doi：10.3969/j.issn.1001-3849.2019.01.004

全钒液流电池中石墨毡电极的改性研究

曾 艳，吕早生，刘俞辰，周 颖，梁 峰
（武汉科技大学 化学与化工学院，湖北 武汉 430081）

摘要： 全钒液流电池是目前技术上最成熟，应用最广泛的电化学储能电池。为了加快其产业化进程，本文对电池的关键材料-电极作了简短的研究。简述了液流电池对电极材料的要求，介绍了电极材料的分类，并对各种电极材料的优缺点作出了比较，分析了各种电极材料的应用前景，重点介绍了石墨毡电极材料的改性方法，并对石墨毡电极材料的发展趋势进行了展望。

关键词： 全钒液流电池；石墨毡电极；电化学活性
中图分类号： TM912　　**文献标识码：** A

Recent Progress on Graphite Felt as Electrode Materials in Vanadium Redox Flow Battery

ZENG Yan, LV Zaosheng, LIU Yuchen, ZHOU Ying, LIANG Feng
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: All-vanadium redox flow battery (VFB) is one of the most mature and widely used electrochemical energy storage batteries at present. In order to speed up the industrialization progress, the key material electrode of battery was briefly studied in this paper. The requirements of the electrode materials for the liquid flow battery were briefly described, the classification of the electrode materials was reviewed, the advantages and disadvantages of various electrode materials were compared, the application prospects of the various electrode materials were analyzed, the modification methods of the graphite felt electrode materials were mainly introduced, and the development trend of the graphite felt electrode materials was prospected.

Keywords: all-vanadium flow battery; graphite felt electrode; electrochemical activity

全钒液流电池（All-Vanadium Flow Battery，VFB），简称钒电池，是由澳大利亚新南威尔士大学的 M Skyllas-Kazacos 教授团队于 1985 年提出的概念[1-2]。与传统的储能电池相比，钒电池的优势明显。钒电池通过多个单电池以压滤机的形式叠加形成电堆，易于储能系统的集成和规模化；电池的容量和效率相互独立，可以根据需要灵活调节；电解液中的活性物质均以不同价态的钒离子形式存在，容易再生利用；在电池充放电时不会发生相变，可以深度放电而不会伤害电池本身；另外，钒

收稿日期： 2018-06-27　　**修回日期：** 2018-07-26
基金项目： 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队项目(T201702)；中科院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室开放课题(SKLEAC201609)；煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室(武汉科技大学)开放课题(WKDM2015010)

电池还具有响应速度快、自放电低、使用期限长、安全性能高和环境友好等优点[3-4]。

但在钒电池的技术开发和工程应用中，仍然存在一些缺陷限制其发展，比如能量密度低、成本高等问题，因此需要对钒电池的关键材料进行深入研究，加快其产业化进程。电极是钒电池的关键部件[5]，电能与化学能的转化是不同价态的钒离子在电极表面发生电化学反应形成。电极材料的性能好坏对电池的性能有着重大的影响。电极的电导率影响着电池的欧姆电阻，钒离子的传输速率受到电极对电解液的浸润性的影响，而电化学本征反应速率又受制于电极活性，因此电极材料限制着电池的电流密度和能量效率。此外，电极的化学稳定性和机械稳定性也制约着电池性能的衰减和电池寿命。

一种理想的钒电池电极材料需具备以下几个性能[6]：(1)比表面积大，电导率高，能较好地降低电池的电化学极化过电位和欧姆阻抗；(2)具有稳定的三维网状结构，较强的电解液浸润性，便于钒离子的传递；(3)具有足够的机械强度和韧性，以及对电解液有良好的耐腐蚀性；(4)成本低廉，对环境友好，使用寿命长。

