

文章编号:1006-3471(2013)02-0120-05

O-掺杂石墨电极 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对反应活性研究

张 焕, 秦琳琳, 施一宁, 郑明森, 董全峰*, 田昭武*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用氧气等离子体处理石墨电极表面, 实现氧及含氧官能团的掺杂, 以改善 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的反应活性. FT-IR 和 EDS 测试结果表明, 氧气等离子体处理石墨表面引入了含氧官能团, 从而提高了 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的电化学活性. 在本文实验条件下 20 min 等离子体处理的电极活性最好, $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度恒流充放电, 石墨电极 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对库仑效率达到 91%, 比未处理电极的库仑效率提高了 19%.

关键词: 全钒电池正极; 氧气等离子体; 电化学活性

中图分类号: O646; TM912.9

文献标识码: A

$\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 氧化还原电对全钒电池正极材料的选择极关键. 高导电性和稳定性碳材料已成为全钒正极材料的首选^[1-2], 然而碳材料电学活性低限制了全钒电池的应用^[3-4]. 近年, 通过电极表面氧化或引入含氧官能团(如—OH 和—COOH)等方法以提高其电学活性^[5-6]. 含氧官能团不仅可增加材料表面电子转移的活性位点, 且部分含氧官能团(例如—OH)可催化 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的电化学反应^[7]. 文献报道较多的为电极化学处理, 如 Lu 等^[8]用 HNO_3 和 H_2SO_4 混合溶液(1:3, by volume) 80°C 水浴 8 h 酸处理材料, 三次蒸馏水 80°C 搅拌 0.5 h 及 80°C 真空干燥 8 h 等一系列后处理使碳毡表面修饰上含氧官能团. 但化学处理步骤繁杂, 难以控制.

□ 近年来, 等离子体改性材料表面的方法倍受关注. 等离子体法简单、快速、高效, 与材料表面瞬间接触就能使其表面产生大量自由基, 从而形成特定官能团. 氧气等离子体处理可在材料表面引入羟基、羰基和羧基等含氧官能团^[9-10], 实现氧表面掺杂. Masao 等^[11]用氧气等离子体处理使活性碳纤维表面引入含氧官能团制作双电层超级电容器的电极, 其比电容提高 28%. Wu 等^[12-13]用氧气等离子体处理聚对苯撑苯并二恶唑(PBO)纤维, 改善其亲水性能. 本文采用氧气等离子体处理石墨电极, 实现了氧及含氧官能团的掺杂, 以期大幅度改善电极 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的电化学反应活性.

1 实验

1.1 电极制备

□ 石墨基底经金相砂纸打磨抛光, 丙酮、蒸馏水分别清洗 3 次, 除去其表面杂质. 使用氧气双管等离子体处理石墨基底, 过程如图 1 所示. 不断流过石墨基底的氧气等离子体, 再经紫外光作用, 该基底其表面即引入含氧官能团, 实现了氧和含氧官能团的表面掺杂, 且伴有刻蚀的作用, 其表面生成缺陷.

□ 氧气等离子体处理条件: 恒定放电功率 200 W, 放电气压 20 Pa, 时间分别 15 min, 20 min 和 30 min.

□ 骐杰碳毡处理: 将碳毡置于饱和 KMnO_4 和 63% HNO_3 (2:1, by volume) 混合液, 80°C 水浴 4 h, 再浸于 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 室温搅拌 6 h, 而后蒸馏水充分清洗直至中性, 80°C 烘干即可.

1.2 表征分析

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800, 日本) 观察样品形貌及测试样品的 EDS 谱图, 使用傅里叶变换红外光谱仪 FT-IR (Nicolet Avatar 330, 美国热电公司) 测试样品的 FT-IR 谱图.

