

全钒液流电池正极传质的介观分析

孙红,曲则强,李强,付晓迪

(沈阳建筑大学机械工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究全钒液流电池正极传质的介观机理,为多孔电极传质效率的提高和全钒液流电池整体性能的提升提供理论指导. 方法 采用粗粒化分子动力学模拟方法,分析全钒液流电池正极反应中各粒子的介观传递特性. 分析电池荷电状态(SOC)、温度、碳纳米管长度以及碳纳米管含量对正极电解质中各组分粒子扩散系数和有序性的影响. 结果 粒子扩散系数随着温度增高而增大,但随碳纳米管长度的增加而减小. 当电池荷电状态 SOC 为 50% 时,溶液中离子种类最多,多种离子间的相互作用阻碍单个离子的扩散,从而降低了电解液中各粒子的扩散系数. 在碳纳米管质量比为 $1/4 \sim 1/2$, 正极电解液浓度较低,减小了 VO^{2+} 和 VO_2^+ 之间的缔合作用,溶液黏度也随之下降,有利于扩散. 结论 深入研究全钒液流电池正极传质过程,降低因传质因素导致的浓差极化,增大电池反应速率.

关键词 液流电池;石墨毡;扩散系数;传质

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

Mesoscopic Analysis of Mass Transfer in Porous Positive Electrode of Vanadium Redox Flow Battery

SUN Hong, QU Zeqiang, LI Qiang, FU Xiaodi

(School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The mesoscopic mechanism of mass transfer in the positive electrode of all-vanadium liquid flow battery is studied to provide theoretical guidance for improving mass transfer efficiency of porous electrode and overall performance of all-vanadium liquid flow battery. Coarse-grained molecular dynamics simulation method is used to analyze the mesoscopic transfer characteristics of particles in the positive electrode reaction of all-vanadium liquid-flow battery. The effects of charge state (SOC), temperature, carbon nanotube length and carbon nanotube content on diffusion coefficient and ordering of particles in positive electrolyte are analyzed. The results show that the particle diffusion coefficient increases with the increase of temperature, but decreases with the increase of carbon nanotube length. When the SOC of battery is 50%, the species of ions are the most in the solution. The interaction between ions hinders the diffusion of individual ions, thus reducing the

收稿日期:2018-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省科技项目(2015020627, LZ2015062)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源转化技术方面研究.

diffusion coefficient of particles in the electrolyte. When the mass ratio of carbon nanotubes is 1/4 to 1/2, the concentration of cathode electrolyte is lower, which reduces the association between VO^{2+} and VO_2^+ and decreases the solution viscosity, which is beneficial to diffusion. The mass transfer process of positive electrode is studied in depth to reduce the concentration polarization caused by mass transfer and increase the reaction rate of all vanadium liquid flow battery.

Key words: Flow battery; graphite felt; diffusion coefficient; mass transfer

全钒液流电池是当今世界上规模最大、技术最成熟,最接近产业化应用的液流电池^[1].全钒液流电池具有储能容量高、功率可调、使用寿命长、操作维护简便、绿色环保等优点,已经成为新能源领域热点之一^[2].电极作为电化学反应的主要场所,在全钒液流电池中起到至关重要的作用.多孔电极具有特殊的结构特性,其高比表面积和多孔结构为反应物提供更多的有效表面积.此外,反应物在多孔电极内的传递与原溶液中的传递之间存在显著差异,是导致电池浓差极化,降低电池性能的重要因素.

目前,传质方面的研究主要采用实验测试或宏观数值模拟的方法.Q. Xu 和 T. S. Zhao^[3]测定钒离子在钒氧化还原液流电池多孔电极内的传递特性,孙红等^[4]通过对电极内物质的传质和反应过程的分析,建立了三维稳态模型,研究了电池中各离子的分布情况.R. Liu 等^[5]为了研究电解质和石墨纤维之间的传质对电池性能的影响,设计了石墨复合板插入石墨毡的液流电池.J. Y. Chen 和 C. L. Hsieh 等^[6]研究了全钒液流电池运行条件对传质过电位的影响,建立了极限电流密度与工作条件之间的关系.D. J. You 和 H. M. Zhang 等^[7]基于守恒定律并结合电化学反应的二维稳态模型研究全钒氧化还原液流电池的电流密度,电极孔隙率和局部传质系数对电池性能的影响.J. D. Milshtein 和 K. M. Tenny 等^[8]通过建立一维多孔电极极化的模型,得到了传递系数、流场和电解质速度之间的关系.L. K. Marques 等^[9]提出了一种基于电解质导引的液流电池传质概念.改善氧化还原流电池系统的传输特性和整体性

能.张友等^[10]根据传质方程、电荷转移方程和电化学动力学方程,建立了二维模型,研究活化极化和浓差极化对传质的影响.

