



苏氨酸提升铁铬液流电池循环稳定性与抑制析氢的研究

张天应^{1,2}, 牛峥嵘³, 崔苑苑⁴, 李波³, 边绍菊^{1,2}, 董亚萍³, 高彦峰⁴, 许乃才^{1,2}, 冯海涛³
(¹青海师范大学化学化工学院, 青海 西宁 810008; ²青海环境功能材料先进技术与应用重点实验室, 青海 西宁 810016; ³中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 青海 西宁 810008; ⁴上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要: 铁铬液流电池作为一种低成本、长寿命的大规模储能技术, 其性能主要受制于电解液中铬电对的可逆性差导致的容量衰减问题。本文提出在电解液中引入苏氨酸(threonine, Thr)利用其对铬离子的络合作用调控溶液中铬的溶剂化结构, 从而改善电池的整体电化学性能。密度泛函理论计算表明, Thr可优先与铬离子配位, 改变其溶剂化结构并形成较稳定的铬离子络合物。同时, Thr在电极表面竞争吸附氢离子, 有效抑制析氢副反应, 提高容量保持率。紫外可见光谱与长循环测试结果进一步验证络合物实体系中生成的络合物在循环过程中结构稳定性, 对维持电化学稳定性具有关键作用。在相同条件下, 原始电解液在仅100次循环后放电能力下降至初始容量的39%, 其每次循环平均容量衰减为6.4 mAh, 而添加0.03 mol/L Thr的电池在稳定运行200次循环后, 放电容量保持率达43.7%, 其每次循环平均容量衰减为2.9 mAh, 显著优于原始电解液。这一发现也证实了Thr的引入增强了铁铬液流电池的循环稳定性, 提高了电池的使用寿命, 此策略为设计高稳定性、低容量衰减的铁铬液流电池电解液体系提供了可借鉴的研究思路。

关键词: 铁铬液流电池; 析氢; 容量保持率; 苏氨酸; 循环稳定性

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.1136

中图分类号: O 63; TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 06-2139-09

Study on enhancing cycle stability and suppressing hydrogen evolution in iron-chromium flow batteries using threonine additives

ZHANG Tianying^{1,2}, NIU Zhengrong³, CUI Yuanyuan⁴, LI Bo³, BIAN Shaoju^{1,2}, DONG Yaping³,
GAO Yanfeng⁴, XU Naicai^{1,2}, FENG Haitao³

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, Qinghai, China;

²Qinghai Key Laboratory of Advanced Technology and Application of Environmental Functional Materials, Xining 810016, Qinghai, China; ³Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, Qinghai, China; ⁴School of

Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Iron-chromium flow batteries, as a low-cost, long-duration, large-scale energy storage technology, suffer from capacity decay primarily owing to the poor reversibility of the

收稿日期: 2025-12-18; 修改稿日期: 2026-01-08。

基金项目: 西宁市重大科技创新平台能力建设专项(2025-Z-5); 青海省“昆仑英才·高端创新创业人才计划”(QHKLYC-GDCXCY-2022-027); 青海省昆仑英才科技领军人才计划。

第一作者: 张天应(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为电化学储能, E-mail: z15188562651@163.com; 通信作者: 许乃才, 教授, 研究方向为无机材料化学, E-mail: xunc@qhnu.edu.cn; 冯海涛, 研究员, 研究方向为电化学储能, E-mail: fenght@isl.ac.cn。

引用本文: 张天应, 牛峥嵘, 崔苑苑, 等. 苏氨酸提升铁铬液流电池循环稳定性与抑制析氢的研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(6): 2139-2147.

Citation: ZHANG Tianying, NIU Zhengrong, CUI Yuanyuan, et al. Study on enhancing cycle stability and suppressing hydrogen evolution in iron-chromium flow batteries using threonine additives[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(6): 2139-2147.

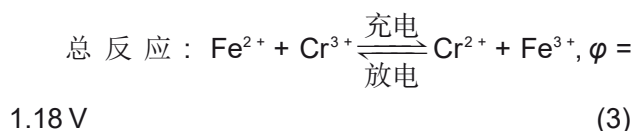
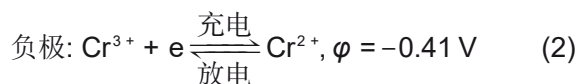
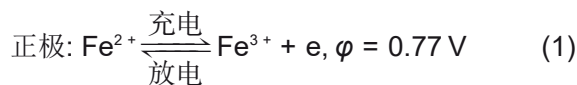
chromium electrode in the electrolyte. This study proposes the introduction of threonine (Thr) into the electrolyte to regulate the solvation structure of chromium species through its chelating interaction with chromium ions, thereby enhancing the overall electrochemical performance of the battery. Density functional theory calculations reveal that Thr preferentially coordinates with chromium ions, altering its native solvation shell and leading to the formation of a stable chromium-Thr complex. This structural modification is crucial for enhancing the kinetics and reversibility of the chromium redox reaction. Concurrently, Thr molecules exhibit a competitive adsorption effect toward hydrogen ions on the electrode surface. This behavior effectively suppresses the hydrogen evolution reaction (HER), a predominant side reaction at the negative electrode during charging and a major contributor to Coulombic efficiency loss and capacity fade. The suppression of the HER directly contributes to improved capacity retention over extended cycling. The formation and stability of the chromium-Thr complex were further validated experimentally. Ultraviolet-visible spectroscopy and long-term cycling tests further confirm that the generated complex maintains structural stability during cycling, playing a crucial role in sustaining electrochemical stability. Under identical conditions, the battery employing the pristine electrolyte (without the Thr additive) suffered rapid performance degradation. Its discharge capacity dropped to merely 39% of its initial value after only 100 cycles, and its average capacity decreased to 6.4 mAh per cycle. By contrast, the battery with an electrolyte containing 0.03 mol/L Thr demonstrated remarkably enhanced cycling stability. It sustained stable operation for 200 cycles, with a discharge capacity retention of 43.7% at the end of this period, and its average capacity decreased to 2.9 mAh per cycle. This performance is notably superior to that of the pristine electrolyte, not only in terms of absolute capacity retention but also in terms of doubled cycle life under identical testing conditions. In conclusion, this study demonstrates that the introduction of Thr as a complexing and surface-modifying additive is an effective and promising strategy to enhance the reversibility of the chromium electrode and suppress detrimental side reactions in iron-chromium flow batteries. The resulting reaction system exhibits excellent cycling stability and improved capacity retention. The insights gained from combined theoretical calculations and experimental characterizations provide a solid theoretical foundation and a novel design for developing high-stability, high-performance electrolyte systems for iron-chromium and potentially other chromium-based redox flow batteries. This study provides a reference approach for designing electrolyte systems with high stability and low capacity decay in iron-chromium flow batteries.

