

文章编号: 1671-6612 (2025) 03-388-09

金属杂质离子对钒电解液性能的影响研究进展

李东慧 曾义凯

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘要】 研究旨在探讨金属杂质离子对全钒液流电池 (VRFB) 电解液性能的影响, 以降低成本并推动其商业化进程。全钒液流电池作为一种高效的储能技术, 其性能受电解液中金属杂质离子的影响。主要概括总结了目前国内外学者在金属杂质离子对钒电解液性能影响这方面的研究进展, 探讨不同金属杂质离子对钒电解液稳定性以及电化学性能的影响机制, 给研究相关课题的学者提供简要参考。

【关键词】 全钒液流电池; 电解液; 金属杂质离子; 性能影响

中图分类号 TK124 文献标志码 A

Research Progress on the Influence of Metal Impurity Ions on the Performance of Vanadium Electrolyte

Li Donghui Zeng Yikai

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

【Abstract】 This study aims to explore the effect of metal impurity ions on the electrolyte performance of vanadium flow batteries (VRFB), in order to reduce costs and promote their commercialization process. As an efficient energy storage technology, the performance of vanadium flow batteries is affected by metal impurity ions in the electrolyte. The paper primarily compiles the findings of both domestic and international researchers regarding the effects of metal impurity ions on vanadium electrolyte performance. It delves into the mechanisms by which various metal impurities impact the stability and electrochemical characteristics of vanadium electrolytes, offering a concise reference for academics engaged in related fields of study.

【Keywords】 All vanadium flow battery; Electrolyte; Metal impurity ions; Performance impact

0 引言

随着全球气候变暖矿物燃料逐渐枯竭, 全球能源结构正逐渐从高消耗、高污染的化石燃料等不可再生能源向绿色低碳的可再生能源转变^[1,2]。根据国家发改委 2022 年 9 月 22 日公布的数据, 我国可再生能源装机容量已超过 11 亿千瓦, 预计到 2030 年将超过煤电成为第一大电源^[3]。在 21 世纪的能源结构转型中, 可再生能源的利用日益受到重视。但是, 可再生能源如风能、太阳能的间歇性与不稳

定性给电网的稳定运行带来了巨大的挑战^[4,5]。为了解决这一问题, 大规模、长周期的储能技术成为迫切需求。表 1 给出了各种液流电池性能特征的定量比较以及电池成本和运维成本, 在众多储能技术中, 全钒液流电池 (VRFB) 因其高安全性、长循环寿命、良好的充放电性能以及较低的生命周期成本脱颖而出, 被认为是目前最接近商业化的液流电池技术之一^[6,7]。

作者简介: 李东慧 (2001-), 女, 在读硕士研究生, E-mail: ldhswjtu@163.com

通讯作者: 曾义凯 (1990-), 男, 博士, 副研究员, E-mail: ykzeng@swjtu.edu.cn

收稿日期: 2024-11-05

表 1 各种氧化还原液流电池的成本及运行系统管理比较

液流电池类型	效率 /%	运行温度 /℃	循环寿命 /次	运行电压 /V	能源成本 /(\$/kWh)	运维成本 /(\$/kWh 年)	参考文献
全钒液流电池(VRFB)	75-85	10-40	10000+	1.2-1.6	35-50	1-2	[8]
锌溴液流电池(Zn-Br)	65-67	25-45	3000	1.8	20-30	0.5-1	[9]
铁铬液流电池(Fe-Cr)	80-85	5-45	12000+	1.2	20-40	0.5-1	[10]
多硫化物/溴液流电池(PS/Br)	75-80	25-60	3000	1.8	25-40	0.5-1	[11]
铅酸液流电池(Pb-Acid)	85-90	25-40	1500	2	15-25	0.5-1	[12]
有机液流电池(ORFB)	70-80	-20-60	5000	1.5-2.0	20-35	0.5-1	[13]

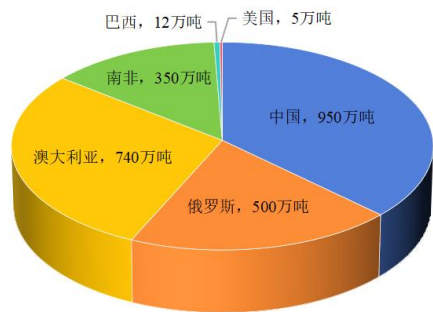


图 1 全球钒资源储量分布情况 (USGS)

Fig.1 Distribution of Global Vanadium Resource Reserves (USGS)

我国钒资源丰富, 占世界总储量的 37.16%, 居全球首位, 如图 1 所示, 这为储能产业发展提供了坚实基础^[14]。除了主要的矿石资源外, 相当数量的五氧化二钒是从工业废催化剂中获得的。目前高纯度 V_2O_5 的价格大约在 10 万元/t, 如果采用具有成本竞争力的从石油残渣中回收得来的 V_2O_5 , 可以显著降低钒电解液的价格。然而, 回收的 V_2O_5 中可能存在各种杂质, 例如, 铁、镍、铜和铬等金

属杂质通常存在于从石油废催化剂中回收的 V_2O_5 中, 为了将 V_2O_5 纯度提高到 99% 以上, 不可避免地会增加回收处理成本^[15]。因此, 必须仔细检查一些微量金属对钒电解液性能的影响。

