

氮掺杂石墨毡对水系醌基氧化还原液流电池性能的影响

张衡¹, 夏力行¹, 姜珊¹, 王福芝¹, 谭占鳌^{2,*}

1. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206

2. 北京化工大学北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

摘要

电极的性能是实现水系醌基氧化还原液流电池 (AQRFBs) 高能量效率的关键。本文采用尿素水热反应对石墨毡 (GF) 进行改性, 同时研究了水热反应时间对氮掺杂石墨毡表面官能团和结构的影响。利用扫描电子显微镜 (SEM)、比表面积及孔隙度分析仪 (BET)、拉曼光谱 (Raman) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对改性电极的表面形貌、比表面积、碳缺陷、元素含量和表面官能团进行了表征。然后, 通过循环伏安法、电化学阻抗谱和单电池循环对改性电极的电化学性能进行了研究。结果表明, 氮掺杂提高了石墨毡的比表面积、亲水性和电导率。氮掺杂石墨毡 (NGFs) 具有优异的电化学催化活性和较低的电荷转移电阻。与 GF 相比, 在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电池负极使用 NGF-6 电极后, 醌基氧化还原液流电池的能量效率提高了 8.0%。

关键词: 氮掺杂石墨毡; 能量效率; 水系醌基氧化还原液流电池; 电荷转移电阻; 亲水性

1. 引言

水系醌基氧化还原液流电池 (AQRFBs) 具有长寿命和活性物质设计灵活等特点, 可用作可再生能源的电化学储能系统, 近年来受到了广泛的关注 [1-3]。自 2014 年哈佛大学 Huskinson 和 Aziz 提出非金属 AQRFBs 以来 [4], 通过活性物质分子设计和器件结构优化, 电池性能获得了大幅提升。醌类物质存在于植物中, 来源广泛, 价格低廉, 而且可对醌类衍生物进行分子功能化可提高溶解度、调整还原电位和延长分子寿命, 最终提升水系醌基液流电池性能。Aziz 等人使用 2,6-二羟基蒽醌 (2,6-DHAQ) 作为负极电解质, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为正极电解质, 制备了稳定的碱性蒽醌液流电池 [5]。他们将 2,6-DHAQ 分子中羟基上的氢用丁酸取代, 得到具有高碱溶性的 2,6-DBEAQ, 在 $\text{pH}=12$ 时的溶解度是 2,6-DHAQ 的 6 倍。对于正负极均采用 2,6-DBEAQ 的对称电池表现出优异的循环稳定性, 其容量衰减率 $< 0.01\%$ /天和 $< 0.001\%$ /循环 [6]。进一步将 2,6-DBEAQ 中的羧酸换成磷酸, 可获得在碱性条

件下高度稳定的 2,6-DPPEAQ。将其作为负极活性物质, 与 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 正极活性物质组成的有机液流电池表现出 1 V 的开路电压和 0.014%/天的容量衰减率 [7]。Wedegge 等人研究了 pH 对醌类化合物的氧化还原电位、溶解度和稳定性的影响, 研究表明, 溶解度和氧化还原电位都由侧基的位置决定, 仅在很小程度上取决于侧基的数量 [8]。我们最近研究发现, 在蒽醌类衍生物分子修饰中, 除了空间位阻效益, 分子间的氢键对提升溶解度也有重要影响 [9]。

尽管 AQRFBs 在能量密度和稳定性方面已经取得了很大进展, 但如何优化电极以使电池获得最佳性能, 也是一个有待解决的问题。电极作为氧化还原反应提供场所, 不参与电极反应。石墨毡、碳毡等碳基材料具有三维结构, 并具有高稳定性、高比表面积和高导电性等优点 [10], 通常被用作电极。然而, 这些材料的电化学活性相对较差, 这限制了它们在液流电池系统中的广泛应用。为了提高电极的电化学活性, 在全钒液流电池中人们开展了一系列研究工作, 包括酸处理 [11, 12]、热处理 [13, 14]、孔刻蚀 [15-18]、非金属元素掺杂

收稿日期: 2022-03-23; 修订日期: 2022-05-04; 录用日期: 2022-05-05; 网络出版日期: 2022-05-09

* 通讯作者, 谭占鳌, Tel: (86-10)61772186, E-mail: tanzhanao@mail.buct.edu.cn
国家自然科学基金项目 (No. 51873007) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2203231>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

[19–22] 以及负载金属 [23, 24]、金属氧化物 [25–28] 或碳纳米材料 [29–33] 等方法, 并取得了显著进展。在电极表面引入功能性基团或者异原子可以活化反应位点, 加速电极表面的电子转移反应。然而, 在有机液流电池中关于电极改性的报道很少 [34–37]。由于有机和无机电活性物质的电活性、溶解性、粘度的不同, 在电极界面处和溶液中的电荷转移与扩散行为也有差别。因此, 针对有机液流电池体系进行电极改性, 有助于大幅提升电池的循环稳定性和能量效率。

本文采用尿素水热处理对石墨毡电极进行改性, 成功制备了不同处理时间的氮掺杂石墨毡。氮掺杂有利于增加碳材料的亲水性、电子导电性和电催化活性位点。然后对不同条件下的样品进行相关的物理化学表征, 并与原始石墨毡相比较, 之后将这些氮掺杂石墨毡作为单电池的负极电极, 在不同的电流密度下进行循环测试。结果表明当碳毡 NGF-6 用作 2,6-DHAQ 侧的电极时, 电池展现了最好的性能。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

主要试剂: 去离子水; 乙醇 (C_2H_5OH , AR); 尿素 (Urea, AR) (Alfa); 2,6-二羟基蒽醌 (2,6-DHAQ, AR) (Innochem); 三水合亚铁氰化钾 ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$; ACS) (Alfa); 氢氧化钾 (KOH, 85%) (Innochem); 石墨毡 (AvCarb G475A); Nafion212 膜。

主要仪器: 扫描电镜 (SEM, HitachiSU8010); 比表面及孔隙度分析仪 (BET, Micromeritics ASAP 2020 V4.03); X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific K-Alpha); 拉曼光谱 (Raman, HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution); 蓝电充放电仪 (武汉蓝电, CT2001A); 电化学工作站 (Solartron) 等。

2.2. 氮掺杂石墨毡的制备

在这项研究中, 石墨毡沿着横截面切割成 $2 \times 2 \text{ cm}^2$, 用乙醇超声清洗 15 分钟以去除表面杂质, 并在真空烘箱中干燥, 记为 GF。然后, 将清洗过的石墨毡浸泡在含有 50 mL 10% 尿素水溶液的特氟龙内衬不锈钢高压釜中, 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下分别加热 3、6 和 9 h。最后用去离子水洗涤, 并在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h, 分别命名为 NGF-3、NGF-6 和 NGF-9。

