



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108461758 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201810375402.8

H01M 8/18 (2006.01)

(22) 申请日 2018.04.24

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101859903 A, 2010.10.13

申请公布号 CN 108461758 A

CN 105122524 A, 2015.12.02

CN 101859903 A, 2010.10.13

(43) 申请公布日 2018.08.28

CN 105609796 A, 2016.05.25

(73) 专利权人 中南大学

CN 104218248 A, 2014.12.17

地址 410000 湖南省长沙市麓山南路932号

CN 105977048 A, 2016.09.28

(72) 发明人 刘素琴 刘炳君 袁修贵

CN 101651201 A, 2010.02.17

CN 105722592 A, 2016.06.29

(74) 专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务所(普通合伙) 43213

审查员 王美娟

代理人 钱朝辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

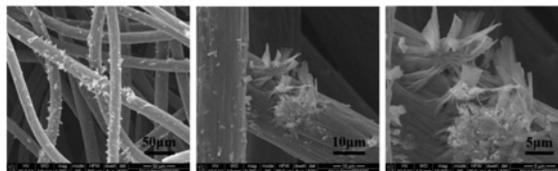
权利要求书1页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

一种全钒液流电池用负极电极及其制备方法
及全钒液流电池

(57) 摘要

本发明公开了一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于所述碳素电极基体表面的催化剂,所述催化剂包括至少一种金属-乙二胺四乙酸配合物,所述金属为铜、镍、铁、钴、钒、锡、铋、钨和钼中的一种或多种。本发明还相应提供一种上述全钒液流电池用负极电极的制备方法,包括以下步骤:(1)活化碳素电极基体;(2)将金属-乙二胺四乙酸配合物溶于有机溶剂中得到催化剂溶液,再将步骤(1)中经活化的碳素电极基体浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极。本发明的全钒液流电池电化学活性高、动力学可逆性好、稳定性高。



1. 一种全钒液流电池用负极电极,其特征在于,包括碳素电极基体及负载于所述碳素电极基体表面的催化剂,所述催化剂包括至少一种金属-乙二胺四乙酸配合物,所述金属为镍、铋、钨中的一种或多种;

负载于所述碳素电极基体表面的催化剂的量与碳素电极基体的质量比为0.005-0.06。

2. 根据权利要求1所述的全钒液流电池用负极电极,其特征在于,所述催化剂由铋-乙二胺四乙酸配合物、钨-乙二胺四乙酸配合物和镍-乙二胺四乙酸配合物按质量比为2:1:1混合而成。

3. 一种如权利要求1或2所述的全钒液流电池用负极电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 活化碳素电极基体;

(2) 将金属-乙二胺四乙酸配合物溶于有机溶剂中得到催化剂溶液,再将步骤(1)中经活化的碳素电极基体浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,控制所述催化剂溶液中金属-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.5mg/mL-5mg/mL。

5. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、乙醇或丙酮中的一种或多种。

6. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,活化碳素电极基体包括以下步骤:将碳素电极基体浸泡在15mol/L-18mol/L的硫酸中,在70-90℃下加热4-6h后洗涤至 $6 < \text{pH} \leq 7$,再在50-80℃下干燥6-36h,最后转移至真空干燥箱中,再于60-100℃下干燥8-24h,即得到活化的碳素电极基体。

7. 根据权利要求3或4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,超声负载时,控制超声功率为150-450W,负载时间为1-3h,负载温度为15-40℃;超声负载后干燥为将电极于50-80℃下干燥6-36h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于80-100℃下干燥12-24h。

8. 一种全钒液流电池,其特征在于,所述全钒液流电池以权利要求1或2所述的全钒液流电池用负极电极或权利要求3-7中任一项所述的制备方法制备得到的全钒液流电池用负极电极为负极。

一种全钒液流电池用负极电极及其制备方法及其全钒液流电池

技术领域

[0001] 本发明属于液流电池领域,尤其涉及一种全钒液流电池用电极及其制备方法及其全钒液流电池。

背景技术

[0002] 目前,世界各国均面临着能源短缺的严峻问题,同时过度使用化石能源带来的环境污染问题也亟待解决。因此,大力开发风能、太阳能、潮汐能等可再生能源,提高它们在能源消费中的比重,成为人类生存和社会发展进步的必然选择。然而,可再生能源发电具有不稳定和不连续的缺点,达不到直接并网的标准,为了更稳定的使用可再生能源,一个有效、统一的解决方案是在传统电力供应链条里引入大型储能设备。在目前可用的储能设备中,全钒液流电池具有容量和功率可调、大电流无损深度放电、运行安全、易操作和维护、使用寿命长、无环境污染等突出的优点。因此,全钒液流电池可应用于电能的平滑输出、电力系统调频、负荷管理及偏远地区离网供电、通信基站电源和电动车充电站等诸多领域。

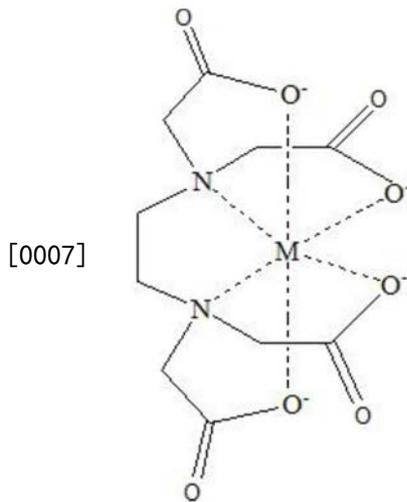
[0003] 电极作为全钒液流电池的重要组件之一,现在广泛使用的是具有高比表面积、高导电性且化学稳定性优异的碳素类电极。电解液中的钒离子在电极-电解液界面之间通过接受或给出电子来完成电池化学反应,进而实现电能与化学能之间的转换而完成能量的存储与释放。全钒液流电池电极的基本要求可归纳如下:(1)电极本身不参与反应,它只为钒离子的氧化还原反应提供反应场所;(2)由于电解液由强酸组成,电极必须在高酸性环境下具有良好的化学稳定性;(3)电极须在电池的工作电位窗口内具有良好的电化学稳定性;(4)电极必须具有优良的电导率,用于电荷转移反应的快速进行。

