

2009-05-28

Effects of KSCN on Kinetic Characters of the Positive Couple and Performance for Vanadium Redox Flow Battery

Jian-guo LIU

Dong SHI

Yue MEN

Chuan-wei YAN

Recommended Citation

Jian-guo LIU, Dong SHI, Yue MEN, Chuan-wei YAN. Effects of KSCN on Kinetic Characters of the Positive Couple and Performance for Vanadium Redox Flow Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2009 , 15(2): 206-211.

DOI: 10.61558/2993-074X.1981

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol15/iss2/16>

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.

KSCN 对钒电池正极反应动力学及电池性能的影响

刘建国^{1*}, 石冬^{1,2}, 门阅², 严川伟¹

(1 中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016;

2 东北大学理学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 应用循环伏安、交流阻抗 (EIS) 等方法, 研究了硫氰酸钾 (KSCN) 添加剂对石墨电极上 (正极) 钒电池电对 ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) 动力学特征及电池性能的影响. 结果表明: 1) KSCN 的添加提高了 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对氧化峰的峰电流, 但对还原峰的影响很小; 2) 添加 KSCN, 增加了充放电电量, 提高了钒电池中活性物质的利用率; 3) $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的速率常数 K_0 , 随着 KSCN 浓度的增加而逐渐增大.

关键词: 钒电池; 正极电对; 动力学特征; KSCN; 电池性能

中图分类号: TM 912.1

文献标识码: A

全钒离子氧化还原液流电池 (以下简称钒电池)^[1,2], 分别以 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 和 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对作为负极和正极活性物质, 两电对标准电位差约为 1.25 V. 与传统的蓄电池相比, 钒电池具有大电流充放电、可实现“瞬间再充电”、电量可以随时因需要而改变、使用寿命长^[3,4]、能够深度放电^[5]等优点, 因而得到了广泛关注.

就钒电池这类液流电池而言, 电极反应的活性是决定电池性能的关键之一. 目前, 研究较多的是从提高电极的催化活性以促进电极的反应活性^[6], 而在溶液中添加具有催化作用的物种虽简单易行, 但研究较少. 本文以石墨为研究电极, 应用循环伏安和电化学阻抗谱 (EIS), 研究钒溶液中添加 KSCN 后 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电极反应的活性及其动力学特征的变化, 并考察 KSCN 对电池性能的影响.

1 实验方法

1.1 测试方法

钒离子溶液 0.1 mol/L $\text{VOSO}_4 + 2 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (下文简称为 $\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) 由分析纯试剂去离子水配制, 溶液未经除氧处理, 室温下测试.

三电极体系以高纯石墨电极作工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 循环伏安

和 EIS 测试. 使用 M273 恒电位仪 (EG&G 公司), EIS 测试包括 5208 锁相放大器组成的 M398 交流阻抗测量系统. 循环伏安的扫描速率 10~100 mV/s 电位区间 0.25~1.45 V. 数据经计算机采集后, 用 CorrView2 软件处理. EIS 测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 正弦交流波信号的振幅为 5 mV. 阻抗数据经计算机采集后, 用 ZView2 软件处理.

电池性能测试使用 CT-3008W-5V10A 型充放电测试仪 (深圳市新威尔电子有限公司), 测试条件: 石墨毡为电极, 导电塑料为集流板, 充电电流密度 15 mA/cm^2 , 截止电压 1.75 V, 放电电流密度 15 mA/cm^2 , 截止电压 0.8 V, 电解液用量: 正极 200 mL 负极 100 mL 充电至截止电压后取出正极溶液 100 mL 以保持正负极均为 100 mL.

1.2 动力学参数计算^[7-8]

1) 速率常数 K_0

对准可逆反应, 标准速率常数 K_0 可按式 (1) 求得:

$$\ln I_p = -\alpha n F (E_p - E^{0'}) / RT + \ln(0.227 F A C_0^* K_0) \quad (1)$$

$E^{0'}$ 可由式 (2) 求得:

$$E^{0'} = \sum_{i=1}^m (E_{pa_i} + E_{pc_i}) / 2m \quad (2)$$

以 $\ln I_p \sim E_p - E^{0'}$ 作图, 根据直线的斜率求出 α ; 由截距求出速率常数 K_0 .

