

CTAB 作为钒电池电解液添加剂的研究

吴雪文, 刘素琴, 黄可龙

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过紫外-可见、扫描电镜、方波伏安、循环伏安、稳定性考察, 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稳定性和电化学活性的影响, 并对其机理进行了探讨. 研究表明: 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.

关 键 词: 钒电池; 电解液; 添加剂; CTAB; 胶束催化

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

Characteristics of CTAB as Electrolyte Additive for Vanadium Redox Flow Battery

WU Xue-Wen, LIU Su-Qin, HUANG Ke-Long

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was used as the additive in electrolyte for vanadium redox flow battery. Its stability and electrochemical performance were investigated by UV-Vis absorption spectrophotometry, scanning electron microscope(SEM), square wave voltammetry(SWV), cyclic voltammetry(CV) and examination of stabilization. The results show 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 show that the adding of CTAB makes charge transfer resistance much smaller, and doubles double-layer capacitance, so that the electrochemical reaction activity of the electrolyte improved, which is consistent with CTAB micellar catalysis.

Key words: vanadium redox flow battery; electrolyte; additive; CTAB; micellar catalysis

全钒液流电池以其能量转换效率高、使用寿命长、容量可根据用户要求调节、高安全性和环境友好等优点而成为风能、太阳能等可再生能源和电能削峰、填谷等规模化储能最有发展前景的方法之一^[1-2], 而电解液作为全钒液流电池的活性物质是电池中最重要的组成部分之一, 成为各国研究者竞相研究的热点.

20 世纪 90 年代, 研究者开始了对钒电解液的溶液化学研究, 对 V(IV)/V(V)电对的电化学行为以及钒溶液的热稳定性进行了深入分析^[3-5], 正极电解液五价钒离子在温度较高的情况下容易结晶, 限制了电解液的浓度的提高. 目前, 国内外文献报道的全钒液流电池稳定电解液为总钒浓度为 1.4~2.0 mol/L 的 2.0~5.0 mol/L 的硫酸溶液体系^[6-7]. 表

收稿日期: 2009-12-17, 收到修改稿日期: 2010-02-23

基金项目: 973 国家重点基础研究发展计划(2010CB227201); 国家自然科学基金(50972165)

作者简介: 吴雪文(1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: wucole@163.com

通讯联系人: 刘素琴, 教授. E-mail: sqliu2003@126.com

面活性剂对电化学方面的影响在过去的二十年有广泛的研究^[8-12], 表面活性剂的协同作用在增溶、稳定、致敏等方面也得到了广泛的研究^[13-14]. 表面活性剂对溶液中的协同作用机理主要有协同扰动、氢键的形成、胶束催化^[15]、非对称微环境^[16]等. 但阳离子表面活性剂作为钒电池电解液的添加剂的研究报道很少. Tharwat 等^[17]研究了添加表面活性剂后的五价钒离子极谱图, 结果表明, 阴离子和非离子表面活性剂对五价钒离子的还原有很强的抑制作用, 而阳离子表面活性剂对五价钒离子抑制和促进都有可能. Avilova 等^[18]研究表明戊酸作为添加剂对三价钒还原为二价钒具有抑制作用.

本工作研究了阳离子表面活性剂 CTAB 作为钒电池电解液添加剂, 对电解液稳定性和电化学活性的影响, 并对表面活性剂 CTAB 的胶束催化和稳定性机理做了初步的探讨.

1 实验部分

1.1 辅助复合电极的制备

取 0.85 g 的石墨粉(化学纯, 宜兴市洋溪双园化工厂)和 0.15 g 多壁碳纳米管(外径: 10~20 nm, 长度: 5~15 μm , 纯度: 98%, 深圳纳米港有限公司)在玛瑙研钵中研磨混合均匀, 加聚四氟乙烯(PTFE)(广州松泊化工有限公司)到石墨粉和碳纳米管的混合物中, 在 DY-30 台式压片机上用 10 MPa 的压力压到钛网上制成电极, 在真空 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干备用.

1.2 电解液的制备

将 23.41 g 的 $\text{VOSO}_4 \cdot 3.95\text{H}_2\text{O}$ (上海绿源精细化工有限公司, 分析纯)溶解到二次蒸馏水中, 然后在搅拌的情况下倒入 163 mL 浓硫酸(湖南省株洲化工集团有限责任公司, 分析纯), 定容至 1000 mL, 得到 0.1 mol/L $\text{VOSO}_4 + 3.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液, 然后添加 CTAB 得到不同 CTAB 浓度的电解液.

