Journal of Electrochemistry

Volume 8 | Issue 1

2002-02-28

Electrochemical Behaviors of Vanadium (V) Compounds in H_2SO_4 Solution

Yang LIU

Hong tao LIU

Xi XIA

Recommended Citation

Yang LIU, Hong tao LIU, Xi XIA. Electrochemical Behaviors of Vanadium (V) Compounds in H_2SO_4 Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): 40-46.
DOI: 10.61558/2993-074X.1445
Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/3

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

第 8 卷　第 1 期
2002 年 2 月

电化学
ELECTROCHEMISTRY

Vol. 8　No. 1
Feb. 2002

文章编号:1006-3471(2002)01-0040-07

钒(V)化合物在硫酸中的电化学行为研究

刘 洋,刘洪涛,夏熙 *
(新疆大学应用化学研究所,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:　应用循环伏安法和旋转环盘电极法研究了 H_2SO_4 溶液中五价钒化合物(NH_4VO_3 和 V_2O_5)的电化学行为. 由光滑 Pt 电极测得其 CV 图,两者的基本峰位和峰形都很相似,通常出现三个还原峰和三个氧化峰,但 NH_4VO_3 多一个氧化峰,RRDE 测定也出现了四个氧化峰,本文分析了这些对应峰的反应,并给予初步解释.

关键词:　循环伏安;旋转环盘;钒(V)化合物;电化学行为
中图分类号:　O 646.2　　**文献标识码**:　A

美国 NASA 的研究小组最早对钒氧化还原体系进行了研究,他们认为 V^{5+}/V^{4+},V^{3+}/V^{2+} 体系一般表现出不可逆性[1],但全钒氧化还原电池已成功开发[2],对应的 V^{5+}/V^{4+} 体系与 V^{3+}/V^{2+} 体系的各种行为也有过研究,与电极材料关系颇大. Davis[3]用控制电位电解的方法研究了 V^{5+}/V^{4+} 体系在 1 mol·dm^{-3} HCl 电解质溶液中的电流和电位关系,认为在浓 HCl 中 Pt 电极表面会形成氧化物膜,因而降低了 V^{5+}/V^{4+} 体系的交换速率常数 k^0. 如部分除去氧化物膜可使 k^0 达到最大值;Ozhabarov[4]在 H_2SO_4 溶液中通过在 Pt,Au 等电极上还原 V^{5+} 到 V^{4+},发现 V^{5+} 和 V^{4+} 都在电极表现上存在时,形成的膜与钒氧根和钒酸根有关;Miller[5]在热解石墨电极上研究了 V^{5+}/V^{4+} 在 1 mol·dm^{-3} H_2SO_4 和 1 mol·dm^{-3} H_3PO_4 溶液中的反应,认为电极表面未被氧化,但反应均不可逆;Sum 等[6,7]选用玻碳(GC)、Pt 等固体惰性电极,认为 V^{5+}/V^{4+} 半电池电极反应基本上都是电化学不可逆反应. 随后又选用过其它不同的电极材料,如石墨棒、碳纤维等覆上一层导电聚合物[8],或用低密度聚乙烯板、石墨纤维、石墨粉等混合物[9,10],或在聚丙烯中加碳黑、石墨纤维、橡胶等,并按一定比例混合[11];Skyllas 等人[12]用电化学还原和加入化学还原剂($H_2C_2O_4$,SO_2)的方法制备了不同价态的全钒电池电液,在研究热稳定性时,他们[13]发现 V(V)的浓度达到 3 mol·dm^{-3}时,在电极上无沉积现象,可能是有新的 V(V)形式存在. 可以看出,尽管在不同电极上的反应都有过研究报道,但其反应机理仍未探明. V^{5+}/V^{4+} 体系的初始材料一般是 NH_4VO_3 或 V_2O_5 两种钒化合物,本文即研究这两种化合物在高浓度的电解液中,在铂电极与旋转环盘电极上的电化学行为,以祈探索五价钒的反应机理.

