

过度充电对全钒液流电池性能的影响

孙红¹,王君尧²,李洁²,李强²

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 沈阳建筑大学机械工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究过度充电对全钒液流电池性能和使用寿命的影响. 方法 通过试验获得全钒液流电池的充放电特性和交流阻抗特性;采用扫描电镜获得过度充电后电池电极和质子交换膜表面特征;运用等效电路法获得过度充电后全钒液流电池内部阻抗等效元件和等效电路,分析过度充电对电池等效元件阻抗的影响;运用 SEM 图解释等效阻抗变化规律. 结果 过度充电后,钒液流电池交流阻抗图谱出现 Warburg 阻抗区,电池流场、电极石墨毡和质子交换膜均出现不同程度的腐蚀现象. 结论 过度充电后,电池内部电荷传递阻力和石墨毡内反应物、生成物的扩散阻力增大,等效欧姆阻抗增大,而对法拉第阻抗影响较小.

关键词 全钒液流电池;过度充电;浓差极化;交流阻抗

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

Influence of Overcharge on the Performance of All-Vanadium Redox Flow Battery

SUN Hong¹, WANG Junyao², LI Jie², LI Qiang²

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: As a large-scale energy storage battery, all-vanadium redox flow battery is widely used in solar, wind and smart grid system. As we know, overcharge has a serious negative influence on the properties and life time of all-vanadium redox flow battery. The characteristics of charge and discharge and impedance on the all-vanadium redox flow battery were tested. The feature of battery electrode and proton exchange membrane surface with overcharge was studied by scanning electron microscopy (SEM). The internal impedance equivalent element and equivalent circuit of all vanadium redox flow battery were obtained through equivalent circuit method. The influence of overcharge on the equivalent impedance of the battery was analyzed. The variation regularity of the equivalent impedance was carried out by SEM. The results are showed as follows: Warburg impedance can be seen from impedance spectroscopy after the overcharge; the different degrees of corrosion are found from battery field, electrode graphite felt and proton exchange membrane; the equivalent impedance increases significantly.

收稿日期:2017-05-14

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省科技项目(2015020627, LZ2015062)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,从事新能源转化技术方面研究.

Key words: all-vanadium redox flow battery; overcharge; concentration polarization; AC impedance

全钒液流电池(简称“钒电池”)是通过电解质溶液中不同价态的钒离子在电极表面发生氧化还原反应,完成电能和化学能的相互转化,实现电能的存储与释放.国际上有很多学者采用试验方法和模拟方法对钒电池进行了研究.朱顺泉等^[1]通过实验研究了流场板内的流道结构与电解液的流动情况对钒电池性能的影响,发现改变流道结构对VRB能量效率的影响幅度约为1.5%~5.0%,而内部电解液流动状态和电解液供应量的影响约在1.5%以内;陈金庆等^[2]通过实验对比三种流道结构,发现在大电流密度放电时,改进平行流场和蛇形流场钒电池内单位电极面积上具有较高的输出电流;马相坤等^[3]基于CFD技术模拟给定流道结构下电解液在石墨毡电极内的分布规律,研究发现增加分配口个数和延长入口竖直主流道的长度能够有效提高电解液的分配均匀性;LU Yue等^[4]研究发现多羟基官能团修饰的石墨毡电极对电池平均电压效率和平均能量效率有所提高;刘然等^[5]研究发现热处理和酸化处理后的石墨毡电极的抗腐蚀性和电化学性能提高,石墨毡中的C=OOH和C=O的含量增加,但处理后的石墨毡纤维结构遭到不同程度的破坏,使电阻增大;杨春等^[6-7]采用H₂SO₄和H₂O₂分解产物羟基自由基对石墨毡表面进行处理,结果表明处理后的石墨毡表面更为光滑,有利于降低不同材料之间的接触电阻,电池的充放电容量分别提高了37.04%和22.22%,显著提高了钒电池性能;李小山等^[8-9]使用循环伏安法测量含不同添加剂的钒电池电解液的稳定性,得出溶液中少量的甘油和硫酸钠不会对钒电池氧化还原的可逆性产生不利影响,含2%甘油的钒电池电解液单位体积的电容量较大;KYEONGMIN O等^[10]人利用完整的三维综

合钒电池模型,模拟了充放电过程不同荷电状态下钒电解液中4种离子的分布情况;扈显琦等^[11]研究发现对于同一浓度下的钒电解液,氧化反应和还原反应的峰值电流值随着温度的升高而增大,适当提高钒电解液温度,可提高全钒液流电池的输出电流;廖晓东等^[12]研究了质子交换膜的种类对钒电池的影响,发现阴、阳离子交换膜的交换容量相近,但Nafion117膜能传导H⁺,导电性好,全氟化Nafion117的机械强度高,不易破损,化学性能更为稳定,正、负极钒溶液更易于相互渗透,水的转移较快;马军等^[13]研究发现增加离子交换膜内部可解离子交换团数量,可降低离子交换膜面电阻,从而提高电池的电压效率;穆永信等^[14]研究表明,借助表面改性可以提高离子交换膜的离子交换容量,可实现其对不同价态的离子分离,也可改善其亲水性和抗污染能力;陈金庆等^[15]基于离子交换膜固定电荷理论,提出全钒液流电池隔膜内钒离子吸附-扩散模型,根据膜内Donnan平衡,引入选择性系数代替难以计算的热力学平衡常数研究钒离子膜内吸附过程;左春桢^[16]数值模拟了钒电池运行条件在恒电流时对电堆性能的影响,研究表明电流越大,电堆的充放电时间越短,电堆的电压效率与能量效率越小,钒离子浓度越大,电堆的充放电时间越长,电堆的电压效率与能量效率也越大;但是与其他因素相比温度对电堆的影响很小;李蓓等^[17-18]研究发现对于大规模钒电池,漏电电流对能量效率的负面影响更加显著,可以采用减少单电池数目、降低支路电解液电阻(包括加长管道、缩小管径以及破坏电解液的连续性)等措施控制漏电电流.