1 钒电池电极材料的分类

1.1 金属类材料

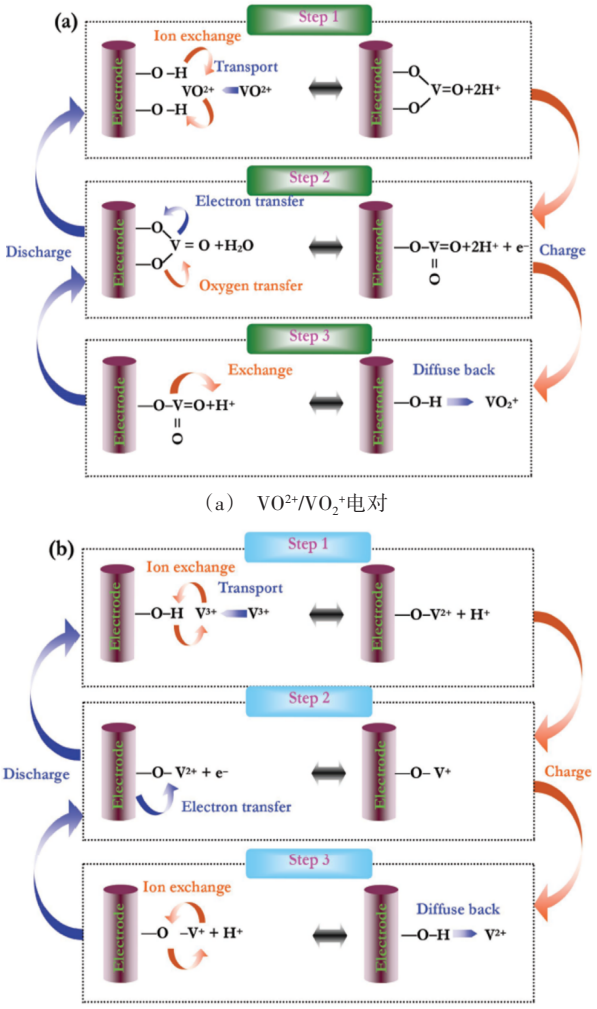
金属类电极材料主要包括铅、金、钛、钛基铂和钛基氧化铱等材料。早期的研究中，金属电极因为导电性好和稳定性高等优点而受到广泛关注[7]。

但是铅、钛等金属电极，在电池运行过程中极易形成氧化物的钝化膜，导致电极表面电阻增大，而金电极的电化学可逆性差。铱和铂电极虽然电化学性质相对稳定，但价格昂贵。Rychcik 和 Skyllas-Kazacos[8]研究了 IrO_2 涂覆的尺寸稳定的阳极材料，尽管该电极对 VO_2^+/VO^{2+} 电对表现出良好的催化活性，但是却不适宜 V^{2+}/V^{3+} 反应。由于金属电极普遍存在可逆性差，在电化学反应中易形成钝化膜，以及成本高等问题，因此不合适钒电池的大规模使用。

1.2 碳素类材料

碳材料因为其来源丰富、价格低廉、导电性好、耐腐蚀和电位窗口宽等优点而被广泛应用于钒电池电极材料。常用的碳素类电极主要分为碳纸、碳布、碳毡、石墨毡等碳纤维电极和石墨、活性炭、石墨烯、氧化石墨烯等碳基材料电极。

但在液流电池中应用最为广泛的碳材料电极是以碳毡和石墨毡为主的碳纤维材料电极。其中碳毡材料电极根据含碳原纤维种类的不同，又可分为聚丙烯腈基(PAN)碳毡、沥青基碳毡和黏胶基碳毡，其中聚丙烯腈基碳毡导电性好，电化学性能优于其他两种毡。而石墨毡因其较高的石墨化程度，具有电导率高和电化学稳定性高的优点，因此一般选用聚丙烯腈基碳毡和石墨毡作为钒电池电极材料。石墨毡电极对电解液中钒离子反应的作用机理如图1所示[9]。但石墨毡较差的亲水性和电化学活性制约其进一步发展，必须经过有效地改性处理，才能达到钒电池电极材料的要求[10]。



