

全钒液流电池用电极与质子交换膜的研究进展

景 鑫,李 霞,韩文佳*

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室,济南 250353)

摘要:钒氧化还原液流电池(VRFB),是一种环保、寿命长、安全性高、电化学性能稳定的新型电化学储能设备,是当前极具发展潜力的储能系统之一。电极与质子交换膜是钒液流电池的关键材料,对电池的电化学性能起着决定性作用。根据两种关键材料的原料与结构的不同,本文从电极与质子交换膜的分类、特点等方面进行了详细描述,并对两种关键材料的结构、功能改性方法及其与其它材料的复合方法的最新进展进行了总结,阐述了未来的研究重点及发展方向。

关键词:全钒液流电池;质子交换膜;电极;研究进展

近年来,随着现代经济和科技的迅速发展,资源与能源的需求量、消耗量与日俱增^[1~4]。本世纪清洁环保的太阳能、风能等绿色新型可再生能源获得快速发展,但其受到环境、时间、地域等条件的限制,导致其稳定性与连续性较差,因此太阳能、风能等能量的稳定储存与输出是亟待解决的问题之一^[5~7],也是提高绿色能源发挥更重要作用的重要途径。

钒液流电池具有循环寿命长、绿色环保、原料丰富、效率高、成本低、操作方便等特点,有广阔发展前景^[8]。钒液流电池可以作为储能设备与太阳能、风能等设备相匹配^[9],来调节能源之间的供需矛盾。在风能、太阳能充足时,储存设备产生的电能;在能源不足时,输出储存的电能,实现电网的平稳运行^[10~12]。由于钒液流电池系统具有运行安全、去耦性强、能量效率高、电堆结构等特点,除与风力发电、太阳能发电相匹配使用外,还可广泛应用于交通、通讯、军事等领域,在储能电池中具有重要地位^[13]。

电极与质子交换膜是钒液流电池的关键材料^[14],一直是该领域研究人员关注的研究热点。近年来,电极与质子交换膜从材料、结构和性能等方面得到快速的改进和提升,进而推动了液流电池的发展,与其它储能设备相比,钒液流电池已具有很大的优势。

本文综述了钒液流电池的电极与质子交换膜的作用机理与研究进展。从电化学活性、稳定性等方面介绍了电池电极,并对碳素类电极进行了详细描述;根据原料的不同,分别介绍了质子交换膜的研究进展,并重点介绍了生物基材料隔膜作为液流电池质子交换膜的相关研究。

1 钒氧化还原液流电池

1.1 钒氧化还原液流电池研究

最早于1984年,M•Kazacos课题组提出了全钒液流电池的概念^[15~17],将 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ 作为钒液流电池的正极活性物质, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 作为电池的负极活性物质参加电化学反应,从而避免了电池运行过程中活性物质的交叉感染,延长了电池寿命。如今,钒液流电池已经在许多国家广泛应用,电池技术逐渐成熟,进入工业化阶段。例如,日本住友电工在横滨开发兆瓦级的液流电池储存系统^[18];美国 Castle valley 项目^[19],其在电力线末端配置钒液流电池系统,用来满足在电力使用高峰期时美国偏远地区的电力使用

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.001

收稿:2020-03-16;修回:2020-12-29;

作者简介:景鑫(1996-),男,硕士,研究方向为功能纸技术与装备;

* 通讯联系人:韩文佳(1984-),男,副教授,主要从事功能纸技术与装备的研究。E-mail: hwj200506@163.com.

需求,保证电力的稳定持续性。

我国对液流电池的最早研究是 20 世纪 90 年代,1997 年孟凡明、彭声谦等^[20,21]开始了对液流电池的研究,后来中南大学、北京科技大学等单位开展了研究工作。21 世纪初,大连化物所研制的钒氧化还原液流电池 LED 屏幕已经可以连续工作超 8800h;北京普能公司收购位于加拿大的 VRB 公司,并逐步深入研究,推动了液流电池的发展。

1.2 全钒液流电池构成及特点

如图 1 所示^[22],全钒氧化还原液流电池主要是由电极、质子交换膜、电解液构成。

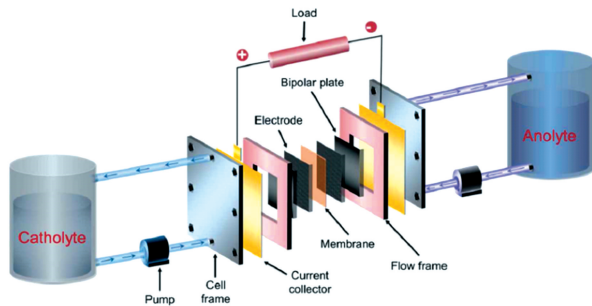


图 1 全钒氧化还原液流电池结构

Figure 1 Structure of all-vanadium redox flow battery

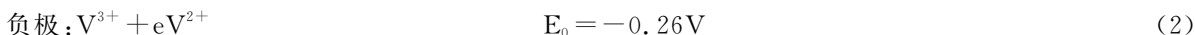
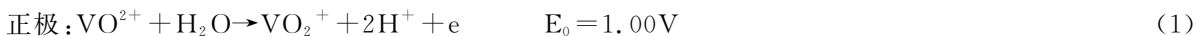
与传统电池电极不同,钒电池电极不参与氧化还原反应,只是提供电化学反应的场所,因所以需具备良好的导电性与耐腐蚀性。质子交换膜是 VRFB 系统中重要的组件之一,主要是分隔正负电解质溶液,传输非反应离子(H^+)的作用,并在能效、耐用性和成本方面起到至关重要的作用。电解液是电极活性物质,适当增加溶液浓度和加入添加剂以提高电池性能,是钒电池电解液的研究重点之一。

钒液流电池的电极活性物质为不同价态的钒离子,这是由于钒离子处于元素周期表中的 VB 族,属于体心立方晶体^[23],其原子核核外电子外层的电子排布为 $3d^3 4s^2$,因此拥有 +2、+3、+4、+5 多种价态,即 VO^{2+}/VO_2^+ 电子对和 V^{2+}/V^{3+} 电子对,分别在电池的正负极发生氧化还原反应,几种价态相互转换形成工作电流^[24~26]。钒液流电池具有其独特的优势^[27~30]。

