

钒液流电池用碳纸电极改性的研究

刘素琴^{*,1} 史小虎¹ 黄可龙¹ 李晓刚² 李亚娟¹ 吴雄伟¹

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 湖南农业大学生物安全科技学院, 长沙 410128)

摘要: 采用红外光谱和扫描电镜等手段研究了浓硫酸处理前、后碳纸的表面结构和形貌的变化。并将这类碳纸用作全钒液流氧化还原电池电极材料, 对其电化学性能进行了详细研究。结果表明通过酸处理, 碳纸表面有 -COOH 官能团生成, 其电化学活性增强。酸处理后的碳纸电极组装成的电池在电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时有良好充放电性能, 平均电流和电压效率达到 95% 和 82%。

关键词: 钒液流电池; 碳纸; 酸处理

中图分类号: O613.71; O614.51⁺1; TM912.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1079-05

Characteristics of Carbon Paper as Electrode for Vanadium Redox Flow Battery

LIU Su-Qin^{*,1} SHI Xiao-Hu¹ HUANG Ke-Long¹ LI Xiao-Gang² LI Ya-Juan¹ WU Xiong-Wei¹

(¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(² College of Bio-safety Science & Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

Abstract: The commercial accessible carbon paper (CP) treated in sulfuric acid solution were characterized by FTIR spectroscopy and SEM, and at the same time, their electrochemical behaviors were investigated by cyclic voltammograms, Impedance spectroscopy and charge-discharge techniques. The results show that -COOH functional groups come into being during acidification treatment, and CP electrode erod by sulfuric acid solution. The VRB with modified CP electrode exhibits excellent performance under a current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The average current efficiency reaches 95% and average voltage efficiency reaches 82%. The improvement of electrochemical performance for the electrode is ascribed to the -COOH group and the special surface of CP.

Key words: vanadium redox battery; carbon paper; acidification

随着利用太阳能、风能和其他可再生能源的发展, 对储能技术的相关研究越来越受到人们的关注。相比其他的储能方式, Sum 等^[1,2]提出的全钒氧化还原液流电池(Vanadium Redox Battery, VRB)以其低成本、长循环寿命、深度放电、环保和灵活的设计等优势, 已经成为一种最有效的储能选择方式之一^[3,4]。

作为全钒氧化还原液流电池的电极应当具有在含有硫酸溶液和强氧化性的 VO_2^+ 的电解液中有良好的导电性和循环寿命。相比较金属电极和导电

塑料复合电极, 碳素材料^[5-9]由于具有高的表面积、导电性和高的稳定性而成为钒电池产业化电极的主要选择。

碳纸因具有均匀而致密的多孔结构、高的电子传导能力、良好的化学稳定性和热稳定性被用作质子交换膜燃料电池的多孔扩散电极^[10-12]。本工作研究了经过酸处理前、后碳纸表面组成和形貌的变化, 并将其作为全钒液流电池的正极材料, 对其电化学性能进行了较详细的研究。

收稿日期: 2008-01-24。收修改稿日期: 2008-05-04。

湖南省自然科学基金(No.JJ073021)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sqliu2003@126.com

第一作者: 刘素琴, 女, 42 岁, 教授; 研究方向: 功能材料。

1 实验部分

1.1 碳纸的酸处理

碳纸(厚度 0.28 mm, 尺寸 8 cm × 8 cm, 上海河森电气有限公司)在 98% 浓硫酸中煮沸 8 h, 将酸处理后的碳纸用去离子水充分洗涤, 在 80 °C 恒温真空干燥 8 h, 取出备用。

1.2 表征

将碳纸研磨成粉后与干燥的 KBr 充分混合, 压片后进行 FTIR 测试。FTIR 测试在 AVATAR-360 傅立叶红外测试仪(Licolet 公司, 美国)上进行。

用 S-2700 型扫描电子显微镜(HITACHI, 日本)观察碳纸表面形貌。

1.3 电化学测试

在 CHI-300 电化学工作站(CH 设备公司, 美国)上测试材料的循环伏安特性。测试系统采用三电极体系, Hg/HgO(饱和 K₂SO₄ 溶液)电极为参比电极, 铂电极为对电极, 碳纸为工作电极。工作电极面积 1.0 cm², 电解液采用 1.6 mol·L⁻¹ VOSO₄ + 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 扫描步速 0.005 V·s⁻¹。

