显变化,其质子化学位移向高场移动,这主要是由于H-5处在环糊精

疏水空腔的内侧,当聚溴阴离子作为客体进入到空腔后,空腔内的水分子被挤出,聚溴阴离子的高密度电子云与环糊精相互作用,使得核磁检测后质子化学位移表现出向高场发生移动。

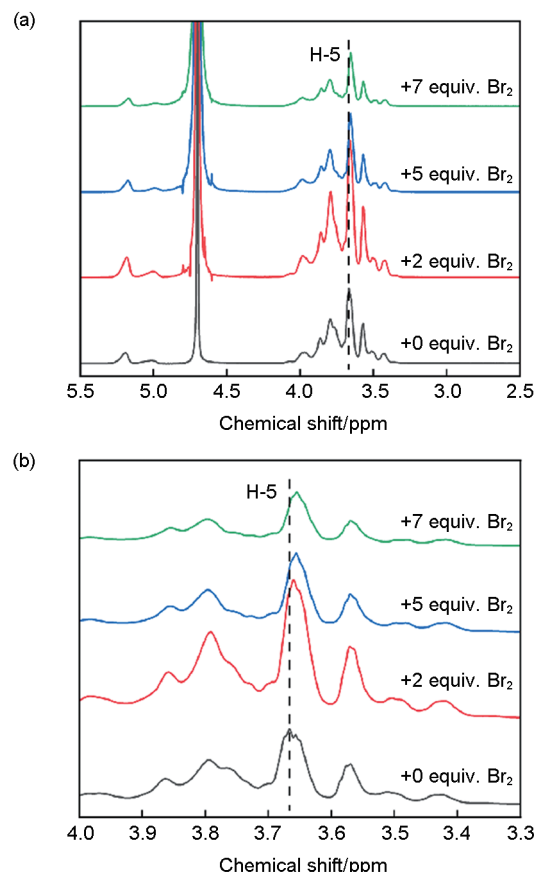


图2 (a) 不同比例Br₂与HE-β-CD包含后的核磁共振氢谱(D₂O); (b) H-5的化学位移变化

Fig. 2 (a) ¹H NMR spectrum (D₂O) of HE-β-CD with different proportions of Br₂ added; (b) Chemical shift change of H-5

2.2 溴物种跨膜穿梭研究

为了探究环糊精作为溴捕获剂的包合效果,本研究通过间接碘量法测试了接受侧溴物种的浓度,从图3可以得出,当电解液中无络合剂存在时,溴及聚溴阴离子的跨膜穿梭效应十分明显。当运行时间为120 min时,接受侧的溴浓度即可达到9.05 mmol/L[图3(c)]。而当电解液中添加环糊精溴捕获剂时,溴物种的跨膜穿梭效应得到明显抑制。即便在运行300 min后,接受侧的溴浓度也仅为8.99 mmol/L。此时无络合剂时接受侧溴浓度已经高达21.47 mmol/L。最后,通过Fick定律对跨膜穿梭系数进行量化,拟

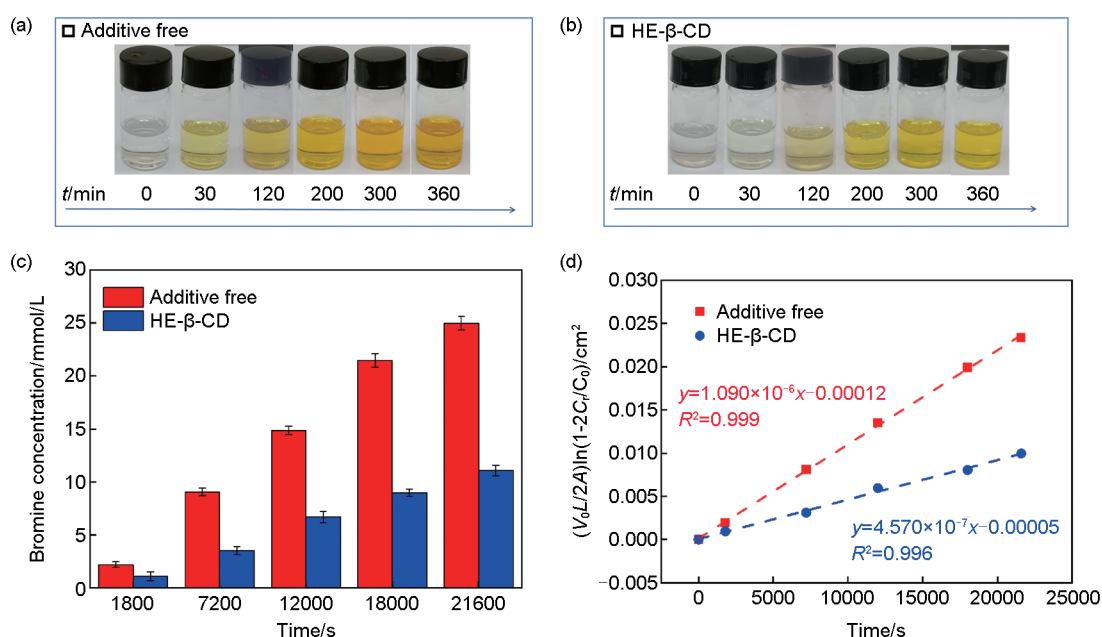


图3 (a) 不含 HE-β-CD 时的电解液; (b) 含 HE-β-CD 捕获剂的电解液; (c) 接受侧溴物种浓度与时间的关系; (d) 溴物种跨膜穿梭率 (不含 HE-β-CD 和含 HE-β-CD 捕获剂)

