

偏钒酸钠化学合成法制备 VOSO_4 研究

夏甫哈提·艾日肯江, 温 婧, 余唐霞, 姜 涛*

(东北大学冶金学院, 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 硫酸氧钒(VOSO_4)电解液是钒电池中电化学反应的活性物质和能量载体, 其品质直接影响钒电池的能量效率、能量密度和使用寿命等性能。以偏钒酸钠(NaVO_3)为原料, 亚硫酸钠(Na_2SO_3)为还原剂, 通过还原、沉淀、酸溶、结晶工艺制得了 VOSO_4 产物, 探索了各因素对钒回收率的影响, 并对中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 和 VOSO_4 产物进行表征。结果表明: 偏钒酸钠浸出液以 $m(\text{V}):m(\text{S})$ 为 1:0.5 加入亚硫酸钠, 在 pH 为 2.5 的溶液中于 70 °C 恒温下还原 60 min 后, 实现了钒(V)还原为钒(IV)。将 pH 调至 7.0, 并在 20 °C 下反应 10 min, 蓝色溶液可转化成 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 中间产物, 此时钒回收率最高, 为 98.51%。 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 由直径为 50 ~ 200 nm 球状结构组成, 将其用硫酸溶解可得蓝色 VOSO_4 溶液, 烘干结晶后得到平均直径为 5 μm 的固体 VOSO_4 晶体, 产物品质符合国标二级标准。该研究为利用钒渣钠化焙烧浸出液原位制备 VOSO_4 提供了前期试验基础。

关键词: VOSO_4 ; 偏钒酸钠; 钒电池电解液; $\text{VO}(\text{OH})_2$; 钒回收率

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0016-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on preparation of VOSO_4 by chemical synthesis of sodium metavanadate

Xiafuhati Airikenjiang, Wen Jing, Yu Tangxia, Jiang Tao*

(School of Metallurgy, Northeastern University, Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Ores Ministry of Education, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Vanadium sulfate (VOSO_4) electrolyte is the active material and energy carrier of electrochemical reaction in vanadium battery, and its quality directly affects the performance of vanadium battery such as energy efficiency, energy density and service life. In this paper, VOSO_4 was synthesized from sodium metavanadate (NaVO_3) and sodium sulfite (Na_2SO_3) by reduction, precipitation, acid dissolution and crystallization. The effects of various factors on vanadium recovery were investigated, and the intermediate products $\text{VO}(\text{OH})_2$ and VOSO_4 were characterized. The results show that vanadium (V) can be reduced to vanadium (IV) by adding sodium sulfite into the leaching solution of sodium metavanadate with a mass ratio of $m(\text{V}):m(\text{S})$ of 1:0.5 and keeping it at 70 °C for 60 min in a solution with pH 2.5. When pH value was adjusted to 7.0 and the reaction temperature was 20 °C for 10 min, the blue solution could be converted into $\text{VO}(\text{OH})_2$ intermediate product, achieving a highest vanadium recovery of 98.51%. The diameter of $\text{VO}(\text{OH})_2$ spherical structure was 50~200 nm. Blue VOSO_4 solution can be obtained by dissolving $\text{VO}(\text{OH})_2$ with sulfuric acid. After drying and crystallizing, VOSO_4 crys-

收稿日期: 2024-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(52174277, 52374300, 52204309)。

作者简介: 夏甫哈提·艾日肯江, 1997 年出生, 男, 硕士研究生, 主要从事冶金工艺研究, E-mail: 2502284866@qq.com; *通

讯作者: 姜涛, 1973 年出生, 男, 教授, 研究方向: 共伴生资源综合利用理论与技术, 冶金工艺理论及新工艺等, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn。

tal with an average diameter of 5 μm was obtained, and the quality of the product met the second grade standard of national standard. This study provides a preliminary experimental basis for in-situ preparation of VOSO_4 from sodium leaching solution of vanadium slag.

