

全钒氧化还原液流电池 Nafion/SiO₂ 复合膜的研究

柳东东, 林茂才, 管涛, 余晴春*

(上海交通大学燃料电池所, 上海 200240)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备 Nafion117/SiO₂ 复合膜. 工艺研究表明:复合膜制备过程中,加入的 MeOH 与 TEOS 比例基本不影响复合膜的阻钒性能. 但如以水解时间 10 min,水解完成后自然晾干 24 h 制备的复合膜,则其 VO²⁺ 的渗透率最低,为 $4.27 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$,比 Nafion117 膜的渗透率降低了 52 倍. SEM 测试表明,经自然晾干的复合膜,其中 SiO₂ 晶粒长大,并填充了 Nafion 膜中大部分的孔洞. 以其作隔膜组装全钒氧化还原液流电池(单电池),测试表明膜掺杂后电池的电力效率提高 2.7%.

关键词: 全钒液流电池; 渗透率; 二氧化硅; 电力效率

中图分类号: TM911

文献标识码: A

全钒液流电池(All Vanadium Redox Flow Battery, VRB)是一种新型电化学蓄电储能装置,由不同价态的钒离子相互转化实现电能的储存与释放^[1]. 离子交换膜是 VRB 的关键功能材料之一,其性能直接影响着全钒液流电池的输出功率和工作性能. VRB 使用的离子交换膜必须满足以下条件^[2]:1)良好的化学稳定性,耐电化学氧化;2)氢离子能在膜中自由通过,有较高电导率;3)对正、负极活性物质有良好的隔绝性能,钒离子渗透系数低;4)使用寿命长.

Dupont 公司的 Nafion 系列产品是应用最广泛的质子交换膜,该产品具有高的质子导电率和良好的稳定性^[3]. 但是未经处理的 Nafion 膜钒离子渗透系数较大,用之于钒电池,会导致电池的效率降低、容量下降^[4-5]. 本文应用溶胶-凝胶法于 Nafion 膜掺入纳米级 SiO₂ 微粒,以此降低钒离子渗透系数,并考察了掺杂条件对钒离子渗透系数的影响以及掺杂膜的单电池性能.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

双氧水, 硫酸, 甲醇(MeOH), 正硅酸乙酯(TEOS), 无水乙醇, 均为分析纯, 无水硫酸镁, 硫酸氧钒(上海绿源精细化工厂), 碳毡, Nafion117

(美国 Dupont 公司).

可见分光光度计, 菊水 PFX2011 充放电系统(日本), FESEM(美国 FEI 公司).

1.2 Nafion/SiO₂ 复合膜制备

将预处理过的 Nafion 膜在真空干燥箱中干燥 12 h(80 °C), 室温下将膜浸入甲醇(MeOH)与水的混合溶液($V_{\text{MeOH}}: V_{\text{H}_2\text{O}} = 5: 1$), 搅拌过夜之后, 将含有一定比例的 MeOH 与正硅酸乙酯(TEOS)混合溶液倒入上述溶液(混合后水与 TEOS 的摩尔比为 4: 1), 此时发生水反应, 继续搅拌一段时间. 将膜取出放在真空干燥箱干燥 12 h(80 °C).

1.3 钒离子渗透率的测定

图 1 示出用于测试 Nafion 膜渗透的实验装置. 如图, 左右两容器由 Nafion 膜隔开. 左容器盛 VOSO₄(2 mol/L) + H₂SO₄(2 mol/L) 溶液, 右容器中装 MgSO₄(2 mol/L) + H₂SO₄(2 mol/L) 溶液. 此处, 加入 MgSO₄ 是用来平衡两侧的离子强度, 以使渗透压对实验产生的影响最小. 该装置放在磁力搅拌器上, 两侧液体处于不断搅拌状态. 每隔一段时间用分光光度计测试右侧容器中钒离子的浓度, 而左侧溶液中钒离子的浓度变化相对很小.

