

文章编号 1000-324X(2007)06-1051-05

## 全钒液流电池用石墨-乙炔黑复合电极的研究

张远明, 黄启明, 李伟善, 彭海燕, 胡社军

(华南师范大学 化学与环境学院, 广州 510006)

**摘要:** 用循环伏安法研究了石墨及其与乙炔黑复合所制备的电极在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1mol/L  $\text{VOSO}_4$  溶液中的循环伏安行为, 并用扫描电镜观察了复合材料的表面形貌. 循环伏安结果表明, 石墨对全钒液流电池的正极电对  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  和负极电对  $V(\text{II})/V(\text{III})$  的氧化还原反应具有良好的可逆性, 但氧化还原电流较小; 乙炔黑能够明显提高二电对在石墨上的氧化还原电流. 扫描电镜观察表明, 细小的颗粒状乙炔黑能够均匀地覆盖在片状石墨的表面. 通过比较复合电极的循环伏安行为, 得到用作全钒液流电池的正负极材料的最佳乙炔黑与石墨质量比分别为 15:85 和 4:96.

**关键词:** 全钒液流电池; 石墨; 乙炔黑; 复合电极

**中图分类号:** O646 **文献标识码:** A

## Graphite-Acetylene Black Composite Electrodes for All Vanadium Redox Flow Battery

ZHANG Yuan-Ming, HUANG Qi-Ming, LI Wei-Shan, PENG Hai-Yan, Hu She-Jun

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract** The voltammetric behaviors of graphite (GP) and its composites with acetylene black (AB) were studied in 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1mol/L  $\text{VOSO}_4$  solution with cyclic voltammetry (CV), and surface morphologies of the composites were observed with scan electron microscope (SEM). The results obtained with voltammetry show that the redox couples of  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  and  $V(\text{II})/V(\text{III})$ , as positive and negative electrodes of all vanadium flow liquid battery, respectively, have good reversibility but low current on the GP electrode, and the current can be improved by AB. The SEM observation shows that the granulars of AB are dispersed evenly on the surface of sheet GP when they are mixed together. The best compositions for the positive and the negative of all vanadium flow liquid battery determined by comparing voltammetric behavior of the composite electrodes with different content of AB, are ( $w_{\text{AB}} : w_{\text{GP}}$ ) 15:85 for the positive and 4:96 for the negative.

**Key words:** all vanadium redox flow battery; graphite; acetylene black; composite electrodes

### 1 引言

全钒液流电池以稀有金属钒的各种价态离子作为电池反应活性物质, 电池正极为  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  电对, 负极为  $V(\text{II})/V(\text{III})$ . 这种电池具有高效、价廉、安全和环保等优点, 可作为可再生能源规模化发电储能、电网调峰等应用, 一直受到广泛的关

注<sup>[1-7]</sup>. 作为全钒电池的电极材料主要是金属类电极、碳素类电极<sup>[8-10]</sup>, 这与多硫化钠溴液流电池所采用的电极材料十分类似<sup>[11,12]</sup>. 金属类电极主要采用金、铂等贵金属, 由于价格昂贵并不实用; 碳素类电极通常采用石墨毡、玻炭等材料, 这类材料成本低很实用, 但其电极过程动力学性能欠佳. 石墨材料导电性好, 结晶度较高, 具有良好的层状结

收稿日期: 2006-11-20, 收到修改稿日期: 2007-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20573039); 科技部国际合作重点项目 (2005DFA60580)

作者简介: 张远明 (1979-), 男, 硕士. 通讯联系人: 李伟善. E-mail: liwsh@scnu.edu.cn

构;乙炔黑、活性炭及玻璃状碳等属于无定形碳,具有比表面积大、孔隙率高等特点.本工作期望利用石墨和乙炔黑的优点,制备石墨-乙炔黑复合电极,提高全钒液流电池的电极性能.

## 2 实验

### 2.1 仪器与试剂

使用的仪器主要是电化学工作站 (Solartron analytical 1480 Multistat, 英国), 场发射扫描电子显微镜 (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6330F 日本). 主要试剂包括导电炭黑、乙炔黑、石墨 (广州市新港化工有限公司, 分析纯), 硫酸氧钒 (上海绿源精细化工厂, 分析纯). 主要电极包括饱和甘汞电极、铂电极 (江苏江分).