Key words: VOSO_4 , sodium metavanadate, vanadium battery electrolyte, $\text{VO}(\text{OH})_2$, vanadium recovery rate

0 引言

钒是世界上公认的紧缺资源和重要战略金属,广泛应用于冶金、宇航、化工和电池等行业,有金属“维生素”之称^[1-2]。全钒液流电池作为大容量储能系统电池,是以不同价态钒离子作为正、负极活性物质的二次可充电池,具有特殊的电池结构(额定功率和额定能量是独立的,功率大小取决于电池堆,能量大小取决于电解液)、可深度放电(深度放电100%对电池组无危害)、充电迅速、电流密度大、充放电不包含复杂的固相变化、价格低廉、保存期无限、寿命长等优点^[3-6]。电解液不仅是全钒液流电池的离子导体,同时也是电池活性物质的储存介质,是全钒液流电池的关键材料之一^[7-9]。硫酸氧钒(VOSO_4)作为全钒液流电池电解液电化学反应中的活性物质,其成本高低和性能好坏直接影响到全钒液流电池的制造成本和电池性能^[10-13]。

目前制备 VOSO_4 的方法包括化学合成法、电解法和溶剂萃取法三种^[14-17]。化学合成法制备 VOSO_4 的研究最早源于 Skyllas-Kazacos 课题组^[18]。由于固体 VOSO_4 价格昂贵,他们改用廉价的 V_2O_5 为原料,将其放置于硫酸溶液中,通入 SO_2 或加入草酸作为还原剂制备得到钒电池电解液用 VOSO_4 ^[19]。化学合成法具有制备方法简单等优点,但还原剂的加入会引入新的杂质,还会产生一些污染性气体。电解法是利用直流电进行氧化还原反应的方法。Johnson 等^[20]在电解池的负极中加入含 NH_4VO_3 的硫酸溶液,正极加入同浓度的 H_2SO_4 溶液,电解制备得到了高性能的 VOSO_4 溶液。电解法可制备高浓度的钒电解液,但其生产效率低、成本高、耗能巨大,同时对原料纯度、电极性能要求高,无法满足工业化大规模生产。萃取法常用于从水溶液中提取有价金属或作为溶液净化的一种手段。郭秋松^[21]以石煤酸浸含钒溶液为原料, P204 为萃取剂, H_2SO_4 为反萃剂,在最佳萃取条件下,得到钒浓度为 21.8 g/L 的高纯 VOSO_4 溶液。萃取法能有效避免电解液杂质引入、氨氮废水的产生和耗能巨大,但存在工艺

流程复杂,成本高等问题。

综上可知,化学合成法、电解法和溶剂萃取法制备高纯 VOSO_4 溶液工艺均有一定的利弊之处。选择适宜的生产工艺需考虑是否对环境、资源和生产成本带来污染或压力。因此,寻找一种制备高纯度、低成本、短流程的钒电池用 VOSO_4 溶液工艺已成为一个热门的研究方向。受钒渣钠化提钒工艺的启示,焙烧过程钠与钒反应生成钒酸钠,其具有良好的水溶性。若钒酸钠溶液可作为硫酸氧钒制备的原料,则钒渣钠化提钒浸出液也有望原位转化生成 VOSO_4 ,一方面可缩短 VOSO_4 制备流程,另一方面可延长钒化工产业链,提高钒产品附加值。为此,笔者从绿色、低成本、短流程等方面综合考虑,提出以偏钒酸钠为钒源,以 Na_2SO_3 作还原剂,采用化学合成法制备全钒液流电池电解液用 VOSO_4 ,有效避免新杂质离子的引入,同时也为钒渣钠化浸出液原位制备 VOSO_4 提供试验基础。

1 试验

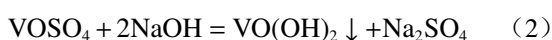
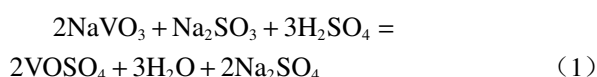
1.1 试验原料

试验所用偏钒酸钠(NaVO_3)和亚硫酸钠(Na_2SO_3)为分析纯,酸溶介质为分析纯硫酸(H_2SO_4),沉淀介质为 4 mol/L 氢氧化钠溶液,溶剂为去离子水,洗涤剂为乙醇和去离子水。

1.2 试验过程

1.2.1 VOSO_4 制备

偏钒酸钠制备 VOSO_4 工艺流程如图 1 所示,根据图 1 依次向三口烧瓶中加入 3 g NaVO_3 粉末、3 g Na_2SO_3 粉末和 60 mL 去离子水,开启搅拌装置以 200 r/min 进行搅拌,使固体粉末与去离子水混合均匀。开始加热时加 50% 的硫酸调 pH 值为 1.0~3.0,并在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温反应 60 min。反应过程中所发生的氧化还原反应方程式如式(1)~(3)所示。反应结束后,将溶液冷却至室温,得到蓝色的含钒溶液。向溶液中加入一定浓度的 NaOH 溶液,调 pH 值为 4.5~8.0,并搅拌 10 min,反应结束后进行固液分离,得到 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 中间产物。



