

全钒液流电池离子传导膜研究进展

赵丽娜 肖 伟* 刘建国 严川伟

(中国科学院金属研究所腐蚀与防护实验室, 沈阳 110016)

摘 要 全钒液流电池(VFB)作为大容量、快速充放电、高效率的液流储能电池,是满足风能、太阳能发电及智能电网对大规模储能需求的一种理想储能装置。作为 VFB 的关键功能材料之一,离子传导膜既起到分隔正负极、防止电池短路的作用,又具备电荷载体的传导功能。介绍了 VFB 的工作原理及商业化离子传导膜的研究应用现状,对比分析了非氟离子传导膜实现电荷载体传导功能的改性方法,为新型离子传导膜的设计提供科学基础。

关键词 全钒液流电池,离子传导膜,电导率,离子渗透,寿命

Research progress of ion conducting membrane in VFB

Zhao Lina Xiao Wei Liu Jianguo Yan Chuanwei

(Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract As one kind of electrochemical energy storage techniques, vanadium flow battery (VFB) becomes one of the ideal candidates for large scale energy storage, such as wind power, solar power and smart grid, due to its features like flexible design, high efficiency and long cycle life. As a key part of VFB cell, a membrane is employed to separate electrolytes (vanadium ions), while still transfer protons to complete the current circuit. The research and application progresses of VFB working principle and commercial ion-exchange membranes were reviewed. And the ways of charge carrier conduction function of non-fluorine ion-conducting membrane were compared, which may provide scientific foundation for the design of high performance membrane.

Key words vanadium flow battery, ion-exchange membrane, conductivity, ion penetration, lifetime

开发风能、太阳能等新能源是解决能源短缺的重要途径,代表着能源未来发展的方向。但受制于时间和地域依赖性,利用离网的风能、太阳能发电必须使用储能系统,否则很难全天候利用;而直接并网也必须采用储能系统对电网进行调峰和调频,否则会对电网功率和频率带来较大的冲击。因此高效、大规模的能量存储技术就成为发展应用的关键。

全钒液流电池(VFB)是基于 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{3+}$ 与 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对的液流储能电池,将能量存储于电解液中^[1]。与传统的蓄电池相比,VFB 具有可大电流快速充放电、自放电率低^[2-3]、存储容量大的特点,是满足智能电网以及风能、太阳能发电对大规模储能需求的理想储能装置。我国丰富的钒资源也为发展 VFB 储能技术提供了条件。

1 VFB 工作原理

VFB 是一种化学能和电能相互转换的储能装置,VFB 由 2 种循环的正负电解质溶液(同种金属不同价态的离子组成的氧化还原对的电解液)、集流体、电极和隔开 2 种电解质溶液的离子传导膜构成。VFB 把能量储存在 $\text{V}(\text{II})/\text{V}(\text{III})$ 硫酸溶液和 $\text{V}(\text{IV})/\text{V}(\text{V})$ 硫酸溶液中。VFB 充放电时,正负极反应的活性物质由正极电对的 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{3+}$ 和负极电对的 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 组成,其充电过程如下:正极为 V^{4+} 离子失去电子变成 V^{5+} 离子;负极为 V^{3+} 离子得到电子变成 V^{2+} 离子,放电过程则相反。左右 2 个半电池用离子传导膜隔开,电荷载体如 H^+ 、 HSO_4^- 等自由通过离子传导膜来保证正负极电荷

基金项目:国家电网公司科技项目《全钒液流电池用离子交换膜关键技术研究》(SGTYHT/16-JS-198)

作者简介:赵丽娜(1982-),女,硕士,助理研究员,研究方向为新能源材料开发。

联系人:肖伟(1982-),男,副研究员,从事储能及动力电池关键材料基础研究工作。

平衡以构成电池回路^[2]。

2 VFB 用离子传导膜的研究应用现状

离子传导膜是 VFB 的关键材料与重要组件之一,它既是电解质离子的导电传输通道,又起到分隔正负极、防止电池短路的作用。离子传导膜能够防止不同价态钒离子相互渗透,减少 VFB 的自放电,降低其容量损失,提高电流效率。因此,离子传导膜在很大程度上决定着 VFB 的能量转换效率以及循环寿命。

在 VFB 内部,离子传导膜需要与不同价态钒离子(V^{2+}/V^{3+} , V^{5+}/V^{4+})的硫酸混合溶液接触,其中 V^{5+} 离子具有强氧化性,因此耐酸性、抗氧化性等是考察离子传导膜的重要指标。另外,VFB 的能量效率(EE)由电压效率(VE)和电流效率(CE)共同决定($EE=VE \times CE$)。因此,离子传导膜的电荷载体传递能力及钒离子的阻隔性对 VFB 性能起决定作用,离子传导膜需具备高电荷载体传导率才能降低 VFB 面电阻并提高其电压效率。

