全钒液流电池碳基电极改性研究进展与展望①

周海堃[1,2,3], 谭鑫[1,2], 章梦琴[1,2], 王维[1,2], 侯希明[1,2], 杜柯[2,3]
(1.中机国际工程设计研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410021; 2.锂离子电池及材料智能制造先进技术湖南省工程研究中心, 湖南 长沙 410021; 3.中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 综述了钒液流电池碳基电极的改性策略,探讨了各种改性方法对电池性能的提升作用,以期为未来钒液流电池技术的发展提供指导。

关键词: 液流电池; 钒液流电池; 碳材料; 碳基电极; 电极改性; 储能系统
中图分类号: TM912 **文献标志码**: B doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.03.041
文章编号: 0253-6099(2026)03-0268-011

Research Progress and Prospect on Modification of Carbon-Based Electrodes for All-Vanadium Redox Flow Batteries

ZHOU Haikun[1,2,3], TAN Xin[1,2], ZHANG Mengqin[1,2], WANG Wei[1,2], HOU Ximing[1,2], DU Ke[2,3]
(1. *China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Changsha* 410021, *Hunan, China*; 2. *Hunnan Engineering Research Center of Advanced Intelligent Manufacturing Technology for Lithium-Ion Batteries and Materials, Changsha* 410021, *Hunan, China*; 3. *School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*)

Abstract: The modification strategies of carbon-based electrodes applied in all-vanadium redox flow batteries (VRFBs) is reviewed, and the effects of various modification methods on improving battery performance are discussed, aiming to provide guidance for the future development of VRFB technology.

Key words: redox flow battery; all-vanadium redox flow battery; carbon materials; carbon-based electrode; electrode modification; energy storage system

在全球能源转型与“双碳”目标驱动下,全钒液流电池(vanadium redox flow battery,VRFB)凭借本征安全、长循环寿命及功率-容量解耦等特性,已成为 GW 级长时储能的主流技术之一。然而,高昂的初始投资成本仍是制约其大规模渗透的核心瓶颈,其中电堆成本占比为 25%~30%。作为电化学反应的核心场所,碳基电极的动力学活性与润湿性直接决定了电池的电压效率与功率密度。尽管当前商业化电堆的平均工作电流密度已突破 200 mA/cm^2,但受限于高性能碳毡原丝(如聚丙烯腈基预氧丝)对进口的依赖及传统电极在高电流密度下的极化损耗,现有材料难以满足下一代高功率、低成本电堆的需求。因此,通过表面改性与结构调控策略,提升碳电极的电化学活性、传质能力及在极端工况下的稳定性,已成为学术界与产业界的关注焦点。提升电极电催化活性与耐久性的主要策略包括异质原子掺杂(如掺杂 N、S、P)、表面官能团调控与活化、纳米/多孔结构构筑及复合化设计等。这些方法有助于加速 V(Ⅱ/Ⅲ)与 V(Ⅳ/Ⅴ)电对的反应动力学,提高利用率并降低极化,从而在兼顾成本与可制造性的前提下,系统性提升 VRFB 的综合性能。值得注意的是,国内厂商在碳基电极研发和规模化制造方面起步相对较晚,核心技术和电极性能仍有提升空间。本文综述碳基电极改性在 VRFB 中的最新进展,以期为全钒液流电池未来研究和应用提供参考。

1 全钒液流电池产业现状与材料困境

全钒液流电池技术利用钒离子在不同氧化态之间的可逆转化进行能量存储,从根本上消除了跨膜交叉污

① **收稿日期**: 2026-01-05
基金项目: 中国机械工业集团有限公司第三批、第四批科研专项任务计划(国机科技函〔2024〕214 号)
作者简介: 周海堃(1994—),男,湖南衡阳人,博士,工程师,主要从事光电催化和锂离子电池正极材料工艺设计与研发工作。E-mail: zhouhaikun@cmie.cn

染导致的容量不可逆衰减,极佳地契合了电网调峰、可再生能源大规模并网及构网型储能对安全性与稳定性的严苛要求。随着“新能源+储能”模式的推广,VRFB 正逐步确立其在能源安全与绿色低碳转型中的战略地位,成为平衡能源“不可能三角”的重要技术支撑。

近年来,我国 VRFB 产业经历了从示范验证向规模化商业应用的跨越式转变。据统计,2024 年我国液流电池新增并网规模达到 0.6 GW,较 2023 年实现了 10 倍增长,标志着行业正式迈入“1 到 N”的商业化发展新阶段。市场规模随之迅速扩张,2024 年市场规模突破 52 亿元,并预计在 2027 年突破 200 亿元大关。工程化应用方面也屡创新高,不仅建成了全球首个百兆瓦级的大连液流电池储能调峰电站,验证了大规模调峰能力,更在新疆吉木萨尔建成全球已投运容量最大的 200 MW/1 000 MWh 级全钒液流电池储能项目,证明了该技术在 GWh 级超大规模储能场景下的工程可行性。

在产业布局上,我国已形成依托资源禀赋与技术优势的区域化产业集群。辽宁省依托中国科学院大连化学物理研究所的技术积淀及储能的龙头效应,构建了“大连—辽阳—沈阳”的高端装备制造与技术创新产业带;四川省则充分利用攀西地区得天独厚的钒钛磁铁矿资源,通过四川伟力得能源股份有限公司、四川发展兴欣钒能源科技有限公司等企业打造了从钒资源开采、短流程电解液制备到系统集成的完整产业链,确立了资源驱动型的产业高地。与此同时,产业技术迭代显著加速,电堆功率密度不断提升,国内企业已成功开发出 128 kW 级的高功率电堆,大幅降低了系统集成成本与占地面积。

在此基础上,我国不仅建设了多座数十兆瓦至百兆瓦级储能示范电站(大连 200 MW/800 MWh、松原 100 MW/400 MWh、攀枝花 100 MW/500 MWh VRFB 储能电站、甘肃 50 MW/200 MWh、河南 24 MW/96 MWh 等),还在钒资源开发、电解液制备、电极与隔膜材料改性、电堆设计与系统集成等环节持续推进。伴随国内储能市场快速发展和政策支持,VRFB 技术在电网调峰、可再生能源消纳、削峰填谷及备用电源等场景的应用潜力不断释放,为我国新能源高比例接入及电力系统高质量发展提供了可靠支撑。

尽管我国在系统集成与工程化应用规模上已处于全球领先地位,但在核心碳基电极的上游产业链中,国内外仍存在显著的技术与供应链差异。目前,高性能碳毡电极的制造链条呈现出“国外掌握原丝、国内主导后处理”的非对称特征。具体而言,国内钒电池碳毡电极的生产主要依赖进口原材料,典型工业路线为:采用日本东丽(Toray,原 Zoltek)生产的高品质聚丙烯腈基预氧丝,经由必达福(BWF)中国公司通过连续化无纺针刺织毡工艺制备成预氧毡基底,最后再由国内电极厂商完成后续的高温碳化、石墨化及表面活化处理。这种关键原材料的单一来源依赖,在很大程度上限制了国内产业的成本控制权与供应链安全。为了弥补国产基材在批次稳定性与本征活性上的短板,国内龙头企业如辽宁金谷炭材料股份有限公司、四川江油润生石墨毡有限公司等正将技术重心聚焦于“后处理改性”环节。因此,如何采用先进的改性策略(如引入催化活性位点、构建分级孔隙)克服国产碳纤维表面憎水、活性不足等缺陷,降低对进口原丝依赖并满足下一代高功率密度电堆的需求,已成为当前学术界与产业界需要共同攻克的科学难题。

