DOI:10.19951/j. cnki. 1672-9331. 2022. 03. 002

文章编号:1672-9331(2022)03-0020-11

**引用格式:**朱文杰,李瑾,杨玉杰,等. 碳化铬作为催化剂在全钒液流电池中的应用研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2022,19(3):20-30. **Citation**; ZHU Wenjie, LI Jin, YANG Yujie, et al. Application of chromium carbide as catalyst in all-vanadium redox flow battery[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2022, 19(3): 20-30.

# 碳化铬作为催化剂在全钒液流电池中的应用研究

朱文杰1,李瑾1,杨玉杰1,高嘉怡1,赵增坡2,何章兴1

(1.华北理工大学化学工程学院,河北 唐山 063210;2.河北省纤维素纤维技术创新中心,河北 唐山 063305)

摘 要:【目的】目前,石墨毡电极因其低廉的成本和优良的催化性能被广泛应用于全钒液流电池中,但较差的亲水性和较低的化学稳定性限制了其发展。为了提高石墨毡电极的性能,使用引入催化剂的方法对石墨毡电极进行改性。【方法】使用 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为全钒液流电池 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>±</sup> 氧化还原电对的正极催化剂;通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能量色散 X 射线谱对 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 进行表征;并对改性后的电极进行电化学测试和充放电测试。【结果】Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的加入能够有效提高电极的电化学活性。在电化学测试中,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>±</sup> 氧化还原过程中表现出良好的电化学活性和可逆性。在充放电测试中,改性电池在 50 次充放电循环后的放电容量为 92.1 mA・h,比空白电池的大了 17.1 mA・h。改性电池循环后的电压效率达到了 86.14%,大于空白电池的 80.84%。【结论】Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 是一种能提高全钒液流电池电化学性能的、有前途的正极 催化剂。

关键词:化学电源;全钒液流电池;碳化铬;石墨毡;电极改性 中图分类号:TQ152 文献标志码:A

## 0 引言

随着社会经济的快速发展,能源问题和环境 问题也随之出现。煤、石油、天然气等传统化石能 源不仅储量有限,还会导致严重的环境问题<sup>[1-3]</sup>, 而清洁的、可再生能源的开发成为解决此问题的 关键。太阳能、风能、潮汐能等可再生能源具有环 境友好、取之不尽、用之不竭的优点<sup>[4-7]</sup>,但同时也 具有开发成本高、受地理气候影响大、能量转化效 率低、难以实现大规模生产和利用的缺点。因此, 开发大型储能设备是可再生能源规模化利用的重 要手段,也是实现社会经济可持续发展的必然选 择<sup>[8-10]</sup>。全钒氧化还原液流电池(all-vanadium redox flow battery, VRFB)在 20 世纪 80 年代由 SKYLLAS-KAZACOS 等<sup>[11]</sup>提出。该电池具有 一套高效的储能系统,同时具有设计灵活、循环寿 命长、无交叉污染等优点<sup>[12-14]</sup>。

在VRFB中,电极材料的性质对电池的性能 有重要影响。石墨毡、碳毡、碳纸等材料是目前使 用较为广泛的电极材料,具有价格低廉、比表面积 大、耐腐蚀性好等优点<sup>[15-16]</sup>。然而,碳材料的亲水 性较差,这会降低其离子迁移速率和电化学活性。 因此,对这些材料进行改性处理至关重要。碳基 材料的改性方法主要有本征处理<sup>[17-19]</sup>和引入催化 剂<sup>[20]</sup>两种。本征处理包括热处理、酸处理和混合 处理,这些方法可以增大电极比表面积,增多含氧 基团,改善电极的性能。此外,在电极表面引入催

E-mail: zxhe@ncst. edu. cn15127508803

收稿日期:2022-06-19;修回日期:2022-07-08;接受日期:2022-07-20

基金项目:河北省杰出青年基金资助项目(E2019209433);河北省教育厅青年拔尖人才项目(BJ2018020)