使用乙醇和去离子水反复冲洗 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 中间产物除去其表面杂质,再用去离子水和硫酸进行酸溶,得到蓝色 VOSO_4 溶液,最后将所得到的 VOSO_4 溶液进行烘干,蒸发水份,使其浓缩结晶,即可得到 VOSO_4 产物。

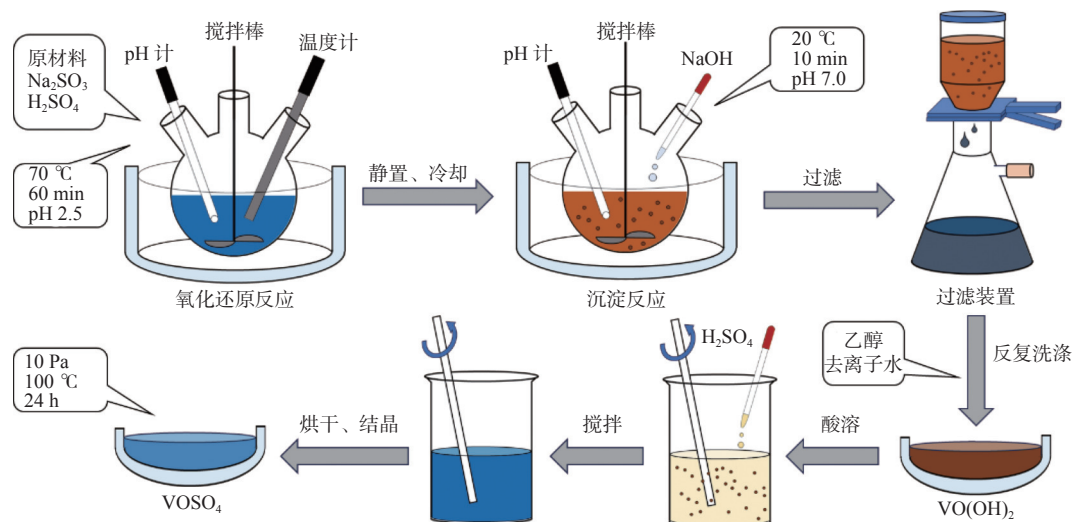


图1 偏钒酸钠制备 VOSO_4 工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of preparing VOSO_4 with sodium metavanadate

1.2.2 钒回收率计算

钒回收率是 VOSO_4 产量的关键指标。因此,采用硫酸亚铁铵滴定法对过滤液中钒离子含量进行测定并以此表征 VOSO_4 的产量。用硫酸亚铁铵滴定法检测滤液中钒离子含量,并按式(4)计算滤液中钒的总含量 m_1 。用式(5)计算钒回收率。

$$m_1 = \frac{C_v \times V_v \times 50.94}{1000} \times V_n \quad (4)$$

式中, C_v 表示硫酸亚铁铵标准滴定液的浓度, mol/L; V_v 表示每 mL 溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL; 50.94 为钒的摩尔质量, g/mol; V_n 表示滤液总体积, mL。

$$\text{V回收率} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中, m_0 表示原料中钒离子总含量, g; m_1 表示滤液中钒离子总含量, g。

1.3 产物表征

采用 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪(XRD)对制备的 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 和 VOSO_4 物相组成进行分析,所用辐射源为 Cu 靶,扫描速率 $10^\circ/\text{min}$,扫描角度范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。使用 ZEISS Gemini 300 扫描电子显微镜(SEM)对 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 和 VOSO_4 的形貌结构进行表征。使用 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)检测

中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$, 工作范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$; 用差热-热重分析仪检测中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 和参照物间的温度差。工作范围为 Ar 环境下, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $25 \sim 800^\circ\text{C}$ 。使用电感耦合等离子体发射谱仪(ICP-OES)检测 VOSO_4 产物中主要元素及其他杂质元素含量。

