钒钛材料与应用

钒电池电解液中杂质离子对电池性能的影响

陈富于[1]，谷士艳[1]，孙　清[1]，陈　晖[2]，刘庆玉[1]

(1. 沈阳农业大学工程学院，辽宁 沈阳 110866; 2. 中科院金属研究所，辽宁 沈阳 110016)

摘　要： 为研究电解液中杂质离子对电池性能的影响，综合考虑电解液原材料以及电池运行过程可能引入的杂质种类，选取了 SiO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 两种典型离子作为研究对象，利用循环伏安和充放电测试方法，考察其对石墨电极电化学活性、电池库仑效率、电压效率、能量效率和容量衰减的影响，为电解液的制备和使用过程中杂质离子控制提供理论依据。结果表明 Fe^{2+} 对正负极电极反应活性和电池效率没有影响，Fe^{2+} 的加入提高了电池容量，容量值的提高与 Fe^{2+} 浓度有关；SiO_3^{2-} 降低了电极反应活性、电压效率和能量效率，并且加速电池容量的衰减。因此，在钒电池电解液的制备和使用过程中，应尽量避免引入 SiO_3^{2-}。

关键词： 钒电池; 电解液; 杂质离子; 活性; 效率; 容量衰减

中图分类号： TF841.3　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1004-7638(2015)06-0023-05

DOI： 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.005

Influence of Impurity Ions in the Electrolyte on Vanadium Battery Performance

Chen Fuyu[1], Gu Shiyan[1], Sun Qing[1], Chen Hui[2], Liu Qingyu[1]

(1. College of Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, Liaoning, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract: Study on the influence of impurity ions in electrolyte is critical for optimizing and improving the performance of vanadium battery. Considering electrolyte materials and operation of vanadium battery, two typical ions, SiO_3^{2-} and Fe^{2+}, were selected as the research object. The influences of SiO_3^{2-} and Fe^{2+} on electrochemical activity of graphite electrode and coulombic efficiency, voltage efficiency, energy efficiency and capacity attenuation of battery were investigated by cyclic voltammetry and charge-discharge test, aiming to provide theory basis for the impurity ions control in electrolyte. The results suggest that Fe^{2+} does not affect the reaction activities of the electrodes and battery efficiency, and the capacity of battery is improved by adding Fe^{2+}. Nevertheless, SiO_3^{2-} reduces the reaction activity, voltage and energy efficiency of the electrodes and accelerates the rate of capacity attenuation of battery. Thus, SiO_3^{2-} should be avoided during the manufacture and use of vanadium electrolyte.

Key words: vanadium redox flow battery, electrolyte, impurity ions, electrode activity, efficiency, capacity attenuation

收稿日期： 2015-09-07

基金项目： 沈阳农业大学博士后基金。

作者简介： 陈富于(1981—)，女，辽宁沈阳人，讲师，主要从事能源方面的基础研究工作。

0 引言

随着全球污染问题和化石能源危机的不断加剧，清洁的可再生能源越来越受到关注。近年来，太阳能和风能等作为新型清洁能源被大力开发。然而，由于风速和光照强度的非线性、随机性和不可控性的特征[1-2]，清洁能源电力的大规模并网，对电力系统构成巨大挑战。因此，储能作为解决大规模可再生能源并网的一种有效途径而备受关注，在发电侧、配电系统和负荷侧都具有良好的应用前景[3-6]。

全钒氧化还原液流电池（下称“钒电池”）除具有一般电化学储能电池的特点外，还具有可快速、大电流充放电、自放电率低和电池结构简单等优势，它是未来满足风能、太阳能等新型能源大规模储能的理想电源形式[7-16]。钒电池正负极电解液为含 VO^{2+}/VO_2^+ 与 V^{2+}/V^{3+} 氧化还原电对的硫酸水溶液，不同价态钒离子不仅是导电介质，更是实现能量存储的电活性物质，是钒电池储能及能量转化的核心。所以，研究电解液原材料中杂质离子的种类及对电池的电极动力学方面影响（电极活性，析氢副反应）、电池性能方面的影响（库仑效率、能量效率及容量变化），对优化和提高钒电池的性能至关重要。然而，国内外缺少有关方面的系统研究工作[17-23]，致使试验数据十分匮乏，成为进一步提高钒电池的运行性能和扩大应用的障碍之一。

