

## 冶炼工艺

## 全钒液流电池技术研究进展

魏甲明, 刘召波, 陈宋璇, 杜国山, 秦丽娟, 王宇, 李晓艳, 付云枫

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100083)

[摘要] 钒氧化还原液流电池是一种安全、环保、稳定、寿命长的电化学储能设备,对绿电储能和双碳政策实施具有重要意义。本文首先介绍了钒液流电池结构与特点;然后详细综述了钒电池的应用情况以及钒电池中钒电解液、电极和隔膜的研究进展情况;随后对钒资源、全钒液流电池国家相关政策进行了简述,并对当前钒液流电池市场规模根据现有数据进行了估算。最后,总结钒电池技术与产业发展现状,并展望了未来重点研究方向。

[关键词] 钒资源;全钒液流电池;电储能;钒电解液;钒液流电池电极;钒电池隔膜

[中图分类号] TM911;TF84 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)03-0014-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.03.003

由于“双碳”政策的推出,太阳能和风能得到大力发展,但这种类型的新能源受时间和气候影响较大,具有间断和波动特性。大型储能系统可在发电时输入和用电时输出,是新能源发展过程中的重要组成部分,可以提高电能利用率、节约能源、降低单位电价。由于全钒液流电池具有无毒副产物产生、环境友好、安全性高、能量效率高等优势,成为了广泛应用的液流电池之一。目前全钒液流电池储能系统主要应用领域包括:①用作火力、风力、太阳能发电站的储能装置或用作电网调峰,解决发电不连续性、不稳定性,提高电能质量,节约能源;②用作政府、医院、社区等重要场合

的应急电源,解决电高峰时电力不足问题;③用作野外军事基地、电信通信基站、铁路信息指示、数据中心供电系统,解决偏远地区用电布线困难或移动频次较高场景。

## 1 全钒液流电池结构及特点

钒电池主要由电解液、电极、选择性质子交换膜、双极板和集流体组成,结构示意图见图1<sup>[1]</sup>。钒电池的结构分为静态和动态2种类型,静态钒电池中溶液为静止的。动态钒电池与静态钒电池结构基本相同,仅在正极和负极分别增加了1个储液罐和1个电解液循环泵。循环泵使电池中电解液保持流动状态,运行时电解液由泵输送至正、负半电池内部发生反应而产生电流,不足的是外接泵会消耗电池总体2%~3%的能量。

电化学储能中,全钒液流电池由于具有明显优势成为了广泛应用的液流电池之一。全钒液流电池与其他储能电池相比具有以下特点:①电池容量与输出功率相对独立,电池容量取决于钒电解液容积与电解质浓度,输出功率取决于电堆大小;②充放电时仅有钒价态变化,没有物相变化,可深度放电,电

[收稿日期] 2022-03-26

[作者简介] 魏甲明(1981—),甘肃白银人,本科,正高级工程师,中国恩菲工程技术有限公司副总经理,从事冶金、化工和新材料领域技术研发、成果转化及管理方面的工作。

[通信作者] 刘召波(1989—),四川广安人,博士,高级工程师,从事冶金与新能源材料领域技术研发工作。

[引用格式] 魏甲明,刘召波,陈宋璇,等.全钒液流电池技术研究进展[J].中国有色冶金,2022,51(3):14-21.

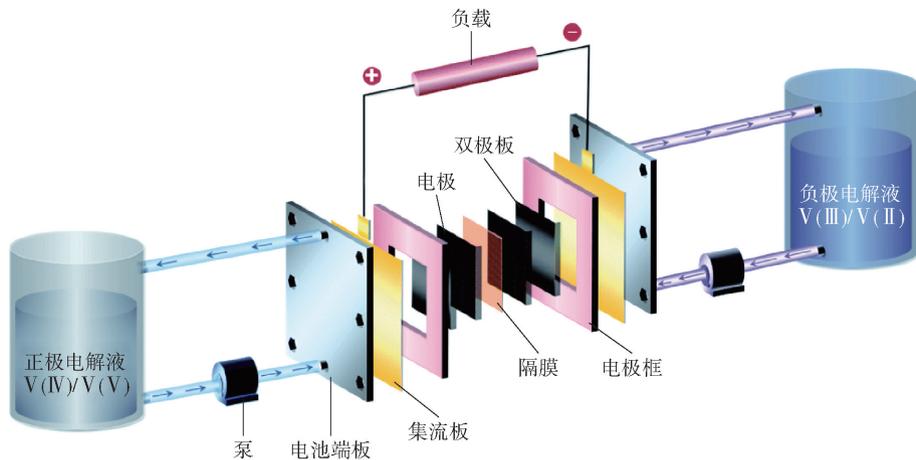


图1 钒液流电池结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vanadium flow battery structure

池寿命长;③无毒副产物产生,环境友好,安全性高,能量效率高;④系统处于关闭模式时,储罐中电解液无自放电现象;⑤热待机状态时响应速度快,可实现瞬间充电;⑥钒电解质溶液意外混溶后,回收、再生处理容易,相比 Zn-Br、Fe-Cr 等其他液流电池,避免了不同离子交叉影响的问题<sup>[2]</sup>。

