

文章编号: 1671-6612 (2024) 03-351-09

铁铬液流电池碳基电极改性优化进展

杨 鹏 曾义凯

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘 要】 铁铬液流电池 (ICFRB) 作为一种成本低、灵活性高、响应快、结构简单且适用于广泛温度范围的电化学储能装置,能有效解决风能、太阳能等可再生能源的波动难题,近年来备受关注。电极作为电池的关键组成部分,其性能将直接影响电池的效率和循环稳定性。将对 (ICFRB) 的碳基电极修饰改良的研究进展进行评述,介绍了相关策略和方法,包括含增加氧化官能团、添加金属和金属氧化物等措施。这些修饰手段能够有效地提升电极的电化学性能,提高能量转化效率并延长电池的循环寿命,为 (ICFRB) 的大规模商业化应用提供了重要的技术支持和理论指导。

【关键词】 铁铬液流电池; 电极修饰; 电极改良

中图分类号 TM911.3 文献标志码 A

Progress in the Optimization of Electrode Modification for Ferrochromium Liquid Flow Batteries

Yang Peng Zeng Yikai

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

【Abstract】 As an electrochemical energy storage device with low cost, high flexibility, fast response time, simple structure and wide temperature range, the iron-chromium flow battery (ICFRB) has attracted a lot of attention in recent years because it can effectively solve the problem of volatility of renewable energy sources such as wind and solar. As a key component of the battery, the performance of the electrode directly affects the efficiency and cycle stability of the battery. In this paper, we will review the research progress of ICFRB electrode modification and improvement, and introduce the related strategies and methods, including oxidation-containing functional groups, metals and metal oxides. These modification means can effectively improve the electrochemical performance of the electrodes, increase the energy conversion efficiency and extend the cycle life of the batteries, which provide important technical support and theoretical guidance for the commercial application of ICFRB.

【Keywords】 Ferrochromium liquid flow battery; Electrode modification; Electrode improvement

0 引言

可再生能源是未来能源发展的必然趋势,随着化石能源逐渐枯竭和环境污染等问题不断恶化,全球各国政府正在积极寻求可再生能源的开发和利用。风能、光伏、水电、生物质能、地热能、波浪能和潮汐能等成为目前应用较广泛的可再生能源类型。根据预测,到 2040 年,风能和光伏等可再生能源将成为能源供应的主要来源^[1,2]。然而,可

再生能源发电存在着许多问题,如发电量不连续、不稳定、不可控,与电力需求的不同步等。

为了解决这些问题,储能设备在电网系统中的配置变得至关重要。科学家们已经开发出多种储能技术,如抽水蓄能、压缩空气储能、飞轮储能、超级电容储能、电化学储能等,其中电化学储能主要包括燃料电池、铅酸电池、锂离子电池和液流电池^[3]。这些储能技术在平滑电力输出、规划发电和提

作者简介: 杨 鹏 (1998-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: a1486259809@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: 2023-12-04

高电能质量方面发挥着重要作用。液流电池技术作为一种新兴的储能技术，具有安全性高、效率高、循环寿命长、无污染等特点。相比于其他储能技术，

液流电池技术的功率和容量相互独立，且易于扩展和模块化设计。因此，液流电池技术在储能应用领域具有广阔的发展前景。

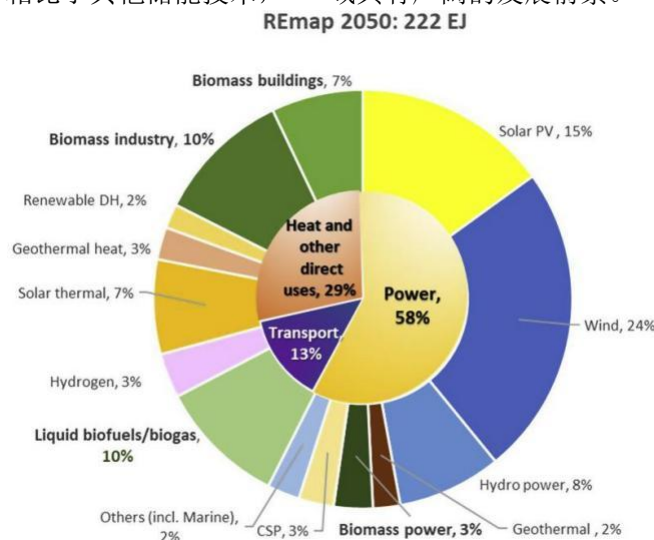


图1 按最终能源消费总额计算的
可再生能源使用细目^[1]

Fig.1 Breakdown of renewable energy use by total final energy consumption^[1]

1 铁铬液流电池介绍

1.1 铁铬液流电池的结构

铁铬液流电池采用资源丰富且经济实惠的铁离子和铬离子作为活性物质，具备显著的低成本优势。其正极和负极分别采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 电

对，电解液一般采用盐酸作为支撑电解质。电池结构如图2所示，单电池采用对称结构设计，两边装配电极板、垫片、石墨板（双极板）、集流板和端板，中间则是离子交换膜。在电池运行时，电池的电极反应原理如（1）-（3）式所示。

