

全钒液流电池关键材料研究进展

陈金庆, 汪 钱, 王保国
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要:全钒液流电池是一种新型高效电能转化与储存装置。由于其电池输出功率与储能容量彼此独立,适用于风能、太阳能等可再生能源发电过程和电网调峰过程作为规模化储能装置使用。本文在介绍全钒液流电池原理基础上,重点围绕电池过程的关键材料展开讨论,包括电极材料的种类、各自特点与电极改性方法;电池隔膜材料的筛选结果、材料改性方法等国内外研究进展。

关键词:全钒液流电池;电极材料;离子交换膜;蓄电储能

中图分类号:O646.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)09-0021-04

Research progress in key materials for all vanadium redox flow battery

CHEN Jin-qing, WANG Qian, WANG Bao-guo

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

Abstract: All vanadium redox flow battery (VRB) is a novel electrochemical apparatus which can transfer and store electricity effectively. Since VRB can provide independent processes of transformation between electricity and chemical energy, and the capacity of stored energy, this characteristic makes VRB suitable for being a large-scale electricity storage instrument in renewable energy such as wind power, solar energy and grid peak shoveling processes. The basic principle of VRB is introduced, with emphasis on discussing the development status of VRB's key materials, including the sorts and nature of electrode materials, choice of ion exchange membranes and the main way to improve the performance of these materials at home and aboard.

Key words: vanadium redox flow battery (VRB); electrode materials; ion exchange membranes; electricity storage

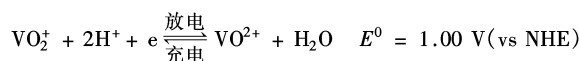
随着国民经济快速发展,能源、资源和环境保护之间的矛盾日益突出。调整当前电力能源结构,开发规模化利用风能、太阳能等可再生清洁能源,已经成为我国电力能源发展的基本国策。风能、太阳能等可再生能源发电过程具有不稳定和不连续的特点,需要配备蓄电储能装置,才能实现连续、稳定的电能输出,避免对局部电网产生冲击而引发的大规模恶性事故。以全钒液流电池(Vanadium Redox Battery, VRB)为代表的规模化蓄电储能装置近年来得到快速发展,逐步进入大规模示范阶段^[1-3]。在现有的电网系统中,通过大规模蓄电储能实现“削峰填谷”作用,能够缓和电力供需矛盾,提高发电设备利用率,降低火力发电能耗。本文围绕全钒液流电池的关键材料展开论述。

1 基本原理与特点

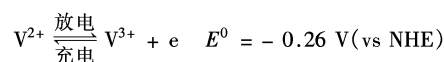
全钒液流电池通过不同价态钒离子的相互转化实现电能的储存与释放。由于使用同种元素组成电池系统,从原理上避免了电池正极和电池负极间由

于不同种类活性物质相互渗透产生的交叉污染。当发电装置的功率超过额定输出功率时,通过对全钒液流电池充电,将电能转化为化学能储存在不同价态的钒离子中;当发电装置不能满足额定输出功率时,全钒液流电池开始放电,把储存的化学能转化为电能,保证电功率的稳定输出。全钒液流电池正极反应和负极反应如下:

正极反应



负极反应



和其他化学电源相比,全钒液流电池系统具有以下明显优越性:①规模大。全钒液流电池的输出功率和储能容量彼此独立,通过改变储槽中电解液数量,能够满足大规模蓄电储能需求;通过调整电池堆中单电池的串联数量和电极面积,能够满足额定放电功率要求。②寿命长。电池正、负极反应均在

收稿日期:2006-06-16

作者简介:陈金庆(1977-),男,博士生;王保国(1965-),男,博士,副教授,研究方向为膜分离与规模化储能电池技术,通讯联系人, bgwang@tsinghua.edu.cn。

液相中完成,充、放电过程中电极只起转移电子作用,本身不参与电化学反应,极大地延长了电池的使用寿命。国际上建成的 VRB 实验电堆,经过 13 000 次循环充、放电,验证了系统的稳定性和技术可靠性,其寿命远高于铅酸电池系统。③成本低。在电池关键材料制备方面,如离子交换膜、多孔立体电极等易于实现国产化、规模化和低成本化。全钒液流电池成本远远低于燃料电池等化学电源的成本,适合于数十千瓦至数兆瓦规模的场合使用。④效率高。由于正、负半电池电解液中的活性物质分别储存在不同的储槽中,完全避免了电解液保存过程的自放电消耗,经过优化的电池系统充、放电能量效率高达 80%。

