

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

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南农业大学 生物安全科学技术学院, 长沙 410128)

摘要: 采用红外光谱、单点比表面积检测手段研究了碳纸 435℃ 热处理前后的表面结构和比表面积的变化. 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研究. 结果表明: 热处理 10h 的碳纸表面有一COOH官能团生成, 比表面积显著增大, 其电化学活性增强. 热处理后的碳纸作为电极组装成的电池在电流密度 50mA/cm² 时有良好的充放电性能, 平均电流和电压效率达到 95% 和 89%.

关键词: 钒液流电池; 碳纸; 热处理

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Characteristics of Carbon Paper as Electrode for Vanadium Redox Flow Battery

LIU Su-Qin¹, SHI Xiao-Hu¹, HUANG Ke-Long¹, LI Xiao-Gang²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. College of Biosafety Science & Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The carbon paper (CP) heat-treated at 435℃ for 10h were characterized by FTIR spectroscopy and BET, and their electrochemical behaviors were investigated by cyclic voltammograms, impedance spectroscopy and charge-discharge techniques. The results show that —COOH functional groups form after heat-treated for 10h and specific surface area increases significantly. The vanadium redox battery with modified CP electrode exhibits excellent performance at current density of 50mA/cm². The average current efficiency reaches 95% and average voltage efficiency reaches 89%. 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; heat-treatment

全钒氧化还原液流电池(简称钒电池)是一种新型的绿色环保蓄电池, 与传统的固相蓄电池相比, 具有浓差极化小、电池容量大且容易调整、寿命长, 能耐受大电流充放电, 活性溶液可再生循环使用, 不会产生污染环境的废弃物等诸多优点, 在储能方面具有广阔的前景, 引起了许多研究机构的关注^[1-4].

电极材料是限制钒电池应用发展的关键因素之一, 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 VO₂⁺ 的电解液中有良好的导电性和循环寿命. 碳素材料^[5-9]与金属电极和导电塑料复合电极相比, 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方面电极的主要选择.

碳纸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而被用作质子交换膜燃料电池的多孔扩散电极^[10-12]. 本工作比较了经过 435℃ 热处理前后碳纸表面组成的变化, 并将其作为全钒液流正极材料的电化学性能进行研究.

1 实验部分

1.1 碳纸热重-差热试验

为了确定碳纸的热处理温度, 测试了碳纸的 TG-DTA 曲线(仪器型号为 NETZSCH STA 449 C, 空气气氛, 升温速率为 10℃ · min⁻¹, 温度范围为 20 ~ 1200℃).

1.2 碳纸的热处理

碳纸(尺寸为8.00cm×8.00cm×0.28mm,上海河森电气有限公司)热处理温度的选择:对碳纸试样做热重-差热分析后,确定热处理温度为435℃,将碳纸在马弗炉中435℃恒温10h后冷却取出备用.

1.3 表征

将碳纸研磨成粉后与干燥的KBr充分混合,压片后,在AVATAR-360傅立叶红外测试仪(Licolet公司美国)上进行FT-IR测试.用Monsorb直读式比表面分析仪(美国Quantachrome公司)进行BET单点比表面积测试,加热温度150℃,通He+30% N₂气体,压力为0.1MPa.

1.4 电化学测试

利用电化学工作站(CHI-300,美国CH公司)测试循环伏安曲线,Ag/AgCl(饱和KCl溶液)电极作为参比电极,铂电极作对电极,热处理的碳纸工作面积为1.0cm²,其余部分用石蜡密封作为工作电极,电解液采用0.8mol/L VOSO₄+3.0mol/L H₂SO₄.其扫描范围为0~1.5V,扫描速度0.005V/s,扫描起始电位为0V,扫描方向由零向正向扫描到1.5V,再由正向零扫描.

交流阻抗测试利用IM6-电化学工作站,Ag/AgCl(饱和KCl溶液)电极作为参比电极,铂电极作对电极,热处理的碳纸工作面积为1.0cm²,其余部分用石蜡密封作为工作电极,正极电解液采用0.8mol/L VOSO₄+3.0mol/L H₂SO₄.扫描频率范围为10⁻³~10⁵Hz,从高频向低频区扫,扫描振幅为5mV.

