第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190774

硅溶胶/热空气复合活化对钒电池电极材料性能的影响

陈 娜，张 欢，罗旭东

(辽宁科技大学材料与冶金学院，辽宁 鞍山 114051)

摘 要：利用硅溶胶/热空气复合活化法改性石墨毡，并对其表面形貌、微观结构以及电化学性能进行了分析研究。结果表明：硅溶胶/热空气复合活化使石墨毡电极的亲液性增强、比表面积增大、氧官能团数量提升，由此组装的钒电池电化学性能显著提高；活化后石墨毡表面的 C—O 氧官能团是钒电池氧化还原反应的有效活性位点，当硅溶胶添加量为 50%(质量分数)时，石墨毡表面的 C—O 氧官能团数量达到 4.18%；当电流密度为 40 mA/cm^2 时，以硅溶胶添加量 50%的石墨毡为电极组装钒电池，其库仑效率达到 95.58%，能量效率达到 86.07%，电压效率达到 92.35%，比未活化石墨毡为电极组装的钒电池分别高出 10.93%、9.16%、3.22%。

关键词：钒电池；石墨毡；硅溶胶；复合活化；电池性能
中图分类号：TQ035　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1414–10
网络出版时间：2020–07–13



Effects of Silica Sol and Thermal Complex Activation on Properties of Electrodes for All Vanadium Redox Flow Battery

CHEN Na, *ZHANG Huan*, *LUO Xudong*
(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: Graphite felt (GF) was modified with a silica sol *via* thermal treatment to improve its hydrophilicity and electrochemical activity. The surface morphology, microstructure, and electrochemical performance of the modified samples were investigated. The results show that GF electrodes after modification have a better hydrophilicity, a greater specific surface area and more oxygen functional groups. The amount of C—O on the GF surface as the catalytic active sites for vanadium redox couples is 4.18% when the amount of silica sol is 50% (mass fraction). The VRFB based on GF modified with 50% silica sol by thermal treatment has coulombic efficiency of 95.58%, voltage efficiency of 86.07% and energy efficiency, of 92.35% at a current density of 40 mA/cm^2, which is increased by 10.93%, 9.16% and 3.22%, respectively, compared to the VRFB based on unmodified GF.

Keywords: all vanadium redox flow battery; graphite felt; silica gel; complex activation; cell performance

氧化还原液流电池结构紧凑，寿命长，可快速充放电，是一种新型、高效、经济、环保的二次电池[1–3]。目前，最先进的氧化还原液流电池中，全钒氧化还原液流电池(钒电池)被认为是最具有商业化应用价值的液流电池。因为其正负极电解质都采用了相同的钒元素，从而有效避免了电池工作中交叉污染的问题[4]。电极材料作为钒电池关键材料，在决定电池性能方面起着主导作用。电极不仅为氧化还原反应提供活性位点，而且影响多孔结构中的离子/质量运输[5]。石墨毡因价格低廉、导电性好、孔隙率大、化学稳定性好等优势成为钒电池使用最广泛的电极材料[6–8]。但石墨毡电极对钒电对的氧化还原反应动力性较差，导致钒电池的电化学性能下降，因此针对石墨毡的改性研究显得尤为重要[9]。

目前对石墨毡的改性研究主要基于 3 个方面：一是通过酸处理[10]、热处理[11]、电化学活化[12]等方

收稿日期：2019–11–29。　修订日期：2020–01–13。
基金项目：国家自然科学基金(51702144)；辽宁科技大学优秀人才培养项目(2019RC04)
第一作者：陈 娜(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：张 欢(1981—)，女，博士，副教授。

Received date: 2019–11–29.　**Revised date:** 2020–01–13.
First author: CHEN Na (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 794267205@qq.com
Correspondent author: ZHANG Huan (1981–), Female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: zhanghuan@ustl.edu.cn

法在石墨毡表面引入活性基团，这种简单的策略能够提高石墨毡电极材料的亲液性；二是在石墨毡表面沉积具有高比表面积、良好化学稳定性和导电性的碳材料，如，碳纳米管[13]、石墨烯[14]、介孔碳[15]等。但从实际应用的角度来看，该方法仍有许多障碍和挑战有待克服[16]；三是在石墨毡表面引入金属(如 Sb[17]、Bi[18])或金属氧化物(如 ZrO_2[19]、TiO_2[20])作为催化剂。然而，贵金属价格昂贵，易受析氢副反应的影响，而低成本的金属氧化物电导率较低[21]。

为开发一种经济有效、操作简单且能够进一步提高石墨毡电化学活性的制备工艺，本工作采用硅溶胶与热空气复合活化法对石墨毡进行活化处理，通过扫描电子显微镜、比表面积–孔径一体化分析、X 射线衍射、X 射线光电子能谱等分析手段探究硅溶胶/热空气复合活化对石墨毡表面形貌和微观结构的影响；采用循环伏安和交流阻抗对活化后的石墨毡电化学性质进行表征；通过组装单电池并进行充放电测试，对硅溶胶/热空气复合活化石墨毡作为钒电池电极的可行性进行了比较和分析。

1　实验

1.1　电极材料的活化

将黏胶基石墨毡(6 mm，西格里特种石墨上海有限公司)浸渍于离子水中，超声震荡清洗 30 min，然后 80 ℃恒温烘干 24 h 备用。

取适量硅酸钠($Na_2SiO_3·9H_2O$，天津致远化学试剂有限公司)与 3 mol/L 盐酸(HCl，国药集团化学试剂有限公司)充分反应，并清洗、抽滤，制得硅溶胶(H_2SiO_3)，反应如式(1)所示[22]。

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow \quad (1)$$

按与对应石墨毡质量分别为 25%(质量分数)、50%和 100%称取硅溶胶，加去离子水定容至 20 mL 并超声分散 30 min，配成不同浓度的硅溶胶。再将石墨毡于对应浓度的硅溶胶中反复浸渍，待硅溶胶完全吸附后，将其置于 80 ℃鼓风干燥箱中干燥至质量不变。最后将混有硅溶胶的石墨毡放置于马弗炉中，在空气条件下以 10 ℃/min 的速率升温至 400 ℃，保温 5 h 后随炉降温。复合活化的具体工艺参数如表 1 所示。

表 1　复合活化工艺参数

Table 1　Parameters of complex activation

Sample No.	Temperature/℃	Time/h	Mass fraction/%
A	400	5	0
B	400	5	25
C	400	5	50
D	400	5	100

1.2　样品表征

用 Zeiss–ΣIGMA–HD 型场发射扫描电子显微镜观察样品的表面微观形貌。用 JW–BK112AR 型比表面积–孔径一体化分析仪测定 N_2 吸附–脱附等温线以及各样品的比表面积(BET)和孔径分布情况，并通过 BJH (Barrett–Joyner–Halenda)法对孔径分布情况进行比较分析。