1.3 形貌表征

用 S-2700 型扫描电子显微镜(HITACHI, 日本)考察复合电极在空白和添加 CTAB 电解液中测试后的表面形貌.

1.4 紫外可见光度计

用 UV-3802PC 紫外-可见光度计测试配制溶液的紫外可见光谱图, 1.0 cm 的石英池内以水为空白, 在 190~900 nm 波长范围内扫描.

试液的配置:

I 溶液: $4.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 n-苯基邻氨基苯甲酸

的稀硫酸溶液(无色); II 溶液: $3.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 五价钒和 3.0 mol/L 硫酸的混合溶液(微黄色); III 溶液: $4.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ n-苯基邻氨基苯甲酸, $3.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 五价钒和 3.0 mol/L 硫酸的混合溶液(紫红色); IV: CTAB 浓度为 $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 III 溶液.

1.5 电化学性能测试

循环伏安测试: 在 CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上测试电解液的循环伏安特性, 测试系统采用三电极体系, 1 cm \times 2 cm 的铂片电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 自制辅助复合电极为工作电极, 面积为 1.0 cm², 采用 1.2 节配制的电解液, 扫描速度为 0.004 V/s.

方波伏安测试: 按上述方法组装三电极体系, 电位范围为 -1.6~2.0 V, 增量为 0.005 V, 振幅为 0.005 V, 频率为 25 Hz, 电解液为 $1.06 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ CTAB + 3.0 mol/L H_2SO_4 .

交流阻抗测试: 同样按上述方法组装三电极体系, 在 IM6e 电化学工作站(ZAHNER electric 公司, 德国)上进行测试. 测试开始前, 先将电极在电解液中浸泡数分钟使开路电位趋于稳定. 测试在 0.1 mol/L $\text{VOSO}_4 + 3.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 0.1 mol/L $\text{VOSO}_4 + 1.06 \times 10^{-3} \text{ mol/L CTAB} + 3.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行, 频率范围为 $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ Hz}$, 交流信号幅度为 5 mV, 从高频区往低频区扫描, 交流阻抗数据的拟合借助 Zview2.exe 软件进行.

充放电测试: 液流电池连续的充放电测试在二次电池性能检测仪(MP-56, 广州晨威电子科技有限公司)上进行, 石墨毡作为电池的正负极, 电极面积均为 30 cm², 添加 CTAB 前后的 1.5 mol/L $\text{VOSO}_4 + 3.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的电解液作为正负极电解液, 负极密封防止氧化, 测试在室温下进行.

2 结果讨论

2.1 紫外-可见光谱测试

图 1 为 1.4 节配制的 I、II、III、IV 四种试液的紫外-可见吸收光谱图, 由图 1(a)可知, 相比溶液 I 和 II, 溶液 III 的紫外-可见吸收光谱图在 515 和 780 nm 处有两个新的峰, 肉眼可见溶液 III 有明显区别于溶液 I 和 II 的紫红色, 可知五价钒和 n-苯基邻氨基苯甲酸生成了一种新的物质. 图 1(b)为溶液 III, 溶液 IV 在不同测试时间 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 的紫外-可见吸收光谱图, 溶液 IV 的两个紫外可见吸收峰 515 和 780 nm 不断的减弱直至消失, 最后溶液紫红色消失, 而在 190~400 nm 处明显与溶液 III 的吸收不同, 该

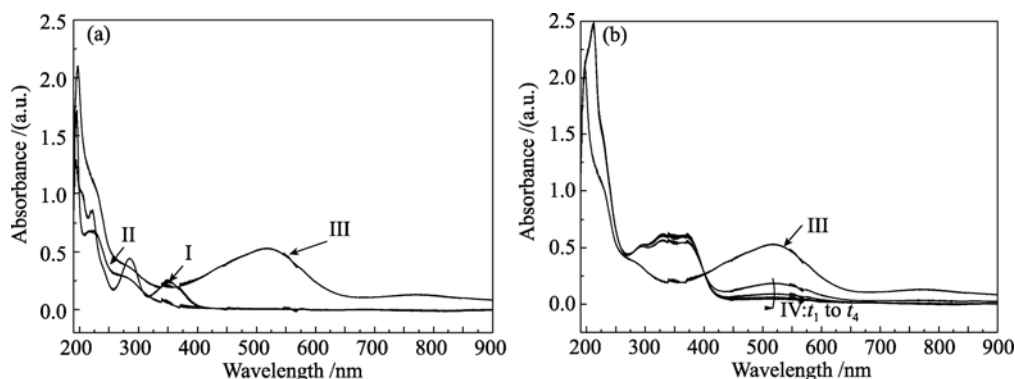
图1 不同配制试液及不同测试时间 t 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 1 UV-Vis spectra of different solutions

