

氧化石墨烯/石墨烯修饰热处理石墨毡 复合电极材料制备研究

丁红宇, 黄秀丽*

(攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:通过高温热处理石墨毡, 然后制备氧化石墨烯, 并在氧化石墨烯基础上制备石墨烯, 将氧化石墨烯和石墨烯与热处理石墨毡复合制备全钒液流电池正极材料。通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、X-射线衍射分析(XRD)和电池充放电试验, 测试分析石墨毡复合电极材料的表面形貌特征和电化学特性。结果表明: 氧化石墨烯和石墨烯修饰的热处理石墨毡复合电极材料充放电性能增加。在电流密度 30 mA/cm^2 条件下, 氧化石墨烯/石墨毡复合电极电流效率高达 94.713%, 石墨烯/石墨毡复合电极电流效率高达 96.482%。且热处理后石墨毡/石墨烯复合电极电化学活性最好。

关键词:全钒液流电池; 正极材料; 石墨毡; 石墨烯; 氧化石墨烯; 充放电性能

中图分类号: TF841.3, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)03-0088-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Preparation of heat-treated graphite felt electrode material modified by graphene oxide/graphene

Ding Hongyu, Huang Xiuli*

(School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Graphene oxide was prepared by heat treatment of the graphite felt, and the graphene was further obtained on basis of the graphene oxide. The cathode material of all-vanadium redox flow battery was finally prepared by compositing the graphene oxide, graphene and the heat-treated graphite felt. The surface morphologies and electrochemical properties of the composite electrode materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and charge-discharge test. The results show that the charge-discharge performances of composite electrode materials are improved. At the current density of 30 mA/cm^2 , the current efficiency of the graphene oxide/graphite felt composite electrodes reaches 94.713%, and the current efficiency of the graphene/graphite felt composite electrodes reaches 96.482%. The electrochemical activity of the graphite felt/graphene composite electrode is the best.

Key words: all-vanadium redox flow battery, cathode material, graphite felt, graphene, graphene oxide, charge-discharge performance

收稿日期: 2021-04-06

基金项目: 钒钛资源综合利用四川省重点实验室科研项目(项目编号: 2018FTSZ42)。

作者简介: 丁红宇(1998—), 男, 四川成都人, 汉族, 本科生, 研究方向: 钒电池及钒钛材料的研究; *通讯作者: 黄秀丽(1986—), 女, 四川渠县人, 汉族, 讲师, 研究方向: 钒电池及钒钛材料的研究, E-mail: 491206348@qq.com。

0 引言

太阳能、生物质能、核能、风能、地热、海洋能等新型清洁能源关系到国计民生的重大需求,受到世界各国的高度重视,如何实现能源的有效储存和循环利用是这些新能源实际应用中面临的最大难题。全钒液流电池^[1-2]因具有诸多优点使其在光伏、风电、汽车、电力等方面有着非常好的应用前景,其应用已经步入产业化模式,研究也受到越来越多的关注。但是全钒液流电池储能技术仍存在一些缺陷,急需在关键技术上获得突破,才能实现大规模应用,其电极材料就是急需突破的关键技术之一。

全钒液流电池^[3-4]对电极材料的要求不仅要具有优良的电化学活性、导电性、稳定性,还要具有强的抗氧化性和耐强酸腐蚀性,但是已有的电极材料大部分不能完全满足全钒流电池长期工作的实际需要。在诸多电极材料中,由于碳材料^[5-6]在许多氧还原反应表现出较高的电催化活性和导电性,使其成为电化学等领域应用较为广泛的材料之一。石墨毡为常见的碳素电极材料之一,因其表面积大而占据电极材料的主导地位^[7-8],但石墨毡亲水性差,表面活性较差,阻碍了其在电极材料领域的应用。目前,商业化石墨毡中,国产石墨毡成本低,但石墨化程度低,导电性能较差;进口石墨毡的导电性能虽好但价格昂贵。因此,对已经商业化的石墨毡电极材料进行改性研究,以提高其性能并降低成本,对于全钒液流电池的应用具有重要的实际意义。