2.3. 氮掺杂石墨毡的物化表征

用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌进行了表征; 利用比表面积及孔隙度分析仪 (BET) 测定了样品的比表面积, 计算方法为 Brunauer-Emmett-Teller 法; 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了石墨毡的表面官能团。用共焦拉曼光谱仪 (HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution) 记录 1000 到 2000 cm^{-1} 的拉曼光谱; 循环伏安法 (CV) 测试是用一个典型的三电极电解池与 Solartron 电化学工作站连接, 石墨毡电极 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)、Hg/HgO 电极和铂丝电极分别作为工作电极、参比电极和对电极, 电解液为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,6-DHAQ + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH, 在本研究中, 扫描速率设定为 $10 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.4. 单电池测试

采用电极几何面积为 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$, Nafion 212 离子交换膜来进行电池组装。正极电解液为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_4Fe(CN)_6$ + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH, 负极电解液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,6-DHAQ + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH, 正负极电解液的体积分别为 30 mL 和 6 mL。正极电极始终用未处理石墨毡, 负极电极用氮掺杂石墨毡。采用 LANHE CT2001A 系统对电池的循环性能进行了测试, 负极侧和正极侧电解液的流速均设置为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。电池在恒流充电模式下工作, 电流密度设置在 $80 \sim 180 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间, 截止电压分别设置为 1.6 V 和 0.6 V。在开路电压下, 用 Solartron 电化学工作站在 $0.05 \sim 10^4 \text{ Hz}$ 的频率范围内测量了电池的电化学阻抗谱, 以确定电池的内阻。

3. 结果与讨论

3.1. 改性石墨毡的表面特性

用扫描电镜 (SEM) 观察了石墨毡的表面形貌。如图 1(A) 所示, 原始石墨毡具有相对光滑的表面和纤维结构。 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 尿素水热处理后, NGF-3 (图 1(B)) 和 NGF-6 (图 1(C)) 表面粗糙度没有明显改变, 而 NGF-9 (图 1(D)) 表面出现了腐蚀现象, 表明长时间的水热反应会破坏碳纤维的表面结构。我们进一步测试了水热处理对石墨毡比表面积的影响并采用 BET 公式进行了计算。结果显示, 未处理的 GF 样品比表面积为 $2.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 的比表面积分别为 2.61、3.63 和 $2.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 能够看出经水热处理后, 比表面积总体有增大趋势其中处理 6 小时的样品具有最大比表面积。

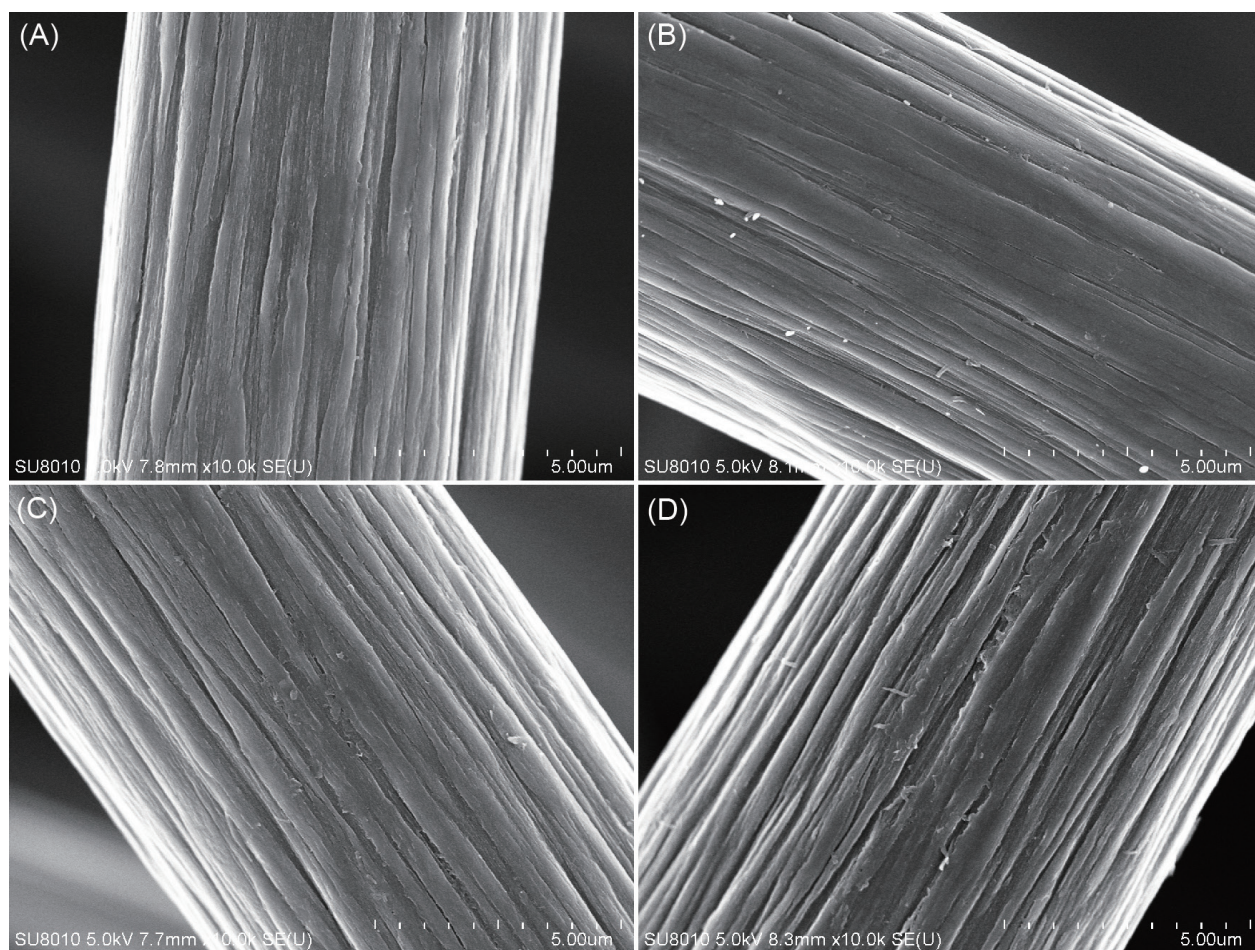


图1 (A) GF, (B) NGF-3, (C) NGF-6, (D) NGF-9 的 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of (A) GF, (B) NGF-3, (C) NGF-6, (D) NGF-9

