

Ir 修饰碳毡对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对电催化性能的影响 *

王文红^{1,2} 薛方勤¹ 王新东¹

1. 北京科技大学物理化学系 北京 100083
2. 北京普能世纪科技有限公司 北京 100084

摘要 用热分解法使 Ir 包覆到碳毡表面, 经过 50 次循环充放电后 Ir 的附着良好. 稳态极化和循环伏安实验结果表明, Ir 修饰后的碳毡电极上 V(IV)/V(V) 的电荷转移极化电阻降低, Ir 催化剂降低了 V—O 键打开和形成的活化能, 从而降低了电池极化. 以 Ir 修饰碳毡为电池正极、酸和热处理的碳毡为负极组成的全钒氧化还原液流电池, 在 20 mAcm^{-2} 充放电时的电压效率达 87.5%. 与用未经修饰的碳毡组成的电池相比, 电压效率提高 6.9%, 内阻降低了 25%.

关键词 复合材料, 全钒氧化还原液流电池, Ir 修饰电极, 氧化还原反应过电位

分类号 TB333

文章编号 1005-3093(2007)05-0542-05

Electrocatalytic activity of Ir-modified carbon felt for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction

WANG Wenhong^{1,2} XUE Fangqin¹ WANG Xindong^{1**}

1. The Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2. Beijing Pdcenury Technology Company, Beijing 100084

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.90510001.

Manuscript received January 10, 2007; in revised form May 25, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62332651, E-mail: Echem@ustb.edu.cn

ABSTRACT The carbon felt was modified by pyrolysis of Ir from H_2IrCl_6 . After 50 charge-discharge cycles, much of the Ir metal still cohere with the fibres, indicating the stability of Ir in vanadium flow cell electrolyte. The Ir-modified carbon felts had improved activity and lowered overpotentials for the desired V(IV)/V(V) redox processes. The kinetics mechanism was studied for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ couple, and a chemical reaction step suggested follow the irreversible electron transfer step. The Ir-modified electrode decreased the energy of breaking/formation of the V-O chemical bond. A all-vanadium redox flow cell for test was assembled with the Ir-modified carbon felt as the activation layer of the positive electrode, and the acid/thermal treatment felt as the negative electrode. At an operating current density of 20 mAcm^{-2} , the voltage efficiency of 87.5% for the cell is achieved. The resistance of the cell using Ir-modified felt decreased 25% compared to the cell using non-modified carbon felt.

KEY WORDS composite, vanadium redox flow battery, Ir-modified electrode, redox potential

全钒液流电池氧化还原液流电池 (All-vanadium Redox Flow Battery, 简称 VRB), 是利用具有不同价态元素的氧化-还原反应进行能量储存与转化的电化学系统^[1]. 这种二次能源系统使用寿命长、无排放污染、可大电流深充放电、充电方式灵活; 消除了交叉污染和容量损失; 完全充电时开路电压可达 1.3-1.4 V; 可用于与风能和太阳能集成

和电站调峰, 是最有应用前景的二次能源系统之一. 电极材料是决定钒电池性能的关键材料之一. 石墨纤维材料比表面积大, 具有良好的力学性能和导电性能, 并在极宽的电位范围内表现为电化学惰性, 是电化学反应中常用的电极. 石墨纤维材料包括碳纸、碳毡和碳布等. 其中碳毡具有三维立体结构, 结构疏松, 电解液可通畅地流过. 碳毡可分为粘胶基、沥青基和聚丙烯腈 (PAN) 基三类, 而聚丙烯腈 (PAN) 基碳毡纤维的石墨微晶小, 处于碳纤维表面边缘和棱角的不饱和碳原子数目多, 表面活性较高, 广泛地应用于氧化还原液流电池上^[2-4].

* 国家自然科学基金 90510001 资助项目.

2007 年 1 月 10 日收到初稿; 2007 年 5 月 25 日收到修改稿.

