

УДК 544.65

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ САЖИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СОСТАВЕ ЯЧЕЙКИ ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ БАТАРЕИ

© 2024 г. А. Н. Воропай^{a, b, *}, Е. Д. Владимир^a, Е. С. Осетров^b,
А. А. Усенко^c, Е. О. Дерябина^a, В. В. Зуева^a

^aГосударственный университет “Дубна”, Дубна, Россия

^bАО “МПОТК “ТЕХНОКОМПЛЕКТ”, Дубна, Россия

^cФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: voropay@uni-dubna.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 26.05.2024 г.

Развитие ванадиевых проточных батарей требует разработки новых материалов для повышения их эксплуатационных характеристик. На сегодняшний день исследования электродных материалов для данных накопителей сосредоточены в области повышения удельной мощности и энергоэффективности. Как известно, энергоэффективность можно увеличить за счет снижения поляризации электродов вследствие потерь на транспорт ионов-переносчиков заряда между полуэлементами, и этого можно добиться, если расположить электрохимически активный слой непосредственно вблизи поверхности мембраны. В данной работе предлагается применение для этой цели двуслойных композитных электродов, где активный слой будет располагаться непосредственно у границы электрод/мембрана. При использовании в качестве активного слоя сажи CH210 со связующим PVDF при плотности покрытия 20 мг/см² сохраняется КПД по энергии на уровне 79.6% при плотности тока 150 мА/см², однако увеличение толщины нанесенного слоя при этом приводит к снижению разрядной емкости до 1% от исходной емкости, полученной на электродах без покрытия при плотности тока 25 мА/см². Таким образом, создание активного слоя на поверхности коммерчески доступного материала GFD4.6 EA методом распыления аэрографом представляет собой достаточно простой способ повышения КПД заряд-разрядного цикла ячейки ванадиевой проточной батареи.

Ключевые слова: пористые электроды, проточные ванадиевые батареи, композиты, комбинированные электроды, активный слой

DOI: 10.31857/S0424857024110058, EDN: NPMUNY

THE EFFECT OF THE THICKNESS OF THE CARBON BLACK ACTIVE LAYER ON THE PROPERTIES OF COMBINED ELECTRODES IN A VANADIUM FLOW BATTERY CELL

© 2024 A. N. Voropay^{a, b, *}, E. D. Vladimir^a, E. S. Osetrov^b,
A. A. Usenko^c, E. O. Deriabina^a, and V. V. Zueva^a

^aDubna State University, Dubna, Russia

^bTechnocomplekt LLC, Dubna, Russia

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Russia

*e-mail: voropay@uni-dubna.ru

The development of vanadium flow batteries requires the development of new materials to improve their performance. To date, research on electrode materials for these storage devices is focused on increasing specific power and energy efficiency. As is known, energy efficiency can be increased by reducing the polarization of the electrodes due to losses in the transport of charge carrier ions between half-elements, and this

can be achieved if an electrochemically active layer is located directly near the surface of the membrane. In this paper, we propose the use of two-layer composite electrodes for this purpose, where the active layer will be located directly at the electrode/membrane boundary. When using CH210 soot with PVDF binder as an active layer at a coating density of 20 mg/cm², the energy efficiency remains at 79.6% at a current density of 150 mA/cm², however, an increase in the thickness of the applied layer leads to a decrease in the discharge capacity to 1% of the initial capacity obtained on uncoated electrodes at a density of The current is 25 mA/cm². Thus, the creation of an active layer on the surface of a commercially available GFD4.6 EA material by airbrush spraying is a fairly simple way to increase the efficiency of the charge-discharge cycle of a vanadium flow battery cell.

Keywords: porous electrodes, vanadium flow batteries, composites, combined electrodes, active layer

ВВЕДЕНИЕ

Проточные ванадиевые батареи на сегодняшний день являются активно развивающейся областью науки и техники [1]. Одним из важнейших элементов разрядного блока проточной батареи является пористый электродный материал. Для изготовления электродов проточных ванадиевых батарей традиционно используют углеродные материалы из-за высокой стабильности и хорошей электронной проводимости [2–9], также данные материалы являются относительно дешевыми. Однако у таких материалов довольно низкая электрохимическая активность, особенно для пары V^{2+}/V^{3+} [10–12], и зачастую ее пытаются повысить за счет изменения состава поверхности электрода [13–16] или введения на поверхность катализаторов: металлических наночастиц [17–22] или наноразмерных форм углерода [23–25]. Любая модификация поверхности, будь то катализатор или травление поверхности [26], может улучшить кинетику на поверхности электрода, но транспорт иона гидроксония во многом зависит от толщины электрода и состава электролита. Локальная плотность тока в примембранной области на больших токах возрастает [27]. Для предотвращения активационных потерь в этих областях требуется локально увеличить эффективную площадь электрода. Для этого предлагается нанесение слоя сажи со связующим ближе к мембране. Такой подход представляется более технологичным по сравнению с использованием более тонких электродов, поскольку в последнем случае для равномерного распределения потока электролита требуется изготовление на поверхности токосъемной пластины системы проточных каналов [28, 29], где углеродная бумага толщиной 100–200 мкм находится над каналами, по которым течет электролит. Оптимизация геометрии при этом теоретически показывает внушительные результаты по удельному рабочему току. Но такая конструк-

ция технологически сложнее, поэтому в настоящей работе предлагается использовать преимущества тонкого активного слоя у мембраны и конструкции ячейки без змеевидных каналов. При этом нецелесообразно использовать углеродную бумагу, так как ее активность и площадь поверхности не превосходят заметным образом аналогичные характеристики углеродного войлока. Нам представляется, что для создания на примембранной стороне войлока слоя с увеличенным количеством реакционных центров для электродных реакций логично использовать пористые углеродные материалы [30–34] с развитой удельной поверхностью, как при изготовлении суперконденсаторов. Такие подходы, т. е. совмещение пористых углеродных материалов и углеродного войлока, уже применяются некоторыми научными группами, например группа под руководством Yuping Wu (Китай) использует пористый углеродный материал, полученный из кожуры фрукта помело [35], а группа под руководством Jaephil Cho (Южная Корея) использует пористый углеродный материал, полученный из кожуры апельсина [36]. На сегодняшний день большего успеха добились группы из College of Materials Science and Engineering и Institute of Energy Storage Technology (Китай), которые смогли повысить КПД до 83% при 100 мА/см² [37].