通信作者:何章兴(1985-)(ORCID:0000-0001-9143-7096),男,教授,主要从事储能材料与电化学方面的研究。

化剂也引起了广泛关注。目前,催化剂主要分为3 种:第一种为碳基催化剂,例如,KIM 等[21] 使用氨 氧化反应处理石墨毡,得到氮氧功能化电极(N and O co-functionalized graphite felt electrode, N-GF)。在高电流密度(110 mA/cm<sup>2</sup>)下,N-GF 的 电压和能量效率比传统的氧掺杂电极(electrodes doped with O functional groups, O-GF)的高 4%~6%,初始充放电能力高约38%,过电位显著 降低,表明碳电极 N 和 O 的共官能化对促进钒氧 化还原反应有明显的协同作用。第二种为金属催 化剂,如 Pt<sup>[22]</sup>、Ir<sup>[23]</sup>等,它们具有导电性好、催化 活性高等优点,但价格比较昂贵,因而其应用受到 了限制。第三种为金属化合物基催化剂,且主要 为过渡金属。过渡金属有未配对的 d 轨道电子, 这些d轨道电子可以与反应物通过电子接触形成 化学键,这些化学键可以降低反应活化能,提高电 极表面的反应速率。金属化合物基催化剂,如 TiB<sup>[24]</sup>、SnO<sub>2</sub><sup>[25]</sup>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[26]</sup>等,价格低廉,具有良 好的电化学活性。LV 等<sup>[27]</sup> 制备了一种锑掺杂二 氧化锡(antimony tin oxide, ATO)的催化剂。锑 的掺杂使二氧化锡表面的负电荷增多,提高了材 料的电子传导率。在电流密度为 300 mA/cm<sup>2</sup> 时,与原始石墨毡(能量效率为 61.00%)和 SnO2 负载的石墨毡(能量效率为 65.47%)相比,ATO 电极的能量效率可以提高至 73.09%,说明 ATO 具有优异的催化性能。

近年来,过渡金属碳化物作为催化剂被广泛研究。CHENG等<sup>[28]</sup>提出了一种新型碳化钨催化剂,并使用原位碳热反应和电纺丝技术将WC嵌入碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)中,得到CNF/WC复合材料。CNF/WC可以为钒氧化还原反应提供活性中心,降低电化学极化,提高电池的综合性能。Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>具有优异的电化学活性和电化学导电性。相对于传统的本征处理方法,引入Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>可以提高氧化还原反应的选择性,加快反应速度,提高电极的电化学活性。因此,本研究将Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>作为VRFB的正极催化剂,研究其催化性能。

## 1 材料与试验

1.1 材料

试验所用试剂为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(粒径为 100 nm),由

南宫市伯乐金属材料有限公司生产;导电炭黑 SP (型号为 Super-P-Li)由上海阿拉丁生化科技股份 有限公司生产;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(质量分数为 98 %)由北京 化学试剂研究所有限责任公司生产;N、N-二甲 基甲酰胺(dimethylformamide,DMF)由天津市永 大化学试剂有限公司生产。上述试验所需化学试 剂均符合试验标准,可以保证试验结果的可靠性。 试验所用石墨毡(graphite felt,GF)由甘肃郝氏炭 纤维有限公司生产;质子交换膜(Nepem-1110)由 百斯特集团有限公司生产。

#### 1.2 材料表征

本研究采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer,XRD)(型号为 D/max 2500 PC)研究 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的晶体结构;采用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)(型号为 JSM-IT100)研究 样品的形态特征;通过能量色散 X 射线谱(X-ray energy dispersive spectrum, EDS)分析样品表面 的元素组成。

#### 1.3 电化学测试

电化学测试采用三电极体系。其中,工作电极为 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 改性的玻碳电极,辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。在电化学工作站(型 号为 CHI660E,由上海辰华仪器有限公司生产)上 通过循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)和电化 学阻抗谱法(electrochemical impedance spectroscopy,EIS)研究催化剂的电化学性能。

用于测试的工作电极的制备如下:将 5 mg Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>和 5 mg SP 放在一起,充分研磨以确保混合 均匀。将 5 mL DMF 加入研磨后的样品中,并将 混合物在超声仪中分散 3 h。将 20  $\mu$ L 分散液吸 入微量移液器中,每次将 1~2  $\mu$ L 分散液滴到玻 碳电极表面上,并将玻碳电极放置于 80 °C 恒温烘 箱中烘干。随后,将两极放在室温下干燥 4 h。将 所得电极命名为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。然后,取 10 mg SP 用上 述步骤操作后,将所得电极命名为 SP。在 VO<sup>2+</sup> 的浓度为 1.6 mol/L、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 3.0 mol/L 的混合电解溶液中进行 CV 和 EIS 测试。CV 测 试扫描的电压范围为 0.2~1.5 V。EIS 测试的频 率范围为 1~10<sup>6</sup> Hz。

将 1.5 mg Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 1.5 mg SP 添加到 10 mL DMF 中,超声分散 3 h。将 GF 放入制备好的 分散液中浸泡 1 min,然后将其放置在 80 ℃烘箱 中干燥 4 h。反复多次,直至分散液全部被吸收。 将制备好的材料命名为 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>。将 GF(长 3 cm、宽 1 cm)和 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(长 3 cm、宽 1 cm)分别 放入 VO<sup>2+</sup>的浓度为 0.1 mol/L、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 3.0 mol/L 的混合电解溶液中进行 CV 试验。CV 测试扫描的电压范围为 0.2~1.5 V。