2) 扩散系数 D_0

按式 (3):

$$I_p = 0.4463 n^{3/2} F^{3/2} A (RT)^{-1/2} D_0^{1/2} C_0^* V^{1/2} \alpha^{1/2} \quad (3)$$

以 $I_p \sim V^{1/2}$ 作图, 根据直线的斜率求出 D_0 .

3) 峰电流

还原峰电流可用零电流作基线计算电流峰值, 而氧化峰电流由于与反转电位 E_r 有关, 因此要以下降的还原峰电流为基线来测量, 可由式 (4) 算出:

$$i_{pa} / i_{pc} = (i_{pa})_0 / i_{pc} + [0.485 (i_p)_0] / i_{pc} + 0.086 \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 循环伏安分析

1) VO^{2+} / VO_2^+ 电对的动力学特征

由图 1 可以看出, VO^{2+} / VO_2^+ 电对在石墨电极上的氧化还原峰形状较为对称, 但氧化还原峰电位差 ($E_{pa} - E_{pc}$) 大于 59 mV, 且与 $V^{1/2}$ 呈现正比关系, 说明在石墨电极上, 该反应为准可逆反应. 根据氧化峰, 作 $\ln I_p \sim E_{pa} - E^{0'}$ 图 (图 2a) 及 $I_p \sim V^{1/2}$ 图 (图 2b), 均呈较好的线性关系, 按式 (1), 式 (3) 分别计算标准速率常数 K_0 和扩散系数 D_0 的计算结果列于表 1.

2) KSCN 对 VO^{2+} / VO_2^+ 动力学特性的影响

图 3 表明, 于 $VOSO_4 / H_2SO_4$ 溶液中添加 KSCN 后, 循环伏安图上 VO^{2+} / VO_2^+ 电对的氧化峰电流升高比较显著, 而还原峰电流没有明显的变化, 说明 KSCN 能够有效地提高正极电对的氧化活性, 即有利于电池的充电过程. 表 1 同时给出添加

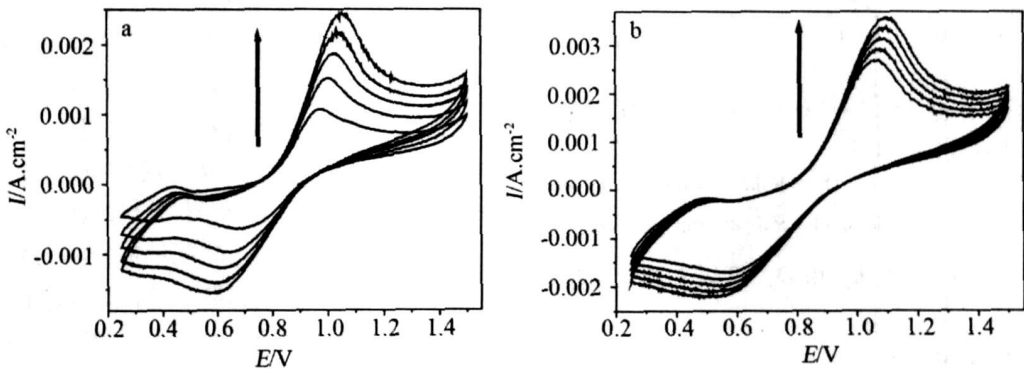


图 1 $VOSO_4/H_2SO_4$ 溶液在石墨电极上不同扫描速率的循环伏安曲线 a. 10 ~ 50 mV/s (箭头方向), b. 60 ~ 100 mV/s (箭头方向)

Fig. 1 CVs of $VOSO_4/H_2SO_4$ solution at graphite electrode with different scan rates

a. 10 ~ 50 mV/s (direction of arrow), b. 60 ~ 100 mV/s (direction of arrow)