Keywords: iron-chromium flow batteries; hydrogen evolution; capacity retention rate; threonine; cycling stability

在全球能源需求持续增长和碳达峰碳中和战略推进的背景下, 风能和太阳能等可再生能源因其清洁和可持续特性被大规模部署^[1-4]。然而, 这些能源固有的间歇性和波动性限制了电网效率和电力系统的稳定性^[5-7]。为了实现能源结构的平稳过渡, 开发高效、长时储能技术已成为确保电力系统安全稳定运行的关键。在众多储能技术中, 液流电池

(RFB) 因其独立的功率容量设计、高安全性和长循环寿命^[8-11], 被认为是长时储能的最佳选择之一。自 20 世纪 70 年代以来, 全钒液流电池^[12-13]、锌-锰液流电池^[14]、铁铬液流电池^[15]、锌-溴液流电池^[16-17]等多种液流电池已广泛应用于能源的转化与储存, 在众多液流电池中, 铁铬液流电池因其原料丰富、价格低廉脱颖而出^[18]。该技术体系最早由美国国家

航空航天局 (NASA) 于 20 世纪 70 年代提出, 并经过后续优化研究逐步改进^[19-20]。铁铬液流电池在运行过程中进行以下反应:



尽管铁铬液流电池凭借成本与循环寿命优势, 在大规模储能领域具备显著应用潜力, 但其商业化进程仍受两大核心瓶颈制约: 一是负极电解液中 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 的反应动力学迟缓, 直接限制电池整体电化学性能; 二是负极析氢副反应显著, 导致电池容量保持率大幅衰减。研究表明上述技术挑战均与电解液体系密切相关^[21-23]。在铁铬液流电池电解液中, Cr^{3+} 主要存在三种配位形式: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 其中仅含氯配位的前两种络合物表现出较高的电化学活性^[24-26]。随着反应进行, 前两种络合物会逐渐转化为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 而 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 因其无电化学性, 影响电池性能。因此, 通过调整电解质组成对 Cr^{3+} 溶剂化结构进行调控, 有效提升 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 的反应活性, 是提升电池整体性能的有效策略^[27-28]。

当前电解质调控策略取得了一定进展。Wu 等人^[29]通过增加 CrCl_3 浓度增加活性 Cr^{3+} 配位结构 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ 的浓度, 实现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 氧化还原对的匹配, 以减少铁铬液流电池的容量损失。Wang 等人^[30]在负极电解液中掺入了 $0.01 \text{ mol/L In}^{3+}$, 使电池在 200 mA/cm^2 的电流密度下实现 77.0% 的能效。Ye 等人^[31]通过引入含氯无机盐 (如 LiCl 、 NaCl 、 KCl) 优化电解质, 从而提升了室温下的整体电池性能。同样, 一些有机添加剂如螯合剂已被用来重构铬离子的溶剂结构。Robb 等人^[32]在中性条件下使用乙二胺四乙酸 (EDTA) 和丙二胺四乙酸 (PDTA) 合成铬络合物, 显著抑制水活化, 从而削弱了析氢反应的发生。Ruan 等人^[33]系统地研究了一系列铬-吡啶二羧酸络合物, 揭示铬-吡啶二羧酸络合物表现出卓越的库仑效率 (CE) 和能量效率 (EE)。Li 等^[34]使用

0.4 mol/L 盐酸胍作为添加剂, 改造 Cr^{3+} 的溶剂壳层并提升其反应活性。然而, 容量快速衰退仍是长期应用的障碍。通常, 在铁铬液流电池强酸性环境中, 小分子螯合剂在形成稳定络合物时面临重大挑战。理想的添加剂应具有低分子量, 同时含有足够的供电子官能团 (例如氨基), 以有效竞争配位并影响铬离子行为。近年来, 氨基酸分子因其双重功能配位能力, 同时具有羧基 ($-\text{COOH}$) 和氨基 ($-\text{NH}_2$) 基团以及优异的水溶性和化学稳定性, 受到研究人员的特别关注。其中, 含有胺基的氨基酸如 Thr 具有通过部分络合精确调控 Cr^{3+} 溶剂结构的潜力。理论上, 这种方法可以同时提升 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 氧化还原对的电化学可逆性和反应动力学, 同时有效提升析氢反应过电位, 从而全面提升电池性能。已有研究证实了这一方法的可行性: Qiu 等人^[18]证明甘氨酸添加有效调节 Cr^{3+} 溶剂壳层, 提高其氧化还原反应速率和扩散系数, 从而显著提升铁铬液流电池性能并减轻容量衰减。这项工作成功验证了氨基酸添加剂在优化铁铬液流电池电解质方面的可行性。