上述研究主要是利用实验或模拟方法研究钒电池的材料特性和整体特性,也有少量

文献研究钒电池内的传热传质. 但是对钒电池的过度充电及其影响的试验研究甚少. 基于此, 笔者采用液流电池测试系统, 测试过度充电后的钒电池充放电特性和交流阻抗特性, 运用扫描电镜获得了电池流场、石墨毡和质子交换膜等零部件表面 SEM 图, 并采用等效电路法分析钒电池内等效元件阻抗的变化规律. 研究表明: 过度充电后全钒液流电池交流阻抗图谱出现 Warburg 阻抗区; 电池流场、电极石墨毡和质子交换膜均出现不同程度的腐蚀现象.

1 试验装置及原理

液流电池测试系统的工作原理如图 1 所示. 试验装置由 KFM2150 阻抗测试仪、PWX1500L 充电电源、PLZ664WA 电子负载、计算机及钒电池单体组成. 钒电池单体结构由夹具、集流板、流场板、电极框、石墨毡电极及质子交换膜等组成(见图 2).

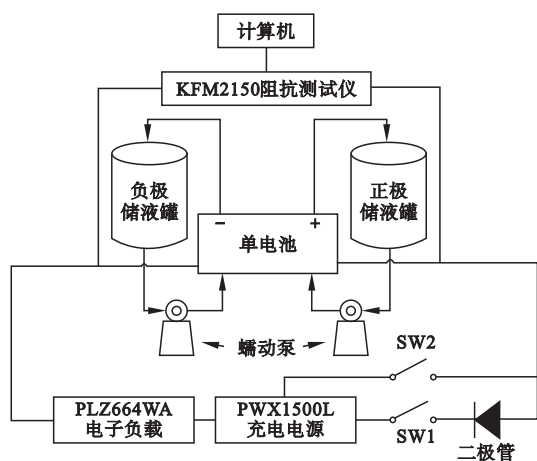


图 1 试验装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of test equipment

在本试验中, 电池的工作环境温度为 298 K. 设定当电池两端电压达到 1.85 V 时停止充电, 此时的钒电池为正常充电, 采用扫描频率为 20 kHz ~ 1 Hz 的恒电流 EIS 测试法, 测量电池的交流阻抗特性. 继续充电使电压再一次达到稳定后停止充电, 此时的钒电池为过度充电, 重复上述阻抗测试的工作. 试

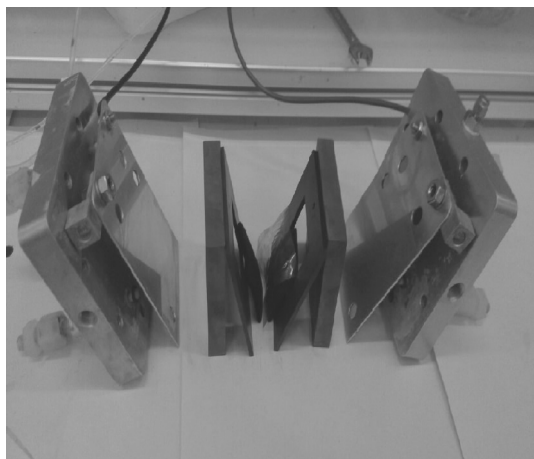
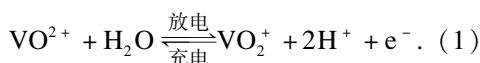


图 2 钒电池单体

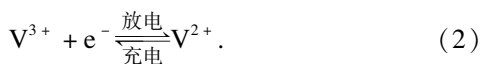
Fig. 2 Vanadium battery monomer

验过程中, 正、负极电解液分别为含有 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 的硫酸溶液. 利用蠕动泵的转动带动正、负极电解液在各自的半电池内循环流动, 通过不同价态的钒离子在电极表面发生氧化还原反应, 从而实现电能的存储和释放.

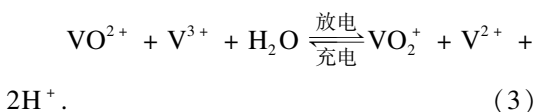
正极的反应方程式为



负极反应方程式为



总反应的方程式为



2 试验结果与讨论

2.1 过度充电对钒电池充电特性的影响

过度充电时电路密度对钒电池的充电性能影响的曲线如图 3 所示. 电流密度为石墨毡电极单位面积上流过的电流, 用 J 表示, 单位为 A/cm^2 . 试验采用石墨毡电极的厚度为 5 mm, 有效面积为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$; 试验环境温度为 298 K; 正、负极电解液的容量各为 200 mL, SO_4^{2-} 的离子浓度为 4.2 mol/L; 正极 VO^{2+} 的离子浓度为 1.5 mol/L, 负极 V^{3+}

的离子浓度为 1.5 mol/L; 电解液流速为 25 mL/min.

