



全钒液流电池用电化学活化碳毡的制备及性能研究

董锋洋, 王 彪

(东华大学先进纤维材料全国重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要: 全钒液流电池(VRFB)作为电网调峰的关键储能技术, 其高电流密度下的能量效率与倍率性能受限。本研究开发了一种高效电化学活化策略: 通过在 0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液中施加 10 V 正电压处理原始碳毡(P-CF), 成功制备了电化学活化碳毡(E-CF)。通过扫描电子显微镜(SEM)、接触角测试、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征, 对原始碳毡和电化学活化碳毡的表面形貌、元素组成、浸润性能等进行对比分析。结果表明: ①经电化学活化处理后, E-CF 的整体纤维骨架保持完整, 但其表面形成了蚀刻区域, 并呈现出均匀分布的微裂纹结构。②活化后的碳毡表面引入丰富含氧官能团(O/C 原子比从 5.14% 提升至 28.94%), 实现超亲水表面转变(接触角从 134.1° 降至 0°)。电化学测试表明: ①E-CF 的电荷转移电阻显著降低, 提升钒离子反应动力学; ②由 E-CF 组装的单电池在 200 mA/cm^2 下获得 73.54% 电压效率和 70.56% 能量效率; ③电流密度从 200 mA/cm^2 回调至 80 mA/cm^2 后, E-CF 组装的单电池的容量保持率 $>80\%$ 。与常规处理工艺相比, 本方法具有处理时间短、操作简便、环境友好和成本低廉的优势。

关键词: 电化学活化; 全钒液流电池; 碳毡; 含氧官能团

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0804

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-382-09

Preparation and performance evaluation of electrochemically activated carbon felt in all-vanadium redox flow batteries

DONG Fengyang, WANG Biao

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Vanadium redox flow batteries are vital energy storage technologies for grid peak shaving. However, their energy efficiency and rate capability at high current densities remain limited. Herein, we developed an efficient electrochemical activation strategy in which pristine carbon felt (P-CF) was treated at 10 V in a 0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ solution to produce electrochemically activated carbon felt (E-CF). Comparative analyses of surface morphology, elemental composition, and wettability between P-CF and E-CF were performed using scanning electron microscopy, contact angle measurements, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results reveal that (1) E-CF preserves its integral fiber framework while developing etched regions, and (2) abundant oxygen-containing functional groups are introduced, increasing the O/C atomic ratio from 5.14% to 28.94% and

收稿日期: 2025-09-08; 修改稿日期: 2025-09-26。

第一作者: 董锋洋 (2001—), 男, 硕士研究生, 研究方向为全钒液流电池电极材料, E-mail: dfy1926@163.com; 通信作者: 王彪, 研究员, 研究方向为清洁能源膜材料的设计、制备及应用, E-mail: wbiao2000@dhru.edu.cn。

引用本文: 董锋洋, 王彪. 全钒液流电池用电化学活化碳毡的制备及性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 382-390.

Citation: DONG Fengyang, WANG Biao. Preparation and performance evaluation of electrochemically activated carbon felt in all-vanadium redox flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 382-390.

transforming the surface to superhydrophilic, as shown by the contact angle decreasing from 134.1° to 0° . Electrochemical tests demonstrate that ① E-CF exhibits a significantly reduced charge transfer resistance, enhancing vanadium ion reaction kinetics; ② single cells assembled with E-CF achieve a voltage efficiency of 73.54% and an energy efficiency of 70.56% at 200 mA/cm^2 ; and ③ after reducing the current density from 200 to 80 mA/cm^2 , capacity retention exceeds 80%. Compared with conventional treatments, this method offers advantages such as short processing time, operational simplicity, environmental friendliness, and cost-effectiveness.

Keywords: electrochemical activation; all-vanadium redox flow battery; carbon felt; oxygen-containing functional groups

能源短缺与环境污染问题驱动了太阳能、风能等可再生能源的发展。然而, 这些能源固有的波动性与间歇性特征对其实际应用构成了严峻挑战^[1-2]。液流电池凭借其快速响应能力、高安全性和运行灵活性, 成为平衡电网供需关系的重要储能技术; 其中, 全钒液流电池(VRFB)表现尤为突出。得益于正负极电解液采用同种钒元素, 该体系有效避免了电解液交叉污染, 并展现出优异的循环稳定性^[3-4]。然而, 在高电流密度充放电条件下, 该体系的能量效率与倍率性能显著降低, 这仍是制约其大规模商业化的关键瓶颈。

电极作为全钒液流电池的核心组件, 其表面电化学反应过程直接决定系统的整体性能。碳基材料(如碳毡和石墨毡)因具备良好的化学稳定性、导电性、耐腐蚀性及成本优势, 成为该领域的主流电极材料。然而, 原始碳基材料以C—C键为主的结构存在固有缺陷: 表面疏水性导致电解液浸润不足, 化学惰性造成电催化活性位点稀缺, 致使电极反应动力学迟缓且不可逆性显著, 最终制约电池的能量效率与高电流密度运行性能。因此, 开发具有高活性表面的电极材料已成为提升全钒液流电池能量效率与放电容量的关键研究方向。

提升液流电池能量效率与功率密度的传统策略主要集中在优化碳材料的催化活性。贵金属(如Au、Ru、Pt等)负载虽能显著提升电极的电催化性能, 但其高昂成本以及副反应引发的析氢问题制约了实际应用。金属氧化物(如 ZrO_2 、 Mn_2O_4 等)作为替代催化剂成本较低, 但存在纳米颗粒团聚、分布不均匀以及在酸性介质中结构退化等问题^[5]。新型碳基材料(如石墨烯、碳纳米管等)凭借高比表面积和丰富的活性位点展现出应用潜力, 然而其高昂成本、