尽管国内外学者已经通过实验测试或宏观数值模拟的方法对全钒液流电池传质作出较为深入的研究,但是对于传质的微观机理方面的研究仍然较少.因此关于电极内的传质规律仍然不清楚,无法为电池性能的提高提供可靠依据.在计算机模拟方面,介观模拟相比于微观模拟效率更高,能有效缩短模拟时间.笔者采用介观模拟的方法研究全钒液流电池石墨毡多孔电极正极传质过程.通过计算正极中水分子、 VO_2^+ 、 VO^{2+} 和 SO_4^{2-} 等离子在碳纳米管中的扩散系数和径向分布函数,深入研究全钒液流电池电极正极传质过程,降低因传质因素导致的浓差极化,增大电池反应速率,进而提高全钒液流电池的整体性能.

1 模型的建立与模拟过程

1.1 数学模型

笔者采用 Materials Studio (MS) 软件中的 Mesocite 模块进行模拟,力场选用目前应用较为成熟的 Martini 力场. Martini 力场是一种基于热力学自由能的粗粒化力场,用以研究全钒液流电池正极反应中碳纳米管与钒溶液各组分粒子之间的相互作用关系.在 Martini 力场中,非键合能范德华能量项用 Lennard-Jones (L-J) 12-6 势能函数表示.

$$U_{L-J}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

式中: U_{L-J} 为 L-J 势能; i 和 j 为不同珠子; r 为珠子 i 和珠子 j 之间的距离; ε_{ij} 为势阱深

度; σ 为珠子的有效尺寸.

对于单个粒子的势能参数,可通过能量差值的方法在 Mathmatic 软件中分别拟合出 $\text{VO}^{2+}-\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{VO}_2^+-\text{VO}_2^+$ 的势能函数,从而获取 VO^{2+} 和 VO_2^+ 粒子的势能参数. 表 1 为 $\text{VO}^{2+}-\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{VO}_2^+-\text{VO}_2^+$ 珠子间的 Lennard-Jones 势能参数.

表 1 VO^{2+} 和 VO_2^+ 珠子的势能参数

Table 1 Potential energy parameters of VO^{2+} and VO_2^+ beads		
珠子	σ/nm	$\varepsilon/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{VO}^{2+}-\text{VO}^{2+}$	123. 1	41. 12
$\text{VO}_2^+-\text{VO}_2^+$	153. 8	16. 33

不同类珠子之间的相互作用根据 Lorentz-Berthelot 组合规则计算:

$$\sigma_{ij}=\frac{1}{2}(\sigma_{ii}+\sigma_{jj}),\tag{2}$$

$$\varepsilon_{ij}=\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}.\tag{3}$$

根据表 1 中 $\text{VO}^{2+}-\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{VO}_2^+-\text{VO}_2^+$ 珠子之间的势能参数,代入式(2)和式

表 2 VO^{2+} 和 VO_2^+ 珠子的键长和键角参数

Table 2 VO^{2+} and VO_2^+ beads bond length and bond angle parameters					
珠子类型	粒子	$R_{\text{bond}}/\text{nm}$	$K_{\text{bond}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2})$	$\theta_0/(^{\circ})$	$K_{\text{angle}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2})$
VO^{2+}	V^{4+}	0. 157	215 159. 7	—	—
	O1	0. 157	215 159. 7	—	—
VO_2^+	V^{5+}	0. 160	509 268. 3	105. 0	516. 436
	O1/O2	0. 160	509 268. 3	105. 0	516. 436

均方位移是粒子位移平方的平均值,笔者采用均方位移(MSD)和扩散系数描述各种珠子在碳纳米管中的运动情况. 均方位移函数的表达式为

$$MSD=<|r_i(t)-r_i(0)|^2>.\tag{7}$$

式中: $r_i(t)$ 表示 t 时刻粒子 i 的位置; $r_i(0)$ 表示初始时刻粒子 i 的位置; $<>$ 表示对系统内所有粒子位移进行平均.