1.3 电化学性能测试

□ 由经不同氧气等离子体处理的石墨为工作电

收稿日期: 2012-04-30, 修订日期: 2012-05-10 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn, zwitian@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 200933005, No. 20903077)和国家 973 计划项目(No. 2009CB220102)资助

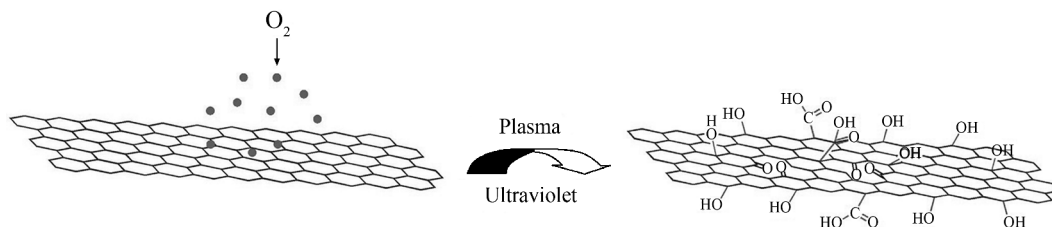


图 1 氧气等离子体修饰石墨基底的示意图

Fig. 1 Diagram of modified graphite plate with oxygen plasma treatment

极, Ag/AgCl 为参比电极, 大面积石墨为对电极以及 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VO}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液组成三电极体系. 使用 CHI263 电化学工作站测试电极循环伏安(CV)曲线, 扫描速率 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

由氧气等离子体处理的石墨工作电极(使用光刻技术在电极上构建一定空间, 用于渗入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{VO}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的电解液), 化学处理的骐杰碳毡对电极(吸满 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液), Ag/AgCl 参比电极和自制 PES-PVP 隔膜组装成电池. 使用多通道电池测试系统(Arbin BT2000)测试电池恒流充放电曲线.

2 结果与讨论

□ 图 2 给出不同氧气等离子体处理时间石墨基底的扫描电镜照片. 从照片可看出, 随着氧气等离子体处理时间增加, 石墨基底表面由光滑逐渐变得不光滑, 30 min 时, 其表面已是极粗糙. 这归因于氧气等离子体与石墨基底发生了 O- 掺杂, 还伴有刻蚀, 使表面产生了严重缺陷.

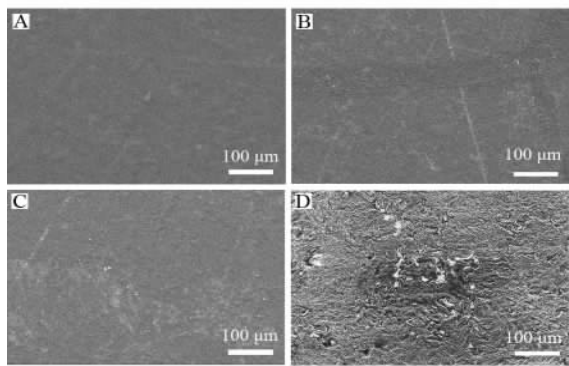


图 2 不同时间氧气等离子体处理的石墨基底的扫描电镜照片 处理时间: A. 0 min; B. 15 min; C. 20 min; D. 30 min

Fig. 2 SEM images of oxygen plasma treated graphite plate for different time

A. 0 min; B. 15 min; C. 20 min; D. 30 min

图 3 为氧气等离子体处理石墨基底的 EDS 谱图. 从图可以看出, 未处理的石墨表面只有 C 元素峰, 15 min 处理谱图呈现 O 元素峰. 不同处理时间基底表面原子百分比含量列于表 1. 可以看出, 氧气等离子体处理可使石墨基底表面氧元素量增加, 20 min 时, 氧元素原子百分比含量达到最大值 (7.16%). 处理时间再延长, 氧元素量反而下降, 30 min 时石墨基底表面氧元素量只有 3.25%. 这可认为, 氧气等离子对石墨基底表面改性除掺杂外还有表面刻蚀的作用, 时间过长会使含氧官能团分解、流失, 从而造成氧含量下降.