苛刻的合成条件以及对牺牲金属的高度依赖性限制了实际应用^[6-7]。非金属原子掺杂(如N、P、B等)和表面官能团修饰(如引入羧基、羟基)等方法虽可改善反应动力学, 但通常需要高温处理或复杂的工艺参数控制^[8-9]。因此, 当前研究亟需开发兼具工艺简便性、成本效益和规模化潜力的电极改性技术, 以突破高电流密度条件下液流电池的性能瓶颈。

与传统的材料合成或改性方法不同, 电化学活化技术可以通过调整碳材料的比表面积/孔隙率、微观结构或成分, 实现电极材料的动态优化, 从而提高其电催化活性。Zhang等^[10]研究了石墨毡在不同电量($560\sim 840 \text{ mAh/g}$)下于硫酸中电化学氧化的影响。结果显示, 随氧化加深, 电极表面含氧官能团增加, C—OH与COOH占比升至约34%时, 对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电催化活性最佳。全电池测试中, 改性电极在各电流密度下均显示出更高的库仑、电压及能量效率, 证明了该活化方法的有效性。Chen等^[11]利用电化学沉积技术在热处理石墨毡(TGF)上制备了纳米铋催化剂层, 经此Bi修饰的电极所组装的VRFB, 其能量效率相较于原始TGF电极提升了8%, 达到86.09%。Mukhopadhyay等^[12]采用电化学剥离技术改性石墨毡(GF)。该处理方法通过诱导石墨层膨胀, 同步实现比表面积提升与含氧官能团引入, 从而改善电极亲水性并促进反应动力学。理论模拟证实氧官能团有助于加速钒物种转化。所得E-GF电极表现出优异的电催化性能, 所组装电池在 100 mA/cm^2 下的能量效率达86.41%。Chen等^[13]在 1 mol/L 的硫酸溶液中通过电化学活化制备了碳纳米管薄片。循环伏安法活化处理使碳纳米管薄片的比表面积增加到 $160.70 \text{ cm}^2/\text{g}$, 远高于通过酸处理所获得的比表面积。此外, 活化的碳纳米管

中含氧基团增加了5%，实现了150 F/g的高电容。Ye等^[14]将碳布在无机盐水溶液中进行两步电化学活化，显著提高了碳布电极在超级电容器中的电容性能。活化后碳纤维的表面引入了微裂纹、剥落的碳纤维外壳和含氧功能基团。使改性后碳布的电容性能比原始碳布电极提高了两个数量级以上。

为提升碳毡的亲水性与电化学活性，本研究采用电化学活化法对原始碳毡进行改性处理。具体通过在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液中施加10 V正电压制备电化学活化碳毡。利用扫描电子显微镜(SEM)形貌分析、接触角测试、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)及X射线光电子能谱(XPS)系统表征材料结构。通过循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试评估材料的电化学性能。随后，将电化学活化前后的碳毡分别作为电极组装成单电池进行倍率性能测试，以比较电化学活化处理对碳毡电极性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

碳毡(德国西格里公司, SGL KFD 2.5, 厚度为2.5 mm), 磷酸二氢铵(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 钒电解液(武汉之升新能源有限公司, 1.7 mol/L $\text{V}^{3.5+}$), 全氟磺酸膜(美国杜邦公司, Nafion 115, 3 cm×3 cm)。

扫描电子显微镜(日立高新, Flex SEM 1000 II), 表面接触角测定仪(上海中晨, JC2000D1), X射线衍射仪(德国布鲁克, D8 Advance), 显微共焦拉曼光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司, DXR3), X射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司, K-Alpha)。

1.2 电化学活化碳毡的制备

电化学活化过程在双电极体系中进行。以石墨片为对电极, 原始碳毡(3 cm×4 cm)为工作电极, 0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液作为电解液。在整个活化过程中, 两电极间距保持在2 cm。向工作电极施加恒定的+10 V直流电压处理2.0 min进行活化^[12]。活化后, 样品用去离子水充分冲洗以去除残留电解液, 随后于80℃烘箱中干燥24 h, 得到改性碳毡。电化学活化后的碳毡标记为E-CF, 原始碳毡标记为P-CF。

1.3 材料表征

碳毡样品经脱水除尘预处理后, 采用扫描电子

显微镜(SEM)观察E-CF和P-CF的微观形貌。利用接触角测量仪测定去离子水在碳毡表面的接触角, 以评估碳毡的浸润性能。将碳毡样品固定于载玻片进行X射线衍射(XRD)分析。测试使用 Cu K_α 辐射, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim60^\circ$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 用于表征材料的晶体结构和石墨化程度。在532 nm激光激发下采集样品的拉曼光谱(Raman), 以表征电化学活化前后碳毡表面的缺陷程度。利用X射线光电子能谱(XPS)分析碳毡的元素组成和表面官能团信息。

1.4 电化学测试

采用CHI660E型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)在三电极体系中进行测试。工作电极为P-CF或E-CF, 对电极为铂片, 参比电极为 Ag/AgCl 电极。电解液为含有0.1 mol/L VOSO_4 的3 mol/L H_2SO_4 溶液。循环伏安(CV)测试在不同扫描速率下进行。电化学阻抗谱(EIS)测试在同一体系中进行, 频率范围为 $10^{-2}\sim10^5$ Hz, 在开路电位下施加5 mV振幅的正弦扰动信号。

采用武汉之升新能源有限公司开发的YTH-1一体化钒液流电池系统构建单电池。单电池组装步骤如下: 将Nafion 115质子交换膜(3 cm×3 cm)夹置于两片碳毡电极(2 cm×2 cm)之间。整个组件通过两块导电塑料集流板夹紧并封装。