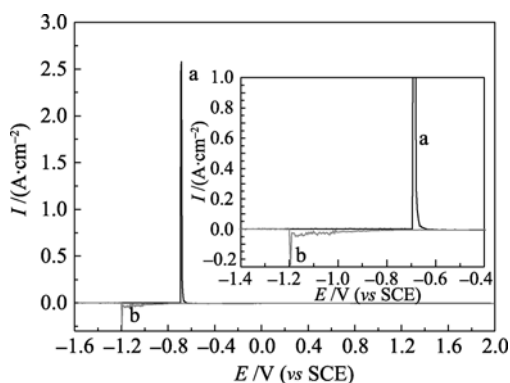
(a) Spectra of Solution I, Solution II and Solution III; (b) Spectra of Solution III, Solution IV tested at different times

曲线并不是 *n*-苯基邻氨基苯甲酸和五价钒溶液吸收光谱图简单的加和关系。

根据胶束理论^[19], *n*-苯基邻氨基苯甲酸局限在胶束内核, 而五价钒是局限在胶束的头部基团区域, 使得没有出现游离的 *n*-苯基邻氨基苯甲酸和五价钒离子, 进而使溶液紫红色消失。

2.2 方波伏安测试

图2为 1.06×10^{-3} mol/L 的 CTAB 和 3.0 mol/L 的硫酸溶液的方波伏安测试图。由图可知, 在 $-1.6 \sim 2.0$ V 范围内正向扫描和负向扫描都只出现一个峰, 正向扫描峰电位位于 -0.685 V, 负向扫描峰电位位于 -1.19 V。根据文献报道^[20-23], 推测图中的峰对应为阳离子表面活性剂 CTAB 的相转变峰。当电位低于对应的峰电位时是凝聚膜区域, 而在 -0.685 V < 电位 < 2.0 V 时并未出现脱附峰, 该区域为半球状聚合区, 对应的形貌如扫描电镜照片 3(b)。正负方向扫描峰电位差值为 0.505 V, 并且正向峰电流

图2 1.06×10^{-3} mol/L CTAB+3.0 mol/L 硫酸溶液的方波伏安测试图Fig. 2 Square wave voltammetry (SWV) of the solution for 1.06×10^{-3} mol/L CTAB+3.0 mol/L H_2SO_4 solution

The curves were measured at frequency of 25 Hz, perturbation of 5 mV, and potential sweep rate of 5 mV/s; a. Positive-going potential sweep, b. Negative-going potential sweep

远大于负向峰电流, 说明半球状结构比较稳定, 半球状聚合区正好是钒电池的电化学窗口区域。因此, 这是催化 $V(IV)/V(V)$ 电对反应。

图3为在添加和未添加 CTAB 的电解液中进行循环伏安测试后的复合电极的 SEM 照片。从图中可以看出, 在添加 CTAB 的电解液中循环伏安测试后的电极上, 在碳纳米管附近, CTAB 吸附形成团聚线状物质, 而其他的地方则形成小球形的颗粒, 这些可能是钒离子电催化的主要场所。

2.3 电解液稳定性考察

电解氧化硫酸氧钒制备高浓度、高纯度的正极五价钒电解液。以此电解液配制总钒浓度为 2.5 mol/L, 硫酸浓度为 3 mol/L 的电解液, 荷电状况分别为 $V(IV)5\%+V(V)95\%$ 、 $V(IV)20\%+V(V)80\%$ 、 $V(IV)50\%+V(V)50\%$ 、 $V(IV)80\%+V(V)20\%$ 。

将电解液分别放在 25 和 45℃ 下静置, 观察出现沉淀时间。现将静置结果列于表1, 从表1可以看出添加 CTAB 能够很好地抑制五氧化二钒的结晶, 这与 CTAB 胶束对五价钒的稳定作用有关, 胶束的季铵头部基团作用于五价钒离子, 阻碍了五价钒的进一步链结聚合, 与紫外-可见光谱结果是一致的。另外, 温度对于结晶的影响也很大。

