



复合型添加剂对全钒液流电池电解液影响的研究

王熙俊¹, 李 朔², 马晓涵³, 董 靖¹, 吴华成¹, 范永哲³, 李世杰⁴, 杜 安³, 王志华⁵
(¹国网冀北电力有限公司电力科学研究院(华北电力科学研究院有限责任公司), 北京 100045;
²国网冀北张家口风光储输新能源有限公司, 河北 张家口 075000; ³河北工业大学材料科学与
工程学院, 天津 300401; ⁴河北工业大学大学生创新创业中心, 天津 300401; ⁵智能配用电装
备与系统全国重点实验室(河北工业大学), 天津 300401)

摘要: 随着清洁能源在发电结构中所占比例持续提升, 电网侧与发电侧亟需匹配一个合适的储能方式进行电能的储存与调配, 以保障系统的稳定运行。全钒液流电池(VRFB)以其长时、安全等本征特性成为了研究的热点。其中电解液在VRFB中占比巨大, 其稳定性直接决定着电池性能的好坏。本研究采用复合添加剂策略, 旨在改善电解液在高温条件下的稳定性。通过正交试验设计, 系统考察了 MgCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、MSA三种添加剂的复合比对电解液性能的影响。以容量保持率为标准进行评判, 复合添加剂的最优成分及含量为 MgCl_2 0.1 mol/L+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.2 mol/L+MSA 1.0 mol/L。电池测试结果表明, 在120 mA/cm²电流密度下, 含复合添加剂的电解液经25次循环后, 能量效率由75%提升至79%, 放电容量由0.69 Ah提升至0.76 Ah, 容量保持率由83%提升至90%, 分别提升5.33%、10.14%与8.43%; 在230次长循环中, 其能量效率仍稳定在约82%, 较对照组相对提升约9.33%, 放电容量与容量保持率均显著优于未添加体系。同时, 50℃高温静置一周后, 电解液沉淀体积由11.31 cm³降至7.72 cm³, 降幅达34.39%; 离子色谱(IC)结果证实, 添加剂可在电解液中长期稳定存在, 未发生显著跨膜迁移行为。综上, 该复合添加剂可同时提升电解液的热稳定性与电池充放电性能, 为全钒液流电池的高效稳定运行提供了可行的技术方案。

关键词: 全钒液流电池; 电解液; 热稳定性; 复合添加剂

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0277

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 08-3018-15

Study on the effects of composite additives on the electrolyte of all-vanadium redox flow batteries

WANG Xijun¹, LI Shuo², MA Xiaohan³, DONG Jing¹, WU Huacheng¹, FAN Yongzhe³, LI Shijie⁴,
DU An³, WANG Zhihua⁵

(¹State Grid Jibei Electric Power Research Institute, North China Electric Power Research Institute Co. Ltd.,
Beijing 100045, China; ²State Grid Jibei Zhangjiakou Wind and Solar Energy Storage and Transportation New
Energy Co. Ltd., Zhangjiakou 075000, Hebei, China; ³School of Materials Science and Engineering, Hebei
University of Technology, Tianjin 300401, China; ⁴Innovation & Entrepreneurial Center of HEBUT, Tianjin
300401, China; ⁵State Key Laboratory of Intelligent Power Distribution Equipment and System, Hebei
University of Technology, Tianjin 300401, China)

收稿日期: 2026-03-31; 修改稿日期: 2026-05-19。

基金项目: 国网冀北电力有限公司科技项目(52018K25000Q)。

第一作者: 王熙俊(1989—), 男, 高级工程师, 研究方向为电化学储能与电网腐蚀防护, E-mail: wangxijun80@163.com; 通信作者: 范永哲, 教授, 研究方向为金属腐蚀防护与电化学储能, E-mail: fyz@hebut.edu.cn。

引用本文: 王熙俊, 李朔, 马晓涵, 等. 复合型添加剂对全钒液流电池电解液影响的研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(8): 3018-3032.

Citation: WANG Xijun, LI Shuo, MA Xiaohan, et al. Study on the effects of composite additives on the electrolyte of all-vanadium redox flow batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(8): 3018-3032.

Abstract: As the share of clean energy in the electricity generation mix continues to rise, grid-side and generation-side stakeholders must urgently deploy energy storage technologies to suitably manage power demand and ensure stable system operation. In this context, vanadium redox flow batteries (VRFBs), with advantages such as long-duration energy storage capability and intrinsic safety, have attracted significant research interest. The electrolyte is a major cost component of VRFBs, and its stability directly governs the battery electrochemical performance. This study adopts a composite additive strategy to improve electrolyte thermal stability and suppress vanadium precipitation under elevated temperatures. The effects of the composite ratios of MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and methanesulfonic acid (MSA) on electrolyte performance were systematically investigated using an orthogonal experimental design. Based on capacity retention rate, the optimal additive formulation was determined to be 0.1 mol/L MgCl_2 + 0.2 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1.0 mol/L MSA. Battery testing showed that, at 120 mA/cm² current density, the electrolyte with the composite additive increased energy efficiency from 75% to 79%, discharge capacity from 0.69 Ah to 0.76 Ah, and capacity retention from 83% to 90% after 25 cycles, respectively corresponding to relative improvements of 5.33%, 10.14%, and 8.43%. During 230 long-term cycles, the energy efficiency remained stable at 82%, representing a relative improvement of about 9.33% over the control group, while both discharge capacity and capacity retention were significantly higher than those of the additive-free system. After static storage at 50°C for one week, the electrolyte precipitate volume decreased from 11.31 cm³ to 7.72 cm³ (a 34.39% reduction). Ion chromatography confirmed that the additive remained stable in the electrolyte over an extended period without significant cross-membrane migration. In summary, this composite additive improves both the electrolyte thermal stability and the battery charge-discharge performance, providing a feasible technical solution for the efficient and stable operation of all-vanadium redox flow batteries.

Keywords: all-vanadium redox flow battery; electrolyte; thermal stability; composite additives

随着“双碳”政策的出台,清洁能源迅速发展,但清洁能源发电具有的“时间+空间”错配问题亟需电网侧和发电侧匹配合适的储能方式来平滑电力波动^[1-2]。全钒液流电池(VRFB)以其安全性高、使用寿命长、扩展性好、功率能量可独立设计、适合大规模储能等优点受到广泛关注^[3]。其中电解液占总成本的45%左右,电解液高温稳定性差、电化学活性低、能量密度低等问题严重制约了其进一步发展,突破现存的技术瓶颈是全钒液流电池进一步广泛应用的必然选择^[4-5]。

在温度较高时, V^{5+} 钒离子易发生沉淀与结晶现象,尤其在高浓度或电池长期处于高荷电状态时,这一问题更为突出^[6],有研究表明, V^{5+} 电解液的热沉淀是由于 $[\text{VO}_2(\text{HO})_3]^+$ (V^{5+} 离子的水合结构) 去质子化生成 $\text{VO}(\text{OH})_3$ 中间体后脱水缩合形成

$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,且密度泛函理论(DFT)研究表明该沉淀过程是一个吸热反应,反应速率随温度升高而加快^[7-8]。针对电解液高温环境下不稳定的问题,许多研究者对此进行了研究。

部分学者提出采用混酸作为支持电解质来提高电解液的稳定性, Li 等人^[9]采用盐酸作为支持电解质,研究发现盐酸作为支持电解质时,电解液中钒离子浓度可达 2.3 mol/L,并可以在 0~50°C 的温度范围内稳定运行。Peng 等人^[10]采用甲基磺酸(MSA)和硫酸的混酸作为支持电解质,结果证实 MSA 可以与钒离子缔合成简单小分子化合物,减少多分子链状化合物存在形式,降低沉淀形成速率,且减小溶液黏度,促进传质过程,MSA 含量为 50% 时电解液具有最佳电化学活性。其电池平均能量效率可达 85.2%,且该体系可在 120 mA/cm² 电

流密度下稳定运行，保持放电容量始终高于单一硫酸体系。Kim 等人^[11]的研究同样证实了当 MSA 以添加剂的形式存在于电解液中时，电解液的热稳定性、电化学性能以及电池性能均有提升。