然而, 现有研究主要集中于最简单氨基酸分子, 其分子结构单一, 对界面调控和副反应抑制的精细机制仍有局限; 同时, 不同官能团构型对溶剂化结构、界面吸附行为及长期循环稳定性的影响尚缺乏系统对比。基于上述不足, 本研究首次引入具有不同侧链结构和多官能团特征的 Thr 作为电解质添加剂, 旨在进一步调控 Cr^{3+} 的溶剂化环境和电极/电解质界面行为, 从而在抑制析氢反应的同时降低容量衰减。提升电池的循环稳定性与电化学性能。为系统评估 Thr 的调控效果, 本研究结合电化学测试与紫外可见光谱等先进表征手段, 探讨 Thr 对 Cr^{3+} 溶剂化结构的影响机制、其在抑制析氢行为中的作用以及对电池性能的综合贡献。可为高稳定性的铁铬液流电池提供新的控制策略, 也为从溶剂化化学的角度理解与优化 Fe-Cr 电池体系提供了实验数据。

1 方法和实验

1.1 电解液的制备

研究工作中所使用的化学品包括 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (上海麦克林生化科技股份有限公司)、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (山东科源生化有限公司), 均为化学纯级别; HCl

(四川西陇科学有限公司), 分析级。原始电解液由 1.0 mol/L FeCl_2 、1.0 mol/L CrCl_3 与 3.0 mol/L HCl 组成, 其制备过程如下: 首先, 将化学计量的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量去离子水中, 随后缓慢加入定量浓盐酸, 最终用去离子水定容至目标体积, 并在室温下持续搅拌至完全溶解, 得到原始电解液。通过向上述原始电解液中添加 Thr (BR, 麦克林), 制备出一系列不同 Thr 浓度的电解液。为保障实验的一致性, 所有配制好的电解液在充放电测试前静置 2 小时。

1.2 电池测试

采用电池测试系统 (5 V300Ma&3 A8CQ 型) 进行电池性能测试。电池电极使用了两片 $13\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的碳毡 (厚度 4.6 mm, 取自武汉初信科技有限公司, 未预处理), 隔膜选用同公司生产的 Nafion212 膜。

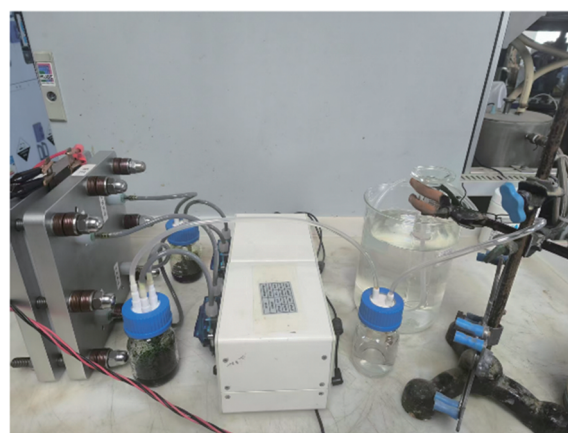
原始电解液中 FeCl_2 、 CrCl_3 与 HCl 物质的量浓度比例为 1:1:3, 测试在常温条件下进行, 电流密度为 40 mA/cm^2 , 泵速设定为 50 r/min (优化后), 充放电电压区间为 0.5~1.2 V。CE、EE 及充放电容量等数据均由电池测试系统直接采集。在整个电池测试过程中, 正负极电解液中均添加了 Thr 添加剂, 以避免 Thr 浓度差造成的电解质迁移。铁铬液流电池循环充放电实验设备及实验测试逻辑如图 1 所示。

1.3 电化学测试

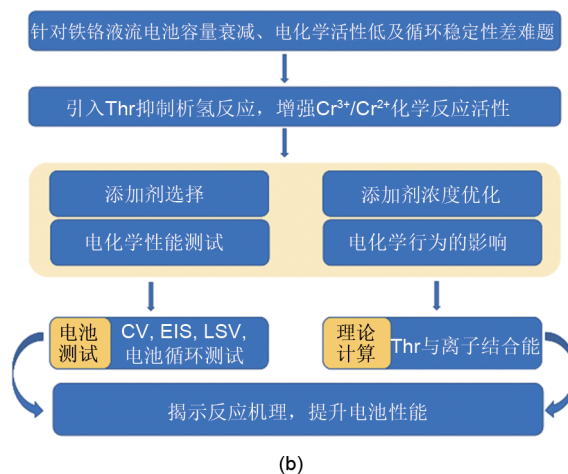
采用三电极系统与 PGSTAT128N 型电化学工作站进行循环伏安 (CV)、阻抗测试 (EIS) 和线性扫描伏安 (LSV) 测试。工作电极为铂电极 ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$), 玻璃碳电极 (直径 3 mm)。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。CV 测试在 -1.0~0 V (vs. SCE) 和 0~1.0 V (vs. SCE) 范围内进行正向扫描, 扫描速率为 0.05 V/s; LSV 扫描范围设为 -1~0 V, 扫描速率为 0.05 V/s。电化学阻抗谱测试使用相同电解池与设备, 设置输入电压为 0.5 V (vs. SCE), 频率范围 $10^5 \sim 0.01\text{ Hz}$, 振幅 0.01 V。

1.4 理化特性

对原始电解质进行了多项表征。紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 使用 TU-1901 型分光光度计测定, 测试波长范围为 300~800 nm, 测试前所有样品均稀释 500 倍。在常温条件下, 采用乌氏黏度计 (1835 型) 测定电解液的黏度, 并使用电导率仪



(a)



