

质子交换膜厚度对全钒液流电池性能的影响

孙红¹, 闫冬², 李洁², 王君尧²

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 沈阳建筑大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究质子交换膜厚度对全钒液流电池充放电性能及交流阻抗的影响。

方法 选取4种不同厚度的质子交换膜 Nafion117、Nafion115、Nafion212 和 Nafion211 分别内置于电池单体,运用全钒液流电池测试系统对电池的伏安特性和交流阻抗特性进行测试分析。采用等效电路法,分析全钒液流电池的等效元件,获得电池的欧姆阻抗和法拉第阻抗。**结果** 在相同电解液浓度下,质子交换膜厚度的增加能延长电池的充放电时间;在膜厚度一定的情况下,增大电解液浓度,能增加电池充放电时间;随质子交换膜厚度的增加,交流阻抗图谱右移;增大质子交换膜厚度,可提高电池的欧姆阻抗。**结论** 全钒液流电池等效电路由欧姆阻抗、正极法拉第阻抗、负极法拉第阻抗和正、负极电容组成;减小质子交换膜厚度能显著降低电池的欧姆阻抗,有利于提高电池的充放电性能。

关键词 全钒液流电池;质子交换膜;充放电特性;交流阻抗

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

Effects of the Proton Exchange Membrane Thickness on Characteristics of All Vanadium Flow Battery

SUN Hong¹, YAN Dong², LI Jie², WANG Junyao²

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The purpose of this paper is to study the effects of proton exchange membrane thickness on charge and discharge characteristics and AC impedance properties of all-vanadium redox flow battery. Four different kinds of thickness of proton exchange membranes (Nafion117, Nafion115, Nafion212 and Nafion211) are respectively set in the battery cell, and the volt-ampere characteristics and the AC impedance properties are tested and analyzed by all vanadium flow battery system. According to the equivalent circuit method, the equivalent circuit elements are researched, and then the Ohm impedance and Faraday impedance are received. The results shows that under the same electrolyte concentration, increase of proton exchange membrane thickness can prolong the charge and discharge time of the battery; When the thickness of the membrane is certain, increasing the electrolyte concentration can increase the charge and discharge time of the battery; With the increase

收稿日期:2017-01-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省科技项目(2015020627, LZ2015062)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源转化和应用研究。

of proton exchange membrane thickness, ac impedance spectroscopy moves to the right; Increasing the thickness of proton exchange membrane can increase the Ohm impedance. The conclusion is that all vanadium flow batteries equivalent circuit consists of ohm impedance, the positive and negative Faraday impedance and positive and negative capacitance; And reduce the thickness of proton exchange membrane can reduce the Ohm impedance, which can improve the charge and discharge performance of all vanadium redox flow battery.

Key words: all vanadium flow battery; proton exchange membrane; charge and discharge characteristics; AC impedance

全钒液流电池是目前技术上最为成熟的液流电池之一,在太阳能和风能发电储能系统及其他储能系统和供电领域具有良好的应用前景^[1-3],由于其循环寿命长,效率高,能够深度放电,环保和灵活性高等优点,使得其在电网调峰、太阳能及风能储存,电动汽车供电,以及电源应急系统等方面应用广泛^[4-5]。

全钒液流电池自从20世纪70年代问世以来,引起了国内外学者的广泛关注。大部分研究主要集中在其关键部件:电解液,电极和质子交换膜。电解液作为活性物质的载体是全钒液流电池中重要的组成部分之一,电解液的性能和浓度直接影响到电池的性能和能量密度。吴雪文^[6]研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对全钒液流电池电解液的影响,试验发现CTAB抑制了五价钒产生结晶,提高了电解液的稳定性;电极材料在运行过程中,虽然不直接参加化学反应,但其表面作为化学反应的有效场所,其物理化学性质将对电化学反应的可逆性及电池性能产生一定影响。李晨飞等^[7]用 Ga_2O_3 修饰石墨毡电极,由于 Ga_2O_3 对全钒液流电池反应具有显著的催化作用,使得电极反应阻力减小,电流效率和能量效率提高,更有利于反应的进行。

