

文章编号: 1671-6612 (2023) 01-129-08

# 铁铬液流电池关键材料研究进展

张君慧<sup>1</sup> 曾义凯<sup>1</sup> 袁雨峰<sup>2</sup> 周 娇<sup>2</sup>

(1. 西南交通大学机械工程学院 成都 610031;

2. 西子清洁能源装备制造股份有限公司 杭州 310021)

**【摘要】** 铁铬液流电池 (ICRFB) 作为最先被提出的氧化还原液流电池, 它利用成本低廉原料丰富的铁和铬作为活性材料, 理论成本低于全钒液流电池和锌溴液流电池, 具有大规模发展的潜力。主要介绍了铁铬液流电池系统关键材料 (碳基电极、离子交换膜和电解液) 的研究进展, 旨在为参与相关课题的研究人员提供简要参考。

**【关键词】** 铁铬液流电池; 电极; 电解液; 离子交换膜

中图分类号 TK124 文献标识码 A

## Research Progress on Key Materials of the Iron-chromium Flow Battery

Zhang Junhui<sup>1</sup> Zeng Yikai<sup>1</sup> Yuan Yufeng<sup>2</sup> Zhou Jiao<sup>3</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031,

2. Xizi Clean Energy Equipment Manufacturing Co., Hangzhou, 310021)

**【Abstract】** Iron chromium flow battery (ICRFB), as the first redox flow battery proposed, uses iron and chromium with low cost and abundant raw materials as active materials. Its theoretical cost is lower than that of all vanadium flow battery and zinc bromide flow battery, and it has the potential for large-scale development. This paper mainly introduces the research progress of key materials (carbon based electrode, ion exchange membrane and electrolyte,) of the ICRFB, in order to provide a brief reference for researchers involved in related research projects.

**【Keywords】** ICRFB; electrode; electrolyte; iron exchange membrane

## 0 引言

化石能源是一种不可再生能源, 且会对环境造成污染, 目前以化石能源为基础的传统能源供应结构已不能支持人类的可持续发展, 因此有必要大力开发利用可再生能源, 提高其在能源供应结构中的比重, 使可再生能源逐步从辅助能源转变为主导能源。目前, 使用较多的可再生能源包括风能、光伏、水电、生物质能、地热能、波浪能和潮汐能等<sup>[1-3]</sup>。图 1 是对全球未来能源结构的预测。据估计, 风能和光伏等可再生能源将在 2040 年成为主导能源, 高效利用可再生能源是将能源研究的重点<sup>[4,5]</sup>。

风能、光伏等可再生能源发电受环境因素影响, 发电量不连续、不稳定、不可控, 导致可再生能源发电量与电力需求不同步。因此, 需要在电网系统中配置储能设备。

储能设备在平滑电力输出、规划发电和提高电能质量方面发挥着作用。到目前为止, 科学家们开发了如抽水蓄能、压缩空气储能、飞轮储能、超级电容储能、燃料电池、铅酸电池、锂离子电池、液流电池等多种储能技术, 以满足不同应用领域的需求。与其他储能技术相比, 液流电池技术具有安全、高效、循环寿命长、无污染等优点。而且其功率与

作者简介: 张君慧 (1998-), 女, 在读硕士研究生, E-mail: ZhangJunhui\_swjtu@163.com

通讯作者: 曾义凯 (1990-), 男, 博士, 副研究员, E-mail: ykzeng@swjtu.edu.cn

收稿日期: 2022-10-10

容量相互独立，易于扩展和模块化设计。其中，铁铬液流电池（ICRFB）因成本低效益高且对环境友好被认为是最有前景的大规模储能技术之一。

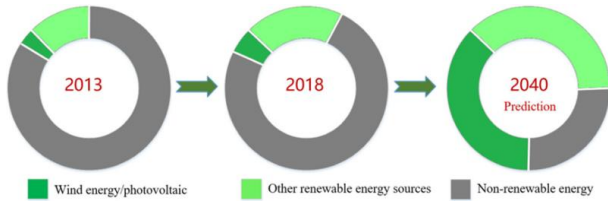


图 1 全球能源结构变化<sup>[1]</sup>

Fig.1 Changes in the global energy structure<sup>[1]</sup>

## 1 铁铬液流电池介绍

### 1.1 铁铬液流电池的结构与工作原理

ICRFB 利用  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  和  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$  作为正负极电解液中的活性电对，通常以盐酸作为支持电解质，单电池结构如图 2 所示。在电池的中心是一张离子交换膜，两侧对称装配电极、垫片、石墨板（双极板）、集流板和端板。ICRFB 电堆则是由多个单电池以压滤机的方式叠加紧固而成。

