



铁铬液流电池电解液性能优化研究进展

张力婕¹, 张 英¹, 叶 涵^{1,2}

(¹中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045; ²北京化工大学, 北京 100029)

摘 要: 铁铬液流电池(ICRFB)因铁、铬元素在地壳中储量丰富、成本低廉,并适用于大规模长时储能,被认为是一种极具应用前景的电化学储能技术。电解液作为决定电池能量效率、循环寿命与成本的核心单元,其性能优化是推动ICRFB实际应用的关键。然而,当前铁铬电池电解液仍面临几个重要挑战:一是在酸性条件下, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 电对在充电过程中容易引发析氢副反应,降低库仑效率;二是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 等离子半径较小,易发生跨膜迁移,导致正负极活性物质交叉污染与容量持续衰减;三是充电过程中 Cr^{2+} 可催化活性络合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 向热力学更稳定的惰性形态 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 转化,造成电解液活性下降。本文从电解液容量衰减机制出发,系统综述了近年来在电解液性能优化方面的研究进展,主要包括通过电解液组成与pH调控、功能添加剂的开发与应用以及配体分子设计及络合稳定策略等多途径提升电解液的稳定性和电池综合性能。最后,对未来研究方向作出展望,指出开发高效稳定的配体体系、构建新型电解液系统是进一步提升铁铬液流电池性能的重要途径。

关键词: 铁铬液流电池; 电解液; 络合物; 容量衰减; 析氢反应

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1075

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2172-10

Research progress in electrolyte performance optimization of iron-chromium flow batteries

ZHANG Lijie¹, ZHANG Ying¹, YE Han^{1,2}

(¹SINOPEC (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co.,Ltd., Dalian 116045, Liaoning, China; ²Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Iron-chromium flow batteries (ICRFBs) are regarded as a highly promising electrochemical energy storage technology owing to the abundant reserves of iron and chromium in the Earth's crust, low cost, and suitability for large-scale long-duration energy storage. As the core component determining the energy efficiency, cycle life, and cost of the battery, optimization of electrolyte performance is key to promoting the practical application of ICRFBs. However, current iron-chromium battery electrolytes still face several major challenges. First, under acidic conditions, the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redox couple tends to trigger the hydrogen evolution side reaction during charging, reducing Coulombic efficiency. Second, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ have small ionic radii, making them prone to crossover through the membrane, leading to cross-contamination between the positive and negative active materials

收稿日期: 2025-12-01; 修改稿日期: 2025-12-31。

基金项目: 中国石油化工股份有限公司合同项目(324117)。

第一作者: 张力婕(1994—),女,助理研究员,研究方向为液流电池储能, E-mail: zhanglijie.fshy@sinopec.com; 通信作者: 叶涵,助理研究员,研究方向为液流电池储能, E-mail: yehan.fshy@sinopec.com。

引用本文: 张力婕,张英,叶涵.铁铬液流电池电解液性能优化研究进展[J].储能科学与技术,2026,15(6): 2172-2181.

Citation: ZHANG Lijie, ZHANG Ying, YE Han. Research progress in electrolyte performance optimization of iron-chromium flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2172-2181.

and continuous capacity decay. Third, during charging, Cr^{2+} can catalyze the transformation of the active complex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ into the thermodynamically more stable, inert form $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, resulting in reduced electrolyte activity. This study begins with the mechanisms of electrolyte capacity decay and systematically reviews recent research progress in electrolyte performance optimization, primarily including strategies such as electrolyte composition adjustment and pH regulation, the development and application of functional additives, and ligand molecular design coupled with complexation stabilization, to enhance electrolyte stability and overall battery performance. Finally, future research directions are outlined, emphasizing that the development of highly efficient and stable ligand systems and the construction of novel electrolyte systems are crucial pathways for further improving the performance of ICRBs.

Keywords: iron-chromium flow battery; electrolyte; complex; capacity decay; hydrogen evolution reaction

“双碳”背景下, 构建以新能源为主体的新型电力系统已成为推动能源结构转型、实现碳中和目标的必由之路^[1-2]。风能、太阳能等可再生能源的规模化接入, 因其固有的间歇性、波动性特征, 给电网的稳定、安全运行带来了严峻挑战。储能技术作为平衡发电与用电时差矛盾的关键支撑, 是保障高比例可再生能源电网可靠运行、提升能源利用率的核心环节^[3-5]。理想的长时储能技术需满足三大核心要求: 安全可靠、经济可行和资源可及^[6]。安全是储能系统的基本前提, 经济性则直接影响其社会接受度与推广潜力。此外, 储能技术还应尽可能减少对自然条件与地理环境的依赖, 以支撑其规模化应用^[7]。

在众多储能技术路线中, 液流电池因其功率与容量解耦、循环寿命长、安全性高等特点, 被视为大规模长时储能的优选方案之一。当前主流液流电池技术路线中, 全钒、铁铬和全铁等体系受到广泛关注^[8-11]。随着液流电池朝着低成本、高效率与易扩展的方向发展, 铁基液流电池, 尤其是铁铬液流电池, 凭借其显著的成本优势与良好的环境适应性, 正逐渐成为产业化布局与技术研发的重点^[12]。该电池以铁和铬的氯化物溶于盐酸溶液作为正负极活性物质, 具备多方面的显著优势: 首先, 铁与铬元素在地壳中储量丰富、价格低廉且供应稳定, 有效避免了资源“卡脖子”风险; 电解液中铁、铬对环境友好, 毒性和腐蚀性较低, 具备良好的化学稳定性; 系统还具备宽温域运行能力 ($-20\sim 70^\circ\text{C}$), 无需额外散热装置, 有助于降低设备成本与运行能

