



利用尿素类似物提升 4-OH-TEMPO 正极液容量及其在液流电池中的应用

冯啟冰¹, 李喆珺^{1,2}

(¹武汉大学物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072; ²武汉大学苏州研究院, 江苏 苏州 215123)

摘 要: 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (4-OH-TEMPO, 4-HT) 作为水系有机液流电池阴极电解液材料表现出良好的氧化还原可逆性, 但其中性水溶液中的本征溶解度仅约 2.1 mol/L, 严重限制了电池的能量密度。针对这一问题, 选用尿素类似物甲基脲 (MU) 和乙基脲 (EU) 作为氢键供体/受体添加剂, 通过分子间相互作用提升 4-HT 在水相中的表观溶解度, 在不改变其分子结构的前提下实现物理增溶。通过紫外-可见分光光度法 (UV-vis) 系统测定了不同浓度添加剂条件下 4-HT 的饱和溶解度, 利用核磁共振氢谱 (¹H NMR) 分析了添加剂与 4-HT 之间的氢键相互作用机制, 并结合循环伏安测试、旋转圆盘电极测试、电化学阻抗谱及全电池充放电测试, 评估了增溶后电解液的理化性质、电化学可逆性及在实际液流电池中的循环稳定性。结果表明, EU 性能更优, 可将 4-HT 的饱和溶解度提升至 4.9 mol/L。核磁共振结果显示, 添加剂与 4-HT 之间通过氢键形成深共晶溶液, 其中 EU 与 4-HT 的氢键作用更强, 与其更高的增溶效果一致。增溶后电解液的扩散系数略有下降, 但电化学可逆性保持良好, 氧化还原峰电位差维持在 81 mV。组装的全电池在 20 mA/cm² 电流密度下循环 100 圈后, 添加 MU 和 EU 的体系平均库仑效率均达 96.5%, 高于空白组的 96%, 容量保持率分别提升至 76% 和 86%, 远高于空白组的 17%。本研究提出并验证了一种基于尿素类似物的物理增溶策略, 在不破坏 4-HT 电化学性能的前提下显著提升其溶解度与能量密度, 为开发高能量密度水系有机液流电池提供了一条简便有效的技术路径。

关键词: 4-OH-TEMPO; 尿素类似物; 深共晶溶液; 氢键作用; 水系有机液流电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0315

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 08-3009-09

Urea analogues as functional additives for high-capacity 4-OH-TEMPO posolyte for redox flow batteries

FENG Qibing¹, LI Zhejun^{1,2}

(¹School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China; ²Suzhou Institute of Wuhan University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: 4-Hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (4-OH-TEMPO, 4-HT) exhibits favorable redox reversibility as a catholyte material for aqueous organic flow batteries. However, its intrinsic solubility in neutral aqueous solutions is only about 2.1 mol/L, which severely limits the energy density of the battery. To address this issue, this study proposes the use of urea analogues, namely methylurea (MU) and ethylurea (EU), as hydrogen bond donor/

收稿日期: 2026-04-14; 修改稿日期: 2026-06-18。

基金项目: 国家自然科学基金 (22378319), 江苏省自然科学基金 (BK20230269)。

第一作者: 冯啟冰 (2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水系有机液流电池, E-mail: fqbing0513@163.com; 通信作者: 李喆珺, 教授, 研究方向为电化学储能, E-mail: zhejunli@whu.edu.cn。

引用本文: 冯啟冰, 李喆珺. 利用尿素类似物提升 4-OH-TEMPO 正极液容量及其在液流电池中的应用[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 3009-3017.

Citation: FENG Qibing, LI Zhejun. Urea analogues as functional additives for high-capacity 4-OH-TEMPO posolyte for redox flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 3009-3017.

acceptor additives to enhance the apparent solubility of 4-HT in the aqueous phase through intermolecular interactions, achieving physical solubilization without altering its molecular structure. The saturated solubility of 4-HT under different additive concentrations was systematically determined using ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometry. The hydrogen bonding interaction mechanism between the additives and 4-HT was analyzed by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy. Combined with cyclic voltammetry, rotating disk electrode, electrochemical impedance spectroscopy, and single-cell charge-discharge tests, the physicochemical properties, electrochemical reversibility, and cycling stability of the solubilized electrolytes in actual flow batteries were comprehensively evaluated. The results showed that EU exhibited superior performance and could increase the solubility of 4-HT to 4.9 mol/L. NMR results indicated the formation of deep eutectic solution through hydrogen bonding between the additives and 4-HT, with EU showing stronger hydrogen bonding interactions than MU, which is consistent with its better solubilization effect. After solubilization, the diffusion coefficient of the electrolyte decreased slightly, but the electrochemical reversibility remained good, with the redox peak potential difference maintained at 81 mV. In full-cell tests at a current density of 20 mA/cm² over 100 cycles, the average Coulombic efficiencies of the systems with MU and EU both reached 96.5%, higher than the 96% of the blank group, while the capacity retention rates increased to 76% and 86%, respectively, significantly higher than the 17% of the blank group. This study proposes and validates a physical solubilization strategy based on urea analogues, which significantly enhances the solubility and energy density of 4-HT without compromising its electrochemical performance, providing a simple and effective technical pathway for the development of high-energy-density aqueous organic flow batteries.

