

曾义凯教授团队发表最新研究成果，助力钒电池容量在线恢复

四川天府储能科技有限公司首席科学家曾义凯教授所领导的科研团队在储能领域国际权威期刊《Journal of Energy Storage》发表最新研究成果：用于钒电池容量恢复的氢钒再平衡电池。该成果将有助于实现钒电池容量的在线快速恢复。

全钒液流电池（VRFB）作为目前商业化最成功的液流电池，是最有前景的大规模储能方式之一。全钒液流电池安全性高、响应速度快、循环寿命长，使其非常适合大规模长时储能的应用场景。然而在长期运行后，析氢副反应使得电池产生容量衰减，同时会在负极电解液罐顶部累积一定的氢气从而存在潜在的安全隐患。因此，消除析氢反应带来的安全风险和容量衰减问题是保证VRFB系统长期安全可靠运行的关键。

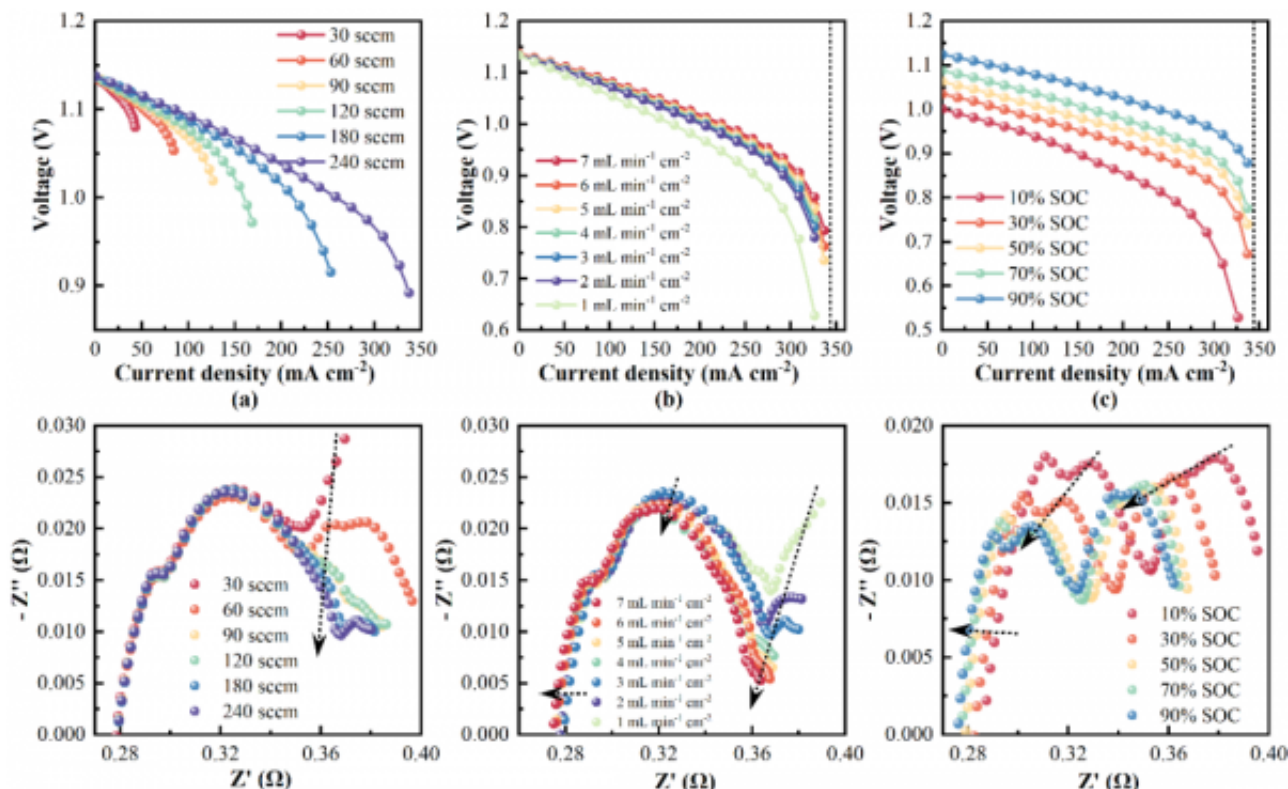


Figure 1 (a)和(d)分别为不同氢气流速下PFSA-HVRC的极化曲线和EIS曲线；(b)和(e) 分别为不同电解液流速下PFSA-HVRC的极化曲线和EIS曲线；(c)和(f) 分别为不同电解液SOC下PFSA-HVRC极化曲线和EIS曲线