添加剂也是改善电解液物理化学性质的有效方式，Li 等人^[12]系统研究了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为添加剂改善全钒液流电池正极电解质的热稳定性。结果表明， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的加入大大提高了 V^{5+} 在正电解质中的热稳定性。同时，对于由 2 mol/L 钒离子组成的正电解质，在 0.5~0.7 mol/L 浓度范围内添加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 可以使电解质在 50℃ 下保持超过 168 h 的稳定。Tian 等人^[6]发现 H_3PO_4 与 $\text{VO}(\text{OH})_3$ 相互作用，形成含有 V—O—P 键的中性化合物，比 $\text{VO}(\text{OH})_3$ 更稳定，从而抑制 V_2O_5 的沉淀。Zhang 等人^[13]以及 Li 等人^[14]提出以 NaCl 、 FeCl_3 、 MgCl_2 等作为电解液添加剂，研究 Cl^- 对钒电池电化学性能的影响。电化学测试表明， Cl^- 添加剂提高了 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原电对的反应活性，在 200 mA/cm² 下，最佳 Cl^- 浓度为 0.04 mol/L 时，电池的能量效率高达 82.5%。此外，循环试验表明，添加 Cl^- 的电池具有更好的倍率性能和更低的容量衰减率，有效提高了钒离子的利用率。Murugesan 等人^[15]研究了竞争性阳离子（如 NH_4^+ 和 Mg^{2+} ）和键合阴离子（如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 Cl^- ）对钒溶剂化的影响，并设计了一种由磷酸铵（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）和氯化镁（ MgCl_2 ）组成的双添加剂系统来优化电解液。该添加剂系统中， PO_4^{3-} 、 Cl^- 等阴离子与 V（V）优先结合形成接触离子对，抑制 V（V）去质子化， Mg^{2+} 、 NH_4^+ 等阳离子吸附在 V（V）的活性位点上，打断 V-O-V 多聚体的形成过程，阻止其进一步转化为 V_2O_5 。Nguyen 等^[16]利用 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为全钒液流电池电解液早期抑制剂，使其与 VO_2^+ 形成络合物，阻碍 $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 去质子化反应，抑制 V_2O_5 晶核生成。Cao 等人^[17]对添加剂起作用的方式进行了总结，最终添加剂大致可分为稳定剂、固定剂、动力学促进剂等几种。其中稳定剂主要通过络合、分散、吸附等方式抑制晶核生长与钒水解，从而延长沉淀诱导时间（如磷酸盐类、硫酸盐类、铵盐类、磺酸类等）；动力学促进剂主要起改善钒离子氧化还原可逆性，降低电荷转移电阻的作用，主要包括金属离子（ In^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Mg^{2+} 等）和有机功能分子等。

基于上述研究成果，本研究选取 MgCl_2 、

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、MSA 作为典型的电解液稳定剂与动力学促进剂，构建复合添加剂体系，研究其对钒液流电池电解液性能的影响，从而为改善钒电池电解液性能提供一种有效途径。

1 实 验

1.1 电解液制备

V_2O_5 与 H_2SO_4 按照摩尔比为 1 : 4 配制 50 mL 溶液放置在 H 型电解槽的一侧，配制同浓度和体积的 H_2SO_4 溶液放入 H 型电解槽的另一侧，采用恒流电解法通过控制电解时长制备 $\text{V}^{3.5+}$ 、 V^{4+} 的电解液。其中电极采用铅板电极，电解槽采用 H 型电解槽，电源型号为 MS305D。将相同体积的 $\text{V}^{3.5+}$ 电解液放入电池循环系统中进行充电，结束后正极侧电解液为 V^{5+} 电解液。

本研究采用正交试验法设计样品，选取 MgCl_2 浓度（A：0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.15 mol/L）、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度（B：0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L）及 MSA 浓度（C：1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L）三个关键因素，按 $\text{L}_9(3^3)$ 正交表组合，共设计 9 组实验，记为样品 1~样品 9，另设一组空白对照组记为样品 0。其具体参数对应关系列于表 1。以上添加剂均加入正极侧电解液中。各组分浓度水平的选取依据详见附图 S1~S6。

表 1 正交试验（含空白对照）因素水平及样品编号对应表
Table 1 Factor levels and sample number
correspondence for the orthogonal experiment
(including a blank control)

样品序号	添加剂含量/(mol/L)		
	MgCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	MSA
样品 0	0	0	0
样品 1	0.05	0.1	1.0
样品 2	0.1	0.1	1.5
样品 3	0.15	0.1	2.0
样品 4	0.05	0.2	1.5
样品 5	0.1	0.2	2.0
样品 6	0.15	0.2	1.0
样品 7	0.05	0.3	2.0
样品 8	0.1	0.3	1.0
样品 9	0.15	0.3	1.5

1.2 电解液黏度及电导率测试

在 25℃ 下，通过电导率仪（美国哈希）和乌氏黏度计对上述电解液样品进行电导率和黏度测

试, 每组样品每项测试重复 3 次取平均值。

1.3 电解液稳定性测试

将 V^{5+} 电解液样品放置在 50°C 的水浴锅中保温一周, 保温结束后对比样品中沉淀的状态及体积, 判断电解液在高温下的稳定性。

1.4 电化学测试

采用电化学工作站(上海辰华, CHI660)对上述样品进行电化学阻抗谱(EIS)测试和循环伏安(CV)测试, 电化学测试采用三电极体系, 其中工作电极为石墨电极(北京精科, C110)为 $0.3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ 、对电极铂片电极为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 、参比电极为饱和甘汞电极。EIS 测量频率在 $0.01 \sim 100000\text{ Hz}$ 之间。CV 测试的电压区间为 $0 \sim 1.8\text{ V}$, 扫描速率为 $10 \sim 50\text{ mV/s}$ 。CV 及 EIS 测试使用的电解液为 $50\text{ mL } 2\text{ mol/L } V^{4+} + 4\text{ mol/L } H_2SO_4$ 电解液。

1.5 电池性能测试

电池性能测试系统由一体化液流单电池测试系统(武汉之升, YTH-1)和蓝电电池监测系统(武汉市蓝电电子股份有限公司, CT3004K)共同组成。电池测试夹具主要由离子交换膜(中国东岳, DM8115A)、两片未处理的石墨毡($3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)电极和两个蛇形流道的石墨单电极板组成。电池性能测试系统及相关的器件图片如附图 S7 所示。

分别将 20 mL 或 50 mL 电解液放置在电池测试系统的玻璃瓶中, 并使用蠕动泵以 18.75 mL/min 的流速将电解液传输到电池中进行充电/放电测试, 充电/放电的电流密度为 120 mA/cm^2 , 电压范围为 $0.8 \sim 1.7\text{ V}$ 。

1.6 长循环后添加剂稳定性测试

为了考察复合添加剂的长期稳定性, 对电池长循环后的正、负极电解液分别进行了电化学表征和添加剂渗透实验。其中, 电化学表征条件与上述电化学测试参数一致。渗透实验采用离子色谱(IC)分析, 对循环后的负极电解液进行检测, 据此计算添加剂的浓度保留率, 以评估添加剂的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 基于正交试验的添加剂配方筛选

2.1.1 电解液的物理性能

在液体电池中, 黏度是一个重要的物理性能, 其显著影响电解质的电化学特性和电导率, 同时黏度也影响着溶质-溶液的相互作用、解离或缔合状

态。图 1(a)为不同电解液样品的黏度图, 从图中可以看出, 电解液的黏度在有添加剂加入后有一定的增加, 在未添加复合添加剂时, 样品 0 的黏度为 $4.97\text{ mm}^2/\text{s}$, 有添加剂加入后, 样品的黏度增加量为 $0.72 \sim 1.26\text{ mm}^2/\text{s}$ 。这可能是因为添加剂的引入提高了溶液中的总离子浓度, 进而增强了溶质分子间的相互作用力, 最终表现为电解液的黏度增加。

电导率也是电解液的一个关键物性参数, 其直接影响电池的欧姆电阻, 进而影响电池的能量效率。电导率越高, 欧姆极化越小, 电池在高倍率下的能量损耗越低, 整体能量效率相应提升。图 1(b)为不同电解液样品的电导率测试结果图, 由图可知, 不同样品由于添加剂含量的不同, 其电导率在 $200 \sim 215\text{ mS/cm}$ 的范围内波动。总体来看, 添加剂的引入造成了电解液电导率的小幅下降, 这可能与电解液中质子浓度的上升和电解液黏度的增加有关。

2.1.2 电解液的电化学行为

循环伏安技术是一种有效的电化学分析工具, 通过对钒电解液的电化学行为研究得到其可逆信息并评估电解液的电化学活性。图 2 为样品的 CV 曲线图, 其中(a)和(b)分别为样品 0 和样品 1 在不同扫描速率下的 CV 曲线, 样品 2~样品 9 的 CV 曲线如附图 S8 所示, (c)为样品 0~样品 9 在扫描速率为 30 mV/s 下的 CV 曲线图。结果显示, 同一样品的 CV 曲线随扫描速率的增大, 氧化还原峰电流和氧化还原峰电势逐渐增加, 这是因为随扫描速率增大, 较慢的动力学过程需要更多的响应时间, 导致反应势垒增大。在相同的扫描速率下, 样品的 CV 曲线发生了明显的变化, 对应数据在表 2 中列出。从图中的数据可以看出, 相较于样品 0, 样品 1~样品 9 的氧化峰电流值(I_{pa})和还原峰电流值(I_{pc})均有提高, 表明电极表面的电化学反应活性增强, 有效电活性面积增加或活性物质的传质动力学得到改善。虽然样品 1~3 及样品 6 的峰电位差(ΔE_p)略有增大, 但变化幅度在 0.1 V 以内, 说明电极过程的可逆性和溶液的欧姆电阻并未发生显著的恶化, 仍保持着较好的可逆性, 最终样品 1~样品 9 的氧化峰与还原峰的峰电流之比(I_{pa}/I_{pc})相较于样品 0 均偏离 1 变化, 但变化幅度控制在 0.08 以内。这一现象说明添加剂的加入有效提升了电解液的电化学反应活性, 促进了氧化还原过程的动力学速率, 但也对反应的可逆性产生了微弱的影响。

