

Научно-исследовательский журнал «*Chemical Bulletin*»

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 4 / 2024, Vol. 7, Iss. 4 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 546.03

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-4-12

Исследование влияния плазменной обработки углеродного войлока на его электрохимические свойства

^{1, 2} Воропай А.Н. *,

² Осетров Е.С.,

¹ Государственный университет «Дубна»,

² АО «МПОТК «Технокомплект»,

* Ответственный автор E-mail: voropay@uni-dubna.ru

Аннотация: в наше время в мире быстро растет популярность ванадиевых проточных батарей в связи с более высокой стабильностью при длительной эксплуатации и низкими затратами при создании систем с длительным временем автономной работы. В то же время, исследования, направленные на разработку методов повышения электрокаталитической активности углеродных войлочных материалов по отношению к ионам ванадия, были в значительной степени разработаны для увеличения удельной мощности проточных ячеек, которые являются неотъемлемой частью ванадиевых проточных батарей. Одним из подходов к модификации этих материалов является плазменная обработка. В этой работе была проведена двухстадийная плазменная обработка углеродного войлока, сначала в среде одного газа, а затем в среде другого газа. В качестве газа выбраны кислород и азот. Было показано, что независимо от порядка, в котором проводится плазменная обработка, наблюдается схожая тенденция в значении разности потенциалов между пиком окисления и пиком восстановления, сначала она увеличивается на первой стадии, а затем уменьшается в второй этап. Однако обработка азотом на втором этапе имеет тенденцию к более быстрому (почти в 2 раза) уменьшению разности потенциалов, что мы наблюдаем в этой работе.

Ключевые слова: углеродный войлок, плазменная обработка, электрохимические свойства, электрохимическая реакция

Для цитирования: Воропай А.Н., Осетров Е.С. Исследование влияния плазменной обработки углеродного войлока на его электрохимические свойства // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 4. С. 4 – 12. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-4-12

Поступила в редакцию: 5 мая 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 25 июля 2024 г.; Принята к публикации: 20 сентября 2024 г.

Investigation of the effect of plasma treatment of carbon felt on its electrochemical properties

^{1,2} Voropay A.N. *,

² Osetrov E.S.,

¹ Dubna State University,

² JSC MPOTK Technokomplekt,

* Corresponding author E-mail: voropay@uni-dubna.ru

Abstract: nowadays, the popularity of vanadium flow batteries is rapidly growing in the world due to higher stability during long-term operation and low costs when creating systems with long battery life. At the same time, research aimed at developing methods to increase the electrocatalytic activity of carbon felt materials in relation to vanadium ions has been largely developed to increase the specific power of flow cells, which are an integral part of vanadium flow batteries. One of the approaches to the modification of these materials is plasma treatment. In this work, two-stage plasma treatment of carbon felt was carried out, first in the medium of one gas, and then in the medium of another gas. Oxygen and nitrogen are selected as the gas. It has been shown that regardless of the order in which plasma treatment is performed, there is a similar trend in the value of the potential difference between the peak of oxidation and the peak of reduction, first it increases in the first stage, and then decreases in the second stage. However, nitrogen treatment at the second stage tends to decrease the potential difference more rapidly (almost 2 times), which we observe in this work.

Keywords: carbon felt, plasma treatment, electrochemical properties, electrochemical reaction

For citation: Voropay A.N., Osetrov E.S. Investigation of the effect of plasma treatment of carbon felt on its electrochemical properties. Chemical Bulletin. 2024. 7 (4). P. 4 – 12. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-4-4-12

The article was submitted: May 5, 2024; Approved after reviewing: July 25, 2024; Accepted for publication: September 20, 2024.

Введение

Проточные ванадиевые редокс-аккумуляторы в современном мире приобретают все большую популярность как накопители для альтернативной энергетики [1]. Проточные аккумуляторы имеют много общего с топливными элементами в плане конструкции и принципов работы, но основное отличие от последних в том, что в проточных аккумуляторах электролит способен перезаряжаться, в то время как в классическом топливном элементе продукты реакции выбрасываются в окружающую среду.

При зарядке и разрядке на катоде и аноде протекают различные электрохимические реакции, механизм которых был описан в работах [2-4] и основан он на реакции обмена ионов ванадия с протоном в фенольных группах. Как показано в теоретической работе [5], на транспорт электрона влияет также и окружение фенольных групп, а в частности наличие азота в углеродной структуре.