[0004] 未处理的碳素类电极对于全钒液流电池氧化还原电对的电化学活性及动力学可逆性较差。在应用之前,一般需要对其处理,以获得电化学活性高、副反应少、循环性能稳定的电极材料。因此,掌握一种提高电极材料亲水性及其电化学活性的方法尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种电化学活性高、动力学可逆性好、稳定性高的全钒液流电池用负极电极,并相应提供其制备方法及其全钒液流电池。为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于所述碳素电极基体表面的催化剂,所述催化剂包括至少一种金属-乙二胺四乙酸配合物,所述金属为铜、镍、铁、钴、钒、锡、铋、钨和钼中的一种或多种。其中,金属-乙二胺四乙酸配合物的结构示意图如下:



[0008] 其中,M为金属。

[0009] 上述全钒液流电池用负极电极中,优选的,负载于所述碳素电极基体表面的催化剂的量与碳素电极基体的质量比为0.005-0.06。质量比低于0.005时,负载的催化剂的量不够,改性效果不好。质量比高于0.06时电化学性能提高不明显或略有降低,主要原因是过多的催化剂负载使得催化剂密集堆积,可能会造成碳素电极孔道的堵塞,电解液在电极内的流通受阻,从而其电化学性能略有降低,但其性能仍高于未修饰碳素电极。

[0010] 上述全钒液流电池用负极电极中,优选的,所述金属为铋、钨与镍中的一种或多种。选取金属时首先考虑选取过渡金属,因为过渡金属元素具有能用于成键的空d轨道以及较高的电荷/半径比,其很容易与配位体乙二胺四乙酸形成稳定的配位化合物。另外,金属铋是已知的具有杰出析氢抑制作用的金属,铋的加入可以有效地削弱全钒液流电池负极析氢副反应的发生。

[0011] 上述全钒液流电池用负极电极中,优选的,所述催化剂由铋-乙二胺四乙酸配合物、钨-乙二胺四乙酸配合物和镍-乙二胺四乙酸配合物按质量比为2:1:1混合而成。金属铋的析氢抑制作用要优于其他金属,而钨和镍对负极反应均具有优良的改性效果,这三种金属以配合物的形式按质量比为2:1:1加入到反应体系中,改性效果最好。

[0012] 上述全钒液流电池用负极电极中,优选的,所述碳素电极基体为碳毡、石墨毡、碳布或碳纸中的一种。所述碳素电极基体需裁剪成长度为12-65mm、宽度为8-55mm、厚度为0.1-6.0mm。不同尺寸的碳素电极基体吸收的催化剂溶液的体积不同,选取不同浓度的催化剂溶液,所负载在碳素电极基体表面的催化剂的量与碳素电极基体的质量比也不同。

[0013] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种上述全钒液流电池用负极电极的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 活化碳素电极基体;

[0015] (2) 将金属-乙二胺四乙酸配合物溶于有机溶剂中得到催化剂溶液,再将步骤(1)中经活化的碳素电极基体浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极。

[0016] 上述制备方法中,优选的,控制所述催化剂溶液中金属-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.5mg/mL-5mg/mL。通过对经不同浓度催化剂溶液负载后的电极的电化学性能(循环伏安等测试)的对比发现,随着浸泡碳素电极基体的催化剂溶液浓度的增加,电极的电化学

性能先提高后降低(降低的原因是因为负载的催化剂的量会过多,使得催化剂密集堆积,可能会造成碳素电极基体孔道的堵塞,电解液在电极内的流通受阻),在浓度范围为0.5mg/mL-5mg/mL时,既可以保证电化学性能的改善,又有效地减小了催化剂材料的浪费。

[0017] 上述制备方法中,优选的,所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、乙醇或丙酮中的一种或多种。

[0018] 上述制备方法中,优选的,活化碳素电极基体包括以下步骤:将碳素电极基体浸泡在15mol/L-18mol/L的硫酸中,在70-90℃下加热4-6h后洗涤至 $6 < \text{pH} \leq 7$,再在50-80℃下干燥6-36h,最后转移至真空干燥箱中,再于60-100℃下干燥8-24h,即得到活化的碳素电极基体。考虑到有些厚度较大的碳素电极基体不易彻底干燥,有时候会存在表面干燥而内部没有彻底干燥的情况,为了防止这种情况的发生,通常在一次干燥后会再用真空干燥箱再次进行干燥。

[0019] 上述制备方法中,优选的,所述步骤(2)中,超声负载时,控制超声功率为150-450W,负载时间为1-3h,负载温度为15-40℃;超声负载后干燥为将电极于50-80℃下干燥6-36h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于80-100℃下干燥12-24h。超声负载相比于静置浸泡,催化剂溶液可以更快更均地匀渗入电极整体。

[0020] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种全钒液流电池,所述全钒液流电池以上述全钒液流电池用负极电极为负极。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0022] 1、本发明的全钒液流电池用负极电极以金属-乙二胺四乙酸配合物作为催化剂,通过物理浸渍的方法负载在碳素电极基体表面上,可显著提高电极表面的羰基官能团的数量,以提高电极的亲水性,全钒液流电池电极的负极反应速率更高。

[0023] 2、本发明中由于金属-乙二胺四乙酸配合物含有强电负性原子N和O,可以有效地提高负极电极与负极电解液中带正电荷的 V^{2+} 和 V^{3+} 离子的结合速率,从而加快氧化还原反应的进行,提高电极的电化学反应的活性与效率。

[0024] 3、本发明负极电极中含有金属-乙二胺四乙酸配合物,该类配合物具有杰出的析氢抑制作用,可以有效地削弱全钒液流电池负极析氢副反应的发生,从而优化电解液的电化学环境,提高电解液的反应可逆性、全钒液流电池的充放电循环稳定性及使用寿命。

[0025] 4、本发明制备工艺简单,易于操作,具有广阔的市场前景。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为实施例1中制备得到的全钒液流电池用负极电极的扫描电镜图。

[0028] 图2为实施例1中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极亲水性的光学照片的对比图。

[0029] 图3为实施例2中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图。

[0030] 图4为实施例3中制备得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池的效率图。

[0031] 图5为实施例3中制备得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池的充放电循环图。

[0032] 图6为实施例8中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图。

[0033] 图7为对比例1中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图。

[0034] 图8为对比例2中制备得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池的效率图。

[0035] 图9为对比例3中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图。

[0036] 图10为对比例4中未修饰电极组装得到的电池与实施例3中制备的负载催化剂电极组装得到的电池在不同电流密度下的能量效率对比图。

[0037] 图11为对比例4中未修饰电极组装得到的电池与实施例3中制备的负载催化剂电极组装得到的电池在100mA/cm²电流密度下的充放电循环的能量效率对比图。