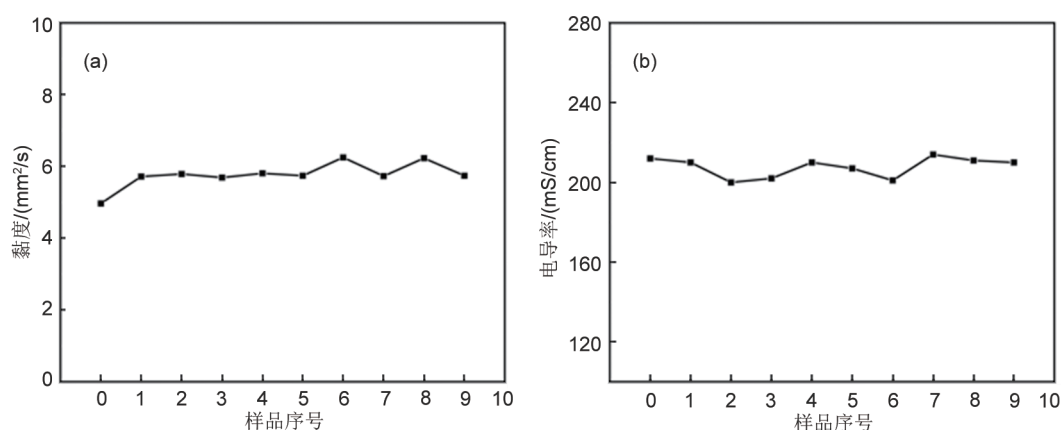


图1 不同样品电解液 (2 mol/L V^{4+} +4 mol/L H_2SO_4) 物理性能: (a) 黏度; (b) 电导率

Fig. 1 Physical properties of different electrolyte samples (2 mol/L V^{4+} +4 mol/L H_2SO_4): (a) Viscosity; (b) Conductivity

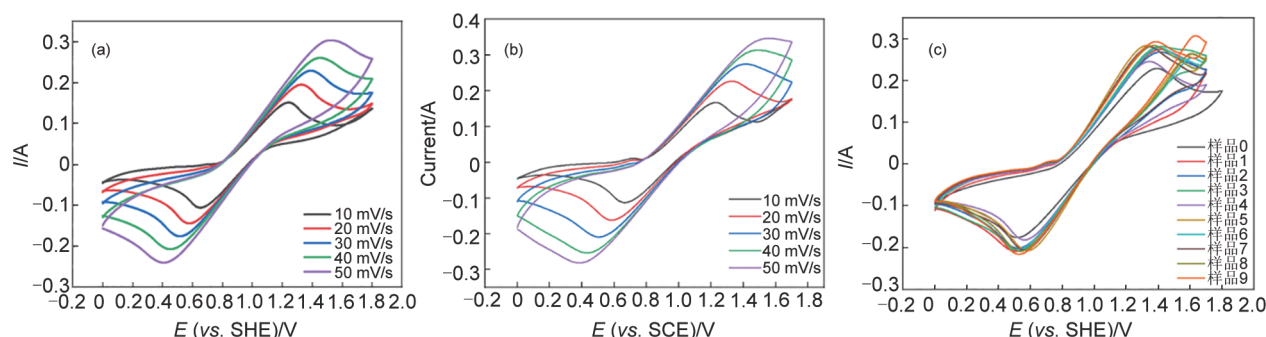


图2 不同样品电解液 (2 mol/L V^{4+} +4 mol/L H_2SO_4) 的循环伏安特性图: (a) 样品0在不同扫描速率下的CV曲线; (b) 样品1在不同扫描速率下的CV曲线; (c) 扫描速率为30 mV/s下不同样品的CV曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry characteristics of different sample electrolytes (2 mol/L V^{4+} +4 mol/L H_2SO_4): (a) CV curves of sample 0 at different scan rates; (b) CV curves of sample 1 at different scan rates; (c) CV curves of different samples at a scan rate of 30 mV/s

表2 30 mV/s扫描速率下不同样品CV曲线相关参数

Table 2 CV curve related parameters of different samples at a scan rate of 30 mV/s

样品编号	I_{pa}/A	E_{pa}/V	I_{pc}/A	E_{pc}/V	$\Delta E_p/V$	I_{pa}/I_{pc}
0	0.229	1.391	-0.175	0.516	0.875	-1.3086
1	0.275	1.416	-0.209	0.506	0.911	-1.3160
2	0.269	1.415	-0.201	0.519	0.896	-1.3383
3	0.282	1.421	-0.206	0.529	0.892	-1.3689
4	0.247	1.344	-0.181	0.561	0.784	-1.3646
5	0.284	1.328	-0.207	0.580	0.748	-1.3720
6	0.279	1.407	-0.206	0.516	0.896	-1.3544
7	0.281	1.346	-0.205	0.574	0.772	-1.3707
8	0.284	1.371	-0.209	0.536	0.835	-1.3589
9	0.293	1.385	-0.216	0.527	0.859	-1.3565

图3为样品0~样品9电解液的Nyquist曲线图, 表3为电化学阻抗谱的拟合数据, 通过图表可知, 加入添加剂后电解液在高频区的溶液电阻 (R_1) 和

电荷转移电阻 (R_2) 有明显的降低, 表明电解液的离子电导率和电化学反应动力学得到了有效提升。这一结果与CV测试中观察到的氧化还原峰电流增大相互印证, 共同证实了添加剂的加入有效降低了体系的欧姆极化和电化学极化, 从而提升了整体的电化学性能, 这对于提升电池的倍率性能和功率密度具有重要意义。

2.1.3 电池充电/放电性能测试

为了全面评估各样品电解液在实际应用中的潜力, 对其进行了恒流充放电测试, 图4为样品0~样品9的电池测试结果图, 其中图(a)~(c)分别为电解液的库仑效率 (CE)、电压效率 (VE) 和能量效率 (EE) 图, 图(d)和(e)为放电容量和容量保持率图, 图(f)为不同样品在电池充电/放电第10圈时的充放电曲线图。

对电池效率的分析表明, 添加剂的引入普遍提

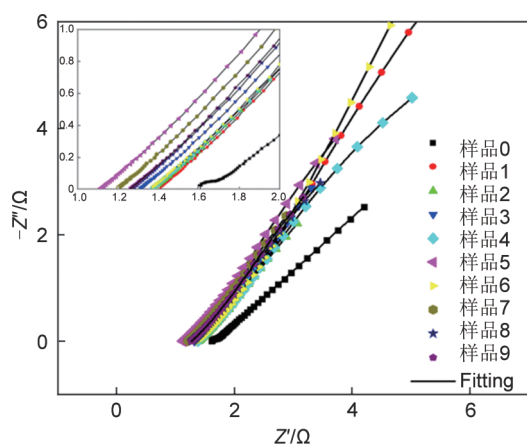


图3 不同样品电解液的电化学阻抗图谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of different sample electrolytes

表3 电化学拟合数据

Table 3 Electrochemical fitting data

样品编号	R_1/Ω	CPE/F	R_2/Ω	$W/(S \cdot s^{1/2})$
0	1.649	33.07	21.76	1.173
1	1.393	4.387	13.91	0.872
2	1.379	20.40	2.982	1.894
3	1.305	14.59	6.528	1.550
4	1.363	6.777	4.655	1.043
5	1.110	9.249	6.953	1.290
6	1.357	1.403	30.49	0.480
7	1.192	18.25	4.637	1.853
8	1.265	12.68	4.121	1.537
9	1.257	14.36	4.787	1.698

升了电池的CE，这表明添加剂有效抑制了充放电过程中的副反应，提高了电荷的利用性。但同时多数样品的VE出现了轻微下降，这可能是添加剂分子在电极表面的吸附导致了略微的界面极化。这种此消彼长的关系使得最终的EE仅样品1与样品6获得了净提升。从充放电曲线及放电容量来看，添加剂的加入显著提升了多数样品的放电容量，表现出更高的放电平台和更低的极化过电位，这与CV测试中观察到的峰电流增大、反应动力学加快的趋势相吻合。经过25圈循环后，半数改性样品的容量保持率优于未添加添加剂的空白样品，这表明添加剂的适量引入在一定程度上增强了电极/电解液界面的电化学稳定性，从而改善了电池的循环稳定性。