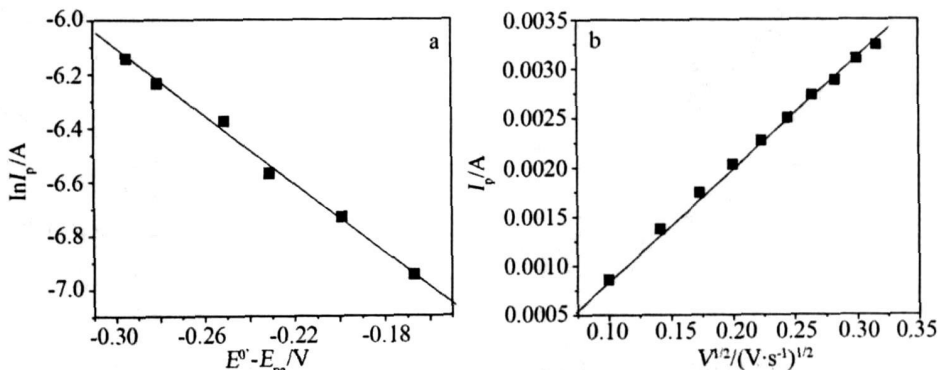


图 2 $VOSO_4/H_2SO_4$ 溶液在石墨电极上的 $\ln I_p \sim E_{pa} - E^{0'}$ (a) 和 $I_p \sim V^{1/2}$ (b) 变化关系

Fig. 2 Relationship of $\ln I_p \sim (E_{pa} - E^{0'})$ (a) and $I_p \sim V^{1/2}$ (b) of $VOSO_4/H_2SO_4$ solution at graphite electrode

表 1 VO²⁺/VO₂⁺电对在石墨电极上的动力学参数

Tab 1 Kinetic parameters of VO²⁺/VO₂⁺ couple at graphite electrode

	$K_0 / \times 10^{-3}$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$D_0 / \times 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
VOSO ₄ /H ₂ SO ₄	5.66	0.69
VOSO ₄ /H ₂ SO ₄ +0.025mol/L KSCN	6.94	3.26
VOSO ₄ /H ₂ SO ₄ +0.05mol/L KSCN	7.52	4.11
VOSO ₄ /H ₂ SO ₄ +0.1mol/L KSCN	13.40	13.18

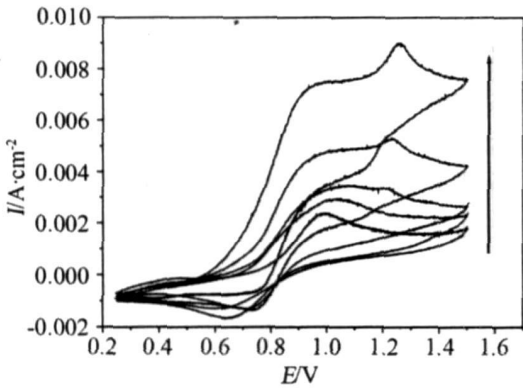


图 3 添加不同浓度 KSCN 的 VOSO₄/H₂SO₄ 溶液在石墨电极上的循环伏安曲线

Fig 3 CVs of VOSO₄/H₂SO₄ solution containing different concentrations adding of KSCN at graphite electrode

不同浓度 KSCN 后的 K_0 和 D_0 , 可以看出, 二者均明显变大.

2.2 ESI分析

图 5 示出添加不同浓度 KSCN 的 VOSO₄/

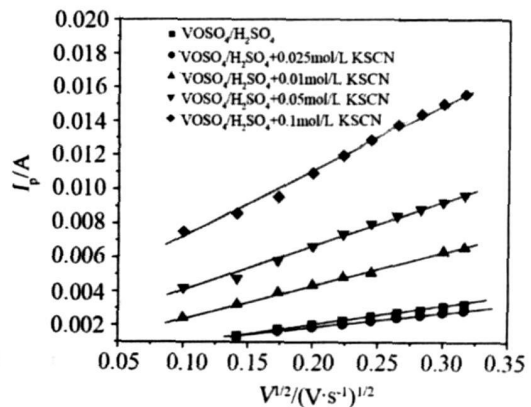
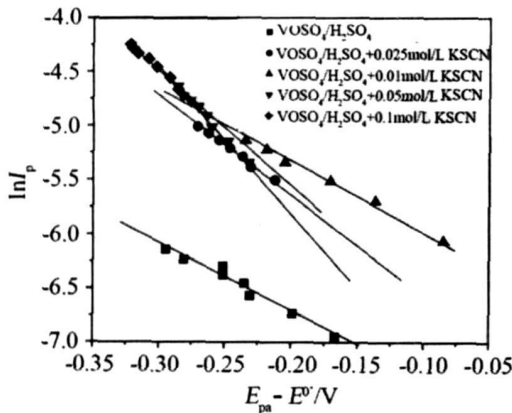


