

钒化合物作为钒电池电极材料的稳定性及电化学行为研究

潘东^{1,2,3,4,5}, 刘涛^{1,2,3,4}, 张一敏^{1,2,3,4}, 刘红^{1,2,3,4}, 魏莲^{1,2,3,4}

1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室, 湖北 武汉 430081;
3. 战略钒资源利用省部共建协同创新中心, 湖北 武汉 430081;
4. 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430081;
5. 六盘水师范学院 矿业与机械工程学院, 贵州 六盘水 553004)

[摘要] 钒化合物具有较好电化学活性,有望用于提升钒电池电极电化学活性,但目前对于钒化合物在电解液中的稳定性及电化学行为的研究有待开展。因此,本文利用 E -pH 图、开路电位法、循环伏安法等方法,研究了 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 NaV_2O_5 、 VN 等钒化合物在酸性电解液中的稳定性及电化学行为。在稳定性方面,结合钒化合物的 E -pH 图、溶解试验以及开路电位分析, VO_2 、 NaV_2O_5 在钒电池电解液中不稳定,会发生快速溶解; V_2O_5 在钒电池电解液中相对稳定,会发生缓慢溶解; V_2O_3 和 VN 在钒电池电解液中较稳定,仅发生少量溶解。在电化学行为方面,结合钒化合物在 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ V}^{3+}+2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ V}^{4+}+2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的循环伏安曲线分析, V_2O_5 、 V_2O_3 、 VN 会在电势 $0.4\sim 1.5\text{ V}$ 发生显著的氧化还原反应,在电势 $-0.8\sim -0.2\text{ V}$ 不会发生明显的氧化还原反应; VN 对 V^{5+}/V^{4+} 、 V^{3+}/V^{2+} 电对反应具有较好的催化作用, V_2O_3 的催化作用次之, V_2O_5 的催化作用最弱。因此, V_2O_3 、 VN 可作为 V^{3+}/V^{2+} 电对反应催化材料用于提高钒电池负极电化学活性,实现钒电池性能的提升。

[关键词] 钒化合物; 电化学; 全钒液流电池; E -pH; 循环伏安; V_2O_5 ; 电解液; 开路电位; 催化

[中图分类号] TM912; TF841.3; TF801 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0051-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.006

钒元素是过渡金属元素,在元素周期表中位于VB族,原子序数23,原子的外层电子排列为 $3d^34s^2$,因此,钒能够以多种价态的形式存在各种钒化合物中,形成的化学键具有与共价键、金属键、离子键相似的性质,表现出独特的物理化学性质,钒及其化合物被

广泛应用于化工、冶金、能源领域^[1-3]。钒化合物结构的多样性,使得其可作为Li、Na、K、Ca、Zn、Mg、Al等锂离子电池的电极材料^[4-5];钒元素的多价态特性,使得其可直接作为电子存储载体,构建全钒液流电池^[6];钒元素独特的电子结构,使其化合物或单质可以作为催化材料,在氧气还原、甲醇氧化、一氧化氮还原等方面被广泛使用^[7-9]。

全钒液流电池作为重要的大规模储能装置,低电化学活性的电极材料限制了钒电池的发展。为了提高电极电化学活性,可引入金属($Pt^{[10]}$ 、 $Bi^{[11]}$ 、 $Ir^{[12]}$ 、 $Sn^{[13]}$ 等)、金属氧化物($TiO_2^{[14]}$ 、 $ZrO_2^{[15]}$ 、 $Ta_2O_5^{[16]}$ 、 $Cr_2O_3^{[17]}$ 等)、金属碳化物($TiC^{[18]}$ 、 $NbC^{[19]}$)、金属氮化物($TiN^{[20]}$ 、 $WN^{[21]}$)等催化材料。虽然这些催化材料表现出较好的催化活性,提升了钒电池的能量效率,但对电解液的污染问题无

[收稿日期] 2023-03-08 [修订日期] 2023-04-18

[录用日期] 2023-04-22 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 潘东(1989—),男,贵州安顺市人,博士研究生,主要研究方向为钒化合物及其储能利用。

[通信作者] 刘涛(1978—),男,河南潢川人,教授,博士生导师,主要研究方向为钒资源高效、清洁利用。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(51774216);湖北省科技创新专项资助项目(2017ACA185)。

[引用格式] 潘东,刘涛,张一敏,等.钒化合物作为钒电池电极材料的稳定性及电化学行为研究[J].中国有色冶金,2023,52(5):51-59.

法避免。钒化合物具有良好的电化活性,同时能够避免对电解液造成污染。有研究者将钒化合物作为电极催化材料引入全钒液流电池中以提升电池性能,BUSACCA 等^[22]利用静电纺丝制备了 V_2O_3 与碳纳米纤维复合的电极材料,用于催化 V^{5+}/V^{4+} 和 V^{3+}/V^{2+} 电对反应,结果表明相比于碳纳米纤维,复合电极材料对 V^{5+}/V^{4+} 催化效果更好,峰电位差为 20 mV,峰电流密度达到 $0.37\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,并且在100 次循环伏安测试中能够保持比较好的稳定性。WANG 等^[23]通过将钒氧化物沉积于电极表面,再高温转化为 V_2O_5 ,最后在稀硫酸溶液中溶解 V_2O_5 ,实现了对石墨毡电极的活化,主要是增加了石墨毡电极表面含氧官能团,增强了电极的亲水性,最终 V_2O_5 活化的石墨毡电极组装的电池容量保持率相比于普通热活化石墨毡提高了 7.09%。钒化合物作为催化材料被引入钒电池,一方面会接触酸性含钒电解液,另一方面其表面会催化电解液中的钒离子电对发生氧化还原反应。因此,钒化合物在酸性含钒电解液中的稳定性、对钒离子电对的催化活性、催化过程中是否参与氧化还原反应是选择合适催化材料的关键。目前钒化合物作为全钒液流电池电极材料的研究较少,特别是对于钒化合物在酸性含钒电解液中的稳定性及电化行为缺乏研究。