## 2 钒液流电池技术进展

### 2.1 钒电池应用进展

中国科学院大连化学物理研究所从 2005 年开始对钒电池开展研究,研究内容包括电解液、电极、密封结构和循环测试等方面,目前全钒液流电池水平处于国内领先地位。张华民团队对上述内容以及电池模拟等进行了积极探索,申报超过 40 多项国家发明专利,形成了较完整的自主知识产权体系。2005 年,大连化学物理研究所在国家科技部“863”计划项目支持下,率先成功研制了当时国内规模最大的 10 kW 全钒液流电池储能系统,使全钒液流电池储能技术走向实际应用。2008 年,大连化学物理研究所成功开发出额定输出功率 10 kW 电堆,集成 100 kW/200 kW·h 钒液流电池储能系统,用于检测并网后能否长期稳定运行<sup>[3]</sup>。2009 年,大连化学物理研究所在西藏安装了 1 套光伏发电与 5 kW/50 kW·h 钒液流电池储能的联合系统,在无人值守下稳定运行 1 年多时间。2010 年,大连化学物理研究所与融科公司共同推出 1 套 260 kW 的钒电池储能系统示范工程,2013 年,2 家单位又开发出 5 MW/10 MW·h 全钒液流电池储能系统,并全面投入使用<sup>[4]</sup>。

1976 年,美国宇航局率先发现钒可作为液流电池的活性物质。1988 年,澳大利亚新南威尔士大学的 M. Skyllas-Kazacos 研发出了全钒液流电池,并申请专利。1985 年,E. Sum 等在理论上证明了钒电解质应用于液流电池的可行性。1985 年,日本住友电气工业株式会社与关西电力公司合作研发钒电池,并将其用于电站调峰。新南威尔士大学在 1997 年授权日本三菱化学和 Kashima-Kita 电力公司组建了 1 个 200 kW/800 kW·h 全钒液流电池系统用于调峰储能,平均能量效率约 80%。同年,住友电气在鹿岛电厂建成 800 kW·h 调峰用钒电池储能系统,650 次循环使用表明该系统具有极高稳定性。2001 年,日本将 250 kW/520 kW·h 钒电池首次投入商业运营,其中除电池隔膜外的其他配件或材料均可长期或循环使用,使钒液流电池具有极大的商业化发展优势。2003 年,VRB 公司为澳大利亚塔斯马尼亚岛研发了 1 套 250 kW/1 MW·h 的钒液流风能储能系统,为当地用户提供了更加平稳、持续的绿色环保供电服务<sup>[5]</sup>。

### 2.2 钒电解液研究进展

钒电解液制备方法主要有物理溶解法、化学还原法和电解法。

物理溶解法是用硫酸直接溶解高纯度的  $\text{VOSO}_4$  固体制得。

化学还原法主要采用单质硫、亚硫酸、有机羧酸或醇等还原剂在一定温度下将五价钒还原为四价或三价钒。

目前,电解液规模化制备主要采用电解法制备,

比化学还原法更简单,不易引入新的杂质,通常以纯度较高  $V_2O_5$  或萃取法制备的硫酸氧钒为原料,钒电池中电解液实物图如图 2 所示。电解液中高离子电导率对液流电池性能提高十分重要。离子电导率在钒浓度 2 ~ 5 mol/L 时,随着钒浓度增加而降低<sup>[6]</sup>;

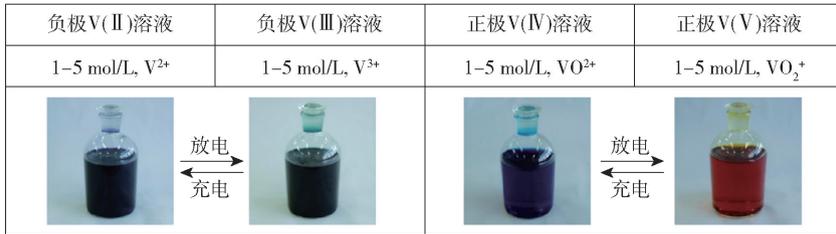


图 2 钒电解液实物

Fig. 2 Real images of vanadium electrolytes

液流电池中加入一些添加剂也会对电解液甚至电池性能产生影响。甲磺酸( $CH_3SO_3H$ )与硫酸的混酸体系可有效改善反应动力学和提高能量性能。添加少量 D-山梨糖醇可增加电极活性羟基数量而使能量密度提高至 81.8%<sup>[7]</sup>。甘油、正丙醇有机添加剂由于连接了电极与钒离子中的羟基,可使得电极上的钒离子浓度增加而相应提高能量密度。10 mmol/L 无机离子  $Bi^{3+}$  加入电解液可利用其电催化活性而使能量效率提高约 11%<sup>[8]</sup>。10 mmol/L 的  $In^{3+}$  离子可改变钒离子的水合状态,电迁移率提高从而使能量效率提高<sup>[9]</sup>。正极电解液中,添加 3% 天冬氨酸后, $VO^{2+}/VO_2^+$  电对电化学活性提高,充放电过程中,正极极化率降低,电池能量效率从 77.3% 提高至 81.7%<sup>[10]</sup>。钒液流电池的能量损失主要包括电堆消耗、PCS 储能变流器消耗、泵消耗和控制系统消耗。在 23 ~ 37 °C 时,温度升高,电解液黏度随之减小,系统效率逐渐增加<sup>[11]</sup>。全钒液流电池电堆在局部供液不足时易导致析氧、析氢,加剧碳腐蚀副反应,增加电堆内耗。