综合考虑制备电解液的原材料以及电池运行过程可能引入的杂质种类[24-31]，笔者选取了 SiO_3^{2-} 和 Fe^{2+} 两种典型离子，考察其对电极反应活性和电池性能（库仑效率、能量效率及容量变化）的影响，以对电解液制备和使用过程中的杂质离子控制提供理论依据。

1 试验条件与方法

1.1 主要仪器

兰电电池测试系统（BT1－40，武汉兰电电子有限公司），恒电位仪（M273，EG&G 公司），实验室专用超纯水机（WP-UPL-100A，四川沃特尔科技发展有限公司）。

1.2 材料与试剂

试验材料与试剂见表 1。

1.3 试验方法

1.3.1 电极的制备

分别截取 10 mm 左右直径为 6 mm 和 13 mm 的光谱纯石墨棒，石墨棒一侧与导电铜线连接。用 1∶1 环氧树脂与聚酰胺树脂固化剂将石墨封装于聚乙烯管内，70 ℃水浴下凝固后制得面积分别为 0.283 cm^2 和 1.33 cm^2 石墨工作电极。电极分别经 500 目、1 200 目、2 000 目砂纸逐级打磨光滑，超声波清洗 10 min 后超纯水清洗干净。

表 1 试验材料与试剂

Table 1 Experimental materials and reagents

材料名称	型号	生产厂家
石墨电极	光谱纯	实验室自制
饱和甘汞电极	232 型	上海恒磁电子科技有限公司
Pt 电极		实验室自制
水		实验室自制
浓硫酸	优级纯	沈阳经济技术开发区试剂厂
硫酸氧钒	≥97%	上海华亭精细化工有限公司
硅酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸亚铁	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

注：实验室自制水的电导率≤0.2×10^{-4} S/m。

1.3.2 电解液的制备

使用自组装电池，电极材料为聚丙烯腈基石墨毡，集流板为自制导电塑料板，正负极电解液由 Nafion 212 隔膜隔开。将 2 mol/L 硫酸氧钒溶液+2 mol/L 硫酸分别装入电池正负极，正负极溶液体积比 1∶1（负极密封），进行充电至正极完全氧化为 VO_2^+，负极完全还原至 V^{3+}。充电结束后，电池正极制得 2 mol/L 的 VO_2^+ 溶液，负极得 2 mol/L 的 V^{3+} 溶液。将 2 mol/L 的 V^{3+} 溶液稀释至所需浓度。

1.3.3 电化学测试方法

电化学测试采用三电极体系，即光谱纯石墨电极为工作电极，铂电极为对电极，饱和甘汞电极为参比电极。循环伏安测试的扫描速率范围为 50 mV/s。所有的电化学测试均在 EG&G 公司的 M273 恒电位仪上操作。

电池充放电试验在武汉兰电电池测试系统上操作。使用自组装电池，电极材料为聚丙烯腈基石墨毡，集流板为自制导电塑料板，正负极电解液由 Nafion 212 隔膜隔开。将 1 mol/L 硫酸氧钒+3 mol/L 硫酸溶液分别装入电池正负极，正负极溶液体积比 2∶1（负极密封），采用正负极充放电制度，制得 V^{3+} 溶液。

2 结果与讨论

2.1 Fe^{2+} 对电极反应活性及电池性能的影响

2.1.1 Fe^{2+} 对电极反应活性的影响

图 1 为 0.1 M V^{3+}+2 M 硫酸溶液中，加入不同浓度的硫酸亚铁后，正负极循环伏安曲线的变化。图中正负极氧化还原峰电流值与峰电位差值都没有发生变化。这是因为 Fe^{2+}/Fe 电对的标准电极电位为−0.44 V，Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对标准电极电位为 0.77 V，分别与负极 V^{3+}/V^{2+} 电对−0.25 V，正极 VO_2^+/VO^{2+} 电对 1.0 V 电位接近。又由于加入的 Fe^{2+} 浓度较低，在伏安曲线上观察不到明显的峰值电流增大。

