

文章编号: 1000-324X(2006)05-1114-07

钒液流电池用石墨毡电极的电化学修饰

李晓刚¹, 黄可龙¹, 谭 宁¹, 刘素琴¹, 陈立泉^{1,2}

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; 2. 中国科学院物理研究所, 北京, 100080)

摘 要: 研究了钒液流电池用石墨毡电极的电化学处理, 结果发现, 电化学处理能提高电极活性, 30mA·cm⁻² 电流密度下, 电压效率可达 90.96%, 电流效率达 92%. XPS 分析表明, 电化学处理后, 石墨毡表面的 O/C 比例由 0.085 增加至 0.15, 且主要增加的是 COOH 官能团, 与 FT-IR 分析结果一致. SEM 表明碳纤维表面被刻蚀, BET 测试结果表明比表面积有所增加. 电极活性的提高归因于碳纤维表面 COOH 官能团数目的增加及比表面积增大.

关 键 词: 钒电池; 石墨毡; 电化学氧化; XPS

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

1 引言

小容量的电池已经在人类生活中取得了成功应用, 进一步研究、开发适用于大规模能源存储、新能源开发与利用的新型环保电池, 将具有重大的社会经济意义. 全钒氧化还原液流电池可堪称这一新型储能电池的代表, 与其他电池相比, 它有着独特的优势, 并为此受到国内外科研工作者的关注^[1~7]. 目前, 钒电池在国外已被应用于风力发电厂, 电网调峰及太阳能光伏电站等示范运行. 但钒电池的发展仍受到一些限制, 电极材料的好坏是一个很重要的因素.

现有的电极材料主要分为金属类电极和碳素类电极, 其中, 碳素电极以其良好的稳定性体现出更大的优势, 而碳素电极中, 石墨毡材料又以其真实表面积远大于几何表面积的优点而占据主导地位. S.Zhong^[8] 与 B.Sun^[9,10] 等研究了石墨毡材料的活化处理, B.Sun 采用浓硫酸液相氧化法和空气氧化法对石墨毡进行活化处理, 发现能大大提高其在钒电池中的电化学性能. 热氧化法虽工艺简单, 消耗少, 但操作弹性小, 氧化反应不易控制. 浓硫酸氧化法使用的试剂十分危险, 工业化生产难度大. 而电化学氧化方法, 其氧化反应缓和, 易于控制, 处理效果显著, 且易于实现工业化操作^[11,12].

本文采用电化学氧化法对石墨毡进行表面处理, 考察了处理前后石墨毡电极在钒电池中的电化学性能, 用 FT-IR、SEM、BET 和 XPS 等方法进行表征, 并对其活性提高的原因进行了初步分析, 进一步的研究工作仍在进行中.

收稿日期: 2005-09-14, 收到修改稿日期: 2005-11-08

基金项目: 攀枝花钢铁研究院重大科技攻关项目 (02-09-01)

作者简介: 李晓刚 (1970-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 黄可龙, 教授. E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

2 实验

2.1 电极的制备

实验采用上海埃基碳素有限公司的聚丙烯腈基 (PAN) 石墨毡, 等级为分析纯. 将石墨毡作阳极, 钛片作阴极, 在稀硫酸 (1mol/L) 溶液中采用恒电流法对石墨毡进行持续电化学阳极氧化, 电压在 5~15V 之间. 处理好的石墨毡用蒸馏水充分洗涤, 在 120°C 下真空干燥 5h, 取出备用.

2.2 充放电及电化学性能测试

电化学氧化处理后的石墨毡作电池正负极, 高密度石墨板作集流体, 国产离子交换膜 PE-01 作隔膜, $1.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{V(III)}+3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $1.6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{V(IV)}+3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液分别作正负极电解液, 组装成静态电池作充放电测试. 将处理好的电极一侧用石蜡密封, 电极有效面积为 1cm^2 . 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 通过鲁金毛细管组成三电极体系, 在 CHI660 型电化学工作站上进行循环伏安测试.

2.3 表征分析

XPS 采用英国 Vacuum Generator 公司生产的 Escalab MK-II 型电子能谱仪. 测试条件: $\text{MgK}\alpha$, 通道能 HV100eV, 倍增器电压 3.0kV, 氩离子清洗. BET 单点比表面积测试在 Monosorb 直读式比表面分析仪 (美国 quantachrome 公司) 上进行, 加热温度 150°C, 通 $\text{He}+30\%\text{N}_2$ 气体, 压力为 0.1MPa. 将样品与干燥溴化钾在玛瑙研钵中充分研磨, 并压片进行 FT-IR 测试.