1 全钒液流电池介绍

液流电池又被称为氧化还原液流电池, 于 1974 年, 由 L H Thaller^[16] 等人首创提出, 研制出了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 和 Cr^{3+}/Cr^{2+} 电对的铁铬液流电池。十年后 Skyllas-Kazacos^[17] 等人为了克服 Fe/Cr 系统的离子交叉问题首次提出全钒氧化还原液流电池, 该电池正负极活性物质采用了不同价态的钒, 这样就很好地避免了离子交叉污染的问题, 提高了电解液的利用率。如图 2 所示, 全钒液流电池主要由电极、离子膜、双极板、和电解液组成。全钒液流电池的电解液通常采用硫酸水溶液作为支撑电解质, 是负责能量存储和输出的活性物质, 在 VRFB 当中占有重要地位, 不仅决定着整个系统的储能容量, 而且还会直接影响 VRFB 系统电化学性能及稳定性。

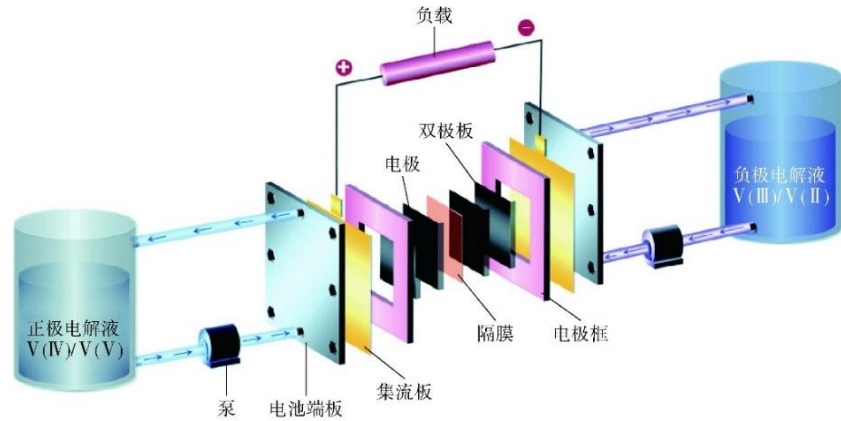
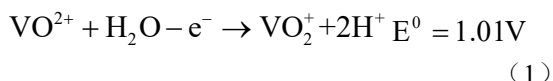


图 2 全钒液流电池结构示意图^[14]

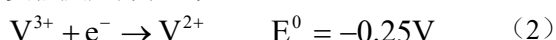
Fig.2 Schematic Diagram of the Vanadium Redox Flow Battery^[14]

电池运行过程中,正极和负极电解液通过蠕动泵被分别输送到各自的半电池中。电极本身不参与反应,仅提供反应发生的场所,电解液中的活性物质在电极表面发生氧化还原反应,从而实现化学能与电能的转换。在充电阶段,电极表面的反应可以通过方程式(1)–(3)来描述:

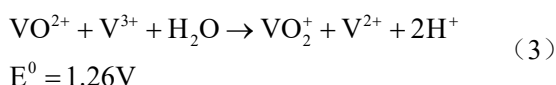
正极反应方程式:



负极反应方程式:



总反应方程式:



正极电解液当中的氧化还原电对为 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, 负极电解液中的电对为 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 。充电时, VO^{2+} 失去电子被氧化为 VO_2^+ , 同时 V^{3+} 得到电子被还原为 V^{2+} 。正极释放的电子流经外电路传到达负极, 在电池内部, 氢离子穿过隔膜从而形成完整闭合的回路, 放电过程则与之相反^[18]。

2 金属杂质离子对电解液性能影响

配制钒电解液时采用成本较低的, 在矿石、冶金渣、石油渣中回收得来的 V_2O_5 作为原材料^[19], 可能会引入一些其他杂质元素如 Fe、Si、K、Na、Ca、Mg、Cr、Cu、Mo、Zn、Mg、Ni 等, 部分杂质元素对钒电解液的性能有一定影响, 迄今为止, 很少有公开报道研究电解液杂质对 VRFB 性能的影响, 因此很有必要在这一方面进行深刻的研究。

2.1 金属杂质离子对钒电解液物理性质的影响

金属杂质离子通过与钒离子形成络合物或者静电排斥作用, 改变电解液的物理性质, 如密度、粘度和导电性等。Ding^[20]等人的研究表明, Na^+ 浓度超过 0.0048mol/L 时, 会导致 V^{5+} 、 $\text{V}^{3.5+}$ 和 V^{3+} 电解液的粘度增加并且降低其导电性。这种变化会

阻碍 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 的扩散, 从而降低电解液的电化学性能。此外, Huang^[21]等人的研究指出, Cr^{3+} 浓度在 0.04 至 0.13g/L 范围内时, 可以提高 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电解液中钒离子的扩散系数, 从而增强电解液的物理性质。丁木清^[22]在其研究中发现, 随着 V_2O_5 原料纯度的降低, 电解液的电导率降低, 粘度增大, 这主要是由于金属杂质离子如 Fe、Na、K 等的存在, 这些杂质离子阻碍了钒离子的迁移扩散, 导致电解液的物理性质发生变化。Wu 发现在磷硫酸电解液中, Al^{3+} 优先在电极表面吸附钒离子, 占据反应位点, 抑制负极反应, 从而降低钒离子的扩散^[23]。

