

氧化石墨烯对钒液流电池电解液性能的影响

代威¹, 汤富领², 路文江², 张庆堂³

(1.兰州理工大学 材料学院,甘肃 兰州 730050 2.兰州理工大学 甘肃省有色金属国家重点实验室,甘肃 兰州 730050;
3.兰州理工大学 石化学院,甘肃 兰州 730050)

摘要:以氧化石墨烯(GO)作为全钒液流电池正极电解液添加剂,研究含量不同的GO对钒电池正极电解液电导率、循环伏安曲线及电池容量和能量效率的影响。结果表明,正极电解液的电导率先随GO添加量的增加而增大,在添加量为1%(质量分数)时达到最大值326 mS/cm,随后减小;扫描速度为5 mV/s的循环伏安曲线表明当GO含量为1%时,电解液具有最大的氧化峰电流和还原峰电流,分别为172和127 mA;首次循环与第20次循环的伏安曲线对比表明电解液稳定性很好,此时电解液性能也最佳;用GO含量为1%的电解液作为正极电解液组装静态电池,电池30次充放电循环的平均容量比空白电池提高了9.8%,容量保持率和能量效率为85.30%和79.26%,分别比空白电池的79.40%和75.35%有所提高。

关键词:全钒液流电池;氧化石墨烯;电导率;循环伏安法;电池性能

中图分类号:TM 912.9 文献标识码:A 文章编号:1002-087X(2015)06-1257-04

Effects of graphene oxide on electrolyte performance of vanadium redox flow battery

DAI Wei¹, TANG Fu-ling², LU Wen-jiang², ZHANG Qing-tang³

(1.Material College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China; 2.State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China; 3.Petrochemical College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China)

Abstract: Graphene oxide(GO) was employed as an additive of positive electrolyte for vanadium redox battery, and the effect of different content GO on the conductivity, cyclic voltammetry, battery capacity and energy efficiency performance of electrolyte was investigated. The results show that conductivity firstly increases to the maximum value of 326 mS/cm (GO weight content: 1%) with the increase of GO content and then decreases. Cyclic voltammetry test exhibits that the electrolyte with 1% GO possesses the highest anodic peak current (172 mA) and cathodic peak current (127 mA) at a scan rate of 5 mV/s. From the results of the 1st cycle compared with the 20th, it is found that the electrolyte has good stability and optimal electrochemical activity. The 30 times average discharge capacity of the cell employing positive electrolyte with 1% GO is 9.8% higher than the blank one, and the capacity retention (85.30%) and average energy efficiency (79.26%) are both superior to the blank one (79.40% and 75.35%).

Key words: vanadium redox flow battery; graphene oxide; conductivity; cyclic voltammetry; battery performance

全钒液流电池(VRFB)作为一种新型的储能电池,以其能量转换效率高、成本低、使用寿命长、易维护、对环境友好等优点得到了广泛应用和迅速发展^[1-3]。VRFB的电解液正负极为V(IV)/V(V)和V(II)/V(III)氧化还原电对,电池的容量和输出功率都决定于电解液的体积以及钒离子的浓度^[4]。目前广泛采用的电解液为钒离子浓度2 mol/L,硫酸浓度3 mol/L,其电池比能量为25 Wh/kg^[5],较低的能量比限制了钒电池在电车等移动设备及其他方面更广泛的应用。但电解液的浓度高至一定程度时,电解液尤其是正极电解液会引起水解、缔合、沉淀析出等问题。故制备高稳定性的电解液对电池性能的提高显得尤