收稿日期:2001-04-17,修订日期:2001-06-28
* 通讯联系人:Tel:(0991)2574570,E-mail:xxia@xju.edu.cn.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1　实验

1.1　钒化合物溶液在 Pt 电极上的循环伏安测定

实验用模拟电池采用三电极体系,将一定量的钒化合物(如 NH_4VO_3 或 V_2O_5)溶入一定浓度的 H_2SO_4 溶液,以光滑 Pt 电极(惰性电极)作工作电极,与辅助电极(Pt 丝)置于同一电解液中,以 Hg/Hg_2SO_4 为参比电极. 通过装有 H_2SO_4 的盐桥与电解液相连. 扫描速率为 0.01 V·s^{-1}. 仪器为美国 CHI660 电化学工作站.

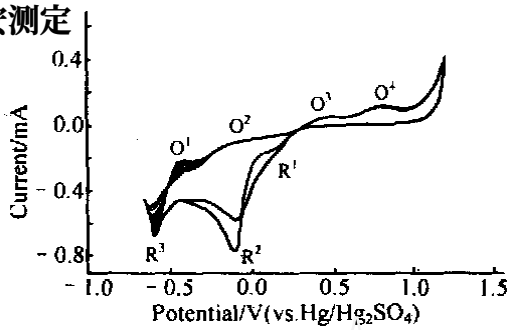

图 1　0.1 mol·dm^{-3}的 NH_4VO_3 + 0.5 mol·dm^{-3} H_2SO_4 溶液在 Pt 电极上的 CV 行为曲线

Fig. 1　Plot of cyclic voltammetry of 0.1 mol·dm^{-3} NH_4VO_3 + 0.5 mol·dm^{-3} H_2SO_4 solution at Pt electrode (sweep rate: 0.01 V·s^{-1})

1.2　旋转环盘电极(RRDE)实验测定

称取 1.819 g V_2O_5 溶于 2mol·dm^{-3} H_2SO_4 溶液中,配成 0.4 mol·dm^{-3}的 V^{5+}溶液. Pt 盘电极用 363 型双通道恒电位仪(美国 EC&G 公司)进行控制,Pt 环电极用 CHI660 电化学工作站(美国 CH 仪器公司)控制. 辅助电极为 Pt 丝,参比电极为 Hg/Hg_2SO_4电极. 参比电极通过盐桥与反应体系相连,电解液为 0.5 mol·dm^{-3}的 H_2SO_4. 盐桥的尖端置于圆盘电极的正下方. 电极转速为 1 600 rpm,盘电位扫速为 0.01 V·s^{-1}. 测定前,惰性电极先用 JYG2-2D 型超声波仪在 0.5 mol·dm^{-3}的 H_2SO_4 溶液中超声清洗 10 min,再以 0.05 V·s^{-1}扫速在 -0.6～1.8 V 间扫描 20 min,以得到可重现的电极表面[14].

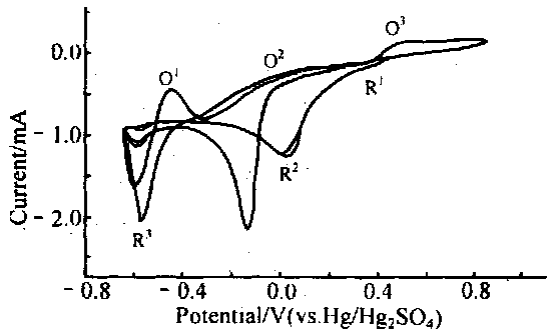

图 2　0.4 mol·dm^{-3}的 V^{5+} + 2 mol·dm^{-3} H_2SO_4 溶液在 Pt 电极上的 CV 行为曲线

Fig. 2　Plot of 0.4 mol·dm^{-3} V^{5+} + 2 mol·dm^{-3} H_2SO_4 solution at Pt electrode (sweep rate: 0.01 V·s^{-1})

2　结果与讨论

2.1　NH_4VO_3 溶液在 Pt 电极上的电化学行为

0.1 mol·dm^{-3} NH_4VO_3 在 0.5 mol·dm^{-3} H_2SO_4溶液中发生反应:

$$VO_3^- + 2H^+ \rightarrow VO_2^+ + H_2O \qquad (1)$$

图 1 示出其在 Pt 电极上的循环伏安曲线,图中总共出现 3 还原峰(R^1、R^2、R^3)和 4 个氧化峰(O^1、O^2、O^3、O^4),其中 R^1 峰对应反应:

$$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightarrow VO^{2+} + H_2O \qquad (2)$$

该反应的电位约在 1 V(vs. SHE)附件近[15].