本工作拟采用氢钒再平衡电池（HVRC）解决上述问题，HVRC以VRFB正极电解液罐中 $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ 作为阴极活性物质和负极电解液罐产生的低浓度氢气作为阳极的反应物。实验研究发现，基于PFSA膜的HVRC在极低浓度氢气下运行表现出极佳的电化学再平衡性能。如图Figure

1所示，在4%的氢气浓度下，气体流速在60sccm以上就可有效降低阳极物质传输阻力，并且阴极电解液流速在3 mL min cm⁻²以上，SOC在30%以上即可保持阴极较低的极化损失。宽泛的运行条件范围表明，氢钒再平衡电池在VRFB系统中的高度适用性。

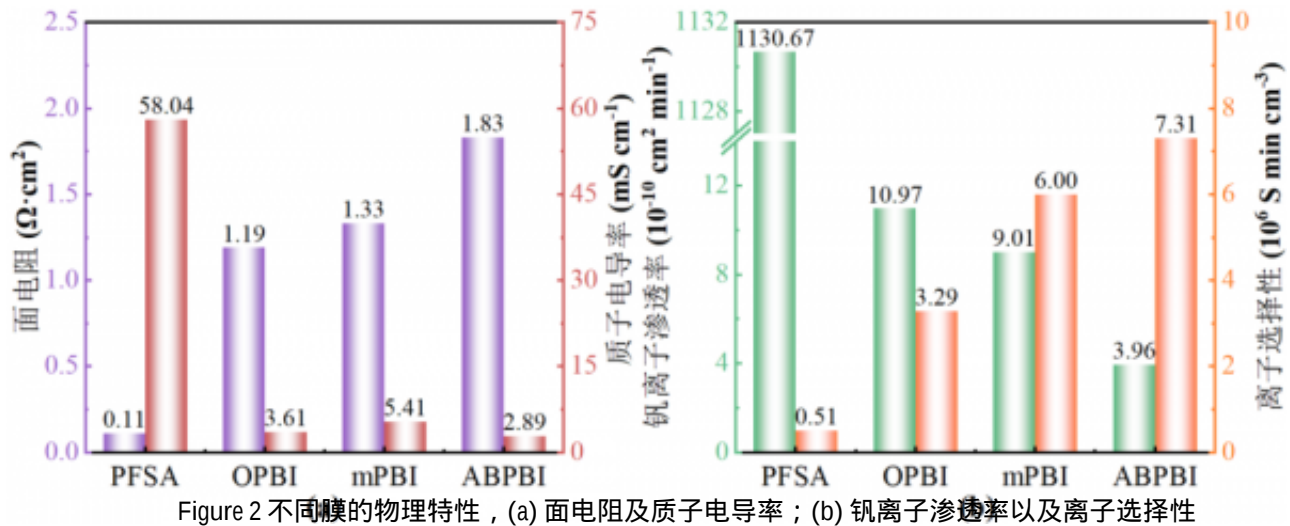


Figure 2 不同膜的物理特性，(a) 面电阻及质子电导率；(b) 钒离子渗透率以及离子选择性

然而，PFSA膜较差的离子选择性导致HVRC阴极钒离子穿透隔膜，并可能腐蚀HVRC阳极铂电极，从而影响HVRC运行的稳定性。本工作通过离线的物理特性测试筛选具有高离子选择性的质子交换膜。如Figure 2所示，相比于PFSA膜，PBI膜表现出优秀的离子选择性。ABPBI膜是常见PBI种类中离子选择性最佳的，ABPBI膜的离子选择性是PFSA膜的14.25倍，是mPBI膜的1.22倍。因此ABPBI膜可能是代替PFSA膜在HVRC应用中更好的选择。