为重要^[6]。目前,解决这一问题主要从在电解液中加入添加剂^[7]以及电解液制备方法等方面入手。

目前,全钒液流电池研究较多的添加剂有碱金属盐,具有环或链状结构的醇以及有机脲和甘油等。近期有实验通过将单壁碳纳米管沉积到电极上,研究其对钒离子电解液反应的影响,结果表明碳纳米管因其具有大的比表面积和良好导电性等优点,能有效提高钒离子的化学反应活性^[8]。最近石墨烯在理论研究与实际应用中均获得广泛关注^[9],它与碳纳米管相比也具有比表面积大、机械性能好、热导性能好、载流子迁移率高等优良性能^[10-11]。然而,石墨烯结构稳定且分子容易团聚,因此它难溶于水与常见有机溶剂^[12]。氧化石墨烯(GO)由于在层间引入了大量含氧亲水性基团而易溶于水^[13],且含氧官能

收稿日期:2014-11-05

作者简介:代威(1988—),男,河南省人,硕士生,主要研究方向为化学电源。

团对电解液氧化还原反应会产生促进作用。因此,本文采用电化学测试手段研究不同含量 GO 作为添加剂对正极电解液性能的影响。

1 实验

实验中所用的石墨粉、硫酸、高锰酸钾、五氧化二钒、草酸等试剂均为分析纯,所用水均为二次蒸馏水。

1.1 氧化石墨烯的制备和检测

GO 根据文献[14]用 Hummers 法制备。冰水浴条件下,1.8 g 预氧化过的石墨粉和 9.0 g 高锰酸钾缓慢加入到浓硫酸(69 mL)中搅拌 2 h,此为低温反应阶段。然后,温度提升为 35 °C,搅拌 2 h,此为中温反应阶段。中温反应结束后,加入 138 mL 蒸馏水,温度提升至 96 °C,保持 30 min,此为高温脱水反应阶段。将混合物离心过滤得到氧化石墨,在 80 °C 下干燥后,0.5 g 氧化石墨在 500 mL 二次水中进行超声剥离,即得到本次实验使用的分散均匀的浓度为 1 mg/mL 的 GO 溶液。

GO 粉末的检测是在 X 射线衍射仪(XRD)上进行,扫描范围为 5°~80°。GO 的表面形貌观察使用的是高分辨透射电镜(TEM)。

1.2 电解液的配置和紫外可见光谱测试

实验所使用的电解液以 V_2O_5 为原料,采用草酸作为还原剂进行制备。 V_2O_5 和草酸在 80 °C 反应后得到均一蓝色 2 mol/L V(IV)/3 mol/L H_2SO_4 电解液。将制得的 1 mg/mL 的 GO 溶液按不同量加入电解液,得到五组不同添加量电解液,质量分数分别为 0、0.5%、1%、2%、3%。V(IV)电解液的紫外可见光谱(UV-Vis)测试在紫外可见光谱仪进行,使用 1 cm 石英比色皿。

1.3 电化学性能测试

电解液的电导率采用电导率仪进行测定测试之前在 25 °C 水浴恒温 30 min,电极为雷磁 DJS-10D 型铂黑电极。

电解液的循环伏安曲线测试采用三电极系统,在电化学工作站上进行,工作电极为石墨棒,测试前打磨出光滑的 1.0 cm×1.0 cm 工作面,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂电极(1.0 cm×2.0 cm),扫描区间为 0.4~1.6 V,扫速 5 mV/s。

充放电测试在电池测试仪上进行,采用自制静态单电池系统。电极为石墨毡,隔膜为 Nafion117 阳离子交换膜。充放电电压区间为 0.7~1.65 V,充放电电流密度为 20 mA/cm²。

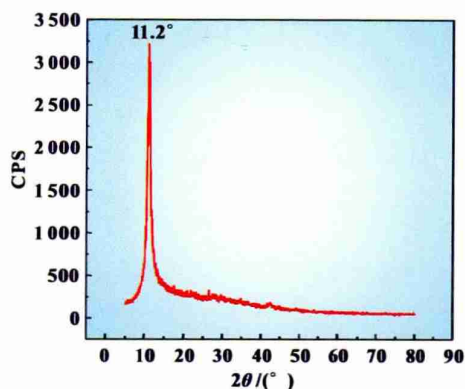
2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的检测