В данной работе используется подход формирования активного слоя вблизи мембраны, что позволит сократить длину пути иона и повысить эффективность работы батареи. Предлагаемый подход на сегодняшний день уникален в приложении проточных аккумуляторных батарей на основе ванадия, а также разрабатываемый способ модификации технологичен, что и определяет его актуальность. Настоящая работа посвящена апробации данного подхода, в частности установлению связи толщины наносимого слоя с характеристиками мембранно-электродного блока ванадиевой проточной батареи (МЭБ ВПБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных электродных материалов использовались углеродный войлок GFD4.6 EA (производства SGL Carbon, Германия) и электропроводная углеродная сажа CH210 (производства Омск Карбон Групп, Россия).

В качестве электролита использовался раствор серной кислоты и сернокислых солей ванадия с общей его концентрацией 1.6 М: состав 0.8 М VO_2^{2+} и 0.8 М V^{3+} и 3 М SO_4^{2-} [38].

Перед нанесением углеродной сажи углеродный войлок GFD4.6 EA подвергался обработке в плазме сухого воздуха, как в работе [39], чтобы повысить его гидрофильность.

После сажи смешивалась с раствором связующего и наносилась на углеродный войлок. Приготовление связующего проводилось в сосуде с обратным холодильником, содержащим 10 мл ацетона (марка “ос. ч.”) и 0.354 г PVDF (производство Gelon-lib, Китай). Перемешивание проводилось 30 мин при температуре кипения ацетона с использованием магнитной мешалки до полного растворения PVDF.

Далее отбирались навески углеродной сажи массой 1.5 г и помещались в сосуд, содержащий 25 мл ацетона, 7 мл связующего PVDF, и перемешивались с использованием верхнеприводной мешалки и ультразвука в течение 45 мин, по мере загустевания подливалось 5 мл ацетона в процессе перемешивания. После суспензия загружалась в пневматический краскораспылитель и наносилась в 3 слоя на поверхность углеродного войлочного электрода GFD4.6 EA, при

этом температура электрода поддерживалась на уровне 130°C. Каждый слой просушивался в течение 3 мин.

Таким образом получены образцы электродов FBE-0 (исходный войлок без нанесения) и FBE-2 (flow battery electrode со слоем сажи 2 мг/см²), FBE-7.5 и FBE-20. Параметры электродов представлены в табл. 1.

Электрохимические испытания проводились в 2-электродной ячейке (внешний вид ячейки в сборе представлен на рис. 1а, а модель ячейки с разнесенными элементами представлена на рис. 1б) в гальваностатическом режиме на потенциостате Elins P20X8 (Elins, Россия) при токе от 25 до 150 мА/см², в диапазоне напряжений от 0.9 до 1.6 В. Размер электродов в ячейке оставлял 25×25×4 мм и определялся геометрией ячейки. Электроды устанавливались активным слоем к протон-проводящей мембране. Электролит при этом через ячейку не прокачивался, чтобы исключить гидродинамическое влияние на процесс заряда-разряда. Расчет электрических параметров ячейки проводился

Таблица 1. Параметры полученных электродов

Образец	Масса электрода, мг	Масса покрытия, мг	Плотность покрытия, мг/см ²
FBE-0	289	0	0.0
FBE-2	299	12.5	2.0
FBE-7.5	328	47.0	7.5
FBE-20	426	125.0	20.0

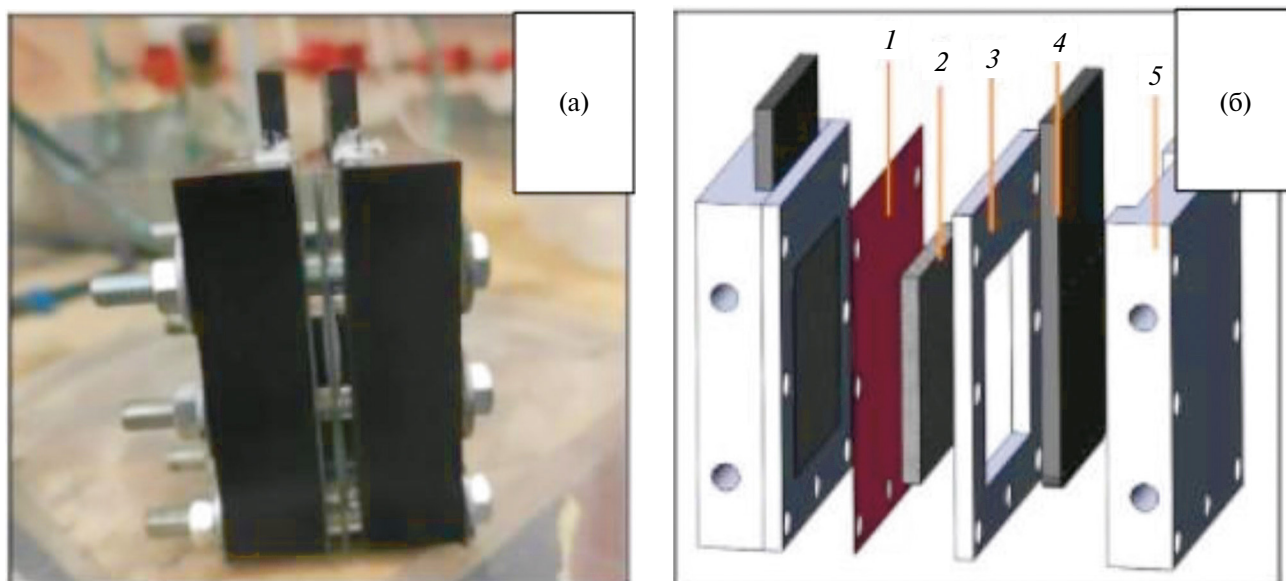


Рис. 1. Фото ячейки (а) и модель ячейки (б): 1 — протон-проводящая мембрана Nafion 117, 2 — пористый электрод, 3 — пластина, ограничивающая электродное пространство, 4 — графитовый электрод, 5 — внешний корпус ячейки.

в соответствии с формулами (1)–(4), как в работах [39, 40]:

$$E = \int_0^t U(t)I(t)dt \quad (1)$$

$$\eta(E) = \frac{E_{Disch}}{E_{Ch}} \quad (2)$$

$$\eta(Q) = \frac{Q_{Disch}}{Q_{Ch}} \quad (3)$$

$$\eta(U) = \frac{\eta(E)}{\eta(Q)}, \quad (4)$$

$$ASR = \frac{(E_{Ch} - E_{Disch})}{I^2(t_{Ch} + t_{Disch})} S, \quad (5)$$

где E_{Disch} и E_{Ch} — это энергия разряда и заряда соответственно, t_{Disch} и t_{Ch} — это время разряда и заряда соответственно, I — это ток при котором происходит измерение, Q_{Disch} и Q_{Ch} — это электрические заряды при разряде и заряде соответственно; ASR — среднее за цикл удельное поверхностное сопротивление МЭБ; $\eta(E)$, $\eta(Q)$ и $\eta(U)$ — это КПД по энергии, по заряду и по напряжению соответственно.