渗透过程中, 左侧钒离子浓度变化很小, 可视为稳态. 根据达西定律, 右侧钒离子浓度随时间变

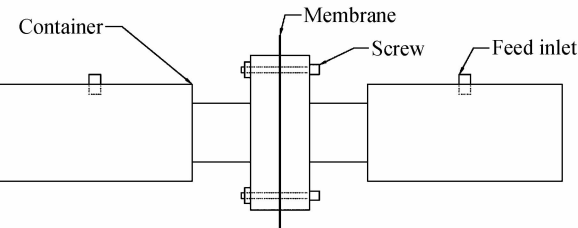


图 1 Nafion 膜渗透实验装置示意

Fig.1 Permeability device schematic of Nafion membrane

化可用下式表示

$$V_r \frac{dc_R(t)}{dt} = A \frac{P}{L} [c_L - c_R(t)]$$

(1)

式中 c_L 是左侧的钒离子浓度, $c_R(t)$ 是右侧的钒离子浓度, A, L 分别代表膜的有效面积和厚度, V_r 为右侧溶液体积. 由此推导出钒离子的渗透系数 P :

$$P = \frac{\ln [c_L / (c_L - c_R(t))]}{t} \cdot \frac{V_r L}{A}$$

(2)

如式可知渗透系数 P 与 $\ln [c_L / (c_L - c_R(t))]$ $\sim t$ 的曲线斜率成正比关系.

1.4 单电池测试

以石墨毡作正、负电极, 面积各为 65 cm²; 隔膜分别为 Nafion/SiO₂ 复合膜或 Nafion 膜; 电解液组成为 0.44 mol/L VOSO₄ + 0.22 mol/L V₂(SO₄)₃ + 3 mol/L H₂SO₄; 体积各为 60 mL; 流速 46 mL/min; 用自制的单电池装置作充放电测试, 充放电电流密度 60 mA/cm², 充电截止电压 1.65 V, 放电截止电压 0.8 V; 测试温度 20 ± 2 °C.

2 结果与讨论

2.1 膜的渗透实验

1) MeOH 与 TEOS 的比例对膜阻钒性能的影响

图 2 给出由不同体积比的 MeOH/TEOS 溶液制备的 Nafion/SiO₂ 复合膜在 VOSO₄ 溶液中的渗透性能, 并与纯 Nafion 膜作比较. 可以看出, VO²⁺ 在 Nafion117/SiO₂ 复合膜的渗透率明显低于 Nafion117 膜的渗透率, 况且由不同 MeOH/TEOS 混合比例(如 1, 4.5, 6 时)制备的复合膜, 其阻钒性能基本相近, 亦即对 Nafion117/SiO₂ 复合膜的制备, 混合溶液内加入的 MeOH 与 TEOS 比例基本不影响该膜的阻钒性能, 相关渗透系数见表 1.

2) 水解时间对膜阻钒性能的影响

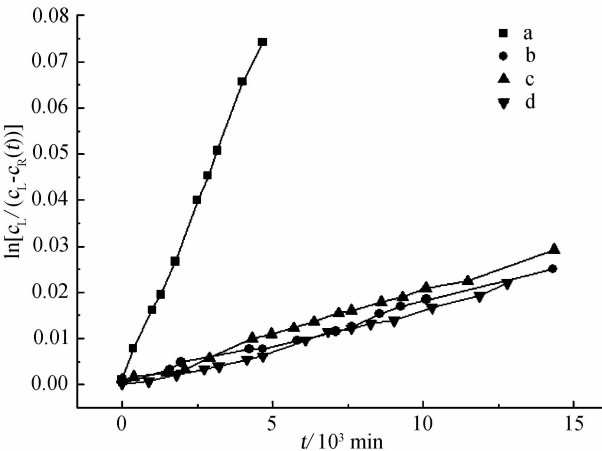
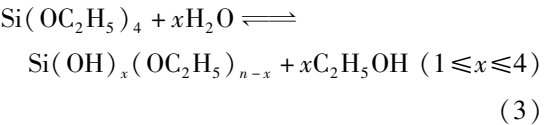


图 2 Nafion117 与由不同 MeOH/TEOS 混合比例制备的 Nafion117/SiO₂ 复合膜的渗透曲线

Fig.2 Vanadium ion permeability curves of the Nafion117 and Nafion117/SiO₂ composite membranes with different volume ratios of MeOH and TEOS

a. Nafion117 membrane, b ~ d. Nafion117/ SiO₂ membrane(Hydrolysis for 3 min No natural drying time, $V_{\text{MeOH}}/V_{\text{TEOS}} = 1$ (B) or 4.5(c) or 6(d))

在上述溶胶-凝胶法制备 Nafion117/SiO₂ 复合膜过程中, 水解时间对复合膜的阻钒性能有着重要影响. 即如图 3 所示, 水解 3 min 所制备的复合膜, VO²⁺ 的渗透率较大, 而水解 10 min 或者 15 min 制备的复合膜, 阻钒性能相差不大. 这可能是由于在甲醇的氛围中水解时间越长, 以下可逆反应的逆反应加快所致.



