

• 研究简报 •

## 钒液流电池用石墨毡电极电化学生活化机理的交流阻抗研究

谭 宁<sup>a</sup> 黄可龙<sup>\*a</sup> 刘素琴<sup>a</sup> 李晓刚<sup>a</sup> 常志峰<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>中南大学化学化工学院 长沙 410083)

(<sup>b</sup>攀枝花钢铁研究院 成都 610000)

**摘要** 研究了不同氧化程度下的石墨毡在钒溶液中的吸附性、润湿性及其交流阻抗图谱(EIS), 结果发现随着氧化程度增加, 吸附性和润湿性增强; 交流阻抗谱包括两个半圆和一条直线, 高频半圆对应离子的吸脱附反应, 低频半圆对应电化学反应, 直线对应离子在溶液中的扩散过程. 随石墨毡氧化程度的增加, 低频半圆显著减小, 通过等效电路拟合及动力学参数计算, 发现电荷传递电阻显著减小.

**关键词** 电池; 石墨毡; 电化学氧化; 交流阻抗; 吸附

## Activation Mechanism Study of Electrochemical Treated Graphite Felt for Vanadium Redox Cell by Electrochemical Impedance Spectrum

TAN, Ning<sup>a</sup> HUANG, Ke-Long<sup>\*a</sup> LIU, Su-Qin<sup>a</sup> LI, Xiao-Gang<sup>a</sup> CHANG, Zhi-Feng<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(<sup>b</sup> Steel Institute of Panzhihua, Chengdu 610000)

**Abstract** The adsorption properties, wetting ability and electrochemical impedance spectrum properties of graphite felts in vanadium electrolyte were investigated. The results show that adsorption property and wetting ability were increased with increasing the extent of oxidation. The alternating current impedance diagram consists of two semi circles and a line, in which the high frequency zone was ascribed to adsorption process within porous structure and the low frequency zone to the kinetic impedance of electrochemical reaction. The higher the extent of oxidation, the smaller the semi circle in the low frequency zone. The changes in the value of electrochemical impedance can be explained by the increase of COOH group on the graphite felt surfaces after electrochemical oxidation. The equivalent circuits of graphite felt electrode were proposed and the corresponding simulated kinetic parameters were also discussed.

**Keywords** vanadium redox cell; graphite felt; electrochemical oxidation; AC impedance; adsorption

全钒液流电池是一种新型大规模环保储能电池, 与市场同类产品相比, 它具有不可替代的优势<sup>[1]</sup>. 虽然钒电池的研究工作在国外已经进入了实用化阶段<sup>[2,3]</sup>, 但是钒电池仍有许多问题尚待解决, 比如: 如何获得稳定性好、电阻率低、电化学生活性好的电极. 目前国内钒电池的研究仍很不成熟, 因此研究开发新型钒液流电池及

其电极材料具有重要意义.

石墨毡由无数碳纤维纺织而成, 其真实表面积远远大于几何表面积, 再加上石墨材料良好的化学稳定性, 故其作为钒电池电极有着极大的优势. 但由于碳纤维活性比表面积小( $0.5 \sim 1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), 在水溶液中的润湿能力差, 因此使用前必须经过表面处理. 目前关于碳纤维

\* E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn; Tel.: 0731-8879850.

Received June 3, 2005; revised October 5, 2005; accepted December 5, 2005.

攀枝花钢铁研究院(No. 02-09-01)资助项目.

的表面改性方法有: 空气氧化法, 液相氧化法, 等离子体氧化法和电化学氧化法等<sup>[4]</sup>. Sun 等<sup>[5,6]</sup>采用浓硫酸液相氧化法和空气热氧化法对石墨毡进行表面处理, 发现能极大提高其在钒电池中的电化学性能, 并认为电化学性能的提高是因为碳纤维表面 C—OH 和 C=OOH 官能团的增加. 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发烟硫酸比较危险, 且工业化生产难度大. 而电化学氧化方法, 由于其氧化反应缓和, 易于控制和实现工业化操作, 处理效果显著, 被认为是一种非常有前途的碳纤维表面改性方法. 目前国内外关于碳纤维表面电化学处理的文献报道很多, 但作为钒电池电极来研究的还未见报道. 另外, 钒电池体系的电化学动力学研究仍很薄弱<sup>[7,8]</sup>.

