

硫-磷混合酸全钒电解液设计及电化学性能研究

葛 灵^{1,2,3,4}, 刘 涛^{1,2,3,4}, 张一敏^{1,2,3,4}, 刘 红^{1,2,3,4}, 张天壮^{1,2,3,4}

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;

3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;

4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

[摘 要] 全钒氧化还原液流电池(简称钒电池)作为一种大型储能技术,因其具有安全性高、稳定性好、使用寿命长、设计灵活、对环境影响小等优点而受到广泛关注。然而,钒电池因为钒化合物溶解度和钒离子的稳定性,使其发展和商业化应用受到一定程度限制。本文为提高钒电池的容量、能量密度和高温稳定性,对硫磷混合酸体系钒电解液的主要成分与其性能影响进行研究。通过电解液的稳定性、电化学性能和电池性能测试与分析,研究表明硫磷混酸体系可明显改善五价钒电解液高温稳定性,在50℃时,稳定时间较同浓度硫酸体系延长68 h。但当磷酸浓度超过0.2 mol/L,会产生新的磷酸氧钒沉淀,并且原有的五氧化钒沉淀逐渐消失。当硫磷混合酸电解液浓度组成为钒离子浓度为2.0 mol/L、硫酸浓度3.0 mol/L、磷酸浓度0.15 mol/L时,可以在50℃稳定运行,经100次充放电,硫磷混酸电解液无任何沉淀产生,其比容量为16.9 Ah/L,能量密度21.5 Wh/L,库伦效率可达94.0%。

[关键词] 全钒氧化还原液流电池; 电解液; 硫磷混酸体系; 能量密度; 电化学性能; 磷酸; 热稳定

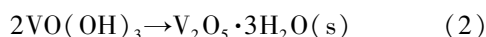
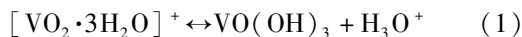
[中图分类号] TF841.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0068-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.008

0 引言

全钒氧化还原液流电池^[1]作为一种小时级储能系统,配合太阳能、风能,可以实现削峰填谷、安全用电,推动绿色能源的开发和应用,为可持续发展提供资源和动力^[2]。近年来,在全球节能减排战略的推动下,钒电池进入快速发展阶段,包括钒电解液、膜和电极材料等^[3-6]。其中,钒电解液的活性物质面临的主要挑战是钒离子的稳定性,电池能量密度、操作温度和占地面积等均受其影响^[7-9]。对于传统

的全钒硫酸体系电解液,其不稳定性表现为V(V)离子容易脱水缩合形成V₂O₅沉淀^[8],反应式见式(1)~(2)。



虽然提高硫酸浓度有助于稳定V(V)离子,但降低了V(II)、V(III)和V(IV)离子的溶解度^[10]。因此,一般情况下工业用电解液中钒离子和硫酸的浓度分别为1.5~1.8 mol/L和2.0~3.0 mol/L,工作温度范围为10~40℃^[11-12]。目前,为了解决钒电解液稳定性问题,主要从以下3个方面开展研究:①引入添加剂;②调控钒电池运行截止电压、荷电状态,阻止完全充放电;③选择混合酸作为支持电解质。其中,添加剂可以有效改善电解液稳定性,但存在引入杂质离子、时效性等问题,而调控运行条件不能从根本上改善电解液性能,限制了钒电池效率。有研究发现酸性物质对电解液性能有较好的改善作用,其主要原因是氢离子促进质子的交换,提高电化学性能,同时氢离子与钒离子结合,阻止钒离子的脱

[收稿日期] 2023-03-14 [修订日期] 2023-04-14

[录用日期] 2023-04-15 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 葛灵(1994—),女,山东泰安人,博士研究生,主要研究方向为钒电池性能提升与机理。

[通信作者] 刘涛(1978—),男,河南潢川人,教授,博士生导师,主要研究方向为矿物资源提取与加工。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(51774216);湖北省科技创新专项资助项目(2017ACA185)。

[引用格式] 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.

水缩合,降低沉淀生成^[4,9]。因此,选择混合酸体系作为支持电解液,不仅可以提高电解液自身稳定性,也无杂质离子引入与累积。例如,有机酸体系中,选择 2.75 mol/L H_2SO_4 + 0.25 mol/L $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 混合酸作为支撑电解液,其电压效率(81%)高于 3 mol/L H_2SO_4 (76%)^[13-15]。Nikiforidis^[16] 提出用吡咯烷、硫酸、甲烷磺酸、氯化钒(III)和氧化硫酸钒(IV)水合物制备电解液,该电解液具有优良的热稳定性和高能量密度(钒浓度为 6 mol/L)。但有机体系钒电解液成本高、能效低、安全性低,尚处于研究阶段。在无机盐体系中,纯盐酸电解液和硫酸-氯酸混合酸均能提高钒离子的稳定性和浓度^[17-19],而盐酸会产生氯气,也增加了钒电池的成本,并导致维护困难。总结发现有机酸和无机酸均可明显改善钒离子稳定性,从而改善电解液电化学性能,拓宽运行温度范围,但存在溶解度低、成本高、产生有害气体等问题。基于此,Radziuk^[20] 通过 DFT 计算从机理上讨论了磷酸对钒电池的影响,发现磷酸使负极电解液电压效率提高了 6%。含铵和磷酸盐的添加剂^[21]、聚磷酸盐^[22] 和 1-羟乙基-1,1-二膦酸(HEDP)^[23] 等在高温下可显著延缓 V_2O_5 沉淀的形成。学者研究发现磷酸类化合物对钒电池高温稳定性有显著的积极作用,但是存在溶解度低与磷酸氧钒沉淀等问题,且缺少将硫磷混酸体系钒电解液作为基础组成并进行系统探索。

