

Cr³⁺浓度对钒液流电池正极液的电化学性能影响

黄斐^①, 赵强^①, 罗春晖^①, 王贵欣^{①*}, 闫康平^①, 罗冬梅^②

① 四川大学化学工程学院, 成都 610065;

② 攀钢集团攀枝花钢铁研究院, 攀枝花 617000

* 联系人, E-mail: guixin66@scu.edu.cn

2011-10-10 收稿, 2012-04-06 接受

四川大学青年基金(07046)和攀钢集团攀枝花钢铁研究院(11H0762)资助

摘要 电解液组成对钒液流电池(vanadium redox flow batteries, VRB)的电化学性能影响较大. 本文采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)研究了正极液中 Cr³⁺浓度对 V(V)/V(IV)电对的电极过程的影响规律, 发现 Cr³⁺没有引发副反应, 但影响反应活性、电极反应可逆性、钒离子扩散、界面膜阻抗和电极反应阻抗等电化学性能. 实验结果表明, Cr³⁺在一定浓度范围内可以提高电极反应的可逆性和钒离子扩散, 当 Cr³⁺浓度由 0 增大至 0.30 g L⁻¹时, V(V)/V(IV)电极反应可逆性增强, 同时扩散阻抗降低, 钒离子扩散系数由参照溶液中的(5.48~6.77) × 10⁻⁷ 增大至(6.82~8.44) × 10⁻⁷ cm² s⁻¹, 提高了~24%, 但是当浓度大于 0.30 g L⁻¹时, 扩散阻抗增大, 扩散系数降低, 而界面、液膜和电荷转移等阻抗持续增大. 因此, Cr³⁺在一定浓度范围内可以强化钒离子的扩散与传质过程, 但是会增大液膜、界面和电荷转移等阻抗, 并且浓度不超过 0.10 g L⁻¹时对电极反应过程影响不大, 浓度不超过 0.30 g L⁻¹时对钒离子的扩散有利.

关键词

钒液流电池(VRB)
Cr³⁺
正极液
循环伏安法
电化学阻抗谱

全钒液流电池(VRB)是一种高效清洁的能源存储与转换装置, 在再生能源并网发电、电网调峰、应急电源、远程供电和电动车等领域应用前景广阔. 它们具有能量密度高、循环稳定性好、可靠性高、操作和维护简便等优点^[1]. VRB 主要通过电解液中不同价态的钒离子氧化还原对(V(V)/V(IV)正极液、V(III)/V(II)负极液)相互转化实现能量的存储与释放, 所以电解液既是电池的活性物质又是储能物质, 对电池电化学性能有决定性影响. 在稀 H₂SO₄ 中溶解 VOSO₄ 可以制得正极液^[2], 然而, 因为 VOSO₄ 的成本较高, 正极液往往通过在 H₂SO₄ 溶液中还原 V₂O₅ 制得^[3]. V₂O₅ 是攀钢集团钢铁冶炼过程中的一种中间产物, 但是经常含有少量 Cr³⁺, Mn²⁺等杂质离子, 导致由其制得的 VOSO₄ 中也含有这些离子. 我们详细地研究了 Mn²⁺浓度对 VOSO₄ 正极液电化学性能的影响

规律^[4], 但尚未发现关于 Cr³⁺浓度对钒液流电池正极液电化学性能影响的研究报道.

本研究中, VOSO₄ 正极液通过在硫酸中电解分析纯 V₂O₅ 制备, 采用 CV 和 EIS 研究了添加不同 Cr³⁺ 浓度正极液的电化学性能, 探讨了 Cr³⁺ 浓度对电化学特征和氧化还原反应机理的影响规律.

1 实验

(i) 不同 Cr³⁺ 浓度正极液 VOSO₄ 的制备. 将分析纯 V₂O₅ 粉末在硫酸溶液中恒压电解, 制成 1.45 mol/L VOSO₄ + 3.0 mol/L H₂SO₄ 正极液作为参照溶液, 采用 ICP-AES (IRIS Intrepid II XSP, 热电公司, 美国) 与电位滴定法分析成分, 总钒含量为 74.14 g L⁻¹^[4]. 采用分析纯 50 wt% Cr₂(SO₄)₃ 溶液和 98 wt% 浓硫酸配成 1 mol/L Cr³⁺ + 3 mol/L H₂SO₄ 掺杂溶液, 往上述参

照溶液中添加不同量的该掺杂溶液, 得到含有不同 Cr^{3+} 浓度的测试溶液^[4], 组成见表 1. 由于石墨电极在电解过程中发生溶解, 形成细小的碳颗粒, 为了尽量消除碳的影响, 溶液在测试前静置 7 d 后进行过滤处理, 这与我们之前的工作稍有不同^[4].