Спектры импеданса снимались на приборе BIO-LOGIC SP200 (BioLogic, Франция) при напряжении на электродах 1.3 и 1.5 В в диапазоне частот от 40 кГц до 1 МГц. Стабилизация потенциала проводилась в течение 3 ч в потенциостатическом режиме, при этом ток в ячейке снижался до 5 мА (около 1 мА/см²). Во время съемки ячейка находилась в клетке Фарадея.

Фото поверхности электродов проводились с использованием цифрового микроскопа Микромед м28972-ВИ (Микромед, Китай). Толщина электродов измерялась с использованием цифрового микрометра GRIFF МКЦ 25 (Griff, Китай), при этом электрод зажимался между 2 пластинами из оргстекла известной толщины, чтобы равномерно распределить давление и измерить усредненную толщину электрода. При этом толщина покрытия определяется вычитанием из толщины электрода с покрытием толщины электрода без покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены фотографии поверхности электродов. Сам углеродный войлок (FBE-0) имеет хаотичную структуры из углеродных волокон. Видно открытую пористость, что должно быть благоприятно для транспорта ионов и не затруднять их движение. На поверх-

ности образца FBE-20 наблюдается плотный сплошной слой без каких-либо трещин. У образца FBE-2 напротив, наблюдается большое количество пор (отверстий) в поверхности, которые, судя по форме отверстий, могли образоваться при выходе газов из электрода в процессе получения. Трещины при этом в образце FBE-2 также наблюдаются, но не так часто, как отверстия и поверхность имеет большое количество неровностей, что связано с морфологией исходного войлока. В образце FBE-7.5 присутствуют неровности, но при этом отсутствуют отверстия и трещины. Этот образец как бы является переходным между FBE-2 и FBE-20. Определение толщины активного слоя с использованием микрометра показывает, что объемная плотность активного слоя практически не меняется (данные в табл. 2). Ввиду того, что состав и способ нанесения активных слоев одинаковые и объемная плотность слоев одинакова, то это свидетельствует о незначительности вклада отверстий и трещин в общий объем активного слоя.

На рис. 3а представлены заряд-разрядные кривые, при этом ось абсцисс нормирована на время заряд-разрядного цикла в соответствии с формулой (6). Мы наблюдаем, что форма кривой разряда для образцов с функциональным слоем несколько отличается от кривой разряда классического электродного материала. Мы полагаем, что это может быть связано с сильным влиянием вклада двойного электрического слоя в емкость всей системы в целом.

$$t_n = \frac{t_i}{t_{Ch} + t_{Disch}} \quad (6)$$

$$EU = \frac{E_{Disch}(j)}{E_{Disch}(25)}, \quad (7)$$

где t_n — это нормированное время; t_i — это текущее время заряд-разрядного цикла; EU — Energy Utilization является отношением текущей разрядной емкости ячейки ($E_{Disch}(j)$) к разрядной емкости ячейки с электродами без активного слоя при плотности тока 25 мА/см² ($E_{Disch}(25)$).

Таблица 2. Параметры полученных электродов

Образец	Толщина покрытия, мкм	Объемная плотность покрытия, мг/см ³
FBE-0	0	0
FBE-2	55	36.4
FBE-7.5	215	34.9
FBE-20	570	35.1