因此,本文选取 VO_2 、 V_2O_3 、 NaV_2O_5 、 V_2O_5 、VN 5 种典型的钒化合物作为研究对象,首先构建 E -pH 图,对上述钒化合物在不同 pH 值、电位区间的稳定性进行分析,然后结合开路电位测试和溶解试验研究 5 种钒化合物在酸性电解液中的溶解规律,最后通过循环伏安测试研究钒化合物在酸性电解液中的电化氧化行为以及对 V^{5+}/V^{4+} 和 V^{3+}/V^{2+} 电对反应的电催化行为,以期钒化合物用于提升全钒液流电池电极性能提供有利的支撑。

1 试验介绍

1.1 试验原料与装置

1) 试验原料。钒化合物 VO_2 、 V_2O_3 、 NaV_2O_5 ,纯度 >98%,实验室合成; V_2O_5 ,纯度 99.9%,上海慧言化工品有限公司;VN,纯度 99.9%,国药集团化学试剂有限公司;以上均为粉末样品。浓硫酸,纯度 98%,国药集团化学试剂有限公司;硫酸氧钒,纯度 99%,沈阳市海中天精细化工;乙炔黑,碳含量 >99%,深圳市红海实验仪器有限公司;无水乙醇,分

析纯,国药集团化学试剂有限公司;5% Nafion 117,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

2) 主要装置。三电极装置,来自武汉高仕睿联科技有限公司;普林斯顿电化学工作站,PARSTAT 4000A,来自阿美特克商贸有限公司。

1.2 试验方法

1) E -pH 图绘制。采用热力学软件 Factsage 7.2 进行 E -pH 图绘制,溶液中离子活度设定为 10^{-5} ,电势范围为 $-1.2\sim 1.8\text{ V}$,pH 值为 $-2\sim 16$,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,虚线表示析氧和析氢的平衡反应,实线为各物种的平衡反应。用于绘制 E -pH 图的含钒物质的热力学数据见表 1,其中固相物种包括 $V_2O_5(s)$ 、 $VO_2(s)$ 、 $Na_{0.27}V_2O_5(s)$ 、 $V_2O_3(s)$ 、 $VN(s)$,液相物种包括 $V^{2+}(aq)$ 、 $V^{3+}(aq)$ 、 $VO^{+}(aq)$ 、 $VO_2^{+}(aq)$ 、

表 1 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $V-H_2O$ 系物质热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of $V-H_2O$ materials under $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

物种	价态	$\Delta G_f^{\theta}/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$S_{298K}^{\theta}/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	数据来源
$V^{2+}(aq)$	II	-217.567	-129.704	HSC 6.0
$VOH^{+}(aq)$	II	-417.742	-68.618	HSC 6.0
$V^{3+}(aq)$	III	-240.565	-230.120	HSC 6.0
$VO^{+}(aq)$	III	-444.114	20.502	HSC 6.0
$VOH^{2+}(aq)$	III	-466.619	-44.350	HSC 6.0
$VO^{2+}(aq)$	IV	-446.417	-133.888	HSC 6.0
$V_4O_9^{3-}(aq)$	IV	-2 768.013	283.579	文献[24]
$HV_2O_5^{-}(aq)$	IV	-1 487.506	205.645	文献[24]
$VO_2^{+}(aq)$	V	-586.881	-42.258	HSC 6.0
$H_2V_{10}O_{28}^{4-}(aq)$	V	-7 789.822	821.324	文献[24]
$HV_{10}O_{28}^{5-}(aq)$	V	-7 701.559	221.752	Factsage 7.2
$V_{10}O_{28}^{6-}(aq)$	V	-7 620.769	540.761	文献[24]
$HV_2O_7^{3-}(aq)$	V	-1 714.025	-74.917	文献[24]
$V_2O_7^{4-}(aq)$	V	-1 646.166	-215.198	文献[24]
$V_4O_{12}^{4-}(aq)$	V	-3 138.762	57.571	文献[24]
$H_2VO_4^{-}(aq)$	V	-1 021.005	121.336	HSC 6.0
$HVO_4^{2-}(aq)$	V	-974.672	16.736	Factsage 7.2
$V_3O_9^{3-}(aq)$	V	-2 353.541	21.180	文献[24]
$VO_4^{3-}(aq)$	V	-898.994	-147.277	HSC 6.0
$V_2O_5(s)$	V	-1 419.429	130.549	Factsage 7.2
$Na_{0.27}V_2O_5(s)$	II	-1 503.74	139.20	HSC 6.0
$VO_2(s)$	IV	-1 318.510	103.525	Factsage 7.2
$V_2O_3(s)$	III	-1 139.085	98.067	Factsage 7.2
$VN(s)$	III	-191.085	-222.63	Factsage 7.2