(a) VO^{2+}/VO_2^+电对

(b) V^{3+}/V^{2+}电对

图1 石墨毡电极对钒离子氧化还原反应的催化机理

2　钒电池电极材料的改性

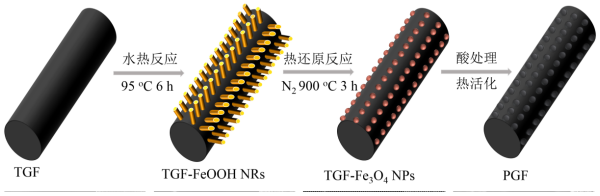
为了提高钒电池电极材料的电化学活性和电解液浸润性,通常对电极材料进行改性修饰来影响活性物质在电极表面的传输速率和加强氧化还原反应的发生程度。常见的改性方法主要分为材料本征处理、金属和金属氧化物修饰、碳纳米材料修饰和杂原子掺杂等[11]。本文选取石墨毡电极材料为代表,考察了石墨毡在不同条件下的改性结果,比较了改性手段对石墨毡电极电化学性质造成的影响,为制备高活性,高稳定性,产业化的石墨毡电极打下基础。

2.1　材料本征处理

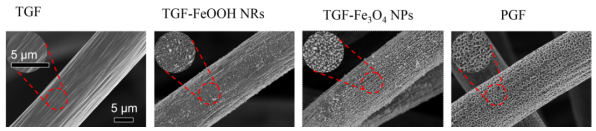
电极材料的本征处理主要是通过热处理、酸处理、电氧化和表面造孔等方法在石墨毡纤维表面引入含氧官能团。本征处理法多见于早期文献报道,该类方法简单,操作方便,通过石墨毡表面含氧官能团的增加,改善材料的电解液浸润性,增加钒离子氧化还原反应的活性位点。

1992 年,Sun 等[12]首次将石墨毡在空气中加热,考察时间和温度对其的影响。结果表明:电池内阻置于 400 ℃下处理 30 h 达到最小值,由于羟基和羧基的官能团数量增多,电池的能量效率(EE)从 78% 提升到 88%。随后 Sun 等[13]进一步研究了酸处理对石墨毡性能的影响。将石墨毡放入浓硫酸中煮沸 5 h,组装的电池面电阻减小到 2.5 Ω·cm^2,能量效率达到 91%。此外,Li[14]等考察了同时采用酸和热处理石墨毡对电池性能的影响,先将石墨毡在浓硫酸中处理 5 h,随后在 450 ℃下加热 2 h,结果表明,该方法增加了石墨毡表面 C=O 官能团的数量,使得电极活性增强。

Zhang 等[15]将石墨毡电极在 1 mol/L H_2SO_4溶液中进行电化学氧化,通过对石墨毡表面刻蚀来增加有效面积,同时含氧官能团的增加也为电化学反应提供了足够的活性位点。在电流密度为 80 mA·cm^{-2} 时,电池的能量效率达到了 75.6%,比相同条件下的电池的 EE 高 5%。Xi 等[16]通过在石墨毡电极表面引入铁氧化物再用酸除去的方法对纤维进行造孔,制备出多孔的石墨毡电极(PGF),见图 2。制备的 PGF 比表面积大幅度增加,为不同价态钒离子的反应提供了更多的活性位点。因此用 PGF 电极组装的电池在高电流密度 300 mA·cm^{-2} 下表现出优异的倍率性能。另外在 150 mA·cm^{-2}的电流密度下 PGF 电极在 3000 圈充放电循环中表现出高稳定性,并且在−20 ~ 60 ℃的温度范围内具有较高的能量效率和电化学稳定性。



(a)　PGF 的制备流程图



(b)　不同条件下 GF 的 SEM 图

图 2　Xi 等制备出的多孔的石墨毡电极(PGF)