[0038] 图12为对比例5中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图。

具体实施方式

[0039] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0040] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0041] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0042] 实施例1:

[0043] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为碳毡,其长度、宽度和厚度分别裁剪为15mm、10mm和1.5mm,催化剂为铋-乙二胺四乙酸配合物。

[0044] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0045] (1) 活化碳素电极基体:将碳毡浸泡在18mol/L的硫酸中,在80℃下加热5h后用去离子水多次洗涤至pH为7.0,再在60℃下干燥12h,最后转移至真空干燥箱中,再于80℃下干燥16h,即得到活化的碳毡电极,保存备用;

[0046] (2) 将铋-乙二胺四乙酸配合物溶于N,N-二甲基甲酰胺中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中铋-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.5mg/mL,再将步骤(1)中经活化的碳毡电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为450W,负载时间为1h,负载温度为30℃;超声负载后干燥为将电极于60℃下

干燥12h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于100℃下干燥16h;控制负载于碳毡电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳毡电极基体的质量比为0.005。

[0047] 本实施例中制备得到全钒液流电池用负极电极的扫描电镜图如图1所示,由图可知,通过将碳毡电极基体浸泡在催化剂溶液中并超声负载干燥,可以将片状的铋-乙二胺四乙酸配合物较为均匀地负载在碳素电极基体上。本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极亲水性的光学照片的对比图如图2所示,选用0.1mol/L V^{3+} +3mol/L H_2SO_4 溶液作为亲水性对比溶液,将未修饰电极和负载催化剂电极投入溶液中5秒后拍照记录,由图可知,未修饰电极(单纯的进行了硫酸活化处理的电极)漂浮在电解液上方,而负载催化剂电极则是沉入电解液底部,由此可见,负载了催化剂的碳素电极在亲水性方面相对于未修饰电极有了较大提高。

[0048] 实施例2:

[0049] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为碳布,其长度、宽度和厚度分别裁剪为16mm、11mm和0.3mm,催化剂为铋-乙二胺四乙酸配合物。

[0050] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0051] (1) 活化碳素电极基体:将碳布浸泡在16mol/L的硫酸中,在70℃下加热6h后用去离子水多次洗涤至pH为7.0,再在60℃下干燥6h,最后转移至真空干燥箱中,再于60℃下干燥12h,即得到活化的碳布电极,保存备用;

[0052] (2) 将铋-乙二胺四乙酸配合物溶于N,N-二甲基甲酰胺中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中铋-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.7mg/mL,再将步骤(1)中经活化的碳布电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为300W,负载时间为2h,负载温度为25℃;超声负载后干燥为将电极于60℃下干燥6h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于80℃下干燥15h;控制负载于碳布电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳布电极基体的质量比为0.008。

[0053] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图如图3所示,采用CHI660c电化学工作站进行循环伏安性能测试。测试过程中采用三电极体系,工作电极为负载催化剂电极或未修饰电极,对电极为铂网,参比电极为饱和Ag/AgCl电极,选用电解液为0.3mol/L V^{3+} +3.0mol/L H_2SO_4 ,扫描速率为5mV/s,电解槽密封。在测试之前,体系通半小时氮气以排除电解液中的空气并保持测试环境的惰性气氛。由图3可知,通过负载铋-乙二胺四乙酸配合物到碳素电极基体上,该电极的电化学性能得到改善,在其循环伏安测试过程中,与未修饰电极相比,电流密度有所提高,同时氧化峰、还原峰峰电位差减小,峰电流密度的比值更加接近于1,可见负载了铋-乙二胺四乙酸配合物之后电极的电化学反应活性和反应可逆性均得到改善。具体循环伏安测试数据如下表1所示。

[0054] 表1:实施例2中全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安测试数据对比表

	氧化峰峰电位/V	还原峰峰电位/V	峰电位差/V	氧化峰峰电流密度 ipa/Acm ⁻²	还原峰峰电流密度 ipc/Acm ⁻²	ipa/ipc
未修饰电极	-0.304	-0.613	0.309	0.00226	0.0151	0.15
负载催化剂电极	-0.374	-0.563	0.189	0.00948	0.0247	0.384

[0056] 实施例3:

[0057] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为碳毡,其长度、宽度和厚度分别裁剪为60mm、50mm和6mm,催化剂为铋-乙二胺四乙酸配合物。

[0058] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0059] (1) 活化碳素电极基体:将碳毡浸泡在18mol/L的硫酸中,在90℃下加热4h后用去离子水多次洗涤至pH为6.5,再在60℃下干燥24h,最后转移至真空干燥箱中,再于80℃下干燥24h,即得到活化的碳毡电极,保存备用;

[0060] (2) 将铋-乙二胺四乙酸配合物溶于N,N-二甲基甲酰胺中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中铋-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.5mg/mL,再将步骤(1)中经活化的碳毡电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为300W,负载时间为3h,负载温度为35℃;超声负载后干燥为将电极于60℃下干燥24h,再将其转移至真空干燥箱中,再于100℃下干燥24h;控制负载于碳毡电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳毡电极基体的质量比为0.006。

[0061] 利用本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池的效率图与充放电循环图分别如图4、图5所示,采用蓝电电池测试系统进行测试。正极电极选用硫酸活化后的未修饰电极,负极电极选用负载催化剂电极;正、负极电解液均选用总钒离子浓度为1.7mol/L的V³⁺和V⁴⁺混合电解液(其中V³⁺和V⁴⁺摩尔比为1:1)+4.6mol/LH₂SO₄;选用Nafion115膜作为离子交换膜;正、负极选用的电解液体积均为60mL;选用的充、放电截止电压为0.8-1.65V;在测试初期选用电流密度测试范围为180-20mA/cm²,选取间隔为20mA/cm²,测试顺序按电流密度由大至小;后期不更换电解液和电极,将电流密度设置为100 mA/cm²,进行300圈长时间循环测试,以检测其长时间的循环稳定性。由图4可知,在初期测试过程中,随着测试的电流密度的减小,库伦效率略有减小,而电压效率和能量效率却逐步增加,主要原因有以下两点:(1)随着充、放电过程的进行,Nafion115膜开始出现钒渗透现象,使得电池容量有略微减小,导致库伦效率的降低;(2)随着电流密度的减小,电池的内阻所引起的电压降低,从而电压效率增加,且电压效率增加的幅度远大于库伦效率降低的幅度,根据计算公式能量效率=库伦效率×电压效率可知,能量效率也会相应增加。由图5可知,在300圈长时间的充、放电测试过程中,其库伦效率、电压效率和能量效率都保持水平,没有大范围的起伏波动,表明了负载催化剂电极在长时间循环测试中具有性能稳定性,从而也证明了负载在电极上的催化剂即使在长时间的循环测试中也保持一定的附着稳定性。另外,利用本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池与未负载催化剂的电极组装得到的全钒液流电池在充电过程中析氢副反应的影响如下表2所示。