2.2 金属杂质离子对钒电解液稳定性的影响

热稳定性是评估钒电解液性能的关键指标, 它直接关系到电池的安全运行温度范围以及整体使用寿命。钒电解液在低温 (低于 10°C) 时会遇到负极电解液沉淀的问题, 而在高温 (高于 40°C) 时则会面临正极电解液析出的挑战^[24]。温度限制了电解液的稳定性, 进而影响电池的性能。此外, 金属杂质离子的存在可能会与电解液当中的钒离子或其他成分如硫酸等发生相互作用, 形成一些不稳定的化合物或络合物, 从而破坏电解液的稳定性, 使得电解液在低温条件下更容易出现结晶、沉淀等现象。为了克服这些困难, 科学家们正在积极探索不同种类金属杂质离子对钒电解液热稳定性的影响。朱朋朋的研究指出, 在低浓度的钒和硫酸电解液中, 微量杂质如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等会显著降低五价钒电解液的热稳定性, 且在高浓度的电解液中, 微量存在的 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Cr^{3+} 离子主要影响的是三价和四价钒电解液在低温下的稳定性, 对五价钒电解液的影响不大^[25]。表 2 总结了部分国内外学者针对金属杂质离子对钒电解液热稳定性的研究现状。由图表数据可知, 只有少量元素在一定浓度范围内会增强钒电解液的热稳定性如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 大部分元素是会降低钒电解液的稳定性如 Na^+ 、 K^+ 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 等。

表 2 近年来金属杂质离子对钒电解液热稳定性影响部分研究

Table 2 Partial study on the influence of metal impurity ions on the thermal stability of vanadium electrolyte in recent

years

电解液组成	温度	杂质元素	杂质元素含量 (mol/L)	对电解液热稳定性的影响	参考文献
$2\text{MV}^{5+} + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$	50°C	Fe^{3+}	0.093/0.335/0.630	Fe^{3+} 浓度为 0.335mol/L 时电解液热稳定性提升效果最好, 稳定时间延长了 41.8%	[26]

续表 2 近年来金属杂质离子对钒电解液热稳定性影响部分研究

Table 2 Partial study on the influence of metal impurity ions on the thermal stability of vanadium electrolyte in recent years

电解液组成	温度	杂质元素	杂质元素含量/(mol/L)	对电解液热稳定性的影响	参考文献
1.6MV ⁵⁺ +2.8M H ₂ SO ₄	50℃	Na ⁺	0.0008/0.0048/0.011	随着 Na ⁺ 的浓度增加电解液的热稳定性逐渐变差, 当 Na ⁺ 浓度达到 0.011mol/L 时, 稳定存在的 V 只有原来的 77.4%	[27]
1.6MV ^{3.5+} +2.8M H ₂ SO ₄	-10℃	Na ⁺	0.0008/0.0048/0.011	Na ⁺ 浓度高于 0.0008mol/L 时降低电解液稳定性, 当浓度达到 0.011mol/L 时, 稳定存在的 V 只有原来的 92.5%	[27]
1.6MV ³⁺ +2.8M H ₂ SO ₄	-10℃	Na ⁺	0.0008/0.0048/0.011	Na ⁺ 浓度高于 0.0008mol/L 时降低电解液稳定性, 当浓度达到 0.011mol/L 时, 稳定存在的 V 只有原来的 92.4%	[27]
1.6MV ³⁺ +3M H ₂ SO ₄ +0.1M H ₃ PO ₄	-5~-2℃ /-15℃	Al ³⁺	0.0024	Al ³⁺ 浓度由 0.00026mol/L 增加到 0.0024mol/L, 电解液稳定存在时间由 24.8h 提升到 232h	[23]
1.7MV ³⁺ +3M H ₂ SO ₄ +0.1M H ₃ PO ₄	50℃ /55℃	Al ³⁺	0.0024	Al ³⁺ 浓度由 0.00026mol/L 增加到 0.0024mol/L, 电解液稳定存在时间由 117.3h 提升至 310.5h	[23]
1.66MV ⁵⁺ +3M H ₂ SO ₄	40℃	Ni ²⁺	0.00017/0.0085	不含 Ni ²⁺ 电解液能稳定存在 36h, Ni ²⁺ 浓度为 0.00017mol/L, 稳定时间为 26h, Ni ²⁺ 浓度为 0.0085mol/L, 稳定时间低至 16h	[28]
2.0MV ⁴⁺ +5.0M H ₂ SO ₄	25℃	K ⁺	0.001/0.01	K ⁺ 含量由 0 增加到 0.001 mol/L、0.01mol/L 时, 溶液静置 30h 后溶液中剩余 V 浓度只剩原来的 95.7%, 93.3%	[29]
2.0MV ⁴⁺ +4.0M H ₂ SO ₄	25℃	K ⁺	0.001/0.002	K ⁺ 含量由 0 增加到 0.001mol/L、0.002mol/L, 溶液中 V 稳定存在的时间由 112h 变为 115h、114h	[29]
1.6MV ⁵⁺ +2.8M H ₂ SO ₄	40℃	Mg ²⁺	0.048	Mg ²⁺ 含量由 0 增加到 0.048mol/L 时, V 稳定存在的时间由 108h 降低至 96h	[30]
1.6MV ⁵⁺ +2.8M H ₂ SO ₄	50℃	Mg ²⁺	0.048	Mg ²⁺ 含量由 0 增加到 0.048mol/L 时, V 稳定存在的时间由 18h 降低至 14h	[30]
1.6MV ⁵⁺ +2.8M H ₂ SO ₄	40℃	K ⁺	0.0016/0.008	K ⁺ 含量由 0 增加到 0.0016mol/L 以及 0.008mol/L 时, 沉淀析出时间由 6h 变化至 4h	[22]
1.6MV ⁵⁺ +2.8M H ₂ SO ₄	50℃	K ⁺	0.0016/0.008	K ⁺ 含量由 0 增加到 0.0016mol/L 以及 0.008mol/L 时, 沉淀析出时间由 6h 变化至 4h	[22]