基于以上研究成果,本文考虑到电解液的黏度与溶解度,选择磷酸制备硫磷混酸体系钒电解液,确定合适的硫磷混酸组成,消除沉淀,提高高温稳定性。并通过静态热稳定性试验、电化学和电池性能测试,探讨硫磷混酸电解液性能影响与浓度设计,拓宽适用温度区间,实现电解液保持高能量密度稳定运行。

1 试验部分

1.1 试验原料

$\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99%, 上海惠妍化工制品有限公司; H_2SO_4 和 H_3PO_4 , AR 纯, 国药集团化学有限公司。

1.2 电解液设计与制备

在 H_2SO_4 和 H_3PO_4 混合酸介质中溶解 VOSO_4 制备 V(IV) 电解液, 然后电解制备 V(V)、V(III) 电解液, 其中 V(V) 电解液用作热稳定性测试, V(IV)

电解液用作电化学测试和电池测试正极电解液, V(III) 电解液作为电池测试负极电解液。电解液浓度组成分别为: 钒离子(1.6 ~ 2.4 mol/L)、硫酸浓度(2.5 ~ 4.5 mol/L) 和磷酸浓度(0 ~ 0.5 mol/L)。电解液浓度组成简写为(2, 0, 3), 表示此电解液由 2.0 mol/L 钒离子、0 mol/L 磷酸和 3.0 mol/L 硫酸组成。

1.3 性能测试

1) 静态热稳定性测试。取 V(V) 电解液 10 mL 密封在玻璃小瓶中, 贴上标签, 并在 50 °C 恒温水浴锅中静置 10 d。观察每个瓶底的沉淀情况, 记录第一次出现沉淀的时间与最终剩余钒离子浓度。

2) 电解液循环伏安测试。在热稳定性测试基础上, 选用浓度优化后的硫磷混合酸电解液进行循环伏安测试(CV), 采用电化学工作站(CHI660E), 扫描速率 10 mV/s, 电压范围 0.2 ~ 1.6 V。

3) 电池充放电测试。VRFB 单电池由 Nafion 117 膜(10 cm × 10 cm, 杜邦)和 2 块石墨毡(5 cm × 5 cm × 3 mm, 东莞志晟化工有限公司)组装而成。使用 Land CT2001A (5 V/10 A) 电池测试仪, 电流密度为 40 mA · cm⁻²。初始 V(IV) 和 V(III) 电解液各为 30 mL, 流速为 60 mL · min⁻¹, 充放电电压范围在 1.65 V ~ 0.65 V, 电解液储存罐放置在恒温水浴中, 在 25 °C 和 50 °C 下运行 100 个周期, 定期观察是否产生沉淀。

2 结果与讨论

2.1 硫磷混合酸钒电解液静态热稳定性研究

基于前期调研与试验发现, 不同价态钒电解液受环境温度影响存在差异, V(V) 离子在 40 °C 以上容易生成五氧化二钒沉淀, V(II)、V(III) 和 V(IV) 离子在低温时溶解度降低, 且会析出结晶, 使钒电池容量与寿命衰减, 其中最不稳定的为高温时的五价钒离子^[24]。单因素考察不同初始钒离子 V(V) 浓度、硫酸浓度和磷酸浓度对电解液稳定时长与剩余钒离子浓度的影响, 测试结果如图 1(a) ~ (d) 所示。

图 1(a) 中钒电解液为 0.2 mol/L 磷酸和 3.0 mol/L 硫酸、初始钒离子浓度范围在 1.6 mol/L ~ 2.4 mol/L。结果表明, 在 50 °C, 当初始钒离子浓度 2.0 mol/L 以下时稳定时长与剩余钒离子浓度和钒

