

文章编号: 1004-0609(2006)04-0734-05

V(IV)/V(V) 电对在石墨毡电极上的反应机理^①

黄可龙¹, 谭 宁¹, 刘素琴¹, 李晓刚¹, 常志峰²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙, 410083; 2. 攀枝花钢铁研究院, 成都 610000)

摘 要: 采用循环伏安、极化曲线和交流阻抗三种电化学实验方法研究了 V(IV)/V(V) 电对在石墨毡电极上的反应机理及其可能的速度控制步骤。研究结果表明: V(IV)/V(V) 电对在石墨毡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; 理论计算得到了电化学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 0.124, 表明电极氧化过程受电化学过程控制; 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: 钒电池; 石墨毡; V(IV)/V(V); 速度控制步骤

中图分类号: O 646.5

文献标识码: A

Reaction mechanism of V(IV)/V(V) redox couple at graphite felt electrode

HUANG Ke-long¹, TAN Ning¹, LIU Su-qin¹, LI Xiao-gang¹, CHANG Zhi-feng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Steel Institute of Panzhihua, Chengdu 610000, China)

Abstract: The V(IV)/V(V) reaction mechanism was investigated on a graphite felt electrode by means of cyclic voltammetry, polarization curve and impedance spectroscopies. Cyclic voltammetry analysis indicates that V(IV)/V(V) redox reaction at graphite felt electrode is quasi reversible. A certain chemical reaction step is suspected to follow the electron transfer step of this reaction. The Tafel slope value (0.124) obtained from the polarization curve agrees well with theoretical value (0.12) when the electron transfer step is 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 is greatly higher than the others, which shows that the electron transfer step is the rate determining step. This further confirms the conclusion obtained by polarization curve test.

Key words: vanadium redox battery; graphite felt; V(IV)/V(V); rate determining step

自 Skyllas-Kazacos 等^[1]研究出第一个钒氧化还原液流单电池之后, 绿色钒液流电池以其独特的技术优势^[2-4]引起众多科学家的关注。目前, 钒氧化还原液流电池已经在风能、太阳能利用以及电网调峰方面取得了成功应用^[5-7]。但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, 所以关于电极反应的基础研究仍很薄弱。Sum^[8]借助循环伏安法和旋转圆盘电极报道了 V(IV)/V(V) 电对在玻碳电极和金电极上的电化学反应行为。Zhong 等^[9]研究了 V(IV)/V(V) 电对在石墨电极上的电化学反应行为, 指出 V(IV) 的氧化过程和 V(V) 的还原过程有很大的不同, 得到了 V(IV) 的扩散系数以及电对在石墨电极和石墨毡电极上的部分

① 收稿日期: 2005-07-11; 修订日期: 2005-11-14

通讯作者: 黄可龙, 教授; 电话: 0731-8879850; E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

动力学参数。最近 Oriji 等^[10] 采用多种电化学方法研究了 $V(IV)/V(V)$ 电对在玻碳电极上的行为, 指出该电对的氧化和还原过程都不是简单电荷传递反应, 包含了涉及到氧原子传递的后置化学转化过程。Gattrell 等^[11] 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。但对于 $V(IV)/V(V)$ 反应过程中可能的控制步骤以及该反应的交流阻抗特性等方面的研究较少。本文作者前期研究^[12, 13] 主要是针对提高 $V(IV)/V(V)$ 在各类电极上的电化学活性, 而深入研究该电极反应的动力学问题, 将为进一步提高电极活性提供理论依据。为此, 本文作者借助循环伏安、极化曲线和交流阻抗 3 种电化学测试方法对 $V(IV)/V(V)$ 电对在石墨毡电极上的反应机理及其可能的控制步骤进行了研究。

1 实验

实验采用上海埃基碳素有限公司的聚丙烯腈基 (PAN) 石墨毡, 等级为分析纯。

将处理后的石墨毡裁剪成同样大小的样品, 再用蒸馏水反复冲洗, 并置于真空干燥箱内烘干, 取出后一侧用石蜡密封, 留出电极反应面积为 $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$, 制成实验用电极。

将分析纯 V_2O_5 与一定体积的浓硫酸混合, 通过加热溶解、过滤, 得到澄清的 $VOSO_4$ 酸性溶液。 $V(V)$ 溶液的制备采用电解法得到。以石墨毡做电极、离子交换膜做隔膜、上述 $VOSO_4$ 溶液为电解液, 组装成电池进行充电, 充电完成时正极所得到的溶液即为较纯的 $V(V)$ 溶液。将上述所得的 $V(IV)$ 和 $V(V)$ 的纯溶液按比例混合并稀释得到所需的电解液。