用 X'pert–power 115 型 X 射线衍射仪测定样品的结构组成，测试条件：Cu–K_α 靶，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围 10°–90°。用 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对样品表面化学元素组成及化学状态进行表征，测试条件：微焦点单色 Al–K_α，光斑直径 500 μm，能量 1 486.6 eV，广谱模式扫描能量 100 eV，窄带扫描能量 20 eV。

用 CS310H 型三电极体系电化学工作站在室温下测定样品的电化学性能，测试条件：石墨毡(0.4 cm^2)作为工作电极、饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极、Pt 板(1.0 cm^2)作为对电极，循环伏安(Cyclic Voltammetry，CV)曲线的扫描电压范围–0.8–1.7 V (*vs.* SCE)，扫描速率 3 mV/s。电化学阻抗图谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy，EIS)的交流电压振幅 5 mV，频率范围 0.01 Hz–100 kHz，极化电位(η)分别为 0.75 V(*vs.* SCE)和–0.5 V(*vs.* SCE)。

1.3　单电池性能测试

以硅溶胶/热空气复合活化前后的石墨毡作为钒电池正负电极，电极的活性面积均为 30 mm×30 mm，压缩比为 20%；全氟离子交换膜(Nafion115，美国杜邦有限公司)作为质子交换膜；正、负极电解液分别为 1.0 mol/L V^{4+} +3.0 mol/L H_2SO_4(50 mL)和 1.0 mol/L V^{3+} + 3.0 mol/L H_2SO_4 (50 mL)。采用充放电测试仪(CT2001C–5V/2A，武汉蓝电有限公司)对电池各项性能进行监测，电流密度分别为 40、60、80 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2，充电截止电压为 1.65 V，放电截止电压为 0.8 V。由样品 A、样品 B、样品 C、样品 D 为正负极电极组装的钒电池记作“cell A”、“cell B”、“cell C”、“cell D”。计算钒电池 Coulombic 效率(η_{CE})、电压效率(η_{VE})和能量效率(η_{EE})的公式如(2)–(4)所示[23]：

$$\eta_{CE} = \frac{Q_1}{Q_2} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta_{EE} = \frac{E_1}{E_2} \times 100\% \quad (3)$$

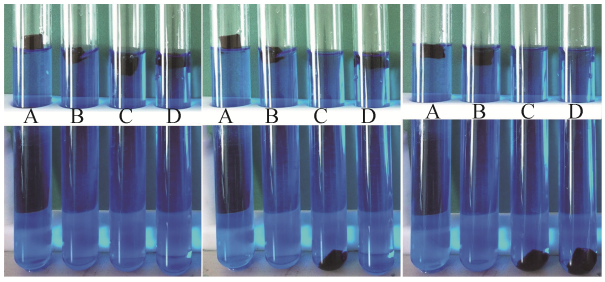
$$\eta_{VE}=\frac{\eta_{EE}}{\eta_{VE}} \tag{4}$$

其中：Q_1 和 Q_2 为钒电池的放电容量和充电容量；E_1 和 E_2 为钒电池的放电能量和充电能量。

2 结果与讨论

2.1 亲液性

通过实物拍摄法观察各样品的亲液性能。将处理前后的石墨毡剪成大小相等的规则小块，同时放入装有电解液的试管中，观察各样品在接触电解液瞬间、10 和 30 min 的沉浮情况，如图 1 所示。样品 B、样品 C、样品 D 的亲液性相对于样品 A 明显增强，在接触电解液瞬间就浸入电解液中，处于悬浮状态(见图 1a)；10 min 时，样品 C 完全浸没，并下沉到试管底部(见图 1b)；30 min 时，样品 D 沉到试管底部，样品 B 仍然悬浮于电解液中，而样品 A 由漂浮变为悬浮状态(见图 1c)。由此，可以初步看出，硅溶胶/热空气复合活化后样品 C 和样品 D 亲液性良好。亲液性良好的石墨毡，更容易吸收电解液，有利于钒离子在石墨毡表面的氧化还原反应[24]。



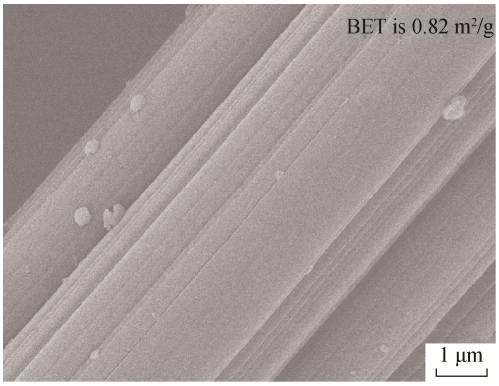
(a) Moment (b)10 min (c) 30 min

图 1 样品在不同时间内的亲液性测试

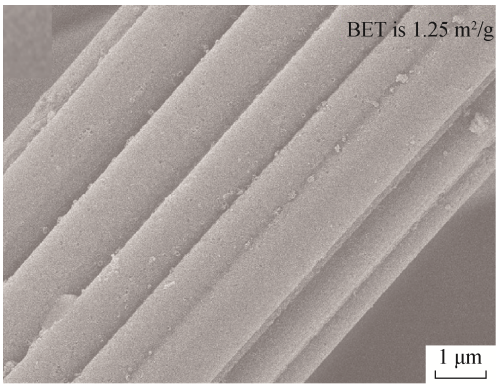
Fig. 1 Hydrophilic tests of samples during different time

2.2 表面形貌

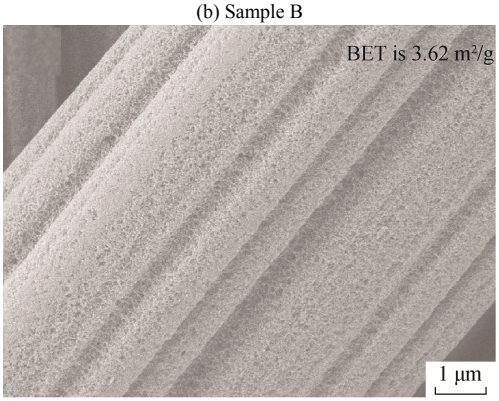
样品的表面微观形貌及比表面积如图 2 所示。由图 2a 可见，样品 A 的表面光滑，存在大量沟壑并有少许杂质附着；由图 2b~图 2d 可见，石墨毡表面粗糙程度提高，有刻蚀微孔出现，石墨毡比表面积显著提升，分别达到了样品 A 的 1.52 倍、4.41 倍和 3.17 倍；样品 C 的比表面积最高，达到了 3.62 m^2/g，且石墨纤维表面刻蚀孔明显。可见，硅溶胶/热空气复合活化能够起到使氧化刻蚀加剧，提高石墨毡比表面积的作用。