中国恩菲工程技术有限公司(以下简称“中国恩菲”)在钒电解液短流程制备技术方面已进行较多研究,并取得重要研究成果<sup>[12]</sup>。主要工艺路线为钒铬渣浸出液在调质后直接进行萃取,采用反萃剂反萃负载有机相得到硫酸氧钒溶液,硫酸氧钒再经过除油调质即可得到钒电解液。目前中国恩菲已完成时间长达 1 个月的中试连续稳定性实验,产品质量远优于 GB/T 37204—2018 国家标准。此外,中国恩菲还拥有含钒原液五价钒萃取短流程制备 3N5 高

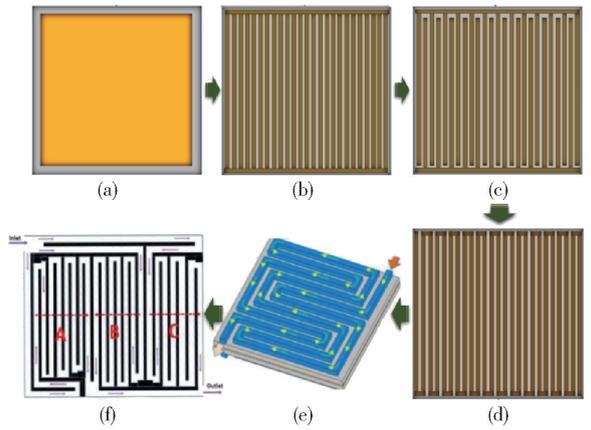
钒浓度为 2 mol/L 时,离子电导率在总硫酸盐浓度 4 ~ 5 mol/L 时随质子浓度增加而略微增加。电解液运行温度是钒液流电池能否高效稳定运行、产业化应用和保持市场竞争力的关键要素,目前运行温度一般为 -5 ~ 50 °C。

纯五氧化二钒核心技术<sup>[13-14]</sup>,相比传统阴阳离子除杂制备高纯五氧化二钒技术,成本降低约 1 万元/t,产品质量更好,工艺更加绿色环保。目前已完成公斤级中试试验,所制备出的样品纯度远优于地方标准 DB13/T 2059—2014 和冶金行业标准 YB/T 5304—2014 的最高要求。

### 2.3 电极研究进展

钒液流电池电极主要有碳素类电极、金属类电极与复合电极<sup>[15]</sup>。在循环过程中,虽然电极老化机制已有初步研究结果,但如何抑制或解决老化仍然是个问题。随着钒电池商业化,电极中石墨毡材料需标准化生产,优化一体化制造工艺,这对液流电池性能优化具有重要作用。电极表面微米尺度的孔隙能够促进电池中的传质性能。此外,电极中含氧官能团增加时,浸润性增强,可改善电极材料的传质性能<sup>[16]</sup>。电极流道对电堆的性能影响也较大,相比于传统蛇形和传统交叉形流道,交错蛇形流道中电解液一次性渗入、渗出,有利于降低浓差过电位,提高边界层传质系数,从而促进反应离子在边界层的传质<sup>[17]</sup>。电极流道研究由无流道向平行、叉指、蛇形发展,再由普通蛇形向旋转蛇形流道、分裂蛇形流道发展,具体如图 3 所示。

碳素类电极通常具有稳定性高、耐腐蚀、导电性好、成本低的特点,但电化学活性、亲水性差,需要进一步改进。5.0 mm 厚的人造丝基毡相比 4.0 mm 的石墨毡在 2 000 次循环后电化学性更稳定,其库伦效率降低更少<sup>[18]</sup>。梯度多孔电极可以使钒渗透率逐渐降低,有效表面积增加,多次循环后仍具有高容



a - 无流道型; b - 平行流道; c - 叉指流道; d - 蛇形流道; e - 旋转蛇形流道; f - 分裂蛇形流道

图3 电极流道研发进展情况

Fig. 3 Development progress of electrode runner

量保持率<sup>[19]</sup>。石墨毡电极用酸处理、浓硫酸煮沸、热处理、空心  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  球装饰后,电极中官能团数量增加,电极性能提高<sup>[20]</sup>。除氧官能团外,铈纳米粒子也可增强氧化还原反应的动力学,使电池能量效率大幅提高<sup>[21]</sup>。碳布电极表面丰富的缺陷位以及较高的羰基官能团可有效增大电极和电解液的接触面积,为氧化还原反应提供更多的活性位点,提升电池功率密度<sup>[22]</sup>。