全钒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)上进行.经过热处理的碳纸(3.0cm×3.0cm)作为电池的正负极,Nafion膜(美国杜邦)作为隔膜,1.6mol/L V(Ⅲ)+3mol/L H₂SO₄作为负极电解液,正极电解液是1.6mol/L VOSO₄+3.0mol/L H₂SO₄.组装静态单电池,整个测试在室温下进行.

2 结果和讨论

2.1 热重-差热分析

图1为碳纸的热重-差热曲线.由图可知,在34~435℃有小的放热峰,碳纸试样缓慢失重,这可能是碳纸中含有的低熔点有机物的挥发.另外参比物α-Al₂O₃中含有水,在435℃开始出现放热峰,试样失重加快,这可能是在碳纸电极表面上产生了新的基团,故碳纸热处理温度采用435℃.

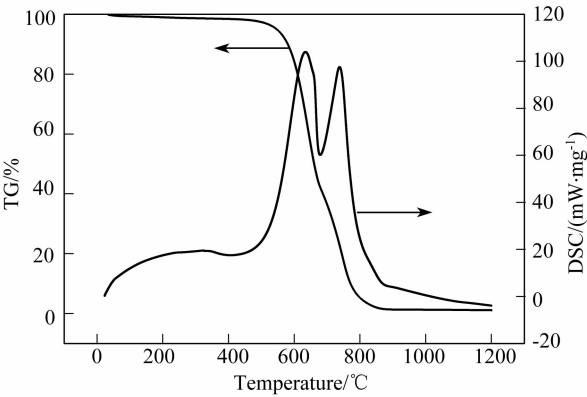


图1 碳纸的热重-差热曲线
Fig.1 Differential thermal analysis and differential thermal of carbon paper

2.2 红外和比表面分析

热处理前后碳纸的FT-IR图如图2所示,未处理的碳纸的FT-IR图在3421cm⁻¹处存在-OH官能团特征峰,在2910、2850cm⁻¹存在两个弱的C-H吸收峰,C=O(1640cm⁻¹)伸缩振动峰以及烯烃的C-H(1391cm⁻¹)面内弯曲振动,说明热处理前的碳纸中可能存在醛类有机物和一些不饱和烷烃.热处理后碳纸的FT-IR图谱在3421cm⁻¹处的-OH振动峰明显增强,1720和1600cm⁻¹处出现较强的C=O吸收峰,说明经过热处理后碳纸表面有一COOH生成. BET单点吸附法测定热处理前后碳纸的比表面积,处理前为0.45m²/g,处理后变为51.37m²/g,比表面积显著增大,可以认为比表面积的显著增大是由于碳纸热处理后碳纤维被氧化、刻蚀.

综上所述,热处理后碳纸表面的醛类化合物和一些不饱和烷烃减少,碳纸表面有一COOH生成,主要是因为醛基被氧化成羰基,进而被氧化成羧基.热处理氧化刻蚀使碳纸的真实面积显著增大.

2.3 循环伏安分析

将热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0.2~1.5V范围内都表

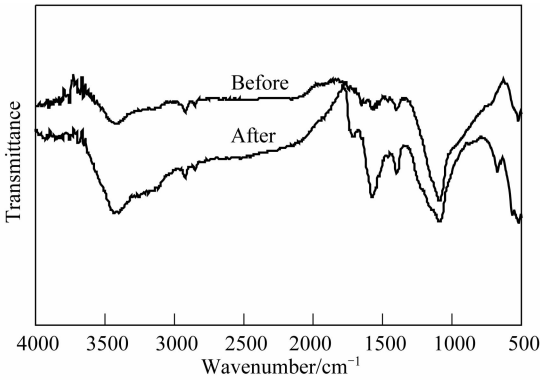


图2 热处理前后碳纸的FT-IR图谱
Fig.2 FT-IR spectra of carbon papers before and after heat-treatment