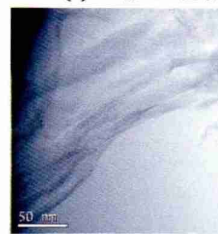
图 1(a)为 GO 的 XRD 图谱,纯石墨的衍射峰在 $2\theta=26.5^\circ$ 附近,石墨的特征峰消失,在 $2\theta=11.2^\circ$ 附近出现较宽的衍射峰,对应(002)面,产物的层间距为 0.795 nm,这说明经过反应后,含氧官能团被引入每层 GO 的表面上,使得石墨的层间距变大,石墨完全转化为 GO。图 1(b)为 GO 的 TEM 图,氧化石墨经过超声剥离后,其层片结构清晰可见,厚度已经达到纳米级别,所制备的 GO 基本达到理想的二维结构。

2.2 电解液紫外可见光谱分析

图 2 为对加入 1% GO 溶液的 V(IV)电解液进行 UV-Vis



(a)GO的XRD图谱



(b)GO的TEM形貌图

图1 GO的XRD图谱与TEM形貌图

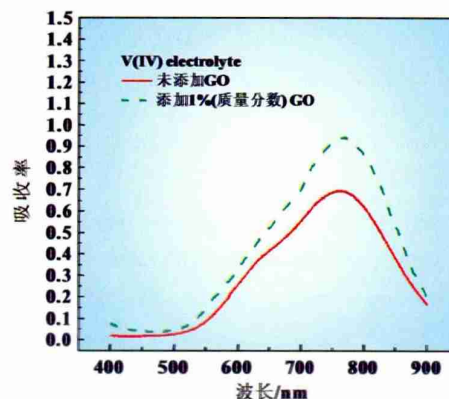


图2 V(IV)电解液紫外可见吸收光谱图

测试的图谱,所测试的电解液 V(IV)浓度被稀释为 0.01 mol/L,为了避免酸性改变对钒离子的影响,硫酸浓度仍为 3 mol/L,760 nm 处的峰为 V(IV)的吸收峰,GO 的加入既没有产生新的紫外可见吸收峰,而且最大吸收峰的位置也没有偏移,这意味着少量 GO 的加入并没有与钒离子发生反应产生新的物质,可以与 V(IV)和 V(V)离子稳定存在。

2.3 电导率分析

图 3 为 2 mol/L V(IV)/3 mol/L H_2SO_4 电解液的空白液和添加了不同质量分数(0.5%、1%、2%、3%)的 1 mg/mL GO 溶液后电解液的电导率,表 1 给出了其相应的值。由图 3 可知,加入 GO 添加剂后,溶液的电导率逐渐提升,这是由于 GO 附着于电极表面增大了电极的比表面积,增加了单位时间内可以参加导电的钒离子数量。当 GO 含量增加至 2%之后,溶液的电导率略有下降,最大电导率为 326 mS/cm,此时 GO 的添加量为 1%。

