

石墨毡电极酸、热处理方法对全钒液流 电池性能的影响

孙红¹,刘浩然²,李洁²,庄凯明²

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 沈阳建筑大学机械工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究聚丙烯腈基(PAN)石墨毡电极的酸、热处理方法对全钒液流电池放电性能及交流阻抗的影响. 方法 先对石墨毡在不同酸、热条件下进行处理,然后对处理后的石墨毡电极进行循环伏安特性试验和 SEM 表面测试分析,最后再将处理后的石墨毡电极组装到全钒液流电池中,对电池进行性能试验,采用等效电路法对交流阻抗进行分析. 结果 酸化处理和热处理可以提高电池的性能,降低法拉第电阻阻值,使电化学反应变得容易. 试验表明经过酸处理(98% H₂SO₄、5 h)和热处理(400 ℃、30 h)石墨毡电极性能较好. 结论 酸处理后的石墨毡电极表面含氧官能团数量增加,对电化学反应有催化作用;热处理后的石墨毡电极表面活化位置增多,有效比表面积增大,进而提高了钒电池的性能.

关键词 全钒液流电池;酸化处理;热处理;聚丙烯腈基石墨毡

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

Effects of the Graphite Felt Electrode Acid or Thermal Treatment on Characteristics of All Vanadium Flow Battery

SUN Hong¹, LIU Haoran², LI Jie², ZHUANG Kaiming²

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The purpose of this paper is to study the effects of PAN graphite felt electrode by acid or thermal treatment on the discharge performance and AC impedance of all-vanadium redox flow battery. Firstly, the graphite felt samples are treated under different acid and thermal conditions. Secondly, the samples of graphite felt electrode with acid or thermal treatment are tested by cyclic voltammetry and SEM. Finally, the treated graphite felt electrode is assembled into a vanadium redox flow battery for performance test with the equivalent circuit method to analyze the AC impedance. The results show that both of acid and thermal treatment can improve the battery performance, reduce the Faraday resistance, and promote electrochemical reaction. Meanwhile, experiments

收稿日期:2017-12-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省科技项目(2015020627, LZ2015062)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源转化技术等方面研究.

show that the acid treatment (98% H_2SO_4 , 5 h) or thermal treatment (400 $^\circ\text{C}$, 30 h) graphite felt electrode performance is superior. With the number of oxygen-containing functional groups increasing on the surface of acid-treated graphite felt electrode, there is a catalytic effect on the electrochemical reaction. The surface active sites of the graphite felt electrode and the effective specific surface area increase after thermal treatment, thus, the performance of the vanadium battery has been improved.

Key words: all vanadium flow battery; acid treatment; thermal treatment; PAN-graphite felt

全钒液流电池 (All vanadium redox flow battery, AVRB) 是一种新型、环保、高效的储能电池, 可以通过电解液中不同价态钒离子的相互转化实现循环充放电. AVRB 储能技术由于具有储能规模大、能量效率高、易于系统集成和规模放大、可深度充放电、安全可靠、使用寿命长、环境友好等突出优势, 在太阳能及风能存储、电网调峰、电动汽车电源等领域有着广泛的应用^[1-3]. 全钒液流电池在充电过程中, 正极电解液中的 VO^{2+} 和负极电解液中的 V^{3+} 通过蠕动泵传送到多孔电极发生氧化还原反应, 正极电解液中的 VO^{2+} 转变为 VO_2^+ , 负极电解液中的 V^{3+} 转变为 V^{2+} ; 放电过程, 发生可逆的氧化还原反应.

全钒液流电池的关键材料包括电解液、质子交换膜和电极等. 电极作为其重要的部件之一, 其材料主要以石墨毡纤维为主. 因为石墨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, 比较适用于全钒液流电池. 但是, 未经过处理的石墨毡电化学活性和可逆性较差, 长期使用时容易发生氧化脱落^[4-5]. 国内外学者对石墨毡材料的改性处理开展了许多研究, 刘素琴等^[6]研究了聚丙烯腈基石墨毡的氟气气氛热处理方法, 确定了石墨毡电极的最佳处理条件; 刘然等^[7]为提高石墨毡电极的反应活性, 研究了影响电极反应活性的关键因素; Li X G 等^[8-9]研究了钒电池用化学处理的石墨毡电极, 发现含氧官能团数目和电极比表面积增加, 从而增大了电极活性; GONZÁLEZ Z 等^[10]通过用纳米分散铈对正极电极进行处理, 试验发现经改性的石