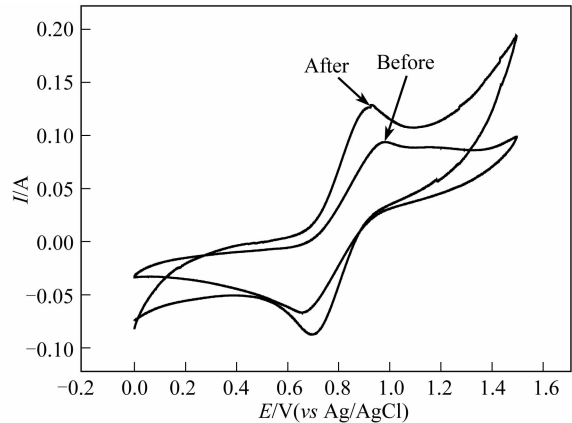


图 3 碳纸热处理初次循环伏安图

Fig.3 First cyclic voltammograms of carbon papers before and after heat-treatment

Scan rate of 0.005V/s at room temperature

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. 从图中可看出， $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 在未处理的碳纸电极的氧化峰电位 0.977V，还原峰电位 0.654V；而经过 10h 热处理后的碳纸电极上的 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化峰电位为 0.927V，还原峰电位 0.704V，峰电流也显著增加. 可知，经过 10h 热处理的碳纸，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，极化减小，这说明经过 10h 热处理后碳纸电极电化学性能得到改善.

2.4 交流阻抗分析

图 4 是热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热处

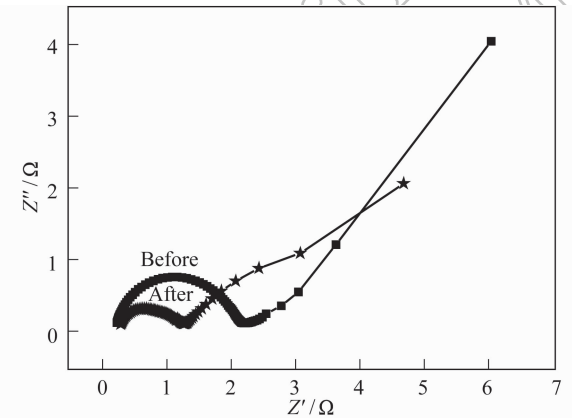


图 4 碳纸在热处理前后的交流阻抗图谱

Fig.4 Impedance spectra of carbon paper electrodes before and after heat-treatment

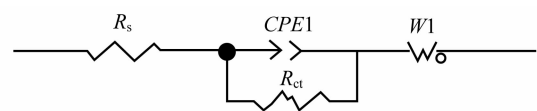
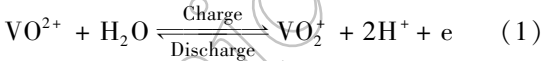


图 5 碳纸在热处理条件下的等效电路图

Fig.5 The equivalent circuits of carbon paper electrodes after heat-treatment

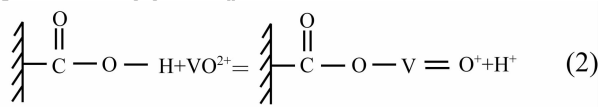
理前后碳纸电极的交流阻抗图进行拟合，表 1 分别列出了溶液电阻 (R_s) 和极化电阻 (即电荷传递阻抗 R_{ct}) 和双电层电容 (C_d)^[13]. 由表 1 可知热处理后碳纸电极上的电子传递反应电阻明显减小，双电层电容增大. 这可能是由于经过热处理后碳纸表面有一 COOH 生成和比表面积增大. Sun 等^[14-15] 曾研究过石墨毡的热处理活化机理，认为主要是 C-OH 起作用，并提出了相应的催化反应机理. 碳纸电极表面的一 COOH 作为活性点催化了不同价态钒离子的氧化还原反应，其催化机理可能与之不同.



