

УДК 544.6

ЯЧЕЙКА ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ВАНАДИЕВОЙ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

© 2020 г. М. М. Петров^{1,2,*}, Р. Д. Пичугов^{1,2}, П. А. Локтионов², А. Е. Антипов^{1,2,3},
А. А. Усенко^{2,4,5}, Д. В. Конев^{1,2,**}, М. А. Воротынцев^{1,2,3,6}, член-корреспондент РАН В. Б. Минцев^{2,3}

Поступило 09.07.2019 г.

После доработки 13.03.2020 г.

Принято к публикации 16.03.2020 г.

Ванадиевая проточная редокс-батарея в настоящее время представляет собой наиболее перспективный тип перезаряжаемого химического источника тока для создания накопителей электроэнергии большого и среднего масштаба, необходимых для решения задач современной энергетики. Ведущая в крупнейших мировых центрах интенсивная исследовательская и опытно-конструкторская деятельность по оптимизации центрального элемента батареи – мембранно-электродного блока – обязательно включает в себя этап испытания новых электродных материалов, каталитических слоев, электролитов и мембран, а также их взаимного сочетания в тестовой ячейке. В работе предложена конструкция тестовой ячейки мембранно-электродного блока, позволяющая существенно упростить процедуру сборки и увеличить вариабельность типа проточного поля за счет замены массивных графитовых или графит-полимерных пластин листовым материалом на основе прессованного терморасширенного графита. Проведены измерения вольт-амперных и мощностных характеристик, а также циклические заряд-разрядные испытания функционирования блока с серноокислым электролитом, содержащим соли ванадия. Полученные пиковая мощность, коэффициент полезного действия заряд-разрядного цикла и степень использования емкости находятся на уровне лучших результатов ведущих исследовательских групп.

Ключевые слова: ванадиевая проточная редокс-батарея, мембранно-электродный блок, проточное поле, листовый терморасширенный графит

DOI: 10.31857/S2686953520020077

Рост мирового потребления электроэнергии и исчерпание запасов углеводородов приводит к увеличению вклада альтернативных источников энергии и переходу к децентрализованным электросетям, эффективная работа которых обеспечивается использованием накопителей электроэнергии [1]. Проточные редокс-батареи (ПРБ) обладают длительным сроком эксплуатации и

конструктивной независимостью между мощностью и емкостью, что с экономической точки зрения делает их перспективными для создания накопителей энергии высокой мощности [2]. Одним из самых изученных типов ПРБ являются ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ): они демонстрируют хороший баланс ключевых характеристик, менее склонны к кроссоверу и показывают до 20000 циклов стабильной работы [2]. ВПРБ мегаваттного масштаба уже используются в энергетике таких стран, как Япония, Австралия, Китай и др. [3], ряд компаний занимается производством и установкой ВПРБ контейнерного типа для решения менее энергоемких задач. Однако их более широкому распространению на существующем уровне основных технических характеристик (удельная разрядная мощность, плотность тока разряда, плотность хранимой энергии) все еще препятствует высокая стоимость кВт·ч хранимой энергии [4]. Поэтому особенно актуальны исследования по улучшению характеристик ВПРБ, среди которых можно выделить следующие основные направления: модификация полупроницаемых мембран [5, 6] и электродных мате-