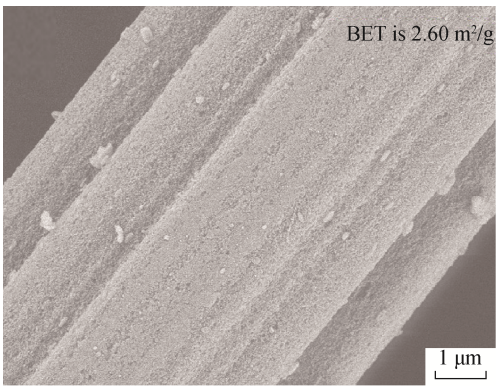
(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C

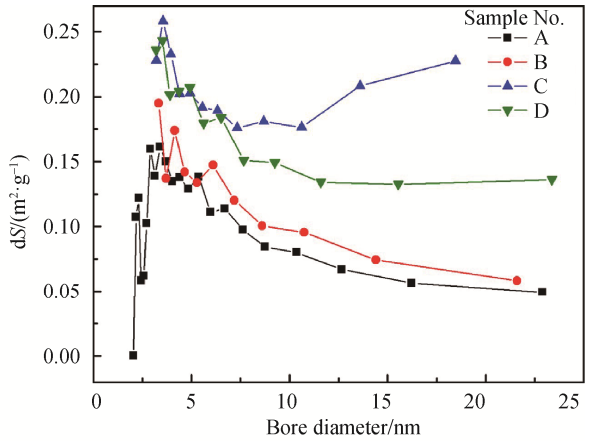


(d) Sample D

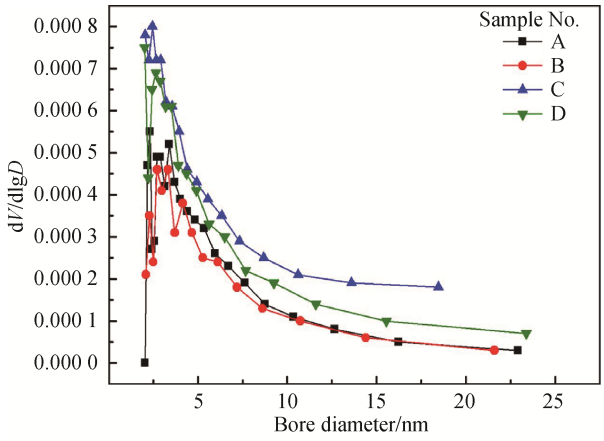
图 2 样品的表面形貌

Fig. 2 Morphology photos of samples

图 3 为硅溶胶/热空气复合活化石墨毡的孔表面积分布曲线和孔径分布曲线。由图 3a 可以看出：硅溶胶/热空气复合活化后的石墨毡吸附孔面积提高，说明该复合活化刻蚀石墨毡，具有增大其比表面积的作用；样品 C 的吸附孔面积最大，达到了 4.28 cm^2/g，约为样品 A 吸附孔面积的 2.4 倍。图 3b 为样品的孔径分布曲线，由图 3b 可以看出，各样品的孔径都主要集中在 2~3 nm



(a) Pore surface area distribution



(b) Pore size distribution

图 3　样品的孔表面积分布曲线和孔径分布曲线

Fig. 3　Pore surface area distribution curve and pore size distribution curves of samples

2.3　结构分析

样品的 XRD 结果如图 4 所示。图 4 中各样品分布在 2θ 约为 25°、44°和 79°处，出现了与石墨毡结构相关的特征峰，所对应的晶面分别为(002)、(100)和(110)[25]。由图 4 可见，石墨毡经硅溶胶/热空气复合活化之后，在(002)晶面的衍射峰变得更高、更尖。这可能是因为复合活化后石墨毡表面结构出现了变化，导致不同的零位移，从而形成了该晶面衍射峰的异常变化[26]。

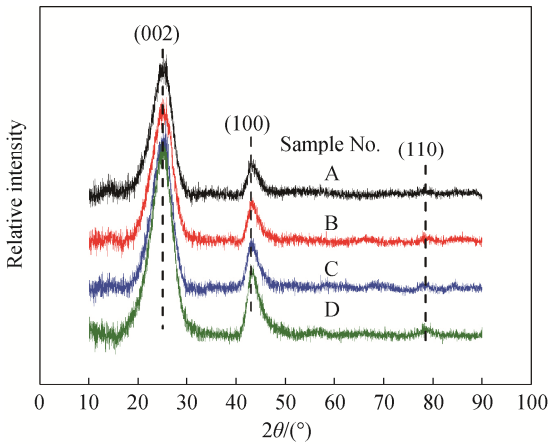


图 4　样品的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of samples

图 5 为各样品的 XPS 全谱。与样品 A 相比，复合活化后各样品的碳原子含量依次减少了 0.51%、2.59%、7.82%。同样地，复合活化各样品的氧原子含量也均高于样品 A。其中，样品 C 的氧原子含量达到 6.27%，是样品 A 氧原子含量的 1.54 倍。由于硅溶胶的引入，使得复合活化后各样品的 Si 原子含量总体呈递增趋势。然而未添加硅溶胶的样品 A 中 Si 原子含量略高于样品 B。样品 A 中的 Si 原子可能来自于石墨毡上浆过程中有机硅改性酚醛树脂所携带的硅源[27]。

