

钒电池电解液伏安行为研究*

李荣¹, 余祖孝²

(1. 重庆师范大学化学学院, 重庆 400047; 2. 四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

摘要: 用电化学法研究了钒离子浓度、支持电解液硫酸浓度、扫描速度以及加入如 EDTA 等添加剂后在石墨电极上的循环伏安行为, 探讨了不同温度热处理石墨电极下的循环伏安行为, 以及重铬酸钾活化处理与不进行任何处理的石墨电极的可逆性。结果表明: 出现了 V(IV)/V(V) 电对的氧化和还原峰, 而且扫描速度和支持电解液硫酸浓度的增大都使峰值电流增大, 但钒离子浓度的增大反而使峰值电流减小, 而加入添加剂对峰值几乎没有影响, 热处理对石墨电极表面的活性有所提高, 活化处理对 V(IV)/V(V) 电对的氧化和还原可逆性没有明显的提高, 但对于 V(III)/V(II) 电对的可逆性有显著的增强。

关键词: 钒电池电解液; 石墨电极; 添加剂; 热处理; 循环伏安行为

中图分类号: O641.12^{*1}

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2008)03-0073-04

1984年, 澳大利亚新南威尔士大学的 M. Skyllas-Kazacos 提出了全钒氧化还原液流电池 (AVRFB) 的概念, 全钒氧化还原液流电池是一种新型的绿色储能电池, 具有容量可调节、使用寿命长、易操作和维护等优点。在应用于再生能源的固定储能装置方面展示了很大的优势, 且它既可以通过电力充电又可以通过交换电解液的方式机械充电, 所以, 它在车载电源方面的应用也倍受关注^[1-6]。因此, 研究钒电池电解液循环伏安行为就非常重要。本文采用电解法制备了四价钒离子的硫酸溶液, 探讨了添加剂、钒离子浓度、支持电解液硫酸浓度、不同活化方式的石墨电极等因素对钒电池电解液循环伏安行为的影响。

1 实验

1.1 仪器及试剂

SRJX413 型箱式电阻炉 (天津), LK-98C 电化学综合测试系统 (天津) (WE: 石墨; CE: Pt; RE: SCE), YB1730A 直流稳压电源 (江苏); 五氧化二钒等所有药品均为分析纯。

1.2 钒离子溶液制备

以 V₂O₅ 粉末为原料, 采用无隔膜电解法制备钒离子溶液^[1]。向电解槽中加入计算好配比的硫酸溶液和 V₂O₅ 粉末, 分别用铅板作电解阴极和阳极, YB1730A 直流稳压电源为电源, 所制得的钒电解液

中, 主要为四价钒离子溶液。

1.3 自制石墨电极

将一部分石墨棒放入马弗炉中, 分别在 100、200、300 和 400 °C 下煅烧 8 h; 将另一部分石墨棒放入 20% 重铬酸钾溶液中, 在 90 °C 下活化处理 24 h。

2 结果与讨论

2.1 扫描速度的影响

图 1 是在 2 mol · L⁻¹ V(IV) + 2 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液体系中, 扫描速度分别为 10、30、50 和 70 mV · S⁻¹, 以 300 °C 热处理的石墨电极为工作电极所作的循环伏安曲线。从图 1 和表 1 可知, V(IV)/V(V) 氧化还原峰 O¹ 和 R¹ 在扫描速度为 10、30、50 和 70 mV · S⁻¹ 时的电位差 ΔE_{p1} 分别为 0.55、0.91、1.18、1.37 V, 表明 V(IV)/V(V) 电极表面反应随着扫描速度增大而不可逆性增加。然而, V(II)/V(III) 氧化还原峰 O² 和 R² 在扫描速度为 10、30、50 和 70 mV · S⁻¹ 时的电位差 ΔE_{p2} 分别为 0.37、0.45、0.55 和 0.62 V, 这表明 V(II)/V(III) 在热处理石墨电极表面是可逆的, 但是随扫描速度增大, ΔE_{p2} 也增大, 其氧化还原过程逐渐向不可逆方向转变。图 2 是扫描速度与 V(IV)/V(V) 氧化还原峰 O¹ 电流密度关系图, 呈线性关系, 表明

* 收稿日期: 2008-01-30

资助项目: 重庆市自然科学基金 (No. CSTC2005BB4203); 重庆市教委科技项目 (No. KJ050803); 重庆师范大学重点项目 (No. 06XLZ001、06XLB002)