日本、加拿大所开发的全钒液流电池蓄电储能系统,逐步进入工业现场试验阶段^[2-3]。英国和德国也在此方面进行研究,提出开发小型便携式电池技术^[4]。我国对全钒液流电池的开发还处于起步阶段,中国科学院大连化学物理研究所、清华大学、中南大学、东北大学等多家研究机构进行了这方面的研究^[5-10]。目前,全钒液流电池处于商业化应用的初期阶段,若要大规模应用还需进一步提高电池关键材料的性能,包括电极材料的选择、制备,提高电极的稳定性、电化学反应活性、可逆性,延长电极使用寿命;改善离子交换膜的 H^+ 选择透过性,降低钒离子的渗透性,延长使用寿命。

2 全钒液流电池电极材料的研究

2.1 金属电极材料

由于金属具有导电性好、电化学反应活性高、机械性能优良等特点,传统上常用金属作为电极材料。澳大利亚的 Skyllas-Kazacos^[11]和其他的研究机构对不同金属电极在全钒液流电池中的充、放电性能进行了研究,从电池体系高氧化性的特点出发筛选出金、铅、钛、钛基铂、不锈钢和氧化铱作为电极材料,通过循环伏安实验和充放电实验进行电化学反应性能测试。研究表明,金、不锈钢和铅的电化学可逆性差,且铅电极表面易形成钝化膜,阻止电化学反应继续进行;钛电极在电化学反应过程中易在电极表面形成高电阻钝化膜;钛基铂在电极反应中表现出良好的导电性。此外,氧化铱电极具有良好的电化学可逆性和化学稳定性,经循环伏安法测定和多次充放电循环后,电极表面无明显变化,适合用作电极材料。由于铱和铂都是贵金属,价格昂贵,不利于大规模商业化应用。

2.2 碳素类电极及其改性

碳素类电极材料主要包括石墨、石墨毡、玻碳、碳布和碳纤维等,是一类成本相对较低的电极材料。石墨毡是由高聚物高温碳化后制成的毡状多孔性材料,具有耐高温、耐腐蚀,良好的机械强度,表面积大和导电性好等优点,在全钒液流电池研究中被广泛用作正极材料。Zhong 等^[12]对热处理后的黏胶基石墨毡和聚丙烯腈基石墨毡电极分别进行了研究,发现在导电性和电化学反应活性方面,聚丙烯腈基石墨毡优于黏胶基石墨毡电极,但前者的机械强度不如后者。Kaneko 等^[13]还研究了纤维素基石墨毡电极,发现该电极性能比聚丙烯腈基石墨毡电极要好。

为了进一步提高石墨毡电极的电化学性能,研究中还对石墨毡电极进行了大量的修饰改性,主要的途径包括:①石墨毡表面负载金属离子。通过离子交换、离子刻蚀或浸润的方法,对廉价的石墨电极基体进行改性处理,降低电极成本。Sun 等^[14]研究了 Mn^{2+} 、 Te^{4+} 和 In^{3+} 修饰石墨毡电极,提高了石墨毡导电性和电化学反应活性;使用 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Au^{4+} 修饰石墨毡电极时,虽然电极导电性和电化学反应活性得到改善,但由于提高了氢过电位,导致电极反应不稳定;用 Ir^{3+} 修饰的石墨毡电极表现出类似氧化铱电极的电化学活性。②电极的热处理和酸处理。酸处理和空气中高温热处理都是对石墨毡电极表面的一种氧化过程,可提高电极表面 $C-OH$ 、 $C=O$ 、 $-COOH$ 等含氧官能团的数量,改善电极表面对电池活性物质的浸润能力,提高电极表面对活性物质的吸附能力,强化电化学反应。X 射线光电子能谱(XPS)分析发现,热处理提高了石墨化定向排列程度,使石墨毡的电阻率明显下降。李学萍等^[15]用 HNO_3 处理聚丙烯腈基碳毡,XPS 分析发现,O/C 原子比提高了 6~7 倍,同时 HNO_3 的腐蚀作用明显增大了碳毡的比表面积。Sun 等^[16-17]以热浓 H_2SO_4 处理石墨毡电极,减小了电极电阻,增大了电极反应活性区。使用热的浓 H_2SO_4 处理石墨毡,可提高负极的化学反应活性,降低极化电阻^[18]。由于处理后增加了电极表面活性基团,明显改善了钒离子在电极表面的反应速度。