质子交换膜是全钒液流电池的重要组成部分之一,其作用一是防止正、负极电解液因交叉污染而导致电池自放电;二是为正、负极电解液提供氢离子的传输通道^[8-9]。Nafion膜是全氟磺酸聚物质子交换膜,具有电导

率高、电化学与化学稳定性好、渗透性低等特点^[10]。应用到全钒液流电池中表现出良好的性能,但同时也存在一些缺陷:一是Nafion膜的阻钒能力较差,在充放电过程中钒离子容易相互渗透,使电池效率降低;二是Nafion膜的水迁移现象严重,在充电和放电过程中的水不断从正极向负极迁移,从而导致电解液浓度的变化^[11]。由于其价格昂贵且稳定性、选择透过性和生产成本未能达到商业储能电池的要求,这限制了全钒液流电池的大规模商业化应用^[12-13]。为了降低成本,美国Du Pont公司相继出产了不同厚度的Nafion膜,继Nafion117之后,出现了Nafion115、Nafion212、Nafion211等。膜的厚度也从Nafion117的 $175\ \mu\text{m}$ 减少到Nafion211的 $25.4\ \mu\text{m}$ 。^[14]一直以来,全氟磺酸质子交换膜的合成技术被美国和日本垄断,然而近年来,我国成功突破了该项技术,可自行制备不同IEC值的全氟磺酸树脂,进一步制备的PFSA膜已经成功应用到电池中。质子交换膜的化学稳定性、电导率高低和阻钒性能直接影响着电池的寿命^[15]。因此,为进一步提高质子交换膜的性能,很多科研工作者尝试对Nafion膜改性,寻找各种新型非氟类聚合物,或制备其他离子交换膜,提高其化学稳定性和机械性能^[16-17],从而更好提高电池性能。Z. Mai等^[18]通过制备全氟磺酸/聚偏二氟乙烯混合膜,改善了全钒液流电池的离子选择性。牛淑娟等^[19]通过溶液流延成膜法制备了具有不同离子交换容量的全氟磺酸质子交换膜,其选择性系数为Nafion117的

2.97倍;M. A. Aziz等^[20]制备了ZrO₂和Nafion117复合膜,延长了电池的放电时间. A. Shirdast等^[21]制备了磺化壳聚糖/磺化石墨烯氧化物混合膜,其渗透率相比Nafion系列膜降低了23%.

笔者分别使用Nafion117、Nafion115、Nafion212和Nafion211这4种质子交换膜组装成全钒液流电池,测试4种厚度质子交换膜的充放电特性.并利用等效电路进一步分析得到质子交换膜厚度对全钒液流电池交流阻抗的影响,为研究质子交换膜对全钒液流电池的影响提供依据.

1 电池充放电及交流阻抗试验

1.1 试验原理

全钒液流电池工作原理如图1所示.

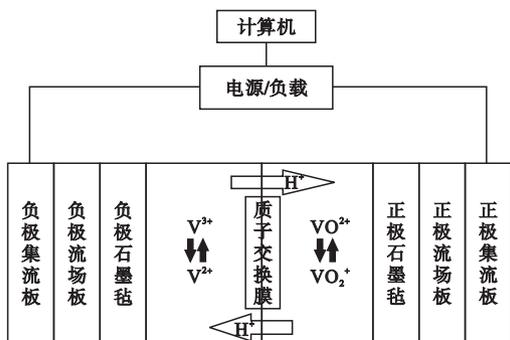
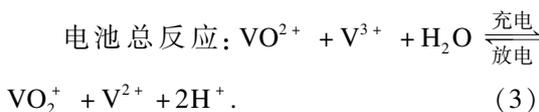
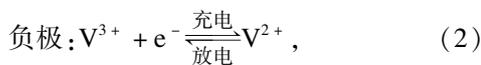
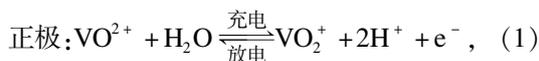


图1 全钒液流电池单电池结构示意图

Fig. 1 All vanadium flow battery cell structure diagram

全钒液流电池利用电解质溶液中不同价态钒离子在电极表面发生氧化还原反应,完成电能的存储和释放.四价和五价钒的硫酸溶液构成正极电解液,负极电解质溶液由三价和二价钒的硫酸溶液构成,充放电过程中电解液通过蠕动泵进入电极区域,电解液由一侧进入电极和石墨电极板的公共区域,从电极的另一侧流回储液罐,整个充放电过程电解液一直处于流动状态,正极和负极的电解液流动过程相似,其电极反应如下:



