

Journal of Electrochemistry

Volume 21

Issue 5 *Special Issue of Application and
Industrialization in Electrochemic*
(Editor: Professor ZHAO Jin-bao)

2015-10-28

Development of Proton Conduction Membranes in Application of Vanadium Flow Battery

Le-tu QINGGE

Wei-nan GUO

Ping LIU

Bao-guo WANG

*State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University,
Beijing 100084, China; bgwang@tsinghua.edu.cn*

Recommended Citation

Le-tu QINGGE, Wei-nan GUO, Ping LIU, Bao-guo WANG. Development of Proton Conduction Membranes in Application of Vanadium Flow Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(5): 449-454.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150742

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss5/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150742

Artical ID:1006-3471(2015)05-0449-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 449-454

Http://electrochem.xmu.edu.cn

全钒液流电池的隔膜研究与应用

青格勒图, 郭伟男, 刘平, 王保国*

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 研究全钒液流电池的质子传导膜制备过程, 提出高分子亲水/疏水相互作用诱导溶液相分离的成膜原理, 进行制膜工艺放大, 满足全钒液流电池的电堆制造与储能工程应用需要. 突破现有“离子交换”传质机理的限制, 利用电解液中不同价态钒离子与氢离子相比, 存在体积和荷电量的差异, 通过离子“筛分”和“静电排斥”效应进行离子选择性渗透. 制成孔径分布在 4~7 nm 的聚偏氟乙烯质子传导膜, 电导率为 $3.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 爆破强度高于 0.3 MPa, 面积 800 mm × 900 mm. 利用扩散实验测定膜对 $\text{H}^+/\text{VO}^{2+}$ 离子选择性, 选择性系数达到 306. 利用该质子传导膜组装的 15 kW 电堆, 充电/放电循环性能稳定, 电流密度达到 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在 700 多个循环过程电流效率为 93%, 能量效率超过 72%, 具备产业化应用前景.

关键词: 质子传导膜; 全钒液流电池; 制造; 储能; 成膜机理

中图分类号: TM911; TB34; O646

文献标识码: A

全钒液流电池利用电解液中的钒离子价态变化, 实现电能与化学能相互转化与储能, 在电网规模的大容量储能技术领域, 被认为是最有前景的储能技术之一^[1-2]. 全钒液流电池所需质子传导膜应具有如下特点: ①氢离子透过率高, 膜电阻小, 有助于提高电压效率; ②钒离子透过率低, 交叉污染小, 降低电池自放电, 有利于提高电流效率; ③具有所需的机械强度, 耐化学腐蚀、耐电化学氧化, 保证较长循环寿命; ④电池充放电时水渗透量小, 易于实现正极和负极电解液的水平衡. 质子传导膜在高梯度电场作用下的酸性氧化环境中工作, 使用条件对膜性能有直接影响. 目前, 尚无成熟的隔膜产品, 大多数研究均选用现有的离子交换膜, 通过离子交换机理实现氢离子在膜中迁移, 利用“唐南平衡”产生的静电排斥效应阻止钒离子渗透. 离子交换膜在十分严苛的氧化性环境中使用, 长期运行的稳定性一直是重要挑战. 文献^[3-4]研究了磺化聚砜类膜在全钒液流电池中应用以及在 VO^{2+} 溶液中浸泡过程中的稳定性, 证明异性电荷吸引作用使强氧化性的 VO^{2+} 与 $-\text{SO}_3^-$ 紧密结合, 导致离子交换基团 $-\text{SO}_3^-$ 断键和降解, 影响传递氢离子的能力. 将纳滤膜应用于全钒液流电池, 能够

得到一定的导电性和钒离子选择性, 表明有望采用纳米孔径的隔膜代替离子交换膜在液流电池过程应用^[5].

迄今为止, 高分子溶液相分离是制备分离膜的主要技术途径, 已经研发多种产生相分离的技术与工艺, 包括非溶剂诱导相分离、热诱导相分离、蒸汽诱导相分离、聚合诱导相分离、冷冻诱导相分离以及基板界面诱导高分子共混体系相分离等^[6-10]. 非溶剂诱导相分离过程由于在室温下进行, 过程简单方便, 成为商业化高分子多孔膜的主要制备方法, 可用于平板式、中空纤维结构的超滤膜、微滤膜制造过程. 尽管如此, 现有相分离技术尚无法制备孔径只有几个纳米, 或具有亚纳米孔径的高分子多孔膜. 为制备孔径在纳米尺度的膜材料, 必须采用后处理方法进行膜材料改性, 包括物理涂覆、化学交联、单体接枝与界面聚合等, 导致工艺步骤增加、制造过程复杂、产品均一性下降以及生产成本上升等不利后果. 在分析总结现有高分子膜材料制备原理的基础上, 本文提出高分子亲水/疏水相互作用诱导溶液相分离的成膜原理, 开展实验研究和工程放大, 在全钒液流电池工程开发中得到成功应用.

