

综述

# 全钒液流电池电极材料关键问题及应对策略

蔡家辉<sup>1</sup>, 朱凯<sup>1\*</sup>, 赖勤志<sup>2\*</sup>

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150006; 2. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 全钒液流电池 (VRFB) 凭借寿命长、安全、环保以及容量规模可扩展等特性, 成为未来极具前途的大规模储能系统之一。电极作为 VRFB 核心部件, 对电池能量效率具有重大影响。但电极催化面积不足、催化活性低、长循环过程中老化损耗、存在的副反应——析氢反应 (HER) 等阻碍了 VRFB 的进一步商业化。电极老化和 HER 会减少 VRFB 的使用寿命, 降低 VRFB 的性能。对于电极老化以及 HER 问题缺少可靠的应对策略, 亟需对已有的研究成果进行归纳总结。该文首先综述了提高电极催化面积及催化活性的改性策略; 然后, 详细讨论了电极老化特征、老化监测方法、HER 的影响因素及 HER 先进的表征技术; 最后, 结合研究现状, 为 VRFB 电极材料未来的发展提出了切实可行的建议: 加固碳纤维以及增强电极中  $sp^2$  碳稳定性将是延缓电极老化的重要策略, 金属和金属氧化物催化剂以及更均匀的电极材料则具有抑制 HER 的巨大潜力。

**关键词:** 全钒液流电池; 电极材料; 大规模储能; 电极老化; 析氢反应

**中图分类号:** TM911; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 11-2380-12

## Key issues and corresponding strategies of electrode for vanadium redox flow battery

CAI Jiahui<sup>1</sup>, ZHU Kai<sup>1\*</sup>, LAI Qinzi<sup>2\*</sup>

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150006, Heilongjiang, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

**Abstract:** Vanadium redox flow battery (VRFB) is regarded as one of the most promising massive electricity storage systems due to its long cyclic life, good safety, environmental friendly structure and flexible design. As one of the core components in VRFB, the electrode has a significant impact on the energy efficiency of the battery. However, the inherent shortcomings of the electrode, including insufficient catalytic area, poor catalytic activity, electrode aging, side reaction hydrogen evolution reaction (HER) and so on, have hindered the further commercial application of VRFB, with electrode aging and HER reducing the lifespan of VRFBs and degrading their performance. There is a lack of reliable strategies to address these issues, necessitating a comprehensive summary on existing research findings. Herein, the strategies for enhancing electrode catalytic area and catalytic activity were reviewed. The characteristics of electrode aging, methods for monitoring electrode aging, factors influencing HER, and advanced characterization techniques for HER were then thoroughly discussed. Finally, practical and feasible suggestions for the future development of VRFB electrode materials were proposed based on the current research status, with the reinforcement of carbon fiber and the enhancement of  $sp^2$  carbon stability within electrodes being the key strategies for retarding electrode aging, while metal and metal oxides, as well as more uniform electrode materials, holding great potential in HER suppression.

**Key words:** vanadium redox flow batteries; electrode materials; massive electricity storage; electrode aging; hydrogen evolution reaction

收稿日期: 2024-11-05; 定用日期: 2024-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240836

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22179019)

作者简介: 蔡家辉 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: caijh@hrbeu.edu.cn. 联系人: 朱凯 (1988—), 男, 博士, 教授, E-mail: kzhu@hrbeu.edu.cn; 赖勤志 (1981—), 男, 博士, 副教授, E-mail: qinzi1226@163.com.

能源供应充足是当今人类社会正常运转的必要前提, 关乎国家的安全稳定。在环保理念日益深入人心的当下, 充分开发利用风能、太阳能等绿色能源成为社会各界瞩目的焦点<sup>[1]</sup>。然而, 此类能源易受自然环境和地理条件的影响, 在时间和空间上分布不均且难以准确预测, 若直接并入电网, 会给电网安全稳定运行带来巨大的隐患<sup>[2]</sup>。不断发展的储能系统恰是开启可再生能源这一巨大能量宝库的关键钥匙。全钒液流电池 (VRFB) 以其安全不易爆、超长循环寿命、环境友好、装配灵活、响应速度快等独特优势, 在众多储能电池中崭露头角, 在大规模储能市场中的份额不断增加<sup>[3]</sup>。

作为 VRFB 关键组成部分, 电极虽不直接参与反应, 却在各价态钒离子氧化还原反应过程中起到重要的催化作用。电极的物理化学性质决定电池能量效率 (EE), 直接影响电池性能, 1% EE 的差异在大规模储能中便代表着巨大的能量差异, 同时电极也影响充放电过程中各类副反应的强弱<sup>[4]</sup>。因此, 生产先进的电池正负极材料是国内外研究的焦点。

VRFB 电解液的主要成分为各价态钒离子及高浓度硫酸 (通常 >3 mol/L), 强酸性电解液对电极的物理化学性质要求较高。电极材料应具备对  $V^{2+}/V^{3+}$ 、 $VO^{2+}/VO_2^+$  氧化还原电对的催化活性、在强

酸环境下保持化学稳定性、在电池运行的电化学窗口内保持电化学稳定以及具有优异的导电性<sup>[5]</sup>。石墨毡或碳毡电极因能满足以上的基本要求, 且成本远低于贵金属电极, 因此成为 VRFB 首选电极材料。但其具有催化面积不足、催化活性低、长循环过程存在老化损耗和析氢副反应 (HER) 等缺点, 阻碍了 VRFB 大规模的商业化应用, 因此, 具有巨大的提升潜力<sup>[5-6]</sup>。

针对电极催化面积不足和催化活性低的问题研究者已经做了大量的探索, 提出很多可行的方法; 与之相反, 对于电极老化以及 HER 的问题则缺乏系统性研究。此外, 大部分工作是对这两种现象产生机制的探究讨论, 仍缺少切实可行的应对策略。电极老化以及 HER 问题对 VRFB 的影响是不可忽视的: VRFB 电解液的理论寿命是无限的, 电极材料会在长循环过程中老化损耗, 致使电池性能全面衰退, 电极寿命无法与电解液寿命相匹配; 作为不可逆的、 $V^{2+}/V^{3+}$  的竞争性反应, HER 存在于整个充电过程中, 会导致正负极电解液荷电状态失衡、增加传质阻力、降低库仑效率、加剧电极老化。因此, 对电极老化和 HER 现阶段的研究成果进行归纳总结十分必要。本文将对 VRFB 电极材料现阶段主要存在的问题进行详细讨论, 如图 1 所示。

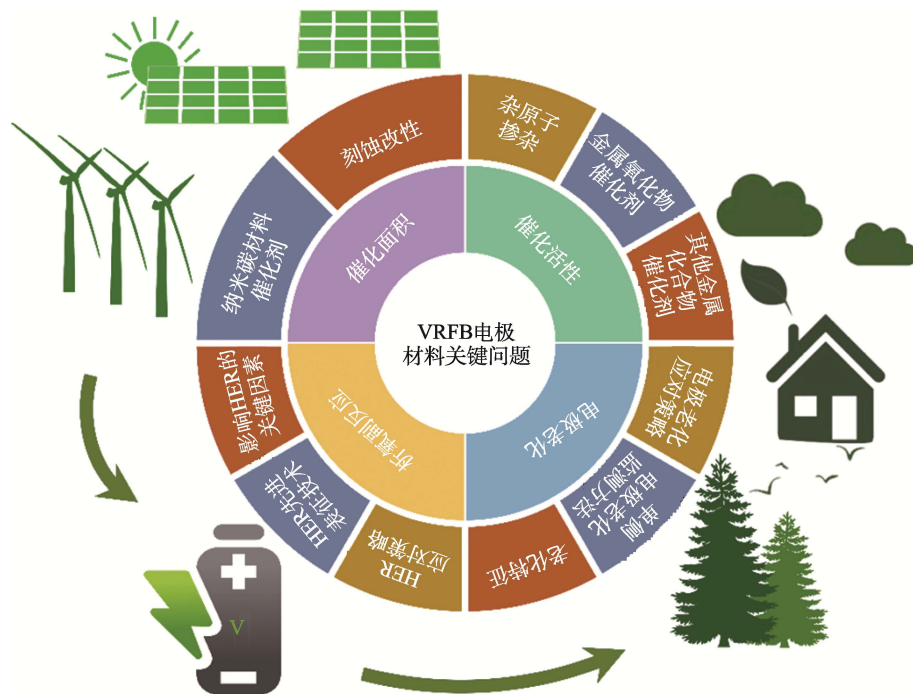


图 1 VRFB 电极材料现阶段存在的主要问题及改性策略概述图

Fig. 1 Overview map of main issues and modification strategies for VRFB electrode materials at the current stage

## 1 增大电极催化面积的改性策略

为降低传质阻力、减小浓差极化, 碳毡或石墨

毡碳纤维直径约为 10  $\mu\text{m}$ , 使得纤维之间的孔隙直径约为几十微米, 可提供充分的流体传输空间。然而, 高孔隙率和大孔径意味着碳纤维排布松散, 电

极比表面积较低,影响电极性能。为了给电化学反应提供充足的催化面积,电极厚度需达到 1~6 mm,致使电极材料欧姆电阻高达 1~5  $\Omega/\text{cm}^2$ ,不利于电池在高电流密度下工作。虽然减小碳纤维直径和孔径大小可有效提高碳毡或石墨毡的比表面积,但不可避免地增加了传质阻力<sup>[6-7]</sup>。因此,在不影响电解液传输的前提下,提高电极催化面积是非常重要的。常见的方法是引入具有大比表面积的碳类催化剂和刻蚀碳纤维。