(ii) 电化学性能测试. 为了避免石墨电极溶解而影响测试结果, 分别采用表面积为 ~ 0.14 和 $\sim 15 \text{ cm}^2$ 的铂片、饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)为工作电极、辅助电极和参比电极. 铂电极在每次测试前都用铬酸洗液和稀盐酸进行处理^[4]. 电化学性能的测试采用上述三电极体系在室温下 PAR273A +5210 lock-in-amplifier 组成的电化学工作站上进

行^[4]. 循环伏安的电压范围为 $0.4\sim 1.15 \text{ V}$, 扫速依次为 $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ 和 100 mV s^{-1} . 电化学阻抗谱的测试频率范围为 $100 \text{ kHz}\sim 10 \text{ mHz}$, 交流电压振幅为 10 mV .

2 结果与讨论

2.1 CV 分析

图 1 为含不同 Cr^{3+} 浓度的 VOSO_4 正极液在 50 mV s^{-1} 扫速下的循环伏安曲线. 所有曲线的形状类似, 有一对明显的氧化还原峰, 但是氧化峰与还原峰间的电压差和峰电流强度随 Cr^{3+} 浓度有较大变化, 说

表 1 测试正极液的金属离子浓度(g L^{-1})

溶液	只有 Cr	Cr-p	Cr-a	Cr-b	Cr-c	Cr-d	Cr-e	Cr-f	Cr-g	Cr-h
Cr^{3+}	52	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
V(IV)	0					66.56				
V(V)	0					7.58				

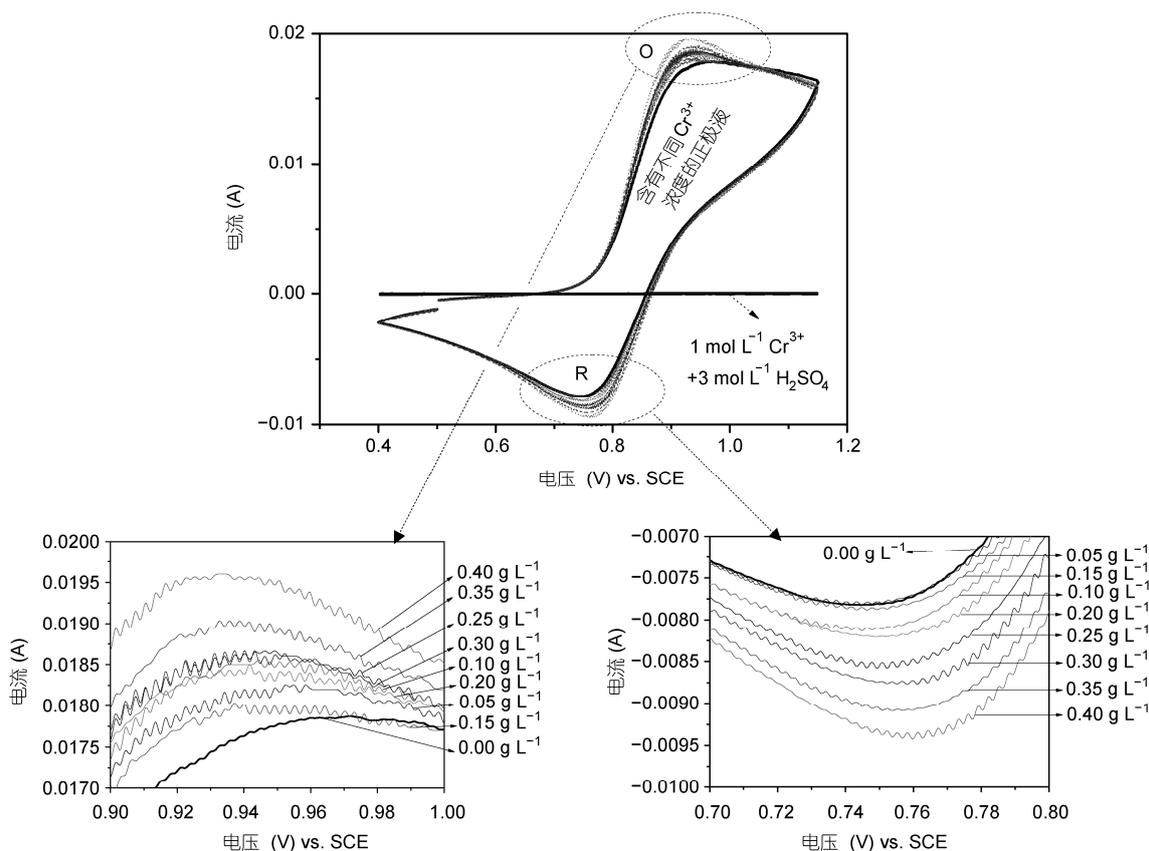
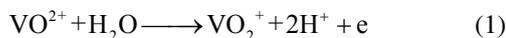


