

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.03.004

# 全钒液流电池电解液技术研究现状与趋势展望

文汉伟, 叶国华, 王钧树, 洪家兴, 杨曦锐, 敖鸿鹏

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** 全钒液流电池作为适配大规模储能需求的关键技术, 具备安全性高、稳定性优、使用寿命长、设计灵活及环境友好等核心优势, 在电网调峰、新能源并网、应急供电等领域具有广阔应用前景。其中, 钒电解液作为核心储能介质, 占电池总成本的52%, 其制备工艺、性能优化及杂质控制直接决定电池整体效能。本文系统综述了国内外钒电解液的研究进展, 重点分析化学还原法、电解法、溶剂萃取法3种主流制备工艺的优劣, 明确溶剂萃取法因原料来源广、纯度高、能耗低等特点具有显著发展潜力; 阐述了支撑电解质优化(如硫酸混酸、HCl体系、质子离子液体等)与添加剂引入(如NaCl、Zn<sup>2+</sup>、磷酸二氢钠等)在提升电解液钒浓度、热稳定性及电化学活性方面的核心作用; 探讨了电解液中Al、K<sup>+</sup>等杂质的影响机制及除杂技术现状, 并总结失效电解液的回收再生路径。最后, 结合当前技术瓶颈, 从低成本绿色制备工艺开发、宽温域高浓度电解液体系构建、杂质协同作用机制研究及多工艺联合创新等方面展望未来发展趋势, 为钒电解液技术的性能突破与产业化应用提供一定参考。

**关键词:** 全钒液流电池; 钒电解液; 制备工艺; 性能优化; 支撑电解质; 储能技术; 回收再生

**中图分类号:** TM912.1; TF841.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2026)03-0493-10

**引用格式:** 文汉伟, 叶国华, 王钧树, 等. 全钒液流电池电解液技术研究现状与趋势展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(3): 493-502. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.03.004.

WEN Hanwei, YE Guohua, WANG Junshu, et al. Research Status and Development Trend of Electrolyte Technology for Vanadium Redox Flow Battery[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(3): 493-502. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.03.004.

随着全球能源结构的转型和对清洁能源需求的增加, 如何高效、稳定地储存和应对可再生能源的间歇性和波动性成为了重要的研究课题。在这一背景下, 液流电池作为一种新兴的储能技术, 具备大规模储能的能力, 与其他储能技术相比, 具有容量和功率灵活可调、循环次数长、可深度放电等优点, 从而逐渐引起学术界和工业界的广泛关注<sup>[1]</sup>。

全钒液流电池(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB, 简称钒电池)具备液流电池的优点, 同时较其他液流电池发展更为成熟, 呈现出良好的应用潜力<sup>[2-3]</sup>。与传统的锂离子电池相比, 钒电池具有较长的循环

寿命和优良的安全性, 以及足够大的容量, 这些特性使其特别适合于大规模能源储存应用, 如电网调峰、能源并网、大规模光伏、应急能源系统等<sup>[4]</sup>。其中, 钒电解液是全钒液流电池的核心组成部分, 约占钒电池总成本的52%, 突破钒电池进一步商业化的瓶颈最重要的就是实现低成本高效制备高性能的钒电解液。

本文系统探讨全钒液流电池电解液技术的研究进展, 通过对相关文献的分析, 希望能够为全钒液流电池电解液的研究和应用提供参考, 并促进其在大规模储能系统中的广泛应用。

收稿日期: 2026-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52464029, 51964028)

作者简介: 文汉伟(2001—), 男, 硕士研究生; 通信作者: 叶国华(1981—), 男, 博士, 教授

©Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

## 1 全钒液流电池

全钒液流电池的基本原理是利用钒元素的多种价态在电解液中进行可逆的氧化还原反应,通过电化学反应来储存和释放电能,故也称为全钒氧化还原液流电池,其主要由电解液和电堆组成,其中电堆包括电极、离子交换膜、双极板等,具体结构如图1(a)

所示,各组成部件占钒电池成本如图1(b)所示。电解液通常存储于外置储液罐中,可以通过调节电解液的浓度与体积调控电池的容量及能量密度。此外,全钒液流电池系统设计的灵活性使其能通过调整电解液的储量和电堆的连接数量等方式,以满足不同需求的容量和功率。

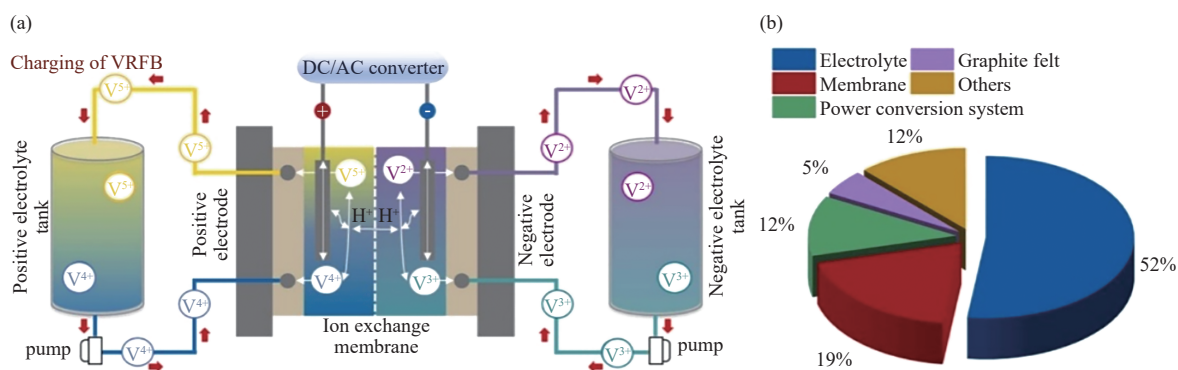


图1 (a) VRFB工作示意图; (b) VRFB各组成部分成本分析<sup>[5]</sup>

Fig. 1 (a) Schematic representation of working of VRFB; (b) Cost analysis of various components of VRFB<sup>[5]</sup>