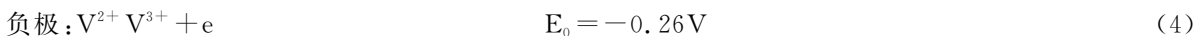
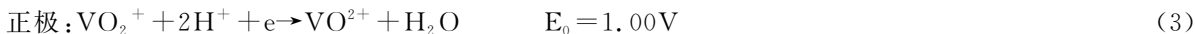
- (1)属于新型能源电池,系统运行安全可靠,各部件无污染对环境友好;
- (2)具有出色的去耦性,即储能容量与输出功率是相对独立的,更加灵活;
- (3)具有高的能量效率,并且在常温下运行即可,无相变化,充放电反应速度快;
- (4)具有电堆的特殊结构,可根据不同需求实现不同的输出,且输出效率高;
- (5)使用寿命长,关键部位不损坏就可以循环充放电。

1.3 钒液流电池工作原理

钒液流电池的独特优势与其工作原理及电堆结构是紧密相关的,其不同价态的转换具体反应如下:
充电过程:



放电过程:



由以上化学反应可知,钒液流电池的正极是 V^{4+}/V^{5+} ,负极是 V^{2+}/V^{3+} 。四种化学价态通过电子的移动相互转换^[31,32],标准电位差 1.26V。在电池充电过程中 V^{4+} 失电子得到 V^{5+} ;电子通过外电路转移到电池的负极,使得 V^{3+} 得到电子从而化学价降低得到 V^{2+} ,放电过程同理。

2 钒液流电池电极材料

电极是全钒氧化还原液流电池的重要部件之一,为电池有效物质的流动与反应提供场所。作为钒液流电池理想电极需要具备以下性能:(1)高电导率,大比面积,并有效降低极化过电位与欧姆阻抗;(2)具有网状结构,且在空间分布中是稳定的三维结构,具有较好的亲水性,易被电解液浸润,有利于钒离子的流动运输;(3)高机械性能,韧性高;(4)耐腐蚀,环保,成本低,寿命长。

目前钒液流电池电极主要有碳素类电极、金属类电极与复合电极三类^[33]。

2.1 碳素类电极

碳素类电极大都具有稳定性高、耐腐蚀、导电性好、成本低的特点。主要包括碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、石墨等材料,通过改善这些材料的稳定性、机械性能与表面官能团的数量和种类,以获得电化学性能稳定的电池电极。

碳纤维、石墨毡是具有高稳定性、低成本、耐腐蚀、高导电性等特点的多孔性毡状纤维材料,但电化学活性、亲水性差,需要进一步改进^[35]。

碳布为碳纤维布的简称,是一种用碳纤维交错而成的纺织物,成型之后在超声的辅助条件下浸渍在有机溶剂中,干燥后得到预处理碳布;将得到的预处理碳布在 $600^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 下烧结,制得改性碳布。碳布具有良好的穿透选择性,近年来得到广泛的应用。

碳毡分类较多,如聚丙烯腈基(PAN基)碳毡、黏胶基碳毡等。制作过程包括:(1)将原料纤维制作为白色平板毡;(2)将白色平板毡进行预氧化处理;(3)将预处理后碳毡进行碳化。与各种类型的碳毡相比,PAN基碳毡具有更高的孔隙率和更低的电阻,有利于液流电池中活性物质的传输,因此成为碳毡中最为常用的材料之一。但碳毡类电极由于亲水性与电解液润湿性较差,因此需通过增加表面官能团或表面沉积其它催化材料等方法进行改性。

在可作为VRB电极的多种碳材料中,碳毡和石墨毡以其广泛的三维网络结构,高比表面积以及良好的电导率与电化学稳定性,成为电极材料的首选。由于碳素类电极存在电化学可逆性差、长时间使用会发生腐蚀等现象,因此需对碳素类电极改性或与其它材料复合才能用于钒液流电池电极。

Mazur等^[34]测试了厚度为5.0mm的人造丝基毡与厚度为4.0mm的PAN基石墨毡的长期耐久性,经过1000个循环后,基于PAN基的库伦效率从最初的95.1%下降到92.1%。对于装有相同全氟磺酸膜(PFSA)的人造丝电池,观察到库伦效率降低更少,从96.6%降至95.3%。单电池进行2000次充放电循环后发现,人造丝基毡具有更强的电化学稳定性。

Jiang等^[35]设计并制备了一种新型的多孔电极,如图2所示,该多孔电极在孔中具有梯度分布,可以使渗透率逐渐降低,但从流场侧到膜侧的有效表面积增加。这种设计不仅通过增强流场侧附近的传质提高了电极利用率,而且避免了膜侧附近有效表面积的损失。研究表明,制备的电极在 $200\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下能使电解质的利用效率和能量效率高达80.1%和81.3%,经过500次充放电循环后,能量效率没有下降,具有出色的稳定性和高容量保持率。

Ulaganathan等^[36]尝试了酸处理、浓硫酸煮沸、热处理等流程改性石墨毡电极,使得电极中官能团数量增加,提高了电极性能。石墨毡的催化机理如图3所示。

如图4所示,Wei等^[37]研究了3D纳米结构的空心 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 球作为 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ 氧化还原反应的电催化剂,制备了空心 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 球装饰的石墨毡电极,并在VRFB中进行了测试。结果表明,制备的电极使电解质的利用效率和能量效率高达80.1%和81.3%,而带有原始电极的电池分别为41.7%和15.7%,且该电池具有出色的稳定性和高容量保持率。

Jiang等^[38]尝试了采用自下而上的策略来设计电极,将铋纳米粒子均匀分布在碳布电极上,用于钒氧化还原液流电池,如图5所示。发现石墨表面含有不同基团的电荷差,如图6所示。结果表明,氧官能

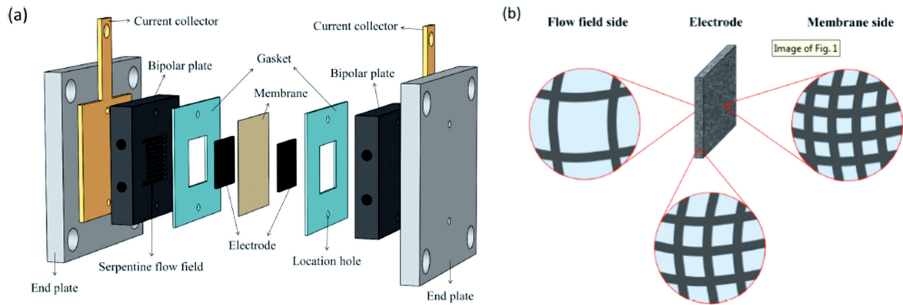


图 2 具有蛇形流场结构的 VRFB 的(a)自制电池设置和(b)梯度电极设计示意图。

Figure 2 The schematic of (a) homemade battery setup and (b) gradient electrode design for VRFBs with serpentine flow field structure.

