

海水超级电容溶解氧电池

徐海波^{1*}, 芦永红¹, 张伟³, 于砚廷⁴, 严川伟², 孙亚萍¹, 钟莲¹,
刘建国², 郑轶⁴, 韩冰³, 王永良⁵

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016;

3. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071; 4. 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266001;

5. 青岛旭日金一机械有限公司, 山东 青岛 266109)

摘要: 以氧化处理的碳纤维刷(Carbon fibre brush, CFB)作阴极材料, 提出海水超级电容溶解氧电池(Seawater battery with electrochemical capacitance, SWB-EC)概念, 并制造了3台实海测试样机. 分别由循环伏安和稳态恒流放电方法研究了氧化处理前后的CFB和镁合金牺牲阳极的放电性能. 结果表明: 氧化处理的CFB具有准电容特性, 在动态海水中其氧阴极还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)活性比未处理的CFB有大幅度提高; 镁合金牺牲阳极的开路电位为 -1.74 V , 工作电位高, 溶解较均匀. 用以上阴、阳极材料制成3台样机作连续实海放电测试, 经运行2个月, 相关实验数据分析表明, 与商品化海水电池SWB1200初步相比, 该海水超级电容溶解氧电池具有更高的体积比功率密度.

关键词: 溶解氧; 氧还原反应; 碳纤维; 镁合金; 海水电池; 准电容

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

深海环境条件复杂, 期望测试、监控设备能够长期稳定地工作. 仅就电源性能而言, 由于深海环境充电不便, 难以达到电源一次储存(如充电)的能量即可满足长期使用的要求, 更何况现今的常规电源在海水中的使用寿命和安全性也有待进一步提高, 且使用时需放置在特定的耐压容器中, 整体技术要求很高. 针对这些问题, 国外近年开始尝试利用天然海水作介质的海水电源体系, 并已在某些特定应用场合展现出较大优势. 其应用目标分别如下^[1]:

1) 海洋观测用载体——海基观测平台网络建设

锚系浮标、漂流浮标、剖面观测浮标、锚系潜标、海床基仪器、载人、遥控、智能深潜器、滑翔观测浮标及水中自航观测载体.

2) 深海大洋探测和作业——深海开发

深海海底环境多参数原位探测、高保真直视取样、深海深潜器、矿产资源探测与采样等.

3) 军事设施——全球海洋预警网络

扫雷和海港防护、重点侦察与监视及反潜基地.

2009年日本使用4组SWB1200(Kongsberg Simrad公司, Norway)海水电池作5577 m深海地床观察^[2]. 5年运行结果表明, 电池组的平均输出功率为13 W, 能量密度达 $318\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. 法国和挪威依照DGA/BEC计划开发的CLIPPER AUV, 所用的电源也是该公司生产的海水电池^[3], 预计可在 $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 航速下行驶1600海里, 充分显示在民用和军事方面巨大的应用前景.

海水电池是在海洋环境中以海水作为电解质的化学电源. 其正极是海水溶解氧还原电极, 负极为高负电位镁阳极, 天然海水为电解质, 因此严格来讲应称为海水溶解氧电池. 其最突出的特点就是不需携带外加电解质, 可在全海况条件下工作, 而且具有高能量密度、体系开放、结构简化、高安全性、低成本、在海水中适用范围广、易放大和干态下储存期无限长等优点. 但缺点是海水中溶解氧浓度低, 阴极材料活性差; 电池的工作电流密度

低,功率密度差;大功率输出时,所需的阴极面积大,以致难免电池体积庞大^[4-5]. 对此,进一步开发更先进的海水溶解氧电池必须解决的核心问题集中在提高溶解氧的阴极还原反应活性.

本文参考国外商品化 SWB1200 的结构设计^[6],以作者专利研制的氧化碳纤维刷(Carbon fiber brush, CFB)作电池的阴极材料,完成了3台联用实海测试样机装配. CFB 电极经过特殊的氧化处理后,表面生成大量活性官能团,这些官能团在静态天然海水中显示出准电容的性质(可逆的氧化还原反应特性),而在动态天然海水中(供氧充分)表现出对溶解氧阴极还原反应极高的电催化活性. 据此,将其命名为海水超级电容溶解氧电池(Seawater battery with electrochemical capacitance, SWB-EC). 并于2011年8月16日开始在钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所的小麦岛试验站进行半年期实海连续测试. 初步分析 CFB 阴极及镁合金牺牲阳极的工作特性,参照3台 SWB-EC 样机的初期实海测试结果,与 SWB1200 的性能作了对比.