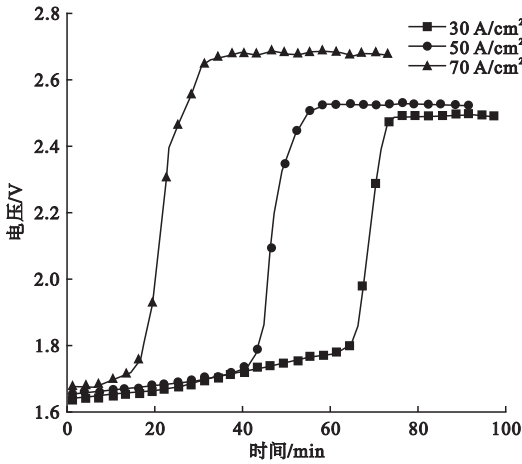


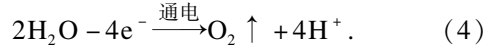
图3 过度充电对充电特性的影响

Fig.3 Effect of overcharge on charge characteristics

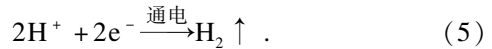
由图3可知:在正常充电时(电压低于 1.85 V),电压随充电时间缓慢增大;当处于过度充电过程中(电压大于 1.85 V),电压随充电时间迅速增大,到一定值后,电压趋于平

稳.图中还显示:增大充电电流,过度充电过程中电压再度达到平衡需要的时间缩短.众所周知,在正常充电时,正极 VO_2^+ 转换成 VO_2^+ , 负极 V^{3+} 转化成 V^{2+} . 当电池电荷电状态达到 100% 时,出现过度充电,意味着在存在水的电解.

正极发生的反应为



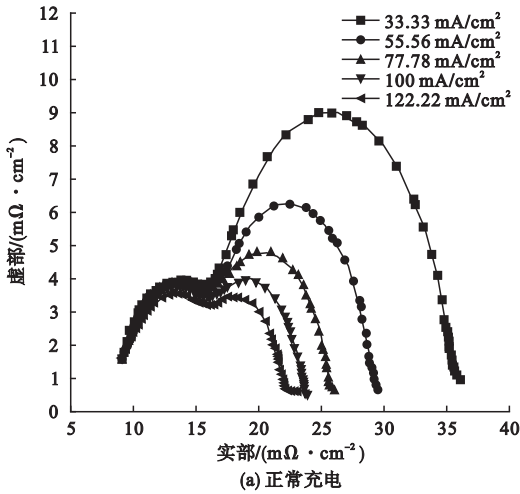
负极发生的反应为



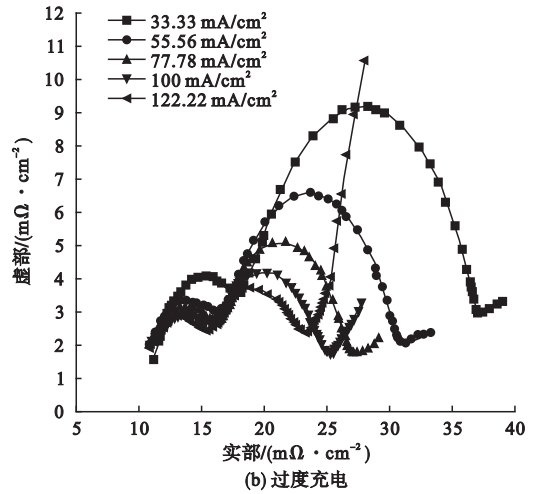
正极生成的质子透过质子交换膜到达负极,参与负极的反应.因此,可以看到电解液输送管壁上出现气泡.

2.2 过度充电后钒电池的交流阻抗

图4(a)为正常充电后钒电池的交流阻抗图谱,图4(b)为过度充电后钒电池的交流阻抗图谱.试验的工作环境为 298 K, 电解液浓度为 1.5 mol/L. 电解液的容量为 200 mL.



(a) 正常充电



(b) 过度充电

图4 过度充电对交流阻抗的影响

Fig.4 Effect of overcharge on AC impedance

由图4可知:钒电池的交流阻抗图谱有相同的起点,包括一个稍小点的高频弧和一个稍大点的低频弧,过度充电后钒电池的交流阻抗图谱还包含 Warburg 直线;随着充电电流的增大,正常充电后钒电池交流阻抗图

谱中的高频弧直径几乎不变,但低频弧直径变小,过度充电后钒电池交流阻抗图谱中,不但高频弧直径随充电电流的增大而变小,低频弧直径也随充电电流的增大而变小,且 Warburg 直线的斜率随着充电电流的增大而

增大.

为进一步研究过度充电下钒电池的交流阻抗特性,采用等效电路法对钒电池的电化学阻抗谱进行拟合分析,选取的钒电池等效电路图如图 5 所示.

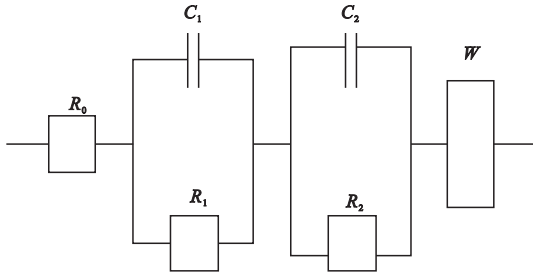


图 5 过度充电后钒电池等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit of vanadium battery after overcharge

图中: R_0 、 R_1 和 R_2 为电阻, C_1 和 C_2 为电容. 等效电路对应的阻抗表达式为

$$Z = R_0 + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}} + Z_w \quad (6)$$

式中: ω 为角频率; Z_w 为 Warburg 阻抗^[19-20].