我们在前期研究中得到了与 Pittman<sup>[9]</sup>和 Yue<sup>[10]</sup>相一致的结论, 即碳纤维经电化学氧化后, 电化学活性的提高, 主要是因为氧化增加了碳纤维表面官能团的数目. 本文主要借助电化学交流阻抗技术, 从电化学反应动力学角度来研究石墨毡电极经电化学氧化处理后活性提高的原因.

## 1 实验

**电极的制备:** 石墨毡作阳极, 钛片作阴极, 将其放入稀硫酸(1 mol/L)溶液中, 电压调至 5~15 V 之间, 用恒电流法对石墨毡进行持续的电化学阳极氧化. 然后将处理好的石墨毡用蒸馏水充分浸泡, 在 120 °C 下真空干燥 5 h, 取出备用.

**交流阻抗测试:** 将处理好的电极用蒸馏水洗净, 并置于真空干燥箱内烘干, 工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 其余部分用石蜡密封. 采用铂电极为对电极, 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交流阻抗测试. 测试前, 先让电极在溶液中浸泡数分钟使开路电位趋于稳定.

**钒离子的吸附研究:** 试验采用自配的 1.6 mol/L V(IV) + 3 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 钒离子浓度分析采用 UV-3802 型紫外可见分光光度计.

## 2 结果与讨论

### 2.1 钒离子的吸附

首先将处理前后的石墨毡样品用蒸馏水浸泡 24 h, 以洗去处理过程中带入的杂质离子, 充分干燥, 然后浸泡于等量的钒溶液中 24 h, 再充分干燥、称重、计算质量增加百分比, 得到氧化程度与石墨毡钒离子吸附量的关系(图 1). 从图 1 中可以看出随着氧化程度的增加, 质

量增加百分比也增大, 这表明石墨毡氧化程度越大, 越有利于钒离子在其表面的吸附. 同时, 在实验中我们还观察到, 氧化程度愈大, 样品愈易于沉入溶液的底部, 这说明氧化后的石墨毡在溶液中的润湿性(即亲水性)增大了.

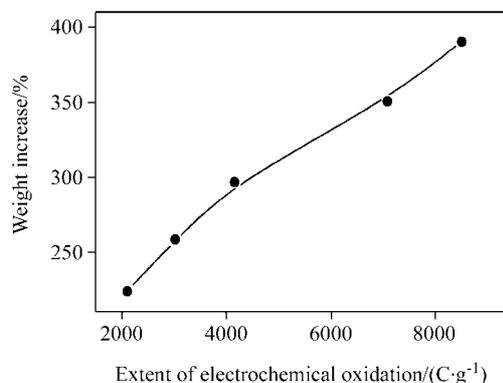


图 1 石墨毡质量增加比与氧化程度的关系

Figure 1 Weight increase of graphite felts versus their electrochemical oxidation extent

为了进一步考察处理前后石墨毡样品在钒溶液中的吸附性能, 可以将钒离子吸附后的石墨毡样品充分干燥后, 重新浸泡于等体积的蒸馏水中, 24 h 后用光度法分析钒离子浓度, 乘以溶液体积得到吸附钒离子的质量, 结果见图 2. 从图 2 中可以看出随着石墨毡氧化程度的增加, 钒离子在其表面的吸附量也增加, 但结果与图 1 中的变化趋势有一定的偏差, 这可能是由于石墨毡表面吸附的钒离子没有完全脱附.

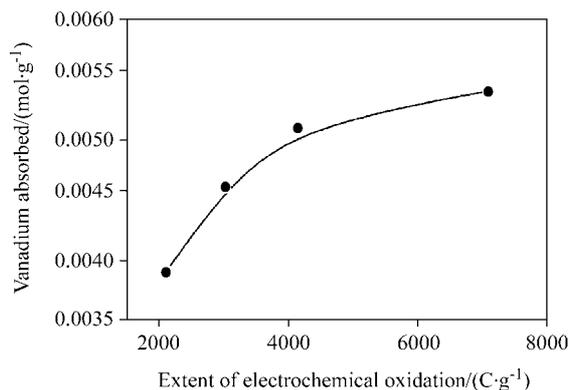


图 2 吸附钒离子量与氧化程度的关系

Figure 2 Amount of vanadium ions absorbed onto graphite felts versus their extents of electrochemical oxidation

根据文献<sup>[9,10]</sup>报道及我们前期工作可知, 石墨毡的氧化程度增加后, 其表面含氧官能团(主要是 COOH)的含量增加, 碳纤维的比表面积增大, 以及由石墨微晶被刻蚀而导致的边缘与棱角的活性碳原子数目的增加. 钒

离子在水溶液中多以钒氧键的形式存在, 钒氧键更易与含氧键结合, 因此含氧官能团的增加有利于钒离子在其上的吸附; 同时, 石墨毡比表面积增大和边缘活性碳原子数目增加, 增大了钒离子与石墨毡的接触面积及吸附成功率, 更进一步促进了钒离子的吸附.

