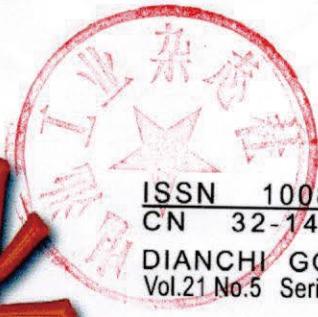




# 电池工业



ISSN 1008-7923

CN 32-1448/TM

DIANCHI GONGYE  
Vol.21 No.5 Serial No.120

2017 5

CHINESE BATTERY INDUSTRY

第21卷第5期 (总第120期) 10月出版

RCCSE 中国核心学术期刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊；美国《化学文摘》收录，《中国期刊网》、《中国学术期刊（光盘版）》全文收录

QR 瑞瑞机械

中国电池机械装备  
电池智能装备  
电池生产无人化工厂的  
策划者及供应基地

- 碱性电池成套设备
- 纽扣锂电池成套设备
- 各类电池检测设备
- 碳性电池 / 碱性电池 / 纽扣电池各种包装设备
- 特殊设备的研发定制
- 锂电池设备定制



丹阳奇瑞机械有限公司

DANYANG QIRUI MACHINERY CO., LTD.

地址Add : 江苏省丹阳市高新区丹金路1008号  
电话Tel : 0511-86532806 传真FAX : 0511-86539886  
网址 : <http://www.dyqrxj.com>  
邮箱 : danyangqirui@163.com

ISSN 1008-7923



10 >

中国电池工业协会会刊  
中国电池工业协会 主办  
轻工业化学电源研究所

# 电池工业

## Dianchi Gongye

·国内外公开发行·  
(双月刊)

2017.5  
2017年10月25日出版  
1996年创刊(总第120期)

### 《电池工业》编辑委员会

主任委员	王海波(代理)
顾问	陈立泉 杨裕生 万立骏
委员	黄学杰 王力臻 曹高萍 李伟善 马淳安 孙公权 魏子栋 陈 军 陈红雨 夏永姚 邓正华 杨汉西 李德成 马扣祥
主编	王海波
副主编	陈 煜
主管	中国轻工业联合会
主办	中国电池工业协会 轻工业化学电源研究所
编辑出版	《电池工业》编辑部
地 址	江苏省张家港市沙洲湖 科创园B-4幢
邮政编码	215600
电 话	(0512)80157711
传 真	(0512)80157713
Email:	dcgypress@sina.com
发行单位	《电池工业》编辑部
发行范围	国内外公开发行
印 刷	苏州文星印刷有限公司
刊 号	ISSN 1008-7923 CN 32-1448/TM
广告许可证	3205014950023
国内定价	8.00元

·中国电池工业协会会刊·RCCSE 中国核心学术期刊·华东地区优秀期刊·江苏省优秀期刊·  
美国CA收录·中国学术期刊综合评价数据库来源期刊·《中国期刊网》、《中国学术期刊》收录·

## 目 次

### 技术交流

- 某混动车型侧面柱撞结构优化 ..... 王月,肖海涛,王鹏翔,周大永(1)  
对比国产和进口二氧化硅对起停铅蓄电池性能的影响 ..... 呼梦娟,程志明,王博,韩胜博(5)  
双氟磺酰亚胺锂对三元材料锂离子电池性能的影响 ..... 尚晓锋,吴凯卓,王美(9)  
氧化石墨烯/聚苯胺复合物用于钒液流电池电极材料的研究 ..... 韩鹏献,姚建华,崔光磊(14)  
应急电源的选择及电量估算 ..... 张吉洋(19)  
电气设备局部放电检测与波形分析 ..... 巴文祥(22)  
一种改进的矿用锂离子SOC估计方法研究 ..... 朱军,张晓斌,赵同健,孙顺新,赵军(25)  
无铅无镉锌-二氧化锰电池的制造研究 ..... 叶敏华,徐国鹏(29)  
真空热蒸发镀膜法制备三维微纳米铝碳复合负极及其储锂性能 ..... 颜靖凯,谢易昊,陶鹏,陈煜(32)