交流阻抗测试在 IM6-电化学工作站(ZAHNER® electrick 公司, 德国)上进行, 频率范围为 5.0 × 10⁴ Hz ~ 5.0 × 10⁻³ Hz, 交流信号幅度为 5 mV, 从高频区往低频区扫描。Hg/HgO(饱和 K₂SO₄ 溶液)电极参比电极, 铂电极为对电极, 碳纸为工作电极, 电解液采用 1.6 mol·L⁻¹ VOSO₄ + 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄。

液流电池连续的充放电测试在 MP-56 二次电池性能检测仪(广州市晨威电子有限公司, 中国)上进行。经过酸处理的碳纸(面积 3.0 cm × 3.0 cm)作为电池的正负极, Nafion 膜(美国, 杜邦)作为隔膜, 200 mL 1.6 mol·L⁻¹ V(III) + 3 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 作为负极电解液, 正极电解液是 200 mL 1.6 mol·L⁻¹ VOSO₄ + 3.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄。正、负极电解液分别储存在 2 个玻璃储液罐中, 负极密封防止氧化。在测试过程中, 电解液通过 HL-4 蠕动泵(上海沪西分析仪器有限公司)输送到正负极上, 整个测试在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

酸处理前后碳纸的 FTIR 图如图 1 所示。未处理的碳纸的 FTIR 图在 1 100 cm⁻¹ 处出现强的 C-O 伸缩振动峰, C-H(2 920 cm⁻¹) 伸缩振动峰, C=C(1 620 cm⁻¹) 伸缩振动峰以及烯烃的 C-H(1 391 cm⁻¹) 面内弯

曲振动。表明, 处理前的碳纸中可能存在醚等含氧有机物和一些不饱和烷烃。酸处理后的碳纸的 FTIR 图, 在 1 100 cm⁻¹ 处的 C-O 伸缩振动峰明显减弱。在 1 650 和 1 770 cm⁻¹ 处出现强的 C=O 吸收峰, 同时在 3 421 cm⁻¹ 处有 -OH 官能团特征峰, 说明经过酸处理碳纸表面有 -COOH 生成。

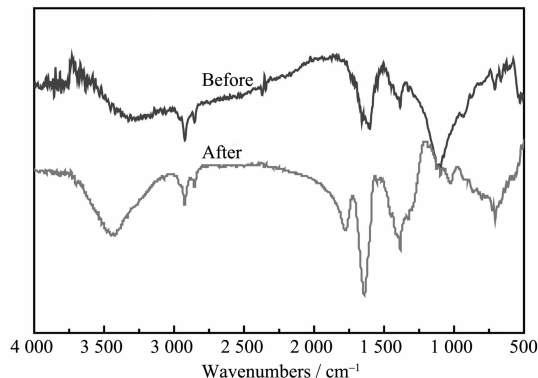


图 1 酸处理前后碳纸的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of carbon papers before and after acidification

综上所述, 酸处理后碳纸表面生成 -OH、C=O 官能团, 而醚等含氧有机物和一些不饱和烷烃的含量减少, 这主要是由浓硫酸的强酸性和强氧化性作用的结果。

2.2 扫描电镜观察

图 2a、b 分别为酸处理前后碳纸的扫描电镜图, 可以看到酸处理前的碳纸中碳纤维表面比较光滑, 酸处理后碳纤维表面呈疏松状。从前面的红外分析可知, 在处理过程中, 碳纤维表面的主要官能团发生了变化, 从而导致碳纤维表面形貌发生明显的变化。

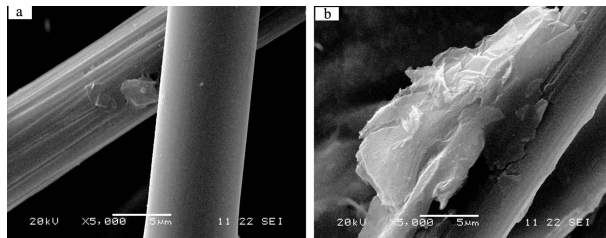


图 2 酸处理前后碳纸的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of carbon papers (a) before and (b) after acidification