电化学性能测试使用新威CT-4008Tn型充放电测试系统(广东新威, 5 V/6 A), 工作电流密度范围为80~200 mA/cm²。正负极电解液初始体积均为20 mL, 通过双通道蠕动泵以40 mL/min的恒定流速循环输送, 以确保电解液流场的稳定性。为抑制碳毡电极腐蚀及副反应, 充放电电压窗口严格控制在1.0~1.6 V。测试过程中, 电解液储罐置于恒温室内, 以维持体系温度恒定为25℃。

2 结果与讨论

2.1 碳毡的微观形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)对碳毡的微观形貌进行了表征。图1展示了P-CF与E-CF的微观结构对比。结果表明: P-CF纤维的平均直径约为10 μm, 表面光滑且无明显结构缺陷[图1(a)]; 经电化学活化处理后, E-CF的整体纤维骨架保持完整, 但其表面形成了蚀刻区域, 并呈现出均匀分布的微裂纹结构[图1(b)]。

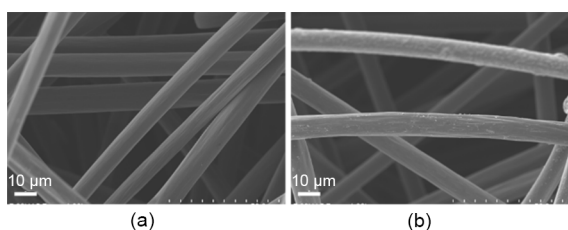


图1 改性前后碳毡的SEM图像: (a) P-CF; (b) E-CF
Fig. 1 SEM images of carbon felts before and after modification: (a) P-CF; (b) E-CF

2.2 碳毡表面缺陷分析

通过拉曼光谱分析研究了P-CF与E-CF的碳结构演变。如图2所示,两种样品均在约 1350 cm^{-1} (D带,对应碳材料无序结构的A1g振动模式)和约 1590 cm^{-1} (G带,源于石墨化碳 sp^2 杂化原子面内振动)处观察到特征峰。D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)是评估碳材料缺陷密度的关键参数。P-CF的 I_D/I_G 比值约为0.65,表明其具有较低的缺陷密度和较高的结晶完整性。经电化学活化后,E-CF的 I_D/I_G 比值显著升高至约1.93,表明活化过程有效诱导了碳毡表面的结构无序化^[19]。这种缺陷诱导的微结构演变有利于暴露更多的电化学活性位点,并增强碳毡的电子传输能力。

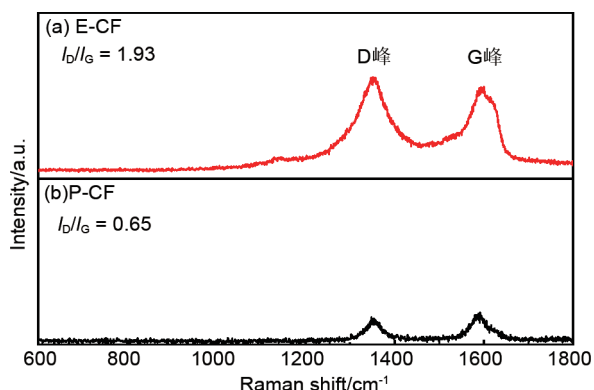


图2 改性前后碳毡的拉曼光谱
Fig. 2 Raman spectra of carbon felts before and after modification

采用X射线衍射(XRD)技术表征了碳毡的结构演变。如图3所示,P-CF和E-CF在 $20^\circ\sim 60^\circ$ 的 2θ 范围内均呈现出对应于(002)和(100)晶面的特征衍射峰。值得注意的是,经活化处理的E-CF在(002)晶面的衍射峰强度低于P-CF。这一现象归因于电化学活化过程引发的表面缺陷效应,该效应破坏了石墨层状结构的长程有序性。具体而言,活性刻蚀过程导致部分石墨微晶发生结构重组或消耗。

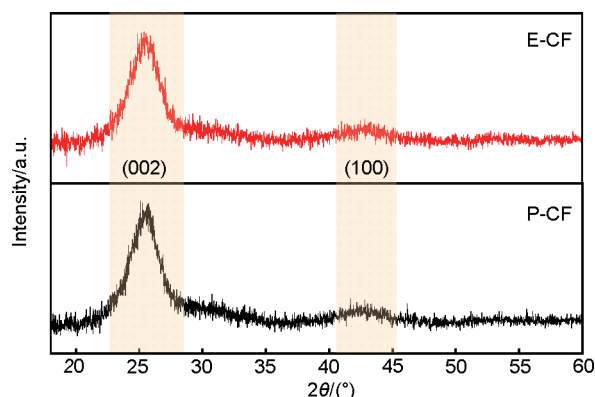


图3 改性前后碳毡的XRD谱图
Fig. 3 XRD spectra of carbon felts before and after modification

2.3 碳毡表面元素组成分析

采用X射线光电子能谱(XPS)技术深入分析了碳毡表面的化学组成演变。图4展示了P-CF、E-CF以及电化学活化碳毡组装单电池测试完毕并清洗干燥后的碳毡[E-CF(稳定运行后)]的XPS全谱。经Avantage软件分峰拟合所得的元素含量数据列于表1。结果表明:活化处理后,E-CF的C1s峰(结合能约为 284.8 eV)强度降低,这表明电化学刻蚀过程消耗了部分碳基体;同时,E-CF的O1s峰(结合能约为 532 eV)强度相对增强,其原子百分比从P-CF的4.88%显著增加至22.07%。相应地,O/C原子比从5.14%大幅提升至28.94%。电池稳定运行后的碳毡样品的O1s峰强度有所下降,其原子百分比为17.98%,对应的O/C原子比从28.94%下降至22.17%。这些结果证实了电化学活化过程在碳毡表面成功引入了丰富的含氧官能团^[16],并且在电池稳定运行一段时间后碳毡仍有较高的含氧官能团。