#### 1.4 充放电测试

电池的循环性能采用蓝电测试系统(型号为 CT2001A)进行测试,电压范围为 0.70~1.65 V。 在空白电池中,正极和负极均使用 GF。在改性电 池中,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>和 GF 分别用作改性电池的正极 和负极。电池正负极由质子交换膜隔开。将 GF 和 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>分别置于 V<sup>3+</sup>的浓度为 1.6 mol/L、 V<sup>4+</sup>的浓度为 1.6 mol/L、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的浓度为 3.0 mol/L 的混合电解液中浸泡 4 h,以充分吸收电解 液。由于正负极采用相同的电解液,因此在对电 池进行充放电测试之前,需要对电解液进行活化 处理,使正负极电解液分别含有四五价钒离子和 二三价钒离子。在电流密度为 50 mA/cm<sup>2</sup> 的条件下进行 50 次循环试验。

## 2 结果分析

## 2.1 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>的表面微观形貌及表面元素分布

通过 SEM 观察 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的表面微观形貌,并通 过 EDS 对 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 表面的元素分布情况进行表征。

图 1(a)~1(b)为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在不同放大倍数下的 SEM 图像。从图 1(a)~1(b)可以看出,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 颗 粒的分布比较均匀,无明显团聚现象。此外, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 样品中存在大量细小颗粒,这使得 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 样 品具有较大的表面积,从而增加了反应位点,提高 了 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的催化活性。图 1(c)~1(d)为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 表 面元素分布图。从图 1(c)~1(d)可以看出,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的表面均匀分布着大量 C 元素和 Cr 元素,这与图 1(e) 所示的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 EDS 能谱图显示的结果 一致。







#### 2.2 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的物相组成

为了确定  $Cr_3C_2$  的物相组成,对  $Cr_3C_2$  进行 XRD 表征,结果如图 2(a)所示(图中 $\theta$ 为 X 射线的入 射角)。从图 2(a)可以看出,所检测到的峰与 XRD 的 标准卡片 PDF  $\ddagger$  00-0350804 相对应,表明样品为  $Cr_3C_2$ 。谱图在 39.1°(112)、40.2°(203)、35.2°(104) 和 48.8°(212)处存在明显的  $Cr_3C_2$  特征峰<sup>[29]</sup>,且没 有明显的杂质峰,说明样品纯度较高。测得  $Cr_3 C_2$ 晶体属于斜方晶系,空间群为 Pnma(62),晶格常数 a=2.821 nm,b=5.520 nm,c=11.460 nm,单元比值 a/b=0.511 1,b/c=0.481 7,c/a=4.062 0。利用试验数据建立  $Cr_3 C_2$  的分子模型,如图 2(b)所 示。通过 Cr 原子和 C 原子形成的结构可以有效 改善电极的导电性能和电池的电化学性能。



**Fig. 2** Phase composition of  $Cr_3 C_2$ 

## 2.3 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极和 SP 电极的电化学活性

本研究使用 CV 法探究电极的电化学活性。 图 3(a) 所示为在 VO<sup>2+</sup> 的浓度为 1.6 mol/L、 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 3.0 mol/L 的混合电解液中,扫 描速率为 10 mV/s 的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极和 SP 电极的 CV 曲线(全文 CV 曲线均以饱和甘汞电极作为参 比电极)。图 3(b)所示为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极和 SP 电极峰 值电流的对比情况。

从图 3(a)可以看出, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的氧化还原 峰呈对称形状,峰值电流较大;相比之下,SP电极 的氧化还原峰较弱。这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的电化学 性能比 SP 电极的好。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的峰电位差  $(\Delta E_{\rm p})$ 比SP电极的小,此外,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电极的氧化峰 电流(I<sub>Da</sub>)与还原峰电流(I<sub>Dc</sub>)的比值比 SP 电极的 更接近于 1,这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极对 VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 氧 化还原反应比 SP 电极具有更好的可逆性。从图 3(b)可以看出, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电极的氧化峰电流比 SP 电极 的高 0.309 mA,其还原峰电流比 SP 电极的高 0.243 mA,这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 对 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup> 具有良好 的催化活性。这主要归因于 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的加入为反应提 供了更多的活性位点,从而提高了对 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup> 氧化还原反应的催化活性。此外,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>具有良好 的导电性,可以加大 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>2</sup> 氧化还原过程中 电子的转移速度,从而促进反应的进行。



图 3 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极和 SP 电极的电化学活性

Fig. 3 Electrochemical activity of  $\mathrm{Cr}_3\mathrm{C}_2$  electrode and SP electrode