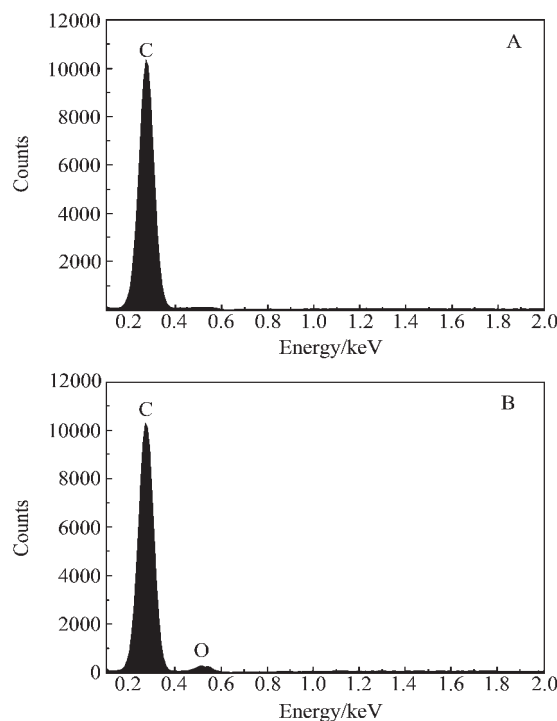


图 3 不同时间氧气等离子体处理石墨基底的 EDS 谱图 A. 0 min; B. 15 min

Fig. 3 EDS images of oxygen plasma treated graphite plates for different time A. 0 min; B. 15 min

表 1 不同氧气等离子体处理时间的石墨基底
表面元素的原子百分比

Tab. 1 The element contents on the surface of oxygen plasma treated graphite plates for different time

Treatment time/min	0	15	20	30
C/(by atom)	100	94.86	92.84	96.75
O/(by atom)	0	5.14	7.16	3.25

图 4 是不同时间氧气等离子体处理石墨电极的 FT-IR 谱图。从谱图可以看出, 3416 cm^{-1} 处吸收峰对应—OH 的伸缩振动峰, 1400 cm^{-1} 处吸收峰相应—OH 的弯曲振动峰, 1610 cm^{-1} 处吸收峰为 C=C—OH 的伸缩振动。氧气等离子体处理时间增加, 这些特征峰强度更明显, 即电极表面已实现了氧及含氧官能团的掺杂。30 min 处理, 谱图 1720 cm^{-1} 处出现新峰, 该峰归属于 C=O 的伸缩振动峰, 由于处理时间太长, 石墨表面已深度氧化, —OH 峰强度减小, 其部分含氧官能团分解或流失。

从图 5 和表 2 可以看出, 氧气等离子体处理电极的阳极峰和阴极峰电流值都增加, 阳阴极峰电位差减小。经氧气等离子体处理, 电极表面可实现氧及含氧官能团的掺杂, 提高其电化学活性。20 min 氧气等离子体处理该电极电化学活性最佳, 其阳阴极峰电流值为未处理峰电流 1.7 倍和 2.7 倍。阳阴极峰电位差最小, 且阳阴极峰电流比接近 1。Sun 和 Skallas 认为含氧官能团 (主要是 C—OH 和 COOH) 提高 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对氧化还原活性有如下 3 步骤: VO^{2+} 或 VO_2^+ 从溶液扩散到电极表面, 与电极表面的 C—OH 和—COOH 官能团离子交换, 发生电子转移反应(见图 6)^[5]。C—OH 和—COOH 官能团的存在加快 O 原子从 H_2O 转移到 VO^{2+} , 对 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$