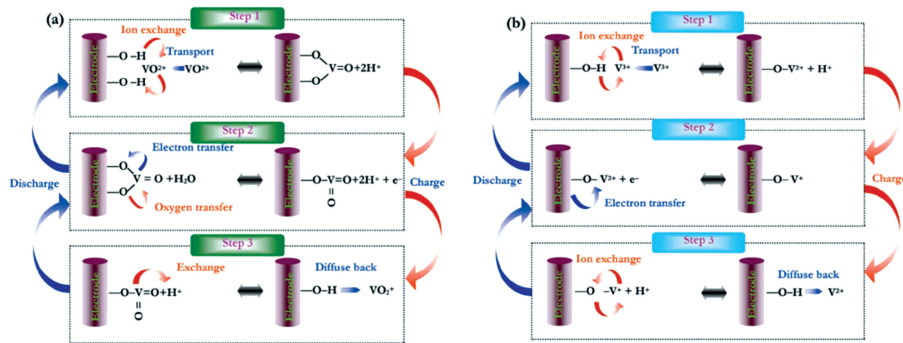


图 3 石墨毡电极对钒离子氧化还原反应的催化机理

Figure 3 Catalytic mechanism of graphite felt electrode for vanadium ion redox reaction

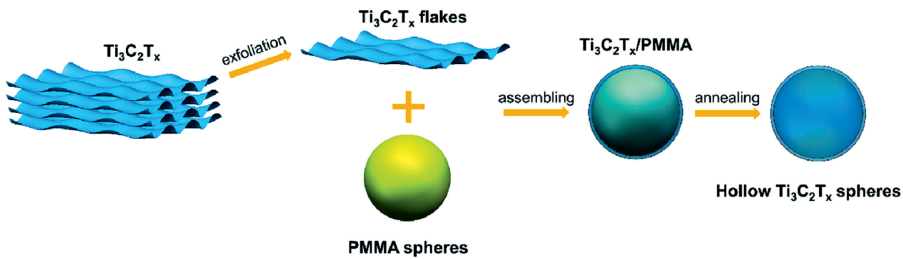


图 4 空心 $Ti_3C_2T_x$ 球的制备示意图

Figure 4 Schematic illustration of the preparation of the hollow $Ti_3C_2T_x$ spheres

团和铋具有协同催化作用,从而增强了氧化还原反应的动力学。因此,利用具有高氧官能团含量的碳布基材,其电池能量效率比原来的电极高出 19.6%。

2.2 非碳素类电极

金属类是一种极为常见的电极材料,原因在于金属电极具有高导电性、机械性能高、电化学活性较高等特点,如金、铅、钛、铂、铌等金属均可作为电极材料。Skyllas 等^[16]对金、铅等金属的早期研究发现,电池放电过程中在铅、钛电极上易形成钝化膜,导致严重影响电池中电对的电化学反应,影响电池性能,因此金属材料不适用于液流电池电极。虽然金电极具有较高的导电性且镀铂黑的钛电极上有效的避免了钛电极钝化膜的生成,但金、铂价格昂贵,限制了其用于钒电池后的量产和应用。而钛基氧化铌(DSA)电极可逆性高,氧化铌膜对电化学反应影响较小,且循环充电后,表现出较稳定的电化学性能,成为金属类电极中的最优选择,较高的成本也成为其广泛应用的瓶颈。

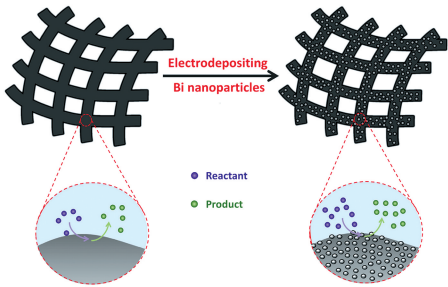


图 5 电极设计策略示意图

Figure 5 Schematic of the electrode design strategy

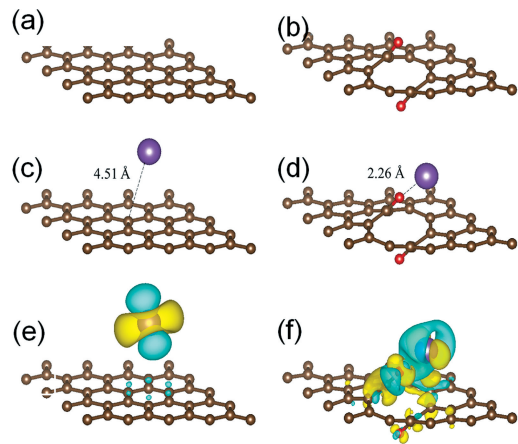


图 6 (a)石墨原始表面;(b)石墨具有羰基的表面;(c)Bi 吸附石墨原始表面;

(d)具有羰基的 Bi 吸附石墨表面的优化结构。Bi 吸附在(e)石墨原始表面和(f)带有羰基的石墨表面的电荷差

Figure 6 The optimized structures of (a) graphite pristine surface, (b) graphite surface with carbonyl group,

(c) Bi adsorbed graphite original surface and (d) Bi adsorbed graphite surface with carbonyl group.

The charge difference plots of Bi adsorbed on (e) graphite pristine surface and (f) graphite surface with carbonyl group.

复合电极以高分子聚合物为基体,通过混合碳素类材料经加工后成型制得,其具有较好的电化学稳定性和电导率,可加快电极反应,获得极低的内阻。

黄可龙等^[39]利用聚四氟乙烯(PTFE)作为粘接剂将炭黑与石墨复合制备得到复合电极。通过研究发现,最优质量比为 $m(\text{石墨}):m(\text{炭黑})=3:1$ 。此时钒离子电对的电化学反应扩散系数 D_0 最佳,达到了 $4.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,显示出良好的电化学活性与可逆性。

刘勇刚、刘素琴等^[40]将聚丙烯(PP)与聚乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯共聚物(SEBS)共混,形成网状界面,然后进一步掺杂碳黑和碳纤维制得复合电极,并通过改变 SEBS 含量研究复合电极电性能。制作出了物理机械性能较好、体积电阻为 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的电极材料,并应用于全钒氧化还原液流电池。

