

钒钛分离与提取

全钒液流电池用聚氯乙烯&聚乙烯吡咯烷酮复合质子交换膜的制备与性能研究

代 宇, 曾泽华, 张东彬*, 滕艾均, 刘天豪, 尹翔鹭, 袁欣然

(鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211)

摘 要: 质子交换膜(PEM)作为全钒氧化还原液流电池(VRFB)的关键组成部分, 在控制 VRFB 的性能以及成本方面起着重要的作用。制备了一系列不同比例的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)&聚氯乙烯(PVC)复合质子交换膜, 其中 PVP 由于胺基的质子化作用, 在膜中进行离子传导, 而 PVC 作为骨架起到支撑作用。通过调整复合膜中 PVP 和 PVC 的比例, 得到性能适用于全钒液流电池的质子交换膜。研究发现, PVP&PVC 复合膜中 PVC 含量增加, 膜的机械性能增强, 钒离子透过率降低; 而膜中 PVP 含量增加, 膜的电导率和溶胀随之变大。测试结果表明, 当复合膜中 PVP 和 PVC 质量比为 1:1 时, 混合膜的质子选择性最高为 $3.8 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$, 复合膜综合性能最好, 并且在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 该单电池具有较高的充放电容量。

关键词: 全钒液流电池; 质子交换膜; 聚乙烯吡咯烷酮; 聚氯乙烯; 质子选择性

中图分类号: TF841.3, TM911 文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0001-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and properties of polyvinylpyrrolidone & polyvinyl chloride composite proton exchange membrane for vanadium redox flow batteries

Dai Yu, Zeng Zehua, Zhang Dongbin*, Teng Aijun, Liu Tianhao, Yin Xianglu, Yuan Xinran

(Ansteel Group Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China)

Abstract: Proton exchange membrane (PEM), as a key component of vanadium redox flow battery (VRFB), plays an important role in controlling the performance and cost of VRFB. A series of PVP&PVC composite PEMs were prepared, wherein PVP carried out ion conduction in the membrane due to the protonation of amine groups, and PVC acted as skeleton to support the membrane. By adjusting the ratio of PVP and PVC in the composite membrane, the PEM which is suitable for all-vanadium flow battery was obtained. It is found out that with the increase of PVC content in the composite PEM, the mechanical property of the membrane is enhanced, and the transmittance of vanadium ion is decreased. The conductivity and swelling of the membrane increased with the increase of PVP content. The results show that when the mass ratio of PVP and PVC in the composite membrane is 1:1, the proton selectivity is $3.8 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ which is the highest among the investigated composite mem-

收稿日期: 2024-01-18

基金项目: 国家重点研发课题“钒铬中间体可控还原短程制备高附加值产品技术”(2022YFC3901004); 城市消防项目“天津市应用基础研究多元投入”(22JCQNJC01750)。

作者简介: 代宇, 1989 年出生, 女, 河北沧州人, 工程师, 主要研究方向为质子交换膜的制备与研究, E-mail: daiyu1624@163.com; *通讯作者: 张东彬, 1990 年出生, 男, 福建漳州人, 工程师, 主要研究方向为钒基纳米粉体的制备与研究, E-mail: dongbin10010619@163.com。

branes, so the comprehensive performance of PVP&PVC-1:1 composite membrane is the best. When the current density is $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the single battery assembled with PVP&PVC-1:1 membrane is possessed a good charge and discharge capacity.

Key words: all-vanadium flow battery, proton exchange membrane, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl chloride, proton selectivity

0 引言

在发电过程中,化石燃料的消耗不仅会导致环境问题,还会导致与人类健康相关的问题,这些问题与全球变暖以及由微细颗粒物引起的呼吸系统疾病有关^[1]。太阳能、风能和水解能源被认为是环保和可再生的能源。虽然这些能源被用作化石燃料的替代品,但由于气候变化造成的间歇生产降低了电力质量^[2]。此外,在没有任何配套设备的情况下,如果发电量超过电网容量的20%,电网就会变得不稳定。为了克服这些问题,人们开发了多种储能系统(ESSs)^[3]。