墨毡电极电化学活性得到提高; HADDADI - Asl V^[11] 研究发现, 在石墨毡的热处理过程中, 石墨毡电极的活性显著增加; 李雯雯等^[12]使用氨氟化方法修饰石墨毡电极, 研究了处理后的电极对全钒液流电池正、负极反应的电化学性能和催化活性的影响; 马奇会^[13]利用离子交换的方法在石墨毡表面引入锰、钴、镍金属, 并对改性石墨毡进行测试; 王彩虹^[14]研究了 PAN 石墨毡的活化处理, 然后将它与碳聚合物导电塑料板粘合制成复合电极, 从电池电阻大小来判断活化效果; 李晨飞等^[15]分别用 Ga_2O_3 、 SnO_2 及 Y 掺杂 SnO_2 对石墨毡进行修饰, 从而均使电池性能得到了提高; 刘迪等^[16]研究了电氧化法处理石墨毡电极, 用正交实验法得到了电化学氧化处理的最佳工艺.

笔者分别使用液相酸化处理和热处理两种方法对石墨毡电极进行改性, 并对处理后的石墨毡电极进行循环伏安特性试验和 SEM 测试分析, 然后再将处理后的石墨毡电极组装到全钒液流电池中, 采用等效电路法对交流阻抗进行分析, 最终确定了石墨毡的最佳处理条件, 为研究石墨毡电极改性处理和提高全钒液流电池性能提供依据.

1 石墨毡电极酸、热处理

酸处理过程: 将石墨毡样品分成四等份, 取出第一份石墨毡样品置于质量分数为 98% 的浓硫酸中分别浸泡 3 h、5 h、10 h; 第二份石墨毡样品用质量分数为 80%、90%、98% 的硫酸处理 5h, 然后用去离子水彻底清洗三次, 干燥待用.

热处理过程:将上述第三份石墨毡样品放入石英舟中,置于真空气氛管式炉内以400℃的温度条件加热20 h、30 h、40 h;第四份石墨毡样品放入石英舟中,在真空气氛管式炉中以300℃、400℃、500℃处理30 h,自然冷却后取出待用。

2 石墨毡电极循环伏安特性试验

采用 PARSTAT 4000 + 电化学工作站,分别以热处理(400℃、30 h)的石墨毡、液相酸化处理(质量分数为98%浓硫酸、5 h)的石墨毡和未处理的石墨毡为工作电极,工作面积为1 cm²,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫描范围为0~1.60 V,扫描速度为5 mV/s进行石墨毡电极循环伏安

特性试验.三种石墨毡电极的循环伏安曲线见图1,伏安曲线的特性参数见表1.

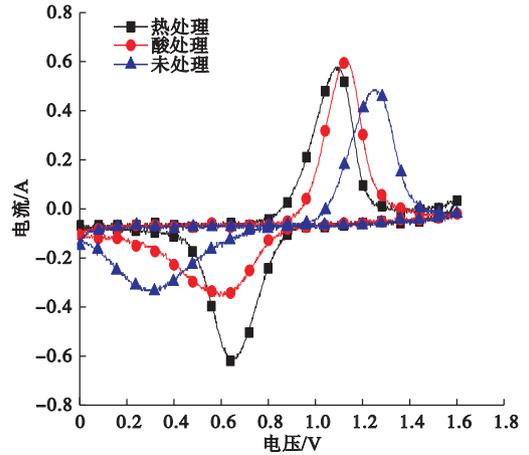


图1 石墨毡电极的循环伏安曲线

Fig. 1 The cyclic voltammograms of the graphite felt electrode

表1 循环伏安曲线处理结果

Table 1 The processing result of cyclic voltammograms

处理方式	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$\Delta E_p/V$	i_{pa}/A	i_{pc}/A	i_{pa}/i_{pc}
热处理	1.048	0.645	0.403	0.542	0.631	0.86
酸处理	1.104	0.362	0.742	0.568	0.385	1.47
未处理	1.256	0.315	0.941	0.485	0.312	1.55