对石墨毡的本征改性除了以上几种常见方法外,还有下述的一些新型的改性方法出现,为后续研究拓展思路。

Wu 等[17]采用微波辐射法对石墨毡进行处理,石墨毡在 400 ℃微波下辐射 15 min 后,具有优异的催化性能,电流效率与电压效率远高于传统热处理的石墨毡。主要原因是辐射使得石墨毡表面变得粗糙,而且表面 O—H 等亲水基团增加,加快了电极反应速度。另外,微波处理还可以实现对石墨毡的批量处理。

陈建彰等[18]用常压等离子体射流(APPJs)来处理,改性后的石墨毡亲水性得到增强,有效地扩大与电解液的接触面。除此外,氮原子和含氧官能团的引入也使得石墨毡的电化学活性得到增强。

传统的本征处理法,设备简单,操作方便,虽然在一定程度上改善了材料的浸润性,但对电池的性能提升有限,近些年来已经很少被提及。

2.2　金属及金属氧化物修饰

电极材料的金属及金属氧化物修饰主要是通过化学手段将金属颗粒或金属离子,金属氧化物修饰在石墨毡材料表面。一方面金属或金属氧化物作为催化剂,能促进钒离子的氧化还原反应;另一方面由于负载了金属或金属氧化物,可有效地提高

石墨毡的电导率，加快电极反应速率。

早在1991年，Skyllas-Kazacos等[19]用离子交换的方法在石墨毡上引入金属离子Pt^{4+}、Pd^{2+}、Au^{4+}、Mn^{2+}、Te^{4+}、In^{3+}和Ir^{3+}等。其中Ir^{3+}修饰的电极电化学性能最佳，Mn^{2+}、Te^{4+}、In^{3+}修饰的电极电化学活性有所提升，但Pt^{4+}、Pd^{2+}、Au^{4+}修饰的电极易于析氢并且价格昂贵，不适合用于钒电池系统中。

近年来，已经有大量文献报道关于金属及金属氧化物修饰的石墨毡电极，比如Bi、PbO_2、Nb_2O_5、WO_3和ZrO_2等[20-24]。

Li等[20]利用同步电沉积法将Bi纳米颗粒沉积到石墨毡的表面，当电流密度为150 mA·cm^{-2}时，与原始的石墨毡相比，能量效率提高了11%。其原因在于Bi的修饰，使得过电势明显降低，有效地提高了电池性能。

Xi等[25]通过一步水热反应法将Bi负载在石墨毡电极上，由于金属铋能增大析氢过电位，抑制电解液里的钒离子产生的析氢副反应，从而促进二、三价钒离子在负极上发生的氧化还原反应。因此将Bi掺杂热活化石墨毡（Bi/TGF）作为电池负极，该电池在倍率性能测试中表现出远高于热活化石墨毡（TGF）的能量效率和放电容量，在150 mA·cm^{-2}的电流密度下，Bi/TGF达到78.9%的能量效率。并且在高电流密度下进行600圈充放电循环测试中保持长期稳定性。

因为钒离子溶解于较高浓度的硫酸中，且处于流动状态，所以需要电极能够抗腐蚀且具有一定的机械稳定性。相比于金属，过渡金属氧化物更耐酸，选择适当的方法将其沉积在石墨毡表面，有望在改善性能的同时，增强材料的稳定性。

Li等[22]利用水热法制备表面沉积Nb_2O_5以及钨掺杂的Nb_2O_5的石墨毡，具有较高的催化性能。与仅沉积Nb_2O_5纳米棒对比，W掺杂的Nb_2O_5纳米棒微观尺寸更小，在石墨纤维表面有较好的分散效果，在150 mA·cm^{-2}的电流密度下，也可以获得高出10.7%的能量效率。

李晨飞等[26]采用$Ga(NO_3)_3$热分解法将纳米Ga_2O_3均匀地修饰在石墨毡表面，修饰后的电池正负极的反应活性较未处理前分别提高13%和18%，同时也导致液流电池的容量更大，电流效率和能量效率更高。