### 2.2 电极的制备

把石墨和乙炔黑按一定比例混匀, 将混合物与胶粘剂 PVDF 按 92:8 的质量比混合, 加入 10% 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 搅拌 12h 后, 涂覆在铂基体电极上, 真空 120°C 烘干, 制成研究电极. 电化学实验在三电极电解池中进行, 铂片作对电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 文中的电位值均相对于此参比电极.

## 3 结果和讨论

### 3.1 石墨电极和乙炔黑电极在宽电位范围的循环伏安行为

图 1 示出了石墨和乙炔黑单独作为电极在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol/L VOSO}_4$  溶液中的循环伏安曲线. 乙炔黑电极在 +1.25V 和 +0.63V 分别出现电对  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  的氧化峰和还原峰, 峰电位差 ( $\Delta E_p$ ) 为 0.62V, 表明乙炔黑电极上电对  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  的氧化还原可逆性很差. 此外乙炔黑电极在 -0.33V 开始析氢, 不能记录到电对  $V(\text{III})/V(\text{IV})$  的氧化还原电流. 因此单独的乙炔黑既不宜作全钒液流电池的正极又不宜作负极. 石墨电极上,  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  的氧化峰和还原峰出现在 +1.05V 和 +0.85V 附近, 峰电位差 ( $\Delta E_p$ ) 为 0.2V, 远小于乙炔黑电极, 表明电对  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  在石墨电极上的氧化还原可逆性比在乙炔黑电极上要好多. 但是在石墨电极上的电流比在乙炔黑电极上的要小. 电对  $V(\text{II})/V(\text{III})$  的氧化反应和还原反应的峰电位分别为 -0.5V 和 -0.4V, 峰电位差为 0.1V, 相对可逆. 从可逆性考虑, 石墨可以作为全钒液流电池的正、负极材料, 但从电流的大小考虑, 石墨作为全钒液流电池的正负极并不

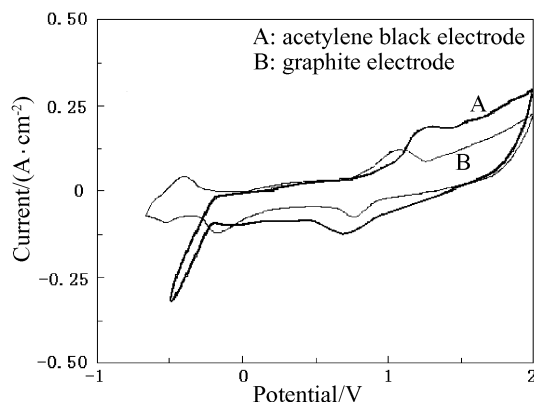


图 1 乙炔黑电极 (A) 与石墨电极 (B) 在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol/L VOSO}_4$  溶液中的循环伏安曲线图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of acetylene black electrode (A) and graphite electrode (B) in 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol/L VOSO}_4$  solution, scan rate 20mV/s

是很理想.

从图 1 还可看出, 在无反应发生的电位区间 (0.1~0.4V), 乙炔黑电极上的电流比石墨电极的大, 此电流为双电层充电电流, 充电电流  $i$  与电极表观面积  $A$ 、双电层电容  $C_d$ 、扫描速度  $v$  的关系为  $i = AC_d v$ . 在扫描速度一定的情况下, 可认为碳材料的双电层电容相同, 大的电流意味着大的表观面积. 因此, 乙炔黑上较大的  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  氧化还原电流主要归因于其具有较大的表观面积. 乙炔黑具有良好的链状结构, 具有留持一定量电解液的能力, 乙炔黑能留持的电解液量较石墨多 3 倍<sup>[13]</sup>, 此特性也可能对提高  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  氧化还原电流有贡献. 本研究利用石墨电极的可逆性和乙炔黑的大电流特性, 制备石墨-乙炔黑复合电极.

### 3.2 复合电极作为正极

#### 3.2.1 石墨-乙炔黑电极在正极反应电位区间的循环伏安行为

制备 5 种复合电极, 乙炔黑与石墨质量百分比分别是 5:95; 10:90; 15:85; 20:80; 25:75. 图 2 示出了复合电极与单纯的石墨电极和乙炔黑电极在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{mol/L VOSO}_4$  的电解液中正极反应的电位区间内循环扫描得到的结果.