2.3 金属杂质离子对钒电解液电化学性能的影响

金属杂质离子具有自身的氧化还原电位, 在电解液中可能会与钒离子竞争氧化还原反应, 干扰钒离子的正常氧化还原过程, 这不仅会影响电池的充放电性能, 还可能导致电解液当中的钒离子价态分布发生变化。张忠裕^[31]等人采用循环伏安法和电化

学阻抗谱测试研究了 Al³⁺ 对电极反应的可逆性和电池充放电性能, 研究结果显示, 随着 Al/V 摩尔比的逐渐增加, 钒离子电极反应的可逆性呈现出下降趋势。充放电测试结果显示, 在电流密度 100~300mA/cm² 范围内, 摩尔比越大, 电池充放电效率越高, 电压效率越低, 能量效率则是先降后升。

黄斐^[32]对 Mn^{2+} 进行一系列测试, 发现 Mn^{2+} 浓度在 0.04–0.13 g/L 时, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的可逆性增强, 反应活性增大, 有利于提高电池循环性能和功率特性。Wei^[33] 等人用铜纳米颗粒修饰石墨毡的实验中, 发现 Cu 可以作为催化剂显著改善 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化还原反应动力学, 值得一提的是在电流密度为 300 mA/cm^2 时, 电池的能量效率能够达到 80.1%, 这也是当时所能达到的能量效率最高点。

Park J H^[15] 为探究杂质离子对钒电解液电化性能影响做了大量实验, 发现大多数金属离子影响

的是 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化还原反应, 而不是 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 的氧化还原反应, 研究的杂质离子包括 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 。对负极电解液 $2.0 \text{ M V}_2(\text{SO}_4)_3 + 3.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 在 10 mV/s 的扫速下进行 CV 分析, 扫描结果如图 3、图 4、图 5、图 6 所示。 Na^+ 和 Mg^{2+} 对 VRFB 的电池性能影响不大, Ni^{2+} 、 Li^+ 、 Cr^{3+} 会严重降低 VRFB 的性能, 其他过渡金属离子的影响顺序为 $\text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。这些离子主要降低了 V^{3+} 离子的传质系数, 导致极化浓差电阻增大。

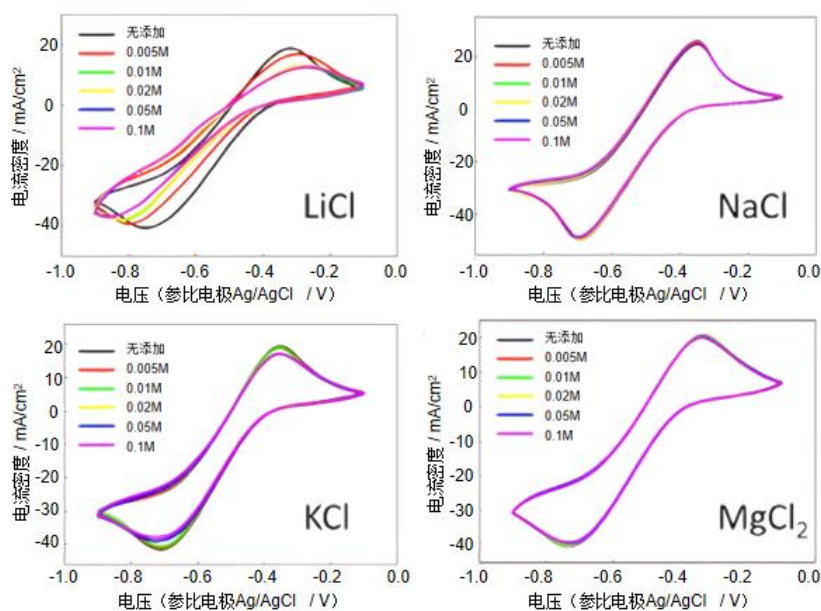


图 3 向电解液中加入不同浓度的 LiCl、NaCl、KCl 以及 MgCl_2 后, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 氧化还原反应的循环伏安图^[15]

Fig.3 Cyclic voltammograms of the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction after adding different concentrations of LiCl, NaCl, KCl, and MgCl_2 to the electrolyte^[15]