在传统的大型储能系统中,电化学储能系统,尤其是二次氧化还原液流电池是目前最受关注的储能系统。钒氧化还原液流电池(VRFB)的输出功率可以通过电池的有效面积来调节,因此被认为是一种有效的能量存储/转换系统。通过调整电解液储罐的大小可以改变其储能容量。VRFB具有循环寿命长、无爆炸、运行安全等优点^[4-6]。在VRFB中,质子交换膜(PEM)通常用作电解质隔膜,用于分离阳极和阴极区域,防止它们在输送质子和硫酸盐离子时交叉混合^[7]。因此,具有优异离子传导选择性的PEM将有利于VRFB的性能。

理想的PEM应具有较高的质子导电性、较低的钒渗透率和较少的水迁移,以保证VRFB具有高电池效率和长循环寿命^[8]。此外,为了保证必要的质量输送和合理的耐久性,PEM需要具有优异的结构稳定性。商用Nafion®膜因其高导电性和在强酸条件下优异的化学稳定性而被广泛应用于VRFB中^[9]。然而,极高的成本和低离子选择性限制了它们的应用和基于Nafion®膜在VRFB中的发展。因此,开发具有高综合性能的替代材料是很有必要的。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种典型的亲水性聚合物,PVP中的n-杂环对酸具有高亲和力,有利于质子传导^[10]。为了获得具有高机械稳定性和适当亲水性的膜,通常将PVP与磺化聚醚醚酮(SPEEK)^[11]或聚醚砜(PES)^[12]等混合制备膜。遗憾的是,SPEEK和PES的结构都无法进一步修饰以获得更

高离子电导率和机械强度的复合膜。

研究发现,聚氯乙烯(PVC)和PVP的分子结构相似,他们之间的兼容性较好,且PVC具有成本低、化学性质稳定、机械性能优异等特点。加之,PVC中天然含氯原子可以通过亲核取代进行修饰^[13-14],为以后对共混膜的性能进一步优化保留了充足的空间。为此,笔者利用PVC制备了一系列不同比例的聚乙烯吡咯烷酮&聚氯乙烯(PVP&PVC)复合质子交换膜,并评估了其在全钒液流电池中的适用性。

1 试验部分

1.1 试验方法

在室温下,称取PVP与PVC粉末,其质量比分别为2:1、1:1和1:2,并将其溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,磁力搅拌直至完全溶解。然后分别将混合溶液倒入超平表面皿中,置于80℃烘箱中将溶剂蒸干,即可得到一系列不同比例的混合膜材料,并将混合膜标记为PVP&PVC-x:y,其中x:y代表混合膜中PVP与PVC的质量比例,混合膜的厚度约为100 μm。将混合膜浸泡在3 mol/L的硫酸(SA)中,浸泡温度为45℃,浸泡时长为24 h,即可得到硫酸掺杂的混合膜材料。

1.2 测试和表征

将干燥后的膜材料分别浸入水溶液和3 mol/L SA溶液中,在45℃下浸泡24 h,测定膜的吸水率(%)和酸掺杂率(%)。此外,用滤纸清洁膜表面,并测量浸泡后膜样品的长度和质量。根据式(1)和式(2)来计算膜的吸水率(%)、酸掺杂率(%)和溶胀率(%)。

$$\text{酸掺杂率(吸水率)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{溶胀率} = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $m_1(\text{g})$ 和 $S_1(\text{cm}^2)$ 分别是原始膜的质量和尺寸; $m_2(\text{g})$ 和 $S_2(\text{cm}^2)$ 是吸饱和水的膜或掺杂饱和SA的膜的质量和尺寸(面积或体积)。

利用电化学工作站测量膜的质子电导率(σ),交流电的频率范围为100 kHz到100 MHz。将待测试

膜在 3 mol/L SA 溶液中浸泡 24 h 后,固定在两个扩散池之间,扩散池中分别含有等体积的 3 mol/L SA 溶液。根据公式(3)和(4)计算膜的面电阻和质子电导率。

$$R_A = (R_2 - R_1) \times S \quad (3)$$

$$\sigma = L/R_A \quad (4)$$

式中, R_1 和 R_2 分别是无膜和有膜时装置系统的电阻(Ω); S 是膜的有效面积(cm^2); L 为膜厚(cm); R_A 代表膜的面电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

