

# V(IV)在不同电极上氧化还原动力学研究

乔永莲, 许茜\*, 张杰, 翟玉春

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:** 分别以导电塑料集流板、石墨棒、铂片作工作电极,应用循环伏安法和稳态极化法研究 V(IV)的阳极氧化动力学过程,计算 V(IV)在不同材料电极上的反应动力学参数.结果表明,以导电塑料板作电极,硫酸氧钒有较宽的水稳定区,且析氧电位较高;在石墨电极上,V(V)/V(IV)的交换电流密度较大,表现出较好的可逆性;而在铂电极上,硫酸氧钒更易析氢.

**关键词:** 钒氧化还原液流电池;循环伏安;Tafel 曲线

**中图分类号:** TM 643.1

**文献标识码:** A

钒氧化还原液流电池是一种新型蓄 电池,该电池正负极的活性物质是:正极  $V^{5+}/V^{4+}$  电对,负极  $V^{3+}/V^{2+}$  电对,两电对的电势差约为  $1.25 V^{[1]}$ ,具有容量大、使用寿命长、能深度放电、使用维护方便等优点<sup>[1-3]</sup>.但研究发现,采用耐酸材料如石墨棒或石墨板作该电池正极<sup>[5]</sup>,则经几次循环后,表面会发生刻蚀现象;若以碳纤维和碳布作电池正极,也发生类似的损坏.这将严重影响电池的使用寿命.因此,研究钒电池正极的氧化还原过程,抑制和延缓其正极材料的腐蚀尤为重要.

本文分别以自制的导电塑料集流板、石墨棒、铂片作工作电极,应用循环伏安法研究了  $V^{5+}/V^{4+}$  在这些电极上的电化学反应,并根据 Tafel 曲线计算电极反应的交换电流密度  $i_0$ 、传递系数  $\beta$ 、电极反应速度常数  $K$  等动力学参数.

## 1 实验

V(IV)溶液由烘干后的固体硫酸氧钒直接溶解于硫酸配制而成,电解液的组成为  $0.5 mol/L VOSO_4$ 加  $2 mol/L H_2SO_4$ .导电塑料板电极由一定配比的聚乙烯与导电炭黑填料混均后热压成型,连接铜丝,成石墨棒经 1000 目,1200 目,2000 目的砂纸逐级打磨光滑,制成石墨棒电极.用环氧树脂分别涂覆导电塑料板、石墨棒和铂片,使各工作电极具有确定的工作面积.三电极体系,光谱纯石墨板

为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,文内述及之电极电位均相对于饱和甘汞电极.

仪器:PARSTAT 2273 电化学测试仪.

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安测试

图 1 示出以上 3 种工作电极于  $0.5 mol/L$  硫酸氧钒加  $2 mol/L$  硫酸溶液中的 CV 曲线如图可见,虽然 3 种电极都分别显示  $V^{4+}/V^{5+}$  氧化峰,但导电塑料板和铂片,其对应的还原峰并不明显.可见  $V^{4+}/V^{5+}$  在此二电极上反应的可逆性较差.而在石墨棒上,其  $V^{4+}/V^{5+}$  氧化/还原峰,电位峰电流  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ ,电极反应接近于可逆.此外,该 CV 曲线约于  $1.55 V$  处还出现一个吸附小峰<sup>[6]</sup>,这可能是  $V^{4+}$  在电极表面发生吸附引起的.从图 1 还可看出,铂片的析氢峰峰电位最高,导电塑料板的析氢电位最低.石墨棒的析氧电位较低,导电塑料板和铂片的析氧电位相差不大.虽然导电塑料板对钒离子的氧化/还原不具有可逆性,但它在硫酸氧钒溶液中具有较高的析氧电位和较低的析氢电位,即有较宽的电化学窗口,可以使钒电池的电解液有较宽的水稳定区.