物质的扩散系数代表单位浓度梯度下的扩散通量,描述某个组分在介质中扩散的快慢,是物质的一种传递性质. 根据爱因斯坦扩散定律得:

(3),计算得到 $\text{VO}^{2+}-\text{VO}_2^+$ 珠子之间的势能参数.

钒溶液中的 $\text{VO}_2^+、\text{VO}^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 珠子之间静电相互作用通过库伦势能函数表示.

$$U_{\text{el}}(R)=\frac{q_iq_j}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}.\tag{4}$$

式中: U_{el} 为库伦势能; q_i 和 q_j 分别为珠子 i 和 j 所带的电荷; ε_r 为相对介电常数.

化学键之间的伸缩势能函数和键角势能函数为

$$V_{\text{bond}}(R)=\frac{1}{2}K_{\text{bond}}(R-R_{\text{bond}})^2,\tag{5}$$

$$V_{\text{angle}}(\theta)=\frac{1}{2}K_{\text{angle}}[\cos(\theta)-\cos(\theta_0)]^2.\tag{6}$$

式中: V_{bond} 为键伸缩势能; V_{angle} 为键角势能; K_{bond} 为键伸缩力常数; R_{bond} 为键的平衡距离; R 为键之间的距离; K_{angle} 为键角的弹性系数; θ_0 为平衡键角.

表 2 为 VO^{2+} 和 VO_2^+ 键长键角的具体参数^[11-13].

$$D=\frac{1}{6}\lim_{t\rightarrow\infty}\frac{\text{d}}{\text{d}t}[|r_i(t)-r_i(0)|^2].\tag{8}$$

式中: D 为粒子的扩散系数.

由式(7)和式(8)得:

$$D=\frac{1}{6}\lim_{t\rightarrow\infty}\frac{\text{d}}{\text{d}t}MSD.\tag{9}$$

当时间足够长的时候,扩散系数 D 等于 MSD 对时间导数的 1/6,因此可以通过 MSD 的斜率求得扩散系数.

1.2 几何模型及模拟过程

笔者对碳纳米管进行粗粒化,图 1 为碳纳米管的珠子划分和粗粒化后的模型.

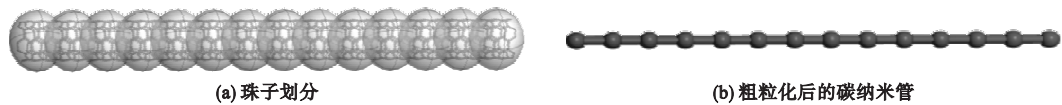


图 1 碳纳米管的珠子划分和粗粒化后的模型

Fig. 1 Beads division and optimized model of carbon nanotubes

在 MS 软件中构建 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 的分子结构,用 CASTEP 模块进行几何优化.图 2 为 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 离子几何优化后的分子结构.

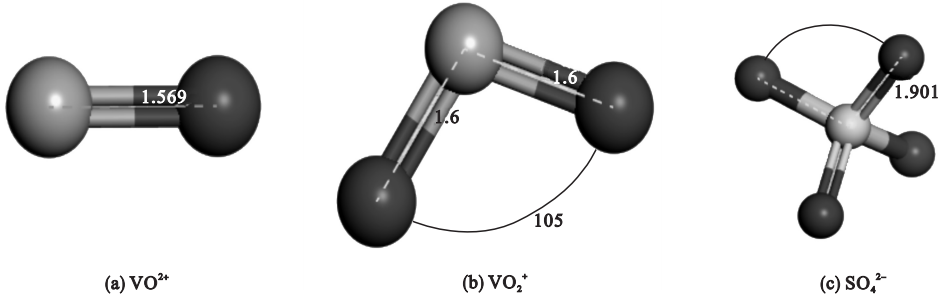


图 2 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 离子优化后的几何结构

Fig. 2 Optimized structure of VO^{2+} , VO_2^+ and SO_4^{2-} ion

分别将 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 分子经过粗粒化处理,形成对应的 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 珠子.水珠子采用 Martini 水模型,即 4 个水分子粗粒化一个水珠子.同时还需要在模型中加入防冻因子,其作用是防止水珠子在模拟过程中结晶.在 MS 软件的 Mesocite 模块中,搭建尺寸边长为 15 nm 的介观模拟盒子,设定体系的初始密度为 0.35 g/cm^3 .将粗粒化后的碳纳米管、水珠子(W)、防冻因子(P_5)、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 SO_4^{2-} 加入至模拟盒子中,构建介观模型(见图 3).