1 实验

1.1 电极材料与电化学测试仪器

SWB-EC 氧化 CFB 电极(正极)照片如图1所示. 其制作方法为:将单丝直径7~8 μm 的12K碳纤维丝束和直径1 mm 的钛丝编制成瓶刷状,刷体长度180 mm,直径30 mm. 氧化处理前后,外观上没有明显变化. 负极为高负电位镁合金牺牲阳极,由含 Mn 0.50%~1.30% (by mass) 的镁合金铸成. 用于实验室三电极体系和实海样机测试的棒状镁阳极尺寸分别为 ϕ 22 mm、长180 mm 和 ϕ 200 mm、长330 mm. 实验室评价电极材料性能采用传统的三电极体系,辅助电极为100 cm^2 钛基氧化铱平板电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解池内装5 L 海水. 电化学测试使用 EG&G PAR Model 273A (Princeton, USA) 和 ZF-9 恒电位/恒电流仪(上海正方).

1.2 实验方法

CFB 电极氧还原恒电流放电性能测试:实验时在工作电极正下方放两台小型增氧气泵(单台排气量1.6 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 1.5 W)实现海水中的补氧和搅拌功能. 循环伏安扫描测试:工作电极先在-1.0 V下预极化10 min,扫描区间-1.0~0.2 V,



图1 氧化碳纤维刷(CFB)电极照片

Fig.1 Photograph of the oxidized carbon fibre brush

扫描速率10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 稳态恒流放电曲线测试:工作电极经恒定电流30 min后记录电极电位.

实海测试 SWB-EC 样机照片如图2所示,其结构由位于中心的镁阳极棒和环绕于四周上、下两层排列的总共60支 CFB 阴极组成. CFB 焊接固定在全钛金属框架上,镁阳极由带绝缘保护套的螺栓固定于框架中心,框架尺寸为360 mm \times 360 mm \times 390 mm(电池体积约为50 L). 正、负极的初始间距为50 mm. 由于电池与室内负载和监控系统的间距约为20 m,为消除线阻的影响选用两根铜芯横截面积为70 mm^2 的电缆,通过螺栓分别连接镁阳极和钛框架,接点处用黄色环氧腻子密封. 如图2,将3台样机分别固定在质量100 kg 的水泥台上沉入试验站海底待测,电池上端于最低潮位时距离



图2 3台实海测试 SWB-EC 样机照片

Fig.2 Photograph of the three prototypes of seawater battery with electrochemical capacitance (SWB-EC) in the marine test

海面约 50 cm.

由于是开放体系,不宜采用串联连接,图2中,3台样机采取单独或任意并联组合的工作方式.负载设计目标配备1个水族箱,具综合供电功能,含负载1~3和监控系统1~3,即如图3所示.负载1为1~40个并联直流增氧气泵(1.5 V/0.5 W),由电池直接供电.负载2为2台直流微型水泵(12 V/4 W),由电池经过DC/DC升压至12 V直接供电,实现水循环过滤和水上喷泉.负载3为彩色水下监视系统(12 V/10 W),由电池经DC/DC升压到12 V后,经过一个12 V/4.5 Ah 阀控铅酸蓄电池实现能量存储和转换后供电,进行水下监视.监控系统1~3分别实现负载1~3的控制和数据采集功能,能量由市电提供.

2 结果与讨论

2.1 电极材料性能

图4是氧化处理前后CFB电极在静态和动态海水中的循环伏安曲线.对比曲线a和c,在静态海水中,未经处理的CFB没有明显的电容特性;而氧化处理后的CFB,其正、反向扫描却出现一对连续的氧化还原峰,并且其正扫、反扫的氧化/还原峰电流及电量数值相近,即该CV曲线具有较好的对称性.这可能与碳材料表面的活性官能团具有可逆的氧化还原反应特性(即准电容特性)相关^[7-8].借助磁力搅拌,可看到:在模拟的动态海水中(曲线b和d),供氧充分的氧阴极还原电流显著增大;氧化处理后的CFB与未处理的相比,还原电流提高了4倍,表明CFB经氧化处理后能够大大