### 综 述

- 锂离子电池一致性问题研究 ..... 倪涛来,宫璐,向兴江,宫本佳和(37)  
双(氟磺酰)亚胺锂合成与应用的研究进展 ..... 唐磊,齐晓辉,陈岩(41)  
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的制备及应用研究进展 ..... 季俊红,秦国强,齐满富,常智敏,周媛(45)  
新型硅-硫电池能量密度的对比以及展望研究 ..... 赵直倬(50)

### 其 他

- 五项国际标准转化为国家标准工作由轻工业化学电源研究所承担 (13)  
“2017全国原电池标准审查会议”在苏州大学召开 (18)  
征订广告 (31)

# Chinese Battery Industry

Bimonthly

Vol.21 No.5, Serial No.120, Published Oct.2017

(Initial Issue Feb.1996)

## CONTENTS

### Research and technology

- Structure Optimization of Side Pole Impact on Special Hybrid Vehicle  
... WANG Yue, XIAO Hai-tao, WANG Peng-xiang, ZHOU Da-yong (1)
- Compared with domestic and imported silica on the properties of start-stop lead-acid storage battery  
..... HU Meng-juan, CHENG Zhi-ming, Wang Bo, HAN Sheng-bo (5)
- The effect of lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt on the performance of NCM Li-ion battery ... SHANG Xiao-feng, WU Kai-zhuo, WANG Mei (9)
- Synthesis and Electrochemical Performance of Graphene oxide/Polyani-line As Electrode Material for Vanadium Redox Flow Batteries  
..... HAN Peng-xian, YAO Jian-hua, CUI Guang-lei (14)
- Choosing and Estimating the power of Emergency powers  
..... ZHANG Ji-yang (19)
- Partial discharge detection and waveform analysis of electrical equipment ..... BA Wen-xiang (22)
- An improved SOC estimation method for lithium ion in mine  
..... ZHU Jun, ZHANG Xiao-bin, ZHAO Tong-jian, SUN Shun-xin, ZHAO Jun (25)
- Research of Pb-free and Cd-free Zn-MnO<sub>2</sub> battery manufacture  
..... YE Min-hua, XU Guo-peng (29)
- 3D nanostructured Al/C composite anode prepared by vacuum heat evaporation and its lithium storage performance  
..... YAN Jing-kai, XIE Yi-hao, TAO Peng, CHEN Yu (32)

### Review

- Review on the consistency of lithium ion batteries  
... NI Tao-lai, GONG Lu, XIANG Xing-jiang, MIYAMOTO Yoshikazu (37)
- Research Progress on Synthesis and Application of Lithium Bis (fluorosulfonyl) imide ..... TANG Lei, QI Xiao-hui, CHEN Yan (41)
- Preparation and Application Progress of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Anode Material  
..... JI Jun-hong, QIN Guo-qiang, QI Man-fu, CHANG Zhi-min, ZHOU Yuan (45)
- Comparative study of the theoretical energy density of the new Si-S battery technology ..... ZHAO Zhi-zhuo (50)

### News in brief

- ..... (13,18,31)

### Superintended by

United Association of Light Industry of the People's Republic of China

### Sponsored by

China Battery Industry Association,  
Institute of Chemical Power Sources

### —Editorial Committee—

Chairman	WANG Hai-bo
Consultant	CHEN Li-quan
..... YANG Yu-sheng	WAN Li-jun
Committeemen	HUANG Xue-jie
..... WANG Li-zhen	CAO Gao-ping
..... LI Wei-shan	MA Chun-an
..... SUN Gong-quan	WEI Zi-dong
..... CHEN Jun	CHEN Hong-yu
..... XIA Yong-yao	DENG Zheng-hua
..... YANG Han-xi	LI De-cheng
..... MA Kou-xiang	

