



## 论文

# 离子交换膜厚度对钒电池性能的影响

雷媛, 张保文, 白博峰\*

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049

\* E-mail: bfbai@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2015-09-07; 接受日期: 2015-12-01

动力工程多相流国家重点实验室开放研究基金资助项目

**摘要** 电解液穿过离子交换膜的传质现象会导致全钒液流电池性能和寿命降低. 作为重要设计参数, 膜厚度是影响膜内离子传输的主要因素. 本文使用结合了 Donnan 效应的钒电池一维传质模型, 通过数值模拟方法考察离子交换膜厚度对膜内传质控制作用的影响, 并得到电池性能的变化规律. 结果显示: 电池库伦效率随膜厚度变化呈三个阶段. 膜厚度较小时, 库伦效率恶化严重; 膜厚度适中时, 库伦效率随膜厚度增加而明显提升; 膜厚度较大时, 库伦效率随膜厚度增加趋缓. 研究发现, 随电池运行膜两侧溶液电势差逐渐达到稳定状态, 这一过程受初始膜两侧氢离子浓度差和膜厚度控制. 此外, 膜厚度越小, 膜内钒离子流量越大, 其作用机制转为扩散主导; 随充放电进行, 迁移作用受膜两侧浓差平衡电势差影响.

**关键词** 全钒液流电池, Donnan 效应, 膜内离子传输, 膜厚度, 一维模型

## 1 引言

全钒液流电池是一种能量转换装置, 因其具有可深度放电、功率和容量相互独立、使用寿命长和安全性高等优势, 在间歇性可再生能源存储利用、电厂调峰、分布式电源等应用方面极具前景<sup>[1-3]</sup>. 然而, 钒电池的几个关键技术问题包括能量密度低、功率密度小、运行过程中自放电量大等仍未得到解决, 是制约其实现商业应用的主要因素. 其中, 自放电现象由离子交换膜内传质引起, 因此有必要研究钒电池体系下离子交换膜内传质行为<sup>[4,5]</sup>.

钒电池离子交换膜内传质特性主要包括溶液离子导电性和渗透性. 在钒电池电解液体系中, 由于膜

内氢离子传质系数远大于其他离子, 膜内溶液离子导电性与氢离子传质系数直接相关; 同时, 膜内钒离子渗透性影响自放电量和相应电池性能. 在改善膜内传质特性方面, 人们主要关注膜材料的改进和创新. 近几年来, 大量研究者通过复合、聚合、无机粒子填充、化学和辐射接枝等技术手段进行商业膜改性和自制膜研发<sup>[6-9]</sup>. 综合研究结果显示: 由于钒离子和氢离子均为阳离子, 提升离子交换膜阻钒性的同时会降低溶液离子导电性; 此外, 改性膜和自制膜化学稳定性较差, 使用寿命短, 难以达到商业应用程度. 因而, 大多数钒电池仍旧使用商业膜, 如 Nafion®膜.

与膜内导电性和渗透性对应, 膜两侧溶液电势差和膜内离子流量为影响电池性能的重要参数, 其

**引用格式:** 雷媛, 张保文, 白博峰. 离子交换膜厚度对钒电池性能的影响. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 166-174

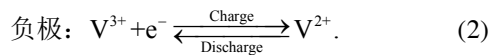
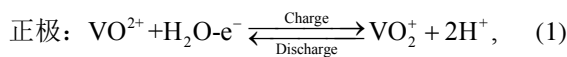
Lei Y, Zhang B W, Bai B F. Effect of membrane thickness on performance of all-vanadium redox flow batteries (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 166-174, doi: 10.1360/N092015-00271

大小与膜厚度紧密相关. 膜两侧溶液电势差由两部分构成, 一部分是膜两侧溶液组分不同造成的浓差平衡电势差, 另一部分是离子电流密度与膜面电阻的乘积. 其中, 浓差平衡电势差随电池运行的变化规律仍不明确. 膜两侧溶液电势差对电池性能存在两方面影响, 一方面影响充放电电压, 另一方面影响膜内离子流量的迁移项. 对于膜内离子, 其传输机制包括扩散、迁移和对流作用, 分别由浓度梯度、电势梯度和膜内溶液流速决定<sup>[10-13]</sup>. 当电流密度和初始正负极电解液浓度一定时, 随膜厚度减小, 膜内离子浓度梯度和电势梯度均增大, 由于其对各个离子作用方向不一致, 导致膜内离子流量以及相应电池性能变化复杂. 目前, 钒电池膜厚度相关研究以实验方法居多<sup>[14]</sup>, 着重考察不同厚度自制膜对钒电池充放电电压、效率和极化特性的影响规律. 由于不同型号的商业膜参数不统一, 现有考察膜厚度的相关实验均采用实验室自制膜. 然而, 自制膜的稳定性和重复性在不同文献中也有显著区别, 测得膜厚度对电池性能的影响规律差异较大. 同时, 由于实验手段限制, 无法直接获得膜内离子流量值以及不同流量作用机制的定量比较, 膜厚度对膜内离子传输机制的影响规律并未得到揭示, 因此相应电池性能的影响机理亦不清晰. 此外, 以往研究未考察随充放电循环进行, 膜厚度对氢离子浓度、膜两侧溶液电势差等参数以及相应电池性能的影响.

本文使用结合了 Donnan 效应的钒电池一维传质模型, 通过计算不同膜厚度下钒电池多个充放电循环过程中电解液浓度组分、膜内离子分布和流量、以及相应电池性能, 分析膜内离子传输作用机制, 考察膜厚度对膜内传质控制作用和电池运行情况的影响.