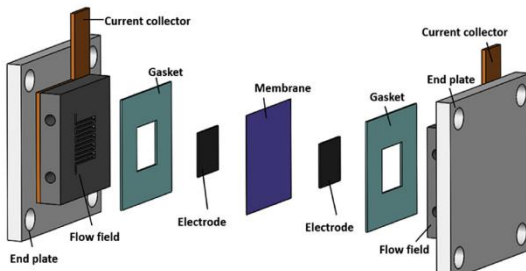


图 2 铁铬液流电池结构示意图<sup>[6]</sup>

Fig.2 Structure diagram of iron chromium flow battery<sup>[6]</sup>

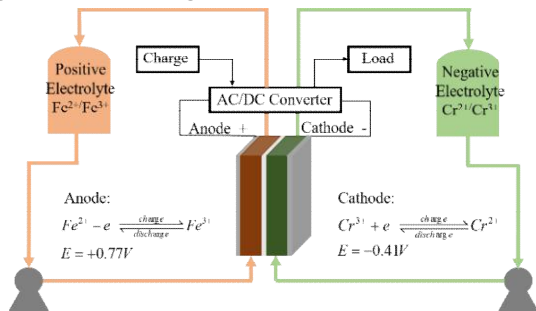
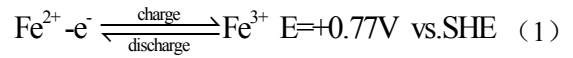


图 3 铁铬液流电池运行原理图

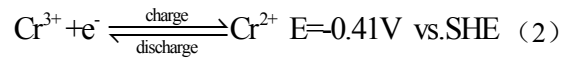
Fig.3 Schematic diagram of operation of iron chromium flow battery

如图 3 所示，在 ICRFB 运行过程中，正负极电解液经过蠕动泵分别流入两个半电池，活性物质在电极表面进行氧化还原反应，实现化学能与电能的相互转换。电极表面反应方程式如下所示：

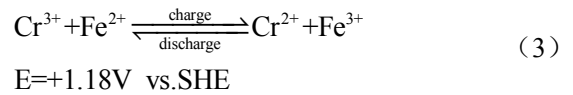
正极反应方程式：



负极反应方程式：



总反应方程式：



在充电过程中， $Fe^{2+}$  失去电子被氧化为  $Fe^{3+}$ ， $Cr^{3+}$  得到电子被还原为  $Cr^{2+}$ 。由正极释放的电子经过外电路传递到负极；在电池内部，离子穿过隔膜形成完整的回路，放电过程则与之相反。

### 1.2 铁铬液流电池发展历程

表 1 250kW/1.5MWh 铁铬液流电池储能示范项目设计参数<sup>[13]</sup>

Table 1 The design parameters of the 250 kW/1.5 MWh ICRFBs energy storage demonstration power station<sup>[13]</sup>

设计参数	数值
额定输出功率/kW	250
系统容量/MWh	1.5
单电堆功率/kW	>30
DC/DC 系统转换效率/%	≥75
充放电切换时间/ms	~200
运行免维护时间	≥半年