## 2.4 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极和 SP 电极的催化性能

2.4.1 多扫速 CV 测试

为研究 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 SP 对 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup> 氧化还原 反应的催化性能,在扫描速率为5~25 mV/s 的情 况下,对Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电极和SP电极进行CV测试。图 4(a)~4(b)所示为在 VO<sup>2+</sup> 的浓度为 1.6 mol/L、  $H_2SO_4$ 的浓度为 3.0 mol/L 的混合电解液中,扫 描速率为 5~25 mV/s 时, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极和 SP 电极 的 CV 曲线。从图 4(a)~4(b)可以看出, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电 极和 SP 电极可以在所有扫描速率下保持对称,这 证明这两个电极均具有良好的电化学稳定性。随 着扫描速率的增大,这两个电极的 $\Delta E_{p}$ 都在不断 增大。这是由于扫描速率较大时,极化现象也更 严重。 $Cr_3C_2$ 电极在所有扫描速率下的  $\Delta E_1$  均比 SP电极的小,这表明  $Cr_3C_2$  电极可以降低  $VO^{2+}/$ VO<sup>+</sup> 氧化还原反应的极化程度。图 4(c)~4(d)所 示为氧化还原峰值电流和扫描速率的平方根 √v 之 间的关系。从图 4(c)~4(d)可以看出,氧化还原峰 值电流与扫描速率的平方根成正比,这说明电极上 的 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup> 氧化还原反应受扩散过程控制。此 外,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电极的线性斜率比SP电极的大,这表明 钒离子在 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极上的传质速率更大。



(a) 5~25 mV/s 扫描速率下 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的 CV 曲线





2.4.2 EIS测试

为了进一步研究样品对  $VO^{2+}/VO_2^+$  氧化还 原反应的催化性能,对样品在  $VO^{2+}$  的浓度为 1.6 mol/L、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 3.0 mol/L 的混合电解 液中进行 EIS 测试。图 5(a)为 SP 电极和  $Cr_3C_2$ 电极的 Nyquist 图,图中 Z''为阻抗的虚部,Z'为阻 抗的实部。从图 5(a)可以看出, $Cr_3C_2$  电极和 SP 电极的 Nyquist 图都由一条直线和一个半圆组成。 这证明 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>2</sup> 的电极过程受活性物质的扩 散和电荷转移的共同控制。高频区半圆直径的大 小与电荷转移电阻的大小有关。低频区的直线部 分代表活性物质的扩散过程。在高频区,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电 极的半圆直径比 SP 电极的小得多,这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的电荷转移速度比 SP 电极的大;在低频区, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的直线斜率比 SP 电极的大,这表明  $Cr_3C_2$  电极具有较大的扩散速率。总之,  $Cr_3C_2$  电 极的电化学性能比 SP 电极的好。这可能是因为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>的加入增大了电极的电导率,提供了更多的 反应位点,从而提高了电极的电化学性能。图 5(b)所示为 Nyquist 图的等效拟合电路。在图 5(b)中,R。为欧姆电阻,由接触电阻、电极电阻和 溶液电阻组成;R<sub>ct</sub>为电荷转移电阻;Q<sub>t</sub>为扩散过 程中与 VO<sup>2+/</sup> VO<sup>+</sup> 离子的扩散电容对应的常相 位角元件;Q<sub>m</sub>为电极/电解液界面的双电层电容 的常相位角元件。



(b) Nyquist 图的等效拟合电路



SP 电极和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的拟合电化学参数见 表 1。从表 1 可以看出, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的 R<sub>s</sub> 为 6.26  $\Omega$ , SP 电极的 R<sub>s</sub> 为 18.49  $\Omega$ 。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的欧姆 电阻比 SP 电极的低, 这说明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的欧姆 高电极的导电性。此外, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的 R<sub>ct</sub> 为 41.93  $\Omega$ , SP 电极的 R<sub>ct</sub> 为 103.70  $\Omega$ , 这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的电荷转移电阻比 SP 电极的小得多, 这是因为具有一定催化活性的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 可以改善电 荷的转移能力。因此,  $Cr_3C_2$ 对  $VO^{2+}/VO_2^+$ 氧化 还原反应具有优异的电催化性能。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电极的 扩散电容 $Y_{0,1}$ 和双层电容 $Y_{0,2}$ 皆比 SP 电极的大, 这可能是因为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的加入增加了电极的反应位

表1 SP电极和 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电极的拟合电化学参数 Table 1 Fitted electrochemical parameters of SP and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> electrode

	项目	SP	$Cr_3C_2$
$Q_{ m m}$	$Y_{0,1}/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{n_1})$	$2.70 \times 10^{-2}$	2.90×10 <sup>-2</sup>
	$n_{1}$	$5.32 \times 10^{-1}$	5.17 $\times$ 10 <sup>-1</sup>
$Q_{t}$	$Y_{0,2}/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^{n_2})$	$3.64 \times 10^{-5}$	5.76 $\times 10^{-5}$
	$n_2$	$7.96 \times 10^{-1}$	$8.03 \times 10^{-1}$
	$R_{ m s}/\Omega$	18.49	6.26
$R_{ m  ct}/\Omega$		103.70	41.93