### —Editorial Department—

Editor in chief	WANG Hai-bo
Associate editor	CHEN Yu

Tel	(0512)80157711
Fax	(0512)80157713
Address	No.Building B-4, Shazhou Lake Technological Innovation Park, Zhangjiagang, Jiangsu, China
Email	degypress@sina.com

# 氧化石墨烯/聚苯胺复合物 用于钒液流电池电极材料的研究<sup>①</sup>

韩鹏献, 姚建华, 崔光磊

(中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东, 青岛, 266101)

**摘要:**本文提出了采用氧化石墨烯/聚苯胺复合物用于钒液流电池正极  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  和负极  $\text{V}_2^+/ \text{V}_3^+$  电对的催化氧化还原研究。以天然石墨为前驱体, 采用 Hummer 氧化法制备氧化石墨烯片层材料, 进一步采用电化学沉积法制备氧化石墨烯/聚苯胺复合物, 形成既具有丰富含氧官能团又具备良好导电性的结构特征, 循环伏安测试结果表明, 在  $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫描速率下, 氧化石墨烯对正极  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  和负极  $\text{V}_2^+/ \text{V}_3^+$  电对氧化和还原峰电势差  $\Delta E$  分别为  $0.243\text{V}$  和  $0.27\text{V}$ , 而氧化石墨烯/聚苯胺复合物对正负极电对的氧化和还原峰电势差  $\Delta E$  降低为  $0.142\text{V}$  和  $0.149\text{V}$ , 大大降低了正负极电对的氧化还原反应的极化行为和反应阻抗, 提高了反应的可逆性。

**关键词:** 钒液流电池; 氧化石墨烯; 聚苯胺; 电化学沉积

中图分类号: TM911 文献标识码: A 文章编号: 1008-7923(2017)04-0014-05

## Synthesis and Electrochemical Performance of Graphene oxide/ PolyanilineAs Electrode Material for Vanadium Redox Flow Batteries

HAN Peng-xian, YAO Jian-hua, CUI Guang-lei

(Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology,  
Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong 266101, China)

**Abstract:** A graphene oxide/polyaniline composite with excellent electrocatalytic redox reversibility towards  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  and  $\text{V}_2^+/ \text{V}_3^+$  redox couples for vanadium redox flow batteries (VRFB) had been prepared by a Hummer's method followed by electrochemical deposition. The composite had abundant oxygenated functional groups and good electrochemical conductivity. The cyclic voltammetry test indicated the peak potential separation ( $\Delta E$ ) between oxidation and reduction peaks of  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  and  $\text{V}_2^+/ \text{V}_3^+$  at a scan rate of  $10\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  for graphene oxide were  $0.243\text{V}$  and  $0.27\text{V}$ , respectively. As far as graphene oxide/polyaniline composite was concerned, they were decreased to  $0.142\text{V}$  and  $0.149\text{V}$ , respectively indicating that a much better electrocatalytic redox reversibility was obtained.

**Keywords:** Vanadium redox flow batteries; Polyaniline; Electrochemical deposition; Graphene oxide

<sup>①</sup>基金项目: 国家自然科学基金(21401208); 中国科学院青年创新促进会(2017253).

通讯作者: 崔光磊, 研究员. Email: cuigl@qibebt.ac.cn;

作者简介: 韩鹏献(1983—), 男, 河北, 高级工程师, 学历: 硕士研究生, 主要从事电化学储能材料与器件的研究与开发工作。

能源是人类社会赖以生存和发展的物质基础,自电力革命以来的传统能源产业面临日益严峻的考验。近年来,以风力发电、太阳能发电等为代表的新型清洁能源技术成为国家重点发展的战略性新兴产业。但是由于风能、太阳能发电输出的不稳定性难以满足社会对持续、稳定、可控的电力能源需求。为保证可再生能源发电系统的稳定供电,并充分、有效地利用其发电能力,必须开发配套大规模高效、安全储能技术。钒液流电池是一种新型高效电能储存与转换装置。与其他储能技术相比,钒液流电池具有使用寿命长,维护费用低,系统设计灵便,功率输出和能量储存相互独立运行稳定性和可靠性高,适合大规模储能应用等优点<sup>[1,2]</sup>,目前在世界很多地方都实现了示范应用。