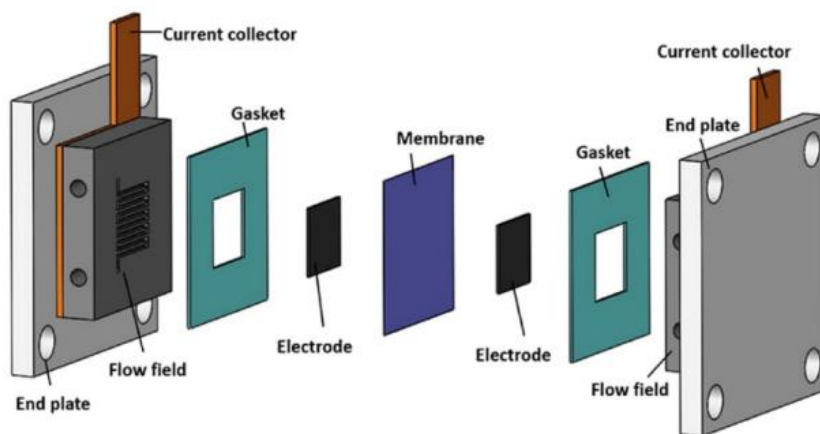
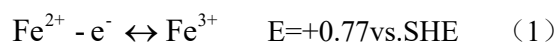


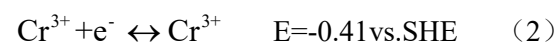
图2 铁铬单电池示意图^[4]

Fig.2 Schematic diagram of a single cell of an iron-chromium flow battery^[4]

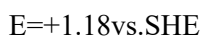
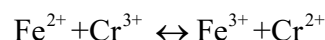
正极：



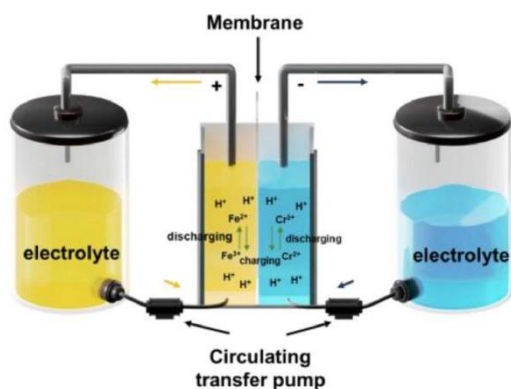
负极：



总反应：



(3)

图 3 铁铬液流电池运行原理图^[5]Fig.3 Iron-chromium flow battery operation schematic^[5]

1.2 铁铬液流电池的优势

表 1 铁-铬液流电池与各种电池技术对比^[6]Table 1 iron-chromium flow battery versus various battery technologies^[6]

参数指标	铁-铬液流电池	全钒液流电池	钠-硫电池	锂离子电池	铅酸电池
循环次数	$>1e^4$	$>1e^4$	2500	4000	1000
能量密度	10-20Wh/L	15-30Wh/L	150-240Wh/kg	300-400Wh/L	30-50Wh/kg
安全性	好	好	较差	较差	中
毒性、腐蚀性	好	中	中	中	较差
运行温度/℃	20-70	5-50	300-350	常温-45	常温-20
AC/AC系统效率/%	70-75	60-65	65-80	90	60-80
自放电	极低	极低	低	中	高
单位度电成本/ 元·(kW·h) ⁻¹	0.4 ^①	0.7-1.0	0.7-1.0	0.7-1.0	0.5-1.0
电池回收处理	电解液溶质可回收	电解液溶质可回收	中	难	中

注: ①年产能 300MW 的估算结果

1.3 铁铬液流电池的发展

图 4 国家电投铁铬液流电池示范项目^[10]Fig.4 NDT iron-chromium flow battery demonstration project^[10]

铁铬液流电池最早由美国航空航天局提出^[8], 后来在日本等国^[9]得到进一步发展, 在 80 年代成功研发出 10KW 和 66KW 的系统原型样机。国内

除拥有价格上的优势, 铁铬电池还有以下几个优势: 首先, 铁离子和铬离子具有低毒性, 具备较好的环境友好性^[4,5], 这使得铁铬液流电池成为一种绿色可持续发展的储能方案。其次, 铁铬液流电池具有广泛的运行温度范围 (-20~70℃), 其对环境温度适应能力强, 这为其在各种气候下的大规模应用提供条件。最后, 铁铬离子的氧化性较弱, 可以采用非氟离子传导膜替代昂贵的 Nafion 膜, 大大降低电池成本。表 1 展示了铁铬液流电池与各种电池的技术参数对比, 可以看出其具有低成本、环境友好和适应性强等多项优势, 这使其在太阳能、风能等发电领域以及智能微网、用户侧等多个领域具有广泛的应用前景^[6,7]。

铁铬液流电池商业化发展同样迅速, 中国国家电投集团科学技术研究院有限公司在 2019 年成功研发了容和一号, 这是首个 31.25kW 的铁铬液流电池电堆。随后, 该公司在 2020 年又研发出 250kW/1.5MWh 的铁铬液流电池^[10]。目前铁铬电池面临电极析氢、铬失活、负极可逆性差等挑战, 而碳基电极改性是改善电池性能的主要方式之一。