作者简介: 李荣 (1970-) 男, 教授, 博士, 研究方向为材料物理化学。

V(IV)/V(V)电极反应受扩散控制。

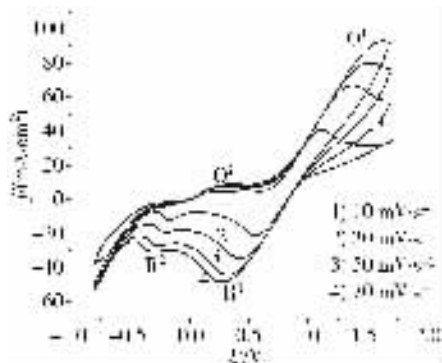


图1 扫描速度的影响(在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ V(IV)} + 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中)

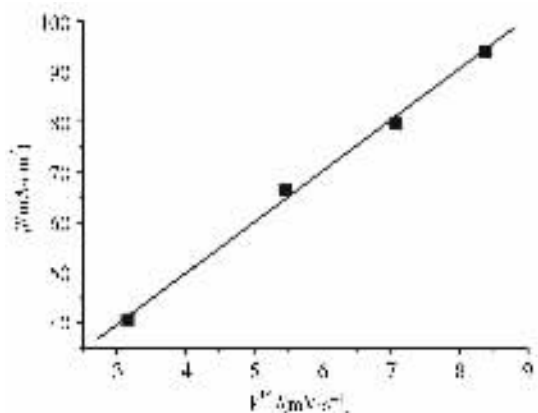


图2 扫描速度与 V(IV)/V(V)氧化峰值电流密度关系

表1 循环伏安行为

扫描速度/($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_{p1}/V	E_{p2}/V	$j_{p1}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$j_{p1}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{p2}/V	E_{p2}/V	$j_{p2}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$j_{p2}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
10	1.11	0.56	40.51	-21.49	0.20	-0.17	4.46	-12.38
30	1.36	0.45	66.42	-34.60	0.24	-0.21	6.70	-19.74
50	1.51	0.33	79.73	-44.73	0.26	0.29	7.43	-26.91
70	1.65	0.28	93.69	-48.93	0.29	-0.33	8.52	-31.10

注:下标1表示 V(IV)/V(V)氧化还原峰 O^1 和 R^1 ,下标2表示 V(II)/V(III)氧化还原峰 O^2 和 R^2 ,下同。

2.2 钒离子浓度的影响

图3是不同钒离子浓度以热处理石墨电极(300°C)为工作电极,扫描速度为 $10 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 的循环伏安曲线。图3和表2可知,随钒离子浓度增高,峰值电流密度降低,表明了阴极还原过程中受到的阻碍愈大,极化也越大;而峰值电流密度的高低与直接参加反应的离子浓度成正比,因此高浓度钒离子溶液中,参加反应的离子浓度反而降低。这是因为^[2-3]钒有空d轨道,钒离子之间极易缔合,浓度越高,缔合程度也越大,复杂离子参加电化学反应,相应的反应能垒增加,导致极化增大;另一方面,高浓度溶液黏度较大,使传质过程受到一定的阻碍。

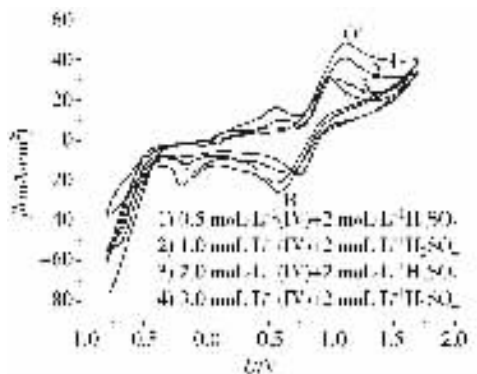


图3 钒离子浓度的影响

2.3 硫酸浓度的影响

图4可知,含支持电解液硫酸的浓度越高,则钒

电解液中 V(IV)与 V(V)离子之间的氧化峰与还原峰的峰值电流密度越大,表明在高浓度的硫酸体系中,钒离子在电极表面的反应活性增大^[4]。而从峰值电位可知,在 V(IV)向 V(V)的氧化反应过程中,峰值电位均有所增大,而在 V(V)向 V(IV)的还原过程中,峰值电位均有所减小。

表2 循环伏安行为

浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	E_{p1}/V	E_{p1}/V	$j_{p1}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$j_{p1}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
$0.5 \text{ V(IV)} + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$	1.12	0.58	48.12	-25.69
$1.0 \text{ V(IV)} + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$	1.11	0.57	40.75	-20.94
$2.0 \text{ V(IV)} + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$	1.00	0.74	31.98	-16.52
$3.0 \text{ V(IV)} + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4$	1.04	0.69	30.92	-16.19