收稿日期: 2015-07-03, 修订日期: 2015-09-09 * 通讯作者, Tel: (86-10)62788777, E-mail: bgwang@tsinghua.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21276134)和国家“863”项目(No. 2012AA051203)资助

1 实验

1.1 化学试剂

以聚偏氟乙烯(PVDF,上海三爱富新材料股份有限公司)和烯丙基磺酸钠(SAS,北京大田丰拓化学技术有限公司,纯度 98%)为原料,二甲基亚砜(DMSO,天津福晨化学试剂厂,分析纯)为溶剂制备质子传导膜。

1.2 制膜过程

采用溶液流延法制膜^[1],在浮法平板玻璃板上刮膜,升温到 80 °C 进行溶剂蒸发和诱导单体聚合,在水中洗脱低分子聚合物后得到厚度约 100 μm 的 PVDF 质子传导膜。

1.3 膜性能表征

1) 膜表面红外光谱表征

使用光谱仪(TENSOR 27, Bruker)对膜表面进行全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)表征,以测试膜表层化学成分的变化.扫描范围 400 ~ 4000 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} ,ATR 单元为 Harrick Scientific 公司制造。

2) 离子传导性测试

离子传导性测试所用离子传导池为实验室自制(图 1)。将样品膜固定在渗透池之间,在膜两侧分别加入去离子水和 1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{VOSO}_4 + 3 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液。检测过程中,浓溶液一侧的离子不断向去离子水侧扩散。利用 pH 复合电极在线测定去离子水中 H^+ 浓度随时间的变化,可见分光光度计测定去离子水中 VO^{2+} 浓度随时间变化,由此确定离子扩散速率,将两者的扩散速率之比定义为选择性系数。

2 结果与讨论

2.1 成膜过程机理分析

利用高分子亲水/疏水相互作用诱导溶液相分离

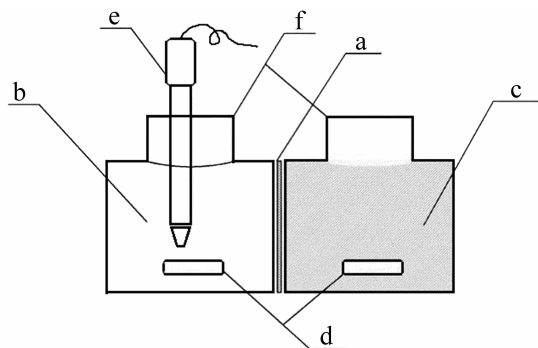


图 1 离子选择性测定装置结构示意图

a. 待测膜试样; b. 去离子水; c. 全钒液流电池电解液 (1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{VOSO}_4 + 3 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4); d. 搅拌磁子; e. pH 复合电极; f. 加液口

Fig. 1 Sketch of a setup for the measurement of membrane ion selectivity

a. Membrane sample; b. Deionized water; c. Electrolyte of all vanadium flow battery (1.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{VOSO}_4 + 3 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4); d. Magnetic stirrer; e. Combination pH electrode; f. Feeding hole

离的多孔膜成膜原理如图 2 所示。将疏水性高分子材料和亲水性单体溶解在溶剂中形成真溶液,在溶剂挥发过程使单体同时发生聚合反应。随着溶液浓度升高,亲水性单体形成的低聚物和疏水性高分子间距离逐渐增大,各自团聚成单一组分富集相,超过临界相变浓度后发生相分离。将脱除溶剂的膜浸入水中,除去膜中的水溶性低分子聚合物,留下的“空穴”彼此连通成为纳米尺度孔径的多孔膜。

选用合适的亲水性单体以及调控低聚物的分子量,能够在纳米尺度上准确控制膜孔径。利用水中溶解方式除去膜中低聚物,形成的纳米多孔膜仅仅由疏水性高分子基体材料构成,膜材料耐腐蚀、耐溶剂特性与亲水性低聚物无关,此时的低聚