3 钒液流电池质子交换膜

3.1 质子交换膜分类

质子交换膜是全钒氧化还原液流电池的重要组成部分,既具有高抗衡离子(H^+ 或 SO_4^{2-} 等)的电导率完成电路^[30],又具有低活性离子(即具有各种化合价的钒离子)的渗透性以防止交叉污染^[41,42]。理想的质子交换膜应具备高物理化学稳定性、低膜电阻、钒离子选择性高、高质子电导率、低水渗透率和低成本的特点^[43~45]。

按照离子交换基团不同,VRFB用质子交换膜有两种类型,一种为非离子导电膜,通常具有多孔结构,可通过孔径筛分来提供离子选择性(如质子对钒离子),但很难精确调节孔径。另一种为离子导电膜,通过离子导电官能团促进导电性,可以是多孔的,也可以是不对称的,由于两种离子主要通过膜中的亲水域进行传输,因此致密的导电隔膜在实现高抗衡离子(例如质子)导电和低钒离子渗透性方面都面临巨大挑战。

按照隔膜的化学组分不同,VRFB用质子交换膜可分为含氟类质子交换膜、非氟类质子交换膜。其中,含氟类质子交换膜又分为全氟类磺酸类质子交换膜、部分含氟类质子交换膜。

3.2 含氟类质子交换膜

全氟类质子交换膜是最早实现产业化的商用膜。由于良好的亲/疏水微相分离结构,美国杜邦公司生产的Nafion膜(Perfluorosulfonic acid-PTFE copolymer)已被广泛选作VRFB系统的交换膜。Nafion膜的结构包括较高疏水性的四氟乙烯主链和磺酸基侧链,这共同形成了亲疏水分离结构,并且可在强酸强碱中稳定存在。但相互连接的离子簇也导致钒离子的严重渗透,从而导致VRFB系统的低能效和高容量衰减。由于Nafion膜具有较低的离子选择性,因此需要对其进行改性,主要方法有聚合物复合、无极添加物复合和表面改性等。

Schmidt-Rohr、Mauritz等^[46,47]提出了Nafion膜水平行通道,如图7所示,由于Nafion膜含有由四氟乙烯组成具有较高疏水性的主链及磺酸基侧链,而磺酸基由于亲水性聚集在一起,从而形成离子通道,使得钒离子可以由此通道顺利穿过隔膜,这就是Nafion膜离子选择性差的原因。因此,可以通过在隔膜中负载改性物质,以提高膜的选择性。

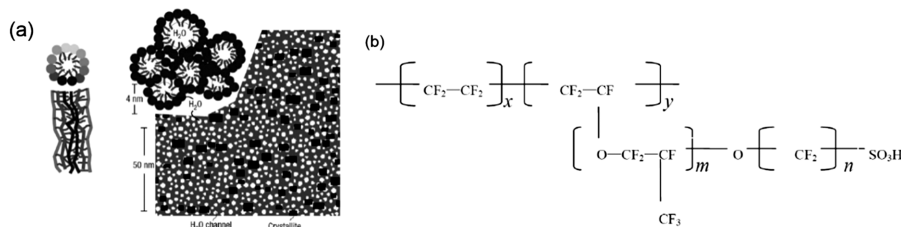


图7 (a)Nafion膜的平行水通道模型与(b)Nafion结构示意图

Figure 7 (a) Parallel water channel model of Nafion membrane and (b) schematic diagram of Nafion structure

Mai等^[48]尝试将Nafion与聚偏氟乙烯(PVDF)复合制备质子交换膜。将两者分别溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,经过处理后得到Nafion/PVDF复合膜,检测后发现膜的离子选择性得到明显提高。为改善Nafion膜的离子选择性,Jiang等^[49]尝试采用溶胶-凝胶法将氨基-SiO₂与Nafion复合制得氨基-SiO₂/Nafion共混膜,将氨基-SiO₂填充在Nafion框架中,研究发现所得共混膜稳定性提高、钒渗透率降低且电池库伦效率增加。

Ling等^[50]利用相转移法制备PVDF多孔膜,然后通过溶胶-凝胶法将磺酸硅引入基质中,制备了具有高钒离子选择性的聚偏二氟乙烯/磺酸硅多孔复合膜,用于制备钒还原液流电池,如图8所示。填充在孔中的磺酸二氧化硅既可提供质子转移载体,又起到抑制钒离子渗透的作用。与Nafion 115在室温下相比,复合膜显示出较低的钒离子渗透性($1.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)和较高的离子选择性。单电池在 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下具有90.3%的库伦效率和75.6%的能量效率。

3.3 非氟质子交换膜

3.3.1 传统非氟材料质子交换膜 含氟类膜虽然具有较好的耐酸耐碱性和质子电导率,但阻钒性差、成本较高。近几年非氟化膜迅速发展,人们尝试使用碳氢化合物膜来代替含氟膜。研究发现,磺酸基、羧基等基团的存在有利于隔膜传导质子,且该材料具有较好的物理化学稳定性,因此磺化芳香族化合物便开始受到人们的青睐。芳香族化合物主要包括聚醚醚酮(PEEK)、聚砜(PS)、聚苯并咪唑(PBI)和聚酰亚胺(PI)等,通过磺化的方法,在其芳香环中引入磺酸基可使其具有较好的质子电导率。

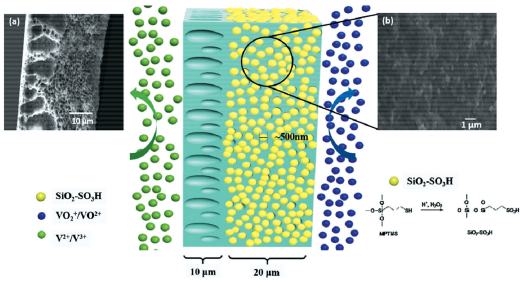


图 8 PVDF/SiO₂-SO₃H 复合膜的示意图：

(a) 掺杂 SiO₂-SO₃H 之前的多孔 PVDF 的横截面形态；(b) PVDF/SiO₂-SO₃H 复合膜中选定区域的放大图

Figure 8 Schematic diagram of PVDF/SiO₂-SO₃H composite membrane:

(a) Cross-sectional morphology of porous PVDF before doped with SiO₂-SO₃H; (b) Enlarged view of selected areas in PVDF/SiO₂-SO₃H composite membrane

