



## Обработка углеродного войлока в плазме сухого воздуха для повышения энергоэффективности ванадиевых проточных батарей

Воропай А.Н.<sup>1,\*</sup>, Осетров Е.С.<sup>2</sup>, Воропай А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия

<sup>2</sup> Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

<sup>3</sup> Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Средняя общеобразовательная школа № 7 с углублённым изучением отдельных предметов», г. Дубна, Россия

\* Автор для переписки: [voropay@uni-dubna.ru](mailto:voropay@uni-dubna.ru) (Воропай А.Н.).

DOI: \_\_\_\_\_

Поступила в редакцию 25.09.2024, принята к печати 29.11.2025, опубликована 27.12.2025

### Ключевые слова:

*проточные ванадиевые батареи, углеродный войлок, плазма*

### АННОТАЦИЯ

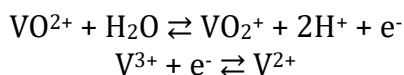
В мире растет спрос на альтернативные источники энергии и вместе с тем увеличивается спрос на дешевые накопители энергии. В роли таких накопителей на сегодняшний день активно используются проточные ванадиевые батареи, которые используют электролит на основе кислот и солей ванадия для запаса энергии. Однако, энергоэффективность таких накопителей энергии все еще остается на низком уровне в связи с тем, что электродные материалы, используемые в производстве батарей, имеют низкую каталитическую активность. Решить эту проблему возможно обработав электродный материал предварительно. На сегодняшний день наиболее популярным методом обработки является прокаливание на воздухе углеродного войлока, однако такая обработка приводит не только к изменению химического состава поверхности, и приводит к нежелательной эрозии поверхности, которая негативно сказывается на долговечности материала. Плазменная обработка более мягкая и может решить проблему функционализации без негативной эрозии. В данной работе проведена плазменная обработка углеродного войлока GFD 4.6 EA в плазме сухого воздуха при давлении 0.25 атм при этом показано, что сопротивление ячейки на обработанных электродах снижается с 9.12 до 3.31 Ом\*см<sup>2</sup> и при этом при обработке более 60 мин эффект не усиливается, а наблюдается напротив деградация. Методом аппроксимации экспериментальных данных установлено, что оптимальное время обработки составляет 83 минуты.

### ВВЕДЕНИЕ

Проточные батареи находят широкое применение в различных областях, но более всего они интересны для альтернативной энергетики и суточной балансировки сетей [1-3], т.к. данные накопители наиболее экономически эффективны при больших временах поддержания [4]. Основными элементами проточной ванадиевой батареи

являются [5]: стеки, представляющие из себя топливные ячейки, в которых протекает электрохимическая реакция; гидродинамическая система, включающая в себя насосы, датчики потока и давления систему управления насосами; емкости с электролитом. При этом по электролиту стеки подключаются параллельно, чтобы в каждый стек подавался одинаково заряженный электролит, что дает им возможность работать одинаково, в то время как по электричеству они соединяются последовательно-параллельно, чтобы набрать необходимое напряжение и мощность [6-7]. На сегодняшний день ванадиевые проточные батареи наряду с другими химическими накопителями энергии (литий-ионными, никель-кадмиевыми, свинцово-кислотными батареями) уверенно завоевывают рынок накопителей для альтернативной и распределенной энергетики [8-11].

Также сейчас активно ведутся работы по созданию органических проточных батарей [12]. Однако, ванадиевые батареи остаются наиболее интересными, т.к. имеют одно ощутимое преимущество, а именно ванадий является энергоносителем и в катодном, и в анодном контуре, при этом протекают следующие реакции на электродах [13]:



Эффективность и отдачу энергии в ванадиевых проточных батареях используются различные подходы. Так, например, ведутся работы по созданию новых электродных материалов, где электроды создаются с использованием углеродных наноструктур, нанотрубок, графена, ультрадисперсного углерода [14] или с нанесенными каталитическими частицами оксидов металлов: марганца [15], никеля [16], висмута [17]. Недостатком введения различных наночастиц металлов является то, что они не стабильны на поверхности электрода и могут растворяться или отслаиваться с поверхности электрода в электролит [18]. Подход, основанный на изменении химического состава поверхности, кажется более перспективным.