注: $n_1$ 、 $n_2$ 为常相位角元件阻抗表达公式中的指数(0< $n \leq 1$ )。



(a) 放大 5 000 倍的 GF 的 SEM 图像



(d) 放大 10 000 倍的 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的

点,增大了扩散电容和双层电容,从而促进了钒离 子在电极上的扩散,缩短了电荷转移过程。

## 2.5 GF和GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>的形貌表征

本研究采用 SEM 对 GF 和 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的形貌 进行表征。图 6(a)~6(d)为不同放大倍数下 GF 和 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 SEM 图像。从图  $6(a) \sim 6(b)$ 可 以看出,GF的表面形态光滑,但有一些沟壑。从 图 6(c)~6(d)可以看出, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 均匀地附着在 GF 表面上。由于  $Cr_3C_2$  的存在, 附有  $Cr_3C_2$  的 GF 具 有更多的反应位点,这更有利于反应的进行,从而 可以改善电极的电化学性能。图 6(e)~6(h)显示 了 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 EDS 元素映射。从图 6(e)~6(h) 可以清楚地看到,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>上均匀分布着大量的 C原子和 Cr 原子。这与图 6(i) 所示的 EDS 能谱 图显示的结果一致。



(c) 放大 5 000 倍的 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的 SEM 图像



1 um

(b) 放大 10 000 倍的 GF 的

SEM 图像





## 2.6 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>和GF的电化学性能

本研究通过 CV 测试对 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 和 GF 的电 化学性能进行研究,得到 GF 和 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 在

VO<sup>2+</sup>的浓度为 0.1 mol/L、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 3.0 mol/L的混合电解液中、扫描速率为2 mV/s 的 CV曲线,结果如图7所示。



图 7 GF和GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>的CV曲线 **Fig. 7** CV curves of GF and GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

与GF相比,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>氧化还原峰的形状更 加对称,这说明 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的可逆性更好。GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的氧化峰值电流为 66.50 mA,还原峰值电 流为 58.15 mA,均比 GF 的大,这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 是 一种可以改善 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>2</sup> 氧化还原反应电化学 动力的优秀催化剂。

## 2.7 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池和 GF 电池的稳定性

在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下进行 50 次循环 试验来研究 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池和 GF 电池的稳定性, 测试结果如图 8 所示。

从图 8(a)可以看出,随着循环次数的增加,两 种电池的放电容量均有所下降,但GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电池 的放电容量始终比 GF 电池的高。刚开始, GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的放电容量为 127.0 mA • h,比 GF 电 池的高 22.9 mA · h。在经历了 50 次循环后,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的放电容量(92.1 mA • h)仍比 GF 电 池的高出了 17.1 mA  $\cdot$  h,这说明经 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 改性的 电池可以维持充放电过程的稳定性。

图 8(b)~8(d)分别为两种电池的库伦效率  $E_{\rm C}$ 、能量效率  $E_{\rm E}$  和电压效率  $E_{\rm V}$  对比图。

电池在单个充放电循环内的电荷损失,常用 Ec进行评估。电荷损失通常与副反应及钒离子 的渗透有关。在图 8(b)中,随着循环次数的增加, 两个电池的 E<sub>c</sub> 均呈小幅上升趋势。经 50 次循环 后,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的 E<sub>C</sub> 为 94.49%,比 GF 电池 的(95.43%)略小。这是由于 GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的运 行时间较长,其离子扩散比GF电池的严重。由于  $E_{\rm c}$ 的微小变化, $E_{\rm v}$ 与 $E_{\rm E}$ 均呈现出相似的变化趋 势,即随着循环次数的增加而下降。但无论循环 多少次,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的  $E_{\rm E}$  和  $E_{\rm V}$  都比 GF 电池 的大。

 $E_{\rm E}$  是衡量电池储能性能最重要的参数之一,

为放电能量与充电能量之比。从图 8(c)可以看 出,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>电池的平均  $E_{\rm E}$  较 GF 电池的平均  $E_{\rm E}(77.04\%)$ 大了 4.87%。





 $E_{\rm v} = E_{\rm E}/E_{\rm C}$ ,可以用来衡量电池充放电过程 中的极化程度。 $E_v$ 越大,电池极化越弱。GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的 E<sub>v</sub> 达到了 86.14%,比 GF 电池的 大了 5.30%,这表明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 具有一定的电催化 活性。

研究

27

上述结果证实, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 可提高电池的循环性能, 增强电池的稳定性。

## 3 讨论

## 3.1 本研究的依据与意义

与传统的电极表面改性相比,加入催化剂能 够更大程度地提高电极的电催化活性。

目前,用于电池的催化剂主要有3种,分别为 碳基催化剂、金属催化剂和金属化合物基催化剂。 碳基催化剂的研究已初具规模。但碳基材料,例 如石墨烯等的制作成本较高,且与用金属和金属 化合物作催化剂相比,用碳基材料作催化剂,其所 表现出来的电化学性能较差,不适合大规模的商 业应用。金属催化剂有很强的催化性能,但大部 分金属价格昂贵,且很容易发生析氢析氧反应,不 利于商业推广和应用。而金属化合物基催化剂具 有材料易得、成本较低的优点,且部分金属化合物 基催化剂对钒离子氧化还原反应有非常好的催化 性能,在试验以及商业应用中表现良好,适合大规 模使用。