钒液流电池是一种活性物质呈循环流动的液态氧化还原电池,1984 年由澳大利亚新南威尔士大学的 Skyllas-Kazacos 教授提出<sup>[3,4]</sup>。通常情况下,钒液流电池以溶解于一定浓度硫酸溶液中的不同价态钒离子为电池充放电时正负极反应的活性物质,正极为  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{2+}$ ,负极为  $\text{V}_2^+/V_3^{2+}$ ,工作时,通过正负极电对在电极上发生的氧化还原反应、改变电解液中钒离子价态从而产生电势差进行储能。电极是电池化学反应发生的场所,电极材料的催化活性影响了正负极电对的氧化还原性能,而电子转移速度影响了系统的功率性能,一种性能优越的钒液流电极材料要能够高效、快速、可逆的催化电对的氧化还原反应。

炭素材料具有良好的导电性和耐酸腐蚀性能,且价格低廉,成为最常用的钒液流电池电极材料。长期以来,石墨、石墨毡、碳布和炭纤维等炭材料是人们研究的热点。但直接将这些材料应用于钒液流电池时,存在比表面积低下、亲水性差、活性位少、反应可逆性低等问题,从而造成反应动力学性能差,导致能量效率低和功率性能不良<sup>[5]</sup>。为了提高炭素电极材料的电化学性能,研究中人们对炭素材料进行了大量的修饰改性研究<sup>[6-11]</sup>。

本文以石墨为前驱体,通过化学氧化法得到氧化石墨烯薄片,产生对钒离子电对具有催化氧化还原性能的含氧官能团,并提升钒离子与材料的接触面积,进而通过原位电化学沉积高导电性聚苯胺材料提高材料电子导电性,降低电化学反应阻抗,有利于离子在电极材料表面实现快速氧化还原反应,实现钒液流电池高效运行。

## 1 实验

### 1.1 氧化石墨烯的制备

采用 Hummer 氧化法制备氧化石墨烯,具体方式是:按照碱碳比 4:1,称取 KOH 用水溶解后与中间相炭微球混合,加入少量无水乙醇使混合均匀后放入鼓风干燥箱中烘干,烘干后的样品放入管式加热炉中,设定程序温度以  $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  加热到  $850\text{ }^\circ\text{C}$  保温 60 min 后冷却至室温后取出样品,用 5% 的盐酸冲洗,后水冲洗至中性,过滤,干燥。

### 1.2 物理性能表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 ADVANCE)分析复合材料的物相结构,扫描范围  $25^\circ \sim 95^\circ$ ,扫描速率  $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,管电压 40 kV,管电流 40 mA;使用冷场发射扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800)观察样品形貌;采用傅里叶变换红外光谱(Nicolet 6700)分析材料表面官能团,原子力显微镜(Agilent 5400)用于测试制备出的氧化石墨烯片层厚度。

### 1.3 电化学表征

#### (1) 氧化石墨烯/玻碳电极制备

称取 25 mg 的氧化石墨烯,加入 1 ml 乙醇溶液超声振荡 10 min 分散成浆液,加入 125 mg 的 5 wt. % Nafion 溶液中(氧化石墨烯与 Nafion 质量比为 80:20)继续超声振荡 30 min。用 50  $\mu\text{l}$  微量注射器将 10  $\mu\text{l}$  的上述浆液分次逐滴涂到玻璃碳(GC)电极上,使乙醇挥发完全,电极干燥后作为工作电极。

玻碳电极在每次测试前分别用 800 目和 1000 目砂纸打磨,之后继续在  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  的氧化铝抛光液打磨至表面平滑,在蒸馏水中超声清洗 10 min 取出,在空气中风干待用。