介观模型构建完成后,进行进一步的结构优化和动力学优化.结构优化选择 Quasi - Newton 算法,迭代次数设为 500.结构优化后,模型设置中选择 NPT 系综,即等温等压系综.设置大气压为 1 标准大气压($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$),时间步长为 10fs,模拟总步数为 30 万步,模拟时间为 3 ns,控压方法用 Berendsen 控压机制,控温方法选用 Andersen 温控机制,执行动力学优化.动力学优化后的模型结构如图 4 所示,模型中的碳纳米管呈现一定弯曲,与实际情况更相符.

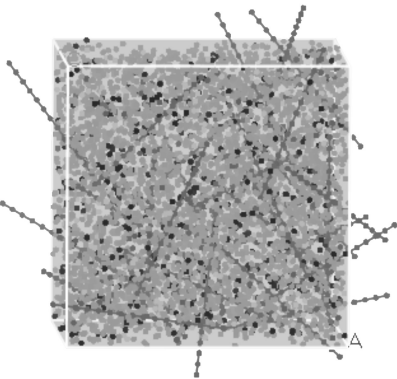


图 3 构建介观模型

Fig. 3 Construction of the mesoscopic model

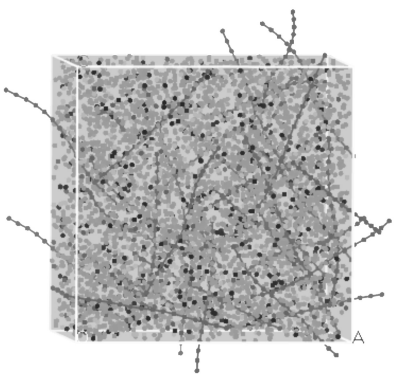


图 4 动力学优化后的介观模型

Fig. 4 Mesoscopic model optimized by kinetic

VO_2^+ 在温度超过 315 K 和低于 283 K 时,不能稳定存在,易结晶析出. 因此体系温度分别设置为 288 K、293 K、298 K、303 K、308 K、313 K、318 K. 为了研究不同碳纳米管长度、不同碳纳米管含量对 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 SO_4^{2-} 传递特性的影响,分别取碳纳米管长度为 8 nm、9 nm、10 nm 和 11 nm,碳纳米管与溶液质量比为 1:1、1:2、1:3,计算模拟不同条件下的粒子传质过程.

2 模拟结果分析

2.1 径向分布函数

图 5 为电池荷电状态 SOC 为 50%,碳纳米管长度为 8 mm,碳纳米管与溶液质量比 1:1,温度为 298 K 时,各粒子之间的径向分布图. 径向分布函数峰值由高到低依次为 $\text{VO}_2^+ - \text{VO}_2^+$ 、 $\text{VO}_2^+ - \text{VO}^{2+}$ 、 $\text{VO}^{2+} - \text{VO}^{2+}$ 、 $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ 、W - W、 $\text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$. 由于钒离子有空余的 d 轨道,所以钒离子不仅易于与其他配体结合,而且钒离子之间也极易缔合. 钒离子之间的缔合产生强的相互作用力,使得钒离子之间径向分布函数的峰值较高. 通过测定正极电解液中 VO_2^+ 和 VO^{2+} 的斯托斯克半径,以及对 VO_2^+ 和 VO^{2+} 进行循环扫描,研究结果表明 VO^{2+} 并不与 SO_4^{2-} 或 HSO_4^- 形成配位化合物^[14-15]. 并且 VO_2^+ 与 SO_4^{2-} 之间不形成配位化合物,而是以聚合物的形式存在,离子间的有序性较低. 因此 $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{VO}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$ 对应的径向分布函数峰值较弱. 相比于 $\text{VO}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ 表现出较高的径向分布函数峰值,由于 VO^{2+} 和 SO_4^{2-} 之间具有更强的库伦吸引力. 受库伦吸引力的作用, $\text{VO}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{VO}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ 的有序性均大于呈电中性的 W - W 和受库伦排斥力作用的 $\text{SO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$.