Fig. 3 (a) Electrolyte of additive free; (b) Electrolyte containing HE-β-CD; (c) Relationship of bromine concentration and time on the receiving side; (d) Bromine species transmembrane permeability (additive free and with HE-β-CD capturing agent)

合结果如图 3(d) 所示。当电解液中无络合剂存在时, 溴的跨膜穿梭速率为 $1.090 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; 而加入环糊精捕获剂后, 溴的跨膜穿梭率减小为 $4.570 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 减小了约 58%。以上结果说明 HE-β-CD 与聚溴阴离子形成包合结构后, 可以有效减缓溴物种的跨膜穿梭。

2.3 电化学行为表征

在验证 HE-β-CD 对抑制溴物种跨膜穿梭过程的有效性后, 进一步探究其抑制跨膜穿梭的机制。首先通过循环伏安法研究了 HE-β-CD 溴捕获剂加入电解液前后对 Br_2/Br^- 电化学行为的影响, 由图 4(b) 的循环伏安曲线可以看出, 对于实验组, 当电解液中加入环糊精以后, 氧化峰和还原峰电流都出现了非常明显的减小趋势。因为此时电解液中溴物种以聚溴阴离子 (Br_{2n+1}^-) 的形式存在, HE-β-CD 溴捕获剂分子与电解液中的 Br_{2n+1}^- 结合形成大体积包合物, 减慢了 Br_{2n+1}^- 的扩散, 峰电流明显减小, 这一结果与附图 S1 中的阻抗谱测试结果相吻合。相反, 当电解液中仅包含 ZnBr_2 时, 加入环糊精以后, 其氧化峰与还原峰电流减小不明显, 说明环糊精的疏水空腔与 Br^- 离子之间没有形成明显的包合作用, 对 Br^- 离子氧化还原过程的影响不明显。

为了进一步研究环糊精捕获剂对聚溴阴离子扩散行为的影响, 通过不同扫速下的循环伏安测试, 得到不同扫速下的峰值电流与扫速的平方根的线性关系, 进一步量化得到扩散系数, 分别拟合了氧化过程和还原过程, 如图 5 所示。通过 Randles-Sevcik 方程计算电解液中溴物种的扩散系数, 当电解液中存在 HE-β-CD 捕获剂时, 还原态 Br^- 与 Br_3^- 的扩散系数分别为 $1.091 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $2.090 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 可以观察到, 聚溴阴离子与环糊精相互作用后形成的包合物体积较大, 导致电解液中 Br_3^- 表现出较低的表现扩散系数。

2.4 基于 HE-β-CD 捕获剂的锌溴液流电池性能研究

为了进一步考察 HE-β-CD 溴捕获剂在锌溴液流电池中的影响, 首先对 HE-β-CD 溴捕获剂的添加浓度进行优化, 以明确络合能力随浓度的变化规律。电池的测试条件设定为: 电流密度 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 充电至 20% SOC, 充电截止容量为 $32.2 \text{ Ah}/\text{L}$ 。由图 6 可以看出, 不加捕获剂时电池的库仑效率仅为 84.1%, 放电容量仅为 $27.1 \text{ Ah}/\text{L}$, 随着循环进行, 溴物种的跨膜穿梭导致电池库仑效率逐渐下降。随着 HE-β-CD 溴捕获剂的加入, 聚溴阴离子的跨膜

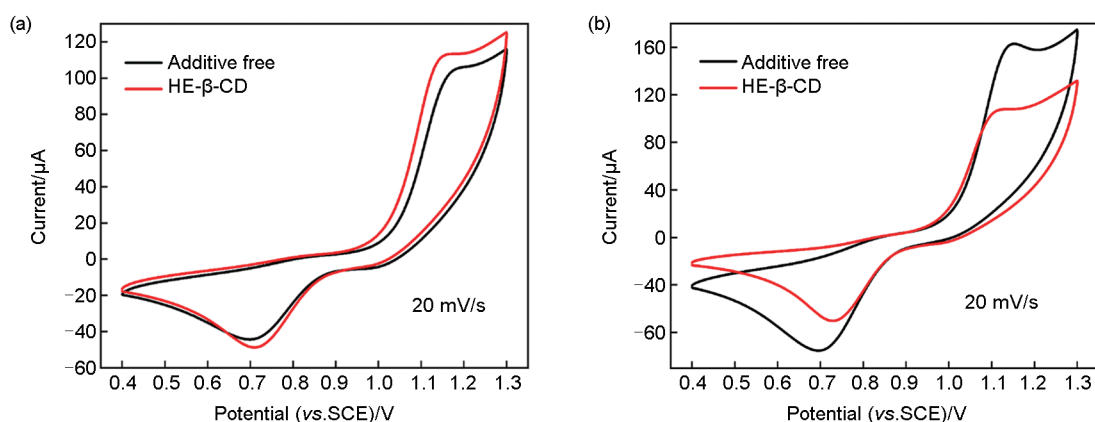


图4 (a) 对照组(电解液组成为4.0 mmol/L ZnBr_2)和实验组(电解液组成为4.0 mmol/L ZnBr_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD)的循环伏安图曲线; (b) 对照组(电解液组成为4.0 mmol/L ZnBr_2 +4.0 mmol/L Br_2)和实验组(电解液组成为4.0 mmol/L ZnBr_2 +4.0 mmol/L Br_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD)的循环伏安图曲线, 支持电解质均为1.0 mol/L 氯化钾