在没有电场的情况下,通过 VO^{2+} 在膜上扩散的速率来确定钒的渗透率。在室温下,将待测膜浸泡在 3 mol/L H_2SO_4 中, 24 h 后,将待测膜置于模具中间,在每个模具的右侧和左侧分别加入 20 mL 的 1.5 mol/L VOSO_4 、3 mol/L H_2SO_4 混合溶液和 20 mL 的 1.5 mol/L MgSO_4 、3 mol/L H_2SO_4 混合溶液,其中加入 MgSO_4 的作用是平衡溶液渗透压。每隔一定时间从左侧储液器中取出体积为 1 mL 的样品,用紫外可见分光光度计测定所取溶液样品的吸光度,测完后将其倒回左侧储液器中,所测膜样品的 VO^{2+} 渗透率 P 根据式(5)计算得出。

$$V_L \frac{dC_L(t)}{dt} = A \frac{P}{L} [C_R - C_L(t)] \quad (5)$$

式中, C_R 是右侧储液器中的 VO^{2+} 浓度,而 $C_L(t)$ 是指左侧储液器中的 VO^{2+} 浓度随时间的变化; A 和 L 分别为隔膜的有效面积(cm^2)和厚度(cm); V_L 为左侧储液器中溶液的体积(cm^3); $C_R - C_L(t)$ 值可用左侧模具中的初始 VO^{2+} 浓度代替, t 为取样时间, P 为 VO^{2+} 渗透率($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)。

由于 VRFB 系统中使用的隔膜浸没在高度氧化的电解质中,因此化学稳定性是影响质子膜寿命的主要限制因素,因此利用以下方法来测试评估隔膜的长期化学稳定性。

1) Fenton 测试: 将膜样品浸入 Fenton 试剂(3% H_2O_2 , 68 $^\circ\text{C}$, 4×10^{-6} FeSO_4)之中,每 24 h 更换一次 Fenton 试剂,并记录膜样品的失重,计算膜的质量保留率。

2) 重量法测试: 将膜样品浸泡在 0.16 mol/L VO_2^+ 离子和 3 mol/L H_2SO_4 溶液中 30 d,并利用公式(6)测定隔膜的质量损失率。

$$\text{质量损失率} = (W_0 - W)/W_0 \times 100\% \quad (6)$$

式中, W_0 和 W 分别代表膜样品浸泡前后的质量(g)。

利用拉力机(CMT6502, SANS 公司)测定了隔膜的力学性能。为了测量材料的力学性能,利用模

具将膜样品裁制成一个哑铃型样品,其长度和宽度分别为 25 mm 和 4 mm,拉伸速度为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。单电池测试系统由武汉之升新能源有限公司提供,其中利用石墨毡作为工作电极,其厚度为 5 mm,有效面积为 4 cm^2 。正极电解液为 1.6 mol/L $\text{VO}^{2+} + 3 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液,负极电解液为 1.6 mol/L $\text{V}^{3+} + 3 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液,正负极电解液的体积均为 50 mL。利用电池充放电循环试验系统在电流密度 $20 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 进行了电池充放电循环试验,循环稳定性在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下进行。电池的库伦效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)分别通过式(7)(8)(9)计算得到。

$$\text{CE} = \frac{Q_{\text{discharge}}}{Q_{\text{charge}}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{VE} = \frac{V_{\text{discharge}}}{V_{\text{charge}}} \times 100\% \quad (8)$$

$$\text{EE} = \text{CE} \times \text{VE} \quad (9)$$

式中, $Q_{\text{discharge}}$ 为放电容量(mAh); Q_{charge} 为充电容量(mAh); $V_{\text{discharge}}$ 为放电中值电压(V); V_{charge} 为充电中值电压(V)。

2 结果与讨论

2.1 形貌

图 1 为 PVP&PVC- $x:y$ 混合膜的结构示意,所制备的 PVP&PVC-1:1 共混膜均匀、透明、平整致密,说明聚合物 PVP 与 PVC 之间具有良好的相容性。图 2(a)(b)中分别显示了 PVP&PVC-1:1 膜的表面和截面的 SEM 形貌,其表面和截面的形态致密且均匀无孔洞。图 2(c)为 PVP&PVC-1:1 膜的 TEM 图像,混合膜呈现出微相分离状态,且离子通道分布均匀。