2 铁铬液流电池电极研究进展

2.1 电池电极介绍

液流电池的电极材料要满足多个方面的需求, 包括稳定性、机械性能和表面积等, 碳基材料因此被广泛用作电极材料^[11]。常见的碳基电极材料包括碳毡、石墨毡、碳布和碳纸等。这些电极材料具有各不相同的结构特点和孔隙性质, 可以根据电池的

需求选择适合的电极材料^[12,13]。在实际运用中,由于电极存在各种极化损失,需要先将电极进行处理。目前,增加电极表面活性官能团、添加金属、金属氧化物、碳材料等表面催化剂等方式是改善碳基电极性能的主要方式。

2.2 表面活性官能团

Skyllas 及其团队最早采用热空气和热酸处理碳毡^[14],并对碳毡表面含氧官能团进行研究分析。他们发现, -OH 和 C=O 官能团是碳毡电化学活性改善的主要原因。Zhang 等人^[15]通过对聚丙烯腈基

石墨毡和碳毡进行高温处理,观察到在 500℃ 高温处理 5h 后,碳基电极的物理和化学性质有了显著改变。此后,大量的工作围绕如何将含氧官能团引入到电极中去,比如采用酸处理^[16,17]、电化学氧化^[18]、水蒸汽处理^[19]、离子体处理^[20]、Y 辐照^[21]、微波刻蚀^[22]、气凝胶修饰^[23]等方法。这些方法都是通过将氧化性介质与碳纤维表面接触,以此引入含氧官能团,如图 5 所示。引入含氧官能团与碳纤维中的不饱和碳被氧化有关,同时会在表面形成孔洞,使得其比表面积和反应位点增加。

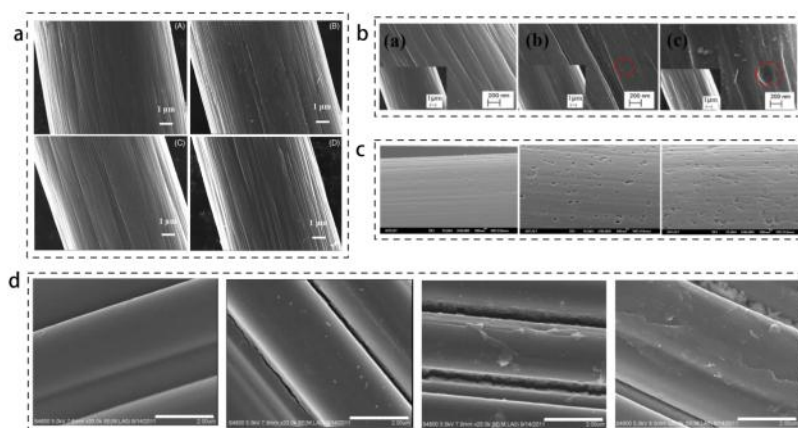


图 5 (a) 石墨毡、碳毡以及 500℃ 处理后的 SEM 图^[15], (b) 石墨毡、石墨毡 500℃ 5h 处理、硅酸处理的 SEM 图^[16], (c) 石墨毡水蒸气处理 3 分钟、5 分钟、10 分钟^[19], (d) 石墨毡、20mA hg^{-1} 处理的石墨毡、560mA hg^{-1} 处理的石墨毡、1120mA hg^{-1} 处理后的石墨毡 SEM 图^[18]

Fig.5 (a) SEM images of graphite felts, carbon felts, and 500℃ treatment^[15]. (b) SEM images of graphite felt, graphite felt treated at 500℃ for 5 h, and silicic acid treatment^[16]. (c) Graphite felt water vapor treatment for 3 min, 5 min, and 10 min^[19]. (d) SEM images of graphite felt, 20 mA hg^{-1} treated graphite felt, 560 mA hg^{-1} treated graphite felt, and 1120 mA hg^{-1} treated graphite felt^[18]

利用酸进行刻蚀也是常见的增加含氧官能团的方式,Chen 等人^[16]在热空气中通过硅酸对石墨毡进行刻蚀,以增加其比表面积和反应位点。此外,硅酸的热分解产物硅酸盐(SiO_2)还能阻碍过度刻蚀,保持电极结构的完整性。Karaevyaz^[24]在研究中先采用氢氟酸(HF)处理石墨碳毡蚀刻其表面增加孔隙率,再采用双氧水(H_2O_2)增加电极润湿性,处理后电极表面有碳纳米颗粒和含氧官能团生成。同时过度的增加氧化官能团会使碳毡的导电性和强度下降,DiBlasi 及其团队^[25]的研究发现添加约 4%-5%的氧族物质能够显著改善电极的电化学性能,同时保持适当的导电性能。但是只添加含氧官能团对于电极性能提升是有限的,引入催化剂则是

