

全钒液流电池用碳纳米管-石墨复合电极的研究

黄可龙¹, 陈若媛¹, 刘素琴¹, 史小虎², 张庆华²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南维邦新能源有限公司 中大·维邦研究院, 长沙 410013)

摘 要: 将石墨(GP)和多壁碳纳米管(MWNT)按不同比例压片制成电极, 用于全钒氧化还原液流电池电极材料, 通过循环伏安、交流阻抗、充放电测试、SEM 手段对 MWNT-GP 复合电极进行表征和分析. 研究结果表明, MWNT 含量为 15wt% 的 MWNT-GP 复合电极性能最佳, 对组装成的静态电池在电流密度 20~80 mA/cm² 进行充放电性能比较, 电流效率均在 93% 以上, 电压效率随着电流密度的增加而有所下降.

关 键 词: 全钒液流电池; 碳纳米管; 复合电极

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Characteristics of Carbon Nanotube-graphite Composite Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery

HUANG Ke-Long¹, CHEN Ruo-Yuan¹, LIU Su-Qin¹, SHI Xiao-Hu², ZHANG Qing-Hua²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan V-Power new energy Co. Ltd, Central South University V-power Institute, Changsha 410013, China)

Abstract: Electrodes were prepared by mixture of graphite powder (GP) and multi-walled carbon nanotubes (MWNT) at various ratios for all-vanadium redox flow battery. In this studies, the surface morphologies of the composite electrodes were characterized by scanning electron microscope (SEM), and electrochemical behaviors were investigated by cyclic voltammograms, impedance spectroscopy and charge-discharge technique. SEM observation shows that the electrode surface roughness increases after adding MWNT to GP. The research results indicate that the MWNT added into GP can provide good electron conductive network between the GP particles, which results in a shorter current conducting pathway in the sheet GP and also a lower internal resistance for the electrodes. The best composition for the positive electrode of all-vanadium redox flow battery (VRB) with different content of MWNT is 15wt%. The current efficiency of VRB using 15wt% MWNT-GP composite electrode is above 93% and the voltage efficiency decrease with current densities increasing under current densities of 20~80 mA/cm². The improvement in the electrochemical activity of 15wt% MWNT-GP composite electrode is ascribed to the decrease in the total resistivity of vanadium ions adsorption and desorption from MWNT-GP composite electrode and the charge transfer resistivity of MWNT-GP electrode at the electrolyte/electrode interface.

Key words: all vanadium redox flow battery; carbon nanotube; composite electrode

规模化利用风能、太阳能等可再生清洁能源, 缓解化石能源供应的不足, 优化能源结构, 对保证国民经济可持续发展具有重要意义. 风能、太阳能等可再生能源发电过程具有不稳定和不连续的特点, 储能技术成为当前研究的热点和重点之一. 在上世

纪 80 年代, Sum 等^[1-2]提出了全钒氧化还原液流电池(Vanadium Redox Battery, VRB)概念, 以其低成本、长的循环寿命、深度放电、环保和灵活的设计等优势, 目前已经成为一种最有效的储能选择方式之一.^[3-4]

收稿日期: 2009-10-29, 收到修改稿日期: 2009-12-01

基金项目: 国家自然科学基金(50772133)

作者简介: 黄可龙(1955-), 男, 教授. E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

炭素材料具有导电性好, 稳定性好, 对全钒液流电池的正极和负极电对的氧化还原反应具有良好的可逆性^[5-8]. 碳纳米管具有电导率高、机械性能好(如模数高)、弯曲强度好、电化学稳定、高的比表面积^[9-11]等特点, 在燃料电池、超级电容器、锂离子电池等有广泛的应用^[12-14]. 最近, Zhu 等^[6]将 MWNT 应用于全钒液流电池, 通过循环伏安测试表明其可以用于全钒液流电池正负极材料, 但是只研究了电极的循环伏安行为, 未对其阻抗特性和充放电性能进行研究. 本工作以 GP、MWNT 和聚四氟乙烯 (PTFE) 混合压片制备电极, 并将其作为全钒液流电池的正极材料, 通过循环伏安、交流阻抗和充放电测试对其电化学性能进行了详细的研究.