Fig. 4 (a) Cyclic voltammetry curves of the control group (4.0 mmol/L ZnBr_2) and the experimental group (4.0 mmol/L ZnBr_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD); (b) Cyclic voltammetry curves of the control group (4.0 mmol/L ZnBr_2 +4.0 mmol/L Br_2) and the experimental group (4.0 mmol/L ZnBr_2 +4.0 mmol/L Br_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD), supported electrolytes of 1.0 mol/L potassium chloride

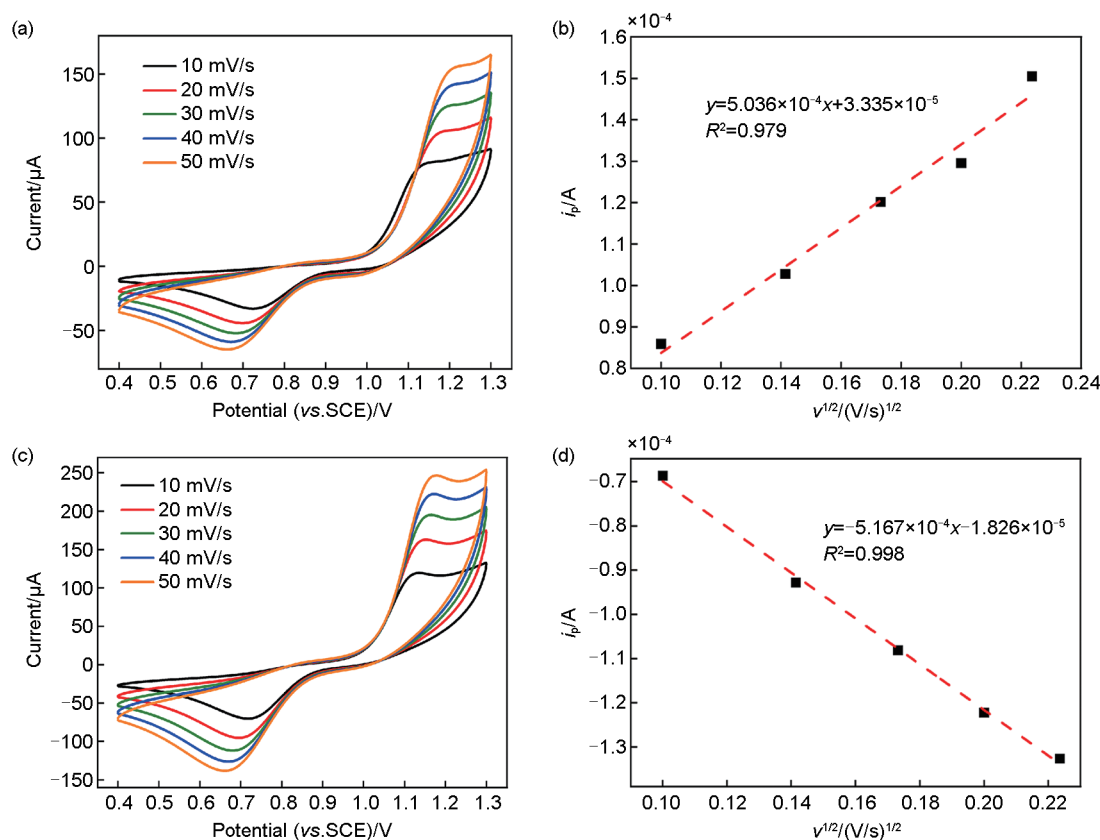


图5 (a) 实验组1 (4.0 mmol/L ZnBr_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD+1.0 mol/L KCl)的循环伏安曲线; (b) 氧化电流峰值 (i_p)与扫描速率平方根 ($v^{1/2}$)的线性拟合关系; (c) 实验组2 (4.0 mmol/L ZnBr_2 +4.0 mmol/L Br_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD+1.0 mol/L KCl)的循环伏安曲线; (d) 还原电流峰值 (i_p)与 $v^{1/2}$ 的线性拟合关系

Fig. 5 (a) Cyclic voltammetry curves of experimental group 1 (4.0 mmol/L ZnBr_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD+1.0 mol/L KCl); (b) Linear fitting relationship between the peak oxidation current (i_p) and the square root of the scan rate ($v^{1/2}$); (c) Cyclic voltammetry curves of experimental group 2 (4.0 mmol/L ZnBr_2 +4.0 mmol/L Br_2 +0.4 mmol/L HE- β -CD+1.0 mol/L KCl); (d) Linear fitting relationship between peak reduction current (i_p) and $v^{1/2}$

