

FANDIANCHI DE
YINGYONG YU YANJIU

钒电池 的应用与研究

陈泽华 陈兴颖 黄山秀 著

 吉林大学出版社

钒电池的应用与研究

陈泽华 陈兴颖 黄山秀◎著

 吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

钒电池的应用与研究 / 陈泽华, 陈兴颖, 黄山秀著

— 长春: 吉林大学出版社, 2016.11

ISBN 978-7-5677-8107-8

I. ①钒… II. ①陈… ②陈… ③黄… III. ①蓄电池—研究 IV. ①TM912.9

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第284276号

书 名: 钒电池的应用与研究

作 者: 陈泽华 陈兴颖 黄山秀 著

责任编辑: 陈颂琴 责任校对: 姚正德

吉林大学出版社出版、发行

封面设计: 刘瑜
长春市昌信电脑图文制作有限公司 印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16

2016年11月 第1版

印张: 10.25 字数: 350千字

2016年11月 第1次印刷

ISBN 978-7-5677-8107-8

定价: 36.00元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路501号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

序 言

本书采用紫外可见光谱研究了钒电池电解液各种钒离子的紫外可见光谱特性,得到了三四价钒体系的线性区域。通过对各种混合价态电解液的处理,实现了对钒电解液的价态分类和快速分析方法(包括总钒浓度和价态分析)。

通过紫外可见、扫描电镜、方波伏安、循环伏安等方法,研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为钒电池电解液的添加剂对电解液的电化学活性的影响,考察了CTAB对电解液稳定性的影响,分析了其对正极电解液的稳定化和活化的机理。结果表明:电解液中CTAB胶束的季铵头部基团与五价钒作用,阻止五价钒的进一步聚合,从而抑制了五价钒的结晶。同时添加剂在电极和电解液界面上,形成稳定的半球状颗粒,起到胶束催化 $V(IV)/V(V)$ 氧化还原电对的作用。交流阻抗、充放电测试表明添加CTAB的电解液大大减小电荷传递电阻,使双电层电容增大一倍,提高电解液的电化学反应活性,这与CTAB的胶束催化相吻合。本书研究工作结合了我国当前可再生能源发展现状和丰富的钒资源,通过对全钒氧化还原液流储能系统这一新型绿色储能技术的基础理论、关键材料中的电极材料方面进行研究,对发展具有自主知识产权的大规模高效储能产业,具有积极意义。我们有理由相信,通过以后进一步的研究,一定能制作出性能更好,稳定性良好,适合钒电池产业化的电极材料。

本书由河南理工大学陈泽华博士、河南理工大学陈兴颖博士及河南理工大学黄山秀老师著,第一、三、五和六章由河南理工大学陈泽华博

士执笔，第七、八、九章由河南理工大学陈兴颖博士执笔，其余部分章节由河南理工大学黄山秀老师执笔，在成稿和勘校等工作中得到了张传祥教授、谌伦建教授、张战营教授以及曹建亮副教授的大力支持，出版得到了国家自然科学基金（51404097，51504083）和河南省高等学校重点科研项目（16A150009）的资助。

由于钒电池与应用领域的快速发展变化，加之作者水平有限，谬误和疏漏之处在所难免，敬请专家读者批评指正。

著者

摘 要

本书围绕钒电池用电解液的制备及性能,着重研究了高浓度钒电池电解液的制备,电解液的快速分析,电解液的稳定剂 CTAB;探讨了四价钒种类及相应的电化学活性和可逆性,主要内容如下:

采用硫酸和高温相结合的方法破坏五氧化二钒的键合,突破了化学法无法制备高浓度电解液的局限,制备了总钒浓度为 $1.6 \sim 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和硫酸浓度为 $2.0 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电解液,该电解液成本低活性高,不引入杂质,适合工业化生产。

采用紫外可见光谱研究了钒电池电解液各种钒离子的紫外可见光谱特性,得到了三四价钒体系的线性区域。通过对各种混合价态电解液的处理,实现了对钒电解液的价态分类和快速分析方法(包括总钒浓度和价态分析)。

