

钒(IV/V)电对在碳纸电极上的反应机理研究

刘素琴^{*,1} 史小虎¹ 黄可龙¹ 李晓刚² 李亚娟¹ 吴雄伟¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 湖南农业大学生物安全科技学院, 长沙 410128)

摘要: 采用循环伏安、极化曲线和交流阻抗技术研究了在 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ VOSO}_4 + 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中, V(IV/V)电对在碳纸电极上的反应机理及可能的速度控制步骤。研究表明: V(IV/V)电对在碳纸电极上的反应属准可逆过程, 且氧化过程包含有后置化学转化步骤, 计算得到 VO^{2+} 的扩散系数为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。理论计算得到了电化学反应步骤和后置化学转化过程分别为控制步骤时的 Tafel 斜率值为 0.12 和 0.06, 实验得到的 Tafel 斜率值为 0.127, 交换电流密度为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。表明电极氧化过程受电化学反应过程控制, 不同极化电位下的交流阻抗图谱拟合结果表明, 电化学反应阻抗值远大于其他阻抗值, 说明电化学反应可能是电极反应的控制步骤, 与实验得到的极化曲线分析结果相一致。

关键词: 钒液流电池; 碳纸; 钒(IV/V)电对; 控制步骤

中图分类号: O614.51+1; O642.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)03-0417-05

The Mechanism of Vanadium(IV/V) Couple Redox Reaction at Carbon Paper Electrode

LIU Su-Qin^{*,1} SHI Xiao-Hu¹ HUANG Ke-Long¹ LI Xiao-Gang² LI Ya-Juan¹ WU Xiong-Wei¹

(¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² College of Bio-safety Science & Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

Abstract: The V(IV/V) reaction mechanism was investigated on a carbon paper(CP) electrode by means of cyclic voltammetry, polarization curve and impedance spectroscopies. Cyclic voltammetry analysis indicated that V(IV/V) redox reaction at CP electrode was quasi-reversible. A certain chemical reaction step was suspected to follow the electron transfer step of this reaction. The diffusion coefficient for V(IV) was $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and exchange current density was $6.7 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The Tafel slope value(0.127) obtained from the polarization curve agrees well with theoretical value(0.12) when the electron transfer step was supposed to be the rate-determining step. Impedance spectroscopies at various potentials were studied and simulated by equivalent circuits. The impedance value of the electron transfer step modified was greatly higher than that of the others, which revealed that the electron transfer step was the rate-determining step. This further confirms the conclusion obtained by polarization curve test.

Key words: vanadium redox battery; carbon paper; V(IV/V) couple; determining step

0 引 言

随着国民经济快速发展对能源需求增加, 调整及优化当前电力能源结构, 开发规模化利用风能、太阳能等可再生清洁能源, 已经成为我国电力能源发

展的基本国策。风能、太阳能等可再生能源发电过程具有不稳定和不连续的特点, 使储能技术成为当前研究的热点和重点之一。相比较其他储能方式, SUM等^[1,2]提出的全钒氧化还原液流电池(Vanadium Redox Battery, VRB)以其低成本、长循环寿命、深度放

收稿日期: 2008-08-25。收修改稿日期: 2008-12-15。

湖南省自然科学基金(No.JJ073021)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: sqliu2003@126.com

第一作者: 刘素琴, 女, 42岁, 教授; 研究方向: 功能材料。

电、环保和灵活的设计等优势,已经成为最有效的储能选择方式之一^[3,4]。然而由于电解质溶液中离子存在形态的复杂性和不稳定性,以及离子存在形态与电化学的关联性问题尚未认识清楚,所以研究电解液中离子和电极之间的动力学关系很有必要。一些研究者^[5-8]采用多种电化学方法研究了 V(IV)/V(V) 电对在玻碳、金、石墨、石墨毡电极上的电化学行为,并提出了相应的转化控制步骤等。Gattrell 等^[9]借助极化曲线详细研究了 V(IV)/V(V) 的反应历程,指出其在低过电位区符合 CEC 模型,高过电位区符合 ECC 模型。

全钒氧化还原液流电池的电极应当:在含有硫酸溶液和强氧化性的 VO_2^+ 的电解液中有良好的导电性和循环寿命。碳素材料^[10-14],相比较金属电极和导电塑料复合电极,由于具有高的表面积、导电性和高的稳定性而成为钒电池产业化方面电极的主要选择。碳纸具有均匀而致密的多孔结构、高的电子传导能力、良好的化学稳定性和热稳定性被用作质子交换膜燃料电池的多孔扩散电极^[15,16]。本文详细研究了 V(IV)/V(V) 在碳纸电极上的动力学行为,为提高碳纸电极的活性,实现其在钒电池上的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 碳纸的准备