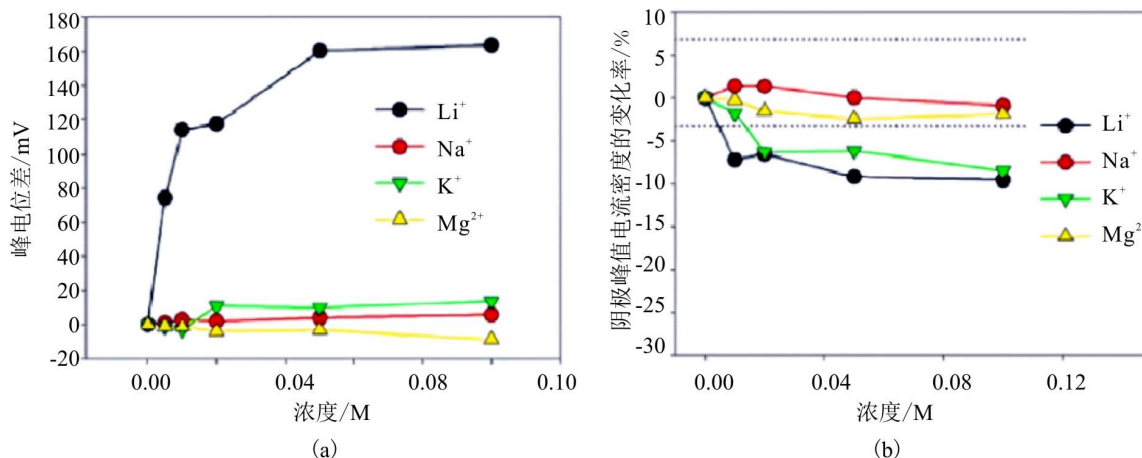


图 4 (a) 峰电位差的变化; (b) 阴极峰电流密度随碱金属离子浓度的变化比^[15]

Fig.4 (a) Change in the peak potential separation; (b) Change ratio of the cathodic peak current densities as a function of the concentration of the alkali metal ions^[15]

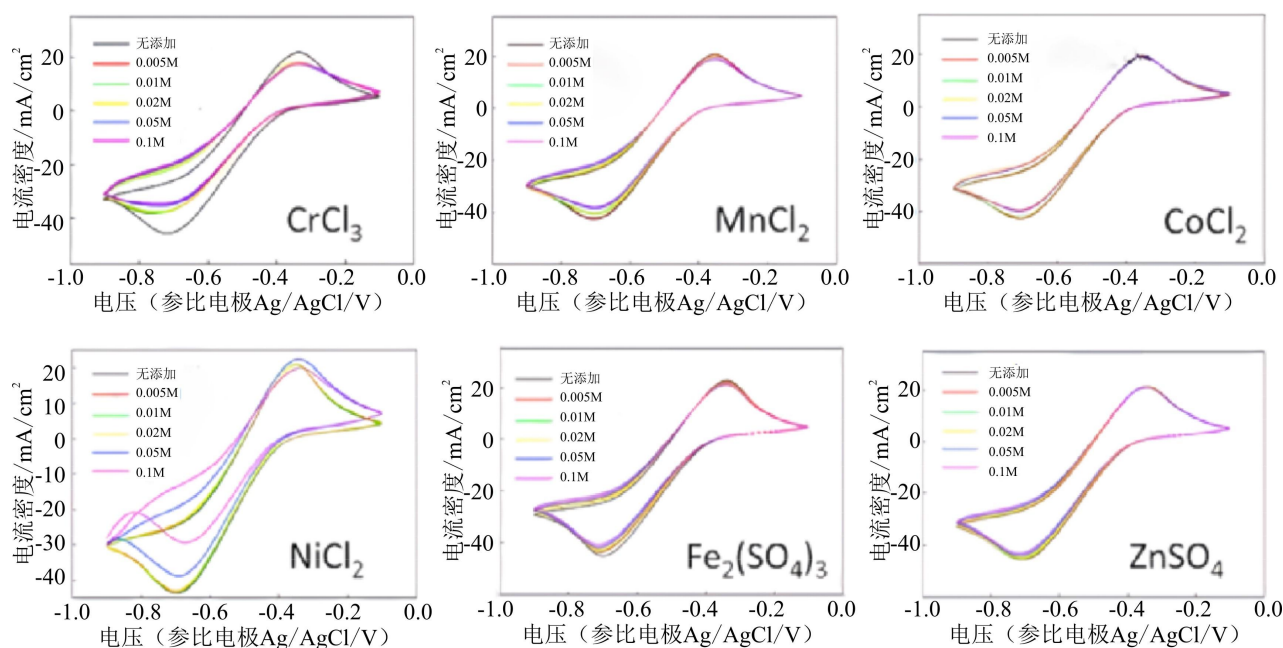


图5 向电解液中加入不同浓度的 CrCl_3 、 MnCl_2 、 FeCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 和 ZnSO_4 后 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 氧化还原反应的循环伏安图^[15]

Fig.5 Cyclic voltammograms of the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction after adding different concentrations of CrCl_3 , MnCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , and ZnSO_4 to the electrolyte^[15]