注: E_{pa} 为氧化峰值电压; E_{pc} 为还原峰值电压; ΔE_p 为峰电位差; i_{pa} 为氧化峰峰值电流; i_{pc} 为还原峰峰值电流; i_{pa}/i_{pc} 为峰值电流比。

从图1可以看出,液相酸化处理的石墨毡有较好的 VO^{2+}/VO_2^+ 氧化峰,热处理的石墨毡有较好的 VO^{2+}/VO_2^+ 还原峰,而未处理的石墨毡 VO^{2+}/VO_2^+ 氧化还原峰的峰值均是最小的.由此可知,对于石墨毡进行热处理和液相酸化处理后, VO^{2+}/VO_2^+ 氧化还原峰峰值显著上升,石墨毡的活性得到了提高.从表1可以看出,热处理的石墨毡、酸处理的石墨毡和未处理的石墨毡的峰电位差值分别为0.403 V、0.742 V、0.941 V.峰值电流比值分别为0.86、1.47和1.55.热处理后的石墨毡电极的峰值电位差值最小,热处理后的峰电流比值更接近于1,也说明热处理方法更有利于提高石墨毡电极的反应

活性和可逆性.这是因为热处理后石墨毡电极表面活化位置增多,有效比表面积增大,从而提高了石墨毡电极的活性.

笔者选取的石墨毡材料为聚丙烯腈纤维交织,经石墨化处理制成的.图2为钒电池石墨毡电极未处理时在4000倍率下的扫描电镜图,图中显示未处理的石墨毡表面有少量的附着物,可能是生产过程中产生的,对钒电池的性能有一定的影响.图3为石墨毡电极在热处理(400℃、30 h)后的4000倍率下的扫描电镜图,可见石墨毡电极表面的附着物大部分被清除了,纤维表面变得光滑,有效比表面积增大,进一步说明了循环伏安特性测试中热处理石墨毡催化活性增强的原因.

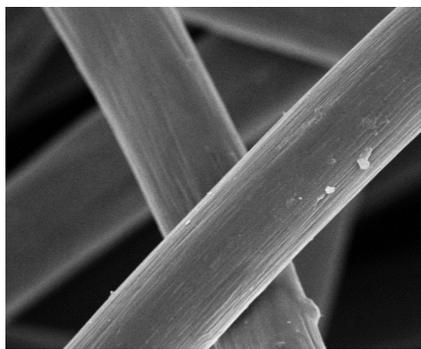


图2 未处理电极电镜扫描图像

Fig. 2 The image of untreated electrode by electron microscope scan

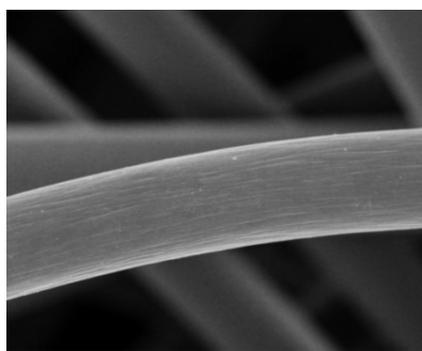


图3 热处理电极电镜扫描图像

Fig. 3 The image of thermal treatment electrode by electron microscope scan

3 酸、热处理对全钒液流电池性能影响

3.1 试验装置

全钒液流电池单体主要由集流板、流场板、电极框、垫片、石墨毡电极、质子交换膜和正、负极电解液等组成。试验采用 10 mm 厚的龟型流场板, 5 mm 厚的电极框, 采用上述分别经过酸、热处理的石墨毡电极, 石墨毡电极的有效面积为 9 cm^2 , 厚度为 5 mm, 质子交换膜种类为 Nafion117, 厚度为 $175 \mu\text{m}$, 负极电解液采用 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对, 正极电解液采用 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对, 试验采用 1.5 mol/L 的正、负极电解液各 150 mL 倒入储液罐中, 电解液中硫酸浓度为 4.2 mol/L 。