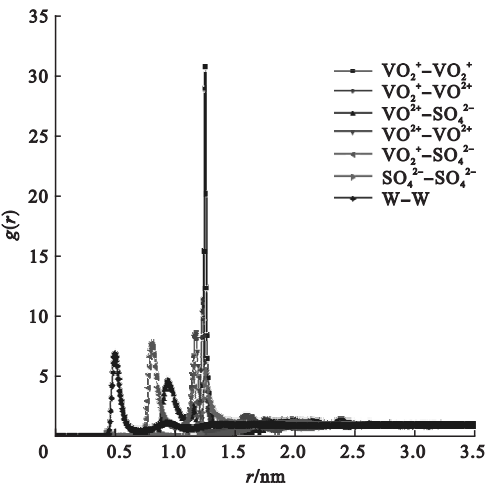


图 5 粒子径向分布规律

Fig. 5 Radial distribution of particles

2.2 扩散系数

介观模拟结果显示, VO_2^+ 和 VO^{2+} 在石墨毡电极中的扩散系数分别为 $0.955 \times 10^{-6} \sim 1.073 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $0.674 \times 10^{-6} \sim 0.799 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. E. Sum^[16] 报道的 VO_2^+ 在玻碳电极上的扩散系数 $1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,以及 S. Zhong^[17] 等通过实验测得的 VO^{2+} 在石墨电极在扩散系数为 $2.14 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 通过对比,笔者的模拟数据与报道的文献数据在同一个数量级,表明模拟结果真实可靠.

2.2.1 钒离子浓度及温度对珠子扩散系数的影响

全钒液流电池在充放电的过程中,正极电解液中 VO_2^+ 、 VO^{2+} 离子的浓度是持续变化的. 通常用荷电状态 SOC 来表示 VO_2^+ 、 VO^{2+} 离子之间的浓度关系,其关系式为

$$\text{SOC} = \frac{C_{\text{VO}_2^+}}{C_{\text{VO}_2^+} + C_{\text{VO}^{2+}}} \times 100\% . \quad (10)$$

图 6 为碳纳米管/溶液质量比为 1:1,碳纳米管长度为 8 nm,SOC 分别为 100%、0%、50% 时, SO_4^{2-} 和水分子扩散系数随温度的变化.

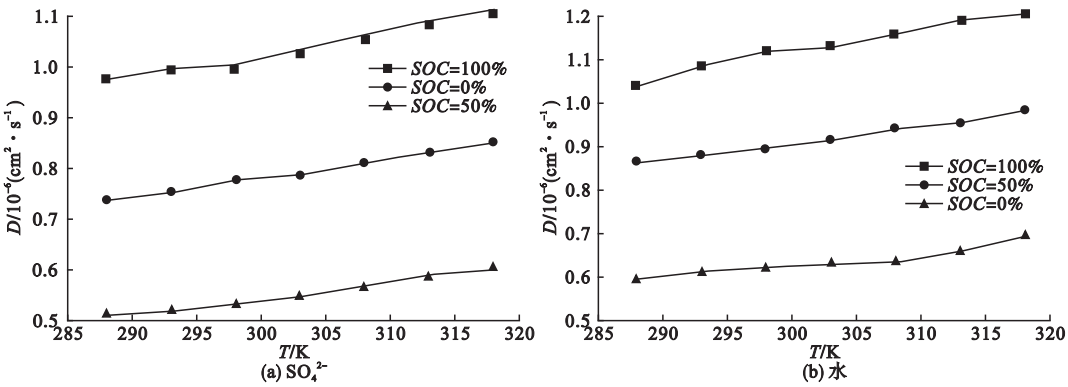


图 6 不同 SOC 时 SO_4^{2-} 、水扩散系数随温度的变化

Fig. 6 Variation of SO_4^{2-} , water diffusion coefficient with temperature at different SOC