2.1.4 因素主次分析与最优配方的确定

容量保持率是指电池在经历若干次充放电循环

后，其放电容量与初始放电容量的百分比值，是衡量电池循环寿命与电化学稳定性的关键指标。相较于单次性能参数，容量保持率能够更直观地反映电池在长期运行过程中的衰减行为及界面稳定性。因此，为系统优化电解液配方，本研究采用25次循环后的容量保持率作为正交试验的主要评价标准，以综合评估各添加剂对电池耐久性的影响。正交试验结果及分析结果如表4所示。经过对正交试验结果的分析，最优的添加剂的含量为0.1 mol/L $MgCl_2$ + 0.2 mol/L $(NH_4)_2SO_4$ + 1.0 mol/L MSA。

2.2 优选电解液性能验证

2.2.1 电池充电/放电性能测试

基于正交试验优化结果，制备了含优选添加剂的电解液（记为实验组），并以未添加任何添加剂的电解液作为对照组，分别进行短期和长期的电池性能测试。图5展示了两种电解液的短期充放电测试结果。与对照组相比，实验组的能量效率（EE）显著提升，25次循环后由75%提升至79%，相对提升了5.33%。放电容量由0.69 Ah增至0.76 Ah，增幅达10.14%，表明添加剂的引入有效促进了电极反应动力学并降低了电化学极化。为评估循环稳定性，将各循环周次对应的容量保持率绘制于图5(d)，结果表明，在整个循环过程中，实验组的放电容量始终明显高于对照组，且其容量衰减速率更为平缓。经过25次循环后，实验组的容量保持率由83%提高至90%，提升了8.43%，意味着其循环寿命得到有效延长。

图6展示了两种电解液的长期充放电测试结果。从CE、VE与EE的变化曲线可以看出，在整个循环过程中，实验组的各项效率指标均显著优于对照组，且稳定性更强：230次循环后，对照组的库仑效率、电压效率、能量效率分别降至约90%、85%、75%，而实验组的三项指标仍分别稳定在92%、88%、82%左右；其中核心的EE相对提升了约9.33%，表明添加剂的引入有效降低了电池的能量损耗，提升了电化学能量转换效率。放电容量测试结果显示，初始放电容量更高且衰减更平缓，230次循环后容量仍维持在1.0 Ah左右，远高于对照组的0.2 Ah；容量保持率始终显著优于对照组，循环后仍保持约40%，而对照组仅余约5%，表明循环稳定性大幅提升。充放电曲线显示，实验组充放电电压间隙更小，极化显著降低，进一步证实添

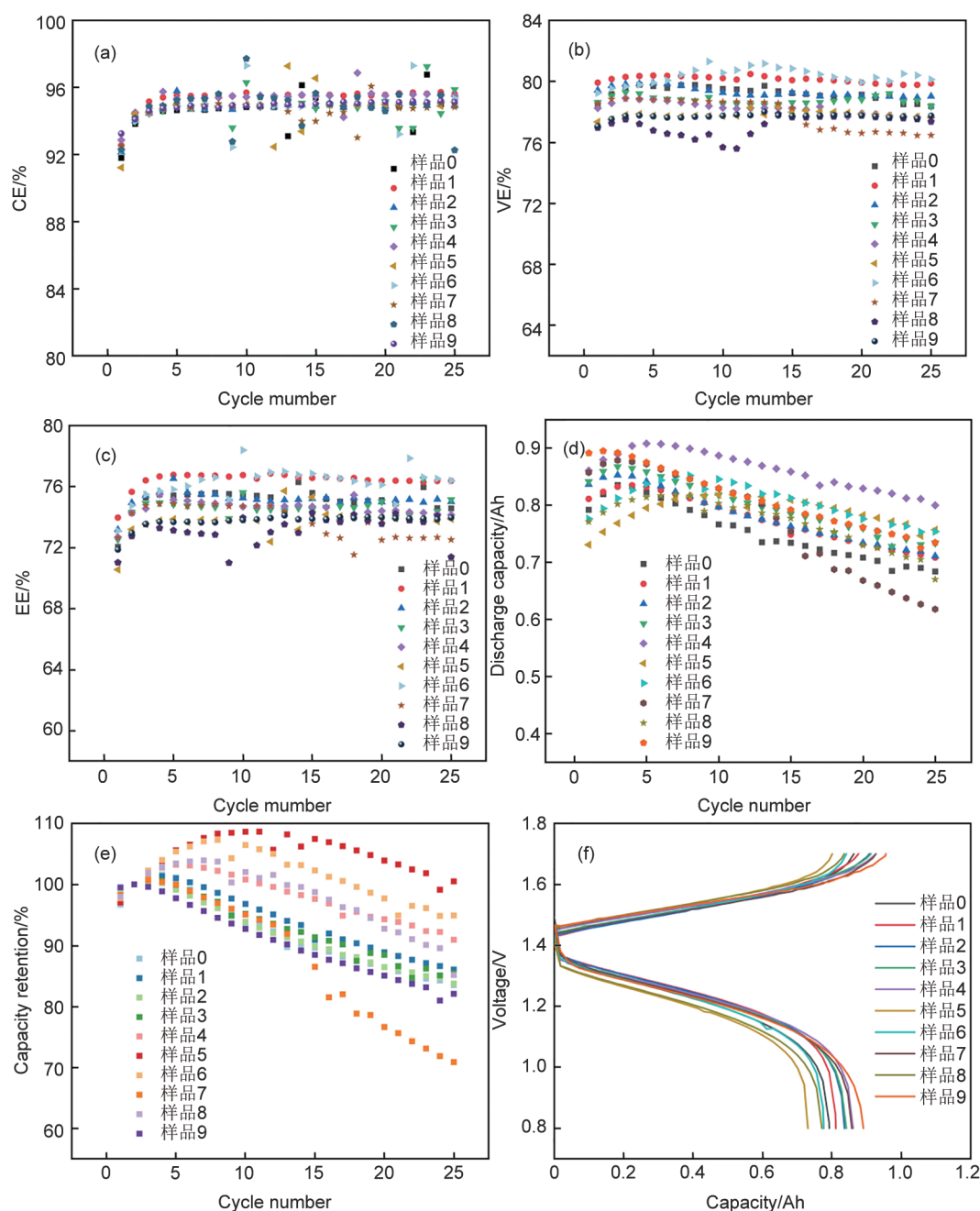


图4 室温不同样品电解液在 120 mA/cm^2 电流密度下的充电/放电性能: (a) CE; (b) VE; (c) EE; (d) 放电容量; (e) 容量保持率; (f) 充放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge performance of different sample electrolytes at room temperature under a current density of 120 mA/cm^2 : (a) CE; (b) VE; (c) EE; (d) discharge capacity; (e) capacity retention; (f) charge-discharge curves

加剂可优化电极反应动力学与界面稳定性,有效提升电池效率、容量及长循环寿命。

综合来看,优选添加剂的加入使电池的能量效率、放电容量及容量保持率三项关键性能指标均获得全面提升,在改善电化学性能的同时显著增强了电池的长期循环稳定性。

2.2.2 电解液静态稳定性测试

将对照组与实验组 V^{5+} 电解液分别放在室温下和 50°C 水浴锅中保持一周测试电解液静态稳定性,对比如图6所示,图中左侧为对照组,右侧为实验组。由测试结果可知,在室温下保持一周,对照组与实验组均无沉淀产生;在 50°C 高温环境中静置

表 4 正交试验极差分析				
Table 4 Orthogonal test range analysis				
样品序号	MgCl ₂ /(mol/L)	(NH ₄) ₂ SO ₄ /(mol/L)	MSA/(mol/L)	容量保持率/%
1	0.05	0.1	1.0	97.69
2	0.10	0.1	1.5	94.77
3	0.15	0.1	2.0	94.91
4	0.05	0.2	1.5	101.61
5	0.10	0.2	2.0	108.47
6	0.15	0.2	1.0	104.31
7	0.05	0.3	2.0	96.02
8	0.10	0.3	1.0	100.32
9	0.15	0.3	1.5	93.59
K1	98.44	95.79	100.77	—
K2	101.19	104.80	96.66	—
K3	97.60	96.64	99.80	—
极差 (R)	3.59	9.01	4.11	—
优水平	A2	B2	C1	—
主次顺序	B>C>A			—

