

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

热处理碳纸电极上 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原动力学

岳 鹿¹ 吕东生¹ 李伟善^{1,2,*} 雷建飞¹ 赵灵智¹¹ 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006; ² 广东高校电化学储能与发电技术重点实验室, 广州 510631

摘要: 在不同温度下热氧化处理碳纸, 用循环伏安、极化曲线和交流阻抗方法研究碳纸电极上 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原动力学。循环伏安和极化曲线结果表明, 随着热处理温度的升高, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原反应的速率常数及交换电流增大。建立了 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原反应的交流阻抗等效电路模型。拟合结果表明, 热处理增大了碳纸电极表面的双电层电容, 减小了 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原反应的电荷转移电阻。用循环伏安和交流阻抗两种方法求得的 VO^{2+} 和 VO_2^+ 的扩散系数基本相同, 表明所构建的交流阻抗等效电路模型与电极反应过程相符合。

关键词: 动力学; 碳纸; 热处理; $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$; 氧化还原

中图分类号: O646

Kinetics of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ Redox Couple on Carbon Paper Electrode with Heat Treatment

YUE Lu¹ LÜ Dong-Sheng¹ LI Wei-Shan^{1,2,*} LEI Jian-Fei¹ ZHAO Ling-Zhi¹¹School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China; ²Key Laboratory of Electrochemical Technology on Energy Storage and Power Generation in Guangdong Universities, Guangzhou 510631, P. R. China

Abstract: Carbon paper was heat-treated at different temperatures and used as an electrode for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple. Kinetics of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple on the carbon paper electrode was studied using cyclic voltammetry (CV), polarization curves (PC), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results obtained from CV and PC show that the reaction rate constant and the exchange current of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple on the carbon paper electrode increase as the heat treatment temperature increases. An equivalent circuit model for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple on the carbon paper electrode was established. Fitting the experimentally obtained electrochemical impedance spectra with established equivalent circuits shows that heat treatment increases the double-layer capacitance of the carbon paper electrode and reduces the charge transfer resistance of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple. Similar diffusion coefficients for VO^{2+} and VO_2^+ were obtained from CV and EIS, indicating that the established equivalent circuit model is consistent with the electrode process for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple.

Key Words: Kinetics; Carbon paper; Heat treatment; $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$; Redox

全钒液流电池(all vanadium redox flow battery, VRB)具有使用寿命长, 充放电方式灵活, 可大电流深度充放电, 无交叉污染和能量损失等诸多优点, 被认为是最有应用前景的绿色储能电池^[1-3]。虽然全钒液流电池已经受到广泛的研究, 但许多问题尚待解

决, 电极材料的活性不高是关键问题之一^[4-7]。为开发高活性的电极材料, 深入认识全钒液流电池相关反应的动力学成为一种必要。

碳纤维材料几何比表面积大, 并在极宽的电位范围内表现出电化学惰性, 一直是全钒液流电池的

Received: April 15, 2009; Revised: June 12, 2009; Published on Web: August 13, 2009.

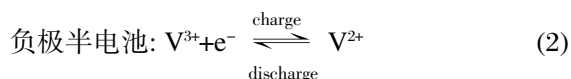
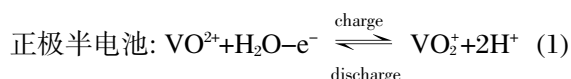
*Corresponding author. Email: liwsh@scnu.edu.cn; Tel: +86-20-39310256.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873046).

国家自然科学基金(20873046)资助项目

首选电极材料. 碳纸作为碳纤维材料的一种, 具有良好的力学性能和导电性能, 且表面平整, 比其它纤维材料(如石墨毡)更方便用于电化学研究^[9]. 但由于碳纤维本身含活性官能团少, 造成活性比表面积小 ($0.5\text{--}1.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 且在水溶液中的润湿能力差不易吸附反应粒子等缺点, 使用前对碳纤维进行活化处理成为一种必要^[9]. 在空气气氛下热处理, 由于氧化效果明显, 且操作简单、消耗少、氧化程度易于控制等特点, 是碳材料活化处理的首选方法^[10]. Cookson^[11] 研究发现当碳材料被暴露在空气气氛 $200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ 处理时, 其表面会生成一种酸性氧化物. Smith 等^[12] 通过将碳材料和氧在 $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ 反应发现, 碳材料经处理后表面形成了内酯和羧基结构. Skylas-Kazacos 等^[13] 通过 XPS 对 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 20 h 的碳纤维研究发现, 其表面主要含 C—O 和 C=O 两种官能团, 其摩尔比例接近 2/1, 且 C—O 的摩尔数是未处理碳纤维的 4 倍.