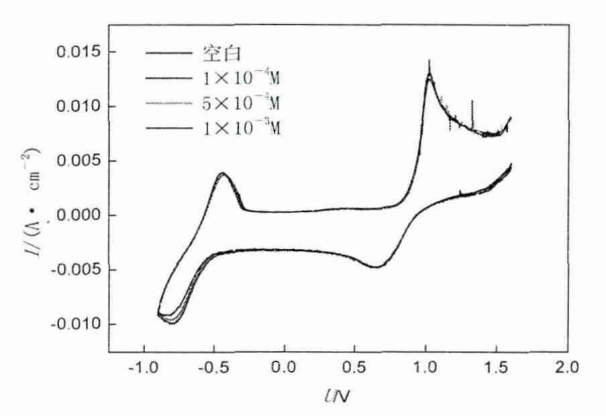

图 1　0.1 M V^{3+}+2 M 硫酸电解液中加入不同浓度 Fe^{2+} 前后循环伏安曲线

Fig. 1　Cyclic voltammetry curves of 0.1 M V^{3+}+2 M sulfuric acid electrolyte after adding different concentrations of Fe^{2+}

2.1.2　Fe^{2+}对电池效率和容量的影响

图 2 为单电池中加入 0.1 M 硫酸亚铁前后电池效率的变化曲线。曲线取电池充放电前 20 次循环（因首次循环容量及性能不稳定，实际取第 2 ~ 21 次循环，下同）。图中加入 Fe^{2+} 前电池的平均库仑效率、电压效率和能量效率分别为 96.68%、87.53% 和 84.62%，加入硫酸亚铁后，电池的平均效率分别为 96.45%、87.12% 和 84.03%。可以看出电解液中加入 0.1 M 硫酸亚铁后，电池的平均效率基本没有发生变化。

图 3 为单电池加入 0.1 M 硫酸亚铁前后电池容量的变化曲线。电解液中加入 Fe^{2+} 后，电池的容量升高，容量衰减速度与原来基本一致。这是因为 Fe^{2+} 在电池的正负极分别发生了 Fe^{3+}/Fe^{2+} 与 Fe^{2+}/Fe 反应。0.1 M Fe^{2+} 参与电极反应，电解液体积为 70 mL，增加的理论容量为 187.6 mAh。而实际测量加入 Fe^{2+} 前后电池首次循环的容量分别为 1 749 mAh 与 1 910 mAh，差值为 161 mAh，与理论容量相近。说明 Fe^{2+} 可以提高电池容量，提高容量的值与 Fe^{2+} 浓度有关。

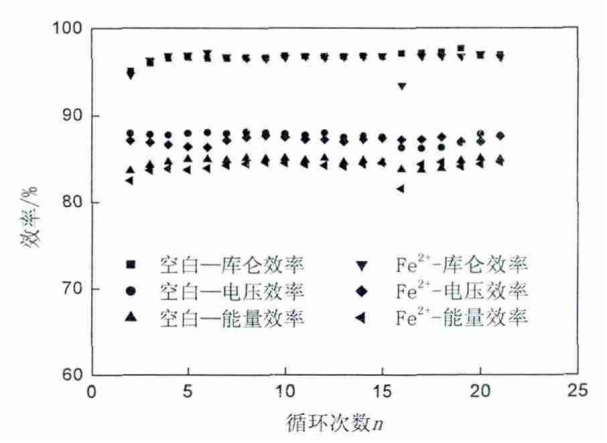

图 2　Fe^{2+} 离子加入电解液前后电池效率变化

Fig. 2　The battery efficiency curves before and after adding Fe^{2+} in electrolyte