## 2 模型描述

图 1 为钒电池系统示意图, 电池反应表达式如下:



本文采用数值模拟方法, 计算了膜厚度分别为 20、100、183  $\mu\text{m}$  时钒电池两个充放电循环过程, 定量分析膜厚度对传质机制和电池运行过程的影响. 模型使用自己建立的考虑了电极/膜界面 Donnan 效

应的一维传质模型<sup>[15]</sup>, 方向沿图 1 中的  $x$  轴. 以往数值模拟文献将电极/膜界面简化假设为电中性, 而本文模型根据电极/膜界面存在空间电荷造成的非电中性现象, 在电极/膜界面处划定一极小区域, 使用 Poisson 方程描述空间电荷分布, 该区域的边界为电中性条件. 由此可捕捉到电极/膜界面处溶液离子浓度和电势突跃, 其中电势变化量即 Donnan 电势. 离子交换膜内由完整的 Nernst-Planck 方程描述所有离子(包括  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{VO}_2^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  和  $\text{HSO}_4^-$ )的扩散、对流和迁移作用, 其中溶液流速由修正 Schlogl's 方程描述. 此外, 考虑了膜边界处钒离子间自反应. 电极和储液罐区域数学描述使用集总模型<sup>[16]</sup>, 控制方程由组分守恒方程、电中性方程、表征电化学反应极化的 Butler-Volmer 方程、电极表面传质平衡方程组成. 本文中, 膜内传质相关特性参数见文献[17], 电极、储液罐内传质和极化反应特性参数见文献[16], 电池设计参数和运行工况见表 1.

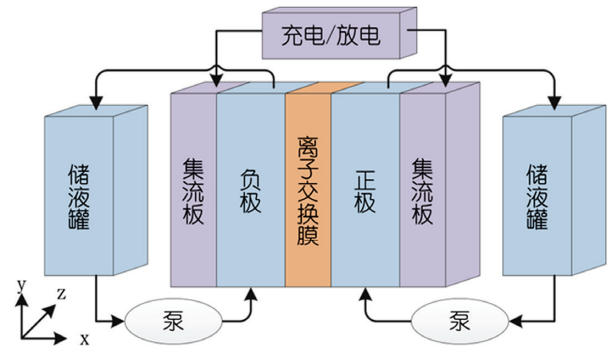


图 1 (网络版彩图)钒电池系统示意图

表 1 电池设计和运行参数<sup>[15-17]</sup>

运行和设计参数	数值
初始荷电状态, $SOC_0$	0.15
初始钒离子总浓度, $c_0$	$1000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
负极侧初始 $\text{H}^+$ 浓度, $c_{\text{H}^{+,-}}$	$1150 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
正极侧初始 $\text{H}^+$ 浓度, $c_{\text{H}^{+,+}}$	$2150 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
初始 $\text{HSO}_4^-$ 浓度, $c_{\text{HSO}_4^-}$	$4000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$
电流密度, $I$	$400 \text{ A}/\text{m}^2$
温度, $T$	298 K
电解液流量, $Q$	$60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
压力, $p_0$	101325 Pa
电极高度, $L_h$	0.02 m
电极宽度, $L_w$	0.025 m
电极厚度, $L_t$	0.003 m
集流体厚度, $L_c$	0.01 m
储液罐容积, $V_t$	30 ml

本文使用有限元软件 COMSOL Multiphysics 3.5a 进行数值求解, 相对容差小于  $1 \times 10^{-6}$ . 文献[15]中通过将数值结果与实验数据或理论分析结果等比较, 从充放电电压变化规律、电极/膜界面参数分布、界面宽度无关性、膜的离子选择性等方面验证了本文所用模型的合理性和先进性. 其中, 将电极/膜界面模拟结果与不同离子链浓度下二元溶液 Donnan 电势解析解比较, 验证了描述界面 Donnan 效应的数学模型的有效性<sup>[18]</sup>; 将数值模拟得到的电池电压充放电曲线与实验结果比较, 误差在 3.6% 以内<sup>[17]</sup>, 证明数值结果的有效性. 其误差主要由忽略电极内参数分布、使用估算和拟合参数以及未考虑析氢析氧副反应等简化假设条件造成. 针对本文研究内容, 改变膜厚度不影响模型的数理描述, 不影响模型计算的准确性. 因此, 本文模型计算结果可靠.

### 3 膜厚度对膜内传质的影响

#### 3.1 膜内钒离子分布规律

电解液中各价态钒离子是参与电池反应的重要活性物质, 本文以  $V^{2+}$  为例考察不同膜厚度对膜内钒离子浓度分布的影响. 图 2 分别为两个充电过程中负极荷电状态为  $SOC=0.5$  时, 膜厚度对膜内  $V^{2+}$  浓度分布的影响, 其中横坐标为沿膜厚度方向的无量纲值, 膜厚度  $L_m$  为特征参数. 图 2(a) 中曲线表明: 随膜厚度减小,  $V^{2+}$  浓度曲线趋近于线性, 膜内  $V^{2+}$  流量趋向扩散控制; 在负极/膜界面处,  $V^{2+}$  浓度突跃量几乎不变. 可见, 膜厚度变化不影响 Donnan 效应, 但会转变钒离子流量的控制作用. 比较图 2(a) 和 (b) 可见: 膜厚度

较薄时, 第二个循环的负极  $V^{2+}$  浓度比第一个循环低, 即电池容量随充放电循环进行有明显减小.

