

DOI: 10.13208/j.electrochem.150724

Artical ID:1006-3471(2015)05-0407-04

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 407-410

Http://electrochem.xmu.edu.cn

全钒液流电池磺化石墨烯/Nafion 复合膜的研究

杨大伟¹, 董燕青², 范镜敏², 郑明森², 董全峰^{2*}

(1. 淮安科润膜材料有限公司, 江苏 淮安 211600; 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文通过磺化石墨烯对 Nafion 膜进行改性, 研究了磺化石墨烯/Nafion 复合膜(GRS-Nafion 复合膜)的吸水率、电阻率和钒离子迁移数。结果表明, 经磺化石墨烯改性之后, GRS-Nafion 复合膜的面电阻和钒离子渗透率显著降低。全钒液流电池的测试结果表明, GRS-Nafion 复合膜有着更加优异的电化学性能, 展示出 GRS-Nafion 复合膜在液流电池中的应用潜力。

关键词: 全钒液流电池; 磺化石墨烯; Nafion 膜; 隔膜

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

由澳大利亚新南威尔士大学的 Kazacos 在 1985 年提出的全钒液流电池 (Vanadium Redox Flow Battery, VRB) 是一种新型的储能装置, 通过不同价态钒离子的氧化还原反应实现化学能和电能的转换^[1-2]。全钒液流电池具有能量转换效率高、寿命长、限制少以及安全性高的优点, 已经广泛应用于电站调峰以及风能、潮汐能等可再生能源的发电储能^[1,3-4]。

全钒液流电池主要由电极、隔膜以及电解液三大核心部件构成。其中质子交换膜 (Proton Exchange Membrane, PEM) 是一种质子选择性透过高分子膜, 在隔离正负极活性物质的同时提供质子交换通道。在燃料电池中主要使用的是在 60 年代末由美国 Dupont 公司开发的全氟磺酸质子交换膜 (Nafion[®]), 其同时也是液流电池的主要核心部件。在液流电池中, 一个理想的隔膜应具有较高的离子交换容量、高质子电导率、优良的化学稳定性和热稳定性、优异的机械性能以及低钒离子渗透性。虽然 Nafion 膜在电化学性能和寿命等方面能够满足全钒液流电池的要求, 但其钒离子的渗透率较大, 将会降低电池的效率 and 容量, 在全钒液流电池中的广泛应用受到限制^[5-6]。

因此, 针对 Nafion 膜在全钒液流电池中的问题, 对 Nafion 膜进行改性, 开发综合性能优异的全钒液流电池隔膜是目前世界上的研究热点之一。

如 Woong 等^[7]在 Nafion 膜表面涂覆聚(4-乙烯基吡咯)改善离子选择性; 用亲水性的 SiO₂^[8]、TiO₂^[9] 涂覆提高能源效率, 提高选择透过性, 改善全钒液流电池的性能; 另外, 在 Nafion 膜中掺杂一些固体酸也可以达到改善其质子传导性的目的^[10-11]。

本文利用磺化石墨烯和 Nafion 膜复合制备成磺化石墨烯/Nafion 复合膜 (GRS-Nafion), 在保持良好导电性和电化学性能的前提下, 大大地降低了钒离子的渗透。

1 实验

1.1 磺化石墨烯/Nafion 复合膜的制备

磺化石墨烯购自先锋纳米科技公司, 将磺化石墨烯与 Nafion 溶液充分混合 (膜液中磺化石墨烯的含量为 5%), 然后加入适量的 DMF (N,N-二甲基甲酰胺)。将上述膜液置于三口烧瓶中于 70 °C 的条件下缓慢加热 24 h, 以去除膜液中大部分的水分。然后将膜液超声振荡 2 h, 再将膜液置于真空干燥箱中, 初始温度设置为 70 °C, 以去除膜液中的气泡。将膜液于制膜机上涂布成膜, 涂布过程以 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 为基膜, 采用程序升温加热方式, 将温度升至 90 °C 保持 2 h, 再升温至 120 °C 保持 40 min, 最后升温至 150 °C 保持 5 min, 最后将磺化石墨烯/Nafion 复合膜从 PET 基膜中剥离即可。

1.2 吸水率的测定

收稿日期: 2015-07-24, 修订日期: 2015-09-30 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185905, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn

江苏省科技厅项目 (No. BE2013084, No. BA2014117) 资助

将离子交换膜置于 80 °C 的烘箱中干燥 24 h, 移至干燥器中冷却至室温, 称重 W_0 , 再将膜置于恒温水浴中浸泡 24 h 后取出, 称重 W_1 , 计算其吸水率.

$$\Delta W = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

1.3 电阻率的测定

使用三明治结构交流法测量隔膜的电阻率. 电阻率表示公式一般如下: $\rho = R \frac{S}{d}$. 式中, ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 为隔膜的离子电阻率; R (Ω) 为一定厚度和面积的隔膜电阻; S (cm^2) 为隔膜的有效面积; d (cm) 为隔膜的厚度, 由测厚仪测得. 隔膜的导电性取决于膜的结构及膜的厚度, 一般用面电阻率表示, 隔膜电阻率的测定在 2 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 中进行, 即 $\rho_{\text{面}} = R \cdot S$.