将试验获得的过度充电后钒电池交流阻抗图谱和由式(6)获得的图谱进行对比. 图 6 所示为电流密度为 $33.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $122.22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时等效电路与钒电池交流阻抗图谱的拟合情况. 图中显示试验图谱和式(6)获得的图谱具有很好的吻合性,表明图 5 中选取的等效元件代表了过度充电后钒电池内各个阻抗成分,图 5 中的等效电路也代表了过度充电后钒电池内各个阻抗成分的组合.

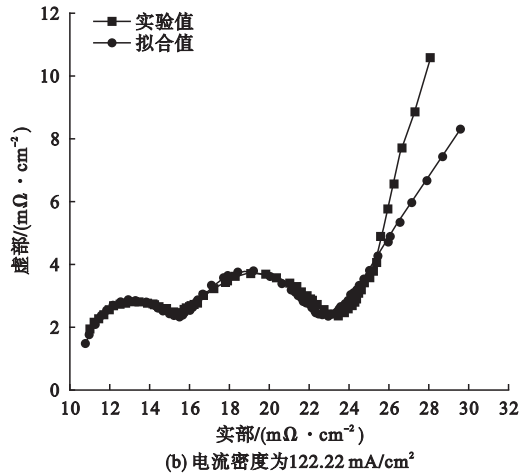
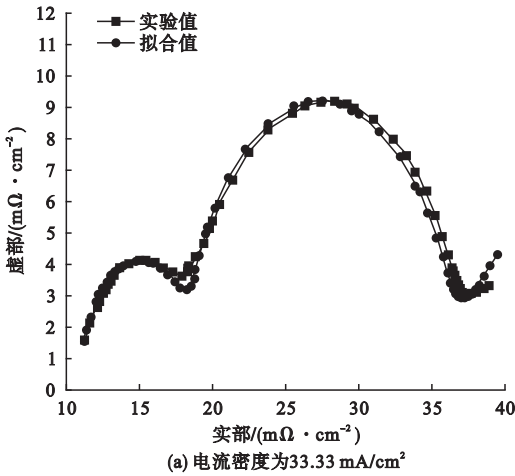


图 6 交流阻抗谱的实验和拟合曲线

Fig. 6 Experimental and fitting curves of AC impedance

为了进一步研究过度充电对钒电池特性的影响,将正常充电后和过度充电后钒电池各个等效阻抗值进行对比分析. 图 7 是正常充电和过度充电后钒电池内等效阻抗 R_0 对比图.

由图 7 可知:无论是正常充电还是过度充电后,钒电池等效阻抗 R_0 都几乎不随电流而变化,说明 R_0 几乎是常数. 在一个组装好钒电池中,只有欧姆阻抗是不随电流而变化的,它包括电子迁移电阻、质子迁移电阻和接

触阻抗^[21-22], 因此,可以认为 R_0 是欧姆阻抗.

图 7 还显示:过度充电后钒电池的欧姆阻抗 R_0 比正常充电后钒电池的欧姆阻抗大. 除了过度充电时,钒电池系统中电解液输送管壁上有气泡外,试验还将过度充电后的钒电池进行了拆分,发现正极流场表面光泽比正常充电钒电池的流场表面黑,并且发生表皮脱落的现象(见图 8),而负极流场表面没有变化. 正常情况下,钒电池中流场和石墨毡

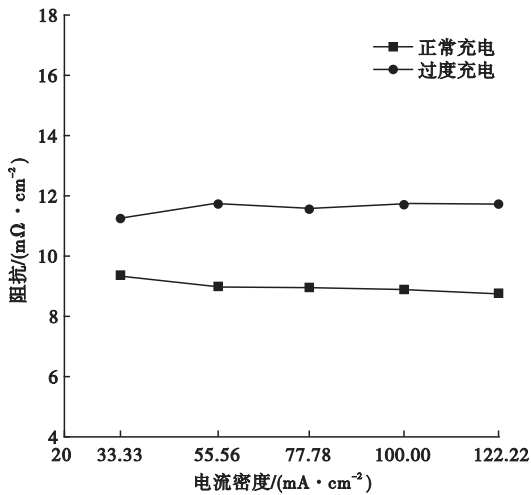
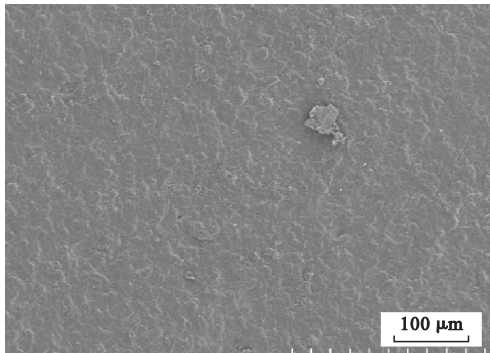


图7 过度充电对等效电路中电阻 R_0 的影响

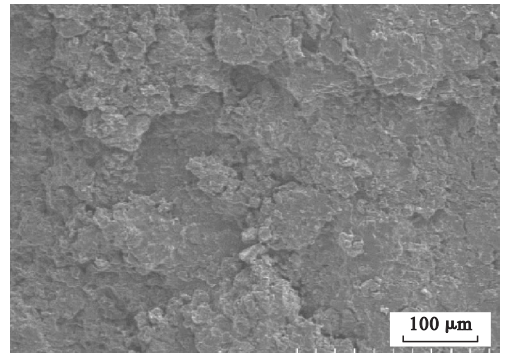
Fig. 7 Effect of overcharge on resistance R_0 in e-quivalent circuit

是直接接触的,其接触电阻和接触界面材料及接触应力有关.如果钒电池组装力不变,则接触电阻只和接触界面材料有关.正常充电时,石墨毡和流场直接接触,接触界面材料都是碳,接触电阻比较小.过度充电后,钒电池流场表面被腐蚀,接触界面材料发生变化,接触电阻增大,这导致过度充电后钒电池的欧姆阻抗增大.