Одним из перспективных промышленных методов для функционализации поверхности углеродного войлочного материала, является плазменная обработка, как в статье [6]. Но в условиях смешанной плазмы невозможно определить индивидуальное влияние каждого компонента (кислорода и азота), а также нет возможности определить влияние последующих этапов обработки на свойства уже функционализированного войлока. Поэтому в данной работе исследовалось влияние условий плазменной обработки электродов в плазме азота или кислорода, а также влияние последовательности обработки на электрохимические свойства полученных материалов.

Материалы и методы исследований

В качестве электродного материала использовался углеродный войлок марки GFD 4.6 EA (производство Германия). Данный материал обрабатывался на установке низкотемпературной плазмы Atto B (Diener electronic GmbH + Co. KG) в плазме азота (99,98%) или кислорода (99,95%) при постоянном давлении 0,3 или 0,2 Барг для азота и кислорода соответственно. Время обработки от 30 минут до 2 часов. После образец истерался в порошок и наносился на поверхность стеклоуглеродного электрода с использованием связующего PVDF в NMP, как в работе [7].

Для исследования материалов использовался метод циклической вольтамперометрии (CV), который является одним из наиболее подходящих методов изучения кинетики электродных процессов и определения устойчивости присутствующих соединений [8].

Исследования проводились в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод с нанесенным на поверхность образцом. В качестве противоиэлектрода использовался платиновый электрод с площадью 2.5 см², а в качестве электрода сравнения использовался хлор-серебряный электрод Ag/AgCl, имеющий стабильный потенциал, низкое электрическое сопротивление и не влияющий на состав контактирующего с ним раствора. [9]. Для проведения исследования использовался потенциостат P20X8 фирмы Elins в интервале потенциалов от 600 до 1200 мВ при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В качестве электролита использовался 1М VO²⁺ в 3М H₂SO₄.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности углеродного войлока до и после плазменной обработки в кислороде и азоте в течение 2 часов. Видно, что на поверхности исходного углеродного волокна присутствуют загрязнения, сформированные видимо в процессе производства и транспортировки материала. После плазменной обработки, что в азоте, что в кислороде от данных загрязнений удастся избавиться. Это важно, т.к. данные загрязнения могут попасть в электролит и служить абразивом для разрушения электродов в последующем. Также видно, что обработка кислородом (рис. 2г) приводит к заметной эрозии поверхности по сравнению с исходным войлоком (рис. 2б) и войлоком обработанным азотом (рис. 2е).

На рис. 2 представлены графики кривых CV войлока обработанного в плазме кислорода и азота соответственно. Пик в области 900-1100 мВ является пиком окисления VO^{2+} до VO_2^+ , а пик в области 650-800 мВ является пиком восстановления

VO_2^+ до VO^{2+} [10]. Как показывает работа [4] предположительный механизм окислительно-восстановительной реакции между гидратированными ионами ванадия и поверхностью электрода протекает за счет обменного механизма между водородом фенольных групп [2,3] и ионами ванадия. При этом увеличение количества фенольных групп должно увеличивать удельную скорость электрохимической реакции, а также снижать напряжение необходимое для электрохимической реакции. Однако, как мы видим на рис. 3а, где представлена разность потенциалов между пиком окисления и восстановления, увеличение времени обработки кислородом, которое должно приводить к увеличению количества кислородных групп на поверхности [6] приводит к увеличению разности потенциалов между пиками, что свидетельствует об ухудшении обратимости процесса окисления-восстановления [11]. При обработке углеродного войлока азотом наблюдается схожая картина (рис. 3б), но при длительной обработке азотом (более 1 часа) значение практически не меняется.