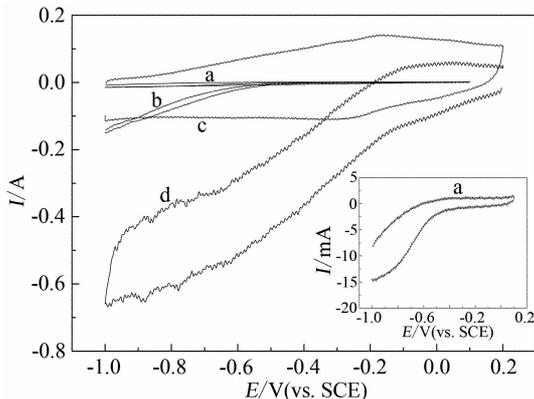


图4 氧化处理前(a.静态,b.动态)、后(c.静态,d.动态)碳纤维刷(CFB)电极海水中的循环伏安曲线(扫描速率10 mV · s⁻¹,插图为曲线a的放大)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the carbon fibre brush (CFB) in quiescent (a) and stirred (b) seawater before oxidation, and in quiescent (c) and stirred (d) seawater after oxidation (scan rate: 10 mV · s⁻¹; inset is the enlargement of curve a)

提高溶解氧的阴极还原反应活性.根据曲线c和d的特征,推断CFB表面活性官能团以某种机制参与了溶解氧的还原反应,并表现出极高的电催化活性.与此相关的电催化机理研究尚在探讨中.

图5进一步给出氧化处理前后CFB电极稳态恒流放电曲线I~E.对比曲线a和b可以看到,在相同电流下氧化处理后的CFB工作电位远高于未处理的,表明前者对溶解氧阴极还原反应具有更高的电催化活性,这与循环伏安的测试结果是一致的.

图6是镁合金牺牲阳极的稳态恒流放电曲线

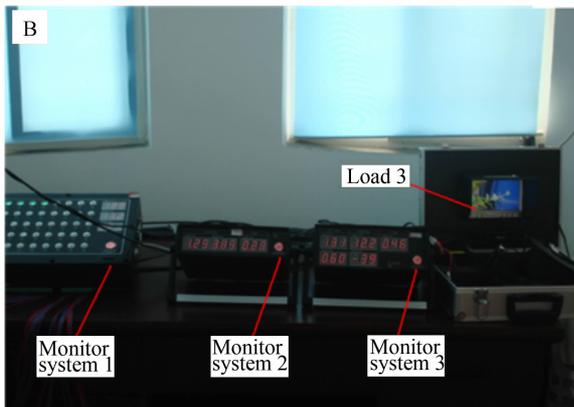


图3 实海测试海水超级电容溶解氧电池(SWB-EC)负载1~3(A)和监控系统1~3(B)照片

Fig. 3 Photographs showing loading (A) and monitoring (B) systems (labeled as 1~3) for the three prototypes of SWB-EC in the marine test

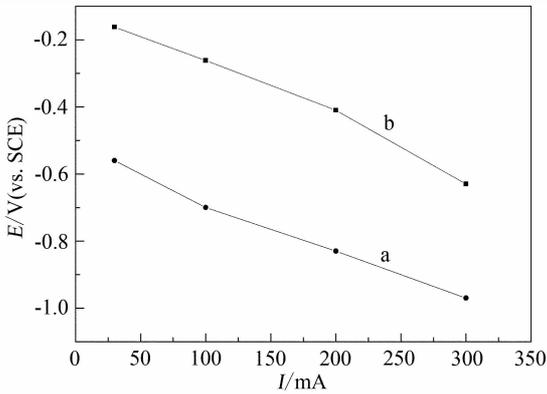


图 5 氧化处理前后碳纤维刷(CFB)电极稳态恒流放电 $I \sim E$ 曲线

Fig. 5 Constant current discharge ($I \sim E$) curves of the CFB before-(a) and after-oxidized (b) under steady state conditions