金属类电极具有导电性好、机械性能高、电化学活性较高等优点,但在放电过程中电极上易形成钝化膜,从而严重影响电化学反应<sup>[23]</sup>。虽然镀铂黑的钛电极、钛基氧化铱电极(DSA)电化学循环稳定性较好,但其成本较高,尤其是镀铂黑的钛电极。因此,钛基氧化铱电极是金属类电极的较优选择。

复合电极一般为高分子聚合物与碳素类材料混合加工成型制得,具有内阻低、电化学稳定性好、电导率高等优点。石墨与炭黑按 3:1 比例混合后再用聚四氟乙烯粘合剂制得复合电极,该电极电化学反应扩散系数可达到  $4.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,可逆性也较好<sup>[24]</sup>。在聚丙烯、聚乙烯、苯乙烯共聚物 SEBS 等聚合物共混形成的网状界面中掺杂炭黑和碳纤维可制得复合电极,改变 SEBS 含量可调节复合电极电性能<sup>[25]</sup>。

## 2.4 隔膜研究进展

隔膜是钒电池的重要组件,隔膜的渗透性、稳定性和生产成本是影响液流电池商业化应用的重要因素。目前,应用最广泛的阳离子交换膜为 Nafion

膜,该膜电压效率高达 90% 以上,导电率好,膜分子式如图 4 所示。增大 Nafion 膜厚度,可降低钒离子渗透率,提高电池库伦效率,但成本增加。将苯乙烯磺酸与苯乙烯共聚物原位聚合引入细菌纤维素骨架制备的阳离子交换膜,可增加交换膜致密度。在经过 200 圈连续充放电循环后,电池库伦效率仍可维持在 99% 以上,但在电解质浓度调整后,膜稳定性降低<sup>[26]</sup>。采用低磺化度聚醚砜(SPES)基质材料与亲水剂聚乙二醇吡咯烷酮 K60 共混制备的阳离子交换膜,在  $m(\text{SPES}):m(\text{PVP})$  为 6/4 和 5/5 时膜整体性能更佳<sup>[27]</sup>。聚苯乙烯/聚偏氟乙烯采用异相膜的热塑性法可制备一种具有半互穿网络结构阳离子交换膜,较国内异相膜综合性能更优<sup>[28]</sup>。在半均相离子交换膜方面,选用 PVC 作为骨架,甲基丙烯酸甲酯作为离子交换官能团,邻苯二甲酸二丁酯为增塑剂,二乙烯基苯为交联剂制备的 PVC-聚(甲基丙烯酸甲酯-二乙烯基苯)半均相离子树脂膜,持久性测试较好;此外,该膜成本较低,制备方便<sup>[29]</sup>。

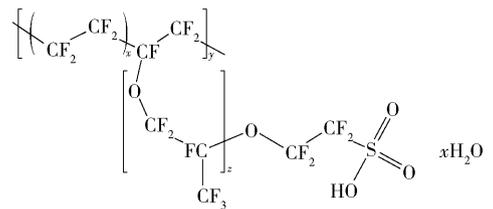


图4 Nafion 膜分子结构式

Fig. 4 Molecular structure of Nafion membrane

阴离子交换膜在钒电池中通过膜内电解阴离子与电解液中  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子进行交换,完成载流子的传输。吡啶盐接枝在聚乙烯醇线形骨架上形成阴离子交换膜,初始热降解温度提高了  $32^\circ\text{C}$ ,氢氧根离子迁移率略微提高;耐碱度稳定性可提高至  $8 \text{ mol/L}$ ,在浸泡 200 h 后耐碱稳定性仍为初始值的 88%<sup>[30]</sup>。通过大分子引发烯烃聚合反应制备的部分氟化嵌段型阴离子交换膜在  $1.51 \text{ mmol/g}$  的 IEC 条件下,离子电导率可达  $87.8 \text{ mS/cm}$ ;在  $80^\circ\text{C}$  的  $2 \text{ mol/L NaOH}$  溶液中浸泡 500 h,电导率仍为初始值的 74.5%<sup>[31]</sup>。通过加速电子辐射交联反应制备的聚砜阴离子交联膜,可使全钒液流电池中整体能源效率超过 80%,多次循环后膜仍保持较高的化学稳定性<sup>[32]</sup>。

两性离子交换膜由于具备阴、阳离子交换膜的特点,具有较好的应用前景,是目前研究热点之一。

淋铸成膜法制备的聚苯并咪唑交换膜由于引入了磺酸基,膜的亲水性和导电性较好,但磺酸基与咪唑基团之间的氢键并不利于离子的迁移。制备过程中,若加入共价交联剂,膜导电性能较高,阻钒性能较好,300次循环后,能量效率仍可保持在85%<sup>[33]</sup>。氟原子和咪唑结构的磺化聚酰亚胺 c-FbSPI 膜导电率、能量效率和容量保持率均优于 Nafion115 膜<sup>[34]</sup>。在 Nafion 膜上改性引入阴离子层(PDDA)、阳离子层(PSS)均可较好地提高膜阻钒性能、库伦效率和能量效率,但成本有所提升<sup>[35]</sup>。

