

DOI: 10.13208/j.electrochem.141209

Artical ID:1006-3471(2015)02-0162-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 162-166

Http://electrochem.xmu.edu.cn

全钒液流电池铂氢微型参比电极体系的构筑与性能

林志彬¹, 董燕青², 郑明森², 董全峰^{1,2*}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 铂丝电极表面上电沉积一层金属钯, 用阴离子交换隔膜材料封装, 制得铂氢微型参比电极, 工艺简单、稳定性高. 将该微型参比电极应用于全钒储能电池性能研究, 可内置于电池多孔电极内部, 监测电池正负极充放电性能. 结果显示, 电池容量衰减主要归因于电解液中的活性物质 V(IV) 的逐渐减少及 V(V) 的积累导致正负极活性物质不平衡.

关键词: 参比电极; 全钒液流电池; PVP-PES 隔膜

中图分类号: O646; TM8911

文献标识码: A

传统的参比电极如饱和甘汞电极、Hg/Hg₂SO₄ 电极等大部分由玻璃管或塑料外管保护, 仅适用于开放、环境相对稳定的空间, 而高温高压、封闭环境体系, 此类参比电极不能稳定监测, 也难以内置于封闭体系中. 参比电极内参比溶液常与被研究体系溶液的组成不同, 造成一定的液接电势及相互污染, 直接影响测量精度和准确度^[1-2]. 当体系为微观封闭体系时, 如金属局部腐蚀或化学电源, 普通参比电极则有许多不足之处.

微型固体参比电极不需要考虑电解质的影响, 体积小, 可构成各种尺寸和形状, 并可应用于如化学电源、传感器、金属微区腐蚀等的检测. 固体参比电极无液接电势, 耐浸泡, 寿命长, 在苛刻环境下其敏感性较低, 在科学研究和工程使用中有独特优势^[3]. 目前广泛使用的 Ag/AgCl 参比电极 AgCl 镀层裸露在饱和的氯化钾溶液, 氯化银晶体因机械摩擦易剥落, 且在氯化钾溶液中易形成可溶性的聚氯络银 AgCl₃²⁻ 或 AgCl₃⁺, 使 AgCl 镀层逐渐溶解而失去参比电极的功能^[4]. Suzuki 等^[5]和 Kim 等^[6]分别设计几种新型结构, 例如用疏水性膜将 Ag 层包覆^[5], 或采用 Si/SiO₂/Ti/Ni/Ag/AgCl 结构^[6], 使 Ag/AgCl 固体微型参比电极得到较好的使用效果.

Ruetschi^[7]报道铅酸电池中内置 Ag/Ag₂SO₄ 参比电极监测电池运行过程正负极电位及容量变

化, 并优化充放电参数改进电池管理系统. Shono 等^[8]在锂电池中内置一种准参比电极以考察正负极充放电性能, 分析电池衰减机理. 最近, Ventosa 等^[9]研制了一种 Ag/Ag₂SO₄ 参比电极, 内置于全钒液流电池内部, 置于两个隔膜带之间, 采用聚四氟乙烯胶带包裹, 仅露出隔膜底部使参比电极与溶液离子相互接触, 并可以分别检测正负极 VO²⁺/VO₂⁺ 以及 V²⁺/V³⁺ 电对的电化学反应动力学和电池容量衰减机理.

本文报道了一种新型内置固体微型参比电极, 结构简单、制作简便、使用方便, 可最大限度地降低参比电极对测试体系的影响.

1 实验

1.1 仪器与试剂

Arbin 电化学综合测试仪(美国 ARBIN). 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 聚醚砜(PES), 氯化钯, N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 硫酸, 异丙醇(分析纯), 多壁碳纳米管(Cnano FT9100/9101 碳管), VOSO₄·7H₂O (> 97%), 60% PTFE 乳液(FR301B), Nafion117(美国 Du Pont).