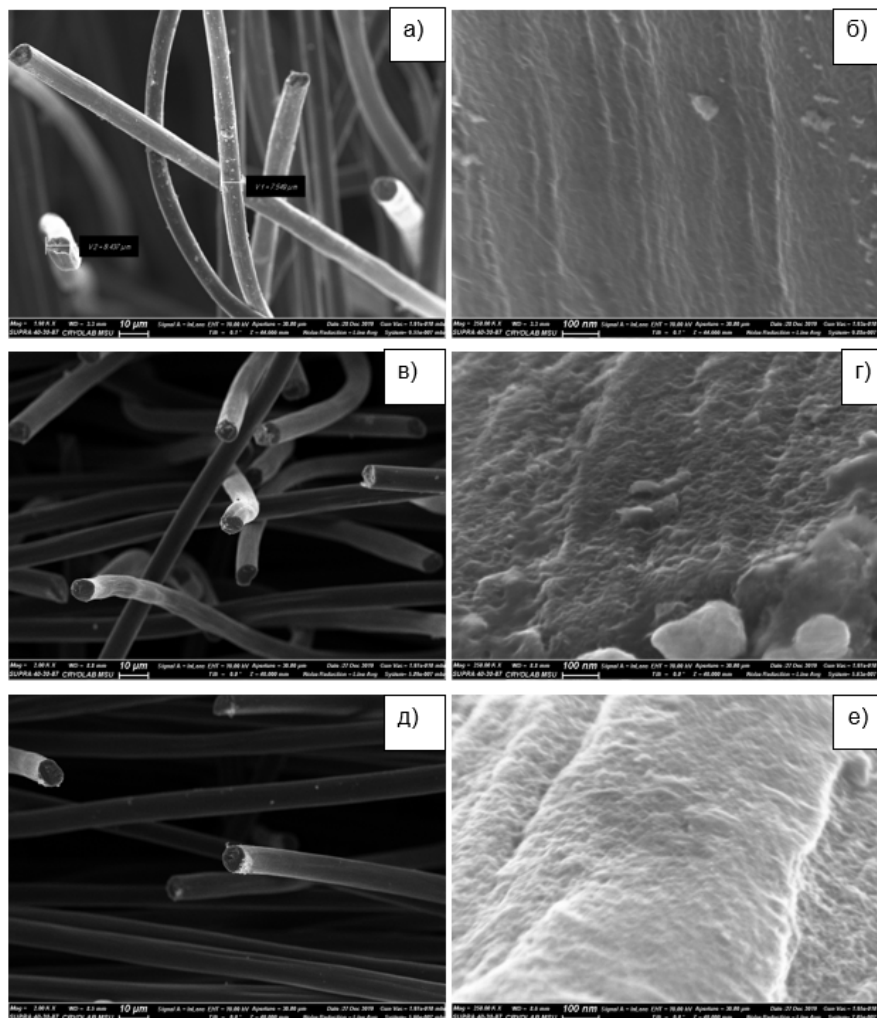


Рис. 1. Микрофотографии углеродного войлока: а) исходный войлок увеличение $\times 2000$; б) исходный войлок увеличение $\times 250000$; в) войлок, обработанный в плазме кислорода 2 часа, увеличение $\times 2000$; г) войлок, обработанный в плазме кислорода 2 часа, увеличение $\times 250000$; д) войлок, обработанный в плазме азота 2 часа, увеличение $\times 2000$; е) войлок, обработанный в плазме азота 2 часа, увеличение $\times 250000$.

Fig. 1. Micrographs of carbon felt: a) original felt, magnification $\times 2000$; b) original felt, magnification $\times 250000$; c) felt treated in oxygen plasma for 2 hours, magnification $\times 2000$; d) felt treated in oxygen plasma for 2 hours, magnification $\times 250000$; d) felt treated in nitrogen plasma for 2 hours, magnification $\times 2000$; e) felt treated in nitrogen plasma for 2 hours, magnification $\times 250000$.

Обработка вторым газом (вторая область графика зависимости разности потенциалов между пиком окисления и восстановления от времени обработки) приводит к резкому изменению разности потенциалов, и кривая имеет более сложный характер с наличием экстремумов. Проводя линейную аппроксимацию кривых на рис. 3 по каждому участку отдельно видно, что обработка кис-

лородом на первом этапе приводит к менее быстрому росту разности потенциалов (рис. 3а), чем обработка азотом (рис. 3б). Но стоит отметить, что обработка азотом, не смотря на резкое повышение разности потенциалов, в последствии ведет к снижению, что видно на рис. 3б. Данный эффект может быть вызван образованием нитрильных групп, что приводит к повышению проводимости [12].