全钒液流电池是以 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 作为正负极的反应电对, 在硫酸溶液中发生的反应如公式 (1) 和 (2) 所示.



从正极电对的反应可以看出, 正极 $\text{V(IV)} \rightleftharpoons \text{V(V)}$ 的反应中由于氧原子参与转移反应, 其电极过程将强烈受到电极表面含氧官能团数量的影响. 本文对碳纸在不同温度下进行热处理制作全钒液流电池正极, 用循环伏安、极化曲线及交流阻抗等方法研究 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原动力学.

1 实验部分

1.1 碳纸热处理

实验采用日本 Toray 公司碳纸, 厚度 0.19 mm . 将碳纸裁成 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 若干片, 然后在高温箱式电阻炉 (SRJX-4-13, 北京市永光明医疗仪器厂) 中于 100 、 300 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 分别热处理 5 h , 供电化学测试用.

1.2 电解液制备

将 $4.6\text{ g V}_2\text{O}_5$ (湖南省南化化学品有限公司, 分析纯) 加入 81 mL 浓 H_2SO_4 (上海申翔化学试剂有限公司, 分析纯) 加热溶解后趁热加入一定量二次去离子水, 搅拌超声直至溶液变成均一透亮的黄色, 然后

再加入 $10.85\text{ g VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (上海绿源精细化工有限公司, 分析纯), 超声, 定容, 制备 $500\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液.

1.3 电化学性能测试

将 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 碳纸压在两片塑料板之间, 其中一片塑料板有一个 0.739 cm^2 的孔, 用来和电解液联通, 碳纸的另一面用打磨过的钛片作为集流体. 光洁的高纯石墨板 (广州市新港化工有限公司, 分析纯) 作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 在 Autolab 电化学工作站 (PGSTAT-30, 荷兰) 进行交流阻抗测试, 采用的振幅为 5 mV , 频率范围为 $10^5\text{--}10^{-2}\text{ Hz}$. 循环伏安及极化曲线测试在多通道测试系统 (Solartron Analytical 1480 Multistat, 英国) 上进行. 文中所有电化学测试均在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 是不同温度热处理碳纸电极在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中扫描速率 (v) 为 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安图. 从图中可以看出, 各电极均在 1.00 和 0.70 V 附近处有一对明显的氧化还原峰, 二峰电位的中间值为 0.85 V , 与 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的标准电极电位 (0.86 V (vs SCE)) 相近^[14], 可以判断这对氧化还原峰对应于 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的氧化还原. 从图 1 还可看出, 碳纸电极随着热处理温度的升高, 峰电流逐渐增强, 氧化峰电位与还原峰电位的差值变小, 表明碳纸经热处理后对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原的活性得到提高.

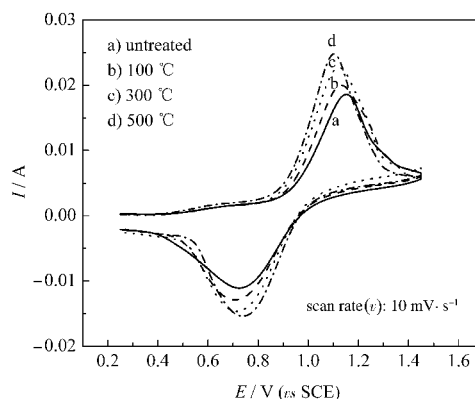


图 1 不同温度热处理碳纸电极上 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox on carbon paper electrode treated at different temperatures

solution: $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

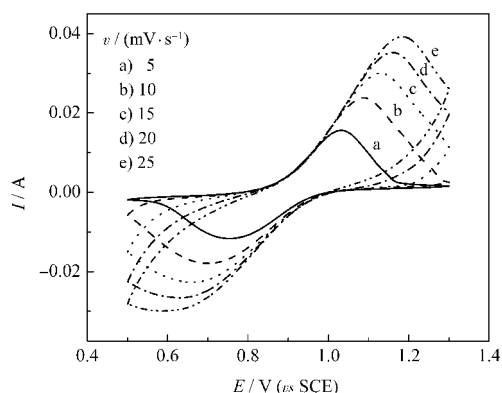


图2 不同扫描速率下 500 °C 热处理碳纸电极 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ 电对的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox on carbon paper electrode treated at 500 °C

solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

图2是500 °C氧化处理后碳纸电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线。从图中可以看出,随着扫描速率的增加峰电流增强,但氧化峰的峰电位正移,还原峰的峰电位负移,氧化峰和还原峰的电位之差(ΔE_p)即使在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下也大于 100 mV,且随扫描速率的增加而增大,这些表明 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ 电对在碳纸电极上的氧化还原过程可逆性很差。

对于一个非可逆的反应过程^[15]:

$$I_{\text{pa}} = K_1 v + K_2 v^{1/2} \quad (3)$$

$$I_{K_1} = K_1 v \quad (4)$$

$$I_{K_2} = K_2 v^{1/2} \quad (5)$$

式中 I_{pa} 表示实测氧化峰峰电流(A); K_1 是动力学电流常数($\text{A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}$), I_{K_1} 表示动力学电流即无任何传质作用时的电流(A); K_2 是扩散电流常数($\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$), I_{K_2} 表示扩散电流(A),其值可近似为完全不可逆的峰电流,即:

$$I_{K_2} = K_2 v^{1/2} = 0.4958 n F A c_R D_R^{1/2} \left[\frac{\alpha n F}{RT} \right]^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

式中 A 为电极面积(cm^2), n 为反应转移电子数, F 为法拉第常数($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 表示热力学温度(K), R 表示气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), D_R 为 VO_2^+ 扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), c_R 为 VO_2^+ 的浓度($\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$), α 为传递系数。

把(3)式两边同除以 v 得到:

$$I_{\text{pa}}/v = K_1 + K_2 v^{-1/2} \quad (7)$$

以 I_{pa}/v 对 $v^{-1/2}$ 作图可得到一条直线,根据直线的截距和斜率求出动力学电流常数 K_1 及扩散电流常数

K_2 。如果已知传递系数 α , 根据式(6)可求出 VO_2^+ 扩散系数 D_R 。

峰电流与峰电位的的关系可以近似表示为^[15]

$$I_{\text{pa}} = 0.227 n F A c_R k_0 \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E_{\text{pa}} - E^{\circ'}) \right]^{1/2} \quad (8)$$

式中, k_0 为反应速率常数($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), E_{pa} 和 $E^{\circ'}$ 分别为氧化峰峰电位和形式电位(V)。利用 $\ln I_{\text{pa}}$ 对 $(E_{\text{pa}} - E^{\circ'})$ 作图,可得到一条直线,由直线的斜率和截距可求出传递系数 α 和反应速率常数 k_0 。其中形式电位 $E^{\circ'}$ 可通过下式进行估算^[16]:

$$E^{\circ'} = m^{-1} \sum_{i=1}^m (E_{\text{pa},i} + E_{\text{pc},i}) / 2 \quad (9)$$

式中, m 为总扫描次数, E_{pc} 为还原峰峰电位(V)。

图3和图4分别为不同热处理温度下碳纸电极上 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ 电对的 $I_{\text{pa}}/v - v^{-1/2}$ 及 $\ln I_{\text{pa}} - (E_{\text{pa}} - E^{\circ'})$ 关系曲线图。可以看出, $I_{\text{pa}}/v - v^{-1/2}$ 及 $\ln I_{\text{pa}} - (E_{\text{pa}} - E^{\circ'})$ 均为线性关系,满足方程(6)、(7)和(8)。对图2还原峰电流和电位进行相同的数据处理,得到与图3和图4相同的规律,并可用于求得 VO_2 扩散系数 D_0 (这里略去处理过程)。表1列出了根据方程(6)、(7)和(8)拟合实验结果得到的 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ 氧化还原反应的动力学参数。

从表1中可以看出,动力学电流常数 K_1 随着电极氧化处理温度的升高而增大,表明热氧化处理提高了电极上电荷传递的速度。不同温度热处理的碳纸电极上 VO_2^+ 或 VO_2 的扩散系数 D_R 或 D_0 大致相同,表明扩散系数不受电极性能的影响,是一个只和溶液温度、电解质种类及支持电解质相关的常数。反应速率常数 k_0 对同一反应其值与反应物浓度无关,