金属及金属氧化物修饰的方法，从早期贵金属（Pt，Au等）到价格相对低廉的Bi；从金属离子，到金属纳米颗粒，再到金属氧化物；从单一的金属掺杂到不同金属及氧化物协同作用，这类方法的出现，使得电池的能量效率明显提高。但由于金属或金属氧化物的引入，提高了电池的组装成本，也存在污染电解液的风险。如何降低金属成本，抑制析氢反应，增强金属催化剂在酸性环境中的稳定性，是这类方法今后研究的重点。

2.3 碳纳米材料修饰

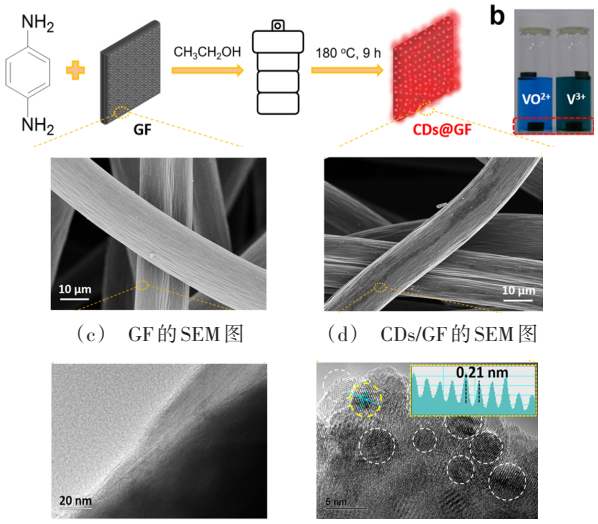
碳纳米材料由于成本低、导电性好等优点也被用于石墨毡电极的改性中。近来有文献报道，将碳纳米纤维、碳纳米管、碳纳米球、碳点和还原氧化石墨烯修饰在石墨毡[27-32]上，增加了材料的导电性和比表面积，为反应提供更多的活性位点，使得电极的电化学活性增强。相对于金属和金属氧化物的修饰，碳材料廉价易得，而且比表面积更大，活性位点更多。

Li等[28]将石墨毡浸泡在分散着碳纳米管的二甲基甲醰胺中，取出烘干得到附载碳纳米管的石墨毡。修饰后的石墨毡表现出优异的催化活性，显著提高了电池性能。其主要原因是修饰后的电极比表面积有明显的增大，含氧官能团的数量也因此增多。然而，这种物理吸附并不能使碳纳米管稳定地存在于电极表面。所以Minjoon Park等[29]在700 ℃下通过高温热解的方法，得到了稳定存在的碳纳米纤维/碳纳米管的石墨毡复合电极，通过性能比对，该电极在电流密度为40 mA·cm^{-2}和100 mA·cm^{-2}下放电容量和能量效率分别提高了64%和25%。

Xi等[31]通过一步溶剂水热法制备了碳点修饰的石墨毡电极（CDs/GF），并对其进行了电化学测试和电池测试，制备流程和表征结果见图3。该方法简化了碳材料修饰电极的制备过程。结果表明，碳点（CDs）的引入增加了电极的浸润性和电化学活性，电池的倍率性能也得到了极大地提升，电流密度达到350 mA·cm^{-2}时，仍能保持50%的能量效率和300 mW·cm^{-2}的功率密度。

虽然碳纳米材料廉价易得，但是电极制备过程繁琐，修饰在电极表面的碳纳米材料在电解液的流

动下也容易被冲刷掉,从而影响电极的活性和使用寿命。后期的研究重点应放在完善和简化碳纳米材料修饰电极的制备工艺和保持电极材料的稳定性方面。



(c)　GF 的 SEM 图　　(d)　CDs/GF 的 SEM 图

(e)　GF 的 TEM 图　　(f)　CDs/GF 的 TEM 图

图 3　Xi 等采用一步溶剂水热法制备的碳点修饰的石墨毡电极(CDs/GF)

