

钒液流电池电极构效关系及其浓度场与 电流场的耦合机理研究

程前¹, 李明佳², 吴涛³, 王睿龙²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 北京理工大学机械与车辆学院,
100081, 北京; 3. 海尔智家股份有限公司, 266101, 山东青岛)

摘要: 针对钒氧化还原液流电池(VRFB)不同种类电极构效关系的不明晰,及其传质性能与电化学性能难以兼顾的问题,以石墨毡、碳布及静电纺丝碳纤维(ECFs)等碳素类电极为研究对象,开展了电极构效关系的揭示,及其浓度场与电流密度场耦合机理的研究。首先,对 3 种电极的特性进行了表征,获得了影响电极性能的关键参数;其次,探究了电极种类和厚度对电池性能的影响规律,同时阐明了电极特性与电池性能间的构效关系;最后,分析了浓度场与电流密度场的耦合机理,进一步揭示了电极的优化机制。研究表明:石墨毡的渗透率最高,ECFs 的比表面积最大。当测试面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 时,石墨毡、ECFs、碳布的最佳厚度依次为 2.0、0.8、1.5 mm。碳布具有优异的导电性、亲水性和可逆性,并且适中的渗透率与比表面积,能够有效协同浓度场与电流密度场。同时,随着电极厚度的增加,碳布展现出从肋下区域向膜侧迁移的高度协同性。这些特性使得采用碳布的 VRFB 在 $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,其能量效率相较于石墨毡和 ECFs 分别高出了 6.27% 和 36.74%。该研究为开发兼具双重性能的 VRFB 电极提供了理论依据与设计思路。

关键词: 钒氧化还原液流电池;碳素类电极;构效关系;耦合机理

中图分类号: TQ152 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202606004 **文章编号:** 0253-987X(2026)06-0050-14

Structure-Performance Relationship Among Electrodes and Their Coupling Mechanism Between Concentration and Current Density Fields for Vanadium Flow Battery

CHENG Qian¹, LI Mingjia², WU Tao³, WANG Ruilong²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;
3. Haier Smart Home Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266101, China)

Abstract: In light of unclear structure-performance relationships among different types of electrodes for vanadium redox flow battery (VRFB) and the difficulty in balancing mass transfer and electrochemical performance, carbonaceous electrodes, including graphite felt, carbon cloth, and electrospun carbon fibers (ECFs), were studied to elucidate their structure-performance relationships and explore the coupling mechanism between concentration and current density fields. First, the three electrode types

收稿日期: 2025-09-15。 作者简介: 程前(1996—),男,博士生;李明佳(通信作者),女,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52293413);陕西省企业院所联合重点专项资助项目(2023-LL-QY-8);国家重点研发计划资助项目(2023YFC3806402)。

网络出版时间: 2026-01-05

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20260105.0934.002>

were characterized and key parameters affecting electrode performance were identified. Second, the influence laws of electrode type and thickness on battery performance were examined, and the structure-performance relationships between electrode properties and battery performance were clarified. Finally, the coupling mechanism between concentration and current density fields was analyzed, further revealing the electrode optimization mechanism. The findings are as follows: Graphite felt possessed the highest permeability while ECFs exhibited the largest specific surface area. Under a $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ test area, the optimal thicknesses of graphite felt, ECFs, and carbon cloth were 2.0, 0.8, and 1.5 mm, respectively. Carbon cloth was observed to exhibit excellent electrical conductivity, hydrophilicity, and electrochemical reversibility, and, owing to its moderate permeability and specific surface area, to effectively coordinate the concentration and current density fields. Moreover, with increasing electrode thickness, carbon cloth demonstrated a high degree of coordinated transport from the under-rib region toward the membrane side. Consequently, it was determined that the energy efficiency of a VRFB with carbon cloth at a current density of $50\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ exceeded those of graphite felt and ECFs by 6.27% and 36.74%, respectively. This study provides a theoretical basis and design concepts for the development of VRFB electrodes that offer both mass transfer and electrochemical performance.

Keywords: vanadium redox flow battery; carbon electrode; structure-performance relationship; coupling mechanism

钒氧化还原液流电池(VRFB)因其安全性高、使用寿命长、输出功率及存储容量可解耦等优点在大规模储能技术中得到了广泛的应用^[1]。然而,该电池仍面临功率密度较低、电解液利用率不足等瓶颈,这导致VRFB初始投资成本偏高,从而制约了其大规模的商业化进程^[2]。作为VRFB的关键组成部分,电极既是电化学反应的活性位点,亦是电解液的传质通道。因此,其电化学性能与传质性能对电池的功率密度及电解液的利用率具有决定性的影响^[3]。

为实现电极所需的电化学与传质双重性能的提高,VRFB电极应具备相应优异的结构特性。具体来说,较大比表面积与高电化学可逆性可为电解液提供充足的反应位点,显著增强电极反应的稳定性,从而提升电极的电化学性能;高渗透率与良好的亲水性可有效降低电解液流动阻力,使其充分浸润,进而优化电极的传质性能^[4]。石墨毡、碳布及静电纺丝碳纤维(ECFs)等电极,凭借其高稳定性、强耐腐蚀性、优异的导电性和低成本等优势,已成为VRFB中广泛应用的3类电极^[5]。针对各类电极,研究者们通过实验途径探索了多种改性策略。Wang等^[6]使用 K_2FeO_4 在石墨毡纤维上刻蚀出梯度孔,以此提高石墨毡的比表面积,在电流密度为 $200\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,使用梯度孔石墨毡组装的VRFB,其能量效率可达到79.74%。Zeng等^[7]利用增加纺丝溶液浓度的方

法制备了具有大纤维直径的ECFs,为此提高ECFs的渗透率。在 $300\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,使用该电极的VRFB,其能量效率为79.00%。Jiang等^[8]通过铈纳米粒子修饰的方法增加了碳布的有效表面积和活性中心,装备该电极的VRFB在 $320\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的能量效率为80.10%。由上可知,VRFB电极种类多样,不同电极间的结构特性及其电池性能不尽相同。然而,现有研究多聚焦于单一电极,缺乏不同种类电极构效关系的实验研究及对比。此外,不同种类电极的厚度范围也不相同,其最优厚度尚未确定。通过系统研究和对比不同电极特性,及其厚度与电池性能间的构效关系,既能揭示不同电极的特性短板,为其针对性改性提供理论依据,又可以甄选出综合性能最优的电极,从而加速VRFB的商业化进程。

事实上,多孔介质的固有性质会导致电极比表面积与渗透率的相互制约,从而致使电化学性能与传质性能难以同时兼顾。鉴于此,基于单参数分析构效关系的传统实验研究方法,已难以揭示电极双重性能协同提升的机理。而电流密度场和电解液浓度场,可在空间结构上直观地反映电池运行时,电极的电化学性能和传质性能^[9-10]。模拟可视化是探究电极中,电解液浓度场和电流密度场分布规律的重要手段。Chen等^[11]基于VRFB模型研究了不同孔隙结构电极的电解液浓度场。结果表明:靠近流道

侧的电解液浓度远高于膜侧。Jiang 等^[12]通过建立单流道的 VRFB 模型研究了不同孔隙率电极的电流密度分布。研究表明:大孔隙率电极在靠近膜侧位置的电流密度更大,而小孔隙率电极则与之相反。Tsushima 等^[13]利用二维模型研究了电极尺寸结构对 VRFB 电极内速度场的影响。结果表明:当纤维直径减小到 $2.4\ \mu\text{m}$,孔隙率增加到 0.89 时,电极内较高的电解液流速有助于降低其流动阻力。Yue 等^[14]提出一种极化与三维模拟的耦合模型,分析了速度场、电解液浓度场及电流密度场与极化损失的对应关系。由上可知,现有关于电极内部场特性的研究普遍局限于单一物理场分析,即便涉及多物理场,也尚未深入揭示其间的耦合机理。然而,根据巴特勒-福尔默方程,电解液浓度场与电流密度场通过电化学反应项存在本质的关联^[15]。因此,深刻揭示此二者的耦合机制,将突破当前优化策略的局限,为 VRFB 电极结构的设计提供新思路,从而实现双重性能的协同提升。

综上所述,不同种类电极的结构特性本质上是通过影响其内部电解液浓度场与电流密度场的耦合状态,进而决定电池的整体性能。然而,既往研究中,实验与模拟手段的割裂,电极研究对象及不同种类电极厚度研究的单一,以及内部场分析中物理场的孤立,均阻碍了该理论研究方法的实施和推进。鉴于此,亟需以多种厚度和种类的电极作为研究对象,结合实验与模拟仿真方法,通过电极结构的特性表征、电池综合性能的对比以及两场耦合机理的分析,研究电极结构特性与电池性能间的构效关系,并进一步揭示电极结构的优化机理。从而实现其电化学性能与传质性能的协同提升,推动 VRFB 商业化进程。