如图 9 所示,Padmavathi 等^[51]以 SiO₂ 和磺化聚砜(PSu)为原料,采用溶液浇铸法制备了多层和常规复合膜。在两层 PSu 之间引入 SiO₂ 层形成多层复合膜,增强了多层复合膜的尺寸稳定性、吸水率与阻燃性,但其质子电导率略有降低。负载 2%(wt) SiO₂ 的多层膜在 DMFC 中的性能评估显示,最大功率密度为 86.25mW·cm²,高于相同的单细胞测试组装得到的 Nafion 117 膜(52.8mW·cm²)。因此,这是一个可行的和有前途的方案。

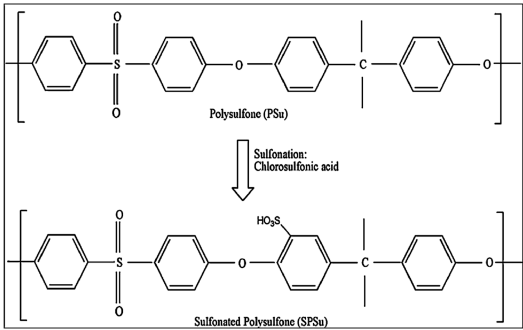


图 9 聚砜的磺化

Figure 9 Sulfonation of polysulfone

Liu 等^[52]以 PVA、4,4-氧二苯二甲酸酐(ODPA)、2-氨基磺胺酸钠(SAS)和 4,4-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲烷(DMMDA) 制备了聚乙烯醇/SPI 共混膜,如图 10 所示。结果表明,共混膜具有良好的水稳定性和氧化稳定性,与 Nafion 117 膜相比,混合膜的 VRBs 电荷容量损失更小,库伦效率(CE)和能量效率(EE)更高。此外,共混膜在 100 次循环后性能稳定,EE 没有显著下降。

在众多芳香族化合物的应用开发中,由于聚苯并咪唑具优异的耐酸、耐碱与耐高温性能,聚醚醚酮、磺化聚醚醚酮(SPEEK)类具有较好的库伦效率与阻钎性,因此人们对两种材料的研究与利用逐渐增加。

张琪等^[53]通过原位聚合法将 MGO 掺杂到磺化聚苯并咪唑(SPBI)中,成功制备了 SPBI/MGO 质子交换复合膜,如图 11 所示。MGO 的掺杂提高了复合膜的热稳定性与干、湿拉伸强度。复合膜的电导率随着 MGO 含量增加而逐渐增加,在 10% RH 和 160℃ 条件下质子电导率达到了 0.193S/cm。

Li 等^[54]通过缩聚反应合成了一种高分子量的聚苯并咪唑(PBI),并将长侧链接枝到 PBI 上,成功地得到了高耐久的长侧链聚苯并咪唑 AEMs(N-PBIs)。经实验知,随着温度从室温升高到 80℃,N-PBI 的电导率由 0.040S/cm 增加到 0.11S/cm,且具有较高的耐碱性,因此可用于钒电池的阴离子交换膜。

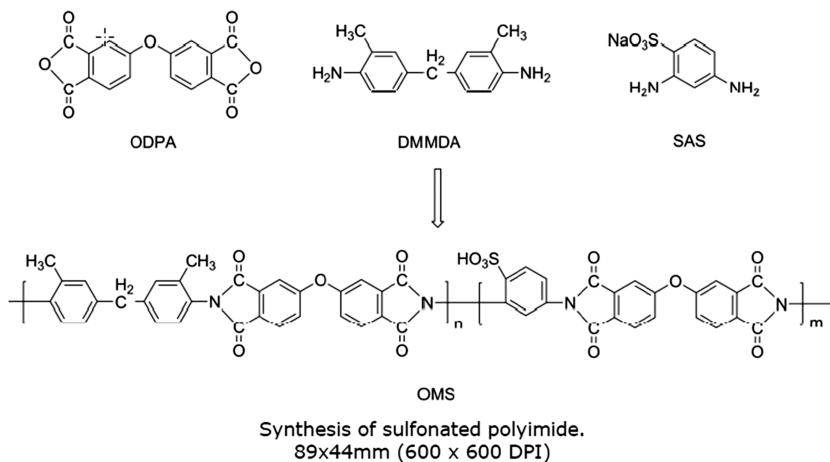


图 10 磺化聚酰亚胺的合成

Figure 10 Synthesis of sulfonated polyimide

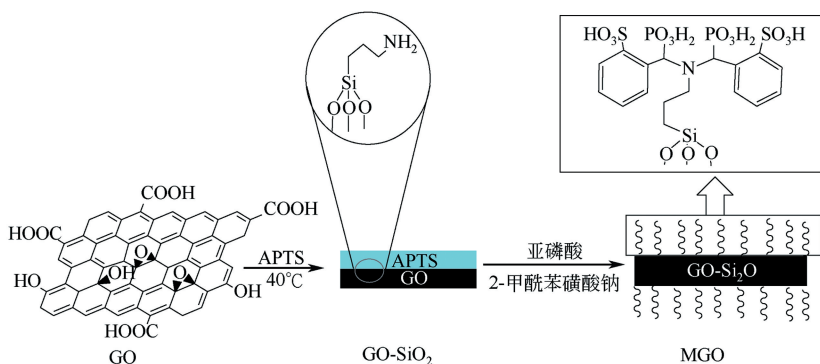


图 11 MGO 的合成路线

Figure 11 Synthesis method of MGO

如图 12, Zarrin 等^[55]开发了一种基于离子溶剂化聚苯并咪唑(PBI)的高离子导电性和耐久性的多孔聚合物电解质膜。多孔性的引入可以增加电解溶液(如氢氧化钾(KOH))的吸引力和离子溶剂化作用,从而提高 PBI 的离子电导率。多孔 PBI 的离子电导率和 AEMFC 性能比市售茶品性能高 2 倍左右。所有 KOH 掺杂的多孔 PBI 膜在加速碱性稳定性测试 14 天后保持离子导电性,而商用 FAA 仅在 3 小时后降解。因此,此类多孔 PBI 膜也可作为 AEMFCs 的候选材料。

Zeng 等^[56]提出了碳纳米管(MWCNT)杂化磺化聚醚醚酮(SPEEK)电纺纤维化的方法。研究证明,电纺 SPEEK 纳米纤维和 MWCNT 对电导率和钒离子阻滞具有协同作用,作用机理如图 13 所示。在强静电场下,可增强质子跳跃的氢键网络,而钒离子被碳纳米管所阻挡不能通过跳跃传输,该液流电池在 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 100 次循环后,仍具有高化学稳定性和容量稳定性以及 83.4% 的能量效率。