### 1.1 引入纳米碳材料催化剂

纳米碳球拥有较大的比表面积和催化活性,是一种常用的催化材料。XING 等<sup>[8]</sup>以镍金属有机框架为模板、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为辅助材料,制备出内径几十纳米的中空多孔碳球。PVP 壳层可以在碳球炭化过程中抑制纳米颗粒聚集,保持碳球孔隙结构的完整性,从而使碳球具有更大的比表面积,保证空心球体内部空间得到有效利用。相比于实心碳球,中空多孔碳球得益于特有的空心结构,其内外表面都可作为钒离子氧化还原反应的场所,可增大电极催化面积。

与碳球相比,一维碳纳米管具有优越的空间可塑性和更优异的导电性。通常使用黏结剂将碳纳米管黏附到电极表面,然而在流动电解液不断地冲击下,催化剂会脱落失效<sup>[9]</sup>。如图 2a 所示,ZHANG 等<sup>[10]</sup>以 ZIF-67 金属有机框架作为前驱体和催化剂,利用三聚氰胺热解来提供碳源和氮源,实现氮掺杂碳纳米管(NCNT)在碳毡电极上均匀生长。首先,将热活化碳毡(T-CF)浸入 2-甲基咪唑和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液中,在室温下反应 6 h,制得负载 ZIF-67 阵列碳毡(ZIF-67@CF)。然后,将 ZIF-67@CF 在 Ar 气氛下热处理,得到含金属 Co 的负载氮掺杂碳纳米管碳毡(Co-NCNT@CF)。在该过程中,将三聚氰胺置于管式炉上游来提供碳源和氮源。最后,用硝酸处理 Co-NCNT@CF,除去表面的 Co 元素,制得负载氮掺杂碳纳米管碳毡(NCNT@CF)。如图 2b 所示,NCNT 直径约为几十纳米,并且相互连通,具有较大的比表面积。氮掺杂碳纳米管修饰的碳毡电极比表面积约为热处理碳毡电极的 10 倍,碳纳米管与碳纤维的结合力强,可在长循环过程中保持稳定。

二维碳材料氧化石墨烯(GO)具有优良的导电性和丰富的含氧基团,作为催化材料可以提高电极的亲水性和催化活性。然而,GO 表面光滑,对电极催化面积的提升有限。AN 等<sup>[11]</sup>以 NiO 为模板,在 GO 表面构筑碳框架,然后用硫酸溶解去除 NiO。与 GO 相比,石墨烯碳框架(GOTCF)比表面积提升 15 倍,并且含氧官能团损失不大,催化性能得到

有效的提升。在 400  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的高电流密度下,GOTCF 电极的 EE 为 60.9%,高于 GO 电极的 59.1% 以及原始石墨毡电极的 56.8%。

活性炭的原料价格低、制备工艺简单,是一种非常有潜力的碳材料催化剂。HUANG 等<sup>[12]</sup>以葱根为原料,通过两步炭化制备了骨架状活性炭催化剂。当第 2 步炭化温度为 800  $^\circ\text{C}$  时,所制备的活性炭催化剂比表面积达 2176.72  $\text{m}^2/\text{g}$ ,电极的催化面积显著提高,并且可使疏水的石墨毡变为超亲水材料,具有良好的催化性能。在 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下,相比于原始石墨毡电极,负载该催化剂电极的 EE 提高了 13.9%,放电容量提高了约 1 倍。

### 1.2 刻蚀改性

碳材料催化剂可有效增大电极催化面积,但在长循环过程中仍存在脱落失效的风险<sup>[9]</sup>,因此,尝试对电极自身碳纤维表面进行刻蚀,以增大电极催化面积。如图 2c 所示,JIANG 等<sup>[13]</sup>在 LiCl/KCl 熔盐体系中利用  $\text{NH}_3$  和  $\text{O}_2$  对石墨毡进行刻蚀, $\text{NH}_3$  和  $\text{O}_2$  分别是由加入体系中的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KClO}_3$  在高温下热解产生的。如图 2d 所示,使用此法可制得非常均匀的刻蚀表面,与原始石墨毡相比,刻蚀后的电极比表面积增大约 30 倍。

不同大小的孔结构具有不同的功能。ZHOU 等<sup>[14]</sup>利用 KOH 刻蚀碳纸,制备出双尺度多孔电极。该电极拥有两种尺度大小的孔,碳纤维之间约 10  $\mu\text{m}$  的大孔隙便于电解液传输流动,约 5 nm 的小孔缺陷遍布碳纤维表面,可作为反应活性位点。使用该电极的 VRFB 在 400  $\text{mA}/\text{cm}^2$  高电流密度下仍有 82% 的 EE。该工作展示了电极不同尺度微观结构组合的巨大潜力。

金属氧化物被广泛用作刻蚀工艺中的催化剂,如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[15]</sup>、 $\text{VO}_2$ <sup>[16]</sup>、 $\text{CuO}$ <sup>[17]</sup> 等。ZHOU 等<sup>[17]</sup>利用 CuO 对碳纤维(CF)进行催化刻蚀,在 CF 表面创建了多孔纳米层,其制备过程示意图如图 2e 所示。首先,将  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米颗粒均匀沉积在 CF 表面,得到  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CF}$ ;然后, $\text{Cu}(\text{OH})_2$  于 250  $^\circ\text{C}$  下进一步分解后制得 CuO 包覆的碳毡( $\text{CuO}/\text{CF}$ );最后,经过 600  $^\circ\text{C}$  碳热还原反应,得到 CF 表面形成分布均匀、孔径约 200 nm 微孔的纳米多孔碳毡(NCL/CF),其 SEM 图如图 2f 所示,相比于原始碳毡,NCL/CF 的比表面积增大约 13 倍。

使用金属氧化物催化刻蚀碳纤维后,需通过酸洗去除金属氧化物,以避免其溶于酸性电解液中引入杂质。因此,此法不可避免会产生含金属离子的酸废液。FANG 等<sup>[18]</sup>提出用水蒸气刻蚀碳纤维的方法,只需将电极置入纯水中浸泡 5 min,之后在  $\text{N}_2$  气氛中 1000  $^\circ\text{C}$  下热处理 90 min,即可制得布满纳

米孔的刻蚀电极。与原始电极相比, 经过水蒸气刻蚀后, 电极比表面积增大 14 倍。水蒸气高温刻蚀工艺不会产生废弃物, 是一种低成本、绿色环保提升电极催化面积的策略。

不同刻蚀方法可构建不同形貌的微观结构, 改变实验条件, 可对特定的形貌尺寸进行调整, 也能实现不同形貌、不同尺寸微观结构的搭配组合。这些对微观结构更为精细的调控将是刻蚀改性策略取得进一步突破的关键。此外, 通常要使用强腐蚀性

物质或高温处理方法达到刻蚀目的, 这些方法往往会引入含氧官能团, 在大幅增加比表面积的同时也改善了电极的亲水性和催化活性。由此可见, 刻蚀法是一种高效的改性策略。

然而, 无论是刻蚀改性还是直接引入碳纳米材料催化剂, 由于碳并不只是活性物质的反应活性位点, 大幅增大比表面积的同时, 促进了正负极侧溶液中副反应的发生。如何控制、减小这种不利影响, 是增大电极催化面积研究取得进展的关键。