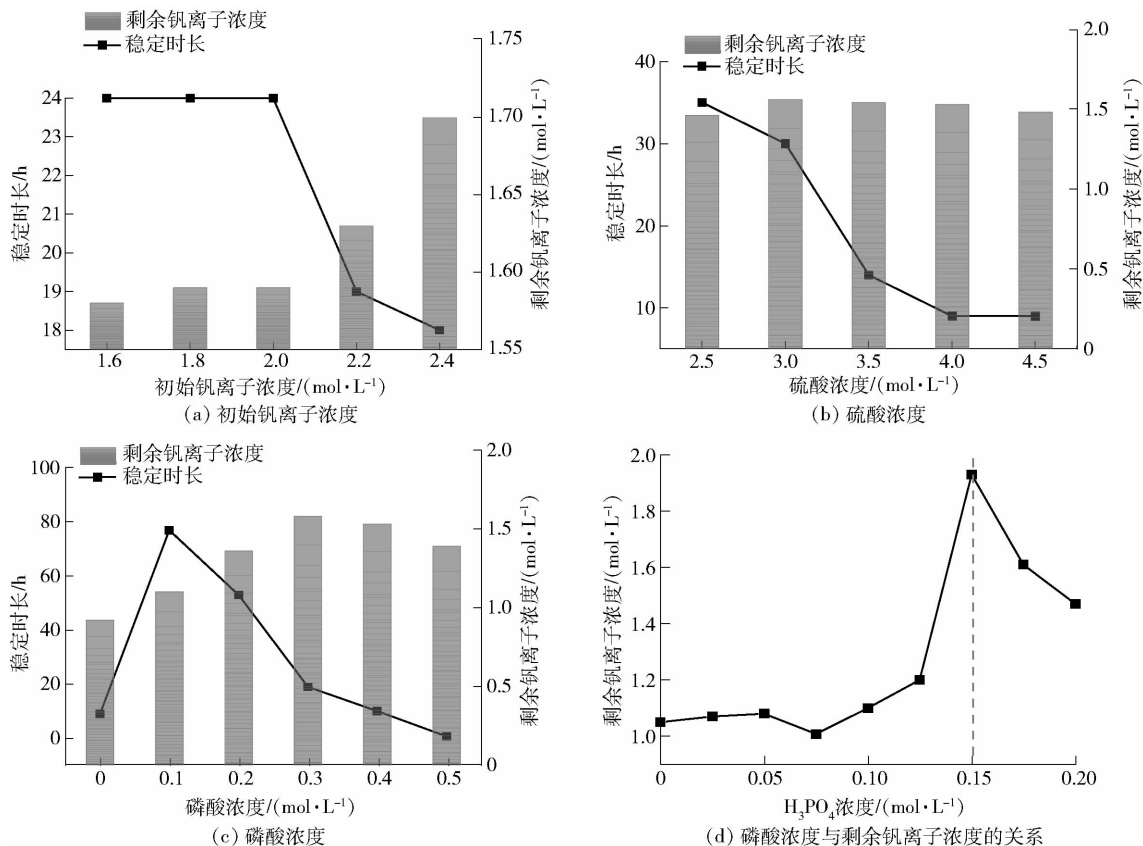


图1 不同初始钒离子浓度、硫酸浓度和磷酸浓度的 V(V) 电解液的稳定时长与剩余钒离子浓度的变化

Fig.1 Change of stability time and residual vanadium concentration of V(V) electrolytes with different initial concentrations of vanadium ion sulfuric acid and phosphoric acid

电解液为 1.6 mol/L 时基本一样,随着钒离子浓度 $\geq 2.2 \text{ mol/L}$,稳定时长变短,沉淀会更早生成,稳定性变差,这是因为存在更多的 $\text{VO}(\text{OH})_3$ 分子,造成五氧化二钒沉淀出现^[8]。图 1(b) 中钒电解液为 0.2 mol/L 磷酸,2.0 mol/L 钒离子,2.5 ~ 4.5 mol/L 硫酸。结果表明:硫酸对剩余钒离子浓度影响不大,但当硫酸浓度从 2.5 mol/L 升至 3 mol/L 时,稳定时间出现轻微缩短;超过 3.0 mol/L 硫酸,剩余钒离子浓度急剧降低,不利于钒离子的稳定。在 2.0 mol/L 钒离子、3.0 mol/L 硫酸条件下,磷酸浓度以 0.1 mol/L 为间隔从 0 增加到 0.5 mol/L,测试结果见图 1(c)。结果表明:当电解液组成为 2.0 mol/L 钒离子、3.0 mol/L 硫酸和 0.1 mol/L 磷酸时,在 50 °C 时,稳定时长为 77 h,其同组中纯硫酸体系电解液稳定时长仅为 9 h。同时,柱形图代表的硫磷混酸电解液中剩余钒离子浓度均高于硫酸体系电解液。这表明硫磷体系保障了钒电解液浓度,从而保持其容量。主要是由于磷酸与钒离子形成新的配合结构,减少

三水合钒含量,阻止五价钒离子沉淀。但是,结合 XRD,发现磷酸浓度为 0.2 mol/L 及以上时,会产生新的沉淀,进而细化研究了磷酸浓度为 0 ~ 0.2 mol/L 范围内热稳定测试后剩余钒离子浓度的变化,结果如图 1(d) 和图 2 所示。

图 2 是对不同磷酸浓度 V(V) 电解液在 10 d 热稳定测试后形成的最终沉淀的 XRD 分析,即图 1(c) 中 6 个电解液样品,考察磷酸的浓度对沉淀组成的影响。