2　全钒液流电池碳基电极改性策略

全钒液流电池技术最早由新南威尔士大学的 Skyllas-Kazacos 教授团队于 20 世纪 80 年代提出并建立[1]。全钒液流电池原理及结构示意图如图 1 所示。核心机制是利用正、负极电解液中钒离子价态的可逆变化(V^{2+}/V^{3+}和VO^{2+}/VO_2^+)来实现能量存储。与传统电池不同,全钒液流电池活性物质存储于外部储罐,通过循环泵泵入电堆反应,这种基于同一元素体系的设计从根本上消除了跨膜交叉污染带来的容量不可逆衰减。在系统构成中,电解液(能量介质)、离子传导膜(隔离与传导)、双极板(串联集流)和电极共同决定了系统效率。随着短流程电解液制备、国产全氟磺酸膜及模压双极板技术的成熟,大部分核心部件已实现自主可控。

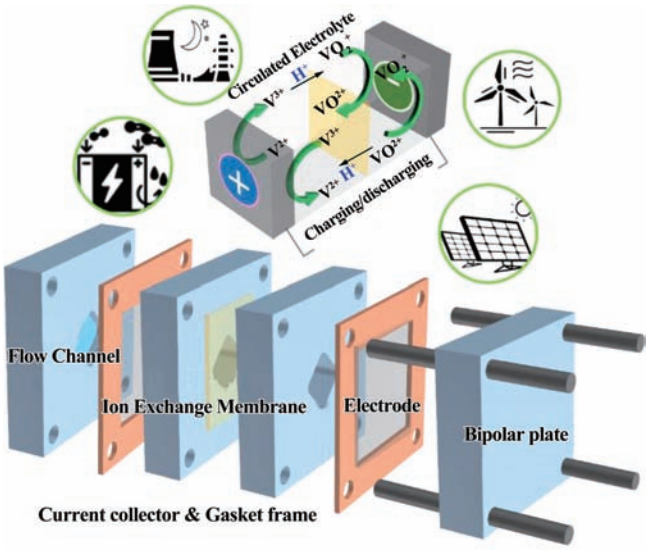


图 1　全钒液流电池原理及结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of principle and structure of VRFB

在上述零部件中，碳基电极处于固-液反应的核心界面，不仅承担传质与导电功能，更是电化学反应发生的场所，被视为电堆的“心脏”。鉴于电堆成本在系统中占比为 25%～30%，电极性能直接决定了系统的功率密度与造价。目前商业化电堆主要采用 PAN 基石墨毡或碳纸，这类材料虽具备耐酸、低成本优势，但原始表面呈化学惰性且高度疏水，活性位点匮乏[2-3]。特别是在大电流密度（高于 200 mA/cm^2）工况下，严重的电化学极化和浓差极化会显著降低其电压效率。因此，相较于其他已实现国产化的部件，碳基电极不仅是制约功率密度提升的技术瓶颈，也是产业链自主可控的关键环节。通过表面改性与结构调控提升其本征活性与润湿性，已成为当前学术界与产业界共同攻关的核心课题。

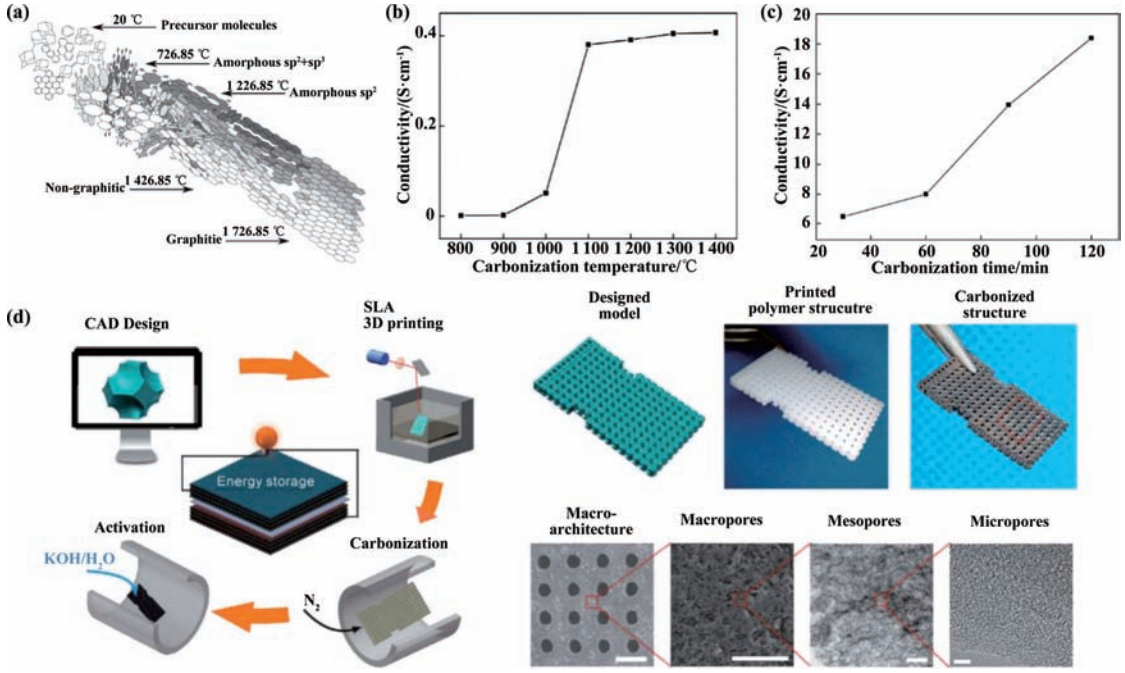
针对原始碳基电极（如碳毡、石墨毡）普遍存在的表面憎水、活性位点匮乏以及在高电流密度下极化严重等本征缺陷，研究者们致力于通过物理或化学手段对其进行定向调控。改性策略的核心目标主要集中在两个维度：一是“表面活化”，即通过引入含氧/氮官能团或杂原子缺陷，调节碳表面的电子结构，降低钒离子氧化还原反应的活化能；二是“结构重构”，即通过构建分级孔隙或三维纳米网络，优化电解液的传输路径并增大有效反应面积。

基于上述改性机理，目前的制备与优化技术日益丰富且趋于协同化。在表面改性方面，高温热处理与气氛调控[4-7]仍是工业应用极为广泛的基础手段，而激光刻蚀[8-10]等先进物理技术则为构建多尺度活性位点提供了新路径；在组分调控方面，异质原子（N、S、P 等）掺杂与金属/金属氧化物负载被证明能显著提升电子传输能力与催化活性。在结构设计方面，静电纺丝技术[11-13]与溶胶-凝胶法[14-16]的应用，使得构建具有可控微观形貌的纳米碳纤维及复合材料成为可能[17-19]。本文将按照结构调控、异质原子掺杂改性和复合改性三个技术维度，系统综述各类改性策略的最新研究进展及其对 VRFB 性能的提升机制。

2.1 结构调控

碳材料的结构特征对其电化学性能具有决定性影响。通过调节材料的有序度与微观形貌，可以有效改善电导率和反应动力学。有序碳材料优化在提升 VRFB 性能中的应用见图 2。

有序碳结构可通过高温热处理提高石墨化程度，增加 sp^2 杂化碳比例，从而提升电子传输能力[20]，如图 2（a）所示。文献[21]在研究电纺碳纳米纤维（ECNFW）时发现，随着炭化温度升高，纤维石墨化程度显著增强，电导率相应提高，如图 2（b）所示。特别是经 1 100 ℃石墨化处理的电极，表现出更高的电化学活性，VRFB 单体电池的能量效率可达 74.1%，且保持良好稳定性。除温度外，炭化时间亦对结构优化产