石墨毡、碳布与 ECFs 是当前研究与应用中最具代表性的 3 种电极^[16-17]。基于其显著的结构形貌差异,本文选取商用石墨毡、碳布及实验室自制的 ECFs 作为研究对象。首先,系统表征其微观形貌、比表面积、渗透率、亲水性、电化学可逆性及导电性等电极结构特性;其次,通过实验和模拟的方法探究电极种类和电极厚度对电池性能的影响规律,分析电极结构特性与电池性能间的构效关系;最后,基于模拟仿真,探究电极内电解液浓度场与电流密度场的耦合机制,揭示电极内部的优化机理。

1 实验方法

为探究不同电极种类与电池性能间的构效关

系,本节首先说明了石墨毡与碳布的选择依据,以及 ECFs 的制备流程;其次,详述了电极结构特性表征方法,包括形貌、亲水性、比表面积、渗透率、电化学可逆性、碳构成及导电性;最后,介绍了电池性能测试系统及其关键设计参数。

1.1 电极材料

石墨毡与碳布选用市场上常见的商用品牌,其中,石墨毡选用浙江西格里的产品,碳布选用浙江纳科新材的产品。市售石墨毡的常见厚度范围为 $2.0\sim 13.0\ \text{mm}$,碳布厚度一般为 $0.6\sim 1.0\ \text{mm}$,而实验室制备的 ECFs 厚度则介于 $0.1\sim 1.0\ \text{mm}$ 。由此可见,受材料体系和制备工艺的影响,3 类电极在厚度方面存在显著差异。在电极种类的研究中,为了系统比较 3 类典型电极在其常用规格下的结构特征与性能差异,本文根据既有文献与实际情况,确定石墨毡、碳布及 ECFs 的选取厚度分别为 $5.0^{[18]}$ 、 $0.8^{[19]}$ 、 $0.5\ \text{mm}^{[20]}$,以保障研究结果的代表性与可比性。

ECFs 是通过静电纺丝技术制备的,具体流程有以下几步。首先,将 $4.5\ \text{g}$ 聚丙烯腈(上海默克)溶于 $25.5\ \text{g}$ 的 N,N-二甲基甲酰胺(上海默克)中,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下剧烈搅拌 $12\ \text{h}$,形成质量分数为 15% 的聚丙烯腈(PAN)前驱体溶液。其次,将得到的溶液装入 $10\ \text{ml}$ 注射器中,在以下条件下进行静电纺丝:注射器注射速度为 $1\ \text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$;针头和铝箔覆盖的集电器滚筒之间的距离为 $16\ \text{cm}$;针头施加的高压为 $16\ \text{kV}$;空气相对湿度为 40% 左右;集电器滚筒的转速为 $955\ \text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 。再次,将制备好的静电纺丝纤维布在 $250\ ^\circ\text{C}$ 空气中预氧化 $2\ \text{h}$,通过分子间的交联使聚合物纤维稳定,其目的是为了 PAN 纤维能够经受高温而不分解。最后,将稳定后的聚合物片在氩气中, $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 下,碳化 $1\ \text{h}$,进而得到 ECFs。图 1 展示了 ECFs 的制备流程。在上述条件下获得的 ECFs 的厚度大约为 $0.5\ \text{mm}$ 。

1.2 电极测试

采用扫描电子显微镜(德国蔡司)表征电极的微观形貌,利用拉曼光谱仪(北京堀场)分析电极的碳结构特征,通过接触角测量仪(上海轩准)测定电极表面的亲水性。电极的电化学可逆性和导电性差异分别通过循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测定,其具体流程是在电化学工作站(上海辰华)连接的三电极电池体系中进行。该体系中,以铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,石墨毡、碳布或 ECFs 电极为工作电极,以硫酸溶液(含浓度为 $1\ 000\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 VO^{2+})为电解液。

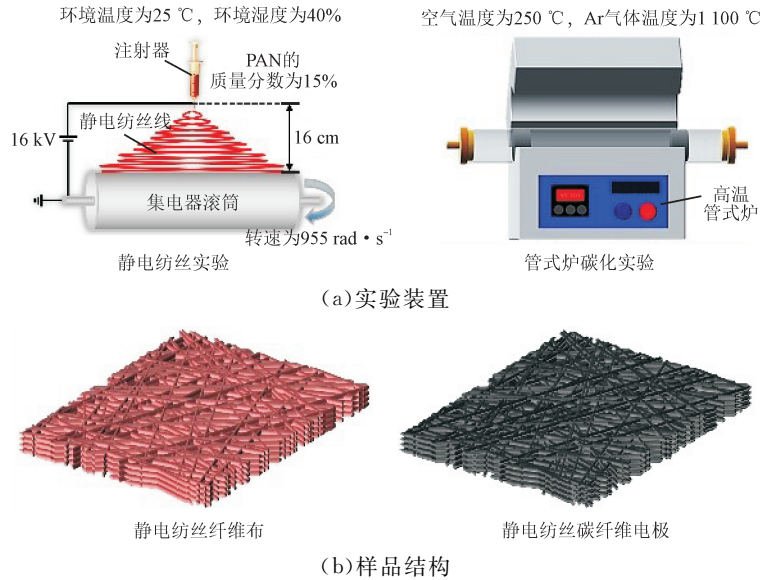


图1 ECFs制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ECFs preparation process

1.3 电池测试

正极电解液是将浓度为 $1\,000\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的硫酸氧钒(VOSO_4)溶解于浓度为 $3\,000\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的硫酸(H_2SO_4)中制备而成,负极电解液则采用典型工艺制备。实验选用面积为 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的蛇形流场单电池。除工作电极外,单电池其余组件(武汉之升)包括:全氟磺酸质子交换膜、石墨双极板、密封橡胶垫片、绝缘聚合物垫片、镀金集流板及电池夹具。电池通过管路与2个容量均为 10 ml 的正、负极电解液储液罐相连。两侧电解液由蠕动泵(上海兰格)以 $24\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速循环输送。电池性能测试在电池测试系统(武汉蓝电)上进行,设定的充放电截止电压分别为 1.65 、 0.80 V 。

2 模拟方法

为揭示电池运行时,电极内浓度场与电流密度场的分布特性及耦合机理,建立了 VRFB 三维稳态多物理场数值模型,实现两个场的可视化分析。

2.1 物理模型

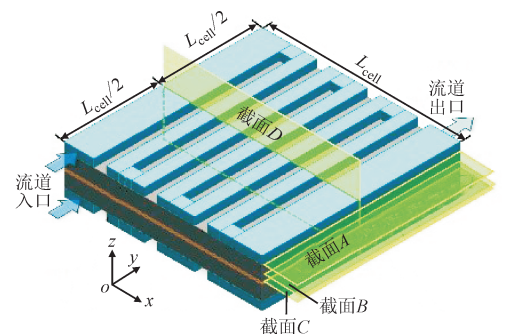
VRFB 物理模型的几何尺寸与实验所用单电池的尺寸保持一致,其具体尺寸和几何结构分别如表1和图2所示。其中,电极高度 H_{ele} 随研究而变化。模拟区域涵盖了流道、多孔电极、质子交换膜以及电解液等电池关键部件。石墨双极板与集流板的主要功能为电流传导;密封垫片与绝缘垫片主要功能为绝缘和密封。这些部件的功能效果可通过设置相应的边界条件来实现,其几何结构则在模型中则予以省略。正、负极电解液分别以恒定流速从对应的流道入口流入,并从出口流出。流动过程中,流道

内的电解液持续渗透进入多孔电极内部,并在电极表面发生化学反应,从而实现电池的充放电过程。

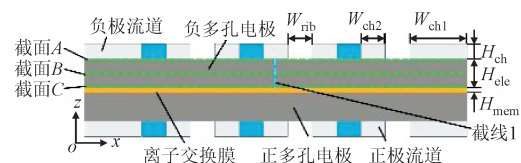
表1 VRFB 的几何参数

Table 1 Geometrical parameters of VRFB

参数	数值
流道高度 H_{ch}/mm	0.800
电极高度 H_{ele}/mm	0.500~5.000
膜厚度 H_{mem}/mm	0.250
流道1宽度 W_{ch1}/mm	3.000
流道2宽度 W_{ch2}/mm	1.270
肋宽度 W_{rib}/mm	1.275
电池长度 $L_{\text{cell}}/\text{mm}$	20.000