2.2 吸水率、酸掺杂量和溶胀

图 3 为 PVP&PVC- $x:y$ 膜在 45 $^\circ\text{C}$ 下的吸水率和 SA 掺杂量(3 mol/L SA)随浸泡时间的变化规律。可见,随着浸泡时间的变化, PVP&PVC-1:2、PVP&PVC-1:1 和 PVP&PVC-2:1 混合膜在 6 h 左右时吸水率保持不变,达到吸水平衡,同样 6 h 左右时酸掺杂率不再上升,达到了吸酸平衡。如图 3 所示, PVP&PVC- $x:y$ 混合膜随着膜中 PVP 含量的提高,其吸水率和酸掺杂率也随之提高。由此可见,当 PVP 含量越高,混合膜的吸水率和酸掺杂率越大。

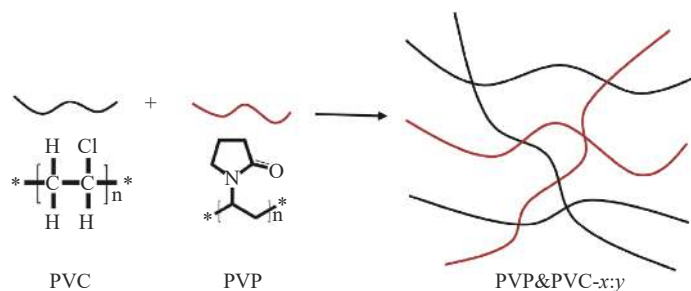
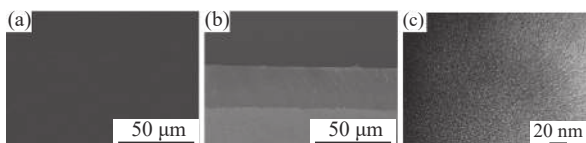


图1 PVP&PVC-x:y混合膜制备流程和结构

Fig. 1 Schematic of the fabrication procedure and structure for PVP&PVC-x:y membrane



(a) 平面 SEM 形貌; (b) 截面 SEM 形貌; (c) TEM 形貌

图2 PVP&PVC-1:1混合膜的微观形貌

Fig. 2 Microstructure of PVP&PVC-1:1 composite membrane

质子交换膜的吸水率、酸掺杂率和溶胀率等物理化学性能是决定其尺寸结构稳定性的重要参数,表1为PVP&PVC-x:y混合膜在45℃的吸水率、酸掺杂率和溶胀率。一般来说,吸水率和酸掺杂率高的质子交换膜拥有较高的质子电导率,但是高的吸水率和酸掺杂率会导致质子交换膜的力学性能下降和钒离子透过增高。如表1所示,随着PVP&PVC-x:y膜的吸水率和酸掺杂率的增大,其面积溶胀和体积溶胀也随之变大。对比PVP&PVC-1:2膜和PVP&PVC-2:1膜,其酸掺杂率从13.0%增加到

了76.9%,面积溶胀从14.2%增加到了53.1%,体积溶胀也随之变大,从25.4%增加到83.0%。对于酸掺杂的质子交换膜而言,酸掺杂率会很大程度上影响膜的电导率和机械性能。

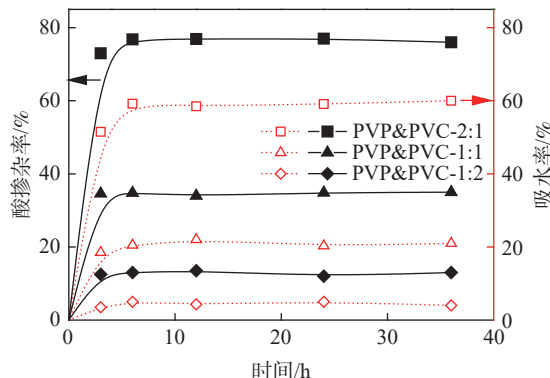


图3 PVP&PVC-x:y膜的吸水率和酸掺杂率随时间的变化

Fig. 3 Water uptake and acid doping content of PVP&PVC-x:y membranes as a function of doping time

表1 PVP&PVC-x:y膜的吸水率、酸掺杂率和溶胀
Table 1 The Water uptake, acid doping and swelling of membranes

膜样品	浸入水中			浸入酸中		
	吸水率	面积溶胀	体积溶胀	酸掺杂率	面积溶胀	体积溶胀
PVP&PVC-2:1	59.5	42.3	63.2	76.9	53.1	83.0
PVP&PVC-1:1	19.3	12.2	26	34.8	35.2	73.0
PVP&PVC-1:2	5.2	2.9	5.2	13.0	14.2	25.4