（a）热处理过程中碳材料结构演变示意图；（b）炭化温度对 ECNFW 电导率的影响；（c）炭化时间对 ECW 电导率的影响；（d）借助三维建模和 SLA 3D 打印实现 VRFB 碳电极的快速成型和多级孔结构设计

图 2 有序碳材料优化在提升 VRFB 性能中的应用

Fig. 2 Application of ordered carbon material optimization in enhancing VRFB performance

生重要影响,文献[22]考察了 1 000 ℃下不同炭化时间对聚丙烯腈(PAN)静电纺丝碳网(ECW)的作用,结果表明,适度延长炭化时间可显著提升钒氧还原对的可逆性,促进电荷转移;当炭化时间超过 120 min 时,析氢副反应增强,而可逆性改善有限;综合比较,炭化 90 min 的 ECW 在结构转变、电导率提升和三维自支撑特性之间实现平衡,展现出优异的电化学性能和电池表现,如图 2(c)所示。宏观尺度有序碳结构可通过 3D 打印等增材制造技术制备,实现对活性物质传输的精确调控。3D 打印技术能够精确控制电极的孔隙大小、形状和分布,从而优化电解液流动与活性物质传输。例如,可设计具有特定流道结构的电极,使电解液均匀流过电极表面,提高活性物质利用率。文献[23]结合 3D 打印和化学活化,制备了具有宏观有序结构和多级孔隙的碳电极,在 VRFB 中表现出优异性能,其分层微结构材料在电流密度方面比商业碳纸提升约 5 倍,显著增强了电池整体性能,展现出 3D 打印在碳电极设计中的潜力,如图 2(d)所示。文献[24]研究了不同孔隙结构的 3D 打印石墨烯气凝胶复合电极,并通过模拟与实验验证了其在电极电位、离子浓度分布和过电位方面的优化作用。结果显示,具有 2~3 mm 梯度孔结构的电极具有更低的过电位和更高的放电容量,证明了 3D 打印能够实现多孔电极中质量传输与电化学动力学的协同优化。

无序碳结构则更多依赖于缺陷引入与表面化学调控来提升活性。杂原子掺杂能够改变电子云密度,降低反应能垒,并在碳骨架中引入新的活性位点。无序碳结构优化在提升 VRFB 性能中的应用见图 3。

文献[25]通过在碳纤维上沉积 ZIF-67 纳米颗粒并经煅烧和酸处理,制备了氮掺杂多孔石墨毡电极(N-PGF),如图 3(a)所示,使电池能量效率提升至 85.5%,同时展现出优异的循环稳定性。功能团接枝也是提升电极活性的有效方法,文献[26]在氮掺杂石墨毡上引入吡啶氮(pyridinic-N)与硝基(—NO_2)基团,显著改善了钒离子的吸附与电子转移能力,在 250 mA/cm^2 电流密度下保持较高能量效率,并在 450 次循环中维持优异稳定性,如图 3(b)所示。此外,针对多壁碳纳米管(MWCNTs)的研究表明[27],其杂质成分可能构成活性中心,对 VO_2^+/VO^{2+} 氧还原对表现出增强的电化学活性,如图 3(c)所示。该结果表明,电极性能不仅取决于碳骨架本身,也受到杂质和表面缺陷的显著影响。

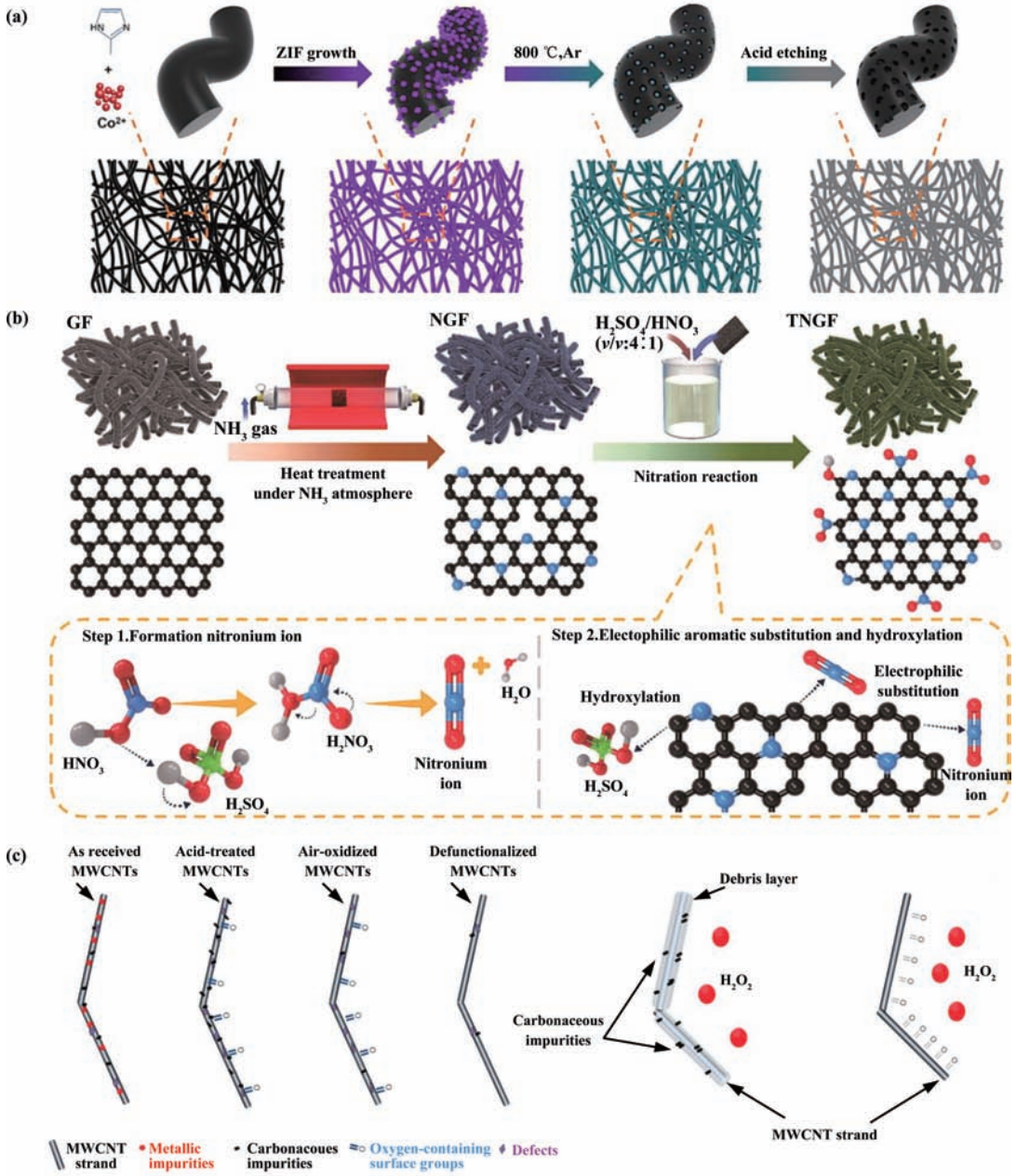
2.2　异质原子掺杂改性

杂原子掺杂是提升碳电极电化学活性的有效策略。不同的杂原子能够改变碳材料表面的电负性,调控电子结构与缺陷分布,从而显著影响钒离子的吸附与氧化还原反应动力学。其中,氮、硼、磷等单元素掺杂可以通过诱导缺陷或活化惰性位点提升催化活性,而多元素共掺杂则能够产生协同效应,进一步优化电极性能。杂原子掺杂在提升 VRFB 性能中的应用见图 4。