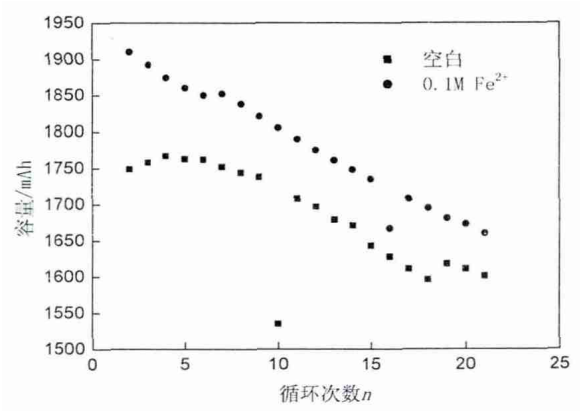

图 3　Fe^{2+} 离子加入电解液前后电池放电容量变化

Fig. 3　The battery discharge capacity curves before and after adding Fe^{2+} in electrolyte

2.2　SiO_3^{2-}对电极反应活性及电池性能的影响

2.2.1　SiO_3^{2-}对电极反应活性的影响

图 4 为 0.1 M V^{3+}+2 M 硫酸溶液中，加入不同浓度的硅酸钠后，正负极循环伏安曲线的变化图。图中硅酸钠对正负极的电极反应活性影响较大，正极的氧化还原峰电流值均变小，随着加入的硅酸钠浓度的增大，正极氧化还原峰值变化不明显。硅酸钠对负极的影响主要表现在析氢过电位正移，且氧化还原峰值电流随着硅酸钠浓度的增大而逐渐减小。硅酸钠对正极氧化峰与还原峰的峰电位差值基本没有影响。说明 SiO_3^{2-} 影响的主要为电极活性及析氢过电位，对反应的可逆性基本没有影响。

2.2.2　SiO_3^{2-}对电池效率和容量的影响

图 5 为单电池中加入 1 mM 硅酸钠前后电池效率的变化曲线。曲线取电池充放电前 20 次循环。图中加入硅酸钠前电池的平均库仑效率、电压效率

和能量效率分别为 95.83%、88.71% 和 85.00%，加入硅酸钠后，电池的平均效率分别为 95.65%、87.62% 和 83.82%。可以看出 1 mM 硅酸钠对电池的库仑效率基本没有影响，电池的电压效率和能量效率分别降低了 1.1 和 1.2 个百分点。

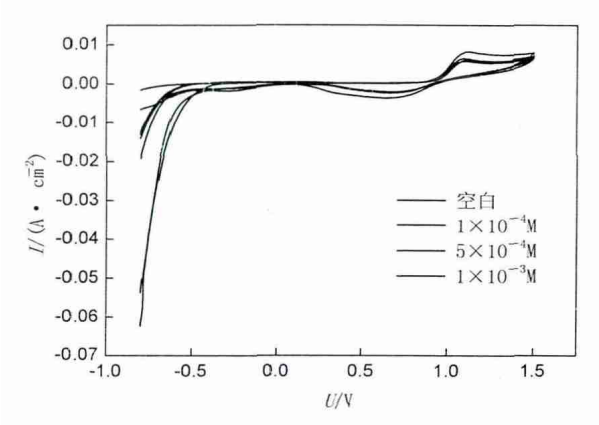

图 4 0.1 M V^{3+}+2 M 硫酸电解液中加入不同浓度 SiO_3^{2-} 前后循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of 0.1 M V^{3+}+2 M sulfuric acid electrolyte after adding different concentrations of SiO_3^{2-}

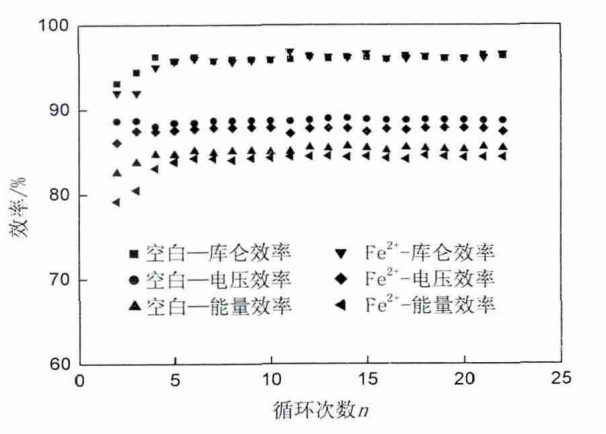

图 5 SiO_3^{2-} 离子加入电解液前后电池效率变化

Fig. 5 The battery efficiency curves before and after adding SiO_3^{2-} in electrolyte