#### (2) 氧化石墨烯/聚苯胺复合物电极的制备

首先配置苯胺的硫酸溶液,具体方法是将 20 ml 蒸馏水中加入 0.5 ml 浓硫酸,滴入 4 滴苯胺,磁力搅拌均匀,直至完全溶解。采用电化学沉积法制备氧化石墨烯/聚苯胺复合物电极。将已经涂覆好氧化石墨烯的玻碳电极作为工作电极,铂电极为对电极,甘汞电极为参比电极,以上面配制的苯胺溶液为工作介质,进行恒电位电化学沉积,沉积电位为 0.75 V,时间为 20 s。

#### (3) 循环伏安与交流阻抗

将上述制备好的工作电极与铂电极、饱和甘汞电极构成三电极,采用 2 M  $\text{VOSO}_4 + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  作为电解液进行循环伏安测试和交流阻抗测试,(ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG, Germany)。循环

伏安测试的扫描速率为 $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,交流阻抗在开路电位下测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电子显微镜分析

如图1所示,为石墨原料扫描电子显微镜图和制备出的氧化石墨烯的透射电子显微镜图和原子力显微镜测试结果,从图1a中可以明显看出,原料石墨为片层块状形貌,形状规则不一,而经过Hummer氧化法制备出的氧化石墨烯微薄层片状结构(图1b),光滑、呈透明的薄片状由于官能团的存在以及范德华力的存在,表面出现褶皱现象,这说明氧化石墨烯层数很少。原子力显微镜测试(图1c)表明,制备出的氧化石墨烯薄片的厚度仅为 $\sim 1.5\text{nm}$ 。

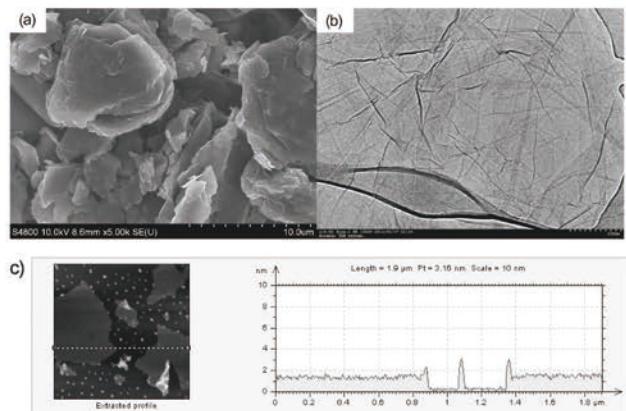


图1 (a) 石墨扫描电子显微镜图;(b) 氧化石墨烯透射电子显微镜图;(c) 氧化石墨烯原子力显微镜图

Fig. 1 (a) SEM image of graphite; (b) TEM image of graphene oxide; (c) AFM image of graphene oxide

### 2.2 X射线衍射分析

如图2所示,为石墨及氧化石墨烯的XRD图。从图2a中可以看出氧化前石墨材料结晶度高,在 $26^\circ$ 左右具有002晶面特征峰,而氧化之后相关石墨的特征峰减弱甚至消失(图2b),说明了氧化剥离之后的石墨结构已经遭到破坏,在 $10^\circ$ 左右显示出氧化石墨烯的典型特征峰,归结于在石墨烯片层两个面内形成的含氧官能团以及由于氧化造成的结构缺陷形成的原子尺度粗糙,提高了材料的浸润性能,产生了具有催化氧化还原作用的含氧官能团,从而提高催化钒离子氧化还原性能。

### 2.3 傅里叶变换红外光谱分析

如图3所示为制备出的氧化石墨烯的显微红外图,从图中可以看出, $1720\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰归属为氧化