电解液中钒离子浓度的分析采用自动电位滴定法和紫外-可见分光光度法两种手段进行测试。电位滴定法首先将钒离子全部氧化成 $V(V)$, 再滴加还原剂进行还原, 以 $V(IV)$ 和 $V(V)$ 的电位突变点为滴定终点。分光光度法是首先通过软件建立 $V(IV)$ 和 $V(V)$ 的吸光度-浓度的标准曲线, 再根据待测溶液的吸光度, 由标准曲线求出钒离子的浓度。两者相比较, 误差不超过 5%。

以铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 通过鲁金毛细管组成三电极体系进行循环伏安、极化曲线和交流阻抗的电化学测试。

循环伏安测试的扫描速度范围为 $10 \sim 0.2\text{ mV/s}$, 电化学极化曲线测试的扫描速度为 1 mV/s , 灵敏度设置均为 10^{-6} , 交流阻抗测试前, 先做 5 次循环伏安扫描。

所有的电化学测试均在 CHI660B 型电化学工作站上进行, 交流阻抗数据的拟合借助 ZsimpWin 3.20 Demo 软件进行。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安分析

不同扫描速率下, $V(IV)/V(V)$ 电对在石墨毡电极上的循环伏安曲线如图 1 所示。由于采用的石墨毡电极与溶液界面形成的双电层电容较大, 所以在稀的钒溶液中, 当扫描速率超过 10 mV/s 时, 整个扫描曲线会发生畸变导致无法测得峰电流值和峰电位值。因此本实验的扫描速率范围在 $10 \sim 0.2\text{ mV/s}$ 之间, 低于一般实验的测量范围。从图 1 可看出, 该电极反应不是完全可逆反应, 因为氧化还原峰电位差 ($\varphi_{pa} - \varphi_{pc}$) 大于 60 mV , 即使在扫描速率最小为 0.2 mV/s 时, 峰电位差仍有 100 mV 。从表观上看, 两个峰形状较对称, 也不是完全不可逆体系。

图 2 所示为循环伏安曲线的氧化峰电流与扫描速率的关系。由图可见, 氧化峰值电流随扫描速率的增加而增大, 但与 $v^{1/2}$ 不是严格的比例关系, 低

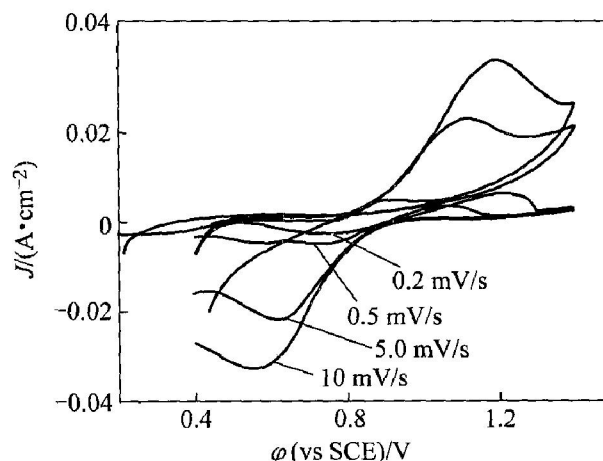


图 1 不同扫描速率下石墨毡电极在 $0.0087\text{ mol/L } V(IV) + 0.0087\text{ mol/L } V(V) + 1\text{ mol/L } H_2SO_4$ 电解液中的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammograms for $V(IV)/V(V)$ reaction on graphite felt electrode in $0.0087\text{ mol/L } V(IV) + 0.0087\text{ mol/L } V(V) + 1\text{ mol/L } H_2SO_4$ solution at various scan rates

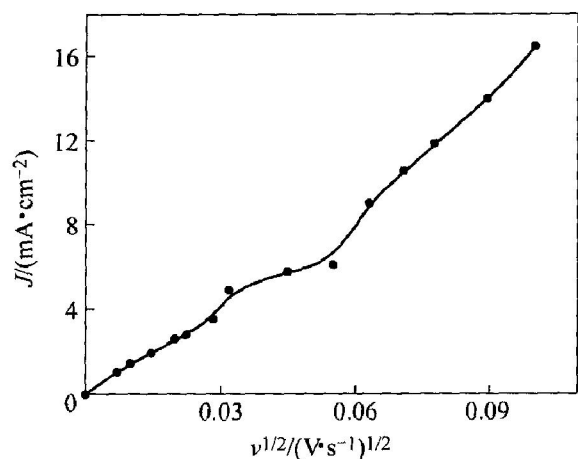


图2 氧化峰电流与扫描速率的关系

Fig. 2 Peak current density as function of square root of scan rate for V(IV) oxidation