(b)

图 1 (a) 铁铬液流电池循环充放电实验设备图; (b) 实验测试逻辑框图

Fig. 1 (a) Schematic of the iron-chromium flow battery cyclic charge-discharge test setup; (b) Block diagram of the experimental test logic

(S230-K) 测量其电导率。为确保数据准确性, 所有样品均平行测试三次, 最终结果取平均值。

1.5 计算条件

第一原理计算使用基于密度泛函理论的维也纳起始模拟软件包 (VASP) 完成。结构优化使用共轭梯度算法, 直到总能量收敛至 10^{-5} eV 。 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3$ 与金属原子之间的结合能计算为 $\Delta E = E(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3 + \text{金属}) - E(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3) - E(\text{metal})$, 其中 $E(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3 + \text{金属})$ 、 $E(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3)$ 和 $E(\text{metal})$ 分别代表被金属吸附的 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_3$ 和金属原子的总能量。

2 结果与讨论

2.1 添加剂的可行性探索

为探究苏氨酸添加剂对铬离子存在形态的影响, 本研究分别对原始电解液及添加 Thr 的电解液

开展紫外-可见吸收光谱测试, 结果如图2(a)所示。可见, 原始电解液中 Cr^{3+} 的两个特征吸收峰清晰可辨, 而添加 Thr 后, 420 nm 处的特征吸收峰强度明显下降。这一现象表明, Thr 的引入使电解液中 CrCl_3 的溶剂化结构发生了显著改变。鉴于 Thr 与铬离子的配位作用机制尚未得到充分阐释, 本研究通过计算 Thr 分别与 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 的配位结合能, 以筛选最稳定的配位构象。如图2(b)所示, Thr-Cr 络合物的结合能低于 Thr-Fe 络合物, 表明 Thr 在热力学上更倾向于与 Cr^{3+} 发生配位结合。这进一步证实, Thr 与铬离子的络合作用可有效调控 Cr^{3+} 周围的溶剂化环境。此外, 本研究对比了 Thr 添加前后电解液的电导率与黏度变化。如图2c所示, Thr 的引入使电解液黏度有所上升; 与之相对应, 电导率测试结果[图2(d)]表明, 随着 Thr 浓度的增加, 电解液电导率呈逐渐下降趋势。上述变化可归因于电解液溶剂化结构的改变。

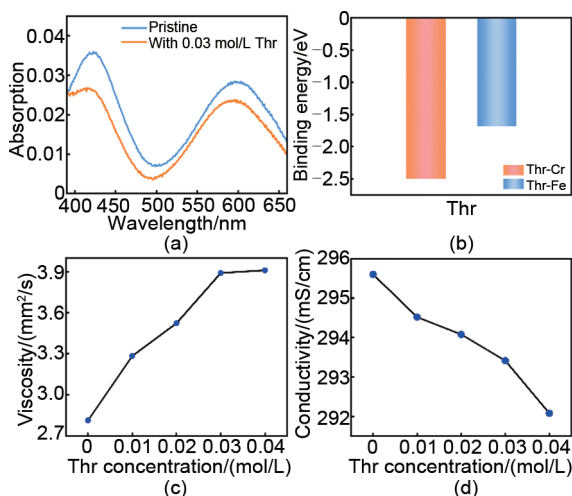


图2 (a) 循环充放电前电解液的紫外可见吸收光谱 (稀释至 2 mmol/L); (b) Cr、Fe 与 Thr 的结合能; 含与不含 Thr 电解液的 (c) 黏度与 (d) 电导率

Fig. 2 (a) UV-Vis absorption spectrum of the electrolyte before cycling (diluted to 2 mmol/L); (b) Binding energies of Cr, Fe with Thr; (c) Viscosity and (d) conductivity of electrolytes with and without Thr

图3为Thr改性负极电解液的典型充放电曲线。结果显示, Thr 的引入可通过重构电解液中铬离子的配位结构, 同步实现电解液反应活性的增强与界面稳定性的提升, 最终达成电池综合电化学性能的优化。从作用机制来看, Thr 分子结构中含有一 NH_2

等强极性官能团, 这类官能团易在电极表面发生特异性吸附或参与界面配位反应, 从而构筑起一层致密的有机相富集界面层。该界面层一方面能够有效屏蔽活性水分子与电极基底的直接接触, 另一方面可显著提高析氢反应的动力学能垒, 削弱析氢副反应的竞争优势。其次, Thr 的引入可诱导电极表面局部溶剂化结构与氢键网络的重排, 进一步降低水分解反应的动力学反应速率。除此之外, Thr 通过对电解液本体溶剂化结构的精准调控, 可有效缓解电池充放电过程中的极化现象, 抑制各类副反应的发生, 最终实现电池体系电化学稳定性的全面提升^[18]。

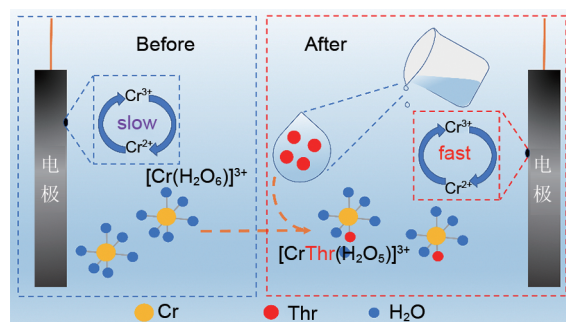


图3 铁铬液流电池负极充放电流程图

Fig. 3 Flowchart of the charging and discharging process for the iron-chromium flow battery cathode