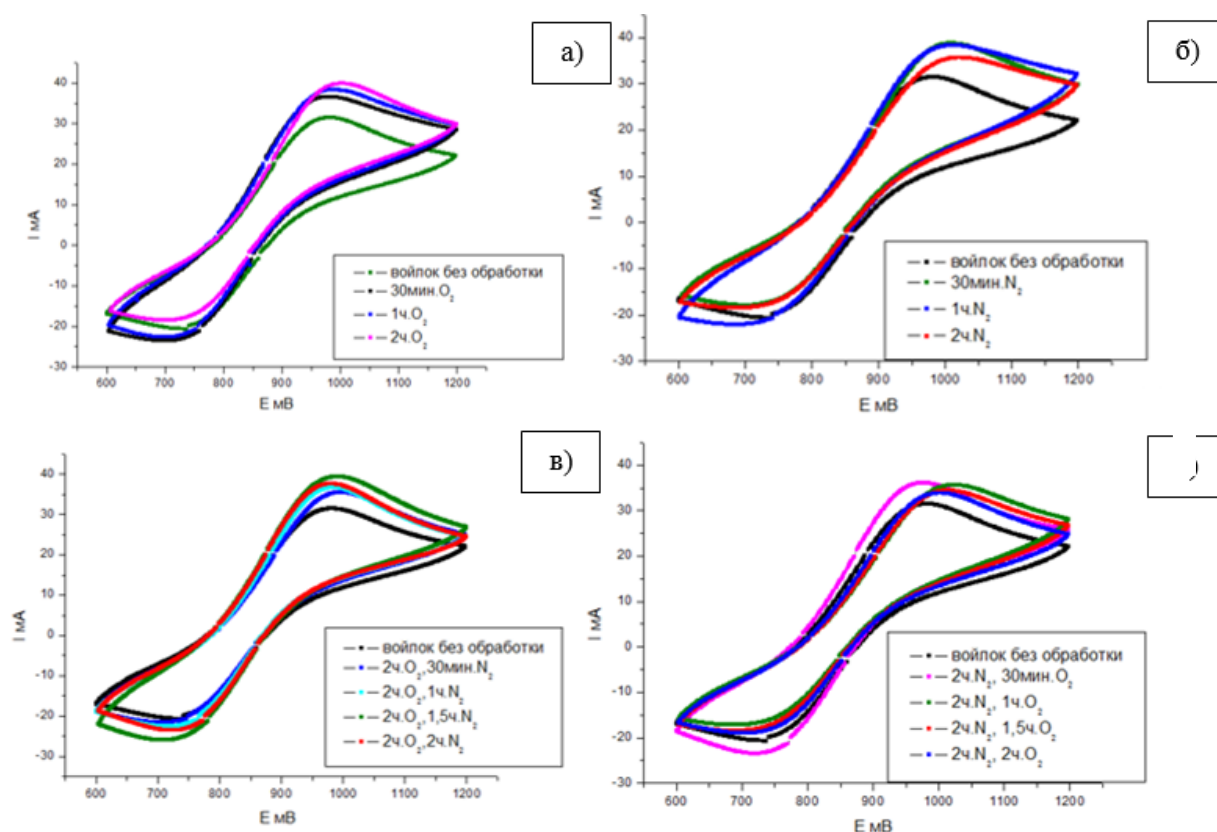


Рис. 2. CVs-кривые углеродного войлока: а) обработанного в плазме кислорода; б) обработанного в плазме азота; в) обработанного в плазме кислорода 2 часа и после различное время в плазме азота; г) обработанного в плазме азота 2 часа и после различное время в плазме кислорода.

Fig. 2. CVs curves of carbon felt: a) treated in oxygen plasma; b) treated in nitrogen plasma; c) treated in oxygen plasma for 2 hours and after different periods of time in nitrogen plasma; d) treated in nitrogen plasma for 2 hours and after different periods of time in oxygen plasma.