图 1 含有不同 Cr^{3+} 浓度的正极液在 50 mV s^{-1} 扫速下的循环伏安曲线
 Cr^{3+} 浓度: $0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 \text{ g L}^{-1}$

明所有正极液中均主要发生 V(V)/V(IV)电对的氧化还原反应, 添加 Cr³⁺会极大地影响电极反应过程. 0.95 V 左右的氧化峰(O)对应的反应为 VO²⁺氧化成 VO₂⁺:



0.76 V 左右的还原峰(R)对应的反应为 VO₂⁺还原成 VO²⁺ [5-9]:



为了研究 Cr³⁺浓度对电极极化和反应可逆性的影响, 将不同扫速下循环伏安曲线中的峰电位差 (ΔV_p)、氧化峰 (I_{pO})与还原峰 (I_{pR})的电流强度比 (I_{pO}/I_{pR})总结在图 2 中. 随着 Cr³⁺浓度从 0 增加到 0.35 g L⁻¹, ΔV_p 整体上减少, 表明一定浓度 Cr³⁺能降低电极极化, 提高反应活性^[10-12]. 另外, 随着 Cr³⁺浓度增加, 比值(I_{pO}/I_{pR})趋近于 1, 说明 Cr³⁺能提高 V(V)/V(IV)氧化还原反应的可逆性和电池效率.

为了研究 Cr³⁺浓度对电极反应活性的影响, 将氧化还原峰电流强度与 Cr³⁺浓度的关系归纳在图 3 中. 总体上, 随着 Cr³⁺浓度增大, 不同扫速下的峰电流强度绝对值增加, 当 Cr³⁺浓度从 0 增加到 0.10 g L⁻¹时, 峰电流强度的增幅不明显, 约为 3%, 但当 Cr³⁺浓度从 0.15 增加到 0.40 g L⁻¹时, 峰值电流快速增加, 增幅达到~9%, 表明较高浓度的 Cr³⁺可以促进 V(V)/V(IV)电对的反应能力, 有利于提高电极反应活性^[10,11].

图 4 为含 0.05 g L⁻¹ Cr³⁺的正极液在不同扫速下的循环伏安曲线. 随着扫速增加, 峰电流值相差较大, 但氧化还原峰的曲线形状较对称. 氧化还原峰的电压差约为 140 mV, 在 59~200 mV 之间, 说明 V(V)/

V(IV)电对在 Pt 电极上的反应为准可逆过程^[12-14]. 理论上, 准可逆反应的扩散系数 D 介于可逆反应(D_1)和不可逆反应(D_2)的扩散系数之间. 根据不同扫速下的循环伏安测试结果, D_1 和 D_2 可分别由式(3)和(4)计算^[5,8,10,13-18].

$$I_p = 2.69 \times 10^5 An^{3/2} C_0 D_1^{1/2} v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}, \text{可逆反应}) \quad (3)$$

$$I_p = 2.99 \times 10^5 An^{3/2} C_0 \alpha^{1/2} D_2^{1/2} v^{1/2} \quad (25^\circ\text{C}, \text{不可逆反应}) \quad (4)$$

其中, I_p , n , A , D , α , C_0 和 v 分别为还原峰电流强度(A)、转移的电子数、工作电极面积(cm²)、扩散系数(cm² s⁻¹)、传递系数、电解液浓度(mol mL⁻¹)和扫速(V s⁻¹).