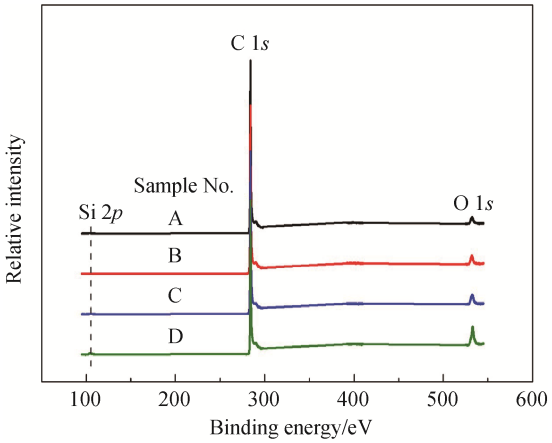
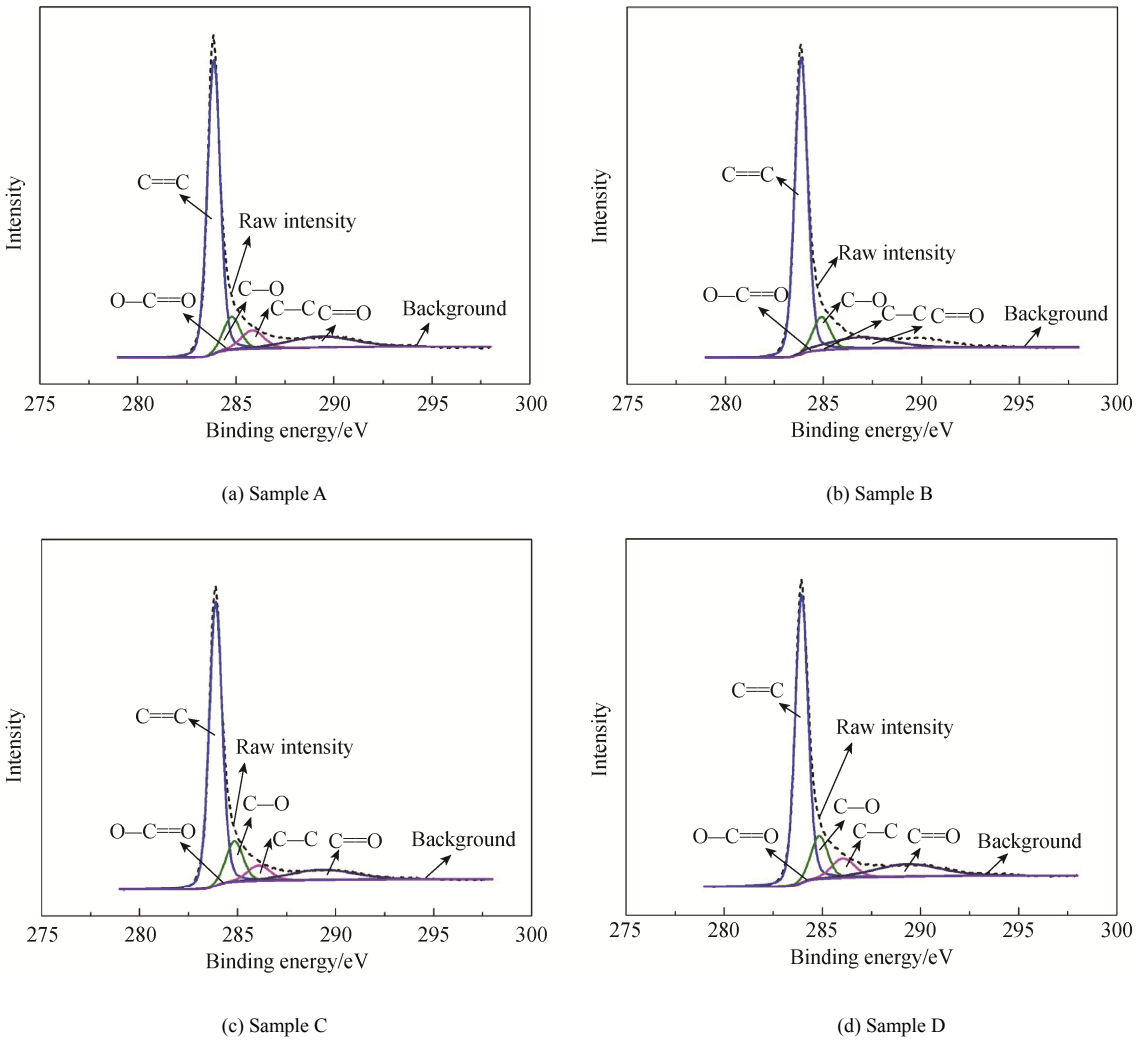


图 5　各样品的 XPS 全谱

Fig. 5　XPS full spectra of samples

图 6 和图 7 分别为各样品的 C 1s 和 O 1s 峰的分峰谱，相应的分峰量化结果见表 2 和表 3。其中，C 1s 峰极谱分别在 284.1、285、285.96、288.2、290.4 和 291.61 eV 6 个峰处拟合，分别对应于 C═C、C—C、C—O、C═O 以及 O═C—O[28]。O 1s 峰极谱在结合能为 531.8、533 和 535 eV 的 3 个峰分别对应于 C═O、C—O 以及其他碳氧官能团[29]。从表 2 可以看出，随硅溶胶引入量增加，石墨毡表面的

饱和碳(C═C)含量减少，不饱和碳(C—C)、缺陷碳(C—O、C═O、O═C—O)含量增加。与样品 A 相比，样品 B、样品、C 样品 D 的饱和碳含量依次降低了 1.77%、2.39%、8.81%。从表 3 可以见，硅溶胶/热空气复合活化后石墨毡表面的 C—O 氧官能团含量都有所提升。值得注意的是，样品 C 的 C—O 氧官能团含量显著提升，高达 4.18%，是样品 A 的 3.41 倍。上述结果进一步证实，硅溶胶/热空气复合活化有助于对石墨毡的氧化刻蚀，使样品的氧官能团数量，尤其是 C—O 氧官能团的数量显著增加。如表 4 所示，Si 2*p* 峰极谱在结合能为 104.0 和 101.4 eV 的 2 个峰分别对应于 SiO_2 和 SiO_x($0<x<2$)。而从分峰结果可以看出，各样品中的 Si 均为 SiO_2。



(a) Sample A (b) Sample B

(c) Sample C (d) Sample D

图 6 样品的 C 1*s* 分峰谱

Fig. 6 C 1*s* peaks of samples

2.4 电化学测试

在 1 mol/L V^{4+} + 3 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L V^{3+} + 3 mol/L H_2SO_4 溶液中分别测试各样品的正负极循环伏安曲线(见图 8)。其中，图 8a 中扫描电压范围为 0–1.7 V(*vs*.SCE)，获得的电化学参数见表 5。由图 8 可见，在各样品上都出现了 V^{4+}/V^{5+}电对的氧化还原峰，并且复合活化后样品的氧化峰电流(I_{pa})和还原峰电流(I_{pc})均高于活化前样品 A。相对于比表面积较低的样品 A，复合活化后样品为 V^{4+}/V^{5+}电对氧化还原反应提供的有效表面积更大，致使峰电流增大[30–31]。图 8b 中扫描电压范围为–0.8~0 V (*vs*.SCE)，在各样品上 V^{2+}/V^{3+}电对的氧化峰较为明显。相对于样品 A，复合活化后样品的氧化峰电流值均有所增加，其峰电流值变化趋势为样品 C＞样品 B＞样品 D＞样品 A。该结果与各样品表面 C—O 氧官能团数量变化趋势一致。C—O 氧官能团很可能是促进钒电池氧化还原反应的有效活性位点。