图 4 添加不同浓度 KSCN 的 VOSO₄/H₂SO₄ 溶液在石墨电极上的 $\ln I_p \sim (E_{pa} - E^0)$ (a) 和 $I_p \sim V^{1/2}$ (b) 变化关系

Fig 4 Relationship of $\ln I_p \sim (E_{pa} - E^0)$ (a) and $I_p \sim V^{1/2}$ (b) for the VOSO₄/H₂SO₄ solution containing different concentrations of KSCN at graphite electrode

H₂SO₄ 溶液在 1.0 V 电位下 (VO²⁺/VO₂⁺电对发生氧化反应的起始区间)的 EIS 谱图. 可以看出, VOSO₄/H₂SO₄ 溶液的 Nyquist 谱线特征为一个容抗弧接一扩散尾 (b). 其高频区的容抗弧对应于电极表面的电化学反应, 而扩散尾的出现则表明该反应受电化学和扩散混合控制, 钒离子向电极表面扩散影响了反应的速率. 溶液加入 KSCN 后, 容抗弧逐渐变小, 总阻抗也逐渐降低, 但 Bode 图谱线的基本形状没有改变 (a), 这说明 KSCN 的添加起到了提高活性、使电极反应阻力减小的作用, 但并未改变反应的控制步骤. 以图 6 的等效电路拟合图 5 阻抗谱, 求出不同 KSCN 浓度下的 R_t 值. 同时根据图 5a 不同 KSCN 浓度的 $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ 值 (即记录 0.1 Hz 时的 $|Z|$), 即如图 7 所见, 不论 R_t 和 $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ 都随 KSCN 添加量的增加逐渐降低, 说明 KSCN 的添加确能有效地降低电极氧化反应过程 (充电过程) 的阻力.

2.3 充放电测试分析

以添加 0.025 mol/L KSCN 的钒溶液作充放电测试, 结果表明: 添加 KSCN 后, 电池的充放电电量均有明显提高 (图 8 表 2), 这说明 KSCN 可以促进更多的钒离子参与充放电反应, 增加充放电的电量, 达到充分利用. 推测以上原因, 可能是由于 KSCN 与部分的 VO₂⁺ 之间形成作用力较弱的类似于 [KSCN · VO₂⁺] 的缔合物. 具体过程可描述如下: 充电时正极溶液中的 VO₂⁺ 逐渐增多, VO²⁺ 逐渐减少, 至截止电压时, 二者浓度比值 (即 SOC) 为

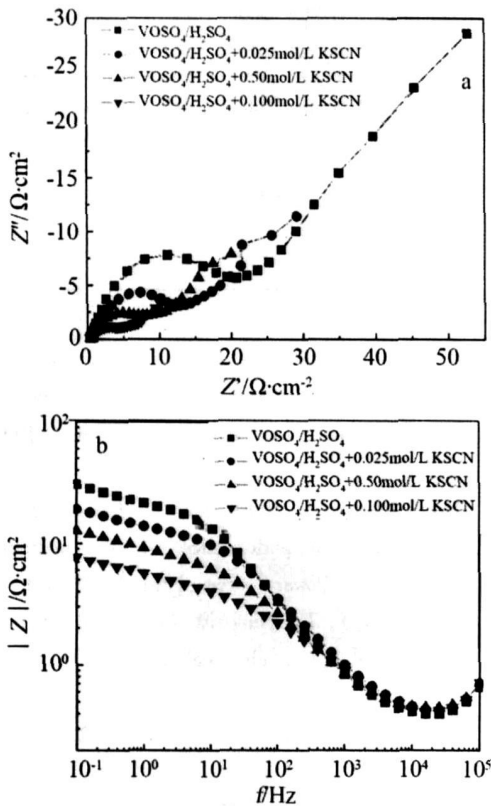


图 5 添加不同浓度 KSCN 的 $VOSO_4/H_2SO_4$ 溶液在石墨电极上 1.0 V 电位下的 Nyquist 图 (a)、Bode 图 (b)