2.4 循环伏安分析

图 4(a)为添加不同量 GO 的 2 mol/L V(IV)/3 mol/L H_2SO_4

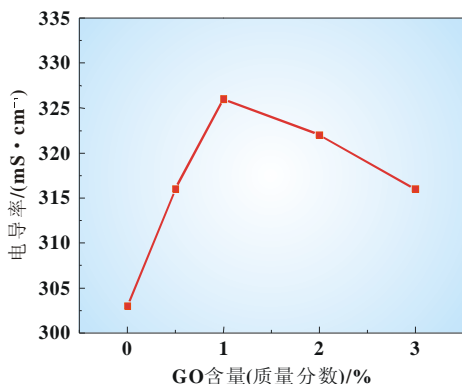


图3 不同含量GO溶液对电解液电导率的影响

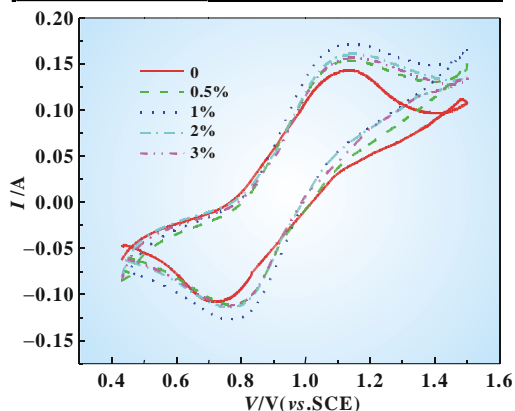
表1 空白电解液和不同含量(质量分数)GO溶液的电解液电导率

样品	0	0.5%	1%	2%	3%
电导率/(mS·cm ⁻¹)	303	316	326	322	316

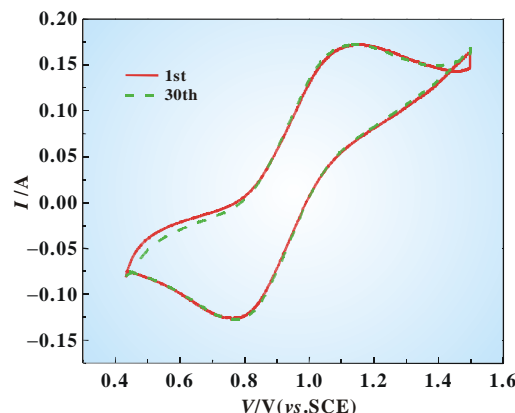
电解液在扫速为 5 mV/s 下的循环伏安图,GO 的添加对 V(IV)/V(V)氧化还原反应的峰电位差的改变不大,对反应的可逆性无太大影响,但是 GO 却一定程度上增大了峰电流,当 GO 含量为 1%时,氧化峰电流(172 mA)比空白的 143 mA 提高了 20.3%;还原峰电流 (127 mA) 比空白的 108 mA 提高了 17.6%,其具体数据在表 2 中列出,GO 作为添加剂对 V(IV)/V(V)氧化还原电对的反应起了催化作用。这是因为氧化石墨烯具有很好的亲水性和大的比表面积等特点,当它吸附在电极表面时,会使电极的吸附性和亲水性增强。同时 GO 的吸附相当于增大了电极的比表面积,使更多的钒离子可以同时参与反应,加快了离子反应速率,使电阻降低,有利于反应进行;另一方面 GO 表面含有大量的氧化官能团,而这些含氧官能团能与溶液中的钒离子结合形成 C-O-V 键,使电子易于从溶液中传输到电极表面,降低了内阻,从而提高了电极反应活性。但是当 GO 添加量超过 1%之后,峰电流略有下降说明已经有足够的 GO 吸附于电极表面,继续过量的加入已经影响了电极表面的反应。图 4(b)为添加量为 1%的电解液其首次和第 30 次的循环伏安曲线,扫描速度为 5 mV/s,经过 30 次循环后,无论是峰电位差还是峰电流的大小几乎都没变化,说明 GO 加

表2 不同GO添加量(质量分数)的溶液的循环伏安峰电流值

样品	0	0.5%	1%	2%	3%
正极氧化峰电流/mA	143	154	172	161	157
正极还原峰电流/mA	108	111	127	115	113



(a)不同GO添加量的电解液的CV曲线



(b)GO含量为1%的电解液首次和第30次循环的CV曲线

图4 不同GO添加量的电解液 CV 曲线和 GO 含量为 1%的电解液首次和第 30 次循环的 CV 曲线

入后电解液电化学性能的稳定性很好。

2.5 电池性能分析

通过电导率及 CV 曲线测试说明 GO 添加量为 1%最合适,因此选取添加量为 1%的电解液和空白电解液作为正极电解液组装静态全钒液流电池进行恒流充放电测试,电流密度为 20 mA/cm²。图 5 为电池的充放电曲线对比图,添加了 GO 的电池充电平台低于空白电池,放电平台高于空白电池,说明 GO 的加入优化了钒电池的性能,使得电池有了更大的充放电容量。这是因为一方面从 CV 曲线分析知 GO 降低了电解液内阻,提高了电极氧化还原反应的活性;另一方面 GO 的添加使电极与电解液更佳的接触,可以促使更多的钒离子参加充放电反应,增加充放电电量,使电解液得到最大利用。