(a) 三维几何结构



(b) 截面D几何结构

图2 VRFB计算模型的几何结构

Fig. 2 Computational model geometry of VRFB

在建模过程中,模型做了以下假设^[21]:①由于电池体积较小,在工作过程中,其温度波动可忽略,故假设温度分布均匀;②电解液视作不可压缩流体;③因为钒离子浓度低、浓度梯度小且物性影响可忽略,所以溶质传输按稀溶液处理;④忽略正负极室内析氢、析氧等可能的副反应。

2.2 数值模型

电池内电解液的动量守恒方程由 Brinkman 方程描述,其连续方程和动量守恒方程分别定义为

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\rho}{\epsilon} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\epsilon} = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{\mu}{\epsilon} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \right] - \frac{2\mu}{3\epsilon} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (2)$$

式中: ρ 为电解液密度; ϵ 为电极孔隙率; $\mathbf{u}$ 为速度矢量; p 为压力; μ 为电解液动力黏度; κ 为电极渗透率; $\mathbf{f}$ 为体积力矢量。在以往的研究中,普遍假设 κ 是各向同性的,而未考虑纤维排列取向导致的各向异性的影响。根据 Tomadakis 等^[22]的研究,目前的纤维结构,根据纤维排列的杂乱程度可分为一维、二维和三维。每种纤维结构沿不同方向的渗透率定义为

$$\begin{bmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} & 0 \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \kappa_p \cos^2 \theta + \kappa_v \sin^2 \theta & (\kappa_p - \kappa_v) \cos \theta \sin \theta & 0 \\ (\kappa_p - \kappa_v) \cos \theta \sin \theta & \kappa_p \sin^2 \theta + \kappa_v \cos^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_v \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$\kappa_p, \kappa_v = \frac{\epsilon (\epsilon - \lambda)^{(\beta+2)} d_f^2}{8 (\ln \epsilon)^2 (1 - \lambda)^\beta [(\beta + 1) \epsilon - \lambda]^2} \quad (4)$$

式中: κ_{xx} 、 κ_{xy} 、 κ_{yx} 、 κ_{yy} 和 κ_{zz} 分别为 xx 、 xy 、 yx 、 yy 和 zz 方向的渗透率; κ_p 和 κ_v 分别为平行和垂直纤维方向的渗透率; θ 为纤维与流道方向的夹角; λ 为渗流阈值; β 为相关性指数; d_f 是电极纤维直径。不同纤维结构 λ 和 β 的取值如表 2 所示。

表 2 不同结构纤维渗透率相关参数的取值^[23]

Table 2 Values of parameters related to the permeability of fibers with different structures^[23]

参数	数值				
	一维, 平行	一维, 垂直	二维, 平行	二维, 垂直	三维, 所有方向
λ	0	0.330	0.110	0.110	0.037
β	0	0.707	0.521	0.785	0.661

Tenny 等^[23]在研究碳布渗透率的过程中发现: 相比于 Kozeny-Carman 模型计算出来的渗透率, 使用 Tomadakis-Sotirchos 模型更准确。其研究提出, 碳布是属于一维纤维结构, 在电极内各项同性, 碳布的渗透率 κ_{cc} 可定义为

$$\kappa_{cc} = \sqrt{\kappa_{xx} \kappa_{yy} - (\kappa_{xy})^2} \quad (5)$$

根据石墨毡和 ECFs 的形貌特征, 可以确定其分别属于三维和二维纤维结构。石墨毡渗透率各向同性; ECFs 则是各向异性, 但在 xy 平面内各向同性。根据表 2 和式(3)~(5), 可以得到这 2 种材料的渗透率。电池中各物种的守恒方程定义为

$$\nabla \cdot (-\epsilon^{3/2} D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi) + \mathbf{u} \nabla c_i = G_i \quad (6)$$

式中: D_i 、 c_i 、 z_i 、 G_i 分别为第 i 个物种的扩散系数、浓度、电荷、生成速度; R 为通用气体常数; T 为温度; F 为法拉第常数; ϕ 为液相电势。电极的负反应电流密度 j_{neg} 由巴特勒-福尔默方程获得, 其表达式为^[15]

$$j_{neg} = a F k_{neg} c_{V^{2+}, neg}^{(1-\alpha_{neg})} c_{V^{3+}, neg}^{\alpha_{neg}} \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha_{neg}) F \eta_{neg}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{neg} F \eta_{neg}}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

式中: a 为电极比表面积; k_{neg} 为负反应速率; $c_{V^{2+}, neg}$ 、 $c_{V^{3+}, neg}$ 分别为负极 V^{2+} 、 V^{3+} 的浓度; α_{neg} 为负反应的电荷转移系数; η_{neg} 为负极的激活过电位。正极的反应电流密度公式与负极的对称。电极比表面积, 正、负反应的激活过电位 η_{pos} 、 η_{neg} 分别定义为

$$a = \frac{4(1-\epsilon)}{d_f} \quad (8)$$

$$\eta_{pos} = \phi_s - \phi_1 - E_{eq, pos} \quad (9)$$

$$\eta_{neg} = \phi_s - \phi_1 - E_{eq, neg} \quad (10)$$

式中: ϕ_s 为固相电势; $E_{eq, pos}$ 、 $E_{eq, neg}$ 分别为正、负反应的平衡电位, 由能斯特方程定义为

$$E_{eq, pos} = E_{0eq, pos} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{VO_2^+, pos} c_{H^+, pos}^2}{c_{VO^{2+}, pos}} \right) \quad (11)$$

$$E_{eq, neg} = E_{0eq, neg} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V^{3+}, neg}}{c_{V^{2+}, neg}} \right) \quad (12)$$

其中, $E_{0eq, pos}$ 、 $E_{0eq, neg}$ 分别为正、负反应的标准平衡电位, $c_{VO_2^+, pos}$ 、 $c_{H^+, pos}$ 、 $c_{VO^{2+}, pos}$ 分别为正极 VO_2^+ 、 H^+ 、 VO^{2+} 的浓度, $c_{V^{3+}, neg}$ 、 $c_{V^{2+}, neg}$ 分别为负极 V^{3+} 、 V^{2+} 的浓度。

边界条件包括: 电解液入口流量 Q_{in} 、荷电状态 S_{soc} 为 0.5 状态下各离子的入口浓度、正极集流板接通的电流密度 j_{app} 、负极集流板的电势(设置为 0)。

上述边界条件分别定义为

$$Q_{in} = 24 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \quad (13)$$

$$c_{VO_2^{2+}, pos, in} = c_{V^{3+}, neg, in} = c_0 S_{soc} \quad (14)$$

$$c_{V^{2+}, neg, in} = c_{VO_2^{+}, pos, in} = c_0 (1 - S_{soc}) \quad (15)$$

$$j_{app} = -50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (16)$$

$$\phi_s = 0 \quad (17)$$

式中: c_0 为电解液的初始浓度; $c_{VO_2^{2+}, pos, in}$ 、 $c_{VO_2^{+}, pos, in}$ 分

别为正极入口处 VO_2^{2+} 、 VO_2^{+} 的浓度; $c_{V^{3+}, neg, in}$ 、 $c_{V^{2+}, neg, in}$ 分别为负极流道入口处 V^{3+} 、 V^{2+} 的浓度。

表3列出了边界条件以及仿真模型中涉及到的各个组分的参数。表中: P 为气压; $c_{H^+, pos}$ 、 $c_{H^+, neg}$ 分别为正极、负极 H^+ 的浓度; D_{H^+} 、 $D_{V^{2+}}$ 、 $D_{V^{3+}}$ 、 $D_{VO_2^{2+}}$ 、 $D_{VO_2^{+}}$ 分别为 H^+ 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO_2^{2+} 、 VO_2^{+} 的扩散系数; α_{pos} 为正反应的电荷转移系数。

表3 边界条件和组分性质

Table 3 Initial boundary conditions and component properties

参数	数值	参数	数值
$j_{app}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	-50	$D_{H^+}/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	9.312
T/K	298.15	$D_{V^{2+}}/(10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.4
P/kPa	101.325	$D_{V^{3+}}/(10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.4
$c_0/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	1 000	$D_{VO_2^{2+}}/(10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	3.9
$\mu/(10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s})$	4.928	$D_{VO_2^{+}}/(10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	3.9
$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1 300	$E_{0eq, pos}/\text{V}$	-0.225
$Q_{in}/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	24	$E_{0eq, neg}/\text{V}$	1.004
$c_{H^+, pos}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	4 687.5	α_{pos}	0.55
$c_{H^+, neg}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	3 750	α_{neg}	0.45

描述 VRFB 的性能指标包括,放电电压 E_{dsich} 、净功率 P_{net} ,可分别定义为

$$E_{dsich} = (E_{eq, pos} - E_{0eq, neg}) - (|\eta_{pos}| + |\eta_{neg}|) - j_{app} H_{ele} W_{ele} R_{ohm} \quad (18)$$

$$P_{net} = j_{app} E_{dsich} A_{ele} - Q_{in} \nabla p_{cell} / \xi_{pump} \quad (19)$$

