

液钒电池电解液制备工艺研究

朱黎

云南能源职业技术学院

DOI:10.12238/etd.v6i3.14406

[摘要] 液钒电池是目前发展势头强劲的优秀绿色环保、能量效率高的储能电池。由于钒电池运营成本低; 电池部件多为廉价的碳材料、工程塑料,材料来源丰富,易回收;电解液的质量直接决定了电池的储能能力,电池的制备成本目前很大一部分归因于电解液,找到合适的制备钒电池电解液的方法对钒电池开发十分重要。本文以V₂O₅为原料,草酸为还原剂,用化学法制备液钒电池电解液,用滴定法测定钒离子浓度。对制备过程中的用料比例进行优化,在 $n(\text{V}_2\text{O}_5) \cdots n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1 \cdots 2$ 、 $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,电解液的总钒离子浓度与转化率达到1.6050 mol·L⁻¹和96.1%。对最优用料比的电解液进行了充放电实验,电解液的平均充电电压为0.5302V,平均放电电压为0.5024V,平均充放电电压效率达到94.7%;并且考察添加剂(减阻剂)对正极电解液其电化学性能的影响,减阻剂能有效的提高充电电压,从而提高充放电电压效率,达到了96.1%。

[关键词] 钒氧化还原液流电池; 钒电解液; 钒离子浓度; 添加剂

中图分类号: TM914 **文献标识码:** A

Research on the preparation process of electrolyte for vanadium redox flow batteries

Li Zhu

Yunnan Energy Vocational and Technical College

[Abstract] The vanadium redox flow battery (VRFB) is currently a high-performance green energy storage system with strong development momentum, characterized by excellent environmental friendliness and high energy efficiency. Due to its low operational costs, abundant and easily recyclable materials (such as inexpensive carbon materials and engineering plastics for battery components), and the critical role of electrolyte quality in determining energy storage capacity, a significant portion of current preparation costs is attributed to the electrolyte. Therefore, identifying suitable methods for preparing vanadium battery electrolytes is crucial for VRFB development. This study employed V₂O₅ as the raw material and oxalic acid as the reducing agent to chemically synthesize the vanadium battery electrolyte, with vanadium ion concentration determined via titration. The material ratios during preparation were optimized, achieving a total vanadium ion concentration of 1.6050 mol·L⁻¹ and a conversion rate of 96.1% under the conditions of $n(\text{V}_2\text{O}_5):n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1:2$ and $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Charge-discharge tests on the electrolyte with the optimal ratio yielded an average charging voltage of 0.5302 V, an average discharging voltage of 0.5024 V, and an average voltage efficiency of 94.7%. Additionally, the impact of additives (drag-reducing agents) on the electrochemical performance of the positive electrolyte was investigated. The drag-reducing agent effectively increased the charging voltage, thereby improving the charge-discharge voltage efficiency to 96.1%.

[Key words] vanadium redox flow battery; vanadium electrolyte; vanadium ion concentration; additive

1 绪论

1.1 全钒液流电池的发展背景

自钒电池理念被提出后,相关技术及专利一直掌握在日本、加拿大等国家的钒电池生产商手中,对中国企业实施技术封锁。我国20世纪90年代末期才开始对全钒液流电池进行研究,至21

世纪众多科研院所、大专院校都大力对全钒液流电池进行研究开发与开发。彭声谦等人利用石煤提取五氧化二钒电解成功制备出2.5mol·L⁻¹的VOSO₄电解液,用该电解液组装1.5KW钒电池,充电水平和放电深度都达到了90%,总能量效率80%以上,具有很好的电化学性能^[1]。

1. 2液钒电池电解液制备方法

1. 2. 1 电解法。电解法利用电解助溶, 正极区电解液是 H_2SO_4 , 负极区是 V_2O_5 、 H_2SO_4 和添加剂, V_2O_5 粉末与负极接触后被还原生成的 V^{2+} 、 V^{3+} , 电解过程中不断补充 V_2O_5 粉末直到 V_2O_5 不再溶解为止, 从而制备不同价态的电解液。电解法可以有效地控制杂质元素的引入, 甚至可以通过电解能去除原料中部分重金属离子。