由图 2 可以看出, 复合电极中当乙炔黑的含量从 0 增加到 15% 时,  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  电对的氧化还原峰电位没有明显的变化, 峰电流却不断增强,  $V(\text{IV})$  在约 +1.05V 氧化为  $V(\text{V})$ , 而  $V(\text{V})$  还原为  $V(\text{IV})$  在 +0.85V 附近, 说明乙炔黑的含量在 <15% 时, 与石墨的复合能够提高电对  $V(\text{IV})/V(\text{V})$  的氧化还原电流, 但不改变反应的可逆性. 当乙炔黑的含量继续增加时, 如图 2 中的曲线 5、6 和 7, 电对  $V(\text{IV})/$

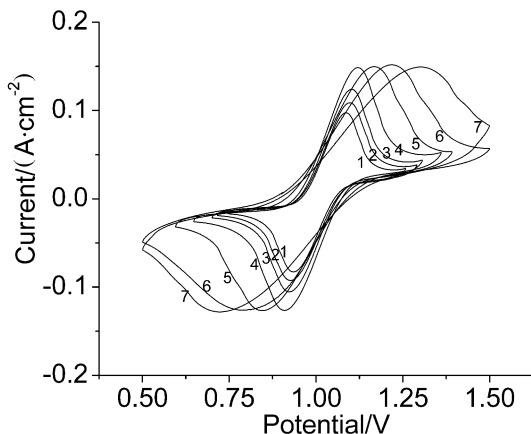


图 2 石墨-乙炔黑复合电极在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1mol/L  $\text{VOSO}_4$  溶液中的循环伏安曲线图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of composite electrodes in 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1mol/L  $\text{VOSO}_4$  solution Acetylene black content in the composite electrodes (1) 0wt%; (2) 5wt%; (3) 10wt%; (4) 15wt%; (5) 20wt%; (6) 25wt%; (7) 100wt%

$\text{V(V)}$  的氧化还原峰的峰电流基本保持不变, 而峰电位却发生变化, 氧化峰向正方向移动, 还原峰向负移, 电位差 ( $\Delta E_p$ ) 逐渐增大. 显然, 复合电极中乙炔黑含量过高时, 电对  $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$  氧化还原的可逆性降低. 由此得到复合电极作为全钒液流电池正极的最佳比例为 15% 的乙炔黑和 85% 的石墨.

对 15% 的乙炔黑和 85% 组成的复合电极在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1mol/L  $\text{VOSO}_4$  溶液中, 用不同的扫描速度进行循环伏安测量, 得到图 3. 由图 3 可以看出, 随着扫描速率的增大, 峰电流逐渐增大, 峰电位的变化不大, 显示出复合电极对  $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$  的氧化还原反应具有良好的可逆性.

图 4 为图 3 中还原峰电流  $I_p$  与扫描速率的平方根  $v^{1/2}$  之间的关系. 由图 4 可以看出, 还原峰电流与扫描速率的平方根呈很好的正比关系, 进一步说明电对  $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$  的氧化还原在制备的复合电极上可逆, 因此满足如下关系<sup>[14]</sup>

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

式中  $n$  是电极反应中所涉及的电子数;  $A$  是电极面积 ( $\text{cm}^2$ );  $C_o^*$  表示氧化态反应物浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ );  $D_o$  是氧化态反应物在溶液中的扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). 图 4 线性关系的斜率为 0.72, 由方程 (1) 计算得到  $\text{V(V)}$  在 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的扩散系数为  $7.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 与文献报道值  $5.7 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (1.8mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中)<sup>[15]</sup> 接近.