当加入 0.2 mol/L 以下磷酸,电解液沉淀为砖红色,当加入 0.2 mol/L 磷酸后,V(V) 电解液中出现砖红色和黄绿色 2 种沉淀,当加入 0.4 ~ 0.5 mol/L 磷酸后,V(V) 电解液中只有黄绿色沉淀。XRD 分析结果表明黄绿色沉淀为 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,砖红色沉淀为 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。随着 V(V) 电解液中磷酸浓度逐渐增加, VOPO_4 沉淀出现, V_2O_5 沉淀逐渐减少,直至磷酸浓度为 0.4 mol/L 时,全部为磷酸氧钒沉淀,且磷酸氧钒沉淀速率较小,表现为电解液稳定时间延

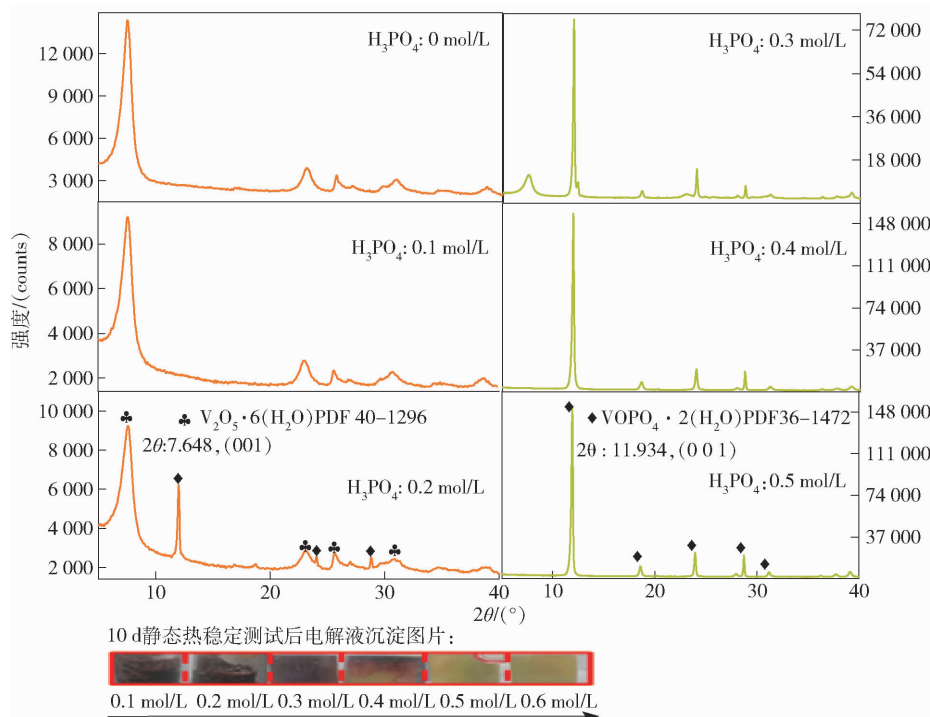


图2 热稳定性测试中 V(V) 的电解液放置 10 d 后沉淀 XRD 图

Fig.2 The XRD of precipitation of V(V) electrolyte after 10 days of thermal stability test

长^[25]。为了防止沉淀产生,磷酸浓度应控制在 0.2 mol/L 以下,其中 0.15 mol/L 磷酸含量最佳。同时,硫酸虽然会在一定程度上提高钒化合物溶解度与稳定性,但当浓度过高时,会因为同离子效应产生反作用效果。综上,根据单因素静稳定性试验,推荐的混合酸组成为小于等于 3.0 mol/L 硫酸和小于等于 0.2 mol/L 磷酸。

2.2 硫磷混酸电解液电化学测试

为了进一步探究硫磷混酸电解液中磷酸浓度对电化学性能的影响,根据热稳定性测试结果,选择钒离子浓度为 2.0 mol/L,硫酸浓度为 3.0 mol/L,磷酸浓度为 0~0.2 mol/L 的电解液进行循环伏安和塔菲尔(Tafel)极化曲线测试,结果如图 3 所示。通过对循环伏安曲线(图 3(a))进行分析拟合^[9],得到每组电解液的氧化峰电流密度 J_{pa} 、还原峰电流密度 J_{pc} 、氧化峰与还原峰电流密度比值 J_{pa}/J_{pc} 和峰电位差 ΔE ;通过对塔菲尔极化曲线计算^[26]可以得到电荷转移过程中电荷转移电阻(R_{ct})、交换电流(i)和标准反应速率常数(k_0),具体参数见表 1。

随着磷酸浓度从 0 mol/L 增大到 0.2 mol/L,电解液 J_{pa} 分别由 81.72 mA/cm² 下降到 75.49 mA/cm²,表明磷酸在钒离子氧化过程中会减少静电流产生、

导电性变差。但是,还原峰电流密度增大,由 59.16 mA/cm² 上升到 61.47 mA/cm² 峰,电流密度比值更趋向 1,由 1.38 下降到 1.23,电压差减小,表明磷酸浓度的增大促进了还原反应,发生了可逆反应,且极化现象变弱,所有的硫磷混酸电解液较硫酸体系钒电解液均具有更好的电化学性能。在 Tafel 计算中发现,(2,0.2,3) 电解液具有较大的交换电流密度(5.13 mA/cm²),标准反应速率常数(5.32×10^{-8} cm/s)和较小的电荷转移电阻(5.01 Ω /cm²),表明该硫磷混酸电解液配比更有利于电极表面电荷转移速度,减少电极反应产生的电化学极化,加快氧化还原反应过程。