本文联系人: 王新东, 教授

为了得到更高的能量转换效率,对碳毡活化改性以降低氧化还原反应过电位、提高电极反应的可逆性^[5]。过电位受电极上 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 反应的交换电流密度 i_0 的影响,电解液、温度等条件一定时, i_0 主要由电极材料自身的电子构型决定。对碳纤维表面修饰改性可改变材料的表面基团的组成。用于电极表面改性的金属材料较多,但可以催化钒离子氧化还原反应并在硫酸溶液中保持稳定的材料并不多。1987年 M Rychcik 等用 IrO_2 修饰的尺寸稳定阳极(DSA)为静止型钒电池的正极,在 6 mAcm^{-2} 充放电电流密度下电极表现了良好的稳定性和可逆性^[6]。2001年 Ch Fabjan 等发现二氧化钌(Ru-dioxide)修饰碳毡电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{VOSO}_4/0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化过电位最小^[7]。这些贵金属及其氧化物具有良好的导电性,而且在酸性溶液中性质稳定。B Sun 等^[2]将碳毡浸泡在含有 Pt^{4+} , Pd^{2+} , Au^{4+} , Ir^{3+} 等离子的溶液中, Ir^{3+} 修饰材料对钒离子氧化还原反应的催化性能最好。上述文献只报道了材料在静止的电解液中的电化学性能,没有涉及组成电池的性能及修饰后材料在流动电解液中的稳定性。本文以 H_2IrCl_6 为添加剂,用热分解法制备 Ir 单质包覆碳毡,研究多次充放电后材料表面附着的 Ir 的稳定性,以及修饰后碳毡的电化学性能。

1 实验方法

1.1 Ir 修饰碳毡的制备和表征

将几何面积为 10 cm^2 的聚丙烯腈基碳毡(PAN, polyacrylnitrile carbon felt)(原碳毡, raw carbon felt)在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中热处理 30 h ^[8],得到热处理碳毡(heat-treated carbon felt);然后以 H_2IrCl_6 (分析纯)为添加剂,将热处理碳毡在浓度(质量分数)为 10% 的 H_2IrCl_6 (分析纯)乙醇溶液中浸泡 2 min 后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 0.5 h ,再在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 15 min ,自然冷却。重复 H_2IrCl_6 乙醇溶液浸泡、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干和 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧的步骤共 8 次,最后一次焙烧时间为 1 h ,制备出 Ir 修饰碳毡。将同样大小的碳毡在浓硫酸中浸泡 5 h ,用去离子水清洗 5 次,在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘干后在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气中加热 2 h ,得到的碳毡用于负极材料^[9]。

用型号为 ZEISS SEM instrument 的电镜扫描观测 Ir 修饰碳毡的形貌。用 Dmax-RB 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本理学)测试 Ir 修饰碳毡的 XRD 图谱, Cu 靶,管电压为 40 kV ,电流为 150 mA 。衍射角范围为 $10\text{--}110^\circ$ 。

1.2 电化学性能的测量

组成全钒氧化还原液流电池的正极电解液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{VOSO}_4/0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$, 负极

电解液为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{VSO}_4/0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, 支持电解液为 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$, 电池隔膜为 Nafion117(美国杜邦公司),隔膜和电极的几何面积均为 10 cm^2 ,恒电流充放电。A 电池的正极和负极均为热处理碳毡, B 电池的正极为热处理后碳毡, 负极为酸和热处理碳毡, C 电池的正极为 Ir 修饰碳毡, 负极为酸和热处理碳毡, 其它参数相同。使用多通道恒电位仪 VMP2, Multichannel Potentiostat(Princeton Applied Research, USA)和三电极体系进行循环伏安和稳态极化实验,工作电极为几何面积为 0.5 cm^2 的碳毡,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为光谱纯石墨棒。

2 结果与讨论

2.1 Ir 修饰碳毡的 SEM 表面形貌和 XRD 图谱

由 SEM 形貌的比较可以看出,原碳毡的表面粗糙、有杂质(图 1a),纤维表面光滑(图 1b)。这表明,热处理之后碳毡表面杂质以及制作过程中涂覆的树脂胶被去除,露出了活性表面。这样的碳毡亲水性得到改善。处理后的石墨表面存在的石墨微晶愈小,表面能提高,易于与其它基团结合^[10]。以 H_2IrCl_6 为添加剂,热分解后有 Ir 包覆在碳纤维表面(图 1c)。Ir 修饰碳毡经过 50 次充放电循环之后, Ir 在材料表面的包覆仍然良好(图 1d)。图 2 表明, Ir 修饰碳毡表面 Ir 单质的含量为 99.77%,其余为少量杂质,说明在碳纤维上得到的是单质 Ir 晶体。经过 50 次充放电循环后,纤维上 Ir 和纤维的结合还很紧密,说明 Ir 在钒电池流动的电解液中十分稳定。在 Ir 修饰碳毡粉末的 XRD 图谱(图 3)中, 26° 附近的峰是石墨结构的 002 特征衍射峰。 40.46° , 47.03° , 68.9° 和 83.3° 处的峰为立方晶形 Ir 的特征衍射峰,表明 Ir 修饰碳毡具有面心立方晶格对称性。 H_2IrCl_6 在空气中加热到 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生成 IrO_2 ^[11],与碳纤维材料中的 C 发生还原反应,在碳纤维表面得到单质 Ir。