2 结果与讨论

2.1 还原条件对钒回收率的影响

当沉淀温度 20°C , pH 为 7.0, 搅拌 10 min 时,不同还原条件下制备 VOSO_4 钒回收率如图 2 所示。从图 2(a) 可以看出,当还原 pH 值在 1.0 ~ 2.5 时,钒回收率 98% 左右; pH 值 3.0 时,钒回收率显著下降,这是由于在强酸性溶液中, VO^+ 为钒化合物主要的存在形式,具有较强的氧化性,可以被还原剂还原为 VO^{2+} 。图 2(b) 显示,随还原时间的延长,钒回收率先增加后减少,当还原时间为 60 min 时,钒回收率最高。从图 2(c) 可以看出,当还原温度为 70°C 时,钒回收率最高。温度过高或反应时间过长会影响氧化还原反应产物的稳定性,导致 VOSO_4 产量降低,从而使钒回收率下降。因此,最佳还原 pH 值为 2.5, 时间为 60 min, 温度为 70°C , 此时钒回收率为 98.51%。

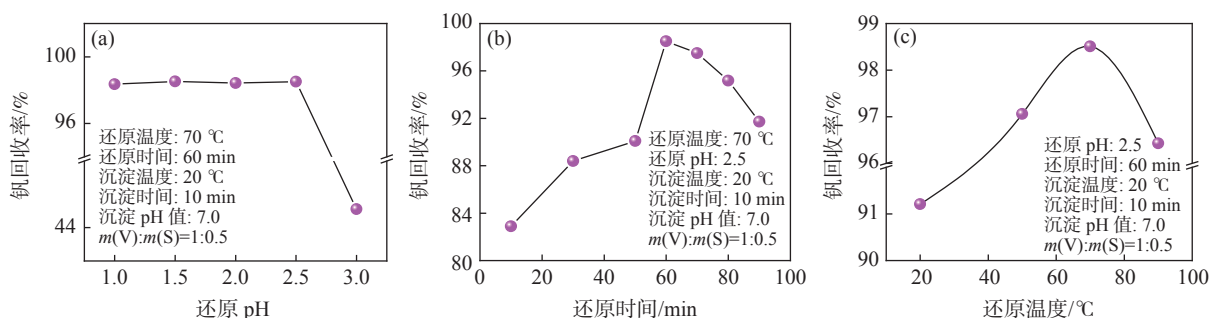


图2 不同还原条件对钒回收率的影响

Fig. 2 Effects of different reduction conditions on vanadium recovery

当沉淀温度 20 °C, 沉淀 pH 为 7.0, 搅拌 10 min 时, 不同 $m(\text{V}):m(\text{S})$ 对钒回收率的影响如图 3 所示。可以看出, 随亚硫酸钠用量的增大, 钒回收率呈现先增加后下降的趋势。当 $m(\text{V}):m(\text{S})$ 为 1:0.5 时, 钒回收率最高, 即 98.51%。这是因为在氧化还原反应中还原剂少量时, 反应中 V 离子浓度过量, 导致反应不彻底; 当还原剂过量时, 出现反应停止或发生其他反应等情况, 反应产物量减少, 导致钒回收率降低。此外, $m(\text{V}):m(\text{S})$ 为 1:0.5 的反应比例同样符合上述式(1) NaVO_3 与 Na_2SO_3 氧化还原反应方程式中的 V 与 S 的理论配比。

2.2 沉淀条件对钒回收率的影响

当还原温度 70 °C, 还原 pH 为 2.5, 时间为 60 min 时, 不同沉淀条件下制得 VOSO_4 钒回收率如图 4 所示。从图 4(a) 中可见, 随 pH 值增加, 钒回收率呈现先增加后减少趋势; 从图 4(b) 和图 4(c) 可以看出, 随反应沉淀时间和沉淀温度的增加, 钒回收

率呈现减少趋势。这是由于反应温度过高或时间过长容易引起 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀的分解, 影响中间产物的稳定性, 导致钒回收率降低。因此, 最佳沉淀 pH 值为 7.0, 时间为 10 min, 温度为 20 °C, 此时钒回收率为 97.98%。