基于上述实验结果, 式(3)和(4)可以变换为

$$\frac{I_p}{A} = 390.05 D_1^{1/2} \times v^{1/2} = k \times v^{1/2} \quad (5)$$

$$\frac{I_p}{A} = 433.55 D_2^{1/2} \times v^{1/2} = k \times v^{1/2} \quad (6)$$

在上述线性方程中, k 是还原峰电流密度 I_p/A 对扫速平方根 $v^{1/2}$ 的直线斜率, 是 1 个只与 I_p/A , $v^{1/2}$ 相关的量, 可由二者的线性回归曲线得到. 由式(7)和(8)计算的 D_1 和 D_2 见表 2.

$$D_1 = 6.57 \times 10^{-6} \times k^2 \quad (7)$$

$$D_2 = 5.32 \times 10^{-6} \times k^2 \quad (8)$$

由式(7)和(8)可知, 随着斜率 k 的增大, 扩散系数 D 增加, 钒离子扩散能力增强. k 与 Cr³⁺浓度 c 的关系如图 5 所示. 随着 Cr³⁺浓度增大, k 先增大后减小, 在 0.30 g L⁻¹ 时扩散系数达到最大值(6.82~8.44) × 10⁻⁷ cm² s⁻¹, 较参照溶液中提高了~24%, 说明一定浓度