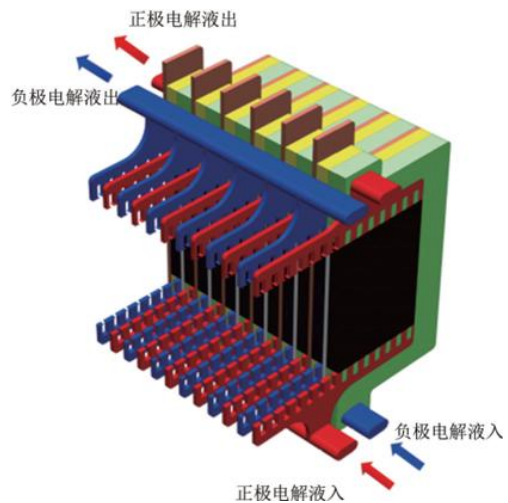


图 4 电堆工作原理图<sup>[13]</sup>

Fig.4 Schematic of iron-chromium redox flow battery stack<sup>[13]</sup>

1974 年, L H Thaller 基于  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  电对的可充电液流电池模型, 首次提出了“氧化还原液流电池”的概念<sup>[7]</sup>。此后, NASA 花了 10 年左右的时间改进 ICRFB 的电池性能, 将其电流密度由  $30\text{mA}/\text{cm}^2$ <sup>[8]</sup> 提高至  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ <sup>[9]</sup> 以上, 并为太阳能光伏发电系统开发了一套  $1\text{kW}/13\text{kWh}$  的 ICRFB 电堆<sup>[10]</sup>, 该系统的工作电压为  $0.90\sim 1.20\text{V}$ , 比能量约为  $15\text{Wh}/\text{kg}$ 。继美国之后, 日本于 1983 年推出改进型的  $1\text{kW}$  电池系统, 能量效率达到  $82.9\%$ <sup>[11]</sup>。20 世纪 90 年代初期, 我国开始研究铁铬液流电池。1992 年, 衣宝廉院士及其团队组装了平均功率为  $270\text{W}$  的铁铬液流电池电堆, 并分析了造成能量损失的各种因素<sup>[12]</sup>。随后, 我国许多专家学者进行了大量的基础研究, 为铁铬液流电池的发展奠定了良好的基础。2019 年, 国电投中央研究院自主研发了目前全球功率最大的铁铬液流电池电堆“容和一号”<sup>[13]</sup>。250kW/1.5MWh 的 ICRFB 电堆由 8 台  $31.25\text{kW}$  的电池组合而成, 其设计参数和工作原理如表 1 和图 2 所示。该电堆于 2020 年在东方能源(河北公司)张家口战石沟光伏电站投入使用, 有效提高了光伏电站能源利用效率。

## 2 铁铬液流电池关键材料研究进展

### 2.1 电极

电极在为氧化还原电对提供反应所需的活性位点方面起着非常重要的作用。ICRFB 电解液呈强酸性, 电解液与电极直接接触, 电极材料必须具有良好的耐腐蚀性, 因此成本低廉且稳定性好的碳基

电极成为首选。常用的碳基电极材料主要有碳毡、石墨毡、碳布、碳纸等。碳毡和石墨毡是由纺织纤维组成的三维网络结构, 具有较高的孔隙率, 有利于电解液流动。碳纸由碳化后的短切纤维和有机聚合物固化成型制成, 表面光滑平整, 厚度如纸, 具有紧密均匀的多孔结构。碳布纤维排列相对有序, 孔隙分布广泛。与碳纸相比, 碳布电极具有较大的孔径、较低的弯曲度、较高的渗透率、较低的流动阻力和较低的泵送损失<sup>[14,15]</sup>。在实际应用中, 通常需要对电极材料进行改性, 以提高其电化学性能, 目前应用最广泛的改性方法是增加电极表面含氧官能团和引入催化剂<sup>[16]</sup>。

增加电极表面含氧官能团对电极进行改性的原理是通过氧化碳基电极表面的不饱和碳, 形成  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$  等官能团, 从而提高电极的亲水性和电化学活性。常用的方法有热处理<sup>[17-20]</sup>、酸处理<sup>[21,22]</sup>、碱处理<sup>[23]</sup>等方式。最近有学者提出还可以利用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液<sup>[24]</sup>和  $\text{KMnO}_4$  溶液<sup>[25]</sup>氧化、激光烧蚀技术<sup>[26]</sup>、气凝胶修饰<sup>[27]</sup>等方法增加含氧官能团。催化剂的引入主要是通过物理或化学方法将金属、金属化合物等材料引入电极。金属催化剂具有良好的导电性, 有利于电子的传导。NASA 首先提出用  $\text{Au}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$  等金属作为催化剂促进  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  电对反应<sup>[28,29]</sup>。其中金属  $\text{Bi}$  是应用最广泛的催化剂之一, 其催化原理为金属  $\text{Bi}$  与  $\text{H}^+$  形成  $\text{BiHx}$ ,  $\text{BiHx}$  参与促进  $\text{Cr}^{3+}$  的还原反应。当前学者们对电极改性的部分研究结果如表 2 所示。