### 2.2 不同极板在硫酸氧钒溶液中的极化曲线

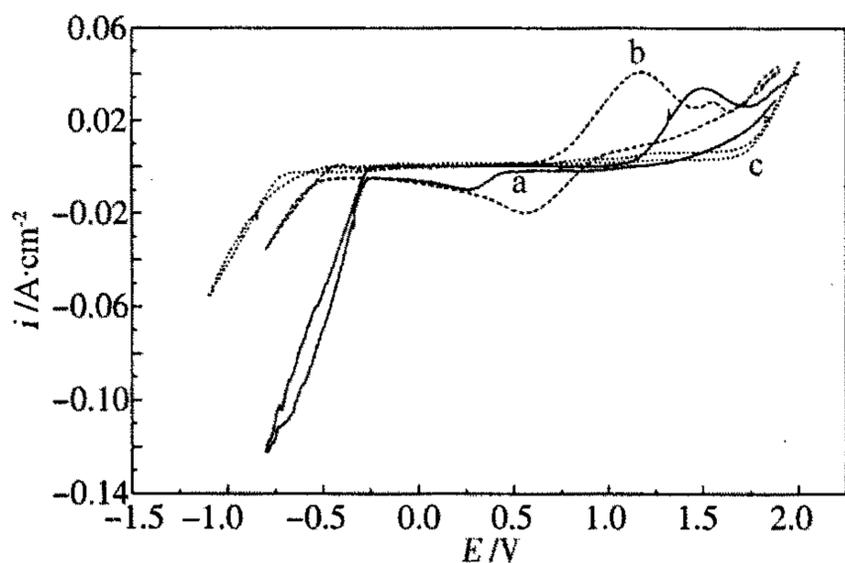


图1 铂片(a)、石墨棒(b)、导电塑料板(c)电极的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammety curves of the platinum sheet (a), graphite rod (b), and conducting polymer (c) as a electrode in the solution of 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5mol/L VOSO<sub>4</sub>

图2 是以石墨棒作工作电极测定的 Tafel 曲线,其测量的电位区间是根据循环伏安的扫描特征确定的(以下均同).如图,该曲线出现2个明显的氧化反应波,第1个氧化波(0.787~1.288V)表征 V(IV)/V(V) 氧化反应,第2个氧化波(1.288~2.0 V)对应析氧过程.

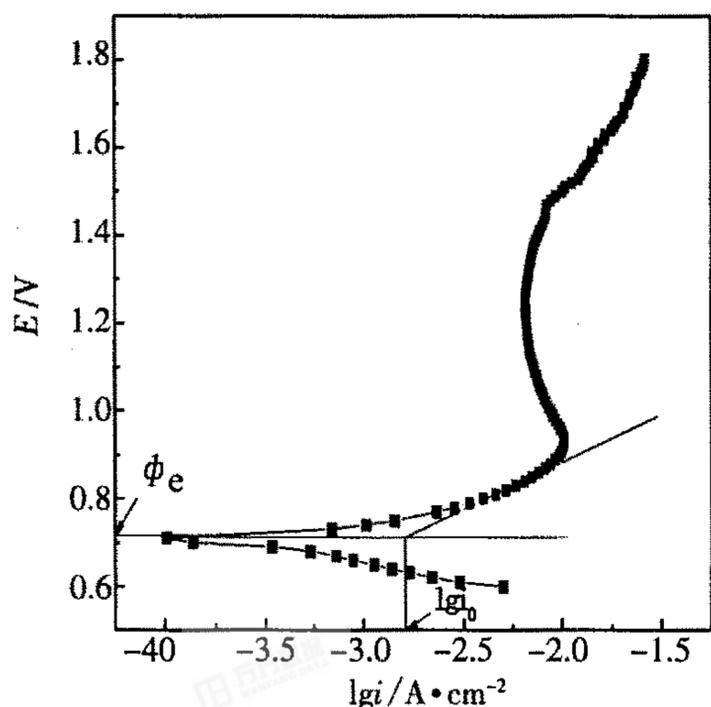


图2 石墨棒电极极化的 Tafel 曲线

Fig.2 Tafel polarization curve of the graphite electrode in the solution of 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5 mol/L VOSO<sub>4</sub>

