



铜-铈氧化还原液流电池性能

徐圣楠^{a,c} 那兆霖^{a,c} 尹东明^a 吴耀明^{a,b} 王立民^{a,b*}
(^a中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022;
^b常州储能材料与器件研究院 常州 213000; ^c中国科学院大学 北京 100049)

摘要 设计了一种新型 Ce-Cu 氧化-还原液流电池, 研究了 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 和 Cu⁰/Cu²⁺ 氧化还原电对的循环伏安特性, 优化了解液及电极材料, 进而组装出液流电池, 测试了电池的充放电性能。结果表明, 在 45 mA 恒电流充/放电条件下, 电池放电平台电压约为 1.0 V, 库伦效率约 100%, 能量效率为 75% 以上, 电池可稳定循环 100 次。

关键词 Ce-Cu; 液流电池; 电化学性能; 循环特性

中图分类号: O646

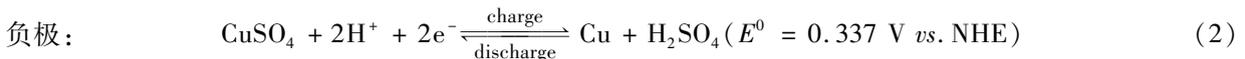
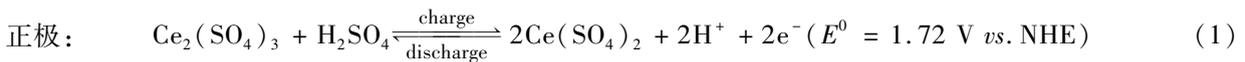
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2016)12-1462-03

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2016.12.160300

早在 1974 年, Thaller^[1] 就提出氧化-还原液流电池的概念, 因其具有容量可调、选址灵活以及循环寿命长等优点被广泛关注。至今, 已经开发出了多种体系的氧化-还原液流电池。例如, 溴-多硫化钠^[2]、全钒^[3] 以及铬-铁^[4] 等体系的电池体系, 并成功应用于储能电站。但已开发的液流电池体系仍存在诸如容量低或循环稳定性差或成本高等不足。在酸性介质体系中, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对具有较高的氧化/还原电位(1.72 V, vs. NHE), 以此作为液流电池的正极体系, 如能找到适当的负极体系, 则可开发出新型的氧化-还原液流电池。在已有的以 Ce 元素为正极活性物质的液流电池体系中, Ce-Zn 液流电池体系受到较多关注^[5], 但由于 Zn⁰ 元素的电极电位低于标准氢电位, 致使该电池体系在充放电过程中容易出现析氢副反应, 严重制约了电池的性能。Cu⁰ 元素的电极电位略高于标准氢电位, 在较稀的酸性溶液中受析氢副反应的影响小, 而且 Cu⁰/Cu²⁺ 也具有较低的氧化/还原电位(0.337 V, vs. NHE)。设想将 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 与 Cu⁰/Cu²⁺ 组成氧化-还原液流电池体系, 该体系也具有较高的理论开路电压。因此, 在本工作中, 设计了一种新型 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 和 Cu⁰/Cu²⁺ 氧化-还原液流电池, 并研究了该电池体系的基本电化学性能。

电极反应方程式如下:



铈铜液流电池的理论开路电压为 1.38 V, 远高于现有的铜基液流电池电压。例如正极采用 Cu²⁺/Cu⁺ 电对, 负极采用 Cu⁺/Cu⁰ 电对的全铜液流电池, 其电压仅约为 0.7 V。铈铜液流电池的高电压使得该电池理论能量密度达 14.8 Wh/L, 远高于其它铜基液流电池。

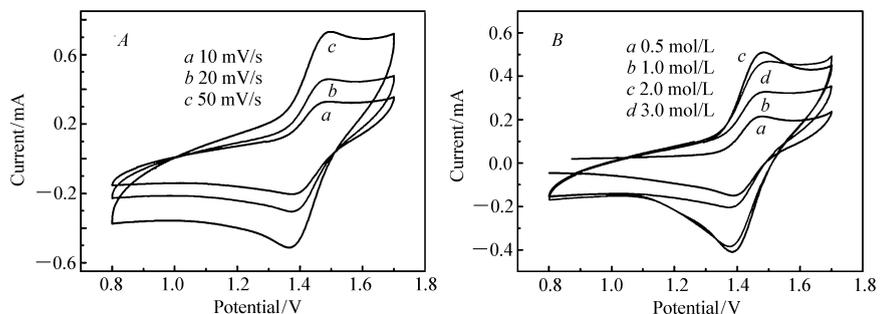


图 1 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在正极电解液中石墨电极上的循环伏安曲线
Fig. 1 Cyclic voltammetry curves of 0.01 mol/L Ce³⁺ on a graphite electrode
A. c(H₂SO₄) = 1 mol/L; B. scan rate: 10 mV/s