氮掺杂能够诱导石墨层缺陷并形成活性位点,文献[28]采用多巴胺作为碳源和氮源,在石墨毡(GF)纤维表面生长氮掺杂碳纳米球(NCS),得到新型 NCS/GF 电极,如图 4(a)所示。该电极不仅表现出优异的电催化活性和良好的润湿性,还在 50~300 mA/cm^2 电流密度下实现了稳定的能量效率与容量保持率,且在-15~50 ℃的宽温区间内保持良好适应性。

硼掺杂能够活化石墨表面惰性电子,增强电子转移能力,文献[29]通过第一性原理计算与实验验证发现,掺硼石墨毡电极在高电流密度(320~400 mA/cm^2)下仍能稳定运行,如图 4(b)所示,能量效率保持在 73%~78%,并在 2 000 次循环中表现出极低的衰减率。这一结果表明,掺硼石墨毡电极在高功率应用中具有突出的稳定性。磷掺杂同样表现出优异效果,文献[30]制备的磷掺杂石墨毡(PGF)[如图 4(c)所示]不仅改善了电解液润湿性,还在碳基底上引入了丰富的缺陷位点,显著增强了 VO_2^+/VO^{2+} 和 V^{2+}/V^{3+} 氧化还原反应的可逆性。PGF 电极在 50~400 mA/cm^2 电流密度范围内表现出优异的高倍率性能,并在-20~60 ℃条件下保持良好的全气候适应性。

文献[31]通过在氨气气氛下热处理碳纸电极,引入氮官能团,不仅显著改善了电极的亲水性和电子传输性能,还提升了电极的活性位点数量,使电池在中低电流密度下表现出更高的能量效率与循环稳定性。文献[32]在石墨毡表面采用多巴胺自聚合后炭化的方法构筑氮掺杂碳纳米球层(NCS/GF),有效增加了缺陷位点和电极活性面积,同时提升了电解液浸润性,使电极在宽电流密度范围(50~300 mA/cm^2)和宽温区间(-15~50 ℃)下均表现出优异的循环稳定性和能量效率。文献[33]系统总结了生物质衍生碳材料在全钒液流电池电极中的应用,指出其独特的多孔结构、天然杂原子掺杂以及良好的表面润湿性,不仅能提供更多反应活性位点,还为低成本高性能电极的设计提供了新思路,有助于推动电极材料的产业化发展。文献[34]则通过空气气氛热处理、表面刻蚀及铋颗粒负载等方法制备高比表面积复合石墨毡电极,不仅改善了电极浸润性,还加快了负极 V^{2+}/V^{3+} 电对的反应动力学,使电池能量效率提升至 81.3%,循环性能也明显优于原始电极。共掺杂在提升 VRFB 性能中的应用见图 5。

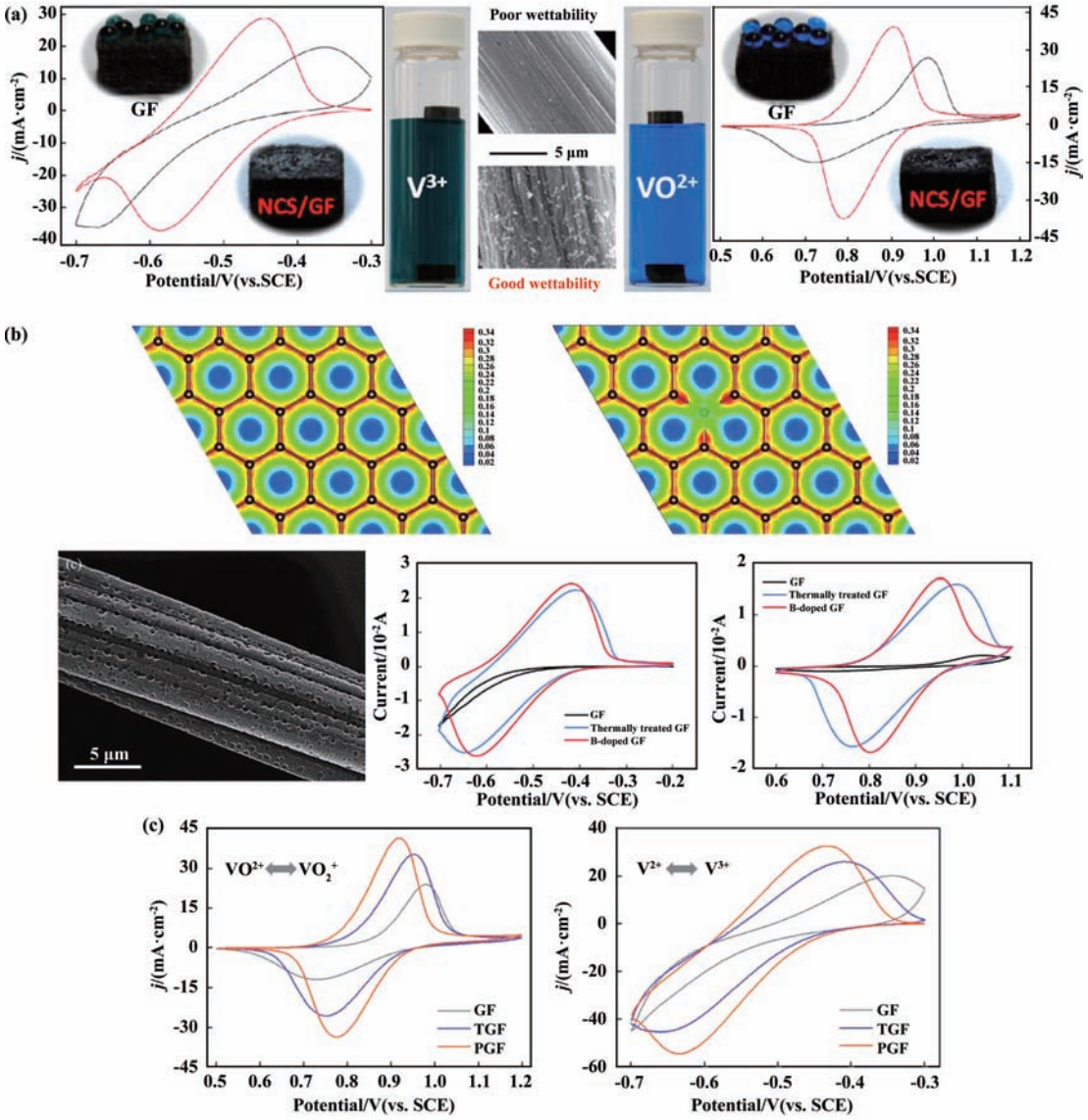


(a) ZIF 模板法制备氮掺杂多孔石墨毡电极的制造过程;(b) 通过硝化反应制备定制氮掺杂石墨毯(TNGF)并引入氮功能团的过程;(c) 碳纳米管纯化过程示意图以及碳杂质对 VRFB 性能的影响

图 3 无序碳结构优化在提升 VRFB 性能中的应用

Fig. 3 Application of disordered carbon structure optimization in enhancing VRFB performance

文献[35]针对 N,P 共掺杂的碳微球(CMS-NP)作为钒液流电池(VRFB)的电催化剂进行了研究。CMS-NP 通过水热处理和煅烧法制备,使用 $(NH_4)_2HPO_4$ 作为氮和磷源。X 射线光电子能谱(XPS)确认了氮和磷原子成功掺入碳微球框架中,并且共掺杂对其形态没有明显影响。与原始碳微球(CMS)和氮单掺杂 CMS 相比,CMS-NP 在 VO^{2+}/VO_2^+ 氧化还原反应中展现了更好的电化学动力学性能,如图 5(a)所示。使用 CMS-NP 电催化剂的电池在 50 mA/cm^2 电流密度下的平均能量效率提高了 5.1%。CMS-NP 的优异电催化性能主要归因于异质原子数量的增加和 N、P 共掺杂带来的协同效应,这一独特的结构特征显著改善了其电化学性能。文献[36]研究了氮硫共掺杂的石墨烯修饰石墨毡电极在 VRFB 中的应用,结果表明,氮硫共掺杂石墨烯修饰后的石墨毡电极表面积显著增大,并引入了功能团,从而改善了钒液流反应的电化学性能。在 80 mA/cm^2 电流密度下,该电极的能量效率提高了85.37%,功率密度P达到了