#### 3.2 正负极电解液变化规律

除钒离子外, 膜厚度也会影响正负极  $H^+$  浓度、 $HSO_4^-$  浓度和膜两侧溶液电势差的变化规律. 图 3 为  $L_m=20, 100, 183 \mu m$  时, 正负极  $H^+$  浓度、 $HSO_4^-$  浓度、膜两侧溶液电势差, 以及膜内  $H^+$ 、 $HSO_4^-$  流量在两个循环过程中的变化规律.  $\Delta c_{H^+}$ 、 $\Delta c_{HSO_4^-}$ 、 $\Delta \phi$  分别为膜正极侧与负极侧的  $H^+$  浓度差、 $HSO_4^-$  浓度差和溶液电势差. 当初始  $\Delta c_{H^+}=1000 \text{ mol/m}^3$  时, 随充放电进行,  $\Delta c_{H^+}$  逐渐减小,  $\Delta c_{HSO_4^-}$  逐渐增大, 膜两侧溶液电势差整体呈减小趋势; 膜厚度不同,  $H^+$  浓度、 $HSO_4^-$  浓度和  $\Delta \phi$  随时间变化有显著差异. 当  $L_m=20 \mu m$  时,  $\Delta c_{H^+}$  在第一个充电过程中迅速减小, 而  $\Delta c_{HSO_4^-}$  急剧增大; 两个循环结束,  $\Delta c_{H^+}$ 、 $\Delta \phi$  相比初始值减少近 90%. 这些现象由膜内  $H^+$ 、 $HSO_4^-$  流量造成, 见图 3(d). 由于膜内  $H^+$  传质系数远大于  $HSO_4^-$  和各价态钒离子, 膜内离子电流在电池稳定运行时几乎全由  $H^+$  承担 (图 3(d) 中细条虚线为充放电时只有  $H^+$  穿过膜的理想流量). 然而,  $L_m=20 \mu m$  时  $H^+$ 、 $HSO_4^-$  的初始流量严重偏离理想流量, 该偏离量促使  $\Delta c_{H^+}$ 、 $\Delta c_{HSO_4^-}$ 、 $\Delta \phi$  逐渐变化, 从而调整  $H^+$  流量以趋向于理想流量. 从第一个放电状态开始, 膜内  $H^+$  流量几乎承担了全部离子电流, 形成稳定的充放电周期循环. 综上:  $\Delta c_{H^+}$ 、 $\Delta c_{HSO_4^-}$ 、 $\Delta \phi$  随电池运行逐渐偏离初始值, 其中膜厚度决定偏离量.

本文还考察了不同  $\Delta c_{H^+}$  初始值对正负极  $H^+$  浓度

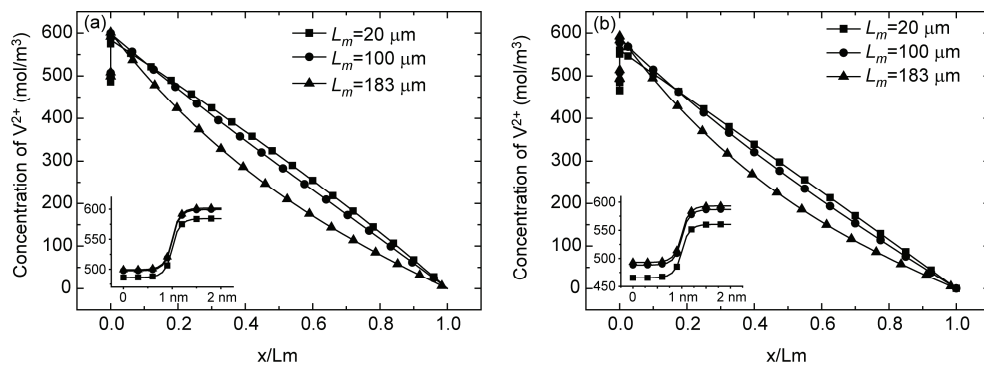


图 2 膜厚度对负极  $SOC=0.5$  时膜内  $V^{2+}$  浓度分布的影响

(a) 第一个充电过程; (b) 第二个充电过程. 横坐标为沿膜厚度方向的无量纲值

和 $\Delta\phi$ 的影响. 图 3(a)和 3(c)显示, 当膜厚度  $L_m=20\ \mu\text{m}$  时, 不同初始 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 条件下 $\Delta\phi$ 差异很大, 经过一个充放电循环, 两工况下正负极  $\text{H}^+$ 浓度和 $\Delta\phi$ 几乎分别重合;  $L_m=100\ \mu\text{m}$  时, 经过三个充放电循环, 两工况下 $\Delta\phi$ 亦几乎重合. 结果表明: 初始 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 不影响多个循环后的 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 和 $\Delta\phi$ , 而且膜越薄 $\Delta\phi$ 越快重合. 此外, 比较图 3(c)中  $L_m=100\ \mu\text{m}$  的两条曲线, 初始 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 较小时,  $\Delta\phi$ 更快达到较稳定的周期循环状态. 因此, 可通过调节初始 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 缩短初始段 $\Delta\phi$ 波动过程.

值得一提的是, 膜两侧电势差 $\Delta\phi$ 由浓差平衡电势差和离子电流造成的电势差两部分共同控制. 其中, 前者仅与正负极溶液浓度有关, 而后者与充放电状态、电流密度大小和膜电导率有关. 由图 3(c)可看出, 初始 $\Delta c_{\text{H}^+}=1000\ \text{mol/m}^3$  时, 不同膜厚度的 $\Delta\phi$ 曲线均由数值为负(正极侧减负极侧)的浓差平衡电势差决定. 由于浓差平衡电势差与 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 紧密相关,  $\Delta\phi$ 量值随 $\Delta c_{\text{H}^+}$ 增减而增减. 因此, 当不同工况下 $\Delta\phi$ 重合时,  $\Delta c_{\text{H}^+}$ 也必然重合. 此外, 比较不同膜厚度下充放电状态转变处电势差变化量, 该值可反映离子电

流造成的电势差大小. 可见, 膜越厚离子电流造成的电势差越大, 这满足电阻与材料尺寸间变化关系.