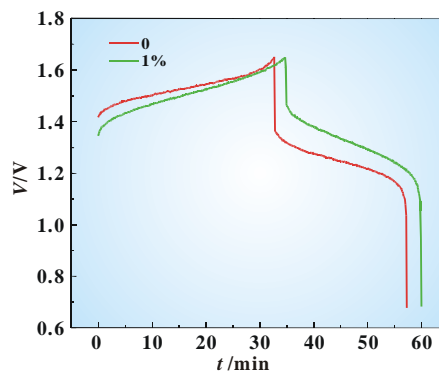


图5 未添加和添加 1% GO 的电解液的电池充放电曲线

图 6 为电池经过 30 次充放电的容量衰减和能量效率图,含有 GO 的电池平均容量为 94.16 mAh,比空白电池的 85.75 mAh 提高了 9.8%,而且容量保持率 85.30%也比空白电池的 79.40%有所提高;电池的能量效率也有所提高,添加 GO 的电池为 79.26%,高于空白电池的 75.35%,这是因为 GO 使电池的氧化还原反应可逆性提高,减少了能量的损失。

3 结论

以 GO 为钒电池正极电解液添加剂,研究不同 GO 含量对钒电池电化学性能的影响。正极电解液的电导率随 GO 添加量的增加逐渐增大,在 GO 添加量为 1%时,达到最大值 326 mS/cm,对不同添加量 GO 电解液的 CV 曲线测试表明,在添加

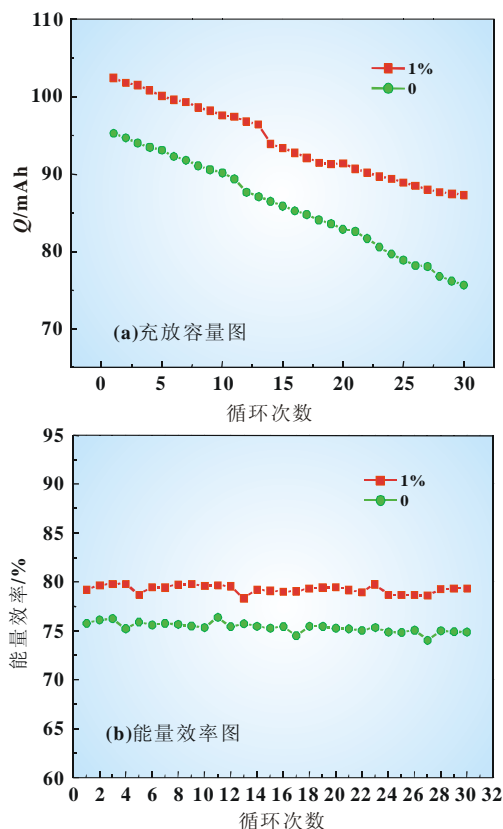


图6 添加和未添加GO溶液的电池的充放容量及能量效率图
量为1%时电解液的性能最佳。用添加1%GO的电解液作为正
极电解液添加剂组装电池,通过30次循环充放电测试表明,电
池容量提高了9.8%,能量效率和容量保持率也有所提高。

参考文献:

[1] ZHU H Q, ZHANG Y M, YUE L, et al. Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery[J].