通过紫外可见、扫描电镜、方波伏安、循环伏安等方法,研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为钒电池电解液的添加剂对电解液的电化学活性的影响,考察了 CTAB 对电解液稳定性的影响,分析了其对正极电解液的稳定化和活化的机理。结果表明:电解液中 CTAB 胶束的季铵头部基团与五价钒作用,阻止五价钒的进一步聚合,从而抑制了五价钒的结晶。同时添加剂在电极和电解液界面上,形成稳定的半球状颗粒,起到胶束催化 $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ 氧化还原电对的作用。交流阻抗、充放电测试表明添加 CTAB 的电解液大大减小电荷传递电阻,使双电层电容增大一倍,提高电解液的电化学反应活性,这与 CTAB 的胶束催化相吻合。

通过紫外可见光谱,拉曼光谱,XRD 和电化学测试研究了高硫酸浓度下的 V(IV)物种,硫氧键替代 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ 赤道面的水氧键的化合物 $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$,和它的二聚物 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu-\text{SO}_4)_2$ 。二聚物有两个赤道面配位的硫氧键的对称结构。通过分析 1,12 M 硫酸中 VOSO_4 过饱和溶液的晶体的 XRD 和拉曼图,主要成分分别为 $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Minasragrite, syn) 和 $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu-\text{SO}_4)_2$ (Vanadyl Sulfate Hydrate),得到了四价钒离子在溶液中的结构。对比单核 $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 在稀硫酸中的循环伏安图,在 12 M 硫酸中的二聚物,在碳纸上在 1.14 V (vs. SCE)附近表现出可逆的氧化还原行为。它作为四价钒新物种的另一个证据。溶液中四价钒离子种类与其对应的电化学活性和可逆性研究将引导我们进行全钒液流电池电解液性能的优化设计。

ABSTRACT

In this paper, Preparation of high concentrated electrolyte, rapid analysis of electrolyte, CTAB as stabilizer to electrolyte were studied. The accurate information on vanadium(IV) species, made it possible to understand activity and reversibility of the electrochemical reaction of V(IV)/V(V) positive electrolyte in the vanadium redox battery. The main points can be summarized as following.

The electrolytes which composed of $1.6 \sim 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ total vanadium concentration and $2.0 \sim 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulphuric acid were prepared by mixing sulphuric acid and vanadium pentoxide at 235°C for 4 h. The method struggles against the limitation of low vanadium concentration of chemical method. The production that doesn't exhibit impurity, features high activity and low cost. The yield of electrolyte can be increased by scale-up.

After UV-visible spectra study of various vanadium valence solutions, linearity region of V(III)/V(IV) system was obtained. When V(II)/V(III) or V(IV)/V(V) system is treated by standard V(IV) or V(III) solution, we can achieve the analysis of being auto-sort and rapid analysis of all kinds of the electrolyte (including total vanadium concentration and the valence state analysis).

Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was used as the additive in electrolyte for Vanadium Redox flow Battery. Its stability and elec-

trochemical performance were investigated by UV-visible Absorption Spectrophotometry, Scanning Electron Microscope (SEM), Square Wave Voltammetry (SWV), Cyclic Voltammetry (CV) and Examination of Stabilization. The results showed that the quaternary ammonium headgroups of CTAB micelles interacting with V(V) ions in electrolyte prevents pentavalent vanadium from further polymerization which leads to a good suppression of the crystallization. The stable hemispherical particles forming at the graphite-liquid interface catalyze the redox reaction of V(IV)/V(V), which is called Micellar catalysis. EIS and Charge-discharge tests showed that adding of CTAB makes charge transfer resistance much smaller, and doubles double-layer capacitance, so that the electrochemical reaction activity of the electrolyte improved. The result is consistent with CTAB micellar catalysis.

The aquaoxovanadium(IV) ion in concentrated H_2SO_4 media was found to give soluble $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ group and its dimer, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu-\text{SO}_4)_2$. Their formation mechanisms were investigated by UV-visible spectra, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and Electrochemical Impedance Spectrum. A new weak absorption spectrum in the visible region characterized by two transitions (671.5 and 820 nm) for $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ is recorded. Instead of an equatorial water oxygen in $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ by a sulfate oxygen causes an increased deviation from the near centrosymmetry of the octahedral complexes. And the spectrum disappears because of the formed dimer. In contrast to the $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, one more equatorial sulfate oxygen exists in the dimer. It shows symmetrical structure, which correlates very well with non-