ZrP 改性 PVA 基体材料膜离子选择性较高,膜压降随酸度的升高而下降。将离子交换树脂 Amberlite 400CG 嵌入 Daramic 微孔膜时同样可提高复合膜的离子选择性,且面电阻小于  $3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[36]</sup>。通过控制离子的体积与电荷量的差异,利用离子“筛分”和“静电排斥”效应,制备具有离子选择性渗透的聚偏氟乙烯质子传导膜,在经过 700 次循环测试后电流效率可保持 93%,能量效率可保持 72%,综合性能良好<sup>[37]</sup>。

### 3 钒资源及国家相关政策

#### 3.1 钒资源概况

钒具有天然的耐腐蚀性,能在碱、酸和盐溶液中稳定存在,其常伴生或共生存在于钛铁矿、磷矿、煤矸石、铝土矿、油页岩、闪锌矿、玫瑰铅矿和铜矿等 60 多种矿物中,极少以单一矿物存在。在这些矿物中,钒的含量一般低于 2%。

2022 年,美国地质调查局统计数据显示,全球钒资源约 6 300 万 t,已探明钒资源主要分布在中国、俄罗斯、南非和澳大利亚,其中我国占比高达 33%,具体情况如表 1 所示<sup>[38]</sup>。上述 4 个国家钒产量占全球总量 95% 以上,2020 年攀钢集团公司钒企业产能(折合成  $\text{V}_2\text{O}_5$ )世界排名第一。我国钒资源主要集中在四川攀枝花和河北承德,其中攀枝花钒钛铁矿资源量约 90 亿 t;承德的钒钛铁矿资源

量 80 亿 t。

2021 年,世界钒总产量约为 11 万 t,再创历史新高<sup>[38-39]</sup>,其中中国和南非较 2020 年分别增加 4.28% 和 6.06%,中国石煤提钒企业增加五氧化二钒产能约 3 000 t。

#### 3.2 国家政策与市场情况

近 5 年国家出台了多条促进钒液流电池发展的国家政策或标准,2017 年 10 月国家发展与改革委员会、财政部、科学技术部、工业和信息化部和国家能源局联合发布《关于促进储能技术与产业发展的指导意见》。2018 年 4 月,国家能源局发布《全钒液流电池维护要求》《全钒液流电池 安装技术规范》标准。2019 年 3 月,国家能源局再发布《全钒液流电池储能电站安全卫士技术规则(征求意见稿)》。2021 年 7 月,国家发展与改革委员会和国家能源局发布《加快推动新型储能发展的指导意见》,文件提出要坚持储能技术多元化,实现液流电池等长时储能技术进入商业化发展初期;2025 年,实现新型储能从商业化初期向规模化发展转变,实现液流电池等长时储能技术进入商业化发展初期。2022 年 3 月国家发展与改革委员会、国家能源局印发《“十四五”新型储能发展实施方案》,文件中要求形成技术示范、加大液流电池等关键技术装备研发力度,最终在 2030 年实现碳达峰和 2060 年的碳中和的双碳政策目标。

统计 2021 年网上可查的钒液流电池项目,见表 2,合计容量为 4 509.5 MW·h。根据 1.7 mol/L 硫酸氧钒电解液能量密度为 30 W·h/L 推算,2021 年国内钒电池中高纯五氧化二钒需求用量为 2.33 万 t;若根据普能公司最新设备 Gen 3 VRB MW-ESS 的 4 MW·h 对应的硫酸氧钒电解液关系推算,则需消耗 4.24 万 t 五氧化二钒。通过中国海关总署统计数据,查询到 2021 年钒酸铋消耗量进出口总量为 368.26 t,折算为五氧化二钒则为 312.46 t。在含钒催化剂方面,2021 年我国硫酸产量约为 9 000 万 t,催化剂整体更换周期 5 年,估算  $\text{V}_2\text{O}_5$  年需求量为 360 t。2021 年中国高纯五氧化二钒消耗量为 2.40 万 t~4.31 万 t,该消耗数值未考虑铝钒合金、发光材料、其他领域催化剂等五氧化二钒的消耗,含量 99.5% 化工粉钒当前市售价格为 15 万元/t,市场规模至少为 36 亿元~65 亿元。