2.2 Ir 修饰碳毡的稳态极化曲线

图 4 是未经处理的原碳毡、热处理碳毡和 Ir 修饰碳毡在正极溶液中的阳极和阴极极化曲线。在同样的电流密度下,原毡的极化过电位最大(图 4a, f),热处理降低了碳毡的极化过电位(图 4b, e), Ir 修饰使过电位明显降低(图 4c, d)。由此可见, Ir 修饰碳毡的催化活性优于热处理和未经处理碳毡。当电极表面以贵金属 Ir 为催化基团时,其电催化过程与活性中心的电子构型有密切的关系。 VO^{2+} 和 VO_2^+ 具有空间畸变八面体结构^[12],吸附在金属催化剂表面上以后, V、O 与等边三角形上三个 Ir 原子结合, Ir 原子起到拉断 $\text{V}=\text{O}$ 键或结合氧原子使之与 V 结合

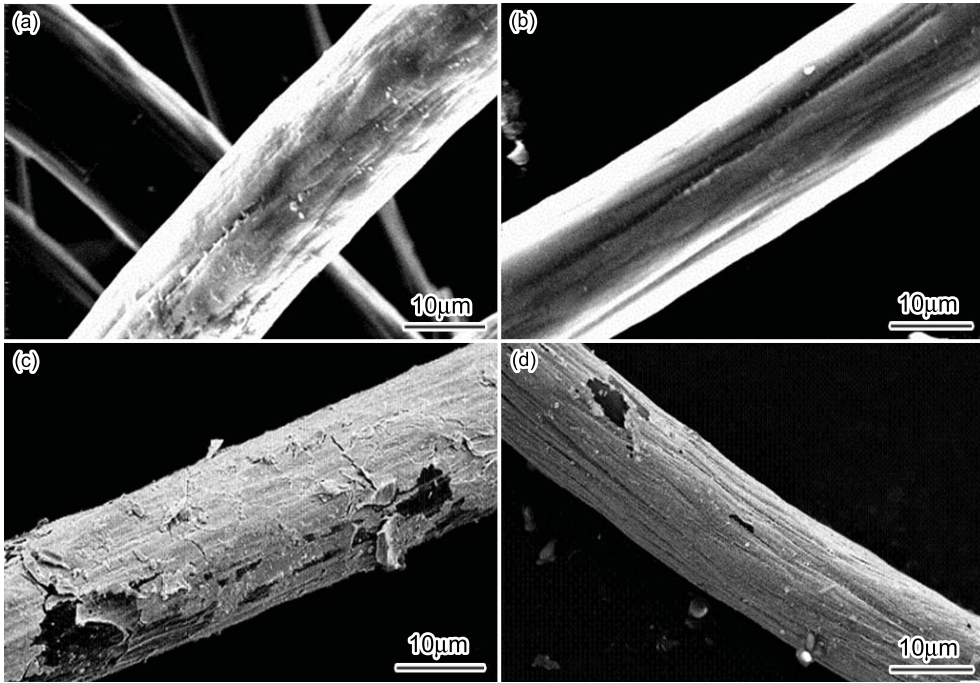


图 1 碳毡和 Ir 修饰碳毡的扫描电镜图

Fig.1 Surface morphology of graphite felt (a) raw felt, (b) thermally treated felt, (c) Ir-modified graphite felt, (d) Ir-modified graphite felt after 50 charge-discharge cycles