$\text{VO}_4^{3-}(\text{aq})$ 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}(\text{aq})$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}(\text{aq})$ 、 $\text{V}_4\text{O}_{12}^{2-}(\text{aq})$ 、 $\text{V}_5\text{O}_{14}^{3-}(\text{aq})$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}(\text{aq})$ 、 $\text{VOH}^+(\text{aq})$ 、 $\text{VOH}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{VO}_4^-(\text{aq})$ 、 $\text{HVO}_2^-(\text{aq})$ 、 $\text{HVO}_2^{3-}(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}(\text{aq})$ 、 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 、 $\text{VO}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{HVO}_4^{2-}(\text{aq})$ 、 $\text{HVO}_{10}\text{O}_{28}^{5-}(\text{aq})$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 、 $\text{H}^+(\text{aq})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{OH}^-(\text{aq})$ ，气相物种包括 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$ 。特别说明，目前在绘制 E -pH 图时，数据库中没有 NaV_2O_5 的数据，所以用 $\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ 替代 NaV_2O_5 作为计算物种，不会对本试验结论产生影响。

2) 溶解试验。分别取 50 mg V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 、 V_2O_3 、 VN ，置于 5 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中浸泡并观察溶解情况。

3) 电化学测试过程。首先分别取 6 mg V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 、 V_2O_3 、 VN ，与乙炔黑 6 mg 分散于 1.5 mL 的无水乙醇中，然后加入 30 μL Nafion 溶液 (5%) 超声分散 30 min，取 30 μL 分散液滴于玻碳电极表面，玻碳电极置于真空干燥箱中 60°C 真空干燥 30 min，制得负载钒化合物的玻碳电极。以负载钒化合物的玻碳电极作为工作电极、铂电极作为对电极、饱和甘汞电极作为参比电极，考虑到实际电解液中钒浓度一般在 $1.2 \sim 1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此选择在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行开路电位测试以研究钒化合物的稳定性，在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行循环伏安测试以研究钒化合物的电化学氧化行为，测试电压范围为 $-0.8 \sim 1.5 \text{ V}$ ，扫描方向为开路电位 $\rightarrow -0.8 \text{ V} \rightarrow 1.5 \text{ V} \rightarrow -0.8 \text{ V}$ 的循环，扫描速度为 10 mV/s ；考虑电解液中较低的钒浓度有利于循环伏安测试，相关研究中钒浓度一般在 $0.01 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [25]，因此选择在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{4+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{3+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行循环伏安测试以研究钒化合物的电催化行为，测试电压范围分别为 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ ，扫描速度为 10 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 钒化合物的 E -pH 图

2.1.1 V-Na-O-H 系

为了研究 NaV_2O_5 在酸性溶液中的稳定性，构建了 V-Na-O-H 系 E -pH 图，固相选择 $\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ ，如图 1 所示。

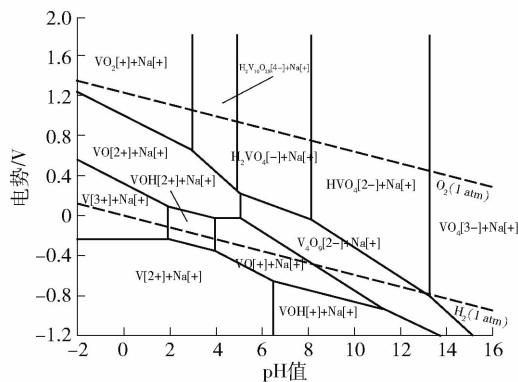


图 1 V-Na-O-H 系 E -pH 图

Fig. 1 E -pH diagram of V-Na-O-H system

从图 1 可以看出，在温度 25°C 、溶液中离子活度 10^{-5} 、电势 $-1.2 \sim 1.8 \text{ V}$ 、pH 值 $-2.0 \sim 16.0$ 、没有固相 $\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ 稳定存在的区域， $\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ 在酸性或碱性溶液中容易发生溶解；在 pH 值为 $-2.0 \sim 0$ 范围内， $\text{Na}_{0.27}\text{V}_2\text{O}_5$ 溶解后钒和钠主要以 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 Na^+ 形式存在。

2.1.2 V-O-H 系

为了研究 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 在酸性溶液中的稳定性，构建了 V-O-H 系 E -pH 图，固相包括 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 ，如图 2 所示。

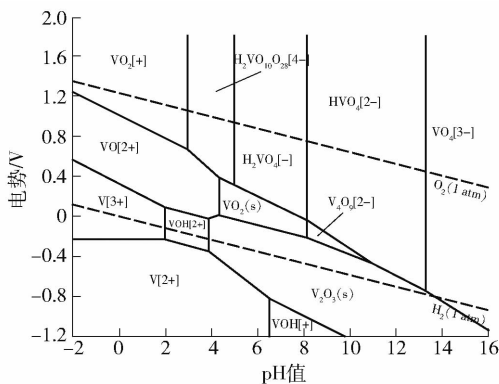


图 2 V-O-H 系 E -pH 图

Fig. 2 E -pH diagram of V-O-H system

从图 2 可以看出，在温度 25°C 、溶液中离子活度 10^{-5} 、电势 $-1.2 \sim 1.8 \text{ V}$ 、pH 值 $-2.0 \sim 16.0$ 时，没有固相 V_2O_5 稳定存在的区域， V_2O_5 在酸性或碱性溶液中容易发生溶解；在 pH 值 $-2.0 \sim 0$ 范围内， V_2O_5 溶解后钒主要以 V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 形式存在；电势为 $-0.23 \sim 0.39 \text{ V}$ 时， VO_2 在 pH 值 $4.3 \sim 8.2$ 内有能够稳定存在的区域，而在 pH 值为 $-2.0 \sim 2.0$ 范围内不能稳定存在；电势为 $0 \sim -1.2 \text{ V}$ 时， V_2O_3 在

pH 值为 4.0 ~ 16.0 的范围有能够稳定存在的区域,而在 pH 值为 -2.0 ~ 2.0 范围内不能稳定存在。通过对 V-O-H 系 E -pH 图的分析发现,在温度 25 °C、溶液中离子活度 10^{-5} 的条件下, V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 在电势 -2 ~ 0 V 范围不稳定,会发生溶解。