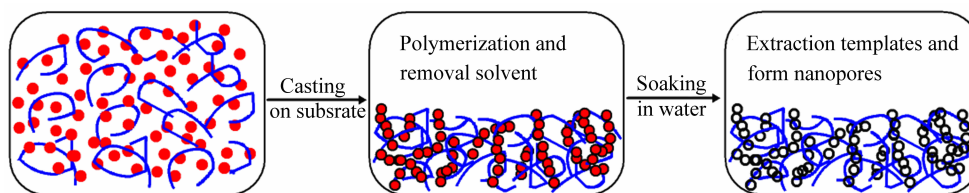


图 2 高分子亲水/疏水相互作用诱导溶液相分离制膜机理(短线代表高分子;圆点代表亲水性单体;空心圆点代表膜内纳米孔)

Fig. 2 Schematic representation for preparation of nanoporous membrane based on hydrophilic/hydrophobic inducing phase separation in polymer solution (where lines represent the polymer, solid circles the hydrophilic monomer, and open circles the nanopore within the membrane)

物仅仅发挥致孔剂作用,能够制成耐电化学腐蚀的高稳定性膜材料.由于该制膜工艺简单,过程容易实现,有利于工程放大和低成本批量制造.

实际制膜过程使用二甲基亚砜作为溶剂,聚偏氟乙烯作为疏水性高分子材料,烯丙基磺酸钠作为亲水性单体,将聚合物和单体溶解后制成铸膜液.由于溶剂分子和亲水性单体以及疏水性聚合物之间的相互作用,烯丙基磺酸钠均匀分布在聚偏氟乙烯溶液中,实现分子水平的均匀混合.升高温度引发烯丙基磺酸钠发生聚合反应并生成低聚物,在溶剂挥发后形成固体膜.通过水中浸渍方式除去水溶性烯丙基磺酸钠的低聚物,留下的“空穴”彼此连通成为纳米尺度孔径的多孔膜.

2.2 膜结构表征

分别使用水中浸渍前后样品膜进行元素分析和 BET 吸附测定,检测硫元素变化与膜孔径分布.从图 3A 所示 EDX 谱图可知,水中浸渍过程将烯丙基磺酸钠的低聚物完全脱除,在多孔膜中不再存在硫元素,未过水中浸渍过程的样品膜明显存在硫元素的峰(2.35 keV 处).使用水中浸渍前的膜样品进行 BET 吸附测定时,由于烯丙基磺酸钠占据膜“空穴”位置,无法用 BET 吸附测到纳米孔存在,经过水中浸渍除去烯丙基磺酸钠的低聚物后,BET 吸附表明膜孔径分布在 4~7 nm 范围(图 3B),比表面积为 8~10 m²·g⁻¹.

为进一步验证成膜过程化学物质的组分变化,利用 FTIR-ATR 方法分析比较单体烯丙基磺酸钠、原料 PVDF 以及所制备的 PVDF 质子传导膜化学结构.图 4 中分别比较了 3 种材料的特征峰,

单体烯丙基磺酸钠在 1642 cm⁻¹ 和 664 cm⁻¹ 处存在特征峰,分别代表 C=C 双键和磺酸基(-SO₃⁻).与之比较,所制备的 PVDF 质子传导膜在以上两处均无特征峰,仅仅包含了纯 PVDF 基体材料的全部特征峰,进一步证实水中浸渍过程将烯丙基磺酸钠的低聚物完全脱除.利用交流阻抗法测定膜的电导率为 3.5 × 10⁻² S·cm⁻¹,使用 Fenton 试剂对膜进行氧化处理,膜重量变化微小,表明膜性能总体稳定.将所制备的聚偏氟乙烯纳米尺度多孔膜进行扫描电子显微镜 (SEM) 以及原子力显微镜 (AFM) 图像观察分析,结果显示膜表面和断面结构致密,无法清晰观测到纳米尺度的膜孔.