测试系统主要包括 Fuel Cell Tester 专业性测试软件, PLZ664WA 电子负载装置,

KFM2150 电池检测系统, 雷弗蠕动泵和 PWX1500L 型宽量程可变开关充电电源。充、放电均采用恒流模式, 充电过程中的截止电压为 1.8 V , 放电过程中的截止电压为 0.8 V 。试验过程中需保证每次充电之前, 电解液中所含电量相同, 放电测阻抗时, 需保证电池处于相同的荷电状态。

3.2 全钒液流电池伏安特性

图 4 为不同浓度酸化处理 5 h 的电极组装钒电池的电流密度 - 电压 ($J-U$) 曲线, 反映了电池的放电特性。试验温度为 298 K , 电解液浓度为 1.5 mol/L , 流速为 30 ml/min , 电极的有效面积为 9 mm^2 。从图 4 可以看出, 随着硫酸浓度的增加, 电池的性能得到提高。数据表明最佳处理条件为质量分数 98% 的硫酸。硫酸对电极具有增加含氧官能团的作用, 硫酸浓度越大, 电极的官能团化作用越强, 对钒电池电化学反应催化作用越强, 进而能提高钒电池的性能。

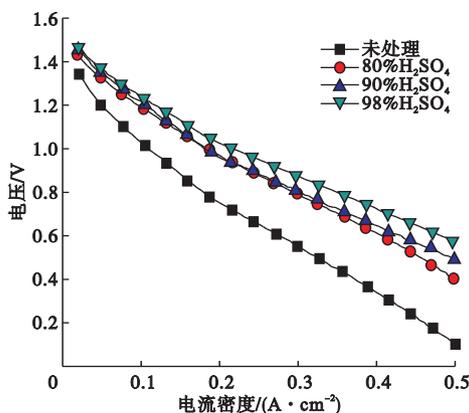
图4 酸化处理不同酸化浓度的 $J-U$ 曲线Fig. 4 The $J-U$ curves for different concentration of acid treatment

图 5 为质量分数 98% 的浓硫酸酸化处理不同时间的电极组装钒电池的 $J-U$ 曲线。从图 5 可以看出, 随着浓硫酸处理时间的增加, 电池的性能也得到提高, 但是随着处理时间增加, 电池性能提高的速率却下降了。数据表明 5 h 为处理的最佳时间。造成这种现象的原因可能是因为浓硫酸对电极具有增加

含氧官能团的作用,即电极内部的羟基(-OH)和羧基(-COOH)增多,含氧官能团对钒电池电化学反应有催化作用,进而提高钒电池的性能;但随着处理时间延长,浓硫酸的强氧化性将继续氧化电极表面有益官能团,使之成为深度氧化物CO或CO₂最终排放出去。

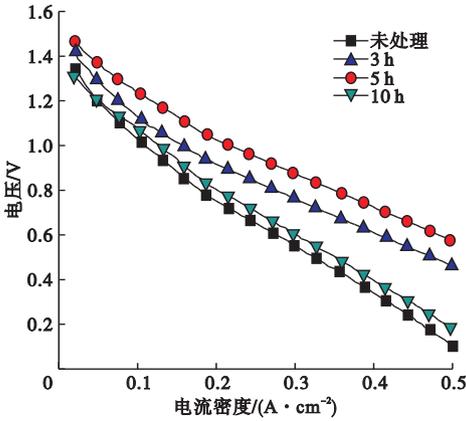


图5 酸化处理后不同时间的J-U曲线
Fig. 5 The J-U curves for different time of acid treatment

图6为400℃热处理不同时间的电极组装钒电池的J-U曲线。从图中可以看出,随着热处理时间的增加,电池的性能得到提高。因为热处理对石墨毡电极具有增加表面活化位置的作用,当处理时间为30h时,电极的表面活化位置较多,对钒电池电化学反应的催化作用较强。