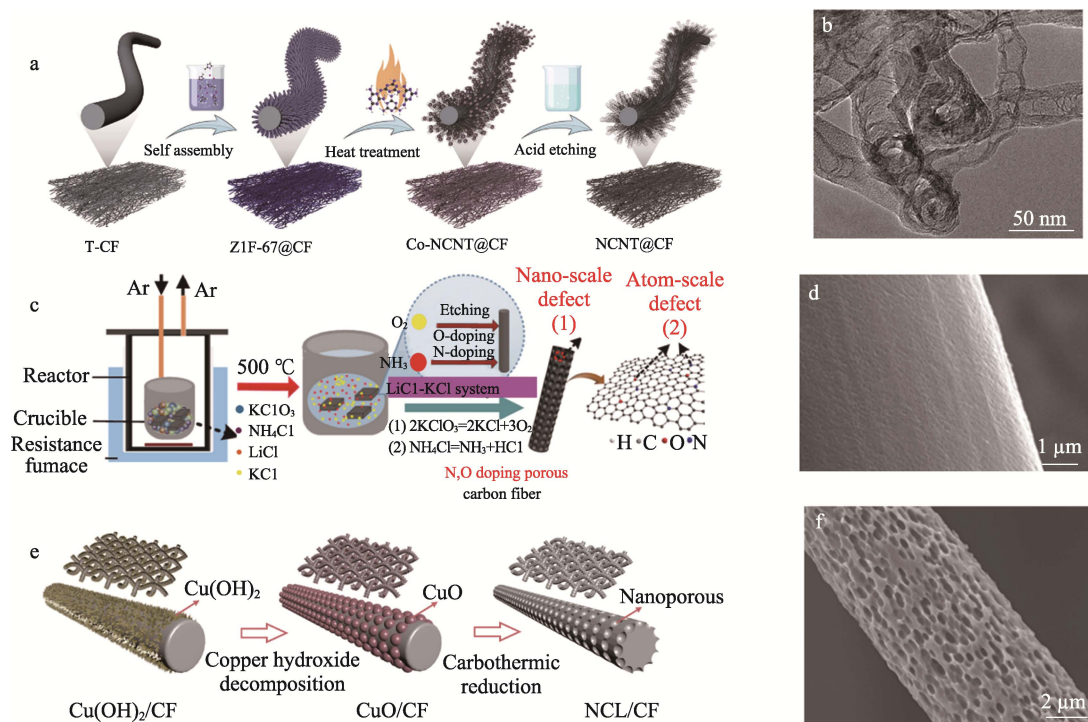


图 2 负载氮掺杂碳纳米管碳毡的制备过程示意图 (a) 及其 TEM 图 (b)<sup>[10]</sup>; 熔盐体系中氮氧共掺杂、超均匀蚀刻石墨毡的制备过程示意图 (c) 及其 SEM 图 (d)<sup>[13]</sup>; 纳米多孔碳毡电极的制备过程示意图 (e) 及其 SEM 图 (f)<sup>[17]</sup>  
 Fig. 2 Illustration of preparation procedure (a) and TEM image (b) of N-doped carbon nanotube-modified carbon felt<sup>[10]</sup>; Illustration of preparation procedure (c) and SEM image (d) of nitrogen-oxygen co-doped and ultra-homogeneously etched graphite felt in the molten salt system<sup>[13]</sup>; Illustration of fabrication process (e) and SEM image (f) of nanoporous carbon felt electrode<sup>[17]</sup>

## 2 提高电极催化活性的改性策略

提高功率密度可减小堆叠尺寸, 从而大大降低 VRFB 系统成本。提高功率密度需要 VRFB 在高电流密度下进行充放电。然而, 碳毡或石墨毡电极催化活性差、反应可逆性差, 致使高电流密度下反应极化过电位显著升高, VRFB 整体性能降低明显<sup>[19]</sup>。因此, 改善电极催化活性十分必要。

### 2.1 杂原子掺杂

杂原子掺杂可显著改善电极材料的亲水性, 还可提供额外的反应活性位点, 促进催化反应的进行。YUE 等<sup>[20]</sup>提出了碳纸电极表面羟基 (—OH) 官能团对  $V^{2+}/V^{3+}$ 、 $VO^{2+}/VO_2^+$  氧化还原电对的催化机制。以  $VO^{2+}/VO_2^+$  氧化还原反应为例, 如图 3a 所示, 在

氧化反应过程中, 首先碳毡表面 —OH 上的  $H^+$  与  $VO^{2+}$  进行离子交换, 进而  $VO^{2+}$  以氧原子为桥梁与电极建立连接; 随后, 反应物水分子中的 —OH 转移至  $VO^{2+}$  上, 紧接着一个电子沿着  $V-O-C$  键由  $VO^{2+}$  转移至电极上, 同时脱去一个  $H^+$ ,  $VO^{2+}$  被氧化为  $VO_2^+$ ; 最后,  $VO_2^+$  与  $H^+$  进行离子交换, 完成反应。还原反应过程与之相反。 $V^{2+}/V^{3+}$  的氧化还原反应过程与之类似, 如图 3b 所示。ZHANG 等<sup>[21]</sup>进一步完善了含氧官能团对负极电解液中  $V^{2+}/V^{3+}$  催化机理的研究。第一性原理计算表明, 含氧官能团极大地增强了电极对钒离子的吸附能力, 其中羧基 (—COOH) 的作用最为突出; 然而, 态密度分析表明, 含氧官能团也可以抑制  $V^{2+}/V^{3+}$  反应的电荷转移过程, 且 —COOH 的抑制作用最强。

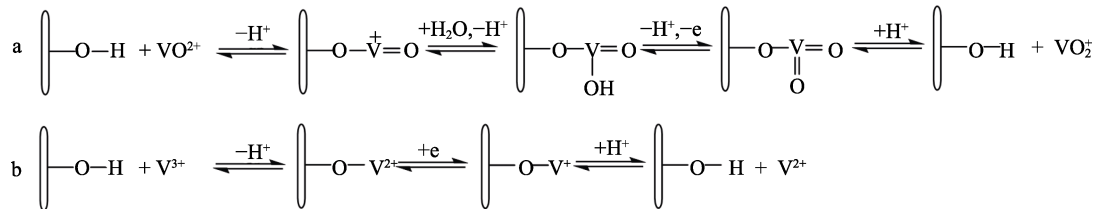


图 3 电极表面—OH 对  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  (a)、 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  (b) 氧化还原反应的催化机理示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of catalytic mechanism for  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  (a) and  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  (b) redox reaction by —OH on the surface of electrode<sup>[20]</sup>

因此,含氧官能团含量不可过高,ZHANG 等<sup>[21]</sup>利用臭氧加速碳毡在硫酸中的氧化,并通过控制氧化时间制备出含氧官能团含量不同的电极材料。氧化时间为 20 h 的碳毡性能最为优异,优于氧化时间为 40 h 的碳毡,很好地印证理论分析所得的结论。

氮(N)元素掺杂是 VRFB 中被广泛研究的一种电极改性策略。N 元素掺杂主要通过浸渍法以及热分解各类含 N 的碳氢化合物来实现。由于 N 原子电负性大于 C 原子,掺杂的 N 原子改变了附近 C 原子的电荷密度,加快钒离子电荷转移速率。此外,N 原子具有空轨道,更容易与钒离子结合,为反应提供更多的活性位点<sup>[22]</sup>。ABBAS 等<sup>[23]</sup>用  $\text{N}_2$  或  $\text{NH}_3$  等离子体处理石墨毡来引入含 N 官能团,制得的电极分别记为  $\text{N}_2\text{-GF}$ 、 $\text{NH}_3\text{-GF}$ 。 $\text{N}_2\text{-GF}$  和  $\text{NH}_3\text{-GF}$  表面含 N 官能团的种类及含量存在明显的差异: $\text{NH}_3\text{-GF}$  含有吡啶 N、吡咯 N 以及石墨 N,其中吡咯 N 占据主导地位; $\text{N}_2\text{-GF}$  也含有上述 3 种官能团,但吡咯 N 含量最少。值得注意的是, $\text{N}_2\text{-GF}$  含有额外的氧化 N 官能团,是  $\text{NH}_3\text{-GF}$  中所没有的。一系列电化学测试结果表明,吡咯 N 对  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  氧化还原反应起到很好的催化作用,与之相反,氧化 N 对  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  氧化还原反应有良好的催化作用。然而,由于碳毡或石墨毡电极具有复杂的形貌,在引入 N 元素的处理过程中不可避免地引起电化学活性表面积显著变化,导致无法准确确认 N 元素对反应的影响<sup>[24]</sup>。为排除这一干扰,de OLIVEIRA 等<sup>[25]</sup>制备了无金属的薄膜碳盘电极,该电极具有明确的几何形状和光滑形貌,进一步明确了含 N 官能团对于  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  氧化还原反应的促进作用。

多种掺杂元素之间存在相互作用及协同作用,因此可在电极材料中同时引入多种元素进行研究。KIM 等<sup>[26]</sup>将石墨毡浸渍在尿素和聚乙二醇的混合溶液中,随后进行高温氧化处理,获得了 N、O 共掺杂石墨毡。该改性电极中 N、O 元素含量较高且分布均匀,大幅减小电压损失,显著提高电池的电压效率和 EE。低成本的绿色材料生物质碳天然含有杂原子,且富含可调控的各层次孔隙,有利于加强电解质的流动传输,减小扩散阻力。CHEN 等<sup>[27]</sup>以竹

子为原料,通过选择性去除半纤维素和木质素,并经  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  等离子体处理,制备了多层次、孔隙丰富的 O、N 共掺杂碳毡电极材料。与单独引入 O 元素相比,O 和 N 邻位共掺杂生物质碳对  $\text{VO}^{2+}$  和  $\text{VO}_2^+$  的吸附能力分别提高了 50.93% 和 37.25%。此外,共掺杂还导致更大的不对称自旋,同时提高了电荷密度,从而激活  $\pi$  电子,加速钒离子氧化还原反应,展现出更高的催化活性。

杂原子掺杂能从多个方面提升电极性能,引入不同种类的元素、调控不同种类元素在电极上的分布排列方式以及控制各种元素的含量,以避免类似过多引入 O 元素所带来的抑制作用等更为精细的掺杂策略,均值得进一步深入探索。

## 2.2 金属氧化物催化剂

大多数金属氧化物催化剂是过渡金属氧化物,过渡金属氧化物中金属离子的 d 轨道未被完全填充,容易得失电子,具有较强的氧化还原性能,有利于反应的进行<sup>[28]</sup>。

$\text{TiO}_2$  是一种廉价的金属氧化物,具有优良的亲水性与耐腐蚀性。TANG 等<sup>[29]</sup>通过水热法和高温处理制备了负载  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  碳毡 ( $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-CF}$ ),其制备过程示意图如图 4a 所示。 $\text{Ti}_x\text{O}_y$  由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  组成, $\text{Ti}_4\text{O}_7$  的通式为  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,是一系列非化学计量的氧化钛总称。水热温度为 100 °C 时制得的  $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-CF}$  ( $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-CF-100}$ ) 性能最佳。通过相同的制备过程,在不加入碳毡的条件下,得到了  $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-100}$ 。如图 4b 所示, $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-100}$  的 XRD 谱图中出现锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 、金红石型  $\text{TiO}_2$  以及  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  的特征峰,证明  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  被成功合成。 $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-CF-100}$  的谱图中同时含有  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  和碳的衍射峰。 $\text{Ti}_4\text{O}_7$  具有优异的电导率,结合  $\text{TiO}_2$  对  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  优良的催化性能,负载  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  的碳毡在 260  $\text{mA}/\text{cm}^2$  电流密度下实现了 77.9% 的 EE。