Keywords: 4-OH-TEMPO; urea analogues; deep eutectic solution; hydrogen bonding; aqueous organic flow battery

全球人口持续增长及生活方式显著变化,推动能源需求不断攀升。化石燃料的过度消耗不仅造成环境问题,也加剧了气候变化风险^[1]。近年来,可再生能源成本持续下降和应用规模不断扩大,为了平衡能源供给与用户需求之间的波动,长时储能系统得到飞速发展^[2]。水系氧化还原液流电池(aqueous redox flow batteries, ARFBs)原理如图1所示,因其具有功率与能量可独立调控、本征安全性高等优势,成为大规模储能的重要技术路径之一^[3-4],其功率范围可覆盖0.02~50 MW,循环寿命达5000~13000次,放电持续时间可在0.01~10 h范围内灵活调节^[5]。近年来,ARFBs因采用结构可调的有机活性物质,展现出成本低、可持续性好等潜力,而受到广泛关注^[6-7]。其中,2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)及其衍生物作为阴极电解液材料已被大量研究^[8]。目前,4-HT作为阴极电解

液在中性ARFB中已展现出良好的电化学性能。然而,其本征溶解度仅约2.1 mol/L,导致电池理论能量密度受限^[9-10]。提高活性物质溶解度是提升ARFBs能量密度的关键途径之一,传统策略比如Xiang等^[11]采用乙腈作为共溶剂,四丁基氯化铵作为乳剂稳定剂,在微乳液中TEMPO取得3.45 mol/L饱和溶解度, Pedraza等^[12]利用TFSI盐改性支撑电解质, Liu等^[13]引进季铵盐化学改性合成的TMAP-TEMPO等方法都提高了TEMPO类似物的饱和溶解度,但这些方法往往合成或操作步骤复杂、成本较高,且可能改变分子的氧化还原电位和动力学性质^[14]。因此,发展操作简便、低成本的物理增溶策略具有重要价值。

尿素类似物是一类含有羰基和氨基的小分子化合物,能够作为氢键供体和受体与多种有机分子形成深共晶溶液^[15-16],从而改变溶质的溶解行为^[17]。

Suzuki 等^[18]的研究表明, 尿素可显著提高硝苯地平(一种难溶药物)在水中的溶解度, 其机理涉及尿素与溶质分子之间的氢键相互作用^[19-20]。类似地, 尿素类似物能通过氢键与 4-HT 的羟基和氮氧自由基部分发生相互作用, 破坏 4-HT 分子间的自聚集, 促进其在水相中的分散和溶解^[17]。该策略无需改变 4-HT 的共价结构, 能保持其原有电化学性质。

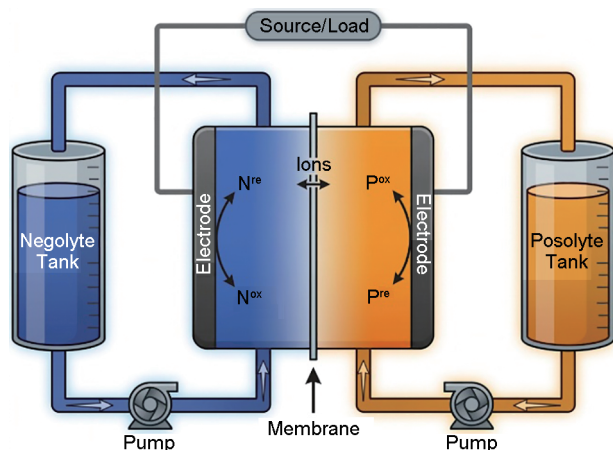


图 1 氧化还原液流电池原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of redox flow battery

本研究首次引入 MU 与 EU 作为电解液添加剂, 旨在调控 4-HT 的溶剂化环境, 从而提高液流电池的能量密度。为系统评估 MU 与 EU 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, 探究 MU 和 EU 对 4-HT 溶剂化结构的影响机制以及对电池性能的综合贡献。研究成果将为开发高能量密度水系有机液流电池提供新的思路, 同时拓展尿素类似物在电化学能源材料领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

本实验所用的化学试剂均为分析纯试剂: 4-HT、乙腈购自武汉市艾朗特生化技术有限公司。尿素类似物 (MU、EU) 购自祥久通 (湖北) 生物科技有限公司。支撑电解质氯化钾、1,3-丙烷磺内酯、4,4'-联吡啶、甲苯、氘代重水 (D_2O)、氘代二甲基亚砜 ($DMSO-d_6$) 购自武汉欣申试化工科技有限公司。所有药品直接使用, 未经特殊处理。实验中所用水均为去离子水。负极活性物质磺酸紫精 (SPr)₂V, 按照图 2 方案合成^[21]: 将丙烷磺内酯 (4.7 g, 38.4 mmol) 溶解于 35 mL 甲苯中并加热

回流。将 4,4'-联吡啶 (3.0 g, 19.2 mmol) 溶解于 25 mL 甲苯中, 并滴加到回流溶液中。在 110℃ 下反应 3 小时后, 将烧瓶冷却至室温。白色沉淀过滤, 用 30 mL 乙腈洗涤, 并在 60℃ 真空干燥 12 小时。

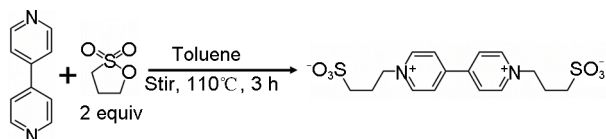


图 2 (SPr)₂V 合成方案

Fig. 2 (SPr)₂V synthesis scheme

主要仪器: 紫外-可见分光光度计 (SEC2020, 用于溶解度测定)、辰华电化学工作站 (CHI760E, 用于循环伏安、旋转圆盘电极测试)、乌氏黏度计 (1834 型, 测定电解液的黏度)、核磁共振波谱仪 (AVANCE NEO 600 MHz, 用于氢键作用表征)、电导率仪 (DDS-307A, 测量其电导率)、蓝电池测试系统 (用于长循环测试)、Biologic 工作站 (VMP3, 用于 EIS、CV 测试) 等。