耗^[13-14]。这些特性使其在大规模储能场景中展现出良好的适用性与经济性潜力, 契合新型电力系统对低成本、长寿命、高安全储能技术的迫切需求。

然而, 铁铬液流电池的商业化进程仍面临一系列关键科学问题与技术瓶颈。在电化学层面, 负极铬离子 ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$) 的氧化还原动力学缓慢、反应活性低, 制约了电池的能量效率和功率密度。同时, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 的还原电位接近析氢电位, 充电末期易发生析氢副反应, 不仅降低库仑效率、带来安全风险, 还会导致电解液酸度失衡与正极 Fe^{3+} 持续积累, 造成容量衰减。此外, 铬电解液存在“失活”现象, 即活性铬物种会随时间向非活性形态转化^[15]。在关键材料方面, 隔膜需在高离子选择性 (阻隔铁、铬交叉污染) 与高质子传导率之间取得平衡, 并具备强酸环境下的长期化学稳定性。目前高性能膜材料 (如全氟磺酸膜) 成本高昂, 而低成本替代材料的耐久性有待验证。电极材料则需要高活性、高稳定性的催化剂来提升铬反应动力学并抑制析氢, 但催化剂的长期循环稳定性及规模化制备仍是工程化必须解决的难题。在系统集成与工程化方面, 当前电池系统的集成水平仍有待提升, 具体涉及电解液管理与再平衡系统、热管理与运行温度控制、电堆一致性与系统可靠性等多个关键环节, 需从系统工程设计、智能控制策略以及材料-部件-系统协同耦合等多个维度进行创新。与此同时, 还需统筹考虑材料成本与耐久性、工程化放大可行性以及全生命周期经济性等多重因素, 这是一项多学科交叉、产学研协同攻关的系统性工程^[16]。

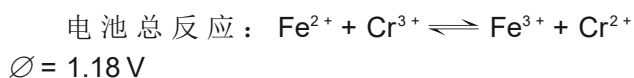
综上,发展铁铬液流电池是应对能源转型挑战的重要路径,但其全面商业化仍是一项跨学科、需产学研深度融合的系统工程。当前研究聚焦于提升铬电对反应活性、抑制副反应、开发高性能低成本隔膜、优化电解液体系及构建智能再平衡系统等方向^[17-18]。其中,电解液作为储能容量的载体,其性能直接决定系统的循环寿命、运行稳定性和整体成本。本文从电解液的容量衰减机理出发,系统综述了电解液性能优化的策略与研究进展,以期为推动铁铬液流电池技术发展提供参考。

1 铁铬液流电池的原理及容量衰减机理

铁铬液流电池技术自20世纪70年代起步,由美国国家航空航天局(NASA)率先研发,并先后成功研制出10 kW和66 kW的原型样机,奠定了技术基础^[19]。2014年,美国EnerVault公司推动了该技术的商业化进程,实施了250 kW/1000 kWh的铁铬液流电池项目。近年来,该技术在中国也取得显著进展:2020年,国内首例百千瓦级铁铬液流电池储能项目(250 kW/1.5 MWh)在沽源成功应用;2022年,国家电投的“容和一号”铁-铬液流电池堆量产线建成;2023年,全球首个兆瓦级铁-铬液流电池储能示范项目在内蒙古投入试运行;2025年,一个规模更大的50 MW/300 MWh铁铬液流电池项目正式启动,标志着该技术持续向大规模储能应用迈进^[20-21]。

1.1 铁铬液流电池原理与特点

铁铬液流电池是一种水系氧化还原液流电池,其活性物质为铁离子和铬离子,电解液通常为盐酸体系。工作原理基于正负极电解液中氧化还原电对的可逆反应。



充放电过程中,电解液通过泵在电堆和储罐间循环流动,离子通过隔膜(如Nafion膜)交换,实现电能与化学能的转换。

(1) 主要特点如下。

① 成本低廉:铁和铬元素地壳储量丰富,原料成本显著低于全钒液流电池。

② 安全性高:采用水系电解液,无燃烧爆炸风险,环境友好。

③ 循环寿命长:功率与容量独立设计,理论上循环次数无上限,适合长时储能。

(2) 技术挑战^[22-24]如下。

① 负极动力学缓慢: $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 反应活性差,需催化剂(如铈、铟纳米颗粒)提升性能。

② 析氢反应(HER):充电时负极易发生HER,导致容量衰减和电解液失衡。

③ 离子交叉污染:铁离子和铬离子通过隔膜迁移,造成容量损失。

1.2 铁铬液流电池容量衰减机理

铁铬液流电池的容量衰减是一个多因素耦合的复杂过程,主要源于以下三个方面:一是在酸性电解液环境下,由于负极 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 的反应电位与 H^+ 还原电位接近,充电过程中会伴随发生析氢副反应;二是铁、铬两种离子由于半径较小,易发生跨膜迁移,造成正负极电解液的交叉污染和容量失衡;三是在电池长期循环运行过程中,会逐渐生成不可逆的化合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,进一步降低反应可逆性与有效物质利用率^[25-26]。

目前由于电解液溶液环境的复杂性,其活性机理尚不明确。华北电力大学杨维结团队^[27]通过量子化学计算,首次对电解液中三价铬离子的配位行为与转化机制展开探索,并预测了杂质离子的影响,如图1所示。基于静电势分布的结构与对称性分析,首次确认不同铬(III)配合物的活性由大到小为: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;同时揭示了 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 与 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 之间的转化机制;发现金属杂质离子(尤其是 Mg^{2+})会显著降低该转化过程的能垒(从24.38 kcal/mol降至16.23 kcal/mol),从而加剧电解液失活。通过分析不同溶剂环境中的径向分布函数与均方位移,指出不同配位构型会影响 Cr^{3+} 的扩散能力。

此外,大连海事大学马相坤团队^[28]采用紫外-可见吸收光谱来阐明容量损失机制(图2),研究发现在充电过程中,负极中电化学活性较低的 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 无法有效参与反应,导致正极中部分 Fe^{2+} 未能完全氧化为 Fe^{3+} ,形成残留 Fe^{2+} ,即正负极活性离子数量初始失衡,导致在充电过程中,有限的 Cr^{3+} 被完全氧化后,正极中仍有大量 Fe^{2+} 因缺乏配对的放电反应离子而无法被完全氧化,从而成为对后续循环