2.2 添加剂浓度优化

循环充放电测试结果表明, 添加 0.03 mol/L Thr 后的电解液充放电容量相对于原始电解液有所提高 [图4(a)~(b)]。此外, 在添加 Thr 后, 电池平均 CE 从 94.2% 提升到 98.1%, 平均 EE 从 78.1% 提升到 82.7%, VE 从 83.0% 提升到 84.4%。CE、EE 和 VE 均得到提高, 证实了 Thr 作为添加剂对电池性能的提升作用。进一步对充放电过程中容量-电压变化进行研究, 结果如图4(f)所示, 含 0.03 mol/L Thr 的电解液展现出降低的充电过电位和更高的放电电位, 引入 Thr 添加剂后, 体系的电压特征未出现新的不可逆反应平台, 同时容量利用更加稳定, 向电解液中引入 Thr 将有效降低极化作用, 从而提高电池性能。

2.3 电化学测试

系统的电化学测试结果如图5和表1所示。由图可知, 添加 Thr 前后, 电池电化学性能有了显著变化。如图5(a)所示, 对于原始电解质, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原反应对应的氧化还原电位分离 (E_p) 和峰值

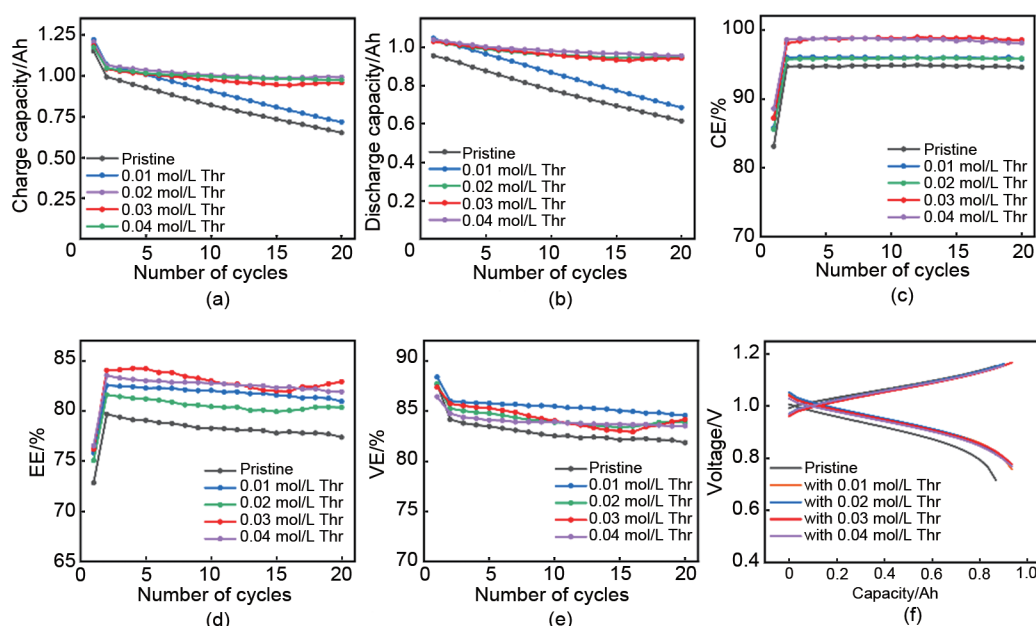


图4 不同Thr含量电解液循环测试: (a) 充电容量; (b) 放电容量; (c) CE; (d) EE; (e) VE; (f) 容量-电压曲线
Fig. 4 Cycling tests of electrolytes with different Thr concentrations: (a) Charge capacity; (b) Discharge capacity; (c) CE; (d) EE; (e) VE; (f) Capacity-Voltage curve

阴极电流/阳极电流之比 ($-ipa/ipc$) 分别为 207 mV 和 0.979。当电解液中引入 0.03 mol/L Thr 时, E_p 降至 192 mV, $-ipa/ipc$ (0.972), 且阴极电流和阳极电流峰值均高于原始电解液, 说明 Thr 提高了电解液的电化学活性。从 CV 曲线[图 5(b)]可以清楚地看到, 在 -0.43 V 左右出现了氧化峰, 加入 0.03 mol/L Thr 后, 在 -0.4 V 左右出现了氧化峰, 相较原始电解液氧化电位明显正移, 这一现象表明, Thr 的引入改变 Cr^{3+} 配位形式, 从而导致其氧化峰正移。

进一步比较了原始电解液与含 0.03 mol/L Thr 电解液的阻抗行为。电化学阻抗谱测试中工作电极为铂电极 (2 cm×2 cm), 玻璃碳电极 (直径 3 mm)。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。电压为 0.5 V (vs. SCE), 频率范围 105~0.01 Hz, 振幅 0.01 V。如图 5(c) 所示, R_s 是电解质的欧姆电阻, R_{ct} 是该界面的电荷转移电阻, W_o 是离子扩散阻抗。通过 EIS 结果可知, 添加了 0.03 mol/L Thr 的电解液有着较低的欧姆电阻和电荷转移电阻, 表明其离子传输效率高。然而, 随着 Thr 浓度的升高, W_o 逐渐增大, 这主要是由于更高的黏度增加了流动阻力。阻抗的降低主要与 Thr 添加剂引入后调节了电解液溶剂化结构, 电极/电解液界面结构的改善有关, 其有助