2.4 添加剂的影响

图5是热处理石墨电极(300°C)为工作电极,对含有 1% K_2SO_4 、1% 明胶、1% EDTA 和 1% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的“ $2.0 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1} \text{ V(IV)} + 2.0 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ”体系的循环伏安行为($10 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$)。加入 1% 明胶,在 V(IV)/V(V)氧化还原过程中,氧化峰值电位几乎不变,峰值电流密度却减小,而还原峰值电流密度也减小,而在 V(II)/V(III)氧化还原过程中,峰电位值无变化。加入 1% EDTA,只对 V(II)/V(III)还原过程中峰值电流密度有很小影响。1% K_2SO_4 和 1% $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 添加剂的加入,除在 V(II)/V(III)氧化还原过程的峰值电流密度略有所减小

外,其余均无影响。总之,添加剂对电极表面反应的影响较小,不会对电极表面反应产生不利影响,但是对钒电解液的稳定性是十分有利的,抑制 V(V) 的析出^[1,3],保障钒电池长时间的正常运行。

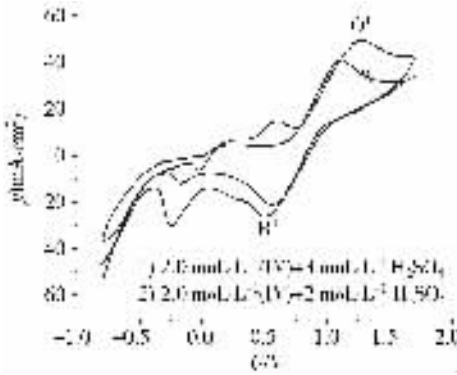


图 4 硫酸浓度的影响(10 mV · s⁻¹)

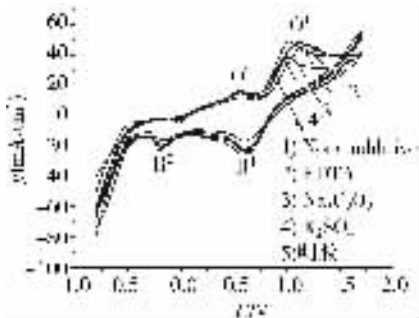


图 5 添加剂的影响

2.5 不同温度下热处理的石墨电极的影响

图 6 是以不同温度(100 ~ 400 °C)下热处理的石墨电极为工作电极,对“2 mV · S⁻¹ V(IV) + 2 mV · S⁻¹ H₂SO₄”体系所作的循环伏安曲线(10 mV · S⁻¹)。从图 6 和表 3 可知,首先,经过热处理的石墨电极表面能明显地观察到 V(II)/V(III)氧化还原峰 O² 和 R²,但在未经热处理的石墨电极表面上几乎观察不到。其次,经过热处理石墨电极表面的峰电流密度较大,并且随着热处理温度增加而峰值电流增大,表明在热处理后的石墨电极表面离子的转移速度较快。最后,热处理不会对电极的可

逆性产生不利影响。总之,经过热处理后的石墨电极,对电解液的循环伏安行为是有利的。

2.6 不同石墨电极的伏安行为

图 7 是未处理、300 °C 活化处理、重铬酸钾活化处理的石墨电解在“2 mV · S⁻¹ V(IV) + 2 mV · S⁻¹ H₂SO₄”体系中的伏安曲线。未经过活化处理和经过活化处理(300 °C 热处理和 K₂Cr₂O₇ 处理)的石墨电极相比较,经过活化处理的石墨电极在 V(IV)/V(V)氧化还原过程中,电极可逆性并没有明显增大;然而在 V(II)/V(III)氧化还原过程中,经过活化了的石墨电极的可逆性明显增大,表明活化石墨电极适合作为电池的负极电极材料。活化石墨电极可逆性增大的原因为^[5]:无论是热处理还是重铬酸钾溶液处理,都增大了电极表面 C-O 和 C=O 官能团的数目,提高了电极的亲水性,充当了电极表面的活性点,催化了钒的电极反应过程。