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

⁵ Общество с ограниченной ответственностью “ИнЭнерджи”, Москва, Россия

⁶ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mikepetrov@gmail.com

**E-mail: dkfrvzh@gmail.com

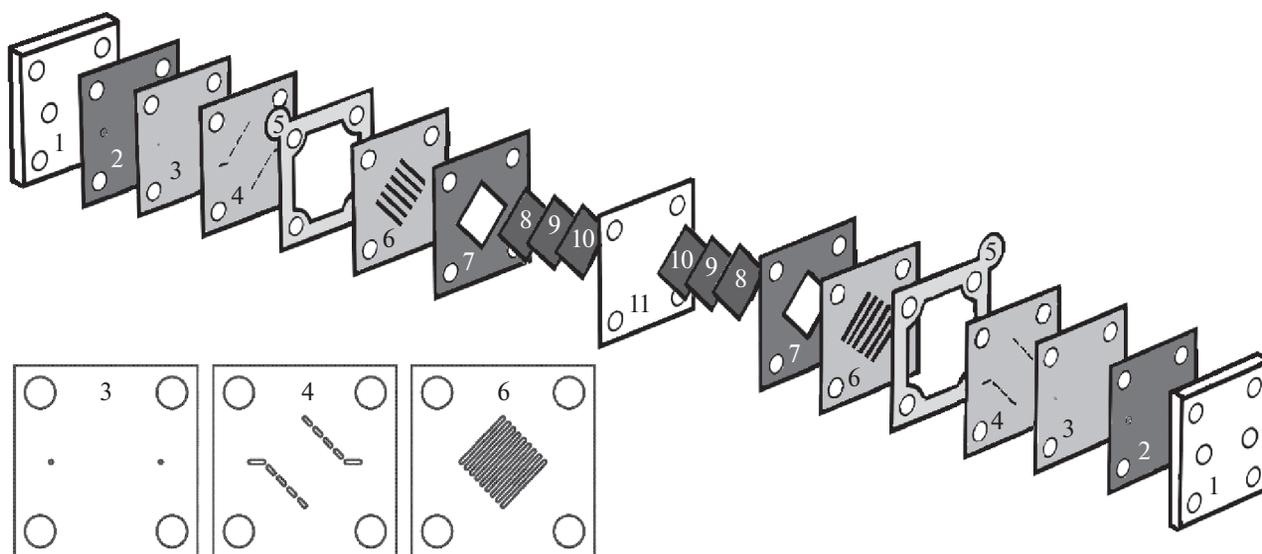


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки, где 1 – концевые пластины (титан); 2 и 7 – герметизирующие прокладки (фторкаучук Viton); 3, 4, 6 – токосъемные пластины с созданными в них проточными полями (листовой материал на основе уплотненного ТРГ); 5 – токосъемники (медная фольга); 8–10 – электроды (углеродная бумага Sigracet SGL 39AA); 11 – мембрана (Nafion 117).

риалов [7], оптимизация составов электролитов [8–10], а также дизайн проточных полей [7, 11].

В общем случае характеристики ВПРБ диктуются поведением мембранно-электродного блока (МЭБ) – основного элемента ПРБ, в котором протекают целевые редокс-реакции, – и зависят от совокупности различных факторов: относительных вкладов кинетических, омических и диффузионных потерь, интенсивности кроссовера и посторонних реакций, различных паразитных процессов (например, энергетических потерь на подачу электролитов) [12]. Эти факторы сложно взаимосвязаны между собой, и на данный момент не существует общепринятой оптимальной комбинации основных элементов МЭБ (полупроницаемой мембраны, электродных материалов, проточных полей и т.д.). Поэтому для проведения систематических исследований ВПРБ конструкция МЭБ должна обладать гибкими возможностями сборки/разборки с заменой ключевых компонентов. Однако, на данный момент такие возможности ограничены, поскольку проточные поля МЭБ формируются в биполярных пластинах из массивных углеродных материалов с помощью дорогостоящей и продолжительной процедуры механической обработки [4].

В данной работе мы предлагаем альтернативный подход к созданию испытательных ячеек МЭБ, в котором для формирования проточных полей используется листовый материал, получаемый путем прокатки терморасширенного графита (ТРГ). Такой материал достаточно дешев, находит применение в качестве термо- и химически

стойких уплотнений и доступен под несколькими торговыми марками.

Суть предлагаемого подхода состоит в том, что система распределяющих электролит каналов формируется не в виде углублений в теле токосъемной пластины, а изготавливается путем более технологически простого процесса – вырезания сквозных каналов в листах прессованного ТРГ толщиной 0.6–1 мм. Объемные проточные поля формируются за счет сочетания листов со сквозными каналами различной геометрии. В данном исследовании оценивается работоспособность такого подхода: собран МЭБ на основе описанной конструкции и проведено его испытание с электролитом на основе серноокислых солей ванадия, включающее в себя измерение вольт-амперных характеристик, многократное заряд-разрядное циклирование в гальваностатическом режиме, а также сопоставление полученных результатов с мировыми аналогами.