В данной работе используется подход, основанный на плазменной функционализации, что позволяет изменить состав поверхности при этом не разрушая материал.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве электродного материала использовался углеродный войлок GFD 4.6 EA, который предварительно отмывался в ацетоне под действием ультразвука в течение 10 мин, чтобы удалить с поверхности частицы углерода и пыли. После образцы высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120 °C в течение 24 часов.

Плазменная обработка проводилась на установке Atto B (Diener electronic GmbH + Co. KG, Германия) в плазме сухого воздуха при постоянном давлении 0.25 атм, частоте 40 кГц и интенсивности 100% как в работе [13]. Образцы помещались в установку, воздух откачивали до давления 0.01 атм, а затем давление поднималось до 0.9 атм с использованием сухого воздуха. Эта процедура проводилась 2 раза, чтобы снизить содержание влаги. После давление снижалось до 0.25 атм и запускался процесс плазменной обработки. Время плазменной обработки было от 5 до 150 мин.

Электрохимические испытания образцов проводились в 2-х электродной ячейке с размером электродов 25x25 мм и толщиной 4 мм. В качестве мембраны выступал Nafion 117. Электролитом выступала смесь  $\text{VO}_2^+$  и  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  с концентрацией 0.8 и 0.4 моль/л соответственно в 3 М растворе серной кислоты. Электролит прокачивался через ячейку со скоростью 1.1 л/ч. Испытания проводились в гальваностатическом режиме при плотности тока 25 мА/см<sup>2</sup> на потенциостате Elins P20X8 в диапазоне напряжений от 0.9 до 1.6 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 микрофотографии образца углеродного войлока до очистки в ультразвуке, после очистки в ультразвуке и после плазменной обработки 30 и 150 мин. Из рисунка 1а видно, что исходно на поверхности углеродного войлока присутствуют неоднородности, которые скорее всего связаны с разрушением углеродного войлока в процессе транспортировки или попаданием на его поверхность пыли из окружающего воздуха при хранении. Ультразвуковая обработка в ацетоне позволяет избавиться от данных частиц (рисунок 1б). Обработка в плазме должна приводить не только к изменению состава поверхности, но и к ее разрушению, что мы и наблюдаем на примере 30 минутной (рисунок 1в) и 150 минутной (рисунок 1г) обработки, где в последнем наблюдаются неоднородности от 50 до 200 нм.

На рисунке 2а представлены кривые заряда-разряда образца исходного войлока и войлока, обработанного в плазме в течение 150 мин.

Из кривых заряда разряда видно, что плазменная обработка приводит к резкому снижению сопротивления, это видно по уменьшению разности напряжений при переключении заряда на разряд, а также по повышению напряжения разряда. Также время разряда увеличивается ввиду того, что больший объем электролита задействуется при работе батареи [19].

Удельное поверхностное сопротивление ячейки рассчитывалось из потерь энергии по уравнению (1). При этом мы полагаем, что функционализация идет по экспоненциальному закону, а разрушение поверхности по линейному.

Таким образом, зависимость ASR от времени обработки должно протекать согласно уравнению (2). Результаты данной аппроксимации представлены на рисунке 2б.