1.2 溶解度测定方法

将不同种类和浓度的尿素类似物溶解于水溶液中, 向其中加入过量 4-HT, 配制成一系列饱和溶液。在 60℃ 条件下搅拌溶解, 静置 48 h 后用于溶解度测定。采用紫外-可见分光光度法测定 4-HT 的饱和溶液吸光度。首先建立 4-HT 在最大吸收波长 (约 242 nm) 处的浓度-吸光度标准曲线。取上述平衡体系上清液适当稀释后测定吸光度, 根据标准曲线计算饱和溶解度。考察尿素类似物种类、浓度 (0~4 mol/L) 对增溶效果的影响。

1.3 理化性质及作用机制表征

黏度: 在 25℃ 条件下, 使用 1834 型乌氏黏度计测试, 测试前后用乙醇清洗干燥, 测试时确保仪器竖直固定, 单个样品重复测试三次, 结果取平均值。

电导率: 在 25℃ 条件下, 使用 DDS-307A 型电导率仪测试, 测试前后用去离子水清洗探头, 测试过程中探头完全浸入试样但不接触容器, 单个样品重复测试 3 次, 结果取平均值。

¹H NMR: 以 D_2O 为溶剂, 对 4-HT, 4-HT+MU, 4-HT+EU, MU, EU 进行表征。以 $DMSO-d_6$ 为溶剂, 4-HT 用苯肼还原处理, 对 4-HT, 4-HT+MU, 4-HT+EU, MU, EU 进行表征。对比各个位

置氢原子的化学位移变化,判断分子间相互作用^[22]。

1.4 电化学性能测试

综合考虑高浓度添加剂条件下,黏度增加、传质受限,影响全电池倍率性能,1 mol/L MU/EU条件下,4-HT饱和溶解度已经提升至4.1 mol/L (EU)和3.8 mol/L (MU),接近其本征溶解度(约2.1 mol/L)的两倍,在增加电池能量密度的同时,有效降低负面影响,后续电化学测试均选取1 mol/L浓度添加剂。

循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试:使用三电极体系,以玻碳电极为工作电极、铂丝为对电极、饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)为参比电极,在含1 mol/L MU或EU的4-HT溶液(50 mmol/L)中进行CV扫描,电压0~1.2 V,扫描速率20 mV/s,考察氧化还原电位、可逆性的变化。

旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)测试:在50 mV/s扫速,不同转速下记录线性扫描伏安曲线,根据Levich方程计算扩散系数 D ,见式(1)^[23]。

$$i_{\text{lim}} = 0.62nFAcD^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中, i_{lim} 为极限电流密度, A/cm²; n 为电子转移数, 1; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; A 为电极面积, 0.196 cm²; D 为扩散系数, cm²/s; ν 为运动黏度, cm²/s; ω 为电极的转速, rad/s; c 为4-HT浓度, 50 mmol/L。电化学阻抗谱(EIS):室温条件下利用电化学工作站(Biologic VMP3)进行测试。交流信号频率扫描范围设定为1 MHz~100 mHz,施加振幅为10 mV。

1.5 跨膜渗透测试

H型电解池由阴离子交换膜分隔为供给侧与接受侧。供给侧注入含4-HT及支持电解质的溶液,接受侧为空白支持电解质溶液。两侧4-HT存在浓度梯度,4-HT分子在化学势驱动下经膜向接受侧扩散。每隔固定时间从接受侧取样,通过紫外-可见分光光度法测定4-HT浓度,由浓度-时间曲线斜率得到渗透速率。该测试直接反映添加剂对活性物质跨膜迁移的抑制效果。

1.6 液流电池测试

静态液流电池:碳毡电极(面积为2 cm², 500℃处理4 h)、阴极电解液为0.5 mol/L 4-HT+

(1 mol/L MU/EU)+1 mol/L KCl、阳极电解液为1 mol/L (SPr)₂V+1 mol/L KCl、隔膜为Selemion阴离子交换膜(1 mol/L KCl溶液浸泡24 h以上),电解液用氩气除氧60 min处理后的去离子水配制,组装过程在手套箱中完成。静态液流电池测试旨在简化条件下评估增溶体系的本征电化学稳定性和容量保持率,排除泵循环等额外变量的干扰,更直接地反映电解液自身的化学稳定性。

1.7 能量密度计算

理论能量密度(Wh/L)= $n \times C \times V \times F / 3600$,其中 $n=1$ (单电子反应), C 为阴极电解液中活性物质浓度(mol/L), V 为开路电压(1.25 V), $F=96485$ C/mol。空白组 $C=2.1$ mol/L,能量密度=70.35 Wh/L。该计算基于阴极电解液总体积(含添加剂和支持电解质)。

2 结果与讨论

2.1 增溶可行性测试

为探究尿素类似物对4-HT的增溶效果,在25℃条件下,通过紫外分光光度计测量4-HT在水中浓度为1~5 mmol/L范围的吸光度曲线,结果如图3(a)所示,拟合242 nm波长处的吸光度与浓度关系得到图3(b)。分别测试1~4 mol/L的MU、EU中饱和4-HT溶液的吸光度,代入拟合公式计算得到4-HT溶解度与添加剂浓度的关系图,如图3(c)。结果显示,加入尿素类似物后,4-HT的溶解度远大于其在水中的本征溶解度(2.1 mol/L)。相比MU而言,EU对4-HT的增溶效果更强,在1 mol/L浓度的添加剂条件下,EU使其饱和溶解度达到4.1 mol/L大于3.8 mol/L (MU)。

随着尿素类似物浓度增加,4-HT的饱和溶解度增加,MU最高使4-HT增溶至4.7 mol/L,EU最高使4-HT增溶至4.9 mol/L,证实了MU和EU作为增溶剂可以有效提高4-HT在水溶液中的饱和溶解度。图3(c)中曲线在4 mol/L处趋于平缓但未出峰,更高浓度添加剂会导致黏度过高不利于实际应用,4 mol/L为本研究考察上限,对应最大溶解度为MU组4.7 mol/L、EU组4.9 mol/L。不同TEMPO类似物溶解度对比结果如表1所示,与先前报道的增溶体系相比,基于尿素类似物的增溶策略将4-HT在水中的溶解度提升至更高水平。