2.3 循环伏安分析

将酸处理前后的碳纸电极在相同条件下作循环伏安测试, 结果如图 3 所示。在 0.2~1.5 V 范围内都表现出明显的 1 对氧化还原峰, 对应于 VO²⁺/VO₂⁺ 在电极上的氧化和还原反应。从图中可看出, VO²⁺/

VO_2^+ 在未酸处理的碳纸电极的氧化峰电位 0.86 V, 还原峰电位 0.62 V;而经过酸处理的碳纸电极上的 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化峰电位为 0.91 V, 还原峰电位 0.58 V, 峰电流也显著增加。氧化反应在更低的电位区间进行, 而还原反应在更高的电位区间进行, 这说明经过酸处理碳纸电极电化学性能得到明显改善。

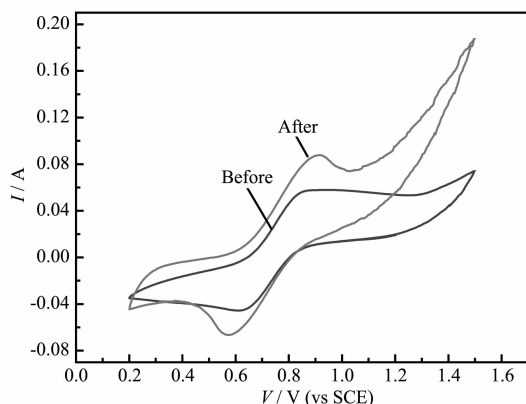
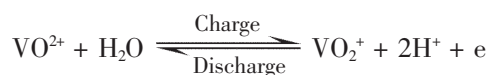


图 3 碳纸酸处理前后初次循环伏安图

Fig.3 First cyclic voltammograms of carbon papers before and after acidification(sweep rate $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ at room temperature)

2.4 交流阻抗分析

图 4 是酸处理前后碳纸的交流阻抗图, 等效电路如图 5。采用 Zview2.exe 交流阻抗拟合软件对酸处理前后碳纸电极的交流阻抗图进行拟合, 表 1 分别列出了溶液电阻(R_s)和极化电阻即电荷传递阻抗(R_d)和双电层电容(C_d)^[13]。由表 1 可知处理后碳纸电极上的电子传递反应电阻明显减小, 双电层电容增大。这可能是由于经过酸处理碳纸表面有 $-\text{COOH}$ 生成。Sun^[14,15]曾研究过石墨毡的热处理活化机理, 认为主要是 $\text{C}-\text{OH}$ 起作用, 并提出了相应的催化反应机理。碳纸电极表面的 $-\text{COOH}$ 作为活性点催化了不同价态钒离子的氧化还原反应, 其催化机理可能与之不同。以半电池反应为例:



由反应式可知, 充放电过程中均包含了氧原子的转移, 有可能是该步电化学反应的控制步骤, 氧

原子的状态可能影响反应速度。

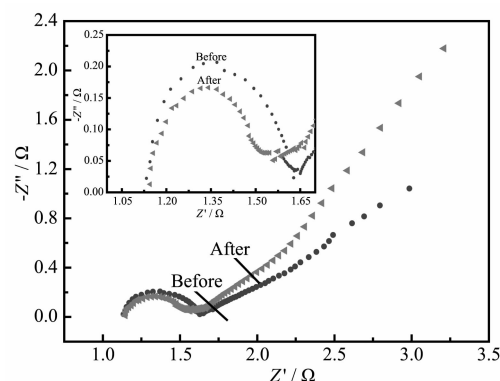


图 4 碳纸电极酸处理前后的交流阻抗图谱

Fig.4 Impedance spectra of carbon paper electrodes before and after acidification

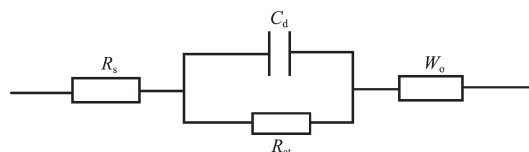
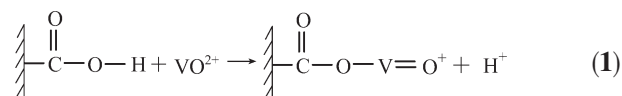


