全钒液流电池废旧电解液的恢复再生利用

彭海泉[1], 徐家彬[2], 游润晨[3], 赵丽娜[1], 胡显龙[2]

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016; 2. 江苏深储新材料有限公司, 江苏 南通 226499; 3. 盐城阿特斯阳光能源科技有限公司, 江苏 盐城 224007)

摘　要: 全钒氧化还原液流电池是一种电化学储能装置, 由于将能量存储于电解液中, 功率和容量相互独立, 在大规模储能领域具有突出优势, 但电池废旧电解液的回收处理是一个难题。电化学测试和电解液成分分析表明: 废旧电解液的活性并未明显下降, 恢复的着眼点应是电解液价态的综合调节。提出四种电解液恢复方法, 最佳比例恢复法、直接电解法、硫酸电解法和不对称电极法分别将电解液容量恢复至初始状态的 75%、92%、93%、92%, 并且电池库伦效率保持在 95% ~ 98%, 表现出良好的充放电性能。该研究有利于促进钒资源的综合利用, 并对全钒液流电池的应用和运行维护具有重要指导意义。

关键词: 钒电池; 电解液; 回收; 再生; 最佳比例恢复法; 直接电解法; 硫酸电解法; 不对称电极法
中图分类号: TF841.3,TM911　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004−7638(2024)03−0009−07
DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.002　　**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID) :**

听语音 聊科研 与作者互动

Recovery and regeneration of waste electrolyte from all-vanadium redox flow battery

Peng Haiquan[1], Xu Jiabin[2], You Runchen[3], Zhao Lina[1], Hu Xianlong[2]

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China; 2. Jiangsu Shenchu New Materials Co., Ltd., Nantong 226499, Jiangsu, China; 3. Yancheng Ates Sunshine Energy Technology Co., Ltd., Yancheng 224007, Jiangsu, China)

Abstract: Vanadium flow battery is an electrochemical energy storage device. As energy is stored in the electrolyte, power and capacity are independent of each other, which has outstanding advantages in the field of large-scale energy storage. However, the recovery and treatment of the used electrolyte of the battery is a challenge. Electrochemical tests and electrolyte composition analysis showed that the activity of the waste electrolyte did not decrease significantly, and the focus of recovery should be the comprehensive adjustment of the electrolyte valence state. This paper proposes four electrolyte recovery methods, the optimal proportion recovery method, direct electrolysis method, sulfuric acid electrolysis method and asymmetric electrode method, which can restore the electrolyte capacity to 75%, 92%, 93%, 92% of the initial state, respectively, and the coulombic efficiency of the battery is maintained at 95%~98%, showing good charge and discharge performance. This study is conducive to promoting the comprehensive utilization of vanadium resources and has important guiding significance for the application and operation maintenance of vanadium flow batteries.

Key words: vanadium flow battery, electrolyte, recovery, regeneration, optimal proportion recovery method, direct electrolysis method, sulfuric acid electrolysis method, asymmetric electrode method

收稿日期: 2024−03−28

作者简介: 彭海泉, 1978 年出生, 男, 辽宁沈阳人, 硕士, 工程师, 主要从事液流电池及其关键材料研究, E-mail: hqpeng@imr.ac.cn。

0 引言

全钒液流电池作为目前最为成熟且应用最广的液流电池技术之一，正负极采用同一元素钒作为活性物质，避免了交叉污染，具有安全性高、生命周期长、性价比高、环境友好等优点[1-3]。全钒液流电池由电解液、隔膜、电极、储液槽、反应电堆等组成，其核心为电解液和反应电堆[4-7]。其中，电解液为不同价态钒离子的硫酸溶液，成本占整个储能系统的50% 左右。电解液依靠不同价态钒离子(V^{2+}/V^{3+}和V^{4+}/V^{5+})的氧化还原反应来存储与释放电能。作为电池关键材料之一，将废旧电解液回收并重新利用，将有利于减少钒资源的浪费，同时有利于保护生态环境。

目前，钒电解液回收利用还处于初步阶段，随着钒电池技术的发展，人们开始关注电解液回收利用的问题[8-9]。Wang K[10] 和 Zhang Y[11] 等人分别通过电解液回流法和电解质混合的方法，提高电池放电容量并延长电池循环寿命。杨明平[12] 等人利用氯酸钠做氧化剂，通过浓缩、沉钒和干燥等工艺制备偏钒酸铵。丁虎标[13] 和秦野[14] 等人将失效的钒电极液中低价的钒离子通过化学或电化学方法氧化为五价钒离子，然后通过沉钒和高温煅烧制备五氧化二钒。彭荣华[15] 通过氯酸钠氧化法利用失效电极液中的钒制备五氧化二钒，在最佳工艺条件下钒的回收率可达 98.9% 以上。以上的研究通常是利用失效的钒电解液制备钒的氧化物和钒酸盐。王远望等人[16] 根据失效电解液中总钒浓度、平均价态和硫酸根浓度，通过电解方法制备硫酸氧钒溶液，并进一步通过蒸发或结晶得到硫酸氧钒。