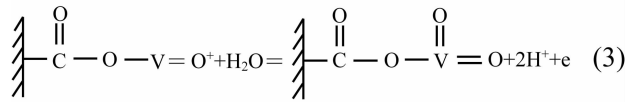
由式(1)可知，充放电过程中均包含了氧原子的转移，有可能是该步电化学反应的控制步骤，氧原子的状态可能影响反应速度.

充电时钒离子在电极表面的吸附和电子转移过程如下：

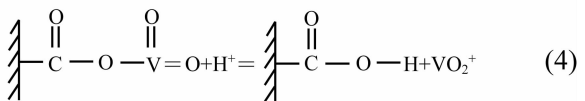
第一步， VO^{2+} 从本体溶液中向电极表面扩散，与碳纸表面的一 COOH 中的 H^+ 进行交换，然后吸附在电极表面.



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



上述对充电过程 $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ 电对的氧化还原假设的历程可以看出，电子转移沿着 $\text{---C---O---O---V---}$ 键加快，形成 VO^{2+} 的 O 原子通过 $\text{---C---O---O---V---}$ 成

表 1 碳纸电极在热处理条件下的阻抗谱特征			
Table 1 Character parameter of the carbon paper electrode before and after heat-treatment			
Heat-treatment	Solution resistance (R_s) /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Polarization resistance (R_{ct}) /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Double layer capacitance (C_d) /($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Before	0.1860	1.91800	0.539×10^{-3}
After	0.1873	0.88376	1.542×10^{-3}

键比由 VO^{2+} 直接与 H_2O 中的 O 原子结合容易. 碳纸上一 COOH 的存在有利于与溶液中钒离子的紧密结合, 形成 $\text{C}-(\text{O})-\text{O}-\text{V}$ 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(电化学电阻), 加快了整个电极控制步骤的反应速度, 从而提高了电极反应活性. 另外, 热处理氧化刻蚀使碳纸真实面积显著增大, 这即是热处理能提高碳纸电极在钒溶液中电化学活性的关键所在. 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 的试验结果一致.

2.5 充放电性能测试

图 6 是热处理前后碳纸电极组装成的电池在电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的充放电曲线图. 从图看出, 未处理碳纸电极充电平台在 $1.49 \sim 1.70\text{V}$, 放电平台在 $1.23 \sim 1.14\text{V}$, 充放电时间较短; 热处理后碳纸电极充电平台显著下降, 放电平台显著升高, 充放电时间明显增加. 热处理后碳纸电极组装的电池以 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 充放电, 充电平台在 $1.40 \sim 1.70\text{V}$, 放电平台在 $1.45 \sim 1.20\text{V}$, 电流效率为 94.5% , 电压效率为 90.1% . 结合循环伏安图可以看出, 碳纸热处理前电流效率很低, 可能是热处理前碳纸中

含有易被氧化的组分, 充电时被氧化导致电流效率较低.

图 7 是碳纸热处理后组装成的静态电池在电流密度为 $40, 60, 80, 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的充放电曲线图, 从图可以看出, 随着电流密度的增大, 充放电时间变短, 但即使电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 仍能保持正常的充放电, 说明热处理后的碳纸电极组装的电池在大电流充放电时仍具有良好的电性能.

表 2 是碳纸电极热处理后组装成的静态单电池在不同的电流密度下 20 次循环的充放电平均电流、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 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 增大到 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电流效率从 94.5% 增大到 98.5% , 而电压效率从 90.1% 减小到 77.3% , 能量效率在电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时仍保持在 75% 以上.