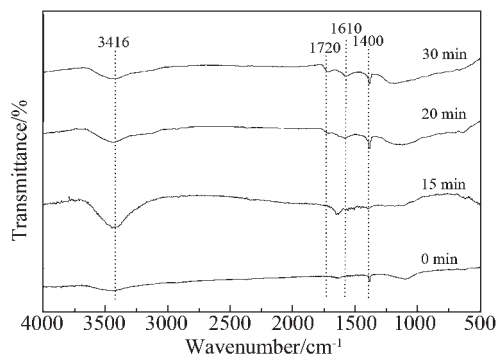


图 4 不同氧气等离子体处理时间石墨基底 FT-IR 谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of untreated and oxygen plasma treated graphite plates for different time

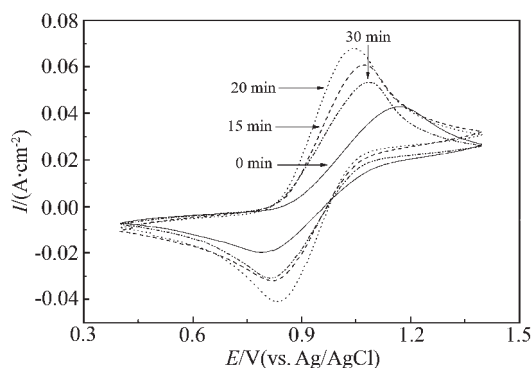


图 5 不同氧气等离子体处理时间的石墨电极在 2 mol·L⁻¹ VOSO₄ + 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线(扫速 10 mV·s⁻¹)
Fig. 5 CV curves of untreated and oxygen plasma treated graphite plate electrodes for different time, recorded at 10 mV·s⁻¹ in 2 mol·L⁻¹ VOSO₄ + 2 mol·L⁻¹ H₂SO₄ solution

的氧化还原反应起着电催化作用。

图 7 给出不同氧气等离子体处理时间石墨电极 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的充放电曲线, 相应性能参数列于表 3。可以看出未处理电极的充电容量低, 极化

表 2 不同氧气等离子体处理时间石墨电极 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 电对的循环伏安参数
Tab. 2 The parameters obtained from the CV curves for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ on the graphite plates treated with oxygen plasma for different time

Treatment time/min	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$I_{pa}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_{pc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\Delta E_p/mV$	I_{pa}/I_{pc}
0	1.17	0.79	40.2	23.2	380	1.73
15	1.07	0.83	59.9	43.3	240	1.38
20	1.04	0.84	68.4	63.4	200	1.08
30	1.08	0.81	48.1	37.6	270	1.28

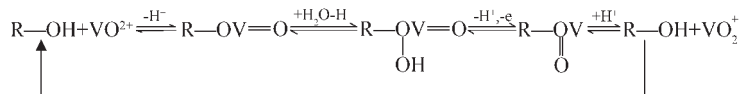


图 6 含氧官能团石墨电极 VO²⁺/VO₂⁺ 电对电化学活化的机理

Fig. 6 Mechanism of the improved activity of graphite plates toward VO²⁺/VO₂⁺ redox reactions by oxygen functional groups

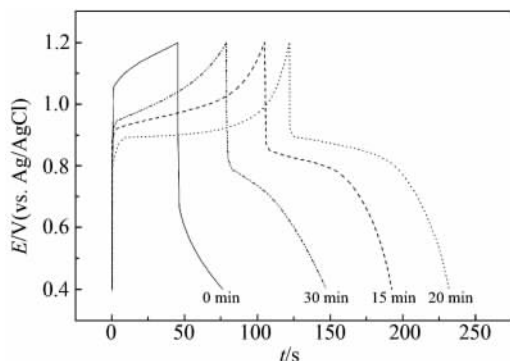


图 7 8 mA·cm² 电流密度下不同氧气等离子体处理时间石墨电极 VO²⁺/VO₂⁺ 电对第 10 周的充放电曲线

Fig. 7 The 10th charge-discharge curves of the VO²⁺/VO₂⁺ couple on graphite plate electrodes treated with oxygen plasma for different time at a current density of 8 mA·cm²