表 1 2022 年全球探明钒资源分布情况

Tab.1 Distribution of global proven vanadium resources in 2022 万 t

国家	中国	俄罗斯	澳大利亚	南非	巴西	美国
储量	950	500	600	350	12	4.5

表2 2021年钒液流电池拟建项目情况

Tab. 2 Planned projects for vanadium redox flow batteries in 2021

时间	拟建项目	功率/MW	容量/(MW·h)
2021年3月	湖北襄阳市全钒液流电池集成电站	100	500
2020—2025年	新疆阿克苏全钒液流电池产业园*	3 000	2 000*
2021年2月	承德森吉图全钒液流电池风储示范	2	8
2021年8月	河南浙川全钒液流电池储能	500	2 000
2021年5月	广东汕头市濠江区风电产业园	1	1
2021年7月	国家光伏储能实证实验平台(大庆基地)	0.125	0.5

注:阿克苏全钒液流电池产业园规划到2025年时总容量为1.2 GW·h,2021拟建容量取其平均值

## 4 结论与展望

钒电池具有结构简单、电池寿命长、环境友好,安全性高等优点,是液流电池中应用最为广泛的电化学储能系统。经过40多年国内、外技术与工程应用发展,全钒液流电池技术日臻完善。有关钒电池核心部件电解液、电极和隔膜研究进展如下。

1) 电解液研究进展。目前电解液规模化制备主要采用电解法制备,离子电导率在钒浓度2 mol/L和总硫酸盐浓度4~5 mol/L时较高,且运行温度在-5~50℃。在电解液中添加一些磺酸类、醇类添加剂后可使能量密度相应提高;添加一些微量金属离子可使能量效率提高。中国恩菲开发的通过萃取钒铬渣浸出液制备钒电解液和高纯五氧化二钒的工艺具有流程较短且产品质量高的特点,有望得到大规模推广。未来拓宽电解液温度与通过添加剂改性电解液是钒电解液今后的研究重点,另外,低成本制备钒电解液技术和电解液中相关离子在膜中的传递机理研究也较为缺乏。

2) 电极研究进展。电极流道由无流道型向分裂蛇形流程发展。电极类型主要有碳素类电极、金属类电极和复合电极。碳素类电极通常具有稳定性高、导电性好、成本低等优势,但电化学活性、亲水性差,在经过采用酸处理、热处理、 $Ti_3C_2T_x$ 装饰等表面改性后,官能团数量增加,电极性能提高;金属类电极具有导电性好、机械性能高、电化学活性较高等优点,但易形成钝化膜,从而影响电化学反应,目前钛基氧化铈电极是金属类电极的较优选择;复合电极具有内阻低、电化学稳定性好、电导率高等优点,聚四氟乙烯粘合的石墨与炭黑复合电极扩散系数可达 $4.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,且可逆性好。未来电极研究的重要发展方向是成本低、内阻低、电化学稳定性好、电导率高的复合电极。

3) 隔膜研究进展。目前,应用最广泛的阳离子交换膜为Nafion膜,该膜电压效率高达90%以上,导电性好;阴离子交换膜目前处于实验室研究阶段;两性离子交换膜由于具备阴、阳离子交换膜的特点,具有较好的应用前景。目前实验室研究性能表现较好的包括PVC-聚(甲基丙烯酸甲酯-二乙烯基苯)半均相离子交换膜和氟原子和咪唑结构的磺化聚酰亚胺c-FbSPI两性离子交换膜。

电极与隔膜制备过程中,材料选择、结构形貌和复合制备等方面的新技术和新思路是未来的重要研究方向。由于全钒液流电池储能系统在长期运行时优势明显,随着技术升级,电解液、电极、隔膜以及装机成本将进一步下降,全钒液流电池在储能市场的份额将会进一步增大。

### [参考文献]

- [1] HUANG Z, MU A, WU L, et al. Vanadium redox flow batteries: Flow field design and flow rate optimization[J]. Journal of Energy Storage, 2021: 103526.
- [2] SINGH P, JONSHAGEN B. Zinc bromine battery for energy storage[J]. Journal of Power Sources, 1991, 35(4): 405-410.
- [3] 纪燕男, 徐谦, 秦立宇, 等. 液流电池技术评价指标的发展及其应用[J]. 江苏大学学报, 2019, 40(4): 404-10.  
JI Yannan, XU Qian, QIN Liyu, et al. Development and applications of technological evaluation criteria for redox flow batteries [J]. Journal of Jiangsu University, 2019, 40(4): 404-410.
- [4] 吴冰莹. 基于液流电池的微网经济运行问题研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.  
WU Bingying. Research on economic operation problem of micro-grid based on flow battery[D]. Wuhan, Hubei: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- [5] 何章兴. 全钒液流电池电解液添加剂和电极改性方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.  
HE Zhangxing. Study of additives of electrolyte and modification of electrode for vanadium redox flow batteries[D]. Hunan: Central South University, 2013.
- [6] RAHMAN F, SKYLLAS-KAZACOS M. Vanadium redox battery;