通过高分辨率XPS光谱深入解析了碳毡表面化学状态的演变。图5(a)展示了P-CF与E-CF的C1s精细谱解卷积分析结果。其特征峰分别位于 284.8 、 285.6 、 287.5 和 288.2 eV ,分别对应于石墨化碳($\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$)、羟基($\text{C}-\text{O}$)、羰基/酯基($\text{C}=\text{O}/\text{COO}-$)及羧基($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)官能团。定量分析表明,与原始样品(P-CF)相比,E-CF中氧相关官能团的相应峰强度显著增强,证实了电化学活化过程成功引入了含氧基团。

进一步对O1s光谱进行分峰拟合[图5(b)],拟合结果显示三个特征组分,其结合能分别位于 531.2 eV (羰基 $\text{C}=\text{O}$)、 532.7 eV (羟基 $\text{C}-\text{O}$)及

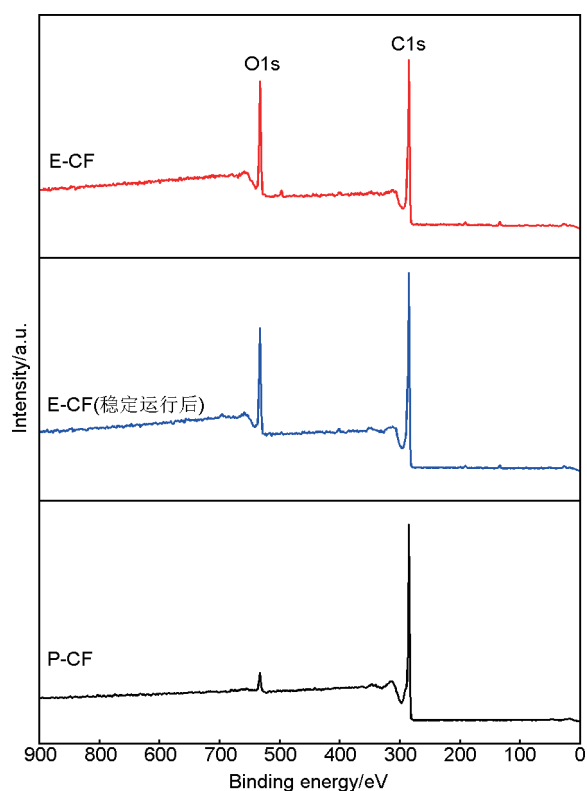


图4 改性前后碳毡的XPS全谱图

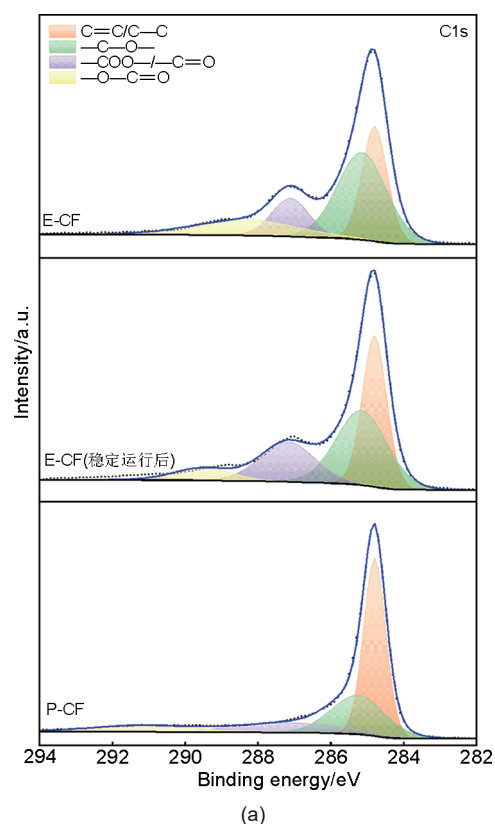
Fig. 4 XPS full spectrum of carbon felts before and after modification

表1 改性前后碳毡XPS测得表面各元素所占比例

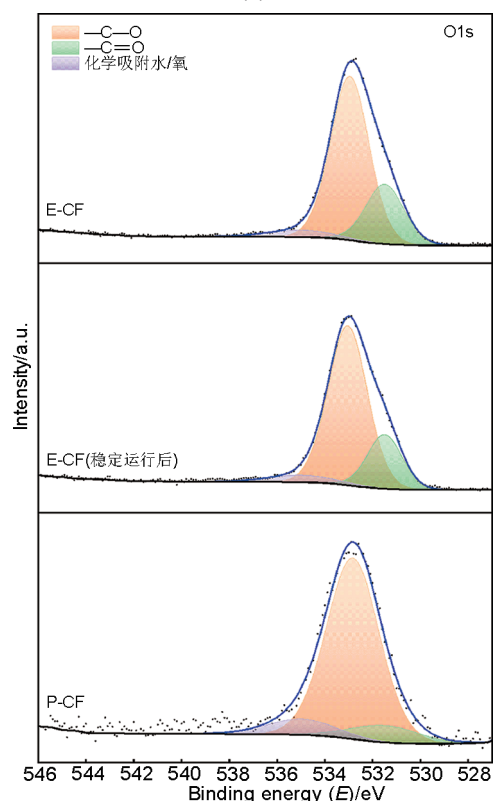
Table 1 Proportion of surface elements measured by XPS of carbon felts before and after modification

参数	C1s/%	O1s/%	N1s/%	O1s/C1s /%
峰值电位/eV	284.8	532.5	401.2	—
P-CF	94.88	4.88	0.24	5.14
E-CF	76.26	22.07	1.68	28.94
E-CF(稳定运行后)	81.10	17.98	0.92	22.17