更加有效的修饰手段。

2.3 表面催化剂

在电极表面引入催化剂,可以降低反应的活化能,有效促进电极反应。催化剂可以提供活性位点,吸附反应物并加速反应速率。电极催化剂的添加一般通过浸渍、还原或电化学沉积等方法引入电极表面。表面催化剂一般分为三类:金属、金属氧化物、碳材料,其中应用最多且较早的是金属与金属氧化物。

2.3.1 金属催化剂

Skyllas, Kazacos 等人^[27]在 1988 年总结了钒电池的金属催化剂。在过渡金属结构中,不成对的 d 轨道电子和反应物分子通过电子接触形成吸附键,

从而降低电极反应的活化能, 这些过渡金属包括 Au、Mn、Pt、Ir、Ru、Os、Re、Rh、Sb、Te、Pb 和 Ag 等^[28,29]。基于成本、毒性以及效果的考虑, 金属铋是目前最有效的金属催化剂。根据现有研究, 在负极添加 Bi^{3+} 离子并使其还原沉淀为铋金属单质覆盖在电极表面, 不仅可以提高负极析氢过电位来抑制析氢, 而且有助于提高铬电对反应的活性^[30-31]。

目前关于铋作为催化剂的微观机理有一些推理, 如 AHN 的团队^[32]对 Bi^{3+} 在电极表面的催化提出了一种机理如下图 6 (a) 所示, 首先 Bi^{3+} 会被还原为金属铋, 在充电过程中, 金属铋会吸附 H^+ 形成中间体 BiH_x 。由于 H^+ 被吸附, 负极的析氢副反应显著降低。为了使得 Bi 在电极中分布更加均匀,

将 Bi 和碳材料组合是一个有效的方式。AHN 的团队^[32]报道了一种电催化剂由碳和铋纳米颗粒 (Bi-C) 组成。铋纳米颗粒均匀地掺入碳中, 极大地提高了铬电对的电化学活性, 并延缓了析氢反应。将铋引入电极主要采用还原的方式, 而 Xu 采用了缺陷工程方法和电化学沉积法^[33], 制备了一种引入铋 (Bi) 催化剂的缺陷碳布。这种缺陷碳布为反应提供了缺陷位点和活性位点。大部分 Bi 金属的电沉积还原是在负极还原, 而 Yang 的研究提供了一种新思路^[34], 考虑到在负极添加铋离子分布不均匀的情况, Yang 通过向正极电解液中添加 BiCl_3 , Bi^{3+} 透过隔膜渗透缓慢在负极沉积, 能够使得铋的分布更加均匀。

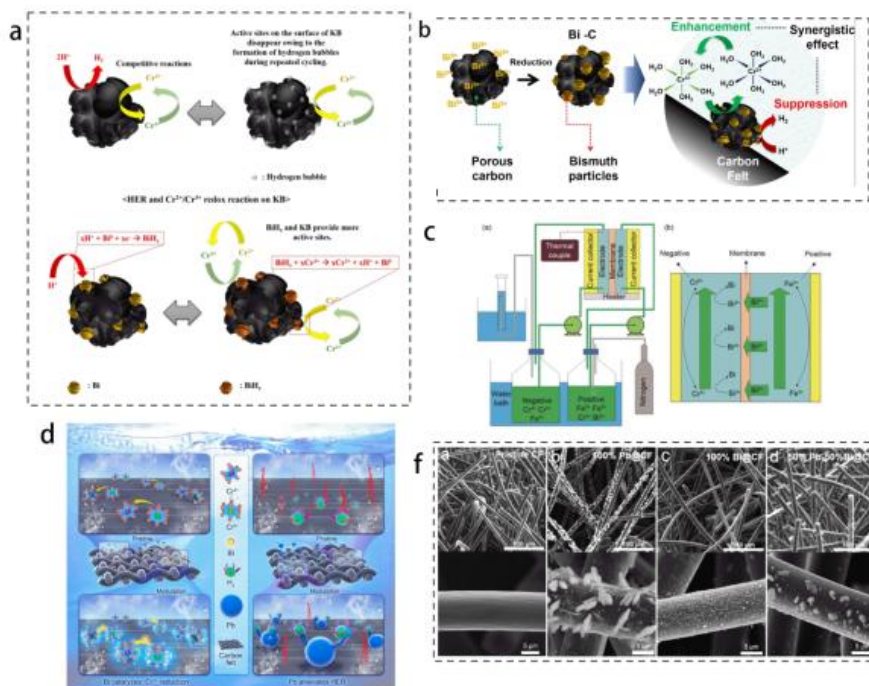


图 6 (a) Bi 延缓析氢的作用示意图^[32], (b) Bi-C 双功能电催化剂的设计理念图^[32], (c) Bi^{3+} 过膜缓释策略的在线铋沉积示意图^[34], (d) 双金属 Pb/Bi 电催化剂在 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 阳极上的工作机理说明^[35], (f) 原始碳毡的 SEM 图像, 100%Pb, 100%Bi 和 50%Pb-50%Bi 负载的碳毡的 SEM 图^[35]