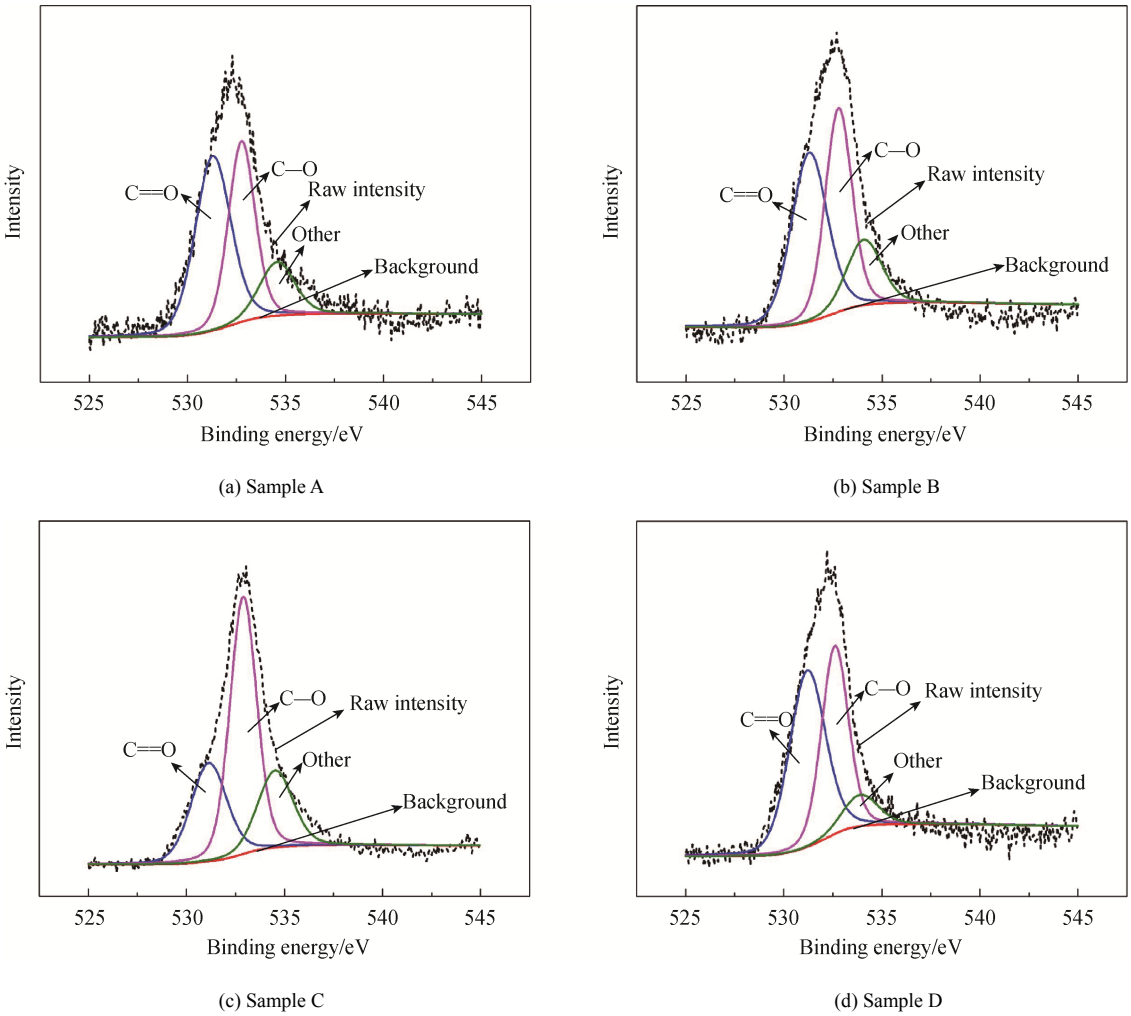


图 7　样品的 O 1*s* 分峰量化结果

Fig. 7　O 1*s* peaks of samples

表 2　各样品的 C 1*s* 峰的分峰量化结果

Table 2　Functional groups obtained from C 1*s* spectra peak fitting of samples

Sample No.	C==C	C—C	C—O	C==O	O—C==O
A	65.45	7.32	9.73	12.44	0
B	63.68	8.76	9.44	12.55	0
C	63.06	6.06	12.05	11.18	0
D	56.64	6.84	11.24	12.40	0

表 3　各样品的 O 1*s* 峰的分峰量化结果

Table 3　Functional groups obtained from O 1*s* spectra peak fitting of samples

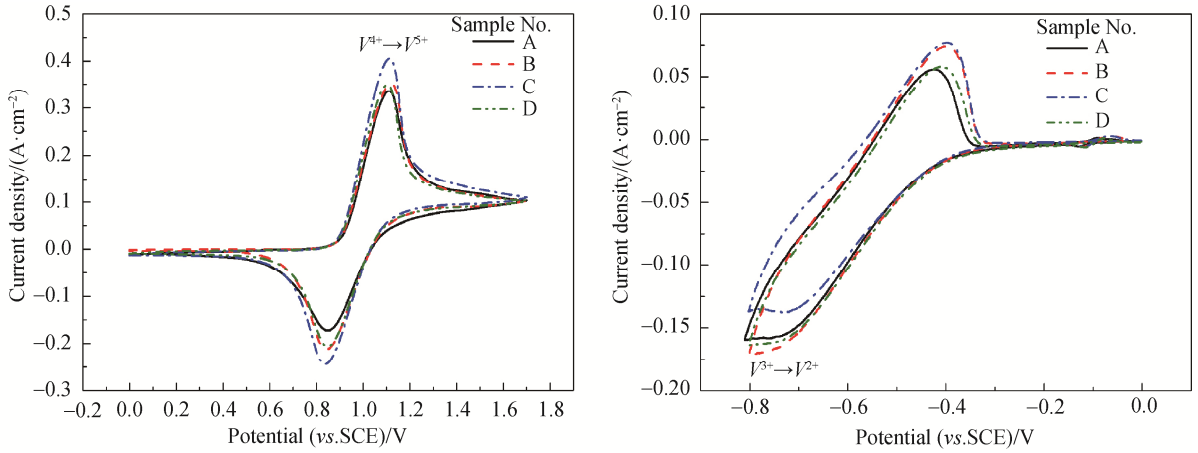
Sample No.	C==O	C—O	Other
A	1.97	1.52	0.59
B	1.44	2.47	0.84
C	1.04	4.18	1.05
D	1.35	2.91	0.63

图 9 对比了各样品在 1 mol/L V^{4+} + 3 mol/L H_2SO_4 和 1 mol/L V^{3+} + 3 mol/L H_2SO_4 溶液中，极化过电压 η 分别为 0.75 V(*vs*.SCE) (图 9a)和–0.5 V(*vs*.SCE)(图 9b)的 EIS 谱图。在图 9 中，所有 EIS 谱图均由高频区的半圆和低频区的直线两部分构成。其中，高频半圆部分对应于电极/电解液界面上的电荷转移反应，低频线性部分是电解液中物质扩散过程的结果[32]。图 9 表明在相应的极化电压下，V^{4+}/V^{5+}和 V^{3+}/V^{2+}电对在各样品表面发生氧化还原反应时受电荷转移和扩散步骤的混合控制。