1.2 试验装置

全钒液流电池单体主要由集流板、流场板、电极框、石墨毡、质子交换膜和正、负极电解液组成.试验采用10 mm厚的流场板,5 mm厚石墨毡,5 mm厚电极框,电极的长宽均为4 cm,正极电解液采用VO₂⁺/VO₂⁺电对,负极电解液采用V²⁺/V³⁺电对,试验时采用的正、负极电解液容积均为200 mL,试验时存放在储液罐中,电解液中硫酸浓度均为4.2 mol/L,试验采用的质子交换膜厚度如表1所示.

表1 试验采用的质子交换膜厚度

Table 1 Thickness of proton exchange membrane used in the test

Nafion膜种类	厚度/μm
Nafion117	175
Nafion115	120
Nafion212	50.8
Nafion211	25.4

试验测试系统主要包括Fuel Cell Tester专业性能测试软件,KFM2150电池检测系统,PLZ664WA电子负载装置,雷弗蠕动泵,以及PWX1500L型宽量程可变开关充电电源.试验装置如图2所示.

将集流板、流场板、电极框、石墨毡和质子交换膜组装成单电池,通入3种不同浓度的电解液,采用图2中试验测试装置进行测量,充放电均采用恒流模式,在充电过程中充电截止电压为1.85 V,放电时截止电压为0.8 V.充电时,需要保证每次充电之前,电解液中所含电量相同;放电测试交流阻抗时,由于全钒液流电池的交流内阻随荷电状态的增加减小,须保证每次测量交流阻抗之前,电池达到相同的荷电状态.

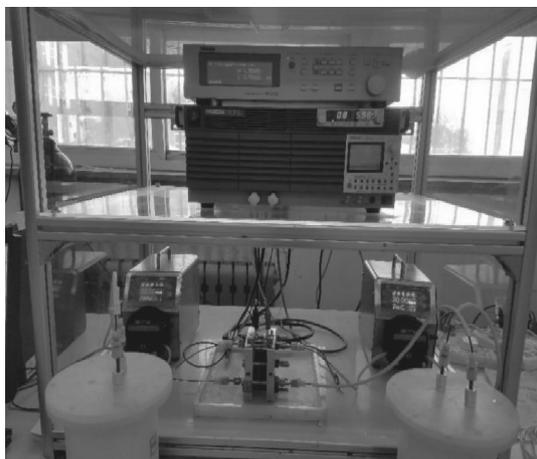


图2 试验装置图

Fig. 2 The test unit figure

2 试验结果与分析

图3为电解液浓度对4种不同厚度质子交换膜充放电性能影响,试验时温度为298 K,电解液流速为25 mL/min,浓度为1.0 mol/L,充放电的电流密度均为50 mA/cm².从图3中可以看到,在电解液浓度相同时,随质子交换膜厚度的增加,电池单体的充放电时间有所增加.这是因为随质子交换膜厚度增加,正极反应所需H⁺从膜一侧到另一侧参加反应的速率越慢,质子传导阻抗增加,从而电池充放电时间越长.

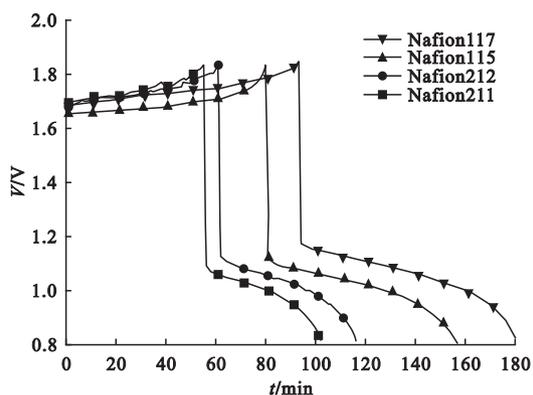


图3 质子交换膜厚度对电池充放电影响

Fig. 3 Effect of proton exchange membrane thickness on charge and discharge characteristics

图4为电解液浓度对Nafion212膜充放电性能影响.从图4中可以看到,随电解液浓

的增加,电池的充放电时间均有所增加.这是因为增大电解液浓度,其黏度增加,使得电解液电导率下降,离子运动阻力增加,使得电池内部离子扩散速度减慢,电池内阻增加,其传质阻抗增大,因此电池充放电时间增加.