2.3 扩散传质性能

为验证所制备的 PVDF 纳米多孔膜传质与离子选择性能,以电解质溶液中的氢离子(质子)和 4 价钒离子(VO²⁺)混合物为对象,分别测定在不同单体含量的铸膜液制成的膜内扩散传质性能.如图 5 所示,随着铸膜液中烯丙基磺酸钠含量增加,氢离子和 4 价钒离子的扩散速率均得到提高,相应的膜电导率增加.但是,由于 H⁺ 的斯托克斯半径比 VO²⁺ 小得多,通过膜时受到的空间位阻效应较小,筛分结果使得 H⁺ 通过膜的渗透速率远高于 VO²⁺,该膜具有从电解液中选择性透过 H⁺ 的能力,对 H⁺/VO²⁺ 离子选择性系数达到 306.

在纳米尺度上形成离子筛分特性,与成膜过程中分子运动和排列过程紧密相关.在亲水/疏水作用诱导相分离成膜过程,采用共溶剂完成具有亲水/疏水不同极性分子的充分混合,随着溶剂挥发过程进行,亲水性极性分子与疏水非极性分子

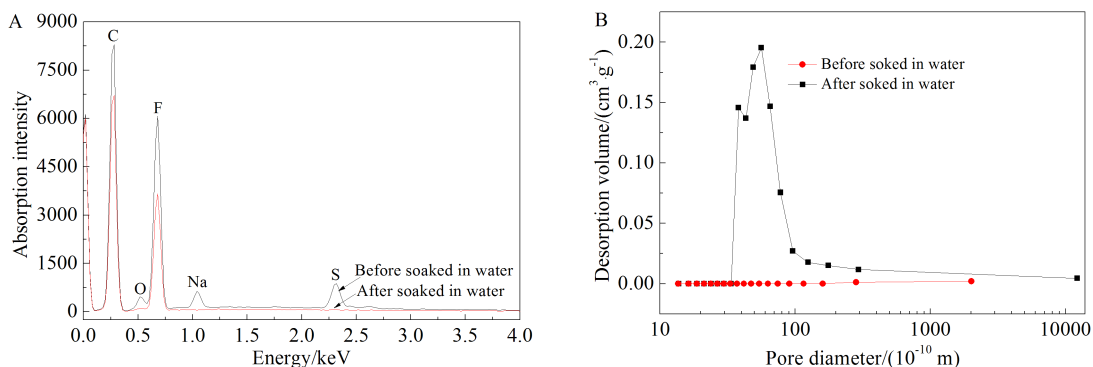


图 3 PVDF 质子传导膜成膜过程研究

A. 水中浸渍前后膜中元素变化(EDX 分析); B. 水中浸渍前后样品膜 BET 吸附结果

Fig. 3 Characterization of PVDF proton conduction membrane formation

A. Element changes; B. BET adsorption results before and after the membrane being soaked in water

之间的差别逐渐显现,溶液体系的不相容性增加,导致相分离现象发生.此时,亲水性极性分子低聚物均匀分散在疏水性非极性分子构成的连续相中.由于相分离发生在高粘度溶液中,过程进行得十分缓慢,溶液中的高分子有时间完成凝聚态调整,形成相对致密的膜结构.

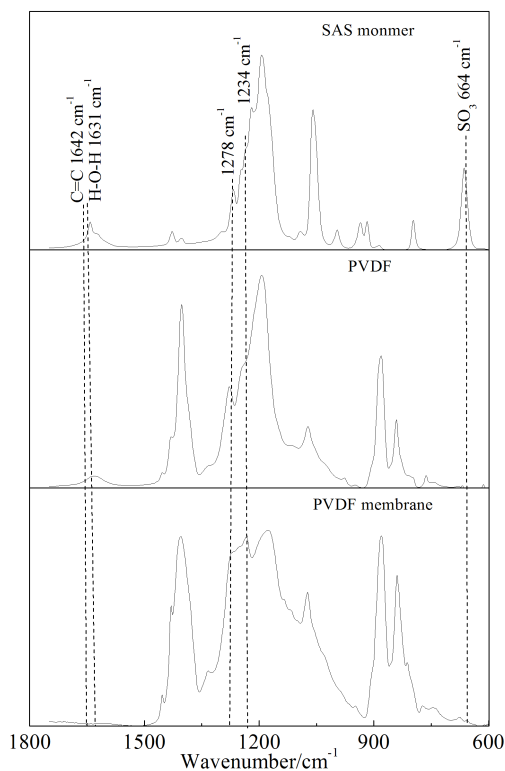


图 4 聚偏氟乙烯纳米多孔膜 FT-ATR 图谱比较
Fig. 4 Comparison of FT-ATR spectra for SAS monomer, PVDF and PVDF nanoporous membrane