[0062] 表2:两种不同类型全钒液流电池析氢副反应影响

	未修饰电极	负载催化剂电极
充电过程 主反应	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
[0063] 充电过程 副反应	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$x\text{H}^+ + \text{M} + x\text{e}^- \rightarrow \text{MH}_x$
充电过程 总反应	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$x[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + x\text{e}^- \rightarrow x[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

[0064] 由表2可知,对于未修饰的电极,在负极充电过程中,三价钒离子的还原电位和氢离子的还原电位接近,析氢反应是主反应(三价钒离子还原成二价钒离子)的竞争反应,由于析氢反应的发生,导致负极电解液中的氢离子浓度的变化,从而影响了电池性能测试的电化学环境。负载了催化剂的电极,由于配合物中的金属(如铈)的出现,可以与电解液中的氢离子结合形成氢化物中间体,该中间体又可以和电解液中的三价钒离子结合还原生成二价钒离子,从而减少甚至避免了析氢反应的发生,可以避免长时间充放电循环对负极电解液环境造成的负面影响,以提高全钒液流电池的循环性能。

[0065] 实施例4:

[0066] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为碳纸,其长度、宽度和厚度分别裁剪为14mm、10mm和0.1mm,催化剂为镍-乙二胺四乙酸配合物。

[0067] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0068] (1) 活化碳素电极基体:将碳纸浸泡在18mol/L的硫酸中,在90℃下加热5h后用去离子水多次洗涤至pH为7.0,再在80℃下干燥12h,最后转移至真空干燥箱中,再于60℃下干燥15h,即得到活化的碳纸电极,保存备用;

[0069] (2) 将镍-乙二胺四乙酸配合物溶于二甲亚砜中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中镍-乙二胺四乙酸配合物的浓度为3.0mg/mL,再将步骤(1)中经活化的碳纸电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为450W,负载时间为1h,负载温度为20℃;超声负载后干燥为将电极于60℃下干燥8h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于80℃下干燥12h;控制负载于碳纸电极基体表面的镍-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳纸电极基体的质量比为0.03。

[0070] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极的电化学活性高、动力学可逆性好、稳定性高。

[0071] 实施例5:

[0072] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为石墨毡,其长度、宽度和厚度分别裁剪为50mm、40mm和5mm,催化剂为铁-乙二胺四乙酸配合物、镍-乙二胺四乙酸配合物与钒-乙二胺四乙酸配合物。

[0073] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0074] (1) 活化碳素电极基体:将石墨毡浸泡在18mol/L的硫酸中,在80℃下加热6h后用去离子水多次洗涤至pH为7.0,再在80℃下干燥12h,最后转移至真空干燥箱中,再于100℃下干燥12h,即得到活化的石墨毡电极,保存备用;

[0075] (2) 将铁-乙二胺四乙酸配合物、镍-乙二胺四乙酸配合物与钒-乙二胺四乙酸配合物按质量比1:1:2混合后溶于N-甲基吡咯烷酮中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中铁、镍、钒-乙二胺四乙酸配合物的总浓度为2.0mg/mL,再将步骤(1)中经活化的石墨毡电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为450W,负载时间为3h,负载温度为35℃;超声负载后干燥为将电极于80℃下干燥12h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于100℃下干燥24h;控制负载于石墨毡电极基体表面的混合催化剂的量与石墨毡电极基体的质量比为0.022。

[0076] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极的电化学活性高、动力学可逆性

好、稳定性高。

[0077] 实施例6:

[0078] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为碳毡,其长度、宽度和厚度分别裁剪为15mm、10mm和2mm,催化剂为铜-乙二胺四乙酸配合物与锡-乙二胺四乙酸配合物。

[0079] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0080] (1) 活化碳素电极基体:将碳毡浸泡在18mol/L的硫酸中,在80℃下加热5h后用去离子水多次洗涤至pH为7.0,再在80℃下干燥12h,最后转移至真空干燥箱中,再于80℃下干燥12h,即得到活化的碳毡电极,保存备用;

[0081] (2) 将铜-乙二胺四乙酸配合物与锡-乙二胺四乙酸配合物按质量比1:1混合后溶于丙酮中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中铜、锡-乙二胺四乙酸配合物的总浓度为1.0mg/mL,再将步骤(1)中经活化的碳毡电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为450W,负载时间为1h,负载温度为25℃;超声负载后干燥为将电极于60℃下干燥12h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于100℃下干燥24h;控制负载于碳毡电极基体表面的混合物催化剂的量与碳毡电极基体的质量比为0.01。

[0082] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极的电化学活性高、动力学可逆性好、稳定性高。

[0083] 实施例7:

[0084] 本实施例中的全钒液流电池用负极电极,与实施例6相比,不同之处在于使用铜、锡-乙二胺四乙酸配合物作为催化剂,而不是使用铜-乙二胺四乙酸配合物与锡-乙二胺四乙酸配合物的混合物作为催化剂,其他均与实施例6相同。

[0085] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极的电化学活性高、动力学可逆性好、稳定性高。

[0086] 实施例8:

[0087] 一种全钒液流电池用负极电极,包括碳素电极基体及负载于碳素电极基体表面的催化剂,其中,碳素电极基体为碳毡,其长度、宽度和厚度分别裁剪为15mm、10mm和1.5mm,催化剂为铋-乙二胺四乙酸配合物、镍-乙二胺四乙酸配合物与钨-乙二胺四乙酸配合物。

[0088] 本实施例的全钒液流电池用负极电极的制备方法包括以下步骤:

[0089] (1) 活化碳素电极基体:将碳毡浸泡在18mol/L的硫酸中,在80℃下加热6h后用去离子水多次洗涤至pH为7.0,再在80℃下干燥10h,最后转移至真空干燥箱中,再于80℃下干燥12h,即得到活化的碳毡电极,保存备用;