### 3.3 膜内离子流量的变化规律

在分析了离子浓度和溶液电势在空间和时间维度的变化规律后, 本节主要考察在两个充放电循环过程中, 膜厚度对扩散、对流、迁移等离子传输作用机制的影响规律. 图 4(a)显示  $L_m=20\ \mu\text{m}$  时,  $\text{V}^{2+}$ 流量各作用机制在两个充放电循环过程中的变化规律, 其中每个过程选取荷电状态为  $\text{SOC}=0.5$ 、截面位置  $x=0.5L_m$  处的数值结果. 图中可看出: 钒离子的扩散项随充放电进行而略微降低; 对流项大小几乎不变, 但方向在充电和放电时相反, 这是因为在本文工况下膜内溶液流动形式为纯电渗流, 其方向随离子电流方向变化而变化; 迁移项在充放电过程中方向不变, 这是因为迁移项与膜两侧电势差相关, 初始阶段膜两侧电势差主要随浓差平衡电势差的减小而减小, 之后随充放电状态变化而波动.

图 4(b)显示不同膜厚度下, 截面位置  $x=0.5L_m$  处

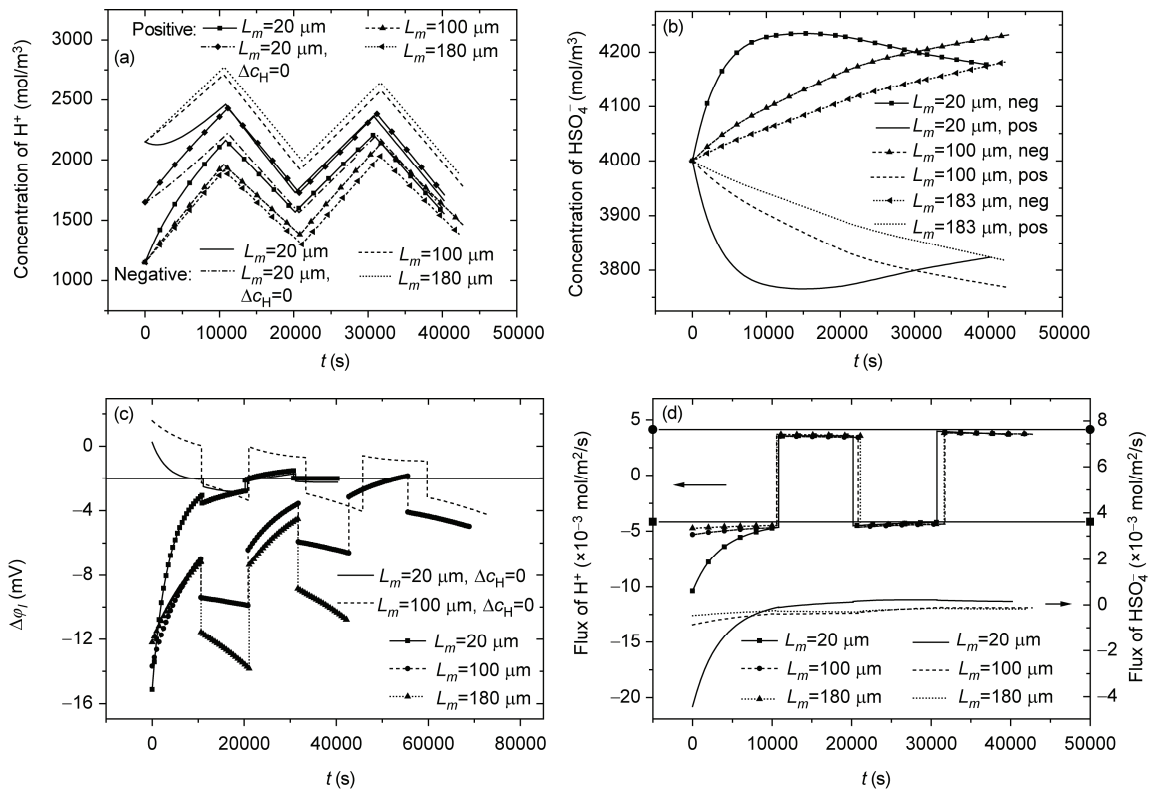


图 3 膜厚度对正负极电解液的影响

(a) 正负极  $\text{H}^+$ 浓度; (b) 正负极  $\text{HSO}_4^-$ 浓度; (c) 膜两侧溶液电势差 $\Delta\phi_i$ ; (d) 膜内  $\text{H}^+$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 流量( $x=0.5L_m$ )随电池运行的变化规律. 未标注的工况 $\Delta c_{\text{H}^+}=1000\ \text{mol/m}^3$

$V^{3+}$ 离子传输各作用机制在两次循环充电的荷电状态为  $SOC=0.5$  时的变化规律. 随膜厚度减小, 钒离子的扩散量急剧增加, 而对流量几乎不变, 迁移量亦有所增加; 结果表明, 钒离子传输由多种作用机制共同控制转为扩散作用为主导. 因此, 要减小钒离子穿过膜的流量, 膜厚度不宜过薄. 比较两次充电状态各流量作用机制变化规律可知: 不同膜厚度下, 扩散和对流作用几乎不变, 流量变化主要受迁移项影响. 膜厚度越薄, 初始迁移量越大. 这是由于当初始电解液条件一定时, 膜两侧电势差 $\Delta\phi$ (受浓差平衡电势差决定)一定, 膜越薄, 膜内电势梯度越大, 因而迁移量越大. 随充放电循环进行, 膜两侧浓差平衡电势差逐渐减小, 钒离子迁移量相应减小.