2.3 复合电极材料

复合电极材料是将聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等基体聚合物高分子和一定比例的导电碳素材料(如石墨、炭黑、碳纤维)混合、烘干、压片后制成电极,或将压片固定在石墨棒上制成电极,以提高电极的导电性、稳定性和机械性能,降低电极成本。

Zhong等^[19]对聚乙烯基复合电极进行了研究,发现聚乙烯中在添加相同量的石墨粉、碳粉、石墨纤维时,石墨纤维的添加使电阻下降最大,石墨粉次之,碳粉最小。将炭黑和石墨的混合物添加到聚乙烯中比添加单一组分时导电性更高,但机械性能有所下降,因此可通过选择合适的炭黑和石墨纤维比例来提高电极的整体性能。实验发现,炭黑和石墨的最佳质量比是1:3,制得的电极最大电流密度达到102 mA/cm²,电池充放电效率达到80%^[20]。

2.4 集流板材料的选择

集流板在电池中的作用是收集电流,将反应活性物质均匀分布到电极表面,分隔阳极活性物质和阴极活性物质。所需材料应具有电阻率低、不透液、化学稳定性好、机械强度高等特点。Haddadi-Asl等^[21]利用聚乙烯、尼龙作为基材,压制的导电塑料板具有良好的导电性和机械性能,电池电流密度在20 mA/cm²下,电压效率达88%,但此材料价格高,成型性差。随后他们又以聚丙烯和炭黑制成导电塑料板,使电池电流密度在20 mA/cm²下,电压效率达到91%。

3 电池隔膜材料的选择

电池隔膜是全钒液流电池的重要部件,起着隔离正负极电解质溶液,阻止不同价态钒离子相互渗透作用,通过氢离子在膜中自由迁移传递电荷。理想的电池隔膜应具有如下特点:①钒离子透过率低,交叉污染小,降低电池自放电,提高能量效率。②H⁺离子透过率高,膜电阻小,电压效率高。③具有一定的机械强度,耐化学腐蚀、耐氧化,循环寿命较长。④电池充放电时水透过量小,保持阳极、阴极电解液的水平衡。

3.1 电池隔膜的选取

目前尚无全钒液流电池专用的商业化离子交换膜,通常从现有离子交换膜中选择合适产品。早期研究者对各种已商业化的离子交换膜(Nafion117、Flemion、Selemion CMV、CMS、AMV、DMV、ASS、DSV等)进行了系统研究,其中Nafion膜和Flemion膜可以直接应用于全钒液流电池体系^[22]。使用Nafion膜的全钒液流电池库仑效率超过95%,电压效率达85%,总能量效率80%,且稳定性好,多次循环后电池性能未有明显下降,膜表面未有腐蚀痕迹。这主要由于Nafion膜是全氟磺酸聚物质子交换膜,具有导电率高、电化学与化学稳定性好,钒离子的透过率低等优点。由于Nafion膜和Flemion膜价格较高,

给其最终的商业化带来困难。

聚醚醚酮(PEEK)基离子交换膜是一种具有发展前景的全钒液流电池用膜。聚醚醚酮是一种全芳香族半结晶性工程塑料,机械强度、耐腐蚀性好,通过磺化反应可得到磺化聚醚醚酮(SPEEK)^[23-24]。用SPEEK制备的离子交换膜具有优良的质子传导特性,已有应用于燃料电池的实验报道^[25],磺化聚醚醚酮有望成为全钒液流电池隔膜材料。