535.0 eV(吸附水/化学吸附氧)。特别值得关注的是, E-CF中C=O基团的相对含量显著增加。这种变化源于电化学活化过程中的阳极氧化效应。这种亲水性极性基团(C=O)具有双重作用:一方面增强电极表面润湿性,促进钒离子扩散传质;另一方面可以作为氧化还原活性中心,直接参与钒离子电化学反应,从而全面提升电极的电化学性能^[17]。电池稳定运行后的碳毡样品中羰基的相对含量有所减少,但仍然远高于改性前碳毡中羰基的含量,表明改性后的碳毡在长时间稳定运行后仍然有良好的电化学性能。



(a)



(b)

图5 改性前后碳毡的 (a) C1s 和 (b) O1s XPS 单峰拟合图
Fig. 5 Single peak fitting diagram of (a) C1s and (b) O1s XPS of carbon felts before and after modification

2.4 碳毡的浸润性能分析

通过接触角测试系统评估了电极-电解液界面润湿性能的演变。如图6(a)~(c)所示, 原始碳毡(P-CF)的接触角为 134.1° , 表现出典型的疏水性; 而经电化学活化处理的碳毡(E-CF)接触角降至 0° , 表现出超亲水性。这种显著的润湿性转变可归因于电化学活化过程诱导的表面微观结构改变: 表面缺陷密度的增加以及含氧官能团的富集显著提高了表面能, 从而使电解液能够快速铺展并渗入电极孔隙内部。

静态浸润实验进一步验证了电极-电解液界面的润湿性差异。将样品浸入去离子水中时, P-CF 由于其疏水性持续漂浮于液面(静置 24 h 后仍保持悬浮状态); 而 E-CF 在浸入后 10 s 内即完全沉降于容器底部, 证实了 E-CF 具有优异的浸润性能。这种快速润湿行为可归因于含氧官能团引发的增强毛细作用力, 促使水迅速填充碳纤维的三维孔隙网络。浸润性的提升与表面化学改性共同作用, 有效促进了钒离子在电极-电解液界面的电荷转移过程, 从而增强了氧化还原反应动力学。

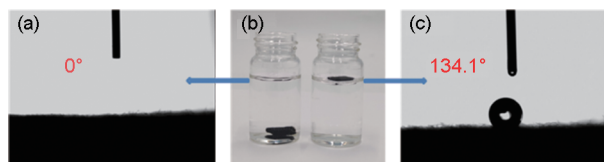


图6 改性前后碳毡接触角测试: (a) E-CF; (c) P-CF; (b) 静态浸润实验(左: E-CF, 右: P-CF)

Fig. 6 Carbon felts before and after modification: contact angle test: (a) E-CF; (c) P-CF; (b) static infiltration test(left: E-CF, right: P-CF)

2.5 碳毡电化学性能测试

通过循环伏安法(CV)系统表征了 P-CF 与 E-CF 的电化学性能差异。正极反应对应的 CV 曲线如图 7(a)所示, 在三电极体系测试中(电压窗口 $0.6\sim 1.2\text{ V}$, 扫描速率 10 mV/s), E-CF 的氧化峰电流密度和还原峰电流密度分别达到 42.8 mA/cm^2 和 42.7 mA/cm^2 , 显著高于 P-CF。值得注意的是, 在测试条件下, P-CF 因其表面强疏水性导致还原峰完全消失, 而 E-CF 则展现出清晰的氧化还原峰对。性能提升机制分析表明: E-CF 表面的羰基(C=O)官能团不仅作为 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的氧化还原活性位点加速反应动力学, 同时通过增强电极润湿性优化了离子传输路径。此外, E-CF 的氧化还原峰电位差(ΔE_p)较

P-CF 显著降低, 证实了其氧化还原反应可逆性提升及极化效应减弱。电极活化效应可归纳为以下三方面的协同作用: ①表面富集的含氧官能团(如羰基 C=O)直接参与钒离子的配位反应; ②亲水性的提升促进了电解液在三维孔隙结构中的渗透与传质; ③增加的缺陷结构有效提高了电化学活性面积。上述结果表明, 电化学活化处理通过调控碳毡的表面化学状态与微观结构, 显著增强了其对钒氧化还原反应的催化活性及电荷转移效率。

图7(b)~(c)分别展示了不同扫描速率下 P-CF 和 E-CF 的循环伏安响应特性。随着扫描速率增加, P-CF 与 E-CF 的氧化还原峰电流密度均呈线性增长趋势, 同时伴随峰电位差(ΔE_p)增大, 这源于高扫描速率下电荷转移受限引发的极化效应。相较于 P-CF, E-CF 在各扫描速率条件下均展现出更稳定的伏安响应曲线。

通过建立峰电流密度与扫描速率平方根($v^{1/2}$)的线性关系验证反应控制机制[图7(d)]。两种电极均呈现良好的线性相关性, 表明电极反应动力学主要受钒离子扩散传质过程控制。值得注意的是, E-CF 的线性拟合斜率显著高于 P-CF (尤其是还原峰), 证实了其具有更高效的传质性能。这种提升源于电化学活化形成的含氧官能团: 一方面通过调控电极表面电负性增强钒离子吸附能力; 另一方面优化电极-电解液界面接触状态, 降低边界层阻力, 从而加速离子扩散进程。

负极反应对应的 CV 曲线如图 8 所示, 改性前后的碳毡对于负极反应的 CV 曲线均未呈现出明显的氧化还原峰。

采用电化学阻抗谱(EIS)分析评估了电极-电解液界面反应动力学特性。图 9 的奈奎斯特图显示, 高频区的容抗弧对应于电荷转移过程, 而低频区的斜线则反映了离子扩散行为, 表明电极反应受电荷转移与扩散过程混合控制。分析图谱发现, 活化处理前后电极的欧姆电阻(R_s)基本保持不变, 而 E-CF 的电荷转移电阻(R_{ct})较 P-CF 显著降低。这种 R_{ct} 的显著差异源于电化学活化处理在碳纤维表面引入的羰基(C=O)官能团: 该官能团的缺电子特性增强了对钒离子的吸附能力, 同时其作为有效的电荷转移位点, 促进了钒离子在电极-电解液界面的电荷转移过程。