图1为 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 电对在正极电解液中石墨电极上的循环伏安曲线。测试结果表明,在 $0.01\text{ mol/L Ce}^{3+} + 1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 电解液中,在不同的扫速下, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 电对在 $0.8 \sim 1.7\text{ V}$ 范围内具有非常明显的氧化/还原特征峰,但随着扫描速率的增大,其可逆性逐渐减弱(图1A);在 $0.01\text{ mol/L Ce}^{3+} + 0.5 \sim 3\text{ mol/L}$ 硫酸电解液中,随着硫酸浓度的增加, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化和还原峰电流值先增大后减小,峰电势差值逐渐增大(图1B)。

图2为 $0.01\text{ mol/L Cu}^{2+} + 1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液在玻碳电极上 Cu^0 的沉积和溶解的循环伏安曲线。

从图2可以看出,在电流为0附近出现了曲线交叉现象(图2A),这是因为 Cu^0 在电沉积过程中形成晶核所致^[6-7]。 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ 电对的氧化还原峰电势差值随着硫酸浓度的增加先增大后减小(图2B)。

分别以 15 mL 的 $0.2\text{ mol/L Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和

$0.7\text{ mol/L CuSO}_4 + 1.0\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 为正极和负极电解液,正极和负极材料分别为面积 9 cm^2 的石墨毡

和泡沫铜,隔膜为全氟离子交换膜,集流体为钛金属板,组装成Ce-Cu液流电池,室温下电池的充放电测试结果如图3所示。由图3可见,电池的充电电压平台约为 1.25 V ,放电电压平台约为 1.0 V (图3A)。电池的库伦效率(CE)接近 100% ,能量效率(EE)大于 75% ,能稳定循环 100 次(图3B)。

由电池在不同温度条件下的充放电曲线(图4A)可知,随温度升高,电池的充电电压逐渐降低,放电电压平台逐渐升高,电池电压效率增大。而当温度升高至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于温度较高,导致电池交叉污染严重,降低了电池放电容量。

由图4B电池效率与温度的关系图可知,电池在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时能量效率最高。

本工作设计组装出了一种新型 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 与 $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ 氧化-还原液流电池,并对电池体系的基本性能进行了初步研究。结果表明,该电池体系具有较为稳定的电化学性能。但此电池体系仍有许

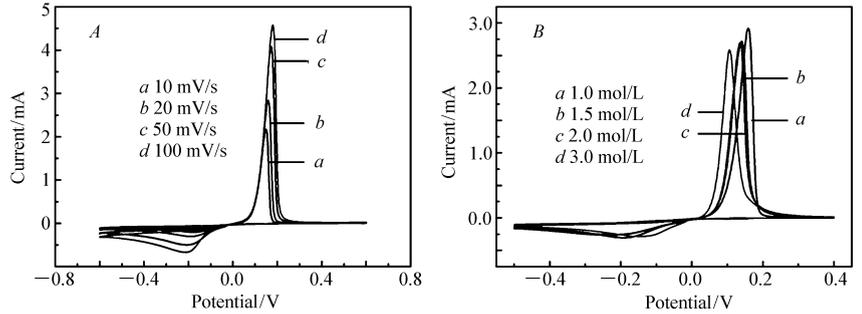


图2 $0.01\text{ mol/L Cu}^{2+}$ 在玻碳电极上的循环伏安曲线
Fig. 2 Cyclic voltammograms of $0.01\text{ mol/L Cu}^{2+}$ on a glassy carbon electrode
A. $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{ mol/L}$; B. scan rate: 20 mV/s

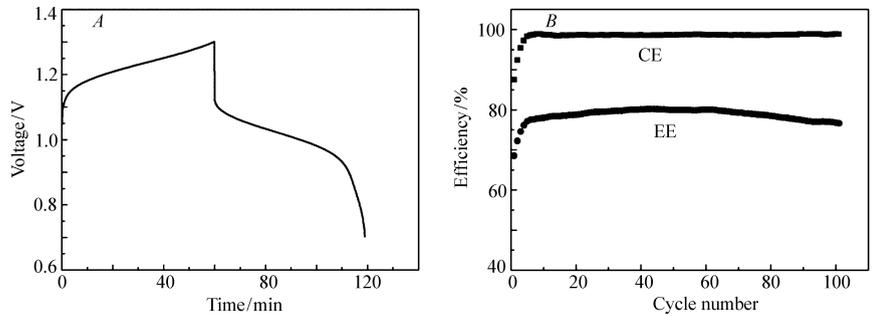


图3 Ce-Cu液流电池充放电性能测试结果
Fig. 3 The charge-discharge curves of the Ce-Cu battery
A. the 10th charge/discharge curve of Ce-Cu battery at 45 mA ; B. CE and EE as a function of cycle numbers