1 实验部分

1.1 碳纳米管-石墨(MWNT-GP)复合电极制备

取不同比例的石墨粉(化学纯, 宜兴市洋溪双园化剂厂)和多壁碳纳米管(外径: 10~20 nm, 长度: 5~15 μm , 纯度: 98%, 深圳纳米港有限公司)在玛瑙研钵中研磨混合均匀, 加 PTFE(广州松泊化工)到石墨粉和碳纳米管的混合物中, 在 DY-30 台式压片机上用 10MPa 的压力压到钛网上制成电极. 分别制作了纯石墨电极, 碳纳米管含量分别为 5wt%、10wt%、15wt% 和 20wt% 的 MWNT-GP 复合电极, 在真空 60℃ 下烘干.

1.2 形貌表征

用 S-2700 型扫描电子显微镜(HITACHI, 日本)考察纯石墨电极和 MWNT 含量分别为 15wt% 和 20wt% 的 MWNT-GP 复合电极的表面形貌.

1.3 电化学性能测试

循环伏安测试: 在 CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上测试材料的循环伏安特性, 测试系统采用三电极体系, 铂电极为对电极, Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液)为参比电极, 自制复合电极为工作电极, 面积为 1.0 cm^2 , 电解液采用 0.83 mol/L VO_2^+ + 3.0 mol/L H_2SO_4 , 扫描速度为 0.005 V/s.

交流阻抗测试: 同样按上述方法组装三电极体系, 在 IM6-电化学工作站(ZAHNER electric 公司, 德国)上进行测试. 测试开始前, 先将电极在电解液中浸泡数分钟使开路电位趋于稳定. 在开路电位下 0.83 mol/L VO_2^+ 和 3 mol/L H_2SO_4 电解液中进行测试, 频率范围为 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^{-3}$ Hz, 交流信号幅度为 0.005 V, 从高频区往低频区扫描, 交流阻抗数据的拟合借助 Zsimpwin 软件进行.

充放电测试: 液流电池连续的充放电测试在二次电池性能检测仪(MP-56, 广州市晨威电子科技有限公司)上进行, 碳纳米管含量不同的 MWNT-GP 复合电极作为电池的正极, 以石墨毡为负极, 电极面积均为 4 cm^2 , Nafion 膜(美国, 杜邦)作为隔膜, 0.83 mol/L VO_2^+ + 3 mol/L H_2SO_4 电解液作为正负极电解液, 负极密封防止氧化, 测试在室温下进行.

2 结果和讨论

2.1 循环伏安分析

不同 MWNT 含量的复合电极在电解液中的循环伏安曲线如图 1 所示, 在 0.7~1.0 V 范围内均表现出明显的一对氧化还原峰, 对应于 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 在电极上的氧化和还原反应^[15]. 从图可知, 随着 MWNT 含量的增加, 峰电流增加. 添加 MWNT 含量为 15wt% 时峰形更加的对称, 氧化还原峰值电位差为 0.061 V, 然而添加 MWNT 的含量达到 20wt% 时, 虽然峰电流增大, 但是氧化还原峰值电位差较大, 为 0.21 V, 说明电化学活性变差. 这是由于碳纳米管的导电性高于石墨粉, 加入适量的碳纳米管可以降低电极电阻, 从而提高峰电流, 提高电极活性^[6]. 总结 $I(\text{IV})/I(\text{V})$ 氧化还原峰电位差 (ΔV_p) 及氧化还原峰电流比值如表 1 所示, 从表 1 可知随着碳纳米管含量的增加, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 值逐渐减小并趋向于 1, ΔV_p 先减小后增大. MWNT 含量为 15wt% 的 MWNT-GP 复合电极峰电位差显著减小, $\phi_{\text{pa}} - \phi_{\text{pc}}$ 为 61 mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 值接近 1, 证明 MWNT 含量为 15wt% 时的反应近似于可逆反应, MWNT 含量为 20wt% 的电极虽然峰电流有较大提高, 但峰电位差较大, 化学可逆性变差, 这是