分别采用原始碳毡(P-CF)或电化学活化碳毡

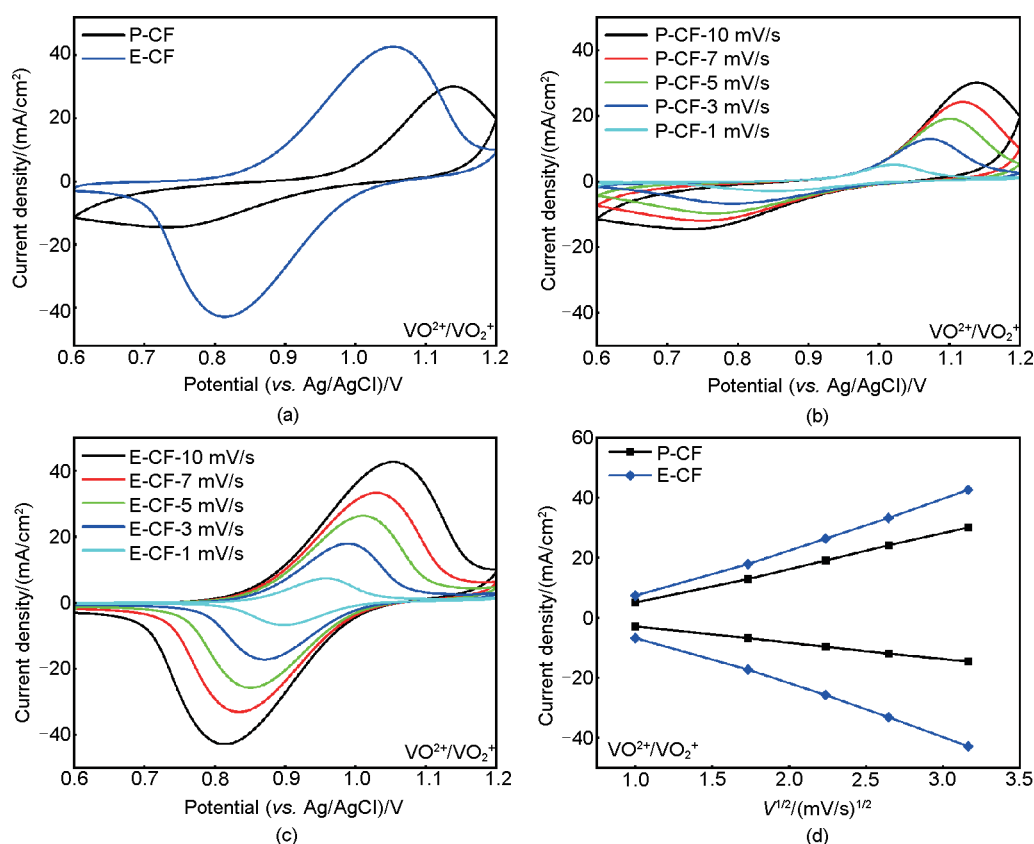


图7 (a) 改性前后碳毡在 10 mV/s 扫描速率下的正极 CV 曲线对比; 不同扫描速率下的正极 CV 曲线: (b) P-CF、(c) E-CF; (d) P-CF 和 E-CF 的氧化还原峰值电流与扫描速率平方根的关系

Fig. 7 (a) Comparison of Positive CV curves of carbon felts before and after modification at a scanning rate of 10 mV/s; Positive CV curves at different scanning rates: (b) P-CF, (c) E-CF; (d) the plot of redox peak currents of P-CF and E-CF versus the square root of the scan rates

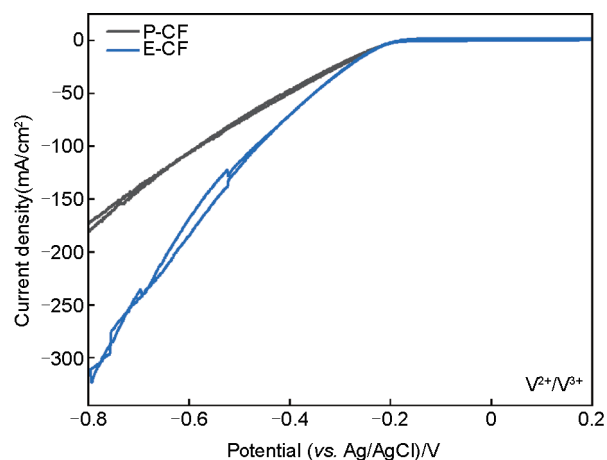


图8 改性前后碳毡在 10 mV/s 扫描速率下的负极 CV 曲线对比
Fig. 8 Comparison of negative CV curves of carbon felts before and after modification at a scanning rate of 10 mV/s

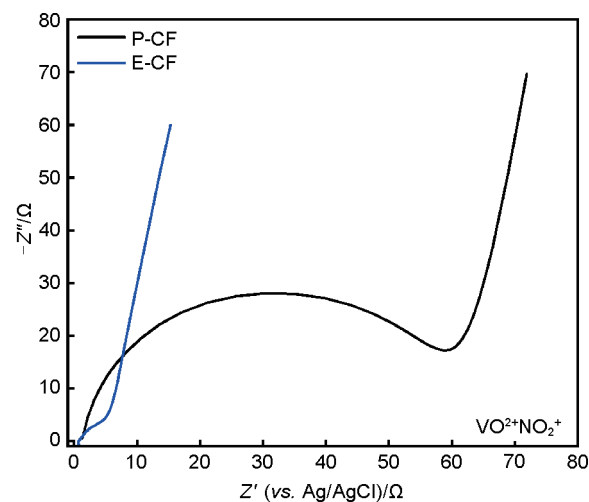


图9 改性前后碳毡的 EIS 测试对比
Fig. 9 Comparison of EIS test of carbon felts before and after modification