(a) 氮掺杂纳米球表面改性石墨毡用于 VRFB 性能的改善;

(b) 硼掺杂碳结构(0001)的电子密度分布,硼掺杂碳纤维表面形貌以及硼掺杂碳电极在 V^{2+}/V^{3+} 和 VO^{2+}/VO_2^+ 反应电位范围的循环伏安曲线;

(c) 磷掺杂碳电极在 VO^{2+}/VO_2^+ 和 V^{2+}/V^{3+} 反应电位范围的循环伏安曲线

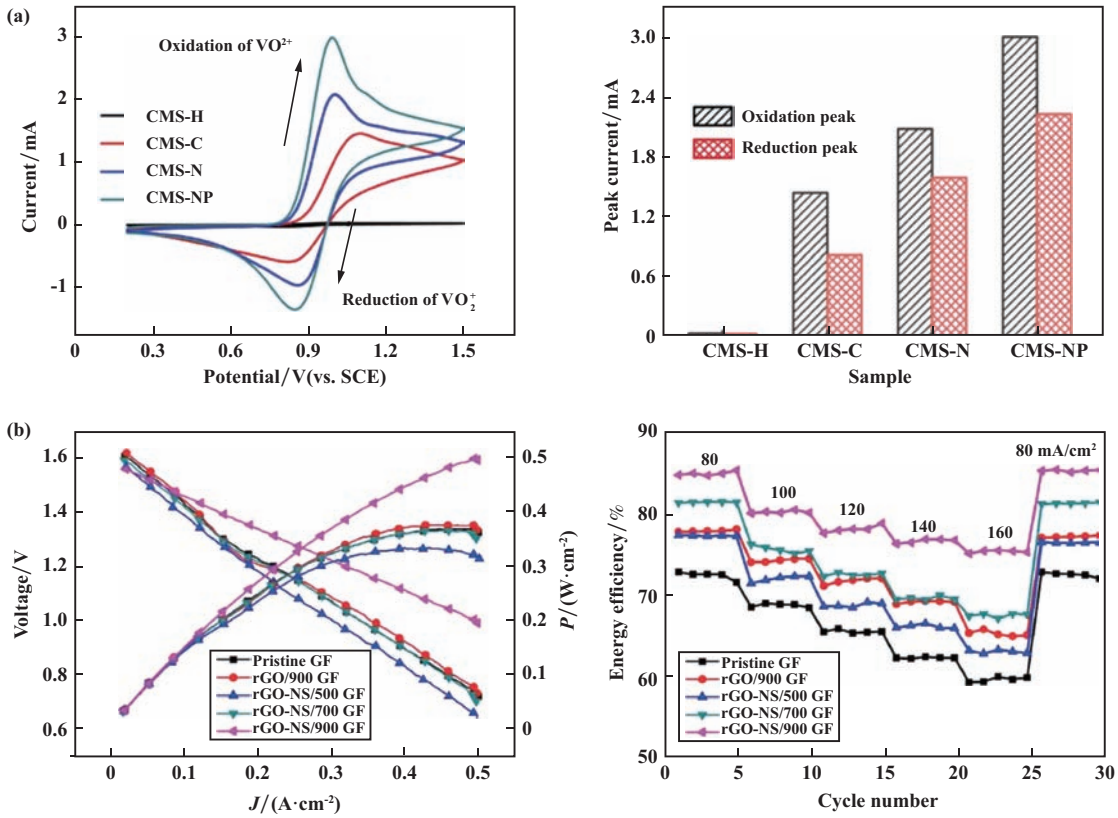
图 4　杂原子掺杂在提升 VRFB 性能中的应用

Fig. 4　Applications of heteroatom doping in enhancing VRFB performance

0.492 5 W/cm^2,同时提高了放电容量和容量保持率,如图 5(b)所示。这些结果表明,氮硫共掺杂石墨烯修饰石墨毡电极是提高钒液流电池性能的有效方法。文献[37]采用氮、磷共掺杂方法对石墨毡电极进行改性,制备了高活性的 PNGF-800 和 P-C_3N_4@GF 复合电极。通过优化水热温度、前驱体溶液及氮磷配比,显著提升了电极的电催化活性和电解液浸润性。在 150 mA/cm^2 电流密度下,P-C_3N_4@GF 电池能量效率较 GF 提升 9.4%,在高电流密度 300 mA/cm^2 下仍能稳定运行,并在 1 500 次循环中效率保持良好,显示出优异的倍率性能和长寿命特性。

2.3　复合改性

将碳材料与其他功能材料复合,可以充分发挥各自优势,从而进一步提升电极性能。复合改性在 VRFB 中的应用见图 6。例如,碳材料与金属纳米颗粒的复合不仅能够改善导电性,还能增强电催化活性。金属纳米颗粒作为电催化剂,可显著增加电极的电化学活性,同时提高碳基底的导电性,从而促进电荷转移。文献[13]研究了基于电纺镍碳纳米纤维(Ni/CNF)的复合电极,发现其在阳极和阴极反应中均表现出较高的催化活性。SEM 和 TEM 分析结果显示,金属纳米颗粒均匀嵌入在石墨碳纳米纤维内部;BET比表面积测试结果则



(a) 氮磷共掺炭微球改性碳电极的循环伏安曲线以及氧化还原峰电流对比;