良好的离子传导膜应具备好的化学稳定性、高电导率、低钒离子渗透性(即隔膜使电荷载体能自由通过,而阻止钒离子通过)以及低成本。目前,VFB 使用的离子传导膜是美国杜邦公司(DuPont)生产的 Nafion 系列膜。由于 Nafion 离子传导膜中的分子链骨架由 C—F 键构成,C—F 键键能(485 kJ/mol)一般高于 C—H 键键能(84 kJ/mol),富电子氟原子能紧密包裹在 C—C 主链周围,保护碳骨架免受电化学反应自由基中间体的氧化,使 Nafion 系列离子传导膜具有较好的化学稳定性。同时,由于通过醚支链固定在全氟主链上的磺酸根是阴离子,因此,Nafion 离子传导膜的阳离子选择透过性较强。但是,Nafion 系列离子传导膜的合成工艺繁琐,价格昂贵;另外,在 VFB 运行过程中,Nafion 系列离子传导膜的钒离子渗透率和透水率均较高,因此,限制了全氟磺酸离子传导膜的应用。

针对钒离子渗透性强的问题,研究者采用多种方法对 Nafion 离子传导膜进行改性以提高其选择透过性,降低膜的水迁移率。如以无机物作为改性功能材料,形成有机无机复合膜。Xi 等^[4]首次采用溶胶-凝胶法将 SiO_2 无机粒子填充在 Nafion 离子传导膜中。结果表明,钒离子的渗透率显著降低,VFB 能量效率由原来的 73.8% 提高到 79%。采用界面聚合的方法,通过层层自组装在 Nafion 离子传导膜表面形成保护层也是一种有效方法。Xi 等^[5]

利用聚电解质层层自组装技术,通过聚阳离子及聚阴离子的交替吸附,在 Nafion 离子传导膜上制备阻挡层,抑制钒离子的交叉扩散,在 VFB 实际运行中该阻挡层有效地降低了钒离子渗透率。Mai 等^[6]将高疏水性聚偏氟乙烯(PVDF)掺杂到 Nafion 树脂中制备复合离子传导膜,该离子传导膜具有高的阻钒性能和电流效率,电池在 80 mA/cm^2 的电流密度下能量效率高达 85.0%。

总之,通过不同方法对 Nafion 离子传导膜进行改性,能有效降低膜的钒离子渗透率,但离子传导膜的主体仍是 Nafion 树脂,所以不能从根本上解决 VFB 成本高的问题。因此,开发低成本、高性能的 VFB 用非氟离子传导膜成为研究热点。

3 VFB 用非氟离子传导膜研究进展

研究开发耐电化学、化学腐蚀的工程塑料是制备非氟离子传导膜的基础。聚醚醚酮(PEEK)、聚砜(PS)、聚酯砜(PES)、聚苯基喹恶啉(PPQ)、聚苯并咪唑(PBI)、聚酰亚胺(PI)等聚合物化学性能优异,能经受住电池循环过程中的苛刻条件,由其制备的离子传导膜具有成本低廉、机械强度高优势。因此,对上述聚合物的开发与应用成为近年来的研究热点。由于 VFB 用离子传导膜须具备高电导率,上述聚合物结构中含有 1 个或多个连接在一起的苯环,因此可以通过磺化、季胺化等改性方法制备具有离子交换能力的离子传导膜。改性方法主要包括磺化单体直接缩聚法、直接磺化聚合物主链法、接枝法等。另一种途径是掺杂无机酸或导电无机粒子提高离子传导膜的电导率。

3.1 磺化单体直接缩聚法制备的离子传导膜

磺化单体直接缩聚法的优点在于反应过程中不存在降解和交联等副反应,尽管先磺化操作过程较为复杂,但通过改变单体比例容易调控聚合物的磺化度。

Xu 等^[7]将带正电荷的吡啶基团引入到 PS 中制备氯甲基化聚砜(CMPSF)离子传导膜,该膜能有效地抑制钒离子渗透并提高离子导电性。测试结果显示电流密度为 140 mA/cm^2 时,采用优化的 CMPSF 膜组装的电池库伦效率为 99.2%、能量效率为 81.8%。Chen 等^[8]合成了磺化聚亚芳基醚砜、磺化聚芳醚酮(SPFEK)等含有离子交换基团的聚合物,采用溶剂蒸发法制备离子传导膜。此类离子传导膜的电导率等同于或高于 Nafion117 离子传导膜,并且钒离子渗透率降低了 2 个数量级。