2.1.3 V-N-O-H 系

为了研究 VN 在酸性溶液中的稳定性,构建了 V-N-O-H 系 E -pH 图,固相包含 VN、 V_2O_5 、 VO_2 和 V_2O_3 ,如图 3 所示。

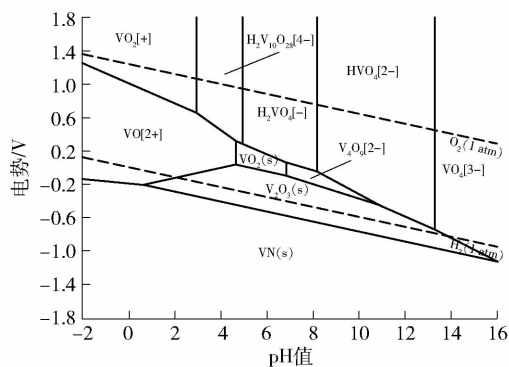


图 3 V-N-O-H 系 E -pH 图

Fig. 3 E -pH diagram of V-N-O-H system

从图 3 可以看出,在温度 25 °C、溶液中离子活度 10^{-5} 、电势 -1.8 ~ 1.8 V、pH 值 -2.0 ~ 16.0,及

电势 -0.19 ~ -1.8 V、pH 值 -2.0 ~ 16.0 区域内,固相 VN 出现稳定区;在 pH 值为 4.0 ~ 8.0 的区域, VN 会向 VO_2 、 V_2O_3 转变,而在 pH 值 -2.0 ~ 2.0 范围内,电势超过 -0.19 V 时, VN 不能稳定存在。

通过对 V-O-H、V-Na-O-H、V-N-O-H 系 E -pH 图分析,发现 V_2O_5 、 VO_2 、 $Na_{0.27}V_2O_5$ 、 V_2O_3 在 pH 值 -2.0 ~ 2.0 范围内不能稳定存在,而 VN 在 pH 值 -2.0 ~ 2.0 范围内,电势低于 -0.19 V 时能够稳定存在。

2.2 钒化合物的稳定性

2.2.1 溶解性

将 V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 、 V_2O_3 、VN 浸泡于 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 的稀硫酸溶液中并进行观察,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在未加入钒化合物的 5 支玻璃瓶中,稀硫酸溶液呈现为无色透明;按从左至右的顺序,向 5 支玻璃瓶中分别加入 V_2O_5 、 NaV_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、VN 粉末,静置 3 min 后 5 种钒化合物固体粉末均沉于玻璃瓶底部,而稀硫酸溶液呈现出不同的颜色,一般硫酸溶液中 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 会分别呈现为黄色、蓝色、绿色、紫色,由此表明 5 种钒化合物固体粉末在稀硫酸溶液中发生溶解,产生了不同价态的钒离子;静置 3 h 后发现 5 支玻璃瓶中的

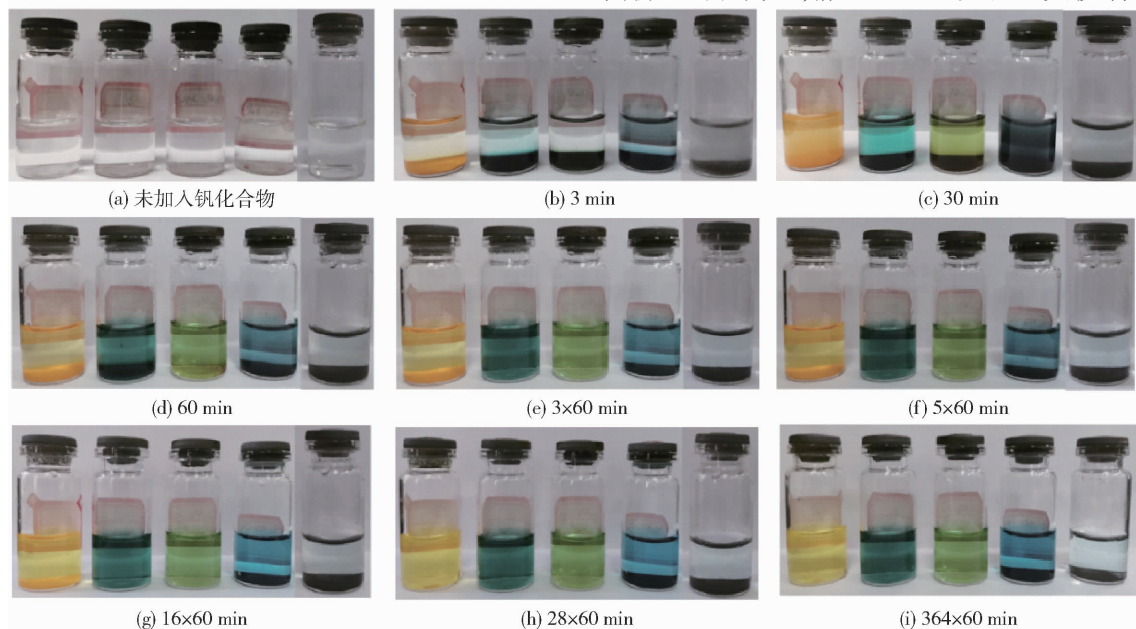


图 4 不同浸泡时间下钒化合物的溶解照片(从左到右依次为 V_2O_5 、 NaV_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、VN)

Fig. 4 The photographs of vanadate dissolution at different soaking time (V_2O_5 , NaV_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VN from left to right)