表 4　各样品的 Si 2*p* 峰的分峰量化结果

Table 4　Functional groups obtained from Si 2*p* spectra peak fitting of samples

Sample No.	SiO_2	$SiO_x(0<x<2)$
A	0.27	0
B	0.19	0
C	0.70	0
D	2.24	0



(a) 0–1.7 V (b) –0.8–0 V

图 8 样品在扫描速率为 3 mV/s 的正负极循环伏安曲线

Fig. 8 The positive and negative CV curves of samples at a scan rate of 3 mV/s

表 5 从图 8a 获得的氧化还原峰参数

Table 5 Redox peak parameters obtained from Fig. 8(a)

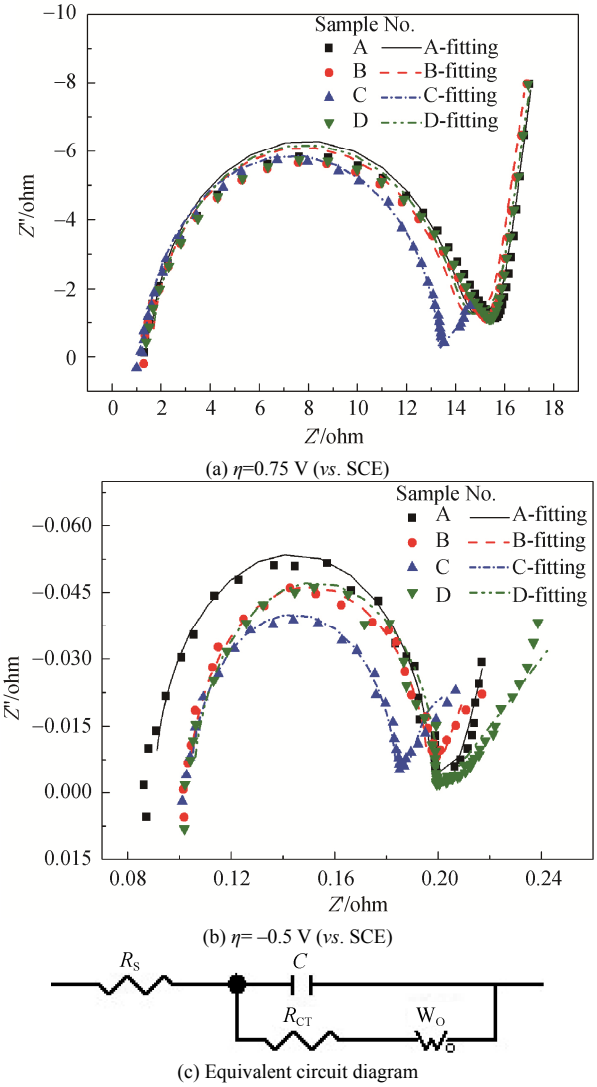
Sample No.	E_{pa}/V	E_{pc}/V	I_{pa}/(mA·cm^{-2})	I_{pc}/(mA·cm^{-2})	ΔE/mV	I_{pa}/I_{pc}
A	1.113	0.846	334	236	267	1.42
B	1.118	0.843	351	283	275	1.24
C	1.113	0.841	403	313	272	1.29
D	1.104	0.848	348	280	256	1.24

E_p—Oxidation peak potential; E_{pc}—Reduction peak potential; I_{pa}—Oxidation peaks current; I_{pc}—Reduction peak current; ΔE—Redox peak potential separation.

根据图 9c 中等效电路拟合所有 EIS 谱，其中，R_s 表示 Ohmic 电阻，即溶液电阻和电极电阻之和；R_{ct} 表示电荷转移电阻；C 表示双层电容；W_o 表示 Warburg 阻抗[33]。利用 ZsimpWin 软件拟合出的等效电路中各元件的参数列于表 6 和表 7 中。在 η=0.75 V(*vs*.SCE)时，复合活化后各样品的 R_{ct} 值差别不大，但都低于样品 A。这与循环伏安结果吻合，进一步说明较大的比表面积更有利于 V^{4+}/V^{5+}电对的电荷传递。在 η=–0.5 V(*vs*.SCE)时，各样品 R_{ct} 值的大小顺序为：样品 C<样品 D<样品 B<样品 A。样品 C 对负极反应的电催化效果最为显著。上述影响电荷转移的 R_{ct} 值变化趋势与 C—O 氧官能团含量变化趋势一致，由此，进一步说明 C—O 氧官能团含量是影响钒电池负极电荷传递的另一个关键因素[33]。

2.5 充放电测试

图 10 为在 40～100 mA/cm^2 电流密度下各电池效率结果。从图 10 可以看出：在不同电流密度下，cell B、cell C 和 cell D 的效率明显高于 cell A。当电流密度为 40 mA/cm^2 时，相对于 cell A，cell C 的库伦效率、能量效率、电压效率分别提高了 10.93%、9.16%、3.22%。可见，硅溶胶和热空气对石墨毡的复合活化作用改善了电极的电化学活性，从而提高了钒电池的效率。



(a) η=0.75 V (*vs*. SCE)

(b) η= –0.5 V (*vs*. SCE)

(c) Equivalent circuit diagram

R_s—Ohmic resistance; C—Capacitor; R_{ct}—Charge transfer resistance; W_o—Warburg resistance.

图 9 样品的正负极电化学阻抗图谱和拟合电路图

Fig. 9 Electrochemical Impedance Spectroscopy of positive and negative electrodes of samples and equivalent circuit diagram

表 6　根据等效电路拟合正极交流阻抗图谱得到的参数

Table 6　Parameters obtained by fitting the positive Nyquist plots according to the equivalent circuit

Sample No.	η/V(*vs*.SCE)	R_s/(Ω·cm^2)	C	R_{ct}/(Ω·cm^2)	W–T
A	0.75	1.57	101	13.93	5.50
B	0.75	1.64	104	12.85	5.32
C	0.75	1.12	90	12.38	11.53
D	0.75	1.65	102	13.86	5.35

W–*T*—Diffusion impedance of finite thickness barrier layer.