(b) 氮硫共掺石墨烯改性碳电极对 VRFB 极化曲线的影响以及不同电流密度下的能量效率

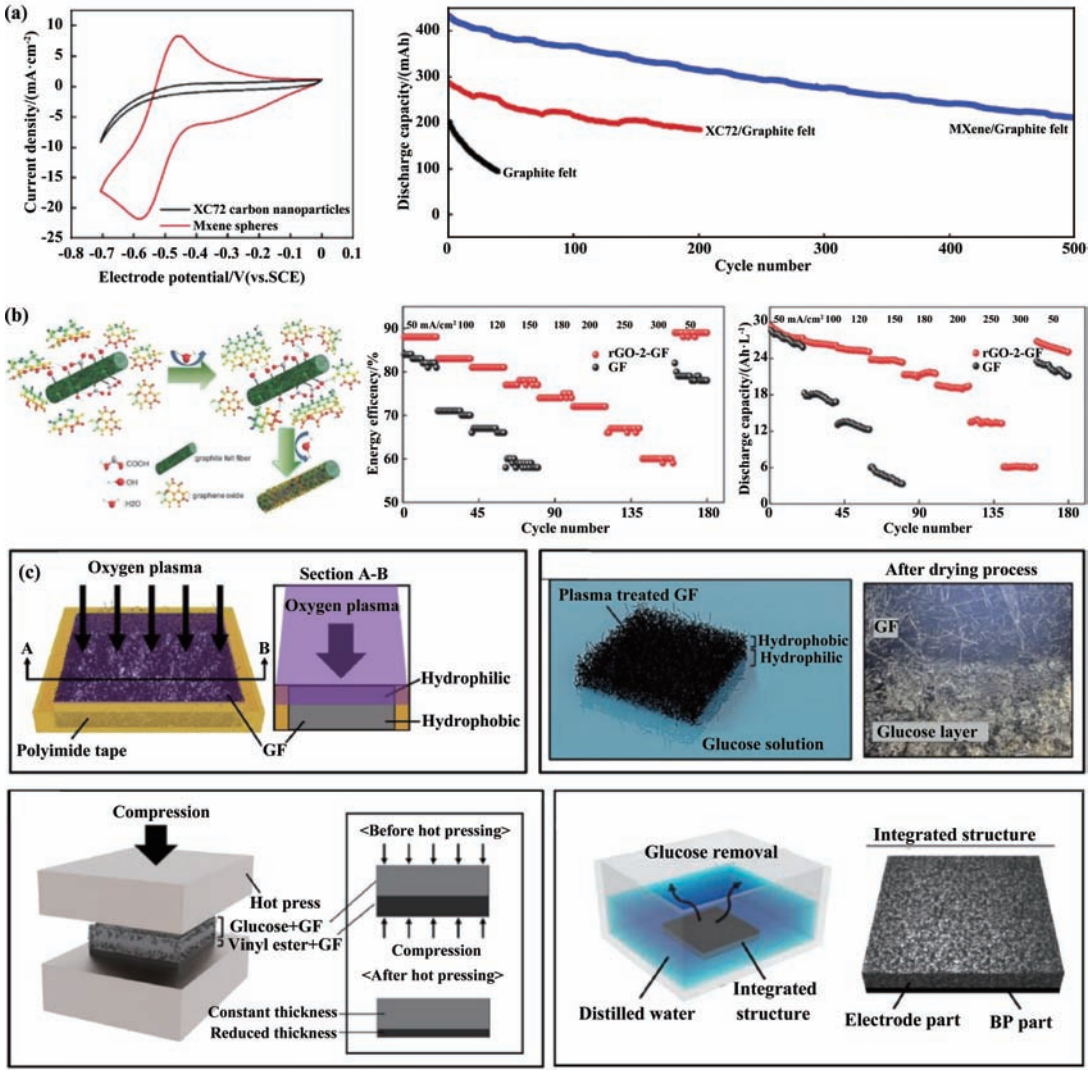
图 5 共掺杂在提升 VRFB 性能中的应用

Fig. 5 Applications of heteroatom co-doping in enhancing VRFB performance

表明,Ni/CNF 电极形成了大孔结构,因而具有较高的比表面积。循环伏安(CV)结果显示,相比单独 CNF,Ni/CNF 在 VO^{2+}/VO_2^+ 和 V^{2+}/V^{3+} 氧还原反应中具有更高的电催化活性。充放电性能测试进一步验证了其优越性:在 160 mA/cm^2 电流密度下,Ni/CNF 电极的能量效率为 68%,电压效率为 72%,库仑效率为 94%。该电极在高电流密度下依然保持优异性能,主要归因于镍纳米颗粒提升了材料整体导电性,同时改善了电极表面的润湿性,使复合材料表面的脂肪族和羧基更容易与电解液接触,从而增强了电极/电解液界面的可逆性。

文献[38]将空心 $Ti_3C_2T_x$ 球体与石墨毡电极复合,用于 VRFB 中 V^{3+}/V^{2+} 氧还原反应的电催化,如图 6(a)所示。第一性原理计算表明,Ti_3C_2 具有金属性质和较高电导率,理论上具备良好催化潜力。实验上,循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)结果验证了 $Ti_3C_2T_x$ 的优异催化效果。最终制备的空心 $Ti_3C_2T_x$ 球体修饰石墨毡电极在单电池中表现突出:在 200 mA/cm^2 电流密度下,电解液利用效率和能量效率分别达到 80.1% 和 81.3%,比原始电极提高了 41.7% 和 15.7%;即便在 300 mA/cm^2 电流密度下,电解液利用效率和能量效率仍维持在 62.9% 和 75.0%,比采用 XC-72 碳纳米粒子修饰电极电池分别高 44.5% 和 12.8%。更为重要的是,该电极在 200 mA/cm^2 电流密度下经过 500 次充放电循环后仍保持高容量保持率,能量效率几乎无衰减,充分证明了其长期稳定性。其优异性能主要源于空心 MXene 球体修饰显著改善了电化学动力学,并在 V^{3+}/V^{2+} 氧还原反应中引入了大量活性位点。文献[39]则在负极碳毡表面负载纳米线型 $W_{18}O_{49}$、双金属氧化物 $Bi_2W_2O_9$ 及面心立方 $Bi_{3.84}W_{0.16}O_{6.24}$,提高了 V^{3+}/V^{2+} 电对的电化学活性和功率密度,其中 $Bi_2W_2O_9$ 修饰电极的功率密度达到 782.2 mW/cm^2。文献[40]利用热分解法在石墨毡表面沉积纳米 Ga_2O_3,显著增强了正负极反应活性,使电池容量、电流效率和能量效率均得到提升。文献[41]通过在碳毡表面负载 H_xMoO_3/H_xWO_3、Bi_2MoO_6 及 $BiPO_4$,有效提高了负极电化学活性、倍率性能及循环稳定性,同时减轻了析氢副反应的发生,使 300 圈循环中电池容量衰减率明显降低。

文献[42]研究了电纺碳纳米纤维(ECNF)石墨化程度对电化学性能的影响。通过铁催化剂和催化石墨



(a) 金属烯微球与碳微球在 0.1M VO^{2+}+3M H_2SO_4 的循环伏安曲线以及循环稳定性对比;
(b) 氧化石墨烯改性碳电极在不同电流密度下的能量效率和放电容量;(c) 一种减少 VRFB 电极/双极板接触电阻的集成复合电极

图 6　复合改性在 VRFB 中的应用

Fig. 6　Application of composite modification in VRFB

化方法制备出不同石墨化程度的 ECNF。结果表明,石墨化程度的提升有助于提高电导率和电催化活性,但过度石墨化会导致边缘平面数量减少,从而削弱电化学活性。特别是碳材料中的杂原子和缺陷位点在氧化还原反应中具有重要作用,因此适度石墨化可以在导电性和电催化活性之间实现最佳平衡。这表明,通过调节石墨化程度和催化温度,可有效提升碳纤维电极的综合性能,尤其在钒氧还原反应中,边缘平面与杂原子的贡献不容忽视。文献[43]研究了还原氧化石墨烯-石墨毡(rGO-GF)复合电极在 VRFB 中的应用,如图 6(b)所示。相较于原始石墨毡(GF),rGO-GF 电极表现出更丰富的氧官能团、更高的电子导电性和更优异的结构稳定性,在 150 mA/cm^2 高电流密度下,其能量效率和放电容量分别提高了 20%和 300%。即便在 200 mA/cm^2 的大电流密度下,该电极仍实现了 20 Ah/L 的放电容量,并维持了 74.5%的电压效率和 72.0%的能量效率,充分证明其在高功率密度下的优越表现。

在 VRFB 中,降低电池内阻仍是亟须解决的核心问题之一,尤其是电极与双极板之间的接触电阻,它会导致电荷分布不均。文献[44]提出通过电极与双极板一体化集成的方法消除接触电阻,如图 6(c)所示。传统工艺一般采用导电黏合剂进行连接,但不可避免地引入新的界面,从而限制了接触电阻的进一步降低。该研究提出的新型制备方法中,电极与双极板通过单片石墨毡整体制成,石墨纤维直接相互连接,且在双极板部分压缩成形前,先以葡萄糖对电极部分进行预浸渍和固化,以避免压缩过程中孔隙结构的破坏。在