2.3 硫磷混酸电解液钒电池测试

2.1 和 2.2 试验表明硫磷混合酸电解液相较于硫酸体系有更好的热稳定性能,钒离子更稳定,但会降低氧化还原反应中氧化峰电流密度。为了综合考察电解液的电池性能,对纯硫酸体系和硫磷混酸体系电解液进行充放电测试。选取热稳定性、电化学性能较优且无沉淀的电解液组成,即为 2.0 mol/L 钒离子、3.0 mol/L 硫酸和 0.15 mol/L 磷酸。不同电解液电池容量、效率、电压和能量密度随循环次数的变化曲线如图 4 所示。

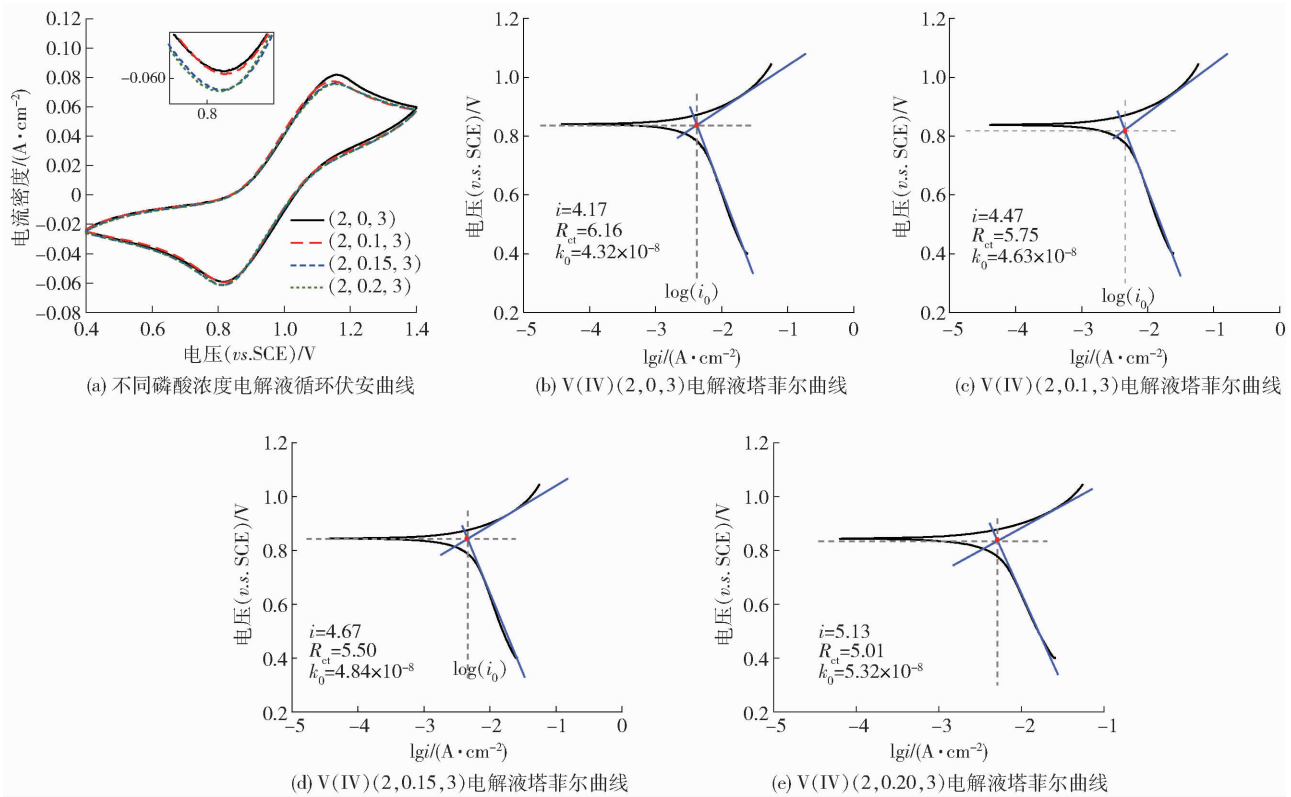


图3 不同磷酸浓度 V(IV) 电解液的循环伏安曲线(a)和塔菲尔曲线(b-e)

Fig. 3 CV (a) and Tafel (b-e) curves of V(IV) electrolyte with different phosphate concentrations

表1 不同磷酸浓度 V(IV) 电解液循环伏安曲线和塔菲尔曲线的重要参数

Table 1 The main date of CV and Tafel curves of V(IV) electrolyte with different phosphate concentrations