[0090] (2) 将铋-乙二胺四乙酸配合物、镍-乙二胺四乙酸配合物与钨-乙二胺四乙酸配合物按质量比2:1:1混合后溶于N,N-二甲基乙酰胺中得到催化剂溶液,并控制催化剂溶液中铋、镍、钨-乙二胺四乙酸配合物的总浓度为2.0mg/mL,再将步骤(1)中经活化的碳毡电极浸入催化剂溶液中,超声负载后干燥即得到全钒液流电池用负极电极;其中,超声负载时,超声功率为450W,负载时间为1h,负载温度为25℃;超声负载后干燥为将电极于60℃下干燥12h后,再将其转移至真空干燥箱中,再于100℃下干燥24h;控制负载于碳毡电极基体表面的混合物催化剂的量与碳毡电极基体的质量比为0.02。

[0091] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图如图6所示,采用与实施例2相同的测试方法。由图6可知,通过将铋-乙二胺四乙酸配合物、镍-乙二胺四乙酸配合物与钨-乙二胺四乙酸配合物按质量比2:1:1混合后负载到碳毡电极基体上,该电极的电化学性能得到改善,在其循环伏安测试过程中,与未修饰电极相比,氧化峰的峰电流密度有所提高,同时氧化峰、还原峰的峰电位差从0.674V减小至0.464V,峰电流密度的比值从0.517提高至0.788,更加接近于1,可见负载了铋-乙二胺四乙酸配合物、镍-乙二胺四乙酸配合物与钨-乙二胺四乙酸配合物的混合物催化剂之后,改善了电极的电化学性能。具体循环伏安测试数据如下表3所示。

[0092] 表3:实施例8中全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安测试数据对比表

	氧化峰峰电位/V	还原峰峰电位/V	峰电位差/V	氧化峰峰电流密度 ipa/Acm ²	还原峰峰电流密度 ipc/Acm ²	ipa/ipc
[0093] 未修饰电极	-0.223	-0.897	0.674	0.419	0.948	0.517
负载催化剂电极	-0.248	-0.712	0.464	0.534	0.678	0.788

[0094] 本实施例中制备得到的全钒液流电池用负极电极的电化学活性高、动力学可逆性好、稳定性高。

[0095] 对比例1:

[0096] 本对比例中的全钒液流电池用负极电极与实施例2相同,不同之处在于制备该电极时,使用碳毡作为电极基体,且在控制步骤(2)中,催化剂溶液中铋-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.7mg/mL,且控制负载于碳毡电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳素电极基体的质量比为0.001。

[0097] 本对比例中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图如图7所示,采用与实施例2相同的测试方法。由图7可知,控制铋-乙二胺四乙酸在碳毡电极上的负载量与碳素电极基体的质量比为0.001,与未修饰电极相比,电极电化学性能的改善不明显,电流密度只有很小的提升,同时氧化峰、还原峰峰电位差减小幅度也不明显,峰电流密度的比值略有增加,可见负载了极少量的铋-乙二胺四乙酸配合物之后电极的电化学反应活性和反应可逆性均得到改善,但改善效果不明显。将该实施例得到的碳毡的循环伏安测试结果与实施例2中的结果对比可以看出,使用相同的催化剂,当负载量比例大幅减小的时候,其电化学性能的提高也受到一定影响。具体循环伏安测试数据如下表4所示。

[0098] 表4:对比例1中全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安测试数据对比表

	氧化峰峰电位/V	还原峰峰电位/V	峰电位差/V	氧化峰峰电流密度 ipa/Acm ²	还原峰峰电流密度 ipc/Acm ²	ipa/ipc
[0099] 未修饰电极	-0.223	-0.897	0.674	0.419	0.948	0.517
负载催化剂电极	-0.207	-0.822	0.615	0.504	0.832	0.606

[0100] 对比例2:

[0101] 本对比例中的全钒液流电池用负极电极与实施例3相同,不同之处在于制备该电极时,控制步骤(2)中,催化剂溶液中铋-乙二胺四乙酸配合物的浓度为0.7mg/mL,且控制负载于碳毡电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳素电极基体的质量比为0.001。

[0102] 利用本对比例中制备得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池

的效率图如图8所示,采用蓝电电池测试系统进行测试,正极电极选用硫酸活化后的未修饰电极,负极电极选用负载催化剂电极;正、负极电解液均选用总钒离子浓度为 1.7mol/L 的 V^{3+} 和 V^{4+} 混合电解液(其中 V^{3+} 和 V^{4+} 摩尔比为1:1)+ 4.6mol/L H_2SO_4 ;选用Nafion115膜作为离子交换膜;正、负极选用的电解液体积均为 60mL ;选用的充、放电截止电压为 $0.8\text{--}1.65\text{V}$;选用电流密度测试范围为 $160\text{--}20\text{mA/cm}^2$,选取间隔为 20mA/cm^2 ,测试顺序按电流密度由大至小。由图8可知,当铋-乙二胺四乙酸在碳毡电极上的负载量与碳素电极基体的质量比为 0.001 时,与实施例3中负载质量比为 0.006 时相比,内阻增大,使得最大可测电流密度是 160mA/cm^2 而不是 180mA/cm^2 ,随着测试的电流密度的减小,电池的库伦效率、电压效率和能量效率的变化趋势和图4中的变化趋势相同,但是在每个电流密度下其能量效率都较实施例3小。

[0103] 对比例3:

[0104] 本对比例中的全钒液流电池用负极电极与实施例2相同,不同之处在于制备该电极时,使用碳毡作为电极基体,且在控制步骤(2)中,负载于碳毡电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳素电极基体的质量比为 0.01 。

[0105] 将电极用于钒电池正极时,本对比例中制备得到的全钒液流电池用负极电极(本对比例中将其用作正极)与未修饰电极的循环伏安曲线对比图如图9所示,采用CHI660c电化学工作站进行循环伏安性能测试,测试过程中采用三电极体系,工作电极为负载催化剂电极或未修饰电极,对电极为铂网,参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极,选用电解液为 0.5mol/L $\text{V}^{4+}+3.0\text{mol/L}$ H_2SO_4 ,扫描速率为 10mV/s 。由图9可知,将该催化剂用于钒电池正极对其性能的改善作用不明显。

[0106] 对比例4:

[0107] 本对比例中的全钒液流电池用负极电极与实施例3相同,不同之处在于该电极只进行了步骤(1)中对电极的活化过程,并没有进行步骤(2)中催化剂的负载。

[0108] 将本对比例中未修饰电极组装得到的全钒液流电池与实施例3得到的全钒液流电池用负极电极组装得到的全钒液流电池的能量效率进行对比如图10和图11所示,采用蓝电电池测试系统进行测试,正极电极选用硫酸活化后的未修饰电极,负极电极分别选用硫酸活化后的未修饰电极和负载催化剂电极;正、负极电解液均选用总钒离子浓度为 1.7mol/L 的 V^{3+} 和 V^{4+} 混合电解液(其中 V^{3+} 和 V^{4+} 摩尔比为1:1)+ 4.6mol/L H_2SO_4 ;选用Nafion115膜作为离子交换膜;正、负极选用的电解液体积均为 60mL ;选用的充、放电截止电压为 $0.8\text{--}1.65\text{V}$;选用电流密度测试范围分别为 $160\text{--}20\text{mA/cm}^2$ 和 $180\text{--}20\text{mA/cm}^2$,选取间隔为 20mA/cm^2 ,测试顺序按电流密度由大至小。由图10可知,未修饰电极与实施例3中负载质量比为 0.006 时相比,内阻增大,使得最大可测电流密度是 160mA/cm^2 而不是 180mA/cm^2 ,在每个电流密度下,实施例3中得到的负载催化剂电极组装得到的电池的能量效率均要高于本对比例中未修饰电极组装得到的电池的能量效率;由图11可知,实施例3中得到的负载催化剂电极组装得到的电池在300圈充放电循环后,其能量效率由起初的 71.4% 降低至 70.9% ,降低了 0.7% ;而本对比例中未修饰电极组装得到的电池的能量效率由起初的 64.1% 降低至 58.8% ,降低了 8.3% ,由此可以看出实施例3中制备的催化剂负载电极在性能方面优于本对比例得到的未修饰电极。

[0109] 对比例5:

[0110] 本对比例中的全钒液流电池用负极电极与实施例2相同,不同之处在于制备该电

极时,控制步骤(2)中,催化剂溶液中铋-乙二胺四乙酸配合物的浓度为7mg/mL,且控制负载于碳布电极基体表面的铋-乙二胺四乙酸催化剂的量与碳素电极基体的质量比为0.09。

[0111] 本对比例中制备得到的全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安曲线对比图如图12所示,采用与实施例2相同的测试方法。由图12可知,控制铋-乙二胺四乙酸在碳布电极上的负载量与碳素电极基体的质量比为0.09,与未修饰电极相比,该电极的电流密度有所提高,同时氧化峰、还原峰峰电位差减小,峰电流密度的比值更加接近于1,可见负载了铋-乙二胺四乙酸配合物之后电极的电化学反应活性和反应可逆性均得到改善,但改善效果与质量比小于0.06时相比要差。具体循环伏安测试数据如下表5所示。

[0112] 表5:对比例5中全钒液流电池用负极电极与未修饰电极的循环伏安测试数据对比表

	氧化峰峰电位/V	还原峰峰电位/V	峰电位差/V	氧化峰峰电流密度 ipa/Acm ²	还原峰峰电流密度 ipc/Acm ²	ipa/ipc
未修饰电极	-0.304	-0.613	0.309	0.00226	0.0151	0.15
负载催化剂电极	-0.368	-0.622	0.254	0.0113	0.0284	0.398

[0113]