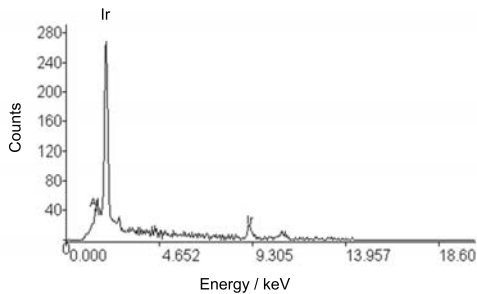


图 2 Ir 修饰碳毡纤维的 X 射线能谱

Fig.2 Energy Dispersive X ray (EDX) of Ir-modified carbon felt

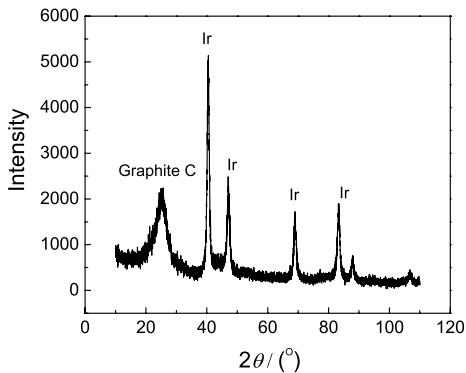


图 3 Ir 修饰碳毡粉末的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of Ir/graphite fibres powders (the pyrolysis temperature is 450 °C)

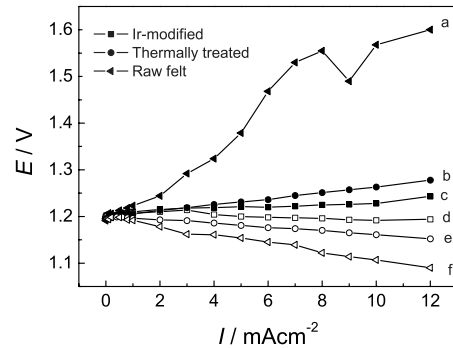


图 4 原碳毡 (a, f)、热处理碳毡 (b, e) 和 Ir 修饰碳毡 (c, d) 在 $\text{VOSO}_4 + (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ 正极溶液中的极化曲线 (实心标志为阳极过程, 空心标志为阴极过程)

Fig.4 Current density-potential curves on different electrodes ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ VOSO}_4 / 0.25 \text{ mol L}^{-1} (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) vs SCE for the raw carbon felt (a, f), heat-treated carbon felt (b, e) and Ir-modified carbon felt (c, d) (solid symbols are for anodic process, open symbols are for cathodic process)

成双键的作用. $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 反应的控制步骤是电子转移和化学反应结合的控制步骤, 一个步骤是电子从 VO^{2+} 中转移到电极表面, 另一个步骤是电极表面原

来和 C 结合在一起的氧转移到 VO^{2+} , 构成 VO^{2+} . 其化学控制步骤应是 V—O 键的构成和打开 [13]. 因此, 电极表面的 Ir 可能通过降低 V—O 键构成和打开活化能而降低了反应过电位. 催化剂的活性与 d 轨道百分数 ($d\%$, 即每个金属原子的 d 轨道对成键贡献的百分数) 有一定的关联. 金属键的 $d\%$ 越大, 相应的 d 能带中的电子越多, 催化剂原子的 d 轨道能量与反应物分子的能量比较匹配. Ir 的 $d\%$ 为 49%, 具有较高的活性 [14].

2.3 碳毡的循环伏安性能

在图 5 中, O_1 和 R_1 峰是 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对的氧化还原峰, O_2 和 R_2 峰是 $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ 电对氧化还原反应峰. Ir 修饰可以降低碳毡 $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ 电对氧化还原反应的过电位, 但是循环伏安曲线电位最阳极端析氧峰电位和最阴极端析氢峰电位表明, Ir 修饰碳毡电极上的析氢和析氧反应过电位也降低了 [15]. 在电池充放电反应电位范围内, 氧的析出反应尚不会影响 $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ 电对的氧化还原反应. 但是氢析出反应电位 $-0.38 \text{ V}(vs \text{ SCE})$, 表明 V^{3+} 还原反应发生同时有析氢副反应发生. 这表明, Ir 修饰碳毡适宜于钒电池的正极而不宜用作负极材料. 而酸和热处理后的碳毡电极有较大的析氢过电位, 正极反应电位差 ΔE_p 为 0.37 V , 大于 Ir 修饰电极的正极反应电位差 (0.28 V), 更适宜用作负极材料.