100 mA/cm² 电流密度下的单电池测试中,该集成结构系统效率达到 73.16%,比传统电池提高约 3%。另一项研究则采用羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs)对传统碳毡(CF)进行复合改性[17],显著提升了电极的电化学活性,并增强了 VO^{2+}/VO_2^+ 与 V^{2+}/V^{3+} 氧化还原对的可逆性。与原始 CF 相比,复合电极在单电池测试中的库仑效率(93.9%)和能量效率(82.0%)均显著提高。SEM 表征结果表明,MWCNTs 在充放电循环后依然紧密附着在碳纤维表面,说明该复合结构在流动电解液环境中保持了良好的稳定性。这一结果证明了改性复合电极在 VRFB 商业化应用中的巨大潜力。

2.4 改性策略的综合评估与行业适配性

为了明确不同改性策略在从实验室走向产业化过程中的实际应用价值,本文以当前 VRFB 产业对“低成本、高一致性”的迫切需求为导向,从相对成本、工艺复杂度、性能提升重点及工业化潜力四个维度,对上述三类主流策略建立了横向对比框架,结果见表 1。从表 1 可知,不同改性策略在行业适配性上存在显著差异。高温热处理或简单酸蚀等表面结构调控策略尽管对电极本征活性的提升幅度有限,但凭借其低成本、高可靠性以及与现有碳毡“卷对卷”连续化生产线的良好兼容性,仍是目前工业界的首选方案。特别是在 VRFB 系统成本加速下行(向 2 元/Wh 以下迈进)的背景下,该策略更符合 GW 级储能电站对经济性的严苛要求。相比之下,异质原子掺杂(如氮、硫掺杂)策略被视为更具潜力的下一代商业化技术路线,其在成本可控的前提下有效修饰了碳晶格电子结构,弥补了单纯热处理在催化活性上的不足,但未来仍需重点攻克大尺寸电极(如 1 m × 1 m 以上)制备过程中的掺杂均匀性难题。反观纳米复合与结构设计策略(如静电纺丝或碳纳米管生长),虽然在实验室小电池中展现出极高的功率密度,但在工程化放大时面临严峻挑战:复杂的湿化学或气相沉积步骤不仅显著增加了废液处理成本与设备投资,而且纳米材料在长周期运行中的脱落风险以及大面积制备时的局部缺陷放大效应,极大限制了其在长寿命电网级储能中的应用;静电纺丝的生产效率(通常仅为 g/h 级)远低于工业针刺工艺(t/d 级),难以满足 GWh 级项目对数百万平方米电极的产能需求;而 MOF/ZIF 模板法涉及昂贵的金属有机前驱体及复杂的酸洗去除步骤,不仅推高了原材料成本,还带来了巨大的废液处理环保压力。所以,未来的电极改性研究不应仅局限于追求极限的电化学指标,而应更多地纳入“成本-性能”平衡的工程化考量,针对国产基材开发低能耗、高通量的原位活化或掺杂工艺,将是连接学术创新与产业需求的关键桥梁。

表 1 全钒液流电池碳基电极改性策略的综合性能与工程化特征对比

Table 1 Comprehensive comparison of modification strategies for VRFB carbon electrodes

改性策略	典型方法	相对成本	工艺复杂度	性能提升重点	工业化潜力	适用场景
结构调控	高温氧化、酸碱刻蚀	低	低	亲水性/活性位点	高	大规模长时
异质原子掺杂改性	气相处理/沉积、液相热解	中	中	本征催化活性	中	高功率密度
复合改性	静电纺丝、CVD生长、电化学沉积、水热法等	高	高	极限功率/传质	低	特种/小型化

3 总结与展望

随着全钒液流电池(VRFB)产业迈入从“0 到 1”向“1 到 N”发展的商业化关键期,碳基电极作为电化学反应的核心场所,其性能直接决定了电堆的功率密度与系统的全生命周期成本。目前学术界与产业界已形成广泛共识:针对原始碳毡存在的表面憎水、活性位点匮乏等本征缺陷,通过表面化学改性或异质原子掺杂来降低反应活化能,是提升电堆电压效率、实现降本增效的必经之路。特别是考虑到电堆成本在 VRFB 系统中占比为 25%~30%,开发高活性电极以提升电流密度、缩小电堆体积,对推动 VRFB 在 GW 级长时储能场景下的渗透具有决定性意义。

然而,碳基电极在从实验室走向规模化应用的过程中,仍面临显著的产业化挑战。虽然国内碳毡与石墨毡的编织及后处理工艺已具备一定规模,但上游核心原材料——高性能聚丙烯腈基预氧丝仍高度依赖进口,存在供应链单一来源风险。此外,现有的改性策略在工业落地时往往面临“性能与成本”的错位:实验室中性能优异的纳米复合材料或复杂的湿化学改性工艺,在放大至万吨级连续化生产时,常受限于高昂的废液处理成本及批次一致性难以控制等问题。因此,未来的电极研发不能仅局限于追求极限的电化学指标,更需建立包含能耗成本、工艺放大可行性及原材料供应链安全在内的多维度评价体系,重点开发适配国产基材的低成本、连续化改性技术。

在微观机理与材料设计层面,未来的研究需打破单一维度的实验试错,转向构建“导电性-活性”的平衡支点。碳结构的调控面临着石墨化度与缺陷浓度之间的矛盾:适度的石墨化有助于提升导电性与耐腐蚀性,但过度石墨化会消除表面缺陷,导致活性位点锐减。

研究重点应从盲目追求高比表面积转向在有序导电骨架与无序缺陷结构之间寻找最佳平衡,并深入探索内部缺陷与表面缺陷在钒离子反应中的协同增效机制。为实现这一目标,必须结合先进的原位表征技术与密度泛函理论计算,从原子尺度揭示缺陷演变规律及构效关系,为理性设计高耐久性电极提供理论支撑。

最后,实现电极结构的精准构筑是突破传质瓶颈的关键方向。传统的活化与掺杂工艺往往伴随着微观结构的不可逆破坏,难以实现孔隙的按需调控。未来应探索更加精准、可控的改性方法,并利用增材制造技术(如 3D 打印)定制具有梯度孔隙特征和特定流道结构的先进电极,以解决大面积电极内部的“传质死区”问题。总体而言,下一代碳基电极的发展将是多尺度协同优化的过程——在微观上通过缺陷工程提升本征活性,在介观上通过结构设计优化传质,在宏观上通过工艺革新实现低成本制造,最终推动全钒液流电池技术向更高功率密度、更低度电成本的方向迈进。

参考文献(References):

[1] 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.

[2] 李跃林,刘祉妤,郭森,等. 全钒液流电池的电极结构研究进展[J]. 储能科学与技术, 2025,14(2):601-612.
LI Yuelin, LIU Zhiyu, GUO Sen, et al. Research progress on electrode structure design of vanadium redox flow battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025,14(2):601-612.

[3] 樊勃言,郭明聪,马畅,等. 全钒液流电池电极材料研究进展[J]. 炭素技术, 2025,44(4):12-18.
FAN Boyan, GUO Mingcong, MA Chang, et al. Research progress of electrode materials for all-vanadium redox flow batteries[J]. Carbon Techniques, 2025,44(4):12-18.

[4] 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.

[5] EIFERT L, BANERJEE R, JUSYS Z, et al. Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: Impact of treatment methods[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(11):A2577-A2586.

[6] KAUR A, IL JEONG K, SU KIM S, et al. Optimization of thermal treatment of carbon felt electrode based on the mechanical properties for high-efficiency vanadium redox flow batteries[J]. Composite Structures, 2022,290:115546.

[7] HE Z X, LV Y R, ZHANG T A, et al. Electrode materials for vanadium redox flow batteries: Intrinsic treatment and introducing catalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,427:131680.

[8] MAYRHUBER I, DENNISON C R, KALRA V, et al. Laser-perforated carbon paper electrodes for improved mass-transport in high power density vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014,260:251-258.