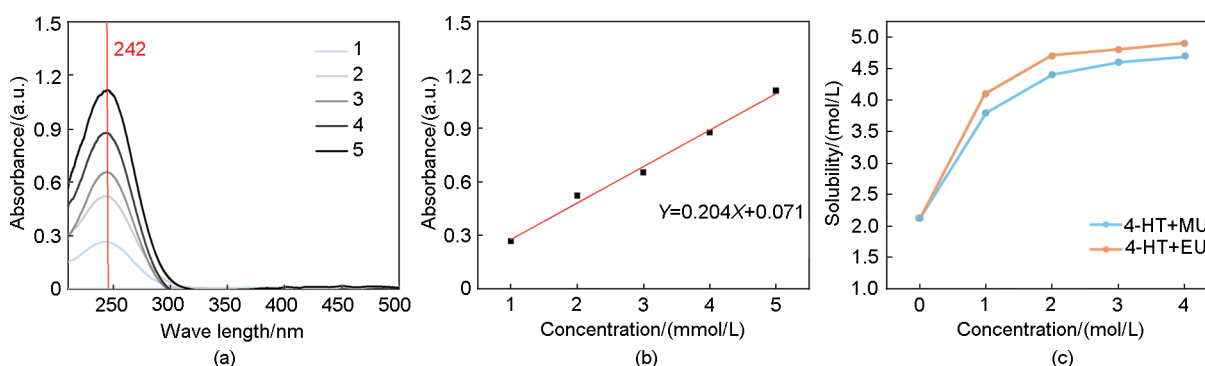


图 3 (a) 1~5 mmol/L 浓度 4-HT 溶液的吸光度图; (b) 4-HT 溶解度与吸光度的拟合图; (c) 4-HT 溶解度与添加剂浓度的关系图

Fig. 3 (a) Absorbance diagram of 4-HT solution at 1—5 mmol/L; (b) Fitting diagram of OH-TEMPO solubility versus absorbance; (c) Graph of 4-HT solubility versus additive concentration

表 1 不同 TEMPO 类似物溶解度对比

Table 1 Comparison of solubility of different TEMPO analogues

活性物质	结构式	溶解度/(mol/L)	参考文献
TEMPTMA		3.2	[24]
4-CO ₂ Na-TEMPO		2.5	[25]
N ₂ -TEMPO		3.0	[26]
4-OH-TEMPO		2.1	[9]
		4.9	This work

2.2 增溶机理研究

图 4(a) 为 4-OH-TEMPO 的结构图, 带有一个羟基和一个不饱和氧原子, 图 4(b)、(c) 分别为 MU 和 EU 的结构图, 均含有与氮原子连接的活泼氢原子与氧原子, 说明 4-HT 与尿素类似物之间具备形成氢键的基础条件。采用核磁共振氢谱验证氢键作用, 以 D₂O 为溶剂时, 图 4(b) 结果显示, 加入 4-HT 后, MU 中的甲基质子 (—CH₃) 峰由 2.68 ppm (1 ppm=10⁻⁶) 向低场移动到 2.74 ppm, EU 甲基

和亚甲基质子峰分别从 1.09 ppm、3.11 ppm 向低场移动至 1.16 ppm 和 3.19 ppm。质子化学位移向低场移动表明其电子云密度降低。为排除氮氧自由基正电荷对电子云密度的影响, 进一步以 DMSO-d₆ 为溶剂并用苯肼还原处理 4-HT, 结果如图 4(e) 所示。溶剂峰在 2.5 ppm, 水峰在 3.3 ppm, 3.9 ppm 和 1.0 ppm 处的峰属于 4-HT。对于 MU, 加入 4-HT 后两个氮原子上的氢峰分别由 5.40 ppm、5.77 ppm 移动至 5.45 ppm 和 5.81 ppm, 甲基质子峰和溶剂峰重合。EU 两个氮原子上的氢峰则分别从 5.34 ppm、5.86 ppm 移动至 5.42 ppm 和 5.94 ppm, 且甲基质子峰在 1.0 ppm 附近, 亚甲基质子峰在 3.0 ppm 附近, 化学位移都出现明显的变化, 再次证实了 4-HT 与尿素类似物之间氢键作用的存在, 去屏蔽作用使质子化学位移向低场移动。对比发现, MU 上的峰位移平均为 0.045 ppm 小于 EU (0.08 ppm), 表明 EU 与 4-HT 之间的氢键作用更强, 这与 EU 具有更优增溶效果的实验结果一致。

2.3 增溶体系的理化性质

通过 RDE 技术测试了 4-HT 空白组及增溶组的极限电流, 结果如图 5(a) 4-HT、(b) 4-HT+MU、(c) 4-HT+EU 所示。加入 1 mol/L MU 或 EU 后, 极限电流较空白组都有所降低。采用 Levich 方程拟合, 结果如图 5(d) 所示, 计算得到 4-HT 原始溶液的扩散系数 D 为 $2.57 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 加入 1 mol/L MU 或 EU 后扩散系数分别降低为 $2.42 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 与 $2.27 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 因为添加剂的加入使得电解液的黏度增大如图 5(e) 所示, 增加了扩散阻力。1 mol/L 添加剂浓度条件下, 4-HT+EU 电解液黏度