图3 是以石墨棒作工作电极的稳态极化曲线,当阳极电势到达 1.058V 时出现极限电流,表明 V

(IV)/V(V) 氧化反应受扩散控制. 超过 1.384 V, 硫酸氧钒电解液开始析出氧气, 阳极电流急剧上升 (第2个氧化波). 值得注意的是, 在石墨电极上的析氧电位低于铂电极和导电塑料电极的, 其极化曲线波动也较多, 这和电极上析出的氧与石墨的碳反应生成 CO 或 CO<sub>2</sub> 有关.

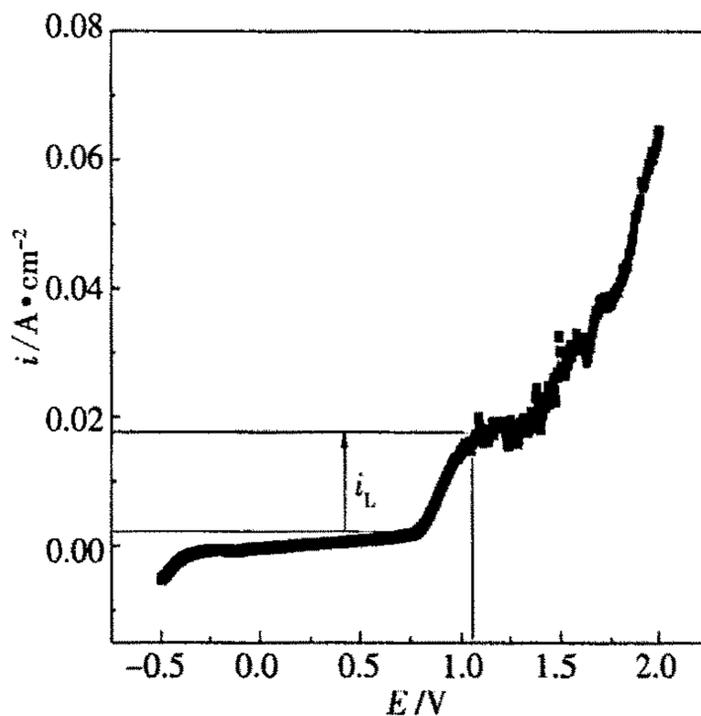


图3 石墨棒电极的稳态极化曲线

Fig.3 Polarization curve of the graphite electrode in the solution of 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5 mol/L VOSO<sub>4</sub>

图4 是导电塑料板工作电极的 Tafel 曲线, a 和 b 各表征 V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> 和 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 氧化还原反应. 据此计算, 得到的 V<sup>4+</sup> 还原成 V<sup>3+</sup> 的速率常数远小于 V<sup>4+</sup> 氧化成 V<sup>5+</sup> 的速率常数. 也因此, 使用硫酸氧钒溶液作 CV 扫描经常不出现 V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> 还原峰. 再者, 图4b 曲线的形状与铂电极和石墨电极的有明显差异. 当电极电势在 0.8~1.0 V 之间(A~B 段) 变动时, 对应的电流均保持在一个相对稳定的较小值. 这里暂时还不能对此作出明确的解释, 但可能与导电塑料的电阻率较高以及 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 电对在该电极发生氧化还原反应需要较高的过电位有关.

图5 是导电塑料板工作电极的稳态极化曲线. 如图, 当电极电位达到 1.424 V 时出现极限电流. 该极限电流密度约为石墨棒电极的一半, 这是由于导电塑料电阻率较石墨的高, 其电极表面能够提供的电子活性中心数量也低于石墨电极.

图6 是以铂电极的 Tafel 曲线, 据此算得该电极上 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 交换电流密度远低于石墨棒电极的(见表1), 可见 V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup> 在石墨棒上氧化还原反应的可逆性比铂电极的差, 这与循环伏安测试的结果一致.