为了确认水热反应过程中氮元素成功掺入石墨毡，并充分研究尿素水热处理对石墨毡表面官能团的影响，我们对 GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 样品进行了 XPS 测试，结果如图 2 所示。从图 2 (A) 可以看出，GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 样品的 XPS 光谱都表现出较强的碳、氧信号。此外，NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 还出现了氮信号，说明这些样品的碳表面都掺入了氮元素。表 1 给出了各个样品中 C、O 和 N 元素的原子百分比。随着水热处理时间的延长，石墨毡的氮含量略有增加。NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 样品中总氮含量分别为 1.63 at%、1.84 at%、1.92 at%。为了确定氮的键合结构，将 N 1s 光谱拟合为 3 个峰，分别为吡啶氮 (398.8 eV)、吡咯氮 (399.8 eV) 和石墨氮 (401.8 eV) [38]，结果如图 2 (B) 所示。从图中可以看出，水热处理时间不同，电极的不同氮官能团含量也发生了明显的变化。NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 电极中吡啶氮：吡咯氮：石墨氮的比值分别为 1:1.39:0.64、1:5:1.15 和 1:1.69:1.05，如图 2 (C) 所示。吡咯氮的存在使石墨毡中最

高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占分子轨道 (LUMO) 之间的能隙变窄 [35, 39]。拉曼光谱如图 2 (D) 所示，所有样品都有两个特征拉曼峰，分别位于约 1350 cm^{-1} (D 波段) 和 1580 cm^{-1} (G 波段)。D 波段与无序石墨边缘晶格相关，而 G 波段与有序石墨晶格振动相关，D 波段与 G 波段的强度比 (I_D/I_G) 反映了石墨毡的碳缺陷含量。GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 电极的 I_D/I_G 值分别为 1.43、1.48、1.54 和 1.61。随着水热处理时间的延长， I_D/I_G 值逐渐增大，说明尿素水热反应使石墨毡表面产生更多的紊乱结构和碳缺陷位点。碳缺陷位点处电化学反应活性更高，因此碳缺陷密度的增加有利于蒽醌分子的电化学反应 [34]。由于活性位点的增加和能隙的减小，NGFs 可以诱导 2,6-DHAQ 的电子更快转移。图 2 (E) 为样品的亲水性测试，从图中看出未处理石墨毡能长时间漂浮在电解液上方，而 NGFs 很快的下沉至电解液底部，说明氮掺杂提高了石墨毡的亲水性。总体而言，氮掺杂有利于提高石墨毡的亲水性和电子导电性 [40, 41]，并增加电催化活性位点 [42]。

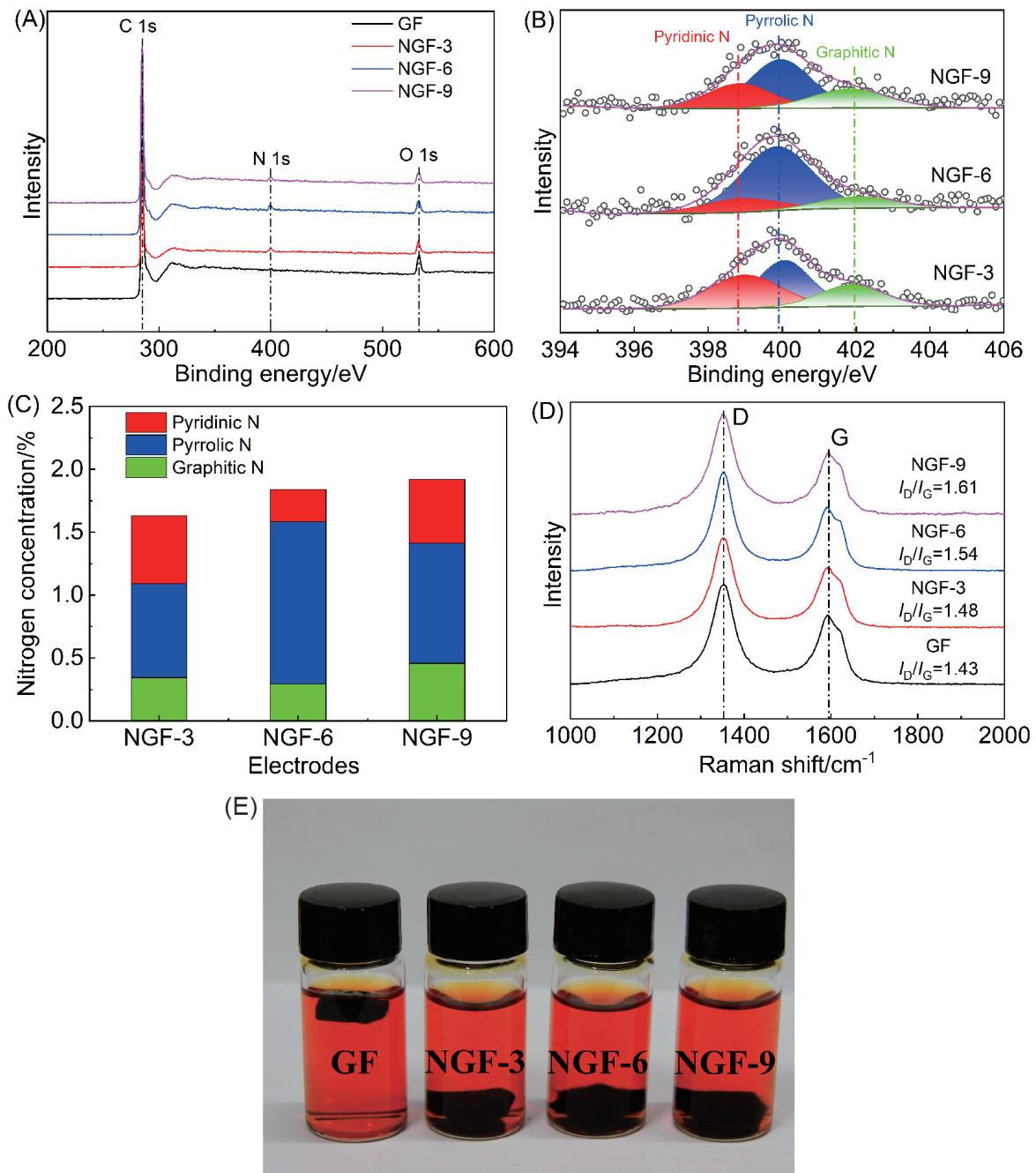


图 2. (A) GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 的 XPS 全谱；(B) NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 的 N 1s 光谱；(C) NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 的各种氮官能团的绝对含量；(D) GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 的拉曼光谱；(E) GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 的亲水性测试。

Fig. 2. (A) XPS wide scan survey spectra of GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9; (B) XPS N 1s spectra of NGF-3, NGF-6 and NGF-9; (C) Nitrogen functional groups contents of NGF-3, NGF-6 and NGF-9; (D) Raman spectra of GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9; (E) Hydrophilicity tests of GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9.