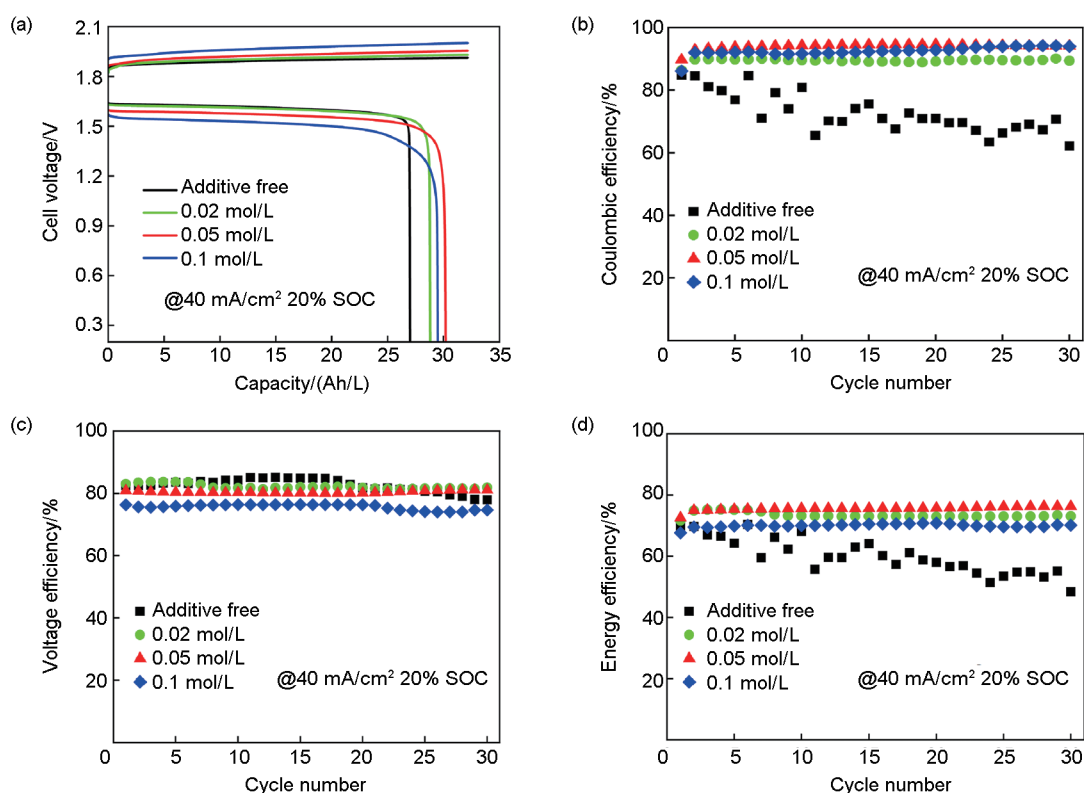


图6 30圈下对照组（电解液组成为3.0 mol/L ZnBr₂+2.0 mol/L KBr）和实验组（电解液组成为3.0 mol/L ZnBr₂+2.0 mol/L KBr+(0.02~0.10 mol/L) HE-β-CD）的液流电池性能：(a) 首圈充放电曲线；(b) 库仑效率；(c) 电压效率；(d) 能量效率

Fig. 6 Flow battery performance of the control group (electrolyte composition is 3.0 mol/L ZnBr₂+2.0 mol/L KBr) and experimental group (electrolyte composition is 3.0 mol/L ZnBr₂+2.0 mol/L KBr+(0.02—0.10) mol/L HE-β-CD) at 30 cycles; (a) First cycle charge and discharge curves; (b) Coulombic efficiency; (c) Voltage efficiency; (d) Energy efficiency

穿梭得到控制，电池的库仑效率逐渐提升。当HE-β-CD溴捕获剂的浓度为0.05 mol/L时，所制备电池的库仑效率可以达到94.5%，此时的放电容量为30.4 Ah/L。然而，继续增加捕获剂浓度至0.10 mol/L后，库仑效率未进一步改善（91.6%），较高的捕获剂浓度导致电解液黏度变大，电池的电压效率和能量效率明显下降，其能量效率从0.05 mol/L时的76.3%下降到0.10 mol/L时的69.8%。

由于电解液中溴物种的存在形式与电池运行的SOC密切相关，因此考察了不同SOC时的锌溴液流电池性能，电解液中HE-β-CD的浓度为0.05 mol/L（图7）。图7(a)为电池的充放电曲线，测试结果表明不同SOC下电池的极化未出现明显增加的现象。这说明电池在不同SOC时均可以保持较高的电压效率，不会由于分相造成电池极化增加。从图7(b)的测试结果可以看出，电池的库仑效率从10% SOC到40% SOC出现了下降的趋势，从96.08%下降到78.8%。随着SOC的增加，电解液中Br₂的

浓度增加，电解液仍然保持均相（附图S2）。因此，库仑效率的下降主要是由于电池在更高容量下运行时需要更长的充放电时间，使得溴物种的跨膜穿梭时间增加，容量损失更为严重。