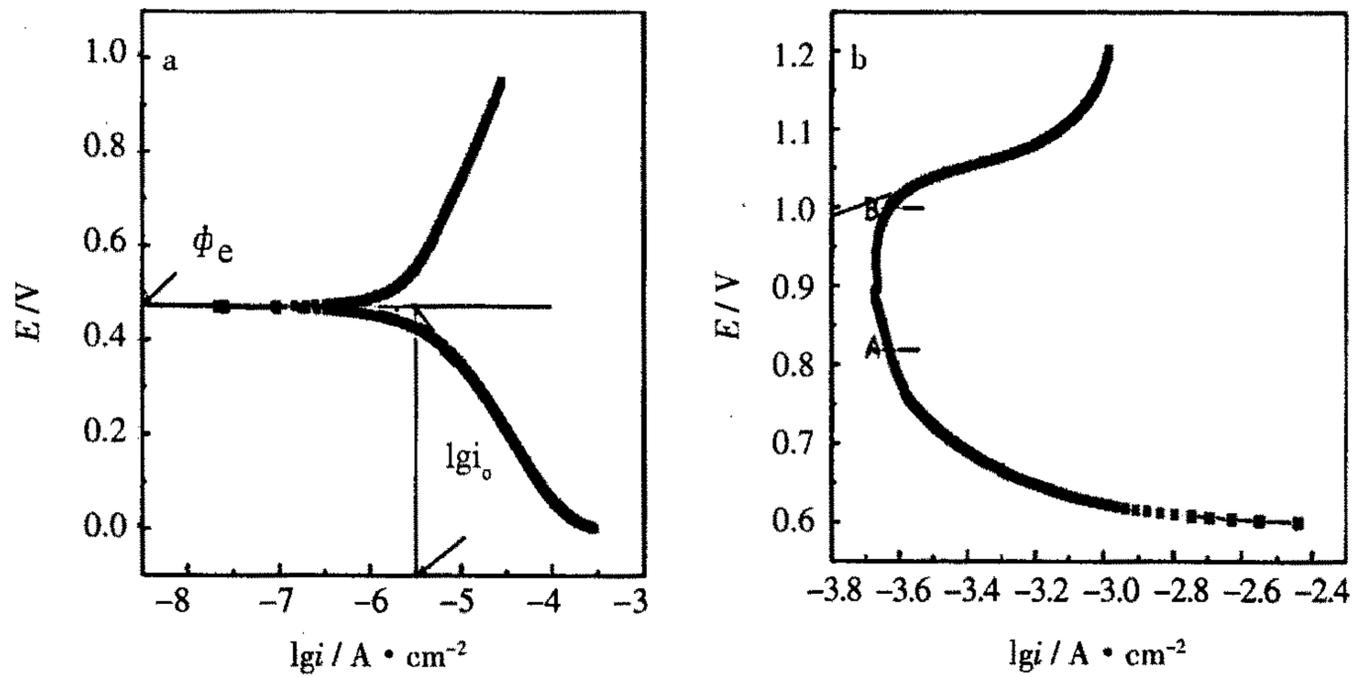


图4 导电塑料板电极极化的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel polarization curves of the conducting polymer electrode in the solution of 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5mol/L VOSO<sub>4</sub>, a) V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>, b) V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>