На рис. 1 приводится схематическое изображение испытанного МЭБ, собранного по принципу сэндвича из листовых материалов различной геометрии. Три токосъемные пластины из гибких графитовых листов (3, 4, 6) при наложении друг на друга в пространстве формируют проточное поле по типу “серпантин”. Активная площадь электродов составляет 4 см².

В качестве исходного электролита использовался раствор состава 1 M VOSO₄/4 M H₂SO₄, по 10 мл для положительного и отрицательного электродов. Резервуары с электролитами в ходе всех измерений находились под избыточным дав-

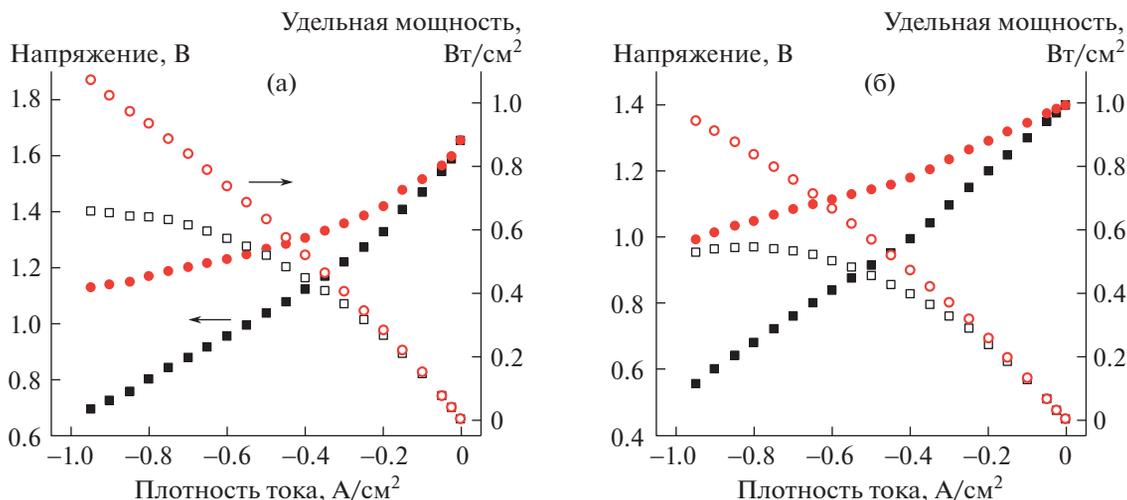


Рис. 2. Разрядные характеристики ячейки с МЭБ ВПРБ площадью 4 см² при скорости подачи электролитов 60 мл/мин для различной степени заряжения, %: (а) – 100, (б) – 50. Температура электролитов и ячейки 50°С. Для компенсации омического падения напряжения использовалась величина сопротивления МЭБ, полученная методом электрохимического импеданса на частоте 60 кГц (0.46 Ом см²). Точками показаны данные с учетом компенсации омического падения, квадратами – без учета, сплошными фигурами – точки вольт-амперной характеристики, полыми фигурами – ватт-амперной характеристики.

лением аргона. Начальный процесс зарядки выполнялся в потенциостатическом режиме (1.7 В) в два этапа с промежуточной заменой электролита в резервуаре положительного электрода [9]. Температура МЭБ поддерживалась равной 50°С с помощью нагревательного резистора с обратной связью, закрепленного на концевой пластине (производство АДАРМ Технологии, Россия). Подача электролитов в ячейку со скоростью 60 мл/мин осуществлялась с помощью мембранных насосов KNF NF 1.5 TTDCB-4 (Flodos, Швейцария). Для измерения вольт-амперных характеристик, а также при заряд-разрядных испытаниях применялся потенциостат Р150-Х (Элинс, Россия). Сопротивление ячейки определяли методом электрохимического импеданса на потенциостате Autolab PGSTAT 302N с модулем FRA2 (Metrohm, Голландия).

Измерение стационарных вольт-амперных характеристик при различной степени заряжения (СЗ) – СЗ 100% и СЗ 50% – проводилось последовательным наложением на ячейку серии постоянных значений разрядного тока возрастающей величины с регистрацией стационарного значения напряжения. После каждого гальваностатического этапа выполнялось потенциостатическое заряднение до исходного значения СЗ [12]. Заряд-разрядное испытание МЭБ осуществлялось в гальваностатическом режиме при плотности тока ±75 мА/см² в пределах от 1.1 до 1.6 В в течение 10 циклов. Из полученных зависимостей напряжения на ячейке от времени были рассчитаны основные характеристики системы: коэффициент полезного действия заряд-разрядного цикла

(энергетическая эффективность) E_e , а также степень использования емкости (глубина использования электролита) Q_r [12].