接下来考察了锌溴液流电池的倍率性能，测试电解液中添加0.05 mol/L HE-β-CD和未添加溴捕获剂，电流密度为2~80 mA/cm²，每个电流密度进行5个充放电循环，测试结果如图8和附图S3所示。结果表明，工作电流的增加会导致欧姆极化损失增加，从而导致放电电压的持续下降，使得电池的电压效率出现下降；添加环糊精以后，电池电压效率由20 mA/cm²时的88.9%下降到80 mA/cm²时的66.3%，与无添加剂时的电池表现出相似的变化趋势，说明添加剂未明显阻碍电极反应动力学。而工作电流的增加缩短了充放电时间，减少了溴物种跨膜穿梭的时间，从而导致电池放电容量的增加；无添加剂时，电池库仑效率由20 mA/cm²时的64.1%提升到80 mA/cm²时的86.4%，添加HE-β

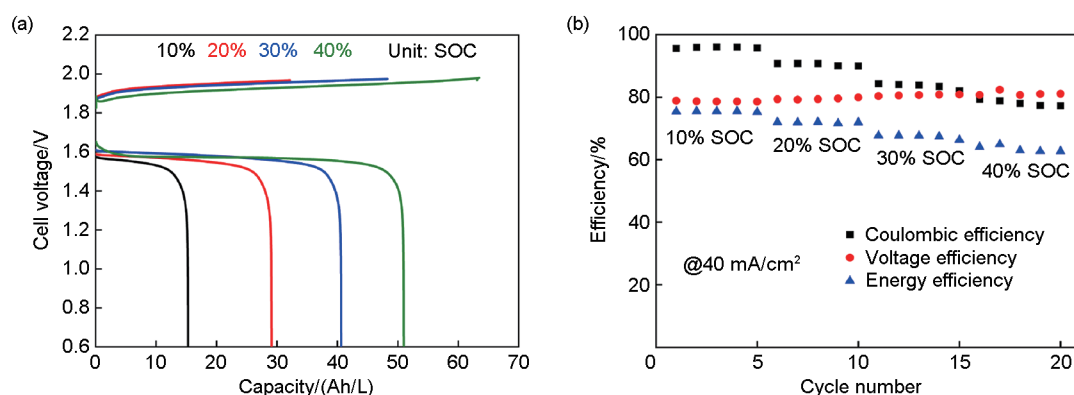


图7 不同SOC的液流电池性能 (HE- β -CD 浓度为 0.05 mol/L, 电流密度为 40 mA/cm²): (a) 充放电曲线; (b) 5圈充放电循环效率 (库仑效率; 电压效率; 能量效率)

Fig. 7 Flow battery performance of different SOC (the concentration of complexing agent HE- β -CD is 0.05 mol/L, the current density is 40 mA/cm²): (a) Charge and discharge curves; (b) Five-cycles charge-discharge efficiency (coulombic efficiency; voltage efficiency; energy efficiency)

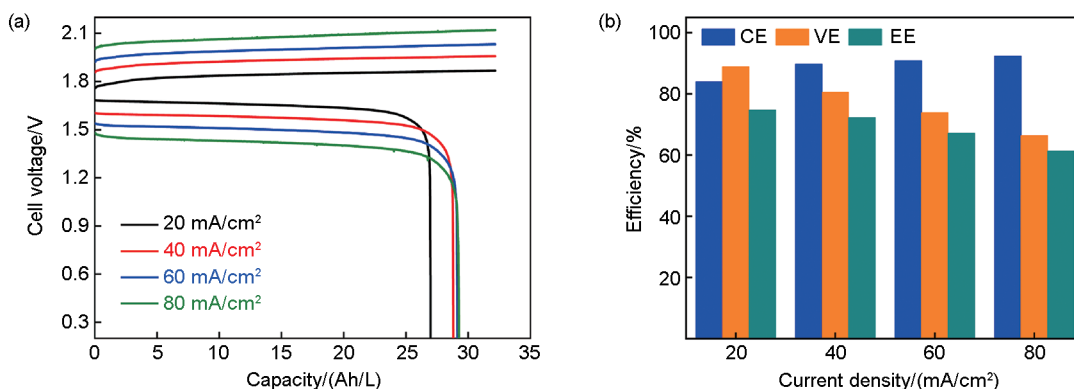


图8 在 20% SOC 运行时液流电池倍率性能 (0.05 mol/L HE- β -CD): (a) 不同电流密度下的恒电流充放电曲线; (b) 记录的效率值 (库仑效率: CE; 电压效率: VE; 能量效率: EE)

Fig. 8 Rate performance of flow battery with 20% SOC (0.05 mol/L HE- β -CD): (a) Constant current charge-discharge curves at different current densities; (b) Recorded efficiency values (Coulombic efficiency: CE; Voltage Efficiency: VE; Energy efficiency: EE)

-CD后, 电池的库仑效率由 20 mA/cm²时的 83.9% 提升到 80 mA/cm²时的 92.4%, 电池库仑效率的提升表明 HE- β -CD 有效抑制了溴穿梭。