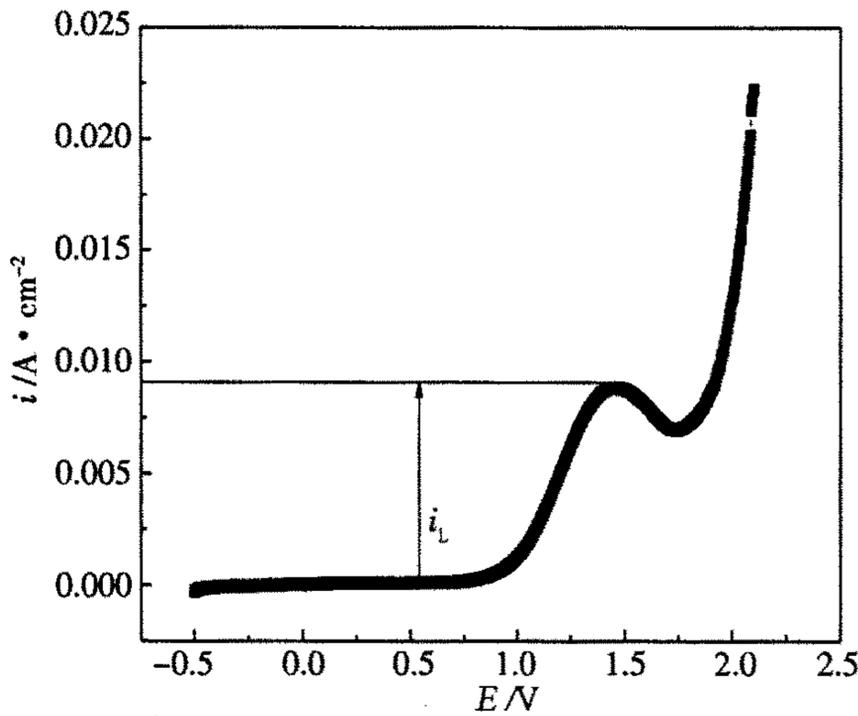


图5 导电塑料板电极的稳态极化曲线

Fig. 5 The polarization curve of the conducting polymer electrode in the solution of 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5mol/L VOSO<sub>4</sub>

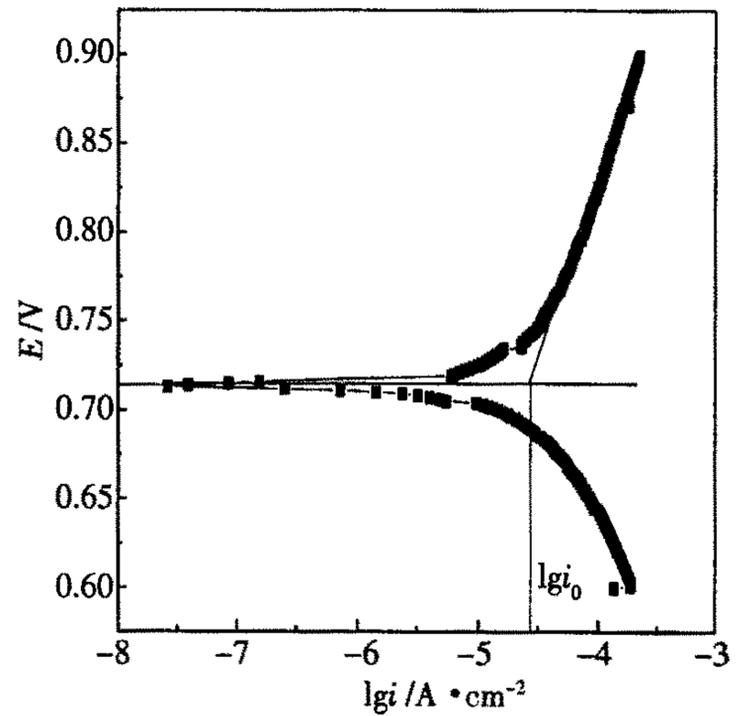


图6 铂片电极极化的 Tafel 曲线

Fig. 6 Tafel polarization curve of the platinum electrode in the solution of 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5mol/L VOSO<sub>4</sub>

表1 不同电极材料上钒离子的反应动力学参数

Tab. 1 Kinetics parameters of the vanadium ionic in the solution of 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.5 mol/L VOSO<sub>4</sub> at various kinds of electrodes