表 2 近年来电极改性的部分研究

Fig.2 Some studies on electrode modification in recent years

电极材料及改性方式	隔膜	电解液组成	运行电流 密度 $\text{mA}/\text{cm}^2$	库伦 效率 %	电压 效率 %	能量 效率 %	参考 文献
碳纸; 酸处理且 $\text{Bi}$ 作为催化剂	N212	$1\text{M FeCl}_2+1\text{M CrCl}_3+3\text{M HCl}+0.005\text{M Bi}^{3+}$ ( $65^\circ\text{C}$ )	200	97.3	81.8	79.6	[6]
碳纸; 热处理且 $\text{Bi}$ 作为催化剂	N212	$1\text{M FeCl}_2+1\text{M CrCl}_3+3\text{M HCl}+0.005\text{M Bi}^{3+}$ ( $65^\circ\text{C}$ )	320	—	—	80.7	[30]
石墨毡; 热处理且 $\text{Bi}$ 作为催化剂	N212	$1\text{M FeCl}_2+1\text{M CrCl}_3+3\text{M HCl}+0.005\text{M Bi}^{3+}$ ( $65^\circ\text{C}$ )	160	97.7	75.7	73.9	[31]
碳毡; $\text{H}_2\text{O}_2$ 处理且 $\text{Pb}$ 作为催化剂	N117	$1.25\text{M FeCl}_2+1.25\text{M CrCl}_3+2.3\text{M HCl}+\text{Pb}^{2+}$ ( $40^\circ\text{C}$ )	40	97.0	84.27	81.8	[32]

续表 2 近年来电极改性的部分研究

电极材料及改性方式	隔膜	电解液组成	运行电流 密度 mA/cm <sup>2</sup>	库伦 效率 %	电压 效率 %	能量 效率 %	参考 文献
碳布; 热处理且 Bi 作为催化剂	N211	1M FeCl <sub>2</sub> +1M CrCl <sub>3</sub> +3M HCl+0.005M Bi <sup>3+</sup> (65℃)	480	97.6	82.5	80.5	[33]
石墨毡; 热处理;	N117 N115 N212	1M FeCl <sub>2</sub> +1M CrCl <sub>3</sub> +3M HCl (65℃)	120	97.2 95.7 95.0	84.5 86.2 88.0	82.1 82.5 83.6	[34]
石墨毡; 热处理;	N115	1M FeCl <sub>2</sub> +1M CrCl <sub>3</sub> +3M HCl (65℃)	80	96.0	85.7	82.3	[35]
石墨毡; SiO <sub>2</sub> 修饰电极	N115	1M FeCl <sub>2</sub> +1M CrCl <sub>3</sub> +3M HCl (65℃)	120	92.4	86.3	79.7	[36]
碳毡; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 处理且 Bi 作为催化剂	N117	1.3M FeCl <sub>2</sub> +2M HCl (正极) 1.3M CrCl <sub>3</sub> +2M HCl +0.005M Bi (负极)	50	98	-	68	[37]
石墨毡; 热处理且 Bi 作为催化剂	N115	1M FeCl <sub>2</sub> +1M CrCl <sub>3</sub> +3M HCl (65℃)	120	97.07	84.27	81.80	[38]
石墨毡; In 作为催化剂	全氟磺 酸膜	1M FeCl <sub>2</sub> +1M CrCl <sub>3</sub> +3M HCl+0.01M In <sup>3+</sup> (65℃)	200	-	-	77.0	[39]

## 2.2 离子交换膜

离子交换膜用来分隔正负极电解液,防止电池短路,同时允许特定离子通过形成回路。离子交换膜应具备高选择性、高电导率、良好的机械强度和稳定性。

Nafion 系列全氟磺酸质子交换膜目前在液流电池中应用最为广泛。它由全氟乙烯醚共聚物与四氟乙烯共聚生成的,化学结构如图 5 所示。结构骨架是疏水性的聚四氟乙烯,这确保膜具有优异的化学和机械稳定性,醚支链上末端为亲水磺酸 (-SO<sub>3</sub>H) 基团,当膜处于湿润状态时, -SO<sub>3</sub>H 基团可以解离并作为载流子传递质子<sup>[40]</sup>。

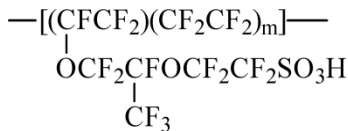


图 5 Nafion 分子结构式<sup>[40]</sup>

Fig.5 Nafion molecular structure formula<sup>[40]</sup>

Sun 和 Zhang<sup>[34]</sup>研究了 Nafion 系列离子交换膜厚度对 ICRFB 性能的影响,研究对象包括 N117 (178μm)、N115(126μm) 和 N212 (50μm)。结

果表明, N117 具有相对较低的离子交叉率,但膜电阻较大; N212 在电流密度为 40~120mA/cm<sup>2</sup> 运行时, 电池具有最高的电解液利用率和能量效率, 最低的过电位, 因此被认为是最适合 ICRFB 使用的离子交换膜。Zeng 等人<sup>[33]</sup>进一步比较了厚度分别为 50 和 25μm 的 N212 和 N211 膜。使用 N211 组装的 ICRFB 的面积比电阻更小, 具有更高的电压效率和能量效率。但由于较高的离子交叉率, N211 的库伦效率略低于 N212。因此, N211 更适合在较高电流密度 (240mA/cm<sup>2</sup> 以上) 下运行。