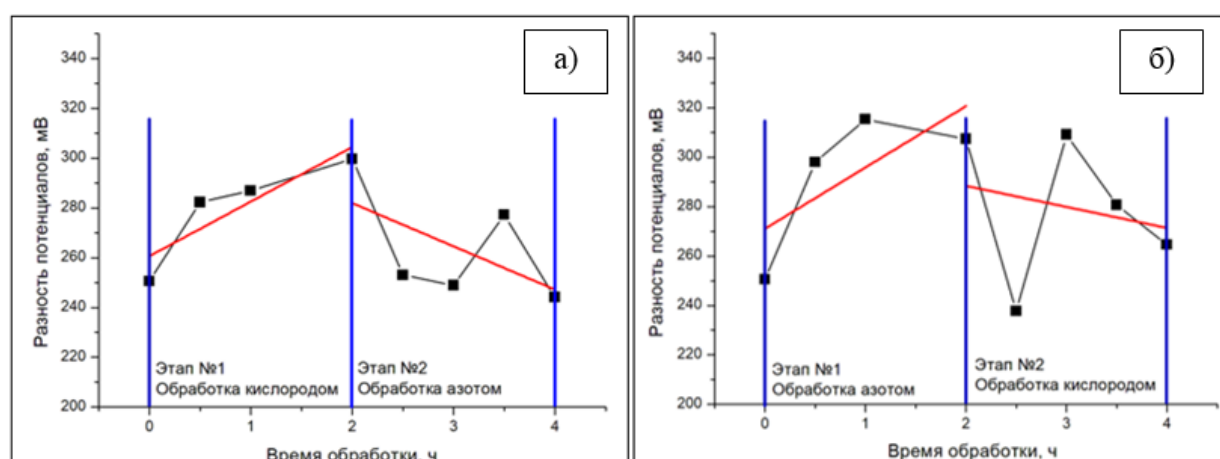


Рис. 3. Значение разности пиков окисления и восстановления.

Fig. 3. The value of the difference between oxidation and reduction peaks.

Также рост потенциалов при обработке кислородом на первом этапе может быть связан с эрозией поверхности волокна, которая при обработке кислородом по сравнению с обработкой азотом более интенсивная ввиду возможности образования летучих химических соединений (CO и CO₂).

Последующая обработка образцов азотом (этап 2 на рис. 3а) имеет тенденцию к снижению разности потенциалов, как и при обработке кислородом на втором этапе (рис. 3б). Однако, обработка азотом на втором этапе приводит к более резкому снижению разности потенциалов, чем обработка кислородом. Таким образом, с точки зрения создания электродов проточных ванадиевых батарей более предпочтительным является обработка в плазме сначала кислорода, а затем азота, т.к. в этом случае мы наблюдаем более быструю тенденцию (17 мВ/ч при обработке азотом на 2 этапе и 8,5 мВ/ч при обработке кислородом на 2 этапе) к снижению разности потенциалов между пиком окисления и пиком восстановления, что может давать позитивный эффект [11].

Выводы

Таким образом, показано, что последовательность обработки поверхности углеродного войлока в плазме азота и кислорода имеет значение, для создания катодов проточных аккумуляторных батарей. Из данных исследования видно, что обработка кислородом и обработка азотом исходного войлока приводит к повышению разности потенциалов между пиком восстановления и пиком окисления. Обработка азотом и кислородом войлока, обработанного предварительно в плазме кислорода или азота соответственно, приводит к снижению разности потенциалов, что наблюдается из данных линейной аппроксимации, при этом скорость снижения разности потенциалов при обработке азотом на 2 этапе в 2 раза выше, чем при обработке кислородом на 2 этапе. Таким образом, для создания катодных материалов проточных ванадиевых батарей с использованием плазменной обработки более предпочтительна обработка кислородом на первом этапе, а на 2-м этапе следует обрабатывать плазмой азота.

Финансирование

Работа была проведена в рамках приоритетной исследовательской работы Университета Дубны на 2020 год «Изучение электрокаталитической активности углеродного войлочного материала, модифицированного нановолокнами, по отношению к ионам ванадия в проточной ванадиево-кислотной батарее»

Список источников

1. Trung Nguyen and Robert F., Materials for supercapacitors: Savinell. Flow Batteries // Electrochem. Soc. Interface. 2010. Vol. 19. P. 54 – 56.
2. Sun B., Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-I. thermal treatment // Electrochemical Acta. 1992. Vol. 37. P. 1253 – 1260.
3. David O. Opar, Rosalynn Nankya, Jihye Lee, Hyun Jung Three-dimensional mesoporous graphene-modified carbon felt for high-performance vanadium redox flow batteries // Electrochimica Acta. 2020. Vol. 330. P. 1 – 14.