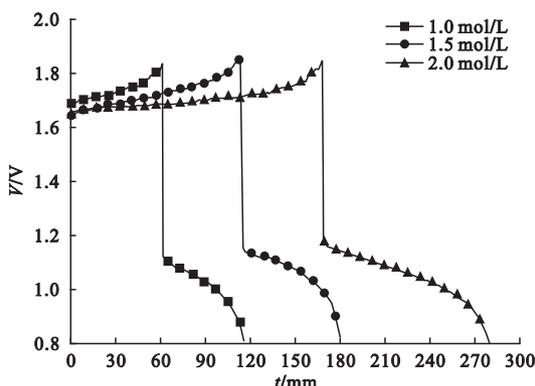


图4 电解液浓度对Nafion212充放电影响

Fig. 4 Effect of electrolyte concentration on charge and discharge characteristics of Nafion212

图5为电解液浓度1.5 mol/L,流速为25 mL/min,电流为0.3 A时不同厚度质子交换膜的交流阻抗图谱,即Nyquist图,其中 Z_{re} 代表阻抗实部, Z_{im} 代表阻抗虚部.试验采用恒电流EIS测试法,扫描频率为1~20 kHz.

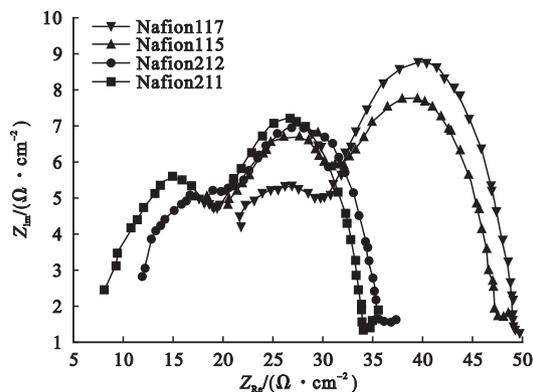


图5 不同厚度质子交换膜的交流阻抗图

Fig. 5 AC impedance of different proton exchange membrane thickness

从图5中可以看到,高频区实部的起点随质子交换膜厚度的增加而增大,表明不同厚度质子交换膜组成的单电池其欧姆阻抗随

厚度的减少而降低. 进而说明在相同的试验条件下, 随质子交换膜厚度的减少, 膜的电阻随之降低.

为了进一步研究质子交换膜厚度对全钒液流电池交流阻抗特性的影响, 采用电化学阻抗谱法, 利用电化学模拟软件进行模拟和拟合, 笔者采用的等效电路如图 6 所示.

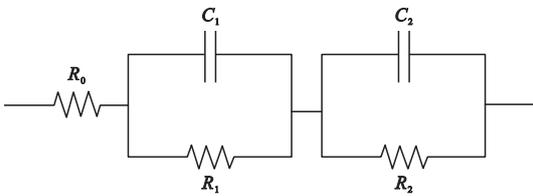


图 6 交流阻抗等效电路图

Fig. 6 AC impedance equivalent circuit

图 6 中 R_0 、 R_1 和 R_2 均为电阻, C_1 和 C_2 为电容. 该等效电路图所对应的阻抗 z 表达式为

$$Z = R_0 + \frac{1}{j\omega C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2}} \quad (4)$$

式中: ω 为频率, $j = \sqrt{-1}$.

图 7 为 Nafion117 膜交流阻抗测量值与等效电路计算值对比图. 从图 7 可以得到等效电路计算值与实际测量值较为吻合, 选用的等效电路合理.