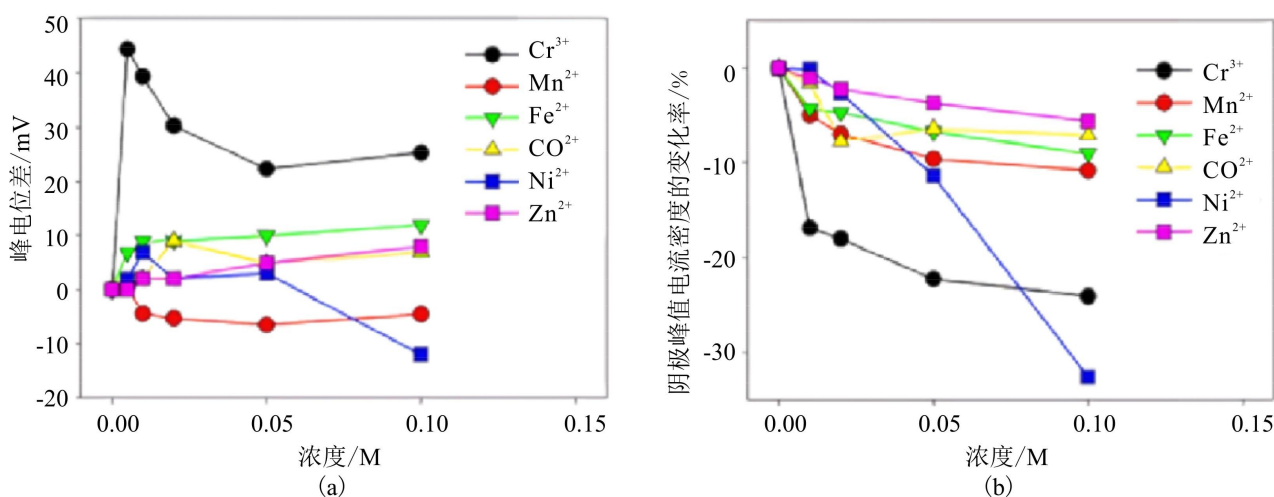


图6 (a) 峰电位差的变化; (b) 阴极峰电流密度随碱金属离子浓度的变化比^[15]

Fig.6 (a) Change in the peak potential separation; (b) Change ratio of the cathodic peak current densities as a function of the concentration of the alkali metal ions^[15]

某些金属杂质离子在电解液中可能充当催化剂,促使一些副反应的发生,如电解水反应^[34],析氢反应^[35],吸氧反应^[36]等。在电解液当中金属杂质离子还可能与钒离子或电极材料形成微电池,导致电池在静置状态下发生自放电反应,这种自放电现

象会消耗电解液中的活性物质,降低电池的开路电压和储能容量,影响电池的长期稳定性以及使用寿命^[37]。表3总结了近年来部分学者针对金属杂质离子对钒电解液电化学反应影响的研究。

表 3 近年来金属杂质离子对钒电解液电化学反应影响的部分研究

Table 3 Partial study on the influence of metal impurity ions on the electrochemical reaction of vanadium electrolyte in recent years

电解液组成	杂质离子及含量 (mol/L)	对电解液的影响	参考文献
1.66MV+3M H ₂ SO ₄	Ni ²⁺ , 0.00017	溶液中引入 0.00017mol/L 的 Ni ²⁺ , 电池的 CE、VE、EE 分别由 94.88%、91.93%、87.23%降为 93.09%、91.16%、86.07%	[28]
1MV+2M H ₂ SO ₄	Cu ²⁺ , 0.005	在电解液中添加 0.005mol/L Cu ²⁺ 电解液的利用率和能源效率分别高达 83.7%, 80.1%, 分别比空白电解液高 53.1%, 17.8%	[33]
2MV+2MH ₂ SO ₄	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ , 1	与普通电解液相比加入 Fe ²⁺ /Fe ³⁺ 的电解液的离子溶解度增强导致容量增加高达 54.6%, 且具有更好的容量保持能力	[38]
0.4MV+3M H ₂ SO ₄	Zn ²⁺ , 0.0008	添加了 Zn ²⁺ 后电解液的扩散系数由 2.59~3.20×10 ⁻¹⁴ cm ² /s 增大为 3.65~4.49×10 ⁻¹⁴ cm ² /s, 增加了反应速率, 提高了电极反应的可逆性	[39]
1.45MV+3M H ₂ SO ₄	Cr ³⁺ , 0.0057	在电解液中添加 0.0057mol/L 的 Cr ³⁺ , CV 曲线的峰电位差减小 24%, 峰电流值增大 10%, 钒离子扩散系数提高 24%, 但浓度超过 0.0057mol/L 时, 会降低电解液性能	[40]
1.6MV+3M H ₂ SO ₄	Mn ²⁺ , 0.1	溶液中引入 0.1mol/L 的 Mn ²⁺ 不影响析氢, 对电解液的影响可忽略不计	[41]
1.6MV+3M H ₂ SO ₄	Al ³⁺ , 0.1	引入 0.1mol/L 的 Al ³⁺ , 正极电解液 CV 曲线的峰电位差由 94mV 增大为 101mV, 降低反应的可逆性, 氧化峰电流密度由 73.27mA/cm ² 降低为 51.16mA/cm ² , 还原峰电流密度由 40.91mA/cm ² 降低为 31.64mA/cm ² , 降低了反应速率	[41]
1.6MV+2.8M H ₂ SO ₄	K ⁺ , 0.008	引入 0.008mol/L 的 K ⁺ 使得正极电解液的 CV 曲线的峰电位差由 326mV 增大至 355mV, 降低了反应的可逆性, 电流密度为 40mA/cm ² 时电池的 CE、VE、EE 也由 84%、78.4%、64.3%降低为 82.2%、75.4%、61.8%	[42]
2MV+3M H ₂ SO ₄	Li ⁺ , 0.05,0.1	加入 0.05mol/L Li ⁺ 电解液的扩散系数由 2.94×10 ⁷ cm ² /s 降低为 2.72×10 ⁷ cm ² /s, 加入 0.1mol/L Li ⁺ 电解液的电压效率 53.8% 远低于空白溶液 76.9%	[15]
1.6MV+2.8M H ₂ SO ₄	Fe ³⁺ , 0.0196, 0.0286	不含 Fe ³⁺ 与含 0.0196mol/L Fe ³⁺ 电解液的 CE、VE、EE 差别不大为 89.10%、80.77%、71.92%, 含 Fe ³⁺ 0.0286mol/L 时 CE、VE 和 EE 为 88.99%、81.61%、72.59%	[43]
1.2MV+3.0M H ₂ SO ₄	In ³⁺ , 0.01	在电解液中引入 0.01mol/L 的 In ³⁺ 可以提升 V(IV)/V(V) 的氧化峰电流从 41.8mA 提升至 46.6mA, 平均能效提高 1.9%	[44]