沉积在碳纤维上的金属氧化物存在导电性差、容易团聚以及与电极结合差等问题,限制了自身的催化性能。金属有机框架(MOF)具有孔隙结构丰富、比表面积大、结构可调控等优点,可在简单的条件下转化为金属、金属氧化物或多孔碳材料。更重要的是,MOF 中金属与非金属元素排布规则,容

易制成均匀分布的产物<sup>[30]</sup>。JIANG 等<sup>[31]</sup>以 Sn-MOF 为前驱体, 通过水热后高温处理制备了 SnO<sub>2</sub> 原位改性石墨毡。MOF 作为前驱体的方法与原位生长策略联合应用, 使 SnO<sub>2</sub> 与碳纤维结合更牢固, 实现了超细 SnO<sub>2</sub> 纳米催化剂在电极表面的均匀分散, 大幅提高了 VRFB 的 EE 和循环稳定性。JIANG 等<sup>[32]</sup>用 Zr-MOF 纳米颗粒通过水热法对石墨毡进行改性, 并通过高温炭化处理, 使 Zr-MOF 转化为多孔纳米复合材料 ZrO<sub>2</sub>@C。ZrO<sub>2</sub>@C 纳米催化剂的比表面积大、排列规则、电导率高, 为氧化还原反应提供了充足的反应场所, 并且加快了反应电子转移过程。

UiO-66 是一种 MOF, 通常由 Zr 金属离子和对苯二甲酸或其衍生物通过配位键连接而成。ZHANG 等<sup>[33]</sup>以 ZrCl<sub>4</sub> 和 WCl<sub>6</sub> 为原料, 通过水热法制备了 W/Zr 双金属 MOF (W/Zr-UiO-66), 其制备过程示意图如图 4c 所示。由其 SEM 图和 EDS 元素分布图 (图 4d) 可以看出, 金属元素 W 和 Zr 均匀地分布在 W/Zr-UiO-66 中。在 W/Zr-UiO-66 的水热制备过程中加入三聚氰胺泡沫 (MF), 所得产物经 1000 °C 高温炭化后制得 W/Zr 双金属氧化物修饰的三聚氰胺泡沫电极 (W/ZrBO@C-1000)。DFT 计算表明, W/Zr 双金属氧化物对 V<sup>2+</sup> 和 VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 吸附能低于 Zr 单一金属氧化物。得益于前驱体中 W、Zr 位点的有序排列, 复合电极具有较大的比表面积、高的电导率和较强的催化活性。钙钛矿通式为 ABO<sub>3</sub>, 通常稀土或碱土金属阳离子占据 A 位, 过渡金属阳离子占据 B 位。相比于单一金属氧化物, 钙钛矿的电子结构可以通过非化学计量比设计、A 位和 B 位金属置换、晶体结构调节等方法灵活调整, 从而改善钙钛矿的表面化学性质和电导率<sup>[34]</sup>。JIANG 等<sup>[35]</sup>首先研究了 LaBO<sub>3</sub> (B=V、Cr、Mn) 钙钛矿对钒氧化还原反应的催化作用。B—O 键以及钙钛矿结构有效增强了材料对钒离子的吸附能力。此外, 钙钛矿为钒氧化还原反应提供更多的活性位点, 改善反应电子转移过程。

高熵金属氧化物作为高熵材料的一种, 是非常特殊的多金属氧化物, 含有 5 种或更多种等物质的量的金属元素具有单相结构。由于熵稳定效应, 这种氧化物具有高强度和稳定性<sup>[36]</sup>。通过改变其包含的金属元素种类, 还可对电化学特性进行调整<sup>[37]</sup>。XIAO 等<sup>[38]</sup>以硝酸盐为原料, 通过水热法再经高温处理制备了富含缺陷的高熵氧化物 (CoCrFeMnNi)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 以其作为正极催化剂, 在 200 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 该催化剂电极经 500 次充放电长循环过程后, 其 EE 仅衰减 3.07%, 展现出优良的稳定性。

目前, 所报道的单一金属氧化物虽然可用作催化剂, 但没有特定的形貌, 特定形貌毫无疑问会影

响催化剂性能。除此之外, 对于双金属氧化物或更多种金属氧化物、高熵金属氧化物的研究还较少。与之相对的, 不同搭配组合方式异常多; 已报道的单一金属氧化物可提供丰富的组合方案。多金属氧化物的催化潜能仍待充分发掘。

### 2.3 其他金属化合物催化剂

VRFB 电解液由于强酸特性, 会溶解多数金属氧化物, 且很多金属氧化物的导电性差。金属氮化物、碳化物等金属化合物相较于氧化物, 展现出更优异的导电性能以及化学与电化学耐腐蚀特性, 引起了人们的广泛关注。WEI 等<sup>[39]</sup>通过水热法使 TiO<sub>2</sub> 纳米线均匀地生长在石墨毡表面, 之后在高温下利用 NH<sub>3</sub> 使之氮化生成 TiN, 从而制得 TiN 纳米线阵列修饰的石墨毡电极, 该电极具有高催化活性和循环稳定性。致密的 TiN 纳米线直接连接在石墨毡纤维上, 且未使用高成本、易掩盖反应活性位点的 Nafion 黏结剂。将 TiN 纳米线阵列修饰的石墨毡电极应用于 VRFB 中, 在 300 mA/cm<sup>2</sup> 高电流密度下电解质利用率接近 74% 且 EE>77%, 相比没有催化剂的电池分别提高 43.3% 和 15.4%。WEI 等<sup>[40]</sup>首先将石墨毡浸泡在 TiCl<sub>4</sub> 溶液中, 取出、干燥后得到负载 TiO<sub>2</sub> 种子的石墨毡, 然后经高温碳热还原制备了 TiC 修饰的纳米多孔石墨毡, 并用作 VRFB 负极, 其制备过程示意图如图 4e 所示。由其 SEM 图 (图 4f) 可以看出, 直径约为 130 nm 的纳米孔以及 TiC 纳米催化剂均匀地分布在碳纤维表面。纳米孔大幅提高了电极的比表面积, TiC 具有优异的催化活性, 故使用该电极的 VRFB 在 300 mA/cm<sup>2</sup> 高电流密度下 EE 为 81%。

缺陷晶体与标准晶体相比具有固有的畸变能和特殊原子构型, 从而拥有独特的催化活性位点<sup>[41]</sup>。MoS<sub>2</sub> 由于其独特的结构和催化性能已被用作各种液流电池电极材料<sup>[42]</sup>。此外, 由于 Mo/S 原子在整体结构上的规则排列, MoS<sub>2</sub> 较易获得 S 空位缺陷<sup>[43]</sup>。ZHANG 等<sup>[44]</sup>通过一种简单化学刻蚀法, 调制生长在碳毡上 MoS<sub>2-x</sub> 的单原子 S 空位缺陷, 使 VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 氧化还原电对的反应活性得到大幅改善。电子密度差分析揭示了均匀分散的 S 空位, 增强了 MoS<sub>2</sub> 对于钒离子的吸附能力。

相比于金属氧化物, 金属氮化物、碳化物等金属化合物作为 VRFB 电极催化剂的研究仍不够全面。此外, 缺少双金属氧化物以外的双金属化合物用作 VRFB 电极催化剂的研究报道, 它们潜在的催化性能还待发掘。值得注意的是, 制备这类催化剂相比于金属氧化物往往需要更多的流程、更苛刻的条件, 这代表着更高的成本。