与其他储能电池(如铁铬氧化还原液流电池<sup>[3,6-7]</sup>、溴化锌氧化还原液流电池<sup>[3,6,8]</sup>、碱性全铁氧化还原液流电池<sup>[3,6,9]</sup>、锌锰氧化还原液流电池<sup>[3,6,10]</sup>)相比,钒电池具有诸多优势而且发展相对成熟,详细对比见表1。在应急供电领域,可作为应急电源系统,供医院、军事基地、办公楼等场所使用;在新能源储能领域,能有效解决偏远地区电力供应困难和居民用电高峰期间电网错峰用电问题;另外,在交通及通讯领域,也可作为“快充”汽车在市政交通上的电力供应,以及备用电力储存装置,供通讯基站使用。

目前,钒电池已初步实现商业应用价值,如中国大连融科储能技术发展有限公司建设了国家级储能调峰电站项目,项目规模200 MW/800 MWh<sup>[4]</sup>。但钒电池在发展过程中仍面临多项关键技术的制约:如电解液方面,其钒浓度、钒纯度及稳定性有待提升,需要低成本且能在极端环境下依旧保持较好性能工作的电解液;电极材料方面,需进一步增强其抗氧化性、耐腐蚀性、高稳定性及电化学活性;离子交换膜方面,则需进一步加强其质子传导率与选择性能等。

表1 常见氧化还原液流电池的对比<sup>[3]</sup>

Table 1 Comparison of common redox flow battery electrolytes<sup>[3]</sup>

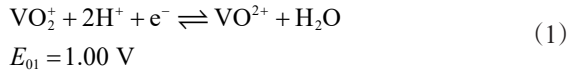
电池类型	电解质中的活性离子	开路电压/V	优点	缺点
全钒氧化还原液流电池	$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}  \text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	1.26	高效能、高稳定性、工业化进步快	初期投资成本高
铁铬氧化还原液流电池	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}  \text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	1.18	电解液价格低、宽温度工作范围	负极对活性低、析氢副反应、正负极电解质交叉污染、工业化进度稍慢
溴化锌氧化还原液流电池	$\text{Br}^-/\text{Br}_2  \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	1.84	电解液价格低	锌枝晶、溴的挥发腐蚀、循环寿命短、工业化进展缓慢
碱性全铁氧化还原液流电池	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}  \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	1.30	电解液价格低、高稳定性	体积功率密度低、工业化进展缓慢
锌锰氧化还原液流电池	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}  \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	1.51	电解液价格低	沉积溶解反应可逆性问题、析氢副反应、水解问题

## 2 钒电解液制备的研究

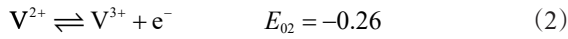
传统钒电池的电解液常采用硫酸作为支撑电解质,即含钒离子的硫酸溶液, $\text{V}(\text{V})$ 和 $\text{V}(\text{IV})$ 离子存在于正极电解液中,负极电解液则是 $\text{V}(\text{III})$ 和 $\text{V}(\text{II})$

离子。充电时,正极电解液中的 $\text{VO}_2^+$ 失去电子转变为 $\text{VO}^{2+}$ ,负极电解液中的 $\text{V}^{3+}$ 得到电子转变为 $\text{V}^{2+}$ ,同时 $\text{H}^+$ 通过离子交换膜及正、负电极表面发生迁移以维持电荷平衡,放电过程的反应则与充电过程相反,具体过程如式(1)~(3)<sup>[5]</sup>所示。

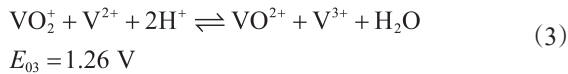
正极:



负极:



总反应:



综上所述,钒离子的浓度与纯度是电解液能量密度的主要影响因素,因此可以通过提升电解液中钒离子的浓度与纯度,增强电解液的稳定性及电化学活性等方式,来改善钒电解液的综合性能。

钒电解液早期是通过将 $\text{VOSO}_4$ 直接溶解在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中制得,但由于直接以 $\text{VOSO}_4$ 为原料,成本价格高昂,经济效益低,故而研究者们开始探索用价格相对较低的原料(如 $\text{V}_2\text{O}_5$ )来制备钒电解液。从生产工艺角度划分,目前钒电解液的制备方法主要有化学还原法、电解法、溶剂萃取法等。GB/T 37204—2018对钒电池用钒电解液的主要成分做出了规定,产品中的钒含量、硫酸根含量、不同价态的钒离子比例如表2所示<sup>[11]</sup>。

表2 钒电解液主要成分含量<sup>[11]</sup>

Table 2 The main component contents of vanadium electrolyte<sup>[11]</sup>

产品品种	成分	允许偏差	
3价电解液	V	$\geq 1.5 \text{ mol/L}$	$\pm 0.05 \text{ mol/L}$
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\geq 2.3 \text{ mol/L}$	$\pm 0.10 \text{ mol/L}$
	$\text{V}^{3+}:\text{V}$	$\geq 0.95$	—
3.5价电解液	V	$\geq 1.5 \text{ mol/L}$	$\pm 0.05 \text{ mol/L}$
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\geq 2.3 \text{ mol/L}$	$\pm 0.10 \text{ mol/L}$
	$\text{V}^{3+}:\text{VO}^{2+}$	1.0	$\pm 0.10$
4价电解液	V	$\geq 1.5 \text{ mol/L}$	$\pm 0.05 \text{ mol/L}$
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\geq 2.3 \text{ mol/L}$	$\pm 0.10 \text{ mol/L}$
	$\text{VO}^{2+}:\text{V}$	$\geq 0.95$	—

## 2.1 化学还原法

化学还原法的核心方法路线为,将 $\text{VOSO}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等高价钒化合物加入酸溶液中,随后添加还原剂,将其还原为更易溶于水的低价态钒化合物,经搅拌、加热、溶解或电解后得到目标浓度的钒电解液,从而制备适合钒电池用的电解液,其一般流程如图2所示。该方法工艺设备简单,但通常需在较高酸浓度及加热条件下进行。化学还原法常用的还原剂种类较为丰富,包括氢气、碳、一氧化碳、单质硫、二氧化硫、硫化氢、亚硫酸、过氧化氢、柠檬酸、甲醇、乙醛、甲酸、草酸、乙酸等。SKYLLAS-KAZACOS团队<sup>[12]</sup>将