稀硫酸溶液颜色加深,表明 5 种钒化合物固体粉末在稀硫酸溶液中发生持续溶解,而添加 NaV_2O_5 、 VO_2 的玻璃瓶中底部已无法观察到固体粉末,表明 NaV_2O_5 、 VO_2 完全溶解;继续静置 364 h 后发现添加 V_2O_5 的玻璃瓶底部无法观察到固体粉末,表明 V_2O_5 完全溶解,相应的稀硫酸溶液呈现为淡黄色;添加 V_2O_3 、VN 的玻璃瓶底部依然能够观察到黑色固体,而添加 VN 的玻璃瓶中稀硫酸溶液颜色更接近无色,表明在稀硫酸溶液中 VN 的溶解更慢。因此,在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 稀硫酸溶液中 V_2O_3 、VN 比 V_2O_5 、 NaV_2O_5 、 VO_2 更加稳定。

2.2.2 开路电位

将 V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 、 V_2O_3 、VN 负载在玻碳电极上,利用开路电位法测试各钒化合物在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的开路电位,如图 5 所示。

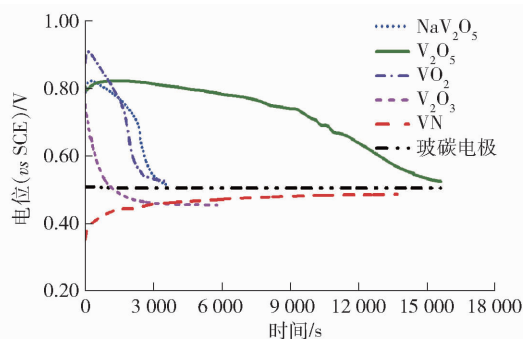


图 5 不同钒化合物在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的开路电位

Fig. 5 The open-circuit potentials of different vanadium compounds in $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ electrolyte

从图 5 可以看出, V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 、 V_2O_3 、VN 在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的初始开路电位分别为 0.80 V、0.89 V、0.82 V、0.75 V、0.36 V,空白玻碳电极的开路电位为 0.51 V;由于玻碳电极较稳定,所以其在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的开路电位保持稳定,而各钒化合物的开路电位均发生明显变化,在 3 500 s 之内, VO_2 、 NaV_2O_5 的开路电位迅速降低到 0.52 V 附近,这主要是由于 VO_2 和 NaV_2O_5 分别与电解液中 H^+ 作用形成 VO^{2+} 和 VO^+ 离子, VO_2 和 NaV_2O_5 开路电位的持续降低是由 2 种钒化合物表面持续

的溶解引起的;经过 15 600 s 之后, V_2O_5 的开路电位才降低到 0.53 V,表明在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中 V_2O_5 比 VO_2 、 NaV_2O_5 的溶解速度更慢,可能是由于 V_2O_5 表面 V—O 等化学键更强,能够减缓电解液中 H^+ 的溶解作用;在 5 000 s 之内, V_2O_3 开路电位从 0.75 V 降低到 0.44 V 并基本保持稳定;在 13 600 s 之内, VN 的开路电位从 0.36 V 升高到 0.46 V 并基本保持稳定, V_2O_3 和 VN 开路电位快速的变化,可能与其表面快速吸附电解液中的 H^+ 、 VO^{2+} 等离子并发生溶解有关;结合图 4 中 V_2O_3 、VN 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 稀硫酸溶液浸泡 364 h 后上清液颜色的对比,表明 VN 相比于 V_2O_3 更加稳定。

2.2.3 小结

通过溶解观察、开路电位检测,对比了 V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 、 V_2O_3 、VN 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 稀硫酸溶液和 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中的稳定性,发现 V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 会发生溶解, V_2O_5 比 VO_2 、 NaV_2O_5 溶解速度慢一些,而 V_2O_3 、VN 相对稳定,但也会发生溶解。

2.3 钒化合物的电化学氧化行为

由于 VO_2 和 NaV_2O_5 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中快速溶解,且避免电解液中 V 的影响,所以研究 V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电化学氧化行为,将 3 种钒化合物均负载在玻碳电极上,以空白玻碳电极作为参照,结果如图 6 所示。

从图 6 (a) 可以看出,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的循环伏安测试中,玻碳电极并未出现氧化峰和还原峰,表明玻碳电极在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 具有很好的稳定性,不发生氧化还原反应; V_2O_5 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中进行 3 圈循环伏安测试,第 1 圈测试在 0.98 V 出现了氧化峰,峰电流密度为 $0.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 0.7 V 和 0.4 V 出现了还原峰,峰电流密度为 $-0.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $-0.63 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 的低电位区未出现明显的氧化峰和还原峰,表明 V_2O_5 在 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的循环伏安测试中发生了明显的氧化还原反应,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 没有发生明显的氧化还原反应;第 2 圈测试在 0.99 V 出现了氧化峰,峰电流密度为 $0.20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 0.75 V 和 0.51 V 出现了还原峰,峰电流密度为 $-0.35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $-0.22 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,