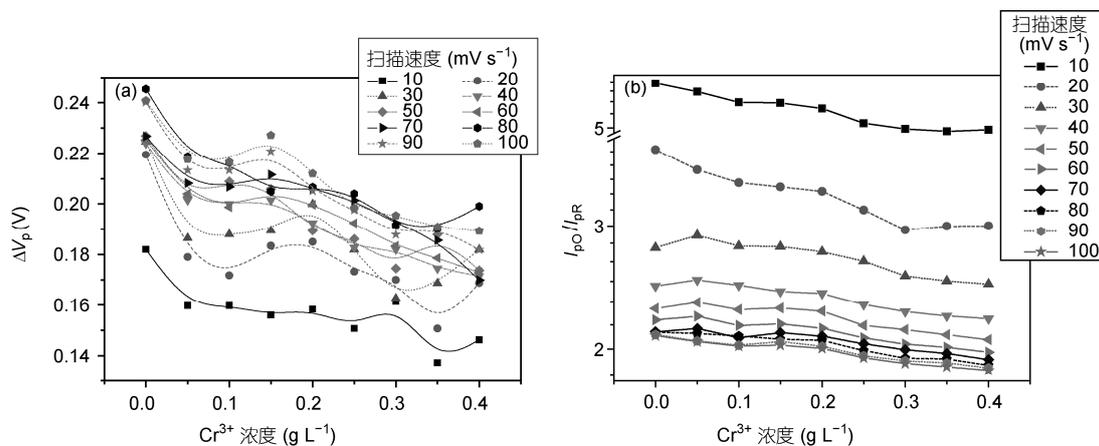


图 2 Cr³⁺浓度对氧化峰与还原峰的电压差(a)及峰值电流强度比(b)的影响

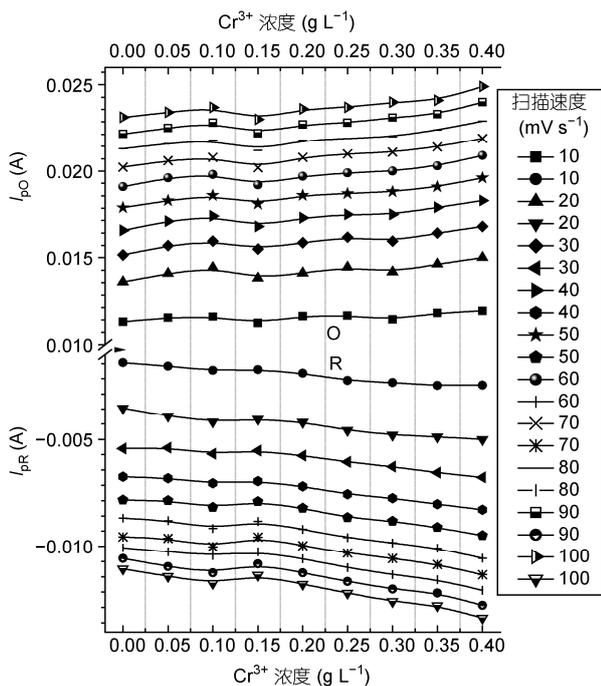


图3 Cr³⁺浓度对不同扫速下氧化峰与还原峰电流强度的影响

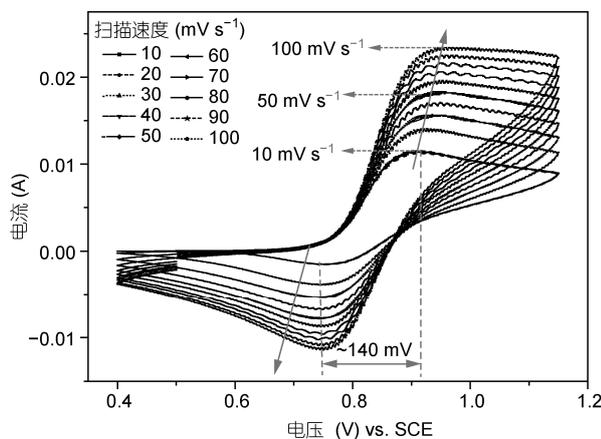


图4 含0.05 g L⁻¹ Cr³⁺的正极液在不同扫速下的循环伏安曲线

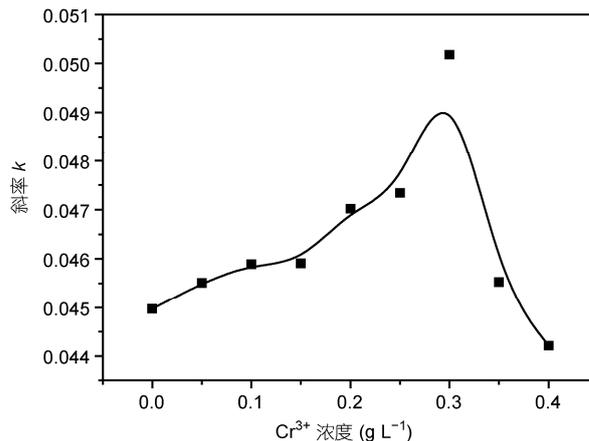


图5 Cr³⁺浓度对回归直线斜率k的影响

的 Cr³⁺提高了钒离子的扩散, 强化了质量传递和电荷转移过程, 从而提高了电极反应活性. 然而, 当 Cr³⁺浓度大于 0.30 g L⁻¹后, 极化增大, 扩散过程受阻, 这与图 2 中峰电位差在相应浓度下增大是一致的.

2.2 电化学阻抗谱分析

采用EIS进一步研究Cr³⁺浓度对正极液电极反应过程的影响规律, Nyquist曲线见图6. 当Cr³⁺浓度在0~0.35 g L⁻¹之间时, 阻抗谱线均由低频区的斜线和高中频区的半圆弧组成, 当Cr³⁺浓度增大至0.40 g L⁻¹时, 谱线在低频区的线性部分消失, 在高中频区的半圆弧变得不完整. 低频区的斜线和高中频区的半圆弧分别对应着钒离子扩散的 Warburg 阻抗和溶液、界面、电极反应与液膜阻抗^[18], 其等效电路见图7, 阻抗模型为 $R_s(C_1(R_i(Q_1(R_f(C_2(R_{ct}W))))))$, 其中, R_s , R_i , R_f , R_{ct} 和 W 分别为溶液欧姆阻抗、界面阻抗、电极表面液膜阻抗、电荷转移反应阻抗和钒离子扩散 Warburg 阻抗, C 为界面容抗, 由于电极表面状态不均一, 电容 C 用恒相位角(constant phase element, CPE) Q 替代. 表3为 ZSimpWin3.1 和 Zview 软件模

表2 Cr³⁺浓度对钒离子扩散系数D₁和D₂的影响

溶液	Cr-p	Cr-a	Cr-b	Cr-c	Cr-d	Cr-e	Cr-f	Cr-g	Cr-h
Cr ³⁺ 浓度(g L ⁻¹)	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
D ₁ (× 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹)	6.77	6.94	7.05	7.06	7.41	7.51	8.44	6.94	6.55
D ₂ (× 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹)	5.48	5.61	5.71	5.71	5.99	6.07	6.82	5.62	5.30