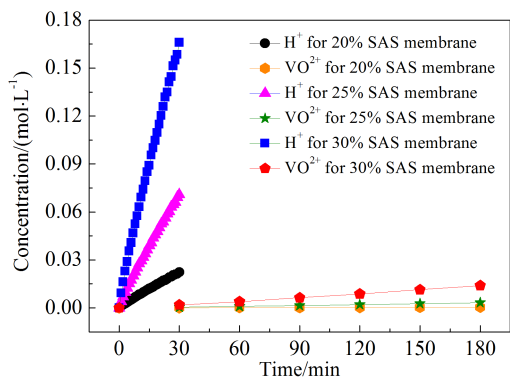


图 5 氢离子与钒离子扩散迁移速率
Fig. 5 Diffusion rates of H⁺ and VO²⁺ through PVDF nanoporous membrane

2.4 全钒液流电池性能

本文以全钒液流电池应用为目标,提出基于高分子亲水/疏水相互作用诱导溶液相分离的多孔膜成膜原理,进一步研究开发了配套的 PVDF 质子传导膜制备工艺与设备,并完成工业放大过程,批量制备出满足全钒液流电池性能要求的专用质子传导膜(图 6).该膜有效面积为 800 mm × 900 mm,厚度在 60 ~ 150 μmm 之间可调,电导率达到 3.5 × 10⁻² S · cm⁻¹,爆破强度高于 0.3 MPa.

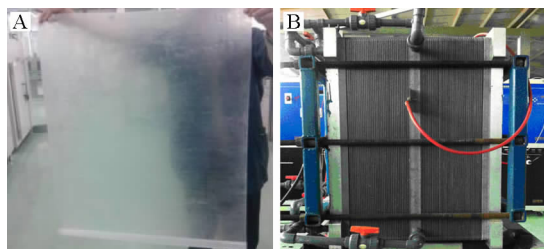


图 6 全钒液流电池专用质子传导膜
A. 钒电池专用质子传导膜样品; B. 功率 15 kW 的全钒液流电池模块
Fig. 6 Special proton conduction membrane for vanadium flow battery
A. Scale-up membrane sample; B. 15 kW vanadium flow battery module

全钒液流电池的电解液由含有不同价态钒离子的硫酸水溶液构成,其中正极含有 VO²⁺/VO₂⁺ 混合离子、负极含有 V²⁺/V³⁺ 混合离子,充电/放电过程电解液流过每个单电池的正极腔室和负极腔室,利用质子传导膜将两个腔室中的电解液隔开,避免电解液中不同价态钒离子直接接触导致自氧化还原反应和能量损耗.将本研究开发的质子传导膜用于全钒液流电池,在导电率、离子选择性、耐腐蚀性和机械强度等方面,有望满足长期稳定运行的工艺要求.在对膜性能进行系统评价的基础上,组装了功率 15 kW 的全钒液流电池电堆,在恒功率条件下进行充电/放电循环测试.图 7 给出长期运行时,电流效率、电压效率随循环次数变化情况.

一般来讲,电池隔膜的离子渗透速率直接和膜电阻有关,通过电池内阻影响电压效率;离子选择性直接和电流效率有关,在保证质子顺利通过的前提下,减小钒离子渗透能够有效阻止自放电,保证电池的电流效率.使用本文研发的 PVDF 质

子传导膜的 15 kW 电堆, 在超过 700 次充电/放电循环测试, 电流密度 $80 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内, 液流电池电流效率始终稳定在 93% 附近, 能量效率超过 72%, 满足现有新能源开发的技术要求. 在此基础上, 正在建设 100 kW 的全钒液流电池储能电站, 进行大规模蓄电储能的工艺研究.