Fig.6 (a) Schematic diagram of the role of Bi in delaying hydrogen precipitation ^[32]. (b) Conceptual design diagram of Bi-C bifunctional electrocatalyst ^[32]. (c) Schematic of in-line bismuth deposition for Bi^{3+} perovskite retardation strategy ^[34]. (d) Illustration of the working mechanism of bimetallic Pb/Bi electrocatalyst on $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ anode ^[35]. (f) SEM images of pristine carbon mats with 100% Pb, 100% Bi and 50% Pb-50% Bi^[35]

将铋和其他金属组合, 也是研究的一个热点。Xie 的团队^[35]制备了一种 Pb/Bi 双金属电催化剂, 该催化剂能够协同促进 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 动力学, 并减缓析氢。除铋以外, 铟 (In) 也可作为修饰电极的金属

离子使用, Yang 的团队^[36]通过研究发现 0.2MIn^{3+} 修饰的石墨碳毡在 400°C 活化 2 小时, 其表面出现大量的凹槽, 比表面积改善非常明显。Wang 的研究显示^[37], In^{3+} 作为电解液的添加剂也具有良好

催化作用, 电池的稳定性有所增强。

2.3.2 金属氧化物

除了采用金属单质以外, 利用一些低成本金属氧化物作为液流电池的电极材料催化剂也是近年来的一个热点。金属氧化物与电极的结合通常是通过水热法在碳纤维表面合成氧化物来实现的。

Su 的研究采^[38]用 SnO_2 包覆石墨毡制备电极, 研究发现石墨毡表面的 SnO_2 涂层形成了凹凸微结构, 增加了电极的比表面积, 同时将含氧官能团引入电极表面。Li 等人^[39]采用单斜相水热法制备了

一种高效、低成本的电催化剂纳米棒 Nb_2O_5 , 并将其沉积在石墨毡电极表面, 电池能量效率有所提高。Cao 将微薄片形式的 MOO_3 作为电催化剂和 MOO_4^{2-} 作为电解质添加剂引入到碳纸上作为催化剂, 显著提高了电池的能量效率和能量密度^[40]。Yun 的研究发现 NiO 通过用镍离子取代羟基上的氢而与石墨结合, 使得含氧官能团增加, 此外, 电极表面的面积和亲水性也有所增加^[41]。虽然氧化物具有低成本、高稳定性等优点, 但其电导率较低, 添加过量可能导致电池性能下降。

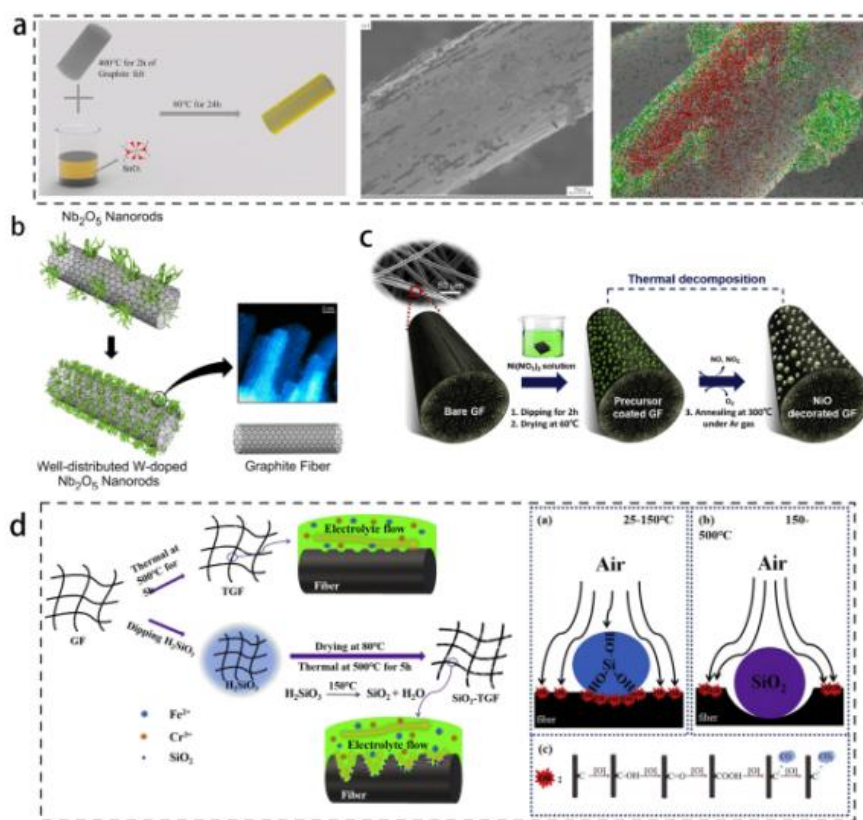


图7 (a) SnO_2 处理石墨毡流程以及处理后石墨毡的 SEM 和 EDS 图^[38], (b) 纳米棒 Nb_2O_5 水热法处理石墨毡的示意图^[39], (c) NiO 装饰石墨毡电极的制备方法示意图^[41], (d) 石墨毡表面 SiO_2 导入工艺流程图和其原理图^[16]