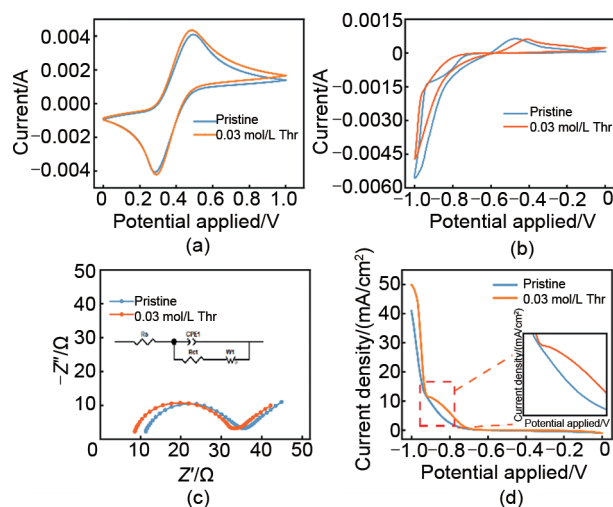


图5 含与不含 Thr 的电解液电化学测试: (a) 0~1 V 循环伏安测试; (b) -1~0 V 循环伏安测试; (c) EIS 曲线; (d) LSV 曲线

Fig. 5 Electrochemical testing of electrolytes with and without Thr: (a) 0—1 V cyclic voltammetry; (b) -1—0 V cyclic voltammetry; (c) EIS; (d) LSV curve

表1 添加 0.03 mol/L Thr 电解液与原始电解液阻抗数据
Table 1 Add 0.03 mol/L Thr electrolyte solution and pristine electrolyte impedance data

Thr 浓度/(mol/L)	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	W_o/Ω
0	8.7	26.9	91.1
0.03	7.7	25.3	97.0

于降低界面电荷转移阻力并提高离子传输效率。

在 0.03 mol/L Thr 时 R_{ct} 更小 (25.3Ω), 表明该浓度下电化学活性更好。由此可知, Thr 在 0.03 mol/L 时可通过有效提高电荷转移和增强电解质活性从而提升电池性能。进一步研究了 Thr 对析氢副反应的影响, 系统地进行了线性扫描伏安 (LSV) 测试。如图 5(d) 所示, LSV 分析显示, 与原始电解质 (-0.90 V) 相比, 含有 0.03 mol/L Thr 的电解质表现出更负的析氢反应起始电位 (-0.95 V)。表明电解质中添加了 Thr 后, 抑制了析氢反应的进行。这一发现也在图 6 中得到证实 (含 Thr 电解液在第 20 个循环中的产气变化明显小于不含 Thr 的电解液), 这一结果证实了 Thr 的引入抑制了析氢反应的进行。

观测到的氢气析出可归因于热力学原因: $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 电对的还原电位 (约 -0.41 V) 本身已接近酸性条件下的析氢电位。任何导致负极电位进一步负移的因素, 都会直接触发析氢。外部诱因: 不当的运行条件会恶化上述两点。主要包括, 过充电: Cr^{3+} 浓度降低, 极化增大, 电位负移; 高电流密度/不均匀流动: 导致局部电位过负。因此, 在充电后期往往会出现较为明显的析氢现象。

研究对比测试了不同电流密度下原始电解液与添加 0.03 mol/L Thr 的电解液性能, 结果如图 7(a) 所示。实验结果表明, 添加 Thr 的体系在各电流密度下均表现出更高的 CE, 验证了 Thr 对铁铬液流电池体系电化学可逆性与循环稳定性的促进作用。同时, 如图 7(b) 显示了电流密度为 40 mA/cm^2 时, 每种电解液在 20 个循环中的典型恒流充放电数据。这些数据表明, Thr 引入后循环稳定性得到增强。

为进一步探究 Thr 对电池性能的影响, 在 40 mA/cm^2 的电流密度下, 对原液和含有 0.03 mol/L Thr 的电解液进行了长循环充放电测试。如图 7(c)~(d) 所示, 电池系统在 200 个循环后, 加入 0.03 mol/L Thr 的电池充电容量为初始充电容量的 37.8% (第 1 循环为 1.19 Ah , 第 200 循环为 0.45 Ah), 其每次循环平均容量衰减为 3.7 mAh , 而原始电解液在仅 100 循环后充电容量减少至初始容量的 35.7% (第 1 循环为 1.03 Ah , 第 100 循环为 0.45 Ah), 其每次循环平均容量衰减为 5.8 mAh 。同样, 加入 0.03 mol/L Thr 的电池系统的放电能力在 200 个循环后仍保留了初始容量的 43.7% (循环

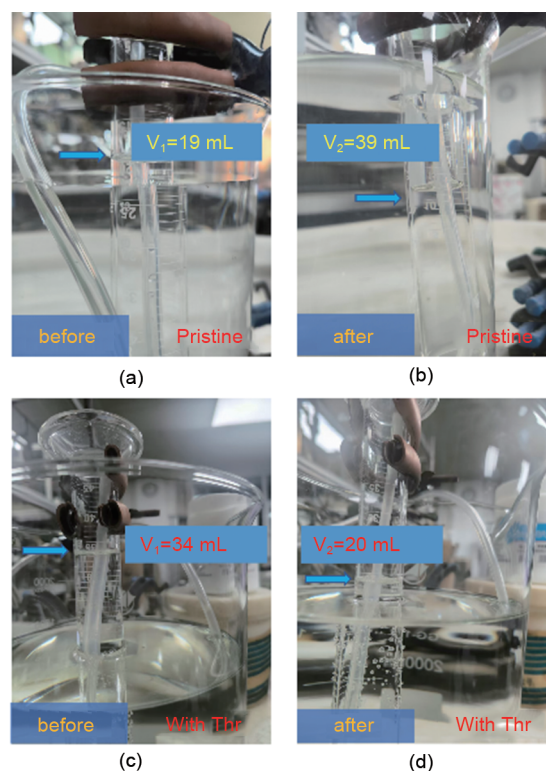


图6 原始电解液与 0.03 mol/L Thr 电解液在 20 个循环中的产气变化

Fig. 6 Gas evolution of the pristine electrolyte and 0.03 mol/L Thr electrolyte over 20 cycles