同样的腐蚀情况也发生在质子交换膜表面上(见图9).由图9可知:过度充电后钒电池中质子交换膜表面也发生了严重的腐蚀,腐蚀现象不仅增大了质子在质子交换膜内部的传质阻力,也增加了质子从质子交换膜向电解液转移的接触阻力,这也会导致过度充电后钒电池欧姆阻抗增大.



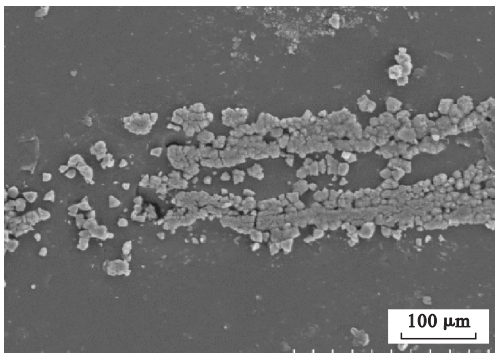
(a) 正常充电



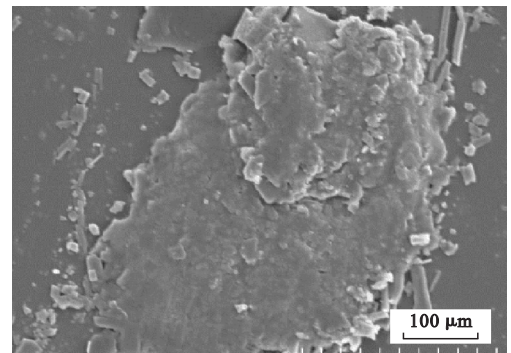
(b) 过度充电

图8 正极流场板表面的 SEM 图片

Fig. 8 SEM images of the surface of the positive flow field plate



(a) 正常充电



(b) 过度充电

图9 质子交换膜的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of proton exchange membranes

图10 是电极法拉第阻抗在正常充电和 过度充电条件下的变化情况.

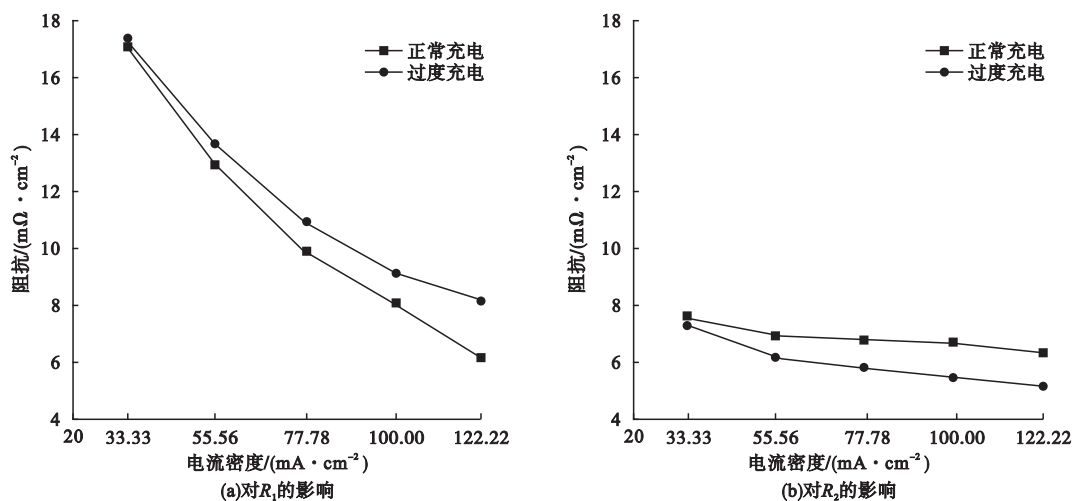


图10 过度充电对等效电路中电阻的影响

Fig. 10 Effect of overcharge on resistance in equivalent circuit

由图10可知:法拉第阻抗 R_1 比法拉第阻抗 R_2 大.法拉第阻抗主要体现电极反应的特性^[23].在钒电池负极主要是 V^{2+} 和 V^{3+} 的转换,反应中 V^{2+} 和 V^{3+} 是以单离子存在,反应界面上离子传递阻力小.而在正极是 VO^{2+} 和 VO_2^+ 之间的转换.由于电解液中 VO_2^+ 之间会形成缔合物,增大了传递离子的体积,降低了离子可移动性,导致 VO_2^+ 在反应界面上的移动阻力增大.有鉴于此,可以认定 R_1 是正极上的法拉第阻抗,而 R_2 是负极上的法拉第阻抗,同时可以确认 C_1 是正极上的等效电容, C_2 是负极上的等效电容.