速区接近可逆情况, 高速区接近不可逆情况。所以判断 V(IV)/V(V) 电对在石墨毡电极上的反应表现为准可逆过程。

扫描电势法是判断伴随有化学转化的复杂反应类型的行之有效的方法之一。本文作者对循环伏安数据进行处理, 得到扫描速率与半峰电势函数 ($\Delta\phi_{1/2}/\Delta\lg v$) 的关系(图3), 如图3所示。由图可看出, 半峰电势随扫描速率的增加呈上升趋势, 根据伴随有均相转化反应的电极反应类型^[14], 可知该电极反应属于 EC 类型, 包含了后置转化过程, 这与 Oriji 等^[10]的报道一致。

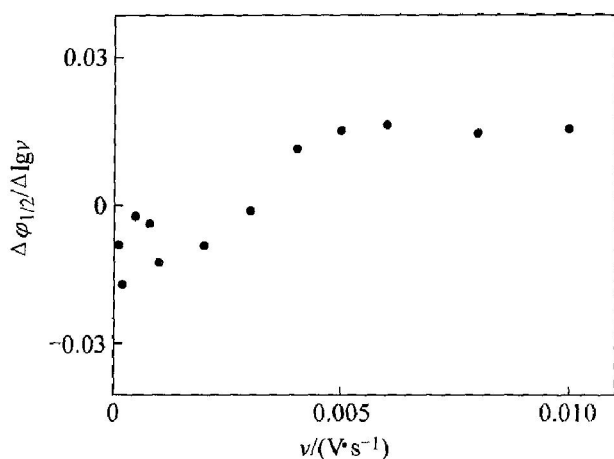


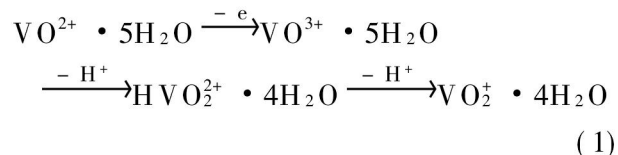
图3 V(IV) 氧化峰半峰电位与扫描速率的关系

Fig. 3 Half wave potential density as function of scan rate for V(IV) reaction

2.2 极化曲线分析

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。根据上面循环伏安的分析, V(IV)/V(V) 的氧化反应包含了一定的后置化学转化过程, 结合 Gattrell 等^[11]的研究报道, 可写出其氧化反应历程如下:



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, 石墨毡多孔电极上纯粹电化学极化时的稳态极化曲线公式为

$$I_a = i^0 \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right] \quad (2)$$

根据式(2)可写出在 $I_a \gg i^0$ 时的动力学方程为

$$\eta_a = - \frac{2.3RT}{\alpha F} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\alpha F} \lg I_a \quad (3)$$

不同电极反应的传递系数 α 可以有不同的值, 但一般应有 $\alpha \approx 0.5$ 。从上式立即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

$$\frac{\partial \eta_a}{\partial \lg I_a} = \frac{2.3RT}{0.5F} = 0.12 \quad (4)$$

实验得到的石墨毡电极在钒溶液中的极化曲线如图4所示。用回归方法^[15]得到阳极 Tafel 斜率为 0.124, 这一数值与上面理论推测的结果基本相符。

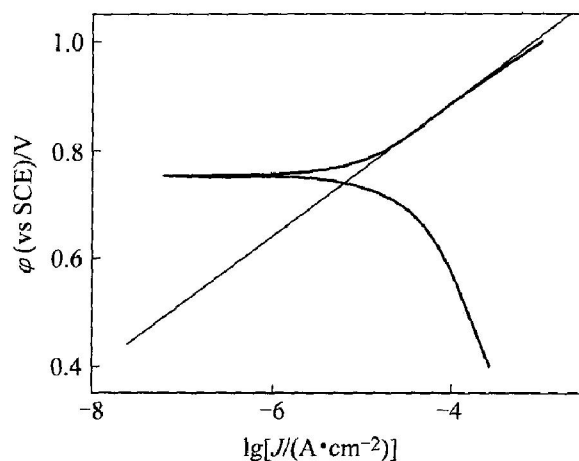


图4 石墨毡电极在溶液中的极化曲线(1 mV/s)