1. 2. 2 化学还原法。化学还原法利用还原性物质将 V_2O_5 还原制得 VOSO_4 , 是目前大规模制备电解液的主要工艺。根据选取不同还原剂可分为下面几种方法:

(1) SO_2 还原法。以高纯 V_2O_5 为原料, 用 SO_2 还原法制备 VOSO_4 , SO_2 的还原能力强, 反应速度快, 操作简便, 在制备过程中不会引入新的离子杂质, 要求的反应温度也不高(100°C), 反应后剩余的 SO_2 也容易除去。但 SO_2 有毒, 而且反应过程要求还原剂 SO_2 过量, 存在 SO_2 排放及处理问题, 制备的电解液浓度不高, 若要配置高浓度电解液, 还需要将制备的 VOSO_4 结晶、干燥后再按比例配制, 操作复杂。且反应器要达到密封, 对设备要求高, 成本太高, 不适合大规模生产^[2]。

(2) H_2O_2 还原法。以 H_2O_2 代替 SO_2 还原 V_2O_5 制备电解液, 解决了 SO_2 有毒的问题, 但是以 H_2O_2 代替 SO_2 会使反应所需的温度升高, 达 160°C 以上。制备的成本也会增加, 且过量的 H_2O_2 加入还要进行除杂, 大量的挥发在空气中也会对人体造成损害, 还是要进行尾气处理。经过电池循环充放电测试过氧化氢还原制备的电解液, 残留的过氧化氢会在电池反应过程中成为水。使得制备的电解液进一步稀释, 制备的电解液钒浓度较低、反应温度高且制备效率过低。此法只能制备低浓度电解液, 高浓度电解液还需要结晶、干燥后再按比例配制, 成本较高。

1. 3钒离子浓度测定

1. 3. 1 电位滴定法。总钒离子浓度的测定: 采用磷酸对待测钒溶液进行酸化后再加入过量的高锰酸钾溶液将各价态钒离子全部氧化成 VO_2^+ 离子后, 加少量尿素, 缓慢滴入亚硝酸钠水溶液至微红色消失, 反应掉过量的高锰酸钾。最后滴加已知浓度的硫酸亚铁铵标准溶液, 记录电流或电位随着滴定的量的变化, 绘制电流或电位随滴加的硫酸亚铁铵标准溶液体积增加的变化曲线, 找到电流或者电位在钒离子价态发生变化时产生的突跃点, 根据硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量计算总钒离子浓度。

不同价态钒离子浓度测定: 向电解液中加入磷酸作为缓冲溶液, 在氩气或氮气等惰性气体保护下, 逐渐向电解液中滴加高锰酸钾标准溶液。随着高锰酸钾溶液的加入, 电位先后出现 $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{VO}_2^+$ 和 $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}_2^{3+}$ 个电位突跃点, 根据电位突跃的先后顺序可以得到 V^{2+} 和 V^{3+} 离子浓度。而对于3. 5价电解液在加入磷酸缓冲液后, 直接滴加高锰酸钾标准溶液, 出现 $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{VO}_2^+$ 和 $\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{VO}_2^{3+}$ 2个电位突跃点, 根据高锰酸钾标准溶液的消耗体积可求得 V^{3+} 和 VO_2^+ 离子浓度^[3]。

这种测定钒电池电解液中不同价态钒离子浓度和总钒离子浓度的方法具有较高的精密度和准确性, 可以较好地满足钒电

池电解液的测量分析需求。

1. 3. 2 氧化还原滴定法。氧化还原滴定法是采用已知浓度的硫酸亚铁铵标准溶液对钒电解液进行滴定。其具体方法为: 取一定体积的待测钒电解液加硫酸-磷酸缓冲溶液稀释, 加入过量高锰酸钾标准溶液至溶液为微红色, 这时溶液中所有钒离子均完全被氧化为 VO_2^+ 离子。加入尿素, 摇匀, 并滴加亚硝酸钠溶液至红色恰好消失呈亮黄色, 还原溶液中过量的高锰酸钾。加入少量N-苯基邻氨基苯甲酸作为指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至终点溶液的紫红色恰好消失并变为亮绿色。根据硫酸亚铁铵标准溶液消耗的体积计算溶液中总钒离子浓度。