## 2.2 交流阻抗分析

交流阻抗方法是研究复杂电化学反应机理非常有效的实验手段之一, 特别是在涉及表面吸附态的电极过程的研究中有着广泛应用. 本文采用相同的正极钒溶液, 研究了不同氧化程度的石墨毡电极在其平衡电位下的阻抗图谱. 试验开始前, 先将石墨毡电极在待测溶液中充分浸泡至电位基本平衡. 测试结果如图 3 所示.

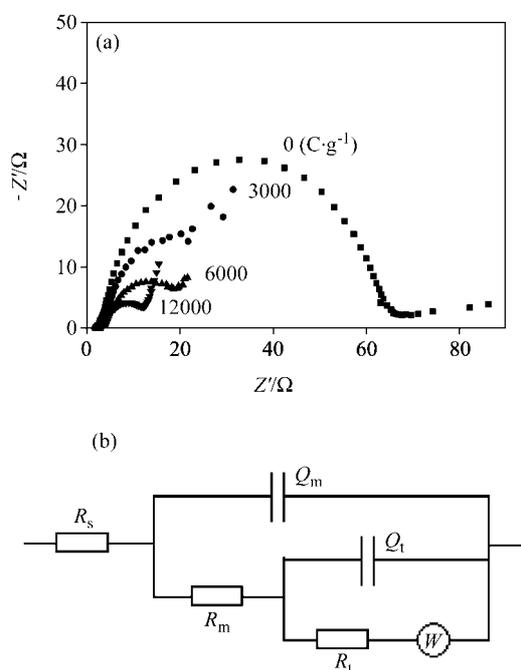


图 3 不同氧化条件下所得石墨毡的交流阻抗图谱(a)及等效电路(b)

**Figure 3** Electrochemical impedance spectrum of graphite felt electrode with different extent of electro oxidation (Figure a) and the equivalent circuit (Figure b)

图 3(a)代表不同氧化程度的石墨毡电极在正极钒溶液及其开路电位下的复数阻抗平面图. 从图 3 可以看出, 除未经处理的样品( $0 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ )的高频圆弧与中低频圆弧有一定的叠加, 区分不明显外, 其余三个氧化条件( $3000, 6000, 12000 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ )下的石墨毡电极的阻抗图均表现为两个时间常数, 即在中高频区, 有一个较小的被压扁的圆弧, 而在中低频区有一个较大的半圆, 低频区表现为一条直线, 图 4 各自的复平面图中可以清楚地体现出以上特征. 图 3(a)表明, 随氧化程度的不同, 交流阻抗复数图呈现出一定的规律, 即中低频圆弧的大小, 随着

氧化程度的增加而显著减小, 这可能与其电化学活性的高低有着一定的联系.

利用 ZsimDemo 软件, 采用不同的电学元件组成不同的电路进行拟合, 并结合钒离子在石墨毡表面的反应过程(包括吸附、反应、脱附), 得到了如图 3(b)所示的等效电路图, 其中各元件对应的数值如表 1 所示, 模拟效果如图 4 所示. 图 3(b)中,  $R_s$  为电极外表面和参比电极之间的溶液电阻,  $R_m$  为钒离子的吸、脱附反应电阻,  $R_t$  为氧化还原反应的电化学极化阻抗, 即电荷传递电阻,  $Q_m$  是与吸附中间体有关的常相位元件(CPE),  $Q_t$  是与法拉第反应过程有关的另一个 CPE<sup>[12]</sup>. CPE 的具体物理意义尚不清楚, 只是为拟合阻抗数据而引入的一个实验参数. 一般认为 CPE 的值与电极表面的粗糙度有关, 粗糙的电极表面不仅增加其几何表面积, 而且由此影响依赖于表面的电阻、电容值<sup>[13,14]</sup>.  $W$  代表 Warburg 阻抗, 即浓差极化阻抗.