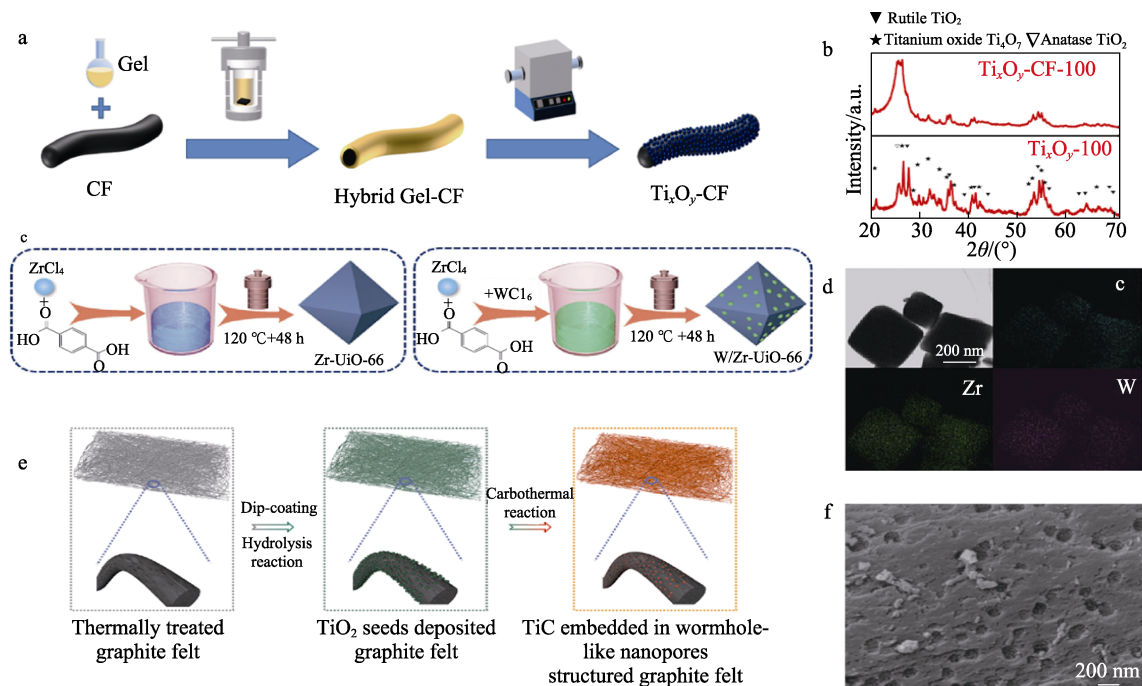


图 4 负载  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  碳毡的制备过程示意图 (a) 以及  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -100、负载  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -100 碳毡的 XRD 谱图 (b)<sup>[29]</sup>; W/Zr 双金属有机框架的制备过程示意图 (c) 及其 EDS 元素分布图 (d)<sup>[33]</sup>; TiC 修饰的纳米多孔石墨毡的制备过程示意图 (e) 及其 SEM 图 (f)<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of fabrication process of  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  loaded carbon felt (a) and XRD patterns of  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -100 and  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -100 loaded carbon felt (b)<sup>[29]</sup>; Schematic diagram of fabrication process (c) and EDS elemental mappings (d) of W/Zr bimetallic organic framework<sup>[33]</sup>; Schematic diagram of fabrication process (e) and SEM image (f) of TiC modified nanopores structured graphite felt<sup>[40]</sup>

### 3 电极材料的老化及应对策略

#### 3.1 电极的老化特征

循环寿命长是 VRFB 最为突出的优势之一，然而电极材料老化会导致长时间循环过程中的 EE 衰退<sup>[45]</sup>。经过长时间循环，电极的碳纤维堆积顺序、层间间距以及整体形态结构基本保持不变，但表面官能团含量（以电极表面 C 总物质的量为基准，下同）和碳纤维形貌发生显著变化<sup>[46-48]</sup>。

##### 3.1.1 含氧官能团含量的变化

热处理引入含氧官能团是目前最常用的活化、提升电极性能的方法。然而，电极中含氧官能团的含量会随着电池的运行发生变化。SIVAKUMAR 等<sup>[46]</sup>发现，经过 8000 圈循环后，正极材料中的 C—O、C=O 官能团含量明显增加，—COO 官能团含量几乎没有变化。负极材料中 C—O、—COO 官能团含量明显减少，C=O 官能团含量明显增加。MAZÚR 等<sup>[49]</sup>测试了热活化聚丙烯腈碳毡以及热活化人造纤维碳毡两种电极用作负极时老化前后材料中含氧官能团的含量。对于热活化聚丙烯腈碳毡，经老化后，C—O 官能团含量明显增加，C=O 官能团的含量不变，—COO 官能团的含量稍有增加。对于热活化人造纤维碳毡，老化后 C—O、C=O 官能团的含量明显增加，—COO 官能团的含量稍有减少。详细

数据汇总在表 1 中。电极老化后，各类含氧官能团的含量变化趋势无统一规律，可能是受电极材料种类、老化条件设计（截止电压、循环次数）等多种因素的影响。有文献报道正极或负极含氧官能团总量增加的现象<sup>[48-49]</sup>。正极氧化程度高于负极，这是由于，正极电解液中存在氧化性强的  $\text{VO}_2^+$ ，并且正极施加的电压较高；负极电解液中存在大量还原性强的  $\text{V}^{2+}$  和  $\text{V}^{3+}$ ，并且负极所施加的电压不高，含氧官能团总量增加表明，强酸性电解液是负极氧化的主要原因。前文已经讨论过，过量的含氧官能团会抑制电极的催化活性<sup>[21]</sup>，因此，含氧官能团的含量增加很可能是电极老化后性能衰减的重要原因之一。

##### 3.1.2 $sp^2$ 碳、 $sp^3$ 碳含量的变化

电极老化后， $sp^2$  和  $sp^3$  的碳含量比值显著降低被认为是电极性能衰退的主要原因之一<sup>[48-51]</sup>。DERR 等<sup>[51]</sup>将碳毡浸泡在电解液中，不施加明显的电压来观察化学老化对电极的影响。XPS 测试结果表明， $sp^2$  碳含量减少至少一半。ASHRAF 等<sup>[50]</sup>的测试表明，在电堆中使用 10 年后的碳毡，其正极  $sp^2$  和  $sp^3$  的碳含量比值约为 1.87，负极相应的比值约为 1.59，比原始碳毡的 11.08 显著降低，具体数据见表 1。 $sp^3$  碳含量增加会降低电极表面层的电导率，进而降低电极的催化活性<sup>[51]</sup>。

表 1 C 1s 高分辨 XPS 谱图分峰所得老化电极表面官能团含量  
Table 1 Content of surface functional groups on aged electrodes from deconvoluted detailed C 1s XPS spectra

电极材料	电极类型	表面官能团含量/%					参考文献
		$sp^2$ 碳	$sp^3$ 碳	C—O	C=O	O—C=O	
碳毡 <sup>①</sup>	原始			~10.0	~5.0	~2.0	[46]
	老化正极			~14.0	~6.0	~1.9	
	老化负极			~7.0	~8.0	~1.0	
热活化聚丙烯腈碳毡 <sup>②</sup>	原始	72.4	11.9	3.2	0.7	1.2	[49]
	老化负极	43.9	24.0	5.6	0.7	1.4	
热活化人造纤维碳毡 <sup>②</sup>	原始	75.1	7.5	2.3	0.8	1.2	
	老化负极	58.5	7.8	5.9	1.4	1.0	
热活化碳毡 <sup>③</sup>	原始	66.5	6.0	7.4	4.4	3.3	[50]
	老化正极	38.7	20.7	17.1	7.9	5.5	
	老化负极	46.6	29.4	11.5	4.9	2.5	
	热激活老化正极	60.9	8.2	8.1	5.1	4.2	
	热激活老化负极	66.0	2.4	9.6	4.7	3.8	

①电极的老化方式为: 电池在 100、200、300 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度以及 30、40、50 °C 下进行充放电循环, 总循环次数>8000 次; ②电极的老化方式为: 电池在 150 mA/cm<sup>2</sup> 进行充放电循环, 截止电压为 1.65、0.80 V, 循环次数为 1000 次; ③老化电极为 VRFB 系统中使用 10 年的电极。

### 3.1.3 碳纤维形貌破损

原始碳毡纤维表面光滑、边缘锋利, 老化后的正极和负极碳毡纤维表面布满大小不一的颗粒状和片状固体, 还存在不规则孔洞<sup>[50]</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>等在石墨晶格中长时间、反复嵌入脱出及流动的电解液对碳毡不断地冲击导致碳纤维表面脱落破损<sup>[48]</sup>。正极碳纤维形貌破损更加严重, 这是由于, 正极在充电过程中, 末端可能会发生 C 元素被氧化为 CO<sub>2</sub> 的副反应。ASHRAF 等<sup>[50]</sup>在截止电压为 2.1、0.3 V, 电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup> 以及充放电循环 50 圈的条件老化处理碳毡。2.1 V 的充电截止电压已经远高于正常充电截止电压, 但正负极碳毡纤维表面并未出现明显变化。该现象表明, 形貌变化受碳氧化副反应影响较小, 并且是一个长期、缓慢的过程。形貌破损会导致电极碳量减少, 进而造成电化学活性表面积减少, 损害电极性能。

### 3.1.4 缺陷的减少

ASHRAF 等<sup>[50]</sup>发现老化碳毡的缺陷减少, 其中负极减少幅度更大。此外, 老化对正极电化学性能影响较小, 而对负极影响巨大。负极上 V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> 的氧化还原反应是一种内球反应, 反应过程中反应物需吸附在电极表面, 缺陷减少不利于吸附过程, 故显著影响负极反应; 而正极上 VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的氧化还原反应为外球反应, 不依赖于反应物的吸附过程<sup>[52]</sup>, 故缺陷减少对正极反应影响不大。

综上所述, 老化对电极的影响是全方面的, 会导致电极表面电导率降低, 欧姆电阻和电荷转移电阻增加, 极化增大。值得注意的是, 电极的老化显著降低负极性能, 对正极影响较小; 循环过程中极