氧化还原滴定法是一种操作简单的测量钒电解液中总钒离子浓度的分析方法, 但是这种分析方法只能测量总钒离子浓度, 不能分别获得不同价态钒离子的对应浓度。

2 实验部分

2. 1制备方法和原理

受仪器等条件限制, 选用化学还原法制备, 选用草酸作为还原剂。原理如下:



通过预实验可知, 反应温度太低(低于 80°C), 反应速率极低, 反应时间太长, 温度太高, 钒离子会聚合, 电化学性能降低, 所以反应温度设为 85°C 。在反应温度为 85°C 、 $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=5.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 完全反应, 找最佳 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 。草酸用量按 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{V}_2\text{O}_5)=1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5$ 递增。在反应温度为 85°C 、最佳 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 的条件下, 完全反应, 找最佳硫酸浓度。硫酸浓度按4、4.5、5、5.5、6递增。

2. 2实验过程

电解液的制备($1.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100mL)

首先准确称取五氧化二钒14.55g, 再按用料比称取草酸, 然后用98%的浓硫酸与去离子水配制一定浓度的硫酸溶液100mL于250mL烧杯, 将烧杯放入水浴锅加热, 水浴锅温度设定 85°C , 从室温开始加热, 到 60°C 时加入草酸并不断搅拌, 直至草酸全部溶解。当温度上升到 80°C 时, 少量加入五氧化二钒, 不断搅拌, 当没有气泡产生时再次加入五氧化二钒, 直到完全反应(没有气泡产生, 杯底没有粉末)。停止加热, 冷却至室温, 加入去离子水至100mL。

3 实验结果与讨论

3. 1总钒离子浓度滴定

3. 1. 1 硫酸浓度 $5.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 不同 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 的总钒离子浓度。不同 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 对过滤后总钒离子浓度的影响如图3-1-1所示, 由图可得, 在硫酸浓度固定为 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 增加草酸的用量在一定程度上能促进 V_2O_5 的反应程度, 提高总钒离子浓度, 而在 $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4):n(\text{V}_2\text{O}_5)$ 达到1.2后, 总钒离子浓度达到最高 $1.6030\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。再增加草酸的用量, 总钒离子浓度不再增加反而有小幅降低, 总钒离子浓度应该基本不变, 与预测结果不一致。可能是未完全反应, 有部分 V_2O_5 还未溶解导致。