- positive half-cell electrolyte studies[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1212 - 1219.
- [7] LI S, HUANG K, LIU S, et al. Effect of organic additives on positive electrolyte for vanadium redox battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(16): 5483 - 5487.
- [8] LI B, GU M, NIE Z, et al. Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery[J]. *Nano letters*, 2013, 13(3): 1330 - 1335.
- [9] HE Z, CHEN L, HE Y, et al. Effect of In<sup>3+</sup> ions on the electrochemical performance of the positive electrolyte for vanadium redox flow batteries[J]. *Ionics*, 2013, 19(12): 1915 - 1920.
- [10] 王梦, 陈磊, 冯天明, 等. 氨基酸类添加剂对全钒液流电池性能的影响[J]. *电源技术*, 2019, 43(6): 989 - 992.  
WANG Meng, CHEN Lei, FENG Tianming, et al. Effects of amino acid additives on performance of all vanadium redox flow battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(6): 989 - 992.
- [11] 邹涛, 曾坤, 廖育武, 等. 全钒液流电池储能系统中能量消耗研究[J]. *电源技术*, 2021, 45(9): 1185 - 1188.  
ZOU Tao, ZENG Kun, LIAO Yuwu, et al. Study on energy consumption in all vanadium redox flow battery energy storage system [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2021, 45(9): 1185 - 1188.
- [12] 付云枫, 刘召波, 杜尚超, 等. 从含钒溶液制备钒氧化物的方法[P]: 中国. 2021, CN113604685A, 20211105.  
FU Yufeng, LIU Zhaobo, DU Shangchao, et al. Method for preparing vanadium oxide from vanadium containing solution [P]: China. 2021, CN113604685A, 20211105.
- [13] 刘召波, 付云枫, 杨涛, 等. 高氯含钒溶液中提取制备高纯氧化钒的方法[P]: 中国. 2022, CN114438347A, 20220506.  
LIU Zhaobo, FU Yunfeng, YANG T, et al. Preparation of high purity vanadium oxide by extraction from high chlorine vanadium containing solution [P]: China. 2022, CN114438347A, 20220506.
- [14] LIU L, LIU Z B, PU N W, et al. Extraction behaviors of vanadium (V) with unacidified and acidified N1923 from a real leachate of vanadium-titanomagnetite [M]. *Rare Metal Technology* 2022. Germany: Springer, 2022: 101 - 109.
- [15] 崔旭梅, 王军, 陈孝娥, 等. 全钒氧化还原液流电池一体化复合电极的研究 [J]. *电源技术*, 2009, 33(11): 1019 - 1021.  
CUI Xumei, WANG Jun, CHEN Xiaoe, et al. Study of integral electrode of vanadium redox flow battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2009, 33(11): 1019 - 1021.
- [16] 刘珂. 全钒液流电池扩散层传质系数的影响因素研究[D]. 浙江; 浙江大学, 2021.  
LIU Ke, Study on influencing factors of mass transfer coefficient in Vanadium Redox Flow Batteries[D]. Zhejiang; Zhejiang University, 2021.
- [17] 孙洁, 郑梦莲, 俞自涛. 全钒液流电池新型交错蛇型流道研究[J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(5): 1166 - 1171.  
SUN Jie, ZHENG Menglian, YU Zitao. A new detached serpentine flow field design for all vanadium redox flow battery [J]. *Journal of engineering thermophysics*, 2020, 41(5): 1166 - 1171.
- [18] MAZÜR P, MRLIK J, POCEDIC J, et al. Effect of graphite felt properties on the long-term durability of negative electrode in vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 414: 354 - 365.
- [19] JIANG H, ZHANG B, SUN J, et al. A gradient porous electrode with balanced transport properties and active surface areas for vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 440: 227159.
- [20] WEI L, XIONG C, JIANG H R, et al. Highly catalytic hollow Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXene spheres decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 885 - 892.
- [21] JIANG H, ZENG Y, WU M, et al. A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries [J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 226 - 235.
- [22] 杨虹, JOHN L, 缪平, 等. 碳布电极材料对全钒液流电池性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2020, (9): 707 - 713.  
YANG Hong, JOHN L, Miao Ping, et al. The effect of carbon cloth electrode material on the performance of vanadium redox flow battery [J]. *Energy storage science and technology*, 2020 (9): 707 - 713.
- [23] 景鑫, 李霞, 韩文佳. 全钒液流电池用电极与质子交换膜的研究进展[J]. *高分子通报*, 2021(5): 1 - 13.  
JING Xin, LI Xia, HAN Wenjia. Research progress of proton exchange membranes and electrode materials for all-vanadium flow batteries[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2021(5): 1 - 13.
- [24] 黄可龙, 伍秋美, 刘素琴, 等. 钒氧化还原液流电池石墨-炭黑复合电极性能[J]. *电源技术*, 2004(2): 91 - 93.  
HUANG Kelong, WU Qiumei, LIU Suqin, et al. Performance of graphite powder carbon black composite electrodes for the vanadium redox flow battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2004(2): 91 - 93.
- [25] 刘勇刚, 刘素琴, 李晓刚, 等. PP/SEBS 基导电复合材料的研制[J]. *工程塑料应用*, 2005(1): 15 - 18.  
LIU Yonggang, LIU Suqin, LI Xiaogang, et al. Preparation of high conductive composite based on PP/SEBS [J]. *Engineering Plastics Application*, 2005(1): 15 - 18.
- [26] 丁亮, 侯剑秋, 杨正金, 等. 基于细菌纤维素的阳离子交换膜在水系有机液流电池中的应用研究[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(6): 1 - 7.  
DING Liang, HOU Jianqiu, YANG Zhengjin, et al. Bacterial cellulose based cation exchange membranes for aqueous organic flow battery [J]. *Membrane science and technology*, 2019, 39(6): 1 - 7.