图 4(c)和 4(d)显示不同膜厚度下, 截面位置  $x=0.5L_m$  处  $H^+$ 和  $HSO_4^-$ 离子传输各作用机制在两次循环充电的荷电状态为  $SOC=0.5$  时的变化规律. 结果显示:  $H^+$ ,  $HSO_4^-$ 的扩散和迁移作用方向相反, 且两种作用下离子流量均随膜厚度减小而增大;  $H^+$ 流量的对流作用可忽略. 图 4(c)可知:  $H^+$ 流量几乎不随膜厚度变化, 这是因为  $H^+$ 是离子电流的主要载体, 其流量

大小由电流密度决定. 图 4(d)可知:  $HSO_4^-$ 流量在第一次充电过程中主要受迁移作用影响, 这是因为膜两侧初始  $HSO_4^-$ 浓度相等而初始 $\Delta\phi$ 很大, 如图 3. 随循环进行, 正负极电解液逐渐偏离初始值,  $HSO_4^-$ 流量转为扩散和迁移共同控制. 图 4(d)中第二个循环的结果显示:  $L_m=100$  和  $183 \mu m$  时迁移作用占主导;  $L_m=20 \mu m$  时, 由于膜内  $HSO_4^-$ 浓度梯度很大, 扩散作用占主导. 综上, 随循环进行, 膜厚度较小时  $HSO_4^-$ 传输很快由迁移控制转为扩散控制.

#### 4 膜厚度对电池性能的影响

在此节中, 本文分别从钒电池的充放电电压、电池效率和电解液平衡性三个角度考察不同工况下膜厚度对电池性能的影响.

首先, 考察膜厚度对钒电池的充放电电压的影响, 并对不同初始总钒离子浓度  $c_0$ 、不同电流密度  $I$  下的结果进行了比较. 图 5(a)显示, 膜厚度为  $L_m=100$  和  $183 \mu m$  时, 电压曲线在充电和放电过程中几乎完全重合; 而  $L_m=20 \mu m$  时的电压曲线在充电和放电末

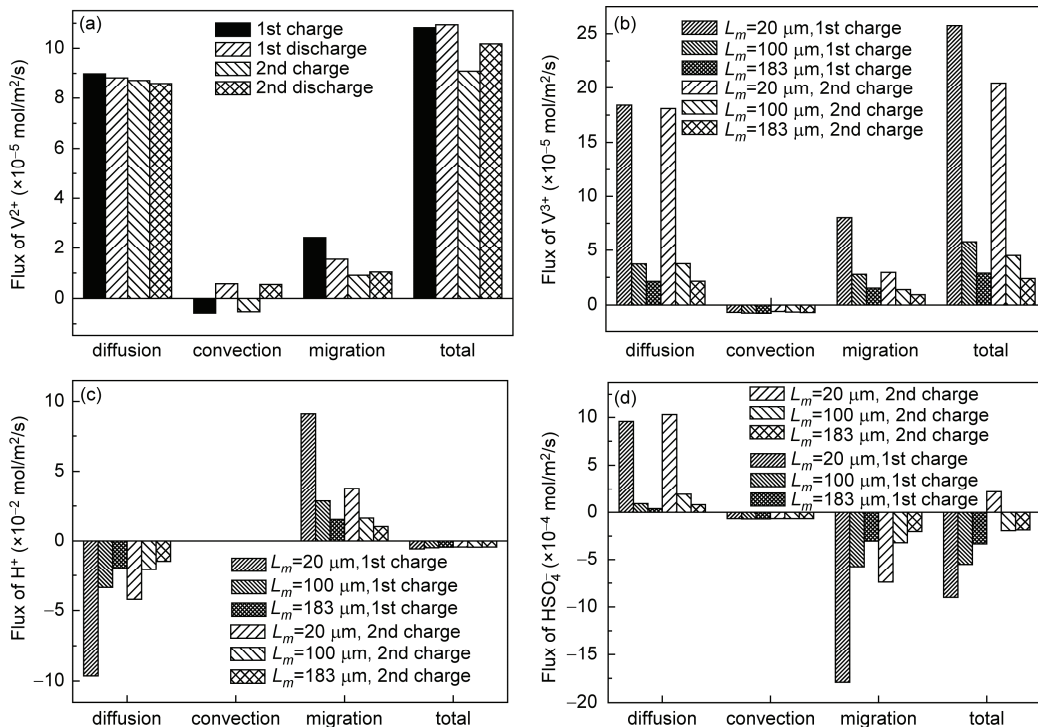


图 4 膜厚度对膜内离子流量和控制机制的影响

(a)  $L_m=20 \mu m$  时的  $V^{2+}$ 流量; (b)  $V^{3+}$ 流量; (c)  $H^+$ 流量; (d)  $HSO_4^-$ 流量. 图中流量由扩散、对流和迁移项组成, 均取自  $SOC=0.5$ 、截面位置  $x=0.5L_m$

端与另外两种膜厚度时的结果有明显差异, 其充电时间更长而放电时间更短. 这是因为在  $L_m=20\ \mu\text{m}$  时, 正负电解液中钒离子穿过膜的流量急剧增大, 从而自放电量增大. 在充电时, 自放电现象抑制充电; 而放电时, 自放电则起到加快放电的作用. 将图 5(a) 分别与图 5(b)和(c)比较可知, 在不同电流密度和初始总钒离子浓度条件下,  $L_m=100$  和  $183\ \mu\text{m}$  的电压曲线依旧几乎重合, 这些条件只影响充放电时间和电压大小. 而且, 充放电时间越长,  $L_m=20\ \mu\text{m}$  与其他两种膜厚度钒电池的充放电性能差异越明显. 综上: 当膜厚度不低于  $100\ \mu\text{m}$  时, 其对充放电电压几乎不影响. 需要说明的是, 由于膜两侧溶液电势差  $\Delta\phi$  较小, 其对充放电电压影响甚微, 故省去不同初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  的影响.