上述钒电解液回收技术通常需要向电解液中加入氧化剂或是需要蒸发、高温煅烧等条件，电解液回收利用成本较高，回收后的钒氧化物或钒酸盐不适合直接用作钒电池电解液。基于此，笔者通过简单的电化学方法(最佳比例恢复法、直接电解法、硫酸电解法、不对称电极法)，不需要额外向电解液中添加药剂，将废旧电解液经过简单的电化学处理，建立废旧钒电解液再生方法，回收后的电解液可直接用于钒电池电解液中，电池性能得到了很好的恢复，对降低钒电池电解液成本，减少资源浪费和环境保护有很大的帮助。

1 试验部分

1.1 紫外-可见光分光光度测试

1.1.1 电解液制备

本研究采用的新电解液采购自四川省川威钒钛冶金科技开发有限公司，组分为 1.7 M $V^{3.5+}$和 3 M H_2SO_4，旧电解液为上述新电解液经实验室电池运行至实际容量低于额定容量 50% 时的电解液。实验室电池为自组装电池，有效面积 28 cm^2，电池包括电池框架、双极板、4.2 mm 石墨毡、电极框架、Nafion 212 离子交换膜等。将新电解液采用表 1 程序进行充电，正负极电解液体积比为 3∶1，充电后正极为 V^{4+}电解液，取出备用，用于 V^{4+}标准溶液的配制；重复上述步骤，正负极电解液体积比为 1∶3，负极获得 V^{3+}电解液，用于 V^{3+}标准溶液的配制。

表 1 充电程序

Table 1 Charging program

步骤	工步名称	电流密度/(mA·cm^{-2})	截止电压/V
步骤1	搁置		
步骤2	恒流充电	200	1.7
	恒流充电	100	1.7
	恒流充电	50	1.7
	恒流充电	25	1.7
	恒流充电	7.15	1.7
	恒流充电	3.57	1.7
步骤3	停止		

1.1.2 标准溶液的配制

利用表 1 充电程序充电得到的 V^{3+}、V^{4+}电解液配制标准溶液，用去离子水分别对 V^{3+}、V^{4+}电解液进行稀释，得到不同浓度的 V^{3+}、V^{4+}离子溶液。具体配制步骤如下：

1)V^{3+}标准溶液的配制

移取 5 mL V^{3+}电解液溶液，用去离子水稀释至 50 mL(0.17 M)；再依次从 0.17 M V^{3+}电解液溶液中移取 3、6、9、12、15 mL 溶液，分别用去离子水稀释至 50 mL，最终得到 0.010 2、0.020 4、0.030 6、0.040 8、0.051 0 M 五种不同浓度的 V^{3+}离子溶液。

2)V^{4+}标准溶液的配制

移取 10 mL V^{4+}电解液溶液，用去离子水稀释至 100 mL(0.17 M)；再依次从 0.17 M V^{4+}电解液溶液中移取 5、10、15、20、25 mL 溶液，分别用去离子水稀释至 50 mL，最终得到 0.017、0.034、0.051、0.068、0.085 M 五种不同浓度的 V^{4+}离子溶液。

1.1.3　标准曲线的测定

测试仪器为日本岛津公司 UV-2 450 型紫外可见分光光度计, 分别在 400 nm 和 765 nm 处测定 V^{3+}、V^{4+}吸光度, 获得 V^{3+}和 V^{3+}离子溶液的标准曲线, 然后再利用获得的标准曲线, 对新、旧电解液中所含的 V^{3+}、V^{4+}离子进行定量分析。

1.2　循环伏安测试

测试仪器为武汉科思特仪器股份有限公司 CS310 M 型的电化学工作站。测试时使用含有盐桥的三电极体系, 工作电极为 0.25 cm×0.25 cm 的 4.2 mm 石墨毡, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片电极。分别以 10、20、30、40、50 mV/s 的不同扫速对上述配制的两种待测溶液进行循环伏安测试, 测试电压范围为 0 ~ 1.5 V, 根据测得的数据绘制循环伏安曲线。

1.3　充放电试验

1.3.1　充放电测试

分别对新、旧电解液在不同电流密度(50、100、150、200、250、300 mA/cm^2)下进行充放电测试, 绘制充放电容量-电压曲线, 比较电解液性能, 电池为自组装电池, 同 1.1.1, 测试电解液体积 100 mL。