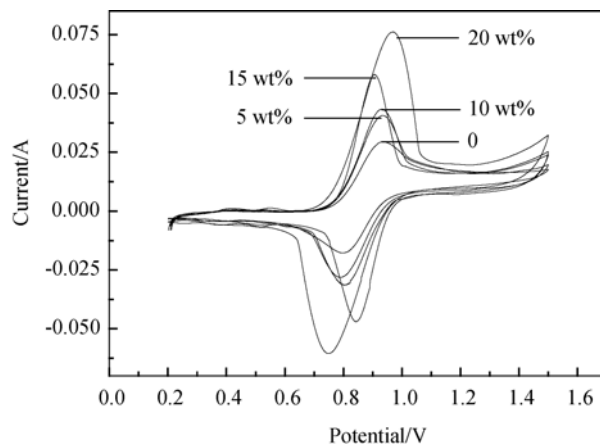


图 1 不同含量 MWNT 的复合电极在电解液中的循环伏安图
Fig. 1 Cyclic voltammograms for V(IV)/V(V) reaction on MWNT-GP composite electrode with different contents of MWNT

表 1 不同比例的碳纳米管的电极在 0.83 mol/L VOSO₄ 和 3.0 mol/L H₂SO₄ 电解液中的 CV 数据

Table 1 Values calculated from cycle voltammograms of different MWNT-GP composite electrodes in 0.83 mol/L VOSO₄ +3mol/L H₂SO₄ solution

Composite electrodes with different contents of MWNT	$\Delta V_p/V$	I_{pa}/I_{pc}
0	0.134	1.224
5wt%	0.146	1.271
10wt%	0.126	1.191
15wt%	0.061	1.119
20wt%	0.210	1.098

由于 VO²⁺/VO₂⁺电对在 MWNT 上比在 GP 上的可逆性差^[6], 当掺杂比例较小时, 复合材料更多地表现出石墨材料的性质, 随着 GP 中掺杂 MWNT 比例的增大, MWNT 材料的性质在复合材料中表现得越来越明显^[16]. 从图 1 和表 1 可知, MWNT 含量为 15wt% 的 MWNT-GP 复合电极具有良好的电化学性能, VO²⁺/VO₂⁺电对在此复合电极上的反应近似为可逆反应.

2.2 样品的 SEM 形貌

纯石墨电极、MWNT 含量为 15wt% 和 20wt% 的 MWNT-GP 复合电极的扫描电镜照片如图 2 所示. 图 2(a) 为没有添加 MWNT 的纯石墨电极, 由图可见石墨呈片状结构, 表面较光滑. 图 2(b) 为 MWNT 含量为 15wt% 的复合电极, 由图可见加入碳纳米管后电极比表面积增大, 碳纳米管在石墨中分布比较均匀, 一些比较短的碳纳米管贴附在石墨的表面上, 比较长的碳纳米管仍然有少部分缠绕, 但基本上是分布在片状石墨的夹缝中, 和石墨紧密相连, 碳纳米管形成了网络结构, 提供电子传输三维路径为主, 从而降低电阻, 增强了材料的导电性^[17], 同时 MWNT 高的比表面积可以为 VO²⁺/VO₂⁺电对的反应提供了更大的反应空间. 图 2(c) 为 MWNT 含量为 20wt% 的 MWNT-GP 复合电极, 由图 2(c) 可见, 当碳纳米管含量太高时, 尽管电极粗糙度增加, 比表面积增大, 但碳纳米管团聚较厉害, 在电极中不能很

好地形成网络, 且石墨间不能很好地接触, 电极电阻不再降低, 因此复合电极的活性变差.

2.3 交流阻抗分析

图 3 是不同 MWNT 含量的复合电极在开路电位下的交流阻抗图. 高频区均出现一段圆弧, 低频区表现为一条直线. 随着碳纳米管含量的增加, 交流阻抗图表现出一定的规律, 高频区的圆弧随着 MWNT 含量的增加先减小后增大, 这可能与其电化学活性的高低有着一定的关系.