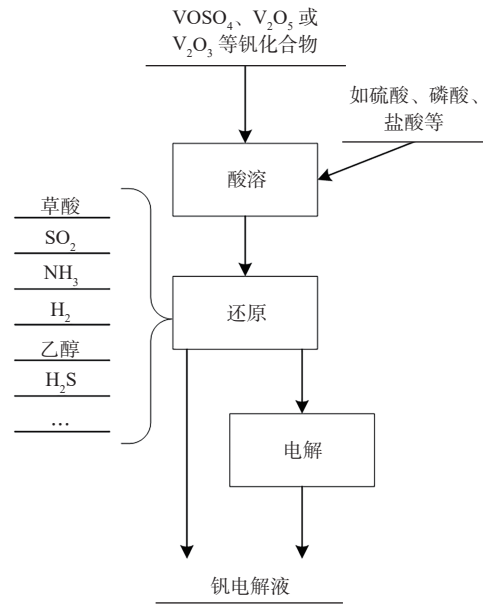


图2 化学还原法制备钒电解液一般流程

Fig. 2 General process for preparing vanadium electrolyte by chemical reduction method

$\text{V}_2\text{O}_5$ 溶解于硫酸溶液,随后通入 $\text{SO}_2$ 或加入草酸还原,成功制备出合格的钒电解液。

王为振等<sup>[13]</sup>对化学还原法进行优化,为解决该方法易引入杂质的问题,研究设计了“再溶—净化除杂—铵盐沉钒—洗涤—煅烧—氢气还原—加压溶解”的工艺路线,成功制备出3.5价钒电解液,且明确了再溶环节的优化操作参数,其本质是先将原料的纯度更高,然后通过化学还原法来制备钒电解液,减少了杂质的引入。胡超等<sup>[14]</sup>以高纯度硫酸氧钒为原料,将其溶于硫酸溶液,加入Pt/C作催化剂,并连续通入 $\text{H}_2$ 进行还原,从而制得钒电解液,其中,催化剂的使用一定程度上解决了化学还原法还原速率低的问题,但其采用的原料为高纯度硫酸氧钒,成本价格相对较高。LIM等<sup>[15]</sup>利用抗坏血酸还原 $\text{V}_2\text{O}_5$ 制备钒电解液,在保证与传统 $\text{VOSO}_4$ 制备的电解液性能相当的同时,制备成本也降低至传统方法的1/9,具有明显的经济优势。QIU等<sup>[16]</sup>通过甲酸催化还原 $\text{V}_2\text{O}_5$ 制备3.5价钒电解液,并且开发了一种新型的铂基催化剂,该催化剂由氧化石墨烯(GO)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)组成(Pt/GO@CTAB),能提高甲酸氧化的催化活性,与Pt/C催化剂相比,还原速率提高了42.86%;此外,Pt/GO@CTAB可降低49.25%的成本,制备的3.5价电解液库仑效率和能量效率,分别约为97%和87%,与其他电解液相当。

## 2.2 电解法

为解决化学还原法反应慢,易引入杂质等问题,有学者提出采用电解的方式来制备钒电解液。电解法通常在隔膜电解槽中进行,阴极为含钒酸溶液(如含 $V_2O_5$ 或偏钒酸铵的硫酸溶液),阳极则是对应浓度的酸溶液。在电解槽两极通电后,调节槽电压与阴阳极溶液的浓度,可以根据需要制备不同价态的钒电解液。电解法制备工艺的一般流程如图3所示。

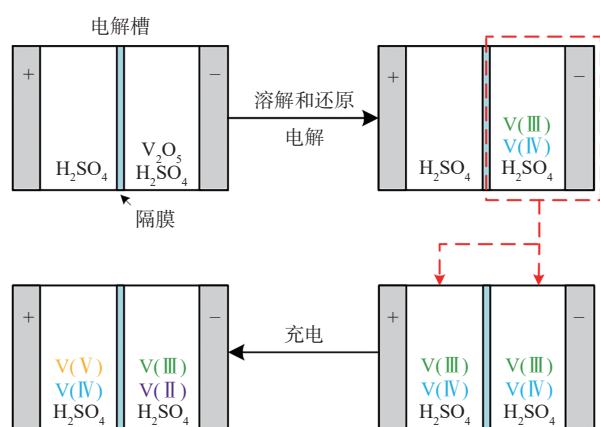


图3 电解法制备钒电解液一般流程

Fig. 3 General process for preparing vanadium electrolyte by electrolysis

刘帅舟等<sup>[17]</sup>通过将高价钒溶液过量电解为2价钒电解液,再将2价钒电解液与原钒溶液混合,根据原钒溶液的钒价态、以及通过控制比例能制备出指定价态的钒电解液,该方法在一定程度上解决了在规模化生产中用电解法制备钒电解液中途对电解液成品价态监控而导致的断续生产,有利于电解法制备钒电解液的规模化和连续化。

## 2.3 溶剂萃取法

由于化学还原法存在产品杂质偏高,电解法能耗高、设备要求高等局限,学者们将提钒工艺与钒电解液制备过程相结合,推出了利用含钒溶液短流程制备高纯 $VOSO_4$ 电解液的工艺思路,简化了流程,拓宽了原料来源<sup>[18]</sup>。溶剂萃取法就是以含钒溶液为原料,利用不同萃取剂对不同价态钒的萃取选择性,通过萃取实现含钒溶液的提纯,在萃取、洗涤、反萃等组合工艺下,可制备出高纯度的钒电解液。目前,溶剂萃取法的主要方法路线为“还原—萃取—反萃”和“萃取—还原—反萃”。