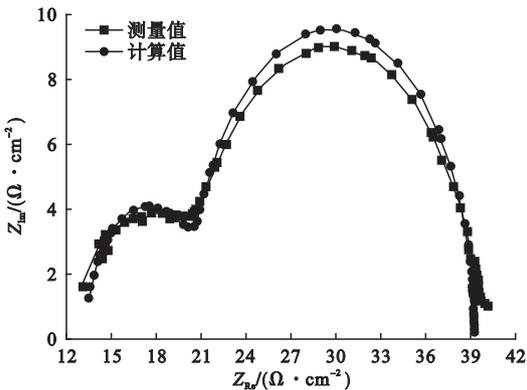
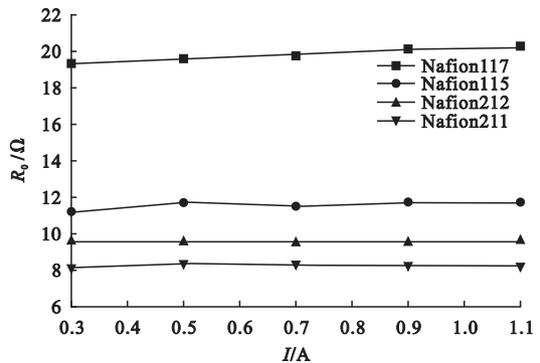


图 7 Nafion117 测量值与等效电路计算值对比图

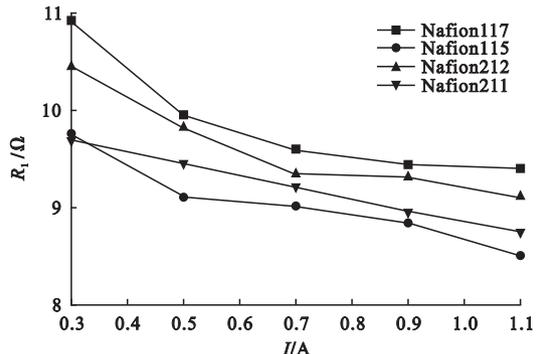
Fig. 7 Measured value compared with the value of equivalent circuit of Nafion117

图 8 为 4 种厚度的质子交换膜根据等效电路做出的等效元件阻抗图. 从图 8 中可以看出, 随着电流的增加, R_0 基本保持不变, R_1

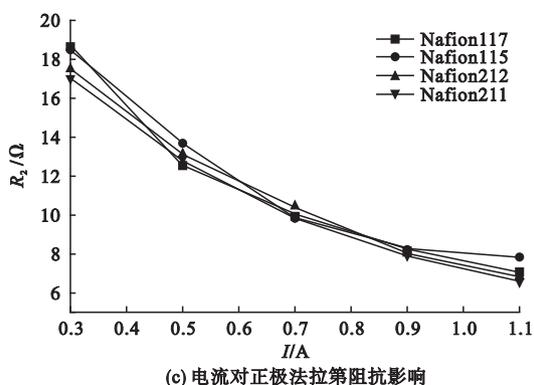
和 R_2 均呈下降趋势, 其中 R_2 下降幅度较 R_1 相比较. 在液流电池系统中, 欧姆阻抗主要包括电极、电解液、质子交换膜和集流体的材料电阻以及不同材料间的接触阻抗, 除电解液的电导率随充放电过程有轻微变化外, 欧姆阻抗绝大部分为材料固有属性, 因此, 在电池的运行参数一定的情况下, 欧姆阻抗无明显变化. 同时, 电流的增加使得电池电场力增加, 电解液中离子的定向移动增强, 致使法拉第阻抗降低. 由此可知, R_0 为欧姆阻抗, R_1 和 R_2 为法拉第阻抗. 在强酸性电解液中, 二价钒离子和三价钒离子主要以简单的离子形态存在; 四价钒离子和五价钒离子则以钒氧酸根离子的形式存在, 五价钒离子之间较容易形成稳定的缔合物, 其黏性增加, 体积增大, 使高价态钒离子发生化学反应的活化能垒增加. 由此可以判断有五价钒离子存在的正极法拉第阻抗大于负极法拉第阻抗, 进而说明等效电路中 R_1 代表的是负极法拉第阻抗, R_2 代表正极法拉第阻抗.