碳纸(厚度 0.28 mm,尺寸 1 cm×2 cm,上海河森电气有限公司)

1.2 电化学测试

循环伏安曲线在电化学工作站(CHI-300,美国 CH 设备公司)上获得,Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液)电极作为参比电极,铂电极作对电极,碳纸作为工作电极,面积 1.0 cm²,其余部分用石蜡密封作为工作电极,电解液采用 0.8 mol·L⁻¹ VOSO_4 +3.0 mol·L⁻¹ H_2SO_4 。其扫描范围为 0~1.5 V,扫描速率分别为 0.15、0.05、0.01、0.005、0.000 2 V·s⁻¹ 等,扫描起始电位为 0 V,扫描方向为由零向正向扫描到 1.5 V,再由 1.5 V 向零扫描。

极化曲线测试,采用慢速扫描法,扫描速度为 0.005 V·s⁻¹。

交流阻抗测试在 IM6-电化学工作站(ZAHNER electric 公司德国)上进行,测试装置和循环伏安一样,扫描频率范围 1×10⁻³~1×10⁴ Hz,从高频往低频区扫,交变电压振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安分析

图 1 给出了 0~+1.5 V 电位范围内,碳纸电极在 0.8 mol·L⁻¹ VOSO_4 +3.0 mol·L⁻¹ H_2SO_4 电解液中扫描速率为 150、50、5、0.5、0.2 mV·s⁻¹ 的循环伏安图。从图 1 可看出,碳纸电极反应不是完全可逆反应,因为氧化还原峰电位差($\varphi_{\text{pa}}-\varphi_{\text{pc}}$)大于 60 mV,即使在扫描速度小至 0.2 mV·s⁻¹ 时,峰电位差仍大于 59 mV, $|\Delta E_p|>59$ mV。但从表观上看,2 个峰形状较对称,也不是完全的不可逆体系。另外从图 2 循环伏安曲线的氧化峰电流与扫描速度的关系图可见,氧化峰值电流随扫描速率的增加而增大,所以判断 V(IV)/V(V) 电对在碳纸电极上的反应表现为准可逆过程。

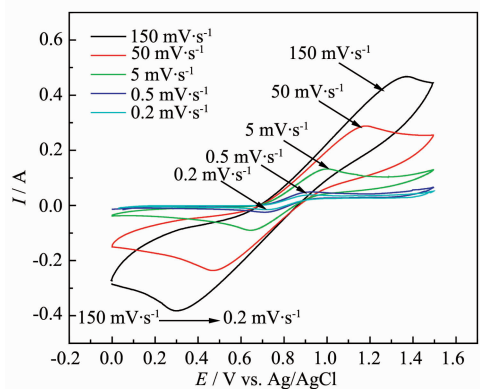


图 1 不同扫描速率下碳纸电极在 0.8 mol·L⁻¹ VOSO_4 +3.0 mol·L⁻¹ H_2SO_4 电解液中的循环伏安图(室温下)

Fig.1 Cyclic voltammograms for V(IV)/V(V) reaction on carbon paper electrodes in 0.8 mol·L⁻¹ VOSO_4 +3.0 mol·L⁻¹ H_2SO_4

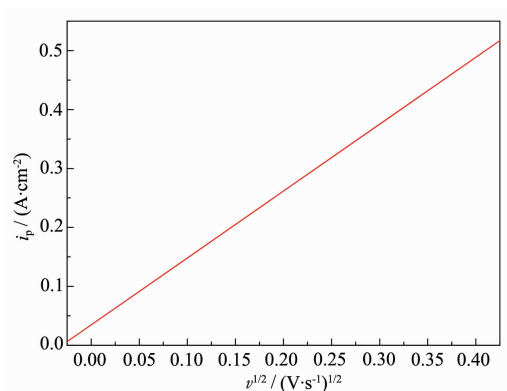
由于 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 反应在碳纸电极上的反应属于准可逆反应,氧化峰值电流随扫描速率的增加而增大,则峰电流^[17]可由下式确定:

$$i_p = 0.495 8nFA C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

其中, A 为电极面积(cm²), C_0 为氧化态本体溶液浓度(mol·L⁻¹), v 为峰电位扫描速率(V·s⁻¹), D_0 为氧化反应的扩散系数, α 为电子转移系数, n_a 为速率决定步骤中的电子转移数。由于测定温度为 25 ℃, 电极面积为 1.0 cm², 式(1)可以简为:

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

其中 $C_0=0.8$ mol·L⁻¹, $n=1$, 若 αn_a 等于 0.5, 利用图 2, 线性拟合得出 $\Delta I_p/\Delta v^{1/2} \approx 1.138$, 计算出氧化过程 VO^{2+} 的扩散系数为 4.51×10^{-5} cm²·s⁻¹。与 Sum^[5]报

图2 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 峰值电流与扫描速度的方根之比Fig.2 Anodic peak current for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ of i_p vs. $v^{1/2}$ of scan rate

道的在玻碳电极上的扩散系数 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、金电极上的扩散系数 $5.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; Zhong 等^[6]报道的在石墨电极在扩散系数为 $2.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 相比, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对在碳纸电极上有更优异的电化学性能。

图3是V(IV)氧化峰半峰电位与扫描速率对数之间的函数关系图,如图可见,半峰电势随着扫描速率对数成线性移动,根据 Oriji 等的报道^[18],可知该电极反应属于后置 EC 类型,包含了后置转化过程,并且可以通过半峰电势随扫描速率的移动推断电极反应的机理。对于正极反应, $\Delta E_{p/2}/\Delta \lg v$ 随扫描速率的增大而减小时,在不可逆的电子转移步骤后存在完全可逆的化学转化步骤。因此从图3可知,该电极反应在电子转移步骤后存在电化学转移步骤。在钒液流氧化还原电池中,正极的反应基本是 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 电对的氧化还原反应。在 VO_2^+ 和 VO^{2+} 之间的氧化还原反应过程中应该包含大多数可能的化学转化步骤产生的 V-O 键的断裂/形成,结合 Gattrell^[9]的研究报

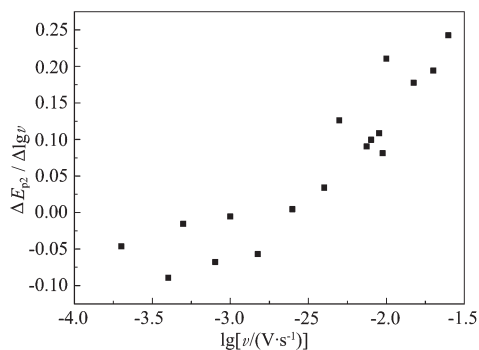
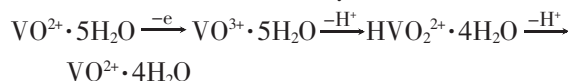


图3 V(IV)氧化峰半峰电位与扫描速率对数之间的函数关系图

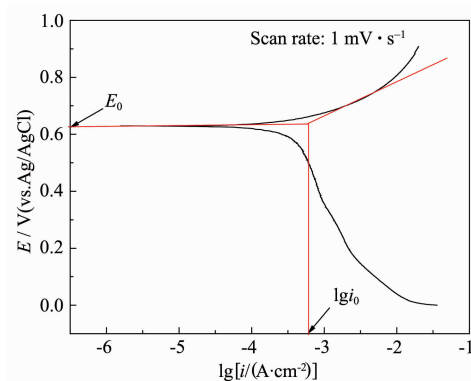
Fig.3 Half wave potential density as a function of the logarithmic sweep rate for V(IV) oxidation

道,可写出其氧化反应历程如下:



2.2 极化曲线分析

图4是碳纸电极的极化曲线,用实验测定稳态极化曲线方法得到的电极电势和电流密度之间的关系是分析和确定电极反应控制步骤的一种简便而有效的方法。

图4 碳纸电极在 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ VOSO}_4 + 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线Fig.4 Polarization curve at carbon paper electrode in $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ VOSO}_4 + 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

实验得到的碳纸电极在钒溶液中的极化曲线如图4所示。用 Corrview2 拟合软件,得到阳极 Tafel 斜率为 0.127,拟合可得交换电流密度 $i_0 = 6.7 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

假定在 V(IV)氧化的过程中,电化学步骤为整个反应的速度控制步骤,则根据碳纸电极上纯粹电化学极化时的稳态极化曲线公式:

$I_c = 2Si_0 \exp(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_c)$,可写出在 $I_c \gg i_0$ 时的动力学方程为:

$$\eta_c = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \lg i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha F} \lg I_c$$