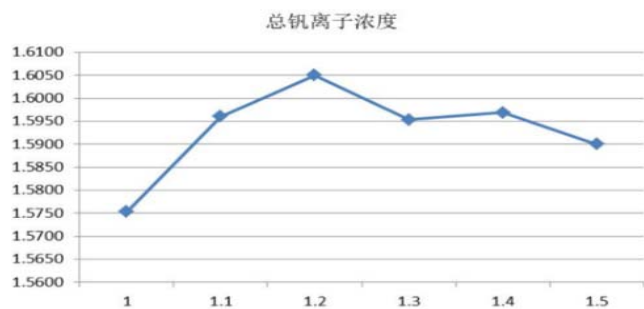


图3-1-1硫酸浓度5.0mol·L⁻¹, 不同n(H₂C₂O₄):n(V₂O₅)的总钒离子浓度

3.1.2 硫酸浓度5.0mol·L⁻¹, 不同n(H₂C₂O₄):n(V₂O₅)的V₂O₅转化率。

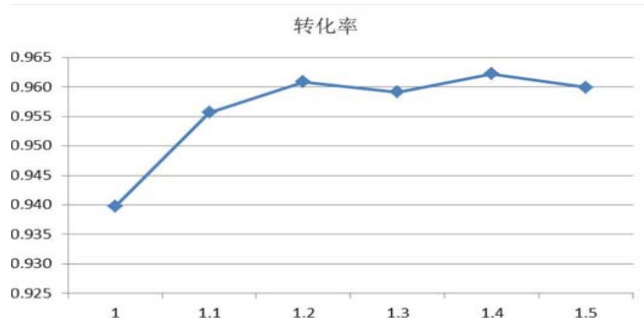
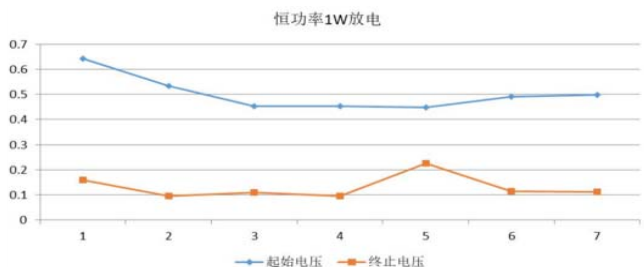


图3-1-2硫酸浓度5.0mol·L⁻¹, 不同n(H₂C₂O₄):n(V₂O₅)的V₂O₅转化率

不同n(H₂C₂O₄):n(V₂O₅)对V₂O₅转化率的影响如图3-1-2所示, 这里的转化率是配置好的电解液过滤后总钒离子浓度与过滤前总钒离子浓度的比值。当草酸用量较少时, 电解液中悬浮未还原的V₂O₅较多, 但按照计量数之比草酸用量已经足够。转化率、过滤后总钒离子浓度低, 与预测结果基本一致。应是在加热过程中有部分草酸受热分解导致V₂O₅反应不完全, 致使总钒离子浓度、转化率降低。

3.2 循环充放电实验(手动七次)

n(H₂C₂O₄):n(V₂O₅)=1:1.2, C(H₂SO₄)=5.5mol·L⁻¹, 正负极各100mL电解液。



3-2-1恒压5V充电电压图

如图3-2-1所示恒压5V充电时, 随着充放电次数的增加, 充电时电解液的起始电压不断升高, 终止电压不断下降, 电池所能容纳的电压在不断下降。恒功率1W放电电解液电压变化如图3-2-1-2所示, 恒功率放电时虽然终止电压基本不变, 但起始电压逐渐下降, 电解液所放出的电压在降低。平均充电电压为0.5302V, 平均放电电压为0.5024V, 平均充放电电压效率达到94.7%, 基本达到预想结果。

4 结论与展望

本文首先利用硫酸活化、草酸还原五氧化二钒, 在硫酸水溶液中反应生成硫酸氧钒的方法制备出钒电解液。创建了滴定法测定总钒离子浓度的方法。

在此基础上, 文章对配置电解液的用料比和添加剂(减阻剂)对电解液充放电电压的影响进行了研究。经实验以及对实验结果的分析讨论, 得出以下结论:

利用硫酸活化、草酸还原五氧化二钒的制备方法, 在n(H₂C₂O₄):n(V₂O₅)=1:1.2、硫酸浓度5.5mol·L⁻¹能制备出最高总钒离子浓度为1.6050 mol·L⁻¹的电解液。制备的电解液有较好的充放电电压和效率, 而减阻剂作为添加剂加入, 能明显提高电解液的充放电电压和效率。

由于设备和时间原因, 本论文主要研究电解液总钒离子浓度和充放电电压变化, 没能涉及到循环伏安和各个价态钒离子浓度, 因此对配置具体价态钒离子浓度的电解液和对电解液的电化学性能有待深入研究。

扩大添加剂的种类以及作用。本论文只用了一种添加剂, 对提升充放电电压效率有一定效果, 对其作用机理有待深入研究。

本论文对电解液考察仅在静止状态或充放电循环中考察, 不同电场、磁场、循环伏安等, 对电解液稳定性及电化学性能影响有待深入研究。

[参考文献]

[1]彭声谦, 许国镇, 杨华铨, 等. 全钒氧化还原流体电池的 electrochemical behavior. 西南工学院学报, 1999, 14(1): 40-44.

[2]吴涛. 全钒液流电池石墨毡电极改性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.

[3]桑玉. 钒电池用电解液的制备及负极电解液稳定性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.

作者简介:

朱黎(1982--), 男, 汉族, 云南省富源县人, 电力工程硕士, 高校讲师, 研究方向: 新能源发电技术, 电力电子技术。