Fig. 5 EIS plots of $VOSO_4/H_2SO_4$ solution containing different concentrations of KSCN under 1.0V at graphite electrode; (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

量·放电时则过程相反,至截止电压时, $[KSCN \cdot VO_2^+]$ 容易解离,释放出更多的 VO_2^+ 钒离子参与放电,提高电池的放电容量,即提高了活性物种利用效率.但深入的机制则需进一步研究.

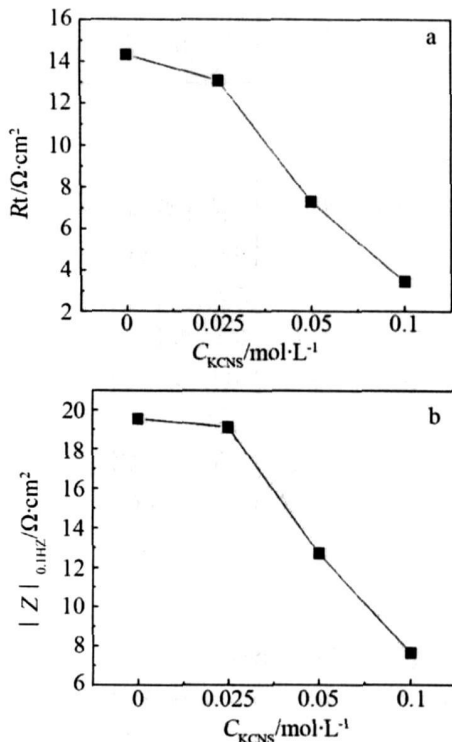


图 7 $VOSO_4/H_2SO_4$ 溶液的 EIS 参数与 KSCN 浓度的变化关系

Fig. 7 Relationship of EIS parameters with KSCN concentrations in $VOSO_4/H_2SO_4$ solution
a. R_t , b. $|Z|_{0.1Hz}$

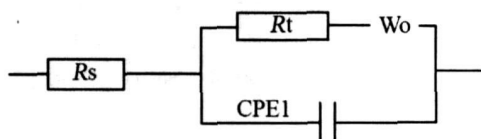


图 6 根据 EIS 图谱模拟的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit for the EIS plots
(R_s is the electrolyte resistance, R_t is the charge transfer resistance of the redox reaction on electrode, CPE1 is the constant-phase element used to replace Cd, the double layer capacitance, with $Z_{CPE} = 1/(Y_0(j\omega)^\alpha)$, $0 \leq \alpha \leq 1$, if $\alpha = 0.5$, the equation will be corresponding to the Warburg impedance, $Z_w = 1/(Y_0(j\omega)^{0.5})$ [9]).

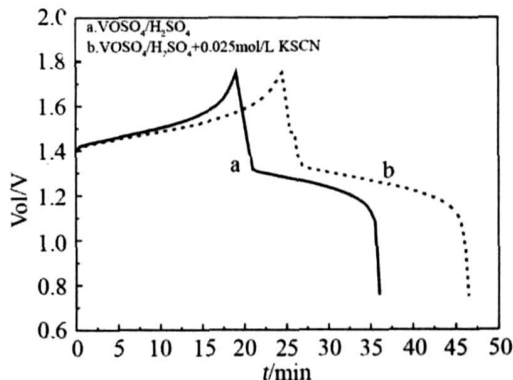


图 8 添加 0.025 mol/L KSCN 前 (a) 后 (b) 的充放电曲线
Fig. 8 Charge-discharge curves before (a) and after (b) the addition of 0.025 mol/L KSCN