不同水解时间下制备的复合膜, 渗透系数如表 2 所列.

3) 自然晾干时间对膜阻钒性能的影响

如将上述水解反应完成后的 Nafion117 膜预

表 1 不同 MeOH 与 TEOS 比例制备的复合膜的渗透系数

Tab.1 Vanadium ion permeability of composite membranes with different volume ratios of MeOH and TEOS

Menbranes	$V_{\text{MeOH}}/V_{\text{TEOS}}$	$P/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Nafion117		3.32E-06
Nafion117/SiO ₂	1	3.63E-07
	4.5	4.21E-07
	6	3.32E-07

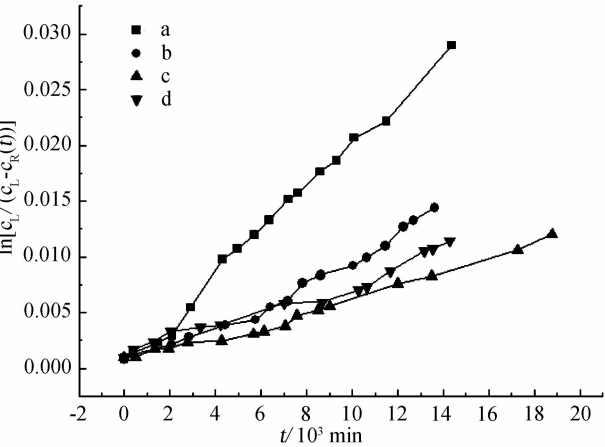


图 3 不同水解时间制备的 Nafion117/SiO₂ 膜渗透曲线
Fig. 3 Vanadium ion permeability curves of the Nafion117/SiO₂ membranes with different hydrolyze time(hydrolysis time (a ~ d)/min: 3,5,10,15)

表 2 不同水解时间制备的 Nafion117/SiO₂ 阻钒系数
Tab.2 Vanadium ion permeability of the Nafion117/SiO₂ membranes with different hydrolysis time

Hydrolysis time/min	$P/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
3	4.21E-07
5	2.12E-07
10	1.25E-07
15	1.38E-07

先放在空气中自然晾干一段时间,然后再经真空干燥箱干燥,这样对 Nafion117/SiO₂ 复合膜的阻钒性能也有较大影响,如图 4. 可以看出,自然晾干的时间越长,钒离子渗透越慢,且渗透速率均衡. 这可能是由于自然晾干过程是 SiO₂ 晶核不断长大的过程,堵住的 Nafion 孔洞越多所致. 表 3 列出不同自然晾干时间的复合膜的渗透系数.

2.2 膜的 SEM 测试

不同工艺制备的 Nafion117, Nafion117/SiO₂ 断面微结构 SEM 照片如图 5 所示. 可以看出, Nafion117/SiO₂ 复合膜内有球状晶体出现,此即掺入的 SiO₂ 晶粒. 由于团聚作用,尺寸大小不一,约在 30 ~ 100 nm 之间. 对比之下,未经自然晾干的复合膜其中的 SiO₂ 晶粒是分散的,而一经自然晾干后 SiO₂ 晶粒长大,且填充了 Nafion 膜中大部分的孔洞,这可能是晾干过程膜内残存的 TEOS 继续与空气中的水分发生水解生成 SiO₂, 同时已经形成的

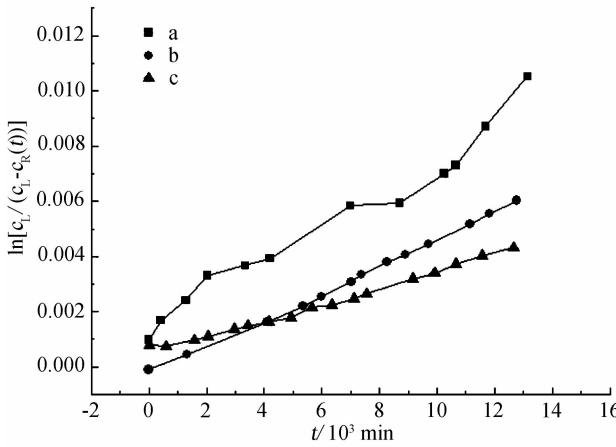


图 4 水解后不同自然晾干时间制备的 Nafion117/SiO₂ 膜渗透曲线
Fig. 4 Vanadium ion permeability curves of the Nafion117/SiO₂ membranes with different natural drying time after hydrolysis (natural drying time (a ~ c)/h: 6,12,24)

表 3 不同自然晾干时间的 Nafion117/SiO₂ 复合膜渗透系数
Tab.3 Vanadium ion permeability of Nafion117/SiO₂ membranes with different natural drying time after hydrolysis

Natural drying time/h	$P/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
0	1.25E-07
12	1.02E-07
24	6.57E-08

晶粒也在晾干的过程中不断长大.