试验中, 采用的电解液相同, 工作电极面积及其与参比电极间的距离都相对固定, 所以表 1 中反映的溶液电阻的  $R_s$  都相差不大. 表 1 中代表钒离子在石墨毡电极表面吸附情况的常相位元件  $Q_t$  的一个参数  $Y$ , 其值随着氧化程度的增大而成倍增大. 根据 Pittman<sup>[9]</sup> 和 Yue<sup>[10]</sup> 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  $\text{COO}^-$  的含量增加. 可以认为, 增加的这些  $\text{COO}^-$  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(Stern)双电层模型, 将电极/溶液界面等效成平行板电容器, 电容值  $C$  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  $\text{COO}^-$  含量增加, 电极表面分散层厚度下降, 最终电极电容增大, 这与表 1 实验拟合结果一致.

表 1 中代表吸、脱附反应的电阻  $R_m$ , 在 0 和  $3000 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$  两个氧化程度之间, 发生明显变化, 即处理后石墨毡电极的吸、脱附反应电阻  $R_m$  急剧增大; 之后, 随氧化程度继续增加, 电阻缓慢上升. 同样可以认为, 电阻的增大主要由碳纤维表面的含氧官能团的增加导致. 因为含氧官能团数目的增加, 对钒离子的吸附力也将增强, 虽然可以一定程度地减小吸附电阻值, 但将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.

值得特别强调的是电化学反应电阻  $R_t$ , 从表 1 可知, 对不同氧化程度的石墨毡电极, 该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. 若想加快整个电极反应的速度, 提高电极活性, 必须尽量减小该电阻值的大小.

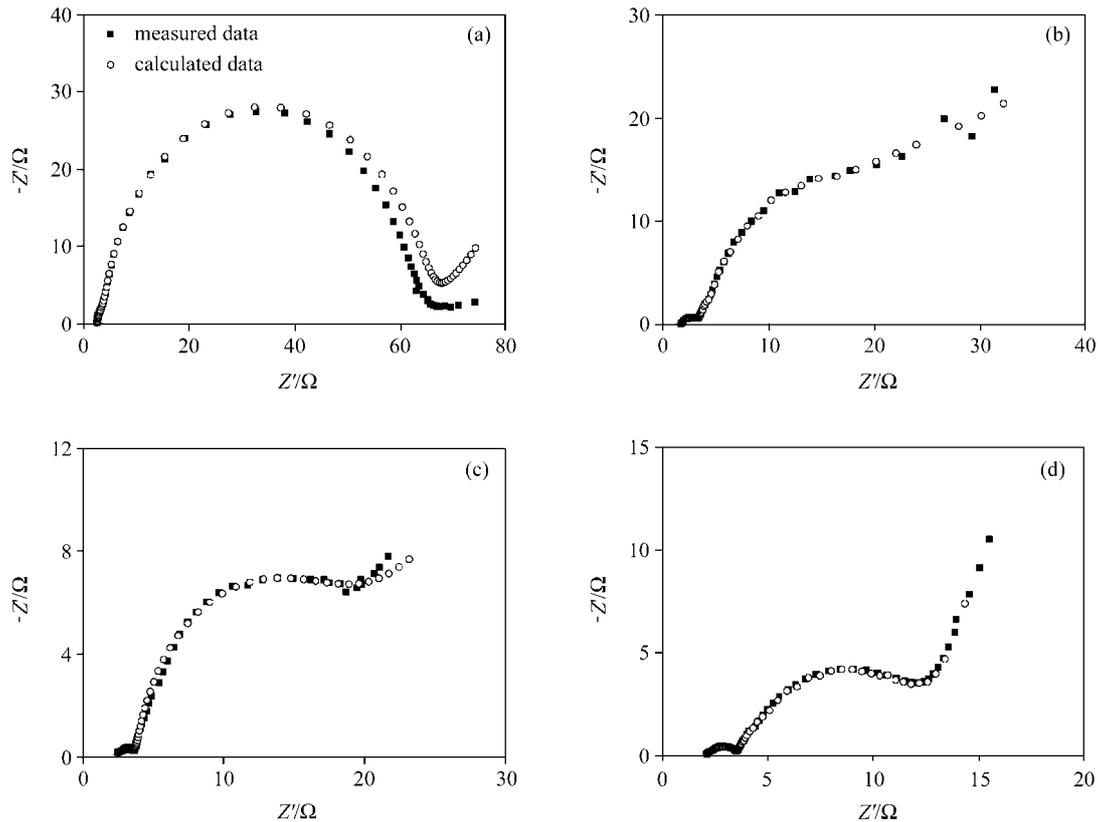


图4 不同氧化程度下的石墨毡电极的交流阻抗谱及其拟合结果

Figure 4 Experimental Nyquist plots and fitting results of graphite felt electrodes with different extent of electrochemical oxidation  
(a)  $0 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (b)  $3000 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (c)  $6000 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (d)  $12000 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$