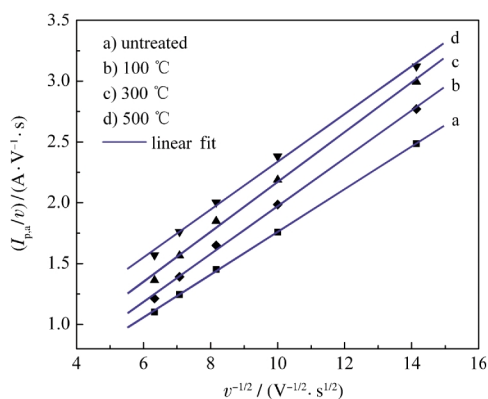


图3 不同温度热处理碳纸电极上 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ 电对的 $I_{\text{pa}}/v - v^{-1/2}$ 关系曲线

Fig.3 Relationship of $I_{\text{pa}}/v - v^{-1/2}$ of $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox on carbon paper electrode treated at different temperatures

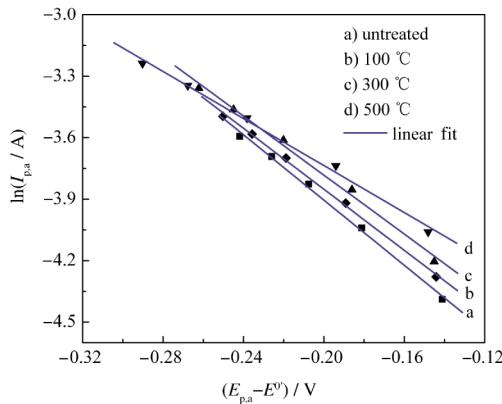


图 4 不同温度热处理碳纸电极 VO²⁺/VO₂⁺电对的 $\ln I_{p,a}-(E_{p,a}-E^0)$ 关系曲线

Fig.4 Relationship of $\ln I_{p,a}-(E_{p,a}-E^0)$ of VO²⁺/VO₂⁺ redox on carbon paper electrode treated at different temperatures

而随温度、溶剂和催化剂而异,其物理意义与 K_1 相似,同样反映电荷传递的速度.反应速率常数随处理温度的升高而增大,表明电极的催化性能增强.表观传递系数 α 随着电极氧化温度的增加而降低,表明热处理降低了电极极化,增强了电极的去极化能力,从而改善电极性能.

2.2 极化曲线

用实验测定稳态极化曲线(PV)方法得到的电极电势和电流之间的关系是求取电极反应动力学参数的一种简便而有效的方法^[15].图5是不同温度热处理碳纸电极在 0.1 mol·L⁻¹ V(IV)+0.1 mol·L⁻¹ V(V)+3 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 极化曲线.由图可以看出,阳极极化区的 Tafel 关系不明显,而阴极极化曲线 Tafel 关系很明显,因此本文利用阴极 Tafel 关系来求解电极反应动力学参数.

电极极化程度可用过电位 η 来表示.在强极化条件下过电位 η 和极化电流 i 的对数成直线关系,即:

表 1 根据 CV 得到的 VO²⁺/VO₂⁺氧化还原反应的动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of VO²⁺/VO₂⁺ redox from cyclic voltammetry

$T/^\circ\text{C}$	$10^4 K_1$ (A·V ⁻¹ ·s)	$10^5 D_R$ (cm ² ·s ⁻¹)	$10^5 D_O$ (cm ² ·s ⁻¹)	E^0/V	$10^4 k_0$ (cm·s ⁻¹)	α
untreated	3.031	7.750	3.182	0.877	2.521	0.205
100	25.61	8.755	2.933	0.881	2.947	0.191
300	1950	8.290	3.210	0.883	3.320	0.185
500	3730	8.661	3.620	0.893	4.661	0.147