图 6(a)和 6(b)考察膜厚度对钒电池库伦效率的影响规律, 并对  $L_m=20\ \mu\text{m}$  时两个循环的充放电电压进行比较. 图 6(a)中显示, 随膜厚度减小, 库伦效率减小, 其减小程度逐渐剧烈. 这是因为膜厚度越薄, 各价态钒离子流量增大越剧烈, 钒电池自放电量越大,

从而导致库伦效率大幅降低.  $L_m=20\ \mu\text{m}$  时, 库伦效率很低, 第二个循环的充放电时间明显少于第一个循环, 如图 6(b). 因此, 使用  $L_m=20\ \mu\text{m}$  的离子交换膜无法满足钒电池多次充放电的需求.

图 6(c)和 6(d)给出  $L_m=20$ 、 $100$ 、 $183\ \mu\text{m}$  时库伦效率、电压效率和能量效率的变化规律, 并考察初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  对三类效率的影响. 图 6(c)显示, 电压效率几乎不随膜厚度变化. 这是因为充放电过程中, 不同膜厚度下膜两侧电势差  $\Delta\phi$  的变化量只有几毫伏, 对电压效率的影响甚微. 因此, 能量效率的变化规律与库伦效率一致. 比较两次循环的效率变化, 规律基本一致; 第二个循环的效率稍低, 且该现象随膜厚度减小而愈发明显. 这是因为随循环进行, 充放电时间均变短且放电时间变化量更大, 如图 6(b); 膜厚度越薄, 充放电时间缩短越明显. 比较图 6(c)和 6(d), 初始  $\Delta c_{\text{H}^+}=0\ \text{mol/m}^3$  时两循环间各效率差异更小, 这是由于此工况下  $\Delta\phi$  随循环波动小, 膜内离子流量变化差异小. 综上可知, 图 6(a)可有效表征电池性能随膜厚

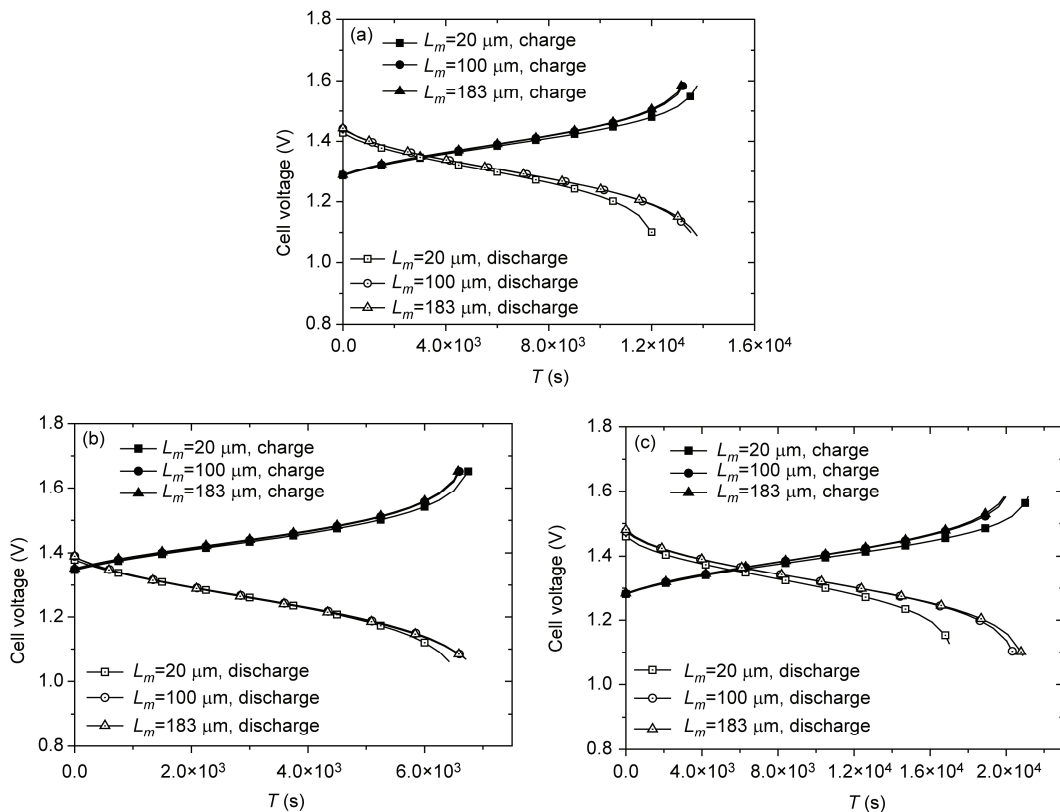


图 5 膜厚度对充放电性能的影响

(a) 初始总钒离子浓度  $c_0=1000\ \text{mol/m}^3$ ,  $I=400\ \text{A/m}^2$ ; (b)  $c_0=1000\ \text{mol/m}^3$ ,  $I=800\ \text{A/m}^2$ ; (c)  $c_0=1500\ \text{mol/m}^3$ ,  $I=400\ \text{A/m}^2$ . 其中  $\Delta c_{\text{H}^+}=1000\ \text{mol/m}^3$ , 初始 SOC=0.1.