目前对于石墨烯和氧化石墨烯的研究较多。氧化石墨烯因其在表面以及边缘引入了大量含氧基团,具有易于修饰与功能化的特点,且保持化学稳定性^[9]。在与其他纳米材料复合过程中,可以提供大的比表面积,并有效分散附着材料,防止其共聚,同时提高其光学、电学或力学性质,所以,氧化石墨烯及氧化石墨烯基复合材料受到各个研究领域的广泛关注。石墨烯^[10-11]因其具有优异的导电、导热和力学等物理化学性能,独特的二维蜂窝状晶格纳米结构,作为一种新型纳米材料是近年来的研究热点,可作为高强导电复合材料的理想材料;另一方面,石墨烯分散在溶液中可和聚合物单体相混合形成复合材料体系,而使复合材料多功能化,不但表现出优异的力学和电学性能,还具有优良的加工性能,为复合材料提供了更广阔的应用领域。

氧化石墨烯作为全钒液流电池的正极材料研究

已有报道,但是将热处理后的石墨毡再修饰石墨烯的多效处理方法作为钒电池正极材料尚未见有报道。基于此现状笔者通过 Hummers 法制备氧化石墨烯,在氧化石墨烯基础上制备石墨烯。以最佳热处理工艺条件处理的石墨毡为基体材料,经过氧化石墨烯和石墨烯修饰制备复合电极材料,然后通过 SEM、FTIR 和 XRD 表征及电池充放电性能测试,探究氧化石墨烯/石墨烯改性热处理石墨毡作为全钒液流电池正极材料的可行性。

1 试验方法

1.1 原料及主要试剂和仪器

试验原料:聚丙烯腈石墨毡,厚 4 mm,黑色多孔导电材料;石墨粉,5 000 目(3 μm)。

本试验过程中主要使用的化学试剂为:无水乙醇、浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、硼氢化钠、双氧水、盐酸、盐酸羟胺,均为分析纯(AR)。

本试验过程中主要使用的化学仪器见表 1 所示。

表 1 试验主要仪器
Table 1 Main instruments

仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	河南省予华仪器有限公司
超声波清洗器	KH-100E	昆山禾创超声仪器有限公司
电动离心机	TDL-40B	金坛区西城新瑞仪器厂
循环水式多用真空泵	SHZ-D	河南省予华仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	101型	北京市永光明医疗仪器有限公司
箱式电炉	SX2	上海浦东荣丰科技有限公司
高倍扫描电镜	EM3200	维仪通电子科技有限公司
红外光谱仪	NICOLET380	Perkin公司
X射线衍射仪	DX-2700	丹东浩元仪器有限公司
电池性能测试系统	CT-4008-5V6A-164	深圳市新威尔电子有限公司

1.2 电极的制备

热处理石墨毡:采用无水乙醇洗涤石墨毡样品去除表面杂质后用蒸馏水洗涤,根据前期石墨毡热处理工艺优化试验数据,将其放入温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中热处理 6 h,取出冷却至室温,封袋存放待检测。

氧化石墨烯的制备:采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯:量取 23 mL 浓硫酸倒入烧杯,烧杯放入冰浴中冷却至 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下,称取 1 g 石墨粉和 0.5 g 硝酸钠混合,超声 1 h 后缓慢加入 3 g 高锰酸

钾,控制温度不超过 10 ℃,反应 2 h;把烧杯移至水浴锅,水浴温度控制在 38 ℃ 超声反应 0.5 h;把所得混合液缓慢加入约 100 mL 的低温去离子水中,置于 95 ℃ 水浴中搅拌反应 30 min;加入 60 mL 去离子水中止反应后加入 25 mL (体积分数 30%) 的双氧水,反应 15 min 后加入 40 mL (体积分数 10%) 的盐酸溶液溶解,低速离心洗涤去除过量的酸及副产物,将洗涤后呈中性的氧化石墨烯分散于水中,超声振荡剥离 40 min,超声结束后在 2 500 r/min 转速下离心 30 min,上层液即是氧化石墨烯分散液。

石墨烯的制备:将氧化石墨烯分散液放入恒温干燥箱中干燥至恒重。称取 0.04 g 干燥后的氧化石墨烯,加入 500 mL 去离子水,超声分散 30 min,得到浓度为 80 mg/L 的均匀氧化石墨烯水分散溶液。取氧化石墨烯水分散溶液 12.5 mL,加入 0.2 g 盐酸羟胺,室温搅拌反应 2 h 后抽滤分离,将固体采用 40 g/L 硼氢化钠水溶液洗涤 6 次,再采用去离子水洗涤 3 次后进行抽滤分离,将洗涤后固体置于温度为 45 ℃ 烘箱中烘干至恒重,再经过研磨即得石墨烯粉末。将得到的石墨烯粉末重新分散到乙醇中进行超声、过滤后再次进行分散、超声,重复 3 次,得到石墨烯乙醇溶液。