电解液编号	$J_{pa}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$J_{pc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	J_{pa}/J_{pc}	$\Delta E/\text{V}$	$I_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$k_0/(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$
(2,0,3)	81.72	59.16	1.38	0.36	4.17	6.16	4.32×10^{-8}
(2,0.1,3)	77.34	59.50	1.30	0.33	4.47	5.75	4.63×10^{-8}
(2,0.15,3)	75.99	61.28	1.24	0.33	4.67	5.50	4.84×10^{-8}
(2,0.2,3)	75.49	61.47	1.23	0.33	5.13	5.01	5.32×10^{-8}

电解液在不断循环过程中会发生离子迁移,负极中水分子和钒离子会通过离子交换膜向正极迁移,造成正负极浓度差,容量与能量密度衰减^[27]。因此,图4(a)~(c)中钒电解液在循环过程中会出现明显的比容量、容量和能量密度衰减。经100次循环后,硫磷混酸电解液的能量密度分别为9.5 Wh/L (25℃)和21.5 Wh/L (50℃),纯硫酸体系电解液的能量密度(3.1 Wh/L,25℃)。表明温度升高,电解液充放电容量、比容量和能量密度均增大,且硫磷体系电解液优于硫酸体系电解液。其中,图4(c)为100次循环后的电解液充放电容量与电压的关系曲线。高温下容量增大主要是由于扩散系

数的提高和过电位的降低。结果表明,硫磷体系电解液具有更高的放电容量,并且在50℃、第100圈充放电时,充电电压降低,放电电压升高,硫磷体系电解液仍保持较好的放电容量(>1 A·h)。在相同的截止电压下,较低的充电电压和较高的放电电压可以增加充放电容量。

在图4(d)~(e)中,硫酸体系电解液在70圈后出现大幅度效率下降,而硫磷体系电解液的库伦效率、电压效率和能量效率变化均比较平缓,尤其是在50℃条件下。随着温度的升高,库伦效率稳定,这与正负电容量差异小、稳定的钒离子浓度有关^[28]。虽然高温会使钒离子在膜上具有高渗透性,但一定

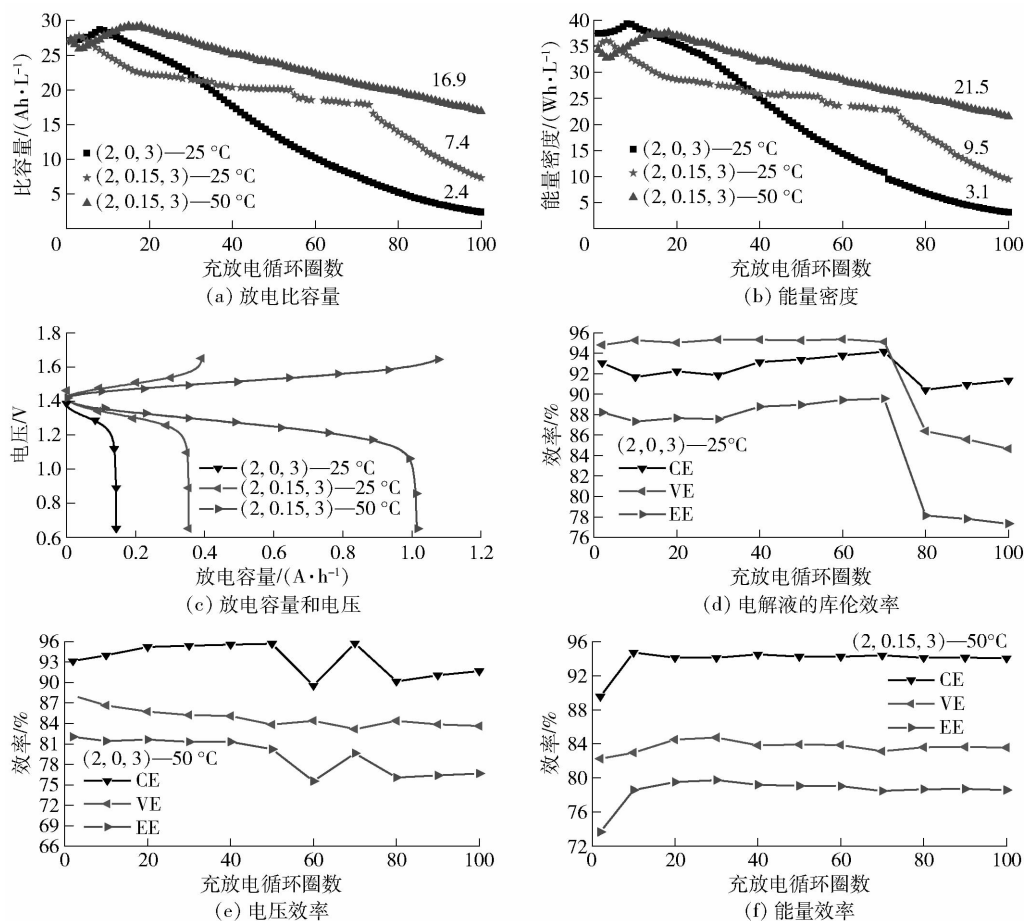


图 4 不同温度下电池循环充放电测试结果图

Fig. 4 The test results of battery cyclic charge and discharge at different temperatures