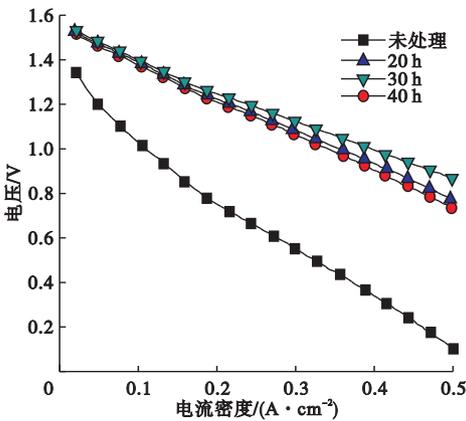


图6 热处理不同时间的J-U曲线
Fig. 6 The J-U curves of thermal treatment of different time

图7为不同温度热处理30h的电极组装钒电池的J-U曲线。从图中可以看出,随着热处理温度的增加,电池的性能也得到提高。但随着处理温度的增加,电池性能提高的速率却下降了。数据表明最好的处理温度为400℃。产生这种现象的原因可能是因为当温度升高时,电池表面能够得到充分氧化,表面活化位置增多,进而提高了钒电池的性能。

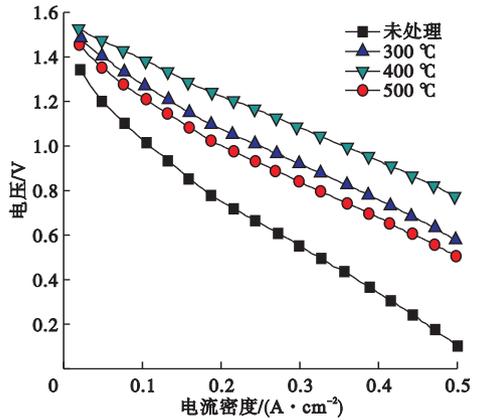


图7 热处理不同温度的J-U曲线
Fig. 7 The J-U curves of thermal treatment of different temperature

3.3 酸化与热处理对交流阻抗影响分析

为进一步研究全钒液流电池的特性,笔者对试验数据进行了交流阻抗模拟。利用电化学阻抗谱法研究和分析钒电池的交流阻抗。采用软件ZSimDemo和Originpro8来模拟拟合,利用不同电化学元件组成钒电池的等效电路(见图8)。图中R₀为欧姆阻抗;R₁、R₂为正、负极法拉第阻抗;C₁、C₂为双电层容。

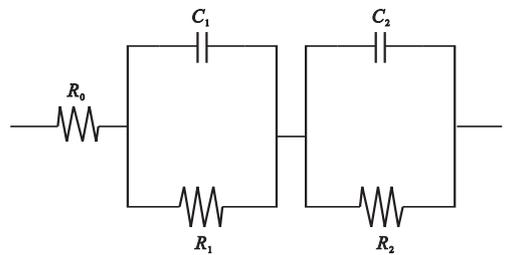


图8 交流阻抗等效电路图
Fig. 8 AC impedance equivalent circuit

等效阻抗表达式为

$$Z = R_0 + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}} \quad (1)$$

式中: ω 为频率; $j = \sqrt{-1}$.

图9为质量分数为98%浓硫酸处理不同时间的石墨毡电极对钒电池正、负极法拉第阻抗影响的变化曲线. 法拉第阻抗是表示电化学反应中的动力学特征,反映了电化

反应的难易程度. 从图中可以看出,随着浓硫酸处理时间的增加,钒电池的正、负法拉第阻抗都减小,钒电池的正、负法拉第阻抗在处理5 h后的阻值最小. 这可能是因为硫酸对电极具有增加含氧官能团的作用,含氧官能团对钒电池电化学反应有催化作用,从而降低了钒电池的正、负极法拉第阻抗;随着时间增加,浓硫酸对电极的官能团化作用减弱.