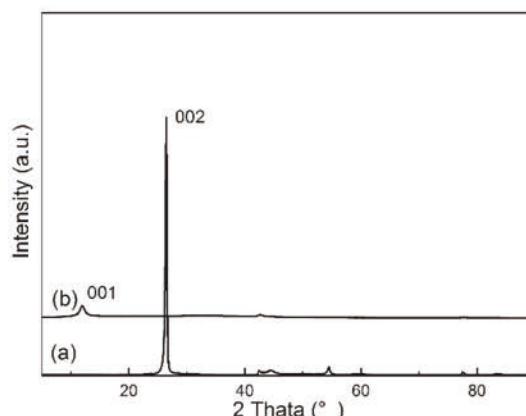


图2 X射线衍射图:(a)石墨,(b)氧化石墨烯

Fig. 2 XRD patterns of: (a) graphite; (b) graphene oxide

石墨的 $-\text{C}=\text{O}$ 或其共轭基团, $3416\text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}-\text{OH}$ 和 $-\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ 的伸缩振动峰,在 $1624\text{cm}^{-1}$ 处出现了水分子的变形振动吸收峰,说明氧化石墨中存在着水分子,这与氧化石墨具有较强的吸水性是相符的。在 $1226\text{cm}^{-1}$ 和 $1056\text{cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰分别属于 $\text{C}-\text{OH}$ 的变形振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动。傅里叶变换红外光谱分析进一步说明形成氧化石墨烯后,增加了 $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{COOH}$ 等含氧官能团,材料表面的浸润性能增强,有利于钒离子氧化还原催化性能的提升<sup>[8,9]</sup>。

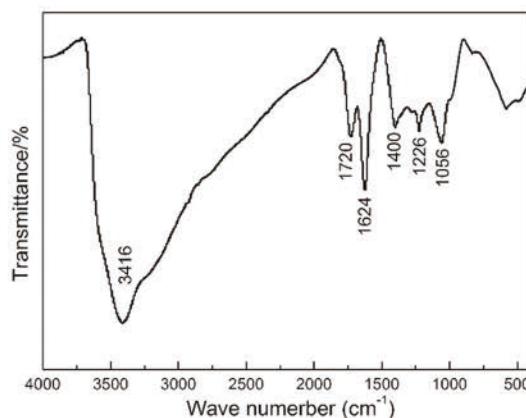


图3 制备出的氧化石墨烯的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of graphene oxide

### 2.4 电化学性能表征

如图4所示,为氧化石墨烯电极及氧化石墨烯/聚苯胺复合物在 $2\text{M VOSO}_4+2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中不同扫描速率下的循环伏安对比图。从图中可以看到,氧化石墨烯对正极 $\text{VO}_2^+/VO_2^{+}$ 和负极 $\text{V}_2^{+}/\text{V}_3^{+}$ 均有氧化还原催化作用,表现出较好的电化学活性。在扫描速率为 $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, $\text{VO}_2^+/VO_2^{+}$ 电对的氧化峰、还