K_1 : kinetic current constant; D_R and D_O represent the diffusion coefficient of VO²⁺ and VO₂⁺, respectively; E^0 : formal potential;

k_0 : reaction rate constant; α : charge transfer coefficient

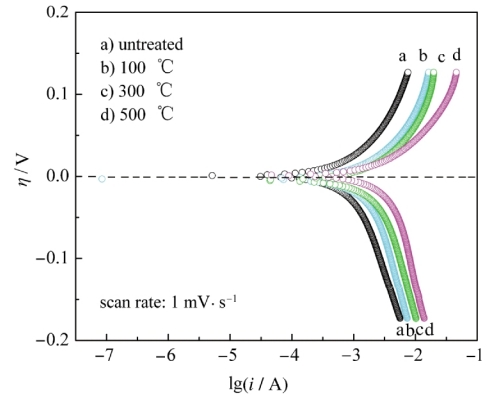


图 5 不同温度热处理碳纸电极的 Tafel 极化曲线
Fig.5 Tafel polarization curves on carbon paper electrode treated at different temperatures

solution: 0.1 mol·L⁻¹ V(IV)+0.1 mol·L⁻¹ V(V)+3 mol·L⁻¹ H₂SO₄

$$\eta = a + b \lg i \quad (10)$$

式中, a 和 b 为 Tafel 常数, 对于阴极极化过程:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i^0 \quad (11)$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (12)$$

式(11)和(12)中, i^0 为交换电流(A), b 可以根据阴极 Tafel 直线的斜率求出.把阴极 Tafel 直线外推到和平衡电位的直线相交,其交点的横坐标应为 $\lg i^0$,即可求得交换电流 i^0 .而交换电流可以表示为:

$$i^0 = F A k_0 c_0^{(1-\alpha)} c_R^\alpha \quad (13)$$

根据上式可求得反应速率常数 k_0 .按照本实验的 Tafel 极化曲线,得到 VO²⁺/VO₂⁺氧化还原反应的动力学参数列于表 2.

从表 2 可以看出不同热处理温度下碳纸电极的 b 值和 α 值均随着电极处理温度的增加而降低, b 值表示过电势对极化电流密度变化的敏感程度,其值越小,表示电极越不容易被极化,而 α 数值及规律同前面用循环伏安法得到的结果相接近^[17].交换电流是定量描述电极反应可逆程度的物理量,电极

表 2 根据不同处理温度下碳纸电极的极化曲线求得的 VO²⁺/VO₂⁺氧化还原反应的动力学参数

Table 2 Kinetics parameters of the VO²⁺/VO₂⁺ redox reaction obtained from polarization curve on carbon paper electrode treated at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	b	α	$10^3 i^0/\text{A}$	$10^4 k_0/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
untreated	-0.223	0.264	0.942	1.321
100	-0.270	0.218	1.647	2.310
300	-0.275	0.214	2.344	3.288
500	-0.324	0.182	3.913	5.488

b : Tafel constant; i^0 : exchange current

的交换电流越大,电极传输氧化还原反应电流的能力就越强,充放电过程中的电化学可逆程度也就越好;而交换电流越小,动力学越迟缓,特定净电流下的反应活化过电势越大^[18].由表2可知,随着热处理温度的升高,交换电流及反应速率常数都随之增大,表明热处理提高了碳纸电极对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的催化活性,使之动力学速度加快,且提高了反应的可逆性,这与循环伏安的实验结果相吻合,且 k_0 数值及规律也同前面用循环伏安法得到的结果相接近.

2.3 电化学交流阻抗谱

图6是开路电位下不同热处理温度下碳纸电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学交流阻抗图谱(EIS).从图6可以看出, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 在碳纸电极上的反应是由传质过程和电荷传递过程共同作用的^[19],图上低频区阻抗虚部(随频率变小而显著变大的频率范围)均可分为两个部分:在频率 $116.9\text{--}791.0 \text{ mHz}$ 范围内,阻抗虚部与实部呈线性关系,与阻抗实部轴的夹角约为 45° ,这是典型的半无限扩散行为,即 Warburg 阻抗,来自反应粒子在溶液中的扩散;而在更小的频率范围($10.0\text{--}116.9 \text{ mHz}$)内,阻抗的虚部随频率的变小而显著增大,类似于电容行为^[20-22],可以归因于碳纸电极内反应粒子在液体通道中的扩散.