R^2 峰主要对应于如下还原反应:

$$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightarrow V^{3+} + H_2O \qquad (3)$$

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

其标准电位为 0.337 V(vs. SHE). 另外,该还原峰可能与 O^4 峰的生成有关.

R^3 对应的还原反应为:

$$V^{3+} + e \rightarrow V^{2+} \quad (4)$$

电极电位为 - 0.255 V(vs. SHE). 回扫时 R^3 峰仍出现,这是由于在还原截止电位处,未能还原充分,故在阳极极化达到平衡电位前该还原过程仍在进行. 根据氧化峰电位,O^1、O^2、O^3 当分别对应于 R^3、R^2、R^1 反应的逆过程,O^4 氧化峰则为 V(Ⅳ) →V(Ⅴ)的某一形式反应,如:

$$VO^{2+} + 3H_2O \rightarrow H_2VO_4^- + 4H^+ e \quad (5)$$

该反应虽与电位 1.134 V(vs. SHE)相近,但仍不能完全确定. 出现 O^4 后,从第二周起,R^2 还原峰明显向阴极方向移动,因此该峰可能与 O^4 峰的形成有关. 第二周后形成 R^2 峰的 V(Ⅴ)为 O^4 的产物,可能是多元钒酸或其它 V(Ⅴ)的化合物,而非第一周的 VO^{2+}.

2.2 V_2O_5 在 Pt 电极上的电化学行为

随着 H^+ 浓度的提高,V_2O_5 的溶解度增大. V_2O_5 溶于 2 mol·dm^{-3} H_2SO_4 中形成 0.4 mol·dm^{-3} V^{5+} 溶液,反应为:

$$V_2O_5 + 2H^+ \rightarrow 2VO_2^+ + H_2O \quad (6)$$

其循环伏安曲线如图 2 所示. 由图中可看出其峰形、峰位与 NH_4VO_3 的 CV 图(图 1)基本相似,但少了 1 个氧化峰 O^4. 因此 NH_4VO_3 的 O^4 确如前述可能为某种 V(Ⅳ)的铵盐氧化为 V(Ⅴ).

为进一步确证各氧化还原峰所对应的电极反应,我们进行分段扫描. 图 3 示出在 0.6～0.3 V 之间的扫描结果;图中只显示 1 个还原峰和 1 个氧化峰,可逆性较好,明显为扩散控制,并出现氧化和还原平台,其半波电位低,符合反应(2)的电极电位. 接着在 0.3～0.2 V 之间进行行动电位扫描,结果见图 3b,第 1 周在 0 V 出现 1 还原峰,但随后几周未出现还原峰,说明该电位区间的反应与大于 0.3 V 时的氧化或还原产物有关(如 O^4 的生成),且该反应为不可逆反应. 再于 0.8～- 0.4 V之间进行动电位扫描,即如图 3c 所示,峰的形状已明显变化. 这可能对应于 V(Ⅴ) →V(Ⅳ)和 V(Ⅳ) →V(Ⅲ)的反应,可以看到,不同的电位扫描区间会使峰的位置和峰的