На рис. 2а приведены разрядные кривые, полученные при поддержании СЗ 100% вышеописанным методом как без, так и с применением процедуры компенсации омического падения напряжения с использованием величины высокочастотного сопротивления. В области малых плотностей токов (вплоть до 100 мА/см²) наблюдается нелинейный участок, который с повышением плотности тока сменяется линейной зависимостью, характерной для режима омического контроля [12].

Данные поляризационных кривых могут быть использованы для построения ватт-амперной характеристики (на рис. 2 зависимости показаны полыми символами). Видно, что кривая, полученная без компенсации омического падения, обладает характерным для ватт-амперной характеристики МЭБ ВПРБ видом [12] с постепенным возрастанием удельной мощности вплоть до максимального значения, называемого далее максимальной удельной мощностью разряда P_{max} , и последующим падением мощности вплоть до нулевого значения при токе короткого замыкания (на рис. 2 отражено только начало спадающего участка). Величина P_{max} , полученная без использования и с применением омической компенсации, составляет 0.66 и 1.07 Вт/см² соответственно (при удельной плотности тока разряда 0.95 А/см²).

Представленные на рис. 2а кривые позволяют оценить внутреннее сопротивление тестируемой

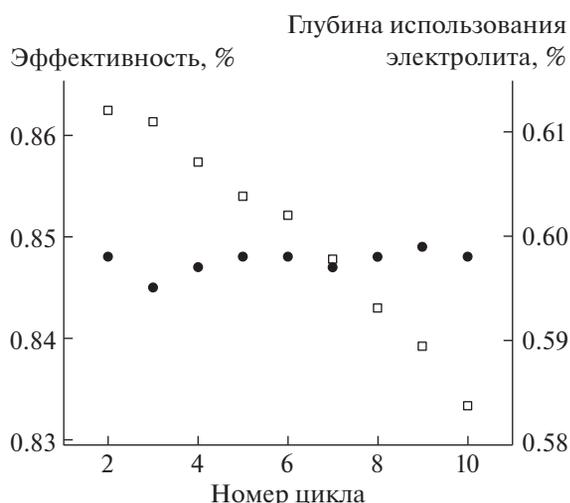


Рис. 3. Данные циклических испытаний МЭБ ВПРБ площадью 4 см^2 при скорости подачи электролитов 60 мл/мин . Температура электролитов и ячейки 25°C . Энергетическая эффективность (●) и глубина использования электролита (□).

ячейки под нагрузкой по наклону зависимости напряжения ячейки от плотности тока. Полученное значение высокочастотного сопротивления R_{int} составляет 0.8 Ом см^2 , что несколько превосходит величину высокочастотного сопротивления, полученную методом электрохимического импеданса ($R_{\text{int}} = 0.46 \text{ Ом см}^2$), и согласуется с результатами для МЭБ аналогичной конфигурации [5]. Это говорит о том, что основной вклад в сопротивление ячейки вносит сопротивление мембраны и электролита в порах электродов [12]. Таким образом, ячейка предложенной конструкции (рис. 1) обеспечивает хороший электрический контакт между токосъемными пластинами и электродами.

На рис. 2б приведены разрядные характеристики, полученные при СЗ 50%. На качественном уровне эти зависимости совпадают с аналогичными кривыми рис. 2а, а величина P_{max} полученная без/с учетом омической компенсации составляет 0.56 и 0.94 Вт/см^2 при плотности разрядного тока 0.85 и 0.95 А/см^2 соответственно.

В работе [13] описана система на основе солей ванадия с рекордно высокой удельной мощностью разрядного процесса $P_{\text{max}} = 3.4 \text{ Вт/см}^2$. Однако конструкция системы в данной работе значительно отличается от традиционной: в ней используются два отдельных МЭБ для разрядного и зарядного процесса, и в обоих МЭБ соответствующим образом подобрана толщина мембраны, а также состав электродов. Поэтому наиболее уместно сравнивать значения P_{max} с максимальным значением, достигнутым на единичном МЭБ, сочетающем в себе функции заряда и раз-

ряда: $P_{\text{max}} = 1.25 \text{ Вт/см}^2$ (при СЗ 50% и с использованием компенсации омического падения напряжения) [11].