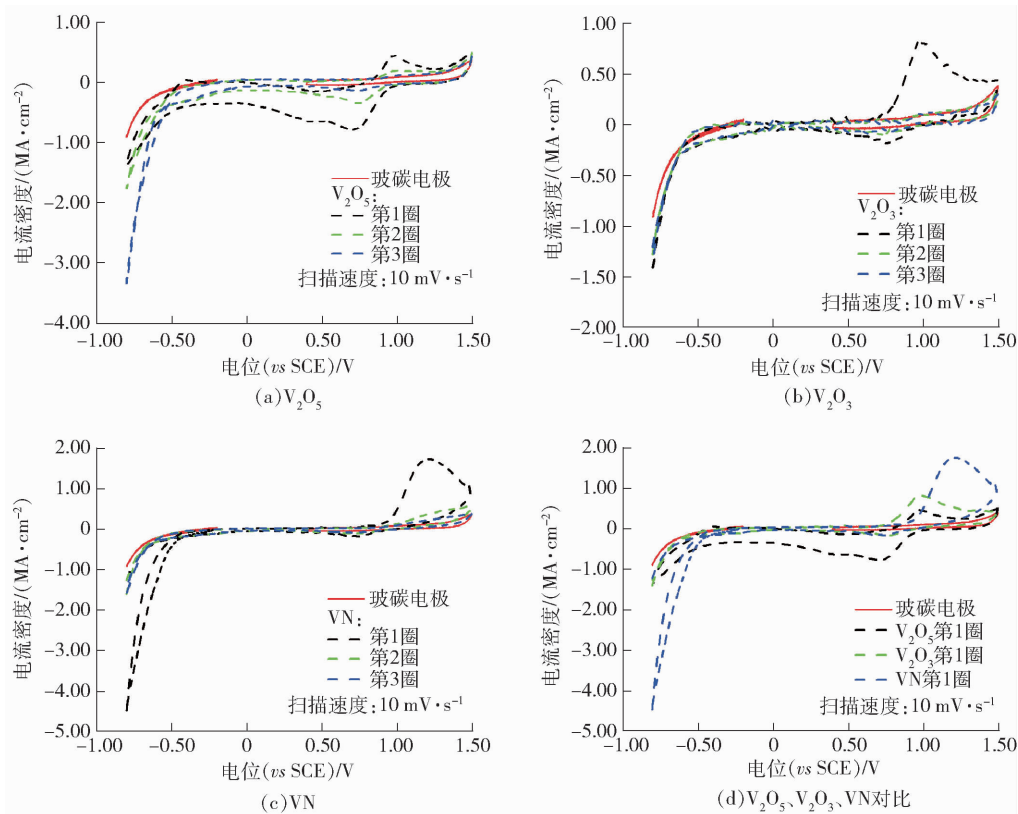


图6 3种钒化合物在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线

Fig. 6 The cyclic voltammetry of the three vanadium compounds in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

相比于第1圈,氧化峰和还原峰电流密度明显降低,主要是在第1圈测试中负载的 V_2O_5 已经发生氧化还原反应,加速了其溶解和消耗,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 的低电位区也没有出现明显的氧化峰和还原峰;第3圈测试在 0.96 V 出现了氧化峰,峰电流密度为 $0.10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 0.75 V 出现了还原峰,峰电流密度为 $-0.12 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,相比于第1圈,氧化峰和还原峰电流密度明显降低,主要是在第1圈测试中负载的 V_2O_5 已经发生氧化还原反应,加速了其溶解和消耗,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 的低电位区也没有出现明显的氧化峰和还原峰。

从图6(b)可以看出, V_2O_3 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中进行3圈循环伏安测试,第1圈测试在 0.98 V 出现了氧化峰,峰电流密度为 $0.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 0.76 V 出现了还原峰,峰电流密度为 $-0.19 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 的低电位区没有出现明显的氧化峰和还原峰,表明 V_2O_3 在 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的循环伏安测试中发生了明显的氧化还原反应,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 没有发生明显的氧化还原反应;第2圈测

试中在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的电位区没有出现明显的氧化峰和还原峰;第3圈测试中在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的电位区也没有出现明显的氧化峰和还原峰。

从图6(c)可以看出, VN 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中进行3圈循环伏安测试,第1圈测试在 1.22 V 出现了氧化峰,峰电流密度为 $1.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 0.74 V 出现了还原峰,峰电流密度为 $-0.17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 的低电位区没有出现明显的氧化峰和还原峰,表明 VN 在 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的循环伏安测试中发生了明显的氧化还原反应,在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 没有发生明显的氧化还原反应;第2圈测试中在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的电位区没有出现明显的氧化峰和还原峰;第3圈测试中在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 和 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的电位区也没有出现明显的氧化峰和还原峰。

从图6(d)可以看出, V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中进行环伏安测试时,在 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 的电位区均发生了明显的氧化还原反应,氧

化峰电位分别为 0.98 V、0.98 V、1.22 V, 相应的氧化峰电流密度分别为 $0.45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 3 种钒化合物在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 的电位区均没有出现明显的氧化还原峰, 在 $-0.8 \sim -0.6 \text{ V}$ 的电位区 VN 表面析氢反应对应的电流密度高于 V_2O_5 和 V_2O_3 。

综合以上, V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 会在 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 发生氧化还原反应, VN 的氧化反应更加显著, 在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 均不会发生明显的氧化还原反应。

2.4 钒化合物的电催化作用

由于 VO_2 和 NaV_2O_5 在 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中快速溶解, 所以将 V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 负载在玻碳电极上, 研究 3 种钒化合物对 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 电对反应的催化作用, 如图 7 和图 8 所示。

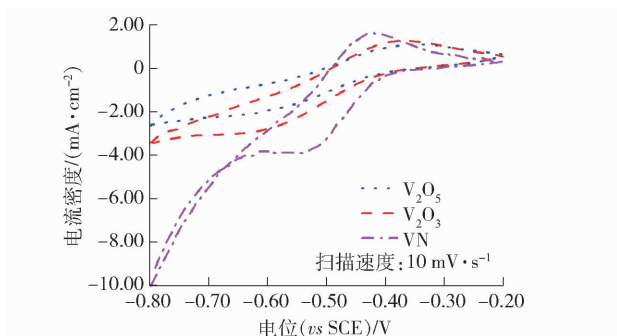


图 7 V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{3+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线