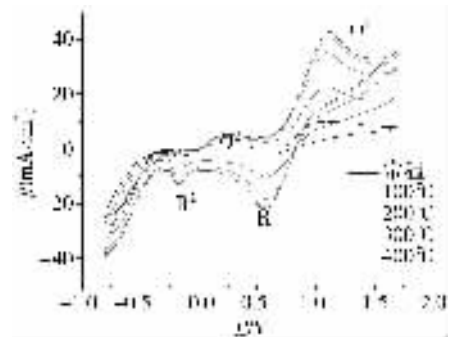


图 6 不同温度下热处理石墨电极的影响

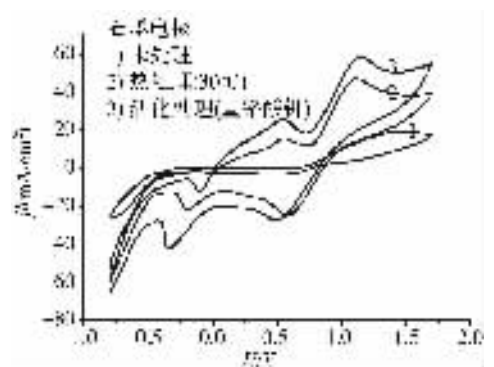


图 7 不同石墨电极的影响

表 3 循环伏安行为

热处理温度/°C	E _{p1} /V	E _{p1} /V	j _{p1} /(mA · cm ⁻²)	j _{p1} /(mA · cm ⁻²)	E _{p2} /V	E _{p2} /V	j _{p2} /(mA · cm ⁻²)	j _{p2} /(mA · cm ⁻²)
常温	1.03	-	13.32	-	0.53	-0.17	1.04	-2.87
100	1.10	0.57	22.86	-10.36	0.14	-0.16	1.96	-6.78
200	1.11	0.57	35.72	-18.46	0.19	-0.17	4.15	-10.71
300	1.12	0.56	41.15	-21.33	0.23	-0.18	4.94	-12.15
400	1.12	0.57	43.12	-22.53	0.21	-0.17	5.22	-12.97

3 结论

1)随扫描速度增加, $V(IV)/V(V)$ 氧化还原峰值电流增大,氧化峰电位略有增大,不可逆性也增加,它受扩散控制。2)增加钒离子浓度,不利于 $V(IV)/V(V)$ 电极反应,增加硫酸浓度,利于 $V(IV)/V(V)$ 电极反应。3)加入添加剂 EDTA、明胶、硫酸钾和草酸钠,电极表面反应受到添加剂的影响较小,但是对电池稳定性有利。4)热处理不会对电极的可逆性产生不利影响,经过热处理的石墨电极峰值电流较大,并且随热处理温度增加而峰值电流增大。5)活化处理对石墨电极在 $V(IV)/V(V)$ 氧化还原过程中,电极可逆性并没有明显增大,但峰值电流增加;然而,在 $V(II)/V(III)$ 氧化还原过程中,电极可逆性明显提高。

参考文献:

- [1] 罗冬梅. 钒氧化还原液流电池研究[D]. 沈阳:东北大学, 2005:19-21.
- [2] 崔艳华, 孟凡明. 全钒离子液流电池的应用研究[J]. 电源技术, 2000, 24(6): 356-358.
- [3] 许茜, 赖春艳, 尹远洪. 提高钒电池电解液的稳定性[J]. 电源技术, 2002, 26(1): 29-31.
- [4] ORIJ I G, KATAYAMA Y, MIURA T. Investigation on $V(IV)/V(V)$ Species in a Vanadium Redox Flow Battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2004(49): 3091-3095.
- [5] SUN B T, SKYLLAS-KAZACOS M. Chemical Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery Application [J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(13): 2459-2645.
- [6] 梁国明, 李荣, 余世刚, 等. 钒氢化物 VH_2 电子结构的量子化学研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2006, 23(2): 54-56.

Study of Cyclic Voltammetry Behavior of Electrolyte in Vanadium Redox Flow Battery

LI Rong¹, YU Zu-xiao²

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047;

2. Dept. of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong Sichuan 643000, China)

Abstract Cyclic voltammetry behaviors on the graphite electrode at different vanadium ion concentration, H_2SO_4 concentration, scan rate, additives has been studied by electrochemical methods. The conclusion shows that the characteristic peak of $V(IV)/V(V)$ redox couples has appeared. The higher the concentration of the H_2SO_4 and the scan rate are, the bigger the peak current is. But the increasing of the electrolytic liquid concentration makes the peak current decreased, and there is no influence for adding additives. Cyclic voltammetry behavior on the graphite electrode at different heating temperature, and the reversibility of both activated and non-activated graphite electrode has also been studied. The result indicates that heating treatment could increase activation of the graphite electrode surface, and the activation treatment could not improve reversibility of $V(IV)/V(V)$ redox couples. However, it could enhance the reversibility of $V(III)/V(II)$ redox couples.

Key words vanadium redox flow battery; graphite Electrode; additives; heat treatment; cyclic voltammetry behavior

(责任编辑 欧红叶)