采用 Zsimpwin 交流阻抗拟合软件对不同 MWNT 含量的复合电极的交流阻抗图进行拟合, 并结合钒离子在电极表面的反应过程(包括吸附、电化学反应、脱附), 得到如图 4 所示的等效电路图, 其中各元件对应的数值如表 2 所示. 图 4 中 R_s 为鲁金毛细管与工作电极间的溶液电阻, C 为电极和溶液之间的双电层电容, R_m 为钒离子的吸、脱附反应电阻, CPE 是与法拉第过程有关的常相位元件, 具体物理意义尚不清楚, 一般认为 CPE 的值与电极表面的粗糙度有关, 粗糙的电极表面会增加其几何表面积, R_{ct} 为氧化还原反应的电化学极化阻抗, 即电荷传递电阻, W 代表 Warburg 阻抗^[18-20]. 由表 2 可见, 代表钒离子在电极表面吸附情况的常相位元件 CPE 的一个参数 Y 随着 MWNT 质量分数增大而增大, 钒离子的吸附增强; 代表吸、脱附反应的总电阻 R_m 也是随着 MWNT 含量的增加先减小再增大, MWNT 质量分数为 15wt% 时, 吸、脱附反应的总电阻 R_m 最小. 结合 SEM 显示的电极表面的粗糙度和比表面积增大, 可以认为这是因为加入较多的 MWNT(含量为 20wt%) 增加了电极的比表面积, 对钒离子的吸附力增强, 虽然在一定程度上减小吸附电阻值, 但同时会显著增大钒离子的脱附阻力, 所以整体上仍增大了吸、脱附反应的总电阻值^[18]. 电荷传递电阻 R_{ct} 随着 MWNT 含量的增加而逐渐减小, 可能是因为 MWNT 含量为 15wt% 时, 有利于钒离子吸附, 而脱附电阻也不大, 吸附和脱附总电阻最小, 有利于电化学反应, 而当含量增加到 20wt% 时, 吸附电阻

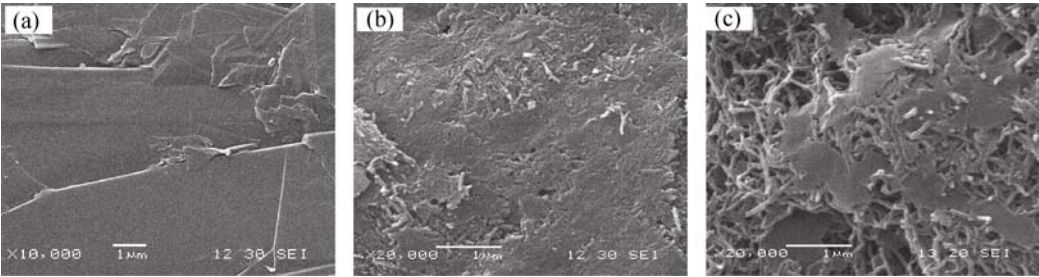


图 2 石墨电极、不同 MWNT-GP 复合电极的 SEM 照片
Fig. 2 High magnification SEM images of various electrodes
(a) Graphite electrode; (b) 15wt% MWNT-GP composite electrode; (c) 20wt% MWNT-GP composite electrode

表 2 不同含量的 MWNT-GP 复合电极的交流阻抗谱等效电路模拟参数
Table 2 Simulated kinetic parameters of equivalent circuits for EIS of various MWNT-GP composite electrodes

MWNTs	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C/(\text{F}\cdot\text{cm}^2)$	$R_m/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	CPE		$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$W/(\times 10^{-18}, \text{S}\cdot\text{s}^{-0.5})$
				$Y/(\text{S}\cdot\text{s}^{-n})$	$n(0<n<1)$		
0	0.3188	0.0007733	1.1460	0.4611	0.6271	879.7	102.0
5wt%	0.3589	0.0025170	0.5848	0.9974	0.7095	243.9	6.103
10wt%	0.2581	0.0024430	0.4665	0.9970	0.7008	164.1	7.948
15wt%	0.3020	0.0022990	0.3038	1.5680	0.7278	3.793	12.83
20wt%	0.3436	0.0007854	0.3632	1.7920	0.8269	89.07	253.3