activity in UV-visible spectroscopy. $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Minasragrite, syn) is the main component of crystals from the supersaturated solution of VOSO_4 in 1 M sulfuric acid, while $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu - \text{SO}_4)_2$ (Vanadyl Sulfate Hydrate) is in 12M sulphuric acid, which was worked out by X-ray diffraction. Raman spectra of the crystals show relative intensities of Raman bands at 1001.4 cm^{-1} in 12 M sulfuric acid doubled that at 972.2 cm^{-1} in 1 M sulphuric acid, which indicates the amount of V-O-S linkage in the complexes from 12 M sulphuric acid doubles that in 1 M sulphuric acid as well. A solution of vanadium(IV) (0.05 M) in 12 M H_2SO_4 exhibits a reversible redox behavior near 1.14 V (vs. SCE) on carbon paper electrode, it's another evidence for the new soluble species of the aquaoxovanadium (IV) ion. The relationship between chemical species in solution and electrochemical activity of vanadium(IV) will lead to the optimum design of electrolyte performance for Vanadium Redox Flow Battery.

目 录

第一章 概述	1
1.1 氧化还原液流电池	2
1.2 钒性质及资源概况	3
1.3 全钒氧化还原液流电池	4
1.3.1 钒氧化还原液流电池的原理	4
1.3.2 钒氧化还原液流电池的结构	5
1.3.3 钒氧化还原液流电池的特点	7
1.3.4 钒氧化还原液流电池的应用	8
1.4 国内外钒电池发展状况	9
1.5 钒氧化还原液流电池的电解液	13
1.5.1 电解液的制备方法	13
1.5.2 电解液的优化	15
1.6 本章研究的意义及内容	16
第二章 电解液的制备	18
2.1 实验部分	19
2.1.1 实验试剂与材料	19
2.1.2 实验仪器	19
2.1.3 电解液的制备	19
2.1.4 电解液参数检测	20
2.1.5 循环伏安测试	21

2.2 结果与讨论	22
2.2.1 电解液制备	22
2.2.2 解液参数测定	22
2.2.3 循环伏安测试	22
2.2.4 XRD 衍射检测	23
2.3 本章小结	24
第三章 钒电池电解液的快速分析	25
3.1 实验部分	25
3.1.1 仪器与试剂	25
3.1.2 样品的制备	26
3.1.3 样品的紫外可见光谱检测	26
3.2 结果与讨论	26
3.2.1 三四价体系的总钒浓度和价态分析	26
3.2.2 四五价体系的总钒浓度和价态分析	30
3.2.3 二三价体系的总钒浓度和价态分析	31
3.3 本章小结	32
第四章 CTAB 作为钒电池电解液添加剂的研究	33
4.1 实验部分	34
4.1.1 辅助复合电极的制备	34
4.1.2 电解液的制备	34
4.1.3 形貌表征	34
4.1.4 紫外可见光测试	34
4.1.5 电化学性能测试	35
4.2 结果讨论	36
4.2.1 紫外可见光检测	36

4.2.2 方波伏安测试	38
4.2.3 样品的 SEM	39
4.2.4 电解液稳定性考察	40
4.2.5 循环伏安分析	41
4.2.6 交流阻抗分析	42
4.2.7 充放电性能测试	44
4.3 本章小结	44
第五章 V(IV)的形态对其电化学性能的影响	46
5.1 实验部分	47
5.1.1 四价钒溶液的制备	47
5.1.2 UV-Visible 光谱测试	47
5.1.3 循环伏安测试	47
5.1.4 交流阻抗测试	48
5.1.5 XRD 测试	48
5.1.6 Raman 光谱测试	48
5.2 实验结果	48
5.2.1 UV-Visible 光谱测试	48
5.2.2 循环伏安测试	56
5.2.3 交流阻抗测试	56
5.2.4 XRD 测试	58
5.2.5 Raman 光谱测试	59
5.3 讨 论	61
5.3.1 四价钒化合物的结构和电化学性能研究	61
5.3.2 二聚物的电荷传递反应	63
5.4 本章小结	64