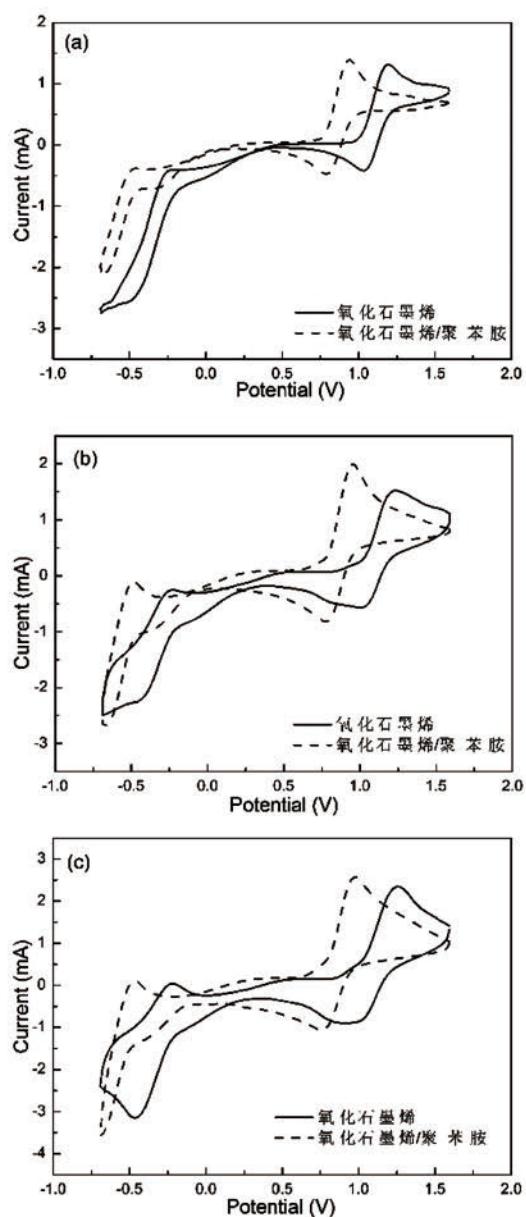


图 4 氧化石墨烯及氧化石墨烯/聚苯胺复合物电极在 2 M  $\text{VOSO}_4 + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  中不同扫描速率下的循环伏安对比图: (a)  $2 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b)  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b)  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fig. 4 CV curves of the samples at different scan rates in  $2 \text{ M VOSO}_4 + 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ : (a)  $2 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b)  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b)  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

原峰分别对应在  $1.196 \text{ V}$  和  $1.025 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.171 \text{ V}$ ,  $\text{V}_2^+/\text{V}_3^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $-0.255 \text{ V}$  和  $-0.442 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.187 \text{ V}$ ; 在扫描速率为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\text{VO}_2^+/VO_2^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $1.259 \text{ V}$  和  $0.934 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.325 \text{ V}$ ,  $\text{V}_2^+/\text{V}_3^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $-0.214 \text{ V}$  和  $-0.480 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.266 \text{ V}$ 。由于氧化后, 氧化石墨烯的表面具有大量的含氧官能团, 导电

性降低, 导致氧化还原过程中的极化较大<sup>[9]</sup>。而对于氧化石墨烯/聚苯胺复合物电极, 从图中可以看到, 对正极  $\text{VO}_2^+/VO_2^+$  和负极  $\text{V}_2^+/\text{V}_3^+$  均有氧化还原催化作用, 表现出更好的电化学活性。在扫描速率为  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\text{VO}_2^+/VO_2^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $0.942 \text{ V}$  和  $0.795 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.147 \text{ V}$ ,  $\text{V}_2^+/\text{V}_3^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $-0.501 \text{ V}$  和  $-0.659 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.158 \text{ V}$ ; 在扫描速率为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\text{VO}_2^+/VO_2^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $0.967 \text{ V}$  和  $0.763 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.204 \text{ V}$ ,  $\text{V}_2^+/\text{V}_3^+$  电对的氧化峰、还原峰分别对应在  $-0.481 \text{ V}$  和  $-0.688 \text{ V}$ , 峰电势差为  $0.207 \text{ V}$ 。对比图 4 的结果, 由于氧化石墨烯/聚苯胺复合物既具有丰富的含氧官能团, 又具备良好的电子导电性, 加速了对正负极电对的催化氧化还原反应, 使得对钒液流电池正负极电对的催化氧化还原极化得以抑制, 可逆性增强<sup>[12]</sup>。

为进一步考察氧化石墨烯电极改性前后, 在催化氧化还原钒离子电对的过程中的阻抗行为, 在开路电位下进行了电化学交流阻抗测试。如图 5 所示, 经过高导电性聚苯胺材料复合后, 复合材料对钒离子催化氧化还原过程的阻抗大大降低, 这与氧化石墨烯材料与聚苯胺形成的良好的导电网络密切相关。