Учитывая, что в работе [11] в качестве электролита использовался 1.7 М раствор VOSO_4 , а также применялась специальная конструкция проточных полей, можно с уверенностью считать значения разрядной мощности для ячейки предложенной конструкции (0.94 Вт/см^2) сопоставимыми с рекордными цифрами. Отметим, что характеристики ячейки предлагаемой конструкции могут быть существенно улучшены в результате дальнейшей оптимизации основных конструктивных элементов МЭБ (мембрана, электродные материалы, состав электролитов, режимы измерений и т.д.).

Помимо вольт-амперных измерений ячейка предложенной конструкции позволяет проводить длительные эксперименты по заряд-разрядному циклированию, позволяющие определить важнейшие характеристики тестируемой конфигурации МЭБ: коэффициент полезного действия по величине запасаемой энергии, а также глубину использования электролита. Результаты такого измерения представлены на рис. 3.

Значения эффективности по напряжению, фарадеевской и энергетической колеблются около 86.5 , 98 и 85% соответственно (на рис. 3 показаны данные только для E_c). Такая стабильность говорит о том, что циклическое испытание МЭБ ВПРБ не приводит к деградации материалов МЭБ, в том числе листового материала из уплотненного ТРГ, по крайней мере на масштабах десяти циклов. Одновременно с этим глубина использования электролита Q_r постепенно уменьшается с ростом номера цикла, что объясняется прежде всего кроссовером соединений ванадия через полимерную мембрану, приводящему к постепенной “разбалансировке” батареи. При этом интенсивность этого процесса находится на одном уровне с данными других научных групп [5, 13].

Отметим, что полученные значения не уступают результатам ведущих групп, работающих над оптимизацией ВПРБ [5, 11, 14, 15]. Так, в работе [5] сообщается о значениях E_c около 80% , а в исследованиях [14, 15] E_c достигает $85\text{--}86\%$. Одновременно в работе [11], сообщающей о рекорде разрядной мощности, энергетическая эффективность составляет только около 60% . Таким образом, данные циклических испытаний также показывают жизнеспособность предложенной конструкции испытательной ячейки МЭБ ВПРБ. При этом предложенная конструкция превосходит аналоги по простоте изготовления, а также вариабельности геометрических параметров МЭБ и структуры распределяющих электролит каналов (т.е. типа проточных полей), открывая тем самым широкие возможности для дальней-

шей оптимизации ключевых характеристик МЭБ ВПРБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен новый метод изготовления испытательных ячеек МЭБ ВПРБ, предполагающий конструктивную замену биполярных пластин, несущих проточные поля на многослойную структуру из листового углеродного материала на основе терморасширенного графита. Данные вольт-амперных измерений, а также циклических испытаний показывают, что такие изменения не приводят к заметным ухудшениям основных характеристик МЭБ ВПРБ. Более того, полученные значения удельной разрядной мощности $P_{\max} = 0.94 \text{ Вт/см}^2$ (для СЗ 50%) и энергетической эффективности $E_e = 85\%$ (в течение десяти заряд-разрядных циклов) соответствуют лучшим мировым результатам.

Это показывает, что использованный листовой углеродный материал способен выполнять все основные функции биполярных пластин: служить средой для создания объемных проточных полей, обеспечивающих оптимальную подачу жидких электролитов к поверхности электродных материалов, и обеспечивать хороший электрический контакт между электродными материалами и токоподводами. При этом пластины из уплотненного ТРГ остаются химически стабильными при многократном циклировании и обеспечивают надежную герметизацию МЭБ. Одновременно с этим они гораздо более удобны для технической обработки, чем биполярные пластины из объемных углеродных материалов, что значительно снижает ресурс- и трудоемкость, а главное, время, необходимое для изменения конфигурации МЭБ, особенно при дизайне и сравнительной характеристике проточных полей. Поэтому использование ячейки предложенной конструкции видится чрезвычайно перспективным подходом для проведения фундаментальных и прикладных исследований по дальнейшей оптимизации ВПРБ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии от 26 сентября 2017 г. № 14.574.21.0150, УИС: RFMEFI57417X0150)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soloveichik G.* Flow batteries: current status and trends // *Chemical Reviews*. 2015. V. 115. № 20. P. 11533.