1.4 钒离子迁移数

采用希托夫 (Hittorf) 法用浓差电解池测定钒离子的迁移数, 使用分光光度计测定电解池摩尔数改变量, 通电电流密度为 250 mA·cm⁻², 对于不同价态的离子, 离子迁移数可以表示为: $t_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{total}}}$

$\frac{Z_i n_i F}{\sum Z_i n_i F}$. 式中, Z_i 为 i 离子的电荷量; n_i 为 i 离子在电场作用下迁移的物质的量; F (96485 C·mol⁻¹) 为法拉第常数; Q_{total} 为测试中通过隔膜的总电量; I (A) 为通过的恒流电流; t (s) 为通过恒流电流的时间.

1.5 电池的测试

充放电实验在美国 Arbin 公司的 BT2000 充放电测试仪上进行, 充放电测试的正负极采用多壁碳纳米管电极材料, 使用 PTFE 乳液粘结剂滚压成多孔电极 (面积为 3.0 cm × 3.0 cm), 以 2.0 mol·L⁻¹ VOSO₄ + 2.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 作为正极溶液, 1.0 mol·L⁻¹ V₂(SO₄)₃ + 2.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 作为负极溶液, 其中 2.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 为支持电解质, 分别以磺化石墨烯/Nafion 复合膜 (厚度为 120 μm)、Nafion 膜 (厚度为 120 μm) 作为隔膜, 隔开正负极电极中的活性物质溶液. 装配完毕后, 通过紧压的方式使两侧装置紧密接触, 组成测试电池. 电池测试过程, 充放电电流相同, 充放电转换之间有 Rest 过程, 电流大小采用面积电流密度, 即 111 mA·cm⁻².

2 结果与讨论

2.1 复合膜的物理性能

从图 1 中可见, 经过磺化石墨烯改性之后的复合膜外观呈现出一定的灰色, Nafion 膜以及

GRS-Nafion 复合膜在不同温度下的电导率如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 经过磺化石墨烯改性之后的复合膜的电导率较 Nafion 膜有了较大提升, 随着温度的提高其提升效果更加显著. GRS-Nafion 复合膜在 20 °C 的电导率约为 86 mS·cm⁻¹, Nafion 膜的电导率为 65 mS·cm⁻¹. 当温度升高至 80 °C 时 GRS-Nafion 复合膜电导率提高至 201 mS·cm⁻¹, 而此时 Nafion 膜的电导率为 142 mS·cm⁻¹.

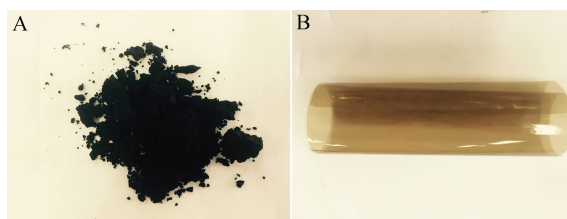


图 1 磺化石墨烯(A)以及磺化石墨烯/Nafion 复合膜(B)的外观图

Fig. 1 Photographs of sulfonated-graphene (A) and sulfonated-graphene/Nafion composite (B) membranes

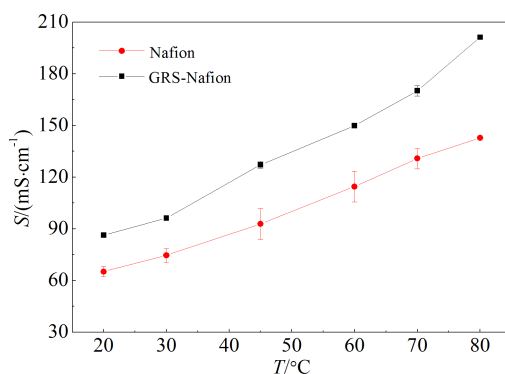


图 2 Nafion 膜和 GRS-Nafion 复合膜在不同温度下的电导率

Fig. 2 The conductivities of Nafion membrane and sulfonated-graphene/Nafion composite membrane at different temperatures

GRS-Nafion 复合膜和 Nafion 膜的吸水率和面电阻示于表 1. 从表 1 可知, 在相同膜厚度的情况下, GRS-Nafion 复合膜和 Nafion 膜的吸水率分别为 22.98% 和 23.46%, 在室温下的面电阻分别为 1.30 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 1.44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. GRS-Nafion 复合膜的吸水率以及面电阻均较 Nafion 膜略有降低, 但差别不大. 可见, 磺化石墨烯的复合并没有对膜的一些物理性能产生较大的影响.