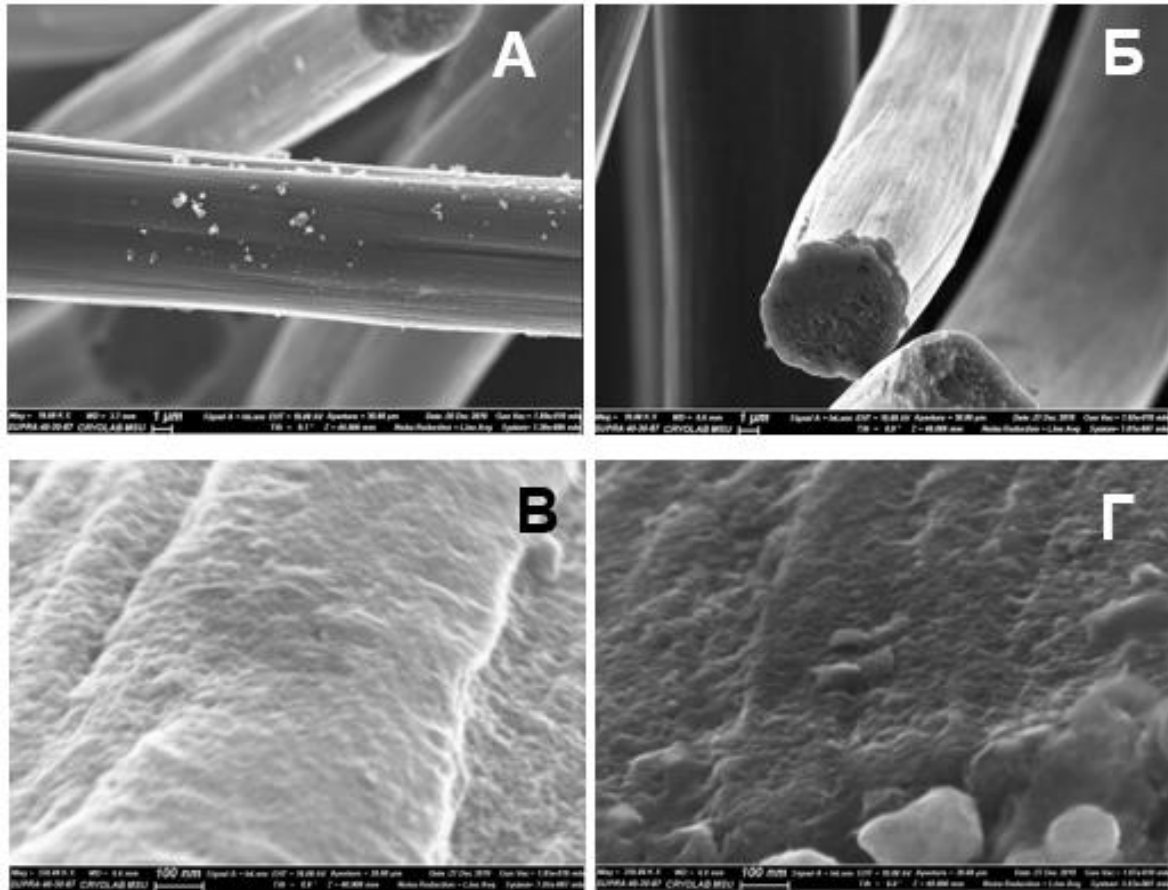


Рисунок 1 - СЭМ изображения образцов углеродного войлока: а) до очистки в ультразвуке; б) после очистки в ультразвуке; в) после плазменной обработки в течение 30 мин; г) после плазменной обработки в течение 150 мин

