



Available in:
Journal.isrc.ac.ir

Journal of
Space Science, Technology
& Applications (Persian)

Vol. 2, No. 1, pp.: 64-72
2022

DOI:

10.22034/JSSTA.2022.329555.1081

Article Info

Received: 2022-2-13
Accepted: 2022-4-9

Keywords

Vanadium redox flow
battery, Membrane, Nafion,
Acid-heat pretreatment,
Multi-cell stack

How to Cite this article

Mohammad Zarei-Jelyani, Mohammad Mohsen Loghavi, Mohsen Babaiee, Rahim Eqra, Masood Masoomi, " Study the Effect of Acid-heat Pretreatment of Nafion Membrane on the Performance of Multi-cell Stack of Vanadium Redox Flow Battery", *Journal of Space Science, Technology and Applications*, vol 2 (1), p.: 64-72, 2022.

Original Article

Study the Effect of Acid-heat Pretreatment of Nafion Membrane on the Performance of Multi-cell Stack of Vanadium Redox Flow Battery

Mohammad Zarei-Jelyani^{*1}, Mohammad Mohsen Loghavi¹
Mohsen Babaiee¹, Rahim Eqra¹, Masood Masoomi¹

1. Institute of Mechanics, Shiraz, Iran,
*. Corresponding author

Abstract

In recent years, extensive research has been focused on the key materials of vanadium redox flow batteries (VRFBs) to improve the power and energy density. In a VRFB system, the ion-exchange membrane is an important component, because it is used to separate the positive and negative electrolytes and to allow the transfer of ions. Nafion membrane is now widely used in VRFBs due to its high proton conductivity and remarkable chemical stability. In the present study, the Nafion 117 membrane was subjected to acid-heat pretreatment for utilizing in VRFBs. Three-cell stacks of VRFB were assembled using bare and pretreated membranes, and their performances were evaluated during charge/discharge cycles. The results indicate that acid and heat pretreatment on the Nafion 117 membrane improves the VRFB energy density up to 30%. In addition, the average discharge voltage, which is one of the key parameters in the VRFB performance, is increased from 3.57 V (for the bare membrane) to 3.9 V (for the pretreated membrane). This helps to reduce the weight of the VRFB stack as well as the cost of the battery manufacturing. On the other hand, the acid and heat pretreatment of the membrane improves the energy and voltage efficiencies of VRFB from 66.9% and 76.8% to 73% and 87%, respectively.



دسترس پذیر در نشانی:
Journal.isrc.ac.ir

دو فصلنامه
علوم، فناوری و
کاربردهای فضایی

سال دوم، شماره ۱، صفحه ۶۴-۷۲
بهار و تابستان ۱۴۰۱

DOI:
10.22034/JSSTA.2022.329555.1081

تاریخچه داوری

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۰

واژه‌های کلیدی

باتری جریان و انادایومی، غشاء،
نفیون، پیش‌عملیات اسیدی و
حرارتی، استک چندسلولی

نحوه استناد به این مقاله

محمد زارعی جلیانی، محمد محسن لغوی، محسن بابایی، رحیم آقرء، مسعود معصومی، "بررسی اثر پیش‌عملیات اسیدی- حرارتی غشای نفیون بر عملکرد استک چندسلولی باتری جریان اکسایشی- کاهش‌ی و انادایومی"، دو فصلنامه علوم، فناوری و کاربردهای فضایی، جلد دوم، شماره اول، صفحات ۶۴-۷۲، ۱۴۰۱.

مقاله پژوهشی

بررسی اثر پیش‌عملیات اسیدی- حرارتی غشای نفیون بر عملکرد استک چندسلولی باتری جریان اکسایشی- کاهش‌ی و انادایومی

محمد زارعی جلیانی^{۱*}، محمد محسن لغوی^۱، محسن بابایی^۱، رحیم آقرء^۱، مسعود معصومی^۱