表 1 不同膜的部分物理特征参数

Tab. 1 Physical properties of Nafion membrane and sulfonat-ed-graphene/Nafion composite membrane

Samples	Rate of water absorption	Surface resistance/ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Thickness/ μm
GRS-Nafion	22.98%	1.30	120
Nafion	23.46%	1.44	120

2.2 对钒离子的迁移能力

GRS-Nafion 复合膜和 Nafion 膜的钒离子迁移数如表 2 所示. 250 mA·cm⁻² 电流密度下, GRS-Nafion 复合膜三价、四价和五价钒离子迁移数分别为 0.046、0.0257 和 0.0119, 而 Nafion 膜的三价、四价和五价钒离子迁移数分别为 0.062、0.0321 和 0.124. 可见,随着钒离子的价态的升高,其迁移数逐渐降低,表明低价态的钒离子更容易透过隔膜,同时 GRS-Nafion 复合膜有效地降低了钒离子的迁移.

表 2 钒离子迁移数

Tab. 2 Transference numbers of vanadium ion in different membranes

Sample	Transference number of vanadium ion		
	V(III)	V(IV)	V(V)
GRS-Nafion	0.046	0.0257	0.0119
Nafion	0.062	0.0321	0.0124

2.3 隔膜的电化学性能

据以上面电阻、吸水率以及钒离子迁移数的测定结果,作者研究了 GRS-Nafion 复合膜和 Nafion 膜在实际全钒液流电池中的电化学性能.从图 3 中可以看到,采用 Nafion 膜的全钒液流电池的自放电现象非常严重,在室温下放置 8 h 其电压出现了剧烈下降,在 13 h 后其电压下降至约 0.8 V,此时电池已经几乎没有容量.而采用 GRS-Nafion 复合膜的电池其自放电现象得到了很大程度的改善,在室温下放置 24 h 后电压仍然保持 1.2 V,磺化石墨烯的掺杂有效地阻止了钒离子的渗透而造成的自放电.

图 4 显示了 GRS-Nafion 复合膜和 Nafion 膜的充放电曲线以及其循环性能.采用 GRS-Nafion

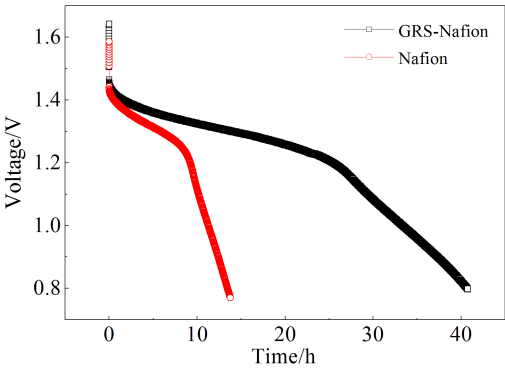


图 3 Nafion 膜和 GRS-Nafion 复合膜的自放电曲线

Fig. 3 Self-discharge curves of VRBs with Nafion membrane and sulfonated-graphene/Nafion composite membrane

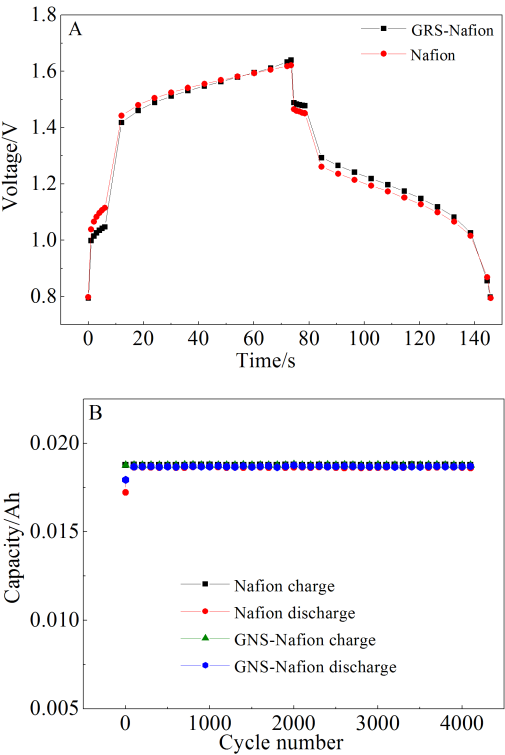


图 4 A. Nafion 膜和 GRS-Nafion 复合膜的充放电曲线; B. Nafion 膜和 GRS-Nafion 复合膜在全钒液流电池中的循环性能.