3 结果和讨论

3.1 电化学性能

图 1 为电化学处理前后石墨毡电极在正极钒溶液中的循环伏安曲线, 可以看出, 处理

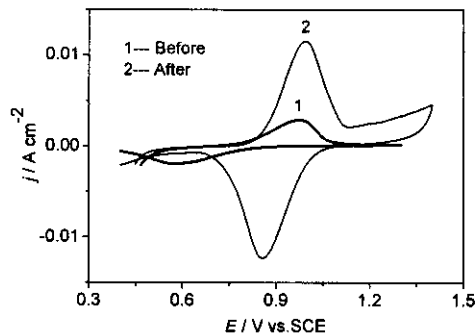


图 1 处理前后石墨毡的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic voltammogram for graphite felt electrode before and after electro-oxidation in positive electrolyte. $0.0087\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{V(IV)}+0.0087\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{V(V)}+3\text{mol}/\text{H}_2\text{SO}_4$, scan rate $v:1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

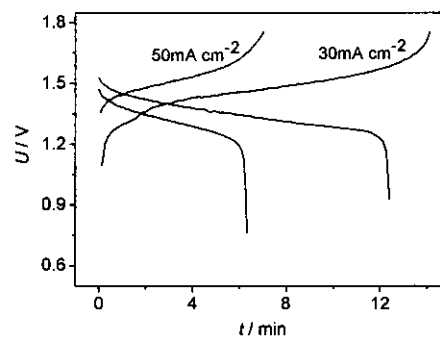


图 2 处理后石墨毡的充放电曲线图

Fig. 2 Charge-discharge curves for graphite felt electrode after electro-oxidation at 30 and $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

后, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 电对在其上的电化学活性明显提高, 氧化还原峰强度显著增强, 峰电位大大接近, 说明可逆性得到明显改善. 未经表面处理的石墨毡材料直接作钒电池电极, 由于表

面憎水性,造成极化很严重,很难有稳定的充放电平台.处理后的石墨毡作电极,电池表现出良好的充放电性能(图2). $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充放电电流密度下,充放电平均电压分别为1.472和1.339V,电压效率为90.96%,电流效率为92%.电池充放电效率持平甚至略高于B.Sun用酸或热处理^[9,10]得到的实验结果,即 $25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下,电压效率为90.9%,电流效率为96.9%.

3.2 石墨毡表观质量分析

改变电流和时间,对石墨毡进行电化学氧化处理,得到氧化程度($\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$)与石墨毡质量损失之间的关系(图3).两种处理方式下,结果基本相同.电化学氧化初期,石墨毡的质量损失百分比随氧化程度的增大而增大,到一定程度后趋于稳定,之后,在氧化程度高于 $3000\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,石墨毡质量损失率又迅速增加.这与Z.R.Yue^[13]的研究结果类似,作者认为其差别可能是由于采用的电解液以及石墨毡原材料不同所致.Z.R.Yue^[13]提出,石墨毡质量的损失是因为碳纤维表面的饱和或不饱和碳原子逐渐被氧化,从C-OH,到C=O,COOH最后变成CO或 CO_2 被释放出,其反应如下:

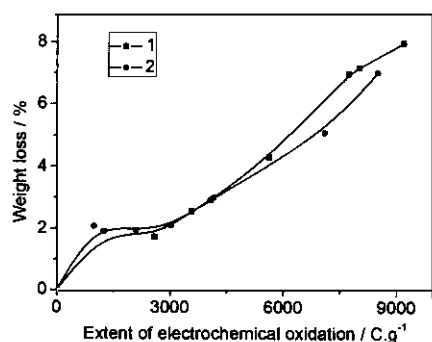
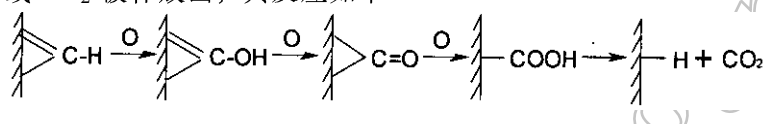


图3 石墨毡质量损失率与氧化程度的关系
Fig. 3 Weight loss of electrochemically oxidized graphite felts *versus* the extent of electrochemical oxidation