表 1 GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 样品的 XPS 光谱中 C、O 和 N 的原子分数
Table 1 Atomic fractions of C, O and N from XPS spectra of GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9 samples.

Electrode	C (at. %)	O (at. %)	N (at. %)
GF	94.76	5.24	0
NGF-3	92.36	6.01	1.63
NGF-6	91.71	6.45	1.84
NGF-9	91.65	6.43	1.92

3.2. 改性石墨毡的循环伏安特性

采用循环伏安法研究了制备的氮掺杂石墨毡电极对 2,6-DHAQ 氧化还原反应的电化学活性。图 3 (A) 为改性和未改性石墨毡在 2,6-DHAQ 电解液中的 CV 曲线，扫描速度为 $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。从图中可以看到虽然不同石墨毡的氧化峰和还原峰的间隔没有明显变化，但经过水热处理之后的 NGFs 的峰电流相较于 GF 有明显增大。图 3 (B) 和图 3 (C) 分别为 GF 和 NGF-6 电极在不同扫描速率 ($10\sim 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下的 CV 曲线。可以看出，随着扫描速度的增大，还原峰电流 I_{pc} 和氧化峰电流 I_{pa} 也显著增加。从图 3 (D) 可以看出，峰电流与扫描速率的 $1/2$ 次方 ($v^{1/2}$) 之间近似呈线性关系，说明 2,6-DHAQ 在石墨电极上的电化学反应过程主要受扩散控制。根据还原峰拟合直线斜率和 Randles-Sevcik 方程对不同电极的电化学表面积 (ECSA) 定量计算，结果列于表 2。根据表 2 中数据可知氮掺杂石墨毡拥有更高的电化学表面积，大约增加

了 10 cm^2 ，这可能是因为氮掺杂石墨毡对电解液有更好的浸润性和更多的活性位点，提高了电极表面的利用率。

Randles-Sevcik 方程如下：

$$i_p = 0.4463nFAC (nFDv/RT)^{1/2} \quad (1)$$

当被测溶液温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时：

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^2 AD^2 C v^{1/2} \quad (2)$$

式中， i_p 为循环伏安曲线中的峰值电流，单位为安培； n 为参与氧化还原反应中的转移电子数，本课题研究的 2,6-DHAQ 分子有两个电子参与反应，所以此时 $n=2$ ； A 为电化学表面积，单位是 cm^2 ； D 为活性物质的扩散系数，单位是 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ，由文献给出 [5]； C 为被测溶液中活性物质的浓度，单位是 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ； v 为当时所设置的扫描速率，单位是 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ； F 为法拉第常数，单位是 $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； R 为气体常数，单位是 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； T 为热力学温度，单位是 K。

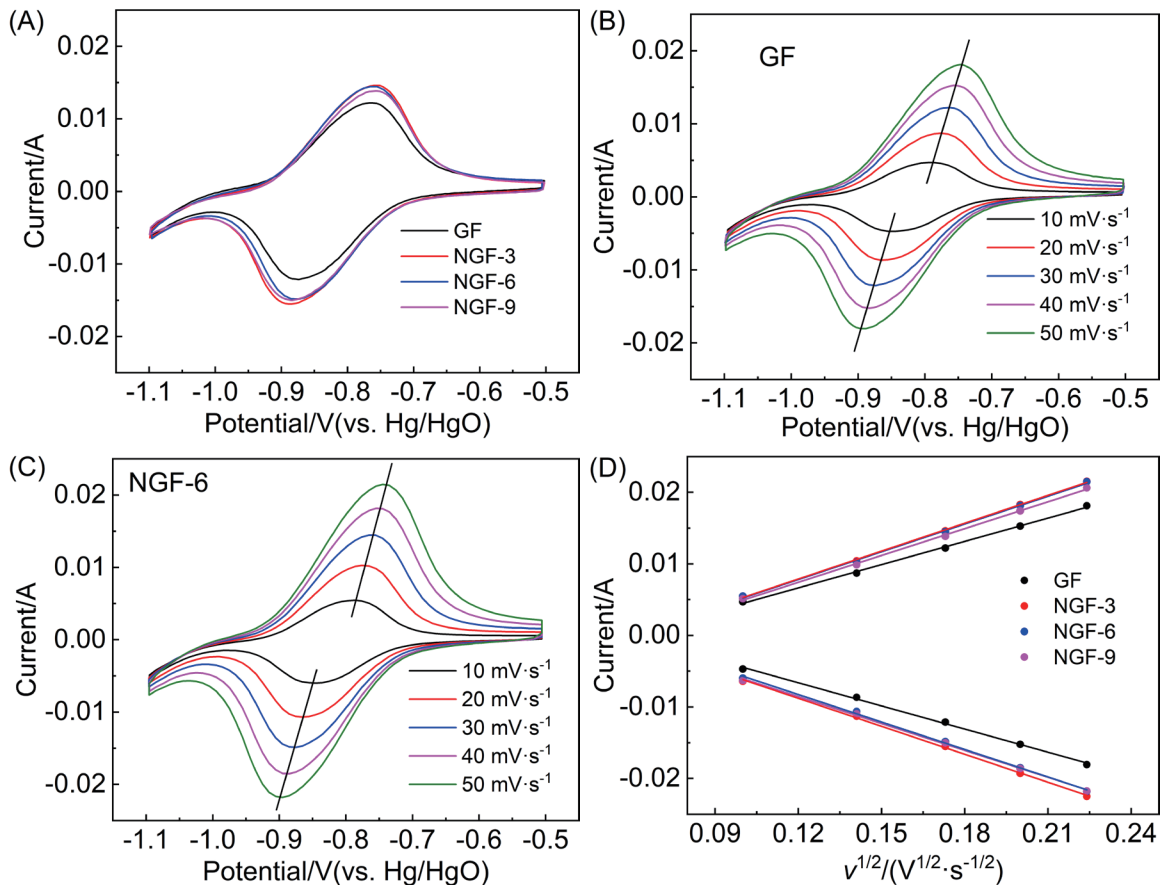


图 3 (A) GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,6-DHAQ+ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中以 $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率的 CV 曲线；(B) 和 (C) 分别为 GF 和 NGF-6 在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,6-DHAQ+ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中不同扫描速率的 CV 曲线；(D) GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 电极的峰值电流密度相对于扫描速率的 $1/2$ 次方的拟合曲线。

Fig. 3 (A) CV curves of GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9 in $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,6-DHAQ+ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH at sweep rate of $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; CV curves of (B) GF and (C) NGF-6 in $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,6-DHAQ+ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution at different scan rates; (D) The fitting curves for the peak currents of GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9 electrodes relative to the square root of the scanning rate.