4. Jian-Zhang Chen, Wei-Yang Liao, Wen-Yen Hsieh, Cheng-Che Hsu, Yong-Song Chen All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets // *Journal of Power Sources* Vol. 15. January 2015. Vol. 274. P. 894 – 898.
5. Arunkumar M., Amit Paul, Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. *ACS Omega*. 2017. Vol. 2. P. 8039 – 8050.
6. Wei G., Liu J., Zhao H., Yan C. Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward VO₂⁺/VO₂³⁺ redox couple for vanadium flow battery // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 241. P. 709 – 717.
7. Langner J., Bruns M., Dixon D., Nefedov A., Woźniak C., F. Scheiba, Ehrenberg H., Roth C., Melke J. Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 321. P. 210 – 218.
8. Sun B., Sklidas-Kazacos M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application part II. Acid treatments // *Electrochim. Acta*. 1992. Vol. 37. P. 2459 – 2465.
9. L. Eifert Z., Jusys R.J., Behm R. Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: A DEMS study // *Carbon*. 2020. № 158. P. 580 – 587.
10. Shao Y., Wang X., Engelhard M., Wang C., Dai S., Liu J., Yang Z., Lin Y. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 4375 – 4379.
11. Sun J., Zeng L., Jiang H.R., Chao C.Y.H., Zhao T.S. Formation of electrodes by self-assembling porous carbon fibers into bundles for vanadium redox flow batteries // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 405. P. 106 – 113.
12. Interaction of vanadium species with a functionalized graphite electrode: A combined theoretical and experimental study for flow battery applications / Mohadeseh Meskinfam Langroudi, Christian Silvio Pomelli, Romano Giglioli, Cinzia Chiappe, Maida Aysla Costa de Oliveira, Barbara Mecheri, Silvia Licoccia, Alessandra D'Epifanio // *Journal of Power Sources*. 2019. Vol. 420. P. 134 – 142.

References

1. Trung Nguyen and Robert F., Materials for supercapacitors: Savinell. Flow Batteries. *Electrochem. Soc. Interface*. 2010. Vol. 19. P. 54 – 56.
2. Sun B., Sklidas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-I. thermal treatment. *Electrochemical Acta*. 1992. Vol. 37. P. 1253 – 1260.
3. David O. Opar, Rosalynn Nankya, Jihye Lee, Hyun Jung Three-dimensional mesoporous graphene-modified carbon felt for high-performance vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 330. P. 1 – 14.
4. Jian-Zhang Chen, Wei-Yang Liao, Wen-Yen Hsieh, Cheng-Che Hsu, Yong-Song Chen All-vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets. *Journal of Power Sources* Vol. 15. January 2015. Vol. 274. P. 894 – 898.
5. Arunkumar M., Amit Paul, Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. *ACS Omega*. 2017. Vol. 2. P. 8039 – 8050.

6. Wei G., Liu J., Zhao H., Yan C. Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward VO²⁺/VO²⁺ redox couple for vanadium flow battery. *J. Power Sources*. 2013. Vol. 241. P. 709 – 717.
7. Langner J., Bruns M., Dixon D., Nefedov A., Woill C., F. Scheiba, Ehrenberg H., Roth C., Melke J. Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries. *J. Power Sources*. 2016. Vol. 321. P. 210 – 218.
8. Sun B., Skyllas-Kazacos M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application part II. Acid treatments. *Electrochim. 1992. Acta* 37. P. 2459 – 2465.
9. L. Eifert Z., Jusys R.J., Behm R. Zeis Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: A DEMS study. *Carbon*. 2020. No. 158. P. 580 – 587.
10. Shao Y., Wang X., Engelhard M., Wang C., Dai S., Liu J., Yang Z., Lin Y. Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries. *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 4375 – 4379.
11. Sun J., Zeng L., Jiang H.R., Chao C.Y.H., Zhao T.S. Formation of electrodes by self-assembling porous carbon fibers into bundles for vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 405. P. 106 – 113.
12. Interaction of vanadium species with a functionalized graphite electrode: A combined theoretical and experimental study for flow battery applications. Mohadeseh Meskinfam Langroudi, Christian Silvio Pomelli, Romano Giglioli, Cinzia Chiappe, Maida Aysla Costa de Oliveira, Barbara Mecheri, Silvia Licoccia, Alessandra D'Epifanio. *Journal of Power Sources*. 2019. Vol. 420. P. 134 – 142.

Информация об авторах

Воропай А.Н., кандидат химических наук, доцент, руководитель направления АО «МПОТК «Технокомплект», Государственный университет «Дубна», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5930-4506>, email: voropay@uni-dubna.ru

Осетров Е.С., кандидат физико-математических наук, заместитель директора по науке и инновациям АО «МПОТК «Технокомплект», Государственный университет «Дубна», email: osetrov@techno-com.ru

Information about the authors

Voropai A.N., PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of Department JSC "MPOTK "Tekhnokomplekt", Dubna State University, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5930-4506>, email: voropay@uni-dubna.ru

Osetrov E.S., PhD in Physics and Mathematics, Deputy Director for Science and Innovation of JSC "MPOTK "Tekhnokomplekt", Dubna State University, email: osetrov@techno-com.ru