Fig. 4 Polarization curve at graphite felt electrode in 0.03 mol/L V(IV) + 0.03 mol/L V(V) + 3 mol/L H₂SO₄

如果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。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

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{VO}^{3+})}{c(\text{VO}^{2+})} \tag{5}$$

得到

$$\eta_k = \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{VO}^{3+})}{c(\text{VO}^{2+})} \tag{6}$$

将式(6)改写成

$$c(\text{VO}^{3+}) = c(\text{VO}^{2+}) \exp \left[\frac{F}{RT} \eta_k \right] \tag{7}$$

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

$$\begin{aligned} I &= I_a = Fkc(\text{VO}^{3+}) \\ &= Fkc(\text{VO}^{2+}) \exp \left[\frac{F}{RT} \eta_k \right] \end{aligned} \tag{8}$$

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。式(8)可改写为

$$\eta_k = A + \frac{2.3RT}{F} \ln I_a \tag{9}$$

式中 A 为常数。

在此情况下电极电势与电流密度的 Tafel 斜率为 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, 只有假定电化学反应为速度控制步骤, 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) 在石墨毡多孔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反应。

2.3 交流阻抗分析

图 5 所示为石墨毡电极在不同极化电位下的交流阻抗谱。由图可见, 在测量范围内均出现了两个大小不同的半圆弧和一条直线。在不同的极化电位下, 高频区的半圆变化不大, 该阻抗是由多孔电极内的欧姆极化引起的; 低频区半圆则随极化电位的增加而逐渐变小, 该阻抗为 V(IV) 氧化反应的电化

学极化阻抗。极化电位较低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。

对不同电位下的阻抗谱采用最小二乘法进行拟合分析, 结果如表 1 所列, 拟合的等效电路图如图 6 所示。

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 为石墨毡电极欧姆极化电阻; R_t 为氧化还原反应的电化学反应极化阻抗, 即电荷传递电阻; Q_m 是与吸附中间体有关的常相位元件(CPE); Q_t 是与法拉第反应过程有关的另一个常相位元件(CPE); W 代表 Warbrug 阻抗, 即浓差极化阻抗。

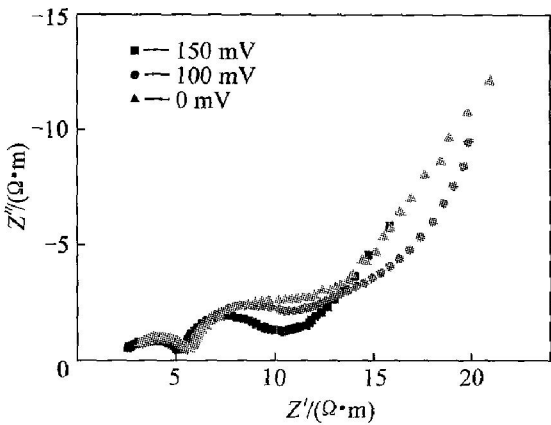


图 5 石墨毡电极在不同电位下的交流阻抗图谱

Fig. 5 Impedance spectra of graphite felt electrode at some potentials

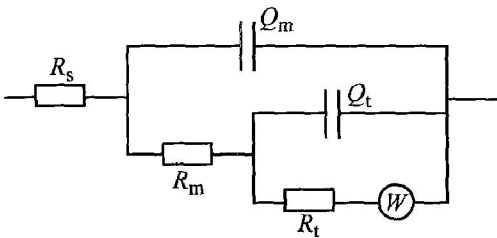


图 6 石墨毡电极在不同电位下的等效电路图

Fig. 6 Equivalent circuits of graphite felt electrodes at different potentials

表 1 不同电位下模拟等效电路动力学参数

Table 1 Electrode kinetic parameters modified by equivalent circuit at different potentials

Potential/ mV	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_m (CPE)		$R_m/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_t (CPE)		$R_t/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$W/$ ($\text{S} \cdot \text{s}^{0.5}$)
		$Y/(\text{S} \cdot \text{s}^{-n})$	$n(0 < n < 1)$		$Y_1/(\text{S} \cdot \text{s}^{-n})$	$n(0 < n < 1)$		
0	2.686	0.077 09	0.214 2	202.3	0.018 41	0.782	1.82×10^{-4}	2.659×10^{-10}
100	1.798	0.024 74	0.368 8	42.78	0.055 92	0.467 8	2 292	1.522×10^{-5}
150	2.168	0.142 3	0.292 6	0.022 22	0.020 94	0.293 7	271.4	2.751×10^{-8}