式中: R_{ohm} 为电池内阻; A_{ele} 为电极测试面积; p_{cell} 为电池压力; ξ_{pump} 为泵功效率,取值为 0.9^[24]。

采用 COMSOL 有限元法对模拟进行求解计算。其中,相对容差定义为 1×10^{-5} 。

2.3 可靠性验证

为验证所建立数值模型的可靠性,本研究针对装配石墨毡、碳布及 ECFs 的 VRFB,在电流密度分别为 50、25 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的工况下,开展充、放电曲线实验测试与数值模拟的对比研究,结果如图3所示。结果表明:装配3种电极的 VRFB,其充、放电曲线的模拟结果与实验数据平均误差分别为 0.65%、0.44%与 0.98%,在误差允许范围内。该结果表明了模型的可靠性。

3 结果与讨论

3.1 不同种类电极的特性

依次对石墨毡、碳布、ECFs 的微观形貌、比表面积、渗透率、亲水性、可逆性、碳构成及导电性等电极结构特性进行表征和对比。

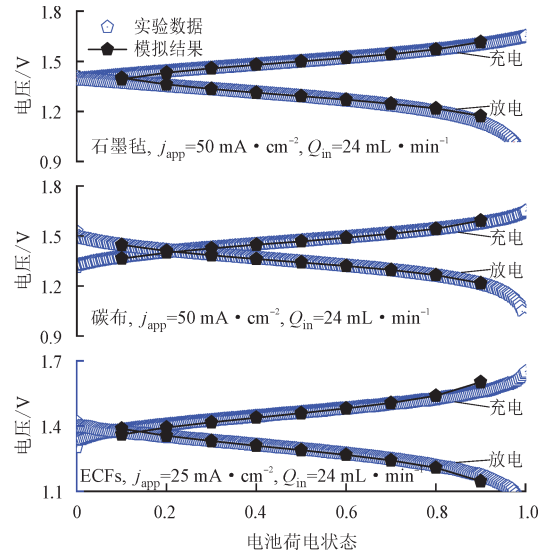


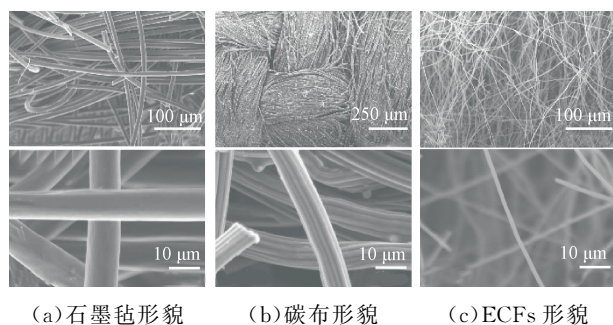
图3 VRFB 模型的实验验证

Fig. 3 Experimental validation of VRFB simulation

3.1.1 电极的形貌

石墨毡、碳布和 ECFs 的形貌如图4所示。从较小倍数的扫描电镜(SEM)图可知,石墨毡和 ECFs 的纤维呈网状交错的形状,而碳布则是由多数纤维形成的相互垂直交错的织布形状。由较大倍数的 SEM 图可知,石墨毡和 ECFs 的纤维都是表面光滑的圆柱形,而碳布的一束纤维则是由许多细纤维组合而成。选取 150 根碳纤维进行测量,石墨毡、碳布、ECFs 的

平均纤维直径分别为 10.886、8.570、1.266 μm 。



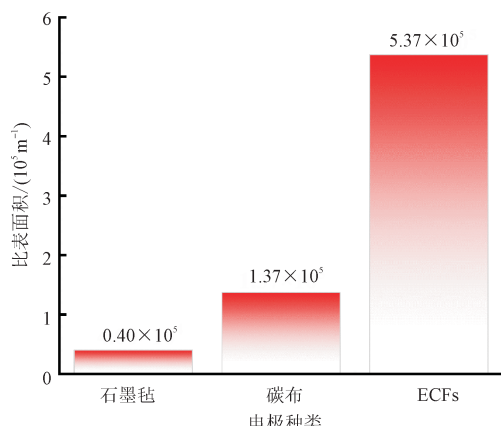
(a) 石墨毡形貌 (b) 碳布形貌 (c) ECFs 形貌

图 4 不同种类电极的 SEM 图

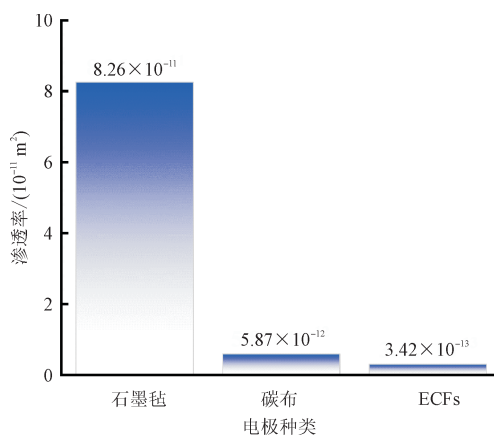
Fig. 4 SEM images of different types of electrodes

3.1.2 电极的渗透率及比表面积

电极的渗透率直接影响着电解液在电极中的流动传输;电极的比表面积对应着电解液与多孔电极的接触位点数量,影响着电极的电化学性能。通过模拟计算,得出的电极的渗透率和比表面积,结果如图 5 所示。



(a) 比表面积



(b) 渗透率

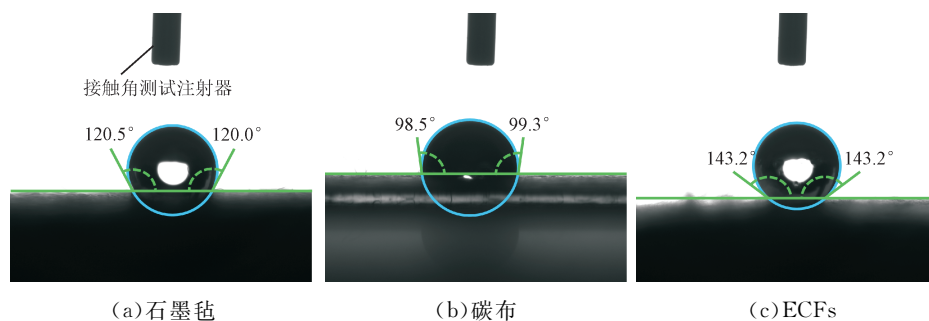
图 5 不同种类电极的比表面积和渗透率

Fig. 5 Specific surface area and permeability for different types of electrodes

由图可知,通过比较,3 种电极的比表面积从大到小依次为 ECFs、碳布、石墨毡。其渗透率从大到小依次为石墨毡、碳布、ECFs。经计算,ECFs 的比表面积分别为碳布和石墨毡的 2.9 倍及 12.4 倍,而石墨毡的渗透率分别是碳布和 ECFs 的 13.1 倍与 240.5 倍。

3.1.3 电极的亲水性

电极的亲水性直接影响着电解液与电极纤维的有效接触。图 6 展示了不同电极接触角的测量结果。石墨毡、碳布、ECFs 的接触角分别为 120° 、 98.9° 、 143.2° 。即不同电极亲水性,从大到小依次为碳布、石墨毡、ECFs。其中,碳布的接触角较石墨毡和 ECFs 分别减小了 17.59% 与 30.94%。



(a) 石墨毡

(b) 碳布

(c) ECFs

图 6 不同种类电极的接触角

Fig. 6 Contact angle of different types of electrodes

3.1.4 电极的 CV 曲线和拉曼光谱

电极的电化学可逆性可由 CV 曲线进行评估,拉曼光谱可表征电极的碳构成。图 7 描述了不同电极对应正极反应的 CV 曲线和不同电极的拉曼光谱。

石墨毡、碳布、ECFs 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下

的峰电位差分别为 0.261、0.058、0.320 V,氧化峰电流与还原峰电流的比值分别为 1.165、1.126、1.189。经计算,碳布在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下,其 CV 曲线峰电位差较石墨毡和 ECFs 分别缩小了 77.78% 与 81.88%。随着扫描速率的增加,3 种电

极的峰电位差均增大,而峰电位差之间的差距也逐渐增大。因此,不同电极的极化损失从大到小依次为碳布、石墨毡、ECFs,可逆性从大到小依次为碳布、石墨毡、ECFs。由图 7(d)可知,石墨毡、碳布和 ECFs 的拉曼光谱都表现出无序结构碳(D 峰)和有