Zheng 等^[57]采用溶液流延法制备了掺杂有不同数量的磺化氧化石墨烯(SGO)纳米片的磺化聚醚醚酮杂化膜。通过测试发现,在 SPEEK 中加入 SGO 可以改善杂化膜的吸水率,离子交换能力和质子传导性,并有效降低溶胀度和钒离子渗透性。在测试中,混合膜的能效为 81.1%,高于 SPEEK 和 Nafion 117 膜。且显示了更长的自放电时间(56.6h)。

Zeng 等^[58]研制了一种新型掺有磺化聚醚醚酮和改性碳-碳质泥岩(SPEEK/MCM)的复合膜,用于钒氧化还原液流电池。如图 14 所示,通过强酸化处理,在改性碳质泥岩(MCM)颗粒上引入了大量亲水性氧官能团,实验测得质子传导性得到明显增强。在 $120\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下,电池的库仑效率高达 99% 以上,循环容量损失仅为 0.15%。

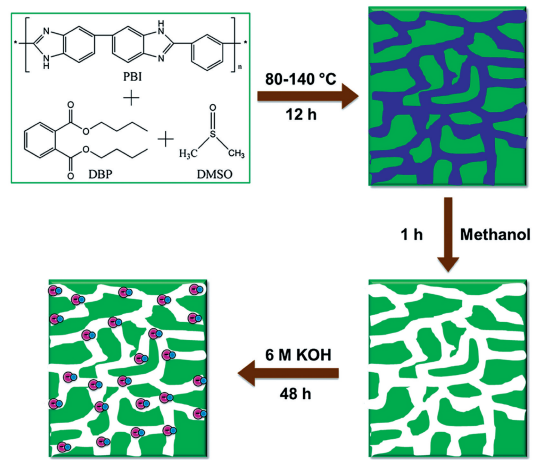


图 12 氢氧化钾掺杂多孔 PBI 膜的制备

Figure 12 The fabrication of KOH-doped porous PBI membranes

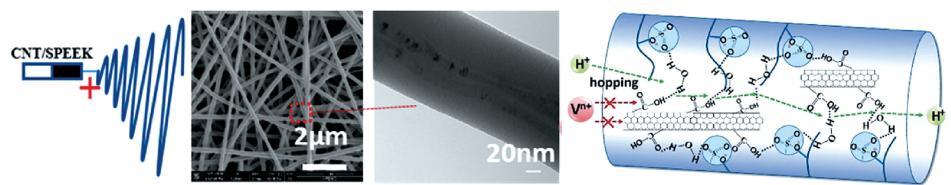


图 13 电纺 SPEEK 纳米纤维和 MWCNT 对电导率和钒离子阻滞协同作用的示意图

Figure 13 Schematic synergistic effect of electrospun SPEEK nanofibers and MWCNT on electrical conductivity and vanadium ion block

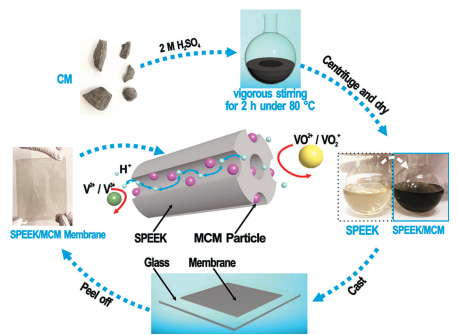


图 14 SPEEK/MCM 膜的制造工艺以及增强 VRFB 电池性能的机理

Figure 14 Description of the manufacturing process of the SPEEK/MCM film and the mechanism of enhancing the electrical performance of VRFB

Kim 等^[59]通过用磺化聚醚醚酮和微孔 Engelhard 钛硅酸盐填充聚四氟乙烯基材的孔,制备了一系列用于钒氧化还原液流电池的离子交换膜。结果表明,膜的机械性能和钒离子渗透性得到改善。当含量为 3% 时,复合膜表现出最佳的膜性能和最高的离子选择性,与 Nafion 膜相比,具有更高的电池容量、电池效率和更低的容量衰减。

3.3.2 生物基材料质子交换膜 生物基材料是天然的高分子聚合物,具有环保、成本低、来源广的特点,且纤维素、木素等由于羟基、磺酸基及分子内氢键网络的存在,具有良好的亲水性与质子导电性,可作为交换膜的天然原料。生物基质子交换膜的制备工艺简单,通过分散、抽滤的抄纸工艺即可完成。但生物基材料膜选择性较差,近年来将其与高疏水性聚合物、磺化物等进行杂化,使其既具有优异的离子选择

性,又具有高质子传导性、高化学稳定性和结构坚固性。

如图 15 所示,Zhu 等^[60]利用质子传导纤维素纳米晶体(CNC)掺入半结晶疏水聚偏二氟乙烯共六氟丙烯(PVDF-HFP)基质中,设计了一种稳定且高离子选择性的膜。PVDF-HFP 基质的高疏水性减轻了钒离子的渗透,而源自木材的大量且低成本的 CNCs 提供了高质子传导性。CNCs 优异的质子传导性的根本原因是羟基官能团、高酸性磷酸盐官能团以及广泛的分子内氢键网络,传导机理如图 15 所示。测试得库伦效率(CE)为 98.2%,能量效率(EE)为 88.2%,并且在 100mA·cm⁻² 的电流密度下具有超过 650 个循环的稳定循环性能。

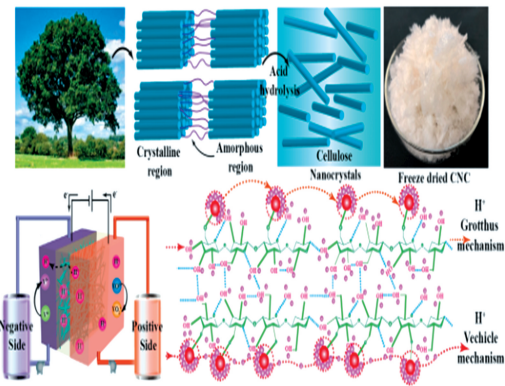


图 15 CNC 处理原理及膜内质子传导机理

Figure 15 CNC processing principle and proton conduction mechanism in the membrane

如图 16 所示,Ye 等^[61]将天然大分子聚合物木质素作为原始 SPEEK 膜的添加剂,以代替 Nafion 膜在 VRB 中应用。由于木质素与 SPEEK 聚合物基质的良好相融性,分散在 SPEEK 基质中的木质素为质子提供了更多的传输路径,并有效地阻止了钒离子的渗透(减小 SPEEK 中水通道的大小)。VRB 单电池在 120mA·cm⁻² 下分别进行 100 和 300 次循环后,分别显示出 95.95% 和 71.47% 的容量保持率。