3 发展与展望

全钒液流电池（VRFB）自诞生以来已有四十年的发展历程，在这一领域已经取得了显著的进展。尽管如此，我们仍面临着持续改进和优化的巨大压力。为了降低电解液的成本并推动全钒液流电池的商业化进程，我们应该积极推广使用从矿石、冶金渣和石油渣等副产品中回收得来的 V₂O₅。对于这些回收过程中可能引入的金属杂质离子，尽管已有研究涉及一些特定的杂质元素，但仍需进行更多的评估和测试，以确保电解液的稳定性和卓越的电化学性能。对于那些尚未被充分研究的杂质元素，我们应加大研究力度，深入探究它们对钒电池性能的具体影响，并确定它们在电解液中的最大允许含量。这将为降低电解液成本并使用更低纯度的钒原料提供可能性，从而为全钒液流电池的广泛应用铺平道路。

参考文献：

[1] Geth F, Brijs T, Kathan J, et al. An overview of large-scale stationary electricity storage plants in Europe: current status and new developments[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015,52:1212-1227.

[2] Shyam B, Kanakasabapathy P. Large scale electrical energy storage systems in India-current status and future prospects[J]. Journal of Energy Storage, 2018,18:112-120.

[3] Tian W, Du H, Wang J, et al. A Review of Electrolyte Additives in Vanadium Redox Flow Batteries[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2023,16(13):4582.

[4] Yu Z, Jia X, Cai Y, et al. Electrolyte engineering for efficient and stable vanadium redox flow batteries[J]. Energy Storage Materials, 2024,69:103404.

[5] Shen J, Liu S, He Z, et al. Influence of antimony ions in

- negative electrolyte on the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015,151:297-305.
- [6] Zeng Y K, Zhao T S, An L, et al. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2015,300:438-443.
- [7] 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.
- [8] Skyllas-Kazacos M, Cao L, Kazacos M, et al. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox BatteryA review[J]. *ChemSusChem*, 2016,9(13):1521-1543.
- [9] Li L, Kim S, Wang W, et al. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011,1(3):394-400.
- [10] Li B, Liu J. Progress and directions in low-cost redox-flow batteries for large-scale energy storage[J]. *National Science Review*, 2017,4(1):91-105.
- [11] 张华民.全钒液流电池的技术进展、不同储能时长系统的价格分析及展望[J].*储能科学与技术*,2022,11(9):2772-2780.
- [12] Weber A Z, Mench M M, Meyers J P, et al. Redox flow batteries: a review[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011,41(10):1137-1164.
- [13] Choi C, Kim S, Kim R, et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017,69:263-274.
- [14] 魏甲明,陈宋璇,付云枫,等.全产业链贯通布局下钒液流电池长时储能发展思考[J].*中国有色冶金*,2024,53(3):7-18.
- [15] Park J H, Park J J, Lee H J, et al. Influence of metal impurities or additives in the electrolyte of a vanadium redox flow battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018,165(7):A1263-A1268.
- [16] H T L. Electrically rechargeable redox flow cells[R]. 1974:1-6.
- [17] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, et al. New all-vanadium redox flow cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986,133(5):1057-1058.
- [18] 张君慧,曾义凯,袁雨峰,等.铁铬液流电池关键材料研究进展[J].*制冷与空调*,2023,37(1):129-136.
- [19] 陈勇,彭穗,韩慧果,等.硅杂质对钒电池电解液性能的影响研究[J].*钢铁钒钛*,2020,41(1):7-12,17.
- [20] Ding M, Liu T, Zhang Y. Stability and electrochemical performance analysis of an electrolyte with Na + impurity for a vanadium redox flow battery in energy storage applications[J]. *Energy & Fuels*, 2020,34(5):6430-6438.
- [21] Huang F, Zhao Q, Luo C, et al. Influence of Cr^{3+} concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries[J]. *CHINESE SCIENCE BULLETIN*, 2012,57(32):4237-4243.
- [22] 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,2023.
- [23] Wu X, Liao J, Zhou H, et al. Revealing the Effects of Impurities among Phosphoric Acid Electrolytes for the Stability of All-Vanadium Redox Flow Batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024,7(6):2255-2263.
- [24] Kim G, Kim Y, Yim T, et al. Effects of methanesulfonic acid on electrolyte for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021,99:326-333.
- [25] 朱朋朋.杂质离子对全钒液流电池电解液稳定性及电化学性能的影响[D].沈阳:沈阳理工大学,2015.
- [26] Li Z, Lin Y, Wan L, et al. Stable positive electrolyte containing high-concentration $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ for vanadium flow battery at 50°C[J]. *ELECTROCHIMICA ACTA*, 2019,309:148-156.
- [27] Ding M, Liu T, Zhang Y. Stability and electrochemical performance analysis of an electrolyte with Na^{+} impurity for a vanadium redox flow battery in energy storage applications[J]. *Energy and Fuels*, 2020,34(5):6430-6438.
- [28] Liu H, Hu J, Zeng X, et al. Influence of Ni impurity ions in electrolyte on the performance of vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, 2024,35(16):1075.
- [29] Wen Y, Xu Y, Cheng J, et al. Investigation on the stability of electrolyte in vanadium flow batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013,96:268-273.
- [30] 丁木清,刘涛,张一敏,等.镁杂质离子对钒电池电解液性能的影响[J].*有色金属(冶炼部分)*,2018,(7):45-49.
- [31] 张忠裕,赵煥,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.
- [32] 黄斐,王贵欣,闫康平,等. Mn^{2+} 浓度对钒液流电池正极