Electrode	oxidation-reduction pair	b	α	β	i <sub>0</sub> /A · cm <sup>-2</sup>	K/cm · s <sup>-1</sup>
Graphite	V <sup>5+</sup> /V <sup>4+</sup>	0.217	0.728	0.272	1.600 × 10 <sup>-3</sup>	1.293 × 10 <sup>-4</sup>
Platinum	V <sup>5+</sup> /V <sup>4+</sup>	0.145	0.593	0.407	2.541 × 10 <sup>-5</sup>	1.202 × 10 <sup>-4</sup>
Conducting polymer	V <sup>5+</sup> /V <sup>4+</sup>	0.129	0.725	0.457	3.814 × 10 <sup>-5</sup>	3.107 × 10 <sup>-2</sup>
Conducting polymer	V <sup>4+</sup> /V <sup>3+</sup>	-0.307	0.808	0.192	3.235 × 10 <sup>-6</sup>	3.374 × 10 <sup>-10</sup>

图 7 是铂电极的稳态极化曲线,显示 2 个氧化反应波,第 1 个氧化波表征  $V(IV)/V(V)$  氧化反应,在 1.484 V 电位下出现极限电流,超过 1.832 V 时,硫酸氧钒电解液开始析出氧气,阳极电流急剧上升,对应于第 2 个氧化波.从图 7 还可以发现,铂电极更容易析氢.

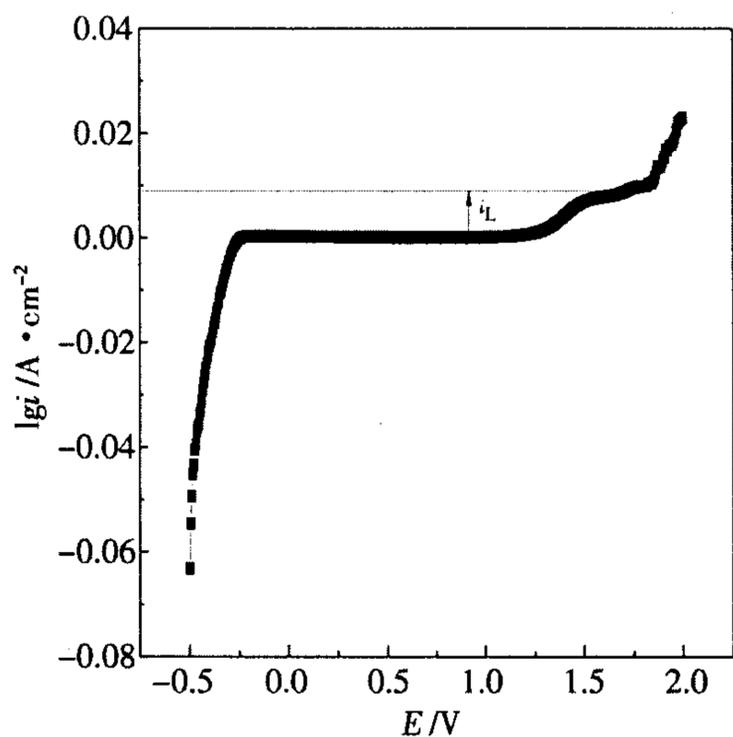


图 7 铂片电极的稳态极化曲线

Fig. 7 Polarization curve of the platinum electrode in the solution of 2mol/L  $H_2SO_4$  containing 0.5mol/L  $VOSO_4$

根据实验的 Tafel 曲线,按 Tafel 方程算得上述 3 种电极  $V^{5+}/V^{4+}$  及  $V^{4+}/V^{3+}$  氧化还原反应动力学参数如表 1 所列.

表 1 示明,在石墨电极、铂电极和导电塑料电极上, $V^{4+}$  氧化成  $V^{5+}$  反应的交换电流密度、传递系数和反应速率常数各不相同,这可能是由于不同电极的电子能量状态、电极表面的微观结构以及它们的催化活性互有差异造成的,比较 3 种工作电极,石墨电极上  $V^{4+}/V^{5+}$  的交换电流密度较高,从而与其相应的  $V^{4+}/V^{5+}$  氧化还原反应可逆性也应当好于其它两个电极,这一点已在前面的循环伏安的测试中得到证实.