Fig. 4 Charge-discharge curves (A) and cycling performance (B) of VRBs with Nafion membrane and sulfonated-graphene/Nafion composite membrane

复合膜的电池充放电库仑效率为 99.3%, 采用 Nafion 膜的电池充放电库仑效率为 99.2%. GRS-Nafion 复合膜有着更好的阻钒性能,能够降低钒离子穿过隔膜而导致的容量损失,经过改性

之后的 GRS-Nafion 复合膜对电池的充放电效率比 Nafion 膜的略高,这也印证了 GRS-Nafion 复合膜有着更好的阻钒性能. GRS-Nafion 复合膜有着更低的面电阻、更小的欧姆极化,具有更加优异的电压效率. 同时,从图 4B 中可以看到,采用 GRS-Nafion 复合膜的电池保持了 Nafion 膜电池的优异循环稳定性,在长达 4000 周的循环之后,其容量基本保持一致,具有优异的库仑效率.

3 结 论

本文从全钒液流电池的隔膜研究出发,以 Nafion 膜为基础,研究了磺化石墨烯/Nafion 复合膜在全钒液流电池中的电化学性能. 用磺化石墨烯对 Nafion 膜进行改性,在 Nafion 膜的基础上有效地降低了面电阻、钒离子的渗透,提高了电流效率和电压效率.

参考文献(References):

- [1] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, et al. New all-vanadium redox flow cell[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1986, 133(5): 1057-1058.
- [2] Sukkar T, Skyllas-Kazacos M. Modification of membranes using polyelectrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 222(1/2): 249-264.
- [3] Yang Z G, Zhang J L, Kintner-Meyer MCW, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [4] Zaffou R, Li W N, Perry M L. Vanadium redox flow batteries for electrical energy storage: Challenges and opportunities[M]//*Polymers for energy storage and delivery: polyelectrolytes for batteries and fuel cells*. ACS Symposium Series, Vol. 1096, American Chemical Society, 2012: 107-127.
- [5] Sun C X, Chen J, Zhang H M, et al. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 890-897.
- [6] Vijayakumar M, Bhuvaneswari 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.
- [7] Woong J C, Venkataramani S, Kim S C. Modification of Nafion membrane using poly (4-vinyl pyridine) for direct methanol fuel cell[J]. *Polymer International*, 2006, 55(5): 491-499.
- [8] Xi J Y, Wu Z H, Qiu X P, et al. Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(2): 531-536.
- [9] Wang N F, Peng S, Lu D, et al. Nafion/TiO₂ hybrid membrane fabricated via hydrothermal method for vanadium redox battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(4): 1577-1584.
- [10] Alberti G, Casciola M, Capitani D, et al. Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8125-8132.
- [11] Chen L, Tang H L, Li J R, et al. Highly ordered Nafion-silica-HPW proton exchange membrane for elevated temperature fuel cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2013, 37(8): 879-887.

Sulfonated-Graphene/Nafion Composite Membrane for All Vanadium Redox Flow Batteries

YANG Da-wei¹, DONG Yan-qing², FAN Jing-min², ZHENG Ming-sen², DONG Quan-feng^{2*}
(1. Huai An Kerun Film Material Co., Ltd, Huai'an 211600, Jiangsu, China; 2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Nafion membrane has been widely used in fuel cells due to its good proton conductivity, chemical and mechanical stabilities. However, the well-developed water channels in Nafion membrane have restricted its application in all vanadium redox flow batteries owing to the high permeation of vanadium ions and the cost. In this work, the water adsorption rate, resistivity and transference number of vanadium ions of sulfonated-graphene/Nafion composite membrane were investigated and compared with those of Nafion membrane in an effort to overcome the abovementioned drawbacks. It was found that the area resistivity and permeation rate of sulfonated-graphene/Nafion composite membrane were significantly reduced after the modification of Nafion membrane by sulfonated graphene. The results from the all vanadium redox flow battery indicated that the sulfonated-graphene/Nafion composite membrane exhibited better electrochemical performance, demonstrating potential application in all vanadium redox flow batteries.

Key words: all vanadium redox flow batteries; sulfonated-graphene; Nafion membrane; membrane