随着电流的增大,正极法拉第阻抗 R_1 和负极法拉第阻抗 R_2 都降低.可能的原因是在电场力作用下,电解液中的各价态的钒离子和质子由无规则运动变为定向移动.电流增大,离子受到的电场力越大,运动速度加快,使发生电化学反应的有效分子数增加,加快化学反应速率,最后使法拉第阻抗减小.对比图10(a)和图10(b)还发现:正常充电时钒电池正极法拉第阻抗 R_1 比过度充电后钒电池正极法拉第阻抗 R_1 小,而负极法拉第阻抗 R_2 的变化正相反.正如上面提到的,法拉第阻抗主要体现电化学反应特性,其中还包括反应界面上的传质特性.过度充电后,不仅正

极流场和质子交换膜表面发生了腐蚀,正极石墨毡纤维也发生扭曲和颗粒物粘接(见图11),由于电化学反应发生在石墨毡纤维表面,纤维的扭曲和表面颗粒物粘接将会减低纤维表面积,降低电化学反应表面积,从而降低电化学反应速度和增大法拉第阻抗.同时,由于质子交换膜和正极流场表面腐蚀并发生颗粒物脱落,导致部分脱落的颗粒物进入石墨毡的孔隙中,增大了电化学反应界面传质阻力,同样使法拉第阻抗增大.而在负极,由于过度充电不仅没有腐蚀其流场表面和使石墨毡纤维扭曲,还有利于负极电化学反应的进行,从而降低了负极法拉第阻抗 R_2 .

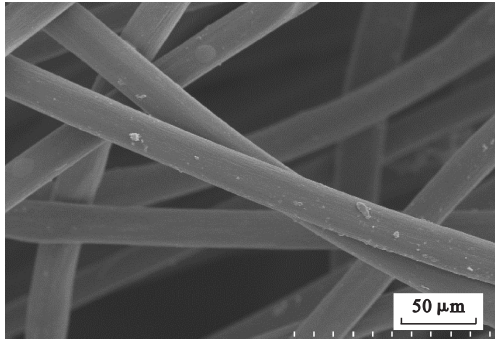
正常充电及过度充电后钒电池的等效电容的变化如图12所示.

随着电流密度增加,正、负极等效电容基本保持不变; C_1 远大于 C_2 ;过度充电后正极等效电容升高,而负极等效电容基本不变.

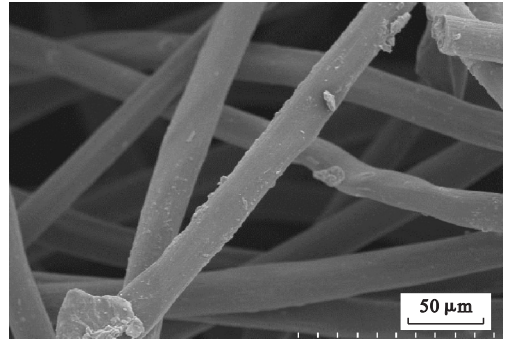
电容表达式为

$$C = \frac{\epsilon_r S}{4k\pi d} \quad (7)$$

式中: ϵ_r 为介电常数; k 为静电力常量; S 为两板正对面积; d 为两板间距离.介电常数可以反映电容内介质的极性,介质极性越强,介电常数越大.在钒电池中,正极电解质为5价



(a) 正常充电



(b) 过度充电

图 11 正极石墨毡的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of positive graphite felt

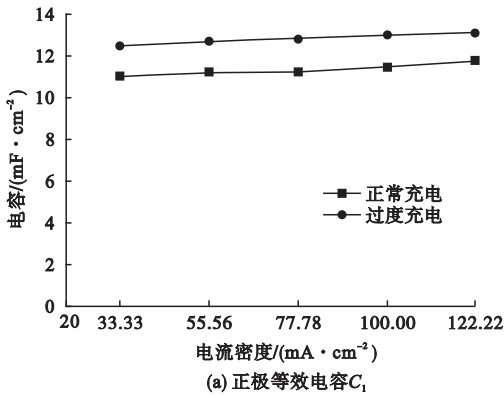
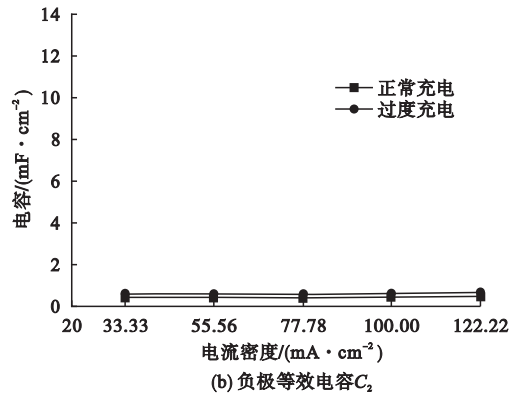
(a) 正极等效电容 C_1 (b) 负极等效电容 C_2

图 12 过度充电对等效电路中电容的影响

Fig. 12 Effect of overcharge on the capacitance of equivalent circuit

钒离子(VO_2^+)和4价钒离子(VO^{2+}), VO_2^+ 之间容易形成稳定的缔合物, 这些物质具有较高的极性. 而负极电解液是2价钒离子(V^{2+})和3价钒离子(V^{3+})以简单离子形式存在, 极性较弱^[24]. 因此, 正极等效电容大于负极等效电容. 过度充电后, 由于正极流场、石墨毡和质子交换膜受腐蚀, 不仅使等效极板面积增大, 也会降低静电力常数, 导致正极等效电容增大.