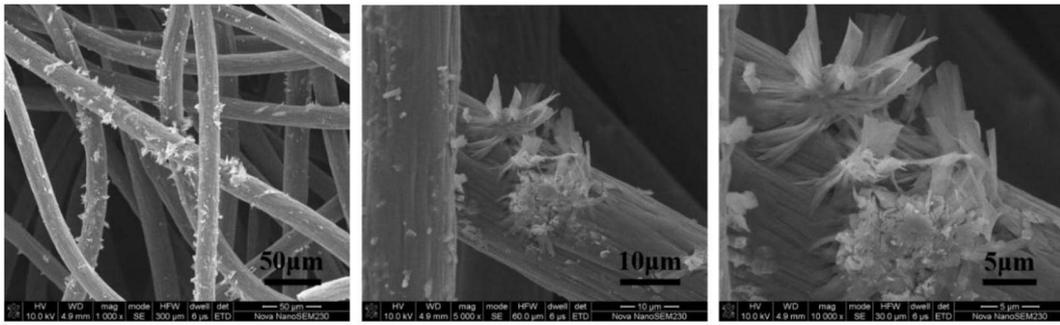


图1

未修饰电极

负载催化剂电极

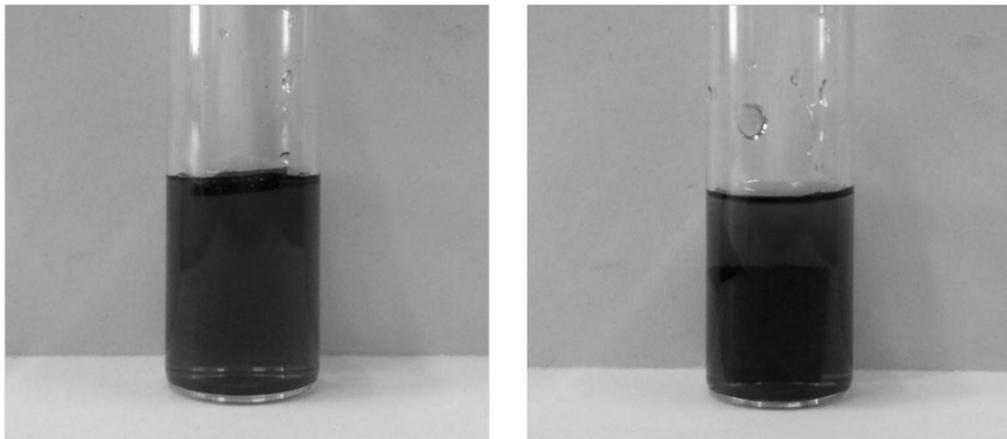


图2

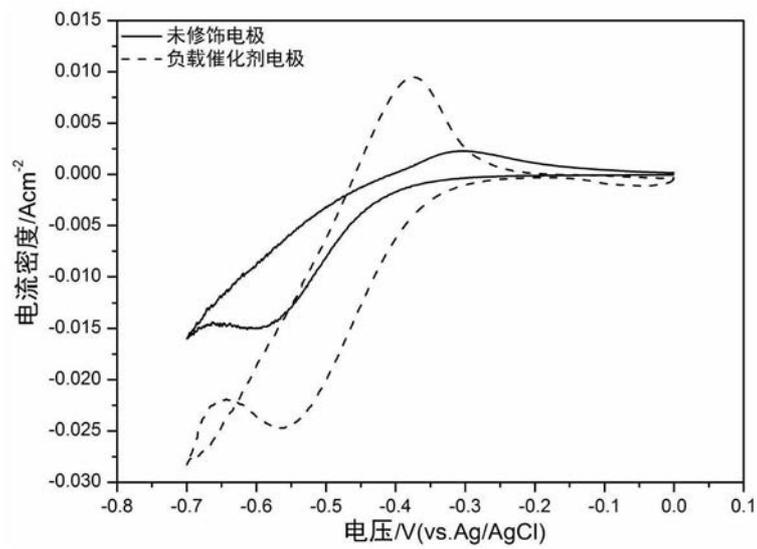


图3

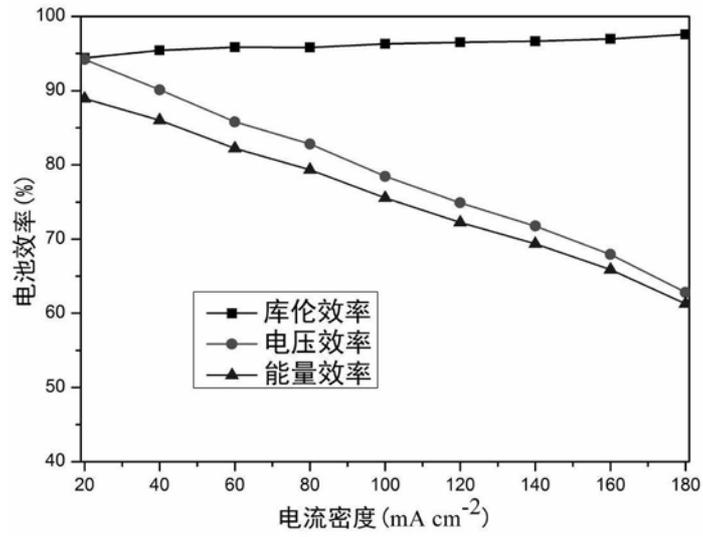


图4

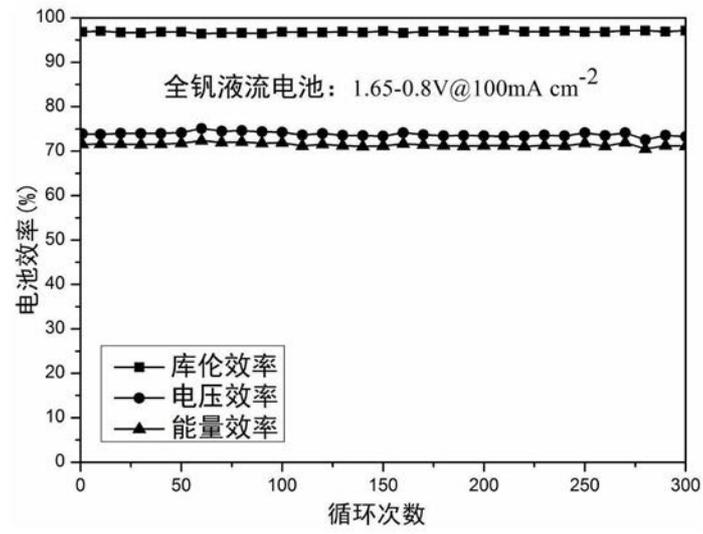


图5

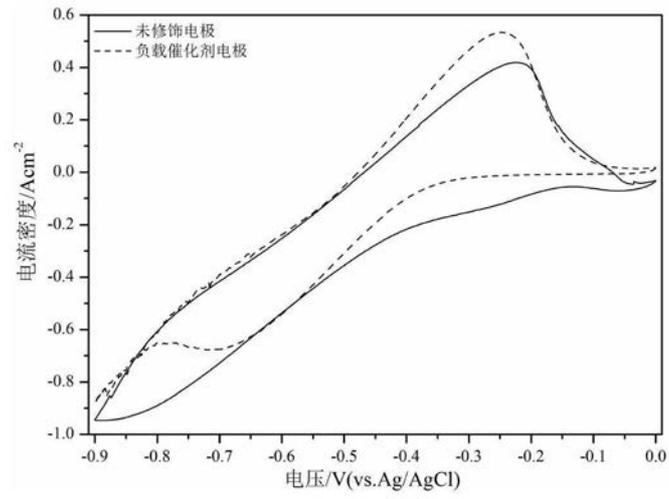