2.3 质子电导率、面电阻、VO²⁺透过率和离子选择性

在PVP&PVC-x:y混合膜中,PVC作为膜的骨架控制其机械强度,PVP作为具有氮杂环结构的典型亲水聚合物,由于其亲水性和质子化能力,其在膜中起着抑制钒离子渗透和提高质子电导率等作用。图4为PVP&PVC-x:y隔膜的面电阻、电导率、钒离子透过率和质子选择性的测试结果,如表1和图4

所示,混合膜中PVP的含量越高,其硫酸掺杂率越高,面电阻越小。例如,PVP&PVC-1:2膜的吸水率为5.2%,面电阻约为0.51 Ω·cm²,而PVP&PVC-2:1膜吸水率有所提高,约为59.5%,其面电阻则有所降低,约为0.21 Ω·cm²。与此同时,从图4中可以明显看到,当混合膜中PVP含量提高,混合膜的质子电导率也从10.5 mS·cm⁻¹(PVP&PVC-1:2)增加到37.5 mS·cm⁻¹(PVP&PVC-2:1)。这是因为质子在

膜中的传导需要依靠酸作为载体,所以质子交换膜的酸掺杂率对膜的质子电导率有很大影响。对于 PVP 基质子交换膜来说,聚合物 PVP 结构单元上的叔胺和羰基均可以与质子形成氢键作用^[15],因此混合膜中的 PVP 不仅可以提高膜的酸掺杂率,同时还为质子传输提供位点,从而提高质子传导效率。

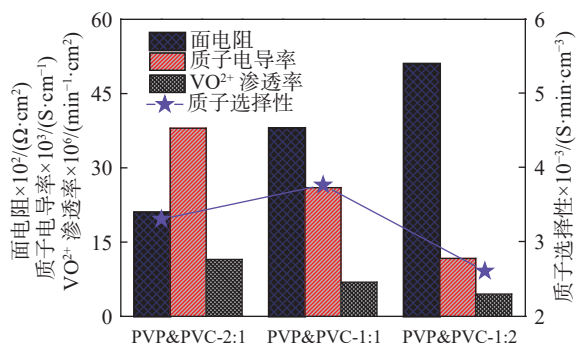


图4 PVP&PVC-x:y 混合膜的面电阻、质子电导率、 VO_2^+ 渗透率和质子选择性

Fig. 4 Area specific resistance, proton conductivity, VO_2^+ permeability and proton selectivity of PVP&PVC-x:y membranes

PVP&PVC-x:y 混合膜的 VO_2^+ 离子渗透率通过扩散池法测定,图5为透过混合膜的 VO_2^+ 浓度随时间的变化曲线。如图5所示,透过各混合膜的 VO_2^+ 浓度随时间增加呈增大的趋势,透过 PVP&PVC-1:1 膜与 PVP&PVC-1:2 膜的 VO_2^+ 浓度随时间增大的速率相近,但透过 PVP&PVC-2:1 膜的 VO_2^+ 浓度随时间增大的速率与 PVP&PVC-1:1 膜相比显著提高。说明虽然混合膜中适量的添加 PVP 具有一定的阻钒作用,但是随着膜中 PVP 含量持续提高,混合膜的 VO_2^+ 透过率也会提高。这主要是因为 PVP 分子侧链中的 N-杂环基团在酸性溶液中可以被质子化,由于静电斥力可以阻止 VO_2^+ 透过。但由于亲水通道的大小有限以及质子化 PVP 的排他性效应,当膜中 PVP 含量到达一定量的时候,钒离子渗透率仍随着 PVP 含量的增加而增加^[10]。如图4所示,混合膜中 PVP 的含量提高时,混合膜的 VO_2^+ 渗透率从 $4.5 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (PVP&PVC-1:2 膜) 增加到 $11.5 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (PVP&PVC-2:1 膜)。

在 VRFB 中,膜的质子选择性定义为其质子电导率和 VO_2^+ 渗透率的比值,是综合评价质子交换膜性能的一个指标。通常,质子选择性越高意味着该膜的电池综合性能越好。如图4所示,在相同条件下, PVP&PVC-1:1 膜的质子电导率 ($26 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$),

略低于 PVP&PVC-2:1 膜 ($37 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$),但是由于 PVP&PVC-1:1 膜的 VO_2^+ 渗透率较低,其质子选择性 ($3.8 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$) 高于 PVP&PVC-2:1 膜的质子选择性 ($3.2 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