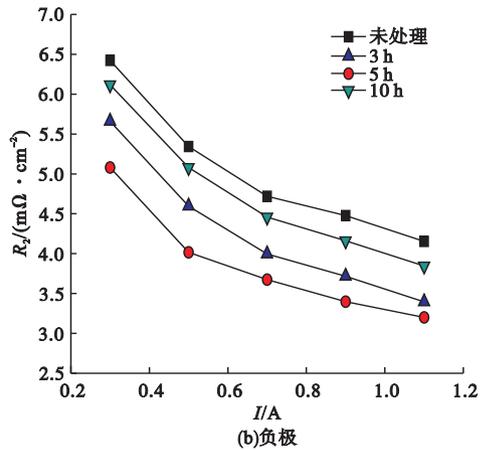
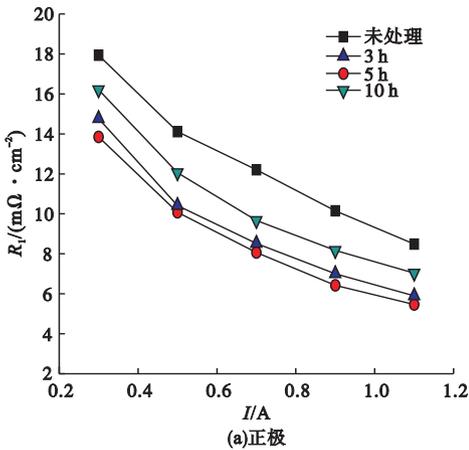


图9 电极酸化处理不同时间对钒电池法拉第阻抗影响

Fig. 9 Influence of electrode different time acid treatment on vanadium battery Faraday

图10为不同浓度酸化处理5 h的石墨毡电极对钒电池正、负极法拉第阻抗影响的变化曲线. 从图中可以看出,随着硫酸浓度的增加,钒电池的正、负极法拉第阻抗值都减小,在用质量分数98%硫酸处理后电石墨毡

极组装在钒电池中测得的正、负极法拉第阻抗的阻值最小. 分析原因可能是因为硫酸浓度越大,对电极的官能团化作用越强,从而降低了钒电池的正、负极法拉第阻抗.

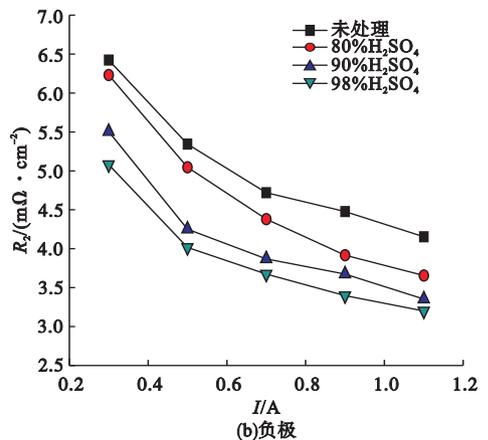
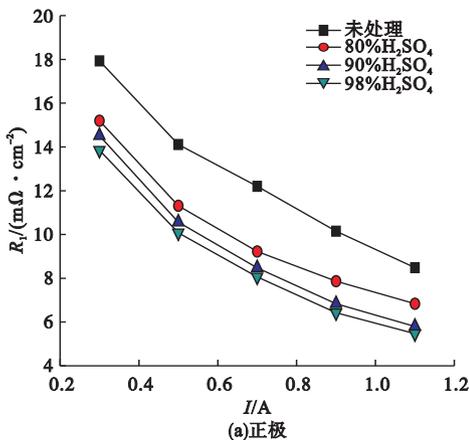


图10 电极酸化处理不同浓度对钒电池法拉第阻抗影响

Fig. 10 Influence of electrode different concentration acid treatment on vanadium battery Faraday

图 11 为不同温度热处理 30 h 的石墨毡电极对钒电池正、负极法拉第阻抗影响的变化曲线. 从图中可以看出, 随着热处理温度的增加, 钒电池的正、负法拉第阻抗都减小, 在用 400 °C 热处理 30 h 后电石墨毡极组装在钒电池中, 测得的正、负极法拉第阻抗的阻值

最小. 分析原因可能是因为当温度升高时, 表面能够得到充分氧化, 表面活化位置增多, 但随着温度进一步升高, 石墨毡表面的碳被过氧化成 CO 或 CO₂ 挥发掉了, 这使电极表面活化位置减少, 降低了表面的催化活性.