### 3 结 论

1) 循环伏安法结果显示,硫酸氧钒溶液中  $V^{5+}/V^{4+}$  电对的氧化还原反应在石墨电极上表现出较好的可逆性;导电塑料电极在硫酸氧钒溶液中有较宽的水稳定区;而在铂电极上硫酸氧钒更易析氢.

2) 根据实验的 Tafel 曲线,计算了  $V^{5+}/V^{4+}$  在石墨、铂片和导电塑料板电极上氧化反应的动力学参数,交换电流密度分别为石墨电极  $1.60 \times 10^{-3} A \cdot cm^{-2}$ ,铂电极  $2.541 \times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$ ,导电塑料电极  $3.814 \times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$ ;而在导电塑料板电极上, $V^{4+}/V^{3+}$  交换电流密度为  $3.235 \times 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$ .

3)  $V^{4+}$  电化学还原成  $V^{3+}$  的速率常数远小于  $V^{4+}$  电化学氧化成  $V^{5+}$  的速率常数.因此,使用硫酸氧钒溶液进行 CV 测试经常不出现  $V^{4+}/V^{3+}$  的还原峰.

### 参考文献 (References):

- [1] Skyllas-Kazacos M. Rychcikm Robinsr. ALL-vanadium redox battery:US,4786567 [P].1988-11-22.
- [2] Sjyllzx-Kazacos M, Kasherman D, HONG D R, et al. Charateristics and performance of 1kW UNSW vanadium redox battery[J]. J power Sources, 1991, 35 (4) :399-404.
- [3] Joerissen L, Garche J, Fabjan C, et al. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems[J]. J Power Sources, 2004, 127(1-2) :98-104.
- [4] Ch Fabjan J, Garche B, Harrer L, et al. The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47:825-831.
- [5] Liu Yong-gang(刘勇刚), Liu Su-qin(刘素琴), Li Xiao-gang(李晓钢), et al. Preparation of high conductive composite based on PP/SEBS[J]. Engineering Plastic Application, 2005, 33(1) :15-18.
- [6] Anson F. Electrochemistry and elechemical sensor[M]. Beijing: Beijing University Press, 1981. 16-30.
- [7] Guo He-tong(郭鹤桐), Liu Shu-lan(刘淑兰). Theoretics electrochemistry [M]. Tianjin: Yuhang Press, 1984. 144-148.
- [8] Luo Dong-mei(罗冬梅), Kang Xiao-xue(康晓雪), Xu Qian(许茜). Study of the kinetics of anodic oxidation on graphite electrode for V(IV) in sulfuric acid solution [J]. Electrical Technology, 2006, 30(3) :227-230.
- [9] 藤嶋 昭, 相泽盆男, 井上 徹. Electrical mensuration [M]. Beijing: Beijing University Press, 1984. 64-65, 154-155.

## Electro-Chemical Oxidation Kinetics of the V(IV) in the Sulfuric Acid Solution

QIAO Yong-lian, XU Qian\* , ZHANG Jie, ZHAI Yu-chun

(*School of Material Science and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China*)

**Abstract:** The electro-chemical oxidation kinetics for V(IV) in the sulfuric acid solution were investigated by cyclic voltammetry and steady state polarization curves at a graphite, platinum or conducting polymer electrode. Some kinetics parameters for the electrochemical reaction of V(IV) were calculated according to the Tafel curves. The results showed that the exchange current density and reversibility of V(V)/V(IV) redox reaction at the graphite electrode is largest among the three electrodes. There is the broadest extent of water stability and large oxygen evolution potential when the conducting polymer was used as a working electrode in the solution of  $\text{VO}_2\text{SO}_4$  (0.5 mol/L) and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 mol/L), while it is easy to evolve hydrogen at a platinum electrode in the same solution.

**Key words:** vanadium redox flow battery; cyclic voltammetry; Tafel curves