化增加主要是负极欧姆电阻和电荷转移电阻增加导致的<sup>[47-48]</sup>。

### 3.2 单侧电极老化的监测方法

深入了解电极材料老化机制是十分有必要的, 然而老化现象对于正极和负极影响程度相差很大, 需要精确记录单独某一侧电极的老化行为。将全电池中循环老化后的碳毡取出再放入半电池中进行阻抗分析, 已经得到很多有价值的结论, 然而, 实时记录全电池运行过程中单侧电极阻抗信息更符合实际应用的需要。CHOI 等<sup>[47]</sup>利用动态氢参比电极 (DHE), 原位监测全电池中正负极侧单侧阻抗信息。虽然成功解耦正负极阻抗, 然而由于 DHE 中插入电池的铂电极容易受到周围溶液环境的影响和污染, 测得的电位并不稳定<sup>[53]</sup>。HUANG 等<sup>[54]</sup>通过使用铂片取代传统 DHE 所使用的铂丝来扩大铂的比表面积, 使 HER 更多地发生在铂片上, 从而获得更稳定的 DHE 电位。使用改良后的 DHE 测试所得半电池充放电曲线非常稳定, 而使用原始 DHE 所测的结果出现明显的电压偏移、波动情况。改良后的 DHE 具有高精度和长期稳定性, 可以在 500 次循环中对单个电极电位进行原位监测。

### 3.3 电极老化应对策略

目前, 关于 VRFB 电极老化机制的研究仍不够深入, 同时更缺乏有效的应对策略。ASHRAF 等<sup>[50]</sup>通过 520 °C 下热处理来重新激活老化碳毡。老化碳毡取自运行 10 年之久的商业化 VRFB (RACF), 与实验室老化碳毡相比更具代表意义。与之前得到的结论类似, RACF 具有典型的老化特征: 碳纤维变得粗糙、 $sp^2$  碳含量显著降低。经过热处理激活后

的 RACF (re-RACF), 正负极  $sp^2$  碳含量分别由 38.7%、46.6% 提升至 60.9%、66.0%, 接近原始碳毡的 66.5%; 相比于 RACF, re-RACF 碳纤维表面由于热处理而变得更加粗糙。热处理可以使  $sp^2$  碳含量恢复至初始水平, 却无法修复破损脱落的碳纤维形貌。re-RACF 的 EE 相比于 RACF 提升约 5.5%, 证明  $sp^2$  碳含量是衡量电极老化程度的一个重要指标, 很大程度上反映了电极性能。热激活方法简单易行, 可以显著延长 VRFB 电极的使用寿命, 更是可大规模应用的电极回收再利用策略之一。WEI 等<sup>[45]</sup>提出, 电极互换可降低电极老化带来的负面影响。XPS 测试结果表明, 循环后老化正极和老化负极中含氧官能团含量的变化趋势相反: 负极 (6.3%) < 原始 (10.1%) < 正极 (12.2%)。电极表面含氧官能团可以大幅改善  $V^{3+}/V^{2+}$  的氧化还原反应活性, 然而对  $VO_2^+/VO^{2+}$  氧化还原反应仅具有微弱的催化作用甚至阻碍作用<sup>[55]</sup>。负极含氧官能团含量明显降低导致 VRFB 性能衰退。将含氧官能团含量增高的正极用作负极材料, 含氧官能团的损失得到补偿, EE 恢复至较高水平。

仅有少数应对电极老化的策略, 这些策略是针对电极表面官能团的。热激活策略无法修复碳纤维形貌的破损。事实上, 已经脱落的碳渣几乎不可能再回到碳纤维上, 这种原因导致的电极质量损失是不可逆的, 加固碳纤维是一种潜在、可行的策略<sup>[56]</sup>。另一方面, 尽管  $sp^2$  碳含量损失可以通过热激活进行逆转, 然而拆卸电极再热处理也需要消耗人力物力。预防总是比“治疗”更为重要, 仍需开发出可预防或延缓  $sp^2$  碳含量衰减的方法, 尽可能延长 VRFB 电极使用寿命。

## 4 HER 的影响因素及应对策略

### 4.1 影响 HER 的关键因素

VRFB 中的副反应主要包括离子交叉污染、水迁移、负极电解液中  $V^{2+}$  被氧氧化、负极电解液中 HER 以及正极电解液中析氧反应 (OER) 等<sup>[57-58]</sup>。其中发生在电极表面、与电极密切相关、对电极影响最大的副反应是 HER 与 OER, 统称为气体析出反应 (GERs)。GERs 会致使 VRFB 的性能衰减。一方面, 充电过程中, 作为活性物质的竞争反应, GERS 消耗了一部分电流, 导致正负极荷电状态 (SOC) 不平衡, 进而造成库仑效率衰减, 这种衰减也被称作法拉第衰减<sup>[59]</sup>; 另一方面, GERs 会腐蚀碳纤维, 导致电极含氧官能团增多, 有利于电子传输的  $sp^2$  碳含量大幅减少, 加速电极老化<sup>[60]</sup>。相较于 OER, HER 危害性更大。首先, HER 会在电极表面形成气泡, 气泡会覆盖电极表面活性位点, 阻碍  $V^{3+}$  的还原反应, 增大欧姆极化; 气泡还会占

据多孔电极的孔隙, 阻碍电解液流动, 增加流动阻力, 显著增加泵的功耗。而  $O_2$  在水溶液中溶解度较大, 产生气泡较少<sup>[61]</sup>。其次, HER 发生在整个充电过程中, 而 OER 只发生在充电过程末端<sup>[62]</sup>。HER 在相对较低的荷电状态 (SOC) 下即可发生, WEI 等<sup>[60]</sup>在充电初期 (SOC < 20%) 和充电末期分别收集到约 0.26、1.94 mL 的  $H_2$ 。因此, 对 HER 的研究相对更多。

HER 与  $V^{2+}/V^{3+}$  的氧化还原反应属于竞争反应, 充电电流密度、温度以及电解液流速都对这两个反应优先级具有重要的影响: 随着充电电流密度的增大, HER 的过电位增大, 有利于  $V^{3+}$  的还原反应<sup>[63]</sup>; 温度升高时,  $V^{3+}$  还原反应和 HER 电流均增大, 而更大比例的电流增量是由 HER 所贡献的<sup>[60]</sup>; 当温度由 25 °C 升到 40 °C 时, HER 的体积电流密度增加将近 7 倍<sup>[61]</sup>; 电解液流速越低,  $V^{3+}$  发生还原反应后无法得到即时补充, 其极化过电位越高, 副反应越强。同一块碳毡电极中, 电解液的流速分布是不均匀的<sup>[64]</sup>, 如图 5a 所示, 溶液进出口处流速最高, 随着流体横截面积增大, 流速降低, 流速低的区域易发生 HER。充电截止电压也显著影响着 HER 的强弱, 当截止电压为 1.65 V 时, 负极储液罐中几乎没有气泡; 提高到 1.75 V 时, 可以观察到少量气泡; 提高到 1.80 V 时, 发现大量气泡产生, HER 显著增强。同时, EE 以及容量衰减加剧<sup>[57]</sup>。较大的电化学比表面积有利于提高电极的催化活性, 但这种提高并不具有选择性, 同时也大大加剧 HER, 致使性能衰减<sup>[65]</sup>。因此, 使用增大催化面积的改性手段, 如刻蚀、引入碳材料催化剂等, 必须同时考虑对 HER 的影响。

### 4.2 HER 的先进表征技术

目前, 仍缺少准确、有效、简便的手段来监测 VRFB 负极储液罐中的 HER。YAN 等<sup>[66]</sup>利用超声探测来监测电解液中的  $H_2$  气泡。该技术采用脉冲回波法测量负极电解液的声速和声波衰减系数, 结果表明, 声波衰减系数的变化与  $H_2$  气体流量高度相关, 从而实现对 HER 监测的目的。此法快速、可靠且并不干扰 VRFB 的运行, 有助于 VRFB 的安全管理。碳毡或石墨毡电极是具有一定厚度的多孔碳材料, 其质量以及表面官能团分布并不均匀。电解液流经碳毡时, 其各个位置的流速大小也并不均一, 导致不同位置的反应活性以及 HER 强弱存在很大的差异。这种差异会加剧电极材料老化以及副反应发生, 进而导致 VRFB 性能衰退。当前研究 VRFB 活性以及 HER 最常用的测试表征手段包括循环伏安法以及电化学阻抗法等, 然而这些技术只能从宏观上反映电

极作为一个整体的相关信息, 无法得知电极某个具体位置的反应活性或 HER 副反应强弱。LIN 等<sup>[67]</sup>利用弱测量成像方法来表征 VRFB 负极活性和 HER 起峰电位在电极上的空间分布。弱测量成像传感系统基于弱值放大技术运行, 建立光强分布与峰值电位差、电流密度、HER 起峰电位之间的定量关系, 从而将这些关键数据可视化。从 HER 起峰电位在电极表面分布图(图 5b)可以看出, 图中的颜色越红, HER 起峰电位越高, 越易发生 HER; 颜色越蓝, HER 起峰电位越低, 越不容易发生 HER。该法可实时、直观地判断电极具体位置的活性以及 HER 强弱, 为 HER 的研究以及设计更均匀、更稳定、活性更强、HER 更弱的先进电极材料提供强有力的支持。