1.3.2　电解液恢复

随着钒电池的持续运行, 电解液会出现容量失衡, 以及整体价态正移的现象, 即正负极电解液重新混合后价态大于+3.5 的现象。电解液的容量恢复, 实质上是电解液的价态调节。因此, 以整体降低废旧电解液价态为目的, 基于法拉第定律和能斯特方程等经典电化学理论, 提出四种废旧电解液回收再生方法, 并对其进行综合分析比较, 具体方法如下:

1)最佳比例恢复法。采用自组装电池, 将旧电解液按表 1 进行充电, 正负极电解液体积比为 1∶1, 可以发现, 当程序停止时, 正极变成亮黄色的 V^{5+}电解液, 负极则反应不完全, 此时, 将正极中 V^{5+}电解液取出, 再次在正极中倒入旧电解液, 继续按表 1 充电, 当充电程序停止, 此时负极变成紫色的 V^{2+}电解液, 将正极中电解液取出, 将之前已取出的 V^{5+}电解液倒入, 采用 1.3.1 的方法进行充放电测试, 考察该恢复方法是否有效。

2)直接电解法。将实验室已有的新、旧电解液分别用移液管移取 1 mL, 用去离子水稀释至 50 mL, 在 V^{3+}和 V^{4+}离子标准曲线下, 测得新、旧电解液中 V^{3+}和 V^{4+}离子的含量, 然后采用表 1 充电程序将旧电解液中 V^{3+}和 V^{4+}离子的含量恢复成新电解液中 V^{3+}和 V^{4+}离子的含量。

计算得出新、旧电解液中 V^{4+}离子的浓度差, 根据法拉第定律。计算得出, 本试验的每 100 mL 旧电解液需要充入 1 190 mAh 电量, 才能将浓度偏高的价态恢复至+3.5 价。因此, 用自组装电池, 正负极各加入 100 mL 电解液, 采用 2 238 mA 的电流, 充电 30 min, 将负极电解液价态恢复至+3.5 价, 充电程序结束后, 将正极电解液取出, 将负极电解液取出 50 mL 倒入正极, 采用 1.3.1 的方法进行充放电测试, 考察该恢复方法是否有效。

3)硫酸电解法。使用自组装电池, 采用与“直接电解法”相同的充电程序, 负极放入 100 mL 旧电解液, 正极放入 100 mL 3 M H_2SO_4, 由于正极在反应过程中会产生大量气体, 所以在充电过程中要将正极的电解液袋子敞口, 防止在充电过程中正极电解液袋子因为胀气而爆裂, 此方法与直接电解法形成对比, 直接电解法由于正极倒入的是旧电解液, 因而充电过程中负极浓度偏高的 V^{4+}离子没有完全反应成 V^{3+}离子, 硫酸电解法中正极倒入的是 3 M H_2SO_4, 因而充电过程中负极浓度偏高的 V^{4+}离子会完全反应成 V^{3+}离子。充电程序结束后, 将正极的溶液取出, 制作新的集流板, 将正极被腐蚀的集流板及石墨毡进行替换, 重新组装电池。将负极电解液 50 mL 倒入正极中, 采用 1.3.1 的方法进行充放电测试, 考察该恢复方法是否有效。

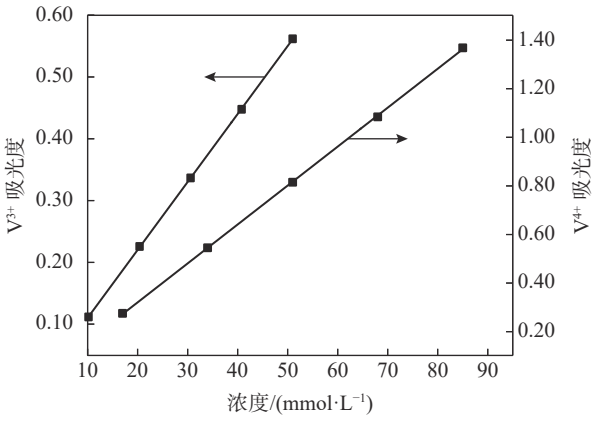
4)不对称电极法。试验采用一个大电极, 一个小电极, 沿烧杯的内壁围一圈石墨毡作为负极, 将一根细长的集流板固定在烧杯中央作为正极, 将该烧杯倒入旧电解液, 另一烧杯倒入新电解液, 两烧杯使用盐桥相连。以 5 A 的电流对旧电解液进行充电电解, 直至新旧电解液电势差小于 0.01 V, 充电截止。采用 1.3.1 的方法对恢复的电解液进行充放电测试, 考察该恢复方法是否有效。