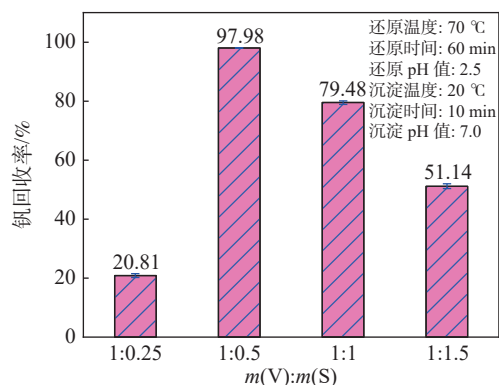


图3 不同亚硫酸钠用量对钒回收率的影响

Fig. 3 Effect of different sodium sulfite dosage on vanadium recovery rate

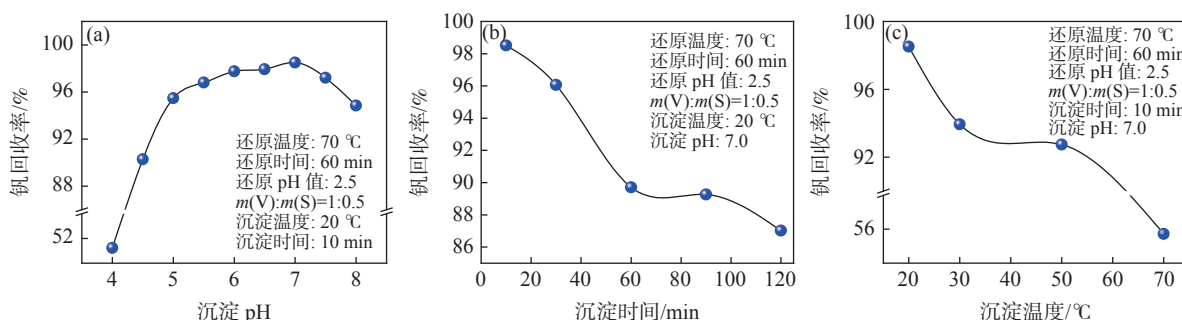


图4 不同沉淀条件对钒回收率的影响

Fig. 4 Effects of different precipitation conditions on vanadium recovery rate

2.3 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 表征

中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 是否能合成直接影响后期 VOSO_4 的制备和产物性能。为了确定中间产物是否为 $\text{VO}(\text{OH})_2$, 对试验产物进行了红外光谱测试, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 产物在 3440 cm^{-1}

处的峰属于 V-OH 和氢键 OH 基团的拉伸振动, 而 998 cm^{-1} 处的强峰属于 VO^{2+} 拉伸振动的典型带。760、562 cm^{-1} 和 420 cm^{-1} 处的峰归因于羟基的扭转模式。试验产物与文献 [22] 中所述 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的 FTIR 一致, 表明中间产物为 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 。

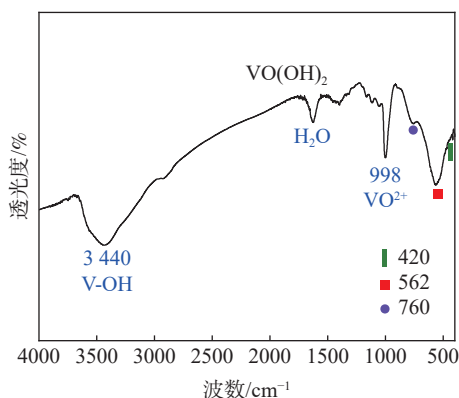
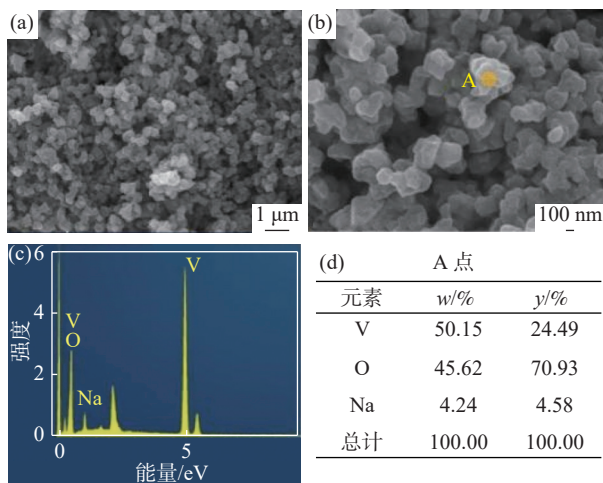


图5 偏钒酸钠为钒源所得 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的 FTIR 表征
Fig. 5 FTIR diagram of $\text{VO}(\text{OH})_2$ obtained from sodium metavanadate as vanadium source