胡幼文<sup>[19]</sup>以酸性页岩富钒液为原料,选择“皂

化二(2-乙基己基)磷酸酯(简称D2EHPA)+磺化煤油”为萃取体系,采用萃取—反萃的流程工艺制备了大容量钒电解液;并探索了优化条件。张健等<sup>[20]</sup>以钒渣钠化焙烧—水浸后的含钒溶液为原料,以2-乙基己基磷酸单2-乙基己基酯为萃取剂,萃取纯化制得了高纯钒电解液,主要流程为“酸化—还原—萃取—反萃”。LIU等<sup>[21]</sup>以钒页岩高氯浸出液为原料,D2EHPA浓度20%,相比1:1,萃取时间8 min,钒的萃取率达到99.3%,在4 mol/L  $H_2SO_4$ 和反萃时间为30 min的条件下,钒的反萃率达到99.8%。QU等<sup>[22]</sup>研究了 $H_2O_2$ -NaClO萃取体系的萃取法制备钒电解液的短流程工艺,该方法有效地将钒与杂质分离并进行提纯,从而制备高纯度电解液,此外,研究发现,添加NaClO可显著提高低浓度 $H_2O_2$ (1.5%)的萃取率,从47.49%提升至95.13%,并性能接近标准电解液的性能,且与传统电解液制备工艺相比,该方法流程简化、操作简便且高效,不仅减少了药耗和能耗,还消除了氨氮污染。WANG等<sup>[23]</sup>以钒渣中获得的V(IV)钙盐( $CaV_2O_5$ )为原料,通过碳酸钠浸出及以四胺形式用Aliquat 336进行溶剂萃取,得到了钒电解液可用的高纯度 $VOSO_4$ 溶液。

综上,3种制备方法各有优缺点,目前工业生产不少以化学还原法为基础,因为其操作简便,适合规模化生产,但使用的原料成本相对较高,制备环节过程中的还原环节反应速度也相对较慢,同时也是因为还原剂的加入,导致化学还原法更容易引入杂质,或是因为还原剂本身的性质,也可能产生有害物质,故而化学还原法需要向降低成本、提高还原反应效率、绿色环保,以及更加适配钒电解液体系的还原剂(不引入杂质或引入更少的杂质)的方向进行进一步的研究和探索。电解法反应速度快,并可一定程度上解决化学还原法引入杂质的问题,但是其自身效率低,规模化生产时能耗高,生产工序繁琐,因此电解法需对更大规模化的生产进行优化研究,包括降低能耗,连续化生产等。溶剂萃取法既能够在一定程度上避免杂质的引入,也没有电解法能耗高的问题,故而成为目前比较热门的制备方法研究方向,具有较大的发展潜力。3种钒电解液制备方法的优缺点如表3所示。此外,联合工艺也是探索方向之一,如化学还原—电解联合工艺、萃取—电解还原工艺、还原焙烧—直接酸溶工艺等<sup>[24]</sup>。

表3 钒电解液制备方法对比

Table 3 Comparison of vanadium electrolyte preparation methods

制备方法	优点	缺点
化学还原法	操作简便, 规模生产	原料价格高, 还原反应速度慢, 易引入杂质, 可能产生有害物质
电解法	无还原剂和有害气体, 不易引入杂质, 制备流程短, 产品制备相对灵活	成本高, 操作电压较高, 效率低, 能耗高
溶剂萃取法	原料来源广, 回收率高, 选择性好, 效率高, 制备流程简单, 萃取剂可回收	可能会产生乳化和第三相

### 3 钒电解液性能优化研究

钒电解液是钒电池的能量储能介质, 其性能是钒电池性能的直接影响因素。为了提高钒电解液的性能, 扩大钒电解液的适用范围, 就需要探索更合适的支撑电解质和引入添加剂。适宜的支撑电解质不仅可以提高电化学性能, 还能抑制钒离子的脱水缩合, 从而避免沉淀的生成。添加剂则可以增强电解液的电化学性能、离子迁移率以及稳定性等。

#### 3.1 支撑电解质的研究

当前的钒电解液大都是由钒电解质和酸性支撑电解质组成, 其中以硫酸作为支撑电解质最为常见。尽管以酸为支撑电解质能够一定程度上解决钒在高浓度易析出的问题, 但是高浓度钒离子也会在硫酸溶液中面临过饱和的问题。因此, 通过改变支撑电解质来提高钒电解液的浓度, 以此提高钒电解液的能量密度的相关课题仍需进行深入研究。

KIM等<sup>[25]</sup>通过对比发现, HCl体系的钒电解液的热稳定性比H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系好, 氯溶液能够在0~50℃的范围内溶解不同价态的钒而无沉淀, 此外, HCl体系比H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系的钒电解液黏度降低了30%~40%, 能减少一定的能量损失, 提高能量效率, 且能量密度也提高了30%, 因此全HCl体系的钒电解液有着良好的发展潜力。NIKIFORIDIS等<sup>[26]</sup>以质子离子液体(PIL)为支撑电解质, 该质子离子液体为PyrH<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 由吡咯烷和甲磺酸配制而成, 该体系相比其他水性电解质体系导电性较差, 但热稳定性更优, 工作温度范围为20~80℃, 且钒离子的溶解度最高可以达到4 mol/L。葛灵等<sup>[27]</sup>和GE等<sup>[28]</sup>研究发现, 硫磷混酸为支撑电解质的体系较同浓度的硫酸体系有着更好的热稳定性和电化学性能, 混酸体系的钒电解液稳定的工作温度范围为-20~60℃, 其中磷酸配比为0.15 mol/L的电解液在50℃条件下充放电100次无沉淀产生; 此外, 2.2 mol/L钒电解液在混合酸体系中的能量密度为46.5~35.4 Wh/L, 在60℃时, 容量效率为98%~89%, 电压效率为85%~82%, 能量效率为84%~76%, 且该

团队证明了磷酸基团更容易与钒氧离子直接配位, 结构更稳定, 反映出优良的稳定性性能。在高温环境中, 在与电极反应的过程中, 电极表面在混酸体系的钒电解液中形成更多的缺陷, 含氧官能团增加, 从而提高电池的性能。WANG等<sup>[29]</sup>研究考察了HES-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(羟乙基磺酸-硫酸)和HPS-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3-羟基丙磺酸-硫酸)混合酸支撑电解液对VRFB正极电解液热稳定性和电化学反应的影响, 研究发现, HES-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系显著抑制了V(V)离子的析出, 在50℃时, 高浓度钒电解液的浓度保持率提高了71.26%。