Fig.7 (a) SnO_2 treatment process of graphite felts and SEM and EDS images of treated graphite felts^[38]. (b) Schematic diagram of graphite felt treated with nanorod Nb_2O_5 hydrothermal method^[39]. (c) Schematic diagram of the preparation method of NiO decorated graphite felt electrode^[41]. (d) Flowchart of the SiO_2 introduction process on the surface of graphite felt and its schematic diagram^[16]

2.3.3 碳材料

采用新型碳材料作为催化剂与碳基电极结合也是目前电极改性的新方向。催化剂采用的碳材料具有易获取、成本低、导电率高、稳定性好、易功能化等优点。同时其碳材料催化剂相比于碳基电极

具有纳米尺寸和多孔结构, 因此具有更大的比表面积, 为活性物质提供大量的反应场所。富勒烯、碳点(CDS)、碳纳米管(CNTS)、碳纳米纤维(CNF)、石墨烯、生物质碳、碳碳复合材料等都被作为碳基催化剂修饰电极^[42]。但是原始的碳材料亲水性差,

活性位点不足, 研究者通过掺杂杂原子或者与金属化合物复合等方式进行改性。在全钒电池上, 碳材料催化剂的使用更加广泛和普遍, 如图 8。虽然在

实际运用中还存在很多问题和挑战, 但是将碳材料催化剂和碳基电极结合提高电极性能依然具有很强的价值。

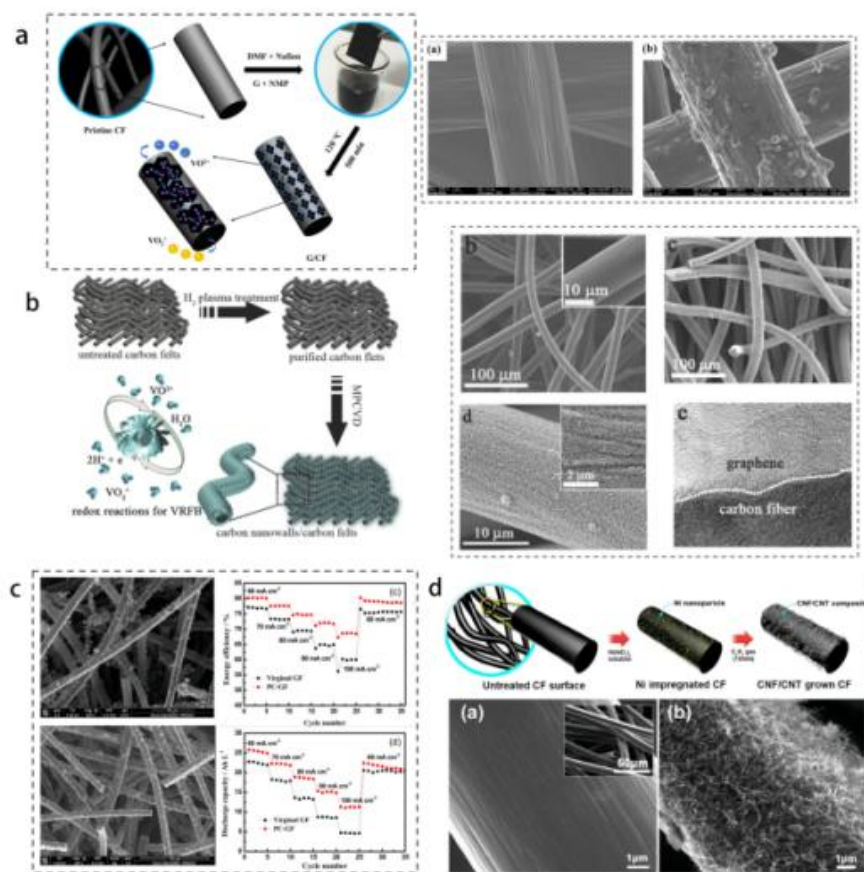


图 8 (a) 石墨烯改性碳毡电极的溶液涂敷工艺图示和原始碳毡与浸渍后碳毡的 SEM 图^[43], (b) 三维石墨烯-纳米壁改性碳纤维的制备工艺及结构设计, 以及原始碳毡、改性碳毡 SEM 图、改性碳毡 HRTEM 图^[44], (c) 多孔碳修饰碳毡循环 35 次前后 SEM 图, 改性碳毡与原始碳毡能量效率, 改性碳毡与原始碳毡能放电容量^[46], (d) Ni 纳米粒子种子上碳毡表面生长示意图, 未处理的碳毡和 700℃ 处理后碳毡的 SEM 图^[45]

Fig.8 (a) Illustration of the solution coating process of graphene-modified carbon felt electrodes and SEM images of pristine carbon felt and impregnated carbon felt ^[43]. (b) Preparation process and structural design of 3D graphene-nanowall modified carbon fibers, and SEM images of pristine carbon felt, modified carbon felt, and HRTEM image of modified carbon felt ^[44]. (c) SEM images of porous carbon modified carbon mats before and after 35 cycles, energy efficiency of modified and pristine carbon mats, and energy discharge capacity of modified and pristine carbon mats ^[46]. (d) Schematic diagram of carbon felt surface growth on Ni nanoparticle seeds, SEM images of untreated carbon felt and carbon felt after 700℃ treatment ^[45]