图 5 碳纸电极在酸处理前后的等效电路图

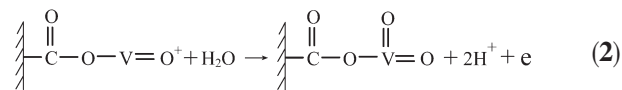
Fig.5 Equivalent circuits of carbon paper electrodes before and after acidification

充电时钒离子在电极表面的吸附和电子转移过程如下:

第一步, VO^{2+} 从本体溶液中向电极表面扩散, 与碳纸表面的 $-\text{COOH}$ 中的 H^+ 进行交换, 然后吸附在电极表面



第二步, 电子沿着 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{V}$ -键由 VO^{2+} 向电极转移, 同时 H_2O 中的 O 原子通过 $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{V}-\text{O}$ -成键, 形成 VO_2^+



最后, VO_2^+ 与溶液中的 H^+ 交换, 然后扩散回本体溶液中

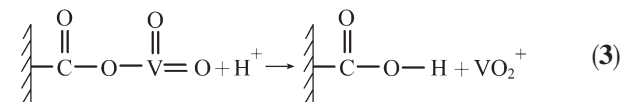


表 1 碳纸电极在酸处理前后的阻抗谱特征值

Table 1 Character parameter of the carbon paper electrode before and after acidification

Acidification	Solution resistance $R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Polarization resistance $R_d / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Double layer capacitance $C_d / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Before	1.146	0.428 85	0.032 6
After	1.148	0.320 28	0.040 2

上述对充电过程 $V(IV)/(V)$ 电对的氧化还原假设的历程可以看出, 电子转移沿着 $-C-O-O-V-$ 键加快了, 形成 VO_2^+ 的 O 原子通过 $-C-O-O-V-O-$ 成键比由 VO^{2+} 直接与 H_2O 中的 O 原子结合容易得多。碳纸上 $-COOH$ 的存在有利于与溶液中钒离子的紧密结合, 形成 $C-(O)-O-V$ 键, 易于电子从活性物质(钒离子)到电极表面的传输, 因此显著降低了电荷传递电阻(电化学反应电阻), 加快了整个电极反应的控制步骤的反应速度, 从而极大地提高了电极反应活性, 这即是酸处理能提高碳纸电极在钒溶液中电化活性的关键所在。另外根据 Pittman^[16] 和 Yue^[17] 的研究结果可知, 随氧化程度增大, 碳纤维表面的荷电官能团 COO^- 的含量增加。可以认为, 增加的这些 COO^- 能更好地将溶液中的阳离子吸附在电极表面, 从而减小电极表面分散层的厚度。再根据电极/溶液界面理论中的斯特恩(Stem)双电层模型, 将电极/溶液界面等效成平行板双电层电容器, 电容值 C_d 的大小将与分散层的厚度成反比。因此得出, 随氧化程度增大, 碳纤维表面 COO^- 含量增加, 电极表面分散层厚度下降, 最终电极双电层电容增大, 这与表 1 的试验数据结果一致。

2.5 充放电性能测试

图 6 是酸处理前后碳纸电极组装成的电池在电流密度为 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的充放电曲线图。从图看出, 未处理碳纸电极充电平台在 $1.46\sim 1.56\text{ V}$, 放电平台在 $1.25\sim 1.02\text{ V}$, 充放电时间较短; 酸处理后

碳纸电极充电平台显著下降, 放电平台显著升高, 充放电时间明显提高。酸处理后碳纸电极组装的电池以 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充放电, 充电平台在 $1.45\sim 1.57\text{ V}$, 放电平台在 $1.37\sim 1.18\text{ V}$, 电流效率是 95.06% , 电压效率是 81.95% 。

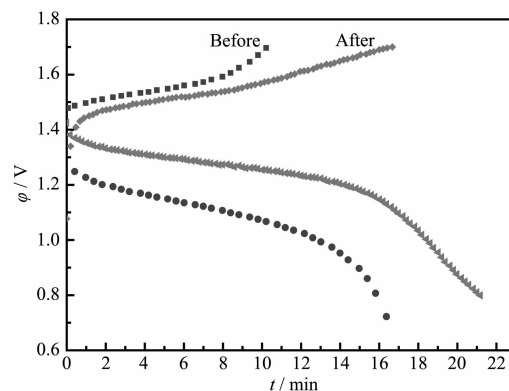


图 6 酸处理前后碳纸电极组装成的电池在电流密度为 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的充放电曲线图