图6对中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的微观形貌进行了 SEM-EDS 表征,可以看出该条件下制备的产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 是由直径 50 nm 到 200 nm 的粒状结构组成,部分 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 还发生团聚。图6(c)~(d)分别为图6(b)中 A 点的 EDS 能谱和对应的质量分数和原子分数,从图6可以看出产物中 O、V 为 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 中的主要组成元素,但由于原料中 Na 离子含量高,所以不可避免有 Na 的存在。



(a)10 000 倍;(b)30 000 倍;(c) EDS; (d) EDS 结果分析
图6 偏钒酸钠为钒源所得 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的 SEM-EDS 表征
Fig. 6 SEM-EDS diagram of $\text{VO}(\text{OH})_2$ obtained from sodium metavanadate as vanadium source

为了除去附在中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 表面的杂质 Na 离子,使用乙醇和去离子水对中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 进行反复洗涤,洗涤前后中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 中 V 离子和 Na 离子含量如表1所示。可以看出,反复洗涤可有效除去中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 表面杂质 Na 离子。

表1 中间产物 V 离子和 Na 离子含量
Table 1 Content of V^{4+} and Na^+ in intermediate products g/L

	V^{4+}	Na^+
洗涤前	30.6	0.69
洗涤后	30.2	0.02

为了验证上述中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的热稳定性及其质量变化,对其进行了热重-差热分析,结果见图7。通过 TG 曲线可以直观地看出:中间产物的 TG 曲线在 50~150 °C 迅速下降,曲线斜率较大,这是由于随着温度升高, $\text{VO}(\text{OH})_2$ 失水所致。从 DTA 曲线可以看出:曲线中峰形向下,为吸热反应;在 50~200 °C 具有明显的吸热峰,峰值温度为 115.76 °C,峰面积为 279.86。上述结果与文献^[22]所述 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 热重-差热分析结果一致,进一步证明中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的热稳定性差,在高温环境下极易氧化。

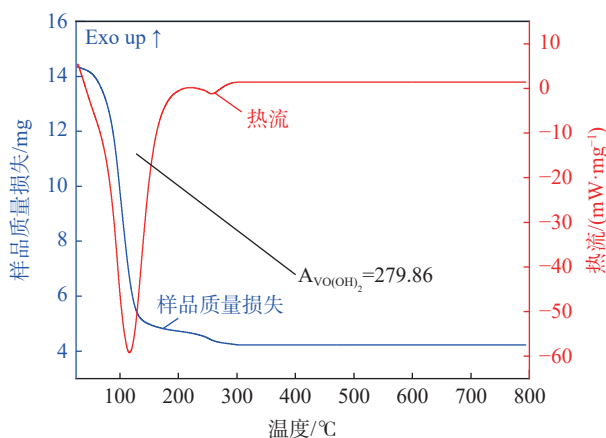


图7 中间产物 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 的 TG-DTA 曲线
Fig. 7 TG-DTA curve of intermediate product $\text{VO}(\text{OH})_2$

2.4 VOSO_4 表征

图8是在 4.5~8.0 不同 pH 值条件下以偏钒酸钠为钒源制得 VOSO_4 的 XRD 谱。由图8可知,不同 pH 值条件下制备出来的 VOSO_4 衍射峰均出现在 11.3°、15.0°、22.7°、28.0°和 30.4°,与 $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 标准卡片特征衍射峰一致。pH 值为 7.0 条件下制备出来的 VOSO_4 衍射峰强度比其他 pH 值条件下的 VOSO_4 衍射峰更强,晶体化程度更高,表明以偏钒酸钠为钒源可成功制备出 VOSO_4 。

图9是 pH 值为 7.0,温度 20 °C 条件下,搅拌 10 min 所得 VOSO_4 的微观形貌。图9(a)~(b)显示 VOSO_4 为块状晶体结构,平均直径为 5 μm。

图 9(c)~(d) 分别为图 9(a) 中 B 点的 EDS 能谱和对应的质量分数和原子分数, EDS 分析表明该 VOSO₄ 晶粒中只含有硫、氧和钒三种元素, 未见明显的 Na 元素, 说明此时 Na 离子浓度低。