2.5 循环伏安分析

空白电解液和添加 4.45×10^{-4} 、 1.06×10^{-3} mol/L CTAB 的电解液的循环伏安曲线如图4所示, 在 0.2~0.7 V 范围内, 曲线的 A 峰是由碳材料表面氧化形成的^[24]。添加 CTAB 的电解液的 $V(IV)/V(V)$ 的氧化还原反应的峰电流都比空白有所增大, 而峰电位差基本不变, 表明 CTAB 对 $V(IV)/V(V)$ 的氧化还原反应有电催化作用。添加 4.45×10^{-4} mol/L CTAB 的电解液的峰电流大于添加 1.06×10^{-3} mol/L CTAB 的

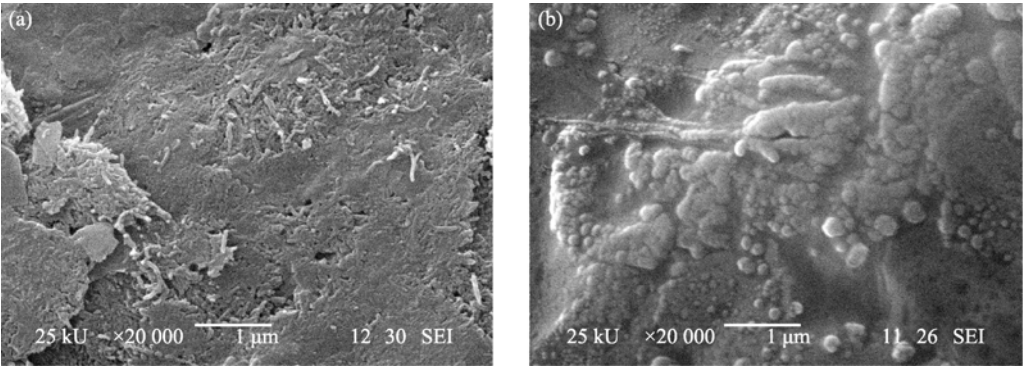


图 3 循环伏安测试后的石墨复合电极 SEM 照片
Fig.3 SEM images of composite electrodes after cycling in the electrolytes
(a) without adding CTAB; (b) with adding CTAB

表 1 25 和 45 ℃下, 荷电态(SOC)和 CTAB 浓度对五价钒稳定性的影响

Table 1 Effects of SOC and CTAB concentration on stability of V(V) solution at 25 ℃ and 45 ℃				
Concentration CTAB ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	State-of-charge / V(IV)/V(V)	Stabilising time		
		25℃	45℃	
0	1/19	8d	25h	
	1/4	13d	70h	
	1/1	15d	228h	
	4/1	>20d	>18d	
1.06	1/19	13d	76h	
	1/4	17d	100h	
	1/1	17d	240h	
	4/1	>20d	>18d	
2.65	1/19	13d	90h	
	1/4	15d	127h	
	1/1	16d	283h	
	4/1	>20d	>18d	
5.3	1/19	12d	42h	
	1/4	14d	127h	
	1/1	16d	233h	
	4/1	>20d	>18d	

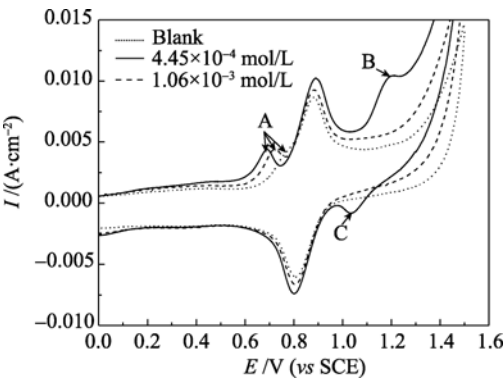


图 4 不同 CTAB 浓度的 0.1mol/L VOSO₄ +3mol/L H₂SO₄ 电解液的循环伏安图
Fig. 4 Cyclic voltammograms for 0.1mol/L VOSO₄ +3mol/L H₂SO₄ electrolytes with different CTAB concentrations

电解液的峰电流, 并且出现了新的峰 B、C, 需要进一步研究. CTAB 对 V(IV)/V(V)的氧化还原反应有电催化作用可能是由于 CTAB 改变了电极表面的结构(如图 3 所示), 从而改变了钒离子发生氧化/还原反应的微环境, 提高了电子转移反应速度^[8,25-26]. 用 Marcus 理论解释, 钒离子局限在胶束的头部基团区域, V(IV)/V(V)在区域内的电子传递被加速了^[27-28].