表 2 不同电极的电化学表面积
Table 2 Electrochemical surface area of different carbon electrodes.

Electrode	GF	NGF-3	NGF-6	NGF-9
ECSA/cm ²	64.72	78.23	76.85	75.05

3.3 液流电池性能

为了研究 NGFs 电极在 AQRFBs 中的性能,我们组装了液流电池,结构如图 4 (A) 所示,其中正极电极始终用原始石墨毡,负极电极用氮掺杂石墨毡。液流电池以 Nafion 212 为离子交换膜,正极活性物质为 0.4 mol·L⁻¹ 的 K₄Fe(CN)₆, 负极活性物质为 0.5 mol·L⁻¹ 的 2,6-DHAQ, 支撑电解质为 1 mol·L⁻¹ 的 KOH。负极电极使用不同石墨毡时在不同电流密度下的电压效率 (VE) 和能量效率 (EE) 分别如图 4 (B) 和图 4 (C) 所示。其中负极使用 NGF-6 电极的 AQRFB 表现出最高的效率。在 100 mA·cm⁻² 的电流密度下, VE 和 EE 分别为 79.9% 和 79.1%, 分别比 GF 电极提高了 8.1% 和 8.0%, 这主要是由于氮掺杂石墨毡对醌离子的电化学催化活性有所提高。图 4 (D) 显示了不同电流密度下负极使用 NGF-6 电极的 AQRFB 的充放电曲线, 可以看到随电流密度的提高, 其过电压也在逐步增大。图 4 (E) 展示了在 100 mA·cm⁻² 负极分别使用 GF 和 NGF-6 电极的充放电曲线, 从图中能够看到 NGF-6 有更小的过电压, 也代表了更低的能量损失。为了进一步证明 NGF-6 电极的优异性能, 我们测量了装配不同电极电池的极化曲线, 如图 4 (F) 所示。负极使用 NGF-6 电极的电池的最大功率密度为 247 mW·cm⁻², 显著高于使用 GF (211 mW·cm⁻²) 电极的电池。这与之前的电极表面特性和电化学表征结果一致。为了验证 NGF-6 电极的稳定性, 我们对 AQRFB 进行了长时间充放电循环实验。图 4 (G) 显示电池负极

使用 NGF-6 电极在 100 mA·cm⁻² 时的 100 次循环数据, 库仑效率 CE、EE 和 VE 分别为 99.2%、79.8% 和 79.2%。与 GF 电极相比, 采用 NGF-6 电极制备的 AQRFB 具有更高且稳定的能量效率, 表明 NGF-6 电极具有出色的稳定性和耐用性。

为了深入探究 NGF-6 电极具有如此出色性能的原因, 对装配不同电极的电池进行了 EIS 测量, 如图 5 (A) 所示, 从图中可以观察到 EIS 曲线都有 3 个半圆。图 5 (B) 为使用 NGF-9 电极的电池在静态下的 EIS 数据, 从图中可以发现, 静态在低频下观察到的两个半圆消失了, 这说明图 5(A) 中的第二个和第三个半圆应该与质量传输过程有关 [30, 43]。因此, 对 EIS 曲线的合理解释为, 第一个半圆对应于电荷转移过程, 另两个半圆对应于有限扩散过程。随后通过用图 5 (A) 中的等效电路对 EIS 曲线进行拟合, 结果如图 5 (C-F) 所示。表 3 列出了各个电阻的具体数值。由表 3 可以看出, 负极使用 GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 电极的电池的欧姆电阻分别为 369.5、308.3、312.5 和 377.5 mΩ, 这说明氮掺杂可以增强原始石墨毡的电导率, 降低其欧姆电阻 [44, 45]。使用 NGF-9 电极的电池欧姆电阻比使用 GF 电极的电池增大了 8 mΩ, 这可能是由于 NGF-9 电极表面的被腐蚀所致, 这与之前 SEM 结果相一致。电池负极使用 NGFs 的电荷转移电阻较小, 低于使用 GF 的电池, 其中使用 NGF-6 电极的电池展现了最低的 R_{ct} (31.7 mΩ)。同时 NGFs 电极比表面积和亲水性的提高, 也有利于降低传质阻力, 这与之前的表征相符合。

表 3 不同电极类型的 EIS 参数。
Table 3 EIS parameters of different types of electrodes.

Electrode	R _s (mΩ)	R _{ct} (mΩ)	R ₁ (mΩ)	R ₂ (mΩ)
GF	369.5	78.3	30.8	119.8
NGF-3	308.3	64.2	24.2	103.0
NGF-6	312.5	31.7	17.3	70.7
NGF-9	377.5	62.5	28.2	102.1