(a) 电流对欧姆阻抗影响



(b) 电流对负极法拉第阻抗影响



(c) 电流对正极法拉第阻抗影响

图8 不同种类Nafion膜对电池交流阻抗的影响

Fig. 8 Effect of four kinds of proton exchange membrane on AC impedance

图9为电解液浓度1.5 mol/L,电解液流速25 mL/min,电流为0.3A时质子交换膜厚度对电池欧姆阻抗和法拉第阻抗的影响.由于欧姆阻抗主要取决于组装电池的材料以及不同材料间的接触阻抗,因此,随质子交换膜厚度的增加, H^+ 穿过质子交换膜到达正极发生反应的速率越慢,质子传导阻抗增加,从而使得电池的欧姆阻抗显著增加.法拉第阻抗主要是指电流通过电解液和电子导体界面时出现的电化学极化和浓差极化所引起的附加阻抗.在电解液浓度和电流相同时,可以认为发生化学反应时电化学极化和浓差极化对于试验结果影响较小,所以改变质子交换膜厚度对于正极法拉第阻抗和负极法拉第阻抗并没有显著影响.

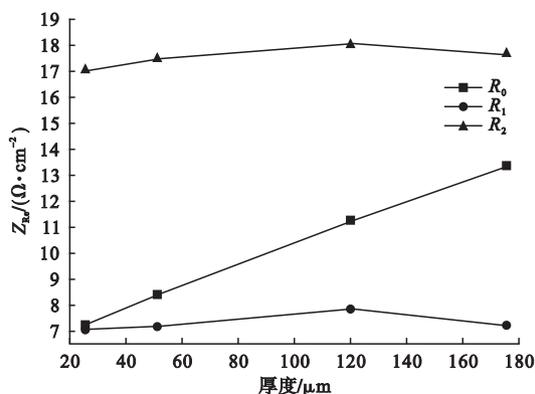


图9 质子交换膜厚度对交流阻抗的影响

Fig. 9 Effect of proton exchange membrane thickness on AC impedance

3 结论

(1)在相同试验条件下,随质子交换膜厚度增加,质子穿过质子交换膜速率越慢,导致发生化学反应的速率越慢,从而使电池充放电时间增加,放电性能下降,电池效率降低.

(2)通过等效电路法研究发现,全钒液流电池的等效电路由欧姆阻抗、正极法拉第阻抗、负极法拉第阻抗以及正、负极电容组成.

(3)质子交换膜厚度增加使得质子传导阻抗增加,从而使得电池欧姆阻抗显著增加,而对正极法拉第阻抗和负极法拉第阻抗并没有显著影响.

参考文献

- [1] LI X, ZHANG H, MAI Z, et al. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications[J]. Energy & environmental science, 2011, 4(4): 1147 - 1160.
- [2] WANG W, LUO Q, LI B, et al. Recent progress in redox flow battery research and development [J]. Advanced functional materials, 2013, 23(8): 970 - 986.
- [3] 王晓丽, 张宇, 李颖, 等. 全钒液流电池技术与产业发展状况[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(5): 458 - 466. (WANG Xiaoli, ZHANG Yu, LI Ying, et al. Technology and industrial development of all vanadium flow battery [J]. Science and technology of energy storage, 2015, 4(5): 458 - 466.)
- [4] FABJAN C, GARCHE J, HARRER B, et al. The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems [J]. Electrochimica acta, 2001, 47(5): 825 - 831.
- [5] SUKKAR T, SKYLLAS-KAZACOS M. Membrane stability studies for vanadium redox cell applications [J]. Journal of applied electrochemistry, 2004, 34(2): 137 - 145.
- [6] 吴雪文. 全钒液流电池高性能稳定电解液的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010. (WU Xuewen. The research of high-performance stability electrolyte of all vanadium flow battery [D]. Changsha: Central South University, 2010.)
- [7] 李晨飞, 王树博, 谢晓峰, 等. 全钒液流电池石