(E-CF)作为正负组装机全钒液流电池(VRFB)单电池(正负极使用同种碳毡)。对组装的VRFB单电池

进行充放电性能测试(图 10), 以研究 E-CF 电极的电化学活性特征。图 10(a)~(b)显示, P-CF 在

200 mA/cm² 电流密度下无法完成有效的充放电循环, 而 E-CF 在所有测试电流密度下均能维持稳定的充放电性能。图 10(c) 展示了在 80 mA/cm² 电流密度下不同电极的充放电曲线对比。相较于 P-CF, E-CF 表现出更低的充电平

台电压(1.30 V vs. 1.39 V)和更高的放电平台电压(1.45 V vs. 1.36 V), 表明 E-CF 具有较低的过电势, 其电化学活性显著提升。这一现象归因于 E-CF 电极有效降低了电化学极化, 同时增强了反应可逆性。

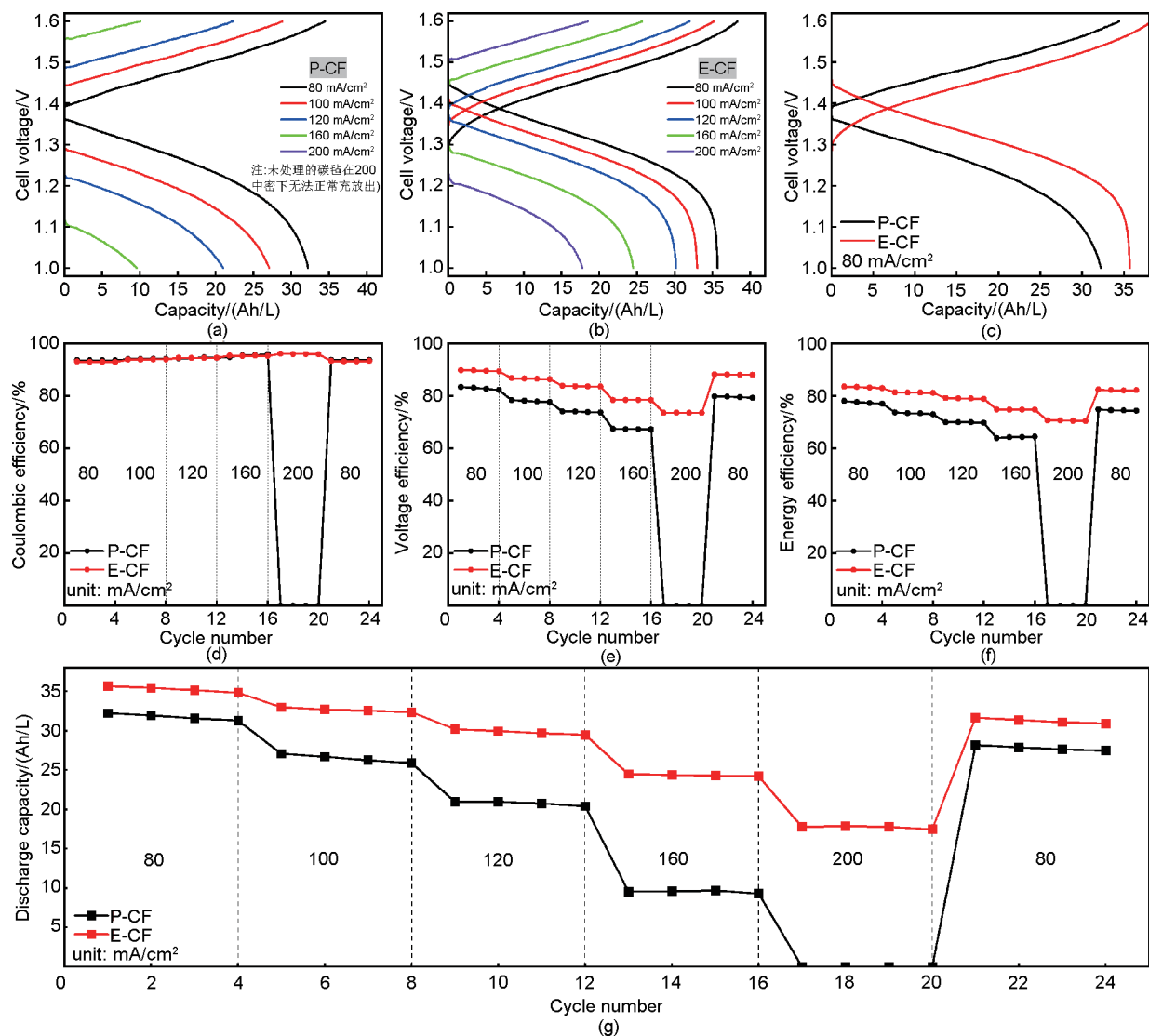


图 10 不同电流密度下的充放电曲线: (a) P-CF 电极、(b) E-CF 电极; 不同电极在 80 mA/cm² 电流密度下充放电曲线对比 (c); 不同电极的库仑效率 (d)、电压效率 (e) 和能量效率 (f); (g) 不同电极在 80、100、120、160 和 200 mA/cm² 电流密度下的倍率性能

Fig. 10 Charge-discharge curves at different current densities: (a) P-CF electrode, (b) E-CF electrode; comparison of charge-discharge curves of different electrodes at a current density of 80 mA/cm² (c); coulombic efficiency (d), voltage efficiency (e) and energy efficiency (f) of different electrodes; (g) the rate performance of different electrodes at current densities of 80, 100, 120, 160 and 200 mA/cm²

图 10(d)~(f) 汇总了不同电流密度下的电池效率参数。E-CF 电池在各电流密度下均表现出最高的能量效率: 在 80 mA/cm² 时达到 83.30%, 相较于 P-CF 电池(77.49%)提高了 5.81%。在 200 mA/cm²