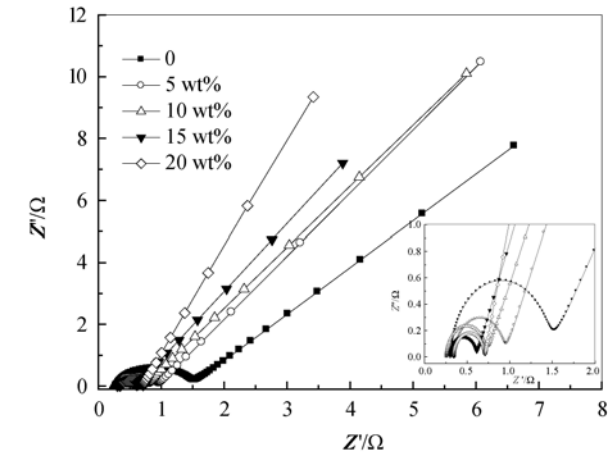


图 3 碳纳米管-石墨复合电极的交流阻抗图
Fig. 3 Impedance spectra of MWNT-GP electrodes

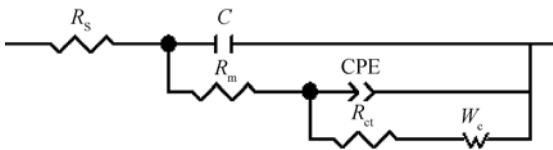


图 4 碳纳米管-石墨复合电极等效电路图
Fig.4 Equivalent circuits of MWNT-GP composite electrodes

变得较小的同时脱附阻力过大,使得吸附和脱附总电阻变大,不利于电化学反应,电荷传递电阻 R_{ct} 变大.碳纳米管具有很高的电子传导性,添加到石墨粉中,能在片状石墨中提供很好的电子传导网络,在电极内部能形成较短的电子传输通道,降低电子传递电阻^[9].当加入量较小时,复合材料更多地表现出石墨材料的性质,电荷传递电阻仍较大.随着石墨中掺入的碳纳米管比例的增大,碳纳米管的比表面积较大的性质在复合材料中表现得越来越明显^[16],而掺入过多碳纳米管时会导致钒离子的吸附和脱附总电阻变大,不利于电荷传递.因此代表电荷传递电阻的 R_{ct} 值在不同含量的 MWNT-GP 复合电极中变化很大.从表 2 中可知, R_{ct} 电阻值都显著大于其它阻抗值,也就是说,电化学反应在整个电极反应过程中的阻力是最大的,

也就是反应速度是最慢的,那么它就是该电极反应的控制步骤.从交流阻抗分析得出 MWNT 含量为 15wt% 的复合电极活性最好,这与循环伏安得到的结果相吻合.

2.4 充放电性能测试

将不同 MWNT 含量的 MWNT-GP 复合电极组装的静态电池于电流密度为 20 mA/cm² 条件下的充放电曲线如图 5 所示.由图可见, MWNT 含量为 15wt% 的 MWNT-GP 复合电极充放电性能最好,充电平台在 1.42~1.56 V,放电平台在 1.29~1.44 V,电流效率为 93.38%,电压效率为 90.32%;当 MWNT 含量增至 20wt% 时,充放电平台反而变差,这与电极材料的电化学活性变差有关.

表 3 是 MWNT 含量为 15wt% 复合电极组装成的静态电池在不同电流密度下充放电的电流、电压、能量效率的有关数据.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 20 mA/cm² 增大到 80 mA/cm²,电流效率从 93.38% 增大到 98.18%,而电压效率从 90.32% 减小到 69.03%,能量效率在电流密度为 60 mA/cm² 时仍保持在 70% 以上.

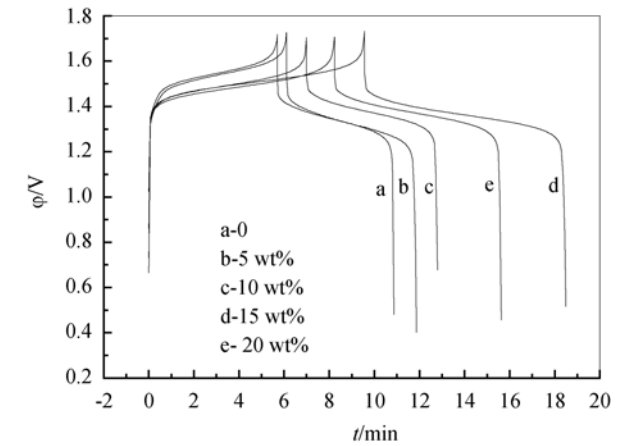


图 5 不同 MWNT 含量的 MWNT-GP 复合电极的充放电曲线
Fig. 5 Charge/discharge curves for MWNT-GP composite electrodes with different contents of MWNT

表 3 MWNT 含量为 15wt% 的 MWNT-GP 复合电极在不同
电流密度下的能量效率

Table 3 Efficiency values of composite electrode with
15wt% content of MWNT as positive electrode under vari-
ous current densities