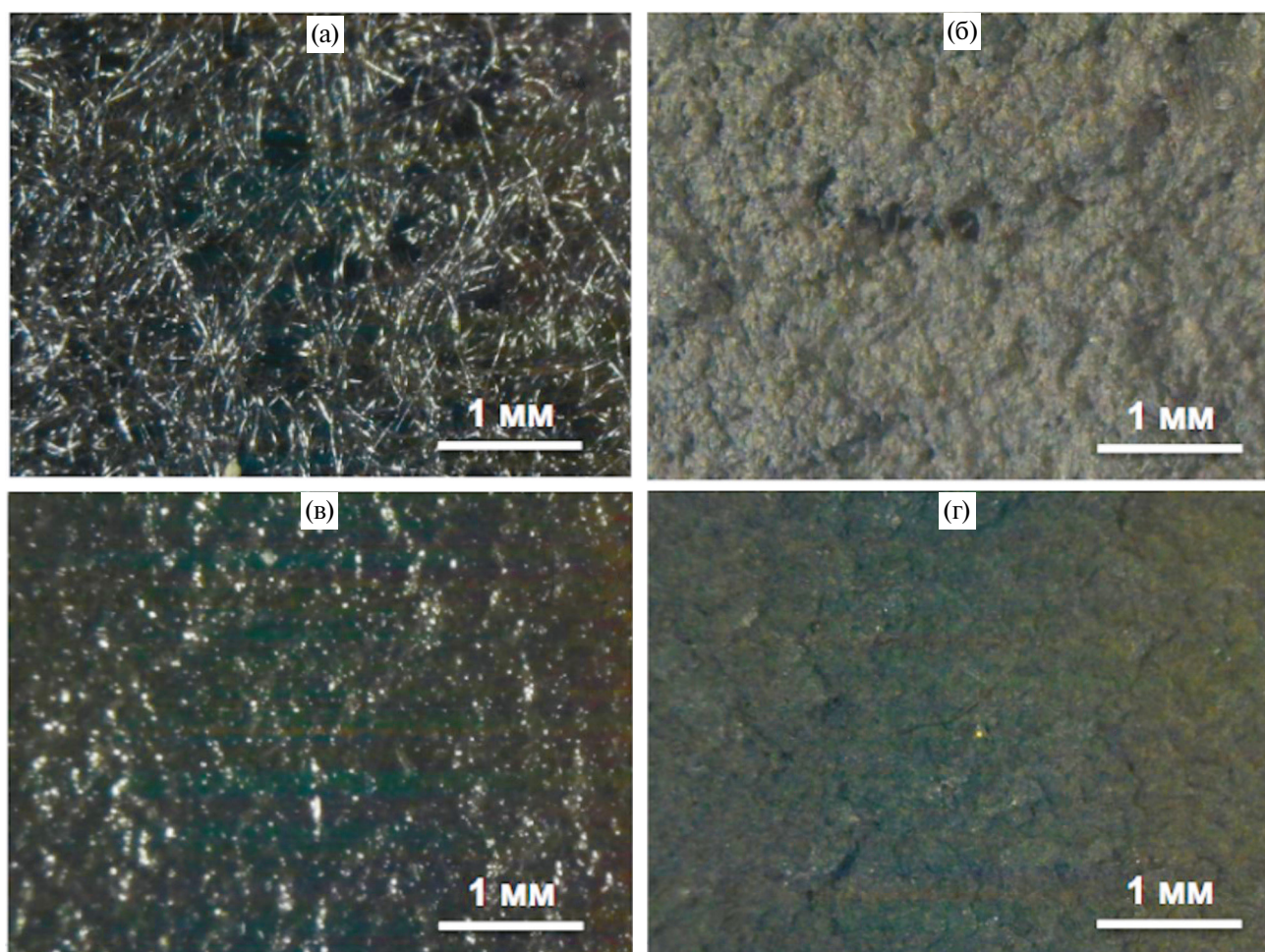


Рис. 2. Фото поверхности образцов FBE-0 (а), FBE-2 (б), FBE-7.5 (в) и FBE-20 (г).

Емкость для образца без активного слоя больше, чем для образцов с активным слоем. Возможно, это связано с тем, что плотность активного слоя выше, чем плотность углеродного войлока, и таким образом может работать следующий механизм: электрохимическая реакция в активном слое протекает значительно проще, чем в углеродном войлоке, и поэтому электрическое сопротивление в данных системах меньше (это наблюдается по величине разности напряжений между зарядом и разрядом на рис. 3а), но дальше обновление электролита происходит намного медленнее, и это приводит к быстрому падению напряжения.

Повышение рабочего тока также приводит к снижению емкости [41–43], что видно по уменьшению времени цикла заряда-разряда (пример кривых при разной плотности тока для образца FBE-2 представлен на рис. 3б). Зависимость нормированной разрядной емкости EU от плотности тока, рассчитанной по формуле (7), показывает, что повышение плотности активного слоя приводит к снижению разрядной емкости (рис. 3в).

Это также говорит в пользу того, что при повышении плотности активного слоя объем электролита, который будет включен в работу, уменьшается. Причем для слоя в 20 мг/см^2 это значение находится на уровне 1.5%. Но такое уменьшение рабочего объема электролита должно приводить к тому, что рабочая зона, в которой будет протекать электрохимическая реакция, должна смещаться ближе к мембране. Таким образом, потери, связанные с транспортом ионов гидроксония, должны сокращаться ввиду сокращения пути, это должно повышаться КПД ячейки. Также за счет более развитой удельной поверхности сажи сокращаться должны и потери, связанные с сопротивлением переноса заряда на электродах, т. е. с диффузией ионов ванадия. Такое поведение КПД мы и наблюдаем при повышении плотности тока (рис. 3г), чего ранее не наблюдалось, ведь классическая картина для таких систем — это снижение КПД при повышении плотности тока [44]. Особенно отчетливо это видно для образца FBE-20, у которого КПД при 25 мА/см^2

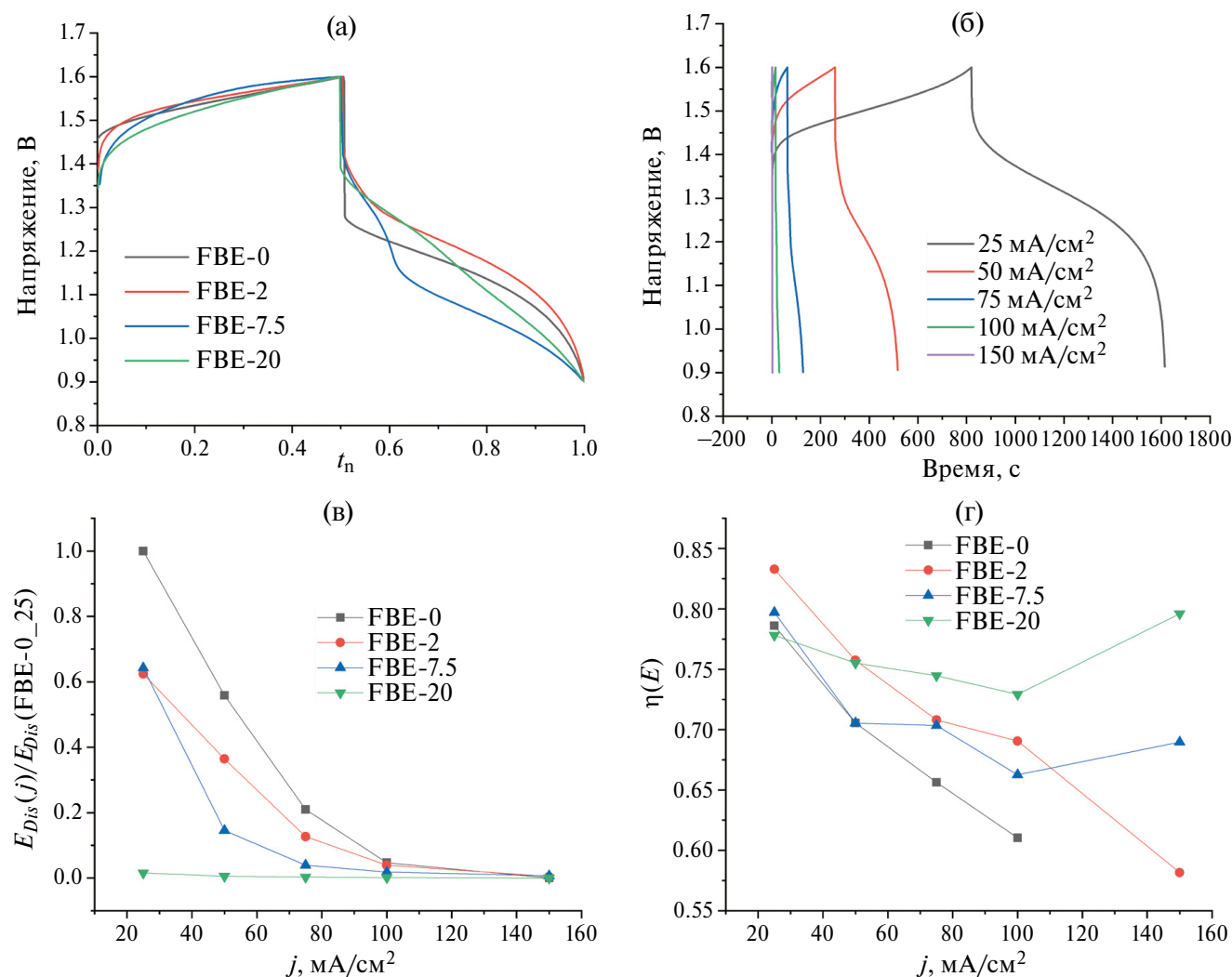


Рис. 3. Кривые заряда–разряда для образцов при плотности тока 50 мА/см² (а); кривые заряда–разряда для образца FBE-2 при разной плотности тока (б); кривые нормированной разрядной емкости EU от плотности тока (в); кривые зависимости КПД по энергии от плотности тока (г).