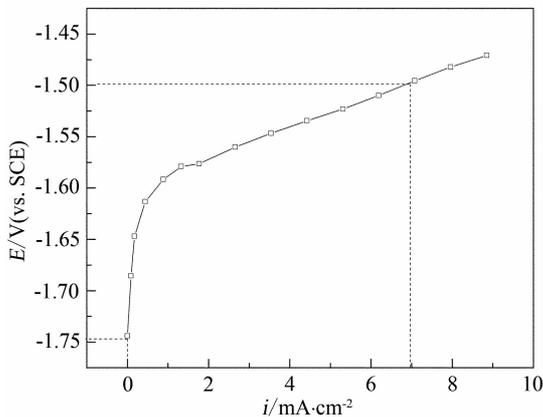


图 6 镁合金牺牲阳极的稳态恒流放电曲线 $i \sim E$

Fig. 6 Constant current discharge curve ($i \sim E$) of Mg alloy sacrifice anode under steady state conditions

$i \sim E$. 如图可见, 镁合金的开路电位为 -1.74 V; 在较高的工作电流密度 ($i = 7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下, 电极电位仍可以达到 -1.5 V, 如此即可保证镁合金与氧化碳纤维刷构成的海水电池具有较高的输出电压 (>1.0 V). 比较镁合金放电前后的表面外观形态 (见图 7), 可以看到该镁合金阳极溶解较为均匀.

2.2 SWB-EC 的实海测试

上述 3 台 SWB-EC 样机已于 2011 年 8 月 16 日开始运行, 这里仅能介绍其初期和部分的工作特性, 较详细的结果有待今后报道. 8 月 16 日记录的 SWB-EC 初始开路电压为 -1.65 V, 8 月 25 日上升到 -1.95 V, 此后电压基本不变. 其中一台, 即 SWB-EC1 为负载 1 (并联的 7 个增氧气泵, 额定电压 1.5 V, 总额定功率 3.5 W) 供电, 其日均输出电

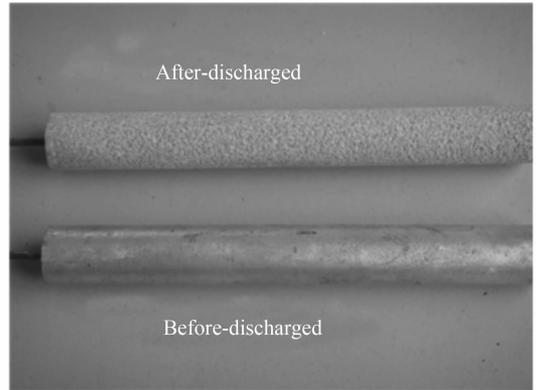


图 7 放电前后镁合金牺牲阳极照片

Fig. 7 Photograph of the Mg alloy sacrifice anode before- and after-discharged

压、电流和功率如图 8A 所示. SWB-EC1 工作初期, 电池输出电压较低, 还无法满足负载 1 的功率要求. 3 天后, 电池性能大幅度提高. 至第 8 天时, 电池的输出电压和功率 (1.41 V, 3.48 W) 已接近负载 1 的额定值. 上述现象表明, 海水电池投入使用后, 最初会有一个性能提升的过程. Hasvold 等^[6]认为, 这是碳纤维表面附着的微生物对氧阴极还原反应的加速作用造成的, 并且这一现象普遍存在.

再看 2 台并联的, 即 SWB-EC2/SWB-EC3 样机, 经 DC/DC 升压到 12 V 后为负载 2 (直流微型水泵, 额定 12 V/ 4 W) 供电, 其日均输出电压、功率及经 DC/DC 升压后供电的能量转换效率如图 8B 所示. 在 SWB-EC 放电初期, 由于电池输出电压低, 经过 DC/DC 能量转换的效率也低, 这就必须要电池输出较大的功率才能满足负载功率需求. 如图, 随着工作天数的增加, 也出现了电池性能变好的现象, 此时输出电压增高, DC/DC 的能量转换效率增加, 从而大可满足对电池输出功率的要求.