图 6 为单电池加入 1 mM 硅酸钠前后电池容量的变化曲线。电解液中加入硅酸钠后，电池的容量稍有降低，且容量衰减速度增加。到第 20 次循环时，原电池的容量为 914 mAh，含硅酸钠的电池容量减少至 759 mAh。原电池前 20 次平均容量为 1 160.9 mAh，含硅酸钠电池平均容量为 1 049.3 mAh。说明 SiO_3^{2-} 降低了电极反应活性以及电池电压效率和能量效率的同时，加速了电池容量的衰减。因此，电解液中应尽量避免引入 SiO_3^{2-}。

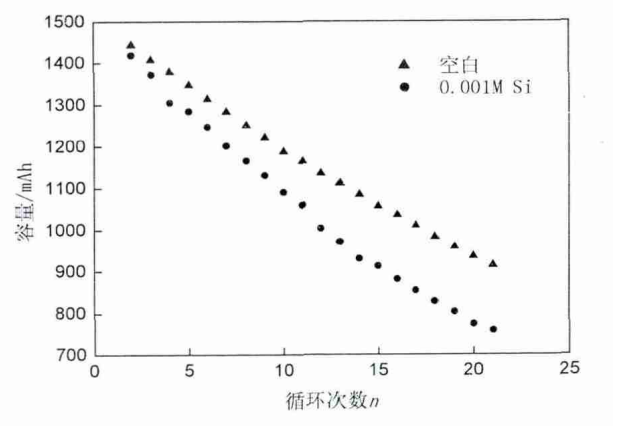

图 6 SiO_3^{2-} 离子加入电解液前后电池放电容量变化

Fig. 6 The battery discharge capacity curves before and after adding SiO_3^{2-} in electrolyte

3 结论

考察了钒电池电解液中 Fe^{2+} 和 SiO_3^{2-} 离子对电极反应活性及电池性能的影响。结果表明：Fe^{2+} 对正负极电极反应活性和电池效率没有影响，Fe^{2+} 的加入提高了电池容量，容量值的提高与 Fe^{2+} 浓度有关。SiO_3^{2-} 降低了电极反应活性，对电池的库仑效率没有影响，但是降低了电池的电压效率和能量效率，并且加速电池容量的衰减。因此，在钒电池电解液的制备和使用过程中，应尽量避免引入 SiO_3^{2-}。

致谢

感谢沈阳农业大学博士后基金。

参考文献

[1] Zeng Zheng, Yang Huan, Zhao Rongxiang, *et al*. Nonlinear characteristics of observed solar radiation data [J]. Solar Energy, 2013, 87: 204-218.

[2] Kavasseri R G, Nagarajan R. A multifractal description of wind speed records [J]. Chaos Solitons & Fractals, 2005, 24(1): 165-173.

[3] Li Xiao, Hu Changsheng, Liu Changjin, *et al*. Modelling and controlling of SCES based wind farm power regulation system [J]. Automation of Electric Power Systems, 2009, 33(9): 86-90.

(李霄,胡长生,刘昌金,等. 基于超级电容器储能的风电场功率调节系统建模与控制[J]. 电力系统自动化,2009,33(9):86-90.)

[4] Ding Ming, Xu Ningzhou, Bi Rui. Modelling of BESS for smoothing renewable energy output fluctuations [J]. Automation of Electric Power Systems,2011,35(2):66-72.
(丁明,徐宁舟,毕锐. 用于平抑可再生能源功率波动的储能电站建模及评价[J]. 电力系统自动化,2011,35(2):66-72.)

[5] Wang X Y, Vilathgamuwa D M, Choi S S. Determination of battery storagy capacity in energy buffer for wind farm [J]. IEEE Trans on Energy Conversion,2008,23(3):868-878.

[6] Riffonneau Y, Bacha S, Bacha S,*et al*. Optimal power flow management for grid connected PV systems with batteries [J]. IEEE Trans on Sustainable Energy, 2011,2(3):309-320.