一周后，实验组电解液中沉淀量明显少于对照组，且沉淀物的状态更加疏松多孔，说明实验所得添加剂的加入对改善电解液在高温下的稳定性有明显

作用。

2.3 长循环后复合添加剂稳定性测试

2.3.1 长循环前后电化学行为对比

为探究复合添加剂的长期稳定性，对上述长循环前、后正极侧电解液进行了电化学测试，测试结果如图 7 所示。其中(a)、(b)分别为循环前、后电解液在不同扫描速率下的 CV 曲线图；(c)为循环前、后电解液在 30 mV/s 扫描速率下的 CV 曲线图，其对应数据在表 5 中列出；(d)为循环前、后电解液的阻抗图谱，其对应的拟合数据在表 6 中列出。由图(a)~(b)可知，同一样品 CV 曲线的变化趋势与上述电化学测试结果一致，但循环后电解液 CV 曲线的钒离子氧化还原峰更为清晰对称。由表 5 可知，在 30 mV/s 扫描速率下，长循环后的电解液的 ΔE_p 大幅下降， I_{pa}/I_{pc} 的绝对值更趋近于 1，说明循环后氧化还原反应的极化减小，可逆性增强，添加剂在循环的过程中有效降低了反应的活化能，提升了反应动力学性能。由表 6 中的电化学阻抗拟合数据可知，循环后电解液的溶液电阻 (R_1) 和电荷转移电阻 (R_2) 均有大幅度下降，表明电解液的电导率和

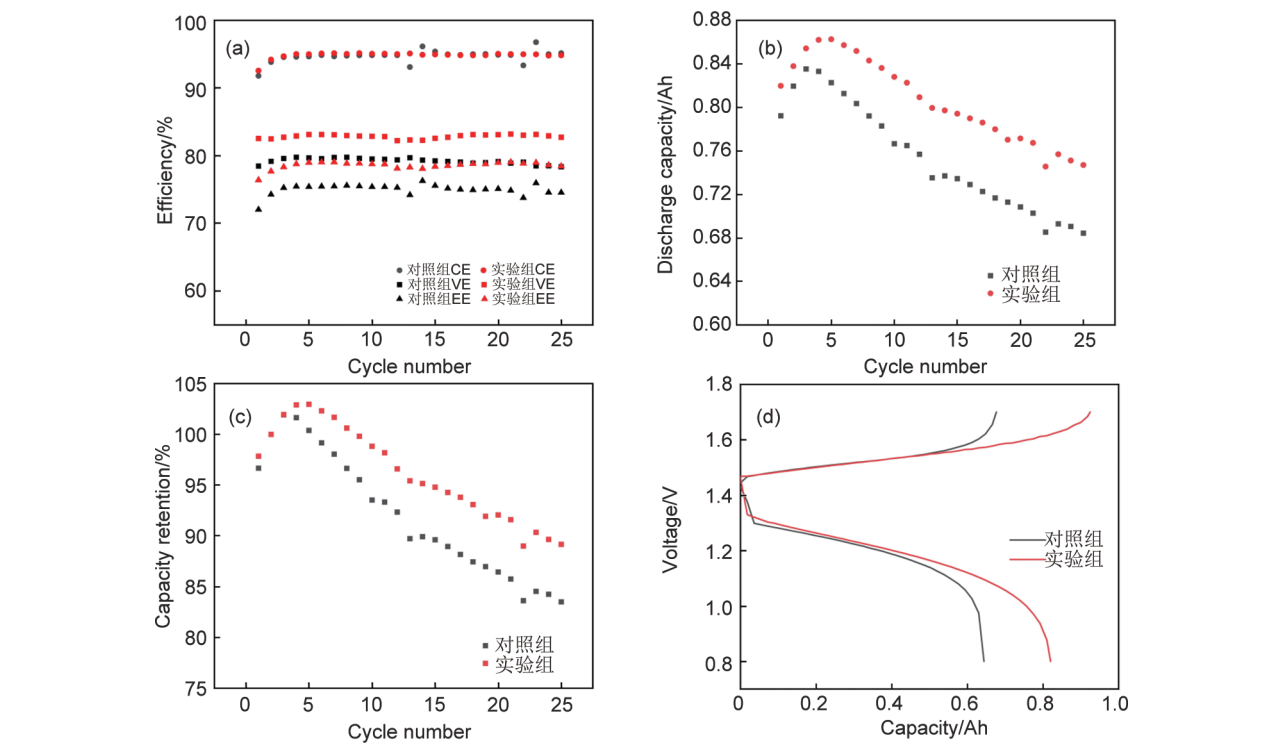


图 5 对照组与实验组电解液在 120 mA/cm² 电流密度下的充电/放电性能：(a) CE、VE、EE；(b) 放电容量；(c) 容量保持率；(d) 充放电曲线

Fig. 5 Charge/discharge performance of the electrolyte in the control and experimental groups at a current density of 120 mA/cm²: (a) CE, VE, and EE; (b) discharge capacity; (c) capacity retention; (d) charge-discharge curves

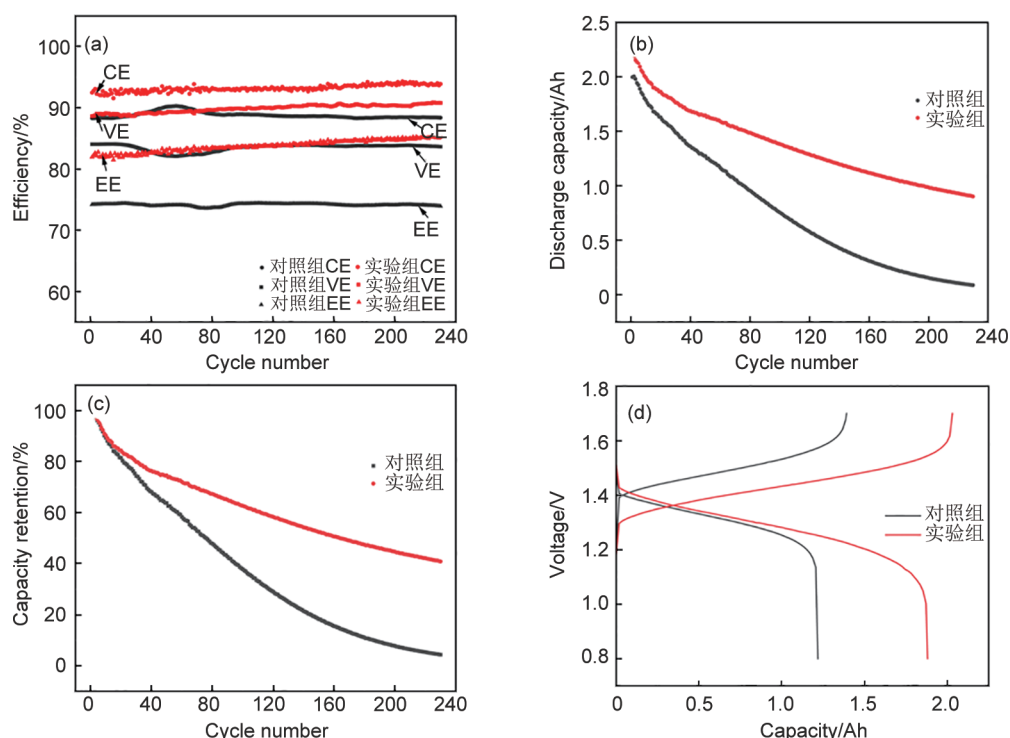


图6 对照组与实验组电解液在 120 mA/cm² 电流密度下的长时充电/放电性能: (a) CE、VE、EE; (b) 放电容量; (c) 容量保持率; (d) 充放电曲线

Fig. 6 Long-term charge-discharge performance of electrolytes in the control and experimental groups at a current density of 120 mA/cm²: (a) CE, VE, and EE; (b) discharge capacity; (c) capacity retention; (d) charge-discharge curves

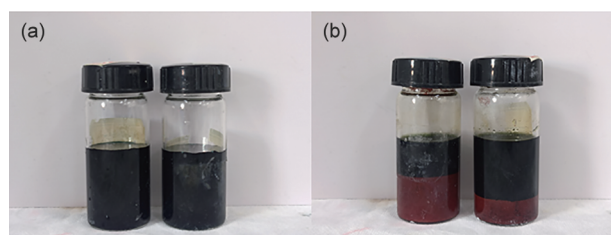


图7 对照组及实验组电解液 (2 mol/L V⁵⁺ + 4 mol/L H₂SO₄) 静态稳定性: (a) 室温; (b) 50°C

Fig. 7 Comparison of electrolyte static stability between the control and experimental groups (2 mol/L V⁵⁺ + 4 mol/L H₂SO₄): (a) at room temperature; (b) at 50°C

电化学反应动力学提升, 电解液扩散阻抗系数 (W) 和双层电容 (CPE) 增大, 表明电解液传质能力增强, 电极界面活性提升, 进一步印证了 CV 曲线的结果。长循环后的电化学测试结果说明, 所添加的复合添加剂在循环过程中具有优异的稳定性, 有效优化了电解液的电化学性能。