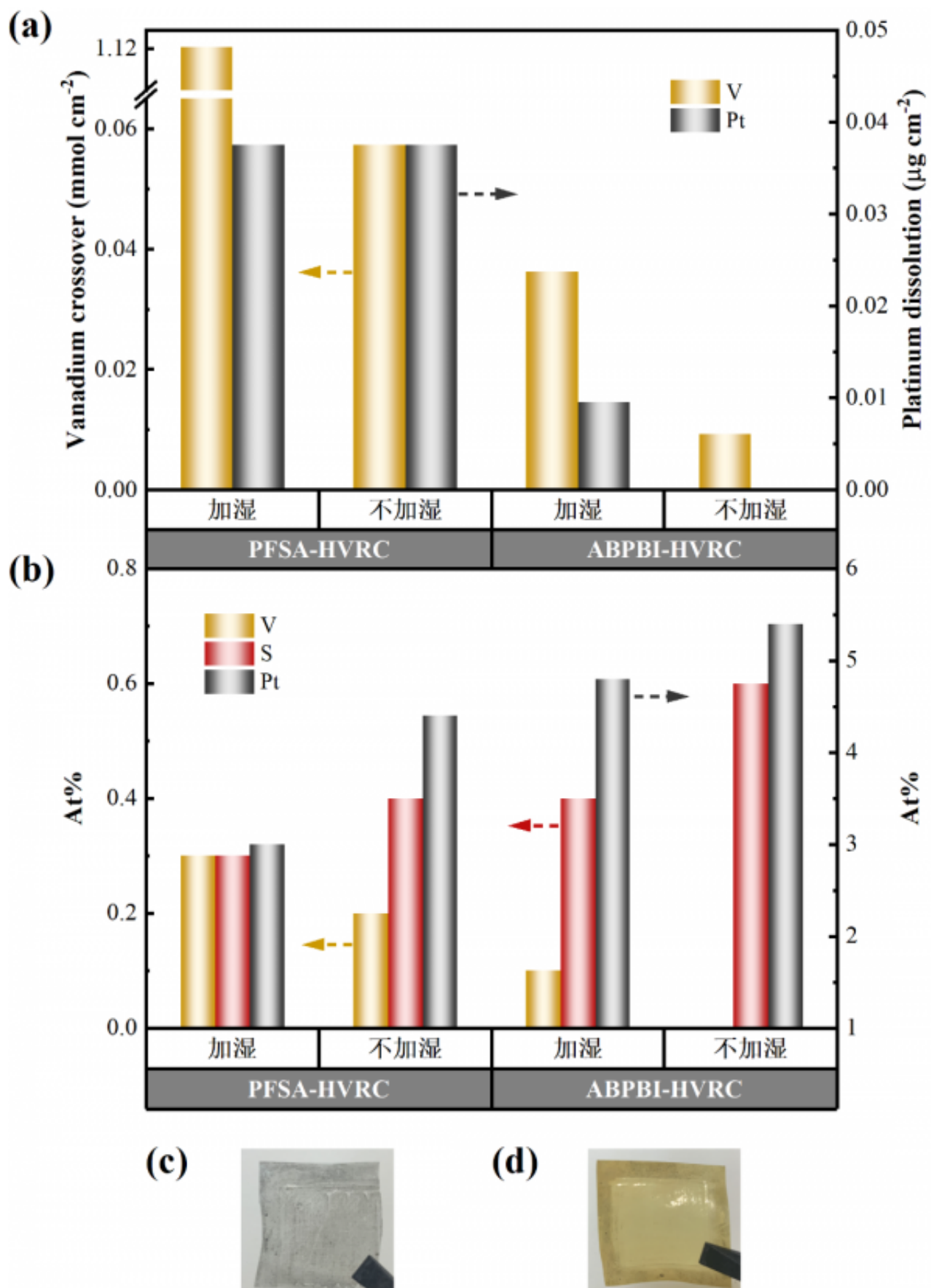


Figure 3 (a) 100 h 耐久性实验后阳极洗气瓶中钒和铂含量；(b) 使用SEM-EDS表征GDE表面各元素的原子百分比；(c) PFSA膜和 (d) ABPBI膜长期运行后的状态

在此基础上，本工作进一步探究了PFSA-HVRC和ABPBI-HVRC的长期运行稳定性。100h运行测试结果表明，如Figure 3所示，ABPBI膜在HVRC中的应用显著减少了钒离子跨膜交叉，更有效地抑制了催化剂的腐蚀和钒离子的流失。另外，相比于加湿工况，在不加湿工况下的ABPBI-HVRC进一步降低了钒离子交叉。

同时，运行过程中，PFSA-HVRC和ABPBI-HVRC存在不同的衰减机制。PFSA膜在HVRC应用中存在局限性和矛盾性，具体表现在：不加湿条件下，PFSA-HVRC的运行不稳定且膜电导率下降，而在加湿条件下，钒离子的交叉污染和铂的溶解量明显提高。

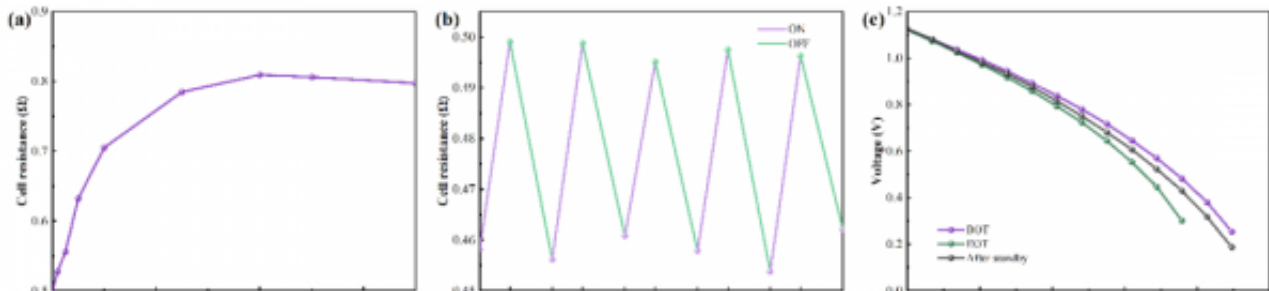


Figure 4 (a) ABPBI-HVRC在超过100h运行的内阻变化；(b) ABPBI-HVRC间歇运行实验各时间段的电池欧姆电阻；(c) ABPBI-HVRC间歇运行最后一个循环的极化曲线

如Figure 4a所示，ABPBI-HVRC在长时间连续运行后内阻趋于平衡。而在间歇运行中电池内阻在电池待机后降低至运行前水平，放电性能得以恢复，如Figure 4b所示。这验证了ABPBI-HVRC性能衰减的可恢复性，为之后的研究工作提供了指引。

综上所述，氢钒再平衡电池能完成有效地再平衡钒电池正负极荷电状态，并消除负极累积的氢气。高离子选择性的ABPBI膜代替PFSA膜能显著降低HVRC的钒离子交叉污染和铂催化剂的腐蚀。ABPBI-HVRC在不加湿和70 mA/cm²的电流密度工况下，以1.23的氢气供料比完成了100 h的稳定性测试。在间歇工况下ABPBI-HVRC能进一步增强其运行稳定性。基于ABPBI膜的氢钒再平衡电池在不加湿工况下的再平衡过程是VRFB系统容量恢复和氢气消除的有效途径。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/209080.html>