受条件限制, 现阶段 SWB-EC 只进行了浅海测试, 实验过程受海水潮位影响很大. 利用改变负载 1 增氧气泵的个数, 测得 3 台并联 SWB-EC 在不同潮位下的工作特性曲线 (如图 9 所示), 其中以电压 1.0 V 作为工作过程的低压限制. 可以看到, 随着潮位降低, 电池的输出功率显著增大, 这可能是由于低潮位利于溶解氧的传输. 图 9 中, 平均每台 SWB-EC 在浅海区的峰值功率可达到 5.4 W, 最小功率可达到 2 W. 至今, 3 台 SWB-EC 经过 2 个月的连续测试, 用负载 3 作水下监视, 没有观察到海生物附着其上. 但 CFB 表面出现絮状沉积物附

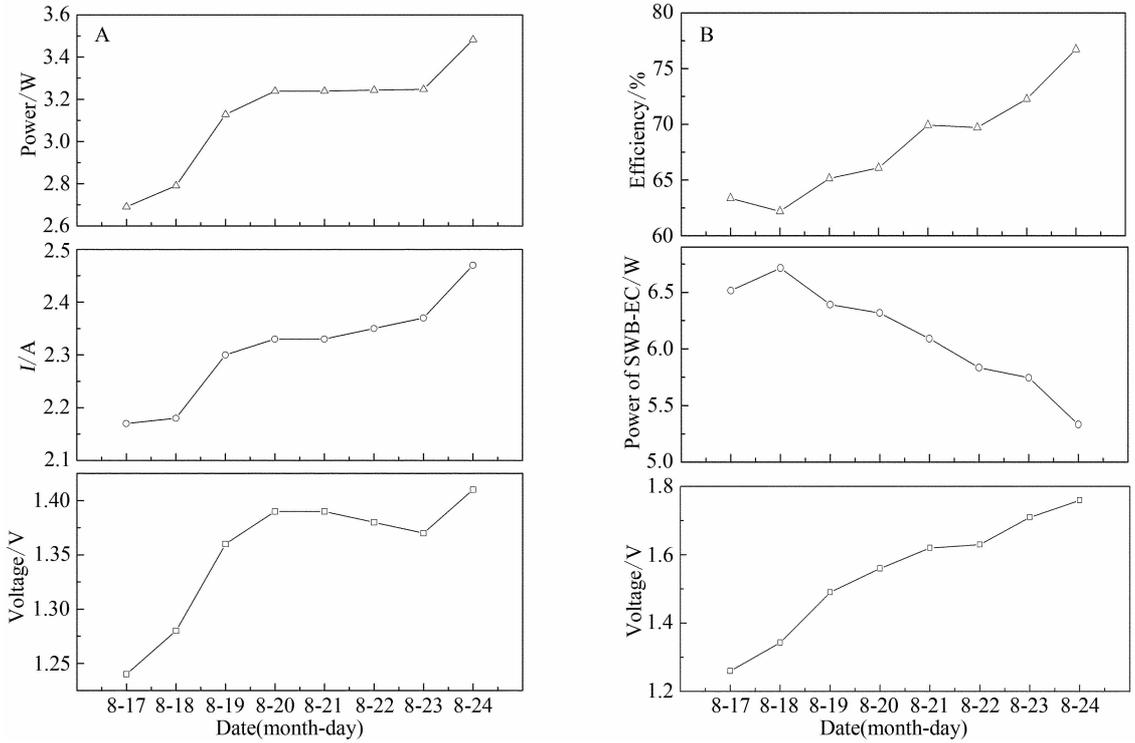


图8 海水超级电容溶解氧电池(SWB-EC)初期工作的日均输出电压、电流、功率和经 DC/DC 升压后的能量转换效率 A. 单台 SWB-EC 和负载 1(1.5 V/3.5 W); B. 两台并联 SWB-EC 和负载 2(12 V/4 W)

Fig.8 Average daily output voltage, current, power and energy conversion efficiency via DC/DC for the SWB-EC at early stage A. single SWB-EC and Load 1 (1.5 V/3.5 W); B. two in parallel SWB-ECs and Load 2 (12 V/4 W)

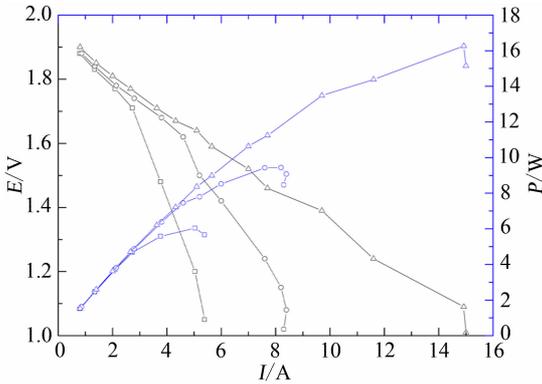


图9 三台并联 SWB-EC 在不同潮位下的工作特性曲线 (I~E(—); I~P(···); □高潮位; ○中潮位; △低潮位)