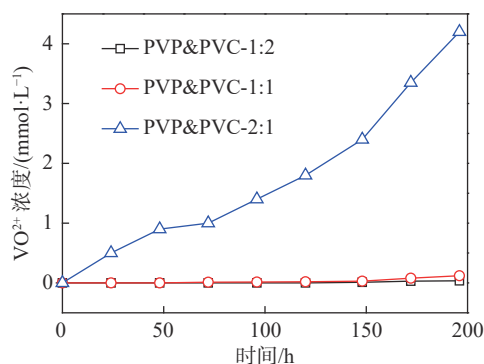


图5 透过 PVP&PVC-x:y 膜的 VO_2^+ 浓度随时间变化曲线
Fig. 5 Permeability of vanadium ions through PVP&PVC-x:y membranes

上述结果表明,在 PVP&PVC-x:y 膜中,引入 PVP 可以有效地降低膜的面电阻,提高质子电导率。并且引入适当比例的 PVP,可以提高 PVP&PVC-x:y 膜的离子选择性。

2.4 机械性能

表2为在室温条件下, PVP&PVC-x:y 膜掺杂了饱和 3 mol/L 硫酸之后的拉伸强度和断裂伸长率。如表2所示,共混膜的拉伸强度随着混合膜中 PVC 比例的减小、PVP 比例的增大而降低。这是因为随着混合膜中 PVC 比例的减小,也就是 PVP 含量的增加,混合膜的酸掺杂率和溶胀率也随之升高。这样就会导致高分子聚合物链与链之间的距离增大,相互作用力减弱,从而导致混合膜的机械性能降低。例如, PVP&PVC-1:2 膜的酸掺杂率为 13.0%,其拉伸强度约为 36.5 MPa,而对于 PVP&PVC-2:1 膜的酸掺杂率提高到 76.9%,其拉伸强度降低到约 13.2 MPa。由此可见,当混合膜的酸掺杂率增加,膜的溶胀变大,膜的机械性能会有所下降。

表2 酸掺杂的 PVP&PVC-x:y 膜的机械性能
Table 2 Mechanical properties of the PVP&PVC-x:y membranes doped in 3 mol/L SA solution

膜样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
SA/PVP&PVC-2:1	13.2±1.5	120.0±2.9
SA/PVP&PVC-1:1	30.1±2.5	105.6±3.8
SA/PVP&PVC-1:2	36.5±1.9	72.2±3.6

2.5 稳定性测试

对 PVP&PVC-x:y 混合膜的氧化稳定性和化学

稳定性进行了研究,并比较和总结了影响不同 PVP&PVC- $x:y$ 混合膜稳定性的因素。在 68 ℃ 时,将混合膜浸入到 Fenton 试剂中,通过测量膜的降解速率来评估其氧化稳定性,从而预测 PVP&PVC- $x:y$ 混合膜承受强氧化环境的能力。如图 6 所示, PVP&PVC-2:1 膜在 Fenton 试剂中浸泡 144 h 后质量保留率仅为 15% 左右,而 PVP&PVC-1:1 膜在 144 h 后,其质量保留率仍有 88% 左右,表现出良好的氧化稳定性。主要原因是随着混合膜中 PVP 含量的增加,混合膜的吸水率和溶胀率升高,而较高的吸水率和溶胀率会导致 Fenton 试剂中羟基自由基攻击的机会增多,从而降低膜材料的氧化稳定性^[16]。