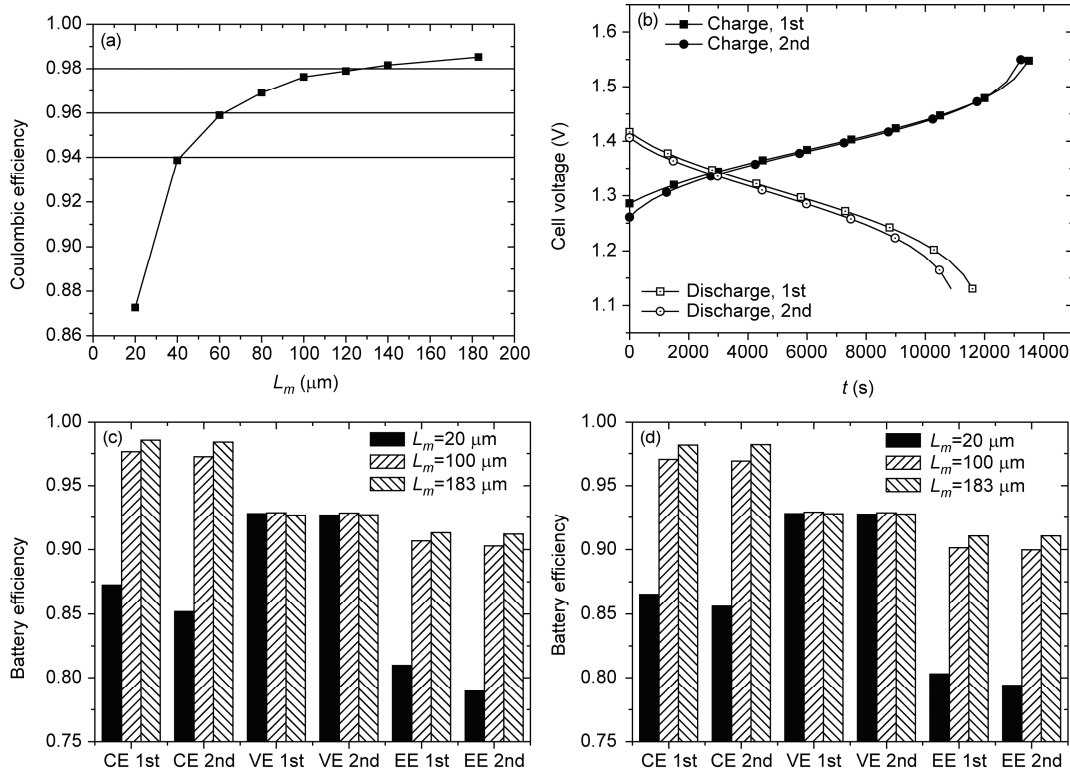


图 6 膜厚度对库伦效率、电压效率和能量效率的影响

(a)  $\Delta c_{\text{H}^+} = 1000 \text{ mol/m}^3$ ,  $I = 400 \text{ A/m}^2$  时库伦效率; (b)  $L_m = 20 \mu\text{m}$  时电池电压; (c) 初始  $\Delta c_{\text{H}^+} = 1000 \text{ mol/m}^3$  时两个循环的库伦效率(CE)、电压效率(VE)和能量效率(EE); (d) 初始  $\Delta c_{\text{H}^+} = 0 \text{ mol/m}^3$  时两个循环的三种效率.

度的变化规律; 当膜厚度  $L_m < 60 \mu\text{m}$  时, 电池效率随膜厚度减小而显著降低; 当  $L_m > 100 \mu\text{m}$  时, 提升一定量电池效率所需膜厚度增加量急剧增大.

图 7 给出正负极钒离子总量随充放电的变化规律, 以考察膜厚度对钒电池电解液平衡性的影响, 并对不同初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  的结果进行了比较. 图 7(a) 显示, 随膜厚度减小, 正负极钒离子总量的平衡性恶化且恶化程度逐渐加剧. 经过两个循环,  $L_m = 20 \mu\text{m}$  时钒离子总浓度与初始值的偏离量甚至达到 10%, 严重影响电池使用寿命. 因此, 为避免电池性能急剧恶化, 电池膜厚度不能过薄. 图 7(b) 分别比较了膜厚度为  $L_m = 20$  和  $100 \mu\text{m}$  时, 不同初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  对电解液平衡性的影响. 可以看出, 两种膜厚度下初始  $\Delta c_{\text{H}^+} = 0 \text{ mol/m}^3$  时的电解液平衡性较好. 初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  越小,  $\Delta \phi$  越小, 促进所有钒离子从负极侧向正极侧移动的迁移项减小, 因此正负极钒离子总浓度偏离量越小; 膜越薄, 迁移项作用越明显, 不同初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  对电解液平衡性的影响越大. 需要注意的是, 改变初始  $\Delta c_{\text{H}^+}$  仅能有效

影响初始循环阶段电解液平衡性; 同时调整膜两侧压力差, 可持久改善电解液平衡性.

## 5 结论

本文使用考虑了 Donnan 效应的一维传质模型来研究膜厚度对钒电池膜内传质和相应电池性能的影响规律. 通过结果分析, 得到如下结论:

1) 库伦效率随膜厚度变化呈三个阶段. 膜厚度较小时, 库伦效率恶化严重; 膜厚度适中时, 库伦效率随膜厚度增加而明显提升; 膜厚度较大时, 电池效率随膜厚度增加趋缓.

2) 膜两侧溶液电势差主要由浓差平衡电势差控制. 随循环进行, 膜两侧氢离子浓度差不断变化, 膜两侧溶液电势差逐渐达到一个较稳定的周期循环状态, 稳定值不受初始氢离子浓度差影响; 但初始氢离子浓度差越小, 膜厚度越薄, 膜两侧溶液电势差越快达到稳定状态.