因此,碳纸电极上的 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对在开路电位附近的反应过程可以用图7的等效电路来表示.图7中, R_s 是离子导体(溶液)和电子导体(电极材料)引起的电阻; Q 表示常相位角元件,反映的是碳纸电极/溶液界面的双电层电容^[23], R_{ct} 表示 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电

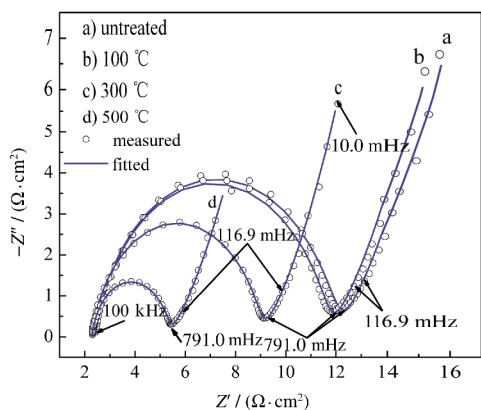


图6 不同温度热处理碳纸电极的交流阻抗图谱
Fig.6 Nyquist plots of carbon paper electrode treated at different temperatures

solution: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(IV)} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V(V)} + 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$;
amplitude: 5 mV

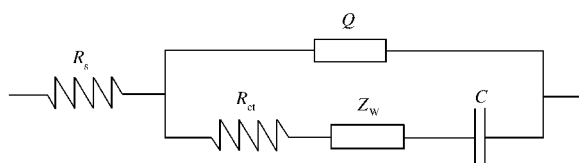


图7 多孔电极上 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对在开路电位下电极过程的等效电路

Fig.7 Equivalent circuit for electrode process of $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox on electrode under open circuit potential

R_s : solution resistance; R_{ct} : charge transfer resistance; C : capacitance;
 Z_w : Warburg impedance; Q : constant phase element angle

对反应过程的电荷传递电阻;而 Z_w 表示 VO^{2+} 和 VO_2^+ 离子在溶液中的 Warburg 阻抗; C 表示 VO^{2+} 和 VO_2^+ 离子在碳纸电极内溶液通道中扩散引起的电容.表3列出了用图7中的等效电路拟合图6交流阻抗谱所获得的参数.由表可知, R_s 变化较小,但 R_{ct} 随热氧化温度增加而逐渐变小, 500°C 氧化后电极的电阻值约为未处理电极的 $1/3$.其原因可能是热氧化处理后,碳纤维表面的含氧官能团量增加,这些含氧官能团又易于与钒离子结合生成 C—O—V 键,得失电子可以通过 C—O—V 传输,从而减小了电荷转移电阻^[24],这与由 CV 和 PV 得到的动力学参数中反应速率常数随电极热氧化温度增加而增大相一致.常相位角元件 Q 的两个参数中,弥散因子 n 接近 1 表明该元件接近电容性质.从表3中还可知, Y_0 随着碳纸处理温度的提高而增大,表示处理后的碳纸电极表面的双电层电容增大.根据 Stern 双电层模型^[15],将电极/溶液界面等效成平行板电容器,电容值的大小与分散层的厚度成反比,由于碳纤维表面随着氧化温度的升高 C—O 及 C=O 含量增加而造成对溶液中阳离子吸附增强,使得电极表面的分散层厚度下降,使得电极的电容增大^[25].

根据以上对交流阻抗图谱的分析,结合前面 CV 和 PV 得到的结论,可知碳纸电极热处理后,对

表3 用图7等效电路拟合图6阻抗谱得到的参数
Table 3 Parameters obtained from fitting the impedance spectra of Fig.6 with the equivalent circuit of Fig.7

$T/^\circ\text{C}$	$\frac{R_s}{(\Omega \cdot \text{cm}^2)}$	$\frac{R_{ct}}{(\Omega \cdot \text{cm}^2)}$	$\frac{Q}{10^3 Y_0}$	n	$\frac{\delta}{(\Omega \cdot \text{s}^{-1})}$	C/F
untreated	2.421	9.63	0.5650	0.8546	0.7599	5.80
100	2.423	9.03	0.5713	0.8624	0.6541	5.97
300	2.291	6.72	0.5918	0.8663	0.9486	6.30
500	2.283	3.05	1.755	0.8932	1.3080	12.42

Y_0 and n are two parameters of the constant phase element angle;
 δ is Warburg diffusion coefficient.