定值;而添加 KSCN 后, KSCN 与 VO_2^+ 形成 $[KSCN \cdot VO_2^+]$, 降低了 VO_2^+ 的浓度, 使得充电反应得以继续, 更多的 VO^{2+} 转换为 VO_2^+ , 提高了充电容

表 2 添加 0.025 mol/L KSCN 前后的电池性能参数
Tab 2 Cell performance before and after the addition of 0.025 mol/L KSCN

	Total Coulombs of charge process /mAh	Total Coulombs of discharge process /mAh	Current efficiency /%	Voltage efficiency /%	Energy efficiency /%
$\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	131.5	103.9	79.0	80.9	63.9
$\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.025 \text{ mol/L KSCN}$	169.5	137.5	81.1	81.3	65.9

3 结 论

于 $\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中添加 KSCN, 其作用:

- 1) 提高了钒电池正极电对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 在石墨电极上的氧化峰电流, 但对还原过程影响不明显.
- 2) 提高了正极电对电极反应的速率常数 K_0 及扩散系数 D_0 , 降低了电极反应的阻抗, 在一定程度上提高了电极反应的活性.
- 3) 增加了充放电电量 (电池容量), 提高了钒电池中活性物质的利用效率, 但对电池各效率的提高并不明显.

参考文献 (References):

[1] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Characteristics of a new all vanadium redox flow battery [J]. J Power Sources 1988, 22, 59-67.

[2] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, et al. New all-vanadium redox cell [J]. J Electrochem Soc 1986, 133, 1057-1058.

[3] Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. Efficient vanadium redox flow cell [J]. J Electrochem Soc 1987, 134 (12), 2950-2953.

[4] Gu Jun (顾军), LI Guang Qiang (李光强), Xu Qian

(许茜), et al Progress of research on vanadium redox flow battery Part I: Principles and progress of the battery [J]. Chinese Journal of Power Source 2000, 24 (2): 116-119.

[5] Skyllas-Kazacos M, Kasheman K, Hong D R, et al Characteristics and performance of 1 kW vanadium redox battery [J]. J Power Sources 1991, 35, 339-40.

[6] Liu Di (刘迪), Tan Ning (谭宁), Huang Ke Long (黄可龙), et al Electrochemical oxidation of graphite felt materials for vanadium redox flow battery application [J]. Chinese Journal of Power Source 2006, 30(3): 224-226.

[7] Sun E, Skyllas-Kazacos M. A study of the V (II) /V (III) redox couple for redox flow cell applications [J]. J Power Sources 1985, 15, 179-190.

[8] Tomoo Y, Nobutaka W, Takashi Y, et al. Electron-transfer kinetics of $\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}$, $\text{NpO}^{2+}/\text{NpO}_2^{2+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ and $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ at carbon electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): A830-A836.

[9] Frechette E, Comperc C, Ghali E. Evaluation of the corrosion resistance of painted steels by impedance measurements [J]. Corrosion Science 1992, 33 (7): 1067-1081.

Effects of KSCN on Kinetic Characters of the Positive Couple and Performance for Vanadium Redox Flow Battery

LIU Jian-guo^{1*}, SHI Dong^{1,2}, MEN Yue², YAN Chuan-wei¹

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Shenyang 110016, China;

2. College of Science, Northeast University, Shenyang 110004, China)

Abstract: In order to improve the reaction activity of $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ and the battery performance of Vanadium redox flow battery, different concentration of potassium sulfocyanates KSCN were added into 0.1 mol/L $\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ solution, and the kinetic characters of electrochemical reaction of $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ was studied by CV and EIS. The results showed that the addition of KSCN could improve the oxidative peak current value of positive couple $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ reaction, but had little influence in the reductive peak. The addition of KSCN decreased the impedance at 1.0 V. And the value of standard rate constant k_0 was also improved with the concentration of KSCN increased. The total coulomb during the charge and discharge processes increased after the addition of KSCN, which means that the usage efficiency of active species in the VRB solution was improved.

Key words: vanadium-redox flow battery; positive couple; dynamic characters; KSCN; battery performance