меньше, чем при 150 мА/см². Таким образом, мы полагаем, что anomальное повышение КПД при больших плотностях тока для образца FBE-20 вызвано тем самым эффектом блокировки, о котором говорилось выше.

Рассчитанные значения ASR и КПД по заряду и напряжению при токе 50 мА/см² представлены в табл. 3. Повышение КПД по энергии напрямую связано со значением ASR . Увеличение же КПД

Таблица 3. Расчетные значения характеристик заряд-разрядного цикла при токе ± 50 мА/см² для ячеек с различными образцами электродов

Образец	$\eta(Q)$, %	$\eta(U)$, %	ASR , Ом см ²
FBE-0	97.1	74.1	4.43
FBE-2	98.1	77.2	3.81
FBE-7.5	99.2	71.1	4.57
FBE-20	99.9	75.6	3.76

по заряду связано с тем, что по мере увеличения плотности покрытия время цикла сокращается и, следовательно, снижается влияние кроссовера ионов ванадия через мембрану на емкость полуэлементов, ведь падение емкости вследствие кроссовера прямо пропорционально длительности цикла заряд-разряд [45].

Для определения вкладов различных процессов в полное сопротивление ячейки с различными образцами электродов были сняты спектры импеданса (рис. 4) при установившемся напряжении 1.3 и 1.5 В. При напряжении 1.3 В, согласно уравнению связи напряжения разомкнутой цепи с величиной степени заряжения батареи [46, 47], концентрация ионов VO^{2+} и V^{3+} составляет 1.4 М, а концентрация ионов VO_2^{+} и V^{2+} равна 0.2 М. При напряжении 1.5 В ситуация обратная: концентрация ионов VO^{2+} и V^{3+} составляет 0.2 М, а концентрация ионов VO_2^{+} и V^{2+} равна 1.4 М. Таким

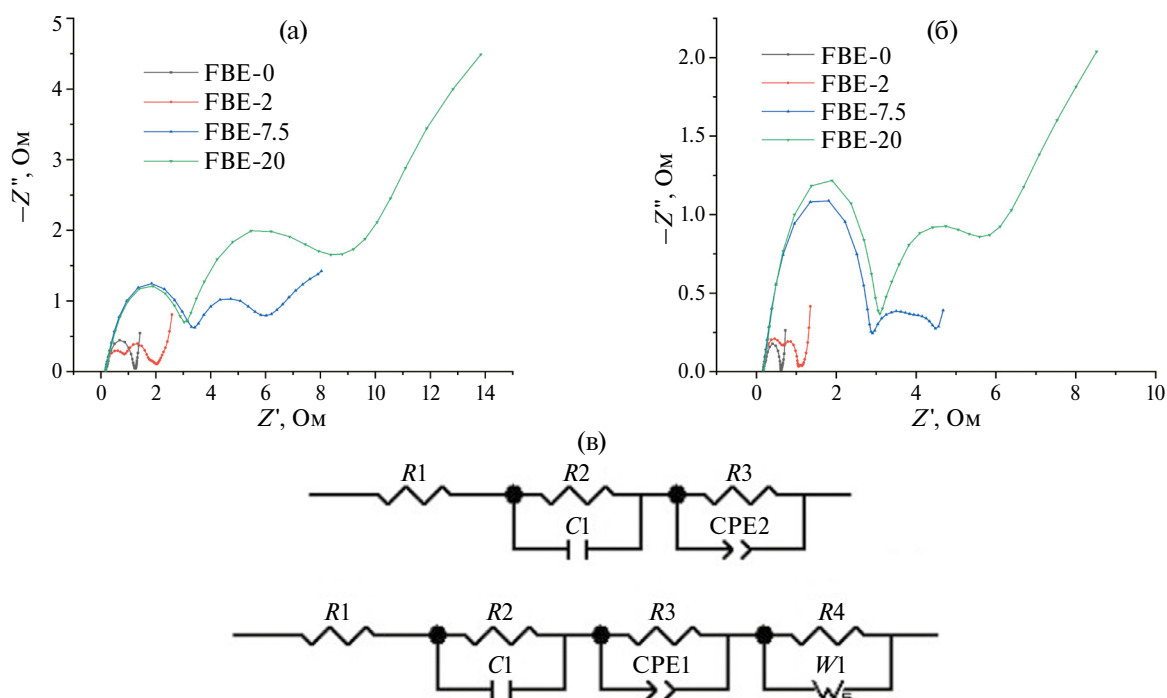


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для напряжения 1.3 В (а) и 1.5 В (б). Эквивалентные схемы для описания диаграмм Найквиста (в).

образом, спектры при 1.3 В описывают состояние ячейки с преобладанием ионов H_3O^+ , VO_2^{2+} и V^{3+} , а при 1.5 В — наоборот, ионов H_3O^+ , VO_2^+ и V^{2+} .

На спектрах импеданса всех образцов мы наблюдаем две отчетливые полуокружности. Как отмечалось в работе [48] полуокружность более высокой частоты определяет сопротивление переносу заряда в электроде, а полуокружность более низкой частоты определяет диффузионные потери. Но, в отличие от работы [48], в нашей работе мы наблюдаем третью полуокружность, которая скорее всего связана как раз с процессами в активном слое. Попытка смоделировать данный вклад с использованием импеданса Варбурга дает нам следующий вклад сопротивлений, который представлен на рис. 5. Моделирование каждой

полуокружности проводилось отдельно соответствующим элементом схемы, сначала емкостным элементом, затем CPE, а затем W. Для образца FBE-0 вклад сопротивления R_4 равен 0. Таким образом, импеданс для образца FBE-0 моделировался по первой схеме на рис. 4в, а для образцов FBE-2, FBE-7.5 и FBE-20 по второй схеме на рис. 4в. Значение емкости, рассчитанное для элемента C_1 , монотонно увеличивается по мере увеличения толщины слоя с 0.1 мФ для образца без активного слоя до 2.7 мФ для образца FBE-20. Мы полагаем, что это может влиять на форму кривых разряда (рис. 3а).