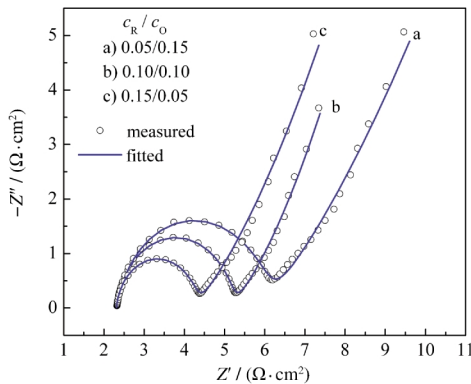


图 8 500 °C热处理碳纸电极在不同比例 V(IV)和 V(V)溶液中交流阻抗谱

Fig.8 Nyquist plots of carbon paper electrode treated at 500 °C in different proportions of V(IV) and V(V) solution

c_R : concentration of VO²⁺; c_O : concentration of VO₂⁺

反应粒子的催化性能增强, 电荷传递速度加快, 极化程度减弱. Oriji 等^[26]认为 VO²⁺/VO₂⁺氧化还原反应过程的控制步骤是电子转移和化学反应相结合的控制步骤, 电子转移步骤是电子从 VO²⁺中转移到电极表面, 化学反应步骤是电极表面原来和 C 结合在一起的 O 转移到 VO²⁺上形成 VO₂⁺即 V—O 键的构建和打开. 因此, 电极催化活性随氧化温度的提高而提高的原因可归结为热处理一方面通过增加电极表面含氧官能团的含量从而提供了更多的反应活性点, 另一方面可能通过降低 V—O 键的构成和打开的活化能, 降低了反应的过电位, 从而降低了极化.

图 8 是在 500 °C热处理碳纸电极在不同比例 V(IV)和 V(V)溶液中交流阻抗. 用图 7 等效电路拟合图 8 阻抗谱得到的相关参数列于表 4. 对于含有 Warburg 阻抗的体系, Warburg 扩散系数 δ 可以表示为^[15]:

$$\delta = \frac{RT}{F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_O^{1/2} c_O} + \frac{1}{D_R^{1/2} c_R} \right) \quad (14)$$

利用不同 VO²⁺/VO₂⁺比例钒溶液中的交流阻抗图谱所拟合求得的扩散常数 δ 两两组成方程组, 可求得

表 4 用图 7 等效电路拟合图 8 阻抗谱得到的参数
Table 4 Parameters obtained from fitting the impedance spectra of Fig.8 with the equivalent circuit of Fig.7

c_R/c_O	R_s		Q		δ ($\Omega \cdot s^{-1}$)	C/F
	($\Omega \cdot cm^2$)	($\Omega \cdot cm^2$)	$10^3 Y_0$	n		
(a) 0.05/0.15	2.295	3.710	0.2107	0.8959	2.194	12.13
(b) 0.10/0.10	2.303	2.868	0.1388	0.9268	1.389	11.55
(c) 0.15/0.05	2.297	1.974	0.1482	0.9304	1.635	9.06

表 5 由交流阻抗求得 VO²⁺及 VO₂⁺离子扩散系数
Table 5 Diffusion coefficients of VO²⁺ and VO₂⁺ obtained from EIS

Diffusion coefficient	simultaneous equations with (1) and (2)	simultaneous equations with (1) and (3)	simultaneous equations with (2) and (3)
	$10^5 D_R / (cm^2 \cdot s^{-1})$	3.383	2.513
$10^5 D_O / (cm^2 \cdot s^{-1})$	0.718	0.755	0.884

D_R : diffusion coefficient of VO²⁺; D_O : diffusion coefficient of VO₂⁺

VO²⁺和 VO₂⁺ 离子的扩散系数列于表 5.

由表 5 所求得的扩散系数与循环伏安法所求得的数值在一个数量级, 并且所求得的 D_R 值都要比 D_O 值大, 表明 VO²⁺比 VO₂⁺在硫酸溶液中更易于扩散, 这与 VO₂⁺易于与 SO₄²⁻络合生成较大基团以至于空间位阻较大有关^[27].

3 结 论

本文采用 CV、PV 和 EIS 技术, 对不同氧化程度碳纸电极对 VO²⁺/VO₂⁺电催化促进动力学进行研究. CV 和 PV 表明随着氧化温度的增加, 动力学电流常数、反应速率常数及交换电流均增大, 电极的去极化能力增强. EIS 表明热处理减小了电荷转移电阻且增大了在碳纸电极表面的双电层电容. 通过 CV 和 EIS 两种方法求得的 VO²⁺及 VO₂⁺的扩散系数 D_R 及 D_O 在一个数量级, 表明所构建的交流阻抗模型和真实电极反应过程相符合.