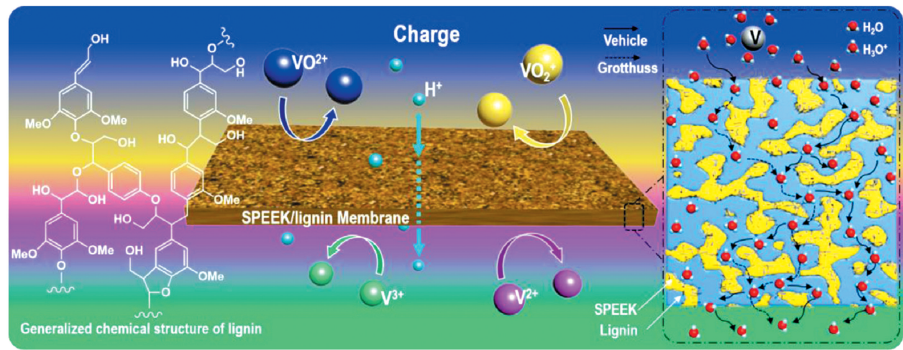


图 16 采用 SPEEK/木质素复合膜的钒氧化还原液流电池的示意图

Figure 16 Schematic illustration of vanadium redox flow battery employing the SPEEK/lignin composite membrane.

Wei 等^[62]用磺化的纳米晶体纤维素(sNCC)和磺化的聚醚醚酮酮(Ph-SPEEKK)制备了纳米复合膜材料,深入研究了质子电导率,力学性能,吸水率和溶胀率等性质,Ph-SPEEKK 合成过程如图 17 所示。当 sNCC 比率在 30%~90% 范围内,sNCC/Ph-SPEEKK 复合膜的质子电导率远高于纯 Ph-SPEEKK,同时还具备良好的机械性能和溶胀比。

4 总结与展望

为了解决目前诸多清洁能源存在错峰浪费和不可持续利用的问题,开发绿色、新型的储能方式成为

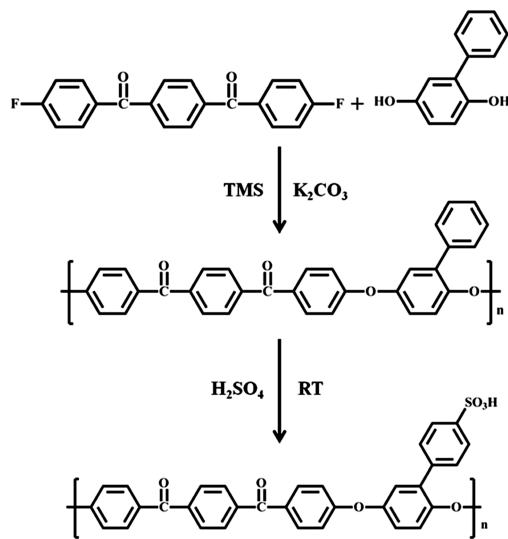


图 17 磺基苯基化聚醚醚酮酮(Ph-SPEKK)的合成

Figure 17 Synthesis of sulfophenylated polyetheretherketone ketone (Ph-SPEKK)

研究人员关注的重要领域。其中,液流电池储能设备以其独有的优势,必将会成为日后发展的重要方向之一。本文介绍了液流电池常用电极与质子交换膜的特点、结构与制备等内容,特别介绍了电极材料和质子交换膜材料的改性与复合制备的最新研究进展。随着液流电池的研究的深入,电极和质子交换膜的材料选择、结构构建和复合制备等方面的新技术和新思路将成为重要研究方向。

参考文献:

[1] 郑岚月. 全钒液流电池用磺化聚醚质子交换膜的制备与性能. 天津: 天津工业大学, 2018.

[2] Ma Y, Qaisrani N A, Ma L, Li P, Li L, Gong S, Zhang F, He G. J Membrane Sci, 2018, 560:67~7667.

[3] Hugo Y A, Kout W, Sikkema F, Borneman Z, Nijmeijer K. J Membrane Sci, 2018, 566:406~414.

[4] Yang X B, Zhao L, Sui X L, Meng L H, Wang Z B. J Colloid Interface Sci, 2019, 542:177~186

[5] 代威. 全钒氧化还原液流电池关键材料的研究. 兰州: 兰州理工大学, 2014.

[6] Chang S, Ye J, Zhou W, Wu C, Ding M, Long Y, Cheng Y, Jia C. Surf Coat Technol, 2019, 358:190~194.

[7] Vrána J, Charvát J, Mazúr P, Bělský P, Dundálek J, Pociďić J, Kosek J. J Membrane Sci, 2018, 552:202~212.

[8] 刘博, 邹楠, 张雨霞, 石海峰. 高等学校化学学报, 2019, 40(10):2186~2194.

[9] 赵丽娜, 肖伟, 刘建国, 严川伟. 化工新型材料, 2019, 47(5):227~230.

[10] 刘素琴, 黄可龙, 刘又年, 李林德. 陈立泉. 电池, 2005, (5):356~359.

[11] 李君涛, 史小虎, 余龙海, 彭穗. 电源技术, 2017, 41(12):1757~1759.

[12] 史小虎, 李君涛, 余龙海, 彭穗. 2017, 41(11):1581~1583.

[13] 王双印. 全钒氧化还原液流电池电极材料的改性及电堆结构设计. 兰州: 兰州交通大学, 2014.

[14] Yuan Z, Yin Y, Xie C, Zhang H, Yao Y, Li X. Adv Mater, 2019, 31(50):1902025.

[15] Skyllas-Kazacos M, Limantari Y. J Appl Electrochem, 2004, 34:681~685.

[16] Skyllas-Kazacos M, Rehcik M, Robins R G, Fane A G. J Electrochem Soc, 1986: 133~1057.

[17] Skyllas-Kazacos M, Grossmith F. J Electrochem Soc, 1987, (12):134~2950.

[18] Shibata A, Sato K. Power Eng J, 1999, 13(3):130~135.

[19] Gattrell M, Qian J, Stewart C, Graham P. Macdougall B, Electrochim Acta, 2005, 51(3):395~407.

[20] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. J Appl Electrochem, 1996, 27(2):153~160.

[21] 吴涛. 全钒液流电池石墨毡电极改性研究. 长沙: 中南大学, 2011.