Из рис. 5 видно, что транспорт ионов при напряжении 1.5 В имеет меньше диффузионных ограничений, чем при напряжении 1.3 В

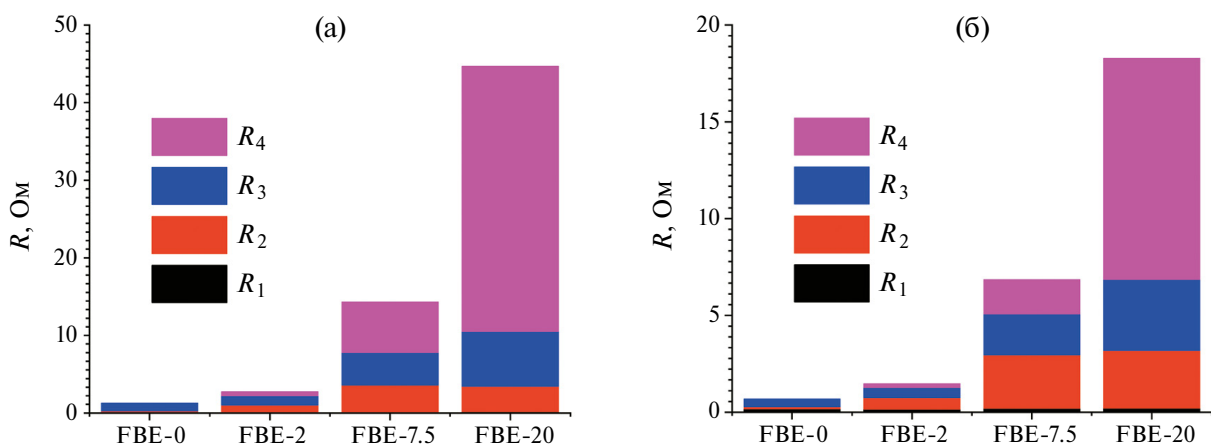


Рис. 5. Гистограммы вклада каждого сопротивления в процесс работы ячейки для напряжения 1,3 В (а) и 1,5 В (б).

(суммарные значения сопротивлений меньше при более высоком напряжении на ячейке). Этот эффект также наблюдался в работе [49] и объясняется тем, что при повышении напряжения больше ионов ванадия вступает в реакцию с поверхностными группами, что снижает массоперенос у поверхности электрода [50, 51]. Электрическое сопротивление (R_1) же у всех электродов практически не меняется, так как оно определяется электронной проводимостью ячейки.

Увеличение сопротивления R_2 по мере увеличения плотности слоя скорее всего связано с тем, что емкость активного слоя становится доминирующей и массоперенос ионов у поверхности именно активного слоя начинает лимитировать процесс, а так как данный слой не проходил этапа функционализации (углеродная сажа не обрабатывалась каким-либо образом для повышения концентрации кислородных групп), то и сопротивление переносу заряда у данного электрода выше, чем у обработанного в плазме войлока. Это объясняет и то, что для образцов FBE-7.5 и FBE-20 этот показатель практически одинаковый, а вот образец FBE-2 является переходным вариантом.

Сопротивления R_3 и R_4 в низкочастотной области спектра, скорее всего, связаны с диффузией ионов в активном слое и в электроде в целом соответственно. В линейке образцов FBE-0, FBE-2, FBE-7.5 и FBE-20 мы наблюдаем резкий рост сопротивления R_3 (от 0.99 до 7.08 Ом для 1.3 В и от 0.39 до 3.67 Ом для 1.5В) и R_4 (от 0.48 до 34.2 Ом для 1.3 В и от 0.20 до 11.4 Ом для 1.5В), при этом для образца FBE-0 мы не определяли R_4 . Мы полагаем, что эти сопротивления связаны преимущественно с транспортом ионов гидроксония и переносом заряда на поверхности электрода, а учитывая, что этот показатель с увеличением толщины слоя также увеличивается, то логично предположить, что именно транспорт ионов гидроксония определяет рост сопротивления. Это и есть эффект блокировки ионов, который может быть снижен за счет повышения пористости активного слоя, как это показывают результаты по образцу FBE-2, у которого суммарное сопротивление значительно ниже, чем у FBE-7.5 и FBE-20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования композитных электродов с активным слоем из пористого углеродного материала. При повышении плотности тока для образцов с толщиной активного слоя 570 мкм наблюдается аномальное (сначала значение уменьшает-

ся, а затем увеличивается) повышение КПД по энергии при плотности тока 150 мА/см², что, возможно, связано с тем, что из-за блокирования движения ионов начинает работать только верхний (близкий к мембране) слой электрода. КПД при этом достигает 79.6%. Однако при этом сильно снижается величина нормированной разрядной емкости EU и при плотности тока 100 мА/см² она составляет 4.7, 3.9, 1.8 и 0.1% для образцов FBE-0, FBE-2, FBE-7.5 и FBE-20 соответственно.

Наблюдается эффект блокирования движения ионов электролита. Оценка величины этого эффекта проводилась по эквивалентной схеме, включающей элемент Варбурга. Показано, что по мере увеличения толщины активного слоя повышается и сопротивление, связанное с транспортом ионов, примерно в 10–50 раз. Для образца с активным слоем, содержащим сквозные отверстия и трещины, наблюдается низкое сопротивление и большее значение коэффициента использования емкости по сравнению с другими образцами с активным слоем, таким образом, это может быть ключом к снижению эффекта блокирования наряду с оптимизацией состава активного слоя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-00157.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Viswanathan, V.V., Crawford, A.J., Thomsen, E.C., Shamim, N., Li, G., Huang, Q., and Reed, D.M., An Overview of the Design and Optimized Operation of Vanadium Redox Flow Batteries for Durations in the Range of 4–24 Hours, *Batteries*, 2023, vol. 9, p. 221.
2. Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M.H., Hajimolana, S.A., Mjalli, F. S., and Saleem, M., Progress in Flow Battery Research and Development, *Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. R55.
3. Kim, K.J., Park, M.S., Kim, Y.J., Kim, J.H., Dou, S.X., and Skyllas-Kazacos, M., A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, *Chem. mater. A*, 2015, vol. 3, p. 16913.
4. Parasuraman, A., Menikits, K., Lim T.M., Skill s-Kazakov, M., Review of research and development of materials for applications of vanadium redox batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 101, p. 27.