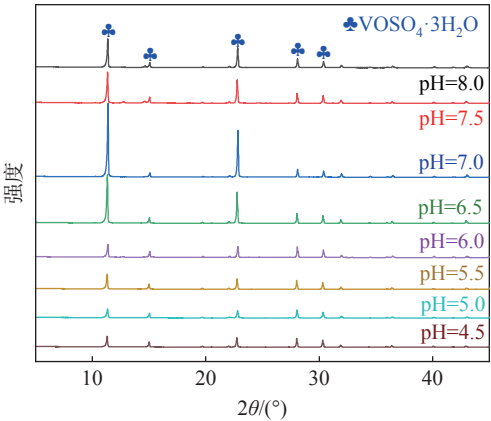
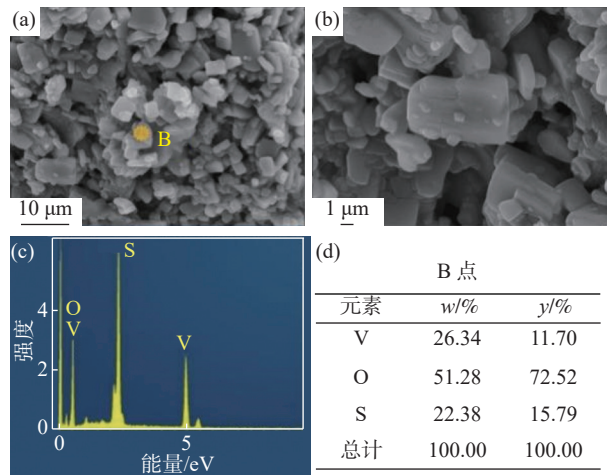


图 8 不同沉淀条件下 VOSO₄ 的 XRD 结果

Fig. 8 XRD spectra of VOSO₄ under different precipitation conditions



(a)2 000 倍; (b)5 000 倍; (c) EDS; (d) EDS 结果分析

图 9 偏钒酸钠为钒源所得 VOSO₄ 的 SEM-EDS 表征

Fig. 9 SEM-EDS diagrams of VOSO₄ obtained from sodium metavanadate as vanadium source

最佳条件下制备的 VOSO₄ 产物中主要离子含量结果如表 2 所示。为了验证 VOSO₄ 产物中的杂

质含量能否达标, 将 VOSO₄ 产物中 V⁴⁺、SO₄²⁻、Na⁺ 等元素含量计数转换成国标中 V₂O₅、SO₄²⁻、Na⁺ 等离子含量计数, 并将其与国标进行比较。由表 2 可知, 当 VOSO₄ 产物中 V⁴⁺ 浓度转换成国标中 V₂O₅ 浓度 (136 500 mg/L) 时, 最终 VOSO₄ 产物中杂质 Na 离子浓度为 166 mg/L, 符合国标 (GB/T 37 204-2018) 二级品要求。

表 2 VOSO₄ 产物主要离子含量

成分	V ₂ O ₅	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
国标二级	≥136 500	≥220 800	≤200
产物	136 500	343 400	166

3 结论

以偏钒酸钠为原料, 亚硫酸钠为还原剂, 采用化学合成法制备 VOSO₄, 并研究了单因素变量对钒回收率及物相形貌的影响。

1) 制备 VOSO₄ 的最佳还原 pH 为 2.5, 还原温度为 70 ℃, 还原时间为 60 min, V:S 质量比为 1:0.5, 沉淀 pH 为 7.0, 沉淀温度为 20 ℃, 沉淀时间为 10 min。此时钒回收率为 98.51%。

2) 当 m(V):m(S) 为 1:0.5 时, 可以获得形貌良好, 直径 50 ~ 200 nm 的球状结构中间产物 VO(OH)₂。通过反复洗涤可有效除去中间产物 VO(OH)₂ 中的杂质 Na 离子, 并可将其进一步转化成电解液用 VOSO₄。

3) VOSO₄ 产物由平均直径为 5 μm 的块状晶体组成, 具有良好的形貌特征, 其主要离子含量及杂质 Na 离子含量符合国标二级品要求。

4) 以偏钒酸钠为钒源制备 VOSO₄ 可缩短 VOSO₄ 制备工艺流程, 也为后续利用钒渣钠化焙烧浸出液原位制备 VOSO₄ 提供了试验基础。

参考文献

[1] Yang Baoxiang. Vanadium based material manufacture[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014. (杨保祥. 钒基材料制造 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.)