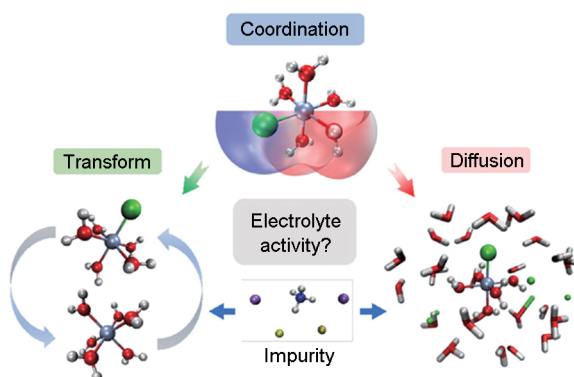


图1 配位结构主导的 Cr^{3+} 转化机制与杂质效应^[27]
Fig. 1 Coordination structure-dominated Cr^{3+} transformation mechanism and impurity effect^[27]

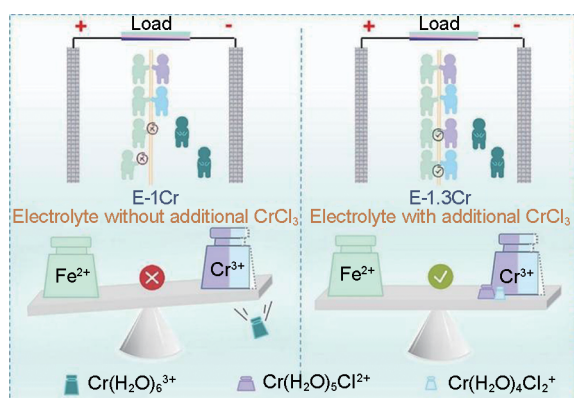


图2 铁铬液流电池中铬离子形态与活性提升机制示意图^[26]
Fig. 2 Schematic diagram of chromium ion speciation and mechanism for enhanced activity in iron-chromium flow batteries^[26]

无贡献的“死”离子,造成不可逆的容量损失。

2 电解液性能优化策略

铁铬液流电池作为第一代液流电池技术,不仅具备液流电池的普遍优势,还展现出其独特的应用潜力。该电池系统采用的铁和铬元素原料成本低、储量丰富,具有良好的实用化前景和商业化价值。尽管铁铬液流电池已在研发方面取得一定进展,但在推向市场应用的过程中仍面临若干关键挑战。主要包括:一是在酸性电解液中充电时, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 电对反应过程中伴随析氢副反应;二是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 等小半径离子易发生跨膜迁移;三是电池运行过程中,充电产物 Cr^{2+} 会加速活性络合物 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 向惰性形式 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的转化。为破解这些难题,研究人员从多个角度展开了深入探索。

2.1 电解液组成与pH对铁铬液流电池性能的影响与优化

在早期研究中,NASA主要采用以 FeCl_2+HCl 溶液为正极电解液、 CrCl_3+HCl 溶液为负极电解液的体系,并在 25°C 条件下进行实验^[28-29]。研究发现,将电解液温度升高至 65°C 有助于促进非活性物质 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 向活性物质 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 转化,从而缓解电解液老化问题,同时也在一定程度上提升了电化学反应速率。然而,温度升高会降低隔膜的选择性,加剧正负极电解液之间的交叉污染^[30]。针对铁、铬等离子因半径较小而易发生跨膜迁移的问题,研究人员提出了混合电解液体系的解决方案,即正负极均采用由 FeCl_2 、 CrCl_3 和 HCl 组成的电解液,如图3所示。该体系可大幅降低对隔膜选择性的依赖,有效减少电解液间的交叉污染^[14]。

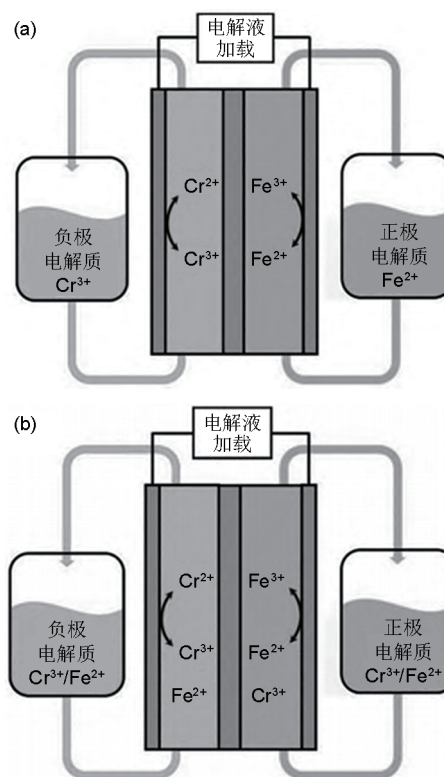


图3 铁铬液流电池 (a) 单一电解液体系; (b) 混合电解液体系^[14]

Fig. 3 Iron-chromium flow battery (a) single electrolyte system; (b) hybrid electrolyte system^[14]

Wang等^[31]通过系统研究 FeCl_2 、 CrCl_3 与 HCl 的浓度配比,明确了电解液浓度对电池性能的影响,并确立了最佳配比方案。研究结果表明:电解

液的黏度随 FeCl_2 、 CrCl_3 和 HCl 浓度的增加而增大,但其电导率随 FeCl_2 和 CrCl_3 浓度增加而减小,随 HCl 浓度增加而增大。由于黏度、电导率与电化学活性之间的协同作用,组成为 1.0 mol/L FeCl_2 、 1.0 mol/L CrCl_3 及 3.0 mol/L HCl 的电解液展现出最佳的电化学性能。

此外, Mäns 等^[32]系统探究了电解液组成(活性物质与支持电解质浓度)、铁铬摩尔比及支持电解质类型(盐酸与硫酸)对电池性能的影响。优化后的电解液(1.0 mol/L HCl 体系中含 1.3 mol/L FeCl_2 、 1.4 mol/L CrCl_3 及 $5.0 \text{ mmol/L Bi}_2\text{O}_3$) 储能容量提升了 40% (从 17.5 Ah/L 增至 24.4 Ah/L), 容量衰减率降低为十分之一 (从 $3.0\%/h$ 降至 $0.3\%/h$), 显著优于初始电解液配方 (1.0 mol/L FeCl_2 、 1.0 mol/L CrCl_3 和 3.0 mol/L HCl)。同时, 对比实验表明, 使用 1.0 mol/L 硫酸时的容量衰减率 ($1.6\%/h$) 显著高于 1.0 mol/L 盐酸体系 ($0.3\%/h$), 证实了盐酸是更合适的支持电解质。