1.2 铂氢微型参比电极的制备

将一支铂丝(ϕ 50 μ m) 表面洗净, 丙酮除油和清洗表面, 在 0.01 mol·L⁻¹ 氯化钯溶液中 0.02 A·cm⁻² 电流密度下电沉积 30 min. 为避免钯沉积层直接

与电解液接触,又可离子导通,消除液接电势,需要在参比电极表面包覆一层有离子交换作用的隔膜材料 PVP-PES 高分子聚合物. PVP-PES 膜液的制备过程如下:将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚醚砜(PES)在室温按质量比 3:2 溶解于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),并于 40 °C 均匀搅拌 24 ~ 32 h,然后在旋转蒸发器上蒸馏浓缩制成浓缩膜液^[10]. 将镀钯参比电极浸入 PVP-PES 膜液,缓慢向上提拉使得电极表面均匀涂覆一层 PVP-PES 膜液,而后置于 80 °C 烘箱烘干使溶剂 DMF 完全挥发,反复多次,直至镀钯电极表面覆盖一层均匀的 PVP-PES 聚合物层. 制备好的铂氢微型参比电极置于 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液待用.

1.3 静态全钒储能电池组装

采用多壁碳纳米管电极材料,用 PTFE 乳液粘剂滚压成多孔电极,EVA 碳导电聚合物包覆铜片作复合集流体,与碳纳米管多孔电极一体化. 一体化电极注入电解液:2 mol·L⁻¹ VO₂SO₄ + 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄(正极),1 mol·L⁻¹ V₂(SO₄)₃ + 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄(负极). 因正极 V(V)离子可透过隔膜材料进入参比电极表面,使 V(V)被钯催化还原而造成参比电极不稳定,故参比电极内置于负极多孔电极上,放入隔膜(PVP-PES 阴离子交换膜,厚度 80 μm)后再装上正极一体化电极(图 1A),用铝塑膜包装电池,参比电极从铝塑膜一侧引出导线. 封装后的电池可以保持较好的密封性.

2 结果与讨论

2.1 阴离子交换膜性能

全钒液流电池活性物质为液相水溶液,各种价态的钒离子容易通过隔膜互相渗透而影响电池

性能. 据全钒液流电池特点,作者课题组开发了一种高离子选择性的阴离子交换膜,并应用于全钒液流电池体系,即采用 PVP-PES 高分子聚合物制得阴离子交换膜^[10]. PVP-PES、Nafion117 膜的 V(III)与 V(IV)迁移数列于表 1(测定方法参考文献^[10]). Nafion117 膜厚度 180 μm,PVP-PES 膜厚度 80 μm. PVP-PES 膜厚度仅为 Nafion117 膜的一半,而其离子迁移数却比 Nafion117 低 2 ~ 3 个数量级,因此它对于 V(III)和 V(IV)有更高的离子选择性,可作为包覆镀钯铂电极的膜材料(图 1B).

表 1 PVP-PES、Nafion117 膜的 V(III)与 V(IV)离子迁移数
Tab. 1 Transference numbers of V(III) and V(IV) ions across PVP-PES and Nafion 117 membranes

	Nafion117	PVP-PES
$t_{V(III)}$	0.091	0.000102
$t_{V(IV)}$	0.0534	0.00099

2.2 电池自放电性能

将参比电极按照 1.3 部分介绍的方法内置于电池,充放电 10 周后,将其充电至荷电状态(SOC) 100%,而后断开线路,记录电池电压-时间曲线. 由图 2A 可以看出,电池电压随时间延长而逐渐下降,1.25 V 左右处急剧下降至约 0.8 V,此时电池完全放电. 从图 2B 可以看出,正极电压下降斜率与电池自放电曲线一致,而负极电位基本保持平稳,说明电池自放电过程电压降低主要由正极的活性物质变化引起. Skyllas-Kazacos 课题组^[11]利用拉曼光谱分析高浓度的钒电池正极电解液发现,V(V)在高浓度硫酸溶液的存在形式主要有 VO₂SO₄、