2.3.2 离子渗透实验

为考察长循环过程中添加剂的稳定性及其在正负极间的渗透行为, 对循环前后的正、负极电解液

进行了离子色谱 (IC) 分析, 相关结果列于表 7。循环后正极侧电解液中各添加剂的浓度变化较小, 相对于初始浓度的保留率均高于 92%, 表明添加剂在电解液中具有较好的化学稳定性。同时, 负极侧电解液中添加剂浓度未见显著升高, 说明添加剂从正极侧跨膜迁移至负极侧的程度较低, 渗透行为不显著。

3 结论

本研究采用正交试验方法, 系统考察了 MgCl₂、(NH₄)₂SO₄ 及 MSA 三种添加剂复配对全钒液流电池电解液性能的影响, 并以循环稳定性 (容量保持率) 为核心评价指标, 筛选出最优复合添加剂配方: 0.1 mol/L MgCl₂ + 0.2 mol/L (NH₄)₂SO₄ + 1.0 mol/L MSA。电池性能测试结果表明, 在 120 mA/cm² 的电流密度下经 25 次循环后, 含复合添加剂的电解液能量效率由 75% 提升至 79%, 增长了 5.33%; 放电容量由 0.69 Ah 提高至 0.76 Ah, 增幅达 10.14%; 容量保持率由 83% 上升至 90%, 提高了 8.43%; 长循环测试结果进一步证实, 230 次循环

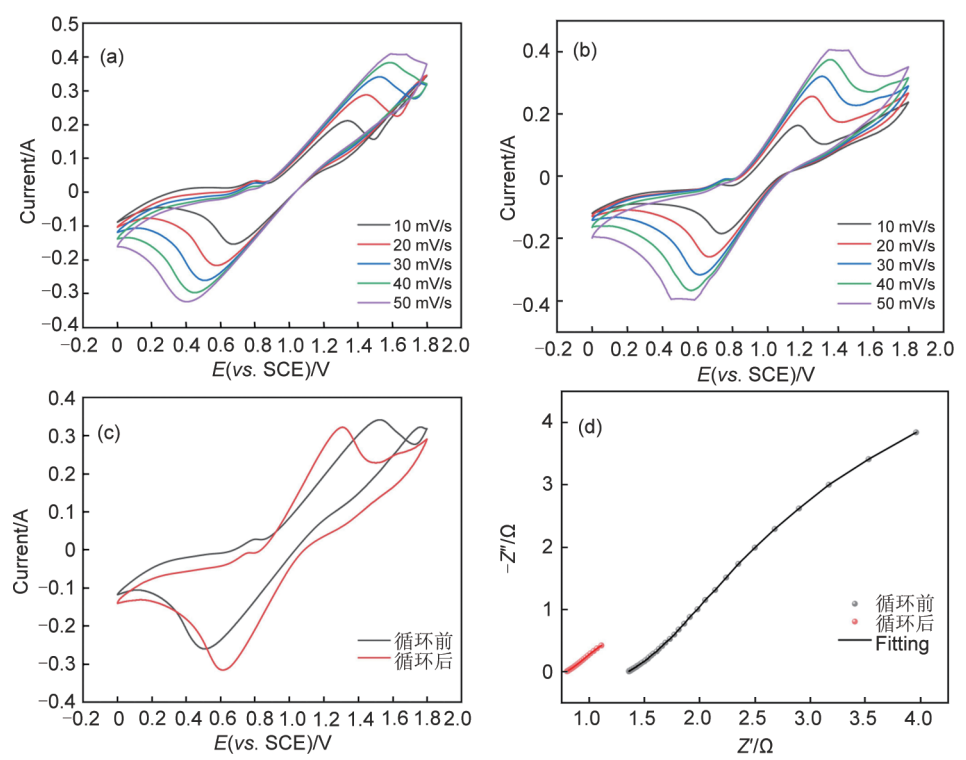


图 8 长循环前、后正极侧电解液（2 mol/L V⁴⁺+4 mol/L H₂SO₄）电化学性能：(a)~(b) 长循环前、后电解液在不同扫描速率下的 CV 曲线；(c) 30 mV/s 扫描速率下循环前、后电解液 CV 曲线；(d) 循环前、后电解液电化学阻抗图谱

Fig. 8 Electrochemical performance of the positive electrolyte (2 mol/L V⁴⁺ + 4 mol/L H₂SO₄) before and after long-term cycling: (a)—(b) CV curves at different scan rates; (c) CV curves at a scan rate of 30 mV/s; (d) Electrochemical impedance spectra

表 5 30 mV/s 扫描速率下长循环前、后正极侧电解液 CV 曲线相关参数

Table 5 Parameters of the CV curves of the positive electrolyte before and after long-term cycling at 50℃, a scan rate of 30 mV/s

样品编号	I_{pa}/A	E_{pa}/V	I_{pc}/A	E_{pc}/V	$\Delta E_p/V$	I_{pa}/I_{pc}
循环前	0.341	1.524	-0.260	0.496	1.028	-1.3115
循环后	0.321	1.305	-0.316	0.611	0.694	-1.0158

表 6 长循环前、后正极侧电解液电化学拟合数据

Table 6 Fitted electrochemical data of the positive electrolyte before and after long-term cycling

样品编号	R_s/Ω	CPE/F	R_z/Ω	$W/(S \cdot s^{1/2})$
循环前	1.353	5.76	6.02	1.81
循环后	0.794	95.45	0.53	10.52

后，实验组的库仑效率、电压效率与能量效率仍分别稳定在约 92%、88% 和 82%，其中能量效率较对照组相对提升约 9.33%，放电容量与容量保持率均显著优于未添加添加剂的对照组。高温静态稳定性测试显示，在 50℃ 下静置一周后，电解液沉淀

表 7 长循环前后电解液添加剂在正负极侧的浓度分布及保留率对比

Table 7 Concentration distribution and retention rate of electrolyte additives in the positive and negative electrolytes before and after long-term cycling

样品编号	正极侧浓度/(mol/L)			负极侧浓度/(mol/L)		
	MgCl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	MSA	MgCl ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	MSA
循环前	0.1	0.2	1.0	0	0	0
循环后	0.092	0.189	0.951	0.009	0.013	0.05
浓度保留率/%	92	94.5	95.1	9	6.5	5

体积由 11.31 cm³ 显著减少至 7.72 cm³，降幅达 34.39%。离子色谱（IC）结果表明，该复合添加剂在电解液中可长期稳定存在，未发生显著的跨膜迁移行为。上述结果表明，该复合添加剂不仅有效提升了电解液的稳定性，同时显著改善了电池的充放电性能，为全钒液流电池的高效稳定运行提供了可行的技术路径。但对于添加剂之间协同作用的具体微观机制、各组分在复合体系中的独立贡献等问题，目前尚缺乏直接的实验证据与深入的理论解析，仍需借助更进一步的表征予以阐明。

参考文献

- [1] LIU Y P, NIU Y C, OUYANG X, et al. Progress of organic, inorganic redox flow battery and mechanism of electrode reaction [J]. *Nano Research Energy*, 2023, 2: e9120081. DOI: 10.26599/nre.2023.9120081.
- [2] DING C, ZHANG H M, LI X F, et al. Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1281-1294.
- [3] XIE F J, ZHANG X M, PAN Z F. Electrochemical systems for renewable energy conversion and storage: Focus on flow batteries and regenerative fuel cells[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2024, 48: 101596. DOI: 10.1016/j.coelec.2024.101596.
- [4] NASEER M U H, PAN B, WANG S N, et al. A comprehensive review of advancements in vanadium electrolyte preparation for Vanadium Redox Flow Batteries[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 118402. DOI: 10.1016/j.jece.2025.118402.
- [5] TIAN W X, DU H, WANG J Z, et al. A review of electrolyte additives in vanadium redox flow batteries[J]. *Materials*, 2023, 16 (13): 4582. DOI: 10.3390/ma16134582.
- [6] YU Z H, JIA X J, CAI Y H, et al. Electrolyte engineering for efficient and stable vanadium redox flow batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 69: 103404. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103404.
- [7] XIAO S B, YU L H, WU L T, et al. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery: Part 1: Electrolyte research[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 187: 525-534. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.062.
- [8] TIAN F Y, WANG L, WANG C S. The effect of phosphate additive on the positive electrolyte stability of vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(5): 1376-1380. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.05.018.
- [9] LI L Y, 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. DOI: 10.1002/aenm.201100008.
- [10] 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]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(1): 643-649. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)13365-7.
- [11] 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. DOI: 10.1016/j.jiec.2021.04.043.
- [12] LI Z H, LIN Y Q, 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. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.069.
- [13] 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. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116690.
- [14] LI X L, LIU Y F, HUANG G, et al. NaCl as an effective additive for enhancing the electrochemical activity of positive electrolyte for vanadium redox flow battery[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2025, 20(7): 101035. DOI: 10.1016/j.ijoes.2025.101035.
- [15] MURUGESAN V, NIE Z M, ZHANG X, et al. Accelerated design of vanadium redox flow battery electrolytes through tunable solvation chemistry[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(2): 100323. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100323.
- [16] 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. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.024.
- [17] CAO L Y, 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. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.04.007.