Fig. 9 Operating characteristic curves of three in parallel SWB-ECs with different tidal positions (I~E(—); I~P(···); □ highest tides; ○ middle tides; △ lowest tides)



图10 海水超级电容溶解氧电池(SWB-EC)连续2月测试后碳纤维刷(CFB)的水下摄像照片

Fig.10 Underwater photograph of CFB after 2 months consecutive test for SWB-EC

2.3 SWB-EC 与 SWB (Kongsberg Simrad, Norway) 性能对比分析

据文献报道, SWB600 和 SWB1200 已在 30 ~ 6000 m 水深处使用^[2,6], 而本文的 SWB-EC 仅在近海面位置处测试. 诚然, 把测试环境不同的二者直

着, 可能是阳极产物 $Mg(OH)_2$ 、阴极副产物 $CaCO_3$ 和海水中的悬浮物(如图 10 所见), 但这些现象对海水电池性能并没有产生明显的影响.

表 1 放大后的海水超级电容溶解氧电池(SWB-EC)的性能参数计算值与 SWB1200^[6]对比
Tab.1 Comparison of the calculated characteristic parameters between enlarged SWB-EC and SWB1200^[6]

Battery type	Mass/ kg	Volume/ L	Maximal output power/W	Power rating/ W	Mass specific energy density/Wh · kg ⁻¹	Volume specific power density/mW · L ⁻¹
SWB1200 ^[6]	160	2200	Unknown	6	~700	2.7
SWB-EC(enlarged)	160	241	20	7	~700	29

接做对比是不适宜的,但借助间接对比以求定性理解 SWB-EC 的性能或许仍有参考价值.海水电池在开放体系中使用,其能量特性取决于镁阳极,功率特性则由氧阴极决定.因此,通常海水电池的放大效应较小.例如,SWB1200 的功率是 SWB600 的 2 倍,将 SWB600 体积增大 1 倍和镁合金质量增加 1 倍就是 SWB1200.根据这一特点,将 SWB-EC 放大到与 SWB1200 相同的镁合金质量,以便二者相互比较.SWB1200 的棒状镁合金是 $\phi 0.184 \text{ m} \times 2.2 \text{ m}$,则放大后 SWB-EC 的镁合金尺寸当为 $\phi 0.2 \text{ m} \times 1.86 \text{ m}$,机身高度由原来的 0.39 m 变为 1.86 m(碳纤维刷长度也相应增长),体积增大到约 241 L.表 1 给出放大后的 SWB-EC 的性能参数计算值与 SWB1200 之对比.表中,放大后的 SWB-EC 额定功率是依据浅海中的电池最小功率按 DC/DC 转换效率 80% 折算得到.Wilock 等^[9]研究表明,浅海中 5 W 的海水电池,于深海地床环境中功率可达 1~2 W.参考这一结果,可得到放大后的 SWB-EC 在深海中额定功率不小于 1.4 W,体积比功率不小于 $5.8 \text{ mW} \cdot \text{L}^{-1}$.应该指出的是,以上计算结果似乎较为保守.对比 SWB1200 的 $2.7 \text{ mW} \cdot \text{L}^{-1}$,可以初步认为 SWB-EC 性能优于 SWB.由于两种海水电池均采用相同质量的镁合金,所以彼此能量密度相当,即均可提供大约 84 kWh 的能量,按照为 6 W 负载满负荷连续供电的工作方式,可连续工作 1.6 年.

3 结 论

以经氧化处理的 CFB 作阴极材料,镁合金作牺牲阳极,提出海水超级电容溶解氧电池概念,并制造了 3 台 SWB-EC 实海测试样机.结果表明:

1) 在静态海水中,未处理的 CFB 没有明显的电容特性,而氧化处理后 CFB 的正、反向循环伏安扫描出现一对连续的氧化还原峰,CV 曲线具有较好的对称性,即具有准电容特性;在动态海水中,

供氧充分后氧阴极还原电流显著增大,溶解氧的阴极还原反应活性被大大提高;镁合金牺牲阳极的开路电位为 -1.74 V,工作电位高,溶解较均匀.