2.2 功能型添加剂的开发与应用

近年来, 研究者们开发了多种功能型添加剂, 通过分子设计精准调控电解液的溶剂化结构、电极界面性质及反应路径, 显著提升了电池的综合性能, 为高性能铁铬液流电池的开发提供重要参考。

上海交通大学叶强团队^[33]提出了一种基于 Bi^{3+} 过膜缓释策略的在线铋沉积方法, 通过在铁铬液流电池的正极电解液中添加不同浓度的 BiCl_3 , 使 Bi^{3+} 从正极缓慢、均匀地穿透质子交换膜并在负极沉积金属铋。研究表明, 该方法能有效抑制负极析氢副反应, 提高库仑效率 (最高达 97%), 同时增强 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的反应活性, 提升电压效率 (达 90%) 和能量效率 (达 87%), 并减缓电池容量衰减, 为优化铁铬液流电池性能提供了新策略。此外, 该团队研究了在盐酸基液流电池中, 痕量金属铜 (Cu)、镍 (Ni) 和铋 (Bi) 对碳毡电极上析氢反应 (HER) 活性的影响, 揭示了 Cu 和 Ni 的沉积会显著催化 HER 并降低其过电位 (如 $12.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的 Cu 负载可使过电位降低约 100 mV), 而 Bi 的沉积则能有效抑制 Cu 或 Ni 对 HER 的催化作用, 为调控液流电池副反应、提升系统效率提供了关键机理依据^[34]。

Wang 等^[24]首次采用 In^{3+} 作为电解液添加剂, 以提升 ICFB 的循环稳定性与电池性能。研究结果表明, In^{3+} 不仅能够有效抑制析氢反应, 还可显著增

强 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的反应动力学。特别是在负极电解液中添加 $0.01 \text{ mol/L In}^{3+}$ 时, 电池在 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下实现了 77.0% 的能量效率; 在 $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下经过 140 次循环后, 其容量保持率较原始电解液提高了 36.3%。此外, 该电池在循环中表现出每循环容量衰减率低至 0.16%。这种性能提升可归因于 In^{3+} 引入所带来的双重效应: 既抑制了析氢副反应, 又促进了 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 反应动力学。

营口理工学院王晓民团队^[35]通过高熵氧化物 (由 NiO 、 MnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 CuO 经高温合成) 优化铁铬液流电池的电解质, 系统探究了不同掺杂比例 (质量分数 0~2.0%) 对电池电化学性能的影响。结果表明, 1.0% 的掺杂质量分数在 $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下使电池容量提升至 210 mAh/L , 100 次循环后仍保持 187 mAh/L , 且库仑效率、电压效率和能量效率均显著改善。机理分析表明, 高熵氧化物 (尤其是 CuMn_2O_4) 通过吸附铁离子 (吸附自由能为 -151.256 J/mol) 促进氧化还原反应动力学, 从而提升电池性能。

大连海事大学马相坤团队^[36]基于成熟的液流电池结构与关键材料, 系统研究了铁铬液流电池在 (25 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 环境下的性能表现。研究结果表明, 提高盐酸浓度可有效提升电池性能, 其机理在于电解液中 Cl^- 浓度的增加有利于形成具有电化学活性的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+]$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}]$ 离子。在此基础上, 团队进一步引入含氯无机盐 (包括 LiCl 、 NaCl 和 KCl) 作为添加剂, 以提高铬活性离子浓度并改善电池性能。实验结果表明, LiCl 是其中最为有效的添加剂, 添加 0.2 mol/L LiCl 的 ICFBs 在 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度和 (25 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 条件下表现出最优性能: 库仑效率稳定在 97.83%, 能量效率最高可达 83.07%。该研究不仅系统评估了铁铬液流电池在室温条件下的性能, 还初步实现了电解液的优化配置。

中国科学院过程工程研究所张洋团队^[37]提出采用盐酸胍作为负极电解液添加剂, 以提升电池性能并抑制析氢反应。研究首先考察了添加剂浓度的影响, 结果显示, 添加 0.4 mol/L 盐酸胍的电解液表现出最低的过电位, 并在 55°C 条件下实现了 80% 的能量效率, 相较于原始电解液提升了 6%。通过电化学阻抗谱与塔菲尔曲线的分析, 证实盐酸胍可显著增强铬离子的反应活性。分子动力学模拟与紫

外-可见光谱研究表明, 盐酸胍通过增加铬离子第一水合层中的Cl配位数, 有效促进了铬离子的还原反应。此外, 原位拉曼光谱结果进一步表明, 盐酸胍的引入可破坏电极附近水分子的氢键网络, 并阻碍氢离子的传输, 从而有效抑制析氢副反应。该工作不仅证明了盐酸胍在提升铬反应活性和电池性能方面的作用, 也为理解同类添加剂的作用机制提供了新的理论视角。

中国石油大学徐春明院士团队^[25]研究发现, 在电解液中添加0.2 mol/L 甘氨酸可有效缓解铁铬液流电池的容量衰减问题(图4)。实验与理论计

算表明, 甘氨酸能够调控 Cr^{3+} 的溶剂化鞘结构, 从而提高其氧化还原反应速率和离子扩散能力, 进而改善电池的整体性能并减缓容量衰减。此外, 甘氨酸可置换负极表面的 H^+ , 抑制析氢副反应的发生。在 140 mA/cm^2 的高电流密度下, 使用原始电解液的电池在190次循环后失效, 而添加0.2 mol/L 甘氨酸的电解液则使电池稳定运行350次循环, 每循环容量保持率仅下降0.018%, 放电容量每循环仅减少1.25 mAh。该研究为开发长寿命铁铬液流电池提供了新策略, 深入揭示了添加剂的作用机制, 推动了电解液添加剂领域的进一步发展。