[9] DAUGHERTY M C, HSIEH C T, AARON D S, et al. Enabling high rate capability, low internal resistance, and excellent cyclability for vanadium redox flow batteries utilizing ultrafast laser-structured graphite felt[J]. Electrochimica Acta, 2020,344:136171.

[10] LV W R, LUO Y S, XU Y H, et al. Laser perforated porous electrodes in conjunction with interdigitated flow field for mass transfer enhancement in redox flow battery[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2024,224:125313.

[11] DI BLASI A, BUSACCAA C, DI BLASIA O, et al. Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with Mn_3O_4 nanoparticles for vanadium redox flow battery application[J]. Applied Energy, 2017,190:165-171.

[12] CHENG D X, LI Y H, ZHANG J L, et al. Recent advances in electrospun carbon fiber electrode for vanadium redox flow battery: Properties, structures, and perspectives[J]. Carbon, 2020,170:527-542.

[13] DI BLASI A, BUSACCA C, DI BLASI O, et al. Synthesis and characterization of electrospun nickel-carbon nanofibers as electrodes for vanadium redox flow battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018,165(7):A1478-A1485.

[14] SCHMIDT C N, CAO G Z. Properties of mesoporous carbon modified carbon felt for anode of all-vanadium redox flow battery[J]. Science China Materials, 2016,59(12):1037-1050.

[15] TSENG T M, HUANG R H, HUANG C Y, et al. Carbon felt coated with titanium dioxide/carbon black composite as negative electrode for vanadium redox flow battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014,161(6):A1132-A1138.

[16] MUTUMA M K, JUNG H. Acetylacetonate-modified TiO_2 nanoparticles coated on the carbon felt as the negative electrode of vanadium redox flow battery for reducing HER and enhancing V^{3+}/V^{2+} redox reactions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025,679: 155-164.

[17] WEI G J, JIA C K, LIU J G, et al. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application[J]. Journal of Power Sources, 2012,220:185-192.

[18] MUSTAFA I, LOPEZ I, YOUNES H, et al. Fabrication of free-standing sheets of multiwalled carbon nanotubes (buckypapers) for vanadium redox flow batteries and effects of fabrication variables on electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2017,230: 222-235.

[19] CHUNG Y, NOH C, KWON Y. Role of borate functionalized carbon nanotube catalyst for the performance improvement of vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2019,438:227063.

[20] SCHUEPFER D B, BADACZEWSKI F, GUERRA-CASTRO J M, et al. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy[J]. Carbon, 2020,161:359-372.

[21] XU C, YANG X F, LI X F, et al. Ultrathin free-standing electrospun carbon nanofibers web as the electrode of the vanadium flow batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017,26(4):730-737.

[22] WEI G J, FAN X Z, LIU J G, et al. Investigation of the electrospun carbon web as the catalyst layer for vanadium redox flow battery[J].

Journal of Power Sources, 2014,270:634-645.

[23] WANG P F, ZHANG H, WANG H Z, et al. Hybrid manufacturing of 3D hierarchical porous carbons for electrochemical storage[J]. Advanced Materials Technologies, 2020,5(6):1901030.

[24] LI Q, XU J B, WU X, et al. 3D-printed graded graphene aerogel electrode for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Energy Storage, 2024,101:113951.

[25] LIU Y B, YU L H, LIU X, et al. ZIF-derived holey electrode with enhanced mass transfer and N-rich catalytic sites for high-power and long-life vanadium flow batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022,72:545-553.

[26] KANG M G, AHN W, KANG J, et al. Superior electrocatalytic negative electrode with tailored nitrogen functional group for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023,78:148-157.

[27] MUSTAFA I, AL SHEHHI A, AL HAMMADI A, et al. Effects of carbonaceous impurities on the electrochemical activity of multiwalled carbon nanotube electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. Carbon, 2018,131:47-59.

[28] WU L T, SHEN Y, YU L H, et al. Boosting vanadium flow battery performance by nitrogen-doped carbon nanospheres electrocatalyst[J]. Nano Energy, 2016,28:19-28.

[29] JIANG H R, SHYY W, ZENG L, et al. Highly efficient and ultrastable boron-doped graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(27):13244-13253.

[30] 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.

[31] 何章兴,刘剑蕾,何震,等. 全钒液流电池用碳纸电极掺氮改性的研究[J]. 无机材料学报, 2015,30(7):779-784.
HE Zhangxing, LIU Jianlei, HE Zhen, et al. Nitrogen-doped carbon paper as electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015,30(7):779-784.

[32] 武岚涛. 全钒液流电池用氮掺杂碳基电极的研究[D]. 北京:清华大学, 2017.
WU Lantao. Research on the nitrogen-doped carbon based electrode for vanadium flow battery[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.

[33] 姚祯,张琦,王锐,等. 生物质衍生碳材料在全钒液流电池电极方面的应用[J]. 储能科学与技术, 2022,11(7):2083-2091.
YAO Zhen, ZHANG Qi, WANG Rui, et al. Application of biomass derived carbon materials in all vanadium flow battery electrodes[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022,11(7):2083-2091.

[34] 陈磊. 全钒液流电池电极材料的改性研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2019.
CHEN Lei. Study on modification of electrode materials for all vanadium redox flow batteries[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.

[35] HE Z X, JIANG Y Q, WEI Y L, et al. N, P Co-doped carbon microsphere as superior electrocatalyst for VO^{2+}/VO_2^+ redox reaction[J]. Electrochimica Acta, 2018,259:122-130.

[36] LI Q, BAI A Y, XUE Z C, et al. Nitrogen and sulfur Co-doped graphene composite electrode with high electrocatalytic activity for vanadium redox flow battery application[J]. Electrochimica Acta, 2020,362:137223.

[37] 苏俊臣. 全钒液流电池用氮磷共掺杂石墨毡电极的研究[D]. 北京:清华大学, 2018.
SU Junchen. Study on nitrogen and phosphorus Co-doped graphite felt electrodes for all-vanadium redox flow batteries[D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.

[38] WEI L, XIONG C, JIANG H R, et al. Highly catalytic hollow $Ti_3C_2T_x$ MXene spheres decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020,25:885-892.

[39] 刘浩波. 全钒液流电池负极催化剂的制备及其性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.
LIU Haobo. Study on preparation and performance of vanadium redox flow battery negative catalyst[D]. Changsha: Central South University,2023.

[40] 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(增刊1):277-281.
LI Chenfei, WANG Shubo, XIE Xiaofeng, et al. Modification of graphite felt with Ga_2O_3 in vanadium redox flow battery[J]. CIESC Journal, 2015,66(S1):277-281.

[41] 邓伟文. 全钒液流电池负极电极的改性与性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
DENG Weiwen. Study on modification and performance of anode electrode for vanadium redox flow battery[D]. Changsha: Central South University, 2022.

[42] WEI G J, SU W, WEI Z F, et al. Effect of the graphitization degree for electrospun carbon nanofibers on their electrochemical activity towards VO^{2+}/VO_2^+ redox couple[J]. Electrochimica Acta, 2016,199: 147-153.

[43] 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):1700461.

[44] JEONG K I, JEONG J M, OH J, et al. An integrated composite structure with reduced electrode/bipolar plate contact resistance for vanadium redox flow battery[J]. Composites Part B: Engineering, 2022,233:109657.

引用本文:周海堃,谭鑫,章梦琴,等. 全钒液流电池碳基电极改性研究进展与展望[J]. 矿冶工程, 2026,46(3):268-278.

ZHOU Haikun, TAN Xin, ZHANG Mengqin, et al. Research progress and prospect on modification of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(3):268-278.