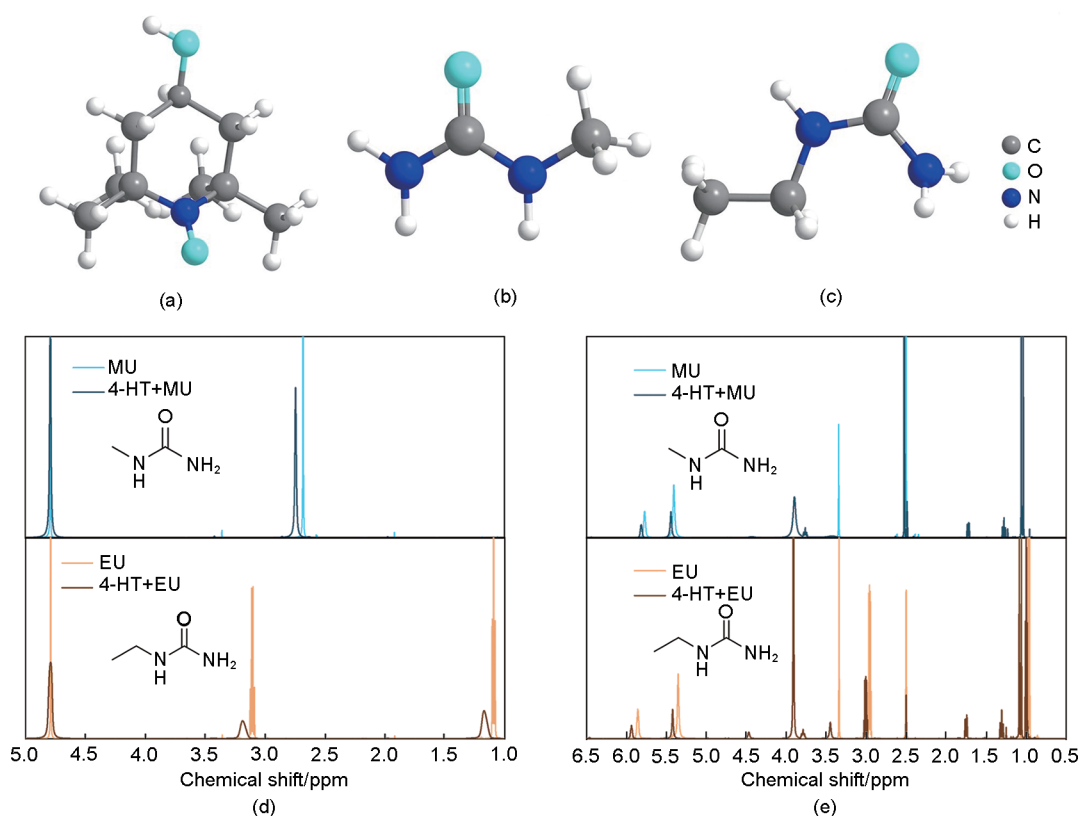


图4 球棍模型: (a) 4-HT; (b) MU; (c) EU; 核磁共振氢谱: (d) 溶剂为 D_2O ; (e) 溶剂为 $DMSO-d^6$
 Fig. 4 Ball and stick model: (a) 4-HT; (b) MU; (c) EU; NMR hydrogen spectroscopy: (d) the solvent is D_2O ; (e) The solvent is $DMSO-d^6$

增加至 $0.98 \text{ mm}^2/\text{s}$, 高于 4-HT+MU ($0.94 \text{ mm}^2/\text{s}$) 和空白组 ($0.89 \text{ mm}^2/\text{s}$)。同时溶液电导率随添加剂浓度变化曲线如图 5(f) 所示, MU 和 EU 的加入使得电解液的电导率下降, 与黏度测试结果一致。黏度增加会导致离子迁移率下降, 从而使电导率降低, 应用时可通过增加支持电解质浓度调控电导率。

2.4 增溶体系的电化学性能

跨膜渗透实验在图 6(a) 所示 H 型电解池中, 以 0.5 mol/L 4-HT (+1 mol/L MU/EU) +1 mol/L KCl 溶液为供给侧, 1 mol/L KCl 为接受侧, Selemion 阴离子交换膜为隔膜测试 4-HT 的跨膜渗透。每隔 10 h 检测一次接受侧 4-HT 浓度, 结果如图 6(b) 所示, 接受侧 4-HT 浓度随时间变化曲线表明尿素类似物的加入有助于抑制 4-HT 的跨膜渗透, 其中 4-HT+EU 渗透速率小于 4-HT+MU, 归因于电解液溶剂化结构发生改变, 分子间相互作用增加了 4-HT 分子跨膜渗透的阻力。

如 CV 曲线图 6(c) 所示, 4-HT 原始电解液氧化

还原反应对应的氧化还原电位分离 (ΔE_p) 和氧化峰电流与还原峰电流之比 ($-i_{pa}/i_{pc}$) 分别为 71 mV 和 0.818。当电解液中引入 1 mol/L MU 后, ΔE_p 上升为 81 mV, $-i_{pa}/i_{pc}$ 变为 0.825, 引入 1 mol/L EU, ΔE_p 上升为 81 mV, $-i_{pa}/i_{pc}$ 变为 0.859。尿素类似物的加入引起电解液黏度增大, 电导率下降, 使得 ΔE_p 增大约 10 mV, 但 $-i_{pa}/i_{pc}$ 也同样增大, 更接近 1, 保持电化学可逆性。以 4-HT (+MU/EU) 为阴极电解液, 与 $(SPR)_2V$ 阳极电解液组装全电池。进一步比较了原始电解液与含 1 mol/L (MU/EU) 电解液的阻抗行为如图 6(d) 所示, MU 和 EU 的加入使得电解液的电阻略有提升, 但始终保持在小于 1.5Ω 范围, 未损害电解液的电化学性能。电池倍率性能测试结果如图 6(e) 所示, 电流密度由 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 增加至 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 过程中, 最大容量逐步衰减, 电流密度由 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 回归至 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 后最大容量有所恢复。在低电流密度下实验组与对照组最大容量接近, 当电流密度增大时, 传质过程受限, 浓差极化导致过电位增大, 实验组最大容量衰减均大于