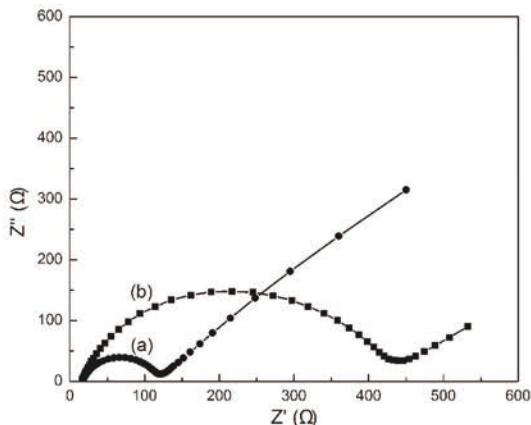


图 5 电化学交流抗组图: (a) 氧化石墨烯, (b) 氧化石墨烯/聚苯胺复合物

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra:  
(a) graphene oxide; (b) graphene oxide/polyaniline

### 3 结论

采用 Hummer 氧化法制备了得到了厚度约为  $1.5 \text{ nm}$ 、表面具有丰富含氧官能团的氧化石墨烯材料, 采用电化学沉积方法在其表面沉积了一层具有良好导电性的聚苯胺材料。在用于钒液流电池正负极

活性材料时,氧化石墨烯/聚苯胺复合材料具有的良好的导电性、丰富的含氧官能团,大大改善了对正极 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{3+}$ 和负极 $\text{V}_2^+/V_3^{3+}$ 电对的催化氧化还原性能,反应阻抗大大降低。

#### 参考文献:

- [1] Alotto P, Guarneri M, Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 29: 325-335.
- [2] Minjoon P, Jaechan R, Jaephil C. Nanostructured electrocatalysts for all-vanadium redox flow batteries [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2015, 10 (10): 2096-2110.
- [3] 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.
- [4] Sum E, Rychcik M. A study of the V (II)/V (III) redox couple for redox flow cell applications [J]. Journal of Power Sources, 1985, 15(2-3): 179-190.
- [5] Kim K J, Kim Y J, Kim J H, et al. The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 131(1-2): 547-553.
- [6] Jiang H R, Shyy W, Wu M C, et al. Highly active, bi-functional and metal-free B4C-nanoparticle-modified graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 365:34-42.
- [7] Blasi A D, Busaccaa C, Blasia O D, et al. Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles for vanadium redox flow battery application [J]. Applied Energy, 2017, 190: 165-171.
- [8] Kabtamu D M, Chen J Y, Chang Y C, et al. Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 270-279.
- [9] Han P X, Wang H B, Cui G L, et al. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{3+}$  and  $\text{V}_2^+/V_3^{3+}$  redox couples for a vanadium redox flow battery [J]. Carbon, 2011, 49 (2): 693-700.
- [10] Han P X, Yue Y H, Cui G L, et al. Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{3+}$  redox couples for vanadium redox flow batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4 (11): 4710-4717.
- [11] Han P X, Wang X G, Cui G L, et al. RuSe/reduced graphene oxide: an efficient electrocatalyst for  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^{3+}$  redox couples in vanadium redox flow batteries [J]. RSC Advances, 2014, 4(39): 20379-20381.
- [12] Luo X L, Weaver C L, Tan S H, et al. Pure graphene oxide doped conducting polymer nanocomposite for bio-interfacing [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(9): 1340-1348.

#### “2017 全国原电池标准审查会议”在苏州大学召开

7月13日,“2017全国电池标准审查会议”在苏州大学物理与光电·能源学部博习楼221会议室召开。会议由全国原电池标准化技术委员会(下称“原电池标委会”)主办,标委会秘书处单位轻工业化学电源研究所承办。来自中国电池工业协会、国家化学电源产品质量监督检验中心、福建南孚、中银宁波、浙江野马、广州市虎头、四川长虹、金霸王、无锡市产品质量监督研究院等30多家会员单位参加本次审查会。会议由中国电池工业协会副理事长、原电池标委会主任王敬忠主持,物理与光电·能源学部副主任、轻工业化学电源研究所所长王海波致欢迎辞。

了解更多信息欢迎访问网站:<http://www.sdicps.com>