尽管 Nafion 系列隔膜具有优异的电化学性能和稳定性, 但其成本过高 (~500\$/m<sup>2</sup>)。当前, 磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 膜因成本低、易于大面积加工、稳定性好等优点而备受关注<sup>[41-44]</sup>。SPEEK 是通过聚醚醚酮 (PEEK) 的磺化得到的一种共聚物, 包括疏水单元 (非磺化 PEEK) 和亲水单元 (磺化 PEEK)。如图 6 所示, Sun 等人<sup>[35]</sup>用 SPEEK 膜代替高成本的全氟磺酸膜应用到 ICRFB 中, 在 1MW/8MWh 的 ICRFB 电池系统中, 膜的成本降低了 34%。

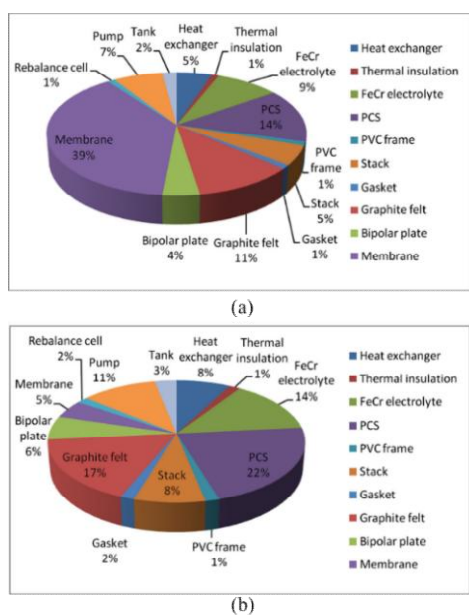


图 6 (a) 传统 ICRFB 成本 (194\$/kWh)、(b) 使用 SPEEK 膜的 ICRFB 成本 (124\$/kWh)<sup>[35]</sup>

Fig.6 (a) Cost of the traditional ICRFB (194\$/kWh) (b) Cost of the ICRFB using SPEEK membrane (124\$/kWh)<sup>[35]</sup>

2.3 电解液

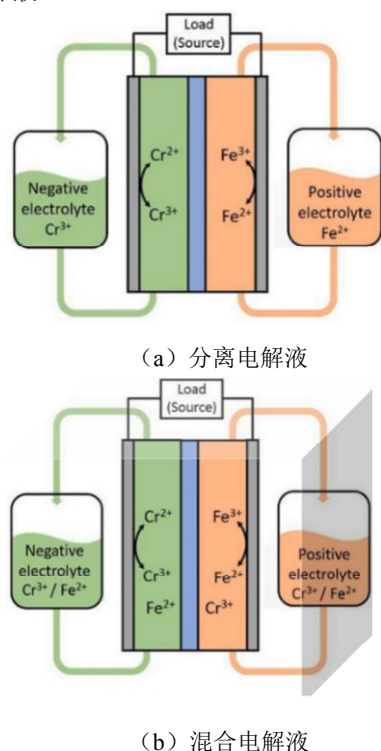
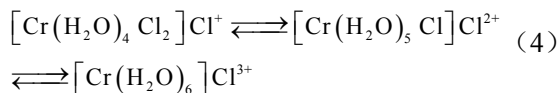


图 7 ICRFB 系统示意图<sup>[50]</sup>

Fig.7 Schematic Diagram of ICRFB System<sup>[50]</sup>

ICRFB 最初使用 FeCl<sub>2</sub> 和 CrCl<sub>3</sub> 的盐酸溶液分别作为正负极电解液, 如图 7(a) 所示。随着 ICRFB

运行时间的延长, 由于 Cr<sup>3+</sup> 络合物离子的异构化作用, 电解液出现老化现象导致电池性能持续下降。CrCl<sub>3</sub> 的盐酸溶液中存在三种络合离子: [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sup>+</sup>、[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup> 和 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub><sup>3+</sup>。这三种离子保持着以下动态平衡:



新配置的 CrCl<sub>3</sub> 溶液中 Cr<sup>3+</sup> 主要以 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl<sup>+</sup> 和 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的形式存在, 这两种结构是具有电化学活性的。但是, 随着放置时间的延长, 这两种离子会逐渐转变为非活性的 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub><sup>3+</sup>。常温下 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub><sup>3+</sup> 与 [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup> 之间平衡状态的形成非常缓慢, 平衡常数仅为 0.27, 但 Cr<sup>2+</sup> 能加速活性离子向非活性离子的转变<sup>[45]</sup>。电解液老化造成活性离子浓度和 Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> 电对的电化学活性降低, 从而导致电解液利用率降低, 电池循环寿命衰减。