Fig. 7 The cyclic voltammograms of V_2O_5 , V_2O_3 and VN in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{3+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

从图 7 可以看出, 3 种钒化合物在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{3+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线均表现出明显的氧化峰和还原峰, 表明他们对于 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 电对反应均具有一定的催化作用; V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 的氧化峰电流密度分别为 $1.09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.29 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1.66 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 还原峰电流密度分别为 $-2.03 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $-2.74 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $-3.87 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 峰电位差分别为 270 mV、230 mV、100 mV; 由于氧化峰或还原峰电流密度越大, 氧化峰与还原峰电位差越小, 催化剂的催化效果越好, 所以 VN 对 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 电对反应具有较好的催化作用, V_2O_3 的催化作用次之, V_2O_5 的催化作用最弱。

从图 8 可以看出, 3 种钒化合物在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

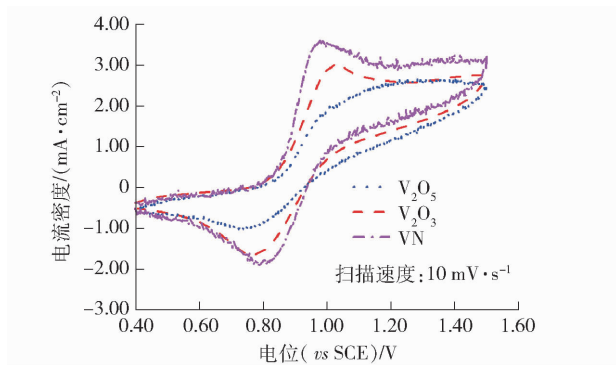


图 8 V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{4+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线

Fig. 8 The cyclic voltammograms of V_2O_5 , V_2O_3 and VN in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}^{4+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{V}^{4+} + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安曲线也表现出明显的氧化峰和还原峰, 表明他们对于 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 电对反应均具有一定的催化作用, 但氧化峰右侧的曲线明显上移, 表明各钒化合物自身也发生氧化反应, 这与图 6 中 3 种钒化合物在 1.0 V 附近出现的氧化峰相对应; V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 的氧化峰电流密度分别为 $2.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $3.00 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $3.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 还原峰电流密度分别为 $-0.95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $-1.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $-1.86 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 峰电位差分别为 420 mV、260 mV、180 mV; VN 对 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 电对反应具有一定的催化作用, V_2O_3 的催化作用次之, V_2O_5 的催化作用最弱, 同时 3 种钒化合物自身均会发生氧化反应。

3 结论

采用 $E\text{-pH}$ 、开路电位法、循环伏安法等方法研究了 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 NaV_2O_5 、VN 等钒化合物在酸性含钒电解液中的稳定性和电化学行为, 得到如下结论。

1) 在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VOSO}_4 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液中, V_2O_5 、 VO_2 、 NaV_2O_5 可溶解, 就溶解速度而言, V_2O_5 比 VO_2 、 NaV_2O_5 溶解慢一些, 而 V_2O_3 、VN 相对稳定, 有少量溶解。

2) V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 会在 $0.4 \sim 1.5 \text{ V}$ 发生显著的氧化还原反应, 在 $-0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 均不会发生明显的氧化还原反应。

3) VN 对 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 电对反应的具有较

好的催化作用, V_2O_3 的催化作用次之, V_2O_5 的催化作用最弱。由于 3 种钒化合物对 V^{5+}/V^{4+} 电对反应进行催化的同时自身会发生氧化反应, V_2O_5 、 V_2O_3 、VN 不适合用于全钒液流电池正极电极材料的制备, V_2O_3 、VN 比较适合用于全钒液流电池负极电极材料的制备。

[参考文献]