CPE 的具体物理意义尚不清楚, 只是为拟和阻抗数据而引入的一个实验参数。一般认为 CPE 的值与电极表面的粗糙度有关, 粗糙的电极表面不仅增加其几何表面积, 而且由此影响依赖于表面的电阻、电容值, 并且由于电流密度的非均一分布引起的弥散现象^[16, 17]。

从模拟等效电路参数(表 1)可看出, 在 3 个电位下, 代表电化学极化阻抗的 R_p 值都最大, 表明电化学反应有可能为整个电极反应的控制步骤。

3 结论

通过研究 V(IV)/V(V) 电对在石墨毡电极上的循环伏安曲线, 得出, V(IV) 到 V(V) 的氧化反应属于准可逆过程, 且氧化过程包含了后置化学转化步骤。极化曲线分析结果表明该氧化过程中, VO^{2+} 离子直接参与的电化学反应可能是整个反应的控制步骤。交流阻抗拟合结果表明电化学反应可能是电极反应的主要控制步骤, 与极化曲线分析结果相一致。

致谢

感谢攀枝花钢铁研究院为本课题提供资金帮助, 项目编号为 02-09-01。

REFERENCES

- [1] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, et al. New all-vanadium redox cell[J]. J Electrochem Soc, 1986, 133: 1057-1058.
- [2] Rydh C J. Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage[J]. J Power Sources, 1999, 80: 21-29.
- [3] Kazacos M, Cheng M, Skyllas-Kazacos M. Electrolyte optimization of vanadium redox cell[J]. J Appl Electrochem, 1990, 20: 463-467.
- [4] Skyllas-Kazacos M, Menictas C. Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 86-88.
- [5] Menictas C, Hong D R, Yan Z H, et al. Status of the vanadium battery development programme[A]. Proceedings of Electrical Engineering Congress[C]. Sydney: Sydney University Press, 1994, 033: 1-4.
- [6] The vanadium redox battery, UNSW, <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>
- [7] Skyllas-Kazacos M, Kazacos M, McDermott R. Vanadium Charging Cell and Vanadium Dual Battery System [P]. Australia: PCT/AU88/00473, 1988.
- [8] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Investigation of the V(IV)/V(V) system for use in the positive half-cell of a redox battery[J]. J Power Source, 1985, 16: 85.
- [9] Zhong S, Skyllas-Kazacos M. Electrochemical behaviour of vanadium(V)/vanadium(IV) redox couple at graphite electrodes[J]. J Power Sources, 1992, 39: 1.
- [10] Oriji G, Katayama Y, Miura T. Investigations on V(IV)/V(V) and V(II)/V(III) redox reactions by various electrochemical methods[J]. J Power Sources, 2005, 139: 321-324.
- [11] Gattrell M, Park J, MacDougall B, et al. Study of the mechanism of the vanadium $4^+/5^+$ redox reaction in acidic solutions[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151: 123-130.
- [12] 黄可龙, 伍秋美, 刘素琴, 等. 钒氧化还原液流电池石墨-炭黑复合电极性能[J]. 电源技术, 2004, 2: 91-93. HUANG Ke-long, WU Qiu-mei, LIU Su-qin, et al. Performance of graphite powder-carbon black composite electrodes for the vanadium redox flow battery[J]. Chinese Journal of Power Source, 2004, 2: 91-93.
- [13] 谭宁, 黄可龙, 刘素琴. 全钒液流电池隔膜在钒溶液中的性能[J]. 电源技术, 2004, 12: 775-778. TAN Ning, HUANG Ke-long, LIU Su-qin. Studies on ion exchange membrane performance in vanadium solution for all vanadium flow battery[J]. Chinese Journal of Power Source, 2004, 12: 775-778.
- [14] 陈仲柏, 陈永言. 电极过程动力学基础教程[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1989. 276. CHEN Zhong-bai, CHEN Yong-yan. Basic Tutorial of Electrode Kinetics[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 1989. 276.
- [15] ZHOU De-bi, HUANG Ke-long, ZHANG Shi-min. Oxygen reduction on Teflon bonded carbon electrode[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(4): 817-823.
- [16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 26. CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Impedance Guide [M]. Beijing: Science Press, 2002. 26.
- [17] 赵旭辉, 左禹, 赵景茂. 铝阳极氧化膜在 NaCl 溶液中的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 562-567. ZHAO Xu-hui, ZUO Yu, ZHAO Jing-mao. Electrochemical properties of anodized aluminum films in sodium chloride solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 562-567.

(编辑 何学锋)