在金属化合物基催化剂中,过渡金属化合物 的电催化性能的表现尤为突出。过渡金属未配对 的 d 轨道电子可以与反应物通过电子接触形成化 学键,从而降低反应活化能,提高电极表面的反应 速率。Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 作为一种具有优异的电化学活性和 电化学导电性的过渡金属化合物,尚未在钒氧化 还原电池中使用。

本研究尝试使用 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 作为钒氧化还原电池 的催化剂,通过对 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 进行表征、电化学测试和 充放电测试,分析其内部性质以及催化能力。通 过对结果的分析,发现 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 能够提高氧化还原 反应的选择性和电极的电化学活性,说明这是一 种能够用于钒氧化还原电池的新的催化剂。

#### 3.2 本研究的特点

本研究采用样品表征与电化学测试、充放电测试相结合,即微观与宏观相结合的方法对 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>的电化学性能进行研究。

在微观上,通过 SEM、EDS 观测 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 的内 部结构,对 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 样品进行观察和分析;通过 XRD 对 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 样品的物相进行分析,并组建分子模型 模拟 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 的构成,了解其内部构造。在宏观上, 通过 CV 和 EIS 测试了解 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 的催化能力;通 过循环测试,了解 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 用在电池上的稳定性。 这种微观和宏观相结合的研究方法能够在很大程 度上解释和说明 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 的性能。

## 3.3 今后将进一步研究的方向

通过整理 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 的研究过程和结果,发现本 文所研究的内容还不够全面,还不能全面解释 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 的具体催化过程。在未来的工作中,还可以 进一步研究 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 作为 VRFB 催化剂的催化 机制。

使用 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 对钒氧化还原反应进行催化时, 对正极反应催化效果明显,对负极反应的催化效 果不明显。在今后的工作中,需要进一步寻找对 正负极均具有较好催化作用的碳化物催化剂。

## 4 结论

本研究使用 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 作为 VRFB 中 VO<sup>2+</sup>/ VO<sup>2</sup> 氧化还原电对的新型催化剂。采用 X 射线 衍射仪、扫描电子显微镜、能量色散 X 射线能谱仪 对 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 进行表征。通过电化学测试和充放电测试 对 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的电化学性能进行分析,得到以下结论:

1) SEM、EDS 的测试结果说明, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 样品 中的颗粒均匀且细小,能够为反应提供更多的反 应场所; XRD 的测试结果表明, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 样品的纯度 较高,属于斜方晶系; 所建立的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的分子模型 说明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的内部结构能够改善电极的导电性能。

2) 电化学测试结果表明,在 VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup><sub>2</sub> 反 应中,Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 比 SP 具有更好的电催化活性和动力 学可逆性。这是因为 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 具有优异的催化性能 和良好的导电性,这加速了电极的电荷转移。

3) GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池具有较高的电解质利用率 和较好的电化学稳定性。在循环测试中,GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的初始放电容量为 127.0 mA · h,高 于 GF 电池的 104.1 mA · h。经过 50 次循环后, GF-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 电池的放电容量仍比 GF 电池的放电容 量高出了 17.1 mA · h。这说明 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 可以提高 VRFB 的循环稳定性。

综上所述, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 是一种可以提高 VRFB 电 化学性能的、有前途的正极催化剂。

#### 〔参考文献〕

- [1] VISCOLANI B. On an environmental sustainability problem[J]. Optimal Control Applications and Methods, 2021, 42(2):603-614. DOI:10.1002/oca. 2690.
- [2] CHIAPELLO E, ENGELS A. The fabrication of environmental intangibles as a questionable response to environmental problems [J]. Journal of Cultural Economy, 2021, 14 (5): 517-532. DOI: 10. 1080/17530350. 2021. 1927149.
- BARRETO R A. Fossil fuels, alternative energy and economic growth[J]. Economic Modelling, 2018, 75: 196-220. DOI:10.1016/j. econmod. 2018.06.019.
- [4] KIM M H, KIM D W, LEE D W. Feasibility of low carbon renewable energy city integrated with hybrid renewable energy systems [J]. Energies, 2021, 14 (21):7342. DOI:10.3390/en14217342.
- [5] CHOWDHURY M S, RAHMAN K S, SELVANATHAN V, et al. Current trends and prospects of tidal energy technology[J]. Environment Development and Sustainability, 2021, 23: 8179-8194. DOI:10.1007/s10668-020-01013-4.
- [6] 蔡世举,汪称意,钱佳锋,等.一类含柔性侧链结构质 子交换膜的制备与性能[J]. 精细化工,2022,39(4): 689-696. DOI:10.13550/j.jxhg.20211038.
  CAI Shiju,WANG Chenyi,QIAN Jiafeng, et al. Preparation and properties of a class of proton exchange membranes with flexible side chains [J]. Fine Chemicals,2022,39(4):689-696. DOI:10.13550/j.jxhg.
- [7] 黄雅琨,刘进一,张筱松.基于高温质子交换膜燃料 电池和全钒液流电池的离网能源系统的配置优化
  [J].发电技术,2022,43(2):305-312.DOI:10. 12096/j.2096-4528.pgt.21057.