1.03 Ah , 循环 200 时为 0.45 Ah), 其每次循环平均容量衰减为 2.9 mAh , 而原始电解液在仅 100 循环后放电能力下降至初始容量的 39% (循环 1.05 Ah 降至循环 100 循环的 0.41 Ah), 其每次循环平均容量衰减为 6.4 mAh 。值得注意的是, 电池的 CE 和 EE 值在加入 Thr 后均有所提升, 并在 200 个循环内基本保持稳定。如图 7(e) 所示, 与原始电解液相比, 含有 0.03 mol/L Thr 的电解质在 CE 和 EE 方面均表现出增强。由此可知 Thr 的引入增强了电池循环稳定性, 提高了电池性能。

3 结论与展望

为克服铁铬液流电池中 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 氧化还原动力学迟缓及负极析氢反应导致的容量衰减和循环寿命受限问题, 本研究提出引入 0.03 mol/L Thr 作为电解液功能性添加剂, 以实现体系性能的显著提升, 主要结论如下。

(1) Thr- Cr^{3+} 络合作用调控溶剂化结构: UV-Vis 光谱与理论计算表明, Thr 可优先与 Cr^{3+} 配位, 从而改变其溶剂化结构并稳定络合物的形成, 这为

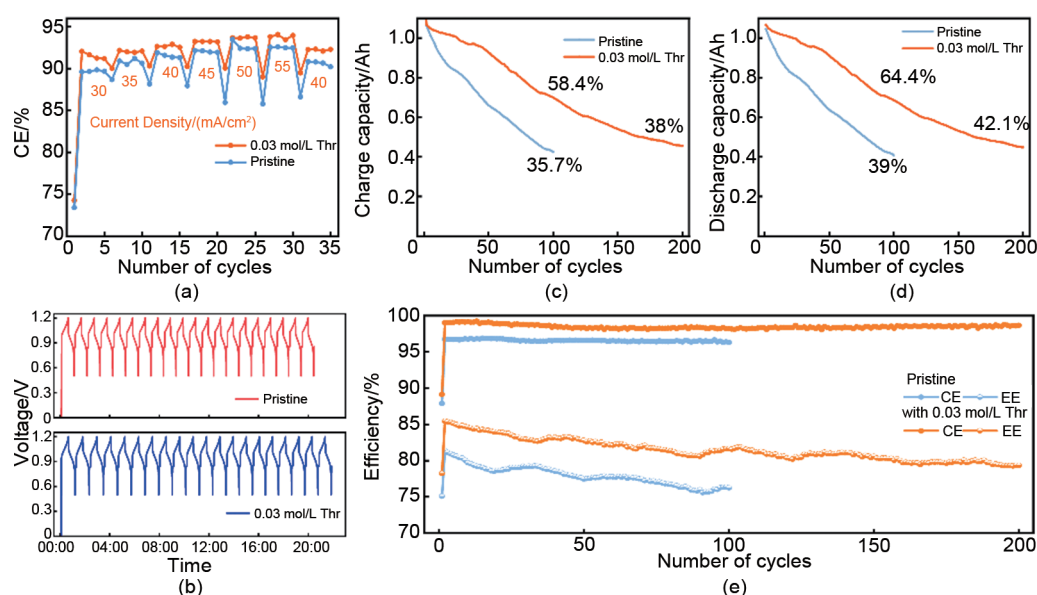


图7 (a) 不同电流密度下含与不含Thr的电解液测试; (b) 含与不含Thr的电解液的20个循环; 含与不含Thr的电解液长循环测试; (c) 充电容量; (d) 放电容量; (e) 电池效率

Fig. 7 (a) Electrolyte tests with and without Thr at different current densities; (b) 20 cycles for electrolytes with and without Thr; Long-cycle testing for electrolytes with and without Thr: (c) Charge capacity; (d) Discharge capacity; (e) Battery efficiency

改善 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ 可逆性提供了分子层面的依据。

(2) 抑制析氢副反应并增强界面稳定性: Thr的引入能够削弱 H^+ 在电极界面的竞争反应, 有效抑制析氢过程, 显著提高负极界面的稳定性。

(3) 显著提升循环寿命与容量保持率: 在长循环测试中, 添加Thr的电池可稳定运行200次循环, 而原始体系在约100次循环后即出现失效。引入Thr后, 容量保持率显著提高。

总体而言, Thr通过协同调控溶剂化结构与抑制析氢副反应的进行, 有效提升了铁铬液流电池的循环稳定性, 为构筑高性能电解液体系提供了设计策略与理论依据。未来研究可围绕多种添加剂协同效应研究: 考察Thr与其他有机配体、缓冲剂或抑制剂的协同作用, 以实现溶剂化结构和界面反应的多维调控。