石墨烯/氧化石墨烯复合电极材料制备:将经过热处理的石墨毡干燥后放入氧化石墨烯分散液中完全浸泡 12 h 后取出,放在 30 ℃ 的恒温干燥箱中干燥至恒重,封袋检测。

石墨烯/石墨烯复合电极材料制备:将经过热处理的石墨毡干燥后放入石墨烯乙醇分散液中完全浸

泡 12 h 后取出,放在 30 ℃ 的恒温干燥箱中干燥至恒重,封袋检测。

1.3 材料表面分析

氧化石墨烯、石墨烯和石墨毡复合电极材料通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行形貌表征;氧化石墨烯、石墨烯和石墨毡复合电极材料结构和表面物质种类通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 和傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 进行表征。通过这些表征手段可以对制备的氧化石墨烯、石墨烯和石墨毡复合电极材料的形貌、结构、元素分布和物质种类进行研究。

1.4 充放电测试

复合电极材料的电池充放电测试在钒电池上进行。以石墨毡复合电极材料为正极,原始石墨毡为负极,全氟磺酸膜为隔膜,阳极和阴极的电解液均为 1 mol/L VO_2^+ +3 mol/L H_2SO_4 的标准电解液,电极面积为 4 cm×7 cm,充放电过程均在室温 (25~30 ℃)、恒电流 30 mA/cm² 的条件下测试。

2 试验结果和讨论

2.1 氧化石墨烯/石墨烯修饰热处理石墨毡复合电极制备性能表征

2.1.1 氧化石墨烯/石墨烯 SEM 形貌

图 1 是氧化石墨烯/石墨烯的 SEM 形貌,由图 1 可知,氧化石墨烯呈片状结构,并且片层之间堆积松散。氧化石墨烯表面具有明显的褶皱,边缘部分为卷曲状态,说明片层很薄且有韧性。对比可知,石墨烯比氧化石墨烯更加的褶皱,边缘卷曲程度加深,具有更大的表面积,仍具有片层结构。

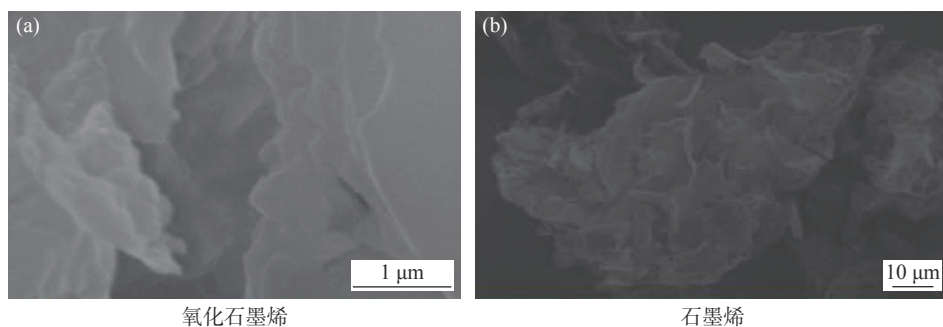


图 1 氧化石墨烯/石墨烯的 SEM 形貌
Fig. 1 SEM of graphene oxide/graphene

2.1.2 氧化石墨烯/石墨烯 XRD 谱

图 2 是氧化石墨烯/石墨烯的 XRD 图谱,由图 2 可知,石墨被氧化后,在 2θ 为 15°左右处出现了氧化石墨 (001) 面的衍射峰,这说明石墨的晶型

被破坏,生成了新的晶体结构。石墨烯在 2θ 为 23°左右出现衍射峰,这与石墨的衍射峰位置 26°相近。但氧化石墨烯的衍射峰是一个非常明显的强且尖锐的峰,石墨烯的衍射峰更宽,强度更弱。这是由于氧