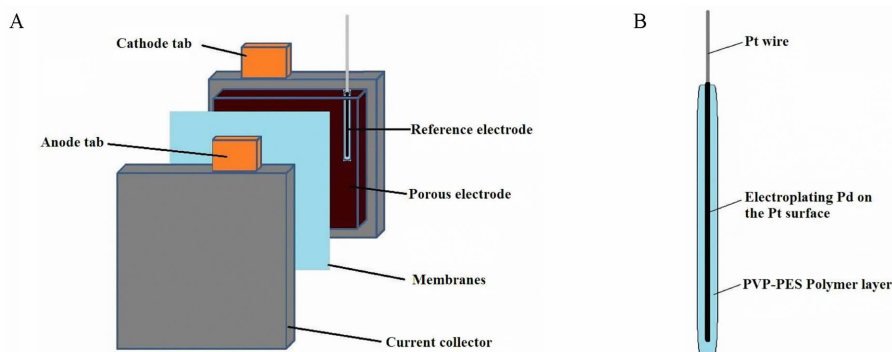


图 1 全钒液流电池(A)和铂氢微型参比电极(B)

Fig. 1 Scheme of the statically all vanadium redox flow battery (A) and the platinum-hydrogen reference micro-electrode (B)

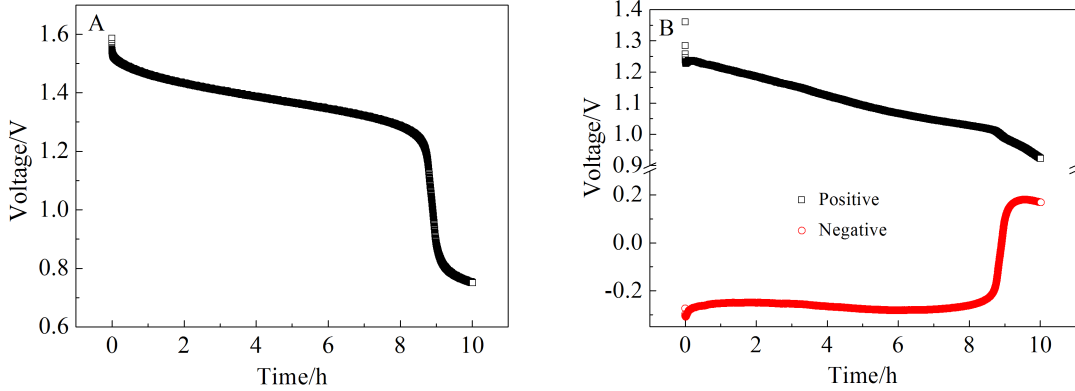


图 2 电池自放电曲线(A)与正负极自放电曲线(B)
 Fig. 2 A. The self-discharging curve of the VRFB; B. positive and negative of VRFB with Pt-hydrogen microelectrode

$\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ 、 $\text{VO}_2(\text{HSO}_4)_2^-$ 、 VO_3^- 等负价态离子. 因电池采用 PVP-PES 阴离子隔膜, 则 V(V)可能透过隔膜迁移至负极, 并与 V(III)或 V(II)反应, 使正极电解液 V(V)离子减少, 导致电压逐渐下降^[2].

虽然 PVP-PES 隔膜组装的静态全钒储能电池自放电速度仍很快, 10 h 已放电完毕, 但全钒液流电池是一种活性物质流动的体系, 氧化还原的电池活性物质通过流动循环至储液瓶, 有效避免了活性物质通过隔膜相互渗透而导致容量衰减.

2.3 电池充放电测试

图 3 给出静态全钒液流电池充放电循环曲线, 电流密度为 $0.11 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 容量利用率为 50%, 一周循环 120 s, 基本上可达到快速充放电, 有效提高了电池的功率密度. 随着电池充放电过程, 其充电电压逐渐上升, 20000 周期循环时, 充电电压上翘, 开路电位也升高, 电池容量已发生衰减.