过度充电后, 钒电池的交流阻抗图谱出现明显的 Warburg 阻抗(见图4(b)). 等效电路中的“W 单元”是浓差极化阻抗(Warburg 阻抗), 在电极过程由电荷传递过程和扩散过程共同控制^[19]. 低频时, 电极附近产生了浓度梯度, 电极过程主要是扩散控制过程. 在半无限扩散条件下, Warburg 阻抗可表示为

$$Z_w = R_w + R_{cw} = \sigma(1-j)\omega^{-1/2}. \quad (8)$$

因此, 式(6)可写成:

$$Z = R_0 + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}} + \sigma(1-j)\omega^{-1/2}. \quad (9)$$

在低频区, ω 足够小, 上述阻抗的实部和虚部可简化为

$$Z_{re} = R_0 + R_1 + R_2 + \sigma\omega^{-1/2}. \quad (10)$$

$$Z_{im} = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d. \quad (11)$$

消去角频率 ω , 得到 Warburg 阻抗的实部和虚部的关系为

$$Z_{im} = Z_{re} - R_0 - R_1 - R_2 + 2\sigma^2 C_d. \quad (12)$$

式中: σ 为 Warburg 系数, ω 为角频率, C_d 为电极/电解液界面的双电层电容. 式(12)显示: Warburg 阻抗在钒电池交流阻抗的复平面内是一条斜率为1的直线. 当函数值 $Z_{im} = 0$, 即可求出直线与实轴交点, 即 Z_{re} 值, 再带入式(12)即可求出 Warburg 系数 σ . 结果如

表 1 所示.

表 1 过度充电的 Warburg 系数

Table 1 Warburg coefficient of overcharge

电流密度/(mA·cm ⁻²)	斜率	截距	σ
33.33	0.698 5	-22.23	319.76
55.56	0.740 3	-19.86	217.07
77.78	0.828 0	-19.78	158.16
100.00	0.867 4	-18.85	149.87
122.22	0.942 7	-18.18	120.92

由表 1 可以看到:电流密度增大, Warburg 系数 σ 降低. Warburg 系数 σ 与扩散系数有关:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2n^2 F^2 C^0 \sqrt{D}}} \quad (13)$$

式中: T 为系统绝对温度; F 为法拉第常数; C^0 为体系浓度; D 为扩散系数. 钒电池过度充电后,由于正极流场、石墨毡和质子交换膜表面的腐蚀,导致质子在石墨毡电解液中 and 电子在流场板界面上的传递阻力增大. 同时,由于流场表面的腐蚀和颗粒脱落,致使部分细小颗粒进入石墨毡中,使反应物和生产物的扩散阻力增大. 这些因素都会导致过度充电后钒电池出现等效 Warburg 阻抗的出现.

3 结 论

由 SEM 图谱发现钒电池正极流场表面和质子交换膜正极侧发生腐蚀,正极石墨毡纤维发生扭曲,纤维表面有附着物;钒电池等效欧姆阻抗在过度充电后出现增大,而对法拉第阻抗影响较小;由于正极腐蚀和流场表面颗粒物的脱落,致使电荷传递阻力和石墨毡内反应物、生成物的扩散阻力增大,最终导致过度充电后钒电池交流阻抗图谱出现 Warburg 阻抗.

参考文献

[1] 朱顺泉,陈金庆,汪钱,等. 流道结构与电解液流动状态对 VRB 性能的影响[J]. 电池, 2008, 38(5):24-26.
(ZHU Shunquan, CHEN Jinqing, WANG

Qian, et al. Influence of flow channel structure and electrolyte flow state on the performance of VRB [J]. Battery bimonthly, 2008, 38 (5): 24-26.)

- [2] 陈金庆,王保国,吕宏凌. 全钒液流电池电解液流场结构优化设计[J]. 现代化工, 2011, 31(9):52-55.
(CHEN Jinqing, WANG Baoguo, Lü Hongling. Optimal design of electrolyte flow fields for all vanadium redox flow battery [J]. Modern chemical industry, 2011, 31(9):52-55.)
- [3] 马相坤,张华民,邢枫,等. 全钒液流电池流场模拟与优化[J]. 电源技术, 2012, 36(11): 1647-1650.
(MA Xiangkun, ZHANG Huamin, XING Feng, et al. Simulation and optimization of flow field of all vanadium redox flow battery [J]. Chinese journal of power sources, 2012, 36 (11):1647-1650.)
- [4] LU Yue, LI Weishan, SUN Fengqiang, et al. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery [J]. Carbon, 2010, 48(11):3079-3090.
- [5] 刘然,廖孝艳,杨春,等. 全钒液流电池石墨毡电极酸、热处理方法的对比[J]. 化工进展, 2011(增刊1):762-766.
(LIU Ran, LIAO Xiaoyan, YANG Chun, et al. Different treatments of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery [J]. Chemical industry and engineering progress, 2011(S1):762-766.)
- [6] 杨春,王树博,谢晓峰,等. 羟基自由基对全钒液流电池石墨毡电极的性能影响[J]. 化工学报, 2012(增刊1):188-193.
(YANG Chun, WANG Shubo, XIE Xiaofeng, et al. Performance influence of hydroxyl radical on graphite felt electrode used in all vanadium redox flow battery [J]. CIESC Journal, 2012 (S1):188-193.)
- [7] WANG Wei, LUO Qingtao, LI Bin, et al. Recent progress in redox flow battery research and development[J]. Advanced functional materials, 2013, 23(8):970-986.
- [8] 李小山,谢晓峰,吕亚非. 全钒液流电池阴极电解液稳定性[J]. 化工学报, 2011(增刊2): 140-143.
(LI Xiaoshan, XIE Xiaofeng, Lü Yafei. Catholyte electrolyte stability for all-vanadium redox battery [J]. CIESC Journal, 2011 (S2): 140-143.)
- [9] 管涛,林茂财,余晴春. 添加剂对电解液及钒电池性能的影响[J]. 电池, 2011, 41(6): 37-39.
(GUAN Tao, LIN Maocai, YU Qingchun. Effects of additives on electrolytes and the performance of vanadium battery [J]. Battery bi-