[7] Chen D M, Ichikawa T, Fujii H N,*et al*. Unusual hydrogen absorption properties in graphite mechanically milled under various hydrogen pressures up to 6 MPa [J]. Journal of Alloys and Compounds,2003(354): L5-L9.

[8] Mccarroll Bruce, Mckee D W. The reactivity of graphite surfaces with atoms and molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen [J]. Carbon,1971(9):301-304.

[9] Blyth RIR, Buqa H, Netzer FP, *et al*. XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries [J]. Applied Surface Science,2000(167): 99-106.

[10] Jelea A, Marinelli F, Ferro Y, *et al*. Quantum study of hydrogen-oxygen-graphite interactions [J]. Carbon,2004(42): 3189-3198.

[11] Laszlo K, Tombacz E, Josepovits K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors [J]. Carbon,2001(39): 1217-1228.

[12] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II [J]. Acid Treatments. Electrochim. Acta. ,1992(37): 2459-2465.

[13] Yue Lu, Li Weishan, Sun Fengqiang, *et al*. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery [J]. Carbon,2010(48): 3079-3090.

[14] Jiang Xiong. Study on the cathodic reduction of Cobalt (Ⅱ) ion [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,1993 (9): 129-133.
(蒋雄. 钴(Ⅱ)离子阴极还原的研究[J]. 物理化学学报,1993 (9): 129-133.)

[15] Castro E B, Giz M J, Gonzalez E R,*et al*. An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes [J]. Electrochim. Acta,1997(42): 951-959.

[16] Skyllas-Kazacos M, Asherman K D, Hong D R. Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery [J]. Journal of Power Sources,1991(35): 339-404.

[17] Mohammadl T, Skyllas-Kazacos M. Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution [J]. Journal of Applied Chemistry,1996(28): 153-160.

[18] Haddadi V, Skyllas-Kazacos M. Conductive carbon-polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery [J]. Journal of Applied Chemistry,1995(25): 29-33.

[19] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, *et al*. New all-vanadium redox cell [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1986(133): 1057-1058.

[20] Sun B T, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solutions [J]. Electrochimica Acta,1991(36): 513-517.

[21] Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. Efficient vanadium redox flow cell [J]. Journal of the Electrochemical Society,1987(134): 2950-2953.

[22] Zhu Pengpeng. Influence of impurity ions on the electrolyte stability and electrochemical performance of vanadium redox flow battery [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University,2014.
(朱朋朋. 杂质离子对全钒液流电池电解液稳定性及电化学性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳理工大学,2014.)

[23] Wen Yuehua, Xu Yan, Cheng Jie, *et al*. Investigation on the stability of electrolyte in vanadium flow batteries [J]. Electrochemical Acta,2013,96: 268-273.

[24] Zhu Dewei, Yao Liwei. Study on preparation method of vanadium redox battery [J]. Applied Energy Technology,2000(12):13-15.
(褚德伟,姚立为. 全钒氧化还原贮能电池制备方法的研究[J]. 应用能源技术,2000(12):13-15 .

(下转第 31 页)

为了进一步分析不同煅烧温度下钛白粒子粒径,采用专业软件分析样品的粒径分布,其统计数据如表 4 所示。

表 4　粒径分析软件分析统计数据

Table 4　Size of TiO_2 samples at different calcination temperatures

煅烧温度/℃	d_{max}/nm	d_{min}/nm	d_{ave}/nm	$\Delta(d_{max}-d_{min})$/nm
925	376.42	174.12	251.88	202.30
945	368.06	177.00	263.25	191.06
970	487.37	213.26	310.18	274.11

由表 4 可知,随煅烧温度的增加,平均粒径从 251.88 nm 增加至 310.18 nm,粒径分布也越来越宽,970 ℃时,粒径差值达 274.11 nm,说明在较高温度时,钛白粒子成长速度不一致,致使粒径分布较宽,颜料性能较差。因此,较佳的形貌和粒径分布的煅烧温度为 945 ℃。

3　结论

1) 煅烧温度对锐钛型钛白颜料性能、形貌、粒径有较大的影响。随着煅烧温度从 915 ℃增加至 970 ℃,消色力逐渐增加,而蓝相逐渐降低; 较高的煅烧温度钛白粒子将发生烧结,平均粒径将增大至 310 nm。

2) 煅烧锐钛型钛白时,较佳的煅烧温度为 935 ~ 945 ℃,所得到的钛白粒径达 260 nm,粒度分布较窄,消色力大于 1 500,蓝相大于 4.0,属于高品质锐钛型钛白。

参考文献

[1] Tang Zhenlin. Production and environmental treatment of titanium dioxide [M]. Beijing: Chem. Ind. Press, 2000.
(唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理 [M]. 北京: 化学工业出版社,2000.)