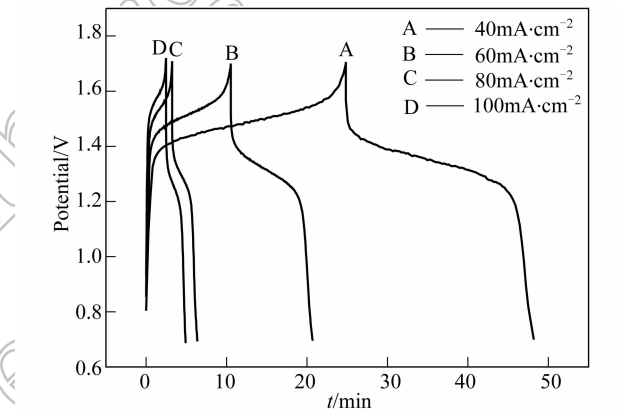


图 7 碳纸热处理后组装成的静态电池在不同电流密度下的充放电曲线
Fig. 7 Charge-discharge curves of carbon paper electrodes after heat-treatment at current densities of 20, 40, 60, 80 mA/cm²

表 2 10h 热处理碳纸电极在不同电流密度下经过 20 次循环的充放电性能
Table 2 Average efficiency values after 20 charge-discharge cycles for battery with carbon papers after heat-treatment for 10h as electrodes under various current densities

Charge-discharge current density / (mA · cm ⁻²)	Current efficiency / %	Voltage efficiency / %	Energy efficiency / %
40	94.5%	90.1%	85.1%
50	95.5%	89.2%	85.2%
60	96.2%	86.1%	82.8%
70	96.9%	83.5%	80.9%
80	97.1%	83.1%	80.1%
90	97.5%	80.3%	78.3%
100	98.5%	77.3%	76.1%

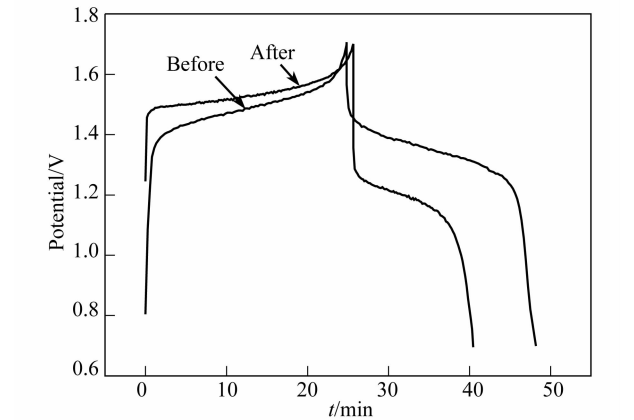


图 6 热处理前后碳纸组装成的电池在电流密度为 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的充放电曲线图
Fig. 6 Charge-discharge curves of carbon paper electrodes before and after heat-treatment at current density of $40\text{mA}/\text{cm}^2$

3 结论

1) 碳纸经过热处理后,碳纸表面有一COOH生成,比表面积显著增大,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),加快了整个电极控制步骤的反应速度,极大地提高了电极反应活性.

2) VO_2 溶液在经过热处理的碳纸上在 $40 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 下表现出良好的充放电性能.

参考文献:

- [1] Sum E, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, 1985, **15**(2/3): 179-190.
- [2] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, 1985, **16**(2): 85-95.
- [3] Fabjan Ch, Garche J, Harrer B, *et al. Electrochemical 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 Xu, Horita Kiyoshi. *Carbon*, 2000, **38**(1): 133-138.
- [6] Santiago M, Frank Stüber, Agustí Fortuny, *et al. Carbon*, 2005, **43**(10): 2134-2145.
- [7] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. *J. Power Sources*, 1987, **19**(1): 45-54.
- [8] 黄可龙, 伍秋美, 刘素琴, 等. 电源技术, 2004, **28**(2): 91-93.
- [9] 伍秋美, 黄可龙, 桑商斌, 等. 电源技术, 2005, **29**(7): 456-458.
- [10] 王曙中, 黄乃科, 李灵忻. 中山大学学报(自然科学版), 2003, **42**(S1): 57-60.
- [11] 王虹, 汤人望, 施南飞. 产业用纺织品, 2007, (5): 27-31.
- [12] 罗志平, 唐豪林, 木士春, 等. 电池工业, 2005, **10**(3): 137-139.
- [13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 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, **37**(11): 1785-1796.
- [17] Pittman C U Jr, Jiang W, Yue Z R, *et al. Carbon*, 1999, **37**(11): 1797-1807.