### 4.3 抑制 HER 的电极改性

尽管已开展了一些对 VRFB 中 HER 机制的研究, 但缺少抑制 HER 的有效策略。已报道的改性策略主要是利用金属或金属氧化物来抑制 HER, 包括 Bi 类催化剂<sup>[68]</sup>、TiO<sub>2</sub>类催化剂<sup>[69]</sup>。LIU 等<sup>[68]</sup>以 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为原料, 制备了 Bi 纳米颗粒修饰的石墨毡电极(Bi@TGF)。在浓度为 3 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中, TGF 和 Bi@TGF 的线性扫描伏安(LSV)图和循环伏安(CV)图如图 5c、d 所示。从图 5c 可以看出, Bi@TGF 的析氢电位比原始热处理石墨毡(TGF)低约 400 mV, 表明 Bi 催化剂对 HER 有很好的抑制作用; 此外, Bi@TGF 的 LSV 图中有一个明显的还原峰, 该还原峰位于 HER 之前, 属于 Bi<sup>3+</sup>的还原峰, 表明有部分 Bi 元素以 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。如图 5d 所示, Bi@TGF 峰电位差更小, Bi 催化剂显著改善了 V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>氧化还原反应的可逆性; 此外, -0.7 V 处 Bi@TGF 的电流明显小于 TGF 的电流, 表明在有 V 离子存在的条件下, Bi@TGF 仍可显著地抑制 HER。

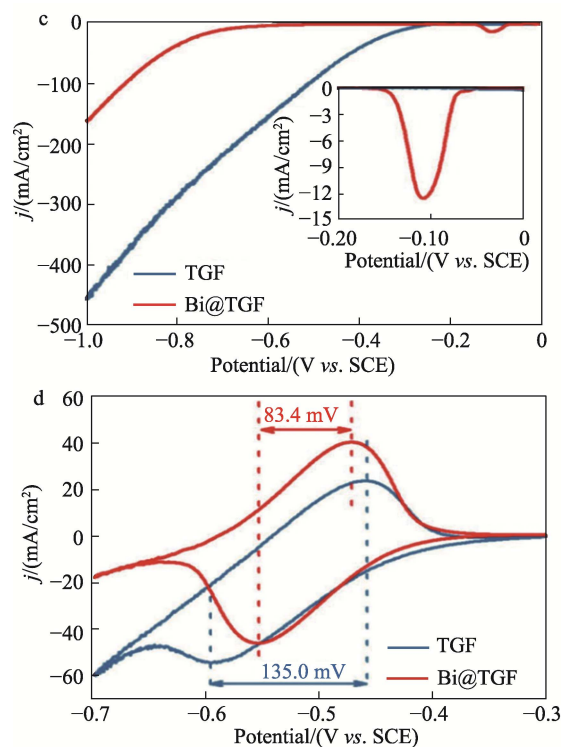
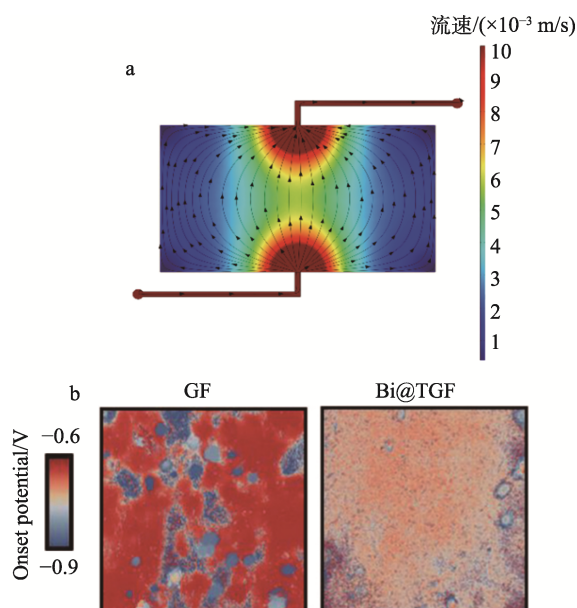


图 5 电极切面电解液流速分布二维图 (a)<sup>[64]</sup>; HER 起峰电位在电极表面分布图 (b)<sup>[67]</sup>; 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 TGF 和 Bi@TGF 的 LSV 图 (c) 和 CV 图 (d)<sup>[68]</sup>  
Fig. 5 2D diagram of electrolyte flow velocity distribution on electrode section (a)<sup>[64]</sup>; HER onset potential on electrode surface (b)<sup>[67]</sup>; LSV (c) and CV curves (d) of TGF and Bi@TGF in 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[68]</sup>

LIN 等<sup>[67]</sup>的可视化 HER 起峰图是 Bi 抑制 HER 的另一个有力证据。图 5b 左侧原始石墨毡 (GF) 的 HER 起峰电位整体上普遍高于右侧 Bi 修饰石墨毡 (Bi@TGF) 的 HER 起峰电位, 证明 Bi 作为催化剂可抑制 HER。VÁZQUEZ-GALVÁN 等<sup>[69]</sup>用 H<sub>2</sub> 处理金红石型 TiO<sub>2</sub>, 在晶格中引入氧空位, V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>氧化还原反应的电子转移过程显著加快。更重要的是, 该材料也同时抑制了 HER。

作为不可逆的竞争性反应, HER 存在于整个充电过程中, 加剧电极材料的老化损耗, 对 VRFB 的不利影响是多方面且深远的。电极材料的性质直接决定 HER 的强弱。近年来, 先进的表征手段有助于更深刻全面地了解 HER 机制, 明确影响 HER 的具体因素, 以更好地管理 VRFB 系统。然而, 应对 HER 的策略, 包括电极改性策略十分匮乏。少有的方法也只是局限在两种金属或金属氧化物催化剂上。这些催化剂抑制 HER 的效果只是提高 V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>反应活性的“意外发现”, 且作用机制尚不明确, 缺乏针对 HER 的专项研究。

## 5 结束语与展望

可再生能源的进一步推广应用以及 VRFB 自身

的独特优势,使得 VRFB 在储能行业具有良好的市场前景和广阔的发展空间。然而,目前主流电极材料碳毡或石墨毡自身仍存在诸多局限性,导致其性能较差,无法满足 VRFB 的发展需求。针对 VRFB 电极目前存在的 key 问题,并综合相关的研究,为电极材料的未来发展提出以下建议:

(1) 引入含氧官能团,有利于提高电极材料的亲水性及催化活性,然而过多的含氧官能团不利于反应的进行;刻蚀改性的目的在于提高电极的电化学表面积,然而刻蚀过程伴随碳的损失,过量碳的损失会降低电化学表面积,减少反应活性位点。因此,任何改性策略都应注重“量”和“度”的控制。无论是针对电极材料自身的杂原子掺杂和刻蚀改性,还是引入外来金属氧化物及其他金属化合物催化剂,各类改性策略都应更加精细地调控微观结构,调整各类金属元素和非金属元素的比重与分布、改善电极材料的微观形貌,从而进一步提升电池性能并减少可能带来的不利影响。

(2) 虽然许多金属化合物具有催化作用,但其催化机理尚不明确。深入了解其催化机理,可为今后的研究方向提供理论指导。

(3) 老化现象中碳纤维上碳渣破损脱落是难以修复的,加固碳纤维将是应对老化的一个重要策略。

(4) 热处理激活老化电极策略使大规模回收再利用 VRFB 电极材料成为可能,也揭示了  $sp^2$  碳对于电极材料催化性能的重要作用。需要探索出预防或延缓长时间循环过程中  $sp^2$  碳损失的有效方法。

(5) 抑制 HER 的研究仍不够全面。Bi 和  $TiO_2$  催化剂具有抑制 HER 的效果,表明金属或金属氧化物具有抑制 HER 的潜力。需要进一步发掘其内在机理,以对具有潜力的金属或金属氧化物进行筛选。

(6) 由于自身复杂的多孔结构,石墨毡或碳毡形貌和质量分布不均匀,致使钒离子氧化还原反应以及 HER 在电极各个位置分布不均,加剧副反应和电极老化损耗。注重各类反应在电极不同位置上的分布、研发出更均匀的电极材料,将是下一代 VRFB 电极取得突破的关键。

(7) 虽然刻蚀改性或使用碳类催化剂可显著提升电极催化面积,但是大幅增加的表面积也会加剧 HER。针对负极的电极改性,必须将对 HER 的影响考虑在内,进行综合全面的评价。