۱. پژوهشکده مکانیک، شیراز، ایران
* نویسنده مسئول

چکیده

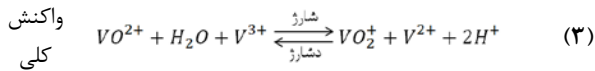
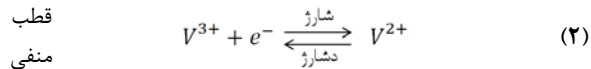
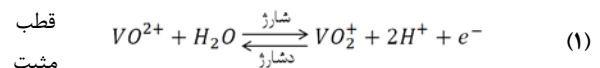
در سال‌های اخیر، با هدف بهبود دانسیته توان و دانسیته انرژی سیستم‌های باتری و انادایومی، پژوهش‌های گسترده‌ای با تمرکز بر مواد کلیدی باتری جریان و انادایومی انجام شده است. در یک سیستم باتری جریان و انادایومی، غشای تبادل یون از اهمیت قابل توجهی برخوردار است، چراکه به منظور جدا کردن الکترولیت‌های قطب مثبت و منفی باتری و انادایومی و اجازه دادن به انتقال یون‌ها به‌کار می‌رود. در حال حاضر، غشاهای نفیون به دلیل هدایت بالای پروتون و پایداری شیمیایی قابل توجه، به‌طور گسترده در باتری‌های جریان و انادایومی به‌کار می‌روند. در پژوهش حاضر، غشای نفیون ۱۱۷ تحت یک پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی قرار گرفته است تا برای کاربرد در باتری جریان و انادایومی بررسی شود. استک‌های سه‌سلولی باتری جریان و انادایومی با استفاده از غشای خام و غشای پیش‌عملیات شده مونتاژ شدند و عملکرد آن‌ها طی سیکل‌های شارژ/دشارژهای متوالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با اعمال پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی روی غشای نفیون ۱۱۷، دانسیته انرژی تا ۳۰٪ افزایش یافته است. علاوه بر این، ولتاژ متوسط دشارژ که یکی از پارامترهای کلیدی در تعیین عملکرد باتری جریان و انادایومی است، با انجام پیش‌عملیات روی غشاء دستخوش تغییر شده و از ۳/۵۷ V (برای غشای خام) به ۳/۹۷ V (برای غشای پیش‌عملیات شده) افزایش یافته است. این موضوع به کاهش وزن استک باتری جریان و انادایومی و هم‌چنین کاهش هزینه‌های تولید باتری کمک می‌کند. از طرفی، با انجام پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی روی غشای نفیون بازده انرژی و بازده ولتاژ باتری به ترتیب از ۶۶/۹٪ و ۷۶/۸٪ به ۸۷٪ و ۷۳٪ افزایش یافته‌اند.

۱- مقدمه

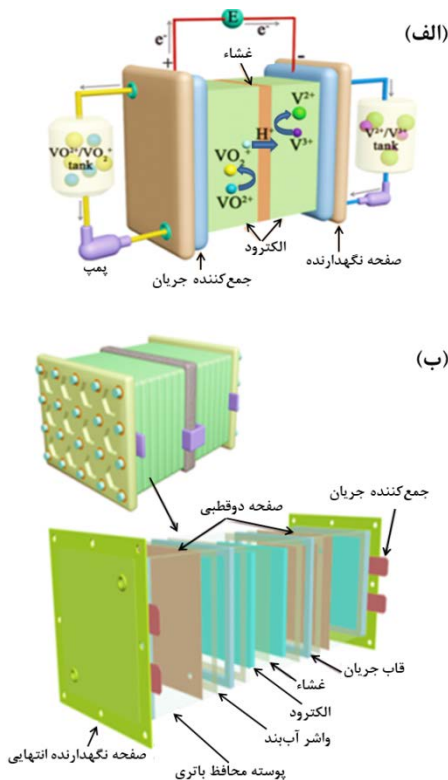
باتری جریان‌ی نوعی سیستم ذخیره انرژی قابل شارژ است که در آن الکترولیت در مخازن قرار گرفته و طی فرایندهای شارژ و دشارژ از میان راکتور الکتروشیمیایی جریان می‌یابد [۱]. به‌طور کلی باتری‌های جریان‌ی اکسایشی-کاهش‌ی از عناصر مختلف به‌عنوان زوج‌های مثبت و منفی استفاده می‌کنند. پس از مطالعات پیشگامانه توسط یک گروه تحقیقاتی ناسا روی باتری‌های جریان‌ی در دهه ۱۹۷۰ و هم‌چنین کار پژوهشی مستقل و هم‌زمان پلیگری^۱ و اسپازیانت^۲ در سال ۱۹۷۸ [۲]، باتری‌های جریان‌ی اکسایشی-کاهش‌ی وانادیومی برای اولین بار با موفقیت توسط اسپازیلان در دهه ۱۹۸۰ به‌صورت یک طرح به ثبت رسید [۳، ۴].

باتری‌های جریان‌ی وانادیومی دارای ویژگی‌های برجسته‌ای هم‌چون ایمنی بالا، توان خروجی و ظرفیت ذخیره‌سازی بالا، پاسخ سریع، طول عمر طولانی، راندمان بالا و سازگاری با محیط‌زیست هستند [۵-۸]. یک باتری وانادیومی از یون‌های وانادیوم با ظرفیت‌های مختلف به‌عنوان گونه‌های فعال در الکترولیت‌های دو نیم‌سلول به‌منظور ذخیره انرژی الکتریکی تبدیل شده از انرژی شیمیایی استفاده می‌کند [۹، ۱۰].

الکترولیت مثبت از زوج ردوکس (اکسایشی-کاهش‌ی) VO_2^+/VO^{2+} استفاده می‌کند، درحالی‌که زوج اکسایشی-کاهش‌ی V^{3+}/V^{2+} در الکترولیت منفی به‌کار برده می‌شود. استفاده از عنصر یکسان در الکترولیت‌های نیم‌سلول‌های مختلف می‌تواند به‌طور مؤثری مسأله اختلاط متقابل گونه‌های فعال را بهبود بخشد تا دشارژ خودبه‌خودی و افت ظرفیت را کاهش دهد. علاوه‌بر این، الکترولیت‌ها می‌توانند مورد استفاده مجدد قرار گیرند تا هزینه سیستم کاهش یابد. واکنش‌های الکتروشیمیایی روی سطح الکترودها که طی فرایند شارژ/دشارژ رخ می‌دهد را می‌توان به‌صورت زیر بیان نمود:



یک سیستم ذخیره انرژی باتری وانادیومی نسبتاً پیچیده است؛ این سیستم شامل واحدهای ذخیره الکترولیت، استک باتری، سیستم مدیریت باتری و سیستم تبدیل توان است. در این میان، استک باتری نقش هسته سیستم ذخیره انرژی باتری وانادیومی را داراست (شکل ۱-ب) [۱۱، ۱۲]. علاوه‌بر این، مواد کلیدی یک تک‌سلول باتری جریان‌ی وانادیومی، شامل الکترودها، غشاء و الکترولیت‌ها (شکل ۱-الف) است. تعداد سلول‌های منفرد در استک باتری و مساحت فعال الکترودها اساساً تعیین‌کننده توان خروجی یک سیستم باتری جریان‌ی وانادیومی است. هم‌چنین دانسیته انرژی یک باتری جریان‌ی وانادیومی توسط غلظت و حجم الکترولیت تعیین می‌شود [۱۲].



شکل ۱. (الف) شماتیک یک تک‌سلول عملیاتی باتری جریان‌ی وانادیومی؛ (ب) شماتیک یک استک چند سلولی باتری جریان‌ی وانادیومی

1 Pelligri
2 Spaziante

متخلخل غیرفلورایدی^۳ در سیستم‌های باتری جریان‌ی وانادیومی تست شده‌اند [۲۲ و ۲۳]. این غشاها با وجود قیمت پایین‌تر و راندمان بالاتر نسبت به غشاهای نفیونی، پایداری سیکلی ضعیفی دارند، چراکه تحت شرایط اسیدی قوی و اکسیداسیون الکترولیت‌های وانادیوم تخریب می‌شوند [۱۸]. بنابراین، غشاهای بسیار پایدار نفیون بهترین انتخاب برای سیستم‌های ذخیره انرژی باتری وانادیومی در مقیاس بزرگ و با طول عمر طولانی هستند [۱۹]. بر این اساس، این که چه نوع غشای نفیونی انتخاب شود و چه پیش‌عملیاتی روی آن صورت پذیرد، دو موضوع حائز اهمیتی هستند که به‌طور مستقیم بر عملکرد و هزینه باتری‌های جریان‌ی وانادیومی تأثیر می‌گذارد. از زمان اختراع باتری وانادیومی، غشاهای نفیونی با ضخامت‌های مختلف و پیش‌عملیات مختلف در تک‌سلول‌های مقیاس آزمایشگاهی و همچنین استک‌های چند کیلووات‌ساعتی گزارش شده‌اند [۲۰]. غشاهای نفیونی بررسی شده شامل نفیون ۲۱۲ (۲۵ میکرون) [۱۶]، نفیون ۲۱۲ (۵۰ میکرون) [۲۱، ۲۲]، نفیون ۱۱۲ (۵۰ میکرون) [۱۷]، نفیون ۱۱۵ (۱۲۵ میکرون) [۲۳] و نفیون ۱۱۷ (۱۷۵ میکرون) [۲۴] است.

برخی روش‌های پیش‌عملیات غشاء شامل غوطه‌ور کردن در آب، جوشاندن در اسید، جوشاندن در آب اکسیژنه است یا ممکن است غشاء بدون هیچ پیش‌عملیاتی مورد استفاده قرار گیرد. در واقع، ضخامت غشاء و روش پیش‌عملیات انجام شده روی آن، تأثیر قابل توجهی بر عملکرد و هزینه غشاهای نفیونی دارد [۲۵]. به‌عنوان مثال، غشای نفیونی نازک‌تر دارای مقاومت سطحی کم‌تر (بازده ولتاژ بالاتر)، نفوذپذیری بیشتر یون‌های وانادیوم (بازده کولنی پایین‌تر و نرخ افت ظرفیت سریع‌تر) و قیمت ارزان‌تر در مقایسه با غشاهای ضخیم‌تر است [۱۲]. از طرف دیگر، پیش‌عملیات با آب و اسید ساختار میکرو میسل^۴ غشای نفیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۶] و در نتیجه منجر به هدایت پروتون بیشتر (بازده ولتاژ بالاتر)، هم‌گذری سریع‌تر یون‌های وانادیوم (بازده کولنی پایین‌تر) و سطح بزرگ‌تر غشاء (به‌عبارتی کاهش هزینه) نسبت به غشاهای خشک بدون پیش‌عملیات خواهد شد.

توسعه باتری‌های جریان‌ی وانادیومی بسیار سریع بوده و دستاوردهای تحقیقاتی قابل توجهی محقق شده است. همچنین پروژه‌های متعددی در خصوص باتری‌های وانادیومی صنعتی اجرا شده‌اند که نمونه‌های آن یک سیستم تجاری ۱۰ MWh / ۵ MW در چین و یک سیستم ۶۰ MWh / ۱۵ MW در ژاپن [۱۳] است. بنابراین، در حال حاضر باتری‌های جریان‌ی وانادیومی امیدبخش‌ترین فناوری هستند که می‌تواند برای کاربردهای ذخیره انرژی در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گیرد. کاربرد صنعتی موفق سیستم‌های ذخیره انرژی باتری جریان‌ی وانادیومی به احتمال فراوان در آینده‌ای نزدیک انجام خواهد شد.