为了解决铬老化的问题, 专家学者们做了大量的研究。Cheng 等人<sup>[46]</sup> 提出一般形式的 N-烷基胺可以使老化的 CrCl<sub>3</sub> 溶液再活化, 其中四乙烯五胺的再活化效果最好。张路等人<sup>[47]</sup> 发现某些有机胺 (如乙二胺或 1, 4-丁二胺盐酸盐) 和氯化铵作为 ICRFB 电解液的添加剂, 可以提高 Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> 电对的电化学反应活性, 改善其存储稳定性。随后又提出以 NH<sub>4</sub>Cl 作为铁铬液流电池电解液的支持电解质, 该体系能够有效减少氢气的析出, 同时由于氯氨配位化合物的形成, 可以有效改善 Cr<sup>3+</sup> 的老化问题<sup>[48]</sup>。NASA 发现将 ICRFB 运行温度提高到 65℃ 可以有效缓解铬离子老化, 但是较高的温度导致了更加严重的离子交叉和析氢问题<sup>[29]</sup>。

在分离电解液系统中, 不仅只有载流子可以穿透隔膜, 活性物质 (Fe<sup>n+</sup>/Cr<sup>n+</sup>) 也能够穿透隔膜导致严重的交叉污染和容量衰减<sup>[31]</sup>。为了解决离子交叉问题, Hagedorn 等人<sup>[29]</sup> 提出混合电解液的概念。如图 7 (b) 所示, 正负极电解液中均含有铁和铬两种活性物质, 其优势主要体现在两个方面: 一方面是电池系统不再需要使用高选择性的隔膜。电解液混合之后显著降低了离子净交叉率, ICRFB 的运行时间明显延长。另一方面, 制备 ICRFB 电解液的原料 CrCl<sub>3</sub> 通常由铬铁矿石生产, 生产混合电解液可以消除分离铬和铁的繁琐过程, 降低活性材料



的生产成本。使用混合电解液的 ICRFB 在长期循环之后，只需将正负极电解液简单地重新混合就能在一定程度上恢复衰减的容量。但是混合电解液降低了活性物质的溶解度，限制了 ICRFB 的能量密度。随后研究发现，浓度组成为 1M FeCl<sub>2</sub>+1M CrCl<sub>3</sub>+3M HCl 的电解液在粘度、电导率和电化学生活性的协同作用下，具有最佳的电化学生性能<sup>[49]</sup>。

因为 Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup>电对氧化还原电位比较低，在 ICRFB 充电期间容易发生析氢反应，导致正负极电解质 SOC 不平衡，造成容量衰减。NASA 开发了铁—氢气再平衡系统<sup>[51]</sup>和铁—氯气再平衡系统<sup>[52]</sup>以解决析氢问题。铁—氢气再平衡电池的结构如图 8 所示，它本质上是一种燃料电池，使用氢气作为还原剂，FeCl<sub>3</sub> 溶液作为氧化剂。Zeng 等人<sup>[53]</sup>利用从负极电解液中析出的氢气来还原正极电解液中过量 Fe<sup>3+</sup>，研究发现当氢气浓度低于 5%时，氢气利用率接近 100%；在电流密度为 60mA/cm<sup>2</sup>，氢气浓度为 2.5%时，能够实现连续的再平衡过程，并且再平衡单元大约只占 ICRFB 系统成本的 1%。

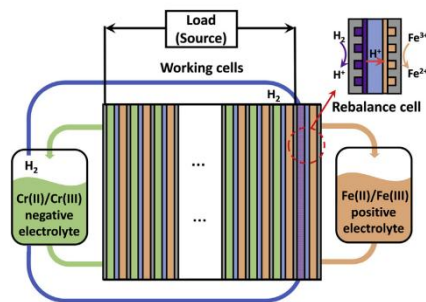


图 8 铁—氢气再平衡电池示意图<sup>[53]</sup>

Fig.8 Schematic diagram of iron hydrogen rebalancing battery<sup>[53]</sup>

### 3 发展与展望

铁铬液流电池技术发展至今已有 50 年左右的历史，各个方面的研究都取得了较大进展，但是目前仍存在较大的发展空间。首先，为了促进铁铬液流电池的商业化进展，应大力开发新型非氟膜代替全氟磺酸膜，降低成本。其次，针对铁铬液流电池使用的盐酸体系电解液在较高的温度下挥发严重以及铬老化的问题，尝试采用中性体系代替盐酸体系，使用中性体系还可以在在一定程度上减少析氢反应的发生。最后，开发新型再平衡系统，消除析氢反应对铁铬液流电池造成的负面影响。