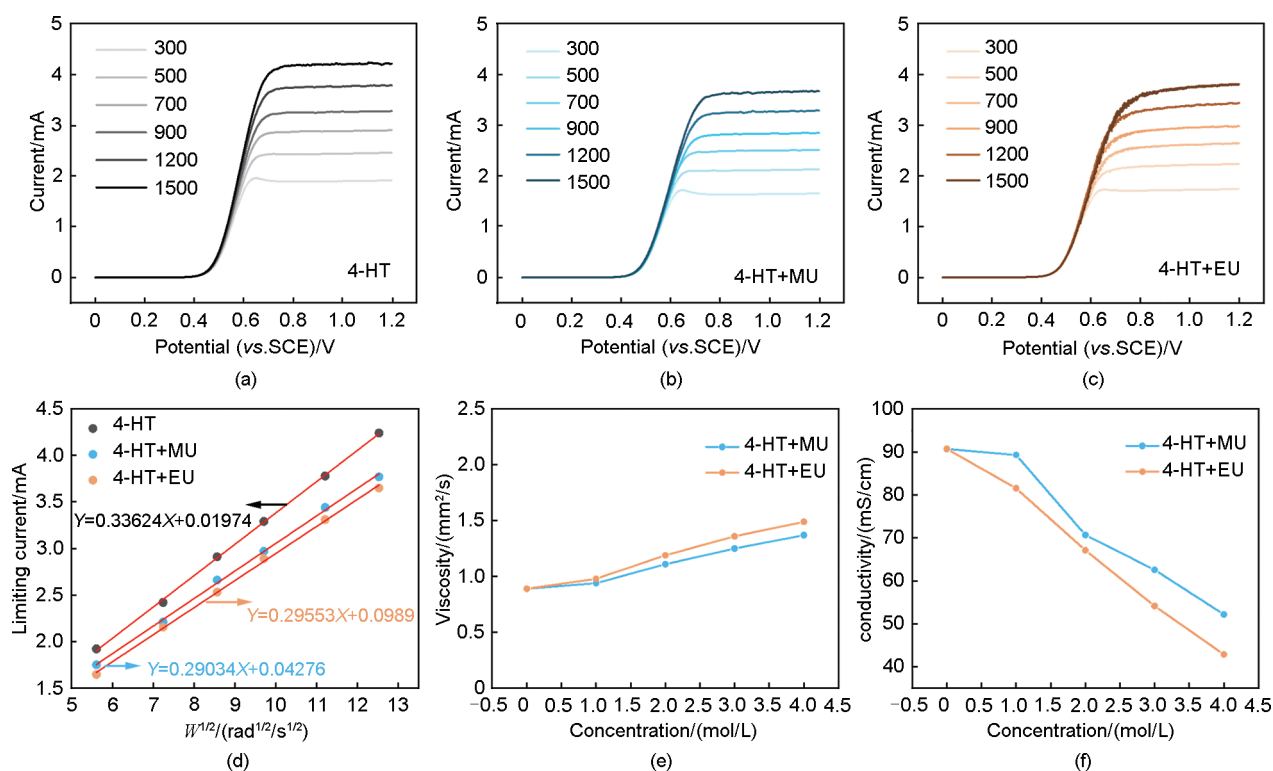


图 5 在 1.0 mol/L KCl 溶液中以 50 mV/s 扫描速率在 300~1500 r/min 之间的不同旋转速率下, 对 50 mmol/L 4-HT 进行 RDE 测试: (a) 4-HT; (b) 4-HT+MU; (c) 4-HT+EU; (d) 极限电流与转速平方根的 Levich 图; (e) 在不同的添加剂浓度下得出的黏度变化图; (f) 在不同的添加剂浓度下得出的电导率图

Fig. 5 RDE test of 50 mmol/L 4-HT at 50 mV/s scan rate in 1.0 mol/L KCl solution at different rotation rates between 300—1500 r/min: (a) 4-HT; (b) 4-HT+MU; (c) 4-HT+EU; (d) Levich diagram of the square root of the limit current and rotational speed; (e) Viscosity change plot at different additive concentrations; (f) Conductivity plots at different additive concentrations

空白组, 其中 4-HT+EU 容量衰减更大, 后续实验选取 20 mA/cm² 电流密度测试。电池开路电压约为 1.25 V, 在 20 mA/cm² 电流密度下进行长循环充放电测试如图 6(f)。原始电解液 100 圈循环库仑效率稳定在 96% 左右, 放电容量保持率为 17%, 加入 1 mol/L MU 后, 库仑效率提升至 96.5%, 100 圈循环后容量保持率达到 76%, 加入 1 mol/L EU 后, 库仑效率稳定在 96.5% 左右, 100 圈循环后容量保持率显著提高到 86%, 表明该增溶体系在实际电池运行中具有良好的稳定性。增溶体系的黏度增加, 扩散系数减小, 分子间作用力限制了活性物质的跨膜迁移, 提高了库仑效率。与未添加尿素类似物的电解液 (4-HT 浓度 2.1 mol/L) 相比, 理论能量密度提升了约 133% (从 70.35 Wh/L 提升至 164.16 Wh/L), 验证了尿素类似物增溶策略的有效性。MU 和 EU 在电化学性能上 (CV、EIS) 未对 4-HT 造成显著差异影响, 主要区别体现在溶解度

和容量保持率 (EU 均优于 MU), 这与 ¹H NMR 证实的氢键强度差异 (EU 平均位移 0.08 ppm, MU 0.045 ppm) 一致, 已有效建立“氢键强度-增溶效果”的构效关系。本策略的核心设计思想是以适度传质牺牲换取能量密度提升 133%, 聚焦中低电流密度的长时储能场景。通过选择 1 mol/L 添加剂浓度作为性能边际收益拐点, 可在能量密度与功率密度间实现有效平衡, 全电池循环稳定性验证了这一策略的实用性。