در سال‌های اخیر، با هدف بهبود دانسیته توان و دانسیته انرژی سیستم‌های باتری وانادیومی، پژوهش‌های گسترده‌ای با تمرکز بر مواد کلیدی باتری جریان‌ی وانادیومی انجام شده است. به‌عنوان مثال، یافتن عملیات سطحی روی الکترودها به‌منظور کاهش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، معرفی افزودنی‌هایی به عنوان بازدارنده رسوب در الکترولیت‌ها برای بهبود غلظت یون وانادیوم و پایداری حرارتی، انجام طراحی ساختاری و بهینه‌سازی غشاء با هدف بهبود گزینش‌پذیری و هدایت غشاها، و طراحی مدل‌ها و شبیه‌سازی‌های دقیق‌تر و مؤثرتر سیستم، از روش‌های در دسترس به‌منظور افزایش دانسیته توان و دانسیته انرژی سیستم‌های باتری جریان‌ی وانادیومی هستند [۱۴].

در یک سیستم باتری جریان‌ی وانادیومی، غشای تبادل یون^۱ از اهمیت قابل توجهی برخوردار است، چراکه، به‌منظور جدا کردن الکترولیت‌های قطب مثبت و منفی باتری وانادیومی و اجازه دادن به انتقال یون‌ها به‌کار می‌رود. یک غشای تبادل یون ایده‌آل باید دارای معیارهای نفوذپذیری کم نسبت به یون‌های وانادیوم، پایداری شیمیایی مناسب، قابلیت هدایت بالای پروتون و قیمت پایین باشد [۱۵]. در حال حاضر، غشاهای نفیون به دلیل هدایت بالای پروتون و پایداری شیمیایی قابل توجه، به‌طور گسترده در باتری‌های جریان‌ی وانادیومی به‌کار می‌روند [۱۶، ۱۷]. با این حال، هم‌گذری^۲ سریع یون‌های وانادیوم و قیمت بالا، کاربرد آن‌ها را در باتری‌های وانادیومی محدود می‌سازد. اخیراً غشاهای

3 Non-fluoride porous membranes
4 Micro micelle structure

1 Ion-exchange membrane
2 Crossover

۲- بخش تجربی

۲-۱- پیش‌عملیات غشاء

غشای نفیون ۱۱۷ از شرکت الکتروکیمیما بسپار خریداری شد. به منظور انجام پیش‌عملیات غشاء، ابتدا غشای نفیونی در آب دی‌یونیزه به مدت نیم‌ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شد. سپس غشاء در اسیدسولفوریک ۱ مولار به مدت نیم‌ساعت و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در مرحله بعد، غشای نفیونی در آب دی‌یونیزه شستشو داده شد و تا قبل از استفاده در آب دی‌یونیزه جوشیده نگهداری شد.

۲-۲- مونتاز استک سه سلولی باتری جریان‌ی و انادایومی

شکل ۲، باتری جریان‌ی و انادایومی سه‌سلولی مورد بررسی را نشان می‌دهد. اجزای این باتری جریان‌ی و انادایومی شامل صفحات نگهدارنده از جنس فولاد ضدزنگ، جمع‌کننده جریان مسی، صفحات دوقطبی گرافیتی، اورینگ‌های آب‌بند و ایتون، الکترودهای نمود گرافیتی، نگهدارنده غشاء از جنس ABS و غشای نفیون ۱۱۷ به عنوان جداکننده‌های قطب‌های مثبت و منفی باتری است. الکترودهای نمود گرافیتی مورد استفاده، ساخت شرکت سینوتک با ضخامت ۴/۸ میلی‌متر و ابعاد ۵ در ۵ سانتی‌متر هستند که پیش از استفاده به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد [۶، ۲۷] تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. الکترولیت مورد استفاده در هر یک از مخازن مثبت و منفی شامل ۷۵ میلی‌لیتر الکترولیت $V^{3.5+}$ (ترکیبی از یون‌های V^{4+} و V^{3+}) با غلظت و انادایوم ۱/۵ M است که با استفاده از پمپ پریستالتیک دوکاناله با دبی ۷۵ ml/min (معادل 0.5 ml/min.cm^2) در استک به گردش درمی‌آیند. استک سه‌سلولی باتری و انادایومی یک‌بار با غشای نفیون ۱۱۷ خام (BM) و یک بار با غشای نفیون ۱۱۷ پیش‌عملیات‌شده در آب دی‌یونیزه و اسید (TM) مونتاز شده است.

جیانگ^۱ و همکاران [۱۷]، اثر ضخامت غشای نفیون را روی پارامترهای متعدد غشاء که در باتری و انادایومی حائز اهمیت است بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که غشای ضخیم‌تر موجب نفوذپذیری کم‌تر یون و انادایوم شده که این موضوع بازده کولنی و نرخ دشارژ خودبه‌خودی را بهبود می‌بخشد. با نگاهی به این دو پارامتر ترتیب غشاها به این صورت خواهد بود: $N115 < N117 < N112 < N1135$. ظرفیت دشارژ و نرخ زوال ظرفیت با کاهش ضخامت غشا افزایش یافت، درحالی‌که مقاومت غشاء کاهش یافت [۱۷].