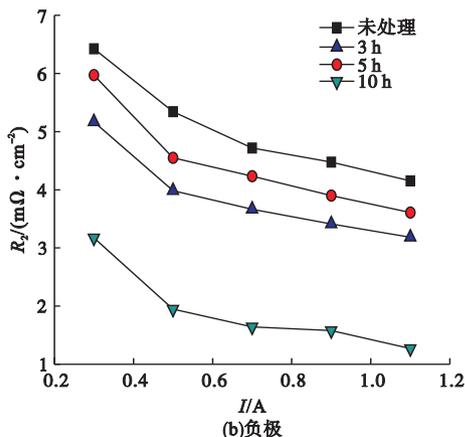
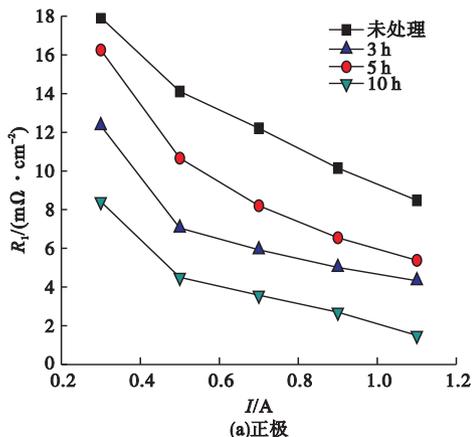


图 11 电极热处理不同温度对钒电池法拉第阻抗的影响

Fig. 11 Influence of electrode different temperature thermal treatment on vanadium battery Faraday

图 12 为 400 °C 热处理不同时间的石墨毡电极对钒电池正、负极法拉第阻抗影响的变化曲线. 从图中可以看出, 随着热处理时间的增加, 钒电池的正、负法拉第电阻都减小. 分析原因可能是因为热处理可以使石墨

毡电极表面活化, 随着热处理时间的增加, 表面活化位置增多, 对钒电池电化学反应有催化作用, 从而降低了钒电池的正、负极法拉第阻抗. 数据表明最好的处理时间为 30 h, 钒电池的正、负极法拉第电阻值是最小的.

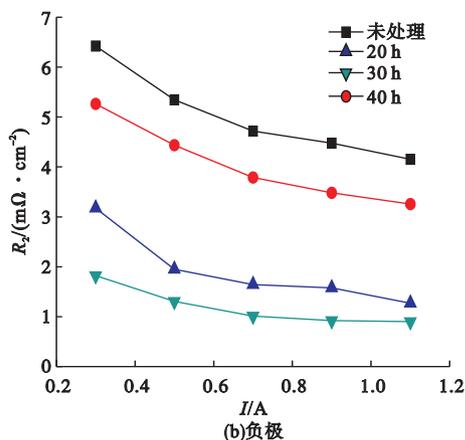
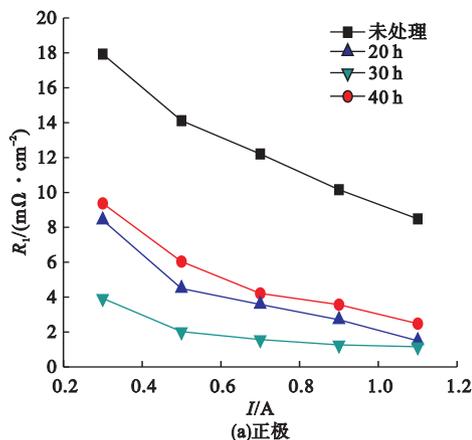


图 12 电极热处理不同时间对钒电池法拉第阻抗的影响

Fig. 12 Influence of electrode different time thermal treatment on vanadium battery Faraday

4 结 论

(1) 热处理过后的石墨毡电极的峰值电

位差值最小, 峰电流比值更接近于 1, 说明热处理方法更有利于提高石墨毡电极的反应活性和可逆性.

(2)酸化处理和热处理可以提高电池的性能,降低法拉第电阻阻值,使电化学反应变得容易. 试验表明经过酸处理(98% H_2SO_4 、5 h)和热处理(400 $^\circ\text{C}$ 、30 h)后石墨毡电极性能较好.

(3)酸处理石墨毡电极表面含氧官能团增加,对钒电池电化学反应具有催化作用;热处理石墨毡电极表面活化位置增多,有效比表面积增大,对钒电池电化学反应有催化作用,进而提高了电池的性能.