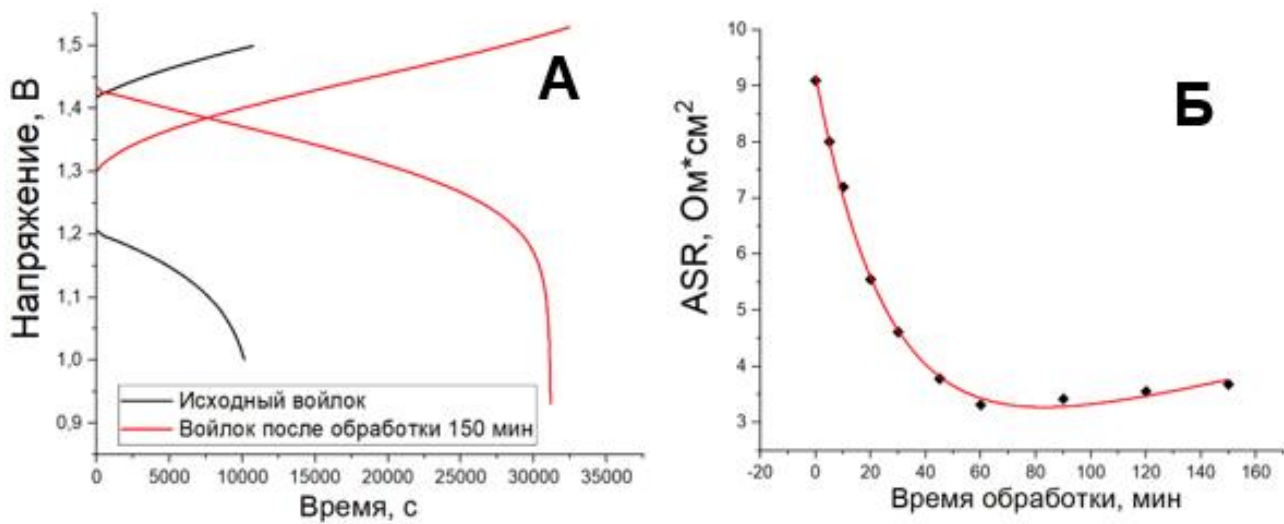


Рисунок 2 - Кривые заряд-разряда исходного войлока и войлока после 150 мин обработки (а); зависимость ASR от времени обработки (б)

$$ASR = \frac{(E_{Ch} - E_{Disch})S}{I^2(t_{Ch} + t_{Disch})} \quad (1)$$

$$f(x) = ax + b + ce^{-kx} \quad (2)$$

где ASR – удельное поверхностное сопротивление (area specific resistivity) [ $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$ ],  $E_{\text{Ch}}$  и  $E_{\text{Disch}}$  – энергия заряда и разряда соответственно,  $t_{\text{Ch}}$  и  $t_{\text{Disch}}$  – время заряда и разряда соответственно,  $I$  – ток заряда и разряда,  $S$  – площадь электрода.

Из рисунка 2б видно, что процесс проходит через минимум, таким образом, на основе данных аппроксимации рассчитано оптимальное время обработки, которое при данных условиях составляет 83 мин, а значение при этом должно составлять около  $3.27 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что плазменная обработка позволяет снизить удельное поверхностное сопротивление ячейки, но при этом протекает процесс разрушения, который сопровождается откалыванием наночастиц углерода, что при дальнейшем увеличении времени обработки только повышает сопротивление. Предложено описание зависимости ASR от времени обработки с использованием корреляционного уравнения, при анализе которого определено оптимальное время плазменной обработки, которое составляет 83 мин при минимальном ASR в  $3.27 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Maria Skyllas-Kazacos. Review—Highlights of UNSW All-Vanadium Redox Battery Development: 1983 to Present. *J. Electrochem. Soc.* 2022;169:070513.
- [2]. A.Karrech, K.Regenauer-Lieb, F.Abbassie. Vanadium flow batteries at variable flow rates. *Journal of Energy Storage.* 2022;45:103623.
- [3]. Monja Schilling, Michael Braig, Kerstin Köble, Roswitha Zeis. Investigating the V(IV)/V(V) Electrode Reaction in a Vanadium Redox Flow Battery – A Distribution of Relaxation Times Analysis. *Electrochimica Acta.* 2022;430:141058.
- [4]. Mark Moore, Counce Robert M, Watson JS, Thomas AZ and Che-Nan Sun. An Analysis of the Contributions of Current Density and Voltage Efficiency to the Capital Costs of an All Vanadium Redox-Flow Battery. *J Chem Eng Process Technol.* 2016;7:2.
- [5]. Mark Moore, Robert M. Counce, Jack S. Watson, Thomas A. Zawodzinski, Haresh Kamath. A Step-by-Step Design Methodology for a Base Case Vanadium Redox-Flow Battery. *Fall.* 2012;46:239-250
- [6]. Ravendra Gundlapalli, Sanjay Kumar, Sreenivas Jayanti, Sreenivas Jayanti. Stack Design Considerations for Vanadium Redox Flow Battery. *INAE Letters.* 2018;3:1-9
- [7]. F.T. Wandschneider, S. Röhm, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, H. Nirschl. A multi-stack simulation of shunt currents in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources.* 2014;261:64-74.
- [8]. Kyle Lourenssen, James Williams, Faraz Ahmadpour, Ryan Clemmer, Syeda Tasnim. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage.* 2019;25:100844.
- [9]. Воропай А.Н., Кузьмин И.Н., Лоскутов А.Б., Осетров Е.С. Источник питания для автономных систем электроснабжения на базе проточной аккумуляторной батареи. *Электричество.* 2022;9:45-52.
- [10]. Kear, G.; Shah, A.A.; Walsh, F.C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: A review of technological, Financial and policy aspects. *Int. J. Energy Res.* 2012;36:1105–1120.
- [11]. Nair, U.R.; Sandelic, M.; Sangwongwanich, A.; Dragicovic, T.; Costa-Castelló, R.; Blaabjerg, F. An analysis of multi objective energy scheduling in PV-BESS system under prediction uncertainty. *IEEE Trans. Energy Convers.* 2021;36:2276–2286.
- [12]. Alagar Ramar, Fu-Ming Wang, Ruben Foeng, Rocan Hsing. Organic redox flow battery: Are organic redox materials suited to aqueous solvents or organic solvents? *Journal of Power Sources.* 2023;558:232611.
- [13]. Komarov V.A., Voropay A.N., Il'ina M.N., Goryacheva T.V. Research of nanostructured carbon felt materials as electrodes of vanadium flow batteries. *Russian Journal of Electrochemistry.* 2021;57:892-897.
- [14]. Zhengyang Zhang, Jingyu Xi, Haipeng Zhou, Xiping Qiu. KOH etched graphite felt with improved wettability and activity for vanadium flow batteries. *Electrochimica Acta.* 2016;218:15-23.
- [15]. Ki Jae Kim, Min-Sik Park, Jae-Hun Kim, Uk Hwang, Nam Jin Lee, Goojin Jeonga and Young-Jun Kim. Novel catalytic effects of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for all vanadium redox flow batteries. *Chem. Commun.* 2012;48:5455-5457.
- [16]. Jung Jin Park, Jong Ho Park, O Ok Park, Jung Hoon Yang. Highly porous graphenated graphite felt electrodes with catalytic defects for high-performance vanadium redox flow batteries produced via NiO/Ni redox reactions. *Carbon.* 2016;110:17-26.
- [17]. Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. Enhanced performance of a Bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery. *Electrochemistry Communications.* 2011;13:1379-1382.
- [18]. Nico Remmler, Michael Bron. Recent Progress in our Understanding of the Degradation of Carbon-Based Electrodes in Vanadium Redox Flow Batteries – Current Status and Next Steps. *ChemElectroChem.* 2024;11:e202400127.
- [19]. Jasmine Akther, Chaojie Song, Khalid Fatih, Peter Pickup. Electrochemical Production of Ammonia and Urea from Coreduction of Nitrite and Carbon Dioxide at Iron Phthalocyanine Electrodes and Comparison of Analytical Methods. *Journal of The Electrochemical Society.* 2023;170:026505.