3.2 电池隔膜材料的改性

(1) 提高隔膜的电导率

通过增加膜中可解离的离子交换基团数量,降低H⁺传导阻力,可以提高膜电导率。磺化和氯磺化是提高膜内可解离基团数量的常用方法。常用的磺化剂是质量分数为98%的浓H₂SO₄,在硫酸银催化剂作用下,引入强离子交换基团(-SO₃⁻、H⁺),可将磺化后的膜用NaCl溶液浸泡,将H型膜转为Na型膜。利用光化学作用实现氯磺化反应,将膜置于SO₂Cl₂、N₂中,在紫外光催化条件下,引入强离子交换基团(-SO₂Cl),再经碱处理后制成H型膜。

Mohammadi等^[26]采用质量分数为98%的H₂SO₄磺化交联后的Daramic膜和AMV膜,提高了离子交换能力,降低了膜表面电阻,给出了最优的磺化温度和时间,并用于钒电池实验,得到较理想的电池性能。Hwang^[27]用氯磺化对PE膜和MH膜进行了改性,提高了膜的离子交换容量(IEC),降低了膜表面电阻,同时给出氯磺化时间对膜性能的影响。

(2) 降低钒离子渗透量

Mohammadi等^[28]用交联剂二乙烯基苯(DVB)处理离子交换树脂Amberlite CG400和Amberlite CG120浸渍后的Daramic膜,改善对钒离子的阻挡效果。将Daramic膜浸渍在DVB溶液中,在95℃硫酸钠水溶液中加热到98℃并保持10 min,硫酸钠可作为DVB交联引发剂。改性后的膜再经磺化后用于全钒液流电池,电流密度为40 mA/cm²时电池能量效率达到73%,循环4 000 h后电池的性能无明显变化。

(3) 调整膜材料的水净迁移特性

Mohammadi等^[29]研究认为,穿过阳离子交换膜的H⁺浓度不同导致水迁移,以及阴离子交换膜两侧的SO₄²⁻浓度梯度促进水迁移,改性途径主要集中在调整膜内H⁺和SO₄²⁻的浓度。通过对交联后的Daramic膜用聚合电解质4-苯乙烯磺酸钠浸渍,显著减少了膜的水迁移量,同时提高了膜的离子交换能力。但4-苯乙烯磺酸钠易溶于水,在浸渍后需用离子交换树脂将其封于膜孔中,进一步降低水迁

移量^[30]。Tian 等^[31]用 Nafion 溶液对 Daramic 膜进行了浸渍处理,制成了质子导电复合膜,Nafion 溶液吸附量为 6.5% (质量分数),水吸附量明显减少,电池性能测试表现了良好的开路电压和膜表面电阻,热重分析、离子交换能力测试都表明膜性能有很大幅度提高,Nafion 乳液被复合到 Daramic 膜中,改善了膜整体性能。

4 结语与展望

全钒液流电池蓄电储能技术是开发风能、太阳能等可再生能源的关键技术,能够进行电网调峰、实现电力系统节能降耗,在日本、加拿大、澳大利亚等国家得到初步商业化尝试。全钒液流电池有望成为解决我国能源、资源与环境问题的重大技术之一,已经被国家发展改革委员会列入《可再生能源产业发展指导目录》。目前,迫切需要加快研究开发该系统适合的专用材料,提高电极材料、膜材料性能。在探明电池内复杂的电化学反应与传质机理的基础上,优化材料系统,逐步形成具有我国特色的全钒液流蓄电储能装置,为早日实现大规模产业化奠定基础。