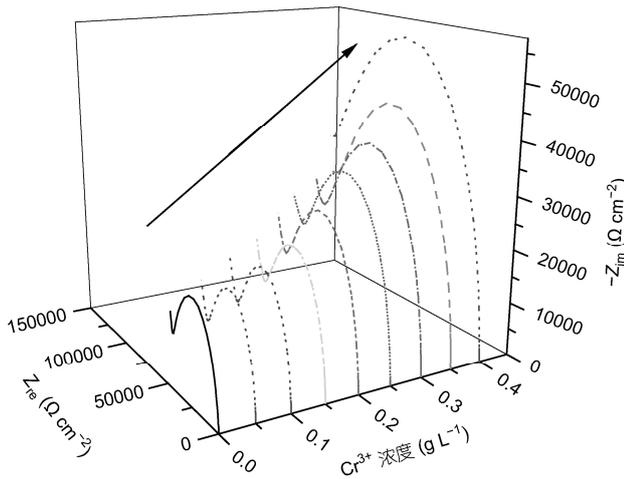


图 6 Cr³⁺浓度对正极液 EIS 的影响

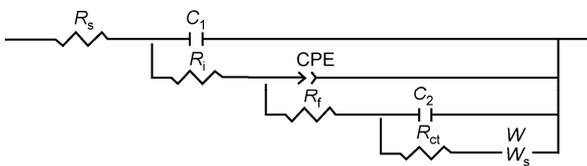


图 7 EIS 模拟等效电路图

拟计算的结果, 随着 Cr³⁺浓度增加, R_s 变化不大, 而 R_i, R_f 和 R_{ct} 总体上增大, 与离子扩散相关的 W 先降低后增加. 当 Cr³⁺浓度不超过 0.10 g L⁻¹ 时, R_i, R_f 和 R_{ct} 增幅不明显, 之后显著增大. 当 Cr³⁺浓度不超过 0.30 g L⁻¹ 时, W 随 Cr³⁺浓度的增大而不断降低, 在 0.30 g L⁻¹ 时达到最小值, 与上述循环伏安测试结果一致, 表明 Cr³⁺促进钒离子的扩散. 然而, 当 Cr³⁺浓度达到 0.35 g L⁻¹ 时, 扩散阻抗开始增大, 当 Cr³⁺浓度为 0.40 g L⁻¹ 时高中频区半圆弧变得不完整, 没有扩散部分出现, 表明电荷转移反应阻抗非常大, 所以 Cr³⁺引起

的液膜和界面阻抗增加, 导致电化学反应和钒离子扩散变得困难. 因此, Cr³⁺浓度增大, 尤其大于 0.10 g L⁻¹ 时会严重影响电荷转移反应、界面、液膜和钒离子扩散等阻抗, 对电极反应和电池功率特性不利.

2.3 机理探讨

基于以上分析, Cr³⁺主要通过影响电荷转移反应、电极界面行为、表面液膜阻抗和钒离子扩散而影响电极反应过程. V(V)/V(IV)电极反应过程由扩散和电化学反应联合控制, 影响电化学行为的因素复杂, 包括电极表面与溶液本体间的反应物浓度差、两相界面的电双层、电极表面的电荷转移及液膜等^[4,19-24], 所以 Cr³⁺影响 V(V)/V(IV)电极反应过程的可能原因有: (1) 钒和铬的价电子构型分别为 3d³4s² 和 3d⁵4s¹, 钒有空 d 轨道, 钒离子热力学不稳定, 在正极液中容易缔合^[25-27], 而铬的 d 轨道都有电子, 热力学相对稳定. Cr³⁺的加入使体系的离子氛发生了变化, 从而改变了钒离子间的电场作用, 抑制钒离子间的缔合, 强化扩散过程, 降低浓差极化, 参与电极反应的钒离子数目增加, 提高电极反应活性; (2) Cr³⁺通过抑制钒离子间的缔合而使钒离子扩散变得容易, 然而, 由于 Cr³⁺半径(0.63 Å)^[27]大于 V(IV)(0.46 Å)^[28], 随着 Cr³⁺浓度增大, 钒离子扩散过程中碰撞 Cr³⁺的几率增加, 导致扩散阻抗增大; (3) Cr³⁺比钒离子的价态低, Cr³⁺与钒离子在电极表面存在竞争吸附, 液膜组成发生变化^[29], 同时, 低价态 Cr³⁺取代高价态钒离子导致电极表面的电荷不平衡, 界面电双层发生改变, 从而引起液膜阻抗和界面阻抗随着 Cr³⁺浓度增大而增加; (4) 液膜阻抗和界面阻抗增加使电荷转移和钒离子扩散受阻, 膜阻极化和电化学极化增大, 从而影响扩