5. Rabbow, T.J., Trampert, M., Pokorny, P., Binder, P., and Whitehead, A.H., Variability within a single type of polyacrylonitrile-based graphite felt after thermal treatment. Part I: physical properties, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 17.
6. Cripps, E. and Michael, P.A., Bayesian nonlinear random effects model for identification of defective batteries from lot samples, *Power Sources*, 2017, vol. 342, p. 342.
7. Hu, Guangjian, Jing, Minghua, Wang, Da-Wei, Sun, Zhenhua, Xu, Chuan, Ren, Wencai, Cheng, Hui-Ming, Yan, Chuanwei, Fan, Xinzhuang, and Feng, Li, A gradient bi-functional graphene-based modified electrode for vanadium redox flow batteries, *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 13, p. 66.
8. Jiang, Y.Q., Cheng, H., Hua, L., Hui, Z.X., Zhou, J., Ming, W.I., Dai, L., and Wang, L., Promoting vanadium redox flow battery performance by ultra-uniform ZrO_2/C from metal-organic framework, *Chem. Engineering*, 2021, vol. 415, p. 129014.
9. Bourke, A., Oboroceanu, D., Quill, N., Lenihan, C., Alhaji Safi, M., Miller, M.A., Savinelli, R.F., Wainright, J.S., Sasikumar, V., and Rybalchenko, M., Electrode Kinetics and Electrolyte Stability in Vanadium Flow Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2023, vol. 170, p. 030504.
10. Becker, M., Bredemeyer, N., Tenhumberg, N., and Turek, T., Kinetic studies at carbon felt electrodes for vanadium redox-flow batteries under controlled transfer current density conditions, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 252, p. 12.
11. Goulet, M.A., Eikerling, M., and Kjeang, E., Direct measurement of electrochemical reaction kinetics in flow-through porous electrodes, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 57, p. 14.
12. Lee, J.W., Hong, J.K., and Jang, E., Electrochemical characteristics of vanadium redox reactions on porous carbon electrodes for microfluidic fuel cell applications, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 430.
13. Jiang, Y., Du, M., Chen, G., Gao, P., Dong, T., Zhou, J., Feng, X., He, Z., Li, Y., Dai, L., Meng, W., and Wang, L., Nanostructured N-doped carbon materials derived from expandable biomass with superior electrocatalytic performance towards $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction for vanadium redox flow battery, *Energy Chem.*, 2021, vol. 59, p. 706.
14. Sun, B. and Skllyas-Kazacos, M., Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution, *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, p. 513.
15. Di Blasi, A., Di Blasi, O., Briguglio, N., Arico, A.S., Sebastian, D., Lazaro, M.J., Monforte, G., and Antonucci, V., Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell, *Power Sources*, 2013, vol. 227, p. 15.
16. He, Z., Lv, Y., Zhang, T., Zhou, Y., Dai, L., Yao, S., Zhu, W., and Wang, L., Electrode materials for vanadium redox flow batteries: Intrinsic treatment and introducing catalyst, *Chem. Engineering*, 2022, vol. 427, p. 131680.
17. Ghimire, P. C., Schweiz, R., Scherzer, G.G., Wai, N., Lim, T.M., Bhattarai, A., Nguyenab, T.D., and Yan, Q., Titanium carbide-decorated graphite felt as high performance negative electrode in vanadium redox flow batteries, *Mater. Chem. A*, 2018, vol. 6, p. 6625.
18. Li, B., Gu, M., Nie, Z., Shao, Y., Luo, Q., Wei, X., Li, X., Xiao, J., Wang, C., Sprenkle, V., and Wang, W., Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery, *ACS Publ.*, 2013, vol. 13, p. 1330.
19. Vazquez-Galvan, J., Flox, C., Jarvis, J.R., Jorge, A.B., Shearing, P.R., and Morante, J.R., High-power nitrated TiO_2 carbon felt as the negative electrode for all-vanadium redox flow batteries, *Carbon*, 2019, vol. 148, p. 91.
20. Lee, W., Joe, S., Yuk, S., Shin, H.Y., Lee, J., Chung, Yu., and Kwon, Y., Mesoporous tungsten oxynitride as electrocatalyst for promoting redox reactions of vanadium redox couple and performance of vanadium redox flow battery, *Appl. Surface Sci.*, 2018, vol. 429, p. 187.
21. Li, B., Gu, M., Nie, Z., Wei, X., Wang, C., Sprenkle, V., and Wang, W., Nanorod Niobium Oxide as Powerful Catalysts for an All Vanadium Redox Flow Battery, *ACS Publ.*, 2014, vol. 14, p. 158.
22. Ejigu, A., Edwards, M., and Walsh, D.A., Synergistic Catalyst–Support Interactions in a Graphene– Mn_3O_4 Electrocatalyst for Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Publ.*, 2015, vol. 5, p. 7122.
23. Gao, Y., Wang, H., Ma, Q., Wu, A., Zhang, W., Zhang, C., Chen, Z., Zeng, X.X., Wu, X., and Wu, Y., Carbon sheet-decorated graphite felt electrode with high catalytic activity for vanadium redox flow batteries, *Carbon*, 2019, vol. 148, p. 9.
24. Wang, R. and Li, Y., Twin-cocoon-derived self-standing nitrogen-oxygen-rich monolithic carbon material as the cost-effective electrode for redox flow batteries, *Power Sources*, 2019, vol. 421, p. 139.
25. Chung, Y., Noh, C., and Kwon, Y., Role of borate functionalized carbon nanotube catalyst for the performance improvement of vanadium redox flow battery, *Power Sources*, 2019, vol. 438, p. 227063.
26. Jiang, H.R., Sun, J., Wei, L., Wu, M.C., Shyy, W., and Zhao, T.S., A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery, *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 24, p. 529.
27. Гуревич, И.Г., Вольфович, Ю.М., Багоцкий, В.С. *Жидкостные пористые электроды*. Минск: Наука и техника, 1974. 245 с. [Gurevich, I.G., Wolfkovich, Yu.M., and Bagotsky, V.S., *Liquid porous electrodes* (in Russian), Minsk: *Nauka i tekhnika*, 1974. 245 p.]
28. Tian, C.H., Chein, R., Hsueh, K.L., Wu, C.H., and Tsau, F., Design and modeling of electrolyte pumping power reduction in redox flow cells, *Rare Metals*, 2011, vol. 30, p. 16.
29. Houser, J., Clement, J., Pezeshki, A., and Bench, M.M., Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance, *Power Sources*, 2016, vol. 302, p. 369.