2　结果与讨论

2.1　新、旧电解液性能比较

2.1.1　紫外-可见光分光光度分析

通过紫外-可见光分光光度测试, 对新、旧电解液中所含的 V^{3+}、V^{4+}离子进行定量分析。测得 V^{3+}、V^{4+}离子的标准曲线如图 1 所示。观察发现, 其线性相关系数 R 都为 0.999 9, 接近于 1, 表明标准曲线与样品数据的相关性非常好。因此, 对新、旧电解液中所含的 V^{3+}、V^{4+}离子进行定量分析的数据会非常可靠, 有利于恢复试验的进行。



(a) V^{3+}离子; (b) V^{4+}离子

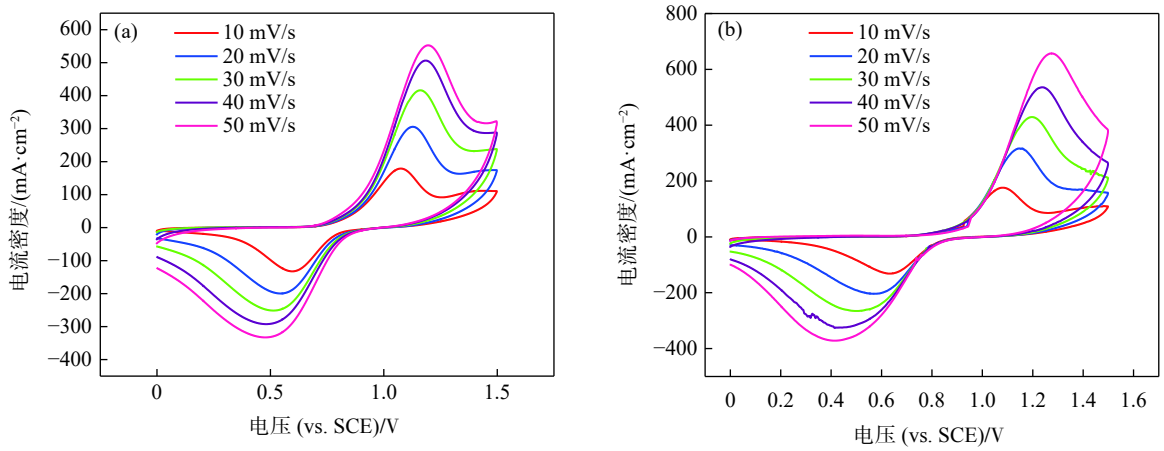
图 1 标准曲线

Fig. 1 Standard curves of V^{3+}/V^{4+} concentration versus absorbance

利用 V^{3+}和 V^{4+}离子标准曲线, 测得新电解液中含有 15.52 mmol/L V^{3+}离子、17.97 mmol/L V^{4+}离子, 旧电解液中含有 9.22 mmol/L V^{3+}离子、26.85 mmol/L V^{4+}离子。可以看出, 旧电解液中的 V^{4+}离子浓度高于新电解液。根据电荷守恒定律, 旧电解液的容量低于新电解液, 因此, 要想把旧电解液恢复成新电解液, 重点在于对其进行容量恢复。

2.1.2 循环伏安测试分析

图 2 为新、旧电解液在不同扫速下的循环伏安曲线, 对比可知, 新、旧电解液在不同扫速下的循环伏安曲线都有氧化峰和还原峰, 上面为氧化峰, 下面为还原峰, 随着扫速的增加, 峰电流都在增加, 而峰电流越大, 越容易发生氧化还原反应, 且两个循环伏安曲线都具有良好的对称性, 这说明新、旧电解液的活性是相近的。



(a) 新电解液; (b) 旧电解液

图 2 新、旧电解液在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry curves of new and old electrolytes at different sweep speeds