的高电流密度下, E-CF 电池的能量效率(70.56%)与电压效率(73.54%)均保持在较高的数值, 而 P-CF 电池在此高电流密度下无法正常充放电。值得注意的是, 当电流密度从高值回调至初始的

80 mA/cm²时, E-CF 电池容量保持率仍超过 80%, 展现了优异的运行稳定性。效率提升的机制可解释为: E-CF 不仅增加了催化活性位点数量, 同时其三维多孔结构提升了电解液传质效率, 从而有效抑制了高电流密度下的浓差极化现象。

3 结 论

本研究开发了一种高效的电化学活化方法, 显著提升了全钒液流电池(VRFB)在高电流密度下的电池性能, 该方法通过在 0.1 mol/L NH₄H₂PO₄ 溶液中采用 10 V 正电压处理原始碳毡, 成功制备了改性碳毡电极材料。结果表明, 电化学活化过程在碳毡表面形成了结构无序区并引入了丰富的含氧官能团[O/C 原子比从 5.14% 提升至 28.94%, 羰基(—C=O)基团的相对含量显著增加], 实现了材料表面由疏水性向超亲水性的转变。电化学活化碳毡展现出优异的电催化特性: 钒离子氧化还原反应活性显著提高, 电荷转移电阻明显降低。在 80 mA/cm² 电流密度下, 采用电化学活化碳毡的单电池能量效率达到 83.30%, 且循环测试后容量保持率超过 80%。特别是在 200 mA/cm² 的高电流密度下, 电压效率(73.54%)与能量效率(70.56%)的协同提升, 进一步证实了电化学活化碳毡具有优异的传质与电荷传输性能。本改性方法具有处理时间短、操作简便和环境友好等优势, 为高性能全钒液流电池电极的制备提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] HASSAN Q, VIKTOR P, J AL-MUSAWI T, et al. The renewable energy role in the global energy transformations[J]. Renewable Energy Focus, 2024, 48: 100545. DOI:10.1016/j.ref.2024.100545.
- [2] MITALI J, DHINAKARAN S, MOHAMAD A A. Energy storage systems: A review[J]. Energy Storage and Saving, 2022, 1(3): 166-216. DOI:10.1016/j.enss.2022.07.002.
- [3] HUANG Z B, MU A L, WU L X, et al. Comprehensive analysis of critical issues in all-vanadium redox flow battery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(24): 7786-7810.
- [4] YANG Y, WANG Q G, XIONG S Z, et al. Research progress on optimized membranes for vanadium redox flow batteries[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2024, 11(14): 4049-4079.
- [5] BAYEH A W, KABTAMU D M, CHANG Y C, et al. Carbon and metal-based catalysts for vanadium redox flow batteries: A perspective and review of recent progress[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(6): 1668-1707.
- [6] AN H, PARK J, JEON S, et al. Mesoporous graphitic carbon on graphene oxide: A high-performance catalyst for vanadium redox flow batteries[J]. Applied Surface Science, 2025, 684: 161821. DOI:10.1016/j.apsusc.2024.161821.
- [7] YU L H, LIN F, XU L, et al. P-doped electrode for vanadium flow battery with high-rate capability and all-climate adaptability[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 35: 55-59. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.11.004.
- [8] ZHANG J L, LIU Y Y, LU S F, et al. Nitrogen, phosphorus co-doped graphite felt as highly efficient electrode for VO²⁺/VO₂⁺ reaction[J]. Batteries, 2023, 9(1): 40. DOI:10.3390/batteries9010040.
- [9] WANG R, LI Y S, WANG Y N, et al. Phosphorus-doped graphite felt allowing stabilized electrochemical interface and hierarchical pore structure for redox flow battery[J]. Applied Energy, 2020, 261: 114369. DOI:10.1016/j.apenergy.2019.114369.
- [10] ZHANG W G, XI J Y, LI Z H, et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO²⁺/VO₂⁺ redox couple application[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 429-435. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.072.
- [11] CHEN S B, SUN C Y, ZHANG H, et al. Electrochemical deposition of bismuth on graphite felt electrodes: Influence on negative half-cell reactions in vanadium redox flow batteries[J]. Applied Sciences, 2024, 14(8): 3316. DOI:10.3390/app14083316.
- [12] MUKHOPADHYAY A, YANG Y, LI Y F, et al. Mass transfer and reaction kinetic enhanced electrode for high-performance aqueous flow batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(43): 1903192. DOI:10.1002/adfm.201903192.
- [13] CHEN D R, ADUSEI P K, CHITRANSHI M, et al. Electrochemical activation to enhance the volumetric performance of carbon nanotube electrodes[J]. Applied Surface Science, 2021, 541: 148448. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.148448.
- [14] YE D, YU Y, TANG J, et al. Electrochemical activation of carbon cloth in aqueous inorganic salt solution for superior capacitive performance[J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 10406-10414.
- [15] MCARDLE S, FIEDLER H, LEVEEUR J, et al. Novel ion beam implantation of felt electrodes for the vanadium flow battery: Role of defects versus nitrogen groups for the VO²⁺/VO₂⁺ redox reaction[J]. Journal of Power Sources, 2024, 608: 234614. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234614.
- [16] BAUER M, BERATZ S, RUHLAND K, et al. Anodic oxidation of carbon fibers in alkaline and acidic electrolyte: Quantification of surface functional groups by gas-phase derivatization[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144947. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144947.
- [17] ZENG L, ZHAO T S, WEI L. Revealing the performance enhancement of oxygenated carbonaceous materials for vanadium redox flow batteries: Functional groups or specific surface area? [J]. Advanced Sustainable Systems, 2018, 2(2): 1700148. DOI:10.1002/adss.201700148.