当前钒电池的工作温度宽度是极大限制钒电池商业化扩大的主要因素之一, 而支撑电解质提供了钒电解液循环工作的工作环境, 通过改变不同的支撑电解质能够带来不同的工作温域。如上文所示, 目前不少电解质的研究已经可以在50℃的温度下稳定工作, 但在低温条件下的稳定性探索和突破则是尚有欠缺的, 为了让钒电池有更广的应用场景, 更应该考虑综合宽温域, 如突破达到-70~70℃, 即保证钒电池在高温和低温的极端条件下均能稳定运行。

#### 3.2 引入添加剂

确定钒电解液的支撑电解质并以此制备钒电解液是搭好了基础框架, 而添加剂则是丰富该框架的关键要素, 引入添加剂是提高钒电解液性能最简单且有效的方式。

李峰等<sup>[30]</sup>以磷酸二氢钠作为正极电解液的添加剂, 通过45℃沉淀诱导试验确认了其能提高V(V)的热稳定性; 此外对高浓度5价钒液电化学性能的试验分析表明, 磷酸二氢钠能提高5价钒离子的扩散系数及电极过程的反应速率常数, 进而提高电极反应速度。MURUGESAN等<sup>[31]</sup>研究证明离子添加剂可提高钒电解液的稳定性, 选择了MgCl<sub>2</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>作为添加剂材料, 性能测试显示, 该添加剂将钒电解液的工作范围扩宽至-5~50℃, 且添加剂的含量<1%。LI等<sup>[32]</sup>研究发现, 将0.02 mol/L的NaCl、FeCl<sub>3</sub>和MgCl<sub>2</sub>作为添加剂的电解液较原始电解液的电化学活性显著提高, 其结果表明, 引入Cl<sup>-</sup>到正

极电解液中,形成了 $[\text{VO}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 分子,其寿命比 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 更长,从而提高了 $\text{VO}_2$ 的溶解度,此外,在这3种添加剂中,含0.02 mol/L NaCl添加剂的电解液具有最佳的电化学活性。LI等<sup>[33]</sup>研究结果显示,含有质量分数2%  $\text{Zn}^{2+}$ 作为添加剂的正极电解液与不含任何添加剂的电解液相比,显著增强了法拉第反应的电化学活性和可逆性,扩散系数明显增加,且含 $\text{Zn}^{2+}$ 的电解液仍具有优越的稳定性。

综上,添加剂虽能改善电解液稳定性,但过量的添加剂也可能成为杂质对钒电解液性能产生负面影响;支撑电解质的调整本质是对钒电解液工作环境的优化,相比于添加剂,支撑电解质的优化和适配能从更根本层面提升钒电解液的稳定性和工作性能,扩大钒电解液的工作温度范围。基于此,根据不同支撑电解质构建的钒电解液体系,筛选适配的添加剂,可实现对其性能的定向调控与高效提升,进而推动钒电解液性能的进一步优化。

### 3.3 钒电解液中的杂质及除杂研究

钒电解液中杂质的来源是多方面的,一方面,为了降低成本采用低纯度的原料制备钒电解液时,杂质不易分离;另一方面,钒电池在长期的工作运行中,骨架、管路等结构部件难免的被电解液侵蚀,会使以Fe离子为代表的杂质进入电解液中<sup>[34]</sup>。这些杂质达到一定浓度后就会影响钒电解液的性能,因此GB/T 37204—2018中对钒电解液中的杂质也做出了要求,具体规定如表4所示。

表4 国标GB/T 37204—2018对钒电解液杂质元素含量规定<sup>[11]</sup>  
Table 4 The content of impurity elements in vanadium electrolyte stipulated in national standard GB/T 37204—2018<sup>[11]</sup> /(mg·L<sup>-1</sup>)

杂质元素	一级品,不大于	二级品,不大于
Al	50	80
As	1	1
Au	1	1
Ca	30	70
Cl	100	—
Cr	15	30
Cu	1	5
Fe	50	200
K	100	200
Mg	30	50
Mn	5	30
Mo	20	30
$\text{NH}_4^+$	20	50
Na	80	200
Ni	20	60
Pd	1	1
Pt	1	1
Si	10	—

张忠裕等<sup>[35]</sup>通过伏安测试和充放电测试发现,随着Al/V摩尔比上升,电解液黏度、密度和库伦效率升高、但电导率、电压效率、能量效率均下降,且Al杂质会降低钒电解液正负极反应的可逆性及负极运行稳定性。DING等<sup>[36]</sup>研究发现,当 $\text{K}^+$ 高于 $8 \times 10^{-3}$  mol/L时就会使钒电解液的电化学活性和可逆性降低,溶液电阻、电荷转移电阻和扩散阻抗增大,库伦效率、电压效率和能量效率均有所下降,并且K/V沉淀还会吸附在石墨毡电极上,影响钒电池的效率;而当 $\text{K}^+$ 浓度低于该浓度时,钒电池依旧能在-10~40 °C的范围内,保持正常的电池性能。

电解液的制备和运作中难免产生杂质,当其累积到一定程度就会影响钒电解液的性能,为了让钒电解液有更长的保持高性能工作的寿命,就要关注电解液的除杂技术。目前钒电解液的除杂研究相对较少,多为借鉴其他领域(如湿法冶金、废水净化)的除杂方法,如化学沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、电容去离子法等<sup>[34]</sup>。丁木清<sup>[37]</sup>将离子交换法与电容去离子法相结合,采用离子交换树脂/活性炭复合电极选择性吸附钒电解液中的杂质,确定了去除4价钒电解液中Fe、Mg、Al、K、Na的最佳工艺条件,经处理后,电解液充放电库伦效率、电压效率和能量效率均有所提高。

综上,钒电解液中的杂质种类多样,需要进一步系统研究以明确各种杂质对钒电解液的影响。对于降低钒电解液性能的杂质,应尽量避免;对可以促进钒电解液的电化学反应或者提升钒电解液的热稳定性的杂质,应探究其作用机理,以期开发为新型添加剂,提升钒电解液的性能。其次,不同杂质的影响浓度存在差异,明确各杂质影响阈值可降低除杂成本与难度。此外,目前除杂研究较为薄弱,需对这方面深入探索。