化石墨烯还原成石墨烯后,石墨片层尺寸缩小,晶体结构无序度增加,完整性下降。

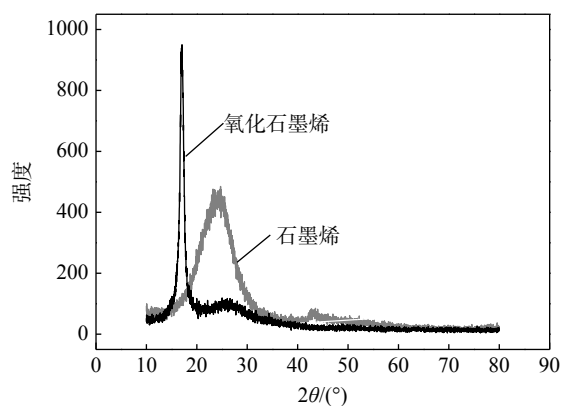
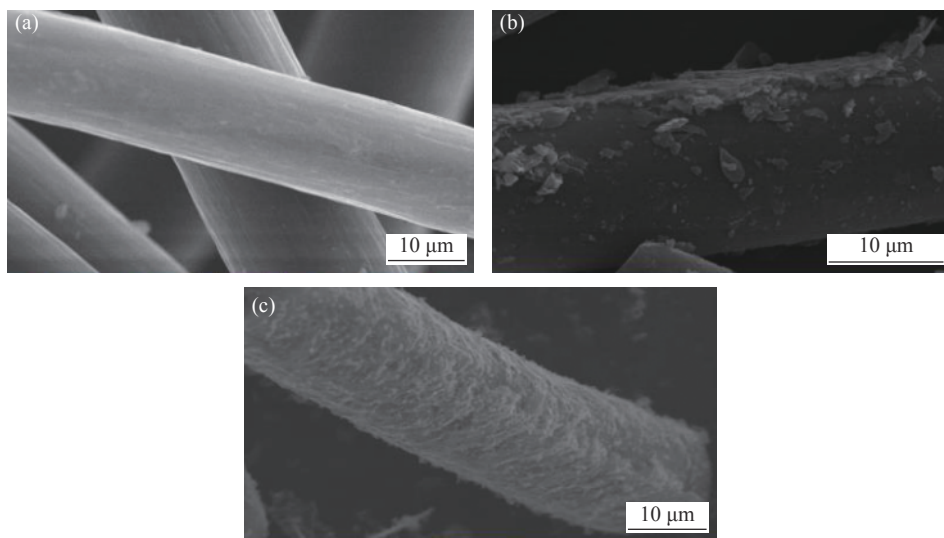


图2 氧化石墨烯/石墨烯的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of graphene oxide/graphene

2.1.3 氧化石墨烯/石墨烯改性石墨毡SEM形貌

图3是石墨毡在400℃下处理6h以及处理后分别吸附氧化石墨烯/石墨烯后的SEM形貌对比。



400℃下处理6h:(a)石墨毡;(b)石墨毡吸附氧化石墨烯;(c)石墨毡吸附石墨烯

图3 氧化石墨烯/石墨烯修饰热处理石墨毡SEM形貌

Fig. 3 SEM of graphene oxide/graphene modified heat-treated graphite felt

2.2 氧化石墨烯/石墨烯修饰热处理石墨毡复合电极制备充放电性能对比

图5为石墨毡在400℃下处理6h以及处理后分别吸附氧化石墨烯/石墨烯的充放电性能。由图5可知,a、c两条充电曲线几乎重合,这表明在充电过程两种电极材料的电化学极化都不是限制性因素;然而在放电曲线中,采用400℃高温条件下处

理6h后再吸附氧化石墨烯的石墨毡(a曲线)显示出更高的放电平台。这是因为氧化石墨烯自身含有较多的含氧官能团、较多的缺陷以及较大的比表面积^[12],吸附在石墨毡表面的氧化石墨烯自身能够直接提高复合电极的比表面积。另一方面,石墨毡复合电极亲水性提高,使电解液与电极的接触更加充分,电解液更容易进入电极内部的介孔中,从而有利

2.1.4 氧化石墨烯/石墨烯改性石墨毡红外光谱测试

图4为石墨毡在400℃下处理6h以及处理后分别吸附氧化石墨烯/石墨烯的红外光谱对比分析。由图4可知,经过吸附氧化石墨烯处理后,3100~3600 cm^{-1} 范围内出现的强宽峰增强,这是由于氧化石墨烯的-OH伸缩振动峰和石墨毡原有基团重叠的结果;1679 cm^{-1} 处的峰微弱增强,这是氧化石墨烯中C=O峰叠加的结果;1400 cm^{-1} 处左右的-OH弯曲振动峰和1046 cm^{-1} 处的峰强度明显增加是由于氧化石墨烯烷氧C-O伸缩振动峰重叠的结果。基于以上分析,经400℃下处理6h的石墨毡碳纤维表面成功吸附氧化石墨烯。图中石墨烯的红外光谱谱线形状与石墨的谱线极为相似,曲线的特征峰及强度基本一致,这是因为氧化石墨被还原成石墨烯后,含氧基团基本上已被脱去。