最后, 测试了 40 mA/cm² 电流密度下充电至 20% SOC 时的锌溴液流电池长循环稳定性, 电解液中添加 0.05 mol/L HE- β -CD 溴捕获剂, 测试结果如图 9 所示。结果表明, 300 圈的充放电循环中, 加入 0.05 mol/L HE- β -CD 溴捕获剂的锌溴液流电池可以实现高放电容量 (30.5 Ah/L) 和较高库仑效率 [接近 94.5%, 图 9(b)], 并且 300 圈的容量保持率为 96.3%, 而未加络合剂的体系, 循环 35 圈就出现严重的容量衰减, 35 圈的容量保持率仅为 70.5% [图 9(d)]。另外, 添加 HE- β -CD 溴捕获剂的电池能量效率在 300 圈循环后没有明显下降。综

上, 电解液中添加 HE- β -CD 溴捕获剂以后, 得益于环糊精疏水空腔的包合作用以及包合物的大体积效应, 使得溴物种的跨膜穿梭减小, 电池展现出优异的循环性能, 在 300 圈内电池库仑效率以及能量效率没有明显下降。

3 结 论

本工作针对锌溴液流电池正极侧溴单质及聚溴阴离子跨膜穿梭的问题, 通过添加具有疏水空腔的环糊精对正极侧的溴物种进行管控, 创制了低跨膜穿梭率溴电解液, 制备了高容量锌溴液流电池。首先, 环糊精的疏水空腔可以对聚溴阴离子进行包合作用, 形成的大体积包合物减慢了聚溴阴离子的扩散过程, 有效抑制了跨膜穿梭过程; 其次, 环糊精

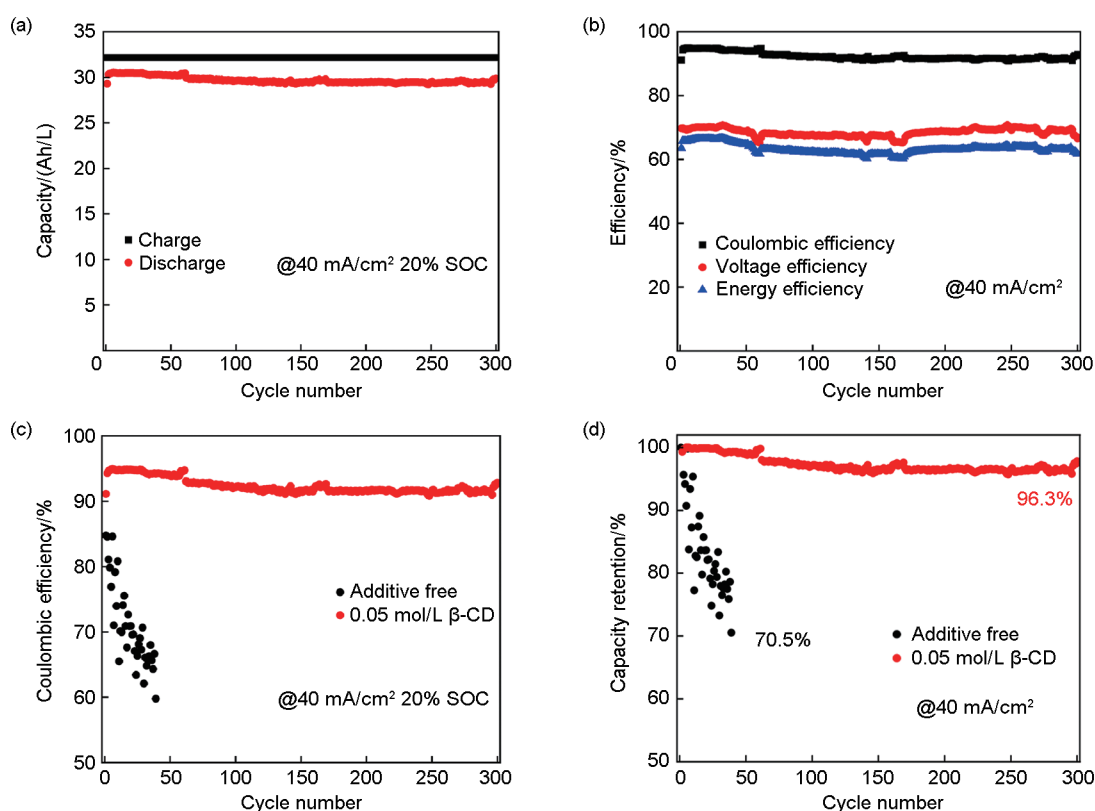


图9 (a) 充放电容量; (b) 充放电循环记录的效率值(库仑效率、能量效率和电压效率); 添加HE-β-CD前后电池的: (c) 库仑效率; (d) 容量保持率

Fig. 9 (a) Charge and discharge capacity; (b) Efficiency values recorded during charge and discharge cycles (coulombic efficiency, energy efficiency and voltage efficiency); (c) Coulombic efficiency; (d) Capacity retention rate

外腔特有的亲水基团,使其与聚溴阴离子相互作用而不容易分相,形成均相电解液,减少油相离子聚集对多孔电极的堵塞;最后,基于0.05 mol/L HE-β-CD络合剂所制备的锌溴液流电池在20% SOC时放电容量达到30.4 Ah/L,库仑效率达到94.5%,且展现出优异的循环稳定性,300圈的容量保持率为96.3%。

本工作提出的HE-β-CD溴管理策略兼具经济性与规模化潜力:其添加量低、成本可控,且与现有电池工艺高度兼容,无需结构改造即可实现均相电解液,降低运维成本。但是,这一策略仍需在大尺寸电池、高电流密度及真实工况下进一步验证其稳定性。通过分子结构优化、包合动力学调控等进一步对其包合机理进行探讨,为高容量、高稳定性锌溴液流电池的开发提供有价值的参考。

参考文献

[1] 胡睿聪. 基于大数据的电力系统负荷预测与调度优化研究[J]. 电气

技术与经济, 2025(12): 243-246. DOI: 10.3969/j.issn.1673-8845. 2025.12.069.