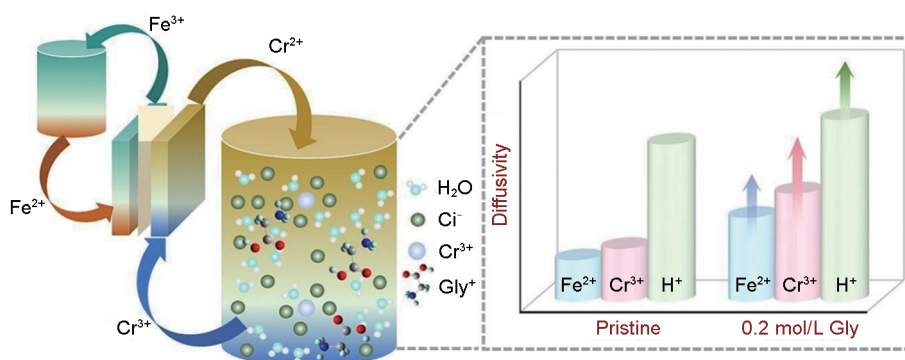


图4 甘氨酸调控 Cr^{3+} 溶剂化结构及界面环境以提升铁铬液流电池性能的示意图^[25]

Fig. 4 Schematic diagram of glycine modulating the Cr^{3+} solvation structure and interface environment to enhance the performance of iron-chromium flow batteries^[25]

中国科学院过程工程研究所张洋团队^[38]研究了含咪唑基团的有机化合物——L-组氨酸(L-his)和2-甲基咪唑(2-mlm)对铁铬负极电解液性能的改善作用。分子动力学与密度泛函理论计算表明, 这两种添加剂均可与铬离子发生相互作用, 调控其溶剂化鞘结构, 并形成具有更高HER能垒的新型络合物。电化学测试结果显示, 2-mlm对电解液性能的提升效果优于L-his。在添加两种化合物的单电池测试中, 均观察到库仑效率(CE)的提高和容量衰减的减缓。尤其是添加0.2 mol/L 2-mlm的电解液容量衰减率降至1.79%, 较纯电解液显著降低了76%; 在 100 mA/cm^2 的电流密度下, 其库仑效率达到97.8%。紫外-可见光谱与长循环测试进一步证实该络合物在电池运行过程中能够稳定存在。原位拉曼光谱表明, 添加剂可在充电过程中减少电极表面吸附的水分子数量, 破坏氢键网络。HER反应能垒的提高与拉曼结果共同阐明了抑制析氢反应的机理。

中国石油大学(北京)徐泉团队^[39]采用低成本

的Pb作为催化剂, 并在电解液中引入 PbCl_2 作为添加剂。该方法操作简便, 无需复杂的制备流程。团队研究了 Pb^{2+} 在电解液中的电化学行为, 创新地发现其在电池反应过程中可显著抑制析氢反应, 使析氢量大幅减少。同时, 研究进一步探讨了铅离子提升铁铬液流电池性能的作用机制, 明确了Pb与 $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ 对反应过程的催化作用。在添加 Pb^{2+} 后, 铁铬液流电池表现出优异的电化学性能: 在 140 mA/cm^2 的电流密度下, 库仑效率(CE)达到97.4%, 电压效率(VE)为86.1%, 能量效率(EE)高达83.9%。不同种类添加剂性能对比见表1。

2.3 配体分子设计与络合稳定策略

此外, 有研究者提出采用有机分子络合策略, 通过调控金属中心的电子结构与相应正负极反应的氧化还原电位, 有效抑制析氢副反应; 借助溶剂化壳层结构设计, 减缓离子的钝化行为; 并开发近中性电解液体系, 以兼容低成本非氟离子交换膜, 同时抑制络合大分子的迁移, 从而提高电池的稳定性

和经济性。

表 1 添加剂性能对比总结

Table 1 Summary of additive performance comparison

添加剂类型	代表物质	最佳浓度	关键效果	作用机制
金属催化剂	BiCl ₃	10 mmol/L	有效抑制负极析氢副反应，EE 87% ^[33]	从正极穿透膜并在负极电沉积
金属催化剂	InCl ₃	0.01 mol/L	每循环容量衰减率低至 0.16% ^[24]	原位电沉积催化
高熵氧化物	由 NiO、MnO ₂ 、TiO ₂ 、ZnO、CuO 经高温合成	1.0% (质量分数)	100 次循环后容量保持率仍为 89% ^[35]	“吸附-催化”机制和改善界面离子传输
咪唑类	2-甲基咪唑	0.2 mol/L	CE 97.8%，每循环容量衰减率 1.79% ^[38]	络合铬离子，提高 HER 能垒
氨基酸类	甘氨酸	0.2 mol/L	循环 350 次，每循环容量保持率仅下降 0.018% ^[25]	调节溶剂化结构
胍盐类	盐酸胍	0.4 mol/L	EE 提升 6%，达 80% ^[37]	增加 Cl ⁻ 配位，破坏氢键
氯盐类	LiCl	0.2 mol/L	EE 83.07%，提升 4.61% ^[36]	提高活性 Cr 物种浓度
金属催化剂	PbCl ₂	40 mmol/L	EE 83.90%，循环 400 次 ^[39]	原位电沉积催化

常州大学刘宜霖^[40]设计了一种由盐酸（HCl）和甲酸铵（HCOONH₄）构成的电解质体系，提出并验证了通过协同取代策略调控 Cr³⁺溶剂化结构的可行性。在静电作用驱动下，配位距离与 Cr³⁺相近的 HCOO⁻能够与水分子发生交换，从而打破 [Cr(H₂O)₆]³⁺中原有的氢键网络，促使 NH₃接近中心 Cr³⁺离子。由于 NH₃的配位能力强于 H₂O，可顺利形成新的配位化合物[Cr(NH₃)₄(HCOO)₂]⁺。实验结果表明，在含有 1 mol/L HCOONH₄的电解液中，单电池在 80 mA/cm²电流密度下循环 50 次后，容量保持率较原始负极电解液提高了 42.8%。该研究不仅深化了对 Cr³⁺溶剂化结构调控机制的理解，也为实现高可逆性铁铬液流电池提供了一种通用的电解质设计策略。