2.4　杂原子掺杂

杂原子掺杂是指将氮、磷等原子掺入到石墨毡电极中[30,33-36]。相对于其他三种改性方法,杂原子掺杂更为有效地增强了电极的活性。其原因在于,掺入电负性较强的杂原子后,不仅增强了材料的吸附性能和电子传递能力;而且有效地降低电荷转移电阻,使得电催化活性得到提高。以氮原子为例,石墨毡电极中部分碳原子被氮原子所取代,增加了电极表面的缺陷和空位,引入了 C—N 极性键,从而提高电极的导电性和亲水性。氮原子带负电荷,也会吸引带正电荷的钒离子向电极表面迁移从而加快钒离子在电极表面的流动性。

Wu 等[30]利用多巴胺自聚合的方法制备了氮掺杂的碳纳米球修饰的石墨毡电极,氮掺杂的碳纳米材料的引入使得电极的亲水性明显改善。电池的倍率性能也得到了极大地提升,在电流密度为 300 mA·cm^{-2}时,能量效率仍保持在 53%。He 等[34]在 NH_3 氛围中 900 ℃热处理石墨毡,改性后的电极浸润性和电池性能均有一定的提高,循环稳定性也明显增强。Lee 等[35]将一层薄薄的多巴胺沉积在石墨毡表面来进行氮掺杂,发现其放电容量在原来的基础上提高了 236%。

目前来说,该类方法主要集中在掺氮方面,掺入其他电负性元素的文献报道较少。提高石墨化的 N 掺杂的比例和寻找其他杂原子掺入方法,仍是这类方法发展的重点。

除以上四种改性方法外,针对石墨毡电极还有其他的改性方式。邓奇等[37]通过电聚合和高温碳化的方法在石墨毡电极碳纤维表面修饰聚对氨基苯磺酸,修饰后的电极不仅对 V^{3+}/V^{2+} 与 VO_2^+/VO^{2+} 电对具有很好的电催化活性,而且有效地抑制了负极析氢,该电池在电流密度为 180 mA·cm^{-2}情况下,能量效率为 70%,明显改善电池的电化学性能。

2.5　钒电池电极材料改性方法对比总结

本征处理和碳纳米材料修饰两种改性的方法都可以有效地改善石墨毡电极的亲水性,含氧官能团的增加和电极有效面积的增大,能降低电池的内阻,减小极化从而提升电池的能量效率。而金属和金属氧化物修饰与杂原子掺杂的处理方法对电极反应具有更显著的电催化作用,使得电池反应阻力减小,可逆性得到明显提高。这两类方法改性后的部分电极对 V^{3+}/V^{2+} 和 VO_2^+/VO^{2+} 电对均存在优异的催化性能,组装的电池能在高电流密度下的充放电中,体现出良好的倍率性能。金属和碳纳米材料的修饰,还可以有效地提高反应的可逆性,但制备过程繁琐,成本较高,而且易从石墨毡表面脱落,使用寿命较短,甚至存在污染电解液的可能。杂原子的掺杂,对石墨毡内部结构进行改性,避免了表面修饰的催化剂被电解液破坏,性能更加稳定。

表 1 总结了 2015 年至今,部分石墨毡电极活化改性后电池性能参数。从表中可以看出四种改性方法中,材料的本征处理法已逐渐退出历史舞台。研究者将重心放在其他三种改性方法上,而两种改性方法的协同作用开始占据主导地位,但受制于制备条件的苛刻,目前尚未有改性后的石墨毡电极应用于商业液流电池的报道。研究者希望石墨毡电极的改性方法能在简便的步骤中完成,降低附加成本,以及易于产业化。