20211038.

HUANG Yakun, LIU Jinyi, ZHANG Xiaosong. Configuration optimization of off-grid energy system based on HT-PEMFC and VRFB[J]. Power Generation Technology, 2022, 43 (2): 305-312. DOI: 10. 12096/j. 2096-4528. pgt. 21057.

[8] QIAN J F, WU C, CAO Y L, et al. Sodium-ion batteries: prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1870079. DOI: 10. 1002/ aenm. 201702619.

[9] LU Y, LU Y Y, NIU Z Q, et al. Graphene-based

nanomaterials for sodium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(17): 1702469. DOI: 10. 1002/aenm. 201702469.

- [10] 曲大为,杨帆,范鲁艳,等. 钒氧化还原流电池技术 综述[J]. 吉林大学学报(工学版),2022,52(1):1-24. DOI:10.13229/j. cnki.jdxbgxb20210047.
  QU Dawei, YANG Fan, FAN Luyan, et al. Review of vanadium redox flow battery technology [J].
  Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition),2022,52(1):1-24. DOI:10.13229/ j. cnki.jdxbgxb20210047.
- [11] SKYLLAS-KAZACOS M, RYCHCIK M, ROBINS R G, et al. New all-vanadium redox flow cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1986, 133
   (5):1057-1058. DOI:10.1149/1.2108706.
- [12] TAI Z X, JU D Y, SATO S, et al. Discrete coating of CNT on carbon fiber surfaces and the effect on improving the electrochemical performance of VRFB systems [J]. Coatings, 2021, 11 (6): 736. DOI:10.3390/coatings11060736.
- [13] SHIN M, NOH C, CHUNG Y, et al. Vanadium redox flow battery working even at a high current density by the adoption of tris (hydroxymethyl) aminomethane functionalized acidified carbon nanotube catalyst [J]. Applied Surface Science, 2021, 550: 148977. DOI:10.1016/j. apsusc. 2021.148977.
- [14] HWANG S, LEE D, RHO Y, et al. Planar orientation of hydrophilic channels by biaxial deformation of perfluorinated sulfonic acid membranes for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2021, 489: 229497. DOI: 10. 1016/j. jpowsour. 2021. 229497.
- [15] HUANG Y Q, DENG Q, WU X W, et al. N, O codoped carbon felt for high-performance all-vanadium redox flow battery[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (10): 7177-7185. DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2016. 04. 004.
- [16] ABBAS S, LEE H, HWANG J, et al. A novel approach for forming carbon nanorods on the surface of carbon felt electrode by catalytic etching for high-performance vanadium redox flow battery[J]. Carbon, 2018, 128: 31-37. DOI: 10. 1016/j. carbon. 2017. 11. 066.
- [17] 李鹏辉,李强,孙红. 氮气氛热处理石墨毡对 VRFB 性能影响[J]. 电源技术,2019,43(9):1496-1498,

1502. DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-087X. 2019. 09. 023.

LI Penghui, LI Qiang, SUN Hong. Effect of thermal treated graphite felt in nitrogen atmosphere on the performance of VRFB[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43 (9): 1496-1498, 1502. DOI: 10. 3969/j. issn. 1002-087X. 2019. 09. 023.

[18] 李强, 王俊楠, 孙红. 钒液流电池石墨毡电极的 MWCNTs-COOH-NS修饰[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(6): 2097-2105. DOI: 10. 19799/j. cnki. 2095-4239. 2021. 0183.

> LI Qiang, WANG Junnan, SUN Hong, Graphite felt electrode modified with MWCNTs-COOH-NS for vanadium flow battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(6): 2097-2105. DOI: 10. 19799/j. cnki. 2095-4239. 2021. 0183.

[19] 李松,孙红,李强,等. VRFB 用 PDA 修饰聚丙烯腈 基石墨毡复合电极的性能研究[J]. 炭素技术, 2019,38(5):43-48,53. DOI:10.14078/j. cnki. 1001-3741.2019.05.009.

> LI Song, SUN Hong, LI Qiang, et al. Performance of PDA modified polyacrylonitrile-based graphite felt composite electrode for VRFB [J]. Carbon Techniques,2019,38(5):43-48,53. DOI:10.14078/ j. cnki. 1001-3741.2019.05.009.

- [20] 肖钦豪,汪雷,李丹,等. 氧化镉改性石墨毡作为高性能的钒电池负极[J]. 无机化学学报,2019,35(9):1678-1686. DOI:10.11862/CJIC.2019.200.
  XIAO Qinhao,WANG Lei,LI Dan, et al. Cadmium oxide modified graphite felt as a high-performance anode for vanadium batteries[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry,2019,35(9):1678-1686. DOI: 10.11862/CJIC.2019.200.
- [21] KIM J, LIM H, JYOUNG J Y, et al. High electrocatalytic performance of N and O atomic cofunctionalized carbon electrodes for vanadium redox flow battery[J]. Carbon, 2017, 111: 592-601. DOI: 10.1016/j. carbon. 2016. 10.043.
- [22] JEONG S, KIM S, KWON Y. Performance enhancement in vanadium redox flow battery using platinum-based electrocatalyst synthesized by polyol

process[J]. Electrochimica Acta, 2013, 114: 439-447. DOI:10.1016/j. electacta. 2013. 10.011.