附录

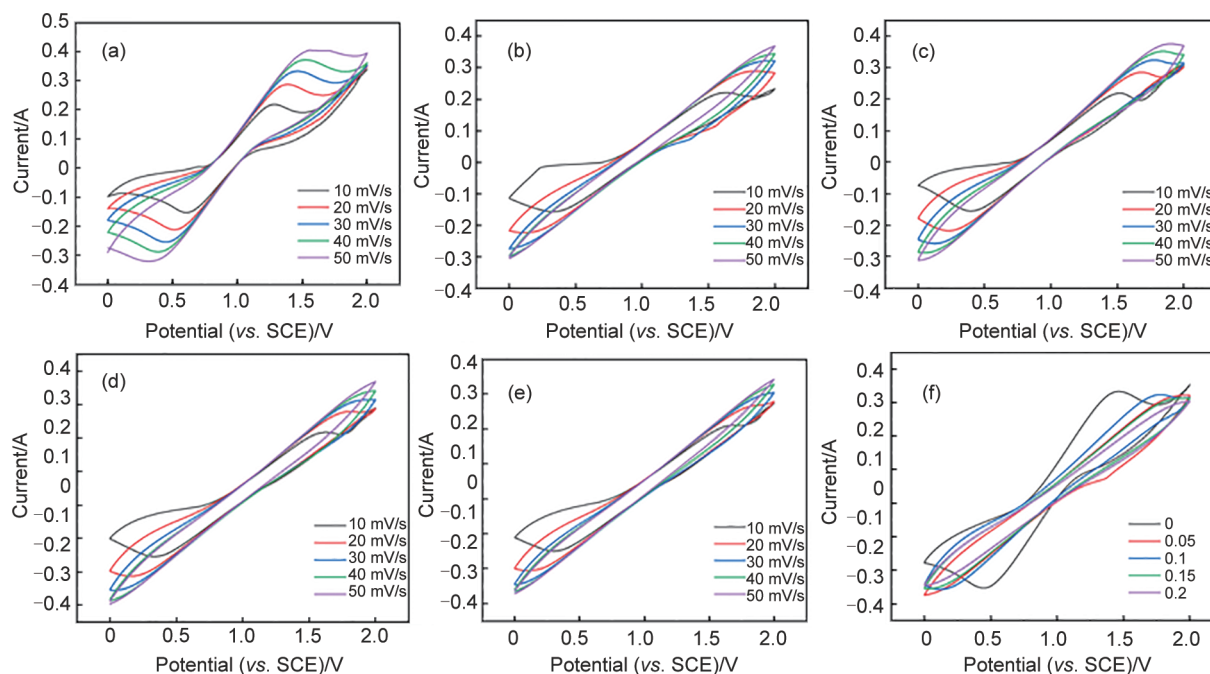


图 S1 不同 MgCl_2 含量下电解液的 CV 曲线及相同扫速下不同电解液的 CV 曲线 (a) 0 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.1 mol/L; (d) 0.15 mol/L; (e) 0.2 mol/L; (f) 30 mV/s

Fig. S1 CV curves of electrolytes with different MgCl_2 contents and CV curves of different electrolytes at the same scan rate: (a) 0 mol/L; (b) 0.05 mol/L; (c) 0.1 mol/L; (d) 0.15 mol/L; (e) 0.2 mol/L; (f) 30 mV/s

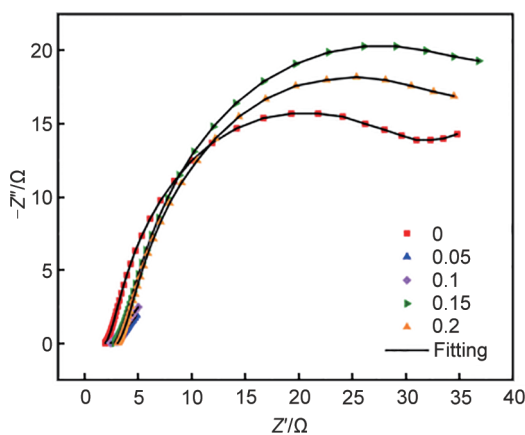


图 S2 不同 MgCl_2 含量下电解液的 EIS 曲线

Fig. S2 EIS curves of electrolytes with different MgCl_2 contents

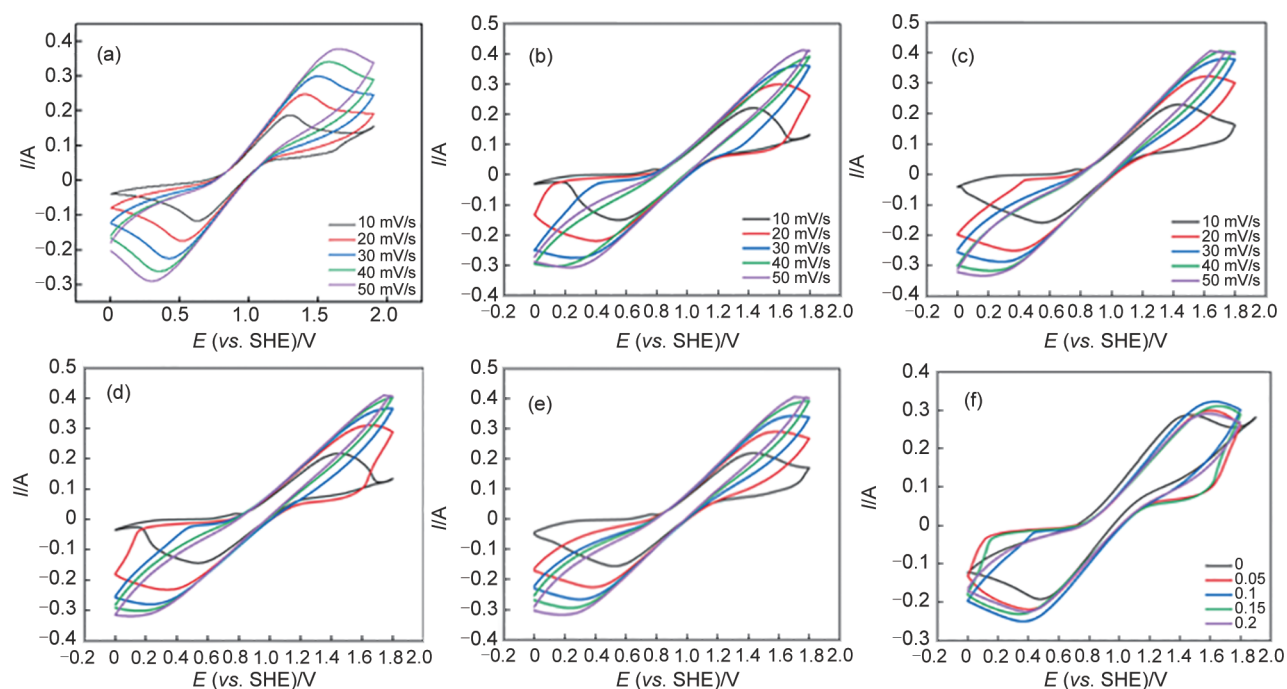


图 S3 不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量下电解液的CV曲线及相同扫速下不同电解液的CV曲线 (a) 0 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.2 mol/L; (d) 0.3 mol/L; (e) 0.4 mol/L; (f) 30 mV/s

Fig. S3 CV curves of electrolytes with different $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contents and CV curves of different electrolytes at the same scan rate: (a) 0 mol/L; (b) 0.1 mol/L; (c) 0.2 mol/L; (d) 0.3 mol/L; (e) 0.4 mol/L; (f) 30 mV/s

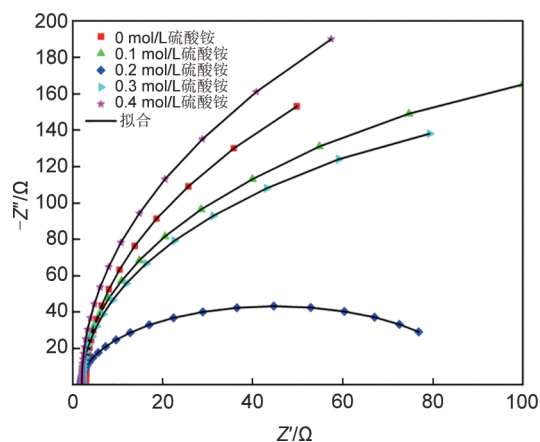


图 S4 不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量下电解液的EIS曲线

Fig. S4 EIS curves of electrolytes with different $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contents