3 结论与展望

铁铬液流电池作为发展 50 多年的大型储能装置, 其成本低廉、原料丰富极具大规模发展的潜力。电极材料是影响和制约其性能的关键部件之一, 但原始的碳基电极亲水性较差活性位不足。通过增加

电极含氧官能团, 能有效提高电极的电化学性能, 但催化活性和循环稳定性仍需提高。在电极材料表面附着金属、金属氧化物和碳材料提升电池性能成为近来的研究热点。为了进一步提高电池的性能, 提出以下展望:

(1) 除常用的热处理、酸处理等电极修饰方法外,可以用更为简单的方法进行处理。例如,微波处理、热蒸汽处理,经处理的碳布亲水性和性能同样优良。同时避免了采用酸等手段对环境的污染以及生产工艺的危险性。

(2) 应探索廉价的催化剂和更简单的工艺降低成本。添加金属和金属氧化物的确能够显著提升电池的电化学性能,但某些金属价格昂贵且工艺繁复,不利于大规模商业化。因此还需要我们继续探索低成本、高性能的金属基催化剂。

(3) 电极长时间运行在强酸强氧化的环境下,金属和金属氧化物会发生溶解和脱落,将导致其催化性能下降。通过将金属催化剂与纳米管或者石墨烯等碳基催化剂结合,发挥协同作用,可以有效提高催化剂的导电性和稳定性,同时降低整体的成本。此外金属催化剂在电极上的原位电沉积也是一种有效恢复电极性能的方法,但还待进一步探索发展。

参考文献:

- [1] Gielen D, Boshell F, Saygin D, et al. The role of renewable energy in the global energy transformation[J]. Energy strategy reviews, 2019,24:38-50.
- [2] Yao L, Yang B, Cui H, et al. Challenges and progresses of energy storage technology and its application in power systems[J]. Journal of Modern Power Systems and Clean Energy, 2016,4(4):519-528.
- [3] Bradbury K. Energy storage technology review[J]. Duke University, 2010:1-34.
- [4] Y-K Zeng, Zhou X-L, An L, et al. A high-performance flow-field structured iron-chromium redox flowbattery [J]. Journal of PowerSources, 2016:324738- 744.
- [5] Xu Q, Wang S, Xu C, et al. Synergistic effect of electrode defect regulation and Bi catalyst deposition on the performance of iron-chromium redox flow battery[J]. Chinese Chemical Letters, 2023:108188.
- [6] 中国能源研究会储能专委会,中关村储能产业技术联盟.储能产业研究白皮书 2019[R].北京:CNESA,2019.
- [7] Puiki Leung, Xiaohong Li, Carlos Ponce de Le6n, et al. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage[J]. RSC advances, 2012,2:10125-10156.
- [8] THALLER L. Electrically rechargeable REDOX flow cell[M]. (NASA TM X-71540) 1974.
- [9] 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.
- [10] 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): 751-756.
- [11] 张欢,谭毅,施伟,等.液流电池用 PAN 碳毡材料的改性 [J].材料导报,2014,28(2):124-130.
- [12] Zhao T S, 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.
- [13] Gostick J T, Fowler M W, Pritzker M 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.
- [14] B Sun, M Skyllas-Kazacos. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application--partI. Thermal treatment[J]. ElectrochimicaActa, 1992,37:1253,1260.
- [15] Zhang H, Chen N, Sun C, et al. Investigations on physicochemical properties and electrochemical performance of graphite felt and carbon felt for iron - chromium redox flow battery[J]. International Journal of Energy Research, 2020,44(5):3839-3853.
- [16] Chen N, Zhang H, Luo X D, et al. SiO₂-decorated graphite felt electrode by silicic acid etching for iron-chromium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2020,336:135646.
- [17] 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.
- [18] Wenguang Zhang, Jingyu Xi, Zhaohua Li, et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO²⁺/VO²⁺ redox couple application[J]. Electrochimica Acta, 2013,89:429-435.
- [19] Wang C H, Kabtmu D M, Chen J Y, et al. Water-Activated Graphite Felt As a High-Performance Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries[C]. Electrochemical Society Meeting Abstracts 231. The Electrochemical Society, Inc., 2017(2):153-153.