结果表明随着温度的升高, SO_4^{2-} 、水的扩散系数均变大. 由于温度升高, 珠子的内能增大, 珠子之间的相互作用力减小, 加剧了珠子的热运动, 从而有利于珠子的扩散. 由于 VO_2^+ 相比 VO^{2+} 携带的电荷较少, 使得 VO_2^+ 与 SO_4^{2-} 之间库伦吸引力较弱. 因此 SO_4^{2-} 在荷电状态 SOC 为 100% 时的扩散系数比 SOC 为 0% 时较大. 当荷电状态 SOC 为 50% 时, 电解液组分最为复杂, 溶液中同时存在多种离子. 研究表明多种离子的同时存在阻碍了单个离子的扩散^[18-19]. 因此在荷电状态 SOC 为 50% 时, 水和 SO_4^{2-} 珠子的扩散系数小于其在简单体系中的扩散系数.

2.2.2 相同状态下各珠子之间扩散系数的比较

图 7 为在电池荷电状态 SOC 为 50% , 碳纳米管长度为 8 nm 时, VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 SO_4^{2-} 和水珠子的扩散系数随温度的变化曲线. 结果表明随着温度的升高, VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 SO_4^{2-} 和水珠子的扩散系数均变大. 且在相同温度条件下, 水珠子的扩散系数最大. 因为水珠子呈电中性, 不受其他珠子的静电束缚作用. 而 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 之间存在较强的库伦吸引力, 不利于 VO^{2+} 、 VO_2^+ 和 SO_4^{2-} 珠子扩散, 所以扩散系数较小. VO^{2+} 、 VO_2^+ 之间缔合产生较强的相互作用力, 所以 VO^{2+} 、 VO_2^+ 的扩散系数皆小于 SO_4^{2-} . 此外, 因为 VO^{2+} 相比于 VO_2^+ 带的电荷数更多, VO^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间库伦吸引力更大, 珠子运动更缓慢, 所以 VO^{2+} 的扩散系数最小.

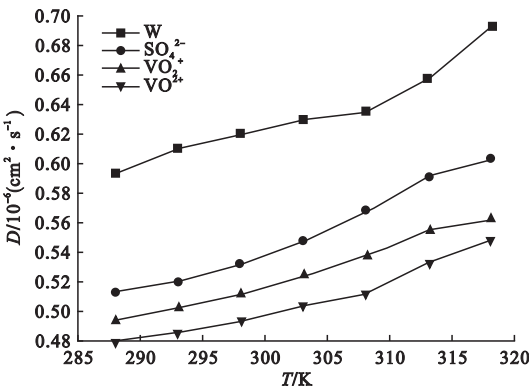


图 7 VO_2^+ 、 VO^{2+} 、 SO_4^{2-} 、水扩散系数随温度的变化
Fig. 7 The variation of VO_2^+ 、 VO^{2+} 、 SO_4^{2-} and water diffusion coefficient with temperature

2.2.3 碳纳米管长度对珠子扩散系数的影响

图 8 为电池荷电状态 SOC 为 50% , 温度为 288 K 时, VO_2^+ 、 VO^{2+} 、 SO_4^{2-} 和水珠子扩散系数随碳纳米管长度的变化曲线.

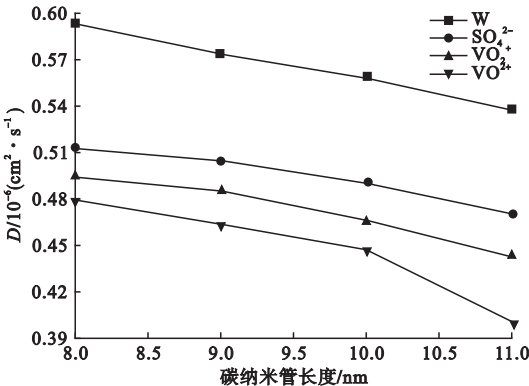


图 8 珠子扩散系数随碳纳米管长度的变化

Fig. 8 Variation of bead diffusion coefficient with length of carbon nanotubes

结果表明随着碳纳米管长度的增大,珠子的扩散系数减小.随着碳纳米管长度增加,碳纳米管的曲折度增大^[20].有效扩散系数和曲折度之间的关系为

$$D_{eff} = \frac{D\varepsilon}{\tau}.$$

(11)

式中: D_{eff} 为物质的有效扩散系数; D 为自扩散系数; ε 为孔隙率; τ 为曲折度.