序结构碳(G 峰)的 2 个强峰。其中, I_D 是指 D 峰强度, I_G 是指 G 峰强度。G 峰(波长在 1570 cm^{-1} 处)和 D 峰(波长在 1340 cm^{-1} 处)的位置几乎相同,这表明电极的石墨化程度相似。石墨毡的 I_D/I_G 最高约为 1.197,表明石墨毡上存在大量的缺陷。

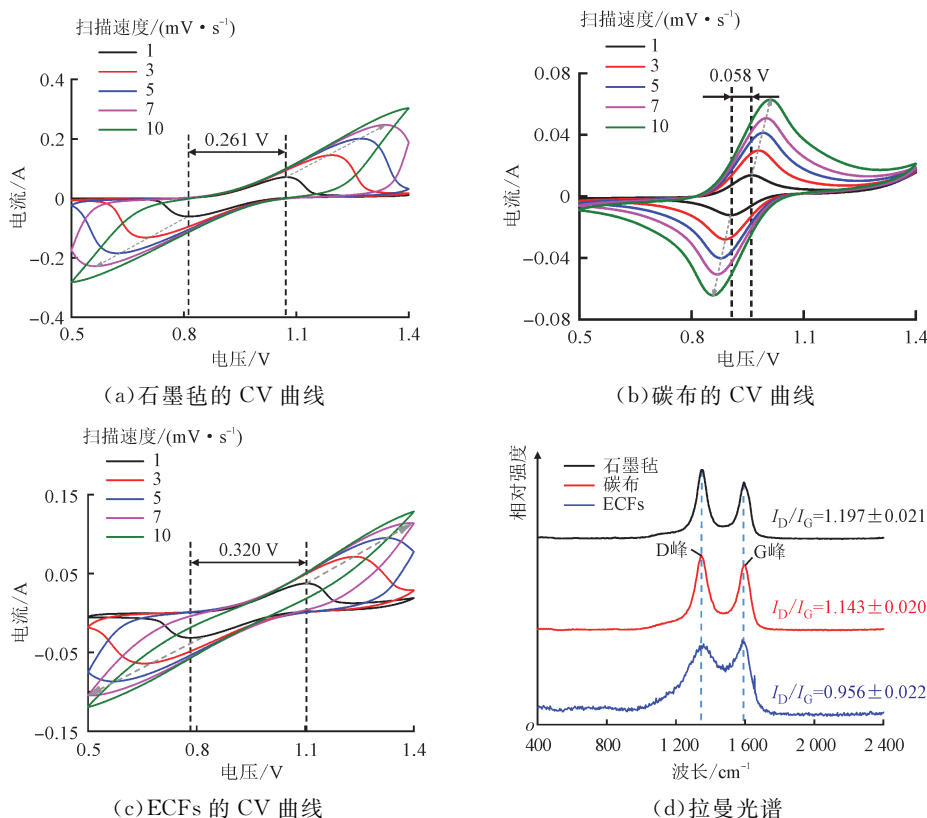


图 7 不同种类电极正极反应的 CV 曲线和拉曼光谱

Fig. 7 CV curves with the anodic reaction and Raman spectroscopies for different types of electrodes

3.1.5 电极的电化学阻抗谱

为了探究电极的导电性差异,在正极反应条件下,对各电极进行了 EIS 测试,并利用 Zsimpwin 软件,结合等效电路对实验结果进行拟合。图 8 展示了石墨毡、碳布和 ECFs 的 EIS 实验结果及对应等效电路的拟合结果。所有电极的奈奎斯特曲线均由高频区的一段圆弧和低频区的一条直线构成,这表明电极反应过程分别受电荷转移过程和溶液扩散过程的控制。高频区圆弧与实轴的交点反映的是等效串联电阻,圆弧直径对应的是电荷转移电阻,而低频区直线斜率则与扩散电阻相关^[25],等效电路的拟合结果进一步验证了上述机制。图 8 的等效电路中, R_1 为等效串联电阻; R_2 为电荷转移电阻; Q_1 为电极与溶液界面双电层电容的恒相元件; Q_2 为描述离子扩散过程所引起的扩散电容的恒相元件。其中,恒相元件的单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n$, n 为恒相元件指数。 R_1 包括电极材料本身的内阻、电解液的离子电阻以及电极

与电解液间的接触电阻。由于所有样品均在相同电解液与测试条件下进行测量,因此不同电极间 R_1 的差异可直接反映其导电性能的高低^[26]。等效电路中,各元件的具体拟合参数如表 4 所示。

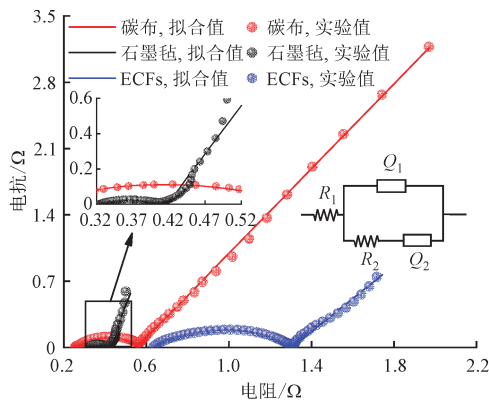


图 8 不同种类电极的 EIS

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of different types of electrodes

表4 不同电极对 EIS 的拟合结果

Table 4 EIS fitting results for different electrodes

样品	R_1/Ω	R_2/Ω	$Q_1/(\Omega^{-1} \cdot s^n)$	$Q_2/(\Omega^{-1} \cdot s^n)$	相对误差/ 10^{-4}
石墨毡	0.320 6	0.101 6	0.263 7	1.967 2	1.98
碳布	0.260 1	0.301 9	0.019 2	2.174 0	2.15
ECFs	0.629 8	0.674 4	0.369 3	7.182 0	2.46

由图8和表4可知,3类电极导电性从强到弱依次为碳布、石墨毡、ECFs。具体来说,碳布拟合的等效串联电阻较石墨毡和 ECFs 分别降低了18.87%和58.70%。这一差异主要归因于碳布特有的织布结构,有助于形成更优的导电网络。同时,自制备 ECFs 的导电性相对较低,未来可通过优化碳化温度等工艺参数进一步提升。此外,与上述电极表征的特性结果相同,石墨毡因其最高的渗透率,故在反应过程中表现出最小的扩散电阻。相反,

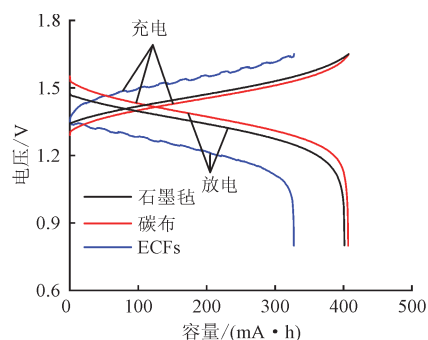
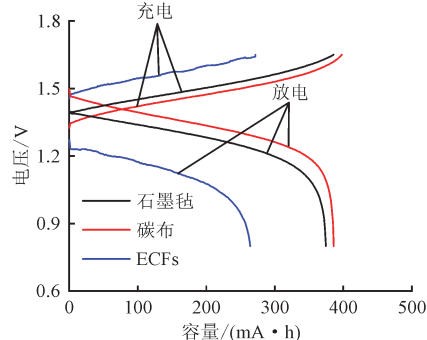
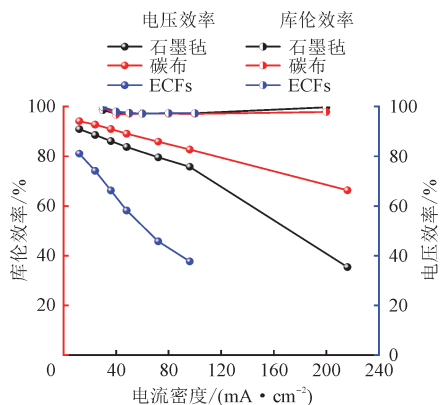
ECFs 受限于较差的渗透率,其扩散电阻最大。为评估石墨毡、碳布与 ECFs 的结构稳定性,本研究在扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的条件下对这3种电极进行了100次连续 CV 测试。结果显示:经100次循环后,石墨毡、碳布与 ECFs 的峰电流仅分别下降了4.70%、7.20%、4.14%,其峰电位差则分别下降了3.46%、8.11%和4.59%,这证实了这3种电极均具备优异的结构稳定性。

3.2 电极种类和厚度对 VRFB 性能的影响

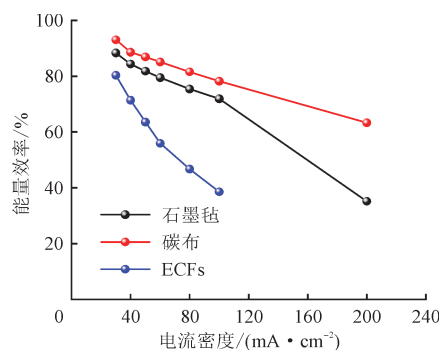
本节探究了电极种类和电极厚度对 VRFB 性能的影响规律,筛选出综合性能最优的电极种类以及不同电极的最优厚度,并结合3.1节揭示了电极结构特性与 VRFB 性能间的构效关系。