رافائل کوورتز^۲ و همکاران [۲۶] اثر پیش‌عملیات اسیدی غشاهای نفیون ۱۱۷ را روی هدایت یونی با استفاده از امیدانس الکتروشیمیایی بررسی کردند. مقدار pKa و غلظت اسید به‌کار رفته به‌عنوان فاکتورهای اصلی مؤثر در ظرفیت تبادل یون شناسایی شدند، درحالی‌که دمای فرایند پیش‌عملیات بر میزان جذب آب اثر تعیین‌کننده داشت. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که نوع اسید در تعیین هدایت یونی غشای نفیون در درجه دوم اهمیت قرار دارد.

بنابراین، باید یک روش پیش‌عملیات منطقی و عملیاتی برای بهبود عملکرد غشای نفیون به‌منظور کاربرد در باتری و انادایومی انتخاب شود. در پژوهش حاضر از یک پیش‌عملیات با جوشاندن در آب دی‌یونیزه و اسید سولفوریک با هدف فعال‌سازی غشای نفیون ۱۱۷ استفاده شده است و عملکرد آن در یک استک چندسلولی باتری جریان‌ی و انادایومی مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، مشخصه‌های عملیاتی یک استک سه‌سلولی مونتاز شده با غشای خام^۳ (BM) و مونتاز شده با غشای پیش‌عملیات شده^۴ (TM) طی سیکل‌های شارژ/دشارژ با هم مقایسه شده‌اند. این مشخصات عملکردی شامل متوسط ولتاژ شارژ و دشارژ، بازده ولتاژ، بازده کولنی، بازده انرژی و همچنین دانسیته انرژی استک باتری و انادایومی است.

¹ Jiang

² Rafael Kuwertz

³ Bare Membrane

⁴ Treated Membrane

می‌گیرد [۳۰]. با این حال غشای نفیون بدون پیش عملیات زمانی که برای جداسازی الکترولیت‌ها در باتری وانادیومی استفاده می‌شود به‌طور قابل توجهی مستعد هم‌گذری و عبور متقاطع یون‌های وانادیوم است [۳۱].

پژوهشگرانی هم‌چون جیانگ و همکاران [۱۷] اثر ضخامت غشای نفیون را بر پارامترهای عملکردی غشای باتری وانادیومی بررسی کردند. برخی دیگر نیز همچون کوورتز و همکاران [۲۶] پیش عملیات اسیدی غشاهای نفیون ۱۱۷ را روی هدایت یونی مطالعه کردند. با این حال آن‌ها هیچ بررسی روی رفتار یک سل کامل باتری وانادیومی با هدف مطالعه تأثیر پیش عملیات بر پارامترهای عملکردی باتری انجام ندادند. به همین دلیل در پژوهش حاضر اثر پیش عملیات اسیدی و حرارتی غشای نفیون ۱۱۷ بر پارامترهای عملکردی استک سه سلولی باتری وانادیومی مورد بررسی قرار گرفته است.

باتری‌های جریان‌ی وانادیومی مونتاژ شده با دو نوع غشای نفیونی خام و پیش عملیات شده تحت آزمون‌های شارژ/دشارژ قرار گرفتند. شکل ۳ نمودار دانسیته انرژی برحسب شماره سیکل برای باتری‌های وانادیومی با غشای BM و TM را طی ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، با اعمال پیش عملیات اسیدی و حرارتی روی غشای نفیون سطح دانسیته انرژی باتری افزایش یافته است. مقدار دانسیته انرژی باتری وانادیومی با غشای BM در سیکل اول برابر با ۹/۳۱ Wh/L است که پس از طی ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ به ۷/۳ Wh/L رسیده است. این در حالی است که دانسیته انرژی باتری وانادیومی با غشای TM در سیکل اول برابر با ۱۰/۴۶ Wh/L می‌باشد که به میزان ۱۲/۳٪ بیشتر از باتری وانادیومی BM است. پس از ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ نیز مقدار دانسیته انرژی باتری وانادیومی با غشای TM به ۹/۵۴ Wh/L (۳۰٪ بیشتر از باتری با غشای BM) می‌رسد. علاوه بر این، ماکزیمم دانسیته انرژی برای باتری‌های وانادیومی با غشای BM و TM به ترتیب برابر با ۹/۳۱ و ۱۱/۲۹ Wh/L است.



شکل ۲. چینش آزمون برای باتری جریان‌ی وانادیومی

۲-۳- آزمون شارژ/دشارژ باتری جریان‌ی وانادیومی

از یک سیستم تست باتری مدل BTS4000-5V-12A ساخت شرکت نیوپور^۱ برای انجام تست‌های شارژ/دشارژ استفاده شد. باتری تحت جریان ۱۵۰۰ mA (معادل ۶۰ mA/cm²) تا ولتاژ ۴/۹۵ V به‌صورت جریان ثابت شارژ شد. فرایند دشارژ باتری پس از ۳۰ ثانیه استراحت، با جریان ثابت ۱۵۰۰ mA تا ولتاژ ۲/۴ V انجام شد. پس از مدت زمان استراحت ۳۰ ثانیه‌ای این سیکل شارژ/دشارژ برای ۳۰ سیکل متوالی تکرار شد.