图6

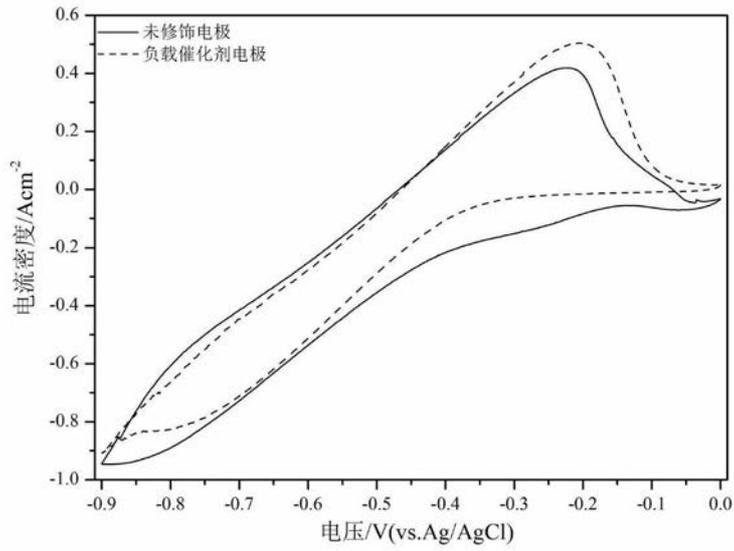


图7

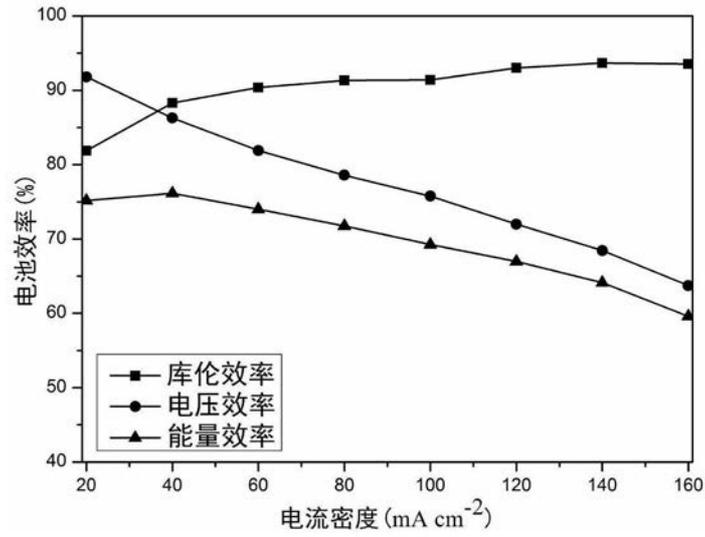


图8

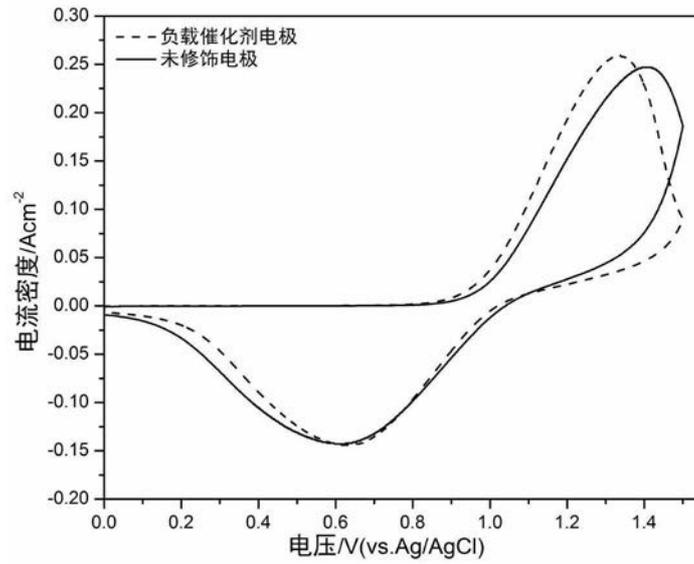


图9

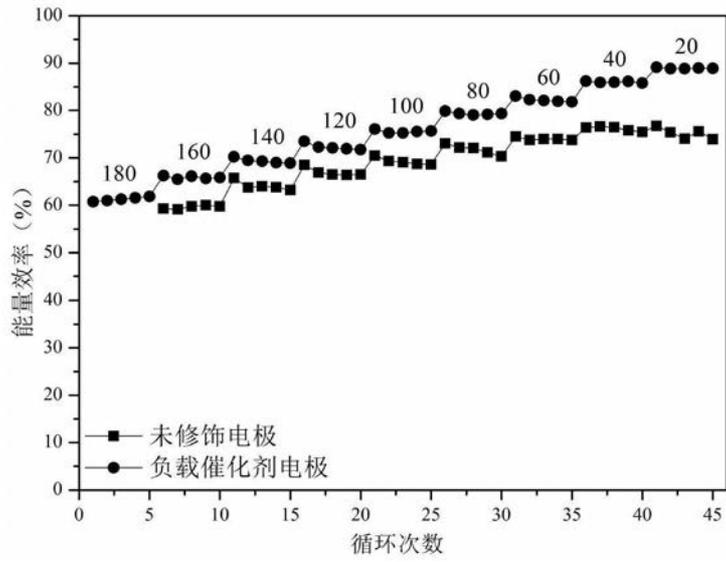


图10

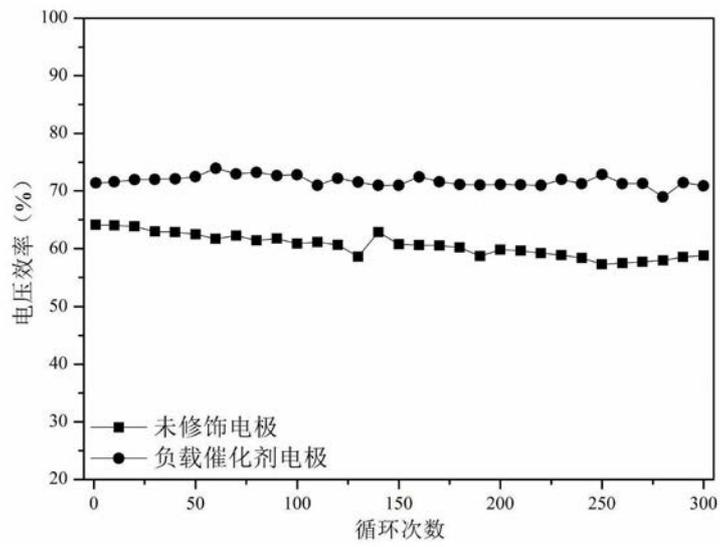


图11

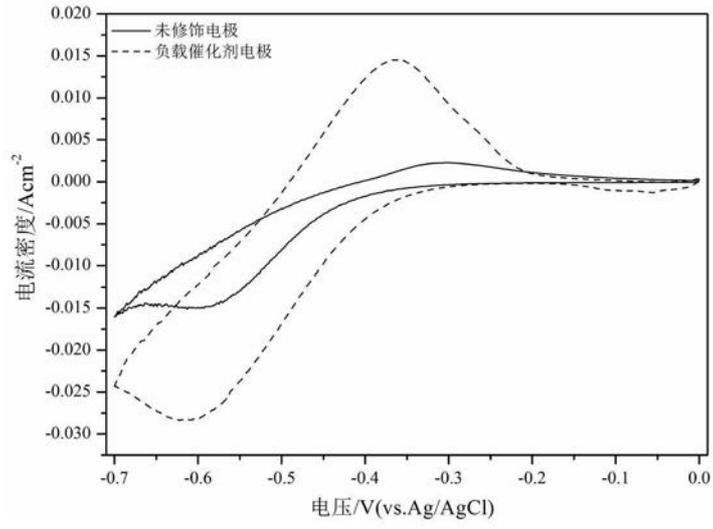


图12