2.4 全钒氧化还原液流电池的充放电性能

为了比较, 用于充放电实验的电池使用不同的电极材料. A 电池的正极和负极均为热处理碳毡, B 电池的正极为热处理后碳毡, 负极为酸和热处理碳毡, C 电池的正极为 Ir 修饰碳毡, 负极为酸和热处理碳毡, 电池其它参数相同. 因电池正极和负极反应具有不同的动力学特征 [15], 正极电对的电极表面反应受扩散控制, 而负极反应完全受电子转移反应的控制, 增加负极的活性表面积可降低真实电流密度, 负极与正极碳毡厚度之比为 2:1 (压缩前), 目的是达到正极和负极反应的动力学平衡. A、B、C 电池的参数列于表 1. 图 6 给出了 A、B、C 电池一次充放电曲线的比较.

热处理可大大降低碳毡材料的反应过电位, 但是析氢过电位也降低了, 导致电流效率低 (平均为 62%) (图 6 曲线 A), 充电时观察到负极有气泡析出. B 电池的

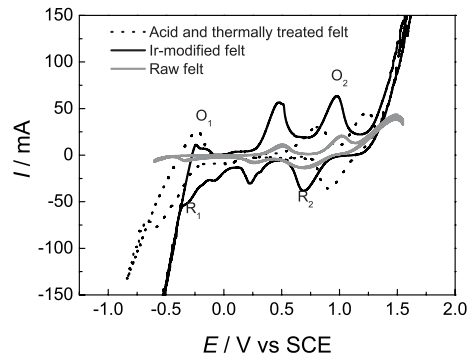


图 5 原碳毡、热处理碳毡和 Ir 修饰碳毡在 $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{VOSO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线 (扫描速度 2 mVs^{-1})

Fig.5 Cyclic voltammograms on carbon felt electrode in $0.2 \text{ molL}^{-1} \text{VOSO}_4$ solution, scan rate 2 mVs^{-1}

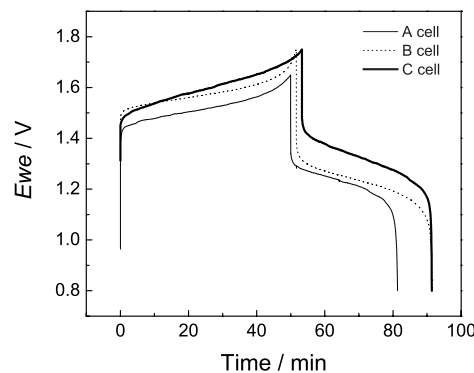


图 6 电流密度为 30 mAcm^{-2} 的几种全钒氧化还原液流电池充放电曲线

Fig.6 Charge-discharge curves for vanadium redox flow cell employed different methodes treated graphite felt, charge-discharge current density is 30 mA cm^{-2}

表 1 单电池性能参数

Table 1 Cell resistance values and cell efficiency values for cell A, B, C

Current density mAcm^{-2}	Resistance/ Ωcm^2			Current efficiency/%			Voltage efficiency/%			Energy efficiency/%	
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	B	C
20	7.8	7.8	4.9	61.2	80.6	79.7	80.4	80.6	87.5	65.0	69.7
30	7.5	6.6	3.8	67.7	78.5	75.2	67.9	77.5	83.0	60.9	62.4
40	8.4	5.1	4.6	57.8	61.4	77.3	60.4	73.8	74.2	59.0	57.4
50	6.35	6.1	4.8	61.4	82.1	71.8	62.7	64.0	86.3	52.5	61.9
60		5.9	4.8		78.8	67.1		59.2	87.2	46.7	58.5

内阻并不比用热处理碳毡组成负极的电池高,但电流效率达到了 78.5%,充电时观察到气泡析出减少.这证明酸和热处理是减少析氢副反应的有效方法.用 Ir 修饰碳毡作为正极降低了极化过电位,电池的可逆性比不用 Ir 修饰电极的 B 电池提高了 5.5%,能量效率平均提高了 5.2%. 电流密度为 60 mAcm^{-2} 时,用 Ir 修饰碳毡作为正极的电池能量转换效率仍可达 58.5%,电压效率 87.2%,材料反映出良好的可逆性 [16].

3 结 论

热处理碳毡在 H_2IrCl_6 溶液中浸泡并在空气中 450 °C 加热,可得到 Ir 单质修饰的碳纤维,经过 50 次充放电循环后 Ir 在石墨纤维上附着良好.在钒电池正极溶液中 Ir 修饰碳毡能有效降低 $V(\text{IV})/V(\text{V})$ 氧化还原反应极化电位.电极表面的 Ir 因为降低了 $\text{V}-\text{O}$ 键构成和打开活化能而降低了反应过电位.使用 Ir 修饰碳毡组成的单电池的电压效率在 20 mAcm^{-2} 时达到 87.5%,能量效率达 69.7%,与未经修饰的碳毡组成的电池比较,电压效率平均提高了 8.6%,电池内阻平均下降了 25%.