Waters 等^[41]采用 DTPA（二乙烯三胺五乙酸）螯合铁（Fe³⁺/Fe²⁺）作为正极电解液，PDTA（1,3-丙二胺四乙酸）螯合铬（Cr³⁺/Cr²⁺）作为负极电解液，构建了首个全螯合铁铬液流电池体系。研究表明：FeDTPA 电解液能实现 1.35 mol/L 高浓度下的稳定循环（对应 36.2 Ah/L 的储电容量），且库仑效率接近理论极限 100%。与 CrPDTA 电解液组成全螯合型铁铬液流电池时，在 pH=9 条件下，最大放电功率密度可达 216 mW/cm²（较基准体系 73 mW/cm² 提高 196%），有效解决了传统铁铬液流电池在酸性条件下析氢及电解液溶解度低导致的性能受限问题。螯合剂通过与金属离子形成稳定络合物，本质上能改变活性物质的溶解性、氧化还原电势及 pH 稳定性等关键特性，实现中性/碱性条件下铁铬液流电池的高性能运行，该研究为开发低成本、高能量密度液流电池提供了分子设计新思路。

Robb 等^[42]报道了铬-1,3-丙二胺四乙酸络合物

（CrPDTA）在中性条件下的液流电池性能。该电解液在室温下的浓度可达 1.2 mol/L，在 40℃时可进一步提高至 1.6 mol/L，负极电解液的体积容量较先前未使用添加剂的体系提升了 60%，达到 42.9 Ah/L。通过全电池的长周期循环测试，研究强调了在使用 Fumasep E-620(K)阴离子交换膜时缓冲剂选择与 pH 控制的关键作用。最终将 CrPDTA 的 pH 运行范围扩展至 7，并以 100 mA/cm²的电流密度（与铁氰化钾正极电解液配对）实现库仑效率超过 99.7%且能量效率高于 87%，同时其运行电位较析氢反应热力学窗口负近 700 mV。

北京化工大学程元徽教授团队^[43]设计了一种二乙烯三胺五乙酸铬络合物（CrDTPA），该络合物表现出极低的容量衰减率和优异的循环稳定性。作为八齿配体，DTPA 以七配位方式与铬离子形成稳定的螯合结构。通过核磁共振、傅里叶变换红外光谱和紫外-可见吸收光谱等分析手段，确定了其稳定的配位构型。CrDTPA 在相对于饱和甘汞电极 -1.145 V 的氧化还原电位下表现出良好的电化学活性和可逆性。研究团队进一步将 CrDTPA 用作负极电解液，与铁氰化钾正极电解液耦合，构建出一种新型铁铬液流电池（NICFB）。该电池在 40 mA/cm² 电流密度下实现了 99.0% 的库仑效率和 82.2% 的能量效率。尤为突出的是，NICFB 在连续 160 次循环中未出现性能衰减，展现出卓越的循环稳定性。该项研究提出的螯合策略为缓解铬负极电解液失活问题、提升电池循环稳定性提供了一条简单且实用的技术路径。

作为一种经济高效的螯合剂，EDTA 能够与铬离子形成稳定的络合物，但 CrEDTA 中的水配体在充电过程中易引发严重的析氢反应。中国科学院过

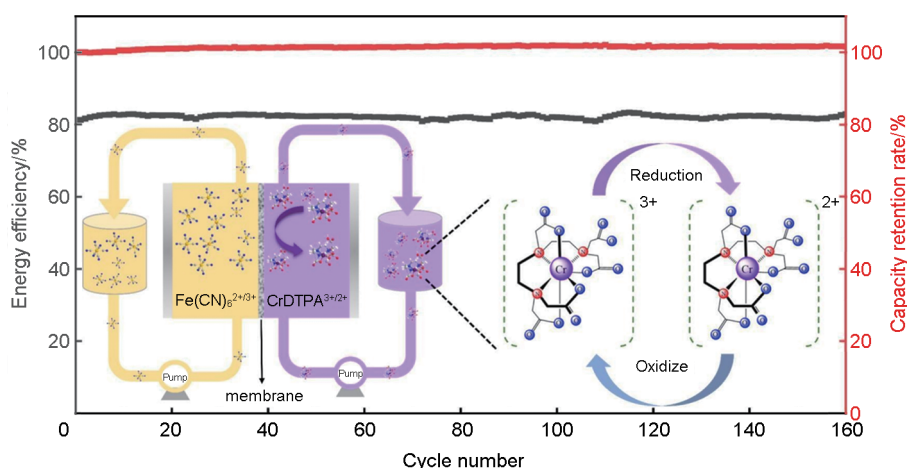


图5 基于CrDTPA络合物的高效稳定铁铬液流电池循环性能^[43]

Fig. 5 Highly efficient and stable cycling performance of iron-chromium flow batteries based on CrDTPA complex^[43]

程工程研究所张洋团队^[44]提出采用2-甲基咪唑取代CrEDTA中的配位水分子,以解决该问题。首先,研究团队将Cr(EDTA)(2-MI)与 $K_4Fe(CN)_6$ 共同用作近中性铁铬液流电池的活性组分,实现了稳定的充放电过程,库仑效率达到97%,能量效率为76%。通过电喷雾质谱、能谱分析和X射线光电子能谱表征发现:充电过程中2-甲基咪唑会从铬离子上解离并吸附于电极表面,放电时则重新配位。在机制方面,该策略抑制析氢反应的原因可归纳为两方面:其一,静电势与福井函数分析表明,2-甲基咪唑可作为电子向铬离子传输的通道,从而提高了析氢反应在电解液中的自由能势垒;其二,基于计时电流法与线性扫描伏安法的实验结果,证实2-甲基咪唑在充电过程中可吸附于阳极表面,直接抑制析氢反应的发生。

上述研究为通过整合优化液流电池中不稳定的氧化还原电解液提供了有效路径。整合调控策略可进一步为研发更高功率密度和更高能量密度的电解液指明方向。

3 结论与展望

铁铬液流电池是最早被提出的氧化还原液流电池技术之一,在大规模长时储能应用中表现出显著优势。电解液作为其核心组成部分,直接影响电池的整体性能,其中 Cr^{2+}/Cr^{3+} 电对的氧化还原可逆性较差、析氢副反应以及容量衰减等问题,仍是当前研究的重点与难点。尽管科研人员已在传统氯化铁-氯化铬-盐酸电解液体系方面开展了大量研究,