2.6 交流阻抗分析

图 5 是电解液中添加 CTAB 前后的交流阻抗图和等效电路. 图 5(a)中, 高频段出现的圆弧对应电荷传递电阻, 低频区表现为一条直线, 对应溶液中 VO²⁺和 VO₂⁺扩散的 Warbrug 阻抗. 采用 Zview2.exe 交流阻抗拟合软件对两种交流阻抗图进行拟合, 表 2 分别列出了溶液电阻(R_s), 电化学极化电阻即电荷传递阻抗(R_{ct}), 双电层电容(C_{CPE})^[29-30]. 由图表可知, 在电解液中添加 CTAB 后, 电荷传递电阻由 1.55 Ω·cm² 减小为 1.13 Ω·cm², 溶液电阻由 0.389 Ω·cm² 减小为 0.279 Ω·cm², 双电层电容由 470 μF/cm² 增加到 880 μF/cm², 电解液活性明显提高, 这与 CTAB

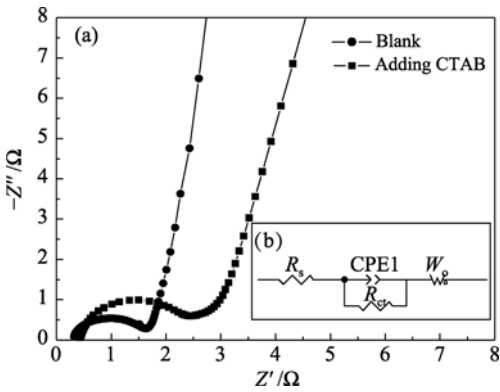


图 5 复合电极在添加与未添加 CTAB 的电解液中的交流阻抗图谱(a)及其等效电路(b)
Fig. 5 Impedance spectra (a) and equivalent circuits (b) for electrolytes without and with adding CTAB

表 2 添加与未添加 CTAB 电解液的阻抗谱特征值
Table 2 Electrode kinetic parameters simulated by equivalent circuit for the electrolytes without and with adding CTAB

Concentration of CTAB / (mol · L ⁻¹)	Solution resistance, R _s /((Ω · cm ²))	Polarization resistance, R _p /((Ω · cm ²))	Double layer capacitance, C _{DLE} /(μF · cm ⁻²)
0	0.389	1.55	470
1.06×10 ⁻³	0.279	1.13	880

的胶束催化是相吻合。

2.7 充放电性能测试

图 6 电解液添加 CTAB 前后的电池在 30 mA/cm² 电流密度下的充放电曲线,从图中可以看出,添加 CTAB 的电池的充电和放电时间都延长。这与循环伏安、交流阻抗分析结果相一致,添加 CTAB 使得 V(IV)/V(V) 电对的氧化还原峰电流增加,提高了电解液的活性,使电池电解液的有效利用率增加。

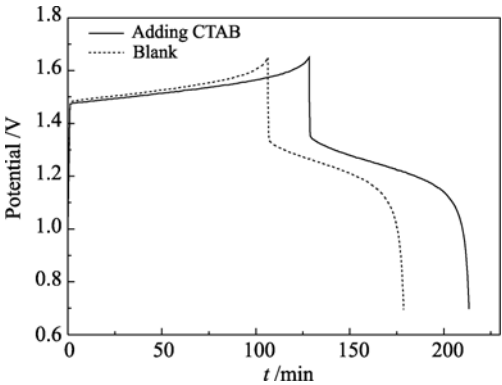


图 6 未添加和添加 CTAB 电池的充放电曲线
Fig. 6 Charge/discharge curves for the cell using electrolytes without and with adding CTAB

3 结论

1)从紫外-可见光分析可知,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,能够很好的抑制五价钒的结晶,提高了电解液的稳定性。

2)结合 UV-Vis、SEM、CV 和 EIS 分析可知,电极和电解液界面上,在-0.6~1.5V 范围内形成稳定的半球状颗粒,是胶束催化 V(IV)/V(V)电对的原因。交流阻抗测试表明添加 CTAB 可大大减小电解液中的电荷传递电阻,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 的胶束催化一致。

参考文献:

[1] Fabjan C, Garche J, Harrer B, *et al.* The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems. *Electrochem. Acta*, 2001, **47**(5): 825–831.

[2] Joerissen L, Garche J, Fabjan Ch, *et al.* Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *J. Power Sources*, 2004, **127**(1/2): 98–104.