۳- نتایج و بحث

نسل فعلی غشاهای مورد استفاده در باتری‌های وانادیومی عمدتاً بر پایه پلیمرهای کربنی فلئوئوردار^۲ هستند. استفاده از چنین موادی به‌عنوان ماده پایه به دلیل پایداری شیمیایی بالای آن‌ها تحت شرایط اکسیداتیو باتری‌های وانادیومی مورد توجه است [۲۸]. غشای نفیون توسط شرکت داپونت^۳ تولید شده و نفیون ۱۱۷ از پلیمر فلئوئوروکربن (متشکل از یک ستون تفلون مانند با زنجیره‌های جانبی آب‌دوست) دکور شده با گروه‌های اسید سولفونیک ساخته شده است [۲۹]. عدد در نام پلیمر (به‌عنوان مثال نفیون ۱۱۷) ضخامت و وزن معادل غشای نفیون را نشان می‌دهد. در حال حاضر نیز معمولاً غشای نفیون به‌ویژه نفیون ۱۱۷ به‌علت هدایت پروتون بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب در باتری‌های وانادیومی مورد استفاده قرار

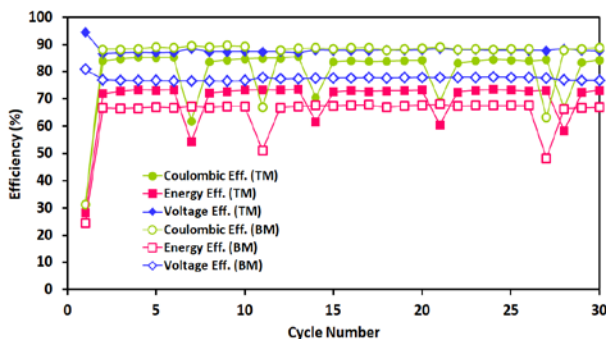
¹ Neware

² Fluorinated carbon polymers

³ Dupont company

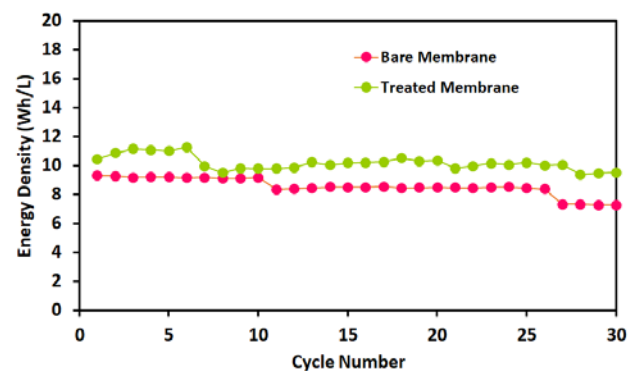
را نشان می‌دهد. در یک باتری جریان‌ی و انادایومی بازده کولنی به‌صورت نسبت ظرفیت دشارژ به ظرفیت شارژ، بازده انرژی به‌صورت نسبت انرژی دشارژ به انرژی شارژ و بازده ولتاژ به‌صورت نسبت متوسط ولتاژ دشارژ به متوسط ولتاژ شارژ تعریف می‌شود. در شکل ۵، نقاط توخالی مقادیر بازده برای باتری و انادایومی با غشای BM و نقاط توپر مقادیر بازده برای باتری و انادایومی با غشای TM را نشان می‌دهند.

مطابق شکل ۵، مقدار متوسط بازده کولنی طی ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ برای باتری‌های و انادایومی با غشاهای BM و TM به ترتیب برابر با ۸۸/۹٪ و ۸۴/۹٪ است. بنابراین می‌توان گفت، با انجام پیش‌عملیات غشاء مقدار بازده کولنی کاهش یافته است. علت این موضوع این است که پیش‌عملیات با آب و اسید ساختار میکرو میسل غشای نفیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۶] و در نتیجه منجر به هم‌گذری سریع‌تر یون‌های و انادیوم (بازده کولنی پایین‌تر) نسبت به غشاهای خشک بدون پیش‌عملیات خواهد شد. اما بازده انرژی باتری و انادایومی با انجام پیش‌عملیات روی غشاء به‌طور متوسط از ۶۶/۹٪ به ۷۳٪ افزایش یافته است. علاوه بر این، مقدار متوسط بازده ولتاژ نیز پس از اعمال پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی روی غشاء از ۷۶/۸٪ به ۸۷٪ رسیده است. طبق آنچه پیش‌بینی می‌شد، با توجه به این‌که پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی روی غشاء منجر به هدایت پروتون بیشتر می‌شود، بازده ولتاژ افزایش می‌یابد. از طرفی این پیش‌عملیات غشاء عبور متقاطع یون‌های و انادیوم را سرعت می‌بخشد و تأثیر خود را با کاهش بازده کولنی نشان می‌دهد که این موضوع توسط نتایج به‌دست‌آمده نیز تأیید می‌شود.