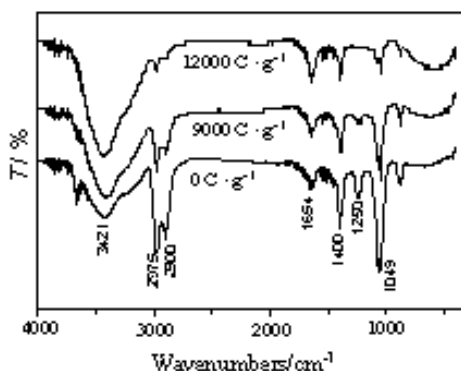


图4 不同氧化条件下所得石墨毡的 FT-IR 图谱
Fig. 4 FT-IR spectra of graphite felts under different oxidation conditions

3.3 FT-IR分析

图4为不同氧化条件下所得石墨毡的 FT-IR 图谱.石墨毡在生产过程中可能引入一定的醇、醚和酮等有机物质,所以未处理的石墨毡样品的 FT-IR 图(图4)中出现了C=O的伸缩振动峰(1654cm^{-1}),-OH的伸缩振动峰(3421cm^{-1}),-OH的弯曲振动峰(1400cm^{-1}),醇或醚中C-O的伸缩振动峰(1049 和 1250cm^{-1}).

电化学氧化后,FT-IR图中没有出现新的特征峰,只是原有特征峰的强度发生了变化.分别为:-OH官能团特征峰(3421cm^{-1})明显变宽,强度增大;而C-H官能团特征峰(2975cm^{-1})强度逐渐减弱,至 $12000\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,此特征峰已不甚明显;与此同时, 1654cm^{-1} 处所代表的C=O特征峰,随氧化程度增大,强度增加.另外, 1400cm^{-1} 代表的-OH弯曲振动峰随氧化程度增加略有所减小,可能是因为氧化过程中,损失了醇羟基同时增加了羧

酸羟基, 因此总量没明显变化. 1049 和 1250cm^{-1} 所代表的醇或醚中 C-O 的伸缩振动峰随氧化程度增加而减小, 说明碳纤维表面醇及醚的含量减少.

综上所述, FT-IR 图表明, 电化学氧化法主要增加的是石墨毡表面的 -OH、C=O 官能团的含量, 同时使醇和醚的含量减少, 因此可以认为, 电化学氧化主要使碳纤维表面的 -COOH 含量增加.

3.4 XPS分析

图 5、6 为处理前后石墨毡样品的 XPS 总谱图. 图 5 表明, 处理前的石墨毡样品中除含有主要元素碳之外, 还含有微量的 Si 和 S 元素, 以及一定量的氧, 可能是产品生产过程中带入的. 电化学处理后, XPS 谱图 (图 6) 表明石墨毡表面不但没有引入新的杂质元素, 并且原有产品自带的杂质元素 (Si, S) 消失, 且相比于未处理的 XPS 结果 (图 5), O/C 含量比发生了显著变化, 通过计算得知, O/C 比例由处理前的 0.085 增加至处理后的 0.15.

对 C1s 峰进行拟合分析, 可分成五类^[13]: C-C (I, 284.6eV); C-OH (II, 286.1~286.3eV); C=O (III, 287.3~287.6eV); C=OOH (IV, 288.4~288.9eV); 吸附的 CO/CO₂ (V, 290.4~290.8eV). 图 7、8 表示处理前后石墨毡表面 C1s 的分解拟合峰及其所代表的各功能碳原子含量. 从图 7、8 可看出, 有三种功能碳原子的含量发生显著变化, 分别是, I 峰对应的 C-C 含量由 58.23% 降低至 50.80%; IV 峰对应的 COOH 含量增加, 由原来的 11.059% 上升至 15.89%; V 峰代表的吸附 CO/CO₂ 含量由 6.525% 增至 9.51%; 另外, III 峰代表的 C=O 略有所增加, 从 5.93% 变为 6.71%; 而 II 峰对应的 C-OH 含量略有所下降, 从 18.25% 降至 17.09%. 这与 FT-IR 分析结果相一致.