程度上,温度提高了溶液中离子的活性,促进了氧化还原过程,加速了钒离子的运动^[28]。同时,磷酸与钒离子形成配合离子,减少了钒离子通过膜交叉造成的容量损失和钒离子沉淀,保证了钒离子浓度,保持了电解液容量,减少了容量损失。因此,在 50 °C 下硫磷体系电解液电池性能均优于 25 °C,具有最高的比容量(16.9 Ah/L),放电容量(1.01 Ah)与能量密度(21.5 Wh/L)。

较高的工作温度可以降低充放电过程中由于极化减弱而产生的过电位,降低了电解液的黏度和欧姆电阻,有利于提高电池效率。此外,钒电解液在运行过程中由于液体的循环流动会产生升温现象,而传统的硫酸体系电解液由于五价钒离子的不稳定性,适用温度范围为 5 ~ 40 °C。而硫磷混酸体系电解液保障了在 50 °C 环境下以较好的性能稳定运行。

3 结论

本工作研究了硫磷混合酸电解液组成对热稳定性、电化学和电池性能的影响。

1) 静态热稳定性试验表明,硫磷混酸电解液具有更好的高温稳定性,其中, V(V) 电解液中,磷酸浓度大于 0.2 mol/L 会产生磷酸氧钒沉淀。据热稳定性分析,推荐硫磷混酸体系钒电解液浓度组成为钒离子 $[V(V)] \leq 2.0 \text{ mol/L}$, 磷酸浓度 $\leq 0.2 \text{ mol/L}$, 硫酸浓度 $\leq 3.0 \text{ mol/L}$ 。

2) 电化学测试表明,硫磷混酸电解液会降低氧化过程峰电流密度,但是随着磷酸 0 mol/L 增大至 0.2 mol/L,还原反应增强,电位差变小,极化变弱,电阻变小 ($5.01 \Omega/\text{cm}^2$),扩散系数变大 ($5.32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$),促进了电化学反应可逆性。

3) 电池测试结果表明,硫磷混合酸体系电解液

可在 50 ℃ 下正常工作,并保持充放电容量 1.08/1.01 Ah,比容量 16.9 Ah/L,能量密度 21.5 Wh/L 和库伦效率 94.0%,均优于纯硫酸体系电解液(0.39 Ah、0.35 Ah、2.4 Ah/L、3.1 Wh/L 和 91.3%)。

结合电解液的热稳定性、电化学和电池性能,硫磷混合酸电解液配比可选用大小于 0.2 mol/L 磷酸、2.0 mol/L 钒离子和 3.0 mol/L 硫酸,以保证在 50 ℃ 时电解液仍能以优异的性能正常运行,避免沉淀的形成。该电解液拓宽了电解液的工作温度和应用领域,保护了钒电解液在高温环境的性能,降低了冷却系统的能耗。

[参考文献]

- [1] ZHANG Yunong, LIU Le, Xi Jingyu, et al. The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries[J]. *Applied Energy*, 2017, 204: 373–381.
- [2] 张华民, 周汉涛, 赵平, 等. 储能技术的研究开发现状及展望[J]. *能源工程*, 2005(3): 1–7.
ZHANG Huamin, ZHOU Hantao, ZHAO Ping, et al. Actuality and prospect of energy storage technologies[J]. *Energy Engineering*, 2005(3): 1–7.
- [3] 张鑫. 2020 年中国钒电池行业市场现状分析, 钒电池即将产业化, 迎来黄金十年[EB/OL]. [2021–09–04]. <https://www.huaon.com/channel/trend/745461.html>.
ZHANG Xin. Market status analysis of vanadium battery industry in China in 2020 shows that vanadium battery is about to be industrialized, ushering in a golden decade[EB/OL]. [2021–09–04]. <https://www.huaon.com/channel/trend/745461.html>.
- [4] GENCTEN M, SAHIN Y. A. Critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(10): 7903–7923.
- [5] ZHANG H, CHEN N, SUN C, et al. Investigations on physicochemical properties and electrochemical performance of graphite felt and carbon felt for iron–chromium redox flow battery[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(5): 3839–3853.
- [6] ZHANG M, WANG G, LI F, et al. High conductivity membrane containing polyphosphazene derivatives for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 630: 119322.
- [7] 杨亚东, 张一敏, 黄晶, 等. 化学还原法制备钒电池电解液中还原剂选择及性能[J]. *化工进展*, 2017, 1(36): 274–281.
YANG Yadong, ZHANG Yimin, HUANG Jing, et al. Reducing agent selection and performance study of electrolyte for vanadium redox battery prepared by chemical reduction method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 1(36): 274–281.
- [8] 杨亚东, 张一敏, 唐历, 等. 基于硫酸–盐酸混酸体系钒电池电解液的性能优化[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(6): 11.
- [9] YANG Y D, ZHANG Y M, TANG L, et al. Investigations on physicochemical properties and electrochemical performance of sulfate-chloride mixed acid electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 434, 226719.
- [10] HUANG Z, MU A. Research and analysis of performance improvement of vanadium redox flow battery in microgrid: a technology review[J]. *Int J Energy Res* 2021, 45(10): 14170–14193.
- [11] CHENG Y, WANG X, HUANG S, et al. Redox targeting-based vanadium redox-flow battery[J]. *ACS Energy Lett.* 2019, 4(12): 3028–3035.
- [12] KIM D, JEON J. A high-temperature tolerance solution for positive electrolyte of vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2017, 801, 92–97.
- [13] HE Z, HE Y, CHEN C, et al. Study of the electrochemical performance of $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ redox couple in sulfamic acid for vanadium redox flow battery[J]. *Ionics* 2014, 20(7), 949–955.
- [14] PENG S, WANG N F, WU X J, et al. Vanadium species in $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2SO_4 mixed acid as the supporting electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, 7, 7.
- [15] CHU Y, LIU C, REN H, et al. Electrochemical performance of $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ redox couple in the $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ solutions[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016, 11, 10.
- [16] 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.
- [17] YANG Y D, ZHANG Y M, LIU T, et al. Improved broad temperature adaptability and energy density of vanadium redox flow battery based on sulfate-chloride mixed acid by optimizing the concentration of electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 415, 62–68.
- [18] FAN C. Preparation and electrochemical properties of high purity mixed-acid electrolytes for high energy density vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 7728–7738.
- [19] ZHANG Z H, WEI L, WU M C, et al. Chloride ions as an electrolyte additive for high performance vanadium redox flow batteries[J]. *Applied Energy*, 2021, 289, 116690.
- [20] RADZIUK D, MÖHWALD H. Ultrasonically treated liquid interfaces for progress in cleaning and separation processes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(1): 21–46.
- [21] NGUYEN T D, WANG L P, WHITEHEAD A, et al. Insights