2.3 单电池测试

图 6 比较了以未掺杂 Nafion117 膜作隔膜和以 Nafion117/SiO₂ 膜(掺杂膜)作隔膜的全钒氧化还原液流(单)电池的第 30 次循环的充放电曲线. 此处掺杂膜的制备:按文中(1.2)所述方法,水解 10 min,自然晾干 24 h. 如图可见,以掺杂膜作隔膜的单电池,其充电时间较长,容量也较大些.

表 4 列出上述单电池第 20 次和第 100 次的循环充放电效率对比. 由表可见,含有 Nafion117/SiO₂ 复合膜的单电池,其电流效率、电压效率和电力效率比以 Nafion117 作隔膜的均较高. 二者容量和效率的差别都可归因于膜阻钒性能的不同. 首先,钒离子在含有 SiO₂ 的复合膜上渗透困难,遏制了因正负极溶液透过膜而导致的容量损失,电流效率得以升高;其次,由于溶液的有效放电物质的浓度升高,也影响了两极充放电电位,从而提高了

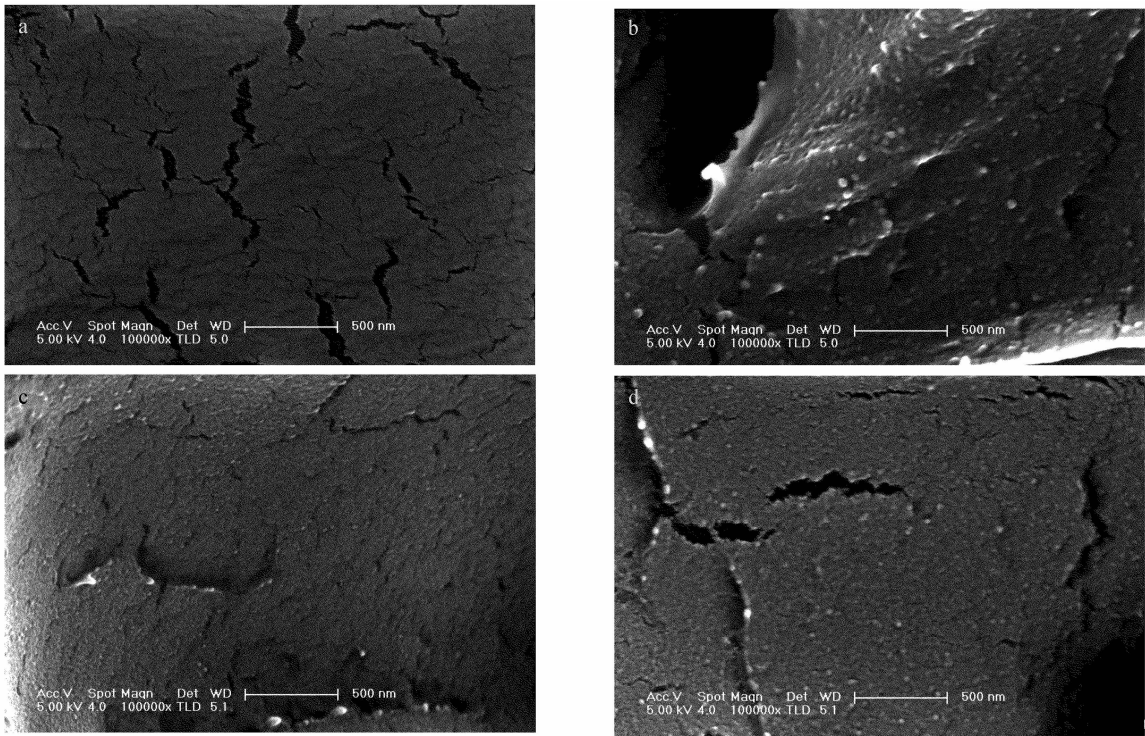


图5 Nafion117 膜(a)和 Nafion117/SiO₂ 复合膜(水解后未经自然晾干,b),水解后自然晾干 12 h (c)及 24 h(d)) 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the Nafion117(a) and Nafion117/SiO₂ composite membrane,no natural drying after hydrolysis(b) , and natural drying for 12 h(c) ,or 24 h(d) after hydrolysis