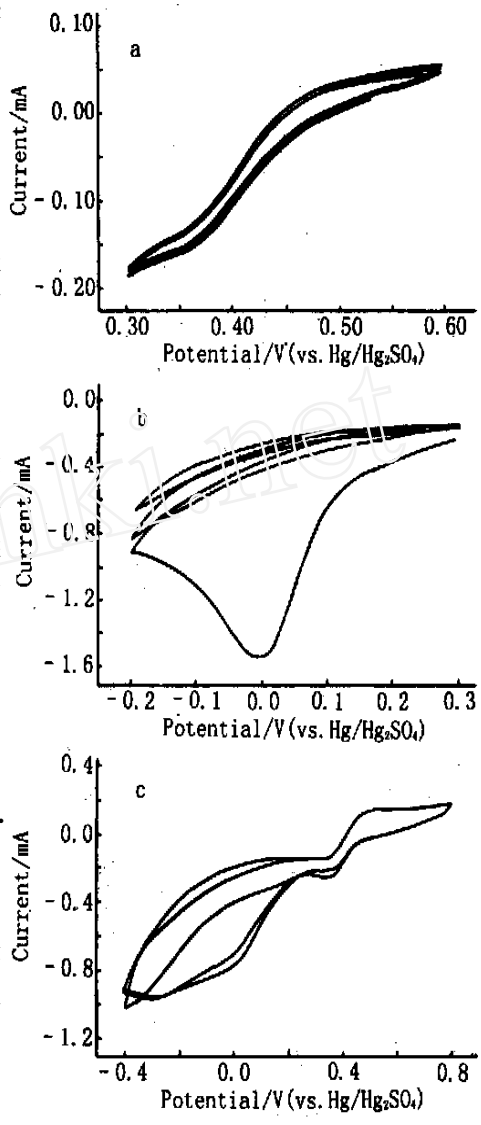

图 3 0.4 mol·dm^{-3} 的 V^{5+} + 2 mol·dm^{-3} 的 H_2SO_4 溶液在 Pt 电极上的 CV 行为曲线

Fig. 3 Plot of 0.4 mol·dm^{-3} V^{5+} + 2 mol·dm^{-3} H_2SO_4 solution at Pt electrode

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

强弱产生相应的改变,如在图 1,图 2 中较强的 R^2 峰在缩小电位扫描区间后,随扫描的进行逐渐消失(如图 3b 和 3c). RRDE 技术将进一步确证电极反应的中间过程.

2.3　V_2O_5 在 RRDE 上的电化学行为

以 V_2O_5 溶于 H_2SO_4 中形成 0.4 mol·dm^{-3} 的 V(Ⅴ)溶液进行 RRDE 测定,通过半波电位判断反应的中间产物并根据峰高判断每一半电极反应的转移电子数. 这里我们控制 Pt 盘电极在 0.536～- 0.670 V 范围内进行电位扫描,Pt 环电极在 0.6 V 处恒压,该电位可使 V(Ⅳ) →V(Ⅴ) 的氧化电流达极限. 对应于不同盘电位所产生的环电流曲线如图 4 所示,y 轴为环电流,x 轴为盘电位. 可以看到三个氧化峰 O^1′、O^2′、O^3 所对应的电流峰高比为 1∶1∶6. 其中出现 O^1 峰之前,即电位在 0.5～0.1V 间,底线环电流呈现出有规律的波动,有 4 个小的氧化峰分别在 0.5～0.3 V、0.4～0.2 V、0.2～0.1 V 内出现,(从图 5)可分别清楚看出这 4 个氧化峰,其电流周期性的波动频率约为 5 Hz. 我们认为这是电活性物质在电极表面作周期性的振荡,如吸附、脱附、生成氧化膜的溶解过程等. 对于这 4 个氧化峰,可认为是溶液中极微量的溶解氧在 Pt 盘电极上被还原后,在 Pt 环电极上又被氧化检出,形成了本实验的背景电流. 在酸性溶液中氧在 Pt 电极上的还原经历了如下过程[16]:

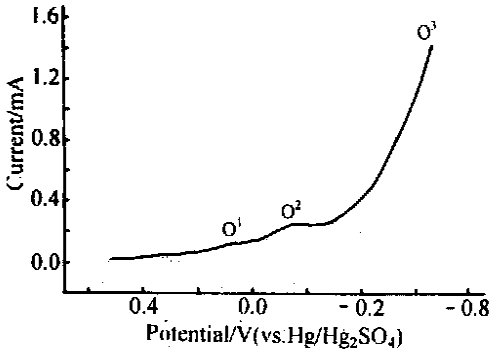

图 4　Pt 环电极电位 E_r = 0.6 V,Pt 盘电极在 0.536 到 - 0.67 V 间扫描时环电流与盘电位的关系曲线

Fig. 4　Curve of ring current vs. Disk Potential Under the ring Potential E_r = 0.6 V

$$O_2 \rightarrow (O_2)_{ads} \tag{7}$$

$$(O_2)_{ads} + e \rightarrow (O_2^-)_{ads} \tag{8}$$

$$(O_2^-)_{ads} + H^+ \rightarrow (HO_2)_{ads} \tag{9}$$

$$(HO_2)_{ads} + e \rightarrow (HO_2^-)_{ads} \tag{10}$$

$$(HO_2^-)_{ads} + H^+ \rightarrow (H_2O_2)_{ads} \tag{11}$$

由于 Pt 盘电极上有吸附氧膜,故 H_2O_2 发生分解[17]:

$$H_2O_2 + Pt - O \rightarrow Pt + O_2 + H_2O \tag{12}$$

膜移去后,H_2O_2 可发生反应[18]:

$$(H_2O_2)_{ads} + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O \tag{13}$$

其中式(8)、(10)、(13)反应的 4 个电子转移对应于 4 个基底环电流峰的出现.