3 结论与展望

系统考察了尿素类似物 MU 和 EU 作为氢键添加剂对 4-HT 在中性水溶液中溶解度的提升效果, 并深入分析了其对电解液理化性质、电化学行为及液流电池循环稳定性的影响, 主要结论如下:

(1) 显著提升溶解度: MU 和 EU 均可有效提高 4-HT 的表观溶解度, 且 EU 效果更优。在 4 mol/L EU

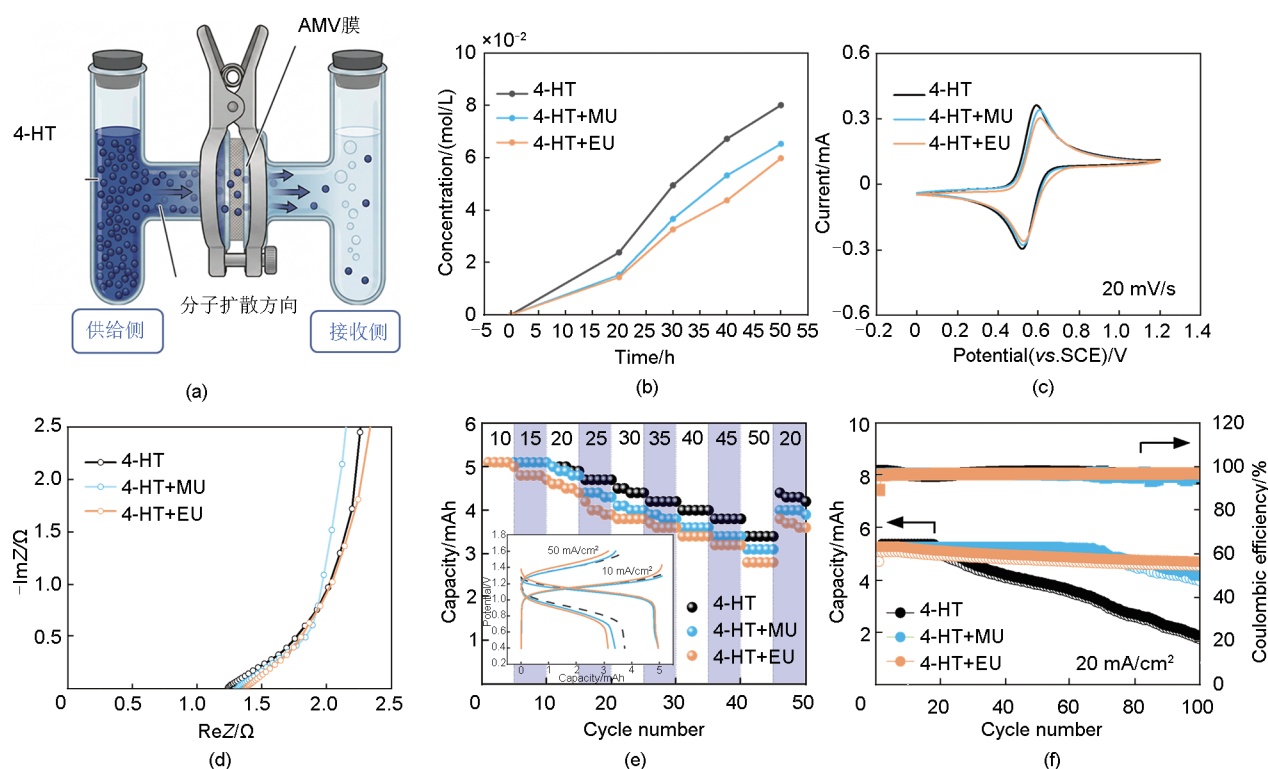


图6 (a) H型电解池原理模型图; (b) 接收侧浓度时间变化图; (c) 20 mV/s扫描速率, 循环伏安曲线对比图; (d) 电化学阻抗图; (e) 10–50 mA/cm²电流密度倍率测试; (f) 20 mA/cm²电流密度长循环测试

Fig. 6 (a) Schematic model diagram of H-type electrolyzer cell; (b) Temporal change map of concentration on the receiving side; (c) 20 mV/s scan rate, cyclic voltammetry curve comparison; (d) Electrochemical impedance diagram; (e) 10–50 mA/cm² current density multiplier test; (f) 20 mA/cm² current density long cycle test

存在下, 4-HT的饱和溶解度由本征的2.1 mol/L提升至4.9 mol/L。

(2) 氢键络合是增溶核心机制: ¹H NMR谱图证实添加剂与4-HT之间形成了氢键。EU质子平均位移(0.08 ppm)大于MU(0.045 ppm), 与4-HT的氢键作用更强。

(3) 电化学可逆性保持良好, 循环稳定性大幅增强: CV测试显示, 增溶后电化学可逆性未受明显损害。全电池测试中, 添加MU或EU的体系在20 mA/cm²电流密度下循环100圈后, 平均库仑效率均达96.5%(空白组96%), 容量保持率分别提升至76%和86%, 远高于空白组的17%。

基于尿素类似物的物理增溶策略, 为提升TEMPO类阴极电解液的能量密度提供了一条简便有效的物理改性途径, 有望推动高能量密度水系有机液流电池的发展。未来可从以下方向拓展研究: ①添加剂分子结构优化, 进一步增强与4-HT的氢键结合能力; ②协同增溶体系构建: 探索尿素类似物与其他增溶剂(如环糊精、离子液体)的复配效

应, 实现对4-HT溶解度的协同提升。

参考文献

- [1] 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.
- [2] IBRAHIM A B M, UDDIN W, AFTAB A, et al. Historical evolution and emerging trends of organometallic compounds in energy storage systems[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2026, 1048: 124052. DOI:10.1016/j.jorganchem.2026.124052.
- [3] AFZAL, LIYANAARACHCHI H, COLLIS G E, et al. Quinones: Understanding their electrochemistry, chemistry and degradation pathways to tap their full potential in aqueous redox flow batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(46): 39557-39585. DOI:10.1039/d5ta03034j.
- [4] KHAJURIA G, NAZIR R, ABASZADE R G O, et al. Photovoltaic - electrochemical coupled architectures for next-generation solar batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 154: 121193. DOI: 10.1016/j.est.2026.121193.
- [5] LI Z J, LU Y C. Material design of aqueous redox flow batteries: Fundamental challenges and mitigation strategies[J]. Advanced Materials, 2020, 32(47): 2002132. DOI: 10.1002/adma.202002132.