表1 全钒液流电池中改性后石墨毡电极的电池性能参数

改性方法	修饰后电极	电压效率/%	能量效率和电流条件/($mA \cdot cm^{-2}$)	参考文献
材料本征处理	多孔石墨毡	66.2	63.3 %(250)	[16]
金属及金属氧化物修饰	Nb掺杂WO_3纳米线修饰石墨毡	69.1	65.8 %(160)	[23]
金属及金属氧化物修饰	ZrO_2掺杂热活化石墨毡	71.9	67.4 %(200)	[24]
金属及金属氧化物修饰	Bi掺杂热活化石墨毡	—	58.7 %(400)	[25]
杂原子掺杂/碳纳米材料修饰	N掺杂碳纳米球热活化石墨毡	—	53.0 %(300)	[30]
碳纳米材料修饰	碳点修饰热活化石墨毡	—	50.0 %(350)	[31]
碳纳米材料修饰	还原石墨烯氧化物修饰热活化石墨毡	74.5	72.0 %(200)	[32]
杂原子掺杂/金属修饰	氮掺杂薄聚吡咯层掺Co修饰石墨毡	76.2	74.2 %(150)	[33]
杂原子掺杂	氮掺杂热活化石墨毡	—	86.5 %(从20到70的平均值)	[34]
杂原子掺杂	磷氟共掺杂石墨毡	56.1	54.9 %(250)	[36]
其他方法	聚对氨基苯磺酸修饰石墨毡	—	70.0 %(180)	[37]

3 展 望

为了加速钒电池产业化进程,就必须提高能量密度和降低成本。增强电极材料的活性和电子运输能力,可显著地提高能量比,而电极的稳定性也能有效地延长电池寿命。国家能源局于2017年1月印发《能源技术创新"十三五"规划》,提出建立百兆瓦以上级全国产化材料钒电池储能装置示范应用工程。这就对钒电池的电极性能提出了更高的要求。对石墨毡电极材料的研究应着重基础性能的深入探讨,找出改性前后石墨毡电极材料性能的变化规律,以及如何维持修饰基团在石墨毡电极上的稳定性,从而在根本上解决石墨毡电极材料的改性问题。

参考文献

[1] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, et al. New all-vanadium redox flow cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1986, 133(5): 1057-1058.

[2] Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. Efficient vanadium redox flow cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1987, 134(12): 2950-2953.

[3] Mike L P. Expanding the chemical space for redox flow batteries[J]. Science, 2015, 349(6255): 1452.

[4] Guarnieri M, Mattavelli P, Petrone G, et al. Potentials and challenges of an emerging storage technology[J]. IEEE Industrial Electronics Magazine, 2016, 10(4): 20-31.

[5] Ding C, Zhang H, Li X, et al. Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(8): 1281-1294.

[6] 王刚, 陈金伟, 朱世富, 等. 全钒氧化还原液流电池碳素类电极的活化[J]. 化学进展, 2015, 27(10): 1343-1355.

[7] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M. Evaluation of electrode materials for all-vanadium redox flow cell[J]. Journal of Power Sources, 1987, 19(1): 45-54.

[8] Kim K J, Park M S, Kim Y J, et al. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(33): 16913-16933.

[9] Ulaganathan M, Aravindan V, Yan Q, et al. Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries[J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 3(1).

[10] 张文泽, 王玉娥, 吴贤文, 等. 全钒液流电池电极材料的研究进展[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2016, 37(4): 61-66.

[11] Park M, Ryu J, Cho J. Nanostructured electrocatalysts for all-vanadium redox flow batteries[J]. Chemistry An Asian Journal, 2015, 10(10): 2096-2110.

[12] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application - I. Thermal treatment[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(7): 1253-1260.

[13] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application - II. Acid treatments[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(13): 2459-2465.

[14] Li X, Huang K, Liu S, et al. Electrochemical behavior of diverse vanadiu ions at modified graphite felt elelctrode

in sulphuric solution[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(1): 51-56.

[15] Zhang W, Xi J, Li Z, et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO^{2+}/VO_2^+ redox couple application [J]. Electrochimica Acta, 2013, 89 (1): 429-435.