表 3 Cr³⁺浓度对 EIS 参数的影响

Cr ³⁺ 浓度(g L ⁻¹)	R _s (Ω cm ⁻²)	R _i (Ω cm ⁻²)	R _f (Ω cm ⁻²)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	W (Ω cm ⁻²)
0	0.67	86.41	4.69×10 ⁴	3.45×10 ⁴	14.85×10 ⁻⁵
0.05	0.59	93.52	4.64×10 ⁴	3.45×10 ⁴	13.41×10 ⁻⁵
0.10	0.60	95.91	5.11×10 ⁴	3.80×10 ⁴	12.74×10 ⁻⁵
0.15	0.60	144.36	5.68×10 ⁴	3.98×10 ⁴	12.51×10 ⁻⁵
0.20	0.60	160.25	6.75×10 ⁴	5.01×10 ⁴	11.12×10 ⁻⁵
0.25	0.60	175.62	8.08×10 ⁴	5.99×10 ⁴	10.84×10 ⁻⁵
0.30	0.59	188.65	10.00×10 ⁴	6.83×10 ⁴	10.01×10 ⁻⁵
0.35	0.59	202.96	12.64×10 ⁴	7.69×10 ⁴	10.54×10 ⁻⁵
0.40	0.60	254.83	14.08×10 ⁴	9.70×10 ⁴	-

散阻抗和电化学反应阻抗; (5) 没发生电化学反应之前, 扩散步骤为电极过程的控制因素, Cr^{3+} 强化扩散过程, 降低浓差极化, 导致反应电流强度增大, 反应活性提高, 但是当钒离子扩散到 Pt 电极上后, 电化学反应步骤成为电极过程的控制因素, Cr^{3+} 使液膜组成和界面状态发生变化, 增大膜阻极化和电学极化, 电化学反应变得困难.

基于上述原因, 不难理解 Cr^{3+} 浓度分区间影响钒液流电池正极液的电化学性能. Cr^{3+} 浓度在不超过 0.10 g L^{-1} 的较低浓度时, 离子氛变化较少, Cr^{3+} 与钒离子的竞争吸附弱, 电极表面状态变化较少, 表面液膜、界面和电极反应等阻抗增加不明显, 之后竞争吸附加剧, 电场发生改变, 引起界面状态发生较大变化, 影响传质与传荷过程, 使电化学反应受阻; 当 Cr^{3+} 浓度不超过 0.30 g L^{-1} 时, 抑制钒离子的缔合作用占主导, 浓差极化降低, 钒离子扩散系数增大, 然而, 当 Cr^{3+} 浓度超过 0.30 g L^{-1} 时, 扩散过程中与钒离子的碰撞几率、离子氛与竞争吸附引起的界面状态变化占主导, 扩散阻力增大, 扩散系数降低.

3 结论

采用循环伏安法和电化学阻抗谱研究了 Cr^{3+} 浓度对 $\text{V(V)}/\text{V(IV)}$ 电极过程的影响规律, 发现 Cr^{3+} 极大地影响电极反应活性与可逆性、电荷转移、界面行为、电极表面液膜和离子扩散等电化学性能. 循环伏安结果表明, 一定浓度的 Cr^{3+} 促进钒离子的扩散, 降低电极浓差极化, 提高电极反应活性和可逆性. 与参照溶液相比, 浓度为 0.30 g L^{-1} 时氧化峰与还原峰电位差减小~24%, 钒离子扩散系数提高~24%, 峰电流值增大~10%. 电化学阻抗谱结果表明, Cr^{3+} 浓度增大会增加电极表面液膜、电荷转移反应和电极与电解液界面等阻抗, 但是浓度低于 0.10 g L^{-1} 时增幅不明显, 之后显著增加, 不利于电化学反应进行, 而扩散阻抗在 Cr^{3+} 浓度不超过 0.30 g L^{-1} 时随浓度增大而降低, 之后增大. 综合考虑二者结果, Cr^{3+} 在一定浓度范围内能够强化钒离子的扩散与传质过程, 但是过多的 Cr^{3+} 会增大电极液膜、界面、电荷转移和扩散等阻抗. 总之, Cr^{3+} 浓度不超过 0.10 g L^{-1} 时对电极反应过程影响不大, 浓度不超过 0.30 g L^{-1} 时对扩散有利.