于电极表面的浸润,提高电化学表面积。热处理后再次吸附石墨烯的石墨毡(b曲线)充电变得更容易,电化学极化可忽略,在充电过程中,热处理的石墨毡/石墨烯复合电极(b曲线)具有更低充电电压的微弱优势,在放电过程中,比起未吸附石墨烯热处理过的石墨毡(a曲线)放电电压平台更高,放电容量也更大。这是因为石墨烯的加入加快了电荷在电极表面的转移速率,且石墨烯的双电层电容特性使复合电极能发挥出更高的电容特性。其次,石墨烯独特的二维蜂窝状晶格纳米结构,能有效地减少活性材料的团聚,增大电极的活性表面积,从而增加复合材料的电导率,有效降低复合材料的过电位,提高其电催化性能。

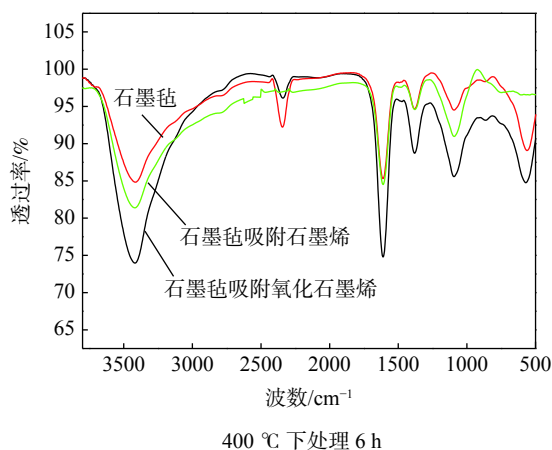


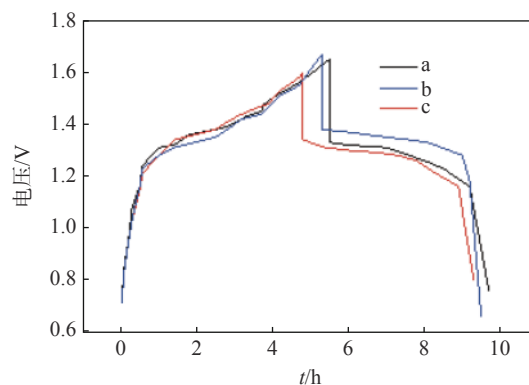
图 4 氧化石墨烯/石墨烯修饰热处理石墨毡的红外光谱对比
Fig. 4 FT-IR of graphene oxide/graphene modified heat-treated graphite felt

由图 5 可知,热处理后再次吸附石墨烯的石墨毡复合电极(b曲线)充放电效果最佳,这是因为石墨烯本身具有极好的导电性能,石墨烯的加入加快了电荷在电极表面的转移速率,提高了复合电极的电催化活性。而氧化石墨烯/石墨毡复合电极反应活性的提高主要源于电极有效反应表面积的增加,而电催化活性的贡献则相当有限,故石墨烯/石墨毡复合电极充放电效果最佳。

从充放电测试数据可直接得到石墨毡的充放电效率,不同条件处理石墨毡在电流密度 30 mA/cm^2

条件下的充放电效率如表 2 所示。

由表 2 可知,电池的电流效率从 89.756% 增加到 96.482%,电池有良好的充放电性能。



400 °C 下处理 6 h: a-石墨毡吸附氧化石墨烯;
b-石墨毡吸附石墨烯; c-石墨毡

图 5 氧化石墨烯/石墨烯修饰热处理石墨毡充放电测试对比
Fig. 5 Charge-discharge performances of graphene oxide/graphene modified heat-treated graphite felt

表 2 不同条件处理石墨毡在电流密度 30 mA/cm^2 条件下的充放电效率

Table 2 Charging and discharging efficiency of graphite felt treated with different conditions at current density of 30 mA/cm^2

处理条件	处理温度/ °C	处理时间/ h	充放电效率/ %
石墨毡	400	6	89.756
石墨毡热处理后吸附氧化石墨烯	400	6	94.713
石墨毡热处理后吸附石墨烯	400	6	96.482