参 考 文 献

- 1 I.Tsuda, K.Noazaki, K.Sakuta, et al, Improvement of performance in redox flow batteries for PV systems, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **47**, 101(1997)
- 2 B.Sun, M.Skylas-Kazacos, Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application- II acid treatment, *Electrochimica Acta*, **37**(13), 2459(1992)
- 3 MENG Xu, WU Kezhong, WANG Xindong, GUO Min, Electrochemical deposited polyaniline on a carbon fibre electrode in sulfuric acid electrolyte, *J. University of Science and Technology Beijing*, **27**(6), 702(2005)
(孟 旭, 武克忠, 王新东, 郭 敏, 活性碳纤维在硫酸介质中电沉积聚苯胺, *北京科技大学学报*, **27**(6), 702(2005))
- 4 LIU Jie, LIU Yang, LIANG Jieying, Thermal stress and strain of modified PAN fibre during thermal-oxidation stabilization process, *Chinese Journal of Materials Research*, **19**(4), 391(2005)
(刘 杰, 刘 扬, 梁节英, 改性 PAN 共聚纤维在预氧化过程中的热应力应变, *材料研究学报*, **19**(4), 391(2005))

- 5 Hantao Zhou, b., Huamin Zhang a., ..., Ping Zhao, b, Baolian Yi, A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery, *Electrochimica Acta*, **51**, 6304(2006)
- 6 M.Rychcik, M.Skallas-Kazacos, Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell, *J. Power Sources*, **19**, 45(1987)
- 7 Ch Fabjan, J.Garche, B.Harrer, et al, The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems, *Electrochimica Acta*, **47**, 825(2001)
- 8 B.Sun, M.Skylas-Kazacos, Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application- I Thermal treatment, *Electrochimica Acta*, **37**(7), 1253(1992)
- 9 WU Qiumei, HUANG Kelong, SANG Sangbin, LIU Suqin, LI Xiaogang, Study of PAN-graphite felt electrode in the vanadium redox flow battery, *Chinese Journal of Power Sources*, **29**(7), 456(2005)
(伍秋美, 黄可龙, 桑商斌, 刘素琴, 李晓刚, 全钒液流电池用聚丙烯腈基石墨毡电极研究, *电源技术*, **29**(7), 456(2005))
- 10 ZHAO Jianguo, LI Kezhi, Li Hejun, Effects of fiber volume fraction and thermal treatment on the properties of C/C composites, *Chinese Journal of Materials Research*, **19**(3), 293(2005)
(赵建国, 李克智, 李贺军, 纤维含量和热处理对炭/炭复合材料性能的影响, *材料研究学报*, **19**(3), 293(2005))
- 11 HU Jiming, Investigation of degradation characteristics and electrocatalytic property for O_2 evolution of titanium based $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ coating anodes Ph. D thesis, University of Science and Technology Beijing, 2000
(胡吉明, Ti 基 $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ 阳极析氧催化与失效机制研究, 博士论文, 北京科技大学 (2000))
- 12 N.Kausar, R.Howe, M.Skylas-Kazacos, Raman spectroscopy studies of concentrated vanadium redox battery positive electrolytes, *J. Appl. Electrochem*, **31**, 1327(2001)
- 13 R.R.Ryan, S.H.Mastin, M.J.Reisfeld, The crystal structure of $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$, a nonlinear dioxovanadium(V) group, *Acta Cryst.*, **B27**, 1270(1971)
- 14 J.H.Zagal, Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, *Coordination Chemistry Review*, **119**, 89(1992)
- 15 G.Oriji, Y.Katayama, T.Miura, Investigations on $V(\text{IV})/V(\text{V})$ and $V(\text{II})/V(\text{III})$ redox reactions by various electrochemical methods, *J. Power Sources*, **139**, 321(2005)
- 16 Ping Zhao, Huamin Zhang, Hantao Zhou, Jian Chen, Sujun Gao, Baolian Yi, Characteristics and performance of 10 kW class all-vanadium redox-flow battery stack, *Journal of Power Sources*, **162**, 1416 (2006)