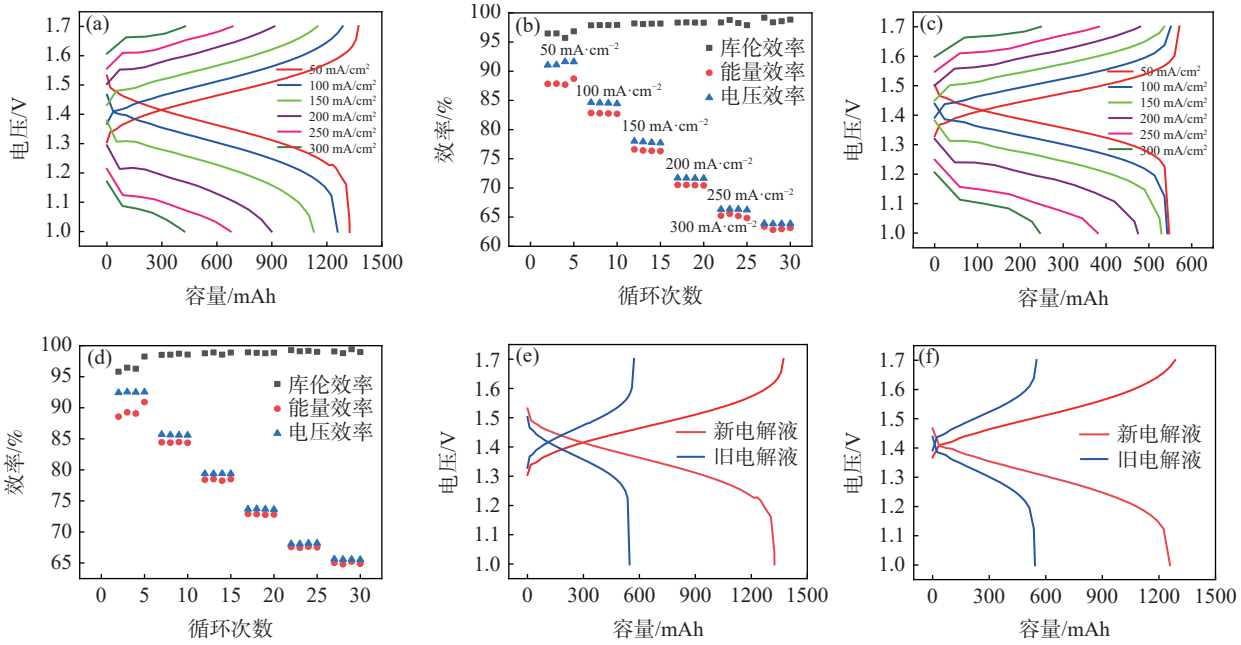
2.1.3 充放电测试分析

图 3 为新、旧电解液的电池测试结果。由图 3 可知, 随着电流密度的不断增大, 新电解液的充电起始电压由 1.30 V 增大到 1.67 V, 放电起始电压由 1.53 V 降低到 1.08 V。而旧电解液的充电起始电压由 1.33 V 增大到 1.65 V, 放电起始电压由 1.50 V 降低到 1.12 V。随着电流密度的不断增大, 充放电时间变少, 新、旧电解液的库伦效率(CE)总体上呈上升趋势, 都由一开始的 95% 左右上升到 99% 左右, 同时, 随着电流密度的不断增大, 电池极化效应增大, 能量效率(EE)和电压效率(VE)总体上呈下降趋势, 能量效率均由一开始的 88% 左右降到 60% 左右, 电压效率则都由一开始的 92% 左右降到 60% 左右。旧电解液的容量远远少于新电解液, 因此, 要想再生废旧电解液, 重点在于基于价态调节的容量恢复。

2.2 电解液恢复与再生

2.2.1 最佳比例恢复法

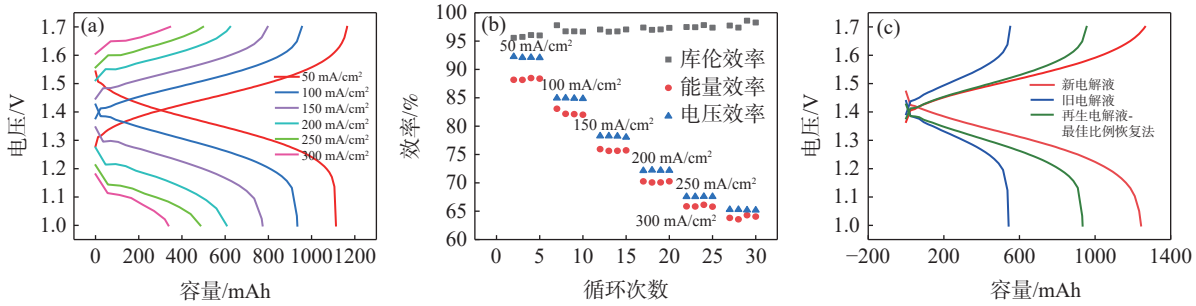
当电解液中 V^{3+}: V^{4+}=1∶1 时, 其性能会处于一个最佳状态。通过表 1 充电程序, 将废旧电解液中 V^{3+}和 V^{4+}离子恢复成 1∶1 的最优状态, 通过对最佳比例恢复法得到的电解液进行充放电测试, 并与新电解液的效率和容量进行对比, 结果见图 4。由图 4 可知, 随着电流密度的不断增大, 最佳比例恢复法得到的电解液的充电起始电压由 1.28 V 增大到 1.67 V, 放电起始电压由 1.54 V 降低到 1.08 V。该方法得到的电解液的库伦效率(CE)为 98% 左右, 随着电流密度的增大, 能量效率和电压效率都在不断下降。通过将 100 mA/cm^2 下的新、旧、恢复方法一电解液的容量进行对比, 发现新电解液的充放电容量在 1 200 mAh 左右, 旧电解液的充放电容量在 500 mAh 左右, 该方法得到的电解液的充放电容量在 900 mAh 左右, 最佳比例恢复法废旧电解液容量恢复至原容量 75%。