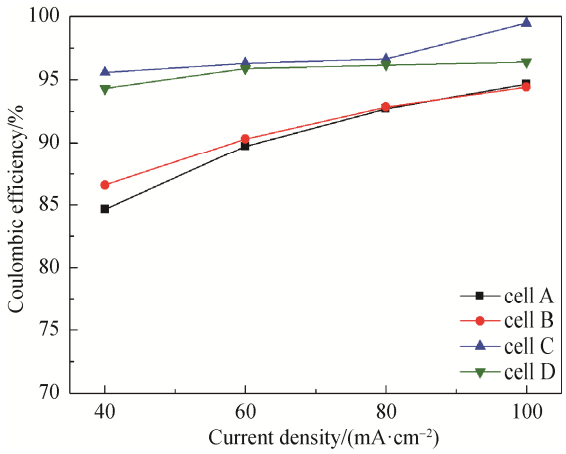
表 7　根据等效电路拟合负极交流阻抗图谱得到的参数

Table 7　Parameters obtained by fitting the negative Nyquist plots according to the equivalent circuit

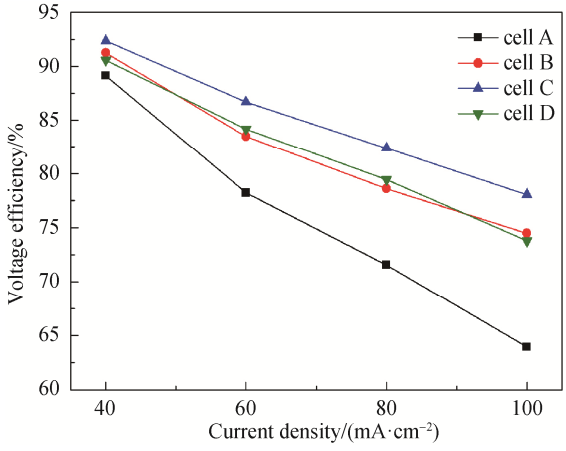
Sample No.	η/V(*vs*.SCE)	R_s/(Ω·cm^2)	C	R_{ct}/(Ω·cm^2)	W–T
A	–0.5	0.09	21	0.11	0.08
B	–0.5	0.12	18	0.10	0.08
C	–0.5	0.10	16	0.08	0.03
D	–0.5	0.11	18	0.09	0.15

η(*vs*.SCE) —Polarization overpotential.

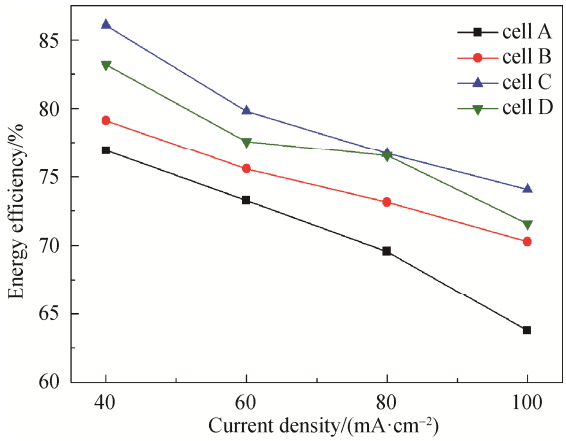
图 11 为各钒电池在 40–100 mA/cm^2 电流密度下充放电容量的变化曲线。从图 11 可以看出：各钒电池的充放电容量随电流密度的增大而呈阶梯状趋势下降。在相同的充放电电流密度下，cell C 的充放电容量始终最高，循环稳定性也最好。在电流密度为 40 mA/cm^2 时，cell C 的充电容量达到 29.98 Ah/L，是 cell A 的 1.24 倍。在电流密度为 100 mA/cm^2 时，cell C 的容量保留率比 cell A 高 48.93%。上述结果进一步证实，C—O 氧官能团是改善钒电池性能的有效官能团。



(a) η_{CE}



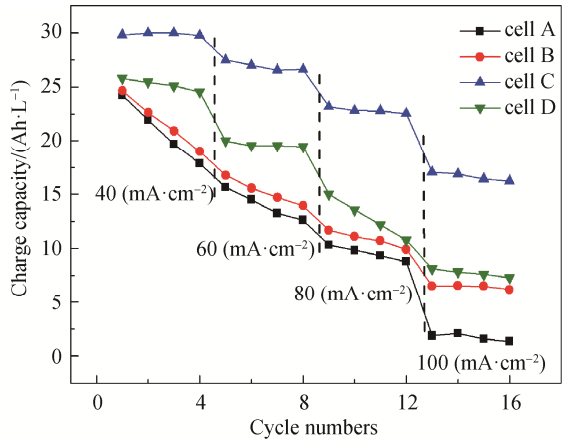
(b) η_{VE}



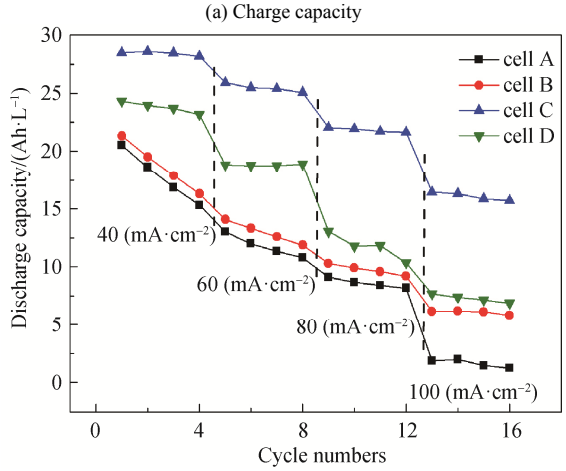
(c) η_{EE}

图 10　各钒电池的库伦效率、电压效率、能量效率

Fig. 10　Coulombic Efficiency, Voltage Efficiency and Energy Efficiency of VRFBs



(a) Charge capacity



(b) Discharge capacity

图 11　各钒电池的充放电容量

Fig. 11　Charge capacity and discharge capacity of VRFBs

3 结论

硅溶胶/热空气复合活化能有效提高石墨毡电极的亲液性和电化学活性。石墨毡的比表面积是影响钒电池正极电化学性能的关键因素，而钒电池负极的电化学性能主要依赖于石墨毡比表面积和表面C—O氧官能团的耦合作用。由500 ℃热空气和50%硅溶胶复合活化所得的石墨毡电极比表面积大，亲液性强，C—O氧官能团数量多。由该电极组装的钒电池具有优良的电化学性能，其库仑效率达到95.58%，能量效率达到86.07%，电压效率达到92.35%，比未活化石墨毡为电极组装的钒电池分别高出10.93%、9.16%、3.22%。

参考文献:

[1] JIANG H R, WU M C, REN Y X, et al. Towards a uniform distribution of zinc in the negative electrode for zinc bromine flow batteries[J]. Appl Energy, 2018, 213(1): 366–374.

[2] 谢聪鑫, 郑琼, 李先锋, 等. 液流电池技术的最新进展[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1050–1057.
XIE C X, ZHENG Q, LI X F, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2017, 6(5): 1050–1057.

[3] KHOR A C, LEUNG P K, MOHAMED M R, et al. Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications[J]. Mater Today, 2018, 8(1): 80–108.