参考文献

- [1] 张华民,赵平,周汉涛,等.钒氧化还原液流储能电池[J].能源技术,2005,25(1):23-26.
- [2] Skyllas-Kazacos M, McDermott R. Vanadium charging cell and vanadium dual battery system: AU, 2815289[P]. 1998-07-05.
- [3] Tokuda N, Kumamoto T, Shigematsu T, *et al.* Development of a redox flow battery system[J]. SEI Technical Review, 1998(45):19.
- [4] Fabjan Ch, Garche J, Harrer B, *et al.* The vanadium redox-battery: An efficient storage unit for photovoltaic systems[J]. Electrochimica Acta, 2001(47):825-831.
- [5] 刘素琴,黄可龙,刘又年,等.储能钒液流电池研发热点及前景[J].电池,2005,35(5):356-359.
- [6] 文越华,张华民,钱鹏,等.离子交换膜全钒液流电池的研究[J].电池,2005,35(6):414-416.
- [7] 李华,常守文,严川伟.全钒氧化还原液流电池中电极材料的研究评述[J].电化学,2002,6(3):257-262.
- [8] 尹海涛,王保国.隔膜扩散特性对全钒液流单电池性能的影响[J].电池,2006,36(1):60-61.
- [9] 尹海涛,王保国.用于大规模蓄能的氧化还原液流电池系统研究[C]//中国化工学会.第二届全国化学工程与生物化工年会,北京:北京化工大学,2005.
- [10] 清华大学.一种氧化还原液流电池储能装置的电堆结构:中国,200510086917.9[P].2005-11-18.
- [11] Skyllas-Kazacos M, Rychcik M, Robins R G, *et al.* New all-vanadium redox flow cell[J]. J Power Sources, 1987(19):45-54.
- [12] Zhong S, Padeste C, Kazacos M, *et al.* Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes[J]. Power Sources, 1993,45:29-41.
- [13] Kaneko H, Nozaki K, Wada Y, *et al.* Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery[J]. Electrochem Acta, 1991,36(7):1191-1196.
- [14] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification and electrochemical behavior of graphite fiber in acidic vanadium solution[J]. Electrochem Acta, 1991,36(7):513-517.
- [15] 李学萍,严群英,贾建光,等.碳毡电极的表面改性[J].分子催化,1992,6(4):297-302.
- [16] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application: Part I. Thermal treatment[J]. Electrochem Acta, 1992,37(7):1253-1260.
- [17] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application: Part II. Acid treatments[J]. Electrochem Acta, 1992,37(13):2459-2465.
- [18] 伍秋美,黄可龙,桑商斌,等.全钒液流电池用聚丙烯腈石墨毡电极研究[J].能源技术,2005,29(7):456-458.
- [19] Zhong S, Kazacos M, Burford R P, *et al.* Fabrication and activation studies of conducting plastic composite electrodes for redox cells[J]. J Power Sources, 1991,36:29-43.
- [20] 伍秋美,黄可龙,刘素琴,等.钒氧化还原液流电池石墨-炭黑复合电极性能[J].电源技术,2004,28(2):456-458.
- [21] Haddadi-Asl V, Kazacos M, Skyllas-Kazacos M. Carbon-polymer composite electrodes for redox cells[J]. J Appl Electrochem, 1995,57(12):1455-1463.
- [22] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. Evaluation of the chemical stability of some membranes in vanadium solution[J]. J Appl Electrochem, 1997,27(2):153-158.
- [23] 宋文生,李磊,王宇新.磺化聚醚醚酮与聚砜共混膜导电与传质特性研究[J].膜科学与技术,2004,24(3):15-19.
- [24] 刘晨光,钟双玲,赵成吉,等.不同侧基对磺化聚醚醚酮质子交换膜的影响[J].吉林大学学报:理学版,2006,44(1):101-104.
- [25] 任素贞,孙公权,吴智谋,等.磺化聚醚醚酮/聚偏氟乙烯共混膜的研究[J].电源技术与设计,2006,30(3):200-202.
- [26] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. Preparation of sulfonated composite membrane for vanadium redox flow battery applications[J]. J Membr Sci, 1995,107(1/2):35-45.
- [27] Hwang G J, Ohya H. Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 1996,120(1):55-67.
- [28] Mohammadi T, Skyllas-Kazacos M. Characterisation of novel composite membrane for redox flow battery applications[J]. J Membr Sci, 1995,98(1/2):77-87.
- [29] Mohammadi T, Chieng S C, Skyllas-Kazacos M. Water transport study across commercial ion exchange membranes in the vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 1997,133(2):151-159.
- [30] Theresa S, Skyllas-Kazacos M. Modification of membranes using poly-electrolytes to improve water transfer properties in the vanadium redox battery[J]. J Power Sources, 2003,222(1/2):249-264.
- [31] Tian B, Yan C W, Wang F H. Proton conducting composite membrane from Daramic/Nafion for vanadium redox flow battery[J]. J Membr Sci, 2004,234(1/2):51-54. ■