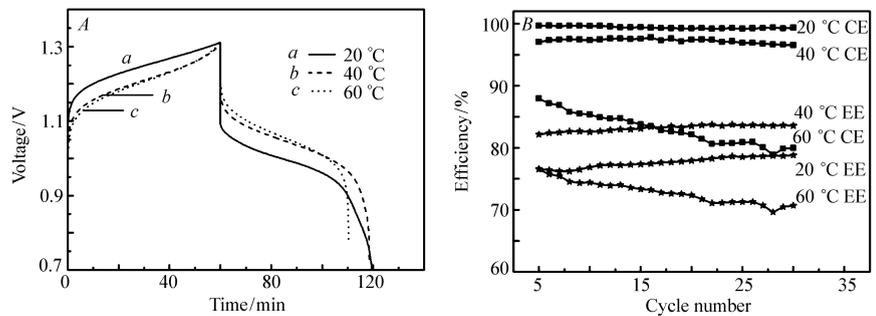


图4 Ce-Cu液流电池在不同温度条件下的充放电性能测试结果
Fig. 4 The charge-discharge curves of the Ce-Cu battery at different temperatures
A. the 15th charge/discharge curve of the Ce-Cu battery at 45 mA ; B. CE and EE as a function of cycle numbers

多问题(如,电解液体系选择、电极材料优化、提高电池能量效率等)有待进一步的深入研究。

实验部分

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (北京化工厂); H_2SO_4 (北京化工厂); $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aladdin),以上均为分析纯。隔膜 GEFC-104(北京金能燃料有限公司);石墨毡 GEFC-GFE(北京金能燃料有限公司);钛板(99.9%,宝鸡益豪金属有限公司);PVC板(自购);石墨(电池级,青岛晨阳石墨有限公司);玻碳电极(天津艾达恒晟科技有限公司);参比电极 Ag/AgCl (天津艾达恒晟科技有限公司)。BTS-6V1A型新威尔电池测试系统(深圳新威尔电子有限公司);VMP3型电化学工作站(法国Biologic公司)。

电化学测试:采用三电极体系对 Ce、Cu 电对的电化学性能进行了循环伏安测试,工作电极为玻碳和石墨棒电极,参比电极为 Ag/AgCl ,辅助电极为铂电极。采用经过热处理的石墨毡为电池正极材料,泡沫铜为负极材料,钛金属板为集流体,0.7 mol/L $\text{CuSO}_4 + 1.0$ mol/L H_2SO_4 为负极电解液,0.2 mol/L $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1.0$ mol/L H_2SO_4 为正极电解液,体积均为 15 mL。将带有通道的自制的聚丙烯板框,与集流体、电极材料、电解液、隔膜等材料组装成静止型氧化-还原液流电池。电池的充/放电电流为 45 mA,充/放电时间为 1 h,电压范围 1.6 ~ 0.7 V。

参 考 文 献

- [1] Thaller L H. Electrically Rechargeable Redox Flow Cell:US,3996064[P],1976.
- [2] Remick R J, Ang P G P. Electrically Rechargeable Anionically Active Reduction-oxidation Electrical Storage-supply System:US,4485154 A[P],1984.
- [3] Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. Efficient Vanadium Redox Flow Cell[J]. *J Electrochem Soc*, 1987, **134**(12):2950-2953.
- [4] ZHANG Shengtao, ZHANG Rui, LI Dan. Study on the Electrical Property of All-chromium Flow Battery[J]. *Chinese Battery Ind*, 2007, **12**(4):225 - 227 (in Chinese).
张胜涛,张瑞,李丹. 全铬液流电池的电性能研究[J]. *电池工业*, 2007, **12**(4):225-227.
- [5] Leung P K, Ponce-De-León C, Low C T J, et al. Characterization of a Zinc-cerium Flow Battery[J]. *J Power Sources*, 2011, **196**(11):5174-5185.
- [6] Grubač Z, Metikoš-Hukovič M. Nucleation of Copper on an Assembly of Carbon Microelectrodes[J]. *Mater Lett*, 2007, **61**(3):794-798.
- [7] Majidi M R, Asadpour-Zeynali K, Hafezi B. Reaction and Nucleation Mechanisms of Copper Electrodeposition on Disposable Pencil Graphite Electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2009, **54**(3):1119-1126.

Performance of A Copper-Cerium Redox Flow Battery

XU Shengnan^{a,c}, NA Zhaolin^{a,c}, YIN Dongming^a, WU Yaoming^{a,b}, WANG Limin^{a,b*}

(^aState Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022, China;

^bChangzhou Institute of Energy Storage Materials & Devices, Changzhou, Jiangsu 213000, China;

^cUniversity of Chinese Academy of Science, Beijing 130049, China)

Abstract We reported a novel cerium-copper redox flow battery and, the cyclic voltammetry characteristics of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ redox couples were studied. Moreover, a laboratory level redox flow battery was assembled to study the charge-discharge performance of this battery. The test result suggests that the battery delivers a desirable discharge voltage of approximately 1.0 V, with a high average coulombic efficiency (CE) of 100% and energy efficiency (EE) of over 75% during 100 cycles at 45 mA charge-discharge current.

Keywords Ce-Cu; flow battery; electrochemical performance; cycling performance

Received 2016-07-22; Revised 2016-08-22; Accepted 2016-10-08

Supported by the Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (No. 21521092)

Corresponding author: WANG Limin, professor; Tel: 0431-85262447; Fax: 0431-85262836; E-mail: lmwang@ciac.ac.cn; Research interests: materials of batteries