一般传递系数 $\alpha \approx 0.5$ 。由上式可求出以电化学步骤为速度控制步骤的 V(IV)氧化反应的极化曲线的斜率约为

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial \lg I_c} = \frac{2.3RT}{0.5F} = 0.12$$

拟合结果和上述理论推测的结果基本相符。

假定后置的化学转化过程为速度控制步骤,且极化时电化学步骤的平衡未被破坏,则极化前后都可以用 Nernst 公式来处理电极电势与电极表面反应粒子浓度之间的关系^[19]。两个化学转化步骤的任

何一步为控制步骤时效果都相同,这里以第一步转化为例。

极化时: $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{VO^{3+}}}{C_{VO^{2+}}}$, 得到: $\eta_c = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{VO^{3+}}}{C_{VO^{2+}}}$,

则 $C_{VO^{3+}} = C_{VO^{2+}} \exp(\frac{F}{RT} \eta_c)$ 。当化学转化过程成为整个反应的控制步骤时,整个反应速度可表示为:

$$I = I_c = FkC_{VO^{3+}} = FkC_{VO^{2+}} \exp(\frac{F}{RT} \eta_c)$$

上式中 k 为反应速度常数。由于化学转化过程不涉及电荷传递,因此反应速度常数 k 应与电极电势无关,上式可改写:

$$\eta_c = a + \frac{2.3RT}{F} \lg I_c, \text{ 其中 } a \text{ 为常数。}$$

在此情况下电极电势与电流密度的 Tafel 斜率

$\frac{\partial \eta_c}{\partial \lg I_c} = \frac{2.3RT}{F} = 0.06$, 与 V(IV) 氧化反应半对数极化曲线的实验斜率值相差较大。

从以上分析可以看出,只有假定电化学步骤为速度控制步骤,所导出的半对数极化曲线的斜率才与实验测量值比较相符,表明 V(IV) 在碳纸电极上的氧化反应历程中速度控制步骤最有可能是 VO^{2+} 离子直接参与的电化学步骤。

2.3 交流阻抗分析

图 5 是碳纸电极在不同极化电位下的交流阻抗图,等效电路如图 6。利用 ZSimpWin 交流阻抗拟合软件对碳纸电极在不用极化电位下的交流阻抗图进行拟合,表 1 为拟合的动力学参数。如图 5 可见,在测量范围内均出现了 2 个大小不同的半圆弧和 1 条直线,在不同的极化电位下,高频区变化不大,此阻抗是碳纸电极的欧姆极化引起的;低频区的半圆则随着极化电位的增加而减小,该阻抗为 V(IV) 氧化反

应的电化学极化,极化电位高时阻抗谱半圆直径较大,这与氧化反应的交换电流密度(i_0)相对较小有关。表 1 中: R_s 为电极外表面和参比电极之间的溶液电阻; R_m 为碳纸电极欧姆极化电阻; R_t 为氧化还原反应的电化学极化电阻,即电荷传递电阻, CPE1 是与吸附中间体有关的常相位元件; CPE2 是与法拉第过程有关的另一个常相位元件; W_1 代表 Warburg 阻抗,即浓差极化阻抗^[20]。从拟合的结果可以看出,在不同的极化电位下,电化学极化电阻 R_t 即电荷传递电阻都是最大的,表明电化学反应可能是整个反

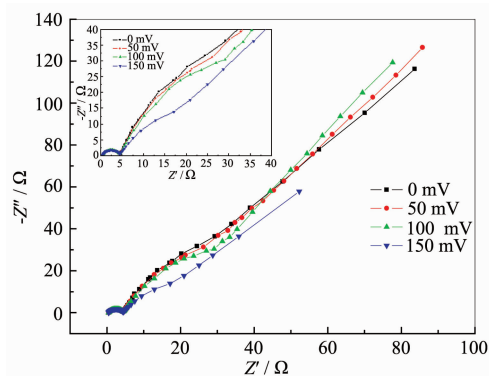


图 5 碳纸电极在不同极化电位下的交流阻抗图谱
Fig.5 Impedance spectra of carbon paper electrode at different polarization potentials

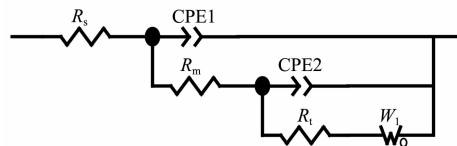


图 6 碳纸电极在不同极化电位下的等效电路图
Fig.6 Equivalent circuits of carbon paper electrodes at different polarization potentials