Journal of Power Sources, 2008, 184 (2): 637-640.
 [2] PONCE D L C, FRÍAS-FERRER B A, GONZÁLEZ-GARCÍA B J, et al. Redox flow cells for energy conversion[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 716.
 [3] WU X W, LIU S Q, HUANG K L. Characteristics of CTAB as electrolyte additive for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(6): 641-646.
 [4] SUM E, RYCHCIK M, SKYLLAS-KAZACOS M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery[J]. Journal of Power Sources, 1985, 16(2): 85-95.
 [5] 许茜, 赖春燕, 尹远鸿, 等. 提高钒电池电解液的稳定性[J]. 电源技术, 2002, 26(1): 29-31.
 [6] 蒙琴, 黄可龙, 刘又年, 等. 储能钒液流电池研发热点及前景[J]. 电池, 2005, 35(5): 356-369.
 [7] 常芳, 孟凡明, 陆瑞生. 钒电池用 electrolyte 研究现状及展望[J]. 电源技术, 2006, 30(10): 860-862.
 [8] LI W Y, LIU J G, YAN C W. The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards VO^{2+}/VO^{3+} and V^{3+}/V^{2+} redox pairs for an allvanadium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2012, 79: 102-108.
 [9] LI D, MARC B, GIKIE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nanotechnol, 2008(3): 101-105.
 [10] ALEXANDER A, GHOSH S, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8(3): 902-907.
 [11] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 21: 385-388.
 [12] NOVOSELOV K S, JIANG Z, ZHANG Y, et al. Room-temperature hall effect in graphene[J]. Science, 2007, 315: 1379.
 [13] DONG H Q, ZHAO Z L, WEN H Y, et al. Poly(ethylene glycol)conjugated nano-graphene oxide for photodynamic therapy [J]. Sci China Chem, 2010, 53(11): 2265-2271.
 [14] HUMMERS W, OFFERMAN R. Graphite oxide(GO) was prepared using the well-known Hummers method described by Hummers[J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80: 1339.



(上接第1253页)

参考文献:

[1] YUAN A, WANG X, WANG Y, et al. Comparison of nano-MnO₂ derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano-MnO₂/activated carbon supercapacitor [J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(12): 2588-2594.
 [2] GAO H, XIAO F, CHING C B, et al. High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO₂[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(5): 2801-2810.
 [3] LI Q, WANG Z L, LI G R, et al. Design and synthesis of MnO₂/Mn/MnO₂ sandwich-structured nanotube arrays with high supercapacitive performance for electrochemical energy storage [J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3803-3807.
 [4] YUAN L, LU X H, XIAO X, et al. Flexible solid-state supercapacitors based on carbon nanoparticles-MnO₂ nanorods hybrid structure [J]. ACS Nano, 2012, 6(1): 656-661.
 [5] SUBRAMANIAN V, ZHU H, VAJTAI R, et al. Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures

[J]. J Physchem C, 2005, 109(43): 20207-20214.
 [6] LEI Y, DAFFOS B, TABERNA P L, et al. MnO₂-coated Ni nanorods: enhanced high rate behavior in pseudo-capacitive supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(25): 7454-7459.
 [7] LI Y, XIE H. Mechanochemical-synthesized Al-doped manganese dioxides for electrochemical supercapacitors[J]. Ionics, 2009, 16(1): 21-25.
 [8] 赵明, 王晓芳, 高娇阳, 等. Cr 掺杂二氧化锰纳米棒的制备及其电化学性能[J]. 电源技术, 2012, 36(9): 1313-1316.
 [9] 庞旭, 马正青, 左列. Sn 掺杂二氧化锰超级电容器电极材料[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2433-2437.
 [10] DUBAL D P, LOKHANDE C D. Significant improvement in the electrochemical performances of nano-nest like amorphous MnO₂ electrodes due to Fe doping [J]. Ceramics International, 2013, 39(1): 415-423.
 [11] 钟玲珑, 田建华. 二氧化锰超级电容器电极材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
 [12] 庞旭, 马正青. 超级电容器用二氧化锰的制备及掺杂研究[D]. 湖南: 中南大学, 2010.