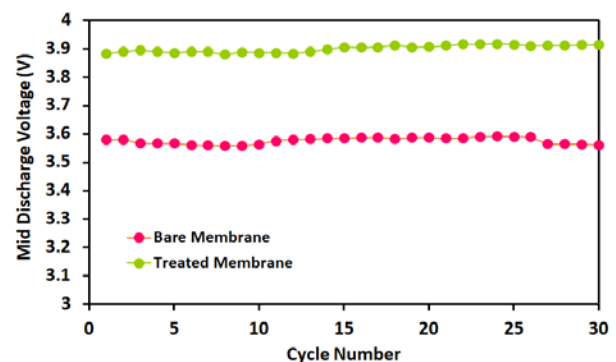


شکل ۵. بازده کولنی، انرژی و ولتاژ باتری‌های جریان‌ی و انادایومی مونتاژ شده با غشاهای BM و TM طی ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ

نمودار ولتاژ متوسط دشارژ بر حسب شماره سیکل برای استک‌های سه‌سلولی باتری جریان‌ی و انادایومی مونتاژ شده با غشاهای BM و TM در شکل ۴ نشان داده شده است. ولتاژ متوسط دشارژ برای باتری‌های و انادایومی با غشاهای BM و TM طی ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ به ترتیب برابر با ۳/۵۷ و ۳/۹۷ است. بنابراین می‌توان گفت، اعمال پیش‌عملیات به کمک جوشاندن غشا در آب دی‌یونیزه و اسیدسولفوریک توانسته است ولتاژ متوسط دشارژ باتری جریان‌ی و انادایومی را بیش از ۹٪ افزایش دهد. این موضوع باعث می‌شود برای دست‌یابی به یک ولتاژ مشخص به تعداد کمتری تک‌سلول در استک باتری نیاز باشد، بنابراین در کاهش هزینه‌های ساخت باتری و انادایومی بسیار مؤثر خواهد بود.



شکل ۳. نمودار دانسیته انرژی بر حسب شماره سیکل برای باتری‌های و انادایومی با غشای BM و TM طی ۳۰ سیکل شارژ/دشارژ



شکل ۴. ولتاژ متوسط دشارژ بر حسب شماره سیکل برای استک‌های سه‌سلولی باتری جریان‌ی و انادایومی مونتاژ شده با غشاهای BM و TM
شکل ۵. مقادیر بازده کولنی، بازده انرژی و بازده ولتاژ باتری‌های جریان‌ی و انادایومی مونتاژ شده با غشاهای BM و TM

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، غشای نفیون ۱۱۷ تحت یک پیش‌عملیات با استفاده از جوشاندن در آب دی‌یونیزه و اسیدسولفوریک قرار گرفت تا برای کاربرد در باتری جریان‌ی وانادیومی مورد بررسی قرار گیرد. باتری‌های جریان‌ی وانادیومی سه‌سلولی با استفاده از غشاهای خام و پیش‌عملیات‌شده مونتاژ شدند و عملکرد سیکلی آن‌ها طی شارژ/دشارژهای متوالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با اعمال پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی روی غشای نفیون ۱۱۷، دانسیته انرژی تا ۳۰٪ افزایش یافته است. علاوه بر این، ولتاژ متوسط دشارژ که یکی از پارامترهای کلیدی در تعیین عملکرد باتری جریان‌ی وانادیومی است، با انجام پیش‌عملیات روی غشاء دستخوش تغییر شده و از ۳/۵۷ V (برای غشای BM) به ۳/۹ V (برای غشای TM) افزایش یافته است. این موضوع به کاهش وزن استک باتری وانادیومی و هم‌چنین کاهش هزینه‌های تولید باتری وانادیومی کمک می‌کند. از طرفی، با انجام پیش‌عملیات اسیدی و حرارتی روی غشای نفیون بازده انرژی و بازده ولتاژ باتری به ترتیب از ۶۶/۱۹٪ و ۷۶/۸٪ به ۷۳٪ و ۸۷٪ افزایش یافته است. تنها پارامتر مورد بررسی که پس از پیش‌عملیات غشاء دچار تأثیر منفی شده بازده کولنی است که از مقدار ۸۸/۹٪ به ۸۴/۹٪ رسیده است. علت این موضوع نیز سریع‌تر شدن هم‌گذری یون‌های وانادیوم با انجام پیش‌عملیات روی غشاء است که اثر خود را به‌صورت کاهش بازده کولنی باتری نشان می‌دهد.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