应的控制步骤。这与上述极化曲线的分析相吻合。

表 1 不同极化电位下模拟等效电路动力学参数

Table 1 Electrode kinetic parameters simulated by equivalent circuit at different polarization potentials

Polarization potentials / mV	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE1		$R_m / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE2		$R_t / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_1 / (\text{S} \cdot \text{s}^{0.5})$
		$Y / (\text{S} \cdot \text{s}^{-n})$	$n(0 < n < 1)$		$Y / (\text{S} \cdot \text{s}^{-n})$	$n(0 < n < 1)$		
0	0.438 2	0.000 581	0.864 4	4.059	0.170 5	0.853 3	444.7	0.071 69
50	0.481 4	0.000 497	0.884 6	4.019	0.149 6	0.850 3	443.4	0.066 40
100	0.455 8	0.000 534	0.869 4	4.092	0.142 9	0.855 2	30.0	0.076 62
150	0.445 0	0.000 548	0.862 9	4.149	0.112 2	0.895 1	8.25	0.065 61

3 结 论

本文利用循环伏安法、稳态极化曲线法和交流

阻抗法研究了钒电池正极反应电对 V(IV)/V(V) 在碳纸电极上的反应机理, 研究结果表明: V(IV)/V(V) 电对在碳纸电极上的反应属于准可逆体系, 电极反应属于

EC 类型(随后转化步骤),即氧化过程包含了后置化学转化步骤;V(IV)离子直接参与的电化学步骤可能是整个反应的控制步骤,得出 VO^{2+} 的扩散系数为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,交换电流密度为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] Sum E, Rychcik M. *J. Power Source*, **1985**,**15**(5):179~190
- [2] Sum E, Rychcik M. *J. Power Source*, **1985**,**16**(8):85~95
- [3] Fabjan Ch, Garche J, Harrer B, et al. *Electrochem. Acta*, **2001**,**47**(5):825~831
- [4] Joerissen Ludwig, Garche Juergen, Fabjan Ch, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**127**(1~2):98~104
- [5] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Source*, **1985**,**16**:85
- [6] Zhong S, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, **1992**,**39**:1~9
- [7] Oriji G, Katayama Y, Miura T. *J. Power Sources*, **2005**,**139**:321~324
- [8] HUANG Ke-Long(黄可龙), TAN Ning(谭宁), LIU Su-Qin(刘素琴), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2006**,**16**(4):734~737
- [9] Gattrell M, Park J, MacDougall B. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**:123
- [10] Li X, Horita K. *Carbon*, **2000**,**38**(1):133~138
- [11] Santiago M, Fortuny A, Fabregat A, et al. *Carbon*, **2005**,**43**(10):2134~2145
- [12] Rychcik M, Skyllas-Kazaocs M. *J. Power Sources*, **1987**,**19**:45~54
- [13] HUANG Ke-Long(黄可龙), WU Qiu-Mei(伍秋美), LIU Su-Qin(刘素琴). *J. Chinese Power Source (Dianyuan Jishu)*, **2004**,**2**:91~93
- [14] WU Qiu-Mei(伍秋美), HUANG Ke-Long(黄可龙), SANG Shang-Bin(桑商斌), et al. *J. Chinese Power Source(Dianyuan Jishu)*, **2005**,**7**:456~458
- [15] WANG Shu-Zhong(王曙中), HUANG Nai-Ke(黄乃科), LI Ling-Xin(李林忻). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni (Zhongshan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)*, **2003**,**(S1)**:57~60
- [16] WANG Hong(王虹), TANG Ren-Wang(汤人望), SHI Nan-Fei(施南飞). *Technical Textiles(Chanyeyong Fangzhipin)*. **2007**, **(05)**:27~31
- [17] Bard J A, Faulker L R. Translated by SHAO Yuan-Hua(邵元华), ZHU Guo-Yi(朱果逸), DONG Xian-Dui(董献堆), et al. *Eelectrochemical Methods Fundamental and Applications, 2nd Edition*(电化学方法原理和应用(第二版)), Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.162~164
- [18] Oriji G, Katayama Y, Miura T. *J. Power Source*, **2005**,**139**:321~324
- [19] LI Di(李荻). *The Principle of Electrochemistry, The Revised Edition*(电化学原理(修订版)). Beijing: Bei Hang University Press, **1999**.206~210
- [20] CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*. (电化学阻抗谱导论). Beijing: Science Press, **2002**.84~95