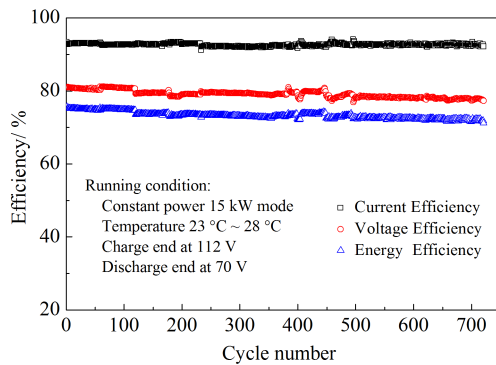


图 7 15 kW 全钒液流电池的充电/放电循环特性

Fig. 7 Performance of charge/discharge cycles of 15 kW vanadium flow battery

3 结论

提出高分子亲水/疏水相互作用诱导相分离, 制备质子传导膜的成膜机制, 利用亲水性极性分子与疏水性非极性分子之间的相互作用力差别, 结合成膜过程工艺调控, 得到孔径分布在 $4 \sim 7 \text{ nm}$ 的质子传导膜. 该膜仅仅由聚偏氟乙烯组成, 膜内不含离子交换基团, 完全避免由于离子交换基团降解导致的性能劣化, 具有优良的稳定性、耐腐蚀性. 质子传导膜制备方法简单、易于工业化放大, 制备过程避免使用强腐蚀性磺化剂, 显著改善工艺环境条件. 用于组装 15 kW 全钒液流电池电堆, 经过 700 多个充电/放电循环过程, 电堆能量效率高于 72%, 具备产业化发展前景.

参考文献(References):

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [2] Wang W, Luo Q T, Li B, et al. Recent progress in redox flow battery research and development[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(8): 970-986.
- [3] Vijayakumar M, Bhuvanewari M S, Nachimuthu P, et al. Spectroscopic investigations of the fouling process on nafion membranes in vanadium redox flow batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1/2): 325-334.
- [4] Kim S, Tighe T B, Schwenzer B, et al. Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly (sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(10): 1201-1213.
- [5] Zhang H Z, Zhang H M, Li X F, et al. Nanofiltration (NF) membranes: The next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1676-1679.
- [6] Guillen G R, Pan Y J, Li M H, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(7): 3798-3817.
- [7] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 463: 145-165.
- [8] Venault A, Chang Y, Wang D M, et al. A Review on polymeric membranes and hydrogels prepared by vapor-induced phase separation process[J]. *Polymer Reviews*, 2013, 53(4): 568-626.
- [9] Luo Y S, Cheng K C, Huang N D, et al. Preparation of porous cross-linked polymers with different surface morphologies via chemically induced phase separation[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49 (14): 1022-1030.
- [10] Mu C X, Su Y L, Sun M P, et al. Fabrication of microporous membranes by a feasible freeze method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 361(1/2): 15-21.
- [11] 王保国, 龙飞, 范永生, 刘平. 一种质子传导膜的制备方法: 中国, 200910077024.6[P]. 2009-07-08.

Development of Proton Conduction Membranes in Application of Vanadium Flow Battery

QINGGE Le-tu, GUO Wei-nan, LIU Ping, WANG Bao-guo*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The polymeric hydrophilic/hydrophobic interactions into membrane formation were introduced. A general and straightforward strategy for preparing membranes with nanometer-scale pores was suggested by utilization of hydrophilic/hydrophobic interactions to generate phase separation and removal of polyion aggregates through water immersion. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and sodium allyl sulfonate (SAS) serve as the membrane material and pore-generator, respectively, resulting in chemically stable and oxidation-resistant membranes with various potential applications. Following the same procedure invented to produce the laboratory-scale membranes, the scale-up process to manufacture large-area membranes was completed. The obtained membrane exhibited the conductivity of $3.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, thickness of 100 μm , bursting strength over 0.3 MPa and effective area of 800 mm \times 900 mm.

In order to investigate whether this membrane is capable of assembling vanadium flow battery (VFB) stack, the permeation selectivity for $\text{H}^+/\text{VO}^{2+}$ mixtures through the membranes, made from different pore-generator contents, were measured. Obviously, proton transports through membrane far faster than vanadium ion. Since the volume of H^+ is much smaller than that of VO^{2+} in electrolyte, the difference in charge exclusion effect, which distinguishes from general ion exchange mechanism due to Donnan equilibrium effect, leads to the selectivity for $\text{H}^+/\text{VO}^{2+}$ up to 306. Using this nano-porous membrane, a 15 kW VFB stack was fabricated to evaluate the membrane performance for application. Generally, the stack test indicates that the membrane provided feasible proton permeation and rejection of vanadium ion, with average columbic efficiency of 93% and energy efficiency of 72% during the period of over 700 charge/discharge cycles, which shows promising market potential for electricity energy conversion and storage processes.

Key words: proton conduction membrane; vanadium flow battery; manufacture; energy storage; membrane formation mechanism