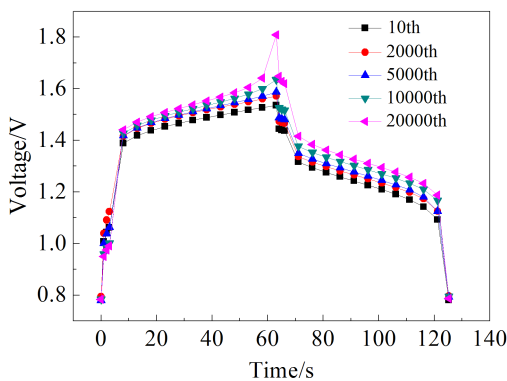


图 3 静态全钒储能电池快速充放电循环曲线
 Fig. 3 The fast charging and discharging curves of the statically all vanadium redox flow battery

从正负极充放电长循环过程中分别取 5 个周期循环(第 10、2000、5000、10000、20000 周)进行比较, 如图 4. 从图中可以看出, 第 10 及 2000 周期循环时, 其正负极的充电电压较为平坦, 此时电池活性物质处在一个较为平衡状态, 2000 周期循环时正极整体充放电电位较高, 负极充放电电位也相应提高, 这主要归因于参比电极在这个阶段有一个稳定过程, 一段时间后其充放电电池内阻有所增加导致正负极之间的电位差增大. 而 5000 周期循环时, 其负极曲线充电电压仍较平坦, 而正极曲线充电电压上翘, 正极电解液中 V(IV)和 V(V)离子逐渐失衡, V(V)离子的浓度逐渐高于 V(IV), 使充电电压呈现上翘趋势. 10000 周期循环时, 其正极充电电压抬升的趋势更加明显. 20000 周期循环, 其正极曲线充电电压明显上翘, 正极电解液中 V(V)离子的含量积累较多, V(IV)离子浓度较低, 而由负极曲线可以看出充电电压也有所上翘, 负极有一定的活性物质失衡, 主要归因于负极会发生析氢反应, 导致 V(III)在充电时没有完全还原 V(II), 使负极中没有足够的 V(II)与正极的 V(V)平衡^[9]. 20000 周期循环其充放电曲线充电电压后期较高, 电池正极的 V(V)离子积累速率较快, 拆开电池发现, 其正极多孔电极有较多砖红色沉积物, V(V)浓度过高不稳定, 易生成钴红色的 V_2O_5 沉淀^[13], 验证正极 V(V)离子逐渐积累的推断.

电池 PVP-PES 隔膜, 是一种阴离子选择性膜, 从 V(III)与 V(IV)离子在 PVP-PES、Nafion117 膜的迁移数(表 1)也可以看出, 相比 Nafion117 阳离子选择性膜, 通过 PVP-PES 膜的 V(III)及 V(IV)离子的迁移数要小 2~3 个数量级. 在 PVP-PES 膜中,

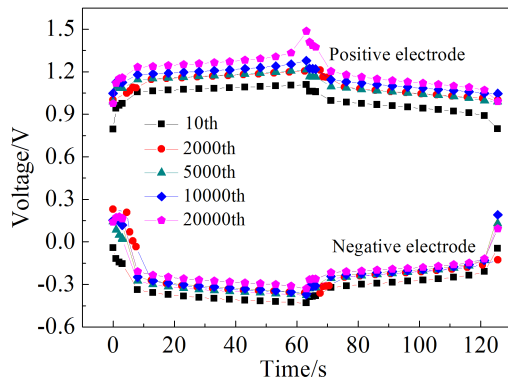


图4 铂氢微型参比电极监测的全钒液流电池正负极充放电曲线

Fig. 4 The charging and discharging curves of the positive and negative electrode for all vanadium redox flow battery with Pt-hydrogen microelectrode

V(IV)离子的迁移数是V(III)离子的10倍,V(IV)离子更容易从PVP-PES膜透过,从而导致正负极中V(IV)与V(III)之间不平衡,使正极电解液V(IV)损失,而隔膜的充放电效率基本保持在98.5%以上^[10],少量V(V)在放电过程中不完全还原为V(IV)也是正极中V(V)积累严重的原因之一。