- monthly, 2011, 41(6):37-39.)
- [10] KYEONGMIN O, HANEUL Y, JOHAN K, et al. Three-dimensional, transient, nonisothermal model of all-vanadium redox flow batteries[J]. *Energy*, 2015, 81:3-14.
- [11] 扈显琦, 张玉贤, 房少华. 温度和浓度对钒电解液性能的影响[J]. *电源技术*, 2014, 38(7):1264-1227.
(HU Xianqi, ZHANG Yuxian, FANG Shaohua. Effects of temperature and concentration on vanadium electrolyte performance[J]. *Chinese journal of power sources*, 2014, 38(7):1264-1227.)
- [12] 廖小东, 李爱魁, 罗传仙, 等. 全钒液流电池离子交换膜研究进展[J]. *电源技术*, 2012, 36(3):421-423.
(LIAO Xiaodong, LI Aikui, LUO Chuanxian, et al. Development of ion exchange membranes for vanadium redox battery [J]. *Chinese journal of power sources*, 2012, 36(3):421-423.)
- [13] 马军, 李爱魁, 董波, 等. 提高全钒液流电池能量效率的研究进展[J]. *电源技术*, 2013, 37(8):1485-1488.
(MA Jun, LI Aikui, DONG Bo, et al. Research progress in improving the energy efficiency of vanadium redox flow batteries [J]. *Chinese journal of power sources*, 2013, 37(8):1485-1488.)
- [14] 穆永信, 王三反, 吴楠. 阳离子交换膜改性的研究进展[J]. *水处理技术*, 2013, 39(6):119-122.
(MU Yongxin, WANG Sanfan, WU Nan. Research progress in modification of cation exchange membrane [J]. *Technology of water treatment*, 2013, 39(6):119-122.)
- [15] 陈金庆, 王保国, 吕宏凌. 基于吸附-扩散机理研究钒离子透膜传质过程(I): 离子膜吸附-扩散模型[J]. *当代化工*, 2011, 40(8):859-861.
(CHEN Jinqing, WANG Baoguo, Lü Hongling. Study on the transport process of vanadium ions across membrane based on adsorption-diffusion mechanism (I): adsorption-diffusion model of ion exchange membrane[J]. *Contemporary chemical industry*, 2011, 40(8):859-861.)
- [16] 左春怪, 刘记, 于海明, 等. 全钒液流电池运行条件对其性能影响的数值模拟研究[J]. *黑龙江八一农垦大学学报*, 2012, 24(6):16-21.
(ZUO Chuncheng, LIU Ji, YU Haiming, et al. Operation conditions and their effect on the performance of all vanadium flow cell by numerical simulation research [J]. *Journal of Heilongjiang bayi agricultural university*, 2012, 24(6):16-21.)
- [17] 李蓓, 田立亭, 靳文涛, 等. 规模化全钒储能电池系统级建模[J]. *高电压技术*, 2015, 41(7):2194-2201.
(LI Bei, Tian Liting, JIN Wentao, et al. Modeling of scaled vanadium redox flow battery system [J]. *High voltage engineering*, 2015, 41(7):2194-2201.)
- [18] HARUN T, YUN J, SHER B, et al. Mesoporous CO_3O_4 as an electrocatalyst for water oxidation [J]. *Nano research*, 2013, 6(1):47-54.
- [19] 林玉珍 杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理[M]. 北京:中国石化出版社, 2014.
(LIN Yuzhen, YANG Dejun. Principles of corrosion and corrosion control[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 2014.)
- [20] 王允艳, 唐明田, 林跃春. 二阶扩散过程的扩散系数的非参数偏差修正[J]. *江西理工大学学报*, 2017, 38(1):84-87.
(WANG Yunyan, TANG Mingtian, LIN Yuechun. Nonparametric bias correction of diffusion coefficient in second-order diffusion processes [J]. *Journal of Jiangxi university of science and technology*. 2017, 38(1):84-87.)
- [21] WU Xiaojuan, LIU Suqin, WANG Nanfang, et al. Influence of organic additives on electrochemical properties of the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 78(9):475-482.
- [22] 王明廷, 蒋百灵, 刘政, 等. 酸处理石墨毡催化 $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ 电化学活性[J]. *电池*, 2016, 46(2):72-75.
(WANG Mingting, JIANG Bailing, LIU Zheng, et al. Catalyzing electrochemical activity of $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ with acid treated graphite felt [J]. *Battery bimonthly*, 2016, 46(2):72-75.)
- [23] 张文泽, 吴贤文, 王玉娥, 等. 全钒液流电池电极材料的研究进展[J]. *吉首大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(4):61-66.
(ZHANG WENZE, WU XIANWEN, WANG YUE, et al. Research progress of electrode materials for all vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Jishou university (natural sciences edition)*, 2016, 37(4):61-66.)
- [24] WATT-SMITH M J, RIDLEY P, et al. The importance of key operational variables and electrolyte monitoring to the performance of an all vanadium redox flow battery [J]. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2013, 88(1):126-138.