RRDE 中盘电极动电位扫描至 0V,Pt 环电极上出现的第一个氧化峰 O^1′(见图 4),相当于循环伏安测试中的 O^3 是反应(2)的逆过程;当盘电极电位介于 0～- 0.2 V 之间时,Pt 环电极上出现第二个氧化峰 O^2′,该电流峰高与第一个氧化峰相当,也为 1 电子转移反应,对应于反应(3)的逆反应;盘电极继续向阴极方向扫描至 H_2 析出电位 - 0.67 V,在 Pt 环电极上出现了第 3 个氧化峰 O^3′,其电流高约为 O^1′、O^2′ 的 6 倍,这一方面说明该步反应 $V^{2+} - e \rightarrow V^{3+}$ 能够快速进行,产生很大的峰电流,另一方面也表明 V^{3+} 在酸性溶液中相对较为稳定,使得反应(4)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

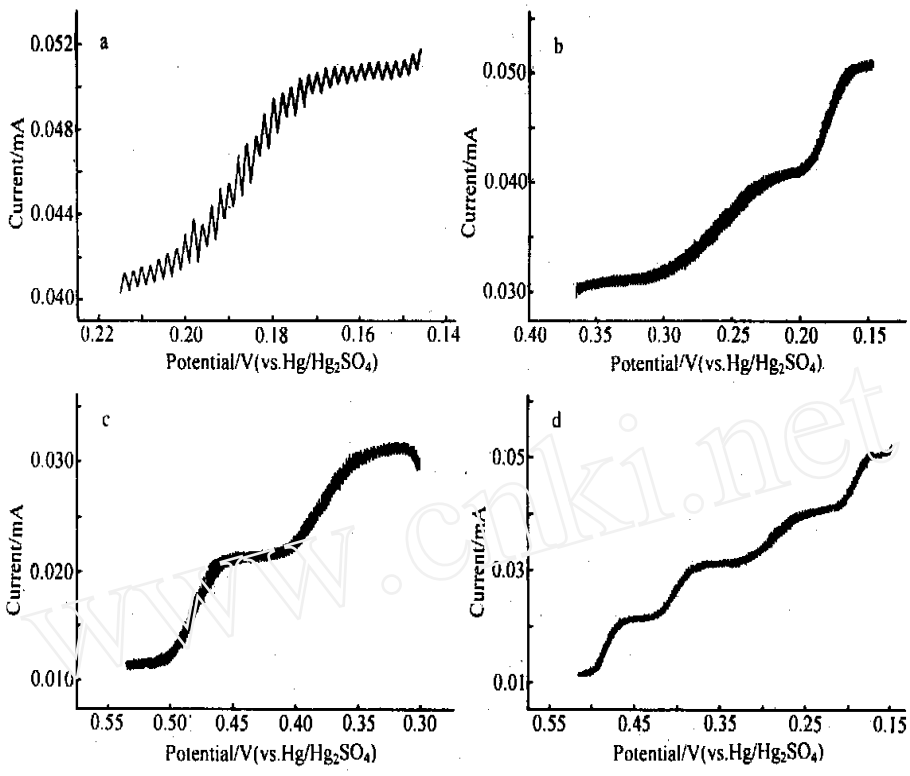

图 5 Pt 环电极电位 *E*r = 0.6 V, Pt 盘电极在(a) 0.216～0.146 V,(b) 0.366～0.146 V,(c) 0.536～0.300 V, (d) 0.516～0.146 V 间扫描时环电流与盘电位的关系曲线

Fig. 5 Curves of ring current vs. disk potential under ring potential Er = 0.6V, and disk potential is btewwn (a) 0.216～0.146 V,(b) 0.366～0.146 V,(c) 0.536～0.300 V, (d) 0.516～0.146 V

的进行可能延长,这也是在循环伏安试验中对应的还原峰 R^3 在回扫时仍然出现的重要原因之一.