- [6] WANG P. Molecular design and redox chemistries for aqueous organic redox flow batteries (AORFBs)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(51): e202515639. DOI: 10.1002/anie.202515639.
- [7] NOUR M M, TONY M A, NABWEY H A. Eco-smart ionic liquids in the 21st century: A comprehensive review on molecular innovation for sustainable environmental solutions[J]. *Journal of Engineering*, 2026, 2026(1): 2544381. DOI:10.1155/je/2544381.
- [8] PERTICARARI S, GRANGE E, DOIZY T, et al. Full organic aqueous battery based on TEMPO small molecule with millimeter-thick electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(6): 1869-1880. DOI:10.1021/acs.chemmater.8b03282.
- [9] LIU T B, WEI X L, NIE Z M, et al. A total organic aqueous redox flow battery employing a low cost and sustainable methyl viologen anolyte and 4-HO-TEMPO catholyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(3): 1501449. DOI: 10.1002/aenm.201501449.
- [10] HOLUBOWITCH N E, JABBAR A. Spectroelectrochemistry of next-generation redox flow battery electrolytes: A survey of active species from four representative classes[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 182: 107920. DOI:10.1016/j.microc.2022.107920.
- [11] XIANG Z P, YANG C Y, LI W J, et al. TEMPO microemulsion enabling extremely high capacity catholyte in aqueous organic redox flow batteries[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 304: 121093. DOI:10.1016/j.ces.2024.121093.
- [12] PEDRAZA E, DE LA CRUZ C, MAVRANDONAKIS A, et al. Unprecedented aqueous solubility of TEMPO and its application as high capacity catholyte for aqueous organic redox flow batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(39): 2301929. DOI:10.1002/aenm.202301929.
- [13] LIU Y H, GOULET M A, TONG L C, et al. A long-lifetime all-organic aqueous flow battery utilizing TMAP-TEMPO radical[J]. *Chem*, 2019, 5(7): 1861-1870. DOI: 10.1016/j.chempr. 2019.04.021.
- [14] YAO Y, RUI X H, et al. Roadmap for next-generation electrochemical energy storage technologies: Secondary batteries and supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(34): 30568-30687. DOI:10.1021/acsnano.4c10091.
- [15] YAN L, CHEN J, YANG C, et al. Achieving high energy efficiency: Recent advances in Zn-air-based hybrid battery systems[J]. *Small Science*, 2024, 4(1): 2300094. DOI: 10.1002/smss. 202300094.
- [16] LUO Y M, ZHOU H Y, TONG Y. Advances in nanostructured catalysts for urea-assisted water splitting and Zn-urea batteries [J]. *ChemSusChem*, 2026, 19(3): e202502504. DOI: 10.1002/cssc.202502504.
- [17] AJAYI S, ASAKEREH I, REZASOLTANI H, et al. Does urea preferentially interact with amide moieties or nonpolar sidechains? a question answered through a judicious selection of model systems[J]. *ChemPhysChem*, 2023, 24(7): e202200731. DOI:10.1002/cphc.202200731.
- [18] SUZUKI H, SUNADA H. Mechanistic studies on hydrotropic solubilization of nifedipine in nicotinamide solution[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1998, 46(1): 125-130. DOI:10.1248/cpb.46.125.
- [19] CUI Y. Hydrotropic solubilization by urea derivatives: A molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Pharmaceutics*, 2013, 2013(1): 791370. DOI:10.1155/2013/791370.
- [20] HAMACHER T, PLATTEN F. Tailored solution environment for protein crystallization: Tuning solubility, nucleation, and growth by urea and salt[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2025, 27(31): 16558-16572. DOI:10.1039/d5cp01614b.
- [21] DEBRULER C, HU B, MOSS J, et al. A sulfonate-functionalized viologen enabling neutral cation exchange, aqueous organic redox flow batteries toward renewable energy storage[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(3): 663-668.
- [22] SEO N U, KIM K, YEO J, et al. Covalent conjugation of a 'hydroxide-philic' functional group achieving 'hydroxide-phobic' TEMPO with superior stability in all-organic aqueous redox flow batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(35): 18953-18963. DOI:10.1039/d3ta03420h.
- [23] HU B, LUO J, HU M W, et al. A pH-neutral, metal-free aqueous organic redox flow battery employing an ammonium anthraquinone anolyte[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(46): 16629-16636. DOI: 10.1002/anie. 201907934.
- [24] LUO J, HU B, DEBRULER C, et al. Inside back cover: A π -conjugation extended viologen as a two-electron storage anolyte for total organic aqueous redox flow batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(1): 359. DOI: 10.1002/anie.201712625.
- [25] LIU B, TANG C W, JIANG H R, et al. Carboxyl-functionalized TEMPO catholyte enabling high-cycling-stability and high-energy-density aqueous organic redox flow batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(18): 6258-6265.
- [26] HU B, HU M W, LUO J, et al. A stable, low permeable TEMPO catholyte for aqueous total organic redox flow batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(8): 2102577. DOI:10.1002/aenm.202102577.