参考文献

- Li X F, Zhang H M, Mai Z S, et al. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1147–1160
- Skyllas-Kazacos M, Sylvania H, Miron R. All-vanadium redox battery. US Patent, 4786567, 1988-11-22
- Huang K L, Li X G, Liu S Q, et al. Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China. *Renew Energy*, 2008, 33: 186–192
- 黄斐, 王贵欣, 闫康平, 等. Mn^{2+} 浓度对钒液流电池正极液的电化学性能影响. *无机化学学报*, 2012, 28: 898–904
- Liu Q H, Aaron A S, Li Y D, et al. Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1634–1637
- Gaku O, Yasushi K, Takashi M. Investigation on $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ species in a vanadium redox flow battery. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 3091–3095
- Tang A, Bao J, Skyllas-Kazacos M. Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 10737–10747
- Kear G, Shah A A, Walsh F C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: A review of technological, financial and policy aspects. *Int J Energy Res*, 2012, 36: 1105–1120
- Qiu G, Abhijit S J, Dennison C R, et al. 3-D pore-scale resolved model for coupled species/charge/fluid transport in a vanadium redox flow battery. *Electrochim Acta*, 2012, 64: 46–64
- González Z, Sánchez A, Blanco C, et al. Enhanced performance of a bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 1379–1382
- Chang F, Hu C W, Liu X J. Coulter dispersant as positive electrolyte additive for the vanadium redox flow battery. *Electrochim Acta*, 2012, 60: 334–338
- 王川, 陈晓明, 何佩鑫, 等. 可逆、准可逆和不可逆表面反应循环伏安法的数字模拟. *高等学校化学学报*, 1991, 12: 875–878
- Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 2001. 228–238
- Faizur R, Maria S K. Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies. *J Power Sources*, 2009, 189: 1212–1219
- Weber A Z, Mench M M, Meyers J P, et al. Redox flow batteries: A review. *J Appl Electrochem*, 2011, 41: 1137–1164

- 16 Sun C X, Chen J, Zhang H M, et al. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *J Power Sources*, 2010, 195: 890–897
- 17 Kim H S. Electrochemical properties of graphite-based electrodes for redox flow batteries. *Korean Chem Soc*, 2011, 32: 571–575
- 18 Marina P, Tadeusz H J. Electrochemistry of vanadium electrodes. Part 1. Cyclic voltammetry in aqueous solutions. *Electroanal Chem*, 1995, 38: 137–144
- 19 庄全超, 田雷雷, 魏国祯, 等. 石墨电极首次阴极极化过程的两电极和三电极电化学阻抗谱研究. *科学通报*, 2009, 54: 1233–1237
- 20 Tang C, Zhou D B. Methanesulfonic acid solution as supporting electrolyte for zinc-vanadium redox battery. *Electrochim Acta*, 2012, 65: 179–184
- 21 Skyllas-Kazacos M, Kazacos M. State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *J Power Sources*, 2011, 196: 8822–8827
- 22 Shao Y Y, Wang X Q, Engelhard M, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 4375–4379
- 23 Han P X, Wang H B, Liu Z H, et al. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox couples for a vanadium redox flow battery. *Carbon*, 2011, 49: 693–700
- 24 李微微, 由万胜, 韩雪梅, 等. $\{\text{VO}_3\}_n^{-n}$ 和 $\{\text{M}(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n^{2n+}$ 链编织的三维配位聚合物的合成、结构及电化学性质. *科学通报*, 2011, 56: 934–940
- 25 Zhang J L, Li L Y, Nie Z M, et al. Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries. *J Appl Electrochem*, 2011, 41: 1215–1221
- 26 Vijayakumar M, Burton S D, Huang C, et al. Nuclear magnetic resonance studies on vanadium (IV) electrolyte solutions for vanadium redox flow battery. *J Power Sources*, 2010, 195: 7709–7717
- 27 Araujo T S, Souza S O, Sousa E M B, et al. Effect of Zn^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} addition to hydroxyapatite for its application as an active constituent of sunscreens. *J Phys: Confer Ser*, 2010, 249: 012012
- 28 Dudnikova V B, Zharikov E V, Eremin N N, et al. Vanadium distribution between forsterite and its melt: The structural and oxidation state of vanadium. *Geochem Internat*, 2001, 39: 667–675
- 29 Hao L, Zhang S X, Dong J H, et al. Evolution of corrosion of MnCuP weathering steel submitted to wet/dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere. *Corros Sci*, 2012, 58: 175–180