参考文献

- [1] WANG W, LUO Q, LI B, et al. Recent progress in redox flow battery research and development [J]. *Advanced functional materials*, 2013, 23(8): 970 - 986.
- [2] YANG Z, ZHANG J. Electrochemical energy storage for green grid [J]. *Chemical reviews*, 2011, 111(5): 3577 - 3613.
- [3] NOACK J, ROZNYATOVSKAYA N, HERR T, et al. The chemistry of redox-flow batteries [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2015, 54(34): 9776 - 9809.
- [4] 崔艳华, 孟凡明. 钒电池储能系统的发展现状及其应用前景 [J]. *电源技术*, 2005, 29(11): 776 - 780.
(CUI Yanhua, MENG Fanming. The development status of vanadium battery energy storage system and its application prospects [J]. *Power technology*, 2005, 29(11): 766 - 780.)
- [5] 杜涛, 李爱魁, 刘飞, 等. 全钒液流电池用石墨毡研究进展 [J]. *电源技术*, 2013, 37(5): 888 - 890.
(DU Tao, LI Aikui, LIU Fei, et al. Progress in the research of the graphite felt in vanadium redox flow battery [J]. *Power technology*, 2013, 37(5): 888 - 890.)
- [6] 刘素琴, 郭小义, 黄可龙, 等. 钒电池电极材料聚丙烯腈石墨毡的研究 [J]. *电池*, 2005, 35(3): 183 - 184.
(LIU Suqin, GUO Xiaoyi, HUANG Kelong, et al. Research on the graphite felt of vanadium battery electrode materials [J]. *Battery*, 2005, 35(3): 183 - 184.)
- [7] 刘然, 廖孝艳, 杨春, 等. 全钒液流电池石墨毡电极酸、热处理方法的对比 [J]. *化工进展*, 2011(增刊1): 762 - 766.
(LIU Ran, LIAO Xiaoyan, YANG Chun, et al. Comparison of the electrode acid and thermal treatment method of the vanadium redox flow battery [J]. *Chemical progress*, 2011 (S1): 762 - 766.)
- [8] LI X G, HUANG K L, LIU S Q, et al. Electrochemical behavior of diverse vanadium ions at modified graphite felt electrode in sulphuric solution [J]. *Journal of central south university of technology*, 2007, 14(1): 51 - 56.
- [9] LI X G, HUANG K L, Tan N, et al. Electrochemical modification of graphite felt electrode for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of inorganic materials*, 2006, 21(5): 1114 - 1120.
- [10] GONZÁLEZ Z, SÁNCHEZ A, BLANCO C, et al. Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery [J]. *Electrochemistry communications*, 2011, 13(12): 1379 - 1382.
- [11] HADDADI-ASL V. Electrochemical performance of graphite felt/carbon-polymer composite electrodes (II): Effect of thermal treatment of graphite felt on cell performance [J]. *Lancet*, 2004, 345(345): 798 - 9.
- [12] 李雯雯. 全钒液流电池电极材料的改性及其电催化性能研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
(LI Wenwen. Modification of electrode materials of vanadium redox flow battery and its electrocatalytic properties [D]. Hangzhou: Zhejiang university of technology, 2014.)
- [13] 马奇会. 全钒氧化还原液流电池石墨毡电极的改性研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
(MA Qihui. Modification of the graphite felt electrode in the vanadium redox flow battery [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.)
- [14] 王彩虹. 全钒氧化还原液流电池的研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2005.
(WANG Caihong. The study of the vanadium redox flow battery [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2005.)
- [15] 李晨飞, 王树博, 谢晓峰, 等. 全钒液流电池石墨毡电极的 Ga_2O_3 修饰 [J]. *化工学报*, 2015, 66(增刊1): 277 - 281.
(LI Chenfei, WANG Shubo, XIE Xiaofeng, et al. Ga_2O_3 modification of the graph-felt electrode of vanadium redox flow battery [J]. *Journal of chemical engineering*, 2015, 66(S1): 277 - 281.)
- [16] 刘迪, 谭宁, 黄可龙, 等. 全钒液流电池用石墨毡电极材料的电化学处理 [J]. *电源技术*, 2006, 30(3): 224 - 226.
(LIU Di, TAN Ning, HUANG Kelong, et al. The electrochemical treatment of the graphite felt electrode materials used in vanadium redox flow battery [J]. *Power technology*, 2006, 30(3): 224 - 226.)