30. Zhang, Chenguang, Du, Haozhe, Ma, Ke, and Yuan, Zhihao, Supercapacitors: Ultrahigh-Rate Supercapacitor Based on Carbon Nano-Onion/Graphene Hybrid Structure toward Compact Alternating Current Filter, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 43.
31. Yu, Y., Lu, W., Pei, S., Gong, K., Wang, L., Meng, L., Huang, Y., Smith, J.P., Booksh, K.S., Li, Q., Byun, J.H., Oh, Y., Yan, Y., and Chou, T.W., Omnidirectionally Stretchable High-Performance Supercapacitor Based on Isotropic Buckled Carbon Nanotube Films, *ACS Publ.*, 2016, vol. 10, p. 5204.
32. Yu, Ma, Ding, Chen, Zhi, Fang, and Yang, Weiyu, High energy density and extremely stable supercapacitors based on carbon aerogels with 100% capacitance retention up to 65,000 cycles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, vol. 118, p. 21.
33. Liu, K.L., Jiao, M.L., Chang, P.P., Wang, C.Y., and Chen, M.M., Pitch-based porous aerogel composed of carbon onion nanospheres for electric double layer capacitors, *Carbon*, 2018, vol. 137, p. 304.
34. Ma, Wen-Le, Cai, Zhi-Hao, Yi, Zhang, Wang, Zi-Yuan, Lun, Xia, Ma, Su-Ping, Li, Guang-Hao & Yi, Huang, An Overview of Stretchable Supercapacitors Based on Carbon Nanotube and Graphene, *Chin. J. Polym. Sci.*, 2020, vol. 38, p. 491.
35. Liu, J., Wang, Z.A., Wu, X.W., Yuan, X.H., Hu, J.P., Zhou, Q.M., Liu, Z.H., and Wu, Y.P., Porous carbon derived from disposable shaddock peel as an excellent catalyst toward VO₂⁺/ couple for vanadium redox battery, *Power Sources*, 2015, vol. 299, p. 301.
36. Ryu, J., Park, M., and Cho, J., Catalytic Effects of B/N-co-Doped Porous Carbon Incorporated with Ketjen black Nanoparticles for All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A5144.
37. Hu, Z., Miao, Z., Xu, Z., Zhu, X., Zhong, F., Ding, M., Wang, J., Xie, X., Jia, C., and Liu, J., Carbon felt electrode modified by lotus seed shells for high-performance vanadium redox flow battery, *Chem. Engineering*, 2022, vol. 450, p. 138377.
38. Rashitov, I., Voropay, A., Tsepilov, G., Kuzmin, I., Loskutov, A., Kurkin, A., Osetrov, E., and Lipuzhin, I., Vanadium Redox Flow Battery Stack Balancing to Increase Depth of Discharge Using Forced Flow Attenuation, *Batteries*, 2023, vol. 9, p. 464.
39. Комаров, В.А., Воропай, А.Н., Ильина, М.Н., Горячева, Т.В. Исследование наноструктурированных углеродных войлочных материалов в качестве электродов ванадиевых проточных аккумуляторных батарей. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 485. [Komarov, V.A., Voropay, A.N., Il'ina, M.N., and Goryacheva, T.V., Research of Nanostructured Carbon Felt Materials as Electrodes of Vanadium Flow Batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 892.]
40. Воропай, А.Н., Кузьмин, И.Н., Лоскутов, А.Б., Осетров, Е.С. Источник питания для автономных систем электроснабжения на базе проточной аккумуляторной батареи. *Электричество*. 2022. Т. 9. С. 45. [Voropai, A.N., Kuzmin, I.N., Loskutov, A. B., and Osetrov, E.S., Power supply for autonomous power supply systems based on a flow-through battery, *Electricity*, 2022, vol. 9, p. 45.]
41. Воропай, А.Н., Рашитов, И.О., Осетров, Е.С. Анализ разрядных параметров системы бесперебойного питания на базе ванадиевой проточной батареи. *Энергобезопасность и энергосбережение*. 2023. Т. 6. С. 75. [Voropai, A.N., Rashitov, I.O., and Osetrov, E.S., Analysis of discharge parameters of an uninterruptible power supply system based on a vanadium flow battery, *Energy security and energy conservation*, 2023, vol. 6, p. 75.]
42. Wu, Qi., Lv, Y., Lin, L., Zhang, X., Liu, Y., Zhou, X., An improved thin-film electrode for vanadium redox flow batteries enabled by a dual layered structure, *Power Sources*, 2019, vol. 152, p. 410.
43. Fetyan, A., Derr, I., Kayarkatte, M.K., Langner, J., Bernsmeier, D., Kraehnert, R., and Roth, C., Electrospun Carbon Nanofibers as Alternative Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries, *Chem. Europe*, 2015, vol. 2, p. 2055.
44. Sankaralingam, R.K., Seshadri, S., Sunarso, J., Bhatt, A.I., and Kapoor, A., Overview of the factors affecting the performance of vanadium redox flow batteries, *Energy Storage*, 2021, vol. 41, p. 102857.
45. Oh, K., Moazzam, M., Gwak, G., and Ju, H., Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 297, p. 101.
46. Li, Y., Skyllas-Kazacos, M., and Bao, J., A dynamic plug flow reactor model for a vanadium redox flow battery cell, *Power Sources*, 2016, vol. 311, p. 57.
47. Pugach, M., Vyshinsky, V., and Bischi, A., Energy efficiency analysis for a kilo-watt class vanadium redox flow battery system, *Appl. Energy*, 2019, vol. 253, p. 113533.
48. Dewage, H. H., Yufit, V., and Brandon, N. P., Study of Loss Mechanisms Using Half-Cell Measurements in a Regenerative Hydrogen Vanadium Fuel Cell, *Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, p. 5236.
49. Lantao, Wu, Jianshe, Wang, Yi, Shen, Le, Liu, and Jingyu, Xi, Electrochemical evaluation methods of vanadium flow battery electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 14708.
50. Choi, C., Kim, S., Kim, R., Choi, Y., Kim, S., Jung, H., Yang, J.H., and Kim, H.T., A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 2017, vol. 69, p. 263.
51. Burk, A., Oboroceanu, D., Quil, N., Lenihan, S., Al haji Safi M., Miller, M.M., Savinell, R.F., Wainwright, D.S., Sasikumar, V., Rybalchenko, M., Amini, P., Dalton, N., Lynch, R.P., and Buckley, D.N., Electrode Kinetics and Electrolyte stability in Vanadium flow Batteries, *Electrochem. Soc.*, 2023, vol. 170, p. 030504.