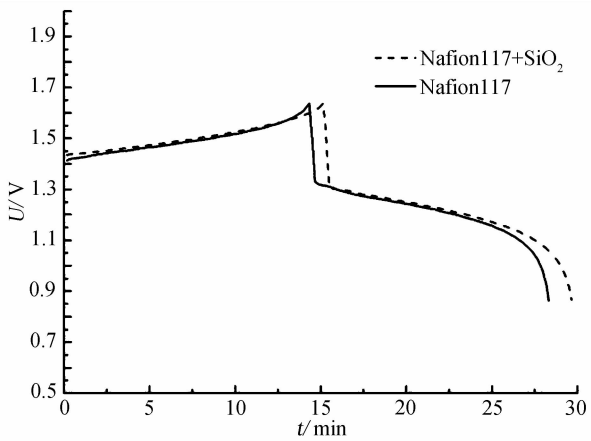


图6 以 Nafion117 或 Nafion117/SiO₂ 作隔膜的全钒氧化还原液流(单)电池充放电曲线

Fig.6 Charge/discharge cycle of the VRB with Nafion117 and Nafion117/SiO₂ as membranes

电池的电压效率.

3 结 论

由溶胶凝胶法制备的 Nafion117/SiO₂ 复合膜, 掺杂过程中加入的 MeOH 与 TEOS 的体积比变化对 VO²⁺ 渗透性能影响不大, 而水解时间以及水解

表4 以 Nafion117 及 Nafion117/SiO₂ 作隔膜的全钒氧化还原液流电池电池的充放电效率比较

Tab.4 Charge-discharge efficiency comparison of the VRBs with Nafion117 or Nafion117/SiO ₂ as membranes			
Cycle	Nafion117/(% (Nafion117/SiO ₂)/% Efficiency		
20	94.3	97.0	Current
	79.8	80.7	Voltage
	75.2	78.3	Power
100	94.4	97.0	Current
	77.5	78.2	Voltage
	73.2	75.9	Power

完成后复合膜在空气中自然晾干的时间对复合膜阻钒性能有较大影响. 由水解 10 min, 自然晾干 24 h 所得之复合膜, 其 VO²⁺ 渗透率为 4. 27 × 10⁻⁹ cm²/s, 比 Nafion117 渗透率减少了 52 倍. 经自然晾干的复合膜, 其中 SiO₂ 晶粒长大, 填充了 Nafion 膜中大部分的孔洞. 以该膜组装全钒氧化还原液流电池, (单电池) 电力效率比以 Nafion117 膜组装的单电池提高了 2. 7 % .

参考文献 (References):

- [1] Long Fei (龙飞), Chen Jin-qing (陈金庆), Wang Bao-guo (王保国). Preparation of ion-exchange membranes for all vanadium flow redox battery [J]. Tianjin Polytechnic University (天津工业大学学报), 2008, 27 (4): 9-11.
- [2] Rikukawa M, Sanui K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers [J]. Prog Polym Sci, 2000, 25 (10): 1463-1502.
- [3] Kenenth A Mauritz, Robert B Moore. State of understanding of Nafion [J]. Chem Rev, 2004, 104 (10): 4535-4586.
- [4] Jiang S P, Liu Z C, Tian Z Q. Layer-by-layer self-assembly of composite polyelectrolyte - nafion membranes for direct methanol fuel cells [J]. Adv Mater, 2006, 18 (8): 1068-1072.
- [5] Hickner M A, Ghassemi H, Skim Y, et al. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) [J]. Chem Rev, 2004, 104 (10): 4587-4611.

Research on Nafion/SiO₂ Composite Membrane in All Vanadium Redox Flow Battery

LIU Dong-dong, LIN Mao-cai, GUAN Tao, YU Qing-chun*

(Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The Nafion117/SiO₂ composite membrane was prepared by sol-gel method. The results showed that, during composite membrane preparation process, the ratio of MeOH and TEOS did not affect the penetration rate of VO²⁺ basically, however, the lowest permeability of $427 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ in the membrane was achieved while hydrolysis time was 10 min and natural drying for 24 h after hydrolysis, which reduced by 52 times than that in Nafion117 membrane. The SEM tests proved that SiO₂ grains grew bigger in the composite membrane during the natural drying, and most of the holes in Nafion117 were filled. Single cell test showed the battery power efficiency was improved by 2.7 %.

Key words: all vanadium redox flow battery; permeability; silicon dioxide; power efficiency