3.2.1 电极种类对 VRFB 性能的影响

在电极种类的研究中,电池性能是由实验测试得到,包括不同电流密度下的充、放电曲线、库伦效率、电压效率以及能量效率,结果如图9所示。

(a) 电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电压曲线(b) 电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电压曲线

(c) 库伦效率和电压效率



(d) 能量效率

图9 装备不同种类电极 VRFB 的性能

Fig. 9 Performances of VRFB equipped with different types of electrodes

在电流密度分别为 30 、 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,由于碳布具有较好的亲水性和可逆性,其电池活化损失较小,因而其充放电初始时刻的过电位最小。由于石墨毡的渗透率较大,其电池浓度极化损失较小,因

而其充放电最后时刻的充放电曲线斜率最小。3种电极中,碳布的总极化损失最小。由于工作时间的减小,库伦效率随着电流密度的增加而增加。与石墨毡和 ECFs 相比,碳布在所有电流密度下都以更

高的电压效率和能量效率运行,而 ECFs 在电流密度超过 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时就已无法运行。在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,碳布的电压效率和能量效率相比于石墨毡分别高出了 6.27% 和 5.66%,相比于 ECFs 分别高出了 36.74% 和 37.30%。

3.2.2 电极厚度对 VRFB 性能的影响

在电极厚度研究中,由于不同种类电极的制造工艺差异导致市售厚度范围各异,为保障不同种类电极对比的厚度一致性,该部分工作通过数值模拟实现。不同厚度的石墨毡、碳布、ECFs,其放电电压和净功率如图 10 所示。

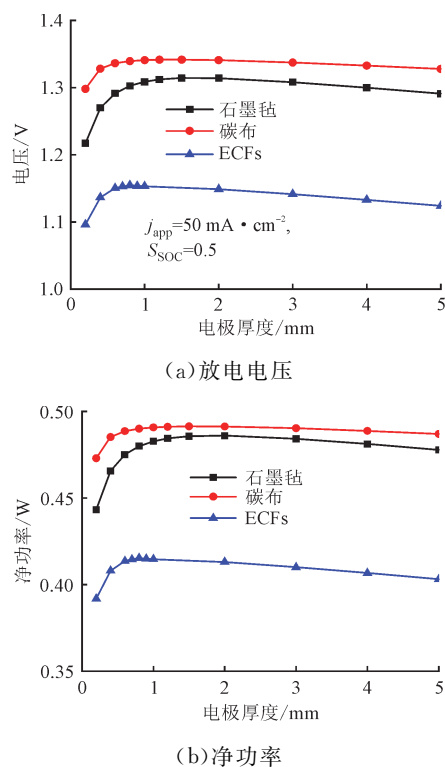


图 10 不同种类电极的厚度对 VRFB 放电电压和净功率的影响

Fig. 10 Effect of electrode thickness on discharge voltage and power density for VRFB assembled with different types of electrodes

随着电极厚度的增加,VRFB 的电压和净功率先快速升高,在某一厚度达到最大值后,又慢慢的减小。这是因为在电极较薄时,限制其性能的主要因素是表面积,而当电极较厚时,主要限制因素则是电阻。相比于石墨毡和 ECFs,使用相同厚度的碳布具有更高的电压和净功率。石墨毡、碳布及 ECFs 均在较薄厚度(分别为 2.0、1.5、0.8 mm)下达到性能最优,该现象与其渗透率呈正相关。这是因为,低渗透率电极内部电解液的持有量较少,厚度增加时

扩散电阻的上升更为显著。相比于石墨毡、ECFs,碳布的最优电压分别高出了 2.13%、16.19%,最优净功率则分别高出了 1.03%、18.31%。

综上所述,碳布优异的可逆性、良好的亲水性、较高的导电性以及适中的比表面积与孔隙率,致使其在充放电过程中的极化损失最小。而当电极厚度增加时,电池的放电电压和净功率会先增加后减少,在某一值时性能达到最优。经对比,1.5 mm 的碳布电极在 3 种电极中展现出最优异的综合性能。

3.3 VRFB 浓度场与电流密度场的耦合机理

为结合 3.2 节进一步揭示电极结构的优化机理,本节将聚焦于电极内部浓度场与电流密度场的分布特性分析及其耦合机制研究。

3.3.1 不同电极 VRFB 的浓度场和电流密度场

为分析电极内部浓度场与电流密度场的分布特征,选取了 4 个代表性截面,对其场的分布云图展开分析。截面 A 为负极流道与多孔电极的交界面;截面 B 为负电极厚度中间的 xy 横向截面;截面 C 为负电极与离子交换膜的交界面;截面 D 为负电极长度中间的 xz 纵向截面,截面的示意图如图 2 所示。图 11 展示了石墨毡、碳布、ECFs 在截面 A、B、C、D 的 V^{2+} 浓度分布云图。为了更好地分析厚度方向上的电解液分布,对 z 方向的尺寸进行了无量纲处理。

由图可知,石墨毡的厚度和渗透率最大,且渗透到流道下方的电解液有充足的时间和路径向电极各个方向流动,所以石墨毡内的 V^{2+} 分布最均匀。在截面 B、C 中, V^{2+} 只存在沿进出口方向的浓度梯度,而在截面 D 中的 V^{2+} 则只在出口处的下方出现电解液流动死角。石墨毡的 V^{2+} 浓度范围为 $450 \sim 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $496 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。碳布的渗透率适中,流道中的电解液通过肋下对流的方式渗透到电极中。在截面 B 中,可观察到肋下方的高浓度 V^{2+} 的分布轨迹。在截面 C 中,碳布在流道拐角的下方出现 V^{2+} 浓度峰,这是因为电解液流动方向在此处发生 180° 骤变,导致 V^{2+} 在此处发生聚集,而流动阻力较小的石墨毡和内部电解液比较少的 ECFs 则不会出现该现象。由于碳布厚度较薄,渗透到电极内的电解液来不及向各个方向流动,从截面 D 中可以看到,肋下方出现了 6 个逐渐减小的 V^{2+} 浓度峰。碳布的 V^{2+} 浓度范围为 $420 \sim 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $476 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。ECFs 的渗透率最低,流道中电解液不是通过肋下对流的方式流动到电极中,而是在巨大浓度梯度的扩散作用下渗透到电极

中。因此,在截面 A 中出现了与流道重合的高浓度 V^{2+} 分布轨迹。而在截面 B 中的高浓度 V^{2+} 分布位置与碳布的不同,ECFs 是出现在流道下方,而不是在肋下方。截面 D 中,流道下方出现了 7 个较小的 V^{2+}

浓度峰,随着 V^{2+} 参与反应,浓度峰沿进出口方向明显减小。ECFs 的 V^{2+} 浓度范围为 $165 \sim 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $372 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。不同电极的平均 V^{2+} 浓度与其渗透率正相关。

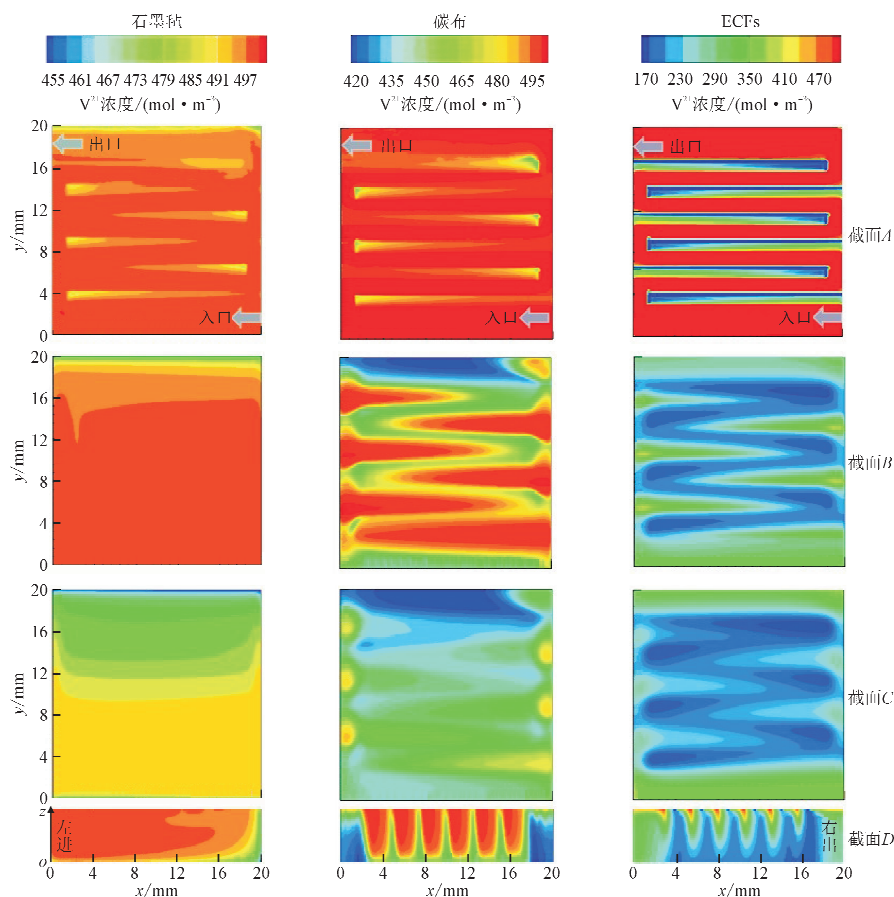


图 11 不同种类电极 VRFB 的 V^{2+} 浓度分布云图

Fig. 11 Cloud plot of V^{2+} concentration distribution for VRFB with different types of electrodes