## 4 失效钒电解液的回收与利用

随着钒电池的蓬勃发展,钒电解液的产量和使用量持续扩大,随之而来的问题是:电池系统反复充放电后,最终会达到临界状态导致钒电解液失效。尽管钒电池相对其他电池具有循环充电次数多、寿命长的优势,但也不可避免地要面对失效问题。因此针对失效钒电解液的回收研究十分有必要,一方面可解决使用单位面临的实际难题,另一方面能实现回收资源,综合利用,减少浪费,降低污染。

杨平明等<sup>[38]</sup>针对失效钒电解液中的钒资源的回

收进行了研究,通过 $\text{NaClO}_3$ 将电解液中的低价钒全部转变成5价钒,随后再进行浓缩—沉钒—干燥—沉钒,最终制备得到偏钒酸铵,从而实现钒资源的回收利用。通过试验,确定了最佳工艺条件,钒的回收率最终可以达到99%。

彭海泉等<sup>[39]</sup>经过研究发现,废旧钒电解液的活性并没有明显下降,因此对综合调节钒电解液的价态进行研究,以此实现钒电解液的重新使用。该团队提出了最佳比例恢复法、直接电解法、硫酸电解法以及不对称电极法,分别将钒电解液的容量恢复至初始的75%、92%、93%和92%,电池库伦效率均保持在95%~98%。但4种方法均有其局限性,最佳比例恢复法相对其他方法恢复率较低,直接电解法无法一次恢复全部电解液,硫酸电解法会腐蚀集流体,不对称电极法恢复时间相对较长。故仍需进行进一步研究,如结合不同方法各自的优点,采用更加综合的恢复工艺。

总之,对于失效钒电解液,主要是以上两种回收利用思路,一是对失效钒电解液中的钒资源进行回收提取;二是对于活性尚未明显下降的电解液进行重新调节恢复,对于此方面,可以进行深入研究,找到可操作性强的恢复方式并配合容量可监控的技术手段,能够及时调整钒电解液的状态,以实现钒电解液更长的循环寿命。

## 5 结语与展望

国内外钒电解液技术涵盖了从电解液制备、电解液性能优化到其回收利用多方面。随着不少学者的研究探索,使得钒电池应用有了更广阔的前景。为了进一步提升钒电解液的性能还可以从以下几个方面继续展开研究。

1) 对钒电解液的制备进一步深化研究。钒电解液的成本几乎占据钒电池总成本的一半,故一方面考虑原料和制备成本的问题,另一方面兼顾制备过程绿色无污染。需要扩大钒电解液原料的来源范围,寻求原料成本与制备成本相对低廉的材料。此外需要对制备方法进行革新,简化工艺流程,如短流程制备法,或是多工艺联合,取各工艺精华,弥补缺陷,或者是提出新的工艺方法解决传统工艺不足,最终实现钒电池系统低成本用电。

2) 钒电解液性能的优化研究。需要解决如何在浓度和温度条件的限制下使钒电解液有着更好的性能,或者是突破现有的浓度和温度的限制,即扩大钒

电解液的适用范围。针对钒电解液的热稳定性和电化学活性,支撑电解质和添加剂提供的溶液环境,能够明显改善钒电解液的性能。因此,探究不同的电解质对钒电解液的影响机理,是实现钒电解液宽域的主要突破口。

3) 钒电解液中杂质的研究。探讨不同杂质对钒电解液性能的影响,以及考虑多种杂质之间是否会有协同作用,从而对钒电解液产生复合效果。针对有益的杂质可以保留,并可以作为添加剂特意引入,对于无害杂质可以不做处理,降低钒电解液除杂成本,而对于有害杂质,则应探索其影响机制、影响浓度以及高效除杂手段。

4) 钒电解液的回收利用。钒电解液的失效主要是在长期循环后,面临价态失衡和离子渗透的问题,改善这些问题,一方面需要改进钒电解液的制备工艺,另一方面是可以通过对失效电解液的价态综合调节手段配合相应的容量监控研究,或可达成钒电解液更长的循环寿命。

钒电解液作为钒电池的最核心的部件已具备一定应用基础,随着其技术的不断进步走向成熟,钒电池的市场认可度与应用规模有望进一步扩大。

## 参考文献

- [1] 丁静怡,吴玉淋,王一兴,等.“双碳”目标下液流电池技术进展与展望[J].科学通报,2026,71(2):339-354.  
DING J Y, WU Y L, WANG Y X, et al. Advances and prospects of flow batteries under the "Dual Carbon" goals[J]. Chinese Science Bulletin, 2026, 71(2): 339-354.
- [2] 曲大为,杨帆,范鲁艳,等.钒氧化还原流电池技术综述[J].吉林大学学报(工学版),2022,52(1):1-24.  
QU D W, YANG F, FAN L Y, et al. Review of vanadium redox flow battery technology[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2022, 52(1): 1-24.
- [3] 金也,苏士焜,王梦皓,等.全钒液流电池电解液原料与制备技术的研究进展[J].石油学报(石油加工),2025,41(6):1665-1675.  
JIN Y, SU S K, WANG M H, et al. Research progress in the raw materials and preparation technology of electrolyte for all-vanadium redox flow batteries[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2025, 41(6): 1665-1675.
- [4] 刘涛,葛灵,张一敏.全钒液流电池关键技术进展与发展趋势[J].中国冶金,2023,33(4):1-8.  
LIU T, GE L, ZHANG Y M. Advances and development trend in key technologies for all-vanadium redox flow battery[J]. China Metallurgy, 2023, 33(4): 1-8.
- [5] NASEER M U H, PAN B, WANG S N, et al. A comprehensive