- 墨毡电极的 Ga_2O_3 修饰[J]. 化工学报, 2015, 66(增刊1):277-281.
- (LI Chenfei, WANG Shubo, XIE Xiaofeng, et al. Modification of graphite felt with Ga_2O_3 in all vanadium redox flow battery[J]. CIESC journal, 2015, 66(S1):277-281.)
- [8] 陆地, 聂峰, 薛立新. 全钒液流电池的质子传导膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(6):112-121.
- (LU Di, NIE Feng, XUE Lixin, The research progress of proton conduction membrane used in all vanadium flow battery[J]. Membrane science and technology, 2014, 34(6):112-121.)
- [9] 廖小东, 李爱魁, 罗传仙, 等. 全钒液流电池离子交换膜研究进展[J]. 电源技术, 2012, 36(3):421-423.
- (LIAO Xiaodong, LI Aikui, LUO Chuanxian, et al. Development of ion exchange membrane for vanadium redox battery[J]. Chinese journal of power sources, 2012, 36(3):421-423.)
- [10] 青格勒图, 郭伟男, 刘平, 等. 全钒液流电池的隔膜研究与应用[J]. 电化学 2015(5):449-454.
- (QINGGE Letu, GUO Weinan, LIU Ping, et al. Research and application of membrane used in all vanadium flow battery[J]. Journal of electrochemistry, 2015(5):449-454.)
- [11] 刘红丽, 高艳, 谢光有. 全钒液流电池隔膜材料进展[J]. 东方电气评论, 2015, 29(115):1-5.
- (LIU Hongli, GAO Yan, XIE Guangyou. Ion exchange membrane for vanadium redox flow battery applications[J]. Dongfang electric review, 2015, 29(115):1-5.)
- [12] 邱景义, 马骏, 翟茂林. 全钒液流电池离子交换膜合成方法综述[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(6):101-105.
- (QIU Jingyi, MA Jun, ZHAI Maolin, The summary of all vanadium flow batteries ion exchange membrane synthesis methods. [J] Membrane science and technology, 2011, 31(6):101-105.)
- [13] 苏晶. 基于 Nafion 膜的钒电池用新型阻钒离子膜制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- (SU Jing. Study on the preparation and characterizations of novel membrane based on Nafion for vanadium redox flow battery application [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.)
- [14] 于景荣, 衣宝廉, 韩明, 等. Nafion 膜厚度对质子交换膜燃料电池性能的影响[J]. 电源技术, 2001, 25(6):384-386.
- (YU Jingrong, YI Baolian, HAN Ming, et al. Influence of the nafion membrane thickness on the performance of proton exchange membrane fuel cells [J]. Chinese journal of power sources, 2001, 25(6):384-386.)
- [15] 雷媛, 张保文, 白博峰. 离子交换膜厚度对钒电池性能的影响[J]. 中国科学(技术科学), 2016, 46(2):166-174.
- (LEI Yuan, ZHANG Baowen, BAI Bofeng. Effect of membrane thickness on performance of all-vanadium redox flow batteries [J]. Science China press (technological science), 2016, 46(2):166-174.)
- [16] 牛洪金, 唐军柯, 张永明, 等. 全钒液流电池离子交换膜的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(2):132-139.
- (NIU Hongjin, TANG Junke, ZHANG Yongming, et al. Review on ion exchange membranes for vanadium redox flow battery applications [J]. Energy storage and technology, 2013, 2(2):132-139.)
- [17] XI J, WU Z, QIU X, et al. Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery [J]. Journal of power sources, 2007, 166(2):531-536.
- [18] MAI Z, ZHANG H, LI X, et al. Nafion/polyvinylidene fluoride blend membranes with improved ion selectivity for vanadium redox flow battery application [J]. Journal of power sources, 2011, 196(13):5737-5741.
- [19] 牛淑娟, 李磊, 张永明. 全钒液流电池用新型全氟磺酸离子交换膜制备及性能研究[J]. 功能材料, 2012, 8(43):1072-1075.
- (NIU Shujuan, LI lei, ZHANG Yongming. Preparation and performance study of a new type of perfluorinated sulfonic acid ion exchange membrane used in all vanadium flow batteries [J]. Functional materials, 2012, 8(43):1072-1075.)
- [20] AZIZ M A, SHANMUGAM S. Zirconium oxide nanotube-nafion composite as high performance membrane for all vanadium redox flow battery [J]. Journal of power sources, 2016, 337:36-44.
- [21] SHIRDAST A, SHARIF A, ABDOLLAHI M. Effect of the incorporation of sulfonated chitosan/sulfonated graphene oxide on the proton conductivity of chitosan membranes [J]. Journal of power sources, 2016, 306:541-551.