图 12 展示了石墨毡、碳布、ECFs 在截面 A、B、C、D 的反应电流密度分布云图。在截面 A 中,石墨毡和碳布反应电流密度的最大值出现在肋下方。这是因为此处的电极与石墨板直接接触,其电极电流密度很大。ECFs 肋下方的电解液则十分稀少,即便有很大的电极电流,却没有足够的电解液参与反应,所以其高反应电流密度仅出现在肋与流道的交界处。因为膜是交换质子的通道,在电解液充足的情况下,此处有着较大的电解质电流密度,所以,石墨毡在截面 C 中的反应电流密度高于截面 B 中的。此外,ECFs 在截面 D 中 6 个反应电流密度峰的位置均出现在肋下方,这与浓度峰的位置并不相同,也更加验证了电流密度的大小不仅与此处的电解液相关,还与电池的结构密切相关。石墨毡、碳布、ECFs 的平均反应电流密度依次为 72 、 223 、 $359 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。它们的平均反应电流密度与

它们的比表面积正相关。

由上述可知,虽然碳布的平均电解液浓度和平均反应电流密度在石墨毡和 ECFs 中都属于中间位置,然而碳布却有着最优的电池性能。这是因为,碳布电解液浓度场与电流密度场的协同性最好。这主要体现在,碳布适中的渗透率使得电解液可以利用肋下对流进行流动;碳布适中的比表面积,使得肋下有着高电极电流密度。肋下高浓度场与高电极电流密度的良好协同性表明碳布很好的平衡了其传质性能和电化学反应性能。因而,3 种电极中,装备碳布的 VRFB,其性能最优。石墨毡在肋下和膜侧同样具有高电解质电流密度和高电解液浓度,两个场在这两处也拥有良好的协同关系,但碳布更大的比表面积,导致其肋下电极电流密度(最大值为 $128 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)高于石墨毡膜侧电解质电流密度(最大值为 $40.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),所以碳布的性能更优。

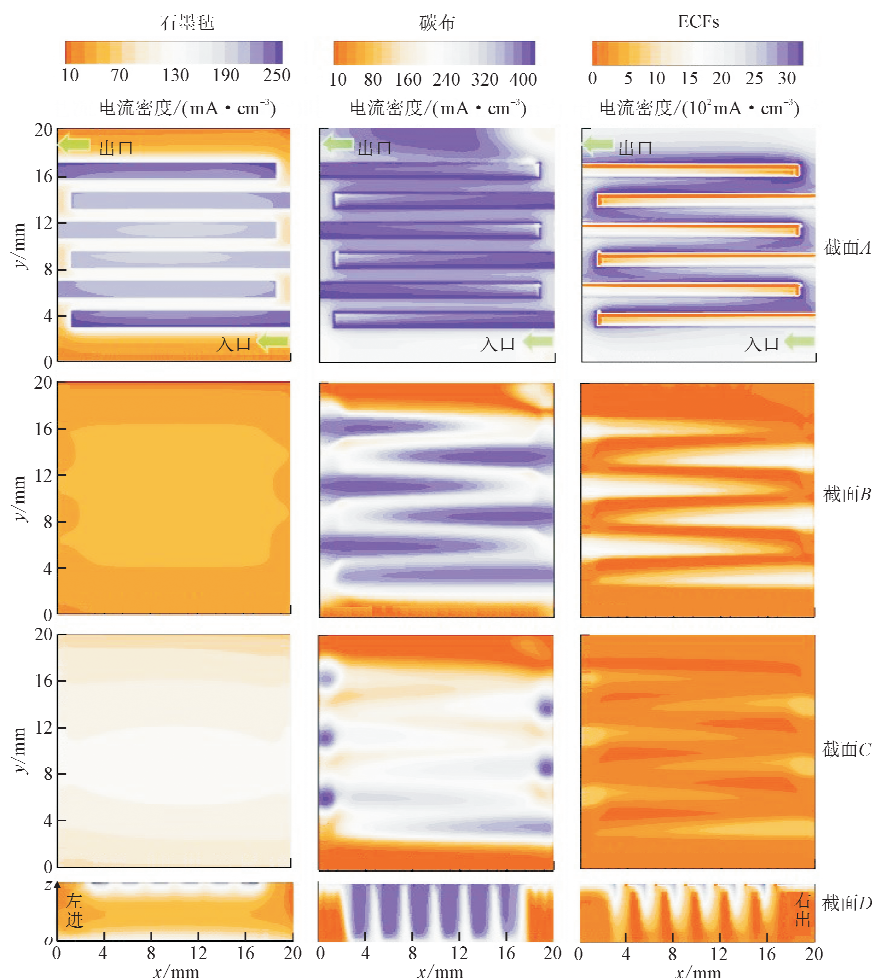


图12 不同种类电极 VRFB 的反应电流密度分布云图

Fig. 12 Cloud plot of reaction current density distribution of VRFB with different electrodes

3.3.2 不同电极厚度 VRFB 的浓度场和电流密度场

为解析电池浓度场和电流密度场沿厚度方向的变化规律,选取截面D的中间纵向截线1作为代表性截线,对其浓度及电流密度数据展开分析,截线1位置的示意图如图2所示。图13描述了电极厚度分别为1、3、5 mm的石墨毡、碳布、ECFs在截线1处的 V^{2+} 浓度分布和反应电流密度分布情况。

电极越薄,电解液流动的路径越短,这导致从流道进入电极的电解液更加来不及向各方向流动,也从而导致流道侧和膜侧电极内的 V^{2+} 浓度差异越大。不同厚度电极的 V^{2+} 浓度从大到小依次为石墨毡、碳布、ECFs,这与它们的渗透率正相关。随着电极厚度的增大,反应电流密度逐渐减小,这是因为电极厚度的增加导致了电阻的增加。由于比表面积较大的ECFs内的电解液基本集中在流道侧,所以其流道侧的反应电流密度骤升至 $2\ 260\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。石墨毡在所有电极厚度情况下,都存在流道侧和膜侧的反应电流密度均比较大的规律。而碳布只

有在电极厚度为3 mm和5 mm时才出现这种规律。这是因为此时碳布的膜侧拥有较为充足的电解液,致使膜侧浓度场与电流密度场的协同性提高。

由上述可知,电极厚度增加时,一方面,传质路径的延长导致电极内部平均电解液浓度的升高;另一方面,电极电阻的增大引起平均电流密度的下降。这本质上是传质性能与电化学性能之间的博弈。此外,在研究的厚度范围内,碳布的浓度场与电流密度场均展现出优异的协同性,使其性能优于其他电极。值得注意的是,在电极厚度较薄(小于等于1.0 mm)时,碳布流道侧的反应电流密度($250\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$)高于膜侧的($160\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$);随着电极厚度的增加(大于等于3.0 mm),膜侧反应电流密度($140\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$)逐渐超过流道侧($30\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-3}$)。由此可见,在电极较薄时,碳布的高协同区域主要集中于肋下区域,而随着电极厚度的增加,该区域则逐渐向膜侧移动。