在容量衰减机制解析、组分配比优化以及性能提升策略等方面取得了重要进展,该体系仍受限于副反应频繁、离子跨膜交叉以及工作电压窗口较低等本征挑战,制约了电池的能量效率与长期运行稳定性。

铁铬液流电池电解液的未来探索将聚焦于分子层面的精准设计与系统层面的智能调控:通过开发具有强配位能力、适宜氧化还原电位及多重功能基团的新型多齿配体,构建在近中性条件下兼具高稳定性与快速动力学的铬络合物电解液;同时,探索Fe-Cr-V等多金属协同体系以拓宽电压窗口、提升能量密度,并利用智能响应材料实现电解液对温度、pH及荷电状态的自适应调节,从而在根本上解决析氢副反应、离子交叉污染及循环寿命等关键瓶颈,推动其向低成本、高能量密度和长寿命的大规模储能应用迈进。

参考文献

- [1] 周宏春. "双碳"目标下我国能源发展战略的若干思考[J]. 中国煤炭, 2022, 48(11): 1-8.
ZHOU H C. Thoughts on China's energy development strategy under the goals of carbon peak and carbon neutrality[J]. China Coal, 2022, 48(11): 1-8.
- [2] 杜祥琬. 对我国实现碳达峰碳中和战略及路径的思考[J]. 中国环保产业, 2023(6): 25-26.
DU X W. Reflections on China's strategy and path to achieve carbon peak and carbon neutrality[J]. China Environmental Protection Industry, 2023(6): 25-26.
- [3] LUND P D, LINDGREN J, MIKKOLA J, et al. Review of energy system flexibility measures to enable high levels of variable renewable electricity[J]. Renewable and Sustainable Energy

- Reviews, 2015, 45: 785-807. DOI:10.1016/j.rser.2015.01.057.
- [4] ARBABZADEH M, SIOSHANSI R, JOHNSON J X, et al. The role of energy storage in deep decarbonization of electricity production [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3413. DOI: 10.1038/s41467-019-11161-5.
- [5] YANG Y Q, BREMNER S, MENICTAS C, et al. Battery energy storage system size determination in renewable energy systems: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 109-125. DOI:10.1016/j.rser.2018.03.047.
- [6] ALBERTUS P, MANSER J S, LITZELMAN S. Long-duration electricity storage applications, economics, and technologies[J]. *Joule*, 2020, 4(1): 21-32. DOI:10.1016/j.joule.2019.11.009.
- [7] KITTNER N, LILL F, KAMMEN D M. Energy storage deployment and innovation for the clean energy transition[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17125. DOI:10.1038/nenergy.2017.125.
- [8] GAUTAM R K, KUMAR A. A review of bipolar plate materials and flow field designs in the all-vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48: 104003. DOI:10.1016/j.est.2022.104003.
- [9] 魏甲明, 刘召波, 陈宋璇, 等. 全钒液流电池技术研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(3): 14-21. DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.003.
- WEI J M, LIU Z B, CHEN S X, et al. Progress of research on full vanadium liquid flow battery technology[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(3): 14-21. DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.003.
- [10] 曹中琦, 张英, 张力婕, 等. 铁基液流电池研究进展[J]. *电源技术*, 2023, 47(1): 20-23. DOI:10.3969/j.issn.1002-087X.2023.01.005.
- CAO Z Q, ZHANG Y, ZHANG L J, et al. Review of research and development for iron based flow battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023, 47(1): 20-23. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2023.01.005.
- [11] LEI T T, XU Y F, LI Y, et al. Recent advances in all-iron flow batteries (AIFBs)[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2025, 52: 101702. DOI:10.1016/j.coelec.2025.101702.
- [12] VISWANATHAN V, CRAWFORD A, STEPHENSON D, et al. Cost and performance model for redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 1040-1051. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.023.
- [13] SUN C Y, ZHANG H. Review of the development of first-generation redox flow batteries: Iron-chromium system[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(1): e202101798. DOI: 10.1002/cssc.202101798.
- [14] 刘晓杰, 毛恒山, 王杰, 等. 多体系铁基液流电池研究进展与工程应用[J]. *现代化工*, 2025, 45(11): 64-69, 75.
- LIU X J, MAO H S, WANG J, et al. Research progress and engineering application of multi-system iron-based flow batteries [J]. *Modern Chemical Industry*, 2025, 45(11): 64-69, 75.
- [15] 李晓蒙, 项俊帆. 铁-铬液流电池电解液研究进展[J]. *电源技术*, 2024, 48(2): 206-210. DOI:10.3969/j.issn.1002-087X.2024.02.003.
- LI X M, XIANG J F. Research progress of electrolyte of iron-chromium redox flow battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2024, 48(2): 206-210. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2024.02.003.
- [16] 张君慧, 曾义凯, 袁雨峰, 等. 铁铬液流电池关键材料研究进展[J]. *制冷与空调(四川)*, 2023, 37(1): 129-136. DOI:10.3969/j.issn.1671-6612.2023.01.019.
- ZHANG J H, ZENG Y K, YUAN Y F, et al. Research progress on key materials of the iron-chromium flow battery[J]. *Refrigeration & Air Conditioning*, 2023, 37(1): 129-136. DOI: 10.3969/j.issn.1671-6612.2023.01.019.
- [17] 袁美乐, 张蓉, 李京浩, 等. 铁铬液流电池电解液再平衡技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2025, 45(10): 84-88. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.015.
- YUAN M L, ZHANG R, LI J H, et al. Research progress on rebalance technology for electrolyte in iron-chromium flow batteries[J]. *Modern Chemical Industry*, 2025, 45(10): 84-88. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.10.015.
- [18] 李京浩, 袁美乐, 张蓉, 等. 用于铁铬液流电池容量恢复的电解水再平衡方法[J]. *电池工业*, 2026, 30(1): 59-64. DOI:10.19996/j.cnki.ChinBatInd.2026.01.010.
- LI J H, YUAN M L, ZHANG R, et al. Water electrolysis rebalancing method for capacity recovery of iron chromium flow batteries[J]. *Chinese Battery Industry*, 2026, 30(1): 59-64. DOI: 10.19996/j.cnki.ChinBatInd.2026.01.010.
- [19] Thaller L H. Electrically rechargeable redox flow cells[C]//9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1974: 924-928.
- [20] 房茂霖, 张英, 乔琳, 等. 铁铬液流电池技术的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(5): 1358-1367.
- FANG M L, ZHANG Y, QIAO L, et al. Research progress of iron-chromium flow batteries technology[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(5): 1358-1367.
- [21] 张锐, 孙正, 汪凯蔚, 等. 液流电池储能技术发展现状、挑战与对策研究[J]. *电子产品可靠性与环境试验*, 2025, 43(4): 13-18.
- ZHANG R, SUN Z, WANG K W, et al. Research on the current development status, challenges and countermeasures of flow battery energy storage technology[J]. *Electronic Product Reliability and Environmental Testing*, 2025, 43(4): 13-18.
- [22] LI R Z, GUO Y, YUAN S L, et al. Bismuth-lead oxides co-modified graphite felt as efficient catalyst for the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ redox reaction[J]. *Ionics*, 2025, 31(5): 4661-4668. DOI:10.1007/s11581-025-06223-2.
- [23] LI R Z, GUO Y, YAN H, et al. A silver-bismuth bimetallic functionalized negative electrode for iron-chromium flow batteries [J]. *Chemical Communications*, 2025, 61(51): 9302-9305.
- [24] WANG S L, XU Z Y, WU X L, et al. Excellent stability and electrochemical performance of the electrolyte with indium ion for iron-chromium flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 368: 137524. DOI:10.1016/j.electacta.2020.137524.
- [25] QIU W, ZHOU T H, ZHOU R C, et al. Glycine as an effective electrolyte additive to improve the cycling performance of iron-chromium redox flow batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 517: 164295. DOI:10.1016/j.cej.2025.164295.
- [26] WU M, NAN M J, YE Y J, et al. A highly active electrolyte for high-