#### 参考文献:

- [1] LI Z Q (李紫琪), LIN L (林琳), ZHANG J (张健), *et al.* Research progress on photothermal conversion materials for phase change energy storage[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(2): 315-329.
- [2] HOSSAIN M H, ABDULLAH N, TAN K H, *et al.* Evolution of vanadium redox flow battery in electrode[J]. *The Chemical Record*, 2024, 24(1): e202300092.
- [3] DING C, ZHANG H M, LI X F, *et al.* Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1281-1294.
- [4] GENCTEN M, SAHIN Y. A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(10): 7903-7923.
- [5] KIM K J, PARK M S, KIM Y J, *et al.* A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33): 16913-16933.
- [6] JIANG H R, SHYY W, WU M C, *et al.* A bi-porous graphite felt electrode with enhanced surface area and catalytic activity for vanadium redox flow batteries[J]. *Applied Energy*, 2019, 233: 105-113.
- [7] ZHOU X L, ZHAO T S, AN L, *et al.* Critical transport issues for improving the performance of aqueous redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 339: 1-12.
- [8] XING F, LIU T, YIN Y B, *et al.* Highly active hollow porous carbon spheres@graphite felt composite electrode for high power density vanadium flow batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(18): 2111267.
- [9] DENG C, XIE J Z, XUE Y F, *et al.* Synthesis of MoP decorated carbon cloth as a binder-free electrode for hydrogen evolution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(73): 68568-68573.
- [10] ZHANG K Y, WANG H, ZHANG X H, *et al.* Controlled construction of a N-doped carbon nanotube network endows carbon felt with superior performances for high-rate vanadium flow batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(19): 7318-7328.
- [11] AN H, PARK J, JEON S, *et al.* Mesoporous graphitic carbon on graphene oxide: A high-performance catalyst for vanadium redox flow batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 684: 161821.
- [12] HUANG H T, MANI S, HO K C. Super-hydrophilic activated carbon chest skeleton-like structure with self-doped heteroatoms (N, S, & O) derived from spring onion root for VRFB applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 84: 110943.
- [13] JIANG Y Q, WANG Y H, CHENG G, *et al.* Multiple-dimensional defect engineering for graphite felt electrode of vanadium redox flow battery[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(2): e537.
- [14] ZHOU X L, ZENG Y K, ZHU X B, *et al.* A high-performance dual-scale porous electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 329-336.
- [15] LI H W, WANG H N, XIE Y Y, *et al.* Enhancement of vanadium redox flow battery performance with nitrogen-functionalized graphite felt electrodes etched by  $K_2FeO_4$ [J]. *Ionics*, 2023, 29(10): 4087-4097.
- [16] WANG Y H, HUNG I M, WU C Y.  $V_2O_5$ -activated graphite felt with enhanced activity for vanadium redox flow battery[J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 800.
- [17] ZHOU X L, ZHANG X Y, LYU Y H, *et al.* Nano-catalytic layer engraved carbon felt via copper oxide etching for vanadium redox flow batteries[J]. *Carbon*, 2019, 153: 674-681.
- [18] FANG D W, AN X Y, ZHANG A, *et al.* Green and affordable manufacturing method for multi-scale porous carbon nanofibers and its application in vanadium redox flow battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(3): 030501.
- [19] LI B, GU M, NIE Z M, *et al.* Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1330-1335.
- [20] YUE L, LI W S, SUN F Q, *et al.* Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery[J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3079-3090.
- [21] ZHANG K Y, YAN C W, TANG A. Oxygen-induced electrode activation and modulation essence towards enhanced anode redox chemistry for vanadium flow batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 301-310.
- [22] QI S T, DAI L, HUO W J, *et al.* Doping engineering strategies for electrodes and catalysts in vanadium redox flow battery[J]. *Composites*

- Part B: Engineering, 2023, 265: 110947.
- [23] ABBAS S, MEHBOOB S, SHIN H J, *et al.* Tunable surface chemistry of carbon electrodes and the role of surface functionalities towards vanadium redox reactions[J]. Applied Surface Science, 2023, 628: 157331.
- [24] KALIYARAJ SELVA KUMAR A, COMPTON R G. Single-entity "nano-catalysis": Carbon nanotubes and the  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  redox reaction[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(8): 4754-4764.
- [25] de OLIVEIRA M A C, SCHRÖDER C, CABRÉ M B, *et al.* Effects of N-functional groups on the electron transfer kinetics of  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  at carbon: Decoupling morphology from chemical effects using model systems[J]. Electrochimica Acta, 2024, 475: 143640.
- [26] KIM S C, LIM H, KIM H, *et al.* Nitrogen and oxygen dual-doping on carbon electrodes by urea thermolysis and its electrocatalytic significance for vanadium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2020, 348: 136286.
- [27] CHEN Y L, FU H, YANG W, *et al.* Heteroatom-rich hierarchical porous biomass carbon for vanadium redox flow batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(28): 10567-10576.
- [28] WANG J J, HU H, ZHANG H, *et al.* Regulating the catalytically active sites in low-cost and earth-abundant 3D transition-metal-based electrode materials for high-performance zinc-air batteries[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(8): 6483-6503.
- [29] TANG Z K, ZOU J, ZHANG D Z, *et al.*  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  loaded carbon felt as high performance negative for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2023, 566: 232925.
- [30] CHEN X Y, PENG X, JIANG L B, *et al.* Recent advances in titanium metal-organic frameworks and their derived materials: Features, fabrication, and photocatalytic applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125080.
- [31] JIANG Q C, LI J, YANG Y J, *et al.* Ultrafine  $\text{SnO}_2$  in situ modified graphite felt derived from metal-organic framework as a superior electrode for vanadium redox flow battery[J]. Rare Metals, 2023, 42(4): 1214-1226.
- [32] JIANG Y Q, CHENG G, LI Y H, *et al.* Promoting vanadium redox flow battery performance by ultra-uniform  $\text{ZrO}_2$ @C from metal-organic framework[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 129014.
- [33] ZHANG X H, ZHANG D H, LIU L S, *et al.* MOF-derived W/Zr bimetallic oxides@carbon for comprehensively remedying melamine foam electrode defects in vanadium redox flow batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 467: 143360.
- [34] PETRIE J R, JEEN H, BARRON S C, *et al.* Enhancing perovskite electrocatalysis through strain tuning of the oxygen deficiency[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(23): 7252-7255.
- [35] JIANG Y Q, LIU Z H, LYU Y R, *et al.* Perovskite enables high performance vanadium redox flow battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 443: 136341.
- [36] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(24): 9536-9541.
- [37] TALLURI B, APARNA M L, SREENIVASULU N, *et al.* High entropy spinel metal oxide  $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$  nanoparticles as a high-performance supercapacitor electrode material[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 42(Suppl C): 103004.
- [38] XIAO X H, KABTAMU D M, DEMEKU A M, *et al.* Defect-rich high-entropy spinel oxide catalyst for efficient vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2024, 597: 234178.
- [39] WEI L, ZHAO T S, ZENG L, *et al.* Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 318-326.
- [40] WEI L, ZENG L, HAN M S, *et al.* Nano  $\text{TiC}$  electrocatalysts embedded graphite felt for high rate and stable vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 576: 233180.
- [41] KIBSGAARD J, CHEN Z, REINECKE B N, *et al.* Engineering the surface structure of  $\text{MoS}_2$  to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis[J]. Nature Materials, 2012, 11(11): 963-969.
- [42] LIU J, MA T, ZHOU M, *et al.*  $\text{MoS}_2$ -modified graphite felt as a high performance electrode material for zinc-polyiodide redox flow batteries[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(3): 731-735.
- [43] HU J T, YU L, DENG J, *et al.* Sulfur vacancy-rich  $\text{MoS}_2$  as a catalyst for the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol[J]. Nature Catalysis, 2021, 4(3): 242-250.
- [44] ZHANG X H, LIU L S, ZHANG K Y, *et al.* Modulating single-atom sulfur-vacancy defect in  $\text{MoS}_{2-x}$  catalysts to boost cathode redox kinetics for vanadium flow batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024, 69: 103442.
- [45] WEI L, FAN X Z, JIANG H R, *et al.* Enhanced cycle life of vanadium redox flow battery via a capacity and energy efficiency recovery method[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 228725.
- [46] SIVAKUMAR B M, PRABHAKARAN V, DUANMU K, *et al.* Long-term structural and chemical stability of carbon electrodes in vanadium redox flow battery[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(6): 6074-6081.
- [47] CHOI C, KIM S, KIM R, *et al.* In-situ observation of the degradation of all-vanadium redox flow batteries with dynamic hydrogen reference electrode under real operation conditions[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 70: 355-362.
- [48] DERR I, BRUNS M, LANGNER J, *et al.* Degradation of all-vanadium redox flow batteries (VRFB) investigated by electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopy: Part 2 electrochemical degradation[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 351-359.
- [49] MAZÚR P, MRLIK J, POCEDIC J, *et al.* Effect of graphite felt properties on the long-term durability of negative electrode in vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2019, 414: 354-365.
- [50] ASHRAF M A, DASKALAKIS S, KOGLER M, *et al.* Extending the lifetime of vanadium redox flow batteries by reactivation of carbon electrode materials[J]. Nanoscale, 2024, 16(16): 7926-7936.
- [51] DERR I, PRZYREMBEL D, SCHWEER J, *et al.* Electroless chemical aging of carbon felt electrodes for the all-vanadium redox flow battery (VRFB) investigated by electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246: 783-793.
- [52] LEE J, MUYA J T, CHUNG H, *et al.* Unraveling V(V)-V(IV)-V(III)-V(II) redox electrochemistry in highly concentrated mixed acidic media for a vanadium redox flow battery: Origin of the parasitic hydrogen evolution reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(45): 42066-42077.
- [53] CHOI C, CHOI Y, KIM S, *et al.* Resistor design for the use of dynamic hydrogen electrode in vanadium redox flow batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 213: 490-495.
- [54] HUANG Q, SONG C J, CRAWFORD A, *et al.* An ultra-stable reference electrode for scaled all-vanadium redox flow batteries[J]. RSC Advances, 2022, 12(50): 32173-32184.
- [55] FINK H, FRIEDL J, STIMMING U. Composition of the electrode determines which half-cell's rate constant is higher in a vanadium flow battery[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(29): 15893-15901.
- [56] DONG Z H, CHEN X N, LI R H, *et al.* Hierarchical carbon chain network 'armor' escorts long-term cycling stability for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2024, 611: 234785.
- [57] HUANG Z B, LIU Y L, XIE X, *et al.* Experimental validation of side reaction on capacity fade of vanadium redox flow battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(1): 010521.
- [58] NGAMSAI K, ARPORNWICHANOP A. Study on mechanism and kinetic of air oxidation of V(II) in electrolyte reservoir of a vanadium redox flow battery[J]. Energy Procedia, 2014, 61: 1642-1645.