HU R C. Research on power system load forecasting and dispatching optimization based on big data[J]. Electrical Equipment and Economy, 2025(12): 243-246. DOI:10.3969/j.issn.1673-8845.2025.12.069.

[2] 王东, 刘煥, 杨聪, 等. 基于智能大数据分析的新型电力系统网架结构优化实践研究[J]. 科技与创新, 2025(21): 76-78. DOI:10.15913/j.cnki.kjycx.2025.21.022.

WANG D, LIU H, YANG C, et al. Practical research on optimization of new power system grid structure based on intelligent big data analysis[J]. Science and Technology & Innovation, 2025(21): 76-78. DOI: 10.15913/j.cnki.kjycx. 2025. 21.022.

[3] MAHLIA T M I, SAKTISAHDAN T J, JANNIFAR A, et al. A review of available methods and development on energy storage; technology update[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 33: 532-545. DOI:10.1016/j.rser.2014.01.068.

[4] 郑琼, 江丽霞, 徐玉杰, 等. 碳达峰、碳中和背景下储能技术研究进展与发展建议[J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(4): 529-540. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.20220311001.

ZHENG Q, JIANG L X, XU Y J, et al. Research progress and

- development suggestions of energy storage technology under background of carbon peak and carbon neutrality[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(4): 529-540. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.20220311001.
- [5] ZHANG F, ZHAO P C, NIU M, et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(33): 14535-14552. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.293.
- [6] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3577-3613. DOI: 10.1021/cr100290v.
- [7] BADWAL S P S, GIDDEY S S, MUNNINGS C, et al. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies[J]. Frontiers in Chemistry, 2014, 2: 79. DOI: 10.3389/fchem.2014. 00079.
- [8] 李先锋, 张洪章, 郑琼, 等. 能源革命中的电化学储能技术[J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 443-449. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045. 2019.04.009.
- LI X F, ZHANG H Z, ZHENG Q, et al. Electrochemical energy storage technology in energy revolution[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 443-449. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.009.
- [9] ZHAO Z M, LIU X H, ZHANG M Q, et al. Development of flow battery technologies using the principles of sustainable chemistry [J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(17): 6031-6074. DOI: 10.1039/d2cs00765g.
- [10] XIANG H X, TAN A D, PIAO J H, et al. Efficient nitrogen-doped carbon for zinc-bromine flow battery[J]. Small, 2019, 15(24): 1901848. DOI: 10.1002/sml.201901848.
- [11] JIN C X, LEI H Y, LIU M Y, et al. Low-dimensional nitrogen-doped carbon for Br_2/Br^- redox reaction in zinc-bromine flow battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122606. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122606.
- [12] TANG L Y, LU W J, ZHANG H M, et al. Progress and perspective of the cathode materials towards bromine-based flow batteries[J]. Energy Material Advances, 2022, 2022: 2022/9850712. DOI: 10.34133/2022/9850712.
- [13] WANG C H, LAI Q Z, XU P C, et al. Cage-like porous carbon with superhigh activity and Br_2 -complex-entrapping capability for bromine-based flow batteries[J]. Advanced Materials, 2017, 29(22): 1605815. DOI: 10.1002/adma.201605815.
- [14] TANG L Y, LIAO C Y, LI T Y, et al. *In situ* vertically aligned MoS_2 arrays electrodes for complexing agent-free bromine-based flow batteries with high power density and long lifespan[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(1): 2303282. DOI: 10.1002/aenm. 202303282.
- [15] 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[J]. Journal of Power Sources, 2022, 547: 232007. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232007.
- [16] TANG L Y, LI T Y, LU W J, et al. Reversible solid bromine complexation into $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene carriers: A highly active electrode for bromine-based flow batteries with ultralow self-discharge[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(9): 3136-3145. DOI: 10.1039/d4ee00580e.
- [17] YOO S J, EVANKO B, WANG X F, et al. Fundamentally addressing bromine storage through reversible solid-state confinement in porous carbon electrodes: Design of a high-performance dual-redox electrochemical capacitor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(29): 9985-9993. DOI: 10.1021/jacs.7b04603.
- [18] XU P C, LI T Y, ZHENG Q, et al. A low-cost bromine-fixed additive enables a high capacity retention zinc-bromine batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 65: 89-93. DOI: 10.1016/j.jechem.2021.05.036.
- [19] YANG J H, YANG H S, RA H W, et al. Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 294-297. DOI: 10.1016/j.jpowsour. 2014.10.208.
- [20] XIONG Q H, HUANG M B, REN T L, et al. Homogeneous complexation strategy to manage bromine for high-capacity zinc-bromine flow battery[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(10): 2403347. DOI: 10.1002/aenm.202403347.
- [21] CRINI G. Review: A history of cyclodextrins[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 10940-10975. DOI: 10.1021/cr500081p.
- [22] ZHAO K, FAN G L, LIU J D, et al. Boosting the kinetics and stability of Zn anodes in aqueous electrolytes with supramolecular cyclodextrin additives[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(25): 11129-11137. DOI: 10.1021/jacs.2c00551.
- [23] LU T, CHEN Q X. Simple, efficient, and universal energy decomposition analysis method based on dispersion-corrected density functional theory[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2023, 127(33): 7023-7035. DOI: 10.1021/acs.jpca.3c04374.
- [24] YANAI T, TEW D P, HANDY N C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 393(1/2/3): 51-57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.