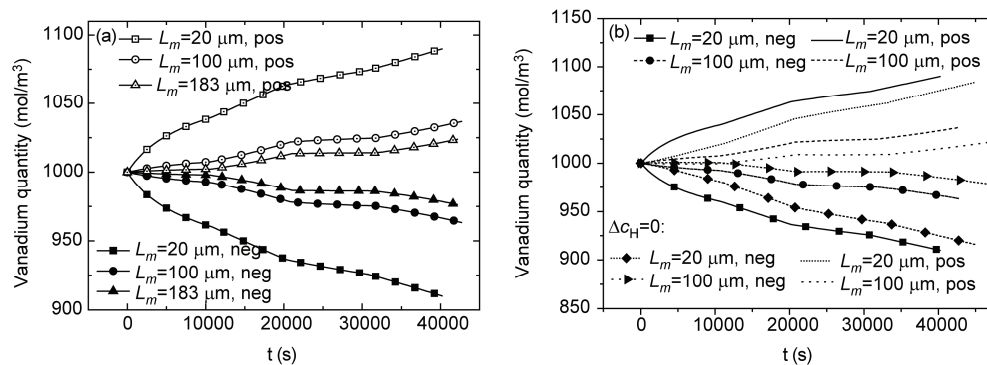


图7 正负极电解液平衡性

(a) 膜厚度影响; (b) 初始 $\Delta c_{H^+}$ 的影响. 图中未标注的工况 $\Delta c_{H^+}=1000 \text{ mol/m}^3$ ,  $I=400 \text{ A/m}^2$

3) 膜厚度越小, 膜内钒离子流量越大, 其作用机制转为扩散主导;  $H^+$ 和  $HSO_4^-$ 的扩散和迁移作用均

急剧增大. 随充放电进行, 膜内离子流量的迁移作用受浓差平衡电势差影响.

### 参考文献

- Soloveichik G L. Battery technologies for large-scale stationary energy storage. *Ann Rev Chem Biomol Eng*, 2011, 2: 503–27
- Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MC, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev*, 2011, 111: 3577–3613
- Huang K L, Li X G, Liu S Q, et al. Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China. *Renewable Energy*, 2008, 33: 186–192
- Yang X G, Ye Q, Cheng P, et al. Effects of the electric field on ion crossover in vanadium redox flow batteries. *Appl Energy*, 2015, 145: 306–319
- Lawton J S, Jones A, Zawodzinski T. Concentration dependence of  $VO^{2+}$  crossover of Nafion for vanadium redox flow batteries. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: 697–702
- Luo Q T, Zhang H M, Chen J, et al. Preparation and characterization of Nafion/SPEEK layered composite membrane and its application in vanadium redox flow battery. *J Membr Sci*, 2008, 325: 553–558
- Xi J Y, Wu Z H, Qiu X P, et al. Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *J Power Sources*, 2007, 166: 531–536
- Ling X, Jia C K, Liu J G, et al. Preparation and characterization of sulfonated poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membrane for vanadium redox flow battery. *J Membr Sci*, 2012, 415: 306–312
- Xing D B, Zhang S H, Yin C X, et al. Preparation and characterization of chloromethylated/quaternized poly(phthalazinone ether sulfone) anion exchange membrane. *Mater Sci Eng B*, 2009, 157: 1–5
- Oh K, Won S, Ju H. A comparative study of species migration and diffusion mechanisms in all-vanadium redox flow batteries. *Electrochim Acta*, 2015, in press
- Knehr K W, Kumbur E C. Role of convection and related effects on species crossover and capacity loss in vanadium redox flow batteries. *Electrochem Commun*, 2012, 23: 76–79
- You D, Zhang H, Sun C, et al. Simulation of the self-discharge process in vanadium redox flow battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 1578–1585
- Agar E, Knehr K W, Chen D, et al. Species transport mechanisms governing capacity loss in vanadium flow batteries: Comparing Nafion® and sulfonated Radel membranes. *Electrochim Acta*, 2013, 98: 66–74
- Chen D, Hickner M A, Agar E, et al. Optimizing membrane thickness for vanadium redox flow batteries. *J Membr Sci*, 2013, 437: 108–113
- Lei Y, Zhang B W, Bai B F, et al. A transient electrochemical model incorporating the Donnan effect for all-vanadium redox flow batteries. *J Power Sources*, 2015, 299: 202–211
- Shah A A, Tangirala R, Singh R, et al. A dynamic unit cell model for the all-vanadium flow battery. *J Electrochem. Soc*, 2011, 158: 671–677
- Knehr K W, Agar E, Dennison C R, et al. A transient vanadium flow battery model incorporating vanadium crossover and water transport



through the membrane. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: 1446–1459

18 Ohshima H, Ohki S. Donnan potential and surface potential of a charged membrane. *Biophys J*, 1985, 47: 673–678

## Effect of membrane thickness on performance of all-vanadium redox flow batteries

LEI Yuan, ZHANG BaoWen & BAI BoFeng

*State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

Species crossover through the ion exchange membrane leads to a decrease in the cell performance and lifetime for all-vanadium redox flow batteries (VRFBs). As an important design parameter, membrane thickness is one of the major factors for ion transport through the membrane. In this paper, a transient electrochemical model incorporating the Donnan effect for VRFBs is utilized to study the effect of membrane thickness on the ion transport in the membrane and on the cell performance. The simulated results show that with an increase in the membrane thickness, the coulombic efficiency is promoted while the extent gradually slows down. When the thickness is small, the coulombic efficiency deteriorates seriously. The study found that the ionic potential through the membrane gradually reaches a steady state, which process is controlled by the  $H^+$  concentration difference across the membrane and the membrane thickness. Moreover, with a decrease in the thickness, the vanadium ion fluxes are enhanced and the diffusion turns into the domination; while the migration is always controlled by the concentration overpotential.

**all-vanadium redox flow batteries, Donnan effect, ion transport in the membrane, membrane thickness, one dimensional model**

doi: 10.1360/N092015-00271