表 3 8 mA·cm² 电流密度不同氧气等离子体处理时间石墨电极 VO²⁺/VO₂⁺ 电对第 10 周充放电性能参数

Tab. 3 The efficiencies obtained from the 10th charge-discharge curves of the VO²⁺/VO₂⁺ couple using different graphite plate electrodes at a current density of 8 mA·cm²

Treatment time /min	Charge efficiency/%	Voltage efficiency /%
0	72	45
15	83	75
20	91	84
30	87	63

大. 这归因于电极表面含氧官能团的量少, 电极憎水性严重, 可逆性差. 由于氧气等离子体处理电极表面掺杂氧和含氧官能团, 改善了电极亲水性, 且这些含氧官能团对 VO²⁺/VO₂⁺ 电对起着电催化作用, 因此其充放电容量增加, 库仑效率和电压效率提高. 20 min 处理时间该电极 VO²⁺/VO₂⁺ 电对充放电性能最佳, 其库仑效率达 91%, 电压效率为 84%.

3 结 论

采用氧气等离子体处理石墨电极, 实现了其表面氧及含氧官能团的掺杂, 提高了 VO²⁺/VO₂⁺ 电对电化学活性. 本文实验条件下氧气等离子体处理 20 min 时该电极表面掺氧量最多, VO²⁺/VO₂⁺ 电对的电化学活性最好, I_{pa} 为 68.4 mA·cm², I_{pc} 为 63.4 mA·cm², ΔE_p 为 200 mV, 充放电库仑效率达 91%.

参考文献(References):

- [1] Shao Y, Wang X, Engelhard M, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(13): 4375-4379.
- [2] Zhu H, Zhang Y, 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.
- [3] Wang W H, Wang X D. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 6755-6762.
- [4] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—II. Acid treatments[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(13): 2459-2465.
- [5] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment [J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(7): 1253-1260.
- [6] Yue L, Li W, Sun F, et al. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery[J]. Carbon, 2010, 48(11): 3079-3090.
- [7] Han P, Wang H, Liu Z, et al. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO²⁺/VO₂⁺ and V²⁺/V³⁺ redox couples for a vanadium redox battery[J]. Carbon, 2011, 49(2): 693-700.
- [8] Ago H, Kugler T, Cacialli F, et al. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(38): 8116-8121.

- [9] Honda K, Rao T N, Tryk D, et al. Electrochemical characterization of the nanoporous honeycomb diamond electrode as an electrical double-layer capacitor[J]. *Journal Electrochemical Society*, 2000, 147(2): 659-664.
- [10] Bismarck A, Kumru M E, Springer J. Influence of oxygen plasma treatment of PAN-based carbon fibers on their electrokinetic and wetting properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 210(1): 60-72.
- [11] Okajima K, Ohta K, Sudoh M. Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(11): 2227-22231.
- [12] Park J M, Kim D S, Kim S R. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wet ability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264 (2): 431-445.
- [13] Wu G. Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85(1): 81-87.

Electrochemical Activities of Oxygen-Doped Graphite Surface for V(IV)/V(V) Redox Couple

ZHANG Huan, QIN Lin-lin, SHI Yi-ning, ZHENG Ming-sen,

□ DONG Quan-feng*, TIAN Zhao-wu*

(*State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: Graphite plate electrodes were treated with oxygen plasma and doped with oxygen as well as oxygen functional groups. With the treatment, the activities of graphite plate electrodes toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction were improved. FT-IR and EDS analysis results indicated that oxygen functional groups were introduced to the surface of graphite plates after oxygen plasma treatment. In this paper, the graphite plate treated for 20 min showed the highest activity. The average charge efficiency reached 91%, suggesting an increase of 19%, compared with that of the untreated graphite plate under a current density of $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Key words: positive electrode of all-vanadium; oxygen plasma; electrochemical activity