### 3.2.2 石墨-乙炔黑复合材料表面形貌

图 5 示出了几种复合材料的扫描电镜图像. 图

5(a) 是未加入乙炔黑的石墨电极通过扫描电镜放大后的表面形貌, 从图中可见, 呈片状的石墨表面光滑. 在石墨中混入少量乙炔黑 (4%) 时, 可发现微小的颗粒状乙炔黑均匀地分散在片状的石墨表面 (图 5(b)). 随着乙炔黑比例的增加, 可观察到分散在石墨上的乙炔黑增加, 如图 5(c) 所示. 由于乙炔黑具有留持电解液的能力, 起到增大石墨有效反应面积的作用, 同时高度分散的乙炔黑也可提高石墨电极导电性, 因而显著提高电对  $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$  氧化还原电流. 当乙炔黑的比例进一步增加时, 石墨表面已被乙炔黑所覆盖, 如图 5(d), 复合材料表现为乙炔黑的性质, 这就解释了为什么图 2 当乙炔黑含量 >20% 时, 电极电流增大可逆性却变差的原因.

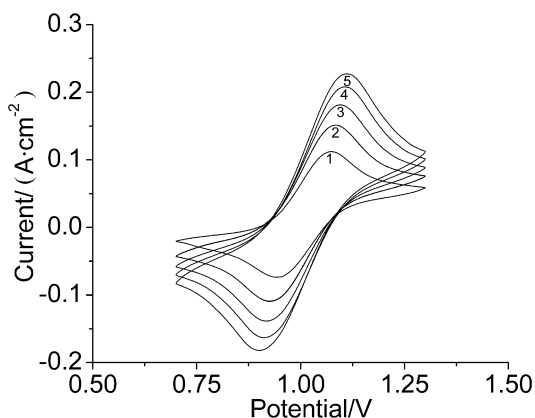


图 3 乙炔黑-石墨 (15%AB-85%GP) 复合电极不同扫描速度的循环伏安曲线图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of 15%AB-85%GP composite electrode at various scan rates

(1) 10mV/s; (2) 20mV/s; (3) 30mV/s; (4) 40mV/s; (5) 50mV/s

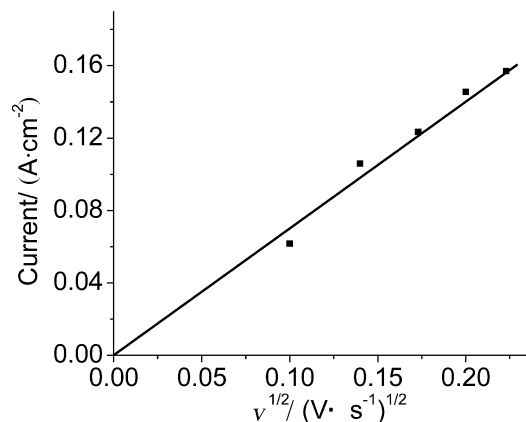


图 4 乙炔黑-石墨 (15%AB-85%GP) 复合电极在不同扫描速度下的  $|I_p| \sim v^{1/2}$  关系曲线

Fig. 4 Relation of peak current  $|I_p|$  of Fig.3 with square-root of scan rate  $v^{1/2}$  for the 15%AB-85%GP composite electrode