根据式(11),有效扩散系数随着曲折度的增大而减小,因此扩散系数随着碳纳米管长度的增加而减小.

2.2.4 碳纳米管含量与珠子扩散系数的关系

图 9 为 VO_2^+ 、 VO^{2+} 、 SO_4^{2-} 和水在温度为 288 K,碳纳米管长度为 8 mm,电池荷电状态 SOC 为 50% 时,在碳纳米管所占模型总质量比为 1/4 ~ 1/2 内,扩散系数随碳纳米管含量的变化曲线.

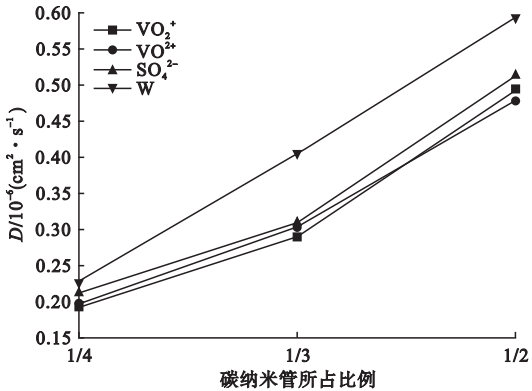


图 9 碳纳米管含量对扩散系数的影响

Fig. 9 Effect of carbon nanotube content on diffusion coefficient

结果表明随着碳纳米管含量的增加,模型中各珠子的扩散系数均变大.由于碳纳米管所占质量比增加,使溶液的质量比减小,进而使得溶液的浓度降低.钒离子之间极易产生缔合,溶液浓度越低,缔合度越小,越不容易产生缔合,因此钒离子的扩散系数增大^[21].缔合产生的化合物体积很大,在一定的温度下容易产生沉淀并粘在碳纳米管表面,从而影响扩散.此外,随着溶液浓度降低,

溶液的黏度也会减小,有利于扩散的进行,所以扩散系数增大.虽然碳纳米管含量增大,会使孔隙率变小,但是在碳纳米管质量比为 1/4 ~ 1/2,溶液中各粒子的扩散系数随着碳纳米管含量增加呈上升的趋势.

3 结 论

(1) 钒离子之间由于存在缔合作用,对应的径向分布函数的峰值更大,珠子分布的有序性更高.

(2) 随着温度升高,粒子的碰撞和热运动加剧,从而减少了珠子之间的相互作用力,有利于正极电解液中各粒子的扩散.碳纳米管长度增加,其曲折度随之增大,从而降低了溶液中各珠子的扩散系数.

(3) 当电池荷电状态 SOC 为 50% 时,由于溶液中存在多种离子,多种离子间的相互作用阻碍了单个离子的扩散,从而降低了电解液中各粒子的扩散系数.

(4) 正极电解液在高浓度条件下,不仅溶液黏度很大,而且含有的钒离子之间非常容易缔合,进而导致正极电解液中各粒子的扩散速率较低.碳纳米管所占质量比例增加时,伴随着电解液溶液的浓度降低,从而有利于各粒子扩散速率的提升.

参考文献

[1] 杨霖霖,廖文俊,苏青,等.全钒液流电池技术发展现状[J].储能科学与技术,2013,2(2): 140 – 145.
(YANG Linlin, LIAO Wenjun, SU Qing, et al. The research & development status of vanadium redox flow battery[J]. Energy storage science and technology, 2013, 2(2): 140 – 145.)

[2] 张华民.液流电池技术[M].北京:化学工业出版社,2015.
(ZHANG Huamin. Flow battery technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.)

[3] XU Q, ZHAO T S. Determination of the mass-transport properties of vanadium ions through the porous electrodes of vanadium redox flow batteries [J]. Physical chemistry chemical physics, 2013, 15(26): 10841 – 10848.