第六章 钒电池电解液性能的优化设计	65
6.1 钒氧化还原电池的工作原理	67
6.2 钒氧化还原电池的特点	68
6.3 钒氧化还原电池的结构	69
6.4 钒氧化还原电池的应用	71
6.5 钒氧化还原电池的关键材料	72
6.5.1 电解液	72
6.5.2 隔膜	74
6.5.3 集流体	75
6.5.4 电极	76
6.6 碳材料的结构及石墨化	78
6.6.1 碳材料的结构	78
6.6.2 碳材料的石墨化	80
6.6.3 催化石墨化	80
6.6.4 XRD 法测量石墨化度	81
6.7 本章研究的意义及内容	82
第七章 碳纳米管-石墨复合电极的研究	84
7.1 实验部分	85
7.1.1 试验试剂与材料	85
7.1.2 实验仪器	86
7.1.3 碳纳米管-石墨(MWNT-GP)复合电极的制备	86
7.1.4 形貌表征	86
7.1.5 循环伏安测试	87
7.1.6 交流阻抗测试	87
7.1.7 充放电测试	87

7.2 结果讨论	88
7.2.1 不同比例碳纳米管-石墨复合电极对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_{2+}$ 的影响	88
7.2.2 不同比例碳纳米管-石墨复合电极对 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 影响 ...	96
7.2.3 MWNT-GP 复合电极的稳定性	98
7.3 结 论	102
第八章 碳毡的高温石墨化	103
8.1 实验部分	104
8.1.1 实验试剂与材料	104
8.1.2 实验仪器	105
8.1.3 石墨化碳毡电极的制备	105
8.1.4 循环伏安测试	105
8.1.5 充放电测试	106
8.2 结果讨论	106
8.2.1 石墨化时间对碳毡电极电化学性能影响	106
8.2.2 石墨化温度对碳毡电极电化学性能影响	109
8.2.3 催化剂用量对碳毡电极电化学性能影响	111
8.3 结 论	114
第九章 催化石墨化提高碳毡电极性能的机理研究	115
9.1 实验部分	116
9.1.1 实验试剂与材料	116
9.1.2 实验仪器	117
9.1.3 石墨化碳毡电极的制备	117
9.1.4 循环伏安测试	117

9.1.5 交流阻抗测试	118
9.1.6 充放电测试	118
9.1.7 XRD 测石墨化度	118
9.1.8 电阻率测试	118
9.1.9 形貌表征	119
9.2 结果讨论	119
9.2.1 XRD 分析	119
9.2.2 电阻率	121
9.2.3 SEM 分析	122
9.2.4 循环伏安曲线分析	124
9.2.5 交流阻抗分析	125
9.2.6 充放电性能分析	128
9.3 结 论	129
第十章 结论与展望	131
参考文献	135

第一章 概 述

能源危机是世界各国均要面对的一大难题。随着我国国民经济持续快速发展,能源、资源和环境保护间的矛盾日益突出,电力供需矛盾已成为制约经济可持续发展和人民生活水平提高的瓶颈。从长远看,化石能源将逐渐枯竭,开发规模化利用风能、太阳能等可再生清洁能源,缓解化石能源供应的不足,调整当前电力能源结构,提高可再生能源在能源供应中所占的比重,并最终取代化石能源成为能源供应的主体,已经成为我国电力能源发展的基本国策,对保证我国国民经济可持续发展具有重要意义。风能、太阳能等可再生能源发电过程具有不稳定和不连续的特点,由此,必须不断发展各类电站和输配电系统,充分发挥各类电站的发电能力和电网的输配电效能,同时配备高效、廉价、安全以及低污染蓄电储能装置,才能提高能源使用效率^[1,2],实现连续、稳定的电能输出,避免对局部电网产生冲击而引发的大规模恶性事故。到目前为止,人们已提出或开发了多种储能技术,主要可分为物理储能和化学储能两大类。

物理储能有扬水储能和压缩空气储能。这两种储能系统规模大、能量转换效率高、循环寿命长、运行费用低。但要有合适的场地,建设的局限性很大,一次性投资费用很高。化学储能主要包括各种储能电池和可再生燃料电池(RFC)。由于大规模储氢目前尚难以实现,燃料电池价格高,能量循环转换净效率低约 30~40%,不宜用作商业大规模储能系统。储能电池中由于锂电池、镍氢电池等高能二次电池目前只适合做微型或小型可携式电源;钠硫电池需要在高温下运行,可靠性、安全性以及