附录

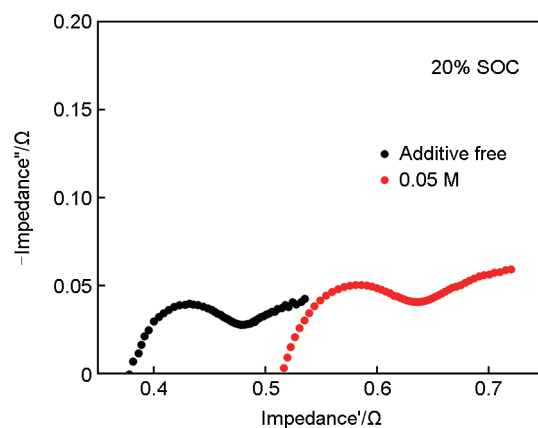


图 S1 未添加和 0.05 mol/L HE-β-CD 溴捕获剂的电池电化学阻抗谱

Fig. S1 Electrochemical impedance spectra of batteries without and with 0.05 mol/L HE-β-CD as a bromine capturing agent

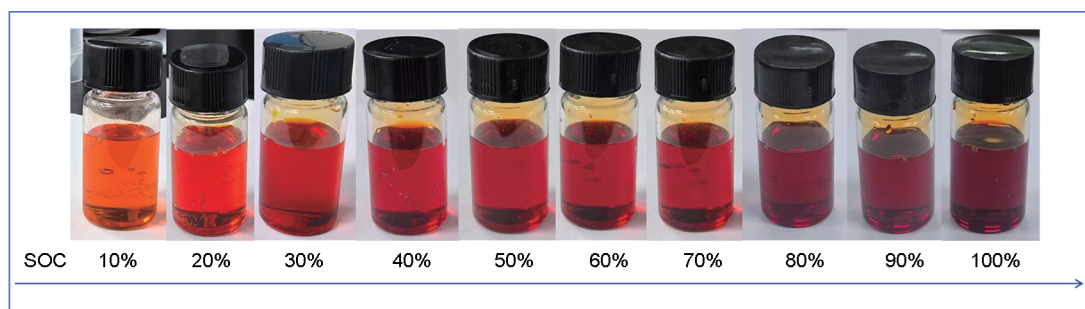


图 S2 充电至 10% 到 100% SOC 情况下的电解液 (0.05 mol/L HE-β-CD 添加剂) 状态

Fig. S2 Electrolyte state with 0.05 mol/L HE-β-CD additive at charge states from 10% to 100% SOC

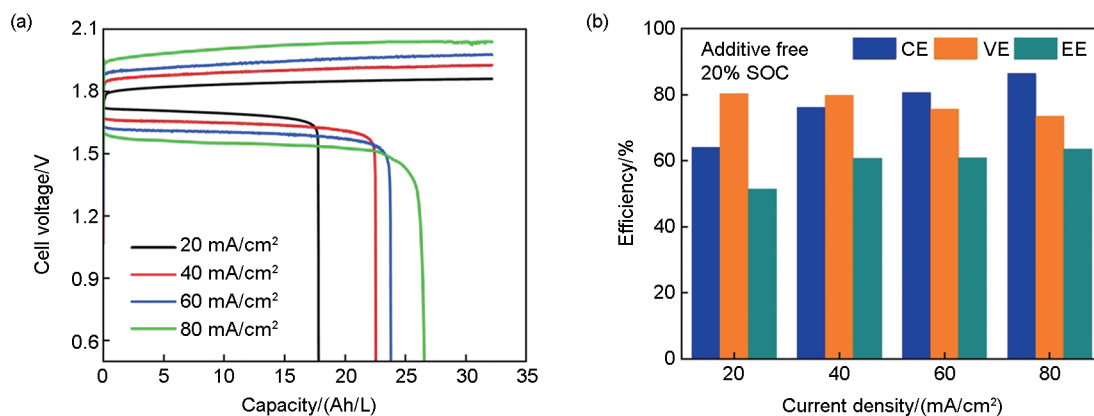


图 S3 无添加剂情况下, 在 20% SOC 运行时液流电池倍率性能: (a) 不同电流密度下的恒电流充放电曲线; (b) 记录的效率值 (库仑效率: CE; 电压效率: VE; 能量效率: EE)

Fig. S3 Rate performance of flow battery with 20% SOC without additive: (a) Constant current charge-discharge curves at different current densities; (b) Recorded efficiency values (Coulombic efficiency: CE; Voltage Efficiency: VE; Energy efficiency: EE)