- [23] LAGARTEIRA T, PACHECO P, ALMEIDA C, et al. In-situ measurement of vanadium crossover for the vanadium redox flow battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166 (16): A4067-A4072, DOI:10.1149/2.0331916jes.
- [24] XUE J, JIANG Y Q, ZHANG Z X, et al. A novel catalyst of titanium boride toward V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> redox reaction for vanadium redox flow battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875: 159915. DOI:10.1016/j.jallcom. 2021.159915.
- [25] MARUYAMA J, MARUYAMA S, FUKUHARA T, et al. Concurrent nanoscale surface etching and SnO<sub>2</sub> loading of carbon fibers for vanadium ion redox enhancement[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology,2019,10:985-992. DOI:10.3762/bjnano.10. 99.
- [26] DI BLASI A, BUSACCAA C, DI BLASIA O, et al. Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with Mn<sub>3</sub> O<sub>4</sub> nanoparticles for vanadium redox flow battery application[J]. Applied Energy, 2017, 190: 165-171. DOI: 10. 1016/j. apenergy. 2016. 12. 129.
- [27] LV Y,YANG C M, WANG H N, et al. Antimonydoped tin oxide as an efficient electrocatalyst toward the VO<sup>2+</sup>/VO<sup>+</sup><sub>2</sub> redox couple of the vanadium redox flow battery[J]. Catalysis Science &. Technology, 2020, 10 (8): 2484-2490. DOI: 10. 1039/ C9CY01793C.
- [28] CHENG G,JIANG Y Q,LI Y H,et al. Electrospun carbon nanofiber inlaid with tungsten carbide nanoparticle by in-situ carbothermal reaction as bifunctional electrode for vanadium redox flow battery
   [J]. Electrochimica Acta, 2020, 362: 137178. DOI: 10.1016/j. electacta. 2020. 137178.
- [29] GONZÁLEZ-GARCÍA P, NAVARRO-SUÁREZ A M, CARRETERO-GONZÁLEZ J, et al. Nanostructure, porosity and electrochemical performance of chromium carbide derived carbons [J]. Carbon, 2015, 85:38-49. DOI:10. 1016/j. carbon. 2014. 12. 066.

## Application of chromium carbide as catalyst in all-vanadium redox flow battery

ZHU Wenjie<sup>1</sup>, LI Jin<sup>1</sup>, YANG Yujie<sup>1</sup>, GAO Jiayi<sup>1</sup>, ZHAO Zengpo<sup>2</sup>, HE Zhangxing<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;2. Hebei Cellulose Fiber Technology Innovation Center, Tangshan 063305, China)

**Abstract:** [Purposes] At present, graphite felt electrodes are widely used in all-vanadium flow batteries due to their low cost and excellent catalytic performance, but poor hydrophilicity and low chemical stability limit their development. In order to improve the performance of graphite felt electrodes, the method of introducing catalysts was used to modify the graphite felt electrodes. [Methods]  $Cr_3C_2$  was used as the cathode catalyst for the  $VO^{2+}/VO_2^+$  redox couple in the all-vanadium redox flow battery.  $Cr_3C_2$  was characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectrum. Electrochemical tests and charge-discharge tests were carried out on the modified electrodes. In electrochemical tests,  $Cr_3C_2$  exhibited good electrochemical activity and reversibility in the  $VO^{2+}/VO_2^+$  redox process. In the charge-discharge test, the modified battery had a discharge capacity of 92.1 mA • h after 50 charge-discharge cycles, which was 17.1 mA • h higher than that of the blank battery (80. 84%). [Conclusions]  $Cr_3C_2$  is a promising cathode catalyst for the vanadium (80. 84%). [Conclusions]  $Cr_3C_2$  is a promising cathode catalyst for improving the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries.

**Key words:** chemical power source; all-vanadium redox flow battery; chromium carbide; graphite felt; electrode modification

(责任编辑:石月珍;校对:刘平;英文编辑:彭卓寅)

Manuscript received: 2022-06-19; revised: 2022-07-08; accepted: 2022-07-20

Foundation item:Project(E2019209433) supported by the Outstanding Youth Fund of Hebei Province; Project(BJ2018020) supported by Youth Top-notch Talent Program of Education Department of Hebei Province

**Corresponding author**: HE Zhangxing(1985-)(ORCID:0000-0001-9143-7096), male, professor, research interest: energy storage materials and electrochemistry. E-mail: zxhe@ncst.edu.cn