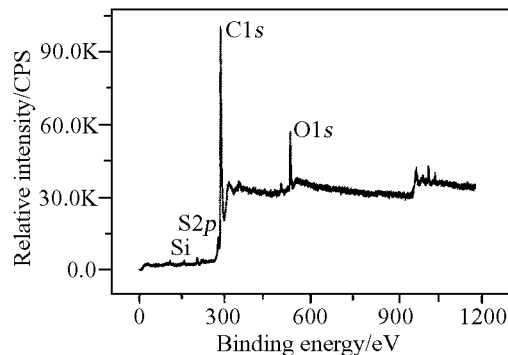


图 5 处理前石墨毡能谱总图

Fig. 5 General spectra of major elements for untreated graphite felt

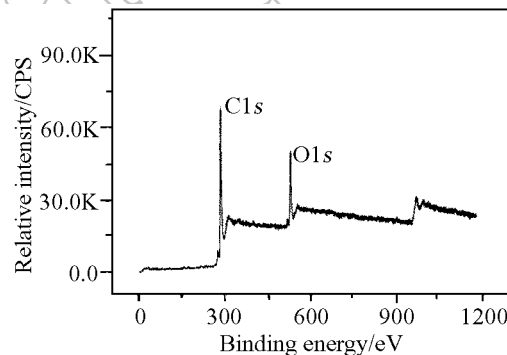


图 6 处理后石墨毡能谱总图

Fig. 6 General spectra of major elements for electro-oxidized graphite felt ($5000\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$)

石墨毡表面 O1s 的分解拟合图及其对应的各类氧原子的含量见图 9、10. I 峰 ($531.2\sim 531.6\text{eV}$) 对应 C=O, II 峰 ($532.2\sim 533.4\text{eV}$) 对应 C-OH, III 峰 ($534.6\sim 535.4\text{eV}$) 对应化学吸附氧^[13]. 图 9、10 表明, 电化学处理后, I 峰对应的 C=O 含量显著增加, 从 35.55% 增加至 47.45%, II 峰对应的 C-OH 含量反而由 45.97% 减小至 38.44%. 且处理前的碳纤维表面 C-OH 占主导, 处理后变成 C=O 占主导.

综上所述, 电化学处理法得到的石墨毡碳纤维表面主要增加的是 C=OOH 官能团的数目. B.Sun^[7,8] 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^[7].

B.Sun 认为 C-OH 的存在一方面加快了电子的传递, 另一方面也有利于 O 原子从 H_2O 转到 VO^{2+} , 因此对 VO^{2+}/VO_2^+ 反应起到了催化作用, 还认为石墨毡电极活性的高低主要与电极表面 C-OH 的浓度有关. 从前文分析可知, 电化学氧化法处理得到的石墨毡表面主要增加的是 C=OOH, 由于 C=OOH 比 C-OH 更容易离去 H, 因此更有利于 (2) 式的进行, 所以该法得到的石墨毡电极要比酸或热处理法的结果^[7,8]稍好, 这可从 3.1 中充放电效率的对比中看出.

3.5 SEM及 BET 分析

图 11、12 为处理前后石墨毡的 SEM 照片. 可以看出, 处理前, 碳纤维表面比较光滑; 处理后的碳纤维表面呈疏松状, 看起来好像有其他物质附着在上面, 而在前面的 XPS 分析中, 并没有发现新的物质. 这可以被认为是在处理过程中, 纤维表面的不饱和碳原子逐渐被氧化成 CO_2 , 使石墨微晶被刻蚀所造成的. 用 BET 单点吸附法测定处理前后石墨毡的比表面积, 处理前为 $0.33m^2 \cdot g^{-1}$, 处理后变为 $0.49m^2 \cdot g^{-1}$. 比表面积的变化也可认为与碳纤维表面的氧化、刻蚀有关.