参考文献

- [1] CROZIER C, BAKER K. The effect of renewable electricity generation on the value of cross-border interconnection[J]. *Applied Energy*, 2022, 324: 119717. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119717.
- [2] BALLI O, CALISKAN H. On-design and off-design operation performance assessments of an aero turboprop engine used on unmanned aerial vehicles (UAVs) in terms of aviation, thermodynamic, environmental and sustainability perspectives[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 243: 114403. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114403.
- [3] MA N, ZHAO P, XU W P, et al. A multi-level isobaric hydrogen-electric coupled energy storage system with a wide-range operational strategy: Enhancing efficiency and flexibility in renewable-dominated power grid[J]. *Applied Energy*, 2025, 401: 126783. DOI: 10.1016/j.apenergy.2025.126783.
- [4] CAO M H, YU L L, DING D, et al. A multi-time-scale joint operation method for renewable energy station, battery energy storage and flexible load under dynamic assessment of power schedule[J]. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2025, 167: 110642. DOI: 10.1016/j.ijepes.2025.110642.
- [5] 许晓璇, 张长昆, 李先锋. 面向长时储能的液流电池储能技术: 发展、挑战及未来展望[J]. *科学通报*, 2025, 70(9): 1230-1246. DOI: 10.1360/TB-2024-0524.
- [6] 王宪利, 邱伟, 周洋, 等. 铁铬液流电池电极改性的研究进展[J]. *太阳能*, 2024(11): 16-22. DOI: 10.19911/j.1003-0417.tyn20240310.01.
- [7] 杨林, 王含, 李晓蒙, 等. 铁-铬液流电池250 kW/1.5 MW-h示范电站建设案例分析[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(3): 751-756.

XU X X, ZHANG C K, LI X F. Flow battery for long duration energy storage: Development, challenges and prospects[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2025, 70(9): 1230-1246. DOI: 10.1360/TB-2024-0524.

WANG X L, QIU W, ZHOU Y, et al. Research progress for electrode modifications in FeCr flow battery[J]. *Solar Energy*, 2024(11): 16-22. DOI: 10.19911/j.1003-0417.tyn20240310.01.

YANG L, WANG H, LI X M, et al. Introduction and engineering case analysis of 250 kW/1.5 MW-h ironchromium redox flow batteries energy storage demonstration power station[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(3): 751-756.

- [8] TAABODI M H, NIKNAM T, SHARIFHOSSEINI S M, et al. Electrochemical storage systems for renewable energy integration: A comprehensive review of battery technologies and grid-scale applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 641: 236832. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.236832.
- [9] ZHANG H, SUN C Y. Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: A review [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 493: 229445. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.229445.
- [10] CHEN Z Q, LIU Y F, YU W T, et al. Cost evaluation and sensitivity analysis of the alkaline zinc-iron flow battery system for large-scale energy storage applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103327. DOI:10.1016/j.est.2021.103327.
- [11] SAKIB S, HOSSAIN M B, ZAMEE M A, et al. Role of battery energy storage systems: A comprehensive review on renewable energy zones integration in weak transmission networks[J]. *Journal of Energy Storage*, 2025, 128: 117223. DOI: 10.1016/j.est.2025.117223.
- [12] BARZIGAR A, EBADATI E, MUJUMDAR A S, et al. A comprehensive review of vanadium redox flow batteries: Principles, benefits, and applications[J]. *Next Research*, 2025, 2 (4): 100767. DOI:10.1016/j.nexres.2025.100767.
- [13] ZHAO Y, RAMACHANDRAN T, GHOSH A, et al. Unlocking the potential of vanadium redox flow batteries: Recent advances in biomass lignin-based carbon fibers and future outlook[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2025, 200: 108052. DOI: 10.1016/j.biombioe.2025.108052.
- [14] FENG Y X, GUO L, SUN R, et al. Ethylenediaminetetraacetic acid enables uniform zinc deposition for long life alkaline zinc-manganese flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 657: 238181. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.238181.
- [15] 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.
- [16] LEE Y H, SHIN K, BAEK J, et al. Boosting the kinetics of bromine cathode in Zn-Br flow battery by enhancing the electrode adsorption of the droplet of bromine sequestration agent/polybromides complex[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 620: 235219. DOI:10.1016/j.jpowsour.2024.235219.
- [17] FENG T, ZHANG Z S, GUO Y L, et al. An aqueous $\text{Zn}||\text{Br}_2$ battery by electrolyte activating the positive charge of cyanidin additive to resolve challenges of both anode and cathode[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 79: 104341. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104341.
- [18] 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.
- [19] DAI J C, WANG H D, YE Q. Evaluating uniformity and strategies of bismuth catalysts electrodeposition in iron-chromium flow battery negative electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 655: 237968. DOI:10.1016/j.jpowsour.2025.237968.
- [20] 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.
- [21] SUN C Y, ZHANG H. Review of the development of first-generation redox flow batteries: Iron-chromium system[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202101798. DOI:10.1002/cssc.202101798.
- [22] DASQUE A, GRESSIER M, TABERNA P L, et al. Characterization of chromium (III)-glycine complexes in an acidic medium by UV-visible spectrophotometry and capillary electrophoresis[J]. *Results in Chemistry*, 2021, 3: 100207. DOI:10.1016/j.rechem.2021.100207.
- [23] ZHANG H, TAN Y, LI J Y, et al. Studies on properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes affecting Fe/Cr redox flow battery performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 603-613. DOI:10.1016/j.electacta.2017.08.016.
- [24] 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.
- [25] UCHIKOSHI M, AKIYAMA D, KIMIJIMA K, et al. Speciation of chromium aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions at 298 K[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(50): 32722-32736.
- [26] ZENG Z X, SUN Y L, ZHANG J Y. The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 331-334. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.11.055.
- [27] JANG J E, MURALIDHARAN V, KIM Y S, et al. Elucidating ligand exchange dynamics of hexacyanochromate-based redox mediators in aqueous iron-chromium redox flow batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(38): e202507119. DOI:10.1002/anie.202507119.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] ROBB B H, FARRELL J M, MARSHAK M P. Chelated chromium electrolyte enabling high-voltage aqueous flow batteries[J]. *Joule*, 2019, 3(10): 2503-2512. DOI:10.1016/j.joule.2019.07.002.
- [33] RUAN W Q, MAO J T, YANG S D, et al. Designing Cr complexes for a neutral Fe-Cr redox flow battery[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(21): 3171-3174.
- [34] 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.