- capacity iron-chromium flow batteries[J]. *Applied Energy*, 2024, 358: 122534. DOI:10.1016/j.apenergy.2023.122534.
- [27] ZHAO X J, NIU X W, LIU X Y, et al. Unraveling the coordination behavior and transformation mechanism of Cr^{3+} in Fe-Cr redox flow battery electrolytes[J]. *Materials Reports: Energy*, 2024, 4(2): 100271. DOI:10.1016/j.matre.2024.100271.
- [28] JOHNSON D A, 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. DOI:10.1149/1.2114015.
- [29] CHENG D S, REINER A, HOLLAX E. Activation of hydrochloric acid- $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solutions with N-alkylamines[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15(1): 63-70. DOI:10.1007/BF00617741.
- [30] 王绍亮. 铁铬液流电池电解液优化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- WANG S L. Optimization of electrolyte for iron-chromium flow battery[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [31] WANG S L, XU Z Y, WU X L, et al. Analyses and optimization of electrolyte concentration on the electrochemical performance of iron-chromium flow battery[J]. *Applied Energy*, 2020, 271: 115252. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.115252.
- [32] MANS N, KRIEG H M, VAN DER WESTHUIZEN D J. The effect of electrolyte composition on the performance of a single-cell iron-chromium flow battery[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2024, 5(3): 2300238. DOI:10.1002/aesr.202300238.
- [33] 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): 1075-1082.
- YANG J P, YE Q. Effects of electrodeposition of bismuth in an operating ironchromium redox flow battery base on a strategy of slow release of Bi^{3+} across the membrane[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(4): 1075-1082.
- [34] ZHANG Y J, YE Q, MA Z Q. Effects of trace amount of copper, nickel and bismuth on hydrogen evolution reaction of the carbon felt electrode in a hydrochloride-based flow battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 103: 114329. DOI:10.1016/j.est.2024.114329.
- [35] SU Y, REN H L, ZHAO S, et al. Analysis of the influence of high-entropy oxide optimized electrolyte on the electrochemical performance of iron chromium flow batteries[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(18): 30443-30451. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.06.308.
- [36] YE Y J, WU M, NAN M J, et al. The influence of inorganic salt additives in the electrolyte on iron-chromium flow batteries at room temperature[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(9): 4200-4206.
- [37] LI Z X, ZHANG Y, ZHENG S L, et al. Enhancing battery performance through solvation structure modulation of iron-chromium electrolytes using guanidine hydrochloride[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(22): 10386-10396.
- [38] DENG Y H, LI Z X, TAN H Y, et al. Suppression of the hydrogen evolution reaction of Iron-chromium flow batteries by organic compounds containing the imidazole group[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 978: 118874. DOI: 10.1016/j.jelechem.2024.118874.
- [39] NIU Y C, LV W J, LIU Y P, et al. The effect of lead-based catalyst *in-situ* electrodeposition on the performance of iron-chromium redox flow batteries[J]. *Green Energy and Intelligent Transportation*, 2025, 4(6): 100331. DOI:10.1016/j.geits.2025.100331.
- [40] 刘宜霖. 添加剂对铁铬电池及锂硫电池电解液性能的优化研究[D]. 常州: 常州大学, 2023.
- LIU Y L. Study on the optimization of additives on the performance of electrolyte for iron chromium batteries and lithium sulfur batteries[D]. Changzhou: Changzhou University, 2023.
- [41] WATERS S E, ROBB B H, MARSHAK M P. Effect of chelation on iron-chromium redox flow batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1758-1762.
- [42] ROBB B H, WATERS S E, MARSHAK M P. High-energy-density chelated chromium flow battery electrolyte at neutral pH[J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2022, 17(19): e202200700. DOI: 10.1002/asia.202200700.
- [43] NIU S Y, SUN S B, CHU F J, et al. Chelation approach to long-lived and reversible chromium anolytes for aqueous flow batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100: 113720. DOI:10.1016/j.est.2024.113720.
- [44] LI Z X, ZHANG Y, ZHENG S L, et al. Multi-ligand chromium ion complexes for near-neutral iron-chromium complex high-voltage flow batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 516: 164200. DOI:10.1016/j.cej.2025.164200.