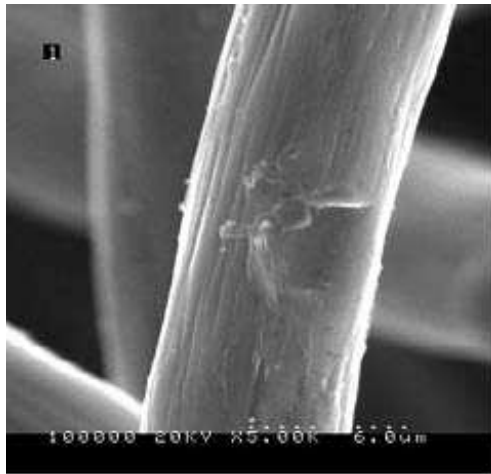


图 11 处理前石墨毡的 SEM 照片
Fig. 11 SEM photo of graphite felt before treating

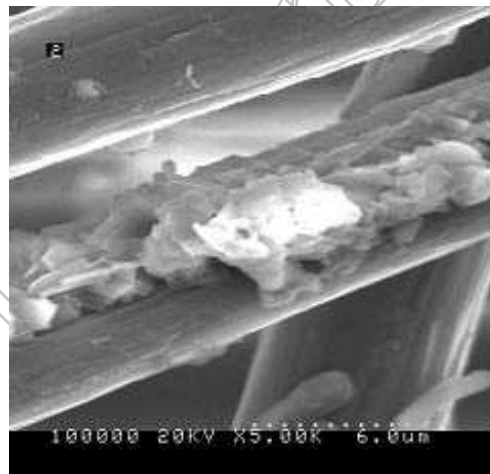


图 12 处理后石墨毡的 SEM 照片
Fig. 12 SEM photo of graphite felt after treating

4 结论

采用电化学氧化法对钒电池用石墨毡电极进行了表面处理, 组装成的电池充放电性能优异, $30mA \cdot cm^{-2}$ 电流密度下, 电压效率可达 90.96%, 电流效率达 92%. 用 FT-IR 和 XPS 表征分析, 电化学处理主要改变的是石墨毡内碳纤维表面的 O/C 比例和含氧官能团的数目, 尤其是 COOH 的量. SEM 和 BET 分析表明, 碳纤维表面被刻蚀, 一定程度地增加了碳纤维的比表面积. 处理后电极活性的提高可归因于两方面, 一方面, C=OOH 官能团数目的增加, 通过形成 -C-O-C- 键, 有利于电子的得失与 O 原子在 VO^{2+} 和 VO_2^+ 间传递, 因此对电极反应起到了催化作用, 催化活性的大小与电极表面 C=OOH 的浓度有关; 另一方面, 碳纤维比表面积的增大, 增加了反应的真实面积.

致谢 感谢攀枝花钢铁研究院为本课题提供的资金帮助.

参考文献

- [1] Carl Johan Rydh. *J. Power Sources*, 1999, **80**: 21–29.
- [2] The vanadium redox battery, UNSW, <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>, 2004-8-1
- [3] Joerissen L, Garche J, Fabjan C, *et al.* *J. Power Sources*, 2004, **127(1–2)**: 98–104.
- [4] Fabjan C, Gache J, Harrer B, *et al.* *Electrochimica Acta*, 2001, **47(5)**: 825–831.
- [5] 赵平, 张华民, 周汉涛. 电池工业, 2005, **10(2)**: 96–99.
- [6] 罗冬梅, 许茜, 隋智通. 电源技术, 2004, **28(2)**: 94–96.
- [7] 李华, 常守文, 严川伟. 电化学, 2002, **8(3)**: 257–261.
- [8] Zhong S, Padeste C, Kazacos M, *et al.* *J. Power sources*, 1993, **45**: 29–41.
- [9] Sun B, Skyllas-Kazacos M. *Electrochim Acta*, 1992, **37(7)**: 1253–1260.
- [10] Sun B, Skyllas-Kazacos M. *Electrochim Acta*, 1992, **37(13)**: 2459–2465.
- [11] 陈艳辉, 张兴堂, 薛中会, 等 (Chen Yan-hui, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(1)**: 59–64.
- [12] 罗列超, 赵荣根, 孟佳, 等 (Luo Lie-chao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17(6)**: 1269–1276.
- [13] Yue Z R, Jiang W, Wang L, *et al.* *Carbon*, 1999, **37**: 1785–1796.

Electrochemical Modification of Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Battery

LI Xiao-Gang¹, HUANG Ke-Long¹, TAN Ning¹, LIU Su-Qin¹, CHEN Li-Quan^{1,2}

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Electrochemical oxidation of graphite felt was investigated so as to enhance the electrochemical performance of this material for using in vanadium redox cell. Electrochemical activity of the graphite felt in vanadium electrolyte increases with its extent of oxidation. Cell voltage efficiency of over 90% and current efficiency of over 92% are obtained after treatment. Both XPS and FT-IR analysis demonstrates that surface functional groups of COOH increase mainly compared with untreated samples. SEM shows the surfaces are eroded. BET/N₂ measurements show the surface area increases. The improvement of electrochemical activity for the electrode is ascribed to the increase of the number of COOH group and the special surface.

Key words vanadium redox cell; graphite felt; electrochemical oxidation; XPS