# Processing of carbon felt in dry air plasma to improve the energy efficiency of vanadium flow batteries

Voropay A.N.<sup>1,\*</sup>, Osetrov E.S.<sup>2</sup>, Voropay A.A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dubna State University, Dubna, Russia

<sup>2</sup> Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

<sup>3</sup> Secondary School № 7 with Advanced Study of Certain Subjects in Dubna, Dubna, Russia

---

\* The author for correspondence: [voropay@uni-dubna.ru](mailto:voropay@uni-dubna.ru) (Voropay A.N).

DOI: \_\_\_\_\_

Article history:

Received 25.09.2024 Received in revised form 29.11.2025 Accepted XX.XX.2025

---

## Keywords:

*flow-through vanadium batteries,  
carbon felt, plasma*

## ABSTRACT

The global demand for alternative energy sources is growing, and with it, the demand for affordable energy storage devices. Vanadium flow batteries, which use an electrolyte based on acids and vanadium salts to store energy, are currently widely used as such storage devices. However, the energy efficiency of these energy storage devices remains low due to the low catalytic activity of the electrode materials used in battery production. This problem can be solved by pre-treating the electrode material. Currently, the most popular pre-treating method is air-baking carbon felt. However, this treatment not only changes the chemical composition of the surface but also leads to unwanted surface erosion, which negatively impacts the durability of the material. Plasma treatment is gentler and can solve the problem of functionalization without negative erosion. In this study, plasma treatment of GFD 4.6 EA carbon felt was performed in dry air plasma at a pressure of 0.25 bar. It was shown that the cell resistance on the treated electrodes decreased from 9.12 to 3.31 Ohm\*cm<sup>2</sup>. However, with treatment times exceeding 60 minutes, the effect did not increase; instead, degradation was observed. Using experimental data approximation, it was determined that the optimal treatment time was 83 minutes.