表1 不同氧化程度下的石墨毡电极的交流阻抗谱等效电路模拟参数

Table 1 Simulated kinetic parameters of equivalent circuits for EIS of graphite felt electrodes with different electrochemical oxidation extent

Oxidation extent/ $(\text{C}\cdot\text{g}^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_m$		$R_m/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_i$		$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$W/(\text{S}\cdot\text{s}^{0.5})$
		$Y/(\text{S}\cdot\text{s}^{-n})$	$n (0 < n < 1)$		$Y/(\text{S}\cdot\text{s}^{-n})$	$n (0 < n < 1)$		
0	2.622	0.01495	0.0184	$3.508\text{e-}6$	0.001847	0.8644	24730	$4.55\text{e-}5$
3000	1.798	0.02474	0.3688	0.004278	0.05592	0.4678	2292	$1.522\text{e-}5$
6000	3.058	0.04952	0.6551	0.01928	0.01686	0.9850	1855	$1.586\text{e-}7$
12000	2.168	0.1423	0.2926	0.02222	0.002094	0.2937	271.4	$2.751\text{e-}8$

表1显示,处理后石墨毡电极的该电阻值比处理前的显著降低,降至处理前的1/10,甚至更低,并且,随着氧化程度的增加,电阻值进一步下降.其原因可能是,石墨毡经电化学处理后,碳纤维表面含氧官能团数目增加,而这些含氧官能团又易与钒离子结合生成C—O—V键,得失电子可以通过C—O—V顺利地传输,减小了电荷传递电阻,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.这即是电化学氧化处理能提高石墨毡电极在钒溶液中电化学活性的关键所在.

### 3 结论

通过研究不同氧化程度下的石墨毡在钒溶液中的吸附性、润湿性,及其交流阻抗图谱,发现随着氧化程度的增加,石墨毡的吸附性和润湿性增强,电极反应中电荷传递电阻大大降低.这两方面都可归因于石墨毡碳纤维表面含氧官能团(主要是COOH)数目的增加,因为这些含氧官能团与溶液中的钒离子紧密结合,形成C—O—V键,使电子易于从活性物质(钒离子)到电极表面的传输,降低了电荷传递电阻(电化学反应电阻),加快

了这一步骤(同时也是整个电极反应的控制步骤)的速度,从而提高了电极反应活性.

## References

- 1 Carl, J. R. *J. Power Sources* **1999**, *80*, 21.
- 2 Menictas, C.; Hong, D. R.; Yan, Z. H. *Proceedings of Electrical Engineering Congress*, Sydney, November, **1994**.
- 3 *The Vanadium Redox Battery*, UNSW, <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>
- 4 He, F.; Wang, M. Z. *Carbon Fiber and Composite Material*, Science Press, Beijing, **1997** (in Chinese).  
(贺福, 王茂章, 碳纤维及其复合材料, 科学出版社, 北京, **1997**.)
- 5 Sun, B.; Skyllas-Kazacos, M. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1253.
- 6 Sun, B.; Skyllas-Kazacos, M. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2459.
- 7 Gaku, O.; Yasushi, K.; Takashi, M. *J. Power Sources* **2005**, *139*, 321.
- 8 Gattrell, M.; Park, J.; MacDougall, B. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, 123.
- 9 Pittman, C. U. Jr.; Jiang, W.; Yue, Z. R. *Carbon* **1999**, *37*, 1797.
- 10 Yue, Z. R.; Jiang, W.; Wang, L. *Carbon* **1999**, *37*, 1785.
- 11 Xia, X.; Liu, H. T.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*(9), 1630 (in Chinese).  
(夏熙, 刘洪涛, 刘洋, 化学学报, **2002**, *60*(9), 1630.)
- 12 Cao, C. N.; Zhang, J. Q. *Electrochemical Impedance Spectrum Guide*, Science Technology Press, Beijing, **2002**, p. 26 (in Chinese).  
(曹楚南, 张鉴清, 电化学阻抗谱导论, 科学技术出版社, 北京, **2002**, p. 26.)
- 13 Liu, H. T.; Xia, X. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*(8), 992 (in Chinese).  
(刘洪涛, 夏熙, 化学学报, **2000**, *58*(8), 992.)

(A0506031 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)