- [27] 赵津礼, 陈青柏, 王建友. 亲水剂对磺化聚醚砜基阳离子交换膜结构与性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 84-98.  
ZHAO Jinli, CHEN Qingbai, WANG Jianyou. Effect of hydrophilic agents on the structure and properties of cation exchange membranes based on sulfonated polyethersulfone[J]. Membrane science and technology, 2020, 40(1): 84-98.
- [28] 谭渊清, 罗云杰, 高学理. 聚苯乙烯/聚偏氟乙烯阳离子交换合金膜的研制与性能[J]. 水处理技术, 2014, 40(1): 56-58.  
TAN Yuanqing, LUO Yunjie, GAO Xueli. Preparation and performance of polystyrene/pvdf cation exchange alloy membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40(1): 56-58.
- [29] 牛古丹, 牟宏晶, 李晓霞. PVC-聚(甲基丙烯酸甲酯-二乙烯基苯)半均相阳离子交换树脂的研究[J]. 化学与粘合, 2006, 28(6): 443-445.  
NIU Gudan, MOU Hongjing, LI Xiaoxia. Study on PVC-Poly(DMMA-diviny benzene) Semi-homogeneous cation exchange resin membrane[J]. Chemistry and Adhesion, 2006, 28(6): 443-445.
- [30] 王丹, 王一夫, 王吉林, 等. 吡啶取代度对聚乙烯醇基碱性阴离子交换膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 70-74.  
WANG Dan, WANG Yifu, WANG Jilin, et al. Effect of pyridine substitution degree on properties of poly(vinyl alcohol) based anion exchange membranes[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(12): 70-74.
- [31] 吴虹月, 杨谦, 张秋根, 等. 部分氟化嵌段型阴离子交换膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(4): 1-8.  
WU Hongyue, YANG Qian, ZHANG Qiugen, et al. Preparation of partially fluorinated block-type anion exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(4): 1-8.
- [32] HWANG G-J, OHYA H. Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 132(1): 55-61.
- [33] XIA Z, YING L B, FANG J H, et al. Preparation of covalently cross-linked sulfonated polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow battery applications[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 525: 229-239.
- [34] YANG P, LONG J, XUAN S, et al. Branched sulfonated polyimide membrane with ionic cross-linking for vanadium redox flow battery application[J]. Journal of Power Sources, 2019, 438: 226993.
- [35] XI J Y, WU Z H, TENG X G, et al. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(11): 1232-1238.
- [36] CHIENG S, KAZACOS M, SKYLLAS-KAZACOS M. Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications[J]. Journal of membrane science, 1992, 75(1-2): 81-91.
- [37] 青格勒图, 郭伟男, 刘平, 等. 全钒液流电池的隔膜研究与应用[J]. 电化学, 2015, 21(5): 449-454.  
QING GE Letu, GUO Weinan, LIU Ping, et al. Development of proton conduction membranes in application of vanadium flow battery[J]. Journal of Electrochemistry, 2015, 21(5): 449-454.
- [38] SURVEY U S G. Mineral Commodity Summaries 2022[R]: U. S. Geological Survey, 2022.
- [39] 陈东辉. 钒产业 2020 年年度评价[J]. 河北冶金, 2021, (12): 33-43.  
CHEN Donghui. Annual evaluation of vanadium industry in 2020[J]. Hebei Metallurgy, 2021, (12): 33-43.

## Progress of research on full vanadium liquid flow battery technology

WEI Jia-ming, LIU Zhao-bo, CHEN Song-xuan, DU Guo-shan, QIN Li-juan, WANG Yu,

LI Xiao-yan, FU Yun-feng

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The vanadium redox liquid flow battery is a kind of safe, environmentally friendly, stable and long-life electrochemical energy-storing device, which is of great significance for the implementation of green-power energy storage and the policy of carbon peaking and carbon neutrality. In this paper, the structure and features of the vanadium liquid flow battery are introduced firstly; then the vanadium battery application status and the progress of research on the electrolyte, electrode and diaphragm are reviewed in detail; the relevant state policies on vanadium resources and full vanadium battery are briefed, followed by the estimate of the current market size of vanadium liquid flow battery based on the available data. Finally, the vanadium battery technology and its industrial development status are summarized and the key research directions in the future are prospected.

**Key words:** vanadium resources; full vanadium liquid flow battery; electric energy storage; vanadium electrolyte; vanadium liquid flow battery electrode; vanadium battery diaphragm