[3] Zhong S, Skyllas-Kazacos M. Electrochemical behaviour of vanadium(V)/vanadium(IV) redox couple at graphite electrodes. *J. Power Sources*, 1992, **39**(1): 1–9.

[4] Skyllas-Kazacos M, Cheng M, Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. *J. Appl. Electrochem.*, 1990, **20**(3): 463–467.

[5] Skyllas-Kazacos M, Menictas C, Skyllas M. Thermal stability of concentrated V(V) electrolytes in the vanadium redox cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(4): 86–88.

[6] Skyllas-Kazacos M, Rychick M, Robins R. All-vanadium Redox Battery. US Patent, 4786567, 1988.11.22.

[7] Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. Efficient vanadium redox flow cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, **134**(12): 2950–2953.

[8] Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed. New York: Wiley, 1990.

[9] Hiemenz P C. Principles of surface and colloid chemistry. New York: Marcel Dekker, 1986.

[10] Heyrovsky J, Kuta J. Principles of polarography. New York: Academic Press, 1966.

[11] Franklin T C, Mathew S. Surfactants in solution., Mittall K L, editor. New York: Plenum, 1989: 267–286.

[12] Vittal R, Gomathi H, Kim K J. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, **119**(1): 55–68.

[13] 戚文彬, 朱利中. 混合表面活性剂在光度分析中的应用和发展. 分析测试通报, 1986(5): 1–7.

[14] Ishibashi N, Kina K. Sensitivity enhancement of the fluorometric determination of aluminum by the use of surfactant. *Anal. Lett.*, 1972, **5**(9): 637–641.

[15] Chernova R K. Effect of some colloidal surfactants on spectrophotometric characteristics of metal chelates with chromophoric organic reagents. *Zh. Anal. Khim.*, 1977, **32**(8): 1477–1486.

[16] Qi W B, Zhu L Z. Study of the mechanism of synergic sensitizing effect on color reaction by mixed ionic-nonionic surfactants. *Chem. J. Chin. Univ.*, 1986, **7**: 407.

[17] Tharwat M, Awad A, Rashwan F. Effect of surfactants on kinetics of reduction of vanadium(V) in universal buffer solutions at the dropping mercury electrode. *Revue Roumaine de Chimie*, 1981, **26**(3): 491–501.

[18] Avilova G I, Afanas'ev B N. Kinetics of the vanadium (III) →vanadium (II) reaction in the presence of surfactants. *Elektrokhimiya*, 1976, **12**: 11.

[19] 赵振国. 束催化与微乳催化. 北京: 化学工业出版社, 2006: 24.

[20] Burgess I, Jeffrey C A, Cai X, *et al.* Direct visualization of the potential-controlled transformation of hemimicellar aggregates of dodecyl sulfate into a condensed monolayer at the Au(111) electrode surface. *Langmuir*, 1999, **15**(8): 2607–2616.

[21] Jiang M J, Dang Z M, Yao S H, *et al.* Effect of surface

- modification of carbon nanotubes on microstructure and electrical property in the nanotubes/rubber-matrix nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 2008, **457**(4/5/6): 352–356.
- [22] Choi K S, McFarland E W, Stucky G D. Electrocatalytic properties of thin mesoporous platinum films synthesized utilizing potential-controlled surfactant assembly. *Advanced Materials*, 2003, **15**(2323): 2018–2021.
- [23] Nielsch K, Wehrspohn R B, Barthel J, *et al.* Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(9): 1360–1362.
- [24] 徐洪峰, 卢璐, 朱少敏(XU Hong-Feng, *et al.*). 石墨纳米纤维用作质子交换膜燃料电池催化剂载体. 催化学报(Chinese J. Catal.), 2008, **29**(6): 542–546.
- [25] Zhong Q L, Qing D H, Rusling J F. Films of hemoglobin and dodecyltrimethylammonium bromide with enhanced electron transfer rates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, **423**: 59–66.
- [26] Fendler J H, Fendler E. Catalysis in micellar and macromolecular systems. New York: Academic Press, 1975.
- [27] Marcus R A. Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.*, 1997, **65**(3): 599–610.
- [28] Tavernier H L, Laine F, Fayer M D. Photoinduced intermolecular electron transfer in micelles: dielectric and structural properties of micelle headgroup regions. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**(39): 8944–8957.
- [29] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 84–95.
- [30] 贾铮, 戴长松, 陈玲. 电化学测量方法. 北京: 化学工业出版社, 2006: 61.