### 参考文献:

- [1] Paul-Hendrik Tiemann, Benschmann Astrid, Stuke Volker, et al. Electrical energy storage for industrial grid fee reduction-A large scale analysis[J]. Energy Conversion and Management, 2020:208112539.
- [2] Turgut-M Gür. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage[J]. Energy & Environmental Science, 2018.
- [3] Muhammad-Shahzad Javed, Ma Tao, Jurasz Jakub, et al. Solar and wind power generation systems with pumped hydro storage: Review and future perspectives[J]. Renewable Energy, 2020:148176-192.
- [4] William-A Braff, Mueller Joshua-M, Trancik Jessika-E. Value of storage technologies for wind and solar energy[J]. Nature Climate Change, 2016,6(10):964-969.
- [5] Jiazhi Lei, Gong Qingwu. Optimal allocation of a hybrid energy storage system considering its dynamic operation characteristics for wind power applications in active distribution networks[J]. International Journal of Energy Research, 2018,42(13):4184-4196.
- [6] Y-K Zeng, Zhou X-L, An L, et al. A high-performance flow-field structured iron-chromium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2016:324738-744.
- [7] Thaller L H. Electrically rechargeable redox flow cells[C]. 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1974:924-928.
- [8] Nice A W. NASA Redox system development project status[R]. 1981.
- [9] Gahn R F, Charleston J, Ling J S, et al. Performance of advanced chromium electrodes for the NASA Redox Energy Storage System[R]. 1981.
- [10] M Bartolozzi. Development of redox flow batteries. A historical bibliography[J]. Journal of Power Sources, 1989,27(3):219-234.
- [11] 林兆勤,江志韞.日本铁铬氧化还原液流电池的研究进展: I .电池研制进展[J].电源技术,1991,(2):9.
- [12] 衣宝廉,梁炳春,张恩浚,等.铁铬氧化还原液流电池系统[J].化工学报,1992,43(3):7.
- [13] 杨林,王含,李晓蒙,等.铁—铬液流电池 250kW/1.5MW·h 示范电站建设案例分析[J].储能科学与技术,2020,9(3):6.

- [14] T-S Zhao, Xu C, Chen R, et al. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009,35(3):275-292.
- [15] Jeff-T Gostick, Fowler Michael-W, Pritzker Mark-D, et al. In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers[J]. *Journal of Power Sources*, 2006,162(1):228-238.
- [16] 陈娜.铁铬液流电池用石墨毡电极的改性研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2020.
- [17] 陈娜,罗旭东,张欢.碳化工艺对铁铬电池电极材料性能的影响[J].*电源技术*,2019,43(7):1175-1178.
- [18] J Langner, Bruns M, Dixon D, et al. Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016,321210-218.
- [19] S Zhong, Padeste C, Kazacos M, et al. Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 1993,45(1):29-41.
- [20] 李学萍,贾建光,张振宗,等.碳毡电极的表面改性——III.碳毡表面热氧化改性对电极性能的影响[J].*分子催化*,1991,5(4):348-353..
- [21] 李学萍,严群英,贾建光,等.碳毡电极的表面改性——II.碳毡表面HNO<sub>3</sub>化学改性对电极性能影响[J].*分子催化*,1992,6(4):297-302.
- [22] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments[J]. *Electrochimica Acta*, 1992,37(13):2459-2465.
- [23] Daniel-Manaye Kabtamu, Chen Jian-Yu, Chang Yu-Chung, et al. Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017:341270-279.
- [24] Ali Hassan, Tzedakis Theodore. Enhancement of the electrochemical activity of a commercial graphite felt for vanadium redox flow battery (VRFB), by chemical treatment with acidic solution of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019:26100967.
- [25] Ali Hassan, Tzedakis Theodore. Facile chemical activation of graphite felt by KMnO<sub>4</sub> acidic solution for vanadium redox flow batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2020:528146808.
- [26] Michael-C Daugherty, Hsieh Chien-Te, Aaron Doug-S, et al. Enabling high rate capability, low internal resistance, and excellent cyclability for vanadium redox flow batteries utilizing ultrafast laser-structured graphite felt[J]. *Electrochimica Acta*, 2020:344136171.
- [27] Fengjing Jiang, He Zongqi, Guo Dingyu, et al. Carbon aerogel modified graphite felt as advanced electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019:440227114.
- [28] Swette L, Jalan V. Development of electrodes for the NASA iron/chromium redox system and factors affecting their performance[R]. Giner, Inc., Waltham, MA (USA), 1984.
- [29] Gahn R F, Hagedorn N H, Ling J S. Single cell performance studies on the Fe/Cr Redox Energy Storage System using mixed reactant solutions at elevated temperature[C]. *Intersoc. Energy Conversion Engr. Conf*, 1983 (NAS 1.15: 83385).
- [30] Y-K Zeng, Zhou X-L, Zeng L, et al. Performance enhancement of iron-chromium redox flow batteries by employing interdigitated flow fields[J]. *Journal of Power Sources*, 2016:327258-264.
- [31] Y-K Zeng, Zhao T-S, An L, et al. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2015:300438-443.
- [32] M Lopez-Atalaya, Codina G, Perez J-R, et al. Optimization studies on a Fe/Cr redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 1992,39(2):147-154.
- [33] Y-K Zeng, Zhao T-S, Zhou X-L, et al. The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries[J]. *Applied Energy*, 2016:182204-209.
- [34] Chuan-Yu Sun, Zhang Huan. Investigation of Nafion series membranes on the performance of iron - chromium redox flow battery[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019.
- [35] Chuan-Yu Sun, Zhang Huan, Luo Xu-Dong, et al. A comparative study of Nafion and sulfonated poly(ether