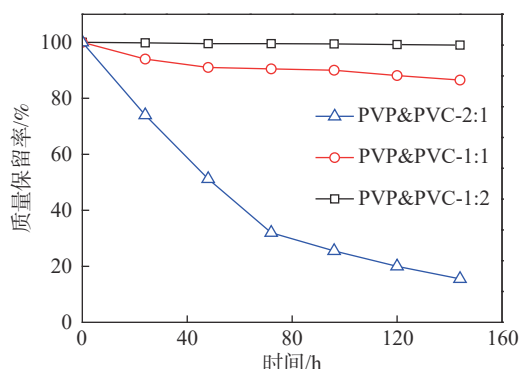


图 6 在 68 ℃ 下, PVP&PVC- $x:y$ 膜在 Fenton 溶液中的质量保留率

Fig. 6 Fenton test results of PVP&PVC- $x:y$ membranes at 68 ℃

通过将混合膜浸入到 1.6 mol/L VO^{2+} +3.0 mol/L H_2SO_4 溶液 21 d,并使用公式(6)计算膜材料的质量损失率来研究混合膜的化学稳定性, PVP&PVC-2:1、PVP&PVC-1:1、PVP&PVC-1:2 的质量损失率分别为 19.2%、2.8%、1.1%。由此可见, PVP&PVC-1:1 膜的质量损失率明显低于 PVP&PVC-2:1,并且混合膜的质量损失率随着膜中 PVP 含量的降低而降低, PVP&PVC-1:1 膜与 PVP&PVC-1:2 膜的质量损失率相近。综上, PVP&PVC-1:1 膜在 PVP&PVC- $x:y$ 混合膜中氧化稳定性和化学稳定性相对较好。

2.6 单电池性能测试

图 7 为 PVP&PVC- $x:y$ 膜在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的充放电曲线,如图 7 所示, PVP&PVC- $x:y$ 混合膜的容量随着膜中 PVP 含量的增加而增大。在相同电流密度下,随着膜中 PVP 含量的提高,混合膜的充电电压平台降低,放电电压平台升高,并且 PVP&PVC- $x:y$ 膜具有较高的充放电容量。

说明随着混合膜中 PVP 含量的提高, PVP&PVC- $x:y$ 膜的单电池的内阻降低,并且 PVP&PVC- $x:y$ 膜可以良好地抑制钒离子的交叉和水迁移。

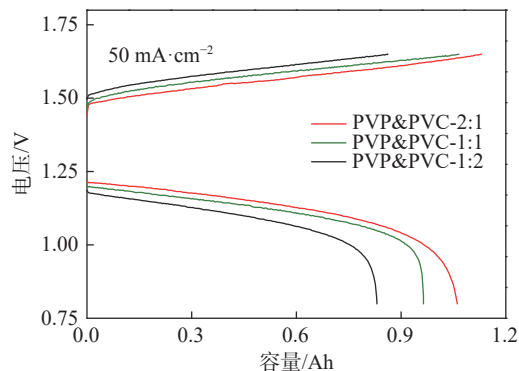


图 7 PVP&PVC- $x:y$ 膜制备 VRFB 的充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge curves of VRFB with PVP&PVC- $x:y$ membranes

表 3 是在电流密度围为 $20 \sim 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,基于单个电池配备的 PVP&PVC-1:1 膜的库仑效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE)。如表 3 所示, PVP&PVC-1:1 膜的 CE 均随着电流密度的增加而增加,这是因为随着电流密度的增加, VRFB 的充放电时间缩短,钒离子的透过率随之降低。如表所示,随着电流密度的增大,膜的 VRFB 的 VE 都是下降的趋势,这是由于在较高的电流密度下,电池的欧姆极化增强导致电压效率下降。膜的 EE 随着电流密度的增加而呈现先增加后下降的趋势,在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, PVP&PVC-1:1 膜表现出最高的 EE(80.2%)。

表 3 PVP&PVC-1:1 膜在不同电流密度下的电池性能
Table 3 Cell performance assembled with PVP&PVC-1:1 membrane at various current densities

电流密度/($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	CE/%	VE/%	EE/%
20	83.0	89.9	74.6
50	92.7	86.5	80.2
100	94.9	83.2	79.0

由于 VRFB 通常被用作长期储能装置,膜的稳定性对 VRFB 使用寿命具有非常大的影响。图 8 是在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, PVP&PVC-1:1 膜的 30 个循环的效率性能。如图 8 所示,使用 PVP&PVC-1:1 膜的 VRFB 在测试的充放电循环中效率性能几乎保持恒定,没有明显的衰减。结果表明, PVP&PVC-1:1 膜在 VRFB 动态充放电过程中表现出良好的稳定性,因此, PVP&PVC-1:1 膜具有应用于 VRFB 中的潜能。

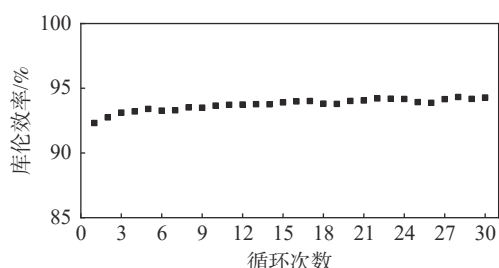


图8 PVP&PVC-1:1膜组装的VRFB在 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的循环效率性能