[2] Chen Housheng. Vanadium compounds. encyclopedia of chemical engineering vol. 4[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1993. (陈厚生. 钒化合物. 化工百科全书·第 4 卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.)

[3] Zhou Zheng. Preparation of electrolyte for vanadium battery with energy storage[J]. Journal of Chengdu Electronic Mechanical College, 2009, 12(2): 29-32. (周箴. 储能钒电池电解液制备 [J]. 成都电子机械高等专科学校学报, 2009, 6.)

- [4] Cui Yanhua, Meng Fanming. Research on the vanadium ion redox flow battery[J]. Power Technology, 2000, 24(6): 356-358.
- [5] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Characteristics of new all-vanadium redox flow battery[J]. Power Sources, 1988, 22(1): 59-67.
- [6] Liu Dafan, Li Xiaolei, Guo Xifeng, *et al.* Current development status of all vanadium redox flow battery[J]. Inorganic Chemical Industry, 2010, 42(8): 4-6.
- [7] 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.
- [8] Li Linde, Zhang Bo, Huang Kelong, *et al.* Preparation of electrolyte for vanadium ion flow battery by electrolysis: China, CN1598063[P]. 2005-03-23.
(李林德, 张波, 黄可龙, 等. 全钒离子液流电池电解液的电解制备方法: 中国, CN1598063[P]. 2005-03-23.)
- [9] Skyllas Kazacos M, Kazacos G, Poon G, *et al.* Recent advanced with UNSW vanadium-based redox flow batteries[J]. International Journal of Energy Research, 2010, 34(2): 182-189.
- [10] Chang Fang, Meng Fanming, Lu Ruisheng. Development and prospect of the vanadium electrolyte for the vanadium battery[J]. Power Technology, 2006, 10: 860-862.
- [11] Luo Dongmei. Study on vanadium redox flow battery[D]. Shenyang: Northeast University, 2005.
- [12] Yan Jun, Zhao Lifei. Application of energy storage technology to distributed generation[J]. North China Electric Power Technology, 2006, 10: 55-57.
- [13] Zhao Ping, Zhang Huamin, Zhou Hantao, *et al.* Research outline of redox flow cells for energy storage in China[J]. Power Technology, 2005, 10(2): 96-99.
- [14] Yang Lihua. Preparation and mechanism of high purity vanadium sulfate for vanadium battery by solvent extraction[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.
(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.)
- [15] Li Xiaoshan. Study on stable high concentration electrolyte for all vanadium redox flow battery[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
(李小山. 全钒液流电池用稳定的高浓度电解液研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.)
- [16] Liu Cong. Preparation of vanadium battery electrolyte by short process extraction from vanadium precipitation wastewater[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
(刘聪. 从沉钒废水中萃取法短流程制备钒电池电解液的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.)
- [17] Li Dan. Preparation of high purity vanadium oxysulfate from vanadium-containing chloride solution by short process[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering), 2017.
(李丹. 含钒氯化物溶液短流程制备高纯硫酸氧钒研究 [D]. 北京: 中国科学院大学 (过程工程研究所), 2017.)
- [18] 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.
- [19] Kazacos M S, Kazacos M, Samad M S, *et al.* Stabilized electrolyte solution methods of preparation thereof and redox cells and batteries containing stabilized electrolyte solution: AU, EP0729648B1[P]. 2003-04-02.
- [20] Johnson D A, Reid M A. Chemical and electrochemical behavior of the Cr(III)/Cr(II) half-cell in the ion-chemigum redox energy store system[J]. Electro Chem Soc, 1985(132): 1058-1064.
- [21] Guo Qiusong, Liu Zhiqiang, Zhu Wei, *et al.* Preparation of ultra-pure vanadium oxysulfate by D2EHPA/TBP synergistic extraction from iron, chromium and manganese[J]. Materials Research and Application, 2013, 7(2): 77-81.
(郭秋松, 刘志强, 朱薇, 等. D2EHPA/TBP 协同萃取除铁铬锰制备超纯硫酸氧钒 [J]. 材料研究与应用, 2013, 7(2): 77-81.)
- [22] Chen Meng, Zhang Yifu, Liu Yanyan, *et al.* A novel intercalation pseudocapacitive electrode material: VO(OH)₂/CNT composite with cross-linked structure for high performance flexible symmetric supercapacitors[J]. Applied Surface Science, 2019, 492: 746-755.