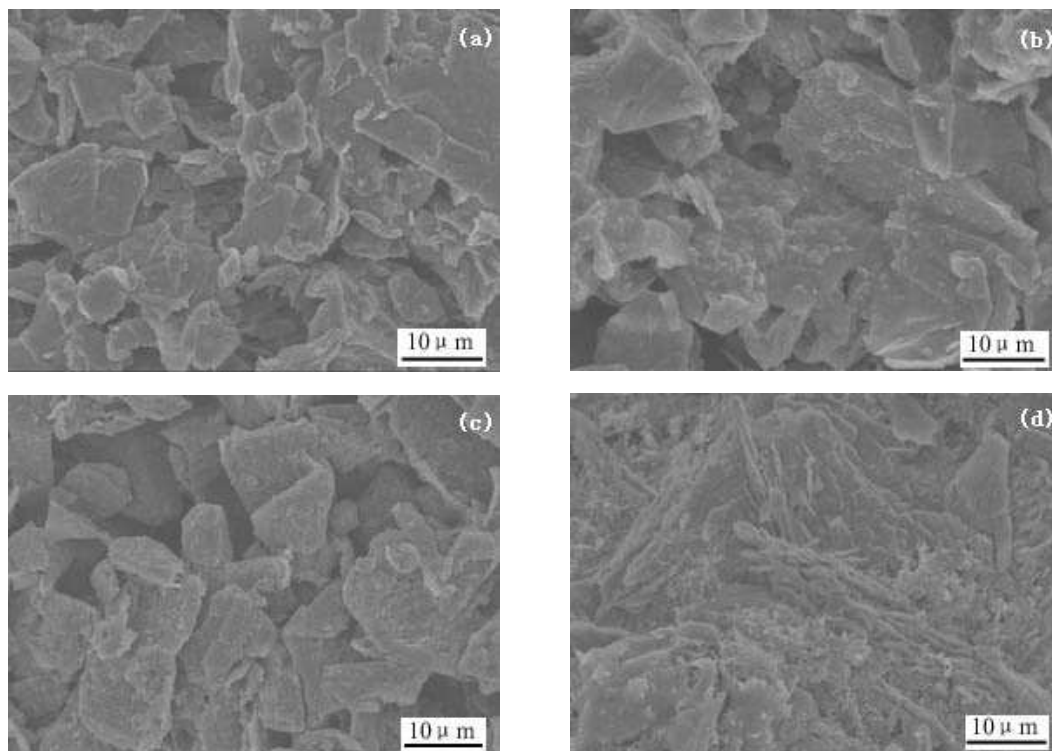


图5 石墨与乙炔黑复合材料的扫描电镜图像

Fig. 5 SEM images of graphite and acetylene composites

Acetylen black content (a) 0wt%; (b) 4wt%; (c) 15wt%; (d) 25wt%

### 3.3 复合电极作为负极

#### 3.3.1 石墨-乙炔黑电极在负极反应电位区间的循环伏安行为

制作四种石墨-乙炔黑复合电极,乙炔黑与石墨的质量百分比分别为0, 2%, 4%和6%。对制备的复合电极在负极反应的电位区间进行循环扫描,扫描速率为20mV/s,其他实验条件同上,得到结果如图6所示。乙炔黑的含量在0~4%范围内, $V(\text{II})/V(\text{III})$ 氧化还原的峰电位基本保持不变,峰电流却逐渐增加。可见,复合电极用作全钒液流电池负极时与用作正极有相同的功效。当复合电极中乙炔黑含量>4%时,循环伏安负向扫描时出现大的电流,如图6中曲线4所示。实验观察到复合电极在低于-0.47V的电位下有大量的氢气析出。因此,复合电极用作全钒液流电池负极的最佳质量配比为4%乙炔黑:96%石墨。

对4%的乙炔黑和96%石墨组成的复合电极在5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1mol/L  $\text{VO}\text{SO}_4$  溶液中,用不同的扫描速度进行循环伏安测量,得到图7。由图7可以看出峰电位不随扫描速度增大而改变,而峰电流与扫描速度的平方根成正比(图8),表明该复

合电极对 $V(\text{II})/V(\text{III})$ 的氧化还原反应具有良好的可逆性。利用峰电流 $I_p$ 与 $v^{1/2}$ 之间线性关系的斜率,根据方程式(1)计算得到的 $V(\text{III})$ 在5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的扩散系数为 $1.79 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,与文献报道值 $2.11 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (3mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中)<sup>[16]</sup>接近。

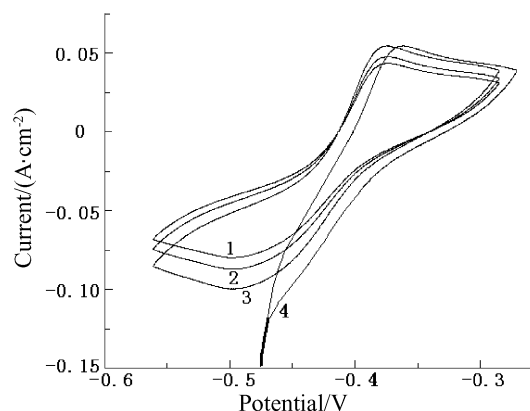


图6 石墨-乙炔黑复合电极在5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1mol/L  $\text{VO}\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of composite electrodes in 5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1mol/L  $\text{VO}\text{SO}_4$  solution

Acetylene black content in the composite electrodes (1) 1wt%; (2) 2wt%; (3) 4wt%; (4) 6wt%