References

- Zhou, H. T.; Zhang, H. M.; Zhao, P.; Yi, B. L. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 6304
- Zhang, Y. M.; Huang, Q. M.; Li, W. S.; Peng, H. Y.; Hu, S. J. *Inorg. Mater.*, **2007**, *22*: 1051 [张远明, 黄启明, 李伟善, 彭海燕, 胡社军. 无机材料学报, **2007**, *22*: 1051]
- Zhu, H. Q.; Zhang, Y. M.; Yue, L.; Li, W. S. *J. Power Sources*, **2008**, *184*: 637
- Wang, W. H.; Wang, X. D. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*: 6755
- Qian, P.; Zhang, H. M.; Chen, J.; Wen, Y. H.; Luo, Q. T.; Liu, Z. H.; You, D. J.; Yi, B. L. *J. Power Sources*, **2008**, *175*: 613
- Wen, Y. H.; Zhang, H. M.; Qian, P.; Zhao, P.; Zhou, H. T.; Yi, B. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2006**, *22*: 403 [文越华, 张华民, 钱鹏, 赵平, 周汉涛, 衣宝廉. 物理化学学报, **2006**, *22*: 403]
- Huang, K. L.; Li, X. G.; Liu, S. Q.; Tan, N.; Chen, L. Q. *Renewable Energy*, **2008**, *33*: 189
- Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W.; Ho, S. L.; Hasran, U. A. *J. Power Sources*, **2007**, *163*: 750
- Fabjan, C.; Garcke, J.; Harrer, B.; Jorissen, L.; Kolbeck, C.; Philippi, F.; Tomazic, G.; Wagner, F. *Electrochim. Acta*, **2001**, *47*: 825

- 10 Bismarck, A.; Wuertz, C.; Springer, J. *Carbon*, **1999**, **37**: 1019
- 11 Cookson, J. T. Carbon adsorption handbook. Michigan: Ann Arbor Science Press, 1978: 190–240
- 12 Smith, R. N.; Young, D. A.; Smith, R. A. *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, **62**: 2280
- 13 Sun, B.; Skyllas-Kazacos, M. *Electrochim. Acta*, **1992**, **37**: 1253
- 14 Gattrell, N.; Park, J.; MacDougall, B.; Apte, J.; McCarthy, S.; Wu, C. W. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**: 123
- 15 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York, Chichester Brisbane Toronto: John Wiley & Sons Press, 1980: 9–220
- 16 Sum, E.; Skyllas-Kazacos, M. *J. Power Sources*, **1985**, **15**: 179
- 17 Liu, X. P.; Lu, J. T.; Zha, Q. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1992**, **8**: 424 [刘小平, 陆君涛, 查全性. 物理化学学报, **1992**, **8**: 424]
- 18 Xiao, X. F.; Liu, R. F.; Zhu, Z. S. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**: 742 [肖秀峰, 刘榕芳, 朱则善. 物理化学学报, **1999**, **15**: 742]
- 19 Wang, W. H.; Wang, X. D. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**: 6755
- 20 Albery, W. J.; Elliott, C. M.; Mount, A. R. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, **288**: 15
- 21 Albery, W. J.; Mount, A. R. *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, **305**: 3
- 22 Albery, W. J.; Mount, A. R. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, **388**: 95
- 23 Liu, X. L.; He, J. P.; Dang, W. J.; Ji, Y. J.; Zhao, G. W.; Zhang, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 478 [刘晓磊, 何建平, 党王娟, 计亚军, 赵桂网, 张传香. 物理化学学报, **2008**, **24**: 478]
- 24 Pittman, C. U.; Jiang, W.; Yue, Z. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**: 123
- 25 Tan, N.; Huang, K. L.; Liu, S. Q.; Li, X. G.; Chang, Z. F. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, **64**: 584 [谭宁, 黄可龙, 刘素琴, 李晓刚, 常志峰. 化学学报, **2006**, **64**: 584]
- 26 Oriji, G.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 3091
- 27 Kausar, N.; Howe, R.; Skyllas-Kazacos, M. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, **31**: 1327