- [1] SCHNEIDER K. Optical properties and electronic structure of V_2O_5 , V_2O_3 , and VO_2 [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(13): 10478 – 10488.
- [2] 张一敏. 钒页岩分离化学冶金 [M]. 北京: 科学出版社, 2019. ZHANG Yimin. Chemical metallurgy of vanadium shale separation [M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [3] XU Xiaoming, XIONG Fangyu, MENG Jiashen, et al. Vanadium-based nanomaterials: a promising family for emerging metal-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(10): 2 – 4.
- [4] DING Junwei, GAO Hongge, JI Dongfang, et al. Vanadium-based cathodes for aqueous zinc-ion batteries: From crystal structures, diffusion channels to storage mechanisms [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9.
- [5] KIRSANOVA M A, AKMAEV A S, GORBUNOV M V, et al. Sodium-vanadium bronze $Na_9V_{14}O_{35}$: an electrode material for Na-ion batteries [J]. *Molecules*, 2021, 27(1): 86.
- [6] GUO Y, HUANG J, FENG J K. Research progress in preparation of electrolyte for all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 118: 33 – 43.
- [7] FENG Liangliang, FENG Li, HUANG Jianfeng, et al. Ultrafine VN nanoparticles confined in Co@N-doped carbon nanotubes for boosted hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 2 – 5.
- [8] ZHENG H Y, XU N, HOU B S, et al. Bimetallic metal-organic framework-derived graphitic carbon-coated small Co/VN nanoparticles as advanced trifunctional electrocatalysts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2462 – 2471.
- [9] CEN Tianlun, QIU Lijun, YE Zhifeng, et al. Co/VN heterostructure coated with holey interconnected carbon frameworks as bifunctional catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(5): 3337 – 3345.
- [10] JEONG S, KIM S, KWON Y. Performance enhancement in vanadium redox flow battery using platinum-based electrocatalyst synthesized by polyol process [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 439 – 447.
- [11] JIANG H R, ZENG Y K, WU M C, et al. A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries [J]. *Applied Energy*, 2019, 240: 226 – 235.
- [12] CHENG D, LI Y, HAN C, et al. Endowing electrospun carbon fiber with excellent electrocatalytic properties towards VO_2^+/VO^{2+} redox reaction for vanadium redox flow battery by in situ iridium decoration [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 586: 1 – 3.
- [13] MEHBOOB S, MEHMOOD A, LEE J Y, et al. Excellent electrocatalytic effects of tin through *in situ* electrodeposition on the performance of all-vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17388 – 17400.
- [14] HE Zhangxing, LI Manman, LI Yuehua, et al. Flexible electrospun carbon nanofiber embedded with TiO_2 as excellent negative electrode for vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 281: 601 – 610.
- [15] HE Zhangxing, LI Manman, LI Yuehua, et al. ZrO_2 nanoparticle embedded carbon nanofibers by electrospinning technique as advanced negative electrode materials for vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 309: 166 – 176.
- [16] BAYEH A W, KABTAMU D M, CHANG Y C, et al. Ta_2O_5 -nanoparticle-modified graphite felt as a high-performance electrode for a vanadium redox flow battery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3019 – 3028.
- [17] XIANG Y, DAOUD W A. Cr_2O_3 -modified graphite felt as a novel positive electrode for vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 290: 176 – 184.
- [18] GHIMIRE P C, SCHWEISS R, SCHERER G G, et al. Titanium carbide-decorated graphite felt as high performance negative electrode in vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6625 – 6632.
- [19] Tingrui Liu, Yuchung CHANG, Anteneh Wodaje Bayeh, et al. Synergistic effects of niobium oxide-niobium carbide-reduced graphene oxide modified electrode for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 473: 1 – 5.
- [20] WEI L, ZHAO T S, ZENG L, et al. Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 318 – 326.
- [21] LEE Wonmi, JO Changshin, YOUK Sol, et al. Mesoporous tungsten oxynitride as electrocatalyst for promoting redox reactions of vanadium redox couple and performance of vanadium redox flow battery [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 429: 187 – 195.
- [22] BUSACCA C, DI BLASI O. Di, BRIGUGLIO N, et al. Electrochemical performance investigation of electrospun urchin-like V_2O_3 -CNF composite nanostructure for vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230: 174 – 180.
- [23] WANG Yihung, HUNG Iming, WU Chengyeou. V_2O_5 -activated graphite felt with enhanced activity for vanadium redox flow battery [J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 800.
- [24] 周雪娇. V-S- H_2O 系 E-pH 图及 V_2O_3 溶解动力学研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.

ZHOU Xuejiao. *E* – pH diagram of V – S – H₂O system and dissolution kinetics of V₂O₃[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010.

transition metal based electrocatalysts for vanadium redox flow batteries; rational design and perspectives [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 515: 3 – 5.

[25] HUANG Rongjiao, WANG Jue, LIU Suqin, et al. Non-precious

Stability and electrochemical behaviour of vanadium compounds as electrode materials for vanadium batteries

PAN Dong^{1,2,3,4,5}, LIU Tao^{1,2,3,4}, ZHANG Yimin^{1,2,3,4}, LIU Hong^{1,2,3,4}, WEI Lian^{1,2,3,4}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control, Wuhan 430081, China;

3. Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization, Wuhan 430081, China;

4. Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, China;

5. School of Mining and Mechanical Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui, 553004, China)

Abstract: Vanadium compounds have good electrochemical activity and are expected to be used to enhance the electrochemical activity of vanadium battery electrodes, but the stability and electrochemical behavior of vanadium compounds in electrolytes have not been investigated yet. Therefore, the stability and electrochemical behavior of vanadium compounds such as V₂O₅, VO₂, V₂O₃, NaV₂O₅ and VN in acidic electrolytes have been investigated using *E*–pH diagram, open circuit potential method and cyclic voltammetry in this paper. In terms of stability, the *E*–pH diagram, dissolution tests and open circuit potential analysis of vanadium compounds show that VO₂ and NaV₂O₅ are unstable in vanadium battery electrolytes and undergo rapid dissolution; V₂O₅ is relatively stable in vanadium battery electrolytes and undergoes slow dissolution; V₂O₃ and VN are more stable in vanadium battery electrolytes and undergo small amounts of dissolution. In terms of electrochemical behavior, combined with cyclic voltammetric analysis of vanadium compounds in 2.0 mol·L^{–1} H₂SO₄, 0.1 mol·L^{–1} V³⁺ + 2.0 mol·L^{–1} H₂SO₄, and 0.1 mol·L^{–1} V⁴⁺ + 2.0 mol·L^{–1} H₂SO₄ electrolytes, V₂O₅, V₂O₃ and VN undergo significant redox reactions at 0.4 to 1.5 V and no significant redox reactions at –0.8 to –0.2 V; VN has better catalytic effect on the V⁵⁺/V⁴⁺ and V³⁺/V²⁺ electro pair reactions, with V₂O₃ being the next most catalytic and V₂O₅ the weakest. Therefore, V₂O₃ and VN can be used as catalytic materials for V³⁺/V²⁺ electro pair reactions to improve the electrochemical activity of vanadium battery anodes to achieve improved performance of vanadium batteries.

Key words: vanadium compounds; electrochemistry; vanadium redox flow batteries; *E*–pH; cyclic voltammetry; V₂O₅; electrolyte; open circuit potential; catalysis