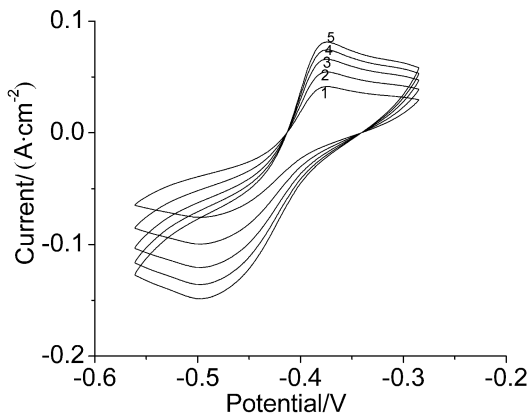


图 7 乙炔黑 - 石墨 (4%AB-96%GP) 复合电极不同扫描速度的循环伏安曲线图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of 4%AB-96%GP composite electrode at various scan rates

(1) 10mV/s; (2) 20mV/s; (3) 30mV/s; (4) 40mV/s; (5) 50mV/s

#### 4 结论

宽电位范围循环伏安扫描表明, 石墨作为全钒液流电池的正负极具有很好的可逆性, 但氧化还原电流较小, 而乙炔黑的行为则相反, 可逆性差但氧化还原电流大. 用石墨和乙炔黑制备复合电极, 可以显著提高石墨电极对两个氧化还原电对的可逆性. 用作全钒液流电池的正负极材料的最佳乙炔黑与石墨质量比分别为 15:85 和 4:96.

#### 参考文献

- [1] Skyllas-Kazacos M, Limantari Y. *J. Applied Electrochemistry*, 2004, **34**: 681-685.
- [2] Sukkar T, Skyllas-Kazacos M. *J. Membrane Science*, 2003, **222**: 235-247.
- [3] Gattrell M, Qian J, Stewart C, *et al. Electrochimica Acta*, 2005, **51**: 395-407.
- [4] Tian B, Yan C W, Wang F H. *J. Membrane Science*, 2004, **234**: 51-54.
- [5] Skyllas-Kazacos M, PENG C, Cheng M. *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999, **2** (3): 121-122.

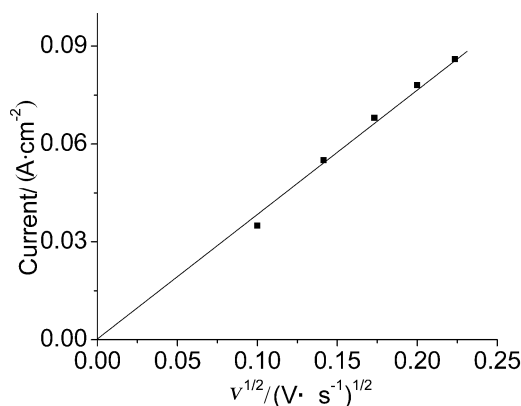


图 8 乙炔黑 - 石墨 (4%AB-96%GP) 复合电极在不同扫描速度下的  $|I_p| \sim v^{1/2}$  关系曲线图

Fig. 8 Relation of peak current  $|I_p|$  in Fig.7 with square-root of scan rate  $v^{1/2}$  for the 4%AB-96%GP composite electrode

- [6] Wiedemann E, Heintz A, Lichtenthaler R N. *J. Membrane Science*, 1998, **141**: 215-221.
- [7] Mohammadi T, Chieng S C, Skyllas-Kazacos M. *J. Membrane Science*, 1997, **133**: 151-159.
- [8] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, 1987, **19**: 45-54.
- [9] Sun B T, Skyllas-Kazacos M. *Electrochemical Acta*, 1992, **37** (13): 2459-2465.
- [10] 李晓刚, 黄可龙, 谭 宁, 等 (LI Xiao-Gang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (6): 1457-1462.
- [11] Remick R J, Ang P G P. Electrically rechargeable anionically active reduction oxidation electrical storage supply system. U.S.pat, 4485154.1984-11-271.
- [12] GE S H, Yi S I, Zhang H M. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, **34** (2): 181-185.
- [13] 李景虹. 先进电池材料, 第一版. 北京化学工业出版社, 2004. 186-187.
- [14] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 1st edition, New York :John Wiley & Sons, 1980. 218.
- [15] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, 1985, **16**: 85-95.
- [16] Sum E, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, 1985, **15**: 179-190.