[16] Liu Y, ShenY, Yu L, et al. Holey-engineered electrodes for advanced vanadium flow batteries [J]. Nano Energy, 2018, 43: 55-62.

[17] Wu X, Xu H, Xu P, et al. Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all vanadium redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2014, 263(4): 104-109.

[18] Chen J, Liao W, Hsieh W, et al. All-Vanadium redox flow batteries with graphite felt electrode streated by atmospheric pressure plasma jets [J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 894-898.

[19] Sun B, Skyllas-Kazacds M. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fiber in acidic vanadium solution [J]. Electrochimica Acta, 1991, 36: 513-517.

[20] Li B, Gu M, Nie Z, et al. Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery[J]. Nano Letters, 2013, 13 (3): 1330-1335.

[21] Wu X, Xu H, Lu L, et al. PbO_2-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2014, 250: 274-278.

[22] Li B, Gu M, Nie Z, et al. Nanorod niobium oxide as powerful catalysts for an all vanadium redox flow battery [J]. Nano Letters, 2014, 14(1): 158-165.

[23] Kabtamu D M, Chen J Y, Chang Y C, et al. Electrocatalytic activity of Nb-doped hexagonal WO_3 nanowire-modified graphite felt as a positive electrode for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(29): 11472-11480.

[24] Zhou H, Shen Y, Xi J, et al. ZrO_2-Nanoparticle-modified graphite felt: Bifunctional effects on vanadium flow batteries[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8 (24): 15369-15378.

[25] Liu Y, Liang F, Zhao Y, et al. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery-Part 4: Unraveling wide temperature promotion mechanism of bismuth for V^{2+}/V^{3+} couple[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(5): 1333-1340.

[26] 李晨飞, 王树博, 谢晓峰, 等. 全钒液流电池石墨毡电极的 Ga_2O_3 修饰[J]. 化工学报, 2015, 66(S1): 277-281.

[27] He Z, Liu L, Gao C, et al. Carbon nanofibers grown on the surface of graphite felt by chemical vapour deposition for vanadium redox flow batteries [J]. RSC Advances, 2013, 3(43): 19774-19777.

[28] Li W, Liu J, Yan C. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for VO_2^+/VO^{2+} for a vanadium redox flow battery[J].Carbon, 2011, 49(11): 3463-3470.

[29] Park M, Jung Y J, Kim J, et al. Synergistic effect of carbon nanofiber/nanotube composite catalyst on carbon felt electrode for high-performance all-vanadium redox flow battery[J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4833-4839.

[30] Wu L, Shen Y, Yu L, et al. Boosting vanadium flow battery performance by nitrogen-doped carbon nanospheres electrocatalyst[J]. Nano Energy, 2016, 28: 19-28.

[31] Zhou Y, Liu L, Shen Y, et al. Carbon dots promoted vanadium flow batteries for all-climate energy storage[J]. Chemical Communications, 2017, 53(54): 7565-7568.

[32] Deng Q, Huang P, Zhou W X, et al. A high-performance composite electrode for vanadium redox flow batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2017: 7(18).

[33] Park S, Kim H. Fabrication of nitrogen-doped graphite felts as positive electrodes using polypyrrole as a coating agent in vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(23): 12276-12283.

[34] He Z, Shi L, Shen J, et al. Effects of nitrogen doping on the electrochemical performance of graphite felts for vanadium redox flow batteries[J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(5): 709-716.

[35] Lee H J, Kim H. Graphite felt coated with dopamine-derived nitrogen-doped carbon as positive electrode for a vanadium redox flow battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(8): A1675-A1681.

[36] Huang P, Ling W, Sheng H, et al. Heteroatom-doped electrodes for all-vanadium redox flow batteries with ultralong lifespan [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(1): 41-44.

[37] 邓奇, 周鹏晟, 凌伟, 等. 聚对氨基苯磺酸修饰石墨毡电极在全钒液流电池中的应用[J]. 广州化学, 2017, 42(1): 37-42.