Fig.6 Charge-discharge curve at current density ($20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) for carbon paper electrodes before and after acidification

表 2 是酸处理碳纸电极组装成的电池在不同的电流密度下 20 次循环的充放电的平均电流、电压效率。从表中可以看出, 组装的电池有良好的充放电性能, 当电流密度从 10 增加到 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电流效率从 94% 增加到 96% , 而电压效率从 89% 减小到 78% , 能量效率在电流密度为 $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时仍保持在 75% 以上。

表 2 8 h 酸处理碳纸电极在不同电流密度下经过 20 次循环充放电性能

Table 2 Average efficiency values of 20 cycles for battery with carbon papers versus the eight hours of acidification as electrodes under various current densities

Charge-discharge current density / ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Current efficiency / %	Voltage efficiency / %	Energy efficiency / %
10	94.26	89.13	84.01
20	95.06	86.21	81.95
30	95.97	81.47	78.19
40	96.49	78.20	75.46

3 结 论

(1) 碳纸经过酸处理后, 碳纸表面有 $COOH$ 生成, 有利于与溶液中的钒离子紧密结合, 形成 $C-O-V$ 键, 易于电子从活性物质(钒离子)到电极表面的传输, 因此显著降低了电荷传递电阻(电化学反应电阻), 加快了整个电极反应的控制步骤的反应速度, 极大地提高了电极反应活性;

(2) 经过酸处理的碳纸在 $10\sim 40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下表

现出良好的充放电性能。

参考文献:

- [1] Sum E, Rychcik M. *J. Power Sources*, **1985**, *15* (5):179 ~ 190
- [2] Sum E, Rychcik M. *J. Power Sources*, **1985**, *16*(8):85~95
- [3] Fabjan Ch, Garche J, Harrer B, et al. *Electrochem. Acta*, **2001**, *47*(5):825~831

- [4] Joerissen Ludwig, Garche Juergen, Fabjan Ch, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**127**(1~2):98~104
- [5] Li X, Horita K. *Carbon*, **2000**,**38**(1):133~138
- [6] Santiago M, Fortuny A, Fabregat A, et al. *Carbon*, **2005**,**43**(10):2134~2145
- [7] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, **1987**,**19**:45~54
- [8] HUANG Ke-Long(黄可龙), WU Qiu-Mei(伍秋美), LIU Su-Qin(刘素琴). *J. Chinese Power Sources (Dianyuan Jishu)*. **2004**,**2**:91~93
- [9] WU Qiu-Mei(伍秋美), HUANG Ke-Long(黄可龙), SANG Shang-Bin(桑商斌), et al. *J. Chinese Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2005**,**7**:456~458
- [10] WANG Shu-Zhong(王曙中), HUANG Nai-Ke(黄乃科), LI Ling-Xin(李林忻). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(Zhongshan Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2003**,**(S1)**:57~60
- [11] WANG Hong(王虹), TANG Ren-Wang(汤人望), SHI Nan-Fei(施南飞). *Technical Textiles (Chanyeyong Fangzhipin)*, **2007**,**(05)**:27~31
- [12] LUO Zhi-Ping(罗志平), TANG Hao-Lin(唐豪林), MU Shi-Chun(木士春), et al. *Chinese Battery Industry (Dianchi Gongye)*, **2005**,**3**(10):137~139
- [13] CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论). Beijing: Science Press, **2002**.84~95
- [14] Sun B, Skyllas-Kazacos M. *Electrochim Acta*, **1992**,**37**(7):1253~1260
- [15] Sun B, Skyllas-Kazacos M. *Electrochim Acta*, **1992**,**37**(13):2459~2465
- [16] Yue Z R, Jiang W, Wang L, et al. *Carbon*, **1999**,**11**(37):1785~1796
- [17] C.U. Pittman Jr., Jiang W, Yue Z R, et al. *Carbon*, **1999**,**11**(37):1797~1807