(a) 新电解液在不同电流密度下的容量-电压关系; (b) 新电解液的效率图; (c) 旧电解液在不同电流密度下的容量-电压关系; (d) 旧电解液的效率图; (e) 50 mA/cm² 下容量对比; (f) 100 mA/cm² 下容量对比

图 3　新、旧电解液的电池测试结果

Fig. 3　Battery test results of new and old electrolytes



(a) 不同电流密度下的容量-电压关系; (b) 效率图; (c) 100 mA/cm² 下新、旧、恢复电解液的容量对比

图 4　最佳比例恢复法得到的电解液的电池测试结果

Fig. 4　The battery test results of the electrolyte obtained by the optimal proportional recovery method

2.2.2　直接电解法

对直接电解法得到的电解液进行充放电测试, 并与新电解液的效率和容量进行对比, 结果见图 5。

由图 5 可知, 随着电流密度的不断增大, 直接电解法得到的电解液的充电起始电压由 1.29 V 增大到 1.64 V, 放电起始电压由 1.52 V 降低到 1.16 V。该方法得到的电解液的库伦效率(CE)为 96 % 左右, 随着电流密度的增大, 能量效率和电压效率都在不断下降。将 100 mA/cm² 下的新、旧、直接电解法电解液的容量进行对比, 表明直接电解法废旧电解液容量恢复至原容量 93%。

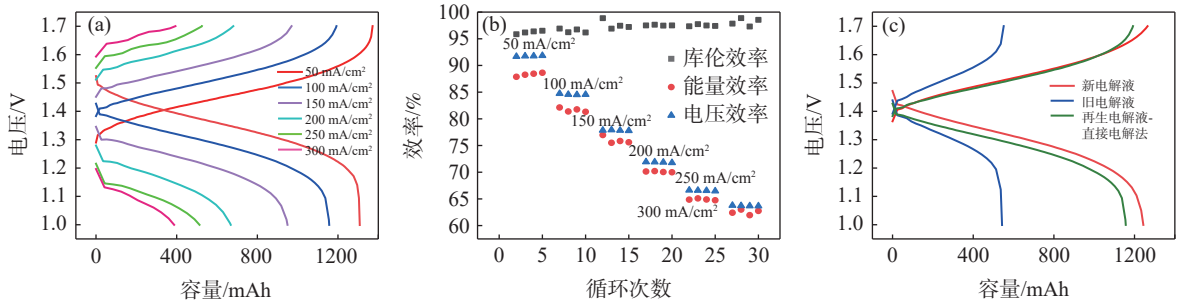
2.2.3　硫酸电解法

将直接电解法中正极的旧电解液用 3 M H_2SO_4 替换, 然后对硫酸电解法得到的电解液进行充放电测试, 结果见图 6。

由图 6 可知, 随着电流密度的不断增大, 硫酸电解法得到的电解液的充电起始电压由 1.33 V 增大到 1.69 V, 放电起始电压由 1.52 V 降低到 1.10 V。该方法得到的电解液的库伦效率(CE)为 95 % 左右, 随着电流密度的增大, 能量效率和电压效率都在不断下降, 都由一开始的 90% 左右下降至 60% 左右。将 100 mA/cm² 下的新、旧、硫酸电解法电解液的容量进行对比, 表明硫酸电解法废旧电解液容量恢复至原容量 92%。