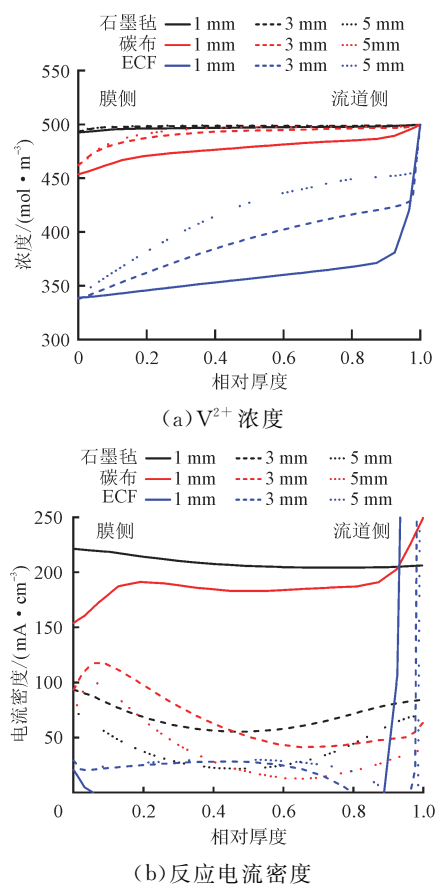


图 13 电极厚度对 VRFB 反应电流密度和 V^{2+} 浓度的影响
Fig. 13 Effect of different electrode thickness on reaction current density and V^{2+} concentration of VRFB

4 结 论

本文以石墨毡、碳布和 ECFs 等电极为研究对象,结合实验与模拟仿真方法,通过电极结构特性的表征及电池综合性能的对比,阐明了电极结构特性与电池性能间的构效关系,并结合两场耦合机理分析,揭示了电极结构的优化机理,得到如下主要结论。

(1) 石墨毡的渗透率最高,分别是碳布和 ECFs 的 13.1 倍与 240.5 倍。ECFs 则拥有最大的比表面积,分别为碳布和石墨毡的 2.9 倍及 12.4 倍。碳布表现出最优的亲水性,其接触角较石墨毡和 ECFs 分别减小了 17.59% 与 30.94%,其电化学可逆性最佳,在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下,其 CV 曲线峰电位差较另两类电极分别缩小 77.78% 与 81.88%。此外,经 EIS 测试,碳布的导电性最高,其拟合的等效串联电阻较另两类电极分别降低了 18.87% 和 58.70%。

(2) 由于最优的导电性、亲水性及电化学可逆性,加上适中的渗透率和比表面积,碳布在充放电过程中呈现最低的极化损失,所以在 3 种电极中展现出最优的综合性能。在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

的条件下,装备碳布的 VRFB 的能量效率相比于石墨毡和 ECFs 分别高出了 6.27% 和 36.74%。在实际改性中,石墨毡和 ECFs 需在提升导电性、亲水性及可逆性的同时,分别着重提高比表面积和渗透率。

(3) 随着电极厚度的增加,VRFB 的放电电压与净功率密度呈现先升后降的趋势。其中,石墨毡、碳布及 ECFs 分别在 2.0、1.5、0.8 mm 厚度取得最优性能,这与电极渗透率呈正相关。在电池荷电状态为 0.5、电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的工况下,装备最优厚度碳布的 VRFB,其放电电压分别比石墨毡和 ECFs 高出了 2.13% 和 16.19%。

(4) 两场的协同性源于 VRFB 膜侧电解质电流密度高、肋下电极电流密度强的区域特征。碳布实现传质性能与电化学性能兼顾的关键在于浓度场与电流密度场的协同性优于对比电极。值得注意的是,这种协同性的分布随电极厚度呈现规律性迁移,即薄电极时高协同区集中在肋下区域,而厚电极时则向膜侧移动。

参考文献:

- [1] MA Teng, LI Mingjia, XU Hang, et al. Study on multi-time scale frequency hierarchical control method and dynamic response characteristics of the generation-grid-load-storage type integrated system under double-side randomization conditions [J]. Applied Energy, 2024, 367: 123436.
- [2] CHENG Qian, LI Mingjia, WANG Ruilong, et al. Design and optimization of guide flow channel for vanadium redox flow battery based on the multi-field synergy [J]. Journal of Power Sources, 2025, 650: 237526.
- [3] XIAO Yanna, YUAN Caiyue, FAN Weijia, et al. Review and perspectives of the in situ modification strategy for bi-functional electrodes in a vanadium redox flow battery [J]. Energy & Fuels, 2024, 38(14): 12433-12446.
- [4] 王秋实, 孙苗苗, 刘庆华, 等. 全钒液流电池碳纤维纸电极的表面改性 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 714-719.
WANG Qiushi, SUN Miaomiao, LIU Qinghua, et al. Surface modification of carbon fiber paper for vanadium redox flow battery [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(3): 714-719.
- [5] LI Lin, CHEN Xingrong, FENG Zemin, et al. Recent advances and perspectives of practical modifications of vanadium redox flow battery electrodes [J]. Green Chemistry, 2024, 26(11): 6339-6360.
- [6] WANG Rui, LI Yinshi, HE Yaling. Achieving gradient-pore-oriented graphite felt for vanadium redox flow

- batteries; meeting improved electrochemical activity and enhanced mass transport from nano-to micro-scale [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2019, 7(18): 10962-10970.
- [7] ZENG L, SUN J, ZHAO T S, et al. Balancing the specific surface area and mass diffusion property of electrospun carbon fibers to enhance the cell performance of vanadium redox flow battery [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(22): 12565-12576.
- [8] JIANG H R, ZENG Y K, WU M C, et al. A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries [J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 226-235.
- [9] ISHITOBI H, SAITO J, SUGAWARA S, et al. Visualized cell characteristics by a two-dimensional model of vanadium redox flow battery with interdigitated channel and thin active electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 313: 513-522.
- [10] KOK M D R, KHALIFA A, GOSTICK J T. Multiphysics simulation of the flow battery cathode; cell architecture and electrode optimization [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(7): A1408-A1419.
- [11] CHEN Wei, KANG Jialun, SHU Qing, et al. Analysis of storage capacity and energy conversion on the performance of gradient and double-layered porous electrode in all-vanadium redox flow batteries [J]. *Energy*, 2019, 180: 341-355.
- [12] JIANG H R, ZHANG B W, SUN J, et al. A gradient porous electrode with balanced transport properties and active surface areas for vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 440: 227159.
- [13] TSUSHIMA S, SUZUKI T. Modeling and simulation of vanadium redox flow battery with interdigitated flow field for optimizing electrode architecture [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 020553.
- [14] YUE Meng, LÜ Zhiqiang, ZHENG Qiong, et al. Battery assembly optimization; tailoring the electrode compression ratio based on the polarization analysis in vanadium flow batteries [J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 495-508.
- [15] BUTLER J A V. Studies in heterogeneous equilibria; part II the kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1924, 19: 729-733.
- [16] 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.
- [17] CHENG Dixuan, LI Yuehua, ZHANG Jinliang, et al. Recent advances in electrospun carbon fiber electrode for vanadium redox flow battery; properties, structures, and perspectives [J]. *Carbon*, 2020, 170: 527-542.
- [18] XIE Xudong, LI Mingjia, WANG Ruilong, et al. Bi-functional framework activated carbon graphite felt composite electrodes for high-performance vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 642: 236987.
- [19] 杨虹, LEMMON J, 缪平, 等. 碳布电极材料对全钒液流电池性能的影响 [J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(3): 707-713.
- YANG Hong, LEMMON J, MIAO Ping, et al. The effect of carbon cloth electrode material on the performance of vanadium redox flow battery [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(3): 707-713.
- [20] WANG Liying, ZHAO Yu, LIN Dun, et al. Electrospun carbon nanofiber composite electrode with gradient porous structure for rapid ion transport in an all-vanadium redox flow battery [J]. *Energy Technology*, 2024, 12(10): 2400825.
- [21] XU Q, ZHAO T S, LEUNG P K. Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries [J]. *Applied Energy*, 2013, 105: 47-56.
- [22] TOMADAKIS M M, ROBERTSON T J. Viscous permeability of random fiber structures; comparison of electrical and diffusional estimates with experimental and analytical results [J]. *Journal of Composite Materials*, 2005, 39(2): 163-188.
- [23] TENNY K M, FORNER-CUENCA A, CHIANG Y M, et al. Comparing physical and electrochemical properties of different weave patterns for carbon cloth electrodes in redox flow batteries [J]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2020, 17(4): 041010.
- [24] LU Mengyue, JIAO Yuhang, TANG Xinyuan, et al. Blocked serpentine flow field with enhanced species transport and improved flow distribution for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102284.
- [25] LI Hongwei, LIANG Songtao, ZHANG Qicheng, et al. Enhancing vanadium redox flow battery negative electrodes with vanadium nitride nanorod-assembled microspheres modified graphite felt [J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 517: 145731.
- [26] HAN Pengxian, YUE Yanhua, LIU Zhihong, et al. Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ redox couples for vanadium redox flow batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4710-4717.

(编辑 刘懿莹)