2. *Ulaganathan M., Aravindan V., Yan Q., et al.* Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries // *Adv. Mater. Interfaces*. 2015. V. 3. № 1. P. 1500309.
3. *Kear G., Shah A., Walsh F.* Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects // *Int. J. Energy Res.* 2012. V. 36. № 11. P. 1105.
4. *Cunha Á., Martins J., Rodrigues N., et al.* Vanadium redox flow batteries: a technology review // *International Journal of Energy Research*. 2015. V. 39. № 7. P. 889.
5. *Jiang B., Wu L., Yu L., et al.* A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 510. P. 18.
6. *Kondratenko M., Karpushkin E., Gvozdik N., et al.* Influence of aminosilane precursor concentration on physicochemical properties of composite Nafion membranes for vanadium redox flow battery applications // *J. Power Sources*. 2017. V. 340. P. 32.
7. *Houser J., Clement J., Pezeshki A., et al.* Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance // *J. Power Sources*. 2016. V. 302. P. 369.
8. *Choi C., Kim S., Kim R., et al.* A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 69. P. 263.
9. *Skylas-Kazacos M., Cao L., Kazacos M., et al.* Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery: A Review // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. № 13. P. 1521.
10. *Roe S., Menictas C., Skylas-Kazacos M.* A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 1. P. A5023.
11. *Houser J., Pezeshki A., Clement J., et al.* Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries // *J. Power Sources*. 2017. V. 351. P. 96.
12. *Gandomi Y., Aaron D., Houser J., et al.* Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. № 5. P. A970.
13. *Jiang H., Wei L., Fan X., et al.* A novel energy storage system incorporating electrically rechargeable liquid fuels as the storage medium // *Science Bulletin*. 2019. V. 64. № 4. P. 270.
14. *Pezeshki A., Clement J., Veith G., et al.* High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation // *Journal of Power Sources*. 2015. V. 294. P. 333.
15. *Liu T., Li X., Xu C., et al.* Activated carbon fiber paper based electrodes with high electrocatalytic activity for vanadium flow batteries with improved power density // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 5. P. 4626.

TEST CELL FOR MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY OF VANADIUM REDOX FLOW BATTERY

**M. M. Petrov^{a,b,#}, R. D. Pichugov^{a,b}, P. A. Loktionov^b, A. E. Antipov^{a,b,c}, A. A. Usenko^{b,d,e},
D. V. Konev^{a,b,##}, M. A. Vorotyntsev^{a,b,c,f}, and corresponding member of the RAS V. B. Mintsev^{b,c}**

^a *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*

^b *Institute of Problem of Chemical Physics of the Russian Academy of Science, Chernogolovka, Russian Federation*

^c *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

^d *The Federal State Educational Institution of the Higher Education National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russian Federation*

^e *Limited liability company "Inenergy", Moscow, Russian Federation*

^f *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: mikepetrov@gmail.com*

^{##} *E-mail: dkfrvzh@gmail.com*

Vanadium redox flow battery (VRFB) is actually the most promising type of rechargeable power sources for the medium- and large-scale energy storage for modern power systems. Leading world scientific centers which carry out intensive research and development of the principal element of VRFB, its membrane electrode assembly (MEA), are to perform tests of novel electrode materials, catalytic layers, electrolytes and membranes as well as their combination inside test cells. This study proposes an original construction of MEA test cell which enable one to simplify essentially the assemblage procedure and to increase the variability limits of flow fields owing to the replacement of massive graphite or graphite-polymer plates by sheets of extruded thermally expanded graphite. Measurements of voltammetric and power density characteristics as well as charge-discharge cycling tests of MEA operating have been performed for acidified vanadium electrolyte. Peak power density, charge-discharge cycle efficiency and degree of capacity utilization are comparable with those reported by leading research teams.

Keywords: vanadium redox flow battery, membrane electrode assembly, flow field, flexible thermally expanded graphite sheet