[22] 刘俞辰. 全钒液流电池高性能石墨毡电极研究. 武汉: 武汉科技大学, 2018.

[23] 赵平, 张华民, 周汉涛, 衣宝廉. 电池工业, 2005, (2):96~99.

[24] 晏明, 肖育江. 东方电机, 2012, 40(5):75~79.

- [25] Shah A B, Wu Y, Joo Y L. *Electrochim Acta*, 2019, 297:905~915.
- [26] Yun N, Park J J, Park O O, Lee K B, Yang J H. *Electrochim Acta*, 2018, 278:226~235.
- [27] Skyllas-Kazacos M, Kasherman D, Hong D R, Kazacos M. *J Power Sources*, 1991, 35(4):399~401.
- [28] Xiang Y, Daoud W A. *Electrochim Acta*, 2018, 290:176~184.
- [29] He Z, Li M, Li Y, Zhu J, Jiang Y, Meng W, Zhou H, Wang L, Dai L. *Electrochim Acta*, 2018, 281:601~610601.
- [30] Zhang D, Cai Q, Taiwo O O, Yufit V, Brandon N P, Gu S. *Electrochim Acta*, 2018, 283:1806~1819.
- [31] Gu S, Gong K, Yan E Z, Yan Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(9):2986~2998.
- [32] Shi Y, Eze C, Xiong B, He W, Zhang H, Lim T M, Ukil A, Zhao J. *Appl Energy*, 2019, 238:202~224.
- [33] 崔旭梅, 王军, 陈孝娥, 赵英涛, 李云. *化工新型材料*, 2008, 7:17~19.
- [34] Mazur P, Mrlik J, Pocedic J, Vrana J, Dundalek J, Kosek J, Bystron T. *J Power Sources*, 2019, 414:354~365.
- [35] Jiang H R, Zhang B W, Sun J, Fan X Z, Shyy W, Zhao T S. *J Power Sources*, 2019, 440:227159.
- [36] Ulaganathan M, Aravindan V, Yan Q, Madhavi S, Skyllas-Kazacos M, Lim T M. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3(1):1500309.
- [37] Wei L, Xiong C, Jiang H R, Fan X Z, Zhao T S. *Energy Storage Mater*, 2020, 25:885~892.
- [38] Jiang H R, Zeng Y K, Wu M C, Shyy W, Zhao T S. *Appl Energy*, 2019, 240:226~235.
- [39] 黄可龙, 伍秋美, 刘素琴, 李林德, 常志峰. *电源技术*, 2004, (2):91~93
- [40] 刘勇刚, 刘素琴, 李晓刚, 郭小义, 黄可龙. *工程塑料应用*, 2005, (1):15~18
- [41] Wang Y, Wang S, Xiao M, Han D, Meng Y. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(28):16088~16095.
- [42] Schwenzer B, Zhang J, Kim S, Li L, Liu J, Yang Z. *Chem Sus Chem*, 2011, 4(10):1388~1406.
- [43] The Nam Long Doan, Huang K T A, Chen P. *RSC*, 2015, 5:72805~72815.
- [44] Li X, Zhang H, Mai Z, Zhang H, Vankelecom I. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(4):1147.
- [45] Prifti H, Parasuraman A, Winardi S, Lim T M, Skyllas-Kazacos M. *Membranes*, 2012, 2(2):275~306.
- [46] Schmidt-Rohr K, Chen Q. *Nat Mater*, 2008, 7(1):75~83.
- [47] Mauritz K A, Moore R B. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4535~4586.
- [48] Mai Z, Zhang H, Li X, Xiao S, Zhang H. *J Power Sources*, 2011, 196(13):5737~5741.
- [49] Jiang B, Wu L, Yu L, Qiu X, Xi J. *J Membr Sci*, 2016, 510:18~26.
- [50] Ling L, Xiao M, Han D, Ren S, Wang S, Meng Y. *J Membr Sci*, 2019, 585:230~237.
- [51] Padmavathi R, Karthikumar R, Sangeetha D. *Electrochim Acta*, 2012, 71:283~293.
- [52] Liu S, Wang L, Zhang B, Liu B, Wang J, Song Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5):2072~2081.
- [53] 张琪, 张奎, 钟璟, 徐荣. *化工进展*, 2019, 39(7):2751~2757.
- [54] Li S, Zhu X, Liu D, Sun F. *J Membr Sci*, 2018, 546:15~21.
- [55] Zarrin H, Jiang G, Lam G Y Y, Fowler M, Chen Z. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(32):18405~18415.
- [56] Zeng J, Jiang C, Wang Y, Chen J, Zhu S, Zhao B, Wang R. *Electrochem Commun*, 2008, 10(3):372~375.
- [57] Zheng L, Wang H, Niu R, Zhang Y, Shi H. *Electrochim Acta*, 2018, 282:437~447.
- [58] Zeng L, Ye J, Zhang J, Liu J, Jia C. *Surf Coat Technol*, 2019, 358:167~172.
- [59] Kim J, Lee Y, Jeon J D, Kwak S Y. *J Power Sources*, 2018, 383:1~9.
- [60] Mukhopadhyay A, Cheng Z, Natan A, Ma Y, Yang Y, Cao D, Wang W, Zhu H. *Nano Lett.*, 2019, 19(12):8979~8989.
- [61] Ye J, Cheng Y, Sun L, Ding M, Wu C, Yuan D, Zhao X, Xiang C, Jia C. *J Membr Sci*, 2019, 572:110~118.
- [62] Wei Y, Li X, Hu Q, Ni C, Liu B, Zhang M, Zhang H, Hu W. *RSC*, 2016, 6(69):65072~65080.

Research Progress of Proton Exchange Membranes and Electrode Materials for All-vanadium Flow Batteries

JING Xin, LI Xia, HAN Wen-jia*

(*State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250353, China*)

Abstract: Vanadium redox flow battery (VRFB) is a new type of electrochemical energy storage device with environmental friendly, long life, high safety and stable electrochemical performance. It is one of the current energy storage systems with great development potential. Electrodes and proton exchange membranes are key materials for VRFB and play decisive role in the electrochemical performance of the batteries. According to the differences in raw materials and structures of key materials. In this paper, the classification and characteristics of electrode and proton exchange membrane are described in detail, and the recent progress of the structure and functional modification of the two key materials as well as the composite and modification methods of different materials are summarized, and the future research emphasis and development direction are described.

Key words: All-vanadium flow battery; Proton exchange membrane; Electrode; Research progress