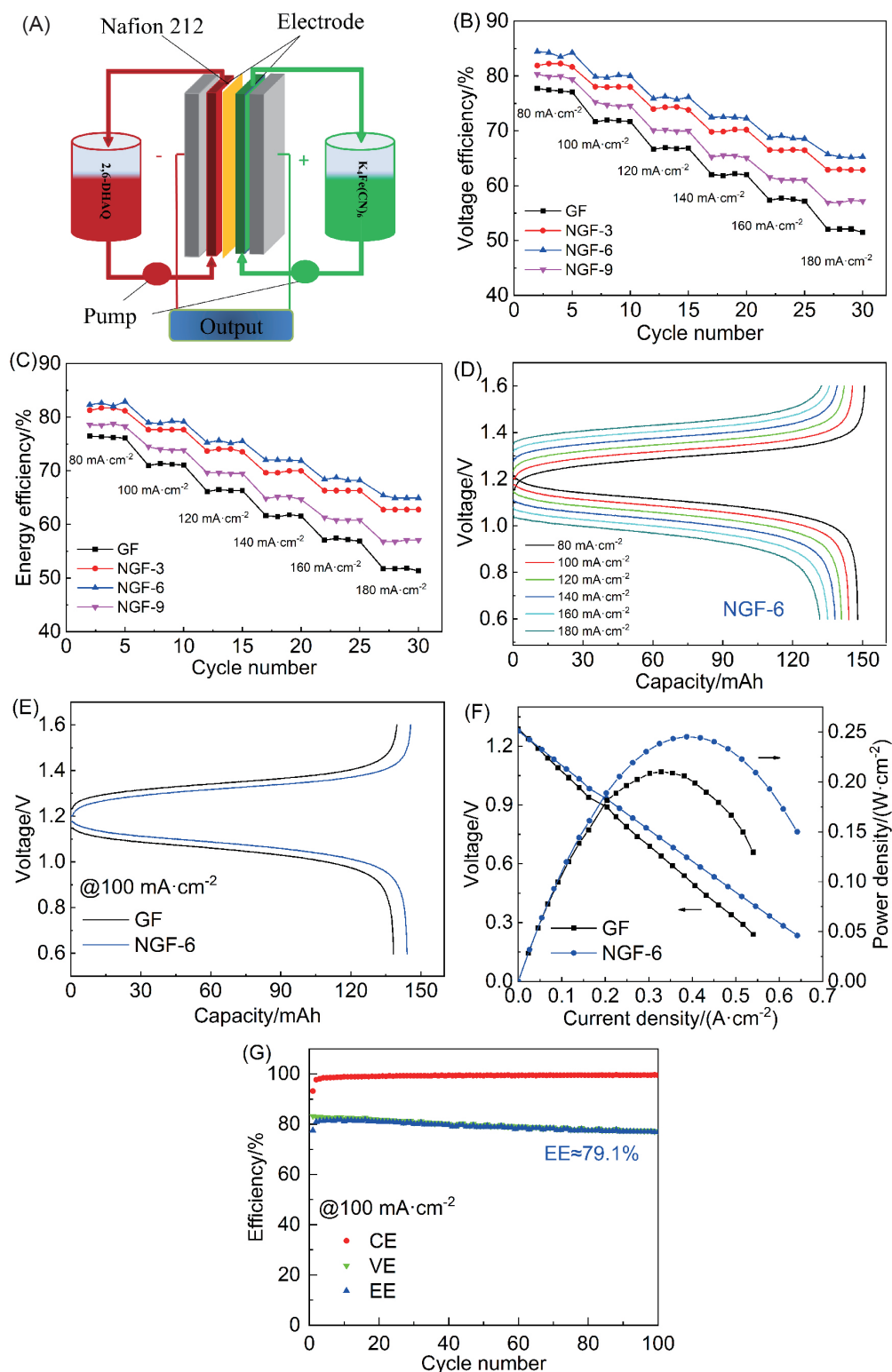


图 4 (A) 醌基液流电池结构图; (B) 和 (C) 分别为不同电流密度下负极用 GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 电极电池的电压效率和能量效率; (D) 负极装配 NGF-6 电极电池在不同电流密度下的充放电曲线; (E) 负极装配 GF 和 NGF-6 电极的电池在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的充放电曲线; (F) 负极装配 GF 和 NGF-6 电极电池的极化曲线; (G) 负极使用 NGF-6 电极的电池在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 100 次循环测试。

Fig. 4 (A) Structure of quinone-based flow battery; (B) Voltage efficiency (VE) and (C) energy efficiency (EE) of batteries assembled with GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9 electrodes at different current densities; (D) charge/discharge curves of batteries assembled with NGF-6 electrode at different current densities; (E) charge/discharge curves of batteries assembled with GF and NGF-6 electrodes at $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (F) polarization curves of batteries assembled with GF and NGF-6; (G) Energy efficiency, voltage efficiency, and coulombic efficiency (CE) with NGF-6 electrode at $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ during 100 cycles.

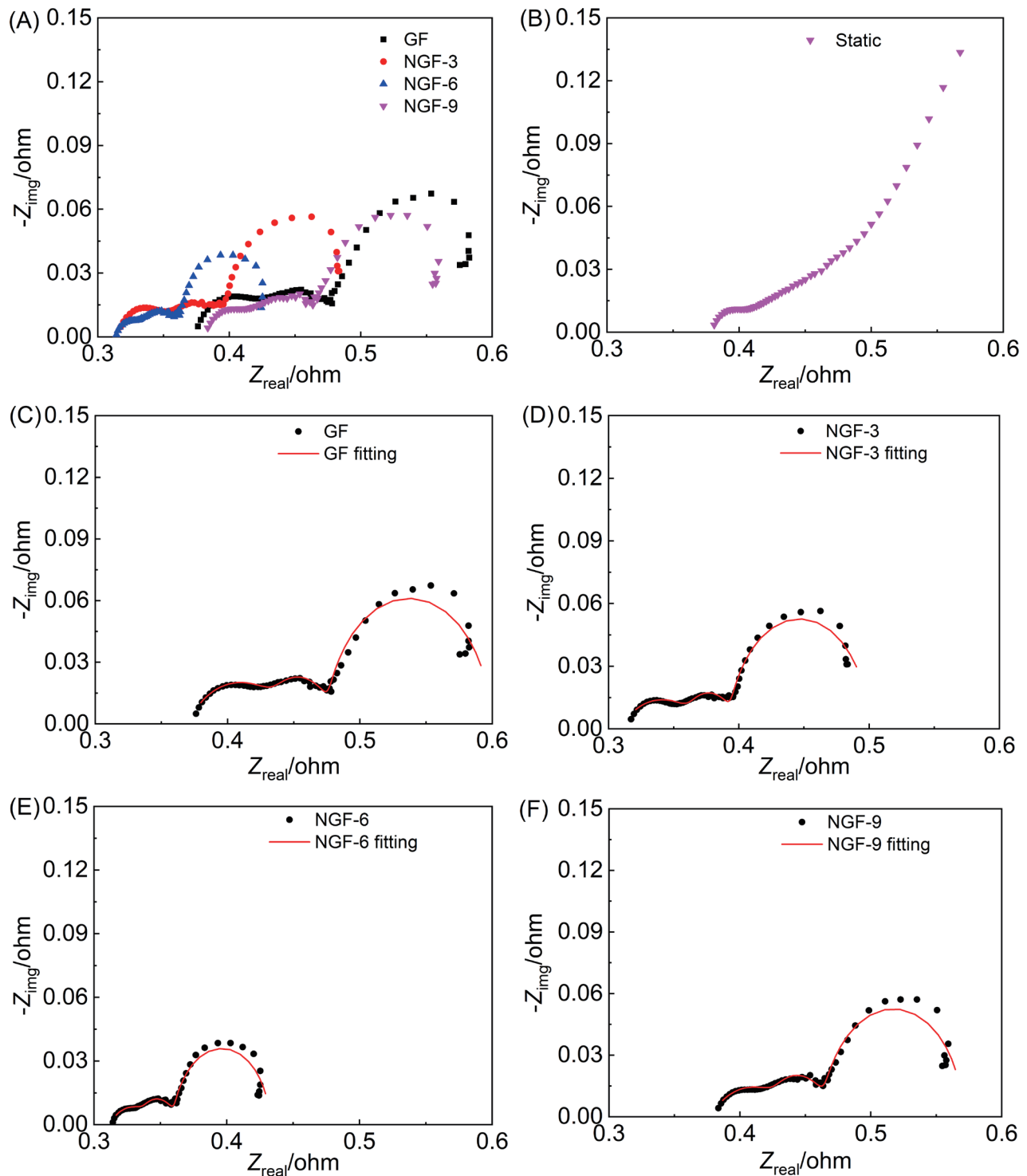


图5 (A) 电池负极分别使用 GF、NGF-3、NGF-6 和 NGF-9 电极的 electrochemical impedance spectra; (B) 静态下测量的 NGF-9 电极的 EIS (流量控制为 0); (C-F) 电池负极分别装配 GF、NGF-3、NGF-6、NGF-9 电极的 Nyquist 图及拟合曲线
 Fig. 5 (A) Electrochemical impedance spectra of batteries assembled with GF, NGF-3, NGF-6 and NGF-9 electrodes; (B) EIS plot of the battery with NGF-9 electrode measured at the static state (the flow rate controlled to be 0); (C-F) Nyquist diagrams and fitting curves of battery anodes with GF (C), NGF-3 (D), NGF-6 (E) and NGF-9 (F) electrodes.