2) 该样机经实海放电测试连续运行 2 个月显示,投入使用初期会有一个性能提升的过程;浅海测试的工作性能受海水潮位影响较大,单台 SWB-EC 在浅海区峰值功率为 5.4 W,最小功率为 2 W;参照商品化 SWB1200 使用的镁合金量,按比例放大后的 SWB-EC 体积约为 241 L,在浅海中的额定功率为 7 W,体积比功率为 $29 \text{ mW} \cdot \text{L}^{-1}$,与此对应的深海体积比功率当不小于 $5.8 \text{ mW} \cdot \text{L}^{-1}$,较之 SWB1200 的 $2.7 \text{ mW} \cdot \text{L}^{-1}$ 性能占优.

参考文献(References):

- [1] China 21st Century Agenda Management Center & National Marine Technology Center(中国 21 世纪议程管理中心,国家海洋技术中心编). Marine high technology development[M]. Beijing: Marine Press, 2009.
- [2] Shinohara M, Araki E, Mochizuki M, et al. Practical application of a sea-water battery in deep-sea basin and its performance [J]. Journal of Power Sources, 2009, 187 (1): 253-260.
- [3] Hasvold Ø, Lian T, Haakaas E, et al. CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea [J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(2): 232-239.
- [4] Song Y S (宋玉苏), Wang S Z (王树宗). Research and application of seawater battery [J]. Torpedo Technology (鱼雷技术), 2004, 12(2): 4-8.
- [5] Sun L M (孙丽美), Cao D X (曹殿学), Wang G L (王贵领), et al. Metal semi-fuel cells for underwater power source [J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2008, 32(5): 339-342.
- [6] Hasvold O, Henriksen H, Melvaer E, et al. Sea-water battery for subsea control systems [J]. Journal of Power Sources, 1997, 65(1/2): 253-261.
- [7] Xu H B, Fan X Z, Lu Y H, et al. Preparation of an elec-

trochemically modified graphite electrode and its electrochemical performance for pseudo-capacitors in a sulfuric acid electrolyte [J]. Carbon, 2010, 48 (11): 3300-3303.

[8] Fan X Z, Lu Y H, Xu H B, et al. Reversible redox reaction on the oxygen-containing functional groups of an

electrochemically modified graphite electrode for the pseudo-capacitance [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (46): 18753-18760.

[9] Wilcock W S D, Kauffman P C. Development of a seawater battery for deep-water applications [J]. Journal of Power Sources, 1997, 66: 71-75.

Dissolved Oxygen Seawater Battery with Electrochemical Capacitance

XU Hai-bo^{1*}, LU Yong-hong¹, ZHANG Wei³, YU Yan-ting⁴, YAN Chuan-wei²,
SUN Ya-ping¹, ZHONG Lian¹, LIU Jian-guo², ZHENG Yi⁴,
HAN Bing³, WANG Yong-liang⁵

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Qingdao Marine Corrosion Institute, China Iron & Steel Research Institute Group, Qingdao 266071, Shandong, China; 4. Shandong Academy of Sciences Institute of Oceanographic Instrumentation, Qingdao 266001, Shandong, China; 5. Qingdao Xuri Jinyi Machinery Co., Ltd, Qingdao 266109, Shandong, China)

Abstract: A new concept of seawater battery with electrochemical capacitance (SWB-EC) has been proposed using carbon fibre brush (CFB) as the cathode material, and three testing prototypes have been made accordingly. The discharge performances of the CFB before- and after-oxidation and Mg alloy sacrifice anode were studied by cyclic voltammetry and constant current discharge tests under steady state conditions. Results show that the oxidized CFB exhibits the pseudo-capacitive characteristic and its activity of oxygen reduction reaction (ORR) in stirred seawater highly increases, comparing with the non-oxidized CFB. The open circuit potential of Mg alloy sacrifice anode is -1.74 V, having the advantages of high working potential and uniform dissolution. The consecutive marine discharge test is conducted for prototypes made of the oxidized CFB cathode and Mg alloy sacrifice anode. The preliminary data collected in two months reveals that comparing with the commercial seawater battery SWB1200, the home-made SWB-EC achieves a higher volume specific power density.

Key words: dissolved oxygen; oxygen reduction reaction; carbon fibre; Mg alloy; seawater battery; pseudo-capacitance