Chen 等^[9]采用双酚芴的芳香族亲核聚缩聚体,即用 60%磺化二氟苯酮和 40%二氟苯苯酮为原料,直接合成了 SPFEK。用 SPFEK 离子传导膜组装的全钒氧化还原液流电池(VRB)单电池的能量效率和功率密度均大于相同电流密度下的 Nafion 117 离子传导膜。用 SPFEK 离子传导膜组装的 VFB 最高库仑效率为 80.3%,而 Nafion 117 膜组装的 VFB 最高库仑效率为 77.0%。

参考文献[10]报道张华民课题组制备了一种具有新型海绵孔结构的 PBI 离子传导膜,该膜的截面方向由众多微米尺寸的小孔相互嵌套组成,对带正电荷钒离子发挥了多级筛分的功能,显著提升了离子传导膜的阻钒性能,该膜的离子导电性和离子选择性均优于市售离子传导膜,在电池测试中显示出较好的充放电性能和循环寿命。

3.2 直接磺化聚合物主链制备的离子传导膜

修饰芳香族聚合物离子传导膜最为普遍的方法是对苯环进行亲电磺化。通过氯磺酸、浓硫酸或发烟硫酸、三氧化硫等对芳香族聚合物进行磺化处理,使离子传导膜具有电荷载体传导功能。Kim 等^[11]对商业聚芳砜聚合物进行磺化处理,然后将磺化聚芳砜制成适用于 VFB 的 S-Radel 离子传导膜。结果表明:S-Radel 离子传导膜具有更低的钒离子渗透率;用 S-Radel 离子传导膜组装的电池自放电率减小,库仑效率提高;在电流密度为 50mA/cm² 条件下用 S-Radel 离子传导膜组装的 VFB 库仑效率达到 97.8%,而用 Nafion 离子传导膜组装的 VFB 库仑效率为 95%。Chen 等^[12]利用氯磺酸对聚芳醚砜进行磺化处理制备离子传导膜,通过调整聚合物与氯磺酸的比例控制磺化度,在相同的实验条件下所制离子传导膜的质子电导率与 Nafion117 离子传导膜相当,VO²⁺ 渗透性比 Nafion117 膜低得多,用该离子传导膜组装的 VFB 库仑效率比 Nafion117 膜高。

一般来说,直接磺化聚合物由于磺酸基团直接与聚合物主链相连,使主链亲/疏水相分离不明显,导致质子传输通道窄而不连续,因此,需要较高的磺化度才能提高离子传导膜的电导率。但在磺化度较高条件下离子传导膜溶胀性提高,导致其机械性能下降。另外,直接磺化聚合物容易破坏高分子材料的主链结构,导致聚合物化学稳定性下降,因此难以满足 VFB 的使用要求。

3.3 接枝型离子传导膜

接枝技术是将具有不同功能的材料结合起来,

优势互补,形成新的膜材料。接枝型离子传导膜的制备方法主要有 2 种:一种是先接枝不带功能团的单体侧链,再通过磺化、季胺化等反应引入离子交换基团,侧链型磺化聚合物材料的磺酸基团在柔软的侧链上可以使亲/疏水相明显分离,质子传输通道宽而连续,在相对较低的磺化度下即可达到较高的质子传导率,有效地抑制了膜材料因过度溶胀导致性能下降的问题;另一种是在选定的基膜上接枝,通过电子或等离子体辐射产生活性点,与带有离子交换基团的单体发生共聚反应,将离子交换基团接枝到基膜上。

Bae 等^[13]通过氢化锂作用使 PBI 形成聚阴离子,再分别与 1,3-丙磺酸内酯、4-溴甲基苯磺酸钠、1,4-丁磺酸内酯反应生成侧链带有磺酸基的磺化 PBI,在 100%相对湿度和 50℃ 条件下,磺化度为 75%的 PBI 离子传导膜的电导率为 1×10^{-2} S/cm,而在相同条件下未接枝改性的 PBI 离子传导膜电导率仅为 2×10^{-4} S/cm。该方法的缺点是实验步骤较复杂且反应条件也不易控制。Wang 等^[14]将带有环氧官能团的硅烷单体接枝到 PBI 链段中,制备有机-无机硅烷交联的 PBI 离子传导膜。PBI 离子传导膜中引入硅烷结构,有助于吸收更多的磷酸,使离子传导膜的质子导电性显著增强。相同测试条件下引入硅烷结构的 PBI 离子传导膜的质子传导率为 0.144S/cm,而纯 PBI 离子传导膜的质子传导率仅为 0.015S/cm。

3.4 掺杂型离子传导膜

掺杂改性是将膜基质与改性材料结合制备膜的过程,膜基质是以不含离子交换基团的聚合物为网络骨架,通过掺杂亲水性或可传导质子的无机粒子为改性材料制备复合膜,使膜具有良好质子导电性能并兼具改性材料与有机膜的综合性质。