- [20] Kim K J, Kim Y J, Kim J H, et al. The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011,131(1-2):547-553.
- [21] Xiaoxin Wu, Hongfeng Xu, Pengcheng Xu, et al. Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery[J]. *Journal of power sources*, 2014,263:104-109.
- [22] Yue L, Li W, Sun F, et al. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery[J]. *carbon*, 2010,48(11):3079-3090.
- [23] Zhang W, Xi J, Li Z, et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ redox couple application[J]. *Electrochimica Acta*, 2013,89:429-435.
- [24] Karaevyaz c, Ficicilar B. Surface modified and bismuth loaded graphite felts for improvement of anode electrode kinetics in iron chromium redox flow battery[J]. *Mugla Journal of Science and Technology*, 2020,6(1):95-104.
- [25] Di Blasi A, Di Blasi O, Briguglio N, et al. Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,227:15-23.
- [26] Langner J, 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*, 2016,321:210-218.
- [27] 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.
- [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] Zeng Y K, 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*, 2016,327:258-264.
- [31] Gabe D R. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1997,27(8):908-915.
- [32] Ahn Y, Moon J, Park S E, et al. High-performance bifunctional electrocatalyst for iron-chromium redox flow batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127855.
- [33] Wang S, Xu Z, Wu X, et al. Excellent stability and electrochemical performance of the electrolyte with indium ion for iron–chromium flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2021,368:137524.
- [34] 杨基鹏,叶强.基于 Bi^{3+} 过膜缓释策略的在线铋沉积对铁铬液流电池性能的影响[J].*储能科学与技术*,2023, 12(4):1075.
- [35] Xie C, Yan H, Song Y, et al. Catalyzing anode $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ redox chemistry with bimetallic electrocatalyst for high-performance iron–chromium flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*,2023,564:232860.
- [36] Su Y, Chen N, Ren H, et al. Preparation and properties of indium ion modified graphite felt composite electrode[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022,10:899287.
- [37] Wang S, Xu Z, Wu X, et al. Excellent stability and electrochemical performance of the electrolyte with indium ion for iron–chromium flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2021,368:137524.
- [38] Su Y, Ren H, Zhao S, et al. Improved performance of iron-chromium flow batteries using SnO_2 -coated graphite felt electrodes[J]. *Ceramics International*, 2023,49(5): 7761-7767.
- [39] Li B, Gu M, Nie Z, et al. Nanorod niobium oxide as powerful catalysts for an all vanadium redox flow battery[J]. *Nano letters*, 2014, 14(1): 158-165.
- [40] Cao L, Skyllas Kazacos M, Wang D W. Modification based on MoO_3 as electrocatalysts for high power density vanadium redox flow batteries[J]. *ChemElectro-Chem*, 2017, 4(8): 1836-1839.
- [41] Yun N, Park J J, Park O O, et al. Electrocatalytic effect of NiO nanoparticles evenly distributed on a graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018,278:226-235.

参考文献:

- [1] 杨卫波,陈振乾,刘光远.土壤源热泵系统地下热平衡问题分析[C].中国制冷学会2009年学术年会论文集,2009:981-986.
- [2] 吴暄,刘卫,路子业,等.土壤蓄热-放热过程中地埋管周围土壤温度特性模拟[J].农业工程学报,2017,33(3):204-213.
- [3] 梁欣阳,赵雪红,王青.地埋管地源热泵工程运行换热区温度场变化特征分析[J].地下水,2022,44(6):11-16.
- [4] 郝梅.地源热泵系统地埋管设计和热平衡分析[D].淮南:安徽理工大学,2022.
- [5] 徐秋敏,舒海文,端木琳.地源热泵地下埋管单管在大连夏季短时间运行的实验研究[J].制冷与空调,2005,(6):74-76.
- [6] 吕亮.浅析热平衡措施对上海地区地源热泵系统换热区域温度的影响[J].暖通空调,2023,53(8):53-57.
- [7] 李少华,林清龙,段新胜,等.杭州某地埋管地源热泵系统地温场监测与分析[J].暖通空调,2020,50(8):70-74.
- [8] 孙婉,周念清,黄坚,等.地源热泵系统运行换热区内外地温场变化特征分析[J].太阳能学报,2017,38(10):2804-2810.
- [9] 纪宇乔,姜鸿基,曹慧哲,等.严寒地区深地埋管热泵运行状态土壤平均温度研究[J].区域供热,2018,(5):58-64.
- [10] 刘俊,张旭,高军,等.地源热泵土壤温度恢复特性研究[J].暖通空调,2008,(11):147-15.

(上接第359页)

- [42] Jiang Q, Ren Y, Yang Y, et al. Recent advances in carbon-based electrocatalysts for vanadium redox flow battery: Mechanisms, properties, and perspectives[J]. Composites Part B: Engineering, 2022:110094.
- [43] Xia L, Zhang Q, Wu C, Liu Y, et al. Graphene coated carbon felt as a high-performance electrode for all vanadium redox flow batteries[J]. Surface and Coatings Technology, 2019,358:153-158.
- [44] Li W, Zhang Z, Tang Y, et al. Graphene-nanowall-decorated carbon felt with excellent electrochemical activity toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ couple for all vanadium redox flow battery[J]. Advanced science, 2016,3(4):1500276.
- [45] Park M, Jung Y, Kim J, et al. Synergistic effect of carbon nanofiber/nanotube composite catalyst on carbon felt electrode for high-performance all-vanadium redox flow battery[J]. Nano letters, 2013,13(10):4833-4839.
- [46] Liu J, Wang Z A, Wu X W, et al. Porous carbon derived from disposable shaddock peel as an excellent catalyst toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ couple for vanadium redox battery[J]. Journal of Power Sources, 2015,299:301-308.