[4] 杨洋, 刘纳, 韦延宏, 等. 全钒液流电池电解液研究进展[J]. 电源技术, 2019, 43(4): 706–709.
YANG Yang, LIU Na, WEI Yanhong, et al. Chin J Power Source (in Chinese), 2019, 43(4): 706–709.

[5] 张欢, 谭毅, 罗旭东, 等. PAN基碳毡碳化过程中的结构演变及电化学特性[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 369–376.
ZHANG Huan, TAN Yi, LUO Xudong, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 369–376.

[6] 李曼曼. 碳基复合纤维作为全钒液流电池负极电极的研究[D].唐山: 华北理工大学, 2019.
LI Manman. Carbon based composite fiber as negative electrode of vanadium redox flow battery (in Chinese, dissertation). Tangshan: North China University of Science and Technology, 2019.

[7] MAZUR, MRLIKJ, POCEDICJ, et al. Effect of graphite felt properties on the long-term durability of negative electrode in vanadium redox flow battery[J]. J Power Sources, 2019, 414(28): 354–365.

[8] ZHANG Z Y, XI J Y, ZHOU H P, et al. KOH etched graphite felt with improved wettability and activity for vanadium flow batteries[J]. Electrochim Acta, 2016, 218(10): 15–23.

[9] 张欢, 谭毅, 施伟, 等. 液流电池用PAN碳毡材料的改性[J]. 材料导报, 2014, 28(3): 124–130.
ZHANG H, TAN Y, SHI W, et al. Mater Rev (in Chinese), 2014, 28(3): 124–130.

[10] DI B A, BRINGULIO N, DI B O, et al. Charge–discharge performance of carbon fiber-based electrodes in single cell and short stack for vanadium redox flow battery[J]. Appl Energy, 2014, 125(15): 114–122.

[11] SUN B T, SKYLLAS-KAZACOS M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment[J]. Electrochim Acta, 1992, 37(7): 1253–1260.

[12] ZHANG W G, XI J Y, LI Z H, et al. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO^{2+}/VO_2^+ redox couple application [J]. Electrochim Acta, 2013, 89(1): 429–435.

[13] ETIENNE M, VIVO-VILCHES J F, VAKULKO I, et al. Layer-by-Layer modification of graphite felt with MWCNT for vanadium redox flow battery[J]. Electrochim Acta, 2019, 313(8): 131–140.

[14] 代威. 全钒氧化还原液流电池关键材料的研究 [D]. 兰州：兰州理工大学, 2014.
DAI Wei. Study on the key materials of All Vanadium Redox flow battery (in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014.

[15] LEE W, JO C., YOUK S, et al. Mesoporous tungsten oxynitride as electrocatalyst for promoting redox reactions of vanadium redox couple and performance of vanadium redox flow battery[J]. Appl Sur Sci, 2017, 429(31): 187–195.

[16] YANG H, FAN C, ZHU Q. Sucrose pyrolysis assembling carbon nanotubes on graphite felt using for vanadium redox flow battery positive electrode [J]. J Energy Chem, 2018, 27(2): 451–454.

[17] SHEN J, LIU S, HE Z, et al. Influence of antimony ions in negative electrolyte on the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 151(1): 297–305.

[18] JIANG H R, SHVY W, WU M C, et al. A bi-porous graphite felt electrode with enhanced surface area and catalytic activity for vanadium redox flow batteries [J]. Appl Energy, 2019, 233(1): 105–113.

[19] HE Z X, LI M M, LI Y H, et al. ZrO_2 nanoparticle embedded carbon nanofibers by electrospinning technique as advanced negative electrode materials for vanadium redox flow battery[J]. Electrochim Acta, 2019, 309(4): 166–176.

[20] VAZQUEZ-GALVAN J, FLOX C, JERVIA J R, et al. High-power nitrided TiO_2 carbon felt as the negative electrode for all-vanadium redox flow batteries[J]. Carbon, 2019, 148(6): 91–104.

[21] LIU Y C, SHEN Y, YU L H, et al. Holey-engineered electrodes for advanced vanadium flow batteries[J]. Nano Energy, 2018, 43(1): 55–62.

[22] 徐佳伟, 梅光军, 于明明, 等. 酸性硅溶胶的制备及稳定性影响因素研究[J]. 广州化工, 2018, 46(11): 29–32.
XU J W, MEI G J, YU M M, et al. Guangzhou Chem Ind (in Chinese), 2018, 46(11): 29–32.

[23] PONCE C, FRIAS-FERRER A, GONZALEZ-GARCIA J, et al. Redox flow cells for energy conversion[J]. J Power Sources, 2006, 160(1): 716–732.

[24] VIJAYAKUMAR M, SARAH D B, CHENG H, et al. Nuclear magnetic resonance studies on vanadium (IV) electrolyte solutions for vanadium redox flow battery[J]. J Power Sources, 2010, 195(22):7709–7717.

[25] MATTHEW W, IGNACIO M G, Jose V A., et al. The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers[J]. Carbon, 2009, 47(9): 2211–2218.

[26] 陈娜, 罗旭东, 张欢. 碳化工艺对铁铬电池电极材料性能的影响[J]. 电源技术, 2019, 43(7): 1175–1178.
CHEN Na, LUO Xudong, ZHANG H. Chinese J Power Source (in Chinese), 2019, 43(7): 1175–1178.

[27] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 化学工业出版社, 2004.

[28] 张新亚, 宋子健, 周府治, 等. 氟氮共掺杂二氧化钛/还原氧化石墨稀复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 919–925.
ZHANG Xinya, SONG Zijian, ZHOU Fuzhi, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 919–925.

[29] 王琴, 李时雨, 王健, 等. 氧化石墨烯对水泥水化进程及其主要水化产物的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 163–172.
WANG Q, LI S Y, WANG J, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(7): 919–925.

[30] ZHOU X L, ZENG Y K, ZHU X B, et al. A high-performance dual-scale porous electrode for vanadium redox flow batteries[J]. J Power Sources, 2016, 325(1): 329–336.

[31] ABBAS S, LEE H, HWANG J, et al. A novel approach for forming carbon nanorods on the surface of carbon felt electrode by catalytic etching for high-performance vanadium redox flow battery[J]. Carbon, 2018, 128(3): 31–37.

[32] YAO C, ZHANG H M, LIU T, et al. Carbon paper coated with supported tungsten trioxide as novel electrode for all-vanadium flow battery[J]. J Power Sources, 2012, 218(15): 455–461.

[33] 衣宝廉, 梁炳春, 张恩浚, 等. 铁铬氧化还原液流电池系统[J]. 化工学报,1992, 43(3): 330–336.
YI Baolian, LIANG Bingchun, ZHANG Enjun, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 1992, 43(3): 330–336.