- into the synergistic effect of ammonium and phosphate-containing additives for a thermally stable vanadium redox flow battery electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 402, 75 – 81.
- [22] ZHANG J, LI L, NIE Z, et al. Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries[J]. *Appl Electrochem*, 2011, 41 (10): 1215 – 1221.
- [23] ZHANG Y, XI J, LIU L, et al. Boosting the thermal stability of electrolytes in vanadium redox flow batteries *via* 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid[J]. *J Appl Electrochem*, 2020, 50(2): 255 – 264.
- [24] SKYLLAS-KAZACOS M, CAO L, KAZACOS M, et al. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery-a review[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(13): 1521 – 1543.
- [25] ROZNYATOVSKAYA N V, ROZNYATOVSKY V A, HÖHNE C C, et al. The role of phosphate additive in stabilization of sulphuric-acid-based vanadium (V) electrolyte for all-vanadium redox-flow batteries[J]. *Journal of Power Sources* 2017, 363, 234 – 243.
- [26] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamental and applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2001: 231 – 281.
- [27] ZHANG H M. *Technology and application of fluid flow battery energy storage*[M]. Science Press, 2022. ISBN 978 – 7 – 03 – 071401 – 5.
- [28] 姜国义, 杜涛, 李爱魁, 等. 温度和浓度对钒电池电解液性能影响研究进展[J]. *电源技术*, 2017, 41(2): 328 – 330.
- JIANG Guoyi, DU Tao, LI Aikui, et al. Progress of effect of temperature and concentration on vanadium electrolyte performance[J]. *Power Source Technology*, 2017, 41 (2): 328 – 330.

Investigations on electrochemical performance of sulfuric-phosphoric mixed acid full vanadium electrolyte

GE Ling^{1,2,3,4}, LIU Tao^{1,2,3,4}, ZHANG Yimin^{1,2,3,4}, LIU Hong^{1,2,3,4}, ZHANG Tianzhuang^{1,2,3,4}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China)

Abstract: As a large-scale energy storage technology, all-vanadium redox flow batteries (vanadium batteries) have received widespread attention because of their high safety, stability, long service life, design flexibility and low environmental impact. However, vanadium batteries are limited in their development and commercial application because of solubility of vanadium compounds and stability of vanadium ions. In this paper, to improve the capacity, energy density and high-temperature stability of vanadium batteries, the main components of the vanadium electrolyte of the sulfuric-phosphoric mixed acid system and their performance effects were investigated. Through stability, electrochemical performance and battery performance of the electrolyte testing and analysis, the study shows that the sulfuric-phosphoric mixed acid system significantly improves the high-temperature stability of V(V) electrolyte, and the stabilization time is extended by 68 h at 50 °C. However, when the phosphoric acid concentration exceeds 0.2 mol/L, a new precipitate of VOPO_4 is formed, and the original V_2O_5 gradually disappears. When the sulfuric-phosphoric mixed acid electrolyte concentration composition is vanadium ion concentration of 2.0 mol/L, sulfuric acid concentration of 3.0 mol/L, phosphoric acid concentration of 0.15 mol/L keeping stable after 100 times charge and discharge at 50 °C, and without any precipitation, its capacity is 16.9 Ah/L, energy density is 21.5 Wh/L, coulomb efficiency is 94.0%.

Key words: all vanadium redox flow battery; electrolyte; sulfuric-phosphoric mixed acid system; energy density; electrochemical performance; phosphoric acid; thermal stability