3 结论

采用氧化石墨烯和石墨烯改性热处理的石墨毡制备复合电极材料,其充放电性能均增加,且石墨烯/石墨毡复合电极电化学活性最好。在电流密度 30 mA/cm^2 条件下氧化石墨烯/石墨毡复合电极电流效率高达 94.713%,石墨烯/石墨毡复合电极电流效率高达 96.482%。因此,氧化石墨烯和石墨烯修饰石墨毡制备优良电化学性能的全钒液流电池电极材料是可行的,对于提高全钒液流电池的进一步产业化应用具有实际意义。

参考文献

- [1] Xia Lixing, Liu Hao, Liu Lin, *et al.* Research progress of organic redox flow batteries[J]. Electrochemistry, 2018, 24(5): 466-487.
(夏力行, 刘昊, 刘琳, 等. 有机氧化还原液流电池的研究进展[J]. 电化学, 2018, 24(5): 466-487.)

- [2] Winsberg J, Hagemann T, Janoschka T, *et al.* Redox-flow batteries: From metals to organic redox-active materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(3): 686–711.
- [3] Chen Jinqing, Wang Qian, Wang Baoguo. Research progress of key materials for all vanadium redox flow batteries[J]. *Modern Engineering*, 2006, 26(9): 21–24.
(陈金庆, 汪钱, 王保国. 全钒液流电池关键材料研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(9): 21–24.)
- [4] Zhang Huamin, Wang Xiaoli. The latest research progress of all-vanadium flow battery technology[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, 3(2): 281–288.
(张华民, 王晓丽. 全钒液流电池技术最新研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2013, 3(2): 281–288.)
- [5] Wang Gang, Chen Jinwei, Zhu Shifu. Activation of carbon electrodes for all vanadium redox flow batteries[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(10): 1343–1355.
(王刚, 陈金伟, 朱世富. 全钒氧化还原液流电池碳素类电极的活化[J]. *化学进展*, 2015, 27(10): 1343–1355.)
- [6] Qin Hongmei, Yue Luchao, Mi Jie. Research progress of supercapacitor electrode materials[J]. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, 2018, 39(6): 435–442.
(秦红梅, 岳鲁超, 米杰. 超级电容器电极材料的研究进展[J]. *太原科技大学学报*, 2018, 39(6): 435–442.)
- [7] Wu X, Xu H, Xu P, *et al.* Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 263: 104–109.
- [8] Li B, Gu M, Nie Z, *et al.* Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(3): 1330–1335.
- [9] Xu Xiaoqi. Preparation and adsorption performance of graphene oxide composite sponge[D]. Qingdao: Qingdao University, 2016.
(许晓琪. 氧化石墨烯复合海绵制备及吸附性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2016.)
- [10] Yang Dezhi, Shen Jiani, Yang Xiaowei, *et al.* Research progress in graphene-based supercapacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2014, 3(1): 1–8.
(杨德志, 沈佳妮, 杨晓伟, 等. 石墨烯基超级电容器研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2014, 3(1): 1–8.)
- [11] Zheng M, Zhao X, Li M, *et al.* Interconnected 3D network of carbon dots decorated reduced graphene oxide nanosheets for high-performance supercapacitors[J]. *Chemsuschem*, 2017, 10(12): 2626–2634.
- [12] Huang Y, Liang J J, Chen Y S. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors[J]. *Small*, 2012, 8(12): 1805–1834.

编辑 杨冬梅

(上接第 52 页)

- [13] Wang Weijing. Preparation of titanyl sulfate solution and mechanism of titanium hydrolysis in NaOH roasting method[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
王伟菁. 熔盐法钛白清洁工艺中硫酸氧钛溶液的制备和水解机理的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [14] Chen Hua. Hydrolysis process and fromation mechanism of titanium white pigment production via low concentration of titanyl sulfate solution[D]. Chengdu: Xihua University, 2015.
(陈华. 低浓度工业钛液制备颜料钛白之水解过程及机理研究[D]. 成都: 西华大学, 2015.)
- [15] Yang Lin, Yi Delian, Wang Cheng, *et al.* Analysis on stability of titanium sulfate solution and metatitanic acid size control[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(4): 26–29.
(杨林, 易德莲, 汪成, 等. 硫酸钛液稳定性分析及偏钛酸粒度控制研究[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(4): 26–29.)
- [16] Zheng Yanqing, Shi Erwei, Chen Zhizhan, *et al.* Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(5): 1547–1551.
- [17] Gerasimova L G, Maslova M V. Hydrothermal behavior of titanium(IV) sulfate solutions[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 57(3): 313–319.

编辑 杨冬梅