磷钨酸(TPA)与磺化聚芳醚酮(SPPEK)具有良好的相容性。Wang 等^[15]将质量分数 8%~25%的 TPA 掺入 SPPEK 中制备复合型离子传导膜。结果表明:用 SPPEK-TPA-17 离子传导膜组装的 VFB,其库仑效率、能量效率(其中电流效率为 98.75%,电压效率为 74.58%)均高于 Nafion 离子膜组装的 VFB(电流效率为 92.81%,电压效率为 73.83%);寿命测试显示 VFB 循环稳定性较高。Chen 等^[16]用磺化 SiO₂ 改性磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜,由于磺化 SiO₂ 提高了膜的亲水性,制备的离子传导膜具有良好的质子传导能力,当磺化 SiO₂ 添加量为 3%(质量分数)时,离子传导膜的电

导率高于 Nafion 离子传导膜,同时阻钒性能提高。Shuvra 等^[17]首先利用 3-氨基基 3-乙氧基硅烷修饰纳米 SiO₂ 颗粒,然后将经过修饰的纳米 SiO₂ 加入 PBI 溶液中制备复合型离子传导膜,PBI 和经过修饰的纳米 SiO₂ 之间氢键的相互作用增加了质子传导通道。测试结果表明,复合型离子传导膜的质子传导能力较未改性 PBI 离子传导膜明显提高。

4 结语

要实现 VFB 储能示范系统到大规模工程应用的产业化跨越,在材料开发及储能应用等方面还需进行深入研究,以提高储能系统性能。作为直接影响 VFB 性能的关键材料——离子传导膜成为人们关注的焦点和研究的热点,研究和开发具有优异性能和经济性的离子传导膜对 VFB 的发展和储能具有重要意义。由于全氟磺酸膜树脂制备工艺复杂、价格高昂,因此,开发低成本、高性能的非氟离子传导膜材料成为促进 VFB 技术发展的关键。近年来研究人员对离子传导膜的聚合物基团和膜结构进行了针对性的研究,除考察离子传导膜的化学稳定性外,重点关注如何提高膜的离子选择透过性,即阻隔钒离子渗透同时,最大限度地提高电荷载体传导功能,从而提高 VFB 性能,以降低系统成本,为实现 VFB 大规模产业化奠定基础。

参考文献

- [1] Fabjan C, Garche J, Harrer B, et al. The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems[J]. *Electrochim Acta*, 2001, 47(5): 825-831.
- [2] 吴雄伟, 刘俊, 谢浩, 等. 全钒液流电池碳电极材料的研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2014, 44(28): 1280-1288.
- [3] Oriji G, Katayama Y, Miura T. Investigation on V(IV)/V(V) species in a vanadium redox flow battery[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(19): 3091-3095.
- [4] 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.
- [5] Xi J Y, Wu Z H, Qiu X P, et al. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(11): 1232-1238.
- [6] 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.
- [7] Xu W X, Zhao Y Y, Yuan Z Z, et al. Highly stable anion exchange membranes with internal cross-linking networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(17): 2583-2589.
- [8] Chen D Y, Wang S J, Xiao M, et al. Synthesis of sulfonated poly(fluorenyl ether thioether ketone)s with bulky-block structure and its application in vanadium redox flow battery[J]. *Polymer*, 2011, 52(23): 5312-5319.
- [9] Chen D Y, Wang S J, Xiao M, et al. Preparation and properties of sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(7): 2089-2095.
- [10] Yuan Z Z, Duan Y Q, Zhang H Z, et al. Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(2): 441-447.
- [11] Kim S, Yan J, Schwenzer B, et al. Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochim Commun*, 2010, 12(11): 1650-1653.
- [12] Chen D Y, Wang S J, Xiao M, et al. Synthesis and properties of novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery[J]. *Energy Conversion Management*, 2010, 51(12): 2816-2824.
- [13] Bae J M, Honma I, Murata M, et al. Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 147(1/2): 189-194.
- [14] Wang S, Zhao C, Ma W, et al. Silane-cross-linked polybenzimidazole with improved conductivity for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 621-629.
- [15] Wang N F, Yu J G, Zhou Z, et al. SPPEK/TPA composite membrane as a separator of vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 114-121.
- [16] Chen D, Wang S, Xiao M, et al. Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7701-7708.
- [17] Shuvra S, Tushar J. Structure and properties of polybenzimidazole/silica nanocomposite electrolyte membrane: influence of organic/inorganic interface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(23): 21286-21296.

收稿日期: 2017-12-20

修稿日期: 2019-01-07