Charge-discharge current density (mA · cm ⁻²)	Current efficiency/%	Voltage efficiency/%	Energy efficiency/%
20	93.38	90.32	84.34
40	96.20	82.40	79.27
60	97.15	75.12	72.98
80	98.18	69.03	67.77

3 结论

将石墨(GP)和多壁碳纳米管(MWNT)按不同比例压片制成电极, 用于全钒氧化还原液流电池电极材料, 当 MWNT 含量为 15wt% 时复合电极电化性能最好, 其静态电池在电流密度 20~60 mA/cm² 有良好的充放电性能, 在电流密度 20 mA/cm² 时电流效率和电压效率分别为 93.38% 和 90.32%。

参考文献:

[1] Sum E, Rychcik M. A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. *Journal of Power Sources*, 1985, **15(2/3)**: 179-190.

[2] Sum E, Rychcik M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. *Journal of Power Sources*, 1985, **16(2)**: 85-95.

[3] Fabjan Ch, Garche J, Harrer B, *et al.* The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems. *Electrochimica Acta*, 2001, **47(5)**: 825-831.

[4] Joerissen L, Garche J, Fabjan Ch, *et al.* Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources*, 2004, **127(1/2)**: 98-104.

[5] 张远明, 黄启明, 李伟善, 等(ZHANG Yuan-Ming, *et al.*). 全钒液流电池用石墨-乙炔黑复合电极的研究. *无机材料学报* (*Journal of Inorganic Materials*), 2007, **22(6)**: 1051-1055.

[6] Zhu H Q, Zhang Y M, Yue L, *et al.* Graphite-carbon nanotube

composite electrodes for all vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 2008, **184(2)**: 637-640.

[7] 刘素琴, 史小虎, 黄可龙, 等(LIU Su-Qin, *et al.*). 钒液流电池用碳纸电极改性的研究. *无机材料学报* (*Journal of Inorganic Materials*), 2009, **24(4)**: 798-802.

[8] Huang K L, Li X G, Li S Q, *et al.* Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China. *Renewable energy*, 2008, **33(2)**: 186-192.

[9] Song Q S, Aravindaraj G K, Sultana H, *et al.* Performance improvement of pasted nickel electrodes with multi-wall carbon nanotubes for rechargeable nickel batteries. *Electrochimica Acta*, 2007, **53(4)**: 1890-1896.

[10] Abdollah S, Hussein M, Sajjad M. Electroless deposition of vanadium-Schiff base complex onto carbon nanotubes modified glassy carbon electrode: application to the low potential detection of iodate, periodate, bromate and nitrite. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8(5)**: 688-696.

[11] Takahide O, Toshio O. Production of electrically conductive paper by adding carbon nanotubes. *Carbon*, 2008, **46(1)**: 169-171.

[12] Andrew L D. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, **156(2)**: 128-141.

[13] Elzbieta F, Francois B. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, 2002, **40(10)**: 1775-1787.

[14] Lee J H, Kim G S, Choi Y M, *et al.* Comparison of multiwalled carbon nanotubes and carbon black as percolative paths in aqueous-based natural graphite negative electrodes with high-rate capability for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2008, **184(1)**: 308-311.

[15] Wang W, Wang X D. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2007, **52(24)**: 6755-6762.

[16] 周德凤, 赵艳玲, 马 越, 等(ZHOU De-Feng, *et al.*). 纳米碳与石墨碳复合材料的电化性能. *高等学校化学学报* (*Chem. J. Chinese U.*), 2004, **25(6)**: 1120-1123.

[17] 李志杰, 梁 奇, 陈栋梁, 等. 碳纳米管和石墨在电化学嵌锂过程中的协同效应. *应用化学*, 2001, **18(4)**: 269-271.

[18] 谭 宁, 黄可龙, 刘素琴, 等(TAN Ning, *et al.*). 钒液流电池用石墨毡电极电化活化机理的交流阻抗研究. *化学学报* (*Acta Chim Sinica*), 2006, **64(6)**: 584-588.

[19] 曹楚南, 张鉴清. *电化学阻抗谱导论*. 北京: 科学出版社, 2002: 84-95.

[20] Wang W H, Wang X D. Study of the electrochemical properties of a transition metallic ions modified electrode in acidic VOSO₄ solution. *Rare Metals*, 2007, **26(2)**: 131-135.