4. 结论

本文采用尿素水热法成功制备了氮掺杂石墨

毡。对不同处理时间电极样品进行 SEM、XPS、BET 和 Raman 分析, 结果表明长时间的水热处理会腐蚀碳纤维表面。与未处理石墨毡相比, NGFs

的比表面积和碳缺陷程度都有所增加,从而提高了电极的电化学反应活性位点。电化学结果证明,NGF-6 电极对 2,6-DHAQ 氧化还原反应表现出最佳的电催化活性。这归因于氮掺杂减小了石墨毡的电荷转移电阻,提高了石墨毡的亲水性和导电性。循环测试结果表明在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,负极使用 NGF-6 电极的 AQRFB 的 EE 高达 79.1%,比 GF 电极提高了 8.0%。

参考文献 (References)

- [1] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer M C W, Lu X C, Choi D W, Lemmon J P, Liu J. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chem. Rev.*, 2011, 111(5): 3577–3613.
- [2] Soloveichik G L. Flow batteries: Current status and trends[J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(20): 11533–11558.
- [3] Xia L X, Liu H, Liu L, Tan Z A. Recent progress in organic redox flow batteries[J]. *J. Electrochem.*, 2018, 24(5): 466–487.
- [4] Huskinson B, Marshak M P, Suh C, Er S, Gerhardt M R, Galvin C J, Chen X, Aspuru-Guzik A, Gordon R G, Aziz M J. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery[J]. *Nature*, 2014, 505(7482): 195–198.
- [5] Lin K, Chen Q, Gerhardt M R, Tong L, Kim S B, Eisenach L, Valle A W, Hardee D, Gordon R G, Aziz M J, Marshak M P. Alkaline quinone flow battery[J]. *Science*, 2015, 349(6255): 1529–1532.
- [6] Kwabi D G, Lin K X, Ji Y L, Kerr E F, Goulet M A, De Porcellinis D, Tabor D P, Pollack D A, Aspuru-Guzik A, Gordon R G, Aziz M J. Alkaline quinone flow battery with long lifetime at pH 12[J]. *Joule*, 2018, 2(9): 1894–1906.
- [7] Ji Y L, Goulet M A, Pollack D A, Kwabi D G, Jin S Y, De Porcellinis D, Kerr E F, Gordon R G, Aziz M J. A phosphonate-functionalized quinone redox flow battery at near-neutral pH with record capacity retention rate[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(12): 1900039.
- [8] Wedege K, Drazevic E, Konya D, Bentien A. Organic redox species in aqueous flow batteries: Redox potentials, chemical stability and solubility[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–13.
- [9] Xia L X, Huo W B, Gao H Z, Zhang H, Chu F M, Liu H, Tan Z A. Intramolecular hydrogen bonds induced high solubility for efficient and stable anthraquinone based neutral aqueous organic redox flow batteries[J]. *J. Power Sources*, 2021, 498: 229896.
- [10] Zhong S, Skyllas-Kazacos M. Electrochemical behaviour of vanadium(V)/vanadium(IV) redox couple at graphite electrodes[J]. *J. Power Sources*, 1992, 39(1): 1–9.
- [11] He Z X, Jiang Y Q, Li Y H, Zhu J, Zhou H Z, Meng W, Wang L, Dai L. Carbon layer-exfoliated, wettability-enhanced, SO_3H -functionalized carbon paper: A superior positive electrode for vanadium redox flow battery[J]. *Carbon*, 2018, 127: 297–304.
- [12] Yue L, Li W S, Sun F Q, Zhao L Z, Xing L D. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery[J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3079–3090.
- [13] Jiang H R, Sun J, Wei L, Wu M C, Shyy W, Zhao T S. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery[J]. *Energy Storage Mater.*, 2020, 24: 529–540.
- [14] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment[J]. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(7): 1253–1260.
- [15] Wang R, Li Y S, He Y L. Achieving gradient-pore-oriented graphite felt for vanadium redox flow batteries: meeting improved electrochemical activity and enhanced mass transport from nano-to micro-scale[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(18): 10962–10970.
- [16] Jiang H R, Shyy W, Wu M C, Zhang R H, Zhao T S. A biporous graphite felt electrode with enhanced surface area and catalytic activity for vanadium redox flow batteries[J]. *Appl. Energy*, 2019, 233–234: 105–113.
- [17] Abbas S, Mehboob S, Shin H J, Han O H, Ha H Y. Highly functionalized nanoporous thin carbon paper electrodes for high energy density of zero-gap vanadium redox flow battery[J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 378: 122190.
- [18] Zhou X, Zhang X, Lv Y, Lin L, Wu Q. Nano-catalytic layer engraved carbon felt via copper oxide etching for vanadium redox flow batteries[J]. *Carbon*, 2019, 153: 674–681.
- [19] Jiang H R, Shyy W, Zeng L, Zhang R H, Zhao T S. Highly efficient and ultra-stable boron-doped graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(27): 13244–13253.
- [20] Xu Z Y, Zhu M D, Zhang K Y, Zhang X H, Xu L X, Liu J G, Liu T, Yan C A W. Inspired by “quenching-cracking” strategy: Structure-based design of sulfur-doped graphite felts for ultrahigh-rate vanadium redox flow batteries[J]. *Energy Storage Mater.*, 2021, 39: 166–175.
- [21] He Z Q, Zhou X J, Zhang Y, Jiang F J, Yu Q C. Low-temperature nitrogen-doping of graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(12): A2336–A2340.
- [22] Wang R, Li Y S, Wang Y N, Fang Z. Phosphorus-doped graphite felt allowing stabilized electrochemical interface and hierarchical pore structure for redox flow battery[J]. *Appl. Energy*, 2020, 261: 114369.
- [23] Li B, Gu M, Nie Z M, Shao Y Y, Luo Q T, Wei X L, Li X L, Xiao J, Wang C M, Sprenkle V, Wang W. Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery[J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(3): 1330–1335.
- [24] Wei L, Zhao T S, Zeng L, Zhou X L, Zeng Y K. Copper nanoparticle-deposited graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries[J]. *Appl. Energy*, 2016, 180: 386–391.
- [25] Jiang Y Q, Feng X J, Cheng G, Li Y H, Li C C, He Z X, Zhu J, Meng W, Zhou H Z, Dai L, Wang L. Electrocatalytic activity of MnO_2 nanosheet array-decorated carbon paper as superior negative electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 322: 134754.
- [26] Yun N, Park J J, Park O O, Lee K B, Yang J H. Electrocatalytic effect of NiO nanoparticles evenly distributed on a graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochim. Acta*, 2018, 278: 226–235.
- [27] Hou B X, Cui X M, Chen Y G. *In situ* TiO_2 decorated carbon paper as negative electrode for vanadium redox battery[J]. *Solid State Ion.*, 2018, 325: 148–156.
- [28] Xie X, Xiang Y, Daoud W A. MoO_3 -deposited graphite felt for high-performance vanadium redox flow batteries[J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(11): 10463–10476.
- [29] Opar D O, Nankya R, Lee J, Jung H. Assessment of three-dimensional nitrogen-doped mesoporous graphene functionalized carbon felt electrodes for high-performance all vanadium redox flow batteries[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 531: 147391.
- [30] Zhang X Y, Wu Q X, Lv Y H, Li Y L, Zhou X L. Binder-free carbon nano-network wrapped carbon felt with optimized heteroatom doping for vanadium redox flow batteries[J]. *J.*