مراجع

- the positive half-cell of a redox battery," *Power Sources*, vol. 16, no. 2, pp. 85-95, 1985.
- [4] E. Sum and M. Skyllas-Kazacos, "A study of the V (II)/V (III) redox couple for redox flow cell applications," *Journal of Power sources*, vol. 15, no. 2-3, pp. 179-190, 1985.
- [5] M. M. Loghavi, M. Zarei-Jelyani, Z. Niknam, M. Babaiee, and R. Eqra, "Antimony-decorated graphite felt electrode of vanadium redox flow battery in mixed-acid electrolyte: promoting electrocatalytic and gas-evolution inhibitory properties," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 116090, 2022.
- [6] M. Zarei-Jelyani, M. Babaiee, A. Ghasemi, and R. Eqra, "Investigation of hydroxylated carbon felt electrode in vanadium redox flow battery by using optimized supporting electrolyte," *Journal of Renewable Energy and Environment*, vol. 3, no. 4, pp. 54-59, 2016.
- [7] M. Skyllas-Kazacos, M. Chakrabarti, S. Hajimolana, F. Mjalli, and M. Saleem, "Progress in flow battery research and development," *Journal of the electrochemical society*, vol. 158, no. 8, p. R55, 2011.
- [8] G. L. Soloveichik, "Metal-free energy storage," *Nature*, vol. 505, no. 7482, pp. 163-164, 2014.
- [9] M. H. Moghim, R. Eqra, M. Babaiee, M. Zarei-Jelyani, and M. M. Loghavi, "Role of reduced graphene oxide as nano-electrocatalyst in carbon felt electrode of vanadium redox flow battery," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 789, pp. 67-75, 2017.
- [10] G. Kear, A. A. Shah, and F. C. Walsh, "Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects," *International journal of energy research*, vol. 36, no. 11, pp. 1105-1120, 2012.
- [11] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, and F. Xing, "Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 4, no. 8, pp. 1281-1294, 2013.
- [12] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, and I. Vankelecom, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 4, pp. 1147-1160, 2011.
- [13] F. Rahman and M. Skyllas-Kazacos, "Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies,"

- [1] M. Zarei-Jelyani, S. Rashid-Nadimi, and S. Asghari, "Treated carbon felt as electrode material in vanadium redox flow batteries: a study of the use of carbon nanotubes as electrocatalyst," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, no. 1, pp. 69-79, 2017.
- [2] M. Guarnieri, A. Trovò, A. D'Anzi, and P. Alotto, "Developing vanadium redox flow technology on a 9-kW 26-kWh industrial scale test facility: Design review and early experiments," *Applied Energy*, vol. 230, pp. 1425-1434, 2018.
- [3] E. Sum, M. Rychcik, and M. Skyllas-Kazacos, "Investigation of the V (V)/V (IV) system for use in

- [24] J. Xi, Z. Wu, X. Teng, Y. Zhao, L. Chen, and X. Qiu, "Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 11, pp. 1232-1238, 2008.
- [25] L. Liu, W. Chen, and Y. Li, "An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis," *Journal of membrane science*, vol. 504, pp. 1-9, 2016.
- [26] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek, and U. Kunz, "Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes," *Journal of membrane science*, vol. 500, pp. 225-235, 2016.
- [27] A. Hassan, "Thermochemical treatment and Spectro-electrochemical characterization of electrodes used in pilot scale vanadium redox flow battery," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2020.
- [28] M. M. Ikhsan *et al.*, "Polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow batteries: Effect of sulfuric acid doping conditions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 134902, 2022.
- [29] C. Tempelman, J. Jacobs, R. Balzer, and V. Degirmenci, "Membranes for all vanadium redox flow batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101754, 2020.
- [30] K. Shirasaki and T. Yamamura, "Direct observation of vanadium ion permeation behavior through Nafion 117 using 48V radiotracer for all-vanadium redox flow battery," *Journal of Membrane Science*, vol. 592, p. 117367, 2019.
- [31] C. Sun, J. Chen, H. Zhang, X. Han, and Q. Luo, "Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 890-897, 2010.
- Journal of Power Sources*, vol. 189, no. 2, pp. 1212-1219, 2009.
- [14] W. Lu, X. Li, and H. Zhang, "The next generation vanadium flow batteries with high power density—a perspective," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 1, pp. 23-35, 2018.
- [15] S. Kim *et al.*, "1 kW/1 kWh advanced vanadium redox flow battery utilizing mixed acid electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 237, pp. 300-309, 2013.
- [16] D. Reed *et al.*, "Performance of Nafion® N115, Nafion® NR-212, and Nafion® NR-211 in a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery," *Journal of Power Sources*, vol. 285, pp. 425-430, 2015.
- [17] B. Jiang, L. Wu, L. Yu, X. Qiu, and J. Xi, "A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries," *Journal of Membrane Science*, vol. 510, pp. 18-26, 2016.
- [18] Z. Yuan, Y. Duan, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, and I. Vankelecom, "Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries," *Energy & environmental science*, vol. 9, no. 2, pp. 441-447, 2016.
- [19] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos, "Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications," *Electrochimica Acta*, vol. 101, pp. 27-40, 2013.
- [20] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazacos, and T. M. Lim, "Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, no. 1, p. 1500309, 2016.
- [21] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, and E. C. Kumbur, "Optimized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries," *ACS applied materials interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7559-7566, 2013.
- [22] D. Reed *et al.*, "Performance of a low cost interdigitated flow design on a 1 kW class all vanadium mixed acid redox flow battery," *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 24-31, 2016.
- [23] Z. Yuan, X. Zhu, M. Li, W. Lu, X. Li, and H. Zhang, "A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 9, pp. 3110-3114, 2016.



COPYRIGHTS

© 2022 by the authors. Licensee Iranian Space Research Center of Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)