2.2.4　不对称电极法

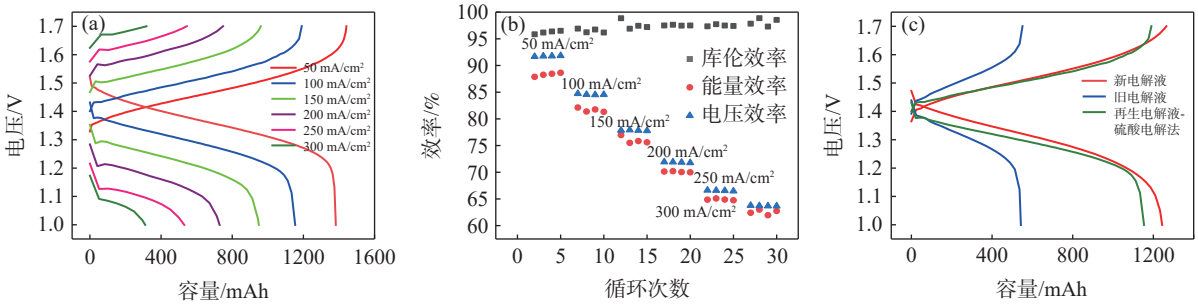
由于本恢复方法未在电池中进行, 电解效率较低, 本试验将 100 mL 废旧电解液的电极电位恢复至与新电解液电极电位相差 0.01 V 之内, 耗时约 5 h, 然后对不对称电极法得到的电解液进行充放电测试, 结果见图 7。



(a) 不同电流密度下的容量-电压关系; (b) 效率图; (c) 100 mA/cm² 下新、旧、恢复电解液的容量对比

图 5 直接电解法得到的电解液的电池测试结果

Fig. 5 The battery test results of the electrolyte obtained by direct electrolysis method

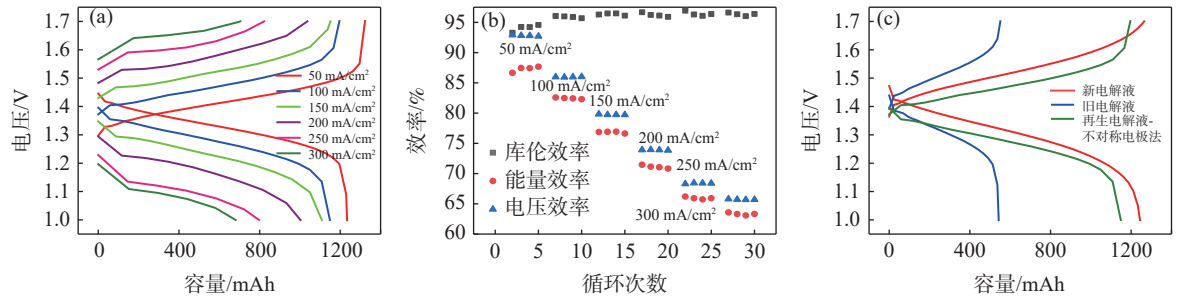


(a) 不同电流密度下的容量-电压关系; (b) 效率图; (c) 100 mA/cm² 下新、旧、恢复电解液的容量对比

图 6 硫酸电解法得到的电解液的电池测试结果

Fig. 6 The battery test results of the electrolyte obtained by sulfuric acid electrolysis method

由图 7 可知, 随着电流密度不断增大, 不对称电极法得到的电解液的充电起始电压由 1.28 V 增大到 1.62 V, 放电起始电压由 1.45 V 降低到 1.13 V。该方法得到的电解液的库伦效率(CE)为 98 % 左右, 随着电流密度的增大, 能量效率和电压效率都在不断下降。将 100 mA/cm² 下的新、旧、不对称电极法电解液的容量进行对比, 表明硫酸电解法废旧电解液容量恢复至原容量 92%。



(a) 不同电流密度下的容量-电压关系; (b) 效率图; (c) 100 mA/cm² 下新、旧、恢复电解液的容量对比

图 7 不对称电极法得到的电解液的测试结果

Fig. 7 The test results of the electrolyte obtained by asymmetric electrode method

2.2.5 不同恢复方法的比较

以上四种方法都可实现将废旧钒电解液恢复再生的效果, 四种方法各有优缺点, 总结如下, 详见表 2。

表 2 四种恢复方法各自优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of four recovery methods

恢复方法	优点	缺点
最佳比例恢复法	方法简便, 无需分析旧电解液原始价态构成	容量恢复率较低
直接电解法	恢复效果好	恢复负极电解液的同时, 正极电解液价态升高, 无法将全部电解液进行恢复
硫酸电解法	恢复效果好, 且由于正极采用电解液, 可将全部电解液进行恢复	恢复过程正极大量析氧, 容易腐蚀集流体
不对称电极法	恢复效果好, 可将全部电解液进行恢复, 不腐蚀集流体和其他电池材料	效率不高; 恢复时间长