- 液的电化学性能影响[J].无机化学学报,2012,28(5): 898-904.
- [33] Wei L, Zhao T S, Zeng L, et al. Copper nanoparticle-deposited graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries[J]. Applied Energy, 2016,180:386-391.
- [34] Pahlevaninezhad M, Pahlevani M, Roberts E P L. Effects of aluminum, iron, and manganese sulfate impurities on the vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2022,529:231271.
- [35] Sun C N, Delnick F M, Baggetto L, et al. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014,248:560-564.
- [36] Mulcahy J, Summers K, Chidambaram D. Effect of quinone additives on the performance of electrolytes for vanadium redox flow batteries[J]. Journal Of Applied Electrochemistry, 2017,47(10):1173-1178.
- [37] Cao L, Skyllas-Kazacos M, Menictas C, et al. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018,27(5):1269-1291.
- [38] Xu Q, Qin L Y, Ji Y N, et al. A deep eutectic solvent (DES) electrolyte-based vanadium-iron redox flow battery enabling higher specific capacity and improved thermal stability[J]. Electrochimica Acta, 2019,293:426- 431.
- [39] Li X, Liu Y, 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.
- [40] 黄斐,赵强,罗春晖,等. Cr^{3+} 浓度对钒液流电池正极液的电化学性能影响[J].科学通报,2012,57(27):2653-2659.
- [41] Pahlevaninezhad M, Pahlevani M, Roberts E P L. Effects of aluminum, iron, and manganese sulfate impurities on the vanadium redox flow battery[J]. Journal of Power Sources, 2022,529:231271.
- [42] Ding M, Liu T, Zhang Y. Investigations of the influences of K^{+} impurity on the electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. Ionics, 2020,26(7):3415-3423.
- [43] Ding M, Liu T, Zhang Y, et al. Effect of Fe(III) on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. Royal Society Open Science, 2019.
- [44] He Z, Chen L, He Y, et al. Effect of In^{3+} ions on the electrochemical performance of the positive electrolyte for vanadium redox flow batteries[J]. Ionics, 2013,19(12):1915-1920.

(上接第 366 页)

- [6] CHIU H H, RODGERS L W, SALEEM Z A, et al. Mechanical energy storage systems: Compressed air and underground pumped hydro[J]. Journal of Energy, 1979,3(3):131-139.
- [7] 张保生,陈宁,高博,等.废弃矿井抽水蓄能电站水泵水轮机关键技术[J].科技导报,2021,39(13):66-72.
- [8] 姚西龙,葛帅帅,徐晓瑞.废弃井巷抽水储能技术构想及关键技术参数研究[J].煤炭工程,2021,53(9):117-121.
- [9] Menéndez J, Loredó J, Galdo M, et al. Energy storage in underground coal mines in NW Spain: Assessment of an underground lower water reservoir and preliminary energy balance[J]. Renewable Energy, 2019,134:1381-1391.
- [10] Menéndez J, Fernández-Oro J M, Galdo M, et al. Pumped-storage hydropower plants with underground reservoir: Influence of air pressure on the efficiency of the Francis turbine and energy production[J]. Renewable Energy, 2019,143:1427-1438.
- [11] Pummer E, Schüttrumpf H. Reflection phenomena in underground pumped storage reservoirs[J]. Water, 2018, 10:504.
- [12] Kitsikoudis V, Archambeau P, Dewals B, et al. Underground Pumped-Storage Hydropower (UPSH) at the Martelange Mine (Belgium): Underground Reservoir Hydraulics[J]. Energies, 2020,13(14):3512.
- [13] Menéndez J, Fernández-Oro J M, Galdo M, et al. Transient Simulation of Underground Pumped Storage Hydropower Plants Operating in Pumping Mode[J]. Energies, 2020,13(7):1781.
- [14] 叶鹏.废弃矿井抽水蓄能电站流体动力学分析与结构优化设计[D].徐州:中国矿业大学,2022.
- [15] CW Hirt, BD Nichols. Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries[J]. J. Comput. Phys., 1981,39:201-225.
- [16] 权强,张德浩,贾珍,等.抽水蓄能机组导叶延时关闭规律浅析[J].水电与抽水蓄能,2019,5(6):93-98.