- review of advancements in vanadium electrolyte preparation for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 118402. DOI: 10.1016/j.jece.2025.118402.
- [6] 宋玉玺. 低成本金属基液流电池电解液设计及优化[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.  
SONG Y X. Design and optimization of electrolyte for low-cost metal-based flow battery[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2022.
- [7] 袁美乐, 张蓉, 李京浩, 等. 铁铬液流电池电解液再平衡技术研究进展[J]. *现代化工*, 2025, 45(10): 84-88.  
YUAN M L, ZHANG R, LI J H, et al. Research progress on rebalance technology for electrolyte in iron-chromium flow batteries[J]. *Modern Chemical Industry*, 2025, 45(10): 84-88.
- [8] 梁振飞, 王兴兴, 胡皓晨, 等. 锌溴液流电池电解液与隔膜技术研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(2): 583-600.  
LIANG Z F, WANG X X, HU H C, et al. Advancements in electrolyte and membrane technologies for zinc-bromine flow batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(2): 583-600.
- [9] 曹中琦, 张英, 张力婕, 等. 铁基液流电池研究进展[J]. *电源技术*, 2023, 47(1): 20-23.  
CAO Z Q, ZHANG Y, ZHANG L J, et al. Review of research and development for iron based flow battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023, 47(1): 20-23.
- [10] 张志刚. 水系锌离子电池锰基正极材料制备改性及电化学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2025.  
ZHANG Z G. Preparation, modification and electrochemical properties of manganese-based cathode materials for water-based zinc ion batteries[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2025.
- [11] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 全钒液流电池用电解液: GB/T 37204—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.  
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Electrolyte for vanadium flow battery: GB/T 37204—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [12] SKYLLAS-KAZACOS M, CAO L Y, KAZACOS M, et al. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery: a review[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(13): 1521-1543.
- [13] 王为振, 高崇, 王治飞, 等. 偏钒酸铵制备钒电解液的试验研究[J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(10): 5-10, 15.  
WANG W Z, GAO C, WANG Z F, et al. Experimental study on the preparation of vanadium electrolyte from ammonium metavanadate[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2023, 41(10): 5-10, 15.
- [14] 胡超, 董玉明, 张伟, 等. 浓硫酸活化五氧化二钒制备高浓度全钒液流电池正极电解液[J]. *化工学报*, 2023, 74(增刊1): 338-345.  
HU C, DONG Y M, ZHANG W, et al. Preparation of high-concentration positive electrolyte of vanadium redox flow battery by activating vanadium pentoxide with highly concentrated sulfuric acid[J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(Suppl.1): 338-345.
- [15] LIM Y, SHIN M, KWON Y. Economical preparation of vanadium electrolytes via ascorbic acid-driven reduction of vanadium pentoxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 521: 166775. DOI: 10.1016/j.cej.2025.166775.
- [16] QIU X M, YANG X, ZHOU Q, et al. A promising catalyst for catalytic reduction of  $V_2O_5$  to synthesize the  $V^{3.5+}$  electrolytes for vanadium flow batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2025, 996: 119406. DOI: 10.1016/j.jelechem.2025.119406.
- [17] 刘帅舟, 李君涛, 余龙海. 一种钒电解液生产方法及生产系统: CN202110115750.3[P]. 2023-06-23.  
LIU S Z, LI J T, YU L H. A vanadium electrolyte production method and production system: CN202110115750.3[P]. 2023-06-23.
- [18] 杨莉花. 基于溶剂萃取法制备钒电池用高纯硫酸氧钒与机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.  
YANG L H. Study on preparation and mechanism of high-purity vanadium sulphate solution for vanadium battery based on solvent extraction method[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.
- [19] 胡幼文. 页岩富钒液皂化萃取深度净化制备高容量钒电解液研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2023.  
HU Y W. Study on deep purification of shale-rich vanadium solution by saponification extraction to prepare the high-capacity vanadium electrolyte[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2023.
- [20] 张健, 朱兆武, 陈德胜, 等. P507萃取纯化V(IV)制备高纯钒电解液的研究[J]. *稀有金属*, 2019, 43(3): 303-311.  
ZHANG J, ZHU Z W, CHEN D S, et al. Preparation of highly pure vanadium electrolyte by solvent extraction and purification using P507 from V(IV) solution[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019, 43(3): 303-311.
- [21] LIU H, ZHANG Y M, LIU T, et al. Preparation of vanadium electrolyte from vanadium shale leaching solution with high concentration chloride using D2EHPA[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(5): 1594-1608.
- [22] QU H R, ZHANG Y M, LIU H, et al. Short process for preparing high-purity vanadium electrolyte by efficient selective oxidation of vanadium from multi-impurity shale-hosted leachate via the synergistic effect of  $H_2O_2$  and  $NaClO$ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 361:

131548. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.131548.
- [23] WANG Z H, CHEN L, YIN R T, et al. Preparation of vanadyl sulfate electrolyte for vanadium flow battery from vanadium slag using calcium salt precipitation, sodium carbonate leaching and solvent extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 222: 106146. DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106146.
- [24] 杨晓武, 李伟达, 袁爱武. 钒电解液的工业化制备技术分析[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2025, 53(3): 127-134.  
YANG X W, LI W D, YUAN A W. Analysis of industrial preparation technology for vanadium electrolyte[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2025, 53(3): 127-134.
- [25] KIM S, VIJAYAKUMAR M, WANG W, et al. Chloride supporting electrolytes for all-vanadium redox flow batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(40): 18186-18193.
- [26] NIKIFORIDIS G, BELHCEN A, ANOUTI M. A highly concentrated vanadium protic ionic liquid electrolyte for the vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 238-246.
- [27] 葛灵, 刘涛, 张一敏, 等. 硫-磷混合酸全钒电解液设计及电化学性能研究[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(5): 68-75.  
GE L, LIU T, ZHANG Y M, et al. Investigations on electrochemical performance of sulfuric-phosphoric mixed acid full vanadium electrolyte[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2023, 52(5): 68-75.
- [28] GE L, LIU T, ZHANG Y M, et al. Research of high temperature performance of vanadium electrolytes with sulfate-phosphoric mixed acid system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 523: 168239. DOI: 10.1016/j.cej.2025.168239.
- [29] WANG Y H, CHEN P, ZHAO Y X, et al. Organic mixed-acid modified high-concentration Vanadium electrolyte: simultaneous optimization of thermal stability and electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 543: 147555. DOI: 10.1016/j.electacta.2025.147555.
- [30] 李峰, 王刚, 王瑞林. 磷酸二氢钠作为添加剂对高浓度五价钒电解液性能的影响[J]. *广东化工*, 2021, 48(18): 29-30, 47.  
LI F, WANG G, WANG R L. Effect of sodium dihydrogen phosphate as an additive on the performance of high-concentration V(V) electrolyte[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(18): 29-30, 47.
- [31] MURUGESAN V, NIE Z M, ZHANG X, et al. Accelerated design of vanadium redox flow battery electrolytes through tunable solvation chemistry[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(2): 100323. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100323.
- [32] LI X L, LIU Y F, HUANG G, et al. NaCl as an effective additive for enhancing the electrochemical activity of positive electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2025, 20(7): 101035. DOI: 10.1016/j.ijoes.2025.101035.
- [33] LI X L, LIU Y F, ZUO H, et al. The effect of  $Zn^{2+}$  on the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, 19(10): 100801. DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100801.
- [34] 张天壮. 树脂/活性炭复合电极电容去离子法脱除钒电解液铁杂质的工艺研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2023.  
ZHANG T Z. Process study for removal of iron impurities from vanadium electrolyte by capacitive deionization based on resin/activated carbon composite electrodes[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2023.
- [35] 张忠裕, 赵焕, 刘磊, 等. Al元素对钒电池电解液电化学及电池性能影响研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 51-57.  
ZHANG Z Y, ZHAO H, LIU L, et al. Influence of Al on electrochemical performances of electrolyte and battery of vanadium redox battery[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 51-57.
- [36] DING M Q, LIU T, ZHANG Y M. Investigations of the influences of  $K^+$  impurity on the electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. *Ionics*, 2020, 26(7): 3415-3423.
- [37] 丁木清. 杂质离子对钒电池电解液性能影响机理及调控机制研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2021.  
DING M Q. The influence of impurities on the performance of electrolyte and mechanism of impurities regulation for vanadium redox flow battery[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2021.
- [38] 杨明平, 王远望. 利用失效钒电解液回收钒制备偏钒酸铵工艺[J]. *化工进展*, 2016, 35(9): 2982-2986.  
YANG M P, WANG Y W. Study on the preparation technology of ammonium metavanadate with vanadium recycled from spent vanadium electrolyte solutions[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(9): 2982-2986.
- [39] 彭海泉, 徐家彬, 游润晨, 等. 全钒液流电池废旧电解液的恢复再生利用[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(3): 9-15.  
PENG H Q, XU J B, YOU R C, et al. Recovery and regeneration of waste electrolyte from all-vanadium redox flow battery[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(3): 9-15.

## Research Status and Development Trend of Electrolyte Technology for Vanadium Redox Flow Battery

WEN Hanwei, YE Guohua, WANG Junshu, HONG Jiaying, YANG Xirui, AO Hongpeng  
(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** As a key technology to meet the needs of large-scale energy storage, all-vanadium redox flow battery (VRFB) has the core advantages of high safety, excellent stability, long service life, flexible design and environmental friendliness. It has broad application prospects in the fields of power grid peak shaving, new energy grid connection and emergency power supply. As the core energy storage medium of VRFB, the cost of electrolyte accounts for about 52% of the total cost of the battery. Its performance directly determines the energy density, cycle stability, temperature adaptability and overall economy of the battery. Therefore, it is of great significance to carry out systematic research on the preparation, performance optimization, impurity control and recycling of vanadium electrolyte, which is of great significance to promote the large-scale application of VRFB technology. Focusing on the vanadium electrolyte technology system, this paper reviews the research progress of its preparation process, performance optimization, impurity effect and recycling. In terms of preparation methods, the technical characteristics of three mainstream processes of chemical reduction, electrolysis and solvent extraction are compared and analyzed. The chemical reduction process is simple and suitable for large-scale production, but there are problems such as low reduction rate and easy introduction of impurities. The electrolysis process is short and the product purity is high, but it faces challenges such as high energy consumption and complex equipment. Solvent extraction method shows good development potential due to its wide adaptability of raw materials, high purity of products and low energy consumption. It is especially suitable for the preparation of high purity electrolyte from complex vanadium-containing feed solution by short process. In terms of electrolyte performance optimization, the mechanism of supporting electrolyte systems (such as sulfur-phosphorus mixed acid, HCl solution, proton ionic liquid, etc.) to improve the solubility of vanadium ions, inhibit the formation of precipitates, and broaden the working temperature range was systematically summarized. The effects of additives such as NaCl, Zn<sup>2+</sup>, and sodium dihydrogen phosphate on enhancing the electrochemical activity, ion conductivity, and thermal stability of the electrolyte were discussed. In terms of impurity influence and control, the effects of typical impurities such as Al and K<sup>+</sup> on electrolyte viscosity, conductivity, electrode reaction reversibility and battery efficiency were reviewed. The applicability and limitations of impurity removal technologies such as chemical precipitation, solvent extraction, ion exchange and capacitive deionization were introduced. In addition, this paper also summarizes the methods of resource recovery and regeneration of spent electrolyte, including two technical routes of vanadium resource extraction and valence state rebalancing, which provides a reference for the whole life cycle management of electrolyte. Finally, combined with the current technical bottlenecks, the future development trend is prospected from the aspects of low-cost green preparation process development, wide temperature range high concentration electrolyte system construction, impurity synergy mechanism research and multi-process joint innovation, which provides a certain reference for the performance breakthrough and industrial application of vanadium electrolyte technology.

**Key words:** all-vanadium redox flow battery; vanadium electrolyte; preparation process; performance optimization; supporting electrolyte; energy storage technology; recycling and regeneration

**Received date:** 2026-01-05

**Foundation item:** Projects(52464029, 51964028) supported by the National Natural Science Foundation of China

**First author:** WEN Hanwei; Tel: +86-19872033434; E-mail: kuugawen234@163.com

**Corresponding author:** YE Guohua; Tel: +86-15925163112; E-mail: ghye581@kust.edu.cn