3　结论

全钒液流电池经过长时间使用后, 电池容量衰减, 面临废旧电解液更换的问题。本工作首先对新旧电解液进行综合比较: 经循环伏安测试分析, 旧电解液的活性并未明显降低, 因此具有回收再利用的性能基础; 经紫外可见分光光度计对不同价态钒离子的浓度分析, 旧电解液的恢复主要是电解液整体价态的调节。然后基于以上分析, 提出四种电解液再生方法, 分别为最佳比例恢复法、直接电解法、硫酸电解法和不对称电极法, 四种方法分别将电解液容量恢复至初始状态的 75%、92%、93%、92%, 并且电池库伦效率保持在 95% ~ 98%, 表现出良好的充放电性能。

以上四种方法均可将电解液实现不同程度的恢复, 但仍存在不足之处, 如最佳比例恢复法的容量恢复率较低, 直接电解法无法将全部电解液进行恢复, 硫酸电解法腐蚀集流体, 不对称电极法恢复时间长。为解决上述问题, 下一步工作方向拟将四种方法结合, 推动非单一方法的钒电解液恢复技术, 以改善现有方法的缺陷。

使用后的电解液, 钒元素并未消失, 若将电解液功能恢复, 可实现钒资源的回收利用, 并且大幅降低钒液流电池的使用成本, 具有良好的资源和成本价值。本工作提出的方法恢复效果好、操作性强、不涉及复杂仪器设备, 因此具有良好的产业推广前景。

参考文献

[1] Lv Y, Han C, Zhu Y, *et al*. Recent advances in metals and metal oxides as catalysts for vanadium redox flow battery: Properties, structures, and perspectives[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 75: 96−109.

[2] Sanchez-Diez E, Ventosa E, Guarnieri M, *et al*. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage[J]. Journal of Power Sources, 2021, 481: 228804.

[3] Lourenssen K, Williams J, Ahmadpour F, *et al*. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 25: 100844.

[4] Liu T, Li X, Zhang H, *et al*. Progress on the electrode materials towards vanadium flow batteries (VFBs) with improved power density[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27: 1292−1303.

[5] Yuan Zhizhang, Liu Zonghao, Li Xianfeng. Research progress of flow battery energy storage technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11: 2944−2958.
(袁治章, 刘宗浩, 李先锋. 液流电池储能技术研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2022, 11: 2944−2958.)

[6] Wandschneider F, Röhm S, Fischer P, *et al*. A multi-stack simulation of shunt currents in vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 261: 64−74.

[7] Puleston T, Clemente A, Costa-Castello R, *et al*. Modelling and estimation of vanadium redox flow batteries: a review[J]. Batteries-Basel, 2023, 8: 121.

[8] Cui Xumei, Ding Hubiao. Research progress of electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2018, 37(5): 15−19.
(崔旭梅, 丁虎标. 钒液流电池电解液研究综述 [J]. 西华大学学报 (自然科学版), 2018, 37(5): 15−19.)

[9] Xu Zhengzhen , Liang Jinglong, Li Hui, *et al*. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020, 3: 8−13.
(徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状及展望 [J]. 矿产综合利用, 2020, 3: 8−13.)

[10] Wang K, Liu L, Xi J, *et al*. Reduction of capacity decay in vanadium flow batteries by an electrolyte-reflow method[J]. Journal of Power Sources, 2017, 338: 17−25.

[11] Zhang Y, Liu L, Xi J, *et al*. The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries[J]. Applied Energy, 2017, 204: 373−381.

[12] Yang Mingping, Wang Yuanwang. 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.
(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.)

[13] Ding Hubiao, Cui Xumei, Chen Xiao'e. Preparation of vanadium pentoxide from vanadium battery failure electrolyte[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017, 41(2): 272−273.
(丁虎标, 崔旭梅, 陈孝娥. 钒电池失效电解液制备五氧化二钒 [J]. 电源技术, 2017, 41(2): 272−273.)

[14] Qin Ye, Zhang Bo, Wang Lijuan, *et al*. Method for preparing vanadium pentoxide from waste vanadium battery electrolyte: China, CN102983379A[P]. 2013-03-20.
(秦野, 张博, 王丽娟, 等. 利用失效的钒电池用电解液制取五氧化二钒的方法: 中国, CN102983379A[P]. 2013-03-20.)

[15] Peng Ronghua. Technological study on vanadium recovery from waste electrolyte solutions of vanadium redox-flow battery to prepare vanadium pentoxide[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(10): 64−68.
(彭荣华. 从钒电池废电解液中回收钒制备五氧化二钒的工艺研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(10): 64−68.)

[16] Wang Yuanwang, Guan Qing. Method for preparing vanadium oxysulfate from waste vanadium battery electrolyte: China, CN105406098A[P]. 2018-01-05.
(王远望, 官清. 利用失效钒电池电解液制备硫酸氧钒的方法: 中国, CN105406098A[P]. 2018-01-05.)

编辑　杨冬梅