3 结 论

综上解析,无论由 NH_4VO_3 还是由 V_2O_5 溶于 H_2SO_4 形成的体系,无论在 Pt 电极上的循环伏安行为还是在旋转盘电极上得出的结果,或是体系在碳浸膏电极上的循环特性(另文),均能得出相似的电极反应机理,因而进一步加深了对钒电极体系氧化还原的了解.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Electrochemical Behaviors of Vanadium (V) Compounds in H_2SO_4 Solution

LIU Yang, LIU Hong-tao, XIA Xi *

(Instiute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, *China)*

Abstract: The electrochemical behaviors of vanadium(V) compounds(NH_4VO_3 and V_2O_5) in H_2SO_4 solutions were investigated by cyclic voltammetry (CV) and rotation ring-disk electrode (RRDE) techniques. There were three anodic peaks and three cathodic peaks appeared on the CV plots at inert Pt electrode. But compared with the V_2O_5, the CV plot of NH_4VO_3 had one more anodic peak. There also appeared four anodic peaks at RRDE plots. We carefully analyzed these peaks and made some reasonable initial explaination.

Key words: Cyclic voltammetry, Rotation ring-disk electrode, Vanadium(V) compounds, Electrochemical behaviors

References:

[1] Redox flow cell development and demonstration project. NASA Rm-79067, NASA, U. S. Dept. of Energy, 1979:p49.

[2] Bartolozzi M. Development of redox flow batteries - A historical bibliography[J]. J. Power Sources, 1989, 27: 219.

[3] Davis D G. Effert of surface oxidation and platinization on the behavior of platinum electrodes—Reduction of Vanadium(V) and lodate[J]. Talanta, 1960, 3:335.

[4] Dahabarov F Z, Gorbachev S V. Thermochemistry and oxidation potentials of Vanadium, Niobium, and Tantalum[J]. Russ. J. Phys. Chem., 1964, 38:911.

[5] Miller F J, Zittel H E. Film formation on pyrolytic graphite electrodes[J]. J. Electroanal. Chem., 1964, 7: 116.

[6] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Investigation of the V(Ⅴ)/V(Ⅳ) system for use in the postitive hlaf - cell of a redox battery[J]. J. Power Sources, 1985, 16:85.

[7] Sum E, Skyllas-Kazacos M. A study of the V(Ⅱ)/V(Ⅲ) redox couple for rddox flow cell application[J]. J. Power Sources, 1985, 15:179.

[8] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Evaluation of electrode materials for Vanadium redox cell[J]. J. Power Sources, 1985, 19:55.

[9] Kaxacos M, Skyllas-Kaxacos M. Performance characteristics of carbon plastic electrodes in the all - vanadium redox cell[J]. J. Electrochem. Soc., 1989, 13:2 759

[10] Zhong S, Kazacos M, Burford R P, et al. Fabrication and activation studies of conducting plastic composite electrodes for redox cells[J]. J. Power Sources, 1991, 36:29.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[11] Haddadi-Asl V, Kazacos M, Skyllas-Kazacos M. Conductive carbon polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery[J]. J, Appli. Electrochem., 1995, 25: 29.

[12] Skyllas-Kazacos M, Kazacos M. Vanadium compound dissolution processes. PCT Int Appl. WO 89/05363, 1989.

[13] Skyllas-Kazacos M, Menictas C, Kazacos M. Thermal stability of concentrated V(Ⅴ) electrolytes in vanadium redox cell[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: L86.

[14] Kuhn A T, Randle T H. Effect of oxide thickness on the rates of some redox reactions on a platinum electrode[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 1985, 81: 403.

[15] Bard A J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol VII[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1976.

[16] Bard A J (eds). Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol Ⅱ[M]. New York: Marcel Dekker, 1974. 311.

[17] Bianchi G, Mazzc F, Mussini T. The oxidation potential of cerous - ceric perchlorates[J]. Electrochim. Acta, 1962, 7: 457.

[18] Gerischer R, Gerischer H. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements[J]. Z. Phys. Chem. [N. F], 1956, 6: 178.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net