[4] 孙红,庄凯明,喻明富,等.全钒液流电池传质及电流分布[J].工程热物理学报,2017,38

- (3);568-574.
(SUN Hong,ZHUANG Kaiming,YU Mingfu, et al. The mass transfer and current distribution of vanadium redox flow battery[J]. Journal of engineering thermophysics, 2017, 38 (3): 568-574.)
- [5] LIU R,LIAO X Y, YANG C, et al. Different treatments of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery[J]. Chemical industry & engineering progress, 2011 (30): 763-766.
- [6] CHENJ Y,HSIEHC L,HSUN Y, et al. Determining the limiting current density of vanadium redox flow batteries[J]. Energies,2014,7(9): 5863-5873.
- [7] YOU D J,ZHANG H M, CHEN J. A simple model for the vanadium redox battery[J]. Electrochimica acta,2009,54(27):6827-6836.
- [8] MILSSTEIN J D,TENNY K,BARTON J L, et al. Quantifying and understanding mass transfer in redox flow batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2017, 164 (11): E3265-E3275.
- [9] MARQUES L K,MARSCHEWSKI J,EBEJER N, et al. Mass transport enhancement in redox flow batteries with corrugated fluidic networks [J]. Journal of power sources, 2017 (359):322-331.
- [10] 张友,俞俊博,潘建欣,等. 钒离子浓度对全钒液流电池极化分布的影响[J]. 高校化学工程学报,2015,29(4):920-931.
(ZHANG You,YU Junbo,PAN Jianxin, et al. Effects of vanadium concentration on the distribution of polarization in all vanadium redox flow battery[J]. Journal of chemical engineering of chinese universities, 2015, 29 (4): 920-931.)
- [11] GUPTA S,WAI N,LIM T M, et al. Force-field parameters for vanadium ions(+2, +3, +4, +5) to investigate their interactions within the vanadium redox flow battery electrolyte solution[J]. Journal of molecular liquids, 2016, 215:596-602.
- [12] IBRAHIM D S,VEERABAHU C,PALANI R, et al. Flow dynamics and mass transfer studies in a tubular electrochemical reactor with a mesh electrode[J]. Computers & fluids, 2013, 73(6):97-103.
- [13] SU K,MONROE C W. Increasing the rate capability of batteries with electrolyte flow[J]. Applied energy, 2013, 103(1):207-211.
- [14] ORIJ G,KATAYAMA Y,MIURA T. Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery [J]. Electrochimica acta, 2004, 49(19):3091-3095.
- [15] KE X,ALEXANDER J D,PRAHL J M, et al. Flow distribution and maximum current density studies in redox flow batteries with a single passage of the serpentine flow channel[J]. Journal of power sources, 2014, 270(4):646-657.
- [16] SUM E,RYCHCIK M,SKYLLAS-KAZACOS M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery [J]. Journal of power sources, 1985, 16 (2):85-95.
- [17] ZHONGS,SKYLLAS-KAZACOS M. Electrochemical behaviour of vanadium (V)/vanadium (IV) redox couple at graphite electrodes [J]. Journal of power sources, 1992, 39(1): 1-9.
- [18] 刘清芝,杨登峰,胡仰栋. 水和盐分子在反渗透膜内扩散过程的分子模拟[J]. 高等学校化学学报,2009,30(3):568-572.
(LIU Qingzhi,YANG Dengfeng,HU Yangdong. Water and salts molecular simulation of diffusion process in reverse osmosis membrane [J]. Chemical journal of chinese universities, 2009, 30(3):568-572.)
- [19] 徐谦,杨健,乔芬,等. 全钒液流电池与质子交换膜燃料电池中可控的传热传质研究[J]. 现代化工,2017(3):67-71.
(XU Qian,YANG Jian,QIAO Fen, et al. Controllable heat and mass transfer in all vanadium redox flow battery and proton exchange membrane fuel cell[J]. Modern chemical industry, 2017(3):67-71.)
- [20] 张保文,雷媛,白博峰,等. 全钒液流电池非等温模型[J]. 工程热物理学报,2014,35(9): 1767-1770.
(ZHANG Baowen,LEI Yuan,BAI Bofeng, et al. Non-isothermal model for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of engineering thermophysics, 2014, 35(9):1767-1770.)
- [21] VIJAYAKUMAR M,BURTON S D,HUANG C, et al. Nuclear magnetic resonance studies on vanadium(IV) electrolyte solutions for vanadium redox flow battery [J]. Journal of power sources, 2010, 195(22):7709-7717.