Fig. 8 Cycling performance of efficiencies for VRFB assembled with PVP&PVC-1:1 membrane at $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

3 结论

将不同比例的PVP和PVC进行共混,制备了一系列均一致密的PVP&PVC- $x:y$ 质子交换膜。并从吸水率、酸掺杂率、溶胀率、质子电导率、质子选择性、钒离子透过率、机械性能、稳定性和单电池性能等方面对混合膜进行理化性能测试,从而评估

新型PVP&PVC- $x:y$ 质子交换膜在全钒液流电池中的适用性。

1)通过测试膜的质子电导率发现,由于PVP的羰基可以和硫酸发生氢键作用,混合膜中PVP含量的提高可以提高膜的硫酸掺杂率,这样就可以提供更多的质子传输位点,从而有效提高PVP&PVC- $x:y$ 膜的质子电导率。

2)研究发现,随着PVP&PVC- $x:y$ 混合膜中PVP含量的提高,膜的吸水率和酸掺杂率得以提高,同时溶胀率和钒离子透过率也随之变大,而其机械强度和稳定性则随之降低。

3)PVP&PVC-1:1膜在一系列混合膜中质子选择性最高,综合性能最好,其在VRFB动态充放电过程中表现出良好的稳定性。

此外,该膜仍具有修饰改性的空间,可以通过后续的优化来制备更适用于全钒液流电池用的质子交换膜。

参考文献

- [1] Gao J, Chen H, Li Y, *et al.* Fuel consumption and exhaust emissions of diesel vehicles in worldwide harmonized light vehicles test cycles and their sensitivities to eco-driving factors[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 605-613.
- [2] Pursiheimo E, Holttinen H, Koljonen T. Inter-sectoral effects of high renewable energy share in global energy system[J]. *Renewable Energy*, 2019, 136: 1119-1129.
- [3] Zhang Chao, Wei Yili, Cao Pengfei, *et al.* Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82(3): 3091-3106.
- [4] Thaller L H. Electrically rechargeable Redox flow cell[C]//9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1976. doi: US3996064 A.
- [5] Yon Ruiting, Wang Qing. Redox-targeting-based flow batteries for large-scale energy storage[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(47): 1802406.1-13.
- [6] Shi Yu, Eze Chika, Xiong Binyu, *et al.* Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review[J]. *Applied Energy*, 2019, 238: 202-224.
- [7] Lee M S, Kang H G, Jeon J D, *et al.* A novel amphoteric ion-exchange membrane prepared by the pore-filling technique for vanadium redox flow batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(67): 63023-63029.
- [8] Mohammadi T, Sklaskazacos M. Preparation of sulfonated composite membrane for vanadium redox flow battery applications[J]. *J Membr Sci*, 1995, 107(1-2): 35-45.
- [9] Schwenzer B, Zhang J, Kim S, *et al.* Membrane development for vanadium redox flow batteries[J]. *Chem Sus Chem*, 2021, 4(10): 1388-1406.
- [10] Wu Chunxiao, Lu Shanfu, Wang Haining, *et al.* A novel polysulfone-polyvinylpyrrolidone membrane with superior proton-to-vanadium ion selectivity for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1174-1179.
- [11] Li Anfeng, Wang Gang, Wei Xiaoyan, *et al.* Highly selective sulfonated poly(ether ether ketone)/polyvinylpyrrolidone hybrid membranes for vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(35): 1-14.
- [12] Zhang Qi, Dong Quanfeng, Zheng Mingsen, *et al.* The preparation of a novel anion-exchange membrane and its application in all-vanadium redox batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421-422: 232-237.
- [13] Wang Shengyao, Fang Lifeng, Cheng Liang, *et al.* Novel ultrafiltration membranes with excellent antifouling properties and chlorine resistance using a poly(vinyl chloride)-based copolymer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 101-110.
- [14] Yong Ming, Zhang Yuqing, Sun Shuai, *et al.* Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 575: 50-59.
- [15] Li Mei, Han Li. General chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2015. (李梅, 韩莉. 普通化学 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2015.)
- [16] Dai Yu, Wang Jin, Tao Peipei, *et al.* Various hydrophilic carbon dots doped high temperature proton exchange composite membranes based on polyvinylpyrrolidone and polyethersulfone[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 503-511.