- ether ketone) membrane performance for iron-chromium redox flow battery[J]. *Ionics*, 2019,25(9):4219-4229.
- [36] Na Chen, Zhang Huan, Luo Xu-Dong, et al. SiO<sub>2</sub>-decorated graphite felt electrode by silicic acid etching for iron-chromium redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020:336135646.
- [37] Tirukkavalluri S R, Gorthi R. Synthesis, Characterization and Evaluation of Pb Electroplated Carbon felts for Achieving Maximum Efficiency of Fe-Cr Redox Flow Cell[J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2013,16(4):287-292.
- [38] 倪思青,陈杰,张欢,等.Bi/石墨毡电极对铁铬液流电池性能的影响[J].*辽宁科技大学学报*,2021,44(3):183-189.
- [39] Shaoliang Wang, Xu Zeyu, Wu Xiaoliang, et al. Excellent stability and electrochemical performance of the electrolyte with indium ion for iron - chromium flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2021:368137524.
- [40] Kenneth-A Mauritz, Moore Robert-B. State of Understanding of Nafion[J]. *Chemical Reviews*, 2004,104(10):4535-4586.
- [41] Jiaye Ye, Cheng Yuanhang, Sun Lidong, et al. A green SPEEK/lignin composite membrane with high ion selectivity for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019:572110-118.
- [42] Shunli Chang, Ye Jiaye, Zhou Wei, et al. A low-cost SPEEK-K type membrane for neutral aqueous zinc-iron redox flow battery[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019:358190-194.
- [43] Jingyu Xi, Li Zhaohua, Yu Lihong, et al. Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015: 285195-204.
- [44] Xuechun Lou, Ye Jiaye, Xia Lu, et al. Highly Efficient and Low Cost SPEEK/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Membrane for Vanadium Redox Flow Battery[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019,19(4):2247- 2252.
- [45] D-A Johnson, Reid M-A. Chemical and electrochemical behavior of the Cr(III)/Cr(II) half-cell in the iron-chromium redox energy storage system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985,132(5):1058-1062.
- [46] Cheng D S, Reiner A, Hollax E. Activation of hydrochloric acid-CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub> solutions with N-alkylamines[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1985,15(1):63-70.
- [47] 张路,张文保.某些有机胺和氯化铵添加剂对提高Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>电对贮存性能的研究[J].*电源技术*,1991,(2):26-28.
- [48] 张路,张文保.电解质对铁铬氧化还原电池正负极性能的影响[J].*上海交通大学学报*,1990,(1):92-100.
- [49] Shaoliang Wang, Xu Zeyu, Wu Xiaoliang, et al. Analyses and optimization of electrolyte concentration on the electrochemical performance of iron-chromium flow battery[J]. *Applied Energy*, 2020:271115252.
- [50] Huan Zhang, Sun Chuanyu. Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2021:493229445.
- [51] Hagedorn N H. NASA redox storage system development project. Final Report[R]. NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH (United States), 1984.
- [52] Gahn R F, Hagedorn N H, Johnson J A. Cycling performance of the iron-chromium redox energy storage system[R]. NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH (United States),1985.
- [53] Y-K Zeng, Zhao T-S, Zhou X-L, et al. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of iron-chromium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017:35277-82.