[2] Li Xiangjun. Study on calcination process of metatitanic acid for production of titanium white [D]. Taijin: Taijin University, 2006.
(李向军. 钛白生产中偏钛酸煅烧工艺的研究 [D]. 天津: 天津大学,2006.)

[3] Pu Hong. Effect of calcination temperature on synthesis of porous titania from industrial titanyl sulfate solution [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013,41(21):4-6.
(蒲洪. 煅烧温度对工业钛液制备多孔二氧化钛的影响 [J]. 广州化工,2013,41(21):4-6.)

[4] Tian Congxue, Huang Shuanghua, Yang Ying. Calcination time effects on anatase white pigment production via low concentration industrial titanyl sulfate solution hydrolyzing [J]. Iron Steel Vanadium Titanium,2012,33(5):1-5.
(田从学,黄双华,杨颖. 煅烧时间对低浓度工业钛液制备锐钛型颜料钛白的影响研究 [J]. 钢铁钒钛,2012,33(5):1-5.)

[5] Shi Heli. Study on salt treatment and calcination in the production of anatase TiO_2 [J]. Paint & Coatings Industry, 1995(4):21-23.
(石合立. 锐钛型钛白生产中的盐处理及煅烧研究 [J]. 涂料工业,1995(4):21-23.)

编辑　杨冬梅

(上接第 27 页)

[25] Peng Shengqian, Xu Guozhen, Yang Huashuan, *et al*. Preparation of $VOSO_4$ for vanadium battery by V_2O_5 extraction from stone coal [J]. Inorganic Chemicals Industry,1997(1):3-6.
(彭声谦,许国镇,杨华铨,等. 用从石煤中提取的 V_2O_5 制备钒电池用 $VOSO_4$ 的研究 [J]. 无机盐工业,1997(1):3-6.)

[26] Peng Shengqian, Xu Guozhen, Yang Huashuan, *et al*. Preparation of all vanadium redox flow battery by V_2O_5 extracted from stone coal [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,1998(2):42-46.
(彭声谦,许国镇,杨华铨,等. 从石煤中提取的 V_2O_5 研制全钒氧化还原流体电池 [J]. 矿产综合利用,1998(2):42-46.)

[27] Xu Hui. Preparation of high purity vanadium pentoxide and determination of P、Si、Al [D]. Jishou: Jishou University,2013.
(徐辉. 高纯五氧化二钒制备及 P、Si、Al 测定 [D]. 吉首: 吉首大学,2013.)

[28] Zhou Zheng. Preparation of electrolyte in energy storage vanadium battery [J]. Journal of Chengdu Electromechanical College, 2009,12(2):29-32.
(周筝. 储能钒电池电解液制备. 成都电子机械高等专业学校 [J]. 成都电子机械高等专科学校学报,2009,12(2):29-32.)

[29] Hou Haijun. Preparation technique of high quanity ammonium metavanadate [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2013,34(3): 29-32.
(侯海军. 高纯偏钒酸铵的制备技术研究 [J]. 钢铁钒钛,2013,34(3): 29-32.)

[30] Guan Tao. Research on the electrolyte for all vanadium redox flow battery [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University,2012.
(管涛. 全钒氧化还原液流电池电解液的研究 [D]. 上海: 上海交通大学,2012.)

[31] Sanz Laura, Palma Jesus, Garcia-Quismondo, *et al*. The effect of chloride ion complexation on reversibility and redox potential of the Cu(II)/Cu(I) couple for use in redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources,2013,224(15):278-284.

编辑　余文华