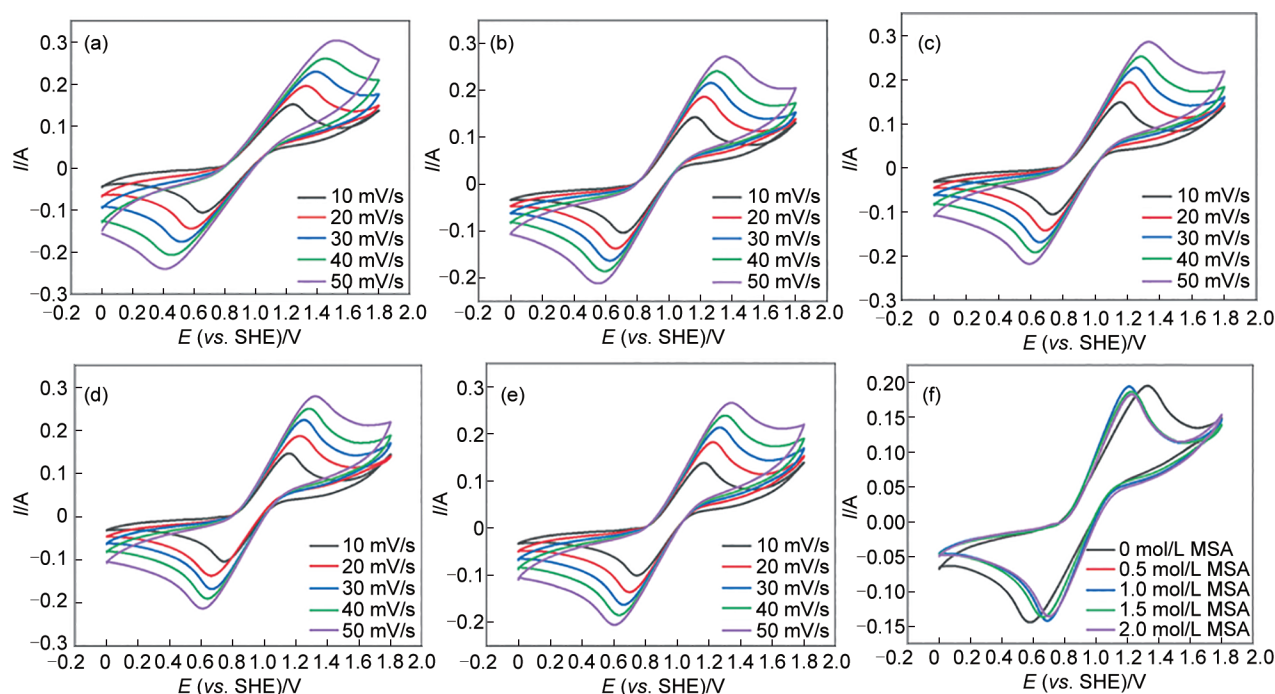


图 S5 不同 MSA 含量下电解液的 CV 曲线及相同扫速下不同电解液的 CV 曲线: (a) 0 mol/L; (b) 0.5 mol/L; (c) 1 mol/L; (d) 1.5 mol/L; (e) 2 mol/L; (f) 30 mV/s

Fig. S5 CV curves of electrolytes with different MSA contents and CV curves of different electrolytes at the same scan rate: (a) 0 mol/L; (b) 0.5 mol/L; (c) 1 mol/L; (d) 1.5 mol/L; (e) 2 mol/L; (f) 30 mV/s

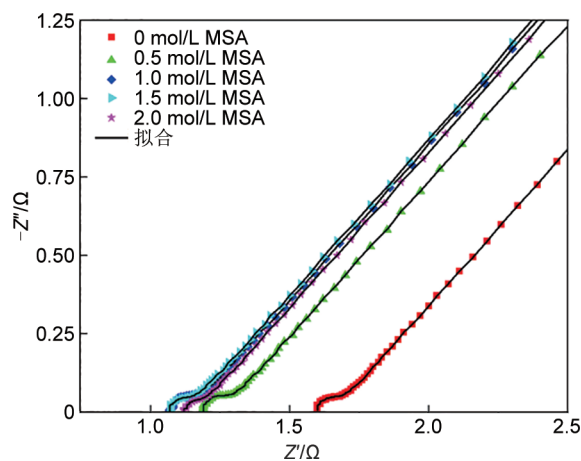


图 S6 不同 MSA 含量下电解液的 EIS 曲线

Fig. S6 EIS curves of electrolytes with different MSA contents



图 S7 电池性能测试系统及相关器件图: (a) 一体化液流单电池测试系统; (b) 蓝电电池监测系统; (c) 电池测试夹具

Fig. S7 Battery performance testing system and related device diagram: (a) Integrated flow battery single cell testing system; (b) Blue electric battery monitoring system; (c) Battery test fixture

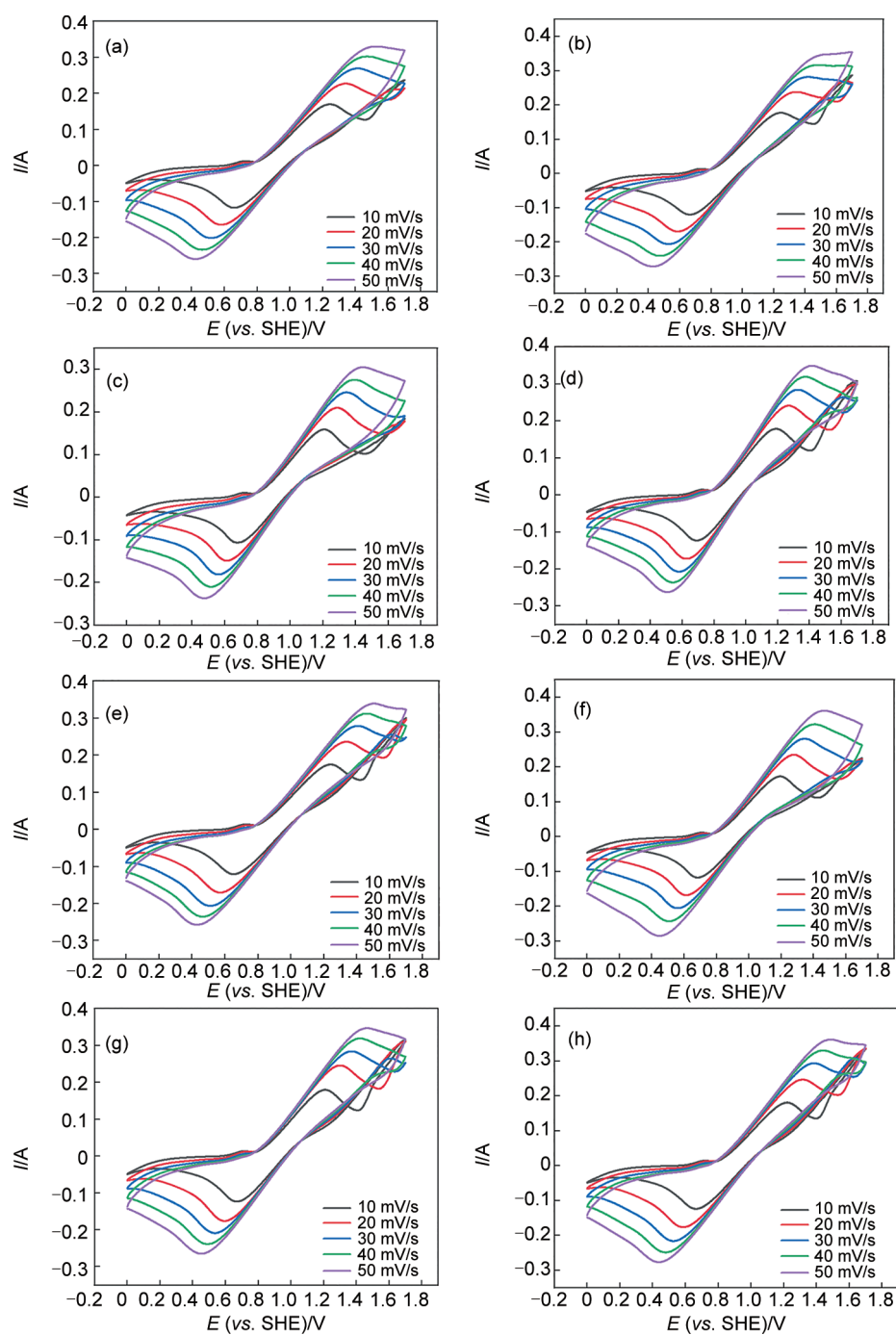


图 S8 不同样品电解液 (2 mol/L V^{4+} + 4 mol/L H_2SO_4) 的循环伏安特性图: (a)~(h) 分别为样品 2~样品 9
 Fig. S8 Cyclic voltammetry curves of different sample electrolytes (2 mol/L V^{4+} + 4 mol/L H_2SO_4):
 (a)~(h) correspond to samples 2 to 9, respectively