- Mater. Chem. A, 2019, 7(43): 25132–25141.
- [31] Jiang F J, He Z Q, Guo D Y, Zhou X J. Carbon aerogel modified graphite felt as advanced electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. J. Power Sources, 2019, 440: 227114.
- [32] Daugherty M C, Gu S, Aaron D S, Chandra Mallick B, Gandomi Y A, Hsieh C T. Decorating sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots on graphite felt as high-performance electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. J. Power Sources, 2020, 477: 228709.
- [33] Daugherty M C, Gu S, Aaron D S, Kelly R E, Ashraf Gandomi Y, Hsieh C T. Graphene quantum dot-decorated carbon electrodes for energy storage in vanadium redox flow batteries[J]. Nanoscale, 2020, 12(14): 7834–7842.
- [34] Sedenho G C, De Porcellinis D, Jing Y, Kerr E, Mejia-Mendoza L M, Vazquez-Mayagoitia A, Aspuru-Guzik A, Gordon R G, Crespihlo F N, Aziz M J. Effect of molecular structure of quinones and carbon electrode surfaces on the interfacial electron transfer process[J]. ACS Appl. Energ. Mater., 2020, 3(2): 1933–1943.
- [35] Permatasari A, Shin J W, Lee W, An J, Kwon Y. The effect of plasma treated carbon felt on the performance of aqueous quinone-based redox flow batteries[J]. Int. J. Energ. Res., 2021, 45(12): 17878–17887.
- [36] Gao F F, Li X Y, Zhang Y, Huang C D, Zhang W. Electrocatalytic activity of modified graphite felt in five anthraquinone derivative solutions for redox flow batteries[J]. ACS Omega, 2019, 4(9): 13721–13732.
- [37] Gao F F, Cai X H, Huang C D. The impact of modified electrode on the performance of an DHAQ/ $K_3Fe(CN)_6$ redox flow battery[J]. Electrochim. Acta, 2021, 390: 138847.
- [38] Wang H B, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications[J]. ACS Catal., 2012, 2(5): 781–794.
- [39] Zhang L P, Niu J B, Dai L, Xia Z H. Effect of microstructure of nitrogen-doped graphene on oxygen reduction activity in fuel cells[J]. Langmuir, 2012, 28(19): 7542–7550.
- [40] Deng S Y, Jian G Q, Lei J P, Hu Z, Ju H X. A glucose biosensor based on direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on nitrogen-doped carbon nanotubes[J]. Biosens. Bioelectron., 2009, 25(2): 373–377.
- [41] Shao Y Y, Wang X Q, Engelhard M, Wang C M, Dai S, Liu J, Yang Z G, Lin Y H. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries[J]. J. Power Sources, 2010, 195(13): 4375–4379.
- [42] Chen H, Liang X, Liu Y P, Ai X, Asefa T, Zou X X. Active site engineering in porous electrocatalysts[J]. Adv. Mater., 2020, 32(44): 2002435.
- [43] Liu T, Li X F, Nie H J, Xu C, Zhang H M. Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries[J]. J. Power Sources, 2015, 286: 73–81.
- [44] Ding Z J, Zhao L, Suo L M, Jiao Y, Meng S, Hu Y S, Wang Z X, Chen L Q. Towards understanding the effects of carbon and nitrogen-doped carbon coating on the electrochemical performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ in lithium ion batteries: a combined experimental and theoretical study[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13(33): 15127–15133.
- [45] He Z X, Chen Z S, Meng W, Jiang Y Q, Cheng G, Dai L, Wang L. Modified carbon cloth as positive electrode with high electrochemical performance for vanadium redox flow batteries[J]. J. Energy Chem., 2016, 25(4): 720–725.

Nitrogen-Doped Graphite Felt on the Performance of Aqueous Quinone-Based Redox Flow Batteries

Heng Zhang¹, Li-Xing Xia¹, Shan Jiang¹, Fu-Zhi Wang¹, Zhan-Ao Tan^{2,*}

1. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China
2. Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract

Modification of electrode is vitally important for achieving high energy efficiency in aqueous quinone-based redox flow batteries (AQRFBs). The modification of graphite felt (GF) was carried out by means of urea hydrothermal reaction, and simultaneously, the effects of hydrothermal reaction time on the functional groups and surface structure of nitrogen-doped graphite felt were studied. The surface morphology and defect, element content and surface chemical state of the modified electrode were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) test, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performance of the modified electrodes was evaluated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and single cell test. These results indicate that the specific surface area, hydrophilicity and conductivity of GF have been improved by nitrogen doping. The nitrogen-doped graphite felt (NGF) demonstrates an outstanding electrochemical catalytic activity and less charge transfer resistance. With the NGF, the battery exhibited 8.0% increase in the energy efficiency of aqueous quinone redox flow batteries at $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Key words: Nitrogen-doped graphite felt; Energy efficiency; Aqueous quinone-based redox flow batteries; Charge transfer resistance; Hydrophilic