3 结论

采用阴离子交换隔膜材料包覆镀钯铂丝,制得新型固体微型参比电极,该参比电极可应用于全钒电化学储能系统检测,并研究正负极的电化学特性。电池在100%荷电状态的自放电速率较快,其主要归因于正极电解液中V(V)通过隔膜渗透到负极并与V(III)和V(II)反应,使得正极V(V)减少,电池自放电加速。随着充放电周期循环,正极电解液V(IV)逐减,V(V)又不完全还原为V(IV)而逐渐累积,充电电压升高,负极也发生析氢致使V(II)逐减,因活性物质不平衡使整体电池充电电压的显著上升。

致谢:

本工作得到厦门大学化学化工学院田昭武院士和林祖赓教授的悉心指导,在此表示感谢!

参考文献(References):

[1] Zhang Y(张燕), Song Y S(宋玉苏), Wang Y S(王源升). Performance of silver-silver chloride reference probe [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2007, 27(3): 176-180.

[2] Tian B(田斌), Hu M(胡明), Li C F(李春福), et al. State of the art and future trends of Ag/AgCl reference electrodes for high temperature and high pressure aqueous systems [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 2003, 23(6): 370-374.

[3] Wang J L(王金龙), Wang J(王佳), Jia H G(贾红刚), et al. The state of the art and advance of the research and application of solid silver-silver chloride reference electrodes [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报), 2013, 33(2): 81-89.

[4] Xie S L(谢声洛). Analysis technology of ion selective electrode[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1985: 117-120.

[5] Suzuki H, Ozawa H, Sasaki S, et al. Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 1998, 46(2): 146-154.

[6] Kim H R, Kima Y D, Kima K I, et al. Enhancement of physical and chemical properties of thin film Ag/AgCl reference electrode using a Ni buffer layer[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2004, 97(2/3): 348-354.

[7] Ruetschi P. Silver-silver sulfate reference electrodes for use in lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 116(1/2): 53-60.

[8] Shono K, Kobayashi T, Tabuchi M, et al. Proposal of simple and novel method of capacity fading analysis using pseudo-reference electrode in lithium ion cells: Application to solvent-free lithium ion polymer batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 1026-1032.

[9] Ventosa E, Skoumal M, Vázquez F J, et al. Operando studies of all-vanadium flow batteries: Easy-to-make reference electrode based on silver-silver sulfate[J]. Journal of Power Sources, 2014, 271: 556-560.

[10] Zhang Q, Dong Q F, Zheng M S, et al. The preparation of a novel anion-exchange membrane and its application in all-vanadium redox batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 421: 232-237.

[11] Kausar N, Howe R, Skyllas-Kazacos M. Raman spectroscopy studies of concentrated vanadium redox battery positive electrolytes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(12): 1327-1332.

[12] Chen J Q(陈金庆), Zhu S Q(朱顺泉), Wang B G(王保国), et al. Model of open-circuit voltage for all-vanadium redox flow battery[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报), 2009, 60(1): 211-215.

[13] Vijayakumar M, Li L Y, Graff G, et al. Towards understanding the poor thermal stability of V^{5+} electrolyte solution in vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(7): 3669-3672.

A Platinum-Hydrogen Reference Micro-Electrode for All Vanadium Redox Flow Battery

LIN Zhi-bin¹, DONG Yan-qing², ZHENG Ming-sen², DONG Quan-feng^{1,2*}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A platinum-hydrogen reference micro-electrode was made with electroplating Pd on the surface of Pt wire and then coating anion membrane material. This reference electrode was built-in the porous electrode of the all vanadium redox flow batteries (VRFB), and monitored the charging/discharging and self-discharging of the VRFB. The results indicated that the capacity fading of VRFB occurred due to the gradual reduction of V(IV) active species in the electrolyte and the accumulation of V(V) in the positive electrode, leading to nonequilibrium of active species between the positive and negative electrodes.

Key words: reference electrode; all vanadium redox flow batteries; PVP-PES membrane